

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

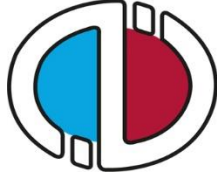
**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**SERT PORSELEN GÖVDELERDE BOR ATIĞI
KULLANIMI VE KARAKTERİZASYONU**

**Pınar ÖZEN
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Selçuk ÖZCAN**

**BİLECİK, 2015
Ref No: 10077497**



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

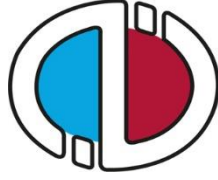
**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**SERT PORSELEN GÖVDELERDE BOR ATIĞI
KULLANIMI VE KARAKTERİZASYONU**

**Pınar ÖZEN
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Selçuk ÖZCAN**

BİLECİK, 2015



ANADOLU UNIVERSITY



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
UNIVERSITY**

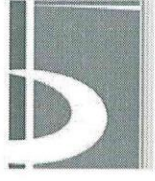
**Graduate School of Sciences
Department of Chemical Engineering**

**THE UTILIZATION OF BORON CONTAINING WASTE
IN HARD PORCELAIN BODY AND ITS
CHARACTERIZATION**

**Pınar ÖZEN
Master's Thesis**

**Thesis Advisor
Assist. Prof. Dr. Selçuk ÖZCAN**

BİLECİK, 2015



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK LİSANS
JÜRİ ONAY FORMU**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04.06.2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Pınar ÖZEN' in "**Sert Porselen Gövdelerde Bor Atığı Kullanımı ve Karakterizasyonu**" konulu tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Selçuk ÖZCAN

ÜYE : Prof. Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA

ÜYE : Doç. Dr. Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, ilgi ve desteğini esirgemeyen, birlikte çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca çalışmalarım sırasında göstermiş olduğu anlayış için çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Selçuk ÖZCAN'a,

Tüm üniversite eğitimim süresince şahsıma kazandırdıklarından ve manevi desteklerinden ötürü, her daim örnek aldığım kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ'a,

Tez çalışmamı yapabilme imkânını sağlayan Porland Porselen A.Ş. Yönetim Kurulu Başkanı Sayın Süleyman PAMUKÇU'ya,

Desteğini ve hoşgörüsünü esirgemeyerek eğitim ve iş hayatıma önemli katkılarda bulunan, fikirleriyle ve yardımlarıyla yanımda olan Porland Porselen A.Ş. Üretimden Sorumlu Grup Müdürü Sayın Sonay KELEBEK DOĞANÇ'a,

Yüksek lisans tez çalışmalarına katkılarından dolayı Porland Porselen A.Ş. Teknoloji Müdürü Sayın Zuhale KARAĞAÇ'a, Porland Porselen A.Ş. Ar-Ge biriminde mühendis olarak görev yapmaktayken deneysel çalışmalarına yardımda bulunan arkadaşlarım Sırma BALKAN'a, Bayram ÖZDEMİR'e ve ayrıca yardımlarından dolayı tüm Porland Porselen A.Ş. Ar-Ge teknisyenlerine,

Numune karakterizasyonları için yardımcı olan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı çalışanlarından Uzm. Veli ŞİMŞEK, Uzm. Sinan TEMEL ve Uzm. Elif YAMAN'a, Mühendislik Fakültesi Makine ve İmalat Mühendisliği'nden Uzm. Derya ULUĞ ve arkadaşım Araş. Gör. Emre SÖNMEZ'e

Yüksek lisans öğrenimimi neşeli kılan değerli dostlarım Tevhide Derya ÇARIKÇI'ya ve Onur KAVUŞTU'ya,

Hayatım boyunca her koşulda beni desteklemiş olan, varlıklarıyla bana güç veren canım aileme; annem Tahire ÖZEN'e, babam Kadir ÖZEN'e ve ağabeyim İhsan ÖZEN'e,

Tüm içtenliğimle teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Bu çalışmada, sert porselen bünyesinde ergitici olarak potasyum feldspat yerine tinkal işleme süreci ile boraks ve borik üretiminde oluşan boroksit (B_2O_3) içeren atığın (Eti Maden Kırka tesislerinden temin edilmiştir) kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kullanılan hammaddeler XRF, AAS yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Farklı ergitici oranlarında sert porselen gövde bileşimleri hazırlanmıştır. Ergitici olarak potasyum feldspat yerine %5 ile %25 arasındaki oranlarında bor atığı kullanılmıştır. Ayrıca kıyaslama yapılabilmesi için bor atığı içermeyen referans bir kompozisyon da tasarlanmıştır. Ham gövde numunelerinin şekillendirilmesi kuru presleme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Maksimum yoğunlukta ham gövde elde edebilmesi için, tane boyut dağılımı Furnas ve Adreassen eşitliği yardımıyla hesaplanmış ve tüm numuneler belirlenen tane boyut dağılımına göre hazırlanmıştır. Hazırlanan ham numuneler farklı sıcaklıklarda ($1000^{\circ}C$, $1150^{\circ}C$, $1250^{\circ}C$ ve $1350^{\circ}C$) sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin mukavemet, çarpma dayanımı, He-piknometre (açık ve kapalı gözenekliliğin belirlenmesi) su emme, küçülme, pişme rengi (Lab değerleri) test ve metodları mekanik ve fiziksel özellikleri belirlenmiştir. SEM, XRD, optik dilatometre, TG-DTA yöntemleri ile mikroyapısal karakterizasyonları yapılmış ve sinterlenme davranışları belirlenmiştir. Bor atığında mevcut B_2O_3 'in ergitici olarak kullanılması ile sinterlenme sıcaklığının yaklaşık olarak $200^{\circ}C$ düştüğü gözlenmiştir. Bor atığı içeren numunelerde artan sinterlenme sıcaklığı ile açık gözeneklilik azalırken kapalı gözenekliliğin arttığı gözlenmiştir. %10 bor atığı içeren numunelerde düşük sinterlenme sıcaklıklarında ($<1150^{\circ}C$) çarpma direncinin B_2O_3 içermeyen numunelere göre daha yüksek olduğu ve eğilme mukavemetlerinin karşılaştırılabilir olduğu belirlenmiştir. Özellikle düşük vitrifikasyon sıcaklıklarında bor atığı içeren numune renklerinin daha beyaz olduğu (yüksek L değeri) tespit edilmiştir. B_2O_3 içeren tinkal prosesi atığının sert porselen gövdelerde kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Atık bor oksit, sert porselen bünye, vitrifikasyon, ergitici, porselen sofrası üretimi

ABSTRACT

In this study the utilization of boron oxide, B_2O_3 , containing waste from the tincal processing for the production of borax and boric acid (obtained from Eti Mining Kirka plant) , as a fluxing agent to compensate for potassium feldspar in hard porcelain bodies was investigated. The raw materials used were characterized by XRF and AAS methods. The porcelain body compositions were prepared in various flux ratios. Instead of potassium feldspar as a flux boron oxide containing waste was used in ratios 5 to 25%. For comparison purposes a composition which did not include waste material was designed as the reference composition. The green body specimens were shaped with dry powder pressing. In order to achieve green bodies at maximum density the particle size distribution was calculated according to Furnas and Adreassen equation, and the same distribution used for all of the specimens. The prepared green specimens were sintered at temperatures in a range from 1000°C to 1350°C. The mechanical and physical properties of the sintered specimens were determined by three point bending (strength), impact resistance (Charpy test), He-pycnometry (open and closed porosity determination), water absorption, shrinkage, Lab (for fired color) tests, methods and measurements. SEM, XRD, methods were used for the microstructural characterization of the fired specimens while optical dilatometry, TG-DTA methods were used to determine the sintering behavior of the green specimens. The sintering temperature was 200°C lower on the average for the specimens including the waste containing B_2O_3 . In the specimens containing the waste material the closed porosity increased while the open porosity decreased by the increasing sintering temperature. At sintering temperatures lower than 1150°C, the 10% waste containing specimens were exhibited higher impact resistance while their bending strength values were comparable to the specimens that did not contain the waste material. Especially at lower sintering temperatures the firing color of the waste containing specimens was determined to be whiter (with higher L values). It was concluded that the boron oxide containing waste from the tincal processing could be used as a fluxing agent in the hard porcelain bodies.

Key Words: Waste boron oxide, hard porcelain body, vitrification, flux, Porcelain tableware production

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

TEŞEKKÜR	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
 1. GİRİŞ	 1
 2. PORSELENİN GENEL ÖZELLİKLERİ	 3
2.1. Porselenin Sınıflandırılması	3
2.1.1. Sert porselenin özellikleri.....	4
2.1.2. Yumuşak porselenin özellikleri.....	5
2.2. Porselen Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	5
2.2.1. Plastikleştiriciler	6
2.2.2 Ergiticiler.....	6
2.2.3. Dolgu malzemeleri	8
 3.SERT PORSELEN ÜRETİM TEKNOLOJİSİ.....	 9
3.1. Hammadde Hazırlama	10
3.2. Şekillendirme.....	10
3.2.1. Plastik şekillendirme	10
3.2.2. Dökümle şekillendirme	12
3.2.3. İzostatik toz presleme	17
3.2.4. Kurutma prosesi	20
3.3. Sırsız Gövde Pişirim.....	23
3.4. Sırlama.....	24
3.5 Sırlı Gövde Pişirimi.....	26
3.6 Porselen Dekorlama	33
 4. BORUN ÖZELLİKLERİ	 34
4.1. Borun Tarihçesi	34
4.2. Bor Elementi.....	34
4.3. Bor Türevleri Tesisi.....	35
4.3.1. Bor türevleri tesisi	35
4.3.2. Çözme ünitesi	35
4.3.3. Tinker ve filtre ünitesi	37
4.3.4. Kristalizasyon ve santrifüjler ünitesi	37
4.3.5. Kurutma ünitesi	38
4.4. Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları	38

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

5. KONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	42
6. MALZEME ve METODLAR	46
6.1. Çalışmada Kullanılan Hammaddeler ve Karakterizasyonları	46
6.2. Gövde Hazırlama İşlemleri	47
6.2.1. Karıştırma ve öğütme	48
6.2.2. Kurutma.....	48
6.2.3 Eleme ve tane boyutlarına ayırma	49
6.2.4. Presle şekillendirme	49
6.2.5. Sinterleme.....	50
6.3. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonları	51
6.3.1. Pişme küçülmesi.....	51
6.3.2 Su emme	51
6.3.3. Yoğunluk ve porozite ölçümü	51
6.3.4. Mukavemet.....	52
6.3.5 Deformasyon	52
6.3.6 Renk ölçümü	53
6.3.7. Çarpma dayanımı	53
6.3.8. TG-DTA analizi	54
6.3.9. XRD Faz analizi	54
6.3.10. SEM analizi	54
7. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	55
7.1. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu	55
7.2. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu	57
7.2.1.Pişme küçülmesi.....	57
7.2.2. Su emme testi	58
7.2.3. Üç nokta eğme mukavemeti	59
7.2.4. Deformasyon	61
7.2.5. Çarpma dayanım	62
7.2.6. Yoğunluk ve gözeneklilik ölçümü	64
7.2.7. Renk ölçümü sonuçları	67
7.2.8. Sinterlenme davranışı (optik dilatometre).....	68
7.2.9. TG-DTG analiz sonuçları	73
7.2.10. Faz analiz sonuçları	76
7.2.11. Mikroyapı analizleri	79
8. SONUÇLAR	84
KAYNAKLAR	85
Ek-1: PORLAND PORSELEN A.Ş.....	91
ÖZGEÇMİŞ.....	92

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. $K_2O-SiO_2-Al_2O_3$ faz diyagramının leucit-mullit-kristobalit kısmı	3
Şekil 2.2. Alkali feldspatlar ve plajiyoklaz feldspatların adlandırılması.	7
Şekil 2.3. Kuvars(SiO_2) kristal formları	8
Şekil 3.1. Porselen üretimi akım diyagramı	9
Şekil 3.2. Filtre presin şematik olarak görünümü	11
Şekil 3.3. Direk ekstrüzyon yöntemi	11
Şekil 3.4. Tornalama işlemi	12
Şekil 3.5. Torna işlemi sonrası kalıptan çıkarılmayı bekleyen ürün	12
Şekil 3.6. Alçı kalıp	13
Şekil 3.7. Geleneksel döküm işleminin aşamaları.	14
Şekil 3.8. Otomatik hassas döküm işlemi	15
Şekil 3.9. Basınçlı döküm işlemi	16
Şekil 3.10. Basınçlı döküm makinesi.....	16
Şekil 3.11. Spray kurutucuda üretilen granülün SEM görüntüleri.....	17
Şekil 3.12. Püskürtmeli kurutucu kesit görünümü.....	18
Şekil 3.13. Paketleme yoğunluğunun tanımı	19
Şekil 3.14. İzostatik presleme işlemi için sofa eşyası endüstrisinde kullanılan kalıpların kesit görüntüsü.	20
Şekil 3.15. Üfleyerek kurutma sistemi.....	21
Şekil 3.16. Kurutma prosesinin aşamaları	21
Şekil 3.17. Kuruma esnasında yaş mamül yapısında görülen değişimler.....	22
Şekil 3.18. Kuruma hızı- kuruma süresi ilişkisi.....	22
Şekil 3.19. Endüstriyel ölçekli sırsız gövde pişirimi yapılan tünel fırın.....	23
Şekil 3.20. Daldırmalı sırlama işlemi (a) manuel sırlama (b) otomatik sırlama.....	24
Şekil 3.21. Farklı sıcaklıklarda pişen sırlar için kimyasal bileşimler	24
Şekil 3.22. Sır genleşme katsayısının çok küçük olduğunda oluşabilecek hatalar.	25
Şekil 3.23. Sır genleşme katsayısının çok küçük olduğunda oluşabilecek hatalar	25
Şekil 3.24. Sinterlenme sırasında partiküllerin davranışı.	26
Şekil 3.25. Katı faz sinterleme sırasında içyapıda meydana gelen değişimler	267

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

Şekil 3.26 a) Katı-sıvı kompozitin yüzeyi, (b) İki taneciği bir arada tutan likit fazın görüntüsü (c) Kristaller arası kapiler basınç gösteren fosterit seramik yüzeyin mikroyapı görüntüsü.....	267
Şekil 3.27. Endüstriyel ölçekli tünel formda sırlı fırın	29
Şekil 3.28. Porselenin sinterlenme eğrisi.	30
Şekil 3.29. (a) Farklı kaolin karışım yüzdeleri için sırlı pişirim sonucunda oluşan müllit faz içeriği, (b) Farklı karışım oranlarında zamanla ve sıcaklık artışıyla görülen kuvars çözünürlüğü (kaolin:kuvars:fedspat; 50:25:25), (c) Farklı sıcaklıklarda pişen porselenin faz kompozisyonu (kaolin:kuvars:fedspat; 40:30:30).	32
Şekil 4.1. Bor türevleri tesisi B.P.H.-1 basitleştirilmiş akım şeması.	36
Şekil 6.1. Deney akım şeması.	46
Şekil 6.2. Taramalı elektron mikroskobu	47
Şekil 6.3. Sulu öğütme işleminde kullanılan laboratuvar ölçekli değirmen.	48
Şekil 6.4. Presleme işleminde kullanılan el presi.	49
Şekil 6.5. Sinterleme işleminde kullanılan kamara tünel fırın.....	50
Şekil 6.6. Sinterleme rejiminin şematik gösterimi.....	50
Şekil 6.7. Üç nokta eğme mukavemet ölçüm cihazı.	52
Şekil 6.8. Deforme çubuğu.	53
Şekil 6.9. Çarpma dayanımı için kullanılan cihaz.	54
Şekil 7.1. Kırka bor atığının mikroyapı görüntüsü (a) 10000X büyütme, (b) 30000 X büyütme.....	55
Şekil 7.2. Kırka bor atığının XRD paterni.	56
Şekil 7.3. (a) Ergitici oranı yüksek, (b) ergitici oranı düşük olan kompozisyonların (%)pişme küçülmelerinin karşılaştırılması.	57
Şekil 7.4. (a) Ergitici oranı yüksek, (b)ergitici oranı düşük olan kompozisyonların %su emme değerlerinin karşılaştırılması.	58
Şekil 7.5. (a) Ergitici oranı yüksek, (b) ergitici oranı düşük olan kompozisyonların mukavemet değerlerinin karşılaştırılması.	60
Şekil 7.6. Tüm kompozisyonların darbe dayanımlarının- sıcaklık değişimi grafiği.	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

Şekil 7.7. (a)%Toplam gözeneklilik (b) % Açık gözeneklilik, (c)%Kapalı gözeneklilik - sıcaklık grafiği.....	66
Şekil 7.8. Açık gözeneklilik - su emme ilişkisi	67
Şekil 7.9. F15B00 kompozisyonu için dilatometre eğrisi.....	69
Şekil 7.10. F05B05 kompozisyonu için dilatometre eğrisi.....	69
Şekil 7.11. F00B10 kompozisyonu için dilatometre eğrisi.....	70
Şekil 7.13. F00B25(30), F05B05(28),F00B10(31), F15B00(34) kompozisyonu için dilatometre eğrisi.....	71
Şekil 7.14. F15B00(34), F66B00(33), F00B25(30), F00B10(31), F05B05(28) numunelerine ait termal gravimetrik (TG) analiz eğrileri.....	73
Şekil 7.15. F15B00(34), F66B00(33), F00B25(30), F00B10(31), F05B05(25) numunelerine ait diferansiyel termal (DTA) eğrileri.	74
Şekil 7.16. F15B00 kompozisyonu dtG analiz eğrisi	75
Şekil 7.17. dtG analiz eğrileri (a) F05B05, (b) F00B10, (c) F00B25	76
Şekil 7.18. Farklı sıcaklıklarda F15B00 numunesinin XRD paterni	77
Şekil 7.19. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş F05B05 numunesinin XRD paterni.....	77
Şekil 7.20. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş F00B10 numunesinin XRD paterni.....	78
Şekil 7.21. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş F00B25 numunesinin XRD paterni.....	78
Şekil 7.22. F15B00 reçetesi 1350°C’de sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (a)1000X, (b) 40.000X.....	79
Şekil 7.23. F15B00 reçetesi 1250°C’de sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (a) 1000X, (b) 10.000X.....	80
Şekil 7.24. F05B05 reçetesi 1350°C’de sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (a) 500X, (b) 30.000X, (c) 40.000X, (d) 40.000X.	80
Şekil 7.25. F05B05 reçetesi 1250°C’de sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (a)1000 X (b) 40.000X.....	81
Şekil 7.26. F00B08 reçetesi 1350°C’de sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (a)1000X, (b) 40.000X, (c)65.000X.....	82
Şekil 7.27. F00B08 reçetesi 1250°C’de sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (a)1000X, (b) 40.000X.....	82

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

Şekil 7.28. F00B10 reçetesi 1350°C’de sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (a)500X, (c)40.000X	83
Şekil 7.29. F00B10 reçetesi 1250°C’de sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (a)1000X, (b) 40.000X.....	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No:

Çizelge 1.1. Porselen sektöründe kullanılan hammaddeler	5
Çizelge 3.1. Püskürtmeli kurutucu için hazırlanan çamura yapılan kimyasal ilaveler ...	17
Çizelge 4.1. Bazı önemli ham bor ve rafine bor bileşiklerinin kullanım alanları	41
Çizelge 7.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimleri.	55
Çizelge 7.2. Hazırlanan kompozisyonlar	56
Çizelge 7.3. Fiziksel testlerin sonuçları	61
Çizelge 7.4. Deformasyon test sonuçları	62
Çizelge 7.5. Çarpma dayanımı sonuçları	63
Çizelge 7.6. Gözeneklilik.....	64
Çizelge 7.7. L-a-b renk ölçüm değerleri	67

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

XRD: X-Işını difraksiyonu

DSM: Elek üstü materyali

TSE: Türk Standartları Enstitüsü

XRF: X ışıkları fraksiyonu

TG: Termo-gravimetrik analiz

DTA: diferansiyel termal analiz

1. GİRİŞ

Porselen, sofraya eşyası, elektrik izolatörleri, banyo ve sağlık gereçleri gibi sektörleri içine almaktadır. Sinterlenme sıcaklıklarına göre porselenler sert porselen ve yumuşak porselen olmak üzere 2' ye ayrılırlar. Sert porselenler 1350 – 1400°C aralığında pişirilirken yumuşak porselenler 1200 – 1250°C aralığında pişirilirler. Sert porselen, geleneksel seramik ürünler içerisinde beyazlığı, transparanlığı ve %0 su emme gibi özellikleri bir arada bulundurması nedeniyle ile ekonomik değeri yüksek bir üründür.

Porselen üretimi işçilik, yakıt ve hammadde giderlerinin yüksek olmasının yanında teknik anlamda incelendiğinde, proses hata çeşidinin ve fire oranının yüksekliği, üretim süreci, mikroyapı gelişimi gibi nedenlerden ötürü tüm geleneksel seramik üretim süreçleri içinde en yüksek maliyetli ve karmaşık olanıdır. Seramik sektöründeki en kaliteli hammaddeler porselen sektöründe kullanılmaktadır. Kullanılan hammaddeler üretilen nihai ürünün kalitesini direkt olarak belirlemekte bununla birlikte hammadde maliyeti pazardaki rekabet gücünü etkileyebilmektedir. Bu nedenle porselen üreticileri, düşük maliyetle yüksek kaliteli ürün üretimi hedeflenmekte bu bağlamda alternatif hammaddelerin porselen bünyelerde kullanımı önemli bir araştırma konusu haline gelmektedir. Bor üretimi sırasında ortaya çıkan atıkların geri dönüşüm ve yeniden değerlendirilme açısından oldukça önemli bir potansiyele sahiptir.

Etibank Kırka Boraks Tesisleri'nde 800.000 ton/yıl tinkal konsantresi, 160.000 ton/yıl boraks pentahidrat, 60.000 ton/yıl susuz boraks, 17.000 ton/yıl boraks dekahidrat kapasiteleri ile üretim yapılmaktadır. Üretim sırasında boraks konsantre ve boraks pentahidrat tesisinden yaklaşık %8-10 B₂O₃ içeren yılda 120.000 ton kil pestili şeklinde katı atık oluşmaktadır. Ayrıca konsantre tesisinden %19.44 B₂O₃ içeren yılda 125.000 ton boraks şlampı atık göletine verilmektedir. Stratejik öneme sahip olan bor mineralinin, yüksek oranda B₂O₃ içeren atıklar çevre açısından sorun oluşturmaktadır.

Bor atığı, seramiğin hammaddesi olan kil mineralleri ile birlikte ergitici özellik gösteren bor bileşiklerini birarada barındırır. Bor atığının kullanımındaki amaç çevresel problemlerin çözümüne katkıda bulunulmasının yanında porselenin mukavemeti ve diğer fiziksel özelliklerinin geliştirilmesidir. Bünyede borik asit kullanımının diğer bir avantajı inorganik bağlayıcılık özelliğinden dolayı kuru mukavemet artışı sağlar (Çiğdemir, vd.,

2005). Bor atığında bulunan B_2O_3 standart porselen bileşimlerindeki ergitici oksit olarak kullanılan feldspatları ikame edeceğinden maliyetleri düşürecektir. Borun ergime sıcaklığı feldspata göre düşük olduğu için yapı daha düşük ısıda vitrifiye olarak %0 su emme değerine ulaşır. Dolayısıyla atık bir hammadde kullanarak hem hammadde maliyetinden hem de yakıttan tasarruf sağlanabilir.

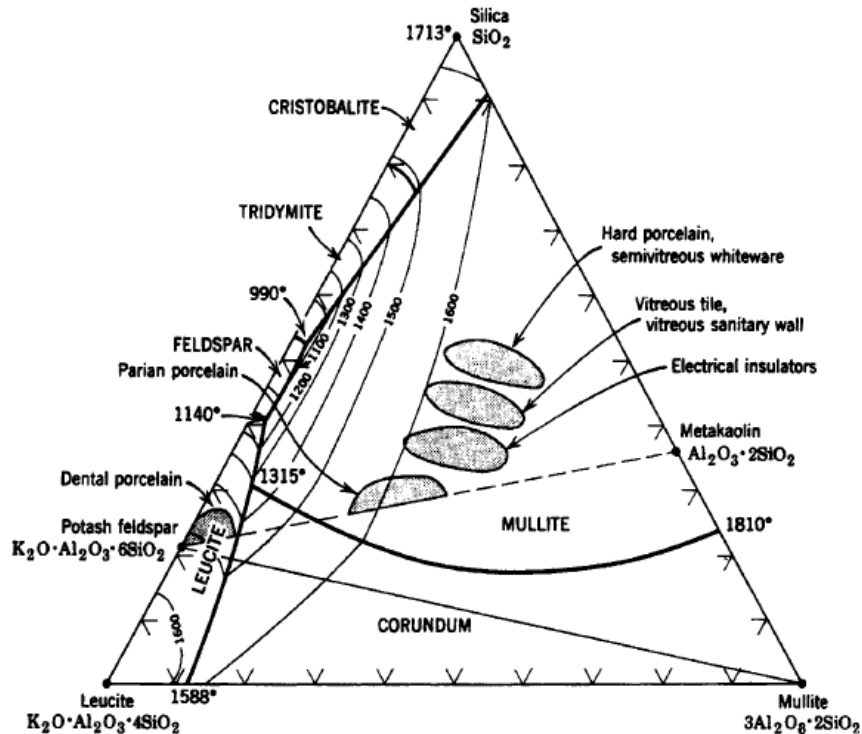
Çalışmanın amacı, bor atıklarının sert porselen bünyelerde değerlendirilebilirliğinin araştırılmasıdır. Porselen bünye kil, kaolen, feldspat ve kuvarsdan oluşmaktadır. Kil, kaolen, ham porselen bileşimlerde plastiklik ve şekillendirmeyi sağlayan hammaddelerdir. Kuvars ise, iskelet yapıcı hammadde olup feldspat içinde önemli bir oranda çözünerek, porselen gövdelerin sert, camsı, ısıya ve kimyasal etkilere dayanıklı olmasını sağlar. Feldspat ise ergitici olarak kullanılmaktadır. Ergitici malzeme porselen bünyede sinterlenme sırasında vitrifikasyonu sağlayarak camsı yapıyı oluşturur. Porselenin yaklaşık %60-70'i camsı yapıdan meydana gelir. Camsı yapı poroziteyi azaltarak gövdenin yoğunluğunu artırır. Ayrıca camsı yapı gövdenin transparanlığına ve pişme sıcaklığına da etki eder (Iqbal, 2008). Bor, bilinen iyi bir ergitici malzemedir. Silika ve alkaliler ile kombine olarak güçlü bir bünyeye ulaşmak için düşük ergime sıcaklığında camsı faz oluşturur (Frederick ve Lawrence, 1975; Smith, 1985; Uslu ve Arol'dan (2003)). Cam ve seramik endüstrisinde borun ergime özelliğinden sıkça faydalanılır (Lacource ve Stevens, 1978; Prewo, 1989; Uslu ve Arol'dan (2003)). Bor atıklarının içerisinde yaklaşık %8,5 oranında bulunan B_2O_3 ergime sıcaklığı düşük olduğundan porselen gövde kompozisyonunda yaklaşık %25 oranında ergitici olarak bulunan feldspat yerine kullanılma potansiyeline sahiptir.

2. PORSELENİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Düşük su emme özelliği ve camsı bir yapıya sahip esasen beyaz renkli gerektiğinde yapay olarak renklendirilen sert seramik malzemedir. Porselen, imalatında kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimlerine, pişirme sıcaklıklarına, uygulanan sıra ve benzeri değişkenlere bağlı olarak sert porselen, yumuşak porselen, sırsız porselen ve kemik porseleni olarak adlandırılır (TSE 10850). Porselen kelimesi, Portekizce “porcellana” kökünden gelir ve midye kabuğundan üretilen ilk ürün olduğu gösterilir. 20. yüzyılda porselen sektörü elektrik insulator üretiminden sofraya eşyasına kadar geniş bir alana yayılmıştır.

2.1. Porselenin Sınıflandırılması

Porselen, pişme sıcaklıklarına göre sert ve yumuşak porselen olmak üzere ikiye ayrılır. Sert porselenler 1350 – 1400 °C aralığında pişirilirken yumuşak porselenler 1200 – 1250°C aralığında pişirilirlir (Ergöz GÜNGÖR, 2012).



Şekil 2.1. $K_2O-SiO_2-Al_2O_3$ faz diyagramının leucit-mullit-kristobalit kısmı (Carty and Senapati, 1998).

Porselenler aynı zamanda pişmiş gövdedeki açık porozitesizlik oranına göre de sınıflandırılabilir (Norton, 1952; Haber and Smith, 1991). Endüstride bilinen ve üretilen porselen türleri $K_2O-Al_2O-SiO_2$ Şekil 2.1' de verilen faz diyagramında da görülmektedir. (Carty ve Senapati, 1998).

2.1.1. Sert porselenin özellikleri

1350 – 1400°C gibi yüksek bir sıcaklıkta, redüktif atmosferde pişer ve bu sayede;

- 1- Pekişmiş bir yapı,
- 2- Mekanik dayanım,
- 3- Kendine özgü porselen beyazlığı,
- 4- Transparan,
- 5- Yüksek yüzey sertliği,
- 6- Estetik görünüm,
- 7- Termal şoka karşı dayanıklıdır (Çalış Açıkbash vd., 2014)

Sert porselenlerin mekanik dayanımlarının yüksektir ve parça kopma açısından dirençlidirler. Pekişmiş yapıları sayesinde hijyenik bir üründür mikrop barındırmaz. Seramik grubunda bir ürüne porselen denilebilmesi için o ürünün mutlaka ışık geçirgen (transparan) olması gereklidir. Sert porselenler ile yumuşak porselenler arasındaki en önemli fark, yüzey sertliğidir fakat bu fark gözle görülemediği için ancak laboratuvar ortamında yapılan testlerle tespit edilebilir. Mohs sertlik skalasına göre gerçek bir sert porselenin yüzey sertliği 5'dir ve bu skalaya göre sert porselenden daha sert olan mineraller sırasıyla; apatit, ortoz, kuvars, topaz, korund ve elmasdır.

Porselen içyapısı %10-15 Mullit, %5-25 SiO_2 , %60-85 potasyum alüminasilikat camsı fazı ve bu faz içerisinde dağılmış %0-8 oranında gözeneklerden oluşur. Yüksek oranda kuvars içeren gövdelerde kristobalit fazı da oluşabilir (Lundin, 1954, 1964; Iqbaal ve Lee'den (2000)).

2.1.2. Yumuşak porselenin özellikleri

1220 – 1270°C gibi sert porselene göre düşük bir sıcaklıkta, oksidif (oksijensiz) atmosferde pişer ve bu sayede;

- 1- Pekişmiş bir yapıya sahip,
- 2- Kendine özgü kremsi beyazlığı olan,
- 3- Transparan,
- 4- Mekanik dayanımı ve yüzey sertliği sert porselene göre düşük bir ürün elde edilir.

Yumuşak porselen, sert porselene kıyasla daha az miktarda demir ihtiva eden hammaddelerle üretilir. Kullanılan hammaddeler ve pişirim sıcaklığı nedeniyle kremsi renkte porselen beyazı oluşur. Yumuşak porselenler için piyasada en fazla tercih edilen renk, kemik rengine yakın olan porselen beyazlığıdır.

2.2. Porselen Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Porselen gövdeler tipik olarak %50 ince öğünmüş kil (yaygın olarak kaolen, $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$), %25 ergitici (genellikle feldspat) ve %25 dolgu malzemesinden (genellikle kuvars) hazırlanan karışımın pişirilmesiyle meydana gelir (İqbal ve Lee, 2000). Bu üç ana gruptan başka dolomit, manyezit, talk, boksit, şamot, disten, vollastonit, mermer gibi hammaddeler de kullanılmaktadır. Çizelge 2.1 ve 2.2’de porselen sektöründe kullanılan hammaddeler ve kimyasal formülleri tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 1.1. Porselen sektöründe kullanılan hammaddeler.

Hammadde	Kimyasal Bileşim	Safsızlıkları
Kil	$Al_2O_3.2SiO_2.H_2O$	Kuvars, TiO_2 , Fe_2O_3
Kaolen	$Al_2O_3.2SiO_2.H_2O$	Montmorilonit, kuvars
Potasyum felspat	$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$	Na_2O , CaO , MgO , Kuvars
Alümina	Al_2O_3	Na_2O
Kuvars	SiO_2	TiO_2 , Fe_2O_3
Bentonit	$(M^{2+})(M^{3+})_4(Si,Al)_8.O_{20}.(OH)_4.nH_2O$	-

2.2.1. Plastikleştiriciler

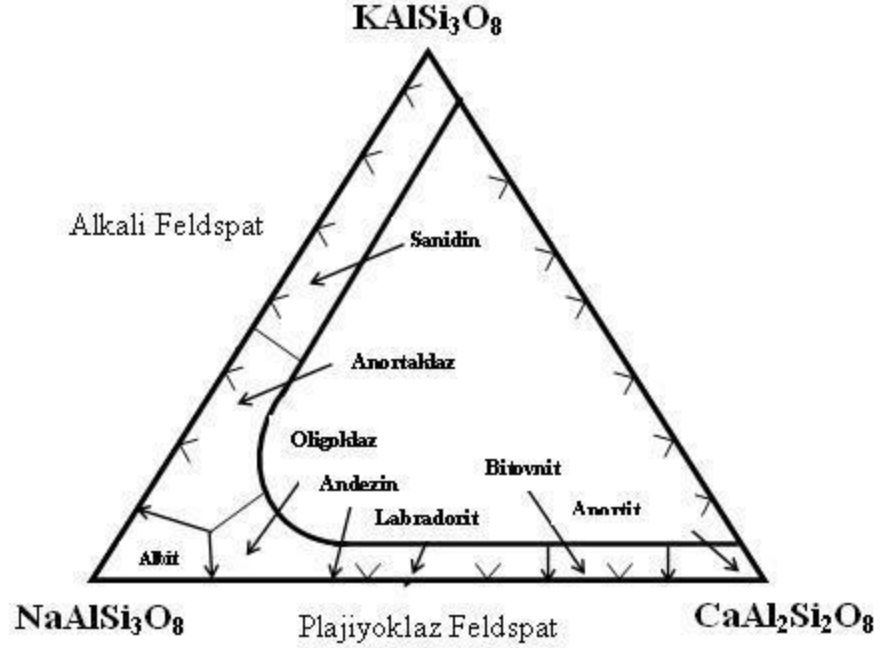
Porselen çamurunda plastiklik kil ve kaolenler yardımıyla sağlanır. Killerin plastik özelliği, kilin belirli miktarda su ile karıştırıldıktan sonra, çatlamadan kırılmadan ve yapışmadan şekillenebilmesi ve bu şekli koruyabilmesidir. Plastik özellik kazanabilmesi için killere eklenen suya “plastiklik suyu” denir. Plastik kil örneği 105°C sıcaklıkta kurutulur, meydana gelen ağırlık kaybı kuru numune ağırlığının yüzdesi olarak ifade edilir. Bu miktar, kilin plastik suyu oranını verir. Suyun daha az olması halinde şekillenebilen kil çatlar, şekillendirme güçleşir ve şekillendirme için daha fazla enerji sarfedilir.

Kil minerallerinin bileşimini genellikle alüminyum hidrosilikatlar meydana getirmektedir. Killer, su ile karıştırıldıklarında plastik ve daha fazla su ilavesinde kolloid özellik kazanırlar. Bu özellikleri onların mekanik veya döküm yolu ile kalıcı bir şekil verilmesini sağlar. Pişirilen killer sert ve dayanıklı ürünler meydana getirirler. Sulu veya diğer çözeltilerdeki kolloid killer, bazı organik maddeleri ve katyonları absorbe eder. Kil kütleleri nispeten düşük sıcaklıkta (oda sıcaklığında) bünyelerinde bir miktar su tutar, 100°C-110°C’de bünyelerindeki su kil bünyesinden tamamen ayrılır.

2.2.2 Ergiticiler

Seramik sektöründe ergitici olarak feldspatlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıkta pişirilmiş yumuşak porselenlerde feldispat, reçete bileşiminin %25-40’ını, sofra eşyasında %18-30’unu, elektroporselende %20-28’ini ve kimyasal amaçlı porselende %17-30’unu oluşturmaktadır. Feldspatlar düşük ergime sıcaklığına sahip alkali alümino silikatlardır. Feldspatlar viskoz sıvı faz sıcaklığını düşürmek için kullanılır. Feldspat sıvı formadayken gövdedeki diğer bileşenlerle reaksiyon girer ve mikroyapıya yayılarak yapıda yoğunlaşma sağlar. Ticari öneme sahip feldspatlar, sodyum ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,6\text{SiO}_2$), potasyum ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,6\text{SiO}_2$) ve kalsiyum ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,2\text{SiO}_2$) feldspat olmak üzere üç tanedir. (Dinsdale, 1986; Iqbaal and Lee, 2000) Potasyum feldispat monoklinik formda ortoklas olarak ve triklinik formda mikrolin olarak kristallenirken, sodyum ve potasyum feldspat triklinik formda albit ve anortite kristalize olur (Norton, 1969; Iqbaal ve Lee’den (2000)). Gövdenin virtifiye olma sıcaklığı feldspat oranının artmasıyla azalır (Kobayashi, vd., 1992; Iqbaal ve Lee’den, (2000)).

Kimyasal bileşim ve yapıları açısından feldspatlar plajiyoklaz ve K-feldspat olarak ikiye ayrılır. Bunların birbirleriyle olan ilişkileri Şekil 2.2’ de görülmektedir. Ortoklaz (Potasyum alüminyum silikat, KAlSi_3O_8), albit (sodyum alüminyum silikat, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ve anortit (kalsiyum alüminyum silikat, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ticari açıdan öneme sahiptir.



Şekil 2.2. Alkali feldspatlar ve plajiyoklaz feldspatların adlandırılması.

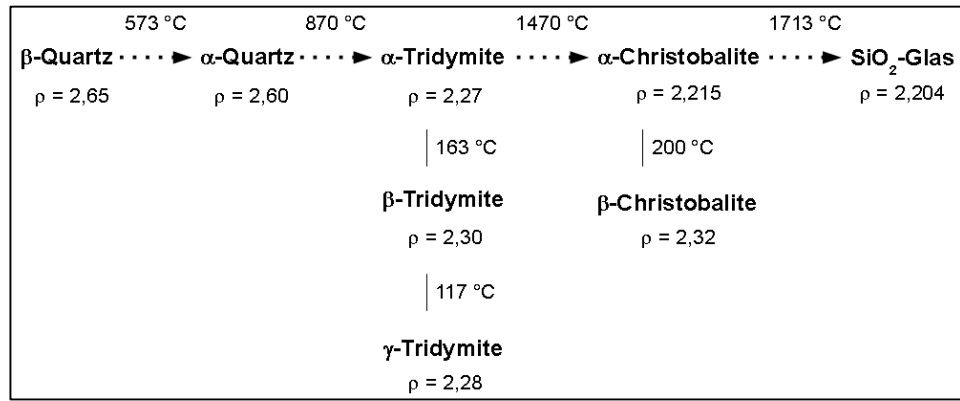
1250 °C sıcaklık altında daha iyi vitrifikasyonun sağlanması için sodyum feldispat kullanımı daha iyi sonuç verecektir. Çünkü daha hızlı ve böylece daha az maliyetli ürün üretilmesi sağlanabilir. Sodyum, yüksek sıcaklıklarda potasyumdan daha az kararlıdır (Uz vd., 2008: Ergöz Güngör’den (2012)). Yüksek vitrifikasyon aralıklarında potasyum feldispat içerikli bünyenin deformasyon direnci, sodyum feldispat içerikli bünyenin deformasyon direncinden daha yüksektir (Bayraktar vd., 2004: Ergöz Güngör’den (2012)).

Sofra eşyası, elektro porselende potasyum feldspat daha yaygındır. Potasyum feldspatın avantajı, yüksek viskoziteye sahip bir eriyik olduğu için deformasyona karşı ürüne direnç kazandırır. Potasyum feldspatın, sodyum feldispata göre daha yüksek ve dar ergime sıcaklık sahip olması da diğer bir avantajıdır. Aşağıda feldspatların türüne göre ergime sıcaklıkları verilmiştir.

1. Potasyum feldspat: 1200-1250°C
2. Sodyum feldpat: 1150-1225°C
3. Kalsiyum feldspat: 1500-1550°C.

2.2.3. Dolgu malzemeleri

Kuvars gibi dolgu malzemeleri yüksek erime noktasına sahiplerdir ve 1300°C gibi yüksek sıcaklıklarda kimyasal dayanım sağlar. Bu tür malzemeler gövdenin küçülme, çarpılma ve deformasyona olan eğilimini azaltır (Lundin, 1964).

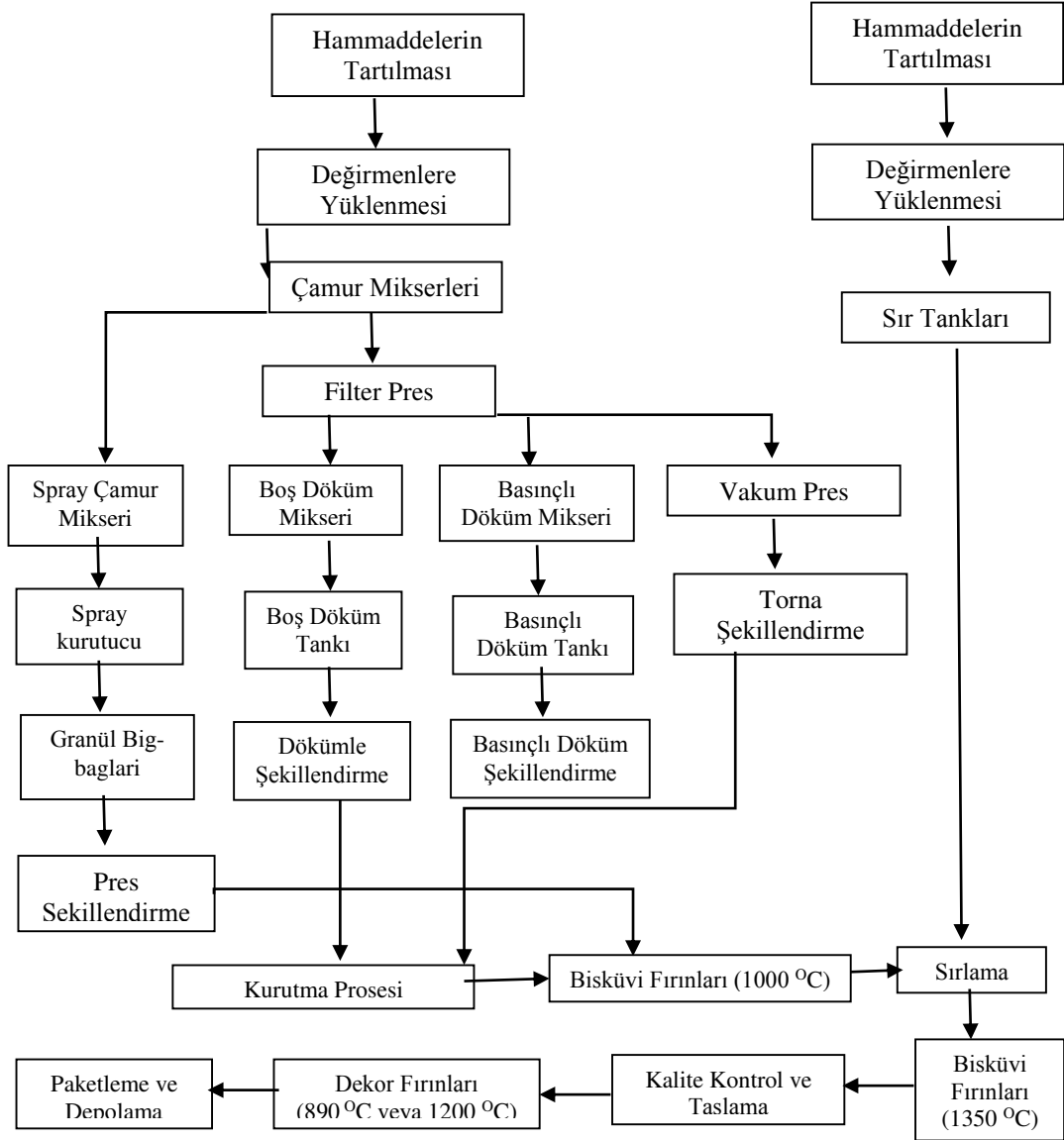


Şekil 2.3. Kuvars(SiO₂) kristal formları (Heinrich ve Gomes, 2015).

SiO₂ Şekil 2.3’ deki gibi farklı kristal formlarda bulunabilir. Düşük sıcaklık formu olan α- kuvars, 573°C’de β-kuvars formuna döner. 1250°C’den daha düşük sıcaklıktaki kuvars nispeten çözünürlüğünün daha yüksektir (Sosman, 1965). Kuvarsın çözünürlüğü onun partikül boyutuna bağlıdır; kaba taneli kuvarsın çözünürlüğü ince taneli olanlara göre daha yavaştır (Rado, 1971). <20µm boyutlarına sahip kuvars taneleri 1350°C’de tamamen çözünür ve 1400°C’de porselen gövde neredeyse tamamen müllit fazı, camsı faz ve biraz da çözünmemiş kuvarsdan oluşur. Genellikle çatlaklar kuvarsın etrafında gözlenir. Bunun sebebi ise kuvarsın 520-750°C sıcaklık aralığındaki α ($23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ve β ($3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) termal genleşme katsayıları arasındaki farktır (Lundin, 1964; Mattyasovsky-Zsolnay, 1957).

3.SERT PORSELEN ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

Porselen üretilmesi için hammaddelerin öğütülmesinden paketlemeye kadar birbirini takip eden bir dizi işlem yapılmaktadır. Şekil 3.1’ de sert porselen üretim akım şeması görülmektedir.



Şekil 3.1. Porselen üretimi akım diyagramı.

3.1. Hammadde Hazırlama

Porselen üretimi hammaddelerin hazırlanmasıyla başlar. Hammadde olarak kil, kaolen, kuvars, K-feldspat ve kimyasallar kullanılmakta olup, yüksek kalitedeki bu hammaddeler hem yurtdışındaki hem de yurtiçindeki tedarikçilerinden sağlanır. Şekillendirilecek ürüne göre belirli oranlarda karıştırılan çamur farklı şekillendirme yöntemlerine göre ayrı ayrı işlemlerden geçirilir;

- İzostatik pres yöntemi ile şekillendirme için spray dryer da granül,
- Plastik şekillendirme için vakum preste hamur (sucuk),
- Döküm yöntemi ile şekillendirme için de döküm çamuru
- Sırlama işlemi için de şeffaf ve renkli sırlar hazırlanır.

Porselen sofrası üretimi hassas bir üretim prosesidir. Üretimde kullanılan sır şeffaf olduğundan görünen renk gövdeye aittir. Bu nedenle kullanılan hammaddeler temiz olmalıdır. Ayrıca ürün çeşiti çok fazla olduğu için deformasyon vs. gibi hataların görülme ihtimaline karşılık da kullanılan hammaddeler yüksek saflıkta olmalıdır. Bununla birlikte hammaddelerin öğütülmüş olması ve 45 µ boyutunun altında olması istenir. Tüm bu sebeplerden ötürü sofrası üretiminde hammadde giderlerin önemli bir kısmını oluşturmaktadır.

Hammadde tartımları yapılırken nem oranları dikkate alınır. Nem oranı hesaba katılarak yapılan tartımın ardından filter presde kek haline getirilmek üzere mikserde çamur açılır.

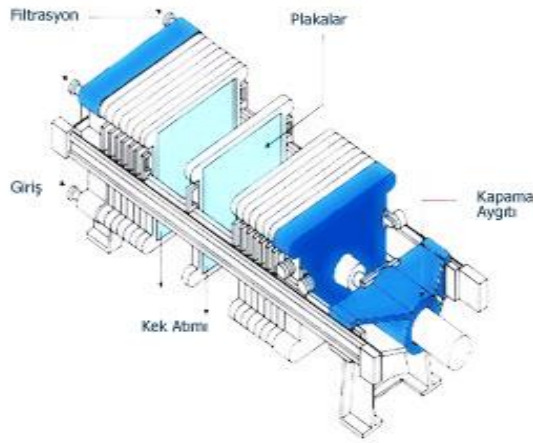
3.2. Şekillendirme

Şekillendirme işlemi üretilecek parçanın türüne göre belirlenir. Porselen sofrası üretiminde plastik şekillendirme, dökümle şekillendirme ve presle şekillendirme olmak üzere 3 temel şekillendirme yöntemi kullanılmaktadır.

3.2.1. Plastik şekillendirme

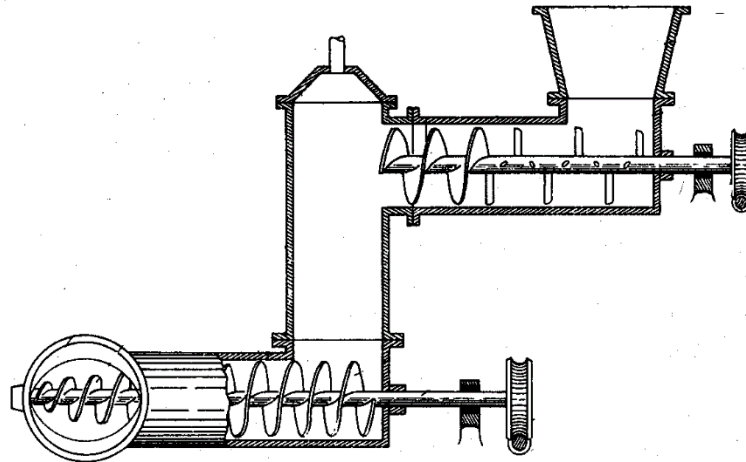
Plastik şekillendirme esaslarına dayalı olarak yapılan şekillendirmeye tornalama da denir. Hamur hazırlama kısmında hazırlanmış olan sucuklar (torna hamuru) besleme malzemesi olarak kullanılır ve bu şekillendirme yöntemi ile kâse, kupa, fincan gibi çeşitli

ürünler üretir. Bu ürünlerin ortak noktası; içlerinin simetrik yuvarlak olmasıdır. Torna işleminde içleri asimetrik şekilli olan ürünler, şekillendirme yöntemi gereği yapılamamaktadır. Çamur açıldıktan sonra filtre presde çamurun suyu süzülerek %20-25 nem oranına sahip hamur haline getirir. Filtre pres şase ve filtre olmak üzere iki temel bileşenden oluşur (Şekil 3.2). Filtre pres çalıştırıldığında çamur basınç altında pres odacıklarına dolar. Bez ortamdan geçen sıvı drenaj sahasından tahliye edilir. Odacıklarda tutulan kek daha sonra presin açılmasıyla atılır. Oluşan keklerin görünümü yaklaşık 1 m’lik kalın diskler şeklindedir. Bu kekler vakum presten geçirilerek istenilen çap ve sertlikte torna hamuru (sucuk) haline getirilir.



Şekil 3.2. Filtre presin şematik olarak görünümü (STA Makine).

Vakum pres yani ekstrüzyonla şekillendirme seramik ve porselen üretiminde sıkça tercih edilmektedir. Filtre presde hazırlanmış kekler üst kısımdaki hazneye bırakılarak kesitte (Şekil 3.3) görülen helezonlardan geçerek sucuk denen forma getirilir.



Şekil 3.3. Direk ekstrüzyon yöntemi (Singer vd., 1960).

Şekil 3.4’ de plastik şekillendirmenin yapıldığı an fotoğraflanmıştır. Çizimi ve tasarımı yapılan üst parça (profil) imalat çeliğinden üretilir. Şekillenme sırasında yaklaşık 1200-1400 dev/dk hız ile dönen üst kalıp (şablon) alt kısmında 300-400 dev/dk ile dönen alçı kalıba kapanır ve hamura, kalıpların formu kazandırılmış olur (Şekil 3.5).



Şekil 3.4. Tornalama işlemi (Porselenin Üretim Aşamaları).



Şekil 3.5. Torna işlemi sonrası kalıptan çıkarılmayı bekleyen ürün (Kılıçarslan Seramik).

Şekillendikten sonra kuruma odalarına giren alçı kalıplar ürün ile birlikte kuruduktan sonra kalıptan alınabilir hale gelir. Kalıptan çıkan ürün, kulp yapıştırma ve rötuşlanma işlemlerinden sonra ikinci kez kurutma işlemine tabii tutulur.

3.2.2. Dökümle şekillendirme

Döküm yöntemi seri üretime uygun bir yöntem olduğu için seramik ve porselen üretiminde de tercih edilir. Basınçlı döküm yöntemi ile kayıklar, fırın kapları, çeşitli büyüklükteki tabaklar, boş döküm şekillendirme yöntemi ile tuzluk ve biberlikler, kürdanlıklar, sosluklar, çorbalıklar, demlikler, demlik ve çorbalık kapakları ve dolu döküm şekillendirme yöntemi ile kaşıklar, bazı oval tabaklar, biblolar vb. gibi ürünler üretilir. Döküm yöntemi en geleneksel yöntemdir ve alçı kalıp kullanılır. Bunun sebebi

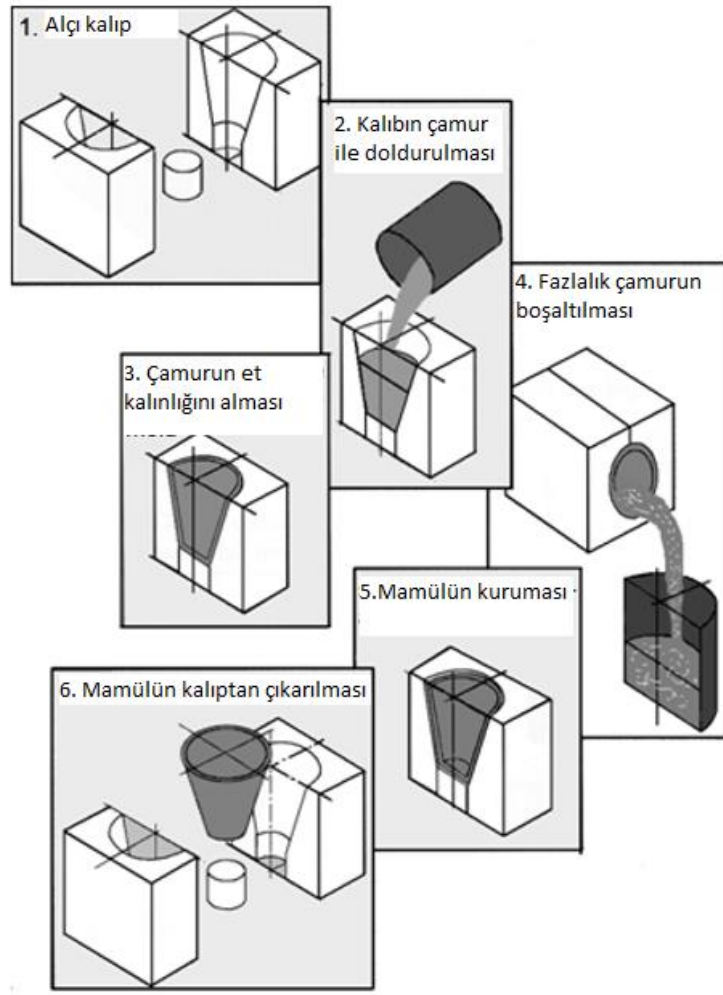
alçı kalıbın yapısındaki porlar yardımıyla içerisine dökülen çamurun suyunu süzerek et kalınlığı almasını sağlamasıdır. Şekil 3.6’ da alçı kalıp örneği görülmektedir.



Şekil 3.6. Alçı kalıp

Döküm yönteminde kullanılan çamurun reolojik özellikleri üretim açısından önem taşımaktadır. Çamur mikserde hazırlandıktan sonra yoğunluğuna, viskozitesine, tiksotropisine ve et kalınlığı alma süresine bakılır. Döküm ürünlerinin kalitesi sadece çamurun reolojisine bağlı değildir. Çamuru kalıp içerisine dökme işleminin de hava kabarcığı olmadan, kalıp izi ve damar problemleri oluşmayacak şekilde yapılması gerekmektedir. Ayrıca kullanılan kalıplar ne kadar kuru olursa kalıbın porlarından su geçişi o oranda homojen ve sorunsuz olacaktır.

Dolu dökümle şekillendirme yöntemiyle kulplar, plakalar, bazı köşeli kahvaltı tabakları, bal çubukları, kaşık gibi ürünler bu yöntemle şekillendirilir. Şekil 3.7’de döküm işlem basamakları gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Geleneksel döküm işleminin aşamaları.

- Hazırlanmış olan alçı kalıplar sıkıca kapatılarak, tezgâhta döküm çamuruyla doldurulur. Bu kalıplar 50-80 kullanımlıktır. Daha sonra gözenekleri tıkanmış için yenileriyle değiştirilirler. Aksi takdirde mamul suyunu veremediği için, istenilen şekilde üretim gerçekleşmez.
- Mamul kalıptan ayrılacak sertliğe geldiğinde kalıp açılır. Et kalınlığı alma süresi dolu dökümde olmadığı için, mamul kalıptan hemen alınmak zorunda değildir. Ancak çok da bekletilmemesi gerekir, gereğinden fazla kalıp içerisinde bekleyen ürün çatlayabilir.
- Kalıp açıldıktan sonra döküm ağız kısmında kalan çıkıntılar bıçakla kesilir.
- Kalıplar ise kuruması için, bir sonraki döküm işlemine kadar boş şekilde beklemeye alınır.

Boş dökümle şekillendirme yönteminde ise tuzluk, demlik, vazo, kâse ve limonluk gibi içi boş olan mamuller şekillendirilmektedir.

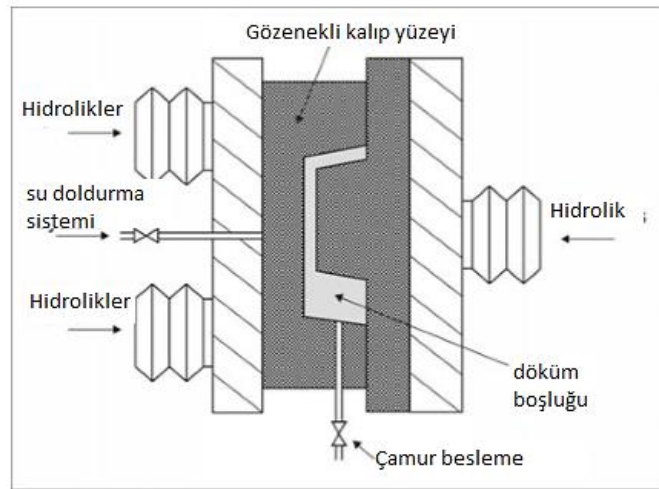
Alçı kalıba çamur doldurulduktan sonra dolu dökümdeki gibi ürünün kalıpta tamamen kuruması beklenmez. Kalıpta bir süre et kalınlığı alan çamurun fazlası kalıbın ters çevrilmesiyle boşaltılır. Bu doldurma ve boşaltma işlemi arasında geçen süre mamulün et kalınlığını belirleyen süredir. Endüstride boş döküm seri üretime otomatik döküm hatları yapılarak uyarlanmıştır. Şekil 3.8’de otomatik boş dökümün gösterildiği bir fotoğraf yer almaktadır.



Şekil 3.8. Otomatik hassas döküm işlemi (Porland Porselen A.Ş.).

Dolu dökümde ve boş dökümde hızlı döküm havaya neden olmaktadır bu nedenle çamur kalıba sabit belirli bir hızla dökülür. Bu döküm şeklinde sorunsuz ürün elde etmek için aynı anda birçok çalışma kriterine uyulması gerekir. Bu nedenle boş döküm işlemi, hassas döküm olarak da bilinmektedir.

Basınçlı şekillendirmede özel bir malzemedan üretilen polimer kalıplar kullanılmaktadır. Kalıbın özelliği yapısındaki porlardan ileri gelir. Basınçlı dökümde bu gözeneklerden yararlanılır; pompa ile kalıba basılan çamur suyu yaklaşık 30 bar basınçla kalıp gözeneklerinden dışarı atılır (Şekil 3.9). Kalıp basıncı sağlandıktan sonra çamur basılır ve ayarlanan basınçta çamurun dolması için beklenir. Buna şekillendirme süresi de denir. Kalıp gözenekleri çamur taneciklerini geçirmez. Süre tamamlandığı zaman makina açılır ve mamül şekillenmiş olarak ortaya çıkar. Mamuller vantuzlar ile kalıptan nazikçe alınarak, çamur besleme deliğinin kalıntıları temiz ve keskin bir bıçakla kesilir.



Şekil 3.9. Basınçlı döküm işlemi (Heinrich ve Gomes, 2015).

Basınçlı döküm işlemi geleneksel dökümün bir nevi hızlandırılmış halidir. Bu nedenle çamurun özellikleri bu hızlandırılmış versiyona uyum sağlayacak şekilde daha iri taneli ve daha viskoz olarak hazırlanır. Bu şekilde hazırlanmasının nedeni ürünün şekillenme süresinin kısaltılmak istenmesidir. Şekil 3.10’da bir basınçlı döküm makinesi yer almaktadır.

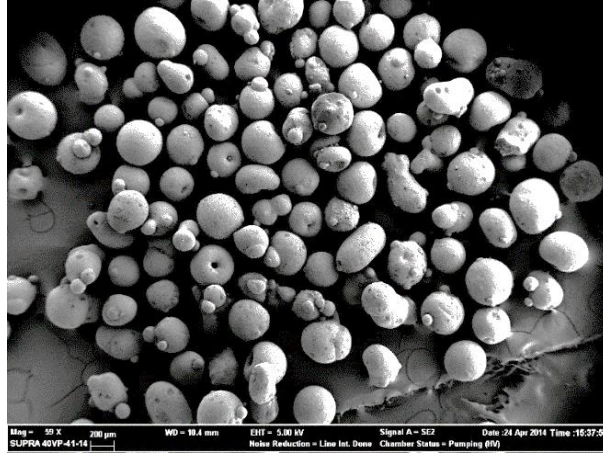


Şekil 3.10. Basınçlı döküm makinesi (Porland Porselen A.Ş.).

Basınçlı döküm geleneksel dökümden daha hızlı bir yöntemdir. Ayrıca basınçlı dökümde kalıp kurutma işlemine gerek duyulmaz. Kalıp basınç nedeniyle baskı altındadır ve bu baskı nedeniyle çatlayabilir. Kalıp çatlayıp kullanılmaz hale gelene kadar sürekli kullanılabilir. Yaklaşık 20.000-30.000 döküm yapılabilir.

3.2.3. İzostatik toz presleme

Üretimde hammadde olarak granül kullanılmaktadır. Granülün SEM görüntüsü Şekil 3.11’de verilmektedir.



Şekil 3.11. Püskürtmeli kurutucuda üretilen granülün SEM görüntüleri.

Granül üretiminin yapılması için belirlenen reçeteye ve reolojik değerlere göre mikserde hazırlanır. Püskürtmeli kurutucuya girecek çamur içine bir takım katkı malzemeleri ilave edilir. Bu katkı malzemeleri deflokulant, plastikleştirici ve yağlayıcıdır. Çizelge 3.1’de kimyasal ilaveler ve ilave edilme sebepleri yer almaktadır.

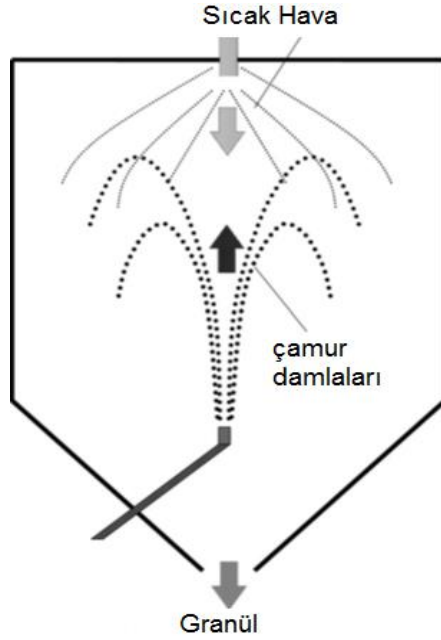
Çizelge 3.1. Püskürtmeli kurutucu için hazırlanan çamura yapılan kimyasal ilaveler (Heinrich ve Gomes, 2015).

İlave	Fonksiyon
Deflokülan	Dispersiyon
Köpük önleyici	Köpüklerin azaltılması
Bakteri önleyici	Bakteri kültürlerinin azalması
Bağlayıcı	Ham mukavemet sağlar
Plastikleştirici	Esneklik
Yağlayıcı	Pres kalıplarındaki aşınmayı azaltır

Havuzlardan pompalar ile pompalanan çamur, Şekil 3.12’de görülen püskürtmeli kurutucuya gelir ve orta kısmındaki nozullardan çamur püskürtülür. Basınçla püskürtülen çamur brulörlerle ısıtılan havayla temas ettiğinde hava koridoru oluşur ve çamur granül

haline gelir, su miktarı %5-6'ya düşer. Granüller yer çekimi kuvvetine karşı koyamayarak konveyör bantlara dökülür ve silolarda depolanır.

Granül karakterizasyonu için granülün bulk yoğunluğuna, akışına, tane boyut dağılımına ve nem oranına bakılır. Granül akışı ve nemi, pres kalıplarının kolay dolacağı şekilde ayarlanır.

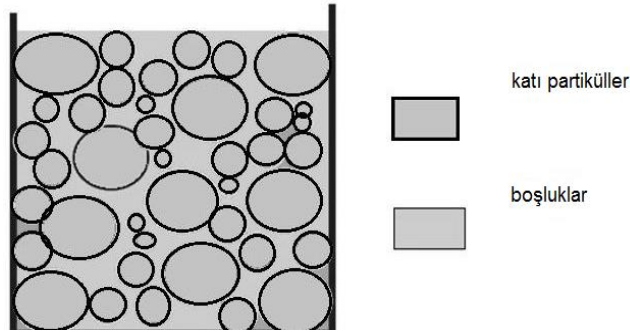


Şekil 3.12. Püskürtmeli kurutucu kesit görünümü (Shu vd., 2012).

Kuru presleme seramik endüstrisi için en önemli şekillendirme yöntemidir. Bu yöntemde granüller kalıp içerisine dolması ile parça şekillendirilir. Partikül paketleme (ham yoğunluk), içyapının homojen olmaması gibi yaşanan birçok soruna rağmen seri üretime uygun olduğundan endüstride sıkça tercih edilir. Granülasyon öncesi çamur içerisindeki hammaddeler ve yapılan katkıları (yağlayıcı, bağlayıcı vs.) homojen olarak dağılmış olmalıdır. Püskürtmeli kurutma işlemini kolaylaştırmak için süspansiyonun yoğunluğu yüksek olmalı viskozitesi ise aksine düşük olmalıdır (Bergstrom L., 2001).

Pres ile şekillendirme işleminde partiküllerin paketlenmesi önemli bir parametredir ve direkt olarak tane boyut dağılımları ile kontrol edilir (Ozcan ve Akkurt, 2004). Toz ile üretim yapılan hiçbir sistemde tek başına yapılan herhangi bir tanımlama partikül boyut dağılımından daha iyi maksimum paketlenme sağlayamaz (Dinger ve Funk, 1997).

Partikül paketleme modelleri büyük hacimli taneciklerinin arasındaki boşlukların daha küçük hacimli partiküller ile doldurulmasıyla paketleme yoğunluğunun artırılmasını temel alır (Şekil 3.13) (Mangulkar ve Jamkar, 2013).



Şekil 3.13. Paketleme yoğunluğunun tanımı (Mangulkar ve Jamkar, 2013).

Andreassen ve Johansen, (1991) partikül paketlenmesi için partikül boyut dağılımı konusunu araştırmış ve ideal paketlenme davranışı için “Andreassen eşitliği”ni önermişlerdir. Andreassen en küçük partiküllerin sonsuz küçüklükte olduğunu varsaymıştır. Dinger ve Funk gerçekte en ince partiküllerin boyut açısından bir sınırının olduğunu farketmiştir ve minimum partikül boyutunu göz önünde bulundurarak eşitliği modifiye etmişlerdir. Furnas ve Andreassen eşitliği olarak bilinen partikül boyut dağılım formülü geliştirilen son tane boyut dağılımı hesaplama eşitliğidir ve Andreassen, Funk, Dinger ve Zheng denkliği (Eşitlik 3.1) olarak bilinmektedir.

$$CPFT/100\% = (D^n - D_s^n) / (D_L^n - D_s^n) \quad (3.1)$$

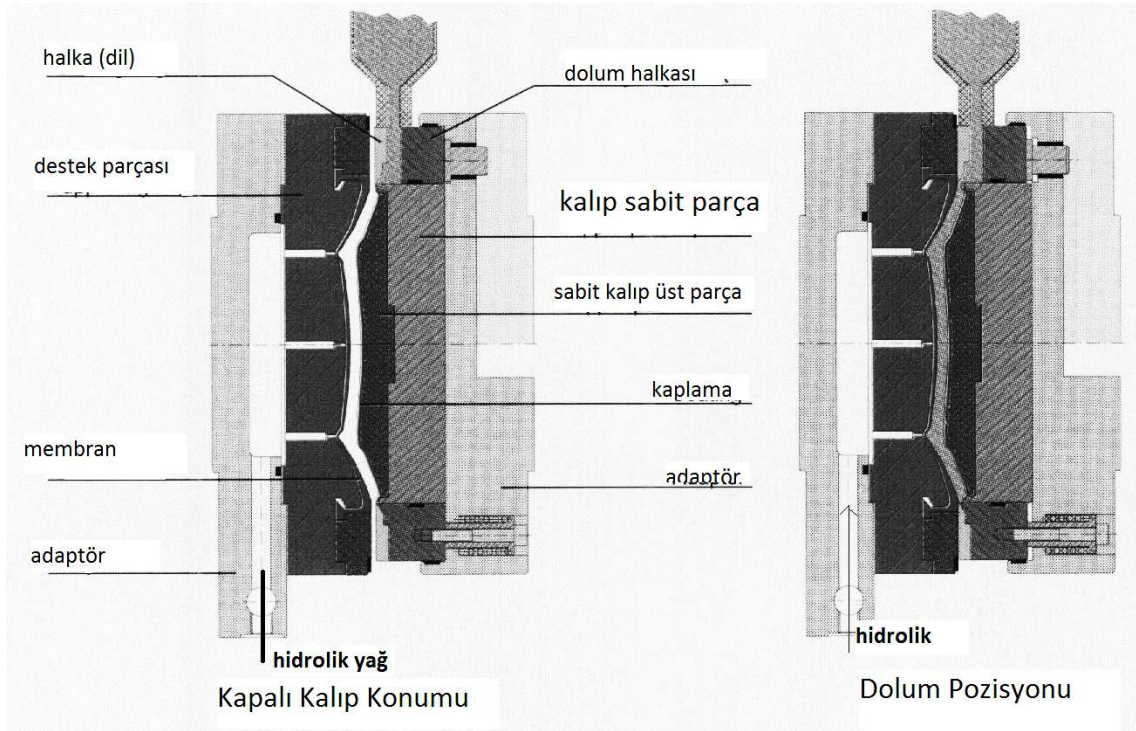
CPFT: Kümülatif yüzde

D_L : En büyük partikül boyutu

D_s : En küçük partikül boyutu

n : dağılım modülü

İzostatik presleme teknolojisinde kalıp çok önemli bir yer tutar (Şekil 3.14). Kalıp iki parçadan oluşur. Kalıbın dışısı poliüretan membrandan oluşurken erkek parçaya poliüretan kaplama yapılır. Hidrolik yağ kuvveti ile esnek olan poliüretan membran hareket eder.

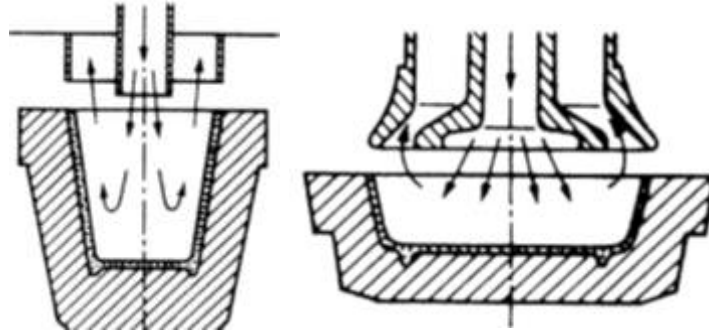


Şekil 3.14. İzostatik presleme işlemi için sofr eşıyası endüstrisinde kullanılan kalıpların kesit görüntüsü (Heinrich, 2000).

Granül, Şekil 3.14’de görüldüğü gibi kalıp boşluğuna bir miktar basınçla dolar. Bu aşamada granüllere statik bir sıkıştırma uygulanmış olur. Bu statik sıkıştırmanın derecesi tamamen kalıp boşluğuna ve üretilecek olan parçanın geometrisine bağlıdır. Statik sıkıştırmadan sonra gelecek olan izostatik sıkıştırma yüzdesi oldukça küçüktür. Bu yüzden izostatik sıkıştırma sırasında esnek olan membranın hareketi çok fazla değildir.

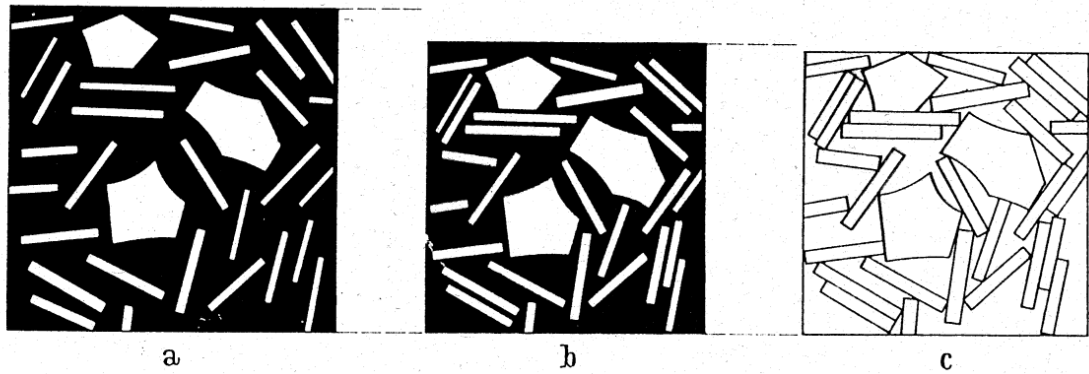
3.2.4. Kurutma prosesi

Kurumanın anlamı yüzeyden meydana gelen buharlaşma ile nem kaybetmedir ve kuruma hızı sıcaklık ve neme bağlıdır. Kuruma prosesi plastik şekillendirme ve döküm şekillendirme yapılan ürünler için kullanılır. İzostatik presleme kuru olarak yapıldığı için kurutma ihtiyacı duyulmaz. Döküm yapılan ürünler ortamda kuruduktan sonra kalıptan çıkarılırlar ve kuruma odalarına konulurlar. Ancak plastik şekillendirme yapılan parçaların kuruması ortamda yapılmaz. Şekillendirmeden sonra üfleme sistemleri ile kalıp içerisinde kurutulurlar. Şekil 3.15’de üfleme sistemi görülmektedir.



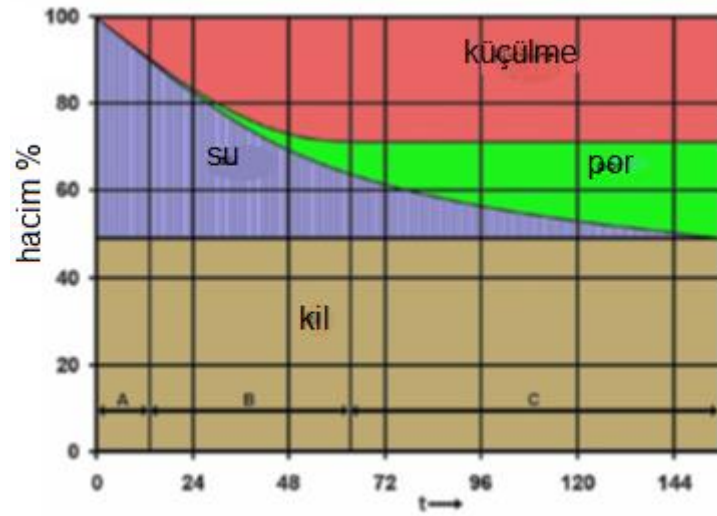
Şekil 3.15. Üfleyerek kurutma sistemi.

Basınçlı veya geleneksel döküm ya da plastik şekillendirme ile şekillenen parça kuruyup nem kaynetmeye başladığı zaman partiküller birbirlerine yaklaşır (Şekil 3.16) ve bu hareket küçülme ile sonuçlanır. Buna kuru küçülme denir. Kuru küçülme partiküller birbirine temas ettiği zaman küçülme sonlanır. Bu aşamadan sonra su sadece porlarda bulunur ve su buharlaşmaya devam eder ancak küçülme devam etmez. Su içeriği azaldıkça ham mukavemet yükselir (Heinrich ve Gomes, 2015).



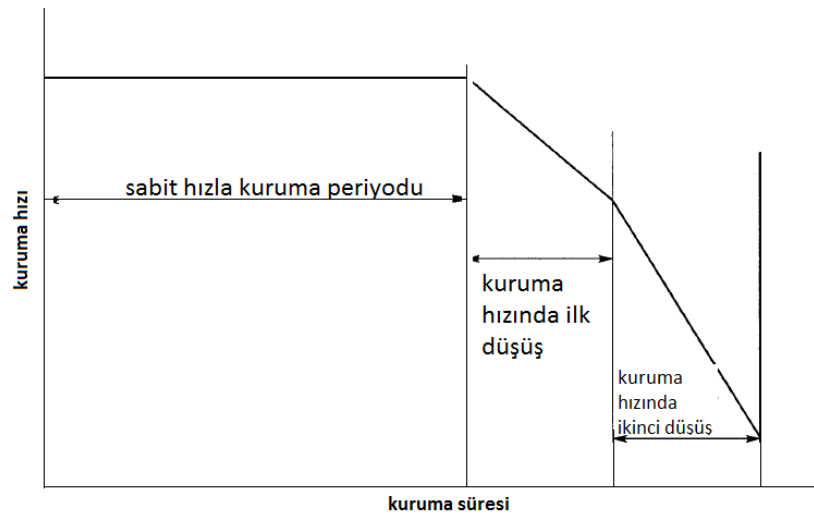
Şekil 3.16. Kurutma prosesinin aşamaları (Heinrich ve Gomes, 2015).

Kurumakta olan ürünün zamanla birlikte hacminde olan değişiklik Şekil 3.17’de verilmiştir. Buna göre zamanla su azalmakta, küçülme belirli bir noktadan sonra yani yukarıda bahsedildiği gibi partiküller birbirine temas ettikten sonra sabitlenmekte ve por oluşumu da suyun kaybolma hızına paralel olarak artış göstermektedir.



Şekil 3.17. Kuruma esnasında yaş mamül yapısında görülen değişimler (Heinrich ve Gomes, 2015).

Şekil 3.18’de kuruma hızı ve kuruma süresi arasındaki ilişki verilmiştir. Sabit hızda kuruma periyodunda yüzeyde ve iç kısımdaki nem dengeli şekilde buharlaşır. Hızın ilk düştüğü periyotta iç kısımdaki nem ve yüzeydeki kalıntı nem buharlaşır. İkinci hız düşüşünün yaşandığı periyotta ise iç kısımda kalan nemin buharlaşması zaman alır ve buhar yüzeye difüze olur. Sabit hızdaki kuruma periyodu ile kuruma hızında ilk düşüş olduğu periyodu arasında sıcaklık gradyenti çok keskin veya sıcaklık aşırı derecede düşük ise periyot boyunca kuruma sırasında meydana gelen kuru küçülme nedeniyle çatlaklar meydana gelebilir. Kuruma prosesine geçilmeden bu şartların tamamı gözden geçirilip doğrulanmalıdır.



Şekil 3.18. Kuruma hızı- kuruma süresi ilişkisi

Kurutma prosesi ürün verimini belirleyen önemli bir prosestir ve diğer çoğu işleme göre vakit alan bir prosestir. İşletmelerde genellikle bisküvi ve sırlı fırının artık sıcak havası kurutma kaynağı olarak kullanılır. Etkin olmayan bir kurutma ürünlerin çatlamasına neden olabilir. Bu nedenle nem, kuruma zamanı ve sıcaklığı kontrol altında tutulmalıdır.

3.3. Sırsız Gövde Pişirim

Porselen üretimi iki pişirimden oluşmaktadır. İlk pişirim olarak bilinen bisküvi pişiriminin amacı mamülün sırlama işlemine hazırlanmasıdır. Gövde pişirim sıcaklığı 900-1000°C ve pişirim süresi 18-22 saattir. Sırsız gövde pişiriminde fırınında ürün nemini tamamen atar ve granül içerisinde bulunan tüm organik maddeleri fırın ortamındaki oksijen ile reaksiyona girerek yanar ve çıkan ürün oldukça mukavemetlidir. Ürün bisküvi pişiriminden sonra sırlama işlemine tabii tutulacağından bir miktar absorbsiyona sahip olmalıdır. Bu nedenle gövdenin %20-25 aralığında su emmeye sahip olması istenir. Şekil 3.19'de bisküvi fırın resmi yer almaktadır. Bisküvi fırınları kapasite kazancı nedeniyle tünel fırın şeklinde tercih edilir.



Şekil 3.19. Endüstriyel ölçekli sırsız gövde pişirimi yapılan tünel fırın (Porland Porselen A.Ş.).

3.4. Sırlama

Sır, bisküvinin gözenekli yapısını kapatarak sert, dayanıklı ve su geçirgenliği olmayan ürün eldesi sağlar. Bununla birlikte estetik bir görünüm verir. Sır aynı zamanda ürünün mukavemetini, sertliğini ve kimyasal dış etkilere karşı dayanımını artırır (Kartal 1998).



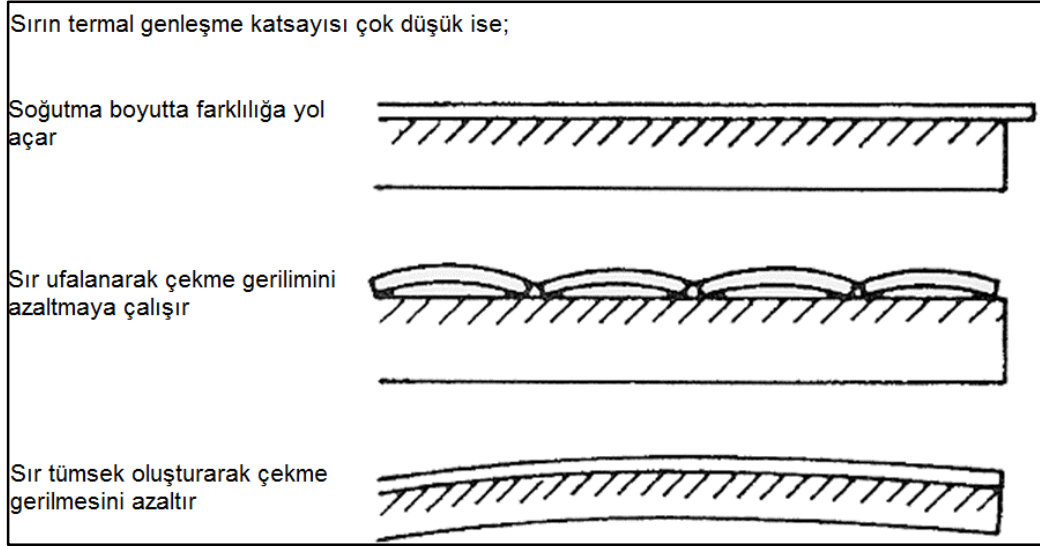
Şekil 3.20. Daldırmalı sırlama işlemi (a) manuel sırlama (b) otomatik sırlama (Lippert sırlama broşürü)

Sır reçetelerini bileşimleri bakımından birbiriyle karşılaştırmak, erime davranışları ve kullanım özellikleri açısından yorumlayabilmek için Seger formülü ortaya konulmuştur (Kartal 1998: Kadioğlu'ndan (2009)). Seger formülünde metal oksitler, bazik oksitler (R_2O , RO), amfoter oksitler (R_2O_3) ve asidik oksitler (RO_2) olarak 3'e ayrılır ve bazik oksitlerin toplamı 1 olacak şekilde bir oran oluşturulmuştur (Kibici, 2002: Kadioğlu'ndan, (2009)). Farklı seramik ürünler için kimyasal bileşim oranları Şekil 3.21'de verilmiştir.

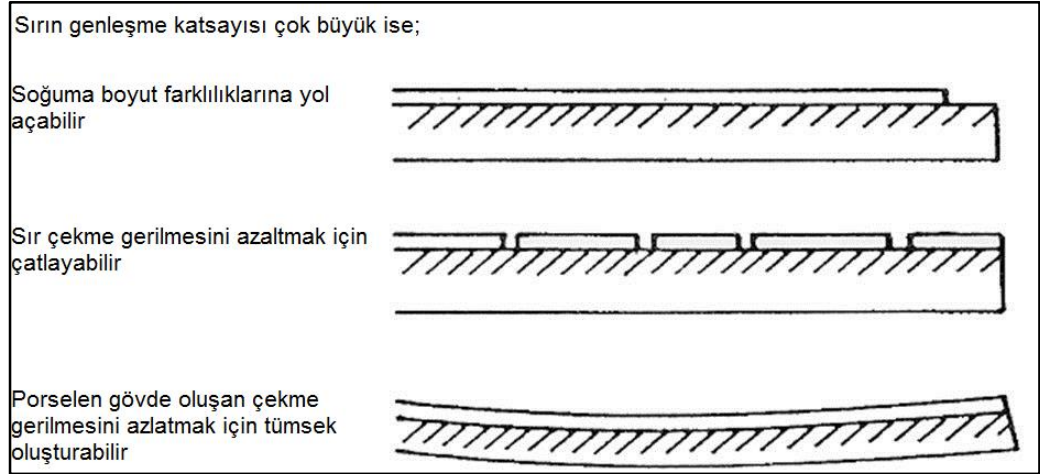
950 °C earthenware için			
0.2 K ₂ O	}	0.3 Al ₂ O ₃	{ 2.1 SiO ₂ 0.5 B ₂ O ₃
0.2 Na ₂ O			
0.3 CaO			
0.3 PbO			
1200 °C stoneware için			
0.3 K ₂ O	}	0.4 Al ₂ O ₃	3.5 SiO ₂
0.1 MgO			
0.5 CaO			
0.1 ZnO			
ve 1430 °C sert porselen için			
0.2 K ₂ O	}	1.1 Al ₂ O ₃	10.0 SiO ₂
0.2 MgO			
0.6 CaO			

Şekil 3.21. Farklı sıcaklıklarda pişen sırlar için kimyasal bileşimler

Eğer sırnın genleşme katsayısı çok küçükse, seramik gövde soğuma boyunca sırdan daha fazla küçülür. Ancak, sırda sıkışma gerilmesi olduğu zaman bu istenen bir durumdur. Çünkü sır, sıkışma gerilmesine çekme gerilmesinden daha dirençlidir. Eğer gerilim çok kuvvetliyse sır parçalara ayrılabilir (Heinrich ve Gomes, 2015). Şekil 3.22’de sır genleşme katsayısı küçük olduğu durumda meydana gelen hatalar verilmiştir.



Şekil 3.22. Sır genleşme katsayısının çok küçük olduğunda oluşabilecek hatalar.



Şekil 3.23. Sır genleşme katsayısının çok büyük olduğunda oluşabilecek hatalar (Heinrich ve Gomes, 2015).

Eğer sırnın genleşme katsayısı çok büyük ise soğuma sırasında sır gövdeden daha çok küçülür ve sır yüzünde çatlaklara sebep olabilir (Şekil 3.23). Genleşme katsayısı üzerinde seramik gövdede kristal dönüşümlere sebep olacak modifikasyonlar

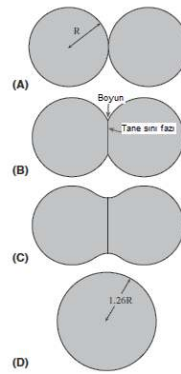
yapıldığında sıkışma gerilmesi beklenirken aniden çekme gerilmeleri oluşabilir. Bu nedenle sıcaklık ve sıcaklığa bağlı değişiklikler çatlakların gelişimi açısından yüksek öneme sahiptir (Heinrich ve Gomes, 2015).

3.5 Sırlı Gövde Pişirimi

Sinterleme yüksek sıcaklıklarda partiküllerin birbirine bağlanmasını sağlayan ısıtıl işlemidir. Şekillendirilmiş seramik malzemelerin yapısında %25-60 arasında gözenek bulunur. Malzemenin mukavemetini ve diğer özelliklerini geliştirmek amacıyla bu gözeneklerin azaltılması gereklidir. Malzemeyi yüksek sıcaklığa pişirmekle gözeneklerin kapanması sağlanır (Kingery vd., 1976).

Sinterlemeyi kısaca aşağıdaki gibi dört aşamada gerçekleştir.

1. İlk nokta teması
2. Boyun büyümesinin başlangıç safhası
3. Boyun büyümesinin ileri safhası
4. Boğumlardan birleşerek tek taneciğin oluşması (Şekil 3.24).

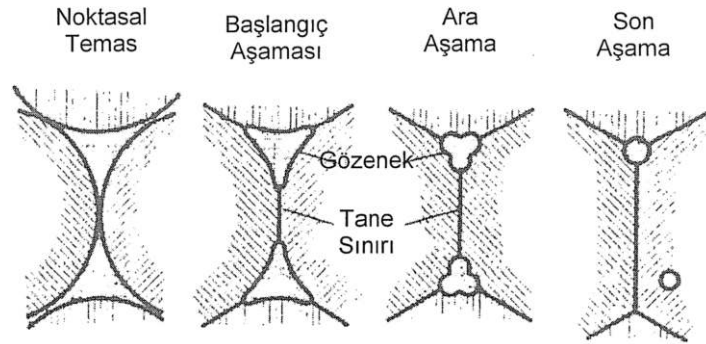


Şekil 3.24. Sinterlenme sırasında partiküllerin davranışı.

Tanecikli yapılarda sahip oldukları yüzeylerden dolayı yüzey enerjisi bulunur, sinterleme esnasında taneciklerin birbirlerine bağlanması ve tanecik yüzeylerin düzelmesiyle yüzey alanı azalır buda yüzey enerjisinin azalmasına sebep olur.

Seramiklerin sinterlenmesinde kullanılan sinterleme mekanizmaları katı faz, sıvı faz ve vitrifikasyon olmak üzere sınıflandırılmıştır. Katı hal sinterlemesi; katı toz taneciklerinin hiçbir ikinci sıvı faz olmadan yoğunlaşmasıdır. Katı hal sinterleme, yayınma ile malzeme taşınımını içerir. Bu proses için gerekli itici güç, boyun bölgesi ile tanenin yüzeyi

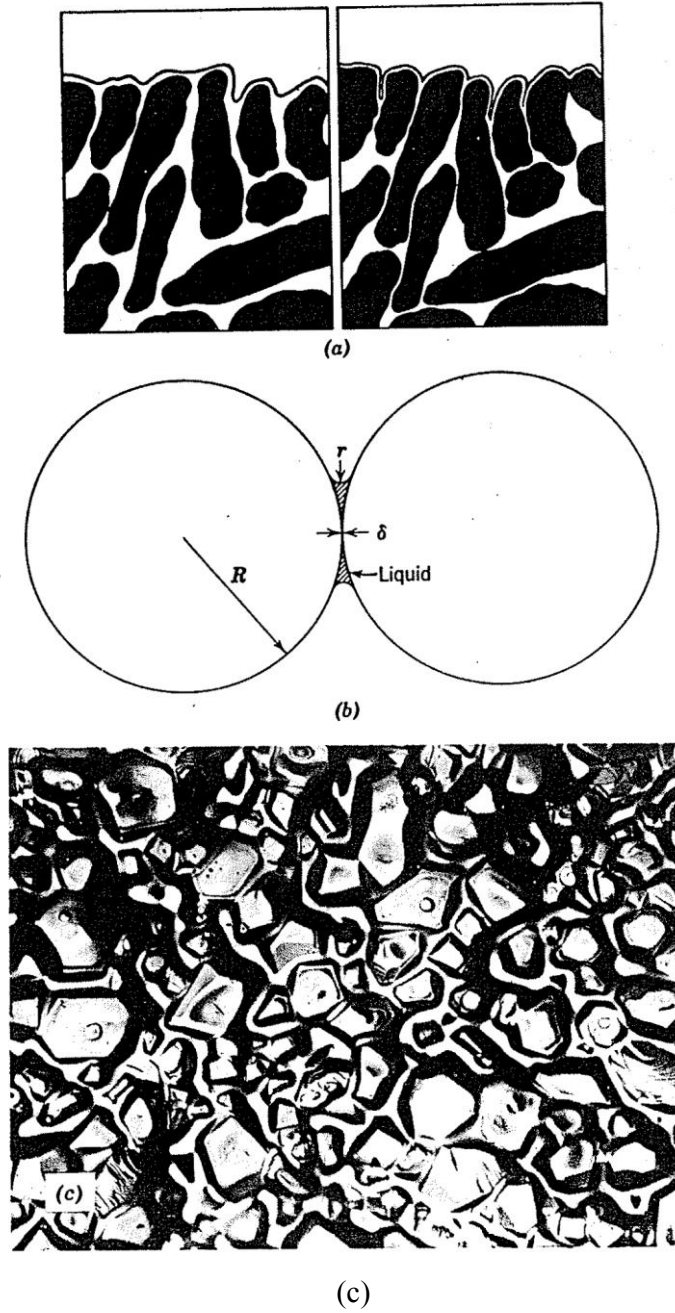
arasında meydana gelen serbest enerji farkıdır. Sinterleme 3 aşamada gerçekleşir. Sinterlemenin başlangıç aşaması her parçacık üzerine birkaç noktada boyun büyümesi ile temsil edilir. Fakat boyunlar birbirinden bağımsız olarak büyür. İlk aşamada tane sınırlarının büyük kısmı gözenekler ile kesiştiğinden tane büyümesi için diğer aşamalara göre daha fazla engel vardır. Parça boyutlarında değişme olmaz ve parçacıkların temasını azaltacak nitelikte maddeler (yüzey oksitleri gibi) bu aşamayı zorlaştırır ve mukavemeti olumsuz etkiler. İkinci aşamada gözeneklerin yuvarlaklaşması, tane büyümesi ve yoğunluk artışının olduğu aşamadır. Son aşama sinterleme sırasında gözenekler kapanır ve birbirinden, tane sınırlarından ayrılarak küreselleşir (Şekil 3.25).



Şekil 3.25. Katı faz sinterleme sırasında içyapıda meydana gelen değişimler (German, 1984).

Sıvı faz sinterlemede (Şekil 3.26), sinterleme sıcaklığında fazlardan biri viskoz haldedir. Bu durum, özellikle ergime noktaları birbirinden çok farklı malzemelerin sinterleşmesinde görülmektedir. Sıvı faz katı haldeki taneleri ıslatmakta ve taneler arasındaki ince kanallarda yüksek basınç meydana gelmektedir. Küçük tane boyutlarında, kapiler basınç miktarı daha fazla olup sinterleşme kolaylaşmaktadır. Sıvı faz sinterleşmesi silikat sistemlerin çoğunda görülmektedir.

Sıvı-faz sinterlemesinde, preslenen toz karışımı sıvı fazın olduğu sıcaklıkta sinterlenir. Sıvı fazın oluşumu ile ani bir büzülme meydana gelir. Bu esnada, katı partiküller sıvı faz içerisinde yeni bir düzene girer. Sıvı-faz sinterlemesinde sıvı fazın miktarı %20'yi geçmez. Sıvı-faz sinterlemesinde, seramik tozlarının düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sinterlenmesi mümkündür. Buna karşın; sıvı faz sinterlenmesi ile üretilmiş malzemeler, yüksek sıcaklıkta kullanılmaya elverişli değildir. Dolayısıyla, refrakter özellik aranmayan örneğin elektronik seramiklerin üretimi için uygun bir yöntemdir.



Şekil 3.26. (a) Katı-sıvı kompozitin yüzeyi, (b) İki taneciği bir arada tutan likit fazın görüntüsü, (c) Kristaller arası kapiler basınç gösteren fosterit seramik yüzeyi mikroyapı görüntüsü (Kingery vd., 1976).

Vitrifikasyon, seramik malzemelerin sıvı faz ortamında sinterlenmesi vitrifikasyon olarak tanımlanır. Bu proses genellikle birden fazla bileşik içeren seramiklerde görülür. Prosesin teorik olarak açıklanması katı hal reaksiyon içeren prosesinkinden daha zordur. Bunu nedeni sıvı-katı reaksiyonlarının birçok ara fazların oluşumunu içermesinden kaynaklanır.

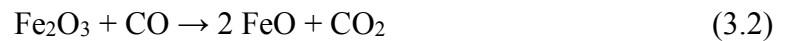
Porselen üretiminde sırlama işlemi manuel ya da otomatik olarak yapıldıktan sonra sinterleme işlemine geçilir. Sırlanan tüm mamuller önce ürünlerin fırın plakalarına yapışmaması için ayakları silinir ve fırına yüklenir. Fırın plakaları silisyum karbür refrakter malzemeden yapılmıştır. Sofra eşyası üretiminde genellikle tünel fırınlar tercih edilir. Şekil 3.27’de tünel fırın resmi yer almaktadır.



Şekil 3.27. Endüstriyel ölçekli tünel formda sırlı fırın (Porland Porselen A.Ş.)

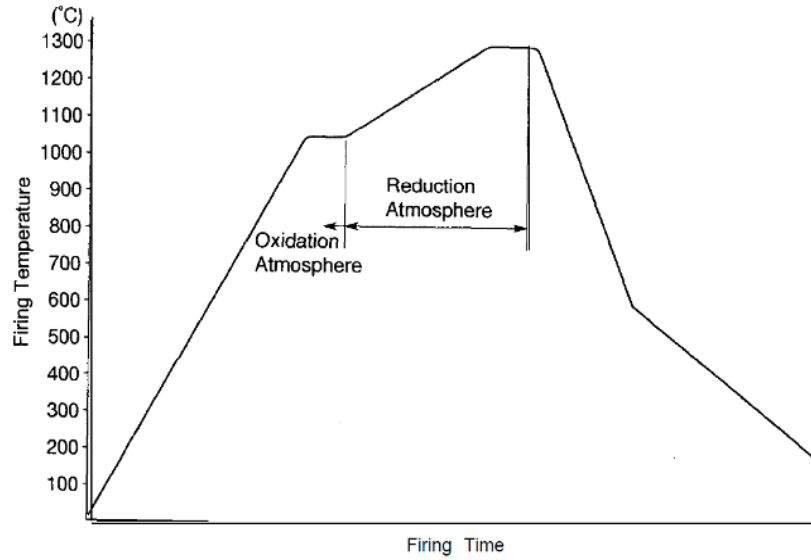
Sırlı pişirim 1380°C-1400°C de 6-7 saatte yapılır. Şekil 3.28’da porselenin sırlı pişirim grafiği yer almaktadır. Porselen gövde doğadan alından hammaddelerden üretilir ve doğal hammaddeler belirli oranda demir oksit içerirler. Fe_2O_3 oksidatif ortamda sinterlendiğinde Fe_3O_4 oluşur ve bünyede sarı kahverengi görüntüye sebep olur (Heinrich ve Gomes: 2015). Bu görüntüyü engellemek için redüksiyonlu ortamda sinterleme yapılır.

Redüktif ortamda yapılan sinterleme sonucunda Fe_2O_3 indirgenerek beyaz görüntüyü yapıya kazandırır. Redüksiyon sonunda Fe^{+3} , indirgenerek +2 değerliğini alır. Reaksiyon aşağıda verildiği gibidir. Reaksiyon (Denklem 3.2) gerçekleşirken porselen bünyenin gözenekleri kapatmamış olması gerekir bu nedenle grafikte görüldüğü gibi oksidatif atmosferden redüktif atmosfere 1000°C’den sonra geçilir (Özer Turgay, 2009).



Sır fırınında gerçekleşen sinterleme aşağıda sıralanan aşamalardan geçer. Ancak sinterlenmenin başlangıcında kaolin küçülür ve çatlar (Iqbal ve Lee, 2000).

Porselen sinterlenme aşamasında 400°C'de hammaddeden gelen organik malzemeler bozunmaya başlar;



Şekil 3.28. Porselenin sinterlenme eğrisi (Heinrich ve Gomes, 2015).

400-1000°C arasında karbonatlar aşağıdaki gibi bozunarak gaz çıkışına neden olurlar;



Her bir sıcaklık değeri için gazın bir denge basıncı vardır. Bu denge basıncı aşıldığında bozunma tamamlanamadan gözenekler tıkanmaya başlar. Sıcaklık ile beraber gaz basıncı da artacağı için, şişen ve kabaran gözenekler oluşur.

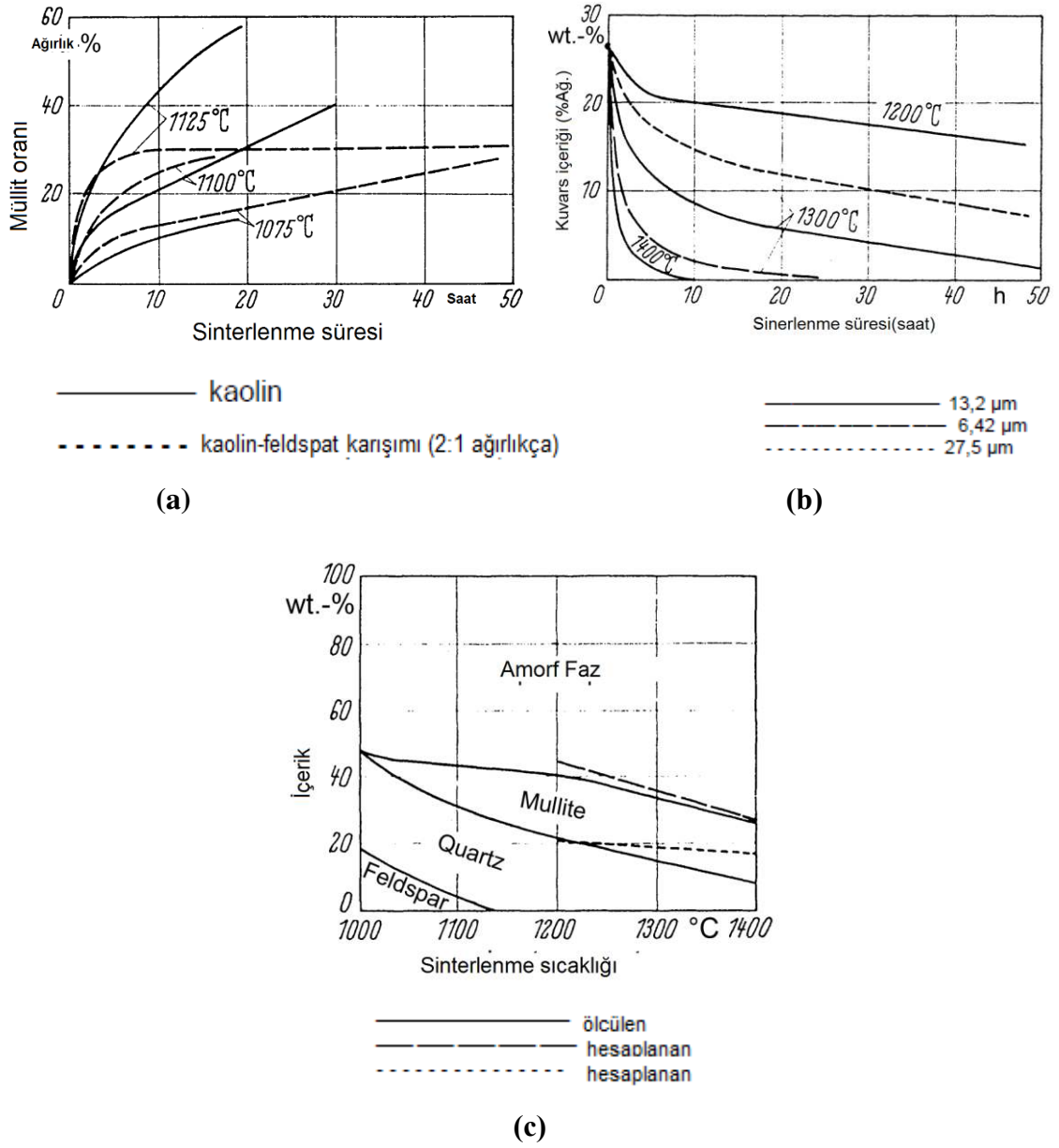
Sülfat içeren kil minerallerinde, bünye içinde diğer malzemelerin etkisiyle aşağıdaki reaksiyonlar hızlanabilir veya yavaşlayabilir:



Örnek olarak, sırlar için zararlı olan magnezyum sülfat eğer 500°C civarındaki ısıtma hızlı olursa bozunur, fakat yavaş ısıtılırsa bozunmaz. Dikkat edilmesi gereken diğer bir noktada camlaşma başlamadan bozunmanın sona ermesini sağlamaktır. Aksi halde bünye üzerinde yumru ve kabarcık oluşumu gözlenir.

1. 550 °C’de kil bileşimleri metakaoline dehidroksile olur.
2. 573 °C’de alfa kuvars, beta kuvars dönüşür.
3. 600-700 °C’de feldspatın dekompoze olmasından metastabil sanidin oluşur.
4. Oluşan bu yapı 900°C ‘de çözünür.
5. 980 °C’de metakaolen, spinel tip yapıya dönüşür.
6. 990 °C’de amorf silika ötektik eriyik oluşumuna yardımcı olur.
7. 985 °C’de ortoklas-silika ötektiği oluşur ve ilk sıvı faz meydana gelir.
8. 1000 °C’de kalıntı kil tanelerinden ince(<0,5µm) birincil müllit oluşur (Shuller, 1963). Porselen bünyede oluşan müllit kristallerini boyutlarına göre ikiye ayırmıştır. Kalıntı kil tanelerinden oluşan küçük (<0,5µm) agrega müllit yapılar birincil müllit, potasyum feldspatın erimesinden oluşan iğnemsiz ve daha büyük(>1µm) olanları ikincil müllit olarak adlandırılır. Iqbal ve Lee (1999) elektron mikroskop ve XRD kullanarak geleneksel porselen yapısında oluşan kübik formulu birincil müllitin $Al_2O_3:SiO_2$ oranının 2:1 (Al_2O_3 açısından daha zengin) olduğunu, ikincil müllit için ise bu oranın 3:2 olduğunu ve bu oranın kalıntı il ve feldspat içindeki Al_2O_3 ’e bağlı olarak değiştiğini tespit etmişlerdir.
9. 1200°C’de eriyik silikaca doymaya başlar, kristobalit çekirdeklenir (Shuller, 1964).
10. 1200°C’den sonra farklı K_2O içeriği nedeniyle müllit kristallerinin boyutları kalıntı felspat arayüzeylerinden kalıntı feldspat tanelerinin merkezlerine doğru büyür ve kuvars çözünür(Iqbal ve Lee, 2000).
11. 1400°C’de tüm birincil müllitlerin ikincil müllite dönüştüğünü çünkü kuvarsın çözünümü tamamlanarak camsı yapı ve müllit taneleri oluşur (Shuller, 1964).

Porselen sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yapıdaki feldspat, kuvarz, müllit ve camsı faz oranları değişir. Şekil 3.29’de müllit kristallerinin ve diğer fazların oranlarının sıcaklık ve sinterlenme süresi ile olan ilişkisi verilmiştir (Heinrich ve Gomes, 2015).



Şekil 3.29. (a) Farklı kaolin karışım yüzdeleri için sırlı pişirim sonucunda oluşan müllit faz içeriği, (b) Farklı karışım oranlarında zamanla ve sıcaklık artışıyla görülen kuvars çözünürlüğü (kaolin: kuvars: fedspat; 50:25:25), (c) Farklı sıcaklıklarda pişen porselenin faz kompozisyonu (kaolin:kuvars:fedspat; 40:30:30) (Heinrich ve Gomes, 2015).

3.6 Porselen Dekorlama

Porselen ürün üzerine uygulanan dekorlar; kullanım amacı, üretim adetleri ve ürün işlevine göre farklı tekniklerde uygulanabilmektedir.

Bu yöntemlerden bazıları;

- Çıkartma,
- Fırça ile boyama,
- Püskürtme boyama,
- Elek baskı.

Seri anlamda üretilen ürünlerde, çıkartma adı verilen teknikte, porselen boyaları serigraf baskı yöntemi ile özel kağıtlara basılır ve bu çıkartmalar da porselen ürün üzerine monte edilerek uygulanır.

Özel üretim dekoratif ürünler de ise ağırlıklı olarak el dekoru adını verilen teknik ile uygulanır. Bu yöntem de dekor, elle fırça kullanarak veya püskürtme boya yöntemi ile ürün üzerine uygulanmaktadır.

4. BORUN ÖZELLİKLERİ

4.1. Borun Tarihçesi

Borun en çok kullanılan türü olan Boraks, binlerce yıldan beri bilinmektedir. Mısırlılar ve Mezopotamya Uygarlıklarının, bazı hastalıkların tedavisi ve ölümlerin mumyalanmasında, Çinlilerin porselenlerinin cilalanmasında, Babillilerin kıymetli metallerinin ergitilmesinde kullandıkları bilinmektedir (Eti Maden).

Modern bor endüstrisi ise 13. yy.da boraksın Marco polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış, 1852' de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD Dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir. Türkiye' de ilk işletmenin, 1861 yılında çıkartılan "Maadin Nizannamesi" uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine İşletme imtiyazı verilmesiyle, başladığı bilinmektedir (Eti Maden). .

1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet Kolemanit. 1961 yılında Eskişehir Kırka Boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde 1955 yıllarında %3 olan payını 1962 de %15, 1977 de %39 düzeyine yükselmiş ve giderek artan üretimi nedeniyle de günümüzde ABD'nin en önemli rakibi haline gelmiştir (Eti Maden).

4.2. Bor Elementi

Bor, periyodik tabloda B simgesiyle gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81, yoğunluğu 2.84gr/cm³, ergime noktası 2300 °C ve kaynama noktası 2550 °C olan, metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Genellikle doğada tek başına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur. Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali vardır. Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin kullanılmasına imkan sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır; ancak, farklı olarak saf bor karbon gibi elektrik iletkenidir. Bor hidratlar silikon ve karbon bileşiklerine benzer

özellikler gösterir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri, neredeyse elmasa benzemektedir ve neredeyse elmas kadar serttir (Eti Maden).

Periyodik cetvelin beşinci elementi olan bor, B10 ve B11 olarak adlandırılan iki ayrı kararlı izotoptan oluşan ve elektron eksikliği bulunan bir elementtir. Bu gibi özellikleri nedeniyle, bor çok çeşitli bileşik yapma kapasitesine ve nötronları absorbe etme özelliğine sahip olup bu nedenle sanayinin yüzlerce dalındaki vazgeçilmez hammaddelerden birisidir (Eti Maden).

4.3. Bor Türevleri Tesisi

160.000 ton/yıl Boraks Pentahidrat üretimi kapasitesine sahip 1. Boraks Türevleri Tesisi esas olarak %32 B_2O_3 tenörlü ve %7 nem içeren Konsantre Tinkali işleyerek, Boraks Pentahidrat, Boraks Dekahidrat ve Susuz Boraks üretmek üzere kurulmuştur. Halen saatte 55 ton %32 B_2O_3 ve %7,5 nem içeren konsantre tinkali işleyerek, saatte 25 ton %48 B_2O_3 tenörlü Boraks pentahidrat üretilmektedir. Boraks Dekahidrat üretimi yapılmamaktadır. %68 B_2O_3 tenörlü Susuz Boraks ise son olarak 1999 yılında üretilmiştir (Eti Maden).

4.3.1. Bor türevleri tesisi

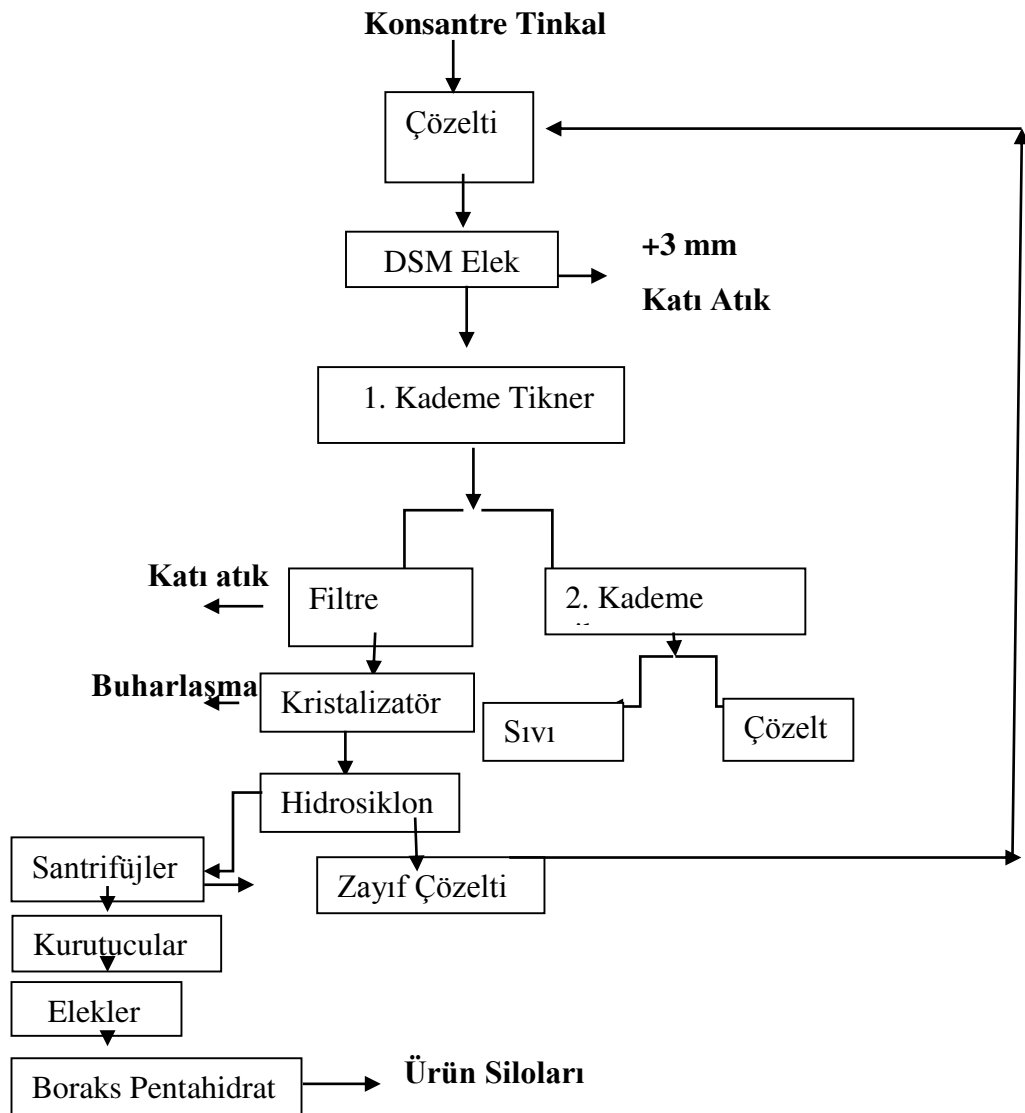
1. Çözme Ünitesi
2. Tiknerler ve Filtre Ünitesi
3. Kristalizatör ve Santrifüjler Ünitesi
4. Kurutma Ünitesi

Şekil 4.1.'de Bor Türevleri tesisinin akım şeması görülmektedir.

4.3.2. Çözme ünitesi

Konsantratörden gelen %32 B_2O_3 tenörlü ve %7,5 nem içeren -6 mm boyutundaki konsantre tinkal üzerinde elektronik bant kantarı bulunan ve bir bant konveyör ile bor türevleri ara stok binasına alınır. Ara stok binasından alınan konsantre tinkal yine üzerinde elektronik bant kantarı bulunan bir bant konveyör ile belli bir oranda stok soda karıştırılarak çözme tankına beslenir. Çözme tankına beslenen konsantre tinkal Boraks Pentahidrat elde edildikten sonra hidrosiklon üst akışı, santrifüj, toz çözme tankından

alınan ve depo tanklarında toplanan yoğunluğu $1,160-1,200 \text{ g/cm}^3$ olan ana çözelti içerisinde $96-98^\circ\text{C}$ 'de çözünür. Elde edilen çözelti -1 mm açıklıklı susuzlandırma eleğine (- veya 3 mm açıklıklı DSM eleğine) beslenir. Çözünmeyen ve boyutu +1mm olan killer, üleksit ve diğer mineraller elek üstünde tutularak bant konveyörler vasıtasıyla tumba sahasına gönderilir. Elek altına geçen çözelti tanka alınır. Bu tanka alınan çözeltinin bir kısmı eşanjörlerden geçirilerek ısı dengesi sağlamak üzere tekrar çözme tankına gönderilirken, bir kısmı da içerisinde bulunan -1 mm ve daha altındaki çözünmeyen maddelerin sistemden uzaklaştırılması amacıyla 1. kademe tiknere pompalanır.



Şekil 4.1. Bor türevleri tesisi B.P.H.-1 basitleştirilmiş akım şeması.

4.3.3. Tinker ve filtre ünitesi

Çözme bölümünde elde edilen çözelti içerisindeki küçük boyutta istenmeyen safsızlıklar (kil vb.) 1. Kademe Tiknerde %0,1 konsantrasyonlu anyonik flokulant çözeltisi ilavesiyle çöktürülür. Flokulantın etkisi ile killer ve diğer çözünmeyen flok oluşturarak tabana doğru çöker, üstte kalan temiz süzöntü ise tikner taşarından alınıp, depo tankına beslenir. 1. Kademe Tikner altından alınan yoğun killi çözelti ise 2. Kademe Tiknere beslenir. Tiknere beslenen çözeltiye %0,1 konsantrasyonlu non-iyonik flokulant çözeltisi ilave edilerek çökmeye tabi bulunur. Üstten alınan temiz süzöntü çözme tankına gönderilirken alttan alınan çamur dekanter santrifüje beslenerek katı-sıvı ayrımı yapılır. Katı kısım atık sahasına, sıvı kısım (zayıf çözelti) ise tanka alınarak sisteme tekrar geri beslenir (Eti Maden).

1. Kademe Tiknerden taşınan temiz süzöntü tanka alınır, buradan pompalar ile basınçlı filtrelere beslenir. Filtrelerin içerisinde bulunan bes kaplı yapraklarda çözelti içerisinde bulunan mikron boyutundaki kil partikülleri tutulur. Filtrelerden süzülen %27-29 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ konsantrasyonlu 96-98 °C civarındaki doymuş boraks çözeltisi alınıp, depo tankında toplanır (Eti Maden).

4.3.4. Kristalizasyon ve santrifüjler ünitesi

Depo tankındaki 96-98 °C ve 1,240-1,260 g/cm³ yoğunluğundaki doymuş boraks çözeltisi pentahidrat kristallerine dönüştürülmek için pompa ile kristalizatör sirkülasyon hattına basılır. Buhar ejektörü ve barometrik kondenser vasıtasıyla oluşturulan 0,23 atm sabit basınçtaki vakum ile beslenen çözeltinin sıcaklığı 96-98 °C'den 66 °C'ye düşürülerek Boraks Pentahidrat kristalleri elde edilir. Kristalizatörden bir kısım su buharlaşarak ayrılır. Çözelti doymuşlaşır. Buharlaştırıcıdan alınan buhar barometrik kondenserlerde kondens hale getirilerek su tankında toplanır ve soğutma kulesine basılır. Üst akış (sıvı kısım) çözme tankına geri gönderilir. %50 kristal içeren alt akış (katı kısım) tankta toplanır, buradan pompa ile itici tip santrifüjlere beslenir. Ayrılan sıvı kısım (çözelti) çözme tankına geri gönderilirken, max. %5 nem içeren Pentahidrat kristalleri kurutuculara beslenir (Eti Maden).

4.3.5. Kurutma ünitesi

%5 nem içeren boraks pentahidrat kristalleri akışkan yataklı kurutuculara beslenir. Fanlar ile oluşturulan sıcak hava ile Boraks Pentahidrat kristalleri kurutularak içerisindeki nemi %1'in altına düşürülür ve %48 B₂O₃ tenörlü Boraks Pentahidrat elde edilir. Kurutuculardan alınan ürün elevatör vasıtasıyla çift katlı ürün eleklerine beslenir. Elek ortası ürün satışa hazır hale getirilerek bunkerlere depolanır. Bunkerlerdeki Boraks Pentahidrat ürünü tanker kamyonları ile Değirmenözü ürün silolarına nakledilir. Elek altı ve üstü ise çözünmek üzere toz çözme tankına beslenir. Burada çözünen kristaller tekrar çözme tankına gönderilir. Kurutucu bacalarından çıkan gaz, hava siklonu ve toz tutma hücrelerinden geçirilerek, içerisindeki tozlar alındıktan sonra bocadan atmosfere verilir (Eti Maden).

4.4. Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları

Çok geniş ve çeşitli alanlarda ticari olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Bor yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD'nin Batı bölgelerinde ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonda bulunur. Deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01-1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlarda bor yatakları, değişik metal borat bileşiklerleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi olan bölgelerde bulunmaktadır. Bor minerallerinin bileşimleri ve yapısal özellikleri büyük oranda farklılık göstermesine karşın bor mineralleri genellikle Ca, Na ve Mg boratlar olarak görülürler. Birçok ekonomik bor yataklarının ana bileşenleri Ca ve Na boratlardır (Olum, vd., 2010).

Bor ürünlerinin 250'den fazla kullanım alanı mevcuttur. Ana başlıkları şunlardır:

- **Cam Sanayi:** Boro-silikat camları, izole cam elyafı, tekstil cam elyafı, optik lifler, cam seramikleri, şişe ve diğer düz camlarda,
- **Seramik Sanayi:** emaye ve sır, porselen boyaları vb.

Lyday (1996), seramik sektöründe sır bünyelere boroksit ilavesinin; viskoziteyi ve erime noktasını düşürdüğünü ve bünye yüzeylerine parlaklık verdiğini bildirmektedir.

- **Nükleer Sanayi:** Reaktör control çubuklarında, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve nükleer atık depolayıcı olarak,
- **Uzay ve Havacılık Sanayi:** Uzay araçları ve uçaklarda vb. (sürtünmeye-aşınmay ve ısıya dayanıklı malzemeler),
- **Askeri ve Zırhlı Araçlar:** Zırh plakaları vb.
- **Elektronik-Elektrik ve Bilgisayar Sanayi:** Bilgisayarların mikro-chiplerinde, CD sürücülerinde vb. Bilgisayar ağlarında; ısıya-aşınmaya dayanıklı fiber optic kablolarda, yarı iletkenler, vakum tüpler, az kayıplı dielektrik malzemeler, elektrik kondansatörleri, gecikmeli sigortalar vb.
- **İletişim Araçları:** Cep telefonları, modemler, televizyonlar, uydular vb.
- **İnşaat-Çimento Sektöründe:** Mukavemet artırıcı ve izolasyon amaçlı (daha sağlam, hafif ve depreme-ısıya dayanıklı binaların yapılmasında, yalıtımda).
- **Metalurji Sanayi:** Paslanmaz-dayanıklı çelik (sertleştirici-korozyon önleyici), sürtünmeye-aşınmaya karşı dayanıklı malzemeler, metalurjik flux, refrakterler-refrakter briket malzemeleri, lehlleme, döküm malzemelerinde katkı maddesi olarak, bor alaşımları, kesiciler vb.
- **Enerji Sektörü:**

Enerji Depolama: Güneş enerjisinin depolanması, otomobillerde yakıt hücreleri ve güneş pillerinde koruyucu vb.

Yüksek Enerji Yakıtı: Roket yakıtı olarak kullanılmakta olup; enerji sektöründe kullanımı için araştırmalar devam etmektedir.

Isı ve Ses Yalıtımı: İzolasyon amaçlı (evlerde, otomobillerde vb.)

- **Otomobil Sanayi:** Arabalardaki hava yastıklarında, hidroliklerde, plastik aksamda, yağlarda ve metal aksam ile çelik aksamında, izolasyon vb birçok amaçlı (özellikle otomobillerin ağırlıklarının azaltılması nedeniyle önemli oranda yakıt tasarrufu sağlanmaktadır.)
- **Tekstil Sektörü:** Yınamayı geciktirici-önleyici selülozik malzemeler, izolasyon malzemeleri (alev geciktirici, ısıya dayanıklı kumaşlar vb.), deri sanayi (deri renklendirici), tekstil boyaları, suni ipek parlatma malzemeleri

- **İlaç ve Kozmetik Sanayi:** Dezenfekte ediciler, antiseptikler vb. Bor tabletleri tıpta özellikle; osteopoz tedavilerinde, alerjik hastalıklarda, psikiyatride, kemik gelişiminde ve artiritte, menopoz tedavisinde kullanılabilmektedir. Bor, insane vücudu için günlük alınması gereken bir mineraldir. Beyin kanserlerinin tedavisi sırasında (BNCT-Boron Notron Capture Therapy), düş macunlarında, dezenfektan ilaçları-antiseptikler (hijyen amaçlı birçok uygulamada) ve bazı kozmetik ürünlerde bor kullanılır.
- **Kimya Sanayi:** Bazı kimyasalların indirgenmesi, elektrolitik işlemler, elektro-kimya flotasyon ilaçları, banyo çözeltileri, katalistler ve atık temizleme amaçlı kullanılır.
- **Temizleme ve Beyazlatma Sanayi:** Deterjan sanayi (toz deterjanlar, toz beyazlatıcılar, parlaticılar vb.) ve çeşitli temizlik malzemeleri
- **Tarım Sektöründe:** Gübreler, böcek ve bitki öldürücüler
- **Kağıt Sanayi:** Beyazlatıcı olarak
- **Kauçuk ve Plastik Sanayi:** Plastik malzemeler vb.
- **Koruyucu:** Ahşap malzemelerde-ağaçlarda koruyucu, boya ve vernik kurutucu vb.
- **Fotoğrafçılık**
- **Patlayıcı Maddeler (havai fişek vb.)**
- **Antifirizler, Hidrolik Yağlar**
- **Boya:** Petrol boyaları, yanmayan ve erimeyen boyalar, tekstil boyaları
- **Zımpara ve Aşındırıcılar**
- **Yangına Dirençli Malzemeler:** Selülozik izolasyon malzemeleri, plastikler, tekstil
- **Yangın Söndürücüler:** Yangına karşı dayanıklı işlemler (otomasyon vb.)

Çok geniş ve çeşitli alanlarda ticari olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Çizelge 4.1'de bazı ham bor ve rafine bor bileşiklerinin kullanım alanları verilmiştir (Eti Maden).

Çizelge 4.1. Bazı önemli ham bor ve rafine bor bileşiklerinin kullanım alanları.

Ürün	Kullanım Alanları
Kalsiyum Bor Cevheri(Kolemanit)	Tekstil Kalite Cam Elyafı, Bor Alaşımları, <u>Metallurjik Çuruf yapıcı</u> , nükleer atık depolama
Sodyum Bor Cevherleri (Üleksit ve Probertit)	Yalıtım Cam elyafı, <u>Borosilikat Camlar</u>
Borik Asit	Antiseptikler, Bor Alaşımları, Nükleer Uygulamalar, Yangın geciktiriciler, Naylon, <u>Fotoğrafçılık</u> , Tekstil, Gübre, <u>Katalistler</u> , Cam, Cam elyaf, Emaye, sır
Susuz Boraks	Gübreler, Cam elyaf, Cam, <u>Metallurjik Çuruf Yapıcı</u> , Emaye- sır, Yangın Geciktirici
Sodyum Perborat	Deterjan ve Beyazlatıcılar, Tekstil, <u>dezenfektan</u> ve bazı diğ macunları
Sodyum Metaborat	Yapıştırıcı, Deterjanlar, Zırai İlaçlama, <u>Fotoğrafçılık</u> , Tekstil
Sodyum Pentaborat	Yangın Geciktirici, Gübreler
Rafine Boraks Dekahidrat	Yapıştırıcılar
Rafine Boraks Pentahidrat	Çimento, ilaç ve kozmetikleri, korozyon önleyici, böcek ve mantar zehirleri, elektrolitik <u>rafınasyon</u> , gübreler, yangın geciktiriciler, cam, cam elyafı, böcek ve bitki öldürücü, deri ve tekstil

5. KONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Erdoğan ve Türk Baydır, (2013) Eti Maden Kırka Bor İşletmesi'nden temin edilen numunelerin yapı analizini yapmış ve sonuçta B_2O_3 , MgO , Na_2O , CaO , K_2O , Al_2O_3 ve SiO_2 içeriklerinin yüksek olduğu görmüşlerdir. Eti Maden Kırka Bor İşletme Müdürlüğü Açık Ocak İşletmesinden temin edilen numuneleri Dolomit, Tinkalkonit, Boraks ve Potasyum Feldspat olarak sınıflandırmışlardır. Potasyum feldspatın en büyük kullanım alanı seramik sanayiidir. Bunu porselen, vitrifiye, izolator sır imalatı ve az da olsa emaye ve kaynak elektrotları izlemektedir. Bu nedenle bor atığının seramik sektöründe kullanılabileceği sonucuna ulaşmışlardır.

Karasu, vd., (2002) Etibank Kırka Boraks İşletmesi konsantratör atığının (EKBİKA) duvar karosu sırlarında K-feldspat yerine kullanılması üzerine yapılan çalışmada sır reçetesindeki K-feldspatın yaklaşık %89'unun yerini alabileceği, firitleştirilmiş EKBİKA 'nın yer karosu sırlarının etkisi üzerine yapılan araştırmada ise ticari olarak kullanılan bir yer karosu firit reçetesine değişen oranlarda katılarak üretilen firitin hızlı pişirim koşullarına tamamen uyum gösterdiği anlaşılmıştır.

Emrulloğlu, vd., (2002) Etibor Kırka Boraks İşletmesi (EKBİKA) DSM elek üstü atığının yer karosu bünye özelliklerine etkisini araştırmak için yapılan çalışmada % 5 bor atığı katkılı numunelerin 1200 °C 'de sinterlenmesi sonucu elde edilen ürünlerin su emme değerlerinde önemli düşüşler görülmüştür. EKBİKA ve türev atıklarının duvar karosu üzerine etkisini araştırmak için yapılan bu çalışmada atığın reçetede % 10 oranında kullanılabileceği bildirilmiştir.

Sağlam, (2003) yaptığı çalışmada Kırka bor atığının çeşitli oranlarda kaolin, kuvars ve feldspat ile karıştırılarak kalsine edilmesi sonucu çeşitli döküm katkı kompozisyonları oluşturulmuştur. %67,5 oranında bor atığı içeren döküm katkı massesi, yapılan fiziksel testlere göre optimum kabul edilmiştir. Optimum katkı reçetesi seçildikten sonra %2, 4, 6, 8 ve 10 şeklinde değişen oranlarda sert porselen üretimi için hazırlanan döküm çamuruna ilave edilmiştir. Sinterleme rejimi olarak Kütahya Porselen A.Ş. 'nin işletme şartları kullanılmıştır. Çalışma sonucunda bor atığının döküm massesinde kullanılabileceği ancak, deformasyon ile ilgili çalışmalar yapılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

Kurama, vd., (2006) bor atığının terracotta yer karosu gövdesi pişirimi sürecinde gösterdiği gelişimin ve bu gelişimin etkisi incelenmiştir. Bor atığının vitrifiye endüstrisinden gelen atıkların yerini alabileceği ve denenen tüm pişme sıcaklıkları için vitrifikasyonun artışı görülmüştür.

Elmas, (2009) borik asit ve boraks pentahidrat gibi bor türevlerinin sofa eşyası bünyelerde çamur reolojisi ve sinterleme davranışına olan etkileri incelemiştir. Bu amaçla standart bir reçeteye farklı oranlarda (% 0,3 ve % 0,9) borik asit ve boraks pentahidrat ilave edilmiştir. Bu çalışmada da çamur reolojisi incelenmiş ve optimum elektrolit miktarları geleneksel yöntemlerle belirlenmiştir. Deneyler sonucunda borlu bileşiklerin suda çözünme kabiliyetlerine ve çözünme sonucunda ortama verdikleri iyonların cinsi ve miktarının reolojiye olan olumsuz etkileri olduğu bildirilmiştir.

Yet, (2007) çeşitli ergiticilerin kullanımı ile yeni yer karosu reçetelerinin geliştirilmesi amaçlanmış, bileşenlerin bünye reolojisi ve sinterleme davranışına olan etkilerini incelemiştir. Bu amaçla model olarak alınan standart bir reçeteye % 3 oranında talk ve manyezit eklenmiş, aynı reçeteye ağırlıkça farklı oranlarda (maksimum % 1) borik asit ve aynı oranlarda bor oksit verecek yüzdelerde boraks penta hidrat ilave edilmiştir. Genel olarak çeşitli ergiticiler kullanılarak istenilen teknolojik özelliklerde ve düşük maliyette yer karosu bünyeleri geliştirilmesinin mümkün olduğu tespit edilmiştir. Bor türevleri gibi bünye reolojisini olumsuz etkileyen ergiticilerin olumsuz etkileri, farklı türde (STTP, sodyum poli metakrilat) ve karışımda ekonomik elektrolitler kullanılarak çözülebilmektedir.

Karasu, (2007) Eti Kırka Bor İşletmesine ait bor atığının, seramik yer karosu, duvar karosu, porselen karo ve bunların sır bileşimleri ile kiremit ve tuğla reçetelerinde kullanılabilirliğini araştırmıştır. Çalışma sonucunda duvar karolarındaki pegmatit yerine %10 ve üstü oranında konsantrator bor atığının ve %5 oranında türev bor atığının değerlendirilebileceği, yer karoları için bor atığının yayılma göstererek bünyenin şişmesine ve gövdede boyutsal bozulmalara yol açtığı sonucuna ulaşmıştır. %10'a kadar bor atığı içeren kiremit ve tuğla bünyelerinde ise renk ve mukavemet açısından tatmin edici sonuçlara ulaşılmıştır. Duvar karosu sır reçetelerinde yapılan deneylerde ise bor atığı oranının artışıyla birlikte sır içerisindeki su gereksiminin arttığı görülmüştür. Duvar karosu sır reçetelerinden hazırlanan tüm numuneler Harcourt ve otoklav testine tabii

tutulmuş ve 175 °C'ye kadar ısıtılan numunenin dahi çatlamadığı, lekelenme testinde de tüm lekelerin suyla kolaylıkla temizlenebildiği belirlenmiştir. Renk ölçümlerinde ise kabul edilemez derecede beyazlama tesbit edilmiştir. Yer karosu sırlarında ise matlık ile birlikte tatmin edici sonuçlara ulaşılmıştır. Porselen karo için bor atığından ZrCMS ve CMAS sistemlerine göre hazırlanan fritler kullanılmıştır. ZrCMS sistemi için gereken MgO ihtiyacının %65'i bor atığından karşılanmıştır. Buna göre daha zirkon kristalizasyonu, matlık ve yüzey dokusu açısından memnun edici sonuçlara ulaşılmıştır. CMAS sistemine göre hazırlanan fritlerin kullanıldığı porselen karo reçetelerinde ise K₂O ve B₂O₃ ihtiyacı tamamen konsantratör atıklarından sağlanmıştır. Konsantratör ve türev atıklarının her ikisi de sırda herhangi bir hataya sebep olmazken konsantratör atığı sır reçetesinde matlığa yol açmıştır.

Kurama, vd., (2007) karo üretimi için bor atığı Na- feldspat yerine kullanılabileceği düşünülerek, bor atığının karo gövdesi içerisindeki davranışı araştırmışlardır. Bor atığı ilavesi vitrifikasyonu artırmış, daha iyi bir pişme rejimi sağlayıp, teknolojik özellikleri geliştirmiştir. Bor atığı ilavesi %0'dan %2'e kadar yapılmıştır.

Olum, vd., (2010) Çan Termik Santrali'nden alınan uçucu kül atıklarının ve Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesi'nden alınan bor atıklarının ağırlıkça belirli oranlarda karıştırılarak duvar karosunda seramik hammaddesi olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Bor ve borik asit atıkları katkılı örneklerin en önemli kriter olan mukavemet değerlerinde standardında üzerinde değerlere ulaşılmıştır. Tekli karışımlarda standart mukavemet değeri 135,40 kg/cm² iken kül atığı katkılı örneklerin mukavemet değerleri 126,56 kg/cm² ile 173,90 kg/cm² arasında boraks atığı katkılı örneklerde 166,50 kg/cm² ile 180,77 kg/cm² arasında borik asit atığı katkılı örneklerde ise 217,28 kg/cm² ile 264,64 kg/cm² arasında çıkmıştır. Tekli karışımların su emme standart değeri %23,91 iken kül atığı katkılı örneklerin su emme değerleri %21,29 ile %22,61 arasında boraks atığı katkılı örneklerde %23,33 ile %23,50 arasında borik asit atığı katkılı örneklerde ise %20,46 ile %21,17 arasında çıkmıştır. Bu sonuçlardan hareketle borik asit atık karışımlarında mukavemet testlerinde standardın üzerinde sonuçlar verdiği fakat su emme analizlerinde standardın altında sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Kül atığı diğer atıklara göre mukavemet testlerinde olumsuz sonuçlar verdiği görülmüştür. Boraks atığı

ise mukavemet testlerinde borik asit atıkları kadar olmasa da standardın üzerinde sonuçlar verdiği söylenebilir. Ayrıca boraks atıkları katkılı örneklerin su emme değerlerinin standarda çok yakın olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmadan çıkarılabilecek en genel sonuç borik asit atıklarının duvar karosu massesinde hammadde olarak kullanıma en uygun atık olduğudur. Uçucu küllerin ise duvar karosu massesinde kullanılmaya en elverişsiz atık olduğudur. Bu çalışma sonuçlarına göre bu atıklardan borik asit ve boraks atıklarının TS EN 14411 standartlarına göre duvar karosu hammaddesi olarak kullanımı uygundur.

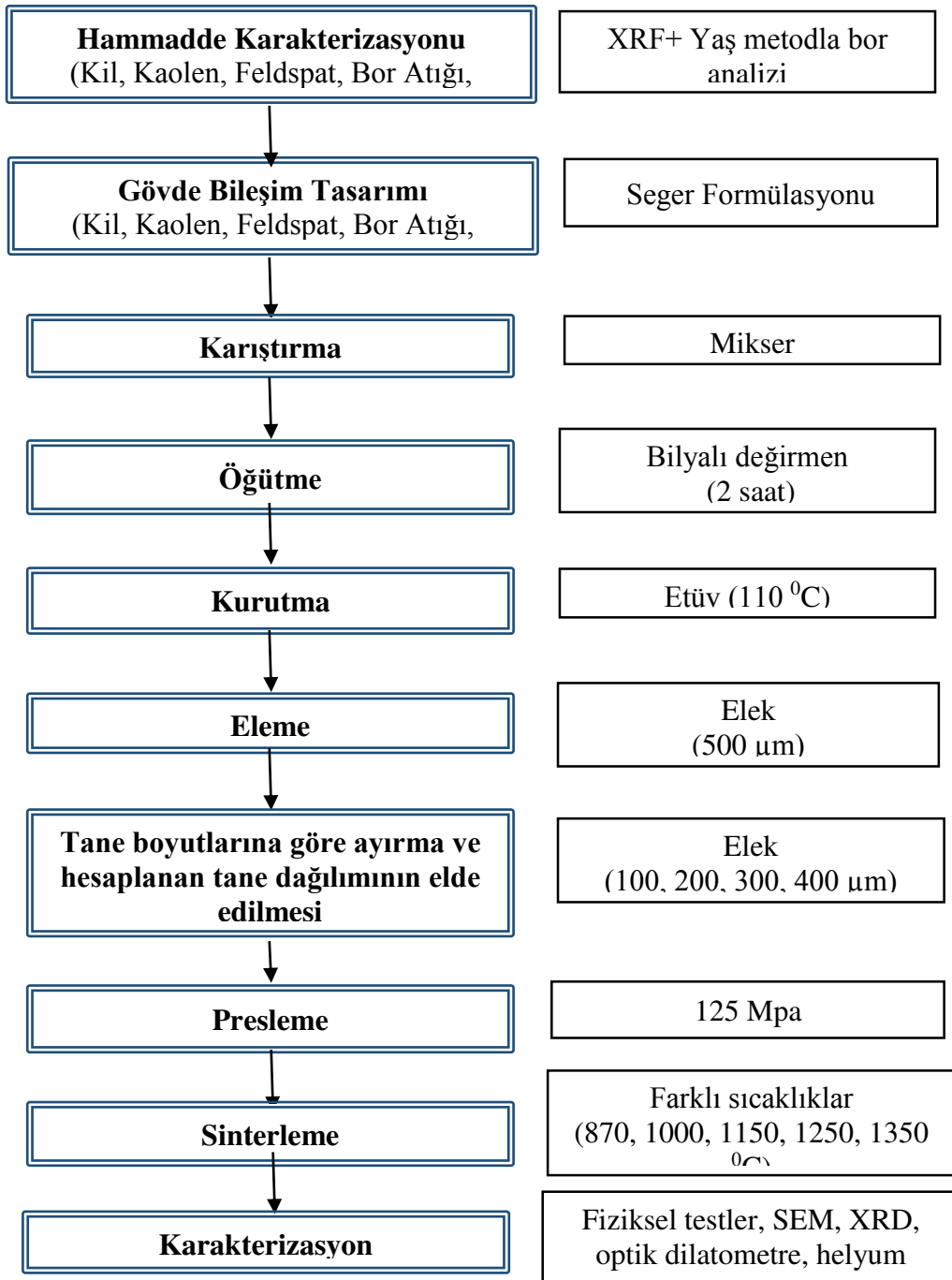
Genç, vd., (1998) yaptıkları deneysel çalışmada bor atıklarının genleşme katsayısının yüksek olmasından dolayı fayans sırında direkt olarak kullanılamayacağını fakat genleşme katsayısının düşürecek şekilde reçete düzenlenmesi durumunda bor atıklarının fayans ürünlerinde sır maddesi olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Yaman, (1997) yapmış olduğu fiziksel testler sonucunda Kırka tesis atıklarının yer karosunda ve fayansta masse olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Karaağaç, (2006) stoneware bünyeye %1 ve %4 oranlarında bor atığı ve farklı hammadde(kolemanit, kalsit, dolomit, kemik külü) ilaveleri yapmıştır. Hazırlanan numuneler 1150-1200-1250 °C'de pişirilmek suretiyle bor atığının ve diğer hammaddelerin stoneware bünyedeki etkisi araştırılmıştır. İlave türleri içerisinde en iyi sonuç bor atığından alınmıştır. Bor atığı ilavesi ile camsı faz oluşum sıcaklığının düştüğü bu nedenle su emme değerinin azalarak küçülme ve mukavemet değerlerinin sıcaklık artışı ile arttığı görülmüştür. Bor atığı ilavesi ile her üç sıcaklıkta her iki bünye için katkı oranı arttıkça toplam küçülme artmıştır. Bor atığı ilavesi ile her iki bünyede de katkı oranının artışı ile su emme değeri düşmüştür, bor atığı katkı oranı %1 ile stoneware bünyenin su emmesi %0,27'ye %2 katkı oranı ile ise 0'a düşmüştür. Aynı katkı oranı için için sıcaklık artışı ile su emme değeri düşmüştür, sıcaklık artışı ile deformasyonda da artış görülmüştür. Aynı sıcaklıklarda bor atığı katkı oranı artışı ile deformasyon artmış, katkı oranının artışı ile pişmiş mukavemet değeri artmıştır. Ayrıca bor atığı katkı oranı %3 ve %4 olduğunda massenin döküm özelliğinin olumsuz etkilendiği ve döküm yapılamadığı görülmüştür. %1 ve %2 oranında ilave edildiğinde de massenin akma süresini olumsuz etkilediği ve ilave elektrolit kullanımını gerektirdiği görülmüştür.

6. MALZEME ve METODLAR

Çalışma aşamaları Şekil 6.1’de kısaca özetlenmiştir. Kullanılan tüm hammaddeler, ergitici oksit ikamesinde kullanılacak B_2O_3 içerek atık haricinde, Porland Porselen A.S.’den tedarik edilmiştir. Numunelerin hazırlanması ve fiziksel testlerin yapılması firmada bulunan ar-ge imkânlarıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.1. Deney akım şeması.

6.1. Çalışmada Kullanılan Hammaddeler ve Karakterizasyonları

Bünye reçetelerinin hazırlanmasında kaolen, kil, feldspat ve bor atığı kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Matel Hammadde Sanayi ve Ticaret A.Ş.'de bulunan Siemens SRS 3000 modellerindeki X-Ray Spektrometre cihazıyla yapılmıştır. Eti Kırka işletmelerinden alınan bor atığını kimyasal analizi Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi'ndeki XRF cihazıyla yapılmış, bor içeriği ise yaş metoduyla belirlenmiştir.

Bor atığının partikül şekli ve boyutlarının incelemeleri ZeissSupra 40 VP marka taramalı elektron mikroskobu (Şekil 7.2) ikincil elektron görüntü modu (SEI) ile yapılmıştır.



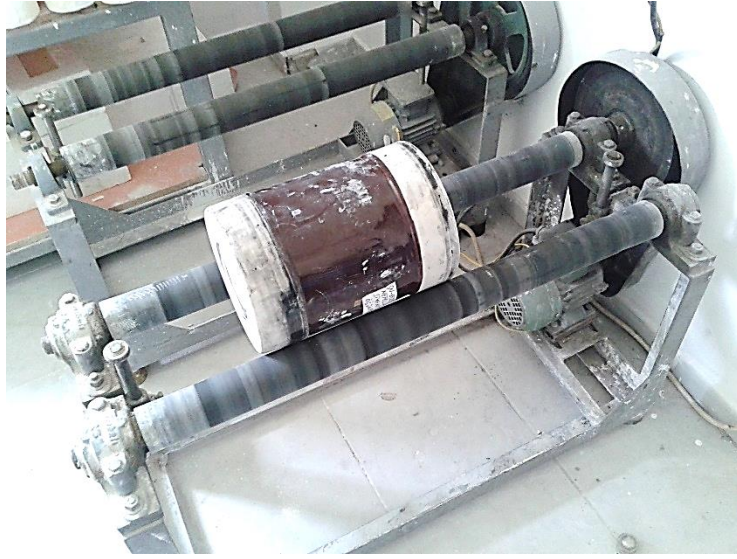
Şekil 6.2. Taramalı elektron mikroskobu.

6.2. Gövde Hazırlama İşlemleri

Rasyonel analiz yöntemiyle tasarlanmış olan porselen gövde kompozisyonlarının hazırlanabilmesi için kullanılan hammaddelerin nem oranı hesaplanarak kuru tartımları alınmış ve hammaddeler 2 kg'lık değirmene yüklenmiştir.

6.2.1. Karıştırma ve öğütme

Homojen yapıda bir seramik toz karışımının elde edilmesi için porselen gövdeyi oluşturan hammaddeler rutubet oranları hesaplanarak tartılmıştır. Su (%45) ve elektrolit (%0,5) ilavesiyle mikserde açılan çamur, değirmene yüklenerek sulu öğütme yapılmıştır. Öğütme işlemi için 5-20 mm çapında yüksek yoğunluklu sinterlenmiş alümina bilyalar kullanılmıştır. Şekil 6.3' de kullanılan değirmenin fotoğrafı yer almaktadır.



Şekil 6.3. Sulu öğütme işleminde kullanılan laboratuvar ölçekli değirmen.

Hazırlanan porselen gövde kompozisyonların partikül boyutları 45 μm altına ininceye dek değirmende döndürülmüştür. Partikül boyut dağılımı Porland Porselen A.Ş. Ar-Ge laboratuvarında bulunan Malvern Mastersizer 2000 marka partikül boyu analiz cihazı ile ölçülerek kontrol edilmiştir.

6.2.2. Kurutma

Hazırlanan kompozisyonlar laboratuvar tipi etüv fırınında 110 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta yaklaşık 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Presle şekillendirileceği için neminin tamamen kaybetmemesine dikkat edilmiştir. Yaklaşık %5 nem, şekillendirme için yeterli olmaktadır.

6.2.3 Eleme ve tane boyutlarına ayırma

Uygulanan kurutma işlemi ile elde edilmiş bünye, tokmak yardımıyla kuru öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Furnas ve Andreasen eşitliği olarak bilinen partikül boyut dağılım formülü (Eşitlik 6.1) kullanılarak hesaplanan tane boyut dağılımının elde edilmesi için öncelikle tüm numune 500 µm' lik elek ile elenmiştir. Daha sonra 100, 200, 300 ve 400 µm elekten geçirilerek tane boyutlarına göre ayrılmıştır.

$$CPFT/100\% = (D^n - D_s^n) / (D_L^n - D_s^n) \quad (6.1)$$

CPFT: kümülatif yüzde

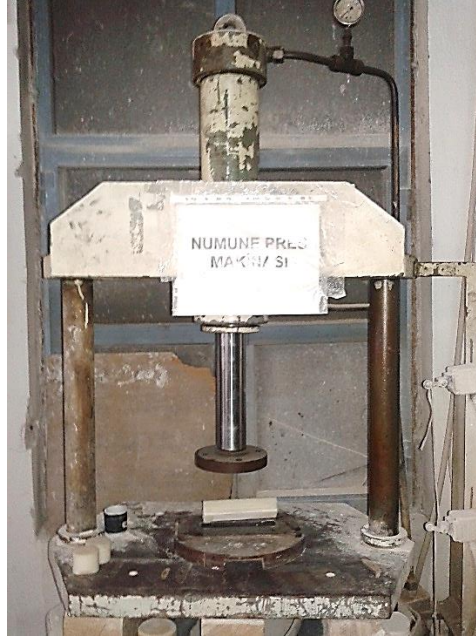
D_L : En büyük partikül boyutu

D_s : En küçük partikül boyutu

n : dağılım modülü

6.2.4. Presle şekillendirme

Tane boyut dağılımı sağlanmış olan granüller 70 gr tartıldıktan sonra el presinde yaklaşık 125 MPa basınçta basılmıştır. Basılan numunelerin boyutları yaklaşık 170*30*5 mm olarak ölçülmüştür. Şekil 6.4' de presleme için kullanılan el presi cihazı yer almaktadır.



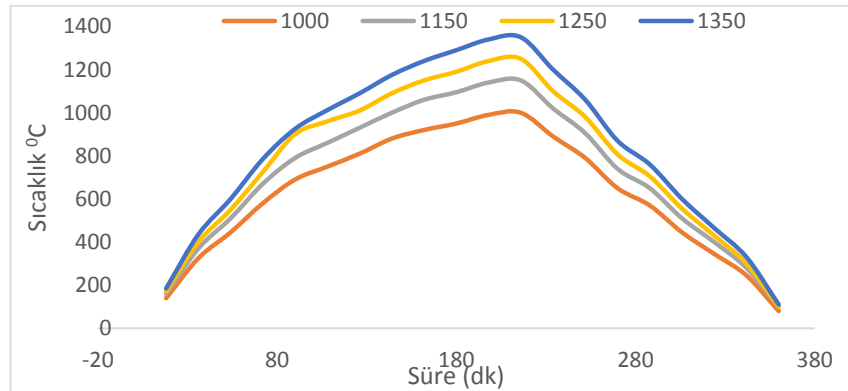
Şekil 6.4. Presleme işleminde kullanılan el presi.

6.2.5. Sinterleme

Preslenenen ve daha sonra etüvde kurutulan numuneler kuru küçülmeleri tespit edildikten sonra Porland Porselen A.Ş. Ar-Ge bünyesinde bulunan Fornoceramica firmasının kamara fırınında (Şekil 6.5) sinterlenmiştir. Sinterleme rejimi Şekil 6.6' da verildiği gibidir; 1000°C'de 1350°C'ye kadar 5 farklı sıcaklıkta sinterleme yapılmıştır. Numuneler SiC refrakter plakalar üzerinde soğuktan soğuğa 6 saat boyunca sinterlenmiştir.



Şekil 6.5. Sinterleme işleminde kullanılan kamara tünel fırın



Şekil 6.6. Sinterleme rejiminin şematik gösterimi

6.3. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonları

Sinterlenmiş numunelere kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirleyici karakterizasyonlar yapılmıştır.

6.3.1. Pişme küçülmesi

Presde şekillenen ürünlerin üzerine 100 mm'yi gösteren işaretler konulmuştur. Piştikten sonra atılan çentik aralığı kumpas ile ölçülerek pişme küçülmeleri yüzde olarak Eşitlik 6.2'e göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ toplam pişme küçülmesi} = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \cdot 100 \quad (6.2)$$

L_0 : Başlangıçta işaretlenen uzunluk

L_1 : Pişme sonrası işaretlenen uzunluk

6.3.2 Su Emme

Bor atığı ilaveli ve ilavesiz tüm numunelerin su emme değerleri karşılaştırılmıştır. Başlangıçta su emme testi yapılacak numunelerin kuru tartımları yapılır. 2 saat suda kaynatılan numuneler tekrar tartılarak ne kadar su absorpladığı % olarak Eşitlik 6.3. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{Su emme} = \frac{W - D}{D} \cdot 100 \quad (6.3)$$

W : Kaynatıldıktan sonraki ağırlık

D : Başlangıçta ölçülen ağırlık

6.3.3. Yoğunluk ve porozite ölçümü

Yoğunluk ve porozite değerleri Micromeritics markalı Accupyc II 1340 helyum piknometre ile toz ve bulk tüm numunelere uygulanmıştır. Toz numuneler halkalı öğütücü yardımıyla hazırlanmıştır. Toz numunenin hacmi, yoğunluğu ve bulk numunenin hacmi ve yoğunluğu helyum piknometre ile ölçülmüş daha sonra bulk numunelerin gerçek hacimleri piknometre kabı yardımıyla belirlenmiştir. 100 cc su konulan piknometre içerisine bulk numuneler konulmuş ve daha sonra taşan su miktarının ağırlığı yardımıyla

numune hacmi belirlenmiştir. Tüm bu veriler kullanılarak porozite yüzdeleri hesaplanmıştır.

6.3.4. Mukavemet

Presde basılmış olan numunelerin (170 mm x 30 mm x 5 mm) mukavemetleri üç nokta eğme olarak bilinen yöntemle ölçülmüştür. Şekil 6.7’ de verilen 401 model Netszsch marka üç nokta eğme cihazında çubukların mukavemeti belirlenmiştir.



Şekil 6.7. Üç nokta eğme mukavemet ölçüm cihazı.

Mukavemet aşağıdaki formülden hesaplanır;

$$F = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

F: Kuru mukavemet (Eğilme mukavemeti) (kg / cm²)

P: Çubuğun kırıldığı anda cihazdan okunan değer (Kırılma yükü) (kg)

L: İki mesnet arasındaki mesafe (cm)

b: Çubuğun kırıldığı bölgedeki genişliği (cm)

h: Çubuğun kırıldığı bölgedeki kalınlığı (cm)

6.3.5 Deformasyon

Presde basılıp etüvde kurutulmuş olan çubukların (170 mm) deformasyonlarına bakmak için deformasyon ayağına oturtulmuştur (Şekil 6.8). Deformasyon çubuğunun oturtulduğu kısımların arasındaki mesafe 100 mm’dir. Çubuğun pişme sonrası eğilmesi milimetrik kağıda çizilerek belirlenmiştir. Ayak çizgileri işaretlenerek iki nokta bir cetvel

yardımı ile birleştirilmiştir. Düz çizgi ile eğri arasındaki yükseklik mm cinsinden tayin edilmiştir.



Şekil 6.8. Deforme çubuğu.

6.3.6 Renk ölçümü

Işık, gözle görünür bir elektromanyetik ışın demetidir ve beyaz ışık dalga boyu 400 nm'deki mor ışıktan 700 nm'deki kırmızı ışığa kadar tüm dalga boylarına sahiptir. Renkler görülebilir ışık yansımasının sonucudur. Renklerin sayısal ölçümünde standartlar gereklidir ve bu standartlarda gözleyen ile aydınlatma kaynağının tanımlanmasına ihtiyaç duyulur. CIE, Commission Internationale de l'Eclairage 1931 yılında üç temel renk olan kırmızı, mavi ve yeşil renkler için aydınlanma ve gözleyen algılamasına bağlı standartları oluşturmuştur. Bir ürünün rengi o ürünün a^* ve b^* olarak adlandırılan iki kromaforik (renksellik) koordinatının ve parlaklık faktörünün, L^* , belirlenmesiyle tanımlanabilir (Nizamoğulları, 2007).

Bu çalışmada renk tanımlaması için L , a ve b değerleri baz alınmıştır. Ölçümler Konica minolta renk ölçüm cihazıyla yapılmıştır.

6.3.7. Çarpma dayanımı

Charpy darbe dayanım standartlarına göre yapılan deneyde DEVOTRANS marka CDI model (Şekil 6.9) darbe dayanım düzeneği kullanılmıştır. Charpy darbe deneyi yatay ve basit bir kiriş halinde iki mesnete yaslanan numuneye bir sarkacın ucundaki çekiçle darbe yapılması ve sarkacın dokunduğu alanda meydana gelen gerilmelerin etkisi ile numuneyi kıran enerjiyi belirleme işlemidir. Darbe direnci Joule cinsinden verilmiştir. Kırılma enerjisi yüksek olan malzemelerin kırılma toklukları da yüksek olmaktadır.



Şekil 6.9. Çarpma dayanımı için kullanılan cihaz.

6.3.8. TG-DTA analizi

Bünyede meydana gelen reaksiyonların tespiti için 10 °C/dak ısıtma hızı kullanılarak 1150°C ve 1350°C maksimum sıcaklıkları için numunelerin DTA/TG analizi yapılmıştır.

6.3.9. XRD faz analizi

Farklı sıcaklıkta sinterlenmiş olan numunelere Panalytical Empyrean model X-ışınları cihazı yardımıyla $\text{CuK}\alpha$ ışınması kullanılarak faz analizleri yapılmıştır. Böylece sıcaklık artışıyla bünyedeki faz gelişimleri incelenmiştir.

6.3.10. SEM analizi

Yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin mikroyapılarını incelemek amacıyla ZeissSupra 40 VP marka taramalı elektron mikroskobu (Şekil 6.1) kullanılmıştır. Numuneler %5'lik HF ile dağlama işlemine tabii tutulmuştur.

7. BULGULAR ve TARTIŞMA

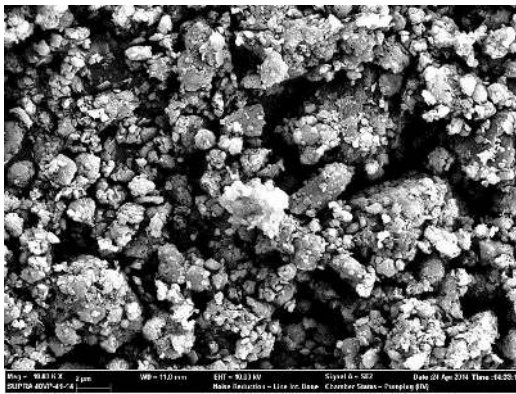
7.1. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu

Sert porselen bünye reçetesinin oluşturulması için, kaolen, kil, kuvars, ve feldspat numuneleri endüstriyel olarak temin edilmiştir. Kullanılan hammaddelerin XRF cihazı ile ölçülen kimyasal analiz sonuçları Çizelge 7.1’ de verilmiştir.

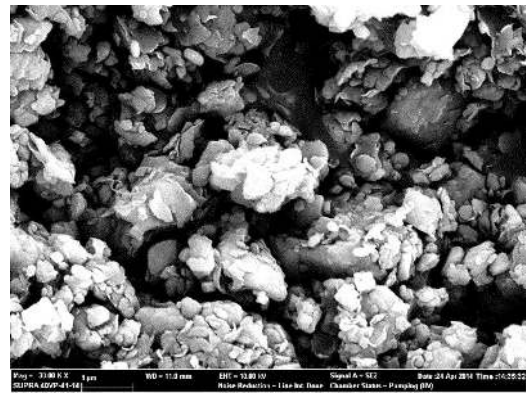
Çizelge 7.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimleri.

Numune	SiO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	K.K
Kil 1	47,69	32,922	1,068	0,876	0,178	0,342	>0,1	1,581	-	15,34
Kaolen 1	47,28	39,943	0,916	0,086	0,108	0,392	>0,1	2,049	-	12,220
Kaolen 2	47,06	37,11	0,83	0,08	0,12	0,34	>0,1	1,82	-	12,62
Kaolen 3	47,97	36,69	0,72	0,53	0,22	0,28	>0,1	0,49	-	13,11
Kuvars	99,20	0,49	0,03	0,03	0,02	0,00	>0,1	0,00	-	0,23
Feldspat	67,85	17,37	0,08	0,03	0,14	0,00	2,85	11,33	-	0,35
Bor atığı	18,08	1,95	0,56	0,00	18,6	15,2	4,83	0,52	8,55	29,23

Bor atığı bir miktar öğütüldükten sonra platinle vakum altında kaplanarak SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 7.1’ de bor atığının mikroyapısı görülmektedir. Buna göre bor atığının düzensiz şekilli olduğu ve partikül boyutlarının değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Yaklaşık 0,5 µm çapına sahip partiküller çoğunlukta iken daha büyük ve daha küçük partiküllerin varlığı da dikkat çekmektedir.



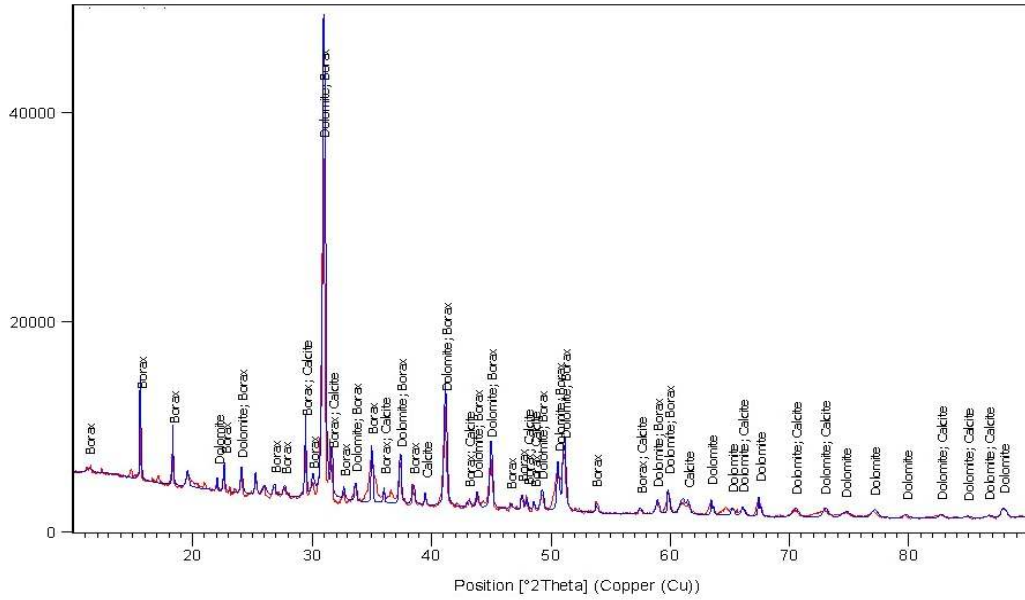
(a)



(b)

Şekil 7.1. Kırka bor atığının mikroyapı görüntüsü (a) 10000X büyütme, (b) 30000 X büyütme.

Panalytical Empyrean model X-ışınları cihazı yardımıyla CuK_α ışınması kullanılarak faz analizi yapılmıştır. Bor atığı içerisinde dolomit, kalsit ve boraks varlığı Şekil 7.2’ de XRD paterninde görülmektedir. Dolomit, kalsit ve boraks olarak analiz sonucunda belirlenen fazların tamamının ergitici özellikte olduğu bilinmektedir.



Şekil 7.2. Kırka bor atığının XRD paterni.

Hammaddelerin kimyasal analizlerinden yararlanarak rasyonel analiz yöntemi kullanarak ergitici oranı yüksek ve düşük reçeteler hazırlanmıştır. Hazırlanan reçeteler ve içerikler Çizelge 7.2’ de verilmiştir. Buna göre reçete kodlama sistemi reçetedeki feldspat ve bor atığı oranını temsil edecek şekilde FXXBXX düzenlenmiştir.

Çizelge 7.2. Hazırlanan kompozisyonlar.

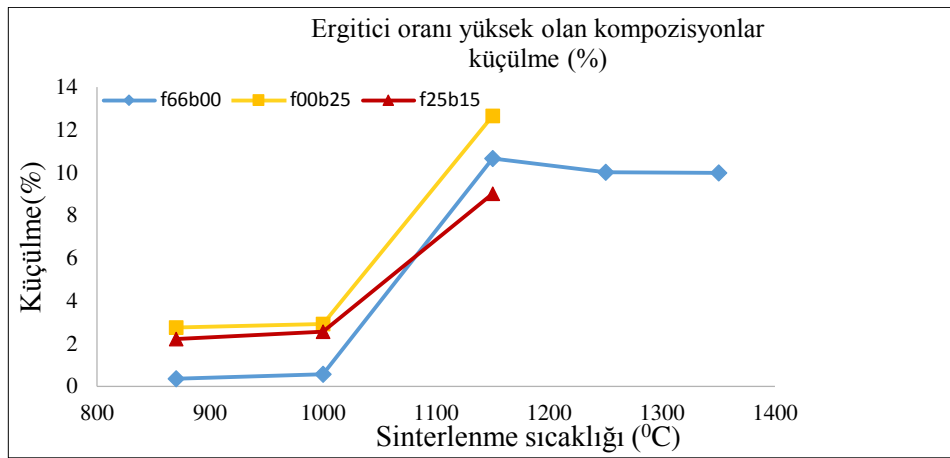
Numune	Bor atığı %	Feldspat %
F15B00*	0	15
F66B00	0	66
F25B15	25	15
F00B25	0	25
F05B05	5	5
F00B08	8	0
F00B10	10	0

*Referans kompozisyon

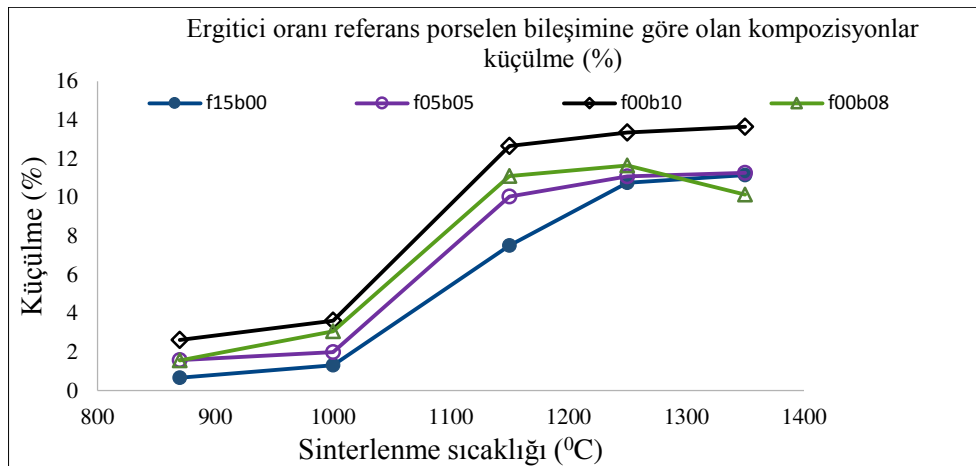
7.2. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu

7.2.1. Pişme küçülmesi

Ergitici oranına göre ayrılan kompozisyonların sinterlenme küçülme değerleri Şekil 7.3, Şekil 7.4 ve Şekil 7.5’ de verilmiştir. Ergitici oranı yüksek olan numunelerin ilk yapılan denemelerde yüksek sıcaklıkta ergidiği gözlenmiş bu nedenle maksimum sinterlenme sıcaklığı 1150°C olarak belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta ergimeyen tüm diğer kompozisyonlar 1350°C’de sinterlenmiştir.



(a)



(b)

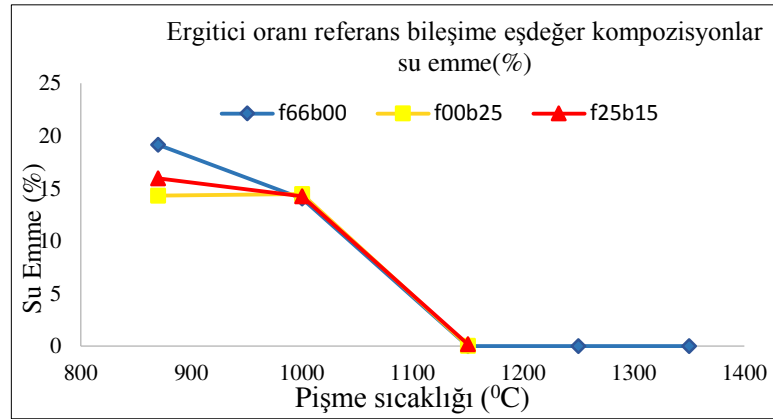
Şekil 7.3. (a) Ergitici oranı yüksek, (b) ergitici oranı düşük olan kompozisyonların (%)pişme küçülmelerinin karşılaştırılması.

Numunelerin küçülme oranları kullanılan hammaddelere, tane dağılımlarına ve granül tane dağılımlarına bağlı olmakla birlikte pres basıncına da bağlıdır. Tüm numuneler eşit şartlarda ve hesaplanan tane dağılımında hazırlanmıştır. Bu nedenle

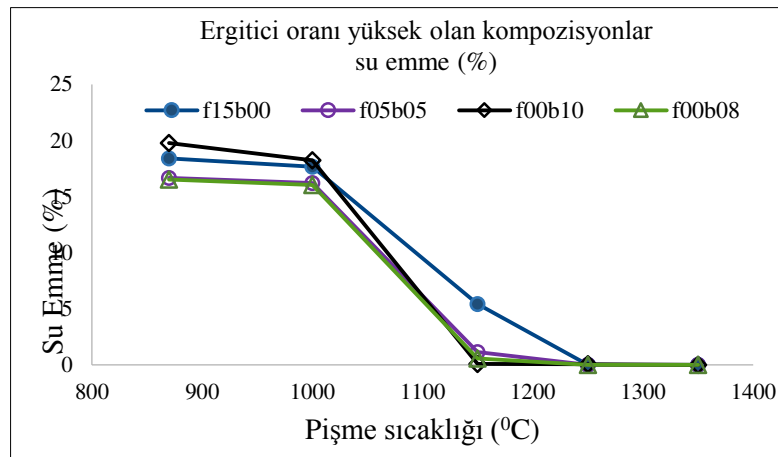
küçülme farklılıkları bor atığı ve borun bünyedeki davranışıyla ilgilidir. Bor ile birlikte camsı faz oranı arttığından küçülme de artmıştır. Buna göre 1000 -1150°C sıcaklıkları arasında küçülme hızının diğer sıcaklık aralıklarına göre yüksek olduğunu ve bunun camsı faz oluşum hızıyla ilgili olduğu tespit edilmiştir.

7.2.2. Su emme testi

Porselen üretiminde çift pişirim yapılmaktadır. 1000°C’de pişen gövde sırlandıktan sonra redüktif ortamda sinterlenir. Son ürünün su emmesinin sıfır olması beklenir. Bu nedenle bisküvi pişirimi ve sırlı pişirim sonrası su emme değerleri tespit edilmiş ve referans porselen bileşimi ile kıyaslanmıştır. Sonuçlar Şekil 7.4’ de ergitici oksit oranının



(a)



(b)

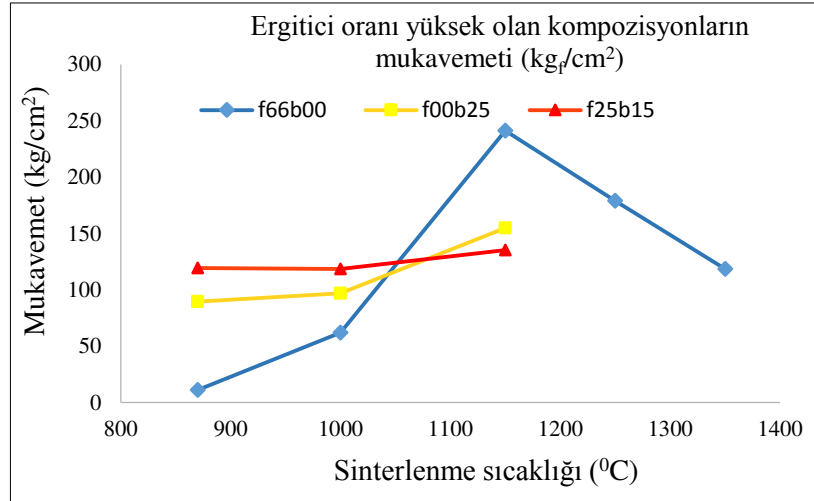
Şekil 7.4. (a) Ergitici oranı yüksek, (b)ergitici oranı düşük olan kompozisyonların % su emme değerlerinin karşılaştırılması.

yüksek ve düşük olmasına göre grafik halinde verilmiştir. Bor atığı ilavesi yapılan tüm numunelerin su emme değerleri 1150°C’de %0’a ulaşmıştır. Ancak referans porselen reçetesiyle üretilen numune 1250°C’de belirtilen su emme değerine ulaşmıştır. Bu nedenle bor atığı ilavesi ile porselenin sinterlenme sıcaklığının düştüğü belirlenmiştir. Buna paralel olarak bor atığı içeren kompozisyonların Şekil 7.3 (b)’de verilen sinterlenme küçülmesi grafiği incelendiğinde küçülme hızının 1150°C üzerinde yavaşladığı görülmektedir. Aynı grafikte yer alan referans bileşimin küçülme hızı, 1250 °C üzerine çıkıldığında düşmektedir.

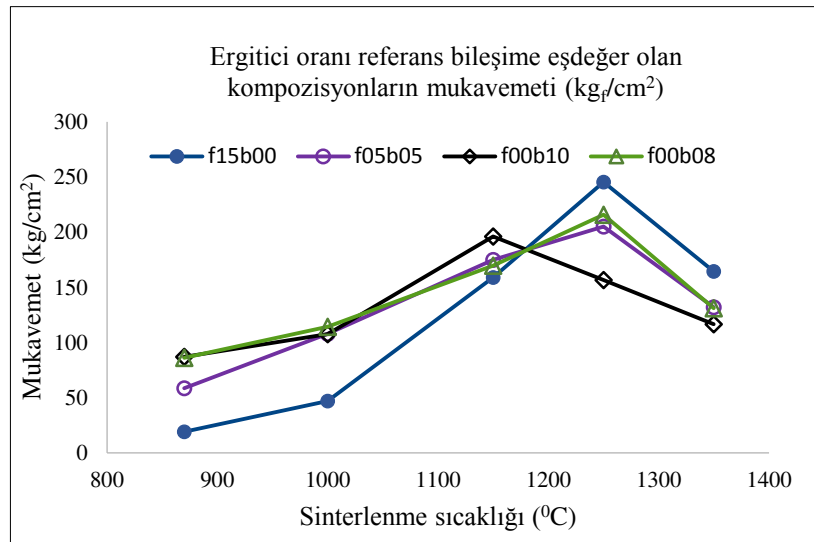
7.2.3. Üç nokta eğme mukavemeti

Mukavemet test sonuçları, numunelerin ergitici oranlarına göre ayrılmıştır ve mukavemet ölçümleri grafik halinde Şekil 7.5’de verilmiştir. Yüksek oranda ergitici içeren kompozisyonlarda bor atığı ilave edilen numuneler düşük sıcaklıkta bor atığı içermeyen yüksek ergiticili bünyeye göre daha mukavim iken 1150 °C’de yüksek oranda kapalı gözeneklilik oluşmasından dolayı mukavemeti düşmüştür (Şekil 7.5 (a)). Ergitici oksit oranı referans porselen kompozisyonuna eş değer olan bor atıklı numunelerin üç nokta eğme mukavemetleri 1150°C’ye kadar referans porselen reçetesine göre daha yüksektir. Bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda ise bünyedeki bor atığı oranı ile ters orantı olarak mukavemet düşmektedir. Borun yüksek sıcaklık viskozitesi düşük olduğu için feldspata göre daha fazla yayılma gösterir ve 1150°C üzerindeki sıcaklıklarda kapalı gözenek oluşumuyla birlikte mukavemetin düştüğü gözlenmiştir (Şekil 7.5 (b)).

Sert porselen, çift pişirim tekniği ile üretilmektedir. Yapılan ilk pişirimin amaçlarından biri de bünyeye mukavemet kazandırarak sırlama işlemine hazırlamaktır. Bor atığı ilaveli numunelerin düşük sıcaklıklarda referans porselen bileşimine (F15B00) göre daha yüksek mukavemet değerlerine sahip olduğu Şekil 7.5 (b)’den görülmektedir. Buna göre bor ilavesi ile bisküvi pişirim sıcaklığı da düşmektedir.



(a)



(b)

Şekil 7.5. (a) Ergitici oranı yüksek, (b) ergitici oranı düşük olan kompozisyonların mukavemet değerlerinin karşılaştırılması.

Yukarıda grafik halinde verilen su emme, mukavemet ve küçülme testlerinin sonuçları sıcaklık ve kompozisyona göre Çizelge 7.3’de tablo halinde verilmektedir.

Çizelge 7.3. Fiziksel testlerin sonuçları.

Kompozisyon	Sinterlenme Sıcaklığı (°C)	Küçülme (%)	Su Emme (%)	Mukavemet (kg/cm²)
F66B00	870	0,36	19,16	11,22
	1000	0,56	14,04	62
	1150	10,66	0	241,13
	1250	10,01	0	178,85
	1350	9,99	0	118,34
F15B00	870	0,66	18,39	19,09
	1000	1,31	17,66	47,00
	1150	7,5	5,42	158,93
	1250	10,75	0	245,64
	1350	11,15	0	164,46
F05B05	870	1,57	16,64	58,44
	1000	1,98	16,18	108,05
	1150	10,04	1,13	175,01
	1250	11,08	0	205,06
	1350	11,26	0	131,94
F00B08	870	1,55	16,51	86,13
	1000	3,06	16,01	114,38
	1150	11,09	0,55	169,88
	1250	11,65	0	215,92
	1350	10,14	0	131,11
F00B10	870	2,61	19,7	87,10
	1000	3,61	18,22	107,59
	1150	12,65	0,07	196,25
	1250	13,35	0,03	156,79
	1350	13,65	0	116,75
F25B15	870	2,21	14,32	89,62
	1000	2,55	14,47	96,85
	1150	9,01	0,036	154,74
F00B25	870	2,75	15,95	119,34
	1000	2,92	14,24	118,42
	1150	12,65	0,199	135,11

7.2.4. Deformasyon testi

Sofra eşyası sektörü form açısından zengindir bu nedenle deformasyon üretiminde çok önemli bir parametredir. Deformasyon testi ergitici oranı yüksek olmayan kompozisyonlara 1250°C ve 1350°C’de sinterlenme sıcaklıkları için uygulanmıştır (Çizelge 7.4).

Deformasyon her iki sıcaklık için de bor atığı içeriği ile doğru orantılı olarak artmıştır. Bor, porselen bünyede deformeyi artırıcı etki göstermiştir. Deformasyonu referans numune ile tam anlamıyla kıyaslayabilmek için referans sert porselen kompozisyonunun 1350°C'deki deforme ölçümü baz alınmıştır. Bor atığı içeren numunelerin 1350°C'deki deformasyonları referans numune ile kıyaslandığında yüksek görünmektedir ancak aynı kompozisyonların 1250°C'de sinterlendiğinde referans numuneye göre oldukça düşüktür. 1250 °C'de sinterlenen F05B05, F00B08 ve F00B10 kompozisyonlarının su emme ve mukavemet test sonuçları (Çizelge 7.3) birlikte değerlendirildiğinde referans F15B00 - 1350°C numunesinin özelliklerine eşdeğer olduğu görülmektedir.

Çizelge 7.4. Deformasyon test sonuçları.

1350°C'de sinterlenen numuneler		1250°C'de sinterlenen numuneler	
Kompozisyon	Deformasyon (mm)	Kompozisyon	Deformation (mm)
F15B00	13		
F05B05	18	F05B05	5
F00B08	19	F00B08	7
F00B10	26	F00B10	10

7.2.5. Çarpma dayanım testi

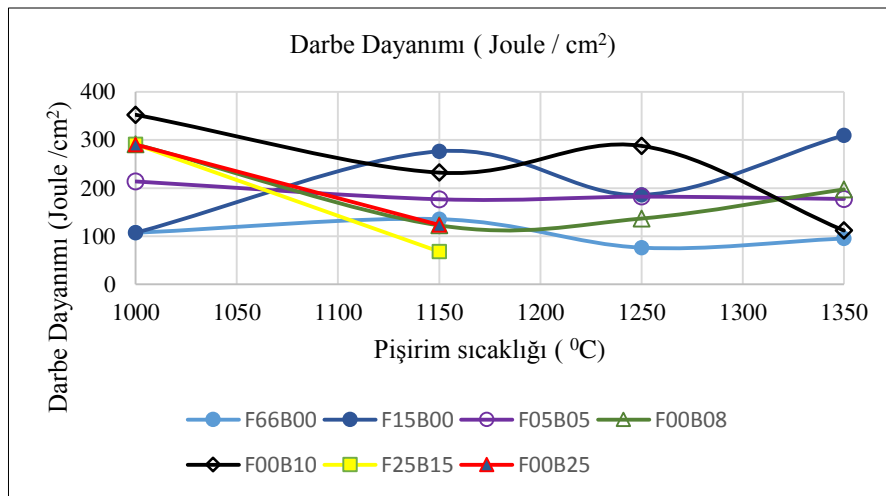
Darbe dayanımı testi Charpy prensibine göre yapılmıştır. Darbe enerjisi joule olarak, darbe dayanımı Joule/cm² olarak verilmektedir.

Çarpma dayanımı yapıda bulunan camsı fazların oranıyla ilgilidir. Şekil 8.5'de görüldüğü gibi sinterlenme sıcaklığının artışıyla birlikte yapıda camsı faz oluşmaya başladığı için ergitici oranı yüksek olan F66B00, F00B25, F15B25 kompozisyonlarının darbe dayanımı azalmıştır. Bor atığı ilavesiyle camsılaşma arttığı için referans porselen reçetesine göre ergitici oranı yüksek olan kompozisyonların darbe dayanımı yüksek sıcaklıklarda düşüktür. 1250 °C'de %10 oranında bor atığı içeren F00B10 numunesinin darbe dayanımı referans F15B00 kompozisyonuna göre yükselmiş ve %5 bor atığı içeren F05B05 kompozisyonu ise referansa göre aynı seviyede kalmıştır. Bor içeren bu numunelerde gelişmiş olan küresele yakın kapalı gözeneklerin çatlak ilerlemesini

tutuklayıcı etkisinin bunu sağladığı düşünülmektedir. Belirtilen oranlarda bor içeren numunelerde bor oksitini 1250 °C’de oluşturmuş olduğu sıvı faz yapıdaki açık ve keskin uçlu porların kapalı ve küresel hale dönüşmesini sağlayarak bu etkiyi yaratmıştır. Sonuçlar Şekil 7.5’de kıyaslamalı olarak verilmiştir.

Çizelge 7.5. Çarpma dayanımı sonuçları.

Numune	Sıcaklık (°C)	Darbe Enerjisi (Joule)	Kesit alan (mm ²)	Darbe Dayanımı (Joule /cm ²)
F66B00	1000	2,5	233,31	107,1536
	1150	2,7	199,29	135,481
	1250	1,6	210	76,19048
	1350	2	210	95,2381
F15B00	1000	2,5	233,31	107,1536
	1150	5,4	195,27	276,5402
	1250	3,3	177,55	185,8631
	1350	5,5	177,48	309,8941
F05B05	1000	9,1	213,84	425,5518
	1150	2,8	176,8	158,371
	1250	4,4	182,24	241,4399
	1350	3	177,45	169,0617
F00B08	1000	6,2	213	291,0798
	1150	2,15	175,5	122,5071
	1250	2,4	175,5	136,7521
	1350	3,8	192,5	197,4026
F00B10	1000	7,8	221,25	352,5424
	1150	4	172,25	232,2206
	1250	5,4	187,6	287,8465
	1350	2	178,89	111,8005
F15B15	1000	6,2	213	291,0798
	1150	1,3	191,08	68,03433
F00B25	1000	6	206,5	290,5569
	1150	2,4	194,4	123,4568



Şekil 7.6. Tüm kompozisyonların darbe dayanımlarının- sıcaklık değişimi grafiği.

7.2.6. Yoğunluk ve gözeneklilik ölçümü

Ölçümlerin doğruluğunun maksimum olması, kullanılan yani mümkün olan tüm gözeneklere girebilen ve tesirsiz olan gaza bağlıdır. Bu nedenle, küçük atomik boyutundaki (çapı 0.25 nm) girinti ve gözeneklere yaklaşabilen ve ideal gaz davranışına sahip olan helyum gazı tercih edilmiştir. Yoğunluk ve porozite ölçümleri tüm numunelere uygulanmıştır ve belirlenen açık-kapalı gözeneklilik oranları Çizelge 7.6 ve Şekil 7.7' de verilmiştir. Gözeneklilik, hacimsel % ifadesi ile verilmiştir.

Şekil 7.6' da görüldüğü gibi darbe dayanım testi referans bileşim F15B00 için 1150°C sinterlenme sıcaklığı üzerinde, açık gözeneklilik (Şekil 7.7 (b)) oranının artışı nedeniyle düşmektedir.

Çizelge 7.6. Gözeneklilik.

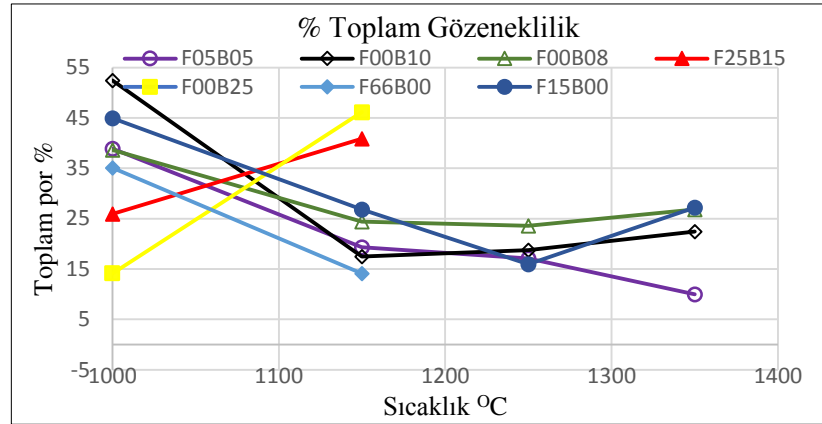
Numune	Pişirim sıcaklığı (°C)	Bulk numune yoğunluğu (gr/cm ³)	Toz numune yoğunluğu (gr/cm ³)	Kapalı gözenek %	Açık gözenek %	Toplam gözenek %
F15B00	1350	2,4482	2,5332	2,53	24,71	27,23
	1250	2,4424	2,5616	4,10	11,83	15,93
	1150	2,5472	2,5934	1,33	25,46	26,80
	1000	2,5937	2,6126	0,40	44,55	44,95
F66B00	1150	2,3645	2,4421	2,81	11,31	14,12
	1000	2,5289	2,5449	0,41	34,7	35,10
F05B05	1350	2,3747	2,5509	6,67	3,31	9,99
	1250	2,4713	2,5864	3,86	13,21	17,07
	1150	2,5249	2,6732	4,73	14,60	19,33
	1000	2,6318	2,6477	0,36	38,56	38,93
F00B08	1350	2,299	2,5623	8,38	18,44	26,82
	1250	2,4565	2,6054	4,63	18,93	23,56
	1150	2,4935	2,6311	4,17	20,26	24,43
	1000	2,642	2,6655	0,39	38,26	38,66
F00B10	1350	2,1837	2,5444	12,80	9,65	22,45
	1250	2,4104	2,5663	5,25	13,48	18,73
	1150	2,4506	2,6241	5,84	11,63	17,48
	1000	2,6441	2,6677	0,42	52,03	52,45
F25B15	1150	2,2153	2,5048	10,10	12,53	22,64
	1000	2,5849	2,6154	0,7	40,18	40,88
F00B25	1150	2,1244	2,5253	14	11,94	25,92
	1000	2,6368	2,6703	0,7	45,47	46,15

Gözeneklilik porselen bünyenin mukavemetini belirlemede önemli bir parametredir. Gözenek oranı arttıkça gövde yoğunluğu azalır. Malzemeler gerilim altındayken gerilim özellikle sivri boşluk uçlarında gövdedeki ortalama gerilimin çok üzerine çıkmakta ve mukavemeti düşürmektedir (McCrum vd., 1988). Açık gözeneklilik miktarı su absorblama açısından önemlidir. Çizelge 7.6 ve Şekil 7.7' den görüldüğü gibi pişirim sıcaklığı azaldıkça porozite oranında beklendiği gibi artış gözlenmiştir. Buna paralel olarak sıcaklık artışıyla açık gözeneklilik azalırken kapalı gözenek oranının ters orantılı şekilde arttığı belirlenmiştir.

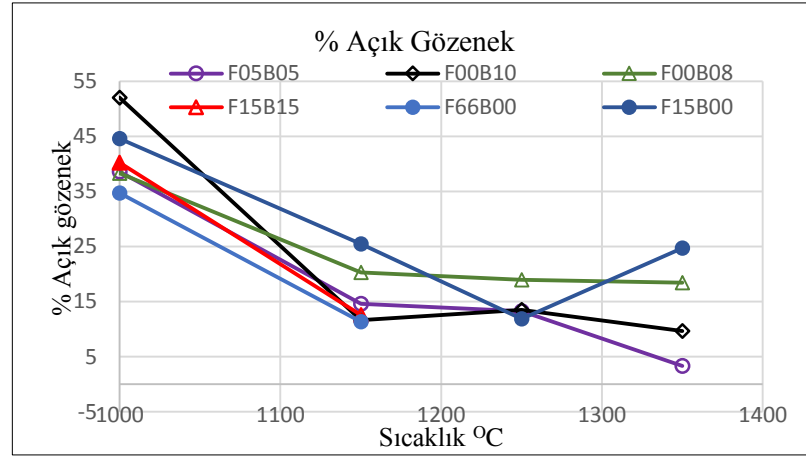
Referans kompozisyonda 1250°C üzerindeki sinterlenme sıcaklıklarında çok belirgin gözenek genleşmesi (bloating) gözlenmiştir. Şekil 7.7 (b)'den referans kompozisyondaki gözenek genleşmesinin kaynağının açık gözeneklilikteki artış olduğu anlaşılmaktadır. Açık gözeneklilikteki bu artış referans bileşimi çarpma dayanımı açısından da olumsuz etkilemiş; 1150°C üzerindeki sıcaklıklarda darbe direncinin düşmesine sebep olmuştur. Genel olarak açık gözenek şekilleri (iğnemsî) keskin uçlu ve uzun olmaya yatkın iken kapalı gözenekler eş eksenli (Equiaxed) olmaya eğilimlidirler. Bu tür gözenek etrafındaki gerilmelere amplifiye olmamaktadır. Bu nedenle darbe dayanımları F00B10 kompozisyonu için 1250°C üzerinde düşmektedir.

Bor atıklı numuneler F05B05, F00B08, F00B10 ve F15B15 kompozisyonları ile bor atığı içermeyen referans sert porselen kompozisyonu F15B00 arasında gözeneklilik ve sıcaklık ilişkisi bakımından farklılıklar görülmektedir. Bor atığı içeren kompozisyonlarda açık gözenek oranı artmazken, Şekil 7.7 (c)' den görüldüğü gibi bor atığı içeriği arttıkça kapalı gözenek yüzdesinin her sıcaklık için arttığı görülmektedir. F25B15 bileşimi için (bor atığı oranı %15) 1000°C'den 1150°C'ye kapalı gözenek oluşumları %0,7'dan %10'e, F00B25 kompozisyonu için (bor atığı oranı %25), kapalı gözenek oluşumları %0,6'dan %14'e yükselmiştir.

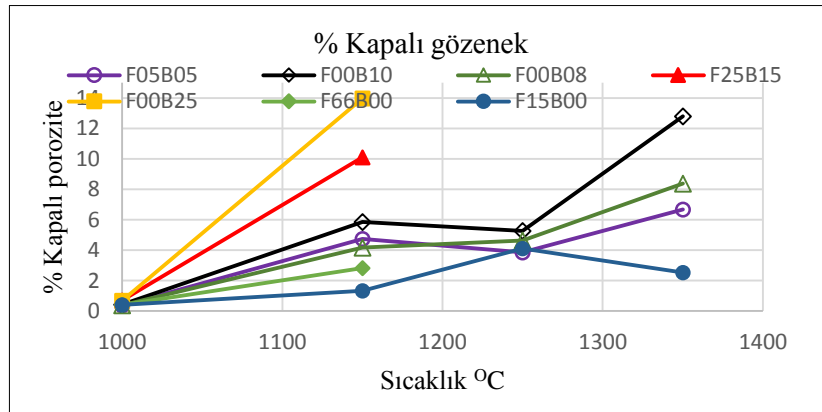
F05B05, F00B08, F00B10 kompozisyonlarında gözenek genleşmesindeki artış hızı 1250°C sıcaklığı üzerinde yükselmiştir (Şekil 7.7 (c)). Burada, kapalı gözenek oluşumunu artıran faktör ergitici oksit oranı değil bor oksit oranının artmasıdır.



(a)



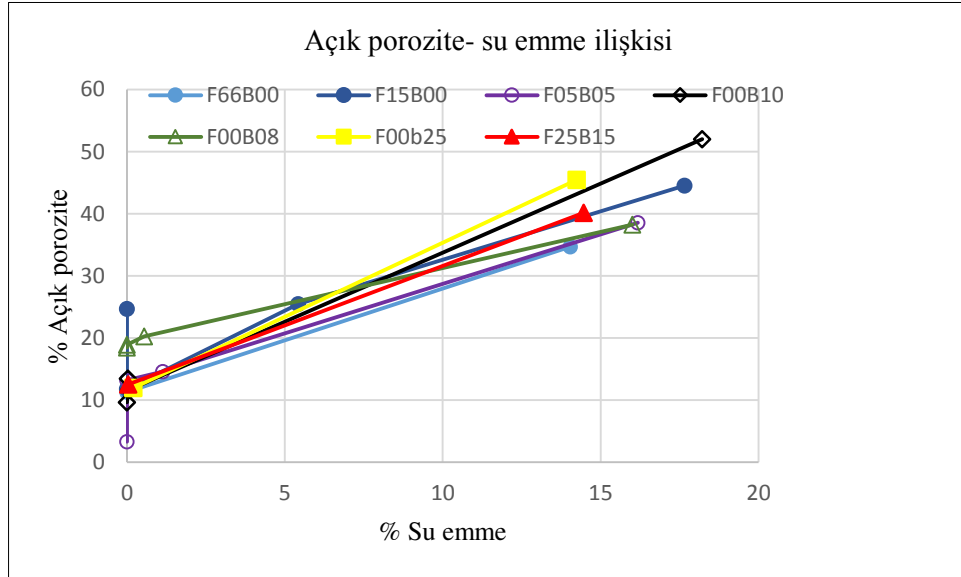
(b)



(c)

Şekil 7.7. (a)%Toplam gözeneklilik (b) % Açık gözeneklilik, (c)%Kapalı gözeneklilik - sıcaklık grafiği.

Açık porozite oranları su emmeyi belirleyen özelliktir. Sinterlenme ile birlikte açık porozite oranı azalır ve su emme oranı da azalmaya başlar. Şekil 7.8’ de tüm numunelerin açık porozite-su emme oranları verilmiştir.



Şekil 7.8. Açık gözeneklilik - su emme ilişkisi

7.2.7. Renk ölçümü sonuçları

Çizelge 7.7’ de 1350°C’de redüktif ortamda pişen numunelerin L-a-b değerleri yer almaktadır. Sert porselen üreticileri için ürünün beyazlığı önemli bir kriterdir. Porselen pişirimi, Fe_2O_3 ‘ün indirgenerek gövdeye beyaz rengini verebilmesi için redüktif ortamda gerçekleşmelidir. Sinterleme, 1100-1200°C arası redüktif (CO açısından zengin) ortamda yapılmaktadır. Bor ilavesi ile pişme renginin beyazladığı tablodaki L değerlerinden anlaşılmaktadır.

Çizelge 7.7. L-a-b renk ölçüm değerleri.

Numune	Piştirim Sıcaklığı °C	L	a	b
F15B00 (referans kompozisyon)	1350°C	84,59	-0,71	3,36
F66B00	1350°C	85,6	-1,59	4,57
F05B05	1350°C	89,06	-1,48	1,61
F00B08	1350°C	89,71	-1,41	3,26
F00B10	1350°C	89,18	-1,57	3,04

7.2.8. Sinterlenme davranışı (optik dilatometre)

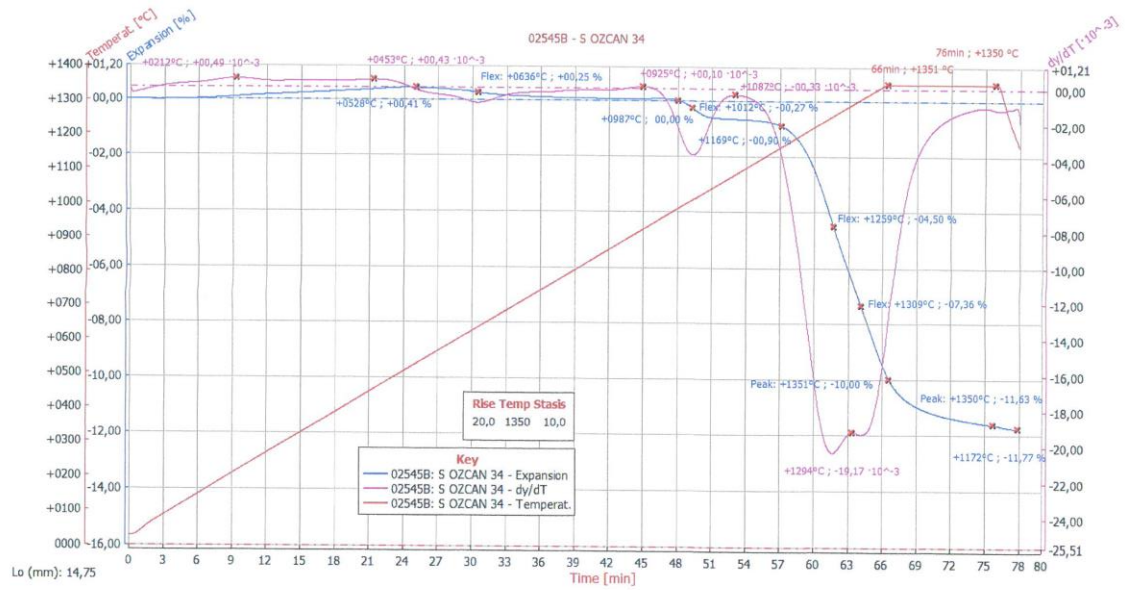
Hazırlanan bünyelerin sinterleme davranışları çift kameralı optik dilatometre kullanılarak incelenmiştir. Ölçümler iki farklı tepe sıcaklığı 1350 °C ve 1150 °C, tepe sıcaklığında 10 dakika bekleme ve toplam pişirim süresi 75 dakika olan fırın rejimi uygulanarak yapılmıştır. Şekil 7.9'da F00B25, Şekil 7.10'da F05B05, Şekil 7.11'de F00B10 ve Şekil 7.12 F15B00 numunelerinin sinterleme davranışları görülmektedir.

Artan bor içeriği sıvı fazın daha düşük sıcaklıklarda oluşmasına olanak sağladığı ve oluşan sıvı fazın vizkozitesinin düşük olması sebebiyle daha aktif bir sinterleme mekanizmasını sağladığı görülmüştür. Bor atığı ilave edilen numunelerde bor içeriğinin artması ile birlikte sinterlenme sıcaklığının ve süresinin düştüğü görülmüştür.

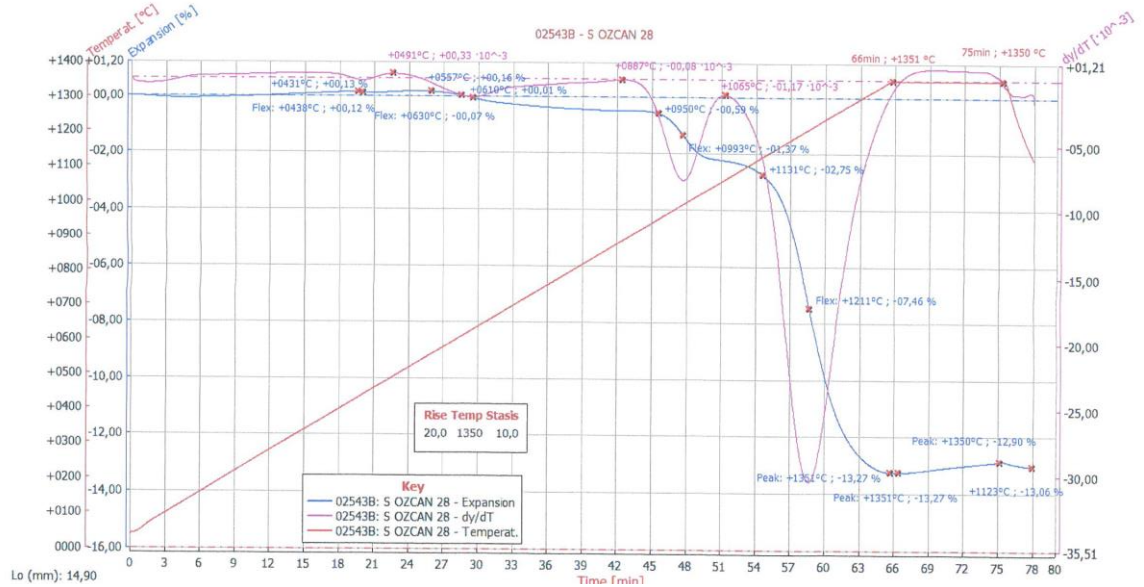
Grafiklerdeki genleşme eğrisi (%expansion) türevinin sıfır olduğu nokta küçülmenin sona erdiği noktadır. Buna göre tüm numunelerde sinterlenme tamamlanmıştır. Flex noktası ise sinterlenme hızının maksimum olduğu noktadır. Tüm numuneler için 540-573 °C civarında $\alpha \leftrightarrow \beta$ kuvars dönüşümünden kaynaklanan bir flex noktası ve genleşme görülmektedir.

Referans porselen F15B00 kompozisyonu sinterlenme davranışı grafiği Şekil 7.9'da verilmiştir. Buna göre sinterlenme hızının maksimum olduğu noktada % 4,5 küçülme gözlenmiştir. Grafikte üç farklı flex noktası vardır. Bu noktalar 1012°C, 1259°C ve 1309° C'dir. Genleşme eğrisinin türevinin sıfıra çok yakın bir noktada işlem sona ermiştir. Numunenin maksimum sinterlenme noktasına ulaştığı ve bu noktada %11,77 küçülme gösterdiği gözlenmiştir.

%5 bor atığı, %5 feldspat içeren F05B05 kompozisyonu sinterlenme davranışı grafiği Şekil 7.10'da verilmiştir. Buna göre sinterlenme hızının maksimum olduğu noktada % 7,46 küçülme gözlenmiştir. Grafikte iki farklı flex noktası vardır. Bu noktalar, 993°C ve 1211°C'dir. Genleşme eğrisinin türevinin sıfıra çok yakın bir noktada işlem sona ermiştir. Numunenin maksimum sinterlenme noktasına ulaştığı ve bu noktada %13,27 küçülme gösterdiği gözlenmiştir. Ancak tepe sıcaklığı olan 1350°C'de bir süre sonra gözenek genleşmesi (bloating) gözlenmiştir. Bu nedenle toplam küçülme %12,9 olarak not edilmiştir.

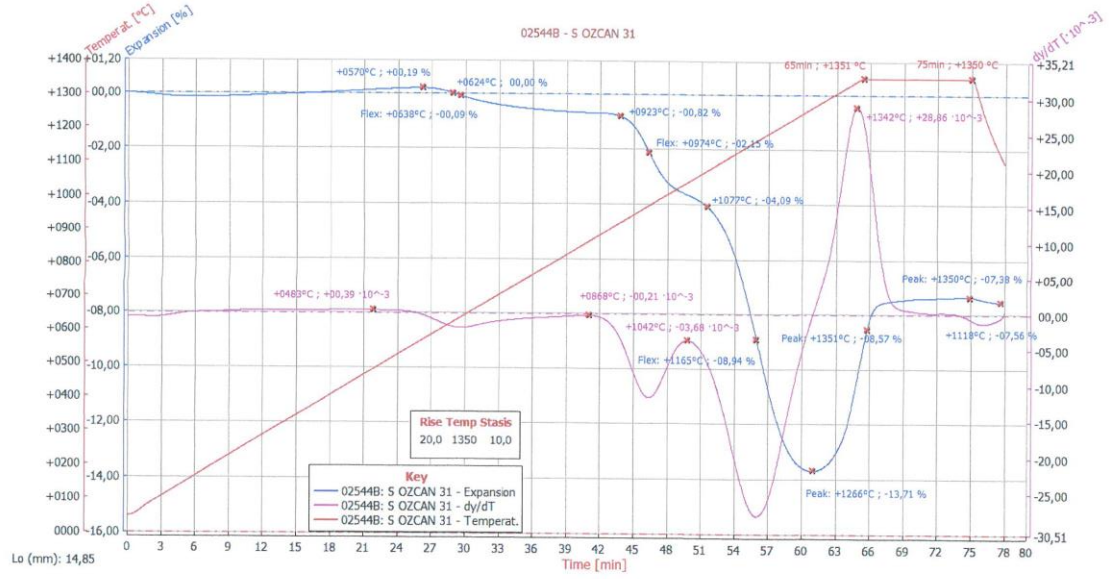


Şekil 7.9. F15B00 kompozisyonu için dilatometre eğrisi.

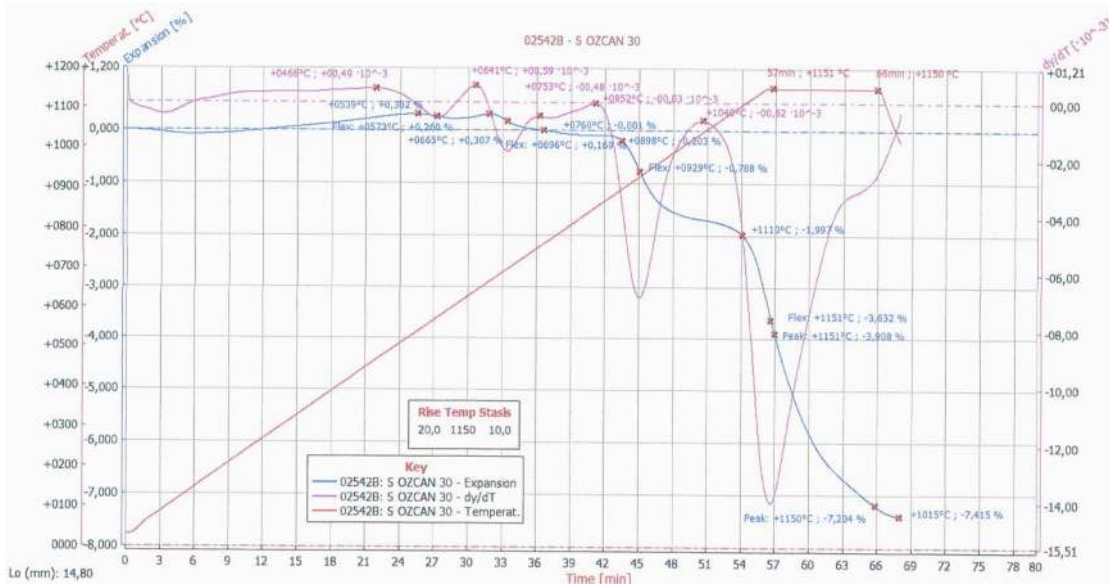


Şekil 7.10. F05B05 kompozisyonu için dilatometre eğrisi.

Şekil 7.11’de %10 bor atığı içeren kompozisyonun dilatometre eğrisi verilmiştir. 1350°C’de sinterlenen numunenin iki flex noktası bulunmaktadır. Bu noktalar 974 °C ve 1165°C’dir. Ayrıca numune 1266°C’den sonra genişlemeye başlamıştır. Numune bu sıcaklıktan sonra kapalı gözenekler oluşmaya başlar. Nitekim He-piknometre ile yapılan test sonucunda kapalı gözenek oranının %6 dan %12’ye ulaştığı tespit edilmiştir.



Şekil 7.11. F00B10 kompozisyonu için dilatometre eğrisi

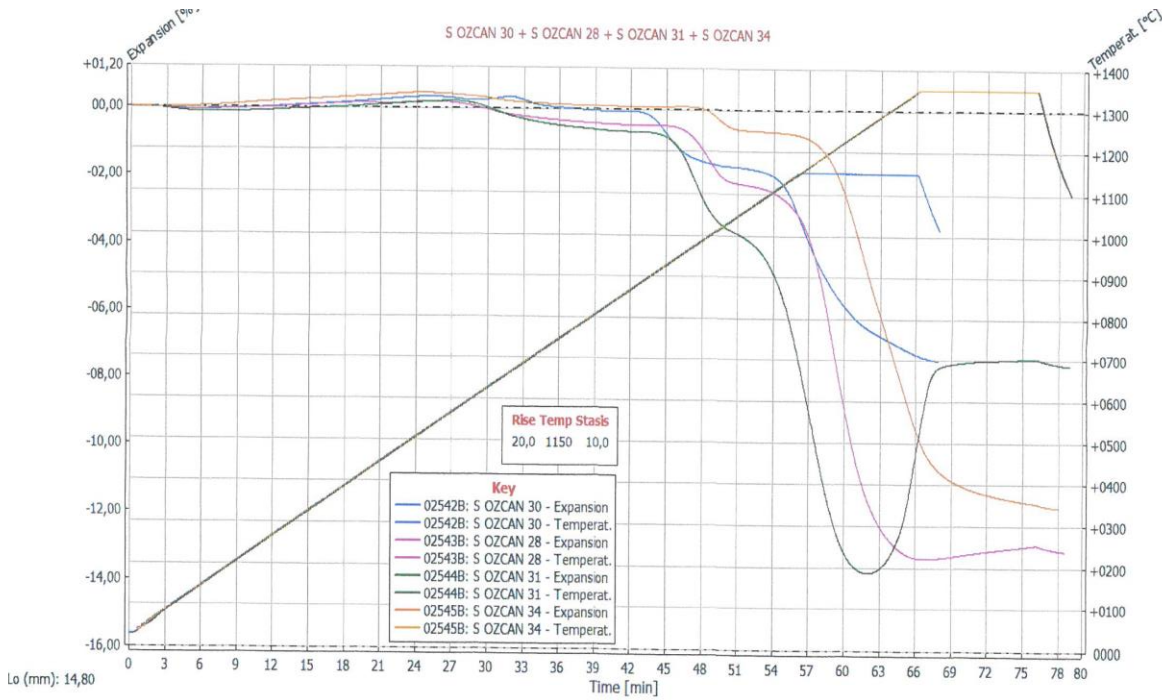


Şekil 7.12. F00B25 kompozisyonu için dilatometre eğrisi.

Bor atığı oranı %25 olarak belirlenen kompozisyonun (F00B25) sinterlenme davranışı eğrisi Şekil 7.12'de verilmiştir. Ergitici oranı yüksek olduğu için yapılan sinterleme rejim çalışmalarında 1150°C'de sinterlendiği; su emme testinde 1150°C'de %0 değerine ulaştığı tespit edilmişti. Bu nedenle sinterleme maksimum sıcaklığı 1150 °C olarak çalışılmış ve tepe sıcaklığında yaklaşık 60 dakika sabit kalınmıştır. dy/dT sinterlenme sonunda sıfır değerine ulaştığından sinteleminin gerçekleştiği ve gövde

genleşmesi olmadığı yani 1150°C sıcaklığının uygun olduğu görülmektedir. 760°C, 929°C ve 1151°C olmak üzere 3 noktada flex görülmektedir. Bu noktadaki dy/dT pikleri keskin olduğundan sinterlemenin diğer kompozisyonlara göre çok daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca maksimum küçülme değeri %7,41 olarak belirlenmiştir.

Sinterlenme davranışı incelenen ve yukarıda değerlendirmesi yapılan kompozisyonların karşılaştırmalı olarak % genleşme eğrileri Şekil 7.13’de verilmiştir. 1350°C’de sinterlenme davranışı incelen numuneler kendi aralarında kıyaslanacak olursa; bor atığı oranı arttıkça pik başlangıç süresinin sola kaydığı yani kısaldığı ayrıca pik tepe noktasının %14’e yaklaştığı yani genleşmenin negatif yönde arttığı görülmektedir. Bor atığı oranı arttıkça maksimum küçülme değerleri de artmaktadır. F15B00 maksimum küçülme %11,7, F05B05 için %13,27 ve F00B10 için %13,71 olarak tespit edilmiştir. Yapılan küçülme testinde de 1250°C’deki küçülme değerleri kıyaslandığında aynı sonuca ulaşıldığı görülebilir.



Şekil 7.13. F00B25(30), F05B05(28), F00B10(31), F15B00(34) kompozisyonu için dilatometre eğrisi

Bor atığı ilavesi ile referans numune sinterlenmesi için uygun olan 1350°C sıcaklığın bor atığı ilaveli iki kompozisyon için de yüksek bir sıcaklık olduğu görülmüştür. Bor atığı diğer test sonuçlarında da tespit edildiği gibi sinterlenme sıcaklığını düşürmektedir.

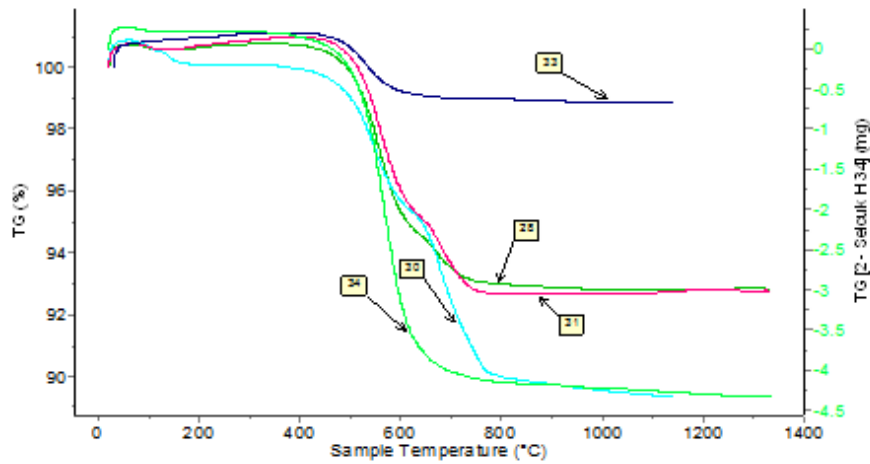
Sert porselen gövdelerinin ısıtılma işlemi sırasında gövdenin yoğunlaşmasının sağlayan ana proses vitrifikasyondur. Vitrifikasyonu sağlayan yüksek sıcaklarda oluşan viskoz sıvı fazın yapıyı yoğunlaştırması ve soğuma sırasında da tekrar kristalize olmamasıdır. Viskoz sıvı fazın gövdede bulunan diğer yapıları bağlayıcı etkisi vardır. Oluşan sıvı fazın miktarı ve viskozitesinin, deformasyonu minimize edecek bir hızda yapıyı yoğunlaştırması gerekir. Çalışmadaki sert porselen gövdelere yapılan bor ilavesi 1150°C sıcaklıkta oluşan sıvı fazın optimum yoğun gövde oluşmasını sağlamıştır

Bor oksit ilaveli reçetelerde özellikle küçük boyuttaki granüllerin çözünerek aynı zamanda tekrar çökmesi ile granül büyümesini sağladığı düşünülmektedir. Bor oksitin yüksek sıcaklıkta oluşturduğu düşük viskoziteli sıvı faz bu mekanizma ile granül büyümesini ve gövde yoğunlaşmasını sağlamıştır. Yoğunlaşmanın deformasyona yol açmayacak bir hızda gerçekleşmesi için oluşan sıvı faz oranının ve yapıdaki katıların sıvı fazdaki çözünürlüklerinin yeterli olması sıvının katıyı ıslatması önemlidir. Sıvı fazın katı partikülleri ıslatması ve partiküller arasındaki boşlukların yarattığı kapiler etkiyle yüksek kapiler basınç oluşmaktadır. Çalışmadaki yapılarda mevcut 0,1 – 1 µm aralığındaki kapillerlerin oluşturduğu basınç silikat içeren sıvılar için literatürde 175-1750 psi olarak verilmektedir (Kingery vd., 1976). Belirtilen aralıktaki kapiler basınç sıvı fazın oluşmasıyla granüllerin yeniden düzenlenmesine yol açan etkili bir partikül paketleme sağlar. Bu prosesin oluşan sıvı faz miktarının yeterli olması durumunda tam bir densifikasyon sağlama potansiyeli vardır. Partiküller arasındaki kontakt noktalarında yüksek kapiler basıncın oluşturduğu plastik deformasyon ve sürünme granüllerin yeniden düzenlenmesi için ek bir itici güç sağlar. Sıvı faz, küçük partiküllerin çözünerek büyük partiküllerde tane büyümesini sağlayan malzeme transferini de sağlar. İkincil bir etki olarak yükselen kapiler basınç kontakt noktalarında katıların sıvıdaki çözünürlüklerini yükseltir, bu da bu bölgelerden madde transferini hızlandırır. Bu prosesler granüllerin şeklini değiştirmesi ve yeniden düzenlenmesiyle yapının yoğunlaşmasına katkı sağlamaktadır. Tane büyümesi katı iskelet oluşturacak seviyeye geldiğinde densifikasyon prosesi yavaşlar ve durur.

Bor oksit ilavesinin sağladığı düşük viskoziteli yüksek sıcaklık sıvı fazının ıslatma derecesi yukarıda bahsedilen bir arada yürüyen komplike proseslerin ilerlemesi için uygun şartlar optik dilatometre verilerinde de görüldüğü gibi 1150°C civarında oluşturmaktadır. Muhtemelen partikül büyüme prosesinde etkili olan dihidral açılı ideal değer olan sıfıra yaklaşarak etkili bir sıvı faz sinterlenmesi oluşturmaktadır.

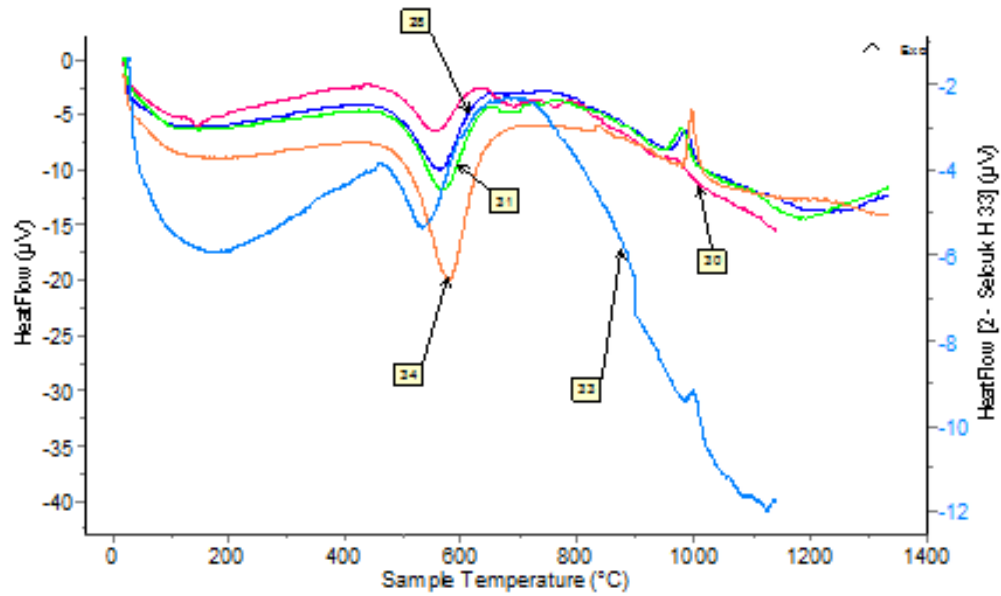
7.2.9. TG-DTG analiz sonuçları

F15B00, F66B00, F00B25, F00B10, F05B05 kompozisyonlarına ait TG grafikleri Şekil 7.14.'de verilmektedir. Tüm numunelere ait TG eğrisi incelendiğinde 100°C'ye kadar olan fiziksel su kaybı görülmektedir. Ayrıca Şekil 7.15'de verilen DTA analizlerinde de 100 – 200°C arasında fiziksel su kaybına ait endotermik pikler görülmektedir. Diğer bir önemli ağırlık kaybı 400°C'de başlayıp 750°C'de kaolinitin yapısındaki suyun dehidroksile olarak metakaolinit formuna dönüşmesi sırasında gerçekleşir (Djangang vd., 2007). TG analizlerinde bu sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı net şekilde görülebilmektedir. Bor içeren atık ilaveli numuneler ve içermeyen numuneler kaolen oranı açısından kıyaslandığında, F66B00 numunesi %29 kaolen içeriği nedeniyle en az ağırlık kaybına uğrayan ve DTA analizlerine minimum pik şiddetini veren numune olduğu görülmektedir. Bor atığı içeren ve içermeyen numuneler kendi içlerinde kıyaslandığında, beklendiği şekilde kaolin içeriği arttıkça ağırlık kaybının arttığı gözlenmiştir. Bu ağırlık kaybı sırasında atomik düzeni distorsiyona uğratan OH grupları kaolinin katmanlarından ayrılması olayı gerçekleşmektedir ve sonuç olarak kaolinit metakaolinit formuna dönüşür. Bu tespit DTA/TG analizlerinde görülmektedir.



Şekil 7.14. F15B00(34), F66B00(33), F00B25(30), F00B10(31), F05B05(28) numunelerine ait termal gravimetrik (TG) analiz eğrileri.

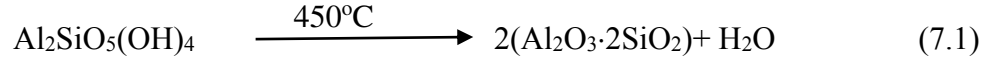
Tüm numuneler için DTA analizlerinde de 550 °C/600 °C’de görülen endotermik ve 960 °C’de görülen karakteristik kaolinit pikleridir. İlk pik kaolinitin tamamen metakaolinite bozulması ve ikinci pik ise γ -alumina (spinel) ve/veya müllit kristalizasyonu ile oluşan yapıya aittir (Jounne, 2001: Djangag, vd., (2007)). Bazı araştırmacılara göre (Bridney, vd., 1959; Chen, vd., 2002; Sonuparlak, vd., 1987; Kingery, 1963: Djangag, vd., (2007)) müllitleşme için γ -alumina spinel fazın öncelikli olarak oluşması gerekmektedir. Ayrıca, müllitin 1150-1300°C’de oluştuğu bilinmektedir. Bu nedenle 950 °C civarında görülen pik müllitden ziyade γ -alumina spinel fazın oluşumunu göstermektedir.



Şekil 7.15. F15B00(34), F66B00(33), F00B25(30), F00B10(31), F05B05(25) numunelerine ait diferansiyel termal (DTA) eğrileri.

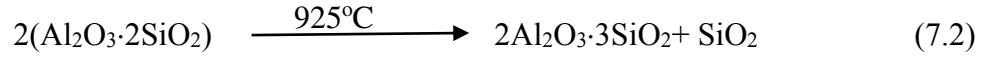
DTA analizlerinde 960 °C’de görülen γ -alumina (spinel) oluşumuna ait pik şiddetinin bor atığı ilavesi ile doğru orantılı olarak azaldığı; %25 bor atığı içeren F00B25 kompozisyonunda minimum şiddette iken bor atığı içermeyen referans kompozisyon F15B00’da nispeten maksimum şiddette olduğu görülmüştür. Müllit oluşum reaksiyonları Eşitlik 7.1, 7.2, 7.3 ve 7.4’de verilmektedir (Worrall, 1975: Duval vd., (2008)). Bu reaksiyonlara göre müllit oluşumundan önce spinel yapıda alüminanın oluştuğu Eşitlik 7.2 ‘de görülmektedir. Buradan yola çıkarak müllit oluşumu, reaksiyonlar sırasında meydana gelen γ -alumina spinel miktarına bağlı olduğu söylenebilir. Buna göre maksimum piki veren F15B00 kompozisyonundaki müllit

oranın bor atığı içeren numunelere göre nispeten yüksek oranda belirlenmiştir. Nitekim bor yüksek ergitici özellik gösterdiği için kristal fazdan çok amorf faz oluşturmaktadır.



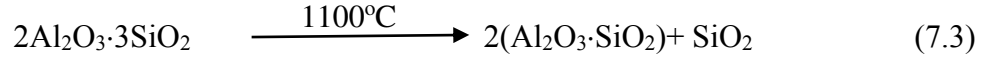
Kaolinit

Metakaolin



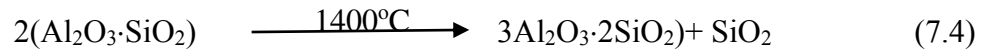
Metakaolin

Alümina Spinel



Silika Spinel

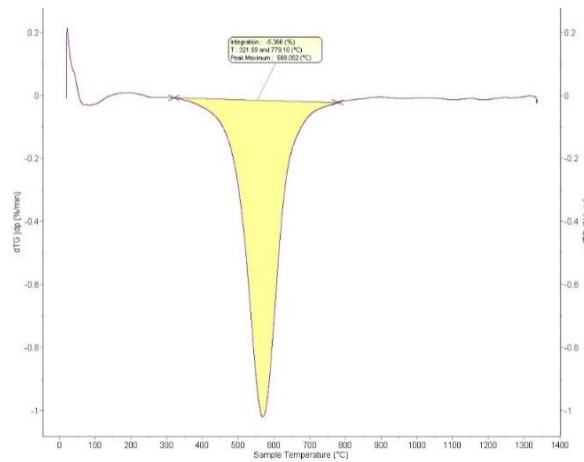
Pseudomullite



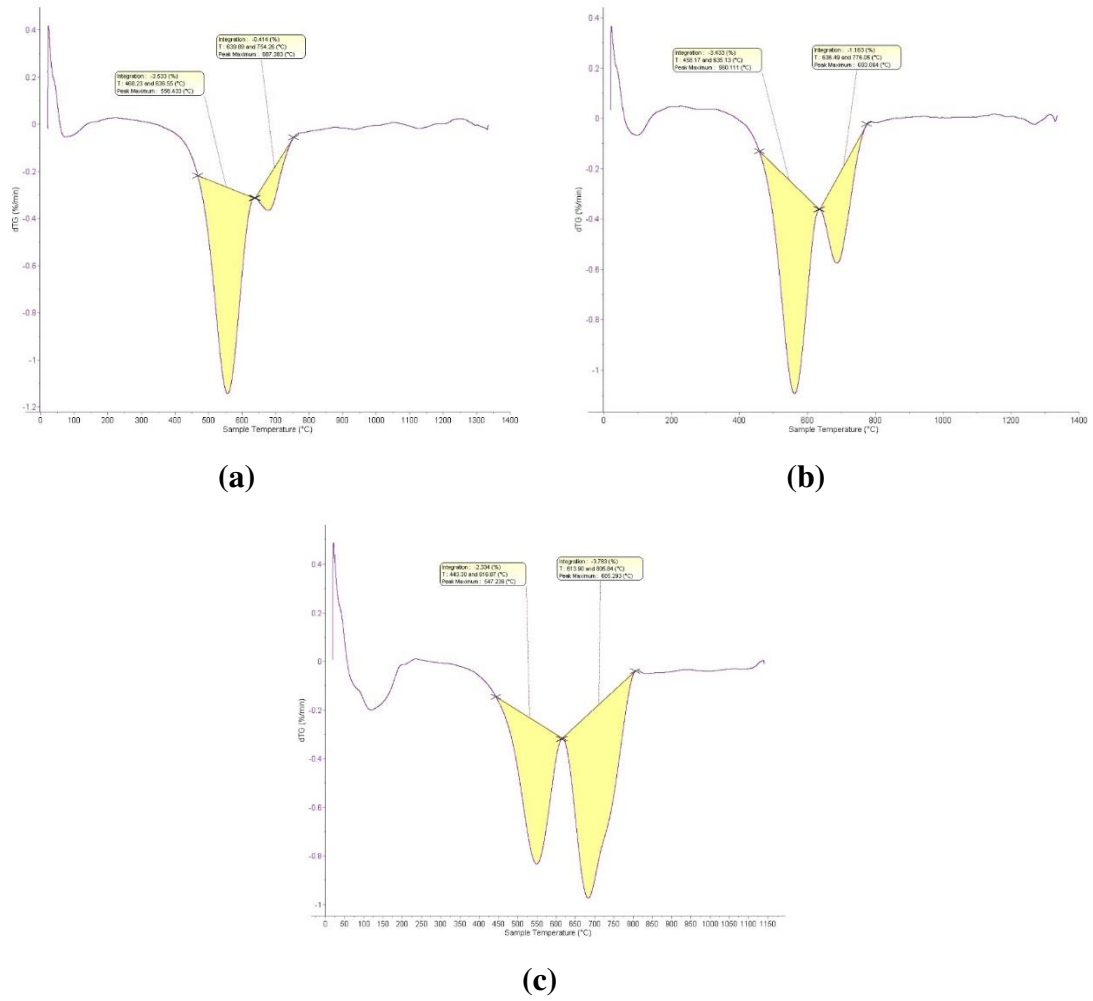
Pseudomullite

Mullit + Kristobalit

dtG analiz eğrileri bor atığı içermeyen F15B00 referans numunesi için incelendiğinde tek bir pik görülmektedir (Şekil 7.16 (a)). 570°C’de görülen bu pik DTA/TG analizlerinde de ifade edildiği gibi metakaolen oluşumundan ileri gelmektedir. Bor atığı karakterizasyonları ile yapısında temel olarak dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), tinkalkonit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve kalsit bulunmaktadır. Ek olarak montmorillonit ve boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) yapıda tespit edilmişti. Bor atığı içeren numuneler için ise 570 °C’deki kaolinit dönüşümüne ek olarak ~680 °C’de bor atığı oranı ile doğrusal olarak şiddeti de artan bir pik görülmektedir (Şekil 7.17 (a), (b), (c)) . Oluşan bu şiddetli pikin kaynağı bor atığı yapısında bulunan yüksek orandaki dolomitin bu sıcaklıklarda dekompoze olmasıdır (Kurama vd., 2006).



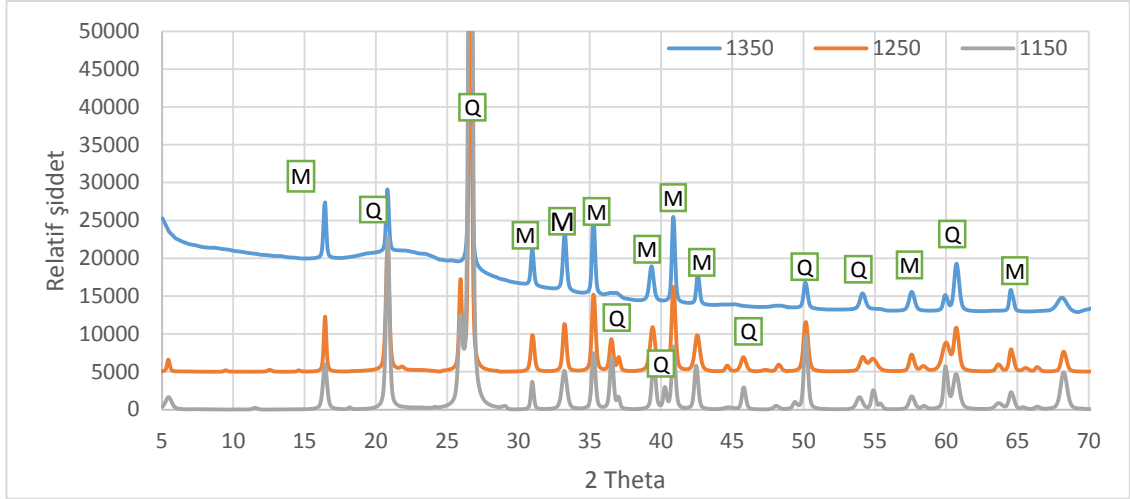
Şekil 7.16. F15B00 kompozisyonu dtG analiz eğrisi



Şekil 7.17. dtG analiz eğrileri (a) F05B05, (b) F00B10, (c) F00B25

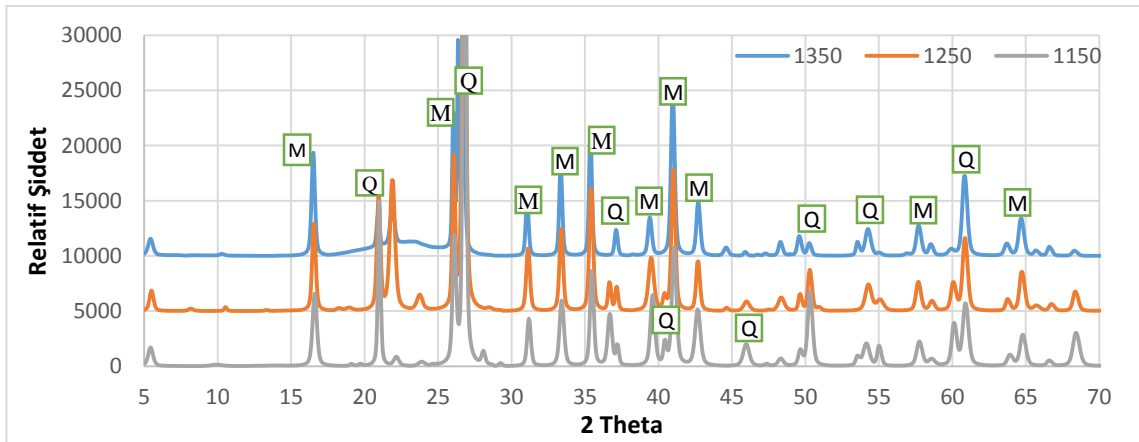
7.2.10. Faz analiz sonuçları

Faz analizleri XRD cihazı ile yapılmıştır. F05B05, F15B00, F00B10 ve F00B25 kompozisyonlarının farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki XRD paternleri kaydedilmiştir. Şekil 7.18’de F15B00 referans numunesinin XRD paternlerine bakıldığında sıcaklığın yükselişi ile birlikte kuvars fazına ait pik şiddetlerinde azalmalar gözlenmektedir; kuvars sıcaklık ile birlikte yapıda çözünmekte ve camı fazı oluşturmaktadır. Bu nedenle beklendiği gibi sıcaklıkla birlikte azalmıştır. Bununla birlikte müllit fazına ait piklerin şiddetinde 1150°C’den 1250°C’e geçişte bir miktar artış gözlenmiş, 1350 °C sıcaklıkta ise müllit piklerinin şiddetinde değişiklik olmamıştır.

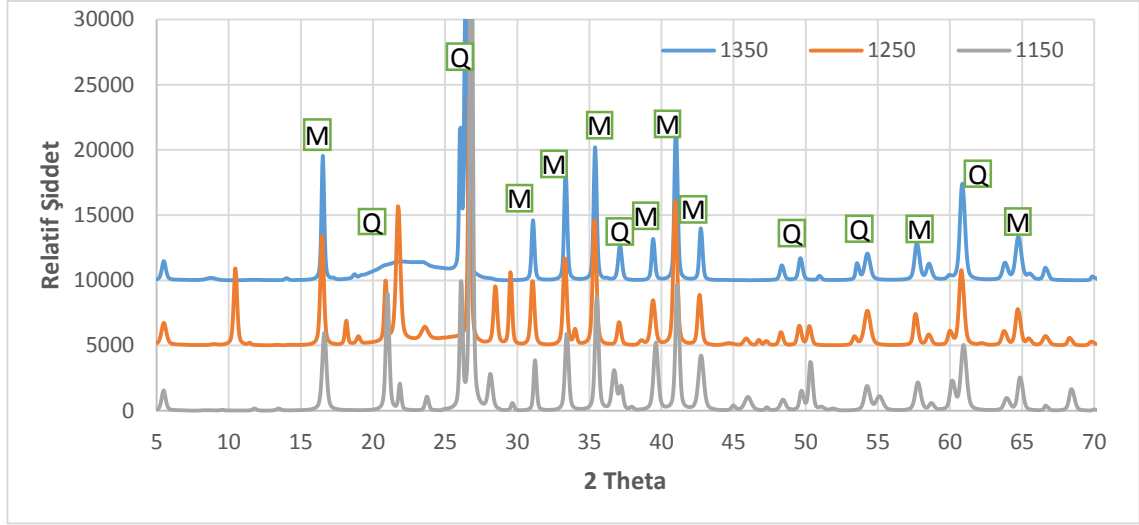


Şekil 7.18. Farklı sıcaklıklarda F15B00 numunesinin XRD paterni

Şekil 7.19’da F05B05 numunesinin XRD paternlerine bakıldığında sıcaklığın yükselmesi ile birlikte kuvars fazına ait pik şiddetlerinde azalma, müllit fazına ait piklerin şiddetinde 1150°C’den 1250°C’e geçişte bir miktar artış gözlenmiş, 1350 °C sıcaklıkta ise müllit piklerinin şiddetinde değişiklik olmamıştır. Referans numune ile kıyaslandığında kuvars pik şiddetlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak 1350°C sıcaklıkta kuvars pik şiddeti oldukça azalmıştır. Şekil 7.20’ de F00B10 numunesinin XRD paterni verilmiştir. Kompozisyonun XRD paterni F05B05 numunesinin XRD paterni verilmiştir. Kompozisyonun XRD paterni F05B05 kompozisyonu ile kıyaslandığında farklılık görülmemiştir. Bor ilaveli F05B05 ve F00B10 numunelerine ait müllit pik şiddetleri, referans numuneye göre yüksek olduğu görülmüştür.

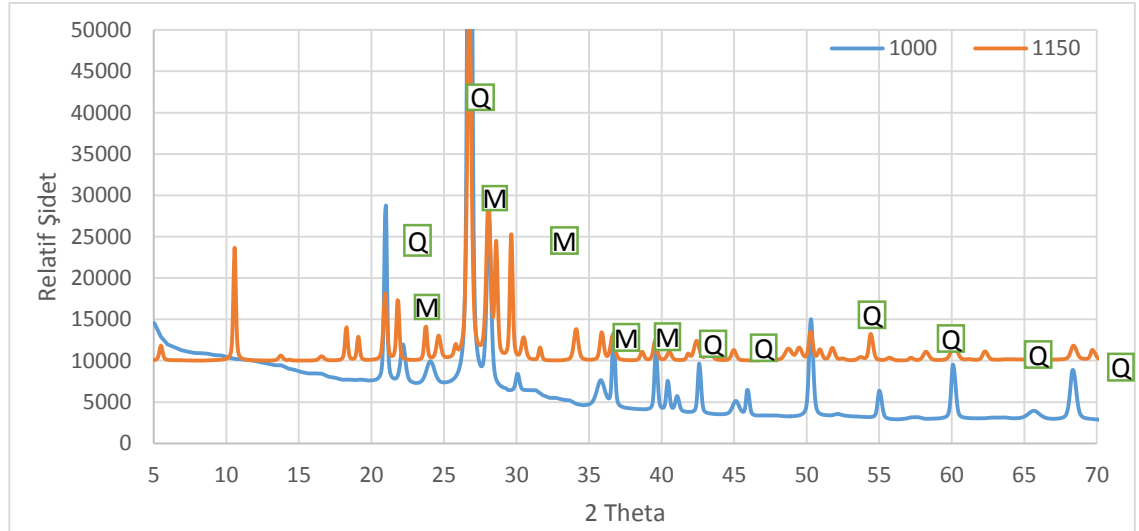


Şekil 7.19. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş F05B05 numunesinin XRD paterni



Şekil 7.20. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş F00B10 numunesinin XRD paterni

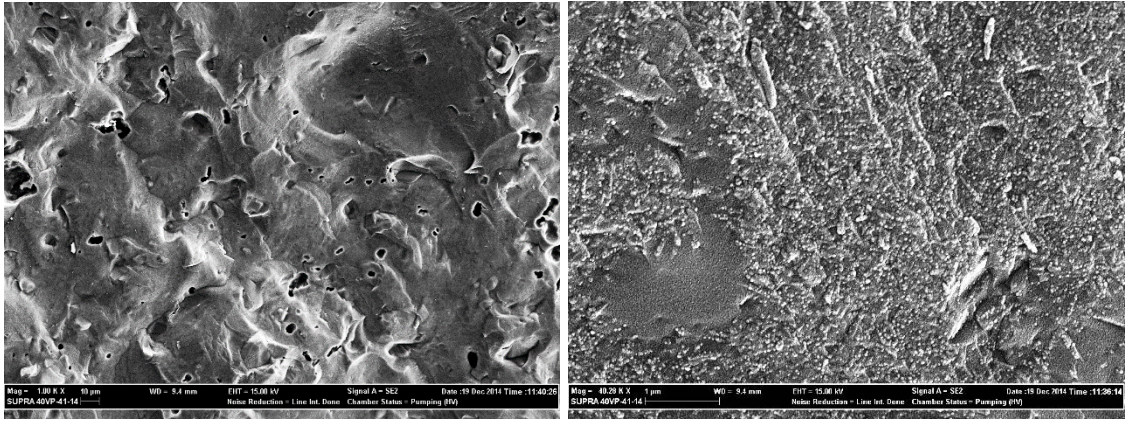
Şekil 7.21’de bor içeriği %25 olan ve 1000 ve 1150°C sıcaklıkta sinterlenen F00B25 kompozisyonunun XRD paterni yer almaktadır. 1000°C sıcaklıktan 1150°C sinterlenme sıcaklığına geçildiğinde müllit fazlarının oluşmaya başladığı gözlenmektedir. Ancak pik şiddetleri diğer kompozisyonların 1150°C’deki XRD paternleri ile kıyaslandığında müllit piklerinin yine de zayıf olduğu görülmüştür. Buna göre bor atığı artışının bünyede müllit oluşumunu azalttığı tespit edilmiştir.



Şekil 7.21. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş F00B25 numunesinin XRD paterni

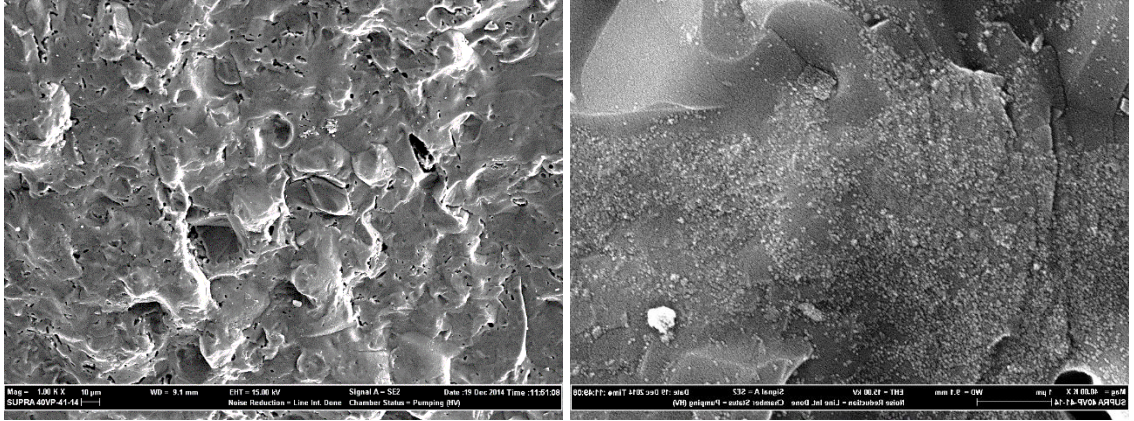
7.2.11. Mikroyapı analizleri

Mikroyapı analizleri için hazırlanan numuneler %5'lik HF çözeltisinde 40 sn süre ile dağlanmıştır. Şekil 7.22 ve 7.23'de referans F15B00 numunesinin mikroyapı analizi verilmiştir. Her iki sıcaklıkta da (1250 ve 1350°C) eş eksenli müllit kristallerinin oluştuğu görülmektedir. 1250 °C'de sinterlenen numunenin genel mikroyapı görüntüsü (Şekil 7.22 (a)) ile 1350°C'de sinterlenen numunenin genel mikroyapı görüntüsü (Şekil 7.23 (a)) kıyaslandığında gözenek çaplarında sinterleme sıcaklığı artışı ile birlikte bir miktar azalma olduğu görülmektedir.

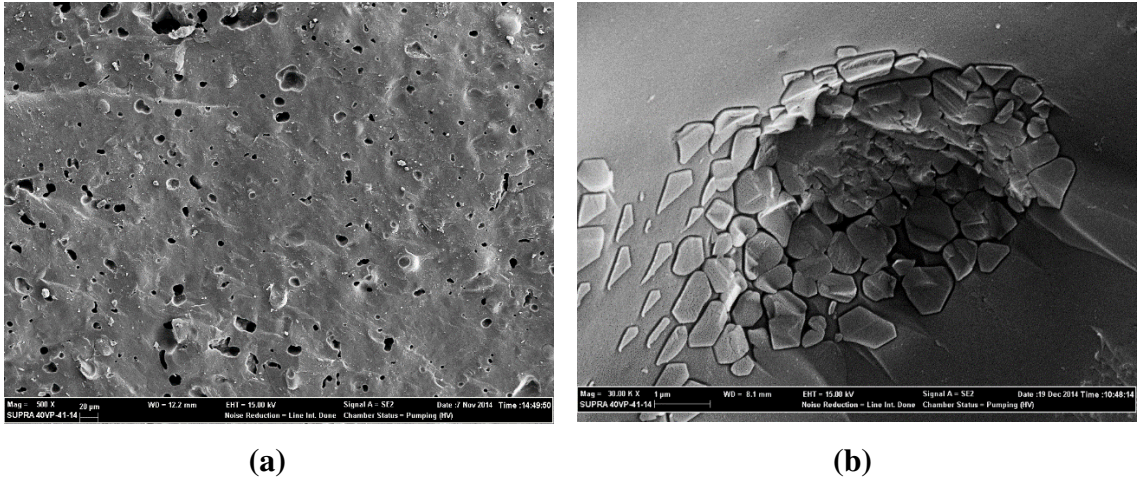


Şekil 7.22. F15B00 reçetesi 1350°C'de sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (a)1000X, (b) 40.000X.

Şekil 7.24'de F05B05 (1350°C) kompozisyonuna ait mikroyapı görüntüler verilmiştir. Oluşan kristal yapılar görülmektedir. Genel mikroyapı görüntüsünde Şekil 7.24 (d) kapalı gözenekler dikkati çekmektedir. Aynı kompozisyonun 1250°C sinterlenmiş olan numunesine ait görüntüsü Şekil 7.25'de verilmektedir. 1250°C'de gözeneklerin varlığı rahatça tespit edilebilmektedir. Nitekim He-piknometre ile yapılan deneyde de sıcaklık artışıyla açık gözeneklerin azaldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle mikroyapı görüntüleri elde edilen kapalı gözenek-açık gözenek verilerini destekleyici nitelik taşımaktadır. 1250°C'de gözeneklerin şekilleri düzensiz yapıda iken 1350°C'de ergiticilerin eriyerek oluşturduğu küresel şekilli kapalı porlar gözlenmiştir. Ayrıca 1350°C 'de sinterlenen numunedeki iğnemi yapıların 1250°C'de daha az oluştuğu görülmektedir.

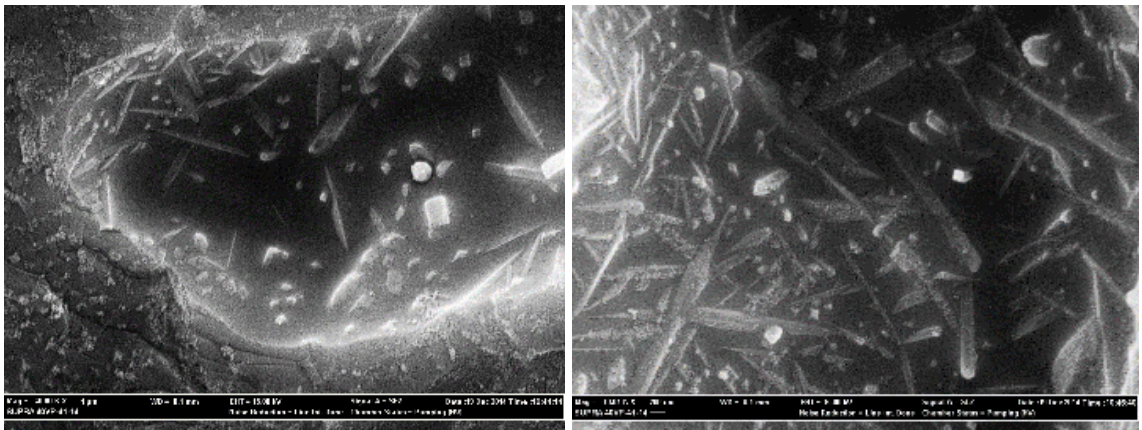


Şekil 7.23. F15B00 reçetesi 1250°C’de sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (a) 1000X, (b) 10.000X.



(a)

(b)

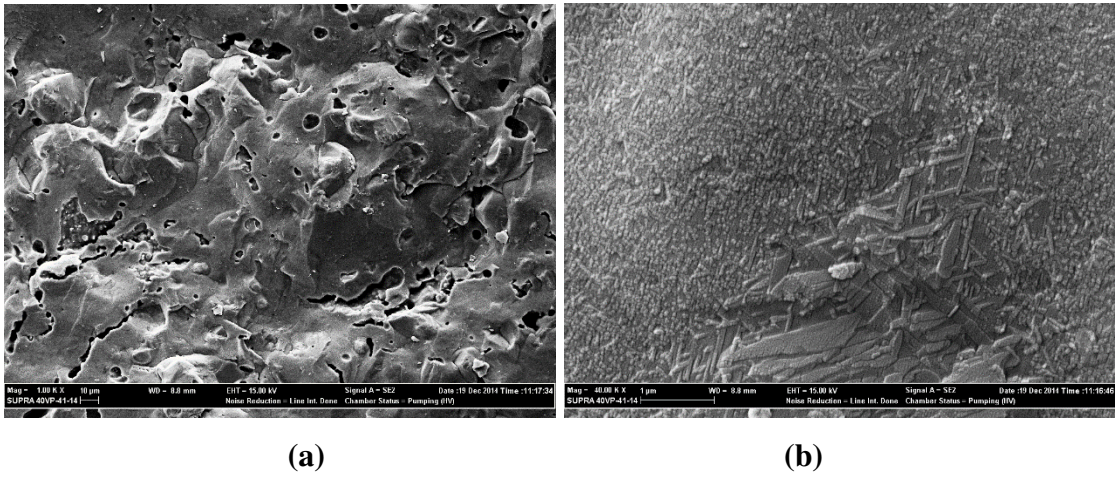


(c)

(d)

Şekil 7.24. F05B05 reçetesi 1350 °C’de sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (a) 500X, (b) 30.000X, (c) 40.000X, (d) 40.000X.

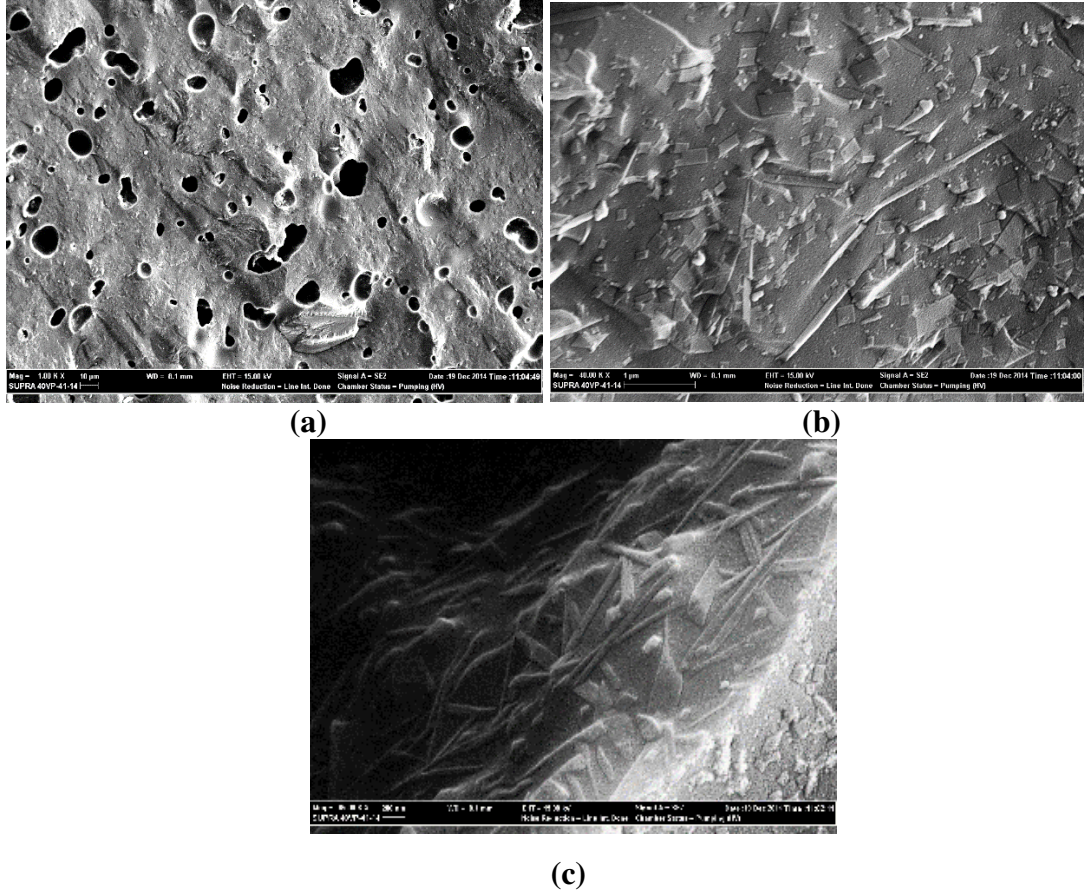
İğnemsî yapılar mukavemet ve deformasyon gibi birçok faktörü etkilediğinden müllit kristallerinin Şekil 7.24 (c) ve (d)'de görüldüğü gibi eş eksenli değil iğnemsî yapıda olması istenir. İğnemsî yapı yüksek sıcaklıklarda oluşur. Bu nedenle 1350°C ve 1250°C'de sinterlenen numunelerin mikroyapıları kendi içlerinde kaşılaştırıldıklarında yüksek sıcaklıklarda iğnemsî yapı müllit tanelerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Her iki numunede de oluşan müllit tanelerinin boyutları 200 nm-1µm aralığında değişkenlik göstermektedir. Şekil 7.24 (b)'de kalıntı kuvars taneleri görülmektedir. Kuvars tanelerinin sinterlenme sırasında ergitici içerisinde çözünmesi beklenir. Çözünmeyen kuvars taneleri Şekil 7.24 (b)'deki gibi bir görüntü oluşturabilir.



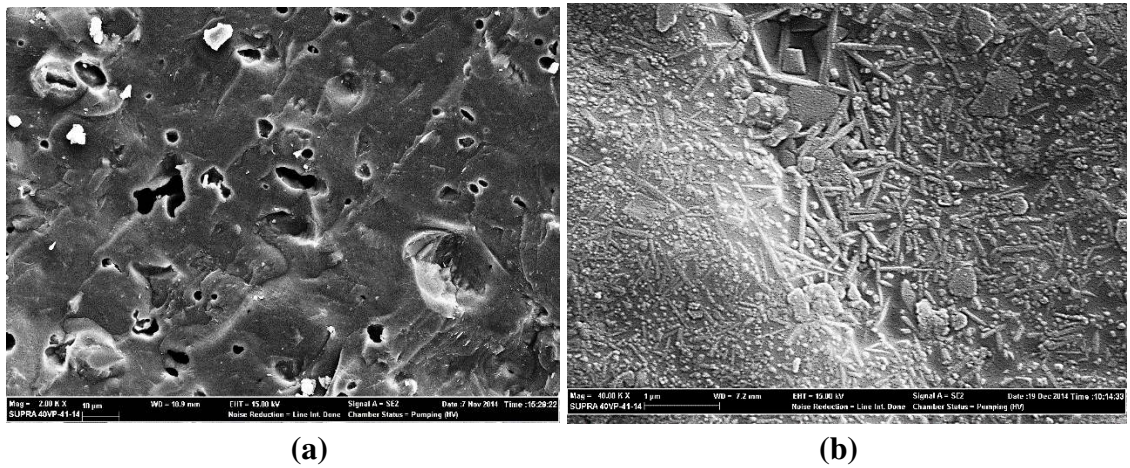
Şekil 7.25. F05B05 reçetesi 1250°C'de sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (a)1000 X (b) 40.000X.

Şekil 7.26'da F00B08 kompozisyonunun 1350°C'de sinterlenmiş numunesinin mikroyapı görüntüleri yer almaktadır. Gözenek boyutları 5µ ile 50µ arasında değişmektedir (Şekil 7.26 (a)). Oluşan eş eksenli ve eş eksenli müllit kristalleri de Şekil 7.26 (b) ve (c)'de görülmektedir. F00B08 kompozisyonunun 1250°C'de sinterlenmiş numunesinin mikroyapı görüntüleri Şekil 7.26 'da verilmektedir. Şekil 7.27 (a)'da F00B08 kompozisyonunun 1250°C'de sinterlenmiş numunesine ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir. 1250°C'de gözeneklerin şekilleri düzensiz yapıda iken 1350°C'de ergiticilerin eriyerek oluşturduğu küresel şekilli kapalı porlar gözlenmiştir. Ayrıca He-piknometre ile tespit edilen; kapalı por yüzdesinin de sıcaklığın artışı ile birlikte arttığı olgusu mikroyapı görüntüleri ile desteklenebilir niteliktedir. Sinterlenme sıcaklığını 1350°C'den 1250°C'ye düşmesi ile kapalı gözeneklerin çapları ortalama 5-10 µm'den 1 µm'ye kadar düşmüştür. Şekil 7.27 (b)' de yapıda oluşan müllit kristallerinin yapıları

verilmiştir. Eş eksenli ve iğnemi yapıdaki müllit kristallerinin 1250°C sıcaklıkta da oluştuğu görülmektedir.



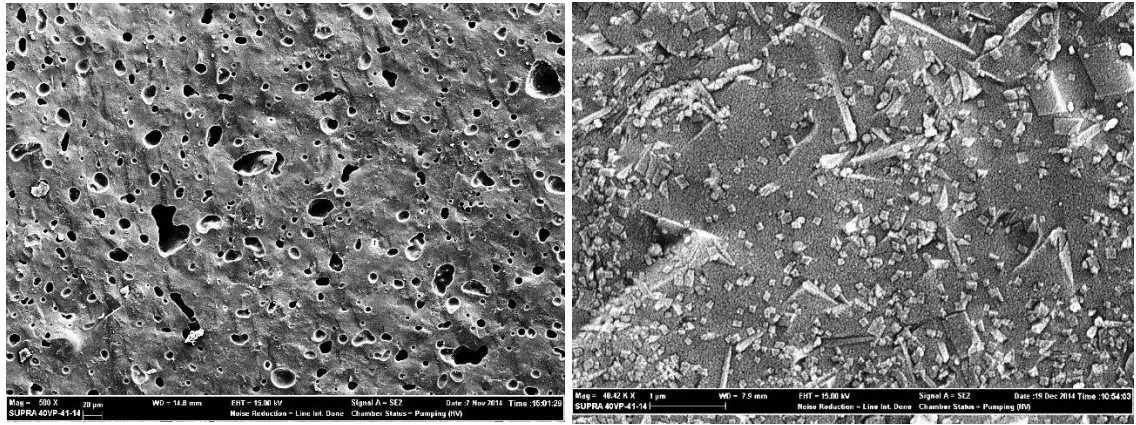
Şekil 7.26. F00B08 reçetesi 1350 °C’de sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (a)1000X, (b) 40.000X, (c)65.000X.



Şekil 7.27. F00B08 reçetesi 1250 °C’de sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (a)1000X, (b) 40.000X.

Bor atığı ilavesi %10 olan F00B10 kompozisyonunun 1350°C’de sinterlenmiş numunesine ait mikroyapı görüntüleri (Şekil 7.28 (a) ve (b)) incelendiğinde 1350°C’de sinterlenmiş numunenin 1250°C’de sinterlenmiş yapıdan daha fazla gözenek içerdiği tespit edilebilmektedir. He-piknometre ile yapılan gözeneklilik analizinde de benzer bir sonuca ulaşılmıştır. 1350°C’de toplam gözeneklilik %22,45 iken 1250°C’de %18,73’dür. Her iki sıcaklıkta sinterlenen numunelerin 40.000 X büyütmedeki görüntüleri kıyaslandığında iğnemi müllit yapılarının yerini eş eksenli müllit tanelerinin aldığı görülmektedir. 1250°C’de sinterlenen numune (Şekil 7.29), daha yoğun birincil müllit kristallerine ait görüntü vermektedir.

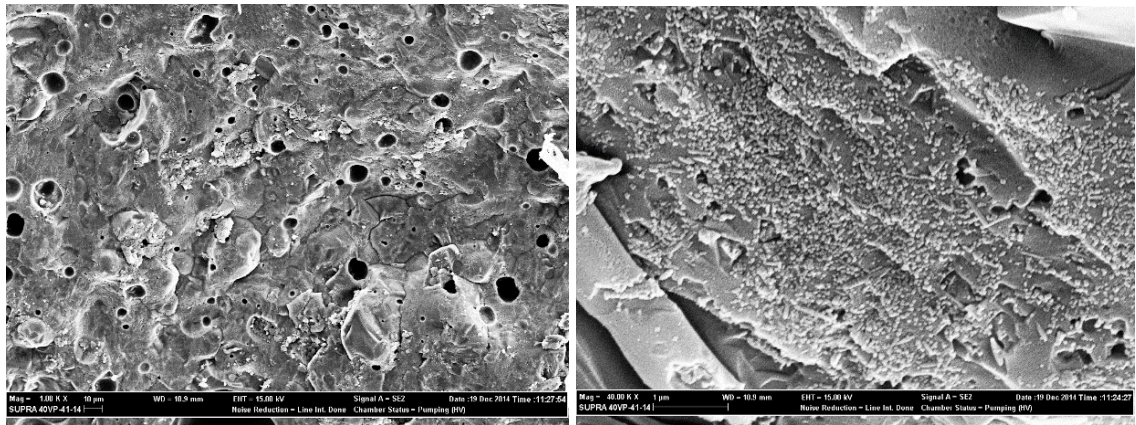
Numuneler kendi içerisinde bor atığı açısından değerlendirilecek olursa bor atığı ilavesiyle birlikte kapalı gözenek oluşumunda artış olduğu belirlenmiştir.



(a)

(b)

Şekil 7.28. F00B10 reçetesi 1350 °C’de sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (a)500X, (c)40.000X.



(a)

(b)

Şekil 7.29. F00B10 reçetesi 1250 °C’de sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (a)1000X, (b) 40.000X.

8. SONUÇLAR

-Bor atığı ilavesinin pişme küçülmesini etkilediği belirlenmiştir. Kompozisyon içerisindeki bor atığı ilavesinin artışıyla pişme küçülmesi artmıştır.

-Bor atığı ilaveli kompozisyonların tümü için sinterlenmenin 1150°C’de tamamlandığı ve su emmenin % 0’a düştüğü gözlenmiştir.

-Boroksit atığı içeren numunelerde artan sinterlenme sıcaklığı ile açık gözeneklilik azalırken kapalı gözenekliliğin arttığı gözlenmiştir.

-Bor atığı düşük sıcaklıklarda (<1150°C) referans numuneye göre yüksek mukavemet sağladığı ancak 1150°C üzerindeki sıcaklıklarda sinterlenen bor atığı içeren numunelerde kapalı porozite oluşumunun artması nedeniyle gövde mukavemetinin azaldığı tespit edilmiştir.

-Boroksit atığı ilavesi ile düşük sıcaklıklarda (<1150°C) referans porselen kompozisyonuna göre çarpma dayanımında 3,5 kata kadar artış sağlanmıştır.

-Boroksit atığı ilavesi ile bünye beyazlık değeri L, 84,59’dan 89,71’e yükselmiştir.

-Bor atığı oranı arttıkça sinterlenme sonrası deformasyonun arttığı gözlenmiştir.

-Porselen gövdelerde ergitici oksit olarak potasyum feldspat yerine bor atığı kullanılarak (presle şekillendirme yöntemi için) eşdeğer özelliklerde porselen gövde üretimi yapılabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Akkurt S. and Ozcan S., “ANN Model Predicts Floor Tile Properties”, *American Ceramic Society Bulletin*, 83(2): 9101- 9109 (2004).
- Andersen, P.J., and Johansen, V., “Particle Packing and Concrete Properties”, *The American Ceramic Society, Inc.*, Westerville, Ohio 111-147 (1991).
- Bayraktar, İ., Anceschi G. “Çok Kaliteli Porselen Yer Karoları için Ultra Beyaz Sodyum Feldispat Üretimi”, 5. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, 1-4 (2004).
- Bergstrom L.,”Colloidal Processing of Ceramics , Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, Krister Holmberg, *John Wiley & Sons. Ltd.*, Stokholm, 201-217 (2001).
- Brindley, G.W., Nakahira M., “The kaolinite-mullite reaction series: II. Metakaolin”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(7): 314-318 (1959).
- Carty, M. W., Senepati U., “Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evaluation and Mechanical Behaviour”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1): 3–20 (1998).
- Chen, C.,Y., ve Tuan, W.,H., “Evolution of mullite texture on firing tape-cast kaolin bodies”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85(5): 1121-1126 (2002).
- Çalış Açıkbş, N., Ozcan, S., Açıkbş, G., Tegmen, S., “Thermal shock behaviour of α : β -SiAlON–TiN composites”, *Ceramic International*, 40(2): 3611-3618 (2014).
- Çiğdemir G., Kara A., Kara F., “Porselen Karo Bünyelerine Borik Asit İlavesinin Etkileri”, *I. Ulusal Bor Çalıştayı*, Ankara, 19-24 (2005).
- Dinger, D., ve Funk, J.E., “Particle Packaging Phenomena And Their Application in Materials Application”, *Mrs Bulletin*, 22 (12): 19-23 (1997).
- Dinsdale A., *Pottery Science Materials, Process and Products, Ellis Horwood Ltd.*, West Sussex, 1986.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Djangang C., N., Elimbi, A., Melo, U.,C., Nkoumbou, C., Lecomte, G., Yvon, J., Bonnet, J.,P., Njopwouo, D., “Characteristics and ceramic properties of clays from Mayoum deposit (West Cameroon)”, *Industrial Ceramics*, 27(2): 79-88 (2007).
- Duval, D.,J., Risbud, S.,H., ve Shackelford, J., F., “Mullite” , Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing, Shackelford, J. F., Doremus, R., H., *Handcover*, US (2008).
- Elmas S., “Bor Bileşiklerinin Seramik Döküm Çamurularında Kullanımı”, Yüksek lisans tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir (2003).
- Emrullahoğlu Ö.F., Özçelik F. "Etibank Kırka Boraks atığının yer karosu bünye özelliklerine etkisi" *1. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Kütahya, 213-218 (2002).
- Erdoğan Y., Baydır A., Eti Maden Kırka Bor İşletmesi Atıklarının Yapı Analizi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 31, 39-49, (2013).
- Ergöz Güngör F., “ Daha Az Enerji İle Yumuşak Porselen Üretiminin İncelenmesi”, Doktora tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir (2009).
- Eti Maden, Intl: www.etibor.gov.tr , (Ziyaret edilme tarihi: 2013)
- Frederick, V., Lawrence, J.R., “Industrial Minerals and Rocks” *AIME*, New York (1975).
- Genç, S., Sevin, V., Özşeker, A..ve Çakı, M., “Eti Kırka Boraks İşletmesi Konsantratür Atığının Sır- Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi”, *4. Seramik Kongresi*, Eskişehir, 119-124 (1998).
- German, R.M., “Powder Metallurgy Science”MPIF Princeton N.J. 1984.
- Haher, R. A., ve Smith, P. A., “Overview of Traditional Ceramics”, Engineered Materials Handbook, *ASM International*, Ohio, 3-15 (1991).
- Heinrich, R.,” A pressing matter”, *Ceramic Industry*, 150(6): 47-51 (2000).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Heinrich, J.G., ve Gomes, C.M., “Introduction to Ceramics Processing”, http://www.ceramics-processing.com/fileadmin/ceramics/Introduction_to-Ceramics_processing.pdf, (2015).
- Hızal, M., “Potasyum Feldspatların Dünyü, Bugünü ve Yarını”, *2.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, 31–39 (1997).
- Iqbal Y., ve Lee W.E., “Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain” *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (12): 3121–27 (2000).
- Iqbal, Y. ve Lee, W. E., “Fired Porcelain Microstructure Revisited,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (12): 3584–90 (1999).
- Iqbal Y., “On The Glassy Phase In Tri-Axial Porcelain Bodies”, *J Pak Mater Soc*, 2(2): 62-71, (2008).
- Jouenne C.A, “Traité de céramiques et matériaux minéraux”, *Septima*, Paris, 2001.
- Kadioğlu H., Sert ve Yumusak Porselenlerde Pisirim Sıcaklıkları ve Sürelerinin Düşürülmesi, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir (2009).
- Karaağaç Z., “Stoneware Masseye Farklı Katkılar İlave Ederek Massenin Teknik Özelliklerinin İyileştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyon (2006).
- Karasu B., Kaya G.,ve Yurdakul H., “Etibor Kırka Boraks İşletmesi Konsantre Ve Türev Atıklarının Duvar Karosu Bünye Özelliklerine Etkisi,” *1. Uluslararası Bor Sempozyumu*, 224–228, (2002).
- Kartal, A., Sır ve Sırlama Tekniği, *Çizgi Matbaacılık*, Banaz, (1998).
- Kılıçaslanlar Seramik San. ve Tic. Ltd.Şti., Intl: www.kilicaslanlarseramik.com (Ziyaret edilme tarihi, 08.07.2012)

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kibici, Y., Seramik Hammaddeleri Ve Teknolojik Özellikleri, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayınları*, Afyon (2002).
- Kingery, W.D., Bowen H.K., Uhlman, D.R., Introduction to Ceramics, *John Willey & Sons*, New York, 1976.
- Kingery, W.D., Ceramic Fabrication Processes, *The MIT Press*, USA, 1963.
- Kobayashi, Y., Ohira O., Ohashi Y., ve Kato, E., “Vitrification of Whiteware Bodies in Alumina-Feldspar-Kaolin System”, *J. Japan. Ceram. Soc.*, 100(5): 743–49 (1992).
- Kumar H., Kara A., Kumar S., “Investigation Of Boron Waste Behaviour İn Tile Production”, *Journal of the European Ceramic Society*, 27: 1715–1720 (2007).
- Kurama S., Kara A., Kurama H., “The Effect Of Boron Waste in Phase And Microstructural Development Of A Terracotta Tile During Firing”, *Journal of the European Ceramic Society*, 26: 755–760 (2006).
- Lacource, W.C., Stevens, H.C., Borate Glasses: Structure, Properties, Applications, Material Science Research, *Plenum Press*, New York, 1978.
- Lippert sırlama broşürü, Intl: www.lippert.de (09.04.2015)
- Lundin, S. T., “Electron Microscopy of Whiteware Bodies”, *Transactions of the IVth International Ceramics Congress*, Florence, 383–390 (1954).
- Lundin, S. T., “Microstructure of Porcelain” *American Ceramic Society Symposium*, 93–106 (1964).
- Lyday, P.A., Boron, *Bureau Of Mines*, Washington D.C., 1996.
- Mangulkar M. N., Dr. Jamkar S.S. “Review of Particle Packing Theories Used For Concrete Mix Proportioning”, *International Journal Of Scientific & Engineering Research*, 4 (5): 143-148 (2013).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Mattyasovszky-Zsolnay, L. “Mechanical Strength of Porcelain,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 40(9):299–306 (1957).
- McCrum, N.G., Buckley, C.P., and Bucknall, C.B., “Principles of Polymer Engineering”, *Oxford Science Publications*, Oxford (1988).
- Nizamoğullar, E., “Kalsiyum İçerikli Feldispatların Porsele Bünyelerde Kullanılabilirliği”, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir (2007).
- Norton, C. L., “The Influence of Time on Maturing Temperature of Whiteware Bodies:II”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 14(3):192–206 (1969).
- Norton, F. H., Elements of Ceramics, *Addison-Wesley*, Cambridge, 1952.
- Olum M.Volkan, Gula Mehmet, Karabıyık E., Zeybek M.S., Termik Santral Ve Bor Atıklarının Duvar Karosu Massesinde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, *9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Ankara, 2010.
- Özer Turgay, A., Yumusak Porselen Bünyede Vollastonit Kullanımı Bünyeye Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir (2009).
- Porselenin Üretim Aşamaları, Porland Porselen San. Tic. A.Ş., Intl: www.porland.com.tr, (Ziyaret edilme tarihi, 17.06.2012).
- Rado, P., “The Strange Case of Hard Porcelain”, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 70(4):131-39 (1971).
- Sağlam G. "Kırka Bor Atığının porselen bünyede kullanılabilirliğinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyon (2003).
- Schuller, K. H., “Reactions between Mullite and Glassy Phase in Porcelains”, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 63 (2): 103–17 (1964).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Shu, Z., Garcia-Ten, J. Monfort, E., Amoros, J.L, Zhou, J., Y.X., “Cleaner Production Of Porcelain Tile Powders Granule And Green Compact Characterization”, *Wang Ceramics International*, 38 (1): 517–526 (2012).
- Singer F., Singer, S.S., Industrial Ceramics, *Chapman and Hall*, London, 1960.
- Smith, R.A., “Boric oxide, boric acid, and borates”, *Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1(4): 263–280 (1985).
- Sonuparlak, B., Sarikaya, M., ve Aksay, I.,A., “Spinel phases formation during the 980 °C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(11): 837-842 (1987).
- Sosman R. B., The Phases of Silica, Rutgers *University Press*, New Brunswick, 1965.
- STA Makine Çevre Teknolojileri İnşaat Sanayi Ticaret Şirketi, Filter pres şematik gösterimi, Intl: www.stamakina.com., (Ziyaret edilme tarihi, 17.06.2012)
- TSE 10850, Porselen Sofra Eşyası, (2004).
- Uslu T., Arol, A.I. “Use of boron waste as an additive in red bricks”, *Waste Managment*, 24(2):217-20 (2004).
- Uz, V., Özdağ H., Hacıoğlu E. “Investigation of CaSO₄.2H₂O addition to Kaoiin used in Porcelain Production”, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 16 (2008).
- Worrall, W., E., “*Clays and Ceramic Raw Materials*”, *Halsted Press*, New York, 1975.
- Yaman, C., “Bor Minerali Atıklarının Seramik Endüstrisinde Kullanılabilirliği”, *VIII. Ulusal Kil Sempozyumu*, Kütahya, 345-352 (1997).
- Yet G., Yer Karosu Bünyelerinde Farklı Ergiticilerin Çamur Reolojisi ve Sinterleme Üzerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir (2007).

Ek-1**PORLAND PORSELEN A.Ş.**

1976 yılında açılan ilk züccaciye mağazası ile temelleri atılan Porland markasının, doğuşu sayılabilecek bu ilk adımdan sonra, 1984 yılında İmge Ticaret şirketi kurularak özellikle gastronomi tüketicilerine yönelik masa üstü malzemeler pazarlama faaliyeti yürütülür. 1980'lerin sonuna doğru üretime yöneliş başlar. 1992'de Gebze'de, Porland Porselen San. ve Tic. A.Ş kurulur. Artan pazar taleplerini karşılayabilmek ve ihracatı desteklemek amacıyla 1996 yılında Bilecik tesisleri faaliyete geçer.

Porselen üretiminin yanısıra portföyündeki üç markası (Festino, Fiamma, Porland Style), yılda yaklaşık 70 milyon adet üretim kapasitesi ile sektörde önemli bir yere sahip olan Porland, dört ana bölgede 30'dan fazla ülkeye üretiminin % 65'ni ihraç etmektedir.

Porland, Türkiye'nin ilk renkli porselen üretimini yapan ve Türk Standartları Enstitüsünün 10850 kalite belgesine ilk sahip olan, ayrıca İngiliz kalite standardı olan BS 4034 belgesine sahip yerli porselen üreticisidir.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Pınar ÖZEN
Doğum Yeri ve Tarihi : Bandırma /04.12.1990



Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya ve Süreç Mühendisliği, 2008-2012
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Makine ve İmalat Mühendisliği (Çift Anadal), 2010-2013
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce, Farsça
Bilimsel Faaliyetleri :

P. Ozen, S. Ozcan, “Utilization of Boron Containing Waste in Hard Porcelain Body”,
SERES 2014 3rd International Ceramic, Glass Porcelain Enamel Glaze And
Pigment Congress, Bildiri tam metni online olarak yayınlanmıştır, 15-17 October
2014, Anadolu University, Eskişehir, Turkey.

N. Calis Acikbas, **P. Ozen** and F. Kara, "The Correlation Between Intergranular Phase
Coalescence and Z Value of SiAlON-TiN Composites", ISITES2014 2nd
International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science
konferansı dahilinde "ISITES2014 Proceedings Book" online olarak yayınlanmıştır
18-20 June, 2014, Karabük, Turkey.

P.Ozen, N. Calis Acikbas and F. Kara, "The Influence of TiN Particle Size on
Microstructure and Mechanical Properties of SiAlON-TiN Composites",
NanoTR10, Konferans bildiriler kitabı, 17-21 June 2014, Yeditepe University,
İstanbul, Turkey.

P. Özen ve N. Calis Acikbas, “Süper Alaşım İşlenmesine Yönelik SiALON Esaslı Seramik Kesici Uçlarda Katı Çözünürlük-Tane Sınır Fazı Kristalizasyonu İlişkisi”, Sözlü Sunum, II. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi (UKMÖK2) Konferansı Bildiriler Kitabı, 167- 169, 4-6 Mayıs 2013, Ankara.

İş Deneyimi

Stajlar : Bien Yapı Ürünleri Sanayi Turizm Ve Ticaret A.Ş.
Sançim Çimento A.Ş.
Porland Porselen A.Ş.

Projeler :

“Süper alaşımların işlenmesine yönelik SiALON esaslı seramik kesici uçların geliştirilmesi” Tübitak kariyer geliştirme projesi, Bursiyer öğrenci, (Proje Yöneticisi: Doç. Dr. Nurcan Çalış Açıkbaş), 2012-2013.

“Porselen gövdelerde bor atığının kullanımı ve karakterizasyonu”, Bilimsel Araştırma Projesi, Proje araştırmacısı, (Proje Yürütücüsü: Yrd. Doç. Dr. Selçuk ÖZCAN) 2014-2015

Çalıştığı Kurumlar : Porland Porselen A.Ş. (2013-...)

İletişim

Adres : Porland Porselen A.Ş. 2. Organize Sanayi Bölgesi, Gülümbe Köyü Mevkii 11210, Merkez/ Bilecik

Tel:0 228 216 01 41

E-Posta Adresi: pozen@porland.com.tr

Tarih: 04/06/2015