

**SPODUMEN KATKILI PORSELEN KAROLARIN
LEKELENME DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

Tuna AYDIN

Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Mart – 2012

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tuna Aydın'ın Spodumen Katkılı Porselen Karoların Lekelenme Davranışlarının İncelenmesi başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 20/01/2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. ALPAGUT KARA	
Üye	: Prof. Dr. ENDER SUVACI	
Üye	: Prof. Dr. YAŞAR UÇBAŞ	
Üye	: Prof. Dr. FERHAT KARA	
Üye	: Doç. Dr. TANER KAVAS	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

SPODUMEN KATKILI PORSELEN KAROLARIN LEKELENME DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

TUNA AYDIN

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Alpagut Kara
2012, 197 sayfa**

Porselen karo üretim sürecinin son aşaması olan parlatma aşaması düzgün ve parlak bir karo yüzeyi elde etmeye olanak sağlamaktadır. Ama bu aşama aynı zamanda karo yüzeyinden malzeme uzaklaşmasına neden olurken yüzeysel hatalarının ve kapalı porların da açığa çıkmasına yol açmaktadır. Sonuç olarak bu tip hatalar lekelenme direncinin kötüleşmesine neden olur. Porselen karoların performansının geliştirilebilmesi için yüzey mikroyapısının lekelenme direnci üzerine etkisinin iyi anlaşılması önem kazanmaktadır. Bu çalışmada, porselen karoların lekelenme direnci üzerine spodumen ilavesinin etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak standart bir porselen karo reçetesinde maksimum ağırlıkça % 4 spodumen sodyum feldispat yerine kullanılmıştır. Öte yandan kuvars ve camsı faz arasındaki termal genleşme katsayısındaki farklılık camsı fazın mikroskobik kalıntı basma gerilimlerine maruz kalmasına neden olur. Bu gerilimler neticesinde oluşan çatlaklar ve kuvars tanelerinin etrafında olan tane çıkmaları da bünyelerin lekelere karşı daha hassas olmalarına neden olmaktadır. Bu etkilerde göz önünde bulundurularak reçetelerden kuvars çıkarılmıştır. Elde edilen sonuçlar spodumen ilavesinin sinterleme esnasında düşük viskoziteli sıvı faz oluşturarak porların uzaklaşmasını sağladığını göstermiştir. Böylece yüksek yoğunluklu, yüksek mekanik mukavemetli ve daha yüksek lekelenme dirençli bünyeler elde edilmesi sağlanmıştır. Diğer bir yandan da bu tez çalışmasında alternatif bir ergitici olarak spodumenin kullanılması ile spodumen-kuvars ve spodumen-kil arasındaki reaksiyonlarla lityum alümina silikat fazlarının oluştuğu saptanmıştır. Tespit edilen bu yeni faz lekelenme direnci açısından önemli bir bakış açısı kazandırmıştır. Lekelenme direnci üzerine en önemli etkilerden biri olan kuvars tanelerinin etrafında oluşan aspekt oranı 4 den büyük mikro çatlakların bu yeni lityum alümina silikat fazları tarafından doldurularak en aza indirilebildiği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lekelenme direnci, porselen karo, spodumen, kuvars içeriği, mikroyapı

ABSTRACT

PhD Dissertation

INVESTIGATION OF STAIN RESISTANCE OF THE PORCELAIN TILES DOPED BY SPODUMENE

TUNA AYDIN

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Alpagut KARA
2012, 197 pages**

The polishing step which is the last porcelain tile production process allows obtaining a very smooth and glossy surface. While this process results in a material removal from tile surface it leads to emerge the superficial defects and closed pores. All of these defects lead to worsen the stain resistance of the porcelain tiles. A better understanding of the role of the surface microstructure on stain resistance is also fundamental in order to improve the tile performance. Aim of this study is to investigate the influence of the composition on stain resistance of the porcelain tiles. In accordance to this aim; firstly, spodumene (max 4 wt %) was used in stead of Na feldspar in a standard porcelain tile compositions. On the one hand, the difference between thermal expansion coefficients of quartz and the glassy matrix has a strong effect by subjecting the glassy matrix to microscopic residual compressive stress. Particle detachment and cracks around quartz particles also gives rise to become more sensitive bodies against to stain. Because of these effects, it was also prepared to porcelain tile compositions without quartz content to enhance stain resistance of the porcelain tiles. The results showed that spodumene addition provides to increase stain resistance by forming a low viscosity liquid phase during firing with a decrease of both closed porosity and average pore size, also with increasing bulk density. It was also observed that resistance to stain of the porcelain tiles was increased through removal quartz content. On the other hand, it was detected that lithium alumina silicate phases was formed as a result of reactions between spodumene-quartz and spodumene-clay. This new phase brings in a new aspect in terms of stain resistance of the porcelain tiles. It was determined that microcracks around the quartz particles which is one of the most important effect on stain resistance was filled by lithium alumina silicate phases

Keywords: Stain resistance, porcelain tile, spodumene, quartz content, microstructure

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi, hoşgörü ve yardımları hep yanımda olan, üzerimde çok büyük emeği olan ve kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum, saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Alpagut Kara'ya en derin şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarımın değerlendirilmesinde ve yönlendirilmesinde değerli görüşleriyle bana katkıları olan tez izleme jürimdeki değerli hocalarım Prof. Dr. Ender Suvacı ve Prof. Dr. Yaşar Uçbaş'a teşekkür ederim.

Doktora öğrenimim sırasında karşılaştığım sıkıntılı durumlarda çalışmalarımın devamı için destek olan hocam Prof. Dr. Ferhat Kara'ya teşekkür ederim.

Endüstriyel danışmanım Seranit Seramik Granit A.Ş. Fabrika Müdürü Sayın Ercan Çelik ve Teknoloji Müdürü Sayın Osman Doğan'a, Seranit Seramik Granit A.Ş. bünyesinde çalışan tüm personele çalışmalarına olan katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Seramik Araştırma Merkezi personeli Sayın Pervin Dağ, Sayın Zehra Emel Oytaç, Sayın Erkan Sarın ve Sayın Mustafa Çobancı'ya katkılarından dolayı teşekkür ederim. Doktora öğrenimim boyunca aynı çalışma ortamını paylaştığımız Endüstriyel Doktora Programındaki başta Baran Tarhan, Hasan Sarı, Nazım Kunduracı, Özkan Kurukavak ve Özgür Cengiz olmak üzere tüm çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Saygıdeğer annem Nevin Aydın, babam Ekrem Aydın'a üzerimdeki sonsuz emekleri için çok teşekkür ederim.

Sevgili eşim, hayat arkadaşım Emine Günay Aydın'a sevgisi, anlayışı ve hep yanımda olduğu için çok teşekkür ederim.

Tuna AYDIN

Mart, 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii

1. GİRİŞ	1
1.2. Porselen Karoların Parlatılması.....	8
1.2.1. Yüzey seviyeleme	9
1.2.2. Kaba öğütme - parlatma	11
1.2.3. İnce parlatma	12
1.3. Porselen Karoların Pişirimi ve Sinterleme Mekanizmaları.....	13
1.3.1. Pişirim çevrimi	14
1.3.2. Pişirim çeşitleri	14
1.3.3. Fırın bölgeleri.....	15
1.3.4. Porselen karo bünyelerde gelişen reaksiyonlar, sinterleme aşamaları ve viskoz sinterleme modeli.....	17
1.3.4.1. Frenkel modeli.....	24
1.3.4.2. Mackenzie-Shuttleworth modeli.....	24
1.3.4.3. Scherer modeli.....	25
1.4. Kimyasal Bileşim İle Viskoz Akış Sinterlemesi Arasında İlişki	28
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
2.1. Kompozisyon Çalışmaları.....	39
2.1.1. Kullanılan hammaddeler	39
2.1.2. Reçete hazırlama	40
2.1.3. Standart test ve karakterizasyon çalışmaları	41
2.1.3.1. Tane boyut dağılımı	41

2.1.3.2. Su emme.....	42
2.1.3.3. Boyut değişiminin tespiti.....	43
2.1.3.4. Yoğunluk ve % görünür porozite ölçümü.....	43
2.1.3.5. Yüzey pürüzlülüğün tespiti.....	44
2.1.3.6. Renk ölçümleri.....	45
2.1.3.7. Mukavemet.....	45
2.1.3.8. Elastik modül.....	46
2.1.3.9. Doğrusal ısı genleşme katsayısı tespiti.....	46
2.1.3.10. DTA-TG analizleri.....	46
2.1.3.11. Lekelenme direncinin tespiti.....	47
2.1.3.12. Temassız optik dilatometre cihazı ile sinterleme davranışlarının tespiti.....	48
2.1.3.13. Fleksimetre ile piroplastik deformasyon eğilimi ve viskozite.....	49
2.1.3.14. Yüksek sıcaklık sürünme hızı tayini.....	50
2.1.3.15. Faz analizleri.....	51
2.1.3.16. Mikroyapı analizi.....	51
2.2. LAS (Lityum-Alümina- Silikat) Cam - Seramik Sistemlerin Araştırılması.....	52
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve SONUÇLAR	53
3.1. Hammadde Karakterizasyonu	53
3.1.1. Kimyasal analiz.....	53
3.1.2. Faz analizleri	53
3.1.3. Termogravimetrik - Difrensiyel termal analiz (TG-DTA) ile dehidrasyon ve faz değişimlerinin tespiti.....	57
3.2. Reçete Çalışmaları	60
3.2.1. Tane boyut dağılımının tespiti	64
3.2.2. Teknolojik özellikler	69
3.2.3. Karakterizasyon çalışmaları.....	72
3.2.3.1. XRD.....	72
3.2.3.2. Isıl genleşme katsayısının tespiti.....	76

3.2.3.3. Termogravimetrik - Difrensiyel Termal Analiz (TG-DTA)	
ile dehidrasyon ve faz değişimlerinin tespiti.....	81
3.2.3.4. Optik dilatometre ile sinterleme davranışlarının	
incelenmesi.....	83
3.2.3.5. Piroplastik deformasyon eğilimi ve viskozite tespiti.....	90
3.2.3.6. Yüksek sıcaklık sürünme hızı.....	101
3.2.4. Lekelenme direnci.....	103
3.2.5. Mikroyapı gelişiminin elastik özellikler üzerine etkisi.....	133
3.2.6. Yüzey pürüzlülüğü.....	136
3.2.7. Kantitatif faz analizi.....	144
3.2.8. Mikroyapı karakterizasyonu.....	146
3.3. LAS (Lityum-Alümina- Silikat) Cam-Seramik Sistemlerin Araştırılması	
.....	161
3.3.1. Reçete hazırlama	161
 4. GENEL SONUÇLAR	186
5. ÖNERİLER	189
KAYNAKLAR	191

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Parlatılmış bir porselen karo numunesine ait mikroyapı görüntüsü	4
1.2. Yüzey seviyelendirme kenar kazıma makinesi ve elmas uçlu rulolar	10
1.3. Porselen karo yüzey seviyelendirme işlemleri	10
1.4. Porselen karo kaba öğütme / parlatma işlemleri	11
1.5. Porselen karo kaba öğütme / parlatma işlemlerinde kullanılan farklı kafalar	11
1.6.a Rulolu tünel fırınlarda sıcaklık eğrisinin gösterimi ...	17
1.6. b. Fırın sıcaklık dağılımı	18
1.7. Sinterlemenin ilk aşamalarında malzeme transferi için alternatif bölgeler viskoz akışla gerçekleşen yoğunlaşma	22
1.8. A, Viskoz sinterleme için Scherer modeli	25
1.9. A, Sinterleme aşamaları	28
1.9a. Alkali ve toprak alkali oksitlerin sıcaklığa bağlı olarak viskozite değişimleri	31
1.9b. Alkali ve toprak alkali oksitlerin sıcaklığa bağlı olarak viskozite değişimleri	31
1.10. Sıcaklığa bağlı olarak tahmini viskozite ve model hesaplaması	32
2.1. SiO ₂ - Al ₂ O ₃ -Li ₂ O faz diyagramı	41
2.2. Ra değerinin hesaplanması	45
3.1. Silis kumuna ait temsili XRD analizi	54
3.2. Kil hammaddesine ait temsili XRD analizi	54
3.3. Kaolen1 hammaddesine ait temsili XRD analizi	55
3.4. Kaolen 2 hammaddesine ait temsili XRD analizi	55
3.5. Na feldispat hammaddesine ait temsili XRD analizi	56
3.6.a. Spodumen hammaddesine ait temsili XRD analizi	56
3.6.b. Dolomit hammaddesine ait temsili XRD analizi	57
3.6.c. Eskişehir kili hammaddesine ait XRD grafiği	57
3.7. Kaolen 1 hammaddesine ait temsili TG-DTA analizi	59
3.8. Kaolen 2 hammaddesine ait temsili TG-DTA analizi	59
3.9. Kil hammaddesine ait temsili TG-DTA analizi	60

3.10. 1.seri numunelere ait tane boyut dağılım grafiği	65
3.11. 2.seri numunelere ait tane boyut dağılım grafiği	66
3.12. 3.seri numunelere ait tane boyut dağılım grafiği	66
3.13. 4.seri numunelere ait tane boyut dağılım grafiği	67
3.14. D2A-D2A-1 ve D2A-2 numunelerine ait tane boyut dağılım grafiği	68
3.15. 1. seri numunelere ait temsili XRD analizi	73
3.16. 2. seri numunelere ait temsili XRD analizi	73
3.17.a. 2. seri numunelere ait temsili XRD analizi	74
3.17.b. 3. seri numunelere ait temsili XRD analizi	74
3.18. 4. seri numunelere ait temsili XRD analizi	75
3.19. 5. seri numunelere ait temsili XRD analizi	75
3.20. 5. seri numunelere ait temsili XRD analizi	76
3.21. 1. seri numunelere ait kuvars dönüşümünün olduğu sıcaklıklarda ısııl genleşme eğrileri	78
3.22. 1. ve 2 seri numunelere ait kıyaslamalı ısııl genleşme eğrileri	79
3.23a. 2. ve 3. seri numunelere ait kıyaslamalı ısııl genleşme eğrileri	79
3.23.b. 3. seri numunelere ait ısııl genleşme eğrileri	80
3.24. 4. seri numunelere ait kuvars dönüşümünün olduğu sıcaklıklarda ısııl genleşme eğrileri	81
3.25.a. 1. ve 2 seri numunelere ait karşılaştırmalı DTA eğrileri	82
3.25.b. 3. seri numunelere ait karşılaştırmalı DTA eğrileri	82
3.25.c. 4. seri numunelere ait kıyaslamalı DTA eğrileri	83
3.26. Std, D1,D2,D3 ve D4 bünyelerine ait karşılaştırmalı sinterleme eğrileri	85
3.27. Std ve D1 bünyelerine ait kademeli olarak uygulanmış karşılaştırmalı sinterleme eğrileri	86
3.28. D1, D1A ve D1A-K bünyelerine ait kademeli olarak uygulanmış karşılaştırmalı sinterleme eğrileri	86
3.29.a. D2Ave D2A-K bünyelerine ait kademeli olarak uygulanmış karşılaştırmalı sinterleme eğrileri	87
3.29.b. D2A, D2A-1 ve D2A-2 bünyelerine ait kademeli olarak uygulanmış karşılaştırmalı sinterleme hızı eğrileri	87

3.29.c. D2AK ve D2AK-DE-MDAK bünyelerine ait kademeli olarak uygulanmış karşılaştırmalı sinterleme eğrileri.....	89
3.29.d. A2O2BO4SiO4 sisteminde kullanılan toprak alkali iyon (B^{+2}) ve alkali iyon (A^{+}) çaplarına göre değişen toprak alkali iyonların aktivasyon enerjileri.....	89
3.30.a. STD-SW ve SW1A bünyelerine ait kademeli olarak uygulanmış karşılaştırmalı sinterleme eğrileri.....	89
3.30.b. STD-SW, SW1A-K ve SW2A-K bünyelerine ait kademeli olarak uygulanmış karşılaştırmalı sinterleme eğrileri	90
3.31. Std ve D1 bünyelerinin karşılaştırmalı fleksimetre eğrileri	92
3.32. D1, D1B ve D1A bünyelerinin karşılaştırmalı fleksimetre eğrileri	93
3.33. D1, D2 ve D3 bünyelerinin karşılaştırmalı fleksimetre eğrileri.....	93
3.34. D1, D1A ve D1A-K bünyelerinin karşılaştırmalı fleksimetre eğrileri.....	94
3.35a. D2A ve D2A-K bünyelerinin karşılaştırmalı fleksimetre eğrileri.....	95
3.35b. MD2AK, D2AKDE ve D2A-K bünyelerinin karşılaştırmalı fleksimetre eğrileri	96
3.36.a. STD, D1A, STD SW ve SW1A bünyelerinin karşılaştırmalı fleksimetre eğrileri	96
3.36.b. STDSW, SW1A-K ve SW2A-K bünyelerinin karşılaştırmalı fleksimetre eğrileri	97
3.37. İncelenen bünyelere ait viskozite değişimine bağlı olarak yüksek sıcaklık sürünme hızı değişimini gösteren eğri	102
3.38. İncelenen bünyelere ait tepe sıcaklığındaki piroplastik deformasyon eğilimine bağlı olarak yüksek sıcaklık sürünme hızı değişimini gösteren eğri	103
3.39.a. 1. seri porselen karo bünyelerin lekelenme davranışı.....	106
3.39.b. 2. seri porselen karo bünyelerin lekelenme davranışı.....	107
3.39.c. 3. seri porselen karo bünyelerin lekelenme davranışı.....	108
3.39.d. 4. seri porselen karo bünyelerin lekelenme davranışı.....	109
3.39.e Numunelerin sahip olduğu toplam por alanlarının incelenen yüzey alanlarına oranı	110
3.40. 1.seri numuneler için por alanı- por yüzdesi.....	112

3.41. 2.seri numuneler için por alanı- por yüzdesi	114
3.42. 3.seri numuneler için por alanı- por yüzdesi	116
3.43. 4.seri numuneler için por alanı- por yüzdesi	117
3.44. 1.seri numuneler için küresellik- por sayısı (%)	118
3.45. 2.seri numuneler için küresellik- por sayısı (%)	119
3.46. 3.seri numuneler için küresellik- por sayısı (%)	120
3.47. 1.seri numuneler için küresellik- por sayısı (%)	120
3.48. 1.seri numuneler için aspekt oranı - por sayısı (%).....	122
3.49. 2.seri numuneler için aspekt oranı - por sayısı (%).....	123
3.50. 3.seri numuneler için aspekt oranı - por sayısı (%).....	123
3.51. 4.seri numuneler için aspekt oranı - por sayısı (%).....	124
3.52. 1.seri numuneler için aspekt oranı - por fraksiyonu.....	125
3.53. 2.seri numuneler için aspekt oranı - por fraksiyonu.....	126
3.54. 3.seri numuneler için aspekt oranı - por fraksiyonu.....	126
3.55. 4.seri numuneler için aspekt oranı - por fraksiyonu.....	127
3.56. Aspekt oranı - por fraksiyonu lekelenme sınıfı 3 ten büyük.....	128
3.57. Aspekt oranı - por fraksiyonu lekelenme sınıfı 2.....	128
3.58. Aspekt oranı - por fraksiyonu lekelenme sınıfı 5.....	128
3.59. Aspekt oranı - por fraksiyonu lekelenme sınıfı 1-5	129
3.60. Std ve D1 bünyelerinin por dağılımı	130
3.61. D3 ve D4 bünyelerinin por dağılımı	131
3.62. D1A ve D2A bünyelerinin por dağılımı	131
3.63. D1A-K ve D2A-K bünyelerinin por dağılımı	131
3.64. D2A-1 ve D2A-2 bünyelerinin por dağılımı	131
3.65. STDSW ve SW1A bünyelerinin por dağılımı.....	132
3.66. SW1A-K ve SW2A-K bünyelerinin por dağılımı	132
3.67.a. MDAK bünyesine ait boyuna ses hızı grafiği	135
3.67.b. MDAK bünyesine ait enine ses hızı grafiği	135
3.68. STD numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği	137
3.69. D1 numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği	137
3.70. D2 numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği	137
3.71. D3 numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği	138

3.72. D4 numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği	138
3.73.a. D1A numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği	139
3.73.b. D1B numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği	140
3.74 D2A numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği	140
3.75. D2A-1 numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği.....	140
3.76. D2A-2 numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği.....	141
3.77. D2A-3 numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği.....	141
3.78. D1A-K numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği	142
3.79a. D2A-K numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği.....	142
3.79b. D2AK-DE numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği	142
3.79c. MDAK numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği.....	143
3.80. STD-SW numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği	143
3.81. SW1A numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği	143
3.82. SW1A–K numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği	144
3.83. SW2A–K numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği	144
3.84. Standart bünyeye ait SEM görüntüsü.....	147
3.85. D1 bünyesine ait SEM görüntüsü	148
3.86. D1A bünyesine ait SEM görüntüsü	148
3.87. D1A bünyesine ait SEM görüntüsü	149
3.88. D2A bünyesine ait SEM görüntüsü	150
3.89. D2A bünyesine ait SEM görüntüsü	150
3.90. D2A-1 bünyesine ait SEM görüntüsü	151
3.91. D2A-1 bünyesine ait SEM görüntüsü	152
3.92. D2A-2 bünyesine ait SEM görüntüsü	152
3.93. D2A-2 bünyesine ait SEM görüntüsü	153
3.94. D1A-K bünyesine ait SEM görüntüsü	154
3.95a. D2A-K bünyesine ait SEM görüntüsü	154
3.95b. MDAK bünyesine ait SEM görüntüsü.....	155
3.95c. D2AK-DE bünyesine ait SEM görüntüsü	156
3.96. STDSW bünyesine ait SEM görüntüsü.....	157
3.97. SW1A bünyesine ait SEM görüntüsü	157
3.98. SW1A bünyesine ait SEM görüntüsü	158

3.99. SW1AK bünyesine ait SEM görüntüsü.....	158
3.100. SW1AK bünyesine ait SEM görüntüsü	159
3.101. SW2AK bünyesine ait SEM görüntüsü	159
3.102. SW2AK bünyesine ait SEM görüntüsü	160
3.103. Bünyelere ait temsili XRD analizi	162
3.104. Bünyelere ait temsiliXRD analizi	162
3.105. D1A, D6A ve S 30 bünyesine ait temsili DTA grafiği	163
3.106. D1A, D6A ve S 30 bünyesine ait temsili DDTA grafiği	163
3.107. S 30 bünyesinin kademeli olarak yapılmış 1240°C de sinterleme eğrisi .	165
3.108. a. S 30 bünyesinin 1090°C de kademeli sinterleme eğrisi.....	167
3.108.b. S 30 - S30A-Zn - S30A bünyelerinin 1090°C de kademeli sinterleme eğrisi.....	168
3.108.c. 1210 °C de pişirilmiş S 30 - S30A-Zn - S30A bünyelerine ait temsili XRD analizi.....	168
3.108. d. 1090 °C de tavlanmış S 30 - S30A-Zn - S30A bünyelerine ait temsili XRD analizi.....	169
3.108.e. Endüstriyel şartlarda hazırlanmış 5x11 boyutlu ve 1090 °C de tavlanmış bünyelerin temsili XRD analizi.....	170
3.108.f. Endüstriyel şartlarda hazırlanmış 5x11 boyutlu ve 1090 °C de tavlanmış bünyelerin kuvars dönüşümünün olduğu sıcaklıklarda ısı genleşme eğrileri	171
3.108.g. Endüstriyel şartlarda hazırlanmış 5x11 boyutlu ve 1090 °C de tavlanmış bünyelerin kuvars dönüşümünün olduğu sıcaklıklarda ısı genleşme eğrileri	171
3.108.h. Endüstriyel şartlarda hazırlanmış D1A bünyesine ait 5 °C/dak ısıtma hızı ile çekilmiş DDTA eğrisi ile 10 °C/dak ısıtma hızı ile çekilmiş DDTA eğrisinin kıyaslamalı eğrisi.	172
3.108.i. Endüstriyel şartlarda hazırlanmış bünyelerin DDTA eğrileri.....	172
3. 109. S 30 bünyesinin fleksimetre cihazı ile yapılmış piroplastik deformasyon analizi	173
3.110. D6 bünyesine ait SEM görüntüsü	174
3.111. D6 bünyesine ait SEM görüntüsü	175

3.112.	1210°C‘de pişmiş S-30 bünyesine ait SEM görüntüsü.....	176
3.113.	1210°C‘ de pişmiş S-30 bünyesine ait SEM görüntüsü.....	177
3.114.	1090°C‘ de pişmiş S30 bünyesine ait SEM görüntüsü	177
3.115.	S30-1090°C’ de tavlanmış bünyesine ait SEM görüntüsü.....	178
3.116.	S30-1090°C’ de tavlanmış bünyesine ait SEM görüntüsü.....	179
3.117.	S30–1090°C’ de tavlanmış bünyesine ait SEM görüntüsü	180
3.118.	S30–1120°C’ de tavlanmış bünyesine ait SEM görüntüsü	181
3.119.	S30–1120°C’ de tavlanmış bünyesine ait SEM görüntüsü	182
3.120.	S30A–1090°C’ de tavlanmış bünyesine ait SEM görüntüsü	183
3.121.a.	Parlatılmış SW2AK bünyesine ait SEM görüntüsü.....	184
3.121.b.	Parlatılmış SW2AK bünyesine ait SEM görüntüsü.....	185
3.122.	1090°C’de ısıt işlem görmüş S30 TAV bünyesine ait SEM görüntüsü...	185

TABLÖLAR DİZİNİ

2.1. Sinterlenmiş porselen karo bünyelerinin parlatma programı	51
3. 1. Hammadde kimyasal analizleri	53
3.2.a. 1. seri numunelere ait Seger oksit oranları, ...	62
3.2.b. 2. seri numunelere ait Seger oksit oranları.....	62
3.2.c. 3. seri numunelere ait Seger oksit oranları	62
3.2.d. 4. seri numunelere ait Seger oksit oranları.....	62
3.2.e. 5. seri numunelere ait Seger oksit oranları	62
3.2.f. 1.seri numunelere ait Seger oksit oranları	63
3.2.g. 2.seri numunelere ait Seger oksit oranları.....	63
3.2.h. 3.seri numunelere ait Seger oksit oranları.....	63
3.2.i. 4.seri numunelere ait Seger oksit oranları.....	63
3.2.i. 5.seri numunelere ait Seger oksit oranları.....	63
3.3.a. 1. seri numunelere ait tane boyut dağılımı	64
3.3.b. 2. seri numunelere ait tane boyut dağılımı.....	64
3.3.c. 3. seri numunelere ait tane boyut dağılımı	64
3.3.d. 4. seri numunelere ait tane boyut dağılımı.....	65
3.4.a. 1. seri numunelere ait teknolojik özellikler.....	70
3.4.b. 2. seri numunelere ait teknolojik özellikler.....	71
3.4.c. 3. seri numunelere ait teknolojik özellikler	71
3.4.d. 4. seri numunelere ait teknolojik özellikler.....	71
3.5.a. 1. seri numunelere ait teknolojik özellikler.....	71
3.5.b. 2. seri numunelere ait teknolojik özellikler.....	71
3.5.c. 3. seri numunelere ait teknolojik özellikler.....	72
3.5.d. 4. seri numunelere ait teknolojik özellikler.....	72
3.6.a. 1. seri numunelere ait ısı genleşme katsayıları.....	77
3.6.b. 2. seri numunelere ait ısı genleşme katsayıları.....	77
3.6.c. 3. seri numunelere ait ısı genleşme katsayıları.....	77
3.6.d. 4. seri numunelere ait ısı genleşme katsayıları.....	77
3.7. Bünyelere ait sinterleme hızları (dy/dT).....	90
3.8.a. 1. seri numunelere ait fleks ve tepe sıcaklıklarında viskozite.....	98

3.8.b. 2. seri numunelere ait fleks ve tepe sıcaklıklarında viskozite değeri.....	98
3.8.c. 3. seri numunelere ait fleks ve tepe sıcaklıklarında viskozite değeri	99
3.8.d. 4. seri numunelere ait fleks ve tepe sıcaklıklarında viskozite değeri.....	99
3.8.e. 5. seri numunelere ait fleks ve tepe sıcaklıklarında viskozite değeri	100
3.9.a. 1. seri numunelere ait piroplastik deformasyon indeksi	100
3.9.b. 2. seri numunelere ait piroplastik deformasyon indeksi	100
3.9.c. 3. seri numunelere ait piroplastik deformasyon indeksi.....	100
3.9.d. 4. seri numunelere ait piroplastik deformasyon indeksi	100
3.9.e. 5. seri numunelere ait piroplastik deformasyon indeksi.....	100
3.10.a. 1. seri numunelere ait yüksek sıcaklık sürünme hızı.....	101
3.10.b. 2. seri numunelere ait yüksek sıcaklık sürünme hızı	101
3.10.c. 3. seri numunelere ait yüksek sıcaklık sürünme hızı.....	101
3.10.d. 4. seri numunelere ait yüksek sıcaklık sürünme hızı	101
3.11.a. 1.seri numunelere ait lekelenme direnci testi sonuçları (mat bünye).....	103
3.11.b. 2.seri numunelere ait lekelenme direnci testi sonuçları (mat bünye).....	105
3.11.c. 3.seri numunelere ait lekelenme direnci testi sonuçları (mat bünye).....	105
3.11.d. 4.seri numunelere ait lekelenme direnci testi sonuçları (mat bünye).....	105
3.12.a. 1. seri numunelere ait lekelenme direnci (parlatılmış bünye).....	105
3.12.b. 2. seri numunelere ait lekelenme direnci (parlatılmış bünye).....	106
3.12.c. 3. seri numunelere ait lekelenme direnci (parlatılmış bünye)	107
3.12.d. 4. seri numunelere ait lekelenme direnci (parlatılmış bünye).....	108
3.13. Bünyelere ait por alanı – por yüzdesi.....	111
3.13. (devam). Bünyelere ait por alanı – por yüzdesi.....	112
3.14. Bünyelere ait por alanı – por yüzdesi.....	113
3.15. Bünyelere ait por alanı – por yüzdesi.....	115
3.16.a. 1. seri numunelere ait elastik modül değerleri	133
3.16.b. 2. seri numunelere ait elastik modül değerleri	134
3.16.c. 3. seri numunelere ait elastik modül değerleri	135
3.16.d. 4. seri numunelere ait elastik modül değerleri	136
3.17. Kantitatif analiz.....	146
3.18. D1A bünyesine ait EDX analizi	149
3.19. D2A bünyesine ait EDX analizi	151

3.20.	Parlatılmış D2A-2 bünyesine ait EDX analizi	153
3.21.	MDAK bünyesine ait EDX analizi	155
3.22.	D2ADE bünyesine ait EDX analizi	156
3.23.	SW1A bünyesine ait EDX analizi	158
3.24.	Bünyelere ait eğilme/kırılma mukavemeti değerleri.....	171
3.25.	D6 bünyesine ait EDX analizi	174
3.26.	D6 bünyesine ait EDX analizi	174
3.27.	S 30 bünyesine ait EDX analizi	176
3.28.	S30 bünyesine ait EDX analizi	177
3.29.	1090°C de ısıtılma işlem görmüş S30 bünyesine ait EDX analizi	178
3.30.	1090°C de ısıtılma işlem görmüş S30 bünyesine ait EDX analizi	179
3.31.	S30-1090°C bünyesine ait EDX analizi	179
3.32.	Parlatılmış D1A bünyesine ait EDX analizi	180
3.33.	1090 °C de ısıtılma işlem görmüş D1A TAV bünyesine ait EDX analizi	181
3.34.	Parlatılmış D2A bünyesine ait EDX analizi.....	182
3.35.	Parlatılmış D2AK bünyesine ait EDX analizi.....	183
3.36.a.	Parlatılmış SW2AK bünyesine ait EDX analizi	184
3.36.b.	Parlatılmış SW2AK bünyesine ait EDX analizi sonucu.....	184
3.37.	Parlatılmış SW2AK bünyesine ait EDX analizi.....	185
3.38.	1090°C’de ısıtılma işlem görmüş S30 TAV bünyesine ait EDX analizi.....	185

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

STD	: Standart porselen karo bünyesi
D1	: Ağırlıkça % 1 spodumen katkılı porselen karo bünyesi
D1A	: Ağırlıkça % 1 spodumen katkılı ve kuvars içermeyen porselen karo bünyesi
D2	: Ağırlıkça % 2 spodumen katkılı porselen karo bünyesi
D3	: Ağırlıkça % 3 spodumen katkılı porselen karo bünyesi
D4	: Ağırlıkça % 4 spodumen katkılı porselen karo bünyesi
D2A	: Ağırlıkça % 2 spodumen katkılı ve kuvars içermeyen porselen karo bünyesi
D2A-1	: Ağırlıkça % 2 spodumen katkılı ve kuvars içermeyen tane boyutu farklı porselen karo bünyesi
D2A-2	: Ağırlıkça % 2 spodumen katkılı ve kuvars içermeyen tane boyutu farklı porselen karo bünyesi
D2A-3-50'	: Ağırlıkça % 2 spodumen katkılı ve kuvars içermeyen tane boyutu ve pişirim süresi farklı porselen karo bünyesi
D1A-K	: Ağırlıkça % 1 spodumen katkılı ve kuvars içermeyen ve kaoleni azaltılmış porselen karo bünyesi
D2A-K	: Ağırlıkça % 2 spodumen katkılı ve kuvars içermeyen ve kaoleni azaltılmış porselen karo bünyesi
STDSW	: Standart süper white porselen karo reçetesi
SW1A	: Ağırlıkça % 1 spodumen katkılı kuvars çıkarılmış süper beyaz karo bünyesi
SW1A-K	: Ağırlıkça % 1 spodumen katkılı kuvars çıkarılmış ve kaoleni azaltılmış süper beyaz karo bünyesi
SW2A-K	: Ağırlıkça % 2 spodumen katkılı kuvars çıkarılmış ve kaoleni azaltılmış süper beyaz karo bünyesi
D2AK-DE	: Ağırlıkça % 2 spodumen, %1 dolomit ve %1 Eskişehir kili katkılı ve kuvars içermeyen ve kaoleni azaltılmış porselen karo bünyesi

MDAK	: Ağırlıkça %1 dolomit ve %1 Eskişehir kili katkı ve kuvars içermeyen ve kaoleni azaltılmış porselen karo bünyesi
S30	: Ağırlıkça % 30 spodumen katkı porselen karo reçetesi
S30A	: Ağırlıkça % 30 spodumen katkı kuvars çıkarılmış porselen karo bünyesi
S30A-Zn	: Ağırlıkça % 30 spodumen katkı kuvars çıkarılmış ve Çinko oksit ilaveli porselen karo bünyesi
S30-TAV-1090	: Ağırlıkça % 30 spodumen katkı 1090 °C de tavlanmış porselen karo bünyesi
η	: Viskozite (GPa.sn)
2 θ	: X ışınları kırınım açısı
PI	: Piroplastik deformasyon indeksi
S _{MAX}	: Maksimum deformasyon (μm)
ϵ_{rate}	: Sürünme hızı (s^{-1})
Ra	: Aritmetik olarak ortalama pürüzlülük
Rz	: 5 tane en yüksek, 5 tane en alçak noktanın ortalaması
Rmax	: Maksimum pürüzlülük derinliği
γ_{LV}	: Sıvı-gaz ara yüzey enerjisi
r	: Por yarıçapı
ΔP	: Sıvının penetrasyon basıncındaki
k _{KC}	: Tahmini geçirgenlik
ϵ	: Porozite miktarı
Φ_s	: Partikül küreselliği

Bu tezi, oğlum Mete Aydın'a ithaf ediyorum.

1. GİRİŞ

Porselen karolar; kil, kuvars ve feldispatdan elde edilen ve pişirme esnasında bu hammaddelerin yüksek derecede ergimesi ile vitirifikasyon göstermesi neticesinde düşük porozite ($< \% 0,5$) ve yüksek cam ($> \% 40$) içeriğine sahip, diğer bir deyişle yüksek vitrifiyeli seramik malzemeler olarak tanımlanırlar. Porselen karo bünyeleri oluşturan ana faz heterojen camsı faz ve iğne şekilli müllit kristalleri ile beraber kuvars ve kapalı düzensiz şekilli porlardır [1-4].

Özellikle sırsız ürünlerde estetik kaliteyi arttırmak için parlatılmış yüzeyler tercih edilmektedir. Bunu sağlamak içinde aşındırma ve parlatma esnasında yüksek mekanik özellikler gereklidir. Bu ihtiyaçlara paralel olarak son yıllarda mükemmel estetik görüntünün yanında yüksek teknik kapasiteli ürünler geliştirilmektedir.

Porselen karolar tek pişirimle 60 dakikadan daha kısa sürelerde ~ 1250 °C (5-10 dakika bekleme ile) den hızlı soğutma ile üretilirler. Üretilen ürünlerden istenen ana standart çok düşük su emmedir (ISO 13006 ya göre $< 0,5$). Endüstriyel sinterleme prosesinde kalan porozite ($\sim \%2-8$ aralığında) tamamen uzaklaştırılmaz. Bünyede kalan porozite $< 10\mu\text{m}$ den küçük küresel, gazla dolu olan düzensiz şekilli ve küçük porların birleşmesi ile oluşan $50\mu\text{m}$ ye kadar olan kaba porlardan oluşmaktadır. Buda porselen karoların gelişmesini sınırlayan ana faktördür [1-4].

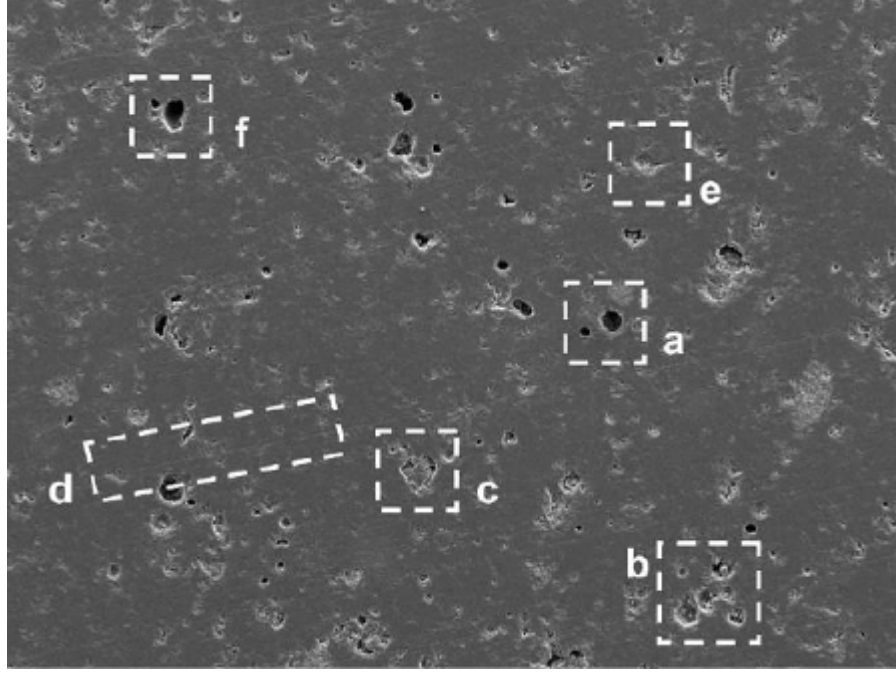
Günümüzde ürünlerin estetik görünümü artırmak amacı ile endüstriyel parlatma işlemleri geniş yer tutmaktadır. Parlatma işleminde porselen karo yüzeyinden 0,4-0,8 mm malzeme aşındırılarak kaldırılmaktadır. Bu aşındırma – parlatma süreci karoların yüzey karakteristiklerinde çatlak başlangıcı, kusur veya bünye içindeki kapalı porların açık pora dönüşmesi gibi önemli bozulmalara neden olur. Porselen karo ürünleri lekelenme etkenlerine karşı hassasiyetinden dolayı kötü fonksiyonel performans gösterirler ki buda iç ve dış uygulamalar da kullanımı sınırlamaktadır. Lekelenme direnci karonun yüzey mikroyapısal kalitesi ile doğrudan bağlantılıdır. Bu neden den dolayıdır ki, porlar, çatlaklar, yivler v.b gibi hataların miktarı, boyutu ve morfolojisi önem kazanmaktadır [3-4].

Günümüzdeki son eğilimlere bakıldığında porselen karo türleri arasında en fazla göze çarpan karo tipleri arasında parlatılmış porselen karolar önemli yer işgal etmektedir. Parlatılmamış porselen karolara kıyasla parlatılmış porselen karolar daha parlak ve daha pürüzsüz bir yüzeye sahiptir, fakat parlatma süreci sırasında mikroyapıdaki kapalı porların açık porlara dönüşmesi ve ayrıca yüzeysel çatlakların da oluşmasından dolayı özellikle karoların leke dayanımında ve aşınma direncinde önemli derecede bir azalma olmaktadır [3]. Parlatma aşamaları ile aşındırıcı boyutlarının değişiminin karonun aşınma direncine etkileri, Sanchez ve ark. [2] yaptığı çalışmada bahsedilmiştir diğer yandan bu çalışmada mikroyapı değişiminden söz edilmemiştir. Tucci ve ark. [5] porselen karo yüzeyleri ile ilgili yaptığı çalışmada da; parlatma prosesinin endüstriyel ve laboratuvar koşullarındaki etkisi incelenmiş, ama yine karoların lekelenme dayanımları ve mikroyapısal özellikleri arasında herhangi bir ilişkiden bahsedilmemiştir. Esposito ve ark. [6] yaptığı benzer bir çalışmada porselen karo yüzeyleri ile farklı malzemeler arasındaki etkileşimi gösteren çalışmadır; fakat bu çalışmada da parlatma etkisinin karo mikroyapısını ne yönde etkilediğinden bahsetmemişlerdir. Bu konu üzerine yapılan çalışmalardan da bilindiği üzere leke tutmaya neden olan faktörler yüzeydeki süreksizliklerle ilişkilidir. Bu yüzden de parlatılmış bir porselen karonun leke dayanımının kötüleşmesi, daha çok karonun yüzey morfolojisindeki değişimlerden kaynaklanmaktadır. Bu alanda literatürde yayınlanan en kapsamlı çalışma Dondi ve ark. yaptığı çalışma ile N. Tamsü 'nün yaptığı çalışmalardır [3,4,7]. Bu iki çalışmada da parlatma etkisiyle mikroyapıdaki porların değişimine yer verilmiştir. Dondi ve ark. yaptığı çalışmada çeşitli özelliklere sahip 12 tane porselen karo seçilmiş ve bu karoların mikroyapı analizleri por küresellikleri, pürüzlülük değerleri, aspekt oranları lekelenme testi sonucu renk değişim değerleri dikkate alınarak incelenmiştir. Por boyut dağılım aralığı 0.01-0.1µm aralığındaki mikroporlar ve 1-50 µm aralığındaki mikroporlar civa porozitesi kullanarak tespit edilmiştir. Karoların yüzey pürüzlülüğü profilometre cihazı ile ölçülmüş ve ortalama pürüzlülük değeri (R_o) verilmiştir. Görüntü analizleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Görüntü analizlerinden por hacmi (P_{ia}), makroporların ortalaması (P_{av}), por aspekt oranı ve por küresellik değerleri tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmada toplam porozite miktarının

yaklaşık olarak % 3-7 arasında, daha çok kapalı poroziteden oluşmakta olduğu ve çok düşük miktarda da (% 0.2), açık porozitenin var olduğu gösterilmiştir. Elde edilen görüntü analizlerinden hesaplanan porozite yaklaşık olarak % 3-10 olarak saptanmıştır. Numunelerin sahip oldukları aspekt oran değerlerinin ise 1.37-1.53 arasında olduğu görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen por aspekt oranları ideale yakın bir durumu oluşturmaktadır, çünkü bu makalede küresel porların leke tutmadığı ifade edilmesine rağmen bu aspekt oranına sahip olan karoların çoğu leke tutmuş ve renk değişim değerlerindeki farklılık artmıştır. Bahsedilen bu çalışmada diğer yandan, parlatılmış porselen karoların yüzey özellikleri hakkında bir araştırma da söz konusudur. Literatürden elde edilen bilgilerden görülmüştür ki; yüzey özellikleri seramik bünyenin kimyasal kompozisyonu ile ilgili olabildiği gibi parlatma etkisiyle de değişebilmektedir.

Yapılan bu çalışmalarda porlar şu şekilde sınıflandırılmıştır:

- a)** Küçük boyutlu (yaygın olarak $<10\ \mu\text{m}$) küresel porlar: Bu porlar endüstriyel pişirim sırasında gazların uzaklaşamaması sonucu oluşan porlardır.
- b)** İri boyutlu ($>20\ \mu\text{m}$) düzensiz şekilli porlar: Bu tip porlar sinterleme esnasında daha küçük olan porların birleşmesi ile ya da ham bünyeden hata olarak gelmiş porlardır.
- c)** Kalıntı gerilimlerden kaynaklanan (kuvarsın polimorfik dönüşümü) çatlaklar
- d)** Sıyrık ve ince oyuklar (birkaç mm uzunluğundan birkaç mikrometre genişliğe kadar)
- e)** Daha geniş oyuklar ve çentikler (genelde $10 - 20\ \mu\text{m}$)
- f)** İri porların köşelerinin aşınması sonucu oluşan porlar.



Şekil 1.1. Parlatılmış bir porselen karo numunesine ait mikroyapı görüntüsü [4]

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

- a) Kolay temizlenmiş, düşük porozite ve bazı kaba porları ($50\text{ }\mu\text{m}$ 'ye kadar) bu porlara sahip karolar kolay temizlenmiş ve leke dayanımı sonucunda meydana gelen renk değişimi $\Delta E \approx 1.7$ olarak tespit edilmiştir (bu değer 0.5'ten fazla olduğunda leke farklılığı gözle görülebilmektedir) [4].
- b) Kaba küresel porlar kolay temizlenebilen diğer bir mikroyapı elemanıdır. Sırlı porselen karolar için sır tabakasındaki gazın hapsolmesiyle oluşabilirler ve düz yüzeye yayılmış durumdadırlar [4].
- c) Por kümeleşmesi sonucunda oluşurlar ve düzgün olmayan morfolojiye sahiptirler ($\Delta E \approx 3.4$) [4].
- d) Oldukça fazla leke tutan ve fırçayla alkali özellikteki temizleyiciyle temizlendikten sonra bile leke tutan karolar bu morfolojideki por yapılarına sahip olan karolardır. Por boyut dağılım aralığı geniştir ve kaba-küresel ve granüler biçimde por özellikleri değişebilmektedir ($\Delta E \approx 7.7$) [4].

Bu iki çalışma da özellikle mikroyapı-leke dayanımı ilişkisinin por şekline bağlı olarak açıklanmasından dolayı önem taşımaktadır, ayrıca leke dayanımı için hangi parametrelerin baskın olabileceği de araştırılmış ve deney tasarımı yöntemi kullanılarak sonuca varılmaya çalışılmıştır. Dondi ve ark. tarafından yapılan deney tasarımı sonucunda, leke dayanımını etkileyen parametreler

- Yüzey pürüzlülüğü,
- Por yuvarlaklık değerleri ve
- Makroporların miktarı ve boyutudur.

Leke dayanımında etkisi yüksek olmayan parametreler ise,

- Por aspekt oranları,
- Ortalama por boyutu ve toplam por miktarı olarak belirlenmiştir,

Ancak bu çalışmada lekelenme dayanımı açısından kritik (sayısal) değerler üzerinde durulmamıştır. Bu sonuçlarla, parlatılmış porselen karoların leke dayanımının yüksek olabilmesi için,

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

Dondi ve arkadaşlarının çalışması mikroyapı ve leke dayanımı ilişkisinin gösterilmesi açısından önemlidir. Ancak, bu çalışmada da diğer çalışmalar gibi bazı eksik noktalar bulunmaktadır. Örneğin ne kadarlık bir yüzeyin araştırıldığı ve kaç ölçüm üzerinden sonuca varıldığı hakkında da herhangi bir bilgi verilmemiştir. Dondi ve ark.'nın bu çalışmasında renk farklılık değerleri ile temizleme aşamalarının nasıl değiştiği gösterilmiş, ancak lekelenme miktarına bağlı olarak karoların sınıflandırma derecelerinin mikroyapıya bağlı değişimi hakkında herhangi bir bilgi verilmemiştir. Çalışmada küresel porlara sahip

karoların leke dayanımının yüksek olduğu söylenirken, por küreselliği değeri 1'e yakın ama leke dayanımı kötü olan karolar da bu çalışmada görülmüştür. Dolayısıyla lekelenme sınıfı ve mikroyapı özellikleri arasındaki ilişkiyi açıklamak adına daha detaylı bir çalışmaya gerek duyulmaktadır.

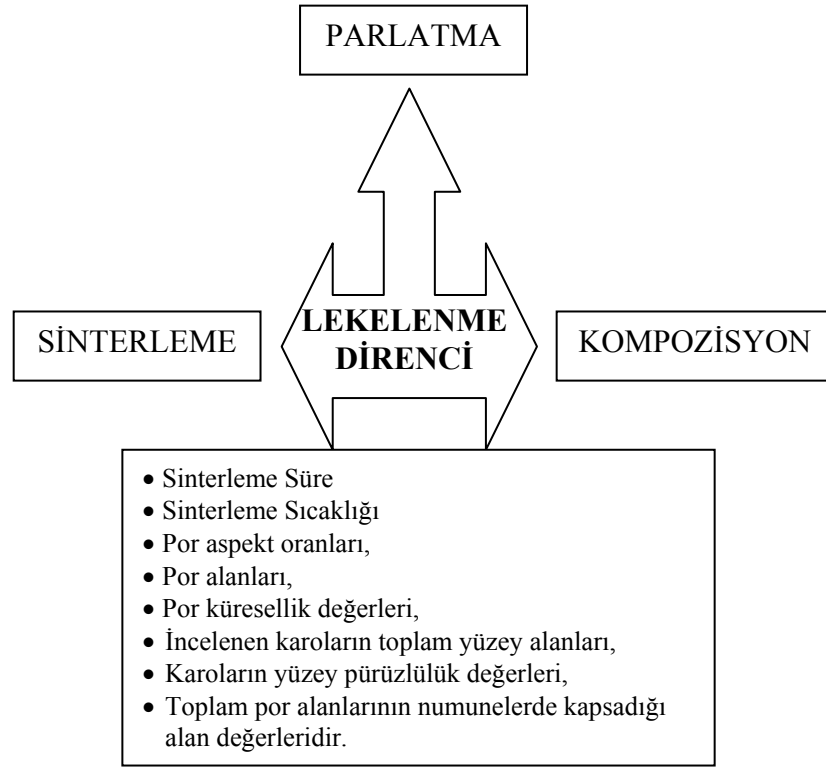
Bu ihtiyaca yönelik bir çalışma ise N. Tamsü tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, parlatılmış porselen karoların mikroyapıları incelenerek, leke dayanımları, lekelenme sınıflarına göre ve mikroyapı özellikleri olan por miktarları, por alanları ve por aspekt oranları arasında bir ilişki kurulması amaçlanmıştır. Bu çalışma mikroyapının istatistiksel olarak dökümünün çıkartılması ve mikroyapı karakteristikleriyle leke dayanımının ilişkilendirilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir [7]. Bu tez çalışmasının sonucunda, lekelenme direnci ile mikroyapısal karakteristikler arasında bir ilişki olduğu ortaya konmuştur. Özellikle mikroyapıdaki porların aspekt oranı ile lekelenme direnci arasında ilişki tespit edilmiştir. Aspekt oranının artması ile beraber lekelenme direncinin azaldığı yani lekelerin daha kolay yüzeyde tutunduğu görülmüştür. Bu çalışmada kritik aspekt oranı 4 olarak belirlenmiştir. Aspekt oranının artmasının daha çok kuvars tanelerinin etrafındaki çatlaklardan kaynaklandığı sonucu çıkarılmıştır. Bu kritik aspekt oranı yapılacak olan bu tez çalışmasında da önemli bir ipucu olmuştur. Çalışmada aynı zamanda kompozisyon ve tane boyutu ile lekelenme direnci arasında da ilişki ortaya çıkarılmıştır. Kompozisyon ve tane boyutunun azaltılması ile beraber lekelenme dayanımı yüksek bünyeler elde edilmiştir. Ancak bu çalışmada kompozisyon üzerine sadece Na/K oksit oranları üzerinde durulmuştur. Diğer oksit oranları (SiO_2 , MgO , CaO , Li_2O ve Al_2O_3) üzerine bir çalışma yapılmamıştır. Yapılacak olan bu tez çalışmasında da bu eksik kalan kısım üzerine de çalışmalar yapılacak ve toprak alkali oksitlerle beraber Si/Al ve Li/Si oranında lekelenme direnci üzerine etkisi araştırılmıştır.

Literatürden elde edilen bu bilgiler ışığında:

- Lekelenme yoğunluğunun ortalama pürüzlülük (R_a), por yuvarlaklığı (P_{ro}), veya makroporların miktarı ile (P_{ma}) doğrudan ilişkili olduğunu göstermiştir. Yüzey ne kadar düzgün ve ne kadar porlar yuvarlak hale

getirilirse (P_{ro} 1 e yaklaşırsa) ve ayrıca iri por boyutu ne kadar düşük olursa (1-50 μ m) lekelenme direnci o kadar yüksek olacağı tespit edilmiştir. Ayrıca lekelenme yoğunluğunun R_t (profilin toplam yüksekliği) , P_{ar} (por aspect oranı, L / a), P_{av} (ortalama por boyutu), ve P_t (toplam porozite) gibi parametreler olan bağılılığı daha önemsiz olduğu düşünülmüştür.

- Bu kapsamda yapılan bu tez çalışmasında, sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ile nihai ürünün mikroyapısal karakteristikleri (yüzey pürüzlülüğü, por yuvarlaklık değerleri ve por aspekt oranları vb.) arasındaki ilişki araştırılmıştır. Aynı zamanda bu çalışmada belirlenen bu parametrelerin bünye kompozisyonu ile olan değişiminin incelenmesi içinde standart bir porselen karo reçetesinde kullanılan Na feldispat yerine ağırlıkça artan oranlarda maksimum % 4 spodumen kullanılmıştır. Böylece mikroyapı kontrolü ile porselen karoların lekelenme direncinin artırılması amaçlanmıştır.
- Bu çalışmadan önce yapılmış tez çalışmalarından elde edilen bilgiler doğrultusunda mikroyapıdaki porların aspekt oranının düşürülmesine yönelik çalışmalarda yapılmıştır. Özellikle aspekt oranının 4 den yüksek olmasına neden olan kuvars tanelerinin etrafındaki mikro çatlakların azaltılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu doğrultuda bünyede kuvarsın spodumen ile reaksiyonu ile LAS (lityum alümina silikat) fazlarının oluşması sağlanarak mikroyapıda kuvarsın azaltılması yönünde çalışılmıştır.
- Bu çalışmada ayrıca spodumen ilavesi ile standart bir porselen karo bünyesinde bulunan fazların (kuvars, müllit v.b.) yanında, LAS fazlarının oluşturulması ile düşük termal genleşmeli, yüksek mekanik dayanımlı ve yüksek lekelenme dirençli bünyeler elde etmek amaçlanmıştır.



1.2. Porselen Karoların Parlatılması

Günümüzde seramik kaplama malzemeleri üreten firmalar arasındaki rekabetçi ortam yeni ürün geliştirme konusunda geniş olanaklar sağlamaktadır. Özellikle teknik porselen karo ürünleri bu gelişim için yetirince kaynak sağlamaktadır. Bu bağlamda daha öncede bahsedildiği üzere ürünlere estetik görünüm yanında fonksiyonel özellikler kazandırılması bu rekabetçi ortamda önem kazanmaktadır. Sektördeki son eğilimlere bakıldığında da porselen karo türleri arasında en fazla göze çarpan karo tipleri arasında parlatılmış porselen karolar önemli yer işgal etmektedir. Diğer porselen karo tiplerine kıyasla parlatılmış porselen karolar parlak ve daha pürüzsüz bir yüzeye sahiptirler [3].

Daha önce de bahsedildiği üzere porselen karo bünyelere uygulanan parlatma işlemi neticesinde yüzeyden 0,4–0,8 mm kalınlığında malzeme çıkarılmaktadır. Bu süreç karoların yüzey karakteristiklerinde çatlak başlangıcı, kusur ve/veya bünye içindeki kapalı porların açık pora dönüşmesi gibi önemli bozunumlara neden olmaktadır. Bu bozunumlar da porselen karo bünyelerin

lekeliendirici etkenlere karşı olan hassasiyetini artırmaktadır. Sonuçta, bu durum bünyelerin iç ve dış uygulamalarda kötü performans göstermelerine neden olur ki buda uygulamalar da parlatılmış porselen karoların kullanımının sınırlandırılmasına sebep olmaktadır.

Lekelenme direnci karonun yüzey mikroyapısal kalitesi ile doğrudan bağlantılıdır. Bu nedenle dolayısıdır ki, porlar, çatlaklar, yivler v.b gibi hataların miktarı, boyutu ve morfolojisi de önem kazanmaktadır [3–4].

Yapılan bu tez çalışmasında parlatılmış porselen karo bünyelerinin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için parlatma-sinterleme-kompozisyon ekseninde çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada ilk olarak porselen karo bünyelerinin parlatma aşamaları incelenmiş olup buradan elde edilen bilgiler doğrultusunda sinterleme ve kompozisyon eksenlerinde çalışmalar yapılmıştır.

1.2.1. Yüzey seviyeleme

Pişirim aşamasından sonra porselen karoların yüzeyleri her zaman mükemmel değildir; yüzey seviyeleme işlemi üreticilere düzgün kalınlıkta ürünler sağlar.

Bu işlemde elmas uçlu rulolar kullanılır, bu rulolar dikey ayarlama sağlayacak şekilde pozisyon almayı kolaylaştıran mandrellere kilitlenir. Bu mandreller parça üstündeki basıncı sabit tutacak pnomatik sisteme sahiptir ve aynı zamanda hat duruşlarında ruloyu kaldırır ve hat tekrar çalıştığında tekrar eski pozisyonunu almasını sağlar. Elmaslı rulolar karo üstündeki basıncı minimuma indirmek için çok keskin olmalıdırlar, böylece kırılma riskinden korur [8].

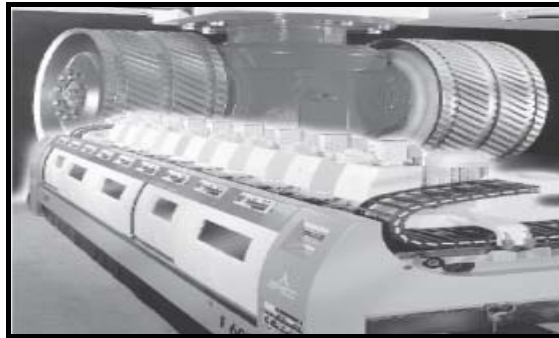
Yüzey seviyeleme işlemi yüzeyi aşınmış olarak bırakır çünkü bu aşamadaki elmaslı rulolar iri taneli tiptedir.

Bu aşamada kombine rulo, uydu kafalar, rulo, döndürme masası ve rulo sistemleri genelde kullanılır.

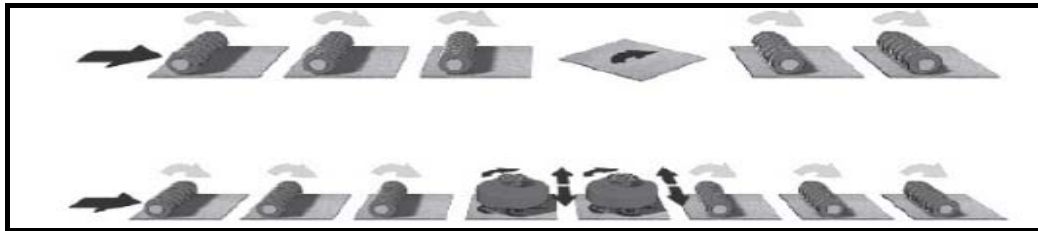
Geleneksel karo boyutlarında 0.7 – 0.8 mm ve 0.6 – 0.9 mm kalınlığında bir tabaka ürünlerinin yüzeyinden aşındırılır. Damarlı mermer görünümlü veya iri taneli karolarda 1.0 – 1.2 mm veya daha fazlası yüzeyden aşındırılır, buradaki

amaç yüzey seviyelemenin yanı sıra istenilen desen, doku veya motifi elde etmektir. Büyük karolar üzerinden aşındırılan tabaka kalınlığı 1.0 – 1.2 mm'dir. Ne kadar malzemenin aşındırılması gerektiğini hesaplamak için düzgünlük değişimleri ± 0.5 mm düzeyinde olmalıdır, mükemmel düz yüzey yaratmak için, $0.5 \times 2 = 1$ mm'ye ilave olarak en az 0.2 mm daha aşındırılmalıdır [8].

İlk istasyonda tane boyut aralıkları 50–60 mesh iken sonuncu istasyonda 140–180 mesh dir. Son ürünün kalitesinde ve hattın verimliliğinde bu en kritik asamadır. Hat hızı 6-7 m/dak.'dır. Yeni daha verimli yüzey seviyeleme sistemleri ürün değişimi sırasında rulo değişimini elimine etmektedirler: daha güncel makineler 300 x 300 – 600 x 600 mm aralığındaki tüm karolarda kullanılabilir ve elmaslı cihazları değiştirmeden bile 300 x 600, 450 x 900 mm, vs. ölçümlerini yapabilir. Pürüz düzleştirme ruloları (Şekil 1 ve 2b) spiral, elmas uçlu aşındırıcı sırtlara sahiptirler; başlangıçtaki yaklaşık 1 mm kalınlık, 80.000–100.000 m² pürüz düzleştirdikten sonra tamamen aşınmaktadır. Uzman tedarikçiden sağlanan yeni elmas uçlu kenarlar ve eski olanlar yeniden oluşturulabilir [8].



Şekil 1.2. Yüzey seviyeleme kenar kazıma makinesi ve elmas uçlu rulolar [8]



Şekil 1.3. Porselen karo yüzey seviyeleme işlemleri [8]

1.2.2. Kaba öğütme - parlatma

Yüzey seviyeleme işleminden sonra karolar iri öğütme/parlatma aşamasına tabi tutulur. Bu sistem düz seviye uyduları veya konik kafalar ve tanjant kafalardan oluşan kombine bir sistemdir [8].

İri öğütme/parlatmanın amacı yüzey seviyeleme kaynaklı olabilecek yüzeydeki herhangi bir pürüzlülüğü ortadan kaldırmaktır. Parlatma kafaları karo düzeyine dik olmalıdır. Düz seviye dönen disk üniteleri hafifçe salınır, bu onların yanlış açıyla çalışma veya aşırı basıncı karşı adapte eder. Bundan dolayı mükemmel diklikte değildirler, 0.5° - 1° eğiklik olabilir [8].

Her cihaz farklı konsantrik alan izi bırakır ve her cihazın sadece bir kısmı herhangi bir zamanda karo yüzeyle temas eder. Bu atık malzemeyi tıkanmasını durdurmayı ve temiz kalmasına yardımcı olur. Besleme yönüne paralel kenarlarda homojen kaldırmanın sağlanması için destek veya üst alet-tutucu kiriş, karo yoluna çapraz şekilde salınım yapması gereklidir. Elmas uçlu kafaların kullanıldığı yerlerde, ilk iri öğütme istasyonları 50/60, 60/80, 80/100 mesh düzenindedir. Eğer SiC aşındırıcı kafalar kullanılırsa aşındırma 46 mesh'den başlar [8, 9]

Genelde, iri öğütme/parlatma 120, 150, 220 mesh tane boyutu serisiyle biter. Besleme oranları, malzemeye, aşındırılacak tabakanın kalınlığına, karo boyutu ve hat tipine bağlı olarak, 5 ile 10 m/dak aralığındadır.



Şekil 1.4. Porselen karo iri öğütme / parlatma işlemleri [8]



Şekil 1.5. Porselen karo iri öğütme / parlatma işlemlerinde kullanılan farklı kafa türleri (tanjant, silindirik ve uydu) [8]

1.2.3. İnce parlatma

İri öğütme ve parlatma sürecini ince parlatma takip eder. Bu aşamada, herhangi bir çizik, renk tonu veya işleme işaretlerini içermeyen ve karo yüzeyinde ayna benzeri görüntü sağlayan tanjant kafalar kullanılmaktadır. Tanjant kafalar iri öğütmede kullanılanlarla aynıdır, fakat aşındırıcı malzemesi daha incedir (400 mesh'den baslar çok ince 1200–1500 mesh'de biter) [8].

Parlatma genellikle iri öğütme-parlatma makinesinin ikinci kısmında gerçekleşir. Birinci kısımdaki gibi, destek tepesi veya cihaz tutan direk, ürün besleme yönünün enine salınım yapar. Karolar makineye 6–7 m/dak hızda beslenir.

Porselen karo bünyelere estetik bir görünüm kazandırılması amacı ile yapılan parlatma işlemi neticesinde daha önce de bahsedildiği üzere sinterleme prosesi veya kompozisyon kaynaklı olarak oluşan kapalı porlar açık hale gelebilmektedir. Bu da porselen karo bünyelerinin lekelenme direncinin azalmasına neden olmaktadır [8].

Bu alanda yayınlanan en kapsamlı çalışma Dondi ve ark. yapmış olduğu çalışmadır [3,4]. Yaptıkları çalışmada parlatma prosesi sonucunda mikroyapıda oluşan porların ne yönde etkilendiğine yer vermişlerdir. Çeşitli özelliklere sahip 12 tane porselen karo seçilmiş ve bu karoların mikroyapı analizleri yapılarak (por küresellikleri, pürüzlülük değerleri, aspekt oranları lekelenme testi sonucu renk değişim değerleri dikkate alınarak) incelenmiştir. Her bir numunenin yığinsal (bulk) yoğunluğu ve açık porozitesi ölçülmüş, civa porozitesiyle de por boyut dağılım aralığı 0.01-0.1µm aralığındaki mikroporlar ve 1-50 µm aralığındaki makroporlar ölçülmüştür. Karoların yüzey pürüzlülüğü de ölçülmüş ve ortalama değeri (Ro) verilmiştir. Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntü analizleri yapılmış, por hacmi (Pia), makroporların ortalaması (Pav), por aspekt oranı ve por küresellik değerleri incelenmiştir. Toplam porozite miktarının numunelerde yaklaşık % 3-7 arasında, daha çok kapalı poroziteden oluşmakta olduğu, ihmal edilebilecek kadar (% 0.2), açık por fraksiyonunun var olduğu belirlenmiştir. Görüntü analizinden hesaplanan porozite % 3–10 arasındadır. Numunelerin sahip oldukları aspekt oran değerleri 1.37–1.53 arasında

değişmektedir. Yapılan bu çalışmada diğer yandan, parlatılmış porselen karoların yüzey özellikleri hakkında bir araştırma söz konusudur. Seramik bünyelerin yüzey özellikleri kimyasal yapıları ile (örneğin kalıntı porlar gibi) ilgili olabildiği gibi parlatma etkisiyle de değişebildiği Dondi ve ark.'nın yaptığı çalışmada gösterilmiştir.

1.3. Porselen Karoların Pişirimi ve Sinterleme Mekanizmaları

Porselen karo bünyeleri hızlı tek pişirim prosesi ile ürün boyutuna ve şekline bağlı olarak ortalama 60 dakikada ve maksimum 1240°C de 5-10 dakika bekleme süresi uygulanarak üretilirler. Oluşan faz kompozisyonu ise ana faz olan camsı faz içine gömülmüş kristal fazları içermektedir. Bu kristal fazlar yeni oluşmuş müllit fazları ve kalıntı fazlardır (kuvars ve albit gibi). Bu tez çalışmasında bünyelerde bu kristal fazların yanında daha sonraki bölümler de anlatılacak olan LAS (lityum alümina silikat) fazları da oluşmuştur.

Porselen karolar için temel gereksinim düşük su emme değeridir (ISO 13006 ya göre % 0.5 den az). Endüstriyel pişirim esnasında % 2-8 arasında değişiklik gösteren kapalı porlar sistemden tamamen uzaklaştırılamamaktadır. Bu porlar içleri gazla dolu 10µm den küçük küresel (Şekil 1.1) veya kabalaşmış porlar sonucunda 20µm den büyük düzensiz şekilli olabilmektedir. Kapalı porların elimine edilememesi porselen karoların mekanik açıdan olduğu kadar lekelenme direncinin geliştirilmesi açısından da bir engel teşkil etmektedir.

Sinterleme aşamasının iyi anlaşılabilmesi parlatma işlemi sonrası için ürün hakkında yorum yapmakta önem kazanmaktadır. Özellikle lekelenme direnci üzerine olan etkinin araştırıldığı bu çalışmada sinterleme aşaması önemlidir. Sinterleme aşaması sırasında özellikle bünyede oluşacak olan porların sinterlemenin hangi safhasında oluştuğu, nasıl geliştiği ve nasıl uzaklaştırılacağına çözülmesi açısından sinterleme önemli bir aşamadır.

1.3.1. Pişirim çevrimi

Genel olarak porselen karo bünyelerin pişirim çevrimi 3 ana aşamadan oluşmaktadır. Yapılan bu tez çalışmasında bu aşamalara ilaveten tavlama işlemi (2. ısıl işlem) de gerçekleştirilmiştir.

- Isıtma, maksimum sıcaklığa kadar seramik ürüne gerekli özellikleri kazandırmak için yapılır. Isıtma hızı malzemenin özelliklerine göre ve fırın performansına göre değişir.
- Bekleme (soaking), tepe sıcaklığında bekleme zamanıdır. Bekleme süresi fırına ve ürünün boyutlarına bağlıdır.
- Soğutma,
 - Hızlı soğutma, (900–600°C)
 - Yavaş soğutma, (600–60°C)
- Tavlama (2. ısıl işlem), (1090°C), bu tez çalışmasında LAS fazların elde edilmesi safhasında kullanılmıştır.

1.3.2. Pişirim çeşitleri

Üretim yöntemine ve ürüne bağlı olarak farklı pişirme yöntemleri vardır. Pişirim çeşitleri; bünye pişirimi, sır veya dekorasyon yada sır ve bünye pişirilmesi olarak ayrılmaktadır [9].

Bünye pişiriminde kurutulmuş olan karo bünyeleri ilk olarak pişirilir sonra da sır uygulamasını takiben sır ile beraber tekrar pişirilmektedir. Bu pişirim çeşidine çift pişirim denir. Bünye pişirimi bünye istenilen teknolojik özelliklerin kazanılması için yapılır (eğilme mukavemeti, su emme v.b.)

Çift pişirim süreci sır uygulaması için bünyenin gerekli olan kimyasal-fiziksel dönüşümlerini tamamlanması ve daha yüksek eğilme dayanımı kazanması amacı yapılır. Sır uygulandıktan sonraki pişirim ilk pişirimden daha düşük sıcaklıkta yapılmaktadır. Bunun sebebi ikinci pişirimde gerçekleşen bünye reaksiyonlarından sıran etkilenmesini engellemektir [9].

Tek pişirim ise sır ve bünyenin birlikte pişirilerek gerekli özelliklerin kazandırılmasına olanak sağlar. Bu yöntemin hem ekonomik (daha hızlı üretim, daha az ana yatırım, enerji ve işçilik gideri) hem de teknik olarak (pişirim sırasında sır ile bünye arasında bir ara tabaka oluşur buda sır bünye yapışmasını arttırır) avantajları vardır. Fakat tek pişirim bünye ve sırların bazı özellikleri olması gereklidir. Bünye sırlama sırasındaki gerilimlere dayanabilmeli, pişme sırasında sır tamamen ergimeden önce tüm gaz çıkışı sağlamalıdır(böylece kabarcık ve iğne deliği hatası olmaz) Yine aynı şekilde 800–850 °C ‘ye kadar açık porozite sağlamalı böylece fırın atmosferi ile gaz değişimi olur ve black core hatası engellenebilir.

1.3.3. Fırın bölgeleri

•Fırın Girişi

Kurutmadan sonra kalan hidrokopik suların (sırlama sırasında ya da uygunsuz stoklamadan kaynaklanan) uzaklaştırılması için dizayn edilmiştir. Bünye ağırlıkça % 2 kadar su içerebilir. Fırının bu kısmı kendi ısıtıcılarına sahip değildir. Isıtma pişme bölgesinden çıkan gazlar ile sağlanır. Sıcaklık, valflerin açılıp kapanmasıyla ayarlanır [9].

Fırın girişi 200–500°C arasındayken gerçek karo sıcaklığı ise 50–200°C arasındadır. Duvarlar ve fırının çatı kısmı fiberden yapılmış yalıtım malzemesiyle kaplıdır. Fırın tabanı ise karo kalıntılarının aşındırmalarına dayanabilecek sert yalıtım tuğlaları ile kaplanmıştır.

•Ön Isıtma

Bu bölge seramik bünyeden gaz çıkışı olduğu bölgedir. Bu yüzden pişirimin bu aşaması sır ve bünyedeki şişkinlik, kabarcık, krater ve renk değişim gibi hataları engellemek için gereklidir. Gerekli sıcaklık pişirilen ürün çeşidine göre değişir fakat daha önemlisi sır çeşidi ile ilgilidir. Kavramsal olarak ön ısıtma bölgesi sırn ergimeye başladığı ve karonun yüzey porozitesinin düşmeye

başladığı yerde ön ısıtma bölgesi biter (yüzey porozitesinin düşmesiyle gaz geçirgenliği anide düşer). Ön ısıtma 500-700⁰C veya sır çeşidine bağlı olarak 500-1000⁰C arasında olabilir. İstisna olarak yüksek ergitici içeren bünyelerde ve sırlarda 1100⁰C' ye kadar çıkabilir. Ön ısıtma bölgesinde α -kuvars $\rightarrow$ β -kuvars dönüşümünü (573⁰C) içerir. Bu dönüşümde ani hacim değişiklikleri gerilme oluşturmada tamamlanmalıdır [9].

Ön ısıtma bölgesi bir seri brülör vardır. Bu brülörler duvarda fırın rulolarının hemen üstünde ve hemen altındadırlar. İkinci pişirim yapan fırınlarda karoların altında brülör yoktur(pişme bölgesi hariç) Ön ısıtma bölgesi fırın giriş bölgesi ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Fırın içindeki iç duvar yalıtım tuğlalarıyla örülüdür. İkinci tabaka fiber ile kaplanmıştır. Çatı kısmı; Hafif refrakter bloklarla kaplıdır ve sonraki tabaka fiber ile kaplanmıştır ve ondan sonra üçüncü tabaka olarak yalıtım çimentosu vardır. Yer kısmı mekanik dayanım için preslenmiş refrakter ile kaplıdır.

- **Pişirim Bölgesi**

Sıcaklığın maksimum olduğu bölgedir. Bu bölgenin yalıtımı; en iç kısımda yüksek refrakterlik gösteren yalıtım tuğlaları ile duvarlar örülüdür. Yalıtım fiberleri ikinci katman olarak bulunmaktadır. Yalıtım kalınlığı ürün için gerekli sıcaklığa göre değişir. 1100-1250⁰C fırınlar için üç farklı katman yalıtım için kullanılır bu işletim maliyetini azaltır ve fırın performansını artırır. Bu bölgede duvarlarda ruloların altında ve üstünde brülörler vardır. Bu bölümle yan yana olan soğutma bölgesinin etkisi azaltılmış olmalıdır [9].

- **Hızlı Soğutma**

Bu bölgede maksimum sıcaklıktan 600⁰C'ye düşülmektedir. Bu süreçte amaç karoyu olabildiğince çabuk soğutmaktır. Bu sıcaklıklarda sır artık katı haldedir. Hızlı soğutma duvarlara monte edilmiş (ruloların altına ve üstüne) hava üfleyicileriyle sağlanır. Bu bölgedeki yalıtım iç bölgede refrakter tuğlalar ve sonra

yalıtım fiberleriyle sağlanır. Bu bölgede sıcaklık daha düşük olduğu için yalıtım kalınlığı daha düşüktür [9].

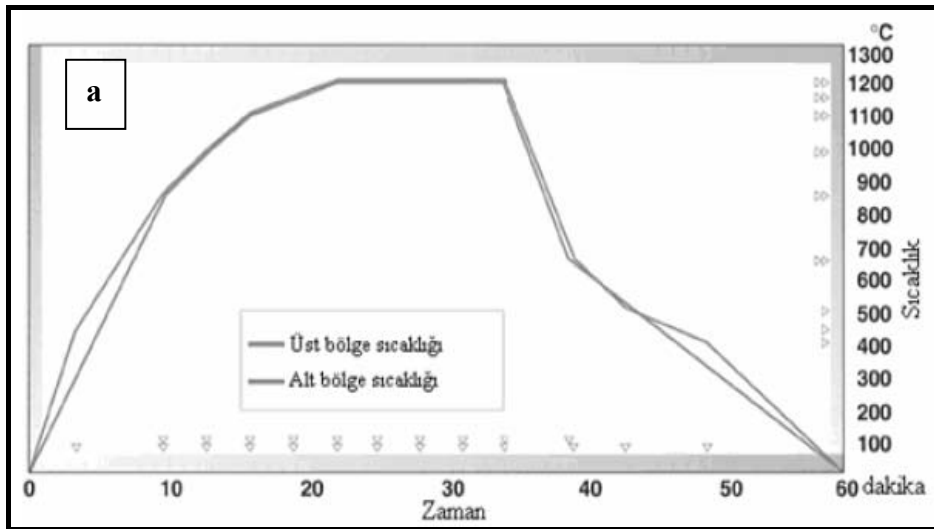
• Yavaş Soğutma

Bu bölümde kuvars dönüşümü meydana gelir (573°C) bu değişimle hacimde keskin bir düşüş olur. Bu yüzden soğuma yavaş ve aşamalı olmalıdır. Gerilme karoda çatlaklara sebep olabilir. Bu bölgede sıcaklık $600\text{--}450^{\circ}\text{C}$ arasındayken karo sıcaklığı da $700\text{--}500^{\circ}\text{C}$ civarındadır. Ön ısıtma bölgesinde olduğu gibi çatı kısmı daha alçak ve modüller daha küçüktür [9].

• Son Soğutma

Bu bölgede kuvars kritik dönüşümünü tamamlamıştır. Son soğutmayla karonun sıcaklığı olabildiğince düşürülür. Soğuk hava karonun altına ve üstüne verilerek soğutulur.

Şekil 1.6.a ve 1.6.b. bir rulolu tünel fırına ait pişirim eğrisini ve sıcaklık dağılımını göstermektedir. Şekil 1.6.a da verilen eğri standart bir karo bünyesine ait pirim rejimini göstermektedir. Şekil 1.6.b de gösterilen sıcaklık dağılımları da her bir bölgede ki ısı dağılımını ifade etmektedir.



Şekil 1.6.a. Rulolu tünel fırınlarında sıcaklık eğrisinin gösterimi [12]



Şekil 1.6. b. Fırın sıcaklık dağılımı [9].

1.3.4. Porselen karo bünyelerde gelişen reaksiyonlar, sinterleme aşamaları ve viskoz sinterleme modeli

- 100 °C hemen üstünde fiziksel su sistemden uzaklaşır.(çevreden ya da sırlama sırasında absorplanan ya da iyi olmayan kurutmadan kaynaklanan nem içeriği)
- 200 °C üstünde kristalin su (kristal yapıya bağlanmış olan su)
- 350 – 850 °C arasında killerin içinde bulunan organiklerin yanması ve sülfat bileşiklerindeki (örn: FeS₂) oksidasyonu ile SO₂ oluşması.
- 450 – 650 °C arasında yapısal suyun uzaklaştırılması ve kil kristal yapısının bozulması (metakaolen oluşumu)
$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- 573 °C α-kuvarsın → β-kuvarsa dönüşümü ile hızlı bir hacimsel büyüme olur.
- 800 – 900 °C kireçtaşı ve dolomit CO₂ çıkarmaya başlar.
- 900 °C üstünde amorf silika ve γ alümina oluşumu yada spinel (Al₂SiO₄) tipi yeni silika-alümina kristallerinin oluşumu. Serbest silika yüksek oranda reaktiftir ve ötektik oluşumuna yardımcı olur. Bu sıcaklıklarda K

feldispatın silika ile peritektik eriği oluşmaya bağlar. Feldispatın tipi peritektik yada ötektik sıcaklığı belirlemektedir. K feldispat için peritektik eriyik 990°C de oluşurken Na feldispat için 1050°C oluşmaktadır [17]. 1000°C üstünde sıvı fazda belirgin bir artış sonucunda ilk müllit kristalleri oluşmaya başlar.

- Spinel fazı fazla kararlı bir yapıda olmadığından dolayı kısa süre yapıda kalmaktadır ve 1075°C de müllite dönüşür. Burada kimyasal homojenlik önem kazanmaktadır. Atomik seviyede müllit oluşumu 980°C de başlarken nanometre seviyesinde müllit oluşumu 1300°C ye kadar gecikebilmektedir. İlk olarak birincil müllit kristalleri kaolenden müllit çekirdeklerinin birikmesi ile oluşur. 1200°C nin üzerinde ikincil müllit kristalleri kalan düzensiz kaolinitten oluşarak eriyik içinde çözünüp tekrar prizmatik kristaller şeklinde büyür. İkincil müllit taneleri çubuksu yaparından dolayı birincil müllitlere göre mukavemeti daha fazla artırır. İkincil müllit tanelerinin birbirleri ile iyi şekilde bağlanması seramik bünyelerin mukavemetine etki eden önemli faktörlerdendir, ancak ikincil müllit taneleri daha küçük olan birincil müllit taneleri gibi birbirleri ile kolay bağlanamadıklarından bu durum mukavemetin istenen oranda artmasına engel olabilir [7, 12, 13].
- Tavlama (ikinci ısıtma işlemi): Özellikle cam-seramiklerin kontrollü kristalizasyonu için kullanılan bir aşamadır. Bu aşamada kristal çekirdeklenme ve büyümenin baskın mekanizmalar olduğu devitrifikasyon prosesi olarak bilinir. Yapılan bu tez çalışmasında spodumen ilavesi ile beraber bünyelerde LAS (lityum alümina silikat) cam seramik fazlarının oluşabildiği tespit edilmiştir. Bu fazların miktarlarında pişirim prosesinden sonra bünyelerin 1090°C 'de tavlama neticesinde artış olduğu saptanmıştır.

Feldispatların varlığı ile yüksek sıcaklıklarda sıvı faz oluşur. başlangıçta sıvı fazın viskozitesi çok yüksektir. Sıcaklık arttıkça viskozite düşer (bu viskozite değişimi sodyum içerikli bünyelerde potasyum içerikli bünyelerle göre daha hızlı olur) sodyum feldispat içeren bünyelerin viskozitelerinin hızlı şekilde düşmesinin

nedeni sodyum feldispatların normal ergiyen faz olmasından kaynaklanmaktadır. Yani sodyum feldispatın sıcaklığın artması ile beraber ergimesinde ani bir sıvı faz oluşumu gerçekleşmektedir. Feldispat düşük poroziteli ürün için vitrifikasyonu sağlayan bir araçtır. Sıcaklık arttıkça sıvı faz porları doldurur, çekme artar ve buda yoğunluğun artmasına sebep olur [7, 12, 13]

Sıvı doyma noktasına ulaştığında iğnemsî müllit kristalleri ve alüminyum silikat birbirinden ayrılır ve iç içe örülü bir şekilde camsı faz içinde bulunurlar buda sisteme yüksek eğme mukavemeti kazandırır. Bu şekilde müllit (ikincil müllit) yüksek alümina içeriğine sahip bünyede oluşur.

Viskoz sinterleme işlemi genel olarak fazla miktarda silikat içeren klasik seramik sistemlerinde gözlenir. Silikat bileşenleri (sık olarak alkali oksitlerin kombinasyonu şeklinde eklenirler) sistemdeki “viskoz sinterleme” davranışından sorumludurlar. Saf camlar nadiren sinterleme işlemi sonucunda elde edilirler (tercihen ergitme/şekillendirme prosesi) bu nedenle viskoz sinterlemeye en iyi örnek porselenlerdir. Porselenlerin sinterlenmesi (ve diğer geleneksel seramikler) birçok sayıda bileşen, safsızlık ve sistemde oluşabilecek kimyasal reaksiyonlar, hatta son kompozisyonda gözlenen dengesizlikler nedeniyle ileri teknoloji seramiklerin sinterlemesine göre daha zordur. Geçici kristallenme ve sıvı faz yoğunlaşmanın orta kademesinde etkilidir. Feldispatın (düşük ergimeye sahip alkali alümina silikat) ergimesi ve sistemdeki diğer iki bileşenle etkileşimi (kil ve silika kumu (kuvars) sonucu sistemde viskoz sıvı oluşur [7, 12, 13].

Viskoz sinterleme seramik ve cam gibi viskozitesi ölçülebilir malzemelerin sinterlemesinde kullanılan bir prosesdir. Tipik olarak, yükseltile sıcaklıkta kristal olmayan katıların (camsı ya da amorf) sinterlenmesi için uygulanır. Viskozite katsayısı sıcaklığa karşı çok hassastır ve exponansiyel olarak aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$\eta = \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.1)$$

Kingery, viskoz sinterleme ile sinterlenen bünyelerin çekme davranışının kinetiğini üç aşamada açıklamıştır [12]:

- **Başlangıç evresi:** Sıvı fazın oluşumundan sonra partiküllerin yeniden düzenlenmesi ile oluşan çekme daha iyi paketlenme sağlar.
- **Ara evre:** Çözünme-yeniden çökelmeden dolayı veya faz sınır reaksiyonu ile oluşan çekme
- **Son evre:** Yeniden kristallenme ve tane büyümesi ile gerçekleşen yavaş hızdaki çekme.

Başlangıç aşaması için önerilen çekme,

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta L}{L_0} \propto t^{1+n} \quad n>0, \text{ şeklindedir.} \quad (1.2)$$

Ara aşama için kütle taşınımına bağlı olarak iki şekilde ilişki kurulmuştur

$$\frac{\Delta L}{L_0} \propto t^{1/3} \quad \text{Çözünme çökelme için} \quad (1.3)$$

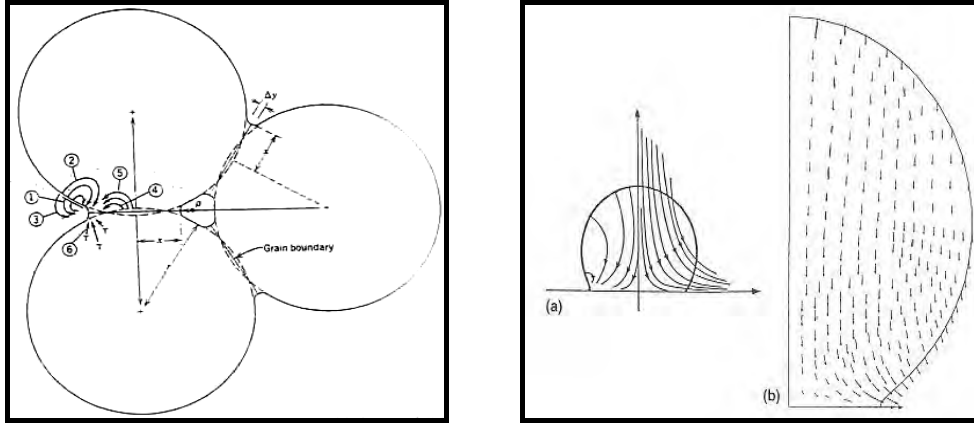
$$\frac{\Delta L}{L_0} \propto t^{1/2} \quad \text{Tane sınırı faz reaksiyonu} \quad (1.4)$$

Camsı fazın viskozitesi hem yoğunlaşma hem de sinterleme esnasında gerçekleşen deformasyonlar açısından en etkin parametredir. Viskozite artışı ile yoğunlaşma hızı düşürürken, deformasyonlara karşı direnç azalır. Sıcaklık arttıkça viskozite azalacağı için sistemin kontrolü güçleşir. Bunun yanı sıra oluşan müllit ve kalıntı kuvars kristalleri sistemin mukavemetini etkileyen en önemli parametredir. Sıcaklığın yanında sinterleme prosesini etkileyen diğer bir durum ise pişirim süresi ve atmosferidir.

Viskoz sinterlemede malzeme taşınımı viskoz akış ile gerçekleşir. Katı hal sinterlemesi ile sinterlenen çok kristalli malzemelerde malzeme taşınımı kimyasal potansiyelin yüksek olduğu tane sınırlarından kimyasal potansiyelin düşük olduğu porlara doğru gerçekleşerek boyun oluşumunu sağlar. Şekil 1.7. de malzeme taşınımın sağlayan altı farklı difüzyon mekanizması görülmektedir [13].

Amorf malzemelerde ise tane sınırları yoktur. Boyun oluşumu ve yoğunlaşma partiküllerin deformasyonu ile birlikte oluşan viskoz akışla sağlanır.

Malzeme taşınımının hangi yönde ve ne şekilde olduğu tam olarak tanımlanmamıştır. Malzeme taşınımının gerçekleştiği belirli bir yol yoktur. Viskoz akışta taşınım mesafesinin mümkün olan en kısa mesafe olduğu kabul edilmektedir. Şekil 1.7. de viskoz akış sinterlemesi için malzeme taşınımı gösterilmiştir [13].



Şekil 1.7. Sinterlemenin ilk aşamalarında malzeme transferi için alternatif bölgeler (Kingery ve Ark. 1976). **a-b.** Viskoz akışla gerçekleşen yoğunlaşma [13].

Viskoz sinterleme modelinde, sinterlenen parçacıkların ölçülebilir değerde viskozite (η) göstermesi gerekir. Genellikle kristal olmayan katılarda yüksek sıcaklıklarda uygulanan işlemin en tipik örnekleri cam küreler, porselenler ve sol-gel prosesindeki nano parçacıklardır. İki viskoz sıvı damlasının birleşim kinetikleri modellendiğinde (1.5. a). elde edilir [14].

$$y^2 = \frac{3r\gamma_{sv}t}{2\eta} \quad \text{yada} \quad y^2 = \alpha_1 t \quad (1.5.a.)$$

Eşitlik 1.5 a da r , parçacık yarıçapı (m); γ_{sv} , katı buhar yüzey enerjisi (J/m^2); t , zaman (s); α_1 : sabit; η , viskozite (Ns/m^2) ve y , pozitif boyun yarıçapını (m) simgeler. Bu eşitlikte $y > 0$ durumu konveks yüzeyi gösterirken, $y < 0$ konkav yüzeyi göstermektedir. Düz yüzeyler için de $y = \infty$ dur ve sinterleme aşamasında yüzey eğrilikleri elimine edilerek düz yüzeyler elde edilir [14]. Konveks ve konkav yüzeyler düz yüzey olma eğilimi gösterirler. Sinterleme aşamasında dış

bükey yüzeylerden iç bükey yüzeylere doğru malzeme taşınımı olurken, iç bükey yüzeylerden de dış bükey yüzeylere doğru boşluk taşınımı olur ki buda yoğunlaşmayı sağlar. Aynı zamanda tanelerin temas ettiği noktalarda da negatif basınç da viskoz sinterlemeyi tetiklemektedir. Şekil 1.7. viskoz sinterleme modeli ile tanelerin yoğunlaşmasını göstermektedir [14-15]. Amorf malzemelerde tane sınırı yoktur bundan dolayı da boyun oluşumu ve yoğunlaşma parçacıkların deformasyonu ile oluşan viskoz akışla sağlanır. Malzeme taşınımının ve hangi yönde ve ne şekilde olacağı tam olarak açıklanamaz ama kütsel bir akıştan söz edilebilir [16].

$$h = \frac{y^2}{4r} \quad \text{ve} \quad \frac{h}{r} = \frac{3\gamma_{sv}t}{8\pi\eta n} \quad (1.5.b.)$$

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 3 \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{9\gamma}{4\eta r} t \quad (1.5.c.)$$

Eşitlik (1.5.b) de; h, iki küre merkezleri arası mesafe; y, boyun yarıçapı; r, sinterlenen kürelerin yarıçapını göstermektedir [17]. Viskoz sinterlemede kürelerin merkezleri zamanla birbirine yaklaşır ve iki tane arasındaki alan zamanla doğru orantılı olarak artar. Burada prosesin hızını belirleyen önemli parametreler, yüzey gerilimi, viskozite ve parçacık boyutudur. Merkezlerin birbirlerine yaklaşması ile çekme ve aynı zamanda da yoğunlaşma gerçekleşir. Malzemenin viskoz sinterlemeyle tam yoğunluğa ulaştığı süre “ t_d ” ile ifade edilir (1.5.d.). Bu denklemden de anlaşılacağı üzere yoğunlaşma hızı üç önemli değişkene doğrudan bağlıdır. Bunlar parçacık boyutu (r), yüzey gerilimi (γ) ve viskozitedir (η). Viskozite sıcaklığa çok duyarlıdır ve sıcaklıkla ani değişimler gösterir. $n = n_0 \exp(Q/RT)$ eşitliğine üstel bağımlılığı vardır [18]. 10°C’lik sıcaklık farkı için viskozite 100 kata kadar değişebilir. Bunun için silikat bünyeler için viskozitenin önemi büyüktür. Viskoz akış sinterlemesinde malzeme taşınımı için geliştirilen eşitlikler enerji denkliği üzerine oluşturulmuştur. Enerji denklilikleriyle oluşturulan modeller sinterleme kinetiklerinin açıklanmasında kullanılmaktadır [15]. Amorf malzemelerde sinterlemenin orta ve son aşamaları için geliştirilen modeller polikristalin malzemelerden çok farklıdır. Tam yoğunluğa ulaşınca

kadar sinterleme mekanizmasını tanımlayan tek bir modelden bahsedilemez. Sinterlemenin başlangıç aşaması için Frenkel modeli geliştirilirken ara ve son evreler için sırasıyla Scherer ve Machenzie-Shuttleworth (M-S) modelleri uygulanır [16].

$$t_d = \frac{1.5r\eta}{\gamma_{sv}} \quad 1.5.d.$$

1.3.4.1. Frenkel modeli

Bu model tek boyutta dağıtılmış küresel partiküllerin sinterlenmesinin başlangıç aşamasında kullanılmaktadır. Eşitlik (1.5.e.) ve (1.6) malzemedeki küçülme miktarına bağlı olarak yoğunluk değişimini ifade etmektedir. l_0 , malzemenin ilk boyutunu; Δl , belirli bir süre sonra numune boyutundaki değişimi; t , sinterleme süresini; $\eta(T)$, sıcaklığa bağlı olarak viskoziteyi; γ , cam/gaz arayüzey enerjisini; r : başlangıç tane çapını; ρ_0 , malzemenin başlangıç yığınsal (bulk) yoğunluğunu; ρ_g , malzemenin ulaştığı son yoğunluğu ifade etmektedir.

$$\frac{\Delta l}{l_0} = 3 \frac{\gamma}{8\eta(T)r} t \quad (1.5.e.)$$

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\rho_g} \left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta(T)r}\right)^{-3} \quad (1.6)$$

Partiküllerin lineer düzlemde olduğu geometriler için eşitlik (1.5), hacimsel küçülmeye geçildiğinde ise eşitlik (1.6) kullanılmaktadır [13-18].

1.3.4.2. Mackenzie-Shuttleworth modeli

Bu model genellikle literatürde teorik yoğunluğun %94 ünden büyük olduğu sistemler için geçerlidir. Yoğunluğun arttığı ve bu değere yaklaştığı noktada porlar küresel ve izole olmuş durumdadır. Yoğunlaşma hızı Eşitlik 1.7 de verilmiştir.

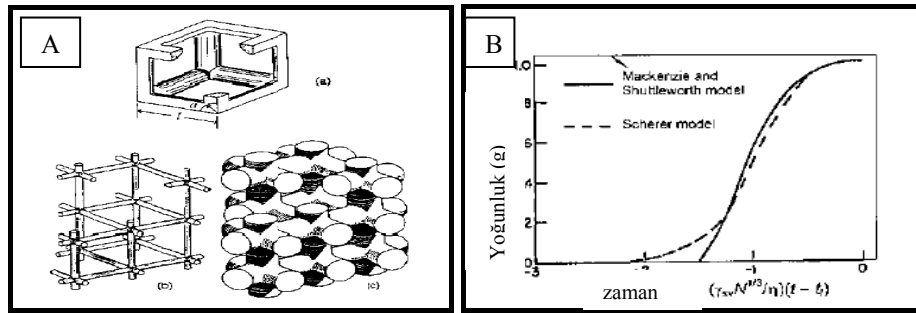
$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{(2\eta(T)a_0)(1-\rho)} \quad (1.7)$$

a_0 , küresel porların başlangıç yarıçapı; $\eta(T)$, sıcaklığa bağlı viskozite; γ , cam/gaz arayüzey enerjisi; ρ , numunenin son yoğunluğu. Por boyutu değişim hızı da Eşitlik (1.8) kullanılarak hesaplanmaktadır [13-18].

$$\frac{da(t)}{dt} = \frac{\gamma}{a(t)\rho(t)} \quad (1.8)$$

1.3.4.3. Scherer modeli

Scherer modeli, Frenkel ve M-S modelleri arasındaki boşluğu dolduran bir modeldir. M-S modelinde varsayılan geometri küreseldir. Scherer ise kübik düzende kesişen silindirlerin oluşturduğu yapıyı açıklar. Silindirler partiküllerin uç tarafından bağlanarak kübik yapı oluşturulur. M-S modeli daha çok sinterlemenin son evresine uygunken Scherer modeli jellerde bulunan yüksek gözenekli morfolojiler için uygundur. Zaman içinde de her bir tanenin komşu sayısı azalır ve sonuçta tane teması azalmaktadır [13-18].



Şekil 1.8. A, Viskoz sinterleme için Scherer modeli; (a), a yarıçaplı kenar uzunluğu l olan birim hücre yapısı; (b), relatif yoğunluğu $\sim 0,1$ olan mikroyapı; B, M-S ve Scherer Modeli için relatif yoğunluğa karşı azalan zaman eğrisi; relatif yoğunluğun $> 0,942$ den büyük olduğu durumda M-S modeli uygulanır. Sinterlemenin bittiğinde eğriler t_f zamanında kesişmiştir.

Porselen karo bünyelerde sinterleme aşamaları 3 evrede gerçekleşmektedir.

- **Başlangıç evresi**

Genellikle 1050 – 1100°C ye kadar devam eden ve düşük miktarda boyutsal değişimlerin meydana geldiği evredir. Bu evrede sinterleme mekanizması spesifik yüzey alanındaki değişmeye karşılık doğrusal çekmenin karşılaştırılması ile değerlendirilir. Spesifik yüzey alanındaki azalma % 93 e kadar devam eder. Doğrusal çekme ise % 1 in altındadır. Bu durum 1000 °C nin altında sıcaklıkta baskın mekanizmanın yüzey difüzyonu olduğunu göstermektedir [19].

- **Ara evre**

Yoğunlaşmanın en fazla olduğu evredir. Bu evrede yoğunlaşma hızı, açık porların ağdalı akan sıvı tarafından doldurulması ile artmaktadır. Şekil 1.9 tipik bir porselen karo bünyesine ait sinterleme eğrisini göstermektedir. Bu eğriden den görüldüğü üzere 1100 – 1150 °C’de çekme en yüksek değerine ulaşmaktadır.

Yoğunlaşma hızı sıvı fazın viskozitesine bağlıdır. Sıvı faz düşük viskoziteye sahip olması durumunda yoğunlaşma hızı artar. Aynı zamanda yoğunlaşma hızını etkileyen bir diğer faktör olarak sıvı faz içerisindeki katı çözünürlüğü de göz önünde bulundurulmalıdır. Düşük viskozite sıvı faz içerisinde daha fazla porun süpürülmesini sağlayacaktır [19].

- **Son evre**

1150-1200°C arasında porların uzaklaştırıldığı evredir. Gaz çözünürlülüğü ve por kabalaşması açısından çok önemli bir evredir. Porselen karo bünyeleri hızlı pişirim prosesi ile pişirildiklerinden dolayı porlar tane içlerine doğru süpürülebilmektedir. Bu durumda gazların uzaklaşması için yeterli zaman kalmamaktadır. Bu da porselen karo bünyelerin lekelenme dayanımlarını olumsuz yönde etkileyecek, parlatma aşaması ile ortaya çıkacak kapalı porlar gibi

düzensizliklerin ortaya çıkmasına neden olacaktır. Bundan dolayı da seramik bünyelerin sinterleme davranışlarının incelenmesi büyük önem taşımaktadır [19].

Fiziksel olarak sinterlemenin son evresinde atmosferik gazların izole porlar içersine hapsolması ve kimyasal olarak oksitlenme ve hata boşlukları oluşturması leke dayanımının geliştirilmesi noktasında bu tez çalışmasında üzerinde çalışılmış bir konudur.

Sinterlemenin son evresinde atmosferden gelen ve malzeme kaynaklı olabilen uçucu malzemelerin (sülfatlar, karbonatlar vb.) neden olduğu gazların porlara difüze olması neticesinde bu porlar izole hale gelebilmektedir. Özellikle bazı toz kompozisyonlarında uçucu malzemelerin varlığı mikroyapı kontrolünü de zorlaştırmaktadır. Bu duruma örnek olarak Coble tarafından Al_2O_3 in MgO ilavesi ile O_2 ve H_2 ile teorik yoğunluğa kadar sinterlenmesi çalışması gösterilebilir. Burada önemli olan nokta gazların katı içerisinde çözünür olup olmadığıdır. Çözünmeyen gazlar P_L basınç değerine ulaştığında sınırlı porozite de sinterleme durmaktadır.

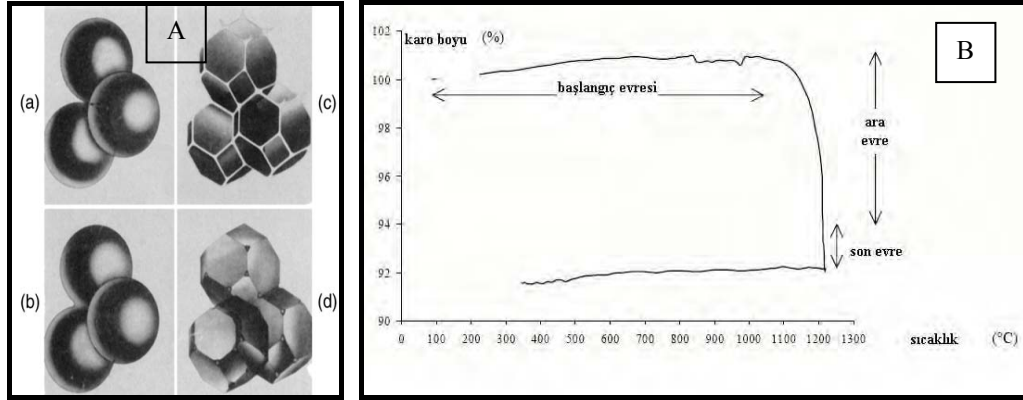
$$P_L = P_0 \left(\frac{\rho_0 \cdot r_0}{2\gamma_{sv}} \right)^{2/3} \quad (1.9)$$

P_0 : sinterleme atmosfer basıncı

r_0 : izole hale gelmiş durumdaki por yarıçapı

γ_{sv} : katı/gaz ara yüzey enerjisi

Eşitlikten de görülebildiği üzere, yoğunluk gaz atmosfer basıncına ve por izole porların yarıçapına bağlıdır. Çözünen veya çözünmeyen gazların porların içine penetrasyonu por kabalaşmasına neden olurken bu durumda yoğunluğun azalmasına neden olmaktadır [7]. Bu tez çalışmasında bu etkinin lekelenme direnci üzerine etkisinin azaltılmasına yönelik çalışma yapılmıştır. Daha temiz hammaddeler kullanarak uçucu malzemelerin (sülfat ve karbonat v.b.) oluşturduğu por oluşumlarının azalması sağlanmıştır.



Şekil 1.9. A, Sinterleme aşamaları; (a), Başlangıç evresi: (küresel taneler teğetsel bir temas halindedir); (b), Başlangıç evresinin sonu: küreler bütünleşmeye başlıyor, merkezlerdeki küçülme ile boyun oluşumu görülmekte; (c), Ara evre: koyu renkli taneler, tane köşelerindeki beyaz renkli por kalanlarını çevreleyerek tetrakaidecaheron şeklini alınıyor; (d), Son evre: porlar artık dörtlü tetrakaidecaheronların bulunduğu köşelerde tetrahedral kalıntı halini almıştır. B, tipik bir porselen karo bünyesine ait sabit hızda sinterleme eğrisi [19]

1.4. Kimyasal Kompozisyon ile Viskoz Akış Sinterlemesi Arasında İlişki

Bu tez çalışmasında, belirlenen Parlatma-Sinterleme-Kompozisyon eksenlerinde sinterlemenin son evresinde izole porların kontrol edilmesi önemli yer tutmaktadır. Bu bağlamda kompozisyon belirlenmesinde kimyasal kompozisyonun belirlenmesi, mikroyapı kontrolü için önemli bir yer tutmaktadır. Geleneksel porselen bünyelerde oluşan mikroyapı yaklaşık olarak % 60–80 cam, % 1–25 müllit, % 5–25 kuvars ve % 6–8 gözeneklilik içerir. Yüksek oranda amorf faz içermelerinden dolayı da viskoz akış mekanizması ile sinterlenirler. Genel olarak camlar, düzenli olarak kendini tekrar eden kristal yapısına sahip değildir ve bu nedenle kristal yapısı amorf yapı olarak tanımlanır. Viskoz akış sinterlemesinde sinterleme hızı, amorf fazın viskozitesine ve viskozite de amorf fazın kimyasal bileşimine bağlıdır.

Genellikle triaxial (üç eksenli) porselen bünyelerde camsı faz kompozisyonu, ergitici-alümina-silika ($[R_2O+RO]-Al_2O_3-SiO_2$) sisteminde cam oluşumuna dayanır. Çoğu geleneksel porselen karo kompozisyonlarında cam oluşum sınırı müllit faz bölgesinde yer alır, bu nedenle alüminanın fazlası camsı fazdan müllit olarak kristalleşir. Cam oluşum sınırı eğer kristobalit faz bölgesi ile

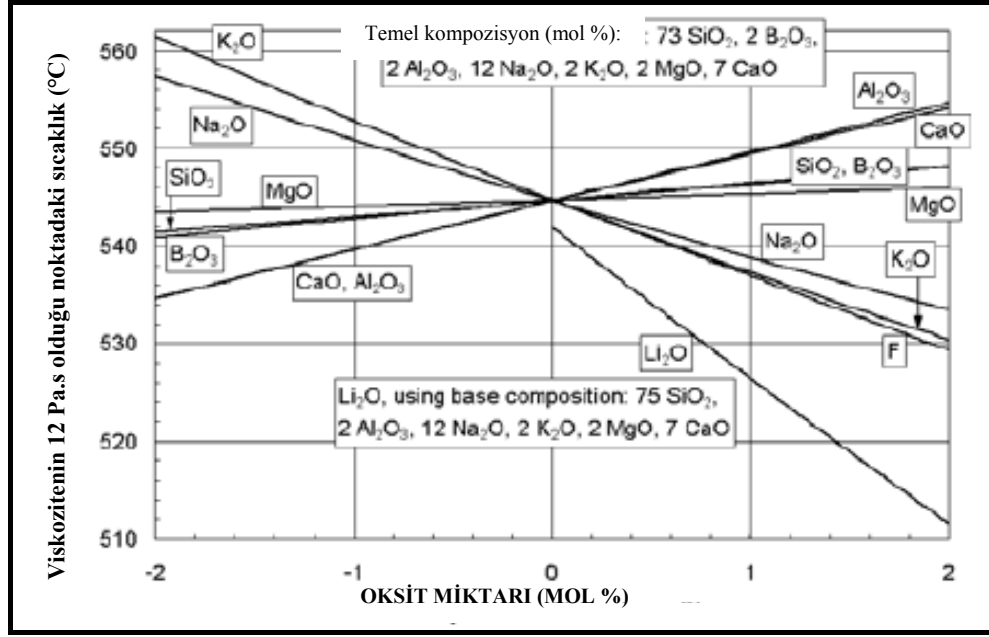
kesişiyorsa o zaman kristobalit oluşacağı grlecektir. Pişirim sırasında oluşan camın miktarı, ergitici (R_2O+RO) miktarlarıyla ve ısııl işlem sırasındaki bekleme zamanıyla belirlenir ve kararlı hal koşullarına ulaşıldığında da kararlı hale gelir. Ergitici miktarı camsı faz içerisinde alümina çözünürlüğünü de belirler. Geleneksel porselen kompozisyonlarına uygun pişirim sıcaklıkları aralığında $Al_2O_3:(R_2O+RO)$ oranı $1,19\pm0,1$ olarak belirlenmiştir. Alüminanın bu çözünürlüğü aştığı durumlarda da camdan ikincil müllit olarak kristallenme gerçekleşir. Camsı faz içerisindeki silika seviyesi sadece sıcaklıkla belirlenir ve artan sıcaklıkla beraber artar. Kuvarsın çözünümü partikül boyutundan bağımsızdır, sisteme yeterli bekleme zamanı verilerek, yüksek sıcaklıkta kararlı hale ulaşması sağlanır [20].

UMF(unity-molecular-formula) ve Seger formül yaklaşımları, geleneksel seramik kompozisyonlarındaki camsı faz kompozisyonlarını karşılaştırmak için kullanılır. UMF yaklaşımında cam bileşenlerinin konsantrasyonları R_2O , RO , R_2O_3 ve RO_2 , standartları kullanılarak sunulur. R_2O : Na_2O , K_2O , Li_2O ve RO : MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO , PbO bileşenleri ergiticileridir. R_2O_3 ađ yapıyı modifiye edici Al_2O_3 ', RO_2 cam yapıcı SiO_2 'i ifade eder. TiO_2 ve Fe_2O_3 geleneksel seramik bünyelerde düşük konsantrasyonlarından dolayı yok sayılır [18]. UMF yaklaşımını kullanmak için tüm reçete bileşenleri “molar” olarak çevrilir, ergiticiler (R_2O ve RO) toplanır ve reçete ergitici mollerine dönüştürülür. Bu nedenle Al_2O_3 ve SiO_2 miktarları ergiticiye olan mol oranına göre gösterilir [20].

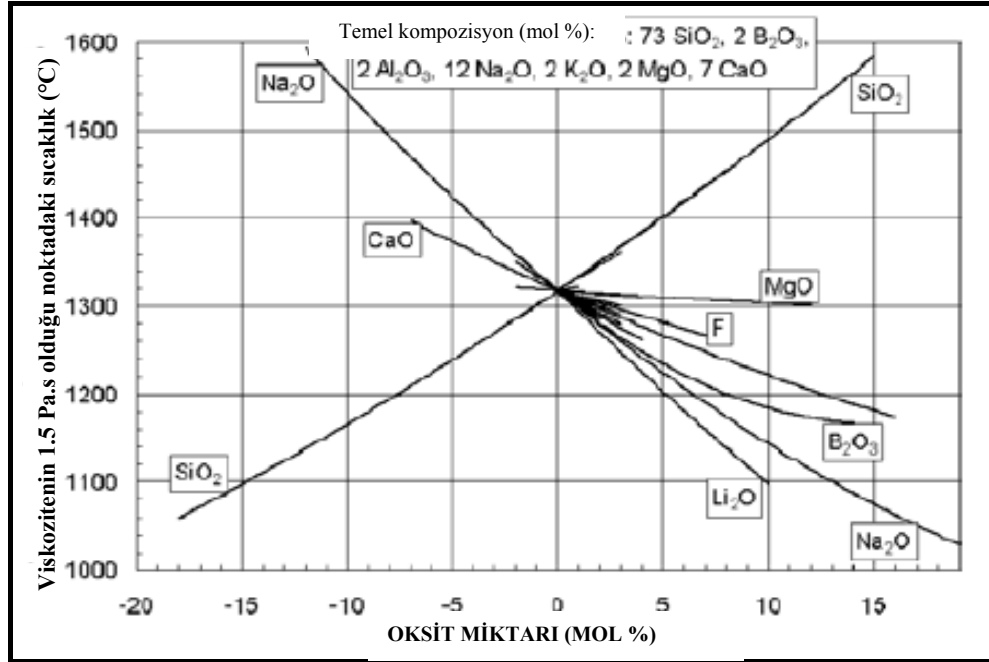
Geleneksel seramik bünyelerde feldispat oranına ve yapısına bağlı olarak maksimum yoğunlaşma sıcaklığı her kompozisyon için farklılık göstermektedir. Eriyiğin oluşum sıcaklığı ve sıvı fazın viskozitesi feldispatın türüne ve dolayısıyla alkali oranına bağlıdır. Ayrıca ergitici tipinin müllitin oluşumu ve kuvarsın znmesizerine etkisi büyüktür [7]. Kuvars znmzerine olan etki nihairnn mikroyapısında camsı faz ile kuvars taneleri arasında termal genleşme katsayıları arasındaki farklılıktan dolayı oluşan mikro atların lekelenme direncizerine olan olumsuz etkisi nedeni ile de bu tez çalışmada kapsamındanem kazanmaktadır.

Sıvı fazın viskozitesi kuvarsın eriyik içindeki çözünme hızını ve müllittin oluşumunu belirler. Potasyum feldispat kullanarak oluşan camsı fazın viskozitesi sodyum feldispata göre daha fazla olacaktır. Yüksek viskozite kuvarsın çözünme hızını etkilediğinden potasyum feldispatın ergitici olarak kullanılması çözünen kuvars miktarını da azaltacaktır. Müllit oluşumu da yapıda kalan kalıntı kuvars miktarı ile doğru orantılıdır. Yüksek miktarda potasyum içeren kompozisyonlarda müllit miktarı daha fazla olacaktır. Sodyumlu sıvı fazın sağladığı düşük viskozite, potasyumlu kompozisyonun daha yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile dengelenebilir. Ayrıca Na/K oranının uygun şekilde ayarlanması ile de $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ötektik sıcaklığı düşürülerek istenmeyen piroplastik deformasyon riski de azaltılmış olur [7]. Aynı zamanda bu tez kapsamında düşük Na/K oranına yani yüksek K_2O 'e sahip kompozisyonlarda tespit edilen LAS fazlarının yüksek viskoziteli ortamda çözünmemiş kalıntı kuvars taneleri ile spodumen arasındaki reaksiyonla oluştuğu düşünülmektedir. Bu reaksiyon sonucunda sistemde kuvarsın azaltılması sağlanmıştır.

Alkali ve toprak alkali oksitler geleneksel cam yapısını modifiye edici olarak kullanılırlar. Cam erime aralığında camın viskozitesini azaltırlar. Viskozite üzerine bu oksitlerin etkisi en düşükten en yükseğe doğru $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO} < \text{K}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{Li}_2\text{O}$ şeklinde sıralanmaktadır. Bu sıra camın kompozisyonuna bağlı olarak değişebilir. Yüksek atom ağırlığına sahip toprak alkali oksitler düşük atom ağırlıklı olanlara göre camın viskozitesini daha çok düşürürler. Bu durum alkali oksitler için tam tersidir. Toprak alkali oksitler düşük sıcaklıkta köprü yapma yeteneğine sahiptirler. Viskozite düzeyi $\log(\eta/(\text{Pas})) = 12.0$ (T_g cam geçiş sıcaklığına yakın) de Li_2O , Na_2O kadar viskozite isokomlarını (sabit bir viskozite değerine ulaşılan sıcaklık), düşürmemektedir. Ama çok bileşenli camlarda Li_2O in etkisi Şekil 1.9.a. görülebildiği gibi daha güçlüdür [21].

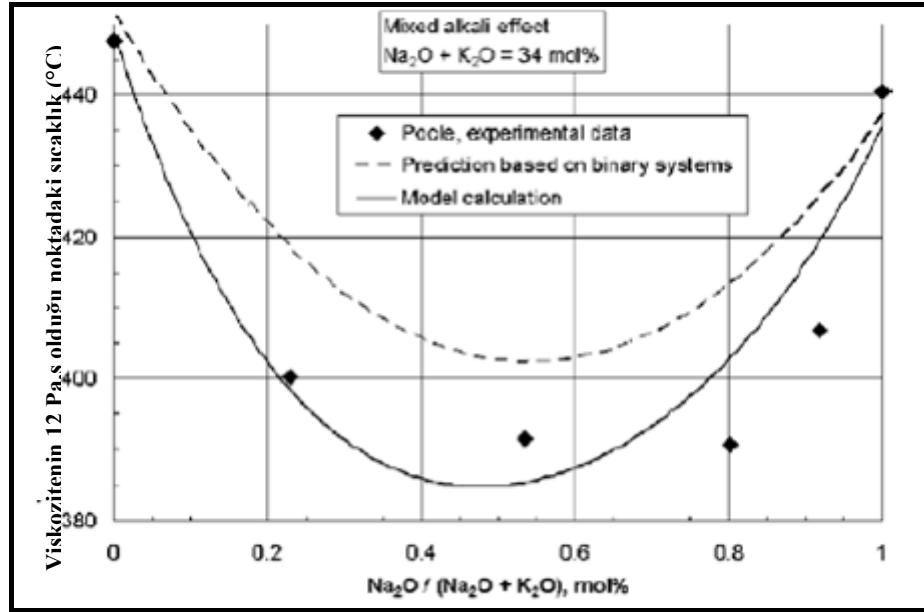


Şekil 1.9.a. Alkali ve toprak alkali oksitlerin sıcaklığa bağlı olarak viskozite değişimleri [21]



Şekil 1.9.b. Alkali ve toprak alkali oksitlerin sıcaklığa bağlı olarak viskozite değişimleri [21]

Karışık alkali etkisi de viskoziteyi etkilemektedir. Şekil 1.10.'da görüldüğü gibi sabit toplam alkali konsantrasyonunda üçlü karışık alkali silikat camları tekli alkali silikat camlarından daha düşük viskoziteye sahiptir. Bu etki daha çok düşük sıcaklıklarda gözlenmektedir.



Şekil 1.10. Sıcaklığa bağlı olarak tahmini viskozite ve model hesaplamasının kıyaslaması [21]

K₂O in viskozite üzerine etkisi Na₂O e göre çok daha güçlüdür. Şekil 1.9. dan da görüldüğü gibi viskozite düştükçe karışık alkali etkisi camın çalışma aralığını genişletmektedir.

Şekil 1.9. ve Şekil 1.10. da görüldüğü üzere karışık alkali etkisinin viskozite isokom sıcaklığı (sabit bir viskozite değerine ulaşılan sıcaklık) üzerine azaltıcı bir etkisi vardır. Tüm alkali faktörlerin (Na₂O × K₂O, Na₂O × Li₂O, ve K₂O × Li₂O) azaltıcı yönde etkisi yoktur artırıcı da olabilirler. Karışık alkali oksitlerin viskoziteye etkisi alkali oksitlerle silikanın arasındaki etkileşime bağlıdır [21].

Bu tez çalışmasında kimyasal kompozisyonun lekelenme direnci üzerine etkisi, yukarıda belirtildiği üzere yüksek sıcaklıklarda sıvı fazın viskozitesinin kompozisyon ile olan ilişkisiyle gösterilmiştir. Özellikle bu tez çalışmasında, literatür çalışmalarında da bilindiği gibi sinterleme parametreleri üzerine (sıcaklık, süre, viskozite vb.) olumlu etkisi olan Li₂O kaynağı spodumen kullanılmıştır (Şekil 1.9a ve Şekil 1.9b.). Li₂O doğada hammadde içeriği olarak en çok spodumen hammaddesinde (ağırlıkça % 7-9) bulunmaktadır.

- Spodumen, çok iyi termal kararlılığa sahiptir ve ayrıca Na feldispat gibi diğer ergiticilerle beraber kullanıldığında ötektik sıcaklığını aşağı çekerek yüksek seviyede ergitici özellik gösterir.
- Lityum, katı elementler için de en hafif olanıdır (atom no: 6.9, sodyumun (atom no: 22.9) 1/3 den daha hafif) ve ayrıca sodyum ve potasyumun aksine cam ve seramiklerin yüzey enerjilerini artırır.
- Lityumun ergitici potansiyeli sodyuma kıyasla 3 kat daha fazladır.
- Saf lityumun $T_e = 180^\circ\text{C}$ 'dir. Lityum karbonatın $T_e = 720^\circ\text{C}$, spodumenin ise $T_e = 1420^\circ\text{C}$ 'dir. Bunun anlamı spodumen diğer ergiticilerle beraber pişirim sıcaklığının düşürülmesinde kullanılabilir.
- Lityum içeren birçok mineral vardır. Bunlardan ticari olarak kullanılanlardan bazıları lityum karbonat (Li_2CO_3), petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) ve spodumendir ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$).
- Lityum karbonatın erime sıcaklığı 720°C 'dir. İçeriğindeki karbonatın parçalanması neticesinde karbon dioksit çıkışı yapar. Gaz çıkışı cam üretiminde olumsuz etkiler bırakır. Seramik üretiminde de bu gaz çıkışları sırda yada bünyede pinol hatalarına neden olmaktadır.
- Yüksek miktarda lityum mineralinin sisteme girmesi termal olarak kararlı bünyelerin özellikle dondurucu-fırın döngüsü gibi tekrarlanan etkilere dayanıklı ürünlerin geliştirilmesinde gereklidir [22, 23].

Spodumen, bir lityum alümina silikattır ve genel formülü $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ dir. Kristal yapısı monoklinik ve (110) düzlemi boyunca kayma gösterir [20, 23].

Spodumen 1080°C ye ısıtıldığında β formuna döner ve yaklaşık olarak % 30 hacim genişmesi gösterir ve spesifik yoğunluğu 3,2 den $2,4 \text{ gr/cm}^3$ 'e düşer. Bünyeye ağırlıkça % 2 lik spodumen ilavesi ile % 0.15 – 2.5 lityum ergitici olarak sisteme katılmış olur. Lityum camsı faz içinde tamamen çözünür pişirim sıcaklığını ve süreyi olduğu kadar genişmeyi de azaltır. Düşük miktarda lityum ilavesi seramiklerde düşük sıcaklıklarda camsı fazın oluşumunu geliştirir. Ne kadar fazla spodumen ilavesi yapılırsa vitrifikasyon sıcaklığında o kadar azalma olur. Burada önemli olan nokta ise piropplastik deformasyondur. Spodumen diğer

ergiticilerle beraber porozite üzerine güçlü bir etkisi vardır. Nefelinli siyanit ile beraber poroziteyi azaltır bulk yoğunluğu artırır. Yapılan çalışmalarda spodumenin sofra eşyası bünyelerinde serbest silikayı azaltabildiği gösterilmiştir [22]. Silika miktarındaki bu azalış lekelenme direnci üzerindeki önemli parametrelerden biri olan kuvars taneleri etrafındaki çatlak oluşumlarının azalacağı anlamına gelmekte sonuçta da lekelenme direnci yüksek bünyeler elde edilebileceğini göstermektedir. Reçeteye spodumenin girmesi ile silika miktarındaki bu azalış spodumen ile silika arasında yeni bir faz oluşumuna (lityum alumina silikat) neden olacak reaksiyonlarla açıklanabilir. Bu reaksiyonlar neticesinde porselen karo bünyelerde LAS cam seramik fazları elde edilebilmektedir [22, 23].

Cam seramik bünyelerin elde edilmesinde de Li_2O önemli bir yer tutmaktadır. Bilindiği üzere Lityum-alümina-silikat sistemleri ilk geliştirilen cam seramik sistemlerdendir. Bu yüzden de endüstriyel ve ekonomik önemleri çok fazladır. Özellikle düşük termal genleşmeli malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir yeri vardır. Yapılan bu tez çalışmasında da bu cam-seramik sistemler üzerine çalışma yapılmıştır. Bu yönde yapılan en önemli patent çalışmalarından biride Stookey tarafından geliştirilmiş olan Pyro Cerams ürünleridir. Böyle ürünlerin gelişiminde önemli nokta olarak her bir bileşenin doğru miktarda ve doğru ısıtma döngüsü önem kazanmıştır.

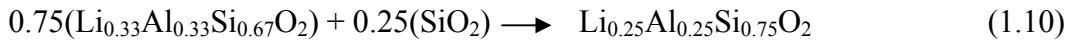
Cam seramik malzemeler camların tavlama işlemine ile kontrollü kristallendirilmesi ile elde edilen polikristalin malzemeleridir. Mikroyapılarında camsı faza dağılmış olarak yüksek konsantrasyonlu küçük boyutlu kristaller (0.1-1 μm) içermektedir [24]. Oluşan kristalin fazlar ve bu kristallerin gelişme hızı ve son boyutu sadece seçilen cama değil aynı zamanda uygulanan tavlama ve çekirdeklendirici ilavesine bağlıdır. Çekirdeklendirici ilaveler çok ufak miktarlar içermektedir. Bu ilaveler istenen kristal gelişimini ve camdaki yapısal dağılımlarını sağlarlar [24].

Lityum-alümina-silikat sistemleri ilk geliştirilen cam seramik sistemlerdendir. Bu yüzden de endüstriyel ve ekonomik önemleri çok fazladır. Bu sistemlerde ana kristal fazlar β -kuvars veya keatitin (SiO_2) yarı kararlı katı

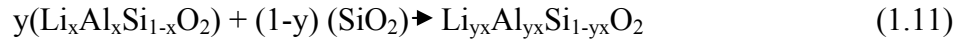
çözümleridir. Hem β -kuvars hem de keatit tipi lityum alümina silikatlar SiO_2 polimorflarının 3 boyutlu yapısına sahiptir. Bu yapıda AlO_4 tetrahedraları köşelerinde SiO_4 tetrahedraları bağlı olarak düzenli veya düzensiz şekilde 3 boyutlu yapıyı oluştururlar [24]. Li^{+1} iyonları yapıda boşlukları işgal eder ve yük dengesini sağlar.

LAS sistemlerinde cam seramikler kontrollü kristallendirme işlemi ile yoğun malzemeler elde etmek için sentezlenmektedir. Çekirdeklendirici olarak P_2O_5 veya B_2O_3 kullanılmaktadır. Çekirdeklendirici ilavesi ile LAS sistemlerinin kristallenmesi kristallenme sıcaklığının azalması ve kristalizasyon kinetiklerinin sağlanması ile artar. [25]

M. Oberzan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, β spodumen ve kuvars arasında gerçekleşen reaksiyonu aşağıdaki denklemle açıklamışlardır [26].

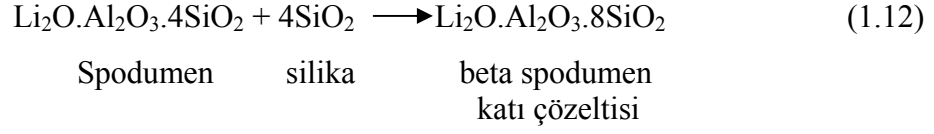


Bu denklemdeki ürün ($\text{Li}_{0.25}\text{Al}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{O}_2$) dir ve bu ürün $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ (lityum ortoklaz) e eşittir. $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ fazı β spodumenden daha fazla kuvars (SiO_2) içermektedir. Lityum alümina silikatlar için türetilmiş genel formül aşağıda verilmiştir [26].

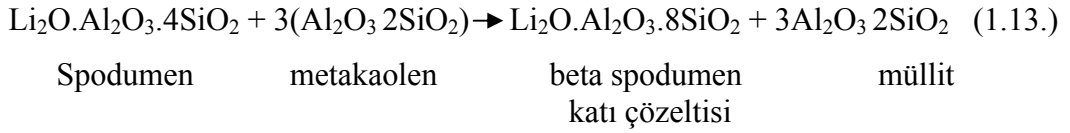


Burada $y = 0.75$ ve $x = 0.33$ β spodumen için, 2. denklem de $\text{Li}_{0.25}\text{Al}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{O}_2$ kuvars ile reaksiyonunu devam ettirir ve son ürün daha fazla kuvars içermektedir [26].

Smoke ve ark. [27] tarafından serbest silikanın kullanılması ile ilgili yapılan bir çalışmada da 0.25-2.25 % Li_2O içeren bir porselen kompozisyonun kuvars dönüşümünün olduğu 573°C 'de hacimsel bir azalma olduğunu tespit etmişlerdir. J.H. Fishwick [27], serbest silikanın sofras eşyası bünyelerde miktarının azaltılması için bir diğer yöntem olarak spodumen ilavesini göstermiştir. J.H. Fishwick spodumen ilavesi ile pişirim şartlarında aşağıdaki reaksiyonun gerçekleşeceğini belirtmiştir.



Fishwick bu reaksiyon ile serbest silikanın beta spodumen yapısına katı çözelti yaparak girdiğini ve beta spodumenden daha düşük termal genleşmeli bir yapı oluşturduğunu belirtmiştir. Ayrıca böyle bir reaksiyonun spodumen ve kil arasında da gerçekleşebildiğinden bahsetmiştir. Bu reaksiyon aşağıda verildiği şekilde gerçekleşmektedir [28].



Bu reaksiyona göre spodumen 4 mol serbest silikayı katı çözelti içerisinde yapısına katmaktadır. Yaklaşık olarak % 30 spodumen, müllit oluşturmuş olan metakaolenden tüm serbest silikayı yapısına katmıştır [27]. Burada molar oranlar 1:1:4 den 1:1:8' e değişmiştir.

Bu tez çalışması ile porselen karo bünyelerinde LAS (lityum alümina silikat) fazlarının oluşturulması teknolojik açıdan avantajlar getirmesinin yanında yeni bir konsept olarak farklı bir bakış açısı da sağlamaktadır. Özellikle spodumen-kuvars ya da spodumen-kil mineralleri arasında gerçekleşen reaksiyonlar neticesinde, nihai ürün mikroyapısında da kuvarsın LAS yapısına girmesi yolu ile azaltılması ve müllit miktarında da artış sağlanması ile bünyelerin lekelenme dirençlerinde ve mekanik mukavemetlerin de artış sağlanmıştır. Ayrıca kuvars miktarının LAS yapısına katılması ile de düşük termal genleşme katsayılı bünyeler elde edilmiştir. Bu çalışmada ana hedeflerden biri olan lekelenme direnci üzerinde etkili en önemli parametrelerden biri olan por aspekt oranının 4 ün altına inmesi yine kuvars ile spodumen arasında gerçekleşen bu reaksiyonlar sayesinde gerçekleştirilmiştir.

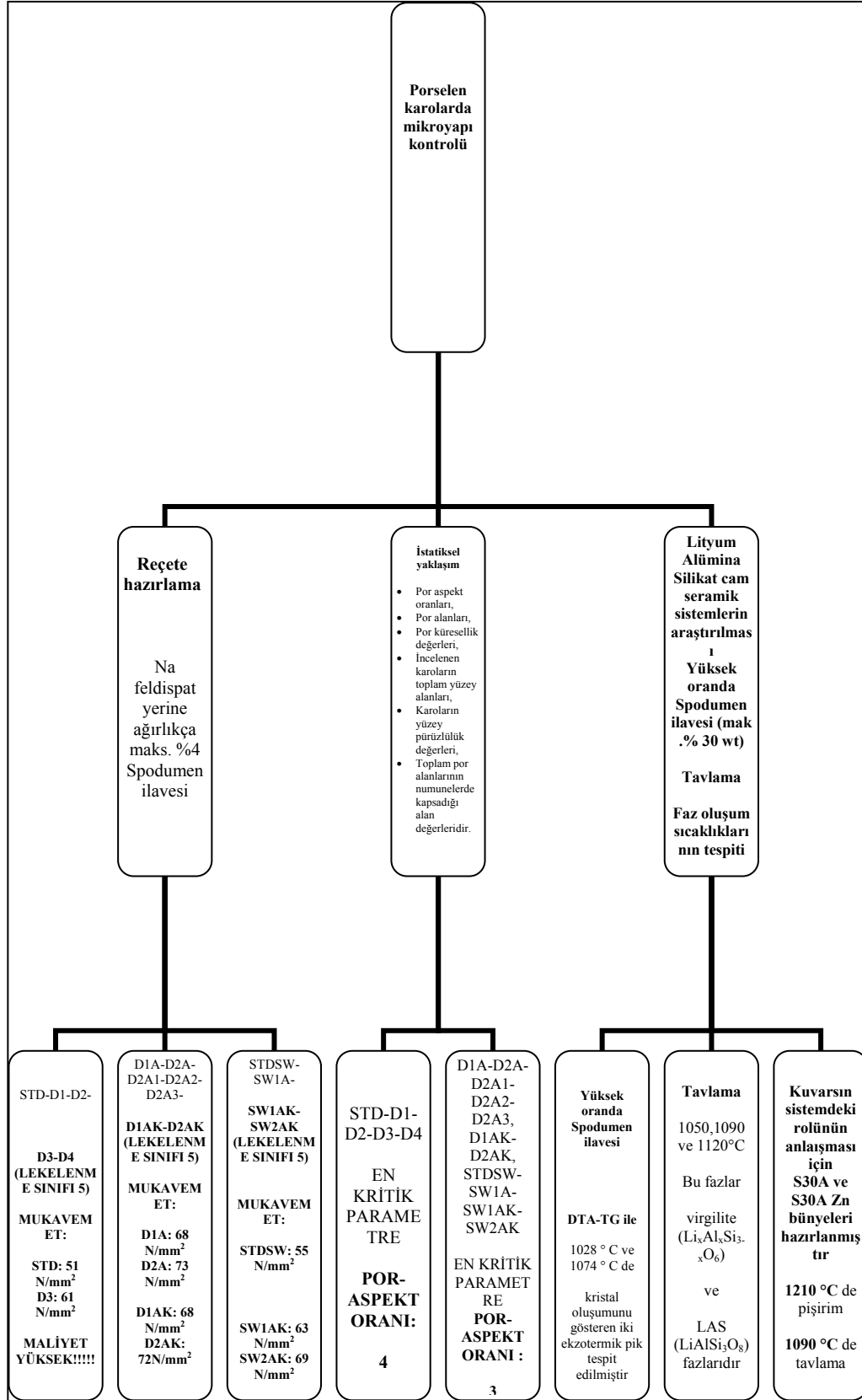
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Lekelenme direncini düşüren en önemli parametreler sinterleme esnasında oluşan kapalı porlar ve kuvars tanelerinin etrafında termal genleşme farklılıklarından dolayı oluşan aspekt oranı 4-14 arasında olan mikroçatlaklardır. Kapalı porlar ve mikro çatlaklar parlatma işlemi neticesinde açığa çıkarak açık por halini almakta sonuç olarak ta lekelerin bu boşluklara kolayca girmesi neticesinde de bünyelerin lekeleme direncinin azalmasına neden olmaktadır. Yapılacak bu çalışma ile sinterleme esnasında spodumen, manyezit ve dolomit gibi yardımcı ergitici ilavelerle sıvı fazın viskozitesinin düşürülmesi amaçlanmıştır. Bu sayede düşük viskoziteli ortam ile porların uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Aynı zamanda spodumen-kuvars ve spodumen-kil arasında gerçekleşecek reaksiyonlarla nihai ürünün mikro yapısında kuvarsın azaltılması sağlanarak por aspekt oranı 4 den küçük porların elde edilmesi amaçlanmaktadır.

Deneysel çalışmalarda ayrıca lekelenme direncini etkileyen diğer parametreler (por küreselliği, por alanları, por miktarı v.b.) belirlemiş ve istatistiksel bir yaklaşım kullanılarak lekelenme direnci ile bu parametreler arasındaki ilişki ortaya çıkarılmıştır.

Aşağıda verilen akım şeması deney aşamalarını göstermektedir.

AKIM ŞEMASI



2.1. Kompozisyon Çalışmaları

Kimyasal bileşimin ile viskoz akış arasındaki ilişkiyi anlatırken belirtildiği gibi Parlatma-Sinterleme-Kompozisyon eksenlerinde sinterlemenin son evresinde izole porların kontrol edilmesi önemli yer tutmaktadır. Kompozisyon belirlenmesinde kimyasal bileşimin belirlenmesi mikroyapı kontrolü için önemli bir yer tutmaktadır. Kompozisyon çalışmalarına başlamak için endüstriyel koşullarda üretilen standart bir porselen karo bünyesinin reçetesi kullanılmıştır. Standart bünyede kullanılan hammaddelerin kimyasal analizlerinden Seger formülasyonunda oksit oranları tespit edilmiş, kritik oranlar olarak Na/K, Si/K, Na/Li, Mg/Ca ve Si/Al oksit oranları kullanılmıştır. Bu oksit oranlarına bağlı olarak viskozite değişimleri takip edilmiş ve bu oksit oranları üzerinden bünyelerin lekelenme dayanımları ve bunun yanında mukavemet ve deformasyon değerlerini iyileştirecek oranlar sağlanmaya çalışılmıştır. Kompozisyon çalışmalarında ayrıca düşük tane boyutunun sinterleme kinetikleri üzerinde hızlandırıcı etkisi bilindiğinden farklı tane boyut dağılımındaki aynı tip kompozisyonlarda incelenmiştir.

Ayrıca kompozisyon çalışmalarında, sisteme yüksek oranda Li_2O ilave edilerek mevcut karo bünyelerinde LAS fazlarının oluşup oluşmadığı, oluştuysa bunun sisteme ne tip avantajlar (düşük ısıl genleşme, yüksek mukavemet ve yüksek lekelenme direnci) kazandırdığı incelenmiştir.

2.1.1. Kullanılan hammaddeler

Reçete oluşturma çalışmalarında kullanılan kil, kaolen, Na feldispat, silis kumu Seranit Seramik Granit A.Ş. den sağlanmıştır. Hammaddelerin faz analizleri Rigaku Rint 2200 marka bir X ışınları difraksiyon cihazı ile yapılmıştır.

Yapılan bu tez çalışmasında aynı zamanda lekelenme direncine etki eden parametrelerin geliştirilmesi yönelik olarak reçetelerde bir feldispat türü olan spodumen ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) ve ayrıca Eskişehir kili (manyezit, MgCO_3) ve Dolomit (CaMgCO_3) kullanılmıştır.

2.1.2. Reçete hazırlama

Hazırlanan reçetelerin deneme tartımları, toplam reçete ağırlığı 750 g. üzerinden hesaplanarak yapılmıştır. Hammaddeler etüvde 110°C’de kurutulmuştur. Reçete yüzdelere göre tartımları yapılan hammaddeler, 63 µm elek bakiyesi %1’in altında elde edilinceye kadar alümina bilyeli değirmenlerde öğütölmüşlerdir. Daha sonra 150 °C’lik etüvde 1 saat kurutulup, halkalı öğütücü ile toz haline getirilmiştir. Bu tozlar, kontrollü bir şekilde % 6,5–7 oranında nemlendirilerek preslemeye hazır granül haline getirilmiştir. Elde edilen masse tek yönlü kuru preste 450 kg/cm² basınçla 5,5 mm x 110 mm boyutunda şekillendirilmiştir. Şekillendirilen karolar 110°C ’lik etüvde kurutulmuştur. Hazırlanan her bir reçete için altı numune hazırlanmış; bu numunelerden 3 tanesi laboratuvar koşullarında sinterleme davranışlarının incelenmesi için ayrılmış diğer 3 numunede endüstriyel fırın koşullarında pişirilmiştir (1210 °C, 60 dak.) ve analizleri de (mekanik, kimyasal ve karakterizasyon analizleri gibi) laboratuvar koşullarında gerçekleştirilmiştir.

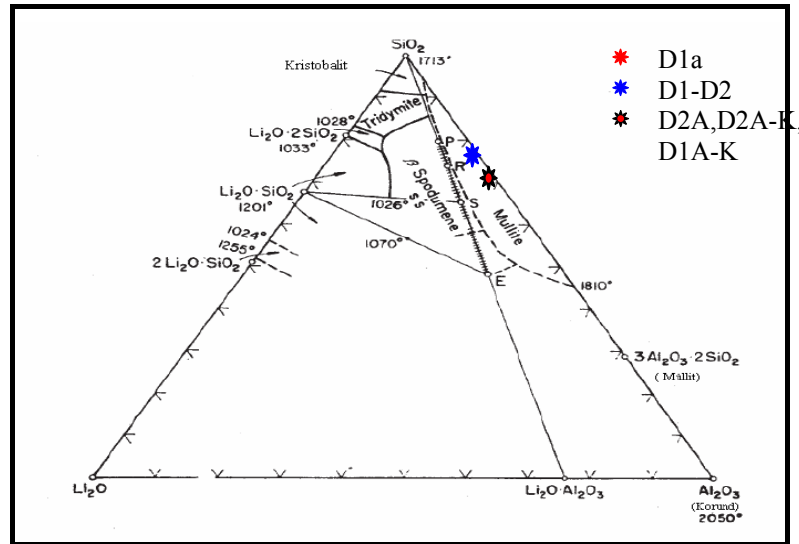
Standart reçete:

Hammaddeler	% Ağırlıkça
Kaolen1	5.5
Na-feldispat	47
Kuvars	8
Kil1	6
Kil2	18
Kil3	6.5
Kaolen2	9
Spodumen	0

Yapılan denemelerde standart reçete üzerinden spodumenin etkisinin incelenmesi amacı ile artan spodumen miktarına karşılık (%1-4), kuvars ve feldispat oranları değiştirilerek D1, D2, D3, D4 bünyeleri hazırlanmıştır. Bu bünyelerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda reçetelerden kuvarsın çıkarıldığı ve yine artan oranlarda (maksimum ağırlıkça % 2) spodumen içeren D1A, D2A bünyeleri oluşturulmuştur. Farklı tane boyut dağılımlarının lekelenme dayanımları

üzerine etkisinin görülebilmesi içinde D2A1, D2A2 ve D2A3 reçeteleri geliştirilmiştir. Yapılan bu reçete çalışmalarından elde edilen bilgilerle D1AK ve D2AK bünyeleri tasarlanmıştır. Bu son reçetelerde diğer reçetelere göre SiO_2 oranı daha da aşağıya indirilmesi yoluna gidilmiştir. Sistemden kuvars miktarının azaltılması ile elde edilen olumlu sonuçlar neticesinde süper beyaz bünyeler içinde reçeteler hazırlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda STD bir süper beyaz bünyesinden (STDSW); yine (maksimum ağırlıkça % 2) spodumen içeren SW1A, SW1AK ve SW2AK kodlu süper beyaz bünye reçeteleri geliştirilmiştir

Denemelerin Seger analizlerinden elde edilen oksit oranları ile Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 üçlü faz diyagramında yerleri tespit edilmiştir.



Şekil 2.1. SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O faz diyagramı, P: petalit

2.1.3. Standart test ve karakterizasyon çalışmaları

2.1.3.1. Tane boyut dağılımı

Bünyelerin tane boyut ve dağılımları lazer yöntemi kullanılarak Malvern Instruments Hydro 2000G marka tane boyut ölçüm cihazı ile tespit edilmiştir.

Lazer difraksiyon tekniği, lazer ışınından geçen tanelerin tane boyutları ile alakalı olarak bir açıda ışığı saçması prensibi ile çalışır. Tane boyutu azaldıkça gözlemlenen saçınım açısı logaritmik olarak artar. Gözlemlenen saçılımın

yoğunluğu tane boyutuna bağlıdır. Sonuç olarak, büyük taneler ışığı yüksek şiddette ve dar açıda saçarken; küçük taneler, daha geniş açıda ve düşük şiddette saçılma uğratır. Lazer tekniği ile ölçüm yapan bir sistemde lazer ışık kaynağı, belirli dalga boylarında yoğun bir ışık sağlar; Numune sistemi, lazer ışınından malzemenin homojen olarak geçmesini sağlar; Detektörler, geniş bir aralıkta ışık paternlerini ölçmek için kullanılır.

Kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımları ve çalışılan tane boyut dağılımı da geleneksel olarak bünyenin şekillendirilmesini ve sinterlenmesini kontrol eden parametrelerden biridir. Tane boyut dağılımını kontrol ederek hem şekillendirme sürecini hem de pişirme davranışlarını etkilemek, son ürünün kalitesindeki değişimleri azaltmak için önem arz etmektedir. Tane boyut dağılımındaki değişimler; paketlemeyi, poroziteyi, por-boyut dağılımını, yüzey alanını, homojeniteyi ve aglomerasyonu etkiler. Çalışılan tane boyutunun azaltılması ile farklı mineral türleri arasındaki temasın artırılması istenilen reaksiyonların olma olasılığını arttırdığından sinterleme hızını da artırır ve pişmiş ürünün homojenliği için gereklidir. Porselen karo ürünlerinin pişme sıcaklıklarının düşürülmesi alternatif ergitici kullanılması ve alkali oranının değiştirilmesinin yanı sıra plastik olmayan hammaddelerin tane boyutunun düşürülmesi temeline de dayanmaktadır [12].

2.1.3.2. Su emme

Pişmiş porselen karo numunelerine TS EN ISO 10545-3'de belirtilen esaslara göre yapılan su emme tayinine göre; numunelerin kaynatma cihazına yerleştirilmesi ve suyun kaynamasından itibaren 2 saat süresince kaynatılması ve 4 saat bekletilmesiyle yapılmış ve aşağıda verilen Eşitlik (4.1) ile su emme değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su emme} = \frac{W - D}{D} \times 100 \quad (2.1)$$

D: Kuru Ağırlık (gr)

W: Su Emdirilmiş Ağırlık (gr), [7, 12]

2.1.3.3. Boyut değişiminin tespiti

Seramik bünyeler şekillendirildikten sonra kuruma sürecinde içerdikleri nem oranına, kurutma sıcaklığı ve süre v.b., pişme sürecinde de pişirildikleri süre, sıcaklık ve tane boyut dağılımı v.b. parametrelere bağlı olarak ayrı oranlarda küçülme gösterirler. Kuruma sürecinde meydana gelen küçülmeye kuru küçülme, pişme aşamasında meydana gelen küçülmeye pişme küçülmesi denir.

Küçülme miktarlarını takip edilmesi ile kuruma ve pişme sırasında ürününün istenen boyutlarda elde edilebilmesi için kalıp boyutlarının ayarlanmasını sağlar.

Hazırlanan 55 mm x 110 mm ebatlarındaki karoların ham, kuru ve pismiş boyutları kumpas yardımıyla ölçülmüş Eşitlik (2.2) ile her bir numunenin % pişme küçülmesi değeri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Pişme küçülmesi} = \left(\frac{l_1 - l_2}{l_1} \right) \times 100 \quad (2.2)$$

l_1 : Kuru numune boyu (mm)

l_2 : Pişmiş numune boyu (mm), [7,12]

2.1.3.4. Yoğunluk ve % görünür porozite ölçümü

Endüstriyel koşullarda pişirimi yapılmış numunelerin Arşimet prensibine göre yığmsal ve görünen yoğunlukları ile % açık, toplam ve kapalı gözenekleri Eşitlik (2.3), (2.4) ve (2.5), (2.6) ve (2.7) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Yığmsal (bulk) yoğunluk} = \left(\frac{W_K}{W_Y - W_A} \right) \times \rho_{H_2O} \quad (2.3)$$

$$\text{Görünür yoğunluk} = \left(\frac{W_K}{W_K - W_A} \right) \times \rho_{H_2O} \quad (2.4)$$

W_K : Kuru Ağırlık (gr),

W_Y : Yaş Ağırlık (gr), [7,10]

W_A : Askıda Ağırlık (gr)

Numune hacmi $V=W_Y-W_A$

$$\% \text{ Açık Gözeneklilik} = \varepsilon_a = \left(\frac{W_Y - W_K}{W_Y - W_A} \right) \times 100 \quad (2.5)$$

$$\% \text{ Toplam Gözeneklilik} = \varepsilon_t = \left(1 - \frac{\rho_{yuğnsa}}{\rho_{teorik}} \right) \times 100 \quad (2.6)$$

$$\% \text{ Kapalı Gözeneklilik} = \varepsilon_k = \varepsilon_t - \varepsilon_a \quad (2.7)$$

Sinterlenen bünyelerin teorik yoğunlukları helyum gaz piknometresi cihazı ile sinterlenmiş bünyeler 63 μm altına öğütölüp toz haline getirilerek ölçümleri yapılmıştır [7,12].

2.1.3.5. Yüzey pürüzlülüğün tespiti

Mahr marka MAHRSURF PS1 model profilometre cihazı kullanılarak bünyelerin yüzey pürüzlülükleri incelenmiştir.

Bu cihazın kaydedici ucu belirli bir hızda örnek yüzeyinde gezerken, yüzeydeki pürüzlülüklere bağlı olarak ucun yaptığı dikey hareketler, elektriksel akım farklılıkları yaratarak yüzey profili olarak kaydedilmekte ve yüzey topografisi ile ilgili değerler rakamsal veya grafiksel olarak elde edilebilmektedir.

Profilometre, yüzey pürüzlülüğünü mikron seviyesinde ölçebilen bir direkt okuma cihazı olup, test örneklerinin yüzey topografisindeki değişiklikleri kalitatif değerlendirilmesinde kullanılmıştır. R_a , R_z , R_{max} , R_p , R_{pm} , R_t ve başka birçok parametreyi hesaplayabilmektedir [29].

R_a , aritmetik olarak ortalama pürüzlülük,

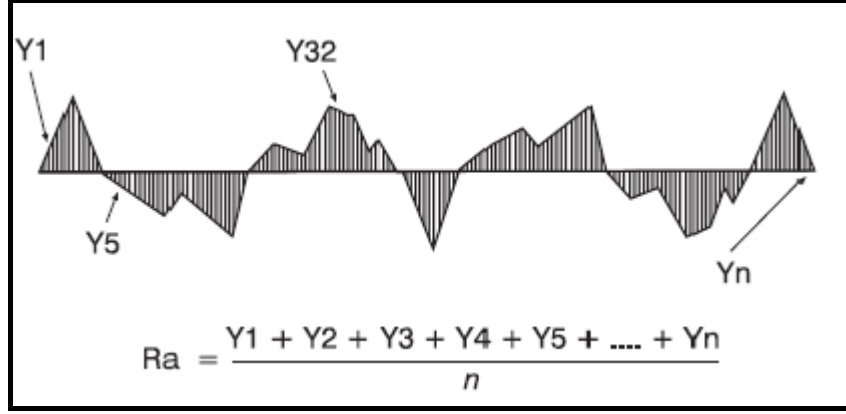
R_z , 5 tane en yüksek, 5 tane en alçak noktanın ortalaması,

R_p , maksimum pik boyu,

R_v , maksimum vadi derinliği,

R_{max} , tüm ölçümde maksimum yükseklik ile maksimum derinliğin farkı,

$$R_{\text{max}} = R_p - R_v$$



Şekil 2.2. Ra değerinin hesaplanması [29]

2.1.3.6. Renk ölçümleri

Bünyelerin L^* , a^* , b^* renk değerleri Minolta CR-300 model bir renk ölçüm cihazı ile belirlenmiştir ve işletme koşullarında üretilen referans bünye ile karşılaştırılmıştır.

L^* : Rengin parlaklığını belirtir, 0 değeri siyahı verirken, 100 değeri dağılmış beyaz rengi verir

a^* : Kırmızı/magenta ile yeşil arasındaki renk dengesini belirtir, eksi değerler yeşili gösterirken artı değerler magentayı gösterir.

b^* : Sarı-mavi arasındaki renk dengesini belirtir, eksi değerler maviyi gösterirken artı değerler sarıyı gösterir [30].

2.1.3.7. Mukavemet

Endüstriyel koşullarda sinterlenmiş numunelerin mukavemeti TS EN ISO 10545-4 standardına göre üç noktalı eğme testi ile belirlenmiştir. Cihazın destek ayakları üzerine yerleştirilen karoya giderek artan yüklerle kırılıncaya kadar basınç uygulanmış ve Eşitlik (2.8) kullanılarak mukavemet değerleri tespit edilmiştir [7, 11].

$$\sigma = \left(\frac{3 \times P \times L}{2 \times b \times d^2} \right) N / mm^2 \quad (2.8)$$

P: Kırılma Yüğü (N)

L: Destekler Arası Uzaklık (mm)

b: Numunenin Kırılan Yüzeyinin Eni (mm)

d: Numunenin Kırılan Yüzeyindeki Yükseklik (mm)

2.1.3.8. Elastik modül

Bu yöntemde iletme ve yansıma metodu ile muayenesi yapılacak parçaya bir noktadan yüksek frekanslı ses dalgaları (enine ve boyuna) gönderilir. Bu dalgalar üretici başlık (prob) tarafından algılanarak osiloskop ekranında ekolar halinde görülür veya üretici başlığın verdiği ses dalgaları alıcı başlık tarafından yakalanarak yine osiloskop ekranında ekolar halinde görülür. Ekolardan elde edilen değerler ile de Possion oranı hesaplanır. Possion oranının hesaplanması ile de numunelerin elastik modülleri hesaplanabilir.

2.1.3.9. Doğrusal ısı genleşme katsayısı tespiti

Endüstriyel koşullarda sinterlenmiş porselen karo bünyelerinin doğrusal ısı genleşme katsayıları Netcsn marka bir DIL 402 PC model dilatometre cihazı ile belirlenmiştir. Sinterlenen bünyeler, elmas diskli kesme cihazında 5x5x50 mm 'ye (genişlik x kalınlık x uzunluk) getirilmiş, kenar paralellikleri sağlanmış ve cihaza yerleştirilerek 10°C/dak ısıtma hızıyla 600°C'ye kadar ısıtılarak analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.1.3.10. Termogravimetrik - Difrensiyel termal analiz (TG-DTA) ile dehidrasyon ve faz değişimlerinin tespiti

Hazırlanan bünye ve hammaddelerin ısı davranışlarının incelenmesi amacı ile NETZCH STA 409 PG marka bir DTA-TG cihazı kullanılmıştır. Bir malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen ısı ve gravimetrik

değişimleri belirlemekte kullanılır. Tamamen bilgisayar kontrollü DTA-TGA cihazı 1–40 °C/dk ısıtma ve soğutma hızları ile 1500°C'ye kadar çıkabilmektedir. Malzeme bünyesinde meydana gelen ağırlık değişimleri (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi) termogravimetri (TG), ekzotermik yada endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı ile tespit edilir. Özellikle seramik hammaddelerinin sıcaklık artışı ile uğradığı ağırlık kayıplarının ve bünyelerinde meydana gelen reaksiyonların hangi sıcaklıklarda meydana geldiği, reaksiyon cinsi ve şiddeti, böylelikle de hammaddelerin termal davranışları belirlenmektedir. Bunun yanı sıra cihaz ile, kütle değişimi, dekompozisyon, termal kararlılık, oksidasyon, dönüşüm entalpisi, spesifik ısı (Cp), faz geçiş sıcaklıkları, cam geçiş sıcaklığı, kristalizasyon davranışları, faz diyagramları vb. analizler yapılabilmektedir.

2.1.3.11. Lekelenme direncinin tespiti

Bünyelerin lekelenme dirençleri TS EN ISO 10545-14 e göre yapılmıştır. Leke testi için zeytinyağı-iyot-alkol solüsyonu kullanılmıştır. Karo yüzeylerine 3-4 damla lekelenendirici maddeler konulmuş ve üzerleri saat camıyla kapatılarak 24 saat bekletilmiştir. Bu süre tamamlandıktan sonra saat camı üzerlerinden alınarak yüzeylerin temizlemesi işlemine geçilmiştir. Lekelerin temizlenmesi (işlem A) için, karolar 5 dakika boyunca sıcak suyun altında tutulur, daha sonra nemli bezle silinirler, leke çıktıysa Sınıf 5 olarak sınıflandırılırlar. Leke devam ediyorsa aşındırıcı olmayan pH değeri 6.7-7.5 arasında değişen hafif bir temizleme maddesi ile temizlenerek suyla yıkanır (işlem B) daha sonra da nemli bir bez yardımıyla silinir, leke çıktıysa Sınıf 4 olarak sınıflandırılır. Leke hala devam ediyorsa, aşındırıcı etkisi olan kuvvetli pH'ı 9-10 arasındaki bir temizleme maddesi ile (işlem C) fırça yardımıyla mekanik olarak temizlenir ve suyla durulanır. Yine son olarak nemli bir bezle silinir, leke çıktıysa Sınıf 3 olarak sınıflandırılır. Leke hala devam ediyorsa (işlem D) %3 HCl veya 200 g/lt'lik KOH veya aseton lekelenmenin olduğu yerde 24 saat bekletilir ve su ile durulanır. Nemli bezle silinir, leke çıktıysa Sınıf 2 olarak sınıflandırılır. Leke yine çıkmıyorsa Sınıf 1 olarak karolar sınıflandırılır. Endüstriyel koşullarda

sinterlemesi yapılmış mat ve laboratuvar koşullarında parlatılmış karo numunelerinin lekelenmeye karşı sınıflandırılması bu şekilde gerçekleştirilmiştir [31].

Ayrıca, bu kısımda mikroyapı ve leke dayanımı arasındaki ilişkiyi somut veriler haline getirmek ve lekelenme sınıfı-mikroyapı arasındaki ilişkiyi tanımlayabilmek için istatistiksel bir çalışma hedeflenmiştir ve bu hedef doğrultusunda da ölçümler gerçekleştirilmiştir. Leke dayanım dereceleri ve mikroyapı özellikleri arasındaki ilişki (por alanları, porların aspekt oranları vb.) kendi içlerinde karşılaştırılmış, daha sonra leke dayanımı dereceleri yüksek ve düşük olan karolarda ne gibi mikroyapısal farklılıkların olduğu araştırılmıştır. Bu istatistiksel çalışma için mikroyapı görüntü analizi programları (Image Tool, Fiji ve Imagej) kullanılmıştır.

Görüntü analizi çalışmaları ile elde edilen verilerle ölçülen parametreler şunlardır:

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

Kritik oranlar belirlendikten sonra bunlar ayrıca lekelenme sınıfı bilinmeyen karolar üzerinde de test edilmiştir [10, 11, 32, 33].

2.1.3.12. Temassız optik dilatometre cihazı ile sinterleme davranışlarının tespiti

Endüstriyel koşullarda hazırlanan bünyelerin sinterleme davranışları Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka ve model optik dilatometre cihazı kullanılarak incelenmiştir. Maksimum 80 °C/dak gibi yüksek ısıtma hızlarında çalışabildiğinden endüstriyel pişirim rejimlerinde analiz yapmaya olanak sağlamaktadır. Ayrıca, bu cihazla geleneksel dilatometre cihazlarından farklı olarak numune üzerine herhangi bir mekanik yük uygulanmamaktadır. Buda

yapılan ölçümlerin daha hassas olmasını sağlamaktadır. Test numuneleri 5x5x15 mm boyutlarında laboratuvar koşullarında hazırlanmıştır. Yapılan ölçümlerde endüstride uygulanan pişme rejimleri kullanılmıştır. İlk başta numunelere 50 °C/dak ısıtma hızı ile 1250 °C'ye kadar sürekli pişirim periyodu uygulanmıştır ve numunelerin sinterleme hızlarının en yüksek olduğu (fleks noktaları) tespit edilmiştir. Bu aşamadan sonra maksimum sinterleme sıcaklığındaki davranışlarının daha iyi anlaşılabilmesi için 2 şer dakikalık bekleme periyotları ile numuneler 1250°C'ye kadar ısıtılmış ve maksimum sinterleme sıcaklıkları tespit edilmiştir.

2.1.3.13. Fleksimetre ile piropplastik deformasyon eğilimi ve viskozite tespiti

Pişmiş porselen bünyeler % 50–80 arasında camsı faz içermektedir. Camsı faz kalıntı ve büyümüş kristal fazlar arasında bağ oluşmasını sağlamaktadır. Vitrifikasyon süresince olan en önemli sorun yüksek sıcaklıklarda viskozitenin düşmesidir. Buda malzemelerin kendi ağırlığı altında deforme olmalarına neden olmaktadır. Toplam alkali içeriği, potasyum/ sodyum alkali oranı, serbest kuvars miktarı ve tane boyut dağılımı piropplastik deformasyon eğilimini etkileyen önemli parametrelerdir.

Bünyelerin deformasyon davranışları Misura Flex 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka ve model fleksimetre cihazı kullanılarak incelenmiştir. 85mm x 5mm boyutlarında hazırlanan iki alümina destek üzerine yerleştirilen ham numuneler, kameralar aracılığıyla takip edilerek ısıtma işlemi süresince (+) ya da (–) yöndeki deformasyon davranışları incelenmiştir.

Fleksimetre cihazından elde edilen verilerle bünyelerin piropplastik deformasyon eğilimleri ve sıvı fazın viskozite değerleri Eşitlik (2.9) ve (2.10) kullanılarak hesaplanmıştır [34, 35].

$$PI = \frac{S.b^2}{L^4} \quad (2.9)$$

PI: Piroplastik deformasyon indeksi (eğilimi)

S: Maksimum deformasyon (cm)

b: Numune kalınlığı (cm)

L: Destekler arası mesafe (cm)

$$\eta = \frac{5\rho g L^4}{32\delta_{mak} h^2} \quad (2.10)$$

η : viskozite (Gpa.s)

ρ : bulk (yığınsal) yoğunluk (g/cm³)

g: yerçekimi sabiti (980,665 cm.s⁻²)

L: mesnetler arası mesafe (7 cm)

δ_{mak} : maksimum deformasyon (cm/sn)

2.1.3.14. Yüksek sıcaklık sürünme hızının tayini

Bünyelerin yüksek sıcaklıkta sürünme hızları deformasyon verilerine ve tepe sıcaklığında bekleme süresine bağlı olarak Eşitlik (2.11) kullanılarak hesaplanmıştır. Sürünme hızının hesaplanmasında kullanılan taneler arası mesafe ve tane boyut değerleri, Image Tool ve Fiji görüntü analiz programları kullanılarak bulunmuştur [35].

$$\varepsilon = \frac{\alpha \cdot \sigma (w/d)^3}{\eta} \quad (2.11)$$

ε : Sürünme hızı (s⁻¹)

α : Adimsiyonal sabit (1/ 137,03)

σ : Bünye üstündeki yük (N) (kg.m/s²)

w: Taneler arası mesafe (m)

d: Tane boyutu (m)

$$\sigma = \frac{3\rho g L^2}{4d} \quad (2.12)$$

σ : bünye üstündeki yük (g.cm/s²)

ρ : yığınsal yoğunluk (g/cm³)

g : yerçekimi ivmesi (980.665 cm/s²)

L : mesnetler arası mesafe (cm)

2.1.3.15. Faz analizleri

Kullanılan hammaddelerdeki ve elde edilen bünyelerdeki fazların kalitatif analizleri X-ışınları difraktometresi kullanılarak tespit edilmiş, bünyelerde oluşmuş fazların kantitatif analizleri Maud Rietveld programı ile yapılmıştır. Bu analizler, Rigaku Rint X-ışınları difraktometre cihazında, Cu tüpüne 40kV gerilim ve 30mA akım uygulanarak elde edilen Cu_{K α} ışıınımı ($\lambda=1,54046\text{\AA}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sinterlenmiş karo numunelerinden seçilen numunelerden 63 μm altında toz numuneler ile 5°'den 55°'ye 2°/dak ile tarama yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

2.1.3.16. Mikroyapı analizi

Mikroyapı görüntülerini elde etmek için numunelerin parlatılmış ve kırık yüzeyleri incelenmiştir. Parlatma işlemi Tablo 4.1 de belirlenen programa göre Struers marka TegraPoll-25 model otomatik numune parlatma cihazında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.1. Sinterlenmiş porselen karo bünyelerinin parlatılmasında kullanılan program

Disk	Sıvı	Süre (dak.)	Basınç/devir (N/Rpm)
MD Piano 120	Su	1.5	180/300
MD largo 9 μm	Allergo Lago	5	180/150
MD dac 3 μm	Dac	5	180/150
MD nap 1 μm	Nap	5	180/150

45 saniye süreyle %5 HF solüsyonuna daldırılarak dağlanan numunelerin ve parlatılmış numunelerin yüzey iletkenliğini sağlamak, böylece elektronların yüzeye şarjını engellemek amacıyla tüm numuneler vakum ortamı altında altın/paladyum karışımı ince bir tabakayla kaplanmıştır. Bünyelerin mikroyapı incelemeleri enerji saçılımlı x-ışını (EDX) bağlantılı Zeiss EVO 50 EP ve Zeiss SUPRA 50 VP taramalı elektron mikroskoplarıyla 20kV'da yapılmıştır. Mikroyapı çalışmalarında; atom ağırlığına bağlı olarak faz ayrışımını sağlayan geri yansıyan elektronlarla (BEI) ve ikincil elektronlarla (SE) görüntüleme teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca oluşan kristallerin ve camsı faz kompozisyonunun kimyasal bileşimini belirlemek için EDX dedektörü kullanılmıştır.

2.2. LAS (Lityum-Alümina- Silikat) Cam - Seramik Sistemlerin Araştırılması

Tez çalışmasının bu bölümünde, belirli oranlarda Na feldispat yerine spodumen kullanılması ile oluşturulan reçete çalışmaları sonucunda özellikle leke dayanımının artırılması için geliştirilen bünyelerin (kuvars içermeyen) karakterizasyonu (XRD, SEM) sırasında numunelerde LAS fazlarının olduğu tespit edilmiştir. Tez çalışmasının bu aşamasında bu fazların bünyede nasıl oluştuğuna ve bünyeye olan etkileri üzerine araştırma yapılmıştır.

Bu çalışmada, literatür çalışmalarından ve $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ faz diyagramından LAS fazlarının oluşturabilmek için gerekli spodumen miktarı tespit edilmiş (% 30 ağırlıkça) daha sonrada reçete çalışmalarına başlanmıştır. Standart bir porselen karo reçetesinde Na-feldispat yerine ağırlıkça % 30 spodumen kullanılmıştır. Endüstriyel şartlarda hazırlanan bünyeler 1210°C de 1 saat endüstriyel fırınlarda pişirimi sağlanmıştır. Elde edilen bünyelerin karakterizasyon çalışmaları laboratuvar şartlarında gerçekleştirilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve SONUÇLAR

3.1.Hammadde Karakterizasyonu

3.1.1. Kimyasal analiz

XRF cihazı ile hammadde kimyasal analiz testi sonuçları Tablo 3.1 de verilmiştir.

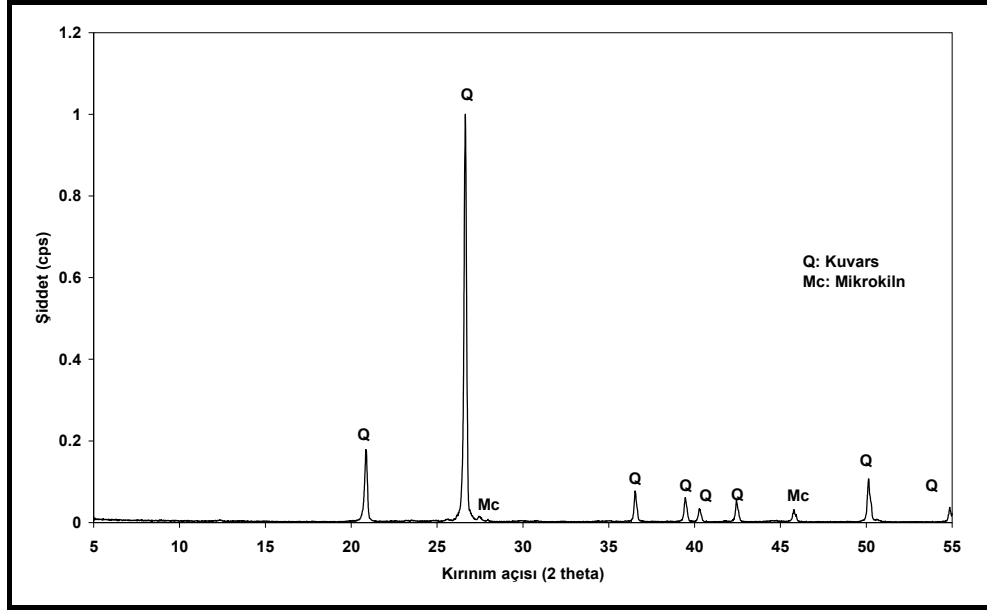
Tablo 3. 1. Hammadde kimyasal analizleri (% ağırlıkça)

	A.Z.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O
KAOLEN1	10.0	65.00	23.0	0.5	0.50	0.20	0.15	0.20	0.30	-
Na FELDİSPAT	0.50	71.10	17.40	0.05	0.24	0.60	0.10	9.36	0.34	-
KUVERS	0.43	97.64	0.73	0.18	0.03	0.10	0.01	0.01	0.47	-
KİL1	10.0	59.00	26.0	1.20	1.50	0.60	0.10	0.10	2.00	-
KİL2	8.5	59.00	25.0	1.00	1.50	0.60	0.70	0.60	2.70	-
KİL3	7.5	65.00	21.5	2.50	1.30	-	-	0.10	2.00	-
KAOLEN2	0.51	78.78	13.34	0.02	0.16	4.78	0.01	2.1	0.04	-
SPODUMEN	0.36	65.2	25.12	0.15	0.05	0.21	0.1	0.34	0.57	7.5
ESKİŞEHİR KİLİ	43.45	9.42	1.58	0.62	0.06	2.16	41.81	0.42	0.18	-
DOLOMİT	42.5	0.22	-	0.094	-	38.87	18.22	-	-	-

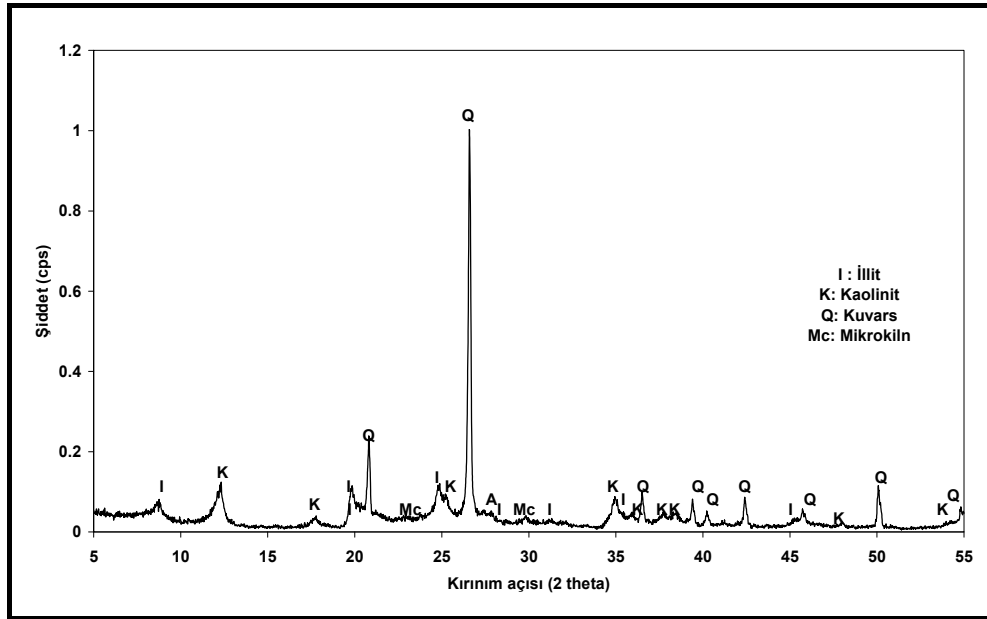
3.1.2. Faz analizleri

Kullanılan hammaddelerin içerdiği fazların tespiti için yapılan XRD sonuçları Şekil 3.1-3.6.c. de verilmiştir. Silis kumuna ait XRD grafiği incelendiğinde kullanılan silis kumunda kuvars ve mikrokiln fazları tespit edilmiştir. Şekil 3.2. de kil 1 hammaddesine ait grafiğe göre tespit edilen fazlar; kaolinit, illit, kuvars ve mikrokilndir. Şekil 3.3 ve 3.4 kaolen hammaddelerine ait XRD grafiğidir. Bu iki grafikten de görüldüğü üzere, Kaolen 2 hammaddesinin kaolinit ve dikt içeriğinin Kaolen 1 e kıyasla daha fazla olduğu ve kuvars miktarının da daha düşük olduğu görülmektedir. Na feldispata ait XRD analizi sonucu Şekil 3.5’de verilmiştir. Analiz sonucuna göre kullanılan sodyum feldispat

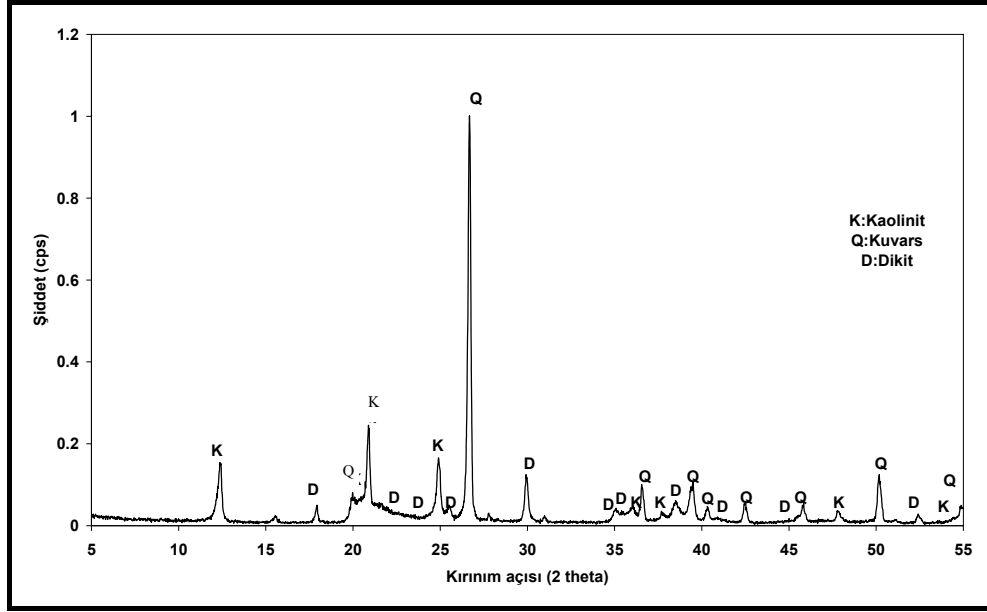
hammaddesinde albit, kuvars ve az miktarda da anortit fazları tespit edilmiştir. Şekil 3.6.'da ergitici olarak belirli oranlarda (ağırlıkça mak. % 4) sodyum feldispatın yerine kullanılan spodumen hammaddesinin XRD analizi sonucu verilmiştir. Analiz sonucuna göre tespit edilen fazlar spodumen ve az miktarda da kuvars ve albittir.



Şekil 3.1. Silis kumuna ait temsili XRD analizi

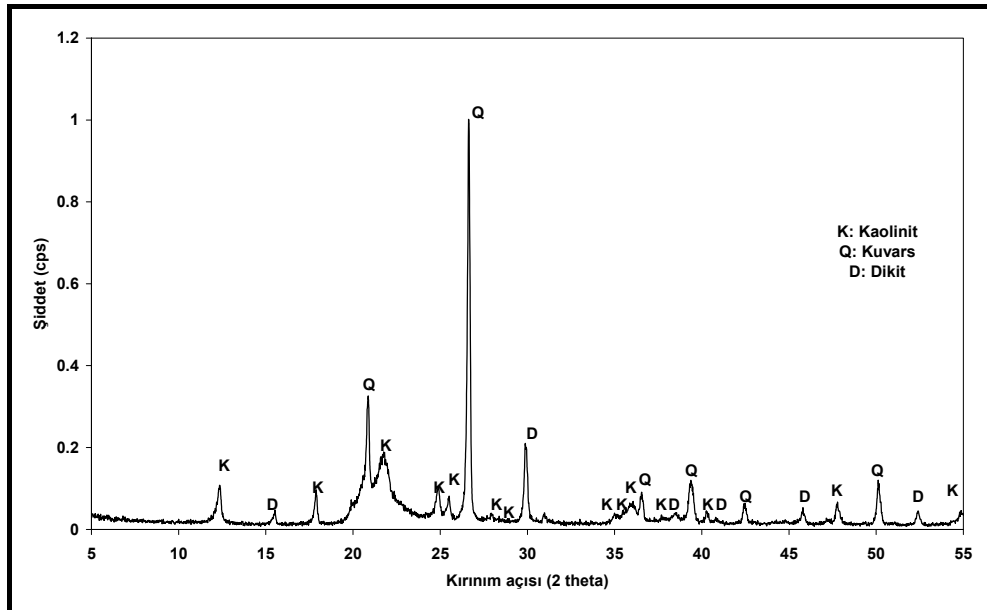


Şekil 3.2. Kil 1 hammaddesine ait temsili XRD analizi

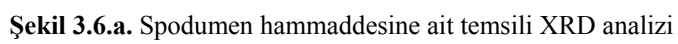
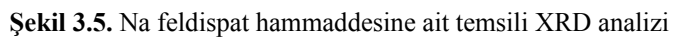


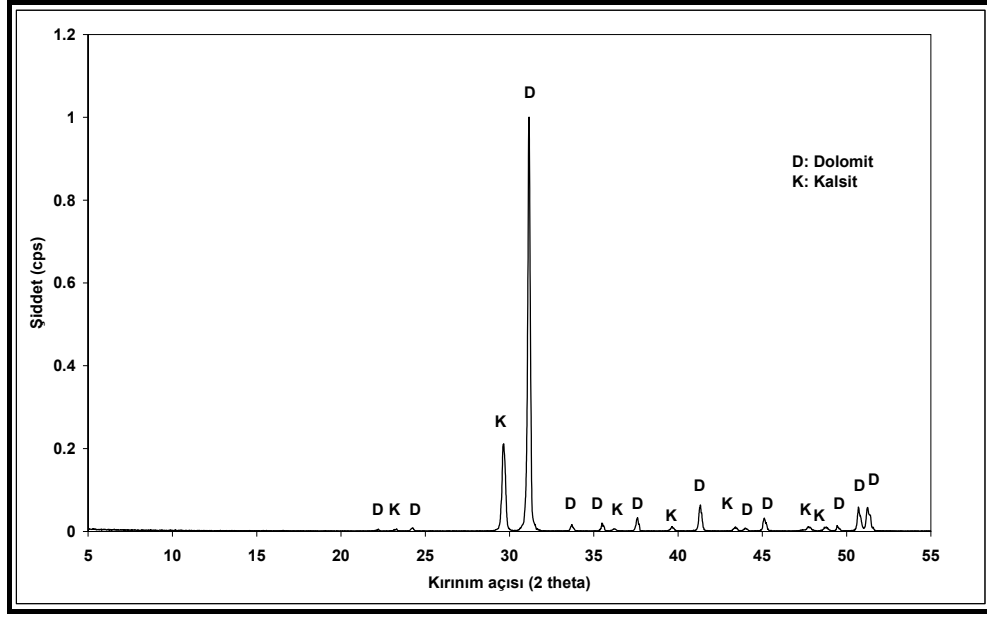
Şekil 3.3. Kaolen1 hammaddesine ait temsili XRD analizi

Şekil 3.3. ve Şekil 3.4. kaolen 1 ve kaolen 2 hammaddelerine ait XRD analizlerini göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü üzere kaolen 1 hammaddesinin kaolen 2 hammaddesine göre yüksek oranda dikit minerali içerdiği tespit edilmiştir. Dikit fazının diğer kaolinit minerallerinden ayıran en önemli farkı ısıtma esnasında dehidrasyon sıcaklığının Şekil 3.7. ve Şekil 3.8. de görüldüğü gibi biraz daha yüksek olmasıdır [36].

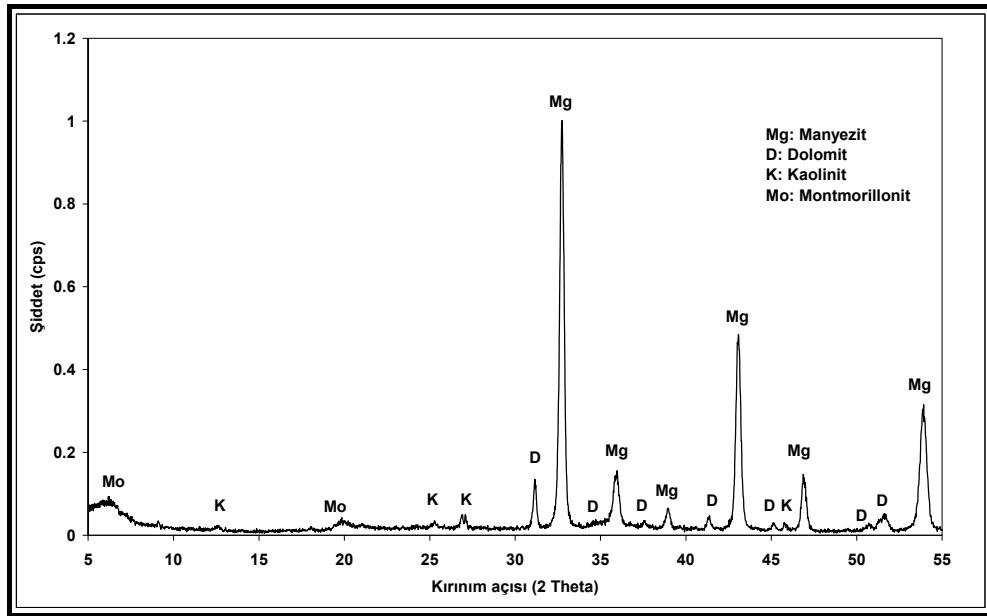


Şekil 3.4. Kaolen 2 hammaddesine ait temsili XRD analizi





Şekil 3.6.b. Dolomit hammaddesine ait temsili XRD analizi

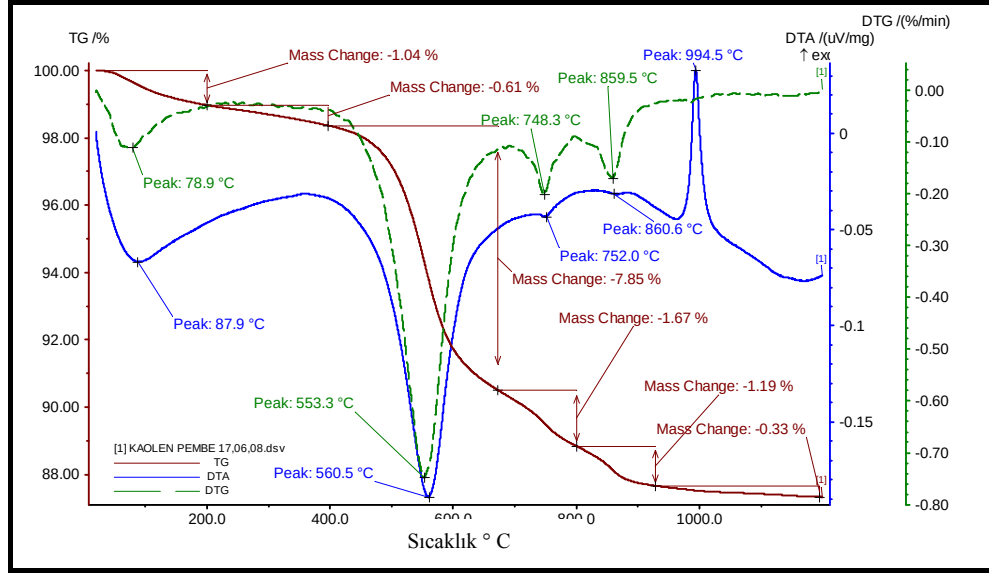


Şekil 3.6.c. Eskişehir kili hammaddesine ait temsili XRD analizi

3.1.3. Termogravimetrik - Difrensiyel termal analiz (TG-DTA) ile dehidrasyon ve faz değişimlerinin tespiti

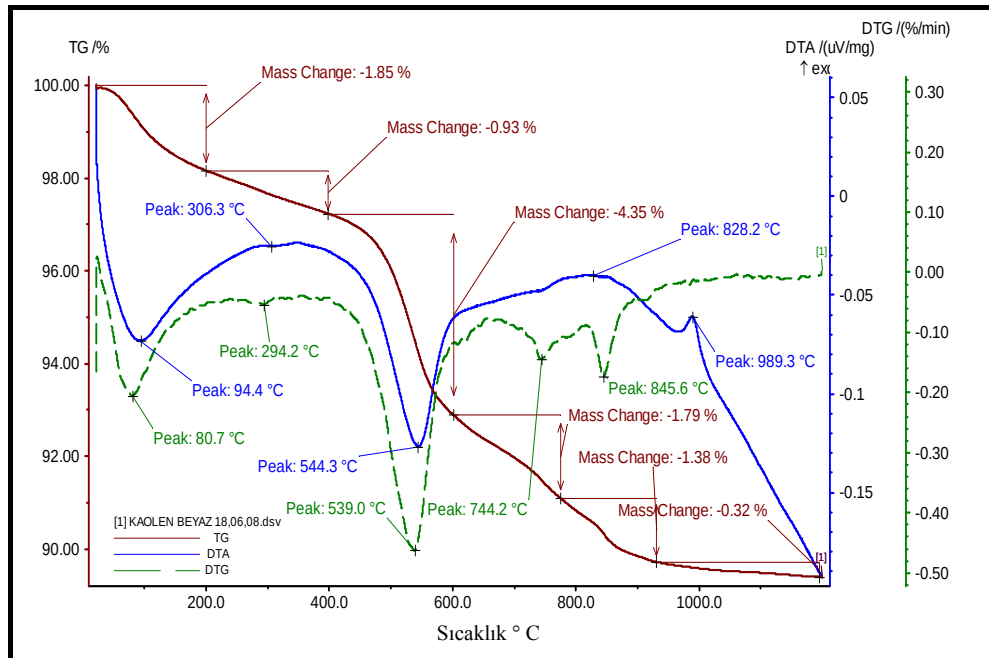
Kil ve kaolen grubu hammaddelerin ısı işlem sonucu elde edilen analiz sonuçları Şekil 3.7–3.9. da verilmiştir. Bu grafiklere göre Kaolen 1

hammaddesinde, TG eğrisinin türevinde belirlenen 78.9°C'deki pik ve TG eğrisinde gözlenen kütle kaybı, kaolinit ve illit fazlarının yapısındaki tabakalar arasındaki fiziksel su kaybindan kaynaklanmaktadır. DTA eğrisinde 87.9°C'de gözlenen endotermik pik de fiziksel suyun uzaklaştığını göstermektedir. Kaolinit ünitelerinin düzenlenmesindeki düzensizlikler sonucu tabakalar arasına giren az miktarda suyu 105 °C'de, illit tabakaları arasında bulunan suyu 100°C'de kaybeder. DTA eğrisinde 560.5°C'deki endotermik pik kaolinit ve illitin yapısındaki kristal suyun uzaklaşmasından dolayıdır (metakaolen oluşumu). Buna bağlı olarak, DTG eğrisinde bu sıcaklığa yakın olarak 553.3°C'de pik görülmektedir. Kristal suyundan dolayı toplam % 7.85'lik bir kütle kaybı tespit edilmiştir. 748.3°C'de görülen endotermik pik karbonatların uzaklaşmasını, 869.5°C'de görülen endotermik pik ise sülfatların uzaklaşmasını göstermektedir. 994.5°C'de görülen ekzotermik pik ise metakaolenin amorf silika ve Al_2O_3 spinel fazına dönüşümünden dolayıdır. Aynı doğrultuda Kaolen 2 ve Kil hammaddelerinin TG-DTA analizi sonuçlarına göre; Kaolen 2, tabakaları arasındaki fiziksel suyu DTG eğrisinde %1.85 lik kayıpla 80.7°C de uzaklaştırmıştır. Kristal suyunu da 530°C'de % 4.35 lik kayıpla uzaklaştırmıştır. 744.2°C'de karbonatlar, 845.6°C'de de sülfatlar uzaklaşmıştır. Spinel dönüşümünü ise 989.3°C'de gerçekleştirmiştir. Ayrıca, Kaolen 2 hammaddesi 294°C'de bir endotermik reaksiyon geçirdiği gözlemlenmiştir. Bu reaksiyon organik içeriklerin uzaklaşması sonucu gerçekleşmiştir. Kil, tabakaları arasındaki 82.4°C'de uzaklaştırmıştır. Kristal suyun uzaklaşma sıcaklığı ve miktarı ise 533.6°C'de % 6.28 dir [7, 12, 13].

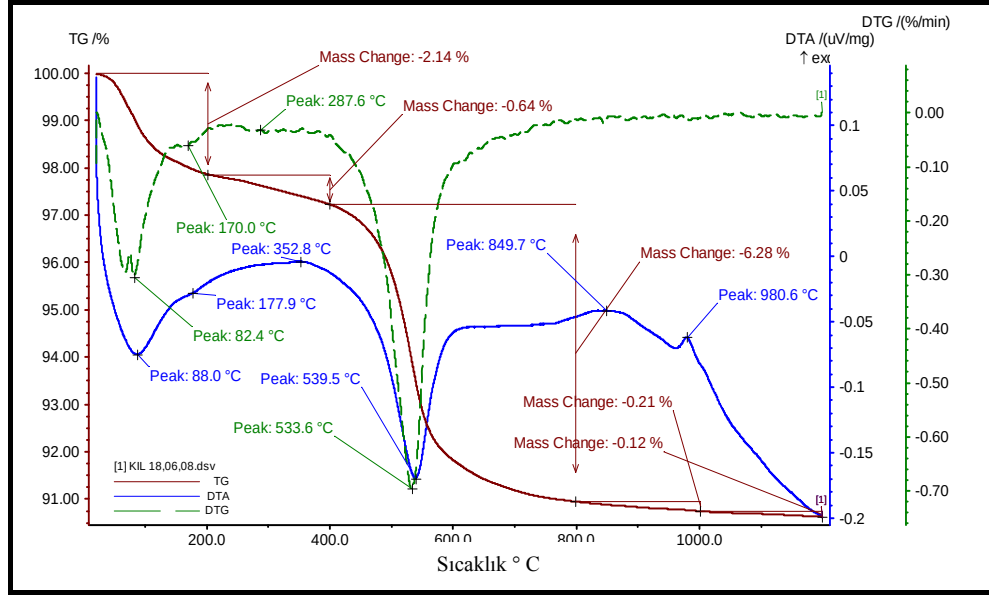


Şekil 3.7. Kaolen 1 hammaddesine ait temsili TG-DTA analizi

Kaolen 1 ve kaolen 2 hammaddelerine ait TG-DTA analizleri incelendiğinde dikit fazının etkisi görülebilmektedir. Kaolen 1 hammaddesinde dikit fazının kaolen 2 ye kıyasla daha fazla olması kaolen 1'in dehidrasyon sıcaklığının bir miktar daha yüksek olmasına neden olmuştur [36].



Şekil 3.8. Kaolen 2 hammaddesine ait temsili TG-DTA analizi



Şekil 3.9. Kil hammaddesine ait temsili TG-DTA analizi

3.2. Reçete Çalışmaları

Hammadde karakterizasyonu analizlerinden sonra tez çalışmasının amacı doğrultusunda porselen karo bünyelerinin lekelenme dayanımlarını artırmak amacı ile standart bir porselen karo reçetesinden yola çıkılarak reçete geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Bu doğrultuda elde edilen reçetelerin Seger oksit oranları Tablo 3.2 de verilmiştir. İlk seri denemeler olarak (D1, D2,D3 ve D4) standart bir porselen karo reçetesi üzerinden sodyum feldispat yerine ağırlıkça maksimum % 4 olacak şekilde spodumen ilavesi yapılmıştır. Fiziksel ve termal analiz sonuçlarına göre bu bünyeler üzerinden kuvars içermeyen D1A, D1B ve D2A bünyeleri ikinci seri denemeler olarak hazırlanmıştır. D1A bünyesi %1 spodumen içerirken D2A bünyesi ise % 2 spodumen içermektedir. Bu reçetelerden de yapılan analizlerin sonuçları doğrultusunda D1AK ve D2AK reçeteleri üçüncü seri denemeler olarak tasarlanmıştır. Bu denemelerde kuvarsın yanı sıra silika içeriği kaolen 1 hammaddesinden yüksek olan kaolen 2 hammaddesi reçeten çıkarılmıştır. Buradaki amaç, kuvarsın lekelenme direnci üzerine etkisinin en aza indirilmesidir. 3. seri numunelerde ayrıca manyezit ve dolomitin etkisinin incelenmesi amacı ile ergitici olarak spodumen içermeyen ancak manyezit ve dolomit içeren MDAK bünyesi ve D2AK bünyesine yine sodyum feldispat yerine ağırlıkça % 1 manyezit

ve ağırlıkça % 1 dolomit ilave edilmiş D2AKDE bünyeleri geliştirilmiştir. 3. Seri numunelerde manyezit ve dolomit hammaddelerinden MgO ve CaO gibi toprak alkali oksitlerin kullanılmasındaki amaç; camlarda yüksek sıcaklıklarda viskozite üzerine etkilerinin aksine porselen karo bünyelerinin sinterlenmesinde yüksek sıcaklıklarda (~940°C) viskoziteyi düşürerek aktif bir ergitici olarak davranmalarıdır. Elde edilen düşük viskozite sayesinde lekelenme direncine etki eden porların mikroyapıdan daha kolay bir şekilde uzaklaştırılacağı düşünülmüştür. 3. seri denemelerdeki D1AK ve D2AK bünyelerinden alınan olumlu sonuçların süper beyaz bünyelerde de görülmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda 4. seri denemeler hazırlanmıştır. 4. seri numunelerde de önceki serilerde izlenen yol izlenmiştir. İlk olarak standart bir süper beyaz reçetesinden yola çıkılarak kuvars içermeyen SW1A, daha sonrada hem kuvars hem de kaolen 2 içermeyen SW1AK ve SW2AK bünyeleri geliştirilmiştir. SW1A ve SW1AK bünyeleri %1 spodumen içerirken SW2AK bünyesi % 2 spodumen içermektedir. 5. seri numuneler yüksek oranda spodumen içeren (ağırlıkça %30) reçetelerden elde edilmiştir. 5. seri denemelerde amaç daha önce de bahsedildiği üzere spodumenin kuvars ile reaksiyona girmesi ile nihai üründe kuvarsın azaltılması ile lekelenme direnci yüksek ve bunu takibinde düşük termal genleşmeli yeni bir ürün geliştirmektir. Reçete geliştirme aşamalarında kullanılan oksit oranlarının bünyeler üzerine olan etkilerinin araştırılması için bünyelere fiziksel ve termal analizler yapılmış bu analizlerin sonuçları doğrultusunda da başka reçeteler hazırlanmıştır. Bu tez çalışmasında özellikle reçete geliştirme aşamasında etkin oksit oranlarının $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, MgO/CaO , $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ ve $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ olduğu tespit edilmiştir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranında ve/veya $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ toplamındaki değişim kompozisyonun refrakterliğini $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ oranlarındaki değişim ise sinterleme kinetiklerini etkilemektedir. Özellikle geliştirilen reçetelerde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranındaki azalma ile beraber $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ 'daki azalama bünyelerde mukavemet değerlerinde artış ve bununla beraber de yüksek sıcaklıklarda deformasyon eğilimlerinde azalma ve lekelenme dirençlerinde de artış sağladığı tespit edilmiştir [37-50, 51-57].

Tablo 3.2.a. 1. seri numunelere ait Seger oksit oranları, S: SiO₂, A: Al₂O₃, K: K₂O, L: Li₂O, C: CaO, M: MgO, N: Na₂O

	S+A	S/A	RO+R ₂ O/ S+A	N/K	N+K	M+C
STD	11,90	6,57	0,084	7,50	0,71	0,18
D1	11,79	6,54	0,085	7,34	0,74	0,17
D2	11,67	6,51	0,086	7,18	0,72	0,17
D3	11,56	6,48	0,086	7,02	0,70	0,17
D4	11,45	6,44	0,087	6,86	0,68	0,17

Tablo 3.2.b. 2. seri numunelere ait Seger oksit oranları, S: SiO₂, A: Al₂O₃, K: K₂O, L: Li₂O, C: CaO, M: MgO, N: Na₂O

	S+A	S/A	RO+R ₂ O/ S+A	N/K	N+K	M+C
D1A	12,49	5,14	0,08	6,77	0,79	0,12
D1B	13,06	5,88	0,077	7,20	0,80	0,11
D2A	12,35	5,11	0,081	6,62	0,77	0,12

Tablo 3.2.c. 3. seri numunelere ait Seger oksit oranları, S: SiO₂, A: Al₂O₃, K: K₂O, L: Li₂O, C: CaO, M: MgO, N: Na₂O

	S+A	S/A	RO+R ₂ O/ S+A	N/K	N+K	M+C
D1A-K	11,25	5,12	0,089	5,10	0,75	0,15
D2A-K	11,14	5,09	0,090	4,99	0,73	0,70
MDAK	9.541	5.118	0.105	5.029	0.644	0.297
D2AKDE	9.381	5.072	0.107	4.807	0.612	0.291

Tablo 3.2.d. 4. seri numunelere ait Seger oksit oranları, S: SiO₂, A: Al₂O₃, K: K₂O, L: Li₂O, C: CaO, M: MgO, N: Na₂O

	S+A	S/A	RO+R ₂ O/ S+A	N/K	N+K	M+C
STD SW	11.44	5.86	0.087	8.49	0.78	0.17
SW1A	9.75	4.81	0.102	8.18	0.75	0.18
SW1A-K	10.68	4.16	0.094	6.01	0.78	0.13
SW2A-K	10.59	4.15	0.094	5.87	0.76	0.13

Tablo 3.2.e. 5. seri numunelere ait Seger oksit oranları, S: SiO₂, A: Al₂O₃, K: K₂O, L: Li₂O, C: CaO, M: MgO, N: Na₂O

	S+A	S/A	RO+R ₂ O/ S+A	N/K	N+K	M+C
S-30	11.10	5.115	0.090	2.00	0.23	0.43
S30-A	9.598	4.561	0.104	2.80	0.32	0.08

Tablo 3.2.f. 1.seri numunelere ait Seger oksit oranları, S: SiO₂, A: Al₂O₃, K: K₂O, L: Li₂O, C: CaO, M: MgO, N: Na₂O

	M/C	M+C/ N+K	L/N	N+K+L	L/ N+K	S/L
STD	-	-	-	0,761	-	-
D1	-	-	0,034	0,764	0,030	0.002
D2	-	-	0,070	0,767	0,062	0.004
D3	-	-	0,108	0,770	0,094	0.007
D4	-	-	0,147	0,772	0,128	0.009

Tablo 3.2.g. 2.seri numunelere ait Seger oksit oranları, S: SiO₂, A: Al₂O₃, K: K₂O, L: Li₂O, C: CaO, M: MgO, N: Na₂O

	M/C	M+C/ N+K	L/N	N+K+L	L/ N+K	S/L
D1A	-	-	0,035	0,820	0,031	0.002
D1B	-	-	0,035	0,828	0,031	0.002
D2A	-	-	0,072	0,822	0,063	0.009

Tablo 3.2.h. 3.seri numunelere ait Seger oksit oranları, S: SiO₂, A: Al₂O₃, K: K₂O, L: Li₂O, C: CaO, M: MgO, N: Na₂O

	M/C	M+C/ N+K	L/N	N+K+L	L/ N+K	S/L
D1A-K	-	0.199	0,035	0,781	0,030	0.002
D2A-K	--	0.202	0,072	0,783	0,061	0.005
MDAK	1.268	0.461	-	0.644	-	-
D2AKDE	1.278	0.476	0.075	0.650	0.063	0.005

Tablo 3.2.i. 4.seri numunelere ait Seger oksit oranları, S: SiO₂, A: Al₂O₃, K: K₂O, L: Li₂O, C: CaO, M: MgO, N: Na₂O

	M/C	M+C/ N+K	L/N	N+K+L	L/ N+K	S/L
STD SW	-	-	-	0.785	-	-
SW1A	-	-	0.029	0.779	0.026	0.002
SW1A-K	-	-	0.033	0.809	0.028	0.003
SW2A-K	-	-	0.067	0.811	0.058	0.005

Tablo 3.2.i. 5.seri numunelere ait Seger oksit oranları, S: SiO₂, A: Al₂O₃, K: K₂O, L: Li₂O, C: CaO, M: MgO, N: Na₂O

	M/C	M+C/ N+K	L/N	N+K+L	L/ N+K	S/L
S-30	-	-	4.08	0.862	2.722	0.068
S30-A	-	-	2.34	0.872	1.72	0.070

3.2.1. Tane boyut dağılımının tespiti

Tane boyut ve dağılımı bünynenin şekillendirilmesini ve sinterlenmesini kontrol eden önemli bir parametredir. Tane boyut dağılımı ve üretilen tozların spesifik yüzey alanları, bünyelerin sinterlenmesi sırasında meydana gelen fizikokimyasal reaksiyonlar açısından önem taşımaktadır. Tane boyutunun azaltılması ile elde edilen yüksek yüzey alanına sahip tozlar yüksek reaksiyon kabiliyetine sahiptirler. Buna bağlı olarak seramik bünyelerin sinterlenme davranışı, pismiş ürünün homojenliği ve teknik özellikleri de gelişir [12].

Lazer yöntemi ile tane boyut ve dağılımları tespit edilen kompozisyonlara ait sonuçlar Tablo 3.3. de verilmiştir.

Tablo 3.3.a. 1. seri numunelere ait tane boyut dağılımı

Tane boyutu (μm)			
	d₁₀	d₅₀	d₉₀
STD	1.486	8.733	36.964
D1	1.411	9.380	38.433
D2	1.389	8.641	33.987
D3	1.784	9.022	33.290
D4	1.775	8.996	31.560

Tablo 3.3.b. 2. seri numunelere ait tane boyut dağılımı

Tane boyutu (μm)			
	d₁₀	d₅₀	d₉₀
D1A	1.328	7.128	33.269
D1B	1.392	7.579	32.563
D2A	1.336	7.033	33.630
D2A-1	1.320	7.941	36.711
D2A-2	1.362	9.523	45.804

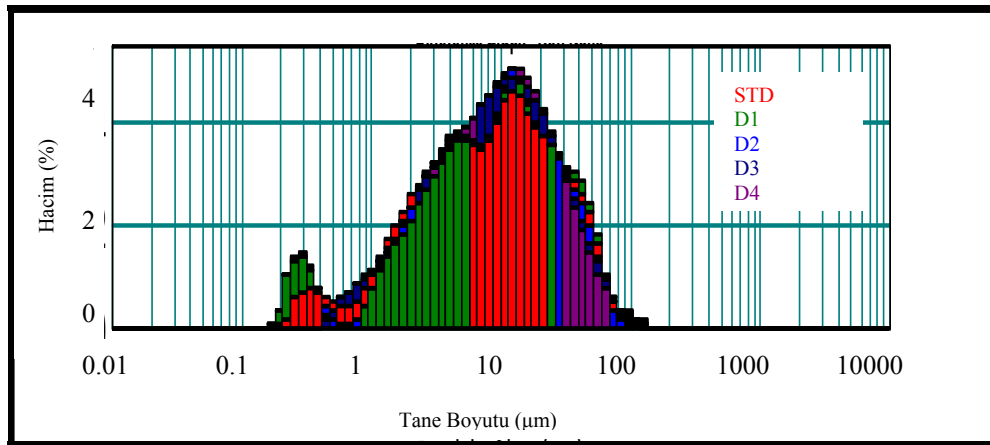
Tablo 3.3.c. 3. seri numunelere ait tane boyut dağılımı

Tane boyutu (μm)			
	d₁₀	d₅₀	d₉₀
D1A-K	1.729	7.614	34.713
D2A-K	1.758	7.528	33.683
MDAK	1.655	8.847	36.348
D2AKDE	1.658	8.275	34.527

Tablo 3.3.d. 4. seri numunelere ait tane boyut dağılımı

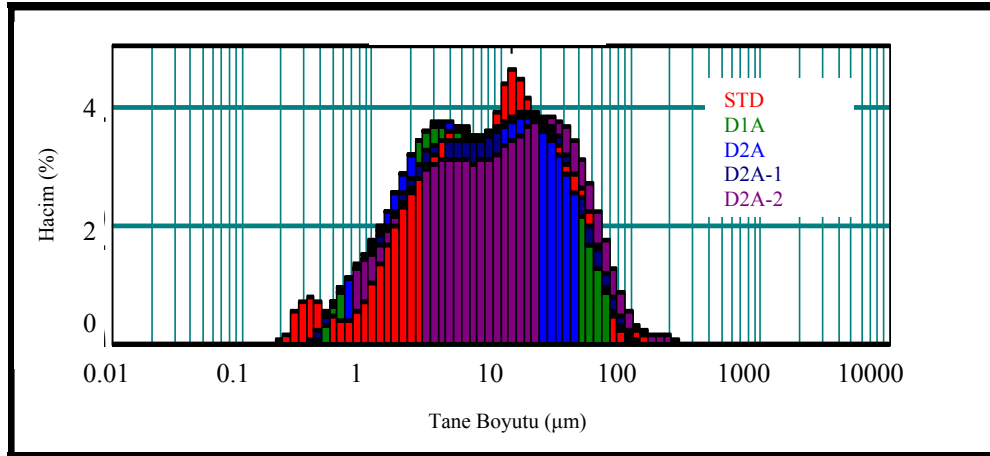
Tane boyutu (μm)			
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
STD SW	1.459	7.817	32.123
SW 1A	1.759	9.122	40.727
SW 1A-K	1.190	6.691	35.056
SW 2A-K	1.143	9.552	45.739

Şekil 3.10. 1. seri olarak adlandırılan D1, D2, D3 ve D4 kodlu bünyelerine ait tane boyut dağılımlarını göstermektedir. Standart bünnyeye kıyasla D1, D3 ve D4 bünyelerinin daha geniş bir tane boyut dağılım aralığına sahip olduğu bu grafikten görülmektedir. Şekil 3.10 da görüldüğü üzere bu seri numuneler arasında en küçük tane boyutuna ve en dar tane boyut dağılıma sahip bünnye D2 bünyesi olduğu görülmektedir. D2 bünyesinin diğer bünyelere kıyasla daha dar tane boyut dağılımına ve daha ince tanelere sahip olması paketleme özelliklerine de yansımıştır. D2 bünyesinin küçülme değerleri STD ve D1 bünyesine kıyasla azalmış ve ayrıca mukavemeti de artmıştır.



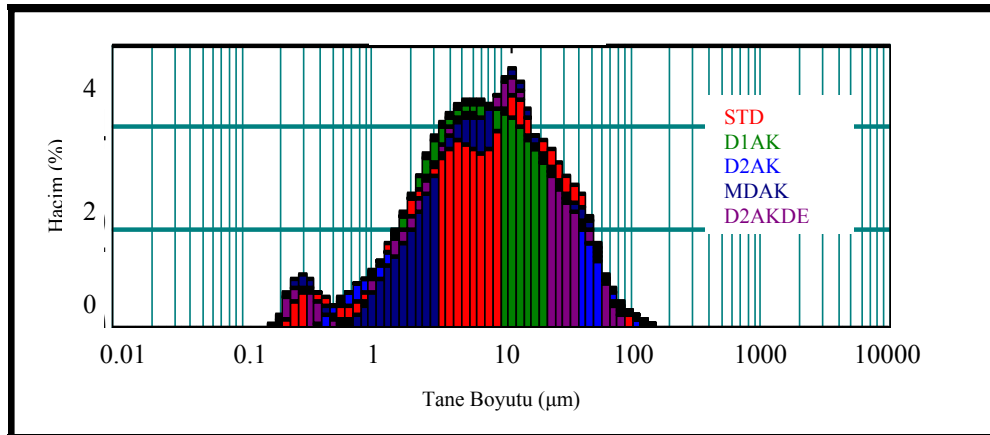
Şekil 3.10. 1.seri numunelere ait tane boyut dağılım farkı grafiği

2. seri numuneler olarak adlandırılan ve kuvars içermeyen bünyelerin tane boyut dağılımları incelendiğinde STD bünnyeye kıyasla bu bünyelerin daha homojen bir dağılıma sahip oldukları görülmektedir. D1A ve D2A bünyeleri aynı sürelerde öğütölmelerine rağmen STD bünyeden biraz daha ince boyutlu tanelere sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum bünyelerin (Tablo3.4.b) yoğunluklarında ve mukavemetlerinde artış olmasını sağlamıştır.



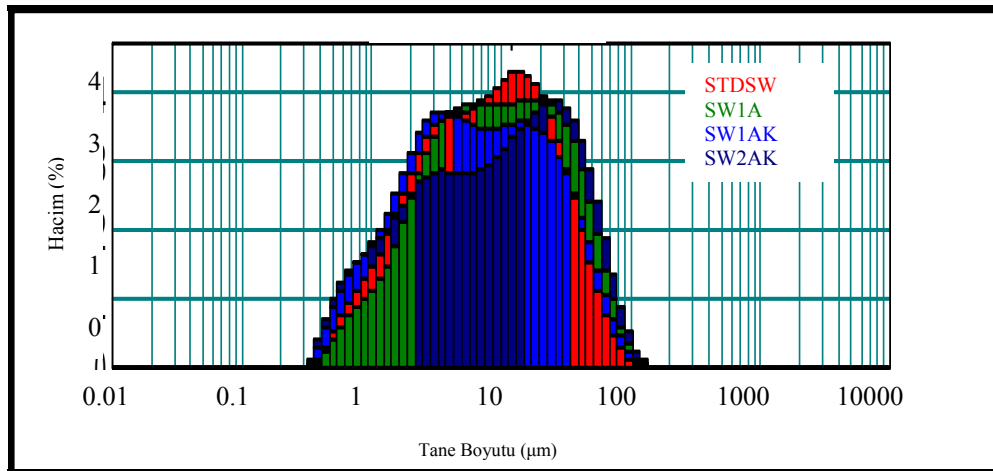
Şekil 3.11. 2.seri numunelere ait tane boyut dağılım farkı grafiği

Şekil 3.12. 3 seri numunelerin tane boyut ve dağılımlarını göstermektedir. STD bünyeye kıyasla D1AK, D2AK, MDAK ve D2AKDE bünyeleri daha ince tane boyutuna aynı zamanda da daha geniş bir tane boyut dağılımlarına da sahiptirler. Diğer bünyelerin dağılımlarında da tespit edilen deneysel bir hata olarak tanelerin homojen dağılmaması durumu burada D2AKDE ve MDAK bünyeleri için de tespit edilmiştir. D1AK ve D2AK bünyeleri bu seri numuneler içerisinde homojen tane boyut dağılımına sahip bünyelerdir. Homojen tane boyut dağılımı bu seri numunelerde de fiziksel özelliklere ve lekelenme direncine doğrudan etki etmiştir. D1AK ve D2AK bünyelerinin mukavemetlerinin ve lekelenme dayanımlarının diğer bünyelerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [51-57].



Şekil 3.12. 3.seri numunelere ait tane boyut dağılım farkı grafiği

Süper beyaz bünyelerin oluşturduğu 4. seri numunelere yapılan tane boyut dağılımı analizi sonuçları incelendiğinde, ilk göze çarpan durum bu bünyeler için homojen bir dağılımın sağlanmış olmasıdır. Ancak bu bünyelerde diğer bünyelerin aksine daha dar bir tane boyut dağılımı tespit edilmiştir. Bu seri numuneler içerisinde tane boyutu dağılımı en geniş bünye SW2AK bünyesidir. En küçük tane boyutuna sahip bünye ise SW1AK bünyesidir. Daha geniş tane boyut dağılımı ve ince taneler daha önce de bahsedildiği üzere beraberinde diğer bünyelere kıyasla yüksek mukavemet ve yüksek lekelenme dayanımı sağlar. Bünyelerin teknolojik özelliklerine bakıldığında (Tablo 3.4.d. ve Tablo 3.5.d.) SW1AK bünyesinin tane boyutun küçük olmasından dolayı yüzey alanının artması ile beraber daha fazla küçüldüğü, yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Bu durumun sonucunda mukavemetlerin de diğer bünyelere kıyasla yüksek olması beklenirken mukavemet değeri en yüksek bünye SW2AK bünyesi olmuştur. Buradan da anlaşılabileceği üzere sinterlemeye etki eden parametre olarak sadece tane boyutunun birinci alınması doğru olmayacaktır. SW2AK bünyesinde yüksek Li_2O içeriği kantitatif analiz sonuçlarından da görüleceği üzere (Tablo 3.17.) müllit kristallerinin gelişimini ve miktarının artmasını sağlamış buda mukavemetlerin artmasına katkıda bulunmuştur [51-57].

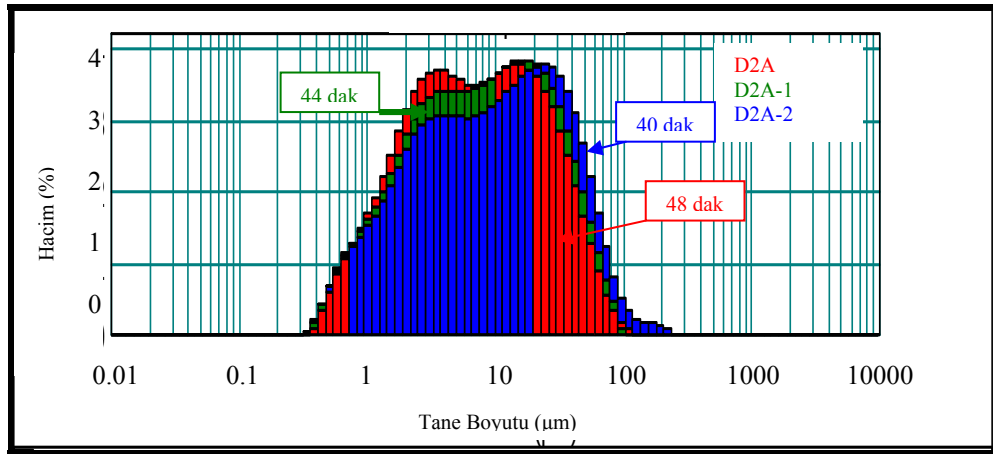


Şekil 3.13. 4.seri numunelere ait tane boyut dağılım farkı grafiği

Tane boyut dağılımının lekelenme direnci üzerine etkisinin daha iyi görülebilmesi amacı ile % 2 spodumen içeren D2A bünyesinden bir deney

geliştirilmiştir. Bu çalışmada öğütme süresine bağlı çamurun elek bakiye, tane boyutu ve dağılım özellikleri incelenmiştir. Öncelikle D2A bünyesinin öğütme süresine bağlı olarak tane boyutu ve dağılımları ölçülmüş, 63 μm üzeri elek bakiye değerleri belirlenmiştir. Elde edilen tane boyut dağılımı grafikleri Şekil 3.14.'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde öğütme süresinin artmasıyla birlikte tane boyutunda başlangıçta hızlı bir azalma olmasına rağmen daha sonra tane boyutundaki bu düşüş hızı azalmaktadır. Bunun nedeni, bilyalı değirmenlerde öğütme gerçekleşirken tane boyutunun zamanla küçülmesi sonucunda mukavemetlerinin artması ve sabit boyuttaki öğütücü ortamın yeterli darbe, basma, kayma ve yuvarlanma gibi öğütücü mekanizmaları sağlayamamasıdır. Öğütmenin ilerlemesi ile öğütülecek parçacık sayısı ve parçacık mukavemeti artarken öğütücü ortam sabit miktarda kalır ve değirmenin her dönüsünde sabit sayıda bilye – parçacık etkileşimi gerçekleşir. Bundan dolayı öğütme zamanı tane boyutu küçüldükçe artmaktadır. Bu nedenle de, parçacıkların belirli boyut altına düşürülmesi, daha ince tane boyut ve dağılımı elde edilmesi mevcut işletme koşullarında uzun süreler almaktadır [12].

Farklı öğütme süreleri sonucunda Şekil 3.14. de görüldüğü üzere öğütme sürenin artması ile beraber D2A-1 ve D2A-2 bünyesleri daha kaba tanelere sahip olmuştur. Bu durum da bu bünyelerin doğrudan fiziksel özelliklerine etki yapmış (Tablo 3.4.b ve Tablo 3.5.b) su emme değerleri artmış, yoğunluklar azalmış, mukavemetler düşmüş ve bünyeler lekelerle karşı daha duyarlı hale gelmiştir.



Şekil 3.14. .D2A-D2A-1 ve D2A-2 numunelerine ait tane boyut dağılım farkı grafiği

3.2.2. Teknolojik özellikler

Seğer oranları ile oluşturulan reçetelerden elde edilen 55x110 mm boyutlarında bünyeler endüstriyel koşullarda pişirildikten sonra boyut değişimi, su emme, yığınsal yoğunluk, renk analizleri, mukavemet, porozite dağılımı ve yüzey pürüzlülükleri analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.4 ve 3.5'te verilmiştir. Tablo 3.4. de küçülme değerleri incelendiğinde Na feldispat yerine artan oranlarda spodumen ilavesi ile beraber standart bünyeye göre küçülme değerlerinde azalma olduğu görülmektedir. Yığınsal yoğunluklarda da spodumen ilavesi ile artış gözlemlenmektedir. Yığınsal yoğunluktaki artışın sonucunda spodumen ilave edilen bünyelerin porozite miktarlarında da azalma tespit edilmiştir. Sıvı fazın düşük viskoziteye sahip olması daha hızlı çekme anlamına gelir. Yoğunlaşma hızı, sıvının viskozitesindeki değişime bağlıdır. Ayrıca, sıvı faz içerisindeki katı çözünürlüğünü de göz ardı etmemek gerekir. Katı çözünürlüğü, sistemin viskozitesinin belirlenmesi açısından önemlidir. Viskozitenin çok düşük olması, sıvı faz içerisine daha fazla por alınmasına neden olmaktadır [7]. Spodumen ilavesi özellikle tepe sıcaklıklarında sıvı fazın viskozitesini standart bünyenin viskozitesine göre azaltmasını sağlamış bu da sistemden porların daha kolay süpürülmesini sağlamıştır. Sistemden porların uzaklaştırılması aynı zamanda bünye mukavemetlerinin de artmasını sağlamıştır (Tablo 3.5.) [37].

Porselen karoların mukavemet mekanizmasını açıklayan 3 ayrı teori vardır [38]. Birinci teori, iğnemsî müllit kristallerinin birbirleri ile olan bağlantıları ile ilişkilidir. İkinci teori ise, kristal fazların dağılımı ile bağlantılıdır ki bu dağılım bünyede var olan hata boyutlarını sınırlandırır. Son teori ise matriks ile disperse olmuş kristalin fazlar arasındaki termal genleşme farklılıklarının bir sonucu olarak ortaya çıkan matriks dayanımı teorisidir. Fakat burada hangi mekanizmanın en önemli olduğunu belirlemek zordur [38–46]. İkinci teoriye göre özellikle kuvars tanelerinin stres rahatlaması yolu ile mukavemeti artırdığını belirten birçok çalışma vardır. Ancak bu tez çalışmasında lekelenme direnci etki eden parametrelerden biri olarak kuvars taneleri ile camsı faz arasında oluşan bu mikroçatlaklar gösterilmiş ve sistemden kuvars çıkarılmıştır. Sistemden kuvarsın çıkarılmasına rağmen elde edilen bünyelerde mukavemet artışları görülmüştür. Bu

duruma etki eden mekanizma birinci ve ikinci mekanizmalardır. Spodumen ilavesi ile mukavemetlerin artışında porların uzaklaşmasının yanında ayrıca müllit oluşumunun da etkisi vardır. Özellikle alkalilerin (Na^+ ve K^+) sisteme girmesi ile daha fazla miktarda bağlanmamış oksijen atomları nedeni ile sıvı fazın viskozitesinin düşmesi müllit kristallerinin oluşumunun artmasını sağlamıştır. Ayrıca Eşitlik 1.12 ve 1.13 de verilen kalıntı kuvars taneleri ile spodumen ve spodumen- kil arasında gerçekleşen reaksiyonlar neticesinde müllit olumuna katkıda sağlamıştır.

Silikat bünyelerde spodumen gibi lityumca zengin bir aktif yardımcı ergiticinin bulunması sinterleme esnasında sıvı fazın viskozitesini geliştirmektedir. Bu durum lityum bileşiklerinin düşük ergime sıcaklıklarından, kolayca ötekiğe ulaşabilmelerinden ve lityum iyonlarının yüksek hareketliliğinden kaynaklanmaktadır. Sıvı fazın viskozitesindeki bu azalmaya ilave olarak spodumen ilavesi bünye küçülmelerine de azaltmaktadır [46]. Daha önce yapılan birçok çalışmada da tespit edilen bu durum Tablo 3.4. de gösterilmiştir. Tablo 3.4.'de görüldüğü üzere spodumen ilavesi ile küçülme değerleri standart bünyeye kıyasla azalmıştır.

Spodumen 1000°C 'de büyük bir hacimsel büyüme ile bir faz dönüşümü gösterir (α -spodumen - β -spodumen). Bu hacimsel büyüme sonucunda spodumenin yoğunluğu 3.2 g/cm^3 'den 2.4 g/cm^3 'e iner [46]. Yoğunluktaki bu azalış küçülmelerde de azalmaya neden olmakta ve boyut değişimlerinde de bir kararlılık sağlamaktadır [37-50].

Tablo 3.4.a. 1. seri numunelere ait teknolojik özellikler

	Küçülme (%)	Bulk Yoğunluk (g/cm^3)	Porozite		
			Açık por. (%) (P_o)	Kapalı por. (%) (P_c)	Toplam por. (%) (P_T)
STD	8.36 ± 0.15	2.38	0.43	5.50	5.94
D1	8.31 ± 0.04	2,39	0.00	3.61	3.61
D2	8.11 ± 0.06	2,37	0.00	4.48	4.48
D3	7.91 ± 0.01	2.38	0.39	3.65	4.04
D4	7.82 ± 0.02	2.38	0.30	3.82	4.12

Tablo 3.4.b. 2. seri numunelere ait teknolojik özellikler

	Küçülme (%)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Porozite		
			Açık por. (%) (P _O)	Kapalı por. (%) (P _C)	Toplam por. (%) (P _T)
D1A	7.26±0.01	2.43	0.00	2.87	2.87
D1B	7.54±0.05	2.40	2.30	2.52	4.82
D2A	6.97±0.01	2.41	0.00	4.53	4.53
D2A1	7.27±0.02	2.40	0.00	4.08	4.08
D2A2	6.80±0.01	2.40	0.35	4.38	4.73
D2A3	7.91±0.02	2.40	0.00	4.28	4.28

Tablo 3.4.c. 3. seri numunelere ait teknolojik özellikler

	Küçülme (%)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Porozite		
			Açık por. (%) (P _O)	Kapalı por. (%) (P _C)	Toplam por. (%) (P _T)
D1A-K	6.75±0.01	2.42	0.00	3.17	3.17
D2A-K	6.99±0.02	2.42	0.00	3.12	3.12
MDAK	6.00±0.05	2.14	2.96	11.13	14.09
D2AKDE	6.20±0.02	2.05	4.36	13.71	18.06

Tablo 3.4.d. 4. seri numunelere ait teknolojik özellikler

	Küçülme (%)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Porozite		
			Açık por. (%) (P _O)	Kapalı por. (%) (P _C)	Toplam por. (%) (P _T)
STD SW	7.54±0.02	2.38	0.00	9.06	9.06
SW1A	7.88±0.04	2.39	0.00	6.99	6.99
SW1A-K	8.68±0.02	2.46	0.00	5.82	5.82
SW2A-K	7.06±0.05	2.45	0.00	8.99	8.99

Tablo 3.5.a. 1. seri numunelere ait teknolojik özellikler

	Mukavemet (N/mm ²)	Ortalama Pürüzlülük(μm)		Su Emme (%)	Renk Parametreleri		
		R _a	R _{max}		L	a	b
STD	51	2.012	18.10	0.13	76.48	1.56	10.42
D1	54	1.841	14.10	0.00	75.42	1.6	10.3
D2	66	1.970	13.8	0.00	75.22	1.61	10.23
D3	61	1.872	13.3	0.17	75.1	1.54	10.25

Tablo 3.5.b. 2. seri numunelere ait teknolojik özellikler

	Mukavemet (N/mm ²)	Ortalama Pürüzlülük(μm)		Su Emme (%)	Renk Parametreleri		
		R _a	R _{max}		L	a	b
D1A	68	1.557	10.9	0.00	79.48	0.85	10.05
D1B	67	1.188	11.50	0.96	78.62	1.11	10.06
D2A	73	1.528	11.7	0.00	78.64	0.94	10.06
D2A1	67	1.812	13	0.00	79.63	1.02	10.07
D2A2	66	1.981	26.3	0.15	80.04	0.96	9.82
D2A3	67	2.242	15	0.00	80.06	1.06	9.54

Tablo 3.5.c. 3. seri numunelere ait teknolojik özellikler

	Mukavemet (N/mm ²)	Ortalama Pürüzlülük(μm)		Su Emme (%)	Renk Parametreleri		
		R _a	R _{max}		L	a	b
D1A-K	68	1,759	16,8	0,00	76,64	0,92	12,13
D2A-K	72	1,664	15	0,00	76,6	0,88	11,85
MDAK	63.5	2.215	13	1.38	77.44	0.25	11.24
D2AKDE	50	2.306	16	2.12	77.27	0,35	10.80

Tablo 3.5.d. 4. seri numunelere ait teknolojik özellikler

	Mukavemet (N/mm ²)	Ortalama Pürüzlülük(μm)		Su Emme (%)	Renk Parametreleri		
		R _a	R _{max}		L	a	b
STDSW	55	2,023	18,3	0,00	85,71	0,71	6,79
SW1A	60	1,523	12,9	0,00	85,77	0,15	7,69
SW1AK	63	1,844	14,4	0.00	85.92	-0.56	7.93
SW2AK	69	1,670	12,7	0.01	85.75	-0.08	8.33

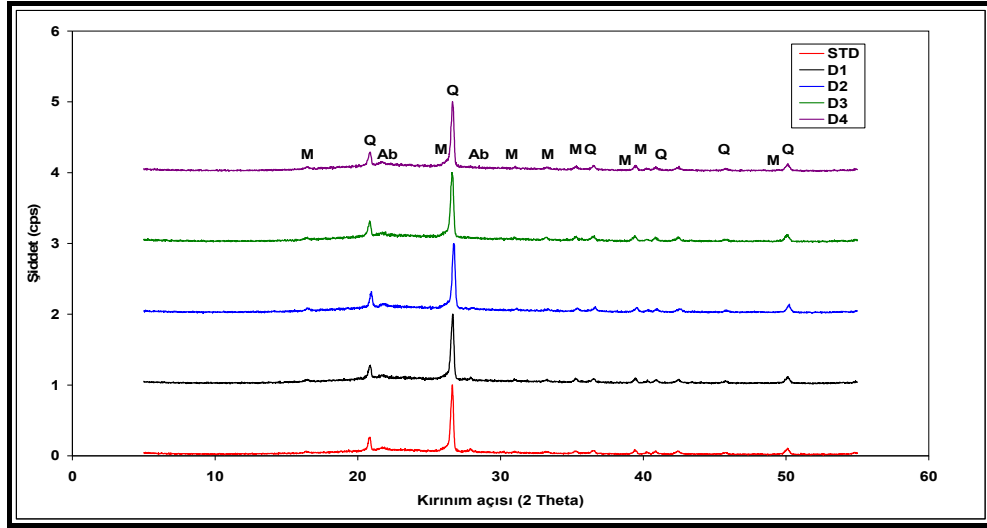
3.2.3. Karakterizasyon Çalışmaları

3.2.3.1. XRD

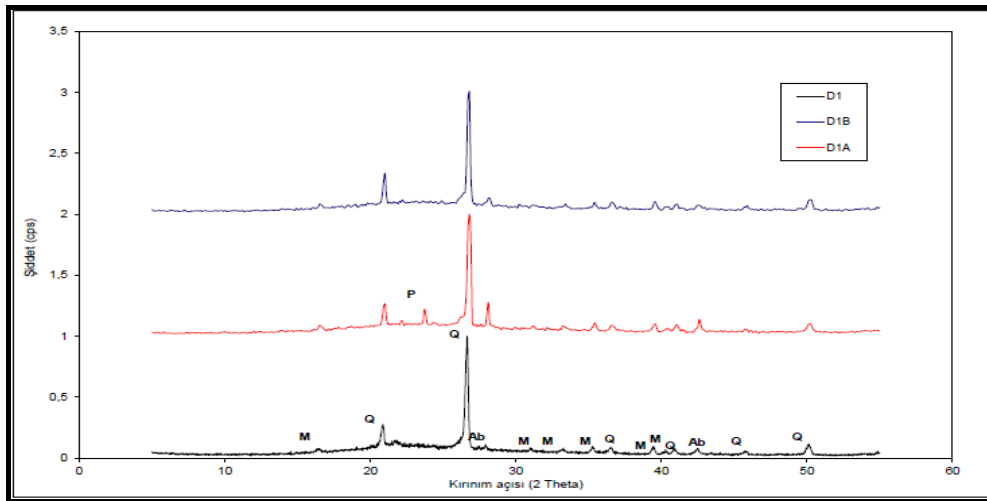
Şekil 3.15, Şekil 3.16 ve Şekil 3.17 'de elde edilen bünyelerde yapılan XRD sonuçları verilmiştir. Bu analiz sonucu göstermiştir ki artan oranlarda spodumen ilavesi (D1-D4) ile elde edilen bünyelerde camı faz ve müllit oluşumuna önemli derecede katkı sağlamaktadır. D1 bünyesine ait reçetede kuvarsın çıkarılıp, kil ve kaolen miktarlarının değiştirilmesi ile elde edilen D1A bünyesinin XRD paterni incelendiğinde diğer bünyelerden farklı olarak bir LAS fazı olan “*petalit*” tespit edilmiştir. Ayrıca bu bünyede kuvars reçetelerden çıkarılmış olmasına rağmen XRD grafiklerinden de görüldüğü üzere kil hammaddesinden kaynaklı kalıntı kuvars kristalleri de tespit edilmiştir. Bünyelerin lekelenme dayanımlarının artırılması amacı ile seger oranlarındaki kuvars içeriğinin azaltılması sonucu geliştirilen bir diğer D1A-K ve D2A-K bünyelerine ait XRD analizi sonuçları Şekil 3.11 ve Şekil 3.17 de verilmiştir. Bu grafiklere göre elde edilen bu yeni bünyelerde camı faz ve müllit miktarında artış görülmüştür. Bu bünyelerde ayrıca sağlanan geniş sinterleme aralığının diğer bünyelere kıyasla kalıntı kuvars ve albit tanelerinin daha fazla çözünmesini sağladığı XRD grafiklerinde de tespit edilmiştir. Müllit fazındaki ve camı fazdaki bu artış özellikle %1 spodumen

içeren bünyede çok daha yüksek oranda olmuştur. Buda Tablo 3.3. de görüldüğü gibi D1A-K bünyesinin D1A bünyesine kıyasla daha fazla miktarda porozite içermesine rağmen aynı mukavemeti göstermesinin nedeni kristal miktarındaki artışla açıklanabilir.

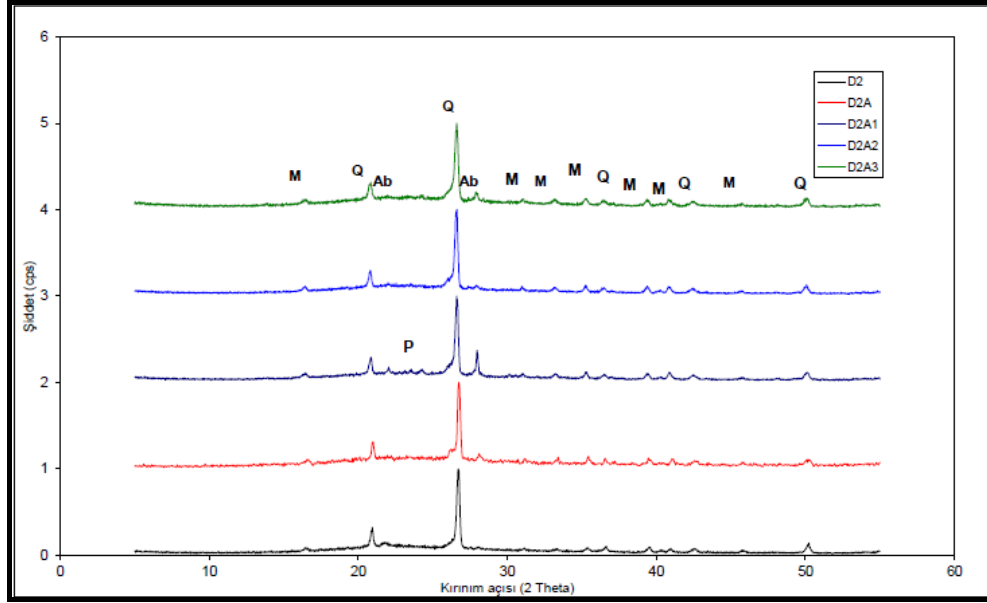
Şekil 3.19 ve Şekil 3.20 da ağırlıkça % 30 spodumen içeren bünyeye ait XRD grafiği verilmiştir. Reçetelerden kuvarsın çıkarılması ile oluşturulan A kodlu bünyelerde (D1A, D2A, D1AK, vb.) LAS faz oluşumları tespit edilmesi ile yüksek oranda spodumen içeren reçeteler hazırlanmıştır. Bu konu ile ilgili çalışmalar ayrıntılı bir şekilde 3. bölümün sonunda anlatılmıştır.



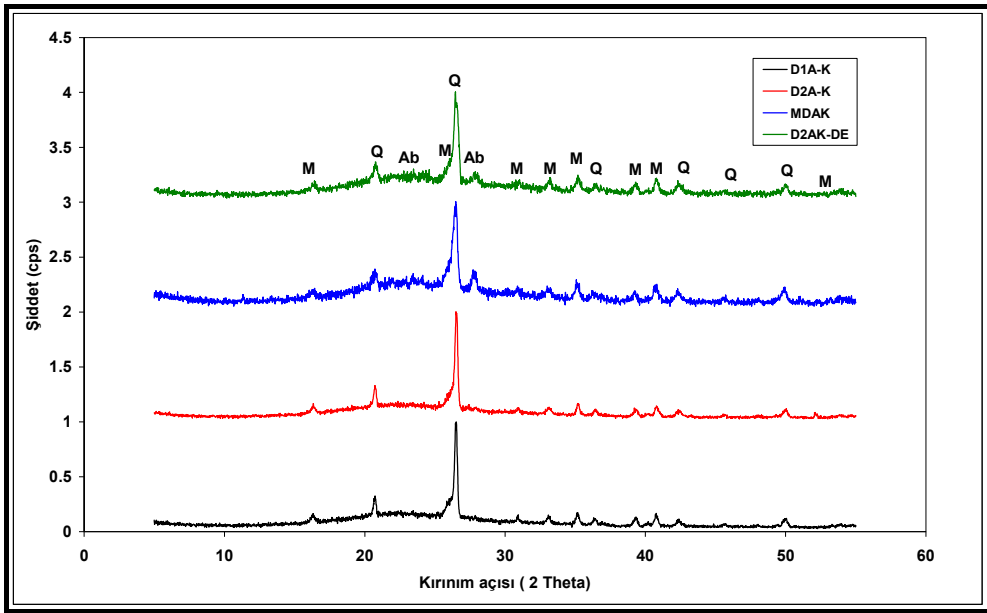
Şekil 3.15. 1. seri numunelere ait XRD grafiği, (M: müllit, Q: kuvars, Ab: albit)



Şekil 3.16. 2. seri numunelere ait XRD grafiği, (M: müllit, Q: kuvars, Ab: albit, P: petalit)

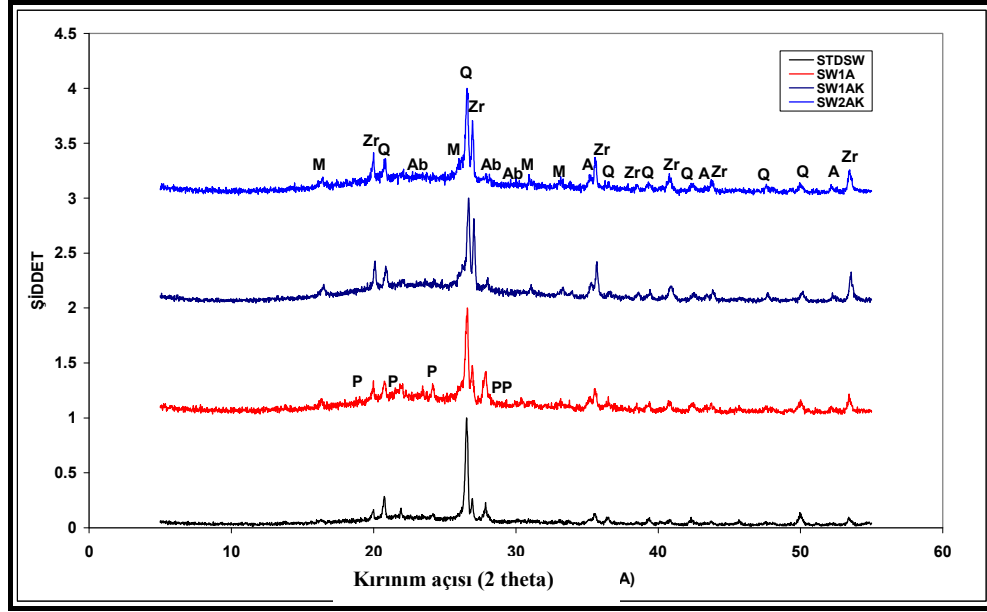


Şekil 3.17.a. 2. seri numunelere ait XRD grafiği, M: müllit, (Q: kuvars, Ab: albit, P: Petalit)

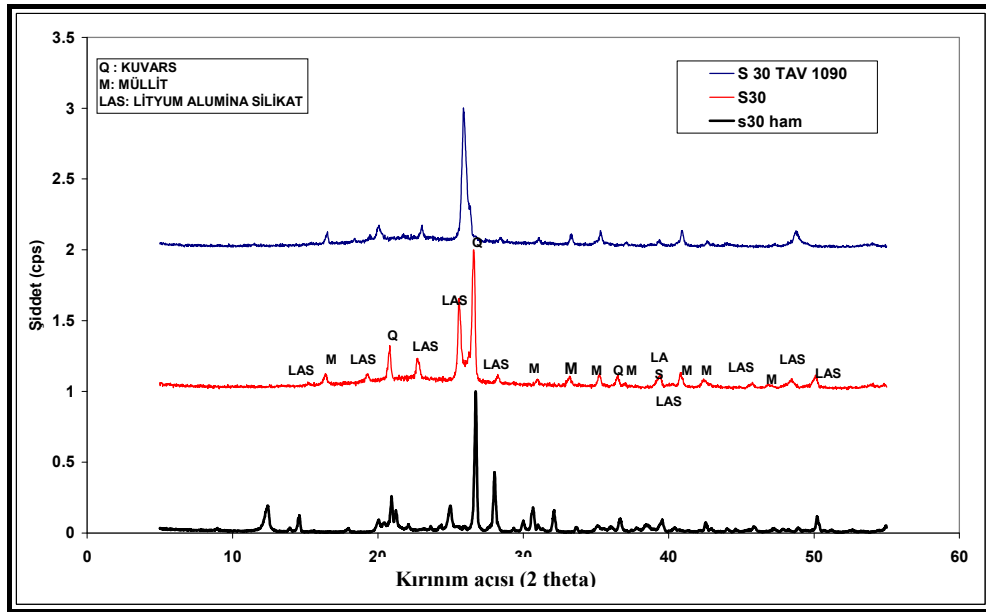


Şekil 3.17.b. 3. seri numunelere ait XRD grafiği, M: müllit, (Q: kuvars, Ab: albit)

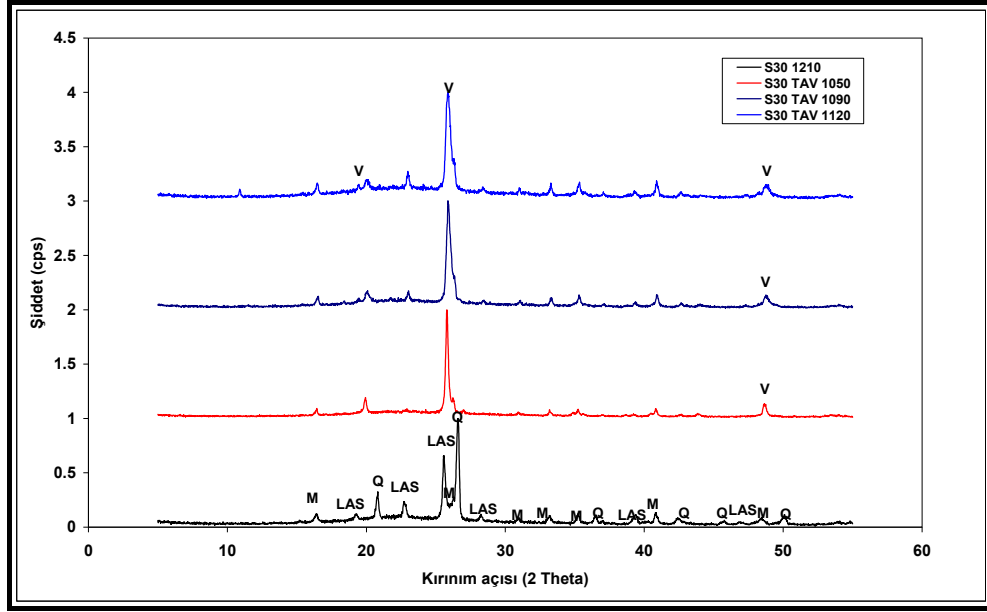
Şekil 3.18’de süper beyaz bünyelerle ait XRD grafikleri verilmiştir. Süper beyaz bünyelerin beyazlığın sağlanması amacı ile kullanılan Alümina ve zirkon kristalleri XRD eğrilerinde de görülmektedir. Bu fazların yanında ayrıca kalıntı faz olarak albit ve kuvars fazları da tespit edilmiştir.



Şekil 3.18. 4. seri numunelere ait XRD grafiği, (M: müllit, Q: kuvars, Ab: albit, P: petalit, A: alümina, Zr: zirkon)



Şekil 3.19. 5. seri numunelere ait XRD grafiği, LAS: Lityum alümina silikat ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$),



Şekil 3.20. 5. seri numunelere ait X ışınları kırınım grafiği, (LAS: lityum alümina silikat, V: virgilite ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$))

3.2.3.2 Isıl genleşme katsayısının tespiti

Netzch STA 402 PC marka ısı genleşme katsayısının tespiti cihazı ile elde edilen sonuçlar Tablo 3.6’ de sunulmuştur. Şekil 3.21, Şekil 3.22 ve Şekil 3.23 ve Şekil 3.24 bünyelere ait karşılaştırmalı ısı genleşme grafiklerini göstermektedir. Kuvars dönüşümünün olduğu 573 °C de grafikten de görüldüğü üzere en düşük termal genleşme gösteren bünye SW1A-K bünyesidir. Bunun nedeni bu bünyede kuvars oranının diğer bünyelere göre azaltılmış olması ve spodumen oranının daha yüksek olmasıdır [38].

Endüstriyel pişirim koşullarında soğutma aşamasında kuvars dönüşümü daha önce de belirttiğimiz üzere önem taşımaktadır. Kuvars ile camı faz arasındaki termal genleşme katsayısındaki farklılıklar termal gerilim oluşturmakta buda kuvars taneleri ile camı faz arasında kılcal çatlaklar oluşmasına neden olmaktadır [38, 42]. Lekelerin bu kılcal çatlaklara girmesi de lekelenme direnci üzerine olumsuz etkisi vardır [3, 4, 7].

Yapılan bu tez çalışmasında kuvarsın lekelenme direnci üzerine olan olumsuz etkisini azaltmak amacı ile ilk oluşturulan reçetelerden (D1, D2, D3 ve D4) kuvars çıkarılmıştır. Kuvarsın çıkarılması ile beraber bazı bünyelerde

lekelenme dirençlerinin arttığı ama bu etkinin her bünyede aynı oranda gerçekleşmediği de görülmüştür. Sonuç olarak kuvars miktarı kadar kuvarsın tane boyutu da lekelenme direnci üzerine etkilidir. Fakat sadece bu parametrenin lekelenme direnci üzerine etkili olacağını söylemek doğru olmayacaktır.

Tablo 3.6.a. 1. seri numunelere ait ısı genleşme katsayıları

Numune	100°C T. alpha(30 °C) 1/K	300°C T. alpha(30 °C) 1/K	600°C T. alpha(30 °C) 1/K
STD	6,928.10 ⁻⁶	7,439.10 ⁻⁶	8,593.10 ⁻⁶
D1	7,268.10 ⁻⁶	7,650.10 ⁻⁶	8,763.10 ⁻⁶
D2	7,193.10 ⁻⁶	7,602.10 ⁻⁶	8,733.10 ⁻⁶
D3	7,257.10 ⁻⁶	7,530.10 ⁻⁶	8,597.10 ⁻⁶
D4	7,230.10 ⁻⁶	7,583.10 ⁻⁶	8,706.10 ⁻⁶

Tablo 3.6.b. 2. seri numunelere ait ısı genleşme katsayıları

Numune	100°C T. alpha(30 °C) 1/K	300°C T. alpha(30 °C) 1/K	600°C T. alpha(30 °C) 1/K
D1A	6,901.10 ⁻⁶	7,167.10 ⁻⁶	8,366.10 ⁻⁶
D1B	7,338.10 ⁻⁶	7,800.10 ⁻⁶	9,301.10 ⁻⁶
D2A	6,745.10 ⁻⁶	7,057.10 ⁻⁶	8,108.10 ⁻⁶
D2A-1	6,718.10 ⁻⁶	7,074.10 ⁻⁶	8,128.10 ⁻⁶
D2A-2	6,646.10 ⁻⁶	7,068.10 ⁻⁶	8,156.10 ⁻⁶
D2A-3	6,68.10 ⁻⁶	6,999.10 ⁻⁶	8,200.10 ⁻⁶

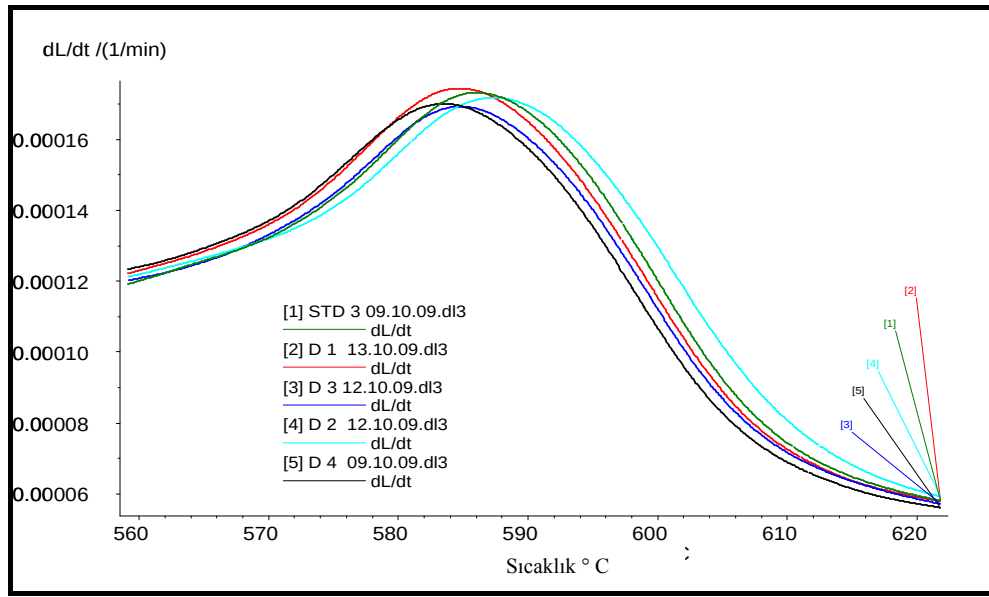
Tablo 3.6.c. 3. seri numunelere ait ısı genleşme katsayıları

Numune	100°C T. alpha(30 °C) 1/K	300°C T. alpha(30 °C) 1/K	600°C T. alpha(30 °C) 1/K
D1A-K	6,13.10 ⁻⁶	6,62.10 ⁻⁶	7,36.10 ⁻⁶
D2A-K	6,29 10 ⁻⁶	6,53 10 ⁻⁶	7,35 10 ⁻⁶
MDAK	5.61 10 ⁻⁶	6.12 10 ⁻⁶	6.96 10 ⁻⁶
D2AKDE	5.52 10 ⁻⁶	6.05 10 ⁻⁶	6.86 10 ⁻⁶

Tablo 3.6.d. 4. seri numunelere ait ısı genleşme katsayıları

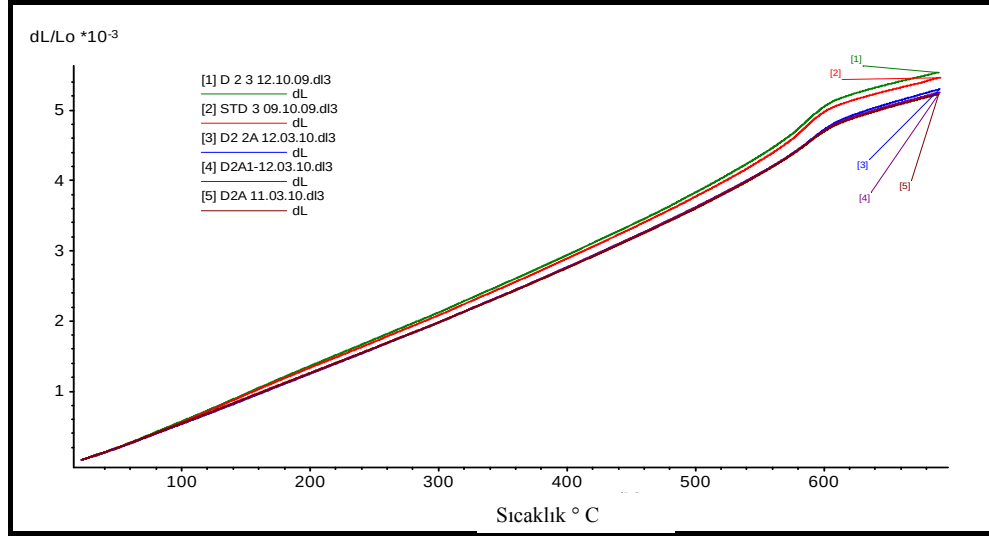
Numune	100°C T.alpha(30°C) 1/K	300°C T. alpha(30 °C) 1/K	600°C T. alpha(30 °C) 1/K
STD SW	6.56 10 ⁻⁶	7.36 10 ⁻⁶	8.58 10 ⁻⁶
SW1A	6.27 10 ⁻⁶	6.85 10 ⁻⁶	7.29 10 ⁻⁶
SW1A-K	6.09 10 ⁻⁶	6.57 10 ⁻⁶	7.14 10 ⁻⁶
SW2A-K	5.96 10 ⁻⁶	6.39 10 ⁻⁶	7.21 10 ⁻⁶

Şekil 3.21. de 1.seri numunelerin (D1, D2, D3 ve D4) karşılaştırmalı ısı genleşme eğrileri verilmiştir. Reçetelerde Li_2O oranının artması ile beraber sinterleme başlangıcında sıvı fazın viskozitesindeki azalma kuvars çözünürlüğünü artıracak düşüncesi oluşturmuştur. Ancak bu durumu desteklemek amacı ile yapılan termal genleşme analizi sonucu bunu açık bir şekilde ortaya koyamamıştır. Yalnız kantitatif faz analizi sonuçları ise kuvars çözünümünün spodumen ilavesinin artması ile beraber arttığını desteklemektedir (Tablo 3.17).



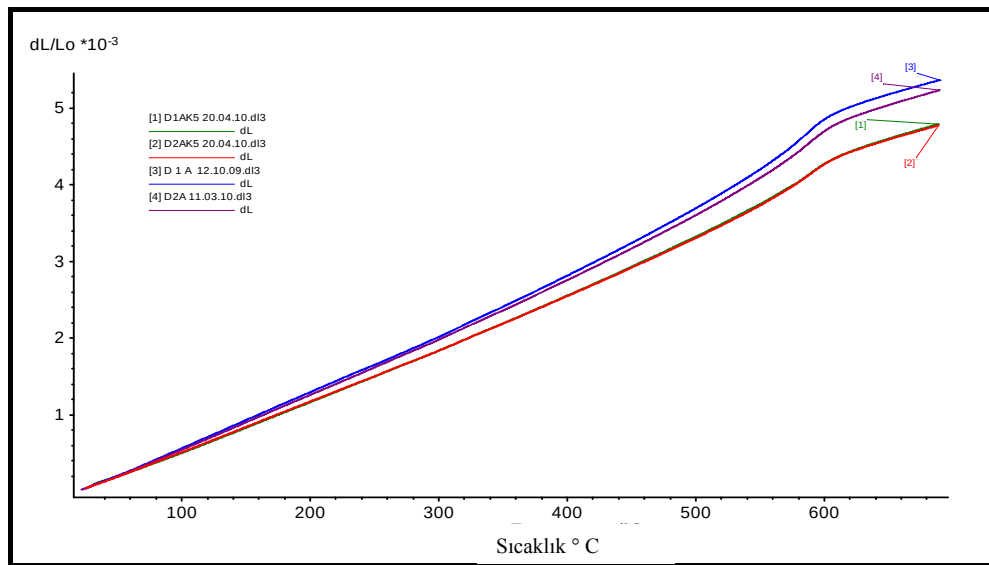
Şekil 3.21. 1. seri numunelere ait kuvars dönüşümünün olduğu sıcaklıklarda ısı genleşme eğrileri

Şekil 3.22.'de % 2 spodumen içeren bünyelerin karşılaştırmalı ısı genleşme eğrileri verilmiştir. 2.seri numuneler olan D2A, D2A-1 ve D2A-2'de kuvarsın reçetelerden çıkarılmış olmasının etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Grafikten de görüldüğü üzere kuvarsın çıkarıldığı bünyelerin termal genleşmeleri azalmıştır. Bu bünyelerde de kuvarsın azaltılması ile 1. seri numunelerdeki gibi leke dayanımının artması sağlanmıştır



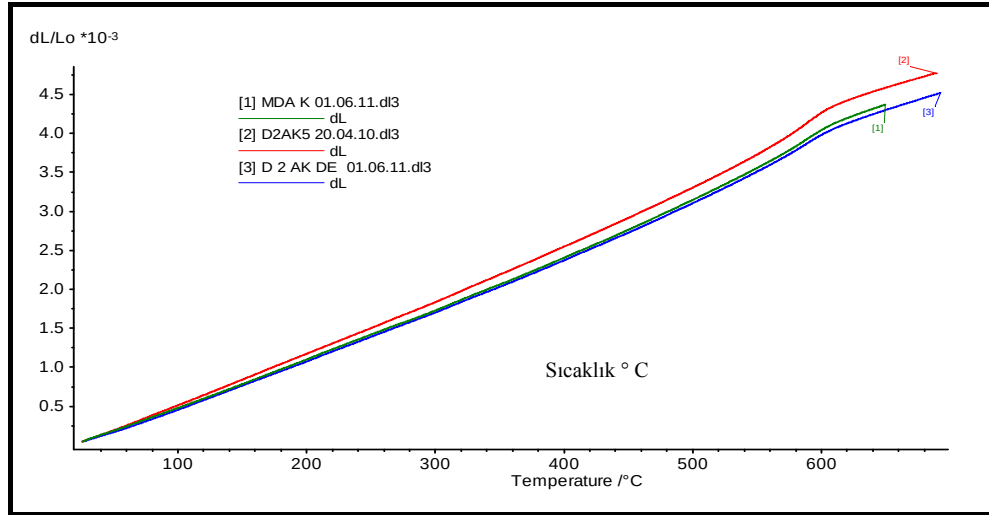
Şekil 3.22. 1. ve 2 seri numunelere ait kıyaslamalı ısı genleşme eğrileri

Şekil 3.23.a. 2. seri numuneler ile 3. seri numunelerin kıyaslamalı ısı genleşme eğrilerini göstermektedir. Grafik incelendiğinde D1AK ve D2AK bünyelerinin ısı genleşmelerinin D1A ve D2A bünyelerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni Tablo 3.2.'de görüldüğü üzere D1AK ve D2AK bünyelerinin D1A ve D2A bünyelerinden daha az kuvars içermesidir. Ayrıca D1AK ve D2AK bünyelerinin Li_2O içeriğinin de daha yüksek olması kuvars çözünümünün artmasını sağlamıştır. Termal genleşmedeki bu azalma D1AK ve D2AK bünyelerinin leke dayanımlarına da olumlu yansımıştır.



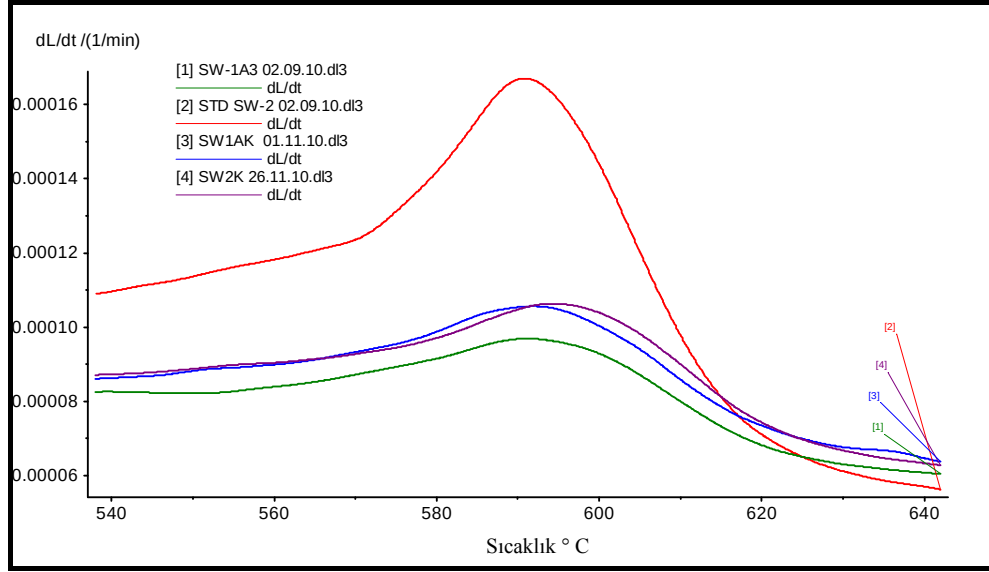
Şekil 3.23a. 2. ve 3. seri numunelere ait kıyaslamalı ısı genleşme eğrileri

3. seri numunelerden MDAK, D2AKDE ve D2AK bünyelerinin kıyaslamalı ısı genleşme eğrileri Şekil 3.23.b.'de verilmiştir. MDAK ve D2AKDE bünyelerinin daha az silika içermesi ısı genleşmelerinde azalmasına katkıda bulunmuştur. Ayrıca Eskişehir kilinin (manyezit) yüksek düzeydeki ergitici özellikleri de yine kuvars çözünümünün artmasını sağlayarak genleşme değerlerinde azalma sağlamıştır. Burada belirtilmesi gereken önemli bir hususta MDAK ve D2AKDE bünyelerinin diğer bünyelere kıyasla daha düşük miktarda kuvars içermesine rağmen leke dayanımlarının kötü çıkmış olmasıdır. Daha öncede belirtildiği üzere leke dayanımı ile yalnızca kuvars taneleri arasında bir ilişki kurulamayacağını bu verilerden de görülmektedir.



Şekil 3.23.b. 3. seri numunelere ait ısı genleşme eğrileri

4. seri numuneler STDSW, SW1A, SW1AK ve SW2AK bünyelerinin ısı genleşme eğrileri Şekil 3.24.'de verilmiştir. Bu bünyelerde de diğer bünyelerde olduğu gibi kuvars içeriğini azalması ile beraber ısı genleşme değerleri de azalmıştır.



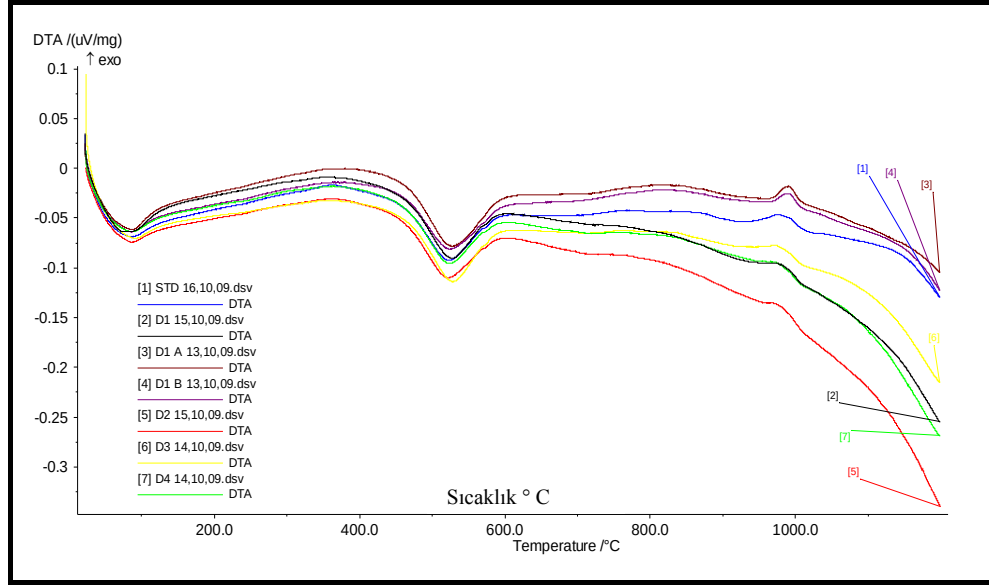
Şekil 3.24. 4. seri numunelere ait kuvars dönüşümünün olduğu sıcaklıklarda ısı genleşme eğrileri

3.2.3.3. Termogravimetrik - Difrensiyel termal analiz (TG-DTA) ile dehidrasyon ve faz değişimlerinin tespiti

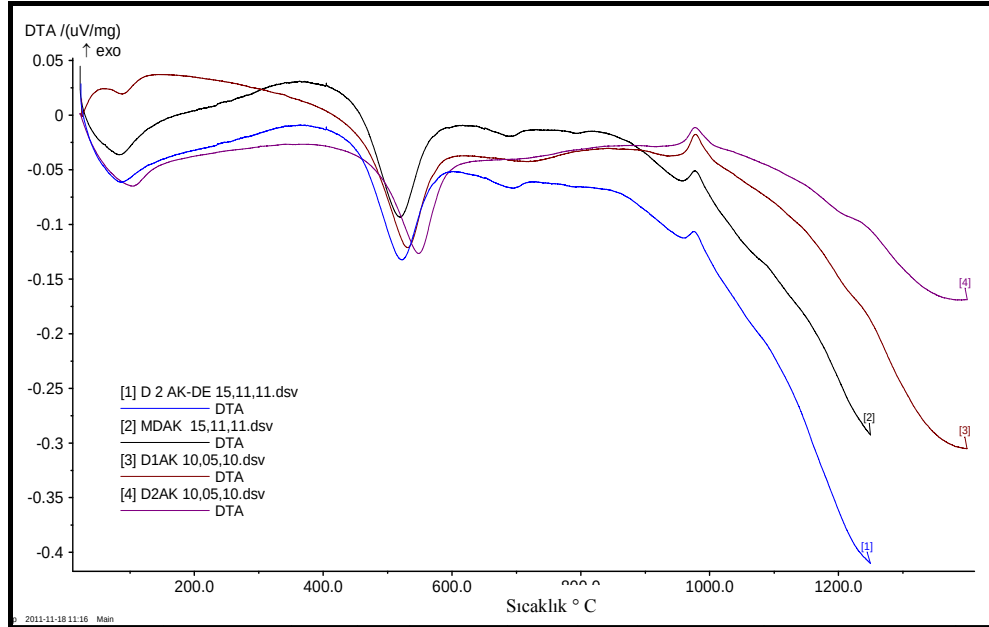
Hazırlanan bünyelerin ısı davranışlarının incelenmesi amacı ile NETZCH STA 409 PG marka DTA-TG cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.25.a. - Şekil 3.25.b.'de bünyelere ait karşılaştırmalı DTA eğrileri verilmiştir. İlk (40–100°C) ve ikinci (400–600°C) endotermik pikler sırası ile yüzey suyunun ve kristal suyunun atılması ile alakalıdır. Endotermik piklerden sonraki ilk ekzotermik (~ 1000°C) pik kristal oluşumunu göstermektedir. Bu sıcaklıkta metakaolen dekompozisyonu gerçekleşerek Al-Si spinel oluşmakta ayrıca amorf silika ve ilk müllit oluşumu başlamaktadır [7, 12, 13].

1. ve 2. Seri numunelere ait kıyaslamalı TG-DTA grafikleri incelendiğinde STD bünyenin yüzey suyunu atıldığı sıcaklığın 87°C olarak tespit edilmiştir. Kristal suyun uzaklaştığı sıcaklık ise 522°C'dir. Bu bünye için spinel oluşum sıcaklığı da 976°C olarak tespit edilmiştir. D1 bünyesi için yapılan TG-DTA analizi sonuçlarına göre yüzey suyunun atıldığı sıcaklık 87°C, kristal suyun uzaklaştığı sıcaklık 523°C ve Al-Si spinel fazının oluşum sıcaklığı ise 976°C'dir. D2 bünyesinin yüzey suyunun uzaklaştığı sıcaklık 86°C, kristal suyunun uzaklaştığı sıcaklık ise 522°C ve spinel oluşum sıcaklığı da 969°C olarak tespit

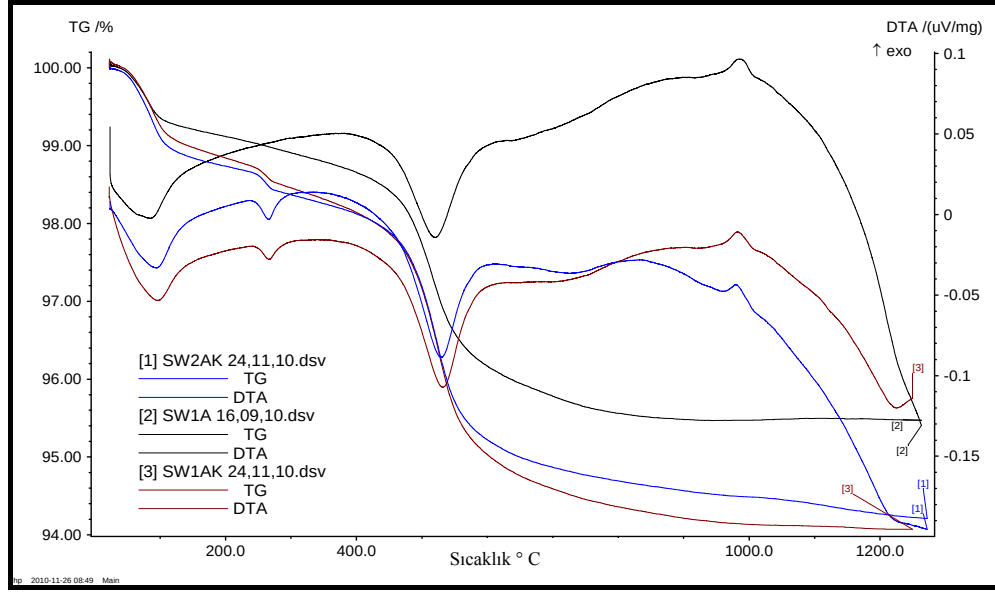
edilmiştir. D3 ve D4 bünyeleri için de yüzey suyunun atıldığı sıcaklık 92°C ve 88°C, kristal suyunun uzaklaştığı sıcaklık 528°C ve 524°C ve spinel oluşum sıcaklığı da 970°C ve 976°C’dir.



Şekil 3.25.a. 1. ve 2 seri numunelere ait karşılaştırmalı DTA eğrileri



Şekil 3.25.b. 3. seri numunelere ait karşılaştırmalı DTA eğrileri



Şekil 3.25.c. 4. seri numunelere ait kıyaslamalı DTA eğrileri

3.2.3.4. Optik dilatometre ile sinterleme davranışlarının incelenmesi

Hazırlanan bünyelerin sinterleme davranışlarının incelenmesi için ODHT-HSM (1600/80) marka temassız dilatometre cihazı kullanılmıştır. Bünyelere ait karşılaştırmalı sinterleme eğrileri Şekil 3.26 de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi bünyelerin genleşmesi $\sim 900^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar devam etmektedir. $\sim 573^{\circ}\text{C}$ 'deki keskin yükseliş α - β kuvars dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra genleşme yavaşça azalmakta ve sinterleme $\sim 900^{\circ}\text{C}$ 'den sonra başlamaktadır. Şekil 3.26. de spodumen ilavesi ile beraber küçülme oranlarının da artış görülmektedir. Bu durum Li^{+} iyonlarının aşırı hareketliliğinden dolayı viskozitenin hızlı bir şekilde düşmesine neden olup sıvı fazın taneleri daha kolay ıslatmasını sağlayarak tanelerin çözünüm hızını artırır. Bu durum ise yoğunlaşma hızının artmasını sağlar. Şekil 3.27. D1 ve STD bünyelere ait 1240°C 'de kademeli olarak yapılan dilatometrik analizi göstermektedir. Spodumen ilavesi ile beraber sinterlemenin daha erken ve daha hızlı gerçekleştiği bu şekilden de görülebilmektedir. Kompozisyonlardan kuvarsın azaltılması amacı ile yapılan çalışmalar sonucunda D1A ve D2A bünyelerinden geliştirilen D1A-K ve D2A-K bünyelerine ait sinterleme davranışlarını gösteren grafikler Şekil 3.28. ve Şekil

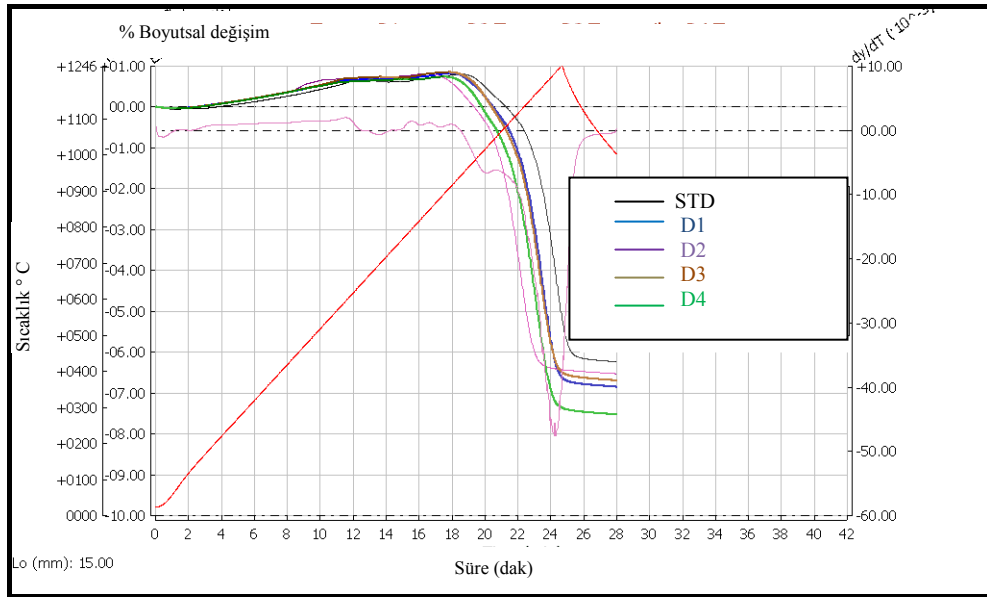
3.29.'de verilmiştir. Şekil 3.28. D1, D1A ve D1A-K bünyelerine ait kademeli olarak uygulanmış karşılaştırmalı sinterleme eğrilerini göstermektedir. Reçetelerden kuvarsın çıkarılması ile daha kolay ve geniş bir sinterleme aralığında pişen bünyeler elde edilmiştir. Farklı kompozisyonlardaki D1A ve D1AK bünyeleri incelendiğinde D1A bünyesi D1AK bünyesinden daha erken sıfır su emme değerine ulaşmış olmasının nedeni Tablo 3.2.'de verilen oksit oranları incelendiğinde de görüldüğü üzere D1A bünyesinin N/K oranı D1AK bünyesine göre daha yüksek olması sayesinde ötektik sıcaklığını aşağıya çekmiş buda D1A'nın daha erken sıfır su emmeye ulaşmasını sağlamıştır. Diğer yandan, D1AK bünyesi de K_2O miktarındaki artışla beraber N/K oranının düşük olması neticesinde daha geniş bir sinterleme aralığı göstermiştir. Buna benzer bir durum da Şekil 3.29.a.'da D2A ve D2AK bünyeleri içinde tespit edilmiştir. D2A bünyesinin N/K oranı D2AK bünyesine göre daha yüksek olması bu bünyenin daha erken sinterlenmesine neden olurken D2AK bünyesinde yüksek K_2O oranı daha geç ama daha geniş bir sinterleme aralığı sağlamıştır. D1AK ve D2A K bünyelerinde geniş bir sinterleme aralığının mevcudiyeti lekelenme direnci hususunda önemli kazanımları beraberinde getirmiştir. Özellikle geniş sinterleme aralığı; bünyeden porozitenin uzaklaştırılabilmesi için ve/veya yeterli bir por aspekt oranına sahip porların elde edilmesi için yeterli zamanı sağlamıştır [56–60].

Şekil 3.29.b. farklı tane boyut dağılımlarına sahip D2A, D2A1 ve D2A2 bünyelerine ait karşılaştırmalı sinterleme hızı eğrilerini göstermektedir. Porselen karo üretimi birçok aşamanın birleşmesi ile gerçekleşen bir üretim prosesidir. Bu yüzden her bir basamak dikkatli bir şekilde incelenmeli ve takip edilmelidir. Öğütme aşaması da son ürünün özelliklerini etkileyen önemli bir basamaktır. Öğütme süresinin artması ile elde edilen ince tane boyutu sayesinde yüzey alanı artacak aynı zaman da eğimlilik de artacaktır. Eğimliliğin artması sonucunda da eğimliliğin az olduğu yöne doğru yani kimyasal potansiyel enerjinin az olduğu yere doğru malzeme taşınımı artarken eğimliliğin fazla olduğu yöne doğru da boşluk konsantrasyonu hareketi olacak, bu da sistemin daha hızlı bir şekilde yoğunlaşmasını sağlayacaktır [14,17]. Bu bağlamda tane boyutun sinterleme kinetikleri üzerine etkisi Şekil 3.29.b.'de açık bir şekilde görülmektedir.

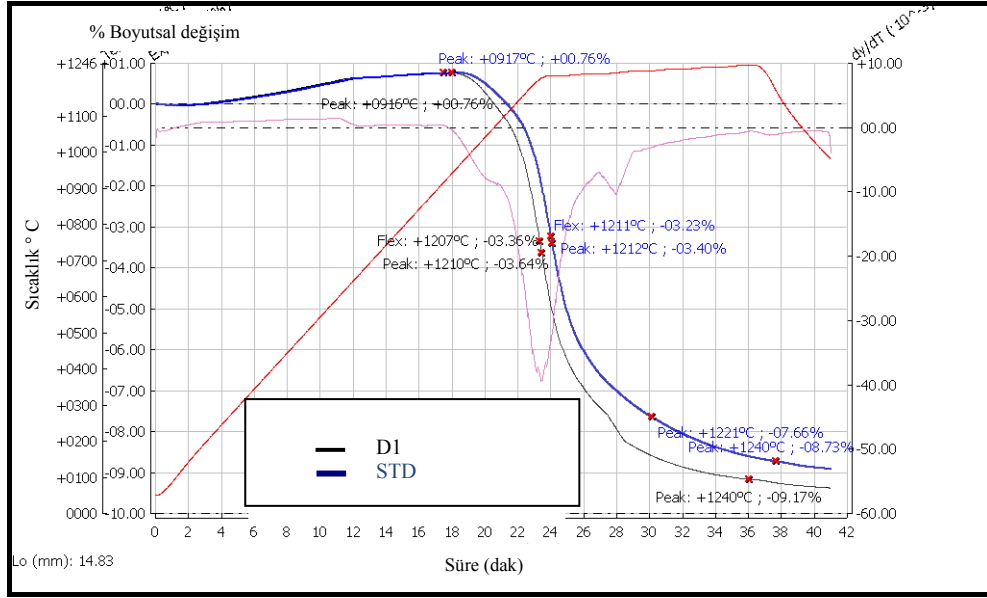
Bünyelerin sinterleme hızlarını gösteren Tablo 3.7. incelendiğinde de tane boyutu en kaba olan D2A2 bünyesinin kendi aralarında en yavaş sinterlenen bünye olduğu en ince tane boyutun sahip D2A bünyesinin de kendi aralarında en hızlı sinterlenen bünye olduğu görülmektedir.

Şekil 3.29.c. Eskişehir kili (manyezit) (MD2AK) ve dolomit (D2AKDE) ilaveli bünyelerle D2AK bünyesinin karşılaştırmalı sinterleme eğrilerini göstermektedir. Grafığe göre dolomit ilaveli bünye daha hızlı sinterlenen ve daha fazla küçülme gösteren bünyedir. Eskişehir kili ilaveli bünye de başlangıçta en önce sinterlemeye başlayan bünye olmuştur ve aynı zaman da en erken sıfır su emmeye ulaşan bünye olmuştur. Burada etkin olan parametre kuvars çözünürlüğüdür. MD2AK bünyesinde kuvars çözünürlüğü artması ile beraber viskozite de artmış buda sinterlemenin yavaşlamasına neden olmuştur [63–65].

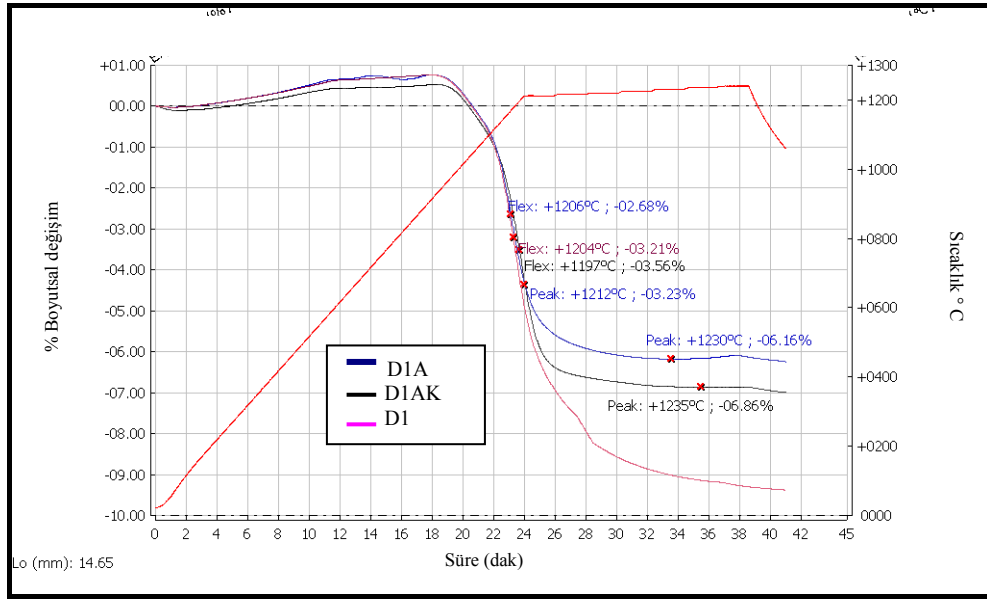
Şekil 3.30.a-b süper beyaz bünyelere ait karşılaştırmalı sinterleme eğrilerini göstermektedir. Şekil 3.30.a.'da ağırlıkça %1 spodumen ilavesi ile beraber sinterleme hızının STD bünyeye kıyasla daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 3.30.b.'de ise ağırlıkça %2' lik spodumen ilavesi ile STD bünyeye benze bir sinterleme davranışı göstermesine rağmen sıfır su emme noktasına sadece SW2A-K bünyesinin ulaşabildiği görülmektedir.



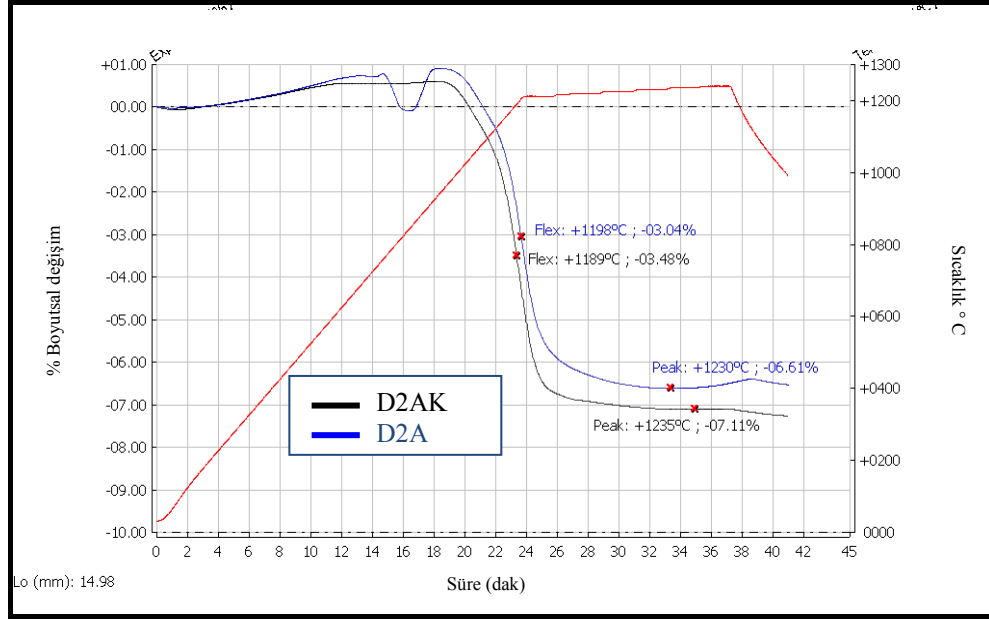
Şekil 3.26. Std, D1,D2,D3 ve D4 bünyelerine ait karşılaştırmalı sinterleme eğrileri



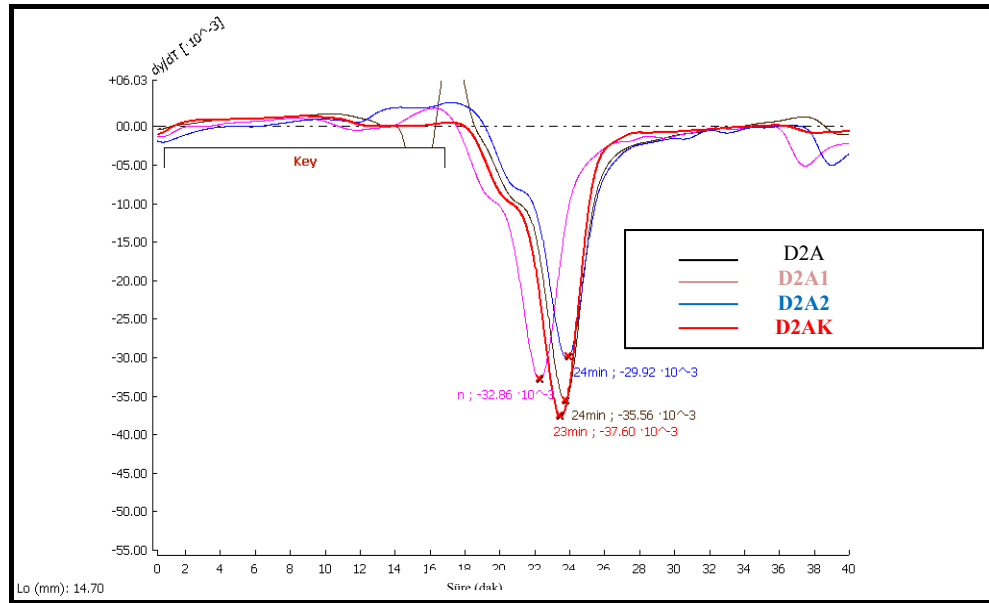
Şekil 3.27. Std ve D1 bünyelerine ait kademeli olarak uygulanmış karşılaştırmalı sinterleme eğrileri



Şekil 3.28. D1, D1A ve D1A-K bünyelerine ait kademeli olarak uygulanmış karşılaştırmalı sinterleme eğrileri



Şekil 3.29.a. D2Ave D2A-K bünyelerine ait kademeli olarak uygulanmış karşılaştırmalı sinterleme eğrileri

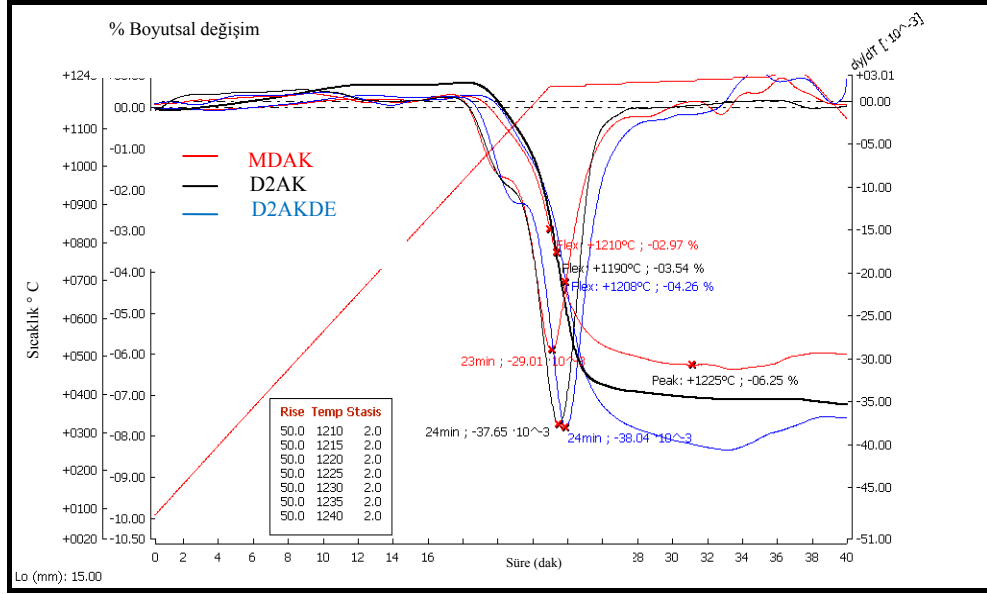


Şekil 3.29.b. D2A, D2A-1 ve D2A-2 bünyelerine ait kademeli olarak uygulanmış karşılaştırmalı sinterleme hızı eğrileri

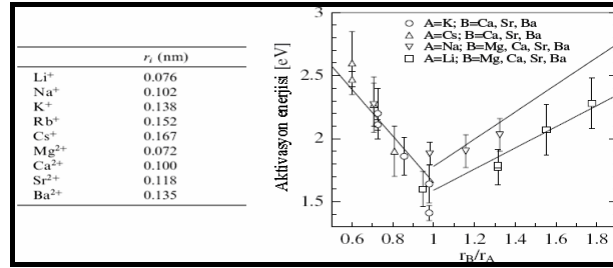
Kirchheim, karışık alkali-toprak alkali-silikat camlarında kullanılan iyon boyutuna bağlı olarak iyonların hareketliliğini ve toprak alkali iyonların difüzyon aktivasyon enerjileri üzerine bir çalışma yapmıştır [12]. Bu çalışmada Kirchheim

birbirine yakın iyon çaplarında toprak alkali/alkali oksit kullanılması ile difüzyon aktivasyon enerjisinin düştüğünü belirlemiştir. Sekil 3.29.d’de verilen grafikte görüldü gibi en düşük aktivasyon enerjisi $r_B/r_A = 1$ olduğu durumda elde edilmistir. Burada; r_B toprak alkali iyon çapı, r_A alkali iyon çapıdır. Sistemde $r_B/r_A > 1$ olduğuunda, alkali iyonların boyutu azaldığında silika/oksijen ađ yapısının boyutu da küçülmektedir. Daha dar silika/oksijen ađ yapısında ise daha hareketli olan toprak alkali iyonlardan daha büyük boyutta olanların bulunması ise hareketliliklerini azaltmaktadır. $r_B/r_A < 1$ olduğuunda ise, alkali ve toprak alkali iyonların arasındaki boyut farklılığının fazla olması sistemde daha büyük enerji farklılıklarına neden olur bu da gereken aktivasyon enerjisinin artacağı anlamına gelmektedir. Dolayısıyla karışık alkali – toprak alkali silikat camlarında birbirine yakın boyutlarda alkali–toprak alkali oksitler kullanıldığında, $r_B/r_A = 1$ olduğuunda, toprak alkali oksitlerin difüzyon aktivasyon enerjileri azalmaktadır [12].

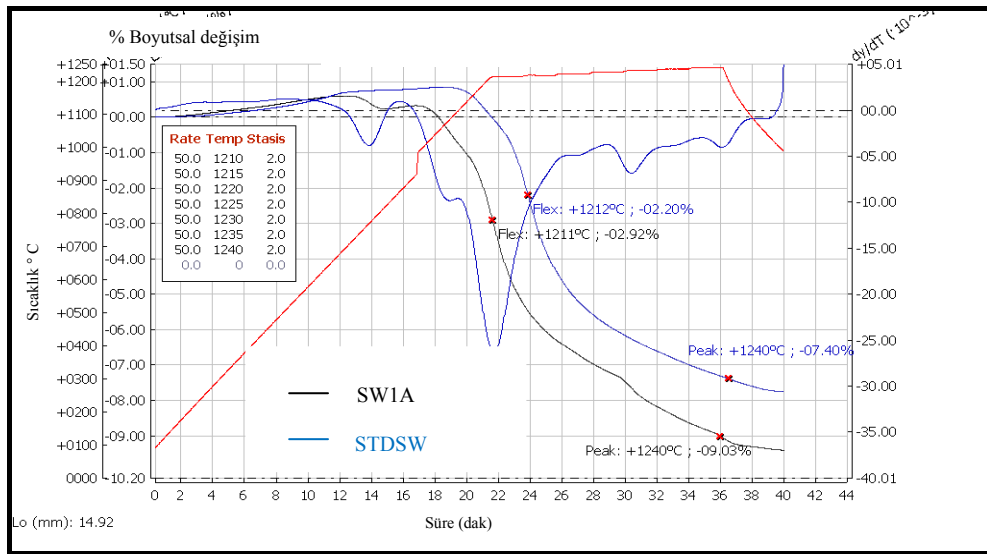
şekil 3.29.c. de MgO/CaO oranı üzerine geliştirilen kompozisyonların optik dilatometre cihazı ile elde edilmiş sinterleme eğrileri incelendiğinde, Eskişehir kili içeren MDAK bünyesinde, MgO ‘in etkisi net bir şekilde görülebilmektedir. MgO tek başına sinterleme kinetiklerini artırmıştır ve bünye daha hızlı ve erken sinterlenmiştir. Benzer durum D2AK bünyesi içinde aynıdır. Diğer taraftan D2AKDE bünyesinde, MgO ve Li₂O içeren sisteme CaO’ın girmesi ile alkali ve toprak alkali iyon çapları arasındaki fark artmıştır. Buda gerekli olan aktivasyon enerjisinin artmasına neden olmuş sonuçta da D2AKDE bünyesi daha geç sinterlenmiştir. Kirchheim’in yaptığı çalışmadan elde edilen bilgiler ve yapılan bu çalışma ile de toprak alkali ve alkali iyonların çaplarının oranı yakın olduğu zaman sinterlemenin daha hızlı ve erken olduğu bir kez daha edilmiştir.



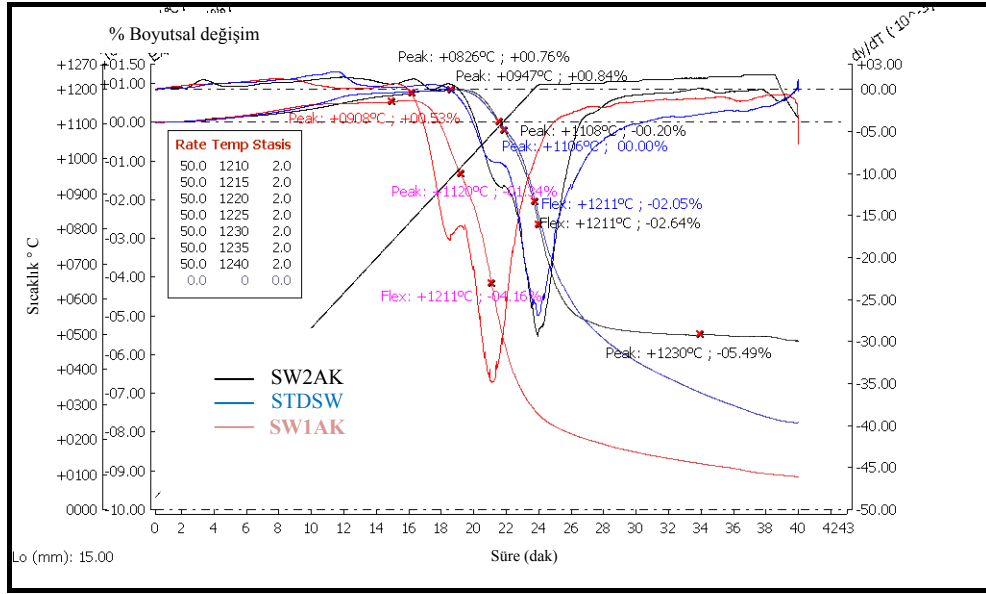
Şekil 3.29.c. D2AK ve D2AK-DE-MDAK bünyelerine ait kademeli olarak uygulanmış karşılaştırmalı sinterleme eğrileri



Şekil 3.29.d. $\text{A}_2\text{O}_2\text{BO}_4\text{SiO}_4$ sisteminde kullanılan toprak alkali iyon (B^{+2}) ve alkali iyon (A^+) çaplarına göre değişen toprak alkali iyonların aktivasyon enerjileri [12]



Şekil 3.30.a. STD-SW ve SW1A bünyelerine ait kademeli olarak uygulanmış karşılaştırmalı sinterleme eğrileri



Şekil 3.30.b. STD-SW, SW1A-K ve SW2A-K bünyelerine ait kademeli olarak uygulanmış karşılaştırmalı sinterleme eğrileri

Tablo 3.7. Bünyelere ait sinterleme hızları (dy/dT)

	Flex noktasında Sinterleme Hızı (dy/dT).10 ⁻³
STD	37.89
D1	46.61
D2	44.58
D3	44.03
D4	45.78
D1A	31.84
D1B	33.52
D1AK	35
D2AK	37.60
D2A	35.56
D2A1	32.86
D2A2	29.92
STDSW	25.31
SW1A	26.19
SW1AK	33.16
SW2AK	27.50
S30	33.50
MDAK	29.01
D2AKDE	38.02

3.2.3.5. Piroplastik deformasyon eğilimi ve viskozite tespiti

Pişmiş porselen bünyeler % 50–65 arasında camsı faz içermektedir [51]. Camsı faz kalıntı ve yeni kristal fazlar arasında bağ oluşmasını sağlamaktadır

[34]. Vitrifikasyon süresince olan en önemli sorun yüksek sıcaklıklarda viskozitenin düşmesidir [34]. Bu olay malzemelerin kendi ağırlığı altında deforme olmalarına neden olmaktadır. Toplam alkali içeriği, potasyum/ sodyum alkali oranı, serbest kuvars miktarı ve tane boyut dağılımı piropplastik deformasyon eğilimini etkileyen önemli parametrelerdir [34, 67–73].

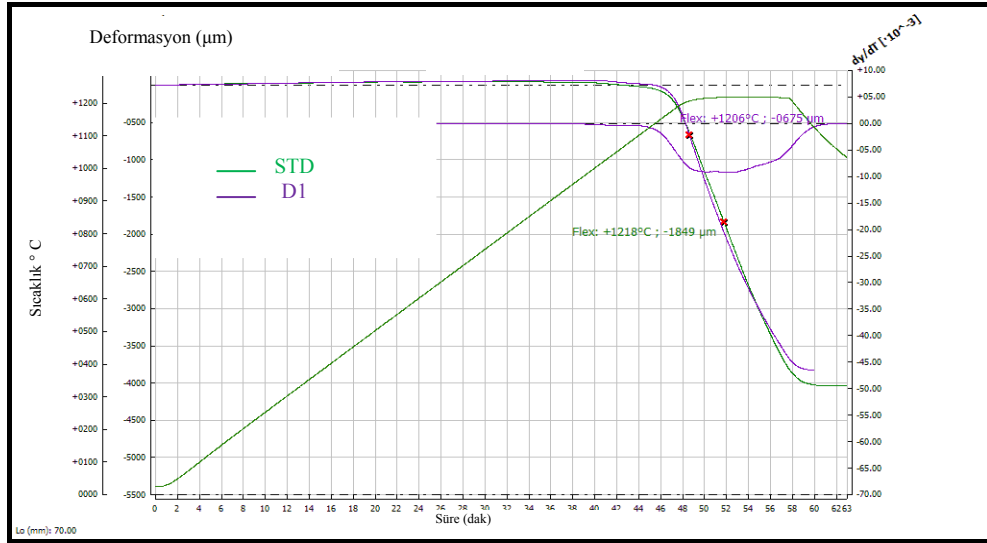
Porselen karoların sinterleme mekanizması pişirim esnasında gerçekleşen yavaş reaksiyonlarla olmaktadır. Bu reaksiyonlar camsı faza dağılmış halde bulunan anisotropik tanelerle beraber mikroyapının oluşmasını sağlarlar [66]. Porselen bünyelerin final yapısını belirleyen 3 önemli parametre vardır. Bunlar, müllit oluşumu, kısmi kuvars çözünümü ve bulk matriksin homojenliğidir. Bu parametrelerin hepsi de pişirim esnasında alkali iyon difüzyonundan etkilenmektedir [66]. Küp benzeri şekli ile tanımlanan birincil müllit taneleri kaolinin parçalanması neticesi ile oluşmaya başlarken, ikincil müllit taneleri de kalıntı kil veya kalıntı kuvars içine nüfuz etmiş feldispatlardan oluşmaktadır. Daha ileriki aşamalarda sıvı fazın alkali iyonlarınca (Na^+ , K^+) zenginleşmesi ile viskozitesi azalır bu sayede çekirdeklenmelerle beraber kristallenmeler artarak devam eder. Ayrıca Al^{+3} iyonlarının eriyik içinde bulunan kuvars tanelerine difüzyonu da ikincil müllit tanelerinin oluşumu için önemlidir. Müllit oluşumu ayrıca kaolinin yüzey boşluklarında bulunan feldispat eriyiklerinde de gözlemlenmektedir. Kalıntı kil tanelerine penetre olmuş feldispat ikincil müllit oluşumu ve kuvars tanelerinin çözünmesine neden olmakla beraber ayrıca matriks içindeki diğer kristaller arasında ara yüzey temasını da geliştirmektedir [66].

Özellikle sinterlemenin başlaması ile beraber kuvars çözünürlüğü ve müllit oluşumu piropplastik deformasyon analizlerinde önemli rol oynamaktadır. Daha önce belirtildiği gibi sinterlemenin ileri aşamalarında alkali iyonları ile sıvı fazın viskozitesinin azalması ile başlangıçta piropplastik deformasyon eğilimi artarken, müllit oluşumunun hızlanması bunu takiben kuvars çözünürlüğünün artması viskozitede artışa neden olur buda bünyenin kendini daha kolay taşımasını sağlar ve deformasyon eğilimini azaltıcı yönde etki yapar.

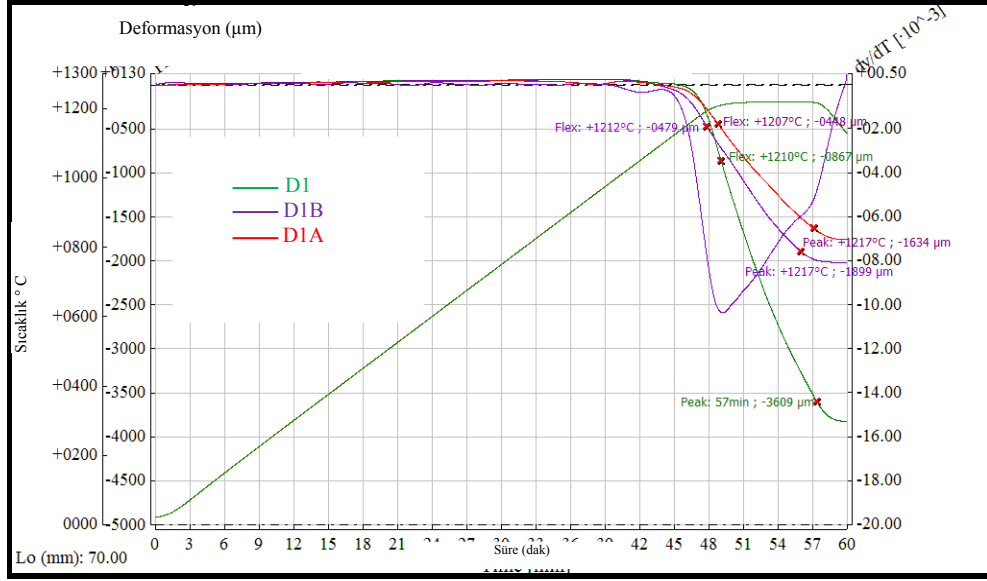
Şekil 3.31. D1 ve STD bünyelere ait fleksimetre analizi eğrilerini göstermektedir. Spodumen ilavesi ile beraber deformasyon gelişimi olumlu yönde geliştiği gözlemlenmiştir. Özellikle D1A ve D2A gibi kuvarsın çıkarılmış olduğu

bünyelerde viskozite değerlerinin diğer bünyelere kıyasla yüksek olması bu ve bu bünyelerden elde edilmiş bünyelerin piroplastik deformasyon eğilimlerinin azalmasına diğer bir değişle kendi ağırlığı altında deforme olma eğilimlerini azaltmıştır.

Şekil 3.31 de STD bünye ile D1 bünyesinin karşılaştırmalı piroplastik deformasyon eğrileri verilmiştir. Bu grafikte özellikle dikkati çeken nokta D1 bünyesinin başlangıçta spodumen ilavesinin de etkisi ile daha hızlı deformasyona uğramasına rağmen fleks noktasından sonra bu eğilim azalmasıdır. Bu duruma neden olan ana faktör daha önce ifade edildiği gibi kuvars çözünürlüğü ve müllit oluşumudur. Müllit oluşumu sistemin kendini taşıması için gerekli mukavemeti sağlayarak bunu yaparken kuvarsın sıvı faz içerisinde belirli bir doyum noktasına kadar çözünmesi neticesinde de viskozite artmış, buda yine piroplastik deformasyon eğilimini azaltmıştır [66-73].

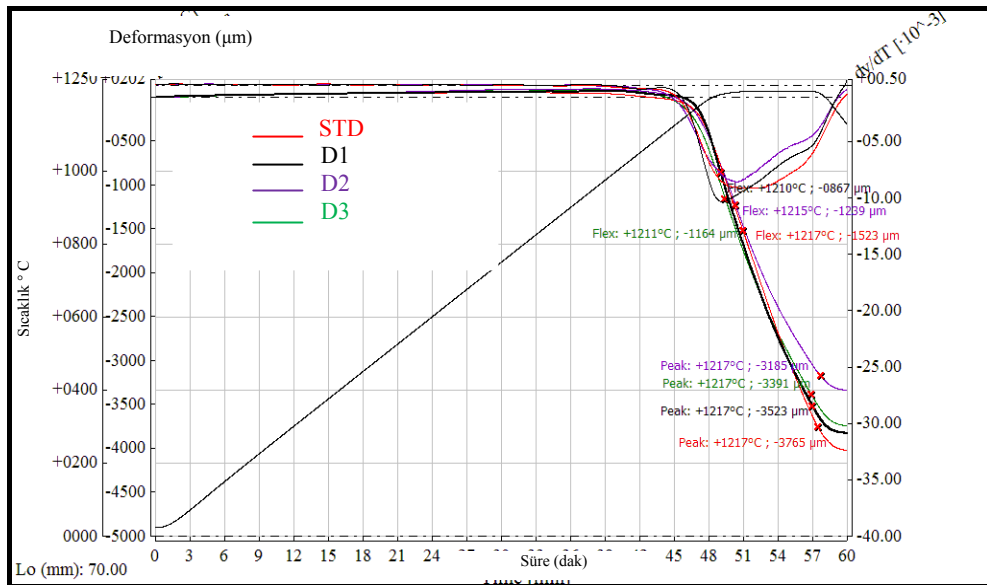


Şekil 3.31. Std ve D1 bünyelerinin karşılaştırmalı fleksimetre eğrileri



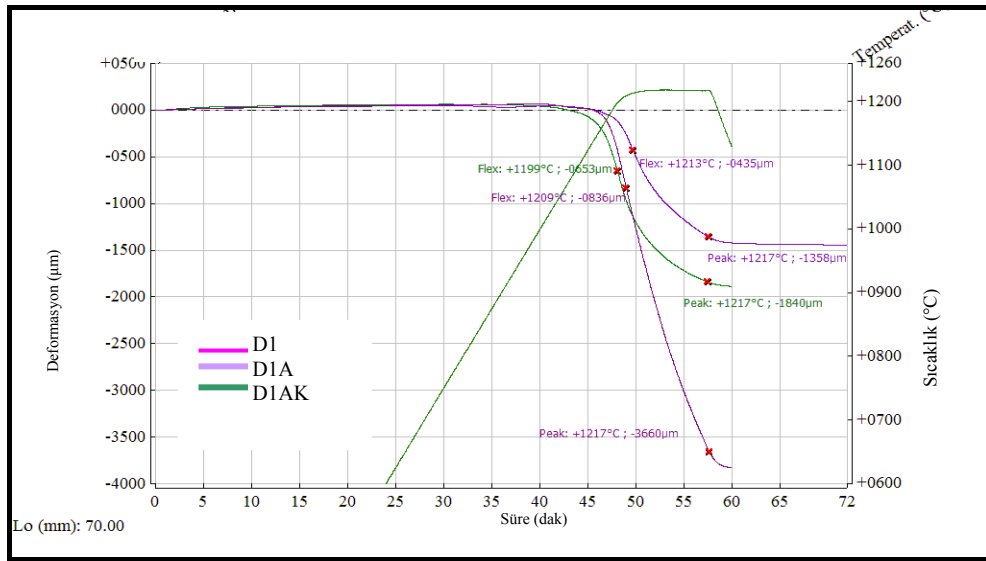
Şekil 3.32. D1, D1B ve D1A bünyelerinin karşılaştırmalı fleksimetre eğrileri

Şekil 3.33. STD, D1, D2 ve D3 bünyelerine ait pyroplastik deformasyon eğrilerini göstermektedir. Bu grafikte de Şekil 3.31’de olduğu gibi spodumen ilavesi ile birlikte viskozitenin azalması ile D1, D2 ve D3 bünyeleri STD bünyeye göre daha hızlı bir şekilde pyroplastik deformasyona uğramıştır. Deformasyonun en hızlı olduğu flex noktasından sonra da bu bünyelerde deformasyon eğiliminin STD bünyeye göre azalmıştır. Bu duruma da etki eden ana parametre viskozitedeki artış ve müllit oluşumudur [66–73].



Şekil 3.33. D1, D2 ve D3 bünyelerinin karşılaştırmalı fleksimetre eğrileri

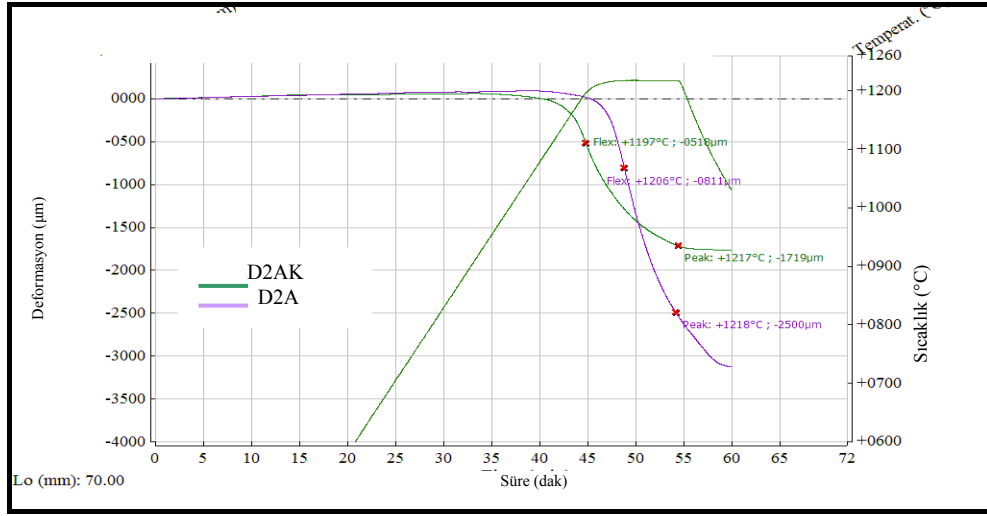
Şekil 3.34 ağırlıkça %1 spodumen içeren bünyelerin karşılaştırmalı piroplastik deformasyon eğrilerini göstermektedir. Grafikten de görüldüğü üzere deformasyon eğilimi en düşük bünye D1A bünyesidir. Tablo 3.2. incelendiğinde de görüleceği gibi S/L ($\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$) oranı en düşük olan yani Li_2O içeriği en fazla olan D1AK bünyesidir. D1AK bünyesinde Li_2O in yüksek ergitici özelliği neticesinde sıvı fazın viskozitesi D1 ve D1A bünyesine kıyasla daha fazla düşmüştür. Bu durum da sinterlemenin ilk aşamalarında D1AK bünyesinin diğer bünyelerden daha fazla deformasyona uğramasına neden olmuştur. Sinterlemenin sonraki aşamalarında ise kuvars çözünümünün artması ve yeni kristallerin oluşması neticesinde sıvı fazın viskozitesinin artması ile D1A ve D1AK bünyeleri D1 bünyesine kıyasla daha az deforme olmuştur.



Şekil 3.34. D1, D1A ve D1A-K bünyelerinin karşılaştırmalı fleksimetre eğrileri

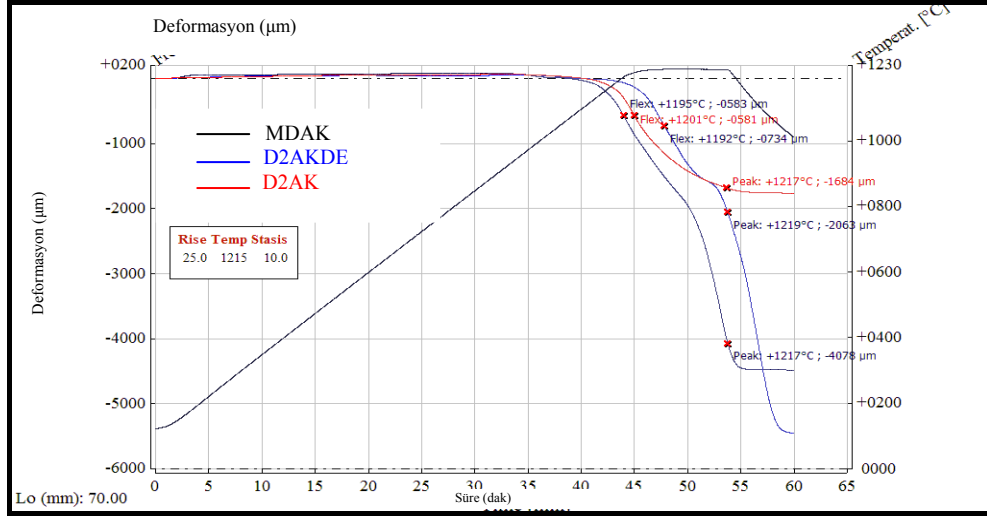
Şekil 3.35.a da D2A ve D2AK bünyelerine ait karşılaştırmalı deformasyon eğrileri verilmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi spodumen ilaveli bünyelerde S/L oranının sinterleme davranışları üzerine etkin olan birincil parametre olduğu burada da görülmektedir. Özellikle sinterlemenin ilk aşamalarında Li_2O içeriği daha öncede belirtildiği gibi sıvı fazın viskozitesini azaltıcı yönde etkiler yapmaktadır. D2AK bünyesi D2A bünyesine kıyasla Li_2O 'in etkisi ile daha önce deforme olmaya başlarken sinterlemenin ileriki safhalarında

kuvars çözünümü ve kristal (müllit) oluşumları neticesinde viskozitedeki artış ile beraber daha az deforme olmuştur.



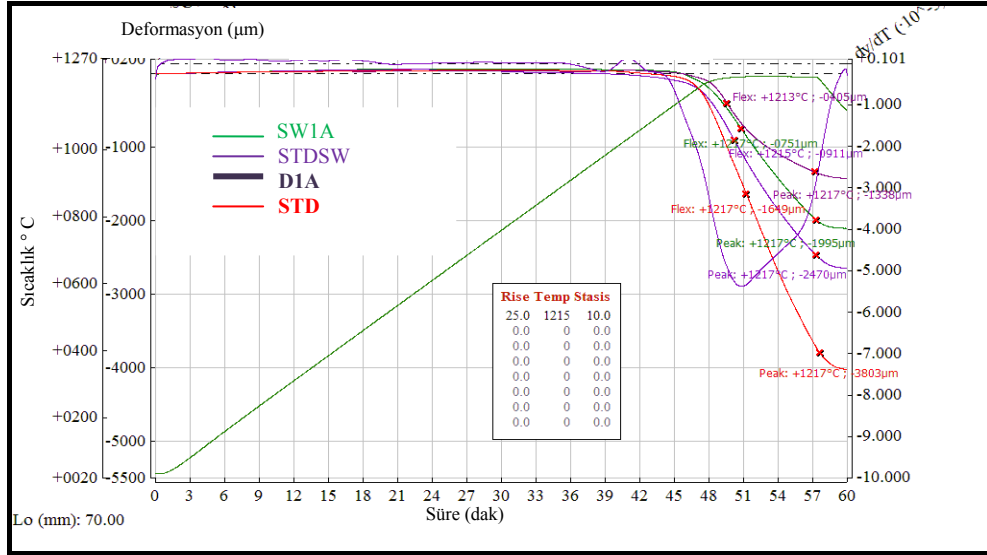
Şekil 3.35a. D2A ve D2A-K bünyelerinin karşılaştırmalı fleksimetre eğrileri

Eskişehir kili (manyezit), dolomit ve spodumen içeren bünyelerin karşılaştırmalı piropplastik deformasyon eğrileri şekil 3.35.b. de verilmiştir. Ağırlıkça % 2 manyezit içeren MDAK bünyesinin diğer bünyelerden daha önce deforme olmaya başladığı grafikten görülmektedir. D2AKDE bünyesi ise bünyeler arasında en geç deforme olmaya başlayan bünye olmasına rağmen analiz sonucunda en fazla deformasyona uğrayan bünye olmuştur. D2AKDE bünyesinin geç deformasyona uğramasının nedeni bu bünyelerin sinterleme davranışlarının anlatıldığı bölümde de bahsedildiği üzere Mg^{+2} ve Li^{+1} gibi birbirine yakın iyon çaplı bir sisteme Ca^{+2} gibi daha büyük iyonun girmesi ile sinterleme kinetiklerini olumsuz etkilemesidir.

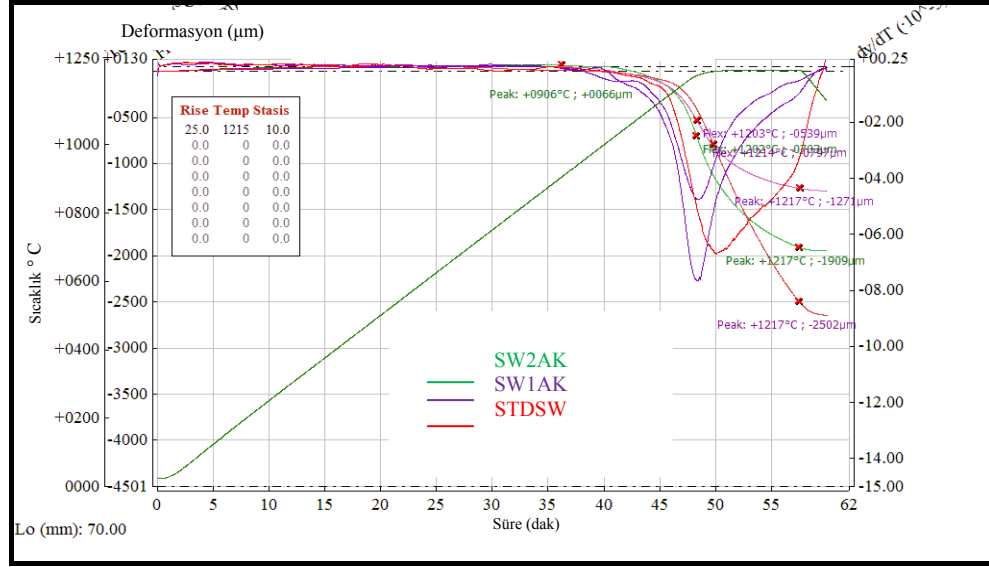


Şekil 3.35b. MD2AK, D2AKDE ve D2A-K bünyelerinin karşılaştırmalı fleksimetre eğrileri

Süper beyaz bünyelerin fleksimetre ile deformasyon eğilimlerini gösteren grafik Şekil 3.36.a-b de görülmektedir. Süper beyaz bünyelerde de kuvarsın reçeteden çıkarılması ile beraber piropplastik deformasyon eğilimleri STD bünyeye kıyasla azalmıştır. Tablo 3.8 ve 3.9 fleks ve tepe sıcaklıklarındaki viskozite değerlerini ve bünyelerin piropplastik deformasyon indekslerini göstermektedir.



Şekil 3.36.a. STD, D1A, STD SW ve SW1A bünyelerinin karşılaştırmalı fleksimetre eğrileri



Şekil 3.36.b. STDSW, SW1A-K ve SW2A-K bünyelerinin karşılaştırmalı fleksimetre eğrileri

1.seri numunelere ait fleks ve tepe sıcaklıklarında viskozite değerleri Tablo 3.8.a da verilmiştir. Artan oranlarda spodumen ilavesi ile beraber sinterlemenin ve deformasyonun en hızlı olduğu fleks noktasından itibaren kuvars çözünümünün artması ile beraber viskozitede standart bünyeye kıyasla bir artış tespit edilmiştir. Ayrıca kuvars çözünümüne paralel olarak viskozitedeki bu artış ile beraber müllit oluşumunun piropplastik deformasyon indekslerinde azalma sağladığı belirlenmiştir (Tablo 3.9.a). Bu seri numunelerde spodumen ilavesi ile beraber standart bünyeye kıyasla viskozitede artış tespit edilmiş olup diğer yandan da kendi aralarında bir tutarsızlıkta tespit edilmiştir. D1 bünyesinde fleks noktasında viskozite değeri artarken D2 bünyesinde ise viskozite D1 bünyesine kıyasla düşmüştür. Bu durumun nedeni D2 bünyesinin başlangıç tane boyutunun D1 bünyesine göre daha ince olmasıdır. D2 bünyesinin tane boyutunun daha düşük olması viskoz sinterlemenin itici gücü olan yüzey alanının artmasına, bunun sonucu olarak ta tanelerin daha kolay ısıtılmasını ve kuvars ve albit tanelerinin çözünüm hızının artmasını sağlamıştır. Tane çözünümünün artması ile beraber D2 bünyesinin tepe sıcaklığındaki viskozite değeri de diğer bünyelere kıyasla yükselmiştir. Bünyelere ait piropplastik deformasyon değerlerinin verildiği Tablo 3.9.a. incelendiğinde fleks noktasından itibaren D2 bünyesinin düşük viskozitesinin de etkisi ile beraber özellikle D1 ve STD bünyeye kıyasla daha yüksek bir piropplastik deformasyon eğilimi gösterdiği görülmektedir. Ancak

kuvars ve albitin çözünerek sıvı faza geçmeye başlaması ile beraber viskozitedeki artış özellikle D2 bünyesinde tepe sıcaklığındaki viskozitenin de yükselmesini sağlayarak bu bünyenin diğer bünyelere kıyasla daha az deformasyon eğilimi göstermesini sağlamıştır.

Tablo 3.8.a. 1. seri numunelere ait fleks ve tepe sıcaklıklarında viskozite

Numune	Flex Sıcak. (°C)	Tepe Sıcak. (°C)	Flex Def. (cm)	Tepe Def. (cm)	Def. Hızı (dy/dT) $\cdot 10^{-3}$	η_{Flex} (GPa.s)	η_{tepe} (GPa.s)	$\log \eta_{\text{flex}}$ (Pa.s.)	$\log \eta_{\text{tepe}}$ (Pa. s.)
STD	1217	1217	0.1708	0.3634	9.15	1.251	0.784	9.097	8.894
STD-1225	1227	1227	0.1717	0.373		1.277	0.814	9.106	8.910
D1	1210	1217	0.0867	0.3609	8.09	1.991	0.824	9.299	8.916
D1-1225	1217	1227	0.1194	0.4234		1.067	0.520	9.028	8.716
D2	1215	1217	0.1169	0.3006	8.40	1.459	0.873	9.164	8.941
D3	1211	1217	0.1164	0.3391	9.21	1.584	0.870	9.199	8.939

2. seri numunelere ait viskozite ve piroplastik deformasyon indeksleri Tablo 3.8.b. ve Tablo 3.9.b. de verilmiştir. Reçetelerden kuvarsın çıkarıldığı bu bünyelerde viskozite değerlerinin 1. seri numunelere kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Burada yine sistemden kuvarsın çıkarılmış olmasına rağmen kil2 ve kaolin1 gibi hammaddelerden kalıntı olarak kuvars gelmektedir. Bu kalıntı kuvarsların ve albitin (Şekil 3.17.a.) sıvı faz içerisinde çözünmesi yine viskoziteyi yükseltecek şekilde etki yapmaktadır. Kantitatif analiz sonuçlarının verildiği Tablo 3.17 de tespit edildiği üzere 2. seri numunelerin müllit miktarları da 1. seri numunelere göre yüksektir. Yüksek viskozite değerleri ve müllit miktarındaki bu artış bünyelerin deformasyon değerlerinin azalmasında önemli bir etken olmuştur.

Tablo 3.8.b. 2. seri numunelere ait fleks ve tepe sıcaklıklarında viskozite ve deformasyon hızı

Numune	Flex Sıcak. (°C)	Tepe Sıcak. (°C)	Flex Def. (cm)	Tepe Def. (cm)	Def. Hızı (dy/dT) $\cdot 10^{-3}$	η_{Flex} (GPa.s)	η_{tepe} (GPa.s)	$\log \eta_{\text{flex}}$ (Pa.s.)	$\log \eta_{\text{tepe}}$ (Pa. s.)
D1A	1207	1217	0.0448	0.1634	4.15	2.992	1.342	9.476	9.127
D1A-1230	1222	1232	0.0798	0.2914		1.400	0.766	9.146	8.884
D1B	1212	1217	0.0504	0.1858	4.72	2.734	1.281	9.436	9.107
D2A	1207	1217	0.0861	0.3003	10.49	1.697	0.924	9.229	8.965
D2A-1	1192	1202	0,0632	0,1793	5.83	2.235	1.360	9.349	9.133
D2A-2	1195	1202	0,0539	0,1584	4.28	1.858	1.343	9.269	9.128
D2A-3-50'	1197	1212	0,732	0,2405		2.988	1.421	9.475	9.152

Tablo 3.8.c ve Tablo 3.9.c’de 3. seri numunelere ait viskozite ve piroplastik deformasyon değerleri verilmiştir. Tablo 3.2.’de verilen Seger oranları incelendiğinde görüleceği üzere 3. seri numuneler diğer numunelere kıyasla daha fazla Li_2O içermektedir (D1AK ve D2AK). Yüksek miktarda Li_2O in getirdiği yüksek ergitici özellik 3. seri numunelerde Şekil 3.34 ve Şekil 3.35.’de görüldüğü üzere sinterlemenin başlangıcında hızlı bir viskozite düşüş ve bununla beraber yüksek deformasyona neden olmuştur. Başlangıçta düşük viskozite ile beraber kuvars çözünümünde de artış sağlanmış, fleks noktasından sonra da yeni oluşan müllit kristallerinin de etkisi ile viskozite artmıştır. Tablo 3.17.’de verilen kantitatif analiz sonuçlarından görüldüğü üzere 3. seri numunelerde kuvars miktarı düşük, bunun yanında da müllit miktarı yüksek olduğu tespit edilmiştir. Daha önce de belirtildiği üzere sinterlemenin ilk aşamalarında 3. seri numuneler yüksek Li_2O içeriği sayesinde düşük viskoziteli sıvı faz oluşturmuştur. Sıvı faz içerisinde kuvars taneleri kolayca çözünmüş ayrıca müllit kristallerinin oluşumu ve gelişimi de artmıştır.

Tablo 3.8.c. 3. seri numunelere ait fleks ve tepe sıcaklıklarında viskozite ve deformasyon hızı

Numune	Flex Sıcak. (°C)	Tepe Sıcak. (°C)	Flex Def. (cm)	Tepe Def. (cm)	Def. Hızı (dy/dT) $\cdot 10^{-3}$	η_{Flex} (GPa.s)	η_{tepe} (GPa.s)	$\log \eta_{\text{flex}}$ (Pa.s.)	$\log \eta_{\text{tepe}}$ (Pa. s.)
D1A-K	1199	1217	0.0653	0.184	7.89	2.217	1.430	9.345	9.155
D2A-K	1197	1217	0.0518	0.1719	6.25	2.471	1.414	9.392	9.150
MDAK	1195	1217	0.0583	0.4078	6.56	1.797	0.465	9.348	8.767
D2AKDE	1191	1218	0.0729	0.4982	6.69	2.232	0.585	9.254	8.667

Tablo 3.8.d. 4. seri numunelere ait fleks ve tepe sıcaklıklarında viskozite ve deformasyon hızı

Numune	Flex Sıcak. (°C)	Tepe Sıcak. (°C)	Flex Def. (cm)	Tepe Def. (cm)	Def. Hızı (dy/dT) $\cdot 10^{-3}$	η_{Flex} (GPa.s)	η_{tepe} (GPa.s)	$\log \eta_{\text{flex}}$ (Pa.s.)	$\log \eta_{\text{tepe}}$ (Pa. s.)
STDSW	1215	1216	0.0858	0.2538	6.58	1.488	0.869	9.172	8.939
SW1A	1217	1217	0.0751	0.1995	5.38	1.454	0.958	9.162	8.981
SW1AK	1203	1217	0.0543	0.1273	4.75	2.520	2.052	9.401	9.312
SW2AK	1204	1217	0.0744	0.1915	7.30	2.142	1.526	9.331	9.183

Tablo 3.8.e. 5. seri numunelere ait fleks ve tepe sıcaklıklarında viskozite ve deformasyon hızı

Numune	Flex Sıcak. (°C)	Tepe Sıcak. (°C)	Flex Def. (cm)	Tepe Def. (cm)	Def. Hızı (dy/dT) $\cdot 10^{-3}$	η_{Flex} (GPa.s)	η_{tepe} (GPa.s)	$\log \eta_{\text{flex}}$ (Pa.s.)	$\log \eta_{\text{tepe}}$ (Pa. s.)
S30	1159	1217	0.0688	0.1905	4.88	1.179	1.278	9.071	9.106

Tablo 3.9.a. 1. seri numunelere ait piroplastik deformasyon indeksi

Numune	PI $_{\text{fleks}}$	PI $_{\text{tepe}}$	PI (cm $^{-1}$)	S $_{\text{MAX}}$ (cm)
STD	$3.14586 \cdot 10^{-5}$	$6.69323 \cdot 10^{-5}$	$7.49 \cdot 10^{-5}$	0.4068
STD-1225	$2.22662 \cdot 10^{-5}$	$4.8371 \cdot 10^{-5}$	$5.36 \cdot 10^{-5}$	0.413
D1	$1.54721 \cdot 10^{-5}$	$5.87158 \cdot 10^{-5}$	$6.22 \cdot 10^{-5}$	0.3824
D1-1225	$2.26579 \cdot 10^{-5}$	$8.03464 \cdot 10^{-5}$	$8.9 \cdot 10^{-5}$	0.4692
D2	$1.94472 \cdot 10^{-5}$	$5.0007 \cdot 10^{-5}$	$5.6 \cdot 10^{-5}$	0.3365
D3	$2.07356 \cdot 10^{-5}$	$6.04075 \cdot 10^{-5}$	$6.67 \cdot 10^{-5}$	0.3744

Tablo 3.9.b. 2. seri numunelere ait piroplastik deformasyon indeksi

Numune	PI $_{\text{fleks}}$	PI $_{\text{tepe}}$	PI (cm $^{-1}$)	S $_{\text{MAX}}$ (cm)
D1A	$8.22663 \cdot 10^{-6}$	$3.00052 \cdot 10^{-5}$	$2.61 \cdot 10^{-5}$	0.1422
D1A-1230	$1.43027 \cdot 10^{-5}$	$5.22282 \cdot 10^{-5}$	$5.41 \cdot 10^{-5}$	0.3018
D1B	$8.89611 \cdot 10^{-5}$	$3.27956 \cdot 10^{-5}$	$3.57 \cdot 10^{-5}$	0.2022
D2A	$1.3039 \cdot 10^{-5}$	$4.54776 \cdot 10^{-5}$	$4.74 \cdot 10^{-5}$	0.3127
D2A1	$1.0883 \cdot 10^{-5}$	$3.08752 \cdot 10^{-5}$	$3.34 \cdot 10^{-5}$	0.1942
D2A2	$9.48469 \cdot 10^{-6}$	$2.78734 \cdot 10^{-5}$	$2.92 \cdot 10^{-5}$	0.1659
D2A3-50'	$1.1795 \cdot 10^{-5}$	$3.87529 \cdot 10^{-5}$	$4.05 \cdot 10^{-5}$	0.2511

Tablo 3.9.c. 3. seri numunelere ait piroplastik deformasyon indeksi

Numune	PI $_{\text{fleks}}$	PI $_{\text{tepe}}$	PI (cm $^{-1}$)	S $_{\text{MAX}}$ (cm)
D1A-K	$1.10357 \cdot 10^{-5}$	0.000031096	$3.19 \cdot 10^{-5}$	0.1888
D2A-K	$9.00332 \cdot 10^{-6}$	$2.98778 \cdot 10^{-5}$	$3.06 \cdot 10^{-5}$	0.1762
MDAK	$1.0577 \cdot 10^{-5}$	$7.39849 \cdot 10^{-5}$	$8.13 \cdot 10^{-5}$	0.4481
D2AKDE	$1.36297 \cdot 10^{-5}$	$9.31453 \cdot 10^{-5}$	$1.02 \cdot 10^{-4}$	0.5449

Tablo 3.9.d. 4. seri numunelere ait piroplastik deformasyon indeksi

Numune	PI $_{\text{fleks}}$	PI $_{\text{tepe}}$	PI (cm $^{-1}$)	S $_{\text{MAX}}$ (cm)
STD SW	$1.62336 \cdot 10^{-5}$	$4.80197 \cdot 10^{-5}$	$3.33 \cdot 10^{-5}$	0.1762
SW1A	$1.23358 \cdot 10^{-5}$	$3.27695 \cdot 10^{-5}$	$3.45 \cdot 10^{-5}$	0.2101
SW1AK	$9.79173 \cdot 10^{-6}$	$2.29556 \cdot 10^{-5}$	$2.34 \cdot 10^{-5}$	0.1296
SW2AK	$1.26131 \cdot 10^{-5}$	$3.24652 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	0.1947

Tablo 3.9.e. 5. seri numunelere ait piroplastik deformasyon indeksi

Numune	PI $_{\text{fleks}}$	PI $_{\text{tepe}}$	PI (cm $^{-1}$)	S $_{\text{MAX}}$ (cm)
S30	$1.06624 \cdot 10^{-5}$	$2.95231 \cdot 10^{-5}$	$3.01 \cdot 10^{-5}$	0.1943

3.2.3.6. Yüksek sıcaklık sürünme hızı

Bu çalışmanın amacı, porselen karo bünyesinde sürünme hızını kontrol eden faktörleri, bünye kompozisyonu ve mikroyapı ile ilişkilendirerek daha iyi anlaşılmasını sağlamaktır.

Denklem (3.11) ve (3.12) kullanarak hesaplanan yüksek sıcaklık sürünme hızları Tablo 3.10.da verilmiştir.

Tablo 3.10.a. 1. seri numunelere ait yüksek sıcaklık sürünme hızı

Numune	Kalınlık (cm)	Taneler arası mesafe (m) $\cdot 10^{-5}$	Tane boyutu (m) $\cdot 10^{-5}$	Viskozite $[(N/m^2) \cdot s]$	Yığımsal yoğunluk (gr/cm ³)	ϵ_{rate} (sürünme hızı). $s^{-1} \cdot 10^{-12}$
Std	0.497	2.844	1.964	784592400.4	2.38	6.7
D1	0.556	3.337	2.291	824573922.4	2.39	10.0
D2	0.57	2.40	1.900	873282161.3	2.37	8.2
D3	0.585	2.063	1.828	870032731.9	2.38	4.8

Tablo 3.10.b. 2. seri numunelere ait yüksek sıcaklık sürünme hızı

Numune	Kalınlık (cm)	Taneler arası mesafe (m) $\cdot 10^{-5}$	Tane boyutu (m) $\cdot 10^{-5}$	Viskozite $[(N/m^2) \cdot s]$	Yığımsal yoğunluk (gr/cm ³)	ϵ_{rate} (sürünme hızı). $s^{-1} \cdot 10^{-12}$
D1A	0.578	1.278	1.22	1342752668	2.43	2.4
D2A	0.551	3.424	3.353	924689684.2	2.40	3.3
D2A-1	0.594	4.179	6.275	1360832676	2.40	6.9
D2A-2	0.604	3.325	4.615	1343781247	2.39	9.1

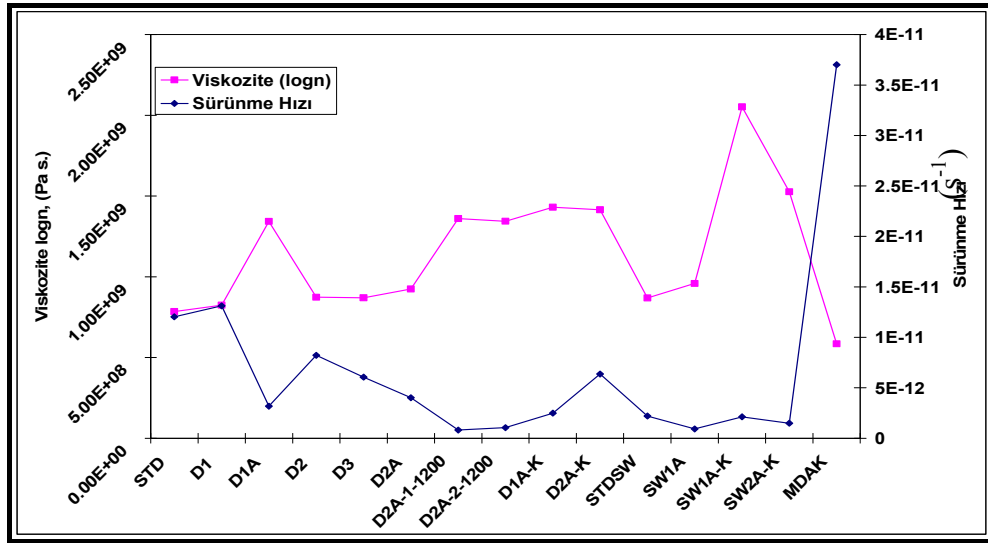
Tablo 3.10.c. 3. seri numunelere ait yüksek sıcaklık sürünme hızı

Numune	Kalınlık (cm)	Taneler arası mesafe (m) $\cdot 10^{-5}$	Tane boyutu (m) $\cdot 10^{-5}$	Viskozite $[(N/m^2) \cdot s]$	Yığımsal yoğunluk (gr/cm ³)	ϵ_{rate} (sürünme hızı). $s^{-1} \cdot 10^{-12}$
D1A-K	0.581	2.069	2.096	1430977437	2.42	2.0
D2A-K	0.598	1.745	1.310	1414855757	2.42	5.4
MDAK	0.629	2.465	1.348	585039883.2	2.14	33

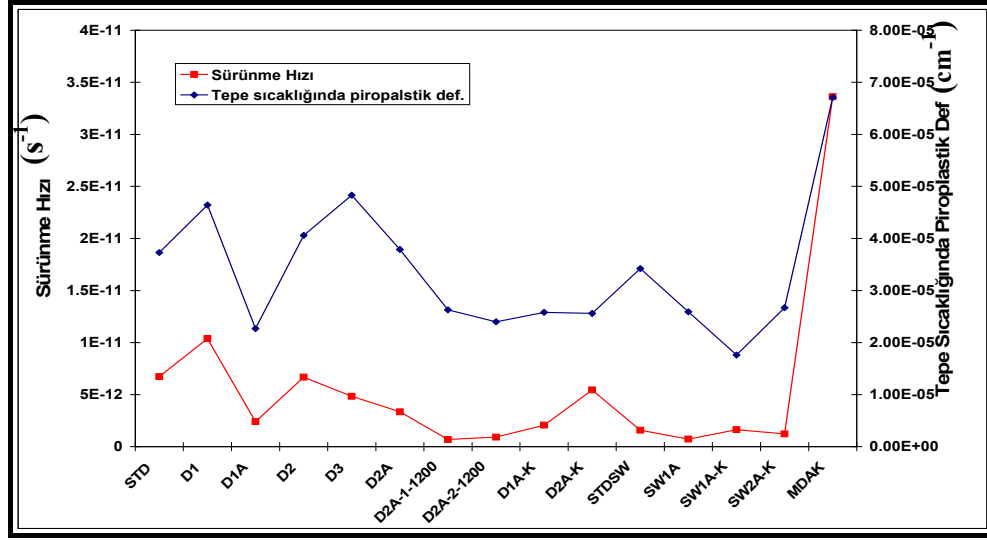
Tablo 3.10.d. 4. seri numunelere ait yüksek sıcaklık sürünme hızı

Numune	Kalınlık (cm)	Taneler arası mesafe (m) $\cdot 10^{-5}$	Tane boyutu (m) $\cdot 10^{-5}$	Viskozite $[(N/m^2) \cdot s]$	Yığımsal yoğunluk (gr/cm ³)	ϵ_{rate} (sürünme hızı). $s^{-1} \cdot 10^{-12}$
STDSW	0.569	3.223	3.965	869409143.1	2.39	1.5
SW1A	0.559	3.964	6.31	958384511.7	2.44	0.73
SW1AK	0.577	1.939	1.837	2052168619	2.44	1.6
SW2AK	0.579	3.811	4.496	1526380262	2.45	1.2

Şekil 3.37.'de bünnyelere ait viskozite-sürünme hızı ilişkisi verilmiştir. Bu grafikten süper beyaz bünnyeler haricinde diğery tüm bünnyelerde viskozitedeki azalmayla beraber sürünme hızlarında artış görölmektedir. Diğery yandan bu ilişki süper beyaz bünnyelerde tespit edilememiştir. Yüksek sıcaklık sürünme hızı ile sadece viskozite arasında ilişki kurmak doğru bir yaklaşım değildir. Çünkü bazı bünnyelerde viskozitenin düşmesine rağmen bünnyelerin deformasyon eğilimleri azalmıştır bu durum yeni oluşan kristal fazların (müllit) yapıyı taşımasından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden sürünme davranışı ile piroplastik deformasyon arasındaki ilişkide dikkate alınmıştır. Şekil 3.38.'de göröldüğü üzere bünnyelerde tepe sıcaklığında deformasyon eğiliminin artması ile beraber sürünme hızlarının arttığı deformasyon eğilimlerinin azalması ile beraber de sürünme hızlarının azaldığı görölmektedir.



Şekil 3.37. İncelenen bünnyelere ait viskozite değişimine bağlı olarak yüksek sıcaklık sürünme hızı değişimini gösteren eğri



Şekil 3.38. İncelenen bünyelerde ait tepe sıcaklığındaki piroplastik deformasyon eğilimine bağlı olarak yüksek sıcaklık sürünme hızı değişimini gösteren eğri

3.2.4. Lekelenme direnci

Parlatma öncesi bünyelerin lekelenme dirençleri TS EN ISO 10545-14 e göre yapılmıştır [31]. STD ve D1 numunelerinde lekeler çıkarılamamışken, D1A, D1B ve D3 numunelerinde yeşil leke ve zeytinyağı lekesi akan sıcak su ile temizlenmiştir. D4 numunesinde ise tüm lekeler sıcak su ile çıkarılabilmektedir. Bu bünyelerin yüzey düzgünlüğünün daha fazla olması ve camsı faz miktarının da STD ve D1 bünyelerine göre yüksek olması ve ayrıca porozite miktarlarının daha düşük olması lekelerin daha kolay çıkarılmasını sağlamıştır. Özellikle lekelenme dirençlerinin geliştirilmesi amacı ile oluşturulan D1A-K ve D2A-K bünyelerinde tüm lekeler sıcak su ile kolayca çıkarılabilmektedir. Bu sonuca yüzey pürüzlülüklerinin daha az ve camsı faz miktarının daha yüksek olmasının etkisi olduğu düşünülmüştür.

Tablo 3.11.a. 1.seri numunelere ait lekelenme direnci testi sonuçları (MAT bünye)

	YEŞİL LEKE (Cr ₂ O ₃)	ZEYTİNYAĞI	İYOT
STD	1	1	1
D1	1	1	1
D2	2	2	1
D3	5	5	1
D4	5	5	5

Tablo 3.11.b. lekelenme direnci üzerine kuvars tanelerinin ve bu taneler etrafındaki kılcal çatlakların etkisinin azaltılması amacı ile reçetelerden kuvarsın çıkarıldığı 2. seri mat numunelere ait lekelenme testi sonuçlarını göstermektedir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere sistemden kuvarsın çıkarılması ile beraber 1. seri mat numunelere kıyasla 2.seri mat numunelerde maksimum % 2 spodumen ilavesi ile 1. seri numunelerde % 4 lük spodumen ilavesinde alınan olumlu sonuç sağlanmıştır.

Bu çalışmada aynı zamanda tane boyutunun ve pişirim süresinin lekelenme direnci üzerine etkisinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda 2. seri numuneler içinde lekelenme testi en olumlu sonucu veren D2A bünyesi için farklı tane boyutlarında (Tablo 3.3b ve Şekil 3.14), (D2A-1 ve D2A-2) ve farklı pişirim sürelerinde (D2A-3, 50 dakika) denemeler yapılmıştır. Tablo 3.11.b de sonuçlar incelendiğinde tane boyutunun artması ile beraber lekelenme direncinin kötüleştiği görülmektedir. Aynı zamanda aynı tane boyutunda çalışılmasına rağmen pişirim süresinin 50 dakikaya indirilmesi de lekelenme direncini olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir. Bu duruma etkin eden parametrenin sadece tane boyutunun artması ve sürenin kısaltılması sonucunda ortaya çıkan kapalı por miktarındaki artış ile açıklamak yanlış olacaktır. Çünkü Tablo 3.4.b. incelendiğinde aslında D2A-1 bünyesinin daha büyük tane boyutuna sahip olmasına rağmen porozite dağılımının D2A bünyesinden daha az olduğu görülmektedir. Aynı şekilde D2A-3 bünyesi içinde D2A bünyesi ile aynı tane boyutuna sahip olmasına rağmen daha kısa sürede pişirilmesi porozite dağılımına olumsuz yansımamış aksine kapalı por miktarında azalma da olmuştur. Bu şartlarda sadece kapalı por miktarı ile yorum yapılırsa D2A-1 ve D2A-3 bünyelerinin lekelenme dayanımlarının D2A dan daha iyi çıkması beklenebilir. Ancak bu yaklaşım aşağıdaki Tablo 3.11.b ve Tablo 3.12.b sonuçlardan da görüleceği üzere yanlıştır.

Tablo 3.11.b. 2.seri numunelere ait lekelenme direnci testi sonuçları (MAT bünye)

	YEŞİL LEKE (Cr₂O₃)	ZEYTİNYAĞI	İYOT
D1A	5	5	1
D1B	5	5	1
D2A	5	5	5
D2A-1	5	5	1
D2A-2	1	1	1
D2A-3-50'	5	5	1

Tablo 3.11.c. 3.seri numunelere ait lekelenme direnci testi sonuçları (MAT bünye)

	YEŞİL LEKE (Cr₂O₃)	ZEYTİNYAĞI	İYOT
D1A-K	5	5	5
D2A-K	5	5	5
D2AK-DE	5	5	5
MDAK	5	5	5

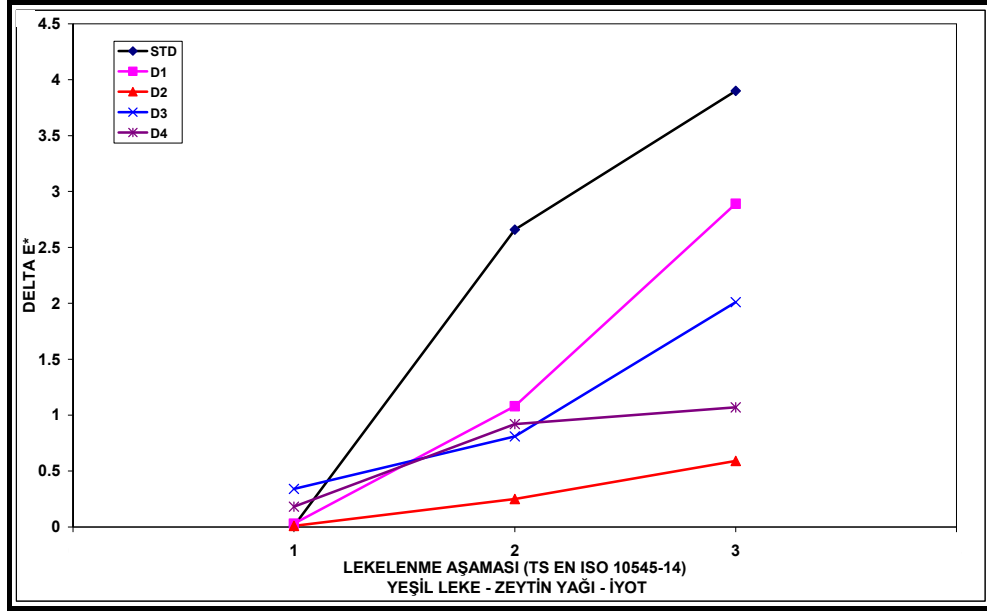
Tablo 3.11.d. 4.seri numunelere ait lekelenme direnci testi sonuçları (MAT bünye)

	YEŞİL LEKE (Cr₂O₃)	ZEYTİNYAĞI	İYOT
STD SW	1	1	1
SW 1A	5	5	1
SW1A-K	2	5	2
SW2A-K	5	5	2

Tablo3.12.a, b, c ve d parlatılmış bünyelere yapılmış lekelenme testi sonuçlarını göstermektedir. Tablo 3.12.a. da spodumen ilavesi ile beraber parlatılmış numunelerin lekelenme dayanımlarının arttığı görülmektedir. Bu numunelere ait renk değişimleri de incelediğinde yüksek lekelenme dayanımına sahip bünyelerin (D3 ve D4), (Sınıf 5) renk farklılığının (ΔE) 1' in altında olduğu yani lekelerin kolayca temizlenmesi neticesinde renk farkının çok olmadığı tespit edilmiştir.

Tablo 3.12.a. 1. seri numunelere ait lekelenme direnci (Parlatılmış bünye)

	Y.LEKE	ΔE	Z. YAĞI	ΔE	İYOT	ΔE
STD	1	0.01	1	2.66	1	3.9
D1	1	0.03	1	1.08	1	2.89
D2	2	0.01	2	0.25	2	0.59
D3	5	0.39	5	0.81	2	2.01
D4	5	0.18	5	0.92	5	1.00

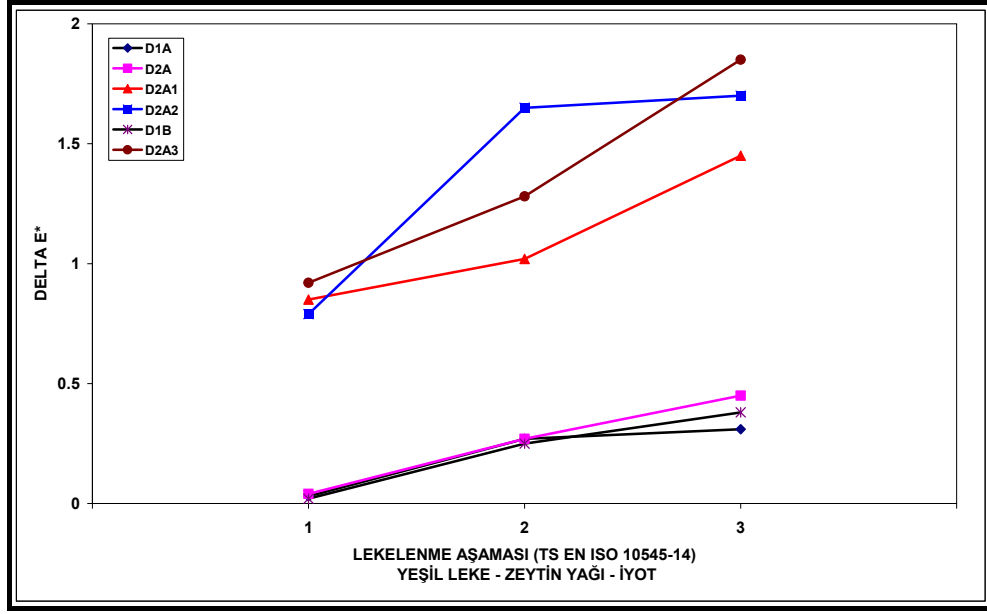


Şekil 3.39.a. 1. seri porselen karo bünyelerin lekelenme davranışı

1. seri numunelerden kompozisyon olarak farklı Si/Al ve Na/K oranlarına sahip 2. seri numunelere ait lekelenme dayanımları Tablo 3.12.b. de verilmiştir. Bu seri numunelerde kuvarsında reçetelerden çıkarılması ile beraber por aspekt oranlarının da 4 ün altına inmesi neticesinde lekeler sıcak su ile kolaylıkla çıkarılmış. Bu doğrultuda renk değişimi de incelendiğinde bu seri numuneler içerisinde en iyi sonucu veren bünye olan D2A bünyesinin renk değişiminin (ΔE) 0.5'ten küçük olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3.12.b. 2. seri numunelere ait lekelenme direnci (Parlatılmış bünye)

	Y.LEKE	ΔE	Z. YAĞI	ΔE	İYOT	ΔE
D1A	5	0.03	5	0.27	1	0.31
D1B	5	0.02	5	0.25	1	0.38
D2A	5	0.04	5	0.27	5	0.45
D2A-1	5	0.85	5	1.02	2	1.45
D2A-2	1	0.79	1	1.65	1	1.7
D2A-3 50'	5	0.92	5	1.28	1	1.85

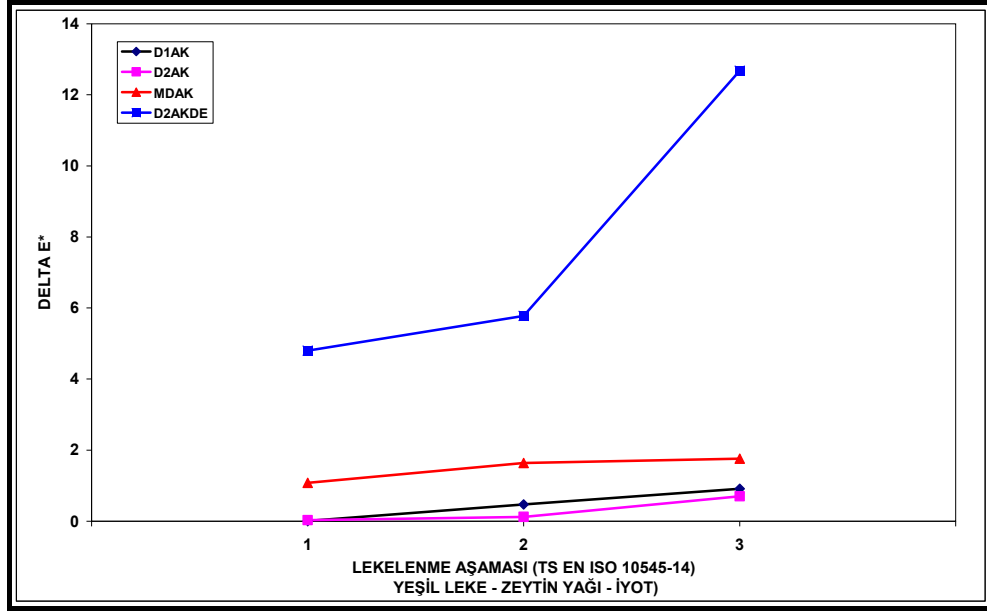


Şekil 3.39.b. 2.seri porselen karo bünyelerin lekelenme davranışı

3. seri numunelerde özellikle D1AK ve D2AK bünyelerini için Na/K oranının azalması neticesinde daha fazla K_2O 'ın sisteme girmesi ile sinterleme aralığını genişlemesi porların daha kolay uzaklaştırılmasını sağlamış buda Tablo 3.12.c. de görüldüğü üzere lekelenme dirençlerinin artmasını sağlamıştır. Özellikle bu bünyelerde kantitatif faz analizi sonuçlarından da görüleceği üzere (Tablo 3.17) kuvars miktarının diğer bünyelerle kıyasla daha da azalması aspekt oranlarının da 4 ün altına inmesinde önemli katkı sağlayarak bu seri numunelerde yüksek lekelenme dayanımı sağlamıştır. D1AK ve D2AK bünyelerinin renk farklılıkları da incelendiğinde ΔE değerinin 1'in altığı olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3.12.c. 3. seri numunelere ait lekelenme direnci (Parlatılmış bünye)

	Y.LEKE	ΔE	Z. YAĞI	ΔE	İYOT	ΔE
D1A-K	5	0.01	5	0.47	5	0.91
D2A-K	5	0.03	5	0.12	5	0.7
D2AK-DE	1	4.8	1	5.78	1	12.68
MDAK	1	1.08	1	1.64	1	1.76

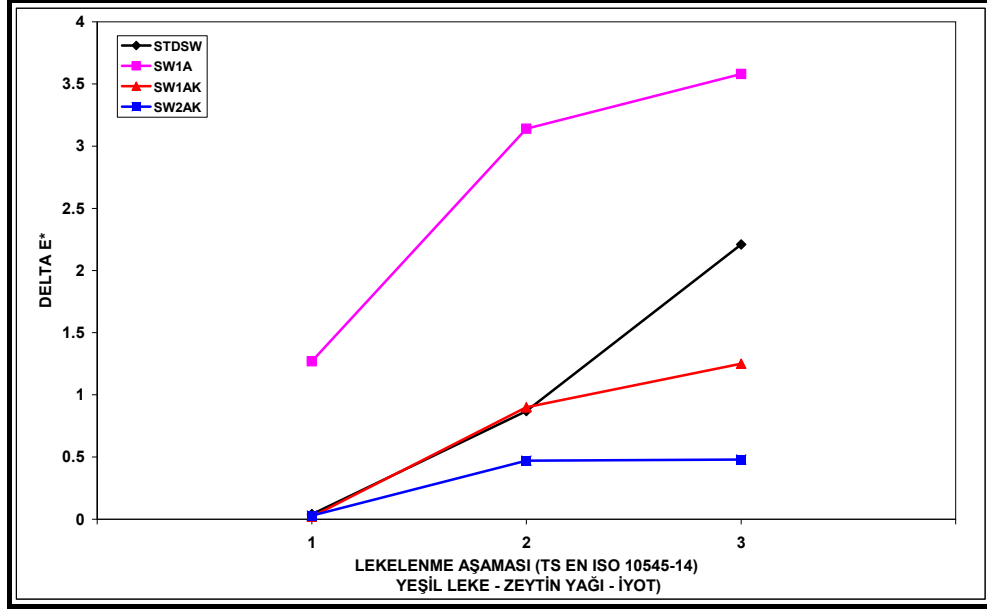


Şekil 3.39.c. 3. seri Porselen karo bünyelerin lekelenme davranışı

Parlatılmış süper beyaz bünyelerle ait lekelenme dayanımları tablo 3.12.de verilmiştir. Burada diğer seri numunelerdeki benzer etki görülmektedir. Spodumen ilavesi yanında sağlanan daha geniş sinterleme aralığı özellikle SW2AK bünyesinde de görülüşü üzere lekelenme dayanımını artırıcı yönde etki yapmıştır. SW2AK bünyesinin renk farklılığına bakıldığında da ΔE değerin 0.5'in altında olduğu görülmektedir.

Tablo 3.12.d. 4. seri numunelere ait lekelenme direnci (Parlatılmış bünye)

	Y.LEKE	ΔE	Z. YAĞI	ΔE	İYOT	ΔE
STD SW	2	0.04	2	0.87	2	2.21
SW 1A	5	1.27	5	3.14	1	3.58
SW1A-K	2	0.02	5	0.9	2	1.25
SW2A-K	5	0.03	5	0.47	5	0.48

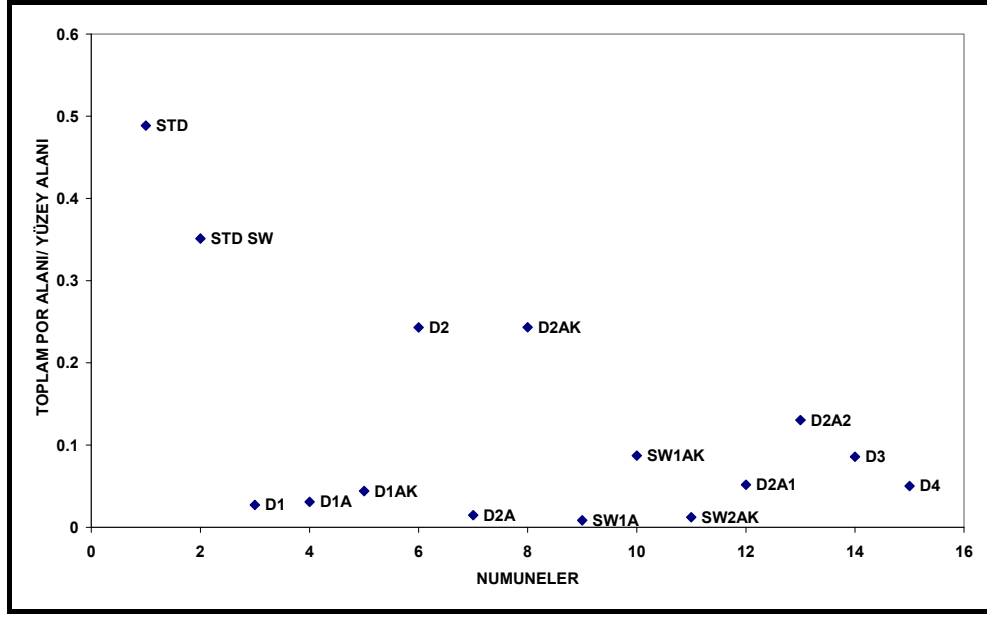


Şekil 3.39.d. 4. seri porselen karo bünyelerin lekelenme davranışı

Parlatma-sinterleme-kompozisyon eksenli bu tez çalışmasından elde edilen sonuçların daha bilimsel bir temele dayandırılabilmesi amacı ile istatistiksel bir yaklaşım kullanarak lekelenme direncine etki eden parametreler incelenmiştir. UTHSCSA Image Tool 3.00, Fiji-Win32 ve Scandium görüntü analizi programları kullanılarak bünyelerin por şekil ve boyut dağılımları incelenmiştir. Görüntü analizi çalışmalarıyla elde edilen parametreler aşağıda verilmiştir:

- Por aspekt oranları,
- Por alanları,
- Por küresellik değerleri,
- İncelenen karoların toplam yüzey alanları,
- Karoların yüzey pürüzlülük değerleri,
- Toplam por alanlarının numunelerde kapsadığı alan değerleri [3, 4, 7, 74].

Şekil 3.39.e.'de karoların sahip olduğu toplam por alanlarının, incelenen yüzey alanının ne kadarını kapsadığı gösterilmiştir.



Şekil 3.39.e. Numunelerin sahip olduğu toplam por alanlarının incelenen yüzey alanlarına oranı

Bu grafikten görüldüğü üzere, lekelenme dayanımı 1 olarak sınıflandırılan karoların sahip oldukları por alanlarının incelenen yüzey alanlarına oranları (fraksiyon olarak) farklılık göstermektedir (D1, D2, STD). Örneğin, her ikisi de Sınıf 1 olarak sınıflandırılan STD numunesine ait toplam por alanının incelenen yüzeye oranı 0.48 iken, yine Sınıf 1 olan D1 numunesi için bu oran 0.027'dir. Diğer taraftan, Sınıf 5 olarak sınıflandırılan ve leke tutmayan D2AK numunesi için bu oran 0.24 iken, D1AK numunesi için bu oran 0.043'tür. Bu değerlerden de görüleceği üzere mikroyapıda porların mevcudiyeti numunenin leke tutacağı anlamına gelmemektedir. Çünkü leke dayanımı yüksek olan D2AK ve D1AK numunelerinde de porlar bulunmaktadır. Bu sonuçlar, porların yüzeydeki miktarlarının leke dayanımını belirlemek açısından kendi başına yeterli olmadığını göstermektedir.

Porların alanlarına göre por sayısının değişimi ve bunun leke dayanımı ile ilişkilendirilmesi amacı ile incelenen bünyelerin mikro yapılarında yer alan porların alanları mikrometre cinsinden ölçülmüş, leke sınıfları da göz önünde bulundurularak sayıca yüzdeleri arasında ilişki incelenmiştir.

Şekil 3.40'de STD, D1, D2, D3 ve D4 bünyelerine ait por yüzdesi – por alanı eğrisi gösterilmiştir. Şekil 57'de görüldüğü üzere 0-20 μm^2 alana sahip porlar yüksek miktardadır. STD bünyenin por alanının yaklaşık olarak % 76'lık

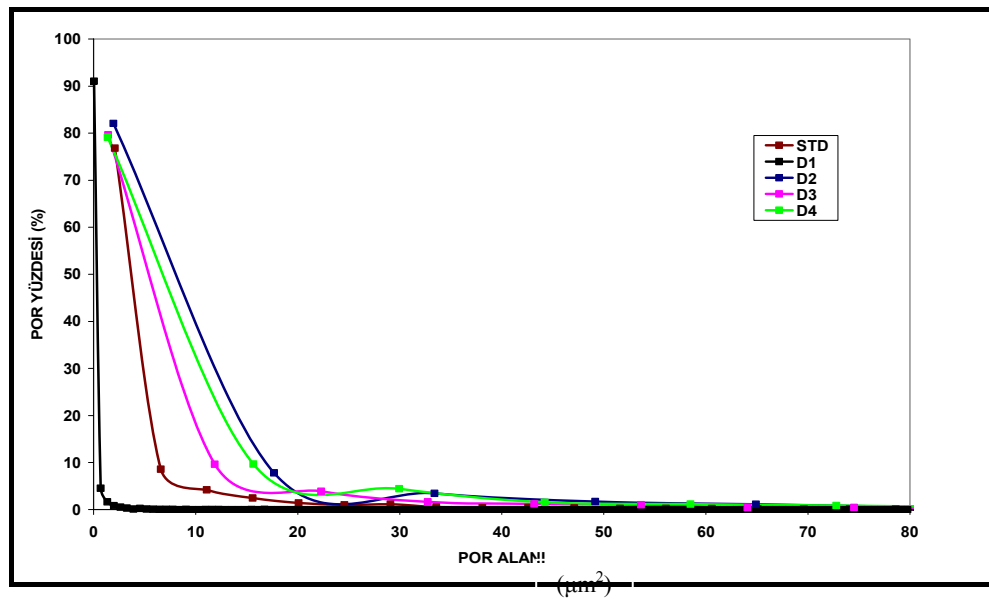
kısmı $2 \mu\text{m}^2$ alana sahip porlardan oluşmaktadır. Ayrıca STD bünyede $100 \mu\text{m}^2$ den büyük alana sahip porlarda dikkat çekmektedir. D1 bünyesinde ise STD bünyeye göre fazla miktarda küçük alana sahip porlar olduğu görülmektedir. Mevcut por alanı içerisinde % 91'lik kısım $0.046 \mu\text{m}^2$ 'lik alana sahip porlar vardır. Ancak bu bünyede de $100 \mu\text{m}^2$ den büyük porlar dikkat çekmektedir. D2 bünyesi incelendiğinde toplam por alanının % 82 sini $1.9 \mu\text{m}^2$ alana sahip porların oluşturduğu tespit edilmiştir. D3 bünyesinde ise toplam por alanının % 79'luk kısmını $1.4 \mu\text{m}^2$ alana sahip porlar oluşturmaktadır. Bu seri numunelerin sonuncusu olan D4 numunesine ait eğri incelendiğinde de toplam por alanının %79'luk kısmını $1.3 \mu\text{m}^2$ 'lik alana sahip porlar oluşturmuştur. Özellikle bu seri numunelerde düşük alana sahip porlar olmakla beraber fazla miktarda da büyük alan işgal eden porların olduğu tespit edilmiştir. Bu seri numunelerde özellikle STD, D1 ve D2 bünyelerinde küçük alanlı porların yanında çok büyük alan teşkil eden porlarında olması ve ayrıca bu bünyelerin lekelenme dayanımlarının da düşük olması por yüzdesi ile por alanı arasında bir ilişki kurulabileceğini düşündürmektedir.

Tablo 3.13. Bünyelere ait por alanı – por yüzdesi

STD	Por alanı (μm^2)	Por sayısı	Por yüzdesi (%)
	2.079	11171	76.82415
	6.581	1248	8.582628
	11.083	609	4.188158
	15.584	357	2.455127
	20.086	209	1.437315
	24.588	146	1.004057
	29.09	163	1.120968
D1	Por alanı (μm^2)	Por sayısı	Por yüzdesi (%)
	0.046	3424	91.03962
	0.689	171	4.546663
	1.332	62	1.648498
	1.974	32	0.850838
	2.617	19	0.505185
	3.26	12	0.319064
	3.903	5	0.132943

Tablo 3.13. (devam). Bünyelere ait por alanı – por yüzdesi

D2	Por alanı (μm^2)	Por sayısı	Por yüzdesi (%)
	1.929	4303	82.08699
	17.674	409	7.802366
	33.418	181	3.452881
	49.163	89	1.697825
	64.907	59	1.125525
	80.652	32	0.610454
	96.396	17	0.324304
D3	Por alanı (μm^2)	Por sayısı	Por yüzdesi (%)
	1.417	2660	79.64072
	11.861	323	9.670659
	22.305	130	3.892216
	32.749	55	1.646707
	43.193	40	1.197605
	53.637	34	1.017964
	64.081	14	0.419162
D4	Por alanı (μm^2)	Por sayısı	Por yüzdesi (%)
	1.373	1827	79.12516
	15.656	224	9.701169
	29.938	102	4.417497
	44.22	36	1.559117
	58.502	27	1.169337
	72.784	20	0.866176
	87.067	13	0.563014

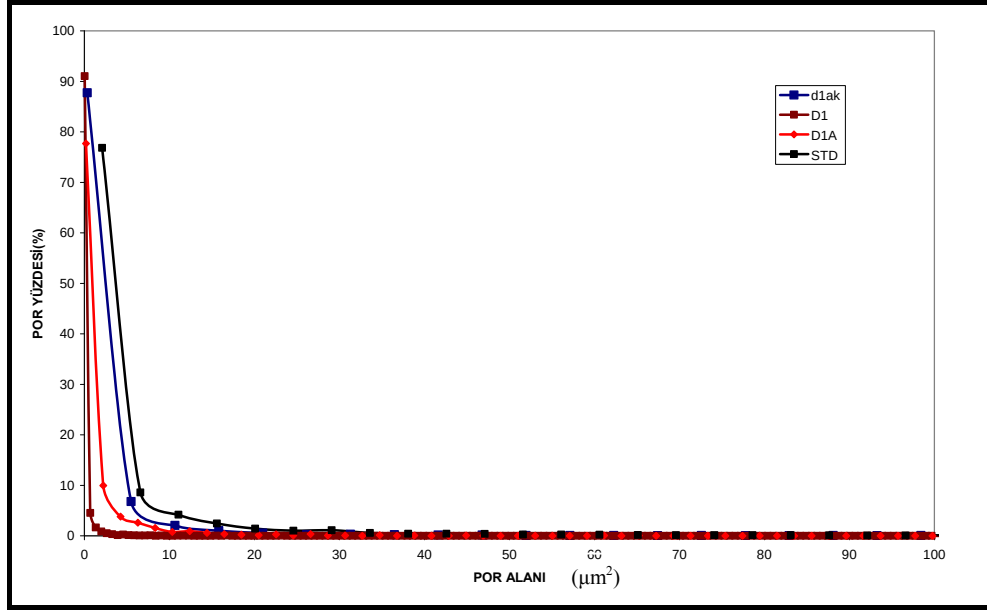


Şekil 3.40. 1.seri numuneler için por alanı- por yüzdesi

İkinci seri numunelerden elde edilen verilerle oluşturulan Şekil 3.41 de D1A ve D1A-K bünyelerinin STD ve D1 bünyesi ile karşılaştırmalı por yüzdesi-por alanı eğrisi verilmiştir. D1A bünyesinin toplam por alanı içerisinde % 77' lik kısım $0.184 \mu\text{m}^2$ alana sahip porlardan oluşmaktadır. D1A-K bünyesinde ise por alanının % 87 lik kısmını $0.332 \mu\text{m}^2$ alana sahip porlar oluşturmuştur. Bu seri numunelerde dikkat çeken durum STD ve D1 numunelerine kıyasla D1A ve D1A-K numunelerinin yüksek yüzdede $1 \mu\text{m}^2$ alanın altında porlar içermesinin yanında diğer bünyeler gibi büyük alan kaplayan porlar içermemektedirler.

Tablo 3.14. Bünyelere ait por alanı – por yüzdesi

D1A	Por alanı (μm^2)	Por sayısı	Por yüzdesi (%)
	0.184	1101	77.69936
	2.216	141	9.9506
	4.249	54	3.810868
	6.281	37	2.61115
	8.314	22	1.552576
	10.346	11	0.776288
	12.379	13	0.917431
D1A-K	Por alanı (μm^2)	Por sayısı	Por yüzdesi (%)
	0.332	3344	87.72298006
	5.495	258	6.768100735
	10.657	79	2.072402938
	15.819	39	1.023084995
	20.982	20	0.524658972
	26.144	10	0.262329486
	31.307	12	0.314795383



Şekil 3.41. 2.seri numuneler için por alanı- por yüzdesi

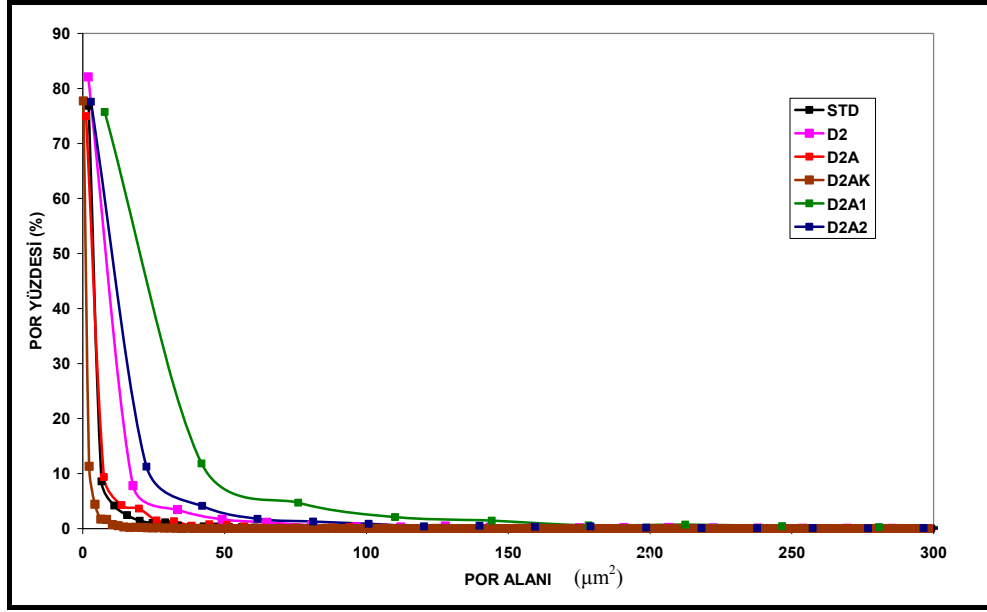
% 2 spodumen içeren serilerden oluşturulmuş por alanı – por yüzdesi eğrisi Şekil 3.42. da verilmiştir. D2 bünyesi toplam por alanı içerisinde % 82 lik kısmı $1.9 \mu\text{m}^2$ lik porlar oluşturmaktadır. Bu bünyede aynı zamanda STD ve D1 bünyesinde olduğu gibi büyük alanlı porlarda mevcuttur. D2A bünyesinde ise D2 bünyesine kıyasla daha küçük boyutlu porlar bulunmaktadır. Bu bünye de toplam por alanı içerisinde % 74 ü $1.2 \mu\text{m}^2$ alanlı porlar tespit edilmiştir. Aralarında tane boyut farkı olan D2A-1 ve D2A-2 bünyelerine ait por alanı- por yüzdesi eğrisi incelendiğinde ise tane boyutu dağılımı daha düşük olan D2A-1 bünyesinin aksine D2A-2 bünyesinde mevcut por alanı içerisinde küçük alanlı porlar daha fazla yer almıştır. D2A-1 bünyesinin en küçük por alanı $7.7 \mu\text{m}^2$ olarak tespit edilmiş bu porların da toplam por alanı içerisinde % 75'lik kısmı oluşturduğu görülmüştür. D2A-2 bünyesinde ise % 77'lik kısmı $2.9 \mu\text{m}^2$ lik porlar oluşturmuştur. Bu serinin içerisinde en iyi lekelenme dayanımı özelliği gösteren D2A-K ve D2A bünyelerinde diğer bünyelere kıyasla daha küçük alan kaplayan porlar mevcuttur.

Tablo 3.15. Bünyelere ait por alanı – por yüzdesi

D2A	Por alanı (μm^2)	Por sayısı	Por yüzdesi (%)
	1.215	1811	74.95861
	7.408	226	9.354305
	13.602	103	4.263245

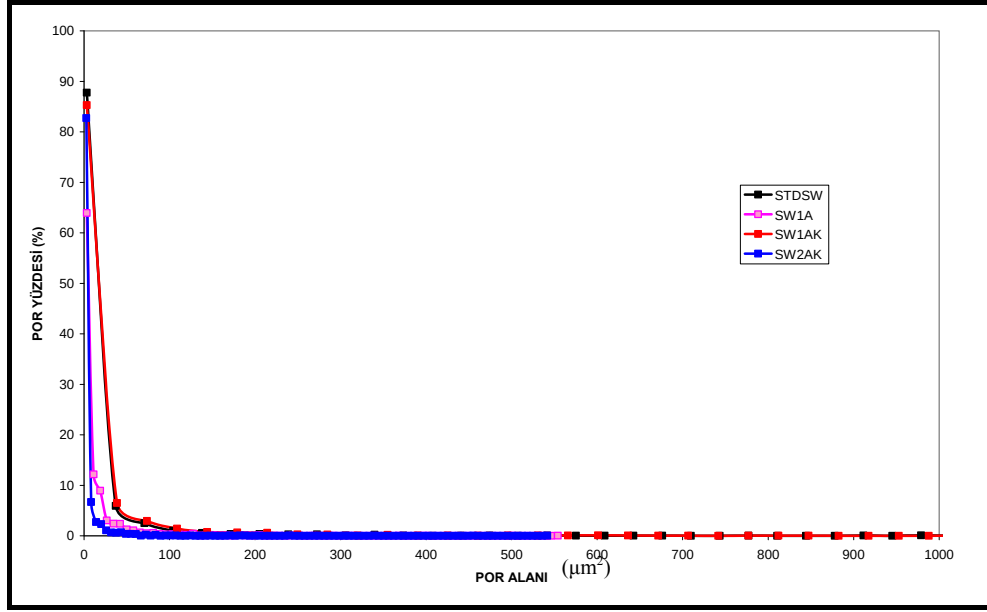
Tablo 3.15. (devam). Bünyelere ait por alanı – por yüzdesi

	19.795	88	3.642384
	25.989	36	1.490066
	32.182	32	1.324503
	38.375	13	0.538079
D2A-1	Por alanı (μm^2)	Por sayısı	Por yüzdesi (%)
	7.716	3014	75.70962
	41.845	471	11.8312
	75.973	188	4.722432
	110.102	83	2.084903
	144.231	58	1.45692
	178.359	23	0.577744
	212.488	29	0.72846
D2A-2	Por alanı (μm^2)	Por sayısı	Por yüzdesi (%)
	2.905	2902	77.59358
	22.478	421	11.25668
	42.051	154	4.117647
	61.624	66	1.764706
	81.197	48	1.283422
	100.77	33	0.882353
	120.342	15	0.40107
D2A-K	Por alanı (μm^2)	Por sayısı	Por yüzdesi (%)
	0.207	2839	77.73823
	2.247	413	11.30887
	4.287	162	4.435926
	6.327	63	1.725082
	8.367	61	1.670318
	10.407	27	0.739321
	12.447	19	0.520263



Şekil 3.42. 3.seri numuneler için por alanı- por yüzdesi

Süper beyaz bünyelerle ait por alanı - por yüzdesi eğrileri aşağıdaki Şekil 3.43. de gösterilmiştir. Lekelenme sınıflarına göre daha düşük sınıfta yer alan STD-SW ve SW1A-K bünyelerinde yüksek oranda küçük alanlı porların yanında çok büyük alan işgal eden porlarında sayısının fazla olduğu görülmüştür. Buna karşın lekelenme sınıfı 5 olan yani kolay temizlenebilir olarak tanımlanan SW1A ve SW2AK bünyelerinde ise çok büyük alan işgal eden porlar tespit edilmemiştir. Diğer yandan SW1A bünyesinde en düşük por alanı $3.266 \mu\text{m}^2$ dir bu por alanı da toplam por alanının % 63 ünü kaplamaktadır. Diğer yandan SW2A-K bünyesinde ise en düşük por alanı $2.5 \mu\text{m}^2$ dir bu miktar ise toplam por alanı içerisinde % 82 lik bir yer kaplamaktadır.



Şekil 3.43. 4.seri numuneler için por alanı- por yüzdesi

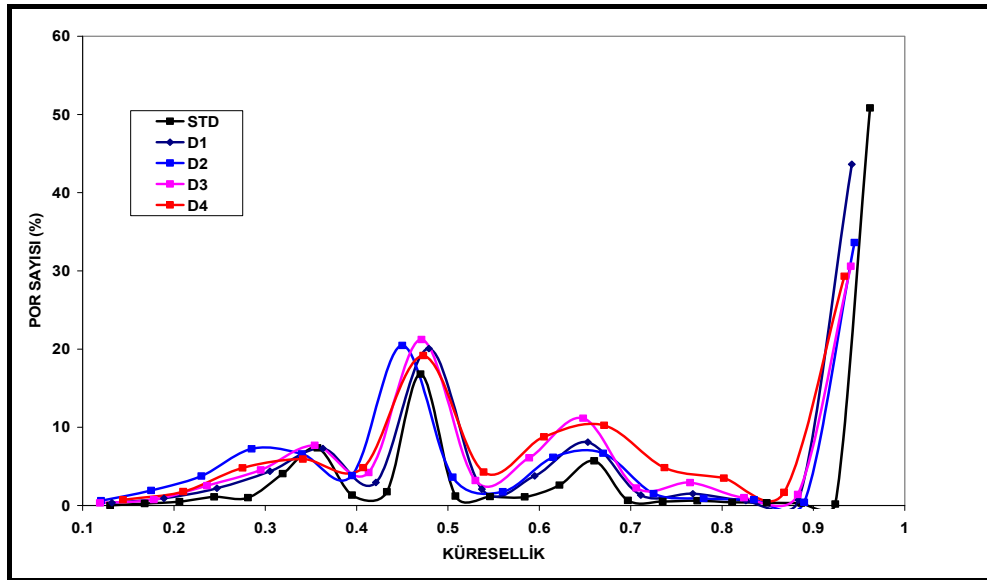
Buraya kadar, leke dayanımı ve mikroyapıda yer alan porların toplam por alanı içerisindeki yüzdeleri ve por alanı arasındaki ilişki incelenmiştir ve yapılan ölçümler sonucunda, leke sınıflarına göre ayrılan karolardaki por alanlarının oldukça geniş bir aralıkta değişebildiği gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; aynı derecede, leke tutan bünyelerin, sahip oldukları por alanları birbirlerinden oldukça farklı değerlerde olabilmektedir. Bu bölüm sonuçlarından da görülebileceği üzere yalnızca por alanlarına ve miktarlarına bağlı olarak lekelenme sınıfını ilişkilendirmek yeterli olmamakla birlikte kesin sonuç da vermemektedir. Bu nedenle çalışmaya, diğer etkin olabilecek parametreler de göz önüne alınarak devam edilmiştir.

Por alanı- por yüzdesi çalışmalarından elde edilen veriler doğrultusunda, bir diğer parametre olan porların küresellik değerleri ile lekelenme sınıfları arasında bir ilişki olup olmadığı da incelenmiştir. Literatürde yapılan araştırmalara göre, porların küresellik değerlerinin artmasıyla, lekeler daha kolay temizlenmektedir [3]. Sonuçlar, porların SEM’ de görüntü analiz programları kullanılarak elde edilmiştir. Bir porun, küresellik değeri, aşağıda verilen eşitlik ile ifade edilmektedir. Bu değer 0’a yaklaştıkça, küresellik bozulur; değer 1’e yaklaştıkça şekiller küreselleşir ve mükemmel bir kürenin küresellik değeri 1’dir.

$$\text{Küresellik Değeri} = \frac{(4\pi).Alan}{Çevre^2} = \frac{4\pi(\pi r^2)}{(2\pi r)^2} \quad (3.1)$$

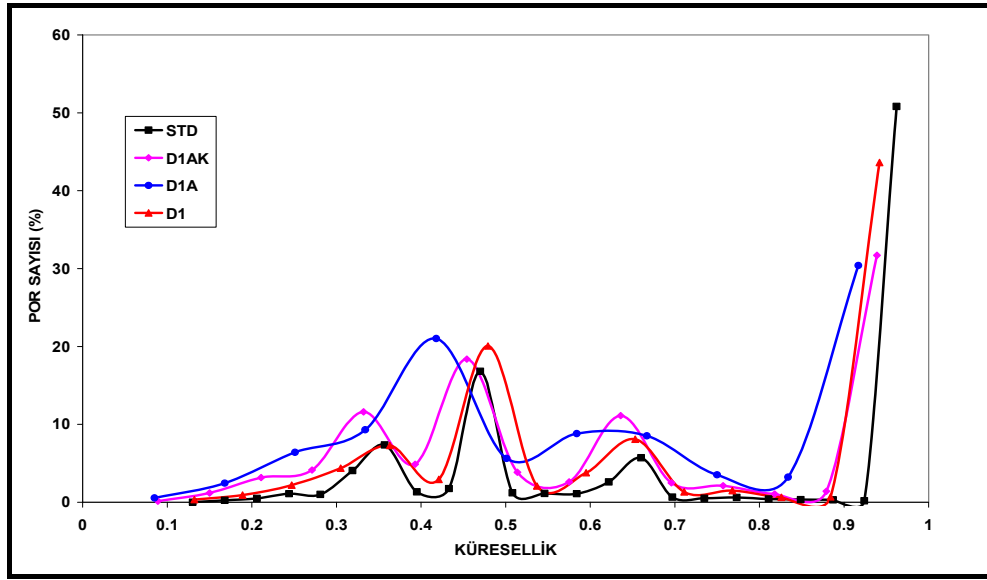
Leke dayanımlarına göre sınıflandırılan çeşitli karoların, mikroyapılarındaki porların küresellik değerleri, yüzeydeki por sayıları yüzdeleri göz önüne alınarak incelenmiştir.

İlk seri numunelerden alınan sonuçlar incelendiğinde küreye yakın porların tüm bünyelerde lekelenme sınıfı fark etmeksizin yüksek oranda olduğu tespit edilmiştir. STD bünye için mevcut porların % 50 si 0.9 dan yüksek küresellik değerine sahiptir. D1 bünyesine ait verilerden mevcut porların % 43 ünün 0.9 dan büyük küresellik değerine sahip olduğu görülmektedir. D2 bünyesi içinse % 33'ü 0.9 dan büyük küresellik değerine sahip olduğu bulunmuştur. Bu seri numunelerde lekelenme sınıfı en iyi olan numunelerden D3 ve D4 için küresellik değerleri sırası ile % 30 por sayısına karşılık 0.9 dan büyük küresellik değeri ve % 29 por sayısına karşılık 0.9 dan büyük küresellik değeri tespit edilmiştir. Burada dikkat edilecek husus küresellik değerinin azalmasına rağmen D3 ve D4 numunelerinin lekelenme sınıflarının (Sınıf 5) diğer bünyelerden yüksek çıkmasıdır.



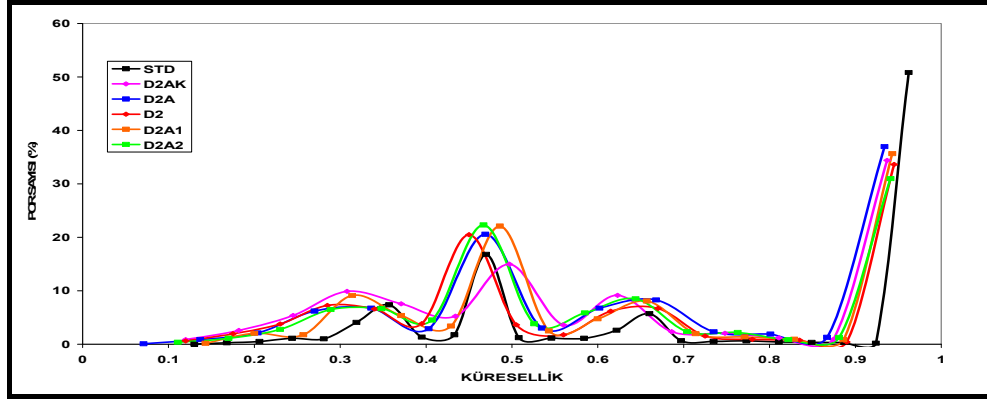
Şekil 3.44. 1.seri numuneler için küresellik- por sayısı (%)

İkinci seri numuneler için yapılan küresellik ölçümlerinin sonuçları Şekil 3.45. de görülebilmektedir. Bu seri numunelerde de lekelenme sınıfları (Sınıf 5) en yüksek olan yani kolay temizlenen D1A-D1A-K bünyelerinde ölçüm sonuçları; D1A bünyesi için küresellik değeri 0.9'dan büyük porlar toplam por miktarının % 30 unu kapsarken, D1A-K bünyesinde ise küresellik değeri 0.9'dan büyük porlar toplam por miktarının % 31'ini oluşturmuştur. Bu seri numunelerde de küresellik değeri-por yüzdesi kıyaslaması yapıldığında ilk seri numunelere benzer sonuçlar görülmüştür.



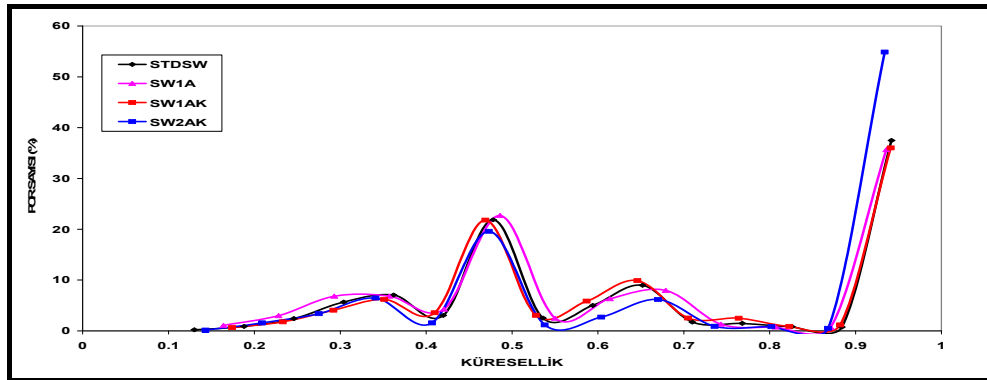
Şekil 3.45. 2.seri numuneler için küresellik- por sayısı (%)

3. seri numunelerden oluşan % 2 spodümen içeren bünyelerden alınan ölçüm sonuçlarına göre bu seri numunelerde de diğer serilerde gözlenen durumun benzeri tespit edilmiştir. Burada da lekelenme sınıfı (Sınıf 5) en iyi olan D2A ve D2A-K bünyelerinde sırası ile, küresellik değeri 0.9'dan büyük porlar % 36'lık alanı, D2A-K için ise 0.9'dan büyük porlar % 34'lük alanı kapsamıştır.



Şekil 3.46. 3.seri numuneler için küresellik- por sayısı (%)

4. seri olan super beyaz bünyeler için yapılan ölçüm sonuçları ise diğer serilere kıyasla farklı sonuçlar vermiştir. Burada özellikle lekelenme sınıfı (Sınıf 5) en iyi olan SW2A-K bünyesinde küresellik- por sayısı (%) ilişkisi 0.9 dan büyük porların sayısal yüzdesi % 54 olarak tespit edilmiştir. Bu seri numunelerde küresel porların yüzdesel dağılımının artması ile lekelenme sınıfının da arttığı görülmüştür.



Şekil 3.47. 4.seri numuneler için küresellik- por sayısı (%)

Literatürde, küresel porların daha kolay temizlenebildiğinden bahsedilmektedir [3]. Ancak, bu çalışmada gösterildiği gibi lekelenme direnci az olan numunelerde porların küresellik değerleri, lekelenme direnci yüksek olan numunelere göre daha fazla olabilmektedir. Örneğin, leke dayanımı Sınıf 1 olan STD numunesinin yüzeyinde bulunan porların % 50 sinin küresellik değeri 0.9 dan büyükken, leke dayanımı yüksek (Sınıf 5) olan D2AK numunesinin yüzeyinde bulunan porların %34'nün küresellik değeri 0.9 dan yüksektir.

Çalışmanın bu kısmında porların küresellik değerleri dikkate alınmış, ancak elde edilen veriler doğrultusunda, porların sadece küresellik değerlerine bakarak leke dayanımı derecelerini belirlemenin doğru bir yaklaşım olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu yüzden, porların aspekt oranları ve incelenen yüzey alanı içindeki oranları dikkate alınarak daha detaylı bir çalışma yapılmasına karar verilmiştir.

Leke dayanımı ve mikroyapı ilişkisinde porların aspekt oranları karo yüzeyinin leke tutma davranışlarını etkilediğinden önem taşımaktadır. Porların aspekt oranları lekeliendirici sıvının kapiler (kılcal) kuvvetler tarafından emilme davranışlarını etkilemesinden dolayı önemlidir. Por aspekt oranı (Boy/En oranı) 1 olan, küresel porların daha kolay bir biçimde temizlendiği literatürde yer almaktadır [3, 7].

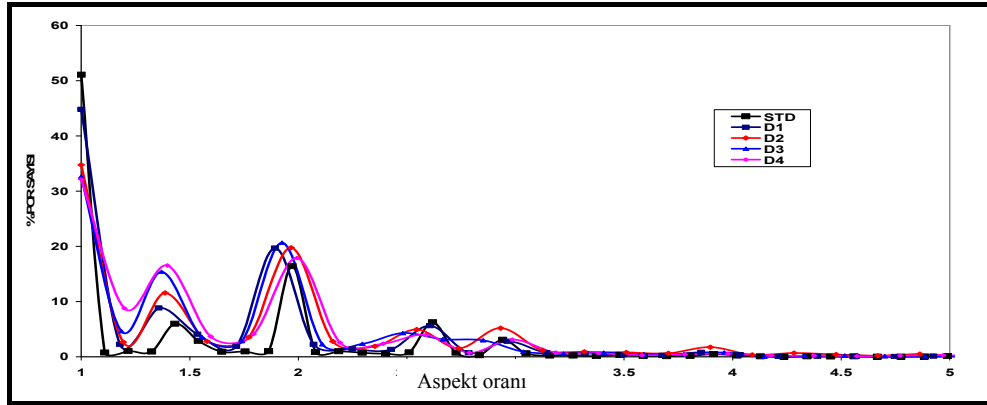
İncelenen mikroyapılarda, por aspekt oranları ve por şekillerine bakarak porların oluşum nedenlerini sınıflandırılabiliriz [7].

Aspekt oranı 1 olan küresel porlar	→	gaz çıkışı sonucu oluşan porlar
Aspekt oranı 1-2 arasında olan porlar	→	gaz çıkışı sonucu oluşan porlar ve taneler arasındaki porların parlatma etkisi ile açılmasından kaynaklı porlar
Aspekt oranı 2-3 arasında olan porlar	→	taneler arasındaki porlar olduğu kadar tane çıkması dan kaynaklanan porlar
Aspekt oranı 3-4 arasında olan porlar	→	Tanelerin çıkmasından kaynaklanan oyuklar
Aspekt oranı 4-14 arasında olan porlar	→	Kuvars etrafındaki kılcal çatlaklar

Bu bölümünde her bir numunenin sahip olduğu porların yine por alanı ölçülmüş ve aspekt oranları dikkate alınarak sınıflandırılması yapılmıştır. Bu

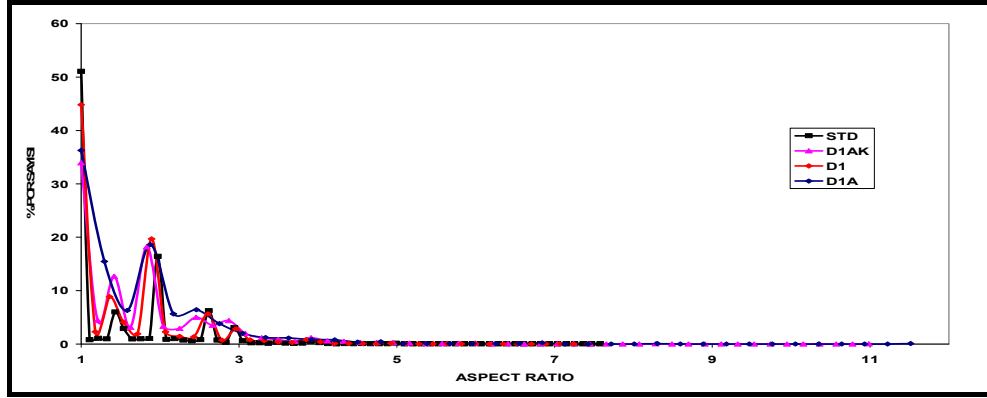
bölümde amaç, lekelenmeye neden olan ya da lekeyi bünyesinde tutan porların kritik bir aspekt oranına sahip olup olmadıklarını belirlemek ve varsa bu kritik aspekt oranının tespit edilmesi ve malzeme yüzeyinin ne kadarlık bir kısmı bu orana sahip porlarla kaplı olursa leke dayanımının kötüleştiği sorusunu yanıtlayabilmektir. Bu sayede; leke dayanımı ve mikroyapıda yer alan porların aspekt oranı (Boy/En oranı) ile lekelenme dayanımı arasındaki ilişki ortaya çıkabilecektir.

İlk seri numunelerden elde edilen aspekt oranı-por sayısı (%) grafikleri Şekil 3.48.'de verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde lekelenme derecesi Sınıf 1 olarak tanımlanmış STD bünyede porların aspekt oranlarının % 99'u 1-4 arasındadır. Aspekt oranı 4 den büyük olan porların toplam por alanı içindeki yüzdesi ise yaklaşık olarak % 0.66'dır. Lekelenme sınıfı bu seri numuneler içerisinde en yüksek olan D3 numunesinde toplam por alanı içerisinde aspekt oranı 1-4 arasındaki porlar yaklaşık % 98 lik yer teşkil etmektedir. Aspekt oranı 4-6 arasındaki porların dağılımı da yaklaşık %1, aspekt oranı 6 dan büyük olan porların yüzdesi ise, %0.17'dir.



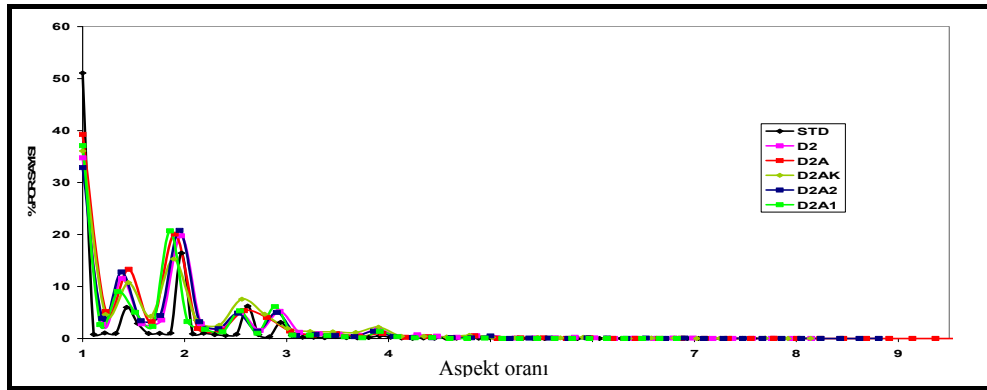
Şekil 3.48. 1.seri numuneler için aspekt oranı - por sayısı (%)

İkinci seri numunelerden alınan por sayısı aspekt oranı dağılım grafiği Şekil 3.49. de sunulmuştur. Lekelenme derecesi Sınıf 5 olarak tespit edilmiş D1A ve D1A-K bünyelerinin toplam por alanı içerisinde aspekt oranı 1-4 arasında değişen porların yüzdesi sırası ile % 98 ve % 97'dir. Aspekt oranı 4-6 arasındaki porların yüzdesi de sırası ile % 1.9 ve % 2.57'dir. 6'dan büyük aspekt oranlarının toplam por alanı içindeki yüzdeleri % 0.49 ve % 0.20 olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.49. 2.seri numuneler için aspekt oranı - por sayısı (%)

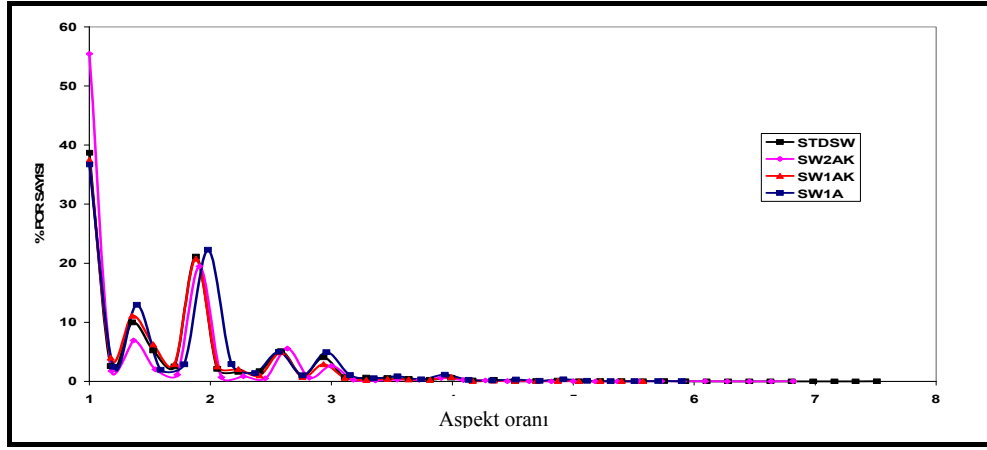
% 2 spodumen içeren bünyelerde ait por sayısı (%) - aspekt oranı grafiği incelendiğinde. Lekelenme derecesi Sınıf 2 olan D2 bünyesini toplam por alanı içerisindeki aspekt oranı dağılımı; 1-2 arasında olanlar % 77, 2-3 arasında olanlar % 17, 3-4 arasında olanlar % 5, 4-8 arasında olanlar ise % 3 olarak tespit edilmiştir. Sınıf 5 olarak derecelendirilmiş D2A numunesi için bu dağılım, aspekt oranı 1-2 için % 84, 2-3 için % 13, 3-4 için % 3 ve 4-13 için %1.1 şeklinde gerçekleşmiştir. Yine Sınıf 5 dereceli D2A-K bünyesi içinde toplam por alanı içerisindeki porların % 77'si 1-2 aspekt oranları arasında, % 19'u 2-3 aspekt oranları arasında, % 5.6'sı 3-4 arasında ve % 2 si 4-8 aspekt oranları arasında bulunmaktadır.



Şekil 3.50. 3.seri numuneler için aspekt oranı - por sayısı (%)

4. seri olan süper beyaz bünyelerin por sayısı- aspekt oranı dağılımını gösteren grafik Şekil 3.51 de verilmiştir. STDSW bünyesi için aspekt oranı 1-2 arasındaki porların yüzdesi % 82, 2-3 arasındaki porların yüzdesi % 15.6, 3-4

arasındaki porların yüzdesi % 6.6 ve aspekt oranı 4-8 arasındaki porların yüzdesi ise % 1.8 olarak ölçülmüştür. Bu serideki numuneler içerisinde lekelenme derecesi Sınıf 5 olan SW2A-K incelendiğinde diğer bünyelere kıyasla aspekt oranı 1-2 arasındaki porların yüzdesinin diğer bünyelerden çok daha yüksek olduğu görülmüştür. SW2A-K bünyesi için 1-2 arasındaki aspekt oranlı porların yüzdesi % 87'dir. 2-3 arası aspekt oranlı porların yüzdesi %10, 3-4 arası için por yüzdesi % 4, 4-6 aspekt oranı için ise por yüzdesi % 1.2 olarak ölçülmüştür. Bu seri bünyelerin diğer tüm serilerdeki bünyelerden ayıran kısım aspekt oranlarının 8 den yüksek olmamasıdır.



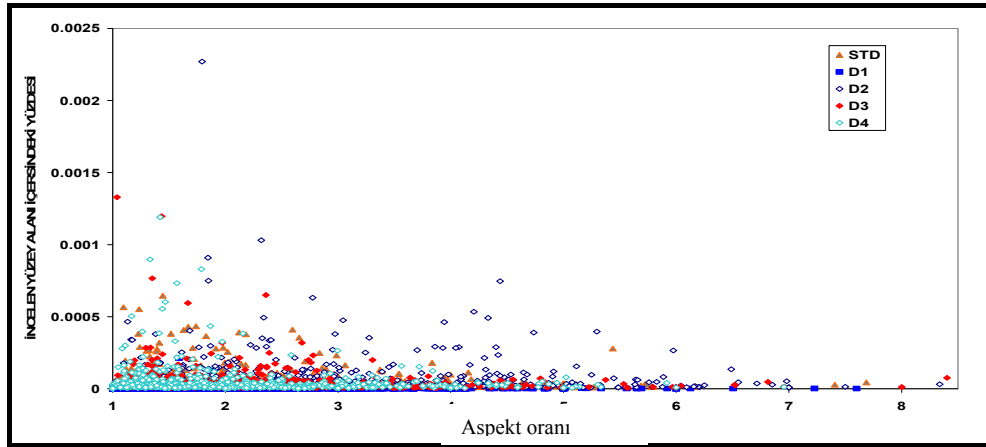
Şekil 3.51. 4.seri numuneler için aspekt oranı - por sayısı (%)

Bu sonuçlardan elde edilen veriler ışığında aspekt oranı değeri 3'ten büyük olan porların kapsadığı alan değeri arttıkça lekelenmeye karşı olan direnç azalmaktadır. Lekelenme dayanımı yüksek olan D2A-K ve SW2A-K numunelerinde aspekt oranı değeri yüksek olan ve kılcal çatlak olarak nitelendirilen süreksizliklerin oranı, leke dayanımı az olan numunelere göre çok daha azdır. Bu nedenle aspekt oranının artması leke dayanımını olumsuz etkilemektedir. Porların küresel olması yani aspekt oranının 1 olması leke dayanımı için yeterli bir yol gösterici değildir. Çünkü aspekt oranı değeri 1 olan porların oranı, leke dayanımı kötü olan karolarda da yüksek olabilmektedir (STD, D2). Örneğin, mikroyapı görüntülerinde ve yapılan analizlerde taneler arası boşlukların aspekt oranı değeri de 1 olabilmektedir, ancak bu porların belirli bir derinliğe sahip olduğu ve sıvının bu porlar içinde hapsoldüğü düşünülürse, leke

dayanımına karşı dirençlerinin az olabileceği söylenebilir. Dolayısıyla por şekli, leke dayanımı üzerine etkilidir ancak, bir numunedeki porların sadece küresel olması o numunenin leke dayanımının yüksek olduğu anlamına gelmemekte, dolayısıyla porların oluşum nedenleri ve derinlikleri de önem kazanmaktadır [29].

Numunelerin sahip oldukları porların aspekt oranlarına göre sahip oldukları alanlarının, incelenen toplam yüzey alanı içindeki oranlarını görebilmek ve lekelenme dirençlerine göre aralarında bir ilişki olup olmadığını belirleyebilmek amacı ile yapılan çalışmanın sonuçları aşağıdaki grafiklerde sunulmuştur.

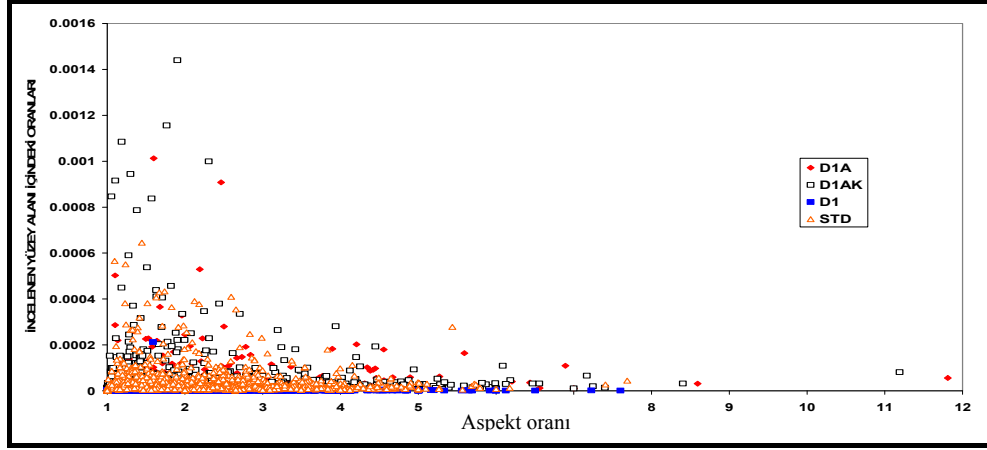
İlk seri numunelerden elde edilen verilerle oluşturulmuş Şekil 3.52. incelendiğinde Sınıf 1 olarak derecelendirilmiş STD, D1 ve Sınıf 2 olarak derecelendirilmiş D2 bünyelerinin geniş bir dağılım gösterdiği, Sınıf 5 olarak derecelendirilmiş D3 ve D4 bünyelerinde ise bu dağılımın daha dar olduğu tespit edilmiştir. Özellikle D3 ve D4 bünyelerinde aspekt oran dağılımı 1-4 arasında yoğun olduğu görülmektedir.



Şekil 3.52. 1.seri numuneler için aspekt oranı - por fraksiyonu

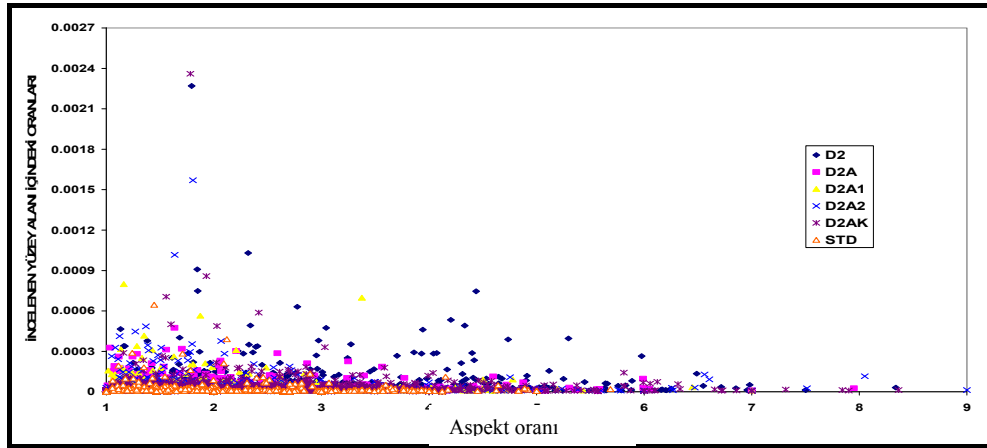
İkinci seri numunelerle oluşturulmuş aspekt oranı-por alan fraksiyonu grafiği de ilk seri numunelere benzer sonuçlar vermiştir. Lekelenme sınıfı 1 olan numuneler ile Sınıf 5 olan numuneler kıyaslandığında Sınıf 5 olarak

derecelendirilmiş D1A ve D1AK bünyelerinde por fraksiyonlarının 1–3 aspekt oranları arasında çok daha yoğun olduğu görülmektedir.



Şekil 3.53. 2.seri numuneler için aspekt oranı - por fraksiyonu

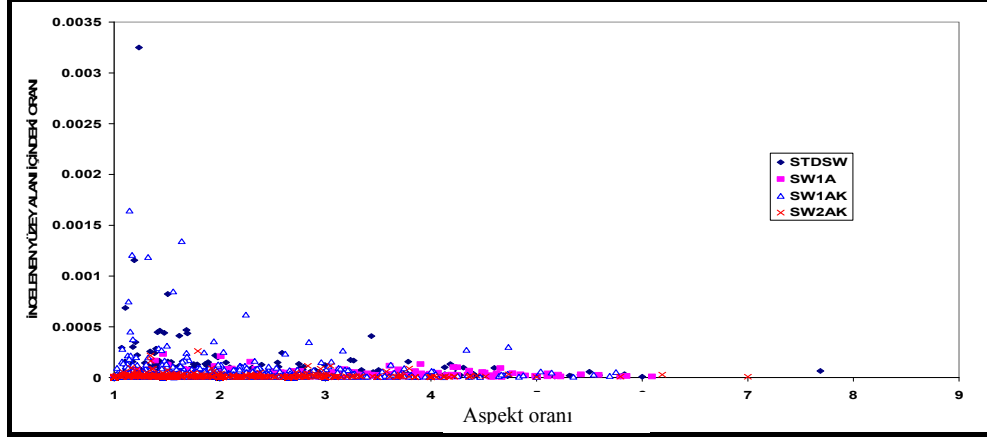
3. seri numunelerde bu dağılım ise sınıf 1 dereceli STD bünyenin por alanı fraksiyonu diğer bünyelere kıyasla daha düşük olmasına rağmen aspekt oranı 3 den büyük por fraksiyonu diğer bünyelere göre daha fazla olmuştur. STD bünye gibi lekelenme derecesi Sınıf 1 olan diğer bünyelerde de bu durumun lekelerin çıkarılmamasında etkili olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.54. 3.seri numuneler için aspekt oranı - por fraksiyonu

Süper beyaz bünyelerden oluşan 4. seri numuneler üzerine yapılan çalışmada diğer serilere ait numunelerle paralel sonuçlar vermiştir. Burada da Sınıf 1 ve Sınıf 5 dereceli bünyeler aspekt oranları açısından birbirleri ile net

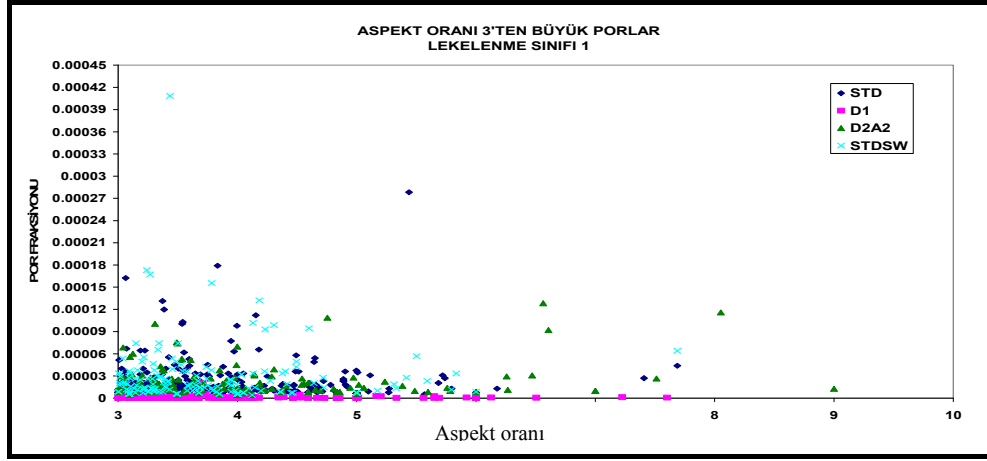
şekilde ayrılmaktadır. Özellikle lekelenme derecesi Sınıf 5 olan SW2AK bünyesinde aspekt oranı 3 den büyük por neredeyse bulunmamaktadır.



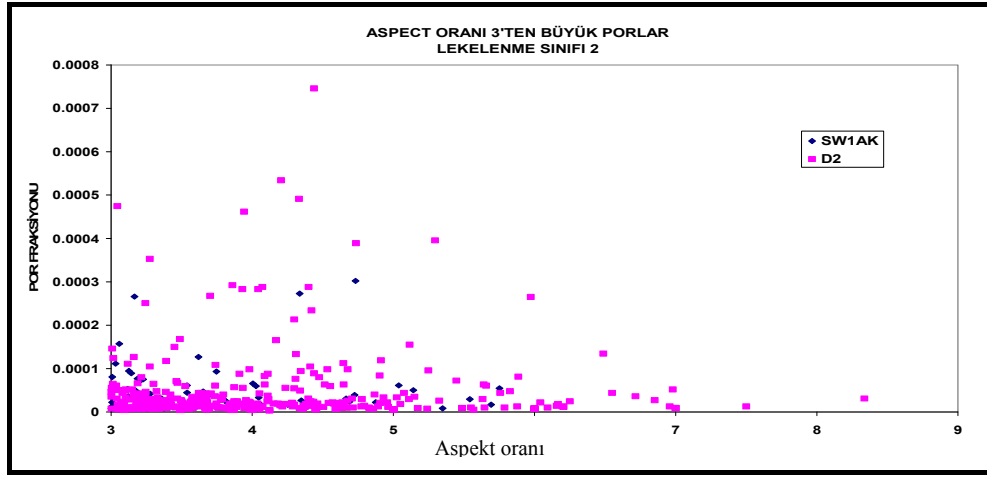
Şekil 3.55. 4.seri numuneler için aspekt oranı - por fraksiyonu

Bu bölümünde, grafiklerden de görüldüğü üzere, porların aspekt oranları ve incelenen yüzey alanı içinde sahip oldukları oranları, karoların leke dayanımı ile ilişki kurulması açısından önemlidir. Aspekt oranı değeri 3'ten büyük olan porların kapsadığı alan değeri arttıkça lekelenmeye karşı olan direnç azalmaktadır. Lekelenme dayanımı yüksek olan D1A, D1A-K, D2A, D2A-K, SW1A ve SW2A-K numunelerinde aspekt oranı değeri yüksek olan ve kılcal çatlak olarak nitelendirilen süreksizliklerin oranı, leke dayanımı az olan numunelere (STD, D1 ve D2) göre çok daha azdır. Leke dayanımının yükselmesi için, bir karo yüzeyinin ne kadarının kritik aspekt oranına sahip porları içermesi gerektiği sorusunun cevabı bu açıdan önemli olacaktır.

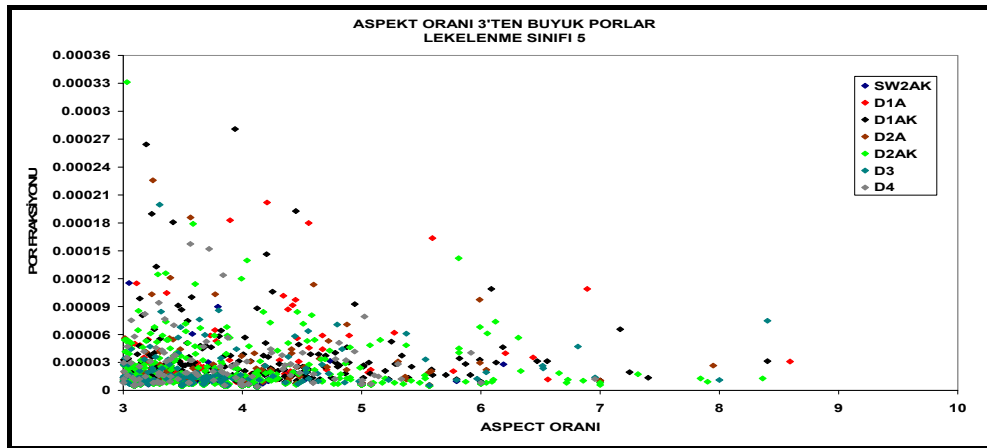
İncelenen numunelerde, aspekt oranı 3'ten büyük olan porların fraksiyonu, Sınıf 1 grubu için çok geniş bir dağılım gösterdiği, Sınıf 2 için ise bu dağılımın sınıf 1 grubuna kıyasla daha dar olduğu. Sınıf 5 grubu içinde bu fraksiyonun diğer sınıflara göre daha da daraldığı tespit edilmiştir. Özellikle sınıf 1–5 in kıyaslamalı grafiği incelendiğinde bu fark açık bir şekilde görülmektedir.



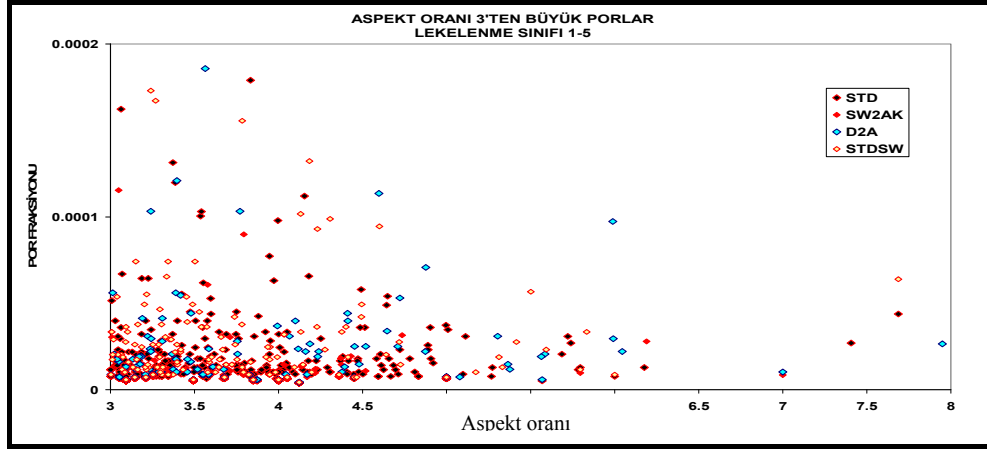
Şekil 3.56. Aspekt oranı - por fraksiyonu lekelenme sınıfı 3 ten büyük



Şekil 3.57. Aspekt oranı - por fraksiyonu lekelenme sınıfı 2



Şekil 3.58. Aspekt oranı - por fraksiyonu lekelenme sınıfı 5



Şekil 3.59. Aspekt oranı - por fraksiyonu lekelenme sınıfı 1-5

Bu çalışma, leke dayanımını için porların aspekt oranlarındaki değişimin etkisinin oldukça önemli olduğunu göstermiştir. Porların aspekt oranındaki değişimin lekelerendiricilerin penetrasyonuna olan etkisi aşağıdaki şekilde verilmiştir. Porların boy/en oranının değişiminin en büyük etkisi kapiler basınca olan etkisidir. Kapiler penetrasyon birçok teknolojik alanda incelenen bir konudur ve bir sıvının poroz bir ortam içinde emilimi o ortamdaki, por geometrisine, sıvının yüzey enerjisine ve eğer ıslatılan bünyenin yüzey enerjisi sabit kalırsa sıvının viskozitesine bağlıdır [7]. Bir sıvının penetrasyon basıncındaki değişim (ΔP), sıvının yüzey gerilimi ve porun yarıçapı ile ifade edilmektedir. Bir sıvının penetrasyon basıncındaki değişim Eşitlik (3.2.)'de verilmektedir.

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV}}{R} \quad (3.2)$$

γ_{LV} , sıvı-gaz ara yüzey enerjisini, r , por yarıçapını göstermektedir. Bu eşitliğe göre, kapiler basınç değişimi, penetre olacağı porun yarıçapıyla ters orantılı, sıvının sahip olduğu yüzey enerjisi ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Bir sıvının geçirgenliğini hesaplayabilmek için, Kozeny-Carman Eşitliği kullanılmaktadır. Bu eşitlik genellikle poroz bir ortamın hidrolik iletkenliğini ölçmek için tercih edilir. Eşitliğin orijinal hali küresel paketlenmiş partiküller içindir [7]. Ancak bazı çalışmalarda asimetric partiküller için bu

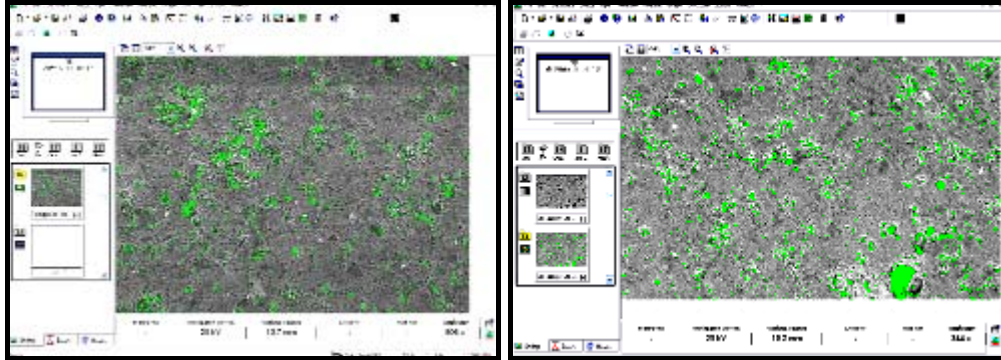
eşitliğin geliştirilmiş hali kullanılmaktadır. Asimetrik partiküller için Kozeny-Carman Eşitliği Eşitlik (3.3)'de verilmektedir [7].

$$k_{KC} = \frac{\left(\phi_s^2 \cdot (D_P^2) \cdot \varepsilon^2\right)}{150(1 - \varepsilon)^2} \quad (3.3)$$

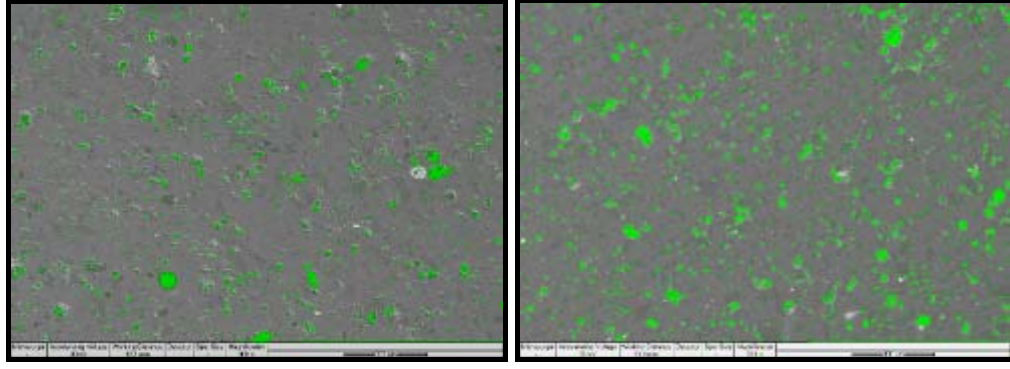
k_{KC} tahmini geçirgenliği, ε , porozite miktarını ve Φ_s , ise partikül küreselliğini göstermektedir.

$$q = \frac{\Delta P \cdot k_{KC}}{L \mu} \quad (3.4)$$

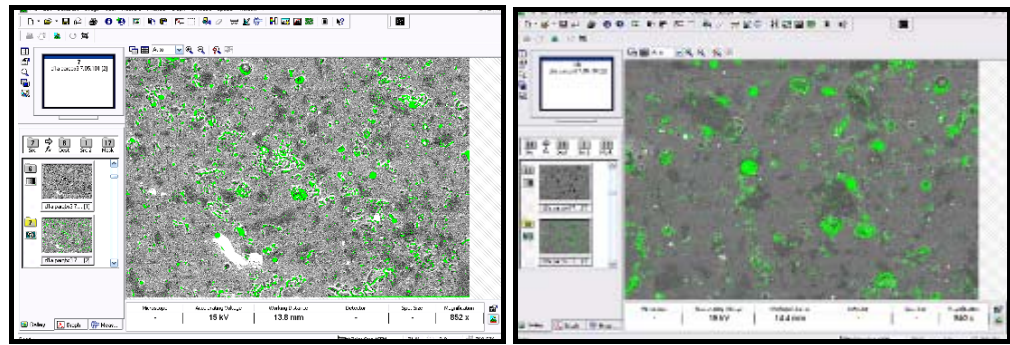
Sıvının porlar içine emilim hızı ise, kapiler basınç, porların geçirimsizlik değeri, poroz ortamın kalınlığı ve sıvının viskozitesi ile ifade edilmektedir [7]. Eşitlik (4)'de de görüleceği üzere, P , basınç, L , poroz altlığın yüksekliği, μ , sıvının viskozitesidir. Bu eşitliğe göre sıvının penetrasyonu, kapiler basınç ve geçirimsizlikle doğru orantılı, sıvının viskozitesi ile ters orantılı olarak değişmektedir.



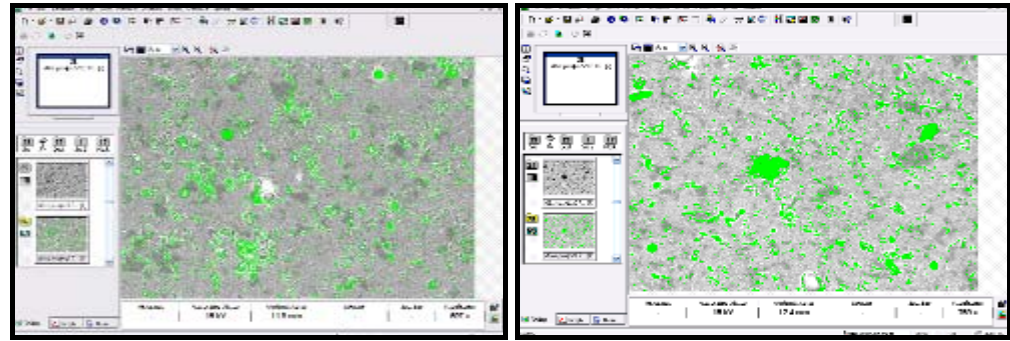
Şekil 3.60. Std ve D1 bünyelerinin por dağılımı



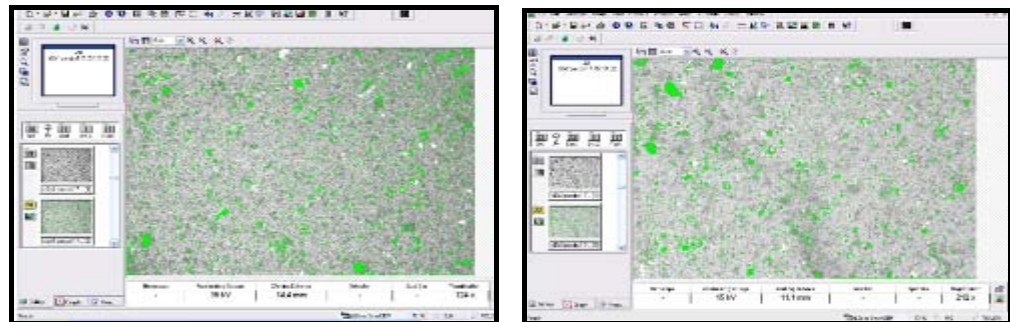
Şekil 3.61. D3 ve D4 bünyelerinin por dağılımı



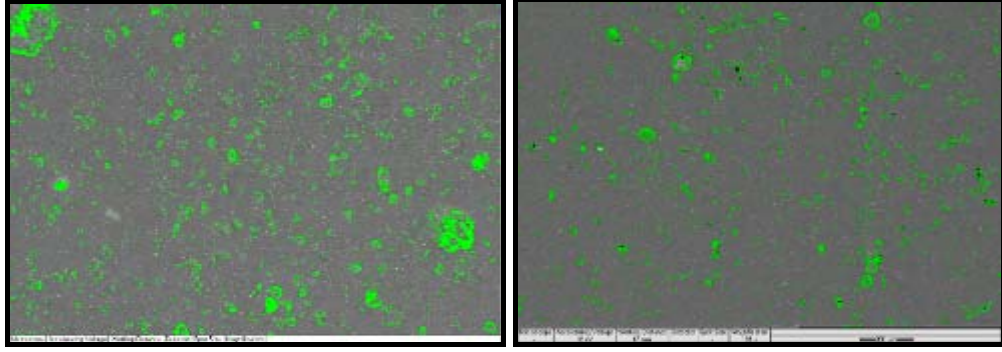
Şekil 3.62. D1A ve D2A bünyelerinin por dağılımı



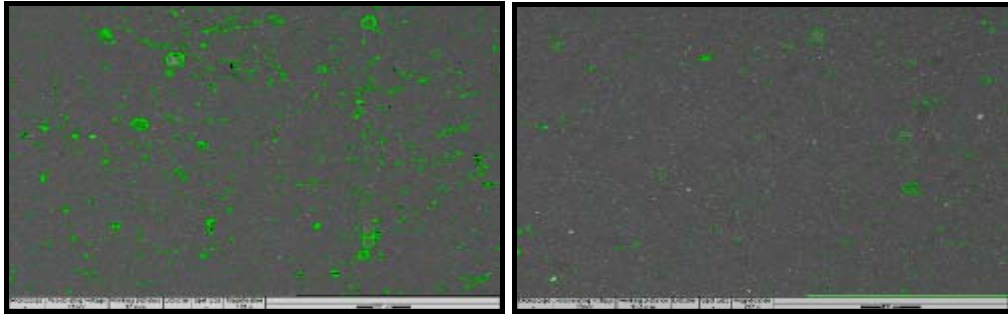
Şekil 3.63. D1A-K ve D2A-K bünyelerinin por dağılımı



Şekil 3.64. D2A-1 ve D2A-2 bünyelerinin por dağılımı



Şekil 3.65. STDSW ve SW1A bünyelerinin por dağılımı



Şekil 3.66. SW1A-K ve SW2A-K bünyelerinin por dağılımı

Bu tez çalışmasında elde edilen en önemli bulgulardan birisi kritik por aspekt oranının belirlenmesidir. Bu oranı etkileyen en önemli faktör de kuvars ve camsı faz arasındaki termal genleşme farklılıklarından oluşan mikroçatlaklardır. Mikroçatlaklar bünyede por aspekt oranının artmasına ve yukarıda gösterildiği üzere kapiler basınç etkisi altında bünyenin daha kolay bir şekilde leke tutmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada reçetelerden kuvarsın çıkarılması ile bu etkinin azaltılması amaçlanmış ve bu doğrultuda da çalışmalar sürdürülmüştür. Özellikle A kodlu (D1A, D2A, D1AK, D2AK ve SW2AK) bünyelerde olduğu düşünülen LAS fazları ve bu fazların oluşum evreleri bu bünyelerin lekelenme dirençleri üzerinde olumlu yönde etki yapmıştır.

Spodumen-kuvars ve/veya spodumen-kil arasında gerçekleşen reaksiyonlar ile sistemde hala mevcut olan kalıntı kuvars tanelerinin kısmen çözündüğü ve yine bu reaksiyonlar neticesinde oluşan müllit ve LAS gibi yeni fazların da kuvars ve camsı faz arasındaki mikroçatlakları ve porları doldurması ile lekelenme direncini artırdığı düşünülmektedir.

Bu durumu destekleyebilmek amacı ile bu tez çalışmasının son bölümünde LAS fazlarının oluşumu ve ayrıca spodumen kuvars ve kil arasındaki reaksiyonlara da yönelik bir çalışma yapılmıştır.

3.2.5 Mikroyapı gelişiminin elastik özellikler üzerine etkisi

Yapılan bu çalışmanın amacı ultrasonik bir teknik ile bir porselen karo bünyenin mikroyapısal gelişimi ile (yoğunlaşma, müllit oluşumu, porozite v.b.) ilgili bağlantı kurmaktır.

Ekografi tekniği ultrasonik dalgalar kullanarak malzemelerin kalite kontrolünde geniş çapta kullanılmaktadır. Bu teknik tahribatsız muayene metodlarından biridir ve bu sayede numune hasar almadan incelenebilmektedir [45].

1. seri numunelere ait sonuçlar incelendiğinde özellikle dikkat çeken husus spodumen ilavesinin artması ile beraber elastik modüllerinde artmıştır. Tablo 3.17 de kantitatif faz analizi sonuçları göz önünde bulundurularak sonuçlar incelenirse toplam kristal faz miktarı (rigit bölge) spodumen içeren bünyelerde azalırken camı faz miktarı artmaktadır (soft bölge). Spodumen içeren bünyeler standart bünyeye kıyasla daha yumuşak bölgelere sahipken elastik modüllerinin yüksek çıkmasını etkileyen diğer bir parametre porozitedir [45]. Tablo 3.4 de görüldüğü üzere spodumen içeren bünyeler daha az porozite içermektedir.

Tablo 3.16.a. 1. seri numunelere ait elastik modül değerleri

	Elastik modül (GPa)	Poission oranı
STD	58 ± 3.32	0,17 ± 0.010
D1	56 ± 1.89	0,16 ± 0.019
D2	69 ± 3.72	0,17 ± 0.032
D3	70 ± 1.29	0,16 ± 0.013

2. seri numunelere ait sonuçlar incelendiğinde 1. seri numunelere kıyasla çok daha yüksek elastik modül değerleri tespit edilmiştir. Bu bünyelerde D1A, D2A1 ve D2A2 bünyelerinin Tablo 3.17 de kantitatif faz analizi sonuçlarından da görülebildiği gibi standart bünyeden daha fazla kristal faz içerdiği görülmektedir. Kristal faz yoğunluğun fazla olması (rigit bölge) elastik modüllerde artış

sağlamıştır. Ayrıca D2A ve D2A-3 (1210°C-50 dak.) bünyeleri incelenirse D2A-3 bünyesi D2A bünyesine kıyasla daha fazla kristal faz (rigit bölge) içermesi ve daha az porozite içermesine rağmen daha düşük elastik modül değerine sahip olmasının nedeni Tablo 3.8.b den de görüleceği üzere D2A bünyesinin viskozite değerinin D2A-3 bünyesinden daha düşük olması ve bunun neticesinde de oluşan müllit kristallerinin bu düşük viskoziteli sıvı faz içerisinde daha rahat bir şekilde büyüebilmesidir. Müllit kristallerinin büyümesi rigit bölge olarak tarif ettiğimiz kristal faz alanlarında elastik modülün artmasını sağlamaktadır [45]. D2A bünyesinin ayrıca mekanik mukavemetinin de D2A-3 bünyesinden daha yüksek olduğu Tablo 3.5.b den de görülebilmektedir.

Tablo 3.16.b. 2. seri numunelere ait elastik modül değerleri

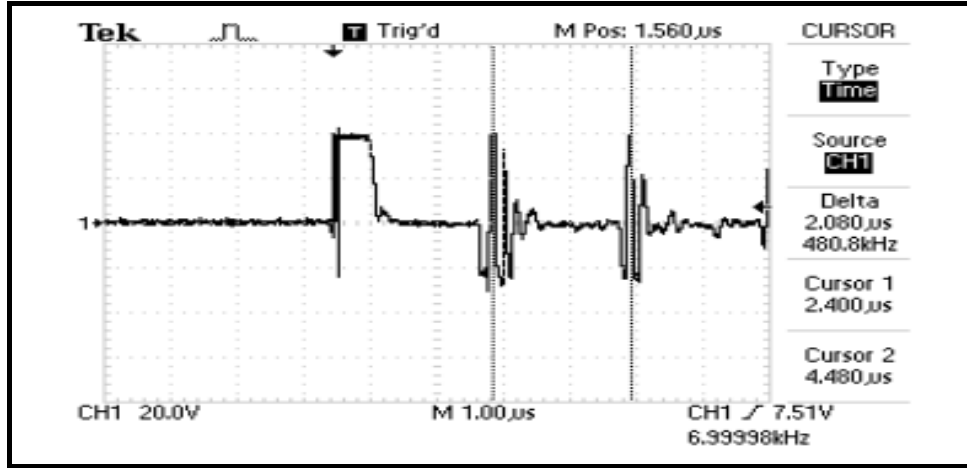
	Elastik modül (GPa)	Poission oranı
D1A	79 ± 2.05	$0,18 \pm 0.016$
D1B	78 ± 3.21	$0,17 \pm 0.003$
D2A	78 ± 2.66	$0,19 \pm 0.033$
D2A-1	74 ± 2.59	$0,19 \pm 0.017$
D2A-2	69 ± 0.83	$0,19 \pm 0.009$
D2A-3 (1210°C-50 dak.)	73 ± 1.51	$0,20 \pm 0.012$

3. seri numunelere ait elastik modül değerleri Tablo 3.16.c. de verilmiştir.

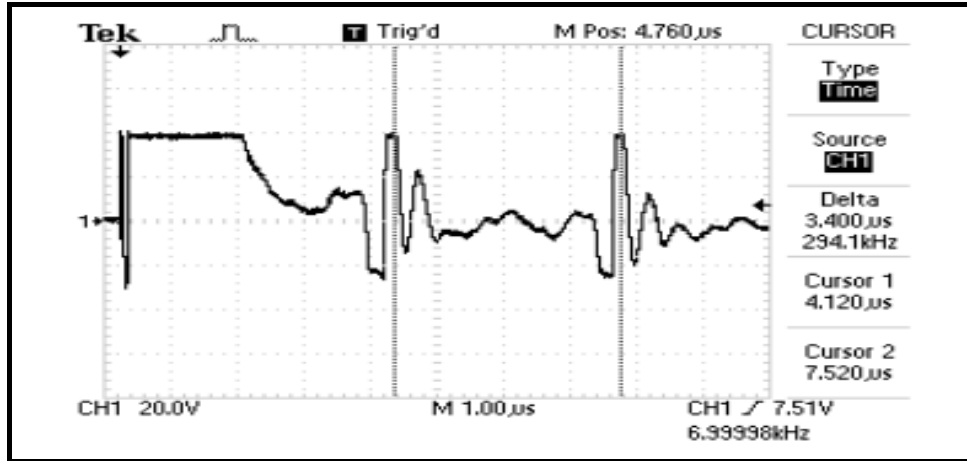
1. seri numunelere kıyasla 3. seri numuneler daha yüksek elastik modül değerine sahipken 2. seri numunelerle kıyaslandığında ise 3. seri numunelerin daha düşük elastik modül değerine sahip oldukları tespit edilmiştir. D1AK ve D2AK bünyelerinin 1. seri numunelerden daha yüksek elastik modül değerine sahip olmasının nedeni bu bünyelerin kristal faz miktarın yüksek olması ve porozitelerinin de daha düşük olmasıdır. Ancak 2. seri numunelere bakıldığında bu bünyelerin kristal yoğunluğunun D1AK ve D2AK dan daha az olmasına ve porozite değerlerinin de yakın olmasına rağmen elastik modüllerin yüksek olmasının nedeni yine D1A-D2A numuneleri için düşük viskoziteli sıvı faz içerisinde müllit kristallerinin daha fazla gelişmeye olanak bulması ile açıklanabilir.

Tablo 3.16.c. 3. seri numunelere ait elastik modül değerleri

	Elastik modül (GPa)	Poission oranı
D1A-K	76 ± 2.14	$0,18 \pm 0.010$
D2A-K	75 ± 2.79	$0,18 \pm 0.019$
MDAK	69.1 ± 1.85	0.20 ± 0.02
D2AKDE	45.6 ± 3.26	0.13 ± 0.06



Şekil 3.67.a. MDAK bünyesine ait boyuna ses hızı grafiği



Şekil 3.67.b. MDAK bünyesine ait enine ses hızı grafiği

Süper white bünyelerine ait elastik modül değerleri Tablo 3.16.d de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde kristal yoğunluğu STDSW bünyesinin daha yüksek olmasına rağmen diğer bünyelerin elastik modüllerinin yüksek çıkması rigid bölge olarak adlandırdığımız kristal faz bölgelerinde müllit, alümina ve zirkon gibi rigid fazların SW1A, SW1AK ve SW2AK bünyelerinde STDSW

bünyesine göre fazla olması ve bu bünyelerin porozitelerinin de daha düşük olması ile açıklanabilir [45].

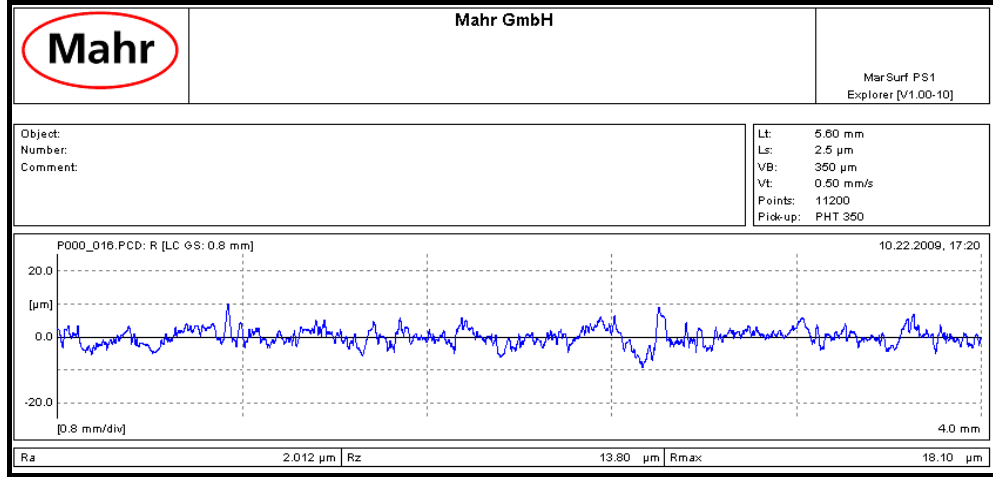
Tablo 3.16.d. 4. seri numunelere ait elastik modül değerleri

	Elastik modül (GPa)	Poission oranı
STDSW	67 ± 0.96	$0,18 \pm 0.023$
SW1A	73 ± 0.91	$0,20 \pm 0.027$
SW1A-K	80 ± 0.00	$0,17 \pm 0.00$
SW2A-K	82 ± 0.00	$0,25 \pm 0.00$

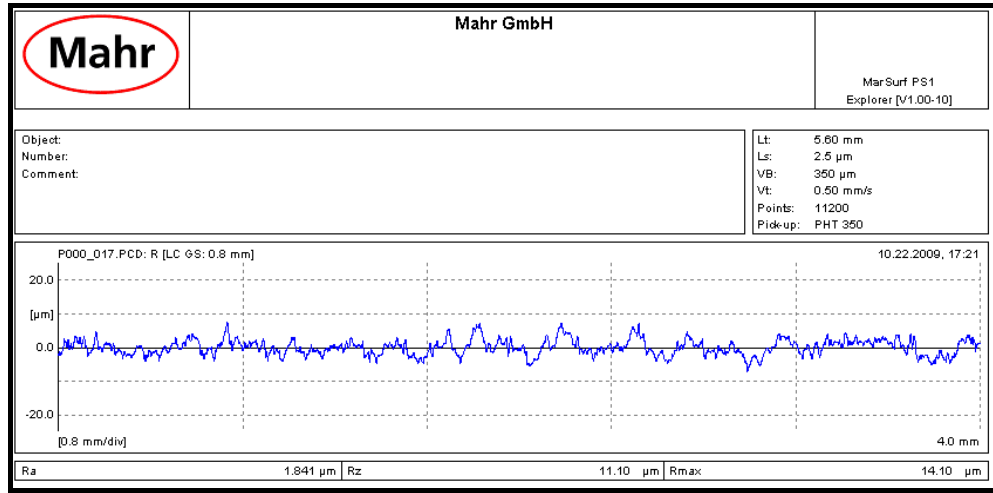
3.2.6. Yüzey pürüzlülüğü

Mahr marka MAHRSURF PS1 model profilometre ile yüzey pürüzlülükleri incelenen bünyelerin sonuçları aşağıda verilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün lekelenme direnci üzerine etkisinin görülmesi amacı ile yapılan bu çalışma sonucunda lekelerin bünyede tutunması konusunda yüzey pürüzlülüğü önemli bir parametre olduğu ama tek başına etkin bir parametre olmadığı sonucuna varılmıştır. Çünkü pürüzlülük değeri yüksek olup lekelenme sınıfı iyi olan numunelerde görülmüştür.

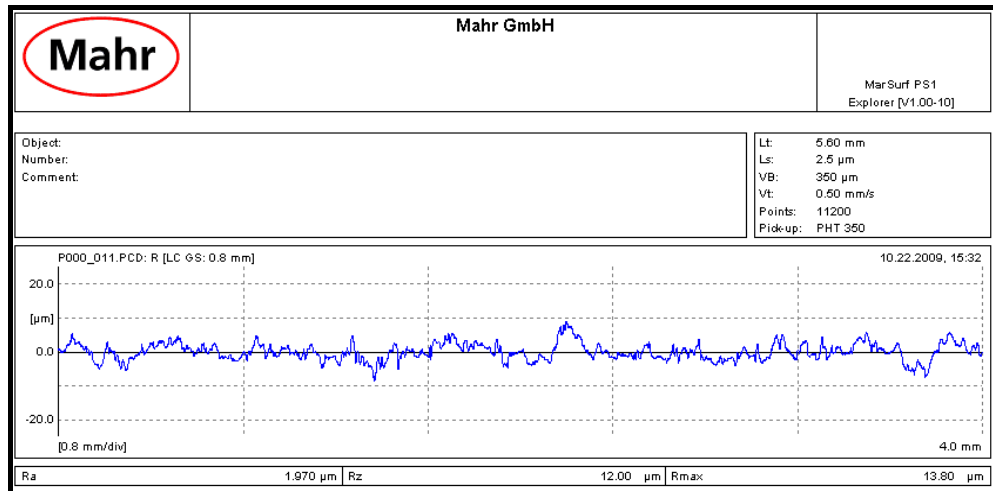
Şekil 3.68 - Şekil 3.72 1.seri numunelere ait yüzey pürüzlülüğü grafikleridir. Grafiklerden de görüldüğü üzere artan oranlarda spodumen ilavesi ile beraber yüzey pürüzlülüğünün standart bünyeye kıyasla azaldığı tespit edilmiştir. Spodumen ilave edilen bünyelerde kantitatif analiz sonuçlarından da görüldüğü üzere yüksek miktarda Li_2O 'ın sinterleme esnasında düşük viskoziteli sıvı faz oluşturması ve kuvars ve albitin de bu düşük viskoziteli sıvı faz içerisinde daha kolay çözünerek camsı faza geçmesi neticesinde bu bünyelerin camsı faz miktarları artmıştır. Camsı faz miktarındaki artış bünyelerin yüzey pürüzlülüklerinin azalmasını sağlamıştır. Bu durum aynı zaman da bünyelerin lekelenme dirençlerinin de artmasını sağlamış (Tablo 3.11.a. ve Tablo 3.12.a.) ve dolayısıyla daha kolay silinebilir bir özellik kazanmışlardır. Ancak sadece yüzey pürüzlülüğü değerine bakarak lekelenme direnci ile yüzey pürüzlülüğü arasında net bir ilişki kurmak doğru olmayacaktır. Örneğin bu seri numuneler içerisinde D1 bünyesinin yüzey pürüzlülüğü D3 bünyesinden daha az olmasına rağmen lekelenme direnci daha düşük çıkmıştır (Tablo 3.11.a ve Tablo 3.12.a.).



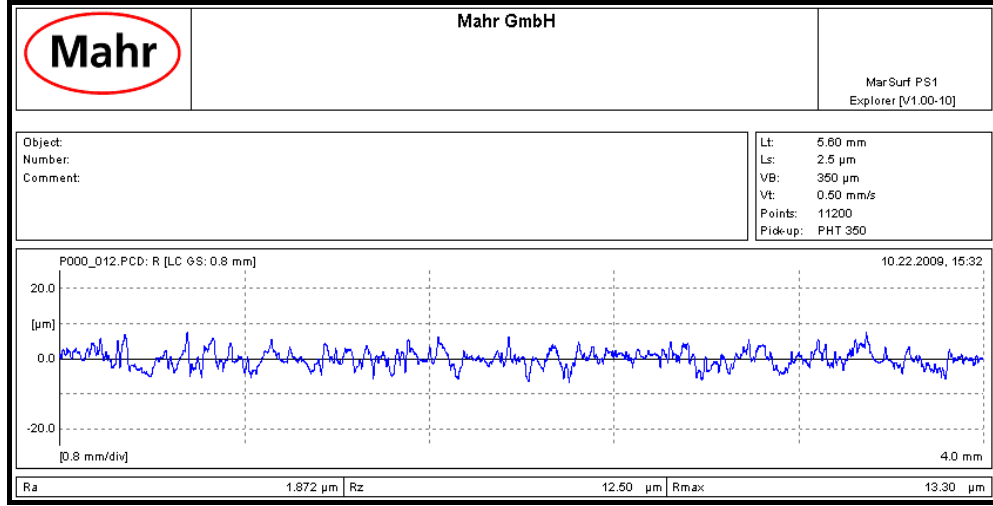
Şekil 3.68. STD numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği



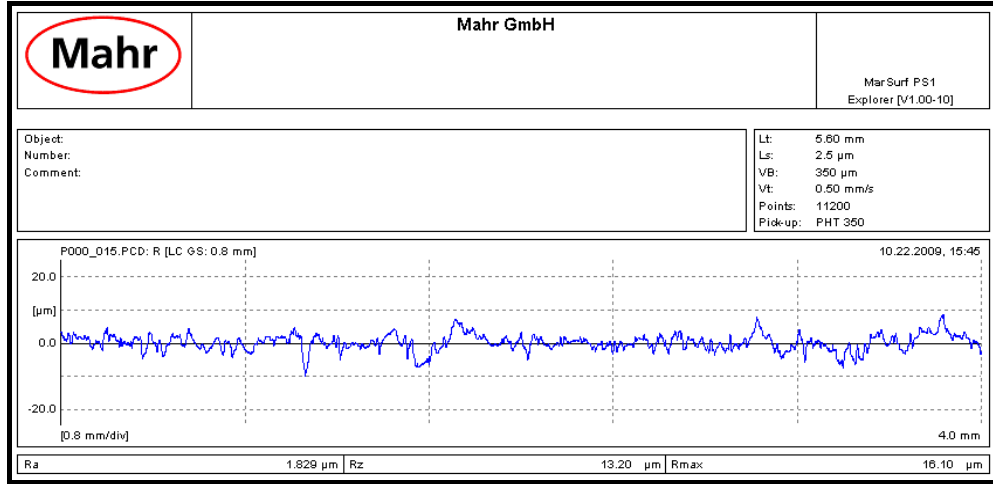
Şekil 3.69. D1 numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği



Şekil 3.70. D2 numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği



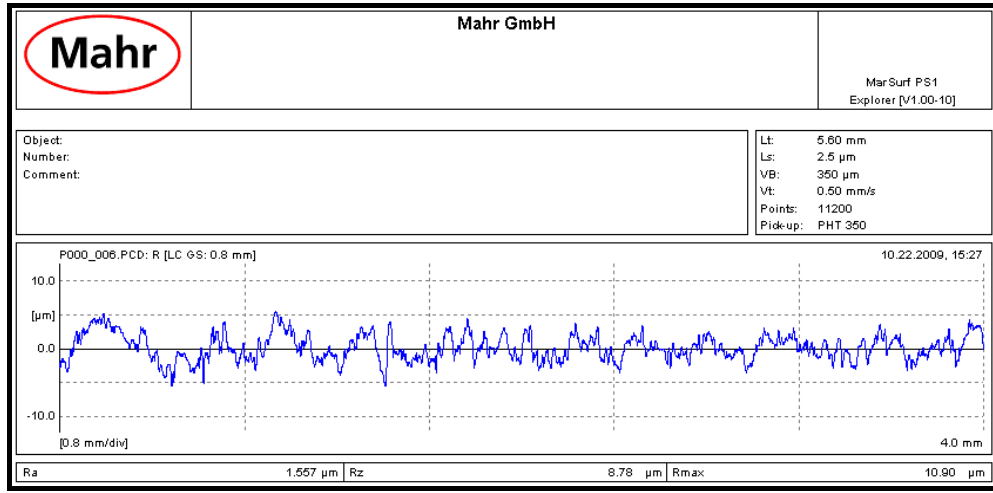
Şekil 3.71. D3 numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği



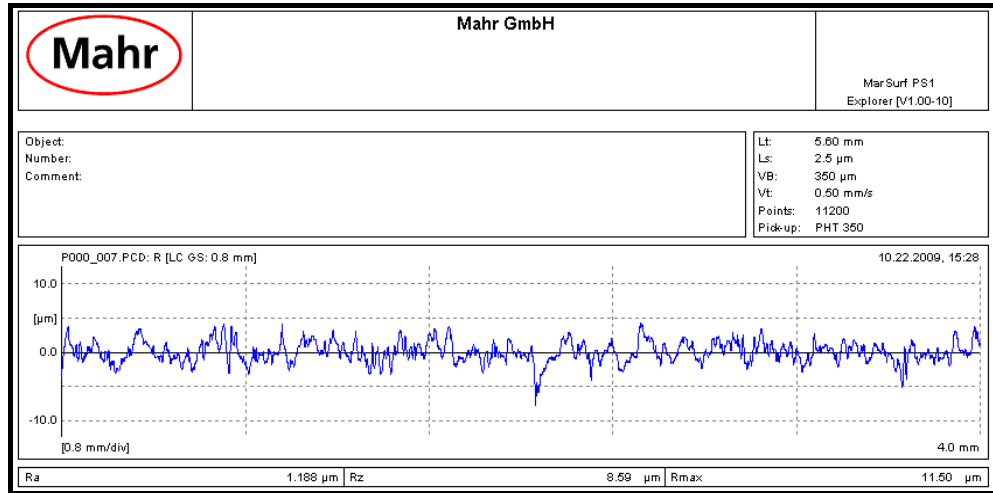
Şekil 3.72. D4 numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği

Şekil 3.73.-Şekil 3.77. reçetelerden kuvarsın çıkarıldığı 2. seri numunelere ait yüzey pürüzlülüğü profillerini göstermektedir. Reçetelerden kuvarsın çıkarılması ile beraber $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ oranında bir düşüş elde edilmiştir. Bu durum özellikle D2A bünyesinde daha fazla Li_2O sayesinde camsı faz miktarında da artış sağlamıştır (Tablo 3.17). Camsı faz miktarındaki bu artış yüzey pürüzlülüğünün azalmasında etken olmuştur. Tane boyut dağılımı ve pişirim süresinin lekelenme direnci üzerine etkisinin incelenmesi amacı ile hazırlanan D2A-1, D2A-2 ve D2A-3 bünyelerine ait yüzey pürüzlülüğü profilleri incelendiğinde ise tane boyutunun artması (Şekil 3.14) ile beraber yüzey

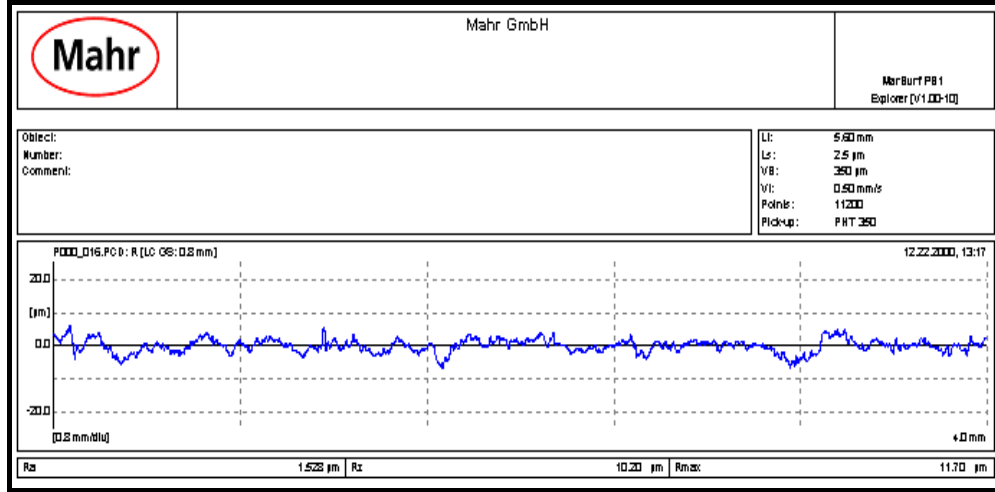
pürüzlülüklerinin de arttığı tespit edilmiştir. D2A (60 dak.) bünyesine kıyasla daha kısa sürede pişirim işlemi gerçekleştirilen D2A-3 (50 dak.) içinde pişirim süresinin azaltılması ile beraber yüzey pürüzlülüğünün arttığı belirlenmiştir. Tane boyutunun artması iyi bir yoğunlaşma için ana parametrelerden biri olan yüzey alanının azalmasına neden olmuş bunun sonucunda da sinterleme kinetikleri olumsuz yönde etkilenmiştir. D2A-1 ve D2A-2 bünyelerinde kuvars ve albit gibi çözünmeden kalan kristal fazlar ve daha az miktardaki camsı faz yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olmuştur. D2A-3 bünyesi de yeterli sürede sinterlenmediğinden dolayı D2A-1 ve D2A-2 bünyeleri gibi yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahiptir.



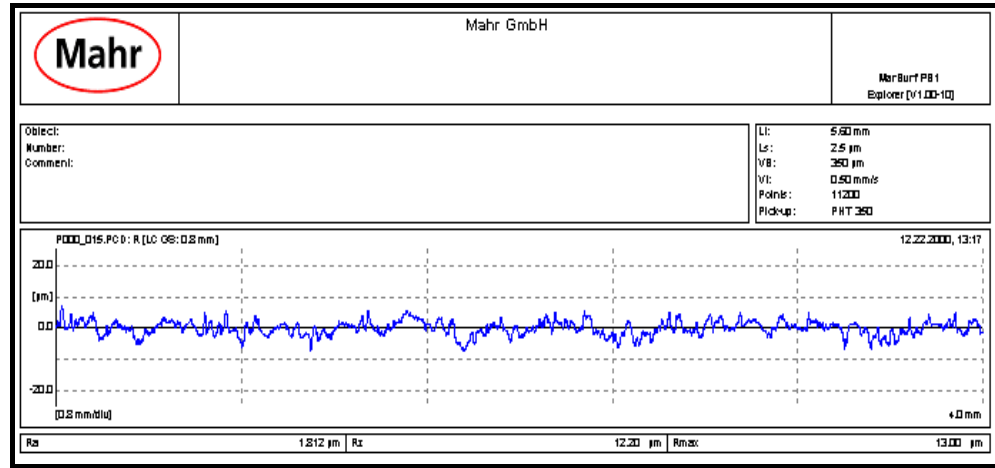
Şekil 3.73.a. D1A numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği



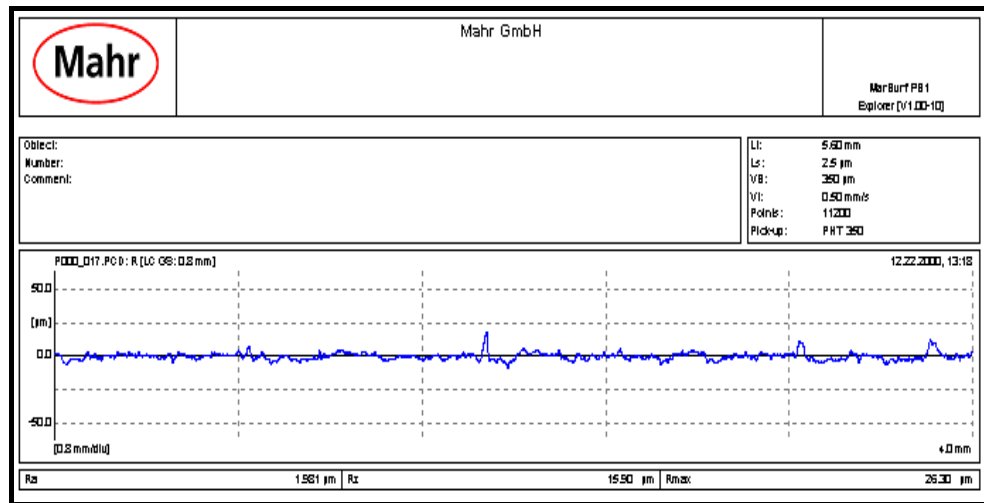
Şekil 3.73.b. D1B numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği



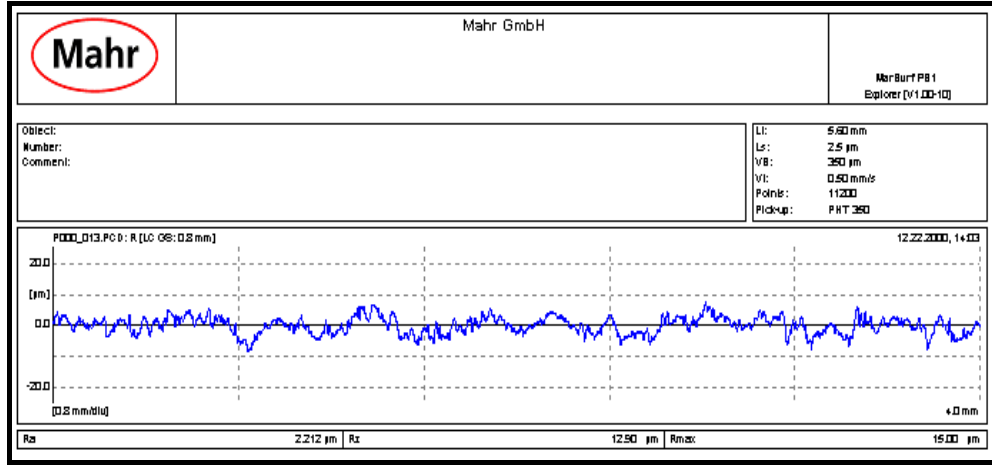
Şekil 3.74 D2A numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği



Şekil 3.75. D2A-1 numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği

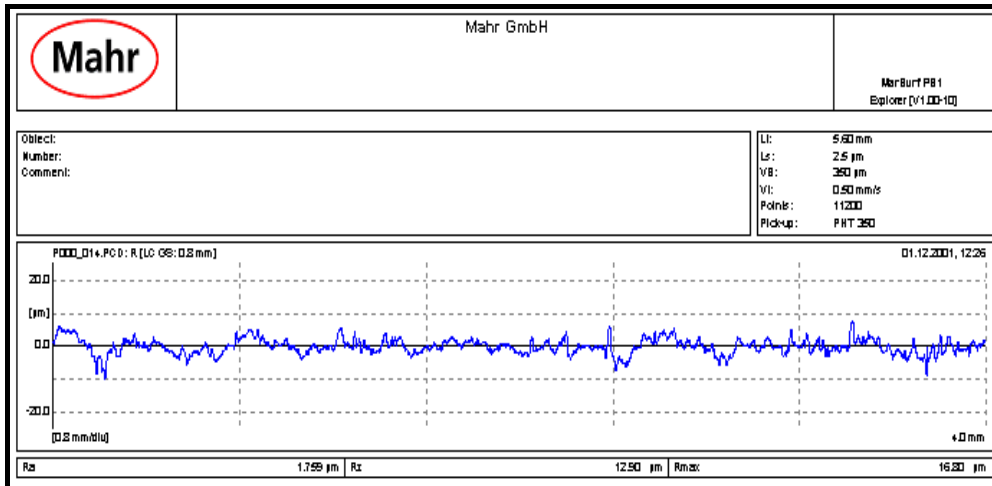


Şekil 3.76. D2A-2 numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği

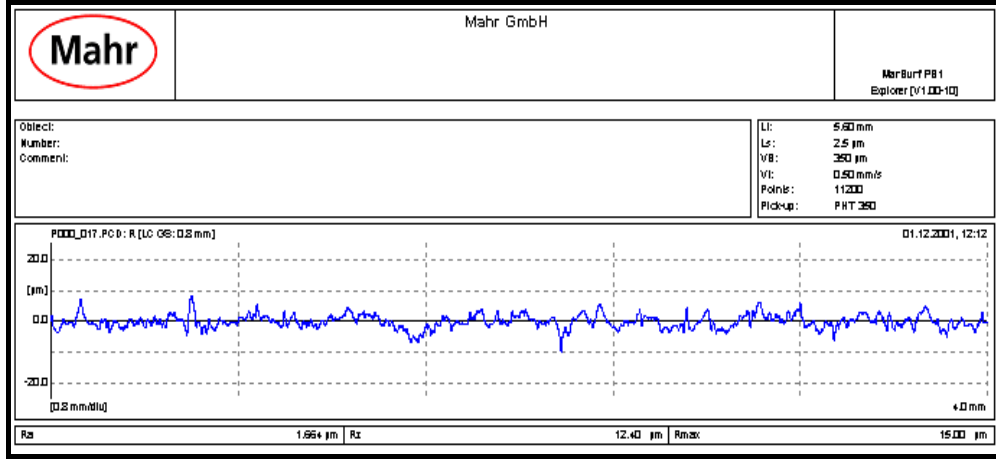


Şekil 3.77. D2A-3 numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği

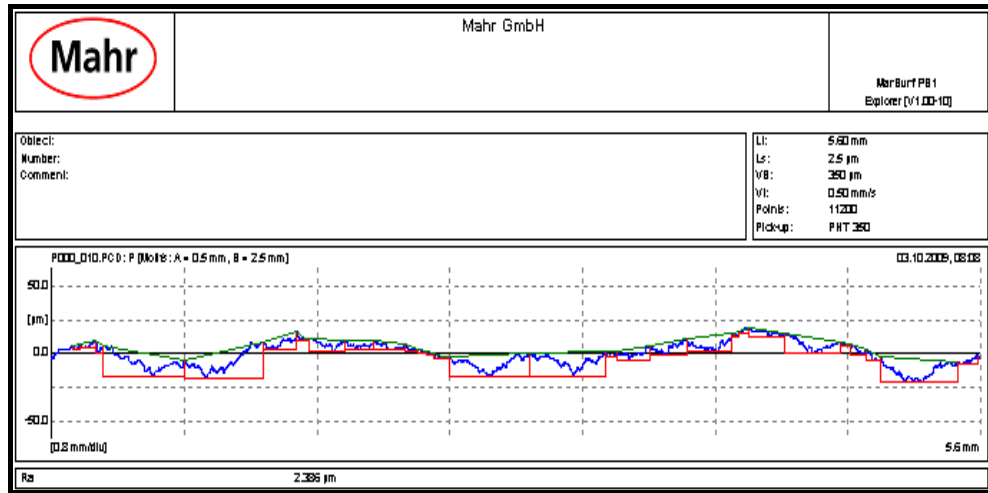
3. seri numunelere ait yüzey pürüzlülüğü profilleri Şekil. 3.78–Şekil3.79.c. arasında verilmiştir. Bu seri numunelerde D1AK ve D2AK için dikkat çeken husus D1A ve D2A gibi 2. seri numunelere kıyasla daha yüksek yüzey pürüzlülüğü değerlerine sahip olmalarına rağmen D1AK ve D2AK bünyelerin lekelenme dirençlerinin çok daha iyi olmasıdır. Daha önce de bahsedildiği üzere lekelenme direnci ile sadece yüzey pürüzlülüğü arasında bir ilişki kurmak yanlış olacağı buradan elde edilen sonuçlarla da desteklenmiştir.



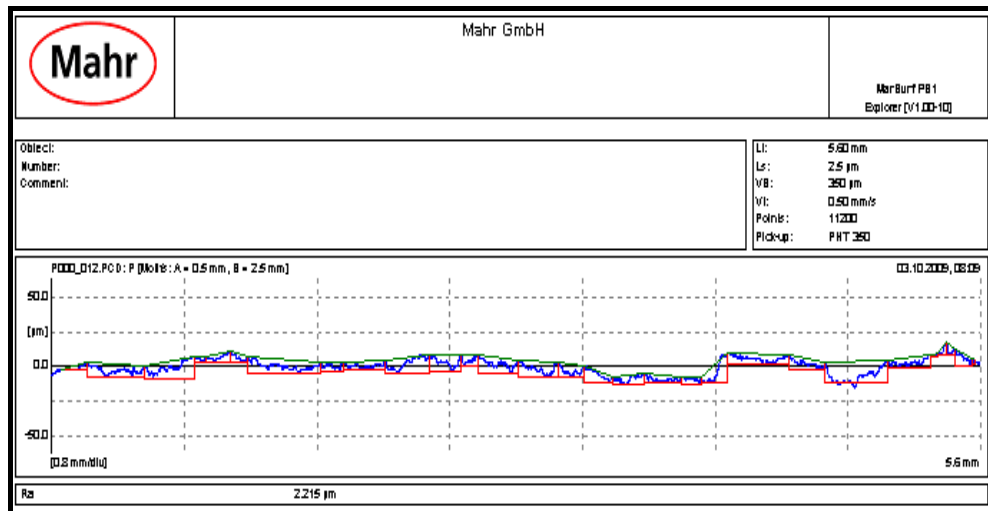
Şekil 3.78. D1A-K numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği



Şekil 3.79a. D2A-K numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği

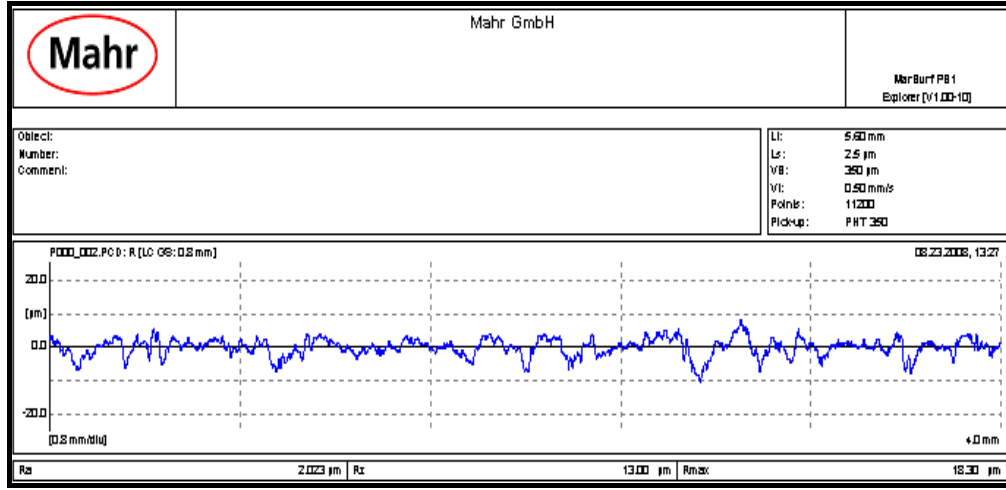


Şekil 3.79b. D2AK-DE numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği

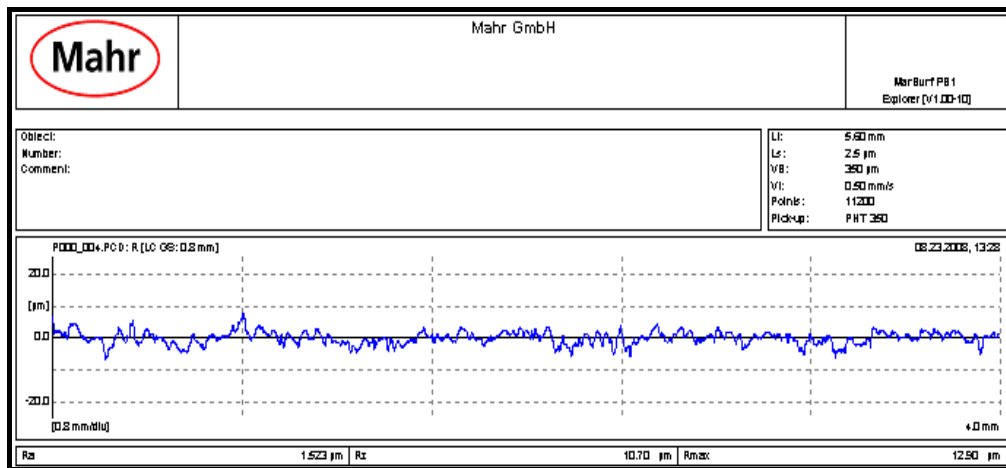


Şekil 3.79c. MDAK numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği

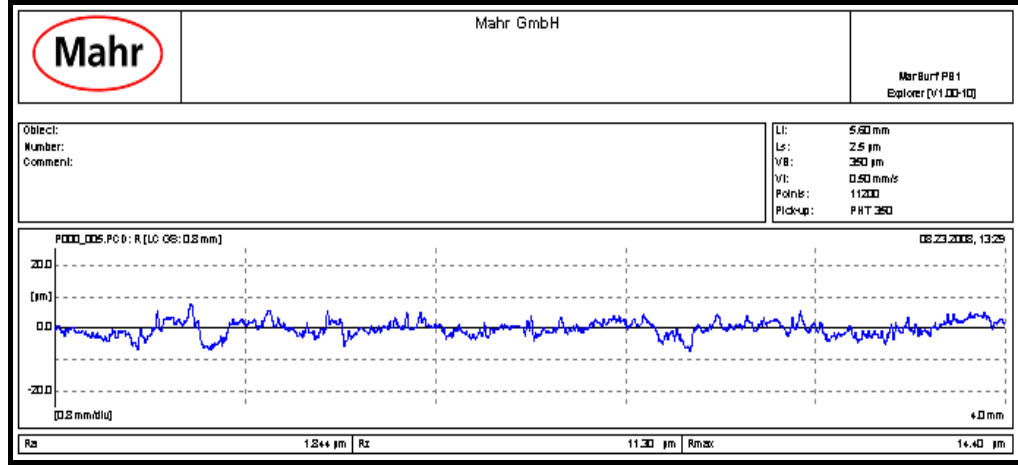
4. seri numuneler olan süper beyaz bünyelerinde yüzey profilleri incelenmiştir. Bu seri numunelerde daha önce de bahsedildiği üzere standart bir süper beyaz bünyesinden artan oranlarda spodumen ilavesi ile SW1A, SW1AK ve SW2AK bünyeleri geliştirilmiştir. Yüzey pürüzlülüklerinde sisteme Li_2O girmesi ile beraber sinterleme kinetiklerinin de olumlu yönde gelişmesi ile azalma olduğu tespit edilmiştir. Kantitatif analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi bu bünyelerde Li_2O 'ın sisteme girmesi ile beraber camsı faz miktarlarında bir artış belirlenmiştir. Camsı faz miktarında artış kuvars çözünümünün bu bünyelerde yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.



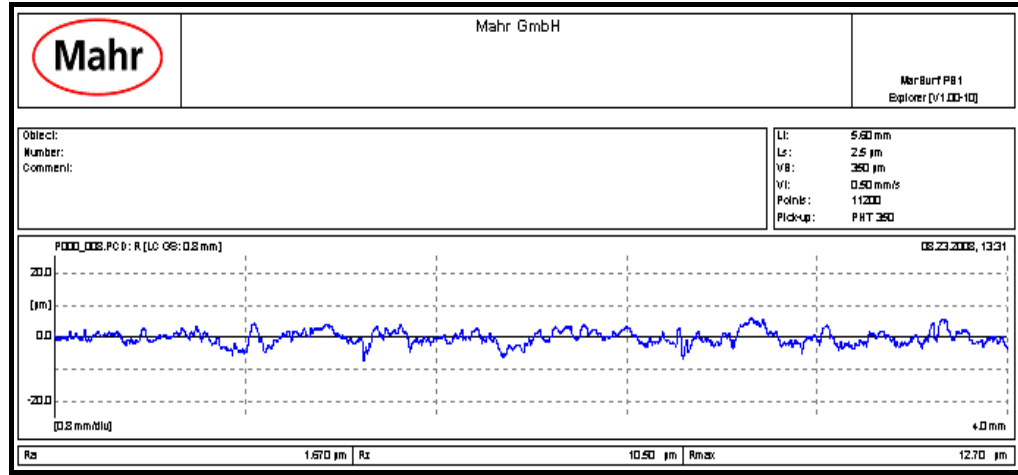
Şekil 3.80. STD-SW numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği



Şekil 3.81. SW1A numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği



Şekil 3.82. SW1A–K numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği



Şekil 3.83. SW2A–K numunesine ait yüzey pürüzlülüğü grafiği

3.2.7. Kantitatif faz analizi

Oluşturulan reçetelerden elde edilen bünyelerde meydana gelen fazların miktarsal olarak oranlarının tespit edilmesi için Maud programı kullanılmıştır. Burada önemli olan nokta tüm kristal fazların kristal yapısının bilinmesinin zorunlu olmasıdır. Özellikle bu yöntemde geniş bir patternin sistematik hatalardan kaynaklanan yanlışlıkları en aza indirilebilmektedir [75]. Elde edilen veriler Tablo 3.17’de sunulmuştur.

Seramikler belirli sıcaklıklarda sinterleme prosesi ile porların uzaklaştırılması sonucu üretilen yoğun ürünlerdir [76]. Sinterleme prosesi

sonucunda standart bir bünyede yüksek miktarda camsı faz ve camsı faza gömülü olarak ta müllit, kuvars ve albit fazları bulunmaktadır [81].

Tablo 3.17.'de görülüşü üzere Na feldispat yerine belirli oranlarda (ağırlıkça maksimum %4) spodumen kullanılması ile müllit miktarı ve sistemdeki camsı faz miktarı artarken albit ve kuvars miktarı da azalmıştır. Özellikle burada belirtilmesi gereken geleneksel karo bünyelerin pişirimi esnasında birçok termodinamik dengeye ulaşmayan kinetik reaksiyonların olduğudur. Endüstriyel pişirim döngüsü çok kısa sürede tamamlandığından dolayı bu reaksiyonlar termodinamik olarak bir dengeye ulaşmamaktadır. Bu durum kuvars ve feldispatların tamamen pişirim esnasında dönüşümlerini tamamlayamaması durumunu açıklamaktadır [82].

Lekelenme dayanımının artırılması amacı ile reçetelerden kuvarsın çıkartıldığı 2. seri A kodlu bünyelerde de standart bünyeye göre yüksek oranda müllit oluşmuş bununla beraber kuvars da azalmıştır.

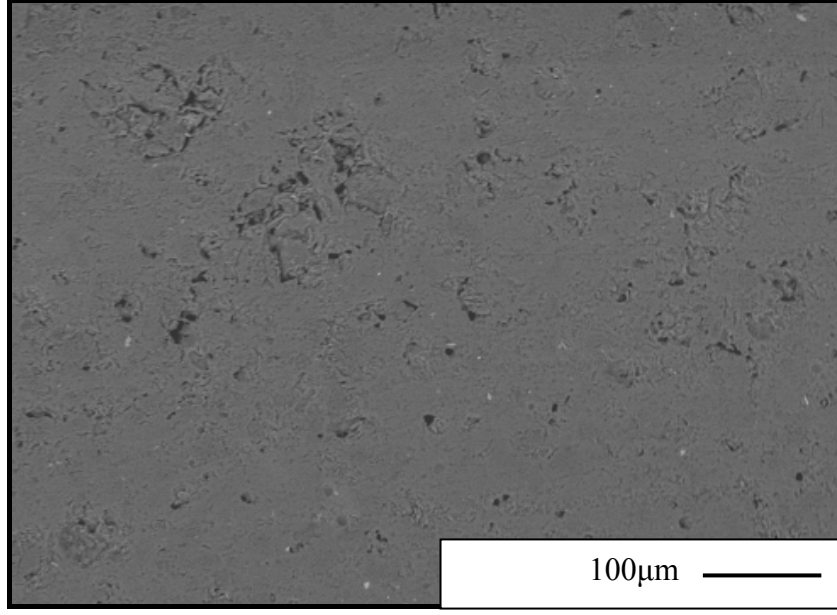
A kodlu bünyelerde Müllit ve Albit miktarında artışla beraber Kuvars ve Camsı faz da görülen azalışın nedeni bu bünyelerde oksit oranlarından da (Tablo 3.1.) görüldüğü gibi A kodlu bünyelerin daha refrakter bir kompozisyona sahip olmasıdır. Bilindiği üzere porselen karo bünyeler viskoz akış sinterlemesi ile yoğunlaşırlar ve burada sıvı fazın viskozitesi mikroyapı gelişiminde ve lekelenme direnci üzerinde önemli rol oynamaktadır [77]. Çok yüksek viskozite yavaş yoğunlaşma çok düşük viskozite ise teknik özelliklerin kötüleşmesine neden olur [77]. D1A-D2A kodlu bünyelerde de viskozite değerlerinin yüksek olması bir miktar yoğunlama üzerine etkisi olmuş ve albit'in transformasyonunu engellemiştir. Özellikle 3. seri AK kodlu bünyelerde ise kompozisyonlardaki Li_2O oranının artması neticesinde bünye ile ilişkili viskozitesindeki (Tablo 3.8) azalma hem Müllit kristallerinin miktarını artırmıştır hem de Kuvars ve Albitin çözünerek camsı faza geçmesi neticesinde de camsı faz miktarının artmasını sağlamıştır [76-82].

Tablo 3.17. Kantitatif analiz

	Müllit %	Petalit	Albit %	Kuvars %	Camsı Faz %	Zirkon %	Alümina %
STD	5.44 ± 0.2		1.42 ± 0.17	17.13 ± 0.25	75.99 ± 0.93		
D1	5.086 ± 0.21		0.73 ± 0.17	14.57 ± 0.27	79.60 ± 1.35		
D2	4.01 ± 0.24		0.38 ± 0.19	14.62 ± 0.34	80.97 ± 1.67		
D3	6.46 ± 0.26		-	13.84 ± 0.26	79.68 ± 1.6		
D4	5.62 ± 0.22		-	14.38 ± 0.25	79.98 ± 1.4		
D1A	6.07 ± 0.56	2.27 ± 0.34	4.74 ± 0.52	14.2 ± 0.76	72.72 ± 1.3		
D2A	6.26 ± 0.22	-	-	12.86 ± 0.44	80.87 ± 0.74		
D2A-1	7.41 ± 0.21	1.21 ± 0.18	4.56 ± 0.19	14.65 ± 0.22	72.15 ± 1.04		
D2A-2	7.65 ± 0.19	-	1.42 ± 0.15	15.03 ± 0.13	75.88 ± 0.79		
D2A-3	7.69 ± 0.21	-	2.76 ± 0.16	13.47 ± 0.19	76.06 ± 1.08		
D1A-K	10.01 ± 0.16	-	-	12.06 ± 0.13	77.92 ± 1.21		
D2A-K	9.18 ± 0.21	-	-	12.51 ± 0.14	78.29 ± 0.92		
MDAK	13.67 ± 0.61	-	4.17 ± 0.24	7.81 ± 0.17	74.34 ± 0.89		
D2AKDE	8.75 ± 0.26	-	2.02 ± 0.21	8.60 ± 0.15	80.63 ± 0.91		
STD-SW	6.39 ± 0.34	-	8.26 ± 0.33	22.55 ± 0.35	58.45 ± 1.93	3.17 ± 0.09	1.15 ± 0.22
SW1A	6.84 ± 0.33	-	7.73 ± 0.34	7.95 ± 0.19	73.57 ± 1.76	2.59 ± 0.08	1.29 ± 0.22
SW1A-K	8.07 ± 0.26	-	1.61 ± 0.22	7.37 ± 0.13	76.66 ± 1.26	4.44 ± 0.07	1.82 ± 0.17
SW2A-K	8.95 ± 0.31	-	1.22 ± 0.25	7.89 ± 0.16	76.41 ± 1.48	3.94 ± 0.08	1.56 ± 0.20

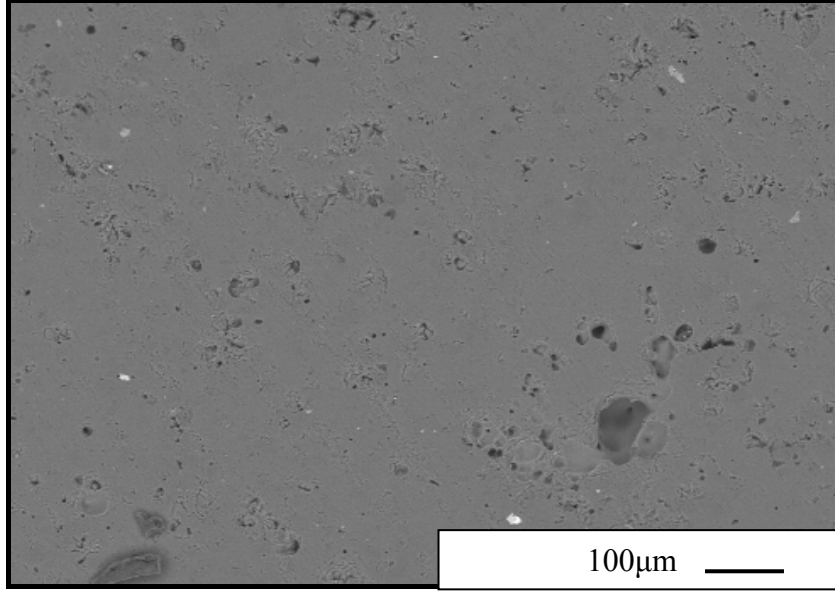
3.2.8. Mikroyapı karakterizasyonu

Şekil 3.84-Şekil 3.102’de bünyelere ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.51 standart porselen karo bünyesine ait SEM görüntüsüdür. Şekilden de görüldüğü üzere standart bünye geniş bir aralıkta por dağılımı göstermiştir. Hem por dağılımı, hem de por boyutları fazladır.



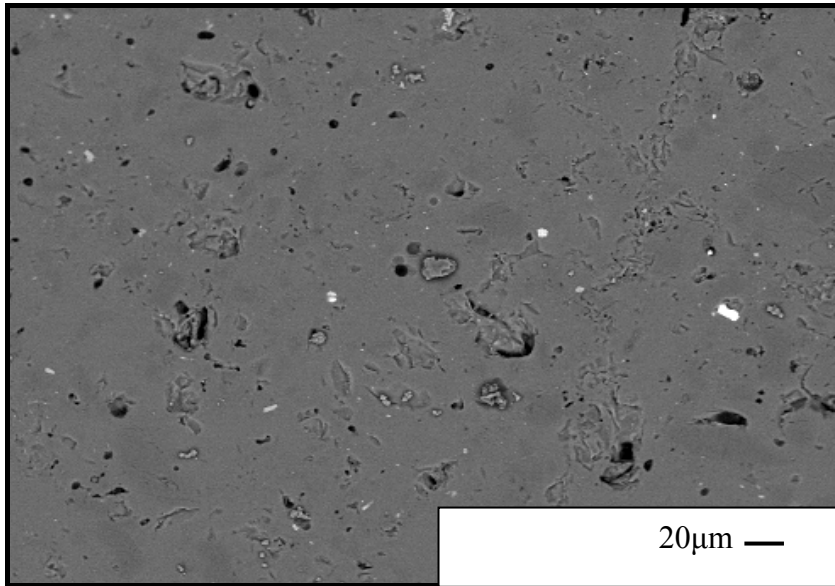
Şekil 3.84. Standart bünyeye ait SEM görüntüsü

Şekil 3.85 % 1 oranında spodumen içeren bünyenin SEM görüntüsüdür. Spodumen ilavesi bünyelerde porların daha yuvarlak ve daha az olmasına olanak sağlamıştır. Aynı zamanda spodumen ilavesi ile kuvars tanelerinin etrafındaki gerilimlerden kaynaklanan çatlaklarda kuvars çözünümüne bağlı olarak azalma görülmektedir. Kuvars çözünümü ile ilgili olarak bu çalışma kapsamında ileriki bölümde de bahsedileceği üzere spodumen- kuvars ve spodumen – kil arasındaki reaksiyonlar sonucu porselen karo bünyelerde lekelenme dayanımını olumsuz yönde etkileyen aspekt oranı 4 den büyük por ve kılcal çatlaklar azaltılmıştır.



Şekil 3.85. D1 bünyesine ait SEM görüntüsü

Şekil 3.86-Şekil 3.95 de A kodlu bünyelere (D1A, D2A, D2A1, D2A2, D1AK ve D2AK) ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bu bünyelerde reçetelerden kuvarsın çıkarılmış olmasının lekelenme dirençleri üzerine olumlu bir etki yaptığından daha önce bahsedilmişti. Bu görüntülerde bu durumu desteklemektedir. Bu bağlamda kuvarsın çıkarılması ile camsı faz ile kuvars arasındaki ısı genleşme katsayısı farkı neticesinde oluşan mikro çatlakların büyük bir çoğunluğunun azaldığı şekillerden de görülmektedir.

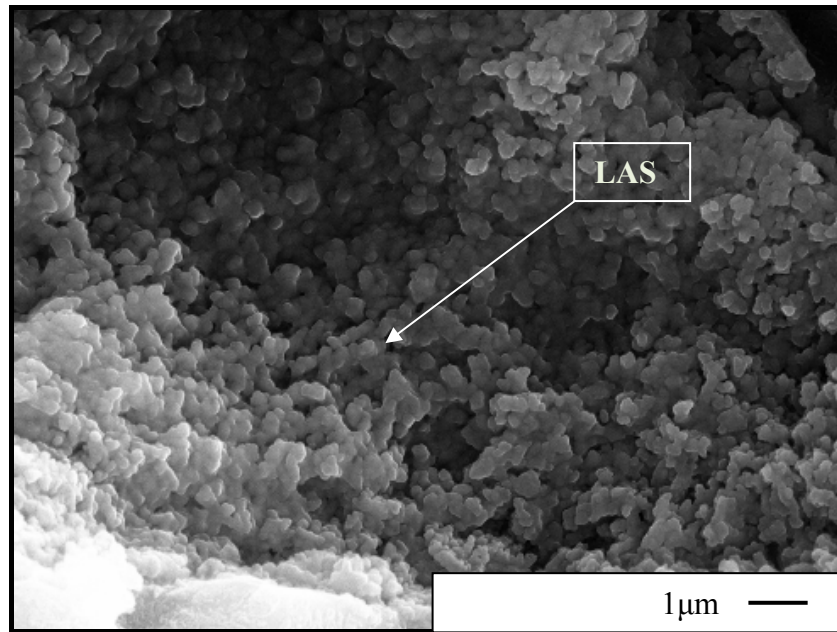


Şekil 3.86. D1A bünyesine ait SEM görüntüsü

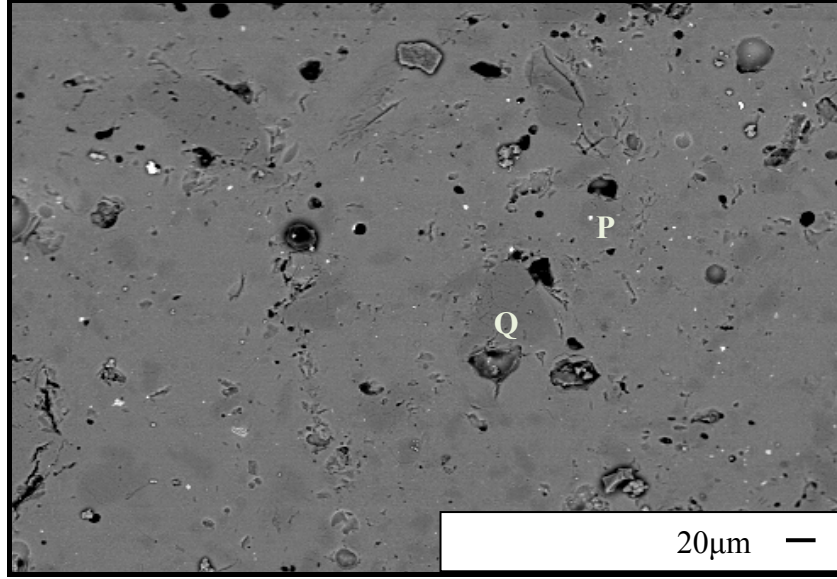
Şekil 3.87 D1A bünyesine ait SEM görüntüsüdür. Şekilde bu bünyeye yapılan XRD analizi neticesinde tespit edilen petalit fazının görüntüsü olduğu düşünülen kristaller görülmektedir. Bu kristallerin bünyelerde porlar içerisinde gelişerek büyüdüğü tespit edilmiştir. Bu durumda bünyelerin mukavemetlerinin artmasına (Tablo 3.4.b ve Tablo 3.5.b) ve aynı zamanda da lekelenme dirençlerinin de artmasını sağlamıştır (Tablo 3.11b ve Tablo 3.12 b).

Tablo 3.18. D1A bünyesine ait EDX analizi sonucu

Element	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Compound	norm. Comp. C	Error
	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]			[wt.%]	[%]	
Aluminium	13	K-series	3.34	11.92	8.97	Al2O3	22.52	0.2
Silicon	14	K-series	9.57	34.16	24.69	SiO2	73.08	0.4
Oxygen	8	K-series	14.22	50.78	64.42		0.00	4.1
Titanium	22	K-series	0.00	0.00	0.00	TiO2	0.01	0.0
Iron	26	K-series	0.14	0.49	0.18	Fe2O3	0.71	0.0
Calcium	20	K-series	0.10	0.37	0.19	CaO	0.51	0.0
Potassium	19	K-series	0.32	1.15	0.60	K2O	1.39	0.0
Magnesium	12	K-series	0.24	0.85	0.71	MgO	1.41	0.0
Sodium	11	K-series	0.08	0.27	0.24	Na2O	0.36	0.0

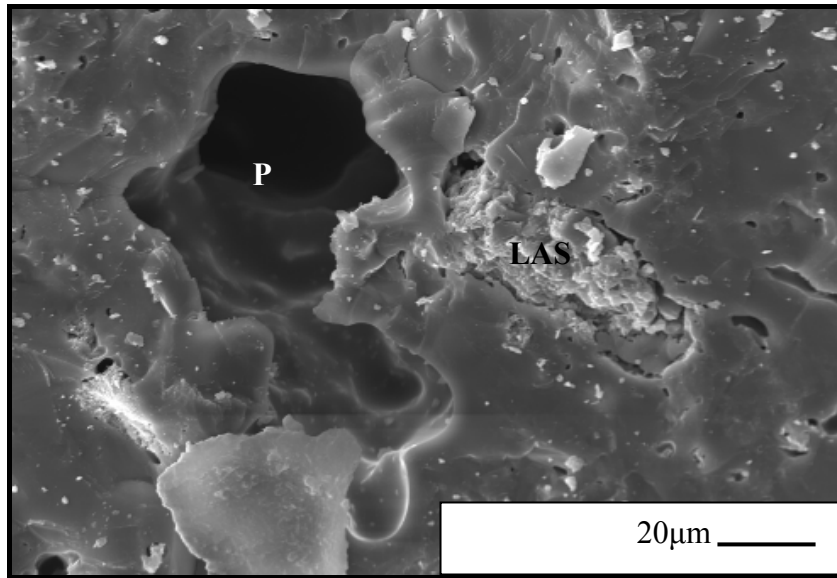


Şekil 3.87. D1A bünyesine ait SEM görüntüsü (LAS: lityum alümina silikat)



Şekil 3.88. D2A bünyesine ait SEM görüntüsü,(Q: kuvars, P: por)

Şekil 3.89 D2A bünyesine ait mikroyapı görüntüsü verilmiştir. D1A bünyesinde görüldüğü gibi bu bünyede de porların içerisinde yeni kristal oluşumları gözlemlenmiştir. Yapılan EDX analizlerinde de bu durum desteklenmeye çalışılmıştır. EDX analizlerinde Lityum elementinin tespit edilememesi analizin tam sonuç vermesine engel vermiş olmasına rağmen Oksijen de hata oranlarının yüksek olması tespit edilemeyen bir elementin varlığı olarak yorumlanmıştır.



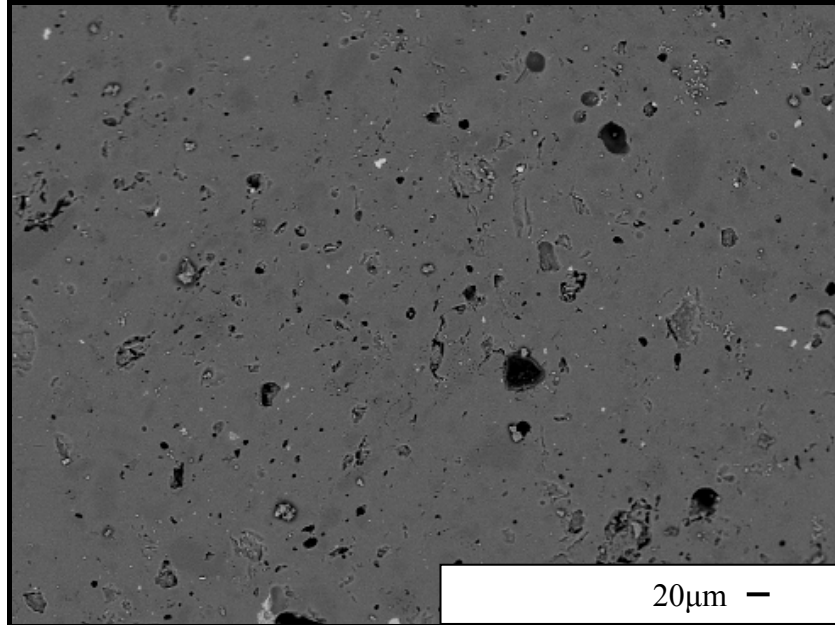
Şekil 3.89. D2A bünyesine ait SEM görüntüsü, (LAS: lityum Alumina silikat, P: por)

Tablo 3.19. D2A bünyesine ait EDX analizi sonucu

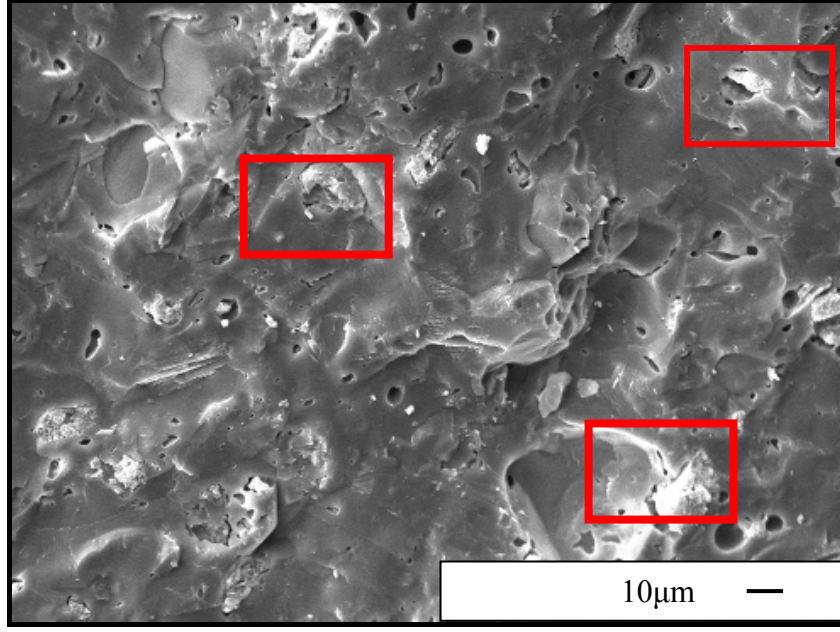
Element	Series	D2A			Compound	norm. Comp. C Error	Error
		unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]			
Sodium	K-series	0.79	1.53	1.35	Na2O	2.07	0.1
Potassium	K-series	0.51	0.98	0.51	K2O	1.19	0.0
Aluminium	K-series	11.66	22.73	17.09	Al2O3	42.95	0.6
Silicon	K-series	12.90	25.15	18.16	SiO2	53.80	0.6
Oxygen	K-series	25.44	49.60	62.89		0.00	2.8
Total:		51.29	100.00	100.00			

Şekil 3.90- Şekil 3.93 D2A-1 ve D2A-2 bünyelerine ait SEM görüntüleridir. Bu görüntülerde de diğer bünyelerdeki gibi porların içersinde yeni kristal oluşumları tespit edilmiştir.

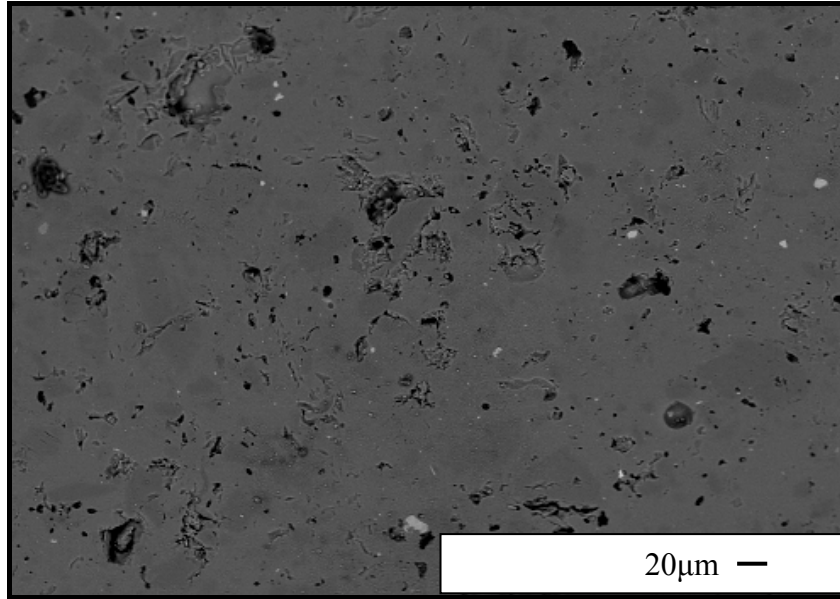
D2A-1 ve D2A-2 bünyelerinin D2A bünyesinden farkları tane boyut farkıdır. Bu bünyeler tane boyut farkının lekelenme direnci üzerine etkisini görmek üzere tasarlanmıştır. Tane boyut dağılımının artması ile ($d_{50\ D2A2} > d_{50\ D2A1}$) bünyelerin por dağılımının da arttığı bununda lekelenme direncine olumsuz etki yaptığı bu görüntülerden de görülmektedir.



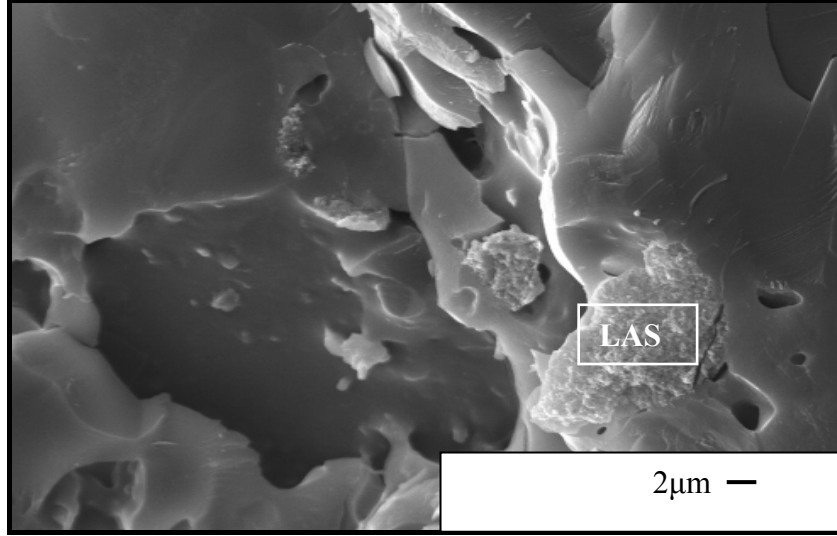
Şekil 3.90. D2A-1 bünyesine ait SEM görüntüsü



Şekil 3.91. D2A-1 bünyesine ait SEM görüntüsü



Şekil 3.92. D2A-2 bünyesine ait SEM görüntüsü



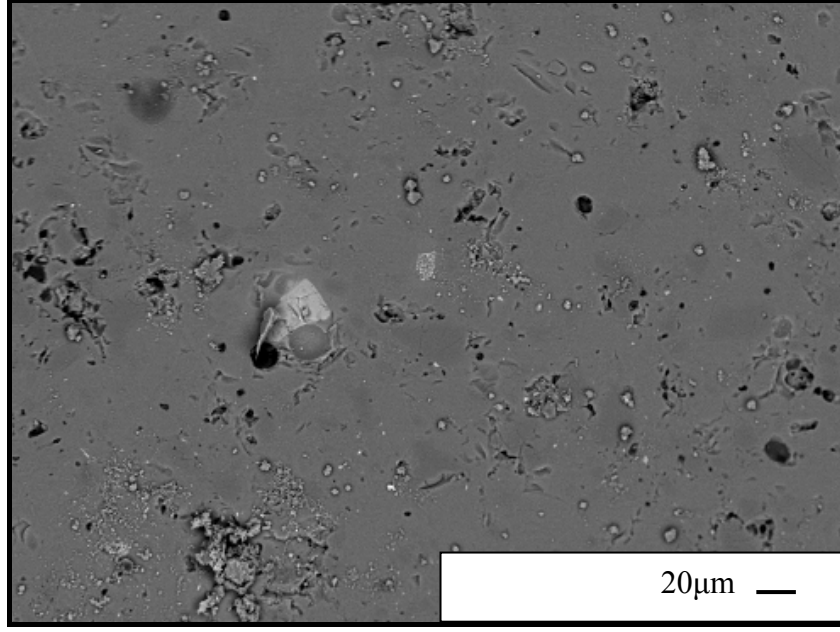
Şekil 3.93. D2A-2 bünyesine ait SEM görüntüsü

Tablo 3.20. Parlatılmış D2A-2 bünyesine ait EDX analizi sonucu

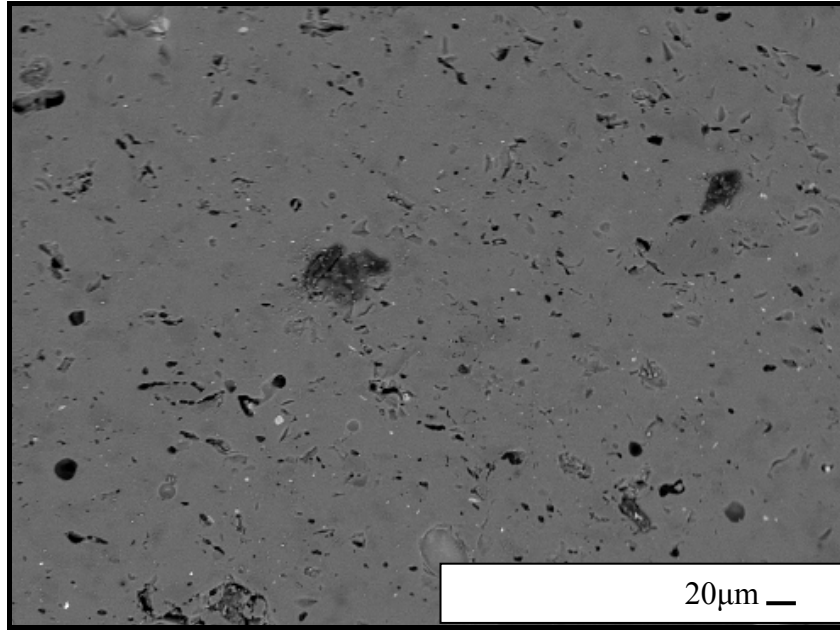
D2A-2					
Element	norm. C	Atom. C	Compound	norm. Comp. C	Error
[wt.%]	[at.%]			[wt.%]	[%]
Sodium	1.88	1.66	Na2O	2.54	0.1
Aluminium	32.73	24.66	Al2O3	61.85	0.8
Silicon	16.20	11.72	SiO2	34.65	0.4
Magnesium	0.06	0.05	MgO	0.09	0.0
Potassium	0.54	0.28	K2O	0.65	0.0
Calcium	0.16	0.08	CaO	0.23	0.0
Oxygen	48.43	61.54		0.00	2.8

Total:	100.00	100.00			

D1A-K ve D2A-K bünyelerine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 3.94. ve Şekil 3.95. de verilmiştir. Bu bünyeler kompozisyon olarak diğer bünyelerden farklı olması neticesi direk lekelenme dirençlerine yansımıştır. Görüntülerden de bu durum desteklenmektedir diğer bünyelere kıyasla bu bünyelerde por miktarı daha az ve mevcut porlarda daha yuvarlak olduğu görülmektedir.



Şekil 3.94. D1A-K bünyesine ait SEM görüntüsü



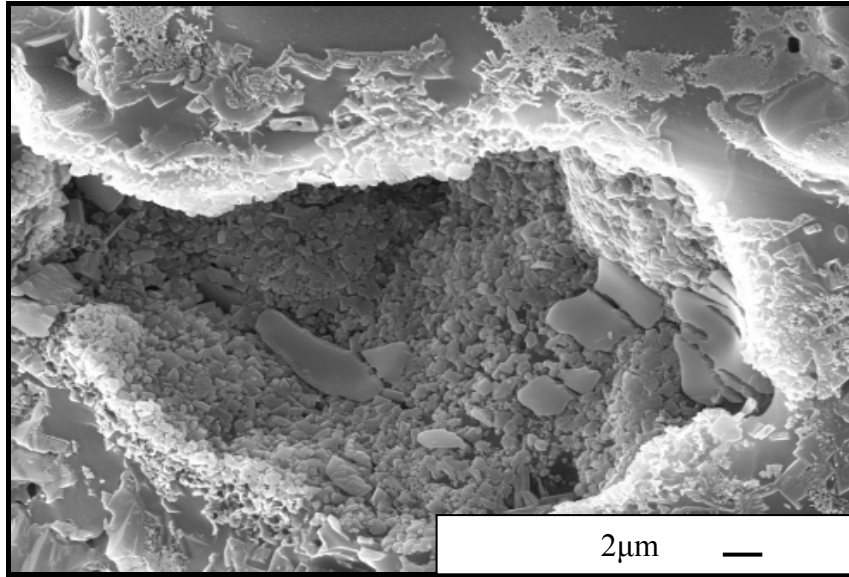
Şekil 3.95a. D2A-K bünyesine ait SEM görüntüsü

Spodumenin kompozisyondaki etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için kompozisyon çalışmalarına ilave olarak diğer ergitici oksitler ile deneme yapılmıştır. MgO ve CaO ilaveleri ile elde edilen MDAK ve D2AK-DE bünyelerine ait kırık yüzey SEM görüntüleri 3.95. b-c de verilmiştir. MDAK ve

D2AKDE bünyeleri için Şekil 3.95b ve Şekil 3.95c de aynı D1A bünyesinde tespit edilen petalit kristallerinin şekline benzeyen kristaller tespit edilmiştir. Ama bu fazlar petalit kristallerinden farklı olarak MgO ve CaO içermektedir.

Tablo 3.21. MDAK bünyesine ait EDX analizi sonucu

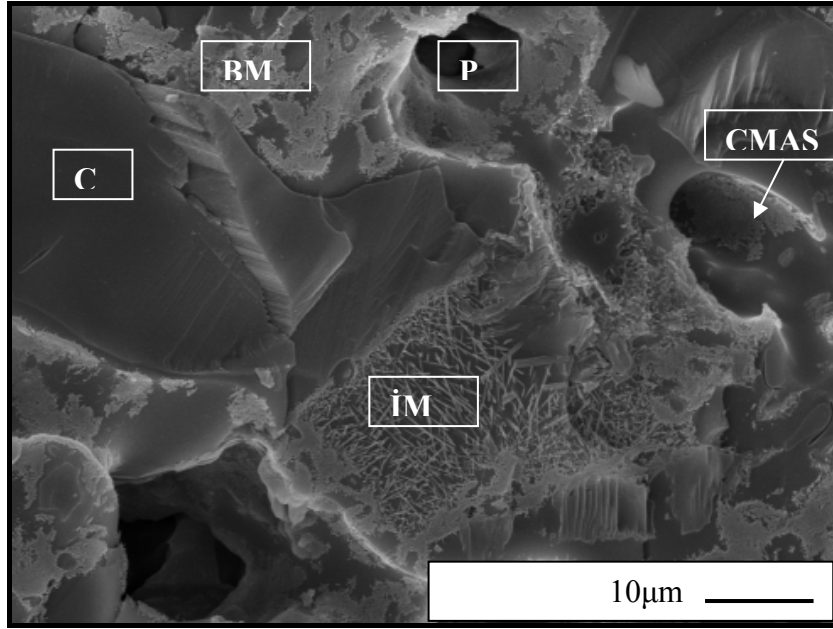
MDAK								
Element	AN	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Compound	Comp. C norm.	Error
	[wt.%]		[wt.%]	[at.%]		[wt.%]	[wt.%]	
Potassium	19	K-series	0.03	0.10	0.06	K2O	0.12	0.0
Sodium	11	K-series	0.01	0.04	0.04	Na2O	0.05	0.0
Magnesium	12	K-series	0.80	2.69	2.43	MgO	4.47	0.1
Calcium	20	K-series	4.70	15.83	8.67	CaO	22.15	0.2
Titanium	22	K-series	0.36	1.21	0.56	TiO2	2.02	0.0
Iron	26	K-series	0.79	2.67	1.05	Fe2O3	3.81	0.1
Aluminium	13	K-series	3.63	12.22	9.94	Al2O3	23.09	0.2
Silicon	14	K-series	6.15	20.70	16.18	SiO2	44.29	0.3
Oxygen	8	K-series	13.23	44.54	61.09		0.00	18.4



Şekil 3.95b. MDAK bünyesine ait SEM görüntüsü

Şekil 3.95.c.'de D2AK-DE bünyesine ait temsili SEM görüntüsünde camsı faz içerisinde gömülü olarak birincil müllit taneleri tespit edilmiştir. Ayrıca birincil müllitlerin yanı sıra ikincil müllit kristalleri de saptanmıştır. Tespit edilen ikincil müllit kristallerinin oluşumunda diğer bünyelere kıyasla D2AKDE bünyesinin fleks ve tepe sıcaklıklarındaki düşük viskozitesinin (Tablo 3.8.c. ve Tablo 3.9.c.) etkili olduğu düşünülmektedir. İkincil müllit kristallerinin

oluşumuna destek olarak ayrıca bünyeye ait optik dilatometre eğrisinde (Şekil 3.29.c) daha geniş kristalizasyon aralığı gösterilebilir.



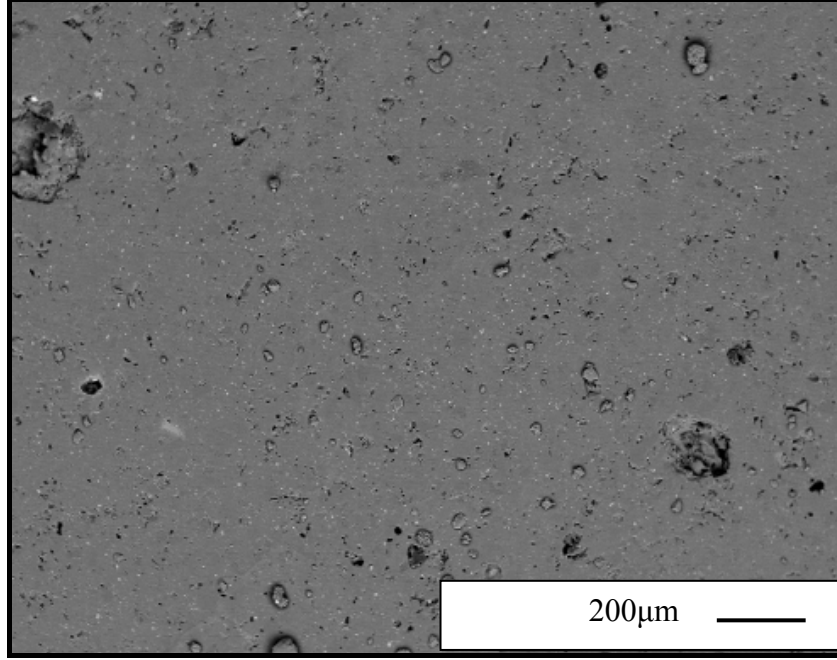
Şekil 3.95c. D2AK-DE bünyesine ait SEM görüntüsü, (BM: birincil müllit, İM: ikincil müllit, CMAK: kalsiyum magnezyum alümina silikat, P: por, C: camsı faz)

Tablo 3.22. D2ADE bünyesine ait EDX analizi sonucu

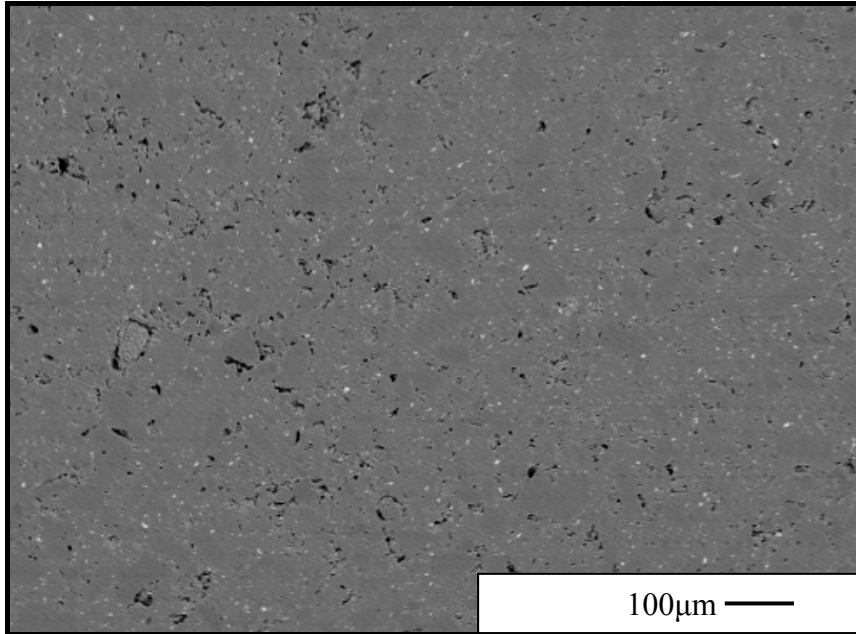
D2AKDE						
Element	Series	norm. C	Atom. C	Compound	norm. Comp. C	Error
	[wt.%]	[at.%]			[wt.%]	[%]
Oxygen	K-series	49.43	63.13		0.00	3.6
Sodium	K-series	2.62	2.33	Na2O	3.53	0.1
Magnesium	K-series	0.61	0.51	MgO	1.01	0.0
Aluminium	K-series	12.41	9.40	Al2O3	23.45	0.3
Silicon	K-series	31.65	23.02	SiO2	67.70	0.7
Potassium	K-series	1.53	0.80	K2O	1.85	0.1
Calcium	K-series	1.15	0.59	CaO	1.61	0.0
Iron	K-series	0.60	0.22	Fe2O3	0.86	0.0

Şekil 3.96-Şekil 3.102 süper beyaz bünyelere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleridir. Daha önceki bünyelerden elde edilen olumlu neticeler sonucunda kompozisyon çalışmalarına süper beyaz bünyelerde alınmıştır. Aşağıdaki görüntülerden de görüldüğü üzere spodumen ilavesi ile beraber

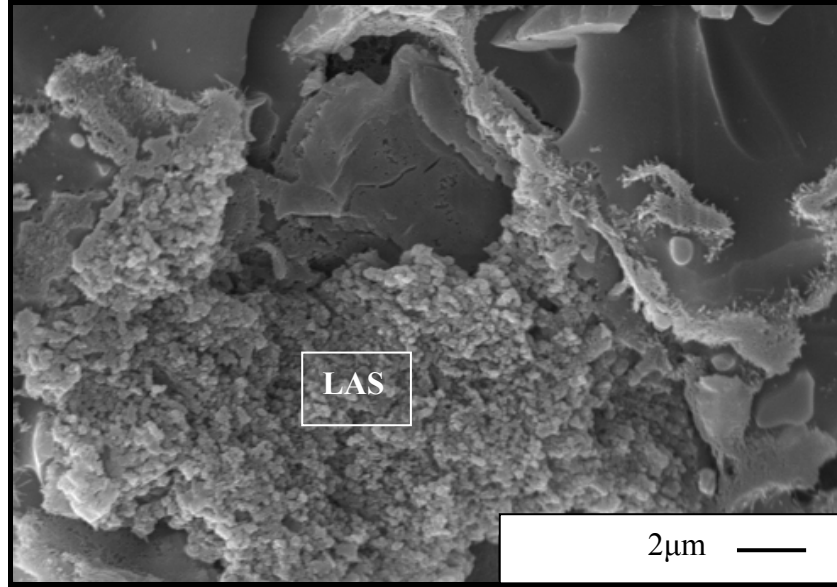
bünyelerin por dağılımlarının azaldığı daha yuvarlak ve az miktarda poroziteye sahip bünyeler elde edildiği görülmektedir.



Şekil 3.96. STDSW bünyesine ait SEM görüntüsü



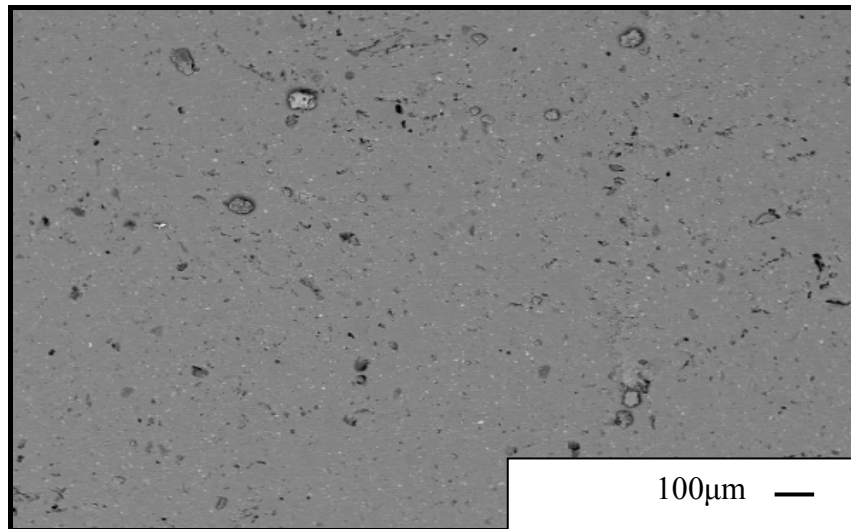
Şekil 3.97. SW1A bünyesine ait SEM görüntüsü



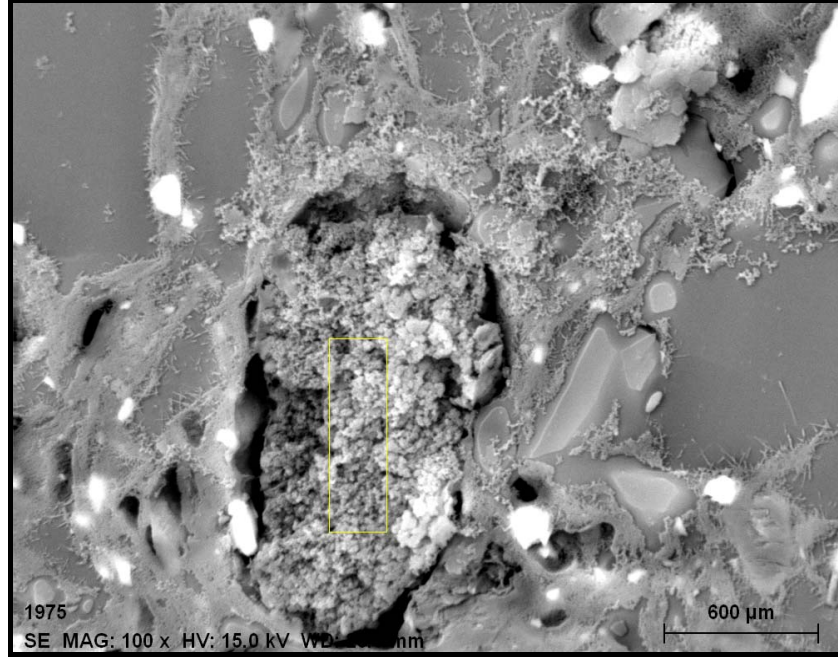
Şekil 3.98. SW1A bünyesine ait SEM görüntüsü

Tablo 3.23. SW1A bünyesine ait EDX analizi sonucu

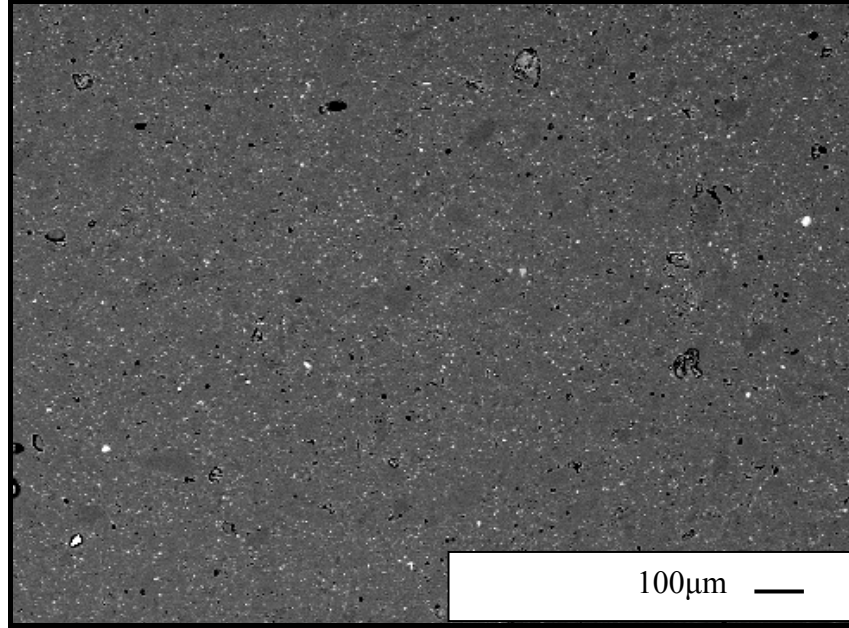
Element	SW1A						
	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	Comp. C [wt.%]	norm. Comp. C [wt.%]	Error [%]
Potassium	0.14	0.22	0.12	K2O	0.27	0.17	0.0
Sodium	0.12	0.18	0.17	Na2O	0.25	0.16	0.0
Magnesium	0.13	0.20	0.18	MgO	0.34	0.22	0.0
Iron	0.97	1.51	0.59	Fe2O3	2.17	1.39	0.1
Aluminium	27.45	42.80	34.60	Al2O3	80.87	51.86	1.3
Silicon	2.89	4.50	3.50	SiO2	16.11	6.17	0.2
Oxygen	28.27	44.09	60.11		0.00	0.00	3.1



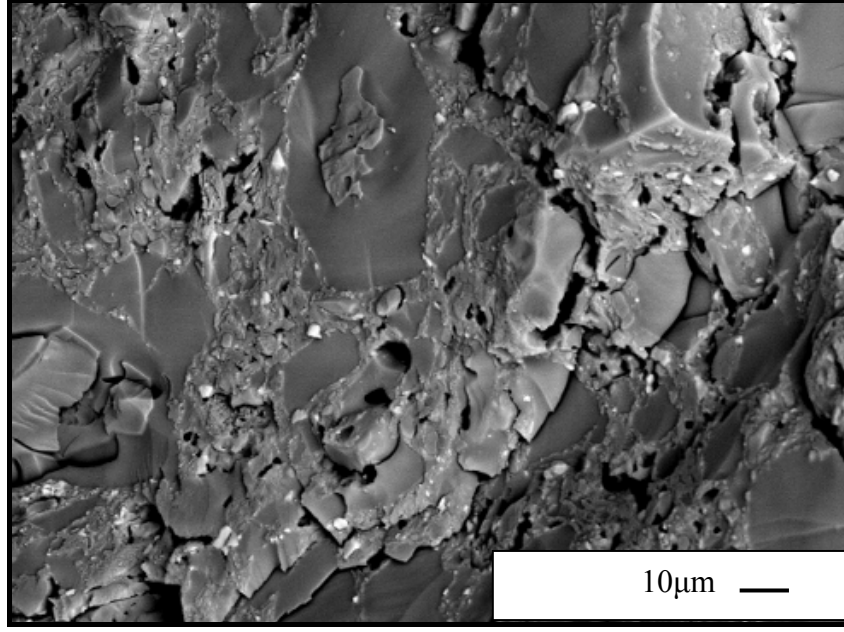
Şekil 3.99. SW1AK bünyesine ait SEM görüntüsü



Şekil 3.100. SW1AK bünyesine ait SEM görüntüsü



Şekil 3.101. SW2AK bünyesine ait SEM görüntüsü



Şekil 3.102. SW2AK bünyesine ait SEM görüntüsü

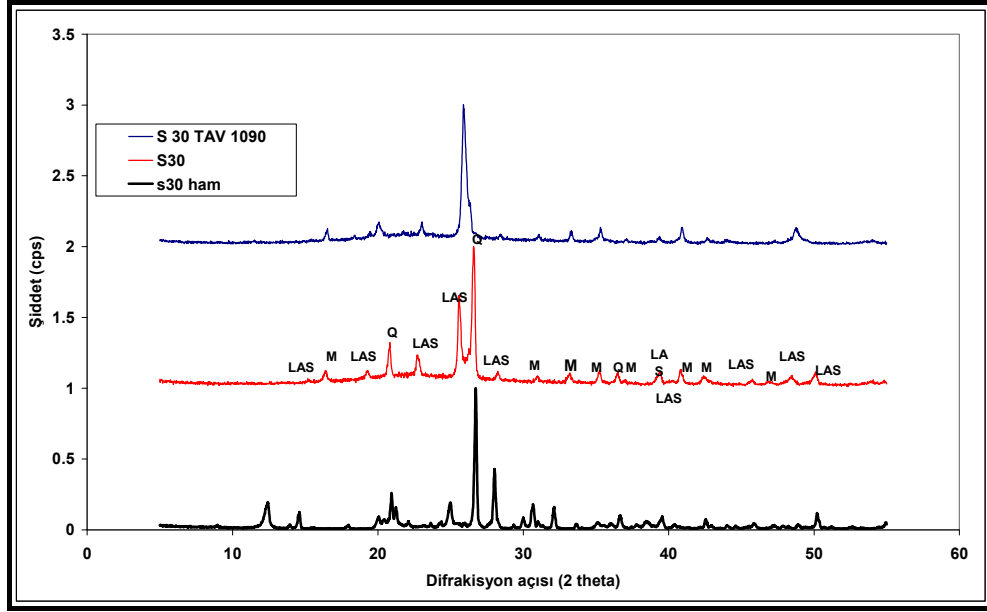
3.3. LAS (Lityum-Alümina- Silikat) Cam-Seramik Sistemlerin Araştırılması

3.3.1. Reçete hazırlama

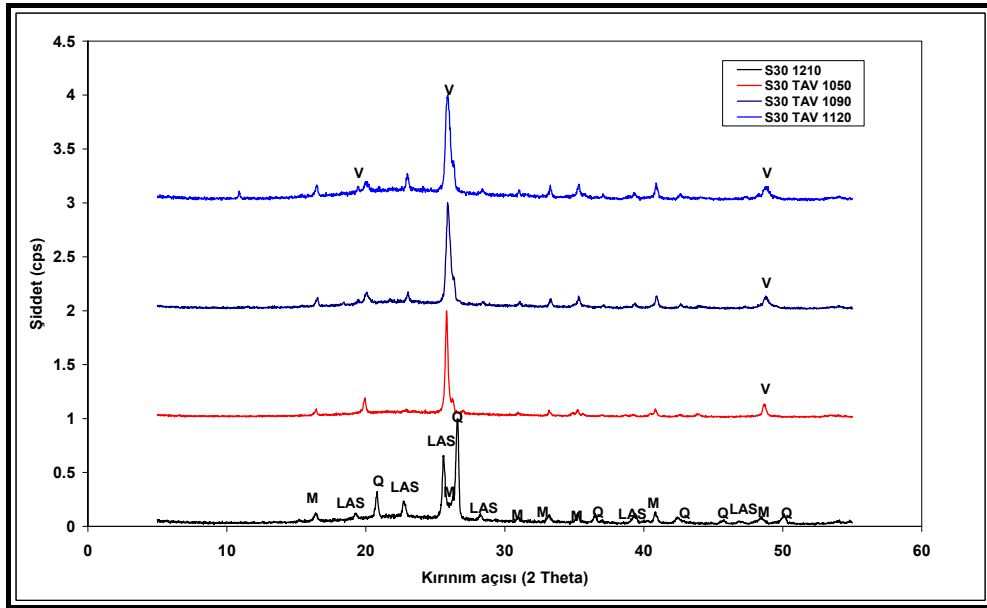
Standart porselen karo bünyesinin lekelenme direncinin yükseltilmesi amacı ile yapılan bu tez çalışmasında, geliştirilen bünyelerden D1A bünyesinin XRD analizleri esnasında bir LAS fazı olan petalit fazı tespit edilmiştir. Bu fazın oluşumu ve bünyeye olan etkilerinin araştırılması için ayrıca çalışmalar yapılmıştır.

Bu çalışmalar kapsamında yüksek oranlarda spodumen kullanarak oluşan fazlar elde edilmeye çalışılmıştır. İlk olarak % 6 spodumen içeren (D6), daha sonrada % 30 spodumen içeren denemeler (S30) yapılmıştır. Elde edilen bu bünyelerin faz, termal ve mikroyapı analizleri laboratuvar koşullarında yapılmıştır.

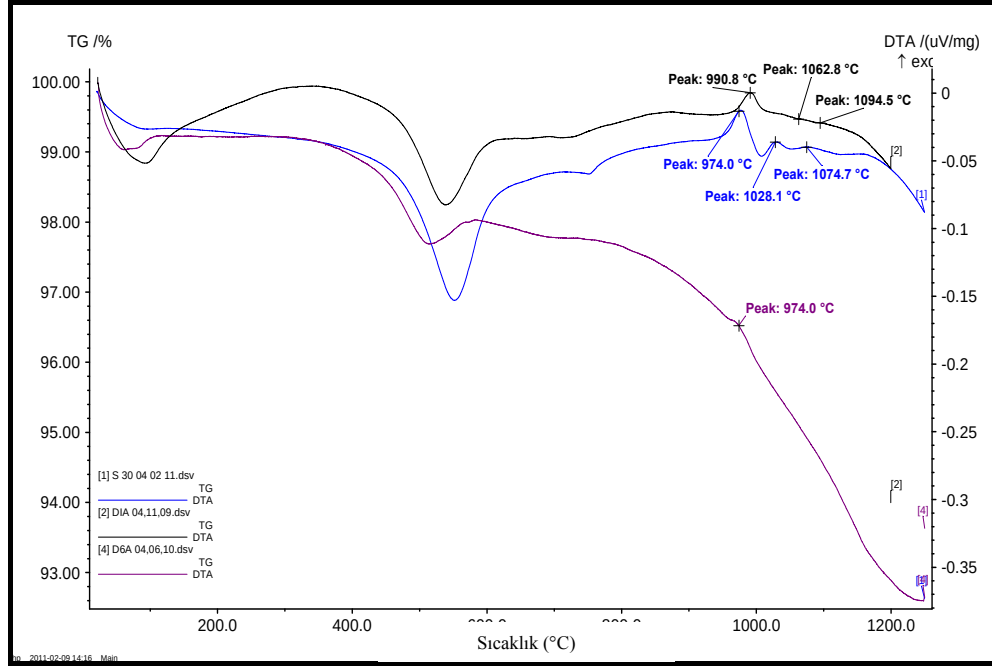
Şekil 3.103 ve 3.104, S30 bünyesine ait XRD grafiğidir. Grafik incelendiğinde yüksek oranda LAS fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir [26, 83, 84]. Bu tespitten sonra oluşan bu fazların nasıl oluştuğunu anlayabilmek için TG-DTA analizleri yapılmıştır. Şekil 3.105; D1A, D6A ve S30 bünyelerine ait karşılaştırmalı DTA eğrisidir. Bu grafikten görülüşü üzere 1028°C ve 1074°C’de S30 bünyesinde kristal oluşumunu gösteren iki ekzotermik pik tespit edilmiştir. Bu pikler D1A ve D6A bünyelerinde de belli belirsiz görülmektedir. Bünyelere ait DTA eğrilerinin daha açık bir şekilde anlaşılabilmesi için Şekil 3.106’de bu eğrilerin türevlerine (DDTA) de bakılacak olursa, özellikle bu piklerin D1A ve S30 bünyelerinde daha belirgin şekilde olduğu tespit edilmiştir.



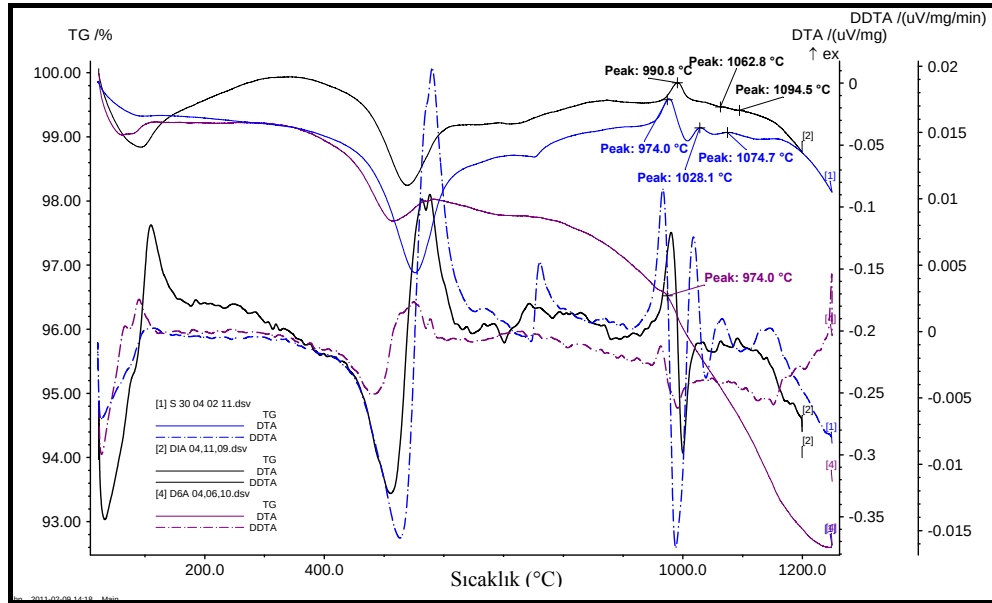
Şekil 3.103. S30 TAV, S30 ve S30 ham bünyelerine ait X ışınları kırınım grafiği, (LAS: lityum alümina silikat, M: müllit, Q. Kuvars)



Şekil 3.104. Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi görmüş S30 bünyesine ait X ışınları kırınım grafiği, (LAS: lityum alümina silikat, M: müllit, Q. Kuvars)



Şekil 3.105. D1A, D6A ve S 30 bünyesine ait DTA grafiği



Şekil 3.106. D1A, D6A ve S 30 bünyesine ait DDTA grafiği

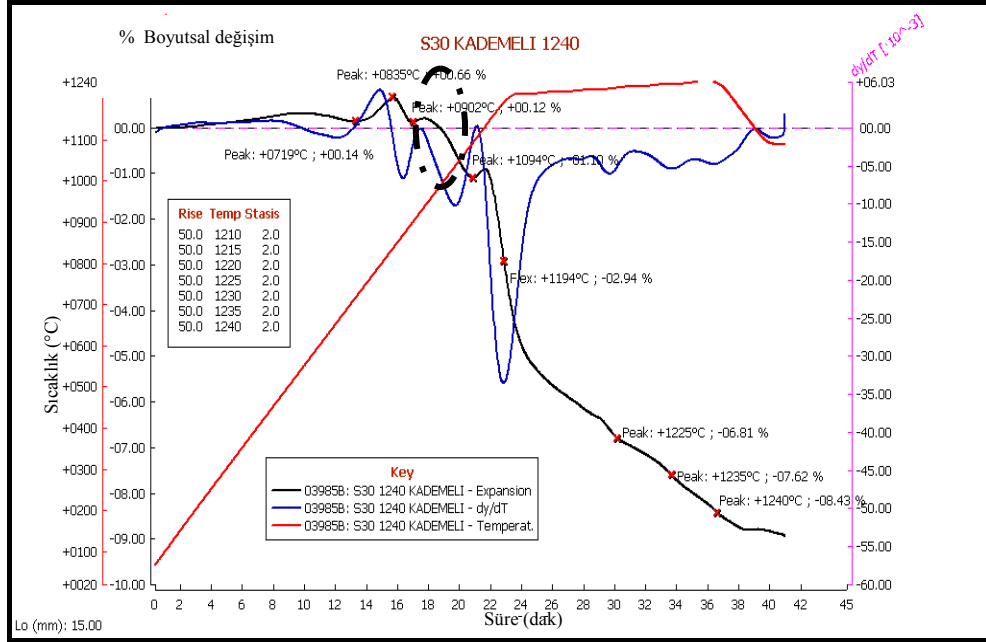
DTA eğrilerinden elde edilen verilerden 1028 ° C ve 1074 ° C ‘de oluşan bu kristallerin tespit edilebilmesi için ham bünyeden bu sıcaklıkların üstünde ve arasında ham S 30 bünyesinden 1050, 1090 ve 1120 °C de toz numuneler tavlannmıştır. Bu bünyeye ait XRD eğrileri Şekil 3.104 da verilmiştir. Bu grafikte S30–1090 kodlu eğri incelendiğinde iki adet Lityum Alümina Silikat fazı

görülmektedir. Bu fazlar virgilit ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$) ve LAS ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$) fazlarıdır. 1090 ° C pişirilen bu bünyeden yola çıkılarak bu fazların yeniden kristalleşip kristalleşmediğini görmek için 1050 ve 1120° C iki deneme daha yapılmıştır. Bu denemelerde önce bünyeler 1450 ° C de camlaştırılmış daha sonra da bu sıcaklıklarda tavlama yapılarak kristallerin oluşumu incelenmiştir. Şekil 3.104 de S30-TAV-1050, S30-TAV-1090 ve S30-TAV-1120 incelendiğinde ilk oluşan fazın virgilite ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$) fazı daha sonra ise LAS ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$, lityum ortoklaz) fazının oluştuğu görülmektedir. Sıcaklığın artması ile beraber yarı kararlı bir faz olan virgilite fazının yerini LAS ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$, lityum ortoklaz) aldığı tespit edilmiştir.

Şekil 3.107. ve 3.108. 'de S30 bünyesine ait sırası ile 1240°C ve 1090°C de kademeli sıcaklık artışı ile temassız optik dilatometrede gerçekleştirilmiş sinterleme eğrileri verilmiştir. Bünyelerin sinterleme davranışlarının analiz edilmesi için yapılan bu çalışmada da ilk olarak 1240°C 'de sinterlenen bünyenin 1000°C–1090°C aralığında kristal oluşumundan dolayı genleşme gösterdiği görülmektedir. Bu oluşan kristal fazlar daha önce TG-DTA analizden de tespit edilmiş olan virgilite ve LAS fazlarıdır.

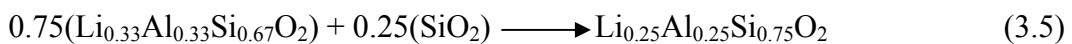
Munoz (1969) virgilit fazını, spodumen-kuars katılımı sonucunda β kuvars katı çözeltisinin bir ara üyesi olarak belirtmiştir. Munoz'un çalışması 10 kbar ın üzerinde kompozisyonun $\text{Sp}_{100}\text{-Qz}_0$ ve $\text{Sp}_0\text{-Qz}_{100}$ arasında olduğunu ve sıkıştırmış β kuvars yapısını içerdiğini göstermiştir. Doğal virgilite yapısı ise $\text{Sp}_{61}\text{-Qz}_{39}$ iken Munoz tarafından elde edilen sentetik yapının da kompozisyonu $\text{Sp}_{60}\text{-Qz}_{40}$ olmuştur. Munoz bu bileşiğin tekli tetrahedral bölge içinde düzensiz yapıda (Al- Si) sıkıştırılmış β kuvars (hegzagonal) yapısına sahip olduğunu bulmuştur. Tetrahedral koordinasyonda ayrıca Li da yer almakta ve Li tetrahedronları Si,Al tetrahedronları ile köşeleri paylaşmaktadır. Birim hücredeki tek Li atomu 3'lü eş noktalar boyunca düzensizdir, bu sayede istatikselsel olarak her bir lityum bölgesi sadece 1/3 Li içerir. Sıkıştırılmış düzensiz β -kuvars yapısında kristalleşen virgilite yüksek sıcaklıklarda ise keatite (tetragonal) formunda kristalleşerek β -spodumen fazını oluşturur. Virgilit fazı yarı kararlı bir fazdır. β -spodumen ise keatite (SiO_2 'nin tetragonal allotropu) benzeri bir yapıya sahiptir. Bu yapı sıkıştırılmış silika yapısıdır. Bu durumda β -spodumen, keatite yapısındaki bazı Si atomlarının

yerini Al atomlarının alındığı ve yapının yük dengesini sağlanmak için eşit sayıda Li atomunun arayer boşluklarına konumlandığı kristal yapısındadır.

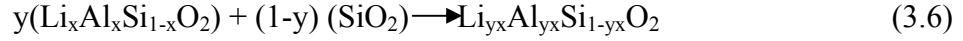


Şekil 3.107. S 30 bünyesinin kademeli olarak yapılmış 1240 °C de sinterleme eğrisi

1090°C’ de gerçekleştirilen analiz sonucu da Şekil 3.108.a. da verilmiştir. Bu grafikte de 1000–1090°C aralığında kristal oluşumundan kaynaklanan geniş bir genleşme aralığı görülmektedir. Şekil 3.103.b de S30 bünyesinde oluşan bu kristal fazların oluşumunun sistemden kuvarsin çıkarılması neticesinde nasıl etkilendiğini görmek amacı ile tasarlanmış % 30 spodumen içeren kuvarssız S30-A ve % 30 spodumen ve % 1 çinko oksit içeren kuvarssız S30-A-Zn bünyelerine ait karşılaştırmalı sinterleme eğrileri verilmiştir. Bu grafikten anlaşıldığı üzere reçetelerden kuvarsin çıkarılması ve çinko oksidin girmesi ile daha önce tespit edilen kristal oluşumlarını gösteren genleşme miktarının S30 bünyesine kıyasla azaldığı görülmektedir. M. Oberzan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, β spodumen ve kuvars arasında gerçekleşen reaksiyonu aşağıdaki denklemle açıklamışlardır [26].



Bu denklemdeki ürün ($\text{Li}_{0.25}\text{Al}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{O}_2$)' dır ve bu ürün $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ (lityum ortoklaz)'e eşittir. $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ fazı β spodumenden daha fazla kuvars (SiO_2) içermektedir. Lityum alümina silikatlar için türetilmiş genel formül aşağıda verilmiştir [26].

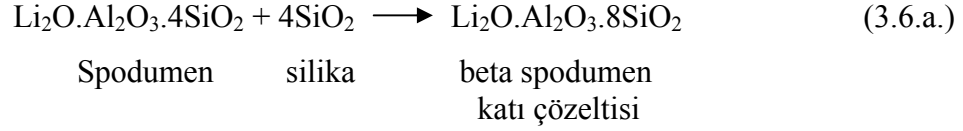


Burada $y = 0.75$ ve $x = 0.33$ β spodumen için, 2. denklem de $\text{Li}_{0.25}\text{Al}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{O}_2$ kuvars ile reaksiyonunu devam ettirir ve son ürün daha fazla kuvars içermektedir [26].

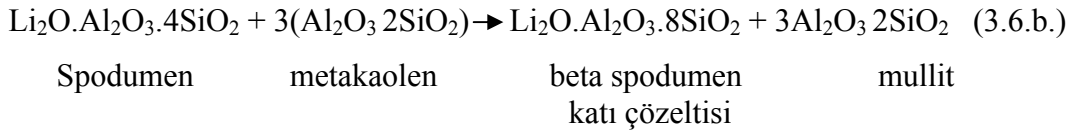
Oberzan ve arkadaşlarının yaptığı çalışma doğrultusunda sistemden kuvarsın çıkarılması ile beraber kristal oluşumlarında da azalma olduğu gözlemlenmiştir [26]. Bu sonucun desteklenmesi amacı ile de bu bünyelerde XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 3.108c ve Şekil 3.108.d. S30 bünyesine ve bu bünyeden kuvarsın çıkarılması ile elde edilmiş S30A ve ayrıca çinko oksit ilavesi yapılmış S30A Zn bünyelerine ait XRD grafikleri verilmiştir. Şekil 5.108c incelendiğinde 1210°C de S30A ve S30A-Zn bünyelerinin camı faz ve müllit miktarının arttığı buna karşın LAS faz miktarında ise azalma olduğu tespit edilmiştir. Bu bünyelerde daha önce LAS fazlarının oluşum sıcaklık aralığı olarak tespit ettiğimiz maksimum 1090°C de yapılan tavlama işlemi neticesinde ise Şekil 3.108 d. de görüldüğü üzere S30A ve S30A Zn bünyelerinde S30 bünyesine kıyasla daha fazla LAS fazlarının kristalleştiği görülmektedir. 1210°C deki ürünler daha az LAS içerirken 1090°C deki tavllanmış ürünlerin S30 bünyesine kıyasla daha fazla LAS fazı içermesinin nedeni S30A ve S30AZn bünyelerinde camı fazda çözünmüş olarak bulunan kuvarsın denklem (3.5-3.6 ve 3.6.a-b) de açıklanan reaksiyonu ile LAS fazlarını oluşturmasıdır.

Smoke ve ark. [27] tarafından serbest silikanın kullanılması ile ilgili yapılan bir çalışmada ise 0.25-2.25 % ağırlıkça Li_2O içeren bir porselen kompozisyonun kuvars dönüşümünün olduğu 573°C de hacimsel bir azalma olduğunu tespit etmişlerdir. J.H. Fishwick [27], serbest silikanın whiteware bünyelerde miktarının azaltılması için bir diğer metot olarak spodumen ilavesini

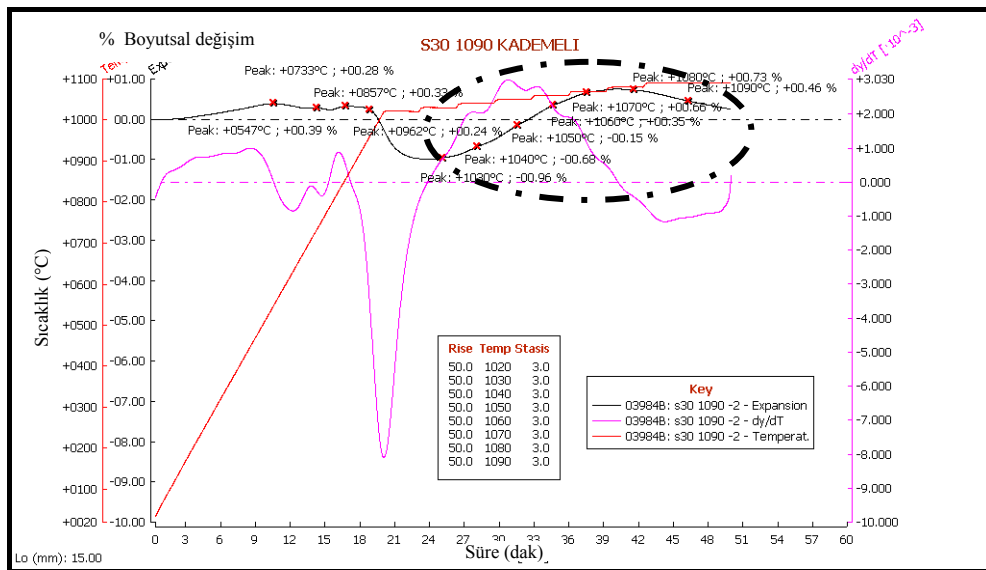
göstermiştir. J.H. Fishwick spodumen ilavesi neticesinde pişirim şartlarında aşağıdaki reaksiyonun gerçekleşeceğini belirtmiştir.



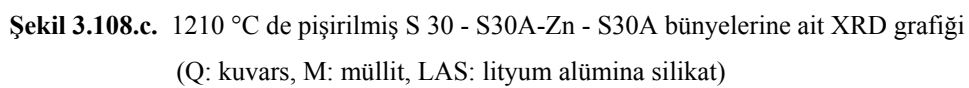
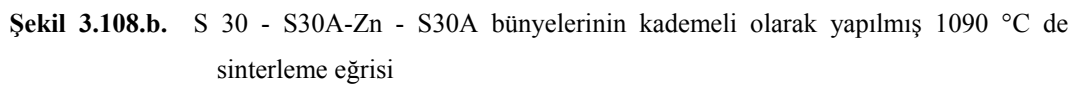
Fishwick bu reaksiyon ile serbest silikanın beta spodumen yapısına katı çözelti yaparak girdiğini ve beta spodumenden daha düşük termal genleşmeli bir yapı oluşturduğunu belirtmiştir. Ayrıca böyle bir reaksiyonun spodumen ve kil arasında da gerçekleşebildiğinden bahsetmiştir. Bu reaksiyon aşağıda verildiği şekilde gerçekleşmektedir [28].

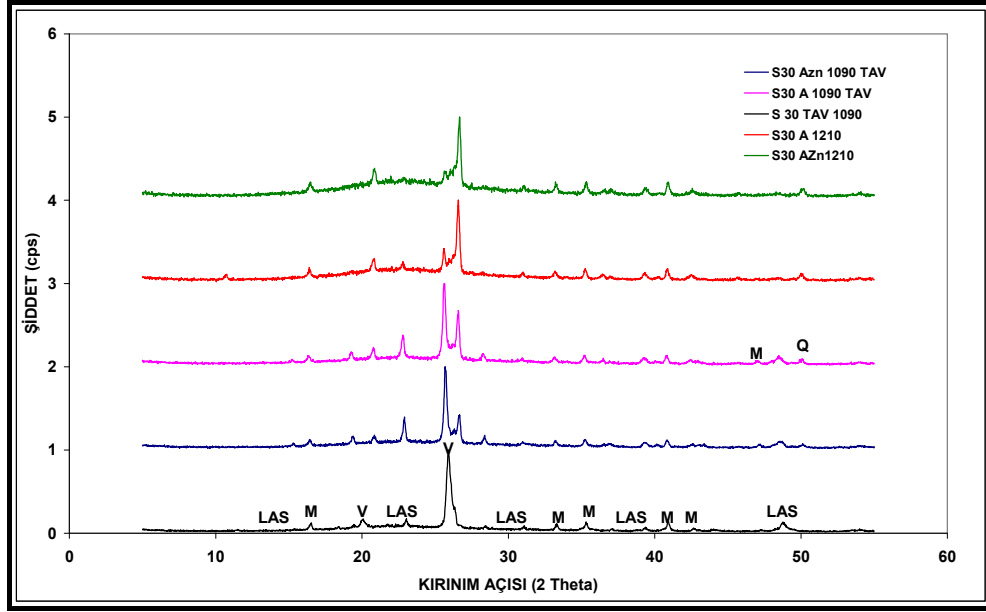


Bu reaksiyona göre spodumen 4 mol serbest silikayı katı çözelti içerisinde yapısına katmaktadır. Yaklaşık olarak % 30 spodumen, mullit oluşturmuş olan metakaolenden tüm serbest silikayı yapısına katmıştır [27]. Burada molar oranlar 1:1:4 den 1:1:8 e değişmiştir.



Şekil 3.108. a. S 30 bünyesinin kademeli olarak yapılmış 1090 °C de sinterleme eğrisi





Şekil 3.108. d. 1090 °C de tavllanmış S 30 - S30A-Zn - S30A bünyelerine ait XRD grafiği
(Q: kuvars, M: müllit, LAS: lityum alümina silikat)

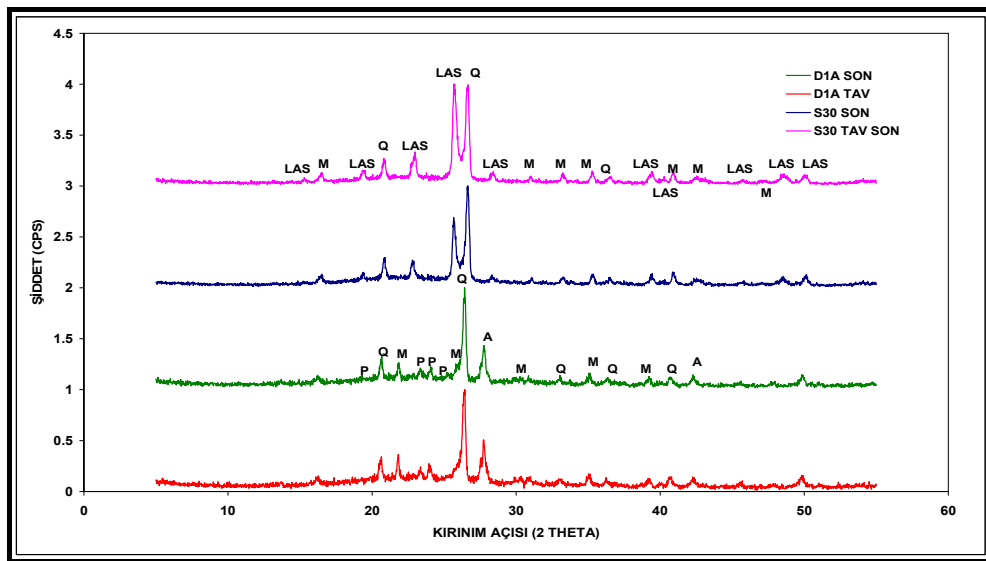
Laboratuvar ölçeğinde toz numunelere yapılan denemelerden elde edilen bilgiler ışında endüstriyel şartlarda da mevcut karo bünyelerinde bu fazların elde edilebilmesine yönelik olarak ve aynı zamanda da oluşan LAS fazlarının denklem 3.5 ve 3.6 verilen oluşum reaksiyonlarını desteklemek amacı ile çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde LAS ve virgilit fazlarının 5x11 cm karo boyutlarında da elde edilebildiği gözlemlenmiştir. Şekil 3.108.e. endüstriyel şartlarda hazırlanmış 5x11 cm ebatlarındaki bünyelere yapılmış X ışınları kırınım grafiği verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde karo bünyelerinde de daha önce toz numunelere yapılan denemeler de görüldüğü üzere tavlama işlemi neticesinde S30 bünyesinde LAS fazları D1A bünyesinde de petalit fazı tespit edilmiştir.

Tavlama işlemi görmüş bünyelerde piklerin bir miktar sola doğru kaydığı tespit edilmiştir. Buda denklem 3.5 ve 3.6 da verilen reaksiyonları destekler niteliktedir. Denklem 3.5 ve 3.6 ile gerçekleşen reaksiyonlar neticesinde yapıya kuvarsın girmesi ile yapı genişlediğinden dolayı “d” değeri yani düzlemler arası mesafe artar buda kırınım açısının azalmasına ve piklerin sola kaymasına neden olur.

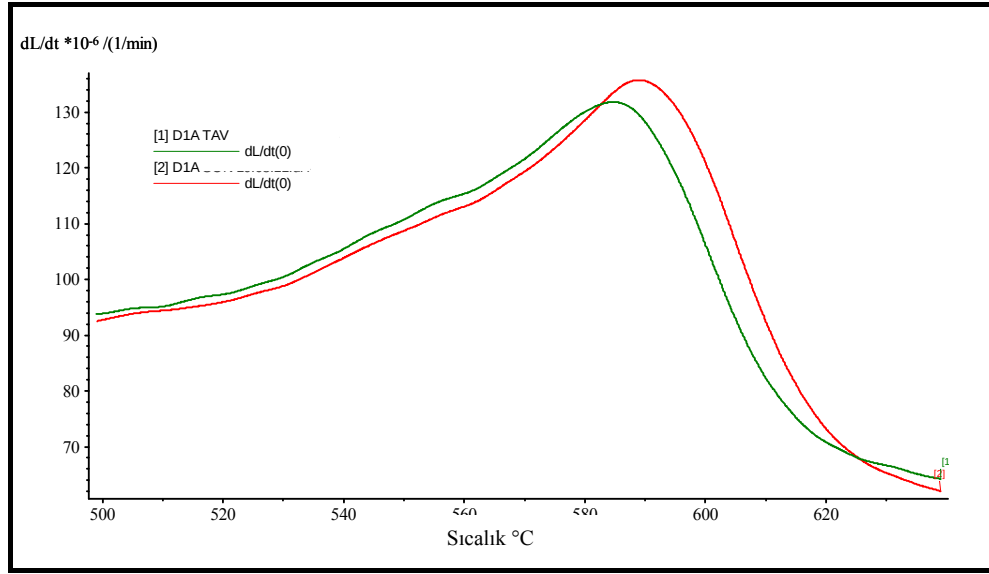
Denklem 3.5 ve Denklem 3.6’da lityum içeren fazlarla kuvars arasında gerçekleşen reaksiyonların daha açık bir şekilde görülebilmesi için endüstriyel

olarak pişirimi yapılmış bünyelerin dilatometre cihazı ile termal genleşme analizleri yapılmıştır. Şekil 3.108.f ve Şekil 3.108.g.'de bünyelere yapılan 600 °C deki termal genleşme eğrileri verilmektedir. Bu grafiklerden de anlaşılacağı üzere 1090°C deki tavlama işlemi neticesinde tavlama yapılmış bünyelerde kuvars miktarlarında azalma tespit edilmiştir. Ayrıca bu tavlama yapılmış bünyelerde reaksiyon sonucunda bir mukavemet artışı olup olmadığının tespiti için mukavemet testi de yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.24. de verilmiştir. Tablo 3.24. incelendiğinde özellikle D1A bünyesinin tavlama neticesinde yüksek oranda mukavemet artışı göstermiştir. S30 bünyesinde de yine mukavemet artışı olmakla beraber artış oranı D1A bünyesi kadar olmamıştır.

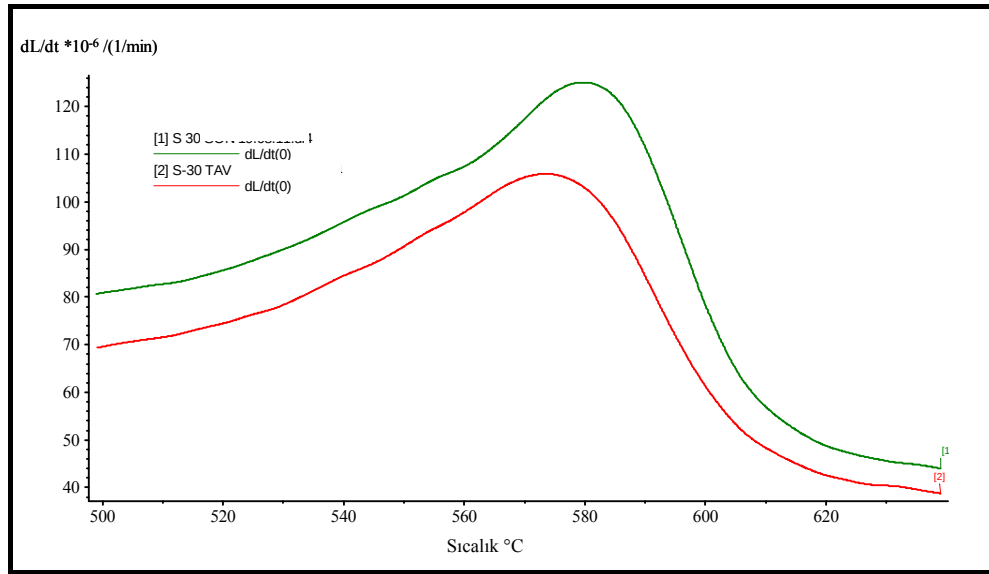
Sonuç olarak XRD analizlerindeki kayma, dilatometre analizlerinde görülen kuvars miktarındaki azalma ve son olarak ta mukavemetlerdeki artış bize kuvarsın lityum fazları ile reaksiyona girip LAS fazlarını oluşturduğunu dair önemli deliller sağlamıştır. Bu analizlere ek olarak ham bünyelerin daha düşük ısıtma hızlarında TG-DTA analizleri de yapılmıştır. Şekil 3.108.h. ve Şekil 3.108.i. D1A ve S30 bünyelerine ait DDTA eğrilerini göstermektedir. Bu eğriler incelendiğinde ısıtma hızının azalması ile beraber pik şiddetlerinin daha yayvan hale geldiği ve eğrinin sola doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni bünyelerde gerçekleşecek olan reaksiyonların yeterli süreyi bulmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.108.e. Endüstriyel şartlarda hazırlanmış 5x11 boyutlu ve 1090 °C de tavllanmış bünyelerin XRD grafiği, (Q: kuvars, M: müllit, LAS: lityum alümina silikat)



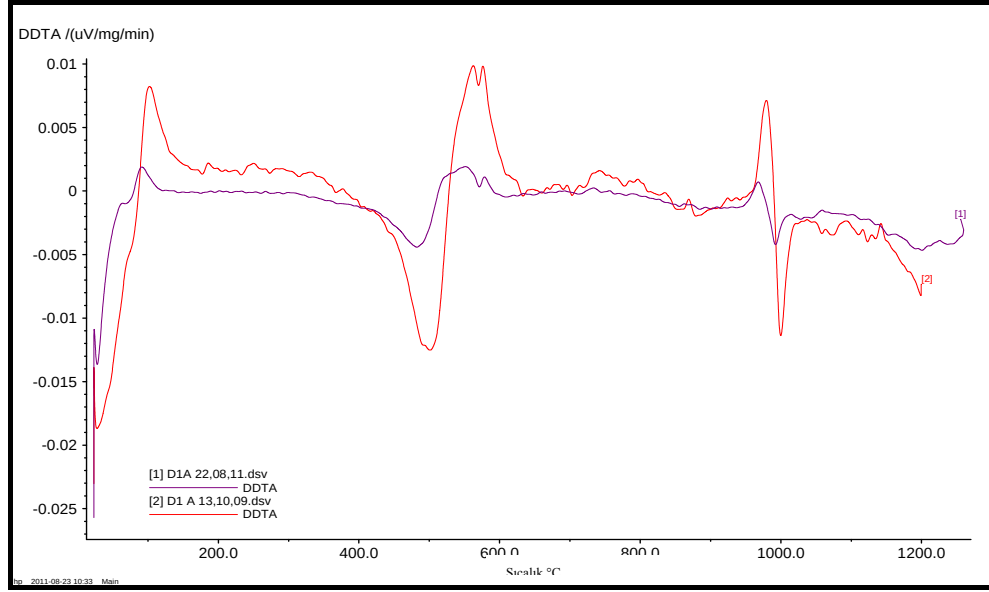
Şekil 3.108.f. Endüstriyel şartlarda hazırlanmış 5x11 boyutlu ve 1090 °C de tavlanmış bünyelerin kuvars dönüşümünün olduğu sıcaklıklarda ısı genleşme eğrileri



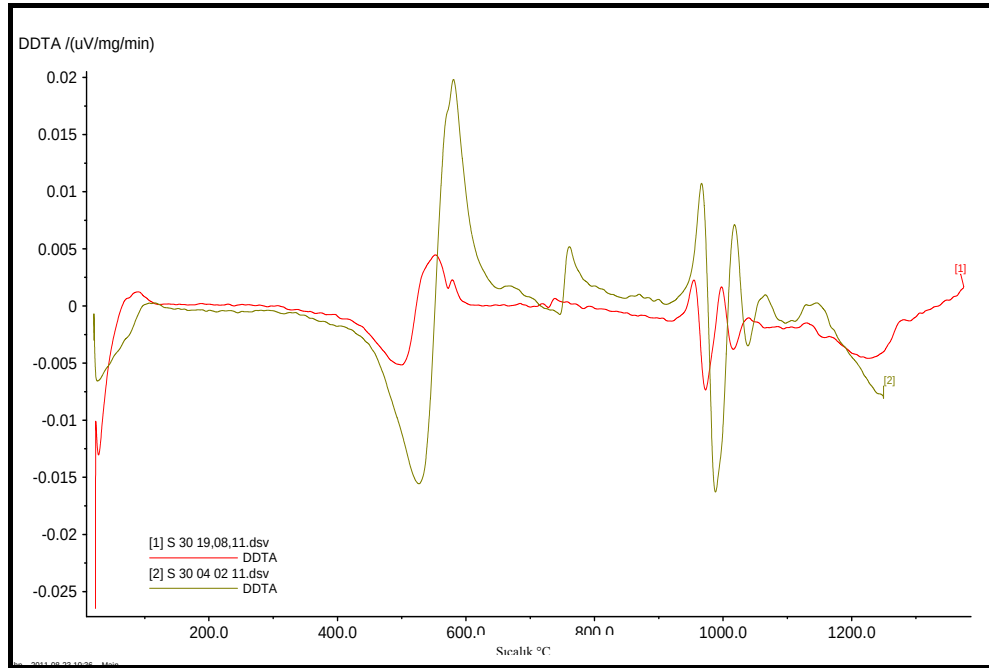
Şekil 3.108.g. Endüstriyel şartlarda hazırlanmış 5x11 boyutlu ve 1090 °C de tavlanmış bünyelerin kuvars dönüşümünün olduğu sıcaklıklarda ısı genleşme eğrileri

Tablo 3.24. Bünyelere ait mukavemet testi sonuçları

	Mukavemet (N/mm ²)
D1A	68
D1A tavlanmış	80.68
S30	48.86
S30 tavlanmış	52.87

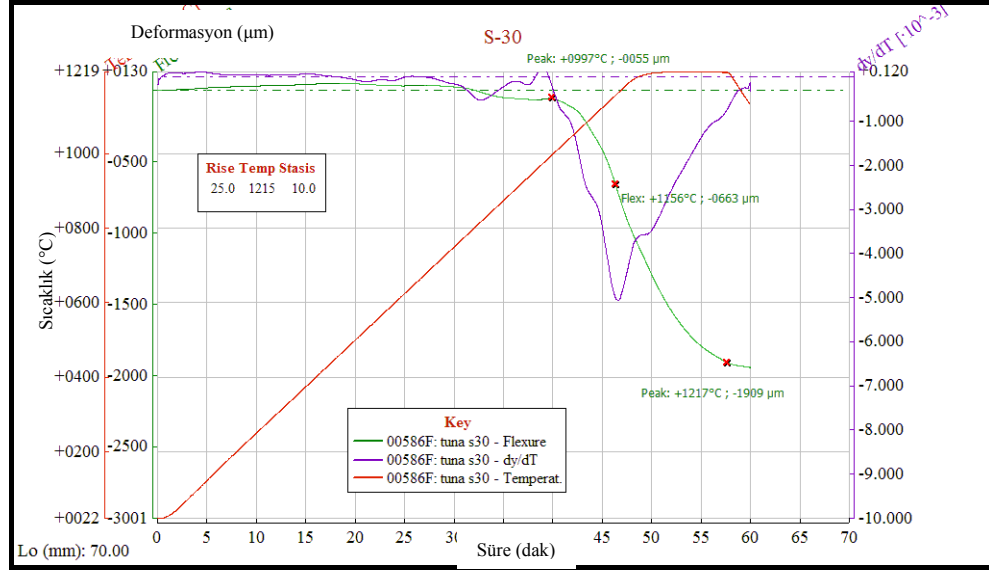


Şekil 3.108.h. Endüstriyel şartlarda hazırlanmış D1A bünyesine ait 5 °C/dak ısıtma hızı ile çekilmiş DDTA eğrisi ile 10 °C/dak ısıtma hızı ile çekilmiş DDTA eğrisinin kıyaslamalı eğrisi.



Şekil 3.108.ı. Endüstriyel şartlarda hazırlanmış bünyelerin DDTA eğrileri

Şekil 3.109 s30 bünyesinin yüksek sıcaklıklarda piroplastik davranışı gösteren fleksimetre eğrisidir. Şekilden de görüldüğü üzere deformasyonun en hızlı olduğu sıcaklık 1156°C'dir ve bu sıcaklıkta deformasyon değeri 0.56 µm dir.



Şekil 3. 109. S 30 bünyesinin fleksimetre cihazı ile yapılmış piroplastik deformasyon analizi

Şekil 3.110.-3.111. da D6A ve S-30 bünyelerine ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Bu mikroyapı görüntülerinde de reçete çalışmaların da elde edilen bünyelerde (D1A, D2A, D2A1, SW1A, SW1AK ve SW2AK) tespit edilmiş porların içerisinde gelişmiş olan LAS fazları görülmektedir. Mevcut EDX analizi ile Li^{+1} tespit edilemediğinden dolayı kimyasal analizde Li^{+1} içerikli fazlar görülememektedir. Ama EDX analizlerinde O^{2-} iyonlarının Lityum içeren bünyelerde % 4'lük hata vermesi bize bu fazların XRD sonuçlarından tespit ettiğimiz LAS ve virgilite fazları oluşunu düşündürmektedir. Literatür çalışmalarında da virgilite ve LAS (petalite, lityum ortaklas v.b.) fazlarının yaklaşık olarak % 4 Li_2O içerdiği bilinmektedir. Şekil 5.116–5.117. da bu fazların içinden büyümeye başlamış müllit kristalleri de görülmektedir.

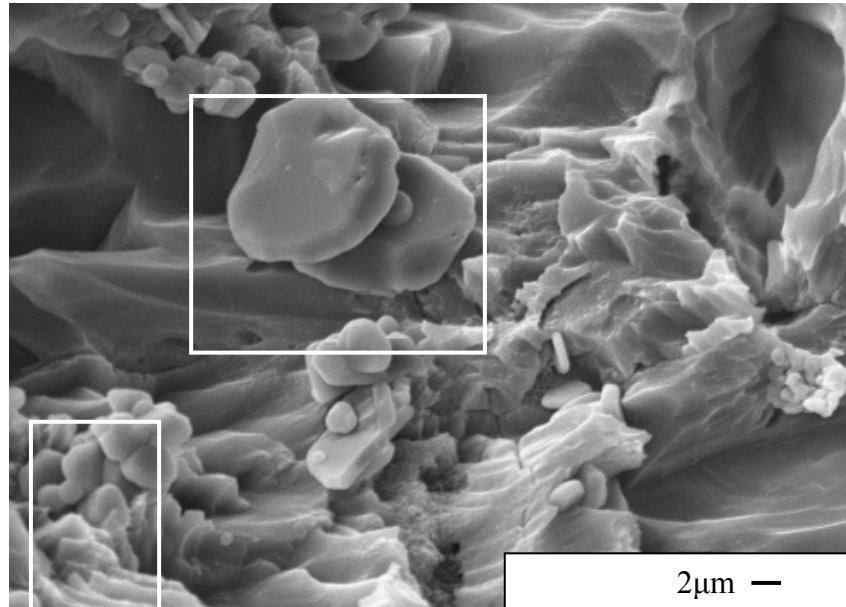
Bu kompozisyonlardan yola çıkılarak daha ileriki çalışmalar için termal genleşme katsayısı düşük, yüksek mukavemetli bünye çalışmaları yapılabileceği gibi mevcut porselen karo üretiminde de bu fazların oluşum sıcaklıklarında (1020–1080°C) ikinci bir pişirim yapılarak bu fazların yeniden kristallenmesi sağlanarak bünye içerisinde cam seramik bir yapı oluşması sağlanabilir.

Şekil 3.110'da D6 bünyesine ait temsili SEM görüntüsü verilmiştir. Bu bünyeye ait EDX analizi sonucuna göre üst tarafta işaretli bölgede ki fazın kimyasal analizi % 58 Al_2O_3 ve % 41.64 SiO_2 dir. Alt tarafta işaretlenmiş olan

fazların kimyasal analizi sonucu ise % 21.39 Al_2O_3 ve % 78.31 SiO_2 ve bu fazların yanında da eser miktarda Na_2O ve K_2O bulunmaktadır.

Tablo 3.25. D6 bünyesine ait EDX analizi sonucu

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound [wt.%]	Comp. C [wt.%]	Error
Aluminium	K-series	1.59	30.86	23.15	Al_2O_3	58.30	0.1
Silicon	K-series	1.00	19.47	14.03	SiO_2	41.64	0.1
Oxygen	K-series	2.56	49.64	62.80		0.00	0.2
Sodium	K-series	0.00	0.02	0.02	Na_2O	0.03	0.0
Potassium	K-series	0.00	0.02	0.01	K_2O	0.02	0.0
Total:		5.15	100.00	100.00			

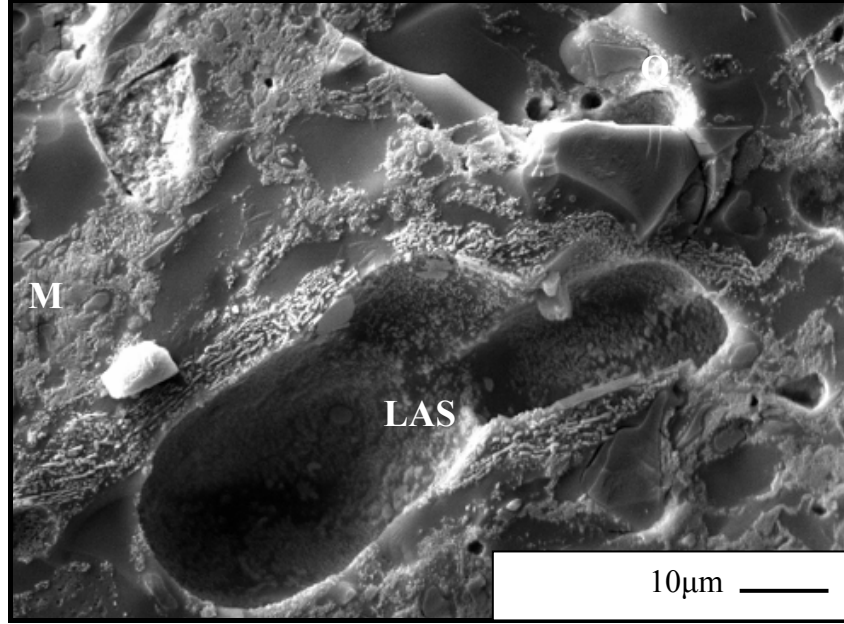


Şekil 3.110. D6 bünyesine ait SEM görüntüsü

Tablo 3.26. D6 bünyesine ait EDX analizi sonucu

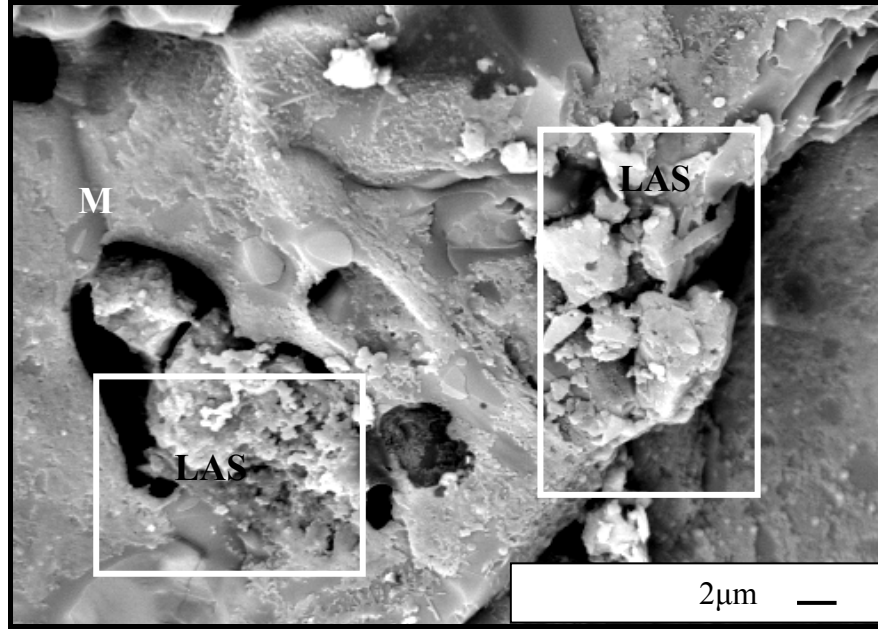
Element	Series	unn. C [w]	norm. C [wt.%]	Atom. C [wt.%]	Compound [%]	Comp. C	Error
Aluminium	K-series	0.35	11.32	8.44	Al_2O_3	21.39	0.0
Silicon	K-series	1.13	36.60	26.23	SiO_2	78.31	0.1
Oxygen	K-series	1.60	51.84	65.20		0.00	0.1
Sodium	K-series	0.00	0.03	0.03	Na_2O	0.06	0.0
Potassium	K-series	0.01	0.21	0.11	K_2O	0.25	0.0
Total:		3.08	100.00	100.00			

Şekil 3.111. D6 bünyesine ait bir diğer SEM görüntüsüdür. Burada da camsı fazın içine gömülmüş müllit, kuvars kristalleri ve bunların yanında ve porların içersinde büyümüş durumda LAS fazları görülmektedir.



Şekil 3.111. D6 bünyesine ait SEM görüntüsü

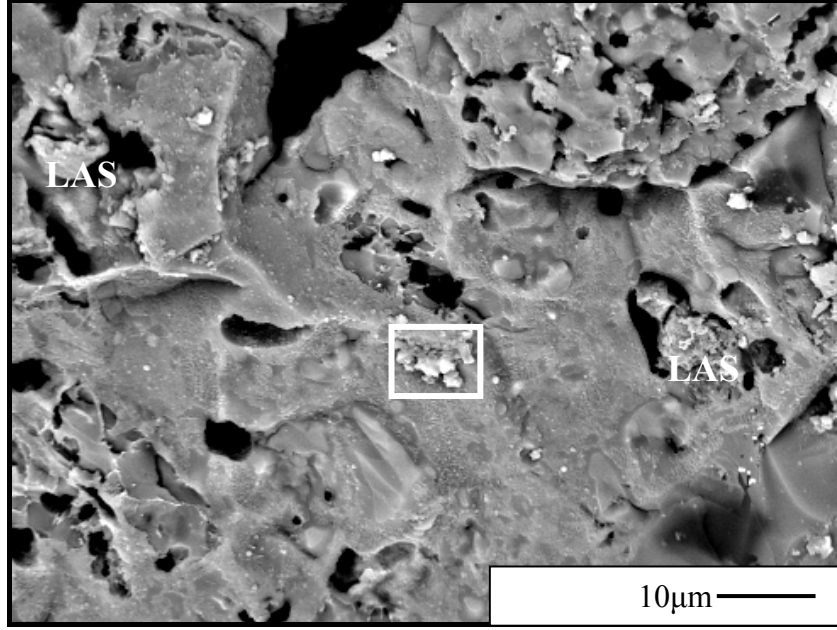
Şekil 3.112 ve 3.113. 1210 °C de endüstriyel şartlarda pişirilmiş % 30 spodumen içeren bünyenin ikincil elektronlarla elde edilmiş SEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüden de görüldüğü üzere camsı faza gömülü olarak kalmış müllit ve kuvars kristallerinin yanında LAS fazları da net bir şekilde tespit edilmiştir.



Şekil 3.112. 1210°C de pişmiş S-30 bünyesine ait SEM görüntüsü; (M: Müllit, Q: Kuvars, LAS: Lityum alümina silikat)

Tablo 3.27. S 30 bünyesine ait EDX analizi sonucu

Element	unn. C	norm. C	Atom. C	Compound	Comp. C	norm. Comp. C	Error
[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[%]	
Sodium	0.08	0.10	0.09	Na ₂ O	0.13	0.10	0.0
Potassium	0.28	0.36	0.20	K ₂ O	0.43	0.34	0.0
Iron	0.32	0.40	0.16	Fe ₂ O ₃	0.57	0.45	0.0
Aluminium	5.43	6.84	5.62	Al ₂ O ₃	22.98	10.25	0.3
Silicon	28.15	35.48	27.99	SiO ₂	75.90	60.21	1.2
Oxygen	37.12	46.78	64.80		0.00	0.00	4.1

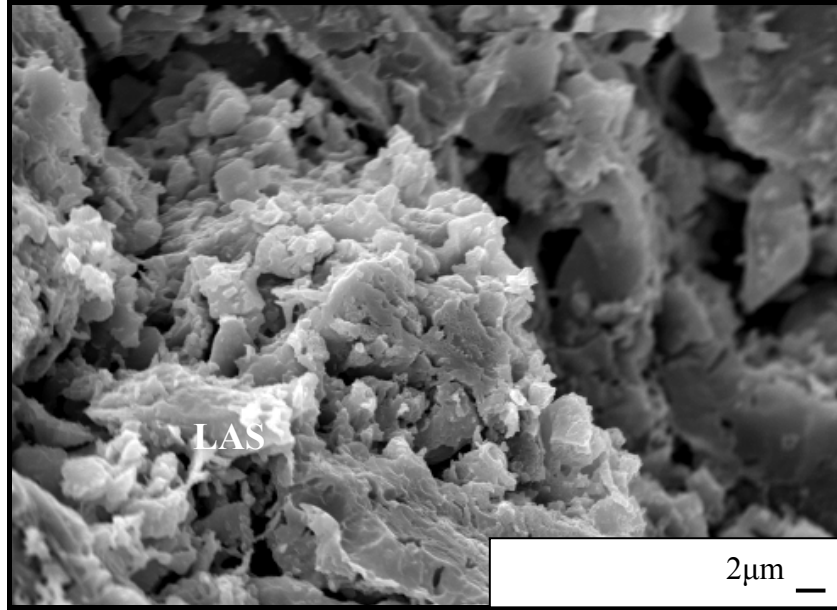


Şekil 3.113. 1210°C de pişmiş S-30 bünyesine ait SEM görüntüsü

Tablo 3.28. S30 bünyesine ait EDX analizi sonucu

Element [wt.%]	unn. [wt.%]	C norm. [at.%]	C Atom. [wt.%]	Compound [wt.%]	Comp. C [wt.%]	norm. Comp. C [wt.%]	Error [%]
Potassium	0.71	0.93	0.54	K ₂ O	1.12	0.86	0.0
Sodium	0.69	0.90	0.89	Na ₂ O	1.21	0.93	0.1
Iron	1.32	1.72	0.70	Fe ₂ O ₃	2.46	1.89	0.1
Aluminium	9.50	12.38	10.48	Al ₂ O ₃	23.40	17.94	0.5
Silicon	21.56	28.12	22.85	SiO ₂	71.81	46.12	1.0
Oxygen	33.96	44.29	63.19		0.00	0.00	3.8

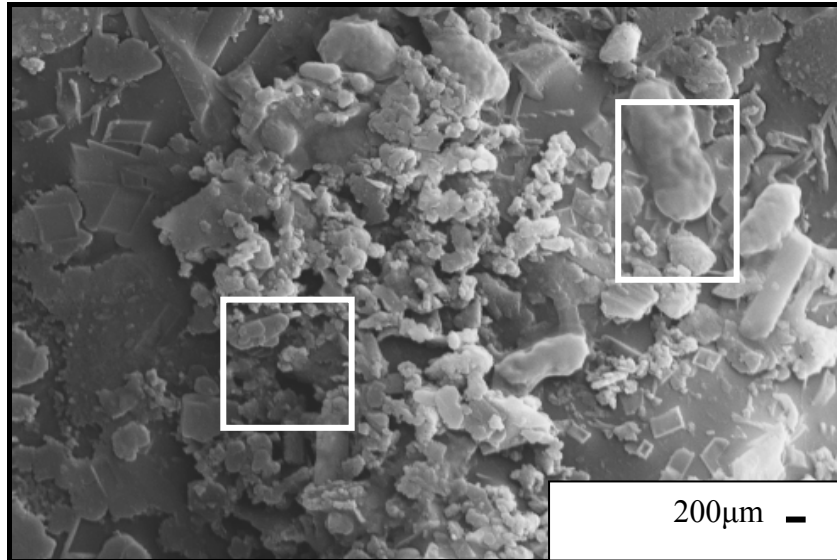
Şekil 3.114, 3.115 ve 3.116 da 1090°C de tavlanmış %30 spodumen içeren bünyenin ikincil elektronlarla elde edilmiş görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.115 ve 3.116 de işaretli alanlara yapılan geniş alan EDX sonuçları tablo halinde verilmiştir. Bu sonuçlardan da görüldüğü üzere XRD ve DTA analizlerinden elde edilen verilerden oluşan bu fazların Virgilite ve Lityum ortoklaz olduğu düşünülmektedir. Bu EDX sonuçlarında da yine O atomunun %4 lük bir hata verdiği tespit edilmiştir. Bu hata oranının da yapılan çalışmalardan Li⁺ içerikli fazlardan kaynaklanan bir hata oranı olduğu düşünülmektedir. Şekil 3.116 'de ince uzun müllit kristalleri ve bu kristallerle birlikte lityum içerikli faz bölgelerinden kristallenmeye başlamış yine müllit kristalleri görülmektedir.



Şekil 3.114. 1090°C de ısıt işlem görmüş S30 bünyesine ait SEM görüntüsü

Tablo 3.29. 1090°C de ısıt işlem görmüş S30 bünyesine ait EDX analizi sonucu

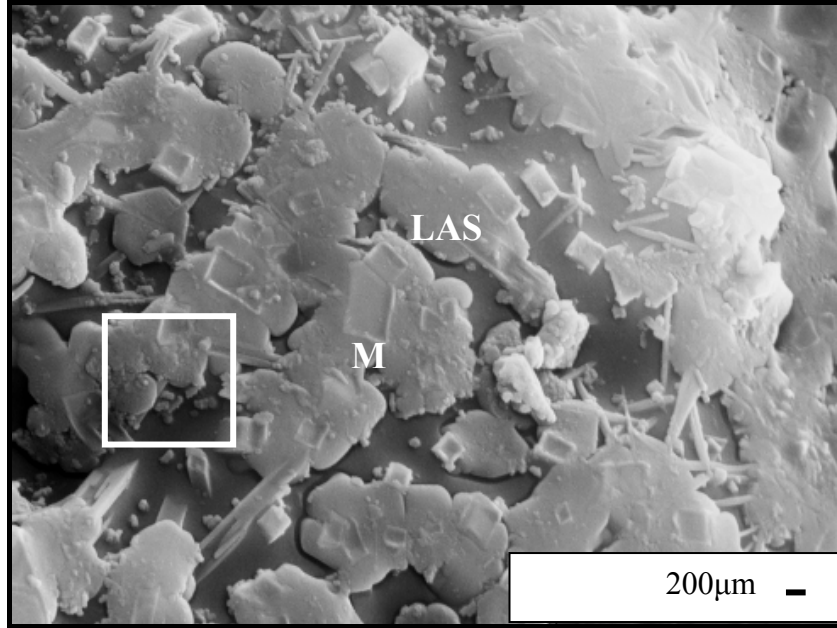
Element	Ağırlıkça%	Atomca%	Bileşim%	Formül
Al K	14.26	10.63	26.93	Al_2O_3
Si K	34.15	24.47	73.07	SiO_2
O	51.59	64.89		
Totals	100.00			



Şekil 3.115. 1090 °C de ısıt işlem görmüş S30 bünyesine ait SEM görüntüsü

Tablo 3.30. 1090°C de ısıt işlem görmüş S30 bünyesine ait EDX analizi sonucu

Element	Ağırlıkça%	Bileşim%	Formül
Al K	12.07	22.80	Al ₂ O ₃
Si K	36.09	77.20	SiO ₂
O	51.85		
Totals	100.00		



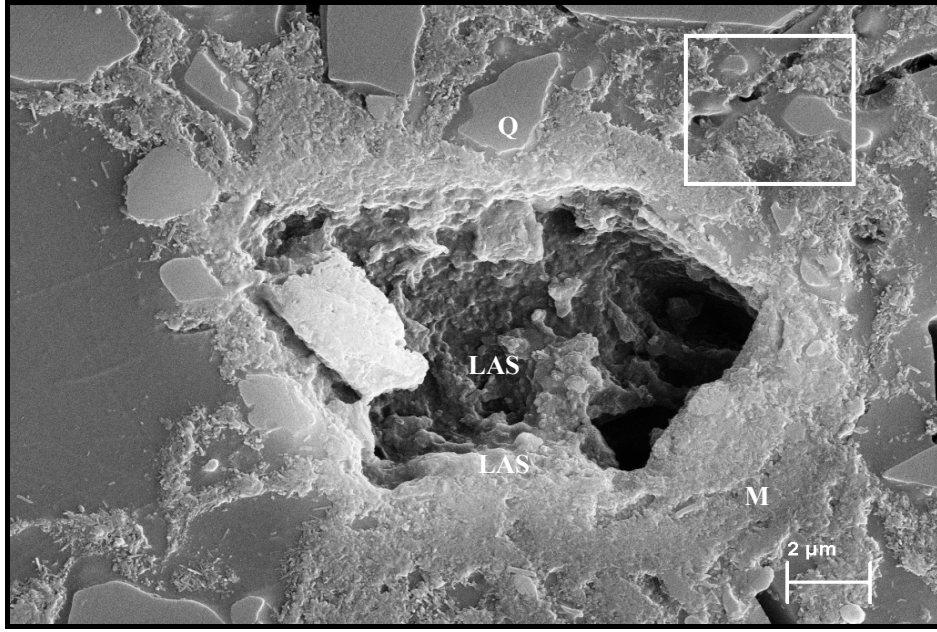
Şekil 3.116. S30-1090 °C de ısıt işlem görmüş bünyesine ait SEM görüntüsü

Tablo 3.31. S30-1090°C bünyesine ait EDX analizi sonucu

Element	Ağırlıkça%	Bileşim%	Formül
Al K	13.12	24.78	Al ₂ O ₃
Si K	34.47	73.74	SiO ₂
K K	1.22	1.47	K ₂ O
O	51.19		
Totals	100.00		

Şekil 3.117.'de parlatılmış D1A bünyesine ait SEM görüntüsü ve EDX analizi verilmiştir. Bünyenin mikroyapısı tipik bir porselen karo bünye matriks fazını oluşturan camsı faz, kuvars ve müllit ve poroziteyi içerdiği görülmektedir. Bu mikroyapıda önemli olan nokta çözünmüş kuvars taneleri ve bu tanelerin etrafındaki ve porların içinde görülen kristal fazlardır. Özellikle bu çalışma kapsamında LAS fazlarının (spodumen-kuvars ve spodumen- kil arasındaki reaksiyonlar) varlığına yönelik önemli bir görüntüdür. Çözünmüş kuvars taneleri

etrafında müllit kristalleri ile beraber LAS fazları da porların içinde görülmektedir. Kuvars tanelerinin kısmen çözünmesi ve bu çözünme sürecinde spodumen ile gerçekleştirdiği reaksiyon sonucunda oluşan LAS fazları porları doldurmaktadır. A kodlu bünyelerde daha önce tespit edilmiş olan teknolojik özelliklerinin (mukavemet, yoğunluk, lekelenme direnci) gelişmesinde porların LAS fazları ile doldurulması önemli bir rol almaktadır.

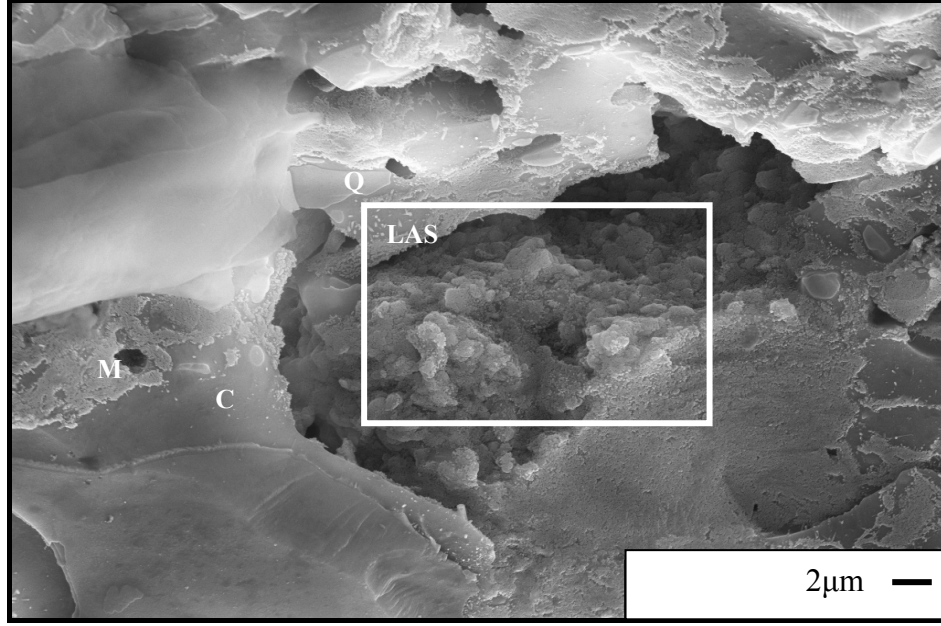


Şekil 3.117. Parlatılmış D1A bünyesine ait SEM görüntüsü; Q: kuvars, LAS: lityum alümina silikat, C: camı faz, M: müllit

Tablo 3.32. Parlatılmış D1A bünyesine ait EDX analizi sonucu

Element	Ağırlıkça%	Bileşim%	Formül
Na K	2.59	3.50	Na ₂ O
Al K	21.92	41.42	Al ₂ O ₃
Si K	25.33	54.18	SiO ₂
K K	0.75	0.90	K ₂ O
O	49.41		
Totals	100.00		

Şekil 3.118. ve EDX analizi D1A bünyesinin 1090°C’de ısıtılma işlem görmesi ile elde edilen dağlanmış D1A tav numunesine ait SEM görüntüsüdür. Isıl işlem neticesinde porun içerisinde büyümüş LAS fazları ve camı faza gömülü halde kısmen çözünmüş kuvars kristalleri de görülmektedir.

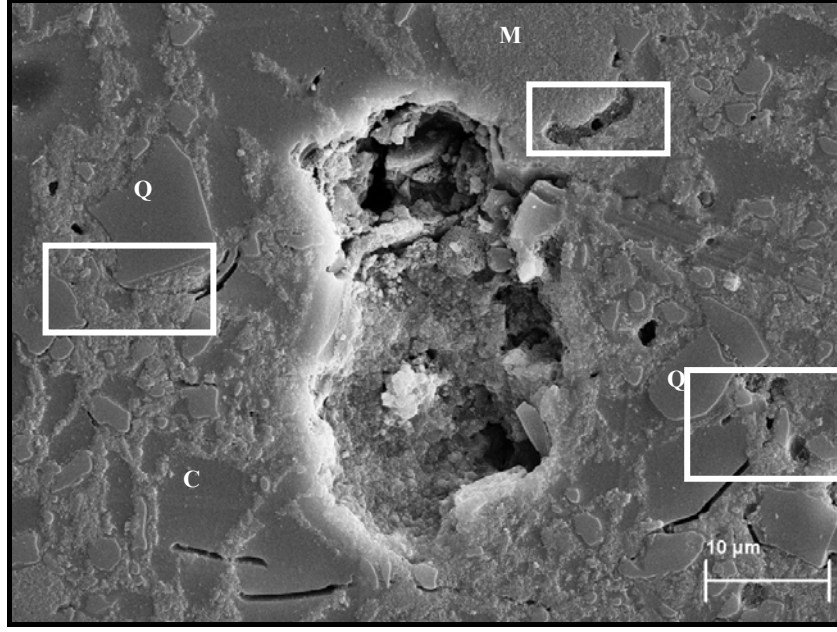


Şekil 3.118. 1090 °C de ısıtılmış D1A TAV bünyesine ait SEM görüntüsü; (Q: kuvars, LAS: lityum alümina silikat, C: camsı faz, M: müllit)

Tablo 3.33. 1090 °C de ısıtılmış D1A TAV bünyesine ait EDX analizi sonucu

Element	Ağırlıkça%	Bileşim%	Formül
Na K	1.38	1.86	Na ₂ O
Al K	22.07	41.69	Al ₂ O ₃
Si K	25.70	54.98	SiO ₂
K K	1.22	1.47	K ₂ O
O	49.63		
Totals	100.00		

Şekil 3.119. parlatılmış D2A numunesine ait SEM görüntüsüdür. Bu mikroyapı görüntüsünde dikkat çeken nokta kuvars taneleri ile camsı faz arasındaki gerilim farklılıklarından dolayı oluşan mikroçatlakların işaretli alanlarda görüldüğü gibi doldurulmuş olmasıdır. Ayrıca por içerisinde spodumen ve kuvars veya spodumen ve kil arasındaki reaksiyonlar sonucu oluştuğu düşünülen LAS fazına ait kristallerde görülmektedir. Bu durum D2A bünyesinin lekelenme direncinin ve mukavemetlerinin neden yüksek çıktığını açıklamaktadır.

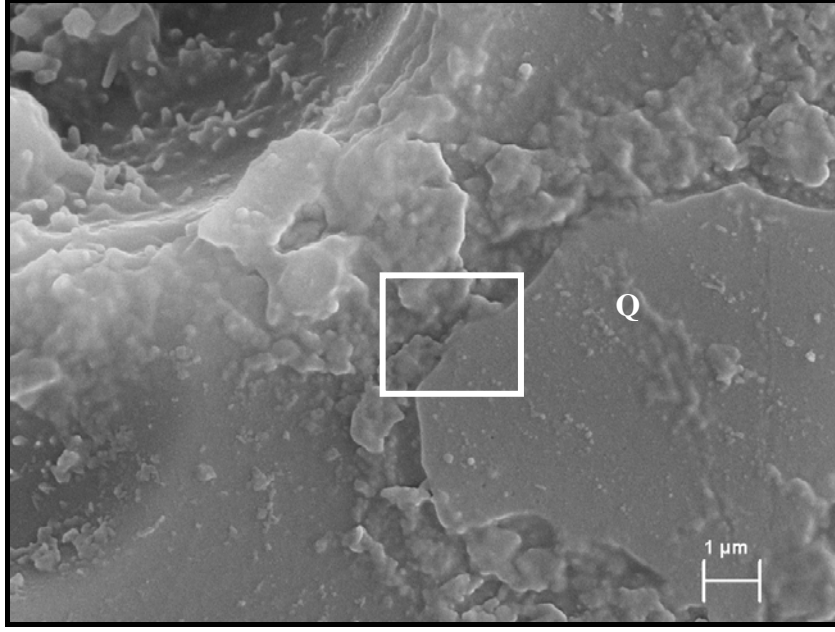


Şekil 3.119. Parlatılmış D2A bünyesine ait SEM görüntüsü; Q: kuvars, LAS: lityum alümina silikat, C: camsı faz, M: müllit

Tablo 3.34. Parlatılmış D2A bünyesine ait EDX analizi

Element	Ağırlıkça%	Bileşim%	Formül
Al K	10.80	20.40	Al ₂ O ₃
Si K	37.21	79.60	SiO ₂
O	51.99		
Totals	100.00		

D2AK bünyesine ait ikincil elektronlarla elde edilmiş SEM görüntüsü ve EDX analizi Şekil 3.120 de görülmektedir. D2AK bünyesine ait mikroyapı görüntüsünde kısmen çözünmüş kuvars tanesi ve bu tanenin etrafında silikaca zengin LAS faz oluşumu olduğu düşünülen alan görülmektedir. İşaretli alanın EDX sonucunda tespit edilen Na₂O ve K₂O işaretli alanın altındaki camsı fazdan gelmektedir.

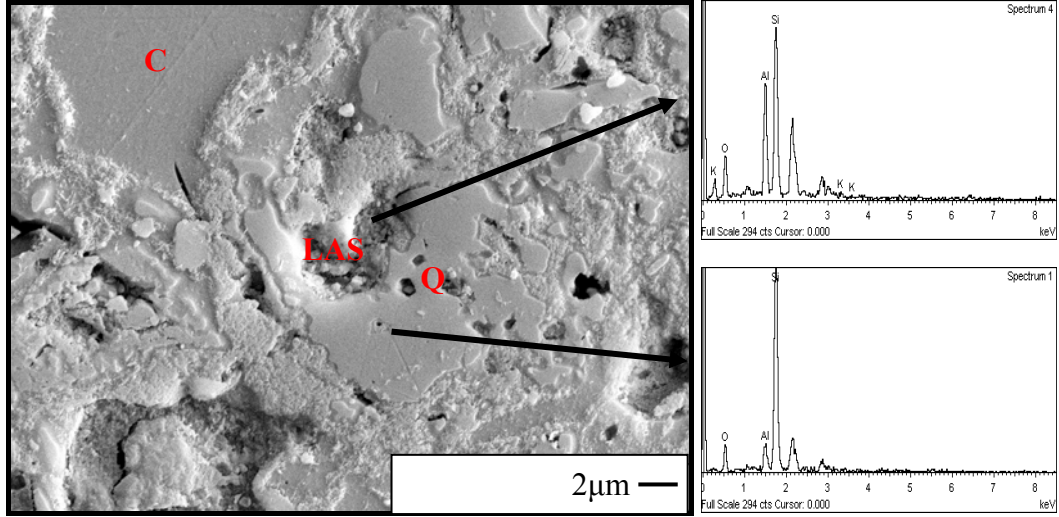


Şekil 3.120. Parlatılmış D2AK bünyesine ait SEM görüntüsü

Tablo 3.35. Parlatılmış D2AK bünyesine ait EDX analizi

Element	Ağırlıkça%	Bileşim%	Formül
Na K	2.73	3.68	Na ₂ O
Al K	12.52	23.65	Al ₂ O ₃
Si K	33.27	71.16	SiO ₂
K K	1.25	1.50	K ₂ O
O	50.24		
Totals	100.00		

Şekil 3.121a ve Şekil 3.121b’de SW2AK bünyesine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Süper beyaz bünyeler içerisinde lekelenme direnci en yüksek bu bünyede SEM görüntüsünden de anlaşıldığı üzere spodumen ilavesi ile yüksek sıcaklıklarda kuvars tanelerinin kısmi çözünümü sağlanmıştır. Bu çözünüm neticesinde oluşan malzemelerde camsı faz ile kuvars taneleri etrafındaki mikroçatlakları ve porları doldurulduğu SW2AK bünyesine ait mikroyapı görüntüsünden de görülmektedir. Bu çatlakların ve porların spodumen ve kuvars arasında gerçekleşen reaksiyon neticesinde oluşan LAS fazları ile doldurulduğu düşünülmektedir. Mikroçatlakların bu şekilde doldurulması neticesinde SW2AK bünyesinde lekeler sadece sıcak su ile çıkarılabilmektedir. Kuvars tanesine ve LAS fazları olduğunu düşündüğümüz faz oluşumlarına ait EDX analizleri aşağıda verilmiştir.



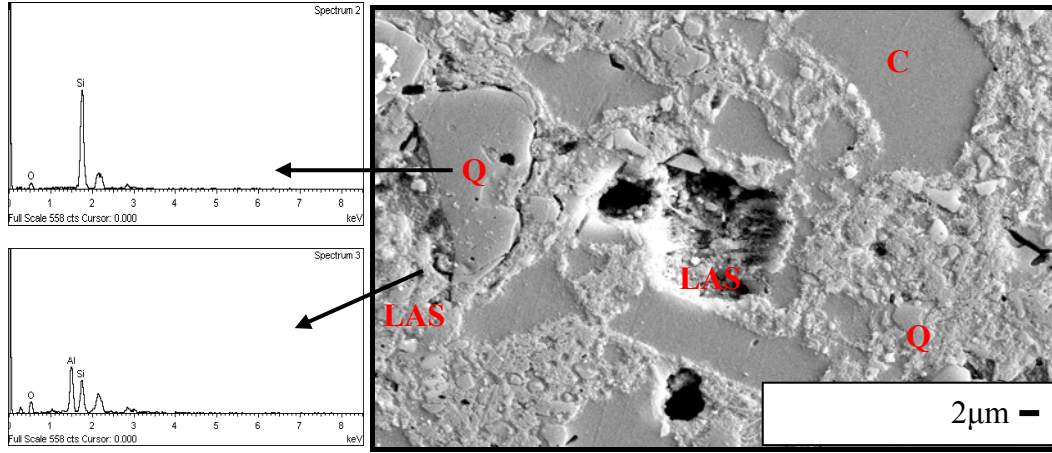
Şekil 3.121.a. Parlatılmış SW2AK bünyesine ait SEM görüntüsü; C: camsı faz, Q: kuvars

Tablo 3.36.a. Parlatılmış SW2AK bünyesine ait EDX analizi

Element	Ağırlıkça%	Bileşim%	Formül
Al K	4.44	8.39	Al ₂ O ₃
Si K	42.82	91.61	SiO ₂
O	52.74		
Totals	100.00		

Tablo 3.36.b. Parlatılmış SW2AK bünyesine ait EDX analizi

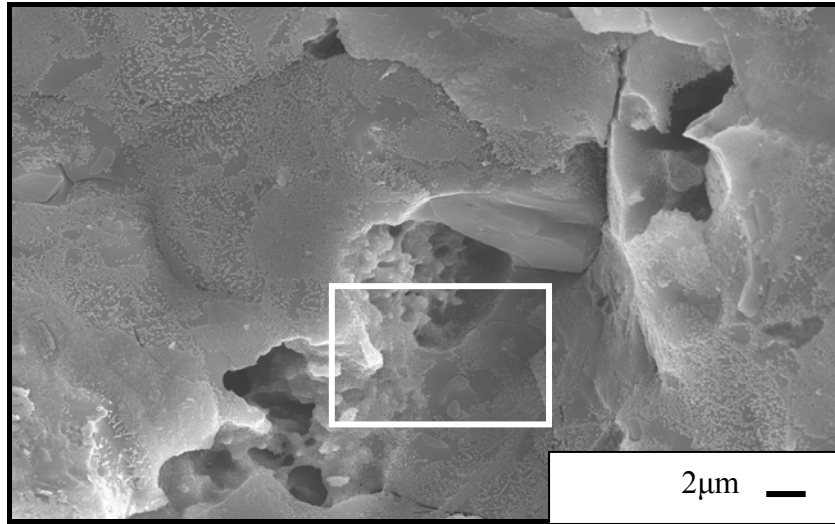
Element	Ağırlıkça%	Bileşim%	Formül
Al K	16.07	30.37	Al ₂ O ₃
Si K	31.78	67.98	SiO ₂
K K	1.37	1.65	K ₂ O
O	50.78		
Totals	100.00		



Şekil 3.121. b. Parlatılmış SW2AK bünyesine ait SEM görüntüsü; C: camsı faz, Q: kuvars, LAS: Lityum alümina silikat

Tablo 3.37. Parlatılmış SW2AK bünyesine ait EDX analizi

Element	Ağırlıkça%	Bileşim%	Formül
Al K	25.32	47.84	Al ₂ O ₃
Si K	24.38	52.16	SiO ₂
O	50.30		
Totals	100.00		



Şekil 3.122. 1090°C’de ısıt işlem görmüş S30 TAV bünyesine ait SEM görüntüsü

Tablo 3.38. 1090°C’de ısıt işlem görmüş S30 TAV bünyesine ait EDX analizi

Element	Ağırlıkça%	Bileşim%	Formül
Al K	20.96	39.61	Al ₂ O ₃
Si K	27.26	58.32	SiO ₂
K K	1.72	2.07	K ₂ O
O	50.06		
Totals	100.00		

4. GENEL SONUÇLAR

Yapılan bu tez çalışmasında, günümüzde diğer seramik karolara kıyasla görsel özelliklerinin yanında teknik özelliklerinin de üstünlüğü neticesinde tercih sebebi olan porselen karo bünvelerinin lekelenme dirençlerinin artırılması amacı ile birçok parametre incelemiştir. Endüstriyel üretimde bu anlamda kullanılan sentetik koruyucu malzemelerin yerine mevcut bir standart porselen karo bünyesinden yola çıkılarak lekelenme direnci yüksek porselen karo bünveleri elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalar, kompozisyon çalışmaları, deneysel yöntem kullanarak istatistiksel bir yaklaşımla lekelenme direnci etki eden faktörlerin incelenmesi ve LAS cam seramik sistemlerin incelenmesi olarak 3 ana başlık altında toplanmıştır.

Lekelenme direncinin artırılmasına yönelik yapılan çalışmalar *Kompozisyon-Sinterleme-Parlatma* eksenleri etrafında gerçekleştirilmiştir. Bu üç ana eksen de lekelenme direnci etki eden parametreler belirlenmiştir: *Kompozisyon* çalışmalarında, standart bir porselen karo reçetesinden yola çıkılarak artan oranlarda spodumen ilavesi (maksimum %4) yapılarak lekelenme dayanımı üzerine aktif bir ergitici olan spodumenin etkisi incelenmiştir. Kompozisyon çalışmalarının bu aşmasında artan oranlarda spodumen ilavesi ile bünyelerin lekelenme dirençlerinin arttığı saptanmıştır. Ancak spodumenin maliyeti de göz önünde bulundurularak daha düşük miktarlarda spodumen içeren reçeteler geliştirilmiştir. Bu çalışma doğrultusunda reçeteden kuvars çıkarılarak ve kullanılan spodumen miktarı (maksimum %2) azaltılarak D1A, D2A, D1AK ve D2AK bünyeler oluşturulmuştur. Bu çalışmalardan elde edilen olumlu sonuçlar neticesinde süper beyaz bünyeler içinde lekelenme dayanımını arttırmak için kompozisyon çalışmaları yapılmıştır. *Sinterleme* ekseninde de özellikle % 2 spodumen ilaveli bünye için sinterleme sıcaklığının ve tane boyutunun etkisi incelenmiştir. *Parlatma* ekseninde ise daha öncede belirttiğimiz gibi lekelenme dayanımına etki eden por yuvarlaklığı ve por aspekt oranı, por alanı gibi parametreler belirlemiş ve bunların etkisi incelenmiştir. Ayrıca bu eksen de kalıntı kuvarsın lekelenme direnci üzerine etkisi açık bir şekilde tespit edilmiştir.

Yapılan bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur:

- Porselen karo bünyelerin lekelenme dirençleri tüm mikroyapısal özelliklerle doğrudan ilişkilidir. Yüzey pürüzlülüğü, porların morfolojisi, boyutu ve miktarı da lekelenme derecesinin tahmininde değerlendirilmesinde önemli yer tutmaktadır.
- Image Tool, Imagej ve Scandium görüntü analizi programları kullanarak SEM mikroyapı görüntülerinden her bir bünye için ortalama 400 adet por istatistiksel bir yaklaşım ile incelenmiştir. Lekelenme dayanımına etki eden ana faktörlerin (por yuvarlaklığı, aspekt oranı gibi) deneysel olarak incelemesi ile başlangıç safhasında geliştirilen D1, D2, D3 ve D4 kodlu bünyeler için por aspekt oranının 4 ve 4 ten küçük olması durumunda bünyelerde lekelenme dayanımının arttığı saptanmıştır. Kuvarsın reçeteden çıkarılması ile oluşturulan bünyelerde ise (D1A, D2A, D1AK, D2AK, SW1AK ve SW2AK) por aspekt oranının 3 ve 3 den küçük olan porların varlığının sonucunda lekelenme dayanımının arttığı gözlemlenmiştir. Kuvars içermeyen bünyelerin kuvars içeren bünyelere kıyasla yüksek lekelenme dayanımının sahip olduğu tespit edilmiştir. Özellikle bu bünyelerde kuvarsın reçeteden çıkarılması sonucunda kuvars tanelerinin etrafındaki kılcal çatlaklardan kaynaklanan lekelenme hassasiyetleri azaltılmıştır. Ayrıca bu bünyelerde por boyutları düşmüş ve daha küresel hale gelmesi sağlanmıştır.
- Kuvarsın çıkarıldığı reçetelerden elde edilen bünyelerin su emme, küçülme, mekanik mukavemetleri gibi teknolojik özellikleri kuvars içeren bünyelere göre geliştirilmiştir. Su emme ve küçülme değerleri standart ve ilk seri (D1, D2, D3 ve D4) bünyelere kıyasla azalırken mukavemet ve bulk yoğunluk değerlerinde de artış sağlanmıştır.
- Bu bünyelerin sıcaklığa bağlı olarak viskozite, piropplastik deformasyon ve yüksek sıcaklık sürüme davranışlarının lekelenme direnci üzerine etkisi olduğu tespit edilmiştir. Özellikle bu bünyelerde kalıntı kuvars çözünürlüğünün de etkisi ile fleks noktalarından sonra (deformasyonun ve/veya sinterlemenin en hızlı olduğu nokta)

viskozitenin artması ile deformasyon eğilimlerinin azaldığı görülmüştür.

- Yüzey pürüzlülüğünün de leke dayanımı üzerine etkisi incelenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü düşük bünyelerin bazılarında lekelenme dayanımları düşük çıktığından dolayı yüzey pürüzlülüğü ile lekelenme direnci arasında doğrudan bir ilişki kurulamamıştır. Özellikle birinci seri numunelerden D1 bünyesinin yüzey pürüzlülüğü D3 bünyesinden daha düşük olmasına rağmen lekelenme dayanımı daha düşük olduğu saptanmıştır. Ayrıca D1A ve D2A bünyelerine kıyasla D1AK ve D2AK bünyeleri daha pürüzlü bir yüzeye sahip olmalarına rağmen de lekelenme dayanımları daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.
- Geliştirilen bünyelerde lityum alümina silikat fazları tespit edilmiştir. Bu fazların oluşum mekanizmaları ve bünye özelliklerine olan katkısı incelemiş ve literatür çalışmaları ile de bu cam seramiklerin fazların porselen bünyelerde oluşabileceği gösterilmiştir. Bu bağlamda, % 6 ve % 30 spodumen içeren bünyeler hazırlanmıştır (D6, S30, S30A ve S30AZn). TG-DTA cihazı kullanarak oluşan kristal fazların oluşum sıcaklıkları (1028°C ve 1074°C) tespit edilmiştir. Oluşan bu fazların endüstriyel şartlarda nasıl elde edilebileceği üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu fazların düşük sıcaklıkta yeniden bir ısıtım işlemi ile kristalleşip kristalleşmediği araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda kristallerin oluşum sıcaklıklarını da içine alacak şekilde 1090 °C de ikinci bir ısıtım işlemi yapılmış ve yarı karalı virjilit ve lityum ortaklas fazlarının yeniden kristalleşebildikleri tespit edilmiştir.
- Oluşan bu LAS kristallerinin literatür çalışmalarında da görüldüğü üzere spodumen-kuvars ve spodumen-kil arasında gerçekleşen reaksiyonlar ile oluştuğu tespit edilmiştir. Bu durum SEM görüntüleri ile de desteklenmiştir. Bu reaksiyonlar neticesinde oluşan LAS fazları porları ve özellikle kuvars-camsı faz arasında oluşan kılcal çatlakları doldurarak bünyelerin mukavemetlerini ve lekelenme dirençlerini artırmıştır.

5. ÖNERİLER

Bu çalışmada parlatılmış porselen karoların lekelenme direncinin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmış, bu amaç doğrultusunda lekelenme direncini etkileyen parametreler ve lekelenmeye neden olabilecek faktörlerin etkileri ve bu faktörlerin ne şekilde kontrol edilebileceği araştırılmıştır.

Maliyet giderlerinin azaltılması için aktif bir ergitici olarak bu tez çalışmasında tercih edilen spodumenin yerine bu çalışmada her ne kadar olumlu sonuç alınmasa da yerel hammadde kaynaklarından MgO ve CaO içeren hammaddeler üzerine daha ayrıntılı çalışmalar yapılarak lekelenme dayanımı yüksek bünyeler elde edilebilir.

Bu çalışmada özellikle por aspekt oranları ile lekelenme direnci arasında diğer parametrelere kıyasla açık bir ilişki kurulabilmiştir. Özellikle kompozisyona bağlı olarak aspekt oranı 3 ve/veya 4 ten yüksek olduğu zaman lekelenme dayanımının düştüğü tespit edilmiştir. Bu tespit şu sonucu ortaya çıkarmıştır. Deney numunelerine, standartlarda belirtilen lekelenme testi deney metodu kullanılmadan da bu istatistiksel yaklaşımla önceden lekelenme dayanımları tespit edilebilir. Özellikle laboratuvar şartlarında lekelenme testi 2-3 günlük bir süreci aldığı düşünüldüğünde bu yöntemle 1-2 saat içerisinde numunelerin lekelenme dirençleri tespit edilebilir.

Bu çalışmanın son bölümünde ise spodumen ilavesi sonucunda bünyelerde tespit edilen LAS (Lityum Alumina Silikat) fazlarının oluşumu ve bünyelere olan etkileri incelenmiştir. Özellikle bu yeni fazın elde edilmesi yeni bir fikir olarak kuvars çözünürlüğü ve bunun lekelenme dayanımı ve diğer teknolojik özelliklere olan etkisi üzerine önem kazanmaktadır. Bu çalışmada LAS cam-seramik fazlarının oluşum sıcaklık aralığı 1020–1090°C olarak tespit edilmiştir. Endüstriyel olarak bu fazların elde edilebilmesi için tavlama işlemine ihtiyaç duyulmaktadır bu işlemde 2. bir pişirim olanağına sahip işletmelerde 1090°C de belli bir süre bünyeler tutularak yapılabilir. Bu tez çalışmasında LAS fazları EDX analizleri Lityum iyonun düşük atom numarasının da etkisi ile net bir şekilde tespit edilememiştir. Bu fazların tespiti EDX analizindeki hata oranı üzerinden, XRD grafiklerindeki fazlardan ve SEM görüntülerindeki kristal oluşumları üzerinden yorum yapılarak sağlanmıştır. Bu yüzden daha ileriki çalışmalar

açısından oluşan bu fazların tespiti için yeni teknikler (alev fotometresi) kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Tenorio, P.M. ve Dondi, M. “The influence of microstructure on performance of white porcelain stoneware,” *Cer. Inter.* **30**, 953–963, 2004
- [2] Sanchez, E., “Porcelain tile microstructure: Implications for polished tile properties,” *J. Eur. Cer. Soc.* **26**, 2533–2540, 2006
- [3] Dondi, M., “Stain resistance of porcelain stoneware tiles: the influence of microstructure,” *Key Eng. Mater.* **264-268**, 1511-1514, 2004
- [4] Dondi, M. “The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles,” *J. Eur. Cer. Soc.*, **25**, 357–365, 2009
- [5] Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L. ve Piccinini, A., “ Surface deterioration and scratch resistance of polished porcelain tiles,” *Key Eng. Mater.*, **264-268**, 1519-1522, 2004
- [6] Esposito, L., Tucci, A. ve Naldi, D., “The reliability of polished porcelain stoneware tiles ,” *J. Eur. Cer. Soc.*, **25**, 1487-1498, 2005
- [7] Tamsü, N., *Parlatılmış Porselen Karonun Lekelenme Direncinin Artırılması*, Anadolu Ün. Fen Bilimleri Enst. Seramik Müh. A.B.D Doktora Tezi, Nisan 2010
- [8] Applied Ceramic Tehnology, “*Polishing*” vol 2, Sacmi Imola, Imola, Italya, 275-287, 2002
- [9] Applied Ceramic Tehnology, “*Firing*” vol 2, Sacmi Imola, Imola, Italya, 207-237, 2002
- [10] Hutchings, I. M., “Development of surface finish during the polishing of porcelain ceramic tiles,” *J. Mater. Sci.* **40**, p: 37– 42, 2005
- [11] Ikeda, K., “Influence of firing temperature on frost resistance of roofing tiles,” *J. Eur. Cer. Soc.*, **24**, 3671–3677, 2004
- [12] Tarhan, M., *Porselen karo bünyelerinde sinterleme hızı-kompozisyon ilişkileri*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.
- [13] Dağ, P. *Sağlık gereçlerinde kompozisyon değişimlerinin sinterleme üzerine etkileri*, Anadolu Ün. Fen Bilimleri Enst. Seramik Müh. A.B.D Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2009

- [14] Rahaman, M.N., *Ceramic Processing and Sintering, Second Edition, Handbook of Metallurgical Process Design*, New York, 1-48, 2003
- [15] German, R.M., *Sintering Teory and Practice*, John Wiley & Sons Inc., Newyork, ABD, 1991
- [16] Rahaman, M.N., “*Theory of Solid-State and Viscous Flow*”, Ceramic Processing and Sintering, Marcel Dekker Inc, New York, ABD, 470-540, 2003.
- [17] Kingery, W.D., Bowen, H.K., ve Uhlman, D.R., *Introduction to Ceramics, Second Edition, John Wiley*, New York, 448-791, 1976
- [18] Rahaman, M.N., “Special Topics in Sintering”, Ceramic Processing and Sintering, Marcel Dekker Inc, New York, ABD, 688-845, 2003.
- [19] Zanelli, C., Raimondo, M., Dondi, M., Guarini, G. *Sintering Mechanism of Porcelain Stoneware Tiles*, Qualicer 2004, I, 247-250, Castellon, Spain, 2004
- [20] Rambaldi, E., Carty, W.M., Tucci, A. ve Esposito, L., “Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body ,” *Cer. Int.*, **33**, 727-733, 2007
- [21] Fluegel, A., “Glass viscosity calculation based on a global statistical modeling approach,” *Glass Technol. Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, February, **48 (1)**,13–30, 2007
- [22] Merivale, C., “Lithium in ceramics”, *J. Am. Cer. Soc. Bul.*, **82**, 61, 2003
- [23] Fishwick, J.H., “ *Raw materials*” Applications of Lithium in Ceramics, Cahnners Books, Boston, 14,1974
- [24] Guedes, M., “*Nucleation and crystal growth in commercial LAS compositions*,” *J. Am. Cer. Soc*, **21**, 1187-1194, 2001
- [25] Chakraborty, S. ve Pyare R., “*Crystallisation and characterisation of dielectric glass ceramics in $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system*,” *Adv.App.Cer.*, **107**, 227-231, 2008
- [26] Oberzan, M., “*High-alumina porcelain with the addition of a Li_2O -bearing fluxing agent*,” *J. Eur. Cer. Soc.*, 2009
- [27] Fishwick, J.H., “ *Lithia aluminosilicate refractories* “ Applications of Lithium in Ceramics, Cahnners Books, Boston, 112-122,1974

- [28] Fishwick, J.H., “ *Lithia as a low-expansion filler* “ Applications of Lithium in Ceramics, Cahners Books, Boston, 130-134,1974
- [29] MAHRSURF PS1 profilmetre ürün katalogu, Perthometer surface texture parameters, **Edition 09.01.99** Mahr GMBH, Germany
- [30] Yılmaz İ., “*Renk sistemleri, renk uzayları ve dönüşümler*” Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Jeodezi ve Fotogrametri Mühendisliği Öğretiminde 30.Yıl Sempozyumu, 16-18 Ekim, 2002, Konya
- [31] Türk Standartları Enstitüsü, “ *Seramik karolar Bölüm 14: Lekelenmeye dayanıklılık Tayini*” TS EN ISO 10545-14/ NİSAN 2000, ICS 91.100.25
- [32] Raimondo, M., Zanelli, C., Dondi, M., Guarini, G., Matteuci, F., Biasini, V., ve Gardini, D., “Surface properties of porcelain stoneware tiles: the influence of different protective coatings, ” Qualicer 2006, P.BC 325- 333
- [33] Sousa, F. J. P.ve Junior, N. V., “Glossness distribution over the surface of porcelain tiles due to the polishing process,” *J. Mater. Sci., Springer Sci. and Busi. Medi.* ,**42**, 10124-10132, 2007
- [34] Restrepo, J.J. ve Dinger, D.R., “Control of pyroplastic deformation in triaxial porcelain bodies using thermal dilatometry,” *Interceram*, Vol: **44**, No: 6, 391-398, 1998
- [35] Raimondo, M., Zanelli, C., Guarini, G., Dondi, M., Fabbroni, R. ve Cortesi, T., “ Process of pyroplastic shaping for special- purpose porcelain Stoneware Tiles,” *Cer. Inter*, **35**, 1975-1984, 2009
- [36] Grim, R. E., “*Dehydration and phase changes on heating*” “ *Clay Mineralogy*”, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York; 2nd edition, 298, 1968
- [37] Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. ve Ferrea, J.M.F, “*Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies*, ” *J. Eur. Cer. Soc.*, 26, 1131–1139, 2006
- [38] Junior, A.D.N., “*Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates*, ” *J. Eur. Cer. Soc.*, **29**, 1039–1046, 2009

- [39] Stathis. G., “*Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain,*” J. Eur. Cer. Soc ., **24**, 2357–2366, 2004
- [40] Junior, A.D.N., “*Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile,*” J. Eur. Cer. Soc., **28**, p: 2629–2637, 2008
- [41] Amoros, J.L., “*Effect of quartz particle size on the thermal expansion of porous whiteware bodies,*” Qualicer 2000, pos 35-37
- [42] Amoros, J.L. ve Orts, M.J. “*Effect of green porous texture on porcelain tile properties,*” J. Eur. Cer. Soc., **27**, 2295-2301, 2007
- [43] Marquez, J. M., “*Evolution with temperature of crystalline and amorphous phases in porcelain stoneware,*” J. Am.Ceram. Soc., 92 [1] 229–234, 2009
- [44] Jordan, M.M., “*Influence of firing temperature and mineralogical composition on bending strength and porosity of ceramic tile bodies,*” App. Clay Sci. **42**, 266–271, 2008
- [45] Pialy, P., Doyen, N.T., Nyopwouo, D., ve Bonnet, J.P., “ *Effects of densification and mullitization on the evolution of elastic properties of clay-based material during firing,*” J. Eur. Cer. Soc, **29**, 1579-1586, 2009
- [46] Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L., ve Rambaldi E. “*New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics,*” J. Eur. Cer. Soc, **27**, 1875-1881, 2007
- [47] Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. ve Ferrea, J.M.F, “*Influence of Li_2O Doping on Non-Isothermal Evolution of Phases in K–Na-Containing Aluminosilicate Matrix,*” J. Am. Ceram. Soc., **89**, [1], 292–297, 2006
- [48] Cowan, C.A., Bole, G.A., ve Stone, R.L., “ *Spodumene as flux component in sanitary chinaware bodies,*” J. Am. Cer. Soc, **33** [6], 193-197, 1950
- [49] Gines, F., Orensa, A., Sheth, A. ve Thiery, D., “*Use of spodumene in fabricating technical porcelain tile bodies,*” Qualicer 2004, Pos 229- 232
- [50] Gualtieri, A.F., “ *Development of low-firing b-fluxed stoneware tiles,*” J. Am. Cer. Soc, **92** [11], 2571-2577, 2009

- [51] Salem, A., “Dynamometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite,” *J. M. Proc. Tech.* **209**, 1240–1246, 2009
- [52] Zanelli, C., “Glass–ceramic frits for porcelain stoneware bodies: Effects on sintering, phase composition and technological properties,” *Cer. Inter.* **34**, 455–465, 2008
- [53] Gennaro, R., “Zeolite–feldspar epiclastic rocks as flux in ceramic tile manufacturing,” *Microporous and Mesoporous Materials*, **105**, 273–278, 2007
- [54] Coble, R.L., “Sintering of Al_2O_3 : Effect of atmosphere,” *J. Am. Cer. Soc.*, **45**, 123–127, 1962
- [55] Matteuci, F. ve Dondi, M. “Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles,” *Cer. Int.*, **28**, 873–880, 2002
- [56] Becker, C.R., Misture, S.T. ve Carty, W.M., “ The role of flux choice in triaxial whiteware bodies, ” *Ceram. Eng, Sci. Proc.*, **21** [2], 15–29, 2000
- [57] Marquez, J. M., “Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles,” *Cer. Int.* **34**, 1867–1873, 2008
- [58] Shen, J., ve Green D.J., “*Effect of K/Na ratio in mixed-alkali lime silicate glasses on the rheological and physical properties,* ” *J. Non-Crys. Solids*, **344**, 66–72, 2004
- [59] Mukhopadhyay, T.K., Das, M., Ghosh, S., Chakrabarti, S. ve Ghatak, S., “ *Microstructure and thermo mechanical properties of talc doped stoneware composition containing illitic clay,* ” *Cer. Int.*, **29**, 587–597, 2003
- [60] Martin-Marquez, J., Rincon, J.M., ve Romero, M., “ *Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles,* ” *Cer. Int.*, **34**, 1867–1873, 2008
- [61] Gao, Y. ve Cramer, C., “ *Mixed cation effects in glasses with three types of alkali ions,* ” *Solid States Ionics*, **176**, 2279–2284, 2005
- [62] Paganelli, M. “*Using the dilatometer to determine sintering behavior,* ” *Am.. Cer. Soc. Bull.*, Vol. **81**, No.11, p:25–30, 2002

- [63] Bernardo, E., Esposito, L., Rambaldi, E., Tucci, A., Pontikes, Y., ve Angelopoulos, G.N., “ *Sintered esseneite-wollastonite-plagioclase glass-ceramics from vitrified waste,* ” J. Eur. Cer. Soc, **29**, 2921-2927, 2009
- [64] Aras, A. ve Demirhan, H., “*Firing behavior of alkaline earth flux in ceramic bodies: the effect of magnesite on firing mineralogy and physical properties,*” Key. Engin. Mater., 264-268, 1523-1526, 2004
- [65] Dondi, M., Biasini, V., Guarini, G., Raimondo, M., Argnani, A. ve Di Primio, S., “*The influence of magnesium silicates on technological behavior of porcelain stoneware tiles,*” Key Engin. Mater., 206-213, 1795-1798, 2002.
- [66] Leonelli, C., Kamseu, E., Boccaccini, D.N., Sglavo V.M. ve Pellacani G.C., “ *Alkali-ions diffusion, mullite formation, and crystals dissolution during sintering of porcelain bodies: microstructural approach,* ” Proc.IMEchE part L: J. Materials: Design and Applications, Vol **223**, 183-191, 2009
- [67] Bernardin, A.M., “*Pyroplasticity in porcelain tiles,*” Mat. Sci. and Eng. A **427**, 316–319, 2006
- [68] Stubna, I., “*Thermomechanical and thermodilatometric analysis of green alumina porcelain,*” Cer. Inter., **35**, 181–185, 2009
- [69] Martin-Marquez, J., De la Torres, A.G, Aranda, M.A.G., Rincon, J.M., ve Romero, M., “ *Evolution with temperature of crystalline and amorphous phases in porcelain stoneware,*” J. Am. Cer. Soc, **92** [1], 229-234, 2009
- [70] Carbajal, L., Rubio-Marcos, F., Bengochea, M.A., ve Fernandes, J.F., “ *Properties related phase evolution in porcelain ceramics ,* ” J. Eur. Cer. Soc, **27**, 4065-41069, 2007
- [71] Mark, D.N. ve William, M.C., “*Dynamic pyroplastic deformation study: digital time-lapse photography of porcelain firing,*” Ceram. Eng. Sci. Proc. **24**, (2), 133-147, 2003
- [72] Miura, M., Shimadzu, T., Shin, H., ve Ishida, E.H., “*Evolution of softening deformation in porcelain bodies during firing,*” Ceram. Eng. Sci. Proc., **20** [2], 99-111, 1999
- [73] Garcia-Ten, J. ve Monera, A. “*New high performing ceramic tiles compositions,* ” Qualicer 2004, P.GI 415-430

- [74] Correia, S. L., “*Predicting porosity content in triaxial porcelain bodies as a function of raw materials contents,*” J. Mat. Sci., **43**, 696–701, 2008
- [75] De Aza, A., De La Torre , A.G., Aranda, M.A.G., Vale, F.J., ve De Aza, S., “ *Rietveld Quantitative Analysis of Buen Retiro Porcelains ,*” J. Am. Cer. Soc, **87** [3], 449-454, 2004
- [76] Karamanov, A., Arrizza , L. ve Ergul, S., “ *Sintered material from alkaline basaltic tuffs,*” J. Eur. Cer. Soc, **29**, 595-601, 2009
- [77] Suvacı, E., ve Tamsu, N., “ *The role of viscosity on microstructure development and stain resisatnce in porcelain stoneware tiles,*” J. Eur. Cer. Soc, **30**, 3071-3077, 2010
- [78] Dana, K., Dey , J. ve Das, S.K., “ *Synergistic effect of fly ash and blast furnace slag on the mechanical strength of traditional porcelain tiles ,*” Cer. Int., **31**, 147-152, 2005
- [79] Demirkıran, A.Ş., Artır, R., ve Avcı, E., “ *Effect of natural zeolite addition on sintering kinetics of porcelain bodies ,*” J. Mater. Proc. Tech, **203**, 465-470, 2008
- [80] Todorovic, M., “*Study of the mixed alkali effect in glasses and its relation to glass structure and alkali earth ion content*”, Ceram. Inter., **15**, 383-388, 1989.
- [81] Sanchez, E. ve Garcia-Ten, J., “ *Porcelain tile: almost 30 years of steady scientific-technological evolution,*” Cer. Inter., **36**, 831-845, 2010
- [82] Kara, A. Özer, F., Kayacı, K. ve Özer, P., “ *Development of a multipurpose tile body : Phase and microstructural development,*” J. Eur. Cer. Soc, **26**, 3769-3782, 2006
- [83] Bernardo, E., Doyle, J. ve Hampshire, S., “ *Sintered feldspar glass-ceramics and glass- ceramic matrix composites,*” Cer. Int., **34**, 2037-2042, 2008
- [84] Rocherulle, J. ve Rocherulle, P. B., “*The devitrification of a LAS glass matrix studied by X ray powder diffraction,*” Solid State Science, **4**, 999-1004, 2002