

T.C.

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**SIR ATIĞI VE FARKLI ERGİTİCİLERİN YUMUŞAK PORSELEN MASSEDE
KULLANIMININ MEKANİK-GÖRSEL ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ VE TAGUCHI YÖNTEMİ KULLANILARAK OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAKAN BOZCU

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. ÖZKAN KÜÇÜK

BİLECİK, 2022

10505332

T.C.

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**SIR ATIĞI VE FARKLI ERGİTİCİLERİN YUMUŞAK PORSELEN MASSEDE
KULLANIMININ MEKANİK-GÖRSEL ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ VE TAGUCHİ YÖNTEMİ KULLANILARAK OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAKAN BOZCU

TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. ÖZKAN KÜÇÜK

BİLECİK, 2022

10505332

BEYAN

“Sır Atığı ve Farklı Ergiticilerin Yumuşak Porselen Massede Kullanımının Mekanik-Görsel Özelliklere Etkisinin İncelenmesi ve Taguchi Yöntemi Kullanılarak Optimizasyonu” adlı yüksek lisans tezi hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	☐	DESTEK ALINMAMIŞTIR	☒
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum;			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)			
2- TÜBİTAK			
Diğer;.....			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:		/.....	

Hakan Bozcu

Tarih

.....

İmza

.....

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasının yazılmasında, çalışmamı sahiplenerek takip eden danışmanım Sayın Prof. Dr. Özkan KÜÇÜK'e değerli katkı ve emekleri için teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarım için destek sağlayan Porland Porselen Sanayi ve Ticaret A.Ş Yönetim Kurulu Başkanı Sayın Süleyman PAMUKÇU'ya, ayrıca meslek hayatımın ilk gününden bugününe bana her türlü desteği veren, bilgisi ve tecrübesiyle yolumu aydınlatan Porland Porselen Sanayi ve Ticaret A.Ş Ar-Ge Merkezi Direktörü Sayın Zuhâl KARAĞAÇ'a minnetlerimi sunarım.

Son olarak bu günlere ulaşmamdaki emekleri adına değerli aileme ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eşime teşekkür ederim.

Hakan BOZCU

2022

ÖZET

SIR ATIĞI VE FARKLI ERGİTİCİLERİN YUMUŞAK PORSELEN MASSEDE KULLANIMININ MEKANİK-GÖRSEL ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ VE TAGUCHİ YÖNTEMİ KULLANILARAK OPTİMİZASYONU

Porselen sofa eşyalarını çekici kılan özelliklerin başında yüksek beyazlık ve yarı saydam olma özelliği gelmektedir. Bu çalışmada, porselen masse içerisinde sodyum feldispat, porselen sır atığı ve bor oksit içerikli frit, ergitici olarak kullanılmış ve bu ergiticilerin massenin mekanik ve görsel özelliklerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca, pişirim sonrası numunelerin yarı saydamlık, pişmiş mukavemet, deformasyon ve mikro sertlik değerleri ölçülmüş ve taguchi yöntemi kullanılarak farklı ergitici içeriğine sahip reçetelerin optimum üretim şartları belirlenmiştir. Çalışmada, parametre olarak ergitici oranı (%3, %5, %7 ve %10), sinterleme sıcaklığı (1210, 1230, 1250 ve 1270°C), sinterleme süresi (5, 6, 7 ve 8 saat) ve çamur yoğunluğu (1670, 1700, 1730 ve 1760 g/L) seçilmiştir. Deneylerin tümünde tane boyutu 30 µm altı olarak sabit alınmıştır. Ayrıca yapılan denemeler sonucunda sır atığının porselen masselerde kullanılabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Porselen Sofra Eşyası, Taguchi Metodu, Optimizasyon, Mekanik ve Görsel Özellikler, Ergiticiler

ABSTRACT

INVESTIGATION OF GLAZE SCRAPS AND DIFFERENT FLUXING AGENT EFFECTS ON MECHANICAL-VISUAL PROPERTIES OF SOFT PORCELAIN MASS AND OPTIMIZATION USING TAGUCHI METHOD

The main properties that make porcelain tablewares attractive are its high whiteness and translucency. In this study, sodium feldspar, porcelain glaze scraps and boron oxide-containing frit were used as a fluxing agent in the porcelain body, and their effects on the mechanical-visual properties of the body were investigated. In addition, the translucency, sintered body strength, sintered body deformation and microhardness values of the samples were measured after firing and optimum production conditions of samples with different fluxing agents were determined by using the taguchi method. In the study, fluxing agent rate (3%, 5%, 7% and 10%), sintering temperature (1210, 1230, 1250 and 1270°C), sintering time (5, 6, 7 and 8 hours) and slurry density (1670, 1700, 1730 and 1760 g/L) were selected as production parameters. In all experiments, the particle size was fixed as below 30 µm. In addition, as a result of the trials, it was seen that the glaze scraps can be used in porcelain bodies.

Keywords: Porcelain Tableware, Taguchi Method, Optimization, Mechanical-Visual Properties, Fluxing Agents

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ	x
1.GİRİŞ.....	1
2.PORSELEN NEDİR?	3
2.1.Porselenin Tarihçesi	3
2.2.Porland Porselen A.Ş.....	4
2.3.Porselenler Çeşitleri ve Özellikleri.....	4
2.4.Porselen Hammaddeleri	5
2.4.1.Plastikleştiriciler	5
2.4.2.Ergiticiler	7
2.4.3.Dolgu Malzemeleri	8
2.5.Porselen Üretimi	10
2.5.1.Porselen Çamurunun Hazırlanması	11
2.5.2.Porselenlerin şekillendirilmesi	12
2.5.2.1. Tornalarda (plastik) şekillendirme.....	12
2.5.2.2. Döküm yoluyla şekillendirme.....	13
2.5.2.3. Presle şekillendirme	15
2.5.3.Porselenlerin kurutulması	17
2.5.4.Sırlama	18
2.5.5.Pişirme.....	19
2.5.6.Dekorlama.....	28
3.BOR MİNERALİ	32
3.1.Borun Tarihçesi.....	33
3.2.Seramiklerde alternatif ergitici ve bor kullanımı üzerine yapılan çalışmalar	34
3.2.1.Alternatif hammaddelerin ve atıkların ergitici olarak kullanıldığı çalışmalar .	34

3.2.2.Bor türevleri kullanılarak yapılan çalışmalar	37
4.MATERYAL VE METOT	41
4.1.Kullanılan Ergiticiler.....	41
4.2.Reçetlerin Hazırlanışı.....	42
4.3.Ortogonal Deney Tasarımının Belirlenmesi.....	43
4.4.Deney Numunelerine Uygulanan Testler.....	45
4.4.1.Pişmiş mukavemet ölçümü	45
4.4.2.Deformasyon ölçümü.....	45
4.4.3.Yarı saydamlık.....	45
4.4.4.Renk değerlerinin ölçümü	46
4.4.5.Mikro sertlik ölçümü	46
4.5.Taguchi Metodu	46
5.ARAŞTIRMA SONUÇLARI	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
5.1.Farklı Ergiticilerle Porselen Masse Üretiminde Optimum Şartların Belirlenmesi.....	49
5.1.1.Parametrelerin renk ve yarı saydamlık üzerine etkileri.....	49
5.1.1.1. İstatistiksel Hesaplamalar	51
5.1.2.Parametrelerin pişmiş mukavemet üzerine etkileri.....	54
5.1.2.1. İstatistiksel Hesaplamalar.	56
5.1.3.Parametrelerin deformasyon üzerine etkileri.....	60
5.1.3.1. İstatistiksel Hesaplamalar	62
5.1.4.Parametrelerin mikro sertlik üzerine etkileri.....	66
5.1.4.1. İstatistiksel Hesaplamalar	68
5.2.Sonuçların Değerlendirilmesi	71
5.2.1.Yarı saydamlık.....	71
5.2.2.Pişmiş mukavemet.....	72
5.2.3.Deformasyon	74
5.2.4.Mikro sertlik	74
5.2.4.Genel değerlendirme	74
KAYNAKÇA	76

TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3. 1. Dünya bor (B_2O_3) rezervi dağılımı	34
Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan sodyum feldispat, sır atığı ve fritin kimyasal analizi.....	42
Tablo 4.2. Tasarımın parametre ve deviyeleri	44
Tablo 4.3. Tasarımın deney planı	45
Tablo 4.4. Masse reçeteleri ergitici oranları	45
Tablo 5.1. Sodyum feldispatla reçetelerin tasarımının deney planı ve sonuçları	49
Tablo 5.2. Fritli Reçetelerin deney planı ve sonuçları.....	50
Tablo 5.3. Sır atıklı reçetelerin tasarımının deney planı ve sonuçları	50
Tablo 5.4. Deneylerde optimum çalışma şartları, gözlemlenen ve tahmin edilen yarı saydamlık değerleri	53
Tablo 5.5. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (sodyum feldispatlı masse için).....	53
Tablo 5.6. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (fritli masse için)	53
Tablo 5.7. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (sır atıklı masse için)	54
Tablo 5.8. Sodyum feldispatlı reçetelerin tasarımının deney planı ve sonuçları.....	55
Tablo 5.9. Fritli reçetelerin deney planı ve sonuçları	55
Tablo 5.10. Sır atıklı reçetelerin tasarımının deney planı ve sonuçları	56
Tablo 5.11. Deneylerde optimum çalışma şartları, gözlemlenen ve tahmin edilen mukavemet için optimum şartlar	59
Tablo 5.12. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (sodyum feldispatlı masse için).....	59
Tablo 5.13. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (fritli masse için)	59
Tablo 5.14. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (sır atıklı masse için)	60
Tablo 5.15. Sodyum feldispatlı reçetelerin tasarımının deney planı ve sonuçları.....	60
Tablo 5.16. Fritli reçetelerin deney planı ve sonuçları	61
Tablo 5.17. Sır atıklı reçetelerin tasarımının deney planı ve sonuçları	62
Tablo 5.18. Deneylerde optimum çalışma şartları, gözlemlenen ve tahmin edilen deformasyon değeri için optimum şartlar.....	64
Tablo 5.19. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (sodyum feldispatlı masse için).....	64
Tablo 5.20. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (fritli masse için)	65
Tablo 5.21. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (sır atıklı masse için)	65
Tablo 5.22. Sodyum feldispatlı reçetelerin tasarımının deney planı ve sonuçları.....	66
Tablo 5.23. Fritli reçetelerin deney planı ve sonuçları	66

Tablo 5.24. Sır atıklı reçetelerin tasarımının deney planı ve sonuçları	68
Tablo 5.25. Deneylerde optimum çalışma şartları, gözlemlenen ve tahmin edilen deformasyon değeri için optimum şartlar	70
Tablo 5.26. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (sodyum feldispatlı masse için).....	71
Tablo 5.27. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (fritli masse için)	71
Tablo 5.28. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (Sır atıklı masse için)	71



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1. Porselen ürünler a) Ming döneminde yapılmış bir kavonoz, 1522–1566 yılı. b) Medisiler döneminde yapılmış bir yumuşak porselen şişe, 1580 yılı. c) Meissen sert porselen vazo, yaklaşık 1730	3
Şekil 2.2. Kemik porselen	4
Şekil 2. 3. Plastikleştiriciler a) Bentonit kili, b) Kaolen	6
Şekil 2. 4. Feldispat.....	8
Şekil 2. 5. Kuvars.....	9
Şekil 2. 6. Silika polimorfları için dönüşümler ve hacimsel değişimler	9
Şekil 2. 7. Porselen sofa eşyası üretimi	11
Şekil 2. 8. Vakum presin şematik gösterimi	12
Şekil 2. 9. Torna şekillendirme	13
Şekil 2. 10. Döküm şekillendirme a) Alçı döküm kalıpları b) Basınçlı döküm makinesi	13
Şekil 2. 11. Boş döküm yönteminin şematik gösterilişi: a) kalıbın sliple doldurulması b) kalıbın sıvıyı emmesi c) fazla slibin geri boşaltılması d) kısmi kurutma sonrası parçanın kalıptan çıkarılması	15
Şekil 2. 12. Püskürtmeli kurutucu şematik gösterimi	15
Şekil 2. 13. Presleme aşamaları.....	16
Şekil 2. 14. Yavaş kurutma esnasında taneler arası sıvı dağılımı: a) döküm sonrası b) sabit kuruma hızı sürecinde c) kuruma hızının düştüğü dönemin başlangıcında d) kuruma sürecinin sonuna doğru	19
Şekil 2. 15. Kurutma süresince kuruma oranındaki değişim	19
Şekil 2.16. Sırlama (a) daldırma ile sırlama b) püskürtme ile sırlama.....	20
Şekil 2. 17. Sırlı pişirim fırınları	20
Şekil 2. 18. Sinterleşme aşamaları	22
Şekil 2. 19. Müllitin 3 tipini içeren porseleninin ikincil elektron SEM görüntüsü.....	24
Şekil 2. 20. Deformasyon ölçümleri için pişirilmiş numuneler	25
Şekil 2.21. Kemik porselen mikroyapısı a) Bir grup B-TCP kristali TEM görüntüsü b) Anortit fazı TEM görüntüsü c) Camsı faz içerisindeki kuvars kristalinin TEM görüntüsü ..	26
Şekil 2.22. Kemik porselen bünyenin mikroyapısal gelişiminin şematik ve diyagram gösterimi	27
Şekil 2.23. Porselen Dekorlama	29
Şekil 2.24. Porselen dekorlamada el işçiliği	29

Şekil 2. 25. Dekal Baskı Yöntemi.....	31
Şekil 3. 1. Anadolu’da ilk bor madenciliği	33
Şekil 4. 1. Gazlı sinterleme fırını	43
Şekil 5. 1. Sodyum feldispatlı massenin yarı saydamlık değeri için parametre seviyelerine göre SNort değerleri	52
Şekil 5.2. Fritli massenin yarı saydamlık değeri için parametre seviyelerine göre SNort değerleri	52
Şekil 5.3. Sır atıklı massenin yarı saydamlık değeri için parametre seviyelerine göre SNort değerleri	52
Şekil 5. 4. Sodyum feldispatlı massenin pişmiş mukavemet değeri için parametre seviyelerine göre SNort değerleri	58
Şekil 5.5. Fritli massenin pişmiş mukavemet değeri için parametre seviyelerine göre SNort değerleri	58
Şekil 5.6. Sır atıklı massenin pişmiş mukavemet değeri için parametre seviyelerine göre SNort değerleri	58
Şekil 5. 7. Sodyum feldispatlı massenin deformasyon değeri için parametre seviyelerine göre SNort değerleri	63
Şekil 5.8. Fritli massenin deformasyon değeri için parametre seviyelerine göre SNort değerleri	64
Şekil 5.9. Sır atıklı massenin deformasyon değeri için parametre seviyelerine göre SNort değerleri	64
Şekil 5.10. Sodyum feldispatlı massenin mikro sertlik değeri için parametre seviyelerine göre SNort değerleri	69
Şekil 5.11. Fritli massenin mikro sertlik değeri için parametre seviyelerine göre SNort değerleri	69
Şekil 5.12. Sır atıklı massenin mikro sertlik değeri için parametre seviyelerine göre SNort değerleri	69
Şekil 5.13. Sodyum feldispat içerikli massenin 1000x büyütme altındaki görüntüsü	69
Şekil 5.14. Sır atıklı massenin 1000x büyütme altındaki görüntüsü.....	69
Şekil 5.15. Sodyum feldispat içerikli massenin 500x büyütme altındaki görüntüsü	69
Şekil 5.16. Sır atıklı massenin 1000x büyütme altındaki görüntüsü.....	69

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

μ : Ortalama

ρ : Yoğunluk

A_i : A parametresinin i seviyesi

e_i : Deneysel hata

$^{\circ}\text{C}$: Derece Santigrat

MPa: MegaPaskal

N: Toplam deney sayısı

n: Yapılan toplam deney sayısı

nr: Teyit deneyinin tekrar sayısı

ASTM : Amerika Malzeme Test Derneği

Al₂O₃ : Alümina

Al₂O₃.SiO₂ : Meta Kaolin

B₄C : Bor Karbür

CaO : Kalsiyum Oksit

CO₂ : Karbon Dioksit

Cr₂O₃ : Krom (III) Oksit

CuO : Bakır (II) Oksit

Fe₂O₃ : Hematit

FeO : Demir Oksit

K₂O : Potasyum Oksit

LA : Litre Ağırlık

m : Metre

M.Ö. : Milattan Önce

M.S. : Milattan Sonra

MgO : Magnezyum Oksit

Na₂O : Sodyum Oksit

Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂ : Albit

SiO₂ : Silika

Terg : Ergime Sıcaklığı

TiO₂ : Titanyum Oksit

TSE : Türk Standartları Enstitüsü

ZnO : Çinko Oksit

ZrO₂ : Zirkonya

CTE : Termal Genleşme Katsayısı

SN: Performans İstatistiği

SD: Parametrelerin serbestlik derecesi

S_e: Tahmini hata için güven aralığı

W: Su Emme Oranı

X_i: i. deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu

X_{ij}: Bir parametrenin i seviyesindeki parametre çıktıları.

y: Parametrenin deneysel olarak bulunan değeridir.

Y_i: i. deneyin tahmin edilen performans değeri

Y_m: Marjinal ortalama

1.GİRİŞ

Porselen bünyeler genellikle kil (çoğunlukla kaolen), ergiticiler (çoğunlukla feldispatlar) ve dolgu hammaddelerinden (çoğunlukla kuvars) oluşturulan malzemelerin harmanlanarak pişirilmesiyle oluşturulur (Lee ve Iqbal, 2000). Killer ve kaolenler bünyeye plastik özellik sağlayarak şekillenmeyi kolaylaştırır ve yaş ürünün mukavemetine katkı sağlar. Ergitici malzemeler pişirim sırasında eriyerek ve cam fazı meydana getirir ve pişirim sıcaklığını düşürür.

Dolgu hammaddeleri tanelerinin nispeten olması sebebiyle ürün kururken çatlama riskini düşürür ve sinterleme sırasında bünye iskeletini oluşturup bünyenin deforme olmasına engel olur. Ayrıca bünyenin ısıl genleşmesini de stabil hale getirir (Ryan ve Radford, 1997). Cam faz içerisine gömülü müllit fazı pişirim sırasında porselen bünyenin densifikasyonunu sağlar (Das ve Dana,2005a).

Feldispatlar farklı sanayi kollarında hammadde olarak değerlendirilmektedir. Üretilen feldispatların seramik (%60), cam endüstrisi (%35) ve çeşitli kimya sanayilerinde dolgu hammaddesi yerine kullanımı yaygındır. (Feldispat Raporu 2009). Sofra eşyası bünyesinin yaklaşık olarak %20 ila %30'unu ergitici malzemeler oluşturur.

Sodyum feldispatın ergime aralığı nispeten dardır ve oluşan eriyik düşük viskoziteye sahiptir. Erime 1118 °C'de başlar. (Fortuna, 2000). Reçete içeriğindeki hammaddeler, kullanılan feldispatı türü, tane boyut dağılımı ve oluşturulan pişirim rejimi feldispatların erime davranışına etki eder. (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Seramik, Refrakter, Cam Hammaddeleri çalışma grubu raporu, 1995).

Sodyum feldispatların potasyum feldispatlara göre daha düşük sıcaklıklarda erimeye başlaması her iki ergitici hammaddenin kullanım alanını farklılaştırır. Özellikle 1250 C'nin üzerindeki sıcaklıklarda potasyum feldispat sodyum feldispata göre daha kararlı bir yapıda olması sebebiyle tercih edilir. Bu sıcaklığın altındaki pişirimler sodyum feldispat kullanımı vitfikasyon açısından daha sağlıklı bir sonuç elde etmeyi sağlayacaktır. Sodyum feldispat kullamı ile daha düşük maliyetli ve hızlı bir sinteleme mümkündür. 1250 °C'nin üzerindeki pişirimler ise potasyum feldispat kullanımı ile bünyenin deforme olmadan sinterleşmesi sağlanabilir (Uz ve ark., 2008).

Her iki ergiticinin vitrifikasyon aralığını değerlendirmek gerekirse potasyum feldispatlar yaklaşık 50 C'lik bir vitrikasyon aralığına sahipken, sodyum feldispatlar için bu aralık 25-30 °C civarındadır. (Bayraktar ve ark., 2004).

Bor hammaddesi ülkemiz açısından stratejik öneme sahip bir malzeme olup, porselen bünyede de ergitici olarak kullanımı yaygın bir malzemedir. Kalitesi ve farklı mineral örnekleri bakımından ülkemiz dünya bor rezervi alanında birinci sıradadır. Sanayide kullanımı gün geçtikçe daha fazla önem kazanan bor hammaddesinin efektif bir şekilde kullanımı ülke ekonomisi açısından büyük önem taşımaktadır. (Genç ve Kurt, 2017)

Bor oksit, seramik ürünlerin ergime sıcaklığını düşürür ve sır bünye uyumunun sağlanmasına yardımcı olur. Bu sebeple, sır reçetelerinde, fritlerde ve sofrta eşyalarında yaygın bir kullanıma sahiptir. (Moreno ve ark., 2000)

Porselenlerin üretimin kullanılan hammaddenin temin edilebilirliği ve üretim alanında olan mesafesi reçete maliyeti etkileyen faktörlerin başında gelmektedir. Ülkemizin ve dünyanın karşı karşıya kaldığı küresel pandemi nedeniyle hem hammadde hem de navlun fiyatlarında ciddi bir artış yaşanmıştır.

Bu gibi unsurlar daha ucuz ve nakliyesi nispeten daha kolay olabilecek hammaddeler üzerine yapılan araştırmaların tekrar önem kazanmasına yol açmıştır. Enerji maliyetlerinde yaşanan artış ile birlikte çeşitli ergitici kullanılarak daha düşük sıcaklıklarda pişirim yapmayı amaçlayan bir çok çalışma da literatürde yerini almıştır.

Bütün bu unsurlar dikkate alındığında özellikle pişirim ve reçete maliyetlerinde azaltmaya sebep olarak daha ekonomik seramik ve porselen ürünler elde etmeyi amaçlayan araştırmalar günden güne daha da artmakta araştırmalar özellikle ergitici hammaddelerin üzerinde yoğunlaşmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, standart bir yumuşak porselen reçetede kullanılan sodyum feldispat, porselen üretim aşamasında sırlama proses atığı olarak oluşan sır atıkları ve çoğunlukla sır reçete içerisine katılan bor oksit içerikli frit gibi üç farklı ergiticinin özelliğe sahip malzemenin bünyenin rengine, pişmiş mukavemetine, yarı saydamlık, deformasyon ve mikro sertlik değerleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bunun yanında Taguchi metodu ile çeşitli deney planları oluşturularak en uygun üretim şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Literatürde Taguchi metodu kullanılarak porselen ürünlerin çeşitli ergitici kullanılarak uygun üretim koşullarının belirlenmesine yönelik bir çalışma yapıldığına rastlanmamıştır.

2.PORSELEN NEDİR?

Porselenler; kolay temizlenebilen, yüksek çizilme direncine sahip, aside ve kimyasallara karşı yüksek dayanımlı, estetik ve görsel zenginliğiyle de pazarda talep gören ürünlerdir.

Pişirim sıcaklıkları açısından değerlendirildiğinde porselenler sert porselen ve yumuşak porselen olarak 2 farklı şekilde sınıflandırılırlar. Bu 2 sınıf da Kaolen-Feldspat-Kuvars üçlü sistemin içinde yer almaktadır. Sert porselenler yumuşak porselene kıyasla nispeten yüksek oranda kaolen, nispeten daha az miktarda ergitici içermektedir ve daha yüksek sıcaklıkta pişirilir (Rado 1988).

2.1.Porselenin Tarihçesi

Porselenin ilk olarak Çin’de 9. ya da 10. yüzyıllarda yapıldığı düşünülmektedir. Sert porselenleri de kapsayan çeşitli porselenler değişik tarihlerde Çin’in bir çok bölgesinde üretilmiştir ve Avrupalılar tarafından ithal edilmiştir (Rado ve Paul 1988). M.S. 12. yıllardan 16’cı yıllara kadar Kore ve Japonya’ya porselen yapımına dair bilgiler yayılmıştır (Gates 2001).



Şekil 2.1. Porselen ürünler a) Ming döneminde yapılmış bir kavonoz, 1522–1566 yılı. b) Medisiler döneminde yapılmış bir yumuşak porselen şişe, 1580 yılı. c) Meissen sert porselen vazo, yaklaşık 1730

Floransa’da 1575 yılında ilk yumuşak porselenler denenmekle birlikte esasen bu ürünler cam, kil ve kum karışımı ile elde edilmiş ve çalışmalar deneysel seviyede kalmıştır. (Ryan ve Radford 1997). İlk sert porselen üretimi 1709 yılında Meissen fabrikasında ışık geçirgenliği ürün eldesi ile başlamıştır. (Uda ve ark., 1999).

Ülkemizde porselen ürünlerin üretimine başlanması Osmanlı döneminde, on sekizinci yüzyıl sonlarında, küçük atölyelerde yapılmıştır. Seri üretim olarak ilk örnekler 1892 yılında

Fransızların desteği ile kurulan Yıldız porselen ve Çini fabrikasıdır. (Arcasoy, 1983).

2.2.Porland Porselen A.Ş.

Porland Porselen 1976 yılında ilk mağazası faaliyetine başlamıştır. Daha sonra 1984 yılında İmge Ticaret şirketi kurulmuş ve gastronomi alanında masa üstü malzemeler ile tüketiciler ulaşarak pazarlama faaliyetleri yürütmüştür. Porland Porselen San. ve Tic. A.Ş 1992'de Gebze'de kurulmuştur. Pazardan gelen talepleri karşılamak amacıyla 1996'da Bilecik fabrikası faaliyete başlamıştır.

Porselen üretiminin yanısıra portföyündeki çeşitli markalarla ve yıllık 70 milyon adet civarında ürün üreten Porland, Bu ürünlerin %65'ini dünyanın farklı bölgelerindeki 35'den fazla ülkeye satmaktadır. Porland, ülkemizde ilk renkli porselen üretimini gerçekleştiren porselen üreticisidir. Şirket, 2017 yılı itibariyle Ar-ge yatırımlarına ve inovatif çalışmalarına daha da hız kazandırarak Ar-ge Merkezi kurulumunu tamamlamıştır.

2.3.Porselenler Çeşitleri ve Özellikleri

TSE 10850 standardına göre porselenler; Camsı bir yapıya ve düşük su emme özelliğine sahip esasen beyaz renkli istenildiğinde renkli hale getirilebilen sert seramik malzeme olarak tanımlanmıştır (TSE 10850).

Pişirim sıcaklığına göre yapılan sınıflandırmaya göre ise porselen ürünler, yumuşak ve sert porselen olarak üzere ikiye ayrılır. yumuşak porselenler 1200 – 1250°C'de pişirilirken sert porselenler ise 1350 – 1400 °C aralığında pişirilir (Ergöz, 2012).

Sert porselen ürünler % 25 kuvars, % 25 feldispat ve % 50 kaolenden oluşur (Tulyaganov ve ark. 2006a). Sert porselenler yüksek mekanik mukavemet, kimyasala dayanım ve yüksek ısı şok direncine sahip ürünlerdir. Yumuşak porselenlerde bisküvi pişirimi yüksek, sır pişirimi ise daha düşük sıcaklıkta yapılır. (Kibici 2002). Yumuşak porselen ise adını sert porcelene göre pişirim sıcaklığının nispeten da düşük olması nedeniyle almıştır. (Arcasoy, 1983)



Şekil 2.2. Kemik Porselen

Bir yumuşak porselen türü olan kemik porseleni; kemik külleri, feldispat ve kaolinden oluşan porselen türüdür. Hayvan kemiklerinin 900°C-1100°C'de kalsine edilmesiyle ve

sentetik kalsiyum fosfattan elde edilen pişmiş bünyede en az %30 fosfat içeren, yarı saydam yapılı eşya olarak tanımlanmaktadır. (The British Pottery Manufactures Federation,1994). ASTM (American Society for Testing and Materials) – C242’ ye göre bone porselen, minimum % 25 kemik külü ihtiva eden seramik üründür.

BS 8654:2015 standardında pişmiş bünyesinde minimum %35 trikalsiyum ortofosfat içeren kemik külünden üretilmiş porselen olarak tanımlanır.

Kemik porselenlerinin ayrı bir öneme sahip olmasının sebebi yüksek kırılma mukavemeti ve transparanlık özelliğidir. Sert porselenler %30 kristal faz ve % 70 camı faz içerir. Kemik porselenlerde ise faz oranları %70 kristal faz ve %30 camı şeklindedir. Kemik porselenlerin kristallerinin sert porselenin kristallerinden çok daha küçük olması bu porselenlerin aşınma direncinin daha yüksek olmasını sağlar (Çapoğlu,2005). Kemik porselenlerin massesi genellikle ağırlıkça %25 Cornish taşı, %25 çin kili, %50 kemik külü hammaddelerinden meydana gelmektedir. (Dinsdale,1967)

2.4.Porselen Hammaddeleri

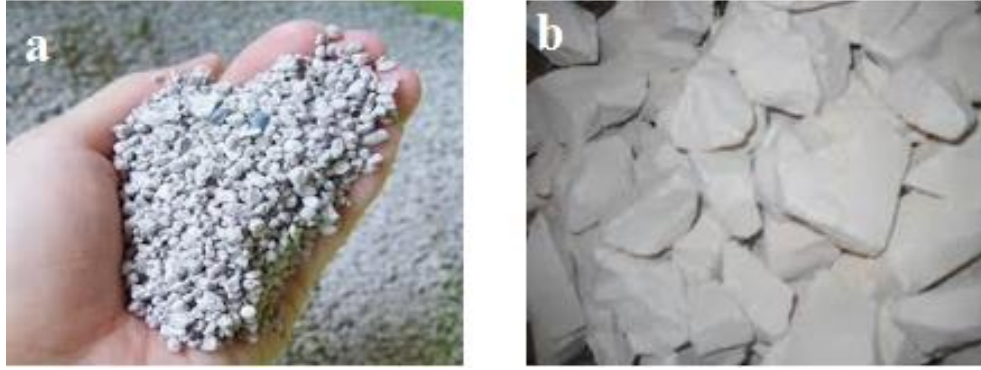
Porselen masseler genel olarak kil (çoğunlukla kaolenler), ergiticiler (çoğunlukla feldispatlar) ve dolgu malzemelerinden (çoğunlukla kuvars) oluşan kompozisyonun pişirilmesi sonucu elde edilir (Lee ve Iqbal, 2000). Killer ve kaolenler bünyeye plastiklik vermesi ile şekillendirmeyi daha kolay hale getirir ve yaş mukavemetin artmasını sağlar. Ergitici ajanlar pişirim sırasında 1000°C civarında eriyerek ve cam fazı meydana getirir, böylece pişirim sıcaklığı düşer. Dolgu malzemeleri ise iri taneli olması sebebiyle kuruma gerçekleşirken ürünün çatlama riskini düşürür ve pişirime sırasında porselen masse iskeletinin oluşturur böylece bünyede aşırı plastik deformasyon oluşmasını engeller. Ayrıca pişmiş bünyenin ısı genleşmesini kontrol eder (Ryan ve Radford, 1997). Cam fazının içindeki müllit kristalleri pişirim anında porselen bünyesinin yoğunlaşmasına etki eder (Das ve Dana,2005a).

2.4.1. Plastikleştiriciler

Porselen çamurunun plastikliği, killer ve kaolenlerin etkisiyle elde edilir. Plastiklik, çamurun kırılmadan, çatlamadan ve yapışma olmadan şekillenerek, zamanla şeklini koruyabilmesidir. Plastiklik oluşması amacıyla kil içerisine ilave edilen su “plastiklik suyu” olarak adlandırılır. Numune 105°C sıcaklıkta kurutularak oluşan ağırlık kaybı kuru numune ağırlığının yüzde değeri olarak bulunur. KİL içerisindeki suyun yeterli miktarda olmaması çatlaklara sebep olur (Özen, 2015)

Killerin kullanımı seramik bünyelerde yapıya plastiklik ve mukavemet kazandırır.

Seramiklerde kullanılan hem kaolen ve bağlama kili kaolenitik yapıdadır ve minör safsızlık olarak da Fe_2O_3 ve TiO_2 içerirken safsızlık olarak kuvars içerir. Killer kaolenlere oranla daha ince taneli olduğu için masseye yüksek plastiklik sağlar. İçerikteki kirlilikler massenin pişirim sonrası rengine etki eder (Das ve ark. 2005a).



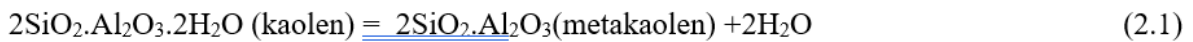
Şekil 2.3. Plastikleştiriciler a) Bentonit kili, b) Kaolen

Killer gibi kaolenler de bünyeye gerekli olan plastikliği sağlamak amacıyla yapıya eklenirler. Ayrıca bünyenin beyazlığını artırırlar, alümina miktarını yükselterek bünyenin yüksek sıcaklıkta deforme olma riskini azaltırlar (Fortuna, 2000).

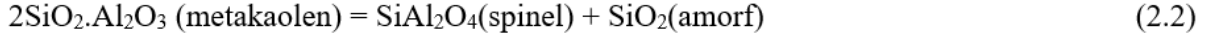
Alüminyum hidrosilikat bileşimli bir kil minerali olan kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) kaolen hammaddesini oluşturan en önemli mineraldir. Kaolen kavramı altında kaolinitik killer ve farklı kristal yapılara sahip kaolen çeşitleri bulunur. Feldispat ihtiva eden granitik beyaz volkanik kayaların feldispatlarının altere olarak kaolinit mineraline dönüşmesi sonucu kaolenler oluşur. Kayaç içerisinde, toprak alkalive alkali iyonların, çözünür tuzlar olarak ayrılması sonucu, sulu, Al_2O_3 içerikli, silikatça zenginleşen kayaç kaoliniti oluşturur (Beş Yıllık Kalkınma Planı, 1996).

Kaolenin sıcaklık etkisi ile faz dönüşümleri:

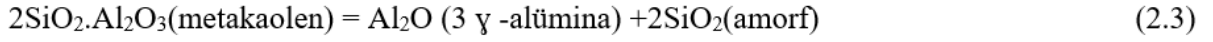
400 - 500 °C’de,



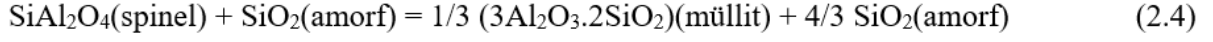
980 °C’de,



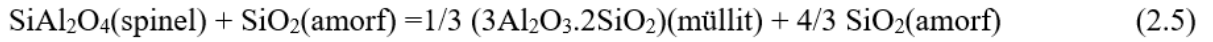
Veya,



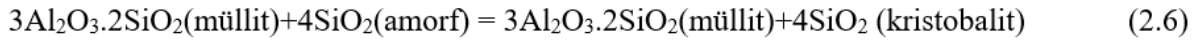
1100 °C üzeri,



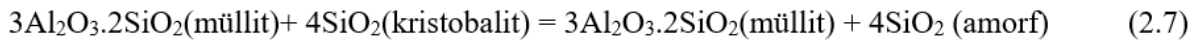
veya,



1200 °C üzeri,



1500 °C üzeri,



Kaolenin ihtiva ettiği safsızlıklar sıvı faz oluşmasına sebep olabilir ve sıvı fazın ihtivasına bağlı olarak diğer bütün fazların miktarları ve oluşma dereceleri farklılık gösterir (Chen ve ark., 2001).

Porselenler yüksek beyazlıkta yarı saydam malzemeler olduğundan porselenlerin üretiminde Fe_2O_3 miktarı düşük, pişirim rengi beyaz ve plastikliği yüksek kaolenler kullanılır. Genelde yerli kaolenlerin Fe_2O_3 ve SO_3 oranları yüksek olduğu için tercih edilmek istenmezler (Tanışan ve Mete, 1986).

2.4.2.Ergiticiler

Feldispatlar farklı sanayi kollarında hammadde olarak değerlendirilmektedir. Üretilen feldispatların seramik (%60), cam endüstrisi (%35) ve çeşitli kimya sanayilerinde dolgu hammaddesi yerine kullanımı yaygındır. (Feldispat Raporu 2009). Sofra eşyası bünyesinin yaklaşık olarak %20 ila %30'unu, kimyasal-teknik porselende %17-27'sini ve elektroporselende %20-28'ini ergiticiler oluşturur. Feldispatların ergiticilik seviyeleri kimyasal içeriği ve alkali malzeme oranına bağlıdır (Barba, 2005).

Alkali içeriklerine göre feldispatlar potasyum feldispat veya ortoklas, albit veya sodyum feldispat, anortit, lityum feldispat ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$) baryum feldispat veya celsiani olarak adlandırılırlar (Ryan ve Radford 1997).



Şekil 2.4. Feldispat

Seramiklerde pişirim esnasında viskoz sıvı oluşum sıcaklığının düşürülmesi feldispatlar ile gerçekleşir. Sıvı faz massedeki diğer hammaddeler ile tepkimeye oluşturarak yapıdaki tanecikler arasına yayılır densifikasyonu sağlar. Feldispatın artan oranı ile massenin vitrifikasyon derecesi düşer (Iqbal ve ark., 2000). Potasyum feldispat içerikli porselen bünyeler, sodyum feldispat içerikli bünyelere kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda sinterleşirler (Das ve Dana 2003).

Nefelin siyenit; elektrik porseleni, sağlık gereçleri ve sofraya eşyalarında kullanılabilen bir ergitici. Seramik massesinde kullanıldığında ürünün daha beyaz renkte olmasını sağlar (Milton, 1949).

Başka bir ergitici oksit olan lityum oksitin ergitici potansiyeli sodyum oksitten üç kat daha yüksektir. Lityum; camların ve seramiklerin yüzey gerilimlerini yükseltirken, potasyum ve sodyum feldispatlar ise yüzey gerilimini azaltır (Merivale, 2003). Lityum içeren mineraller yüksek ergitici etkileri ve düşük genleşme katsayısına sahip olmaları sebebiyle seramik üretiminde kullanılmaktadır. Petalit ve spodümen iki önemli lityum feldispattır (Rado, 1988).

2.4.3. Dolgu Malzemeleri

Porselen massede ergitici işlevi görmeyen ve plastiklik özelliği göstermeyen hammaddeler dolgu hammaddesi olarak adlandırılır (Ryan ve Radford 1997). Alümina ve kuvars porselen bünyelerde dolgu malzemesi olarak kullanılır.

Kristalin silika; üç farklı polimorfik form (tridimit, kristobalit ve kuvars,) ihtiva eder. Her bir polimorfik formlar 2 ya da 3 yer değiştirme olarak adlandırılan polimorfik dönüşümler gerçekleştirir. Bu polimorfik dönüşümler çeşitli değerlerde hacimsel değişime gösterirler.

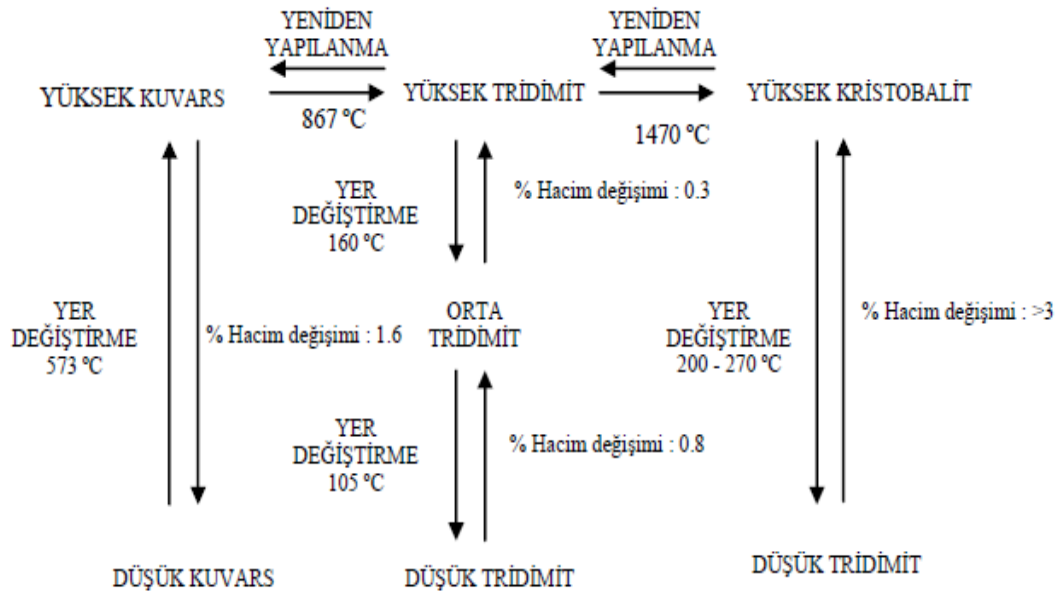
(Richerson, 1992).

Kuvars, seramik bünyenin ısı genleşmesini deformasyon miktarını düşürür (Iqbal ve ark., 2000).



Şekil 2.5. Kuvars

Kuvarsın uygun tane boyutunda kullanımı kırılma tokluğunu ve mukavemeti yükseltebilir. Bu yükseliş, mikro çatlak toklaştırma mekanizmasıyla açıklanır. Mikroçatlakların oluşumunu camsı matriks ile kristalin kuvars tanecikleri arasındaki ısı farklılık tetikler (Braganca ve ark., 2006).



Şekil 2.6. Silika polimorfları için dönüşümler ve hacimsel değişimler

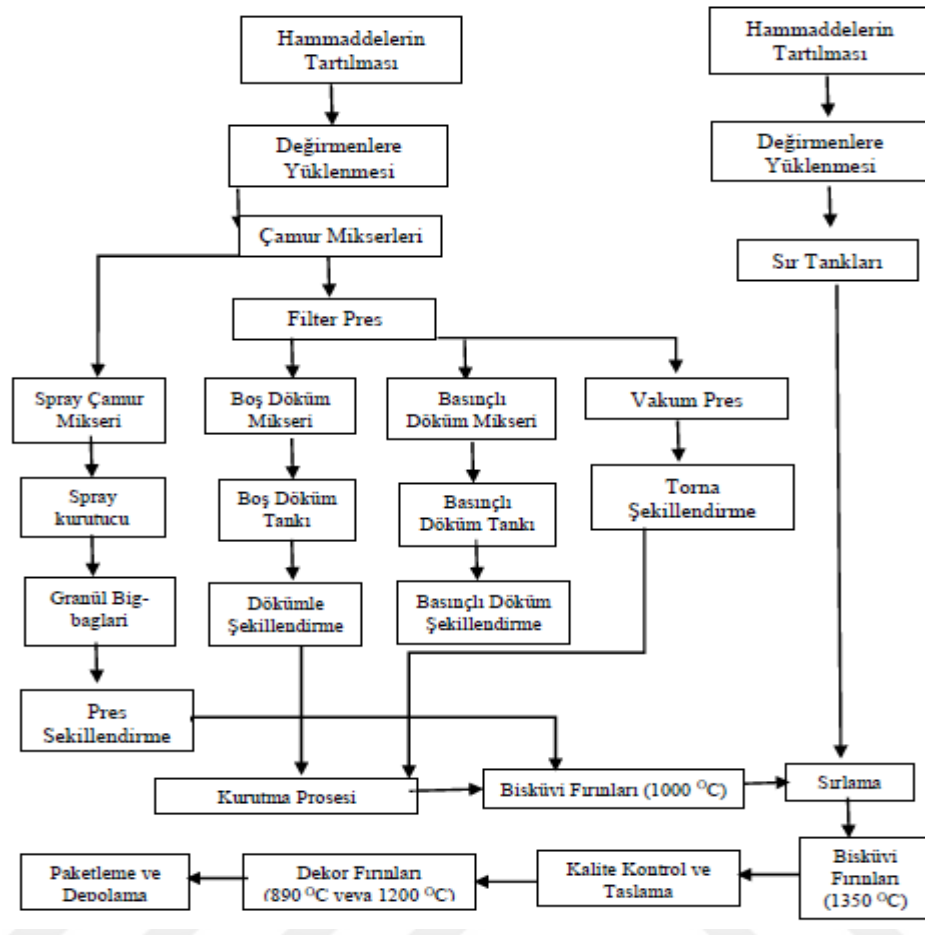
α -kuvars oda sıcaklığında kararlı durumdadır. 573 °C’ de gerçekleşen bir yer değiştirme tepkimesi sonucunda β -kuvars oluşur. 867 °C’ de oluşan β -kuvars’ın oldukça yavaş bir hızda dönüşümlüyle β_2 -tridimit oluşur. Tridimit 1470 °C’ ye kadar kararlıdır, 1470 °C’de β -kristobaliti oluşturur. Bu dönüşümlerin ikisi de tersinir olarak gerçekleşir. Sıcaklık düşüşüyle 160 °C’de β_2 -tridimit, β_1 -tridimit ve 105 °C’de ise α -tridimit oluşturur. β kristobalit 200 – 270 °C arasında α kristobalite dönüşür (Erkmen, 1996).

Kuvars polimorflarının dönüşüm sıcaklıklarında ani sıcaklık değişimlerinden sakınmak gerekir. Aksi halde üründe çatlama meydana gelebilir (Richerson, 1992).

Kalıntı kuvars oranının masse içeriğinde %5’den daha yüksek oranda varlığı massenin çatlamasına sebep olabilmektedir. Bunun sebebi kristalin kuvarsın ısı genleşme katsayısı $230 \times 10^{-7} K^{-1}$ civarındayken camsı kuvarsın ısı genleşme katsayısı $30 \times 10^{-7} K^{-1}$ civarındadır (Iqbal ve ark.,2000).

2.5.Porselen Üretimi

Porselenlerin üretilmesi arzu edilen fiziksel ve teknik özelliklerinin eldesi açısından yoğun işçilik gerektiren bir süreçtir. Sofra eşyasının üretim basamakları sayesinde çok çeşitli ve karmaşık formda birçok ürünün elde edilmesi mümkündür. Şekillendirme, sırlama, pişirim, kalite kontrol ve estetik özelliği sebebiyle dekorlama adımı işçilik maliyetinde artışa neden olmaktadır. Üretimin ilk adımı hammaddelerin hazırlama işlemidir. Şekillendirmede çeşitli ürün grupların eldesinde üç farklı yöntem kullanılır. Şekillendirilen ürünler, bisküvi pişirimi olarak adlandırılan süreçten geçirilir. Bisküvilerin sırlanması ve pişirim sonrası kalite kontrol, dekorlama ve paketlenme süreçleri gerçekleştirilir. (Ergöz, 2012)



Şekil 2.7. Porselen sofa eşyası üretimi

2.5.1.Porselen Çamurunun Hazırlanması

Porselen üretiminde kullanılacak hammaddelerin ilk olarak üretim için uygun olup olmadığının tespiti yapılır. Bunun için hammaddeler türüne göre; tane boyutu analizi, fiziksel testler, pişme rengi, kimyasal analiz, viskozite, mukavemet, küçülmesi, deformasyon testlerine tabii tutulur.

Porselen çamurunun hazırlama işlemine ilk olarak hammaddelerin nem oranlarının tespiti ile başlanır. Nem değerleri de hesaba katılarak reçete karışımındaki hammaddelerin karışıma eklenecekleri miktarlar tespit edilir. Tartım sonrası hammaddeler değirmene yüklenir ve istenilen litre ağırlığı dikkate alınarak karışıma su ilavesi yapılır.

Şekillendirilecek ürüne göre belirli oranlarda ve reolojik parametrelerde hazırlanan karışım uygulanacak şekillendirme metoduna göre çeşitli proseslerden geçirilir;

- İzostatik presleme metodu ile şekillendirmede sprey kurutucu ile granülün eldesi,
- Dökümde şekillendirme metodu için de döküm çamuru,
- Plastik şekillendirme için vakum preste hamur (sucuk).

2.5.2.Porselenlerin şekillendirilmesi

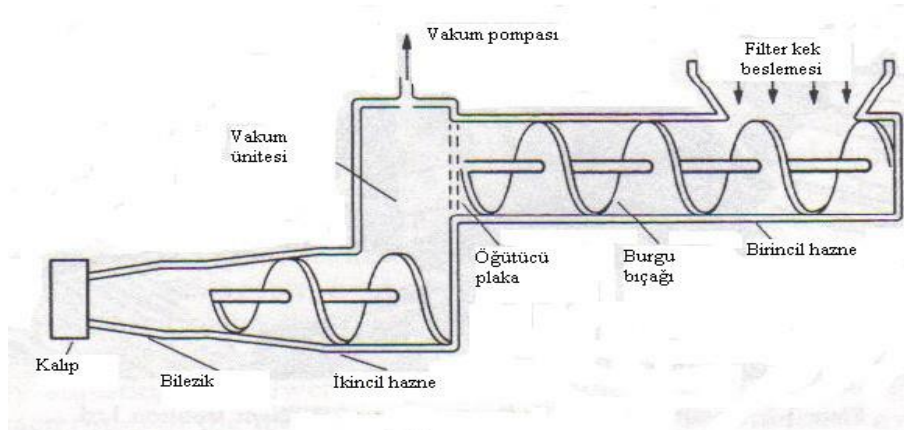
Şekillendirme süreci üretilmek istenen ürünün türüne göre değişmektedir. Plastik şekillendirme, dökümle şekillendirme ve presle şekillendirme porselen sofraya eşyası üretiminde kullanılan şekillendirme yöntemlerinin başlıcalarıdır.

Nispeten simetrik ve düz bir forma sahip olan tabaklar çoğunlukla izostatik presleme metoduyla şekillendirilir.

Pres yöntemi ile şekillendirilmesi mümkün olmayan sütlük, çaydanlık vb. karmaşık şekilli sofraya eşyaları, izostatik presle şekillendirilemediği için döküm yöntemiyle şekillendirilir. Dökümle şekillendirme yönteminin yavaş ve yüksek işçilik istemesi sebebiyle, bu tip ürünler tornalarda plastik şekillendirilirler.

2.5.2.1 Tornalarda (plastik) şekillendirme

Fincanlar, kaseler ve kupalar nispeten derinliği olan ürünlerin şekillendirilmesinde genellikle plastik şekillendirme yöntemi kullanılır. Bu şekillendirme yönteminde öncelikle uygun litre ağırlığı ve viskoziteye sahip çamur filter preslere basılır. Burada çamur çok sayıda plaka arasına doldurulur. Daha sonra plakalar arasındaki çamurun içerdiği su küçük gözenekli bezler yardımıyla süzülür. Böylelikle plakalar arasında çamur kekleri oluşturulur. Plastik şekillendirme için uygun boyutlarda ve sertlikte sucuk elde edebilmek için filterpres ile yardımıyla üretilmiş olan keklerin vakum preslerden geçirilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.8. Vakum presin şematik gösterimi

Vakum presler ile elde edilen sucuklar paletlere dizilerek rutubetli dinlenme odalarında stoklanır. Sucuklar dinlenme odalarında yeterince dinlendirilmediği takdirde şekillendirme sırasında üründe çatlakların oluşmasına veya yapışmalara sebep olabilir.

Şekillendirilecek ürüne göre belirli boyutlarda kesilen sucuklar torna kalıpları üzerine yerleştirilir. Dönen bir kafa kalıp üzerinde bulunan çamuru sıkıştırır. Bu sırada kalıp dışına çıkan fazla çamur uzaklaştırılır.



Şekil 2.9. Torna şekillendirme

Fincan vb. ürünler tornada şekillendirilmeleri sonrasında ön kurutma işlemine tabii tutulur. Kurutma sonrası farklı bir alanda döküm yöntemiyle şekillendirilen kulplar makine veya elle yapıştırılır.

Kulp yapıştırılan fincanlar tekrar kurutulur. Kurutulan fincanlar bisküvi fırınlarına gönderilir. Hazırlanan hamurun nemi, sertliği, çelik kafanın dönme hızı, sıcaklığı ve hamur sertliği şekillendirmenin temel parametrelerini oluşturur. En çok dikkat edilmesi gereken husus çamurdaki kirlilik ve şekillendirme sonrası deformasyon oluşumudur. Bu şekillendirme yöntemiyle çok ince ürünler elde etmek mümkündür.

2.5.2.2 Döküm yoluyla şekillendirme

Alçı döküm, tencere, güveç kapları ve spesifik şekilli bardak vb. ürünlerin şekillendirilmesinde kullanılır. Büyük ebatlı ürünlerin şekillendirilmesi için en uygun üretim yöntemidir. Uygun reolojik değere sahip porselen çamuru alçı kalıplar içerisine boşaltılır. Kalıp içerisinde kurumaya başlayan çamur yeterli et kalınlığı ulaştığında bir işçi ya da cihaz tarafından boşaltılır. Kalıp içerisine yapışarak şekillenen çamur bir süre kalıpta bekletilir, iyice kuruyup nemini kaybedince kalıptan çıkartılarak tamamen kuruması için kurutucu içerisine konur.

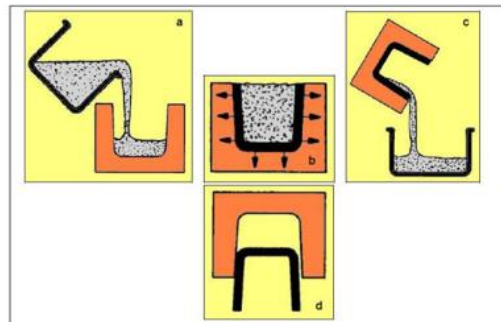
Döküm çamurunun hazırlanması ve deflokülanlar ve su eklemesiyle gerçekleştirilir. Elektriksel yüklenme sebebiyle tanecikler arasındaki itici kuvvet artar ve/veya komşu tanelerin sterik olarak birbirlerine yakınlaşmasına engel olarak kararlı bir yapı oluşturulur (Panya ve ark. 2004).



Şekil 2.10. Döküm şekillendirme a) Alçı döküm kalıpları b) Basınçlı döküm makinesi

Şekillendirilecek ürünün formuna bağlı olarak dolu döküm ve boş döküm olarak iki değişik döküm metodu kullanılmaktadır. Çorbalık, çaydanlık, tuzluk vb. Derin ve içerisi boş ürünler boş döküm yöntemi kullanılarak şekillendirilirken, kayık tabak, tepsi vb. ürünlerin şekillendirilmesinde dolu döküm yöntemi kullanılır.

Boş dökümde alçı kalıp içerisine doldurulan çamurun suyu kalıbın gözenekleri tarafından emilir ve kalıp duvarlarında katı bir tabaka oluşturur. İstenilen kalınlık elde edildiğinde kalıbın içerisindeki fazla çamur boşaltılır ve döküm ürünü bir miktar mukavemet kazanması için kurutulur. Kuruyan çamur kalıplarda kolayca ayrılır, böylelikle ürün şekillendirilmiş olur.



Şekil 2.11. Boş döküm yönteminin şematik gösterilişi: a) kalıbın sliple doldurulması b) kalıbın sıvıyı emmesi c) fazla slibin geri boşaltılması d) kısmi kurutma sonrası parçanın kalıptan çıkarılması

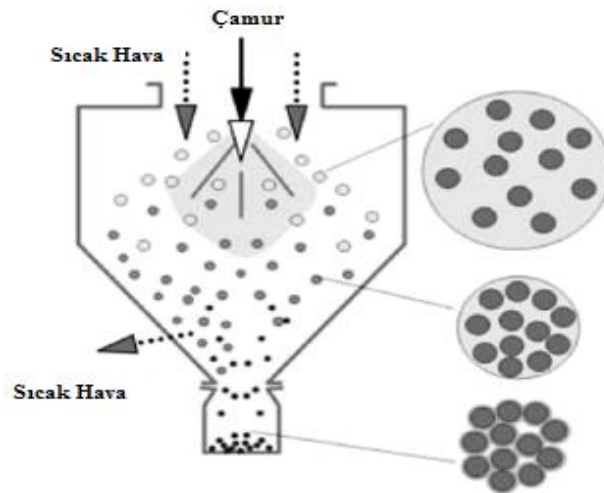
Dolu döküm yönteminde çamur, boş döküm yöntemine göre daha fazla kalıpta bekletilir ve böylece içi dolu ürünler elde edilir. (Lehman 1991).

Basınçlı döküm, geniş tabaklar, fırın kapları vb. yayvan ürünlerin şekillendirilmesi için uygun bir şekillendirme yöntemidir. Gözenekli reçineden yapılan yüksek basınç ile kombine edilen (<30 bar yada 3.0 MPa) kalıplar kullanılmaktadır. Basınçlı döküm ile şekillendirme alçı döküm ile şekillendirmeden daha hızlı yapıldığı için çamurun daha hızlı şekillenebilir olması gerekmektedir, bu sebeple basınçlı dökümde kullanılan çamurun daha iri taneleri ve daha viskoz olması istenir. Şekillendirme için, öncelikle kalıp basınçlı döküm cihazına bağlanır. Kalıp içerisinde belirli bir hızla çamur dolumu yapılır. Cihaz kalıba basınç uygulayarak içerisindeki çamurun şekillenmesini sağlar. Şekillenen ürün, bir işçi tarafından rötüştürülerek kurumaya bırakılır. Çamur reolojisi, şekillendirme süresi ve basıncı temel parametrelerdir. Alçı kalıplar $50-70$ arası döküm ömrüne sahipken basınçlı dökümde kullanılan reçine kalıplar ile yaklaşık 30.000 kez şekillendirme yapılabilir.

Yüzey kalitesi açısından basınçlı döküm ürünler alçı döküm ürünlerin kalitesinden daha iyidir. Yapılan döküm sayısı arttıkça alçı döküm kalitesi düşerken, basınçlı dökümde herhangi bir kalite düşüşü görülmez ve çok daha düzgün yüzeye sahip ürünler elde edilir. Ürünün rutubeti miktarı alçı döküm yöntemiyle şekillendirilen çamurdan nispeten az olması sebebiyle, döküm kalıptan çıkarılırken deforme olma riski en aza indirilmiştir (Schwartz 1991).

2.5.2.3 Presle şekillendirme

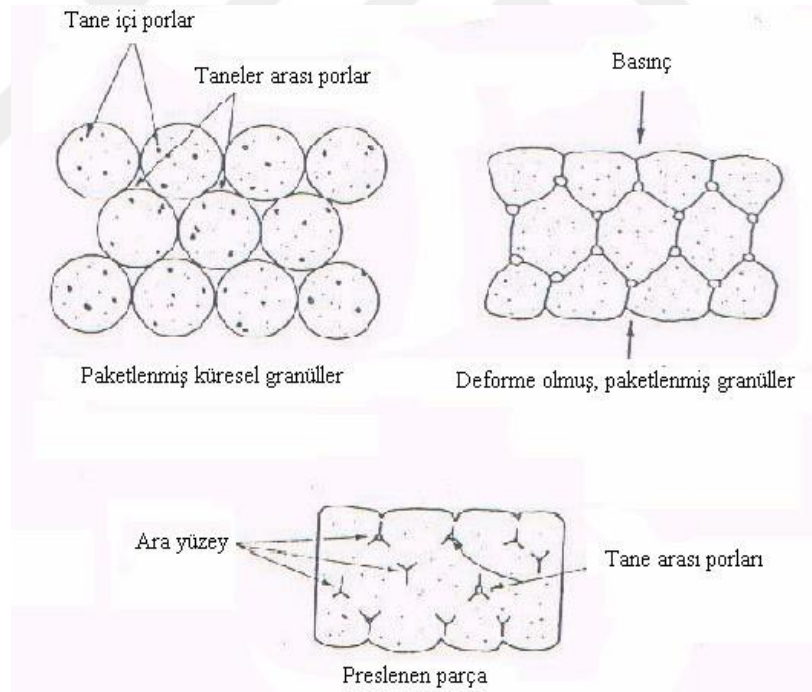
Sprey kurutucuda çamurun hızlı bir şekilde sıcak havayla karşılaşması sonrası, küresel ve homojen şekle sahip granüller meydana getirilir. (Reed 1994).



Şekil 2.12. Püskürtmeli kurutucu şematik gösterimi

Enerji tasarrufu için yüksek çamur yoğunluğu ve düşük viskozite istenir. Çamur, spreyci kurutucuya iletilmeden önce içerisine, bağlayıcı, plastikleştirici, deflokülan, zaman zaman köpük önleyici ya da yağlayıcı vb. kimyasallar eklenir. Granül yapımında spreyci kurutucuya girecek çamurun viskozitesini ayarlamak için deflokülan, çamurun köpürmemesi için köpük önleyici, presleme esnasında daha iyi bir yapışma ve yaş mukavemet elde etmek için bağlayıcı, şekillendirmenin daha kolay gerçekleşebilmek için plastikleştirici ve presleme esnasında kalıplardaki aşınmayı azaltmak amacıyla yağlayıcı gibi organik kimyasallar çamur içerisine eklenebilir.

Presleme esnasında şekillendirmenin sağlıklı yapılabilmesi ve iyi bir paketleme için granül nemi, viskozitesi, tane boyut dağılımı ve organik kimyasal oranı çok önem arz etmektedir. Kalıp doldurma yoğunluğunun yüksek olması kalıp doldurma esnasında oluşabilecek sorunları minimuma indirir. Böylece granül tanelerinin arasında daha az hava olur (Reed 1994).

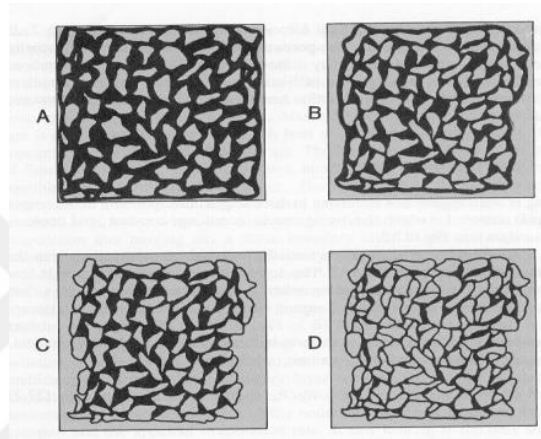


Şekil 2.13. Presleme aşamaları

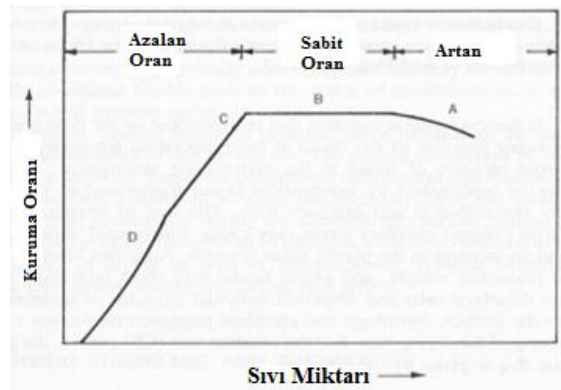
Tanecik paketleme modelleri büyük hacme sahip tanelerin, tane sınırlarındaki porların hacimce daha küçük olan tanecikler kullanılarak doldurulması böylece paketleme yoğunluğunda artışı amaçlar (Mangulkar ve Jamkar, 2013).

2.5.3.Porselenlerin kurutulması

Kurutma prosesi döküm veya plastik şekillendirme ile şekillenen porselen bünyelerinin taşıma veya buharlaştırma yolu ile su kaybetmeleri olayıdır. Pres ürünlerinde nem miktarının düşük olması sebebiyle herhangi bir kurutma işlemi uygulanmaz. Plastik şekillendirme ile şekillenen ürünler şekillenme sonrası alçı kalıp içerisinde bekletilir ve alçı kalıpların zarar görmemesi için bu yolla şekillenen ürünlerin kurutma işlemi 60°C'nin altında yapılır. Döküm ile şekillenen ürünler ise belirli bir süre ortamda kurutulduktan sonra kurutma odalarına alınır.



Şekil 2.14. Yavaş kurutma esnasında taneler arası sıvı dağılımı: a) döküm sonrası b) sabit kuruma hızı sürecinde c) kuruma hızının düştüğü dönemin başlangıcında d) kuruma sürecinin sonuna doğru



Şekil 2.15. Kurutma süresince kuruma oranındaki değişim

Kurma meydana geldikçe, tanecikler arasını dolduran su ortamdan uzaklaşır ve yüzey gerilimi kuvvetleri tanecikleri sıkıca birbirine çeker. Son su uzaklaştırıldığında katı tanecikler birbirine çok yakın hale gelir ve mevcut olan itici elektrostatik kuvvetler söndürülür ve

moleküller arasında sadece çekici Van der Waals kuvvetleri kalır. Bu işlemin sonucunda küçülme meydana gelir ve bünye kuru mukavemete sahip olar. Ancak, buharlaşma veya kuruma hızı çok yüksekse problemler ortaya çıkabilir. Hızlı kuruma, hızlı küçülmeye sebep olacağı için küçülme sebebiyle oluşan yüzey gerilimleri eğilme mukavemetinin dayanabildiği değeri geçtiğinde yüzeyde çatlaklar oluşur. Tabakalanmanın meydana geldiği düşük mukavemetli bölgeler çatlamaya daha meyillidir (Reed, 1991).

Ayrıca, kuruma parçanın hacmi boyunca eşit değilse, bünyenin kalitesi ve homojenliği olumsuz etkilenecektir. Kuruma yüzeyden başlar ve iç kesimlere doğru ilerler. Buharlaşan her suyun 1 gramına karşılık, massede 1cm³'lük hacimce küçülme olur. Bu sebeple önce yüzeylerin kuruması ile yüzeydeki taneler birbirine yaklaşır ve gözenekler sıkılaşır, bu da bünyenin iç kısımlarındaki suyun buharlaşmasını çok daha zor hale getirir. Sonuç olarak kuruma hızı yavaşlar ve kuruma süreci uzar.

2.5.4.Sırlama

Seramik sır, seramik bir gövdenin yüzeyine fırınlama yoluyla kaynaşmış ince camsı bir tabakadır. Sır ve cam arasındaki temel fark, sırn büyük bir yüzey / hacim oranına sahip olması ve hem porselen bünye hem de pişirim atmosferi ile etkileşime girmesidir (Pradel ve Molera, 2020).

Porselen bünyelerin sır ile kaplanması; daha hijyenik ve kolay temizlenebilen bir yüzey elde edilmesi, görsel-estetik açıdan ürünlerin çekiciliğini arttırmak gibi faydalar sağlar. Sırlama aynı zamanda ürünün mukavemetini ve kimyasala dayanımını da bir miktar artırır.



Şekil 2.16. Sırlama (a) daldırma ile sırlama (Lippert 2021) b) püskürtme ile sırlama

Kaynak: Lippert [Erişim Tarihi: 23.09.2021 www.lippert.com.lipeert%20görsel%201]

Porselen sofa eşyalarının sırlanması çoğunlukla daldırma ve püskürtme yöntemleri ile yapılır. Daldırma sırlamada ürünler sır dolu bir haznenin içerisinde belirli bir süre daldırılıp çıkarılır. Böylelikle ürün tamamen sır ile kaplanır. Daha sonra pişirim esnasında yapışma olmaması için ürünün fırın plakası ile temas edecek olan ayak kısımları sünger ile silinerek sırdan arındırılır. Sırlama işlemi makineler yardımı ile veya elle yapılabilir. İşçiliği kolay ve hızlı sırlamaya olanak veren bu yöntem bir çok fabrikada ürünlerin büyük bir oranının sırlandığı yöntemdir.

Püskürtme sırlama yönteminde tel aparatlar üzerine konular ürünler farklı açılarda çok sayıda pistolenin olduğu hattan geçer veya bir çalışan pistole kullanarak ürünlerin yüzeyine sır uygular. İstenilen bölgeler sırla kaplandığında püskürtme sırlama işlemi tamamlanır.

Seğer formülü sır reçetelerini içerikleri bakımından mukayese etmek, erime davranışlarını ve kullanım özelliklerini yorumlamak maksadıyla kullanılır (Kartal 1998). Bu formülde bazik oksitler; amfoter, metal ve asidik oksitler olarak üçe ayrılır ve bazik oksitlerin toplamı 1 olacak şekilde bir oran oluşturulmuştur (Kibici 2002).

Sırlamada sır viskozitesi ve yoğunluğu; kaplama kalınlığı ve homojen bir kaplama için önemli bir parametredir. Düşük yoğunluk sırdaki katı tanelerin çökmesine ve sır kalınlığının ince olmasına sebep olurken, yüksek yoğunluk ve viskozite; aşırı kalın ve dalgalı bir sır yüzeyine sebep olarak kuruma sırasında sır yüzeyinde çatlamlar oluşturur.

Kemik porselen bünyelerin sırlanması diğer porselen sofa eşyalarına göre bazı farklılıklar içerir. Kemik porselen bünyelerin sırlama öncesi yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi sonucu açık gözeneklilik miktarının sıfır ya da sıfıra yakın olması sebebiyle bu ürünlerin sırlanması oldukça zordur. Sırın bünyede tutunabilmesi amacıyla karboksi metil selüloz (CMC) türevleri kullanılır veya sırlanacak ürünler sırlama öncesi bir miktar ısıtılır. Kemik porselen sırları sert porselenlere göre daha düşük sıcaklıkta pişebilen genellikle frit-kaolen karışımlarından meydana gelir. Sırlama işlemi püskürtme ve daldırma yöntemiyle yapılmaktadır.

2.5.5. Pişirme

Porselen sofa eşyaları genellikle çift pişirim yapılarak üretilir. Tek pişirim ile üretim yapan firmalar da olmasına rağmen üretim esnasında oluşan kayıpların fazla olması ve pişirim sonrası düşük yüzey kalite sebebiyle çok tercih edilen bir yöntem değildir. Porselen bünyelerin ilk pişirimi bisküvi pişirim olarak adlandırılır, ikinci pişirim ise sırlı pişirimdir.

Bisküvi pişirimin amacı, bünyeye bir miktar mukavemet kazandırarak taşıma ve

yükleme sırasında kayıpların önlenmesi ve bünye içerisindeki organik maddelerin uzaklaştırılmasıdır.

Porselen ürünlerin bisküvi pişirimleri 900°C -1100°C 'de 18-22 saat arasında oksidatif atmosferde gerçekleştirilir. Sırlı pişirim ise yumuşak porselenler için 1250°C civarında sert porselenler için 1350°C civarındadır. Kemik porselenlerde bisküvi pişirim diğer porselen türlerinin aksine sırlı pişirime göre daha yüksek sıcaklıklarda yapılır. Bisküvi pişirim sonrası kemik porselen bünyelerde açık porozite bulunmaz ve sırlama işleminde bünyenin sıra tutunabilmesi çok zor olduğu için çeşitli kimyasalların sır içerisine katılması ile veya bünyelerin sırlama öncesi bir miktar ısıtılması sırnın yüzeye tutunması sağlanır. Kemik porselenler için bisküvi pişirim sıcaklığı 1250°C civarı iken sırlı pişirim sıcaklığı 1050°C civarındadır.



Şekil 2.17. Sırlı pişirim fırınları

Kil-feldispat-kuvars yapısındaki porselen bünyelerde sinterleşme sırasında bünyede meydana gelen değişimler aşağıdaki gibidir;

20°C - 200°C: Fiziksel su bünyeden buharlaşarak uzaklaşır. Kurutma prosesi sonrası ürün bünyesindeki su içeriği %1'in üstünde olursa pişirim veya pişirim hızı çok fazlaysa patlama ve çatlak oluşum riski artar. (Fraser, 1986)

200°C - 470°C: Kil-kaolen içerisindeki organik maddeler yanarak uzaklaşır. Bu organiklerin sağlıklı bir şekilde bünyeden uzaklaşabilmesi için oksidatif atmosfer gereklidir.

470°C - 700°C: Kimyasal bağlı suyun büyük bir kısmı uzaklaşır. Karbonatlar bozunmaya başlar. Gövdenin oldukça gözenekli olmasından dolayı gaz oluşumu önemli değildir fakat tek pişirimli ürünler eğer çok hızlı pişirilirse çatlayabilir. 573 C'de kuvars bozunarak alfa formunda beta formuna dönüşür. Endotermik reaksiyonlar gerçekleşir. Reaksiyonlar sonucu

bünye hacminde artış meydana gelir fakat yapıdan suyun uzaklaşması sonucu küçülmenin meydana geldiği için hacim dengelenir.

650°C - 1000°C: Magnezyum karbonatlar 800°C civarında, kalsiyum karbonatlar ise 900°C civarında yanarak uzaklaşır. Yüksek oranda organik madde içeren bünyeler ve özellikle tek pişirim yapılan ürünlerde kabarmayı ve black core hatasını önlemek için bu sıcaklık aralıklarında ürünler yavaş pişirilmelidir.

880°C - 1170°C: Yapıdaki ergiticilerin katalist etkisi ile sinterlenme reaksiyonları başlar. Bünyedeki sülfatlar bozunur. 1000°C civarında birincil müllit kristallerinin oluşumu başlar. Yapıdaki silica feldispatlar ile reaksiyona girerek ötektik eriği oluşturmaya başlar. Bünye küçülmesi gerçekleşir. Bünye mukavemeti hızlı bir şekilde artar. Kullanılar sırn türüne bağlı olarak sır-bünye arayüzeyi gelişir.

1100°C – 1350/1400°C: Bir ara yüzey oluşmuş ise, sırsız bölgelerden gaz çıkışı olur. Sırın erimesi ve olgunlaşması sonrası pişirim hızı düşürülmeli yada olgunlaşma sıcaklığında sabit tutulup eriyen sırandaki baloncuk vb. çıkması hızlandırılabilir. Bünye küçülmesi ve vitrifikasyon sürerken doğru bir şekilde yerleştirilememiş yada doğru bir şekilde desteklenememiş üründe deforme olma riski de devam eder. Son ürünün içerisindeki bulunan fazların tümü yapıda bulunur. Bünye formülasyonu ve pişirim atmosferine bağlı olarak birincil müllit, ikincil müllit, alfa kuvars, kristobalit, korundum, ve camsı faz yapıda bulunabilir.

1350/1400°C - 750°C : Erimiş sır likidüs noktasına doğru soğur. Parlak yarı saydam sırlar hızlı soğutulabilirler. Bununla birlikte kristal sırlar, Kristal oluşumunu sağlamak için 900°C'ye kadar yavaş soğutulmalıdır. (Fraser, 1986)

750°C-600°C : Sır katılaşır ve soğuyan bünye tarafından sıkıştırılmaya başlar. Soğutma makul bir şekilde yavaş yapılmalıdır. (Fraser, 1986)

600°C- 500°C : 573°C'de kuvars dönüşümünün neden olduğu çatlakları önlemek amacıyla bu sıcaklık aralıkları yavaş geçilmelidir. (Fraser, 1986)

500°C- 150°C : Kristobalit dönüşümünün sebebiyle çatlama riskini azaltmak amacıyla yavaş soğutma yapılmalıdır. Kristobalit içermeyen bünyeler eğer istenirse hızlı soğutulabilir. (Fraser, 1986)

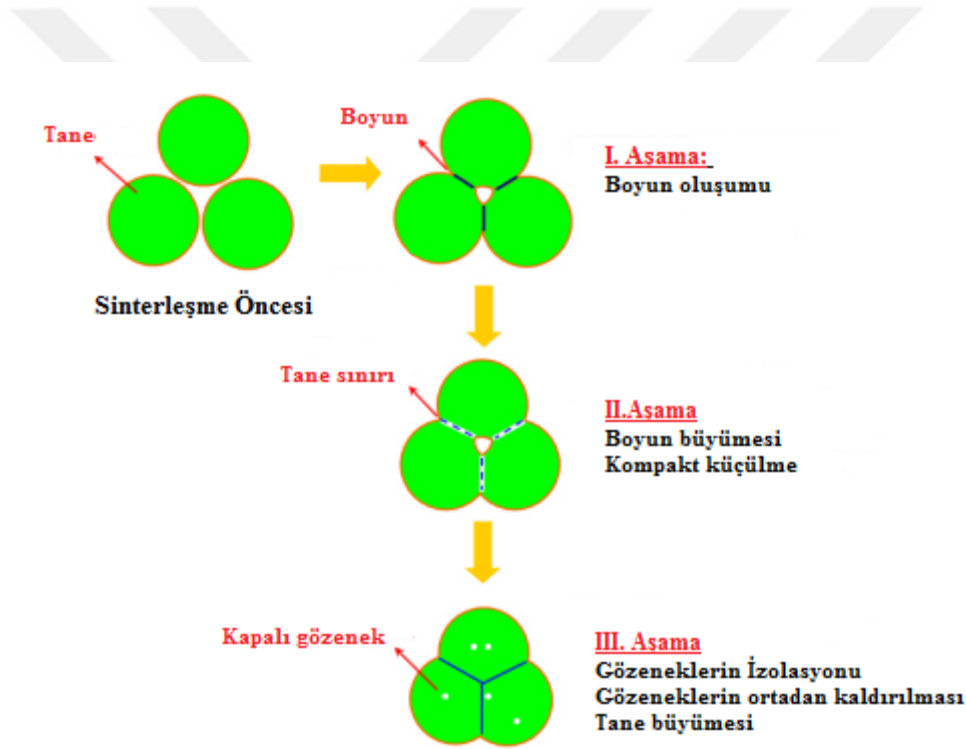
Fizikokimyasal olarak sinterleme, toz halindeki kompakt veya gözenekli bir malzemenin, serbest enerjisindeki azalma nedeniyle mekanik olarak stabil ve sert bir katıya

dönüştüğü termal bir işlemdir (Rahaman 2007 , Li 2015).

Katı hal ve sıvı faz sinterleme olmak üzere iki çeşit sinterleme türü vardır. Katı halde sinterleme, sıvı yardımı olmadan partikül şeklindeki değişiklikler yoluyla gerçekleşirken, sıvı faz sinterleme, sıvı faz oluşturan düşük erime noktalı bir bileşen varlığında gerçekleşir (Rahaman, 2007).

Tipik bir katı hal sinterleme prosesi üç ana aşamada gerçekleştirilir:

- i) boyun oluşumu
- ii) boyun büyümesi ve büzülme
- iii) gözeneklerin izolasyonu, gözenekliliğin ortadan kaldırılması ve tane büyümesi.



Şekil 2.18. Sinterleşme aşamaları

Porselen masselere; sinterleme hızı tanecik boyutu, sıvı faz viskozitesi ve yüzey gerilimi olarak 3 farklı değişken etki eder. Her üç faktör göz önüne alındığında yüzey geriliminin silikat bazlı masselerde sıcaklığa bağlı olarak çok küçük miktarda değişmesi sebebiyle reçete tasarımında göz ardı edilebilir bir parametre olduğu düşünülebilir. (Kingery, 1976).

Sinterleme hızına etki eden bir diğer parameter olan tanecik boyutu densifikasyon hızının kontrol altına alınmasında önemli bir etkindir. Tane boyunun artışı yoğunlaşma hızının düşmesine neden olur. Yine tane boyutu azaldıkça birim hacimdeki yüzey enerji değeri de ters orantılı olarak düşür. Büyük taneler küçük tanelere göre daha düşük yüzey enerjisine sahiptir (Kingery, 1976, German, 1996).

Reçete içerisindeki ince taneler daha yüksek enerji seviyesine sahip olduğu için reaksiyona girme yeteneği de aynı ölçüde daha yüksek olur. Böylelikle ince taneli reçetelerin sinterleme hızı da daha fazla olur. (Richerson, 1992, German, 1996,).

Sıvı faz viskozitesi ve viskozitenin sıcaklıkla değişimi sinterleme hızına etki eden en kritik parametredir. Sıradan bir soda-kireç-silika camında 100 °C gibi dar bir sıcaklık değişiminde bile viskozitenin 1000 kat değiştiği bilinmektedir; buna bağlı olarak densifikasyon hızının da aynı oranda değiştiği görülür. Bu sebeple pişirim esnasında sıcaklığı çok iyi kontrol etmek gerekir.

Reçete kompozisyon viskoziteye etki eden bir diğer parametredir. Karışımı meydana getiren malzemeleri mineralojik özellikleri ve bileşim yüzdeleri viskoziteyi etki eder. Reçetede camı yapının oluşmasına etki eden hammaddeleri değiştirmek yoğunlaşma hızını da değiştirir. (Kingery, 1976).

Oksitleyici - nötr fırın atmosferinde gerçekleştirilen pişirme ile sert porselen bünyesinde sarımsı bir renk elde edilir. Pişirim sıcaklığı azaldıkça sarımsı renk daha belirgin olur. Beyaz bir bünye eldesi amacıyla porselende, Boudouard eşitliği göz önünde tutularak, pişirimde sıcaklığın 1300°C'nin üstünde tutulması lazımdır. Ancak 1300°C civarında çamurdaki porlar kapandığı için, redüktif fırın ortamında, çamur içerisindeki +3 değerlikli demir (Fe^{+3}), +2 değerlikli demir metaline (Fe^{+2}) indirgenir ve yapıdaki SiO_2 ile birleşir. Sonuç olarak oksijen çıkışıyla sonlanan bu tepkime “fayalit” oluşum tepkimesi olarak isimlendirilir :



Oluşan oksijen, çamurun kabarcıklaşmasına sebep olur. Kabarcıklaşmanın engellemesi için redüktif pişirmenin, porselen çamurunun gözeneklerinin kapanmadan, 1050–1100°C civarında başlatılarak yapılması gerekmektedir. Böylece +3 değere sahip bütün demir, +2 değer alacak şekilde indirgenmiş olur (Haase, 1968).



Bu safhada FeO'nin SiO₂ ile birleşmesi ile çok açık tonda mavimsi yeşil bir renk oluşur. Bu rengin insan gözü tarafından algılanamaması sebebiyle porselen çamuru beyaz pişirim rengine kavuşmuş olur (Haase, 1968).

Porselen bünye yapısında müllitin iki değişik formda üç tipi yer alır. 1.tipte birincil müllitler saf killerden, 2. tipte ikincil müllitler feldispat ve kil bölgelerinden, 3. tipte ikincil müllitlerin matrisin viskozitesine göre değişmekle birlikte 2.tip içeren bölgelerinden meydana gelir. Bu viskozite, pişirim sıcaklığının yükseltilmesiyle veya ergiticinin bileşimine bağlı olarak artabilir (Iqbal ve Lee,2001).



Şekil 2.19. Müllitin 3 tipini içeren porseleninin ikincil elektron SEM görüntüsü

Yapıdaki iğnemsî müllit taneleri arttıkça mukavemet artar. Çok yüksek sıcaklıklarda müllit bu iğnemsî müllitler kalınlaşarak daha kalın taneleri meydana getirir. Bu tanelerin birbirlerine iyi kilitlenememeleri sebebiyle mukavemette düşüş meydana gelir. İstenilen mukavemeti yakalayabilmek amacıyla uygun sayıda ve boyutta müllit kristalleri oluşturmak ve pişirme sıcaklığını optimize etmek gerekir. Ayrıca, morfolojik özellikleri ve daha küçük iğne çaplarıyla ikincil müllitler, birincil müllitlere oranla mukavemeti daha fazla arttırırlar [Carty,1998].

Pişme sırasındaki bünyenin kendi ağırlığı sebebiyle eğilmesi ve şeklinin bozulması piroplastik deformasyon olarak tanımlanır. Piroplastiklik pişirim esnasında sıvı fazların viskozitesinin fazla düşük olmasından veya sıvı faz fazlalığından kaynaklanır ve

piroplastiklik indeksi (PI) ile ifade edilir (Bernardin ve ark. 2006).

$$PI = SB^2/L^4 \quad (2.10)$$

Denklemden; B çubuk kalınlığı, S maksimum deformasyon miktarı, ve L destekler arasındaki mesafedir. Pişirimin sıcaklığı, süresi ve ısıtma hızı piroplastik deformasyona etki eder. (Bernardin ve ark., 2006).



Şekil 2.20. Deformasyon ölçümleri için pişirilmiş numuneler

Çift pişirim gerçekleştirilen ürünlerde enerjinin büyük çoğunluğu (yaklaşık 2/3'ü) müllitin oluşum aşamalarında ve alfa kuvarstan beta kuvarsa fazın dönüşmesi esnasındaki hacim değişikliği zamanında harcanır. Ürünleri çift pişirime tabii tutmamın dezavantajı budur (Baran ve ark., 2003).

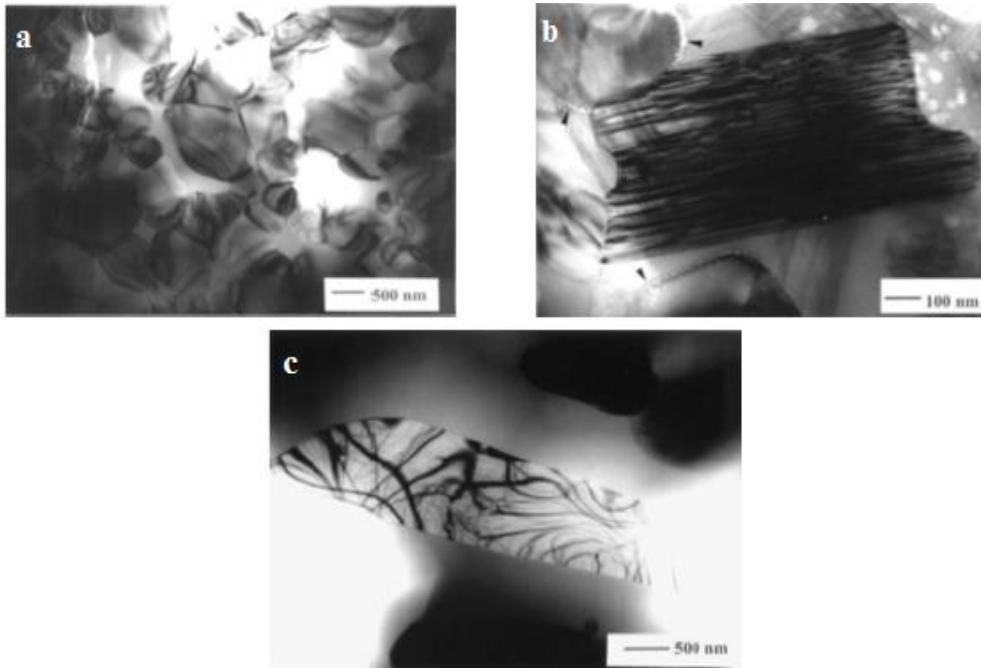
Pişirme esnasında oluşan cam faz miktarı, ergitici oranına ve tepe sıcaklığına bağlıdır. Özellikle alkali miktarı, cam fazın içerisindeki alümina çözünmesini belirler. Kuvars çözünüm kinetiği göz ardı edildiğinde, camsı faz içerisindeki silika miktarının bütünüyle sıcaklıkla ilişkili olduğu söylenebilir. Sıcaklığın yükselmesiyle cam faz içerisindeki kuvars seviyesi yükselir. Yapılan çalışmalar kuvars çözünmesinin tane boyut dağılımından bağımsız olduğu göstermiştir (Carty, 2002).

Pişmiş sert porselen ürünlerde yaklaşık olarak % 60 oranında camsı faz bulunur. Cam faz içerisindeki kuvarsın çözünümü doygunluğa ulaşılan kadar sürer. Kuvarsın tanecik boyutu difüzyonun hızını etkileyen bir kriterdir (McConville ve Carty, 2003).

Refrakterliği arttırmak için, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan müllit porselenlerinde maksimum seviyede kristalin faz, minimum seviyede serbest kuvars ve camsı faz içeriği elde edilir. Böyle bir yapıda kuvars ilave alümina ile birleşerek maksimum seviyede müllit oluşturmalı yada camsı faz içinde eriyebilmelidir. Korundum tanelerinin

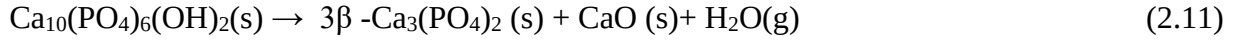
varlığı ve birbirine kenetli müllit kristalleri, çatlağın ilerleyişine engel olur ve bünye mukavemetini olumlu etki eder. Serbest kuvars bulundurmayan masseler cam ergitme krozelerini elde etmek amacıyla kullanılır (Das ve ark., 2005b).

Kil-kaolen-kuvars yapısına sahip yumuşak ve sert porselenlerden farklı olarak kemik külü içeriğine sahip kemik porselen bünyelerinin pişirim sonrası mikroyapısının, anortit kristalleri, β -trikalsiyum fosfat (β -TCP) ve bazen mikro yapıyı birbirine bağlayan karmaşık bir camsı matrikse gömülü küçük bir miktar kuvarstan oluştuğu kabul edilmektedir. (Kara ve Stevens,2002). Kemik külünden serbest kalan kalsiyum, kil içerisindeki alümina silikatlara yayılarak anortit fazını oluşturur. B-trikalsiyum fosfat tek başına kildeki alümina silikatlarla reaksiyona giremez. Anortit cam fazın oluşumunu kolaylaştırır. Feldispatların etkisiyle β -TCP ve anortit fazı, yüksek sıcaklıklarda yapıda oluşan camsı faz içerisinde erir. Densifikasyon ve porozitenin azalması camsı fazın akışkanlığının bir sonucudur. Fosfor pentoksit ve fosfatlar, ince taneli bir yapıya yol açan kristal nükleasyonu yoluyla camsı yapı içerisinde amorf faz ayrılma tanecikleri (APS) oluşturur. Taramalı elektron mikroskopuyla yapılan çalışmalar kemik porselen bünyesi içerisindeki camsı fazda homojen olarak dağılmış 0,03 ila 0,2 Jm boyutunda kalsiyum ve fosfat tanecikleri olduğunu göstermiştir. Yapılan bu çalışma kemik porselen bünyesinin yarı-saydam ve yüksek mukavemete sahip olmasının nedeninin camsı faz içerisinde katı hal reaksiyonlarıyla oluşan β -TCP ve anortit fazından kaynaklandığını göstermektedir. (Hill,1984)

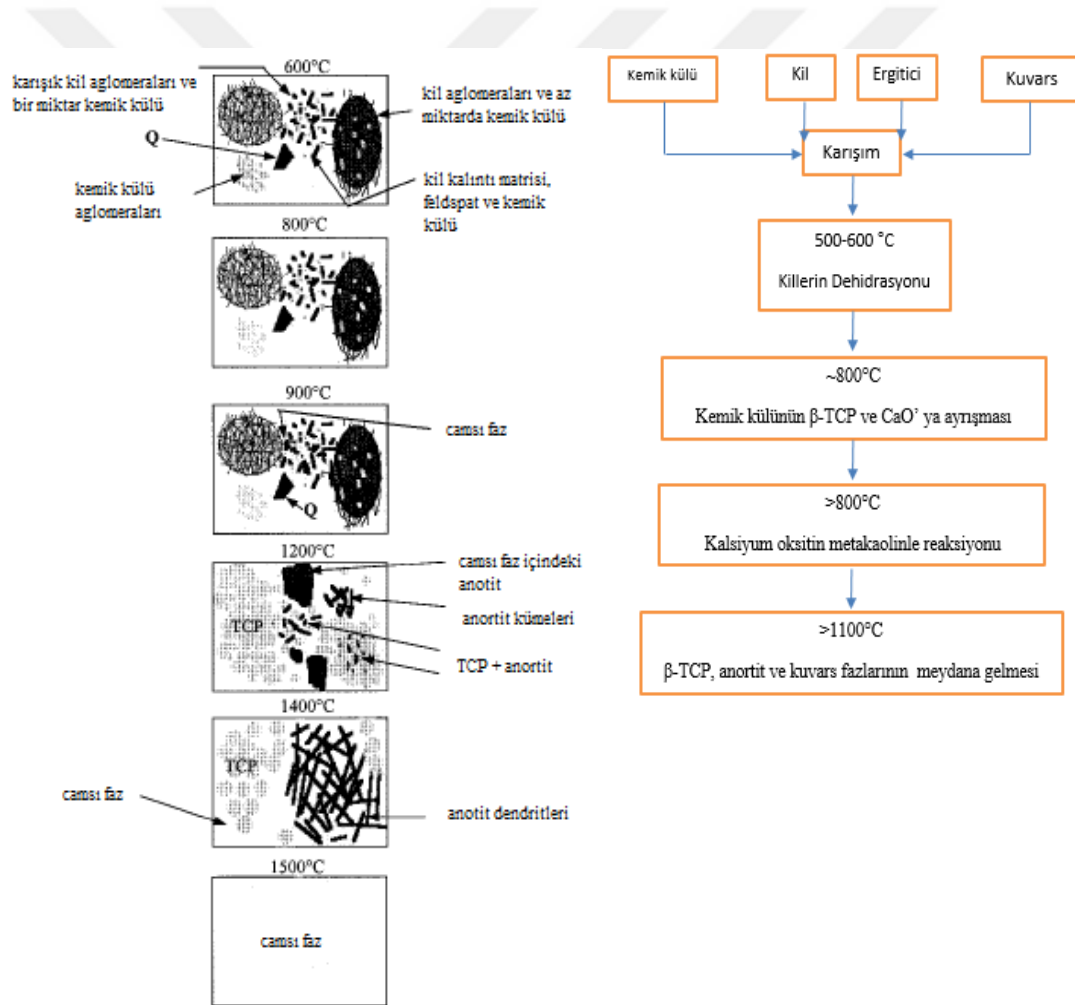
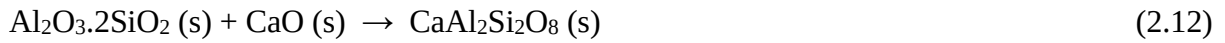


Şekil 2.21. Kemik porselen mikroyapısı **a)** Bir grup B-TCP kristali TEM görüntüsü **b)** Anortit fazı TEM görüntüsü **c)** Camsı faz içerisindeki kuvars kristalinin TEM görüntüsü

Kemik porselen bünye içerisindeki kemik külü yüksek oranda hidroksiapatit $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ içerir. Pişirim esnasında hidroksiapatit $775^{\circ}C$ üzerinde $1000^{\circ}C$ 'ye kadar β -TCP $[Ca_3(PO_4)_2]$, kalsiyum oksit (CaO) ve su (H_2O) olarak ayrışmaya başlar (Iqbal ve ark.,2000).



Reaksiyon sonucu oluşan kalsiyum oksit (CaO) kilden oluşan metakaolin ($Al_2O_3.2SiO_2$) ile tepkimeye girerek anortit fazını oluştur.



Şekil 2.22. Kemik porselen bünyenin mikroyapısal gelişiminin şematik ve diyagram gösterimi

Bünyenin şekillenmesi esnasında plastiklik sağlaması amacıyla plastikleştirici olarak kaolinler $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ kullanılır. Kaolenlerin $500-600^{\circ}C$ 'de dehidraksilasyonu ile metakaolin meydana gelir. Kaolenin geçirimli elektron mikroskopuyla görüntülenmesi sonucu $900^{\circ}C$ üzerinde γ -alümina tipi spinellerin çekirdeklenmesinin ve $1000^{\circ}C$ civarında birincil müllit oluşumunun başladığını göstermiştir (Salam ve ark,1976).



Feldspat, feldspat kristalleri ve kil arasındaki temas bölgesinde $\sim 1100^{\circ}C$ 'de erir ve metakaolin oluşumu sırasında kil kalıntılarından atılan amorf silis içerisinde eriyerek camsı fazı meydana getirir. Pişirim sonunda kemik porselen bünyesi kalsiyum alümina silikat camsı fazı içerisine yerleşmiş anortit, β -TCP ve α -kuvarstan oluşur.

Sinterlenen seramik masseler açık ve kapalı olarak iki farklı gözeneğe sahiptir. Açık gözenekler yüzeye açık iken kapalı gözenekler yüzeye kapalıdır ve tümüyle izole ederler. Sinterlemenin ilk kademesinde bütün gözenekler açık durumdadır ve sinterleşme devam ederken açık gözeneklerin sayısı düşerken kapalı gözenekleri miktarında artış görülür. Gözenekler; gözenek çevresinde mukavemet düşüşüne, optik saçılımında artışa (opaklık artışı) ve ısı iletkenlikte azalmaya sebep olur (Yanagida ve ark., 1996).

2.5.6.Dekorlama

Dekorlama işlemi ile ürünlere estetik bir değer katmak amaçlanır. Uygulanan dekorların asit ve bazlara karşı dayanıklı olması, kurşun, kadmiyum gibi zararlı bileşikler içermemesi, renkte solma, mekanik etkilerle silinme gibi olumsuzluklar içermemesi ve deterjana karşı dayanıma sahip olması önemlidir. (Çokay,1995).

Dekor pişirimleri sır üstü ($800^{\circ}C - 900^{\circ}C$, sır içi ($1000^{\circ}C - 1100^{\circ}C$ ve sır altı ($1200^{\circ}C$ civarı) olmak üzere üç farklı sıcaklıkta yapılır. Dekor uygulamalarında kullanılan boyaların toksit madde seviyesinin belirlenmesi ICP cihazı ile yapılmaktadır. Bu metotta dekorlu ürün içerisine spesifik bir karışım koyulur ve 1 gün boyunca ürün içerisinde tutulur. Süre dolduktan sonra dekorlanmış ürünün içerisine konulan karışım analize tabii tutulur ve içerdiği toksik madde miktarı (Pb, Cd) belirlenir. (Ergöz,2012).



Şekil 2.23. Porselen Dekorlama

Kaynak: Porland Porselen, [Erişim,27.03.2022 <https://www.porland.com/hakkimizda>]

Sır üstü dekorlar çoğu zaman sırlı olarak pişirilmiş ürünlerin uygulanır. Fakat her zaman sır üstü dekorları uygulamak için ürünlerin sırlı olması gerekmeyebilir. Zaman zaman artistik sebeplerle yüksek sıcaklıklarda bisküvi pişiriminden geçen ürünlere daha estetik bir görünüm kazandırmak amacıyla sır üstü boyalar yardımıyla farklı dekor teknikleri uygulanarak elde edilmiş sır üstü dekorları uygulanabilir. Sır üstü dekorlar çoğunlukla sırlı ve sır pişiriminden geçmiş ürünlere uygulandığı için üçüncü kez ürünün pişirmeyi gerektirir. Sır altı ve sır içi dekorlarda, dekorlama henüz pişilmemiş sıranın üstüne yapıldığından bisküvi ve sırlı pişirim olarak iki defa pişirime işlemi yapılır. Sır üstü dekorlarda dekorlama işlemi sonrasında kullanılan boyaları ürün yüzeyinde kalıcı hale getirmek için üçüncü defa pişirmek gerekir. (Tekiye,M.M.,2015)

Sır içi dekorlama, sıranın pişirme derecesine uygun boyalar kullanılarak bisküvi pişirme işleminden geçmiş, yüzeyine sır uygulanmış ama henüz sır pişirim prosesinden geçirilmemiş ürünlere uygulanır. Sır altı ve sır üstü dekorlamadan farklı olarak sır içi dekorlamanın amacı, sıranın pişirme derecesine uygun boyalar kullanılarak pişirme esnasında sır erime noktasına ulaştığında dekoru boyasını sıranın içine gömmektir. Boyanın sır içerisine gömülmesi dekoru asit ve bazlara karşı dayanıklı hale getirir. Ortama toksik madde salmazlar. Kolaylıkla bulaşık makinesinde yıkanabilirler. (Tekiye,M.M.,2015)



Şekil 2.24. Porselen dekorlamada el işçiliği (Porland Porselen, 2021)

Kaynak: Porland Porselen, [Erişim,27.03.2022 <https://www.porland.com/el-isciligi>]

Sır altı dekorlar; boyalar, oksitler veya astarlar kullanılarak bisküvi pişirim işleminden geçmiş ya da yaş çamur üstüne yapılan dekorlardır. Çoğunlukla ise bisküvi pişirim işleminden geçmiş ürünlerin yüzeyine uygulanır. (Tekiye,M.M.,2015)

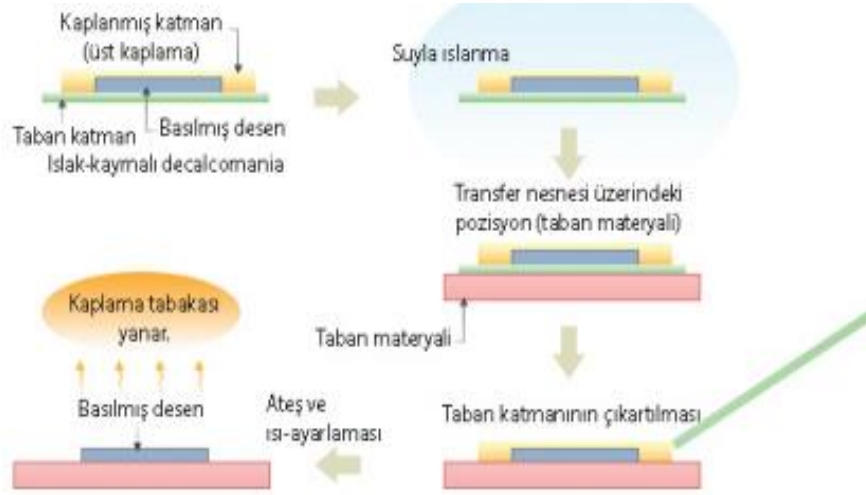
Porselenlere uygulanan dekorlar; kullanım amaçları, üretim miktarları ve ürününlerin işlevine bağlı olarak çeşitli tekniklerde yapılabilmektedir.

Bu tekniklerin başlıcaları;

- Dijital baskı
- Çıkartma
- Fırça ile boyama
- Kumlama
- Püskürtme boyama
- Elek baskı

Dijital baskı uygulaması yapılarak elde edilen bakılarda matbaa baskısı seviyesinde bir baskı kalitesi elde edilebilmektedir. Tıpkı fotokopi makineleri gibi dijital baskı makineleri de toner ile çalışır. Toner tozları, bir yazılım aracılığı ile kâğıt üzerine püskürtülür. Kullanılan toner yüksek miktarda bir demir içerir. Bu cihazlarla oluşturulan görüntüler ile siyah renkten sepya tonlarına kadar baskı yapılabilir. Koyu ve yüksek kontrastlığa sahip görsellerde daha iyi sonuç alınmaktadır. (Görgünay,2017)

Elek baskı olarak da bilinen serigrafi yöntemi, tekstil endüstrisinde, grafik sanatlarında ve baskı resim gibi çalışmalarda yoğun bir şekilde kullanılmakta olan bir baskı yöntemidir. Serigrafi malzemelerine kolaylıkla ulaşılabilmesi ve uygulama maliyetinin düşük olması sebebiyle seramik sanatları ile uğraşan kişiler arasında popüler bir yöntemdir. Elekten, dekal kâğıdına, alçı plakalara, sinterlenmiş seramik yüzeylere veya doğrudan çamur yüzeyine baskı gerçekleştirilebilir. Mürekkep olarak ise medyum harmanlanmış, sır üstü boyalar kullanılır. (Görgünay,2017)



Şekil 2.25. Dekal Baskı Yöntemi

Çıkartma metodunda serigrafi işlemi, çıkartma kağıdı olarak isimlendirilen özel solüsyon ile kaplanmış kağıt üzerine su içerisinde çözünmeyen seramik boyalar kullanılarak uygulanır. Böylelikle çıkartma kuruduktan sonra plastikleşme özelliği olan lak tabakasıyla kaplanır. Lak ile kaplanan çıkartma kağıdı suya atıldığında, kağıt ile lak tabakası birbirinden ayrılmış olur ve seramik yüzeyine aktarılabilir. Boya ile yüzeyin bütünleşebilmesi için pişirim işlemi gerçekleştirilir (Çalışkan ve Özsoy, 2019).

Özellikle altın yaldız, platin ve bakır uygulamalarında serigrafik baskı dışında fırça ile fileleme tekniği de kullanılmaktadır.

3. BOR MİNERALİ

Priyodik tabloda B sembolü ile gösterilen bor , metalle ametal arası yarı iletken özellik gösteren bir element olarak bilinir.

Çoğunlukla diğer elementler ile bileşik halindeki bor elementi; 2300 °C’de erirken, kaynama noktası 2550 °C’dir. Doğada farklı bir çok çeşit bor minerali bulunmaktadır. Bu mineraller çeşitli sanayi kollarında farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Bor saf halde iken elektrik iletkenliğine sahipken, farklı elementler ile bileşik yaptığında bu özelliğini kaybedebilir. (Eti Maden)

Boratlar; yüksek oranda B_2O_3 ihtiva eden borik asitlerin tuzları yada esterleri olarak isimlendirilir ve sanayide borik asit elde edilen bileşikler olarak bilinirler. Boraks, kolemanit ve üleksit ticari değeri yüksek olan ve sınırlı sayıda ülkenin cevher yataklarına sahip olduğu minerallerdir. Dünyadaki bor üretiminin %90’I Amerika Birleşik Devletleri ve ülkemiz tarafından gerçekleştirilmektedir (Lyday, 1991). A.B.D.’de bor üretimi üretim Kaliforniya’da bulunan Mojave Çölü bor yataklarında gelir. U.S. Borax Şirketi buradaki yatlardan boraks ve kernit üretmektedir. Searles gölü sularının Death vadisine pompalanması yoluyla kolemanit üretimi yapan bir diğer şirket ise Newport Mineral Ventures şirkettir. Ülkemizde bor mineralinin üretimi ve işlenmesin Etibor şirketi tarafında gerçekleştirilmektedir. Üleksit ve kolemanit Emet ve Bigadiç bölgesinden boraks ise Kırka bölgesinden çıkarılmaktadır.

Dünyanın en zengin bor rezervlerine sahip ülkemizde bor ile ilgili çalışmalar geçmişten günümüze sürdürülmektedir. Yurtiçi ve yurtdışı bir çok çalışmada bor oksitlerin seramik, cam vb. sektörlerde kullanımı ve pişirim sırasında sinterlemeye etkisi üzerine çeşitli yayınlar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar bu mineralin seramik ve cam reçeteleri içerisinde kullanımının ürünlerin sinterleşme sıcaklığını düşürdüğünü belirtmektedir.

Ülke	Görünür milyon ton	%	Muhtemel milyon ton	Toplam milyon ton	%
Türkiye	375	66.3	483	858	58.2
ABD	60	10.6	149	209	14.2
Kazakistan	54	9.5	82	136	9.2
Rusya	28	5.0	112	140	9.5
Çin	27	4.8	9	36	2.4
İran	1	0.18	1	2	0.14
Sırbistan	3	0.53	0	3	0.20
Şili	8	1.41	33	41	2.8
Bolivya	4	0.71	15	19	1.3
Peru	4	0.71	18	22	1.5
Arjantin	2	0.35	7	9	0.61
TOPLAM	566		909	1475	

Tablo 3.1. Dünya bor (B_2O_3) rezervi dağılımı

Kaynak: Boren [Erişim:12.10.2021 <https://boren.tenmak.gov.tr/tr/calisma-alanlari/tarihce.html>]

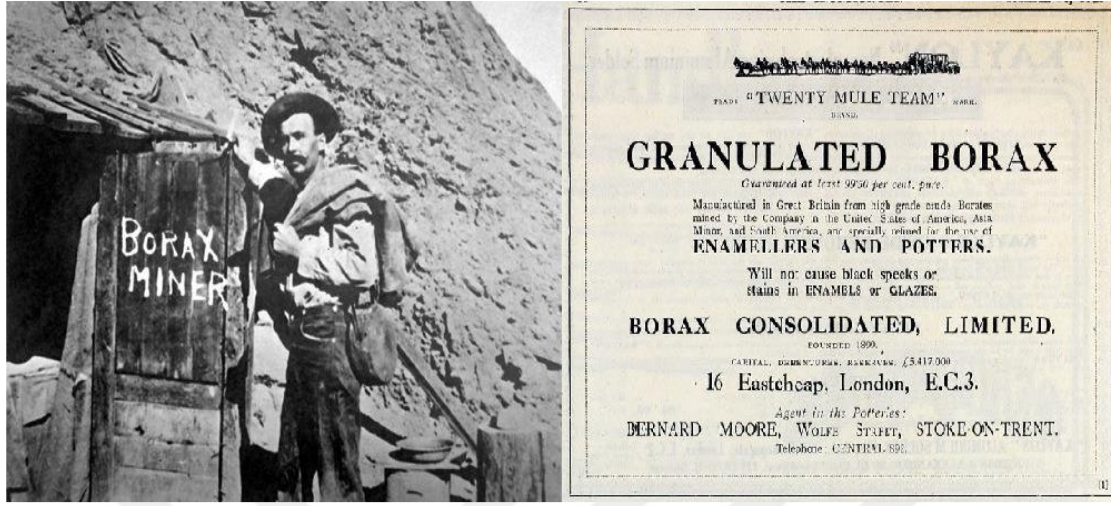
3.1.Borun Tarihçesi

Bor ve türevleri eski zamanlardan bu yana kullanılmaktadır. İlk kez 4 bin önce Tibet'te bor tuzlarının insanlar tarafında kullanıldığı bilinmektedir. Mısırlılar mumyalama işleminde, Babiller değerli metalleri eritmek için, Eski Yunan ve Romalılar ise arena zemininin temizlemek amacıyla bor minerallerini kullanmıştır. Bor tuzlarını ilaç yapımında ilk kez kullananlar ise Araplardır. Bor endüstrisinin gelişimi, 13. yüzyılda Marco Polo tarafından Tibet' ten Avrupa'ya getirdiği bilgiler sayesinde olmuştur. 1771 yılında İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarının Sassolit (doğal borik asit, H_3BO_3) minerali içerdiği tespit edilmiştir (Anonim, 2021a).

1830 yılında ise İtalya'da borik asit üretimine başlanmıştır. Endüstriyel boraks madenciliğinin başlaması 1852 yılında Şili'de olmuştur. Sonrasında; California, Nevada, Caliko Mountain ve Kramer bölgelerindeki bor yataklarının işletilmesiyle ABD Dünya bor ve türevlerini üreten birinci ülke olma ünvanını almıştır (Anonim, 2021a).

Ülkemizdeki bor yataklarının Doğu Roma İmparatorluğu döneminden bu yana bilindiği ve kullanıldığı öngörülmektedir. Bor mineraline ilişkin ilk yataklar Balıkesir ilinin Susurluk-Sultançayırı yöresinde tespit edilmiştir. Bir kalsiyum tuzu olan ve Pandemit olarak adlandırılan mineral uzun zaman boyunca yabancı firmalarca işletilmiştir. Osmanlı Devleti'nin 1861 yılında çıkardığı “Maadin Nizamnamesi” gereğince bu mineralleri işletebilme izni 1865 senesinde “Desmaures” isimli Fransız bir şirkete verilmiştir. Daha

sonra, 1887’de işletme izni alan “Boraks Consolidated Ltd.” isimli bir İngiliz şirketi 1958’e dek çalışmalarına devam etmiştir (Anonim, 2021a).



Şekil 3.2. Anadolu’da ilk bor madenciliği (Boren, 2021)

Kaynak: Boren [Erişim:12.10.2021 <https://boren.tenmak.gov.tr/tr/calisma-alanlari/tarihce.html>]

1950 senesinde Bigadiç ve 1952 senesinde Mustafa Kemal Paşa bölgesinde kolemanit cevherleri tespit edilmiştir. 1956’da Kütahya Emet Kolemanit. 1961 senesinde Eskişehir Kırka Boraks cevherlerinin tespit edilmesi ve işletilmesiyle ülkemiz, bor üretiminde alanında dünyadaki payını 1955 yıllarında %3 olan payını 1962’ de %15, 1977’de %39 seviyesine arttırmış ve sürekli yükselen üretim seviyesi sebebiyle günümüzde bu alanda ABD’nin en büyük rakibi olmuştur (Eti Maden).

3.2.Seramiklerde alternatif ergitici ve bor kullanımı üzerine yapılan çalışmalar

Seramik malzemelerde alternatif ergiticilerin kullanımı üzerine literatürde bir çok farklı çalışma bulunmaktadır. Literatür taraması ile ulaşılan çalışmalar; alternatif hammaddelerin ve atıkların ergitici olarak kullanıldığı çalışmalar ve bor türevleri kullanılarak yapılan çalışmalar olarak iki farklı başlıkta verilmiştir.

3.2.1.Alternatif hammaddelerin ve atıkların ergitici olarak kullanıldığı çalışmalar

- Youssef ve ark. (1998) duvar ve yer karosu massesinde soda camı kullanılmasıyla elde edilen numunelerin mekanik dayanımlarını ve mikroyapılarını incelemişlerdir. Yapılan incelemeler sonucunda sırsız yer karosu bünyeye %33,33 soda camı ilavesinde 1100°C /1 saat süreli pişirim ile elde edilen mekanik özelliklerin standart değerler ile benzer olduğu tespit

edilmiştir.

- Crespo ve Rincon (2001) fırındaki uçucu küllerin ve granit atıklarının porselen stoneware reçetesinde kullanımı üzerine çalışmalar yapmışlar ve geliştirdikleri reçetenin mekanik ve fiziksel özelliklerinin standart değerler ile benzer olduğu tespit edilmiştir.
- Matteucci ve ark. (2002) porselen stoneware karolarda feldispatın yerine soda kireç camı kullanmışlar ve %5'in daha altında soda kireç camı ilavesinin pişirim esnasında kuvarsın daha etkili bir şekilde erimesini ve müllitin bir kısmının çözünmesini sağlayarak sinterleme kinetiğini hızlandıran bir etki gösterdiğini belirlemişlerdir.
- Mukhopadhyay ve ark. (2003) yapıdaki talk oranının %3'ü geçmemesi şartıyla stoneware masselerde belirli oranda talk/feldspat karışımının pişirme sıcaklığında düşüşe ve eğilme mukavemetinde artışa sebep olduğunu belirlemişlerdir.
- Baran ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada anortit oluşum sıcaklığına kaolin-volastonit karışımında bor içeren fritlerin etkisini araştırmışlar ve kurşunlu veya kurşunsuz bor içeriğine sahip fritlerin anortit oluşum sıcaklıklarını 100°C civarında düşürdüğünü belirlemişlerdir.
- Brangça ve Bergmann (2004) geleneksel porselen masselerde feldispatın yerine soda kireç cam atıklarını kullanmışlar ve pişirme sıcaklığının 1340 °C'den 1240 °C'ye düştüğünü belirlemişlerdir. Elde edilen massenin dar bir sinterlenme aralığına sahip olması ve düşük mukavemet göstermesi ürünün negatif yönüyken, maliyet açısından pazardaki porselen masselerin yerini alabilecek düzeydedir.
- Dana ve ark. (2004a) porselen karo bünyesi içerisinde kuvars ve feldispat azaltılarak yerine belirli oranlarda yerine uçucu kül ve fırın cürufü kullanmışlar ve oluşturulan numunelerin standart karoya göre daha düşük sıcaklıkta sinterleştiğini tespit etmişlerdir
- Tucci ve ark. (2004) porselen stoneware karolarda ağırlıkça %5 ila 20 arasında albit azaltılıp yerine soda kireç camı koyulmuştur. Massede % 10 albit yerine % 10 cam kullanılan bünyede sinterleşme sıcaklığını azaltması ve mikroyapısal olarak daha homojen bir yapı elde edilmesi sebebiyle mekanik özelliklerin geliştiğini ortaya koymuşlardır.
- Dana ve ark. (2005) %45 kaolinik kil, %30 feldspat ve %25 kuvarstan oluşan üç porselen bileşimine, kütle olarak %5-20 oranında fırın cürufu ilave edilmiş ve bileşimin sinterleşme sıcaklığının düştüğü görülmüştür. Atıkların kullanımıyla bünyede anortit fazının geliştiği tespit edilmiştir.
- Esposito ve ark. (2005) porselen ve stoneware karolarda potasyum feldispat yerine nefelin

siyenit ekleyerek bünyenin daha kısa sürede sinteleşmesini ve daha iyi mekanik özelliklere sahip olmasını sağlamışlardır.

- Karamanov ve ark. (2006) sert porselen bünye reçetesi içerisine %15 oranında pişmiş sırlı porselen atığı eklenmiştir. Yapılan çalışma porselen atığının bünyeye ilavesi ile pişirim sıcaklığının düşütüğünü göstermiştir.
- Tulyaganov ve ark. (2006) Li_2O ilavesinin %1,5'i aşmamak şartıyla pişirme sıcaklığını azalttığını belirlemişlerdir.
- Kurama ve ark. (2007) duvar karosunda bor atıklarını kullanarak, 1170°C 'de pişirime tabii tutmuşlardır ve sinterleşmede standart bünyeye göre iyileşme olduğu tespit edilmiştir. Buna paralel olarak bor atığı içeren bünyenin standart bünyeye göre daha gelişmiş fiziksel özelliklere sahip olduğunu tespit etmişlerdir.
- Raimondo ve ark. (2007) porselen stoneware karolarda sodyum feldispat yerine TV/PC katot tüp ve ekran cam atıkları eklemişlerdir. Katot tüp cam atıkları eklenen masselerin maksimum densifikasyon sıcaklığını ve gerekli aktivasyon enerjisini azalttığını tespit etmişlerdir.
- Rambaldi ve ark. (2007) porselen stoneware yer karosu bünye reçetesi içerisinde feldispat azaltılarak yerine soda kireç camı ve bir miktar kil ilave edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda yeni oluşturulan reçetenin pişirim sonrası deformasyonunun standart reçeteye göre daha düşük olduğu görülmüştür.
- Pontikes ve ark. (2007a) kil karışım bünyeleri içerisine Bayer prosesi sonucu oluşan boksit atıklarını eklemişler ve karışımın sinterleşme sıcaklığının düştüğünü ve pişme küçülmesinin arttığını tespit etmişlerdir.
- Pontikes ve ark. (2007b) kil karışım bünyelerinde soda kireç cam atığı kullanımının sinterleşme sıcaklığını düşürdüğü ve kullanılan camın tane boyutunu küçültmenin daha erken derecelerde sinterleşmeyi tetiklediği tespit edilmiştir.
- Torres ve ark. (2007) porselen stoneware yer karosu masselerinde granit ve kuvarsitin kesme ve parlatma atıklarının kullanımını araştırmışlardır. Standart reçete ile karşılaştırıldığında atık içerikli reçetelerin mukavemet değerinin 3 kata kadar arttığı ve su emme değerinde iyileşme olduğu tespit edilmiştir.
- Tucci ve ark. (2007) porselen stoneware karolarda sodium feldispat yerine spodümen kullanımını incelemişlerdir ve spodümenin sinterleme sıcaklığını düşürdüğünü tespit

etmişlerdir.

- Tulyaganov ve ark. (2007) masseye %5-8 oranında ZnO'li sır ilavesi yaparak pişirim sıcaklığını azaltmışlar, bünyenin sinterleşme aralığını genişletmeyi ve daha beyaz bir bünye elde etmeyi başarmışlardır.
- El-Maghraby vd. (2011) stoneware karolarda ergitici olarak granit kullanımı üzerine çalışmalar gerçekleştirerek granitin karo bünyelerinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.
- Dal Bo ve ark.(2014) yaptıkları çalışmada engop bileşimlerinde geri dönüştürülmüş cam kullanımını ve etkilerini matematiksel model kullanarak açıklamışlardır.
- Kim vd. (2015) yaptıkları çalışmada alümina-borosilikat içerikli LCD camları porselen sağlık gereçleri reçetesinde feldispatlar yerine ergitici olarak kullanmışlar ve LCD camların öğütülerek bünye reçetesi içerisinde kullanımının hem enerji hem de hammadde maliyeti açısından pozitif etki sağladığını belirtmişlerdir.
- Kim vd. (2016) çalışmalarında seramik karolarda geleneksel feldispatın yerini alan bir ergitici malzeme olarak LCD atık camın kullanımını incelenmişlerdir. Çalışmalar sonucunda yeni oluşturulan bünyede su emme ve termal genleşme katsayısı gibi özelliklerin, LCD atık cam ilavesinden olumlu yönde etkilendiği tespit edilmiş olup, sinterlenmiş bünyedeki müllit içeriği neredeyse değişmediği görülmüştür.
- Adediran ve ark. (2021) kil ve atık bazlı yapı seramiklerinin üretiminde cam yününün eritici ajan olarak yeniden kullanımı incelemişlerdir ve yaptıkları çalışmalar sonucunda cam yününün seramik üretiminde ergitici olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

3.2.2.Bor türevleri kullanılarak yapılan çalışmalar

- Genç, vd., (1998) gerçekleştirdikleri çalışmalarında yüksek ısı genleşmeye sahip bor atıklarının fayans sırında doğrudan kullanılmasının mümkün olmadığını ancak ısı genleşmeyi azaltacak şekilde kompozisyon oluşturulması halinde bu atıkların sır hammaddesi olarak fayans reçetesinde kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir.
- Karasu, vd., (2002) çalışmalarında, Etibor Kırka Boraks Tesisleri 'nden temin edilen bor atığının duvar karosu masse karışımında çeşitli oranlarda ergitici olarak kullanılmasının massenin farklı özellikleri üzerindeki etkisini incelemiş ve endüstriyel şartlarla alakalı massede herhangi bir soruna sebep olmadan % 10'a seviyesine kadar kullanılabileceğini tespit etmişlerdir.

- Emrullahoğlu, vd., (2002) çalışmalarında, yer karosu bünyesine % 2,5, % 5, ve % 7.5 eklenen Etibor Kırka Boraks Tesisi Atığının yer karosunun özelliklerine etkilerini analiz etmişler ve boraks atığı katkısının massenin fiziksel özelliklerini büyük oranda iyileştirdiğini belirtmişlerdir.
- Sağlam, (2003) çalışmasında Kırka bor atığını farklı oranlarda kaolin, kuvars ve feldspat ile harmanlayarak kalsinasyon işlemi sonrası farklı döküm kompozisyonlar oluşturmuştur. %67,5 oranında bor atığı ihtiva eden masseler oluşturmuş daha sonra bu masseleri sert porselen bünye reçetesi içerisine %2, %4, %6, %8 ve %10 oranlarında eklemiştir. Oluşturulan numunelere deformasyon, kuru mukavemet, çekme, gözeneklilik ve su emme deneyleri yapılmıştır. Sonuç olarak bor atığının sert porselen bünyelere eklenebileceği fakat deformasyon mekanizması üzerine çalışmalar yapılması gerektiği belirtilmiştir.
- Elmas, (2003) çalışmasında borik asit ve boraks pentahidratın sofraya eşyası masselerinde çamurun reolojisi ve sinterleşme davranışı üzerindeki etkilerini incelemiştir. Deneyler sonucunda borlu bileşiklerin çamur reolojisi olumsuz etkilendiğini ve bor katkılı bünyelerin standart bünyelere göre daha erken sinterleştiğini tespit etmiştir.
- Kurama, vd., (2006) çalışmalarında bor atıklarının terracotta yer karosunda sinterleşmeye etkilerini analiz etmişlerdir. Çalışmalarında bor atıklarının yer karosunda kullanılabileceğini ve bor atığının daha hızlı vitrifikasyonu sağladığını belirtmişlerdir.
- Karaağaç, (2006) yaptığı çalışmada stoneware ve su emme oranı stoneware masseden daha yüksek olan iki farklı masseye ergiticiler ekleyerek son ürünün teknik özellikleri iyileştirilmeye çalışmıştır. Yaptığı çalışma ile dolomit, kalsit, bor atıklarının ve kemik külünün iki farklı masse için de sinterleşme sıcaklığını düşürerek porozitenin azalması ile mukavemet değerinde arttırdığını tespit etmiştir.
- Yet, (2007) çeşitli ergiticiler kullanarak alternatif yer karosu kompozisyonlarının geliştirilmesini hedeflemiş, kullanılan ergiticilerin reoloji ve sinterlenme davranışına etkilerini analiz etmiştir. Yaptığı çalışmada sabit bir kompozisyona % 3 oranında talk ve manyezit ilave etmiş, aynı karışıma ağırlıkça çeşitli miktarlarda (maks. % 1) borik asit ve eşit oranda bor oksit getirecek miktarda boraks penta hidrat eklemiştir. Yaptığı çalışma sonucunda farklı ergiticiler kullanılarak arzu edilen teknik özelliklerde ve ekonomik yer karosu masselerinin geliştirilebileceğini belirtmiştir.
- Olum, vd., (2010) çalışmalarında, Çan Termik Santrali'nden temin edilen uçucu küllerin ve Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinden temin edilen bor atığının uygun oranlarda

harmanlayarak duvar karosu içerisinde seramik malzemesi olarak kullanılıp kullanılmayacağını araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre bor atığı kullanılan numunelerin duvar karosu hammaddesi olarak kullanılabileceğini belirlemişlerdir.

- Çelik (2015), yaptığı çalışmada duvar karosu massesi geliştirmek amacıyla Kırka boraks madeninin (BW) eritme ünitesi atığını massede mermer oranını düşürerek çeşitli oranlarda eklemiştir. Çalışma sonucunda massenin sinterleme sıcaklığının düştüğü tespit edilmiştir.
- Akpınar ve vd. (2017), çalışmalarında kaolin, kuvars ve potasyum feldispat karışımları içeren sulu süspansiyon kullanılarak slip döküm yolu ile hazırlanan sert porselen bünyede kalsine kolemanitin sinterleme yardımcısı olarak kullanımı araştırmışlardır. Çalışmalar sonucunda porselen formülasyonlarının, ağırlıkça %1 kalsine kolemanit ilavesi ile kalitesinden ödün vermeden yaklaşık pişirme sıcaklığında 50°C'lik bir azalmaya yol açtığını belirtmişlerdir.
- Genç ve Kurt (2017), boraks atığının aventurin sır reçetelerinde kullanımını incelemişlerdir. Yaptıkları analizler sonucunda boraks atığının yanında sülyen, üleksit sodyum feldspat ve kuvars kullanmışlar ve boraks atıklarının, bakır, demir ve krom aventurini sır reçetelerine eklenebileceğini belirtmişlerdir.
- Çiçek vd. (2018) gerçekleştirdikleri deneylerde borik asitin yerine kolemanit zenginleştirme atığını frit üretmek amacıyla kullanılmışlar ve ürettikleri bu fritleri kullanarak sır üretimi yapmışlardır. Ürettikleri sırların, yeterli yüzey aşınması, kimyasal direnç, ısı şok dayanımı ve lekelenme gibi özellikler gösterdiğini belirtmişlerdir.
- Zanellia vd. (2019), yaptıkları çalışmada maden cevherlerinin zenginleştirilmesi sonrasında elde edilen bor içerikli karışımın vitrifiye karolarda kullanılabilirliğini araştırmışlar ve %10'a kadar karo massesine ilave etmişlerdir. Çalışma sonucunda kullanılan atığın masseye %5'e kadar eklenmesinin pişirim sıcaklığını düşürdüğünü belirlemişlerdir.
- Hernanez vd., (2020), yaptıkları çalışmalarında borik asit ilavesinin %5'e kadar lik bazlı bünyeye ilavesinin yapıdaki poroziteyi düşürdüğünü belirtmişlerdir.
- Cengizler (2021), çalışmasında kalsinasyon sıcaklığının ham kolemanit atığı özelliklerine ve kalsine edilmiş atığın duvar karosu üretimi üzerindeki etkileri araştırmıştır. 500°C ile 800°C arasında kalsine edilmiş %11,24 B₂O₃ içeren atık, duvar karosu içerisine çeşitli oranlarda ilave edilerek pişirime tabii tutulmuştur. Çalışma sonucunda 800°C'de kalsine edilmiş kolemanit atığını duvar karosu içerisine %40 oranında ilavesinin 950°C'de

sinterlenmesi ile optimum mekanik değerlerin elde edildiği belirtilmiştir.

- Evcin ve Akpınar (2021), yaptıkları çalışmada kolemanit katkısının kordiyerit sitokiyometrisine uygun bileşimde hazırlanan karışımların camlaştırıldıktan sonraki kristalleşebilmeleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Kolemanitin %0, 1, 2 ve 3 seviyesinde eklenmesi ile elde edilen kompozisyonların camsı geçiş (T_g) ve kristalizasyon (T_c) sıcaklıklarını tespit etmişler ve sinterleşme sonrası cam-seramik faz yapısındaki değişimleri incelemişlerdir.



4. MATERYAL VE METOT

4.1. Kullanılan Ergiticiler

Reçetelerde ergitici olarak eklenen sodyum feldispat, B_2O_3 içeren frit ve sır atığının kimyasal içeriklerinin analizi SPECTRO IQ marka X-ışını floresans spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 4.1’de verilmektedir. Kullanılan ergiticiler piyasadan 45 mikron altı tane boyut dağılımına sahip olarak temin edilmiştir. Kullanılan sır atığı da aynı tane boyut dağılımına sahip olup, 45 mikronun altındadır. Ayrıca çalışmada ergitici olarak kullanılan sır atığı; porselen sırlama işlemi sırasında ürünlerden akan ya da sırlama işleminde makinelerde biriken sırlardan değil, sırlama sonrası ortamın yıkanması ile arıtma kanalına giden ve daha sonra atık havuzunda bekletilerek çeşitli kimyasalları aracılığı ile tekrar floküle edilerek kek haline getirilen arıtma kanalı atık sırlarından oluşmaktadır. Üretimde kullanılan ve ortamın temizlenmesi ile atık kanalına giden farklı kimyasal içeriğe ve farklı renklere sahip bu sırlar atık havuzunda birbirine karışır, üretimdeki ürünlerin sır rengine ve içeriğine göre kompozisyonda bir miktar değişme yaşanır. Bu sebeple bu sırların tekrar sır olarak kullanımı mümkün değildir fakat bu çalışma ile porselen bünye içerisinde kullanımının mümkün olup olmadığı incelenmiştir.

Tablo 4.1. Çalışmada Kullanılan Sodyum Feldispat, Sır Atığı ve Fritin Kimyasal Analizi

Bileşik	Sodyum Feldispat (%)	Sır Atığı (%)	Frit (%)
Ateşte kayıp: LOI	0,11	9,33	-
Fe_2O_3	0,04	0,332	0,25
ZrO_2	-	0,97	0,18
CaO	1,42	6,10	7,36
ZnO	-	0,65	0,26
TiO_2	-	0,179	0,11
Al_2O_3	20,40	17,04	10,78
SiO_2	67,81	54,72	55,47
MgO	0,05	1,56	0,28
K_2O	0,01	1,53	2,46
Na_2O	10,07	1,12	3,18
B_2O_3	-	-	19,40
SO_3	-	-	0,06

4.2.Reçetlerin Hazırlanışı

Farklı ergitici içeriklerine sahip porselen reçeteler hazırlanırken sodyum feldispat ergitici içerikli reçetede sodyum feldispat oranı %25 ila %35 arasında seçilen sabit bir oranda tutulmuş, bor içerikli frit ve sır atığı bu sabit reçetede Na-feldispat oranı düşürülüp yerine bor içerikli frit veya sır atığı eklenerek oluşturulmuştur. Reçetele hammaddelerinin içeriğindeki nem oranı Kern Mlb 50-3 marka cihaz kullanılarak ölçümüştür. Kuru madde miktarının belirlenmesi sonrası, reçetede kullanılan hammaddeler bilyalı değirmenlerde sulu olarak öğütülmüştür. Hammaddenin nemli olarak reçetede oranı Denklem 4.1. yardımıyla belirlenmiştir.

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

Değirmenlerde öğütülerek karıştırılan çamur reçeteleri Horiba LA-960V2 marka cihaz kullanılarak tane boyut dağılımı ölçümüne tabii tutulmuştur. D(90) değeri 25-30 mikron aralığına geldiğinde öğütme işlemi sonlandırılmış ve çamur 105 µm elek açıklığına sahip eleklerden geçirilmiştir. Çamurların yoğunluk değerlerinin ölçümünde piknometre kullanılmış ve denklem 4.2 verilen formül ile yoğunluk hesabı yapılmıştır.

$$\rho = \frac{(C-A)}{([B+(C-A)]-D)} \quad (4.2)$$

Burada; A: Boş piknometre ağırlığı, B: suyla dolu piknometre ağırlığı, C: Piknometre + numune ağırlığı D: piknometre + su + numune ağırlığı'dır.

İstenilen litre ağırlık değerleri elde edildikten sonra çamurun akış hızını 23-27 saniye arasında ayarlayabilmek için deflokülan ilave edilmiştir. Çamur akış değerleri fordcup ile ölçülmüştür.

Çamur istenilen reolojik değerlere getirilince alçı döküm yöntemi ile mukavemet çubukları, deformasyon çubukları ve 5 cm. x 5 cm. plakalar şekillendirilmiştir. Kalıplara dökülen çamur yeterli et kalınlığına ulaştığında (yaklaşık 35-40 dk.) kalıplardan çıkarılarak şekillenen ürünlere rötuş işlemi yapılmıştır.

Yaklaşık 4 saat oda koşullarında kuruyan ürünler içerisindeki fiziksel suyun uzaklaştırılması amacıyla İdillab marka etüvde 110°C'de 6 saat süreyle kurutulmuştur.

Kurutma sonrası ürünler parametrelerde verilen sıcaklık ve sürelerde, oksidatif atmosferde pişirilmiştir.



Şekil 4.1. Gazlı sinterleme fırını.

4.3. Ortogonal Deney Tasarımının Belirlenmesi

Çalışmamızda; porselen bünyede sodyum feldispat, sırlama prosesinde ortaya çıkan sır atığı ve B_2O_3 içeren frit, ergitici olarak kullanılmıştır ve Taguchi metodu kullanılarak 3 değişik ergitici içeren masselerin en uygun üretim koşulları tespit edilmiştir. Deneylerde farklı ergitici içerikli porselen masselerin optimum seviyelerinin belirlenmesinde 4 parametre ve bu 4 parametre için 4 seviye olmak üzere L_{16} (4^4) Taguchi faktöriyel fraksiyonel deney tasarımı planı seçilmiştir, Tablo 4.2 parametreler ve seviyeleri, Tablo 4.3 ise deney planını göstermektedir.

Tablo 4.2. Tasarımın Parametre ve Seviyeleri

	Parametreler	Seviyeler			
		1	2	3	4
A	Piştirim Sıcaklığı (°C)	1210	1230	1250	1270
B	Çamur Yoğunluğu (gr/lt)	1700	1730	1760	1670
C	Ergitici Oranı (%)	3	5	7	10
D	Piştirim Süresi (Saat)	5	6	7	8

Tablo 4.3. Tasarımın Deney Planı

DENEY NO	A	B	C	D	SICAKLIK (°C)	FRİT/SIR ATIĞI ORANI (%)	ÇAMUR YOĞUNLUĞU (G/LT)	PIŞIRIM SÜRESİ (SAAT)
1	1	1	1	1	1210	3	1700	5
2	1	2	2	2	1210	5	1730	6
3	1	3	3	3	1210	7	1760	7
4	1	4	4	4	1210	10	1670	8
5	2	1	2	3	1230	3	1730	7
6	2	2	1	4	1230	5	1700	8
7	2	3	4	1	1230	7	1670	5
8	2	4	3	2	1230	1	1760	6
9	3	1	3	4	1250	3	1760	8
10	3	2	4	3	1250	5	1670	7
11	3	3	1	2	1250	7	1700	6
12	3	4	2	1	1250	10	1730	5
13	4	1	4	2	1270	3	1670	6
14	4	2	3	1	1270	5	1760	5
15	4	3	2	4	1270	7	1730	8
16	4	4	1	3	1270	10	1700	7

Tablo 4.4.'de gösterilen X_0 seviyesindeki masse Sodyum feldispatın %25-%30 aralığında sabit bir değerde kullanıldığı standart bir yumuşak porselen massesidir. Seviye 1-2-3-4 olarak gösterilen masselerse X_0 (Standart bir yumuşak porselen massesi) massesinden Tablo 4.4'de belirtilen oranlarda sodyum feldispat eksiltilmesi ve yerine eksiltilen oranda frit ya da sır atığı girilmesiyle elde edilmiştir.

Tablo 4.4. Masse reçeteleri ergitici oranları

	Reçete İçeriği	
X_0	Sodyum Feldispatlı	
Seviye 1	%3 Frit	%3 Sır Atığı
Seviye 2	%5 Frit	%5 Sır Atığı
Seviye 3	%7 Frit	%7 Sır Atığı
Seviye 4	%10 Frit	%10 Sır Atığı

Sodyum feldispatlı reçetenin ergitici oranı standart bir yumuşak porselen için geçerli olan %25 ila %30 arasında seçilen sabit bir değerdir. Literatürde sodyum feldispat içerikli yumuşak porselenlerin Na₂O oranları %8-12 arasında değerler alabilmektedir. Bu oranda Na₂O içeriğine sahip bir porselen üretmek için %25 ila %35 arası bir sodyum feldispatın reçeteye girilmesi gerekmektedir. Bu sebeple sodyum feldispat içerikli massenin içerisinde de %25 ila %35 arasındaki sabit bir değerde sodyum feldispat kullanılmaktadır ve bu oran deney tasarım planına göre değiştirilmemiştir. Frit ve Sır atığı içeren reçetelerde ise deney planına göre ergitici oranı değiştirilmiştir. Örneğin frit içerikli reçete için deney no 3'te masse reçetesi standart sodyum feldispatlı reçeteden %7 oranında sodyum feldispat çıkarılıp yerine %7 oranında frit reçete içerisine girilerek oluşturulmuştur.

4.4.Deney Numunelerine Uygulanan Testler

Pişirim sonrası numuneler; pişmiş mukavemet ölçümü, yarı saydamlık ve renk ölçümü, deformasyon ölçümü ve sertlik ölçümü gibi çeşitli farklı testlere tâbi tutulmuştur. Böylelikle elde edilen ürünlerin mekanik ve görsel özellikleri analiz edilerek optimum üretim şartları belirlenmiştir.

4.4.1.Pişmiş mukavemet ölçümü

100 mm boy'a ve 25 mm en'e sahip numunelerin pişmiş mukavemet hesaplamaları ASTM C 974 ‘‘Seramik Beyaz Eşyaların Eğme Özellikleri’’ standardına göre dikdörtgen eğme mukavemet formülü kullanılarak yapılmıştır.

$$M = 3PL / 2bd^2 \quad (4.3)$$

M= Eğme Mukavemeti (MPa)

P= Uygulanan Yük (N)

L= Mesnetler arası uzaklık (mm)

b= Numune genişliği (mm)

d= Numune kalınlığı (mm) (ASTM C 974).

4.4.2.Deformasyon ölçümü

Deformasyon ölçümü için 100mm x 7mm x 10mm boyutlarında çubuklar dökülmüş ve aparat yardımı ile uç noktalarından sabitlenmiştir. Pişirim sonrası çubuktaki eğilme kumpas yardımı ile ölçülerek değerler karşılaştırılmıştır.

4.4.3.Yarı saydamlık

Numunelerin yarı saydamlıklarını ölçmek amacıyla 15 cm çapta, 2,5-3 mm taban kalınlığında tabaklar üretilmiştir. Pişirim sonrası tabakların yarı saydamlığı TS EN 1184 “Gıdalarla temas halindeki malzemelerin; seramik parçaların yarı saydamlığı için test metodu” standardı metot A’ya göre ölçülmüştür. (TS EN 1184) Ölçüm sonucunda nicel bir değer elde etmek amacıyla yarı saydamlık değeri, TT Technic marka CVC1010a modeli cihaz kullanılarak tespit edilmiştir.

4.4.4.Renk değerlerinin ölçümü

Numunelerin renk analizleri CIE $L^*a^*b^*$ renk uzayına göre yapılmıştır. Analizlerde L değeri beyazlığı, a değeri kırmızılığı, -a değeri yeşilliği, b değeri sarılığı belirtirken -b değeri ise maviliği göstermektedir. CIE $L^*a^*b^*$ değerleri Konica Minolta CM 2600d marka cihaz kullanılarak ölçülmüştür.

4.4.5.Mikro sertlik ölçümü

Numunelerin mikro sertlik ölçümlerinin yapılabilmesi amacıyla 120-400-800 ve 1200 kum değerine sahip zımpara kâğıtları kullanılarak Metkon Forcipol 2V cihazı ile zımparalama ve parlatma işlemleri gerçekleştirilmiştir. İstenilen seviyede yüzey pürüzsüzlüğü sahip olan numunelerin Shimadzu HMV-2E mikro sertlik ölçüm cihazı kullanılarak vickers sertlik ölçüm yöntemine göre mikrosertlik değerleri ölçülmüştür.

4.5.Taguchi Metodu

Üretim süreçlerinin optimizasyon çalışmalarında, iyi planlanan ve analiz edilen prototip üretim deneyleri, üretilecek malzemelerin kalitesini arttırmada ve maliyeti düşürmede ayrıca daha sağlıklı bir analiz yapabilmek için ciddi bir fayda sağladığı için istatistiksel deney tasarımları oluşturulmaktadır. Zaman alan ve nispeten daha yüksek maliyeti olan klasik deney tasarımında; bir parametrenin etkisi analiz ederken, analiz edilen parametre haricindeki bütün parametreler sabitlenip, sadece incelenen parametre değiştirilmektedir. Farklı olarak istatistiksel deney tasarımında ise, birçok parametre birlikte sistemli bir şekilde değiştirilebilmektedir. Parametrelerin etkileri sağlıklı bir şekilde analiz edildiğinde, süreci kontrol etmek amacıyla gerekli müdahaleler yapılabilir (Şirvancı, 1997). İstatistiksel deney tasarımı metodlarından Taguchi Metodu, minimum deney gerçekleştirerek maliyeti en alt seviyede tutmak ilkesine dayanmakta olan bir yöntemdir (Taguchi, 1987). Bu metodun başka istatistiksel deney tasarımı metodlarından ayıran fark; bir deneye etki eden koşulları,

kontrol altında tutulabilen ve kontrol altında tutulamayan olarak iki kümede analiz etmesi ve birçok faktörü ikiden daha çok seviyede analiz etmeye olanak vermesidir.

Çoğunlukla ürünün ya da prosesin performansının karakteristiği nominal değer veya hedef değere sahip olmak zorundadır. Bunun amacı, hedef değer etrafındaki değişkenlikleri en aza indirmektir. Deney verileri aracılığıyla belirlenenecek en uygun çalışma şartları, değişik yerlerde veya değişik zamanda, bire bir aynı ya da benzer performans ölçümlerinin elde edilmesini sağlayabilmelidir. Bu amaçla kullanılacak optimizasyon şartı, Taguchi metoduna göre performans istatistiğidir. Parametrelerin optimum şartlarının belirlenmesinde aşağıda verilen performans istatistiği denklemleri kullanılır (Küçük, 2005).

Daha büyük daha iyi;

$$SN_L = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{1}{y^2} \right) \quad (4.4)$$

Daha küçük daha iyi;

$$SN_S = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n y^2 \right) \quad (4.5)$$

Burada;

n: deney tekrar sayısı,

y: parametrenin deneysel olarak bulunan değeridir.(burada y: genleşme oranı veya pişme kaybı vs.).

Hedef en yüksek değeri elde etmek ise, SN_L değerinin en yüksek olduğu parametre seviyeleri optimumdur. Hedef en düşük değere ulaşmak ise SN_S değerinin en düşük olduğu parametre seviyeleri optimumdur (Montgomery, 1991). Taguchi metodunda belirlenen optimum çalışma koşullarını veren performans değeri

$$Y_{it} = \mu + X_i + e_i \quad (4.6)$$

Eşitliği yardımı ile tahmin edilir.

Burada;

Y_{it} : i. deneyin tahmin edilen performans değeri,

X_i : i. deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu,

μ : ortalama ve e_i : deneysel hatadır.

Denklem (4.6), ilave modelin uygunluğunu tespit etmek amacıyla deneysel çıktıların kullanılmasıyla elde edilen bir tahmin sonucudur. Bu sebeple tahmin edilen hata için güven sınırlarının belirlenmesi gerekir (Phadke,1989). Tahmin edilen hata, gözlemlenen Y_{it} ile tahmini edilmiş olan $\hat{Y}_{it}$ arasındaki farka takabül eder. Tahmin edilen hatanın güven aralığı (S_e) aşağıda verilen eşitliklerin yardımıyla belirlenir.

$$S_e = \pm 2 \sqrt{\left(\frac{1}{n_0}\right) \sigma_e^2 + \left(\frac{1}{n_r}\right) \sigma_e^2} \quad (4.7)$$

$$\sigma_e^2 = \frac{\text{Hata kareleri toplamı}}{\text{Hata için serbestlik derecesi}} \quad (4.8)$$

$$\frac{1}{n_0} = \frac{1}{n} + \left[\frac{1}{n_{A_i}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{B_i}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{C_i}} - \frac{1}{n} \right] + \dots \quad (4.9)$$

Burada;

S_e : güven aralığı,

n : yapılan toplam deney sayısı,

n_r : teyit deneyinin tekrar sayısı ve n_{A_i} , n_{B_i} , n_{C_i} , ... A, B, C parametrelerinin i. seviyelerinin sayısıdır.

Tahmin edilen hatanın bu sınırların dışında olması durumunda, bu modelin uygun olmadığı varsayılır (Phadke, 1989).

Doğrulama deneyi, kontrol parametrelerinin aralarındaki etkileşimin tespiti için önemli bir araçtır. En uygun şartlarda tahmini yanıt, pratikte elde edilen yanıt ile eşleşmediğinde, etkileşimlerin önemli olduğu anlaşılmış olur. Tahmini yanıt, gözlemlenen yanıtla tutarlıysa, bu etkileşimler muhtemelen önemsizdir ve toplamsal modelin iyi bir yaklaşım olduğu anlaşılabılır (Phadke ve ark.1983).

5 ARAŞTIRMA SONUÇLARI

5.1. Farklı Ergiticilerle Porselen Masse Üretiminde Optimum Şartların Belirlenmesi

Farklı ergiticiler ile porselen masse üretiminde optimum şartların belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda kullanılan parametrelerin, renk ve yarı saydamlık, pişmiş mukavemet, deformasyon ve seramik bünyelerin mikrosertlikleri, üzerine etkileri incelenmiştir.

5.1.1. Parametrelerin renk ve yarı saydamlık üzerine etkileri

Renk ve yarı saydamlık çalışmalarının deney planları ve araştırma sonuçları sodyum feldispat içeren masseler için Tablo 5.1, frit içeren masseler için Tablo 5.2 ve sır atığı içeren masseler için Tablo 5.3’da görülmektedir.

Tablo 5.1. Sodyum Feldispatlı Reçetelerin Tasarımının deney planı ve sonuçları

Deney No	A	B	C	D	Renk Değerleri (C.I.E)			Yarı saydamlık (lux)
					L	A	B	
1	1	1	1	1	92,2	1,44	5,02	28,6
2	1	2	2	2	92,4	1,33	4,70	37,7
3	1	3	3	3	92,65	1,41	4,82	40,1
4	1	4	4	4	92,23	1,47	4,94	43,5
5	2	1	2	3	91,12	1,32	4,54	83,5
6	2	2	1	4	90,98	1,27	5,04	83,3
7	2	3	4	1	91,65	1,15	4,28	44,4
8	2	4	3	2	91,68	1,35	4,75	45,1
9	3	1	3	4	91,33	1,02	4,48	85,4
10	3	2	4	3	91,35	1,22	4,12	74,8
11	3	3	1	2	91,28	1,08	4,22	81,3
12	3	4	2	1	91,9	1,12	4,74	80,7
13	4	1	4	2	91,12	1,15	4,15	88,6
14	4	2	3	1	90,29	1,15	4	73,2
15	4	3	2	4	91,35	1,28	4,19	101,7
16	4	4	1	3	90,98	1,28	4,25	109,7

Tablo 5.2. Fritli Reçetelerin deney planı ve sonuçları

Deney No	A	B	C	D	Renk Değerleri (C.I.E)			Yarı saydımlık (lux)
					L	A	B	
1	1	1	1	1	91,75	1,18	4,55	62,48
2	1	2	2	2	91,8	1,31	4,61	76,9
3	1	3	3	3	91,41	1,28	4,85	71,5
4	1	4	4	4	91,23	1,23	4,71	87,4
5	1	5	5	5	91,61	1,09	4,33	105,5
6	2	1	2	3	90,72	1,54	4,38	100,6
7	2	2	3	4	91	1,23	4,53	80
8	2	3	4	5	91	1,18	4,65	97,3
9	2	4	5	1	90,85	1,17	4,43	97,5
10	2	5	1	2	91,22	1,02	4,22	81,1
11	3	1	3	5	91,22	1,28	4,28	89,3
12	3	2	4	1	90,94	1,12	4,86	110,4
13	3	3	5	2	90,29	1,22	4,05	103,6
14	3	4	1	3	90,79	1,04	4,03	124,7
15	3	5	2	4	90,15	1,25	4,68	132,2
16	4	1	4	2	90,65	1,21	4,3	121

Tablo 5.3. Sır Atıklı Reçetelerin Tasarımının deney planı ve sonuçları

Deney No	A	B	C	D	Renk Değerleri (C.I.E)			Yarı saydımlık (lux)
					L	A	B	
1	1	1	1	1	90,75	0,87	3,78	18,1
2	1	2	2	2	90,45	0,69	3,53	11,7
3	1	3	3	3	88,68	0,51	3,12	11,4
4	1	4	4	4	88,35	0,21	3,15	11,6
5	1	5	5	5	90,45	0,85	3,52	40,41
6	2	1	2	3	88,47	0,76	3,5	22,21
7	2	2	3	4	88,65	0,64	3,07	9,4
8	2	3	4	5	87,56	0,31	2,88	13,1
9	2	4	5	1	89	0,87	4,09	56,2
10	2	5	1	2	88,16	0,7	4,08	35,5
11	3	1	3	5	87,25	0,38	3,59	28,9

12	3	2	4	1	86,6	0,22	2,6	12,5
13	3	3	5	2	88,9	0,49	2,96	70,6
14	3	4	1	3	88,87	0,38	2,24	65,3
15	3	5	2	4	87,56	0,64	2,83	50,8
16	4	1	4	2	86,33	0,77	2,5	34,6

5.1.1.1.İstatistiksel Hesaplamalar

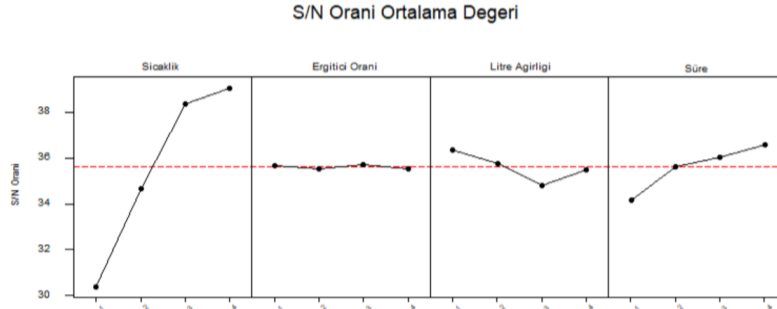
İstatistik hesaplamalarda ve analizlerde MINITAB 13 programı kullanılmıştır. Sodyum feldispat, bor içerikli frit ve sır atığı olmak üzere 3 farklı ergitici içermekte olan reçetelerin pişirme işlemi sonrasında yarı saydamlıklarının en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyeleri bulunurken Denklem 4.4'ten yararlanılmıştır. Yarı saydamlık değerini en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyelerini belirlemek amacıyla Tablo 5.1, 5.2 ve 5.3'teki değerler kullanılarak Denklem 4.4' kullanılarak SN_L değerleri bulunmuştur. Bu SN_L değerleri kullanılarak parametre seviyeleri için marjinal ortalama performans istatistiği değerleri (SN_{ort}) hesaplanmıştır ve sonuçlar Şekil 5.1, 5.2 ve 5.3'te grafik şeklinde gösterilmiştir. SN_{ort} değerinin maksimum olmasını sağlayan parametre seviyelerinin performans değerlerinin tahmini için Denklem 4.4'ten yararlanılmıştır.

Şekil 5.1.'e bakıldığında sodyum feldispat içeren reçetenin SN_{ort} değerinin en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyelerinin A_4 , B_3 , C_1 , ve D_4 olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumda yarı saydamlığın en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyeleri de A_4 , B_3 , C_1 , ve D_4 olması gerekir. Böylece en uygun koşullar; pişirme derecesinin $1270^{\circ}C$, sodyum feldispat oranı sabit, çamur yoğunluğunun 1700 g/L ve pişirme sürenin 8 saat olduğu durumdur. Bütün bu koşullar sonucunda tahmini yarı saydamlık değerinin 125,21 lux ve deneyler sonucu elde edilen değer ise 117 lux olduğu tespit edilmiştir.

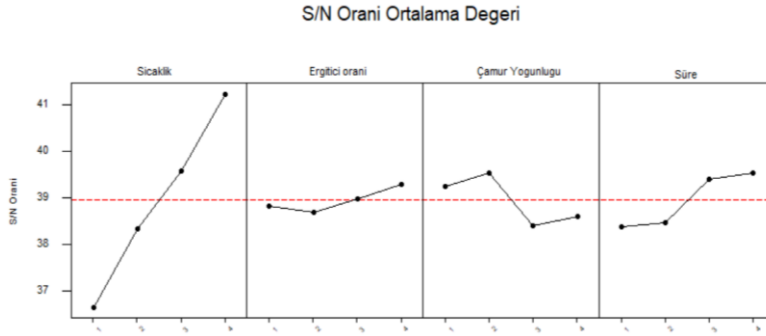
Şekil 5.2.'e bakıldığında frit içeren reçetenin SN_{ort} değerinin en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyelerinin A_4 , B_4 , C_2 , ve D_4 olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumda yarı saydamlığın en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyeleri de A_4 , B_4 , C_2 ve D_4 olması gerekir. Böylece en uygun koşullar; pişirme derecesinin $1270^{\circ}C$, frit oranının %10, çamur yoğunluğunun 1730 g/L ve pişirme sürenin 8 saat olduğu durumdur. Bütün bu koşullar sonucunda tahmini yarı saydamlık değerinin 135,47 lux ve deneyler sonucu elde edilen değer ise 113,2 lux olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 5.3.'e bakıldığında porselen sır atıkarı içeren reçetenin SN_{ort} değerinin en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyelerinin A_4 , B_1 , C_1 , ve D_4 olduğu anlaşılmaktadır. Bu

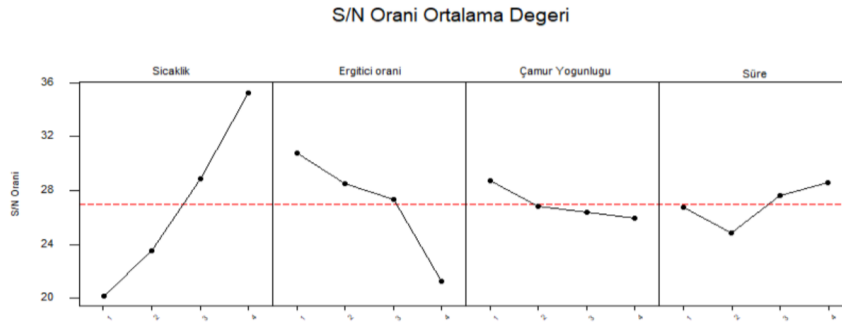
durumda yarı saydamlığın en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyeleri de de A₄, B₁, C₁, ve D₄ olması gerekir. Böylece en uygun koşullar; pişirme derecesinin 1270°C, sır atıkları oranının %10, çamur yoğunluğunun 1700 g/L ve pişirme sürenin 8 saat olduğu durumdur. Bütün bu koşullar sonucunda tahmini yarı saydamlık değerinin 78,8 lux ve deneyler sonucu elde edilen değerin ise 75,96 lux olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.1. Sodyum feldispatlı massenin yarı saydamlık değeri için parametre seviyelerine göre SN_{ort} değerleri



Şekil 5.2. Fritli massenin yarı saydamlık değeri için parametre seviyelerine göre SN_{ort} değerleri



Şekil 5.3. Sır atıklı massenin yarı saydamlık değeri için parametre seviyelerine göre SN_{ort} değerleri

Tablo 5.4. Deneylerde optimum çalışma şartları, gözlemlenen ve tahmin edilen yarı saydamlık değerleri

	Sodyum feldispatlı massenin yarı saydamlık değeri (Lux)		Fritli massenin yarı saydamlık değeri (Lux)		Sır atıklı massenin yarı saydamlık değeri (Lux)	
Parametreler	Değer	Seviye	Değer	Seviye	Değer	Seviye
A: Pişirim Sıcaklığı (°C)	1270	4	1270	4	1270	4
B: Ergitici Oranı (%)	7	3	10	4	3	1
C: Çamur Yoğunluğu (g/L)	1700	1	1730	2	1700	1
D: Pişirim Süresi (Saat)	8	4	8	4	8	4
Gözlemlenen değer (Lux)	117,0		113,2		75,96	
Tahmin edilen değer (Lux)	125,21		135,47		78,8	
Güven aralığı (Lux), Se	$\pm 27,67$ (97,54-152,88)		$\pm 33,15$ (102,32-168,62)		$\pm 24,95$ (53,85-103,75)	

Tablo 5.5. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (Sodyum feldispatlı masse için)

Parametreler		Serbestlik Derecesi SD _i	Kareler Toplamı SS _i	Kareler Ortalaması MS _i	F _{Deneyssel}	Etkinlik
A	Pişirim Sıcaklığı (°C)	3	16908,3	5636,09	41,40	Etkin
B	Ergitici Oranı (%)	3	103,3	34,33	0,25	Etkin Değil
C	Çamur Yoğunluğu (g/L)	3	781,9	260,65	1,91	Etkin Değil
D	Pişirim Süresi (Saat)	3	2124,1	708,05	5,20	Etkin
	Hata	19	2586,8	136,15		
	Toplam	31				

$$F_{\text{Tablo}(3,19)_{0,95}}=3,13, \quad F_{\text{Tablo}(3,19)_{0,99}}=5,01$$

Tablo 5.6. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (Fritli masse için)

Parametreler		Serbestlik Derecesi SD _i	Kareler Toplamı SS _i	Kareler Ortalaması MS _i	F _{Deneyssel}	Etkinlik
A	Pişirim Sıcaklığı (°C)	3	9756,8	3252,28	16,64	Etkin
B	Ergitici Oranı (%)	3	199,3	66,43	0,34	Etkin Değil
C	Çamur Yoğunluğu (g/L)	3	846,0	282,00	1,44	Etkin Değil
D	Pişirim Süresi (Saat)	3	725,0	241,67	1,24	Etkin Değil

Hata	19	3712,9	195,42		
Toplam	31	15240,1			

$$F_{Tablo(3.19)_{0,95}}=3,13, F_{Tablo(3.19)_{0,99}}=5,01$$

Tablo 5.7. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (Sır atıklı masse için)

Parametreler	Serbestlik Derecesi SD _i	Kareler Toplamı SS _i	Kareler Ortalaması MS _i	F _{Deneyssel}	Etkinlik
A Pişirim Sıcaklığı (°C)	3	11828,3	3942,77	35,63	Etkin
B Ergitici Oranı (%)	3	2543,9	847,97	7,66	Etkin
C Çamur Yoğunluğu (g/L)	3	203,1	67,69	0,61	Etkin Değil
D Pişirim Süresi (Saat)	3	537,1	179,05	1,62	Etkin Değil
Hata	19	2102,7	110,67		
Toplam	31	17215,1			

$$F_{Tablo(3.19)_{0,95}}=3,13, F_{Tablo(3.19)_{0,99}}=5,01$$

Parametrelerin etkinlikleri, deneyler sonucu elde edilen $F_{Deneyssel}$ değeriyle F_{Tablo} değerlerinin karşılaştırılması ile belirlenmiştir. Eğer $F_{Deneyssel} > F_{Tablo}$ ise, ilgili parametrenin performans değerinde etkili olduğu sonucuna ulaşılır. Eğer $F_{Deneyssel} < F_{Tablo}$ ise parametrenin performans değerinde etkin olmadığı sonucuna ulaşılır. Sodyum feldispat içeren massenin, frit içeren massenin ve sır atığı içeren massenin tasarım deneyleri için gerçekleştirilen varyans analiz tabloları Tablo 5.5’te, Tablo 5.6’da ve Tablo 5.7’de verilmiştir.

Tablo 5.5’ e bakıldığında Sodyum feldispat içeren masseye yapılan deneylerde %95 güven seviyesi için en yüksek etkinliğe sahip parametrenin pişirme sıcaklığı ve daha sonraki etkin parametrenin ise pişirim süresi olduğu, diğer iki parametrenin etkisinin olmadığı yada çok düşük seviyede etkisinin olduğu $F_{Deneyssel}$ verilerinin F_{Tablo} verileriyle karşılaştırılmasıyla anlaşılmaktadır. Firit içeren massede en etkin parametre pişirim sıcaklığı olup Tablo 5.6’da verilmiştir. Tablo 5.7’e bakıldığında sır atığı içeren massede en etkili parametrenin pişirim sıcaklığı olduğu anlaşılmaktadır.

5.1.2. Parametrelerin pişmiş mukavemet üzerine etkileri

Pişmiş mukavemet çalışmalarının deney planları ve araştırma sonuçları sodyum feldispat içeren masseler için Tablo 5.8, frit içeren masseler için Tablo 5.9 ve sır atığı içeren masseler için Tablo 5.10’da verilmiştir.

Tablo 5.8. Sodyum feldispatlı reçetelerin tasarımının deney planı ve sonuçları

DENEY NO	A	B	C	D	Mukavemet 1 (kgf/cm ²)	Mukavemet 2 (kgf/cm ²)
1	1	1	1	1	567,62	583,55
2	1	2	2	2	528,3	414,11
3	1	3	3	3	562,51	434,65
4	1	4	4	4	435,1	405,19
5	2	1	2	3	450,33	498,5
6	2	2	1	4	491,68	447,29
7	2	3	4	1	438,43	482,39
8	2	4	3	2	529,98	431,23
9	3	1	3	4	452,63	461,33
10	3	2	4	3	572,85	522,58
11	3	3	1	2	465,86	483,77
12	3	4	2	1	443,62	385,08
13	4	1	4	2	432,4	305,8
14	4	2	3	1	417,33	367,41
15	4	3	2	4	378,42	451,4
16	4	4	1	3	444,81	548,01

Tablo 5.9. Fritli reçetelerin deney planı ve sonuçları

DENEY NO	A	B	C	D	Mukavemet 1 (kgf/cm ²)	Mukavemet 2 (kgf/cm ²)
1	1	1	1	1	528,15	595,94
2	1	2	2	2	554,7	445,23
3	1	3	3	3	458	439,82
4	1	4	4	4	446,9	429,3
5	2	1	2	3	523,4	504,23
6	2	2	1	4	489,9	453,76
7	2	3	4	1	434,32	469,77
8	2	4	3	2	403,65	342,57
9	3	1	3	4	452,63	468,9
10	3	2	4	3	401,67	300,8

11	3	3	1	2	494,59	434,05
12	3	4	2	1	461,73	415,85
13	4	1	4	2	523,1	330,4
14	4	2	3	1	393,46	316,9
15	4	3	2	4	416,94	289,49
16	4	4	1	3	370,56	463,1

Tablo 5.10. Sır atıklı reçetelerin tasarımının deney planı ve sonuçları

DENEY NO	A	B	C	D	Mukavemet 1 (kgf/cm ²)	Mukavemet 2 (kgf/cm ²)
1	1	1	1	1	650,09	499,33
2	1	2	2	2	577,3	541,39
3	1	3	3	3	562,51	412,4
4	1	4	4	4	405,8	482,7
5	2	1	2	3	588,83	543,8
6	2	2	1	4	494,23	473,65
7	2	3	4	1	400,87	525,37
8	2	4	3	2	535,22	366,56
9	3	1	3	4	502,5	468,4
10	3	2	4	3	544,87	460,91
11	3	3	1	2	494,15	551,66
12	3	4	2	1	545,11	508,9
13	4	1	4	2	478,3	355,8
14	4	2	3	1	487,24	444,3
15	4	3	2	4	413,49	402,59
16	4	4	1	3	428,16	436,27

5.1.2.1 İstatistiksel Hesaplamalar

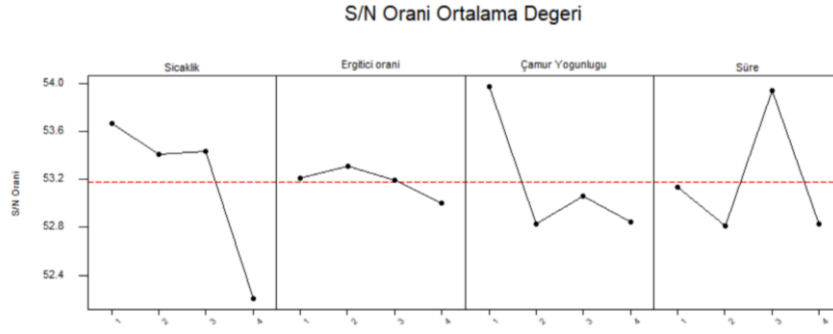
Sodyum feldispat, bor içerikli frit ve sır atığı olmak üzere 3 farklı ergitici içermekte olan reçetelerin pişirme işlemi sonrasında mukavemet değerlerinin en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyeleri bulunurken Denklem 4.4'ten yararlanılmıştır. Mukavemet değerinin en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyelerini belirlemek amacıyla Tablo 5.8, 5.9 ve 5.10'teki değerler kullanılıp Denklem 4.4' kullanılarak SN_L değerleri bulunmuştur. Bu

SN_L değerleri kullanılarak parametre seviyeleri için marjinal ortalama performans istatistiği değerleri (SN_{ort}) hesaplanmıştır ve sonuçlar Şekil 5.4, 5.5 ve 5.6'teki grafiklerde gösterilmiştir. SN_{ort} değerinin maksimum olmasını sağlayan parametre seviyelerinin performans değerlerinin tahmini için Denklem 4.4'ten yararlanılmıştır.

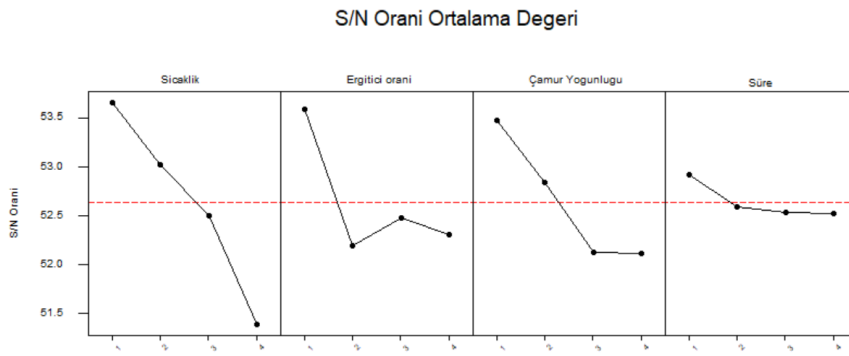
Şekil 5.4.'e bakıldığında sodyum feldispat içeren reçetenin SN_{ort} değerinin en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyelerinin A₁, B₂, C₁, ve D₃ olduğu anlaşılmaktadır. Dolayısıyla pişmiş mukavemet değerini maksimum yapan parametre değerleri A₁, B₂, C₁ ve D₃ olması gerekir. Böylece en uygun koşullar; pişirme derecesinin 1210°C, sodyum feldispat oranı sabit, çamur yoğunluğunun 1700 g/L ve pişirme sürenin 7 saat olduğu durumdur . Bütün bu koşullar sonucunda tahmini mukavemet değerinin 579,24 kgf/cm² ve deneyler sonucu elde edilen değerin ise 604,69 kgf/cm² olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 5.5. bakıldığında frit içeren reçetenin SN_{ort} değerinin en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyelerinin A₁, B₁, C₁, ve D₁ olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumda mukavemet değerinin en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyeleri de A₁, B₁, C₁ ve D₁ olması gerekir. Böylece en uygun koşullar; pişirme derecesinin 1210°C, frit oranının %3, çamur yoğunluğunun 1700 g/L ve pişirme sürenin 5 saat olduğu durumdur . Bütün bu koşullar sonucunda tahmini mukavemet değerinin 591,32 kgf/cm² ve deneyler sonucu elde edilen değerin ise 568,97 kgf/cm² olduğu tespit edilmiştir .

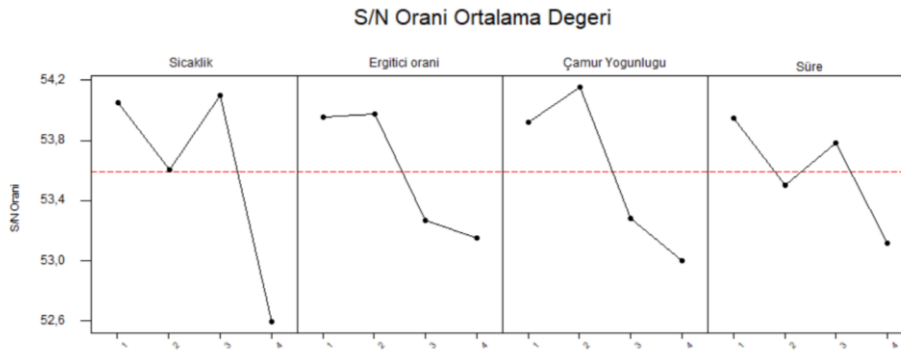
Şekil 5.6.'ya bakıldığında porselen sır atıkları içeren reçetenin SN_{ort} değerinin en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyelerinin A₃, B₁, C₂, ve D₁ olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumda mukavemetin en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyeleri de A₃, B₁, C₂ ve D₁ olması gerekir. Böylece en uygun koşullar; pişirme derecesinin 1250°C, sır atıkları oranının için %3, çamur yoğunluğunun 1730 g/L ve pişirme sürenin 5 saat olduğu durumdur . Bütün bu koşullar sonucunda tahmini mukavemet değerinin 582,39 kgf/cm² ve deneyler sonucu elde edilen değerin ise 344,79 kgf/cm² olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.4. Sodyum feldispatlı massenin pişmiş mukavemet değeri için parametre seviyelerine göre SN_{ort} değerleri



Şekil 5.5. Fritli massenin pişmiş mukavemet değeri için parametre seviyelerine göre SN_{ort} değerleri



Şekil 5.6. Sır atıklı massenin pişmiş mukavemet değeri için parametre seviyelerine göre SN_{ort} değerleri

Tablo 5.11. Deneylerde optimum çalışma şartları, gözlemlenen ve tahmin edilen mukavemet için optimum şartlar

	Sodyum feldispatlı massenin mukavemet değeri (kgf/cm ²)		Fritli massenin mukavemet değeri (kgf/cm ²)		Sır atıklı massenin mukavemet değeri (kgf/cm ²)	
Parametreler	Değer	Seviye	Değer	Seviye	Değer	Seviye
A: Pişirim Sıcaklığı (°C)	1210	1	1210	1	1250	3
B: Ergitici Oranı (%)	5	2	3	1	3	1
C: Çamur Yoğunluğu (g/L)	1700	1	1700	1	1730	2
D: Pişirim Süresi (Saat)	7	3	5	1	5	1
Gözlemlenen değer (kgf/cm ²)	604,69		568,97		344,79	
Tahmin edilen değer (kgf/cm ²)	579,24		591,32		582,39	
Güven aralığı (kgf/cm ²), Se	±136,3 (442.94-715.5)		±133,0 (458,33-724,22)		±135,4 (447-717.79)	

Tablo 5.12. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (Sodyum feldispatlı masse için)

Parametreler	Serbestlik Derecesi SD _i	Kareler Toplamı SS _i	Kareler Ortalaması MS _i	F _{Deneyisel}	Etkinlik
A Pişirim Sıcaklığı (°C)	3	23908	7969	2.25	Etkin Değil
B Ergitici Oranı (%)	3	1519	506	0.14	Etkin Değil
C Çamur Yoğunluğu (g/L)	3	18227	18227	1.72	Etkin Değil
D Pişirim Süresi (Saat)	3	19342	6447	1.82	Etkin Değil
Hata	19	67248	3539		
Toplam	31	130245			

$$F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.95}}=3,13, F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.99}}=5,01$$

Tablo 5.13. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (Fritli masse için)

Parametreler	Serbestlik Derecesi SD _i	Kareler Toplamı SS _i	Kareler Ortalaması MS _i	F _{Deneyisel}	Etkinlik
A Pişirim Sıcaklığı (°C)	3	41778	13926	4.13	Etkin

B	Ergitici Oranı (%)	3	29206	9735	2.89	Etkin Değil
C	Çamur Yoğunluğu (g/L)	3	24709	24709	2.45	Etkin Değil
D	Piştirim Süresi (Saat)	3	2220	740	0.22	Etkin Değil
	Hata	19	64005	3369		
	Toplam	31	161918			

$$F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.95}}=3,13, F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.99}}=5,01$$

Tablo 5.14. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (Sır atıklı masse için)

Parametreler	Serbestlik Derecesi SD _i	Kareler Toplamı SS _i	Kareler Ortalaması MS _i	F _{Deneyisel}	Etkinlik
A Piştirim Sıcaklığı (°C)	3	36434	12145	3.48	Etkin
B Ergitici Oranı (%)	3	13201	4400	1.26	Etkin Değil
C Çamur Yoğunluğu (g/L)	3	17504	17504	1.67	Etkin Değil
D Piştirim Süresi (Saat)	3	12228	4076	1.17	Etkin Değil
	Hata	19	66303	3490	
	Toplam	31	145670		

$$F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.95}}=3,13, F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.99}}=5,01$$

Sodyum feldispat içeren massenin, frit içeren massenin ve sır atığı içeren massenin tasarım deneyleri için gerçekleştirilen varyans analiz tabloları Tablo 5.12’de, Tablo 5.13’te ve Tablo 5.14’te verilmiştir.

Tablo 5.12’ ye bakıldığında sodyum feldispat içeren masseye yapılan deneylerde %95 güven seviyesi için en yüksek etkinliğe sahip parametrenin piştirme sıcaklığı olduğu, fakat 4 parametrenin de etkisinin olamadığı yada çok düşük seviyede etkisinin olduğu F_{Deneyisel} verilerinin F_{Tablo} verileriyle karşılaştırılmasıyla anlaşılmaktadır. Frit içeren massede en etkin parametre piştirim sıcaklığı olup Tablo 5.6’da verilmiştir. Tablo 5.7’e bakıldığında sır atığı içeren massede de en etkili parametrenin piştirim sıcaklığı olduğu anlaşılmaktadır.

5.1.3.Parametrelerin deformasyon üzerine etkileri

Deformasyon çalışmalarının deney planları ve araştırma sonuçları sodyum feldispat içeren masseler için tablo 5.15, frit içeren masseler için tablo 5.16 ve sır atıkları içeren masseler için tablo 5.17’de görülmektedir.

Tablo 5.15. Sodyum feldispatlı reçetelerin tasarımının deney planı ve sonuçları

DENEY NO	A	B	C	D	Deformasyon 1 (mm)	Deformasyon 2 (mm)
1	1	1	1	1	7	6,4
2	1	2	2	2	4,6	6,3
3	1	3	3	3	6,3	7
4	1	4	4	4	6	6,6
5	2	1	2	3	7,8	5,5
6	2	2	1	4	7,8	6,8
7	2	3	4	1	6,2	7,2
8	2	4	3	2	6,8	6,6
9	3	1	3	4	8	7,2
10	3	2	4	3	7,8	7,2
11	3	3	1	2	6,6	8,5
12	3	4	2	1	7,3	7
13	4	1	4	2	8,6	8
14	4	2	3	1	8,7	7
15	4	3	2	4	9	8
16	4	4	1	3	10	10,5

Tablo 5.16. Fritli reçetelerin deney planı ve sonuçları

DENEY NO	A	B	C	D	Deformasyon 1 (mm)	Deformasyon 2 (mm)
1	1	1	1	1	7,5	6,0
2	1	2	2	2	6,7	6,6
3	1	3	3	3	7,2	6,3
4	1	4	4	4	7,3	4,7
5	2	1	2	3	7,5	6,3
6	2	2	1	4	8,3	7,8
7	2	3	4	1	6,7	7,8
8	2	4	3	2	7,6	6,7
9	3	1	3	4	7,8	10,5
10	3	2	4	3	8,2	9,0
11	3	3	1	2	7,5	8,2

12	3	4	2	1	7,5	6,5
13	4	1	4	2	10,6	10,0
14	4	2	3	1	9,6	8,5
15	4	3	2	4	10,2	8,5
16	4	4	1	3	12,5	12,8

Tablo 5.17. Sır atıklı reçetelerin tasarımının deney planı ve sonuçları

DENEY NO	A	B	C	D	Deformasyon 1 (mm.)	Deformasyon 2 (mm.)
1	1	1	1	1	7,7	6,30
2	1	2	2	2	6,0	6,30
3	1	3	3	3	7,2	6,90
4	1	4	4	4	8,5	6,20
5	2	1	2	3	7,0	6,20
6	2	2	1	4	9,0	8,30
7	2	3	4	1	7,8	9,30
8	2	4	3	2	5,6	6,50
9	3	1	3	4	9,3	9,30
10	3	2	4	3	8,7	9,00
11	3	3	1	2	10,0	8,80
12	3	4	2	1	8,0	8,30
13	4	1	4	2	11,0	10,00
14	4	2	3	1	11,3	10,00
15	4	3	2	4	10,0	12,50
16	4	4	1	3	11,5	13,84

5.1.3.1 İstatistiksel Hesaplamalar

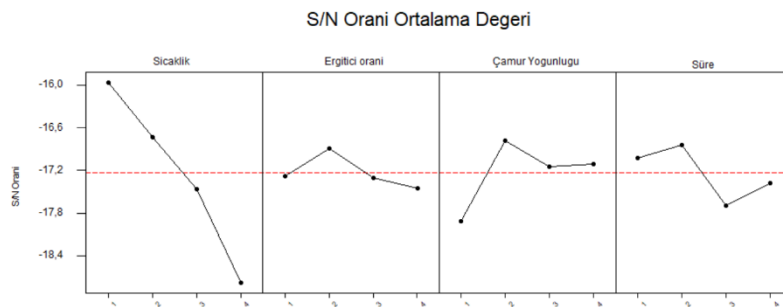
Sodyum feldispat, bor içerikli frit ve sır atığı olmak üzere 3 farklı ergitici içermekte olan reçetelerin pişirme işlemi sonrasında deformasyon değerinin en düşük olmasını sağlayan parametre seviyeleri bulunurken Denklem 4.5'ten yararlanılmıştır. Deformasyon değerini en düşük olmasını sağlayan minimum yapan parametre seviyelerini belirlemek amacıyla Tablo 5.15, 5.16 ve 5.17'deki değerler kullanılıp Denklem 4.5 kullanılarak SN_L değerleri bulunmuştur. Bu SN_L değerler kullanılarak parametre seviyeleri için marjinal

ortalama performans istatistik değerleri (SN_{ort}) hesaplanmıştır ve sonuçlar şekil 5.7, 5.8 ve 5.9'daki grafiklerde gösterilmiştir . SN_{ort} değerinin minimum olmasını sağlayan parametre seviyelerinin performans değerlerinin tahmini için Denklem 4.5'ten yararlanılmıştır.

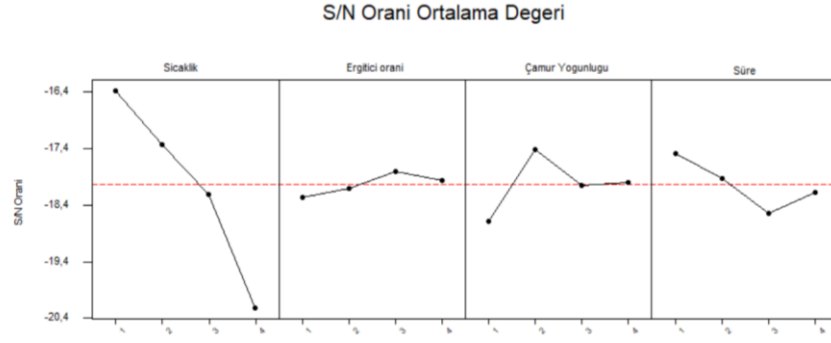
şekil 5.7.'e bakıldığında sodyum feldispat içeren reçetenin SN_{ort} değerinin en düşük olmasını sağlayan parametre seviyelerinin A_1 , B_2 , C_2 , ve D_2 olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumda yarı saydamlığın en düşük olmasını sağlayan parametre seviyeleri de A_1 , B_2 , C_2 ve D_2 olması gerekir. Böylece en uygun koşullar; pişirme derecesinin $1210^{\circ}C$, sodyum feldispat oranının sabit, çamur yoğunluğunun 1730 g/L ve pişirme sürenin 6 saat olduğu durumdur. Bütün bu koşullar sonucunda tahmini deformasyon değerinin 5,27 mm. ve deneyler sonucu elde edilen değerin ise 5.5 mm. olduğu tespit edilmiştir.

şekil 5.8. bakıldığında sodyum feldispat içeren reçetenin SN_{ort} değerinin en düşük olmasını sağlayan parametre seviyelerinin A_1 , B_3 , C_2 , ve D_1 olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumda deformasyonun en düşük olmasını sağlayan parametre seviyeleri de A_1 , B_3 , C_2 ve D_1 olması gerekir. Böylece en uygun koşullar; pişirme derecesinin $1210^{\circ}C$, frit oranının %7, çamur yoğunluğunun 1730 g/L ve pişirme sürenin 5 saat olduğu durumdur . Bütün bu koşullar sonucunda tahmini deformasyon değerinin 5,5 mm. ve deneyler sonucu elde edilen değerin ise 7 mm. olduğu tespit edilmiştir.

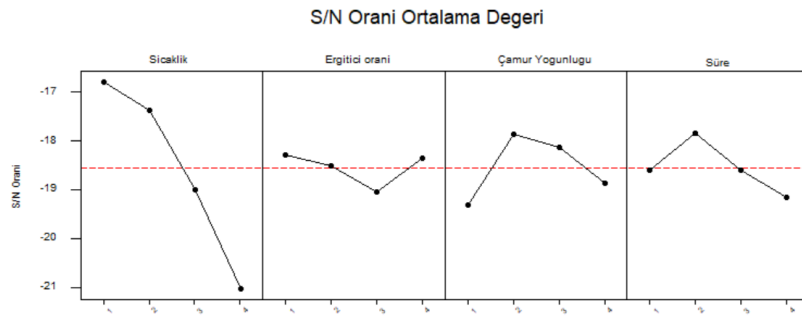
şekil 5.9. bakıldığında porselen sır atıkları içeren reçetenin SN_{ort} değerinin en düşük olmasını sağlayan parametre seviyelerinin A_1 , B_1 , C_2 , ve D_2 olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumda deformasyon değerinin en düşük olmasını sağlayan parametre seviyeleri de A_1 , B_1 , C_2 ve D_2 olacaktır. Böylece en uygun koşullar; pişirme derecesinin $1210^{\circ}C$, sır atıkları oranının %3, çamur yoğunluğunun 1730 g/L ve s pişirme sürenin 6 saat olduğu durumdur. Bütün bu koşullar sonucunda tahmini deformasyon değeri 5,6 mm. ve deneyler sonucu elde edilen değerin ise 6.5 mm. olduğu tespit edilmiştir.



şekil 5.7. Sodyum feldispatlı massenin deformasyon değeri için parametre seviyelerine göre SN_{ort} değerleri



Şekil 5.8. Fritli massenin deformasyon değeri için parametre seviyelerine göre SN_{ort} değerleri



Şekil 5.9. Sır atıklı massenin deformasyon değeri için parametre seviyelerine göre SN_{ort} değerleri

Tablo 5.18. Deneylerde optimum çalışma şartları, gözlemlenen ve tahmin edilen deformasyon değeri için optimum şartlar

	Sodyum feldispatlı massenin deformasyon değeri (mm)		Fritli massenin deformasyon değeri (mm)		Sır atıklı massenin deformasyon değeri (mm)	
Parametreler	Değer	Seviye	Değer	Seviye	Değer	Seviye
A: Pişirim Sıcaklığı (°C)	1210	1	1210	1	1210	1
B: Ergitici Oranı (%)	5	2	7	3	3	1
C: Çamur Yoğunluğu (g/L)	1730	2	1730	2	1730	2
D: Pişirim Süresi (Saat)	6	2	5	1	6	1
Gözlemlenen değer (mm)	5,27		7,00		6,50	
Tahmin edilen değer (mm)	5,50		5,50		5,60	
Güven aralığı (mm), Se	±1.75 (3.75-7.25)		±3,23 (2.27-8.73)		±2,17 (3.43-7.77)	

Tablo 5.19. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (Sodyum feldispatlı masse için)

Parametreler	Serbestlik Derecesi SD _i	Kareler Toplamı SS _i	Kareler Ortalaması MS _i	F _{Deneyisel}	Etkinlik
A Pişirim Sıcaklığı (°C)	3	26.5259	8.8420	15.24	Etkin
B Ergitici Oranı (%)	3	1.3309	0.4436	0.76	Etkin Değil
C Çamur Yoğunluğu (g/L)	3	4.5759	4.5759	2.63	Etkin Değil
D Pişirim Süresi (Saat)	3	2.8609	0.9536	1.64	Etkin Değil
Hata	19	11.0209	0.5800		
Toplam	31	46.3147			

$$F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.95}}=3,13, F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.99}}=5,01$$

Tablo 5.20. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (Fritli masse için)

Parametreler	Serbestlik Derecesi SD _i	Kareler Toplamı SS _i	Kareler Ortalaması MS _i	F _{Deneyisel}	Etkinlik
A Pişirim Sıcaklığı (°C)	3	64.251	21.417	17.87	Etkin
B Ergitici Oranı (%)	3	1.043	0.348	0.29	Etkin Değil
C Çamur Yoğunluğu (g/L)	3	7.403	2.468	2.06	Etkin Değil
D Pişirim Süresi (Saat)	3	5.996	1.999	1.67	Etkin Değil
Hata	19	22.773	1.199		
Toplam	31	101.467			

$$F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.95}}=3,13, F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.99}}=5,01$$

Tablo 5.21. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (Sır atıklı masse için)

Parametreler	Serbestlik Derecesi SD _i	Kareler Toplamı SS _i	Kareler Ortalaması MS _i	F _{Deneyisel}	Etkinlik
A Pişirim Sıcaklığı (°C)	3	91.5413	30.5138	33.66	Etkin
B Ergitici Oranı (%)	3	2.1918	0.7306	0.81	Etkin Değil
C Çamur Yoğunluğu (g/L)	3	9.2743	3.0914	3.41	Etkin
D Pişirim Süresi (Saat)	3	5.2133	1.7378	1.92	Etkin Değil
Hata	19	17.2261	0.9066		
Toplam	31	125.4470			

$$F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.95}}=3,13, F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.99}}=5,01$$

Sodyum feldispat içeren massenin, frit içeren massenin ve sır atığı içeren massenin tasarım deneyleri için gerçekleştirilen varyans analiz tabloları Tablo 5.19’da, Tablo 5.20’de ve Tablo 5.21’de verilmiştir.

Tablo 5.19’a bakıldığında Sodyum feldispat içeren masseye yapılan deneylerde %95 güven seviyesi için en yüksek etkinliğe sahip parametrenin pişirme sıcaklığı ve daha sonraki etkin parametrelerin etkisinin olmadığı yada çok düşük seviyede etkisinin olduğu $F_{Deneyset}$ verilerinin F_{Tablo} verileriyle karşılaştırılmasıyla anlaşılmaktadır. Frit içeren massede en etkin parametre pişirim sıcaklığı olup Tablo 5.6’da verilmiştir. Tablo 5.7’e bakıldığında sır atığı içeren massede en etkili parametrenin pişirim sıcaklığı ve çamur yoğunluğu olduğu anlaşılmaktadır.

5.1.4.Parametrelerin mikro sertlik üzerine etkileri

Mikro sertlik çalışmalarının deney planları ve araştırma sonuçları sodyum feldispat içeren masseler için tablo 5.22, frit içeren masseler için tablo 5.23 ve sır atığı içeren masseler için tablo 5.24’te görülmektedir.

Tablo 5.22. Sodyum feldispatlı reçetelerin tasarımının deney planı ve sonuçları

DENEY NO	A	B	C	D	Mikro sertlik 1 (kgf/mm ²)	Mikro sertlik 2 (kgf/mm ²)
1	1	1	1	1	720,04	720,04
2	1	2	2	2	684,6	684,6
3	1	3	3	3	701,1	701,1
4	1	4	4	4	721,3	721,3
5	2	1	2	3	679,2	679,2
6	2	2	1	4	765,4	765,4
7	2	3	4	1	665,4	665,4
8	2	4	3	2	688,8	688,8
9	3	1	3	4	774,8	774,8
10	3	2	4	3	691,6	691,6
11	3	3	1	2	671,2	671,2
12	3	4	2	1	690,4	690,4
13	4	1	4	2	719,6	719,6
14	4	2	3	1	662	662
15	4	3	2	4	745,6	745,6
16	4	4	1	3	703,6	703,6

Tablo 5.23. Fritli reçetelerin deney planı ve sonuçları

DENEY NO	A	B	C	D	Mikro sertlik 1 (kgf/mm ²)	Mikro sertlik 2 (kgf/mm ²)
1	1	1	1	1	744.8	744.8
2	1	2	2	2	712.4	712.4
3	1	3	3	3	703.9	703.9
4	1	4	4	4	658.3	658.3
5	2	1	2	3	693.7	693.7
6	2	2	1	4	691.2	691.2
7	2	3	4	1	705.2	705.2
8	2	4	3	2	762.3	762.3
9	3	1	3	4	694.0	694.0
10	3	2	4	3	636.8	636.8
11	3	3	1	2	659.2	659.2
12	3	4	2	1	646.2	646.2
13	4	1	4	2	701.6	701.6
14	4	2	3	1	700.0	700.0
15	4	3	2	4	699.2	699.2
16	4	4	1	3	623.4	623.4

Tablo 5.24. Sır atıklı reçetelerin tasarımının deney planı ve sonuçları

DENEY NO	A	B	C	D	Mikro sertlik 1 (kgf/mm ²)	Mikro sertlik 2 (kgf/mm ²)
1	1	1	1	1	649.0	649.0
2	1	2	2	2	698.2	698.2
3	1	3	3	3	722.1	722.1
4	1	4	4	4	691.4	691.4
5	2	1	2	3	705.0	705.0
6	2	2	1	4	679.6	679.6
7	2	3	4	1	688.5	688.5
8	2	4	3	2	728.8	728.8
9	3	1	3	4	683.6	683.6
10	3	2	4	3	672.8	672.8
11	3	3	1	2	686.4	686.4
12	3	4	2	1	735.8	735.8
13	4	1	4	2	720.8	720.8
14	4	2	3	1	753.2	753.2
15	4	3	2	4	741.4	741.4
16	4	4	1	3	729.0	729.0

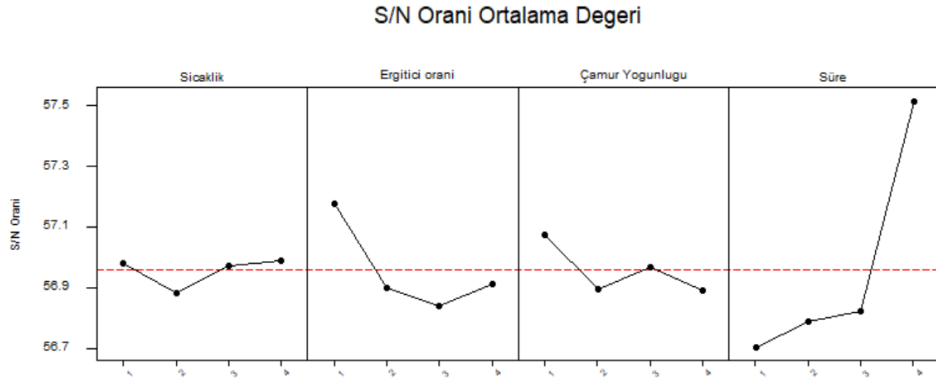
5.1.4.1.İstatistiksel Hesaplamalar

Sodyum feldispat, bor içerikli frit ve sır atığı olmak üzere 3 farklı ergitici içermekte olan reçetelerin pişirme işlemi sonrasında mikro sertliklerinin en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyeleri bulunurken Denklem 4.4'ten yararlanılmıştır. Mikro sertliği değerinin en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyelerini belirlemek amacıyla Tablo 5.25, 5.26 ve 5.27'deki değerler kullanılıp Denklem 4.4' kullanılarak SN_L değerleri bulunmuştur. Bu SN_L değerleri kullanılarak parametre seviyeleri için marjinal ortalama performans istatistiği değerleri (SN_{ort}) hesaplanmıştır ve sonuçlar Şekil 5.10, 5.11 ve 5.12'deki grafiklerde gösterilmiştir. SN_{ort} değerinin maksimum olmasını sağlayan parametre seviyelerinin performans değerlerinin tahmini için Denklem 4.4'ten yararlanılmıştır.

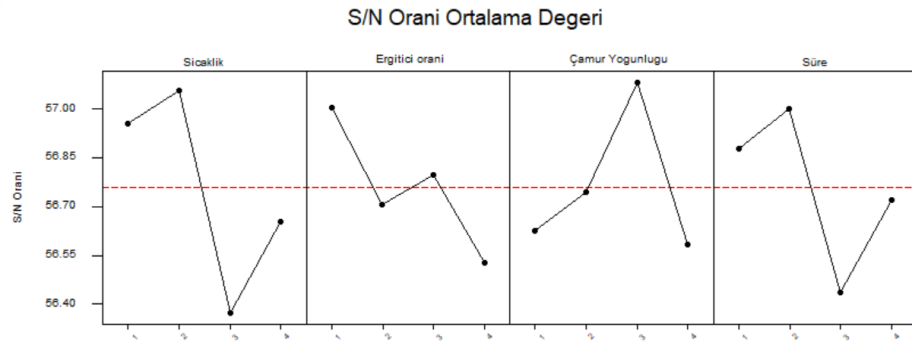
Şekil 5.10. bakıldığında sodyum feldispat içeren reçetenin SN_{ort} değerinin en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyelerinin A_4 , B_1 , C_1 , ve D_4 olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumda mikro sertliğin en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyelerinin de A_4 , B_1 , C_1 , ve D_4 olması gerekir. Böylece en uygun koşullar; pişirme derecesinin $1270^{\circ}C$, sodyum feldispat oranının sabit, çamur yoğunluğunun 1700 g/L ve pişirme sürenin 8 saat olduğu durumdur. Bütün bu koşullar sonucunda tahmini mikro sertlik değerinin $782,07\text{ kgf/mm}^2$ ve deneyler sonucu elde edilen değerin ise $764,7\text{ kgf/mm}^2$ olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 5.11. bakıldığında frit içeren reçetenin SN_{ort} değerinin en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyelerinin A_2 , B_1 , C_3 ve D_2 olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumda yarı saydamlığın en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyelerinin de A_2 , B_1 , C_3 ve D_2 olması gerekir. Böylece en uygun koşullar; pişirme derecesinin $1230^{\circ}C$, frit oranının %3, çamur yoğunluğunun 1760 g/L ve pişirme sürenin 6 saat olduğu durumdur . Bütün bu koşullar sonucunda tahmini mikro sertlik değerinin $777,13\text{ kgf/mm}^2$ ve deneyler sonucu elde edilen değerin ise $716,5\text{ kgf/mm}^2$ olduğu tespit edilmiştir.

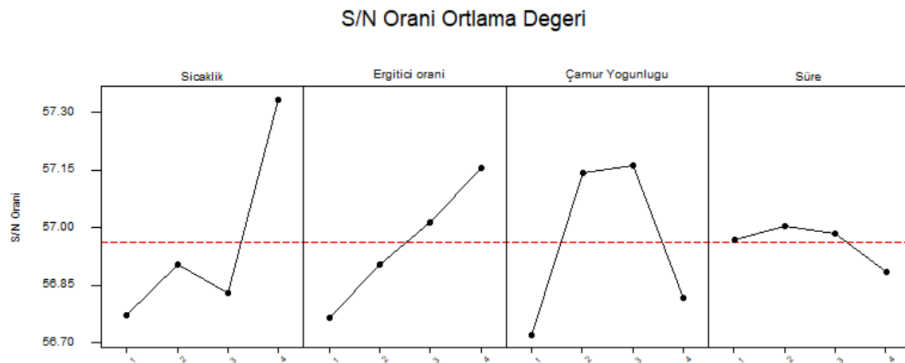
Şekil 5.12. bakıldığında porselen sır atıkları içeren reçetenin SN_{ort} değerinin en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyelerinin A_4 , B_4 , C_3 , ve D_2 olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumda mikro sertliğin en yüksek olmasını sağlayan parametre seviyelerinin de A_4 , B_4 , C_3 , ve D_2 olması gerekir. Böylece en uygun koşullar; pişirme derecesinin $1270^{\circ}C$, sır atıkları oranının %10, çamur yoğunluğunun 1760 g/L ve pişirme sürenin 6 saat olduğu durumdur. Bütün bu koşullar sonucunda tahmini mikro sertlik değeri $771,77\text{ kgf/mm}^2$ ve deneyler sonucu elde edilen değerin ise $731,3\text{ kgf/mm}^2$ olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.10. Sodyum feldispathı massenin mikrosertlik değeri için parametre seviyelerine göre SN_{ort} değerleri



Şekil 5.11. Fritli massenin mikrosertlik değeri için parametre seviyelerine göre SN_{ort} değerleri



Şekil 5.12. Sır atıklı massenin mikrosertlik değeri için parametre seviyelerine göre SN_{ort} değerleri

Tablo 5.25. Deneylerde optimum çalışma şartları, gözlemlenen ve tahmin edilen mikrosertlik değeri için optimum şartlar

	Sodyum feldispatlı massenin mikrosertlik değeri (kgf/mm ²)		Fritli massenin mikrosertlik değeri (kgf/mm ²)		Sır atıklı massenin mikrosertlik değeri (kgf/mm ²)	
Parametreler	Değer	Seviye	Değer	Seviye	Değer	Seviye
A: Pişirim Sıcaklığı (°C)	1270	1	1230	2	1270	4
B: Ergitici Oranı (%)	-	-	3	1	10	4
C: Çamur Yoğunluğu (g/L)	1700	1	1760	3	1760	3
D: Pişirim Süresi (Saat)	8	4	6	2	6	2
Gözlemlenen değer (kgf/mm ²)	764,7		777,13		771,77	
Tahmin edilen değer (kgf/mm ²)	782,07		716,5		731,3	
Güven aralığı (kgf/mm ²), Se	±39,6 (742,47-821,67)		±37,5 (679-754)		±20,1 (711,2-751,4)	

Tablo 5.26. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (Sodyum feldispatlı masse için)

Parametreler	Serbestlik Derecesi SD _i	Kareler Toplamı SS _i	Kareler Ortalaması MS _i	F _{DeneySEL}	Etkinlik
A Pişirim Sıcaklığı (°C)	3	337.1	112.4	0.38	Etkin Değil
B Ergitici Oranı (%)	3	3643.1	1214.4	4.05	Etkin
C Çamur Yoğunluğu (g/L)	3	1277.6	425.9	1.42	Etkin Değil
D Pişirim Süresi (Saat)	3	23422.6	7807.5	26.06	Etkin
Hata	19	5691.6	299.6		
Toplam	31	34372.0			

$$F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.95}}=3,13, \quad F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.99}}=5,01$$

Tablo 5.27. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (Fritli masse için)

Parametreler	Serbestlik Derecesi SD _i	Kareler Toplamı SS _i	Kareler Ortalaması MS _i	F _{DeneySEL}	Etkinlik
A Pişirim Sıcaklığı (°C)	3	14329.5	4776.5	17.81	Etkin
B Ergitici Oranı (%)	3	5394.0	1798.0	6.71	Etkin
C Çamur Yoğunluğu (g/L)	3	7593.3	2531.1	9.44	Etkin

D	Piştirim Süresi (Saat)	3	8869.8	2956.6	11.03	Etkin
	Hata	19	5094.6	268.1		
	Toplam	31	41281.3			

$$F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.95}}=3,13, \quad F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.99}}=5,01$$

Tablo 5.28. Optimizasyon deneyi için varyans analizi (Sır atıklı masse için)

Parametreler		Serbestlik Derecesi SD _i	Kareler Toplamı SS _i	Kareler Ortalaması MS _i	F _{Deneyse}	Etkinlik
A	Pişirim Sıcaklığı (°C)	3	10512.8	3504.3	45.49	Etkin
B	Ergitici Oranı (%)	3	4306.4	1435.5	18.63	Etkin
C	Çamur Yoğunluğu (g/L)	3	8080.9	2693.6	34.96	Etkin
D	Pişirim Süresi (Saat)	3	445.6	148.5	1.93	Etkin Değil
	Hata	19	1463.8	77.0		
	Toplam	31	24809.5			

$$F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.95}}=3,13, \quad F_{\text{Tablo}(3.19)_{0.99}}=5,01$$

Sodyum feldispat içeren massenin, frit içeren massenin ve sır atığı içeren massenin tasarım deneyleri için gerçekleştirilen varyans analiz tabloları Tablo 5.26’da, Tablo 5.27’de ve Tablo 5.28’de verilmiştir.

Tablo 5.26’a bakıldığında sodyum feldispat içeren masseye yapılan deneylerde %95 güven seviyesi için en yüksek etkinliğe sahip parametrenin piştirim süresi ve daha sonraki etkin parametrenin ise ergitici oranı olduğu, diğer iki parametrenin etkisinin olamadığı yada çok düşük seviyede etkisinin olduğu F_{Deneyse} verilerinin F_{Tablo} verileriyle karşılaştırılmasıyla anlaşılmaktadır. Frit içeren massede bütün parametreler etkin olup, Tablo 5.6’da verilmiştir. Tablo 5.7’e bakıldığında sır atığı içeren massede piştirim süresi dışındaki bütün parametrelerin etkin olduğu anlaşılmaktadır.

5.2.Sonuçların Değerlendirilmesi

Farklı ergiticilerin yumuşak porselen masse içerisinde kullanımı Taguchi yöntemi ile analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar yarı saydamlık, pişmiş mukavemet, deformasyon ve mikro sertlik başlıkları altında değerlendirilmiştir.

5.2.1.Yarı saydamlık

Yapılan çalışmalar neticesinde porselen sofr a eşyaları üretimi için yarı saydamlık

üzerinde etkisini gösteren parametrelerin etkinlik seviyelerine göre en etkili olandan en etkisiz olana göre sıralarsak pişirim sıcaklığı, pişirim süresi, ergitici oranı ve çamur yoğunluğu olarak sıralayabiliriz. Bu parametreler içerisinde çamurun yoğunluk değeri 3 reçete için de etkisiz bir parametredir denilebilir.

Bu parametreler göz önüne alındığında en uygun şartlar, standart bir sodyum feldispat içerikli masse için, pişirme derecesi 1270°C, çamurun yoğunluk değeri 1700 g/L ve pişirme süresinin 8 saat, ergitici olarak bor oksit içerikli frit içeren masse için ise pişirme derecesi 1270°C, frit oranı %10, çamurun yoğunluk değeri 1730 g/L ve pişirme süresinin 8 saat son olarak porselen sır atığının kullanıldığı reçete için pişirme derecesi 1270°C, sır atık oranı %3, çamurun yoğunluk değeri 1700 g/L ve pişirme süresinin 8 saat olduğu belirlenmiştir. Belirlenen koşullarda, tahmini yarı saydamlık değerleri ergitici olarak sodyum feldispat içeren standart bir porselen massede 125,21 lux, bor oksit içerikli frit içeren massede 135,47 lux ve porselen sır atığı içeren massede 78,8 lux olduğu, deneysel tespit edilen değerlerin ise ergitici olarak sodyum feldispat içeren standart bir porselen massede 117 lux, bor oksit içerikli frit içeren massde 113,2 lux ve porselen sır atığı içeren massede 75,96 lux olduğu tespit edilmiştir.

Tahmin edilen ve pratikte elde edilen verilerin birbirlerine çok yakın olduğu görülmüştür. Bu veriler ışığında toplamsal modelin üretim aşamalarının farklı parametrelere bağımlılığını açıklayabilmek için yeterli olduğu sonucu çıkarılabilir.

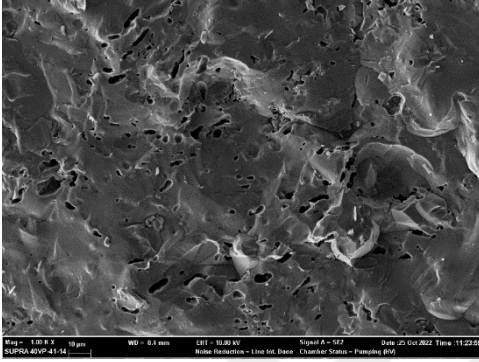
5.2.2. Pişmiş mukavemet

Yapılan çalışmalar neticesinde porselen sofraya eşyalarının üretiminde pişmiş mukavemet üzerinde etkili olan parametre pişirme sıcaklığıdır. Çamur yoğunluğu, ergitici oranı ve pişirim süresi 3 reçete için de etkin bir parametre değildir.

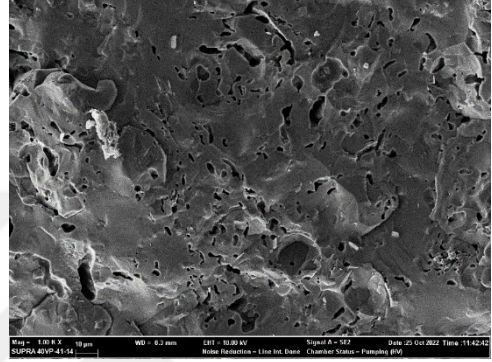
Bu parametreler göz önüne alındığında en uygun şartlar, standart bir sodyum feldispat içerikli masse için, pişirme derecesi 1210°C, sodyum feldispat oranı sabit, çamurun yoğunluk değeri 1700 g/L ve pişirme süresinin 7 saat, ergitici olarak bor oksit içerikli frit içeren masse için ise pişirme derecesi 1210°C, frit oranı %7, çamurun yoğunluk değeri 1730 g/L ve pişirme süresinin 5 saat, son olarak ergitici olarak porselen sır atık içeren masse için pişirim pişirme derecesi 1250°C, sır atık oranı %3, çamurun yoğunluk değeri 1730 g/L ve pişirme süresinin 5 saat olduğu görülmüştür. Belirlenen koşullarda, tahmini pişmiş mukavemet değerinin ergitici olarak sodyum feldispat içeren standart bir porselen massede 579,24 kgf/cm², ergitici olarak bor oksit içerikli frit içeren massede 591,32 kgf/cm²

ve porselen sır atık içeren massedeysse 582,39 kgf/cm² olduğu görülmüştür, yapılan deneylerin sonucunda elde edilen verilerse sodyum feldispat içeren standart bir porselen massede 604,69 kgf/cm², bor oksit içerikli frit ergiticide 568,97 kgf/cm² ve porselen sır atık içeren massede 344,79 kgf/cm²'dir.

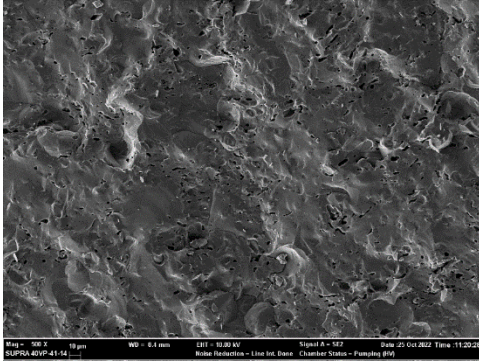
Sodyum feldispat içeren standart porselen masse ile porselen sır atığı içeren massenin mukavemet değerleri arasındaki farklılığı analiz etmek amacıyla SEM analizi yapılmıştır.



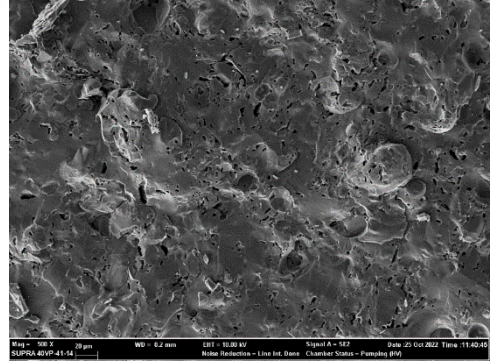
Şekil 5.13. Sodyum feldispat içerikli bünyenin 1000x büyütme altındaki görüntüsü



Şekil 5.14. Sır atığı içerikli bünyenin 1000x büyütme altındaki görüntüsü



Şekil 5.15. Sodyum feldispat içerikli bünyenin 500x büyütme altındaki görüntüsü



Şekil 5.16. Sır atığı içerikli bünyenin 500x büyütme altındaki görüntüsü

Ölçümler sonucunda mukavemet değeri 604,69 kg.f/cm² olarak ölçülen sodyum feldispat içerikli bünyenin ve ölçümler sonucunda mukavemet değeri 344,79 kg.f/cm² olarak ölçülen sır atığı içeren bünyenin 500x ve 1000x büyütmede SEM görüntüleri incelenmiş fakat yapılan incelemede mukavemet farkına sebep olabilecek bir bulguya rastlanmamıştır. İki massede oluşan mukavemet farkının başka mekanik sebepler olabileceği düşünülmektedir.

Sır atıklı masse dışında tahmin edilen ve pratikte elde edilen verilerin birbirlerine çok yakın olduğu görülmüştür. Bu veriler ışığında toplamsal modelin üretim aşamalarının farklı parametrelere bağımlılığını açıklayabilmek için yeterli olduğu sonucu çıkarılabilir.

5.2.3. Deformasyon

Yapılan çalışmalar neticesinde porselen sofraya eşyalarının üretiminde deformasyon üzerinde etkili olan parametre pişirme sıcaklığıdır. Çamur yoğunluğu, ergitici oranı ve pişirme süresinin 3 reçete için de etkin bir parametre değildir.

Bu parametreler göz önüne alındığında en uygun şartlar, standart bir sodyum feldispat içerikli massede, pişirme derecesi 1210°C, sodyum feldispat oranı sabit, çamurun yoğunluk değeri 1730 g/L ve pişirme süresinin 6 saat, ergitici olarak bor oksit içerikli frit içeren massede ise pişirme derecesi 1210°C, frit oranı %7, çamurun yoğunluk değeri 1730 g/L ve pişirme süresinin 5 saat ve ergitici olarak porselen sır atık içeren masse için pişirme derecesi 1210°C, sır atığı oranı %3, çamurun yoğunluk değeri 1730 g/L ve pişirme süresinin 6 saat olduğu görülmüştür. Belirlenen koşullarda, tahmini deformasyon değerinin ergitici olarak sodyum feldispat içeren standart bir porselen massede 5,27 mm, ergitici olarak bor oksit içerikli frit içeren massede 5,5 mm ve porselen sır atık içeren massede 5,6 mm olduğu görülmüştür, yapılan deneylerin sonucunda elde edilen verilerse sodyum feldispat içeren standart bir porselen massede 5.5 mm, ergitici olarak bor oksit içeren massede 7 mm ve porselen sır atıklı massede 6.5mm'dir.

Tahmin edilen ve pratikte elde edilen verilerin birbirlerine çok yakın olduğu görülmüştür. Bu veriler ışığında toplamsal modelin üretim aşamalarının farklı parametrelere bağımlılığını açıklayabilmek için yeterli olduğu sonucu çıkarılabilir.

5.2.4. Mikro sertlik

Yapılan çalışmalar neticesinde porselen sofraya eşyalarının üretiminde mikrosertlik üzerinde bütün parametrelerin etkin olabileceği görülmüştür.

Bu parametreler göz önüne alındığında en uygun şartlar, standart bir sodyum feldispat içerikli massede, pişirme derecesi 1270°C, sodyum feldispat oranı sabit, çamurun yoğunluk değeri 1700 g/L ve pişirme süresinin 8 saat, ergitici olarak bor oksit içerikli frit içeren massede pişirme derecesi 1230°C, frit oranı %3, çamurun yoğunluk değeri 1760 g/L ve pişirme süresinin 6 saat, son olarak ergitici olarak porselen sır atık içeren massede pişirme derecesi 1270°C, sır atık oranı %10, çamurun yoğunluk değeri 1760 g/L ve pişirme süresinin 6 saat olduğu belirlenmiştir. Belirlenen koşullarda, tahmini mikrosertlik değerinin

ergitici olarak sodyum feldispat içeren standart bir porselen massede 782,07 kgf/mm², ergitici olarak bor oksit içerikli frit içeren massede 777,13 kgf/mm² ve porselen sır atık içeren massede 771,77 kgf/mm² olduğu görülmüş, yapılan deneylerin sonucunda elde edilen verilerse sodyum feldispat içeren standart bir porselen massede 764,7 kgf/mm², bor oksit içerikli frit içeren massede 716,5 kgf/mm² ve porselen sır atık içeren massede 731,3 kgf/mm²'dir.

Tahmin edilen ve pratikte elde edilen verilerin birbirlerine çok yakın olduğu görülmüştür. Bu veriler ışığında toplamsal modelin üretim aşamalarının farklı parametrelere bağımlılığını açıklayabilmek için yeterli olduğu sonucu çıkarılabilir.

5.2.5. Genel değerlendirme

Sır atığı ve farklı ergiticilerin yumuşak porselen massede kullanımının mekanik-görsel özelliklere etkisinin incelenmesi ve taguchi yöntemi kullanılarak optimizasyonu kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda sır atıklarının yumuşak porselen reçelerinde kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.

Sodyum feldispat içeren, frit içeren ve sır atığı içeren masselerin taguchi metodu ile tahmini olarak hesaplanan ışık geçirgenlik, pişmiş mukavemet, deformasyon ve mikro sertlik değerlerinin deneysel sonuçlar ile büyük ölçüde tutarlı olduğu görülmüştür.

Kullanılan parametreler içerisinde ürünün analiz edilen özellikleri bakımından neredey bütün özellikler için en etkili parametrenin pişirim sıcaklığı olduğu görülmüştür.

Laboratuvar şartlarında Taguchi metodu kullanılarak tespit edilen en uygun üretim şartlarının seri üretim koşullarında da uygulanabilir olması sebebiyle; çalışma sonucu elde edilen bilgilerin büyük çaplı üretim yapmak için de faydalı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- Adediran A., Lemougna P.N., Yliniemi J., Tanskanen P., Kinnunen P., Roning J., Illikainen M.,** (2021), Recycling glass wool as a fluxing agent in the production of clay- and waste-based ceramics, *Journal of Cleaner Production*, Volume 289, 125673,
- Akpınar S. , Evcin A., Özdemir Y. ,** (2017), Effect of calcined colemanite additions on properties of hard porcelain body, *Ceramics International*, Volume 43, Issue 11, 1, Pages 8364-8371,
- American Society For Testing and Materials,** ASTM C 674, Standart test for flexural properties of ceramics whiteware materials
- Arcasoy, A.,** (1983), Seramik teknolojisi, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Anasanat Dalı Yayınları No : 2.,
- ASTM C242-20B,** (2020), Standard Terminology of Ceramic Whitewares and Related Products,
- Barba, A. (2005),** From chemical engineering to ceramic technology: a review of research at the Instituto de Tecnologia Ceramica, *Bol. Soc. Esp. Ceram*, 44, 155-168.
- Baran, B., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T., & Önal, M. (2003).** The effect of boron containing frits on the anorthite formation temperature in kaolin–wollastonite mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(12), 2061-2066.
- Bes Yıllık Kalkınma Planı,** (1996), Özel İhtisas Komisyonu, Seramik ve Cam, Ankara,
- Bernardin, A.M., Medeiros, D.S. ve Riella, H.G.,** (2006), Pyroplasticity in porcelain tiles, *Materials Science & Engineering*, 427, 316-319.
- Boren** (2021), <https://boren.tenmak.gov.tr/tr/calisma-alanlari/tarihce.html>, (Ziyaret edilme tarihi: 2021)
- Brangça, S.R., Bergmann, C.P.,** (2004), Traditional and glass powder porcelain: Technical and microstructure analysis, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 2383 – 2388.
- Braganca, S.R., Bermann C. P., Hübner H.,** (2006), ‘‘Effect of Quartz particle size on the Strength of Triaxial Porcelain’’, *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, 26, 3761–3768.
- Britannica** (2021), <https://www.britannica.com/art/porcelain>, (Ziyaret edilme tarihi: 2021)
- BS 8654:2015,** (2015), Domestic and hospitality use ceramic tableware articles intended for contact with foodstuffs.

- Carty, W.M., ve Senepati,** (1998), U., Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior, J. Am. Ceram. Soc., 81, 3-20.
- Carty, W.M.,** (2002), Observations on the glass phase composition in porcelains, Materials & Equipment and Whitewares, 23 (2), 79 - 93.
- Cengizler H.,** (2021), Effect of calcination temperature on use of high-boron-content waste for low-temperature wall tile production, Ceramics International.
- Chen, C.Y. ve Tuan, W.H.,** (2001), The processing of kaolin powder compact, Ceram. Int., 27, 795 - 800.
- Crespo, M.S.H., Rincon, J.M.,** (2001), New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues, Ceram. Int., 27, 713 – 720.
- Çalışkan, Ş.A., Özsoy, A.S.,** (2018), Transfer baskı tekniği örneği çıkartma (dekal) yönteminin günümüz seramik sanatında uygulanması, 6. uluslararası matbaa teknolojileri sempozyumu.
- Çapoglu, A. ve Messer, P.F.,** (2004), Design and development of a chamotte for use in a low-clay translucent whiteware, J. Eur. Ceram. Soc., 24, 2067–2072.
- Çelik H.,** (2015), Recycling of Boron Waste to Develop Ceramic Wall Tile in Turkey, Transactions of the Indian Ceramic Society, Volume 74, Issue 2.
- Çicek B., Karadağlı E., Duman F.,** (2018), Use of boron mining waste as an alternative to boric acid (H_3BO_3) in opaque frit production Ceramics International, Volume 44, Issue 12, 15 August, Pages 14264-14280.
- Çokay, K.,** (1995), Sofra ve Süs Porselenlerindeki Gelişmeler, 2000' li Yıllara Doğru Geleneksel Seramikler Teknolojisindeki Gelişmeler ve Gelecekte Beklentiler Sempozyumu Bildiriler Kitapçığı, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 26-40.
- Dal Bó M., Bernardin A.M., , Hotza D.,** (2014), Formulation of ceramic engobes with recycled glass using mixture design, Journal of Cleaner Production Volume 69, Pages 243-249,
- Dana, K., Das, S. ve Das, S.K.,** (2004a), Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin-quartz-feldspar system, J. Eur. Ceram. Soc., 24, 3169 – 3175.

- Dana, K., Das, S.K.,** (2004b), Partial substitution of feldspar by B.F. slag in triaxial porcelain: phase and microstructural evolution, *Eur. Ceram. Soc.*, 24, 3833 – 3839.
- Dana, K., Deyb, J., Das, S.K.,** (2005), Synergistic effect of fly ash and blast furnace slag on the mechanical strength of traditional porcelain tiles, *Ceram. Int.*, 31, 147–152.
- Das, S.K. ve Dana, K.,** (2003), Differences in densification behaviour of k- and na- feldspar-containing porcelain bodies, *Thermochimica Acta*, 406, 199 – 206.
- Das, S.K., Dana, K., Snight, N. ve Sarkar, R.,** (2005a), Shrinkage and strenght behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile compositions, *Applied Clay Science*, 29, 137 – 143.
- Das, S.K., Singh N. ve Maiti, H.S.,** (2005b), Refractory-type porcelain compositions, *Am. Ceram. Soc.*, 9301-9303.
- Dinsdale, A.,** (1967), Constitution of bone china. *Sci. Ceram*, 3, 323-33.,
- Dondia M.,** (2019), Recycling of residual boron muds into ceramic tiles, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Volume 58, Issue 5, Pages 199-210.
- El-Maghraby H.F., El-Omla MM, Bondioli F., Naga S.M.,** (2011), Granite as flux in stoneware tile manufacturing, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 31, Issue 12, Pages 2057-2063.
- Elmas S.,** (2003), “Bor Bileşiklerinin Seramik Döküm Çamurlarında Kullanımı”, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Emrullahoğlu Ö.F.,** (2002), Özçelik F. "Etibank Kırka Boraks atığının yer karosu bünye özelliklerine etkisi" 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 213-218.
- Erdoğan Y., Baydır A.,** (2013), Eti Maden Kırka Bor İşletmesi Atıklarının Yapı Analizi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 31, 39-49.
- Ergöz Güngör F.,** (2012), “ Daha Az Enerji İle Yumuşak Porselen Üretiminin İncelenmesi”, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Erkmen, E.,** (1996), Seramik faz diyagramları, Anadolu Üniversitesi Basımevi, Eskişehir 1. Baskı.
- Esposito, L., Salem, A., Tucci, Gualtieri, A., Jazayeri, S.H.,** (2005), The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles, *Ceram.Int.*, 31, 233–240.
- Eti Maden,** (2021), www.etibor.gov.tr , (Ziyaret edilme tarihi: 2021)

Evcin A. , Akpınar S., (1986), Kolemanit katkısının kordiyerit cam-seramiklerin kristalizasyon davranışı üzerindeki etkilerinin araştırılması. Journal of Boron. 2021; 6(1): 243-251.

Fraser, H., (1986), Ceramic Faults and Their Remedies, 75.

Feldispat raporu (2009),
https://www.maden.org.tr/resimler/ekler/2515f80224756b7_ek.pdf?tipi=5&turu=R&sube=0,
(Ziyaret edilme tarihi: 2021)

Fortuna, D., (2000), Ceramic Technology Sanitaryware, Italy.,

Gates, W.,(2001), A history of porcelain,
(http://www.artistictile.net/pages/Info/Info_Porcelain.html). (Ziyaret edilme tarihi: 2021)

Genç, S., Sevin, V., Özşeker, A.ve Çakı, M., (1998), “Eti Kırka Boraks İşletmesi Konsantratür Atığının Sır- Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi”, 4. *Seramik Kongresi*, Eskişehir, 119-124.

Genç S. , Kurt T., (2017), Etibank Bandırma Boraks Fabrikası Atığının Aventurin Sır Bünyelerinde Alternatif Hammadde Olarak Kullanımı 10(19): 187-202.

German, R., (1996), Sintering theory and practice, New York: Wiley.

Görgünay, G., (2017), Porselen yüzeylerde sırüstü dekor çalışmaları, idil, 6 (35), s.2061-2072.

Haase, T., (1968), Keramik. Sh. 105-152-220. Veb. Leibzig.

Hernández M. F., Violini M. A., Serra M. F., Conconi M. S., G. Suarez , Rendtorff N. M., (2020), Boric acid (H₃BO₃) as flux agent of clay-based ceramics, B₂O₃ effect in clay thermal behavior and resultant ceramics properties, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, volume 139, pages1717–1729.

Hill, A. G., K. Webster, C. May and A. Mandai, (1994), "Microstructural Evidence for Amorphous Phase Separation in Bone China," Trans. Brit. Ceram. Soc., 93(1) 16-20.

Iqbal, Y., Messer, P. F., and Lee, W. E., (2000), Br. Ceram. T rans., , 99, (3), 110–116.

Jinri (b) (2021) (<http://en.dgjinri.com/product/30.html>) (Ziyaret edilme tarihi: 2021)

Kajihara, S., Hidaka, M., Wijesundera, R.P., Kumara, L.S.R., Koga, M., Kobayashi S., Tsuru, T., Koga, K., Shimomura, K., Choi, J.Y., Sung, N.E. ve Park, N.J., (2007),

Correlation between the izumiyama porcelain ceramics and the red-overglaze enamels of the kakiemon-style porcelains, *Ceram. Int.*, AİP.

Kara, A. ve Stevens, R., (2002), Characterisation of biscuit fired bone china body microstructure. Part II: Transmission electron microscopy (TEM) of glassy matrix, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 737–743

Karaağaç Z., (2006), “Stoneware Masseye Farklı Katkılar İlave Ederek Massenin Teknik Özelliklerinin İyileştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyon.

Karamanov, A., Karamanova, E., Ferrari, A.M., Ferrante, F., ve Pelino, M., (2006), The effect of fired scrap addition on the sintering behaviour of hard porcelain, *Ceram. Int.*, 32, 727–732.

Karasu B., Kaya G.,ve Yurdakul H., (2002), “Etibor Kırka Boraks İşletmesi Konsantre Ve Türev Atıklarının Duvar Karosu Bünye Özelliklerine Etkisi,” *1. Uluslararası Bor Sempozyumu*, 224–228.

Kartal, A., (1998), Sır ve sırlama tekniği, Çizgi Matbaacılık, Banaz.

Kibici, Y., (2002), Seramik hammaddeleri ve teknolojik özellikleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayınları.

Kim Kd., Kim Kc., Hwang J., (2016), Characterization of ceramic tiles containing LCD waste glass, *Ceramics International*, Volume 42, Issue 6, Pages 7626-7631.

Kim Kd., Kim Kc., Hwang J., (2015), LCD waste glass as a substitute for feldspar in the porcelain sanitary ware production, *Ceramics International*, Volume 41, Issue 5, Part B, , Pages 7097-7102.

Kingery, W.D., Bowen H.K. ve Uhlmann, D.R., (1976), Introduction to ceramics, second edition, John Wiley&Sons, A.B.D.

Kurama S., Kara A., Kurama H., (2006), “The Effect Of Boron Waste in Phase And Microstructural Development Of A Terracotta Tile During Firing”, *Journal of the European Ceramic Society*, 26: 755–760.

Kurama, S., Kara, A., Kurama, H., (2007), Investigation of borax waste behaviour in tile production, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 1715–1720.

Lee, W.E. ve Iqbal, Y., (2001), Influence of mixing on mullite formation in porcelain, J. Eur. Ceram. Soc., 21, 2583-2586.

Lehmann, L., (1991), Overview of ceramic design and process engineering, ceramic and glasses, Engineered Materials Handbook 4.

Li, D.; Shen, Z., (2015), Journal of The European Ceramic Society, 35, 3303-9.

Li, D., (2016), Rapid sintering of ceramics by intense thermal radiation Doktora tezi, Stokholm Üniversitesi, Stokholm.

Lippert (a), (2021), http://www.lippert.de/inc/pic.php?pic=/de/keramische_industrie/geschirr/glasieranlagen/imagenes/glasier10_gr.jpg (Ziyaret edilme tarihi: 2021)

Lyday P., (1991), “Boron-1990”, Mineral Commodity Summaries, US Bureau of Mines, 9 p.

Madenpark, (2021) <https://madenpark.com/feldispat-feldspat>, (Ziyaret edilme tarihi: 2021)

Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, (1995), Seramik, Refrakter, Cam Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, D.P.T., 24, Ankara.

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (2021), Kuvars, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kaolin> (Ziyaret edilme tarihi: 2021).

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (2021), Bentonit, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/bentonit> (Ziyaret edilme tarihi: 2021).

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (2021), Kuvars, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kuvars> (Ziyaret edilme tarihi: 2021)

Mangulkar M. N., Dr. Jamkar S.S., (2013), “Review of Particle Packing Theories Used For Concrete Mix Proportioning”, International Journal Of Scientific & Engineering Research, 4 (5): 143-148.

Matteucci, F., Dondi, M., Guarini, G., (2002), Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles, Ceram. Int., 28,873–880.

McConville, C. ve Carty, W.M., (2003), Electron microscope analysis of the amorphous phase in porcelains, Ceramic Engineering And Science Proceedings, Whitewares and Materials, 24 (2), 176.

Merivale, C., (2003), Lithium in Ceramics, Am. Ceram. Soc., 61, 82-84.

- Milton, A.**, (1949), “Fundamental study of crystalline and glassy phase in whiteware bodies”, Jour. Am. Ceram. Soc., 32, 279-294.
- Moreno, A.**, (2006), “Ceramic tiles: above and beyond traditional applications”, Bol. Soc. Esp. Ceram., 45, 65-69.
- Mukhopadhyay, T.K., Das, M., Ghosh, S., Chakrabarti, S., Ghatak, S.**, (2003), Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay, Ceram. Int., 29, 587–597.
- Olum M.Volkan, Gula Mehmet, Karabıyık E., Zeybek M.S.**, (2010), Termik Santral Ve Bor Atıklarının Duvar Karosu Massesinde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, 9. *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Ankara.
- Özen P.**, (2015), Sert porselen gövdelerde bor atığı kullanımı ve karakterizasyonu, Yüksek lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Panya, P., Arquero, O., Franks, G.V. ve Wanless, E.J.**, (2004), Dispersion stability of a ceramic glaze achieved through ionic surfactant adsorption, Journal of Colloid and Interface Science, 279, 23–35.
- Phadke, M. S., Kackar, R. N., Speeney, D. V., & Grieco, M. J.** (1983). Off-line quality control in integrated circuit fabrication using experimental design. The Bell System Technical Journal, 62(5), 1273-1309. doi:10.1002/j.1538-7305.1983.tb02298.x
- Pontikes, Y., Esposito, L., Tucci, A., Angelopoulos, G.N.**, (2007a), Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda–lime–silica waste glass admixture, J. Eur. Ceram. Soc., 27, 1657–1663.
- Pontikes, Y., Nikolopoulos, P., Angelopoulos, G.N.**, (2007b), Thermal behaviour of clay mixtures with bauxite residue for the production of heavy-clay ceramics, J. Eur. Ceram. Soc., 27, 1645–1649.
- Pradell, T., Molera J.**, (2020), Ceramic technology. How to characterise ceramic glazes, Archaeological and Anthropological Sciences volume 12, Article number: 189.
- Rado, P.**, (1988), An Introduction to the Technology of Pottery, Pergamon Press, Oxford, 177-193.
- Rahaman, M. N.**, (2007), Sintering of ceramics, Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis.

- Raimondo, M., Zanelli, C., Matteucci, F., Guarini, G., Dondi, M., Labrincha, J.A.,** (2007), Effect of waste glass (TV/PC cathodic tube and screen) on technological properties and sintering behaviour of porcelain stoneware tiles, *Ceram. Int.*, 33, 615–623.
- Rambaldi, E., Carty, W.M., Tucci, A., Esposito, L.,** (2007), Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body, *Ceram. Int.*, 33, 727–733.
- Reed, J.,** (1991), Drying, Ceramic and glasses, *Engineered Materials Handbook*, 4.
- Reed, J.,** (1994), *Principles of ceramics processing*, John Wiley & Sons Inc.
- Richerson, D.W.,** (1992), *Modern Ceramic Engineering*, The University of Utah, Marcel Dekker, INC.
- Riedel, R., Chen, W.,** (2012), *Ceramics Science and Technology: Volume 3: Synthesis and Processing*, First Edition.
- Roskill,** (1999) “The Economics of Boron”, 9th edition.
- Ryan, W. ve Radford C.,** (1997), *Whitewares : production, testing and quality control*, Optichrome Ltd.
- Sağlam G.,** (2003), "Kırka Bor Atığının porselen bünyede kullanılabilirliğinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Salam M. M., P. F. Messer, and W. F. Ford,** (1976), *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 75, 120–123.
- Schwartz, M.M,** (1991), *Handbook of structural ceramics*, McGraw-Hill Inc.
- Tanışan, H.H., Mete, Z.,** (1986), *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*, İzmir, 213.
- Taylor, J.R., Bull, A.C.,** (1980), *Ceramics glaze technology*, the institute of ceramics, The British Pottery Manufacturers' Federation, and quoted in *Dictionary Of Ceramics*. Arthur Dodd & David Murfin. 3rd edition. The Institute Of Minerals. 1994-1995. Pergamon Pres, 1980
- Tekiye, M.M.,** (2015), *Seramik yüzeylerde fırça ile dekor*, Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Güzel Sanatlar Enstitüsü Seramik Anasanat Dalı, Ankara.
- Torres, P., Manjate, R.S., Quaresma, S., Fernandes, H.R., Ferreira, J.M.F.,** (2007), Development of ceramic floor tile compositions based on quartzite and granite sludges, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 4649–4655.

TS EN 1184 Gıda maddeleriyle temas eden malzemeler- Seramik malzemelerin yarı şeffaflığının tayini için deney yöntemleri

TS 10850,(2021), Porselen Sofra Eşyası.

Tucci, A., Esposito, L., Rastelli, E., Palmonari, C., Rambaldi, E., (2004), Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix, J. Eur. Ceram. Soc., 24, 83-92.

Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L., Rambaldi, E., (2007), New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics, Eur.Ceram.Soc., 27, 1875–1881.

Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. ve Ferreira, J.M.F, (2006a), Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies, J. Eur. Ceram. Soc., 26, 1131 – 1139.

Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. ve Ferreira, J.M.F., (2007), The influence of incorporation of zno-containing glazes on the properties of hard porcelains, J. Eur. Ceram. Soc., 27, 1665–1670.

Uda, M., Kanno, H. ve Mukoyama, T., (1999), Preliminary report on porcelain in Meissen (Germany) and Arita (Japan), Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 150, 597-600.

Yanagida, H., Koumoto, K., Miyayama, M., Yamada, H., (1996), The chemistry of ceramics, Wiley-Interscience Publication.

Yet G., (2007) Yer Karosu Bünyelerinde Farklı Ergiticilerin Çamur Reolojisi ve Sinterleme Üzerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Youssef, N.F., Abadir, M.F., Shater, A.O., (1998), Utilization of soda glass (cullet) in the manufacture of wall and floor tiles, Eur. Ceram. Soc., 22, 1721 – 1727.

Zanelli C., Domínguez E., Iglesias C., Contea S., Molinaria C., Soldatia R., Guarini G.,