

173903

DİOPSİT ESASLI PORSELEN SERAMİKLER

Mustafa ÇAVAC
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Şubat 2003

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Mustafa Çavaç'ın Diopsit Esaslı Porselen Seramikler başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 19/02/2003 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Ferhat KARA	
Üye	: Doç. Dr. Servet TURAN	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Alpogut KARA	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
19.02.2003... tarih ve ..6/6..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Örfan ÖZEL
Fen Bilimleri Enstitüsü
M ü d ü r ü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DİOPSİT ESASLI PORSELEN SERAMİKLER

MUSTAFA ÇAVAÇ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ferhat KARA
2003, 50 sayfa

Bu çalışmanın amacı, pişirim koşullarında diopsit kristallerini oluşturabilecek şekilde dizayn edilmiş, yüksek oranda toprak alkali elementlerini içeren, beyazlığı yüksek porselen karo bünyelerin geliştirilmesidir.

Diopsit kristallerini içeren, zirkonsuz, porselen karolar geliştirilmiştir. $K_2O-CaO-MgO-SiO_2$ içeren frit ile kil, kalsit, manyezit, feldspat, kuvars kullanılarak formüle edilen bünye hızlı pişirim şartlarında sinterlenmiştir. Diopsit kristalleri pişirim rejiminde gelişmiştir. Diopsit kristalleri yüksek kırınım indisine sahip olduklarından ve demiri latisinde renk vermeyen formu olan Fe^{+2} iyonu şeklinde çözdüğünden dolayı, standart hammaddeler kullanılarak yüksek beyazlıkta porselen karolar geliştirilmiştir. Diopsit esaslı porselen karoların maliyeti, geliştirilen bünyeye göre beyazlık değeri daha düşük olan süperbeyaz olarak nitelendirilen ürünlerden daha düşüktür. TS EN 176 standardına göre fiziksel ve kimyasal özellikleri geleneksel porselen karo ile benzerdir. Yüksek miktarda frit kullanımı ile, homojen ve iri kristalizasyon sonucu mukavemet değeri 90 MPa olan bünyeler üretilebilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Porselen Karo, Cam-Seramik, Opaklık, Diopsit

ABSTRACT

Master of Science Thesis

DIOPSIDE BASE PORCELAIN CERAMICS

MUSTAFA ÇAVAÇ

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Programme**

**Supervisor: Assos. Prof. Ferhat KARA
2003, 50 pages**

The aim of study is to develop high whiteness a porcelain tile body containing substantial amount of alkaline earth elements was formulated to form diopside crystals during firing.

Zircon free porcelain tiles containing diopside crystals were developed. A frit containing K_2O - CaO - MgO - SiO_2 was formulated with clay, calcite, magnesite, quartz and feldspar and the formulate was sintered in an industrial fast firing furnace. Diopside crystals were developed during firing. Even using ordinary raw materials resulted in high whiteness of the tiles and this was attributed to high refractive index of diopside crystals and also the dissolution of iron in diopside lattice as Fe^{2+} . The cost of producing diopside tiles was rather lower than the similar whiteness so called superwhite porcelain tiles. Physical and chemical properties according to EN 176 were similar to conventional porcelain tiles. When higher amount of frit was used in the formulation, homogeneous and extensive crystallisation occur and this gives rather higher mechanical strength values being about 90 MPa.

Keywords: Porcelain tile, Glass-Ceramic, Opacity, Diopside

TEŞEKKÜR

Akademik kariyerimin ilk adımı olan bu çalışmada ;

Yardımları ve yol göstericiliği için danıőmanım ve mşdşrşm Doç. Dr.
Ferhat KARA' ya,

Desteęini üniversite hayatımdan beri esirgemeyen, Oya PEKŐEN' e,
Deneysel çalıőmalarımda yardımcı olan Erkan SARIN ve Mustafa
OBANCI' ya,

Ve aileme,

teőekkřrř bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. PORSELEN KARO	2
2.1. Hammaddeler.....	3
2.2. Porselen Karo Kompozisyonları.....	5
2.3. Porselen Karo Üretimi	6
2.4. Cam-Seramikler	9
2.5. Cam-Seramik Fritlerin Sinterleme Davranışı	9
2.7. Diopsit Cam-Seramik Sistemi.....	12
3. ÇALIŞMANIN AMACI.....	14
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	15
4.1. Kullanılan Cihazlar	15
4.2. Frit Geliştirme Çalışmaları	16
4.3. Bünye Hazırlanması.....	16
4.3.1. Kurutma.....	17
4.3.2. Granülasyon	17
4.3.3. Şekillendirme	17
4.3.4. Sinterleme	17
4.4. Sinterleme Davranışı ve Malzeme Karakterizasyonu.....	17
4.4.1. DTA çalışmaları.....	17
4.4.2. Dilatometre çalışmaları	17

	<u>Sayfa</u>
4.4.3. Isı mikroskobu çalışmaları	18
4.4.4. XRD çalışmaları.....	18
4.4.5. SEM ve EDX çalışmaları	18
4.4.6. Özellik kontrolü	18
5. SONUÇLAR.....	19
5.1. Frit Geliştirme Çalışmaları	19
5.2. Porselen Karo Bünye Geliştirme Çalışmaları	21
5.2.1. Geliştirilen bünyenin pişme küçülme değerini azaltma çalışmaları	31
5.2.2. Maliyet düşürme çalışmaları	33
5.2.3. Sinterleme sıcaklığını düşürme çalışmaları	36
5.2.4. Sinterleme aralığı analiz çalışmaları	36
5.2.5. Kırılma mukavemeti yüksek bünye geliştirme çalışmaları	38
6. TARTIŞMA	43
7. GENEL SONUÇLAR.....	47
8. ÖNERİ.....	48
KAYNAKLAR.....	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

2.1.	Porselen karo bünyesinde kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimleri	4
2.2.	Porselen karoların kompozisyon aralığı	5
2.3.	Standart ve süperbeyaz porselen karoların kimyasal kompozisyonu	6
2.4.	Porselen karolar üretim akış şeması	7
2.5.	Porselen karo ürünlerin standart pişirim rejimi	8
2.6.	Geleneksel bileşime sahip porselen karoların sinterleme sıcaklığına göre özelliklerinin değişim grafiği	8
2.7.	Cam-seramiklerde iyi yoğunlaşmanın sağlanması için istenen sinterlenme davranışı	11
2.8.	Cam-seramik elde edilen tipik bir camın DTA eğrisi.....	11
2.9.	CaO-MgO-SiO ₂ üçlü faz diyagramı.....	12
2.10.	Diopsitin kristal yapısı	13
5.1.	A6 ve A10 fritinin hızlı pişirim rejiminde 1130 °C’de kristallendirilmesi sonucu oluşan fazların x- ışınları paterni.....	19
5.2.	A10 fritinin 1130 °C’ de hızlı pişirim rejiminde kristallendirilmesi sonucu oluşan diopsit kristallerinin mikroyapı görüntüsü.....	20
5.3.	A6 ve A10 fritinin DTA analizi	21
5.4.	Geliştirilen porselen karonun x-ışınları difraksiyon paterni.....	22
5.5a.	G48 kompozisyonun 1200 °C’de 65 dakika sinterlenmesi sonucu oluşan fazların mikroyapı görüntüsü	23
5.5b.	G48 kompozisyonun 1200 °C’de 65 dakika sinterlenmesi sonucu oluşan fazların mikroyapı görüntüsü	23
5.5c.	G48 kompozisyonun 1200 °C’de 65 dakika sinterlenmesi sonucu oluşan fazların mikroyapı görüntüsü	24
5.5d.	G48 kompozisyonun 1200 °C’de 65 dakika sinterlenmesi sonucu oluşan fazların mikroyapı görüntüsü	24
5.6a.	G48 reçetesine ait ısı mikroskobu grafiği	25
5.6b.	G48 kompozisyonun dilatometre eğrisi	26
5.7.	G48 kompozisyonun DTA eğrisi	26

	<u>Sayfa</u>
5.8. G48 kompozisyonun CoO ilavesi ile L ve b değeri değışimi	28
5.9. G48 kompozisyonuna %3 oranında ilave edilen pigmentler ile elde edilen bünyelerin fotoğrafı	29
5.10. G48 reçetesinin süreye bağılı olarak Lehman kabı kullanılarak ölçülen akma süreleri	30
5.11a. G48 reçetesinin, döner disk viskozimetresi ile ölçülen, süreye bağılı olarak akma noktası değışimi	30
5.11b. G48 reçetesinin, döner disk viskozimetresi ile ölçülen, süreye bağılı olarak minimum viskozite değışimi	31
5.12. Reçetedeki kil oranına bağılı olarak renk değerlerinin değışimi	33
5.13. G84 ve G48 reçetelerinin dilatometre eğrisi.....	34
5.14. G84 kompozisyonunun 1200 °C-65 dakika süre ile sinterlenmesi sonucu oluşan fazların mikroyapı görüntüsü	35
5.15. G48-A6 kompozisyonun dilatometre eğrisi.....	36
5.16. G48, G73, G83, G84 ve geleneksel bünyenin ısı mikroskobu ile ölçülen sıcaklık artışına karşı alan değışim grafiğı.....	37
5.17. 90 A 10-10 Kil karışımının 1220 °C' de 65 dk sinterlenmesi sonucu oluşan mikroyapı görüntüsü	40

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

2.1.	TS EN 87 standardına göre seramik karoların su emme değerlerine göre sınıflandırılması	2
2.2.	Porselen karoların TS EN 176 standardına göre karşılması gerektiği teknik karakteristikleri ve standart ve üretilen değerlerin karşılaştırılması.....	2
2.3.	Seramik karo bünyelerinin özelliklerini iyileştirmek için kullanılan cam-seramik sistemleri	10
2.4.	Diopsitin kimyasal ve kristal özellikleri	12
4.1.	Frit ve bünye hazırlamada kullanılan hammaddelerin XRF yöntemi ile elde edilmiş kimyasal oksit yüzdeleri	15
5.1.	A6 ve A10 fritinin hammadde analizlerinden hesaplanan kimyasal bileşimi	19
5.2.	A6 ve A10 fritinin deformasyon sıcaklıkları	20
5.3.	Geliştirilen porselen karo bünyenin kompozisyon aralığı	22
5.4.	Yeni geliştirilen G48 kompozisyonun, geleneksel ve süper beyaz bünyenin renk değerleri	22
5.5.	Endüstriyel şartlarda sinterlenen G48 kompozisyonun bünye özellikleri	27
5.6.	G48 ve geleneksel kompozisyonun mekaniksel ve üretim özelliklerinin karşılaştırılması.....	28
5.7.	Renklendirilen ürünlerin L, a, b değerleri.....	29
5.8.	Tane boyutu irileştirilen G48 kompozisyonun 1200°C' de 65 dakika sinterlenmesi sonucu elde edilen su emme ve küçülme değerleri	32
5.9.	G73, G83 ve G84 kompozisyonlarının G48 ile aynı sinterleme koşullarında elde edilen su emme ve küçülme değerleri	32
5.10.	Bünye geliştirme çalışmalarında kullanılan hammaddelerin birim fiyatları.....	34
5.11.	Geliştirilen ve geleneksel bünyenin ısı mikroskobu ile ölçülen sinterleşme aralığı	37

- 5.12. 90 A 10-10 Kil ile hazırlanan kompozisyonun 1220 ve 1230 °C' de 65 dakika sinterlenmesi sonucu elde edilen mukavemet, su emme ve küçülme değeri 38
- 5.13. 90 A10-10 Kil ile hazırlanan kompozisyonun 1190 °C' de 40 dk ve 1205 °C' de 65 dakika sinterlenmesi sonucu elde edilen mukavemet değerleri 39
- 5.14. 90 A 10-10 Kil ile hazırlanan kompozisyonun 1190 °C' de 40 dk ve 1205 °C' de 65 dakika sinterlenen bünyenin renk değerleri..... 40
- 5.15. 75 A10-25 Kil ile hazırlanan kompozisyonun 1215 °C' de 65 dakika sinterlenmesi sonucu elde edilen mukavemet, su emme ve küçülme değeri..... 41
- 5.16. 75 A10-25 Kil ile hazırlanan kompozisyonun 1190 °C' de 40 dk ve 1205 °C' de 65 dakika sinterlenmesi sonucu elde edilen mukavemet değeri..... 41
- 5.17. 75 A 10-25 Kil ile hazırlanan kompozisyonun 1190 °C' de 40 dk ve 1205 °C' de 65 dakika sinterlenen bünyenin renk değerleri..... 42

1. GİRİŞ

Porselen karolar, sahip oldukları üstün teknik özellikleri ile diğer kaplama malzemesi ürünlerinden ayrılırlar. Yüksek kırılma mukavemetleri, %0,1'den düşük su emme değerleri ve buna bağlı olarak dona dayanıklılıklarının yüksekliği belirgin özelliklerindedir. Porselen karolar sırlı yada sırsız olarak, 1200-1220 °C' de 40-80 dakikada üretilen, geleneksel boyalarla renklendirilen ürünlerdir.

Porselen karo üreticileri, üretimlerini süperbeyaz ve standart (doğal) olarak adlandırılan iki bünye çeşidi ile gerçekleştirmektedir. Süperbeyaz ürünler, standart kompozisyona genelde zirkon ve onun haricinde alümina, talk ve spodümen gibi hammaddeler kullanılarak beyazlık değeri yükseltilebilen bünyelerdir. Süperbeyaz ürünlerin avantajı uygulanan dekorasyonun ve uygulanan renklerin daha göz alıcı özellikte olmasıdır [1,2]. Ancak bu hammaddelerin yüksek maliyetli olması sebebi ile ürün fiyatları yükselmektedir.

Zirkon, kırınım indisi (1,92-1,96) yüksek olması sebebiyle opaklık şiddeti arttırarak bünyenin daha beyaz görünmesini sağlamaktadır. Opaklık, ışının partiküller veya kabarcıklardan dolayı meydana gelen difüzyonu, yansımaları ve kırılmasının bir sonucudur. Opaklığın derecesi, bünyede oluşan fazın kırınım indisine, kristallerin konsantrasyonuna, boyutuna ve kalınlığına bağlı olarak değişmektedir.

2. PORSELEN KARO

Porselen karo, seramik kaplama malzemelerinin TS EN 87 standardı uyarınca sınıflama ve tanımlaması (Çizelge 2.1) yapılan yer ve duvar kaplama malzemesidir. Bu standardın BI grubuna dahil olan porselen karoların TS EN 176 standardına göre karşılaması gereken değerler ve piyasada üretilen ürünlerin özelliklerinin karşılaştırması Çizelge 2.2' de görülmektedir [1].

Çizelge 2.1. TS EN 87 standardına göre seramik karoların su emme değerlerine göre sınıflandırılması

		Su Emme E (%)			
		I E≤3	IIa 3<E≤6	IIb 6<E≤10	II E>10
B Preslenmiş Karo	BI		BII a	BI b	BI
	Sırsız	<1,5			
	Sırsız ve aşırı sinterlenmiş	< 0,5			

Çizelge 2.2. Porselen karoların TS EN 176 standardına göre karşılaması gerektiği teknik karakteristikleri ve standart ve üretilen değerlerin karşılaştırılması

İlgili Standart	FİZİKSEL PARAMETRELER TS EN 176 BI Grubu	Standart Değerleri	Genel Üretim Değerleri
TS EN ISO 10545-3	Su emme (kütlece %)	≤ %0,5	< 0,1
TS EN ISO 10545-4	Eğilmede çekme gerilmesi	≥ 27N/mm ²	≥ 50N/mm ²
TS EN ISO 10545-6	Aşınma Direnci (Aşınma miktarı mm ³)	<205	<130
TS EN ISO 10545-8	Oda sıcaklığından 100 °C' ye lineer termal genişleme katsayısı	≤ 9x10 ⁻⁶	7x10 ⁻⁶
TS EN ISO 10545-11	Sırlı karolarda çatlama mukavemeti	Gereklidir	Gereklidir
TS EN ISO 10545-12	Dona dayanım	Gereklidir	Gereklidir
TS EN ISO 10545-13	Sırsız karoların kimyasallara dayanıklılığı	Gereklidir	Gereklidir
TS EN 101	Yüzey sertliği (Mohs skalası)	≥ 5	7/8

Porselen karoların, dünya seramik karo pazarındaki payı % 33 dür, 1997'de 119,5 Mm² ve 1998'de 163,8 Mm² satış gerçekleştirilmiştir. 1997 ile 1998 yılları arasındaki üretim artışı, 127,3 Mm²' den 176,8 Mm²' ye çıkışla % 38,9 olmuştur [3]. İtalya'da 2001 yılındaki porselen karo üretimi, 380 Mm² ile toplam kaplama malzemeleri üretiminin % 48,4'nü oluşturmaktadır[4]. İtalya'daki porselen karo üretiminin 1980 öncesinde yılda 8 Mm² olduğu düşünüldüğünde, üretim trendinin bu ürünler yönünde olduğu anlaşılmaktadır [1].

2.1. Hammaddeler

Porselen karo bünyelerinde kullanılan hammaddeler, karakteristik özelliklerine göre gruplara ayrılmıştır. Birinci grup plastik özelliğe sahip olan killerdir. Diğer grup ise plastik olmayan feldspat ve kuvarstan oluşmaktadır.

Kil mineralleri, kaolinit-illit yada montmorillonitik kaynaklıdır. Bu mineraller, mineralojik latis ve tane boyut dağılımından dolayı yüksek yada düşük plastik özellik göstermektedirler. Ergitici mineraller; feldspatlar, feldspatik bileşikler, talk, pegmatit iken refrakter karakterli olan kuvars ve kuvarsitler ana yapıyı oluşturu ilave olarak kullanılmaktadırlar.

Hammaddelerin bünye kompozisyonundaki yüzdesi kilin mineralojik yapısına, partiküllerinin tane boyut dağılımına ve son olarak ergitici minerallerin etkinliğine bağlı olarak değişmektedir.

Fe₂O₃ ve TiO₂ gibi, düşük miktarda, tüm bileşenlerin yapısında bulunan renk verici oksitler bünye renginin beyazlığını düşürdüğü için istenmemektedirler.

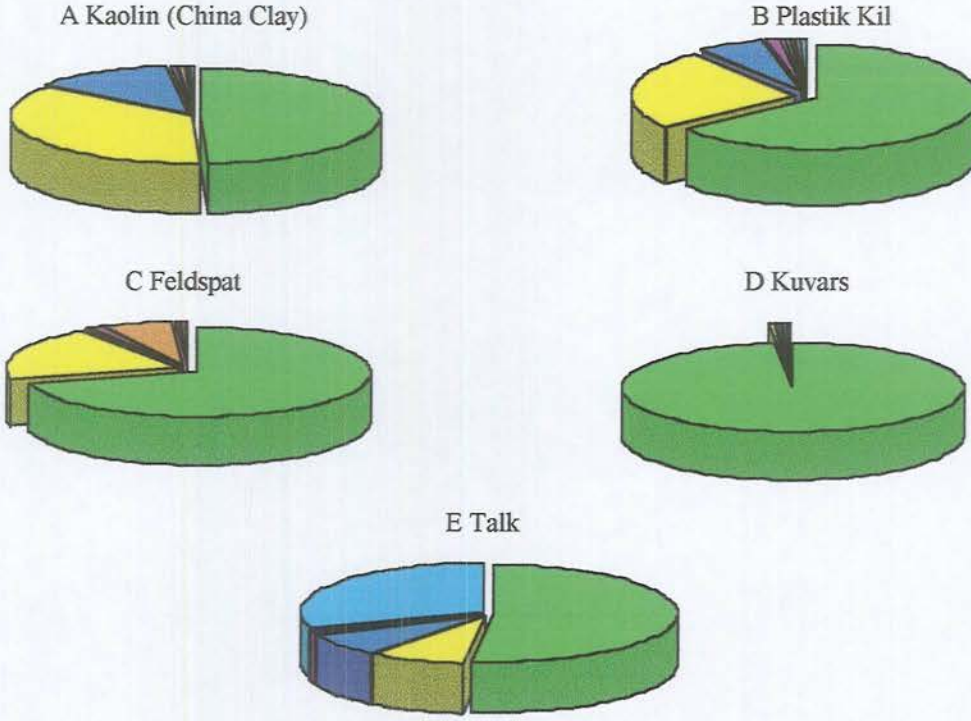
Şekil 2.1 porselen karo kompozisyonlarında kullanılan hammaddelerin kimyasal karakteristiklerini göstermektedir.

Kaolin (A) (china clay), plastik kili tamamlayıcı olarak temelde alümina oranını arttırmak için kullanılmaktadır.

Plastik killer(B) (ball clays), ham ve kuru mukavemetin sağlanması ve preste çalışılabilirliğin sağlanması için kullanılması zorunlu bir bileşendir.

Feldspatlar (C) ve muhtemel düşük miktardaki talk (E), standart pişirim sıcaklığında (1200-1230 °C) ergimeyi sağlamak için kullanılırken, kuvars (D) feldspatın ergimesi ile oluşan sıvı fazın viskozitesini ve dolayısıyla viskoz akışı dengeleyici rol üstlenmektedir.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	A.Z.	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
A	48/50	35/38	12/13	0,3/0,7	0,3/0,6	0,1/0,3	0,2/0,4	0/0,4	0,2/0,3
B	62/66	23/27	6/7	1,3/1,6	0,5/0,8	0,2/0,5	0,3/0,5	0,5/0,8	0,3/0,6
C	69/71	18/20	0,5	1/1,5	6/7	0,2/0,4	0,2/0,4	0,1/0,3	0/0,5
D	97/98	0,5/1	0,2	-	0,1/0,3	-	0,2/0,4	0,1/0,2	0,1/0,2
E	51/52	8/9	7/8	0,1/0,3	-	0,2/0,4	0,5/0,7	0,2/0,4	29/31



Şekil 2.1. Porselen karo bünyesinde kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimleri

Reaksiyona girmeyen kuvars ise son üründe kristal faz olarak bulunmaktadır. Düşük miktardaki müllit, kaolinin dekompozisyonu sonucu oluşmaktadır [1].

Zirkon, genellikle sır ve angop bileşimlerinde opaklaştırıcı ilavedir ve fritleştirilerek kullanılmaktadır. Porselen karo bünyelerde ise zirkon, kendi hallerinde 'süperbeyaz (superwhite)' olarak adlandırılan beyazlığı yüksek ürünlerin üretilmesinde kullanılmaktadır [5].

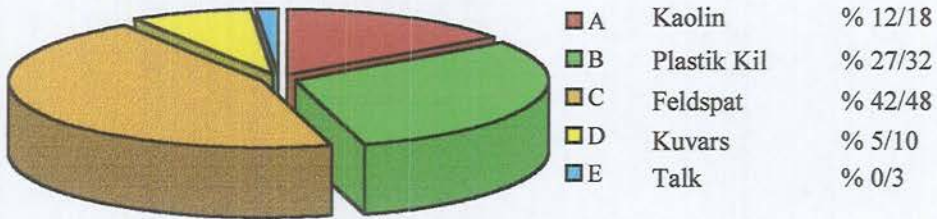
Porselen karo kompozisyonlarında kullanılan diğer hammaddeler, bünyenin sinterleme sıcaklığını düşürmek, fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirmek için kullanılmaktadır. Bu hammaddeler;

- Vollastonit
- Dolomit
- Manyezit
- Nefelin siyanit
- Fritdir [1].
- Nefelin siyanit
- Mikro granit
- Eurit
- Renklendirici ilaveler (pigment vb.)

2.2. Porselen Karo Kompozisyonları

Porselen karo üreticileri, temelde standart (doğal) ve süperbeyaz olmak üzere iki çeşit bünye ile dekorlama ve/veya renklendirme işlemlerine tabi tutarak ürünlerini pazara sunmaktadırlar.

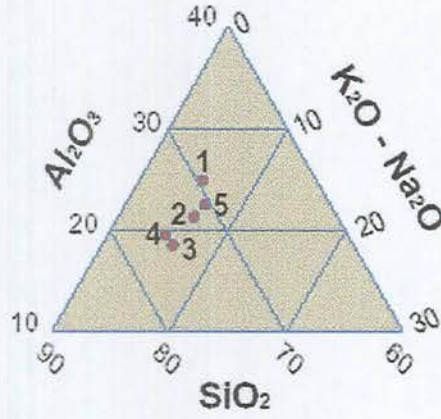
Standart bir bünyenin kompozisyon aralığı Şekil 2.2' de görülmektedir. Standart hammaddelere zirkon, α -alümina, çinko oksit gibi refrakter karakterli hammaddeler genellikle kısmen kompozisyondaki kuvarsın yerine konularak bünyenin beyazlığı artırılarak süperbeyaz ürünler üretilmektedir [1].



Şekil 2.2. Porselen karoların kompozisyon aralığı

Süperbeyaz ürünlerin avantajı çözülmüş tuzlarla dekorlama yapılabilmesi ve üretilen renklere hem derinliğin hem de gölgenin etkisini arttırmasıdır [2].

Şekil 2.3' de standart ve süperbeyaz bünyenin kimyasal analizi görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi porselen karo bünyeler, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(K}_2\text{O+Na}_2\text{O)}$ üçlü faz diyagramına göre üretilen seramik ürünlerdir. Süperbeyaz ürünlerde zirkon miktarı % 4-5 civarındadır [1].



Oksitler (%)	1	2	3	4	5
SiO ₂	65,00	67,00	71,00	68,00	64,00
Al ₂ O ₃	24,00	21,00	18,00	18,00	21,00
K ₂ O	1,50	1,70	1,80	1,40	2,90
Na ₂ O	3,00	4,50	4,00	3,50	3,90
CaO + MgO	0,10	0,80	0,90	0,70	0,70
Fe ₂ O ₃ + TiO ₂	0,30	0,80	0,90	0,60	1,00
ZrO ₂	-	-	-	4,40	3,10
A.Z.	6,10	4,20	3,40	3,40	3,40

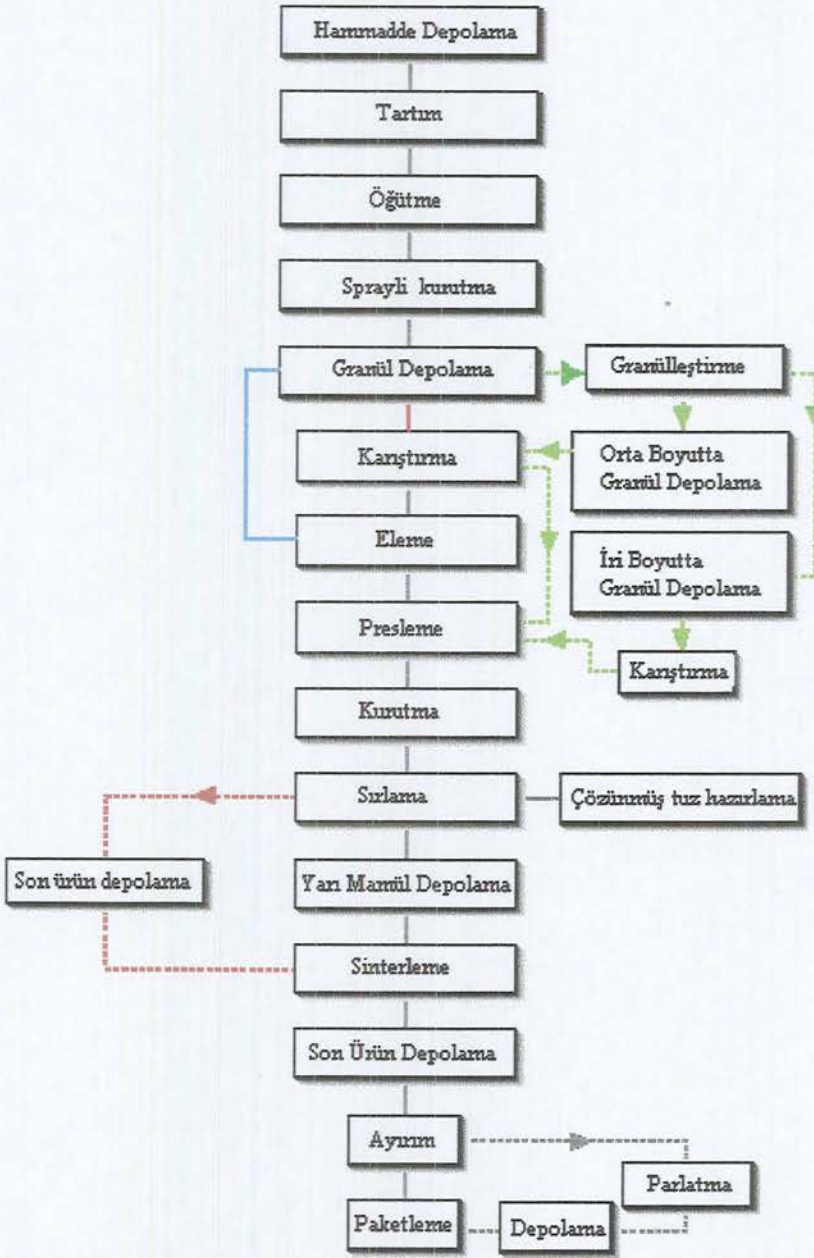
Şekil 2.3. Standart ve süperbeyaz porselen karolarının kimyasal kompozisyonu

2.3 Porselen Karo Üretimi

Porselen karo üretim akış şeması Şekil 2.4' de görülmektedir.

Genel teknik parametreler şöyledir;

Öğütme derecesi: Genellikle sürekli çalışan (continue) değirmenlerde öğütülen solüsyonun 63 µm lik elek bakiyesi %0,5-1 arasındadır. Ortalama tane boyutu (d50) 20-30 µm dir.

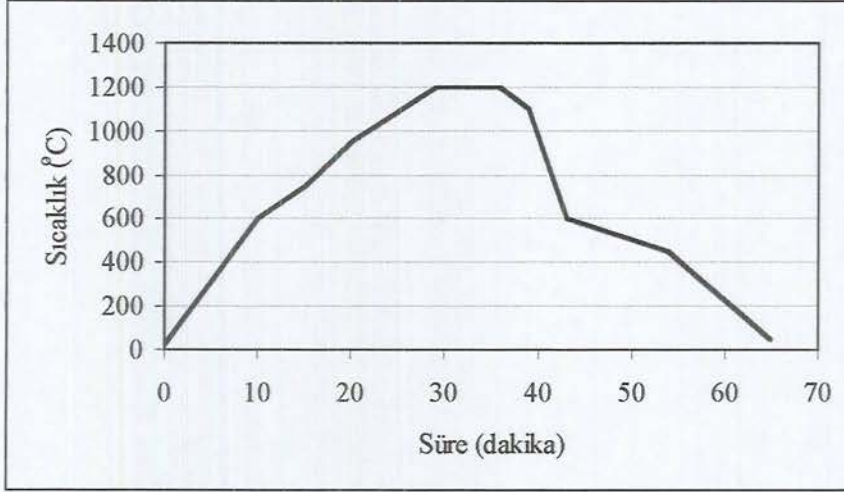


Şekil 2.4. Porselen karolar üretim akış şeması

Sinterleme öncesi yoğunluk: Spreyli kurutucuda granüleleştirilen solüsyon standart olarak $350-450 \text{ kg/cm}^2$ basınçla preslenmektedir. Ham karonun yoğunluğu $1,95-2,00 \text{ g/cm}^3$ arasındadır. Üretime göre presleme basıncı 600 kg/cm^2 'ye kadar çıkmaktadır.

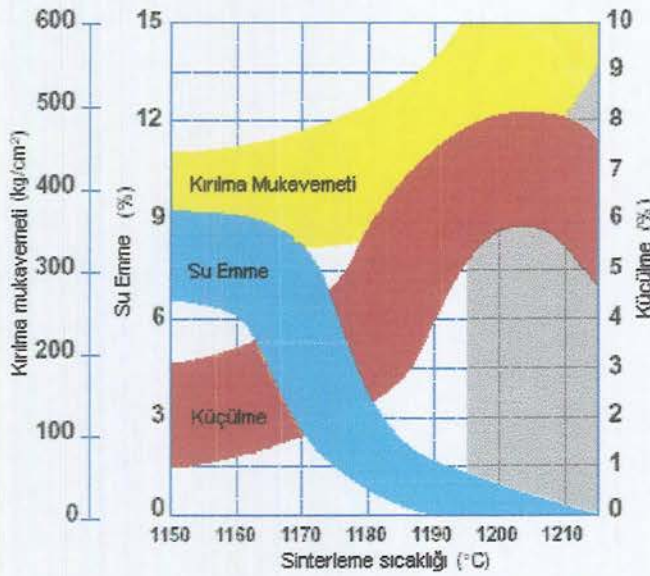
Fırın rejimi ve sıcaklık: Yer ve duvar karoları gibi porselen karolar da hızlı pişirim rejiminde sinterlenirler. Sinterleme işlemi $1200-1240 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında 40-80

dakikada gerçekleştirilir. Standart bir pişirim rejimi Şekil 2.5’ de görülmektedir. Sinterlemiş ürünün yoğunluk değerinden ziyade su emme değeri, pişirim aralığının geniş olması açısından da, sıcaklık artışına bağlı olarak maksimum yoğunluğun değişmemesi önemlidir [1].



Şekil 2.5. Porselen koro ürünlerin standart pişirim rejimi

Geleneksel (standart) bileşime sahip olan porselen karonun sıcaklığa bağlı olarak özelliklerindeki değişim Şekil 2.6’ da verilmiştir.



Şekil 2.6. Geleneksel bileşime sahip porselen karoların sinterleme sıcaklığına göre özelliklerinin değişim grafiği

2.4 Cam-Seramikler

Cam-seramik malzemeler, camsı faz içeren polikristalin katılardır. Bu malzemeler, ergimiş camın kontrollü kristalleştirilmesi ile üretilen ürünlerdir. Bu malzemelerin ilgi çekici yanı, cam ve seramik ürünlerle karşılaştırıldığında eşsiz özelliklere sahip olmalarıdır. Cam seramiklerde, camsı yapıdaki saydamlığın kaybolarak malzemenin opak olması kristal yapıya geçişin göstergesidir [6].

Cam-seramikler genel olarak düşük termal genleşme katsayısına, yüksek kimyasal, termal şok direncine ve opaklığa sahip olduklarından dolayı çok çeşitli kullanım alanına sahiptir [7].

Camlar termodinamik dengelerinden dolayı yüksek enerjiye sahiptirler. Bu nedenle uygun koşullarda kristallendirilebilirler. Bu proses devitrifikasyon olarak bilinmektedir. Devitrifikasyonda ilk olarak çekirdeklenme ya da baskın mekanizmalarla kristallerin büyümesi görülmektedir [8].

Yapılan son çalışmalarda, bazı cam seramik formülasyonlarının seramik karo sırası ve angobu olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Bu çalışmalarda temel hammadde kristallendirilebilir frit kompozisyonlarıdır. Yer karosu sırası için dizayn edilen cam seramikler, başlangıç malzemesi olarak frit kullanılarak hem teknik hem de ticari olarak üretilebilmektedir. Bu cam seramik sırlar yüksek aşınma direnci ve yüzey sertliğine sahiptir. Ayrıca hızlı pişirim rejiminde kristallendirilebilir frit kompozisyonlarının ilave edildikleri bünyenin, hem mekaniksel özelliklerini hem de opaklığı arttırmaları dolayısıyla beyazlığı değerini yükselttiği yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. Bu cam-seramik sistemlerinden bazıları Çizelge2.3' de görülmektedir [6-11, 13].

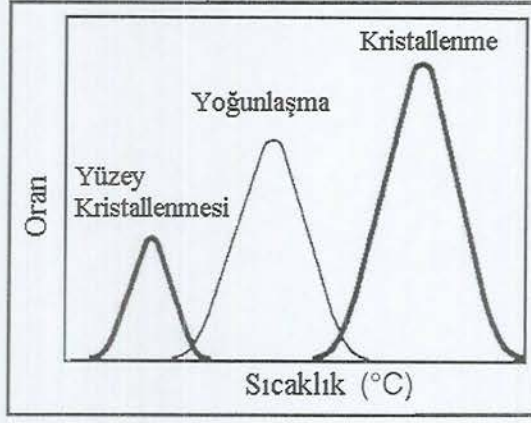
2.5. Cam-Seramik Fritlerin Sinterleme Davranışı

Cam-seramik malzemeler, yüksek spesifik yüzey alana sahip olan cam tozlarının (frit) tek ısıl işlemle sinterlenmesi ile üretilebilmektedirler. Sinterleme şu şekilde gerçekleşmektedir; ilk olarak camsı geçiş sıcaklığının biraz üzerinde viskoz akış sayesinde yoğunlaşma olmaktadır. Yoğunlaşmanın olduğu sıcaklıklarda, kristal tozlarda difüzyon meydana gelmemektedir. Cam tozları ısıtılmaya devam ettirildiğinde, vizkozite düşmekte ve bütün tozlar küresel şekle

Çizelge 2.3. Seramik karo bünyelerinin özelliklerini iyileştirmek için kullanılan cam-seramik sistemleri [8]

	Kullanılan Oksitler	Genel Kompozisyon	Adı
MAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO	α -Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₈	İndialit
		(Mg,Al)SiO ₃ MgAl ₂ Si ₃ O ₁₀	Al-Mg silikat
ZnLAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, TiO ₂ , ZnO, LiO ₂	LiAlSi ₃ O ₈	Li-Al silikat
		Zn ₂ SiO ₄	Vilemit
		TiO ₂	Rutil
		MgSiO ₃	Enstatit
		Mg ₂ TiO ₄	Kuadilit (Quadilite)
ZrLS	SiO ₂ , LiO ₂ , ZrO ₂	Zr ₂ SiO ₄	Zirkon
		Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅	Li- Silikat
		ZrO ₂	Badeleyit
		SiO ₂	Moganit
		SiO ₂	Stishovit
ZrKCS	SiO ₂ , ZrO ₂ , K ₂ O, CaO	Ca ₃ Zr(Si ₂ O ₉)O ₂	Bagdetit
		K ₃ ZrSi ₃ O ₉	Vadeyit
		Zr ₂ SiO ₄	Zirkon
		CaSiO ₃	Vollastonit
ZnAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZnO, B ₂ O ₃	ZnAl ₃ O ₄	Gahnit
		Zn ₂ SiO ₄	Vilemit
CBAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , CaO, BaO	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	Selsian
		α -BaAl ₂ Si ₂ O ₈	Al-Ba silikat
		Ba ₂ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂	Ba-Zr Silikat
		BaCa ₂ Si ₃ O ₉	Volstromit
ZrCMS	SiO ₂ , MgO, ZrO ₂ , CaO	CaMg(SiO ₃) ₂	Diopsit
		Mg ₂ SiO ₄	Fosterit
		ZrO ₂	Badeleyit
		Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Akermanit
CMAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, CaO	Ca(Mg,Al)(Si,Al) ₂ O ₆	Diopsit (Alüminyumlu)
		CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Anorthit

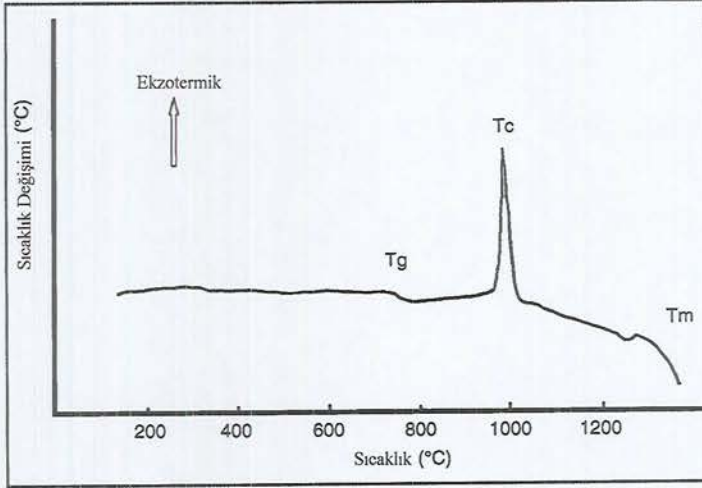
dönüşmektedir. Bu sırada partiküller arasındaki sıvı faz taneleri ıslatır. Sıcaklığın belirli olan viskozite değerine kadar yükselmesi ile taneler boyun oluşturmaya başlayarak sinterlenirler. Cam tozlarının sinterlenmesinde istenen durum Şekil 2.7’ de belirtildiği gibi yoğunlaşmanın kristalizasyondan önce tamamlanmasıdır. Bu şekilde sinterlenen tozlar ile düşük poroziteli, yoğunluğu yüksek cam seramikler üretilebilmektedir.



Şekil 2.7. Cam-seramiklerde iyi yoğunlaşmanın sağlanması için istenen sinterlenme davranışı

Ancak bu durumun tersi olduğunda, başka bir deyişle kristalleşmenin yoğunlaşmadan önce olduğu şartlarda üretilen ürünler poroziteli ve heterojen yapıda olmaktadır.

Tipik bir cam-seramiğin elde edildiği camın ısıtılmasıyla meydana gelen sıcaklık değişimlerini gösteren DTA eğrisi Şekil 2.8’ de verilmiştir. Burada camsı geçiş (T_g), kristalizasyon (T_c) ve ergime sıcaklıkları kolayca görülmektedir [14].

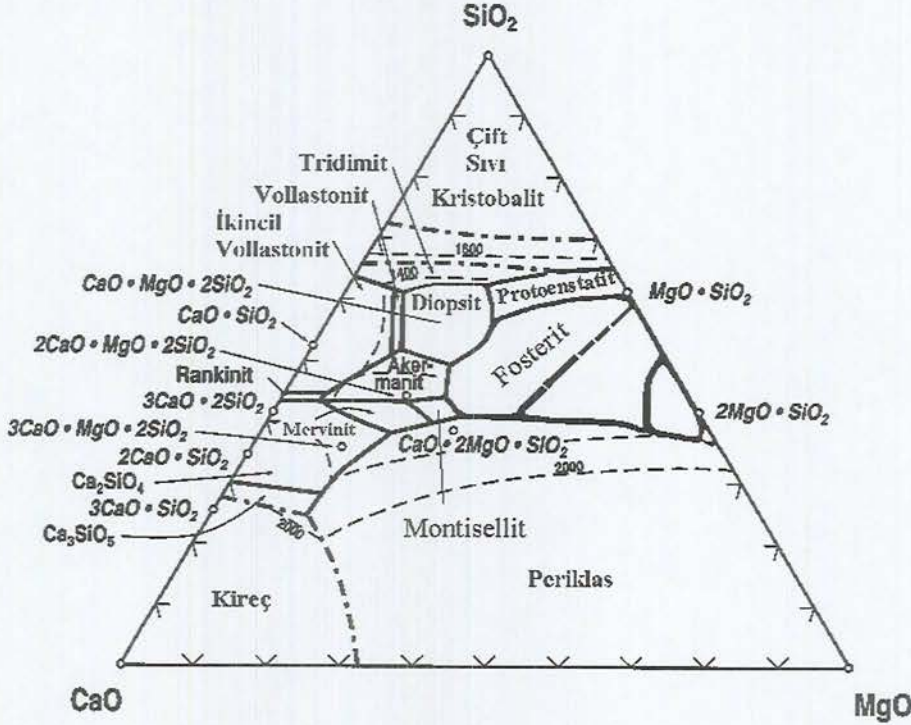


Şekil 2.8. Cam-seramik elde edilen tipik bir camın DTA eğrisi

2.6. Diopsit Cam-Seramik Sistemi

Diopsit, CaO-MgO-SiO₂ üçlü sisteminde (Şekil 2.9) kristalleşen bir fazdır. Kimyasal ve kristal özellikleri Çizelge 2.4’ de görülmektedir.

Diopsitin kristal yapısı, zincirli silikat şeklinde, tetrahedra silikalar Ca, Mg atomları ile birleşmesinden oluşmuş monoklinik bir yapıdır (Şekil 2.10) [15].

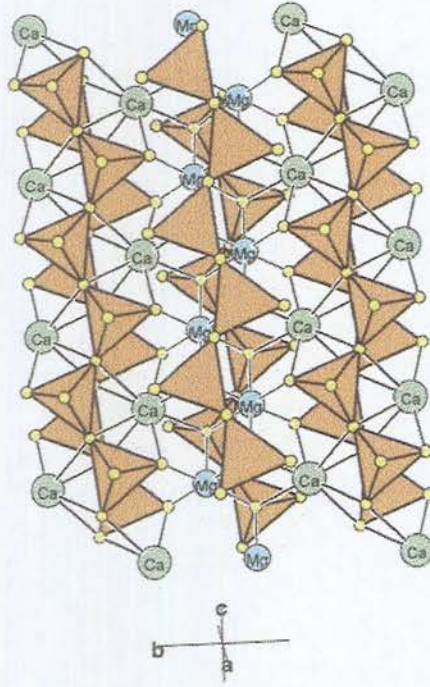


Şekil 2.9. CaO-MgO-SiO₂ üçlü faz diyagramı [15]

Çizelge 2.4. Diopsitin kimyasal ve kristal özellikleri

Özellik	Açıklama
Kimyasal formülü	CaMgSi ₂ O ₆
Molekül ağırlığı	216.55 gm
Kompozisyonu	% 25.90 CaO, % 18.61 MgO, % 55.49 SiO ₂
Kırınım indisi	1,85
Kristal yapısı	Monoklinik

Diopsit, kırınım indisi yüksek (1,85) bir faz olması dolayısıyla seramik karo ürünlerinde sır ve angop için alternatif bir opaklaştırıcı olabileceği, aynı zamanda bu cam-seramik sisteminde elde edilen fritlerin karo bünyesinde çeşitli oranlara kullanımı ile hem mukavemeti hem de beyazlık gibi fiziksel özelliklerin iyileştirilebileceği yapılan son çalışmalarda belirtilmektedir [6-11].



Şekil 2.10. Diopsitin kristal yapısı

3. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmada, zirkonsuz, günümüzde üretilen süperbeyaz ürünlerden daha beyaz porselen karo ürünlerin daha düşük maliyetle üretilebilirliği araştırılmıştır. Bu amaca yönelik olarak kolay sinterleşme özelliği gösteren, mikrokristalin bir malzeme olan ve kristallendirildiklerinde kristal fazın kırınım indisine bağlı olarak yüksek opaklık gösterebilen maliyeti düşük olan cam-seramik kompozisyonları üzerinde durulmuştur. Bu kapsamda diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) kristallerini oluşturabilecek frit kompozisyonları geliştirilerek, bu fritler ile yüksek opasiteye sahip porselen karo ürünler üretilmeye çalışılmıştır. Ayrıca yoğun kristal içeren bu bünyeler ile yüksek mukavemette ürünlerin elde edilebilirliği de araştırılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, beyazlığı yüksek ve süperbeyaz (superwhite) olarak nitelendirilen porselen karo ürünler, diopsit cam-seramik sistemi kullanılarak standart üretim şartlarında geliştirilmeye çalışılmıştır. Çizelge 4.1’ de deneysel çalışmalarda frit ve bünye hazırlanmasında kullanılan hammaddelerin kimyasal analizi görülmektedir.

Çizelge 4.1. Frit ve bünye hazırlamada kullanılan hammaddelerin XRF yöntemi ile elde edilmiş kimyasal oksit yüzdeleri

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	A.Z
Frit Hammaddeleri	Dolomit	0,07	0,13	-	0,23	33,62	18,89	-	0,03	0	46,60
	Sodyum Karbonat	-	-	-	-	-	-	58,00	-	-	42,00
	Kuvars	99,80	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10
	Asit Borik	-	-	-	-	-	-	-	-	56,60	42,43
	Manyezit	-	-	-	-	-	47,00	-	-	-	53,00
	Potasyum Nitrat	-	-	-	-	-	-	0,65	47,37	-	52,00
Porselen Karo Hammaddeleri	Plastik Kil (Ukrayna Kil)	60,67	26,46	1,24	1,02	0,26	0,43	0,47	2,10	-	7,27
	Sodyum Feldspat	69,67	18,71	0,14	0,09	0,80	-	9,88	0,28	-	0,53
	Potasyum Feldspat	67,2	18,10	-	0,12	0,50	0,20	3,00	10,50	-	0,40
	Kuvars	98,8	0,39	0,16	0,05	0,13	0,03	-	0,20	-	0,11
	Kalsit	0,12	0,13	0,03	0,02	55,43	-	0,02	-	-	43,76
	Eskişehir Kili	12,33	0,73	0,03	0,31	3,01	35,78	0,08	0,08	-	47,65

4.1 Kullanılan Cihazlar

Hammadde tartımında Precisa 6200 D terazi, öğütme işlemlerinde 500 g kuru madde kapasiteli laboratuvar tipi alümina bilyalı porselen değirmen, öğütücü olarak Ceramic Instrument marka jet değirmen kullanılmıştır. Hazırlanan çamurlar Nüve marka etüvde kurutularak, halkalı kırıcıda toz haline getirilmiştir. Çamurların akış özelliği 4 mm çaplı Lehman akma kabı ve Haake VT 550 döner silindir viskozite ölçüm cihazı ile kontrol edilmiştir. Hazırlanan granüller en yüksek 510 kg/cm² basınçla çalışabilen Gabbrielli L4/110 marka laboratuvar tipi

pres ile şekillendirilmiştir. Numuneler maksimum sıcaklığı 1300 °C olan Nabertherm Ceramotherm LS 12/13 laboratuvar tipi hızlı pişirim fırını, frit ergitme işleminde Protherm marka 1500 °C'lik kamara tipi fırın kullanılmıştır. Sinterleme analizi, Leica marka ısı mikroskobu ve Linseis L75 dilatometre ile yapılmıştır. Termal davranışlar Linseis Termowaage L81 marka TG-DTA cihazı ile, tane boyut ölçümleri lazer difraksiyon yöntemiyle çalışan Malvern Hydro 2000 v2.0 tipi tane boyut cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Rigaku Rint 2000 serisi x-ışınları difraktometre cihazı ile faz analizi, CamScan S4 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve ona bağlı Oxford Instruments 5108 model enerji saçılımlı x-ışınları spektrometresi (EDX) kullanılarak mikroyapı ve kimyasal analiz yapılmıştır. SEM incelemesi için gerekli olan altın kaplama işlemi Agar Scientific B 7340 model kaplama cihazı ile yapılmıştır. Ürünlerin renk değerleri Minolta 3600 d spektrofotometre ile, ham ve pişmiş ürünlerin mukavemetleri sırasıyla Gabbrielli CR4 ve CR5 Mukavemet cihazı ile, derin aşınma testleri Gabbrielli CAP aşındırma cihazı ile, küçülme değerleri Mitutoyo kumpas ile su emme değerleri ise vakum cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

4.2 Frit Geliştirme Çalışmaları

Doipsit kristallerini, porselen karo pişirim rejiminde geliştirebilecek şekilde formüle edilen frit kompozisyon denemeleri, alümina silika esaslı bir krozede 1450 °C' de 1 saat bekletilerek ergitilmiş ve su içine dökülerek frit haline getirilmiştir.

Fritler öğütüldükten sonra, endüstriye uygun pişirim rejiminde kristallendirilerek istenilen opaklığın sağlanabildiği ve kolay ergiyen bileşimler seçilmiştir.

4.3 Bünye Hazırlanması

Hazırlanan porselen karo kompozisyonları, % 66 katı oranında, çamur bileşimine göre minimum viskozite değerinin elde edildiği sodyum silikat (%0,5-1,0) oranı ile 63 µm'luk elek bakiyesi ölçülerek öğütülmüştür.

4.3.1 Kurutma

Kurutma işlemi, 110 °C' ye ayarlanmış kurutma dolabında gerçekleştirilmiştir. Kurutulan çamurlar, halkalı kırıcıda 150 µm'den küçük tane boyutuna sahip olacak şekilde toz haline getirilmiştir.

4.3.2 Granülasyon

Öğütülen tozlar, nemi %5-5,5 olacak şekilde el spreyi ile nemlendirip granül haline getirilmiştir.

4.3.3 Şekillendirme

Nemlendirilen tozlar nemin homojen dağılımı için iki gün poşetlerde bekletilmiştir. Granüller karo şeklinde, 460 kg/cm² basınçla 10,00x20,00 cm boyutlarında preslenmiştir.

4.3.4 Sinterleme

Ham porselen karolar, hem endüstriyel şartlarına uygun olarak hızlı pişirim fırınında hem de endüstriyel fırınlarda sinterlenmiştir.

4.4 Sinterleme Davranışı ve Malzeme Karakterizasyonu

4.4.1 DTA çalışmaları

Geliştirilen fritlerin camsı geçiş, kristalizasyon, ergime sıcaklıklarının ve geliştirilen porselen karo bünyelerinde sıcaklık artışı ile meydana gelen reaksiyonların tespiti için 10 °C/dk ısıtma hızı kullanılmıştır.

4.4.2 Dilatometre çalışmaları

Geliştirilen porselen karo bünyelerin, dilatometre ile ham olarak endüstriyel ısıtma hızına uygun şekilde ısıtılması ile optimum sinterleme sıcaklıklarının tespitine çalışılmıştır.

Ayrıca sinterlenmiş porselen karo ürünlerin lineer termal genişleme katsayılarının tespitinde de dilatometre kullanılmıştır.

4.4.3 Isı mikroskobu çalışmaları

Fritlerin ergime, porselen karo bünyelerin sinterleme davranışlarının tespiti için 20 °C/dk ısıtma hızı ile numuneler incelenmiştir.

4.4.4. XRD çalışmaları

Fritlerin, porselen karo bünye rejiminde gerçekleştirilen karistalizasyon çalışmalarından sonra ve bu fritler ile hazırlanan porselen karolarda sinterleşme sonucu oluşan fazların analizi, tüp voltajı 40 kV, akımı 30 mA ile oluşturulan $Cu_{K\alpha}$ ile oluşturulan x- ışını difraksiyon spektrumu ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler 2°/dk 2θ tarama hızı ile 5-70 ° aralıkta tarama işlemine tabi tutulmuşlardır.

4.4.5. SEM ve EDX çalışmaları

Fritlerin kristallendirme ve geliştirilen porselen karoların sinterlenmesinden sonra oluşan fazların mikroyapıları, dağılımları ve şekli SEM ile karakterize edilmiştir. Mikroyapıda görülen fazlar EDX kullanılarak tespit edilmiştir.

4.4.6. Özellik kontrolü

Sinterlenen numunelerin özellik kontrolleri porselen karo ürünlerin dahil olduğu TS EN 176 standardının atıfta bulunduğu özellik kontrolü için uygulanacak deneysel yöntemleri içeren TS EN ISO 10545 standartları uyarınca gerçekleştirilmiştir.

5. SONUÇLAR

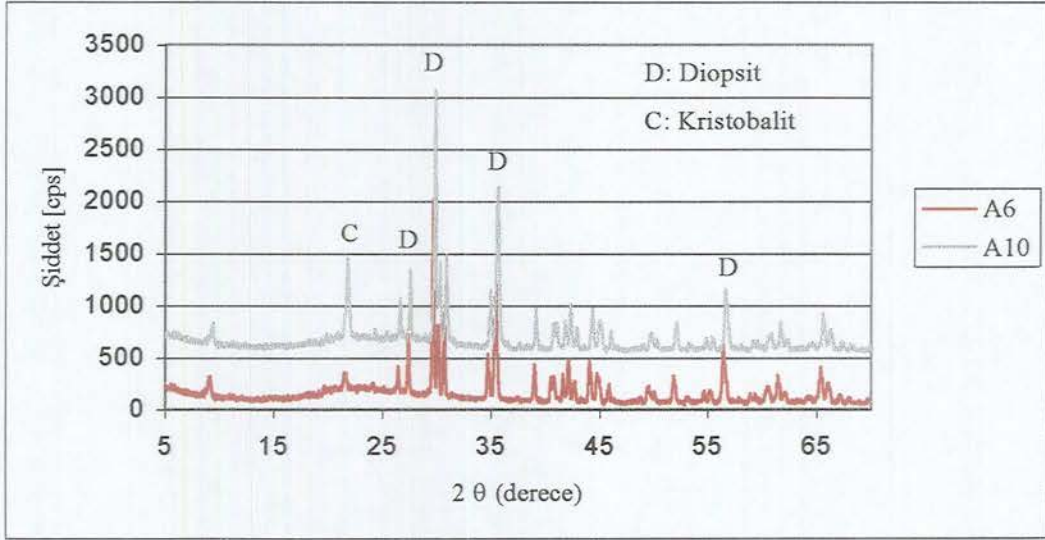
5.1 Frit Geliştirme Çalışmaları

DeneySEL çalışmalarında, diopsit kristalleri ile opaklaştırılmış, beyazlık değeri yüksek olan porselen karoların üretilebilmesi için geliştirilen A6 ve A10 fritinin hammadde analizlerinden hesaplanan kimyasal bileşimi Çizelge 5.1’ de görülmektedir.

Çizelge 5.1. A6 ve A10 fritinin hammadde analizlerinden hesaplanan kimyasal bileşimi

Frit	SiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃
A6	65,54	13,77	9,83	5,03	0,07	-	-	5,74
A10	65,00	17,50	12,50	5,00	-	-	-	-

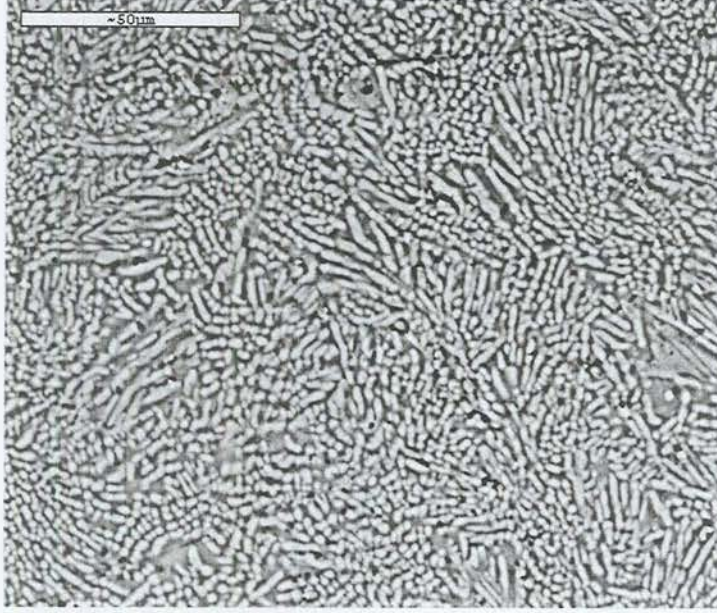
Bu fritlerin endüstriyel pişirim rejiminde 1130 °C’ de kristallendirilmesi sonucu oluşan fazların x-ışınları difraksiyon paterni Şekil 5.1’ de görülmektedir. Her iki frittede oluşan fazın temelde diopsit olduğu, bunun yanında krisobalit kristallerinin oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.1. A6 ve A10 fritinin hızlı pişirim rejiminde 1130 °C’de kristallendirilmesi sonucu oluşan fazların x- ışınları paterni

A10 fritinin aynı pişirim rejiminde kristallendirilmesi sonucunda oluşan diopsit fazının taramalı elektron mikroskobundan geri saçılımlı elektronlar ile

alınan mikroyapı görüntüsüne göre (Şekil 5.2) ; kristallerin oldukça sık ve zincirli yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 5.2. A10 fritinin 1130 °C' de hızlı pişirim rejiminde kristallendirilmesi sonucu oluşan diopsit kristallerinin mikroyapı görüntüsü

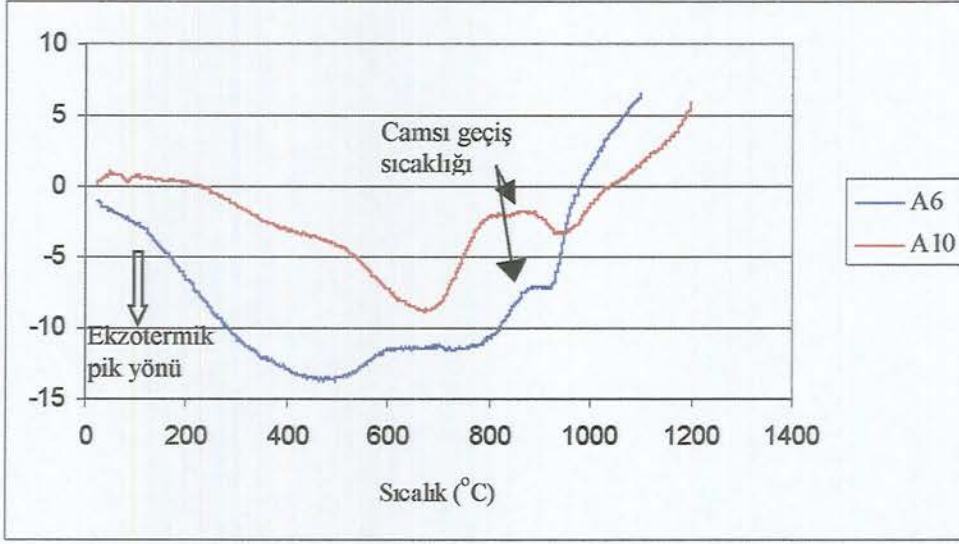
A6 ve A10 fritlerinin ısı mikroskobu ile tespit edilen deformasyon sıcaklıkları Çizelge 5.2' de görülmektedir.

Çizelge 5.2. A6 ve A10 fritinin deformasyon sıcaklıkları

Frit Kompozisyonu	Deformasyon Sıcaklığı (°C)
A6	890
A10	1220

Buradan görüldüğü üzere A10 fritinin deformasyon sıcaklığı daha yüksektir.

Fritlerin 10 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilen DTA analizi sonucunda (Şekil 5.3) kristalizasyon ve ergime sıcaklıkları tespit edilememiştir. Ancak A6 fritinin camsı geçiş sıcaklığının 879 °C, A10 fritinin ise yaklaşık 900 °C olduğu bulunmuştur.



Şekil 5.3. A6 ve A10 fritinin DTA analizi

5.2 Porselen Karo Bünye Geliştirme Çalışmaları

Seramik kaplama malzemelerinin sınıflandırılması su emme değerine göre yapıldığından dolayı, geliştirilmeye çalışan diopsit kristalleri ile opaklaştırılmış beyazlık değeri yüksek olan porselen karo kompozisyonlarının ilk olarak su emme değerleri kontrol edilmiştir.

DeneySEL çalışmalarda ilk olarak A6 fritinden daha yüksek deformasyon sıcaklığına ve daha düşük maliyetli olan A10 friti kullanılmıştır. Bu frit ile birlikte kil, kalsit, manyezit, kuvars feldspat kullanılarak porselen karo bünyeler geliştirilmeye çalışılmıştır. Geliştirilen bünyelerin maliyetinin düşük olması için frit yüzdesi düşük tutulmaya çalışılmıştır. Beyazlığın maksimum olması için, diopsit kristal oranı yüksek olan kompozisyonların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda standart granit pişirim rejiminde (1200°C-65dk) sinterlenen porselen karolardan su emme değeri geleneksel bünye gibi olan, beyazlık değeri süperbeyaz olarak adlandırılan ürünlerden daha yüksek olan kompozisyonlar geliştirilmiştir. Bu kompozisyonların kimyasal bileşim aralığı Çizelge 5.3' de görülmektedir.

Çizelge 5.3. Geliştirilen porselen karo bünyenin kompozisyon aralığı

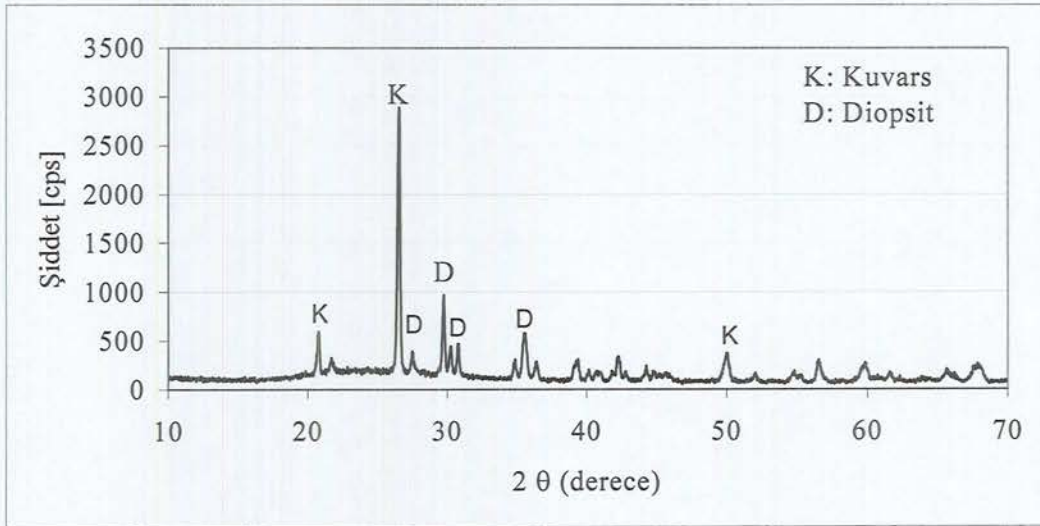
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
65-75	7-12	6-12	4-10	1-3	1-3	0,20-0,35	0,30-0,35

Bu kompozisyonlardan G48 ile geleneksel ve süperbeyaz olarak adlandırılan bünyelerin, 1200 °C' de 65 dk süre ile sinterlenmesi sonucunda bünyelerin, 'L, a, b' kromatik skalasına göre renk değerleri Çizelge 5.4.' de görülmektedir.

Çizelge 5.4. Yeni geliştirilen G48 kompozisyonun, geleneksel ve süperbeyaz bünyenin renk değerleri

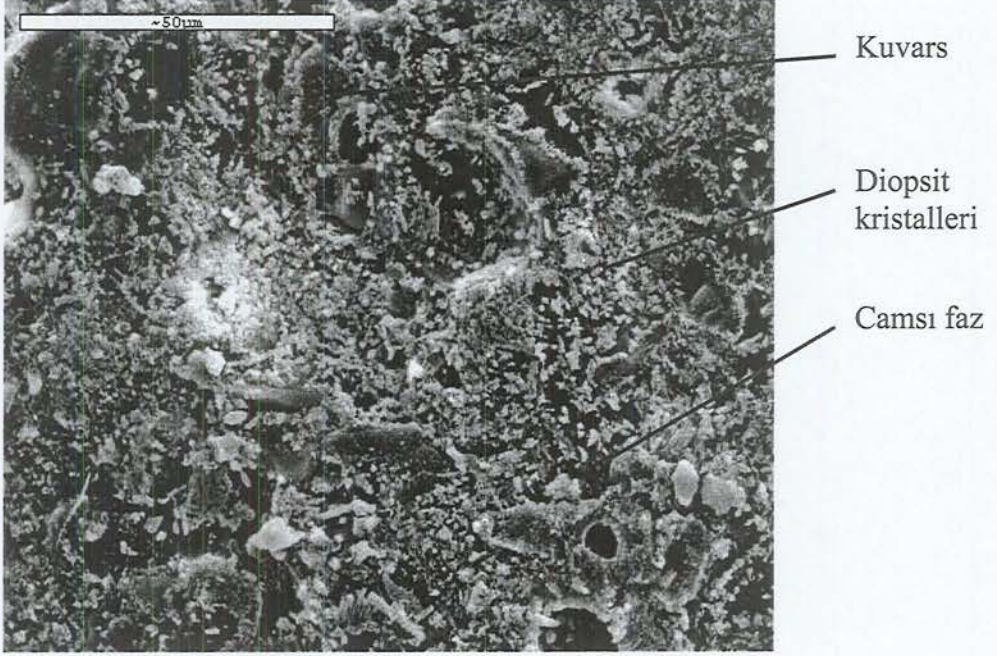
Kompozisyon	Renk değerleri		
	L	a	b
G48	90,15	-0,40	6,90
Geleneksel	75,90	1,60	9,50
Süperbeyaz (%5 zirkon ilaveli)	81,70	1,30	8,35

Çizelgede görüldüğü gibi G48 reçetesinin beyazlık değeri (L) süperbeyaz olarak nitelendirilen üründen daha yüksektir. Bu bünyenin x-ışınları difraksiyon paternine (Şekil 5.4) göre geliştirilen porselen karo diopsit ve kuvars fazlarından oluşmaktadır.

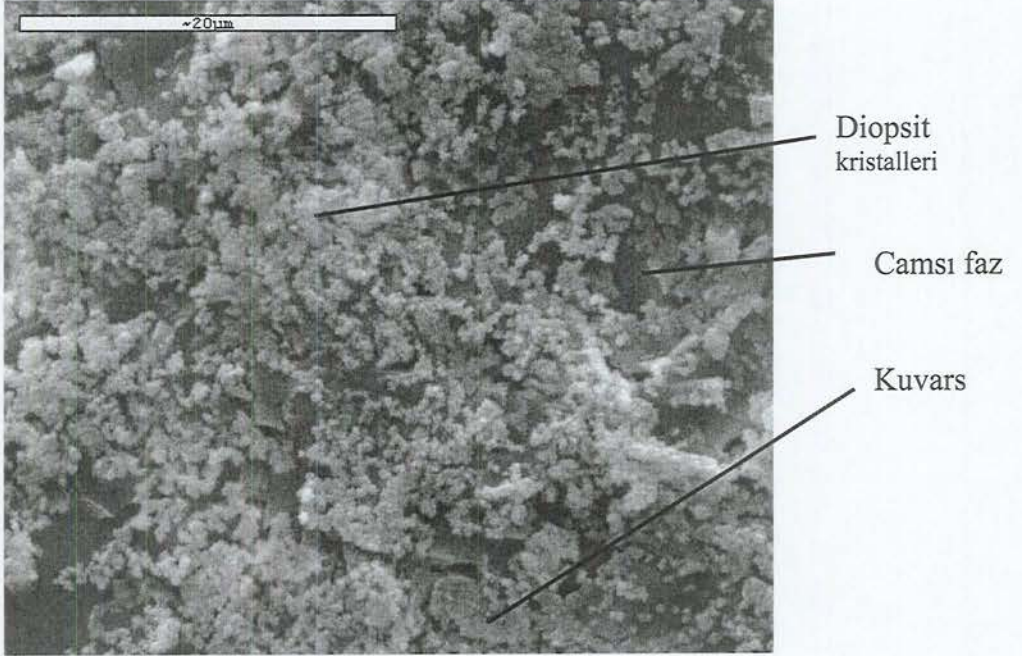


Şekil 5.4. Geliştirilen porselen karonun x-ışınları difraksiyon paterni

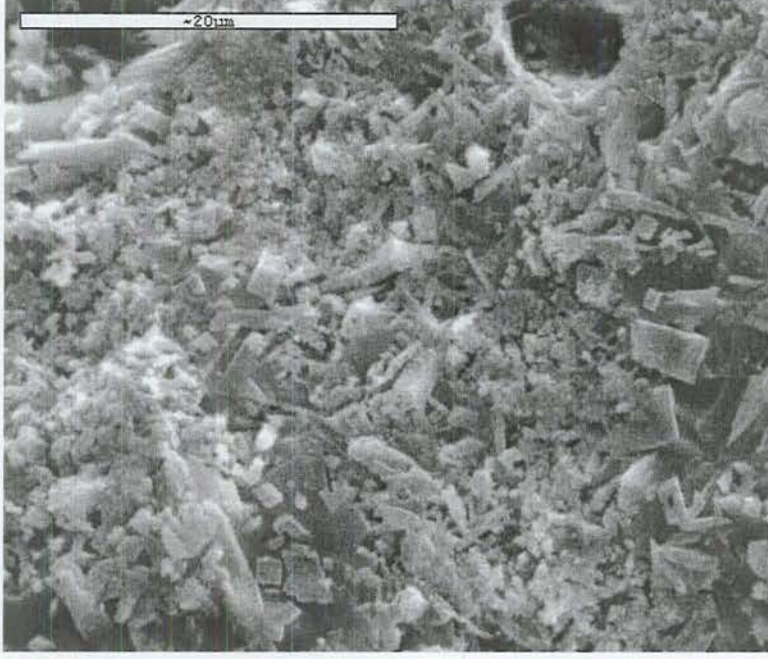
G48 kompozisyonun, geri saçılımlı elektronlar ile elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 5.5a ve d' de verilmiştir.



Şekil 5.5a. G48 kompozisyonun 1200 °C'de 65 dakika sinterlenmesi sonucu oluşan fazların mikroyapı görüntüsü

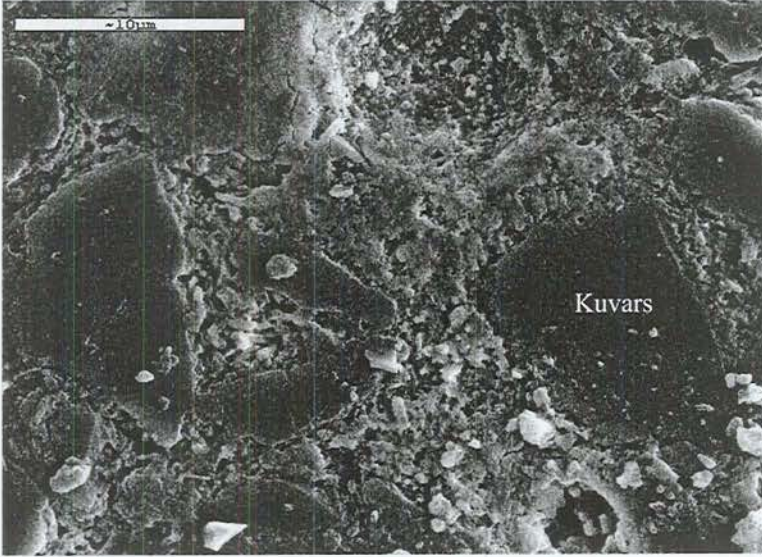


Şekil 5.5b. G48 kompozisyonun 1200 °C'de 65 dakika sinterlenmesi sonucu oluşan fazların mikroyapı görüntüsü



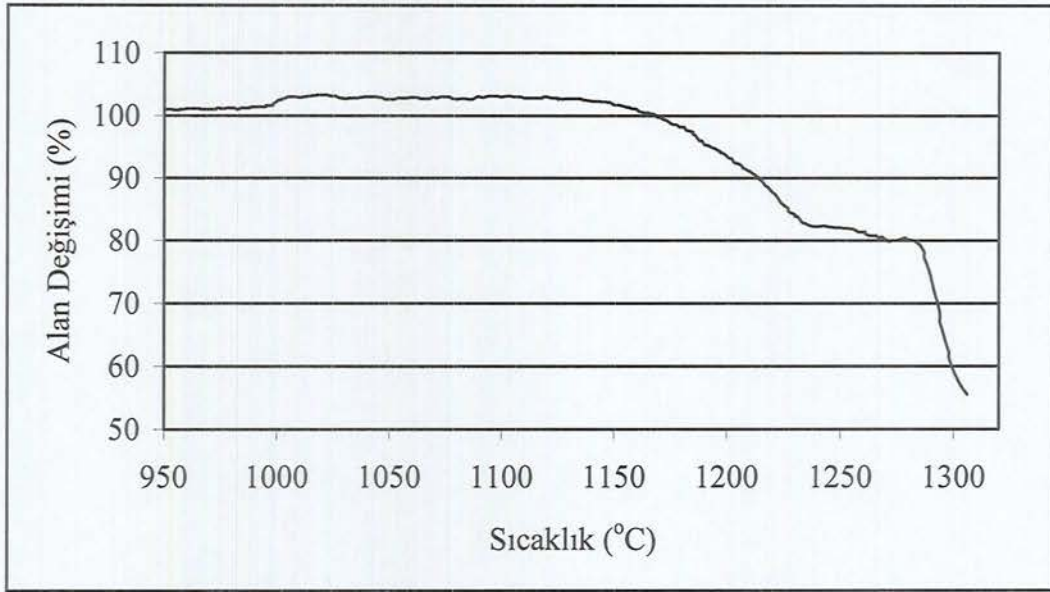
Şekil 5.5c. G48 kompozisyonun 1200 ° C' de 65 dakika sinterlenmesi sonucu oluşan fazların mikroyapı görüntüsü

Şekil 5.5a' da görüldüğü gibi bünye yoğun kristal yapıdadır. Diopsit kristallerinin çok ince ($<1\mu\text{m}$) ve eş eksenli oldukları (Şekil 5.5b), ancak bazı kristallerin büyüdüğü (Şekil 5.5c) anlaşılmaktadır. Kristal halde kalan kuvars ise 5-20 μm boyutundadır (Şekil 5.5d).



Şekil 5.5d. G48 kompozisyonun 1200 ° C' de 65 dakika sinterlenmesi sonucu oluşan fazların mikroyapı görüntüsü

G48 kompozisyonunun ısı mikroskobu ve dilatometre ile analiz edilen sinterleme davranışı Şekil 5.6a ve b' de verilmiştir.

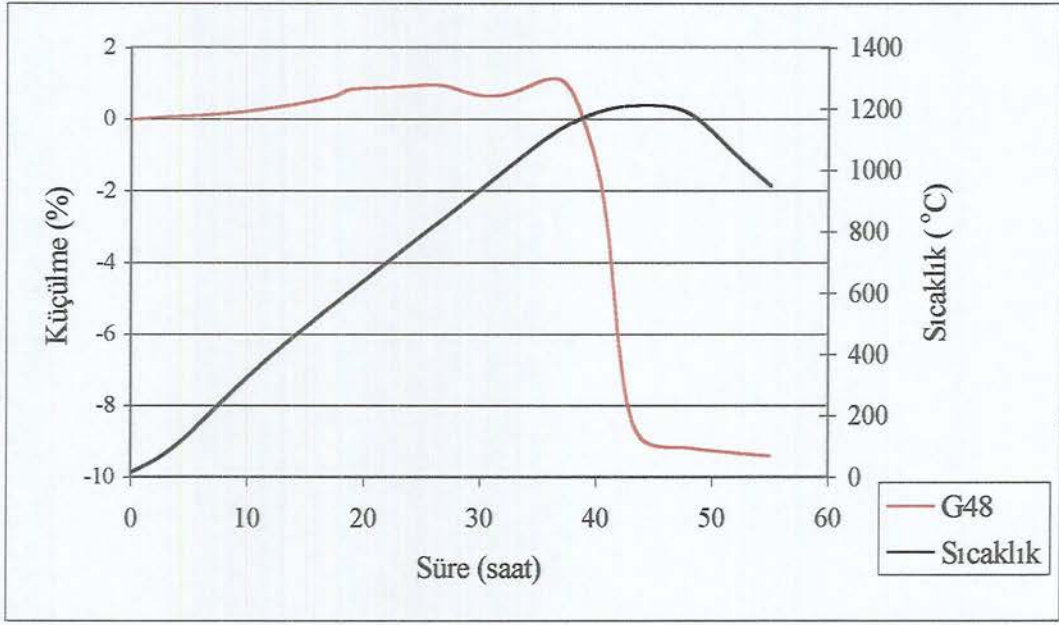


Şekil 5.6a. G48 reçetesine ait ısı mikroskobu grafiği

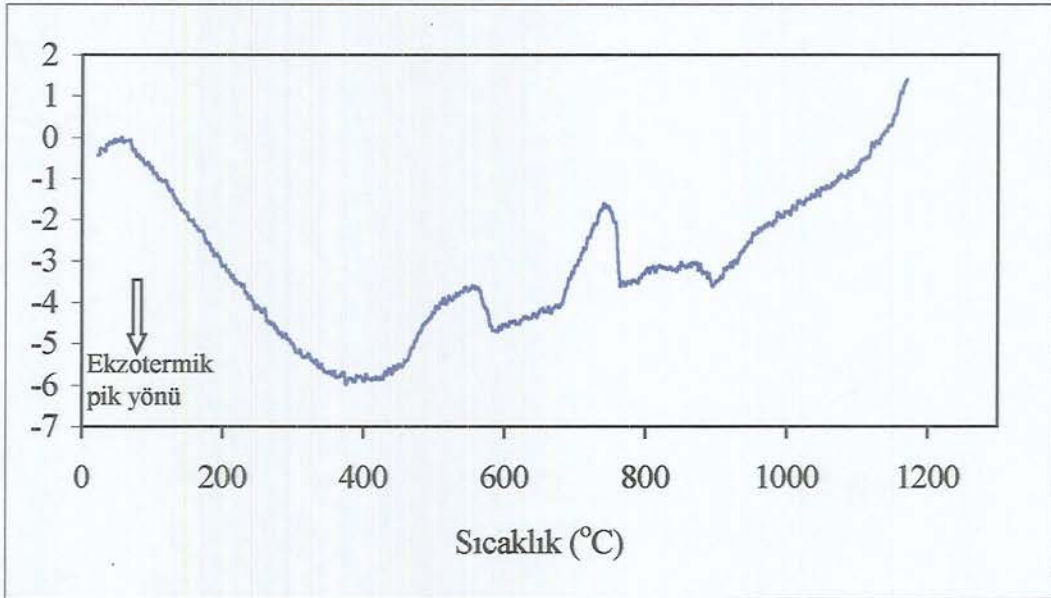
Bu grafikten görüldüğü üzere diopsit esaslı porselen karo bünye yaklaşık 1150 °C' de yoğunlaşmaya başlamaktadır. Sinterleme 1235 °C' de sona ermekte bu sıcaklıktan sonra alan değişimi azalmaktadır. 1285 °C' den sonra ürün yumuşamaya başlayarak ergimektedir.

Dilatometre eğrisinde görüldüğü gibi, 573 °C' de bünyede bulunan kristal kuvarsın α - β dönüşümünden dolayı genleşmenin olduğu, 870 °C' de ise kompozisyonda bulunan fritin yumuşamasına bağlı olarak sinterlemenin başladığı anlaşılmaktadır. 1000 °C' ye ulaşıldığında bünye genleşmeye başlamakta ancak 1140 °C'de sinterlemenin tekrar başlaması ile birlikte küçülmektedir. Dilatometre sonucuna göre G48 kompozisyonu % 9,10 küçülme göstermiştir.

G48 kompozisyonun DTA analizini gösteren grafikten (Şekil 5.7) elde edilen bilgiler göre; 550 °C' deki endotermik pik, bünyedeki kilin kristal su kaybını, 750 °C' deki endotermik pik ise kalsit ve Eskişehir kilinin (manyezitin) yanmasını gösterirken 895 °C' deki ekzotermik pik fritin kaynaklanan kristallenmeye işaret etmektedir.



Şekil 5.6b. G48 kompozisyonun dilatometre eğrisi



Şekil 5.7. G48 kompozisyonun DTA eğrisi

Geliştirilen kompozisyonun, ulusal ve uluslararası standartlara uygunluğuyla günümüzde üretilen porselen karoların özelliklerini karşılayıp karşılamadığı(Çizelge 2.2) yapılan özellik kontrolü ile gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel şartlarda üretilip sinterlenen (1200°C-65 dakika) G48 kompozisyonun özellikleri Çizelge 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Endüstriyel şartlarda sinterlenen G48 kompozisyonun bünye özellikleri

İlgili Standart	FİZİKSEL PARAMETRELER TS EN 176 BI Grubu	G48 Kompozisyonu
TS EN ISO 10545-3	Su emme (kütlece %)	0,02
TS EN ISO 10545-4	Eğilmede çekme gerilmesi	625
TS EN ISO 10545-6	Aşınma direnci (Aşınma miktarı mm ³)	131
TS EN ISO 10545-8	Oda sıcaklığından 100 °C’ye lineer termal genleşme katsayısı	6,76x10 ⁻⁶
TS EN ISO 10545-11	Sırlı karolarda çatlama mukavemeti	-
TS EN ISO 10545-12	Dona dayanım	Karşılımaktadır
TS EN ISO 10545-13	Sırsız karoların kimyasallara dayanıklılığı	Karşılımaktadır

Çizelge 5.5’ de görüldüğü üzere, geliştirilen diopsit esaslı porselen karoların ürün özellikleri, geleneksel ürüne göre daha üstündür (bknz.. Çizelge 2.2).

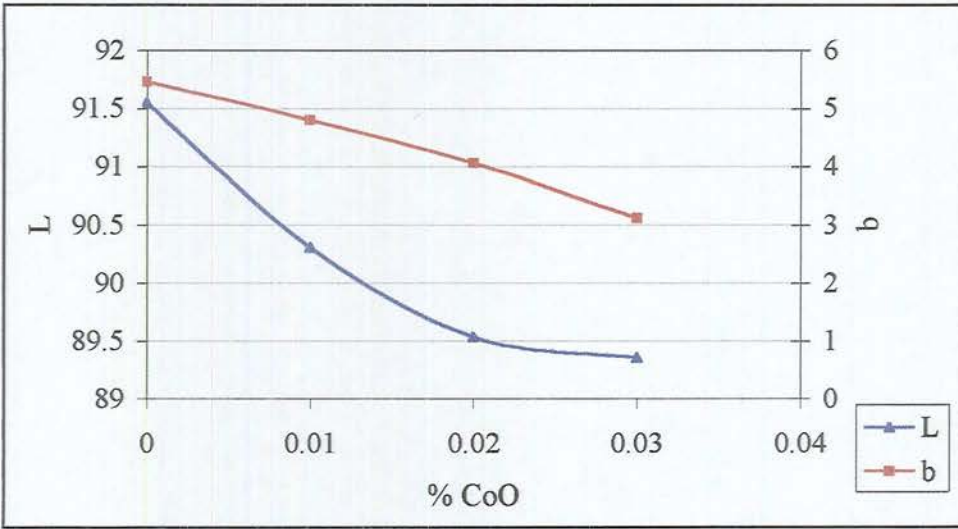
Aynı şartlarda hazırlanan G48 ve geleneksel kompozisyonun mekaniksel özelliklerinin (ham ve pişmiş mukavemet, aşınma direnci) ve üretim parametresi olan pişme küçülmesi ve su emme değerlerinin karşılaştırılması Çizelge 5.6’ da görülmektedir. Bu sonuçlar diopsit kristallerinin hem opaklığı arttırdığını hem de yoğun bir kristal yapı olması dolayısıyla mekanik özellikleri geliştirdiğini göstermektedir.

G48 kompozisyonun gözün algıladığı biçimde beyazlığını artırmak için sarılığın düşürülmesi amacıyla bünyeye değişik oranlarda kobalt alüminat esaslı mavi renk pigment katılmıştır. Şekil 5.8, % CoO ilavesine bağlı olarak ‘L’ ve ‘b’ değerlerindeki değişim görülmektedir. Mavi renk hem beyazlık (L) hem de sarılık

(b) değerini düşürmektedir. Ancak 'L' değerinin düşmesine rağmen bünyenin sarılığının düşmesi karonun daha beyaz görünmesini sağlamaktadır.

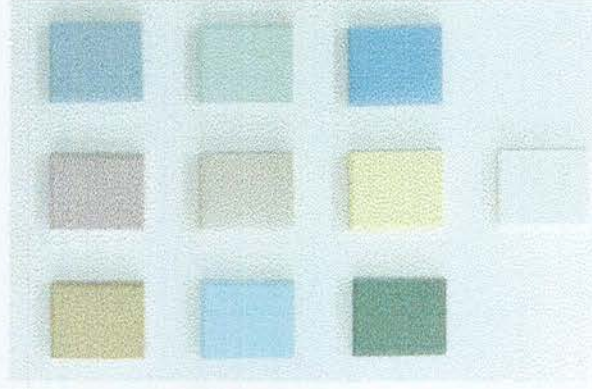
Çizelge 5.6. G48 ve geleneksel kompozisyonun mekaniksel ve üretim özelliklerinin karşılaştırılması

Kompozisyon	Mukavemet (kg/cm ²)		Aşınma Drenci (mm ³)	Küçülme (%)	Su Emme (%)
	Kuru	Sinterlenmiş			
G48	18,00	625,00	131	9,50-10,00	0,02
Geleneksel bünye	20,00	480,00	147	7,50-8,00	0,03



Şekil 5.8. G48 kompozisyonun CoO ilavesi ile L ve b değeri değişimi

Süperbeyaz bünyelerin avantajlarından biriside, renklendirildiklerinde, renkleri daha canlı yansıtmaıdır[2]. G48 kompozisyonun yüksek beyazlık değerine sahip olduğundan farklı pigmentlerle renklendirilerek üretilen ürünlerin fotoğrafları Şekil 5.9' da renk değerleri ise Çizelge 5.7' de verilmiştir.

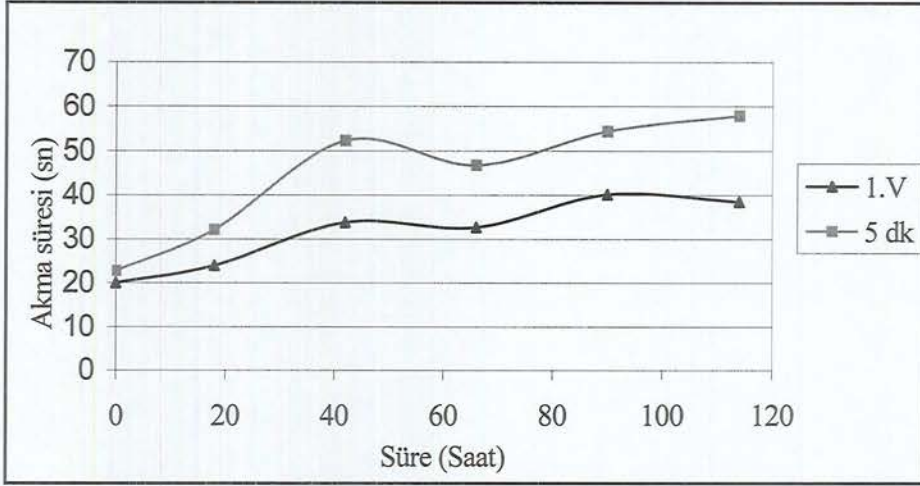


Şekil 5.9. G48 kompozisyonuna %3 oranında ilave edilen pigmentler ile elde edilen bünyelerin fotoğrafı

Çizelge 5.7. Renklendirilen ürünlerin L, a, b değeri

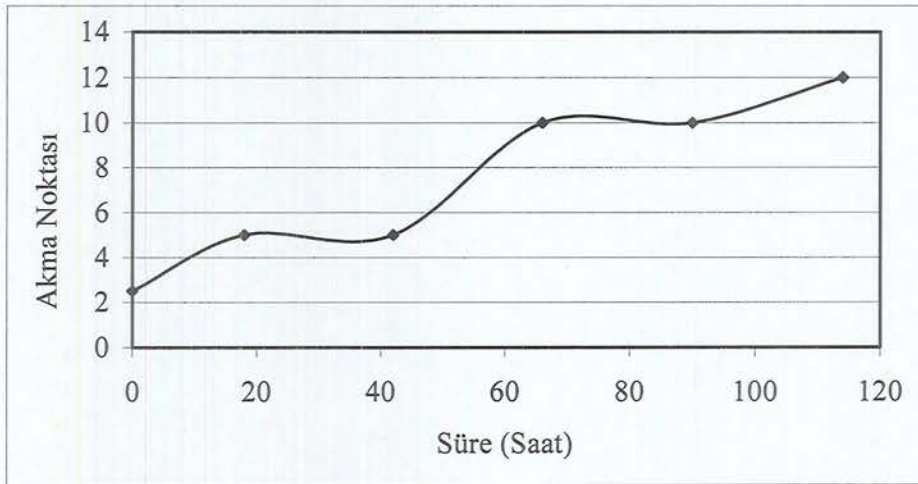
Granit bünye	Renk Değerleri		
	L	a	b
G48	90,10	-0,90	6,90
Açık Mavi	79,55	-12,55	9,90
Pembe	72,40	12,00	4,50
Açık Kahve	70,00	8,80	25,60
Açık Yeşil	79,55	-12,55	9,90
Krem	77,50	3,20	12,90
Açık Mavi	75,80	-10,30	-8,95
Koyu Mavi	59,30	5,10	21,65
Sarı	86,50	-4,70	31,90
Koyu Yeşil	52,70	-9,95	11,15

Üretim için önemli parametrelerden birisi olan çamur solüsyonun akış özellikleri G48 reçetesi için araştırılmıştır. Solüsyonun zamana bağlı olarak 4mm çaplı Lehman kabından akış süresi ile, ölçüm ünitesinde 5 dakika bekletilerek ölçülen tiksotropi değerleri Şekil 5.10' da verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, ilk 48 saat akma süresi artarken sonraki günler önemli bir artış gözlenmemiştir. Tiksotropi değerleri de değişmemiştir.

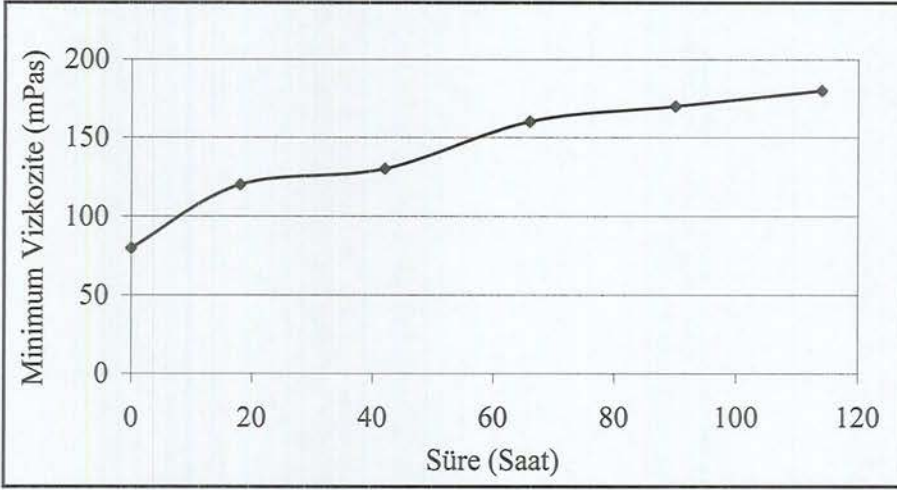


Şekil 5.10. G48 reçetesinin süreye bağlı olarak Lehman kabı kullanılarak ölçülen akma süreleri

G48 reçetesinin döner silindir viskozimetresi ile ölçülen akma noktası ve minimum viskozite değerlerine göre (Şekil 5.11a ve b); solüsyonun akma noktası 48 saat önemli ölçüde değişmemekte, minimum viskozite değeri ise lineere yakın bir şekilde artmaktadır. Porselen karo üretiminde, çamur solüsyonu kısa sürede granülleştirildiğinden dolayı 48 saatlik değerlerde değişimin düşük olması akış özelliği açısından olumludur.



Şekil 5.11a. G48 reçetesinin, döner disk viskozimetresi ile ölçülen, süreye bağlı olarak akma noktası değişimi



Şekil 5.11b. G48 reçetesinin, döner disk viskozimetresi ile ölçülen, süreye bağlı olarak minimum viskozite değişimi

G48 kompozisyonunun endüstriyel kullanım açısından dezavantajı küçülme değerinin geleneksel bünyeden yüksek olmasıdır. Bu nedenle pişme küçülme değeri düşürülmeye çalışılmıştır.

5.2.1. Geliştirilen bünyenin pişme küçülme değerini azaltma çalışmaları

İlk olarak oluşan sıvı fazın viskozitesini arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Burada amaç, sinterleme hızının düşürülüp kontrollü küçülme sağlanmasıdır. Öncelikle çamurun tane boyutu yükseltilmiştir. Standart olarak 63 μm lik elek bakiyesi 1,85 olacak şekilde öğütülen G48 kompozisyonun, elek bakiyesi 3,50, 5,00 ve 11,00 olarak öğütülmüştür. 1200 °C’de toplam 65 dakikada sinterlenen numunelerin su emme, küçülme değerleri Çizelge 5.8’ de görülmektedir.

Tane boyut değişimi ile sinterleme hızı kontrol edilemediği su emme değerlerinin yükselmesinden anlaşılmaktadır. Küçülme derlerinin düşmesi, sinterlemenin tamamlanmamış olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 5.8. Tane boyutu irileştirilen G48 kompozisyonun 1200°C’ de 65 dakika sinterlenmesi sonucu elde edilen su emme ve küçülme değerleri

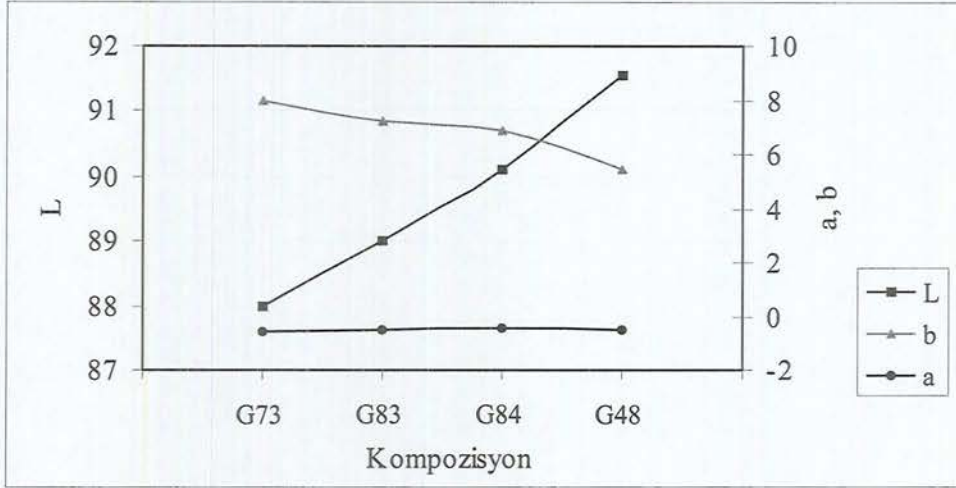
Elek bakiye (%) (63µm)	Küçülme (%)	Su Emme (%)
1,85	9,50	0,02
3,50	8,20	0,90
5,00	7,70	1,35
11,00	6,75	2,75

Küçülme değerinin düşürülmesi için izlenen diğer yol ise G48 kompozisyonun modifiye edilmesi olmuştur. Bu amaçla, presleme yoğunluğunun yükseltilmesi için reçetede ki kil oranı arttırılarak bünye plastikliği yükseltilmeye çalışılmıştır. Kil oranının artmasıyla, ergitici olan Al_2O_3 yüzdesinin yükselmesi, reçetede ergitici rol üstlenen frit miktarının düşürülmesine imkan vermiştir. Bu şekilde dizayn edilen G73, G83 ve G84 kompozisyonlarının kil içerikleri, G48’e göre sırasıyla %15, %10 ve % 5 daha yüksektir. Bu kompozisyonların 1200 ° C’ de 65 dakika düre ile sinterlenmesi sonucu elde edilen ürünlerin küçülme değerleri G48 reçetesine göre düşerken, su emme değerlerinde önemli oranda değişim olmamıştır (Çizelge 5.9).

Çizelge 5.9. G73, G83 ve G84 kompozisyonlarının G48 ile aynı sinterleme koşullarında elde edilen su emme ve küçülme değerleri

Kompozisyon	Küçülme (%)	Su Emme (%)
G48	9,50	0,02
G73	7,55	0,07
G83	8,00	0,04
G84	8,00	0,08

Ancak kil minerallerinde yüksek oranda bulunan Fe_2O_3 ve TiO_2 renk verici oksitler, geliştirilen diopsit esaslı porselen karo bünyenin pişme renklerini değiştirmiştir (Şekil 5.12). Reçetede ki kil oranının azalmasıyla birlikte 'L' değeri yükselirken, 'b' değeri düşmüş 'a' değeri ise değişmemiştir.



Şekil 5.12. Reçetede ki kil oranına bağlı olarak renk değerlerinin değişimi

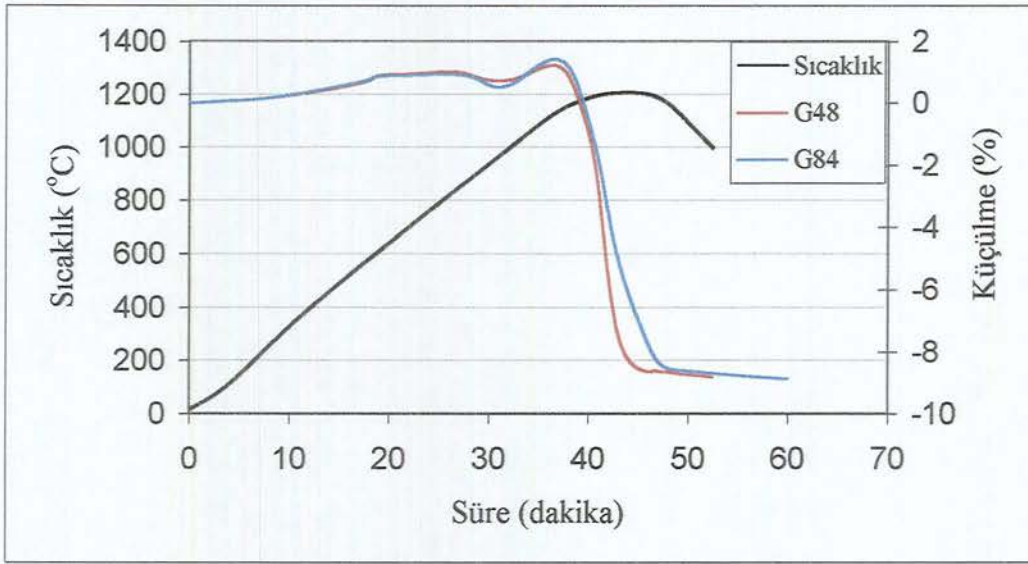
5.2.2. Maliyet düşürme çalışmaları

Geliştirilen porselen karo bünyelerde kullanılan hammaddelerin birim fiyatları incelendiğinde (Çizelge 5.10), ürün maliyetini yükselten en önemli bileşenin frit olduğu anlaşılmaktadır. Bu amaçla maliyeti düşürebilmek için, G48 reçetesine göre daha düşük oranda frit içeren bünye kompozisyonları geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda G48'in su emme (Çizelge 5.8) ve beyazlık değeri (Şekil 5.12) açısından yakın olan G84 reçetesi geliştirilmiştir. Bu reçetede G48'e göre plastik ve Eskişehir kili oranının yüksek olması sebebiyle yukarıda açıklandığı gibi küçülme değeri de düşmüştür. G84 reçetesinde frit oranı düşürüldüğünden dolayı miktarı azalan CaO ve MgO, doğal hammaddelerin yüzdesi artırılarak karşılanmıştır.

Çizelge 5.10' daki birim fiyatlar baz alınarak yapılan maliyet analizinde G84 reçete maliyetinin, G48' e göre % 20 düşük olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.10. Bünye geliştirme çalışmalarında kullanılan hammaddelerin birim fiyatları

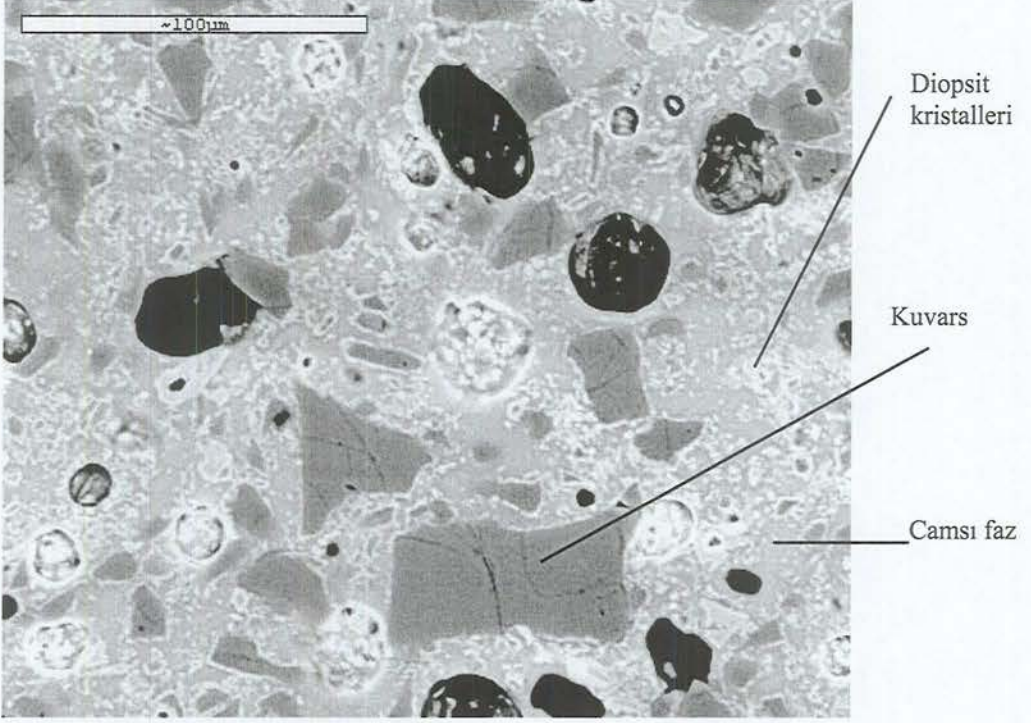
Hammadde	Birim fiyat (\$/ton)
A10	170
A6	200
Sodyum Feldspat	50
Potasyum Feldspat	90
Kuvars	20
Kalsit	30
Plastik Kil (Ukrayna Kili)	40
Eskişehir Kili	10



Şekil 5.13. G48 ve G84 reçetelerinin dilatometre eğrisi

Bu kompozisyonun sineterleme davranışının G48 ile kıyaslaması yapıldığında (Şekil 5.13) benzer özellikte oldukları tespit edilmiştir. G84 kompozisyonunda 870 °C' deki ilk sinterlemeden kaynaklanan küçülme değerinin G48' e göre daha yüksek olduğu, ancak 1140 °C' de görülen genişlemenin daha yüksek olduğu görülmüştür. Dilatometre eğrisinden hesaplanan küçülme değeri her iki kompozisyon için aynıdır. G84 kompozisyonun mikroyapısı (Şekil 5.14),

G48'in yapısına benzerdir. Benzer şekilde mikroyapıda kuvars (iri gri taneler), diopsit (ince beyaz taneler) ve camsı faz görülmektedir.

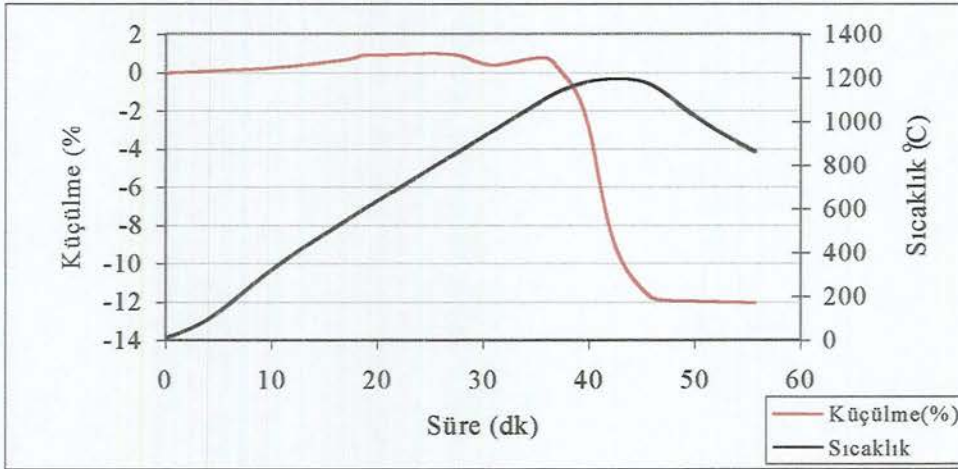


Şekil 5.14. G84 kompozisyonunun 1200 °C-65 dakika süre ile sinterlenmesi sonucu oluşan fazların mikroyapı görüntüsü

Geliştirilen G48 kompozisyonunun oksit bileşimine sahip, frit (A10) kullanılmadan, maliyeti düşürmek için denenen G62 reçetesinin aynı pişirim şartındaki su emme değeri %6,94 olarak bulunmuştur. Oksit bileşimi değiştirilmeden % 5, %10 A10 kullanılarak hazırlanan G63, G64 reçetelerinin su emme değerleri ise sırasıyla %1,23 ve %0,274 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, fritin, bünyede ergitici rol üstlendiğini ve olmazsa olmaz bir bileşen olduğunu göstermiştir.

5.2.3. Sinterleme sıcaklığını düşürme çalışmaları

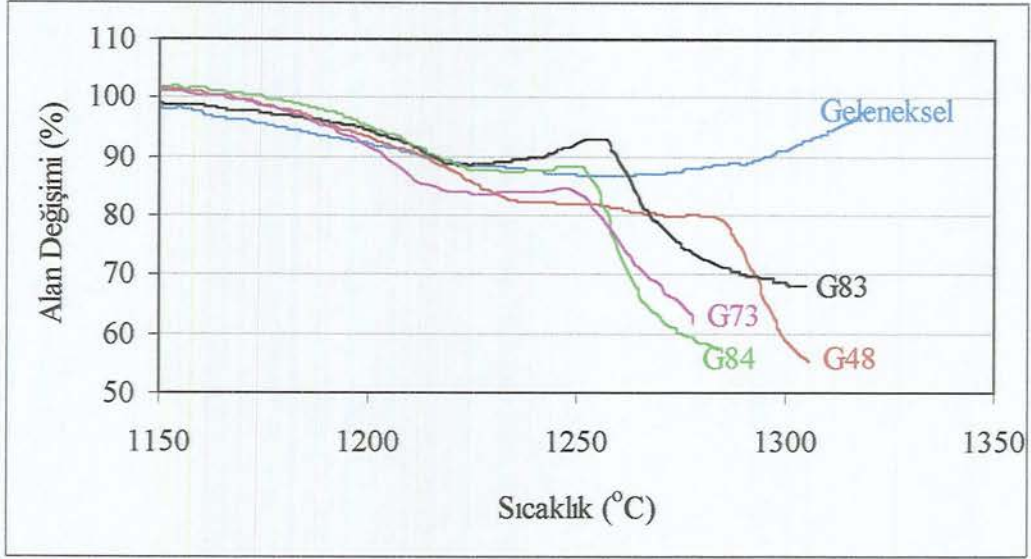
G48 kompozisyonu, endüstriyel pişirim şartlarında sinterlenebilen bir kompozisyonudur. Ancak üretim maliyetini düşürebilmek için daha düşük sıcaklıkta sinterlenebilen kompozisyonlar geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla , G48 kompozisyonunda A10 friti yerine, bor içeriğinden dolayı bu fritten düşük deformasyon sıcaklığı olan A6 friti kullanılarak G48-A6 reçetesi dizayn edilmiştir. Sinterleme davranışı, dilatometre kullanılarak analiz edilen G48-A6 kompozisyonunun grafiği Şekil 5.15’ de görülmektedir. Bu kompozisyonun ön sinterlenme sıcaklığı 845 °C, genişmeye başladığı sıcaklık 988 °C, sinterlemenin tekrar başlangıç sıcaklığı ise 1105 °C olarak tespit edilmiştir. Dilatometre eğrisine göre bu kompozisyon 1180 °C’ de sinterleşebilmektedir. Bu eğriden bulunan küçülme değeri % 11,76 dır. Görüldüğü gibi A6 friti bünyenin küçülme değerini arttırmıştır.



Şekil 5.15. G48-A6 kompozisyonunun dilatometre eğrisi

5.2.4. Sinterleme aralığı analiz çalışmaları

Üretim esnekliği açısından önemli parametrelerden sinterleme aralığının genişliğidir. Bu nedenle iyi sonuç alınan (pişme rengi, su emme, küçülme vb.) kompozisyonların sinterleme aralığının tespiti ısı mikroskobu ile yapılmıştır. G48, G73, G83, G84 ve geleneksel bünyenin ısı mikroskop analiz sonuçlarına göre (Şekil 5.16); yeni geliştirilen porselen karo bünyelerin sinterleşme aralığı, geleneksel bünyeye göre daha dardır (Çizelge 5.11).



Şekil 5.16. G48, G73, G83, G84 ve geleneksel bünyenin ısı mikroskobu ile ölçülen sıcaklık artışına karşı alan değişim grafiği

Alan değişiminin olmadığı sıcaklık aralığı sinterleşme aralığı olarak hesaplanmıştır. Buna göre geliştirilen diopsit esaslı porselen karolar içerisinde sinteleşme aralığı geniş olan reçete G48 dir. Şekilden görüldüğü üzere geliştirilen bünye yüksek sıcaklıkta camsı faza geçip ergimektedir. Geleneksel bünye ise aşırı sinterlemeden dolayı genişlemektedir.

Çizelge 5.11. Geliştirilen ve geleneksel bünyenin ısı mikroskobu ile ölçülen sinterleşme aralığı

Kompozisyon	Sinterleşme Aralığı
Geleneksel Bünye	30
G48	25
G73	20
G83	10
G84	16

5.2.5. Kırılma mukavemeti yüksek bünye geliştirme çalışmaları

Geliştirilen diopsit kristalleri ile opaklaştırılmış porselen karoların (G48) kırılma mukavemeti geleneksel ürünlerden daha yüksektir. Ancak bu bünyelerin mikroyapısı incelendiğinde (Şekil 5.5a ve d); diopsit kristallerinin çok ince, kuvars kristallerinin ise daha iri (5-20 μm) boyutunda olduğu ve bu kristallerin heterojen olarak dağıldığı görülmüştür. Bu bağlamda, oluşan diopsit kristallerinin miktarı ve mikroyapıdaki homojenliği artırılarak, A10 fritin mikroyapısına benzer, kırılma mukavemeti yüksek porselen karo ürünler geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, hızlı pişirim rejiminde sinterlenebilecek, yoğun kristal bünye elde edebilmek için 90 A10 ve 10 plastik kil karışımı ile hazırlanan kompozisyon denenmiştir. Bu bünye $d(50)$ değeri 30 μm olacak şekilde öğütülmüş 1220 ° C ve 1230 ° C' de hızlı pişirim rejiminde 65 dakika süre ile sinterlenmiştir. Sinterleme sonucunda , bünyenin mukavemet, su emme ve küçülme değerleri Çizelge 5.12' de görülmektedir.

Çizelge 5.12. 90 A10-10 Kil ile hazırlanan kompozisyonun 1220 ve 1230 °C' de 65 dakika sinterlenmesi sonucu elde edilen mukavemet, su emme ve küçülme değeri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Mukavemet (Kg/cm ²)	Su Emme (%)	Küçülme (%)
1220	550,00	0,15	11,40
1230	700,00	0,15	12,00

Görüldüğü gibi 1220 ° C'de sinterlenen numunenin mukavemeti G48 reçetesine göre daha düşük, su emme ve küçülme miktarı daha yüksektir. Ancak 1230 ° C'de sinterlenen numunenin su emmesi diğer numuneye göre değişmez iken mukavemet ve küçülme değeri yükselmiştir. Sinterleme sıcaklığının 10 ° C yükselmesi ile su emme değeri değişmemesine rağmen mukavemet yaklaşık %25 artış göstermiştir. Bu sonuç sıcaklıkla birlikte kristalizasyonun arttığını göstermektedir.

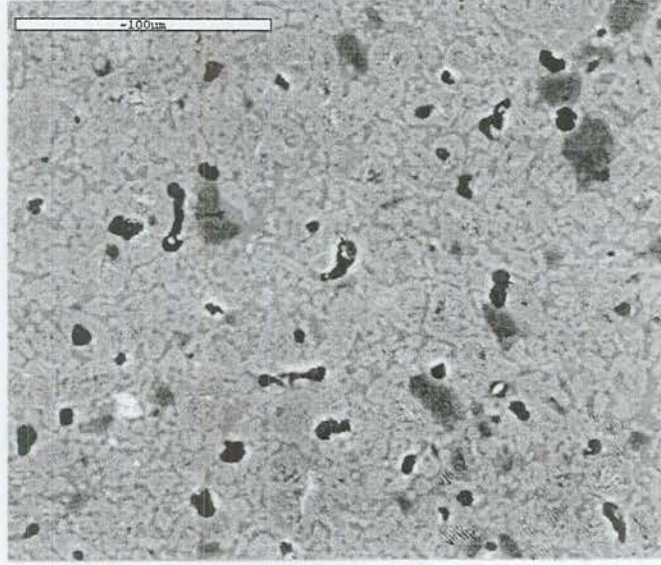
Kristalizasyon ve homojenliğin yükseltilmesi, aynı zamanda sinterleme sıcaklığının düşürülmesi için öğütme süresi arttırılarak d (50) değeri 5,8 μm olan çamurlarla hazırlanan 90-10 bünyesi 1190 ° C'de 40 dk (yer karosu pişirim rejimi), 1205 ° C'de 65 dk süre ile sinterlenmesi sonucu elde edilen mukavemet değerleri Çizelge 5.13' de verilmiştir.

Çizelge 5.13. 90 A10-10 Kil ile hazırlanan kompozisyonun 1190 ° C' de 40 dk ve 1205 ° C' de 65 dakika sinterlenmesi sonucu elde edilen mukavemet değeri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Mukavemet (Kg/cm ²)
1190	880
1205	1290

Bu bünyenin mikroyapısından (Şekil 5.17), homojen ve yoğun bir şekilde kristelleştiği görülmektedir. Ancak her tanenin kendi başına kristallendiği anlaşılmaktadır. Bu sonuçların gösterdiği gibi yoğun diopsit kristalleri ile üretilmiş porselen karo bünyelerin mukavemeti diğer diopsit esaslı porselen karoya göre daha yüksek çıkmıştır. Kristalizasyonun derecesinin yükselmesi ve kil oranının düşüklüğü, opaklık şiddetinin artırdığından dolayı bünyenin beyazlığı da yükselmektedir (Çizelge 5.14).

90-10 kompozisyonunun endüstriyel ve laboratuvar şartlarına sinterlenmesi elde edilen ürünler deformasyona uğramışlardır. Bu deformasyon sinterleme sıcaklığının yüksek olmasından dolayı meydana gelmemiştir. Çünkü numuneler yerçekimi yönünde değil, ters yönde iç bükey bir şekil oluşturacak şekilde deformasyona uğramıştır. Deformasyonun, kil oranının düşük olması nedeniyle, yüksek yoğunlukta paketlenme sağlanamamasından yada bünyenin homojen kristalenememesinden olabileceği düşünülmüştür. Endüstriyel fırınında sinterlenen numunelerin, laboratuvar fırınında sinterlenenlere göre daha yüksek deformasyon göstermesi; endüstriyel fırında istenerek yapılan alt ve üst sıcaklıkların farklı ayarlanmasından dolayı bu yüzeylerde farklı kristallenmenin meydana gelmesi dolayısıyla olduğu düşünülmüştür. Sonuç olarak yüksek frit içeren bünyenin, sıcaklık değişimine karşı hassas olduğunu görülmüştür.



Şekil 5.17. 90 A 10-10 Kil karışımının 1220 °C'de 65 dk sinterlenmesi sonucu oluşan mikroyapı görüntüsü

Çizelge 5.14. 90 A 10-10 Kil ile hazırlanan kompozisyonun 1190 °C' de 40 dk ve 1205 °C' de 65 dakika sinterlenen bünyenin renk değerleri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Renk Değerleri		
	L	a	B
1190	94,90	-1,35	2,30
1205	94,10	-1,45	2,50

90-10 bünyesinin sıcaklık farklılıklarına olan etkisini düşürebilmek ve baskı yoğunluğu ve sıvı fazın artırılması düşüncesi ile frit yüzdesinin düşürülüp kilin artırıldığı 75 A10 -25 kil (75-25) karışımı denenmiştir. Ortalama tane boyut değeri (d(50)) 30 μm olacak şekilde öğütülen karışım 1215 °C' de 65 dakikada sinterlenmesi sonucu elde edilen mukavemet değeri (Çizelge 5.15) 90-10 karışım değerinden daha yüksektir. Küçülme ise 90-10 kompozisyonuna göre düşmüştür. Bu sonuçlar kilin baskı yoğunluğunu (green density) arttırdığını göstermektedir.

Çizelge 5.15. 75 A10-25 Kil ile hazırlanan kompozisyonun 1215 °C’ de 65 dk. sinterlenmesi sonucu elde edilen mukavemet, su emme ve küçülme değeri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Mukavemet (Kg/cm ²)	Su Emme (%)	Küçülme (%)
1215	870,00	0,03	8,50

75-25 karışımı d(50) ortalama tane boyutu 5,6 µm olacak şekilde öğütülerek, endüstriyel fırında 1190 ° C’ de 40 dk ve 1205 ° C’ de 65 dk sinterlenmesi sonucu elde edilen mukavemet değerleri Çizelge 5.16’ da görülmektedir. Tane boyut değerinin düşmesi ile 75-25 karışımının 1190 ° C’ de sinterlenebildiği görülmüştür. 1205 ° C’ de aşırı sinterlenmesi sonucu oluşan porlar nedeni ile mukavemetin düştüğü tespit edilmiştir.

Çizelge 5.16. 75 A10-25 Kil ile hazırlanan kompozisyonun 1190 °C’ de 40 dk ve 1205 °C’ de 65 dakika sinterlenmesi sonucu elde edilen mukavemet değeri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Mukavemet (Kg/cm ²)
1190	1025
1205	765

75-25 kompozisyonun da daha düşük olmakla beraber ,90-10 gibi benzer deformasyon göstermiştir. Laboratuvar şartlarında sinterlenen numunelerdeki deformasyon gözlenmemiştir.

75-25 karışımının beyazlık değeri (Çizelge 5.17), G 48 kompozisyonundan yüksek, 90-10 düşüktür. Mukavemet ve beyazlık değerleri birlikte değerlendirildiğinde 90-10 kompozisyonun en yüksek değerlere sahip olması kristalizasyon derecesinin en yüksek olmasına bağlanmıştır.

Çizelge 5.17. 75 A 10-25 Kil ile hazırlanan kompozisyonun 1190 °C' de 40 dk ve 1205 °C' de 65 dakika sinterlenen bünyenin renk değerleri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Renk Değerleri		
	L	a	B
1190	92,60	-1,00	5,80
1205	91,35	-1,00	5,65

6. TARTIŞMA

Son yıllarda yapılan çalışmalarda cam-seramik sistemlerinin kaplama malzemeleri üretim şartlarında geliştirilebileceği belirtilmektedir. Bu sistemler genellikle sır olarak uygulanmakla beraber çalışmaların bazılarında cam-seramik oluşturabilen fritlerin, bünye bileşeni olarak ürünün mukavemet, aşınma ve renk gibi fiziksel, sinterleme sıcaklığı ve aralığı gibi üretim özellikleri iyileştirmek için kullanılabileceği rapor edilmiştir. Diopsitte bu cam seramik sistemlerinden birisi olmakla beraber, geleneksel hammaddeden üretildiğinden düşük maliyetlidir. Bu çalışmalar göz önüne alınarak kristal yapısı diopsit olan porselen karoların üretilebileceği düşünülmüştür. Bu amaçla diopsit kristallerini oluşturacak ve porselen karo bünyenin ara bileşeni olacak fritler geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda A6 ve A10 fritleri elde edilmiştir. Bu frit ile kil, kalsit, manyezit, kuvars ve feldspat kullanılarak dizayn edilen reçeteler ile beyazlık değeri yüksek, diopsit kristalleri ile opaklaştırılmış, porselen karolar geliştirilmiştir. Bu bünyeler porselen karoların karşılaması gereken özelliklere sahiptir. Geliştirilen diopsit esaslı bünyelerin beyazlığının yüksek olmasının sebebi: Diopsit kristallerinin kırınım indisinin yüksek olması dolayısıyla opaklık şiddetinin artmasıdır. Diopsit esaslı bünyelerin beyazlığının yüksek olmasının diğer bir nedeni de bu kristallerin, Fe^{+3} iyonunu Mg^{+2} iyonu ile yer değiştirme reaksiyonuna girerek kristal yapısına alması dolayısıyla, Fe^{+2} renk vermeyen formuna dönüştürmesidir. Diopsit esaslı porselen karoların sinterleşme davranışlarının geleneksel bünyeye göre farklı olduğu görülmüştür (Şekil 5.6 b). A10 friti kullanılarak geliştirilen G48 kompozisyonun sinterleme davranışı incelendiğinde, sinterlemenin iki aşamada gerçekleştiği; ilk sinterleme $870^{\circ}C$ ' de fritin camsı geçiş sıcaklığında (Şekil 5.3) yumuşaması dolayısıyla, ikinci sinterleme ise $1140^{\circ}C$ ' de, sıvı faz viskozitesinin sıcaklık artışıyla ani düşmesinin bir sonucu olarak başlamıştır. Fritin ve geliştirilen porselen koronun DTA analizinde (Şekil 5.7), $895^{\circ}C$ ' de görülen ekzotermik pik, diopsit kristallerinin ilk olarak fritin kendi halinde kristallenmesi sonucu oluştuğunu göstermiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte $1000^{\circ}C$ ' de bünyenin genleşmeye başlaması, yumuşayan frit ile

reaksiyona giren kuvars, MgO ve CaO ile diopsit kristallerinin oluştuğunu göstermiştir.

Endüstriyel şartlarda sinterlenen numunelerin sinterleme sıcaklığına ve süresine bağlı olarak deforme olduğu görülmüştür. Bunun nedeni CaO ve MgO'ca zengin olan bünyede camsı faz viskozitesinin sıcaklık artışına bağlı olarak hızlı bir şekilde düşmesinden dolayıdır. Geliştirilen kompozisyonun ısı mikroskopu analizinde ise dilatometre sonucuna benzer olarak bünyenin 1150°C' de yoğunlaşmaya başladığı tespit edilmiştir. Ancak sıcaklık artışı ile birlikte bünyenin yaklaşık 1270 °C' de diopsit esaslı porselen karo bünyenin ergitici oksit miktarının yüksek olması sebebiyle, ergimeye başlayarak camsı faza geçtiği görülmüştür.

Geliştirilen kompozisyonun (G48) beyazlık özelliği gibi mekaniksel özelliği de geleneksel üründen üstündür. Özellikle derin aşınma direncinin yüksek olma nedeninin; yoğun diopsit kristallerini ile birlikte kuvarın mikroyapıda bulunmasından dolayı olduğu düşünülmüştür. Mikroyapı analizine göre bünyede bulunan diopsit kristalleri çok incedir (<1 µm) fritin kendi başına kristalizasyonu sonucu elde edilen mikroyapı da (Şekil 5.2) diopsit kristalleri 10-15 µm boyundadır. Bünyedeki kristallerin ince olmasının, fritin kendi kristalizasyonu ile karşılaştırıldığında; kristalizasyonun tam olarak tamamlanmadığı yada fritin sıvı faza geçerek çözülmüş olabileceğinden kaynaklanmıştır.

Geliştirilen diopsit esaslı porselen karo reçetesinin (G48) dezavantajlarından birisi küçülme değerinin geleneksel bünyeye oranla daha yüksek olmasıdır: Yüksek miktarda camsı faz içeren bünyede oluşan diopsit kristallerinin daha düşük yoğunluğa sahip olan camsı faza geçmesi dolayısıyla küçülme değeri arttırmıştır. Diğer sebebin ise, baskı (ham karo) yoğunluğunun (green density) geleneksel bünyeye göre düşük olmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Bu nedenle G48 kompozisyonun kil miktarı artırılarak frit düşürülmüş ve plastik özelliği olan Eskişehir kili oranı ve kimyasal oksit dengesinin sağlanması için kalsit oranı artırılarak dizayn edilen kompozisyonların kil oranı ile doğru orantılı olarak küçülme değerinin düştüğü görülmüştür. Sonuç olarak, literatürde de geçtiği gibi, kil oranı ile bünye plastikliğinin artmasından dolayı yükselen ham yoğunluk sayesinde pişme küçülme değerleri düşmüştür.

Fakat kil minerallerinin bünyesinde bulunan renk verici oksitler (Fe_2O_3 , TiO_2 vb.) bünye beyazlığını düşürmüş, sarılığını arttırmıştır. Bu sonuç diopsit kristallerinin belli oranda Fe^{+3} iyonunu kristal yapısına alabildiğini göstermiştir.

G48' e göre kil oranının % 5, Eskişehir kil ve kalsitin % 2.5 arttırıldığı G84 reçetesinin küçülme değeri düşük, renk ile su emme değerleri G48 kompozisyonuna yakındır. Ancak G84 reçetesinde küçülme değeri geleneksel bünyeye göre daha yüksektir. Kil oranlarının arttırıldığı reçetelerin küçülme değeri, geleneksel bünyeye yakın elde edilmiştir. Sonuç olarak küçülme değerinin başlangıç yoğunluğuna bağlı olarak değiştiği görülmüştür.

G48 kompozisyonu ile aynı kimyasal bileşime sahip olan frit kullanılmadan hazırlanan reçetenin G48 ile aynı pişirim şartlarında sinterlenmemesi, fritin bünyede etkin ergitici rol oynadığını, ilk sinterleşmeyi başlatarak kristalizasyonu sağladığını göstermiştir.

Süperbeyaz ürünlerin önemli özelliği ve avantajı renklendirildiklerinde ve dekorlama yapıldığında göz alıcı etkilerin yaratılabilmesidir. Bu yaklaşımla süperbeyaz ürünlerden daha beyaz olan G48 kompozisyonun renklendirilmesi ile elde edilen porselen karolar, süperbeyaz ürünlerden daha şiddetli renk görünümüleri vermiştir. Çünkü bünye beyazlığının ve opaklığının yüksek olması renklerin şiddetli olarak yansıtılmasına imkan vermiştir. Ancak Ca^{+2} , Fe^{+3} vb. Mg^{+2} iyonunun çapına yakın atomlarla üretilen pigmentler kullanılarak renklendirilen diopsit esaslı bünyelerden elde edilen renkler farklılaşmıştır. Mavi renk, turkuvaza, siyah kahverengiye dönüşmüştür. Bu sonuç diopsit kristallerinin latisindeki Mg^{+2} iyonun iyon çapına yakın olan atomlarla yer değiştirdiğinin bir kanıtı olmuştur.

Endüstride üretim esnekliği açısından çalışılan kompozisyonun sinterleme aralığının geniş olması önemli bir parametredir. Bu sebeple özellikleri geleneksel porselen karo gibi olan diopsit esaslı porselen karoların sinterleme aralığı kontrol edilmiştir. Geliştirilen porselen karoların sinterleme aralığı, geleneksel kompozisyonun $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ olan sinterleme aralığına göre $10\text{-}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ düşük olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi, geliştirilen bünyelerin kimyasal bileşiminde olan CaO ve MgO oranının yüksekliğidir. Çünkü bu oksitler camsı fazın viskozitesini, sıcaklık artışı ile hızlı bir şekilde düşürmesi sonucu bünye hızlı bir şekilde sinterlenmiş,

ancak kontrolü zor olan camsı fazın viskozitesinin düşmesi ile yoğunluk düşmüş (bünye şişmiş) ve sinterleşme aralığı daralmıştır. Geliştirilen reçeteler arasında sinterleşme aralığı geniş olan kompozisyonun (G48), diğer reçetelerden, hammadde bileşimindeki fark açısından, belirgin özelliği, frit ve kuvars oranının diğer bileşenlere göre yüksek oluşudur. Bu sonuç, camsı faz viskozitesini kuvarsın yanında fritin de kontrol ettiğini göstermiştir.

Geliştirilen diğer frit olan A6' nın A10' dan farkı B_2O_3 içermesidir. Bu fritin yumuşama sıcaklığı, borun cam sistemindeki ergitici özelliği sebebiyle daha düşüktür. Geliştirilen G48 kompozisyonunda A10 friti yerine A6 kullanıldığında, sinterleme sıcaklığının düştüğü ancak, küçülme değerinin yükseldiği görülmüştür. Çünkü sisteme giren bor, camsı faz viskozitesini düşürmüş, dolayısıyla oluşan yüksek yoğunluğa sahip kristallerin (diopsit ve kuvars), çözünürlüğü artmıştır. Sonuç olarak düşük yoğunlukta olan camsı faza geçen bu kristaller küçülme değerini yükseltmiştir.

Geliştirilen bünyelerin mikroyapı analizlerinde, diopsit kristallerinin ($<1\mu m$), frit kristalleştirilmesi oluşan diopsit kristallerinden ($15\mu m$) oldukça küçük olduğu tespit edilmiştir. Fritin kristallendirilmesi ile oluşan yoğun ve homojen diopsit kristallerini içeren mikroyapıya sahip porselen karo geliştirilerek, hem yüksek mukavemetli hem de aşınma direnci yüksek ürünler hedeflenmiştir. Bunun için frit ve kil karışımından oluşan reçeteler geliştirilerek istenilen özelliklere sahip ürünler üretilebilmiştir. Fakat ürünlerin özellikle endüstriyel fırında pişirilmesi sonucu yerçekiminin tersine deformasyona uğraması giderilememiştir. Kil oranı yükseltilerek, oluşan sıvı fazın miktarı yükseltilmeye çalışılarak kristallenme derecesinin düşürmesi amaçlanmıştır. Sonuçta deformasyon azaltılmış fakat giderilememiştir. Bu deformasyonun kristallenmenin homojen olmamasından dolayı gerçekleştiği tahmin edilmiştir. Öğütme derecesi artırılarak, spesifik yüzey alanı yükseltilmeye çalışılmış, böylece hem sinterleme sıcaklığının düşürülmesi hem de kristallenme homojenliği sağlanmaya çalışılmış, fakat benzer sonuç elde edilmiştir. Ancak sinterleme sıcaklığı düşmüş ve kristallenmenin homojenliğinden dolayı mukavemet değerleri yükselmiştir.

7. GENEL SONUÇLAR

- ✓ Seramik karo hızlı pişirim rejiminde, diopsit kristallerini geliştirebilen $K_2O-CaO-MgO-SiO_2$ bileşimine sahip A10 ve bu oksitlere ek olarak B_2O_3 içeren A6 friti geliştirilmiştir.
- ✓ Bu fritler yanında kil, kalsit, manyezit, kuvars ve feldspat ile dizayn edilen, endüstriyel koşullarda sinterlenebilen diopsit esaslı, beyazlık değeri süperbeyaz ürünlerden çok daha yüksek olan porselen karolar geliştirilmiştir.
- ✓ Geliştirilen porselen karoların, kırılma mukavemeti ve derin aşınma dreci geleneksel bünyelere göre daha yüksektir.
- ✓ Bu ürünlerin maliyeti, geleneksel süperbeyaz ürünlerinden yaklaşık %50 oranında daha düşüktür.
- ✓ Frit kullanılmadan geliştirilmeye çalışılan bünyeler, endüstriyel pişirim şartlarında sinterlenememiştir. Bu sonuç geliştirilen fritin önemli ergitici rol oynadığını göstermiştir.
- ✓ Geliştirilen bünyenin renklendirilmesi sonucunda, geleneksel bünyenin renklendirilmesi ile elde edilemeyen canlılıkta ürünler üretilebilmiştir.
- ✓ Homojen dağılımda ve kristalizasyon derecesi yüksek olan 90 A10-10 kil ve 75 A10-25 kil ile hazırlanan kompozisyonların ise mukavemeti, geleneksel bünye mukavemetinden yaklaşık üç katı yüksektir. Ancak bu bünyeler, endüstriyel fırında sinterleştirildiklerinde yerçekiminin tersi yönünde, iç bükey şekil oluşturacak şekilde deformasyona uğramaktadırlar.
- ✓ Diopsit esaslı bünyelerin küçülme değerleri, geleneksel ürünlere göre daha yüksektir. Ancak kil oranının artırılmasıyla , küçülme değeri geleneksel ürünlere yakın olan kompozisyonlar geliştirilmiştir.
- ✓ Geliştirilen bünyelerin sinterleşme aralığı, geleneksel bünyelere göre, bileşimde yüksek oranda ergitici oksit kullanımı dolayısıyla daha dardır.
- ✓ A10 fritinin ve kuvarsin yüksek oranda kullanıldığı reçetelerin sinterleme aralığı daha geniş olduğu tespit edilmiştir.

8. ÖNERİ

Başlangıç fritinin kompozisyonunda değişime gidilerek bünyenin küçülme ve sinterleme aralığı problemleri iyileştirilebilir.

Geliştirilen reçetenin sinterleşme aralığı, reçete modifikasyonu ve/veya oluşan camsı fazın viskozitesini düşürücü ilaveleri ile genişletilebilir.

Yüksek frit içeren bünyelerin deformasyonu, pişirim teknikleri geliştirilerek önlenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Fine Stoneware (pdf.);
<http://www.sacmi.com/FilePdf/1/2/0.631734775273368750.pdf>
- [2] New Decorating Techniques Can Extend The Aesthetic Possibilities For The Tile Known;
<http://www.ceramicindustry.com/CDA/ArticleInformation/coverstory/BNP/CoverStoryItem/0,2708,10837,00.html>
- [3] LEONELLI, C., BONDIOLI, F., VERONESI, P., CANNILLO, V., ROMAGNOLI, M., ve MANFREDINI, T., *Micromechanics principles applied to fracture propagation in porcelain tiles*. Ceram. Eng. Sci. Proc., **22-2**, 191-199 (2001).
- [4] SEZZI, G., *Porcelain Tile at a Crossroads.*, Ceramic World Review, **47**, 60-68, (2002- May).
- [5] BIFFI, G., *Porcelain Stoneware Production Manual and Methods of Use*, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., Faenza, Italy (1999).
- [6] MORENO., GARCIA-TEN, J., QEREDA, F., SANZ, V., MANRIQUE, J., GARCIA-SAINZ, J. ve BORT, J., *Improvement of Porcelain Tile Properties by Using Frits in the Body Composition*, VI World Congress on Ceramic Tile Quality, La Givana, Castellon, Spain, P. GI-351 367 (2000).
- [7] BALDI, g., GENERALI, E., LEONELLI, C., MANFREDINI, T., PELLECANI, G. C. ve SILIGARDI, C., *Effect of Nucleating Agents on Diopside Crystallisation in New Glass-Ceramic for Tile-Glaze Application*, Journal of Materials Science, **30**, 3251-3253 (1995). ✓
- [8] QUINTERIO, E., BOSCHI, A. O., LEONELLI, C., MANFENDINI, T. ve SILIGARDI, C., *Glass-Ceramic Systems Compatible with the Firing Conditions Used in the Ceramic Tile Industry*, VII World Congress on Ceramic Tile Quality, La Givana, Castellon, Spain, P. GI-301 311 (2002).
- [9] KİLERCİ, D. K., *Aşınma Direnci Yüksek Yer Karosu Sırlarının Üretim İmkanın Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2002).

- [10] ÇAVAÇ, M. ve KARA, F., *Alternatif Duvar Karosu Angop Kompozisyonları*, V. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye, No:21, 123-127 (2001).
- [11] BIASINI, V., DONDI, M., RAIMONDO, M., MELANDRI, C. ve GUICCIARDI, S., *Role of Microstructure in Mechanical Properties of Porcelain Stoneware Tiles*, VII World Congress on Ceramic Tile Quality, La Givana, Castellon, Spain, P. GI-93-103 (2002).
- [12] MORENO, A., GARCIA-TEN, J., SANZ, V., GOZALBO, A., CABEDO, J., BERGE, R., COLOM, J. ve CARMENA, S., *Feasibility of Using Frits as Raw Materials in Porcelain Tile Compositions*, VI World Congress on Ceramic Tile Quality, La Givana, Castellon, Spain, P. GI-237-251 (2000).
- [13] BIASINI, V., DONDI, M., GUICCIARDI, S., MELANDRI, C., RAIMONDO, M., GENERALI, E. ve BLUNDO, S. D., *Mechanical Properties of Porcelain Stoneware Tiles: the Effect of Glass-Ceramic Systems*, Key Engineering Materials, **206-213**, 1799-1802 (2002).
- [14] SILIGARDI, C., D'ARRIGO, M. C. ve LEONELLI, C., *Sintering Behaviour Glass-Ceramic Frits*, Ceramic Bulletin, **79**, 88-92 (2000).
- [15] HÖLAND, W ve BEALL, G., *Glass-Ceramic Technology*, American Ceramic Society Publications, Westerville, Ohio, USA (2002). TP 285 A67
- [16] ABDEL-HAMMEED, A. A. M. ve EL-KHESHEN, A. A., *Thermal and Chemical Properties of Diopside-Wollastonite Glass-Ceramics in SiO₂-CaO-MgO System From Raw Materials*, Ceramic International, **S0272-8842**, 1-5 (2002).