



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**ENDÜSTRİYEL SERAMİK BÜNYELERDE AKTİF ERGİTİCİLERİN
SİNERLEME SÜRECİNE ORTAK ETKİLERİ**

Savaş ELMAS

Fizik Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

ENDÜSTRİYEL SERAMİK BÜNYELERDE AKTİF ERGİTİCİLERİN
SİNERLEME SÜRECİNE ORTAK ETKİLERİ

Savaş ELMAS

Fizik Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 29/08/2018

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. İsmail TARHAN

ÇANAKKALE

Savaş ELMAS tarafından Prof. Dr. İsmail TARHAN yönetiminde hazırlanan ve 29/08/2018 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Endüstriyel Seramik Bünyelerde Aktif Ergiticilerin Sinterleme Sürecine Ortak Etkileri**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. İsmail TARHAN

.....

Başkan

Prof. Dr. Alpagut KARA

.....

Üye

Doç. Dr. Emre COŞKUN

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi İsmail Özgür ÖZER

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Volkan ESKİZEYBEK

.....

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Savaş ELMAS

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca bana desteğini esirgemeyen, bilgi, kişilik ve karakteriyle bana, birçok akademisyen ve öğrenciye örnek olan çok değerli hocam Prof. Dr. İsmail TARHAN'a, doktora eğitimimde bana tüm desteği sağlayan yöneticilik, liderlik özellikleri ve kişiliğiyle örnek aldığım dekanım Prof. Dr. Dinçay KÖKSAL'a, tez çalışmalarımda ölçüm aldığım ve test yaptırdığım Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde Laboratuvar Müdürü Doç. Dr. Ayhan ORAL'a, Laboratuvar Müdür Yardımcısı Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR'a, Kimyager Mert AKGÜN'e ve samimiyetle yardımcı olan tüm çalışanlarına, pişirim testleri için sanayii fırınlarını kullandığım ve laboratuvarlarında bana çalışma imkanı sunan Etili Seramik'e ve fabrika müdürü Selçuk TÜLEK'e, vitrifiye çalışmalarımda yardımcı olan Kalevit Seramik Fabrikasına, Çanakkale Seramik Fabrikalarında bana her türlü imkanı sunan değerli iş arkadaşım ve büyüğüm Çanakkale Seramik Fabrikaları Genel Müdürü Süleyman SOYSAL'a, Eskişehir Seramik Araştırma Merkezi ve çalışanlarına, iş arkadaşım seramik sanatçısı Öğr. Gör. Şeref DOĞAN'a teşekkür ederim.

Her zaman beni destekleyen, yardım eden, güç veren hayattaki her şeyim canım annem ve canım ağabeyim Deniz ELMAS'a teşekkür ederim.

Savaş ELMAS
Çanakkale, Ağustos 2018

SİMGELER VE KISALTMALAR

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
Kgf/cm^2	Mukavemet birimi
ağ.	Ağırlıkça
g	Gram
%	Yüzde oranı
dy/dt	Sinterleme eğrisinin türevi
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
XRD	X-Işını Difraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
ISO	Uluslararası Standart Organizasyonu
cal	Kalori
kcal	Kilokalori
kg	Kilogram
J	Joule
kJ	Kilojoule
m^3	metreküp
H_3BO_3	Borik asit
$\text{Li}_2(\text{CO}_3)$	Lityum karbonat
EDX	Enerji saçılım x-ışını analizi (Energy dispersive X-ray analysis)
CO_2	Kaarbondioksit
CO_2/t	Ton başına karbondioksit
Li_2O	Lityumoksit
B_2O_3	Boroksit
MPa	Megapaskal
Al_2O_3	Alüminyum oksit (Alümina)
SiO_2	Silisyumoksit
SSS	Solis state sintering (Katı hal sinterlemesi)
LPS	Liquid phase sintering (Sıvı faz sinterlemesi)
VCS	Viscos composite sintering (Vizkoz kompozit sinterleme)
nm	nanometre

lt	Litre
S	Kükürt
ağ.%	Yüzde ağırlıkça
k.	Kuru
p.	Pişmiş



ÖZET

ENDÜSTRİYEL SERAMİK BÜNYELERDE AKTİF ERGİTİCİLERİN SİNERLEME SÜRECİNE ORTAK ETKİLERİ

Savaş ELMAS

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman : Prof. Dr. İsmail TARHAN

29/08/2018, 100

Sağlık gereçleri (vitrifiye) ve duvar karosu bünyede sinterleme sıcaklığını düşürerek enerji tüketimini azaltmak ve aynı zamanda nihai ürünün teknik özelliklerini iyileştirip arttırmak amacıyla yapılan çalışmada vitrifiye ve duvar karosu bünyesi olmak üzere iki farklı seramik bünye üzerinde çalışılmıştır. İki farklı seramik masse çalışılmasındaki amaç yüksek sıcaklık ve uzun süre (vitrifiye seramik) ile görece düşük sıcaklık, kısa zamanda ve kalsitli bünyede (duvar karosu) iki aktif ergiticinin ergitme davranışı ve mikroyapı üzerine etkisini saptamaktır. Herbir seramik bünye için çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada seramik çamur bünyeye H_3BO_3 (0,1-0,3-0,6-0,9-1,2-2 ağırlık %) ve $Li_2(CO_3)$ (0,1-0,3-0,6-1,2-2-4 ağırlık %) katılmıştır. H_3BO_3 'in ilave edilen her bir sabit miktarına karşılık $Li_2(CO_3)$ ilavesi sırasıyla (0,1-0,3-0,6-1,2-2-4 ağırlık %) yapılarak kuru mukavemet, pişmiş mukavemet, pişmiş çekme ve su emme değerleri saptanarak ilk aşama tamamlanmıştır. Ergiticilerin alt ve üst limit ilave değerlerinde, maksimum mukavemet sağlayan reçetede ve fiziksel özellik açısından alternatif bünye olabilecek reçetede optik dilatometre, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), XRD (X Işınları Kırınım Spektroskopisi) grafikleri incelenmiştir. Duvar karosu reçetesinde bunlara ilaveten optik görüntü, kolorimetre renk ölçümü, EDX (Enerji Saçınım X Işını Spektroskopisi) ve por boyut dağılımları ölçülmüştür. Pişirim sıcaklığındaki düşme optik dilatometrede, mikroyapıdaki değişim görüntüleri SEM'de, kristal yapı değişimi XRD'de, 3 noktalı mukavemet ölçüm değeri, su emme, pişme küçülmesi değerleri TSE EN ISO 10545'e göre ölçülmüştür. Vitrifiye bünyeye 1,2 ağırlık % H_3BO_3 + 1,2 ağırlık % $Li_2(CO_3)$ ilavesinde sinterleme başlangıç sıcaklığı $964^{\circ}C$ 'den $884^{\circ}C$ 'ye düşmektedir. Vitrifiye bünyede standart reçetenin pişmiş mukavemet değeri 210 kg/cm^2 iken 1,2 ağırlık % H_3BO_3 + 1,2 ağırlık % $Li_2(CO_3)$ ilaveli

reçetede $669,2 \text{ kg/cm}^2$ ile $218,6 \%$ artış sağlanmıştır. Duvar karosu bünye için sinterleme başlangıç sıcaklığı $2 \text{ ağ.}\% \text{ H}_3\text{BO}_3 + 4 \text{ ağ.}\% \text{ Li}_2(\text{CO}_3)$ 'de 1032^0C 'de görülmüştür. Duvar karosu bünyede alternatif masse olarak $0,3 \text{ ağ.}\% \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ ağ.}\% \text{ Li}_2(\text{CO}_3)$ reçetesini alabiliriz. Bu massenin pişmiş çekme değeri $1,61\%$ iken, standart duvar karosu massenin pişmiş çekme $0,69\%$ 'dur. Pişme çekmesi dolayısıyla sıvı faz viskozite ve miktarı seramik sanayide boyut kontrol edilebilirliği açısından önemlidir. Bunun yanında pişmiş mukavemet değeri standart duvar karosunda $184,94\text{kg/cm}^2$ iken bu massede $334,97 \text{ kg/cm}^2$ 'ye çıkarak 81% mukavemet artışı sağlanmıştır.

Anahtar sözcükler: Seramik, Borik Asit, Lityum Karbonat, Ergitici, Sinterleme, Enerji



ABSTRACT

THE COMBINED EFFECTS OF THE ACTIVE FLUXES TO THE SINTERING PROCESS AT THE INDUSTRIAL CERAMICS BODIES

Savaş ELMAS

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Doctoral Dissertation in Physics Department

Advisor : Prof. Dr. İsmail TARHAN

29/08/2018, 100

The study involves two different ceramics bodies (sanitarywares and wall tiles bodies) by decreasing sintering temperature on sanitarywares and wall tiles bodies and reducing the consumption of energy and at the meantime improving the technical specifications of sintered ceramic. The purpose of study at two different ceramics bodies is to determine the effects of two different active fluxes of melting behaviour on calcite body and microstate with high temperature and long time and relatively low temperature and short time. For each ceramics body the study is composed of 2 parts. At first part, it has been added H_3BO_3 (0,1-0,3-0,6 -0,9-1,2-2 wt.%) and $Li_2(CO_3)$ (0,1-0,3-0,6-1,2-2-4 wt.%) to ceramics mud body. The adding of constant value of H_3BO_3 ; the adding of $Li_2(CO_3)$ respectively (0,1-0,3-0,6-1,2-2-4 wt. %); dry resistance, fired resistance and water absorption values are determined. The first part is concluded by that way. At the predetermined resistance, water absorption values, limit adding values of the melters, at the sample supplying maximum resistance and at the trial that can be alternative body in sense of physical features ; the optical dilatometer, SEM (Scanning Electron Microscope) and XRD (X Ray Diffraction Analysis) graphics are examined. At the test of wall tiles, in addition to them, optical view, colorimeter, EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) and pore dimension distributions are measured. The decrease of firing temperature at optical dilatometer, the views of changes of microstructure at SEM, the change of crystal structure at XRD, 3 points resistance measurement values, water absorption , firing shrinkage values are measured accorging to TSE EN ISO 10545. In sanitaryware body; the adding of 1,2% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$; sintering is decreased from $964^{\circ}C$ to $884^{\circ}C$. While the strength value of the standard sample at vitrified body is 210 kg/cm^2 ; at the test of adding of 1,2 %

$\text{H}_3\text{BO}_3 + 1,2 \% \text{Li}_2 (\text{CO}_3)$ it is measured as $669,2 \text{ kg/cm}^2$, which means an increase of 218% is provided. The sintering start temperature for wall tiles body $2\% \text{H}_3\text{BO}_3 + 4\% \text{Li}_2 (\text{CO}_3)$ is observed at 1032^0C . At wall tile body, we can take the sample as alternative massa $0,3\% \text{H}_3\text{BO}_3 + 0,1\% \text{Li}_2(\text{CO}_3)$. Firing shrinkage value of this massa is at 1,61% Standard wall tile massa firing shrinkage value of 0,69%. Firing shrinkage in the meantime phase viscosity and its quantity is important at industry for dimension controlability. In addition to this ; fired shrinkage value increased from $334,97 \text{ kg/cm}^2$ to $184,94 \text{ kg/cm}^2$; resistancy increase by 81% is supplied.

Keywords : Ceramics, Boric Acid, Lithium Carbonate, Flux, Sintering , Energy



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.1.1. Üretim ve Hammaddeler	2
1.1.1.1. Değirmenler	6
1.1.1.2. Presler	7
1.1.1.3. Püskürtmeli Kurutucu	8
1.1.1.4. Fırınlr	10
1.1.1.5. Seramik Hammaddeleri	11
1.1.1.5.1. Kil.....	11
1.1.1.5.1.1. Mineroloji.....	13
1.1.1.5.1.2. Killerin Reolojik Özellikleri.....	13
1.1.1.5.1.3. Killerin Plastiklik ve Mekanik Direnci	14
1.1.1.5.1.4. Pişme Esnasındaki Killerin Davranışları.....	14
1.1.1.5.2. Kaolen	16
1.1.1.5.2.1. Mineroloji.....	16
1.1.1.5.2.2. Reolojik Özellikler	17
1.1.1.5.2.3. Kaolenlerin Plastiklik ve Kırılma Modülü.....	17
1.1.1.5.3. Kuvars	17
1.1.1.5.4. Ergiticiler	18
1.1.1.5.4.1. Feldspatlar	19
1.1.1.5.4.2. Feldspatoid ve Diğer Ergiticiler	20
1.1.1.5.5. Şamot	20
1.1.1.5.6. Aktif Ergiticiler	21

1.1.1.5.6.1. Li ₂ O	21
1.1.1.5.6.1.1 Hazırlama.....	22
1.1.1.5.6.2. H ₃ BO ₃	23
1.1.1.5.6.2.1. Fiziksel Özellikler.....	23
1.1.1.5.6.2.2. Hazırlama.....	23
1.1.2. Sinterleme.....	23
1.1.2.1. Sinterleme Kinetikleri.....	25
1.1.2.2. Katı Hal Sinterlemesi (Sürücü Kuvvet).....	26
1.1.2.2.1. Katı Hal Sinterlemesinde Sinterleme Mekanizmaları.....	27
1.1.2.3. Sıvı Faz Sinterlemesi	32
1.1.2.3.1. Sıvı Faz Sinterleme Aşamaları.....	33
1.1.2.3.2. Sıvı Tarafından Islatma	35
1.1.2.3.3. Sinterleme İçin Sürücü Kuvvet.....	36
1.1.2.3.4. Temel Yoğunlaşma Mekanizmaları	38
1.1.2.3.4.1. Yeniden Düzenlenme	38
1.1.2.3.4.2. Çözünme-Çökelme.....	39
1.1.2.3.4.3. Por Uzaklaşması	41
1.1.2.3.5. Tane Sınırları.....	42
1.2. Amaç	43
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	44
BÖLÜM 3	49
MATERYAL VE YÖNTEM.....	49
3.8. Seramik Vitrikiye Karoların Üretilmesi	49
3.8.1. Kullanılan Araç ve Malzemeler.....	49
3.8.2. Yöntem	49
3.8.2.1. Seramik Vitrikiye Üretimi	49
3.8.2.2. Seramik Duvar Karosu Üretimi	52
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	55
4.1. Sağlık Gereçleri Bünye Çalışmaları.....	55
4.1.1. Sağlık Gereçleri Bünye Kuru Mukavemet- Li ₂ (CO ₃) Değişim	56
4.1.2. Sağlık Gereçleri Bünyenin Pişmiş Mukavemet-Su Emme-Li ₂ (CO ₃) Değişimi	58

4.1.3. Taramalı Elektron Mikroskobu Mikroyapı Görüntüleri.....	60
4.1.4. X-Işını Data Analizleri	65
4.1.5. Optik Dilatometre Grafikleri	67
4.2. Duvar Karosu	72
4.2.1. D.K K. Mukavemet, P. Mukavemet, Su Emme, P.Küçülme Değerleri	72
4.2.2. Duvar Karosu Fiziksel Görünüş ve Kolorimetre Ölçüm Değerleri.....	73
4.2.3. Duvar Karosunda Pişmiş Mukavemet- Su Emme- $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ Değişimi.....	75
4.2.4. Üç Boyutlu Mukavemet- ağırlık % $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ -ağırlık % H_3BO_3 Grafikleri.....	79
4.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Mikroyapı Görüntüleri.....	80
4.2.6. X-Işını Data Analizleri	84
4.2.7. Enerji Dağılımlı X-Işını Analizleri.....	87
4.2.8. Optik Dilatometre Grafikleri	91
4.2.9. Yüzey Alanı Ölçüm Sonuçları.....	94
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	95
KAYNAKLAR	97
ÖZGEÇMİŞ	I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1 Seramik üretiminde temel enerji tüketim yer ve oranları (Mezquita)	2
Şekil 1.2. Vitrifiye üretim akış şeması (Anonim)	4
Şekil 1.3. Duvar karosu üretim akış şeması (Anonim)	5
Şekil 1.4. Değirmenler	7
Şekil 1.5. Değirmen dönüş hızlarının öğütmeye etkisi (Fortuna, 2000)	7
Şekil 1.6. Kuru Presleme	8
Şekil 1.7. Püskürtmeli kurutucu bileşenleri (Processing, Sacmi)	9
Şekil 1.8. Püskürtmeli kurutucu	10
Şekil 1.9. Sürekli üretim yapan sanayii firmı	11
Şekil 1.10. Silikat yapıları gösteren şema (inchem.org, 2018)	12
Şekil 1.11. Kuvars dönüşümü (Richerson, 1992)	18
Şekil 1.12. Farklı sıcaklıklarda zamana bağlı çekme değerleri (Barsaum, 2003)	25
Şekil 1.13. Yoğunluğun tane boyutuna göre değişim grafiği (Barsaum, 2003)	26
Şekil 1.14. Por boyutu ile tane boyutu karşılaştırması (Barsaum, 2003)	27
Şekil 1.15. Sinterleme mekanizmaları (Jonghe ve Rahaman, 2003)	28
Şekil 1.16. Sıvı faz sinterleme aşamaları (Chan ve ark.,1996)	33
Şekil 1.17. Sıvı faz sinterleme zamanı-yoğunluk değişimi (Chan ve ark., 1996)	33
Şekil.1.18. Sinterlemenin ileriki aşamalarında katı-sıvı-por üçlü bileşene göre gösterimi .	35
Şekil 1.19. Katının sıvı tarafından ıslatılması (Chan ve ark., 1996)	36
Şekil 1.20. Sıvı faz sinterlemesi için klasik 2 küre modeli	37
Şekil 1.21. Sıvı faz sinterlemesinde kütle transferi	40
Şekil 4.1. Sağlık gereçleri bünyenin kuru mukavemet- $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ değişimi	57
Şekil 4.2. Sağlık gereçleri bünyenin pişmiş mukavemet-su emme- $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ değişimi	59
Şekil 4.3. Sağlık gereçleri bünye reçetelerinin SEM görüntüleri	62
Şekil 4.4. Sağlık gereçleri bünye reçetelerinin SEM görüntüleri	62
Şekil 4.5. Sağlık gereçleri bünye reçetelerinin SEM görüntüleri	63
Şekil 4.6. Sağlık gereçleri bünye reçetelerinin SEM görüntüleri	63
Şekil 4.7. Sağlık gereçleri bünye reçetelerinin SEM görüntüleri	64
Şekil 4.8. Sağlık gereçleri bünye reçetelerinin SEM görüntüleri	64
Şekil 4.9. Sağlık gereçleri bünye reçetelerinin SEM görüntüleri	65
Şekil 4.10. Sağlık gereçleri bünye reçetelerinin XRD analizleri	66
Şekil 4.11. Sağlık gereçleri bünye reçetelerinin XRD analizleri	67
Şekil 4.12. Sağlık gereçleri bünye optik dilatometre grafikleri	69
Şekil 4.13. Sağlık gereçleri bünye optik dilatometre grafikleri	70
Şekil 4.14. Sağlık gereçleri bünye optik dilatometre grafikleri	71
Şekil 4.15. Sağlık gereçleri bünye optik dilatometre grafiği	72
Şekil 4.16. Duvar karosu reçetelerinin görüntüleri	74
Şekil 4.17. Duvar karosu pişmiş mukavemet-su emme- $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ % değişimi	76
Şekil 4.18. Duvar karosu su emme-pişmiş çekme- $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ % değişimi	77
Şekil 4.19. Duvar karosu pişmiş mukavemet-pişmiş- $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ % değişimi	78
Şekil 4.20. Duvar karosu bünyede 3 boyutlu mukavemet, su emme, p.çekme değerleri ...	79
Şekil 4.21. Duvar karosu SEM görüntüleri	81
Şekil 4.22. Duvar karosu SEM görüntüleri	82
Şekil 4.23. Duvar karosu SEM görüntüleri	83
Şekil 4.24. Duvar karosu SEM görüntüleri	84
Şekil 4.25. Duvar karosu XRD grafikleri	86
Şekil 4.26. Duvar karosu XRD grafikleri	86

Şekil 4.27. Duvar karosu EDX grafikleri	88
Şekil 4.28. Duvar karosu EDX grafikleri	90
Şekil 4.29. Duvar karosu EDX grafikleri	90
Şekil 4.30. Duvar karosu EDX grafikleri	91
Şekil 4.31. Duvar karosu reçetelerinin optik dilatometre grafikleri	92



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Kil minerallerinin karşılaştırmalı özellikleri	12
Çizelge 1.2. Kil kimyasal kompozisyonuna örnek (Fortuna, 2000)	15
Çizelge 1.3. Kil minerolojik analiz örneği (Fortuna, 2000).....	15
Çizelge 1.4. Kaolen kimyasal kompozisyonuna örnek (Fortuna, 2000).....	17
Çizelge 1.5. Kaolen minerolojik analiz örneği (Fortuna,2000)	17
Çizelge 1.6. Pişme sonrası özellikler için istenen mikroyapılar (Barsaum, 2003)	24
Çizelge 1.7. Sinterleme mekanizmaları (Richerson, 1992)	29
Çizelge 1.8. Klasik sinterleme aşamaları (German, 2014)	31
Çizelge 1.9. Sinterlemeye proses parametrelerin etkisi (German, 2014)	31
Çizelge 1.10. Pişme esnasında oluşan ana kimyasal ve fiziksel reaksiyonlar	31
Çizelge 1.11. Sıvı faz sinterlemesinde oluşan kinetik prosesler (Chan ve ark., 1996).....	32
Çizelge 1.12. Alümina cam sistemler için sıvı faz kinetik verileri (Chan ve ark.,1996).....	33
Çizelge 3.1. Kaolenin kimyasal analizi	50
Çizelge 3.2. Kaolenin tane boyut dağılımı	50
Çizelge 3.3. Feldspat tane boyut dağılımı.....	50
Çizelge 3.4. Kil kimyasal analizi	50
Çizelge 3.5. Kil tane boyut dağılımı	51
Çizelge 3.6. Kuvars kimyasal analizi.....	51
Çizelge 3.7 Sağlık gereçleri (S.G) baz reçetesi	51
Çizelge 3.8. Hazırlanan reçeteler	51
Çizelge 3.9. Hazırlanan reçeteler	52
Çizelge 3.10. Hazırlanan reçeteler	52
Çizelge 3.11. Hazırlanan reçeteler	52
Çizelge 3.12. Hazırlanan reçeteler	52
Çizelge 3.13. Hazırlanan reçeteler	52
Çizelge 3.14. Hammaddelerin kimyasal analizi	53
Çizelge 3.15. Kaolen tane boyut dağılımı.....	53
Çizelge 3.16. Feldspat tane boyut dağılımı.....	53
Çizelge 3.17. Duvar karosu (D.K.) baz reçetesi	54
Çizelge 3.18. Hazırlanan reçeteler	54
Çizelge 3.19. Hazırlanan reçeteler	54
Çizelge 3.20. Hazırlanan reçeteler	54
Çizelge 3.21. Hazırlanan reçeteler	54
Çizelge 3.22. Hazırlanan reçeteler	54
Çizelge 3.23. Hazırlanan reçeteler	54
Çizelge 3.24. Hazırlanan reçeteler	54
Çizelge 4.1. S.G. reçetelerinin k. mukavemet, p.mukavemet ve su emme değerleri.	55
Çizelge 4.2.D.K reçetelerinin k. ve p.mukavemet, su emme ve p.küçülme değerleri	72
Çizelge 4.3. Duvar karosu reçetelerinin kolorimetre değerleri.....	74
Çizelge 4.4. Duvar karosu reçetelerinin yüzey alanı, por hacmi ve por yarıçapı ölçümleri	94

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. Giriş

Seramiklerin birçoğu metalik ve metalik olmayan elementler arasındaki bileşikler olup, bağları ya tamamen iyonik veya kısmen iyonik olmasına rağmen, bazıları da kovalent özellikte atomlararası bağlardan oluşan bileşiklerdir. Seramik yunanca ‘keramikos’ kelimesinden türeyen ‘yanmış malzeme’ manasına gelen bir terimdir (Calister ve Rethwisch, 2014).

Bir başka tanımlamada seramik metal olmayan, inorganik katı malzemelerin ısı uygulanarak üretilmesi şeklinde tanımlanmıştır. Metal ve plastiklerle karşılaştırdığımızda seramikler sert, yanmaz ve okside edilemezler (Yanagida ve ark., 1996).

Seramik geniş bir alanı kapsar. Son yıllardaki gelişmelerle birlikte seramik geleneksel ve ileri teknoloji seramikleri olarak tanımlanabilir. Geleneksel seramikler çömlekçilik, yapısal kil ürünler, çimento, beton ve camların olduğu grup olarak sınıflandırılır. Geleneksel seramikler seramik endüstrisinin ana bileşeni olduğu halde, son zamanlarda ileri teknoloji seramikleri üzerine çalışmalarda yapılmaktadır (Rahaman, 2003).

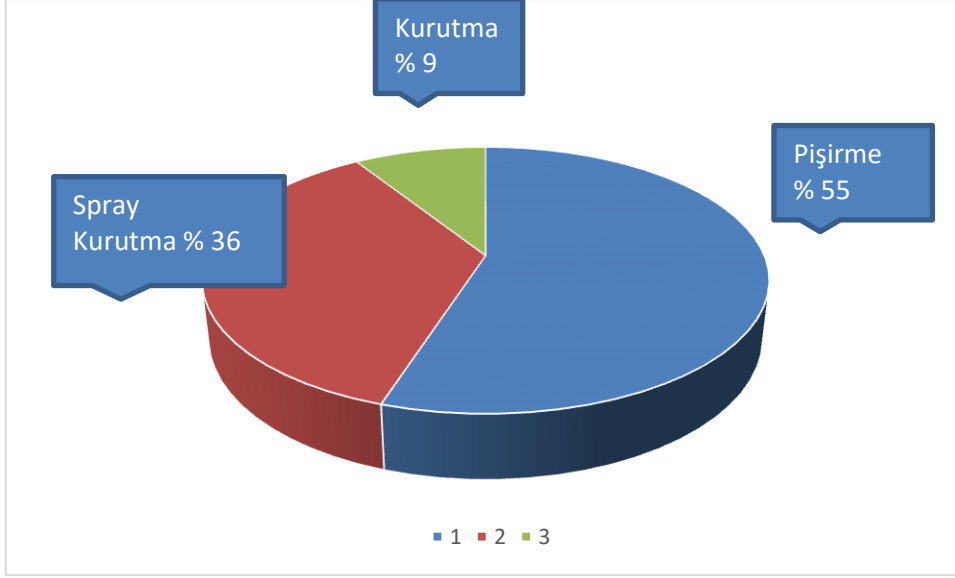
Ülkemizde seramik sektöründeki temel sorunlar, hammadde, enerji ve nakliye dir. Seramik sektörü yoğun enerji kullanan bir sektördür (Anonim).

Yapılan bir çalışmaya göre seramik üretim prosesinde en büyük enerji tüketimi pişirmede olur. Kullanılan termal enerjinin 55%’i bu aşamada kullanılır. Seramik karo üretiminde yaklaşık enerji tüketimi 4608 kJ/kg’dır. Pişirme kısmı 2556 kJ/kg ile termal enerjinin çoğunu kullanır (Mezquita ve ark., 2014).

Vitrifiye üretiminde kamara fırında 1910-8360 kcal/kg, sürekli fırında üretimde 955-1910 kcal/kg enerji tüketilmektedir (Nassetti, 1999).

Enerji piyasası düzenleme kurulu verisine göre 2018 yılı ulusal doğal gaz tüketim tahmini, doğal gazın 9155 kcal/m³ üst ısıl değeri esas alınarak 54.523.999.692 m³ olarak belirlenmiştir (Anonim).

Şekil 1.1.’de seramik üretim prosesinde enerjinin üretimin hangi aşamasında kullanıldığı gösterilmektedir.



Şekil 1.1 Seramik üretiminde temel enerji tüketim yer ve oranları (Mezquita)

Seramik üretim tesisleri, emisyon ticaret sistemine dahil tüm tesislerin 10%'nu oluşturmakta ve sera gazı salınımının 1%'ini gerçekleştirmektedir. Çatı kiremit üretiminde 144 kg CO₂/t, dış cephe kaplamalarında 139 kg CO₂/t, yer kaplamalarında 192 kg CO₂/t, karo sprej kurutma prosesinde ise 76kg CO₂/t şeklinde ton başına CO₂ salınımı olmaktadır (Anonim).

Avrupa Birliği'nin 2020 stratejisine bakıldığında AB'nin enerji güvenliğini ve enerji alanındaki rekabet edebilirliğini güçlendirmeyi amaçladığı görülmekte ve 20% daha az sera gazı salımı, 20% daha fazla yenilenebilir enerji kullanımı ve aynı oranda enerji verimliliğinin artırılmasını hedeflediği görülmektedir (Anonim).

Ülkemizdeki enerji fiyatları dünya üzerinde rekabet ettiğimiz ülkelere göre epey yüksektir. Sektörün rekabet gücünün yükseltilmesi için ana girdilerden hammadde, enerji ve nakliyede iyileştirici olanakların yaratılması gerekir (Anonim).

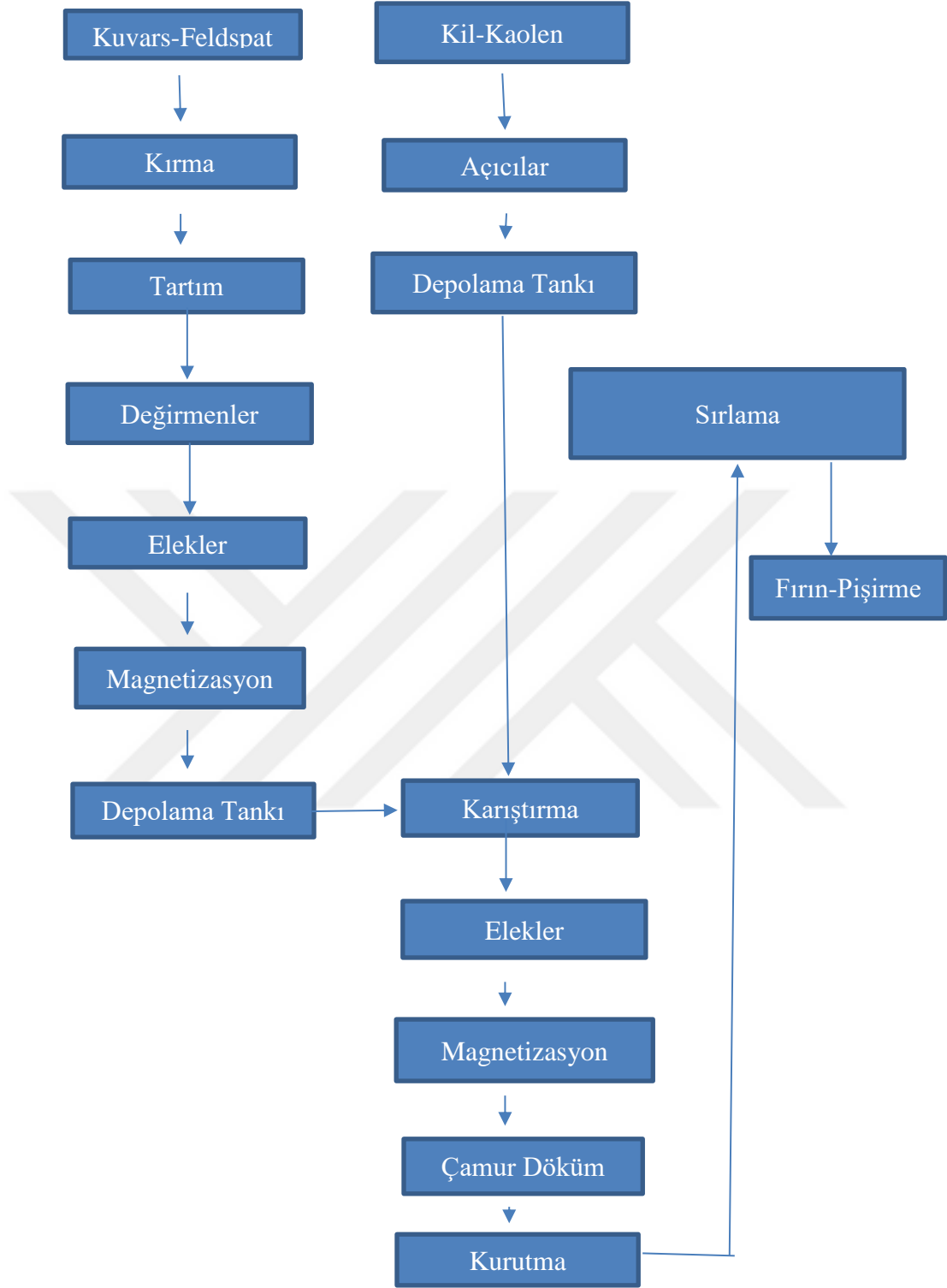
Globalleşmenin getirdiği zor rekabet ortamında ülkemizin sanayisinin ana kollarından biri olan seramik sektörünün dış dünyada rekabet şansının ve karlılığının artırılması hem ülkemizin refahı hem de ithalat girdilerinin azaltılarak dışarıya bağımlılığın azaltılması açısından önemlidir.

1.1.1. Üretim ve Hammaddeler

Sağlık gereçleri bünye elde etmek için kuvars ve feldspat değirmenlerde öğütülür; açıcılarda açılan kil ve kaolen ile öğütülen kuvars ve feldspat karıştırılır. Sonrasında sulu çamurun alçı kalıplara dökümü ile yaş ürün elde edilmiştir. Döküm sonrasında yaş ürünün dökümhanede ıslak sünger ile yüzey pürüzlülüğü giderilir ve gider delikleri henüz

plastikliği yüksek iken açılır. Sonrasında yaklaşık 1 gün döküm tezgahlarında bekleyen ürün gerekli yaş mukavemeti kazandıktan sonra yarı mamül taşıma arabalarıyla kurutucuya alınır. Kurutucuda nem değeri 3-5%'lerde olan ürün sırlanır ve pişirilir. Vitrifiye retim akış şeması Şekil 1.2.'de gösterilmiştir.

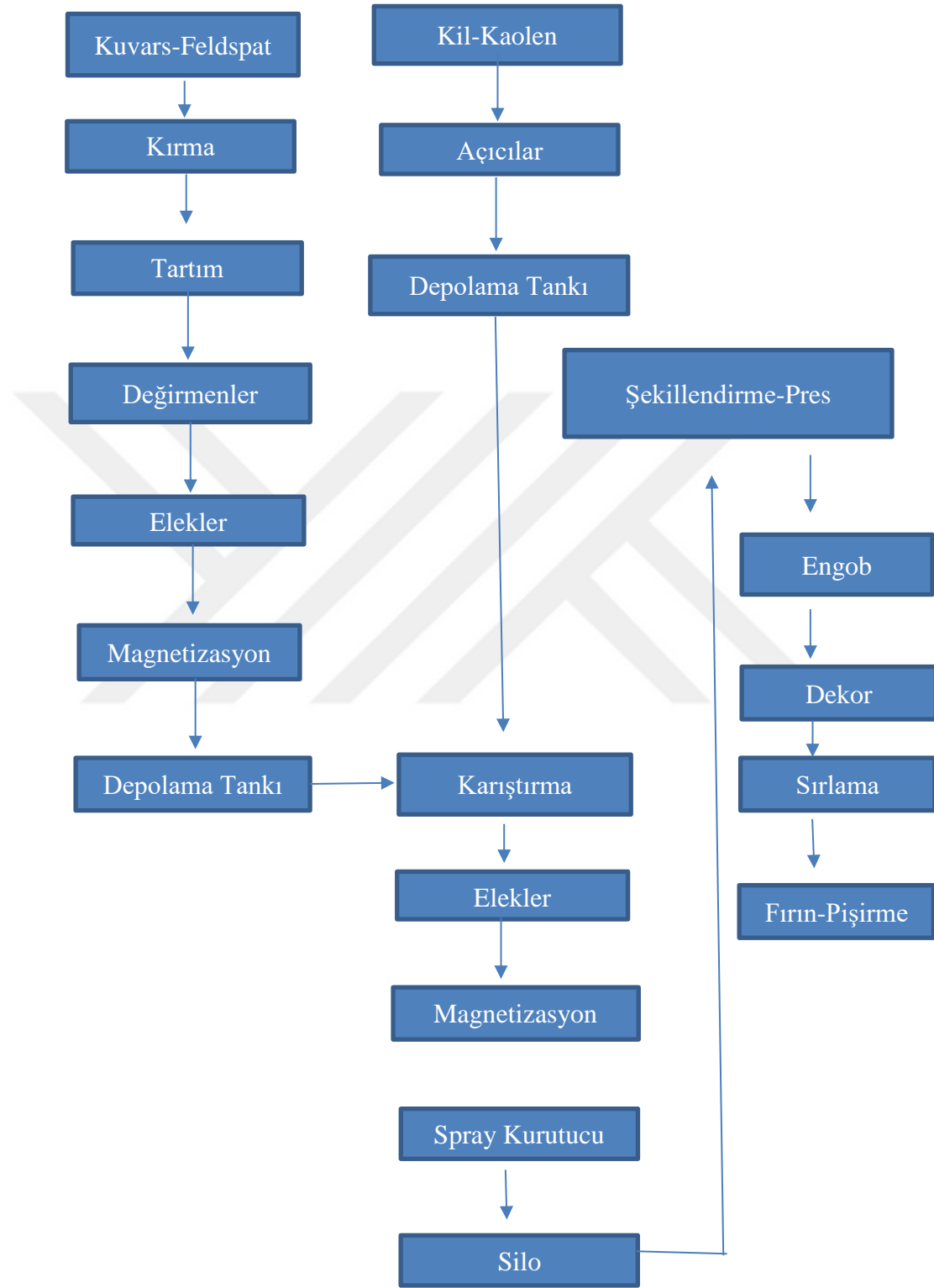




Şekil 1.2.Vitrifiye üretim akış şeması (Anonim)

Geleneksel seramik bünyelerin üretim basamaklarında hammaddenin hazırlandığı aşamalar benzer olmakla birlikte duvar karosu üretiminde şekillendirme presleme ile

yapılıp diğer seramik bünyelere göre daha düşük sıcaklıklarda pişirim yapılmaktadır. Duvar karosu üretim akış şeması Şekil 1.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Duvar karosu üretim akış şeması (Anonim)

1.1.1.1. Değirmenler

Değirmenler sert hammaddelerin yani kuvars ve feldspatın öğütölerek belirli bir tane boyutuna getirilmesinde kullanılır. Değirmenlerin iç çeperleri porselen, steatit bloklar (70 mm kalınlık), sinterlenmiş alümina bloklar (50 mm kalınlık), özel kauçuk kaplamalar (30-40 mm)'dan yapılır. Kullanılan öğütücü bilyalar aşağıdaki malzemelerden yapılır.

Porselen: (Yoğunluğu 2,4 g/cm³) Öğütme etkisi ve duvarları aşındırıcılık etkisi düşük yoğunluktan dolayı azdır.

Steatit: (Yoğunluğu 2,6-2,7 g/cm³) Yüksek yoğunluktan dolayı daha etkili bir öğütme sağlar ve öğütme süresini kısaltır.

Sinterlenmiş alümina: (Yoğunluğu 3,4-3,7 g/cm³) Diğerlerine oranla en yüksek yoğunluğa sahip olan alümina bilyalar steatit ve porselenden iki kat yüksek sertlik gösterirler. Öğütme çok etkilidir ve alümina bilyaların kendilerini öğütmesi sınırlıdır (Fortuna, 2000).

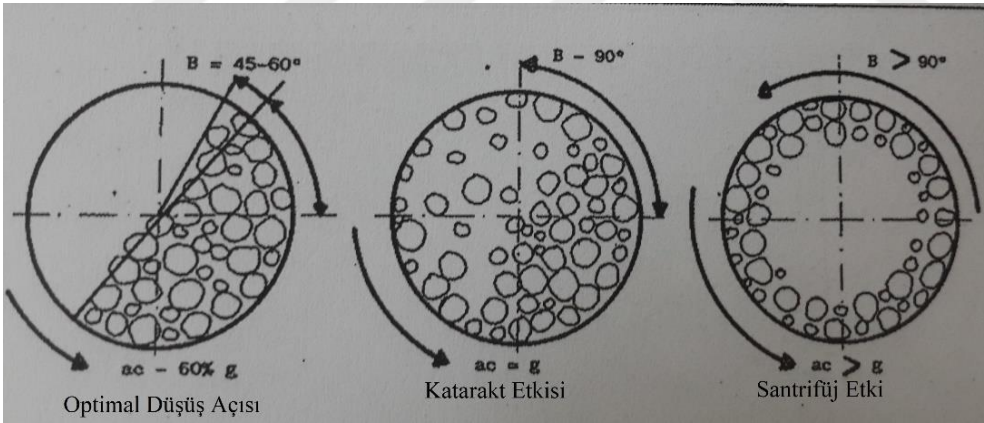
Etkili bir öğütme içine beta (β) düşme açısı 45⁰ -60⁰ olmalıdır. Böylece en etkili öğütme ve en az değirmen duvarı aşınımı olur. Dönüş hızı arttıkça katarakt etkisi denen olay olur. Burada değirmen taşı ve duvar döşemelerinin aşınması hızlı olur. Dönüş hızı daha da arttıkça değirmen içinde santrifüj etkisi denen olay olur, böylece öğütölcek hammadde ve değirmen taşları değirmen çeperlerine yapışır ve öğütme olmaz. D değirmen çapı (metre) olmak üzere santrifüj işlemin başladığı hız aşağıdaki ifade ile hesaplanır (Fortuna, 2000):

$$\frac{42,32}{\sqrt{D}}$$

Öğütme zamanı; öğütölme istenen malzemenin inceliğine, öğütölcek malzeme miktarına ve optimal değirmen yüküne (doğru su/malzeme ve öğütölcek malzeme/öğütme bilyası gibi) bağlıdır. Öğütme bilyası değirmen gerçek hacminin 30%'u olmalıdır. Değirmen hacminin 45%'i su ve hammadde ile doldurulmalıdır. Değirmen hacminin 25%'i boş kalmalıdır (Fortuna, 2000).



Şekil 1.4. Değirmenler



Şekil 1.5. Değirmen dönüş hızlarının öğütmeye etkisi (Fortuna, 2000)

1.1.1.2. Presler

Preslemede granül bünye şekillendirilir, mekanik ve kimyasal etkilere karşı mukavemet sağlanır, bünyedeki porların bir kısmı uzaklaştırılır. Preslemenin avantajları yüksek ham mukavemet sağlaması (şekillendirme basıncı 250-500 kg/cm²), yüksek üretim hızı, ürünün hızlı kuruması, nihai ürün boyutları için stabil ölçüler sağlaması, minimum deformasyon, kendinden sonraki kurutma ve pişirme için çekme değerlerini azaltmasıdır. Çamurun su içeriğine göre presleme plastik (çamurunun su içeriği 20-25%), yarı plastik

(çamur su içeriği 15-20%), yarı kuru presleme (çamurun su içeriği 10%) ve kuru presleme (çamurun su içeriği 0-10%) olarak ayrılır.



Şekil 1.6. Kuru Presleme

Preslemeye etki eden ana parametreler ((Fortuna, 2000) :

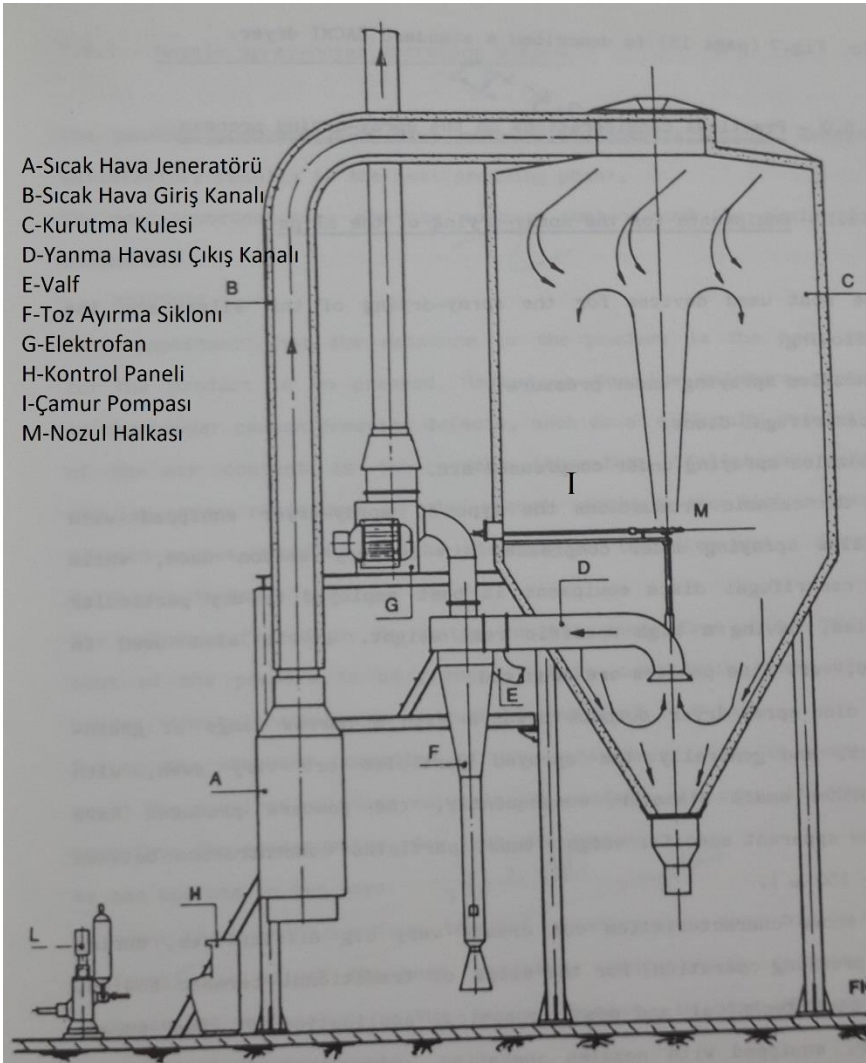
- Bünye kompozisyonu
- Granül hazırlama yöntemi
- Granül nem içeriği
- Granül ortalama boyut dağılımıdır.

1.1.1.3. Püskürtmeli Kurutucu

Belirli bir yoğunluk değerindeki sıvı çamur sprey kurutucularda kurutulmak ve maksimum akış özelliği kazandırılmak üzere sprey kurutuculara getirilir. Sulu çamur basınçlı nozullardan sıcak ortama püskürtülür. Hızlı buharlaşma ile birlikte küresel şekilli akış özelliği olan ve yaklaşık 5% nem içeriği olan granüller elde edilir. Burada önemli olan tane boyut dağılımı ve nem içeriğidir. Tane boyut dağılımına etki eden faktörleri

aşağıdadır (Sacmi workings, 1986) :

- Çamurdaki su içeriği
- Sulu çamur viskozitesi
- Çamur pompasının basıncı
- Nozul çapı
- Nozulun bulunduğu spiraldeki kalınlık ve tip
- Spray kurutucu tipi



Şekil 1.7. Püskürtmeli kurutucu bileşenleri (Processing, Sacmi)



Şekil 1.8. Püskürtmeli Kutucu

1.1.1.4. Fırınlr

Fırınlr tüm üretim prosesinin en hassas parçasıdır. Pişirim esnasında seramik bünyede kimyasal ve fiziksel değişiklikler (kısmi veya tam bünye vitrifikasyonu, sır erimesi) meydana gelir, ürüne istenilen teknik, görsel özellikler verilir. Üretim prosesinin son parçasıdır. Burada oluşan hataların fabrikaya maliyeti en fazladır. Diğer aşamalarda yarı mamul kırılrsa bile açıcılara tekrar beslenerek üretim prosesine devamı sağlanabilmektedir.

Bünye içindeki kimyasal ve fiziksel değişiklikler aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

- Seramik bünyenin, sırn kimyasal ve minerolojik kompozisyonu
- Hammaddelerin granülometrik dağılımı
- Tepe sıcaklığı ve belirli sıcaklık kademelerindeki kalış süresi ve sıcaklık çıkış hızları. Artan ısıtma hızı fiziksel ve kimyasal dönüşümleri yukarı sıcaklıklara taşır.



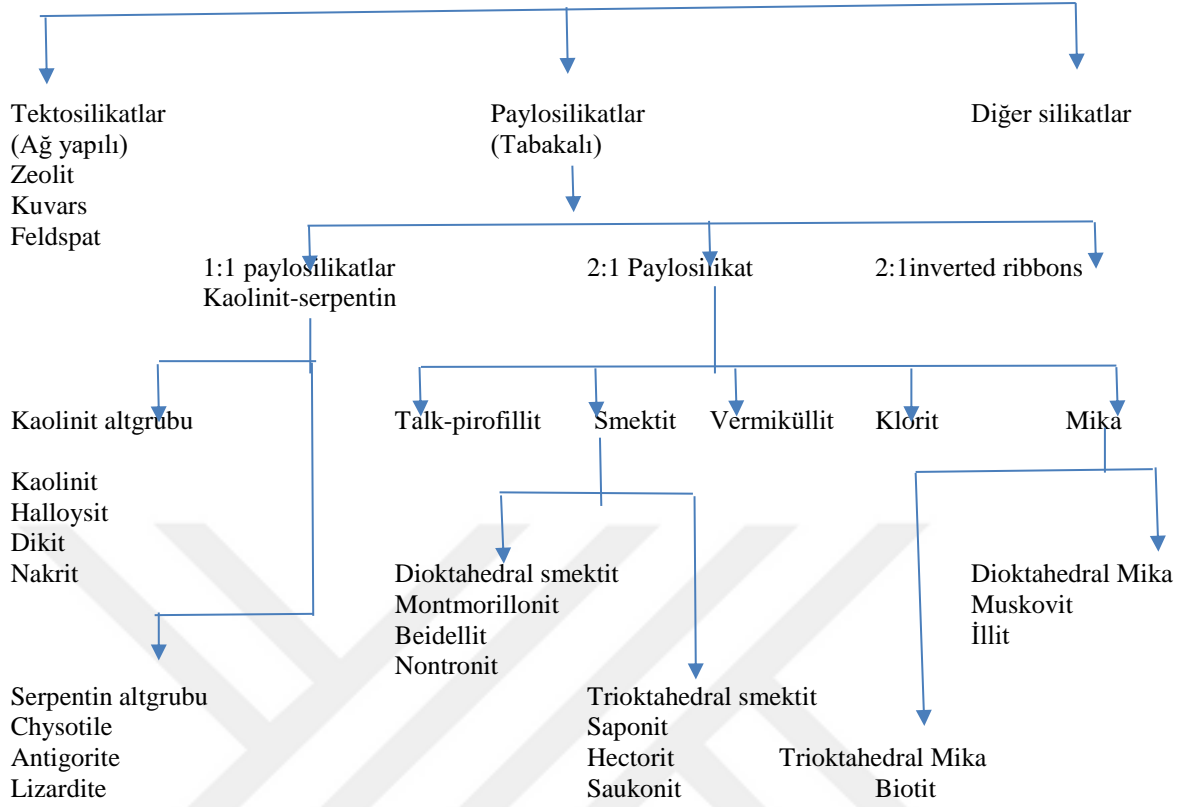
Şekil 1.9. Sürekli üretim yapan rulolu hızlı pişirim fırını

1.1.1.5. Seramik Hammaddeleri

1.1.1.5.1. Kil

Killer seramik sektöründe plastiklik ve döküm esnasında çalışılabilirliği sağlar. Öte yandan pişirim öncesi ham mukavemetide arttırarak ürünün fabrikada üretimi esnasında karşılaştığı gerilim yaratan uygulamalara karşı mekanik mukavemet kazandırır. Pişme esnasında vitrifikasyonun bünye üzerinde homojen bir şekilde dağılarak gerçekleşmesini sağlar; ayrıca bünyenin reolojik özelliklerine doğrudan etki eder. Aynı zamanda ham ve pişmiş çekmeye etki ederek, pişirim sonrası seramik bünyenin rengini verir (Fortuna, 2000).

SİLİKATLAR



Şekil 1.10. Silikat yapıları gösteren şema (inchem.org, 2018)

Çizelge 1.1. Kil minerallerinin karşılaştırmalı özellikleri (soilmanagementindia.com, 2018)

Özellik	Montmorillonit	İllit	Kaolinit
Kristal yapı	2:1 lattis	2:1 latis	1:1 latis
Yeralan atomları	Oktahedral tabakada Mg ve Fe	Tetrahedral tabakada Al	----
Boyut (mikron)	0,01-1	0,1-2	0,1-5
Şekil	Düzensiz pulumsu	Düzensiz pulumsu	Hegzagonal kristal
Yüzey alanı(m ² /gr)	700-800	100-120	5-20
Bağlanma, plastiklik ve şişme kapasitesi	Yüksek	Orta	Düşük
Katyon değişim kapasitesi (CEC) C mol (P+) kg-1	80-100	15-40	3-15
Anyon değişim kapasitesi (AEC)	Düşük	Orta	Yüksek

1.1.1.5.1.1. Mineroloji

Fortuna (2000)'ya göre killeri çökelmiş magmatik kayaların (kaolin, illit, klorit, montmorillonit, mika, feldspat, kuvars) dönüşümünden oluşur. Killerin karakteristik özellikleri minerolojik kompozisyona, barındırdıkları safsızlıklara ve mineralizasyon prosesine bağlıdır. Düşük miktarda bulunan bir mineral bile proses üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Kil içinde en çok bulunan mineral kaolinittir ve kilin özelliklerine büyük oranda etki eder. Kil içinde bozunmuş kristal yapıya haliyle bulunur. Kristal yapıdaki bu bozunma arttıkça kilin plastikliği ve çalışılabilirliği artar. Kilin inceliği de plastiklik üzerine önemli derecede etki yapar. Diğer önemli kil bileşeni kuvarsdır. Bünyedeki kuvars yıkanma ve taşınımından dolayı yuvarlak tanelidir. Kil içindeki kuvarsın 2 etkisi vardır (Fortuna, 2000):

a) Pişirim öncesi plastik olmayan malzeme olarak davranır ve kilin plastikliğini düşürür. Kil içinde kuvars miktarı arttıkça ham mukavemet düşük olur; su ile olan proseste ise akışkanlığı artırır. b) Pişme esnasında kilin camlaşma sıcaklığını artırır; pişirim sıcaklığına göre poroziteyi artırır, dilatometrik davranışına (ısısal genleşme katsayısına) etki eder

1.1.1.5.1.2. Killerin Reolojik Özellikleri

Killerin reolojik özellikleri minerolojik kompozisyona, partiküllerin granülometrik dağılımına, organik safsızlıkların doğasına ve miktarına, çözünebilir tuzların tipi ve miktarına bağlıdır. Reolojik özellikler smektit ve mika/montmorillonit miktarından etkilenir. Bu minerallerin varlığında katyon değişim kapasitesiyle ölçülür. Smektit içermeyen bir kil mineralinin katyon değişim kapasitesi 10-15 miliequivalent/100 gr iken, montmorillonit içeren bir kilde bu değer 25-30 miliequivalent/100 gr ulaşır. Aynı zamanda organik maddelerin varlığı da katyon değişim kapasitesini artırır. Kil içinde değişik tip organik maddeler vardır. 50 mikrondan büyük olanlar lignit olarak adlandırılır, diğerleri ise kolloidal şeklindedir. Organiklerin varlığı kil içinde koyu bir renk ile kendini belli eder. 1,5-1,6% lignit, 1% karbonlu malzemeye denk gelir. Kil içinde karbonlu malzemelerin varlığı 0-15 % ağırlıkça değişebilir. Organik maddelerin aktif bileşeni humik asit olarak adlandırılır ve katyon değişim kapasitesi 300 miliequivalent/100 gr'lara kadar çıkar. Killerde çözünebilir tuz içeriği mümkün olduğunca az olmalıdır (0,10-0,18 ağırlık%). Bu mümkün değilse baryum tuzları olarak çökeltilerek çözünürlüğü azaltılmalıdır (Fortuna, 2000).

1.1.1.5.1.3. Killerin Plastiklik ve Mekanik Direnci

Killerin plastiklik ve mekanik direnci kil partikülleri ve suyun fiziksel ve kimyasal etkileşimi sayesinde bağlanmasıyla oluşur. Bunlara etki eden ana faktörler minerolojik kompozisyon, katyon değişim kapasitesi ve pH, misel morfolojisi, partiküllerin granülometrik dağılımı ve boyutudur. Kil içinde kuvars miktarı az ve kaolinit miktarı fazla ise plastikliği fazla olur ve yüksek bir ham mukavemet gösterir. Smektit içeriği kil bünyede arttıkça bünyenin plastiklik değeri ve ham mukavemeti artar. Kilin katyon değişim kapasitesi arttıkça kırılma mukavemet değeri de artar. 5% bentonit ilavesi bünyenin kırılma mukavemetini yaklaşık iki kat artırır. Aynı şekilde kil içinde organik materyallerin artması ham mukavemeti artırır. H^+ ve Ca^{+2} miseldeki suyu kuvvetli bir şekilde bağladığı için bünyeye plastiklik için gereken su miktarı Na^+ ve Li^+ 'a göre daha fazladır. Aynı zamanda kil partiküllerin boyutu, granülometrik dağılımı ve morfolojisinin plastik üzerine etkisi büyüktür. 1 mikron altı partiküller plastiklik üzerine ana belirleyici rol oynar (Fortuna, 2000).

1.1.1.5.1.4. Pişme Esnasındaki Killerin Davranışları

Killerin kullanılmadan önce aşağıda belirtilen özellikleri incelenmelidir (Fortuna, 2000):

- Pişme testi
- Diferansiyal termal analiz
- Termogravimetrik analiz
- Dilatometrik analiz

Pişme testi renk, su emme ve çekme hakkında bilgi verir. Farklı sıcaklıklarda yapılarak pişirim testleri ile vitrifikasyon eğrisi saptanır, fırın maksimum sıcaklığında oluşan çekme ve su emme değerleri arası bağlantı belirlenir. Diferansiyal termal analiz kilin yüksek sıcaklıklarda bünye içinde meydana gelen ekzotermik ve endotermik dönüşümleri belirler. Termogravimetrik analiz aynı döngü içinde kil içinde meydana gelen ağırlık kaybını ölçer. Dilatometre ısıtma ve soğutma esnasında kilde meydana gelen boyutsal değişimleri ölçer. Kil için dilatometre kullanılan maksimum sıcaklık $1000^{\circ}C$ 'dir. Bu sıcaklığın üstünde çekme oranı dilatometerenin ölçebileceği değerden çok yüksektir (Fortuna, 2000).

Çizelge 1.2. Kil kimyasal kompozisyonuna örnek (Fortuna, 2000)

Kimyasal analiz %	Kil
SiO ₂	53,4
Al ₂ O ₃	30,0
Fe ₂ O ₃	1
TiO ₂	1,1
CaO	0,2
MgO	0,4
K ₂ O	2,2
Na ₂ O	0,3
Kızıldırma kaybı	14,5

Çizelge 1.3. Kil minerolojik analiz örneği (Fortuna, 2000)

	%
Kaolinit	56
Potasik mika	19
Sodyum mika	2
Kuars	16
Karbonlu malzemeler	3
125 mikron elek üstü	0,2
Yüzey alanı m ² /gr	24

Killer için seçim kriterleri aşağıdaki gibidir (Fortuna, 2000):

- Kimyasal ve minerolojik analizleri
- Granülometrik dağılımları
- Plastiklikleri
- Karbonat ve çözünebilir tuz içerikleri
- Ham mekanik mukavemetleri
- Reolojik özellikleri: akışkanlık eğrileri ve tiksotropi değerleri
- Ham ve pişmiş çekme değerleri
- Vitrifikasyon eğrisi
- Pişme rengi
- Termal analiz değerleri: DTA, TG, dilatometre ölçüç değerleri önemlidir.
- Sağlık gereçleri bünyeler için beyaz pişme rengi gerekir, Fe₂O₃ + TiO₂ < 2-3%
- Yüksek ham mukavemet değeri olmalıdır: Genelde >35kg/cm²
- Kimyasal, minerolojik ve granülometrik dağılım sabit olmalıdır.
- Karbon içeriği ağırlıkça 2-3 % olmalıdır.

Kil bünyesi içindeki tuz içeriği pişirim esnasında özellikle de hızlı pişirimde (11-12

saatlik pişirim süresi) problem yaratır. Hızlı pişirim için çözünebilir tuz içeriği $< 0,15-0,18$ ağırlık % olmalıdır. İyi bir döküm performansı için 500 cP viskozite değerinde 0,7-1,1 % sodyum silikat içeriğinde çamurun 60-70%'i katı olmalıdır. Vitrifikasyon aralığı mümkün olduğunca geniş olmalıdır. Pirit, siderit ve kalsiyum karbonat gibi safsızlıklar olmamalıdır. Bu genel özelliklerden başka kil seçiminde pişirim teknolojisi, kil dışı diğer bileşenler, nihai ürünün istenen özellikleri göz önüne alınmalıdır. Kil, bünyenin tüm prosese ve nihai ürününü tüm teknik özelliklerine etki eder. Bu teknik özellikler şöyle sıralanabilir (Fortuna, 2000):

- Ham ve pişmiş çekme
- Çamurun reolojik özellikleri
- Kalınlık oluşumu ve sertleşme zamanı
- Pişmiş deformasyon
- Ham mekanik mukavemet ve çalışılabilirlik
- Kuruma döngüsü
- Pişme döngüsü

1.1.1.5.2. Kaolen

Kil gibi içine girdiği bünyeye plastiklik ve çalışılabilirlik sağlar. Bunun yanında bünyenin beyazlığını artırır, Al_2O_3 miktarını artırır, böylece pişmiş sıcaklık deformasyonunu azaltır (Fortuna, 2000).

1.1.1.5.2.1. Mineroloji

Kaolen diğer adıyla çin kili feldspatik kayaların hidrotermal bozunumu sonucu oluşur. Killere göre bozunum sonucu oluştuğu yerlerde veya kısa mesafe ötelinde oluşumlarını tamamladıkları için daha saftırlar, partikülleri daha iridir, kristallenme dereceleri killere göre daha yüksektir. Az miktarda diğer mineraller kaolen içinde bulunabilir; bunlara örnek olarak kuvars, mika ve/veya feldspatı verebiliriz. Demir ve titanyum içeriği neredeyse yoktur; kristal içerisinde demir safsızlığı az da olsa bulunabilir. Bu özellikler yani safsızlıkların neredeyse hiç olmaması kaolene pişme sonrası beyaz rengi verir. Kaolen içinde organik safsızlıklarda yoktur. Kaolenin minerolojik bileşeni aşağıdaki limit aralıklarında bulunur (Fortuna, 2000):

- Kaolinit 75-93%
- Mika 4-20%

- Feldspat 0-3%
- Kuvars 1-4%

1.1.1.5.2.2. Reolojik Özellikler

Temel olarak kaolenin reolojik özellikleri kilden farklıdır. Bunu kaolenin şu özelliklerine bağlayabiliriz: Organik madde içermezler; daha büyük oranlarda karakterize edilen granülometrik eğrisi vardır; normalde smektit içermezler; kaolinit bileşeni yüksek derecede kristalinite gösterir, bu da düşük katyon değişim kapasitesine sebep olur; çözünebilir tuz içermezler (Fortuna, 2000).

1.1.1.5.2.3. Kaolenlerin Plastiklik ve Kırılma Modülü

Kaolenlerin plastiklik ve kırılma modülü killere göre daha düşüktür. İyi kristallanmış kaolinit ve düşük katyon değişim kapasitesi gösterirler. Kaolen reçetesine örnek çizelge 1.4 ve çizelge 1.5'te verilmiştir.

Çizelge 1.4. Kaolen kimyasal kompozisyonuna örnek (Fortuna, 2000)

	ağ. %
SiO ₂	48,0
Al ₂ O ₃	36,5
Fe ₂ O ₃	0,9
TiO ₂	0,06
CaO	0,06
MgO	0,3
K ₂ O	2
Na ₂ O	0,1
Kızdırma kaybı	11,9

Çizelge 1.5. Kaolen minerolojik analiz örneği (Fortuna,2000)

	ağ. %
Kaolinit	75-93
Mika	14-20
Kuvars	1-4
Feldspat	0-3

1.1.1.5.3. Kuvars

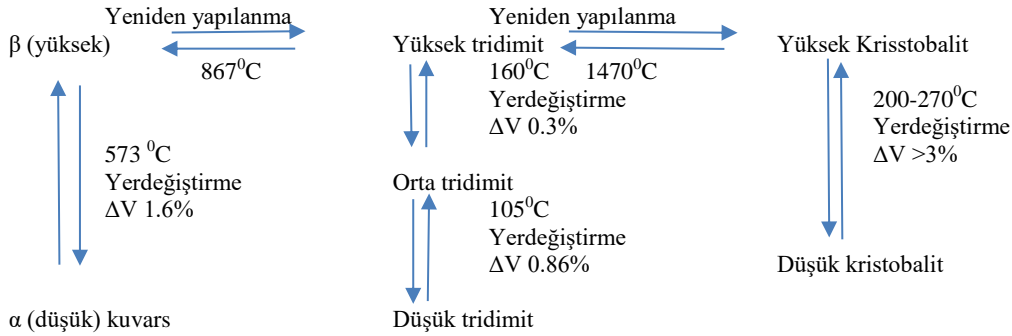
Bünye içerisindeki etkisi şunlardır: Plastikliği ayarlar; plastik olmayan bir malzeme olarak plastikliği düşürür; pişmiş ürünün beyazlığını artırır; bünyenin ısıl genleşme katsayısını değiştirir; bünyenin camlaşma sıcaklığını artırır; pişme sonrası seramik bünyede camsı ana faz, müllit ve serbest kuvars bulunur. SiO₂ farklı kristal formlarda bulunur. Kuvars, tridimit, kristobalit ve amorf fazın her birinin atomsal dizilimi farklıdır.

Her bir fazın stabilizasyonu sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık çoğu zaman dönüşümlerin tamamen gerçekleşebilmesi için yeterli değildir. Reaksiyonların gerçekleşmesi için gereken katalizatörler alkali ve toprak alkali elementleridir ve doğal olarak bunlarda yapıda bulunur. Reaksiyon hızına etki eden diğer bir faktörde kuvarsın inceliğidir. Kuvarsın alfa beta dönüşümü 573⁰C’de, kristaobalite dönüşümü 220⁰C’de olur. Bu iki dönüşüm sanayide pişirim hızı ve tamirat pişiriminde önemli rol oynar. Bu reaksiyonlar yavaş geçilmezse ürün içinde çatlamlar ve dolayısıyla zaiyatlar oluşur (Fortuna, 2000).

Vitrifiye üretiminde kuvars seçim kriteri aşağıdaki gibidir.

- SiO₂ içeriği > 96%
- Alkali içeriği < 0.2%
- Fe₂O₃+TiO₂ < 0.1%

Bünye hazırlanırken kuvarsla ilgili şu özelliklerde dikkate alınmalıdır. 0,2-2 mikron arası partiküllerin çokluğu bünye plastikliğini azaltır. Sadece 10 mikron altı partiküller endüstriyel üretim döngüsünde oluşan camsı fazlar tarafından çözünebilir. Bu yüzden partiküllerin en az 50%’sinin bu boyutun altında olması önerilir. 60 mikrondan az partiküllerin oranı 2 %’den az olmalıdır. Aşırı ince partiküller çamur reolojik özelliklerine ve kalınlık oluşum zamanına etki eder. Aşırı ince partiküller çamur kuru ve pişme çekmesine etki eder (Fortuna, 2000).



Şekil 1.11.Kuvars dönüşümü (Richerson, 1992)

1.1.1.5.4. Ergiticiler

Bünye vitrifikasyon sıcaklığını düşürmek için kullanılan malzemelere ergiticiler denir; camlaşma ile birlikte por miktarı da azalır. Ergiticiler tarafından oluşturulan camsı fazın 2 etkisi vardır:

- a) Serbest silika ve kil mineralleri ile etkileşime girer, müllitleşme prosesini oluşturur ve gelişimini artırır.
- b) Porları kapatır ve yoğunluğu artırır. Plastik olmadıkları için ergiticiler sıvı çamur içinde

kuvarsta olduğu gibi inceltici özellik gösterirler. Endüstride genelde feldspat ve feldspatoidler kullanılır. Vitrifiyede 15-22 ağ.% aralığında kullanılırlar; fine fire clay çamurunda ise daha az miktarlar (3-8 ağ.%) veya hiç kullanılmazlar (Fortuna, 2000).

1.1.1.5.4.1. Feldspatlar

Alkali ve/veya toprak alkalilerin silika-alüminatları için kullanılır. Vitrifiye üretiminde kullanılan en önemlileri ortoklaz ($K_2O.Al_2O_3.SiO_2$) ve albit ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$)'tir. Endüstride kullanılan doğal feldspat asla saf değildir ve genelde ortoklaz ve albit kombinasyonu ve ikincil faz olarakta anortit ve kuvars içerir. Potasyum feldspat vitrifiye üretiminde ideal ergitici olarak kullanılır. Ortoklazın oluşturduğu sıvı fazın viskoz cam özelliği göstermesi ve böylece geniş bir ergime aralığına sahip olması üretimi kolaylaştırır. Bunun getirmiş olduğu avantajlar yüksek viskozitenin malzemede deforme olmaksızın camlaşma sağlamasıdır. Sanayi fırınlarında belirli bölgelerde özellikle fırının alt ve üst bölgelerinde sıcaklık farklılıkları oluşabilir. 60 cm'den yüksek vitrifiye ürünlerde, ürünün yüzeyinde camlaşma farklılıkları oluşabilir, ürün yüzey özelliği bozulabilir. Bu hata geniş bir pişirim aralığı gösteren feldspat kullanıldığında azalır. Saf potasyum feldspat 1150^0C 'de ergir ama daha önce de bahsedildiği üzere endüstride asla saf halde potasyum feldspat kullanılmaz. Saf sodyum feldspat ise 1118^0C 'de ergir. Daha az viskoz ve dar bir ergime aralığı gösterir. Endüstride feldspatların ergimesiyle oluşan camsı fazların viskozitesine feldspatın tipi, miktarı ve karışım halindeki malzemelerin inceliği de olmak üzere kendi inceliği ve pişirim döngüsü etki eder (Fortuna, 2000). Feldspat seçiminde nihai çekme ve bunun stabilitesi belirleyicidir. Feldspat tipi, kuvars içeriği ve ısıtma hızı dilatometrik eğriyi belirler. Yüksek miktarda kuvars içeriği eğilme noktasını yukarı sıcaklıklara çıkartırken, sodyum içeren feldspat miktarındaki artma ürünlerdeki deformasyonu düşük sıcaklıklara indirir. Yavaş ısıtma hızı eğilme noktası sıcaklığını düşürür. Feldspatın camsı faza dönüşüm sıcaklığını belirleyen bir diğer önemli faktörde granülometrik dağılımdır. İnce partiküller sıcaklığı düşürür. Endüstride feldspat seçiminde sadece kimyasal ve minerolojik kompozisyon değil tane boyut dağılımıda göz önüne alınmalıdır. 40-55 ağ. %'i 10 mikrondan küçük olan feldspat $Fe_2O_3 + TiO_2$ içeriği 0,3 ağ.%'ü aşmadığı sürece maximum beyazlık sağlar. Potasyum feldspatın sodyum feldspata göre daha yüksek bir ergime sıcaklığı vardır. Bu yüzden sodyum feldspat içeren vitrifiye bünyelerin pişirimi 1250^0C 'yi aşmamalıdır. Seramik üretiminde amaç düşük sıcaklık hızlı pişirimdir. Sodyum potasyuma göre yüksek sıcaklıklarda daha az kararlıdır. Potasyum feldspat bünyeye pişme esnasında geniş bir pişirim aralığı sağladığından daha fazla

deformasyon direnci verir. Potasyum feldspatlı bünyenin vitrifikasyon aralığı 50⁰C civarı iken, bu aralık sodyum feldspatlıda 25-30⁰C'ye düşer (Fortuna, 2000).

1.1.1.5.4.2. Feldspatoid ve Diğer Ergiticiler

Bu ergiticiler değerli teknik özellikler verilmesi veya düşük maliyet gerektiren durumlarda kullanılır. En önemlileri nefelin siyanit ve pegmatittir. Nefelin siyanit nefelinden oluşan (Na₂O.Al₂O₃.2SiO₂) doğal bir ergitici. Yüksek alkali (15-17 ağırlık %) içeriği ve yüksek alümina içeriği (24 ağırlık %) vardır ki bu değerler diğer ergiticilere göre daha yüksektir. Bu değer hızlı pişirim için optimal değerlerdir. Yüksek alkali içeriği görece düşük sıcaklıklarda vitrifikasyon sağlarken albite göre daha geniş bir pişirim aralığı sağlar. Nefelin tarafından oluşturulan camsı fazın yüksek viskozite ve yüksek Al₂O₃ içeriğinden dolayı deformasyon direnci yüksek bir bünye oluşur. Nefelin siyanit bu yüzden vitrifiye üretiminde sodyum feldspat ve potasyum feldspatın avantajlarını tek başına sağlar. Aynı zamanda ergimiş halde yüksek nem içermesi bünyedeki diğer bileşenlerle temas kolaylığı sağlar ve çözünme potansiyelini artırır. Bu malzemenin en önemli dezavantajı yüksek olan fiyatıdır (Fortuna, 2000).

Pegmatit çok az kil minerali de içeren sodyum ve/veya potasyum feldspatın karışımıdır. Pişirme esnasındaki davranışı aynı oranda ve cinsten alkali içeren feldspatla aynıdır. Yüksek SiO₂ içeriği ve düşük alkali içeriğinden dolayı yüksek sıcaklık ergitici olarak kullanılır. Pegmatit bünyede kullanımı hem feldspat hem de kuvarsın yerini alır. Bu malzeme genelde doğal olarak ve sabit bir kalitede bulunan ülkelerde kullanılmaktadır. Doğal pegmatitin kimyasal ve minerolojik içeriği oldukça değişkendir (Fortuna, 2000).

1.1.1.5.5. Şamot

Şamot kalsine edilmiş kilin öğütülmesiyle elde edilen, vitrifiye kırığıda içerebilen plastik olmayan malzemedir. Sağlık gereçleri şamotu ve fire clay şamotu olmak üzere ikiye ayrılır.

Sağlık gereçleri şamotu: Şamot vitrifiye bünyeye kısmen feldspat ve kuvarsın yerine kullanılır. Ekonomik ve ekolojik sebeplerden dolayı kullanılmaktadır. Pişmiş ıskarta malzemenin yeniden kullanımı hem çevresel atık oranını azaltmakta hem de pahalı olan malzemelerin yerine çamur bünyede yerini bulmaktadır. Kullanımıyla ilgili diğer avantajlar şunlardır (Fortuna, 2000):

a) Şamot tamamen inert bir malzeme olmayıp öğütülmüş atık ve sırt malzemesinden oluşmaktadır. Bu yüzden azda olsa ergitici özellik gösterip aynı vitrifikasyonu sağlayacak

oranda feldspat içeriğini azaltabilir.

b) Bünyeye şamot ilavesi yüksek alümina (23-24 ağırlık%) içeriğinden dolayı kuvars ve feldspatında kısmen yerini alarak vitrifikasyon/deformasyonu optimize eder.

c) Kuvars yerine şamot kullanımı bünyenin genleşme katsayısına etki eder ve hızlı pişirim için engel teşkil eden kuvars dönüşümlerini minimize eder.

d) Uygun granülometri ve miktarda şamot kullanımı çamurun reolojik özelliklerine ve döküm zamanına etki eder

Pişmiş fire clay şamot veya ince pişmiş fire clay şamot uygun granülometride öğütülmüş fire clay veya fine fire clay bünyedir. Bünyede kalsine kil şamotun yerine de kullanılabilir. Şamot kalsine kaolin veya alüminaca zengin killerin döner fırınlarda yüksek sıcaklıklarda pişirimi ile elde edilir. Pişirme sonrası şamot öğütülür ve elenir. Döner fırınlardaki şamotun pişirim sıcaklığı şamotun porozitesine etki eder. Pişmiş bünyenin su emmesine ayrıca çamurun yoğunluğuna ve çekmesine etki açısından önemlidir. Vitrifiye ürünlerde kullanılan şamotun su emme değeri 3-7% arasında değişir. Eleme yani şamot boyut dağılımı bünyeye etki etme açısından önemli bir adımdır. İnce partiküller şu etkilerde bulunur (Fortuna, 2000):

Daha fazla bünye suyu gerektirir bu da kuru ve pişmiş çekmeyi artırır; bünyeye büyük mekanik direnç sağlar; deformasyon direncini artırır; pişmiş bünyedeki poroziteyi azaltır; termal şok direncini azaltır.

Şamotun granülometrik dağılımı fabrikadan fabrikaya değişebilir. Bu yüzden seramik hammadde pazarında farklı granülometrilere şamot bulmak mümkündür. Fireclay üretiminde 0-0,5 0-0,8 ve 0-1 mm boyutlarında şamot kullanılır. Fine fire clayde 0-0,2 mm tane boyutu aralığında kullanılır. Bazı durumlarda az miktarda 0-0,3 mm ebatlarında malzemeler ile kullanılır. Fire claydeki şamot inert, plastik olmayan özellik gösterir ve pişme esnasında seramik bünyenin iskeletini oluşturarak deformasyonu engeller. Şamotlar genelde demir ve bakırlı bileşenleri kirlilik olarak ihtiva ettikleri için pişmiş üründe siyah veya yeşil renkli lekeler oluştururlar. Şamot için bir diğer seçim kriterleri alümina (Al_2O_3) içeriği ve bünyenin genleşme katsayısıdır. Şamotun alümina içeriği 35-38 ağırlık%'den yüksek olmalıdır (Fortuna, 2000).

1.1.1.5.6. Aktif Ergiticiler

1.1.1.5.6.1. Li_2O

Lityum en hafif, atom yarıçapı en küçük ve en reaktif ergitici. Atom ağırlığını çok küçük olmasından dolayı çok küçük ağırlıkça bir ilavesi büyük miktarda mol olarak

malzemenin bünyeye ilavesi demektir. Bor ve alkali oksitler ile birlikte, bünyenin ergime sıcaklığını düşürmede etkilidir. Sodyum ve potasyum ile birlikte periyodik cetvelin alkali grubunu oluşturur (digitalfire.com, 2018).

$\text{Li}_2(\text{CO}_3)$, Li_2O 'in ana kaynağıdır. Düşük bir ergime noktası ve çok aktif, güçlü bir ergiticidir. Frit ve sırlarda, litium oksit viskoziteyi düşürmek için kullanılır; böylece akışkanlık artar. Bu aynı zamanda olgunlaşma zamanını ve fırın pişirim sıcaklığını düşürür.

Sır içerisine 1% ilavesi sırn parlaklığını azaltır; 3%'e varan miktarda kullanımı ergime sıcaklığını birkaç sefer konisi olarak düşürür. Aynı zamanda eriyiğin yüzey gerilimine etki eder. Fiyatının pahalı olması kullanım miktarını ve yaygınlığını sınırlamaktadır. Küçük miktarlarda kullanımı güçlü alkali ergitici olarak ve düşük termal genişmeli bünye yaratılmasını sağlar. Bununla birlikte yüksek miktarlarda kullanımı camın termal genişmesinde büyük oranlara varan artışa neden olur (digitalfire.com, 2018).

Termal genişmesi sodyum veya potasyumdan daha azdır. Bu yüzden termal şoka dayanıklı özel düşük genişmeli bünye ve sır eldesinde kullanılır. Sodyum ve potasyumun kısmen yerine kullanıldığında bünyenin termal genişleme katsayısını düşürür.

Düşük alüminalı yüksek alkalili sırlarda güçlü yoğun renk oluşturur. Cam bünyede göstermiş olduğu kristallenme eğiliminden dolayı sır yüzeyinde dokulu bir yüzey oluşturur. Diğer alkalilerde ayrı olarak sır bünyede kullanılırsa gaz kabarcığı etkisini arttırabilir. Bazı sistemlerde lityumun az bir ilavesi pişme esnasında kuvars ile reaksiyona girerek soğuma esnasında alfa-beta kuvars dönüşüm etkisini engeller (digitalfire.com, 2018).

1.1.1.5.6.1.1. Hazırlama

Lityum karbonat, lityum metalinin cevherinden (spodümen) elde edilmesi esnasında ara ürün olarak ortaya çıkar. Sıcak ve konsantre sodyum karbonat solüsyonu ile lityum klorid veya sülfat solüsyonunun karışımıyla hazırlanır (Patnaik, 2002):



Bu reaksiyonlar termal dekompozisyonu ile Li_2O ve CO_2 verir.



Kireç ile reaksiyonu litium hidroksidi verir.



Ergimiş alüminyum florid ile litium karbonat reaksiyona girerek litium florid oluşturur.



1.1.1.5.6.2. H₃BO₃

B₂O₃ kaynağı olarak H₃BO₃ kullanımı seramik bünyelerde güçlü bir bağlayıcı etki ve ergiticilik göstermektedir. Bağlayıcılık etkisi ile daha ince karolar ve plastiği az olan killerin kullanılması söz konusudur. Ergiticilik özelliği ile pişirim sıcaklığı düşürülerek enerji tasarrufu sağlanmaktadır. Feldspat miktarı ve cinsini değiştirerek bünyenin yeniden ve daha ucuz formülasyonuna izin vermektedir (Carty, 2002).

Ortoborikasit olarak da bilinir. Fiber cam, ısı dirençli borosilikat camlar ve birçok cam çeşidinde kullanılır. Porselen üretiminde de kullanılır. Borik asitin ana kullanım yerleri inorganik borat tuzları içeren birçok boron bileşeni, boron halidler, borat esterler, fluoboratlar ve birçok boron alaşımıdır (Patnaik, 2002).

1.1.1.5.6.2.1. Fiziksel Özellikler

Borik asit (H₃BO₃) renksiz, saydam triklinik kristal, beyaz granül veya toz; yoğunluğu 1,435g/cm³ olan, 171⁰C'de normal ısıtmada eriyen, yavaş ısıtma su kaybına neden olan, soğuk suda idareli çözünürlük gösteren özellik gösterir (4,7% 20⁰C'de, 0,1 M solüsyonun pH'ı 5,1, sıcak suda çözünürlüğü iyi (19,1% 80⁰C ve 27,5 100⁰C) (Patnaik, 2002).

1.1.1.5.6.2.2. Hazırlama

Borik asit boraks, kolemanit veya diğer inorganik boratların sülfirik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit (HCl) reaksiyonu ile oluşan solüsyonun uygun sıcaklıkta soğutulmasıyla elde edilir.



(Patnaik, 2002).

1.1.2. Sinterleme

Seramik partiküllerin yoğunlaşması teknik olarak sinterleme olarak isimlendirilir. Sinterleme esas olarak beraberinde çekmeninde gerçekleştiği başlangıç partiküllerin arası porun uzaklaştırılmasıdır; sonrasında partikül büyümesi ve partiküller arası güçlü bağlar oluşur (Richerson, 1992).

Seramiklerin yüksek ergime noktasından dolayı üretimi genelde ısı uygulaması gerektirir; böylece zaten şekillendirilmiş olan ham seramik ürün yoğun rijid katıya

dönüşür. Bu proses sinterleme ya da pişirim olarak bilinir. Genel olarak seramikçiler belirli özellikte malzeme elde etmek isterler ve bunun içinde uygun mikroyapı gereklidir. Bu uygun mikro yapıyı elde etmek içinde sıcaklık, partikül boyutu, uygulanan basınç, partikül paketlenmesi, kompozisyon, sinterleme atmosferi gibi değişkenler mikroyapıya etki eder (Jonge ve Rahaman, 2003).

Pişirilen kompozisyona ve pişirim esnasında oluşan ikinci fazın varlığına göre sinterlemeyi 4 kategoriye ayırabiliriz:

a) Katı hal sinterlemesi: Şekillenmiş ham bünye genel olarak ergime sıcaklığının 0,5-0,9'una karşılık gelen bir sıcaklığa ısıtılır. Sıvı faz yoktur ve katı haldeki atomik difüzyon partikülleri birleştirir ve poroziteyi azaltır.

b) Sıvı faz sinterlemesi: Az miktarda bir sıvı, genelde katı hacminin küçük bir kısmı kadar sinterleme sıcaklığında mevcuttur. Sıvı faz sinterlemesi birçok seramiğin endüstriyel üretiminde önemli bir yöntemdir. Düşük sıcaklıkta yoğunlaşmayı sağlayan sıvı faz sadece sıvı fazın yumuşama sıcaklığı olan sıcaklığa kadar kullanım alanı konusunda sınırlama getirir.

c) Vitrifikasyon: Toz karışım hacminin pişirim esnasında yaklaşık 25%'inden büyük kısmını sıvı faz oluşturur ve sıvı, katı tanecikler arası porları doldurmaya yetecek kadar miktarı sağlar. Yoğunlaşmış ürün sıvı fazın oluşumu, sıvının porlara akışı ve hem camlaşma hem de kristalizasyonu içerir. Vitrifikasyon özellikle kil gibi doğal hammaddeleri içeren seramiklerin üretiminde önemlidir.

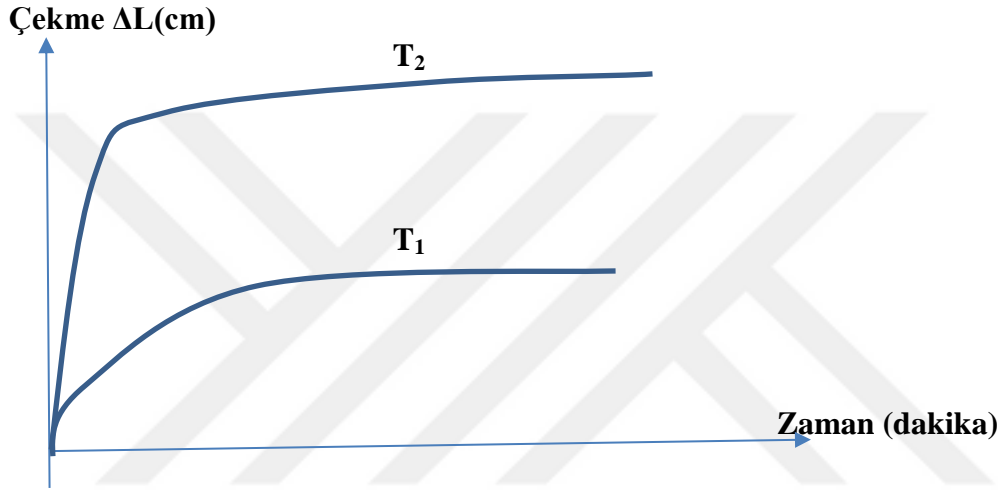
d) Vizkoz sinterleme: Birleştirilmiş cam partiküllerinin yumuşama sıcaklığı yakınına veya üzerine çıkarılır. Yoğunlaşma camın yüzey gerilimi etkisi altında vizkoz akışıyla olur (Jonge ve Rahaman, 2003).

Çizelge 1.6. Pişirme sonrası özellikler için istenen mikroyapılar (Barsaum, 2003)

Özellik	İstenen mikroyapı
Yüksek mukavemet	Küçük tane boyutu, düzenli mikro yapı, hatasız yapı
Yüksek tokluk	Biri yüksek aspekt oranına sahip iki fazdan oluşan yapı
Yüksek sürünme direnci	İri taneler ve amorf tane sınırı fazının olmaması
Optik geçirgenlik	Porsuz tanelerden oluşan mikroyapı, geçirilen ışığın dalga boyundan daha küçük veya daha büyük taneler
Düşük dielektrik kayıp	Küçük, düzenli taneler
İyi varistor özelliği	Tane sınırı kimyasının kontrolü
Katalist	Çok büyük yüzey alanı

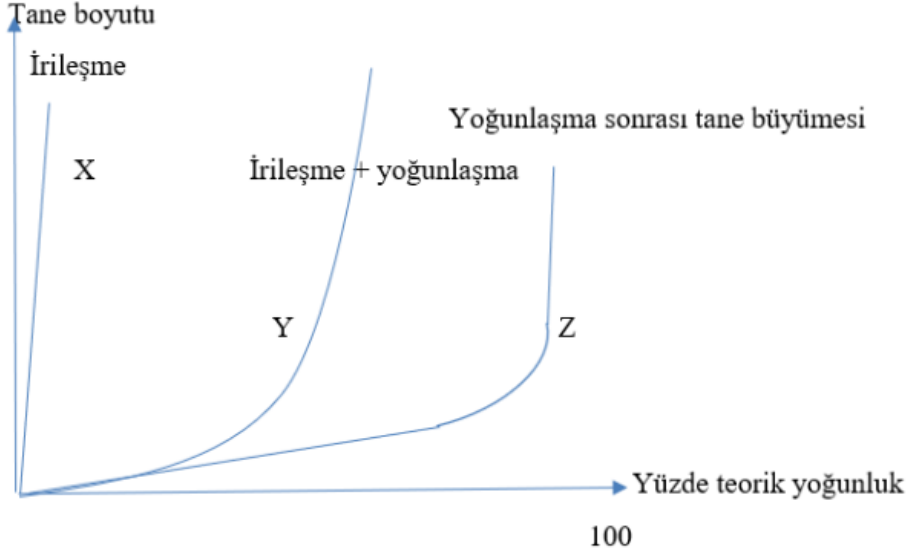
1.1.2.1. Sinterleme Kinetikleri

Sinterleme boyunca sinterleme değişkenlerinin (sıcaklık, zaman ve başlangıç tane boyutu) fonksiyonu olarak çekme, tane ve por boyutu ölçülür. Eğer kompakt toz çekerse zaman geçtikçe yoğunluğu artacaktır. Bu yüzden yoğunlaşma kompakt yoğunluğunun ölçümü ile takip edilir. Genelde ulaşılan yoğunluk teorik yoğunluğun yüzdesi olarak ifade edilir. Bu da dilatometrik ölçüm ile yani boyutsal çekmenin sıcaklık ve zaman grafiğine dökülmesi ile saptanır. Şekil 1.12. sinterlemenin sıcaklık ile güçlü bir şekilde etkileştiğini göstermektedir (Barsaum, 2003).

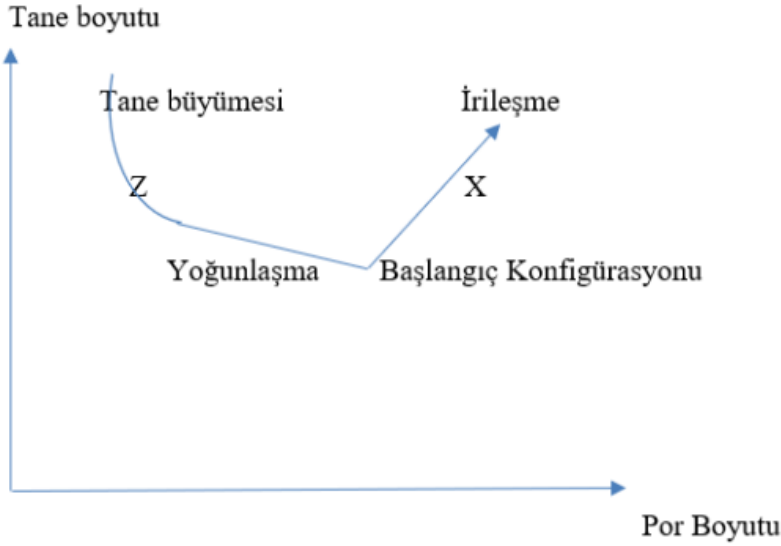


Şekil 1.12. Farklı sıcaklıklarda zamana bağlı çekme değerleri (Barsaum, 2003)

Eğer toz kompağı irileşirse çekme gerçekleşmez. İrileşme kinetiği de optik veya taramalı elektron mikroskobu kullanılarak partikül boyutunun zamanla değişimin ölçümüyle izlenir. Diğer izlenmesi gereken grafikler tane boyutu - yüzde teorik yoğunluktur. Genelde malzemeler Şekil 1.13.'teki y yolunu izler. Yani sinterlemede zaman içinde hem yoğunlaşma hem de irileşme gözlenir. Şekil 1.14. zaman içinde değişen por boyutu ile tane boyutu karşılaştırmasını göstermektedir. Bununla birlikte teorik yoğunluklara yakın yoğunluklar elde edebilmek için küçülmenin çoğunun gerçekleştiği ana kadar irileşmenin önüne geçilmelidir; çalışılan kompakt z grafiğini izlemelidir. x yolunu izleyen toz kompakt poroz kalacaktır; bu durumda serbest enerji harcanacak, büyük porlarla birlikte taneler oluşacaktır. Bir kere oluşan bu porların uzaklaşması kinetik olarak termodinamik stabiliteye ulaşıldığı ölçüde çok zor veya imkansızdır. Yoğunlaşma porları azaltırken irileşme ile hem tane boyutu hem por boyutu artar (Barsaum, 2003).



Şekil 1.13. Yoğunluğun tane boyutuna göre değişim grafiği (Barsaum, 2003)



Şekil 1.14. Por boyutu ile tane boyutu karşılaştırılması (Barsaum,2003)

1.1.2.2. Katı Hal Sinterlemesi (Sürücü Kuvvet)

Sinterlenen kompakt bünye içindeki porlarının azalmasıyla bünyenin yüzey alanı düşer. Bunun sonucu olarak oluşan yeni yapının serbest yüzey enerjisindeki azalış sinterleme için itici güçtür. Kimyasal reaksiyonlar gibi diğer prosesler ile karşılaştırıldığında sinterleme esnasında serbest yüzey enerjisindeki azalma oldukça küçüktür (yaklaşık 100 J/mol başlangıç tane boyutu 1 mikron için). Fakat malzemenin taşınacağı mesafe çok az olduğu için yüksek sıcaklıkta yeterli sinterleme oluşur (Jonghe ve Rahaman, 2003).

Spesifik yüzey enerjisi ve partikül yüzeyinin eğriliği partikül yüzeyinin altındaki

atomlar için etkili bir kuvvet yaratır. Eğrilik yarıçapları r_1 ve r_2 olan iki dairesel partikülden oluşan bu gerilim σ , γ_{sv} katı buhar yüzey enerjisi olmak üzere, Young ve Laplace denklemiyle aşağıdaki gibi verilir (Jonghe ve Rahaman, 2003):

$$\sigma = \gamma_{sv} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.1)$$

Ω atomik veya molar hacim olmak üzere difüzyon difüzyon potansiyeli (μ) ile gerilim (σ) arası ilişki:

$$\mu = \sigma \Omega \quad (1.2)$$

ile verilir.

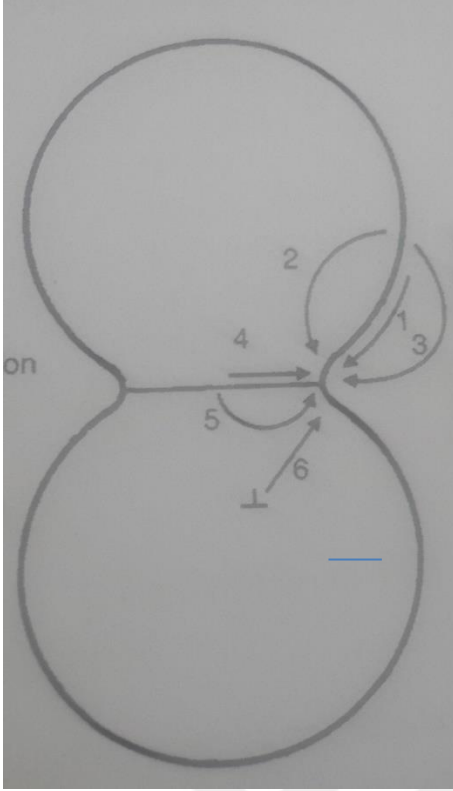
Difüzyon potansiyeli, tane sınırlarında porlar içeren polikristalin seramikler için çok kompleksdir. Sinterlemenin son aşamasında porların küresel olması halinde difüzyon potansiyeli μ , γ_{gb} tane sınırı yüzey enerjisi, G tanelerin yarıçapı ve r porların yarıçapı olmak üzere aşağıdaki bağıntı ile verilir (Jonghe ve Rahaman, 2003) :

$$\mu = \Omega \left(\frac{2\gamma_{gb}}{G} + \frac{2\gamma_{sv}}{r} \right) \quad (1.3)$$

Kimyasal potansiyele porlar ve tane sınırları olmak üzere 2 bileşen katkıda bulunur.

1.1.2.2.1. Katı Hal Sinterlemesinde Sinterleme Mekanizmaları

Kristalin malzemelerin sinterlenmesi; atomik taşıma yolları, kaynakları, sona erdiği noktalar, buhar taşınımı (buharlaştırma/yoğunlaşma), yüzey difüzyonu, latis (hacim) difüzyonu, tane sınırı difüzyonu ve dislokasyon hareketleri gibi mekanizmalar tarafından kontrol edilir. Şekil 1.15'te iki partikülün sinterleşmesinde madde taşınımını gösteriyor (Jonghe ve Rahaman, 2003).



Şekil 1.15. Sinterleme mekanizmaları (Jonghe ve Rahaman, 2003)

John ve Rahaman tarafından önerilen temel mekanizmalar (Jonghe ve Rahaman, 2003):

1. Yüzey difüzyonu
2. Latis difüzyonu (yüzeyden)
3. Buhar taşınımı
4. Tane sınırı difüzyonu
5. Latis difüzyonu (tane sınırından)
6. Plastik akış (dislokasyon hareketi)

Jonghe ve Rahaman (2003)'e göre yüzeyden buhar taşınımı, yüzey difüzyonu ve latis difüzyonu boyun oluşumunu artırır ve partiküller yoğunlaşma olmadan irileşir. Tane sınırından tane sınırı difüzyonu ve latis difüzyonu polikristalin seramikler için iki önemli mekanizmadır. Tane sınırından porlara difüzyon irileşmeye katkıda bulunduğu gibi yoğunlaşmayada (çekmeye) katkıda bulunur. Dislokasyon hareketiyle oluşan plastik akış sinterleme geriliminin etkisiyle partiküllerin deformasyonu boyunca boyun büyümesi ve yoğunlaşmaya neden olur.

Sinterleme öncesi şu iki mekanizma oluşmalıdır (Richerson, 1992) :

1. Malzeme taşınım mekanizması olmalı
2. Bu taşınım mekanizmasını aktive edip destekleyecek bir enerji kaynağı olmalı.

Taşınım için ana mekanizma difüzyon ve viskoz akıştır. Isı, partikül-partikül teması ve yüzey gerilimiyle bağlantılı olan birincil enerji kaynağıdır.

Çizelge 1.7. Sinterleme mekanizmaları (Richerson, 1992)

Sinterleme tipi	Malzeme taşınım mekanizması	Sürücü kuvvet
Buhar-faz	Buharlaştırma-yoğunlaşma	Buhar basıncı
Katı-hal	Difüzyon	Serbest enerji veya kimyasal potansiyeldeki farklar
Sıvı-faz	Viskoz akış, difüzyon	Kapiler basınç, yüzey gerilimi
Reaktif sıvı	Viskoz akış, çözünme-çökme	Kapiler basınç, yüzey gerilimi

Richerson (1992)'ye göre sinterleme aşamaları :

1. Aşama (Başlangıç Aşaması): Yeniden düzenlenme
Boyun oluşumu
2. Aşama(Ara Aşama) : Boyun büyümesi
Tane büyümesi
Yüksek çekme
Porlar arası süreklilik
3. Aşama(Son Aşama) : Tane büyümesindeki artış
Porlar kesikli
Tane sınırı porlar elimine edilmiş.

Başlangıç aşaması olan 1.aşamada partiküllerin yeniden düzenlenmesi ve herbir partikülün diğer partikülle temas noktasında başlangıç boyun oluşumu vardır. Yeniden düzenlenme ile partikülün komşu partiküller ile kontak noktaları sayısını arttırmak için hafif bir hareket veya dönme söz konusudur (Richerson, 1992).

İkinci aşama ara aşama olarak adlandırılır. Burada partiküller arası oluşan boyunun boyutu artar, porozite azalır ve ilk haldeki partiküllerin merkezleri arası uzaklık azalır. Bu porozite azalmasıyla orantılı olarak çekme ile sonuçlanır. Bu aşamada tane sınırları hareket etmeye başlar ve bir tane büyümeye başlarken komşu tane küçülmeye başlar. Geometri değişimiyle ortaya çıkan bu değişim, daha fazla boyun büyümesi ve porun uzaklaşmasını sağlar. Por kanalları birbirine bağlı olduğu sürece ara sinterleme devam eder ve porlar izole olduğunda sona erer. Sinterlemenin içinde en fazla çekme gösterdiği aşama ikinci aşamadır (Richerson, 1992).

Sinterlemenin son aşaması olan üçüncü aşama porların uzaklaştırılmasındaki son aşamayı kapsar. Bu aşamada porlar tane sınırı boyunca uzanan boşluk difüzyonu sayesinde

uzaklaşır. Bu sebeple gözenekler tane sınırlarına yakındır. Dolayısıyla tane sınırlarının hareketiyle por uzaklaşması ve boşuk difozyonuna yardım edilir. Bununla birlikte tane büyümesi çok hızlı olursa tane sınırları porlardan daha hızlı hareket eder ve porlar tane içerisinde izole olur. Bu sebeble maksimum porozite uzaklaştırılması dolayısıyla maksimum yoğunluk elde edilmesi için tane büyümesi kontrol edilmelidir (Richerson, 1992).

Richerson'ın (1992)'de belirttiği gibi tane büyümesi yüzey enerjisi tarafından sağlanır. Doğa; yüzey alanını azaltarak serbest yüzey enerjisini azaltma eğilimindedir. Bu su damlalarının ve civanın küre olma eğilimini açıklar. Aynı enerji katı malzemelerin sinterleme aşamasında da kendini gösterir. Kavisli tane sınırları, daha büyük bir eğrilik yarıçapı kazanacak şekilde hareket eder yani düzleşir. Bu sadece tanelerin tane büyümesi ile sağlanabilir. Küçük taneler daha küçük eğrilik yarıçapına ve hareket ederek şekil değiştirmek için daha büyük bir yürütücü kuvvete sahiptir (Richerson, 1992).

Richerson (1992)'ye göre sıvı faz sinterlemesi, sinterleme sıcaklığında vizkoz bir sıvı faz içerir ve bu sıvı faz birçok silikat sisteminin ana yoğunlaşma mekanizmasını oluşturur. Sıvı faz sinterleme mekanizmasını 3 faktör kontrol eder. Bunlar partikül boyutu, viskozite, yüzey gerilimidir. Viskozite ve yüzey gerilimine ağırlıklı olarak kompozisyon ve sıcaklık etki eder. Sinterleme sıcaklığında oluşan sıvı fazın katı partikülleri ıslatmasıyla sinterleme oluşur. Partiküller arası dar kanallardaki sıvı fazın varlığının yaratmış olduğu kapiler basıncın yarattığı bazı mekanizmalar ile yoğunlaşma ilerler. Bu mekanizmalar, daha iyi bir paketlenme için partiküllerin yeniden düzenlenmesi, çözünme/çökme, sürünme ve plastik deformasyon, buhar taşınımı ve tane büyümesinden oluşur (Richerson, 1992).

Silikat sıvılar ile yaratılan kapiler basıncın büyüklüğü 7 MPa'dan büyük olabilir. Küçük partiküller yüksek kapiler basınç yaratırlar ve tane eğrilik yarıçapının küçüklüğünden dolayı sahip olunan yüksek yüzey enerjisi büyük partiküllere göre daha yüksek bir yürütücü kuvvet yaratır (Richerson, 1992). Yüksek mukavemet ve minimum porozite gerektiren malzemeler ortalama partikül boyutu 1 mikrondan küçük ve yüzey alanı $5 \text{ m}^2/\text{gr}$ 'dan büyük tozların işlenmesi ile elde edilir. Sıvı faz sinterlemesinin oranı sıcaklık tarafından etkin bir şekilde kontrol edilir. Birçok kompozisyonda sıcaklıktaki küçük bir artış, oluşan sıvı faz miktarında önemli bir artış sağlar. Bazı durumlarda bu yoğunlaşma oranını arttırma açısından faydalıdır; bununla birlikte mukavemet azaltan aşırı tane büyümesi, şişme veya deformasyonlar yaratabilir. İlgili sıcaklıktaki sıvı faz miktarı faz denge diyagramları ile belirlenir. Sıvı faz sinterlemesinden dolayı oluşan mikroyapı bir

aralık boyunca değişim gösterebilir. Mikro yapı varyasyonuna neden olan ana faktörler bölgesel partikül boyutu farklılığı, bölgesel sıvı faz miktarındaki farklılık ve soğutma döngüsüdür. Bu açıdan bakıldığında homojen tane boyutu ve sıvı fazın homojen dağılımı önemlidir (Richerson, 1992).

Çizelge 1.8. Klasik sinterleme aşamaları (German, 2014)

Aşama	İşlem	Yüzey Alanı Kaybı	Yoğunlaşma	İrileşme
Yapışma	Temas oluşumu	Yüksek basınçlarda sıkıştırma yapılmaksızın minimum	Yok	Yok
İlk aşama	Boyun büyümesi	Önemli, 50% kadar kayıp	İlk başta küçük	Minimum
Ara aşama	Gözeneklerin yuvarlaklaşması ve uzama	Açık gözenekliliğin toplam kaybı	Dikkate değer	Tane ve gözenek boyutunda artış
Son aşama	Gözenek kapanması ve son yoğunlaşma	Önemsiz, daha fazla kayıp	Yavaş ve nispeten az	Büyük tane ve gözenek büyümesi

Çizelge 1.9. Sinterlemeye proses parametrelerin etkisi (German, 2014)

Sinterleme işlem değişkenleri	Etkiler
Parçacık boyutunun azaltılması	Hızlı sinterleme, fazla maliyet, yüksek safsızlık oranı, artan tehlikeler
Sürenin artması	Fazla maliyet, tane büyümesi ve irileşme, verimin azalması, artan çekme oranları
Sıcaklığın artması	Fazla maliyet, düşük hassasiyet, fırın sınırlamaları, gözenek irileşmesi
Yoğunluğun artması	Yüksek son yoğunluk, homojen ölçüler, yoğunluk gradyanları, yüksek mukavemet
Alaşım artması/ilaveler	Homojenizasyon problemleri, daha yüksek sıcaklıklarda sinterleme, daha hızlı sinterleme, daha düşük sıcaklıklarda sinterleme sıcaklıkları
Sinterleme yardımcılarının kullanımı	Gevrekleşme, distorsiyon, tane büyümesi kontrolü

Çizelge 1.10. Pişme esnasında oluşan ana kimyasal ve fiziksel reaksiyonlar (Vari, 2005)

Sıcaklık °C	Gerçekleşen kimyasal olay	
<200	Nemin buharlaşması Higroskopik suyun buharlaşması Organik maddelerin buharlaşması	H ₂ O
200-650	Organiklerin yanması	H ₂ O, CO ₂
350-550	Pirit ve diğer mineral sülfidlerin oksidasyonu	SO ₂
450-650	Kil mineralinin kristal yapısının bozunumu ve kristal suyunun buharlaşması	H ₂ O
500-600	Kuvars dönüşümü	
600-800	Demir sülfidlerin oksidasyonu	SO ₂
800-900	Karbonatların kalsinasyonu İlilitik killerdeki suyun uzaklaşması	CO ₂ H ₂ O
900-1000	Silikatlar ve alümina arasında reaksiyonların başlaması Sülfat ve floritlerin bozunumu	
>1000	Kısmi ergime ve ötektiklerin oluşması	O ₂ , HF

Çizelge 1.11. Sıvı faz sinterlemede oluşan kinetik prosesler (Chan ve ark., 1996)

Proses	Tanımlama
Ergime	Sıvı fazın oluşumu
İslatma Yayılma Penetrasyon	Katı partikül yüzeyin sıvı faz tarafından ıslatılması
Katının çözünmesi	Katının bir sıvı içinde çözünmesi
Sıvının katı içine difüzyonu	Sıvı bileşenlerinin katı içine difüzyonu
Kimyasal reaksiyon	Katı, sıvı ve buhar arasında reaksiyon ürüne vermek üzere reaksiyona girme
Yeniden düzenlenme	Kapiler etkiyle ve kaygan partikül yüzeylerin daha yüksek partikül yoğunluğu vermek üzere hareket ederek yapılanması
Çözünme-çökme	Katının çözünmesi ve taşınarak yeniden katı oluşturması
Pore izolasyonu	Sürekli por kanallarının izolasyonu
Pore uzaklaşması	İçerisindeki pordan kompakt yapının yüzeyine gaz ve boşluk difüzyonu
Tane büyümesi ve birleşmesi	Por boyutunda büyüme ve tanelerin sayısında azalma
Boyun büyümesi ve birleşmesi	Katı-katı temas alanının büyümesi
Tane/sıvı akışı	Eşzamanlı makroporlara tane ve sıvı akışı
Şişme	Gaz basıncı etkisiyle kompakta şişme
Katılaşma	Soğuma esnasında sıvıdan katı faza geçme
Kristalleşme	Soğuma esnasında sıvıdan kristalleşme

1.1.2.3. Sıvı Faz Sinterlemesi

Toz karışımı izostatik presleme, soğuk izostatik presleme, çamur döküm, enjeksiyon şekillendirme gibi değişik şekillendirme yöntemleriyle yarı mamul olarak 50-65% relatif yoğunluk oranında şekillendirilir. Seramik yarı mamul, yerel olarak sıkı ve gevşek paketlenmiş olabilir. Sıvı faz tipik olarak hacimce kompağın 1-20%'sini ihtiva eder ve ısınmada etkisiyle bir veya daha fazla bileşeni ergitir veya bileşenler arasında reaksiyonu oluşturur. Sıvı faz sinterlemesi sırasında bir çok fiziksel ve kimyasal olay eş zamanlı veya ardı sıra oluşur. Çizelge 1.11'de gösterilen olaylardan bazıları yoğunlaşmaya yararlıyken bazıları olumsuz etki yapar. Bu yüzden malzeme sistemi ve proses adımları yoğunlaşmayı arttırıcı işlemleri ilerletirken yoğunlaşmayı düşüren olayları azaltacak şekilde dizayn edilmelidir (Chan ve ark., 1996).

Sıvı faz için 3 genel gereksinim vardır (Chan ve ark., 1996; Kingery, 1950).

- Sinterleme sıcaklığında sıvı faz oluşmalı
- Sıvının katıyı iyi bir şekilde ıslatması
- Katı sıvı içinde makul ölçülerde çözünebilir.

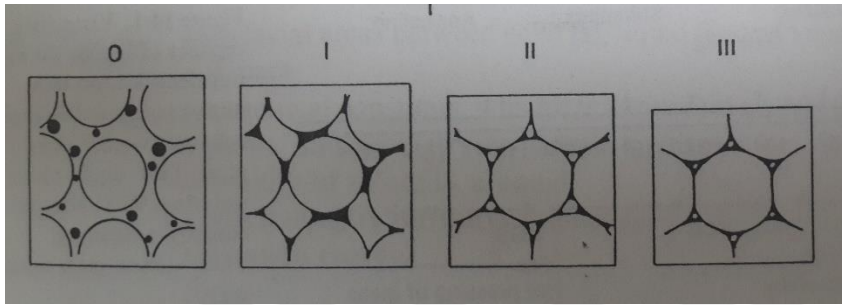
Metal sistemlerin tersine seramik sistemler viskoz tane sınırı fazı, sınırlı karşılıklı çözünme, kompleks kristal sistemler ve bileşenler arasında yavaş reaksiyonla karakterize edilebilirler. Seramiklerde yaygın olan silikat tane sınırı fazının viskozitesi metallere yaklaşık 3 kat daha fazladır (Chan ve ark.,1996).

1.1.2.3.1. Sıvı Faz Sinterleme Aşamaları

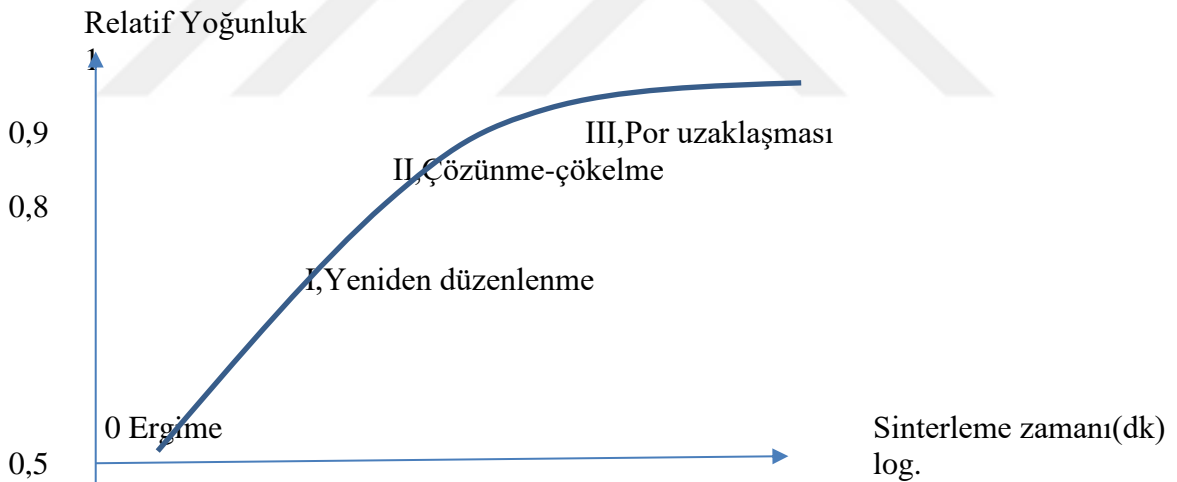
Çeşitli çalışmalarda belirtildiği gibi sıvı faz sinterlemesi, 3 farklı kontrol mekanizmasının ayırdığı 3 farklı kısımdan oluşur (Chan ve ark., 1996; Kingery, 1950).

Yoğunlaşmanın büyük oranda gerçekleşmesi, yoğunlaşma öncesi ergime, ıslatma ve katı ile sıvı arası reaksiyonlar gibi bazı önemli fiziksel ve kimyasal olaylarla gerçekleşir.

Safha sıfır geçici ve yoğunlaşmanın ihmal edilebilir olduğu bir aşamadır. Artan yoğunlaşma ile, kontrol edilen yoğunlaşma mekanizması sırasıyla yeniden düzenlenme (safha 1), çözünme-çökme (safha 2) ve nihai por uzaklaşması (safha 3)'dür.



Şekil 1.16. Sıvı faz sinterleme aşamaları (Chan ve ark.,1996)



Şekil 1.17. Sıvı faz sinterleme zamanı-yoğunluk değişimi (Chan ve ark., 1996)

Çizelge 1.12. Alümina cam sistemler için sıvı faz kinetik verileri (Chan ve ark.,1996)

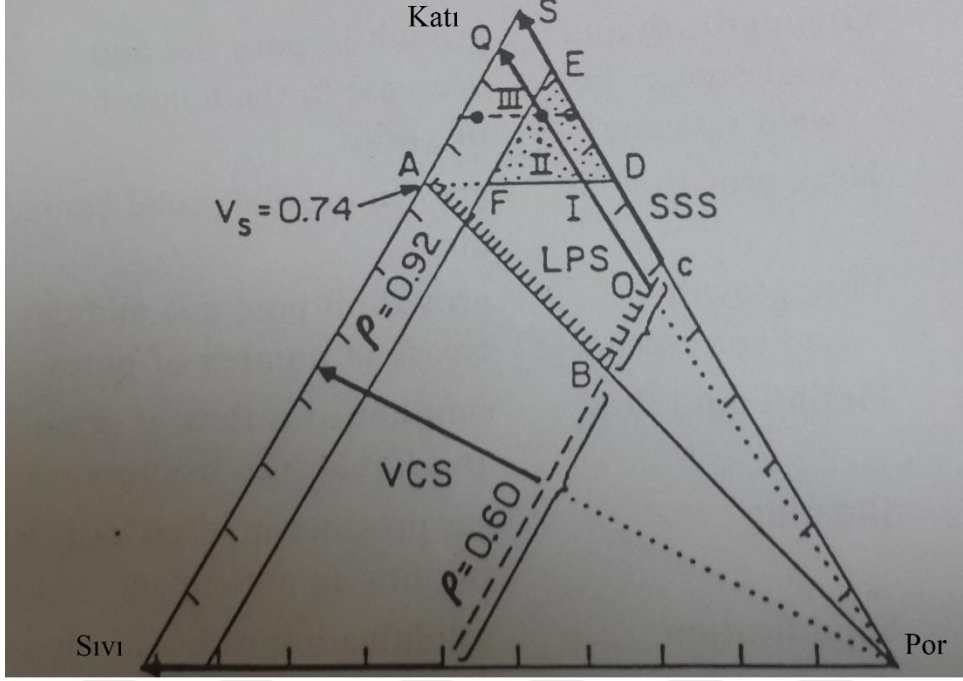
Sıvı Faz Sinterleme Aşaması	Yoğunlaşma Oranı	
	Hesaplanan Yoğunlaşma Oranı	Tipik Yoğunlaşma Oranı
Aşama 0 :Ergime ve ıslatma		
Aşama 1 :Yeniden düzenlenme	$q_r \gg q_s$	$q_r > 10^{-3} s^{-1}$
Aşama 1/2: Geçiş	$q_r = q_s$	
Aşama 2:Çözünme-çökme	$q_r \ll q_s$	$q_s = 10^{-4} s^{-1}$
Aşama 2/3:Geçiş	$q_s = q_p$	$q_p < 10^{-5} s^{-1}$

Çizelge 1.12’de gösterilen Q_r , Q_s , Q_p yoğunlaşma oranları olmak üzere sırasıyla yeniden düzenlenme, çözünme-çökme ve por uzaklaşmasının etkisini gösteriyor. Q_r , Q_s , Q_p sırasıyla yeniden düzenlenme, çözünme-çökme ve por uzaklaşması sonucu oluşan yoğunlaşma oranlarıdır (Chan ve ark., 1996).

Alümina cam sistemleri için sıvı faz kinetik verileri Çizelge 1.12’de gösterilmiştir. Toz sinterlemesinde bazen bu sinterleme aşamaları önemli oranlarda birbirinin üzerine binip kesişebilirler. Genel olarak sinterleme ilerlerken sinterleme oranı $10^{-3}s^{-1}$ ’den $10^{-6}s^{-1}$ ’ya düşer.

Chan ve ark.(1996) tarafından ifade edildiği gibi; sinterlemenin barındırdığı bu 3 sinterleme aşamasını seramik pişmekte olan bünye için katı-sıvı-gaz miktarlarını gösteren Kwon ve Messing Şekil 1.18’de göstermiştir. Burada sıvı faz sinterleme aşamaları, katı (V_k), sıvı (V_s), por (V_p) hacim oranları olarak gösterilmiştir. Katı hal sinterlemesi (SSS), sıvı faz sinterlemesi (LPS) ve viskoz kompozit sinterleme (VCS) yoğunlaşma alanları olarak gösterilmiştir. O noktasyndanki poroz toz kompağı ok yönünde Q’ya kadar 3 sinterleme aşamasını geçerek yoğunlaşmaktadır. 3 bölge içinde 2’li sınırlar kompağın geometrik analiziyle tespit edilmiştir. Tek boyut dairesel partiküllerde katı hacminin $V_s:0,74$ olması halinde kapalı paket yapıya ulaşılması sonucu yeniden düzenlenme duracaktır. Şekil 1.18’den görüleceği üzere çözünme-çökme ile oluşan yoğunlaşma sınırları DEF üçgeni ile belirlenecektir (Chan ve ark.,1996).

- $0,74 < V_s < 0,92$
- $< V_l < 0,20$
- $0,08 < V_p < 0,26$



Şekil.1.18. Sinterlemenin ileriki aşamalarında katı-sıvı-por üçlü bileşene göre gösterimi (Chan ve ark., 1996)

Buna göre son sinterleme aşaması yani por uzaklaşması porlar kapandıktan sonra, $Q (= V_s + V_l) > 0,92$ olduğunda ve çözünme -çökelmenin sonunda oluşur.

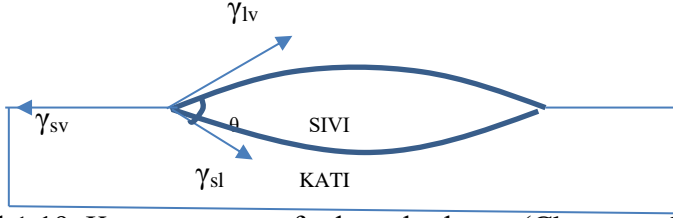
1.1.2.3.2. Sıvı Tarafından İslatma

Sıvı faz sinterlemesinde katının sıvı tarafından iyi bir şekilde ıslatılması önemli bir gereksinimdir. İslatma ile ilgili dengedeki kuvvetleri ifade eden Young denklemi aşağıdaki gibidir (Chan ve ark., 1996; Hiemenz, 1977):

$$\gamma_{lv} \cdot \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1.4)$$

Burada γ_{lv} sıvı-buhar arayüzey enerjisi (yüzey gerilimi), θ kontakt (ıslatma) açısı, γ_{sv} katı-buhar ara yüzey enerjisi ve γ_{sl} katı-sıvı arayüzey enerjisidir.

Chan ve ark. (1996) tarafından da vurgulandığı gibi sıvı faz sinterlemesinde sıvının katıyı ıslatma açısı tam bir ıslatma sağlanması için yeterince küçük ($< 45^\circ$) olmalıdır. Sıvının katı tarafından ıslatılması güçlü bir şekilde sistemin sıcaklığına ve kimyasal reaksiyona bağlıdır. Birçok pratik ölçümde ıslatma açısı zamana bağlı olarak değişir (Chan ve ark, 1996; Towers, 1954).



Şekil 1.19. Katının sıvı tarafından ıslatılması (Chan ve ark., 1996)

Sıvı faz sinterlemede sıvı ve katı arasındaki çözünürlük ve oluşan reaksiyonlar sonucu ıslatma açısı şekil 1.19’da görüldüğü gibi saptanır.

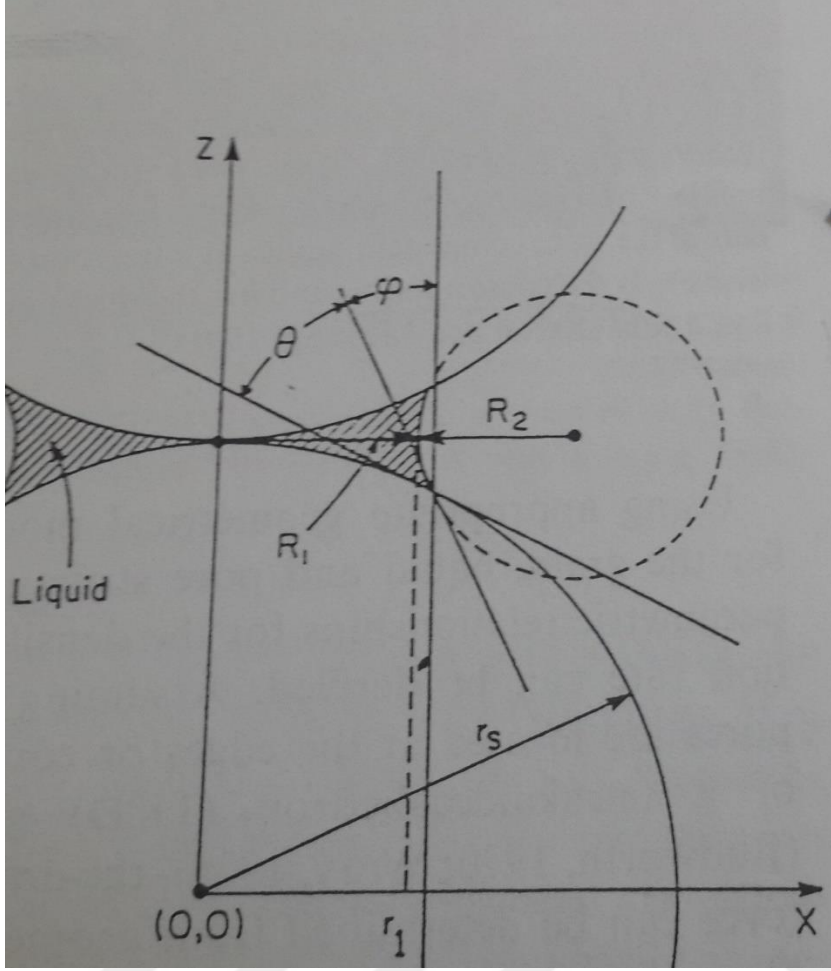
1.1.2.3.3. Sinterleme İçin Sürücü Kuvvet

Sinterleme için itici kuvvet sistemin arayüzey enerjilerinin minimizasyonudur. Genel olarak katı-sıvı-buhar sistemlerinde bir konfigürasyondan diğerine geçerken sistemin serbest enerjisindeki değişim,

$$\Delta G = (\Delta A_{SV}\gamma_{SV}) + (\Delta A_{SS}\gamma_{SS}) + (\Delta A_{SL}\gamma_{SL}) + (\Delta A_{LV}\gamma_{LV}) \quad (1.5)$$

ile verilir. Burada ΔA_{SV} , ΔA_{SS} , ΔA_{SL} , ΔA_{LV} sırasıyla katı-buhar, katı-katı, katı-sıvı,sıvı-buhar arayüzey alanlarındaki değişimleri ve γ_{SV} , γ_{SS} , γ_{SL} , γ_{LV} sırasıyla katı-buhar, katı-katı, katı-sıvı,sıvı-buhar arayüzey enerjilerini göstermektedir.

İyi bir ıslatmanın olduğu varsayıldığında ΔA_{SV} ve ΔA_{SS} önemsiz kalır. Ayrıca tane büyümesi yoksa ΔA_{SL} ’yıda ihmal edebiliriz. Bu yüzden ΔA_{LV} , sıvı faz sinterlemede birincil ve en önemli bileşendir.



Şekil 1.20. Sıvı faz sinterlemesi için klasik 2 küre modeli (Chan ve ark., 1996; Heady ve Chan, 1970)

Konkav sıvı lensin 2 tanenin temas noktasında oluşması sonucu temas bölgesinde baskı uygulayan normal kuvvet oluşur ve gelişir. r_1 lensin yarıçapı, R_1 ve R_2 sıvı menisküsün yarıçapları olmak üzere, temas bölgesinde oluşan kuvvetler şunlardır (Chan ve ark., 1996):

$$F = 2\pi r_1 \gamma_{lv} \cos \varphi - \left[\pi r_1 \gamma_{lv} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right] \quad (1.6)$$

Yukarıdaki denklemin ilk terimi sıvının yüzey geriliminden kaynaklanmaktadır. Eğri sıvı-buhar arayüzeyinden kaynaklanan ikinci terim Laplasyan kuvveti olarak bilinir. İyi bir ıslatma için $\theta < 30^\circ$, φ açısı geniş olmalıdır ve böylece ilk terim ihmal edilebilir hale gelir. Bu yüzden ara aşamada gerçekleşen yoğunlaşma için iyi ıslatma koşullarında sürücü kuvvet partiküllerin temas bölgesinde oluşan sıvı menisküsten kaynaklanan Laplasyan kuvvetinden çıkartılabilir. Tanecik temas bölgesindeki kapiler basınç, önemli miktarda

baskı kuvvetlerince dengelenir. Bu basınç artışı kimyasal potansiyal (μ) artışı yaratır. Gerilim enerji dağılımı ihmal edilirse, gerilim ve kimyasal potansiyal arası ilişki şöyle olur:

$$\Delta\mu = \mu^1 - \mu^0 = \sigma \Omega \quad (1.7)$$

Burada $\Delta\mu$: Normal gerilimin yarattığı kimyasal potansiyal farkı, μ^1 : Normal gerilimdeki kimyasal potansiyal, μ^0 : Referans durumundaki kimyasal potansiyal, Ω : Katının moleküler hacmi

Düzenli bir solüsyonda normal stresten dolayı yaşanan çözünürlük,

$$\ln\left(\frac{c_1^1}{c_1^0}\right) = \frac{\sigma\Omega}{k_B T} \quad (1.8)$$

ile verilir (Chan ve ark., 1996). Burada c_1^1 normal stresteki çözünürlük, c_1^0 referans durumundaki çözünürlük, k_B Boltzman sabiti ve T mutlak sıcaklığı göstermektedir. Bu yüzden temas bölgesinde çözünürlükteki artış çözünen konsantrasyon gradyenti Δc_1 yaratır ve sonuç olarak kütle transferi oluşur.

1.1.2.3.4. Temel Yoğunlaşma Mekanizmaları

1.1.2.3.4.1. Yeniden Düzenlenme

Chan ve ark.(1996) tarafında ifade edildiği gibi sıvı faz sinterlemesi başlangıcı boyunca birçok ardışık ve aynı zamanda olan ergime, ıslatma, yayılma, yeniden sıvının dağılması gibi olaylar meydana gelir. Katı partiküllerinin etrafındaki hem katı hem sıvı önemli miktarda rastgele yönlerde oluşan yerel kapiler kuvvetler etkisiyle yeniden düzenlenirler. Partikül temas ve sıvı menisküs geometrileri tarafından belirlenen yerel yeniden düzenlenmeler partiküllerin kayma ve dönme hareketleriyle sonuçlanır. Sıvı faz sinterlemesinde oluşan sıvı film yağlayıcı gibi davranır. Partiküllerin yeniden düzenlenmesi, hem poroziteyi ($\Delta A_{1V}\gamma_{1V}$ azaltma yönünde) azaltma hem de sistem serbest enerjisini azaltma yönünde ilerler. Toz kompağının yoğunluğu arttıkça partiküllerin yeniden düzenlenmeye karşı dirençleri artar; en son aşama kapalı paket yapı oluşumudur (Chan ve ark., 1996)

Yeniden düzenlenmedeki yürütücü kuvvet partikül dağılımı ve boyutu, düzensiz partikül şekilleri, sıvının dağılımı, toz kompağının yerel yoğunluk farklılıkları ve

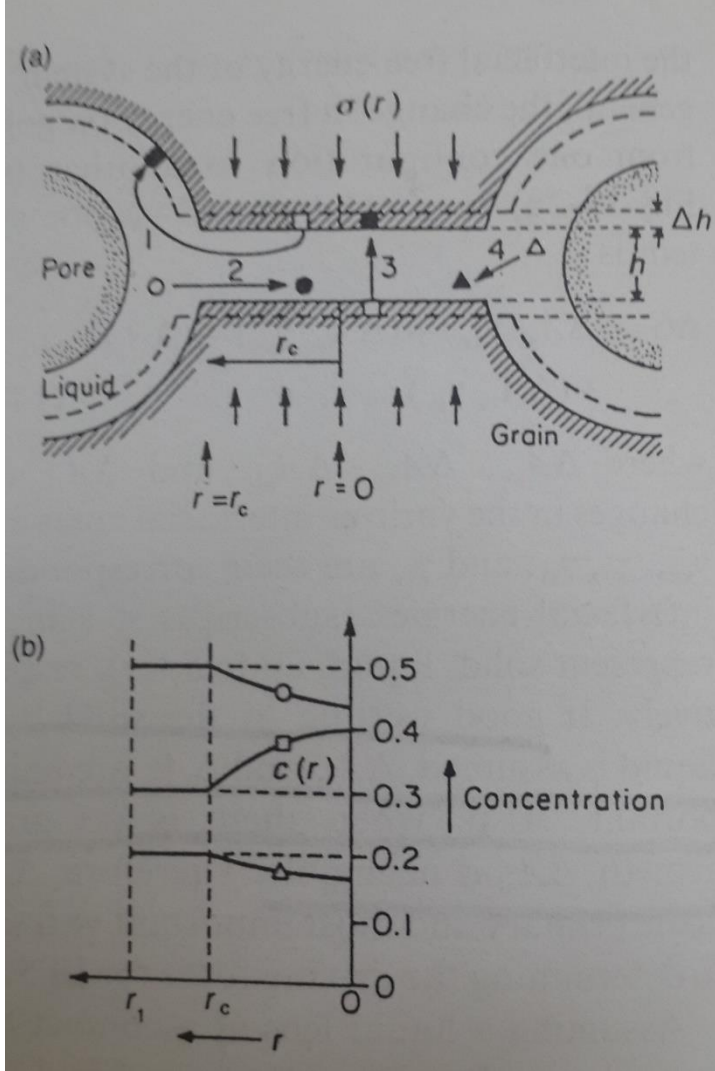
malzemenin anizotropik özelliklerinden kaynaklanır. Eğer partikül kontakt geometrisi bilinirse, yeniden düzenlenme farklı partikül şekil ve kontakt geometrileri için hesaplanabilir (Chan ve ark., 1996; Heady and Chan, 1970). Partikül paketlenmenin rastgele doğası partiküllerin çekme-itme, kayma ve dönme ile sonuçlanan yerel hareketlerine sebep olur. İki partikül arasındaki sıvının viskoz akışı yeniden düzenlenme prosesini sınırlar (Chan ve ark., 1996; Kwon, 1986). İki partikül arasında Newtonian sıvısı olduğu varsayılırsa deformasyon oranı partikül üzerine uygulanan kayma gerilmesinin bir oranıdır. Yoğunlaşmayla sonuçlanan oran matematiksel olarak şu şekilde ifade edilir (Chan ve ark., 1996):

$$d\left(\frac{\Delta \rho}{\rho_0}\right) / dt = A(g) \gamma_{lv} / \eta r_s \quad (1.9)$$

Burada ρ relatif yoğunluk, ρ_0 başlangıç kompakt yoğunluğu, $\Delta \rho$ yoğunluk farklılığı, t zaman, $A(g)$ sıvı hacmi, kompakt yoğunluğu ve kontakt geometrisinden kaynaklanan sabit, η sıvının viskozitesi ve r_s katı partikülün yarıçapı gösterir. $A(g)$ katı ve sıvının hacim oranı arttıkça artar, relatif yoğunluk artışı ile azalır. Gerçekte yaklaşık 30-35% hacimce sıvı varlığında yeniden düzenlenme ile tam bir yoğunlaşma sağlanır (Chan ve ark., 1996; Kingery, 1950; Kingery ve Narasimhan, 1950).

1.1.2.3.4.2. Çözünme-Çökme

Yeniden düzenlenmenin ihmal edilebilir olduğu aşamada, ilave yoğunlaşma mekanizmaları daha fazla yoğunluk oluşması için faal olmalıdır. Yeniden düzenlenmenin son aşamasında, yoğunlaşma oranı için çözünme -çökme yeniden düzenlenmeye göre önemli hale gelir. Kapiler kuvvetin yarattığı normal çekmeden kaynaklanan tane kontağındaki çözünürlük (Δc_1) artar. Bu aşamadaki hacimsel çekme çözünme-çökme ile oluşan komşu partiküllerin merkez-merkez yaklaşmasından kaynaklanır. Şekil 1.21.'de temas halinde çözünen fazın yüksek konsantrasyonu parçacığın az sıkışmış bölgesine sıvı faz difüzyonu boyunca madde difüzyonunu gösterilmektedir. Kütle transferi kontak noktasını düzleştirir ve toz kompağın lineer çekmesine neden olur. Kontak alanındaki artan yüzey alanın etkisiyle azalan stresle birlikte katının çözünürlüğü azalır. Yoğunlaşmadaki artış, toz kompağının yoğunluğunun artmasıyla birlikte azalır (Chan ve ark., 1996; Budworth, 1970).



Şekil 1.21.Sıvı faz sinterlemesinde kütle transferi

Şekil 1.21'a)'da sıvı faz sinterlemesinde çözünme-çökme yoluyla 2 tanenin temas bölgesinde kütle transferi 1: Çözünenin dış difüzyonu. 2 ve 4 : Çözelti bileşenlerinin tane temas bölgesine akını 3: Temas bölgesindeki çözünebilen malzemenin çözünme ve yeniden çökmesi b) 3 bileşenli sıvının r mesafesine göre (r_c :temas yarıçapı , h : sıvı filmin kalınlığı) konsantrasyon gradyenti (Chan ve ark., 1996; Kwon ve Messing, 1991).

Genel olarak, çözelti-çökme için 2 tane hız sınırı belirleme prosesi vardır. Bunlar yoğunlaşma ve arayüzey reaksiyonlarıdır. Sıvı faz boyunca malzeme taşınımı sınırlayan, yoğunlaşma oranı aşağıdaki gibidir (Kwon ve Messing, 1991) :

$$d\left(\frac{\Delta g}{\rho_0}\right) / dt = B(g)\delta D_b c_i \gamma_{lv} \Omega r_s^{-4} / k_B T \quad (1.10)$$

Burada $B(g)$ V_s , V_l , ve yoğunlaşma oranı görünen dihedral açığa bağlı sabitler, δ sıvı sınır kalınlığı (tipik olataak 1-3 nm), D_b : Çözünenin tane sınırı difüzyon sınırı, C_1 : Çözünenin çözünürlüğünü göstermektedir. Eğer malzeme taşınımı arayüzey reaksiyonları tarafından kontrol edilirse yukarıdaki denklem yerine,

$$d\left(\frac{\Delta g}{g_0}\right)/dt = C(g)KC_l\gamma_{lv}\Omega r_s^{-2}/k_B T \quad (1.11)$$

denklemini geçerli olur (Kwon and Messing, 1991). Burada $C(g)$ geometrik sabiti, yüzey-reaksiyon sabitidir. $C(g)$ geometrik sabitin büyüklüğü relatif yoğunluk, sıvı içeriği ve temas geometrisine bağlıdır. Sabit bir yoğunlukta sıvı içeriği V_l büyükse $C(g)$ 'de büyük olacaktır. Yoğunlaşma her iki formüldede sırasıyla güçlü bir şekilde r_s 'nin üssel olarak 4 ve 2'nin kuvvetleri etki eder. Aynı şekilde iri taneler tane temas bölgesinde boşluklara difüzyon için daha fazla difüzyon aralığı mesafesi yaratır.

1.1.2.3.4.3. Por Uzaklaşması

Sinterlemenin ara aşaması boyunca arabağlı por kanalları yoğunlaşmayı 0,90'dan 0,95'e çıkarmak üzere kapalı por oluşturmaya teşvik ederler. Porların birbirleriyle iletişiminin kapanmasından sonra sıvı faz sinterlemesinin son aşaması başlar. Kapalı porlar genelde sinterleme atmosferi ve sıvı fazdaki gaz çıkışından dolayı gaz içeren bir muhtevaya sahiptir. Porların kapanmasından sonra yoğunlaşma için yürütücü kuvvet S_D (driving stres) aşağıdaki ifade ile hesaplanır (Chan ve ark., 1996):

$$S_D = (2\gamma_{lv}/r_p) - \sigma_p \quad (1.12)$$

Burada σ_p : por içi buhar basıncı, r_p : Por yarıçapını göstermektedir. Eğer σ_p ve r_p küçük olursa, yoğunlaşma ilerler. Katı partikülleri arası temas alanı çözünme-çökme ile düzleştikçe yoğunlaşma oranı düşer. Bununla birlikte r_s katı parçacığını yarıçapı büyüme ve/veya porların birleşmesi ile artarsa ve σ_p gaz basıncı herhangi bir iç reaksiyon sonucu artarsa (metal oksitlerin redüksiyonu veya karbonlu malzemenin oksidasyonu), yoğunlaşma için sürücü kuvvet negatif olur ve bazı durumlarda yoğunlaşma düşer (Chan ve ark., 1996; Kwon and Messing, 1989). Sıvı faz sinterlemesinin son aşamasında bazı prosesler aynı zamanda olur. Bunlar tane büyümesi, taneciklerin ve porların birleşmesi, sıvı bileşenlerin katı içine difüzyonu, faz dönüşümleri, katı-sıvı-gaz arasındaki reaksiyon

ürünlerinin oluşumudur (Chan ve ark., 1996; Kwon and Messing, 1989).

1.1.2.3.5. Tane Sınırları

Tane sınırındaki ince sıvı tabakası ve yüksek sıcaklıktaki yük dayanımı önemli bir konudur (Chan ve ark., 1996; Raj ve Chyung, 1981). Sıvı faz sinterlemesindeki önemli bir nokta tane sınırları arasında sıvı fazın olmasıdır. Yüksek teknoloji seramiklerinde yapılan sıvı faz sinterlemesinde sıvı fazın tipik olarak 2 nm civarı bir kalınlığı vardır. Düşük enerjili tane sınırlarında sıvı tarafından ıslatma (veya sıvının katıya penetre olması) enerjinin düşmesi için tercih edilmez. Bu yüzden katı-katı sınırları korunur. Diğer bir deyişle sıvı film, buharlaşma ile uzaklaşır veya katıya katı-katı çözünürlüğü oluşturmak üzere penetre olur. Bununla birlikte seramiklerde iki tane arası sınırdaki ince bir sıvı tabakası olur. Birçok alümina ve silisyum nitrür seramiğinde sıvının kalınlığı 1 ile 3 nm arası değişir. Difüzyon ve arayüzey kontrollü yoğunlaşma için denge kalınlığı denklemleri elde edilmiştir. Her iki durumda da denge kalınlığı katının sıvı içindeki çözünürlüğüne bağlıdır. Katı-sıvı-katı sınırlarındaki yerel yeniden çökelmeler sıvı film kalınlığını azaltan bir faktördür. Taneler arası sıvının moleküler yapısı rastgele olmadığından viskozite ve difüze edilebilirliği bulk sıvıdan farklıdır (Chan ve ark.,1996).

1.2. Amaç

Seramik üretim prosesinde en fazla enerji tüketen üretim aşaması olan pişirim aşamasında fırın sıcaklıklarının ve pişirim zamanının düşürülmesi maliyetler (doğal gaz tasarrufu) ve CO₂ emisyonu yani çevre sağlığı ve güvenliği açısından çok önemlidir. Geleneksel seramiklerde sıvı faz sinterlemesi ile pişirim olmaktadır. Sıvı faz sinterlemesinde pişirim esnasında oluşan sıvı faz porları doldurup yoğunlaşmayı sağlar, pişme çekmesi ile birlikte rijid kimyasal olarak kararlı, belirli fiziksel özelliklere sahip nihai bir ürün elde edilir. Bu çalışmadaki amacımız pişirim esnasında oluşan sıvı fazın daha düşük sıcaklıklarda ve kısa sürede oluşmasını sağlamak için H₃BO₃ ve Li₂(CO₃)'ı aktif ergitici olarak hem vitrifiye bünyeye hem de duvar karosu bünyeye birlikte katarak sinterleme prosesine olan sinerjistik etkilerini saptamaktır. İki aktif ergiticinin birlikte geleneksel seramik bünyelerde kullanımı ile uzun pişirim süresinde görece yüksek sıcaklıklardaki (vitrifiye bünye) ile kısa pişirim süresi ve görece düşük sıcaklıktaki (duvar karosu) etkisi belirlenecektir. Her iki ergiticide çok güçlü ergitici olduğundan yapılan ilave aralıkları dar tutularak detaylı bir şekilde vitrifiye ve duvar karosu bünyede araştırma yapılacaktır. Bu bize hem maliyetler konusunda tasarruf hem de mikroyapıdaki değişimi daha iyi görmemizi sağlayacaktır. Elde edilecek düşük sinterleme sıcaklığı, düşük pişirim süresi, yüksek mukavemet gibi üstün fiziksel ve mekanik özellikli duvar karosu ve vitrifiye ürün elde edilerek dünya pazarlarında müşteri memnuniyetinin sağlanmasında artış ve doğal gaz tüketiminde azalma ile ithale bağımlı olan enerji giderlerinin azaltılması hedeflenmiştir. Pişirim sonrası test reçetelerinin optik dilatometre ölçümü ile sinterleme başlangıç sıcaklıkları tayin edilecektir. XRD ve SEM ölçümleri ile oluşan krisatal fazlar saptanıp mikroyapı gözlenecektir. Seramik sanayii için kabul edilen fiziksel niteliklerin olduğu karışım oranları saptanarak daha üstün fiziksel özellikli ve daha düşük pişirim sıcaklıklı, çevreye zararlı gaz salınımı daha az, diğer bir deyişle emisyon faktörü düşük olan vitrifiye ve duvar karosu formülasyonlarına ulaşılabilecektir.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Aktif Ergiticiler Üzerine Yapılan Çalışmalar

Borik asit katkılı elektroporselen üretimi ve özellikleri üzerine yapılan bir çalışmada elektroporselen masse çamuruna 0,1-0,3-1 ağırlık % H_3BO_3 ilaveleri yapılan reçeteler vakum preste şekillendirilmiş sonrasında $1255^{\circ}C$ sıcaklıkta 2 saat, hava atmosferinde sinterlenmiştir. 0,3%’e kadar borik asit katkılı reçetede tane boyut dağılımında azalma gözlenmiştir; 1% katkılı reçetede ise kuru küçülme miktarındaki düşmenin en fazla olduğu görülmüş ve genel olarak 0,3% borik asit katkılı reçetenin işletme değerlerine daha yakın sonuçlar verdiği tespit edilmiştir (Bilgin ve ark., 2015).

Aydın ve Kara tarafından, borik asit ilavesinin elektroporselen bünyelerdeki sinterlemeye etkisinin incelenmesi üzerine yapılan çalışmasında iki farklı elektroporselen bünye reçetesinde (kuvars ve alümina esaslı) borik asit kullanılmıştır. Termal ve sinterleme davranışlarının geliştirilmesi amacı ile belirli oranlarda (maksimum 2 ağırlık %) borik asit ilavesinin etkileri incelenmiştir. 2% borik asit ilaveli kuvars esaslı porselen bünyenin sinterleme başlangıç sıcaklığı $907^{\circ}C$ iken, standart kuvars esaslı bünyenin ise $948^{\circ}C$ olarak tespit edilmiştir. En yüksek sinterleme hızı standart kuvars esaslı bünye reçetesinde $1187^{\circ}C$ ’de, 2% borik asit ilaveli bünyenin ise $1190^{\circ}C$ elde edilmiştir. Diğer yandan 2 % borik asit ilavesinin bünyenin $1320^{\circ}C$ ’de şişme eğilimi göstermesine neden olduğu saptanmıştır. 2% borik asit ilaveli alümina esaslı porselen bünye ile standart alümina bünye için yapılan optik dilatometre sonuçlarına bakıldığında sinterleme başlangıcı standart bünye için $941^{\circ}C$, 2% borik asit ilaveli masse için $980^{\circ}C$ ’dir. Sinterlemenin en hızlı olduğu sıcaklık alüminalı bünye için $1197^{\circ}C$, 2% borik asit ilaveli bünye için $1234^{\circ}C$ ’dir (Aydın ve Kara, özel sayı).

Cengiz ve Kara tarafından yapılan bir çalışmada tek pişirim duvar karosu bünyelerinde borik asit ilavesinin sinterleme davranışına etkileri incelenmiştir. Başlangıç reçetesine ağırlıkça en fazla 3% olacak şekilde farklı oranlarda ilave edilen borik asit ile elde edilen reçetelere ait temsili karolar endüstriyel hızlı pişirim koşullarında pişirilmiştir. 3 ağırlık % H_3BO_3 ilavesi ile bünye pişirim sıcaklığının standart değerden $13^{\circ}C$ daha düşük sıcaklıkta gerçekleştiği gözlenmiştir. Ayrıca artan borik asit miktarı ile küçülme miktarının arttığı gözlenmiştir. L kolorimetre renk değeri ilave edilen borik asit miktarı ile azalma eğilimindedir. Bu durum borik asit miktarının artması sonucu bünye vitrifikasyonunda artması ile açıklanabilir. Artan borik asit miktarının XRD sonuçlarına bakıldığında albit ve

anortit fazının miktarını bir miktar arttırdığı görülmektedir. Artan H_3BO_3 miktarıyla pişme çekmesi 0-0,5-1-2-3% katkılı bünyede 1,1%'den 1,6%'ya çıktığı gözlenmiştir. Su emme değeri 0,5% H_3BO_3 katkılı bünyede artış göstermiş ve sonrası artan ilavelerde su emme değerinde azalma 18%'den 16.75%'lere doğru olmuştur. Artan borik asit miktarıyla bünyede oluşan plajyoklas miktarında artış saptanmıştır. Uygun pişirim rejimleri dahilinde 0,5-2% arasında değişen oranlarda borik asit kullanımının seramik duvar karosu bünyede uygun olduğu belirlenmiş ve nihai ürün TS EN 14411 standartlarının şartlarını sağlamıştır (Cengiz ve Kara, özel sayı).

Standart porselen sofraya eşyası çamuruna 1-2-3-4 ağırlık % olmak üzere spodümen ilavesi yapılmış; reçeteler $1210^{\circ}C$, 60 dakikada pişirilmiştir. Standart reçete ve 1-2-3-4 ağırlık % spodümen içeren reçetelerin pişme çekmesi değerleri sırasıyla 8,36-8,31-8,11-7,91-7,89 %'dur. Yine aynı şekilde pişmiş mukavemet değerleri sırasıyla 51-54-66-31-58 (N/mm^2)'dir. Su emme değerleri standart-1-2-3-4 ağırlık % katkılı reçetelerde sırasıyla 0,13-0,00-0,00-0,17-0,19 %'dur. Kolorimetre renk değerleri L açıklık koyuluk değeri artan spodümen miktarıyla 3%'e kadar azalmış sonrası sabit kalmıştır. a ve b değerleri tüm reçetelerde yakındır. Artan spodümen miktarıyla müllit ve camsız fazda artma, albit ve kuvars miktarında azalma görülmüştür. Optik dilatometre sonuçlarına baktığımızda standart-1-2-3-4 ağırlık % spodümen katkılı reçetelerde sinterleme başlangıç sıcaklığı sırasıyla 1225-1217-1213-1206 ve $1203^{\circ}C$ 'dir. Yani artan spodümen miktarıyla ergime daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir (Aydın ve Kara., 2014) .

Porselen bünyelerde yardımcı ergitici olarak lityum oksidin etkisi adlı çalışmada 1-7 ağırlık % arası $Li_2(CO_3)$ ilavesi standart porselen bünyeye yapılmıştır. Porselen bünye için istenen özellikler sağlanması için $Li_2(CO_3)$ 'ün 1,5%'i geçmemesi gerektiği saptanmıştır. Olgunlaşma sıcaklığı standart bünyeye göre $100-120^{\circ}C$ daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmektedir ayrıca yüksek sıcaklıklarda pişirimin yarattığı pyroplastik deformasyona karşı gözle görülebilir bir deformasyon direncinin olduğu gözlenmiştir (Tulyaganov ve ark., 2006).

Bhardwaj ve arkadaşları tarafından bir çalışmada vitrifiye bünyeye lityum karbonat ve spodümen ilave edilmiştir. Reçeteler $1150^{\circ}C$ ve $1200^{\circ}C$ pişirilmiştir. Li_2O 'ün vitrifiye bünye olgunlaşma sıcaklığını $50^{\circ}C$ düşürdüğü saptanmıştır (Bhardwaj ve ark., 2016).

Christogerou ve arkadaşları, 12,6 ağırlık % B_2O_3 içeren atığın 0-5-15 ağırlık % olarak tuğla benzeri ağır kil ürünlere ilavesini yapmışlardır. $800^{\circ}C$, $850^{\circ}C$, $900^{\circ}C$ ve $950^{\circ}C$ 'de kuru preslenmiş reçeteler pişirilmiştir. 5 ağırlık % boron atığı içeren reçetenin $900-950^{\circ}C$ 'de pişirilmesi ile elde edilen bünyenin fiziksel ve mekanik özellikleri referans bünyeye göre

artış göstermektedir. 15 ağırlık % boron atığı içeren bünyede 900°C üzeri sıcaklıkta deformasyon olmuştur (Christogerou ve ark., 2009).

Somany ve arkadaşları vitrifiye karo üretiminde fiyat avantajından dolayı üleksit 0,4-0,5 ağırlık % ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) kullanmış, feldspat içeriği biraz azaltmışlardır. Kuru mukavemette 40%, pişmiş mukavemette 117% artış gözlenmiştir. Su emmede 32% azalma olmuştur. Üleksitin kullanımı kötü kalite killeri iyi kalite killerin yerine kullanabilme olanağı sağlar ve feldspat içeriğini azaltır. Sert hammaddelerin azalması öğütme süresini azaltır. İnorganik bağlayıcı özelliğinden dolayı karo kalınlıkları azaltılabilir ve/veya pres basınçları düşülebilir. Aynı zamanda pişirim sıcaklığı 10-20°C düşürür ki buda bize düşük fırın sıcaklığı ya da hızlı pişirim olanağı sağlar (Somany ve ark., Qualicer'14).

Llop ve arkadaşları yapılan bir araştırmada porselen karo üretiminde potasyum feldspatın yerine 10% lityum feldspat kullanılmıştır. Pişmiş reçetelerin lineer çekme değerleri yaklaşık olarak 1130°C, 1150°C, 1180°C, 1210°C ve 1230°C sırasıyla 6,5-7,7-8-7-2% bulunmuştur. Su emme değeri 1130°C ve 1150°C'de sırasıyla yaklaşık 3,7-0% değerleri görülmüştür. 10 mikrondan büyük geniş por yapıda gözlenmiş, yapıdaki düşük viskozite porun daha fazla genişlemesine karşı az direnç sergilemiştir. Aynı zamanda yapıda ergimemiş kalan kuvars partikülleri alternatif ergitici olarak nefelin siyanit kullanımına göre daha yuvardır. 1150°C'de pişen lityum feldspatlı reçetede yapılan XRD testinde birincil müllit kristalleri oluşmaya başlamıştır. Bu da müllit kristalleri oluşumu ve gelişimi için camsı fazın viskozite değerinin düşük olduğunu gösteriyor (Llop ve ark., Qualicer'10).

Kurama ve arkadaşları tarafından yapılan bir incelemede duvar karosu formülasyonuna 0,5-1-1,5 ve 2 ağırlık % boraks atığı sodyum feldspat yerine kullanılmış ve maksimum pişirim sıcaklığı 1170°C olan fırında 30 dakika pişirilmiştir. 3,99 ağırlık % B_2O_3 içeren boron atıkları 0,5% ve 1% ilave edildiğinde pişme çekmesi 1,3% civarındadır. Boraks atığı 1,5% ve 2%'ye çıktığında pişme çekmesi değeri sırasıyla 1,4% ve 1,6%'ya ulaşmaktadır. 0,5-1-1,5 ve 2% boraks atığında su emme sırasıyla 14,6-13,3-13,5-12%'lere düşmektedir. Ham mukavemet değeri atık değeri 0-5-10-15-20 % olduğunda yaklaşık olarak sırasıyla 175-210-200-175-275 kg/cm^2 değerlerine çıkmaktadır. 0-5-10-15-20% atık ilavesinde pişmiş mukavemet izleyen sırayla 240-260-280-275-265 kg/cm^2 değerlerini göstermektedir. Artan sırayla 0-0,5-1-1,5-2 ağırlık % boraks atığında kolorimetre L aydınlık değeri 74,31'den sırayla 74,31-75,77-73,74-70,37 olarak elde edilmiş yani koyulaşma görülmektedir. Kolorimetrenin a ve b değerlerinde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Dilatometrede sinterleme davranışını incelendiğinde, artan boraks atığı miktarı ile eğrinin

daha düşük sıcaklıklara kaydığı gözlenmiştir. Standart, 10% ve 20% boron atık katkılı reçetelerin ısıl genişleme katsayısı sırasıyla $69,4-67,8-67,9 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} (20-400 \text{ } ^\circ\text{C})$ 'dir. XRD ile yapılan faz analizde artan borik asit miktarıyla anortit ve az miktarda müllit oluşumu gözlenmiştir. Hem standart hem 20% bor atık ilaveli bünye benzer mikro yapı gösteriyor. Keskin köşeli kuvars taneleri yüzey gerilimi ve camsı matris içinde kısmi çözünme ile yuvarlak köşelere dönüşmüş. Kuvars taneleri etrafına ve içinde mikro çatlaklar görülmektedir. 20% bor atığı içeren yapıda hafif şekilde camlaşma artmıştır (Kurama ve ark.,2007).

Elmas tarafından vitrifiye çamuruna 0,3% ve 0,9% H_3BO_3 ilavesi yapılmıştır. Standart reçetede sinterleşme hızının maksimum olduğu sıcaklık 1190°C ve çekme değeri 2,6% iken 0,9% H_3BO_3 içeren massenin fleks yani sinterleme hızının maksimum olduğu sıcaklık 1186°C ve pişme çekmesi 4,3% bulunmuştur. Sinterleme 0,9% H_3BO_3 katkılı bünyede 1043°C 'de başlarken standart bünyede 1080°C 'de başlamıştır (Elmas, 2009).

Mostafa ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada B_2O_3 oranı 1 ağı.% ve 2 ağı.% olacak şekilde boratlı frit çamur reçetesine ilave edilmiş ve 1100 ile 1250°C arası pişirilmiştir. Boratlı fritin ilavesi 1175°C 'de feldspatın çözünürlüğünü engellemiştir. 1200°C 'de müllitin oluşmasıyla birlikte borat-müllit katı çözünürlüğü oluşmaktadır. 1-1,1% B_2O_3 'e denk gelen 5% frit ilavesi kırılma mukavemetini arttırmaktadır. Daha yüksek ilaveler fırın pişirim olgunlaşma aralığını daraltmaktadır. Su emme değeri artan sıcaklıkla birlikte düşmektedir (Mostafa ve ark., 2002).

Efeoğlu tarafından yapılan bir çalışmada seramik sağlık gereçleri bünyesine 1-2-3-5-7-9 ağı.% spodümen katılmıştır. 1100°C ve 1150°C pişirim sıcaklıklarında artan spodümen miktarı ile birlikte pişme küçülmesi değerleri artıyorken 1200°C 'de yapılan pişirmede artan spodümen ile birlikte pişme küçülmesinde azalma gözükmemektedir. Artan spodümen ile birlikte kuru mukavemette biraz artış gözlenmiştir. Pişmiş mukavemette hem artan sıcaklık ile hem de artan spodümen miktarı ile artış olmaktadır. Su emme değeri artan spodümen ile birlikte azalmaktadır. Artan sıcaklık ile birlikte sinterlemenin artmasından dolayı su emmelerdeki değerler azalmaktadır. 1150°C 'de 3% spodümen içeren reçete, pişirilip XRD ile incelendiğinde kuvars, müllit ve plajyoklas fazı gözlenmiştir; 1200°C 'de plajyoklas fazı görülmemektedir (Efeoğlu, 2009).

Yet'in yaptığı bir çalışmada seramik karo bünyeye 0,3-0,6- 0,9 ağı.% H_3BO_3 ilavesi yapılmış; standart bünyenin sinterlemesinin maksimum olduğu flex noktası 1211°C iken 0,9 % H_3BO_3 katkılı reçete fleks noktası 1195°C bulunmuştur (Yet, 2007).

Elmas ve Büyükçingil yer karosu bünyeye 0,3% H_3BO_3 + 1% $Li_2(CO_3)$ ile 0,6% H_3BO_3 + 1% $Li_2(CO_3)$ ilavesi yapmışlardır. Reçeteler pişirim sıcaklığı 1190⁰C olan fırında 40 dakika pişirilmiştir. 0,3% H_3BO_3 + 1% $Li_2(CO_3)$ reçetede ham mukavemet standarda göre artış gösterirken 0,6% H_3BO_3 + 1% $Li_2(CO_3)$ içeren reçetenin ham mukavemet değeri standart bünyeye göre düşmüştür. H_3BO_3 miktarının artmasıyla birlikte pişmiş mukavemetler azalmaktadır. Su emme değerleri tüm reçetelerde 0,03% civarında olduğu gözlenmiştir. 0,3% H_3BO_3 + 1% $Li_2(CO_3)$ içeren reçetenin standart reçeteye göre kolorimetre ölçümünün L değeri düşmüş yani koyulaşma artmışken, 0,6% H_3BO_3 + 1% $Li_2(CO_3)$ reçetede L değeri artmakta bünyenin rengi açılmaktadır. 0,3% H_3BO_3 + 1% $Li_2(CO_3)$ içeren bünyede sinterleme hızının maksimum olduğu sıcaklık 1151⁰C iken standart bünyenin sinterleme hızının maksimum olduğu sıcaklık 1196⁰C'dir. 0,6% H_3BO_3 + 1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli bünyenin sinterleme hızının maksimum olduğu sıcaklık 1182⁰C'dir. 0,6% H_3BO_3 + 1% $Li_2(CO_3)$ katkılı reçetede sıvı fazın viskozitesinin düşüklüğünden dolayı serbest kuavars miktarı azalmış ve oluşan müllit miktarının arttığı gözlenmiştir (Elmas ve Büyükçingil,2016).

Carus ve Bragança proses artığı olarak spodümeni, bone china seramik ürünlerde kullanmışlardır. Standart reçete ağırlıkça 50% kalsine kemik, 25% kaolin ve 25% feldspat içeriyorken hazırlanan reçetede 50% kalsine kemik, 25% kaolin, 15% feldspat ve 10 % spodümen kullanılmıştır. Spodümenli reçetenin 1240⁰C'de daha düşük su emme (0.1 %), daha yüksek pişme çekmesi (12,99%), daha yüksek yoğunluk (2,38g/cm³) ve daha yüksek mukavemet değerine (77 MPa) sahip olduğu saptanmıştır (Carus ve ark., 2013).

Aziz, spodümeni alümina porselen izolatörlerde ergitici olarak bünyedeki potasyum feldspat yerine kullanılmıştır. Artan spodümen ile birlikte yoğunluk azalması gözlenmiştir. Bünyeye, 10-15 ağırlık % spodümen ilavesinin görünen yoğunluğu önemli oranda azalttığı saptanmıştır. Spodümenin müllit kristallerinin oluşumuna ve uzamalarına olumlu etki yaptığı ayrıca alümina partikülleriyle birlikte camsı matrikste 1350⁰C'de yer almaktadır. 10% spodümen içeriğine kadar kırılma mukavemetine artış sağlamaktadır (Aziz, 2017).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.8. Seramik Vitrikiye Karoların Üretilmesi

3.8.1. Kullanılan Araç ve Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan başlıca araç ve malzeler :

Laboratuvar presi

Etüv (Nüve-FN 500) (kurutucu)

Hassas terazi

Bilyalı değirmen

63 mikronluk elek

Hassas ebat ölçümü için kumpas

Pişirme fırını-Sürekli üretim sanayii fırını

Dilatometre-Misura 3.32 ODHT HSM 1600/80 optik dilatometre cihazı

SEM-JEOL JSM-7100 F

XRD-PAN Analytic empyreon series

Pore Size Analizer quantachrome quadrosorb

Quantachrome Quadrosorb Por Boyut Ölçüm Cihazı

3 Noktalı Gabrielli marka mukavemet ölçer

3.8.2. Yöntem

3.8.2.1. Seramik Vitrikiye Üretimi

Ağırlıkça 25% kil, 30% kaolen, 25% kuvars, 20% feldspat kullanılarak içine kademeli olarak Çizelge 3.8-3.9-3.10-3.11-3.12 ve 3.13'te gösterildiği oranlarda H_3BO_3 ve $Li(CO_3)$ katılarak vitrikiye çamuru hazırlandı. 63 mikron elek üstü 2-3% değerinde, yoğunluğu 1680-1700 gr/lt olacak şekilde su içeriği 40% olan çamur hazırlanmıştır. Çamur kurutucuda $110^\circ C$ 'de 15 saat kurutulduktan sonra 5-6% nemlendirilecek şekilde su ilavesi yapılarak granül hale getirildi. Granüller 270 kg/cm^2 basınçla presle şekillendirilerek dikdörtgen şeklinde reçeteler herbir reçete için hazırlandı. Roller fırında $1230^\circ C$ 'de 12 saatte pişirim yapıldı.

Birinci aşamada standart reçete ile birlikte hazırlanan reçeteler toplamda 37 tane olup önce borik asit miktarı sabit tutulup (0,1-0,3-0,6-1,2-2 ağırlık%) her bir sabit tutulan borik asit miktarına göre lityum karbonat miktarı kademeli olarak (0,1-0,3-0,6-1,2-2-4 ağırlık%) artırılmıştır. Tüm reçetelerin kuru mukavemet, pişmiş mukavemet ve su emme değerleri

saptanmıştır. İkinci aşamada istenen teknik özellikleri sağlayan ile borik asit ve lityum karbonatın karşılıklı maksimum ve minimum ilavelerinde seramik bünyenin fiziksel ve mikroyapısal durumları incelendi. SEM, XRD ve optik dilatometre ölçümleri yapılarak mikro yapıları ve sinterleme başlangıç sıcaklıkları saptandı. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz ve tane boyut dağılımları Çizelge 3.1-3.2-3.3-3.4-3.5 ve 3.6'ta verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kaolenin kimyasal analizi

	ağ. %
SiO ₂	48,00
Al ₂ O ₃	36,08
Fe ₂ O ₃	1,18
TiO ₂	0,50
CaO	0,14
MgO	0,18
K ₂ O	1,07
Na ₂ O	0,08
Kızdırma kaybı	12,50

Çizelge 3.2. Kaolenin tane boyut dağılımı

	%
< 10µm	99,2
< 5 µm	82,00
< 2 µm	67

Çizelge 3.3. Feldspat tane boyut dağılımı

	%
> 10µm	0
> 5µm	12,5
> 0,5 µm	51,5
< 0,5µm	48,5

Çizelge 3.4. Kil kimyasal analizi

	ağ. %
SiO ₂	52
Al ₂ O ₃	31
Fe ₂ O ₃	1.5
TiO ₂	Maksimum. 0,70
CaO	Maksimum. 0,40
MgO	Maksimum. 0,45
K ₂ O	Minumum. 0,35
Na ₂ O	Minumum. 0,25
Kızdırma kaybı	12,00

Yaş özellikleri :

- Kuru mukavemet (kg/cm²) 50
- Kuru çekme 0,6%
- Maksimum katı konsantrasyonu 57 ağ. %
- Optimum elektrolit miktarı 0,6 ağ. %

Çizelge 3.5. Kil tane boyut dağılımı

	%
>60µm	1
<20 µm	90
<10 µm	86

Piştirim özellikleri:

- 1120⁰C Sürekli fırın toplam çekme 9%
- 30 dakika kaynar suda bekleme sonucu su emme 21%

Çizelge 3.6. Kuvars kimyasal analizi

	ağ.%
SiO ₂	99,13
Al ₂ O ₃	0,35
Fe ₂ O ₃	0,025
TiO ₂	-
CaO	0,02
MgO	0,02
K ₂ O	0,01
Na ₂ O	0,27
Kızıldırma kaybı	0,17

- 63 µm elek üstü değeri 3%
- Ortalama partikül boyutu < 22 µm

Borik asit ve lityum karbonatın fiyatı ve özellikle borik asitin reolojik özellikler üzerine etkisi olumsuz olduğundan ve aynı zamanda küçük miktarlarda bile aktif yardımcı ergitici özellik göstermelerinden dolayı dar aralıklarda çalışma yapılmış, böylece hedefler ve maliyet konusunda en optimal değerin yakalanması amaçlanmıştır.

Temel sağlık gereçleri reçetesi Çizelge 3.7’de belirtilmiş olup diğer tüm reçeteler için baz teşkil etmektedir.

Çizelge 3.7 Sağlık gereçleri (S.G) baz reçetesi

	S.G. (ağ.%)
Kil	25
Kaolen	30
Kuvars	25
Feldspat	20

S.G.: Sağlık gereçleri bünye

Hazırlanan reçeteler Çizelge 3.8-3.9-3.10-3.11-3.12 ve 3.13’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.8. Hazırlanan reçeteler

	S.G.1	S.G.2	S.G.3	S.G.4	S.G.5	S.G.6	S.G.7
S.G.(ağ.%)	100	100	100	100	100	100	100
H ₃ BO ₃	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Li ₂ (CO ₃)	-	0,1	0,3	0,6	1,2	2	4

Çizelge 3.9. Hazırlanan reçeteler

	S.G.8	S.G.9	S.G.10	S.G.11	S.G.12	S.G.13
S.G.(ağ.%)	100	100	100	100	100	100
H ₃ BO ₃	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Li ₂ (CO ₃)	0,1	0,3	0,6	1,2	2	4

Çizelge 3.10. Hazırlanan reçeteler

	S.G.14	S.G.15	S.G.16	S.G.17	S.G.18	S.G.19
S.G.(ağ.%)	100	100	100	100	100	100
H ₃ BO ₃	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Li ₂ (CO ₃)	0,1	0,3	0,6	1,2	2	4

Çizelge 3.11. Hazırlanan reçeteler

	S.G.20	S.G.21	S.G.22	S.G.23	S.G.24	S.G.25
S.G.(ağ.%)	100	100	100	100	100	100
H ₃ BO ₃	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Li ₂ (CO ₃)	0,1	0,3	0,6	1,2	2	4

Çizelge 3.12. Hazırlanan reçeteler

	S.G.26	S.G.27	S.G.28	S.G.29	S.G.30	S.G.31
S.G.(ağ.%)	100	100	100	100	100	100
H ₃ BO ₃	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Li ₂ (CO ₃)	0,1	0,3	0,6	1,2	2	4

Çizelge 3.13. Hazırlanan reçeteler

	S.G.32	S.G.33	S.G.34	S.G.35	S.G.36	S.G.37
S.G.(ağ.%)	100	100	100	100	100	100
H ₃ BO ₃	2	2	2	2	2	2
Li ₂ (CO ₃)	0,1	0,3	0,6	1,2	2	4

3.8.2.2. Seramik Duvar Karosu Üretimi

Duvar karosu formülasyonları Çizelge 3.17.'de yer alan reçete baz alınarak hazırlanmıştır. Tüm reçeteler Çizelge 3.18-3.19-20-3.21-3.22-3.23 ve 3.24'de gösterildiği oranlarda ve toplamda 37 adet farklı formülasyonda hazırlanmışlar. Hammaddelerin kimyasal analizleri ve tane boyut dağılımları Çizelge 3.14-3.15-3.16'ta belirtilmiştir. Hammaddelere 40% su katılarak 63 mikron elek üstü 2-3% olacak şekilde değirmenlerde öğütülmüştür. Hazırlanan sulu çamurun yoğunluğu 1680-1700 gr/lt olarak ayarlanmıştır. Granül hale getirilen çamur 5-6% nemlendirilerek 270 kg/cm² basınçla preslerde dikdörtgen reçeteler olarak hazırlanmıştır. Tüm reçeteler 1135⁰C'de 45 dakikada roller fırınlarda sinterlenmiştir. İlk aşamada hazırlanan tüm reçetelerin kuru mukavemet, pişmiş mukavemet, su emme, pişmiş çekme, fiziksel görünüş ve kolorimetre renk ölçümleri yapılmıştır. İkinci aşamada ilk aşamada uygun görülen su emme, pişme küçülmesi, kuru mukavemet ve pişmiş mukavemet gibi değerleri sağlayan reçeteler ile H₃BO₃ ve Li₂(CO₃)'ın minimum ve maksimum miktarındaki ilaveleri sağlayan reçeteler seramik bünyedeki etkilerini saptamak için seçilmişlerdir. Bu reçetelerde SEM, XRD, EDX, optik dilatometre ölçümler yapılarak mikroyapılar, faz analizleri ve sinterleme başlangıç

sıcaklıkları saptanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu SEM-JEOL JSM-7100 F, EDX ölçümü oxford instrument x-max quorum 1mbar/Pa 10mA Au/Pa (%80-20), XRD ölçümleri PAN analytic empyreon series (10-70 teta 45kv, K alfa) ile ölçülmüştür. Pişmiş mukavemet ölçümü gabrielli marka 3 noktalı mukavemet ölçerle ölçülmüştür. Su emme ölçümü TSE EN ISO 10545 standartlarına göre yapılmış olup malzemeler önce kaynar suda 2 saat bekletilmiş sonrasında 3 saatte soğuk suda kalmışlar ve ıslak bir bezle silinerek üzerlerindeki su alınmıştır. Por boyut ölçümü quantachrome quadrosorb cihazında (p: p₀:0.05-0.99) ölçülmüştür.

Çizelge 3.14. Hammaddelerin kimyasal analizi

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	K.K
Kaolen	47,5	37	1,30	0,00	0,10	0,10	1,30	0,60	12,1
Kuvars	99,13	0,35	0,025	0,02	0,02	0,27	0,01	-	0,17
Feldspat	69,53	18,25	0,10	0,70	0,15	10,10	0,28	0,29	0,35
CaCO ₃	0,83	0,31	0,11	54,9	0,69	0,07	0,01	0,01	43,2

Çizelge 3.15. Kaolen tane boyut dağılımı

	%
< 10 µm	99,2
< 5 µm	82,00
< 2 µm	67

Çizelge 3.16. Feldspat tane boyut dağılımı

	%
>10 µm	0
>5 µm	12,5
>0,5 µm	51,5
<0,5 µm	48,5

- Mohs sertlik derecesi: 6
- Yoğunluk: 2,60 g/cm³
- Pişirim özellikleri

1120 ⁰ C Sürekli fırın toplam çekme	9%
30 dakika kaynar suda bekletme su emme	21%
- 63 µm elek üstü 3%, ortalama partikül boyutu < 22 µm

Duvar karosu bünye baz reçetesi Çizelge 3.17'te belirtilmiştir.

Çizelge 3.17. Duvar karosu (D.K.) baz reçetesi

	D.K.
Kalsit	10
Kaolen	25
Feldspat	25
Kuvars	40

D.K: Duvar karosu bünye

Hazırlanan duvar karosu reçeteleri Çizelge 3.18-3.19-3.20-3.21-3.22-3.23 ve 3.24'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.18. Hazırlanan reçeteler

	D.K.1	D.K.2	D.K.3	D.K.4	D.K.5	D.K.6	D.K.7
D.K.(ağ.%)	100	100	100	100	100	100	100
H ₃ BO ₃	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Li ₂ (CO ₃)	0	0,1	0,3	0,6	1,2	2	4

Çizelge 3.19. Hazırlanan reçeteler

	D.K.8	D.K.9	D.K.10	D.K.11	D.K.12	D.K.13
D.K.(ağ.%)	100	100	100	100	100	100
H ₃ BO ₃	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Li ₂ (CO ₃)	0,1	0,3	0,6	1,2	2	4

Çizelge 3.20. Hazırlanan reçeteler

	D.K.14	D.K.15	D.K.16	D.K.17	D.K.18	D.K.19
D.K.(ağ.%)	100	100	100	100	100	100
H ₃ BO ₃	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Li ₂ (CO ₃)	0,1	0,3	0,6	1,2	2	4

Çizelge 3.21. Hazırlanan reçeteler

	D.K.20	D.K.21	D.K.22	D.K.23	D.K.24	D.K.25
D.K.(ağ.%)	100	100	100	100	100	100
H ₃ BO ₃	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Li ₂ (CO ₃)	0,1	0,3	0,6	1,2	2	4

Çizelge 3.22. Hazırlanan reçeteler

	D.K.26	D.K.27	D.K.28	D.K.29	D.K.30	D.K.31
D.K.(ağ.%)	100	100	100	100	100	100
H ₃ BO ₃	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Li ₂ (CO ₃)	0,1	0,3	0,6	1,2	2	4

Çizelge 3.23. Hazırlanan reçeteler

	D.K.26	D.K.27	D.K.28	D.K.29	D.K.30	D.K.31
D.K.(ağ.%)	100	100	100	100	100	100
H ₃ BO ₃	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Li ₂ (CO ₃)	0,1	0,3	0,6	1,2	2	4

Çizelge 3.24. Hazırlanan reçeteler

	D.K.32	D.K.33	D.K.34	D.K.35	D.K.36	D.K.37
D.K.(ağ.%)	100	100	100	100	100	100
H ₃ BO ₃	2	2	2	2	2	2
Li ₂ (CO ₃)	0,1	0,3	0,6	1,2	2	4

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sağlık Gereçleri Bünye Çalışmaları

Sağlık gereçleri (S.G) bünyede yapılan çalışmaların sonucu oluşan kuru mukavemet, pişmiş mukavemet ve su emme değerleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. S.G. bünye reçetelerinin k.mukavemet, p.mukavemet ve su emme değerleri.

No	Kuru mukavemet (kgf/cm ²)	Pişmiş mukavemet (kgf/cm ²)	Su emme (ağ.%)	No	Kuru mukavemet (kgf/cm ²)	Pişmiş mukavemet (kgf/cm ²)	Su emme (ağ.%)
S.G.1	9,5	210	2,03	S.G.20	6,76	470	2,58
S.G.2	10,12	248,8	1,82	S.G.21	12,42	168,8	1,61
S.G.3	10,1	359,9	1,14	S.G.22	12,42	293,5	0,51
S.G.4	3,81	392,3	0,75	S.G.23	10,99	512,2	0,12
S.G.5	10,61	445,6	0,36	S.G.24	7,86	337,1	0,04
S.G.6	10,76	456,4	0,27	S.G.25	7,66	401,5	0,05
S.G.7	12,04	114,7	0,14	S.G.26	11,97	242,4	1,11
S.G.8	8,42	291,9	1,59	S.G.27	12,1	401	0,35
S.G.9	13,77	217,5	0,71	S.G.28	12,59	545,3	0,2
S.G.10	12,15	291,2	0,2	S.G.29	8,48	669,2	0,26
S.G.11	15,39	360,7	0,36	S.G.30	8,65	482	0,1
S.G.12	9,7	541,1	0,12	S.G.31	9,12	368,2	0,2
S.G.13	9	602	0,1	S.G.32	7,66	369,5	0,38
S.G.14	9,42	315,7	1,61	S.G.33	16,78	295,9	0,09
S.G.15	9,75	223,3	1,74	S.G.34	20,64	434,1	0,34
S.G.16	6,5	477,9	1,23	S.G.35	18,38	281,9	0,09
S.G.17	8,5	695,6	0,06	S.G.36	18,58	594,2	0,13
S.G.18	7,38	534,1	0,06	S.G.37	14,13	355,2	0,46
S.G.19	11,88	536	0,18				

Çizelge 4.1’de gösterildiği üzere 17 no’lu olan 0,6% H₃BO₃ + 1,2% Li₂(CO₃) katkılı ve 29 no’lu olan (1,2% H₃BO₃ + 1,2% Li₂(CO₃) katkılı reçetelerin pişme mukavemeti en yüksektir. Sırasıyla 695,6 kgf/cm² ve 669,2 kgf/cm² olan değerler standart yani herhangi bir yardımcı ergitici ihtiva etmeyen 1 numaralı reçetenin mukavemet değeri olan 210 kgf/cm²’den sırasıyla 231% ve 218% daha fazladır. Özellikle sağlık gereçleri (vitrikiye) bünyelerde taşıma yükünden dolayı istenen yüksek mukavemet ne kadar fazla olursa emniyet faktörü o kadar fazla olacaktır.

Kuru mukavemette düşük miktarda ilavelerde en büyük artış, standart reçetenin (S.G.1) kuru mukavemet değeri olan 9,5kgf/cm²’den 15,39 kgf/cm² ile 0,3% H₃BO₃ + 1,2% Li₂(CO₃) ilavesinin yapıldığı 11 no’lu reçetede gerçekleşen 62%’lik mukavemet artışıdır. İlavelerle ulaşılan en yüksek mukavemet değeri ise 20,64 kgf/cm² ile 34 no’lu

reçete olan 2% H_3BO_3 + 0,6% $Li_2(CO_3)$ 'taki 117%'lik kuru mukavemet artışıdır. H_3BO_3 'in 2%'lik yüksek miktarı bağlayıcılık özelliği göstermesini sağlayarak kuru mukavemeti arttırmıştır. H_3BO_3 'in 2% ilave edildiği seriden olan 33-34-35-36 ve 37 no'lu reçetelerde H_3BO_3 'in bağlayıcılık özelliğinden dolayı kuru mukavemet değerlerinin H_3BO_3 ilavesinin daha az olduğu diğer reçetelere göre daha yüksek olduğu saptanmıştır.

İlave edilen aktif ergiticilerin az olduğu reçeteler içinde su emme değerindeki azalmanın en fazla olduğu reçeteler olan 13 ve 17 numaralı reçeteler olup sırasıyla 0,3% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ve 0,6% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ içermektedirler. Su emmeler standart reçetede olan 2,03%'den sırasıyla 0,1% ve 0,06%'ya inmiştir. Tüm reçeteler içinde su emmedeki en büyük düşüş 0,04% su emme ile 24 numaralı reçete olan 0,9% H_3BO_3 + 2% $Li_2(CO_3)$ ilaveli massededir.

Vitrifiye bünyeye tek başına 1-3 ağırlık % aralığında $Li_2(CO_3)$ ilavesinin yapıldığı bir çalışmada 1200⁰C'de pişirim sıcaklığında mukavemet değeri, 1-2% $Li_2(CO_3)$ içeren reçete aralığında artan $Li_2(CO_3)$ miktarıyla birlikte giderek azalmaktadır (Bhardwaj ve ark., 2016).

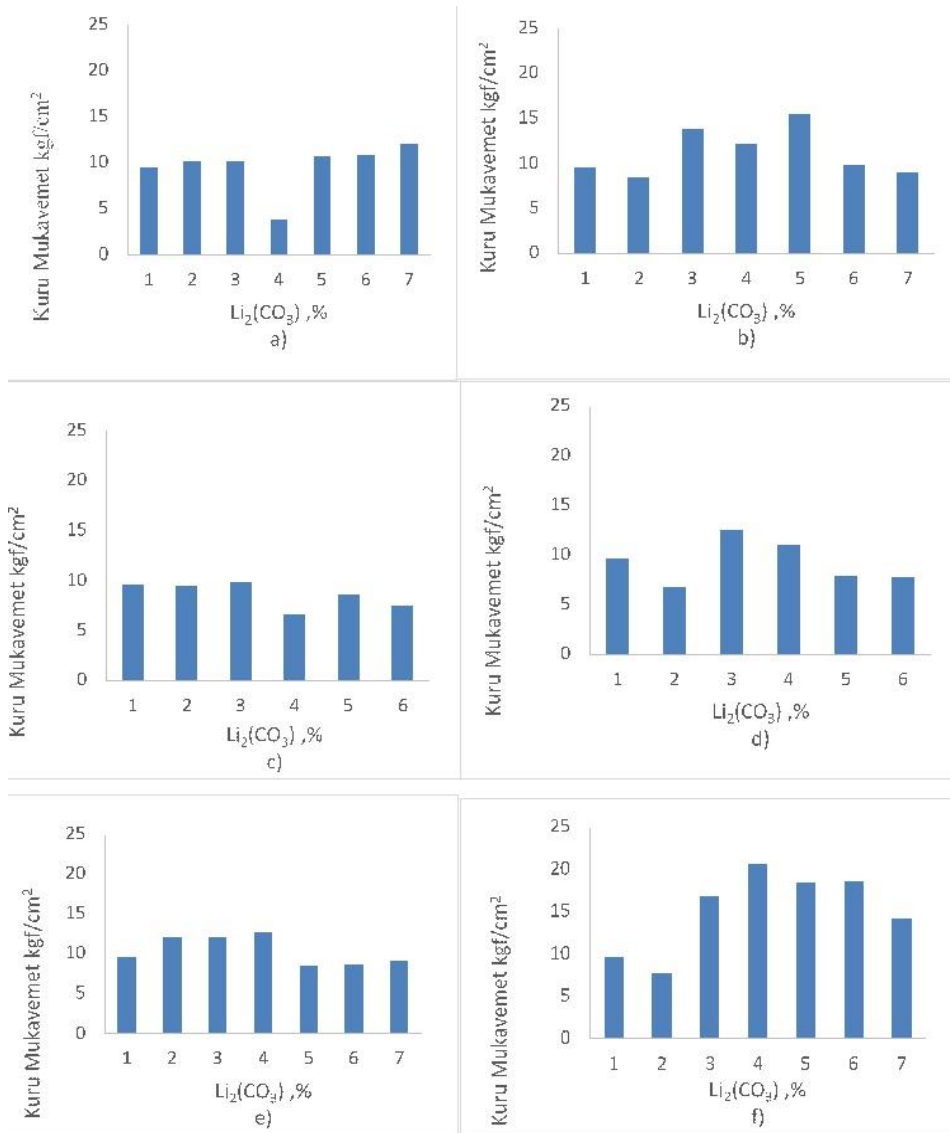
Konu ile ilgili yapılan bir çalışmada terrakotta bünyeye 3,99% B_2O_3 içeren boron atığı ilave edilmiştir. Boron atığının 20% miktarına kadar 1050 ve 1100 ⁰C'de yapılan pişirimlerde pişmiş mukavemet artışı sağladığı belirtilmiştir (Kurama ve ark., 2006)

Yapılan bir diğer çalışmada 20,12% B_2O_3 içeren boron atığı 0,6% B_2O_3 içerecek oranda kil bazlı bünyeye katılmış ve 900-950 ve 1000⁰C'de pişirilmişlerdir. Boron katkılı numunelerin pişmiş mukavemet değeri artan sıcaklıkla birlikte artmaktadır (Christogerou ve ark., 2010).

4.1.1. Sağlık Gereçleri Bünye Kuru Mukavemet- $Li_2(CO_3)$ Değişimi

0,1% ve 0,6% H_3BO_3 ilaveli reçetelerde artan $Li_2(CO_3)$ miktarı kuru mukavemetin sabit kalması veya azalması yönünde etki etmektedir. 0,3% H_3BO_3 'li reçetede 1,2% $Li_2(CO_3)$ miktarı en yüksek mukavemet değeri vermekte sonrasında artan $Li_2(CO_3)$ miktarı kuru mukavemeti azaltmaktadır. 0,9% H_3BO_3 reçetelerde $Li_2(CO_3)$ 'ın 0,1% ilavesi kuru mukavemeti düşürmekte; 0,3% $Li_2(CO_3)$ ilavesinde en yüksek mukavemet değerine ulaşılmaktadır. Sonrasında ise artan $Li_2(CO_3)$ miktarı kuru mukavemeti azaltmaktadır. 2% H_3BO_3 'li reçetede 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilavesinde reçetenin kuru mukavemeti düşmüş sonrasında 0,6%'ya kadar $Li_2(CO_3)$ ilavesinde kuru mukavemet değeri artmıştır. Bu reçeteye 1,2-2% aralığında $Li_2(CO_3)$ ilavesi yapıldığında kuru mukavemet değeri sırasıyla küçük bir azalma ve sonrası sabit kalma eğilimi göstermektedir. Aynı reçetede $Li_2(CO_3)$

miktarı 4% olduğunda kuru mukavemet azalmaktadır. Özellikle H_3BO_3 'in bağlayıcılık özelliği 2% H_3BO_3 miktarında kendini göstermektedir. Bu değerlerden çıkaracağımız sonuç düşük miktarda 0,1% ve 0,3% $Li_2(CO_3)$ ile düşük miktarda H_3BO_3 karışımı kuru mukavemet değerini fazla değiştirmemekte ve H_3BO_3 'in bağlayıcılık etkisi $Li_2(CO_3)$ 'ın özsüzlük özelliği ile dengelenmektedir. Bununla birlikte H_3BO_3 bünyedeki varlığı 2% olduğunda inorganik bağlayıcılık etkisini kuvvetli bir şekilde göstermekte ve yapıdaki mukavemet değeri standart reçetede olan $9,5 \text{ kgf/cm}^2$ 'den 34 no'lu reçete olan 2% $H_3BO_3+0,6\%$ $Li_2(CO_3)$ katkılı reçetede $26,64 \text{ kgf/cm}^2$ 'lere yani 180%'lere ulaşmaktadır. Bu durum Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Sağlık gereçleri bünyenin kuru mukavemet- $Li_2(CO_3)$ değişimi

Şekil 4.1.'de a,b,c,d,e ve f sırasıyla 0,1-0,3-0,6-0,9-1,2 ve 2% H_3BO_3 içeren

reçetelerin kuru mukavemet- $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ değişim grafiklerini göstermektedir.

4.1.2. Sağlık Gereçleri Bünyenin Pişmiş Mukavemet-Su Emme- $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ Değişimi

0,1% H_3BO_3 'li reçetelerde su emme miktarı, artan $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ ile birlikte H_3BO_3 ilavesinin daha fazla olduğu diğer reçetelere kıyasla daha az azalmaktadır. 0,3% H_3BO_3 'li reçetede artan $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ miktarı ile su emmede daha hızlı bir düşüş olmaktadır. Yani artan H_3BO_3 miktarı $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ 'ın ergiticilik özelliğini arttırmakta veya H_3BO_3 kendi ergiticilik özelliği baskın olmaktadır. 1,2% ve 2% H_3BO_3 miktarlarında $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ katkısının 0,1% olduğu ilk reçetede su emme değeri çok hızlı bir şekilde düşmektedir; sonrası $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ ilavelerinde su emme değeri önce daha da azalmış ve 2-4% $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ aralığında artış eğilimi göstermektedir.

1,2% ve 2% H_3BO_3 'li reçetelerde artan $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ ile birlikte su emmede çok hızlı bir düşüş vardır. Genel olarak tüm H_3BO_3 reçetelerde artan $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ ile birlikte su emme değerlerinde bir azalma gözlenmektedir. Su emmedeki en büyük azalma 32 no'lu olan 2% H_3BO_3 + 0,1% $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ ilaveli reçetede görülmüş; su emme 2,03%'ten 0,38%'e düşmüştür.

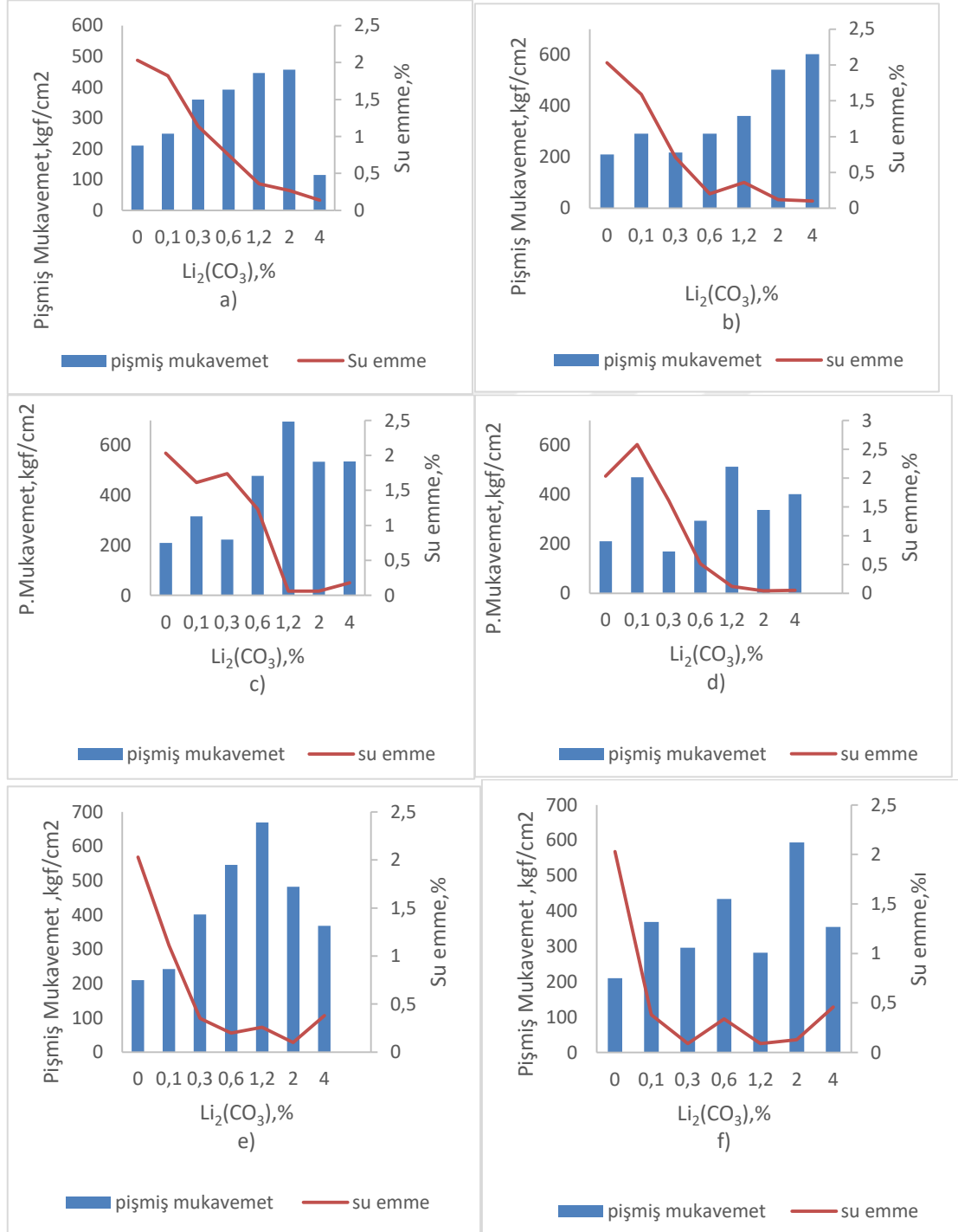
Somany ve ark. (2014)'te yaptığı bir çalışmada 0,4-0,5ağ.% üleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) vitrifiye karoya ilave edilmiş ve su emme değerinde 2,5%'tan 1,7%'ye ulaşılmıştır. $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ varlığının etkili bir şekilde sinterlemeyi hızlandırdığından bahsedilmiştir (Somany ve ark., qualicer'14).

Bhardwaj ve ark.(2016)'ta yaptıkları bir araştırmada $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ 1-2-3 ağ.% olarak sağlık gereçleri bünyesinde kullanmışlardır. 1150⁰C'de reçetelerin su emmelerinde artış görülürken, 1200⁰C'de pişen reçetelerde su emmelerde azalma görülmektedir (Bhardwaj ve ark., 2016).

1-2-3% Borik asit ilaveli duvar karoları pişirim sıcaklığı 1145⁰C olan fırında 35 dakikada pişirilmiştir. Artan borik asit miktarıyla su emme değeri 18%'den 16,6%'lara düşmektedir (Cengiz ve Kara, Özel sayı).

H_3BO_3 'li bünyede $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ varlığı sinterleşmeyi artırıyor, su emme miktarını hızlı bir şekilde düşürüp yapının mukavemet değerinde artışlar sağlıyor. 0,1% H_3BO_3 'li reçetede artan $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ ile birlikte su emme değerinde azalma olurken mukavemet değerinde 2% $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ miktarına kadar artma, sonrası ilavede su emme değeri daha da azalmasına karşılık mukavemet değerinde düşme göze çarpmaktadır. 0,3% H_3BO_3 'li reçetede artan $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ miktarı ile birlikte pişmiş mukavemet değeri 0,3% $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$

içeriğinden sonra artarken, $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ 0,6 %'lara ulaştığında su emme değeri 0,2% olan bir değere ulaşmıştır. 0,6% H_3BO_3 içeren reçetede, $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ 1,2% değerine ulaştığında reçete en yüksek mukavemet değerine ulaşmaktadır.



Şekil 4.2. Sağlık gereçleri bünyenin pişmiş mukavemet-su emme- $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ değişimi

Şekil 4.2.'de a,b,c,d,e ve f'de sırasıyla 0,1-0,3-0,6-0,9-1,2 ve 2% H_3BO_3 içeren reçetelerin pişmiş mukavemet- $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ -su emme değerlerini göstermektedir.

Mukavemetteki artışın sadece por miktarındaki azalıştan değil mikroyapısal ve kompozisyonel değişimden kaynaklandığı düşünülmektedir.

1,2 ve 2% H_3BO_3 'li reçetelerde $Li_2(CO_3)$ 'ın miktarı 1,2%'lere ulaştığında maksimum mukavemet değerine ulaşıyor. 1,2 ve 2 % H_3BO_3 'li reçetede pişmiş mukavemette, 1,2% $Li_2(CO_3)$ miktarından sonra azalış olmaktadır. 2% H_3BO_3 'li reçetede artan $Li_2(CO_3)$ miktarında önce su emme değeri çok hızlı bir şekilde 2%'lerden 0,3%'lere düşmüştür. Burada hızlı bir şekilde düşük viskoziteli sıvı faz oluşumun ve bunun bünyedeki porları doldurmasından bahsedebiliriz. Sonrası $Li_2(CO_3)$ artışı mukavemet ve su emmede artış ve azalışlara neden olmaktadır. Burada yeni oluşmakta olan bir mikroyapıya geçişin düşük sıcaklık ve/veya kısa zaman gibi faktörler tarafından sınırlandırıldığı, oluşumunun tamamlanamadığı sonucuna varabiliriz.

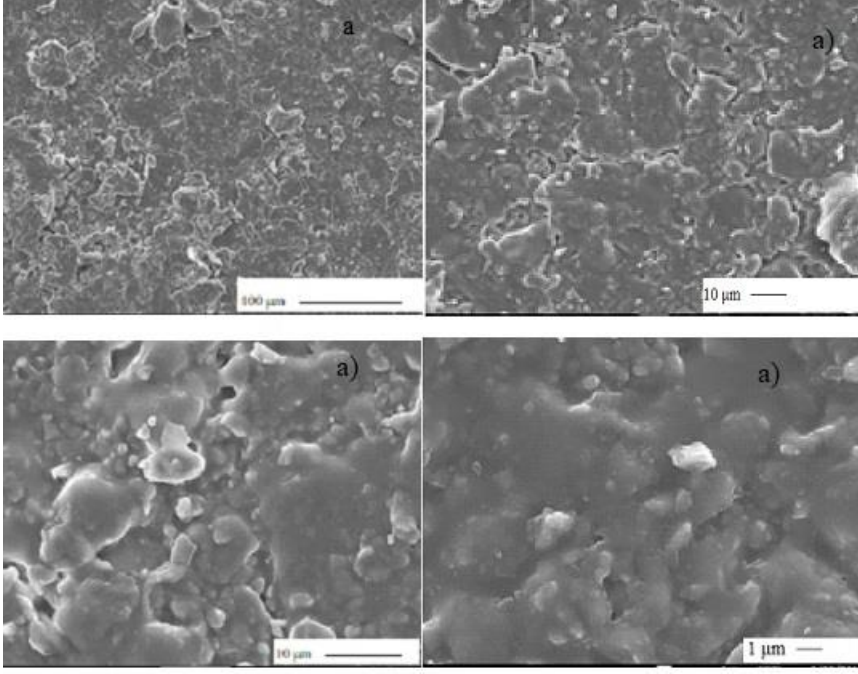
Yapılan çalışmada vitrifiye bünyeye 0,4-0,5% üleksit ($Na_2O.2CaO.5B_2O_3.nH_2O$) katıldığında pişmiş mukavemette 349 kgf/cm^2 den 390 kgf/cm^2 'lere ulaşılmıştır (Somany ve ark., qualicer 2014). Yaptığımız çalışmada pişmiş mukavemet artışı 0,6% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete çamurunda 210 kgf/cm^2 'den $695,6 \text{ kgf/cm}^2$ değerine ulaşarak 230 %'luk bir pişmiş mukavemet artışı sağlamıştır. Bu durum Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.

4.1.3. Taramalı Elektron Mikroskobu Mikroyapı Görüntüleri

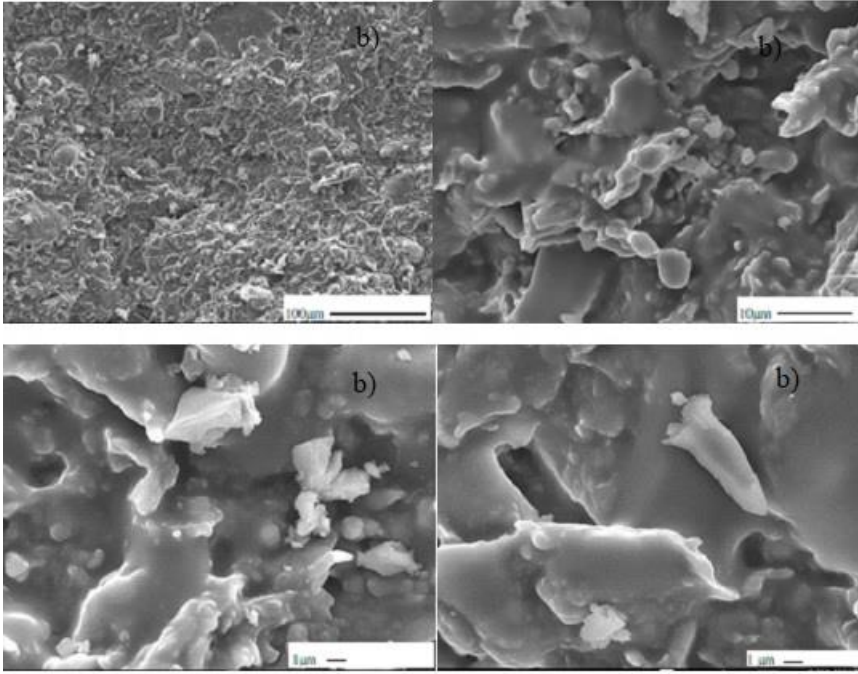
Şekil 4.3,4.4,4.5,4.6,4.7,4.8 ve 4.9'da sırasıyla a,b,c,d,e,f,g kodlamasıyla yine sırasıyla 1 (std), 2 (0,1% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete), 7 (0,1% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete), 17 (0,6% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete), 29 (1,2% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete) ve 32 (2% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete) ve 37 (2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete) no'lu reçetelerin SEM görüntüleri verilmiştir.

1 numaralı yani hiçbir ilavenin olmadığı standart reçetede taneler ve taneler arası porlar kolaylıkla görülebilmektedir. Buradan sinterleme oranının düşük olduğu ve sinterlemeyi oluşturacak olan sıvı fazın az olduğu ve viskozitesinin yüksek olduğu, tam bir sinterleme için yeterli olmadığı sonucuna varabiliriz. 2 no'lu 0,1% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli sağlık gereçleri reçetesine baktığımızda sinterlemenin az da olsa arttığı ama porları dolduracak kadar bünyede oluşmadığı gözlenmektedir. 0,1% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ içeren 7 no'lu reçetede taneler görülmemekte ve yüksek bir matriks camsı fazın varlığı mevcuttur; nitekim su emme değerinin düşüklüğü de buna işarettir. Mukavemet değerinin düşük olması camsı faz dışında kristal fazların oluşmaması yani mikro yapıdan dolayıdır. En yüksek mukavemetin olduğu 17 no'lu reçete 0,6% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ içermekte ve sinterleşmiş bir yapı sergilemektedir; oluşan camsı fazın homojen ve dengeli

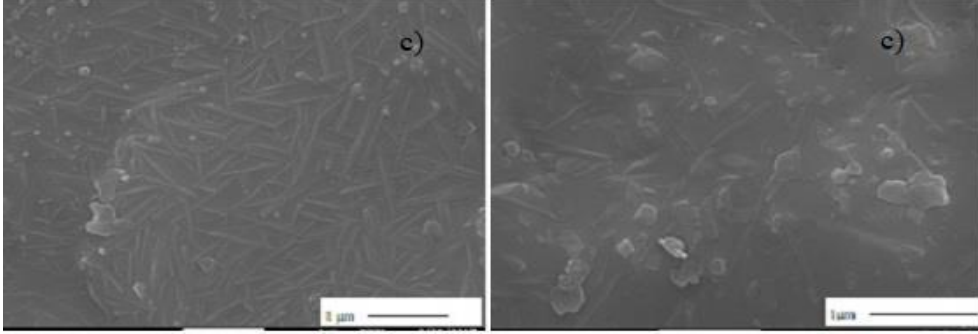
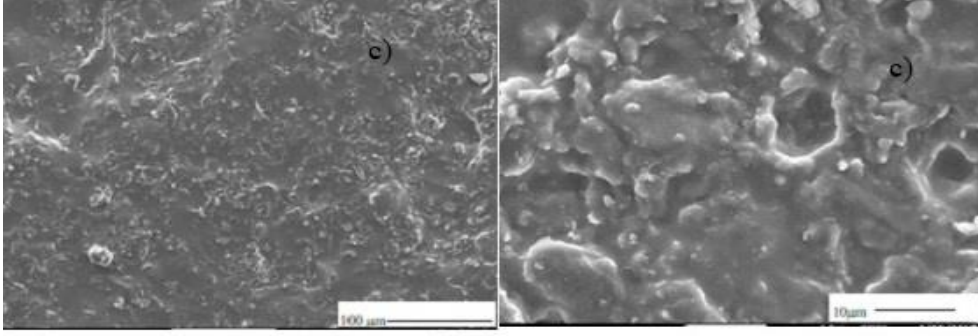
dağılımı söz konusudur. 29 no'lu vitrifiye bünye reçetesi olan 1,2% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete 669kgf/cm^2 ile bir diğer yüksek mukavemet gösteren reçetedir. Bu numunenin SEM görüntülerinde camsı matriks içinde çok sayıda ve homojen olarak bünyeye dağılmış ikincil müllit kristalleri göze çarpmaktadır. Porselen bünyelerde ham maddeler, proses, faz dönüşümü ve mekanik davranışlar üzerine yapılan bir çalışmada mekanik özelliklerin (mukavemet artışının) oluşmasında müllit hipotezinden bahsedilmiş ve camsı bünye içindeki müllit kristallerinin varlığının mukavemeti arttırdığından bahsedilmiştir (Carty ve Senapati,1998; Zoellner,1908; Sane ve Cook,1951; Mattyasovszyk-Zsolnay L.,1957). Porselen karolar üzerine yapılan bir başka araştırmaya göre porselende cam matriksin içinde müllitin varlığı mukavemet arttırıcı etki yapmaktadır. Bünye içindeki kaolin miktarı arttıkça pişmiş karoda müllit miktarı artmakta ve mukavemette 40%'lara varan artış sağlamaktadır (Vilches, 2002). 2% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ içeren 32 no'lu ve 37 no'lu 2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçetede yüksek bir camlaşma vardır. Aynı zamanda 37 no'lu reçetede porların 32 no'ya göre daha fazla olduğu göze çarpmaktadır. Yapılan bir çalışmada Li_2O 'in varlığının 1,5%'i geçmesi halinde bünye içinde şişme gözlenmekte yani por miktarı artmış ve bunun sonucunda yoğunluk azalması gözlenmiştir (Carus ve Bragança,2013). Sağlık gereçleri bünyede yapılan bir başka çalışmada Li_2O 'in 2%'yi geçmesinin şişme yarattığından bahsedilmiştir (Bahrdwaj ve ark.,2016). 0,1% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ içeren 7 no'lu reçetede müllit kristalleri görülmektedir. 1,2% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ içeren 29 no'lu reçetede müllitizasyon reaksiyonları gerçekleşmiş ve camsı matriks içinde ikincil müllit kristalleri oluşmuştur. 669 kg/cm^2 ile en yüksek pişmiş mukavemet sergileyen reçetelerden biri de 29 no'lu reçetedir (Şekil 4.3). Literatüre göre küçük lityum iyonları silikat gibi sıvı faz ortamlarında yüksek difüzyon sabitine sahip ve bu da vitrifikasyonun kolaylaşmasını sağlamaktadır (Carus ve Bragança, 2013; Navarro, 1991).



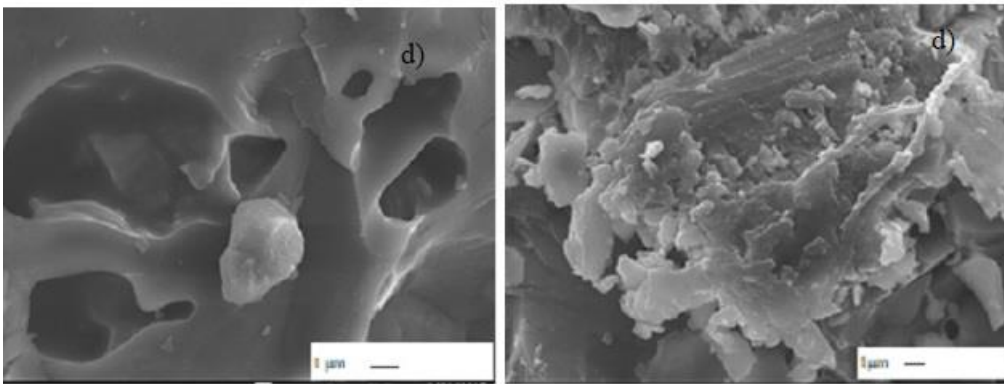
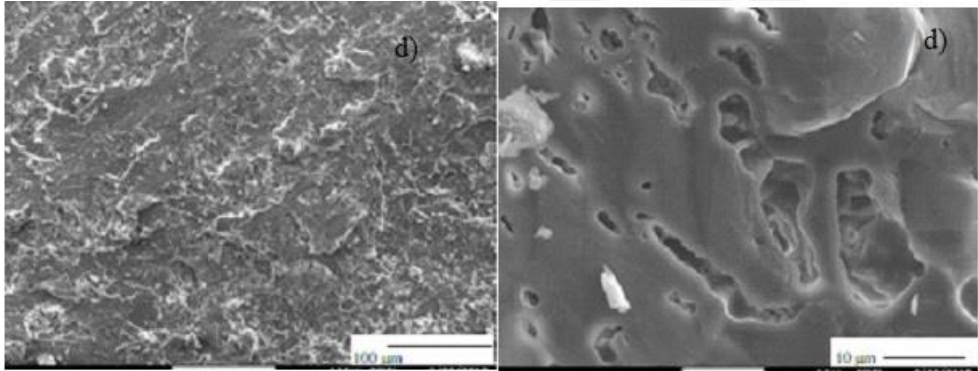
Şekil 4.3. Sağlık gereçleri bünye reçetelerinin SEM görüntüleri



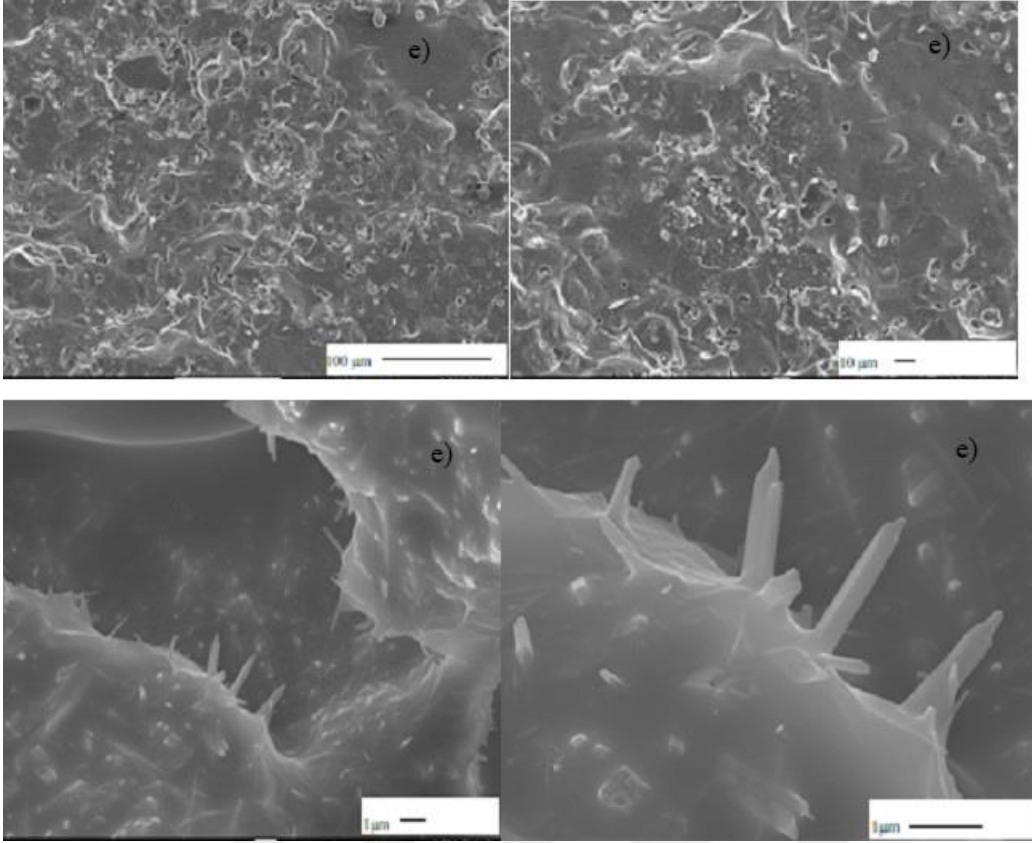
Şekil 4.4. Sağlık gereçleri bünye reçetelerinin SEM görüntüleri



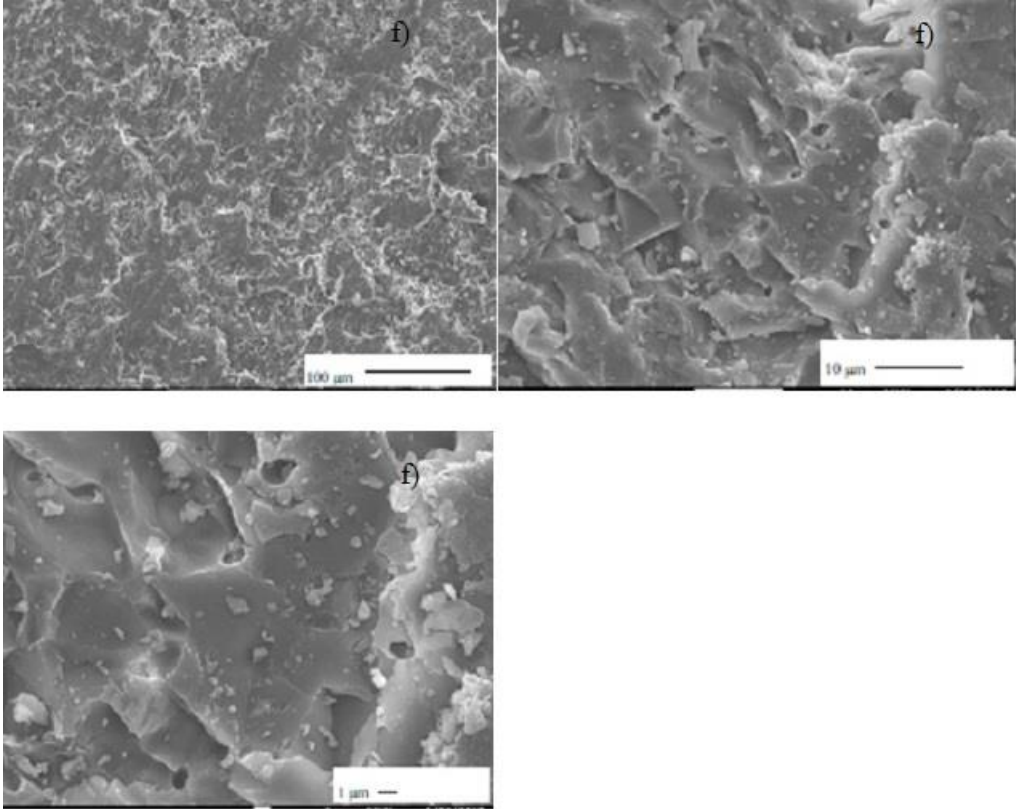
Şekil 4.5. Sağlık gereçleri bünye reçetelerinin SEM görüntüleri



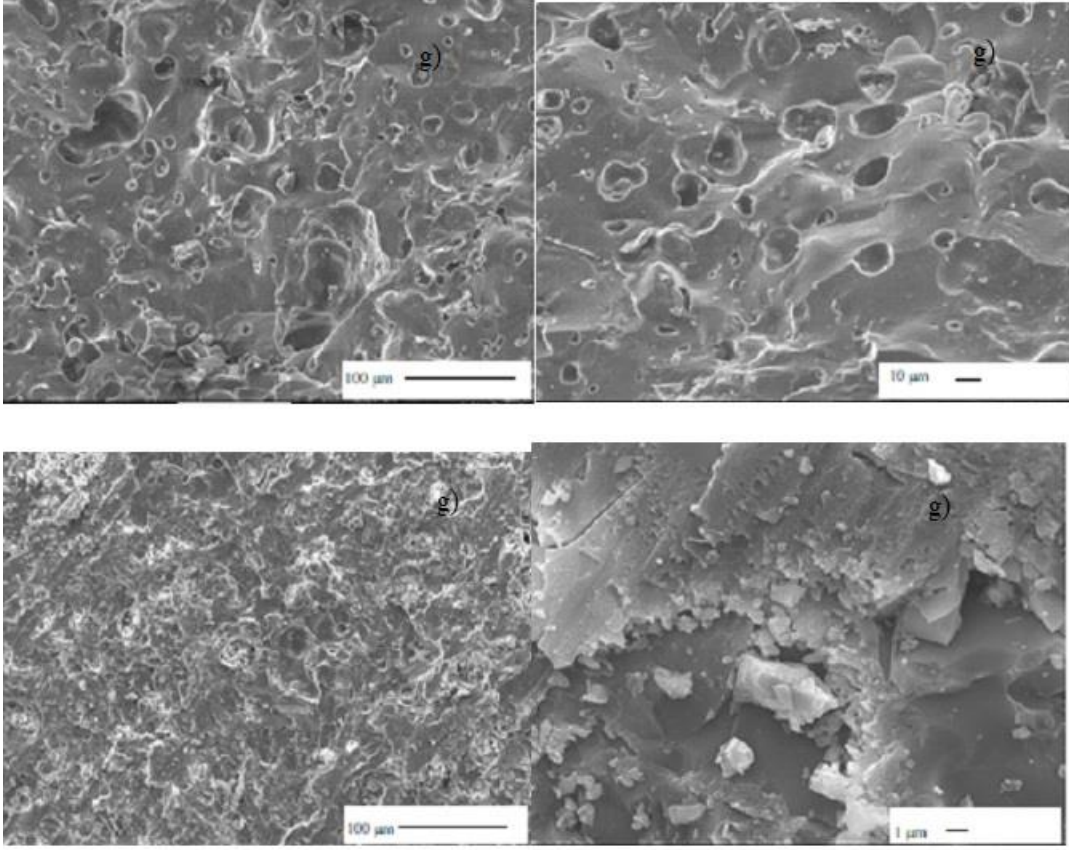
Şekil 4.6. Sağlık gereçleri bünye reçetelerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.7. Sağlık gereçleri bünye reçetelerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.8. Sağlık gereçleri bünye reçetelerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.9. Sağlık gereçleri bünye reçetelerinin SEM görüntüleri

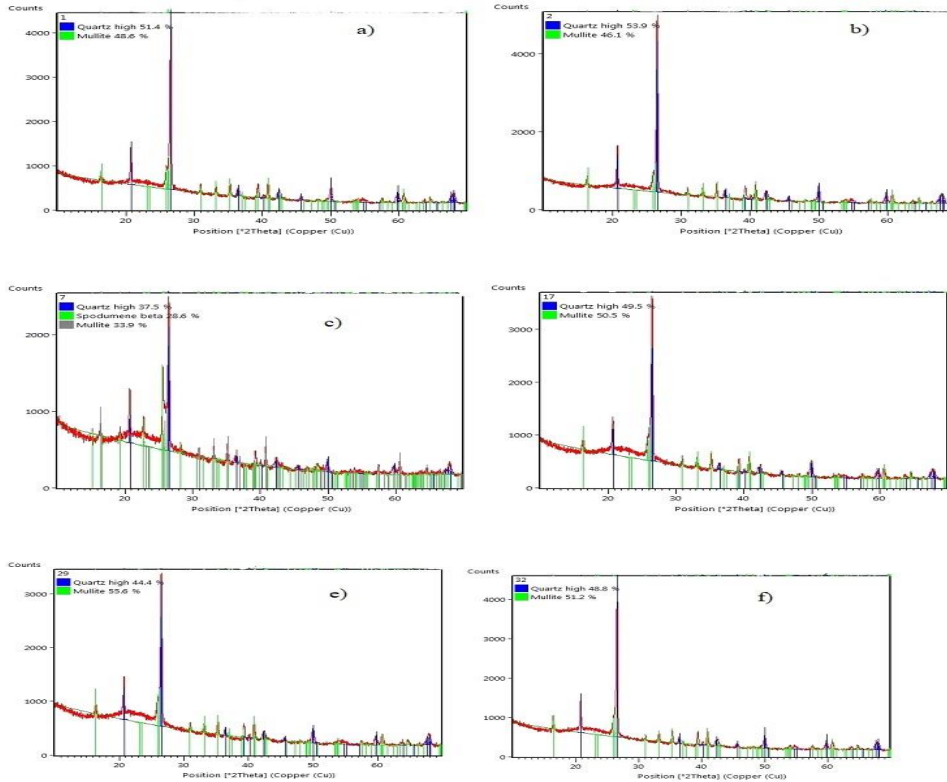
4.1.4. X-Işını Data Analizleri

Şekil 4.10 ve 4.11’de sağlık gereçleri bünye reçetelerinin XRD grafikleri a,b,c,d,e,f ve g olmak üzere sırasıyla 1(std), 2 (0,1% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli), 7 (0,1% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli), 17 (0,6% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ ilaveli), 29 (1,2% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ ilaveli), 32 (2% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli) ve 37 (2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli) no’lu reçeteleri göstermektedir.

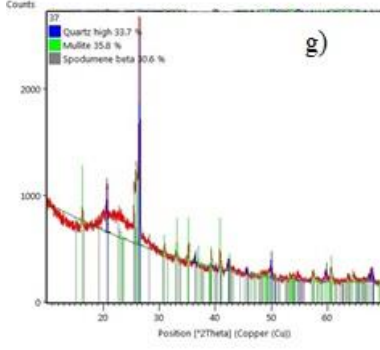
Seramik bünye içinde lityum miktarı arttığında spodümen oluşmaktadır. Camsı fazdaki aktif lityum elementi silikat camsı faz ve içerisindeki Al_2O_3 ile spodümen oluşturmak üzere reaksiyona girmektedir. Bunu 7 ve 37 no’lu reçetelerde görebilmekteyiz. Her iki reçetede $Li_2(CO_3)$ miktarı 4 ağırlık % ile diğer reçetelere göre en yüksek miktardadır. Her iki reçetede spodümen görülmektedir. İkisi arasında bir mukayese yaptığımızda artan borik asit miktarının hem spodümen hem müllit miktarını arttırdığını ve serbest kuvars miktarını da kuvarsin çözünürlüğünü artırarak azalttığını söyleyebiliriz. Konu ile ilgili porselen bünyelerde Li_2O ’in ergitme davranışıyla ilgili yapılan bir çalışmada $Li_2(CO_3)$ ’ın 5 ağırlık % ilavesi ve sonrası artan ilavelerinde lityum alümina silikat fazına XRD diagramında rastlanmıştır (Tulyaganov ve ark.,2006). Sinterlemenin bir ölçüsü olan mukavemet

artışında 17 ve 29 no'lu reçetelerde serbest kuvarsın miktarının görece az yani matriks yapıda kuvarsın çözünürlüğünün fazla ve sonuç olarak serbest kuvarsın azlığından dolayı mikro çatlak oluşmamasına bağlayabiliriz. Bu da oluşan sıvı fazın erken sıcaklıklarda olduğu ve viskozite değerinin diğer reçetelerde oluşan sıvı faza göre daha düşük olduğunu gösterir. Böylece düşük viskoziteli aktif sıvı faz kuvarsın çözünürlüğünü arttırmıştır. Aynı zamanda müllit miktarında artmıştır. Kuvars miktarındaki azlık ve müllit miktarındaki artış mukavemet artışın kaynağıdır. Konu ile ilgili yapılan bir çalışmada müllit miktarındaki artışın porselen karolarında mukavemet artışını sağladığı saptanmıştır (Vilches,2002). 2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ katkılı reçete olan 37 no'lu reçetede spodümen artışı gözlenmektedir. Viskozitenin en düşük olduğu bu yapıda 7 no'lu 0,1% H_3BO_3 +4% $Li_2(CO_3)$ bünyeye göre serbest kuvars miktarı azalmış olup müllit miktarında artış vardır. Buradan düşük viskoziteli sıvı faz veya ortamın müllit reaksiyonlarının oluşması için önemli olduğu sonucuna varabiliriz.

Yapılan bir çalışmada 0,3% H_3BO_3 + 1% $Li_2(CO_3)$ ve 0,6% H_3BO_3 + 1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli yer karosu bünye 1190°C'de 40 dakika sürekli üretim yapan sanayi fırınında pişirilmiş ve burada da XRD grafiklerinde müllit piki standart bünyeye göre artış göstermiştir (Elmas ve Büyükçingil, 2016).



Şekil 4.10. Sağlık gereçleri bünye reçetelerinin XRD analizleri



Şekil 4.11. Sağlık gereçleri bünye reçelerinin XRD analizleri

4.1.5. Optik Dilatometre Grafikleri

Şekil 4.12,4.13,4.14 ve 4.15'te sağlık gereçleri bünye reçetelerinin optik dilatometre grafikleri a,b,c,d,ef ve g olmak üzere kodlanarak sırasıyla 1(std), 2 (0,1% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli), 7 (0,1% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli), 17 (0,6% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ ilaveli), 29 (1,2% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ ilaveli), 32 (2% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli) ve 37 (2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli) no'lu reçeteleri göstermektedir.

Standart massenin sinterleme başlangıç sıcaklığı $964^{\circ}C$ iken 2 numaralı yani 0,1 ağırlık % H_3BO_3 + 0,1 ağırlık % $Li_2(CO_3)$ ilave edilmiş massede bu sıcaklık $970^{\circ}C$ 'dir.

Moreno ve ark.(2000)'de yaptığı bir çalışmada, ağırlıkça 0,5 ve 1% H_3BO_3 ilavesi porselen karo bünyeye yapılmış ve $1198^{\circ}C$ olan standart bünyenin olgunlaşma sıcaklığı sırasıyla $1183^{\circ}C$ ve $1170^{\circ}C$ 'ye düşürülmüştür. Yapılan ilavelerle çalışma sıcaklığının sırasıyla $15^{\circ}C$ ve $28^{\circ}C$ düşürüldüğü saptanmıştır (Moreno ve ark., qualicer2000).

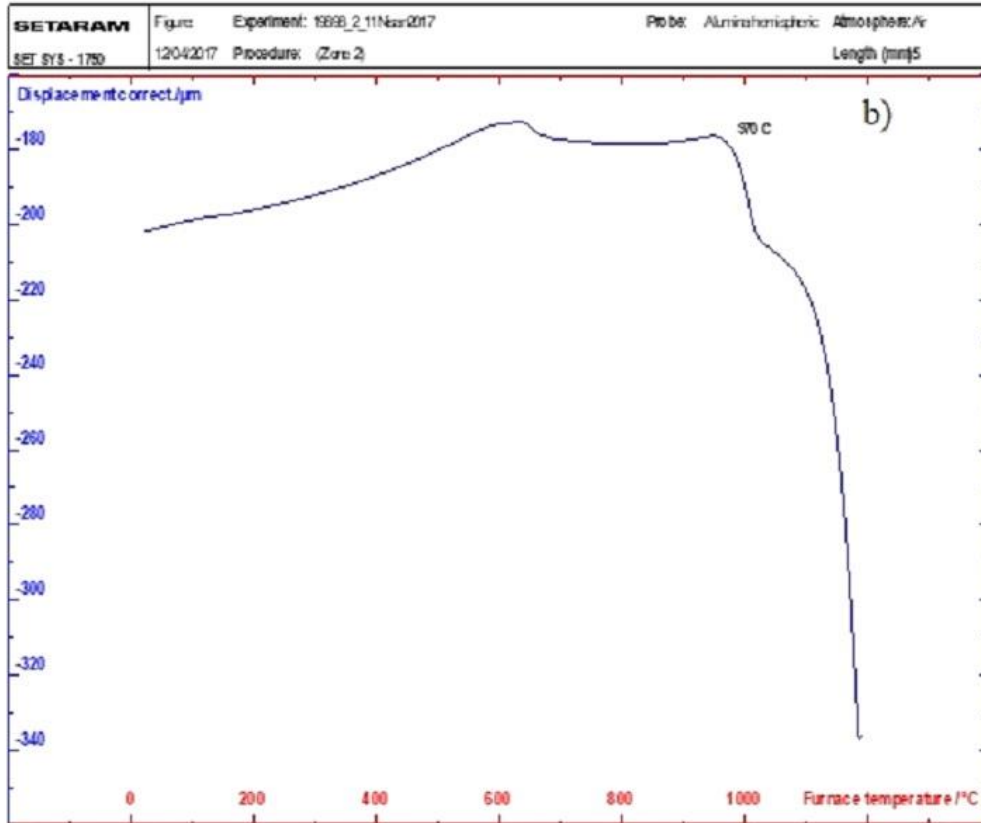
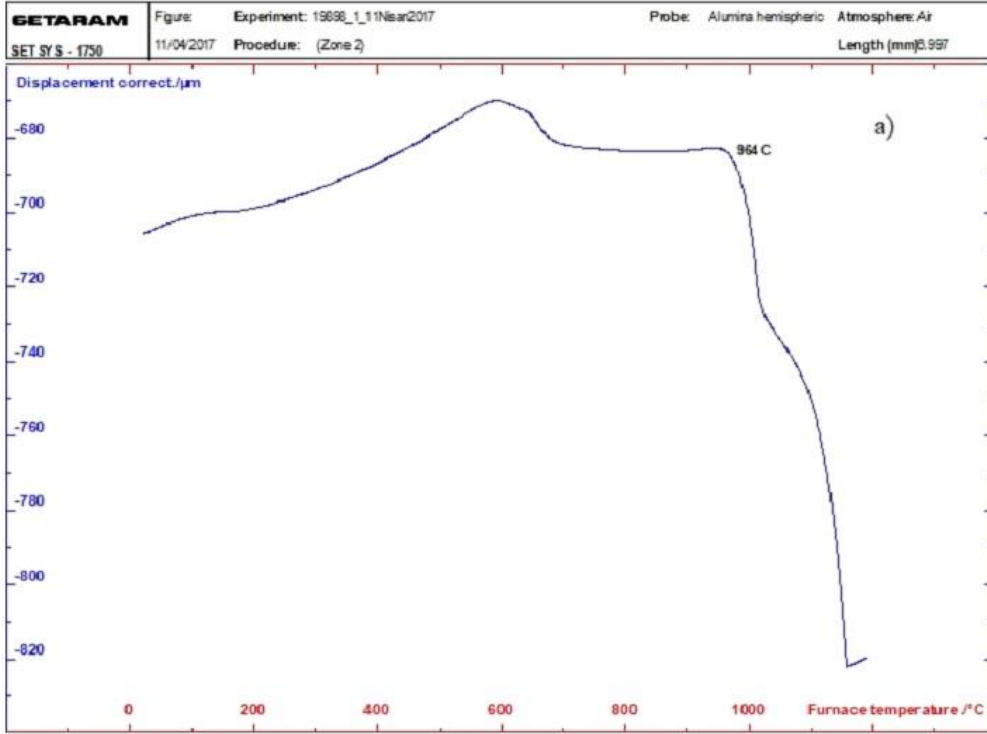
$Li_2(CO_3)$ 'ın tek başına yüksek miktarı sinterleme başlangıç sıcaklığına etki etmemiştir. 0,1 ağırlık % H_3BO_3 + 4 ağırlık % $Li_2(CO_3)$ içeren 7 no'lu reçete başlangıç sıcaklığı 1 no'lu standart masseye yakındır. 32 no'lu 2 ağırlık % H_3BO_3 + 0,1 ağırlık % $Li_2(CO_3)$ reçetede sinterleme başlangıç sıcaklığı $920^{\circ}C$ 'dir. H_3BO_3 ve $Li_2(CO_3)$ miktarının yüksek olduğu 37 no'lu reçete olan 2 ağırlık % H_3BO_3 + 4 ağırlık % $Li_2(CO_3)$ katkılı bünyede sinterleme $946^{\circ}C$ 'de başlamaktadır. 17 no'lu reçete 0,6 ağırlık % H_3BO_3 + 1,2 ağırlık % $Li_2(CO_3)$ içeren reçete $923^{\circ}C$ 'de sinterleme başlangıç sıcaklığı göstermiştir. $Li_2(CO_3)$ 'ın 1,2 ağırlık % olan varlığı, sıvı fazın daha düşük sıcaklıklarda oluşmasını sağlamış ve camsı fazın viskozitesini düşürmüştür. 29 no'lu reçete olan 1,2 ağırlık % H_3BO_3 + 1,2 ağırlık % $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete $884^{\circ}C$ 'de sinterleme başlangıç sıcaklığı göstermiştir. Yani 0,6 ağırlık % artan H_3BO_3 miktarı sinterleme başlangıç sıcaklığını $923^{\circ}C$ 'den $884^{\circ}C$ 'ye çekmiştir. $39^{\circ}C$ 'e olan sıcaklıktaki bu düşme miktarı H_3BO_3 varlığının sinterleme sıcaklığını düşürmede etkisini göstermektedir ve gaz sarfiyatının düşürülmesi açısından önemlidir. Bu bünyenin sinterleme başlangıç sıcaklığı

standart bünyeye göre 80 °C daha düşüktür.

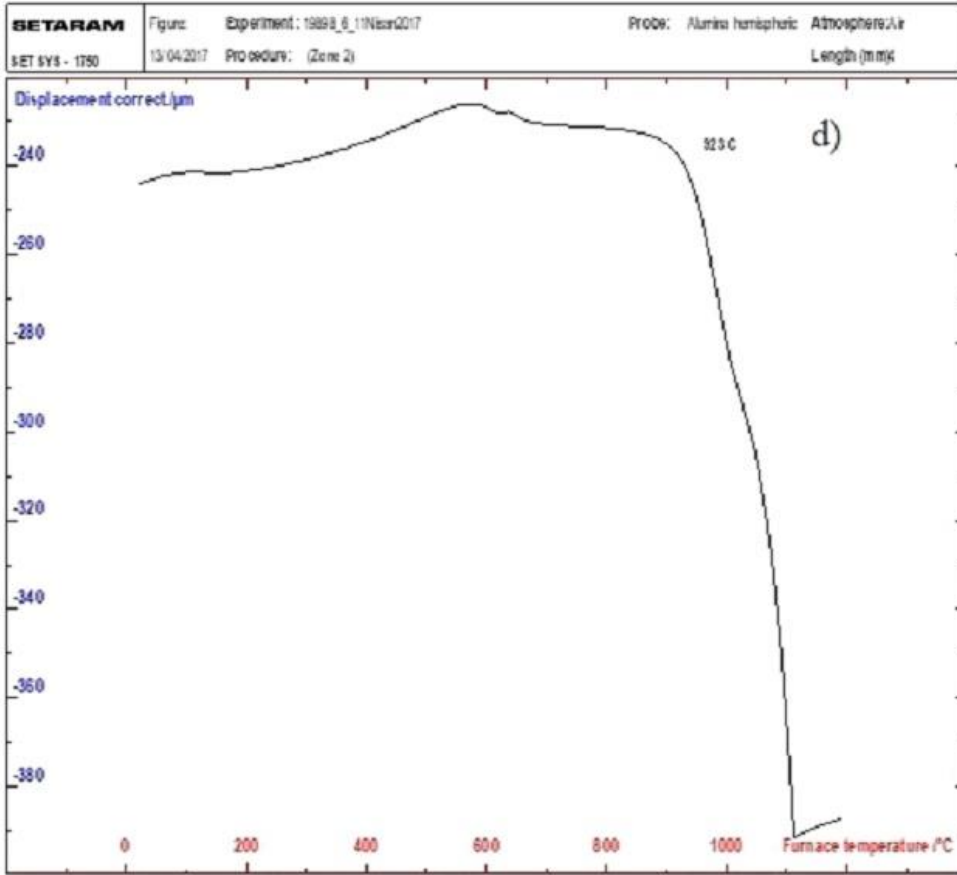
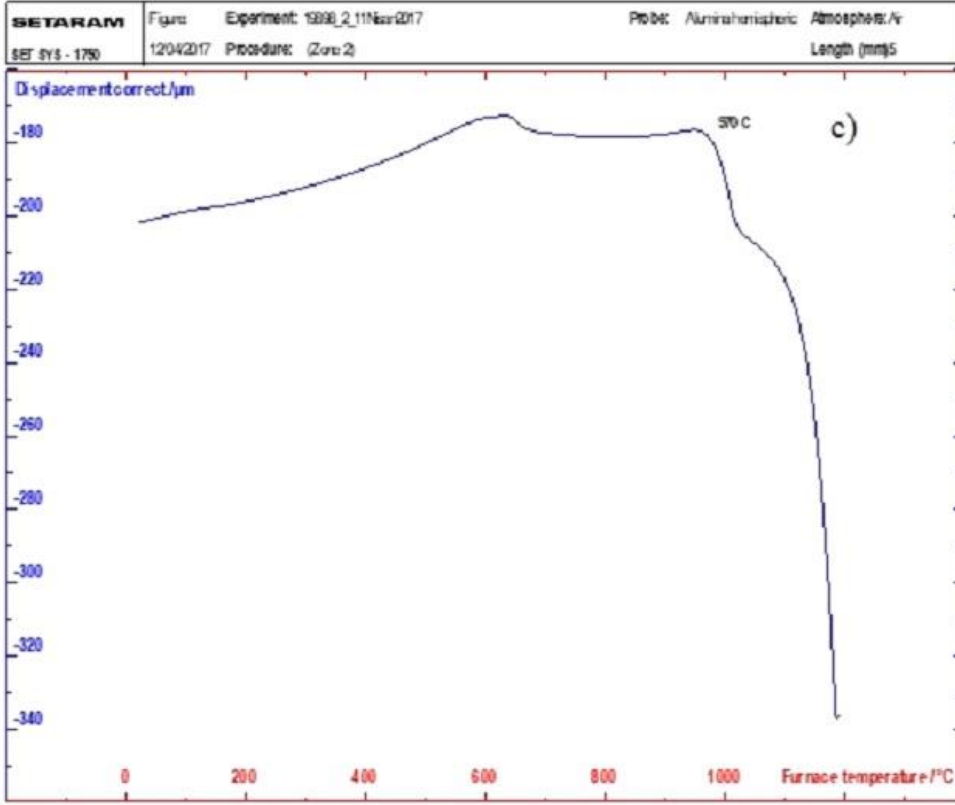
Standart vitrifiye çamuruna 0,9% H₃BO₃ ilavesi sinterleme başlangıç sıcaklığını 1080°C'den 1043°C'ye düşürmüştür. Pişme çekme değeri standart vitrifiye massenin 1250 °C'de 2.6% iken 0,9% H₃BO₃ ilavesinde 4,3%'tür (Elmas, 2009, tez).

Vitrifiye bünyeye 1- 2- 3 ağırlık % Li₂(CO₃) ilavesi yapılmıştır. Li₂(CO₃)'ın ürün içinde şişme yarattığı için kullanımının 2%'lere kadar mümkün olduğu saptanmıştır. Vitrifiye bünyenin pişirim sıcaklığı 50 °C civarı düşürülmüştür (Bahrdwaj ve ark., 2016).

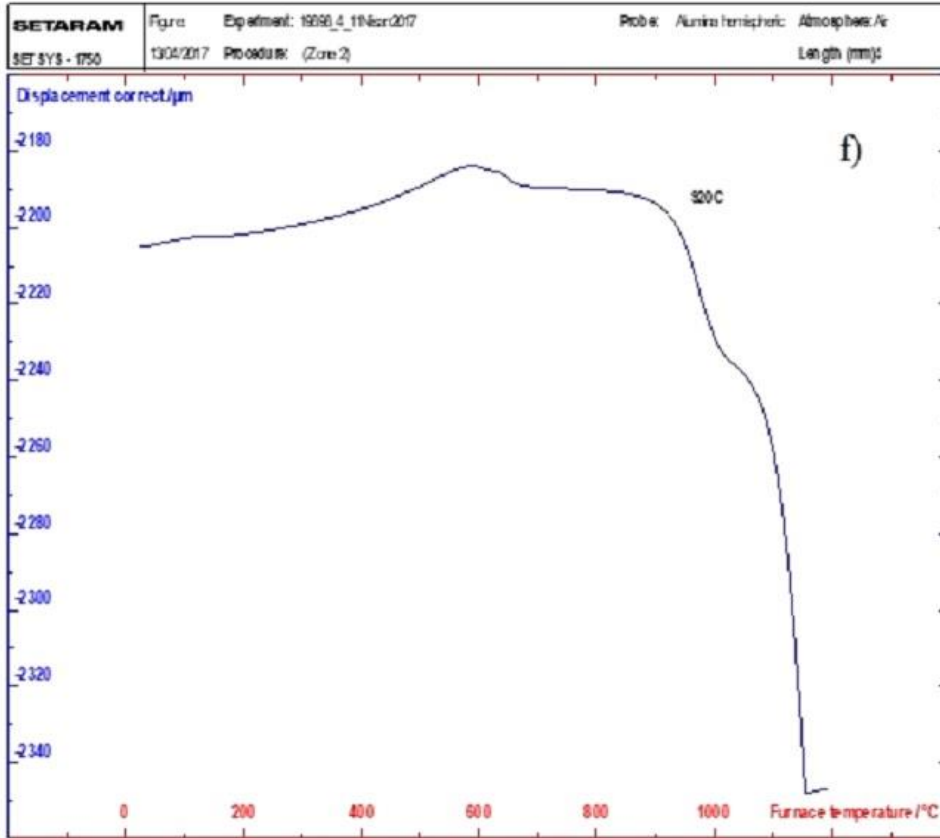
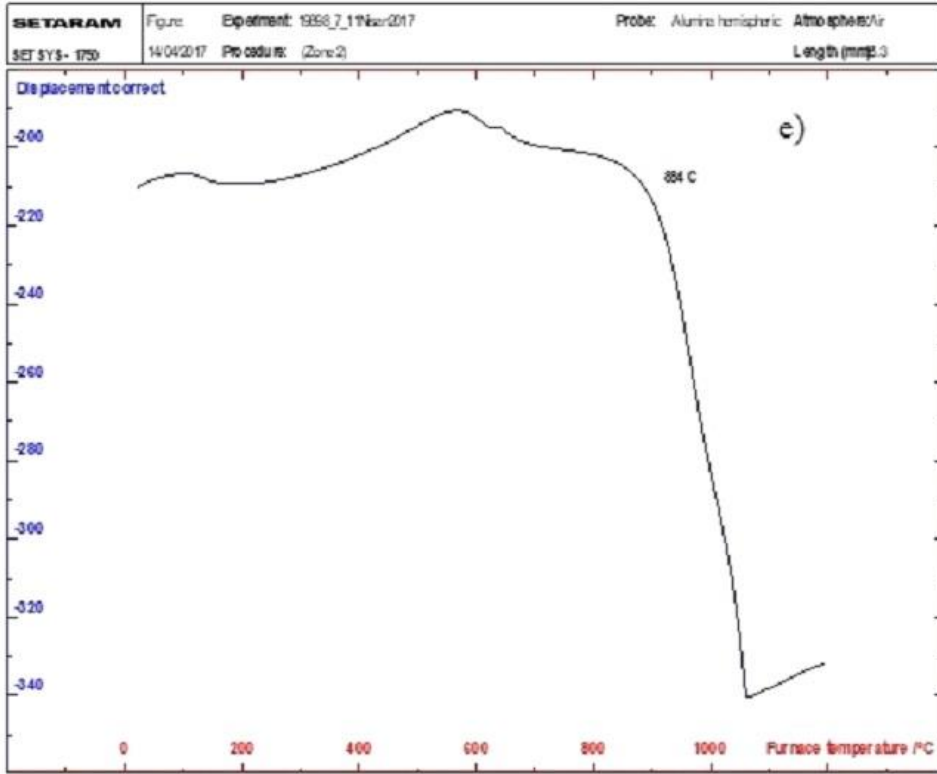
Yer karosu bünyede yapılan çalışmada 1190°C maksimum sıcaklıkta 40 dakikada 84 metrelik sürekli üretim sanayi tipi fırında pişirilmiştir. 0,3% H₃BO₃ + 1% Li₂(CO₃) ilavesinde pişirim sıcaklığının 1195°C'den 1151°C'ye düştüğü gözlenmiştir (Elmas ve Büyükçingil, 2016).



Şekil 4.12. Sağlık gereçleri bünye optik dilatometre grafikleri



Şekil 4.13. Sağlık gereçleri bünye optik dilatometre grafikleri



Şekil 4.14. Sağlık gereçleri bünye optik dilatometre grafikleri



Şekil 4.15. Sağlık gereçleri bünye optik dilatometre grafiği

4.2. Duvar Karosu

4.2.1. D.K. Kuru Mukavemet, Pişmiş Mukavemet, Su Emme, Pişme Küçülme Değerleri

Duvar karosunun (D.K) kuru mukavemet, pişmiş mukavemet, su emme ve pişmiş çekme değerleri Çizelge 4.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2.D.K. bünye reçetelerinin k. ve p.mukavemet, su emme ve p.küçülme değerleri

No	Kuru mukavemet (kgf/cm ²)	Pişmiş mukavemet (kgf/cm ²)	Su emme (ağ.%)	Pişme Küçülmesi (%)	No	Kuru mukavemet (kgf/cm ²)	Pişmiş mukavemet (kgf/cm ²)	Su emme (ağ.%)	Pişme Küçülmesi (%)
1	4,01	184,94	23,62	0,69	20	0,96	345,23	15,84	4,34
2	1,01	336,20	18,62	3,84	21	3,03	364,41	12,51	5,93
3	2,07	314,36	19,23	2,19	22	1,64	136,96	6,84	8,11
4	2,62	206,30	16,59	2,53	23	2,76	396,31	0,29	10,53
5	2,46	385,22	5,50	8,15	24	2,95	190,70	0,95	9,30
6	2,81	396,31	0,13	10,69	25	2,68	345,23	0,73	8,65
7	2,95	271,06	0,19	9,23	26	2,35	159,37	13,99	4,46
8	3,38	334,97	19,49	1,61	27	1,61	261,28	11,07	6,50
9	3,85	336,20	14,37	4,19	28	2,37	374,60	5,81	10,07
10	2,92	345,23	13,31	5,07	29	3,99	396,31	0,51	10,69
11	3,60	407,88	0	11,19	30	3,06	374,60	0,16	10,23
12	4,42	396,31	0	10,46	31	2,92	193,17	0,28	7,92
13	4,91	215,45	0,13	9,23	32	3,77	364,90	6,50	8,38
14	2,37	245,42	18	2,84	33	3,58	288,72	6,16	8,23
15	3,25	247,72	19,79	1,46	34	5,24	214,44	5,12	8,46
16	3	354,62	11,12	6,23	35	6,47	364,41	0,17	10,07
17	3,85	407,88	0,10	10,61	36	3,60	268,96	0	10,88
18	3,93	385,22	0,36	10,26	37	3,93	345,23	0,14	10,15
19	3	350,89	0,47	8,73					

Standart reçete olan 1 no'lu reçetenin kuru mukavemet değeri $4,01 \text{ kgf/cm}^2$ iken, en yüksek kuru mukavemet değeri $6,47 \text{ kgf/cm}^2$ ile borik asit miktarının en fazla olduğu seride bulunan 35 no'lu reçete olan $2\% \text{ H}_3\text{BO}_3 + 1,2\% \text{ Li}_2(\text{CO}_3)$ ilaveli reçetede gözlenmiştir. En düşük kuru mukavemet değeri $1,01 \text{ kgf/cm}^2$ değeriyle borik asit miktarının en az olduğu 2 no'lu reçete olan $0,1\% \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0,1\% \text{ Li}_2(\text{CO}_3)$ ilaveli reçetede saptanmıştır.

Standart reçete olan 1 no'lu reçetenin pişmiş mukavemet değeri $184,97 \text{ kgf/cm}^2$ iken en yüksek pişmiş mukavemet değeri $407,88 \text{ kgf/cm}^2$ ile 11 no'lu ve 17 no'lu reçeteler olan sırasıyla $0,3\% \text{ H}_3\text{BO}_3 + 1,2\% \text{ Li}_2(\text{CO}_3)$ ve $0,6\% \text{ H}_3\text{BO}_3 + 1,2\% \text{ Li}_2(\text{CO}_3)$ ilaveli reçetelerde gözlenmiştir. En düşük mukavemet değeri 22 no'lu reçete olan $0,9\% \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0,6\% \text{ Li}_2(\text{CO}_3)$ katkılı reçetede gözlenen $136,96 \text{ kgf/cm}^2$ değeridir.

Standart reçete olan 1 no'lu reçetenin su emme değeri olan $23,62\%$, tüm reçeteler içinde görülen en yüksek su emme değeridir; borik asit ve lityum karbonat katkılı tüm reçeteler, standart reçeteden daha düşük su emme değeri göstermişlerdir. En düşük su emme değeri olan 0% su emme değerini 11,12 ve 36 no'lu reçeteler olan sırasıyla $0,3\% \text{ H}_3\text{BO}_3 + 1,2\% \text{ Li}_2(\text{CO}_3)$, $0,3\% \text{ H}_3\text{BO}_3 + 2\% \text{ Li}_2(\text{CO}_3)$ ve $2\% \text{ H}_3\text{BO}_3 + 2\% \text{ Li}_2(\text{CO}_3)$ katkılı reçeteler göstermiştir.

1 no'lu olan standart reçetede $0,69\%$ pişme küçülmesi gözlenirken ,en yüksek pişme küçülmesi $11,19\%$ ile 11 no'lu reçete olan $0,3\% \text{ H}_3\text{BO}_3 + 1,2\% \text{ Li}_2(\text{CO}_3)$ ilaveli reçetede gözlenmiştir. En az pişme küçülmesi değeri $1,61\%$ ile 8 no'lu reçete olan $0,3\% \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0,1\% \text{ Li}_2(\text{CO}_3)$ katkılı reçetede saptanmıştır.

4.2.2. Duvar Karosu Fiziksel Görünüş ve Kolorimetre Ölçüm Değerleri

Reçetelerin fiziksel görünüşleri Şekil 4.16'da , kolorimetre değerleri Çizelge 4.3'te verilmektedir.



Şekil 4.16. Duvar karosu reçetelerinin görüntüleri

Çizelge 4.3. Duvar karosu reçetelerinin kolorimetre değerleri

no	L	a	b	no	L	a	b	no	L	a	b
1	79,67	4,73	15,56	14	66,38	5,11	16,17	27	58,91	3,62	13,3
2	75,15	3,64	14,02	15	71,2	4,78	17,23	28	53,65	3,9	13,24
3	76,1	5,1	14,2	16	62	4,5	16,4	29	55,7	3,7	14,8
4	61,95	6,21	14,26	17	59,11	3,11	14,26	30	56,29	3,76	14,92
5	60,3	3,3	15,3	18	59,3	3,4	15,4	31	69,8	0,9	14,2
6	60,64	3,32	15,41	19	70,49	0,93	14,98	32	56,91	3,1	12,69
7	74,25	0,56	13,61	20	71,66	4,26	14,51	33	56,53	2,7	12,32
8	74,89	5,09	15,87	21	64,01	4,17	15,21	34	57,9	2,49	13,14
9	63,49	4,48	15,46	22	58,27	4,12	13,74	35	65,08	1,12	13,2
10	61,67	4,52	16,46	23	55,38	3,9	14,12	36	64,23	2,17	13,99
11	54,68	3,69	14,45	24	61,52	2,62	15,16	37	74,14	0,09	14,02
12	58,93	2,95	14,39	25	69,33	0,67	13,81				
13	73,78	0,13	13,72	26	61,13	3,3	12,6				

Şekil 4.16'dan görüleceği üzere pişmiş reçetelerin renkleri yapılan yardımcı ergiticilerin ilavesi ile değişiklik göstermektedir. Hem renk hem de doku ve parlaklık olarak, sinterleşmiş bünye yüzey özelliği olarak bu fark kendini göstermektedir. Standart

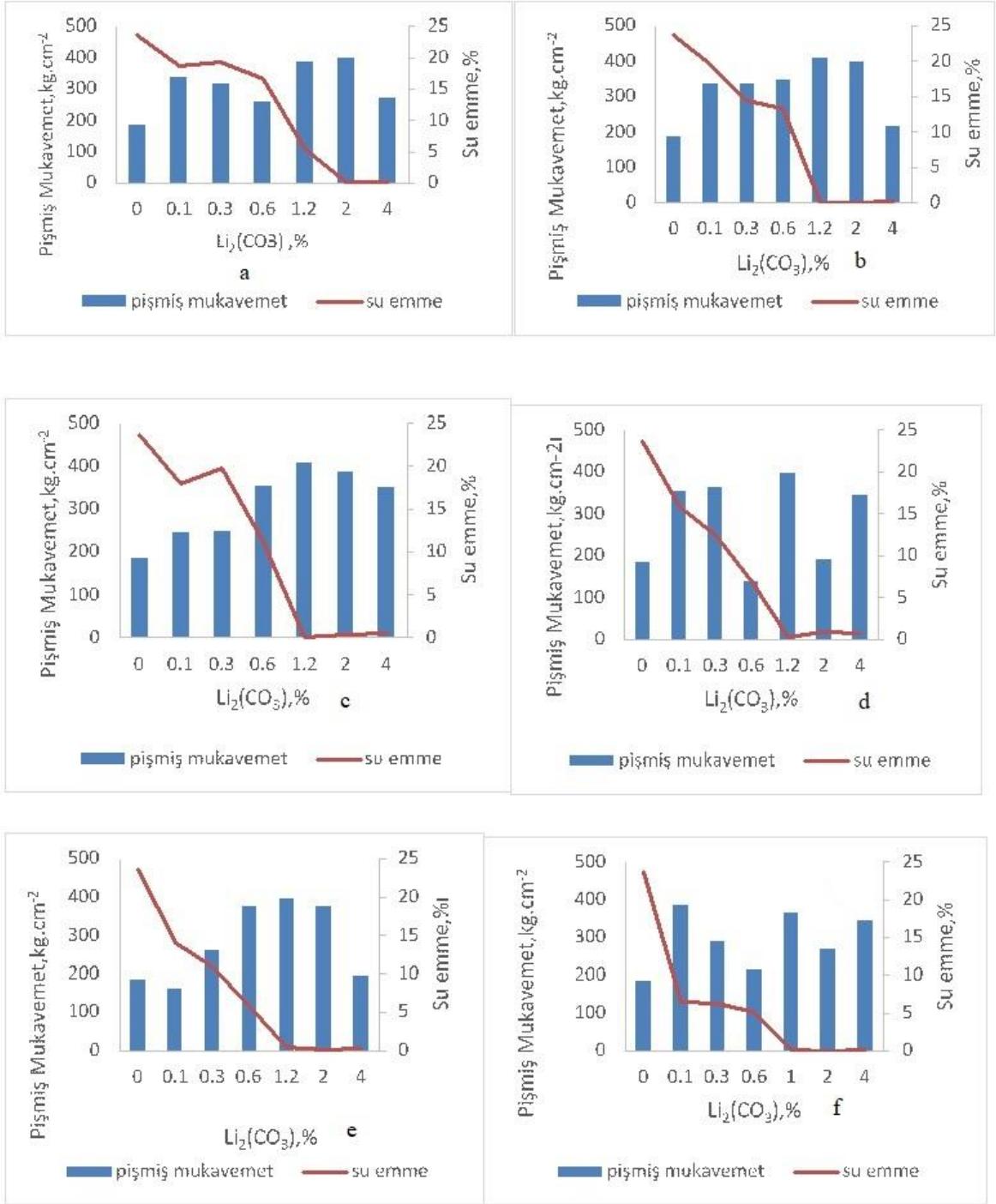
reçete ve 8 no'lu 0,1% H_3BO_3 + 0,3% $Li_2(CO_3)$ alternatif bünye formulasyonlarının renk özellikleri ve gözlenebilir sinterleme özellikleride birbirine yakındır. Sabit H_3BO_3 miktarında artan $Li_2(CO_3)$ ile birlikte L, yani aydınlık değeri düşüyor dolayısı ile yapının rengi koyulaşiyor. L aydınlık değerinin düşmesi vitrifikasyonun dolayısıyla camsı yapının oluşması ve camsı yapıdaki renk verici elementlerin yapı içinde dağılımlarının sonucudur (Vilches,2002). 37 no'lu 2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ yapı pişirim esnasında oluşan sıvı fazın viskozitesindeki düşmeden dolayı deforme olduğu görülmektedir. Renk değişimindeki farklılıklar renk verici oksitlerin oksidasyon reaksiyonlarının oluşan sıvı fazın kimyasal bileşiminden etkilendiği ve/veya oluşan camsı fazın kompozisyon farklılığına ve sinterleme derecesinin etkisine bağlayabiliriz.

7, 13, 19, 25, 31, 37 no'lu reçetelerde a kırmızılık değeri standart olan 4,73'ten sırasıyla 0,56-0,13-0,93-0,67-0,9-0,09 değerlerine düşmüştür. Sarılık değeri olan b değerinde 26 no'lu reçetede standartta olan 15,56'dan 12,6'ya düşmüştür. Bunların dışındaki reçetelerde a ve b değerleri yakın gözükmetedir.

H_3BO_3 katkılı duvar karosu bünyelerinde kolorimetre ölçümleri sonunda açıklık değeri olan L düşmektedir. Bu da artan borik asit miktarıyla bünye vitrifikasyonunun artmasına bağlanabilir (Cengiz ve Kara, Özel sayı).

4.2.3. Duvar Karosunda Pişmiş Mukavemet- Su Emme- $Li_2(CO_3)$ Değişimi

Hazırlanan reçetelerin artan $Li_2(CO_3)$ miktarıyla birlikte değişen pişmiş mukavemet, su emme grafikleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Tüm grafiklerde 1.değer H_3BO_3 ve $Li_2(CO_3)$ içermeyen standart reçetedir.

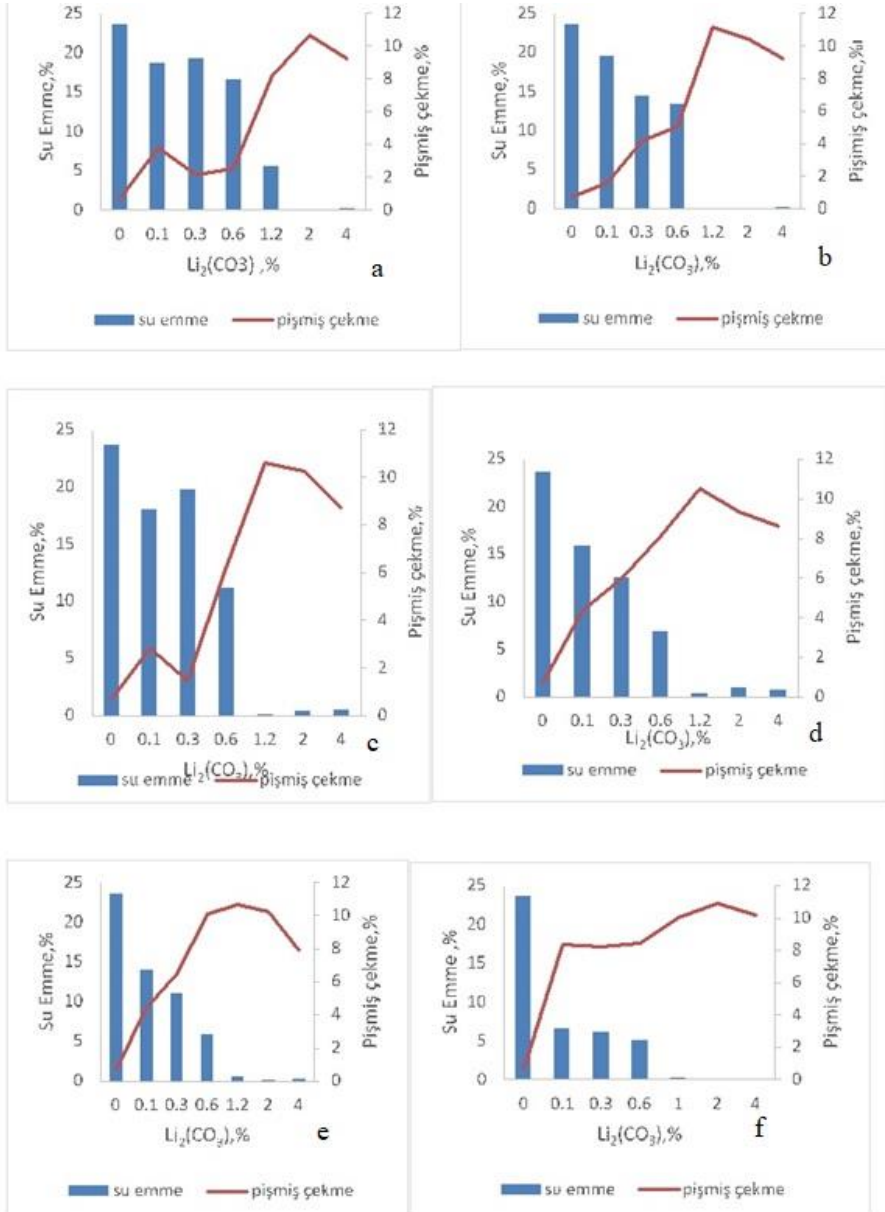


Şekil 4.17. Duvar karosu pişmiş mukavemet-su emme- Li₂(CO₃) % değişimi

Şekil 4.17.'de a,b,c,d,e ve f kodlaması sırasıyla 0,1-0,3-0,6-0,9-1,2 ve 2 % H₃BO₃ içeren reçetelerin pişmiş mukavemet-su emme- Li₂(CO₃) değişim grafiklerini göstermektedir.

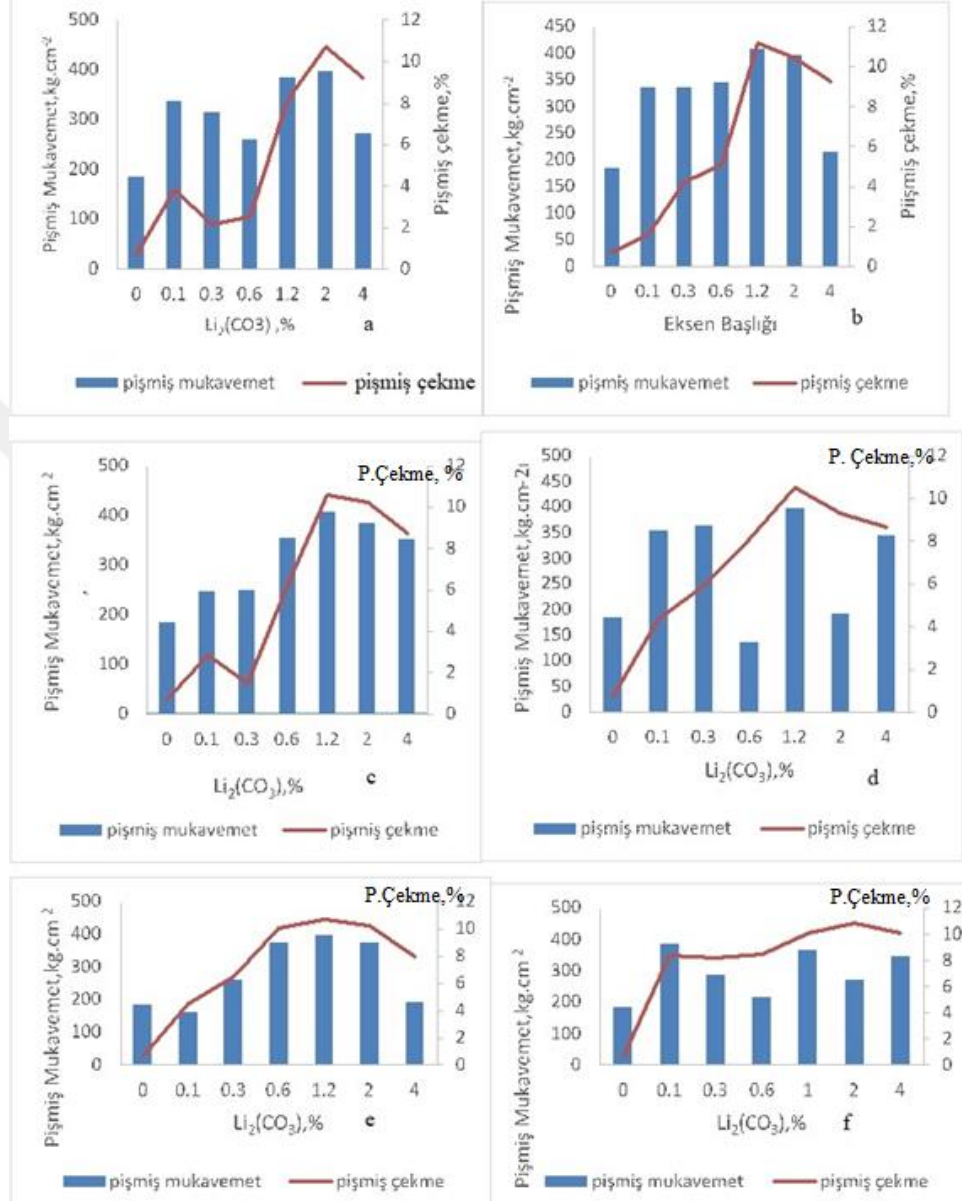
En büyük pişmiş mukavemet artışı 114% artışı ile 0,9% H₃BO₃ + 1,2% Li₂(CO₃) ilaveli ve 1,2 % H₃BO₃ + 1,2% Li₂(CO₃) ilaveli reçetelerde görülmüştür. 0,3-0,6-2%

H_3BO_3 'te $Li_2(CO_3)$ 'in 0,1-0,3-0,6-2% değerlerine kadar mukavemet artış göstermektedir. Bu reçetelerde $Li_2(CO_3)$ değeri 2%'ye ulaştığında mukavemet değeri bir önceki değerinden düşük olmaktadır. 0,9% H_3BO_3 'li reçetede 0,1 ve 0,3% $Li_2(CO_3)$ miktarında mukavemette önce artış, sonrasında azalış ve artışlar gözükmektedir. En az $Li_2(CO_3)$ ilavesinde pişmiş mukavemette görülen en büyük artış 2% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ olmaktadır. Artan $Li_2(CO_3)$ ilavesiyle su emmelerde azalma olmaktadır. İlk ilavede su emmedeki en büyük azalma 2% H_3BO_3 azalma + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ile 23,62%'den 6,5%'e olmaktadır.



Şekil 4.18. Duvar karosu su emme-pişmiş çekme- $Li_2(CO_3)$ % değişimi

Şekil 4.18’de a,b,c,d,e ve f kodlaması sırasıyla 0,1-0,3-0,6-0,9-1,2 ve 2% H_3BO_3 içeren reçetelerin pişmiş mukavemet-su emme- $Li_2(CO_3)$ değişim grafiklerini göstermektedir.



Şekil 4.19. Duvar karosu pişmiş mukavemet-pişmiş- $Li_2(CO_3)$ % değişimi

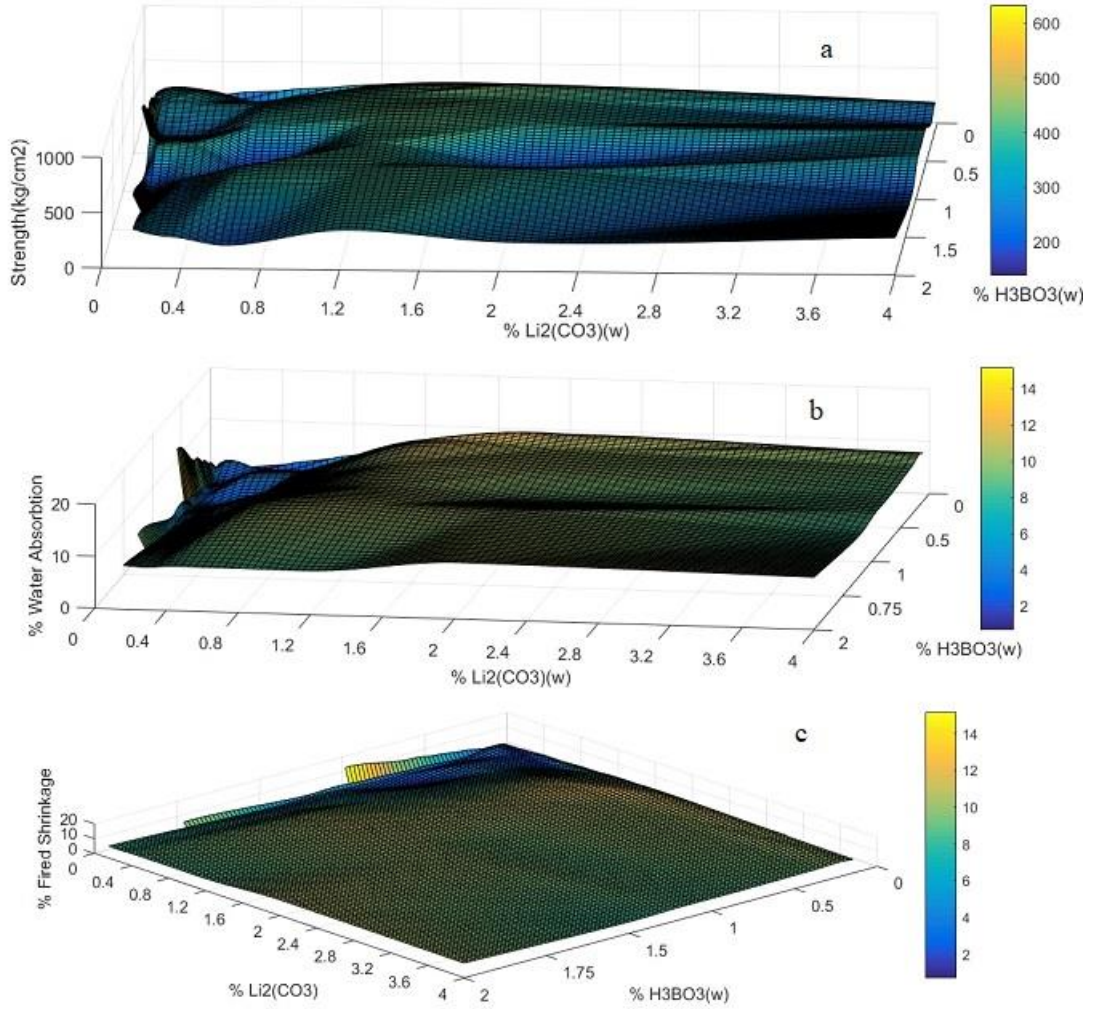
Şekil 4.19’da a,b,c,d,e ve f sırasıyla 0,1-0,3-0,6-0,9-1,2 ve 2% H_3BO_3 içeren reçetelerin pişmiş mukavemet-pişmiş çekme - $Li_2(CO_3)$ değişim grafiklerini göstermektedir

H_3BO_3 ’li tüm reçetelerde 0,1-0,3-0,6-1,2-2% $Li_2(CO_3)$ değerlerinde pişme çekmesinde artış vardır; ilave miktarı 2% ve 4% $Li_2(CO_3)$ değeri ulaştığında pişme çekme değerlerinde azalma görülmektedir.

4.2.4. Üç Boyutlu Mukavemet- ağ.% $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ -ağ.% H_3BO_3 Grafikleri

Şekil 4.20’de a,b,c kodlaması sırasıyla pişmiş mukavemet, su emme ve pişmiş çekme değerlerinin % $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ ve H_3BO_3 ile değişimlerinin 3 boyutlu grafiklerini göstermektedir.

Şekil 4.20.’de görüldüğü üzere yüksek mukavemet için 1,2% $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ ’ın 1,2% H_3BO_3 ile kesiştiği veya 1,2% $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ ile 0,6% H_3BO_3 kesişim bölgesi seçilmesi gerekir. Su emmenin düşük olması için 2% $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ ile 1% civarı H_3BO_3 ’in kesişim bölgesi uygundur. Pişme çekmesinin az olduğu bölgeler hem H_3BO_3 ’in hem $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ ’ın ağırlıkça 0,1% olduğu bünyede kendine yer bulmaktadır.



Şekil 4.20. Duvar karosu bünyede 3 boyutlu mukavemet, su emme, p.çekme değerleri

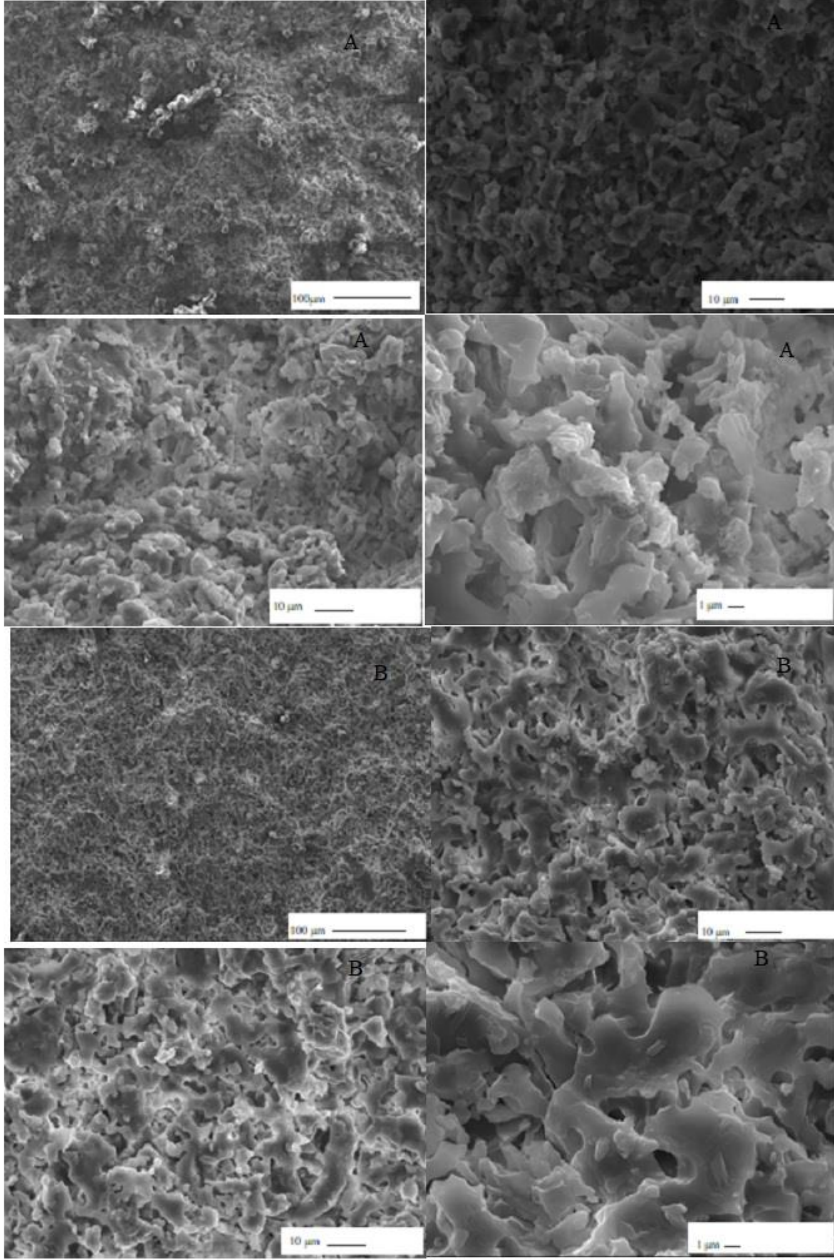
4.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Mikroyapı Görüntüleri

Şekil 4.21,4.22.,4.23 ve 4.24'te sırasıyla a,b,c,d,e,f ve g kodlu görüntüler sırasıyla 1 (standart), 2 (0,1% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete), 7 (1% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete), 8 (0,3% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete), 11 (0,3% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete), 32 (2% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete) ve 37 (2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete) no'lu reçetelerin SEM görüntüleridir.

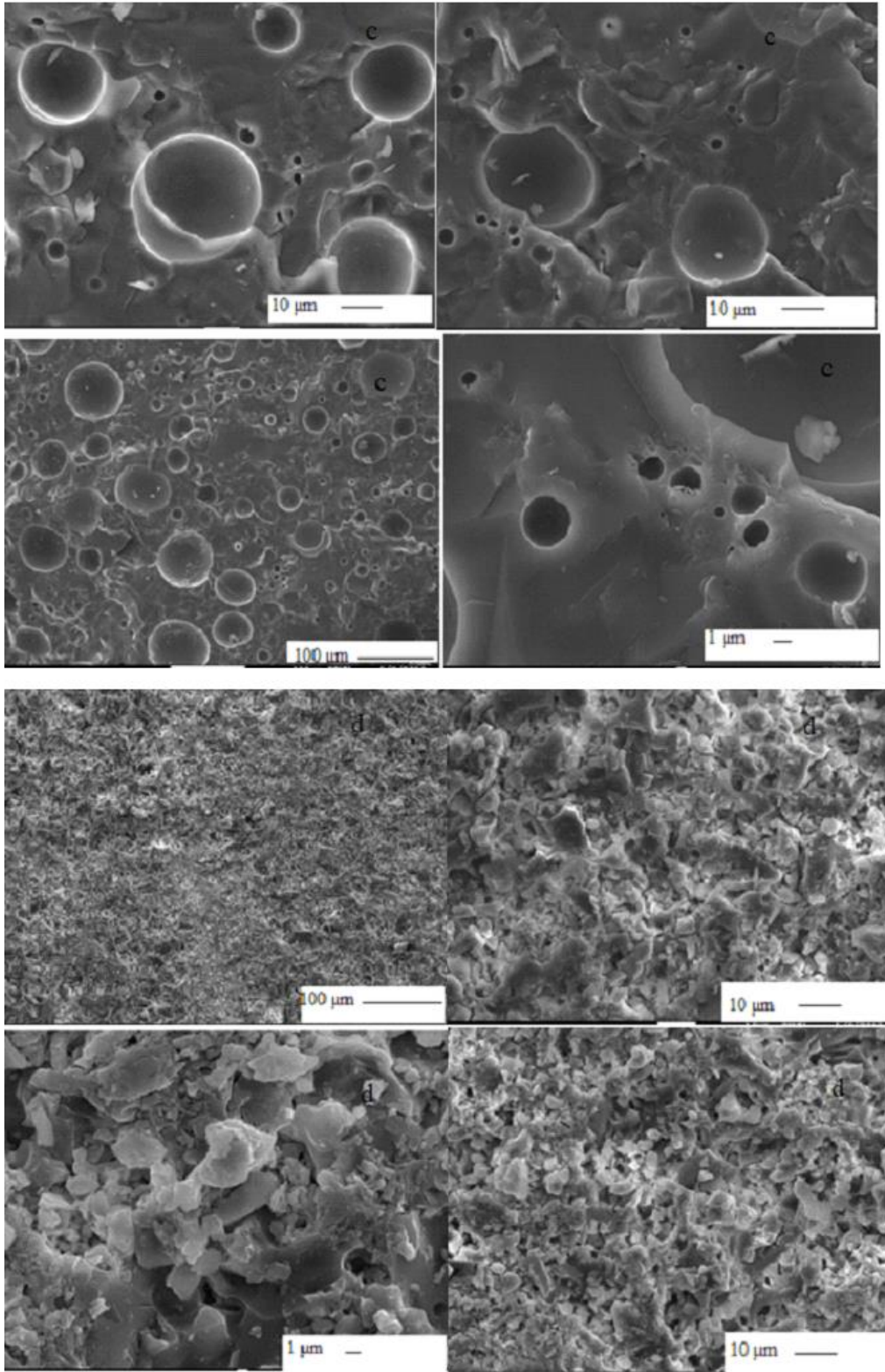
Katkısız standart reçetede yüksek bir por miktarı vardır; duvar karosun bir özelliği de tam bir sinterlemenin olmaması ve yüksek su emmedir. Bünye içinde yüksek por miktarı sağlanarak duvara yapışmada kolaylık sağlanmaktadır. 2 numaralı reçete olan 0,1% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilavesinde yapıda belirgin bir değişiklik gözükmemektedir. 7 numaralı reçete olan 0,1% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli bünyede yüksek bir sinterlenme gözükmemektedir. Yapıda büyükten çok küçüğe geniş bir por boyut dağılımı söz konusudur. 32 no'lu reçete olan 2% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ katkılı reçetede por boyut dağılımı daralmış ve iri porların sayısında azalma vardır. Yapıda yüksek oranda camsı matriks faz mevcuttur. 2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ katkı içeren 37 no'lu reçetede por boyut dağılımı genişlemiş ve iri porların miktarıda artmıştır. Aynı şekilde yüksek bir sinterleme yapı içinde mevcut olup tüm yapıya camsı matriks faz hakimdir. Sanayii şartlarına kabul edilebilirlik açısından kabul edilebilir olan 8 no'lu reçete 0,3% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ içermektedir. Yapıyı oluşturan taneler seçilebilmekte ve yüksek oranda gözeneklilik barındırmaktadır. Optik dilatometrede 8 no'lu alternatif duvar karosu reçetesinde sinterleme gözükmemektedir. Bölgesel kimyasal analiz farklılıklarının homojen olmayan karışımdan olduğu düşünülmektedir. Maksimum mukavemet gösteren 11 no'lu reçete 0,3% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ içermektedir. Bu reçetede por boyut dağılımı daralmış ve iri porlar azalmıştır. Aynı zamanda yüksek bir camsı faz yapıya hakimdir.

Yapılan bir çalışmada 2%'ye kadar $Li_2(CO_3)$ ilavesinin porselen bünyelerde istenilen teknik şartları sağladığı, 3% $Li_2(CO_3)$ porselen bünyenin olgunlaşma sıcaklık aralığını kısalttığı ve daha üst ilavelerin özellikleri bozduğu saptanmıştır. Artan $Li_2(CO_3)$ miktarıyla camsı fazın düşük vizkozitesinden dolayı gaz oluşum ve birleşimin kolaylaştığı ve böylece gaz miktarının arttığı saptanmıştır. (Tulyaganov ve ark.,2005, Iqbal ve Lee, 2000, Norris ve ark.,1979)

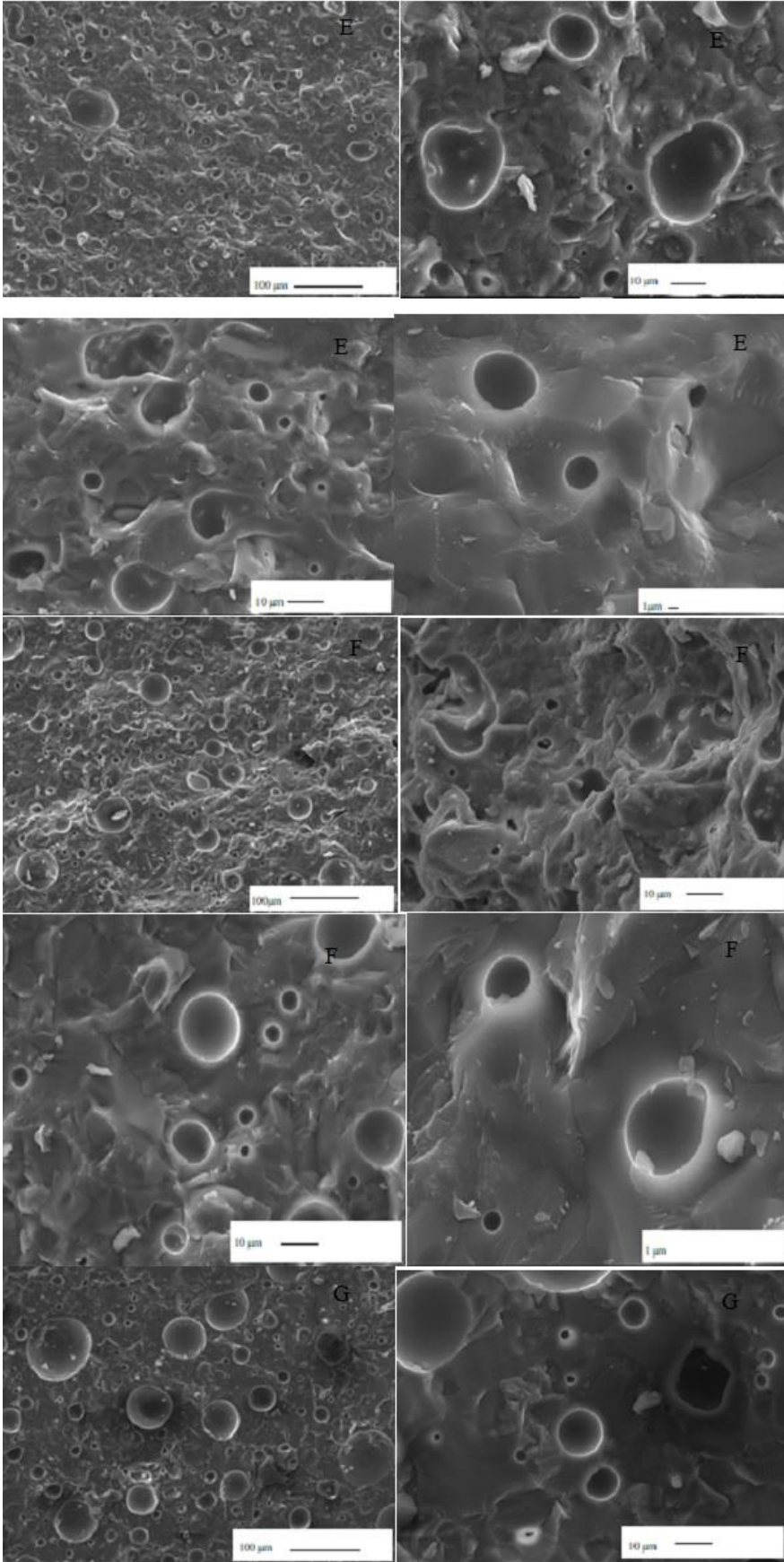
2% H_3BO_3 katkılı duvar karosu çamur reçetesinin standart bünyeye göre daha fazla sinterlendiği saptanmıştır (Cengiz ve Kara, Özel sayı).



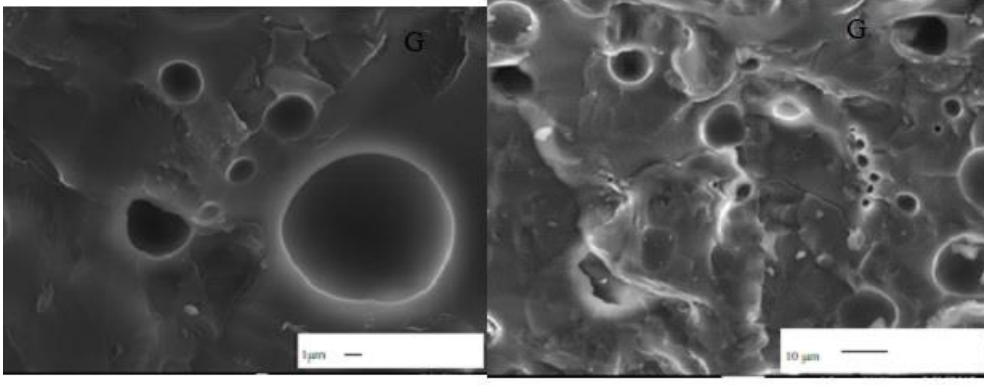
Şekil 4.21. Duvar karosu SEM görüntüleri



Şekil 4.22.Duvar karosu SEM görüntüleri



Şekil 4.23. Duvar karosu SEM görüntüleri



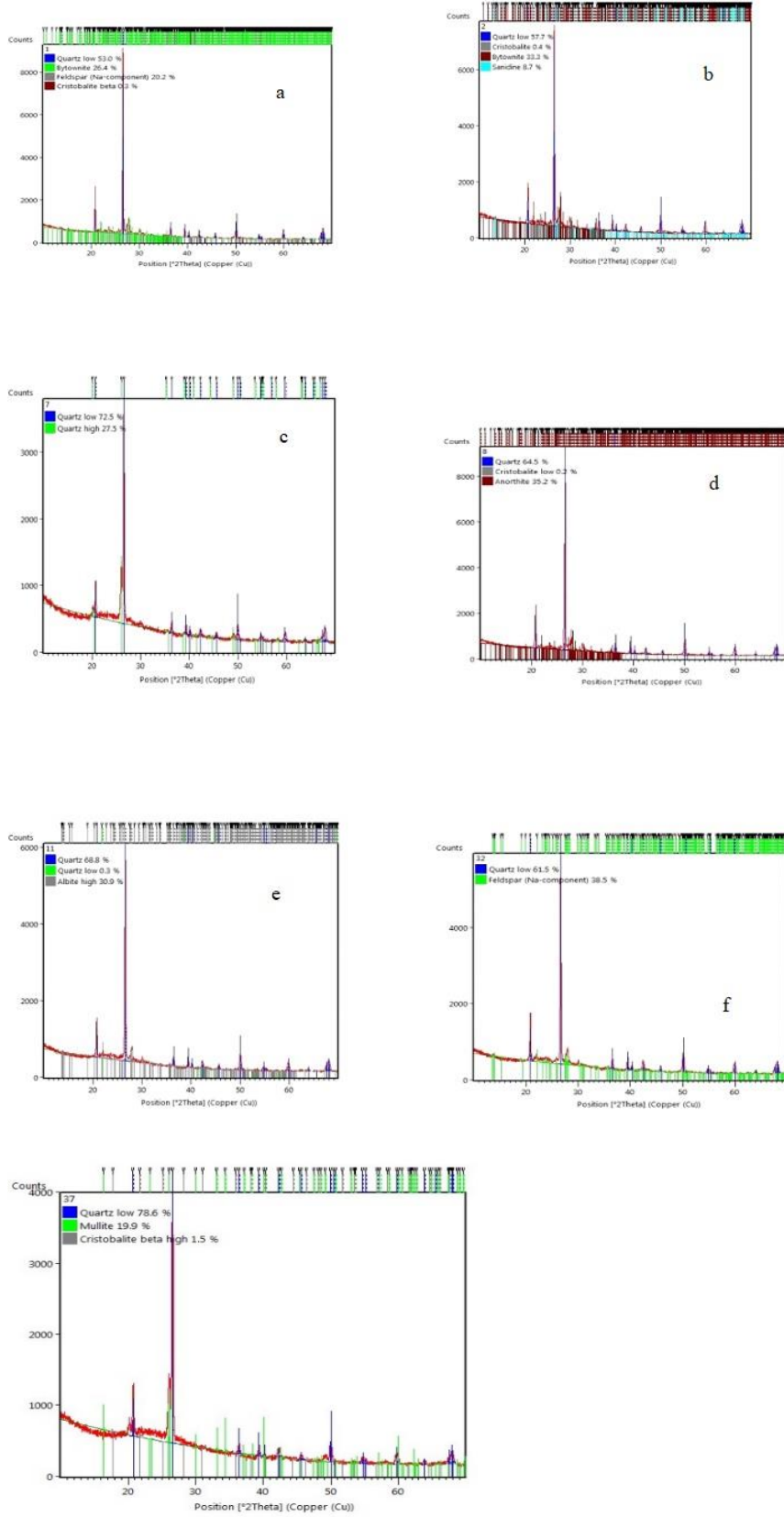
Şekil 4.24. Duvar karosu SEM görüntüleri

4.2.6. X-Işını Data Analizleri

Şekil 4.25'te a,b,c,d,e,f ve g kodlu grafikler sırasıyla 1 (standart), 2 (0,1% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete), 7 (0,1% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete), 8 (0,3% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete), 11 (0,3% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete), 32 (2% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete) ve 37 (2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete) no'lu reçetelerin XRD grafikleridir.

1 no'lu reçete olan standart masseye göre, 0,1% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ katkılı olan 2 no'lu massede kuvars çözünürlüğü azalmıştır; bir plajioklas minerali olan bytovinit miktarı artmıştır. Oluşan sıvı fazın viskozitesinin ve reaktifliğinin değişmesinin $(Ca,Na)Al_{1-2}Si_{3-2}O_8$ reaksiyonunu etkilediği düşünülmektedir. Aynı zamanda yarı kararlı sanidin fazının camsı fazda çözünürlüğü engellenmiştir. 0,1% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ katkılı 7 no'lu massede yapıda sadece kuvars vardır. Yüksek $Li_2(CO_3)$ varlığının getirdiği görece yüksek lityum içeriği ve arttırmış olduğu sıvı fazın reaktifliği yapıdaki kuvars harici diğer kristal yapılar çözerek camsı faz içine dağılmalarına neden olduğu düşünülmektedir. 32 no'lu 2% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ 'da yapı içinde borik asitin yüksek miktarı sıvı fazın viskozitesini düşürmüştür fakat kuvarsın çözünürlüğü azalmıştır. Her ne kadar sıvı fazın viskozitesi düşmüş olsa da oluşan sıvı fazın reaktifliğinin değişmesinden dolayı kuvarsın çözünürlüğünün azaldığı düşünülmektedir. Borik asit ve lityum karbonatın birlikte varlığı kuvars çözünürlüğüne olumsuz etki yapmaktadır. Aynı şekilde feldspatın çözünürlüğünde azalmış ve kristal yapıda önemli miktarda yerini korumuştur. 2 no'lu 0,1% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete, 8 no'lu 0,3% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete ve 32 no'lu 2% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçetede yüksek oranda plajioaklas oluşmaktadır. Duvar karosu bünyede borik asitin etkisi üzerine yapılan bir çalışmada duvar karosu bünyenin faz analizinde kuvars, plajioklas ve az miktarda müllit olduğu görülmüştür. Artan borik asit miktarıyla plajioklas miktarında artma olmaktadır (Cengiz ve Kara, özel sayı). 37 no'lu

reçete 2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ varlığında serbest kuvars miktarı yüksektir; aynı zamanda müllit yapı içinde sadece bu reçetede gözlenmiştir. Ayrıca 37 no'lu reçetede yapıda hiç feldspat gözükmemektedir. Feldspatın çözünürlüğünün H_3BO_3 ve $Li_2(CO_3)$ 'ın varlığından etkilendiği ve bu iki aktif ergiticinin görece yüksek olan varlığı olan 2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilavelerinde feldspat çözünürlüğünün yüksek olduğu saptanmıştır. Bunun dışında H_3BO_3 'ın ve $Li_2(CO_3)$ 'ın görece yüksek miktarı müllitizasyon reaksiyonunu hızlandırmıştır. Bunda H_3BO_3 viskoziteyi düşürmesi ve $Li_2(CO_3)$ müllitizasyona olumlu etkisinin rolü olmaktadır. Maksimum mukavemetin olduğu 11 no'lu reçetenin kuvars ve albit vardır. İstenen diğer özellikleriyle alternatif duvar karosu masse olarak 8 no'lu 0,3% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ içeren reçete kuvars, kristobalit ve anortit kristal yapısı seramik bünyede bulunmaktadır. Yapıda 35% oranında anortit bulunmaktadır; $Ca(CO_3)$ 'taki Ca elementi bozulan feldspat, amorf SiO_2 ve Al_2O_3 birlikte reaksiyona girerek anortit oluşturduğu düşünülmektedir. H_3BO_3 ve $Li_2(CO_3)$ değişen varlığı kristal yapıya direkt etki etmekte, camsı fazın kimyasal içeriğini ve bünyenin mukavemet değerini etkilemektedir.

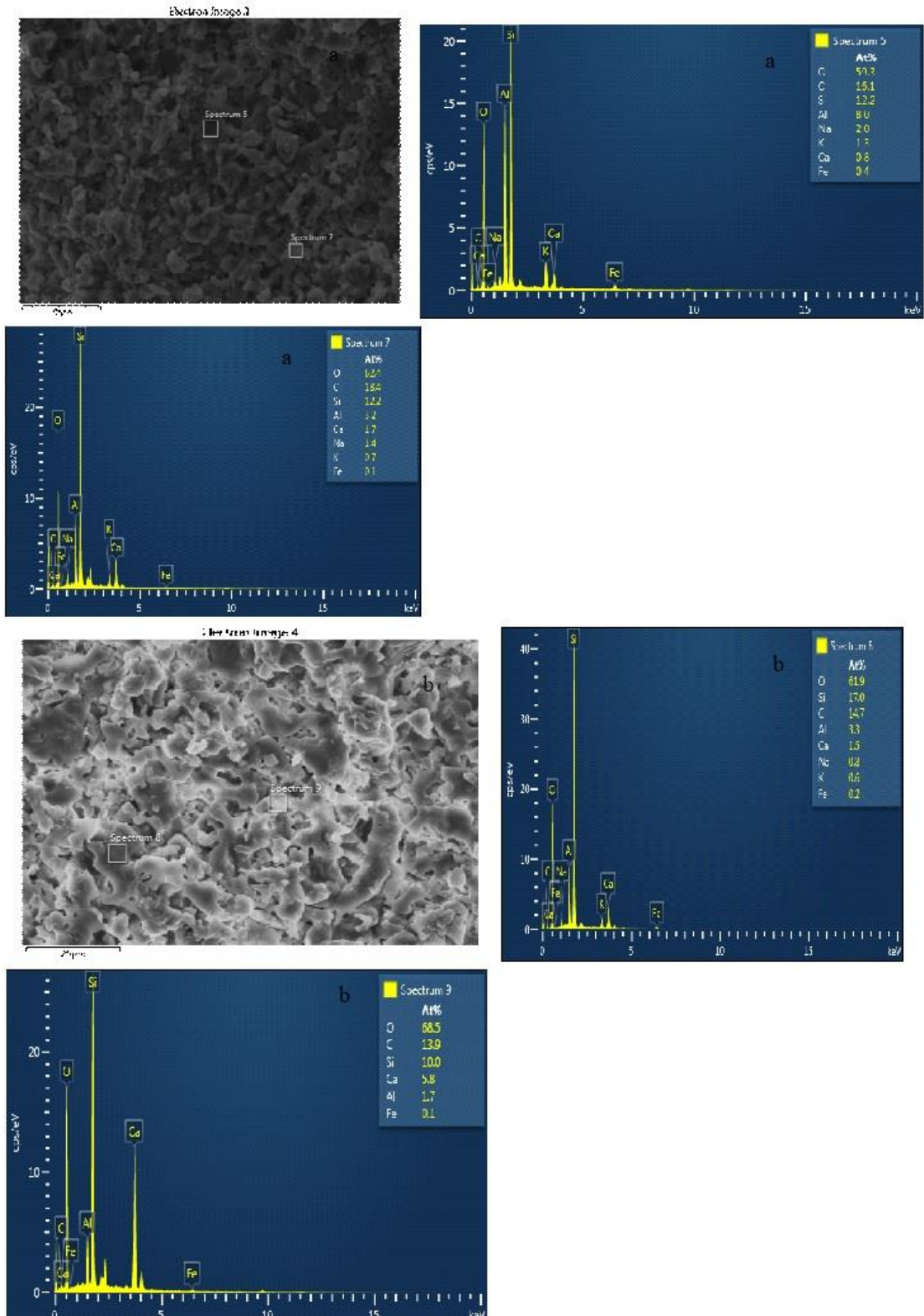


Şekil 4.25. Duvar karosu XRD grafikleri

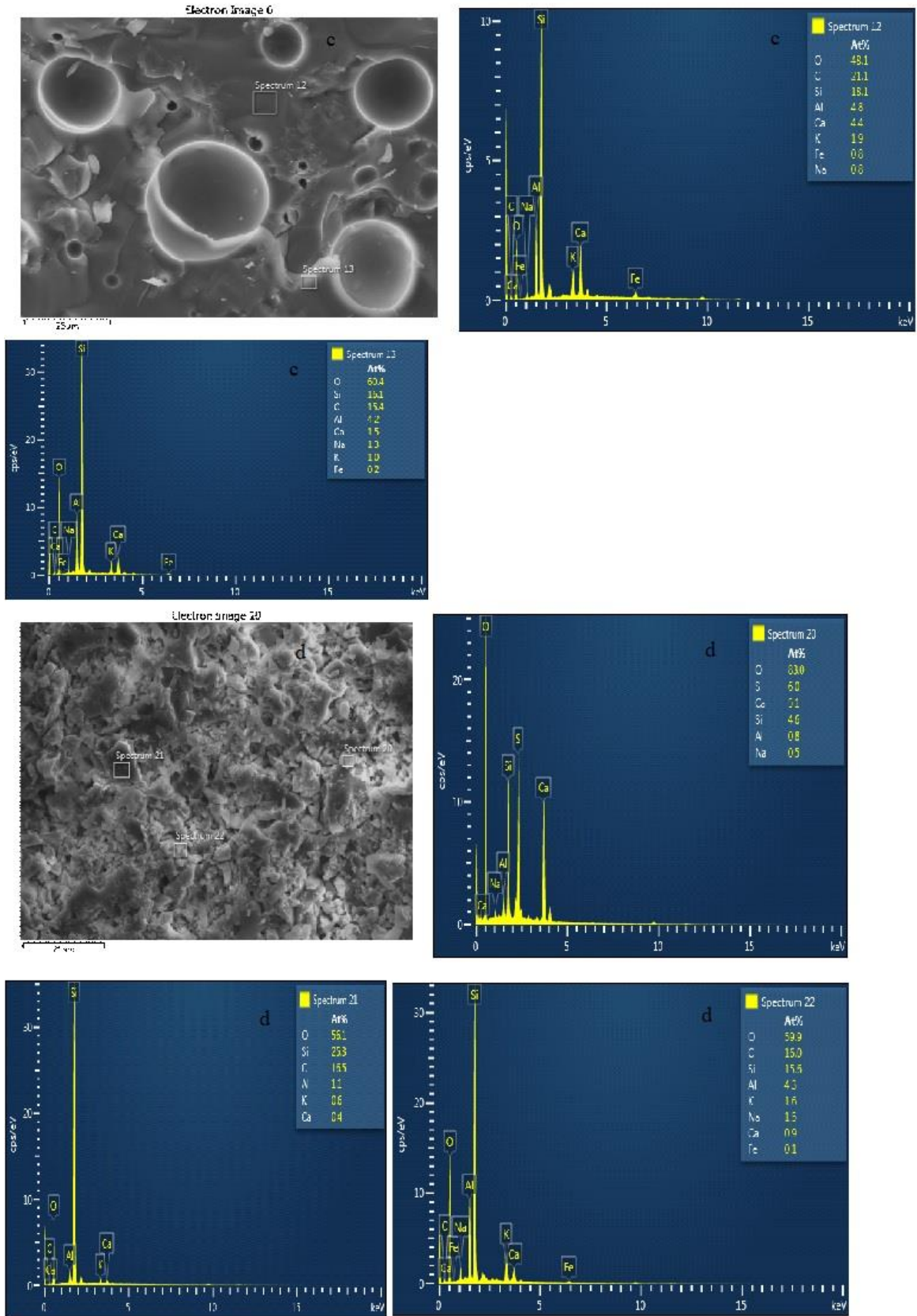
4.2.7. Enerji Dağılımlı X-Işını Analizleri

Şekil 4.26,4.27,4.28 ve 4.29’da a,b,c,d,e,f ve g kodlu görüntüler sırasıyla 1 (standart), 2 (0,1% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete), 7 (1% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete), 8 (0,3% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete), 11 (0,3% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete), 32 (2% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete) ve 37 (2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete) no’lu reçetelerin EDX görüntüleri ve analizleridir.

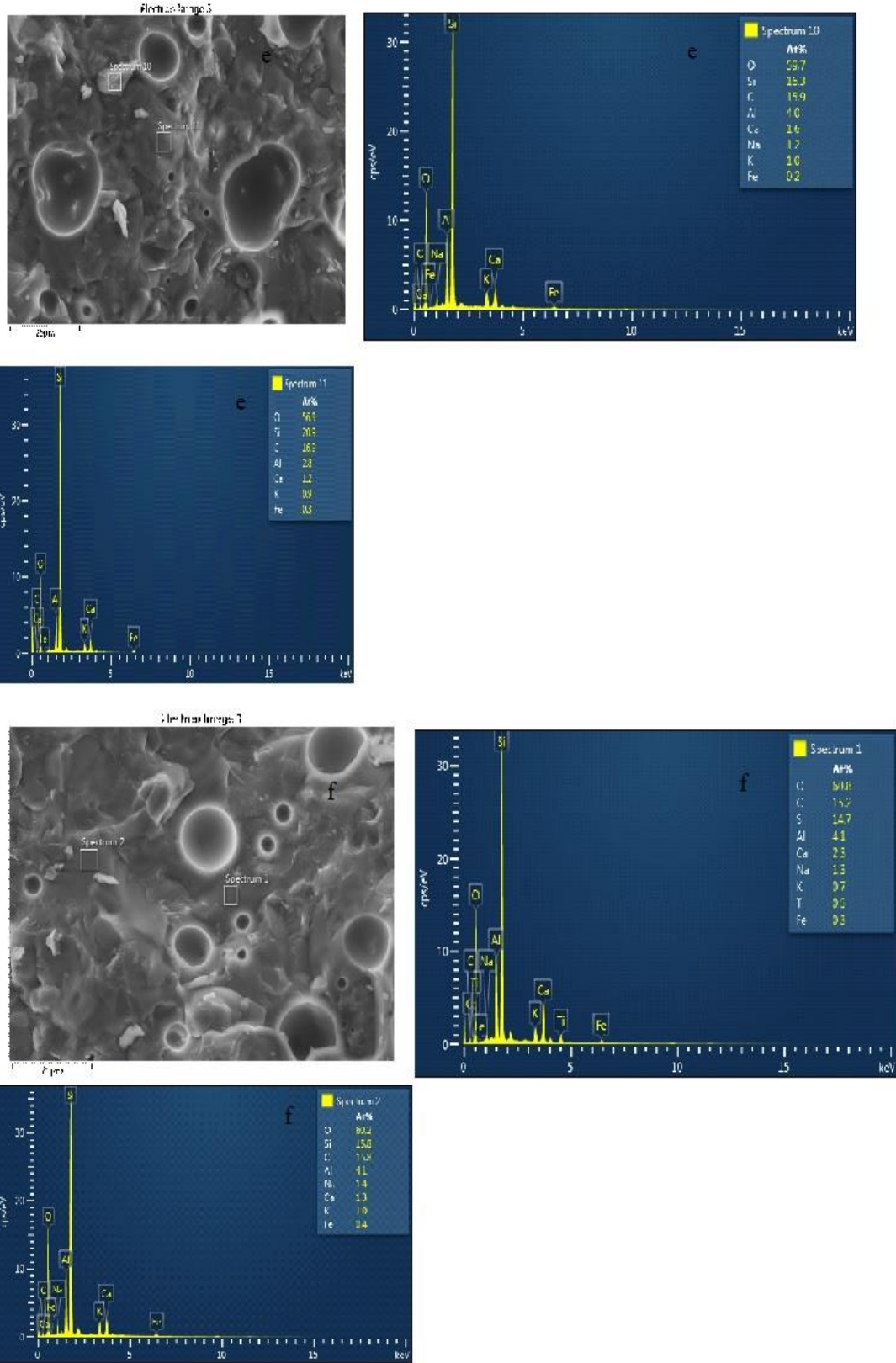
Bor ve lityumun hem miktarı az hem de atom ağırlığı düşük olduğu için yapılan EDX analizlerinde rastlanılmamıştır. 1 no’lu standart duvar karosu bünyede sinterlemenin gerçekleşmediği ve tanelerin görüldüğü saptanmıştır. Sıvı faz yok ve taneler ile taneler arası porlar gözlenebiliyor. En az ergitici ilavesinin yapıldığı, 0,1% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete olan 2 no’lu reçetede sinterleme dolayısıyla sıvı faz oluşmamaktadır; taneler ve porlar kolayca seçilebilmektedir. Spektrumda farklı elementlerin olması homojen olmayan karışımı ve çözünmeyen kuvars, feldspat ve kil bileşenlerinin varlığından dolayıdır. 7 no’lu 0,1% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli ve 37 no’lu 2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ katkılı reçetelerde elementel analizde bölgesel farklılıklar görülmektedir. Bu da camsı faz viskozitesinin düşük olması, bor ve lityumun reaktifliğine bağlanabilir. 8 no’lu 0,3% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçetede bir bölgede yüksek oranda kükürt (S) elementi bulunmuştur. Bu bölgenin kil ihtiva ettiği ve/veya kapalı por içinde hızlı pişirim sürecinde etkisiyle yapı içinde muhtemel por çeperleri civarında yüzeye tutunmuş elementel kükürt varlığı şeklinde yorumlanabilir. Alternatif masse olan 8 numara ile standart reçetenin EDX analizleri birbirine yakındır. Yüksek aktif ergitici içeriği 7 no’lu 0,1% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli ve 37 no’lu 2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ katkılı reçetelerde görüldüğü üzere bünye içinde elementel dağılımı, bünyedeki por boyut ve dağılımını etkiliyor. 32 no’lu 2% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçetenin EDX grafiğinde silisyum ve diğer elementlerin 37 no’lu 2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçeteye göre görece daha büyük pik vermesi camsı matriksin yüksek vizkozitesinden dolayı homojen olmayan dağılımından olduğu düşünülmektedir.



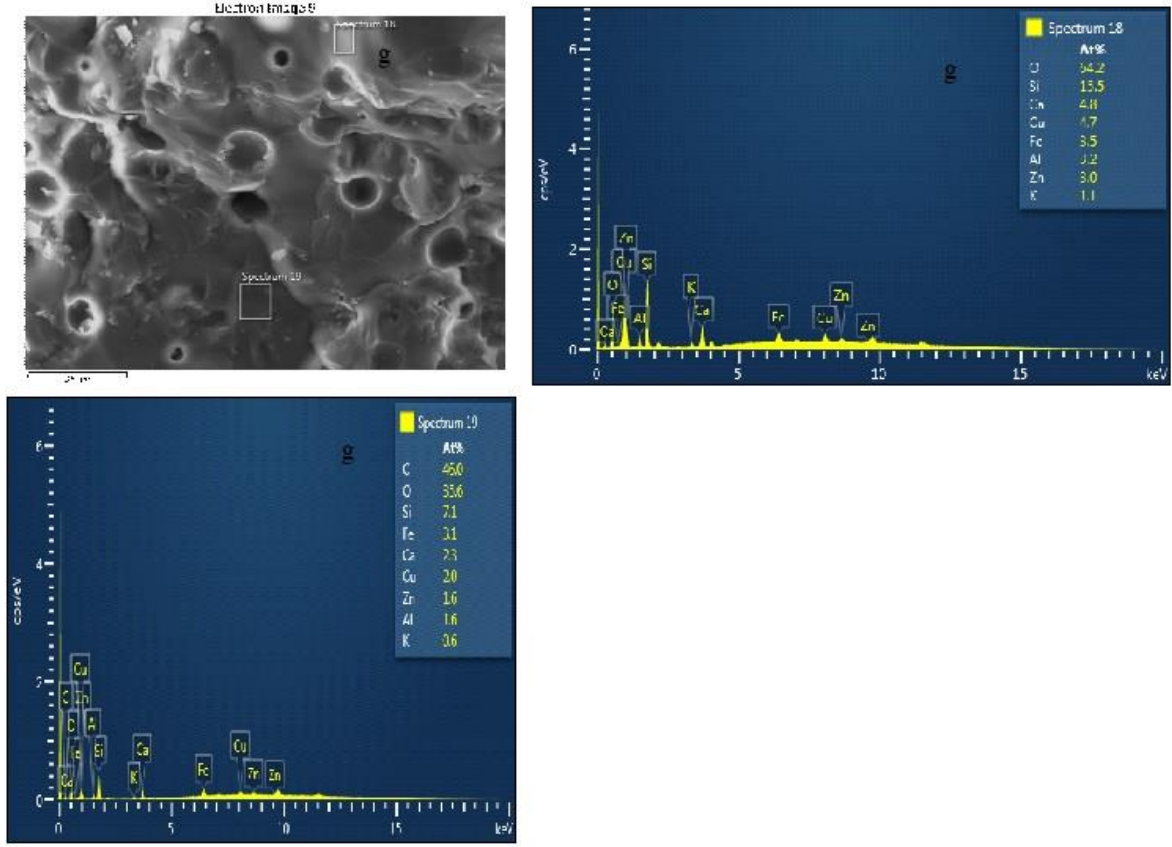
Şekil 4.26. Duvar karosu EDX grafikleri



Şekil 4.27. Duvar karosu EDX grafikleri



Şekil 4.28. Duvar karosu EDX grafikleri

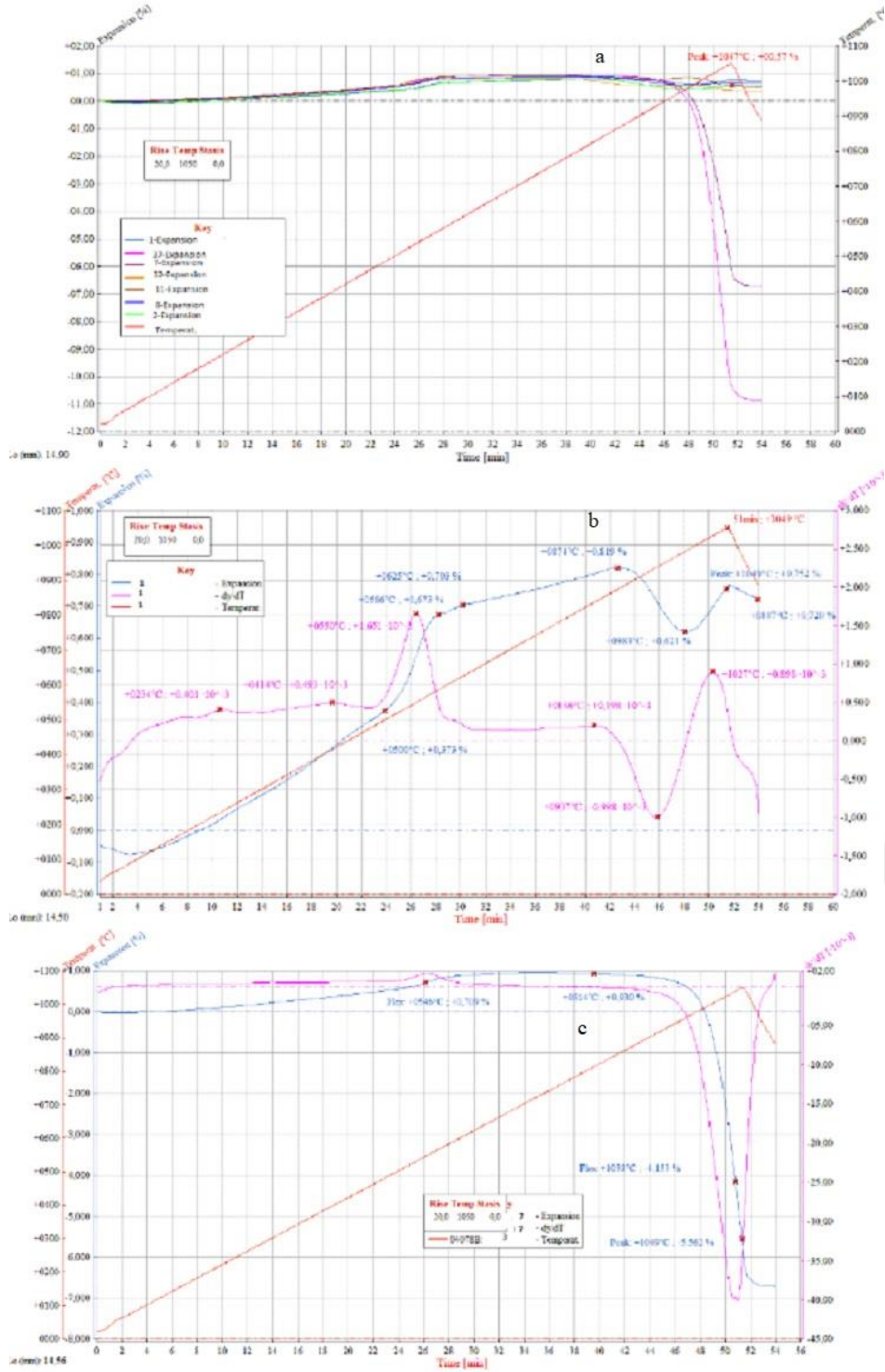


Şekil 4.29. Duvar karosu EDX grafikleri

4.2.8. Optik Dilatometre Grafikleri

Şekil 4.30 ve 4.31’de a,b,c,d ve e grafikleri sırasıyla tüm numunelerin toplu halde, 1 (standart), 7 (0,1% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli), 8 (0,3% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli) ve 37 no’lu (2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli) reçetelerin optik dilatometre grafiklerini göstermektedir.

7 no’lu 0,1% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli ve 37 no’lu 2% H_3BO_3 +4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçetelerde maksimum sinterleme sıcaklığı sırasıyla $1038^{\circ}C$ ve $1032^{\circ}C$ ’dir. 1-2-8-11 ve 32 no’lu reçetelerde $1050^{\circ}C$ ’de 50 dakika pişirme rejiminde sinterleme görülmemiştir. 8 no’lu 0,3% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli masse standart olan 1 no’lu masseye alternatif iken H_3BO_3 bağlayıcılık özelliğinden dolayı genişleme hızı düşmüş, genişleme miktarı azalmış ve katkısız reçeteye göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. 37 no’lu 2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçetede çekme değeri $1049^{\circ}C$ 50 dakikada 9,51% iken 7 no’lu 0,1% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçetede 5,52% değerindedir.



Şekil 4.30. Duvar karosu reçetelerinin optik dilatometre grafikleri

4.2.9. Yüzey Alanı Ölçüm Sonuçları

Seçilen numunlerin yüzey alanı ölçüm sonuçları Çizelge 4.4'te verilmektedir.

Çizelge 4.4. Duvar karosu reçetelerinin yüzey alanı, por hacmi ve por yarıçapı ölçümleri

Reçete	Yüzey alanı (m ² /gr)	Por hacmi (cc/gr)	Por yarıçapı (Å ⁰)
1 (standart)	198,797	0,534	16,117
2 (0,1% H ₃ BO ₃ +0,1%Li ₂ (CO) ₃)	187,165	0,503	15,285
7 (0,1% H ₃ BO ₃ +4 % Li ₂ (CO) ₃)	202,232	0,562	15,325
8 (0,3% H ₃ BO ₃ +0,1 %Li ₂ (CO) ₃)	182,836	0,520	15,318
11 (0,3 % H ₃ BO ₃ +1,2 %Li ₂ (CO) ₃)	115,452	0,323	15,344
32 (2 % H ₃ BO ₃ + 0,1 % Li ₂ (CO) ₃)	114,437	0,307	15,257
37 (2 % H ₃ BO ₃ +4 % Li ₂ (CO) ₃)	130,756	0,371	15,363

Tüm reçetelerde por yarıçapları birbirine yakındır. Buna karşılık yardımcı ergiticilerin miktarı arttıkça por hacimlerinde azalma görülmektedir. 0,1% ve 2% H₃BO₃ miktarında Li₂(CO₃) miktarındaki artış por hacminde azda olsa bir artışa sebep olmuş bu artış por yarıçaplarında da kendini göstermiştir. Sabit Li₂(CO₃) miktarında H₃BO₃ miktarındaki artış ile por hacmi azalmış ama por yarıçapında belirgin bir değişiklik olmamıştır. Sıvı faz viskozitesine H₃BO₃ etkisi düşük sıcaklıklarda Li₂(CO₃)'a göre daha fazladır; bu da porların düşük viskoziteli camsı fazda yüzeye ulaşım uzaklaşmalarını kolaylaştırmış ve por hacminin azalmasını sağlamıştır. Yapılan ergitici ilaveleriyle birlikte yüzey alanındaki en büyük azalma 32 no'lu reçete olan 2 % H₃BO₃+ 0,1 % Li₂(CO)₃ katkılı bünyede 114,437 m²/gr değeridir; standart bünyenin yüzey alanı değeri olan 198,791 m²/gr olan değerden 42%'lik bir azalma söz konusudur.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada iki aktif ergitici olan H_3BO_3 ve $Li_2(CO_3)$ 'ın birlikte geleneksel seramik bünyelere ilavelerinin yapılarak sıvı faz sinterlemesinin oluşum sıcaklığının ve vizkozitesinin düşürülmesi ile düşük sıcaklıklarda kısa sürede sinterlemeyle enerji tasarrufunun sağlanması ve üstün fiziksel özelliklerin sağlanması üzerine çalışma yapılmıştır.

Vitrifiye bünyenin yüksek pişirim sıcaklığı ve uzun pişirim süresinde ($1230^{\circ}C$ ve 12 saat) ilave edilen ergiticilerin içerisinde 0,6% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ ve 1,2% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ miktarlarında en yüksek mukavemet değerini sağlamıştır. 0,6% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ ilaveli vitrifiye bünye 271% mukavemet artışı gözlenmiştir. H_3BO_3 ve $Li_2(CO_3)$ birlikte kullanılması daha önce literatürde rastlanmayan bir mukavemet artışı sağlamıştır. Li_2O 'ın müllit oluşturmadaki literatürde bilinen etkisi borik asitin varlığının yarattığı düşük viskoziteli aktif sıvı faz sayesinde oluşum sıcaklığı, müllit tanelerinin uzunluğu ve sayısına olumlu etki yapmıştır. Mukavemetteki artışın sebebi müllitizasyon reaksiyonlarının görece düşük sıcaklıklarda başlaması ve homojen şekilde tüm bünyeye yayılıp ikincil müllit kristallerinin oluşmasının sağlanmasındandır. Bu her iki ergiticinin birlikte varlığına ve sıvı faza etkisi sayesinde. 2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ 'in olduğu reçetelerde duvar karosu deformasyona uğramış yani üretilebilme özelliğini kaybetmiştir. 0,6% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ 'lı vitrifiye reçete optik dilatometre ile yapılan sinterleme davranışı tayininde standart bünyenin $964^{\circ}C$ olan sinterleme başlangıç sıcaklığı $923^{\circ}C$ ye düşmüştür. 1,2% H_3BO_3 + 1,2% $Li_2(CO_3)$ ilaveli bünyede sinterleme $884^{\circ}C$ 'de başlayarak en düşük sinterleme başlangıç sıcaklığını göstermiştir. $80^{\circ}C$ vitrifiye bünyede sinterleme başlangıç sıcaklığındaki bir düşüş standart çamura göre gözlenmiştir. Vitrifiye bünyede XRD ölçümünde müllitin en fazla olduğu reçetelerde mukavemet değeri yüksek çıkmaktadır.

Duvar karosu bünyede alternatif duvar karosu olabilecek reçete 0,3% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ içeren 8 no'lu duvar karosu reçetesidir. Hem pişmiş çekme değeri standart duvar karosu bünyeye yakındır, hem de su emme değeri kabul edilebilir seviyededir. Standart duvar karosu formülasyonunun mukavemet değeri 184 kg/cm^2 iken 8 no'lu reçete olan 0,3% H_3BO_3 + 0,1% $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçete 334 kg/cm^2 değeri göstermiş; 81% mukavemet artışı sağlanmıştır. Pişmiş çekme değerinin düşük olması üretimdeki seramik karoların boyut stabilitesinin sağlanması ve üretim kayıplarının önüne geçilmesi açısından

önemlidir. Bu yüzden düşük çekme gösteren ve camlaşmanın olmadığı veya görece az olduğu seramik bünye reçeteleri verimlilik açısından dikkat edilmesi gereken bir konudur. Borik asit ve lityum karbonat miktarı seramik bünyenin hem camlaşmasına, rengine, dokusuna etki etmektedir. Duvar karosunda artan ergitici miktarı ile 32 no'lu reçete olan 2 % H_3BO_3 + 0,1 % $Li_2(CO_3)$ ilaveli reçeteye kadar por hacmi azalmış ve por yarıçapının düştüğü gözlenmiştir. $Li_2(CO_3)$ varlığı seramik bünyede şişme etkisi yaratacak olan por miktarı ve por hacminde artışa neden olmaktadır. H_3BO_3 yarattığı düşük viskoziteli ortam ile porların bünyede hareketini kolaylaştırıp yüzeyden uzaklaşmasını kolaylaştığı düşünülmektedir. Duvar karosunun pişirim sıcaklığı ve süresi $1135^{\circ}C$ ve 45 dakika olduğundan seramiklerinde doğası gereği yavaş gerçekleşen reaksiyonlardan dolayı müllit oluşumu hem sıcaklık hem süre hem de sıvı faz viskozitesinden dolayı zordur. Duvar karosunda tam bir sinterleme gerçekleşmez; bu yüzden duvar karosu bünyeler düşük mukavemetli ve yüksek su emme özelliği gösterirler. Duvar karosu bünyede müllit sadece borik asit ve lityum karbonatın en fazla olduğu 2% H_3BO_3 + 4% $Li_2(CO_3)$ bünyede XRD sonuçlarında gözükmemektedir. Yani artan H_3BO_3 miktarı ile düşen sıvı faz viskozitesi kısa zamanda az miktarda da olsa müllit reaksiyonlarının oluşmasını sağlamıştır.

KAYNAKLAR

- Aydın T., Kara A., 2014. Spodümen İlavesinin Porselen Stoneware Bünyede Pyroplastik Deformasyona Etkileri, *Journal Of Ceramic Processing Research*, 15(6), 486-491.
- Aziz D. A. A., 2017. Influence of Spodumene Added as a Fluxing Agent on the Properties of Alumina Porcelain Ins., *International Ceramic Review*, December 2017, 232-243.
- Barsaum M. W., 2003. *Fundamentals of Ceramics, Series in Materials Science and Engineering*, Drexel University, 303.
- Bhardwaj A., Mathur Lakshya., Hossain S. SK, Pyare R., 2016. Energy-Saving Through Reduced Temperature Using Li₂O Additive in Sanitaryware Ceramics, *International Journal Of Advanced Research*, 4(3), 177-182.
- Bilgin A. E., Gökmeşe H., Bostan B, 2015. Borik Asit Katkılı Elektro Porselen Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30(4), 577-583.
- Budworth D. W., 1970. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 69, 29-31.
- Callister W. D. ve Rethwisch D. G., 2014. *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği (8.baskı)*, Nobel Yayın, 452.
- Carty W. A., 2002. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 23(2), 55.
- Carty W. M., Senapati U., 1998. Pcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution and Mechanical Behaviour, *J.Am.Ceram.Soc.*,81[1]3-20.
- Carus L. A., Bragança S.R., 2013. Investigation of Spodümen-bearing Rock as a Flux for Bone China Production, *Material Research*, 16(6), 1398-1404.
- Cengiz A., Kara A., (Özel sayı). Tek Pişirim Duvar Karosu Bünyelerinde Borik Asit İlavesinin Sinterleme Davranışına Etkileri, *Afyon Kocatepe University Journal of Science*, 29-35.
- Chan R. W., Hasen P., Kramer E. J., 1996. *Materials Science and Technology*, VCH New York, 17B, 102.
- Christogerou A., Kavas T., Pontikes Y., Koyas S., Tabak Y., Angelopoulos, 2009. Use of

- Boron Wastes in the Production of Heavy Clay Ceramics, *Ceramics International*, 35, 447-452.
- Digitalfire, 2018. https://digitalfire.com/4sight/material/lithium_carbonate_975.html.
- Efeoğlu E., 2009. Sağlık Gereçleri B nyesinin Pişme Sıcaklığına Talk Ve Spodümen Katkılarının Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Dumlupınar Üniversitesi, Türkiye.
- Elmas S., 2009. Bor Bileşiklerinin Seramik D k m  amurlarında Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi, Türkiye.
- Elmas S., B y kcingil B., 2016. The Effects of the Active Flux When Used Together the Technical Properties of Floor Tiles Bodies and Sintering Reactions, *International Energy and Engineering Conference*, Gaziantep University.
- Fortuna D., 2000. Sanitaryware, Gruppo Editoriale Faenza Editrice, 176
- German R. M., 2014. Sinterleme Teorisi ve Uygulamaları, Wiley New York 18.
- Heady R. B., Chan J. W., 1970. *Metall. Trans.*, 1., 185-189.
- Hiemenz P. C., 1977. *Principles of Colloidal and Surface Chemistry*, New York, 235-238.
- Iqbal, Y., Lee W. E., 2000. Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 3584-3590.
- Inchem.org, 2018. inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc231.html.
- Jonghe C. L., Rahaman M.N., 2003. *Handbook of Advanced Ceramics*, 4.1 Sintering of Ceramics, 187-188.
- Kingery W. D., 1950. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 734-737.
- Kingery W. D., Narasimhan M.D., 1950. *J. Appl. Phys.*, 30, 307-310.
- Kurama S., Kara A., Kurama H., 2007. Investigation of Borax Waste Behaviour in Tile Production, *Journal of The European Ceramic Society*, 27, 1715-1720.
- Kwon O. H., 1986. Ph. D. Thesis, Pennsylvania State University, University Park, PA.
- Kwon O. H., Messing G. L., 1989. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1011-1015.
- Kwon O. H., Messing G. L., 1991. *Acta Metall.*, 39, 2059-2068.

- Llop J., Notari M. D., Nebot-Diaz I., Barrachina E., Nunez I., Carda J. B., 2010. Vitrification Studies on Porcelain Tile Composition with Spanish Raw Materials and New Fluxes, Qualicer'10, Spain.
- Mattyasovszky-Zsolnay L., 1957. Mechanical Strength of Porcelain, J. Am. Ceram. Soc., 40, 299-306.
- Mezquita A., Boix J, Monfort E., Mallol G., 2014. Energy Saving In Ceramic Tile Kilns: Cooling Gas Heat Recovery, Applied Thermal Engineering, 65, 101-110.
- Monfort E., Mezquita A., Granel R., Vaquer E., Escrig A., Miralles A., Zaera V., 2010. Analysis of Energy Consumption and Carbon Dioxide Emission in Ceramic Tile Manufacture, Qualicer'10, Spain.
- Mostafa A. A., El-Maghraby A., Naga S.M., Ibrahim D. M., 2002. Role of Barate Frit as Co-Flux in Tile Bodies, British Ceramic Transactions, 101 (3), 120-124.
- Nassetti G., 1999. Consumi Energetici E Uso Razionale Dell'energia, Bologna.3-4.
- Navarro J. M. F., 1991. El Vidrio (Glass) Madrid.
- Norris A. W., Taylor D., Thorpe I., Range Curves: An Experimental Method for The Study of Vitreous Pottery Bodies, Trans. Br. Ceram. Soc., 78 , 102-108
- Padnaik P., 2002. Handbook Of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, 119.
- Rahaman M. N., 2003. Ceramic Processing And Sintering. CRC Press, 875
- Raj R., Chyung C.K., 1981. Acta Metall., 29, 159-166.
- Richerson D. W., 1992. Modern Ceramic Engineering (2th.ed.). Marcel Dekker, New York 22.
- Sacmi workings, Processing., 2, 1986 VII-13
- Sane S. C. and Cook R. L. 1951. Effect of Grinding and Firing Treatment on The Crystalline and Glass Content and the Physical Properties of Whiteware Bodies, J. Am. Ceram. Soc., 34, 145.
- Soilmanagement, 2016. <http://www.soilmanagementindia.com/soil-colloids/silicate-clays-concept-structure-and-sources-soil-colloids/1869>

- Somany S., Trivedi G. G., Sridvar T., Goel A., Mohanty D., Pitchumani P., 2014. Increase in Vitrified Tile Production by the Use of Borate Flux, , Qualicer, Spain.
- Towers H., 1954. Trans. Brit. Ceram. Soc., 53, 180-202.
- Tulyaganov D. U., Agathopoulos S., Fernandes H. R., Ferreira J. M. F., 2006. Influence of Lithium Oxide as Auxiliary Flux on the Properties of Triaxial Bodies, Journal of the European Ceramic Society, 26, 1131-1139.
- Vari A., 2005. Drying and Firing of Ceramic Tiles ACIMAC, Modena, 195.
- Vilches E.S.,2002. Technical Considerations On Porcelain Tile Products and Their Manufacturing Process, Qualicer 2002, Spain.
- Yanagida H., Koumoto K., Miyayama M., 1996. The Chemistry of Ceramics, John Wiley & Sons, W Sussex., 1.
- Yet G., 2007. Yer Karosu Bünyelerde Farklı Ergiticilerin Çamur Reolojisi ve Sinterleme Üzerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi , Türkiye.
- Zoellner A.,1908. Zur Frage der Chemicchem und Physikalischen Natur der Porzellans('Some Chemical and Physical Properties of Porcelains'), Sprechsaal, 41, 471-73

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Savaş ELMAS

Doğum Yeri : Çan/Çanakkale

Doğum Tarihi : 05.01.1978

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi
Seramik Mühendisliği

Yüksek Lisans Öğrenimi : Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık
Fakültesi Seramik Mühendisliği

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Fizik Bölümü

Doktora Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik
Bölümü

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce, İtalyanca, İspanyolca

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI -Diğer

b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

Together usage of H_3BO_3 and $Li_2(CO_3)$ as co-fluxing agent on sanitaryware products. International Congress On Applied Science And Technology, Nisan 17-20, 2017
Malaga, İspanya

The effects of The Flux When Used Together to Technical Properties of Floor Tile Bodies and Sintering Reactions-1. International Energy and Engineering Congress 2016
Gaziantep/Türkiye

Used of Bor Compaunds in Ceramic Casting Slip-16. Ulusal Kil Sempozyomu
Çanakkale/Türkiye, 2015

Influence of Annealing Temperature on Electrical and Optical Properties of CdS Thin Films-Advances in Applied Physics@Maaterial Sceinec Congress Antalya,Turkey,12-15 May 2011

Ultrasonik Spray Pyrolis ile Hazırlanan PbS İnce Filmlerin Elektriksel ve Yüzey Özellikleri-12.Uluslararası Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı

Effect of Substrate Temperature on The Physical Properties of PbS Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolis-2.International Organic Electronic Material Congress-Çanakkale/Turkey

Electrical and Surface Characterization of PbS Thin Films Prepared By Ultrasonic Spraypyrolis-12.International Nanoscience and nanotechnology Congress,Gebze,İstanbul,Turkey

c) Katıldığı Projeler

BAP Projesi

Bor Katkılı Aluminalı Makroporoz Sünger Üretimi 2011/152

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl :

Çanakkale Seramik Fabrikaları 1998-2000 Ar-Ge Mühendisi

Serel Vitrifiye Fabrikası Araştırma geliştirme Şefi 2003

Tamsa Seramik 2004-2005 Araştırma geliştirme Şefi

Sanitex Sanitaryware Ceramic Factory Fabrika Müdürü Kişinev, Moldova 2007

2008- Marmaravit Seramik Fabrikası İşletme Sahibi

1998-1999 Toplam Kalite Yönetimi- Başarı Sertifikası

ISO 9000 Kalite Standart Eğitimi-Başarı Sertifikası

Kalite Denetçisi-Başarı Sertifikası

İLETİŞİM

E-posta Adresi :savasemas@comu.edu.tr