

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PYROPLASTİK DEFORMASYONA DİRENÇLİ
YENİDEN FORMÜLİZE EDİLMİŞ
BONE CHINA BÜNYESİ GELİŞTİRİLMESİ

ELİF KABAKCI
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PYROPLASTİK DEFORMASYONA
DİRENÇLİ YENİDEN FORMÜLİZE
EDİLMİŞ BONE CHINA BÜNYESİ
GELİŞTİRİLMESİ

ELİF KABAKCI
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU

GEBZE

2021

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**DEVELOPMENT OF REFORMULATED
BONE CHINA BODIES RESISTANT TO
PYROPLASTIC DEFORMATION**

ELİF KABAKCI
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY**
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU

GEBZE
2021



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08/07/2021 tarih ve 2021/32 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 28/07/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Elif KABAKCI'nın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI): Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ

ÜYE

: Prof. Dr. Mehmet HANÇER

ÜYE

: Prof. Dr. Mehmet TARAKÇI

ÜYE

: Doç. Dr. Mediha İPEK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu tez çalışmasında, bone china tanımını bozmayacak şekilde, pyroplastik deformasyona karşı direnci artırılmış yeniden formülize bone china bünyesi geliştirilmesi amaçlanarak üç aşamalı bir çalışma ortaya konmuştur. Birinci aşamada kaynakları tükenmekte olan Cornish kayacı yerine nefelin siyenit ve kuvars kullanılarak klasik bone china bünyesine özdeş nitelikte bünyeler hazırlanmıştır. 1225°C’de sinterlenmesinden sonra eğme mukavemeti (~50 MPa) hariç yarı saydamlık, yoğunluk (2,5 g/cm³) ve su emme (<%0,5) açısından ticari bone china özelliklerine sahip oldukları görülmüştür. Mikroyapı incelemesinde düşük mukavemete sahip bu bünyelerin büyük boyutlu genişmiş gözenekler içerdiği tespit edilmiştir. Sistematik ve kontrollü bir öğütme/karıştırma çalışması ile bu gözeneklerin oluşumu engellenmiş ve eğme mukavemeti 100 MPa seviyelerine çıkarılmıştır. Klasik bone china bünyesi olarak üretilen bünyenin pyroplastisite indeksi $1,55 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. İkinci aşamada ise ergitici olarak %20-25-30-35 oranlarında ayrı ayrı sodyum feldispat, potasyum feldispat kullanılarak ya da sodyum feldispatın potasyum feldispata oranı 1/3 - 1/2 - 1/1 - 2/1 - 3/1 olacak şekilde karışımları kullanılarak bone china bünyeleri üretilmiştir. Genel olarak, K-feldispat kullanılarak üretilen bünyelerde sıvı faz oluşturma kabiliyetinin Na-feldispat kullanılanlara göre daha üstün olduğu görülmüştür. KF-35 bünyesi; $5,36 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ (1150°C) ve NaF-35 bünyesi; $7,46 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ (1200°C) gibi birbirlerine çok yakın, düşük pyroplastisite indeks değerleri göstermiştir. Ancak artan sıcaklıkla beraber KF-35 bünyesinin pyroplastisite indeks değerlerindeki artış NaF-35 bünyesine göre neredeyse iki katı olmuştur. Üçüncü aşamada ise mikroyapısında anortit veya anortit+müllit kristallerinin geliştirildiği bir şamotun, bone china bünyesine ergitici hammaddesi yerine ilave edilmesi konusu çalışılmıştır. İNCE ve KABA tane boyut dağılımlarına sahip hem anortit (M-1 kodlu) hem de anortit+müllit (M-2 kodlu) esaslı şamot ilaveli bünyeler üretilmiştir. Tane boyutu ve şamot tipinin bünyelerin pyroplastisite indeks değerleri ve yoğunluk kazanımı üzerine etkisi olduğu ortaya konmuştur. M-2 şamotu ilaveli ve ince tane boyutuna sahip bünyede yüksek sinterlenme sıcaklıklarında diğer bünyelere kıyasla daha düşük deformasyon eğilimi tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bone China, Mukavemet, Pyroplastik Deformasyon, Şamot.

SUMMARY

In this thesis, a three-stage study was established with the aim of developing a reformulated bone china body with increased resistance to pyroplastic deformation, without changing the definition of bone china. In the first stage, nepheline syenite and quartz were used instead of the fluxing agent Cornish stone whose resources are depleted, for producing bone china bodies that show the classical bone china features. After the sintering of these bodies at 1225°C, it has been observed that except for bending strength (~50 MPa) they have characteristics of commercial bone china in terms of translucency, density (2.5 g/cm³), water absorption (<0.5%). In the microstructure examination, it was determined that these bodies with low strength contain large-sized expanded pores. With a systematic and controlled milling/mixing study, the formation of these pores was prevented and the flexural strength values were increased to 100 MPa level. The pyroplastic index of the body, which was produced as a classical bone china body, was calculated as 1.55x10⁻⁵ cm⁻¹. In the second stage, in the production of bone china bodies, sodium feldspar and potassium feldspar were used individually as percentage of 20-25-30-35 in weight or their mixing in the ratio of 1/3 - 1/2 - 1/1 - 2/1 - 3/1. In general, it has been observed that the liquid phase formation ability of the bodies produced by using K-feldspar is superior to those using Na-feldspar. KF-35 and NaF-35 bodies showed low pyroplasticity index values such as 5.36x10⁻⁶ cm⁻¹ (at 1150 °C) and 7.46 x10⁻⁶ cm⁻¹ (at 1200 °C), respectively that close to each other. However, with increasing temperature, the increase in the pyroplasticity index values of the KF-35 body was almost twice that of the NaF-35 body. In the third stage, adding a chamotte which has anorthite or anorthite+mullite crystals to bone china as a component instead of the raw material used as a fluxing agent was studied. Both anorthite (M-1 coded) and anorthite+mullite (M-2 coded) based chamotte added reformulated bodies with particle size distributions of THIN and COARSE were produced. It has been revealed that the particle size and chamotte type have an effect on the pyroplasticity index values and density gain of the bodies. A lower deformation tendency was determined in the M-2 chamotte added and fine particle size body at high sintering temperatures compared to other bodies.

Key Words: Bone China, Strength, Pyroplastic Deformation, Chamotte.

TEŞEKKÜR

Başta, doktora eğitimim boyunca fikir ve önerileriyle desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, akademik gelişimime çok büyük katkısı olan, kendisini örnek aldığım ve birlikte çalışmaktan onu duyduğum saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU'na teşekkür ederim.

Tez izleme jürimde bulunarak katkı veren değerli hocalarım Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ ve Prof. Dr. Mehmet HANÇER'e ve değerli yorumları için doktora savunma jürisindeki Prof. Dr. Mehmet TARAKÇI ve Doç. Dr. Mediha İPEK'e de teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımnda her zaman destek veren bölümümüz uzmanı sayın Öğr. Gör. Ahmet NAZIM ve bölümümüz teknikeri sayın Adem ŞEN'e teşekkür ederim.

Beraber çalışmaktan mutluluk duyduğum arkadaşım Arş.Gör. Neslihan BAŞARAN'a teşekkür ederim.

Değerli arkadaşlarım Arş.Gör. Tuğçe UCUN, Arş.Gör. Murat MURUTOĞLU, Arş.Gör. Namık Kemal GÖZÜAÇIK, Arş.Gör. Ezgi YALÇIN, Arş.Gör. Ege Sadi PARIM, Arş.Gör. Memnune KARDEŞ ve Hüseyin Alptekin SARI'ya teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni destekleyen Osman Yağız AKDUMAN'a teşekkür ederim.

Göstermiş oldukları sonsuz desteği ve bana duydukları inancı yürekten hissettiğim çok sevgili anneme, ablama, enişteme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak destek, sevgi ve merhameti ile beni yetiştiren, onun kızı olduğum için gurur duyduğum merhum babama en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xxiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. PYROPLASTİK DEFORMASYON	4
2.1. Pyroplastik Deformasyon Hakkında Literatür Taraması	9
2.1.1. Tane Boyutunun Pyroplastik Deformasyona Etkisi	10
2.1.2. Kompozisyonun Pyroplastik Deformasyona Etkisi	11
2.1.3. Fazların Pyroplastik Deformasyona Etkisi	12
2.2. Bone China	13
2.2.1. Bone China Hakkında Genel Bilgiler	13
2.2.2. Bone China Bünyesini Oluşturan Hammaddeler	18
2.2.2.1. Kemik Külü	19
2.2.2.2. Kaolen (China clay)	20
2.2.2.3. Cornish Kayacı	20
2.2.3. Bone China'nın Sinterlenme Davranışı	21
2.2.4. Bone China'nın Özellikleri	30
2.2.4.1. Mekanik Mukavemet	30
2.2.4.2. Isıl Şok Direnci	31
2.2.4.3. Sır Kalitesi	31
2.2.4.4. Optiksel Karakteristikleri	31
2.2.4.5. Yarı-Saydamlık	32
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	36
3.1. Deneysel Çalışmalarda İzlenen Yöntem	37

3.1.1. Bünyelerin Hazırlanışı	38
3.1.2. Öğütme/Karıştırma	38
3.1.3. Kurutma	40
3.1.4. Granülasyon İşlemi	40
3.1.5. Kuru Presleme ile Şekillendirme	41
3.1.6. Numunelerin Sinterlenmesi	43
3.2. Karakterizasyon Yöntemleri	43
3.1.1. Tane Boyut Analizi	43
3.2.2. Optik Dilatometre Analizi	44
3.2.3. Kütlesel Yoğunluk Tayini	45
3.2.4. Su Emmesi Testi	45
3.2.5. Pişme Çekmesi Ölçümü	46
3.2.6. Pyroplastik Deformasyon Miktarının Ölçülmesi	46
3.2.7. Bünye Viskozitesi Tespiti	48
3.2.8. Elastik Modülüs Testi	48
3.2.9. Üç Nokta Eğme Mukavemeti Testi	50
3.2.10. X-ışını Kırınımı Metodu ile Faz Analizi	50
3.2.11. Mikroyapı Analizi	51
4. NEFELİN SİYENİT İLAVESİ İLE YENİDEN FORMÜLİZE EDİLMİŞ BONE CHİNA BÜNYELERİ	53
4.1. Nefelin Siyenitli Bünye Reçetelerinin Belirlenmesi	57
4.2. Bünye Hammaddelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	58
4.3. MBC Serisi Bünyelerinin Hazırlanışı	60
4.4. Sonuçlar ve Tartışma	61
4.4.1. Nefelin Siyenit Kullanılarak Yeniden Formülize Edilen Bone China Bünyelerinin Karakterizasyonu	61
4.4.1.1. Yeniden Formülize Bünyelerin XRF Kimyasal Analizi	61
4.4.1.2. Yeniden Formülize Bünyelerin Tane Boyut Dağılımı	62
4.4.1.3. Optik Dilatometre ile Isıl Davranış Analizi	63
4.4.1.4. Kütlesel Yoğunluk, Pişme Çekmesi ve Su Emme Tayini	65
4.4.1.5. Elastik Modülüs ve Üç Nokta Eğme Mukavemet Tayini	68
4.4.1.6. X-ışını Kırınımı Yöntemi ile Faz Analizi	69

4.4.1.7. Mikroyapıda Gelişen Kristal Fazların SEM ile İncelenmesi	70
4.4.2. Mukavemet Düşüş Nedeninin Mikroyapı Açısından İncelenmesi	73
4.4.3. MBC2 Kodlu Bünyenin Kontrollü Öğütülme/Karıştırılmasının Eğme Mukavemeti Üzerine Etkisinin Araştırılması	79
4.4.4. Kontrollü Öğütme/Karıştırma işleminin MBC2 Kodlu Bünyenin Pyroplastik Deformasyonu Üzerine Etkisi	92
4.5. Bölüm Hakkındaki Genel Sonuçlar	96
5. SODYUM, POTASYUM FELDİSPAT VE BUNLARIN FARKLI ORANLARDA KARIŞIMLARI KULLANILARAK BONE CHİNA BÜNYESİNİN YENİDEN FORMÜLİZE EDİLMESİNİN PYROPLASTİK DEFORMASYON ÜZERİNE ETKİSİ	98
5.1. NaF, KF ve NaF/KF Serisi Bünye Reçetelerinin Belirlenmesi	101
5.2. Bünye Hammaddelerinin Temini ve Karakterizasyonu	103
5.3. NaF, KF ve NaF/KF Serisi Bünyelerin Hazırlanması	105
5.4. Bünyelerin Sinterleme Sırasındaki Viskozitesinin Hesaplanması	105
5.5. Sonuçlar ve Tartışma	110
5.5.1. Na-Feldispat ve K-Feldispatın Bireysel ve Farklı Oranlarda NaF/KF Karışımı Kullanılarak Yeniden Formülize Edilen Bone China Bünyelerin Karakterizasyonu	110
5.5.2. Yeniden Formülize Bünyelerin XRF Kimyasal Analizi	110
5.5.3. Yeniden Formülize Bünyelerin Tane Boyut Dağılımı	112
5.5.4. Bünyelerin Optik Dilatometre ile Isıl Davranış Analizleri	114
5.5.5. Bünyelerin Yoğunluk Kazanım Davranışı	121
5.5.6. K-Feldispat Kullanılarak Yeniden Formülize Edilen Bünyenin Mukavemet Davranışı	130
5.5.7. Bünyelerin Mikroyapısında Gelişen Fazların Tayini	132
5.5.8. Mikroyapıda Gelişen Kristal Fazların SEM ile İncelenmesi	134
5.5.9. Yeniden Formülize Edilen Bünyelerin Pyroplastik Deformasyon Davranışı	143

5.5.10. Yeniden Formülize Edilen Bünyelerin Pyroplastik Deformasyon Sırasındaki Tek Doğrultulu Viskozite Davranışı	147
5.5.11. Pyroplastik Deformasyona Uğrayan Yeniden Formülize Edilen Bünyelerin Mikroyapılarının İncelenmesi	154
5.6. Bölüm Hakkındaki Genel Sonuçlar	165
6. ŞAMOT KULLANILARAK BONE CHİNA BÜNYESİNİN YENİDEN FORMÜLİZE EDİLMESİ	171
6.1. Giriş ve Konu Hakkındaki Literatür	171
6.2. Şamot Üretim Kavramı	172
6.2.1. Şamot Bünyelerinin Reçetelerinin Belirlenmesi	174
6.2.2. Şamot Üretiminde Kullanılacak Hammaddelerin Karakterizasyonu	175
6.3. Anortit ve Anortit+Müllit Esaslı Şamotların Hazırlanışı	176
6.3.1. Şamot Karışımının DTA-TG Analizi ile Isıl Davranışı	177
6.3.2. Şamot Karışımlarının Yoğunluk Kazanım Davranışı	180
6.3.3. Şamotların Mikroyapı Analizi	184
6.3.3.1. Tane Boyutu ve Sinterleme Sıcaklığının Şamot Mikroyapılarındaki Fazların Gelişimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	189
6.4. Şamot Katkılı Yeniden Formülize Bone China Bünyelerin Hazırlanması	192
6.4.1. Şamot Bünyelerinin Reçetelerinin Belirlenmesi	192
6.4.2. Şamot Katkılı Yeniden Formülize Bone China Bünye Reçetesi İle Gerçekleştirilen Öncül Çalışmalar	193
6.4.3. Şamot İlave Edilerek Yeniden Formülize Edilen Bone China Bünyelerin Kontrollü Öğütme Çalışması	202
6.4.3.1. Kontrollü Öğütme Sonrası Tane Boyut Dağılımları	202
6.4.3.2. Kontrollü Tane Boyut Dağılımlarına Sahip M-1 Kodlu Şamot İçeren Bone China Bünyelerin DTA-TG ile Isıl Davranış Analizleri	203
6.4.3.3. Kontrollü Tane Boyut Dağılımlarına Sahip Şamot İçerikli Bone China Bünyelerin Optik Dilatometre ile Isıl Davranış Analizleri	205
6.4.3.4. Şamot İlaveli Yeniden Formülize Bone China Bünyelerin Yoğunluk Kazanım Davranışı	210

6.4.3.5. Şamot İlaveli Yeniden Formülize Bone China Bünyelerin Mikroyapısında Gelişen Fazların Tayini	211
6.4.3.6. Şamot İlaveli Yeniden Formülize Bone China Bünyelerin Mikroyapılarının SEM ile İncelenmesi	214
6.4.3.7. Kontrollü Tane Boyut Dağılımlarına Sahip Şamot İçerikli Yeniden Formülize Edilen Bone China Bünyelerin Pyroplastik Deformasyon Davranışı	223
6.4.3.8. Kontrollü Tane Boyut Dağılımlarına Sahip Şamot İçerikli Yeniden Formülize Edilen Bone China Bünyelerinde Pyroplastik Deformasyon Davranışı ile Mikroyapı İlişkisi	227
7. GENEL SONUÇLAR	232
KAYNAKLAR	242
ÖZGEÇMİŞ	250
EKLER	251

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
%	: Yüzde
°	: Derece
°C	: Santigrat Derece
~	: Yaklaşık
>	: Büyüktür
<	: Küçüktür
#	: Numara
η	: Viskozite
λ	: Viskoz çekme katsayısı
θ	: Teta
ρ	: Yoğunluk
μm	: Mikrometre
σ	: Eğme Mukavemeti
a	: Uzunluk
b	: Genişlik
d	: Kalınlık
f	: Frekans
g	: Yerçekim ivmesi
h	: Saat (Hour)
m	: Kütle
s	: Eğilme
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
gr	: Gram
kg	: Kilogram
mm	: Milimetre
s/t	: Merkezdeki eğilme hızı
A	: Alan

E	: Young modülü
F	: Kuvvet
G	: Rijidite modülüsü
K	: Potasyum
L	: Destekler arası mesafe
N	: Newton
P	: Fosfor
Ağ	: Ağırlıkça
Hz	: Herz
Na	: Sodyum
S_{max}	: Maksimum Eğilme (cm/s)
T_1	: Geometrik faktör
X_{TB}	: Destekler arası mesafe
β -TCP	: Beta-trikalsiyum fosfat
ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
BSE	: Geri Saçılmış Elektron (Backscattered Electron)
DTA	: Diferansiyel termal analiz
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometre
GPa	: Giga Paskal
HF	: Hidroflorik asit
KF	: Potasyum Feldispat
L.O.I	: Ateş Zayıyatı (Loss on Ignition)
MOR	: Kırılma Modülü (Modulus of Rupture)
MPa	: Mega Paskal
NaF	: Sodyum Feldispat
PI	: Pyroplastik indeks
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SiC	: Silisyum karbür
SSP	: Süper Standart Porsele
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TG	: Termogravimetri
XRD	: X-ışını kırınımı
XRF	: X-ışını floresans

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Bone china numunelerinin pişimi sırasında açığa çıkan deformasyon.	5
2.2: Bone china ürünlerinin pyroplastik deformasyona karşı fırın formikaları ile desteklenmesi.	5
2.3: Bone china genel kompozisyonunu temsil eden üçlü bileşen faz diyagramı.	15
2.4: Yüksek derecede beyazlığa sahip bone china yemek takımı.	17
2.5: Bone china seramiğinin yarı saydamlığı.	17
2.6: Bone china bünyesini oluşturan bileşenler.	18
2.7: Standart bir bone china ve yumuşak porselen bünyelerin içerdiği açık gözenek miktarının sinterleme sıcaklığına bağlı değişiminin karşılaştırılması.	22
2.8: Pişme sıcaklığının, bone china bünyesinin açık gözenek, kapalı gözenek ve kütleli yoğunluğu üzerine etkisi.	23
2.9: Bone china bünyesinde yer alan kaolenin parçalanma reaksiyonu.	24
2.10: Bone china bünyesinde yer alan kemik külünün parçalanma reaksiyonu.	24
2.11: Kemik külünün parçalanması sonucu açığa çıkan CaO'in metakaolen ile reaksiyonu.	24
2.12: Bone china bünyesindeki faz gelişiminin akış şeması olarak gösterimi.	29
2.13: Işığın bir seramik ürünün kalınlığı boyunca kat ettiği geçiş yolu.	32
2.14: Bir bone china bünyesinden geçen ve yansıyan ışık şiddetlerinin kalınlığa bağlı değişimi.	33
2.15: Bone china bünyesinin yarı-saydamlığı ile içerdiği gerçek gözeneklilik arasındaki ilişki.	34
3.1: Yeniden formüle edilmiş bone china bünyelerine sinterleme öncesi ve sonrası uygulanacak karakterizasyon teknikleri.	39
3.2: Pyroplastik deformasyona uğrayan numunede deformasyon miktarının tespiti.	47

4.1:	Kalsine kemik külü kırınım indis deseni ve çözümlemesi.	59
4.2:	MBC1, MBC2 ve MBC3 bünyelerine ait tane boyut dağılım grafikleri	62
4.3:	MBC1, MBC2 ve MBC3 kodlu bünyelerin optik dilatometre deneyinden elde edilen sıcaklığa bağlı boyutsal değişim eğrileri.	63
4.4:	MBC1, MBC2 ve MBC3 kodlu bünyelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak a) Kütleli yoğunluk, b) Pişme çekmesi, c) % Su emme davranışı.	67
4.5:	MBC2 ve MBC3 bünyelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak, a) Elastik modülüs, b) Üç nokta eğme mukavemeti davranışı.	68
4.6:	MBC1, MBC2 ve MBC3 bünyelerinden üretilen numunelerin 1225°C'de sinterlenmesiyle elde edilen kırınım indis desenleri.	69
4.7:	1225°C'de sinterlenmiş MBC2 numunesine ait BSE modundaki, a) 1000X, b) 2000X, c) 5000X büyütme ölçeklerinde alınmış SEM görüntüleri, d) farklı faz bölgelerinin EDS analiz spektrumları.	71
4.8:	MBC1, MBC2 ve MBC3 bünyelerin mikroyapılarındaki gözenek morfolojilerini gösteren ikincil elektron modunda 125X büyütme ölçeklerinde alınmış SEM görüntüleri: a)1200°C, b)1225°C, c)1250°C sinterleme sıcaklıklarında.	76
4.9:	Kontrollü öğütme/karıştırma işlem süresinin MBC2 kodlu bünyenin tane boyut dağılımları üzerindeki etkisi.	80
4.10:	Farklı sürelerde öğütme/karıştırma uygulanan MBC2 bünyelerinin, a) Kütleli yoğunluğu, b) Pişme çekmesi, c) Su emme davranışı.	81
4.11:	Farklı sürelerde öğütme/karıştırma işlemi uygulanan MBC2 bünyelerinin, a) Elastik modülüs, b) Üç nokta eğme mukavemeti davranışı.	83
4.12:	a-e) Farklı sürelerde öğütme/karıştırma işlemi uygulanan MBC2 bünyelerinden üretilen ve 1225°C'de sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri.	85
4.13:	Genleşmiş büyük boyutlu gözenğin hemen yakın çevresinden ve gözeneğe görece uzak konumdaki alandan elde edilen EDS analizleri.	86
4.14:	Genişlemiş büyük boyutlu gözenğin bir ucundan diğer tarafı boyuna element değişimini sergileyen çizgisel EDX analizi.	90

4.15:	Farklı öğütme/karıştırma koşullarının a) Tane boyut dağılımı ve b) MBC2 bünyelerinin eğme mukavemet davranışı üzerine etkisi.	91
4.16:	Farklı öğütme/karıştırma sürelerinin pyroplastik deformasyon davranışı üzerindeki etkisi	93
4.17:	Öğütme/karıştırmanın kontrolsüz (MBC2)-kontrollü (24 h) oluşunun pyroplastik deformasyon davranışı üzerindeki etkisi.	95
5.1:	Bünye bileşeni olarak kullanılan a) Sentetik kemik külü, b) K-feldispat, c) Na-feldispat ve d) SSP kaolen hammaddelerinden elde edilen kırınım indis desenleri ve çözümlenmeleri.	103
5.2:	Pyroplastik deformasyon test düzeneğinin şematik gösterimi.	106
5.3:	Test düzeneğinde dikdörtgensel çubuk numuneye etki eden momentin ve kendi ağırlığının uyguladığı birim yükün şematik gösterimi.	109
5.4:	Yeniden formülize edilmiş a) NaF serisi, b) KF serisi, c) NaF/KF serisi bünyelerin tane boyut dağılımları.	113
5.5:	Yeniden formülize edilen bünyelerin optik dilatometre deneylerinden elde edilen tipik bir sıcaklığa bağlı boyutsal değişim eğrisi.	114
5.6:	Bireysel ilave edilen a) NaF ve b) KF ve c) Farklı oranlardaki NaF/KF karışımlarının kullanılmasıyla yeniden formülize edilmiş bünyelerin optik dilatometre deneylerinden elde edilen sıcaklığa bağlı boyutsal değişim eğrileri.	116
5.7:	a-d) Aynı miktarda Na ve K-feldispat içeren bünyelerin optik dilatometre deneyinden elde edilen sıcaklığa bağlı boyutsal değişim eğrilerin karşılaştırılması.	117
5.8:	a) %20 ve %35 Na-feldispat, b) %20 ve %35 K-feldispat içeren bünyelerin sıcaklığa bağlı boyutsal değişim eğrilerin karşılaştırılması.	119
5.9:	Değişen miktarlarda a) Na-feldispat, b) K-feldispat ve c) Farklı karışım oranlarında Na, K-feldispat içeren bünyelerin yoğunluk kazanım davranışının sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi.	122
5.10:	Yeniden formülize edilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin yoğunluk kazanım davranışının a) Na-feldispat, b) K-feldispat içeriğine ve c) Na ve K-feldispatın farklı karışım oranlarına bağlı değişimi.	124

5.11:	Yeniden formülize edilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin pişme çekmesi davranışının a) Na-feldispat, b) K-feldispat içeriğine ve c) Na ve K-feldispatın farklı karışım oranlarına bağlı değişimi.	126
5.12:	Yeniden formülize edilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin pişme çekmesi davranışının a) Na-feldispat, b) K-feldispat içeriğine ve c) Na ve K-feldispatın farklı karışım oranlarına bağlı değişimi.	128
5.13:	%35 K-feldispat ilave edilen yeniden formülize bone china bünyesinin a) Elastik modülüs, b) Üç nokta eğme mukavemet değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi.	131
5.14:	Yeniden formülize edilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerden elde edilen x-ışını kırınım desenlerinin a) Na-feldispat, b) K-feldispat içeriğine ve c) Na ve K-feldispatın farklı karışım oranlarına göre karşılaştırılması.	133
5.15:	Farklı miktarlarda Na-feldispat, K-feldispat ve bu feldispatların farklı oranlardaki karışımlarını içererek yeniden formülize edilen bünyelerden üretilen ve 1225°C, 1250°C’de sinterlenen numunelerin mikroyapısından BSE tarzında alınmış SEM görüntüleri.	135
5.16:	a, b, c) %35 K-feldispat içeren ve 1250°C’de sinterlenmiş numunenin mikroyapı görüntüleri, d-e-f) Farklı bölgelerden alınmış EDX spektrumları, g) Elementel haritalama verileri.	140
5.17:	Yeniden formülize edilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin pyroplastisite indeks değerlerinin a) Na-feldispat miktarına, K-feldispat miktarına, c) Na-feldispat-K-feldispat karışım oranlarına bağlı değişimi.	144
5.18:	Sinterleme sıcaklığının farklı içeriklerde a) Na-feldispat içeren b) K-feldispat içeren, c) farklı karışım oranlarında Na-feldispat-K-feldispat içeren bünyelerin pyroplastisite indeks değerleri üzerine etkisi.	145
5.19:	Bünyenin içerdiği Na-feldispat miktarı değişiminin farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilen viskozite değerleri üzerine etkisi.	148
5.20:	Bünyenin içerdiği K-feldispat miktarı değişiminin farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilen viskozite değerleri üzerine etkisi.	149

5.21:	Bünyenin içerdği Na-feldispat ve K-feldispat karışımlarının oranlarının değişiminin farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilen viskozite değerleri üzerine etkisi.	150
5.22:	Tek doğrultulu viskozite değerlerinin bünyelerin içerdği Na-feldispat ve K-feldispat miktarına bağlı değişimi.	150
5.23:	%35 Na-feldispat içeren ve 1250°C’de sinterlenen numunenin mikroyapısı.	152
5.24:	%35 K-feldispat içeren ve 1250°C’de sinterlenen numunenin mikroyapısı.	153
5.25:	a) Pyroplastik deformasyona uğramış numunelerden mikroyapı incelemesi yapılması için numune hazırlanmasında ve b) Mikroyapı görüntülerinin alınmasında takip edilen yol.	155
5.26:	a, b, c, d, e ve f) K-feldispat içeren pyroplastik numunesinin üst bölgesinden alt bölgesine doğru farklı konumlardan alınmış SEM görüntüleri.	156
5.27:	K-feldispat içeren numunenin a) Üst bölgesinin farklı noktalarından alınan EDX analizlerinin konumlarını gösteren SEM mikroyapı görüntüsü, b) 1 nolu noktalardan, c) 2 nolu noktalardan ve d) 3 nolu noktalardan elde edilen EDX spektrumları.	159
5.28:	a, b, c, d, e ve f) Na-feldispat içeren pyroplastik numunesinin üst bölgesinden alt bölgesine doğru farklı konumlardan alınmış SEM görüntüleri.	160
5.29:	Na-feldispat içeren numunenin a) Üst bölgesinin farklı noktalarından alınan EDX analizlerinin konumlarını gösteren SEM mikroyapı görüntüsü, b) 1 nolu noktalardan ve c) 2 nolu noktalardan elde edilen EDX spektrumları.	163
5.30:	Na-feldispat içeren pyroplastisite numunenin üst bölgesinden alınan mikroyapı görüntüsündeki element ve faz dağılımlarını gösteren haritalar.	164
5.31:	Na-feldispat içeren numunenin a) Alt bölgesinde tespit edilen ve farklılık sergileyen faz bölgesi ve b) Bu farklı bölgeden alınan EDX spektrumu.	164
6.1:	Sentetik şamot malzemesinin üretim akış şeması.	177

6.2:	a) M-1 ve b) M-2 kodlu sentetik şamot karışımlarının DTA-TG eğrileri.	179
6.3:	Kontrollü öğütme işlemine tabi tutulmuş M-1 kodlu ve M-2 kodlu şamot karışımlarının tane boyut dağılımları.	181
6.4:	M-1 ve M-2 kodlu şamot karışımlarının yoğunluk kazanım davranışları.	182
6.5:	Granül formundaki a) M-1 kodlu ve b) M-2 kodlu şamotların 1350°C’de sinterleme sonrasındaki yoğunluk kazanım durumunu gösteren mikroyapı görüntüleri.	183
6.6:	1350°C’de sinterleme sonrasında a) Küçük granül boyutlu şamotun gözeneklilik durumu, b) Büyük granül boyutlu şamotun gözeneklilik durumu.	183
6.7:	1300°C, 1325°C ve 1350°C’de sinterlenen, a) M-1 kodlu granüllerden, b) M-2 kodlu granüllerden elde edilen x-ışını kırınım indis desenleri.	184
6.8:	M-1 kodlu şamotun mikroyapısından a) ve b) İki farklı optik büyütmede elde edilen SEM görüntüleri, c) Mikroyapının farklı noktalarından edilen EDX spektrumu.	186
6.9:	M-2 kodlu şamotun mikroyapısından a) ve b) İki farklı optik büyütmede elde edilen SEM görüntüleri, c) ve d) Mikroyapının farklı faz bölgelerinden edilen EDX spektrumlar.	187
6.10:	M-2 kodlu şamotun mikroyapısında element ve faz dağılımlarını gösteren haritalar.	188
6.11:	M-1-K şamotunun a) 1300°C, b) 1325°C, c) 1350°C ve M1-İ şamotunun d) 1300°C, e) 1325°C, f) 1350°C sıcaklıklarında sinterlenmiş numunlerinden alınan SEM mikroyapı görüntüleri.	190
6.12:	M-2-İ şamotunun a) 1300°C, b) 1325°C, c) 1350°C’de sinterlenmesi sonrası alınmış SEM mikroyapı görüntüleri.	191
6.13:	Hazırlanan M-1’li bünyelere ait tane boyut dağılım eğrileri.	194
6.14:	M-1’li bünyelerin sinterleme sıcaklığı-kütleli yoğunluk grafiği.	195
6.15:	M-1 şamotlu yeniden formüle bünyelerde kullanılan a) M-1-İ-1350, b) Kalsine kemik külü (kaba) hammaddelerinin kontrollü öğütülme sonrası tane boyut dağılım eğrileri.	196

6.16:	M-1 şamotlu yeniden formüleze bünyelerin, Tablo 6.12’de belirlenen şartlarda hazırlandıktan sonraki tane boyutu dağılım eğrileri.	197
6.17:	Tablo 6.12’de belirlenen şartlarda hazırlanan M-1’li bünyelerden üretilen ve 1225°C’de sinterlenen numunelerin ulaştığı kütlese yoğunluk değerleri.	198
6.18:	M-1’li bünye-9’un a) Kütlese yoğunluk b) Pyroplastisite indeks değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişim grafikleri.	199
6.19:	Kontrollü öğütme sonucu SSP kaolenin iki tepeli olan tane boyut dağılım grafiği.	199
6.20:	Kontrollü öğütme sonucu M-1’li bünye-11’in tane boyut dağılım grafiği.	200
6.21:	M-1’li bünye-10’un tane boyut dağılım grafiği.	200
6.22:	a) “İNCE” olarak kodlanan bünyelerden elde edilen tane boyut dağılımları ve b) “KABA” olarak kodlanan bünyelerden elde edilen tane boyut dağılımları.	203
6.23:	M-1 kodlu şamot içeren yeniden formüleze bone china bünyesinin, a) “İNCE”, b) “KABA” ölçekte tane boyut dağılımlarına sahip olacak şekilde kontrollü öğütülmüş haldeki DTA-TG eğrileri.	204
6.24:	Farklı kompozisyona sahip şamot ilavesiyle yeniden formüleze edilen ve farklı ölçeklerde tane boyut dağılımlarına sahip bone chian bünyelerin optik dilatometre eğrileri.	206
6.25:	Tane boyut dağılım farkının a) M-1 kodlu, b) M-2 kodlu şamot ilavesiyle yeniden formüleze edilen bone china bünyelerin optik dilatometre eğrileri üzerine etkisi.	207
6.26:	Farklı kompozisyona sahip şamotların ilavesiyle yeniden formüleze edilen bone china bünyelerin a) İnce ölçek, b) Kaba ölçek tane boyut dağılımlarına sahip durumda iken optik dilatometre eğrilerinin karşılaştırılması.	208
6.27:	Optik dilatometre eğrilerinin şeklinde 800°C’nin üzerinde gözlemlenen dönüşüm detaylarının daha rahat görülebilmesi için Şekil 6.24’te verilen grafiğin x-ekseninde yeniden ölçeklenmiş hali.	210
6.28:	M-1 ve M-2 kodlu şamot ilavesiyle yeniden formüleze edilen ve “İNCE” ve “KABA” olmak üzere iki farklı ölçekte tane boyut	211

	dağılımına sahip olacak şekilde kontrollü öğütülerek hazırlanan bone china bünyelerin yoğunluk kazanım davranışı.	
6.29:	a) M-1 şamot ve İNCE tane boyutta, b) M-1 şamot ve KABA tane boyutta, c) M-2 şamot ve İNCE tane boyutta ve d) M-2 şamot ve KABA tane boyutta yeniden formülize bünyelerinin farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerinin x-ışını kırınım indis desenleri.	212
6.30:	M-1 kodlu şamot ilave edilerek “KABA” ölçekte tane boyut dağılımına sahip bünyeden üretilen ve 1275°C’de sinterlenen numuneden elde edilen SEM mikroyapı görüntüleri.	215
6.31:	a) M-1 kodlu şamot ilave edilerek “KABA” ölçekte tane boyut dağılımına sahip bünyeden üretilen ve 1275°C’de sinterlenen numuneden EDX analizi gerçekleştirilen mikroyapı görüntüsü, b) ve c) farklı bölgelerinden alınmış EDX spektrumları.	217
6.32:	M-1 kodlu şamot ilave edilerek “KABA” ölçekte tane boyut dağılımına sahip bünyeden üretilen ve 1275°C’de sinterlenen numunenin mikroyapısında element ve faz dağılımlarını gösteren haritalar.	218
6.33:	M-2 kodlu şamot ilave edilerek “İNCE” ölçekte tane boyut dağılımına sahip bünyeden üretilen ve 1350°C’de sinterlenen numuneden elde edilen SEM mikroyapı görüntüleri	219
6.34:	a) M-2 kodlu şamot ilave edilerek “İNCE” ölçekte tane boyut dağılımına sahip bünyeden üretilen ve 1350°C’de sinterlenen numuneden EDX analizi gerçekleştirilen mikroyapı görüntüsü, b), c) ve d) farklı bölgelerinden alınmış EDX spektrumları.	220
6.35:	M-2 kodlu şamot ilave edilerek “İNCE” ölçekte tane boyut dağılımına sahip bünyeden üretilen ve 1350°C’de sinterlenen numunenin mikroyapısında element ve faz dağılımlarını gösteren haritalar.	222
6.36:	Birbirini takip eder nitelikte şartları altında ısıtılma tabi tutulan numunelerde her bir ısıtılma işleminden sonra numunede oluşan pyroplastik deformasyon durumunu gösteren fotoğraflar.	224
6.37:	Farklı şamot tipleri ile yeniden formülize edilmiş bone china bünyelerinin pyroplastik deformasyona etkisi, a) “İNCE” ve “KABA”	225

- tane boyut dağılımındayken, b) Yalnızca “İNCE” tane boyut dağılımındayken, c) Yalnızca “KABA” tane boyut dağılımındayken
- 6.38: a, b) M-1 kodlu şamot içeren ve farklı tane boyut dağılımına sahip 229
1275°C’de sinterlenen numunelerin pyroplastik deformasyon durumları, c, d, e, f, g, h) Bu numunelerinin üst bölgesinden alt bölgesine doğru farklı konumlardan alınmış SEM görüntüleri.
- 6.39: a, b) M-2 kodlu şamot içeren ve farklı ölçekte tane boyut dağılımına 230
sahip 1375°C’de sinterlenen numunelerin pyroplastik deformasyon durumları, c, d, e, f, g, h) Bu numunelerin üst bölgesinden alt bölgesine doğru farklı konumlardan alınmış SEM görüntüleri.

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Bone china bünye kompozisyonları.	14
2.2: Bone china bünyesinde kullanılan hammaddelerin mineral içerikleri.	18
2.3: Cornish kayacının kimyasal analizi.	21
2.4: Sinterlenmiş bone china mikroyapısında oluşan fazlar ve miktarları.	25
2.5: Sinterlenmiş bone china bünyesindeki camsı fazın kompozisyonu.	25
2.6: Iqbal ve ekip arkadaşlarının çeşitli sıcaklıklarda 3 saat sinterledikleri model bone china mikroyapısında tespit edilen kristal fazlar.	26
2.7: Iqbal ve ekip arkadaşlarının çalışmalarından >1200°C'de beta-trikalsiyum fosfat ve anortit kristallerinin hesaplanmış ve gözlenen kimyasal bileşimlerinin karşılaştırması (% ağırlıkça).	27
2.8: 1100-1300°C aralığında sinterlenen bone china bünyelerindeki camsı fazın kimyasal bileşim aralıkları (% ağırlıkça).	27
2.9: Tipik bone china ve sert porselenin mekanik mukavemet değerleri.	31
2.10: Bone china ve sert porselen mikroyapılarındaki fazların kırınım indis değerleri.	35
4.1: Nefelin siyenit ve Cornish kayacının kimyasal kompozisyonları (% ağırlıkça).	55
4.2: Nefelin siyenit kullanılarak geliştirilen kompozisyonlar (% ağırlıkça).	58
4.3: Hammaddelerin XRF kimyasal analiz sonuçları (% ağırlıkça).	59
4.4: Hammaddelerin tane boyut dağılımları (µm).	60
4.5: Yeniden formülize edilen bünyelerin XRF kimyasal analizleri (ağırlıkça %).	61
4.6: Nefelin siyenit kullanılarak hazırlanan bünyelerin tane boyutu dağılımlarına ait veriler (µm).	63
4.7: Farklı noktalardan alınan EDS analizinden elde edilen kalsiyum, silisyum, alüminyum ve fosfat elementi içerikleri.	87
4.8: Farklı şartlarda hazırlanan bone china bünyelerinden elde edilen ve mekanik davranışlarını temsil eden verilerin karşılaştırılması.	92

5.1:	Sodyum ve potasyum feldispat ve onların farklı oranlardaki karışımları kullanılarak hazırlanan bünye kompozisyonları.	102
5.2:	Hammaddelerin XRF kimyasal analiz sonuçları (% ağırlıkça).	104
5.3:	Hammaddelerin tane boyut dağılımlarından elde edilen d(10), d(50) ve d(90) değerleri (μm).	104
5.4:	Sodyum ve potasyum feldispat ve onların farklı oranlardaki karışımları kullanılarak yeniden formülize edilen bünyelerin XRF kimyasal analizleri (ağr. %).	111
5.5:	Hazırlanan bünyelerin tane boyut dağılımlarından elde edilen d(10), d(50) ve d(90) değerleri (μm).	112
5.6:	Optik dilatometre eğrilerinden tespit edilen bünyelerin sinterleme sıcaklıkları.	120
6.1:	Anortit ve anortit+müllit esaslı şamot bünyelerinin kompozisyonu.	174
6.2:	Şamot üretiminde kullanılacak hammaddelerin temin edildikleri haldeki ortalama tane boyut değerleri.	175
6.3:	Kuvars ve alüminyum hidroksit hammaddelerinin öğütölmelerinden sonraki ortalama tane boyut değerleri.	175
6.4:	Şamot üretiminde kullanılacak hammaddelerin XRF analizi ile belirlenmiş kimyasal bileşimleri.	176
6.5:	M-1 ve M-2 şamotlarına ait tane boyut dağılımları.	181
6.6:	Yeniden formülize bone china bünye kompozisyonu.	192
6.7:	Kemik külü ve kaolen hammaddelerine ait kimyasal analizler (% ağırlıkça).	192
6.8:	Kemik külü ve kaolen hammaddelerine ait ortalama tane boyut dağılımları.	193
6.9:	Farklı karışım ve öğütme/karıştırma şartlarında hazırlanan M1'li bünyeler.	194
6.10:	M-1'li bünyeleri hazırlarken kullanılan hammaddelerin tane boyut verileri.	194
6.11:	Kalsine kemik külü ve M-1-İ-1350 şamotunun kontrollü öğütme sonrası elde edilen ortalama tane boyut değerleri.	196
6.12:	Farklı tane boyut dağılımlarına sahip olacak şekilde hazırlanan M-1'li bünyelerin detayları.	196

6.13: M-1’li bünye-9, M-1’li bünye-10 ve M-1’li bünye-11’lere ait kütleselel 201
yoğunluk ve pyroplastik deformasyon indeks değeri.

1. GİRİŞ

Bone china seramiği sahip olduğu üstün beyazlık, yarı saydamlık derecesi ve masaüstü ürünü olarak değerlendirilen ürün grubu içerisinde en yüksek kırılma mukavemet değerine sahip olmasıyla ve dekorasyon uygulanması kolaylığı gibi kendine has özellikleriyle ayrıcalıklı bir değere sahiptir. Bone china seramiği bünyesi; İngiliz patentine göre sinterleme ısı işleminden sonra mikroyapısında ağırlıkça %30-35 oranında beta-trikalsiyum fosfat kristal fazının geliştirilmesine kaynak teşkil edecek şekilde %45-50 oranında kalsine hayvan kemiği külü içermelidir. Bünyenin diğer bileşenlerini Cornish kayacı (feldispat türü) ve kaolen oluşturmaktadır. Bone china seramiğinin bilinen karakteristik formülü 1797'de Josiah Spode II tarafından geliştirilmiş ve üretimine başlanmıştır. 1800'lü yıllardan günümüze gelindiğinde masaüstü seramik sektöründe bone china seramiği hala en dikkat çekici masaüstü ürün olarak kabul edilmektedir. Ancak, sinterlenmesi sırasında verilen şeklini koruyamayacak şekilde pyroplastik deformasyon ve dolayısıyla anizotropik çekme davranışı göstermesi nedeniyle bone china seramiğinin üretim aşaması oldukça hassas gerçekleştirilmektedir. Pyroplastik deformasyon; sinterleme sırasında seramik bünyesinde gelişen sıvı fazın kompozisyonunun, miktarının, mikroyapıdaki dağılımının ve viskozitesinin değişimi ile yerçekiminin de etkisiyle seramik ürünün kendi ağırlığı altında şekil değişimine uğraması olarak tanımlanmaktadır. Pyroplastik deformasyonun etkisini minimize etmek için bone china ürünleri, sinterleme sırasında kendi hacimlerinden daha büyük fırın formikaları olarak adlandırılan destekleyiciler ile desteklenmek zorundadırlar. Ayrıca, bone china ürünleri sır pişirimi sırasında fırın formikaları ile desteklenemeyeceklerinden bisküvi pişimi; diğer porselenlerdeki uygulamanın aksine, yüksek derecede yoğunluğa ulaşımın sağlanması için 1225 ila 1250°C arasında yüksek sıcaklıklarda destekli olarak gerçekleştirilir. Sırlama işleminin ise yüksek sıcaklıklardaki bisküvi pişirimden sonra, ayrı bir kademe olarak pyroplastik deformasyonun açığa çıkmayacağı görece düşük sıcaklıklarda tipik olarak 1060-1120°C aralığında gerçekleştirilmesi bir zorunluluk hali oluşturmaktadır. Bu zorunluluk; bone china ürünlerinin çatal, bıçak gibi masa üstü aksesuar ürünleri tarafından kolaylıkla çizilebilecek karakterde daha düşük sıcaklıklarda olgunlaşabilen yüksek alkali içerikli yumuşak sırlar ile kaplanmasını bir sınırlayıcı faktör olarak ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

Pyroplastik deformasyon değerlendirilirken seramiğin sinterlenme davranışı, mikroyapısı ve faz oluşumu incelenmektedir. Özellikle bone china seramiğinde sıvı-amorf fazın viskozitesi ve kristal fazların davranışı oldukça kritiktir. Porselenlerin genelde sinterleme sırasında mikroyapılarında önemli miktarda (>%60) sıvı-amorf faz geliştiği için pyroplastik deformasyona uğradıkları düşünülmektedir. Ancak, bone china seramikleri tersine daha az oranda sıvı-amorf faz (~%30) içermelerine rağmen pyroplastik deformasyona eğilimlidirler. Bu da bünyesinde gelişen tri-kalsiyum fosfat (β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ve anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) kristal fazlarının boyutlarının, mikroyapıda gelişen sıvı fazın deformasyona neden olan hareketliliğine engel olamayacak kadar küçük olmasından kaynaklanmaktadır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Önerilen tezin temel amacı; bone china tanımını bozmayacak şekilde, pyroplastik deformasyona dirençli yeniden formülize edilmiş bir bünye geliştirmek ve pyroplastik deformasyonun olumsuz etkilerini ortadan kaldırmaktır. Belirtilen amacı gerçekleştirmek üzere uygulanması planlanan yöntem, bone china bünyesinin yapısında gelişen kristal fazlardan olan anortit kristallerinin bir ön pişim ile şamot olarak elde edilmesinden sonra bone china bünyesine bir hammadde olarak ilave edilmesini içermektedir.

Bone china'nın üretimi aşamasında açığa çıkan pyroplastik deformasyon davranışı sadece bu seramik çeşidine özgü olmayıp, porselen grubu seramiklerinin ortak bir problemidir. Diğer seramik türleri açısından pyroplastik deformasyonu konu alan bazı çalışmaların sonuçları literatürde yer alsa da doğrudan bu problemin çözümü hakkında gerçekleştirilmiş bir yayın yoktur. İlaveten, bone china özelinde bu konuda literatüre dahil olmuş bilimsel bir yayına da rastlanmamıştır. Bundan dolayı, bu tez çalışmasının literatüre sağlayacağı katkılar; bone china deformasyonu konusunda ayrıntılı ve açıklayıcı bir çalışmanın yapılması ve süregelen bir problemin çözümüdür. Bu çalışma ile literatürdeki bir boşluk doldurulacaktır.

Pyroplastik deformasyonu etkileyen parametreler, yapıda gelişen fazlar, kompozisyon ve tane boyutudur. Bu parametreler dikkate alınarak tezin bölümleri oluşturulmuştur. Bu tez kapsamında; birinci bölümde ergitici hammadde Cornish kayacı yerine çeşitli oranlarda kuvars ve başka bir ergitici hammadde olan nefelin

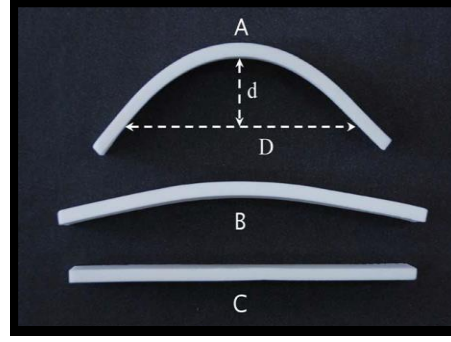
siyenit kullanılarak bir modern bone china bünyesi üretilmiştir. Üretilen bu bone china bünyeleri, klasik bone china bünyesinin taşınması gereken teknolojik ve mekanik özelliklere sahip olup olmadığı açısından değerlendirilip pyroplastik deformasyon durumları da incelendikten sonra klasik bone china tanımını sağlayan uygun kompozisyon belirlenmiştir. Belirlenen bu kompozisyon kontrollü öğütme/karıştırma sürecinden geçirilerek öğütme/karıştırma işleminin teknolojik özellikler ve mikroyapı gelişimi üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. Bu çalışma ile birlikte önemli parametrelerden biri olan tane boyutunun hem mukavemet hem de pyroplastik deformasyon ile ilişkisi ortaya konmuştur. Alınan sonuçlar, tezin sonraki bölümlerinde kullanılmak üzere bilgi birikimi sağlamıştır. Tezin ikinci bölümü, flaks kompozisyonunun ve dolayısıyla sinterleme esnasında gelişen sıvı fazın viskozitesinin pyroplastik deformasyon mekanizması üzerine etkisinin daha net anlaşılabilmesi için oluşturulmuştur. Bu kapsamda; Cornish kayacı yerine sodyum ve potasyum feldispat hammaddeleri ayrı ayrı veya birlikte kontrollü olarak bünyeye ilave edilerek bünyede gelişen sıvı fazın viskozitesine bağlı olarak pyroplastik deformasyonun gelişimi takip edilmiştir. Tezin üçüncü bölümünde ise anortit kristalleri, sıvı fazın deformasyona neden olan hareketliliğine engel olabilecek şekilde boyutlarının büyütülmesi amacıyla bir ön pişimle üretilmiş ve bu şamot malzemesi, kontrollü öğütme işleminden geçirildikten sonra bir hammadde olarak bone china bünyelerine dahil edilmiştir. B planı olarak belirlenmiş anortit+müllit esaslı şamot malzemesi de bir hammadde olarak kullanılacak şekilde üretilmiştir. Üretilen şamot, kaolen ve kemik külü hammaddeleri kullanılarak farklı tane boyutlarında yeniden formülize bone china bünyeleri üretilmiş ve bu bünyelerden hazırlanan numunelerin sinterlenme sonrasında pyroplastik deformasyon davranışları tespit edilmiştir. Her üç bölümde de üretilen bünyelere ait mikroyapı çalışmaları yapılmış, teknik özellikleri tespit edilmiş ve deformasyon davranışının analizi gerçekleştirilmiştir. En sonunda bunların birbirleri ile olan ilişkileri irdelenerek detaylı bir çalışma ortaya konmuştur.

2. PYROPLASTİK DEFORMASYON

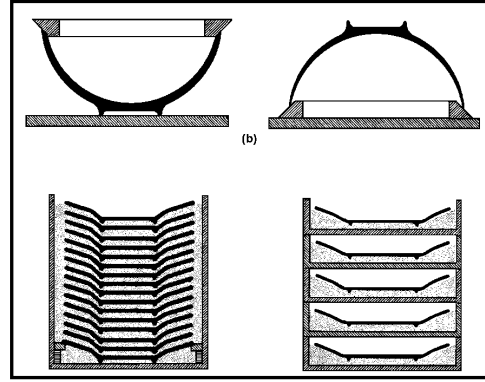
Pyroplastik deformasyon, beyaz seramik eşyaların yüksek sıcaklıkta sinterlenmeleri sırasında gözlenen bir fenomenin tanımı olarak ortaya atılmıştır. En yalın hali ile tanımlanırsa; seramik malzemenin pişirimi sırasında kendi ağırlığı altında şekil bütünlüğünü koruyamayarak deformasyona uğramasıdır. Pyroplastik deformasyon genellikle porselen gibi mikroyapısında bol miktarda sıvı faz geliştiren ince kesitli seramik malzemelerde yaygın olarak gözlemlenir. Seramik ürünlerin pişirilmesi sırasında meydana gelen şekil bozulmalarının (pyroplastik deformasyonun) mikroyapıda gelişen bileşenlerinin miktarına, boyutuna, şekline ve bunların mikroyapıdaki karşılıklı dağılımlarına yani; oryantasyonlarına ve aynı zamanda yüksek sıcaklıkta gelişen camsı-amorf fazın viskozitesine bağlı olduğu düşünülmektedir [Melchiades et al., 2018]. Yukarıdaki basit tanım detaylandırılırsa pyroplastik deformasyon; sinterleme sırasında seramik bünyede gelişen sıvı fazın, miktarının ve viskozitesinin değişimi ile yerçekiminin de etkisiyle seramik ürünün kendi ağırlığı altında şekil değişimine uğramasıdır.

Seramik ürünlerin geliştirilmesi ile ilgili tarihsel süreç incelendiğinde pişirilmeleri sırasında karşılaşılan pyroplastik deformasyonun tecrübe edildiği ilk ürünler her ne kadar mikroyapılarında porselenler kadar sıvı faz geliştirmiyor olsalar da bone china beyaz seramikleri olmuştur. Şekil 2.1’de pyroplastik deformasyon sonucu farklı miktarlarda şekil değişimine uğramış bone china çubuk numuneleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Bu problem nedeniyle, bone china ürünleri fırında sinterlenmeleri sırasında Şekil 2.2’de gösterildiği üzere kendi hacimlerinden daha büyük olan özel fırın formikaları ile desteklenirler. Bu durum birim zamanda fırında sinterlenebilecek ürün miktarını önemli oranda düşürmektedir.



Şekil 2.1: Bone china numunelerinin pişimi sırasında açığa çıkan deformasyon.



Şekil 2.2: Bone china ürünlerinin pyroplastik deformasyona karşı fırın formikaları ile desteklenmesi.

İlave olarak, ürünlerin fırın formikaları ile desteklenmelerine rağmen pyroplastik deformasyon sebebiyle şekil bütünlüğünü koruyamamaları nedeniyle yüksek oranda ikinci kalite veya hurda ile karşılaşılması riski küçümsemeyecek derecede yüksektir. Bu iki durum bone china üretim ekonomisini olumsuz etkilemektedir. Ayrıca, sinterleme sırasında meydana gelen bu deformasyondan dolayı da ürünler sır pişimi sırasında fırın formikaları ile desteklenemeyeceğinden sır pişirimi 1060-1120°C gibi düşük sıcaklıkta gerçekleştirilir [Rado, 1980]. Sert porselenlere göre daha düşük sıcaklıkta olgunlaşabilen sır kompozisyonları ile kaplanma zorunluluğu; bone china ürünlerin yüzeylerinin kolaylıkla çizilebilir ve yıkama sırasında deterjanlar nedeniyle kolay aşınabilir niteliğe sahip olmalarına ve dolayısıyla gündelik kullanıma uygun olmamalarına neden olmaktadır.

Bone china ürünlerinin üretiminde açığa çıkan pyroplastik deformasyon davranışı sadece kendine has bir davranış olmayıp genelde sinterleme sırasında mikroyapısında önemli miktarda sıvı faz geliştiren seramiklerde de gözlemlenen bir durumdur [Bernardin et al., 2006], [Buchtel et al., 2004]. Örneğin, porselen stoneware

veya bir vitrifiye china ürün çeşidi olan seramik sağlık gereçlerinde sinterlenmeyle mikroyapılarında bol miktarda gelişen amorf fazın viskoz akışa başladığı zaman pyroplastik deformasyon aktif hale gelir [Drummond, 1996]. Bu nedenle, porselen imalatının uzun geçmişi içerisinde, bir porselen bünyenin sinterleme işlemi sırasında deformasyonunun kontrol edilmesi, nihai ürünün hassas şeklinin tekrarlanabilirliğini sağlama açısından en önemli durum olmuştur. Özellikle seramik karo sektöründe; etkin flaks etkisine sahip minerallerin ve mikronize dolgu malzemelerinin kullanımıyla düşük kalınlıklarda ve büyük boyutlardaki dikdörtgen şekilli karo üretim teknolojilerinin geliştirilmeleri ile birlikte pyroplastik deformasyon oluşumu artan oranda önem kazanmaya başlamıştır. Pişirim esnasında oluşan fazların türü, miktarı ve viskozitesi pyroplastik deformasyonu etkileyen önemli parametrelerdir ve bundan dolayı da sinterleme işlemi porselen üretiminin en kritik aşamasıdır. Porselenler genelde yüksek oranda (>%60) sıvı-amorf faz içerirlerken bone china seramiği bunun tersine daha az oranda sıvı-amorf faz içerir. Pişmiş bir bone china seramiği; bünyesinde yaklaşık %30 oranında camsı faz ve %70 oranında kristal (%45 tri-kalsiyum fosfat ve %25 anortit) fazlarını barındırır [Rado, 1981]. Ancak, buna rağmen bone china bünyesinde gelişen tri-kalsiyum fosfat (β -Ca₃(PO₄)₂) ve anortit (CaO.Al₂O₃.2SiO₂) kristal fazlarının şekil, boyut ve dağılımları mikroyapıda gelişen sıvı fazın deformasyona neden olan hareketliliğine engel olamamaktadır.

Pyroplastik deformasyonun sebep olduğu tüm bu sorunlara çözüm üretecek teknolojik gelişmelerin yakalanması için pyroplastisiteye sebep olan temel değişkenlerin tespit edilmesi ve bunun engellenmesi için alternatiflerin öngörülmesi bir gerekliliktir. Pyroplastik deformasyonun engellenmesi amacıyla yürütülecek bilimsel çalışmalara deformasyonun büyüklüğünü tespit etmek üzere bir metodoloji geliştirilmesiyle başlanmıştır. Geçmişte seramik bünyelerde pyroplastik deformasyonun ölçülmesinde geleneksel birçok teknik kullanılmış ancak günümüze gelindiğinde farklı bünye kompozisyonlarının ya da sinterleme eğrilerinin karşılaştırılmasına izin veren bir pyroplastik indeks belirleme ihtiyacı doğmuş ve bunun için de çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bilim insanları McDowall ve Vose tarafından yapılan bir çalışmada bu deformasyonun büyüklüğünün ölçüsü olarak “pyroplastik deformasyon indeksi” adı verilen bir terim ortaya konmuştur [McDowall and Vose, 1951]. Günümüze gelindiğinde, Buchtel ve çalışma arkadaşları [Buchtel et al., 2004], beyaz seramik bünyelerin deformasyon eğilimini karakterize etmeyi sağlayan pyroplastik deformasyon indeksini belirlemeye yönelik stres ve

deformasyona dayanan bir test yöntemi geliştirmişlerdir. Literatürdeki çalışmalarda, deformasyon eğilimi, pyroplastik deformasyon indeksi temel alınarak değerlendirilmektedir.

Literatüre göre sinterleme sırasında seramik bünyenin deformasyonuna en çok etki eden camsı fazın viskozitesindeki düşüştür ve bünyenin deformasyon eğiliminin tam olarak açıklanması için de malzemenin kütsel yoğunluğu, zaman ve sıcaklıkla gelişen viskozite değışiklikleri bilinmesi gerekli terimlerdir. Bundan dolayı, pyroplastik indeksin tüm bu terimleri kapsayan bir parametre olması gerekmektedir ve böyle bir parametre McDowall ve Vose tarafından önerilmiştir. Önerdikleri denklemlerde, pyroplastik indeksi numune boyutu ve merkezdeki şekil değışim miktarı (eğilme) cinsinden ifade edilebilecek şekildedir. Çalışmaları, sinterleme sırasında iki uçtan desteklenen silindirik bir çubuğun merkezindeki eğilmeyi analiz etmelerine dayanmaktadır. McDowall ve Vose, yaptıkları bu çalışmaları için temel olarak Trouton'un çalışmasını örnek almışlardır. Trouton'un çalışmasında birim uzunlukta ve birim kesit alanı olan bir çubukta birim uzamaya neden olan kuvvet sayısal olarak tanımlanarak viskoz çekme katsayısı (λ) olarak ortaya konmuştur:

$$\lambda = 3\eta \quad (2.1)$$

η : viskozite (deformasyon nedeniyle hacim değışikliği yoksa).

Viskoz akışa maruz kalan bir malzeme için yukarıdaki λ tanımı, elastik deformasyona uğrayan bir malzeme için Young modülüsün (E) tanımı ile karşılaştırılabilir. E sayısal olarak birim uzunlukta ve birim kesit alanında bir çubukta birim uzamaya neden olmak için gerekli kuvvete eşittir. λ yerine E ve η yerine G yazılarak yukarıdaki formül aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$E = 3G \quad (2.2)$$

G: rijidite modülüsü (Poisson oranı = 0,5 olduğunda).

Bu durum, hacim değışikliği olmadığında yaklaşık olarak karşılanır. Yukarıda verilen tanımlamalardan, akış parametrelerinin (λ ve η) elastisite parametrelerinden

(E ve G) sadece zaman faktörü ile farklı olduğu görülmektedir. Bahsedilen bu ilişkilerin kurulması için, kendi ağırlığının etkisi altında deforme olan basitçe iki ucundan desteklenen silindirik bir çubuğun deformasyonu örnek alınmıştır. McDowall ve Vose, çalışmalarında, d çapında ve ρ yoğunluğuna sahip böyle bir çubuk için merkezdeki eğilme hızını (s/t) aşağıda verilen eşitlik ile göstermiştir:

$$\frac{s}{t} = \frac{5pgL^4}{24\lambda d^2} \quad (2.3)$$

Elastisite teorisinden, yukarıdaki gibi iki ucundan desteklenen ve aynı boyutlara sahip olan yüklenmiş bir çubuğun merkezindeki eğilme (s), şu şekilde ifade edilebilir:

$$s = \frac{5pgL^4}{24Ed^2} \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4'te s/t yerine s ve λ yerine E kullanılmakta olup Denklem 2.3 ve 2.4 birbirine eşittir. Çeşitli şekillerin deformasyonu için takip eden denklemler, akış probleminin çözümünü vermek için elastisite probleminin (Poisson oranı = 0,5 ile) ikame edilerek çözülmesi ile elde edilmiştir [Love, 1944].

Denklemler tekrar düzenlenirse,

$$\frac{sd^2}{L^4} = \frac{5pgt}{24\lambda} = \frac{5pgt}{72\eta} \quad (\lambda = 3\eta \text{ olduğundan}) \quad (2.5)$$

Belirli bir programa göre sinterlenen belirli bir malzeme için $\frac{5pgt}{24\lambda}$ veya $\frac{5pgt}{72\eta}$ değerleri sabit olacaktır. Çünkü belirli bir malzeme için ρ ve η (veya λ) terimleri sıcaklıkla ve dolayısıyla zamanla benzersiz bir şekilde değişecektir. $\frac{5pgt}{24\lambda}$ parametresi pyroplastik indeks (PI) olarak adlandırılır ve araştırılan malzemenin belirli bir programa göre sinterlenmesi sırasında deforme olma eğiliminin bir ölçüsünü verir. Pyroplastik indeks, ısıtılma sırasında yerçekimine maruz kalan belirli boyutlara sahip bir numunenin deformasyona olan eğilimini gösterdiğinden PI değeri ne kadar büyükse, deforme olma eğilimi o kadar yüksek demektir. Kısacası PI indeksi basit

geometrik şekilli bir numunenin kendi ağırlığı altında eğilmesinin gerilimine dayanan bir formüldür.

$$\frac{sd^2}{L^4} = PI \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte; s : eğilme miktarı (mm), d : kalınlık (mm), ve L : destekler arası mesafe (mm) şeklindedir. Eğrilme çubuk genişliğinden bağımsızdır [McDowall et al., 1959].

2.1. Pyroplastik Deformasyon Hakkında Literatür Taraması

Özellikle porselen esaslı seramiklerde açığa çıkan pyroplastik deformasyon hakkında önemli sayıda bilimsel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar literatüre bilimsel yayınlar olarak dahil edilmişlerdir. Buchtel et al., porselenlerin pyroplastisite davranışlarını inceleyen çalışmaları sonucunda elde ettikleri veriler ışığında pişme sırasındaki deformasyonun iki kısımdan oluştuğunu ve her iki deformasyonun da viskoz akış nedeniyle gerçekleştiğini açıklamışlardır [Buchtel et al., 2004]. Oluşan deformasyonun önemli kısmının, pişme sırasında ürünlerin belirli bir süre tutulduğu bekleme sıcaklığının altında, kararsız-durum olarak adlandırılan aşamasında, bünyede mikroyapısal evrimleşmelerin neden olduğu heterojenlikten dolayı meydana geldiğini ileri sürmüşlerdir. İkincil deformasyon olayının ise kararlı-hal sürünmesi olarak adlandırdıkları bekleme sıcaklığında meydana geldiğini ileri sürmüşlerdir. Literatüre yansıyan çalışmaların önemli bir çoğunluğu günümüze yakın zamanlarda gerçekleştirilmiş olup genelde porselen granitleri esas alarak sinterleme işlemi sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonların, faz gelişiminin ve mikroyapı oluşumunun pyroplastik deformasyon üzerine etkilerinin araştırılması hakkında olmuştur [Carty and Senapati, 1998], [Leonelli et al., 2001], [Bragança and Bergmann, 2004]. Literatürde yer alan pek çok çalışmanın incelenmesi sonucunda, seramiklerin pyroplastik deformasyonu incelenirken ele alınması gereken üç temel faktörün;

- Tane boyut dağılımı,
- Bünye kompozisyonu,

- Sıvı-amorf fazın davranışı ve kristal fazlarla ilişkisi

olduğu tespit edilmiştir. Bu faktörlerin çalışıldığı literatürde yer alan çalışmalara başlıklar altında aşağıda yer verilmiştir.

2.1.1. Tane Boyutunun Pyroplastik Deformasyona Etkisi

Tane boyut dağılımı direkt olarak seramiğin yoğunluk kazanımını, sinterleme sürecini ve mikroyapı homojenliğini etkilediği için pyroplastik deformasyon davranışını da etkilemektedir. Rambaldi et al. porselen karo bünyesindeki flaks malzemesini, geri dönüştürülmüş soda-kireç camıyla kısmen değiştirerek bir çalışma yapmışlardır. Standart bünye ile karşılaştırabilmek için standart bünye ve hurda cam ilave edilen bünyenin alkali miktarları, alümina içerikleri ve silika içerikleri tamamen eşit tutulmuştur. Çalışmanın sonuçları, hurda cam içeren bünyenin her sıcaklıkta, standart bünyeden önemli ölçüde daha düşük deformasyona sahip olduğunu göstermiştir. Bu durumun sebebi araştırıldığında, mikroyapı görüntülerinde kalıntı kuvars tanelerinin mikroyapı içerisindeki dağılımının homojenlik açısından iki bünyede de farklı olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, cam kırığı kullanılan bünye içerisinde kuvars tanelerinin daha homojen şekilde dağılmış olduğu saptanmıştır. Kuvars tanelerinin dağılımının homojenliği, kuvars taneleri arasındaki mesafenin görülme sıklığına göre değerlendirilmiştir. Cam kırığı ilave edilen bünyede daha etkili bir şekilde karıştırma sonucunda, daha homojen bir dağılımın elde edildiği ve sonuçta daha homojen bir mikroyapı oluştuğu yorumu yapılmıştır [Rambaldi et al., 2007]. Bu nedenle cam kırığı ilave edilen bünye her sıcaklıkta daha düşük deformasyona uğramaktadır. Sanchez ve ekibi, farklı ergitici katkıların ilavesi yoluyla porselen karo bünyesinin pyroplastik deformasyonunu araştırırken, tane boyutunun etkisini de araştırmalarına dâhil etmişlerdir. Sonuçlar, ince tane boyutunun yaş yoğunluğu artırarak pyroplastik deformasyonu azaltmakta etkili olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, tane boyutunun ve yoğunluğun bu ortak etkisinin ergiticiliği yüksek flaksa sahip bünyelerde olumlu sonuç vermediği görülmüştür. Bu çalışma, pyroplastik deformasyona etki eden faktörlerde, tane boyutunun yanı sıra flaks tipinin de düşünülmesi gerektiğini göstermiştir [Sanchez et al., 2019]. Amoros ve ark. tarafından porselen karo üzerine yapılan çalışmalar sonucunda mikroyapıdaki gözenek

boyutunun doğrudan yaş paketlenmeyle alakalı olduğunu rapor etmişlerdir. Şöyle ki bünyenin öğütme süresi artırılıp tane boyutunda küçülmeye gidildiğinde, tanelerin birbirleri arasındaki temas sayısı artırıldığından daha yüksek yoğunlaşmaya ulaşılır. Ancak, küçülen tane boyutuyla birlikte, iri ve az miktarda olan geniş gözeneklerin yerini küçük ama daha fazla gözenegin aldığını vurgulamışlardır [Amoros et al., 2007].

Hammaddelerin tane boyut dağılımının etki ettiği bir diğer özellik seramiğin mukavemetidir. Örneğin, Andreeva ve Ordan'yan yaptıkları çalışmalarında elektrik porseleninin kompozisyon bileşenlerinden kuvars ve feldispatın ince öğütülmesiyle porselenin mukavemet değerini; standart değer olan 60 MPa'dan 110 MPa'a yükseltmeyi başarmışlardır. İnce tane boyutuna öğütmeyle birlikte yapıdaki gözeneklilik de azalmıştır [Andreeva and Ordan'yan, 2002].

Literatürdeki tane boyutu ile alakalı çalışmalardan yola çıkılarak tane boyutunu kontrol etmenin sistemde homojenliğin sağlanmasında ya da istenilen yoğunluğa ulaşılmasında önemli olduğu ve bunların da pyroplastik deformasyona etki ettiği görülmektedir. Tane boyutu kontrolü yapılırken başlangıç hammaddelerinin ilk tane boyutlarının kontrol edilmesi, bünyede etkin bir şekilde karıştırılması ya da önceden öğütülerek bünyede kullanılması önemli faktörler olarak vurgulanmıştır.

2.1.2. Kompozisyonun Pyroplastik Deformasyona Etkisi

Pyroplastik deformasyonu etkileyen diğer bir faktör de bünye kompozisyonudur ve kompozisyondaki değişimlerin pyroplastik deformasyon üzerine etkisinin incelenmesi ile alakalı literatürde çeşitli çalışmalar mevcuttur. Aydın ve Kara yürüttükleri çalışmalarında, porselen bünyesine sıvılaştırıcı ajan (flaks) olarak spodumen ilavesinin porselen seramiklerin pyroplastik deformasyonuna etkisini incelemişlerdir. Çalışmaların sonucunda, sodyum feldispat yerine %1 ila 4 arası kısmi spodumen ilavesinin standart bünye ile kıyaslandığında pyroplastik deformasyon indeksini azalttığı ve böylece pyroplastik deformasyona karşı daha dirençli porselen bünyesi elde edildiği rapor edilmiştir [Aydın and Kara, 2014].

Benzer şekilde Tuncel ve ekibi kimyasal kompozisyonun pyroplastik deformasyona olan etkisini sağlık gereçleri porselenleri üzerinden incelemişlerdir [Tuncel et al., 2011], [Tuncel et al., 2012]. Çalışmalarının sonucunda; bünyelerin kimyasal kompozisyonundaki Na₂O/K₂O oranının, SiO₂/Al₂O₃ oranındaki değişimlere

kıyasla pyroplastik deformasyon üzerinde çok daha belirgin bir etkiye sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Bu konuda gerçekleştirilen diğer bir çalışmada ise endüstriyel olarak üretilen porselen granit ve alümina ilaveli porselen bünyelerinde mevcut bünye bileşenlerinin yerine talk ve kemik külü gibi başka hammaddelerin kullanılması yoluyla pyroplastisite davranışı hakkında bilgi toplanmıştır [Kamochi et al., 2016].

2.1.3. Fazların Pyroplastik Deformasyona Etkisi

Porselenler, sıvı faz sinterleme mekanizması ile yoğunlaştığından, sıvı fazın viskozitesindeki değişim pyroplastik deformasyon davranışı üzerinde kritik bir rol oynamaktadır. Bununla birlikte mikroyapıda gelişen kristal fazlar da pyroplastik deformasyonun oluşumunu ve boyutunu etkileyen faktörlerden biridir. Literatürde porselenlerin mikroyapısında gelişen sıvı fazın viskozitesi üzerine veya kristal faz özelinde müllit fazının etkisi üzerine odaklanan çalışmalar mevcuttur. Sıvı fazın viskozitesi konusundaki çalışmalar, sinterleme esnasında oluşan sıvı fazın azlığı/fazlalığı veya bu fazın azalan/artan şeklindeki viskozitenin değişimi ile ilgilenmektedir [Miura et al., 1999]. Örneğin, çok yüksek değerdeki viskozite yavaş yoğunlaşma kinetiğine neden olabileceği gerekçesiyle arzu edilmemekte, bununla birlikte, çok düşük viskozite değeri de pyroplastik deformasyon miktarını artırma problemini beraberinde getirebilmektedir [Suvacı and Tamsü, 2010]. Porselen mikroyapılarındaki mevcut kristal fazların ve oryantasyonlarının pyroplastik deformasyon davranışları üzerine etkisi olduğu bir derleme makalesinde ayrıntılı şekilde rapor edilmiştir [Andreev and Zakharov, 2009]. Porselen esaslı masaüstü ürünlerde pyroplastik deformasyonun oluşumuna engel olmak için gerçekleştirilen ilk çalışmalardan biri olan ve P. F. Messer ve A. Capoglu tarafından gerçekleştirilen bone china'ya alternatif olarak geliştirilen anortit-müllit esaslı seramik bünye çalışmasında, pyroplastik deformasyonun ortadan kaldırılması ile müllit kristallerinin gelişimi arasında önemli bir ilişki olduğu sonucuna varılmıştır. Müllit kristallerinin birbirine kilitlenen yapısının, sıvı fazın viskoz akışını engellemesi ile pyroplastik deformasyon oluşumunu ortadan kaldırmakta etkin olduğu rapor edilmiştir. [Messer and Capoglu, 2004]. Porselen mikroyapılarında gelişen müllit kristal fazının pyroplastik deformasyon üzerine etkisini araştıran Deng ve arkadaşlarının oluşturduğu diğer bir araştırma ekibi; camsı matriste müllit dağılımının pyroplastik deformasyon üzerine

etkisini araştırmışlardır. Farklı minerallerden oluşturulan bünyelerden üretilen porselen mikroyapılarında müllit kristalleri gibi katı fazların farklı morfolojilerde büyüdüğünü gözlemlemişler ve bu kristal fazların aglomerasyonunun pyroplastik deformasyonu artırırken homojen dağılımının azaltıcı etkisi olduğunu ortaya koymuşlardır [Deng et al., 2015]. Müllit kristalleri; mikroyapıdaki farklı kompozisyon bölgelerinde farklı şekil ve boyutlarda gelişebilmektedir. Örneğin; kil aglomerlerinden gelişen müllit kristalleri küboidal şekilli olup “birincil müllitler” olarak adlandırılırlar. Feldispatça zengin bölgelerde ise iğnemsî şekilli müllit kristalleri gelişirler ve bunlara “ikincil müllitler” denilmektedir. İkincil müllitler, iğnemsî uzun yapıları gereği birbirleriyle kenetlenerek bir ağ yapısı oluşturdukları için deformasyonu engelleyebilmektedir. Sonuç olarak, kristallerin şekli ve boyutları, porselenlerin pyroplastik deformasyonunu engellemede önemli bir etkiye sahiptir [Martín-Márquez et al., 2010].

Yukarıda detaylıca verilen literatür araştırmasından görülebileceği üzere spesifik olarak bone china ürünlerinde açığa çıkan pyroplastik deformasyonu engelleyici veya bu konuda alternatif çözümler sunmak üzere gerçekleştirilen bilimsel bir çalışma sonucu üretilen herhangi bir yayın tespit edilmemiştir. Bu durum, literatürde önemli bir eksiklik oluşturduğu gibi bu ürünlerin üretiminde kullanılan teknolojide de sınırlayıcı bir faktör oluşturmaktadır.

2.2. Bone China

2.2.1. Bone China Hakkında Genel Bilgiler

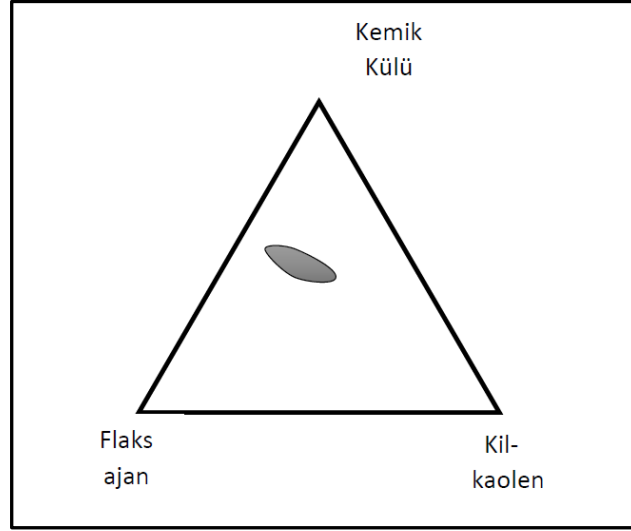
Çok beyaz ve yarı-saydam olma özelliğine sahip bone china seramiği için literatürde çeşitli tanımlar yapılmıştır. İlk tanım, Amerikan standardı ASTM-C242 tarafından “En az %25 kemik külü içeren şeffaf seramik eşya” olarak yapılmıştır. İngiliz standardına göre ise bone china seramiği, “En az %30 hayvan kemiği içeren bünyeden üretilen ve mikroyapısında beta-trikalsiyum fosfat kristal fazı bulunduran bileşim” olarak tanımlanmaktadır [Dinsdale, 1967]. Bone china bünyesinde üç temel hammadde kullanılmaktadır. Literatüre dahil olan kaynaklara göre bu hammaddelerin bone china bünyelerinde farklı oranlarda kullanım miktarları Tablo 2.1’de verilmiştir [Rado, 1981].

Bir üretici firmadan diğerine göre değişebilse de kemik külü, China kili ve Cornish kayacı (feldispat ve mika karışım esaslı mineral) hammaddelerinin bünyelere ilave oranları paylaşılan sınırlar içindedir ve genel olarak sırasıyla 2:1:1 ağırlık oranlarında gruplanmaktadır. Geleneksel olarak; bone china seramiği, bünyesinde ağırlıkça %50 kalsine hayvan kemiği külü, %25 Cornish kayacı ve %25 kil-kaolen içeren, yarı şeffaf ve son derece beyaz bir porselen türü olarak tanımlanmaktadır [Kara ve Stevens, 2002a]. Bone china için Şekil 2.3'te gösterilen faz diyagramındaki alanın dışında kalan kompozisyonlara nadiren literatürde atıf yapılmış ve kullanılabilecek kompozisyonlar gri renk ile gösterilen alan ile sınırlandırılmıştır [Dinsdale, 1967]. Cornish kayacı kaynaklarının tükenme noktasına gelmesinden dolayı bunun yerine bünyede kısmi ergitici (flaks) bileşen olarak nefelin siyenit kullanımı tercih edilmeye başlanmıştır [Rado, 1981]. Modern bir bone china bünyesi ağırlıkça %50 kalsine hayvan kemiği külü, %14 nefelin siyenit, %6 kuvars ve %30 kil-kaolen içermektedir.

Bone china seramiğinin kil bileşeni; empürite olarak görece çok daha düşük düzeyde demir ve titanyum dioksit içermesinden dolayı Çin kili yani; kaolendir. Bone china bünyesinin şekillendirilmesi sırasında plastisitesini geliştirmek ve işlenebilirliğini arttırmak için az miktarda, tipik olarak, %3'ü geçmeyecek oranda topak kili (ball clay) ve aynı neden dolayısıyla %1'i geçmeyecek kadar düşük miktarda bentonit de içerebilir [Landi et al., 2000].

Tablo 2.1: Bone china bünye kompozisyonları.

Araştırmacı	Kemik külü (% ağı.)	China kili (% ağı.)	Cornish kayacı (% ağı.)
Dodd	45-50	25-30	25-30
Rieke	40-50	20-30	20-30
Schüller	25-50	20-30	25-30
Searle	27-46	20-30	20-32
Bourry	41-50	23-30	7-31
Hecht	30-60	20-45	7-30
Berdel	10-40	25-40	25-60



Şekil 2.3: Bone china genel kompozisyonunu temsil eden üçlü bileşen faz diyagramı.

Görece düşük topak kil içeriği sebebiyle de bone china seramiği ürünlerinin plastik şekil verme teknikleriyle şekillendirilmesi bünyesinde yüksek oranda topak kil içeren diğer tür toprak seramikleriyle karşılaştırıldığında daha zordur. İlaveten düşük kil içeriği, pişim sırasındaki vitrifikasyon aralığının dar olmasına ve dolayısıyla kolay deforme olmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı, bone china'nın üretimi titizlik ve özel üretim şartları gerektirmektedir [Rado, 1981].

Bone china seramiğinin Avrupa'daki üretiminin tarihsel gelişimi incelendiğinde, ilk olarak 1797 yılında İngiltere'de Josiah Spode II tarafından ticari olarak geliştirilmiş ve Staffordshire'da Spode fabrikasında üretilmiştir. On sekizinci yüzyılın sonunda ise İngiltere'de kısa sürede pek çok fabrikada üretilmeye başlanmıştır [Çakır, 2004], [Pierre, 1954]. Başlangıçta, bu yeni beyaz pişen sofr seramiği, yabancı ülkelerden ithal edilen porselenlerle rekabet etmek için tasarlanmış olsa da dikkat çeken bazı özellikleri sayesinde çabucak kendi yerini oluşturmuştur. Bu özelliklerinden en önemlisi, pahalı Avrupa ve Çin sert porselenlerinin çoğundan üstün olan beyazlık ve yarı saydamlıdır. Bone chinanın değerini önemli ölçüde arttıran bir diğer faktör ise yüksek sıcaklıkta pişen sert porselenden çok daha fazla çeşitte parlak sır rengine izin veren düşük sinterleme sıcaklığı olmuştur. Teknolojik olarak, bone china seramiği, Fransızlar tarafından geliştirilen yumuşak porselenden daha kolay ve ucuz bir şekilde üretilme avantajına da sahiptir. Bugün, bone china, İngiliz seramik ürünleri arasında en iyi bilinen ve dünya pazarında en çok aranan seramik çeşididir [Pierre, 1954].

Zamanla, İngiltere’deki Spode fabrikasının yanı sıra, çoğu fabrikada bone china ürünleri üretilmeye başlanmıştır. İngiltere dışında ilk bone china fabrikası on dokuzuncu yüzyılın sonlarına doğru İsveç-Gustavberg’de kurulmuştur. Amerika Birleşik Devletleri’nde de bone china ürünlerine büyük ilgi gösterilmeye başlanmıştır. Binns ve Watts’ın çalışmalarından sonra Lenox fabrikası Kanada’da bone china üretimine başlamıştır. Almanya’da ise 1920 yıllarında Villeroy-Boch, Mettlach ve Wallerfangen bone china üretmiştir. Fransa, 1930’ların başlarında bone china üretmek için daha fazla girişimde bulunmuştur. İlaveten, İngiltere ve İsveç’ten sonra en önemli üreticilerden biri Japonya’dır [Rado, 1981], [Çakır, 2004].

Ülkemizdeki bone china ürünlerinin üretim durumuna bakıldığında, Yıldız Porselen küçük çapta araştırmalar yapmış ancak seri üretimde karşılaşılan güçlükler ve yüksek maliyet nedeniyle devam etmemiştir. 2006 yılında ise ilk kez Güral Porselen bone china üretmiş ve “Türkiye’nin ilk yerli bone porseleni üreticisi” unvanını almıştır [Çakır, 2004]. Son yıllarda ülkemizdeki büyük porselen üreticisi diğer firmalar, bone china konusunda Tübitak destekli araştırmalarını gerçekleştirerek düşük ölçekte de olsa üretime geçtiklerini rapor etmişlerdir.

Bone china ürünlerinin teknolojik olarak geliştirilebilmesi için masaüstü seramik pazarında onu bu kadar özel kılan özelliklerinin iyi anlaşılması gerekmektedir. Üstün beyazlığa sahip olması (Şekil 2.4) yönüyle değerlendirildiğinde, bunun kemik külü kullanımından kaynaklanan ve renklenmeleri birkaç ton açma (bleaching) etkisine sahip fosfor içeriğine sahip olmasından ve bünyeyi oluşturan hammaddelerin beyazlığı olumsuz etkileyen demir oksit ve titanyum dioksit gibi empürite içeriğinin az olmasından kaynaklandığı görülmektedir [Web 1, 2019]. Bone china bünyesi üretilirken demir oksit oranı düşük bir hammadde olan kaolen kullanılmaktadır. Ayrıca, bünyede kullanılacak kemik külü çeşitlerinin kimyasal analizleri incelendiğinde diğer hayvan kemiklerine göre demir oksit oranının düşük olduğu sığır kemiği tercih sebebidir.

Bone china ürünleri, ışığı belirli bir oranda geçirebilme (Şekil 2.5) özelliği sonucu yarı saydamlık gösterirler [Web 2, 2019]. Bu özelliği nedeniyle bone china sofraya eşyaları en estetik ürünler olarak değerlendirilir. Bünyede kullanılan hammaddelerin yarı saydamlık üzerine etkisi German tarafından çalışılmış ve sonuçta kil içeriğinin azaltılmasının ve daha ince tane boyutuna öğütülen kompozisyon kullanılmasının yarı saydamlığı artırdığı rapor edilmiştir [German, 1950, 1952, 1958].



Şekil 2.4: Yüksek derecede beyazlığa sahip bone china yemek takımı.



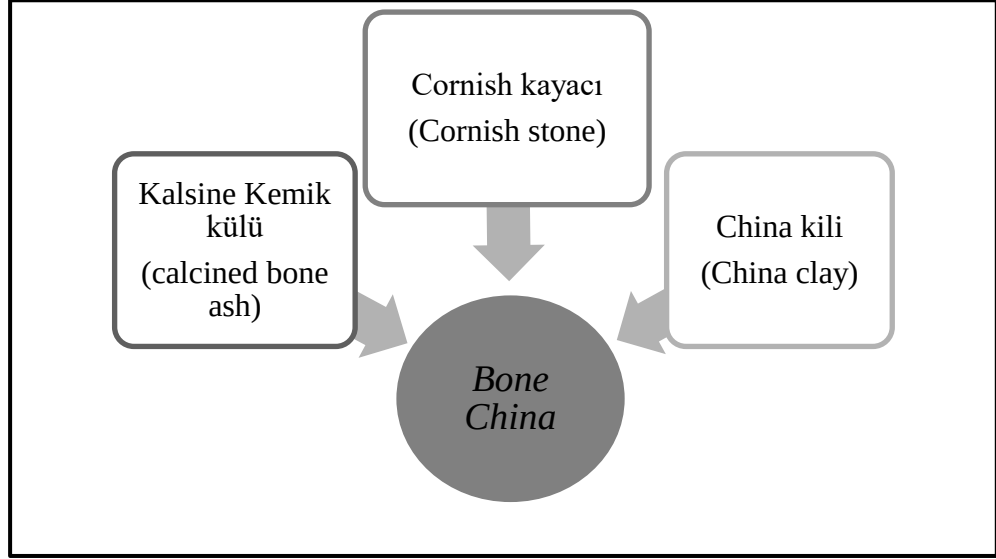
Şekil 2.5: Bone china seramiğinin yarı saydamlığı.

Dinsdale ise seramik mikroyapısını inceleyerek bu durumu açıklamaya çalışmış ve yarı saydamlığı, bünye içindeki gerçek gözenek miktarı, şekli, boyutu ve yapı içerisindeki dağılımı ile ilişkilendirmiştir [Dinsdale, 1986]. Gözenek miktarı en azınerken yarı saydamlık artmıştır. Sıcaklığın daha fazla artırılması ile artan camsı faz miktarı ve küçük gözenekleri yok ederek büyük gözeneklerin büyümesiyle toplam gözenek sayısının azalması sonucu ışığı yansıtan sınırların azalması ile yarı saydamlık artmaktadır. Bone china seramiği yapısında %30 camsı faz %70 kristal faz içermektedir. Ancak, camsı faz içeriği çok daha az olmasına rağmen sert porselenlere göre daha fazla yarı saydamlık özelliği göstermesi içerdiği fazların kırınım indis değerlerinin birbirine olan yakınlığı ile açıklanabilir [Webster et al., 1986]. Mukavemet açısından değerlendirildiğinde, sert porselen ile kıyaslanırsa bone china'nın iki kat daha fazla darbe dayanımı gösterdiği ve ürün kenarlarından

çentikleşerek ufak parçalar şeklinde kırılmaya karşı direncinin de dört kattan fazla olduğu rapor edilmiştir [Franklin and Forrester, 1974].

2.2.2. Bone China Bünyesini Oluşturan Hammaddeler

Bone china bünyesini Şekil 2.6’da görülebileceği gibi kalsine kemik külü, kaolen (China kili) ve Cornish kayacı hammaddeleri oluşturur.



Şekil 2.6: Bone china bünyesini oluşturan bileşenler.

Tablo 2.2’de ise bone china seramiğine ait genel kompozisyon değerleri ile birlikte hammaddelere ait minerallerin oksit formları verilmiştir [Yeşilay, 2006].

Tablo 2.2: Bone china bünyesinde kullanılan hammaddelerin mineral içerikleri.

Hammadde	Mineral	Oksit	Bünyede kullanımı (% ağırlıkça)
Kemik külü	Hidroksiapatit	$\text{Ca}(\text{OH})_2.3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	45-50
China kili	Kaolen	$\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$	25-30
	Feldispat	$\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$	
Cornish kayacı	Kuvars	SiO_2	25-30
	Mika	$\text{K}_2\text{O}.3\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$	

2.2.2.1. Kemik Külü

Kemik külü, bone china seramiği bünyesinin temel hammaddesini oluşturur ve bünyede %45 veya %50 arası değişen oranlarda kullanılır. Kemik külü, bone china ham bünyesine bir miktar plastiklik katarak bağlayıcılık sağlamasının yanı sıra bünyede ergitici veya dolgu malzemesi görevi de görmektedir [Rado, 1981].

Canlıların temel yapıtaşını oluşturan kemik, yaklaşık olarak ağırlıkça %20 kollajen, %69 kalsiyum fosfat ve %9 oranında su ile diğer organik minerallerini içerir. Kemiğin ana yapısı kalsiyum (Ca^{+2}) ve fosfor (P) minerallerinden oluşur. Bu nedenle bone china seramiği, fosfat porseleni olarak da adlandırılmaktadır.

Kemik külü üretim süreci birkaç işlemde oluşmaktadır. Bu işlemler sırasıyla, hayvan kemiğinin temizlenmesi, kalsinasyon, öğütme, yaşlandırma (aging) ve kurutma şeklindedir. Kalsinasyon, kemiğe uygulanan en önemli işlemdir ve kemik külünün özelliklerini belirler. Kalsinasyon ısıl işlemde artan sıcaklıkla beraber kemikten öncelikle kalıntı organik içeriği uzaklaşır ve ardından sinterleme ve kristal büyümesi gerçekleşir. Isıl işlem sıcaklığı ne kadar yüksekse kristaller de o derece büyük olur. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki, kemiklere uygulanan kalsinasyon sıcaklığının 900-1000°C aralığında olması idealdir. Çünkü kalsinasyon derecesinin, kristal boyutu ve buna bağlı olarak da kalsinasyon işlemini takiben gerçekleştirilen öğütme işlemi sırasındaki tane boyut dağılımı üzerinde önemli bir etkisi vardır. Bu sıcaklık aralığında en uygun tane özgül yüzey alanı ve kütle yoğunluğuna ulaşılmaktadır. Daha yüksek kalsinasyon sıcaklığı uygulanması halinde kemiğin sertliği ve kütle yoğunluğu artmaktadır. Kalsine edilmiş kemik külü, hidroksiapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) kristallerinden oluşur ve önemli miktarlarda Na_2O , MgO ve karbonat içermekle birlikte temelde Ca ve P içerir. Molce Ca/P oranı 1,66 civarındadır [Yeşilay, 2006].

Kalsine edilmiş kemikler, değirmende kontrollü öğütülerek uygun tane boyutuna getirilirler. Öğütme işlemi en yaygın olarak bilyalı değirmende ve sulu ortamda yapılır. Kemik külü bünyeye belli bir miktar plastisite sağlamaktadır. Bunun nedeni olarak iki fikir öne sürülebilir. İlki, bağlayıcılık sağlayan kalıntı organik madde içeriğine sahip olması iken ikincisi ki daha yüksek ihtimalle kemik külünün sahip olduğu çok ince tanelerin oluşturduğu kolloidal yapının varlığıdır [Yeşilay, 2006]. Öğütme işlemi ile kemik külünün tane boyutu optimize edilirken bir yandan da kalsinasyon sırasında

aşırı büyümüş kristaller kırılmış olur. Kemik külü, istenen tane boyutuna öğütüldükten sonra elekten geçirilir ve manyetik ayırıcıdan da geçirilerek demir kalıntılarından arındırılır. Ardından, sulu ortamda dinlendirilmeye bırakılarak yaşlandırılır. Altı haftaya kadar sürebilen bu işlemin amacı, kemik külünde belirli kimyasal değişiklikleri sağlamaktır. Yaşlandırma işleminden sonra kemik külü, nem oranı %10-15 olacak şekilde etüvde kurutulur [Çakır, 2004].

2.2.2.2. Kaolen (China clay)

China kili, sedimanter kil oluşumlarıdır. Yatakları içinde herhangi bir metal oksit veya başka yabancı madde karışmadıkları için saf killer olarak bilinirler. China kili kaolen esaslı bir hammaddedir. Her ne kadar kemik külü de bünyeye plastiklik kazandırsa da China kilinin en önemli özelliği bünyeye plastiklik kazandırmasıdır [Rado, 1981], [Yeşilay, 2006].

2.2.2.3. Cornish Kayacı

Cornish kayacının bone china bünyesinde kullanım fonksiyonu; sinterleme sırasında etkin mekanizma olan viskoz faz sinterlemesi için gerekli olan sıvı fazın oluşumu açısından bünyeye flaks yani; ergitici etkisi kazandırmaktır. Cornish kayacı bir pegmatit türüdür ve içerisinde feldispat, kuvars, mika ve az bir miktar kaolen ve flor türü mineralleri barındırır. Menşei İngiltere olan, Fe_2O_3 ve TiO_2 empürileri açısından temiz, alkali içeriği açısından sodyum ve potasyum feldispata kıyasla daha fakir bir mineral çeşididir. Cornish kayacı yatakları, İngiltere'nin Cornwall bölgesinde, granit kayaçlarının kaolinizasyonunun orta aşamasını temsil eden formunda bulunur. Bu feldispat türü açık maden yataklarından kaya şeklinde elde edilir ve bone china bünyelerinde kullanılabilecek şekilde belli bir tane boyut dağılımına kadar öğütülür. Koyu ergüven renginden beyaza veya ten rengine kadar bileşenlerinin farklı oranlarından kaynaklanan türevleri bulunsa da genel itibarıyla Cornish kayacı, yaklaşık %70-75 silika, %12-15 alümina ve %8 alkali içermektedir. Alkali içerikleri sırasıyla yaklaşık %10 ve %14 olan sodyum ve potasyum feldispat ile karşılaştırıldığında Cornish kayacının içerdiği alkali miktarı daha düşüktür [Dinsdale, 1967]. Bunun anlamı da Cornish kayacının sıvılaştırıcı ajan etkisinin diğer

feldispatlardan çok daha yavaş olduğudur. İngiltere’de Cornish kayacı kaynağı, sodyum ve potasyum feldispat kaynaklarına nazaran daha yaygın bulunduğu için Cornish kayacı kullanılarak bone china endüstriyel üretiminin yapılması söz konusu olmuştur. Tablo 2.3’te Cornish kayacının olası bir kimyasal analizi verilmiştir.

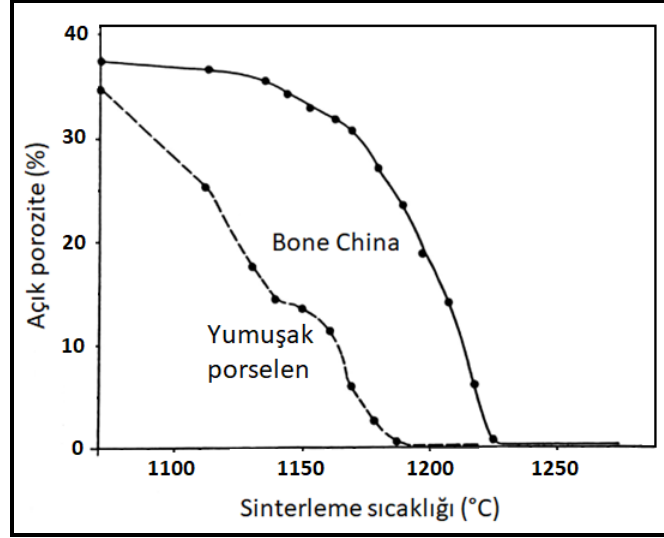
Tablo 2.3: Cornish kayacının kimyasal analizi.

Oksit	Ağırlıkça %
SiO ₂	71,10
Al ₂ O ₃	16,82
Fe ₂ O ₃	0,16
CaO	1,60
MgO	0,05
K ₂ O	6,57
Na ₂ O	2,29
CaF ₂	0,50
Ateş kaybı	1,25

2.2.3. Bone China’nın Sinterlenme Davranışı

Bone china ürünleri, şekillendirilip kurutulduktan sonra diğer geleneksel seramiklere uygulandığı gibi bisküvi pişirimi ve sır pişirimi olmak üzere iki aşamada ısıtılma işlemine tabi tutulurlar. Geleneksel seramik ve porselen ürünlerin bisküvi pişirimlerinde seramik ürün; üzerlerine ham sırrın uygulamasına olanak sağlamak üzere %12-15 arasında açık gözenekliliğe sahip olacak şekilde 950-1000°C arası bir sıcaklıkta sinterlenirler. Sır uygulama işleminden sonra bu seramiklerin sır pişirimi 1250 ile 1400°C arasında değişen sıcaklıklarda yapılır. Ancak, bone china seramiklerinin yüksek sıcaklıklarda pişirilmeleri sırasında pyroplastik deformasyon açığa çıkar bu nedenle ürünlerin şekil bütünlüklerinin zarar görmemesi için fırın formikaları ile desteklenmeleri gerekir. Üzerine sır uygulanmış bone china seramik ürün, sır pişirimi sırasında açığa çıkacak pyroplastik deformasyonun engellenmesi için fırın formikaları tarafından desteklenemeyeceği için sır pişirimi desteksiz şekilde görece düşük sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bone china ürünlerin bisküvi pişirimi ise diğer porselen ve geleneksel seramiklere uygulanan işleminden farklı olarak, sıfır su emme

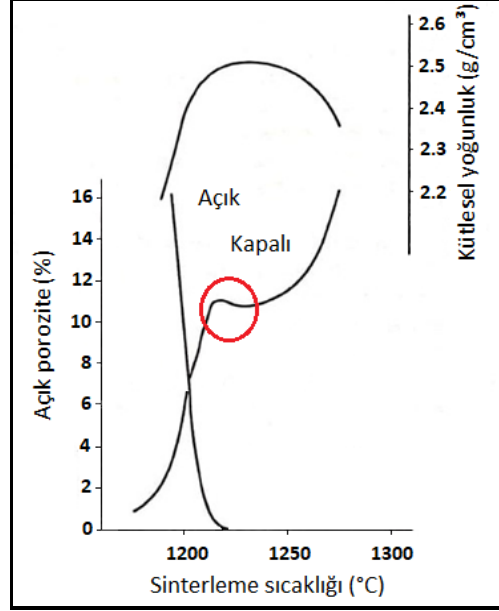
değerine sahip olacak yani; hiç açık gözenek içermeyecek şekilde vitrifiye oluşumunu sağlamak üzere görece yüksek sıcaklıkta örneğin; 1220°C-1250°C arasında fırın formikaları ile destekli olarak uygulanır. Standart bone china ve yumuşak porselen bünyelerinden üretilen ürünlerin bisküvi pişimleri sırasında sinterleme sıcaklığına bağlı olarak açık gözenek miktarlarındaki değişimi kıyaslamalı gösteren grafik Şekil 2.7’de verilmiştir [Rado, 1981].



Şekil 2.7: Standart bir bone china ve yumuşak porselen bünyelerin içerdiği açık gözenek miktarının sinterleme sıcaklığına bağlı değişiminin karşılaştırılması.

Grafik incelendiğinde, sıcaklık artışıyla birlikte yaklaşık 1200°C civarlarında yumuşak porselenin vitrifikasyonu neredeyse tamamen gerçekleşirken bone china'nın bu sıcaklıkta halen %20 civarında açık gözenek içerdiği görülebilmektedir. Sıfır gözenekliliğe 1230°C'de hızlı bir şekilde ulaşılması, yani; vitrifikasyonun başlaması ile minimum gözenek düzeyinin elde edilmesi arasındaki sıcaklık farkının çok dar olması, bone china bünyesinin pişiriminin ne denli hassas olduğuna işaret etmektedir [Rado, 1981]. Bisküvi pişiriminin $\pm 10^{\circ}\text{C}$ gibi hassasiyet ile kontrollü bir şekilde yapılması gerekmektedir. Optimum pişirim sıcaklığının altında uygulanan pişirimlerde kalıcı deliklenmelerden (boşluklardan) kaynaklı ışık geçirgenliğinin azalması sorunu ile karşılaşılabilirken, bu sıcaklığın üstünde uygulanan pişirimlerde de ürünlerde yüksek miktardaki deformasyon ve hacimsel şişmeler gözlenebilmektedir [Raynaud, 2002].

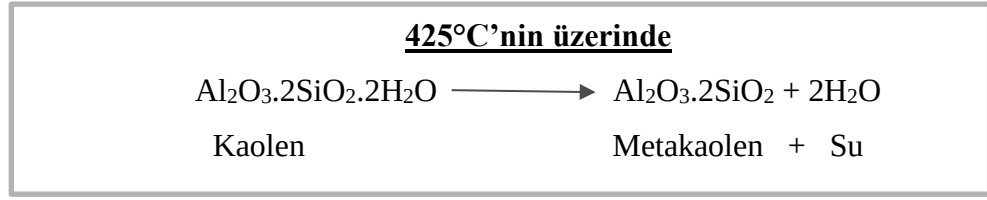
Şekil 2.8’deki grafik ise tipik bir bone china bünyesinde sıcaklık artışına bağlı olarak açık gözeneklilik, kapalı gözeneklilik ve kütleli yoğunluk değerlerindeki değişimleri yani; vitrifikasyon davranışını sergilemektedir [Rado, 1981].



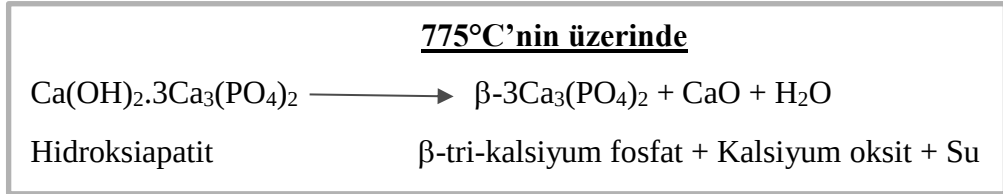
Şekil 2.8: Pişme sıcaklığının, bone china bünyesinin açık gözenek, kapalı gözenek ve kütleli yoğunluğu üzerine etkisi.

Vitrifikasyonun tamamlanmasından sonra yani; açık gözenek miktarı sıfır seviyesine ulaşırken, kapalı gözeneklerin hacminin, sıcaklığın artmasına bağlı olarak tekrar artmasından önce bir miktar azalmaktadır. Bu durumun görsel ifadesi; Şekil 2.8’de yuvarlak çerçeve içine alınarak vurgulanmıştır.

Bone china bünyesinde 1220°C-1250°C arasında uygulanan ısı işlem sırasında gelişen reaksiyonlar ve oluşan fazların tespiti konusundaki çalışmalar literatürde yerini almıştır. Bu konudaki ilk çalışmalar Pierre’e aittir ve üç adet makale yayımlamıştır. İlk çalışmasında, geleneksel bone china bünyesinde oluşan fazlar hakkında genel bir bilgi vermiştir [Pierre, 1954]. Devam eden ikinci çalışmasında, sinterleme esnasında bone china bünyesinde meydana gelen reaksiyonları incelemeye çalışmıştır. Yaptığı deneylerde, Şekil 2.9’da detayı gösterilen reaksiyon sonucu, yapıdan ilk olarak fiziksel suyun ve 500°C-600°C arasında ise kimyasal suyun uzaklaştığını tespit etmiştir [Pierre, 1955].



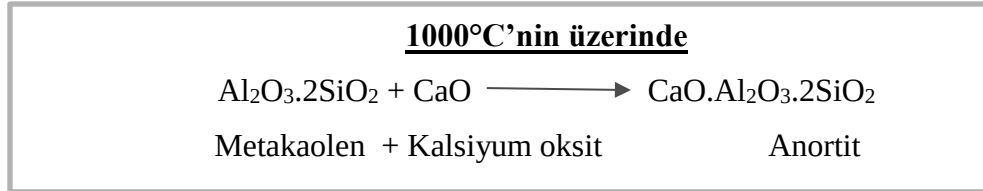
Şekil 2.9: Bone china bünyesinde yer alan kaolenin parçalanma reaksiyonu.



Şekil 2.10: Bone china bünyesinde yer alan kemik külünün parçalanma reaksiyonu.

Önemli reaksiyonlardan biri olan (Şekil 2.10) kemik külünün ayrışmasının 1000°C üzerinde gerçekleştiğini ve bunun sonucu olarak beta-trikalsiyum fosfat (β -TCP) kristal fazının, serbest CaO (kireç) ve suyun oluştuğunu rapor etmiştir.

Bu reaksiyonda açığa çıkan serbest CaO (kireç), çevresindeki metakaolen ile reaksiyona girerek anortit kristal fazını oluşturmaktadır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11: Kemik külünün parçalanması sonucu açığa çıkan CaO'ın metakaolen ile reaksiyonu.

Sonuçta, 1200°C'de hidroksiapatitin tamamen ayrıştığını ve ortamda beta-trikalsiyum fosfat, anortit ve kuvars fazlarının oluştuğunu tespit etmiştir. Sonraki çalışmada ise trikalsiyum fosfat-anortit-silika üçlü faz diyagramının yüksek sıcaklıklardaki davranışını incelemiştir. Yapılan analizler sonunda artan sıcaklıkla beraber trikalsiyum fosfat miktarının arttığını, 1290°C±5°C'deki ötektik noktada %11 trikalsiyum fosfat, %51 anortit ve %38 silika içeriğinin olduğunu ortaya koymuştur [Pierre, 1956].

Pierre'in ve Pierre'i takip eden bilim insanlarının çalışmalarıyla mikroyapıda gelişen fazların miktarı değişim gösterse de fazların tiplerinin değişmemesi ortak bir

bulgu olarak literatüre geçmiştir. Sinterlenmiş bone china bünyesinin mikroyapısında gelişen fazlar, farklı zamanlarda, Massazza, Beech ve Dinsdale gibi araştırmacılar tarafından incelenmiş ve elde ettikleri bulgular Tablo 2.4'te listelemiştir [Beech, 1959], [Dinsdale, 1967], [Massazza, 1954]. Rado'nun da rapor ettiği gibi pişmiş bone china bünyesinde yaklaşık %30 oranında camsı faz ve sırasıyla yaklaşık %45 ve %25 oranlarında beta-trikalsiyum fosfat ve anortit kristal fazları bulunmaktadır [Rado, 1980]. Bir miktar serbest kuvarsın varlığından da bahsedilebilir.

Tablo 2.4: Sinterlenmiş bone china mikroyapısında oluşan fazlar ve miktarları.

Fazlar	Dinsdale (% ağı.)	Beech (% ağı.)	Massazza (% ağı.)
Anortit, (CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂)	25	27	30
Beta-trikalsiyum fosfat, (β-Ca ₃ (PO ₄) ₂)	45	44	35
Kalsiyum pyrofosfat	---	---	3
Kuvars, (SiO ₂)	---	---	5
Cam	30	29	27

Tablo 2.5: Sinterlenmiş bone china bünyesindeki camsı fazın kompozisyonu.

Oksit	Dinsdale (% ağı.)	Massazza, Klause (% ağı.)
SiO ₂	65	55,8
Al ₂ O ₃	15	22,0
P ₂ O ₅	5	-
CaO	-	11,6
MgO	-	1,6
K ₂ O	15	9,0
Alkaliler vb.	-	9,0

Reaksiyonlar gereği oluşan kristal fazların stokiyometresine uymayan bileşenler ve diğer alkali esaslı bileşenler bisküvi pişim sırasında camsı fazı oluştururlar. Bone china yapısında oluşan camsı fazın kompozisyonu araştırmacılar tarafından Tablo 2.5'te listelendiği gibi belirlenmiştir [Dinsdale, 1967], [Klause, 1956], [Massazza, 1954].

Literatürdeki çalışmaların geçmişten başlayarak detaylı incelenmesi neticesinde günümüze gelindiğinde modern analiz yöntemleri kullanılarak sonuçların daha detaylı irdelenebildiği görülmektedir. Bunun son dönemdeki örnekleri olarak; Kara ve Stevens ile Iqbal ve ekip arkadaşlarının bone china mikroyapısını incelerken kullandıkları modern mikroskopi teknikleri (SEM ve TEM) ile elde ettikleri sonuçları içeren çalışmalar verilebilir [Iqbal et al., 2000a], [Kara and Stevens, 2002a], [Kara and Stevens, 2002b]. Iqbal ve ekip arkadaşları, Cornish kayacı yerine nefelin siyenit (%14) ve az miktarda kuvars (%6) kullanarak bir model bone china bünyesi hazırlamış ve X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) teknikleri ile 600°C’den 1500°C’ye kadar çeşitli sıcaklıklarda 3 saat süreyle sinterlenen bünyelerin mikroyapısını ve faz gelişimlerini detaylıca araştırmışlardır [Iqbal et al., 2000a]. Çalışmadan elde edilen XRD analiz sonuçlarına göre, her sinterleme sıcaklığı için bone china mikroyapısında tespit edilen faz içerikleri Tablo 2.6’da verilmiştir. İlave olarak, çalışmalarında beta-trikalsiyum fosfat ve anortit kristal fazları ile camsı fazın kimyasal kompozisyonlarını SEM-EDS analizi yöntemiyle tespit etmişler ve hesapladıkları değerlerle kıyaslamışlardır (Tablo 2.7). Mikroyapısal olarak gözlemlenen ve hesaplanan beta-trikalsiyum fosfat miktarları birbirine yakın olsa da aynı durum anortit için geçerli değildir. Çünkü anortit kristalleri camsı faz içerisine yoğun şekilde gömülü olduğundan camsı fazdan gelen sinyaller ile anortit fazından gelen sinyaller arasında etkileşim olduğundan bu sinyaller detektör tarafından beraber algılanmıştır. Bu durum yanıltıcı sonuçlar üretmiş olabilir.

Tablo 2.6: Iqbal ve ekip arkadaşlarının çeşitli sıcaklıklarda 3 saat sinterledikleri model bone china mikroyapısında tespit edilen kristal fazlar.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Bulunan Fazlar
Sinterleme öncesi	α -kuvars, hidroksiapatit, kaolinit, mikroklin, nefelin
600	α -kuvars, hidroksiapatit, mikroklin, nefelin
700	α -kuvars, hidroksiapatit, mikroklin, nefelin, sanidin
800	α -kuvars, hidroksiapatit, mikroklin, nefelin, sanidin, beta-TCP
900	α -kuvars, hidroksiapatit, mikroklin, nefelin, sanidin, beta-TCP, anortit
1000	α -kuvars, hidroksiapatit, mikroklin, nefelin, beta-TCP, anortit
1100	α -kuvars, hidroksiapatit, mikroklin, nefelin, beta-TCP, anortit
1200	α -kuvars, hidroksiapatit, beta-TCP, anortit
1300	α -kuvars, beta-TCP, anortit, cam
1400	α -kuvars, beta-TCP, anortit, cam
1500	Cam

Tablo 2.7: Iqbal ve ekip arkadaşlarının çalışmalarından >1200°C'de beta-trikalsiyum fosfat ve anortit kristallerinin hesaplanmış ve gözlenen kimyasal bileşimlerinin karşılaştırması (% ağırlıkça).

Kristal	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Beta-trikalsiyum fosfat (hesaplanan)	37,2	...	...	62,8
Beta-trikalsiyum fosfat (gözlenen)	32-42	...	...	58-68
Anortit (hesaplanan)	20,1	43,2	36,7	...
Anortit (gözlenen)	13-30	30-66	24-40	...

İlave olarak, Iqbal ve ekip arkadaşları çalışmalarında; SEM-EDS analizi yöntemiyle mikroyapı içerisinde yayılan camsı fazın kimyasal kompozisyonundaki çeşitliliği Tablo 2.8'deki gibi tespit etmişlerdir. Burada kuvars kristallerine yakın olan camın kompozisyonu silikaca zengin iken geri kalan bölgelerde camın kompozisyonunda çeşitlilik görülmektedir. P₂O₅ yalnızca β -trikalsiyum fosfat kristallerinde tespit edilirken camsı fazda P₂O₅'e rastlanmamıştır.

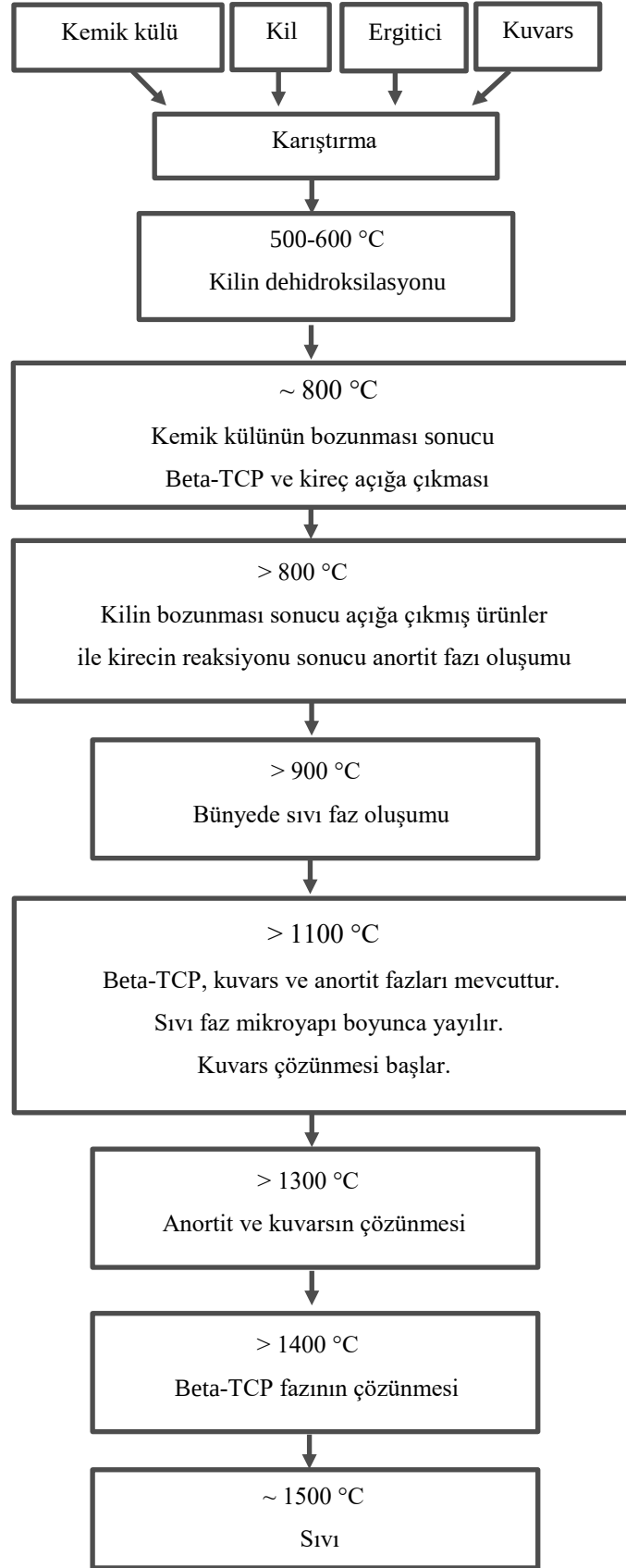
Tablo 2.8: 1100-1300°C aralığında sinterlenen bone china bünyelerindeki camsı fazın kimyasal bileşim aralıkları (% ağırlıkça).

Bulunulan bölge	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Beta-trikalsiyum fosfat kristallerine yakın camsı faz	2-50	15-98	0-10	0-19
Beta-trikalsiyum fosfat ve anortit kristalleri arasında kalan camsı faz	30-50	19-60	0-13	0
Anortit kristallerine yakın camsı faz	1-30	35-91	1-17	0-16
Kuvars kristallerine bitişik halde camsı faz	0-5	80-100	0-7	0-5

Tablo 2.7 ve Tablo 2.8'de paylaşılan sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, kristal fazların ve camsı fazın kompozisyonunun mikroyapı içerisindeki dağılımının homojen olmadığı görülmektedir. Bazı bölgelerde kemik külü yığınları yoğun olarak bulunurken diğer bölgelerde ağırlıklı olarak kil ve/veya feldispat kalıntılarının karışımları mevcuttur. Bununla alakalı olarak da camsı fazın kompozisyonunda bölge bölge değişiklikler görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak hammaddelerin

mikroyapıdaki dağılımının ve bununla bağlantılı olarak da karıştırma aşamasının, kristal fazların ve camsı fazın kompozisyonu üzerinde güçlü bir etkisinin olduğu fikri ortaya atılmıştır. Düşünüldüğünde, bone china bünyesi karışımları, sinterlenmeden önce feldispat tanelerinin, kaolinit yığınlarının ve hidroksiapatit tanelerinin bir heterojen karışımıdır. Karışımın öğütme/karıştırma basamağının kontrol edilmesi yoluyla hammadde dağılımının kontrol edilmesi, pişmemiş bünyenin mikroyapısı üzerinde ve nihai faz gelişiminde büyük bir rol oynayacaktır.

Iqbal ve ekip arkadaşlarının XRD, SEM ve TEM analiz tekniklerini kullanarak elde ettikleri bilgilere dayandırılarak bone china bünyesindeki reaksiyonların ve gelişen fazların bir özetini veren bir üretim akış şeması Şekil 2.12’de sunulmuştur.



Şekil 2.12: Bone china bünyesindeki faz gelişiminin akış şeması olarak gösterimi.

Konuyla ilgili bir diğerk çalışma olan Kara ve Stevens'in gerçekleştirdiği çalışmada, %50 kemik külü, %25 Cornish kayacı ve %25 çin kili hammaddelerinden oluşan geleneksel bone china bünyesini sinterleyip ardından detaylı bir mikroyapı analizi gerçekleştirmişlerdir. XRD analizi ile destekledikleri SEM sonuçlarına göre mikroyapıda beta-trikalsiyum fosfat, anortit, kalıntı şeklinde bulunan kuvars ile camsı fazlar mevcuttur. Çalışmaları sonucunda, kristal fazların ve camsı fazların doğasında ve dağılımında önemli ölçüde bir karmaşıklık olduğunu Iqbal ve ekip arkadaşları gibi onlar da ortaya koymuşlardır. Kara ve Stevens sinterlenmiş bone china mikroyapısını TEM altında da incelemişlerdir. Yapılan incelemelerle, kristal fazlar ve camsı fazın bileşenleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Sonuçta, camsı fazın içinde 50nm'den daha küçük çapa sahip küresel parçacıklar gözlemlenmiş ve bu parçacıklara EDS analizi yapıldığında ise yüksek oranda Ca ve P konsantrasyonlarına sahip oldukları rapor edilmiştir. Bunların beta-trikalsiyum fosfat kristalleri olduğu ve yüzeyleri küçük baloncuklara benzer şekilli olarak yapıda gruplar halinde bulunduğu yorumu yapılmıştır.

2.2.4. Bone China'nın Özellikleri

2.2.4.1. Mekanik Mukavemet

İsveç hükümetinin Stockholm test enstitüsü tarafından tipik sert porselen ve bone china üzerinde gerçekleştirilen testlerde; bone china'nın darbe mukavemeti değeriinin sert porselenin iki katına sahip olduğu ve bone china tabakların kenarından çentiklenme direncinin de sert porselene göre dört kattan daha üstün olduğu bulunmuştur [Franklin and Forrester, 1974].

Bone china yarı-saydam özelliğe sahip en mukavemetli masaüstü ürünüdür. Mikroyapısında sahip olduğu görece küçük boyutlu kristaller; bone china'nın yüksek mukavemet değerine sahip olmasında önemli oranda katkı sağlarlar [Dinsdale, 1961], [Dinsdale and Wilkinson, 1966]. Bone china'nın özetlenen mekanik mukavemet değerleri Tablo 2.9'da görülebilmektedir [Dinsdale and Wilkinson, 1966].

Tablo 2.9: Tipik bone china ve sert porselenin mekanik mukavemet değerleri.

Fiziksel Özellikler	Sert Porselen	Bone china
Kırılma modülü (MPa)	71,8	105,5
Darbe mukavemeti (J cm ²)	0,118	0,219
Kenar çentiklenmesi (J)		
Fincanlar	0,163 – 0,230	0,392 – 0,622
Tabaklar	0,108 – 0,190	0,541 – 0,772

2.2.4.2. Isıl Şok Direnci

Bone china bünyesinin lineer ısı genleşme katsayısı sert porselenin yaklaşık olarak iki katıdır (500°C’de %0,40 ila %45 IKG = $8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Bu genleşme katsayısı sahip olduğu düşük ısı iletkenlik değeri ile birleştiğinde bone china’nın sert porselenden daha düşük bir ısı şok direncine sahip olmasının nedenidir.

2.2.4.3. Sır Kalitesi

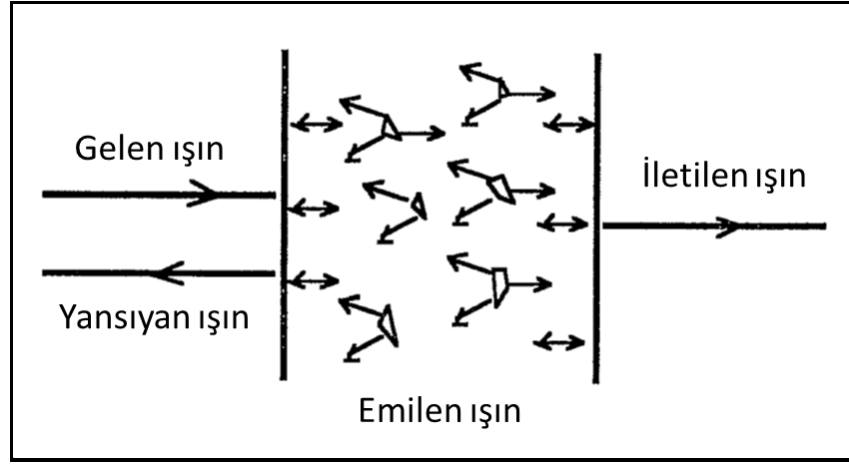
Bone china yüzeyindeki sırrın çizilme sertliği sert porselen yüzeyine uygulanan sırrın çizilme sertliğinden çok daha düşüktür ve bu durum bone china ürünlerin hizmete elverişlilik durumunu olumsuz etkiler. Bone china ürünlerin yüzeyine kaplanan sırların çizilmeye karşı direncinin düşük olması; görece yüksek sıcaklıklarda pişirim sırasında ürünün şekil bozumu şeklinde açığa çıkabilen pyroplastik deformasyondan kaçınmak için sırrın görece düşük sıcaklıkta pişirilmesi zorunluluğunun sonucudur.

2.2.4.4. Optiksel Karakteristikleri

Bone china; masaüstü seramik ürünlerin tüm çeşitleri içinde en beyaz olanıdır ve beyazlığını, kısmen P_2O_5 ’in renk açma etkisine kısmen de bünye bileşenlerin düşük oranda demir oksit empüritesi içermesine borçlu olduğu düşünülür. Geçirimli ışık altında bakıldığında mavimsi-yeşil veya grimsi-sarı bir renk tonu sergileyen sert porselenin aksine bone china aynı şartlar altında beyazlığını korur [Forrester, 1986].

2.2.4.5. Yarı-Saydamlık

Bone china veya porselen türü masaüstü seramik ürünlerin ışığı kalınlıkları boyunca geçirebilme kabiliyetleri yarı-saydamlık adı verilir. Işık her iki sınırdaki şiddetinde kayba uğrar ve bütün ara yüzeylerde yani; mikroyapı içindeki camsı matris ile gözenek veya kristaller arasındaki ara yüzeylerde saçılım olur ve bunun sonucu olarak ışığın şiddetinde sönümlenme (Şekil 2.13) meydana gelir ve yarı-saydamlık derecesi olumsuz etkilenir [Dinsdale, 1976].



Şekil 2.13: Işığın bir seramik ürünün kalınlığı boyunca kat ettiği geçiş yolu.

Bir seramik numunenin ışık geçirimi T , numuneye gelen ışığın şiddeti I_0 , ile numuneden geçen ışığın şiddeti I , arasındaki oran ile tanımlanır.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.7)$$

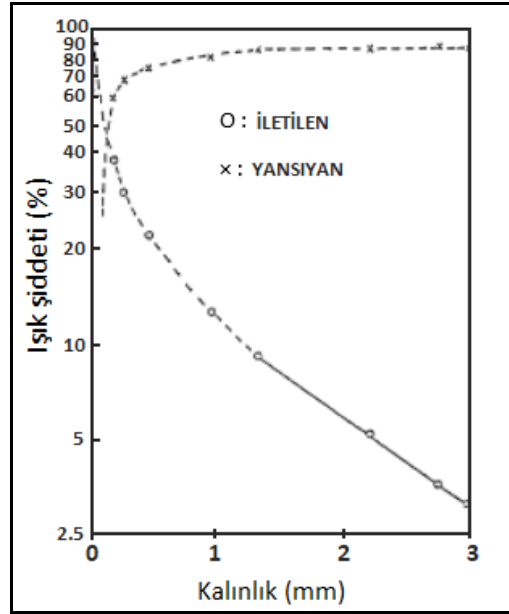
Aşağıda gösterildiği üzere numunenin kalınlığına x , bağlıdır.

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\beta x) \text{ veya } I = I_0 e^{-\beta x} \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte; x , optiksel yol uzunluğu ve β ışığın numune tarafından sönümlenme katsayısıdır.

Şekil 2.14 aşamalı olarak zımparalanarak farklı kalınlıklarda bir seri halinde elde edilen tipik bir bone china parçası üzerinden gerçekleştirilen ışık geçirimi ölçüm

sonuçlarını gösterir [Dinsdale, 1976]. Elverişli numune kalınlıklarında; numuneden geçen ışığın şiddeti; numuneye gelen ışığın şiddetinin sadece çok küçük bir yüzdesi iken daha yüksek kalınlık aralıklarında ise sönümlenme; yukarıda verilen ve numuneden geçen ışık şiddetinin logaritması ile numune kalınlığı arasında lineer bir ilişki olması gerektiğini vurgulayan eşitliğe (Lambert yasası) uygun olarak numune kalınlığı ile değişkenlik göstermektedir.



Şekil 2.14: Bir bone china bünyesinden geçen ve yansıyan ışık şiddetlerinin kalınlığa bağlı değişimi.

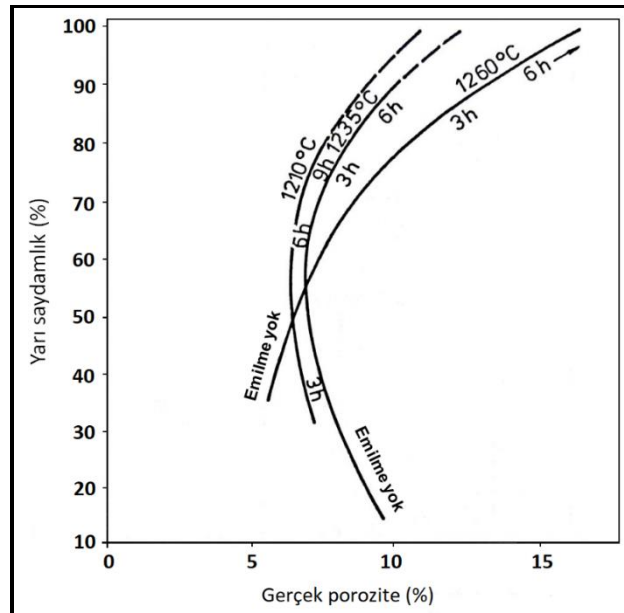
Yarı-saydamlık bone china'nın önemli bir kalite göstergesidir. Sert porselen düşük yarı-saydamlık derecesine ve düşük mukavemete sahip iken bone china yüksek yarı-saydamlık derecesine ve yüksek mukavemete sahiptir. Bone china'nın bünye bileşenlerinin değişiminin yarı-saydamlık üzerine etkisi German tarafından detaylıca çalışılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda German aşağıda sıralanan tespitleri yapmıştır [German, 1950, 1952, 1958]:

- 1) Yarı-saydamlık; bünyedeki çin kili (kaolen) içeriği azaldıkça artmıştır.
- 2) Topak kili ilaveleri yarı saydamlık derecesini düşürmesine rağmen ticari olarak kullanılan kompozisyonlarda etki düşük kalmıştır.
- 3) Bünye bileşenlerinin ince tane boyutuna öğütülmesi yarı-saydamlık derecesini geliştirmiştir.

Bone china'nın yarı-saydamlığını etkileyen en önemli faktör mikroyapıdaki gerçek gözenek miktarı, şekli ve mikroyapıdaki dağılımıdır. Dinsdale bu konuda aşağıdaki tespitleri vurgulamıştır [Dinsdale, 1986]:

- 1) Yarı-saydamlık derecesi; gözenekliliğin minimum bir düzeye ulaşana kadar azalması ile birlikte artar.
- 2) Sinterleme sıcaklığı, ürünler maksimum yoğunluğa ulaştıktan sonra daha fazla yükselirse gözeneklilik tekrar artar ve yarı saydamlık derecesi de artar. Yarı-saydamlık derecesindeki bu artış; sıcaklığın artmasına bağlı olarak çok daha fazla camsı fazın oluşumu ve çok sayıdaki küçük boyutlu gözenekler yok olurken daha geniş boyutlu gözeneklerin oluşumu ve dolayısıyla gözeneklerin toplam sayısının ve buna bağlı olarak yansıma yapan sınırların azalması nedeniyledir.

Bu sonuçlar Şekil 2.15'te görülebilir. Bu şekildeki veriler yarı-saydamlığın standart bir numune ile karşılaştırmalı olarak ölçülmesi ile elde edilmiştir [Dinsdale, 1967].



Şekil 2.15: Bone china bünyesinin yarı-saydamlığı ile içerdiği gerçek gözeneklilik arasındaki ilişki.

Bone china'lar mikroyapılarında çok daha az cam fazı içermelerine rağmen yarı-saydamlık derecesi sert porselenlerin çoğunluğundan daha yüksektir. Bu durum; Tablo 2.10'da görüleceği üzere kısmen bone chinaların mikroyapılarında içerdikleri fazların kırınım indis değerleri arasındaki farkın sert porselenin mikroyapılarında gelişen fazların kırınım indis değerleri arasındaki farktan daha az olduğu gerçeğinden açıklanır [Webster et al., 1986]. Diğer önemli fark da kristallerin boyutları arasındaki farkın fazla olmasıdır. Buna bağlı olarak kristallerin birim hacim başına düşen sayısı bone china'da daha düşüktür.

Tablo 2.10: Bone china ve sert porselen mikroyapılarındaki fazların kırınım indis değerleri.

Fazlar	Bone china		Sert porselen
	Dinsdale	Klein	Weyl
Cam	1,5	1,53	1,48
Müllit	---	---	1,64
Kuvars	---	---	1,54
Anortit	1,58	---	---
β -trikalsiyum fosfat	1,62	---	---
Aralık	0,12	0,09	0,19

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar, bone china tanımını bozmayacak şekilde, yeniden formüle edilerek pyroplastik deformasyona karşı direnci arttırılmış bünye veya bünyeler geliştirerek pyroplastik deformasyonun ürünler üzerindeki olumsuz etkilerini ortadan kaldırmak üzere tasarlanmıştır.

Üç aşamada gerçekleştirilen çalışmalarda izlenen yol haritası aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır. Deneysel çalışmalar başlıklı bu bölümde üç aşamada da gerçekleştirilen ortak deney ve analiz yöntemleri hakkında bilgiler verilmiştir. Her bir aşamaya ait özel deney ve analiz yöntemleri, ilgili aşamaları temsil eden başlıklar altında verilecektir.

Birinci aşama: İlk aşamada; klasik bone china bünyesi hazırlanarak sinterleme ısıl işlemi sırasında sergileyeceği pyroplastik deformasyonunun tespit edilmesi konusu çalışılmıştır. Bu amaçla, özgün bone china bünyesinde kısmi-ergitici hammadde olarak kullanılan ancak, günümüzde kaynakları yok denecek kadar azalan Cornish kayacı yerine benzer mineral içeriğine sahip nefelin siyenit minerali kullanılarak klasik bone china bünyesine özdeş nitelikte bünyeler hazırlanmıştır. Bünyelerin hazırlanmasında kullanılan hammaddeler; kalsine kemik külü, nefelin siyenit ve Süper Standart Porselen kalitesinde (SSP) kaolendir. Bu çalışma kapsamında ayrıca, süreç parametrelerinden biri olan tane boyut dağılımı ile mikroyapı-özellik arasında ilişki kurmaya yönelik deneyler gerçekleştirilmiştir ve bu çalışmadan elde edilen veriler takip eden bölümlerde kullanılmak üzere önemli bir bilgi birikimi oluşturmuştur. İlk aşamada gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sonuçlar ve bu sonuçları destekleyen yorumlar *"Nefelin Siyenit İlavesi ile Yeniden Formüle Edilmiş Bone China Bünyeleri"* başlığı altında paylaşılmıştır.

İkinci aşama: Bu aşamada, pyroplastiklik davranışını etkileyen en önemli parametrelerden camsı fazın, bone china bünyesinin pyroplastik deformasyonu üzerine etkisi çalışılmıştır. Camsı fazın etkisinin çalışılabilmesi için bu fazın kimyasal kompozisyonuna özellikle alkali içeriğine etki edebilecek bileşen veya bileşenlerin bünyeye kontrollü olarak ilave edilmesi düşünülmüştür. Özgün bone china bünyesine kısmi-ergitici olarak ilave edilen Cornish kayacı mineralinin kimyasal analizi incelendiğinde bu mineralin toplamda %8 civarında Na_2O , K_2O alkali içerdiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla, kısmi ergitici hammadde olarak Cornish kayacı yerine;

sistematik şekilde kontrol edilen miktarlarda bireysel olarak sodyum feldispat, potasyum feldispat ve her ikisi karışım oluşturacak şekilde birlikte ilave edilerek bone china bünyeleri yeniden formüle edilmiştir. Bu aşamadaki bünyelerin hazırlanmasında kullanılan hammaddeler; sentetik kemik külü, sodyum feldispat, potasyum feldispat ve SSP kaolendir. Bu çalışmayla birlikte bone china bünyesinde gelişen camsı fazın, sinterleme sıcaklığının ve kompozisyonel bileşimin bir fonksiyonu olup olmadığı araştırılmıştır. Bu aşamada gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sonuçlar, bu sonuçların elde edilmesinde uygulanan yöntemler ve bu sonuçları destekleyen yorumlar "*Bone China Bünyesinin Farklı Oranlarda Sodyum, Potasyum Feldispat ve Karışımları Kullanılarak Yeniden Formüle Edilmesi*" başlığı altında paylaşılmıştır.

Üçüncü aşama: Bu aşamada, klasik bone china bünyesinin sinterlenmesi sırasında açığa çıkan pyroplastik deformasyonu minimize edecek şekilde bone china bünyesinin farklı bir kavramla yeniden formüle edilmesi konusu çalışılmıştır. Bünyenin yeniden formüle edilmesindeki kavram; bünyeye ilave edilen hammaddelere bağlı olarak sinterlenmiş bone china mikroyapısında in-situ gelişen kristal fazlardan anortitin; ön sinterleme işlemi ile kontrollü büyütüldüğü bir şamot olarak üretilmesinden sonra kısmi-ergitici olarak kullanılan hammaddenin yerine bünyeye bir bileşen olarak ilave edilmesine dayandırılmaktadır. B-planı olarak da; mikroyapısında anortit+müllit kristallerinin kontrollü büyütüldüğü alternatif bir şamot malzemesinin hazırlanması ve bünyeye bir bileşen olarak ilave edilmesi planlanmıştır. Şamot hammaddesinin hazırlanması için kullanılan hammaddeler; kalsiyum karbonat, alüminyum hidroksit, silisyum dioksit ve magnezyum hidroksi karbonattır. Yeniden formüle edilmiş bone china bünyesinin hazırlanması için ise kullanılan hammaddeler; kalsine kemik külü, şamot ve SSP kaolendir.

3.1. Deneysel Çalışmalarda İzlenen Yöntem

Bu tez çalışması boyunca deneysel çalışmalar, laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiş ve birbirinden farklı yeniden formüle edilmiş bünyelerin geliştirildiği üç bölüm halinde ele alınmıştır. Her bir çalışma için tasarlanan reçeteler belirlenmiş ve bu reçeteler doğrultusunda bünyelerin oluşturulması için gereken hammaddeler temin edilmiş ve/veya özel yöntemle laboratuvar ortamında

hazırlanmıştır. Ardından deneysel çalışmalara sistematik şekilde başlanmıştır. Her bir bölümdeki deneysel çalışmalarda; farklı reçetelerin hazırlanmasında kısmen farklı hammaddeler kullanılmıştır ancak, bünyelerin oluşturulmasındaki çalışma ortamları ve hazırlanış aşamaları aynı şartlarda tutulmuştur. Buna göre yeniden formülize bünyelerin hazırlanış aşamaları ve bu aşamalarda yapılan karakterizasyon çalışmaları aşağıda paylaşılmıştır.

3.1.1. Bünyelerin Hazırlanışı

Üzerinde çalışmalar yapılacak bünye reçeteleri belirlendikten sonra bünyelerin hazırlanması ve onu takiben deneysel işlemlerin gerçekleştirilmesi için hazır hale getirilmesi amacıyla uygulanan işlemler sırasıyla,

- Öğütme/karıştırma
- Kurutma,
- Granülasyon,
- Yarı-kuru presleme ile numunelerin şekillendirilmesi,
- Sinterleme işlemi

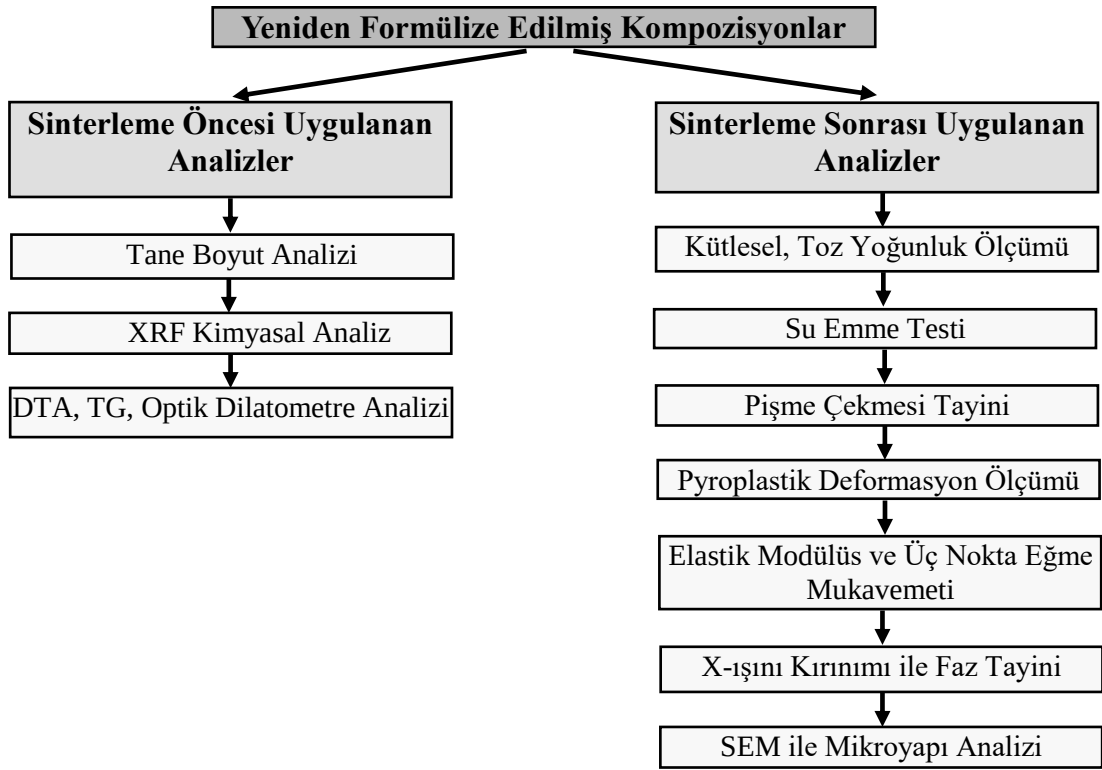
şeklindedir ve bu işlemlerin her biri aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır. Yeniden formülize edilen bünye kompozisyonlarına sinterleme öncesinde ve sinterleme sonrasında uygulan analizler Şekil 3.1’de verilmiştir.

Reçeteye uygun olarak hazırlanan karışıma sinterlemeden önce tane boyut analizi, XRF kimyasal analizi ve DTA, TG, optik dilatometre analizleri yapılmıştır. Sinterleme sonrasında ise numuneler üzerinden yoğunluk ölçümü, su emme testi, pişme çekmesi tayini, pyroplastik deformasyon ölçümü, mekanik testler (elastik modülüs ve üç nokta eğme), XRD faz analizi ve elektron mikroskobu ile mikroyapı karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3.1.2. Öğütme/Karıştırma

Bünyelerin öğütme/karıştırma işlemi için, laboratuvar ölçekli yatay bilyalı değirmen kullanılmıştır. Bu değirmende değirmen kabı, silindirlerin dönme

hareketinden tahrik olarak dönmesi sağlanacak şekilde silindirlerin arasına yatay olarak konumlandırılır ve cihaz çalıştırılarak öğütme işlemi belirlenen süre için gerçekleştirilmektedir. Deneylerde bölüm laboratuvarında üretilen alümina seramik esaslı değirmen kabı kullanılmıştır. Öğütücü olarak, 16 ile 25 mm çapına sahip iki farklı boyutta üretilen yüksek yoğunluk derecesinde sinterlenmiş alümina bilyalar kullanılmıştır. Öğütücü ortam olarak distile su kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar kapsamında hazırlanan tüm bünyeler, değirmende belirlenen bir hız ve süre boyunca öğütme/karıştırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Değirmende sulu öğütme işlemi, belirli bir hızda dönen değirmen kabının içindeki hammadde tozlarından oluşan karışımın alümina bilyaların yarattığı darbe ve sürtünmeler sayesinde tane boyutunun düşürülmesi ve homojenleştirilmesi amacıyla yapılmıştır.



Şekil 3.1: Yeniden formülize edilmiş bone china bünyelerine sinterleme öncesi ve sonrası uygulanacak karakterizasyon teknikleri.

3.1.3. Kurutma

Öğütme işlemi sonrası hedeflenen tane boyut dağılımına ulaşmış bünye çamuru, kurutulmak üzere değirmen kabından plastik bir kaba aktarılmıştır. Bu işlem için, değirmen kabındaki çamur bir süzgeçten geçirilerek bilyalarından ayrılmış ve plastik bir kaba alınmıştır. Bilyaların üzerinde kalan ve süzgece bulaşan karışımın geri kazanılması için süzgeç üzerine su spreylenecek tüm çamurun kaba aktarılması sağlanmıştır. Aynı su püskürtme işlemi, değirmen kabı içinde kalan karışım için de uygulanmıştır. Kabın içine aktarılan bünye çamurunun suyunun uzaklaştırılması için kap; 105°C sıcaklığa ayarlanmış WTC Binder marka bir etüvün içine yerleştirilmiş ve 24 saat beklenerek kurutulması sağlanmıştır.

3.1.4. Granülasyon İşlemi

Hazırlanan bünyelerin sinterleme, pyroplastisite ve mekanik davranışlarının üzerinden çalışılacağı pelet ve çubuk şekilli numunelerin yarı-kuru presleme yöntemi ile şekillendirilebilmesi için kuruyan bünye tozlarına granülasyon işlemi yapılmalıdır. Granülasyon, hedefi sağlamak adına amaçlı olarak gerçekleştirilen topaklama işlemidir. Bu işlem, farklı tane boyut karakteristiğine, kimyasal bileşime, sertlik ve plastisite değerine sahip bünyeyi oluşturan toz karışımının minimum ölçekte bir kütle içinde homojen dağılımlarının sağlanması, depolandığı konumdan içine dolum yapılacağı kalıba aktarımda gerekli olan akışkanlığın sağlanması, sinterleme sırasında maksimum kütle yoğunluğun görece düşük sıcaklıklarda elde edilmesinde etkin olan şekillendirilecek numune içindeki taneciklerin maksimum derecede paketlenmesinin sağlanması ve iyi tozların preslenme yeteneğinin artırılması için yapılır. Bu amaçla, ilk olarak kurutulmuş ve yekpare bir kütle oluşturmuş olan bünye karışımları bir alümina tokmak yardımıyla ezilir ve bu arada üzerlerine yaklaşık olarak ağırlıkça %10 oranında su püskürtülerek nemlenmesi sağlanır. Nemlendirilen toz karışımı, plastik bir spatula ile ezilip karıştırılarak topaklandırılarak farklı boyutlarda granülleştirilmesi sağlanır. Granül haline getirildikten sonra topaklar, 300 ve 600 mikron elek açıklığına sahip eleklerden geçirilerek boyut sınıflandırılması yapılır. Bunun için yukarıdan aşağıya doğru 600, 300 mikronluk elekler ve en altta toplama kabı olacak şekilde sıralama yapılarak elekler üst üste yerleştirilir. En üstteki elek üzerine boşaltılan

topaklar titreştirilerek eleklerden geçmeleri sağlanır. 600 mikronluk elek açıklığından geçen ancak 300 mikronluk elek açıklığından geçemeyen büyüklükteki granüller toplanırlar. Bu iki elek arasında kalan benzer boyuttaki granüller, nemlerini korumaları için bir kilitli plastik poşete aktarılır. 600 mikronluk elek aralıklarından geçemeyerek üste kalan büyük topaklar ile 300 mikronluk elek açıklığının altına geçip toplama kabında biriken küçük boyutlu granüller tekrar plastik leğene aktararak spatula yardımı ile kap içerisinde ezilirler. Nemlendirilmesi gerekiyorsa su spreyi yardımıyla nemlendirilerek hedeflenen boyut aralığına sahip granüller haline getirilirler. Sonra topaklar yeniden eleklerden geçirilerek 600-300 mikron arası boyuta ulaşan granüller biriktirme poşetine aktarılırlar. Bu işleme; tüm karışımdan oluşturulan topakların 600-300 mikron açıklıklı eleklerin arasında kalacak şekilde granüller oluşturulana kadar devam edilmiştir.

3.1.5. Kuru Presleme ile Şekillendirme

Üzerlerinden deneysel çalışmaların gerçekleştirileceği numuneler, farklı şekil ve ebatlardaki kalıplar kullanılarak yarı-kuru presleme yöntemi ile üretilmiştir. Bu amaçla, Carver marka manuel hidrolik pres kullanılmıştır. Pelet şekilli numune elde etmek için 31,5 mm çapa sahip silindirik çelik kalıp içerisine 5 gram granül toz tartılıp aktarılmış ve 30 MPa basınç altında preslenmiştir. Her bir bünye ve her bir sinterleme sıcaklığı için 3'er adet pelet üretilmiştir. Mekanik testler için kullanılacak çubuk şekilli numune elde etmek için 75mm×7mm boyutlarında dikdörtgen prizması şeklinde iç boşluğuna sahip çelik kalıp kullanılmıştır. Her bir numune için 5 gram toz tartılıp kalıp boşluğunun içerisine boşaltılarak 30 MPa basınç uygulanmıştır. Her bir bünye ve her bir sinterleme sıcaklığı için 10'ar adet çubuk hazırlanmıştır. 120mm×20mm boyutunda dikdörtgen prizması şeklinde iç boşluğuna sahip çelik kalıp kullanılarak 20 gram ağırlığında dikdörtgen kesitli pyroplastisite çubukları 30 MPa basınç uygulanarak elde edilmiştir. Her bir sinterleme sıcaklığı için 1'er adet pyroplastisite çubuğu üretilmiştir. Numunelerin hazırlanması sırasında uygulanacak 30 MPa basınç değeri endüstriyel üretimlerde ulaşılacak optimum değer olması yönüyle belirlenmiştir. Numunelerin şekillendirilmesi sırasında kullanılan farklı şekil ve boyutlara sahip kalıplarda 30 MPa sabit basınç değerinin sağlanması için kalıplar üzerine uygulanması gereken yükler aşağıda verildiği gibi hesaplanmıştır.

- Pelet İçin Yapılan Hesaplama:

Pellet kalıbının silindirik yuvasının çapı= 31,5 mm

Pellet kalıbının silindirik yuvasının yarıçapı= 15,75 mm

$$A = \pi r^2 = 3,14 \times (15,75)^2 = 778,916 \text{ mm}^2$$

$$\sigma = \frac{F}{A} = 30 \text{ MPa}$$

$$F = 30 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \times 778,916 \text{ mm}^2 = 23379 \text{ N}$$

$$F = mg$$

$$F = \frac{23379 \text{ N}}{9,8 \frac{\text{N}}{\text{kg}}} = 2300 \text{ kg} = 2,3 \text{ ton}$$

- Çubuk İçin Yapılan Hesaplama:

Çubuk kalıbının dikdörtgen prizma yuvasının uzunluğu= a=75 mm

Çubuk kalıbının dikdörtgen prizma yuvasının genişliği= b=7 mm

$$A = ab = 75 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} = 525 \text{ mm}^2$$

$$\sigma = \frac{F}{A} = 30 \text{ MPa}$$

$$F = 30 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \times 525 \text{ mm}^2 = 15750 \text{ N}$$

$$F = mg$$

$$F = \frac{15750 \text{ N}}{9,8 \frac{\text{N}}{\text{kg}}} = 1600 \text{ kg} = 1,6 \text{ ton}$$

- Pyroplastisite Çubuğu İçin Yapılan Hesaplama:

Çubuk kalıbının dikdörtgen prizma yuvasının uzunluğu= a=120 mm

Çubuk kalıbının dikdörtgen prizma yuvasının genişliği= b=20 mm

$$A = ab = 120 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} = 2400 \text{ mm}^2$$

$$F = 30 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \times 2400 \text{ mm}^2 = 72000 \text{ N}$$

$$F = mg$$

$$F = \frac{72000 \text{ N}}{9,8 \frac{\text{N}}{\text{kg}}} = 7346 \text{ kg} = 7,3 \text{ ton}$$

3.1.6. Numunelerin Sinterlenmesi

Preslenerek şekillendirilmiş pelet şekilli ham haldeki numuneler; bünye bileşenleri arasındaki kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi ve bu reaksiyonlar neticesinde mikroyapıda kristal ve camsı fazların gelişmesi ve buna bağlı olarak numunelerin davranış özelliklerinin belirlenebilmesi için daha önce bünyeler üzerinde gerçekleştirilen optik dilatometre, DTA-TG analizlerde elde edilen verilere dayandırılarak belirlenen farklı sıcaklıklarda bir seri sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu amaçla bölüm laboratuvarında mevcut olan Nabertherm marka laboratuvar tipi elektrik ısıtmalı kutu fırını kullanılmıştır. Sinterleme ısı işlemleri; özel ortam şartları oluşturulmadan normal hava ortamında, cihazda mevcut ısı işlem programlayıcısı kullanılarak oda sıcaklığından başlayıp tanımlanan ısıtma hızında maksimum sıcaklığa çıktıktan ve o sıcaklıkta belirlenen sürelerde tutulduktan sonra kontrollü bir hızla soğumaya geçmesi ve tekrar oda sıcaklığına ulaşmasını içeren bir döngü halinde gerçekleştirilmiştir. Bu ısı işlem neticesinde elde edilen numuneler üzerinden gerçekleştirilen ve hazırlanan bünyelerin davranış özelliklerini ortaya çıkaracak karakterizasyon testleri aşağıda detaylı şekilde açıklanmıştır.

3.2. Karakterizasyon Yöntemleri

3.2.1. Tane Boyut Analizi

Öğütme/karıştırma işlemi tamamlanan hammaddeleri içeren bünye çamurlarının tane boyut dağılımları, Malvern Mastersizer 2000 lazer kırınımlı parçacık boyut cihazının kullanılması ile tespit edilmiştir. Bu cihaz ile 0,02µm ile 2000µm arası boyutlara sahip tozların tane boyut dağılım analizi gerçekleştirilebilmektedir. Öğütme işleminden sonra, öğünmüş ve homojenlik derecesi görece arttırılmış bünyeyi oluşturan hammaddeler, sıvı içinde dağılmış ve bir seramik çamuru kıvamını almıştır. Bu sulu karışımdan plastik bir pipet yardımıyla alınan bir miktar numune 50 cc hacime sahip küçük bir behere aktarılmıştır. Çamur kıvamındaki bünye karışımı içindeki olası topaklanmaları gidermek ve tozların homojen dağıtılması için behere bir miktar distile su ilave edildikten ve ultrasonik titreşimli su banyosunda birkaç dakika titreştirdikten sonra beherdeki süspansiyondan tane boyut analiz cihazının ölçüm haznesine birkaç

damla damlatılarak analiz gerçekleştirilmiştir. Cihazda kullanılan ölçüm metodunun prensibi lazer kırınımıdır. Yani; sulu ortamda yüzen toz tanecikleri lazer ışınlarına tabi tutulur ve parçacıkların boyutu ile ışınların kırılma açısı arasındaki ters orantı ilişkisinden yararlanılır. Işın içinden geçen taneler, boyutları ile ters orantılı açılarda ışığı saçarlar; iri taneler küçük açılarda, ince taneler büyük açılarda ışını saçınımına uğrattırır. Saçınan ışınlar yakınsak bir mercekle üzerinde toplanır ve dedektör üzerine odaklatılırlar. Dedektör üzerine yansıtılan ışınlar bir dönüştürücü vasıtasıyla sayısallaştırılarak bilgisayar programı aracılığıyla tane büyüklüğü ve yüzdesi hesaplanır. Ayrıca, tane boyutlarının grafik dağılımı da elde edilmektedir.

3.2.2. Optik Dilatometre Analizi

Hazırlanan numuneler üzerinden gerçekleştirilecek sinterleme aşamasına geçilmeden önce bünyelerin sinterleme davranışı hakkında bir öngörü elde etmek ve sinterleme sıcaklığının yaklaşık olarak belirlenmesi amacıyla optik dilatometre analizi gerçekleştirilmiştir. Bunun için Misura marka Optik Dilatometre ve Isı Mikroskobu (Misura 3 ODHT) cihazı kullanılmıştır. Granüllerin 1,5-2 gram kadarı ile yaklaşık 15 mm yüksekliğinde ve 5x5mm kalınlığında kare prizma şeklinde küçük çubuklar basılarak ve cihazın fırın bölgesine yerleştirilir. Numunelere standart bir ısı işlem rejimi uygulanarak 10°C/dk. hızla 1300°C'ye çıkılmış ve maksimum sıcaklıkta bekletilmeden soğutulmuştur. Optik dilatometre cihazı, ısıtma sürecinde çekme, genleşme gibi numunenin boyutsal değişimini optik bir sistem vasıtasıyla numune üzerine herhangi bir kuvvet uygulamadan ölçebilmektedir. Isı mikroskobu yardımıyla numunenin boyutsal değişimleri anbean kayıt altına alınır ve deneyin tamamlanmasından sonra amaca uygun olarak hazırlanan bilgisayar yazılımı kullanılarak numunenin sinterleme davranışını sergiler nitelikte çeşitli eğriler elde edilir. Bu eğriler vasıtasıyla numunenin sinterleme esnasındaki davranışının incelenmesi, yaklaşık sinterleme sıcaklığının tahmini ve dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi mümkündür.

3.2.3. Kütlesel Yoğunluk Tayini

Sinterleme işlemleri gerçekleştirildikten sonra her bir bünyeden üretilmiş pelet şekilli numunelerin her birinin çapı ve kalınlığı kumpas yardımı ile farklı yerlerinden ölçülüp ortalamaları alınmıştır. Numunelerin sinterleme sonrası ağırlıkları virgülden sonra dört basamak hassasiyete sahip Mettler Toledo marka terazi ile belirlenmiştir.

Kütlesel yoğunluk değerleri, numunelerin ağırlık ve hacim değerleri kullanılarak Eşitlik 3.1 yardımı ile hesaplanmıştır. Formülde; d kütlesel yoğunluğu, m kütleyi ve V ise numune hacmini ifade etmektedir.

$$d = \frac{m}{v} \quad (3.1)$$

3.2.4. Su Emmesi Testi

Pelet şekilli numuneler; sinterleme sonrasında yüzeylerindeki olası atmosfere açık gözenek miktarını tespit etmek amacıyla American Society for Testing and Materials (ASTM) C373-8 standardına uygun şekilde su emme testine tabi tutulmuştur. Bu yöntem, sinterlenmiş numunenin barındırdığı açık gözeneklerine alabildiğince su dolması sağlanarak gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla, her bir sinterleme sıcaklığında sinterlenmiş üçer adet pelet soğuk su dolu bir kaynama kabına tüm yüzeyleri su tarafından ıslatılacak şekilde yerleştirilmiştir. 20°C'deki değeri 0,0728 N/m olan suyun yüzey gerilim değerinin sıcaklığın 100°C'ye kadar artırılmasıyla 0,0588 N/m değerine düşürülerek seramik yüzeyini ıslatma derecesinin artırılmasının ve gözeneklerin içine rahat nüfuz etmesinin sağlanması için numuneleri içeren kaynama kabı, bir elektrikli ısıtıcı üzerine yerleştirilerek içerisindeki su kaynayana kadar ısıtılmıştır. Su fokurdamaya başladıktan sonra ısıtıcının derecesi bir miktar azaltılarak 4 saatlik kontrollü bir kaynatma işlemi gerçekleştirilmiştir. 4 saat sonunda ısıtıcının enerji kaynağı düğmesi kapatılarak kaynama kabı ve kaynayan su içerisindeki peletler gece boyunca kendi halinde oda sıcaklığına ulaşana kadar soğumaya bırakılmıştır. Ertesi gün peletler sudan çıkartılarak nemli kâğıt havlu ile kurulandıktan sonra nem içerikli ağırlıkları, dört basamak hassasiyetine sahip hassas terazi ile belirlenmiştir. Sonrasında, her bir numunenin yüzde su emme değeri Eşitlik 3.2 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% Su Emme = \frac{Yaş Ağırlık - Kuru Ağırlık}{Kuru Ağırlık} \times 100 \quad (3.2)$$

3.2.5. Pişme Çekmesi Ölçümü

Farklı şekil, boyut ve karaktere sahip tanecikleri içeren numunelerin şekillendirme sırasında basınç uygulanmasından sonra ulaştığı tanecik paketlenmesi derecesinin ve yoğunluk kazanımının bir ölçütü olarak da değerlendirilebilecek pelet şekilli numunelerin sinterleme sonrası boyutsal olarak ne kadar küçüldükleri çaplarındaki değişimden yola çıkılarak belirlenmiştir. Bunun için her bir peletin sinterleme sonrası sahip oldukları çapı, kumpas yardımıyla en az altı farklı yerlerinden ölçülerek ve bu değerlerin ortalamaları alınarak belirlenmiştir. Sinterleme öncesi çap değeri ise kullanılan kalıbın çapı yani 31,5 mm olarak hesaplamaya katılmıştır. İlk çap ve son çap değerleri Eşitlik 3.3'e yerleştirilerek % pişme çekmesi değerleri hesaplanmıştır.

$$\% Pişme Çekmesi = \frac{ilk\ çap - son\ çap}{ilk\ çap} \times 100 \quad (3.3)$$

Eşitlikte; ilk çap numunenin sinterleme öncesi, son çap ise sinterleme sonrası sahip olduğu ortalama çap değerini ifade etmektedir.

3.2.6. Pyroplastik Deformasyon Miktarının Ölçülmesi

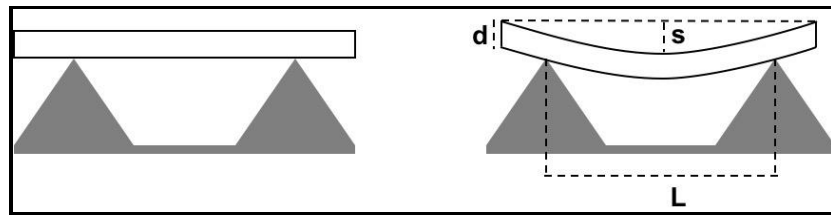
Pyroplastik deformasyonun büyüklüğü pyroplastiklik indeksi (PI) ile belirlenir. Pyroplastiklik indeksi, sinterleme ısı işlemi sırasında yerçekimi etkisine maruz kalan belirli boyutlara sahip bir numunenin kendi ağırlığı altında deformasyona olan eğilimini gösterir. Pyroplastiklik indeksinin belirlenmesi için takip edilen yol; sinterleme ısı işlemi sırasında numunenin sergiyeceği pişme çekmesi hareketine engel olmayacak şekilde iki refrakter destek tarafından uçlarına yakın mesafelerde desteklenen ve ortası boş kalan bir numunede pişme sırasında oluşan eğrilik miktarının ya deney sırasında ya da deney tamamlandıktan sonra ölçülmesini içerir.

Bu tez çalışmasında pyroplastiklik indeksini belirlemek için yapılan deneyler literatürdeki prosedürlerden referans alınarak gerçekleştirilmiştir [McDowall et al., 1959], [Buchtel et al., 2004], [Capoglu, 2011], [Deng et al., 2015], [Kamochi et al., 2016], [Santos et al., 2017].

Buna göre, her bir bünyeden 120x20 mm boyutunda ve yaklaşık 4 mm kalınlığında hazırlanan dikdörtgen prizması şeklindeki çubuk numuneler Şekil 3.2’de gösterildiği gibi iki ucuna yakın kısımlardan desteklenecek şekilde seramik destekler üzerine yerleştirilmiştir. Ardından numune içeren bu düzenek elektrik ısıtmalı bir fırına yerleştirilmiş ve sinterleme çalışmasından elde edilen veriler doğrultusunda minimum 1150°C ve maksimum 1250°C arasında değişen sıcaklıklarda sinterleme işleminde uygulanan ısıtma-soğutma rejimini kullanarak bir ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. Tüm numunelerde dikkat edilen nokta hepsinin de aynı fırında ve aynı ısıl işlem rejiminde sinterlenmiş olmasıdır. Sinterlemenin tamamlanmasıyla, çubukta eğrisel şekilde meydana gelen deformasyon miktarı (s değeri); Şekil 3.2’de gösterildiği gibi ve eğrilen çubuğun kalınlığı (d) bir kumpas yardımıyla ölçülmüştür. Numunelerin üzerine yerleştirildiği desteklerin arasındaki mesafe, (L), 74 mm’dir ve tüm deneylerde bu değerin aynı kalmasını sağlayacak şekilde refrakter bir düzenek bölüm laboratuvarlarında alümina seramiğinden üretilmiştir. Ayrıca, numuneler destekler üzerine; her iki uç kısımlarında eşit mesafe kalacak şekilde simetrik olarak yerleştirilmişlerdir. Ölçülerek elde edilen s , d ve L değerleri Eşitlik 3.4’e yerleştirilerek hesaplanmasıyla pyroplastik indeks (PI) değerleri belirlenmiştir.

$$PI = \frac{sd^2}{L^4} \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte; s : maksimum eğilme miktarı (mm), d : çubuk numunenin kalınlığı (mm) ve L : destekler arası mesafedir (mm).



Şekil 3.2: Pyroplastik deformasyona uğrayan numunede deformasyon miktarının tespiti.

3.2.7. Bünye Viskozitesi Tespiti

Sinterlenmiş numunelerin pyroplastiklik indeksinin belirlenmesinde kullanılan veriler, mutlak viskozite değişikliklerinin hesaplanması için de kullanılmıştır, çünkü sıvı faz sinterlemedeki viskozite değişimi, pyroplastik deformasyonun oluşumu ve derecesi üzerinde önemli ölçüde etkilidir. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen yeniden formülize bone China numuneleri için tek doğrultulu (uniaxial) viskozite değerleri, pyroplastik deformasyonun neden olduğu eğilmeyi hesaba katan matematiksel model üzerinden hesaplanmıştır. Tek doğrultulu viskozite (E_p) hesaplamalarında kullanılan matematiksel formül Eşitlik 3.5'te verilmiştir [Lee et al., 2003], [Raimondo et al., 2009], [Tuncel and Özel, 2012].

$$\eta = \frac{5\rho g L^4}{32\dot{s}d^2} \quad (3.5)$$

Eşitlikte; $\dot{s}$ ya da $s_{\max}$: maksimum eğilme (cm/s), d : çubuk numunenin kalınlığı (cm) ve L : destekler arası mesafe (cm), η : viskozite (GPa.s), ρ : yoğunluk (g/cm^3), g : yerçekimi ivmesi (cm/s^2).

Viskozitenin hesaplanmasında kullanılan formülün nasıl oluşturulduğuna dair bilgi ilerleyen bölümlerde verilmiştir.

3.2.8. Elastik Modülüs Testi

Yapı sıklığının bir ölçüsü olarak değerlendirilen Elastik modülüsü; farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin yoğunluk kazanımına, mikroyapısında gelişen kristal ve camsı fazlar ile gözenek dağılımına bağlı olarak değişimi hakkında bilgi sahibi olmak adına tahribatsız numune yöntemi olarak bilinen dinamik rezonans tekniği ile ASTM C1259-94 standardına uygun olarak ölçümü gerçekleştirilmiştir. Her bir sinterleme sıcaklığı için dikdörtgen prizması şeklinde hazırlanan 10 adet çubuk numunenin dinamik rezonans tekniğine göre elastik modülüs testleri; numune yüzeyinde tahribat oluşturmeyen bir darbenin ürettiği frekansın ölçülmesi ve numune boyutları ile kütle verilerinin bir eşitlikte kullanılmasıyla belirlenmiştir. Frekans ölçümleri, Grindo-Sonic marka Mk5 model test cihazı kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için çubuk numuneler iki silindirik metal çubuk destek

üzerine yerleştirilir. Destekler arası mesafe çubukların uzunluklarına bağlı olarak değişmektedir. Dolayısıyla, her bir numune için destekler arası mesafe; numune uzunluklarının hassas bir şekilde belirlenmesinden sonra verilerin Eşitlik 3.6'ya yerleştirilmesi ile hesaplanmıştır.

$$X = (L_{TB} - (L_{TB} \times 0,244 \times 2)) - 3,1 \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte, X: destekler arası mesafe, L_{TB} : çubuğun uzunluğu ve 3,1 sabit değeri de destek çubuğunun çap değeridir.

Destekler arası mesafe hesaplandıktan sonra mesafe kumpas yardımıyla ayarlanır ve destek çubukların deney sırasında sabit kalmalarının temini için çok kuvvetli olmayan yapışkan bir bant üzerine sabitlenirler. Sonrasında dikdörtgen çubuk şekilli numune, her iki uç kısımlarında eşit mesafe kalacak şekilde simetrik olarak destekler üzerine yerleştirilir ve ucunda küçük metal bir bilye içeren plastik tokmak yardımıyla numunenin uç kısmının üzerine serbest vuruş ile darbeler oluşturulur. Bu arada, numune üzerine vurulan darbelerin oluşturduğu sesin frekansının tespit edilmesi için bir algılayıcı numunenin hemen bir ucuna tutulur. Üzerine tutulan algılayıcı yardımıyla oluşan sesin frekans değeri cihazın dijital ekrandan okunarak tespit edilir. Frekans değerinin tespitinden sonra Eşitlik 3.7'nin kullanılması ile elastik modülüs değerleri hesaplanır. Ölçümü alınan her bir numunenin ortalama frekans değeri ve boyutları Eşitlik 3.7'yi esas alan bir yazılım vasıtasıyla bilgisayara girilerek rahatlıkla hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplanan değerlerin ortalaması; ölçümü yapılan numunelerin sinterleme derecesine ait elastik modülüs değeri olarak kaydedilmiştir.

$$E = 0,9465 \times \left(\frac{m \times f^2}{b} \right) \times \frac{L^3}{t^3} \times T_1 \quad (3.7)$$

Eşitlikte; E: elastik modülüs (GPa), f: frekans (Hz), m: çubuk kütlesi (gr), l: çubuğun uzunluğu (mm), t çubuğun kalınlığı (mm) ve T_1 geometrik faktör olarak ifade edilir.

3.2.9. Üç Nokta Eğme Mukavemeti Testi

Sinterlenmiş çubuk şeklindeki numunelerin elastik modülüs testlerinin tahribatsız muayene yöntemi ile tamamlanmasından sonra aynı numuneler kullanılarak hazırlanan bünyenin ilgili sinterleme sıcaklığındaki mukavemet değeri üç nokta eğme mukavemeti testi ile tespit edilmiştir. Test için Instron marka 5569 model Universal çekme-basma cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz için tasarlanmış üç nokta eğme deney düzeneği kullanılarak ASTM C1161-90 standardına uygun şekilde testler gerçekleştirilmiştir. Mukavemet ölçümleri, destekler arası mesafe 50 mm ve yükün uygulanma hızı da 1 mm/dk olacak şekildeki çalışma şartlarında yapılmıştır. Numunelerin kırıldığı andaki maksimum yük, kırılma yükü olarak kabul edilmiş ve numunelerin eğme mukavemeti bu yük değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Eğme mukavemet değerlerinin hesaplanmasında kullanılan formül Eşitlik 3.8’de verilmiştir. Bu hesaplamalar bilgisayar kontrollü olarak çalışan cihazdaki yazılım tarafından ölçüm sırasında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarının ortalaması eğme mukavemet değeri olarak kaydedilmiştir.

$$\sigma = \left(\frac{3FL}{2a^2 b} \right) \quad (3.8)$$

Bu eşitlikte; σ = Eğme mukavemeti (MPa), F = Uygulanan maksimum yük (N), L = Destekler arası mesafe (mm), a = Numunenin kalınlığı (mm), b = Numunenin genişliği (mm)

3.2.10. X-ışını Kırınımı Metodu ile Faz Analizi

Çalışmalar kapsamında hazırlanan bünyelerden üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterleme ısı işlemine tabi tutulan numunelerin mikroyapılarında gelişen kristal fazların x-ışını kırınım yöntemi ile tayini için Rigaku D/max-2200 cihazı kullanılmıştır.

Cihazın çalışma prensibi; çok kısa dalga boyuna sahip x ışınlarının test edilecek numunenin üzerine gönderilerek ışın demetlerinin numunenin sahip olduğu üç boyutlu kristal kafeslerinin farklı düzlemlerinden kırınıma uğramasına ve bunların bir dedektör tarafından toplanmasına dayanır. Her bir kristal fazın; farklı düzlemlerin kırılma

açıları yansıma vermesi sayesinde faz tespiti yapılır. D mesafesinin Bragg eşitliği yardımı ile hesaplanır ve elde edilen D değerleri referans değerleri ile kıyaslanarak kristal fazların neler olduğu tespit edilir.

Analizler; ya doğrudan pelet halindeki kütle numune yüzeyinden ya da agat havanda tokmağı ile dövülüp, öğütülerek çok ince toz haline getirilen numuneler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasındaki analizler; 8.04 keV enerji değerine ve buna karşılık gelen 0,15405 nm dalga boyuna sahip CuK_α x-ışını enerjisi kullanılarak, 40 kV tüp voltajı ve 40 mA akım değeri şartlarında gerçekleştirilmiştir. Numuneler; genellikle 2°/dakika tarama hızında ve 0,1 tarama kademesinde 10°-70° arasında taramaya tabi tutulmuştur.

Numunelerin mikroyapısında bulunan kristal fazlar, analizler sonucu elde edilen kırınım açısı-şiddet değerlerini yansıtan kırınım indis desen grafiklerinde belirli yansıma düzlemlerine karşılık gelen 2θ kırınım açısı değerlerine sahip piklerinin Bragg kanunu gereğince tanımlanması ile belirlenmiştir. Bu amaçla JADE bilgisayar yazılımı kullanılmış ve farklı açı ve şiddetlerde açığa çıkan piklere karşılık gelen kristal kafesi ve düzlemler arası mesafe değeri söz konusu olan kristallere ait standart (J.C.P.D.S Joint Community for Powder Diffraction Standart) değerleri ile karşılaştırılarak mikroyapıda gelişmiş mevcut kristal fazlar belirlenmiştir.

3.2.11. Mikroyapı Analizi

Sinterlenen numunelerin mikroyapısında gelişen fazların ve gözeneklerin şekilleri, yapıdaki dağılımları, miktarları, yapıları ve tiplerine dair bilgiler elde etmek üzere görüntülü inceleme ve elementel analiz (EDS) yapmak için enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi aksesuarına sahip Phillips marka XL-30 SFEG model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Elementel analiz (EDS) yöntemi ile numunelerdeki kristal fazların yaklaşık kimyasal bileşimleri; noktasal analiz, çizgisel analiz ve gerekmesi durumunda elementel haritalama metodu ile belirlenmiştir.

SEM ile mikroyapı analizi için öncelikle numunelerin yüzeyi analize uygun hale getirilmiştir. Bu amaçla, incelenecek numuneler bir seri yüzey hazırlama işleminden geçirilmiştir. Sinterlenmiş pelet veya çubuk şekilli numuneler, kesit alanından veya yüzeyinden görüntü alınacak şekilde hassas kesici ile kesilmiş ve bu parçaların sabit konumda kalmalarının ve parlatma sırasında kolaylıkla tutulmalarının sağlanması için

plastik bir kalıba yerleştirilmişlerdir. Akabinde, numune başına 12 gr reçine ve 1,5 gr sertleştirici kullanılarak hazırlanan karışım numune parçalarını içeren kalıp içine dökülmüş ve reçinenin sertleşmesi için bir gün beklendikten sonra kalıptan çıkarılmıştır. Kalıptan çıkan reçine içine gömülmüş numunelerin yüzeyi, mikroyapı analizine uygun hale getirilmesi için zımparalama ve parlatma işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu amaçla kabadan inceye doğru giden bir seri SiC zımparalar ile yüzeyi aşındırılarak pürüzsüzleştirilmiş ve devamında elmas pasta kullanılarak parlatma işlemi tamamlanmıştır. Numunenin mikroyapısında bulunan kristal fazları mikroskopta incelenebilecek şekilde belirgin hale getirebilmek için mikroyapıdaki camsı fazın çözünmesini sağlamak amacıyla parlatılmış numune yüzeyinin bir bölümüne kimyasal dağlama işlemi uygulanmış, yüzeyin dağlanmamış kısmından ise gözenekler incelenmiştir. Kimyasal dağlanacak yüzey, %3 HF asit içeren bir sulu çözelti içerisine yerleştirilmiş ve 2 dakika kadar bekletilmiştir. Elektriksel olarak yalıtkan davranışa sahip seramik numunelerin SEM’de incelenebilmesi için yüzeyine iletkenlik kazandırılmak üzere parlatılmış yüzeyler altın film ile kaplanmıştır. Hazırlanan numuneler; elektron mikroskobuna yerleştirilerek gözenek ve kristallerin boyut, şekil ve mikroyapıda dağılımları hem ikincil elektron görüntüleme hem de geri saçılmış elektron görüntüleme yöntemi ile karakterize edildikten sonra numunelerin farklı faz bölgelerinden enerji dağılımlı elementel analiz yöntemi (EDS) ile noktasal, çizgisel ve bölgesel taramalar kimyasal analiz ve element haritalama işlemleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler dijital görüntüler olarak bilgisayarda kayıt edilmiştir.

4. NEFELİN SİYENİT İLAVESİ İLE YENİDEN FORMÜLİZE EDİLMİŞ BONE CHINA BÜNYELERİ

Deformasyona dirençli bone china bünye/bünyelerin geliştirilmesi konulu tez çalışmasına öncelikle klasik bone china bünyesinin pyroplastik davranışının ve diğer özelliklerinin tespit edilmesi çalışması ile başlanmıştır. Klasik bone china bünyesinin önemli bir bileşeni Cornish kayacıdır. Günümüzde Cornish kayacı kaynaklarına ulaşım imkânı olmadığı için bunu ikame edecek şekilde bone china bünyesinin nefelin siyenit minerali kullanılması ile oluşturulabileceği düşünülmüştür. Bu bölümde; bone china bünyesinin Cornish kayacına alternatif hammaddeler kullanılmasıyla yeniden oluşturulmasına ilişkin yürütülen ve sonuçları literatüre kazandırılan çalışmaların araştırılması ile başlanmış ve elde edilen sonuçlar aşağıdaki paragraflarda rapor edilmiştir.

Bone china yüksek derecede beyazlık, yarı saydamlık, beyaz sofr porselen çeşitleri içinde en yüksek mukavemet değeri ve yüksek kalitede sırlama dekorasyonu gibi kendine has sahip olduğu özellikleri ile çok uzun yıllardır üretilmektedir ve hala dikkatleri üzerine çekmektedir [Kara and Stevens, 2002a], [Capoglu, 2005]. Geleneksel olarak bone china bünyesi tanım gereği ağırlıkça %50 kalsine sıgır kemik külü, %25 Cornish kayacı %25 kaolen içeren minerali içeren üç temel bileşenden oluşmaktadır [Franklin and Forrester, 1974], [Rado, 1981], [Dinsdale, 1986]. Cornish kayacı İngiltere'nin Cornwall bölgesinden çıkarılan sodyum ve potasyum feldispat, kuvars ve mika içeren pegmatit tipli bir mineraldir [Rado, 1981]. Cornish kayacının toplam alkali içeriği ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) yaklaşık olarak %8'dir. Cornish kayacının fonksiyonu; sinterleme ısı işlemi sırasında kalsine kemik külünün parçalanmasıyla açığa çıkan CaO ile reaksiyona girerek bone china ürünlerin yoğunluk kazanmasında etkin mekanizma olarak davranan sıvı fazın oluşumunu sağlamaktır. Uzun yıllardır yoğun kullanımı neticesinde Fe_2O_3 ve TiO_2 empüriteleri açısından temiz Cornish kayacı kaynaklarının tükenme noktasına gelmesi; araştırmacıları ve bone china üreticilerini bone china bünyesinde Cornish kayacının yerine kullanılabilecek alternatif minerallerin araştırılmasına sevk etmiştir. Rado tarafından rapor edildiği üzere; bone china bünyelerinde Cornish kayacının yerine feldispatlar ile az miktarda kuvars kullanımını konu alan en erken çalışma Cornish kayacının saflığındaki süreksizlik nedeniyle gerçekleştirilmiştir [Rado, 1981]. Bone china bünyesi için

alternatif malzemelerin bulunması hakkında yakın zamanlarda gerçekleştirilen çalışmalar; kısmi-ergitici veya dolgu malzemelerin yerine örneğin; porselen üretim atıkları, [Mukhopadhyay et al., 2011], [Carus and Bragança, 2013a], spodumen, [Carus and Bragança, 2013b] ve nano-fiberlerin [Ran et al., 2016] kullanılabilmesinin araştırılmasını içermektedir. Mukhopadhyay ve arkadaşları %0 ile 12 arasında değişen miktarlarda pişmiş bone china ürün atıklarını içeren bone china bünyesinin özelliklerini çalışmışlardır. Onlar; normal bünye ile karşılaştırıldığında, %12 oranında pişmiş bone china ürün atığı içeren bünyeden üretilen numunelerin, görece yüksek ($2,64 \text{ g/cm}^3$) kütleli yoğunluk ve 89 MPa kırılma modülü (MOR) değeri ile sonuçlandığını bulmuşlardır [Mukhopadhyay et al., 2011]. Carus ve Bragança ise bone china bünyesindeki potasyum feldispatın bir miktarının yerine kısmen hurda cam kullanmışlardır. Hurda camın %10 civarında bünyeye dahil edilmesinin; potasyum feldispat içeren bünye ile karşılaştırıldığında, sinterleme ısı işlem sıcaklığını görece düşürdüğünü iddia etmişlerdir. Fakat, hurda cam içeren bünyenin eğme mukavemeti değerleri; ticari bone china için rapor edilen değerlerin hemen hemen yarısı düzeyindedir [Carus and Bragança, 2013a]. Diğer bir çalışmada ise Carus ve Bragança K-feldispatın bir kısmının yerine spodumen içeren kayacın kısmi ergitici olarak ilave edildiği bone china bünyesinden hazırlanan döküm asıtlarının reolojik ve döküm davranışları ile sinterlenmiş ürünlerin teknik özelliklerini incelemişlerdir. Onlar, potasyum feldispatın kısmen yer değiştirilmesi ile yeniden formüle edilmesinin; bünyenin pişme sıcaklığını yaklaşık 60°C düşürdüğünü ve ürünlerin pişirilmesi için görece geniş bir sıcaklık aralığı sağladığını gözlemlediler [Carus and Bragança, 2013b]. Ran ve arkadaşları ise sepiyolit nano fiber ilavesinin bone china bünyelerin mekanik özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Ağırlıkça %2 sepiyolit nano fiber ilavesinin; bone china bünyesinin eğilme mukavemet değerlerini ve çatlak kenetlenmesi ve sepiyolit nano fiberlerin yapıdan çekip çıkarılması mekanizmaları sayesinde kırılma tokluğunu arttırdığı iddia edilmiştir [Ran et al., 2016]. Zhang ve arkadaşları, bone china bünyelerine bone china'nın eğilme mukavemeti ve ışık geçirgenlik özelliklerini geliştirmek için az miktarda (%0-3) alumina ilave etmişlerdir. %1 alumina ilavesinin eğilme mukavemeti ve ısı şok direnci değerlerini sırasıyla, yaklaşık %50 ve %20 oranında iyileştirdiği bulunmuştur. Ancak, aynı zamanda bünyenin sinterleme sıcaklığını yükselten alumina ilavesi ile ışık geçirgenlik değeri düşmüştür [Zhang et al., 2015].

Detaylı bir literatür araştırmasının ardından, klasik bone china bünyesinde Cornish kayacı yerine alternatif flaks olarak nefelin siyenitin kullanılabileceği fikri ortaya çıkmıştır. Literatürde, nefelin siyenitin, alternatif bir bünye bileşeni olarak hem cam hem de seramik kompozisyonlarında kullanılabileceği ileri sürülmüştür [Karagüzel et al., 2003], [Negm et al., 2000], [Web 3, 2019], [Salt, 1988]. Nefelin siyenit; ağırlıkça yaklaşık %55 sodyum feldispat (albit), %25 potasyum feldispat (mikroklin) ve %20 nefelin karışımı olan bir feldispatik mineraldir [Carty and Senapati, 1998], [Salem et al., 2009]. Fakat alkali feldispatlar veya Cornish kayacı ile karşılaştırıldığı zaman silika açısından fakir ancak, potasyum ve sodyum alkali (%14'ten fazla) içerikleri yönünden zengindir [Salt, 1988], [Salem et al., 2009], [Esposito et al., 2005]. Nefelin siyenitin içeriği; bir camın ergime sıcaklığını veya bir seramik karışımının sinterleme sıcaklığını düşürebilir. Tablo 4.1'de nefelin siyenit ve Cornish kayacının alkali içeriği açısından karşılaştırması verilmiştir.

Tablo 4.1: Nefelin siyenit ve Cornish kayacının kimyasal kompozisyonları (% ağırlıkça).

Hammaddeler	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O+Na ₂ O
Nefelin siyenit	5,6	10,5	23,1	59,8	16,1
Cornish kayacı	4,6	3,7	12,0	76,0	8,3

Son yıllarda, nefelin siyenit; seramik endüstrisinde hızlı sinterleme rejimleri için hem pişme sıcaklığının düşürülmesi ve pişim süresinin kısaltılması amacıyla diğer feldispatlara alternatif bir kısmi-ergitici malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır [Negm et al., 2000], [Carty and Senapati, 1998], [Potter, 2000]. Mineral pazarlayıcısı ticari şirketler; nefelin siyenit mineralinin seramik bünye formülasyonlarında uygulama bulunmasına yönelik bilimsel çalışmaları desteklemişlerdir. Salt, nefelin siyenit ve fosfatlı kayaç kullanımı ile zarif yarı saydam china bünyesi formülize etmek için bir çok denemeler yaptı. O, sonuçlarını bone china ile karşılaştırdı ve nefelin siyenit ile silika içeren zarif yarı saydam bünyelerin iyi performans sergilediğini ancak, hem fosfatlı kayaç hem de kaolin kili içeren bünyenin, zarif china sofr ürünleri için belirlenen ticari standartları sağlaması için esaslı şekilde geliştirilmeye ihtiyaç duyduğunu iddia etti [Salt, 1988]. Koenig, nefelin siyenit ile hazırlanan seramik ürünler, otel için china ürünler, yer karosu ve duvar karosu gibi çok farklı tipteki seramik bünyeler üzerine değişik çalışmalar yapmıştır [Koenig, 1936], [Koenig,

1940], [Koenig, 1942]. Onun çalışmaları; potasyum feldispat ile karşılaştırma yapmak için nefelin siyenit içeren seramik bünyelerinden veri üretmeyi amaçlamıştır. Nefelin siyenit, seramiğin tüm dallarında uygulama alanı bulmasına rağmen porselen üreticileri arasında potasyum feldispat yerine nefelin siyenitin kullanımına ilişkin artan bir ilgi vardır [Kogel et al., 2006], [Tanner, 2014]. Esposito ve arkadaşları gerçekleştirdikleri çalışmalarında; porselen granit karo bünyesinde kısmi ergitici olarak nefelin siyenitin kullanılma olasılığını incelemişlerdir [Esposito et al., 2005]. Onlar; potasyum feldispatın ağırlıkça %5, 10 ve 15,6 oranlarında aşamalı olarak nefelin siyenit ile yer değiştirilmesiyle hazırlanan farklı bünyelerin teknik ve mekanik özelliklerini çalışmışlar ve nefelin siyenit ilavesinin sıfır su emme değerini elde etmek için gerekli sinterleme süresini azalttığını ve daha yüksek mekanik performans sağladığını gözlemlemişlerdir. Kamseu ve arkadaşları kısmi ergitici hammadde olarak nefelin siyenit ve pegmatit içeren porselen granit kompozisyonlarının sinterleme davranışlarını araştırmışlardır. Onlar, en ideal derecede yoğunluğa ulaşarak 78 MPa eğme mukavemeti ile %0,4 su emme değeri üreten numuneleri sağlayan yarı derecede vitrifi olmuş bünyeler elde etmişlerdir [Kamseu et al., 2013]. Kunduracı ve arkadaşları; seramik sağlık gereci porselen bünyelerinde sodyum feldispat yerine nefelin siyenit kullanımının, sinterleme ve teknolojik özellikler üzerine etkisini araştırmışlardır. Nefelin siyenit ilavesinin, sinterleme sıcaklığını 1230°C'den 1180°C'ye düşürdüğü rapor edilmiştir [Kunduracı et al., 2016].

Tez çalışmasının, nefelin siyenit minerali kullanımı ile bone china bünyesi oluşturulması aşamasına başlamadan önce nefelin siyenitin bone china bünyesinde kullanımı ile ilgili herhangi bir bilimsel çalışmanın yapıp yapılmadığını tespit etmek için literatür dikkatlice kontrol edilmiş ve sadece iki çalışma tespit edilmiştir. Bu çalışmalardan birinde, Çapoğlu bone china bünyesinin kemik külü içeriğini; geleneksel kompozisyondaki miktarını görece azaltarak ve nefelin siyenit ile bone china mikroyapısında sinterleme sırasında gelişen anortit kristali esaslı bir şamot malzemesini bir bünye bileşeni halinde kullanarak bone china bünyesini yeniden formülize etmiştir [Çapoğlu, 2005]. Bu çalışmada; kemik külü içeriği azaltılarak hazırlanan bünyedenden üretilen ve sinterlenen numunelerin beyazlığında, özellikle ışığa doğru tutulduklarında mavimsi-yeşil tonda bir renk oluşumu gözlenmiştir. Literatürde düşük kemik külü içeriğinde bone china bünyesi hazırlanması ve cam bilimi ve teknolojisi ile ilgili kaynaklarda da rapor edilen renklenmedeki bu etkinin giderilmesi için Çapoğlu yeniden formülize edilmiş bünyelere ağırlıkça %5 oranında ZnO ilave

edilmesini ileri sürmüş ve çalışmalar sonucunda beyazlık üzerindeki mavimsi yeşil renk tonu oluşumunun ZnO ilavesi ile ortadan kaldırıldığını rapor etmiştir. Literatürdeki bone china bünyesine nefelin siyenit ilavesi edilmesi ile ilgili diğer çalışmada ise, Iqbal ve arkadaşları Cornish kayacı yerine %14 nefelin siyenit ve az miktarda (%6) kuvars kullanarak bir model bone china bünyesi hazırlamıştır. Onlar çalışmalarının detayında hazırladıkları bünyeden ürettikleri ve farklı sıcaklıklarda sinterledikleri numunelerin mikroyapısını ve faz gelişimlerini, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) teknikleri ile detaylı araştırmışlardır [Iqbal et al., 2000a]. Onlar, hazırladıkları model bone china bünyesinin teknolojik ve mekanik özelliklerini ayrıntılı olarak incelemelerine rağmen yine de yayınlarında öğütme/karıştırma süresinin arttırılmasının faz gelişimi üzerinde kritik bir etkiye sahip olmasının bekleneceğini ileri sürmüşlerdir.

Literatür araştırmasının ardından Cornish kayacı yerine nefelin siyenit minerali kullanımı ile bone china bünyesinin yeniden tasarlanması çalışmaları başlatılmıştır. Nefelin kimyasal analizi ile Cornish kayacı kimyasal analizi ile karşılaştırıldığında nefelin siyenit mineralinin silika içeriğinin önemli oranda düşük olduğu tespit edilmiş ve bu nedenle nefelin siyenit kullanımı ile yeniden formüle edilecek bone china bünyesine kuvars formunda silika ilave edilmesine karar verilmiştir.

4.1. Nefelin Siyenitli Bünye Reçetelerinin Belirlenmesi

Nefelin siyenit, kimyasal kompozisyon olarak Cornish kayacına benzer şekilde sodyum oksit ve potasyum oksit içermektedir. Bununla birlikte, nefelin siyenit Cornish kayacı ile karşılaştırıldığında, silikaca daha fakir, ancak potasyum ve sodyum alkali içeriği açısından daha zengindir (Tablo 4.1). Deneysel çalışmalara; bu durumlar değerlendirilerek Cornish kayacının yerine nefelin siyenit minerali ve ilave kuvars kullanılması ile hazırlanan üç kompozisyon ile başlanmıştır. Bu bünyelerde kalsine kemik külü miktarı ağırlıkça %50’de nefelin siyenit miktarı da ağırlıkça %15’te sabit tutulurken, kuvarsın miktarı sistematik olarak %5 oranında arttırılarak %5-15 arasında değiştirilmiştir. Bu arada kuvars miktarındaki artış, aynı miktarda bünyedeki kaolen miktarındaki azalış ile dengelenmiştir. X-ışını floresans (XRF) yöntemi ile elde edilen

kimyasal analizleri Tablo 4.2’de verilen bünyeler; modern bone china bünyeleri olarak adlandırılmış ve sırasıyla MBC1, MBC2 ve MBC3 şeklinde kodlanmışlardır.

Tablo 4.2: Nefelin siyenit kullanılarak geliştirilen kompozisyonlar (% ağırlıkça).

Kompozisyon	Kalsine Kemik Külü	Nefelin Siyenit	Kuvars	SSP Kaolen
MBC1	50	15	5	30
MBC2	50	15	10	25
MBC3	50	15	15	20

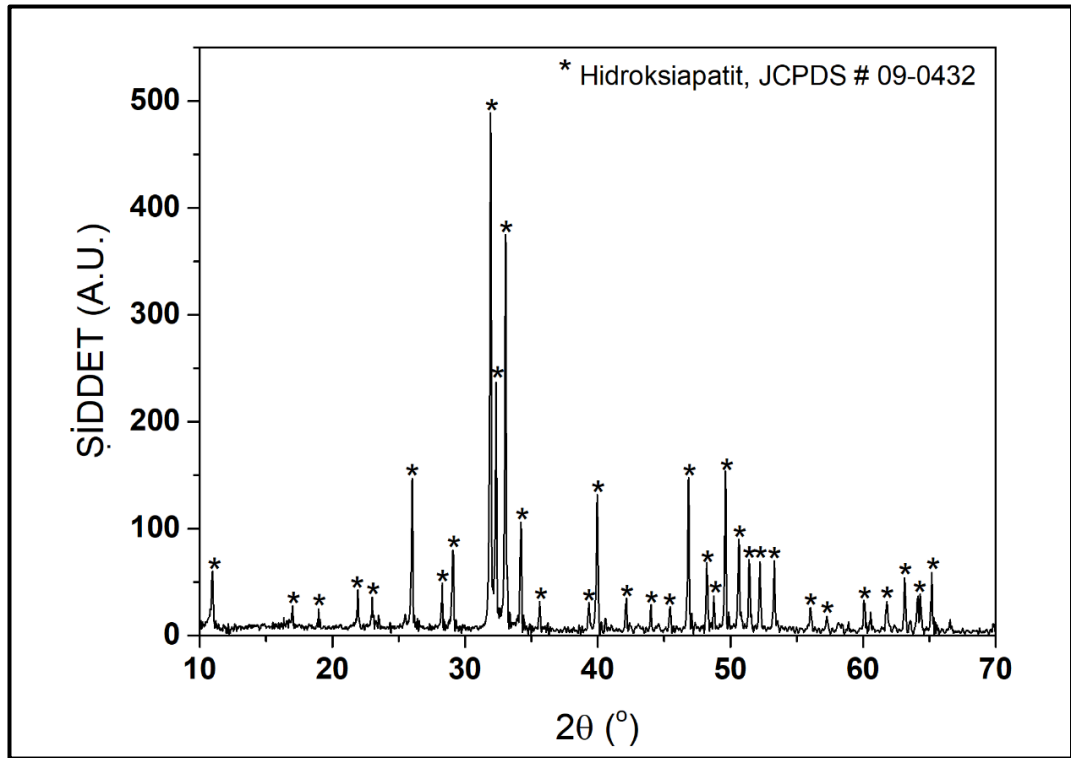
4.2. Bünye Hammaddelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Bünyelerin hazırlanmasında ilk olarak kullanılacak hammaddelerin temini, hazırlanması ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Nefelin siyenit, Çanakkale Kalebodur Seramik San. A.Ş.’den, süper standart porselen (SSP) kalitesindeki kaolen Kütahya Porselen’den ve 63 mikron altına öğütülmüş haldeki kuvars minerali Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş firmasından temin edilirken kalsine kemik külü hammaddesi ise laboratuvar koşullarında üretilmiştir. Kasaptan hayvan kemiğinin laboratuvar ortamında kalsinasyonu ile elde edilmiştir.

Kalsine kemik külü üretiminde kasaptan temin edilen büyükbaş hayvan sığır kemikleri kullanılmıştır. İlk olarak, hayvan kemikleri; kan, yağ gibi yüzeyindeki safsızlıklarından arındırılması için bol su yardımıyla temizlenmiştir. Akabinde, mevcut yağın ve hayvan iliğinin tamamen uzaklaştırılması amacıyla bu yıkanmış kemikler 3 saat süresince suda kaynatılmıştır. Kaynatılan kemiklerin yumuşayan ilikleri su ve spatula yardımıyla temizlenmiş ve yine birkaç kez bol suyla yıkanarak yüzeyde kalan yağlarından iyice arındırılmıştır. Sonrasında, kemikler elektrik ısıtmalı fırına yerleştirilerek 3°C/dk ısıtma hızında, kademeli olarak 350°C’de 2 saat ve 900°C’de 3 saat olmak üzere toplamda 5 saat bekletildiği ısıtma işlem rejiminin uygulanması ile kalsinasyona tabi tutulmuştur. Kalsinasyonun ardından fırından çıkarılan kemiklerin yüzeyinin hedeflenen derecede beyazlığa sahip olduğu görülmüştür.

Kalsinasyonun ardından kemiklerin mikro yapısında gelişen kristal fazların tespiti için kalsine kemik tozu, Rigaku D-max marka-2200 serisi cihaz kullanılarak, 2°/dk tarama hızında ve 0,1 tarama kademesinde 10-70° arasında x-ışını kırınım analizine tabi tutulmuş ve elde edilen kırınım indis deseni Şekil 4.1’de verilmiştir.

Kırınım indis deseninin çözülmesi ile kalsine kemik külünün mikroyapısında tek fazın var olduğu ve bunun da hidroksiapatit kristal fazı olduğu teyit edilmiştir. Kalsine kemik külünün ve yeniden formülize edilmiş modern bone china bünyesini oluşturacak diğer hammaddelerin kimyasal analizleri x-ışınları floresans spektroskopisi ile (XRF) gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.3’te listelenmiştir.



Şekil 4.1: Kalsine kemik külü kırınım indis deseni ve çözülmesi.

Tablo 4.3: Hammaddelerin XRF kimyasal analiz sonuçları (% ağırlıkça).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	L.O.I
Nefelin siyenit	59,82	23,14	10,45	5,56	0,27	0,09	-	0,05	0,18	0,46
SSP kaolen	47,78	36,69	0,09	1,33	0,13	0,40	-	0,41	0,17	12,76
Kuvars	99,30	0,30	0,15	0,04	0,02	0,02	-	0,02	-	0,15
Kalsine kemik külü	0,92	3,16	0,92	0,05	53,57	1,23	38,48	-	0,06	1,42

Bone china bünyesine ilave edilecek bir hammadde olarak kullanılması için kalsine edilmiş kemiklerin belli bir tane boyutuna getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, önce büyük kemik parçaları bir alümina tokmak yardımıyla bir havana ufalanarak değirmende öğütülmeye hazır hale getirilmiştir. Sonrasında, ufalanmış kemik parçaları; irili ufaklı farklı boyutlarda alümina bilya içeren alümina esaslı değirmen kabına alınarak sulu ortamda hedeflenen tane boyutuna ulaşıncaya dek öğütülmüştür. Hedeflenen tane boyutuna ulaşıldığının tespiti için belirli aralıklarla durdurulan değirmenden bir plastik pipet yardımıyla küçük bir behere numune örneği alınmış ve ultrasonik banyoda bir miktar tutulup olası topaklanma giderildikten sonra tane boyutu analizi yapılmıştır.

Tane boyut kontrolü, Malvern Mastersizer marka lazer kırınımlı parçacık boyut cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yeniden formülize edilecek modern bone china bünyelerini oluşturmak üzere firmalardan temin edilen diğer hammaddelerin de tane boyut dağılımları belirlenmiştir. Hammaddelere ait tane boyut dağılım verileri Tablo 4.4'te listelenmiştir.

Tablo 4.4: Hammaddelerin tane boyut dağılımları (µm).

Hammadde	d(10)	d(50)	d(90)
Nefelin siyenit	1,628	10,132	30,992
SSP kaolen	1,241	3,363	8,427
Kuvars	2,622	17,848	47,454
İnce kuvars	0,862	1,792	3,151
Kalsine kemik külü	0,611	3,107	5,915

4.3. MBC Serisi Bünyelerinin Hazırlanışı

MBC1, MBC2 ve MBC3 kodlu bünyeler 300'er gramlık karışımlar halinde hazırlanmışlardır. Hammaddeler, Tablo 3.2'de verilen reçetelerdeki ağırlıkça yüzde oranlarına uygun olarak 300 gram karışım hazırlanmak üzere hesaplanmış ve tartım kağıtlarında tartılıp kenara alınmıştır. Değirmen kapları ve öğütücü olarak kullanılacak farklı boyutlara sahip alumina bilyalar, kullanılmadan önce suyla yıkanarak temizlenmiş ve bu bilyalardan 500 gram kadar tartılıp değirmen kabının içerisine aktarılmıştır. Ardından, tartılan hammaddelerin miktarında kayıp olmamasına dikkat edilerek değirmen kabının içine boşaltılmıştır. Bir beher yardımıyla 600 ml distile su

hammadeleri tozutmamak için kaba yavaşça eklenmiştir. Ardından, değirmen kabının ağzı sızdırmaz şekilde sıkıca kapatılmış ve bilyalı değirmen cihazına yerleştirilerek 22 devir/dakika hızında belirlenen sürece öğütülmüştür. Sonrasında, deneysel çalışmalarda izlenen yöntem bölümünde detaylı olarak açıklandığı üzere sırasıyla kurutma, granülasyon, kuru presleme aşamaları izlenerek pelet ve çubuk şekilli test numuneleri üretilmiş ve sinterleme işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Sinterlenme öncesi ve sonrasında yapılan karakterizasyon çalışmaları deneysel yöntemler bölümünde paylaşılmıştır.

4.4. Sonuçlar ve Tartışma

4.4.1. Nefelin Siyenit Kullanılarak Yeniden Formülize Edilen Bone China Bünyelerinin Karakterizasyonu

Laboratuvar koşullarında hazırlanan MBC1, MBC2 ve MBC3 bünye karışımlarının klasik bone china bünyesine benzer nitelikte olup olmadığının belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.4.1.1. Yeniden Formülize Bünyelerin XRF Kimyasal Analizi

Yeniden formülize edilerek hazırlanan MBC1, MBC2 ve MBC3 kodlu modern bone china bünyelerinin x-ışını floresans spektrometresi ile gerçekleştirilen kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5: Yeniden formülize edilen bünyelerin XRF kimyasal analizleri (ağırlıkça %).

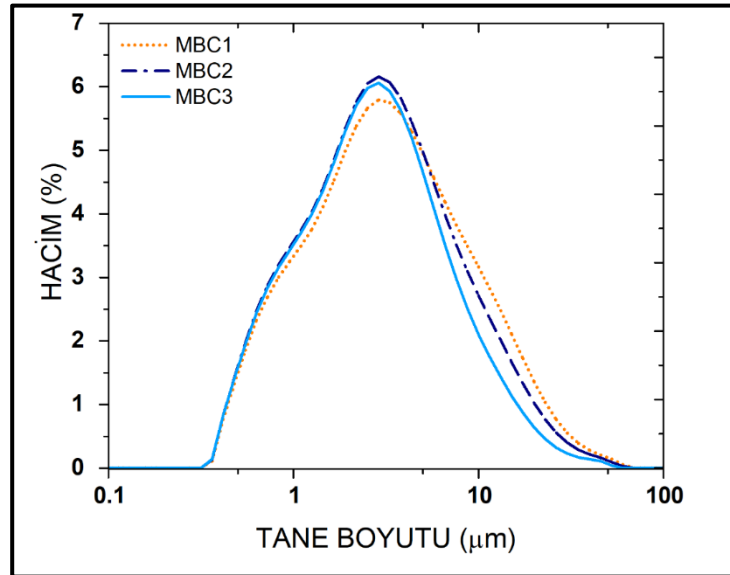
Bünye	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	L.O.I
MBC1	31,02	15,69	1,74	1,14	25,78	0,73	18,65	0,21	0,13	4,81
MBC2	33,08	14,24	1,85	1,13	25,73	0,71	18,63	0,16	0,21	4,15
MBC3	34,99	13,24	1,94	1,06	25,55	0,70	18,47	0,14	0,17	3,57

Tablo 4.5'ten görüleceği üzere bünyelerin kimyasal analizlerindeki CaO, P₂O₅, K₂O ve Na₂O içerikleri büyük oranda değişim göstermezken Al₂O₃ ve SiO₂ miktarları için ise biri artarken (Al₂O₃) diğeri (SiO₂) sistematik olarak azalmaktadır. Bu sonuç;

bünyelerin yeniden formüle edilmesinde ortaya konan, kalsine kemik külü ile nefelin siyenit miktarlarının sabit tutulması ve kuvarsın miktarının, kaolendeki azalma oranında, sistematik olarak arttırılması şartlarının sağlandığına işaret eder. Ayrıca, tekrarlanabilir nitelikte elde edilen analiz sonuçları; bünyeleri oluşturan hammaddelerin homojen olarak karıştırıldığına da işaret eder.

4.4.1.2. Yeniden Formüle Bünyelerin Tane Boyut Dağılımı

Hazırlanan bünyeleri oluşturan farklı hammaddelerin bünye içinde homojen bir karışımını ve belirli bir tane boyut dağılımını elde etmek için belirlenmiş bir sürede karıştırma/öğütme işlemine tabi tutulduktan sonra tane boyut dağılım analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen dağılım eğrileri tek bir grafikte çizdirilmiş ve Şekil 4.2’de verilmiştir. Ayrıca, MBC1, MBC2 ve MBC3 bünyeleri için elde edilen d10, d50 ve d90 tane boyut verileri Tablo 4.6’da listelenmiştir. Bu sonuçlara göre her üç bünye de birbirine benzer tane boyut dağılımı grafiğine sahiptir ve üçü de yaklaşık 2,7 mikron ortalama tane boyutuna sahip olup neredeyse birbirine benzer tek tepeli (unimodal) tane boyut dağılımı sergilemektedirler.



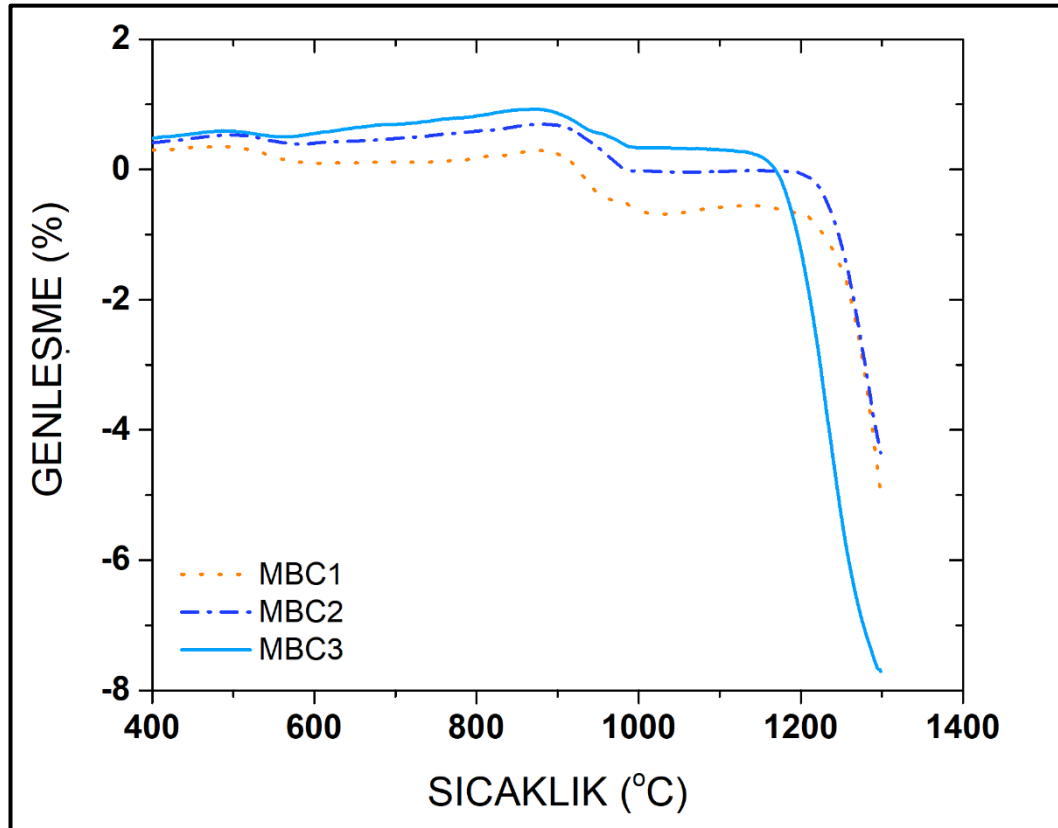
Şekil 4.2: MBC1, MBC2 ve MBC3 bünyelerine ait tane boyut dağılım grafikleri.

Tablo 4.6: Nefelin siyenit kullanılarak hazırlanan bünyelerin tane boyutu dağılımlarına ait veriler (μm).

Bünye	d(10)	d(50)	d(90)
MBC1	0,785	2,941	11,659
MBC2	0,782	2,852	9,408
MBC3	0,737	2,506	8,403

4.4.1.3. Optik Dilatometre ile Isıl Davranış Analizi

Yeniden formülize edilen MBC1, MBC2 ve MBC3 kodlu bünyelerin yoğunluk kazanım davranışını ortaya koymak üzere numuneler üzerinden gerçekleştirilecek çalışmanın öncesinde bünyelerin sinterleme davranışı hakkında ön bilgiye sahip olmak adına yürütülen optik dilatometre analizi; sıcaklığın oda sıcaklığından $10^\circ\text{C}/\text{dk}$. ısıtma hızıyla 1300°C 'ye kadar ısıtılması ve bu sıcaklıkta bekleme olmaksızın soğutma aşamasına geçilmesiyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3: MBC1, MBC2 ve MBC3 kodlu bünyelerin optik dilatometre deneyinden elde edilen sıcaklığa bağlı boyutsal değişim eğrileri.

Bünyelerden elde edilen eğriler karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3'te verilmiştir. Grafiklerin genel anlamda birbirine benzer olduğu, sıcaklık artışına bağlı olarak belirli sıcaklık aralıklarına denk gelen üç adet plato içerdiği rahatlıkla görülebilmektedir. Sıcaklığın oda sıcaklığından itibaren arttırılmasına bağlı olarak, numunenin boyutlarında az da olsa bir artış yaklaşık 550°C'ye kadar devam etmektedir. Boyuttaki bu artış, büyük olasılıkla yapıda kristal bağlı suyun yapıyı terketmesi ile alakalıdır. 550°C sıcaklık civarında boyutta görece hızlı bir düşüş gözlenmiştir. Daha sonra sıcaklığın artmasına bağlı olarak boyutlarda tekrar bir artış yaklaşık 900°C'ye kadar devam etmiştir. Bu sıcaklıktan sonra hızlı bir düşüş gözlenmesini takiben boyutsal olarak önemli bir değişimin olmadığına işaret eden plato oluşmuş ve sıcaklık bünye kompozisyonuna bağlı olarak 1150-1200°C civarına ulaştıktan sonra boyutta sistematik bir azalma, deneyin sürdürüldüğü maksimum sıcaklığa kadar devam etmiştir. MBC1, MBC2 ve MBC3 bünyelerine ait eğriler detaylı incelendiğinde; sırasıyla, 883°C, 893°C ve 893°C'de önemli miktarda boyutsal küçülmenin (çekmenin) meydana gelmesinin sebebi bünye bileşeni olan hidroksiapatitin bozunması olarak yorumlanmıştır. Literatüre göre; bone china'nın tipik reaksiyonlarından biri olan hidroksiapatit fazının bozunması ve açığa çıkan kalsiyum oksit, metakaolen ile birleşerek anortit kristal fazını oluşturması bu sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bone china seramiğinin sinterlenmeye başladığı sıcaklıklar; yoğunluk kazanımında etkin olan sıvı fazın oluşmaya başladığı, ikinci çekmenin meydana geldiği sıcaklıklar olarak değerlendirilmiştir. Bünyelerin ikinci kez önemli miktarda çekme gösterdiği sıcaklıklar; 1218°C (MBC1), 1208°C (MBC2) ve 1152°C (MBC3) tür. Farklı kompozisyondaki üç bünyenin de sinterlemeye başlama sıcaklıklarının ve küçülmelerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Sıcaklıklar kıyaslandığında, MBC3 bünyesinin MBC1 ve MBC2 bünyelerine göre daha düşük sıcaklıkta sinterlenmeye başladığı görülmektedir. Yine, MBC3 eğrisinin 1300°C'ye ulaştığında kaynamaya başladığına işaret eder şekilde eğrinin kıvrıldığı görülmektedir. Bu durum; MBC3'ün görece düşük sinterleme sıcaklığına sahip olduğunu desteklemektedir. Nefelin siyenit miktarı sabit tutulsa da artan ya da azalan oranlardaki kaolen ve kuvars miktarlarının bünyelerin sinterleme davranışı üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir.

4.4.1.4. Kütlesel Yoğunluk, Pişme Çekmesi ve Su Emme Tayini

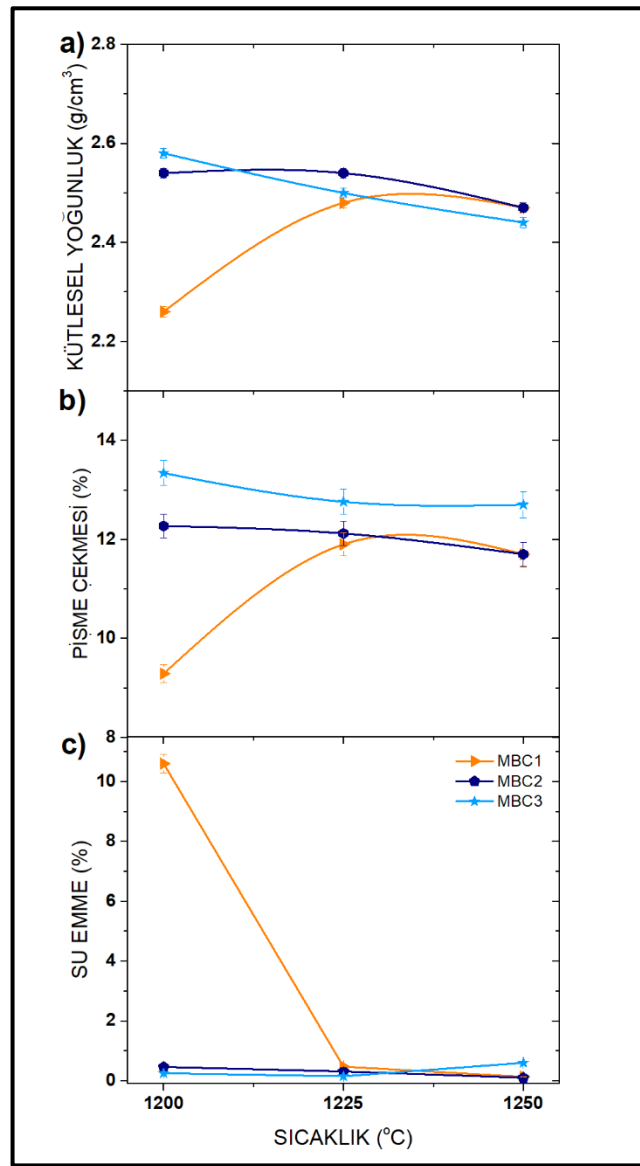
MBC serisi bünyelerin her birinden üretilen üç adet pelet şekilli numunelerin 1200, 1225 ve 1250°C gibi farklı sıcaklıklarda iki saat süreyle sinterlenmesiyle kazandıkları yoğunluk dereceleri; kütlesel yoğunluk, su emme ve pişme çekmesi değerlerinin ölçülmesi ve ortalama değerlerinin hesaplanmasıyla belirlenmiştir. Yoğunluk kazanım çalışmasının sonuçları; her bir bünye için elde edilen ortalama kütlesel yoğunluk, su emme ve pişme çekmesi değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak çizdirilen grafikler halinde Şekil 4.4.a-c’de verilmiştir. Şekil 4.4.a’dan görülebileceği gibi, maksimum değere ulaştıkları sinterleme sıcaklığı açısından aralarında farklılık olsa da her üç bünyeden üretilen numuneler maksimum yoğunluk değerlerine ulaşmışlardır. 1200°C’de sinterlenen numunelerden elde edilen kütlesel yoğunluk değerleri karşılaştırıldığında; aralarında farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Özellikle, kompozisyonunda daha karşılaştırmalı olarak en az serbest kuvars içeren MBC1 kodlu bünyeden üretilen numuneler; diğer MBC2 ve MBC3 kodlu bünyelere göre daha düşük bir yoğunluk değerine sahiptir. Diğer tarafta, kompozisyonunda en fazla serbest kuvars içeren MBC3 kodlu bünyeden üretilen numunelerin de en yüksek yoğunluk değerine ulaştığı aşıkardır. Ancak, sinterleme sıcaklığı 1225°C’ye arttırıldığında bütün bünyeler, aralarında belirgin bir fark olmaksızın, klasik bone china bünyesinin sahip olduğu yani; yaklaşık 2,5 gr/cm³ kütlesel yoğunluk değerini sağlamışlardır. Sıcaklığın 1250°C’ye arttırılması; bütün bünyelerden hazırlanmış numunelerin kütlesel yoğunluk değerlerinde hafif bir azalmaya neden olmuştur.

Bünyeyi oluşturan hammaddelerin numune içindeki paketlenme durumları ve dolaylı olarak bünyelerin yoğunluk kazanım durumları hakkında bilgi vermesi açısından önemli olan bütün bünyelere ait numunelerin sinterleme sırasındaki sergilediği pişme çekilmesi değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimini gösteren grafikler Şekil 4.4.b’de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde; sinterlenen numunelerin bünye ve sıcaklığa bağlı gösterdiği pişme çekmesi davranışındaki değişiklik aynı numunelerin sergilediği kütlesel yoğunluk kazanım davranışına benzer olduğu gözlenmiştir. Klasik bone china’nın sahip olduğu yoğunluk değerini sağlayan bütün bünyelerin 1225°C’de sinterlenen numunelerin hesaplanan pişme çekmesi değerleri %13 civarındadır. Bu değer; klasik bone china bünyesinin sinterleme sırasında sergilediği pişme çekmesi

değerinden yüksek olduğuna ve dolayısıyla tanecik paketlenmesinin; bünyelerin hazırlanması sırasında karıştırma/öğütme işleminin kontrollü yapılarak, ideal tane boyut dağılımları sağlanarak iyileştirilmesinin gerekliliğine işaret etmektedir.

Sinterleme ile birlikte bünyede yoğunluk değerindeki artışı sağlayan mekanizma, yapıyı daha kompakt hale getirerek, tanecikler arasındaki gözeneklerin azalmasını sağlamalıdır [Zhang, 2019]. Bu nedenle, yoğunluğu artan numuneler için daha düşük yüzdelerde su emme değerleri beklenmektedir. Sinterlenmiş numunelere uygulanan su emme testi; sinterleme sırasında numune yüzeylerinde atmosfere açık ve dolayısıyla, numune içyapısındaki gözenek miktarlarının belirlenmesini sağlar. MBC serisi bünyelerden elde edilen ve 1200, 1225, 1250°C gibi farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin su emme testi sonrası ölçülen su emme değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimini grafik olarak gösterimi Şekil 4.4.c’de görülmektedir. Sinterlenmiş numunelerin su emme değerlerindeki değişim, kütsel yoğunluklarındaki değişimi destekler şekildedir. Ölçülen su emme değerleri; MBC1 bünyesinden üretilen ve 1200°C’de sinterlenen numunelerin yaklaşık %11 oranında açık gözenek içerdiğine işaret ederken MBC2 ve MBC3 bünyesinden üretilip aynı sıcaklıkta sinterlenen numunelerin neredeyse yok denecek kadar az miktarda açık gözenek içerdiklerine işaret etmektedir. Şekil 4.4.c incelendiğinde 1225°C’de sinterlenmiş numunelerin su emme değerlerinin neredeyse sıfır olduğu görülmektedir. Su emme değerinin sıfır olduğu sinterleme sıcaklığında bünyede önemli oranda vitrifikasyon gerçekleşmektedir. Sinterlenmiş numunelerin ölçülen kütsel yoğunluk değerleri bu önermeyi destekler niteliktedir. Bu sıcaklıktan sonra artan sinterleme sıcaklığıyla birlikte su emme değerleri azda olsa bir miktar artmaktadır. Sinterleme sıcaklığının yükselmesiyle yoğunluk değerlerinin bir miktar azalması ve buna paralel şekilde su emme değerlerinin artması durumu; büyük olasılıkla, porselen ürünlerin sinterlenmesi sırasında yaygın karşılaşılan ve kaynama (bloating) olarak adlandırılan bir durumun neticesidir. Sinterleme sırasında sıvı faz oluşumu ile birlikte numune yapısındaki gözeneklerin tümü değil ancak önemli miktarı giderilir ve bu arada yüzeydeki açık gözeneklerin kapanmasıyla dahili yapıda kalan gözenekler, kapalı gözeneklere dönüşürler. Bu kapalı gözenekler gazlar ihtiva ederler ve bu gazların basıncı; sinterleme sıcaklığının artmasıyla beraber yükselir bu arada camsı fazın düşen vizkozitesi nedeniyle kapalı gözeneklerin hacmi genişir ve sinterlenen ürünün hacminde artışa neden olarak numunenin kütsel yoğunluğuk değerini düşürür. Bu olay kaynama (bloating) olarak tanımlanır. Kaynama olayı sırasında özellikle numune

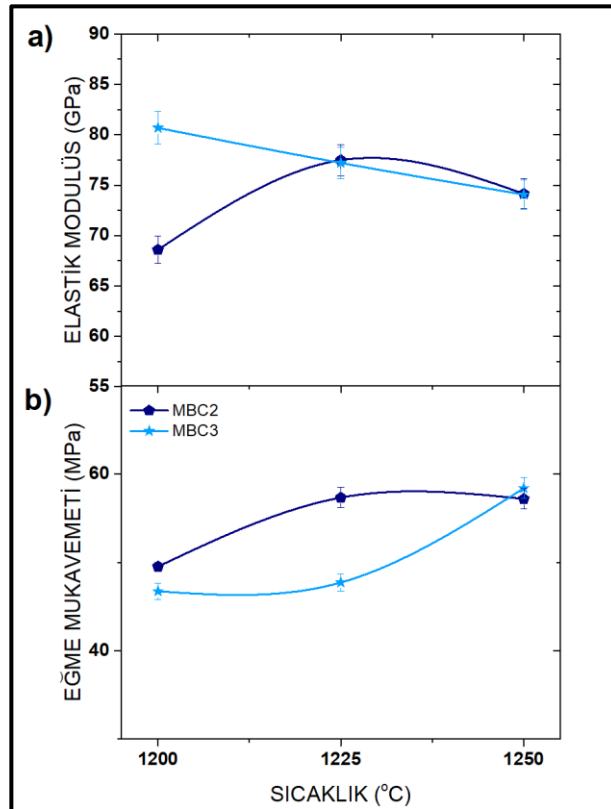
yüzeyine yakın gözeneklerin bir kısmı içlerindeki gazların basıncının, atmosferik basıncın üzerine geçecek kadar artması ve onları çevreleyen camı fazın viskozitesinin düşmesi bu gözeneklerin numune yüzeyinde patlamasına ve krater şeklinde boşluklar oluşmasına neden olabilmektedir. Su emme testi sırasında bu gözenekler içine giren su; menisküs etkisinden dolayı kolaylıkla gözenek dışına çıkamamaktadır ve su emme verilerinde, numunenin sanki açık gözenek içeriyormuşçasına sonuçlar elde edilmesine neden olabilmektedir. Dolayısıyla, su emme grafiklerinde bir kez sıfır su emme değeri elde edildikten sonra bu değerin yeniden yükseliş göstermesi bu şekilde açıklanabilir.



Şekil 4.4: MBC1, MBC2 ve MBC3 kodlu bünyelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak a) Kütleli yoğunluk, b) Pişme çekmesi, c) % Su emme davranışı.

4.4.1.5. Elastik Modülüs ve Üç Nokta Eğme Mukavemet Tayini

MBC serisi bünyelerin mekanik özelliklerinin sinterleme sıcaklığına bağlı davranışı; MBC2 ve MBC3 kodlu bünyelerden hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerinin, oda sıcaklığında elastik modülüs ve üç nokta eğme mukavemeti değerlerinin ölçülmesi ile incelenmiştir. Her bir kompozisyondan üretilen onar adet dikdörtgen prizması şekilli çubuk numunesinden elde edilen elastik modülüs ve üç nokta eğme mukavemeti ölçüm değerlerinin ortalamaları alınmış ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak çizdirilen grafikler sırasıyla Şekil 4.5.a ve Şekil 4.5.b’de verilmiştir. Elastik modülüs ve eğme mukavemet sonuçlarının sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi; kütleli yoğunluğun sıcaklıkla değişiminde gözlemlenen davranışa benzer bir davranış sergilemiştir. Genel olarak tipik elastik modülüs ve eğme mukavemet değerleri sırasıyla, yaklaşık 80 GPa ve 50 MPa olarak elde edilmiştir.



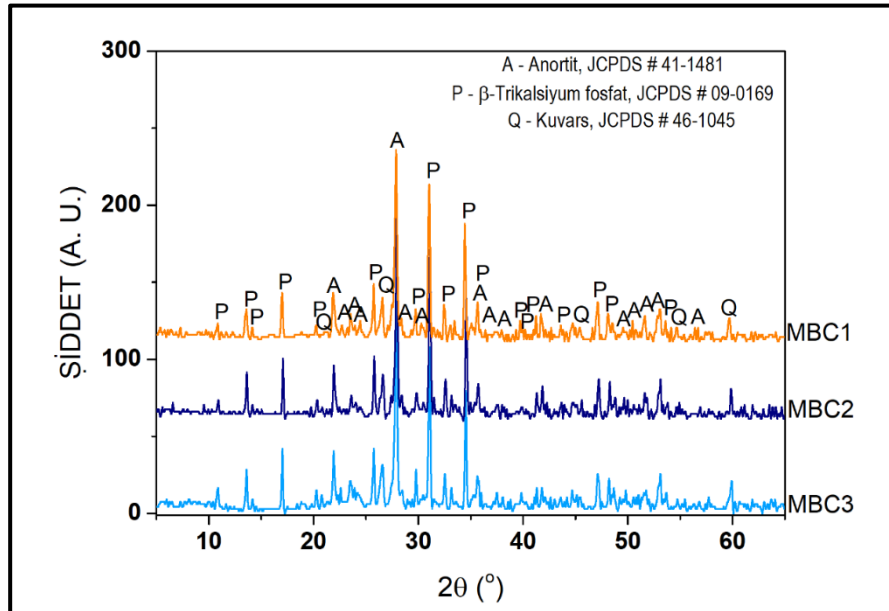
Şekil 4.5: MBC2 ve MBC3 bünyelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak, a) Elastik modülüs, b) Üç nokta eğme mukavemeti davranışı.

Elastik modülüs değerleri; geleneksel bone china bünyesinin sahip olduğu değer [Batista et al., 2014] ile mukayese edilebilir nitelikte iken eğme mukavemet değerleri

ise ölçüm numuneleri yüksek yoğunluk değerlerini sağlamasına rağmen klasik bone china bünyesi için genelde ifade edilen 100 MPa mukavemet değerinin yarısı düzeylerindedir. Eğme mukavemet değerindeki düşüşün sebebinin anlaşılması için düşük mukavemet değeri üreten numuneler üzerinden detaylı inceleme yapılmıştır ve takip eden bölümlerde bu çalışmadan elde edilen veriler paylaşılacaktır.

4.4.1.6. X-Işını Kırınımı Yöntemi ile Faz Analizi

Yeniden formülize edilen MBC1, MBC2 ve MBC3 kodlu bünyelerden üretilen numunelerin 1225°C’de sinterlenmesinden sonra mikroyapısında gelişen kristal fazlarının varlığı x-ışını kırınımı analiz yöntemi ile tanımlanmıştır. Her bir bünyeye ait numune üzerinden elde edilen kırınım indis desenlerin karşılaştırmalı olarak grafik halinde sunumu Şekil 4.6’da verilmiştir. Grafikte sunulan kırınım indis desenlerindeki bütün indislerin konumlarının analiz edilmesi ve referans verilerle karşılaştırılarak çözümlenmesiyle; mikroyapıda beta-trikalsiyum fosfat, β -TCP (JCPDS doysa # 09-0169), anortit (JCPDS dosya # 41-1481) ve kuvars (JCPDS # 46-1045) temel kristal fazlarının varlığı doğrulanmıştır. Aynı zamanda, bir miktar camsı faz da mevcuttur.



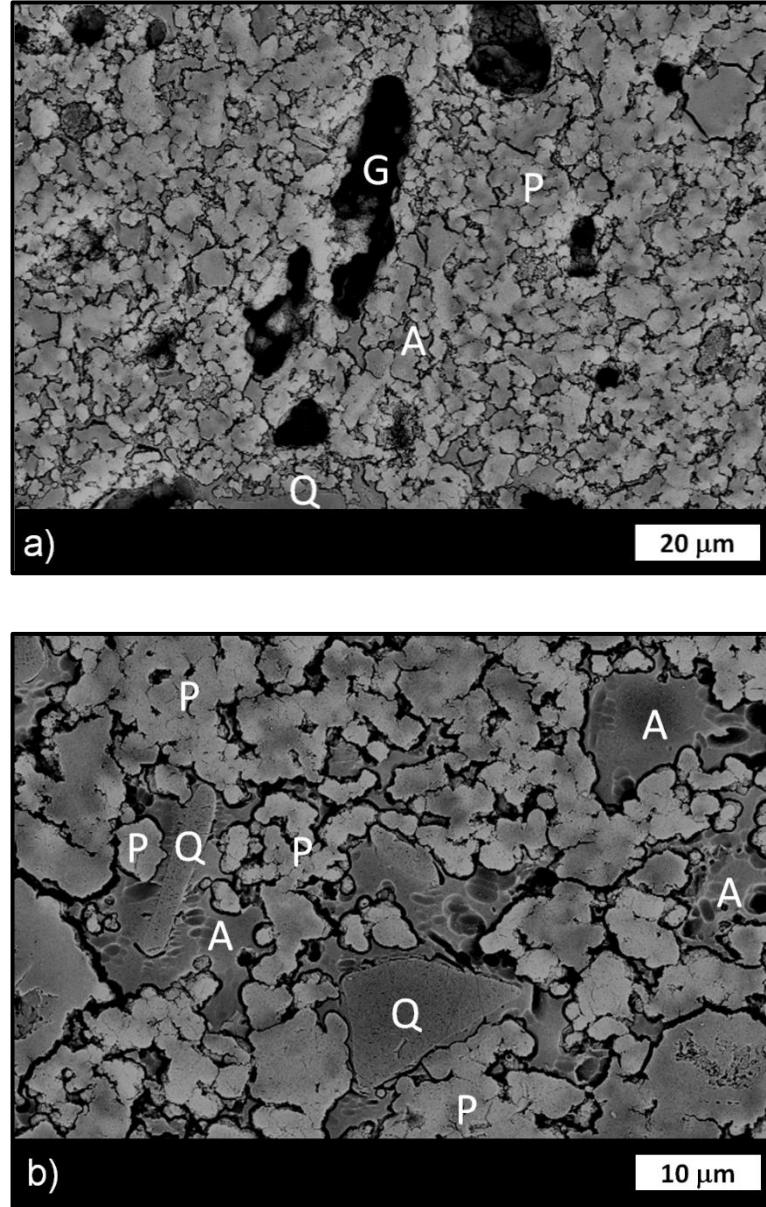
Şekil 4.6: MBC1, MBC2 ve MBC3 bünyelerinden üretilen numunelerin 1225°C’de sinterlenmesiyle elde edilen kırınım indis desenleri.

Bu fazlar; sırasıyla P, A ve Q harfleriyle kırınım indis grafikleri üzerinde işaretlenmişlerdir. Kristal fazların kırınım indis desenlerin şiddet yoğunluklarının, bünye kompozisyonlarındaki değişimle birlikte önemli miktarda değişmediği gözlenmiştir.

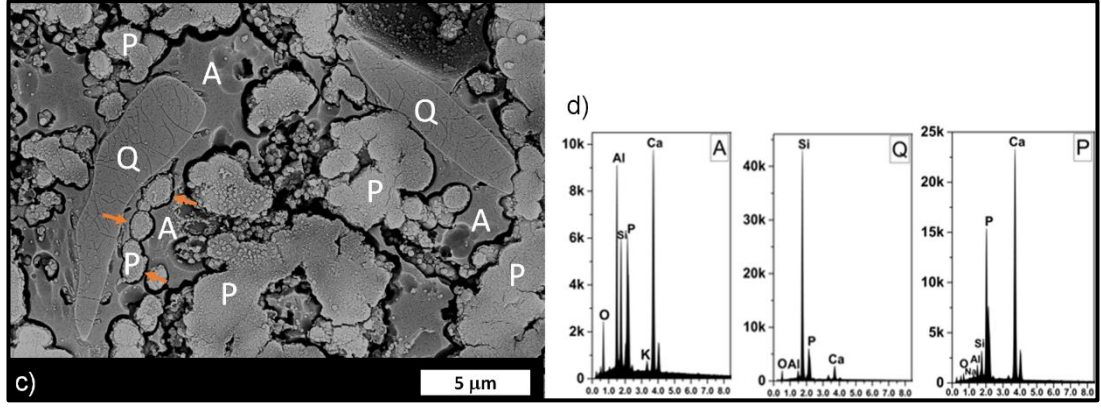
4.4.1.7. Mikroyapıda Gelişen Kristal Fazların SEM ile İncelenmesi

X-ışını kırınım analiz yöntemi ile sinterleme ısı işlemi sonrasında mikroyapıda geliştiği tespit edilen kristal fazların şekil, boyut ve mikroyapıdaki dağılımlarının gözlemlenmesi için taramalı elektron mikroskobu ile MBC1, MBC2 ve MBC3 kodlu bünyelerden üretilmiş ve 1200, 1225, 1250°C’de sinterlenmiş numunelerin kimyasal olarak dağlanmış yüzeylerinden inceleme yapılmıştır. Dağlama yoluyla camsı fazın giderilmesi sonucu kristal fazlar ortaya çıkmıştır. Gereksiz tekrardan kaçınmak amacıyla elde edilen görüntülerden genel mikroyapıyı temsil eder nitelikteki olan görüntüler seçilerek Şekil 4.7.a-c’de yer verilmiştir. Bu görüntüler; yeniden formülize edilmiş MBC2 kodlu bünyeden üretilmiş ve 1225°C’de 2 saat sinterlenmiş numunenin dağlanmış yüzeyinden geri saçılmış elektron görüntülemesi (BSE) tarzı ile farklı optik büyütmelerde elde edilmiştir. BSE tarzda elde edilen görüntülerde atom ağırlıkları farkından dolayı kristal fazlar, farklı renk tonlarında görülebilmekte ve böylece birbirlerinden net şekilde ayırt edilebilmektedirler. Önceden XRD metoduyla mikroyapıdaki kristal fazlar tespit edildiğinden mikroyapıda görünen fazların neler olduğu tahmin edilebilse de net olarak tespit etmek için bu görüntülerin farklı faz bölgelerinden EDS analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen enerji dağılımlı elementel analiz (EDS) spektrum grafikleri Şekil 4.7’ye eklenmiştir. Şekil 4.7.d; A, P ve Q harfleri ile işaretlenmiş farklı faz bölgelerinden elde edilen EDS spektrumlarını gösterir. Şekil 4.7.a, 1000X büyütmede elde edilen ve mikroyapıda hâkim olan farklı faz bölgelerini belirgin olarak temsil etmek üzere dört farklı renkle renklendirilmiş genel mikroyapıyı sergilemektedir. Şekil 4.7.a’daki görüntüde; uzatılmış oval ve yaklaşık dairesel şekilli, G harfi ile işaretlenmiş, siyah renkli bölgeler gözenekleri temsil ederler. Mikroyapıdaki farklı fazların dağılımlarının ve şekillerinin daha net ayırt edilebilmesi için Şekil 4.7.b ve Şekil 4.7.c’de görüldüğü gibi sırasıyla, 2000X ve 5000X optik büyütmelerde görüntüler alınmıştır. Alınan bu görüntülerde görülebilen, bireysel olarak 1-3 µm arasında değişen boyutta bireysel yumru şeklinde veya bu

yumruların kümelenmeleri halinde 5-10 μm arası boyutta olan ve P harfi ile işaretlenmiş beyazımsı bölgeler; Şekil 4.7.d’de verilen EDS analizi spektrum verilerinin de desteklediği gibi beta-trikalsiyum fosfat kristalleridir. Aynı mikroyapı görüntülerindeki; beyazımsı beta-trikalsiyum fosfat kristalleri arasına dağılmış yassı (tabular) şekilli, A harfi ile işaretlenerek gösterilen gri bölgeler anortit kristalleridir.



Şekil 4.7: 1225°C’de sinterlenmiş MBC2 numunesine ait BSE modundaki, a) 1000X, b) 2000X, c) 5000X büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri, d) farklı faz bölgelerinin EDS analiz spektrumları.



Şekil 4.7: Devam.

Görüntülerde; Q harfi ile işaretlenmiş ve görece daha koyu gri renge sahip anortit kristali ile çevrelenmiş, beyaz dolgulu nispeten açık gri rengiyle ayırt edilebilen bölgeler, sivri köşeli kuvars tanelerini temsil eder. EDS analiz sonuçları; yassı (tabular) şekilli anortit kristallerinin sivri köşeli kuvars tanelerini çevrelemesinin nedeninin büyük olasılıkla, sinterleme sırasında anortit kristallerini oluşturmak üzere kemik külünün parçalanmasından açığa çıkan kalsiyum oksit ile kaolenin reaksiyonu sırasında stokiometriyi sağlamak adına reaksiyona girerek kısmen çözünen kuvars tanelerinden dolayı meydana geldiğine işaret etmektedir. Belirlenen sinterleme süresince bünyeyi oluşturan farklı bileşenler arasında gelişen reaksiyonlar her zaman termodinamik açıdan dengeye ulaşamadığından bünye bileşenlerin bir kısmı reaksiyonlarını kısmen tamamlarlar bu durum termodinamik açıdan metastable denge olarak bilinir. Seramik bünyeler içindeki sivri köşeli kuvars tanelerin sinterleme işlemi sırasında reaksiyona girerek çözünmesi; sinterleme sıcaklığına, kuvars tane boyutuna ve onu çevreleyen diğer bileşenlere bağlıdır. Dolayısıyla, yukarıda kuvars taneleri için açıklaması yapılan durum; seramik mikroyapılarında gözlemlenen olağan durumlardandır. Bununla birlikte, levha benzeri anortit kristallerinin ise çok ince taneli killerden meydana geldiği ileri sürülmüştür [Iqbal et al., 2000a], [Beech, 1959], [Cooper, 1995], [Iqbal et al., 2000b]. Aynı zamanda, Şekil 4.7.c'de görüldüğü gibi bireysel yumru şeklindeki ve bu yumruların kümelenmeleri halindeki küresel beta-trikalsiyum fosfat kristalitlerin anortit tanelerin içine nüfuz ettiği gözlenmiştir. Kristallerin bu iç içe geçme durumu, EDS analizi sırasında birbirine yakın komşu faz bölgeleri arasındaki sinyal etkileşimi olarak algılanmıştır. Bir örnek olarak; Şekil 4.7.d'de A olarak işaretlenmiş noktadan elde edilen EDS spektrumu, anortit kristal oluşumunu teyit eder nitelikte sadece Ca, Al, Si, O elementlerinin algılanmasını değil,

aynı zamanda beta-trikalsiyum fosfat kristali varlığını doğrulayan P elementinin de algılandığını göstermektedir. EDS spektrumları; aynı zamanda doğal safsızlıklar olarak yapısında bulunması umulan nefelin siyenitten kaynaklanan Na ve K gibi elementlerin varlığını da ortaya çıkarmıştır. Iqbal ve arkadaşları, bone china mikroyapısının farklı bölgelerinde anortit ve β -TCP kristallerin oluşturduğu kümelenmiş hallerini de gözlemlemişlerdir [Iqbal et al., 2000a]. Fakat, tez çalışmasının bu aşamasında nefelin siyenit kullanılarak yeniden formülize edilen bünyelerden üretilen ve sinterlenen numunelerin mikroyapısında, anortit ve β -TCP kristalleri çok iyi şekilde dağılmış ve neredeyse birbirlerini kilitler durumdadırlar.

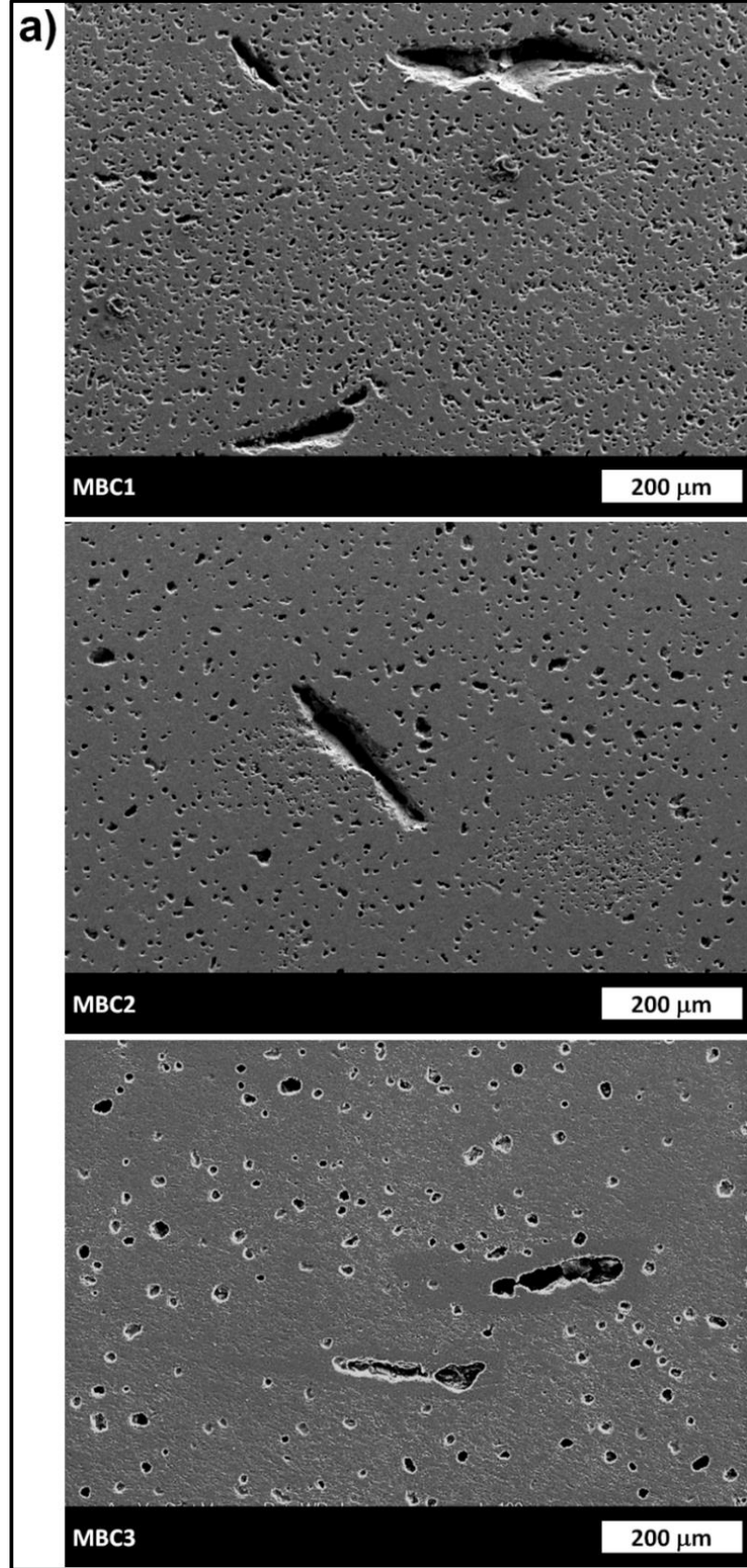
4.4.2. Mukavemet Düşüş Nedeninin Mikroyapı Açısından İncelenmesi

Yeniden formülize edilen modern bone china bünyelerinin mekanik davranışı çalışması sırasında tespit edilen mukavemet değerleri; her ne kadar mukavemet ölçüm numuneleri yüksek yoğunluk değerine ve bone china mikroyapısında olması gereken kristal fazlarına sahip olmasına rağmen klasik bone china bünyesinin sahip olduğu değer yarısı düzeylerinde elde edilmesinin nedenini araştırmak için numunelerin mikroyapılarında bulunan gözeneklerin boyutu, şekli ve yapı içindeki dağılımları detaylı incelenmiştir. MBC1, MBC2 ve MBC3 kodlu bünyelere ait sırasıyla 1200, 1225 ve 1250°C’de sinterlenen numunelerin dağlanmamış yüzeylerinden ikincil elektron modunda ve 125X optik büyütmede alınan SEM görüntüleri Şekil 4.8’de paylaşılmıştır. SEM ile mikroyapı analizi; bütün sinterlenen numunelerin mikroyapılarındaki gözeneklerin morfolojisinde bazı benzerlikleri ortaya koymuştur. Özellikle 1200 ve 1225 °C sıcaklıklarında sinterlenen numunelerin mikroyapıları; hem izole olacak şekilde birbirlerinden ayrılmış çok sayıdaki küçük boyutlu, yuvarlak şekilli gözenekleri hem de az sayıdaki düzensiz şekilde genişlemiş büyük gözenekleri içermektedirler. Gözeneklerin boyutları; küçük gözenekler için yaklaşık 15-20 μ m arası, büyük gözenekler için ise 200-300 μ m arasında değişmektedir. Küçük gözenekler mikroyapıda neredeyse homojen olarak dağılırken, büyük boyutlu gözenekler ise rastgele dağılmışlardır. İlave olarak; Şekil 4.8.b’deki mikroyapı görüntüsünün üzerindeki okla belirtildiği gibi büyük gözeneklerin etrafındaki küçük gözeneklerin büyük gözeneklere nüfuz ederek yok olmuş gibi görülmektedir.

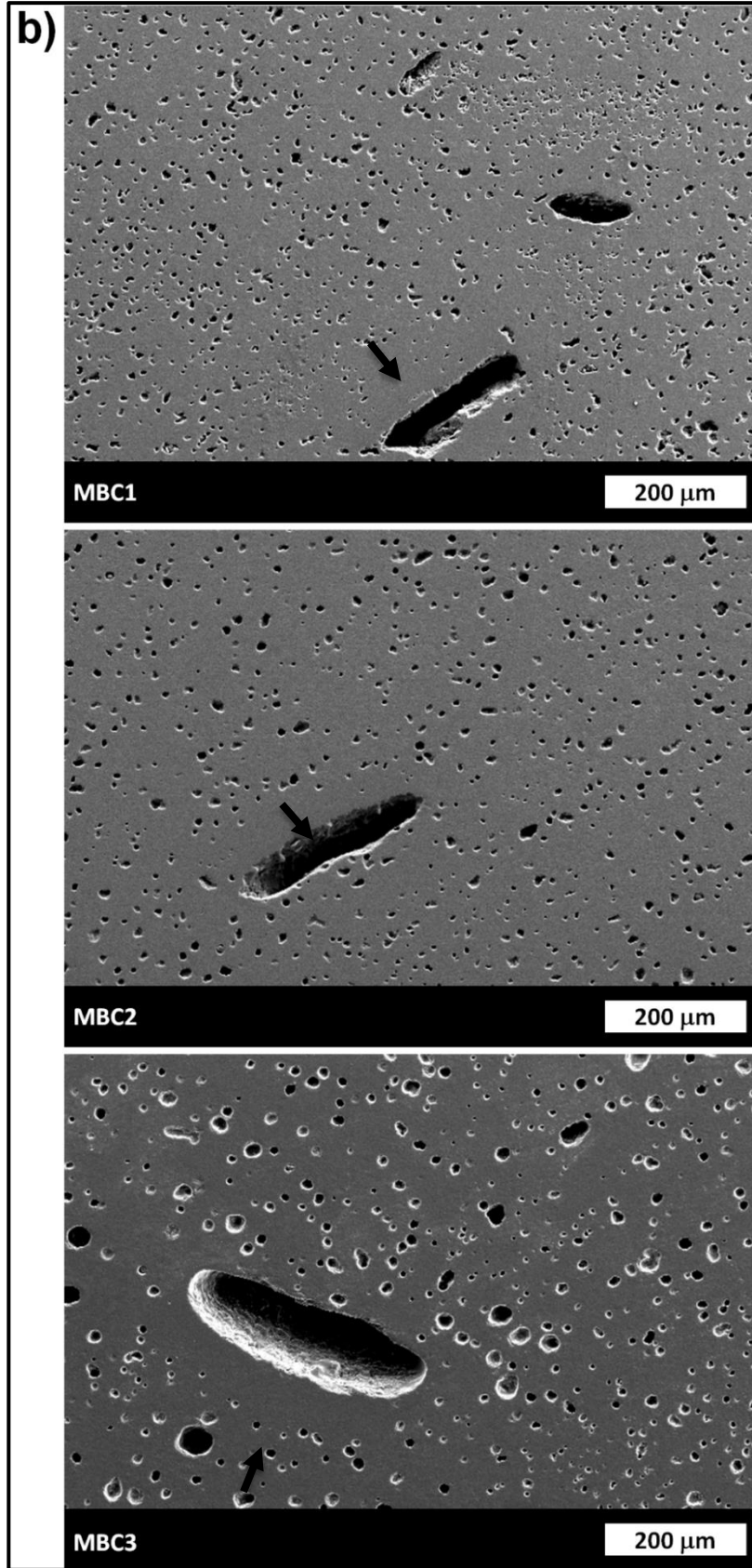
Bone china seramiğinin diğer porselen çeşitlerine göre daha yüksek mukavemet değerine sahip olması; mikroyapısında yüksek oranda gelişen kristal içeriğine atfedilse de yüksek mukavemet değeri sadece yüksek kristal içeriğine bağlı olarak açıklanamaz. Genel olarak, seramiklerin mukavemeti, mikroyapı içindeki hem kristal fazların hem de gözeneklerin tipi, miktarı, şekli, boyutu ve dağılımı ile ilgilidir [Harabi et al., 2017], [Ece and Nakagawa 2002], [Bragança and Bergmann, 2003]. Yeniden formülize edilmiş bone china bünyelerinden üretilen sinterlenmiş numunelerinin mikroyapı incelemeleri sonucunda, tespit edilen kristal fazların tipi, miktarı, şekli, boyutu ve mikroyapıdaki dağılımları; bir klasik bone china bünyesinde olması gereken mikroyapı detaylarına çok benzer olduğu görülmüştür [Iqbal et al., 2000a], [Iqbal et al., 2000b], [Iqbal and Lee, 2000]. İlave olarak; kütleli yoğunluk ve su emme değerlerinin de çok benzer olduğu tespit edilmiştir. Ancak, yeniden formülize edilen bone china bünyelerin mikroyapılarında gelişen büyük boyutlu düzensiz gözeneklerin varlığı; düşük mukavemet değeri elde edilmesinde etkin olabileceği düşüncesinden hareketle çalışmalar bu yönde yoğunlaştırılmıştır. Mikroyapıdaki gözeneklerin varlığı, numunelerin enine kesit yük taşıma alanını azaltarak gerilim konsantrasyonu oluşturup kopmaya neden olan gerekli gerilimi azaltır; sonuçta bu durum mekanik mukavemetin düşmesine neden olur [Callister, 2000]. Bu bilgiden yola çıkılarak, yeniden formülize edilen bone china bünyelerinin mikroyapısal karakterizasyon sonuçları değerlendirilmiş ve beklenenden daha düşük üç nokta eğme mukavemeti sergilemesi ile yapı içerisindeki genişlemiş büyük gözeneklerin varlığı arasında bir ilişki kurulabileceği değerlendirilmesine ulaşılmıştır.

Seramiklerde, mikroyapıda büyük gözeneklerin oluşmasının nedenlerinden biri, tozların şekillendirilmesi sırasında taneciklerin düzensiz paketlenmesi sonucu numune içinde homojen olmayan hücreli yapının gelişmesidir. Seramik toz taneciklerin homojen paketlenmesi; aynı boyuta sahip taneciklerin arasında oluşacak boşluklara sığacak kadar daha ince tane boyuta sahip taneciklerin bu boşlukları doldurmasını sağlayacak şekilde tane boyut dağılımının elde edilmesi ile geliştirilebilir. Bünye bileşenlerinin tane boyut dağılımının; aynı ortalama tane boyutu değerine sahip olacak şekilde tek (unimodal) tepeli dağılım olmasından ziyade iki (bimodal) tepeli olmasının daha iyi paketlenme kabiliyeti sağlayacağına işaret eden önemli sayıda bilimsel çalışma literatüre kazandırılmıştır [Üstündağ et al., 2006], [Milne et al., 1993], [Zhang et al., 2019], [Kivitz et al., 2009]. Literatür bilgisi ve yapılan mikroyapı inceleme çalışmaları ışığında, tane boyutunu kontrol ederek farklı tane şekil ve boyutuna sahip

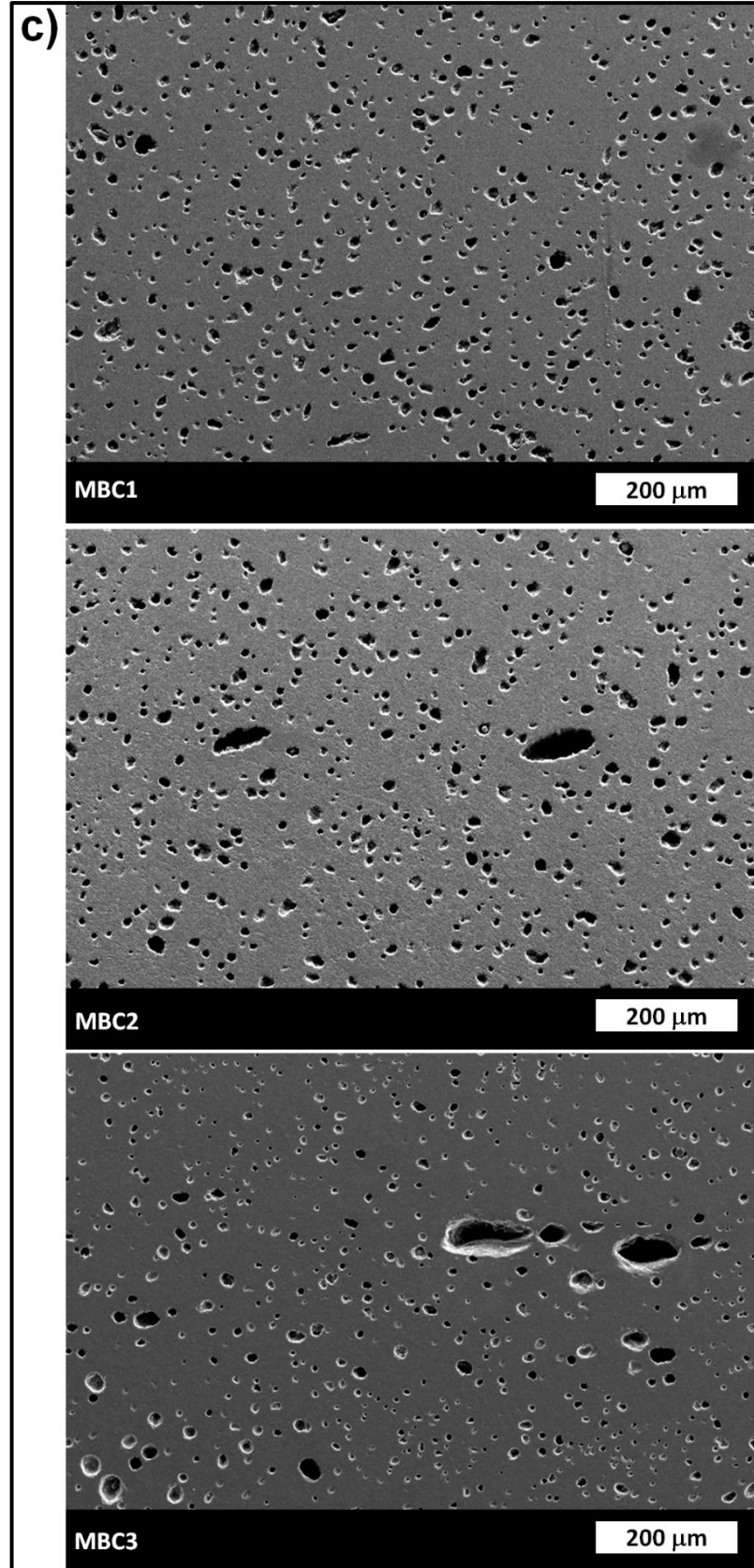
hammadelerin oluşturduğu bone china bünve sisteminde tane diziliminde homojenliğin ve maksimum paketlenmenin sağlanması için bünve hammaddelerinin etkin ve kontrollü bir şekilde karıştırılmasının ya da başlangıç hammaddelerinin ideal tane boyut dağılımını temin edebilecek şekilde bünveye ilave edilmesi öncesinde öğütölerek kullanılmasının gerekliliği sonucuna varılmıştır. Tez çalışmasının bu aşamasında, büyük boyutlu düzensiz gözeneklerin oluşum nedenini derinlemesine araştırmak ve ortadan kaldırılması ve dolayısıyla eğme mukavemeti davranışının iyileştirilmesi için yeniden formölize edilen bünyeler arasından belirlenen bir bünve üzerinden kontrollü/öğütme ve karıştırma işlemi gerçekleştirilerek çalışma detaylandırılmıştır. Bu amaçla; MBC1 ve MBC3 ile kıyaslandığında en yüksek teknik özelliklere sahip yeniden formölize edilen MBC2 kodlu bone china bünyesi ele alınmış ve bu bünyeden aynı miktarlarda beş adet karışım hazırlanarak aynı öğütme/karıştırma şartlarında 3, 6, 9, 12 ve 24 değişen sürelerde hazırlanmışlardır. Hazırlanan karışımlar, öğütme/karıştırma sürelerini işaret eder nitelikte 3h, 6h, 9h, 12h ve 24h olarak kodlanmışlardır.



Şekil 4.8: MBC1, MBC2 ve MBC3 bünyelerin mikroyapılarındaki gözenek morfolojilerini gösteren ikincil elektron modunda 125X büyütme alınmış SEM görüntüleri: a)1200°C, b)1225°C, c)1250°C sinterleme sıcaklıklarında.



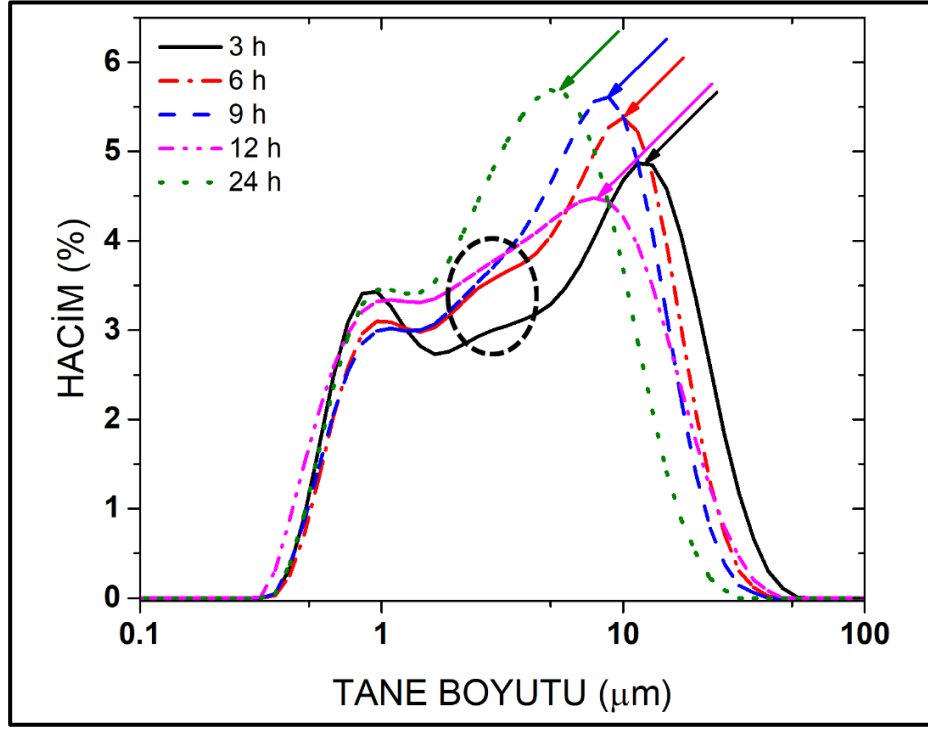
Şekil 4.8: Devam.



Şekil 4.8: Devam.

4.4.3. MBC2 Kodlu Bünyenin Kontrollü Öğütülme/Karıştırılmasının Eğme Mukavemeti Üzerine Etkisinin Araştırılması

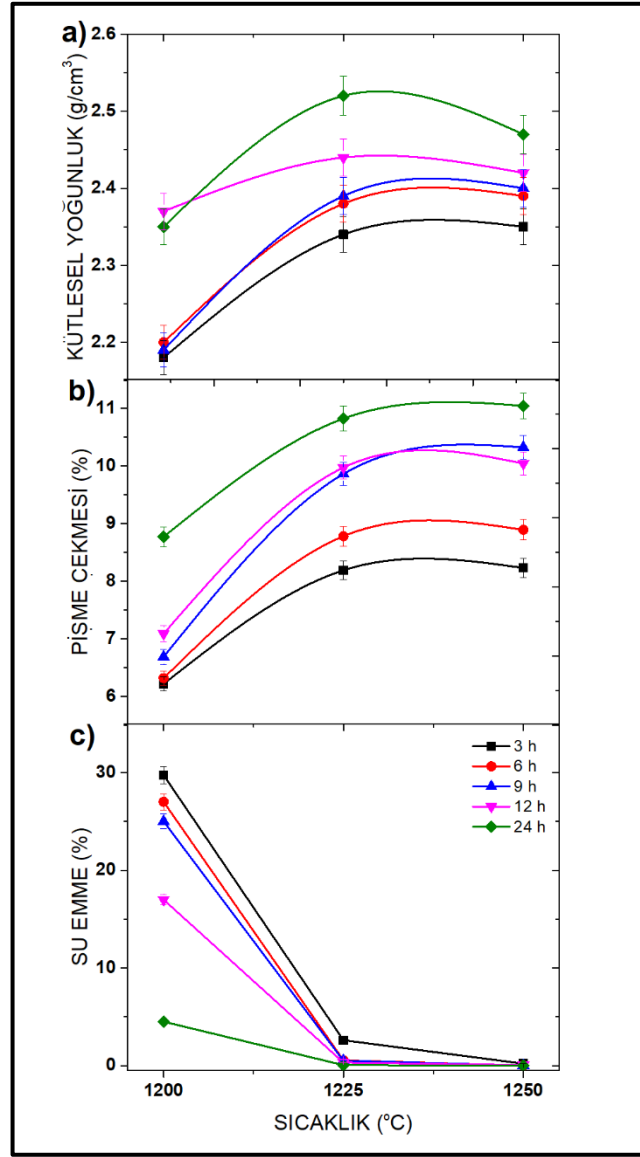
MBC2 kodlu bünyeden aynı şartlarda hazırlanan ve 3, 6, 9, 12 ve 24 saat gibi farklı sürelerde öğütme/karıştırma işlemine tabi tutulan beş adet bünyeden; öğütme süresine bağlı olarak tane boyutu dağılımının nasıl değiştiğini gözlemlemek için öğütme süresi sonunda, tane boyut analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tane boyut dağılım grafikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.9'da verilmiştir. Grafikler incelendiğinde; tane boyut dağılımlarının, genel olarak bir maksimum tepesinin grafiğin ince boyut uç kısmında diğerinin de kaba boyut uç kısmında yer aldığı iki tepeli (bimodal) formda olduğu görülmektedir. Daha detaylı incelendiğinde, grafik üzerinde daire içine alınarak belirtildiği üzere 3 saat, 6 saat gibi görece daha kısa süreyle öğütme/karıştırma işlemi uygulanan bünyelerden elde edilen tane boyut dağılım eğrilerinde üçüncü bir maksimum tepeliğin de ortaya çıktığı ancak, artan öğütme/karıştırma süresiyle beraber bu tepeliğin şiddetinin azaldığı ve 24 saat öğütme/karıştırma süresinde ise tamamen ortadan kalktığı görülmektedir. Bunun yanı sıra, öğütme/karıştırma süresinin artmasına bağlı olarak; kaba boyut uç kısmında yer alan maksimum tepenin ince boyut uç kısmında yer alan maksimum tepeye doğru yani; kaba ve ince uçlardaki maksimum tepelerin birbirine yaklaştığı da gözlenmiştir. Bunun sonucu olarak, kaba boyutlu taneler ile ince boyutlu tanecikler arasındaki tane boyut oranı giderek azalmaktadır. İdeal tanecik paketlenmesi için ince boyutlu ve kaba boyutlu taneler arasındaki oranın 1/10 değerinde olması tavsiye edilir. 24 saatlik öğütme/karıştırma işlemi sonucunda, kaba ve ince boyutlu taneler arasında nispeten uygun bir oran elde edilmiştir. İnce boyutlu bölümü oluşturan taneler ortalama 0,8 μm 'da öbikleşirken kaba boyutlu bölümü oluşturan taneler de 5 μm civarında öbikleşmiştir.



Şekil 4.9: Kontrollü öğütme/karıştırma işlem süresinin MBC2 kodlu bünyenin tane boyut dağılımları üzerindeki etkisi.

MBC2 kodlu bünyeden hazırlanıp 3, 6, 9, 12 ve 24 saat gibi farklı sürelerde öğütülüp/karıştırılan ve buna bağlı olarak farklı tane boyut dağılımlarına sahip bünyelerin yoğunluk kazanım davranışındaki olası değişiklikleri gözlemleyebilmek için her birinden 3'er adet pelet şekilli ve 10'ar adet dikdörtgen kesitli çubuk numune presleme yöntemi ile hazırlanmıştır. Sinterleme ısıl işlem şartları önceki aşamada uygulanan ile aynı tutularak numuneler, elektrikli fırında 1200, 1225 ve 1250°C sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterlenmişlerdir. Oda sıcaklığında ölçülen kütleli yoğunluk, su emme ve pişme çekmesi değerlerin ortalamaları alınarak, öğütme zamanının; yoğunluk kazanım davranışı üzerine etkisini kıyaslamalı sergiyecek nitelikteki grafikler, sinterleme sıcaklığına bağlı olarak çizdirildi. Bu grafikler Şekil 4.10.a-c'de görülebilmektedir. Bütün bünyelerden üretilen numuneler için kütleli yoğunluk ve pişme çekmesi değerleri; sinterleme sıcaklığındaki artışa bağlı olarak artmakta ve maksimum bir değere ulaştıktan sonra hafif düşme eğilimi göstermektedirler. Bu davranış; klasik bone china seramiğinin sergilediği yoğunluk kazanım davranışdır. Şekil 4.10.a ve 4.10.b incelendiğinde, öğütme/karıştırma süresinin artması ile birlikte kütleli yoğunluk ve pişme çekmesi değer düzeylerinin önemli miktarda arttığı ve bu değerlerin; öğütme/karıştırma süresinin 24 saat olarak

uygulanması durumunda maksimuma ulaştığı ve değerler arasındaki farklılığın oldukça belirgin hale geldiği görülebilmektedir.



Şekil 4.10: Farklı sürelerde öğütme/karıştırma uygulanan MBC2 bünyelerinin, a) Kütlesel yoğunluğu, b) Pişme çekmesi, c) Su emme davranışı.

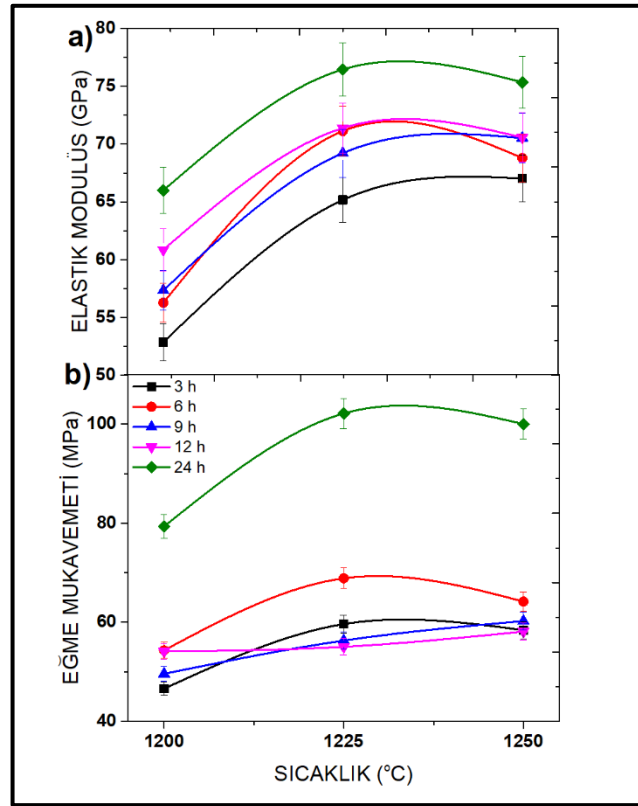
Şekil 4.10.c’de verilen eğriler, su emme değerlerinin; sinterleme sıcaklığının 1200°C’de 1225°C’ye artırılması ile birlikte dramatik bir tarzda hızla azaldığını ancak, bu sıcaklıkta sinterlenen numunelerden sadece 24 saat öğütme/karıştırma işlemi uygulanan bünyeden üretilen numunelerin neredeyse sıfır su emme değerini sağladığını göstermektedir. Sinterleme sıcaklığı 1250°C’ye artırıldığında; farklı sürelerde öğütme/karıştırma işlemi uygulanan tüm bünyelerden üretilen numunelerin neredeyse sıfır su emme değerini sağladığı görülebilmektedir.

Ayrıca, minimum su emme seviyesine ulaşılması için gereken sinterleme sıcaklığı, uzun öğütme/karıştırma süresindeki artışla birlikte azalmıştır. 3 saatten 24 saate kadar değişen farklı sürelerde öğütme/karıştırma işleminin uygulanmasının, sinterlenen numunelerin su emme değerleri üzerine etkisi; 1200°C’de sinterlenen numunelerin değerlerindeki değişimde açıkça görülebilmektedir. 3 saat öğütme/karıştırma işlemi uygulanan ve 1200°C’de sinterlenen numunelerin ortalama su emme değeri %30 civarında iken 24 saat öğütme/karıştırma işlemi uygulanan ve aynı sıcaklıkta sinterlenen numunelerin su emme değeri yaklaşık %5 civarına düşmüştür. Aradaki fark; öğütme/karıştırma işleminin etkisini ortaya koyar nitelikte çok belirgindir.

Bir seramik bünyesinin öğütme süresi artırılarak tane boyutu düşürüldüğünde veya iki tepeli bir boyut dağılımı oluşturacak şekilde taneler elde edildiğinde; şekillendirme sırasında homojen bir tanecik paketlenmesinin sağlanması ve dolayısıyla tanelerin birbirleri arasındaki temas sayısının arttırılmasının daha yüksek yoğunlaşmaya ulaşılmasında etkili olduğunu vurgulayan yayınlar literatürde mevcuttur. Bu yayınlardan birinde; küçülen tane boyutuyla birlikte, büyük boyutlu ve az miktarda olan geniş gözeneklerin yerini küçük ama sayıca daha fazla gözenek aldığını belirtilmiş ve mikroyapıdaki gözenek boyutunun numunelerin ham halde iken sahip olduğu tanecik paketlenmesiyle doğrudan alakalı olduğu rapor edilmiştir [Amoros et al., 2007].

Farklı sürelerde öğütülmüş ve buna bağlı olarak farklı tane boyut dağılımlarına sahip numunelerin mekanik özelliklerinde meydana gelen olası değişiklikler, bu bünyelerden üretilen çubuk şeklindeki numunelerin elastik modülüs ve üç nokta eğme mukavemeti değerlerinin ölçülmesi ile değerlendirilmiştir. Ölçülen değerlerin ortalamaları alınmış ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak grafikler çizdirilerek bir önceki çalışmadaki değerler ile kıyaslanması sağlanmıştır. Farklı sürelerde karıştırma/öğütme işlemine tabi tutulan bünyelerden üretilen ve 1200 ile 1250°C sıcaklık aralığında sinterlenen numunelerin elastik modülüs ve eğme mukavemet davranışı sırasıyla Şekil 4.11.a ve Şekil 4.11.b’de verilen grafiklerde görülebilmektedir. Grafikler; sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değerlendirilirse hem elastik modülüs hem de eğme mukavemet değerleri artan sinterleme sıcaklığıyla birlikte kademeli olarak artmıştır. Öğütme/karıştırma süresine bağlı değerlendirilirse, her iki grafikte de görüldüğü gibi öğütme/karıştırma süresinin 3 saatten 24 saate kadar

arttırılmasına bağlı olarak mekanik özelliklerde önemli oranda özellikle mukavemet değerlerinde bir kat kadar artış sağlanmıştır.



Şekil 4.11: Farklı sürelerde öğütme/karıştırma işlemi uygulanan MBC2 bünyelerinin, a) Elastik modülüs, b) Üç nokta eğme mukavemeti davranışı.

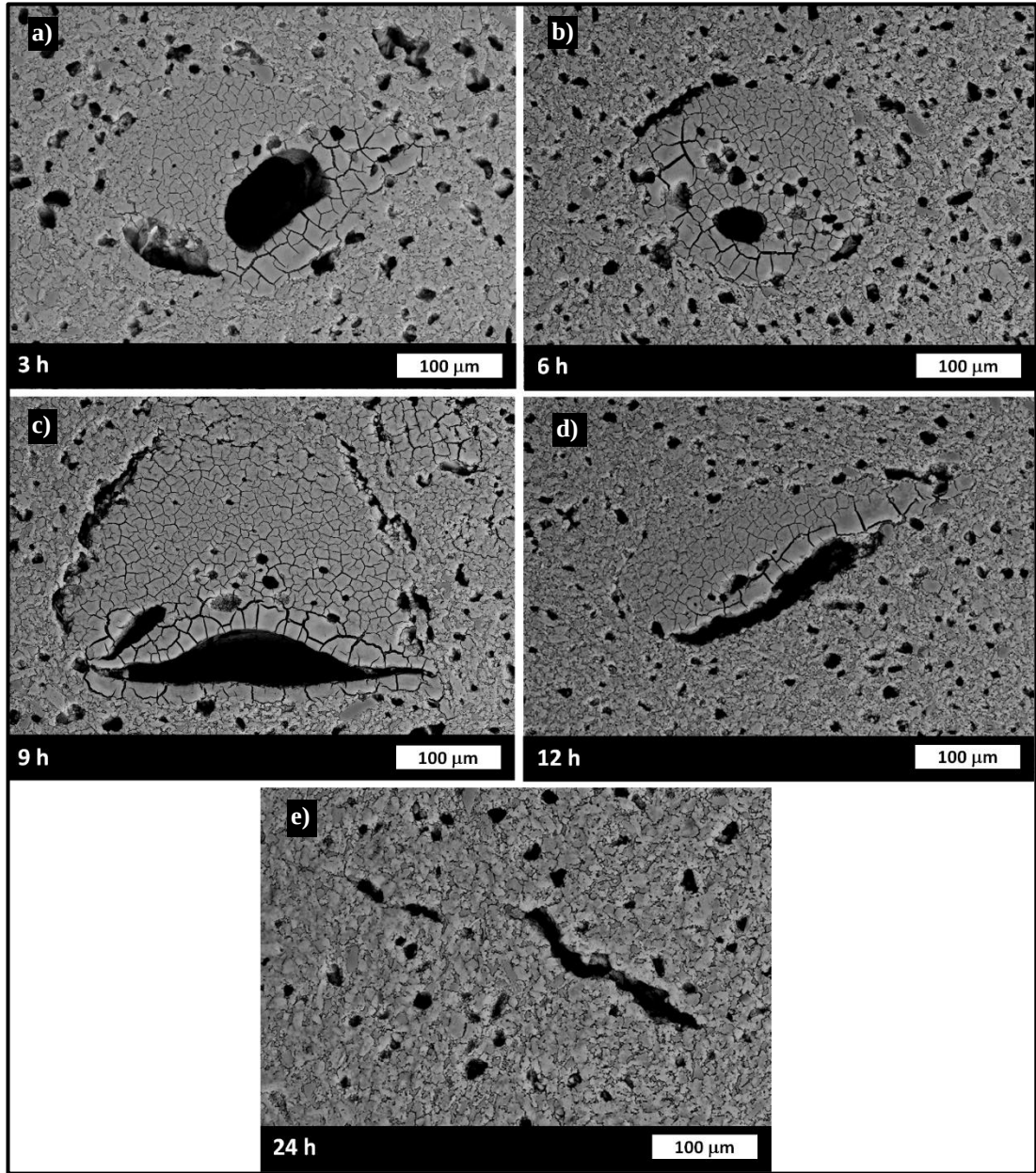
Örneğin; 3 saat öğütme/karıştırma işlemine tabi tutulmuş bünnyeden üretilen ve 1225°C'de sinterlen numunelerden sırasıyla 65 GPa elastik modülüs ve 60 MPa eğme mukavemet değeri elde edilirken, 24 saat öğütme/karıştırma işlemi gören bünnyeden üretilen ve yine 1225°C'de sinterlenen numunelerden yaklaşık 77 GPa elastik modülüs ve 100 MPa eğme mukavemet değeri elde edilmiştir. Öğütme/karıştırma süresinin 3 saatten 24 saate çıkarılmasıyla klasik bone china'nın sahip olduğu eğme mukavemet değerine ulaşılmıştır. Bu çalışmada dikkat çekici olan; nefelin siyenit kullanılarak yeniden formülize edilen ve kontrollü öğütmeyle elde edilen bone china bünyesinin ürettiği 100 MPa'lık eğme mukavemeti değeri, Bragança ve Bergmann'ın bone china bünyesini farklı bileşenler kullanarak formülize ettiği kendi çalışmalarında, 1240°C'de sinterlenen numuneler için ulaştıkları maksimum mukavemet değeri olarak rapor ettikleri 71 MPa'dan önemli oranda yüksek olmasıdır [Bragança and Bergmann, 2008]. Ayrıca, Ichiko Al₂O₃ ilavesi içermeyen bone china bünyesi üzerine

gerçekleştirdiği çalışmasında ürettiği numunelerden elde ettiği eğme mukavemet değerini yaklaşık 60 MPa olarak rapor etmiştir [Ichiko, 1979].

Bone china seramiği için en önemli üretim parametrelerinden birinin tane boyut dağılımının kontrolü olduğu bu çalışmada ortaya konulmuştur. Tane boyutunun seramik ürünlerin mikroyapısına ve dolayısıyla mekanik özellikleri üzerine etkisi literatürde yer alan önemli bir konudur. Örneğin, literatürde yer alan bir çalışmada, araştırmacılar elektrik porselen kompozisyonunu oluşturan bileşenlerden kuvars ve feldispatın daha ince boyuta öğütülmesiyle porselenin mukavemet değerinin, standart değer olan 60 MPa'dan 110 MPa'a yükseltildiğini rapor etmişlerdir. Mukavemet değerinde %80 civarındaki bu artışın, hammaddelerin daha ince tane boyuta öğütülmesiyle birlikte mikroyapıdaki gözenekliliğin azalmasının bir sonucu olduğunu ifade etmişlerdir [Andreeva and Ordan'yan, 2002].

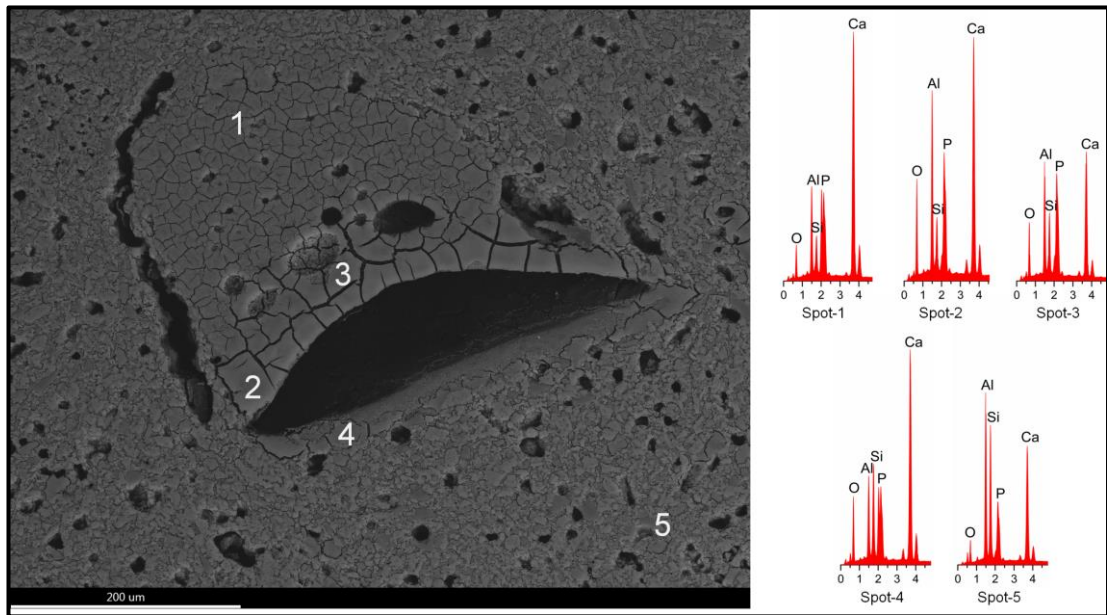
Kontrollü öğütme/karıştırma çalışması ile elde edilen deneysel sonuçlar ve literatürden edinilen bilgiler ışığında, eğme mukavemeti değerindeki neredeyse iki katına varan önemli miktardaki artışın mikroyapıdaki gözenekliliğin miktarı ve morfolojik değişimi ile ilişkisinin olup olmadığını anlamak adına detaylı bir mikroyapısal karakterizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Farklı sürelerde öğütme/karıştırma işlemi uygulanan bünyeden üretilerek 1225°C'de sinterlenen numunelerden elde edilen SEM görüntüleri, Şekil 4.12.a-e'de verilmiştir. Görüntülerin tümü, numunelerin dağlanmış bölgesinden aynı optik büyütmede (250X) ve BSE modunda alınmıştır. Görüntüler; genel anlamda farklı sürelerde öğütme/karıştırma işlemi sonrasında mikroyapıda yer alan gözeneklerin morfolojileri arasındaki farklılıkları gösterir niteliktedir. Bütün mikroyapılar temelde, çok sayıdaki küçük boyutlu gözenekler ile sayıları az fakat büyük boyutlu genişlemiş olan izole haldeki gözenekler içermektedirler. Öğütme/karıştırma süresindeki artışla birlikte büyük boyutlu gözeneklerin boyut ve şekli değişmekte ve gözenek morfolojisi açısından bazı farklılıklar gelişmektedir. Şekil 4.12.a-e'de görüldüğü üzere; görece kısa sürelerde öğütme/karıştırma işlemi uygulanan numunelerin mikroyapısındaki adeta yarı küresel şekle benzeyen büyük gözeneklerin şekli artan öğütme süresiyle birlikte daha düzlemsel bir hale dönüşmektedir. İlave olarak, örneğin; 3 ve 6 saat gibi daha kısa sürelerde öğütme/karıştırma işlemi uygulanmış bünyelerden üretilen numunelerdeki küçük boyutlu gözenekler (Şekil 4.12.a ve Şekil 4.12.b), genellikle birbirleriyle temas halindedir. Fakat öğütme/karıştırma süresi arttıkça bu küçük boyutlu gözeneklerin boyutları ve sayıları azalmakta ve bağımsız hale gelmektedirler. Ayrıca, 3, 6, 9 ve 12

saat öğütme/karıştırma işlemi uygulanmış numunelerin mikroyapılarında, gelişen genişlemiş büyük boyutlu gözeneklerin hemen etrafını çevreleyen alanın morfolojisi; yakın çevresinden daha uzakta olan alanların morfolojisinden farklı olduğu gözlemlenmiştir. Gözeneğin hemen etrafını çevreleyen alanın morfolojisi; çatlamış kuru toprağın sahip olduğu desene benzeyen bir görünümüne sahiptir.



Şekil 4.12: a-e) Farklı sürelerde öğütme/karıştırma işlemi uygulanan MBC2 bünyelerinden üretilen ve 1225°C’de sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri.

Ancak, bu desenli yapı; 24 saat süre ile öğütme/karıştırma işlemi uygulanmış bünyeden üretilen numunenin mikroyapısında tespit edilmemiştir. Bunun yanında, bu numunenin mikroyapısında; izole haldeki nispeten küçük boyutlu ve yuvarlak gözeneklerin olduğu ve bu gözeneklerin mikroyapıda homojen şekilde dağıldığı saptanmıştır. Ayrıca, 3h, 6h, 9h ve 12h numuneleri için büyük gözeneklerin etrafını çevreleyen ve yakın çevresinden uzak olan alanların morfolojisinin farklı olduğu görülmektedir. Gözeneği çevreleyen alanın morfolojisi çatlamış toprağa benzeyen bir görünümüne sahiptir. Ancak, 24 saat süre öğütülen/karıştırılan bünyeden üretilen numunenin mikroyapısında bu görünüme rastlanmamıştır. 24 saatlik öğütme/karıştırma sonucunda, mikroyapı içerisinde nispeten küçük boyutlu izole yuvarlak kapalı gözeneklerin olduğu ve bunların nispeten homojen bir şekilde dağıldığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda, önemli bir gözlem olarak; genişmiş büyük boyutlu gözeneklerin etrafını çevreleyen kristal yapının morfolojisinin, büyük gözeneklerin hemen yakın çevresinden görece daha uzakta olan kristal yapının morfolojisinden çok farklı olduğu ve öğütme/karıştırma süresi arttıkça bu morfolojik farkın ortadan kalktığı saptanmıştır. Genleşmiş büyük boyutlu gözeneklerin etrafını çevreleyen farklı morfolojiye sahip alanlar, SEM ve EDS analizleri ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. Büyük boyutlu gözeneklerin hemen yakın çevresinden ve görece daha uzakta olan konumlardan elde edilen EDS spektrumları Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13: Genleşmiş büyük boyutlu gözeneğin hemen yakın çevresinden ve gözeneğe görece uzak konumdaki alandan elde edilen EDS analizleri.

Farklı EDS spektrum noktalarından yapılan kimyasal analizden elde edilen kalsiyum, silisyum, alüminyum ve fosfat element içeriklerin ortalama değerleri Tablo 4.7’de listelenmiştir.

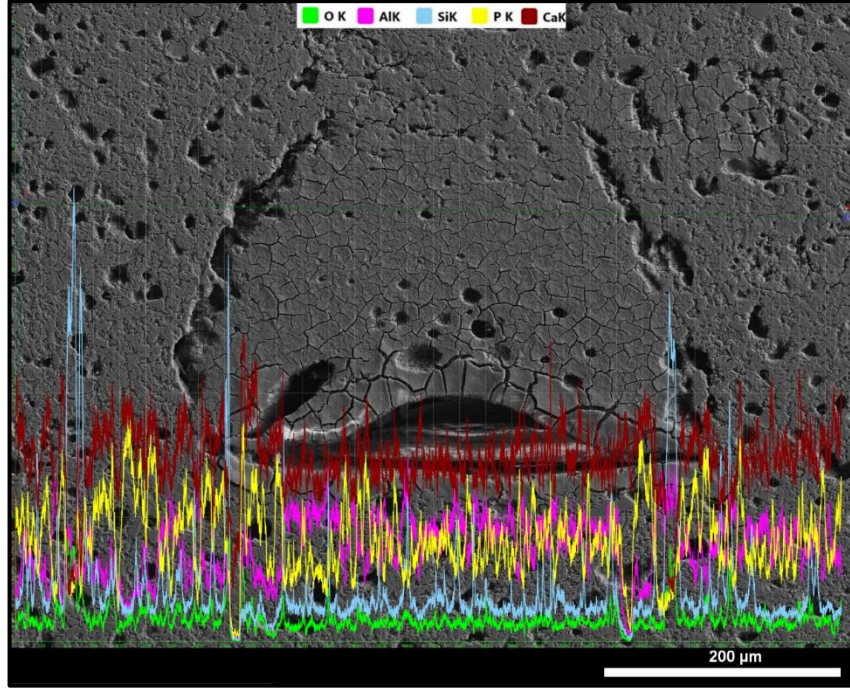
Tablo 4.7: Farklı noktalardan alınan EDS analizinden elde edilen kalsiyum, silisyum, alüminyum ve fosfat elementi içerikleri.

Elementler	Nokta 1 (% ağı)	Nokta 2 (% ağı)	Nokta 3 (% ağı)	Nokta 4 (% ağı)	Nokta 5 (% ağı)
Al	12,85	21,9	19,25	10,86	22,91
Si	6,51	9,49	14,18	12,82	24,73
Ca	45,77	38,16	30,78	36,5	24,44
P	16,1	6,7	9,49	13,59	5,57

Tablodan görülebileceği üzere; genişlemiş büyük boyutlu gözeneklerin hemen yakın çevresinde, kalsiyum miktarının, %30 ile %45 arasında değiştiği, silisyum miktarının ortalama %10 olduğu ve alüminyum miktarının %10 ila %20 arasında değişmektedir. Kimyasal analizde, kalsiyum ve silisyum miktarları arasındaki oran kalsiyumun lehine yüksektir. Ancak, diğer taraftan, genişlemiş büyük boyutlu gözeneklerin yakın çevresinden görece daha uzaktaki konumlardan elde edilen kimyasal analizde bu oran; silisyumun lehine değişmiştir. Bu sonuçlara bakılarak; Ca/Si oranındaki değişim, yeniden formülize edilen bone china bünyesinden üretilen numunelerin mikroyapısını, özellikle büyük gözeneklerin etrafını çevreleyen mikroyapının morfolojisini etkilemiştir, yorumu yapılmıştır. Bu gözleme benzer morfoloji; literatüre geçen Kamseu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen porselen granit (stoneware) bünyeleri için nefelin siyenit katı çözeltilerinin kullanıldığı çalışmalarında da gözlenmiştir. Onlar, kristalleşmenin gözenek boyutu dağılımının değişimi üzerine etkisi olduğunu ve gözeneklerin tane sınırlarına yayılımını önlediği için de kristalleşmenin kümülatif gözenek hacmine etkisi olduğunu ileri sürmüşlerdir [Kamseu et al., 2013]. Martz, Bowen ve Tuttle’un bildirimlerine göre, ortoklaz esaslı porselen kompozisyonların matrisinde CaO’ın varlığı; sıvı fazın viskozitesini artırma eğilimindedir [Martz, 1933], [Bowen and Tuttle, 1950]. Souza, Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ esaslı camın viskozitesindeki artışın kristalleşme olayının gelişmesi yönünde destekleme eğilimi sergilediğini ve bunun sonucu olarak da mikroyapıda toplam gözenek hacminin arttığı sonucuna varmıştır [Souza et al., 2004]. Iqbal ve arkadaşları

bone china'nın mikroyapısal evrimi üzerine çeşitli çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Bir çalışmada, Iqbal ve arkadaşları, bone china mikroyapısında gelişen camsı fazın; mikroyapının değişik bölgelerinde farklı kompozisyona sahip olduğunu ortaya koymuştur [Iqbal et al., 2000b]. Dolayısıyla, ulaşılan nihai camsı faz, termodinamik dengeye ulaşmadan da mikroyapı içinde etrafa yayılabilecektir. Başka bir çalışmada Iqbal ve arkadaşları, nefelin siyenit ve kuvars içeren bir bone china kompozisyonu modellemişler ve bu kompozisyondan üretilen numuneleri farklı sıcaklıklarda sinterlemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen verilerin ışığında, uzun süreli öğütme/karıştırma işleminin, mikroyapı ve faz gelişimi üzerinde kritik bir etkiye sahip olmasının beklenebileceğini ileri sürmüşlerdir ancak, bu ifadeyi desteklemek üzere deneysel bir çalışmadan elde edilmiş herhangi veri sunmamışlardır [Iqbal et al., 2000a]. Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların bu aşamasında; yeniden formülize edilen bone china bünyesinin sistematik şekilde farklı sürelerde öğütme/karıştırma işlemleri ile hazırlanmasından sonra elde edilen sinterlenmiş numunelerin mikroyapılarının detaylı incelenmesi ile Iqbal ve arkadaşlarının ileri sürdüğü fikri destekler şeklinde kontrollü öğütme/karıştırma işleminin bünyeyi oluşturan hammaddelerin homojen dağılım derecesini artırdığı dolayısıyla mikroyapı ve faz gelişimi üzerinde kritik bir etkiye sahip olduğunu destekleyen veriler elde edilmiştir. Detaylı mikroyapı incelemesi; özellikle CaO ve SiO₂ gibi bünye bileşenlerinin homojen dağılımlarının, genleşmiş büyük boyutlu gözenek oluşumunun ortadan kaldırılmasında kritik bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Buna bağlı olarak, mevcut çalışmada, sinterleme ısı işlemi sırasında kalsine kemik külünden parçalanma reaksiyonları sonucu açığa çıkan CaO'nin mikroyapıda heterojen dağılımı; sinterleme sıcaklığında gelişen camsı fazın kompozisyonunun ve buna bağlı olarak viskozitesinin değişimine neden olabilmekte dolayısıyla bu durum nefelin siyenit içeren yeniden formülize bone china bünyesinin kristalleşme kinetiğini değiştirebilmektedir. İlave olarak, nefelin siyenitin diğer kısmi sıvılaştırıcı davranış sergileyen minerallerden görece daha az miktarda silika içermesinden kaynaklanan camsı fazdaki düşük silika içerik nedeniyle camsı fazın viskozitesindeki artış daha şiddetli olabilmektedir [Salem et al., 2009], [Esposito et al., 2005]. Elde edilen bu sonuçlar; yeniden formülize edilen bone china bünyesi için camsı fazın davranışı değerlendirilirken CaO ve SiO₂ varlığı birlikte ele alınmasının gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Ca/Si oranı yüksekken mikroyapıdaki kristalleşme kinetiğinin etkilenmesi nedeniyle mikroyapıda gözlemlenen büyük gözeneklerin etrafındaki morfoloji

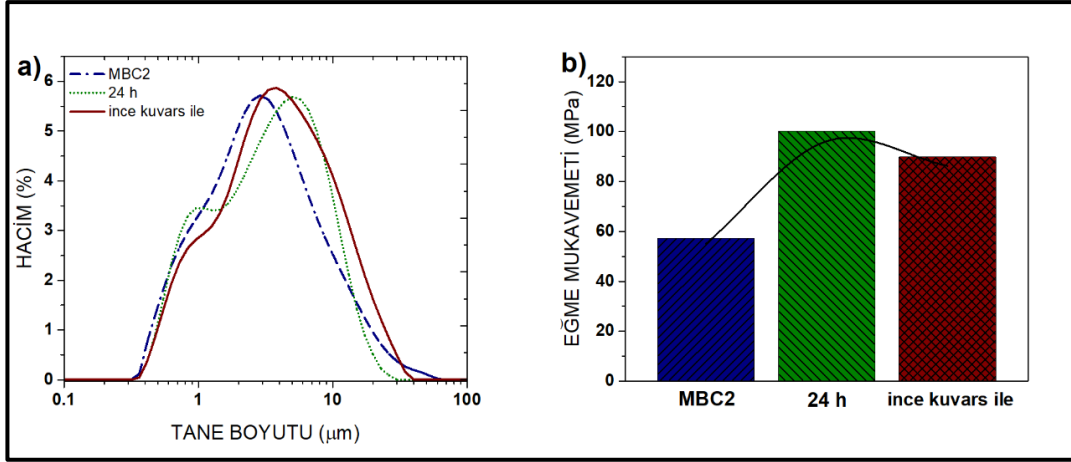
değişimini ortadan kaldırmak için nefelin siyenit kullanımından kaynaklanan silika eksikliğini gidermek için yeniden formülize edilen bone china bünyesine ekstra kuvars ilavesi yapılmıştır. Ancak, öğütme/karıştırma işleminin yetersiz olduğu durumlarda kuvars tanelerin boyutunun ve seramik bünyede düzensiz dağılımlarının mikroyapıda genleşmiş büyük boyutlu gözenek oluşumunu teşvik ettiği gözlenmiştir. Şekil 4.14'te, 9 saat öğütülmüş bünyeden üretilen ve 1225°C'de sinterlenmiş numunenin mikroyapısında genleşmiş büyük boyutlu gözenegin geliştiği bölgenin çevresindeki elementlerin değişimini gösterecek şekilde mikroyapı görüntüsünün bir ucundan diğer ucuna gözenegin merkez bölgesini de içerecek şekilde alınan çizgisel EDS analizi yer almaktadır. Bir önceki şekilde (Şekil 13) verilen noktasal EDS analizine ilaveten aynı bölgeden çizgisel EDS analizi yapılmasının amacı bölgeden alınan sinyaller ile gözenegin kendisi ve çevresi arasındaki elementel varyasyonlarını gösteren EDS hattını elde etmektir. Şekilden görülebileceği üzere, silisyum hariç, diğer tüm elementlerin çizgi boyunca değişimi, çok fazla farklılık sergilememektedir. Ancak, Si pikinin şiddeti gözenegin iç bölgesine göre çevresel alanda daha yüksektir. Bu durum, kuvars tanelerinin dağılımının mikroyapı boyunca homojen olmadığını ve ilave olarak mikroyapıda morfolojik olarak farklılıklara neden olabileceği şeklinde değerlendirilebilir. Kuşkusuz, kuvarsın çözünme hızı boyutuna bağlıdır ve kuvarsın boyutu ne kadar büyükse çözünme hızı da bir o kadar daha yavaştır [Carty and Pinto, 2002], [Bragança et al., 2006]. Dolayısıyla, kontrollü öğütme/karıştırma işlemi ile iki tepeli tane boyut dağılımının elde edilmesi ve ince boyutlu kuvars tanelerinin kullanılmasıyla, CaO varlığının sinterleme sırasında oluşan camsı fazın viskozitesi üzerine olumsuz etkisi ve buna bağlı olarak mikroyapıdaki kristal morfoloji farklılıkları ortadan kaldırılabilir. Sonuç olarak, gözeneklerdeki gazlar gözenegi genişleterip büyümesine neden olmadan çözünerek gözenegi terkederler.



Şekil 4.14: Genişlemiş büyük boyutlu gözenegin bir ucundan diğer tarafı boyuna element değişimini sergileyen çizgisel EDX analizi.

Elde edilen sonuçlar ışığında, kontrollü öğütme/karıştırma işleminin, yani; tane boyutu dağılımının, eğme mukavemet davranışı üzerine etkisini teyit etmek için MBC2 kodlu yeniden formülize edilmiş bünye; önceki bünyelerde kullanılan kuvarsın yerine bir ön öğütme işleminden geçirilerek, d₁₀: 0,862 µm, d₅₀: 1,792 µm ve d₉₀: 3,151 µm ortalama tane boyut değerlerine sahip olacak şekilde ince taneli kuvarsın ve diğer bünye bileşenlerinin kullanılmasıyla bir kez daha hazırlanmıştır ve bünye ilave 9 saatlik bir öğütme/karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme/karıştırma işlemi sonrasında elde edilen tane boyut dağılım eğrisi (grafik üzerinde “ince kuvars ile ifadesi” ile etiketli); daha önce kontrolsüz şekilde öğütülen (MBC2 koduyla etiketli) ve 24 saat süre (24h koduyla etiketli) kontrollü öğütme/karıştırma işlemine tabi tutularak hazırlanan bünyelerden elde edilen tane boyut dağılım eğrileri ile birlikte karşılaştırmalı olarak grafik haline getirilmiş ve Şekil 4.15.a’da verilmiştir. Grafikte görüleceği üzere; “ince kuvars ile” kodlu eğri, diğer iki bünyeden elde edilen tane boyut dağılım eğrileri arasında kalacak şekilde, iki tepecikli tane boyut dağılımına sahiptir. Eğri; iki maksimum tepeliğine sahiptir. Ancak, kaba ve ince tane boyutları temsil eden tepe noktaları arasındaki mesafe, 24 saat kontrollü olarak öğütme/karıştırma işlemi uygulanan yeniden formülize edilmiş bünyenin tane boyut

dağılımında tespit edilen tepe noktaları arasındaki mesafeye göre birbirine daha yakındır.



Şekil 4.15: Farklı öğütme/karıştırma koşullarının a) Tane boyut dağılımı ve b) MBC2 bünyelerinin eğme mukavemet davranışı üzerine etkisi.

Tane boyut dağılımının eğme mukavemeti üzerine etkisini daha net bir şekilde ortaya koyabilmek için farklı şartlarda hazırlanan yeniden formülize edilmiş bünyelerden elde edilen tane boyut dağılım grafikleri ve bu bünyelerden üretilen ve 1225°C’de sinterlenen numunelerin eğme mukavemet davranışını karşılaştırmalı olarak sergileyen grafikler Şekil 4.15.a ve Şekil 4.15.b’de birlikte verilmiştir. Eğme mukavemet davranışlarını temsil eden eğriler karşılaştırıldığında; ulaşılan en yüksek mukavemet değerinin, kaba ve ince tanelerin arasındaki oranın nispeten daha yüksek olduğu iki tepeli tane boyut dağılımına sahip 24 saat süreyle öğütme/karıştırma işlemi uygulanmış bünyeden (grafik üzerinde 24 saat olarak etikenlenmiştir) elde edildiği görülmektedir. Bünye bileşenlerinin kaba ve ince taneleri arasında düşük oranlı tane boyut dağılımı sağlayan öğütme/karıştırma işlemi; mukavemet değerleri üzerinde düşürücü yönde doğrudan bir etkiye sahiptir.

Farklı şartlarda hazırlanan yeniden formülize edilmiş bünyelerden elde edilen eğme mukavemeti değerleri incelendiğinde; kontrolsüz şekilde öğütülerek yaklaşık tek tepeli tane boyut dağılımına sahip bünyeden üretilen numunelerin ortalama eğme mukavemeti 57 MPa civarında iken ön öğütme işlemi ile tane boyutu düşürülmüş ince kuvarsın ilavesiyle hazırlanan ve ek olarak 9 saat süre ile öğütülen bünyeden üretilen numunelerin ortalama eğme mukavemet değeri 90 MPa değerine ulaşmıştır. 24 saat süreyle kontrollü öğütme/karıştırma işlemi uygulanmış ve çift tepecikli tane boyut

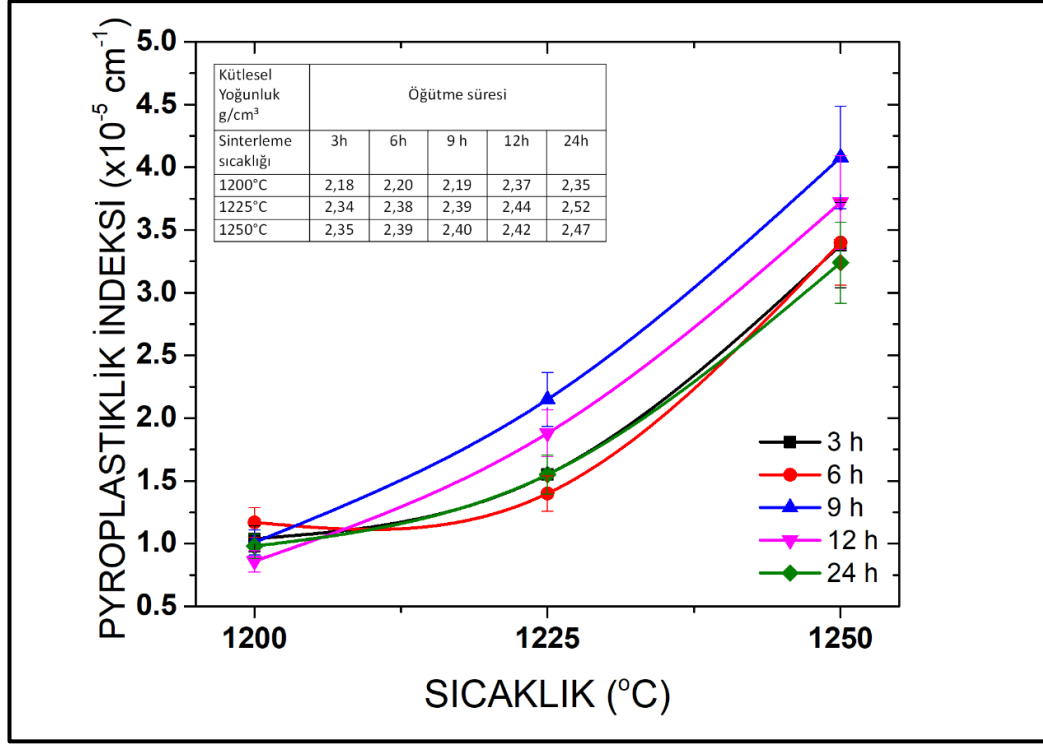
dağılımı elde edilmiş bünyeden üretilen numunelerin ortalama eğme mukavemet değeri de 102 MPa'dır. Elde edilen veriler; kontrollü şartlarda gerçekleştirilen öğütme/karıştırma işleminin bone china bünyesinin tane boyut dağılımı ve dolayısıyla mekanik davranışı üzerine etkisini net olarak ortaya koymaktadır. Tablo 4.8 bu çalışmanın özeti niteliğindeki verileri tek bir liste halinde özetlemektedir.

Tablo 4.8: Farklı şartlarda hazırlanan bone china bünyelerinden elde edilen ve mekanik davranışlarını temsil eden verilerin karşılaştırılması.

	Klasik Bone China	MBC2	9h	24h
Kütlesel yoğunluk (g/cm³)	2,5	2,54	2,44	2,52
Su emme (%)	<0,5	0,31	0,03	0,05
Elastik modülüs (GPa)	70	77,48	72,62	76,45
Eğme mukavemeti (MPa)	100	57,33	89,86	102,13

4.4.4. Kontrollü Öğütme/Karıştırma işleminin MBC2 Kodlu Bünyenin Pyroplastik Deformasyonu Üzerine Etkisi

Pyroplastik deformasyona etki eden parametreler önceki bölümlerde detaylıca açıklanmış ve tane boyutunun pyroplastik deformasyona olan etkisi belirtilmişti. Bu bölümde nefelin siyenit içeren bünyeler üzerinden sinterlenen numunelerin yoğunluk kazanım davranışlarının iyileştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen kontrollü öğütme/karıştırma işleminin ayrıca pyroplastik deformasyon üzerine etkisi de o amaçla hazırlanan numuneler üzerinden çalışılmış ve elde edilen deformasyon davranışları doğrultusunda değerlendirilmiştir. Şekil 4.16'da verilen grafikte; farklı öğütme/karıştırma sürelerinde hazırlanan numunelerin sergilediği deformasyon miktarları üzerinden hesaplanan pyroplastisite indeks değerlerinin sinterleme sıcaklığına göre değişimi görülmektedir.

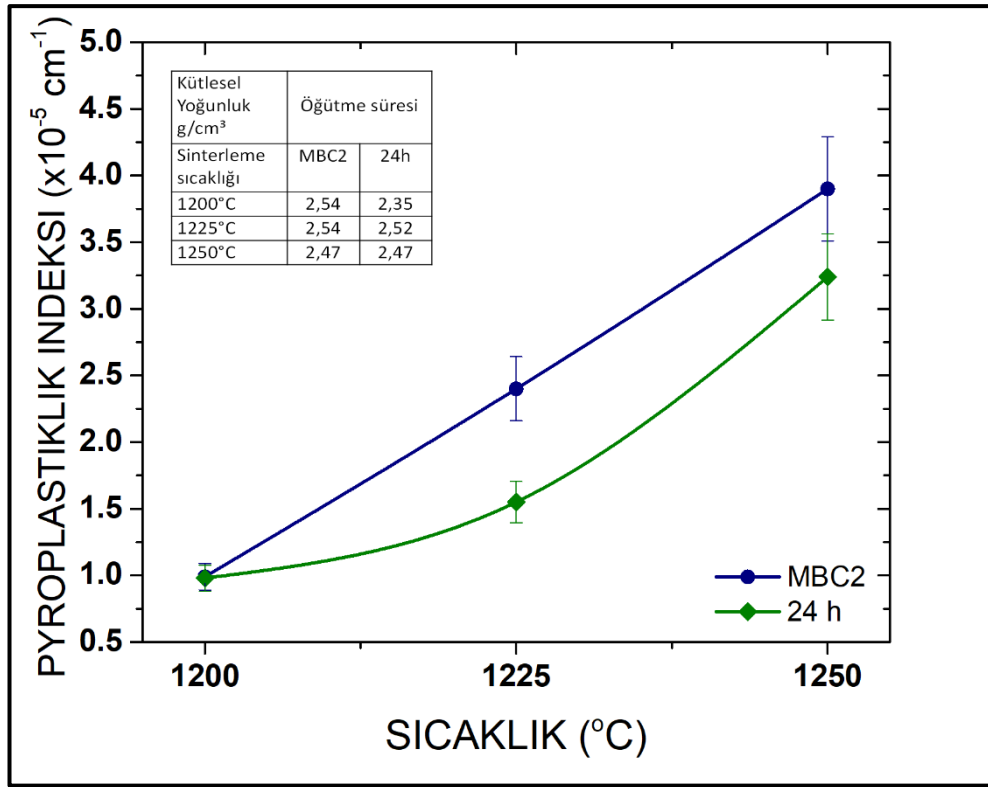


Şekil 4.16: Farklı öğütme/karıştırma sürelerinin pyroplastik deformasyon davranışı üzerindeki etkisi.

Şekil 4.16'daki grafik incelendiğinde; tüm öğütme süreleri için artan sinterleme sıcaklığıyla beraber pyroplastiklik indeksi değerlerinin arttığı görülmektedir. 3 h ve 6 h öğütme/karıştırma işlemi uygulanan bünyelerden üretilen numunelerin birbirine benzer şekilde nispeten az miktarda deformasyon sergilemiş ve artan öğütme süresiyle birlikte 9 h işlem gören bünyenin numunesi ise maksimum deformasyon göstermiştir. Bu noktadan sonra, devam eden öğütme/karıştırma sürecini takiben deformasyon eğilimi azalan yönde olmuştur. 12 saat öğütme/karıştırma süresi sonucu üretilen numunenin sergilediği deformasyonun görece azaldığı ve 24 saat öğütme/karıştırma sonucunda üretilen numunenin ise maksimum sinterleme sıcaklığında minimum deformasyon sergilediği görülmektedir. Ayrıca, 24 h öğütme/karıştırma işlemi gören bünyenin numunesi; diğer bünyelerden üretilen numunelerle karşılaştırıldığında her sinterleme sıcaklığı için en yüksek kütleli yoğunluk değerine sahiptir. Pyroplastik indeks değerleri karşılaştırılırken numunelerin sahip oldukları yoğunluk değerleri de göz önünde bulundurulmalıdır. 3 h ve 6 h öğütme/karıştırma işlemi gören bünyelerin numuneleri her ne kadar düşük deformasyon sergileseler de söz konusu sinterleme sıcaklıkları için ulaştıkları kütleli yoğunluk değerleri numunelerin tipik bone china özelliği taşıması açısından yetersiz kalmışlardır. Pyroplastik deformasyon

değerlendirmesinde, deformasyon miktarının yanında bone china seramiğinin mekanik ve yarısaydamlık davranışını önemli oranda etkilemesinden dolayı üretilen numunenin kütsel yoğunluk değerinin geleneksel bünyenin sahip olduğı yoğunluk kazanım düzeylerinde olup olmadığı da dikkate alınmalıdır. Hem yüksek yoğunluk hem de düşük deformasyon sergileyen bone china ürünü üretmek esastır. Bu nedenle Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'deki grafiklere kütsel yoğunluk değerlerini içeren tablolar da eklenmiştir.

Öğütme/karıştırma işleminin kontrollü veya kontrolsüz olarak gerçekleştirilmesinin bu bünyelerden üretilen numunelerin pyroplastik deformasyon davranışı üzerine etkisi; MBC2 (kontrolsüz öğütme/karıştırma) ve 24 h (kontrollü öğütme/karıştırma) bünyelerinden üretilen numunelerinin deformasyon değerleri kıyaslanarak verilmiştir (Şekil 4.17). Şekil 4.17'deki grafik incelendiğinde her ikisi için de sinterleme sıcaklığının artmasıyla beraber pyroplastiklik indeksi değerlerinin yükseldiğı görölmektedir. Her ne kadar 1200°C'de birbirine eşdeğer miktarda deformasyona uğrasalar da bu sıcaklıkta 24 h (kontrollü öğütme/karıştırma) bünyesinden üretilen numunenin yoğunluk derecesi görece daha düşük kalmıştır. Sinterleme sıcaklığının 1225°C'ye yükseltilmesi durumunda ise MBC2 (kontrolsüz öğütme/karıştırma) numunesinin 24 h (kontrollü öğütme/karıştırma) numunesine göre neredeyse iki katı deformasyon artışı göstermiştir. Bu durumda yoğunluk kazanım değerleri de birbirine çok yakındır. Bu gözlem sinterleme sıcaklık aralığı kontrolünün MBC2 bünyesi için çok daha kritik olduğunu düşündürmektedir. Sinterleme sıcaklığının 1250°C'ye yani; maksimum sinterleme sıcaklığına çıkarılması ile deformasyon değerlerinin birbirine nispeten yaklaşarak görece daha da arttığı fakat en düşük deformasyon değerinin 24 h bünyesinden üretilen numuneye ait olduğı açıkça görölebilmektedir.



Şekil 4.17: Öğütme/karıştırmanın kontrolsüz (MBC2)-kontrollü (24 h) oluşunun pyroplastik deformasyon davranışı üzerindeki etkisi.

Şekil 4.17'deki kontrolsüzce öğütülerek tek tepeli (unimodal) tane boyutuna sahip olacak şekilde üretilen MBC2 bünyesi ile kontrollü öğütülerek iki tepeli (bimodal) tane boyut dağılımına sahip olacak şekilde üretilen 24 h bünyesinden elde edilen numuneler kıyaslandığında MBC2 numunesi yüksek yoğunlukta olsa da daha yüksek pyroplastik deformasyon göstermektedir. Kontrollü öğütme/karıştırma işlemi ile elde edilen kontrollü tane boyut dağılımının pyroplastik deformasyonun azaltılması yönünde olumlu katkısı olmuştur. Karışımı homojenleştirmek için öğütme/karıştırma süresini arttırmanın gerekebileceği Şekil 4.16'daki grafikte ortaya konulsa da Şekil 4.17'deki grafikten bunun kontrollü olması gerektiği açıkça görülmektedir. Homojenleştirmenin yalnızca çok uzun süreler öğütmek anlamına gelmediği aynı zamanda tane boyut dağılımının da pyroplastik deformasyon üzerine etkisinin olduğu bu grafikten görülmektedir. Ancak, diğer taraftan her ne kadar kontrolsüz/öğütme karıştırma işlemi olarak değerlendirilse de ince tane boyut dağılımına sahip bünyenin (MBC2) de görece düşük sinterleme sıcaklıklarında görece yüksek yoğunluk ve düşük pyroplastik deformasyon değerlerine sahip numunelerin elde edilmesine katkısı da göz ardı edilmemelidir.

Öğütme veriminin artırılmasının hem karışımı homojenleştirmesi hem de tane boyut dağılımını düzenlenmesi yönünde etkileri vardır. Literatürdeki çalışmalarda, seramik bünyelerde sinterleme sırasında gelişen camsı fazın mikroyapıdaki homojenliğinin yüksek olmasının; pyroplastik deformasyonu azaltıcı yönde etkisinin olduğu rapor edilmiştir. Bunun da mümkün olduğunca karıştırma verimliliğinin artırılması ile elde edilebileceği bildirilmiştir [Rambaldi et al., 2007], [Buchtel et al., 2004]. 24 h bünyesinden elde edilen tane boyut dağılım grafiği (Şekil 4.9); diğer bünyelerden elde edilenlere göre daha ince ortalama tane boyutuna ve daha homojen dağılıma sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.16'daki grafiğe bakıldığında da 24 h bünyesinden üretilen numunenin en düşük pyroplastik deformasyonu sergileyerek karıştırma verimliliğinin yüksek olduğunu desteklemektedir. Karıştırma verimliliği arttığında camsı fazın karışım homojenliği de artmaktadır. Özellikle, camsı fazın daha aktif olduğu 1200°C üstü yüksek sinterleme sıcaklıklarında en düşük deformasyonu göstermekle birlikte yüksek yoğunluğa ulaşan 24 h numunesinden elde edilen sonuçlar literatürü destekler niteliktedir.

4.5. BÖLÜM HAKKINDAKİ GENEL SONUÇLAR

Bünyede yer alan Cornish kayacının yerine Nefelin siyenit ve kuvars kullanımı ile yeniden formülize edilen bone china bünyeler ticari bone china'nın sahip olduğu özelliklerin çoğunu sağlamaktadır. Yeniden formülize edilen bünyeden üretilen ve 1225°C'de sinterlenen numuneler; açık gözeneklerin tümünden yok edildiğini teyit edecek şekilde %0,05 su emme değerine sahip olarak maksimum yoğunluk kazanıma ulaşmıştır. Yeniden formülize edilen bünyeden üretilen numuneler aynı zamanda yüksek derecede beyazlık ve yarı saydamlığa sahiptir. Ancak, ölçülen eğme mukavemet değeri; klasik bone china bünyesi için literatürde yayınlanmış olan mukavemet değerinin yarısı kadardır. Klasik bone china bünyesinin yüksek mukavemet değeri; mikroyapısındaki yüksek kristalin içeriğine atfedilir. Fakat yüksek mukavemet ve mukavemet davranışındaki değişim, sadece bone china bünyesinin yüksek kristalin içeriği ile açıklanamaz. Genel olarak; seramiklerin mukavemeti hem kristal fazların hem de gözeneklerin tipi, miktarı, şekli, boyutu ve mikroyapıdaki dağılımları ile ilişkilendirilir [Harabi et al., 2017], [Ece and Nakagawa 2002], [Bragança and Bergmann, 2003]. Yeniden formülize edilen bünyelerden üretilen numunelerin ön

incelemesi; mikroyapılarındaki kristal fazların tipi, miktarı, şekli ve boyutunun klasik bone china bünyelerin mikroyapılarında mevcut olan fazların detaylarına çok benzer olduğunu göstermiştir [Iqbal et al., 2000a], [Iqbal et al., 2000b], [Iqbal and Lee, 2000]. Aynı zamanda, kütleli yoğunluk ve su emme değerleri de çok benzerdir. Fakat yeniden formüle edilen bünyelerden üretilen numunelerin SEM ile detaylı mikroyapı analizi; mikroyapıda büyük boyutlu genleşmiş gözenek oluşumlarını açığa çıkardı. Bu gözeneklerin; yeniden formüle edilen bünyelerde gözlemlenen mukavemet düşüşünün sebebi olarak düşünüldü. Çünkü mikroyapıdaki gözeneklerin varlığı; numunelerin yük taşıyabilen kesit alanını düşürür. Bu da; gerilim konsantrasyonu oluşturarak kırılmaya neden olacak gerekli eğilme gerilim düzeyini azaltır ve sonunda eğme mukavemet değerinde düşüşe neden olur [Callister, 2000].

5. SODYUM, POTASYUM FELDİSPAT VE BUNLARIN FARKLI ORANLARDA KARIŞIMLARI KULLANILARAK BONE CHİNA BÜNYESİNİN YENİDEN FORMÜLİZE EDİLMESİNİN PYROPLASTİK DEFORMASYON ÜZERİNE ETKİSİ

Bir önceki bölümde klasik bone china bünyesinde yer alan Cornish kayacı yerine nefelin siyenit minerali kullanılarak yeniden formüle edilen bone china bünyeleri üzerine gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen verilere yer verilmişti. Bu bölümde de çalışmanın devamı anlamında; Cornish kayacı ve nefelin siyenit minerallerin bileşimlerinde belirli oranlarda birlikte mevcut olan sodyum ve potasyum oksit gibi alkali içeriklerinin bireysel olarak miktarları ve görece birbirine oranları değiştirilerek bone china bünyelerinde bulunmalarının bone china'nın davranış özellikleri ve özellikle de pyroplastik deformasyon üzerine etkilerini gözlemlemek için çalışmalar gerçekleştirilmiştir ve elde edilen sonuçlar bu bölümde rapor edilmektedir.

Deneyisel çalışmalarda yeniden formüle edilen bone china bünyelerin hazırlanmasında sodyum ve potasyum oksit kaynağı olarak; seramik bünyesi üretiminde yaygın olarak kullanılan sodyum, potasyum feldispat hammaddeleri veya bunların belirli oranlardaki karışımları kullanılmıştır. Böylelikle bone china bünyesinde sinterlemeyle birlikte mikroyapıda gelişen camsı fazın viskozitesinin değişen alkali miktarı ve türüne bağlı olarak değişimini gözlemleyerek pyroplastik davranışın daha net anlaşılması hedeflenmiştir.

Tezin literatür taraması bölümünde de bahsedildiği gibi seramik bünyenin kimyasal kompozisyonunun yeniden düzenlenmesi ile deformasyon miktarını azaltmaya çalışan önemli sayıdaki çalışmaların sonuçları literatürde mevcuttur. Bu çalışmalardan bazılarında; porselen bünyelerinin oluşturulmasında nefelin siyenit [Aydın et al., 2018], vollastonit [Güngör, 2018], spodumen [Aydın and Kara, 2014], talk [Kamochi et al., 2016] vb. mineral ilaveleri yapılmış ve sinterleme esnasında mikroyapıda oluşan sıvı fazın miktarının, viskozitesinin ya da mikroyapı içerisinde oluşan kristal fazların dağılımının değişiklik gösterebileceği görülmüştür. Aydın tarafından gerçekleştirilen çalışmada; bünyedeki sodyum feldispatın bir kısmını nefelin siyenit ile değiştirerek sağlık gereci seramiği bünye kompozisyonları hazırlanmış ve sonuçta azalan viskozite değerlerinin pyroplastik deformasyon

eğiliminde bir artışa neden olduğu görülmüştür [Aydın et al., 2018]. Güngör ise CaO içeren camlı matriste gelişen kristal fazların oluşum ve miktarının yarı saydam porselen bünyesinin pyroplastik deformasyonu üzerine etkisini araştırmıştır. Bunun için albitin yerine kısmen vollastonit kullanılarak bünyeye CaO kazandırılmıştır. Sonuçta, mikroyapıdaki müllit kristallerinin miktarı azalmasına rağmen pyroplastik deformasyon eğiliminde azalma görülmüştür. Bu durumun, camlı fazdaki CaO içeriğinin, camlı fazın viskozitesini artırması sonucu gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır [Güngör, 2018]. Deng et al. kaolen kili, kalsine kaolen kili, andalusit ve uçucu kül gibi farklı mineraller ile yeniden formüle edilen porselen bünyenin pyroplastik deformasyonunu araştırmışlardır. Farklı minerallerden üretilen porselen bünyelerinde müllit kristalleri gibi katı fazların farklı morfolojilerde büyüdüğünü gözlemleyerek bu katı fazların aglomerasyonunun pyroplastik deformasyon üzerinde ters bir etkisi olduğunu ortaya koymuşlardır [Deng vd, 2015]. Buna benzer sonuçlar alınan çalışmaların ortaya koyduğu en kritik sonuç, camlı fazda gömülü katı partiküllerin homojen dağılımının sıvıyı daha viskoz hale getireceği ve pyroplastik deformasyonu kontrol etmek için bunun önemli olduğudur. Kamochi et al., alümina ile takviyelendirilmiş porselen bünyeye talk ilavesinin pyroplastik deformasyon davranışı üzerine etkisini incelemişlerdir. Talk katkılı bünyede, çözünen kuvars ile korundum ve talk kalıntıları etkileşimi nedeniyle oluşan kordierit fazının, camlı fazın hareketini önleyen ve buna karşılık olarak pyroplastik deformasyon eğiliminde azalma sağlayan bir dolgu maddesi görevi gördüğünü rapor etmişlerdir [Kamochi et al., 2016]. Aydın ve Kara, feldispat yerine ağırlıkça %1 ila %4 arası değişen oranlarda spodumenin yani; spodumen ile gelen LiO içeriğinin porselen seramik bünyeye ilavesinin pyroplastik deformasyonu üzerine etkisini incelemişlerdir [Aydın and Kara, 2014]. Ağırlıkça %2 spodumen eklenmesinin, hesaplanan pyroplastik indeks değerlerini $7,40 \times 10^{-5}$ 'ten $5,60 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ 'e düşürdüğünü kaydetmişlerdir. Spodumen ilavesinin, kuvarsın daha fazla çözünmesine yol açtığını ve bunun da camlı fazın viskozitesini arttırarak pyroplastik deformasyona direnç sağladığını bildirmişlerdir. Bileşimdeki sodyum ve potasyum feldispat oranının camlı fazın viskozitesi ve sinterlenen porselen bünyenin mikroyapısal gelişimi üzerinde önemli derecede etkisinin olduğunu ortaya koyan çeşitli çalışmalar vardır. Tuncel et al. sağlık gereçleri porseleni bünyelerinin bileşimlerindeki $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı ile kombinasyon halinde değişen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının pyroplastik deformasyona etkisini araştırmışlardır [Tuncel et al., 2011]. Çalışmaların sonunda sodyum ve potasyum feldispat oranlarının

camsı fazın viskozitesi ve sinterlenen porselen bünyenin mikroyapısal gelişimi üzerinde büyük bir etkisi olduğunu rapor etmişlerdir. Çalışmalarından elde ettikleri sonuçlar; farklı oranlardaki $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ birlikteliği ile viskozitede meydana gelen değişimin müllit oluşumunu etkilediğini ve özellikle $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3:5$ ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}:4$ oranı ile hazırlanan bünyede en yoğun müllit oluşumunun gözlemlendiğini ve buna bağlı olarak yüksek viskozite değeri ile birlikte pyroplastik deformasyonun önemli oranda azaldığını ortaya koymuştur. Bu sonuçlara ilave olarak, $\text{Na}_2/\text{K}_2\text{O}$ oranının, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranındaki değişimlere nazaran pyroplastik deformasyon üzerinde daha fazla etkiye sahip olduğu da rapor edilmiştir.

Bresciani ve Spinelli gerçekleştirdikleri çalışmalarında; porselen karo bünye kompozisyonu ile üretim süreç parametrelerinin pyroplastik deformasyonla ilişkilendirilmesini sağlayan faktörlerin porselen karoların boyutsal stabilitesinin ve düzlemselliğinin geliştirilmesi açısından incelemişlerdir. Çalışmalardan elde ettikleri sonuçlar ışığında; sinterlenmiş bünye mikroyapısındaki kuvars içeriğinin minimum düzeyde tutulması, flaks malzemesinde belirli bir sodyum/potasyum oranının sağlanması ve uygun pişirim çevriminin kullanılması gibi parametrelerin karoların boyut/kalınlık oranını etkileyen önemli faktörler olduğunu vurgulamışlardır [Bresciani and Spinelli, 2012]. Bernardin et al. çalışmalarında; porselen kompozisyonunu, pyroplastik deformasyona karşı direncini arttırmak için istatistiksel analiz ve karışım tasarım yaklaşımı metodunu kullanarak yeniden formüle etmişlerdir. Sonuçta, sodyum feldispattan albit fazının ve kilden de demir oksit oluşumlarının, pyroplastik deformasyon üzerinde baskılayıcı etkiye sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [Bernardin vd, 2006]. Dos Santos et al. ıslak ve kuru öğütme ile ayrı ayrı hazırlanan bünye karışımlarından elde ettikleri sonuçları karşılaştırarak, sürecin porselen karonun pyroplastik deformasyonu üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Öğütme sürecinin, pyroplastik deformasyon davranışı üzerinde önemli bir etkisi olan mikroyapısal homojenlik elde edilmesinde belirleyici bir rol oynadığını göstermişlerdir. Ayrıca, sıvı fazın özelliklerinin, deformasyon davranışında kritik bir rol oynadığı ve viskozitesi yüksek olan sıvı fazın deformasyon eğilimini azalttığı sonucuna varmışlardır. Bununla birlikte, süreç aşamasından bağımsız olarak, sıvı fazın hacmi ile pyroplastik deformasyon miktarı arasında bir ilişki kurulamamıştır [Santos et al., 2017]. Pyroplastik deformasyon olgusunu özellikle seramik karosunun şekillendirilmesi amaçlı kullanan Raimondo ve meslektaşları maksimum deformasyonun meydana geldiği ikinci bir sinterlemeyi içeren bir şekillendirme tekniği geliştirmek için çalışma

yapmışlardır. Bu teknikle üretilen ürünlerin teknolojik performanslarında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Pyroplastik davranışın, mikroyapısal ve kompozisyonel özelliklere karmaşık bir şekilde bağlı olduğunu iddia etmişlerdir [Raimondo, 2009]. Capoglu ürettiği yarı saydam beyaz seramik bünyenin mikroyapısında gelişen anortit ve müllit kristallerinin varlığıyla pyroplastik deformasyon arasında bir ilişki kurmuştur [Capoglu, 2011].

Yukarıda verilen çalışmaların sonucunda, pyroplastisitenin, sinterleme esnasında oluşan sıvı fazın cinsi, miktarı, viskozitesi ile mikroyapı içerisindeki dağılımı ve ilave olarak mikroyapıda gelişen kristal fazların özellikleriyle ve bu iki farklı fazların birbirleriyle etkileşimi ile alakalı olduğu tespit edilmiştir. Buradan hareketle, tez çalışmasının bu aşamasında; önce bireysel olarak daha sonrasında belirli orandaki karışımlarının kontrollü miktarlarda ilavesi ile sodyum ve potasyum feldispat mineralleri kullanılarak yeniden formülize edilen bone china bünyeleri hazırlanmıştır. Bünyelerden üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numuneler üzerinden teknik ve mekanik testler gerçekleştirilerek karakterize edilmişlerdir. Kimyasal analizi belli olan sodyum ve potasyum feldispatların bone china bünyesinde belirli miktarlarda kullanılması ile bunlardan gelecek alkali içeriğinin kontrol edilmesi mümkün olabilmış ve böylece feldispat miktarı yani; alkali içeriği ile pyroplastik deformasyon arasında bir ilişki kurulmaya çalışılmıştır.

Tez çalışmasının ilk aşamasında gerçekleştirilen nefelin siyenit mineralinin kullanımıyla klasik bone china üretiminde, Cornish kayacında olduğu gibi nefelin siyenit mineralin içeriğinde doğası gereği hem sodyum hem de potasyum feldispat belirli oranda mevcuttur. Bu durum, sodyum ve potasyum alkali içeriğinin bireysel veya birbirine olan oranlarının sıvı fazın viskozitesine ve dolayısıyla pyroplastik deformasyon üzerine olan etkilerinin anlaşılabilmesi için kontrollü ele alınarak detaylı araştırılmasına fazla katkı sağlamaması nedeniyle tez çalışmasına yukarıda açıklaması yapılan bu kısımda ilave edilmesi ihtiyacı doğmuştur.

5.1. NaF, KF ve NaF/KF Serisi Bünye Reçetelerinin Belirlenmesi

Bireysel olarak NaF ile KF kullanımı ve farklı oranlardaki NaF/KF karışımlarının kullanılmasıyla yeniden formülize edilen bone china bünyeleri bireysel olarak potasyum feldispat ve sodyum feldispat kullanımı ve her iki feldispatın değişen

oranlarda kullanımı şeklinde üç ana başlık altında toplanabilirler. Yeniden formüle edilen bünyelerin diğer bileşenleri doğal kalsine kemik külü yerine kullanılan sentetik kemik külü ve süper standart porselen kalitesindeki (SSP) kaolendir. Bütün bünyelerde sentetik kemik külünün miktarı sabit tutulurken kaolenin miktarı; bünnyeye ilave edilen NaF, KF ve karışımların miktarlarındaki değişime bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bireysel olarak NaF ve KF ilavelerinde; bünnyeye katılan miktarları %20'den başlamak üzere ve her bir bünnyede %5'er artış göstererek %35'e kadar varmıştır. Bu şekilde hazırlanan bünyeler ilave miktarlarını işaret edecek nitelikte KF ve NaF serileri için sırasıyla, KF-20, KF-25, KF-30, KF-35 ve NaF-20, NaF-25, NaF-30, NaF-35 olarak kodlanmıştır. Farklı oranlardaki NaF/KF karışımları ile oluşturulan bünyelerde; karışımın bünnyedeki toplam miktarı %35 olarak sabitlenmiş ve karışım oranları bu toplam miktar içinde 3/1, 2/1, 1/1, 1/3, 1/2 değerleri sağlayacak şekilde hazırlanan bünyeler Na/K:3/1, Na/K:2/1, Na/K:1/1, Na/K:1/3 ve Na/K:1/3 olarak kodlanmışlardır. Bireysel olarak NaF ile KF kullanımı ve farklı oranlardaki NaF/KF karışımlarının kullanılmasıyla yeniden formüle edilen bone china bünyelerinin reçeteleri Tablo 5.1'de listelenmiştir.

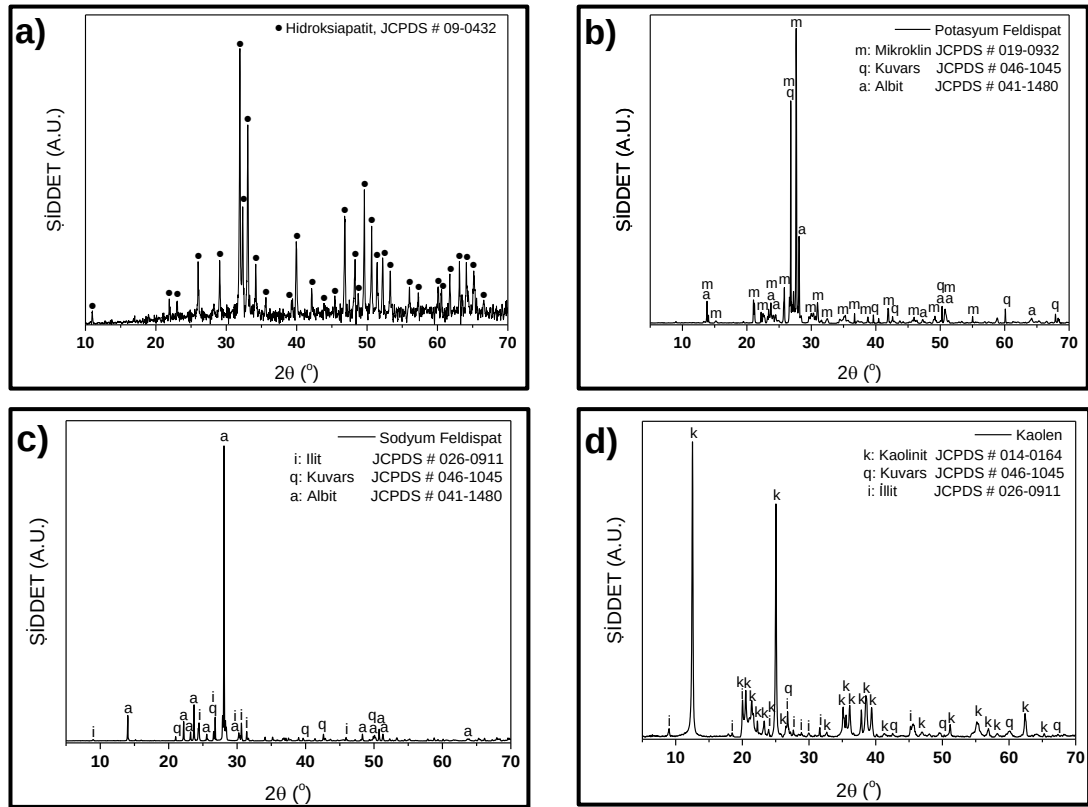
Tablo 5.1: Sodyum ve potasyum feldispat ve onların farklı oranlardaki karışımları kullanılarak hazırlanan bünnye kompozisyonları.

Kompozisyon kodu	Sentetik HA (% ağı.)	Na-Feldispat (% ağı.)	K-Feldispat (% ağı.)	SSP Kaolen (% ağı.)
NaF-20	50,00	20,00	--	30,00
NaF-25	50,00	25,00	--	25,00
NaF-30	50,00	30,00	--	20,00
NaF-35	50,00	35,00	--	15,00
KF-20	50,00	--	20,00	30,00
KF-25	50,00	--	25,00	25,00
KF-30	50,00	--	30,00	20,00
KF-35	50,00	--	35,00	15,00
NaF/KF:1/3	50,00	8,75	26,25	15,00
NaF/KF:1/2	50,00	11,67	23,33	15,00
NaF/KF:1/1	50,00	17,5	17,5	15,00
NaF/KF:2/1	50,00	23,33	11,67	15,00
NaF/KF:3/1	50,00	26,25	8,75	15,00

5.2. Bünye Hammaddelerinin Temini ve Karakterizasyonu

Deneylerin öncesinde bünyelerin hazırlanmasında kullanılacak hammaddelerin temini, hazırlanması ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. ESF 501 OGG kalite Na-feldispat ile ESF 504 EXT kalite K-feldispat mineralleri Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A. Ş.'den satın alınmıştır. Kalsine kemik külü yerine kullanılacak sentetik hidroksiapatit kimyasalı Kaleseramik, Çanakkale Kalebodur Seramik San. A.Ş. Arge merkezinden temin edilirken süper standart porselen (SSP) kalitesindeki kaolen Kütahya Porselen firmasından temin edilmiştir.

Temin edilen hammaddelerin içerdiği kristal fazların tespit edilmesi için hammaddeler, Rigaku D-max marka-2200 serisi cihaz kullanılarak, 2°/dk tarama hızında ve 0,1 tarama kademesinde 10-70° arasında x-ışını kırınım analizine tabi tutulmuş ve elde edilen kırınım indis desenleri Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1: Bünye bileşeni olarak kullanılan a) Sentetik kemik külü, b) K-feldispat, c) Na-feldispat ve d) SSP kaolen hammaddelerinden elde edilen kırınım indis desenleri ve çözümlenmeleri.

Kırınım indis deseninin çözümlenmesi ile sentetik hidroksiapatitin mikroyapısında tek fazın var olduğu ve bunun da hidroksiapatit kristal fazı olduğu teyit edilmiştir. (Şekil 5.1.a). Albit mineraline sahip olanlar sodyum feldispat olarak, ortoklaz veya mikroklin mineraline sahip olanlar ise potasyum feldispat olarak adlandırılmaktadır. Bunu destekler şekilde potasyum feldispat incelendiğinde mikroklin, kuvars ve albit fazlarını ihtiva ettiği görülmektedir (Şekil 5.1.b). Sodyum feldispatta ise albit, kuvars ve illit fazları mevcuttur (Şekil 5.1.c). SSP kaolen incelendiğinde içerdiği kil minerallerinin kaolinit ve illit olduğu görülmektedir. Kuvars fazının izine de rastlanmıştır (Şekil 5.1.d).

X-ışını kırınımı metoduyla içerdikleri kristal fazları belirlenen hammaddelerin kimyasal analizleri x-ışınları floresans spektroskopisi ile (XRF) gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.2’de listelenmiştir.

Tablo 5.2: Hammaddelerin XRF kimyasal analiz sonuçları (% ağırlıkça).

Kimyasal komp. ve hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	L.O.I
Sodyum feldispat	68,44	18,69	11,10	0,24	0,92	0,30	-	0,05	0,02	0,24
Potasyum feldispat	69,13	16,60	1,85	11,20	0,31	0,06	-	0,06	0,22	0,39
SSP kaolen	47,78	36,69	0,09	1,33	0,13	0,40	-	0,41	0,17	12,76
Sentetik kemik külü	0,12	0,11	0,05	0,01	55,90	0,28	39,80	-	0,06	3,64

Tablo 5.3: Hammaddelerin tane boyut dağılımlarından elde edilen d(10), d(50) ve d(90) değerleri (µm).

Hammadde	d(10)	d(50)	d(90)
Sodyum feldispat	2,289	17,251	48,435
Potasyum feldispat	2,144	14,673	43,425
SSP kaolen	1,241	3,363	8,427
Sentetik kemik külü	1,915	6,778	21,798

Na-feldispat, K-feldispat ve bunların farklı oranlardaki karışımlarının kullanılmasıyla yeniden formülize edilecek bone china bünyelerini oluşturmak için deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere firmalardan temin edilen tüm hammaddelerin başlangıç tane boyut dağılımları Malvern Mastersizer marka lazer kırınımlı parçacık

boyut cihazı ile belirlenmiştir. Hammaddelere ait tane boyut dağılım verileri Tablo 5.3'te listelenmiştir.

5.3. NaF, KF ve NaF/KF Serisi Bünyelerin Hazırlanması

NaF, KF ve NaF/KF karışım serisi yeniden formülize edilen bone china bünyeleri 200'er gramlık karışımlar halinde hazırlanmışlardır. Hammaddeler, Tablo 5.1'de verilen reçetede ki ağırlıkça yüzde değerlerine uygun olarak 200 gram karışım hazırlamak üzere hesaplanmış ve tartım kağıtlarında tartılıp bir kenara alınmıştır. Değirmen kapları ve alümina bilyalar kullanılmadan önce temizlenmiş ve bilyalar 400 kadar gram tartılıp değirmen kabının içerisine yavaşça eklenmiştir. Ardından, hammadde kaybı olmamasına dikkat edilerek tartım kağıdı üzerindeki hammaddeler değirmen kabının içine boşaltılmıştır. Bir beher yardımıyla belirlenen 800 ml distile su, hammaddeleri tozutmamaya dikkat ederek değirmen kabına yavaşça eklenmiştir. Ardından kabın ağzı sızdırmaz şekilde sıkıca kapatılmış ve bilyalı değirmen düzeneğine yerleştirilerek 22 dev/dak. dönme hızında bir süre öğütülmüştür. Sonrasında deneysel çalışmalarda izlenen yöntem bölümünde anlatıldığı üzere sırasıyla kurutma, granülasyon, kuru presleme ile şekillendirme ve sinterleme işlemlerine tabi tutulmuştur. NaF, KF ve NaF/KF karışımları kullanılarak yeniden formülize edilen bünyelere sinterlenme öncesi ve sonrasında yapılan karakterizasyon çalışmalarında elde edilen bulgular bu bölümle ilgili sonuçlar ve tartışma başlığı altında paylaşılmıştır.

5.4. Bünyelerin Sinterleme Sırasındaki Viskozitesinin Hesaplanması

Yoğunluk kazanımına uğrayan seramik malzemelerin viskoziteleri, tipik olarak numune üzerine sürünme deformasyonuna ve/veya yoğunluk kazanımına neden olan basma veya çekme gerilmesi uygulanması ile ölçülür. Yıllar içerisinde seramik malzemeleri basma veya çekme gerilime maruz bırakacak test sisteminin nasıl olabileceği üzerine çeşitli fikirler öne sürülmüştür. Tek eksenli basma testlerinde, seramik malzemenin gerçek bir tek eksenli gerilim durumunu sürdürmesi zordur çünkü yükleme plakalarındaki sürtünme numunede kontrolsüzce harekete neden olmaktadır. Diğer tarafta, çekme sürünme testleri ise, seramik gibi gevrek kırılğan

Hesaplamalar yapılırken kayma stresinin ihmal edilebilir olduğu, sistemin tamamen elastik olduğu, malzemenin homojen ve izotropik olduğu kabul edilmiştir. Lineer elastik kirişler için değişmeyen homojen bir yük uygulanması durumunda oluşan genel eğilme denklemi Eşitlik 5.1’de verildiği gibi ifade edilebilir;

$$\frac{d^2s/dx^2}{[1+(ds/dx)^2]^{3/2}} = \frac{M}{EI} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte, M , eğilme momenti, I , atalet momenti, E , Young modülü, s , kirişin eğilmesi ve x , ise kirişin merkezi ile merkez ve destek arasındaki herhangi bir noktaya olan mesafesi demektir. Dikdörtgen kesitli bir kiriş için (Şekil 5.3) [Buchtel et al., 2004], kendi ağırlığı altında eğilme momenti ve atalet momenti denklemleri Eşitlik 5.2 ve Eşitlik 5.3’teki gibi ifade edilebilir.

$$M = \frac{\rho g b d}{8} (L^2 - 4x^2) \quad (5.2)$$

$$I = \left(\frac{1}{12}\right) b d^3 \quad (5.3)$$

Bu eşitliklerde;

g : yerçekimi ivmesi (cm/s^2),

ρ : numune yoğunluğu (g/cm^3),

d : çubuk numunenin kalınlığı (cm),

b : çubuk numunenin genişliği (cm),

L : açıklık uzunluğu (destekler arası mesafe)

Küçük eğilme değerlerinde örneğin, $\frac{ds}{dx} < 0,2$ için $(ds/dx)^2$ ifadesi ihmal edilebilir. Böylece Eşitlik 5.1 şöyle ifade edilebilir:

$$\frac{d^2s}{dx^2} = \frac{M}{EI} \quad (5.4)$$

Eşitlik 5.2 ve Eşitlik 5.3’ün Eşitlik 5.4’e yerleştirilmesiyle aşağıdaki Eşitlik 5.5 elde edilir;

$$\frac{d^2s}{dx^2} = \frac{3\rho g(L^2 - 4x^2)}{2Ed^2} \quad (5.5)$$

Eşitlik 5.5'in iki kez integralinin alınmasıyla aşağıdaki dördüncü dereceden bir fonksiyon elde edilebilir:

$$s = Ax^4 + Bx^2 + C \quad (5.6)$$

Bu eşitlikte

$$A = -\left(\frac{\rho g}{2Eb^2}\right)$$

$$B = \frac{3\rho gL^2}{4Eb^2}$$

$$C = -\left(\frac{5\rho gL^4}{32Ed^2}\right)$$

Çünkü $x = 0$ da $ds/dx = 0$ ve $s = 0$ da $x = \pm L/2$ dir. A, B ve C katsayıları en küçük kareler metodunun kullanılmasıyla eğrilik geometrisinden türetilebilir. Eğilme devam ettikçe, malzemenin deformasyonu ve yoğunluk kazanımı nedeniyle A, B ve C değerleri sürekli olarak değişir. Eğer eğilme dördüncü dereceden bir fonksiyona uyarsa $A = 16 C/5L^4$ veya $B = -24 C/5L^2$ ilişkisi var olur.

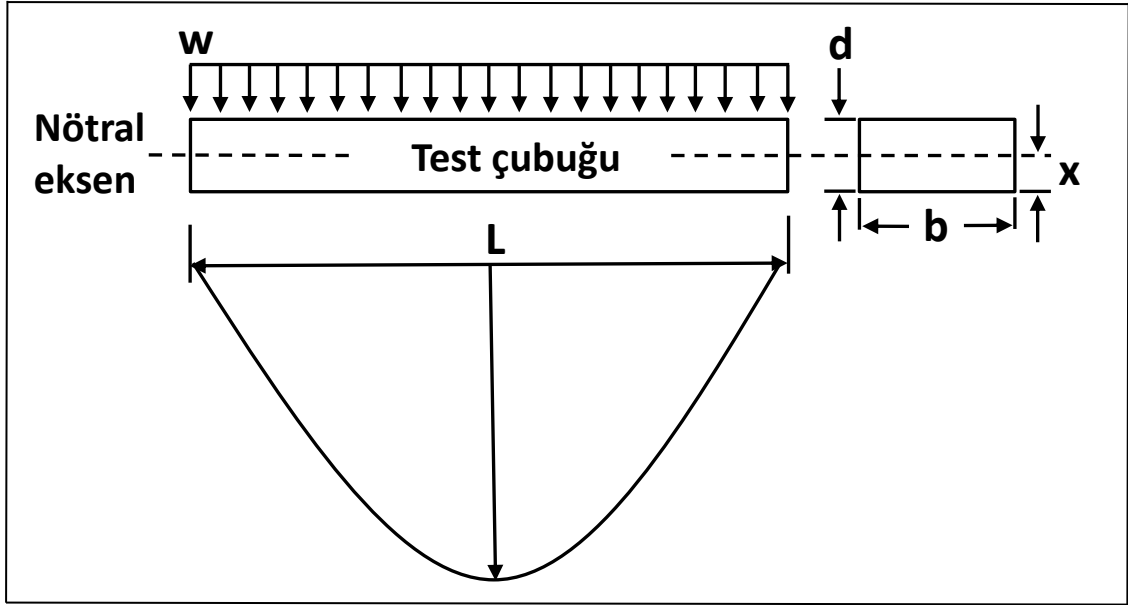
Maksimum eğilme, s_{max} kirişin merkezinde yani; $x=0$ için hesaplanacağından C'nin mutlak değerine karşılık gelen değeri verir. Denklemin çözümü sonucunda ise Eşitlik 5.7 elde edilir.

$$s_{max} = \frac{5\rho gL^4}{32Ed^2} \quad (5.7)$$

Sinterleme ile yoğunlaşan malzemelerde doğrusal elastik davranıştan ziyade doğrusal viskoz davranış söz konusudur. Aralarındaki benzerlik kullanılarak, Young modülü (E) yerine tek eksenli viskozite (η) ve eğilme (s) yerine eğilme hızı ($\dot{s}$) yazılabilir. Bu durumda denklem şu şekilde ifade edilir:

$$\eta = \frac{5\rho g L^4}{32\dot{s}d^2} \quad (5.8)$$

Eşitlikte; $\dot{s}$ ya da $s_{\max}$: maksimum eğilme (cm/s), d : çubuk numunenin kalınlığı (cm), L : destekler arası mesafe (cm), η : viskozite (GPa.s), ρ : yoğunluk (g/cm^3), g : yerçekimi ivmesi (cm/s^2).



Şekil 5.3: Test düzeneğinde dikdörtgensel çubuk numuneye etki eden momentin ve kendi ağırlığının uyguladığı birim yükün şematik gösterimi.

Seramik ürünlerin sinterlenmesi sırasında meydana gelen deformasyonun seramik malzemenin mikroyapısında gelişen fazların miktarına, boyutuna, şekline ve bu fazların mikroyapı içinde karşılıklı dağılımına ve aynı zamanda yüksek sıcaklıkta oluşan camsı fazın viskozitesine bağlı olduğu düşünülür. Sinterlemedeki viskozite değişimi, pyroplastik deformasyonun oluşumu ve derecesi üzerinde önemli ölçüde etkili olduğundan viskozite değerlerinin bilinmesi önemlidir. Bu tez çalışmasında, farklı sıcaklıklarda sinterlenen yeniden formülize bone china numuneleri için tek eksenli (uniaxial) viskozite değerleri, pyroplastik deformasyonun neden olduğu eğilmeyi hesaba katan matematiksel modelden türetilen Eşitlik 5.8 kullanılarak hesaplanmıştır [Lee et al., 2003], [Raimondo et al., 2009], [Tuncel and Özel, 2012]. Deneysel çalışmada kullanılan test düzeneği Şekil 5.2'deki gibidir. Hem viskozite hem de pyroplastik indeksin tespiti için kullanılan test düzeneği aynıdır. Sinterlenmiş numunelerin pyroplastiklik indeksinin belirlenmesinde kullanılan veriler, mutlak

viskozite değişikliklerinin hesaplanması için de kullanılmıştır, çünkü sıvı faz sinterlemedeki viskozite değişimi, pyroplastik deformasyonun oluşumu ve derecesi üzerinde önemli ölçüde etkilidir. [Lee et al., 2003].

5.5. Sonuçlar ve Tartışma

5.5.1. Na-Feldispat ve K-Feldispatın Bireysel ve Farklı Oranlarda NaF/KF Karışımı Kullanılarak Yeniden Formüle Edilen Bone China Bünyelerin Karakterizasyonu

Laboratuvar koşullarında hazırlanan KF-20, KF-25, KF-30, KF-35 ve NaF-20, NaF-25, NaF-30, NaF-35 ile NaF/KF:1/3, NaF/KF:1/2, NaF/KF:1/1, NaF/KF:2/1, NaF/KF:3/1 kodlu bünyelerin bone china seramik karakteristiğine sahip olup olmadıkları ile pyroplastik deformasyona karşı direnç davranışının belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarından elde edilen veriler bu bölümde detaylı olarak açıklanacaktır.

5.5.2. Yeniden Formüle Edilen Bünyelerin XRF Kimyasal Analizi

Bireysel olarak Na ile K-feldispat kullanımı ve farklı oranlardaki Na/K-feldispat karışımlarının kullanılmasıyla yeniden formüle edilen bone china bünyelerinin hazırlanmalarından sonra hedeflenen bünye kompozisyonu ile hazırlanan bünye kompozisyonları arasındaki olası kompozisyon farklılıklarını gözlemlemek için her bir bünyenin kimyasal analizi x-ışını floresans spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Her bir bünye için elde edilen kimyasal analiz sonuçları Tablo 5.4'te topluca listelenmiştir.

Tablo 5.4: Sodyum ve potasyum feldispat ve onların farklı oranlardaki karışımları kullanılarak yeniden formülize edilen bünyelerin XRF kimyasal analizleri (ağr. %).

Kimyasal analiz Bünye kodu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	L.O.I
KF-20	29,23	15,04	0,26	2,71	26,56	0,31	18,94	0,14	0,14	6,53
KF-25	30,32	14,03	0,37	3,28	26,55	0,31	18,81	0,12	0,17	5,88
KF-30	30,92	12,91	0,55	3,78	26,90	0,28	18,80	0,09	0,18	5,48
KF-35	32,64	12	0,63	4,26	26,55	0,25	18,82	0,08	0,03	4,59
NaF-20	29,19	15,46	1,99	0,49	26,85	0,31	18,89	0,12	0,14	6,49
NaF-25	30,17	14,78	2,55	0,43	26,74	0,29	18,86	0,11	0,14	5,86
NaF-30	31,34	13,91	3,11	0,38	26,67	0,28	18,76	0,08	0,17	5,19
NaF-35	32,64	13,01	3,70	0,31	26,84	0,27	18,92	0,06	0,23	3,97
NaF/KF:3/1	32,40	12,68	2,91	1,32	26,78	0,26	18,67	0,07	0,14	4,56
NaF/KF:2/1	32,35	12,73	2,64	1,64	26,57	0,28	18,79	0,07	0,22	4,66
NaF/KF:1/1	32,68	12,73	2,17	2,29	26,66	0,27	18,77	0,07	0,19	4,06
NaF/KF:1/2	32,46	12,40	1,46	2,94	26,64	0,26	18,77	0,07	0,19	4,51
NaF/KF:1/3	32,22	12,19	1,38	3,25	26,67	0,24	18,91	0,08	0,09	4,80

Tablodan görüleceği üzere bünyelerin kimyasal analizlerindeki CaO ve P₂O₅ miktarları; bunların kaynağı olan sentetik hidroksiapatitin tüm bünyelere ilave edilen miktarı sabit tutulduğundan çok fazla bir değişim göstermemektedir. Bünyelere bireysel olarak K-feldispat ve Na-feldispatın artan oranlarda ilavesine bağlı olarak kimyasal analizlerdeki Na₂O ve K₂O miktarlarındaki artış lineer karakterde iken K ve Na-feldispat ilavelerine karşın aynı oranda kaolen miktarının azalmasının kimyasal analizlerdeki SiO₂ ve Al₂O₃ miktarları üzerine etkisi de aşıkârdır. Her ikisinin de miktarı sistematik olarak azalmaktadır. Bir diğer bulgu ise bünyelere artan oranda K-feldispat ilavesi yapıldığında kimyasal analizlerde; K₂O miktarındaki artışın yanında Na₂O miktarında da paralel bir artış gözlenmesidir. Fakat benzer etki Na-feldispat ilavelerinde gözlenmemiştir. Bu gözlem deneysel çalışmalarda kullanılan K-feldispat mineralinin Na₂O içeriği açısından çok saf olmadığıdır. Bünye kompozisyon değişimlerine bağlı olarak istikrarlı sonuçlar veren kimyasal analiz verileri, bünyelerini oluşturan bileşenlerin homojen şekilde karıştırıldıklarına işaret eder.

5.5.3. Yeniden Formülize Bünyelerin Tane Boyut Dağılımı

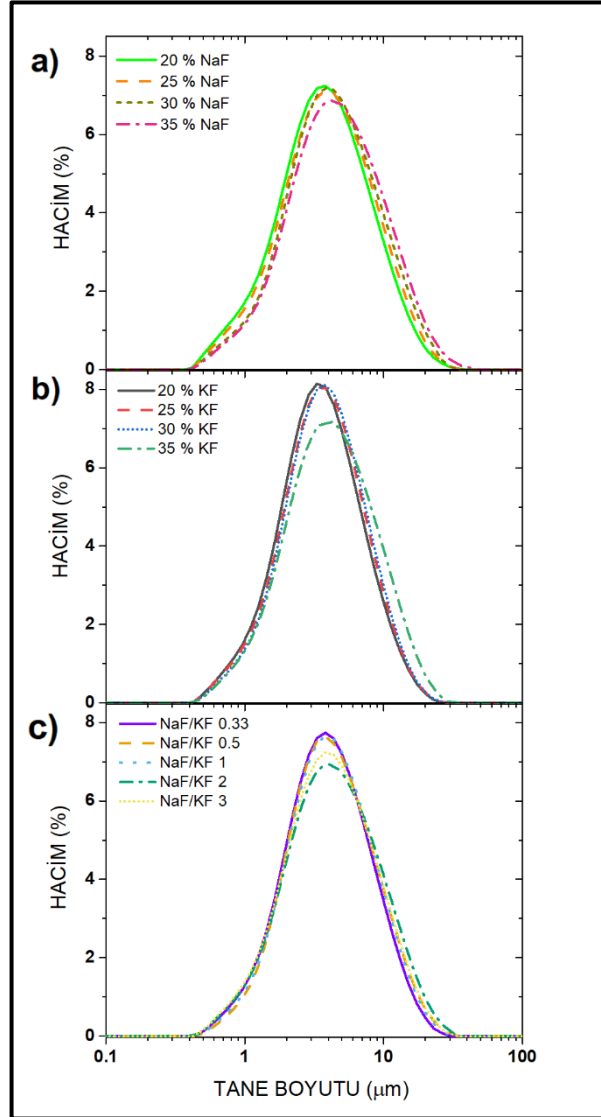
Sadece kompozisyon değişiminin pyroplastik deformasyon üzerine etkisini gözlemleyebilmek için diğer tüm proses parametrelerin değişkenliklerinin olabildiğince sabit kalmasının sağlanması planlandı. Tane boyut dağılımı; tane paketlenmesi yoğunluğunu ve buna bağlı olarak da yoğunluk kazanım sürecini etkilediğinden her bir bünynenin benzer tane boyut dağılımına sahip olması için yeniden formülize edilen bone china bünyeler üzerinden kontrollü öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Belirli bir tane boyut dağılımını elde etmek için yeniden formülize edilen tüm bünyeler belirlenmiş bir sürede öğütme işlemine tabi tutulduktan sonra tane boyut dağılım analizleri gerçekleştirilmiştir. Tane boyut dağılımlarından elde edilen $d(10)$, $d(50)$ ve $d(90)$ değerleri Tablo 5.5’de birarada listelenmişlerdir.

Tablo 5.5: Hazırlanan bünyelerin tane boyut dağılımlarından elde edilen $d(10)$, $d(50)$ ve $d(90)$ değerleri (μm).

Bünye kodu	d_{10}	d_{50}	d_{90}
KF-20	1,32	3,24	7,81
KF-25	1,36	3,39	8,07
KF-30	1,42	3,49	8,26
KF-35	1,45	3,82	9,93
NaF-20	1,25	3,47	9,12
NaF-25	1,32	3,68	9,75
NaF-30	1,46	3,91	10,49
NaF-35	1,52	4,19	11,46
NaF/KF:1/3	1,46	3,64	9,03
NaF/KF:1/2	1,56	3,8	9,75
NaF/KF:1/1	1,53	3,8	9,52
NaF/KF:2/1	1,46	3,94	10,67
NaF/KF:3/1	1,42	3,78	9,88

Elde edilen tane boyut dağılım eğrileri; üç ayrı grafikte, her birinin yeniden formülize edilen bünyelerde bireysel olarak farklı miktarlarda potasyum feldispat ve sodyum feldispat ile her iki feldispatın değişen oranlarda kullanımının tane boyut dağılımı üzerine etkisini sergileyecek şekilde birlikte çizdirilmiş ve grafikler Şekil 5.4'te bir arada verilmiştir.

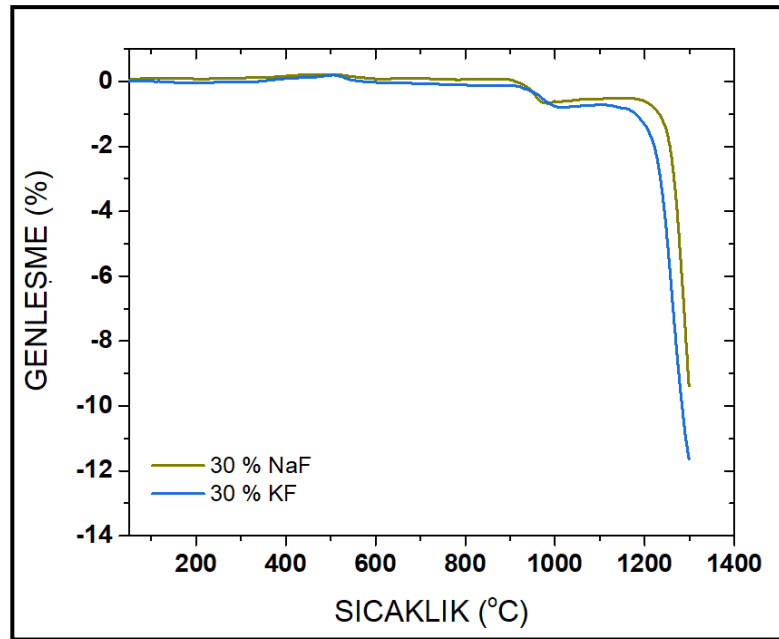


Şekil 5.4: Yeniden formülize edilmiş a) NaF serisi, b) KF serisi, c) NaF/KF serisi bünyelerin tane boyut dağılımları.

Şekil 5.4'te görüldüğü üzere öğütülmüş tüm bünyeler hedeflendiği üzere birbirine benzer tane boyut dağılım eğrisine sahiptir. Tane boyut dağılım eğrileri; yaklaşık 3,8 mikron ortalama tane boyutuna sahip tek tepeli (unimodal) dağılım sergilemektedirler.

5.5.4. Bünyelerin Optik Dilatometre ile Isıl Davranış Analizleri

Na-feldispat, K-feldispat ve bunların farklı oranlardaki karışımlarının kullanılmasıyla yeniden formülize edilen bone china bünyelerin yoğunluk kazanım davranışının gerçek numuneler üzerinden çalışılmasının öncesinde bir ön bilgiye sahip olmak için bütün bünyeler üzerinden dilatometrik analizler yürütülmüştür. Deneyler; numunelerin 10°C/dk. ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 1300°C'ye kadar ısıtılması ve bu sıcaklıkta beklemeksizin soğutma aşamasına geçilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bütün bünyelerin optik dilatometre deneylerinden elde edilen ve yoğunluk kazanım davranışı hakkında bilgi üretilebilecek sıcaklığa bağlı boyutsal değişim eğrileri genel anlamda birbirine benzer davranış sergilemişlerdir ve tipik bir örneği Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.5: Yeniden formülize edilen bünyelerin optik dilatometre deneylerinden elde edilen tipik bir sıcaklığa bağlı boyutsal değişim eğrisi.

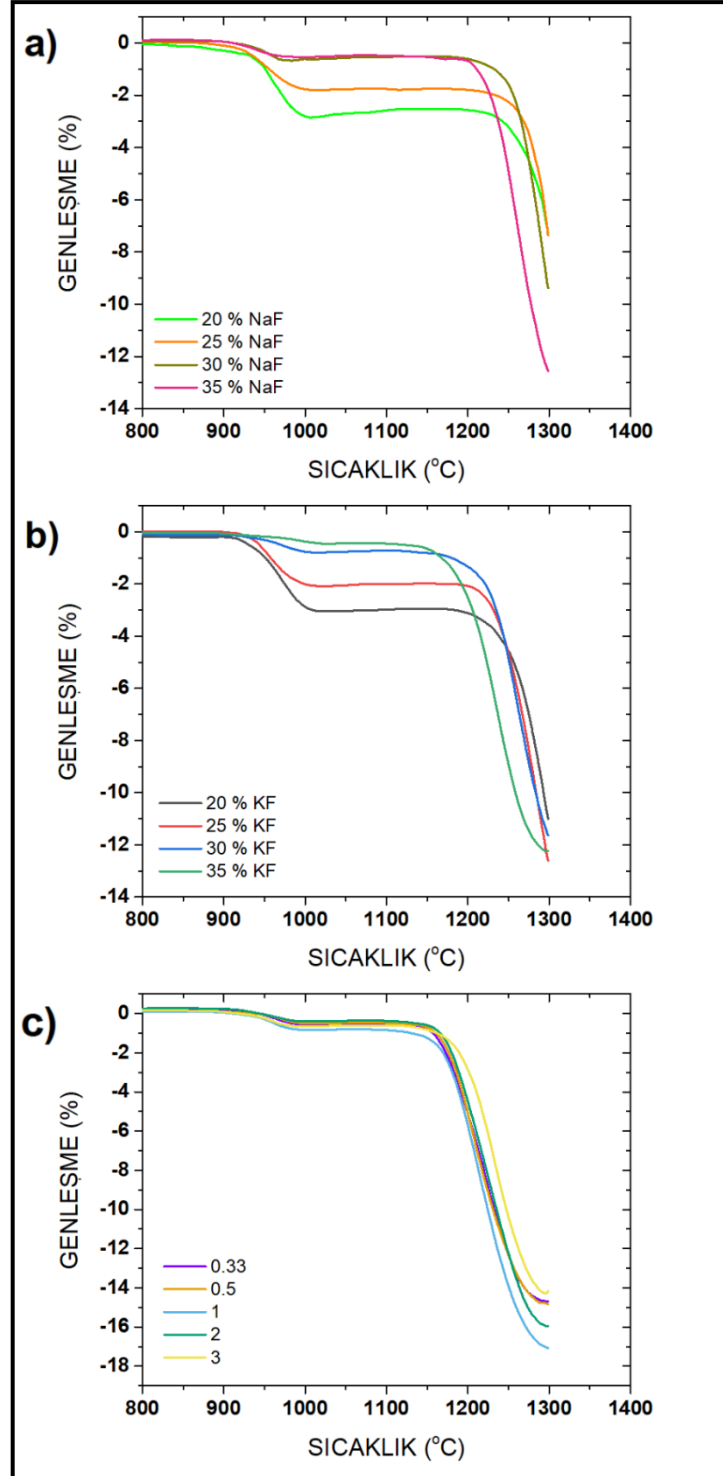
Ayrıca, deneylerden elde edilen eğriler; bünyeye değişen miktarlarda bireysel olarak ilave edilen Na-feldispat ve K-feldispat ile bunların farklı oranlardaki karışımların (NaF/KF) etkisini karşılaştırmalı olarak sergilemek üzere üç grup halinde Şekil 5.6.a-c'de ayrı ayrı verilmiştir. Şekil 5.6'da verilen grafiklerde, deney sırasında meydana gelen ve reaksiyonlardan kaynaklandığı düşünülen eğrinin şeklinde değişikliklere neden olabilen dönüşüm detaylarının daha rahat görülebilmesi için

grafikler, 800°C ile 1400°C arasını daha net gösterecek şekilde x-ekseninde yeniden ölçeklenmiştir. Grafikler incelendiğinde; sıcaklığın oda sıcaklığından itibaren yaklaşık 1300°C civarına kadar artmasına bağlı olarak belirli sıcaklık aralıklarına denk gelen ölçülebilir oranda boyut küçülmesine neden olan iki adet dönüşüm ile bu dönüşümler arasında kalan numune boyutunda herhangi bir değişimin gözlenmediği üç adet plato içerdiği rahatlıkla görülebilmektedir.

Sıcaklığın oda sıcaklığından itibaren arttırılmasına bağlı olarak, numunenin boyutlarında belirli bir değişim olmazken sıcaklık yaklaşık 550°C civarına ulaştığında numune boyutlarında %0,5 gibi az miktarda bir çekilme gözlenmiştir. Boyuttaki bu düşüş, büyük olasılıkla yapıda kristal bağlı suyun yapıyı terketmesi ile alakalıdır. Bünyelerin kimyasal analiz sonuçlarında; bünyeyi oluşturan bileşenlerin toplamda %6 civarında ateş kaybı sergilemesi de bu kristal bağlı suyun mevcudiyetine işaret etmektedir. Daha sonra sıcaklığın artmasına bağlı olarak numune boyutlarında belirgin bir değişim gözlenmezken sıcaklığın yaklaşık 900°C'ye ulaşması ile birlikte numune boyutlarında, bünye içeriğine bağlı olarak değişen miktarlarda, bir düşüş gözlenmiştir. Boyutlardaki bu düşüş, bir dönüşüm etkisi oluşturacak şekilde, sıcaklığın 1000°C'ye varmasına kadar devam etmiştir. Bu dönüşüm; bünyelerin temel bileşeni olan sentetik hidroksiapatitin, beta-trikalsiyum fosfat ve CaO kristal fazlarına parçalanması ve açığa çıkan CaO'nin mikroyapıda anortit kristal fazını oluşturmak üzere bünyelerin diğer bileşeni olan metakaolen ile reaksiyona girmesi nedeniyledir. Bu dönüşüm neticesinde açığa çıkan numune boyutlarındaki küçülme miktarı; Na ve K-feldispatların farklı oranlardaki karışımlarının ilave edildiği bünyelere (Şekil 5.6.c) nazaran bireysel olarak Na-feldispat ve K-feldispat içeren bünyelerde (Şekil 5.6.a ve Şekil 5.6.b) çok daha aşikârdır. Boyutlardaki bu çekilme miktarı; bünyeye ilave edilen K-feldispat veya Na-feldispat miktarı arttıkça kademeli olarak azalma gösterirken farklı oranlardaki Na ve K-feldispat karışımlarının ilave edilmesi durumunda karışım oranı ne olursa olsun boyutlardaki çekme miktarları birbirine çok yakın değerlerde olmuştur.

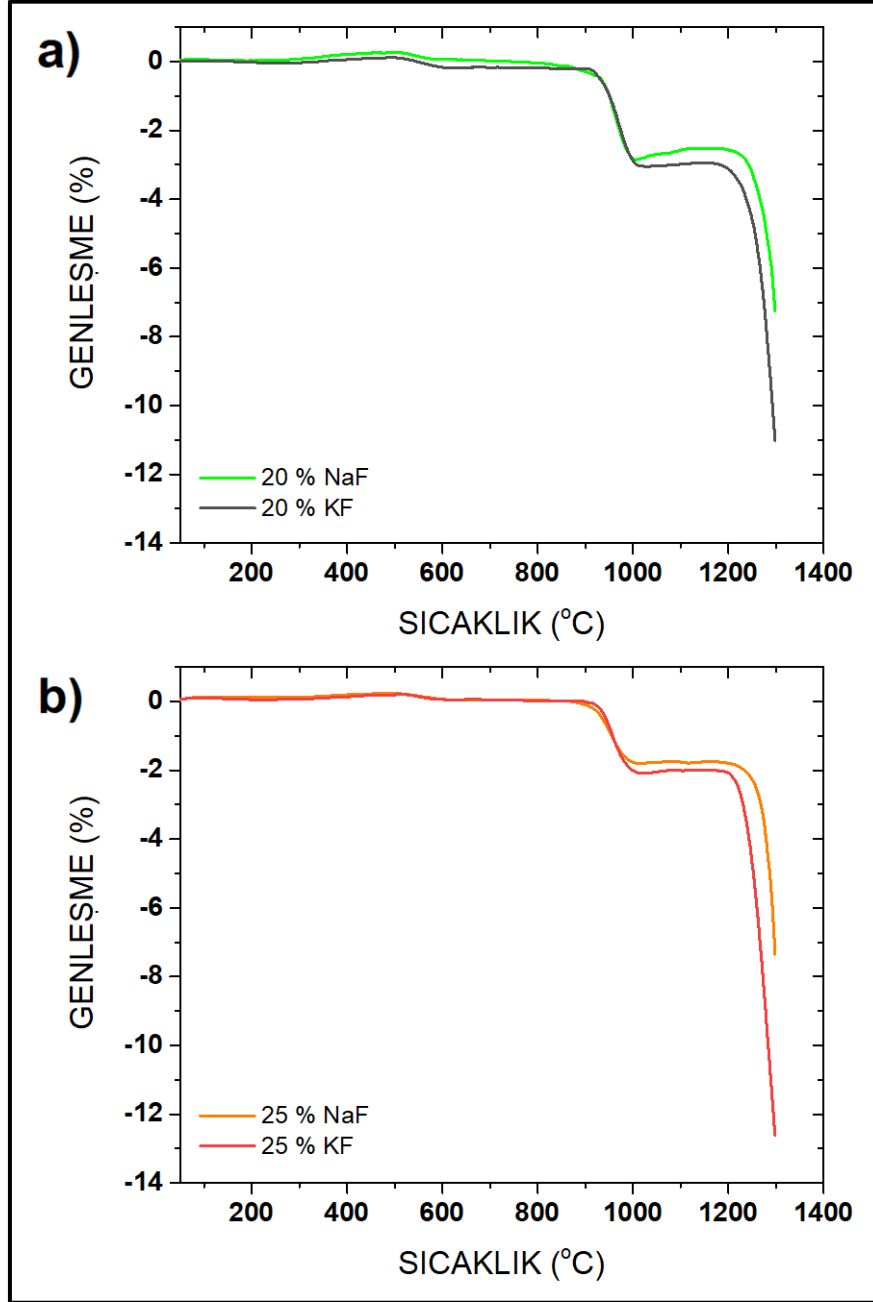
Sıcaklığın 1000°C'den 1200°C civarına kadar arttırılmasına devam edildiğinde numune boyutlarında önemli bir değişimin olmadığına işaret eden plato oluşumu gözlemlenmiş ve bu sıcaklıktan itibaren numune boyutlarında, yine bünye içeriğine bağlı olarak değişen miktarlarda, görece hızlı ve yüksek oranda küçülmeler meydana gelmiştir. Boyutlardaki bu düşüş, bir dönüşüm etkisi oluşturacak şekilde, sıcaklığın 1300°C'ye varmasına kadar devam etmiştir. Bu sıcaklıkta, test numunesinin viskozitesi kendi ağırlığı altında şekil bütünlüğünü koruyamayacak kadar düştüğünden

deney bu sıcaklıkta cihaz tarafından otomatik olarak durdurularak soğutma döngüsüne geçmiştir.

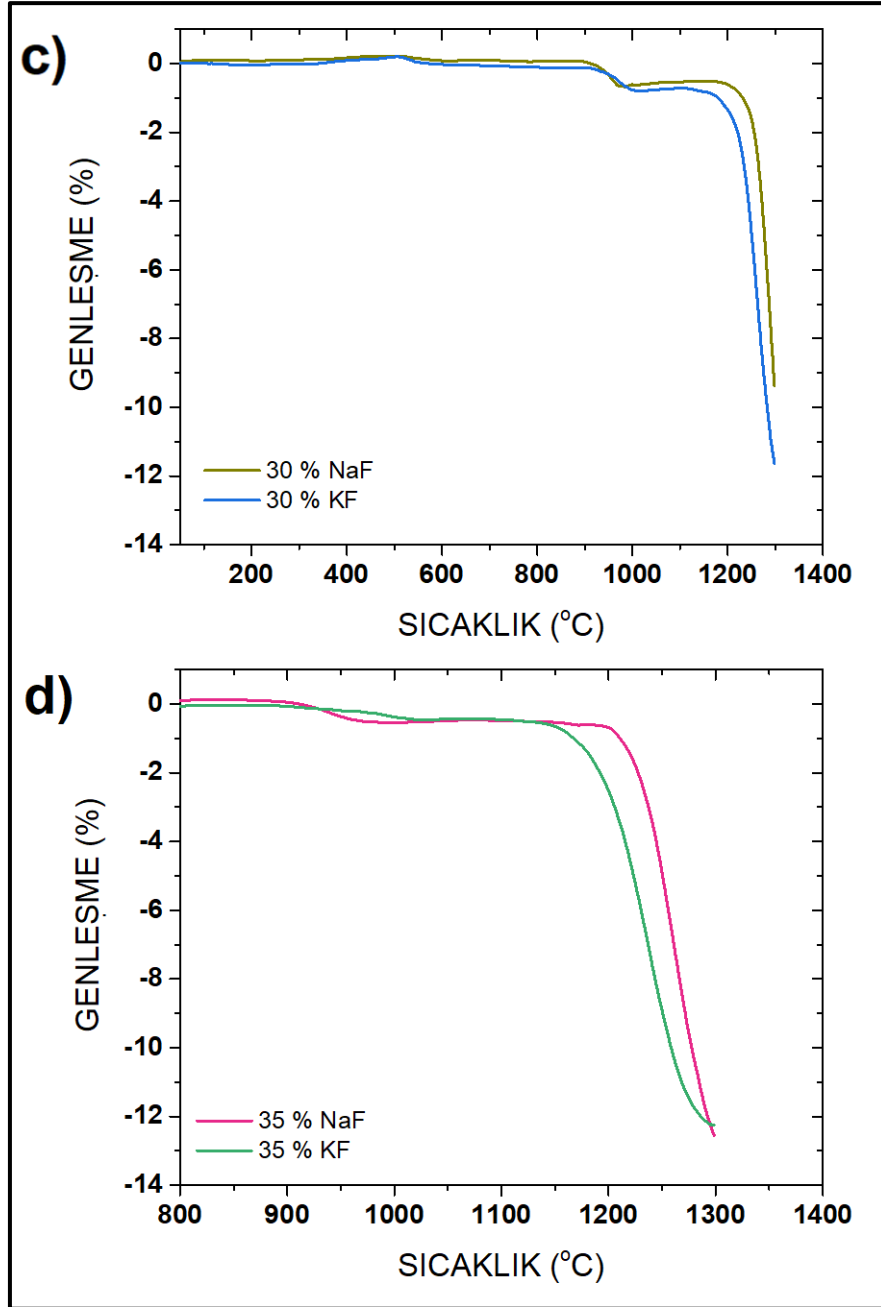


Şekil 5.6: Bireysel ilave edilen a) NaF ve b) KF ve c) Farklı oranlardaki NaF/KF karışımlarının kullanılmasıyla yeniden formülize edilmiş bünyelerin optik dilatometre deneylerinden elde edilen sıcaklığa bağlı boyutsal değişim eğrileri.

Numune boyutlarındaki çekilme miktarları Şekil 5.6.a-c’de görüleceği üzere bünyeye katılan feldispat tipine, miktarına ve feldispatların karışım oranlarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Şekil 5.7.a-d’de görülebileceği gibi farklı miktarlarda K-feldispat içeren bünyeler aynı durumdaki Na-feldispat içeren bünyelere göre daha fazla miktarda çekme sergilemişlerdir ve bünyedeki feldispat içeriğinin artması çekme miktarının daha da artmasına neden olmaktadır.



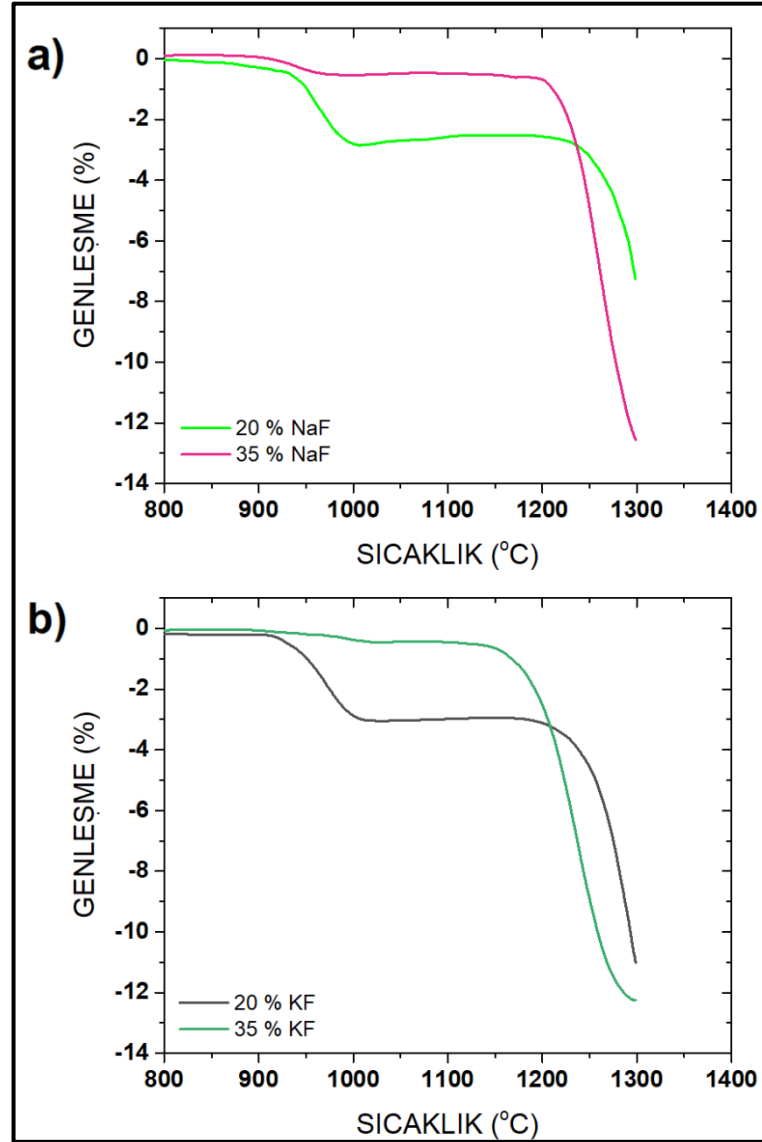
Şekil 5.7: a-d) Aynı miktarda Na ve K-feldispat içeren bünyelerin optik dilatometre deneyinden elde edilen sıcaklığa bağlı boyutsal değişim eğrilerin karşılaştırılması.



Şekil 5.7: Devam.

Ancak, feldispat içeriği %35 seviyesine ulaştığında feldispat türüne bağlı çekme miktarları arasındaki fark da ortadan kalkmaktadır. Diğer tarafta; türünden bağımsız olarak bünyedeki feldispat miktarları arttıkça maksimum çekme miktarına ulaşılan sıcaklık da görece düşük sıcaklığa doğru kayar. Bu durum, Şekil 5.8.a ve Şekil 5.8.b’de verilen %20 ve %35 Na veya K-feldispat içeren bünyelerin boyutsal değişim eğrilerinin özellikle maksimum çekme miktarlarının elde edildiği sıcaklıkların karşılaştırıldığı grafikte açıkça görülebilir. Viskoz sinterleme için Frenkel tarafından geliştirilen eşitliğe göre yeniden formülize edilen bone china bünyelerinin

sinterlenmeye başladığı sıcaklıklar; yoğunluk kazanımında temel ve etkin faktör olan sıvı fazın oluşmaya başladığı, yani; optik dilatometreden elde edilen boyutsal değişim eğrilerindeki ikinci dönüştürme aralığında açığa çıkan ikinci çekmenin meydana geldiği sıcaklıklar olarak değerlendirilmiştir. Bünyelerin ikinci kez önemli miktarda çekme gösterdiği yani; bünyelerin sinterlenmeye başladığı sıcaklıklar Tablo 5.6’da listelenmiştir.



Şekil 5.8: a) %20 ve %35 Na-feldispat, b) %20 ve %35 K-feldispat içeren bünyelerin sıcaklığa bağlı boyutsal değişim eğrilerin karşılaştırılması.

Tablo 5.6’dan görülebileceği üzere bünyelerin sinterlenmeye başladığı sıcaklıklar bünyelerin içerdiği feldispatların tipine miktarına ve karışım oranlarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Bünyeye katılan Na-feldispat miktarı %20

seviyesinden %30 seviyesine arttırıldığında sinterleme sıcaklıklarında az miktarda düşme gözlemlenirken miktarın %35'e çıkarılması ile birlikte sinterleme sıcaklığında önemli miktarda bir düşüş tespit edilmiştir.

Tablo 5.6: Optik dilatometre eğrilerinden tespit edilen bünyelerin sinterleme sıcaklıkları.

Bünye kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)
NaF-20	1247
NaF-25	1252
NaF-30	1244
NaF-35	1222
KF-20	1233
KF-25	1221
KF-30	1215
KF-35	1180
NaF/KF:1/3	1170
NaF/KF:1/2	1169
NaF/KF:1/1	1171
NaF/KF:2/1	1176
NaF/KF:3/1	1191

Benzer şekilde, bünyeye ilave edilen K-feldispat miktarı %20 seviyesinden %30 seviyesine arttırıldığında sinterleme sıcaklıklarında kademeli olarak düşme gözlemlenirken K-feldispat miktarının %35'e çıkarılması ile birlikte sinterleme sıcaklığında görece hızlı ve yüksek miktarda bir düşüş tespit edilmiştir. Bünyeye aynı miktarlarda ilave edilen Na-feldispat ve K-feldispatların sinterleme sıcaklığı üzerine etkisi karşılaştırıldığında K-feldispatın sinterleme sıcaklığının düşürülmesi yani; sıvı faz oluşturma kabiliyetinin çok daha üstün olduğu açıkça ifade edilebilir. Örneğin; %35 Na-feldispat içeren bünyenin sinterleme sıcaklığı 1222°C olarak tespit edilirken %35 K-feldispat içeren bünyenin sinterleme sıcaklığı 1180°C olarak belirlenmiştir. Bünyelere ilave edilen Na ve K-feldispat karışımlarının sinterleme sıcaklığı üzerine etkisi bunların bireysel olarak ilavelerine göre çok daha üstün olduğu örneğin; 1200°C ve üzeri olan sinterleme sıcaklıklarının 1170°C civarına düşürülmesinden açıkça anlaşılmaktadır. Ayrıca, feldispatların karışım oranının da sinterleme sıcaklıkları

üzerinde etkin olduğu gözlenmiştir. Karışım oranının; K-feldispattan aynı oranda Na-feldispat lehine arttırılmasıyla, 1170°C'ye kadar düşen sinterleme sıcaklığı tekrar artış göstermiş ve 1190°C seviyesine yükselmiştir.

Optik dilatometre çalışması sonuçlarından görüleceği üzere Na ve K-feldispatların kullanılmasıyla yeniden formülize edilen bone china bünyelerinin yoğunluk kazanımında K-feldispatın çok daha etkin bir sıvılaştırıcı ajan olduğu tespit edilmiştir.

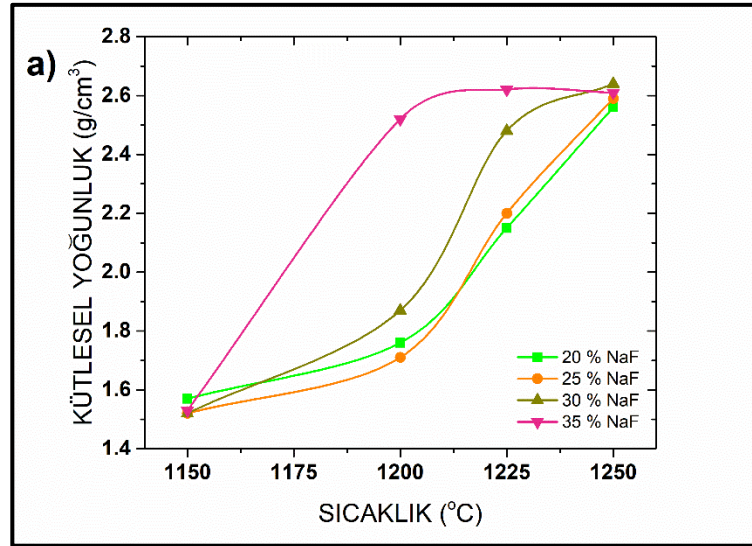
5.5.5. Bünyelerin Yoğunluk Kazanım Davranışı

Optik dilatometre çalışmasından elde edilen verileri dikkate alarak fiili yoğunluk kazanım çalışması; yeniden formülize edilen her bir bone china bünyesinden hazırlanan ve yarı kuru presleme ile sıkıştırılarak şekillendirilen pelet numunelerinin 1150°C ile 1250°C arasındaki sıcaklıklarda 2 saat tutularak sinterlenmeleri ile gerçekleştirilmiştir.

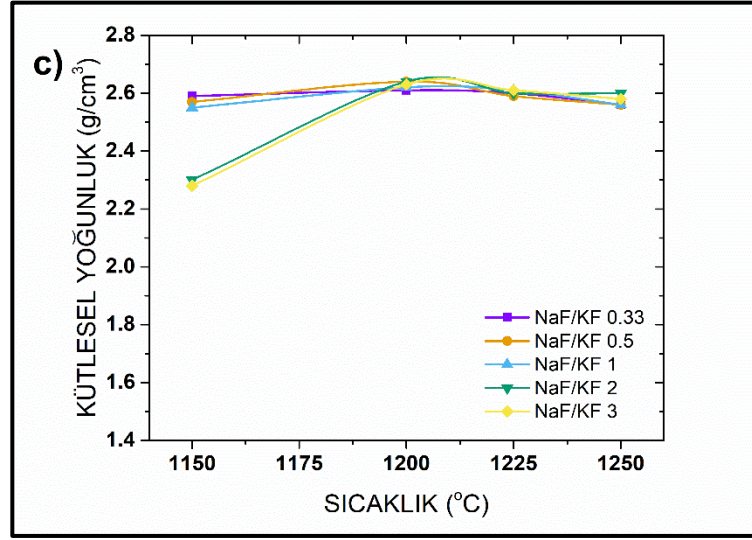
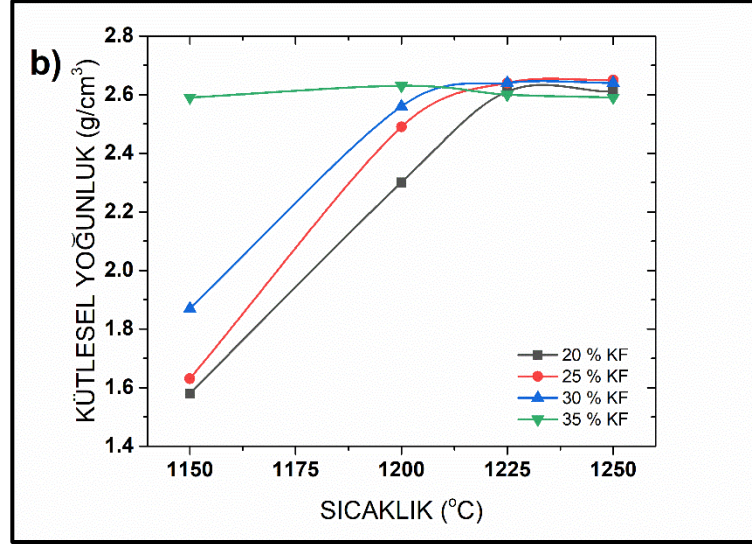
Yoğunluk kazanım çalışmasının sonuçları; farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen numunelerden ölçülen kütleli yoğunluk, pışme çekmesi ve su emme değerlerinin bünyelerin sinterlendikleri sıcaklıklara göre ve içerdikleri Na-feldispat, K-feldispat ve bu feldispatların bünyeye ilave edildikleri karışım oranlarına göre değişimlerini gösteren grafikler haline getirilmesiyle özetlenmiştir ve bu grafikler ayrı ayrı olmak üzere Şekil 5.9.a-c ile Şekil 5.12.a-c arasında verilmişlerdir.

Farklı oranda Na-feldispat içeren bünyelerde, Şekil 5.9.a'da görülebileceği gibi sinterleme sıcaklığının artışına bağlı olarak kütleli yoğunluk değerleri artış göstermiş ve 1250°C'de maksimuma ulaşmıştır. Bünyelerin Na-feldispat içeriği arttıkça maksimum kütleli yoğunluk değerine ulaşılan sıcaklık da düşmüştür. Özellikle Na-feldispat içeriği %35'e ulaştığında hem kütleli yoğunluk değerinin artış hızı hem de maksimum kütleli yoğunluk değerine ulaşılan sıcaklık değerindeki düşüş belirgin hale gelmiştir. Farklı oranda K-feldispat içeren bünyelerdeki kütleli yoğunluk değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi; Şekil 5.9.b'de görülebileceği gibi genel olarak sıcaklık arttıkça artış göstermiş ve 1225°C'de maksimuma ulaşmıştır. Bünyelerin K-feldispat içeriği arttıkça maksimum kütleli yoğunluk değerine ulaşılan sıcaklık da kademeli olarak düşmüştür. Özellikle K-feldispat içeriği %35'e ulaştığında; kütleli yoğunluk değeri en düşük sinterleme sıcaklığı olan 1150°C'de

dahi maksimum kütsel yoğunluk değrine ulaşmıştır. Bu durum; bünyeye ilave edilen K-feldispatın sinterleme sırasında sıvı faz oluşturma etkisinin Na-feldispatı göre daha üstün olduğu, sinterleme sıcaklık değrlerindeki yaklaşık 100°C'ye varan fark ile net olarak açığa çıkmıştır. Farklı oranda Na ve K-feldispatların karışımını içeren bünyelerdeki kütsel yoğunluk değrlerinin sinterleme sıcaklığına bağı değışimi; Şekil 5.9.c'de görülebileceğı gibi feldispatların karışım oranına bağı olarak iki farklı davranış sergilemişlerdir. Görece düşük NaF/KF karışım oranlarında; yani; NaF/KF:1/3 ile 1/1 arasında (oran K-Feldispat lehine) en düşük sinterleme sıcaklığında dahi numuneler, karışım oranlarına bağı olarak aralarında ihmal edilebilir derecede az farklılıklar olsa da ölçülebilen en yüksek kütsel yoğunluk değrlerine ulaşmışlar ve sinterleme sıcaklığı artışı ile de çok fazla değışim göstermemişlerdir. Ancak, feldispatların karışım oranı Na-feldispat lehine arttığında yani; NaF/KF:2/1, NaF/KF:3/1 olduğunda en düşük sinterleme sıcaklığı olan 1150°C'de görece düşük yoğunluk değrleri elde edilmiştir. Fakat sinterleme sıcaklığı 1200°C'ye arttırıldığında bu farklı durum ortadan kalkmış ve yoğunluk değrleri maksimum düzeylere ulaşmıştır. Yani; davranış farkı 1150°C'de sinterlenen numuneler arasındadır.



Şekil 5.9. Değışen miktarlarda a) Na-feldispat, b) K-feldispat ve c) Farklı karışım oranlarında Na, K-feldispat içeren bünyelerin yoğunluk kazanım davranışının sinterleme sıcaklığına bağı değışimi.

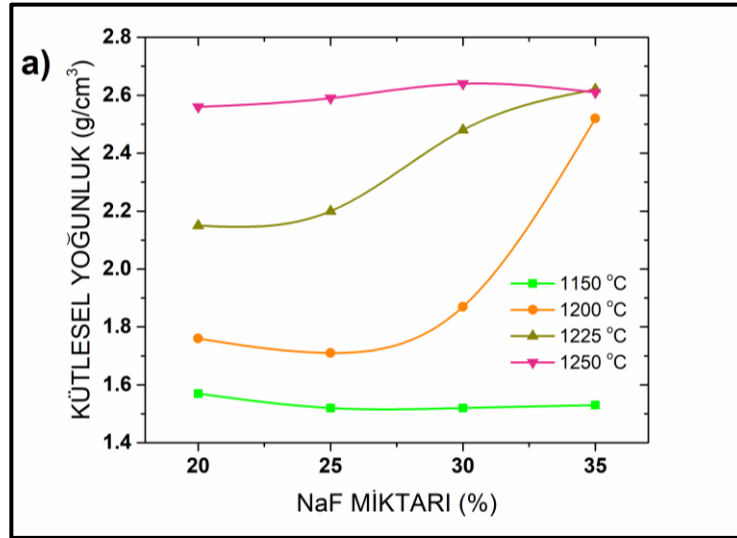


Şekil 5.9: Devam.

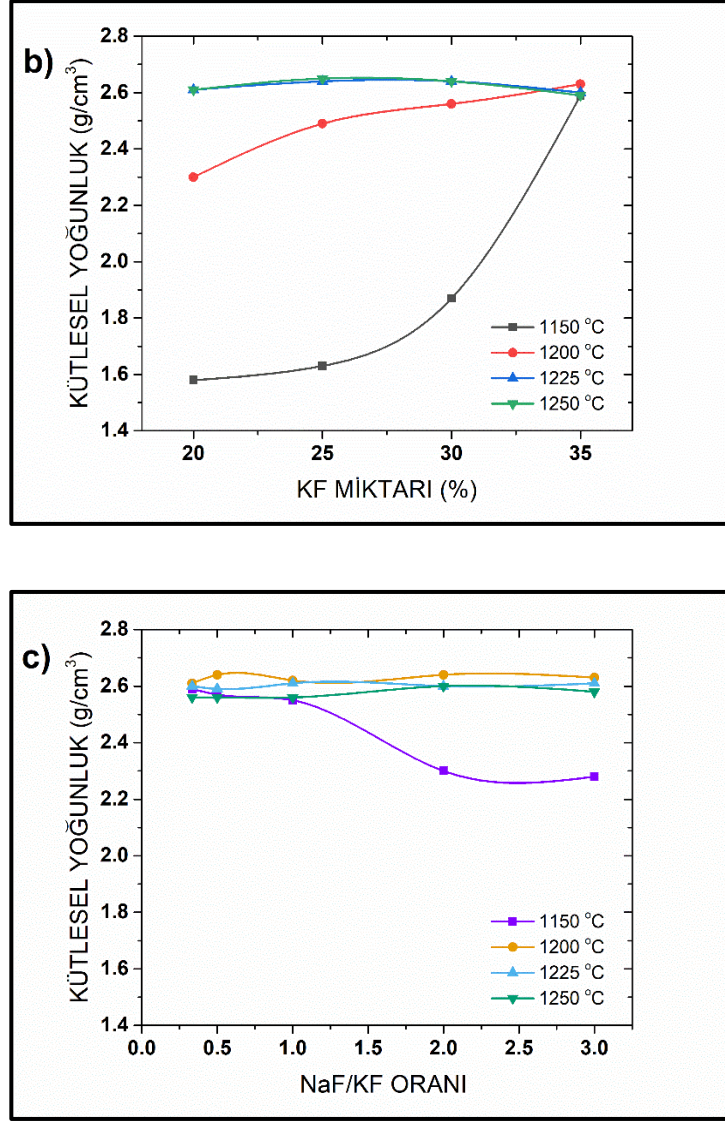
Bünyelere ilave edilen Na-feldispat miktarının kütleli yoğunluk değeri üzerine etkisi her bir sinterleme sıcaklığı için çizilen ve Şekil 5.10.a'da verilen grafikte net bir şekilde sergilenmektedir. Kütleli yoğunluk değeri Na-feldispat içeriğine bağlı olarak değişimi; en düşük (1150 $^{\circ}\text{C}$) ve en yüksek (1250 $^{\circ}\text{C}$) sinterleme sıcaklıklarında daha az belirgin iken 1200 $^{\circ}\text{C}$ ve 1225 $^{\circ}\text{C}$ gibi ara sıcaklıklarda daha belirgindir. Bu ara sinterleme sıcaklıklarında, Na-feldispat içeriği arttıkça yoğunluk değeri genel olarak artış gösteren bir davranış sergilemiştir. Ancak, en yüksek sinterleme sıcaklığı olan 1250 $^{\circ}\text{C}$ 'de feldispat içeriğinden bağımsız olmak üzere tüm Na-feldispat içeren bünyeler ölçülen en yüksek kütleli yoğunluk değeri ulaşmışlardır. Yine, 1150 $^{\circ}\text{C}$ 'de ise sinterlenen numunelerin bünyelerindeki Na-feldispat miktarına bağlı olarak değişim göstermeyen en düşük düzeydeki kütleli

yoğunluk değerleri değerlendirildiğinde; bünyedeki Na-feldispat içeriği ne olursa olsun viskoz sinterleme mekanizması kapsamında numunelerin yoğunluk kazanması için yeterince sıvı fazın oluşmadığı öngörüsünü ileri sürmek çok da yanıltıcı olmayacaktır.

Bünyelere ilave edilen K-feldispat miktarının kütsel yoğunluk değerleri üzerine etkisi her bir sinterleme sıcaklığı için çizilen ve Şekil 5.10.b’de verilen grafikte açıkça görülebilmektedir. Kütsel yoğunluk değerlerinin bünyelere ilave edilen K-feldispat içeriğine bağlı değişimi en net şekilde 1150°C ve 1200°C’de sinterlenen numunelerde görülmektedir. 1225°C ile 1250°C’de sinterlenen tüm numuneler, bünyelerin içerdiği K-feldispat miktarından bağımsız şekilde, ölçülen en yüksek yoğunluk değerlerine ulaştıklarından dolayı bünyelerdeki feldispat miktarı değişiminin yoğunluk kazanım davranışı üzerine etkisi gözlenmemektedir. Bu durum; K-feldispatın yeniden formülize edilen bone china bünyelerinde Na-feldispatı göre daha kuvvetli sıvı faz oluşturma etkisine sahip olduğunun göstergesi olarak kabul edilebilir.



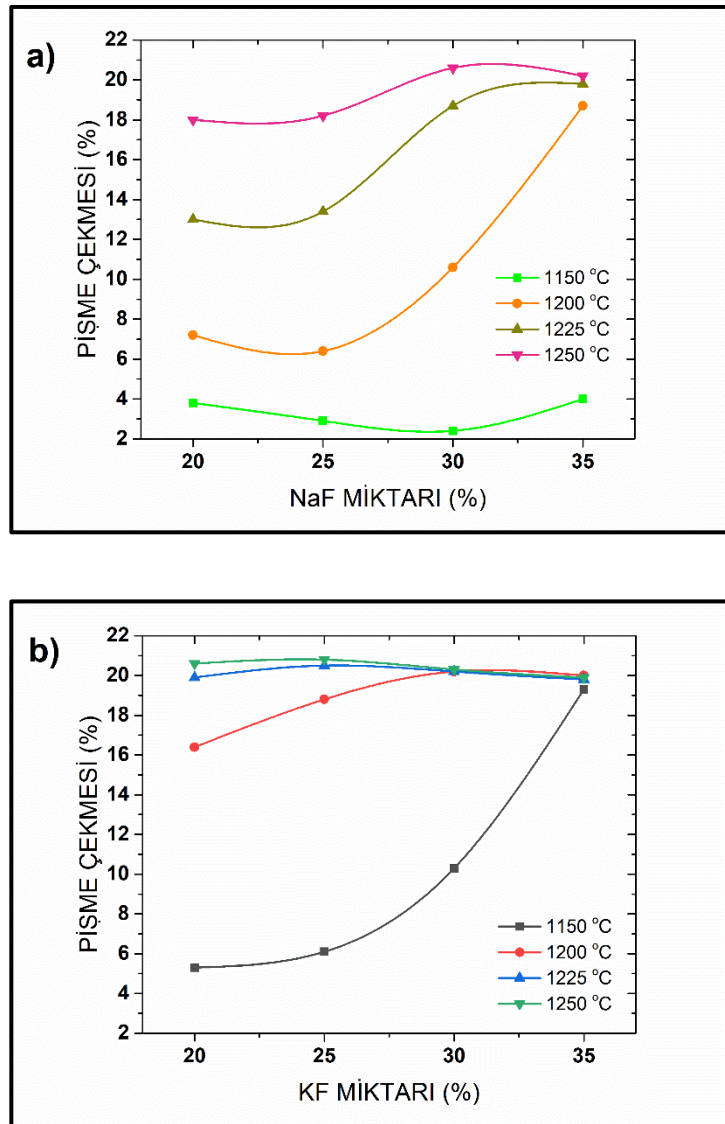
Şekil 5.10: Yeniden formülize edilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin yoğunluk kazanım davranışının a) Na-feldispat, b) K-feldispat içeriğine ve c) Na ve K-feldispatın farklı karışım oranlarına bağlı değişimi.



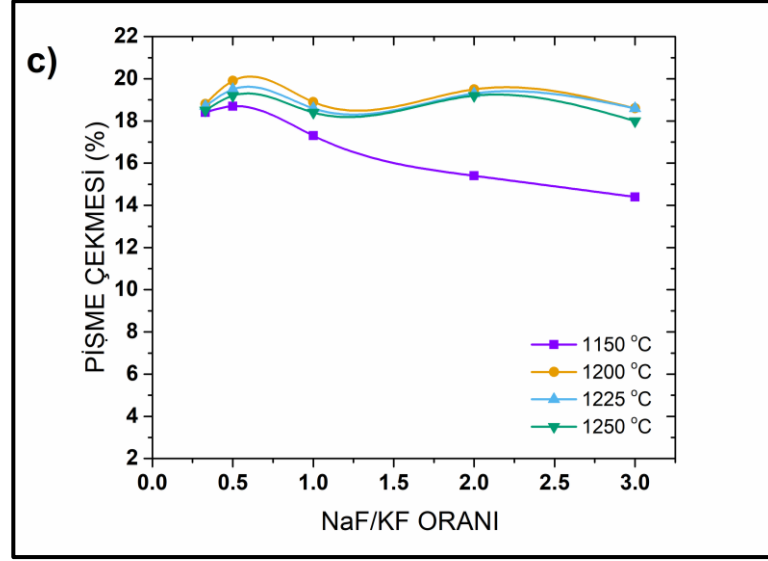
Şekil 5.10: Devam.

1150°C’de gözlemlenen davranış farkı; feldispatların farklı karışım oranlarında ilave edildiği bünyelerden elde edilen kütleSEL yoğunluk değerlerinin her bir sinterleme sıcaklığı için feldispatların karışım oranına göre grafik haline getirildiği Şekil 5.10.c’de açıkça görülebilmektedir. Özellikle 1150°C’deki yoğunluk değişim eğrisi incelendiğinde, Na-feldispat/K-feldispat karışım oranı arttıkça, yani sodyum feldispat miktarı arttıkça, yoğunluk değeri hızlıca düşmekte ve minimum değerde sabitlenmektedir. Buradan; daha fazla miktarda K-feldispat içeren yeniden formülize bone china bünyelerinin düşük sıcaklıkta (1150°C) sıvı faz oluşturma kabiliyetinin Na-feldispat içeren bünyelere göre daha üstün olduğu sonucuna varılabilir. Genel sonuç olarak; fiili yoğunluk kazanım davranışı çalışmasından elde edilen sonuçlar ile optik dilatometre analizlerinden elde edilen sonuçlar iyi bir şekilde birbirleriyle uyumlu

bulunmuştur. Bireysel olarak farklı oranlarda Na ve K-feldispatları ve bunların belirli oranlardaki karışımlarını içeren bünyelerden üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin pişme çekmesi davranışı Şekil 5.11.a-c’de verilen grafiklerde görüleceği üzere bu numunelerin yoğunluk kazanım davranışına paralel davranış sergilemişlerdir. Şekil 5.11.a’da Na-feldispat içeriğine bağlı olarak pişme çekmesi değerlerinin değişiminin verildiği grafikte görülebileceği gibi 1200°C ve üzeri sinterleme sıcaklıklarında pişme çekmesi değerleri, bünyenin Na-feldispat içeriğine bağlı olarak artmaktadır. 1250°C’de sinterlenen %30 ve %35 Na-feldispat içeriğine sahip bünyelerden üretilen numuneler %20 gibi en yüksek çekme değerine sahiptirler.



Şekil 5.11: Yeniden formülize edilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin pişme çekmesi davranışının a) Na-feldispat, b) K-feldispat içeriğine ve c) Na ve K-feldispatın farklı karışım oranlarına bağlı değişimi.



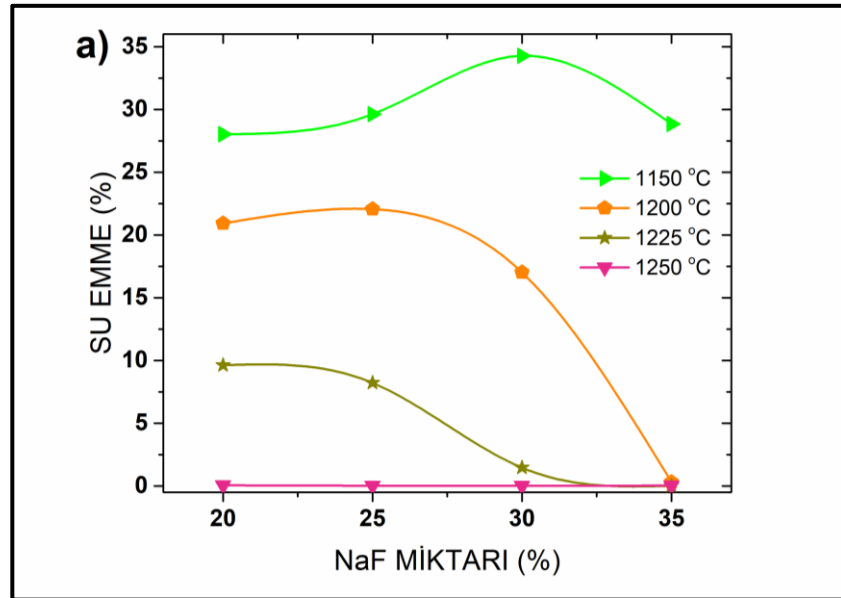
Şekil 5.11: Devam.

Farklı oranda K-feldispat içeren bünyelerdeki pişme çekmesi değerlerinin bünyenin içerdiği K-feldispat miktarına bağlı değişimi; Şekil 5.11.b’de görülebileceği üzere özellikle 1150°C ve 1200°C gibi görece düşük sinterleme sıcaklıklarında K-feldispat miktarı arttıkça pişme çekmesi değerleri de parabolik olarak artış göstermiştir. 1225°C ve 1250°C’de sinterlenen numunelerde ise pişme çekmesi değerleri; K-feldispat içeriği artışından etkilenmeksizin maksimum değer olan %20 seviyesine ulaşmışlardır. Na-feldispat içeren bünyeler ile karşılaştırıldığında; sinterleme sırasında ulaşılan maksimum pişme çekmesi değerleri açısından bir farklılık söz konusu değilken bu maksimum değere ulaşılan ilave oranları açısından farklılık gözlenmiştir. Maksimum pişme çekmesi değerine sadece 1250°C’de sinterlenen ve %30 ile %35 Na-feldispat içeren bünyelerde ulaşılırken K-feldispat içeren bünyelerde maksimum pişme çekmesi değerine 1225°C ve 1250°C’de sinterlenen tüm bünyelerde ulaşılmıştır. Pişme çekmesi davranışı açısından da K-feldispat, Na-feldispata nazaran daha üstün bir etkiye sahiptir.

Farklı oranda Na ve K-feldispatların karışımını içeren bünyelerdeki pişme çekmesi değerlerinin feldispatların karışım oranına bağlı değişimi; Şekil 5.11.c’de sergilenmiştir. Özellikle 1150°C’deki Na-feldispat/K-feldispat karışım oranı arttıkça yoğunluk değişim eğrisini destekler şekilde, pişme çekmesi değeri de hızla düşmekte ve en yüksek sodyum içeriğinin olduğu NaF/KF:3/1 oranında minimum pişme çekmesi göstermektedir. 1200°C ve üzeri sinterleme sıcaklıklarında ise, genel olarak

Na/K-feldispat karışımlarının tüm oranlarında %18 ila %20 arasında değişen pişme çekmesi yüzdeleri gözlenmiştir.

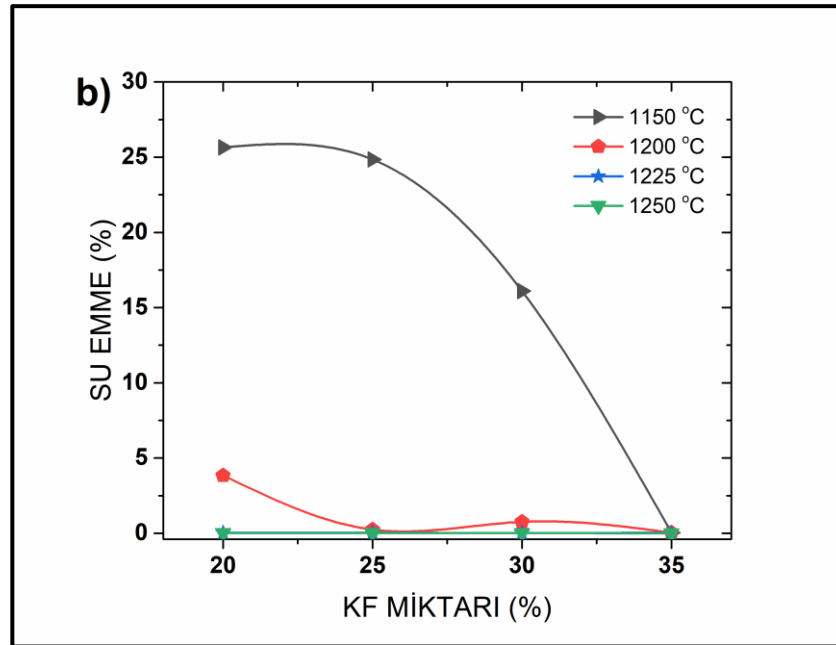
Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numuneler üzerinden ölçülen su emme değerleri; bünyelere bireysel olarak ilave edilen Na ve K-feldispatların miktarlarına ve bunların karışımlarının belirli oranlarına göre değişimini sergiler nitelikte üç ayrı grafik halinde sırasıyla Şekil 5.12.a, Şekil 5.12.b ve Şekil 5.12.c’de verilmiştir. Genel anlamda; numunelerin su emme değerleri sinterleme sıcaklığının artmasına bağlı olarak aşamalı şekilde azalmakta ve su emme değerinin neredeyse sıfır olduğu seviyeye ulaşmaktadır. Ancak, su emme değerinin sıfır düzeyine ulaştığı sinterleme sıcaklığı, bünyeye ilave edilen feldispatın türüne, miktarına ve bunların karışım oranına bağlı olarak değişkenlik göstermiştir. Su emme değerlerinin; bünyeye ilave edilen Na-feldispat miktarına bağlı farklı sinterleme sıcaklıklarındaki değişimi; Şekil 5.12.a’da görülebileceği gibi 1150°C’de Na-feldispat miktarının artışı ile kademeli olarak artmakta ancak feldispat miktarı %35 düzeyine ulaştığında hızlıca azalış sergilemektedir. Sinterleme sıcaklıkları 1200°C ve 1225°C olduğunda ise su emme değerleri, artan feldispat miktarı ile özellikle %25 seviyesini geçtikten sonra hızlıca azalış göstermekte ve %35 feldispat ilave seviyesinde ise sıfır düzeyine ulaşmaktadır. 1250°C’de sinterlenen numuneler ise Na-feldispat ilave miktarı ne olursa olsun sıfır su emme değerlerini sağlamışlardır.



Şekil 5.12: a) Sinterlenen numunelerin su emme değerlerinin bünyelerin içerdiği Na-feldispat miktarına, b) K-feldispat miktarına, c) Na ve K-feldispatın farklı karışım oranlarına bağlı değişimi.

Su emme değerinin sıfır olması sinterlenen numunenin yüzeyinde atmosfere açık gözenek kalmadığı yani; sinterleme sırasında oluşan sıvı fazın yüzeyi tamamen gaz ve sıvı geçişine imkân tanımayacak şekilde sıvıdığı anlamına gelir. Su emme değeri grafiğinden anlaşılabileceği üzere; Na-feldispat ilavesinin yeniden formüle edilen bone china bünyelerinde sıvı faz oluşturma kabiliyeti sinterleme sıcaklığı 1250°C'ye ulaşınca etkin hale gelmektedir.

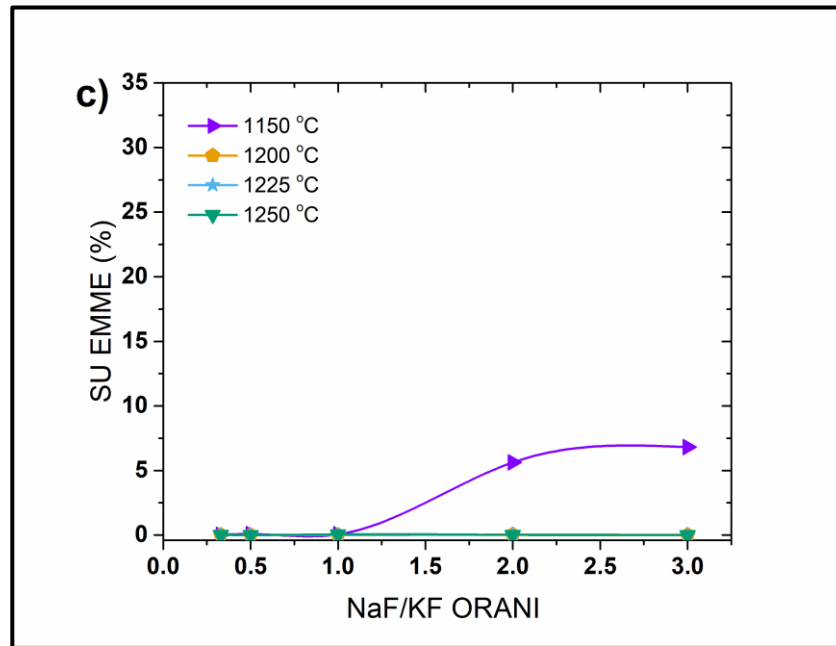
Su emme değerlerinin; bünyeye ilave edilen K-feldispat miktarına bağlı farklı sinterleme sıcaklıklarındaki değişimi ise Şekil 5.12.b'de görülebilmektedir. 1150°C'de sinterlenen numunelerin su emme değerleri; K-feldispat miktarının artışına bağlı kademeli şekilde azalma sergileyerek feldispat ilave miktarı %35'e ulaştığında sıfır seviyesine düşmektedir. Sinterleme sıcaklığı 1200°C olan numunelerden elde edilen su emme değerleri; K-feldispat miktarı ile birlikte %5'in altında değişim sergilerken 1225°C ve 1250°C'de sinterlenen numuneler ise K-feldispat ilave miktarından bağımsız şekilde sıfır su emme değerini sağlamışlardır. Bu sonuçlar; K-feldispat ilavesinin yeniden formüle edilen bone china bünyelerinde sıvı faz oluşturma kabiliyetinin Na-feldispat ilavesine göre daha üstün olduğuna işaret eder.



Şekil 5.12: Devam.

Su emme değerlerinin; bünyeye ilave edilen Na-feldispat ve K-feldispat karışımlarının oranına bağlı farklı sinterleme sıcaklıklarındaki değişimi ise Şekil 5.12.c'de verilmiştir. Şekilden görülebileceği üzere 1150°C hariç diğer sıcaklıklarda

sinterlenen numuneler; feldispat karışımlarının oranlarından bağımsız şekilde tümüyle sıfır düzeyinde su emme değerlerini sağlamışlardır. 1150°C’de sinterlenen numunelerin su emme değerleri; Na/K-feldispat karışım oranı görece düşük olduğunda (Na/K-feldispat oranı ≤ 1.0) sıfır düzeyinde su emme değerlerini sağlarken bu oranın birden büyük olması yani; oranın Na-feldispat lehine artmasıyla birlikte su emme değerleri de artış eğilimi içine girmiştir. Bu gözlem; yukarıda su emme değerlerinin bünyedeki Na-feldispat miktarına bağlı değişiminde tespit edilen davranışa paralellik arz etmektedir. Feldispat karışımındaki oran Na-feldispat lehine döndüğünde karışımın 1150°C’de sinterleme sırasında sıvı faz oluşturma kabiliyeti baskılanmaktadır. Ancak, 1200°C ve üzerindeki sinterlemeler sırasında ise Na-feldispat ve K-feldispat karışımlarının sıvı faz oluşturma kabiliyeti; bünyelerde bireysel olarak mevcut olan Na-feldispat ve K-feldispatın sıvı faz oluşturma kabiliyetlerinden daha üstün olduğu anlaşılmıştır.

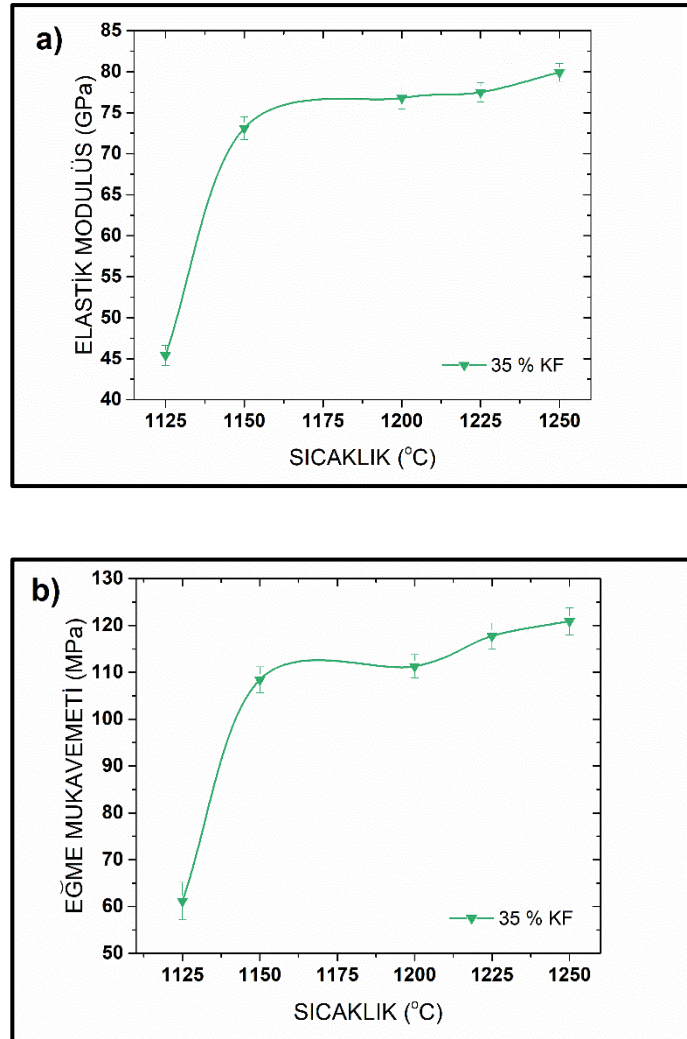


Şekil 5.12: Devam.

5.5.6. K-Feldispat Kullanılarak Yeniden Formülize Edilen Bünyenin Mukavemet Davranışı

Na-feldispat, K-feldispat ve bu feldispatların farklı oranlardaki karışımlarını belirli miktarda içerecek şekilde yeniden formülize edilen bünyelerin mekanik davranışı hakkında bilgi sahibi olmak için bütün bünyelerden numune hazırlanarak

Çalışma yapılması çok uzun zaman gerektireceğinden bu çalışmanın bir bünye üzerinden gerçekleştirilmesinde karar kılınmıştır. Mekanik çalışmaların yürütüleceği bünyenin belirlenmesinde bir önceki bölümde detaylarıyla anlatılan yoğunluk kazanım sonuçları dikkate alınmıştır. Neredeyse tüm sinterleme sıcaklıklarında kolaylıkla yüksek yoğunluk değerlerine ulaşabilen %35 oranında K-feldispat içeren bünye üzerinden mekanik çalışmaların yapılmasına karar verilmiş ve dikdörtgen kesitli çubuk numuneler kuru presleme yöntemiyle hazırlanarak 1125°C ila 1250°C arasında değişen sıcaklıklarda sinterlenmişlerdir. Her bir sıcaklık için sekiz adet numunenin ortalamasından elde edilen değerlerin sinterleme sıcaklığına göre hazırlanan elastik modülüs ve üç nokta eğme mukavemet grafikleri şekil 5.13.a ve şekil 5.13.b’de verilmiştir.



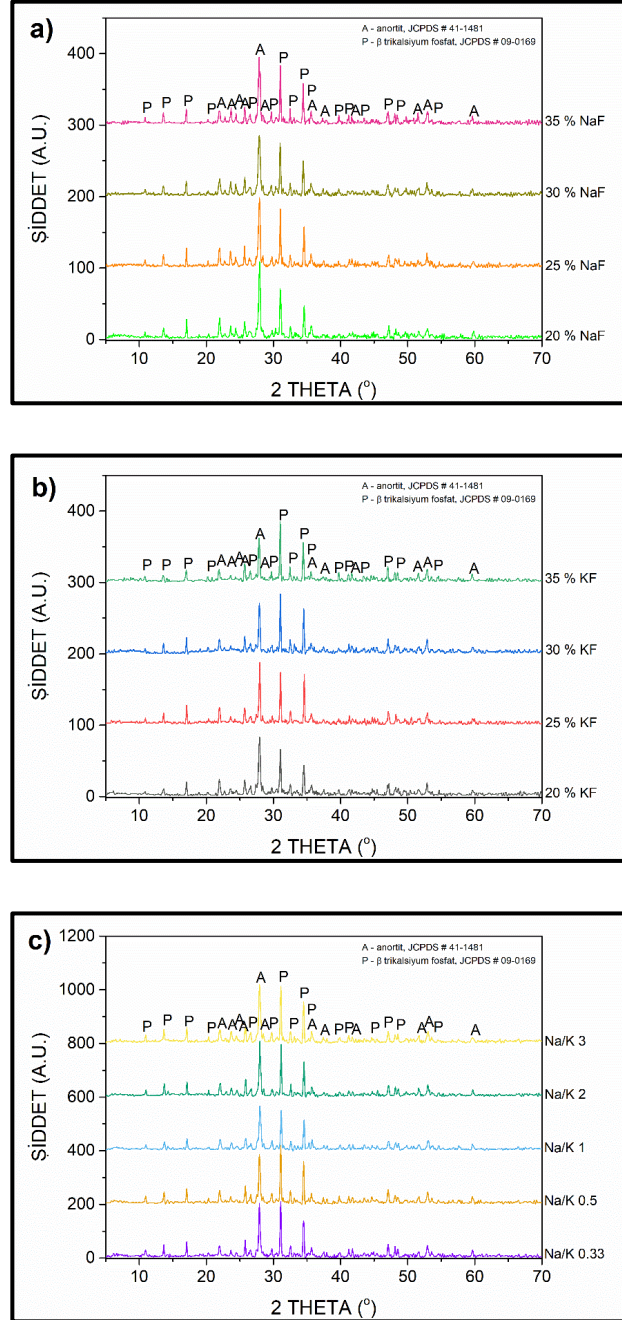
şekil 5.13: %35 K-feldispat ilave edilen yeniden formülize bone china bünyesinin a) Elastik modülüs, b)  nokta eğme mukavemet değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi.

Şekillerden görüleceği üzere elastik modülüs ve üç nokta eğme mukavemet eğrileri birbirine çok benzer davranış sergilemiştir. Sinterleme sıcaklığının artması ile beraber elastik modülüs ve üç nokta eğme mukavemet değerleri hızlıca artmakta ve maksimum değere ulaşmakta, sıcaklığın daha fazla artması ile birlikte de değerler çok bariz bir değişim göstermemektedir. Analizlerden elde edilen ortalama 77 GPa elastik modülüs ve 108-120 MPa arası değişen üç nokta eğme mukavemeti değerleri, klasik bone china bünyesinin sahip olduğu değerlere benzer değerlerdir. Hatta üç nokta eğme mukavemet değerleri açısından kıyaslanırsa elde edilen değerler klasik bone china'nın sahip olduğu değerden %20 daha fazladır denilebilir. Dolayısıyla, bu değerlerin; Na-feldispat, K-feldispat ve bu feldispatların farklı oranlardaki karışımları ile hazırlanan tüm yeniden formülize edilen bünyeleri temsil ettiği kabul edilirse, mekanik özellikler açısından bone china'nın feldispatlarla yeniden formülize edilebileceği rahatlıkla ifade edilebilir.

5.5.7. Bünyelerin Mikroyapısında Gelişen Fazların Tayini

Farklı miktarlarda Na-feldispat, K-feldispat ve bu feldispatların farklı oranlardaki karışımlarını belirli miktarda içeren bünyelerden üretilen numunelerin 1150°C ile 1250°C arasındaki sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin mikroyapılarında gelişen kristal fazların tespit edilmesi için x-ışını kırınım metodu ile analizleri yapılmıştır. Analiz yöntemi ile ilgili bilgiler deneysel yöntemler başlığı altındaki bölümde detaylı olarak açıklanmıştır. Şekil 5.14.a-c tüm bünyelerin 1225°C'de sinterlenen numunelerinden elde edilen x-ışını kırınım indis desenlerini göstermektedir. X-ışını kırınım indis desenlerindeki indislerin açisal konumlarının belirlenmesi ve Bragg eşitliği kullanılarak çözümleme yapılması ile numunelerin mikroyapılarında gelişen beta-trikalsiyum fosfat (JCPDS Dosya # 09-0169), anortit (JCPDS Dosya # 41-1481) kristal fazların varlığı tespit edilmiştir. Na ve K-feldispatların farklı oranlardaki karışımlarını içeren bünyelerden üretilen numunelerden elde edilen kırınım indis desenlerindeki indislerin şiddetleri diğer numunelerden elde edilen kırınım indis desenlerin şiddetlerine göre daha yüksek olduğu da tespit edilmiştir. Bu gözleme dayalı olarak; Na ve K-feldispatların farklı oranlardaki karışımlarını içeren bünyelerden üretilen numunelerin mikroyapılarında gelişen kristallerin çok daha yoğun şekilde geliştiği ve mikroyapıda daha homojen

olarak dağıldıkları şeklinde bir yargıya varılabilir. Değişen miktarlarda Na-feldispat, K-feldispat ve bu feldispatların farklı oranlardaki karışımlarının belirli miktarda kullanılmasıyla yeniden formülize edilen bone china numunelerin mikroyapılarında gelişen beta-trikalsiyum fosfat ve anortit kristallerinin geleneksel bone china ürünlerin mikroyapılarında gelişen kristal fazlar ile aynı olması bu ürünlerin klasik ürünlerle benzer davranış özelliklerine sahip olabileceğine işaret etmektedir.

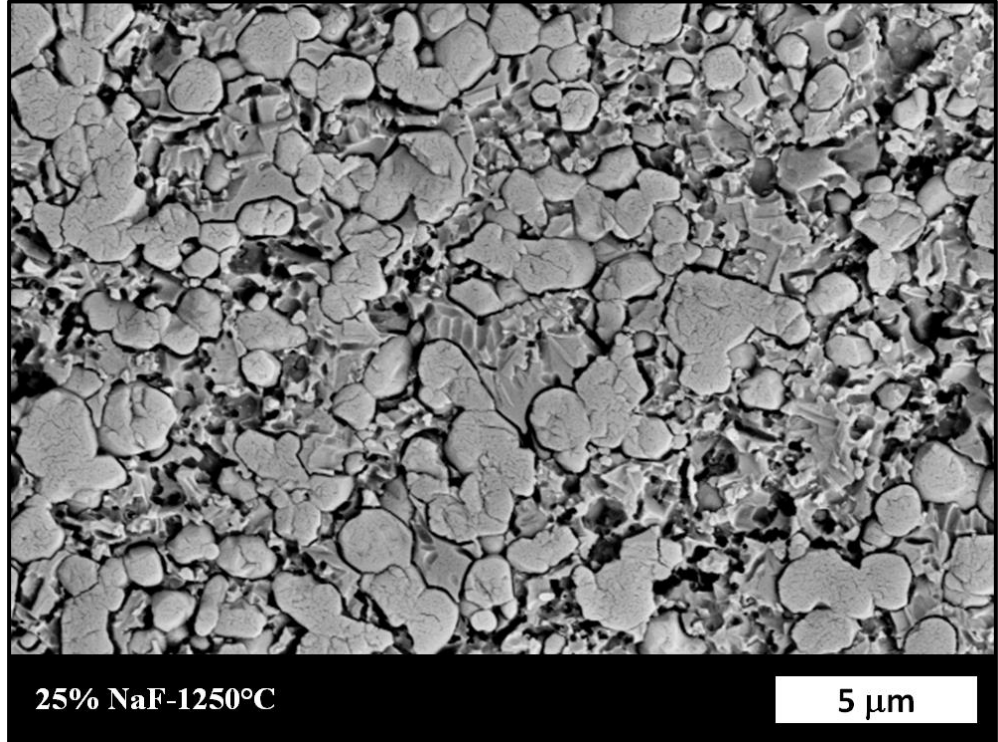
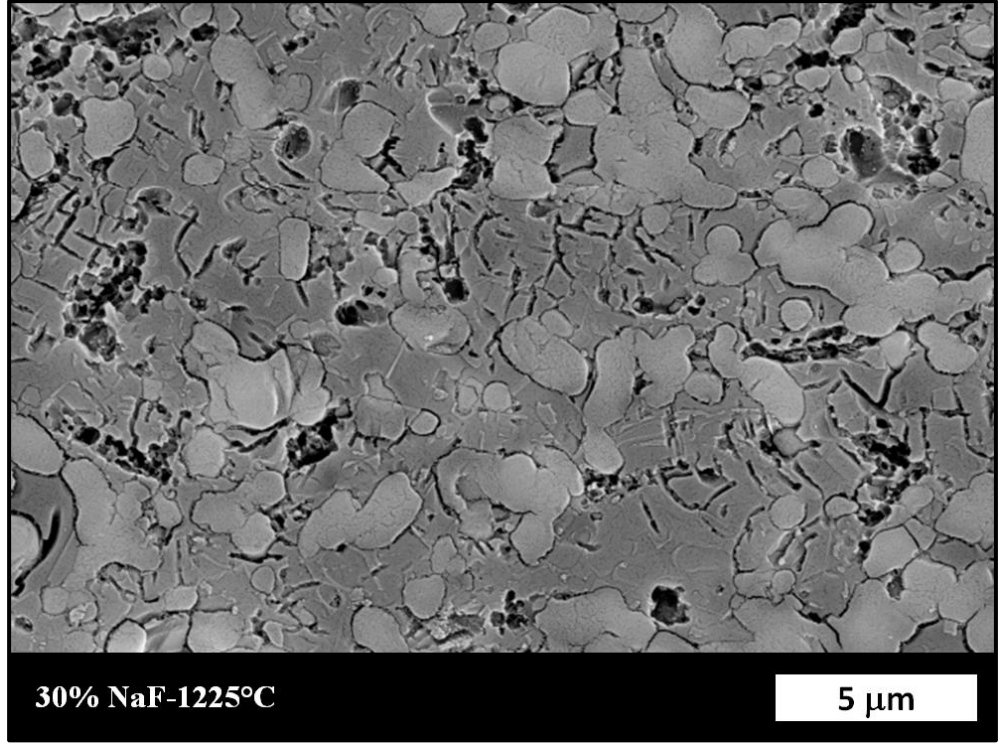


Şekil 5.14: Yeniden formülize edilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerden elde edilen x-ışını kırınım desenlerinin a) Na-feldispat, b) K-feldispat içeriğine ve c) Na ve K-feldispatın farklı karışım oranlarına göre karşılaştırılması.

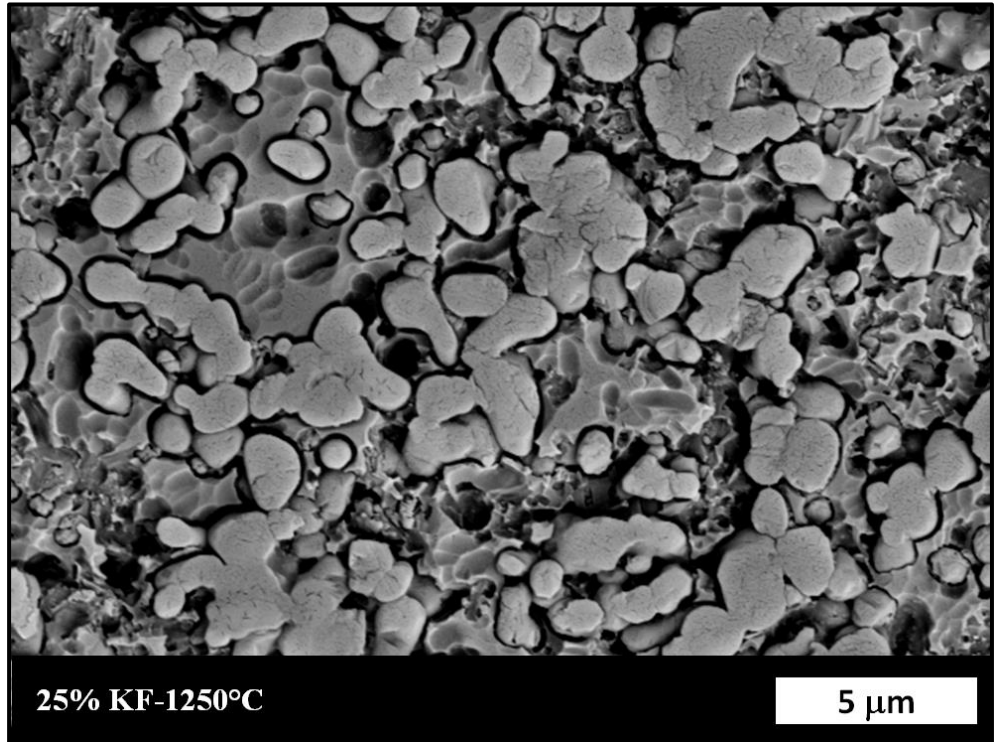
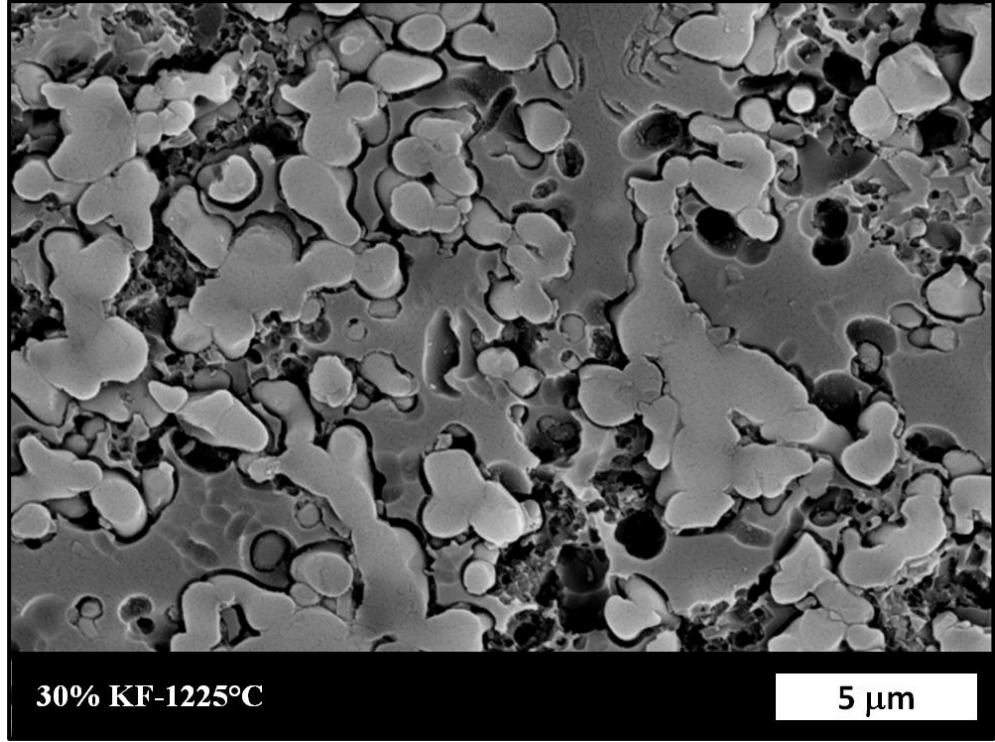
5.5.8. Mikroyapıda Gelişen Kristal Fazların SEM ile İncelenmesi

Na-feldispat, K-feldispat ve bu feldispatların farklı oranlardaki karışımlarını belirli miktarda içerecek şekilde yeniden formülize edilen bünyelerin mikroyapısında hangi kristal fazların geliştiğinin x-ışını kırınım indisi yöntemi ile tespit edildiği çalışmanın ardından bu kristal fazların boyutlarının, şekillerinin ve mikroyapıda nasıl dağıldıklarının tespiti için SEM ile mikroyapı incelemesi gerçekleştirilmiştir. Farklı bünyelerden üretilen ve değişik sıcaklıklarda sinterlenen numuneler üzerinden detaylı olarak mikroyapı inceleme çalışması yapılmış ve görüntülenen kristal fazların kimyasal içerik, şekil, boyut ve mikroyapıdaki dağılımları paylaşılmıştır. Şekil 5.15'te kimyasal dağılama yoluyla camsı fazın giderilmesi sonucu açığa çıkarılan kristal fazların geri saçılmış elektron görüntülemesi (BSE) tarzında alınan görüntülerinde atom ağırlıkları farkından dolayı mikroyapıdaki kristal fazlar, farklı renk tonlarında olup birbirlerinden net şekilde ayırt edilebilmektedirler. Şekil 5.15'te verilen 5000X optik büyütmede alınmış SEM mikroyapı görüntüleri incelenirse, genel olarak mikroyapıların birbirine benzerlik gösterdiği görülmektedir.

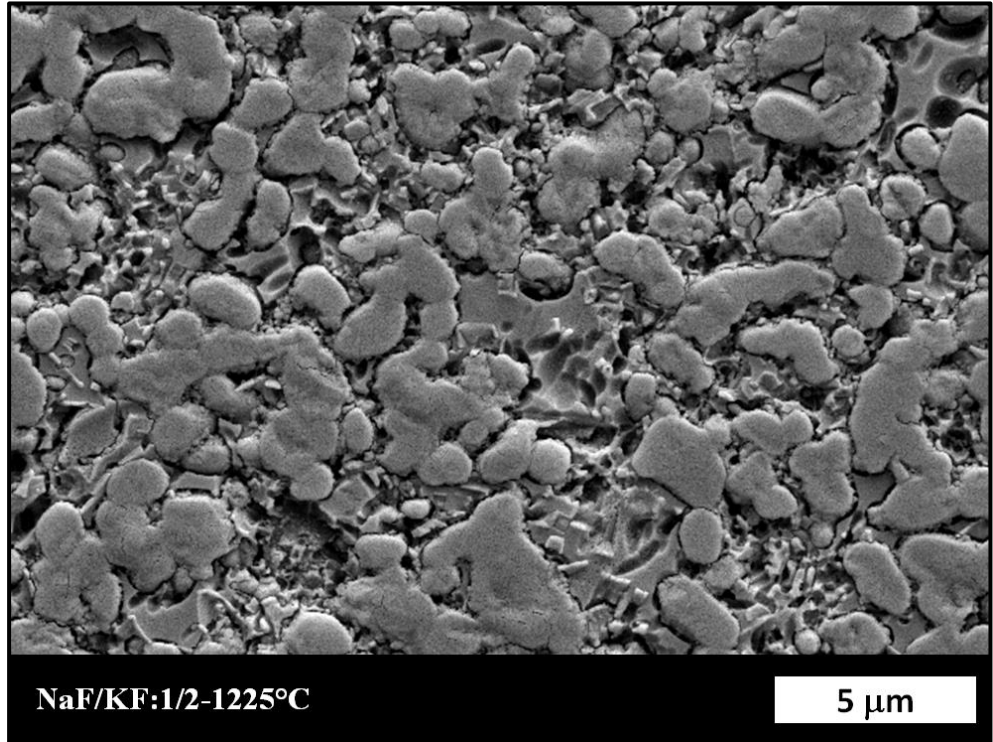
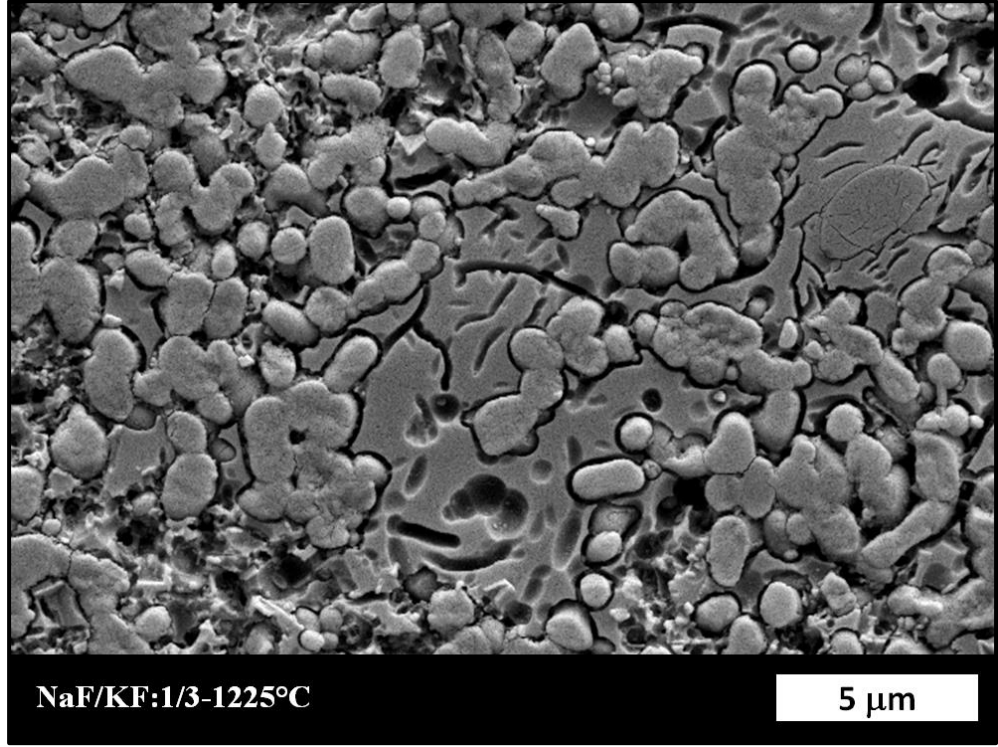
Gereksiz tekrardan kaçınmak amacıyla detaylı SEM mikroyapı çalışması olarak Şekil 5.16'da görüldüğü üzere bir bünyeden üretilen numuneden elde edilen ve genel mikroyapıyı temsil eder nitelikteki görüntü paylaşılarak yorumlanmış ve bu numunenin detaylı EDS kimyasal analizine yer verilmiştir.



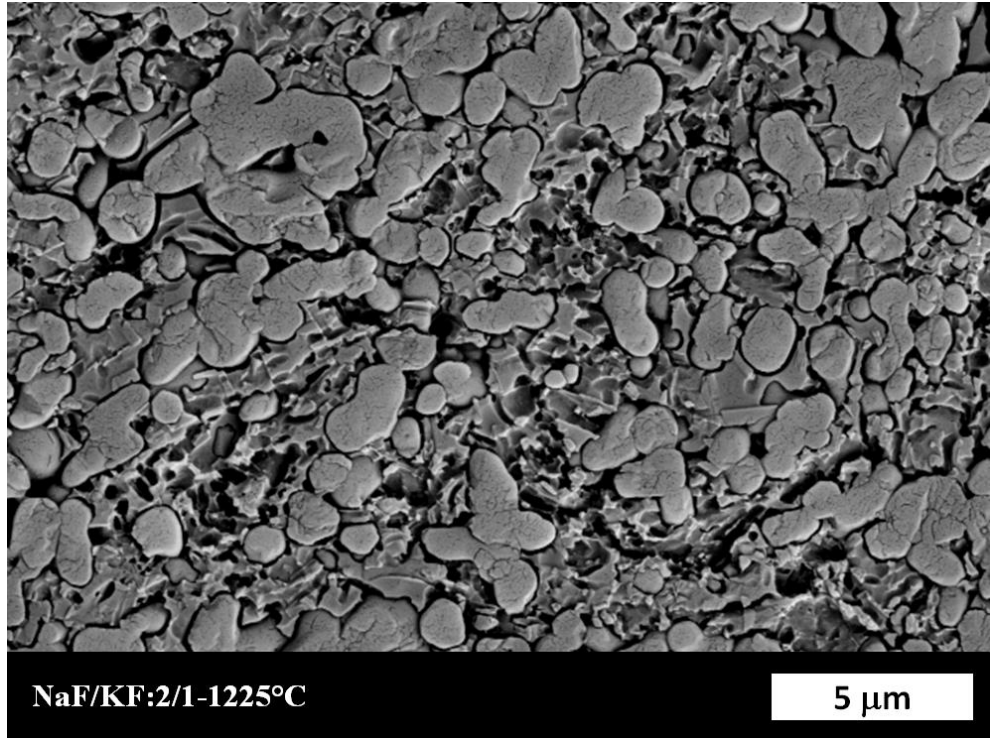
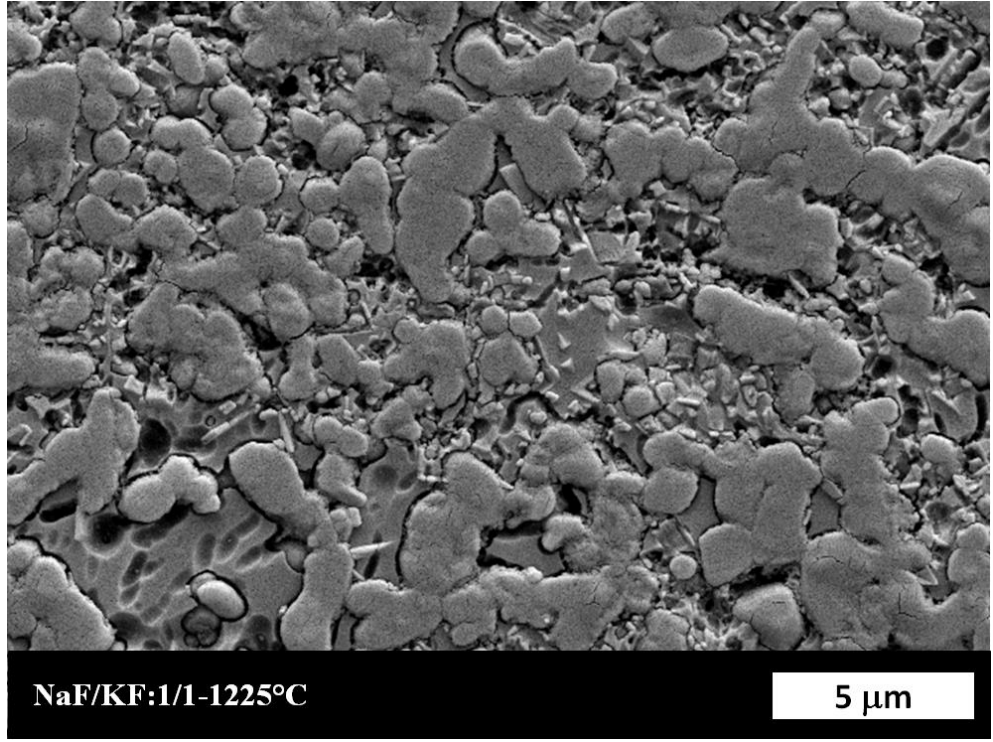
Şekil 5.15: Farklı miktarlarda Na-feldispat, K-feldispat ve bu feldispatların farklı oranlardaki karışımlarını içererek yeniden formülize edilen bünyelerden üretilen ve 1225°C, 1250°C’de sinterlenen numunelerin mikroyapısından BSE tarzında alınmış SEM görüntüleri.



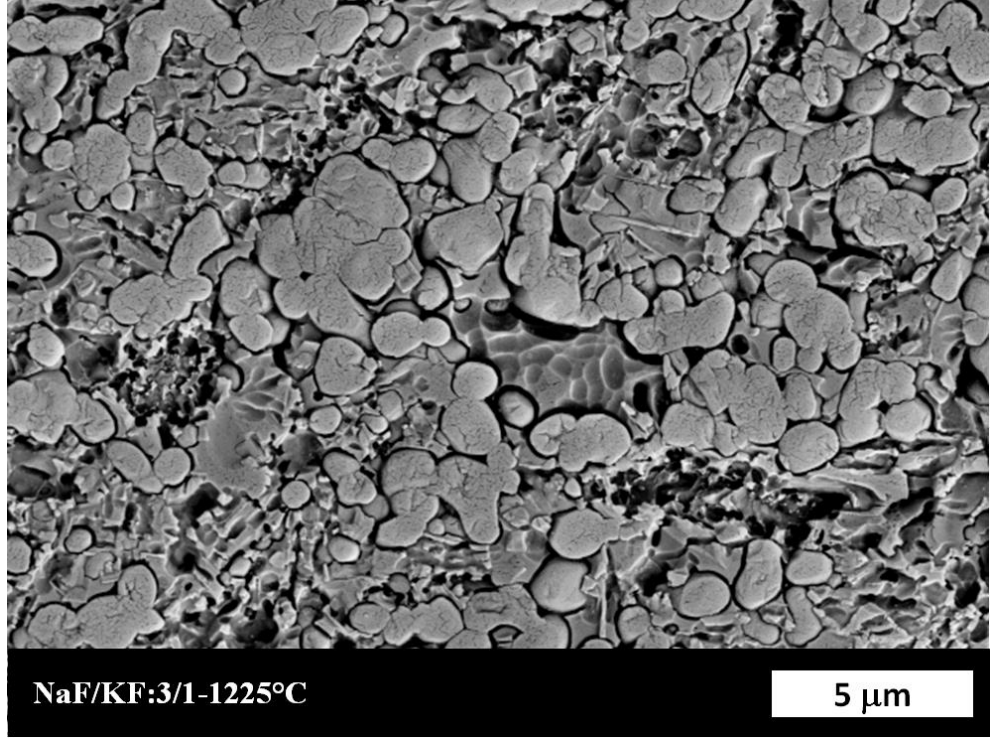
Şekil 5.15: Devam.



Şekil 5.15: Devam.



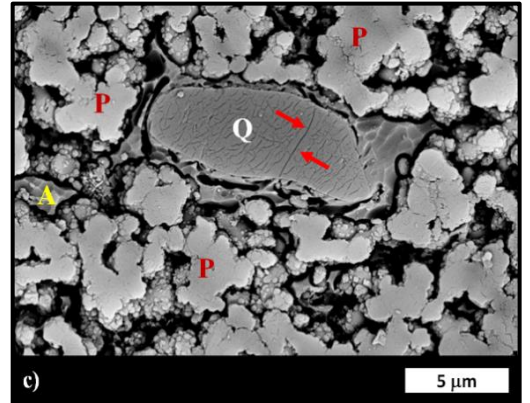
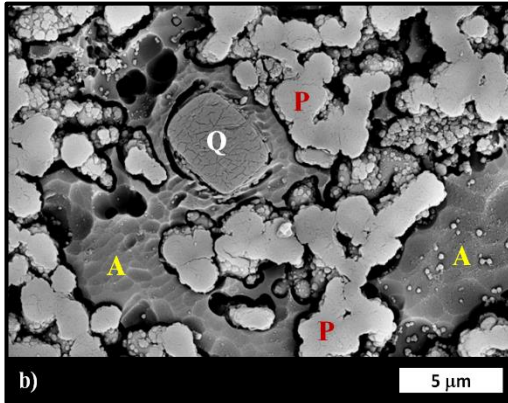
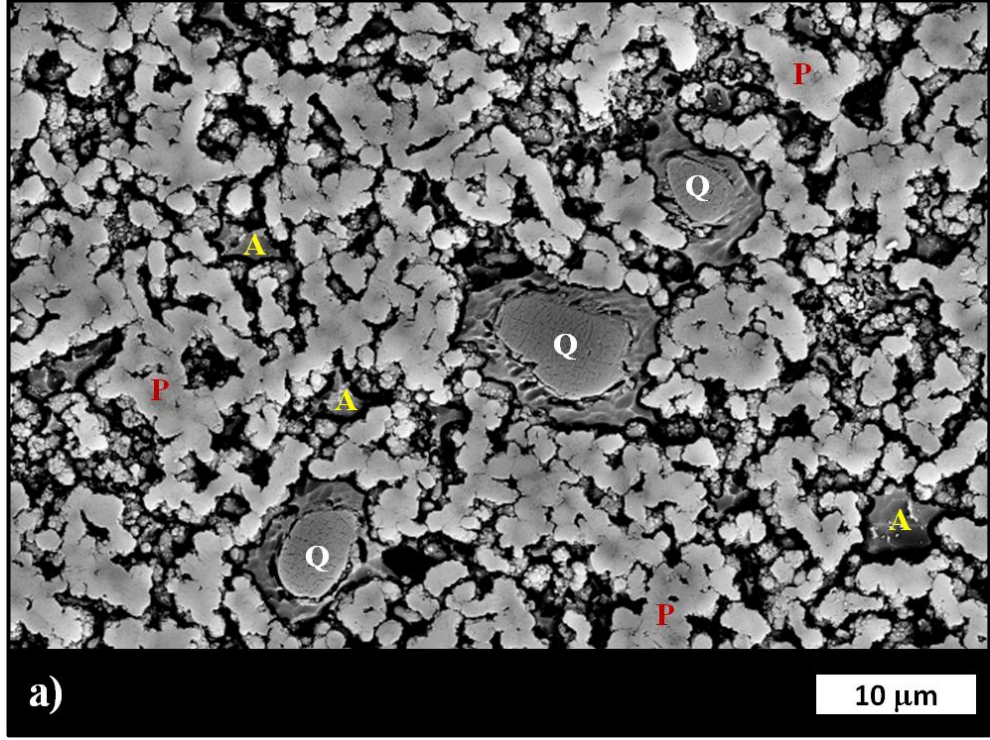
Şekil 5.15: Devam.



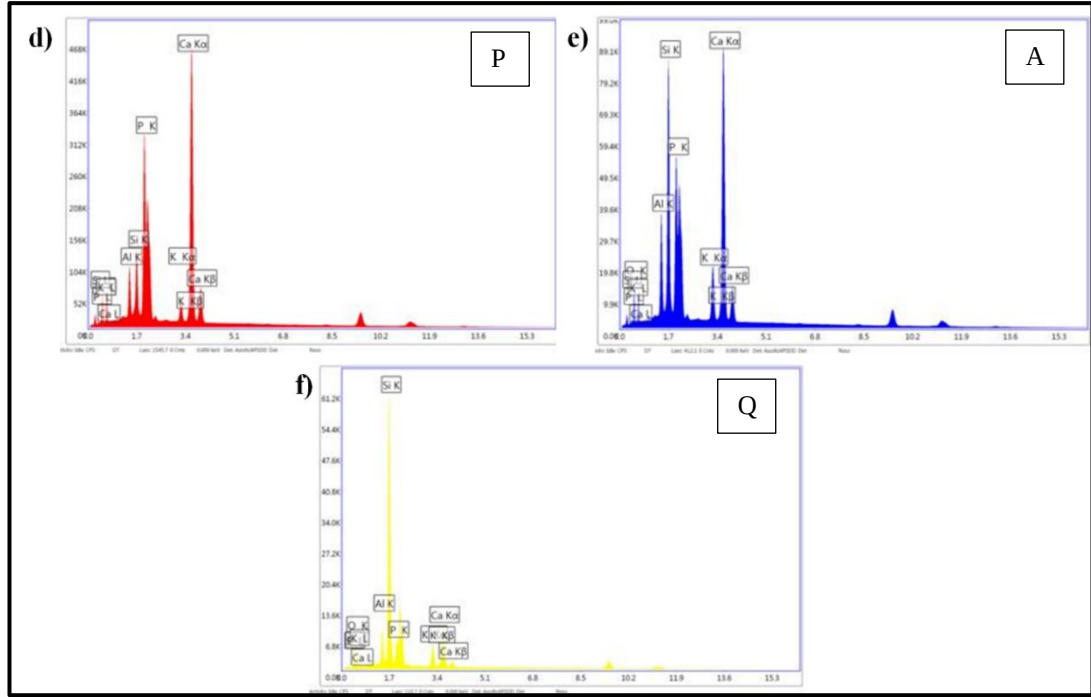
Şekil 5.15: Devam.

Detaylı mikroyapı çalışması; %35 K-feldispat içeren ve 1250°C’de 2 saat süreyle sinterlenmiş numune üzerinden paylaşılmıştır (Şekil 5.16.a-g). Çalışma, numunenin kimyasal olarak dağlanmış yüzeyinden BSE tarzında farklı büyütmelede SEM görüntülerinin alınması ve yine bu görüntülerin farklı bölgelerinden EDX analizleri ve elementel haritalama çalışması yapılması ile gerçekleştirilmiştir. Dağlama yoluyla camsı fazın giderilmesi sonucu kristal fazlar ortaya çıkmıştır. BSE tarzda elde edilen görüntülerde atom ağırlıkları farkından dolayı kristal fazlar, farklı renk tonlarında görülebilmekte ve böylece birbirlerinden net şekilde ayırt edilebilmektedirler. Bu çalışma öncesinde XRD metoduyla mikroyapıdaki kristal fazlar tespit edildiğinden mikroyapıda görünen fazların neler olduğu tahmin edilebilse de net olarak tespit etmek için bu görüntülerin farklı faz bölgelerinden EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen enerji dağılımlı elementel analiz spektrum grafikleri Şekil 5.16.d-f ile verilmiştir. Şekil 5.16.g’de verilen elementel haritalama görüntüleri; Şekil 5.16.a’da verilen mikroyapı görüntüsünden elde edilmiştir ve o görüntüde yer alan farklı faz bölgelerini oluşturan elementlerin dağılımını vermektedir. EDX spektrum verileri ile desteklendiğinde mikroyapıda yer alan kristallerin varlığı ve dağılımları net bir şekilde ortaya koyulabilmektedir.

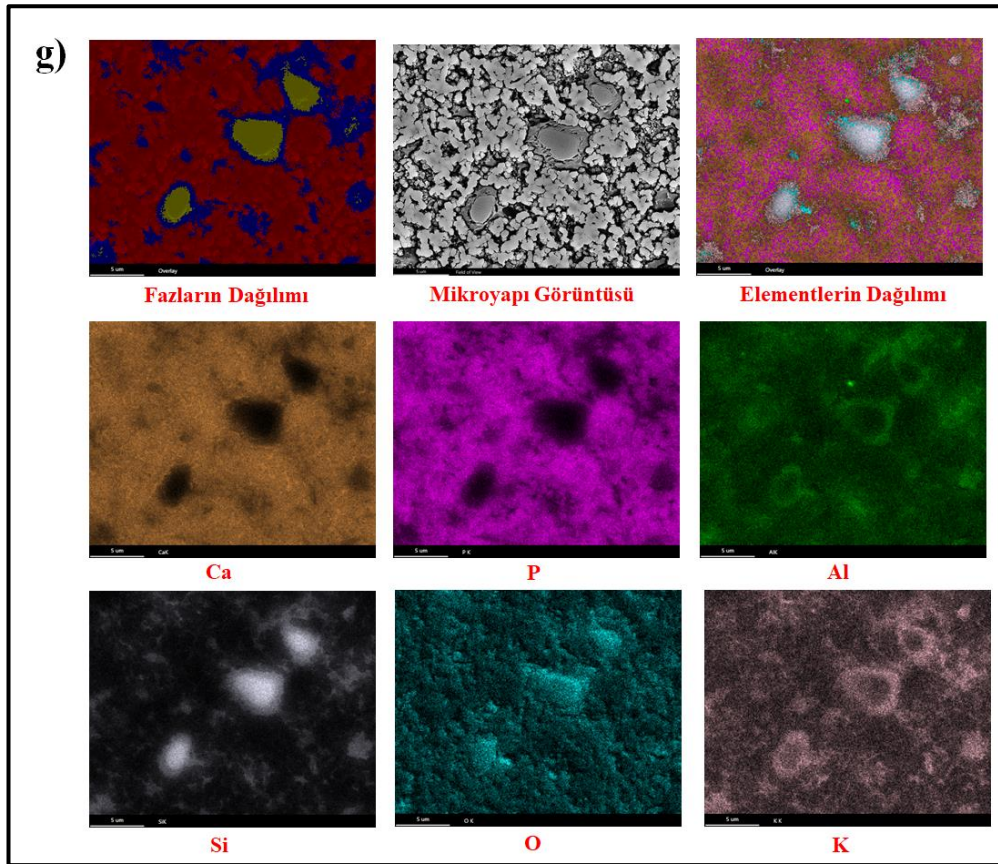
Şekil 5.16.a ve Şekil 5.16.b'deki görüntüler üzerinde A, P ve Q harfleri ile işaretlenmiş farklı faz bölgelerinden elde edilen EDX spektrumları Şekil 5.16.d-f'de görülmektedir. Şekil 5.16.a'da verilen 2000X büyütmede elde edilmiş genel mikroyapı görüntüsünde; hâkim olan farklı faz bölgeleri gri rengin açık ve koyu tonlarından siyaha değişen renklerle birbirlerinden ayırt edilebilmektedir.



Şekil 5.16: a, b, c) %35 K-feldispat içeren ve 1250°C'de sinterlenmiş numunenin mikroyapı görüntüleri, d-e-f) Farklı bölgelerden alınmış EDX spektrumları, g) Elementel haritalama verileri.



Şekil 5.16: Devam.



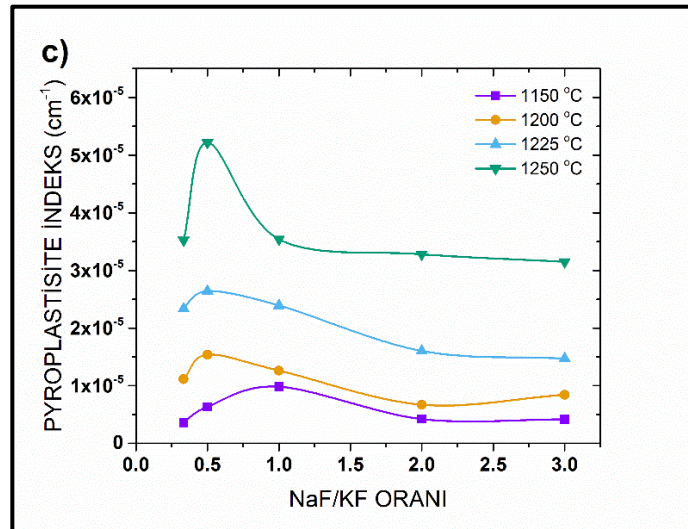
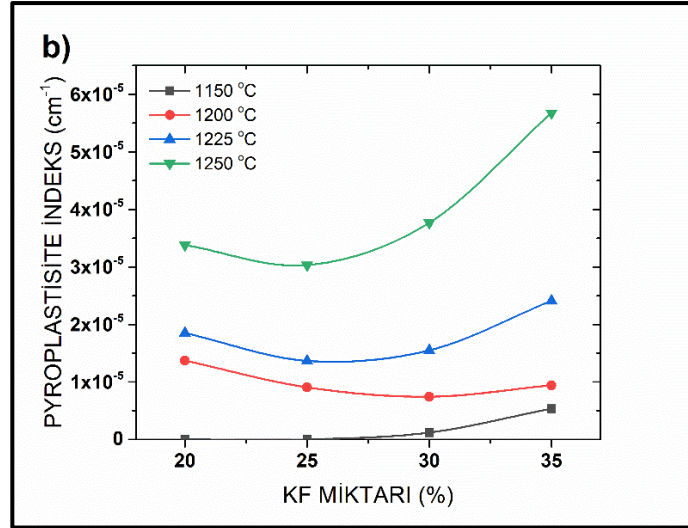
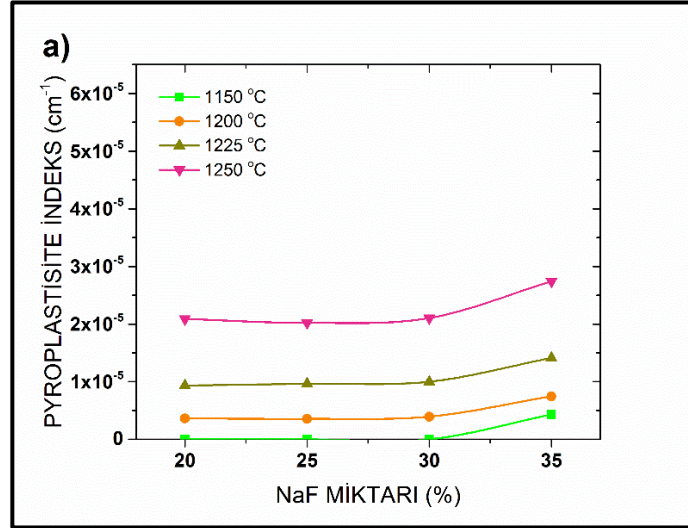
Şekil 5.16: Devam.

Mikroyapıdaki farklı fazların dağılımlarının ve şekillerinin daha net ayırt edilebilmesi için Şekil 5.16.b ve Şekil 5.16.c’de paylaşıldığı gibi 5000X optik büyütmede de görüntüler alınmıştır. Bu görüntülerde, P harfi ile işaretlenmiş 1-3 µm arasında değişen boyutta yumru şeklinde bireysel halde bulunan veya bu yumruların kümelenmeleri halinde 5-10 µm arası boyutta bulunan beyazımsı gri bölgeler; Şekil 5.16.d’de verilen EDX analizi spektrumu ve Şekil 5.16.g’de verilen elementel haritalama verilerinin de desteklediği gibi beta-trikalsiyum fosfat (β -TCP) kristalleridir. Aynı mikroyapı görüntülerindeki; bu beyazımsı gri renkteki beta-trikalsiyum fosfat kristalleri arasına dağılmış yassı (tabular) şekilli, A harfi ile işaretlenerek gösterilen gri bölgeler ise Şekil 5.16.e’de verilen EDX ve Şekil 5.16.g’de verilen elementel haritalama verilerinin de desteklediği gibi anortit kristalleridir. Şekil 5.16.a’daki mikroyapı görüntüsünde üç farklı konumda ve Şekil 5.16.b ve Şekil 5.16.c’deki mikroyapı görüntüsünün yaklaşık merkezinde yer alan görece kaba boyutlu ve gri tonlu bölgeler ise Şekil 5.16.f’de verilen EDX ve Şekil 5.16.g’de verilen elementel haritalama verilerinin desteklediği gibi kuvars tanelerini temsil etmektedirler. Bu kuvars tanelerini çevreleyen hemen yakın bölgesinde ise farklı bir oluşum söz konusudur. Kuvars taneleri; sinterleme işlemi sırasında kendisini çevreleyen bünyenin diğer bileşenleri ile reaksiyona girerek anortit kristallerini ve camsı fazı oluşturmak üzere çözünmeye uğramaktadır. Sinterleme sıcaklığı ve süresi kuvars tanelerinin tümünden çözünmesi için yeterli olmadığından termodinamik olarak yarı-kararlı denge durumunu yansıtacak şekilde bir görüntü elde edilebilmektedir. Bazı durumlarda da bu reaksiyonlar sonucu Şekil 5.16.c’de görüleceği üzere (oklarla işaretli) kuvars tanelerinde kılcal çatlak-kırılmaların oluşumu söz konusudur. Bu durum sert porselenlerin mikroyapılarında da gözlenmiştir ve kuvars taneleri ile onu çevreleyen camsı faz veya kristal oluşumlarının ısı genleşme katsayıları farkından dolayı oluşan kalıntı gerilimin salıverilmesi için bu kırılmaların oluştuğu ve sert porselenin mukavemet mekanizmasına temel teşkil ettiği şeklinde açıklamalar literatürde yer almaktadır [Ece and Nakagawa 2002], [Carty and Senapati, 1998].

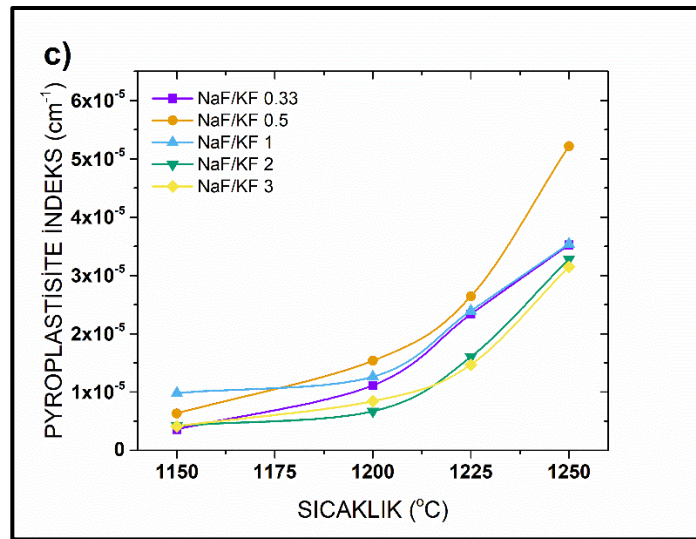
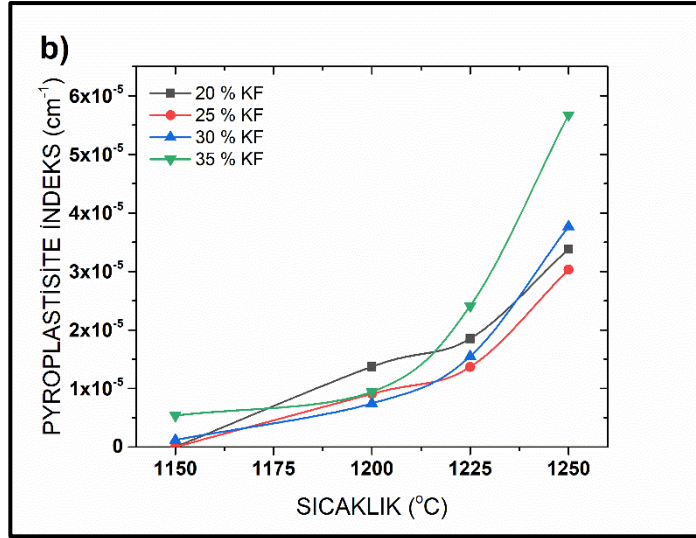
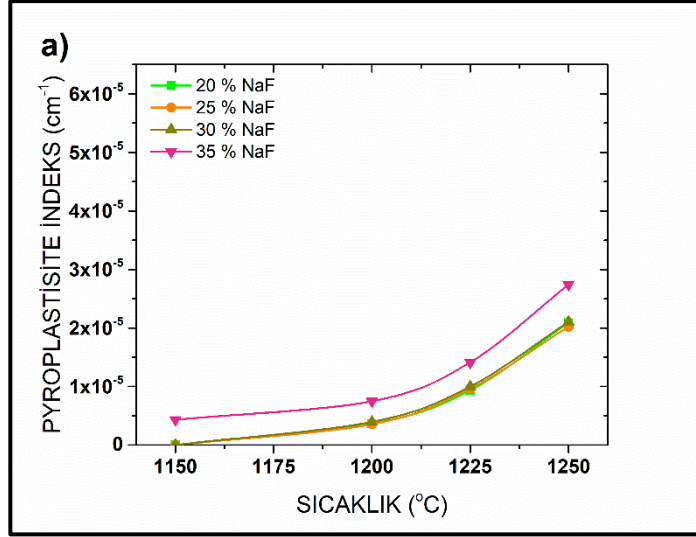
5.5.9. Yeniden Formüle Edilen Bünyelerin Pyroplastik Deformasyon Davranışı

Bone china bünyesinin sinterlenmesi sırasında açığa çıkan pyroplastik deformasyonun elimine edilmesi için bireysel olarak Na-feldispat, K-feldispat ve bu feldispatların farklı oranlardaki karışımlarının kullanılmasıyla yeniden formüle edilen bone china bünyelerinin pyroplastik deformasyon davranışını gözlemlemek için bünyelerden hazırlanan ve yarı kuru presleme yöntemi ile şekillendirilen dikdörtgen kesitli çubuk numuneler sadece uç kısımlarından destekli halde 1150°C ile 1250°C arasındaki sıcaklıklarda 2 saat süreyle tutularak sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Sinterleme sırasında numunenin desteklenmeyen orta kısmında, iç bükey eğrisel şekilde meydana gelen deformasyon miktarı ölçülmüş ve deneysel çalışmalar bölümünde açıklandığı gibi her bir numunenin pyroplastisite indeks değeri hesaplanmıştır. Pyroplastik deformasyon çalışmasının sonuçları; farklı sıcaklıklarda sinterlenen numuneler üzerinden ölçülen ve hesaplanan pyroplastisite indeks değerlerinin bünyelerin içerdikleri Na-feldispat, K-feldispat ve bu feldispatların bünyeye ilave edildikleri karışım oranlarına göre Şekil 5.17.a-c'deki ve sinterleme sıcaklığına bağlı değişimlerini gösterir tarzda Şekil 5.18.a-c'deki grafiklerde ayrı ayrı verilmişlerdir.

Farklı miktarda Na-feldispat içeren bünyelerdeki pyroplastisite indeks değerleri; Şekil 5.17.a'da görülebileceği gibi %30'a kadar artan Na-feldispat miktarlarında sabit kalırken Na-feldispat miktarının %35'e çıkarılması ile birlikte önemli miktarda artış sergilemiştir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça pyroplastisite indeks değer düzeyleri de sistematik olarak artış göstermiştir. Özellikle, sinterleme sıcaklığı 1250°C'ye ulaştığında pyroplastisite indeks değeri 1225°C'ye göre iki katı değerlere ulaşmıştır. Sinterleme sıcaklığının bünyelerin pyroplastisite indeks değerleri üzerine etkisi Şekil 5.18.a'da açıkça görülebilmektedir. Şekilden görüleceği gibi her bir Na-feldispat ilave miktarında, pyroplastisite indeks değerleri sinterleme sıcaklığı ile birlikte parabolik olarak artmaktadır. %35 Na-feldispat içeriğindeki bünyenin pyroplastisite indeks değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi diğer daha düşük miktarda Na-feldispat içeren bünyelere göre belirgin bir şekilde farklılık göstermesi de grafikten açıkça görülebilir.



Şekil 5.17: Yeniden formülize edilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin pyroplastisite indeks değerlerinin a) Na-feldispat miktarına, K-feldispat miktarına, c) Na-feldispat-K-feldispat karışım oranlarına bağlı değişimi.



Şekil 5.18: Sinterleme sıcaklığının farklı içeriklerde a) Na-feldispat içeren b) K-feldispat içeren, c) farklı karışım oranlarında Na-feldispat-K-feldispat içeren bünyelerin pyroplastisite indeks değerleri üzerine etkisi.

Farklı miktarda K-feldispat içeren bünyelerdeki pyroplastisite indeks değerlerinin bünyelerin içerdiği feldispat miktarına bağlı değişimi her bir sinterleme sıcaklığı için grafik haline getirilmiştir. Şekil 5.17.b’de görülebileceği gibi pyroplastisite indeks değerleri; öncelikle kademeli artan K-feldispat miktarı ile birlikte belirgin şekilde azalma eğilimi sergilerken bünyedeki K-feldispat miktarının %30 seviyesine ulaşması ile birlikte tersine bir tavır sergileyerek değerlerde yükselme başlamıştır. K-feldispat miktarı %35’e arttırıldığında da pyroplastisite indeks değerindeki artış çok daha belirginleşmiştir.

İlaveten, sinterleme sıcaklığı arttığında da pyroplastisite indeks düzeyi bir önceki sinterleme sıcaklığına göre önemli oranda artmıştır. Özellikle sıcaklık 1250°C’ye ulaştığında artış fark edilebilir nitelikte olmuştur. Sinterleme sıcaklığının, K-feldispat içeren bünyelerin pyroplastisite indeks değerleri üzerine etkisi Şekil 5.18b’de açıkça görülebilmektedir. Sinterleme sıcaklığı; pyroplastisite indeks değerlerini arttırma yönünde, K-feldispat içeriğinin değişimden daha fazla etkilidir. Şekilden görüleceği üzere 1225°C sinterleme sıcaklığına kadar elde edilen pyroplastisite indeks değerleri; bünyelerin feldispat içeriğinin artması ile birbirinden çok farklı olmayacak şekilde çok düşük düzeyde kalmıştır. Sinterleme sıcaklığının 1250°C’ye ulaşmasıyla birlikte farklı miktarlarda K-feldispat içeren tüm bünyelerin pyroplastisite indeks değerleri neredeyse üç katına çıkmışlardır.

Farklı oranlarda Na ve K-feldispatların karışımını içeren bünyelerdeki pyroplastisite indeks değerlerinin feldispatların karışım oranlarına bağlı değişimi; Şekil 5.17.c’de görülebileceği gibi her bir sinterleme sıcaklığı için grafik haline getirilmiştir. Pyroplastisite indeks değerleri; düşük sinterleme sıcaklığında NaF/KF karışım oranı eşit olduğunda yani; 1/1’de, yüksek sıcaklıklarda ise NaF/KF karışım oranı görece düşük oranlarda (oran K-feldispat lehine); yani; NaF/KF:1/2 olduğunda maksimum değere ulaştıktan sonra düşüş sergilemekte ve artan NaF/KF karışım oranı ile neredeyse sabit bir değerde kalmaktadır. NaF/KF karışım oranının Na-feldispat lehine gelişmesi pyroplastisite indeks değerlerini arttırmamıştır. Sinterleme sıcaklığı arttıkça pyroplastisite indeks değerlerinin düzeyleri birbirine paralellik sergileyecek şekilde yükselmiştir. Sinterleme sıcaklığının pyroplastisite indeks değerleri üzerine etkisi; verilerin her bir NaF/KF oranı için sinterleme sıcaklık artışına bağlı olarak grafik haline getirildiği Şekil 5.18.c’de açıkça görülebilmektedir.

Sinterleme sıcaklığının pyroplastisite indeks değerlerini arttırma yönündeki etkisi sıcaklığın 1225°C ve üzerine çıkmasıyla çok daha belirgin hale gelmiştir.

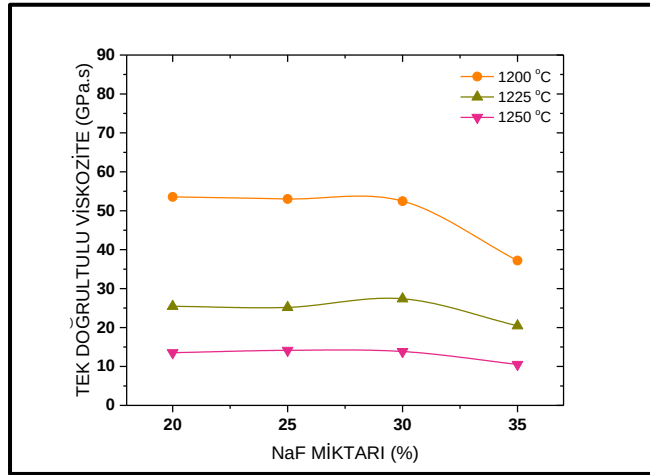
1150°C ve 1200°C sıcaklıklarda sinterlenen numunelerden tespit edilen pyroplastisite indeks değerleri; NaF/KF oranının değişimine bağlı olarak birbirine göre çok farklılık göstermeyen $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ve altındaki çok düşük değerlerdir. Şekilden görüleceği üzere sinterleme sıcaklığı 1225°C ve 1250°C olduğunda pyroplastisite indeks değerleri; yine NaF/KF oranının değişimine bağlı olarak aralarında çok fazla farklılık göstermeden üç katı gibi değerlere yükselmişlerdir. En yüksek pyroplastisite indeks değeri; NaF/KF oranı 1/2 olan karışımın ilave edildiği bünyeden üretilen ve 1250°C’de sinterlenen numuneden elde edilmiştir.

5.5.10. Yeniden Formülize Edilen Bünyelerin Pyroplastik Deformasyon Sırasındaki Tek Doğrultulu Viskozite Davranışı

Detaylı açıklaması bu bölümün önceki başlıkları altında verilen pyroplastik deformasyon verilerinden faydalanarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sinterleme sırasında değişim sergileyen tek doğrultulu viskozite değerlerinin hesaplanması bireysel olarak Na-feldispat, K-feldispat ve bu feldispatların farklı oranlardaki karışımlarının kullanılmasıyla yeniden formülize edilen bone china bünyeleri için gerçekleştirilmiş ve hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler grafik haline dönüştürülmüştür. Grafiklerde kullanılan veriler; sinterleme sırasında bünyelerden üretilen numunelerin mikroyapılarında gelişen sadece camsı fazın viskozitesi değil mikroyapıda gelişen ve camsı fazın viskoz akış hareketinden etkilenen tüm kristal fazların ortalama viskozite değerleridir. Önceki bölümde, mikroyapıda gelişen fazların SEM ile incelenmesi başlığı altında açıklandığı gibi, yeniden formülize edilen bone china bünyeleri kristal ve amorf formdaki fazların oluşturduğu kompozit bir yapıya sahiptir. Bu yapıdaki oda sıcaklığında amorf, fakat yüksek sıcaklıkta sıvı haline dönüşen faz yoğunluk kazanımında etkin olan viskoz akışın kaynağıdır. Viskoz akışın tetiklemesiyle yapıdaki diğer katı bileşenler de harekete geçirilerek pişme çekmesine neden olan bir kütle taşınımı gerçekleşir. Dolayısıyla, yoğunluk kazanımındaki hareket sadece sıvı fazın hareketi değil mikroyapıda gelişen tüm fazların hareketidir. Benzer şekilde, pyroplastik deformasyona neden olan hareketin bir kaynağı da mikroyapıda gelişen camsı fazın sinterleme sıcaklığına bağlı değişim gösteren viskozitesi olduğundan burada pyroplastik deformasyon verilerinden hesaplanan tek doğrultulu viskozite değerleri; bünyelerin, mikroyapıda gelişen tüm fazlarının, herhangi sinterleme sıcaklığındaki viskozite değerleri olarak kabul edilebilir.

Şekil 5.19, Şekil 5.20 ve Şekil 5.21’de verilen grafiklerde farklı sinterleme sıcaklıkları için elde edilen tek doğrultulu viskozite eğrilerinin Na ve K-feldispat içeriğine ve bu feldispatların karışım oranına bağlı olarak karşılaştırmalı değişimini göstermek amacıyla sergilenmektedir. Üç grafikten gözlemlenen ortak davranış; viskozite değerlerinin sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte önemli miktarda düşüş göstermesidir. Diğer tarafta ise viskozite değerlerinin, bünyelerin içerdiği feldispat türüne, miktarına ve bunların karışım oranlarına bağlı olarak değişiminin farklılık sergilemesidir.

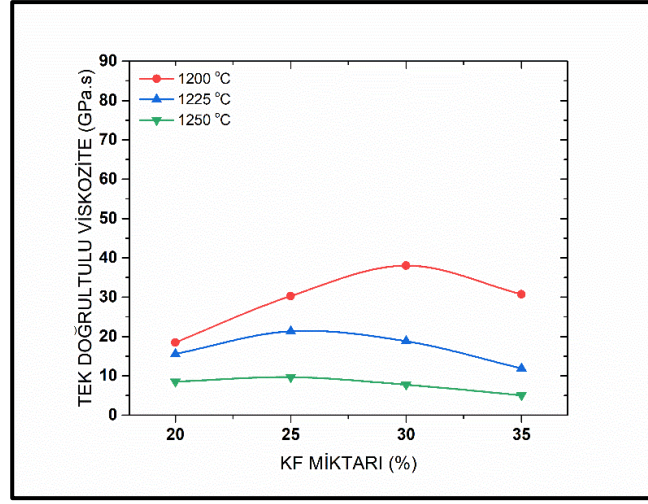
Şekil 5.19’da verilen farklı sinterleme sıcaklıklarındaki viskozite değerlerinin, bünyenin içerdiği Na-feldispat miktarına bağlı değişim grafiği incelendiğinde; 1200-1225 ve 1250°C’deki viskozite değerlerinin Na-feldispat içeriğinin %20’den %30’a kadar arttırılmasında neredeyse sabit değerde kaldığı ancak, Na-feldispat içeriğinin %35 düzeyine arttırılması ile birlikte hızlıca düştüğü gözlenmiştir. Viskozite değerindeki ani düşüş düşük sinterleme sıcaklığında (1200°C) çok daha belirgindir.



Şekil 5.19: Bünyenin içerdiği Na-feldispat miktarı değişiminin farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilen viskozite değerleri üzerine etkisi.

Şekil 5.20’de verilen farklı sinterleme sıcaklıklarındaki viskozite değerlerinin, bünyenin içerdiği K-feldispat miktarına bağlı değişim grafiği incelendiğinde; özellikle düşük sinterleme sıcaklığında (1200°C), K-feldispat içeriğinin %20’den %30’a kadar arttırılmasında viskozite değerleri sistematik olarak artış gösterirken K-feldispat içeriğinin %35 düzeyine arttırılması ile birlikte hızlıca düştüğü gözlenmiştir. Yüksek sinterleme sıcaklıklarında da (1225°C ve 1250°C) benzer davranış gözlenmiştir. Ancak, yüksek sıcaklıklarda; görece düşük düzeyde kalan viskozite artışı %25 K-

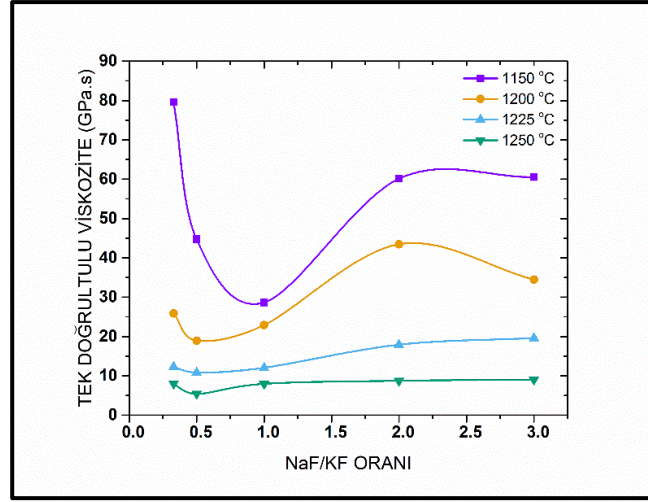
feldispat içeriğine kadar sürmüş bu oranı aşan K-feldispat ilavelerinde ise viskozite değeri kademeli olarak azalma eğilimi sergilemiştir.



Şekil 5.20: Bünyenin içerdiği K-feldispat miktarı değişiminin farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilen viskozite değerleri üzerine etkisi.

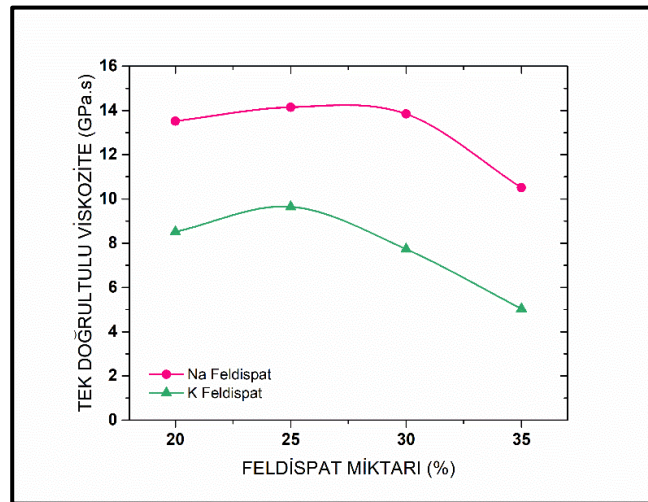
Bünyeye değişen oranlarda Na-feldispat ve K-feldispat karışımlarının ilave edilmesi durumunda; farklı sinterleme sıcaklıklarda viskozite değerlerindeki değişim Şekil 5.21’de verilmiştir. Grafik incelendiğinde; viskozite değerlerinin Na ve K-feldispatların karışım oranlarına bağlı olarak değişimi; en belirgin olarak düşük sinterleme sıcaklıklarında (1150°C ve 1200°C) gözlenmiştir. 1150°C sinterleme sıcaklığındaki veriler esas alındığında; feldispatların karışım oranı NaF/KF:1/3 yani; K-feldispat lehine olduğunda viskozite değeri; görece yüksek değer sergilerken, NaF/KF oranının 1/1 yani; denge durumuna doğru hareket etmesi ile önemli derecede düşüş göstermiştir. NaF/KF oranı; Na-feldispat lehine arttırıldığında da viskozite değeri tekrar artış göstermiştir. NaF/KF oranı Na-feldispat lehine daha fazla arttırıldığında ise viskozite değeri hafif bir azalma sergilemiştir. 1200°C’deki viskozite değerlerinin NaF/KF karışım oranına bağlı değişimi de 1150°C’deki davranışa benzerdir. Ancak, karışım oranının K-feldispat lehine olan durumdan (NaF/KF:1/3) denge durumuna doğru geçişteki viskozite değerleri arasındaki fark çok belirgin olmamıştır. Sinterleme sıcaklığı arttıkça, viskozite değerlerinin feldispatların karışım oranının değişimine bağlı olarak farklılık sergilemesi durumu da neredeyse ortadan kalkmıştır. Şu gözlem de vurgulanmalıdır ki; feldispatların bünyeye bireysel ilavelerinde sinterleme çalışmalarına 1200°C’de başlanırken Na ve K-feldispat

karışımlarının bünyeye ilave edilmesi ile sinterleme sıcaklığında önemli bir düşüş elde edilmiştir.



Şekil 5.21: Bünyenin içerdiği Na-feldispat ve K-feldispat karışımlarının oranlarının değişiminin farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilen viskozite değerleri üzerine etkisi.

1250°C'de sinterlenen numuneler için hesaplanan tek doğrultulu viskozite değerlerinin; bünyelerin içerdiği Na-feldispat ve K-feldispat miktarına bağlı değişim eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.22'de verilen grafikte görülebilmektedir.

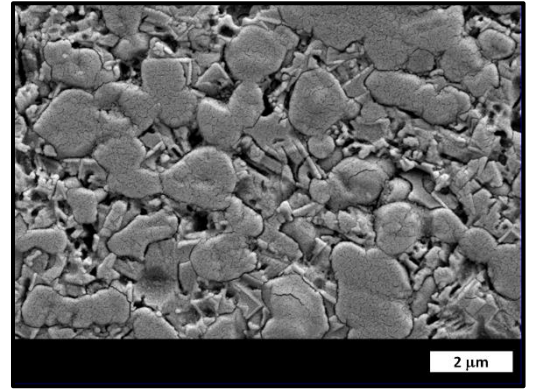
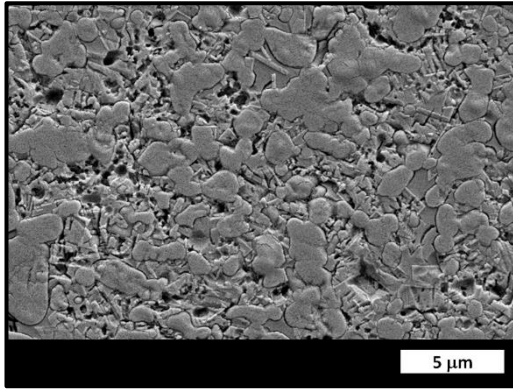
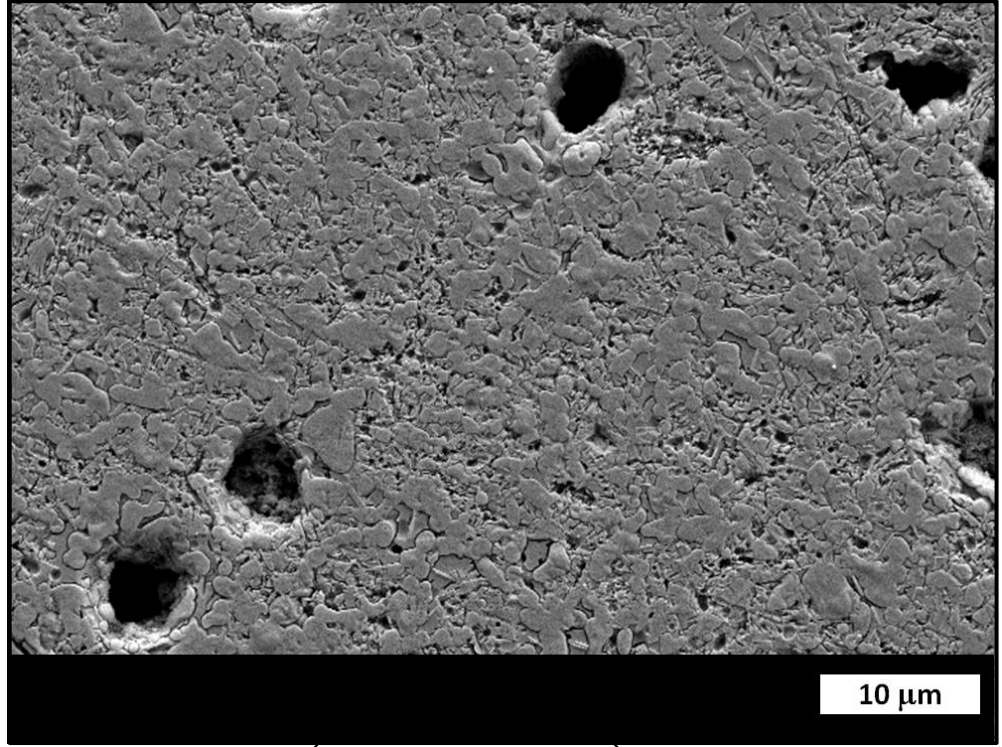


Şekil 5.22: Tek doğrultulu viskozite değerlerinin bünyelerin içerdiği Na-feldispat ve K-feldispat miktarına bağlı değişimi.

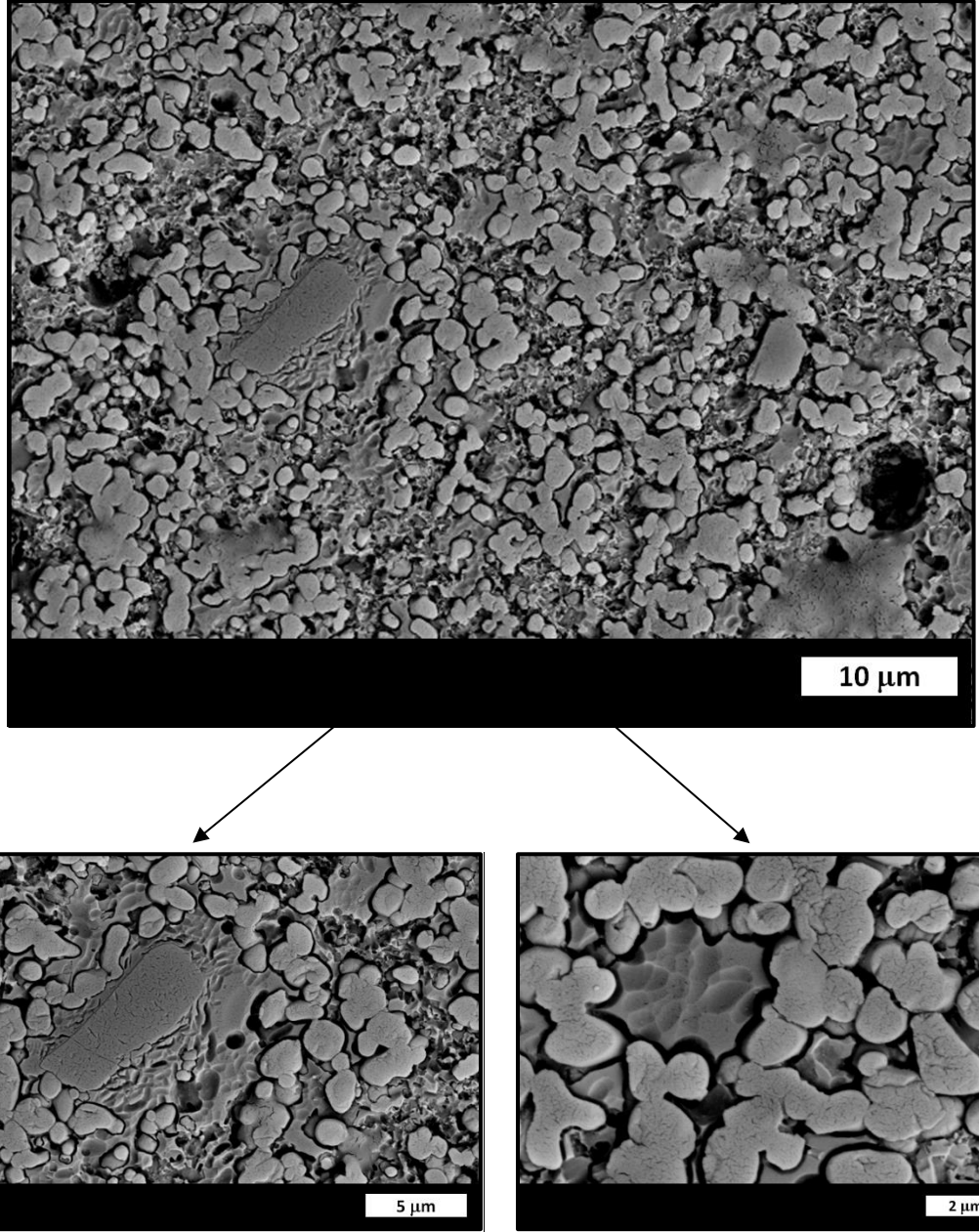
Şekilden de görüleceği üzere; hem Na-feldispat hem de K-feldispat içeren bünyelerde viskozite değerleri feldispat içeriğinin artmasına bağlı olarak belirli bir

feldispat içeriğine kadar sabit kalmakta ve bu değer; Na-feldispat durumunda %30, K-feldispat durumunda da %25 düzeyine ulaştıktan sonra viskozite değerleri hızlıca düşüş göstermektedir. Yine, şekilden görüleceği üzere; K-feldispat içeren bünyelerin hesaplanan viskozite değerleri, aynı miktarda Na-feldispat içeren bünyelerin yarısı düzeyindedir. Pyroplastik deformasyonun meydana gelmesinde etkin bir parametre olan viskozite değerleri ile deneysel çalışmalar sırasında ölçülen pyroplastik deformasyon değerleri arasında da ilişki kurulabilir. Hatırlanacağı üzere; K-feldispat içeren bünyelerin pyroplastik deformasyon değerleri Na-feldispat içeren bünyelerden ölçülen pyroplastik deformasyon değerlerinin yaklaşık iki katı düzeyindedir. Bu sonuçların da işaret ettiği gibi K-feldispat içeren bünyelerin görece düşük viskozite değeri daha yüksek pyroplastik deformasyonun meydana gelmesinde etkin olduğu ifade edilebilir.

K-feldispat içeren bünyelerin viskozite değerlerinin aynı miktarda Na-feldispat içeren bünyelerin viskozite değerlerinden görece düşük değerlere sahip olmasının nedenini araştırmak için mikroyapı incelemesi yapılmıştır. %35 Na-feldispat ve K-feldispat içeren ve 1250°C’de sinterlenen numunelerin mikroyapıları karşılaştırmak üzere Şekil 5.23 ve Şekil 5.24’te verilmiştir.



Şekil 5.23: %35 Na-feldispat içeren ve 1250°C’de sinterlenen numunenin mikroyapısı.



Şekil 5.24: %35 K-feldispat içeren ve 1250°C’de sinterlenen numunenin mikroyapısı.

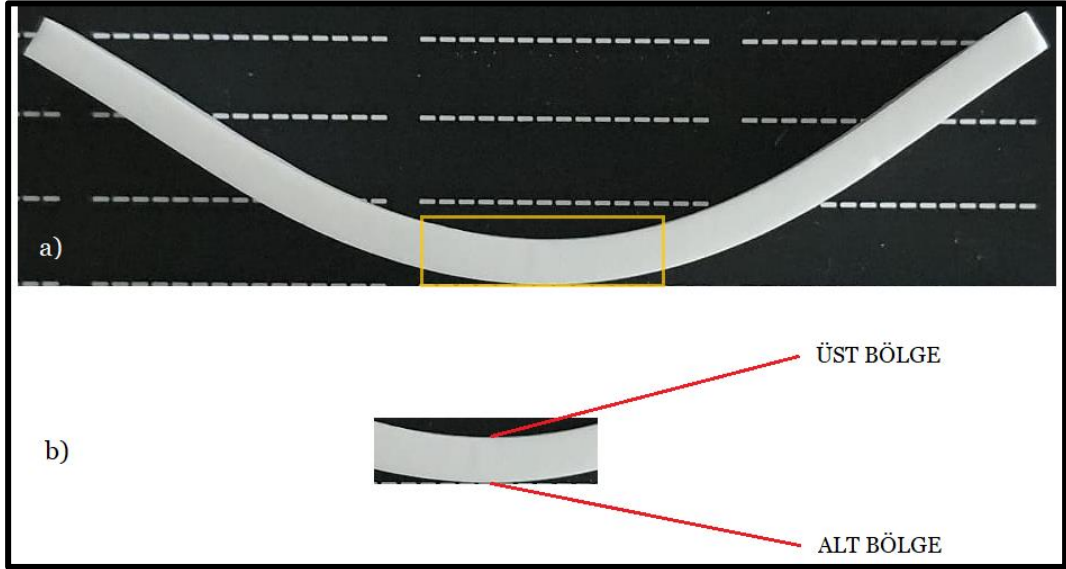
Detaylı açıklamaları önceki bölümde verilen SEM mikroyapı görüntülerinden görülebileceği üzere her iki mikroyapıda da benzer kristal tiplerin geliştiği gözlenmiştir. Ancak, her ne kadar kuantitative analiz yapılmamış olsa da görüntülerdeki kimyasal dağılama etkisi ile giderilerek açığa çıkan ve camsı faz olduğu kabul edilen alanların karşılaştırılmasıyla K-feldispat içeren bünyeden üretilen numunenin mikroyapısında görece daha fazla camsı faz içerdiği ifade edilebilir. Ayrıca, mikroyapının farklı bölgelerinin detaylı incelenmesiyle de iki mikroyapı arasında ortaya koyulan bir fark da K-feldispat içeren bünyeden üretilen numunenin

mikroyapısı tam manasıyla çözünemeyen kuvars tanelerini içermesidir. Aydın ve Kara'nın da vurguladığı gibi mikroyapıdaki kuvars tanelerinin tamamen çözünerek camsı faza geçmesi ve camı silika açısından zenginleştirilmesi camsı fazın viskozitesinin yükselmesine neden olabilir [Aydın and Kara, 2014]. Dolayısıyla Na-feldispat içeren bünyeden üretilen numunenin daha yüksek viskozite değerine sahip olması ve buna bağlı olarak pyroplastik deformasyona karşı görece daha yüksek direnç sergilemesini açıklayabilir.

5.5.11. Pyroplastik Deformasyona Uğrayan Yeniden Formülize Edilen Bünyelerin Mikroyapılarının İncelenmesi

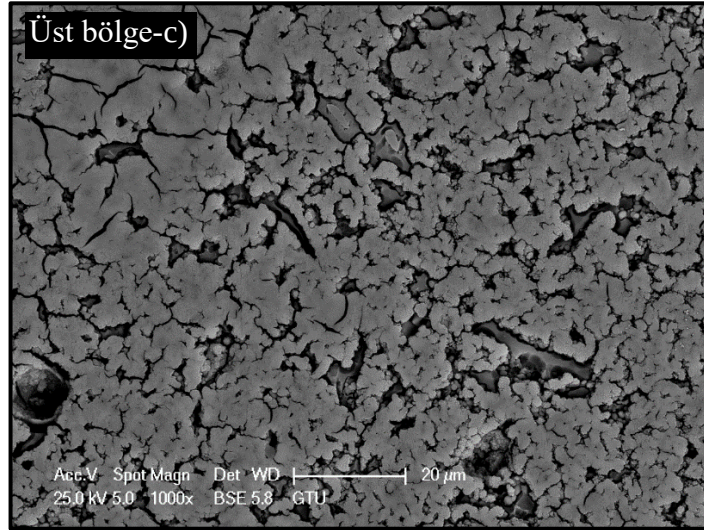
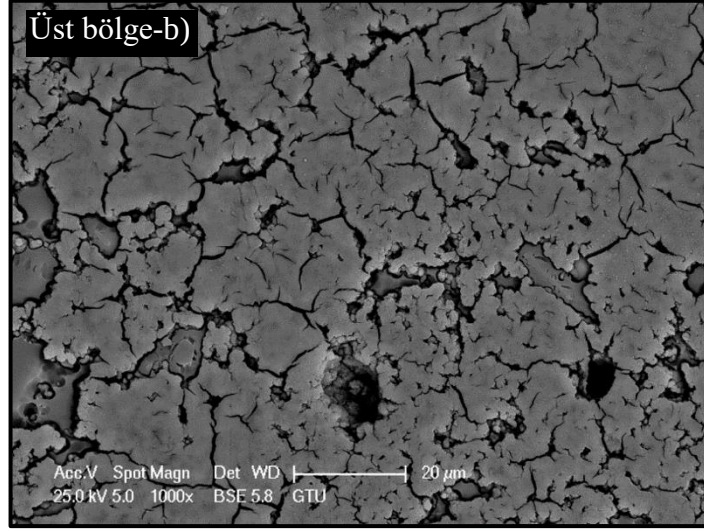
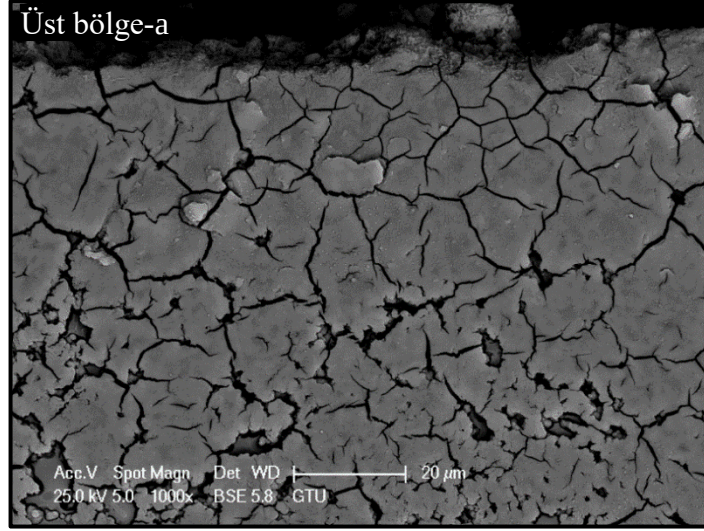
Geleneksel seramiklerde karşılaşılan pyroplastik deformasyon üzerine yayınlanmış literatürdeki mevcut bilimsel yayınlar incelendiğinde pyroplastik deformasyonun gelişmesinde etkin olan önemli parametrelerden birinin de seramiklerin mikroyapısının olduğu önemli sayıdaki yayınlarda vurgulanmıştır. Na-feldispat, K-feldispat ve bu feldispatların farklı karışım oranlarında ilave edilmesiyle yeniden formülize edilen bone china bünyelerinin sergilediği pyroplastik deformasyon davranışı üzerine mikroyapı gelişiminin etkisini gözlemlemek için pyroplastik deformasyonun ölçülmesi çalışmalarından tespit edildiği üzere miktarsal olarak biri diğerinin yaklaşık iki katı kadar deformasyon gösteren %35 Na-feldispat (pyroplastik deformasyon indeksi: $2,8 \times 10^{-5}$), %35 K-feldispat içeren (pyroplastik deformasyon indeksi: $5,9 \times 10^{-5}$) ve 1250°C'de sinterlenen numuneler seçilmiştir. Seçilen numunelerin mikroyapı incelemesi amacıyla hazırlanması için Şekil 5.25.a'da görüldüğü üzere en yüksek deformasyonun olduğu, sarı çizgi ile çevrelenen dikdörtgen alan kesilip dikine konumlanacak şekilde numune tutma kalıbına yerleştirilmesi ve çevresine reçine, sertleştirici karışımının dökülmesi sonrası sertleşene kadar beklenilmesi ile sabit hale getirilmiştir. Klasik zımparalama ve parlatma işlemlerinden geçirilen numunelerin yüzeyleri; taramalı elektron mikroskopunda incelenebilmeleri için ince film şeklinde altın ile kaplanmadan önce HF asit çözeltisi ile kimyasal olarak dağlanmışlardır. Daha sonra mikroyapı görüntüleri almak üzere elektron mikroskopuna yerleştirilen numunelerin yüzeyinden Şekil 5.25.b'de gösterildiği üzere üst bölgesinden alt bölgesine ulaşana kadar aşamalı görüntüler kaydedilmiştir. Burada üst bölgeden alt bölgeye geçiş sırasında görüntüler arasında farklılığı vurgulayan mikroyapı fotoğrafları seçilerek sırasıyla Na-feldispat

ve K-feldispat içeren bünyelerden üretilen numuneler için Şekil 5.26.a-f ve 5.28.a-f’de verilmiştir. Görüntüler, BSE tarzında ve 1000X büyütmede alınmıştır.

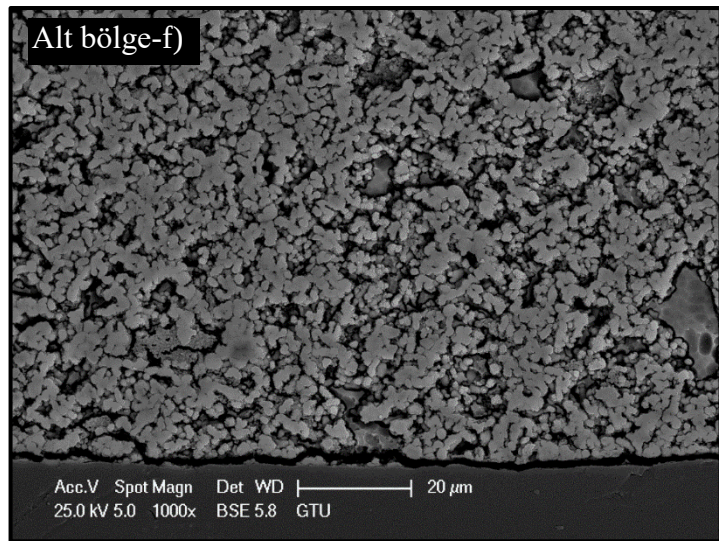
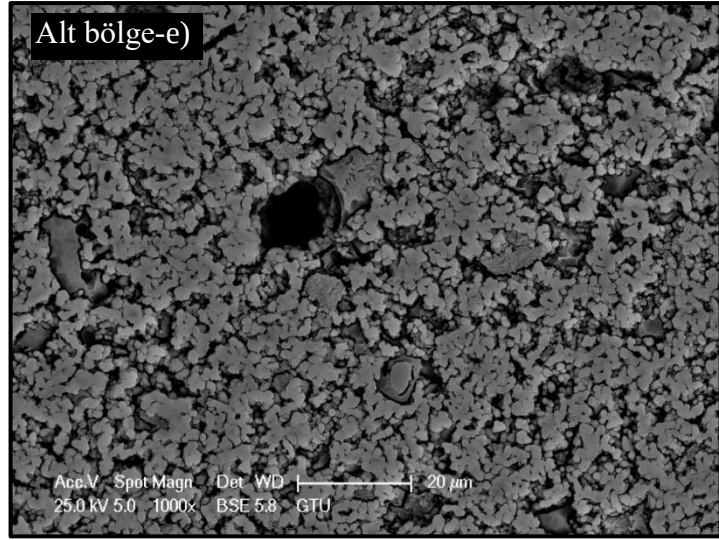
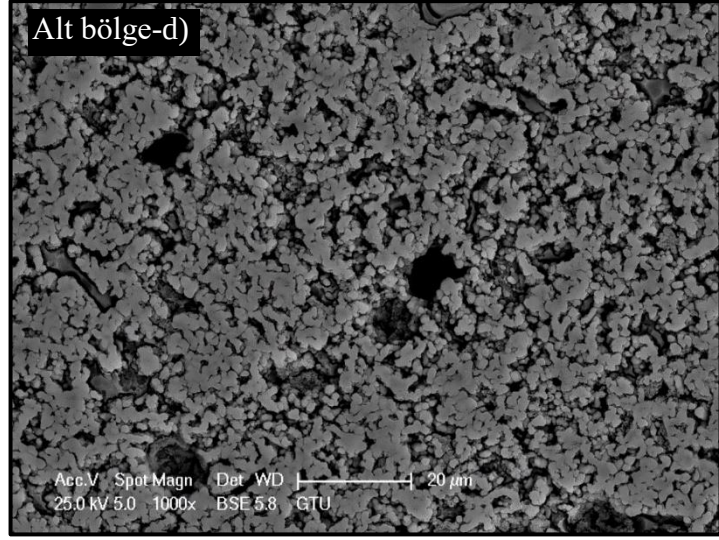


Şekil 5.25: a) Pyroplastik deformasyona uğramış numunelerden mikroyapı incelemesi yapılması için numune hazırlanmasında ve b) Mikroyapı görüntülerinin alınmasında takip edilen yol.

K-feldispat içeren numunenin yüzeyinden elde edilen ve Şekil 5.26.a, b, c, d, e ve f’de verilen üst bölgeden alt bölgeye doğru giden SEM görüntülerinde görüleceği üzere açık gri, koyu gri ve siyah renkle temsil edilen bölgeler hakimdir. Bu farklı bölgelerin hangi kristal fazlarını temsil ettiğinin tespit edilmesi için bu bölgelerden EDX analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.27.a, b, c ve d’de verilmiştir. Şekil 5.27.a’da verilen SEM görüntüsünde 1 numara ile işaretlenen alanlardan elde edilen EDX spektrumu Şekil 5.27.b’de görülmektedir. Bu spektrumdaki elementlerin çözümünden 1 nolu bölgelerin beta-trikalsiyum fosfat kristallerini temsil ettiği anlaşılmıştır. 2 ve 3 numara ile işaretlenen alanlardan elde edilen EDX spektrumları sırasıyla Şekil 5.27.c ve Şekil 5.27.d’de görülmektedir. Bu spektrumlardaki elementlerin çözümünden 2 nolu bölgelerin anortit kristallerini, 3 nolu bölgelerin ise silikaca zengin anortit kristallerini temsil ettiği anlaşılmıştır. Dolayısıyla, mikroyapıda iki kristal ve de camsı faz hakimdir. Mikroyapıdaki camsı bölgelerin kimyasal dağlama ile giderilmesi sırasında yapıda mevcut olan kalıntı gerilimlerin salınması ile oluşan ince çizgisel alanlar ise kılcal çatlak bölgeleridir.

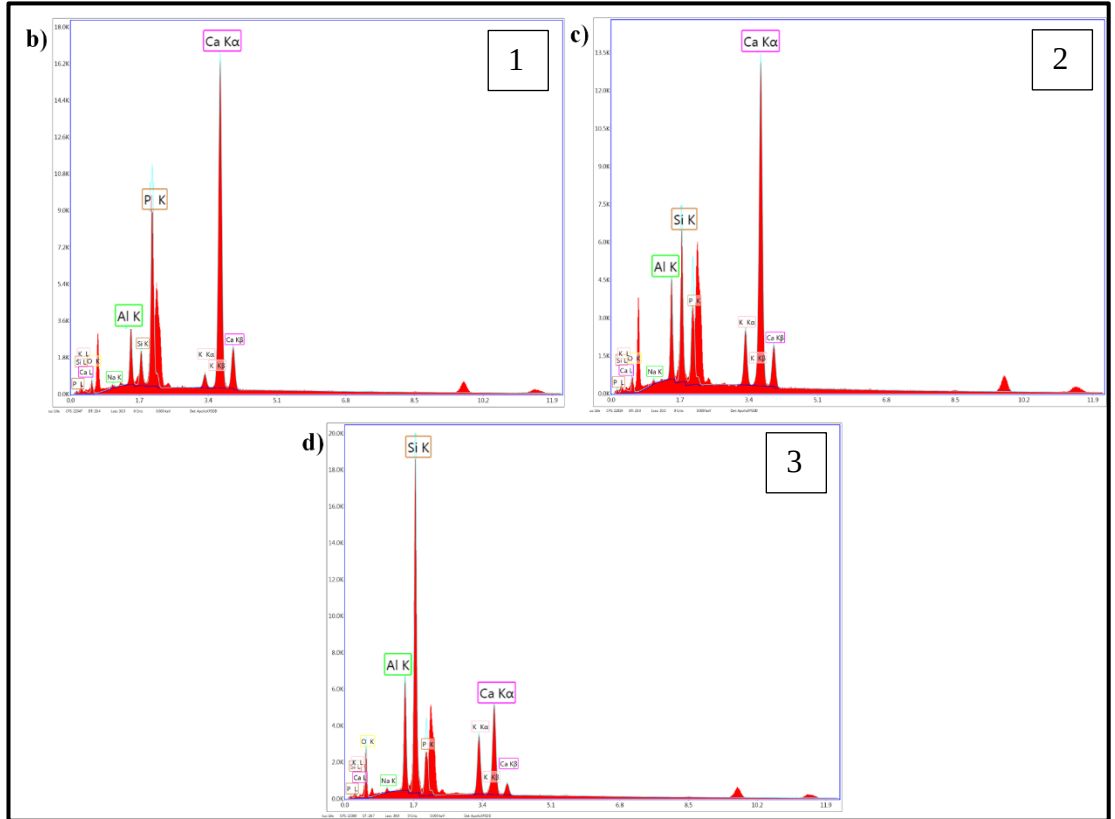
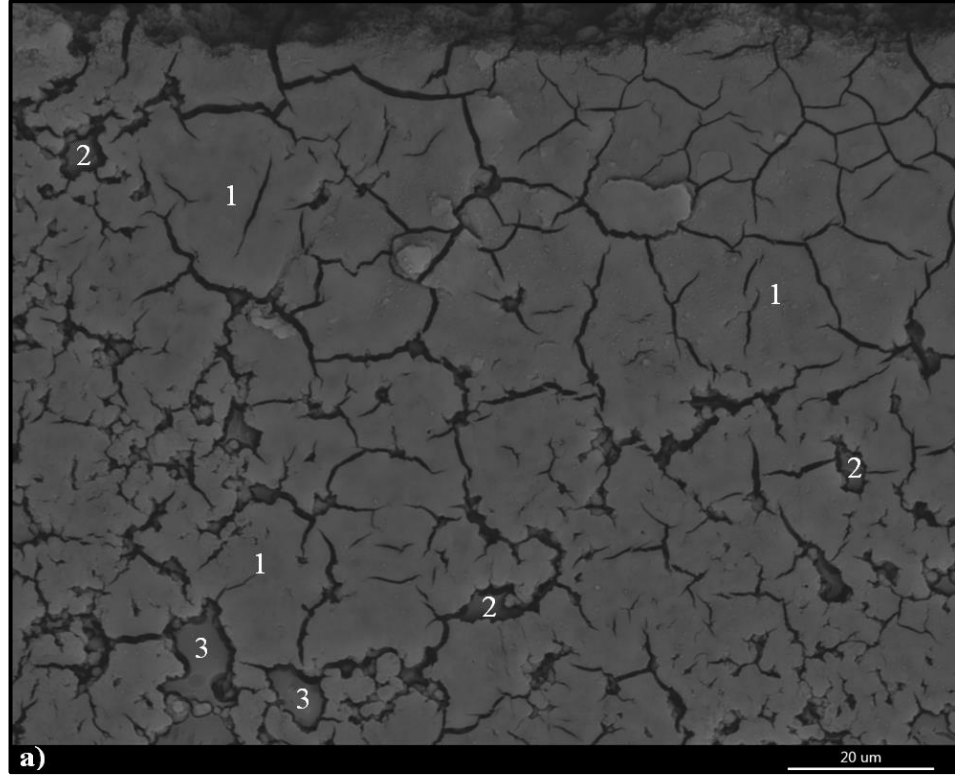


Şekil 5.26: a, b, c, d, e ve f) K-feldispat içeren pyroplastik numunesinin üst bölgesinden alt bölgesine doğru farklı konumlardan alınmış SEM görüntüleri.



Şekil 5.26: Devam.

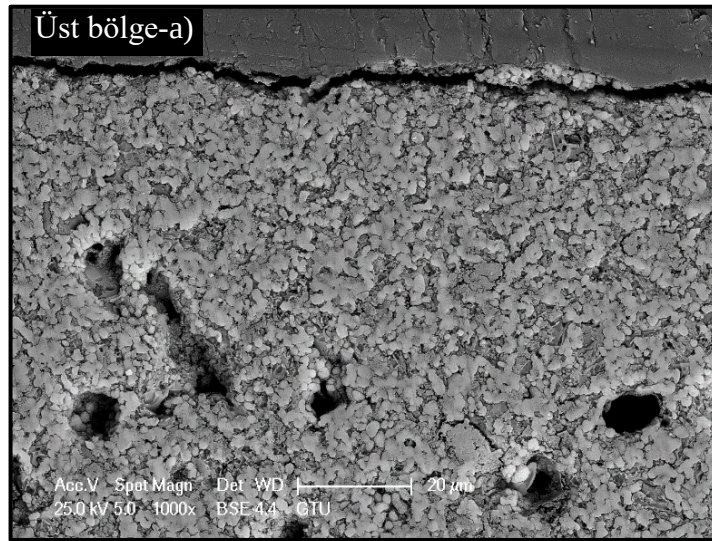
Üst bölgeden elde edilen SEM görüntüsündeki en üst kısımda yüzeyle temas eden yaklaşık 30-40 mikron arası kalınlıktaki bölgede aralarındaki siyah renkli kılcal alanlarla birbiriyle ayrılan genel olarak bir bütün halinde temaslı olan bölgeler beta-trikalsiyum fosfat kristallerini temsil etmektedir. Şekil 5.26.a ve Şekil 5.26.b'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde üst bölgenin hemen altında yer alan kılcal bölgelerin bir miktar genişlediği ve genişleyen bölgeler yani; camsı faz bölgelerin giderilmesi ile bir diğer faz olan anortit kristal fazlarının açığa çıktığı görülmektedir. EDX analizlerinden anortit kristallerin silikaca zengin bir ikinci hali de tespit edilmiştir. Seramik sistemler; sinterleme işlemi sırasında sıcaklık ve süre bakımından yeterli koşulların sağlanamamasıyla termodinamik açıdan tamamen dengeye ulaşmış kararlı sistemler olmadığından bu durumlarla karşılaşmak pek de olağandışı bir durum değildir. Ayrıca, sinterleme işlemine uğrayan numunenin hazırlandığı bünyenin karıştırma işlemi sırasında ulaştığı homojenlik derecesi de termodinamik açıdan dengeye ulaşılmasının önündeki bir diğer engeldir. Kaba taneli kuvars minerali ile temas halinde olan diğer bünye bileşenlerinin örneğin; anortit kristallerini oluşturmak üzere reaksiyona girmesi sırasında kuvars tanelerinin difüzyonu ile çözünmesinin kısmen gerçekleşmesi, EDX analizinin alındığı bölgeye bağlı olarak, silika pikinin görece yüksek çıkmasına da neden olabilir (Şekil 5.27.d). Şekil 5.26.c, d, e ve f'de verilen ve numunenin üst bölgesinden alt bölgesine doğru gidilerek alınmış SEM görüntüleri detaylı incelendiğinde; dağlama ile giderilen camsı faz bölgelerinin genişlediği ve camsı fazın beta-trikalsiyum fosfat kristallerinin arasına girerek onların görece bireysel hallerini ortaya çıkardığı yani; kristal ve camsı fazların mikroyapıdaki dağılım dokusunun değişim gösterdiği görülebilir. SEM görüntülerinde; numunenin üst bölgesinde beta-trikalsiyum fosfat kristalleri birbirlerine değecek şekilde neredeyse bir bütün halinde oluşurken numunenin alt bölgesinde ise beta-trikalsiyum fosfat kristalleri yine birbirlerine değer nitelikte fakat bireysel yumru halinde çok küçük boyutlu oldukları açıkça görülebilmektedir. Mikroyapıdaki fazların dağılımının bölgeye bağlı olarak farklılık göstermesi yani; şeklinin ve yapıdaki dağılımının homojen olmaması numunenin sergilediği pyroplastik deformasyon davranışı üzerinde etkin olabilir.



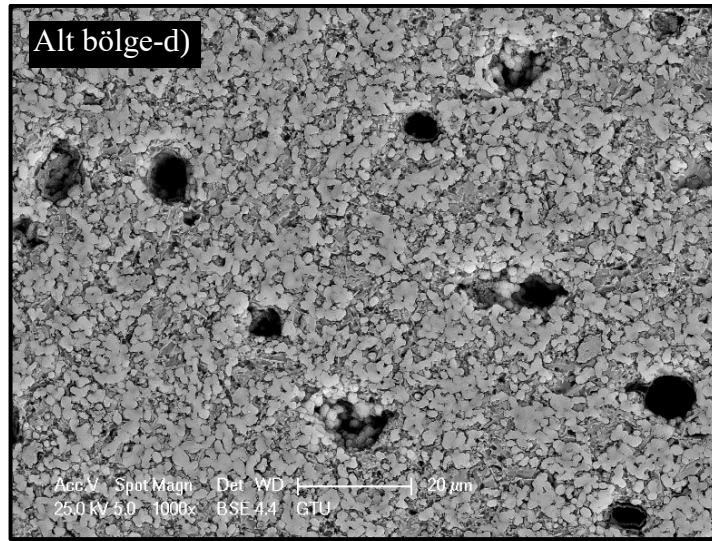
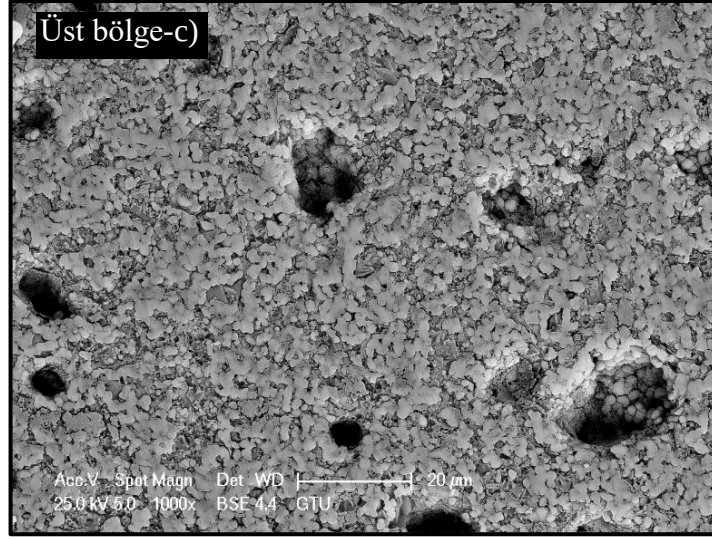
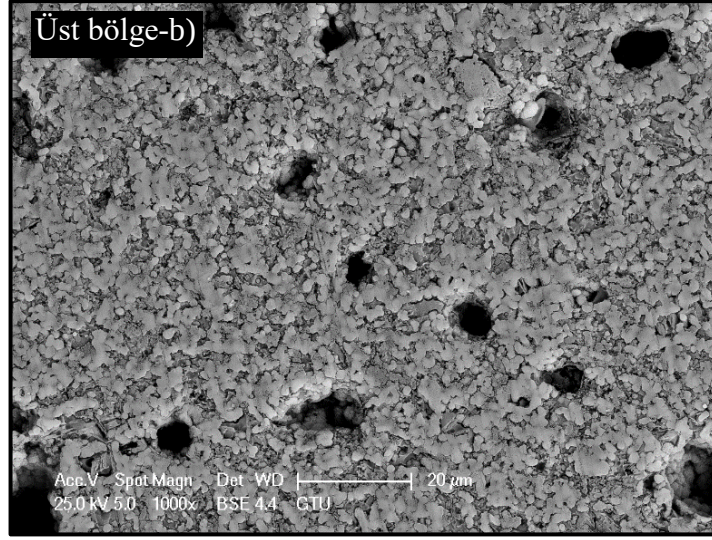
Şekil 5.27: K-feldispat içeren numunenin a) Üst bölgesinin farklı noktalarından alınan EDX analizlerinin konumlarını gösteren SEM mikroyapı görüntüsü, b) 1 nolu noktalardan, c) 2 nolu noktalardan ve d) 3 nolu noktalardan elde edilen EDX spektrumları.

Na-feldispat içeren numunenin yüzeyinden elde edilen ve Şekil 5.28.a, b, c, d, e ve f’de verilen üst bölgeden alt bölgeye doğru giden SEM görüntülerinde görüleceği üzere açık gri, koyu gri tonlu ve siyah renkle temsil edilen bölgeler hakimdir. Bu farklı bölgelerin hangi kristal fazlarını temsil ettiğinin tespit edilmesi için bu bölgelerden EDX analizi gerçekleştirilmiştir.

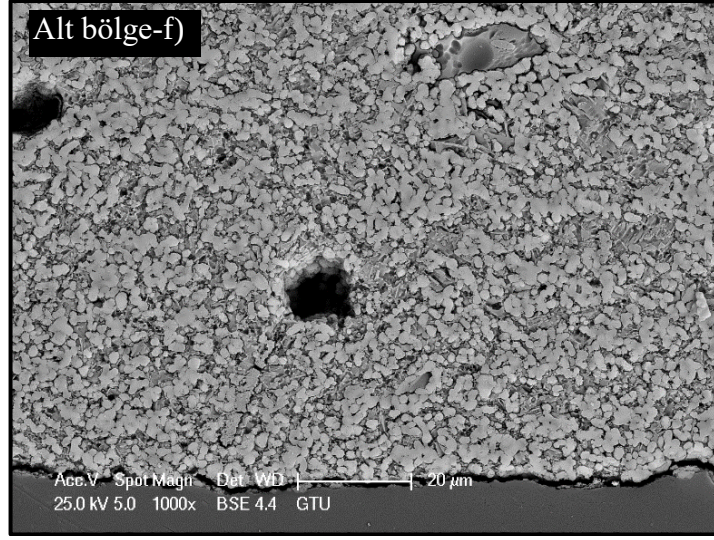
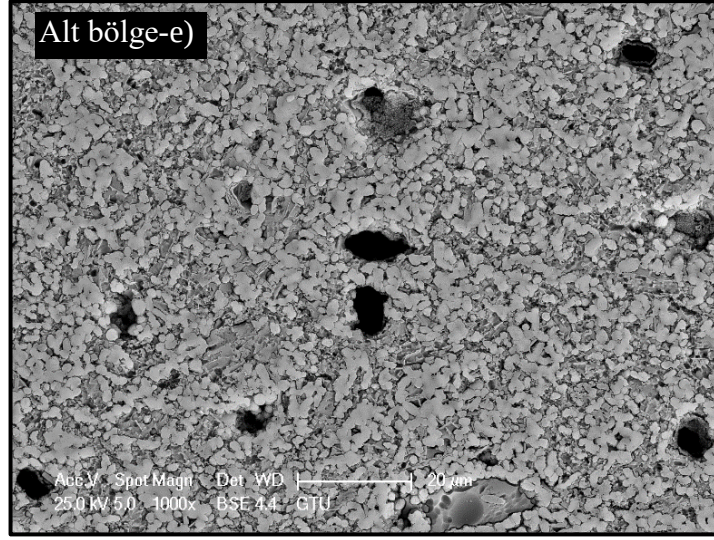
Na-feldispat içeren pyroplastik numunesinin üst bölgesini gösteren SEM mikroyapı görüntüsünün farklı faz bölgelerinden elde edilen EDX spektrumları Şekil 5.29.a, b ve c’de verilmiştir. Şekil 5.29.a’da verilen SEM görüntüsünde 1 numara ile işaretlenen alanlardan elde edilen EDX spektrumu Şekil 5.29.b’de görülmektedir. Bu spektrumdaki elementlerin çözümünden 1 nolu bölgelerin beta-trikalsiyum fosfat kristallerini temsil ettiği anlaşılmıştır. 2 numara ile işaretlenen alanlardan elde edilen EDX spektrumu Şekil 5.29.c’de görülmektedir. Bu spektrumlardaki elementlerin çözümünden 2 nolu bölgelerin anortit kristallerini temsil ettiği anlaşılmıştır. Dolayısıyla, mikroyapıya iki farklı kristal ve camsı faz hâkimdir. Mikroyapıdaki camsı bölgelerin kimyasal dağlama ile giderilmesi ile kristaller net bir şekilde ortaya çıkmıştır. Özellikle beta-trikalsiyum fosfat kristallerinin aralarına kadar nüfuz eden camsı fazın dağlanarak giderilmesi ile camsı fazın kapladığı alanların miktarını görece karşılaştırmak mümkün hale gelmiş hem de bu camsı fazın örttüğü anortit kristalleri belirgin hale gelmiştir. Mikroyapıda gelişen fazların dağılımını da gösteren Şekil 5.30’da verilen elementel haritaları da öngörülen bulguları destekler niteliktedir.



Şekil 5.28: a, b, c, d, e ve f) Na-feldispat içeren pyroplastik numunesinin üst bölgesinden alt bölgesine doğru farklı konumlardan alınmış SEM görüntüleri.



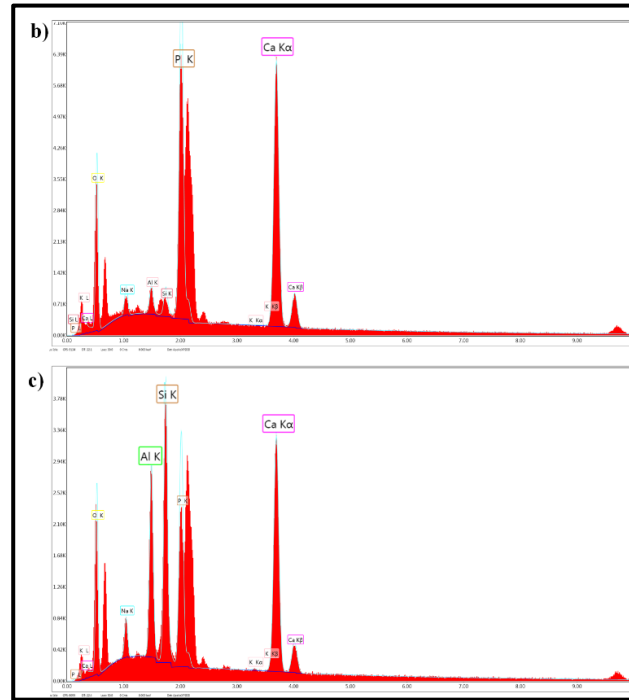
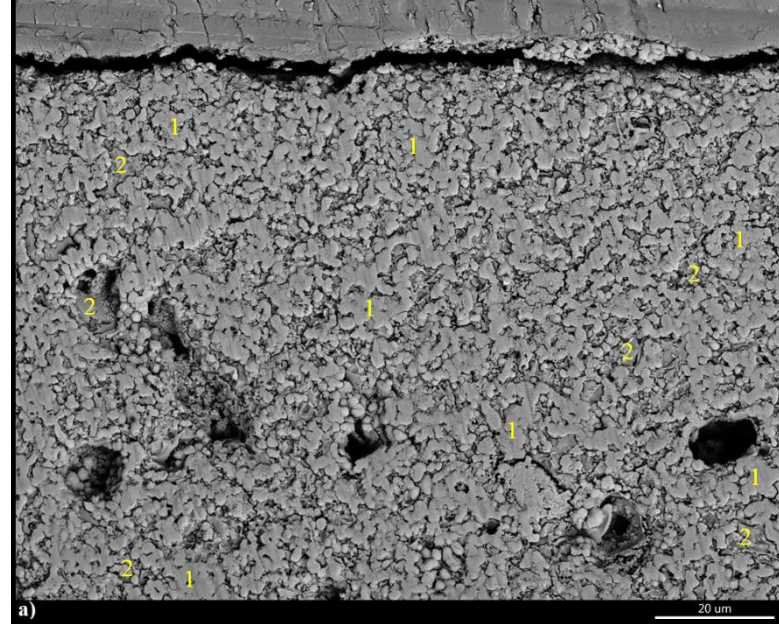
Şekil 5.28: Devam.



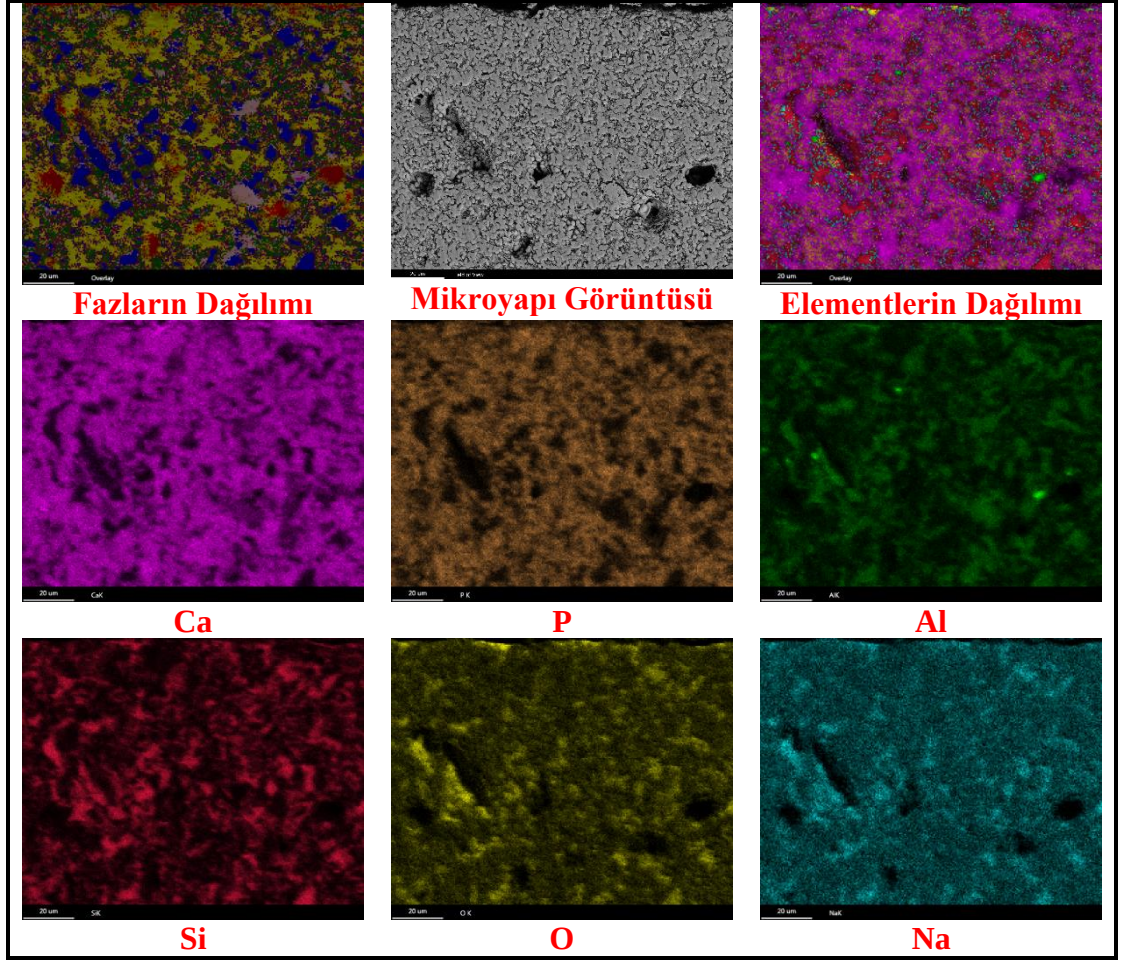
Şekil 5.28: Devam.

Na-feldispat içeren bünyeden üretilen pyroplastisite numunesi yüzeyinin üst bölgesinden alt bölgesine doğru alınan ve Şekil 5.28.a, b, c, d, e ve f’de verilen SEM görüntüleri detaylı incelendiğinde; K-feldispat içeren numunenin mikroyapısında gözlemlenen durumun aksine, mikroyapıdaki mevcut kristal fazların şeklinde, boyutlarında ve dağılımında bir farklılık gözlenmemiştir. Mikroyapıdaki fazlar homojen olarak dağılmışlardır ve bu homojen dağılım mesafe ile değişim göstermemiştir. Ancak, bu görüntülerden en alt bölgesini gösteren (Şekil 5.28.f) ve detaylıca Şekil 5.31’de verilen mikroyapı görüntüsünde diğer görüntülerde görülen fazların yanında farklı bir faz olduğu tespit edilmiştir ve bu faz bölgesinden EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.31.a ve b’de görülen EDX analizinden elde edilen spektrumun çözümü ile bu bölgenin tam manasıyla çözünmeyen kuvars tanesine ait

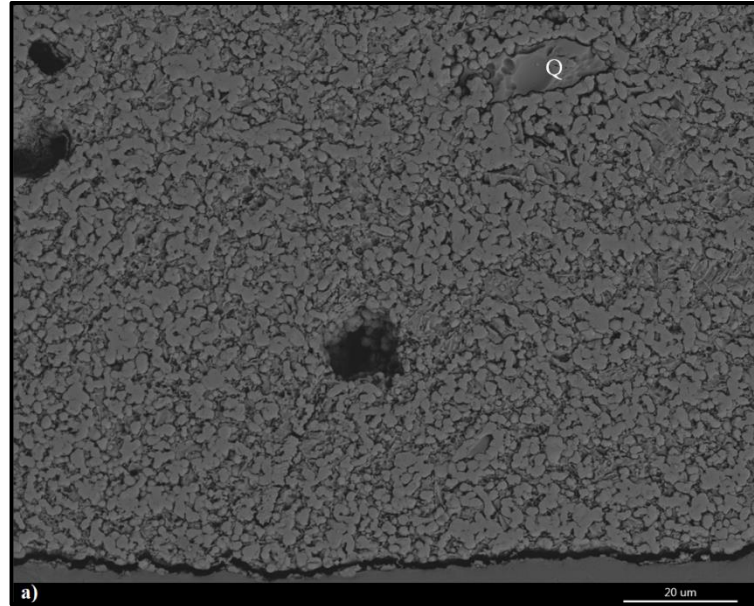
olduğu anlaşılmıştır. K-feldispat içeren bünnyeden üretilen numunelerin mikroyapısında yaygın olan bu durum nadiren olsa da Na-feldispat içeren bünnyeden üretilen numunenin mikroyapısında da tespit edilmiştir.



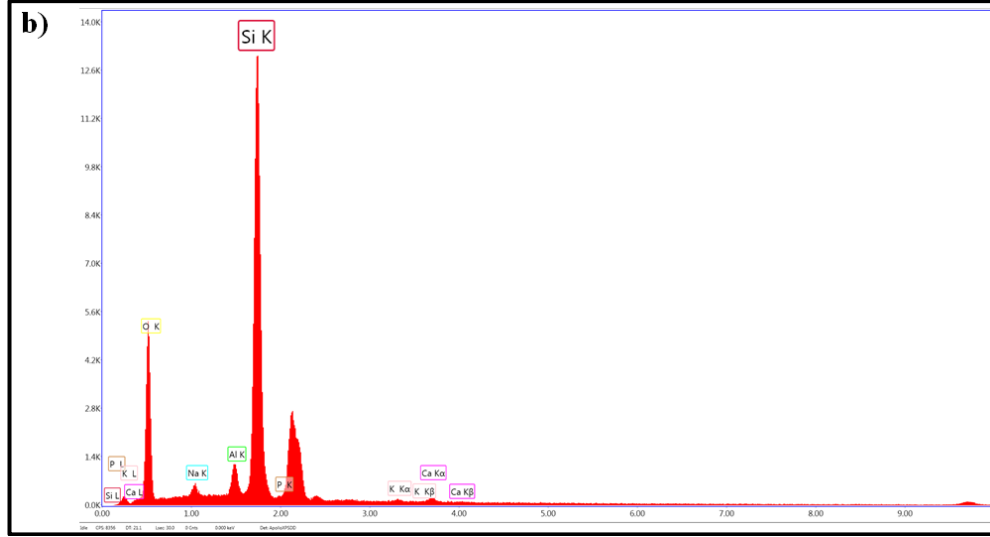
Şekil 5.29: Na-feldispat içeren numunenin a) Üst bölgesinin farklı noktalarından alınan EDX analizlerinin konumlarını gösteren SEM mikroyapı görüntüsü, b) 1 nolu noktalardan ve c) 2 nolu noktalardan elde edilen EDX spektrumları.



Şekil 5.30: Na-feldispat içeren pyroplastisite numunenin üst bölgesinden alınan mikroyapı görüntüsündeki element ve faz dağılımlarını gösteren haritalar.



Şekil 5.31: Na-feldispat içeren numunenin a) Alt bölgesinde tespit edilen ve farklılık sergileyen faz bölgesi ve b) Bu farklı bölgeden alınan EDX spektrumu.



Şekil 5.31: Devam.

Na-feldispat içeren numunenin mikroyapısında tespit edilen bir farklılık da daha fazla gözenek içermesidir. Gözenekler; SEM görüntülerindeki yaklaşık dairesel şekilli siyah renkli bölgelerdir. Mikroyapıdaki fazların dağılımının bölgeye bağlı olarak farklılık göstermemesi yani; şeklinin ve yapıdaki dağılımının homojen olması numunenin sergilediği pyroplastik deformasyon davranışı üzerinde etkin olabilir. Na-feldispat içeren bünyelerden üretilen numuneler K-feldispat içeren bünyelerden üretilen numunelerin yarısı miktarında pyroplastik deformasyon sergilemişlerdir.

5.6. Bölüm Hakkındaki Genel Sonuçlar

Na-feldispatın ve K-feldispatın bireysel olarak ayrı ayrı ilave edilmesiyle ve bu feldispatların farklı oranlardaki karışımlarının belirli bir miktarda ilave edilmesiyle yeniden formüle edilen bone china bünyelerinin yoğunluk kazanım, pyroplastik deformasyon davranışı gibi bone china'ya ait özellikler, hazırlanan numuneler üzerinden detaylıca çalışılmıştır. Ayrıca, feldispat ilaveleri ile pyroplastik davranış arasında ilişki kurulabilmesi için değişen miktarlarda pyroplastik deformasyona uğrayan numuneler üzerinden detaylı mikroyapı incelemesi çalışması da gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki genel başlıklar altında özetlenmiştir:

- Bünyelerin Yoğunluk Kazanım Davranışı

Yoğunluk kazanım çalışması; farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen numunelerden oda sıcaklığında ölçülen kütlese yoğunluk, pişme çekmesi ve su emme değerlerinin değerlendirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Buna göre, kütlese yoğunluk değerinin Na-feldispat içeriğine bağlı olarak değişimi; belirgin olarak 1200 ve 1225°C gibi ara sıcaklıklarda gözlenmiştir. 1150°C gibi düşük bir sıcaklıkta sinterlenen numunelerden en düşük (%20) ya da en yüksek (%35) oranlarda Na-feldispat içermesi fark etmeksizin sabit şekilde ortalama 1,5 g/cm³ gibi en düşük düzeyde kütlese yoğunluk değerleri ölçülmüştür. Yani; Na-feldispatın viskoz sinterleme mekanizması kapsamında etkin bir sıvı faz oluşturma için 1150°C'den daha yüksek sinterlenme sıcaklığına ihtiyaç duyduğu görülmüştür. Yüksek bir sıcaklıkta (1250°C) sinterlenen numunelerin ise feldispat miktarından bağımsız olarak tüm Na-feldispat içeren bünyelerinde ölçülen en yüksek kütlese yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır. Pişme çekmesi ve su emme değerleri incelendiğinde ise tüm numuneler yoğunluk kazanım davranışına paralel davranış sergilemişlerdir. 1200°C sıcaklıktan itibaren Na-feldispat içerik artışına bağlı olarak pişme çekmesi değerlerinde de kütlese yoğunluk değerlerinde olduğu gibi belirgin bir artış gözlemlenmiş ve maksimum %20 değerine ulaşılmıştır. Su emme verileri değerlendirildiğinde ise 1200-1250°C arası sıcaklıklarda sinterlenen %35 NaF içeriğine sahip numunelerin ya da NaF içeriği fark etmeksizin 1250°C'de sinterlenen tüm numunelerin sıfır su emme değerlerine ulaştığı görülmüştür. Hem kompozisyon içeriğinin hem de sinterleme sıcaklığının sodyum feldispat içeren bone china bünyelerinin yoğunluk kazanım davranışında etkili iki parametre olduğu anlaşılmıştır.

K-feldispat içeren bone china bünyelerinin sinterleme sırasındaki yoğunluk kazanım davranışı sinterleme sıcaklığı açısından Na-feldispat içeren bone china bünyelerinden farklı olmuştur. Buna göre kütlese yoğunluk değerlerinin bünyelere ilave edilen K-feldispat içeriğine bağlı değişimi en net şekilde 1150°C ve 1200°C'de sinterlenen numunelerde görülmektedir. Yani; Na-feldispat içeren bünyelerden farklı olarak 1200°C'de değil, 1150°C'den itibaren bu değişimin olması K-feldispatın Na-feldispata göre daha kuvvetli sıvı faz oluşturma etkisine sahip olduğunun göstergesi olarak kabul edilmiştir. Üstelik K-feldispat içeriği %35'e ulaştığında; kütlese yoğunluk değeri en düşük sinterleme sıcaklığı olan 1150°C'de dahi 2,5 g/cm³ üzeri maksimum kütlese yoğunluk değerine ulaşmıştır. Pişme çekmesi değerlerindeki

değişim, K-feldispat miktarına bağlı olarak özellikle 1150°C ve 1200°C gibi görece düşük sinterleme sıcaklıklarında belirgindir. Bu sıcaklıklarda, K-feldispat miktarı arttıkça pişme çekmesi değerleri de parabolik olarak artış göstermiş ve Na-feldispatta olduğu gibi maksimum %20 seviyesine ulaşmıştır. Na-feldispat içeren bünyelerde sadece 1250°C’de sinterlenen ve %30 ile %35 Na-feldispat içeren bünyelerde maksimum pişme çekmesine ulaşılırken K-feldispat içeren bünyelerde maksimum pişme çekmesi değerine 1225°C ve 1250°C’de sinterlenen tüm bünyelerde ulaşılmıştır. Pişme çekmesi davranışı açısından da K-feldispat, Na-feldispatı nazaran daha üstün bir etkiye sahiptir. Su emme değerlerine bakıldığında tüm K-feldispat içeriğine sahip numuneler, kütsel yoğunluk ve pişme çekmesi davranışlarına benzer bir davranış sergilemişlerdir. 1150°C’de sinterlenen numunelerde artan K-feldispat miktarıyla birlikte su emme değerleri de azalmış ve %35 feldispat içeriğinde neredeyse sıfır su emme değerine ulaşmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda genel olarak K-feldispat içeriğinden bağımsız şekilde yaklaşık sıfır su emme değerlerine sahip numuneler elde edilmiştir.

Bünyeye ilave edilen Na-feldispat ve K-feldispat karışımlarının oranına bağlı olarak (toplam feldispat miktarı %35) bünyelerin farklı sinterleme sıcaklıklarındaki yoğunluk kazanımları incelendiğinde sodyum ya da potasyum feldispat lehine olan oranlarında farklı davranışlara sahip olduğu ortaya konulmuştur. Kütsel yoğunluk değerinin içeriğe bağlı değişimi; 1150°C gibi düşük bir sıcaklıkta en belirgin şekilde olmuştur. 1150°C’deki sinterlenen numunelerin Na/K-feldispat karışım oranı görece düşük olduğunda (Na/K-feldispat oranı ≤ 1.0) en yüksek seviyede kütsel yoğunluk değerleri (2,5 g/cm³ üzeri) ölçülmüştür. 1150°C’den yüksek diğer sıcaklıklarda ise Na-feldispat/K-feldispat karışım oranı fark etmeksizin genel olarak sabit şekilde ortalama en yüksek seviyede kütsel yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Buna benzer davranış şekli 1150°C’de sinterlenen numunelerin pişme çekmesi ve su emme değerlerinde de net olarak görülmüştür. Na/K-feldispat oranının birden küçük olması yani; oranın K-feldispat lehine artmasıyla birlikte pişme çekmesi değerlerinde giderek artış, su emme değerlerinde giderek azalış eğilimi vardır. Buradan; birbirine oranlandığında Na-feldispatı göre daha fazla veya eşit miktarda K-feldispat içeren bone china bünyelerinin düşük sıcaklıkta (1150°C) sıvı faz oluşturma kabiliyetinin arttığı sonucuna varılmıştır.

Yoğunluk kazanımı davranışı yukarıda sonuçları özetlenen her üç gruptaki numuneler için birlikte düşünüldüğünde; K-feldispat ilavesinin yeniden formülize

edilen bone china bünyelerinde sıvı faz oluşturma kabiliyetinin Na-feldispat ilavesine göre daha üstün olduğunun hem bireysel hem de karışımlarının bulunduğu numunelerinde bariz şekilde ortaya konulmuştur.

- Bünyelerin Pyroplastik Deformasyon Davranışı

Pyroplastik deformasyon davranışı, farklı sıcaklıklarda sinterlenen numuneler üzerinden ölçülen ve hesaplanan pyroplastisite indeks ve tek doğrultulu viskozite değerlerinin bünyelerin içerdikleri Na-feldispat, K-feldispat ve bu feldispatların bünyeye ilave edildikleri karışım oranlarına ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değerlendirilmesiyle özetlenmiştir.

Na-feldispat içeren bünyelerde artan sinterleme sıcaklığı ile beraber bünyelerin pyroplastisite indeks değerleri de artmıştır. Özellikle bu artış %35 Na-feldispat içeriğine sahip bünyelerde en bariz şekilde olmuş ve sinterleme sıcaklığının 1250°C olduğu durumda pyroplastisite indeks değeri 1225°C'ye göre neredeyse iki katı değerlere ulaşmıştır (PI: $2,8 \times 10^{-5}$). Na-feldispat içeren bünyelerdeki pyroplastisite indeks değerleri 1225°C'den yüksek sıcaklıklarda ve Na-feldispat ilave miktarının %30'dan fazla olduğu durumlarda belirgin miktarda değişiklik göstermiştir. Pyroplastisite indeks değerleri, 1225°C'den daha düşük sıcaklıklarda ve Na-feldispat ilave miktarının %30'dan daha az olduğu durumlarda genel olarak $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ve altında kalan çok düşük değerlerdedir.

K-feldispat içeren bünyelerde pyroplastisite indeks değerleri incelendiğinde yüksek sinterleme sıcaklığının (1250°C) pyroplastisite indeks değerlerini artırma yönünde oldukça etkili olduğu görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının 1250°C'ye ulaşmasıyla birlikte farklı miktarlarda K-feldispat içeren tüm bünyelerin pyroplastisite indeks değerleri neredeyse üç katına çıkmışlardır. K-feldispat miktarı %35'e arttırıldığında da pyroplastisite indeks değerindeki artış çok daha belirginleşmiş olup aynı şartlardaki Na-feldispat içeren bünyelere nazaran neredeyse iki katı pyroplastik indeks değerine ulaştığı görülmüştür (PI: $5,9 \times 10^{-5}$).

Farklı oranlarda Na ve K-feldispatların karışımını içeren bünyelerde genel olarak; artan sıcaklıkla beraber pyroplastisite indeks değerleri de artış göstermiş ancak, bu etki 1225°C ve üzeri sıcaklıkta çok daha belirgin hale gelmiştir. NaF/KF oranlarının sodyum ya da potasyum lehine ya da eşit olması farklı pyroplastisite indeks değerlerine sebep olmuştur. Düşük sinterleme sıcaklığında NaF/KF karışım oranı eşit olduğunda

(NaF/KF:1/1), yüksek sıcaklıklarda ise NaF/KF karışım oranı görece düşük oranlarda (oran K-Feldispat lehine-NaF/KF:1/2) olduğunda maksimum pyroplastisite değerine ulaştıktan sonra düşüş sergilemiş ve artan NaF/KF karışım oranı ile neredeyse sabit bir tutum izlemiştir. En yüksek pyroplastisite indeks değeri; NaF/KF oranı 1/2 olan karışımın ilave edildiği bünyeden üretilen ve 1250°C’de sinterlenen numuneden elde edilmiştir.

Hazırlanan numunelerin pyroplastik deformasyon davranışıyla beraber tek doğrultulu viskozite değerlerindeki değişim de incelenmiştir. Genel olarak, her bir bünyeden üretilmiş numuneden gözlemlenen ortak davranış; viskozite değerlerinin sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte önemli miktarda düşüş göstermesidir. Diğer tarafta ise viskozite değerlerinin, bünyelerin içerdiği feldispat türüne, miktarına ve bunların karışım oranlarına bağlı olarak değişiminin farklılık sergilemesidir. Genel olarak Na-feldispat içeren bünyelerde NaF miktarı %20’den %30’a kadar arttırıldığında viskozite değeri neredeyse sabit kalırken %35 düzeyine gelindiğinde ise ani bir düşüş göstermiştir. Bu düşüş düşük sinterleme sıcaklığında (1200°C) daha belirgindir. K-feldispat içeren bünyelerde özellikle düşük sinterleme sıcaklığında viskozitedeki değişim daha nettir. %30 KF içeriğine kadar artan ve ardından azalan bir viskozite değeri elde edilmiştir. Bir kıyaslama yapılırsa, 1250°C’de sinterlenen ve %35 feldispat içeriğine sahip bünyelerden K-feldispat içeren bünyenin viskozite değerleri aynı miktarda Na-feldispat içeren bünyelerin yarısı düzeyinde olmuştur.

Değişen oranlarda Na-feldispat ve K-feldispat karışımlarının ilave edildiği bünyelerin viskozite değerlerinin karışım oranlarına bağlı değişimi en belirgin olarak düşük sinterleme sıcaklıklarında (1150°C ve 1200°C) gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda, viskozite değerlerinin Na-feldispat ve K-feldispat karışım oranına bağlı değişiminin, sinterleme sıcaklığı arttıkça neredeyse hiç değişiklik göstermediği ve oldukça düşük viskozite değerlerine sahip olduğu görülmüştür.

Yukarıda özetlenen sonuçlar düşünüldüğünde; incelenen bünyelerin görece düşük viskozite değerlerine sahip iken daha yüksek pyroplastik deformasyon değerlerine sahip olmaları viskozitenin deformasyonda etkin bir parametre olduğunu işaret etmektedir.

- Bünyelerin Mikroyapı Analizi

Pyroplastik deformasyon davranışının mikroyapı analizi ile yorumlanması için 1250°C’de deformasyona uğramış NaF-35 ve KF-35 çubuklarının maksimum eğilme gösterdiği noktadaki mikroyapı görüntüleri incelendiğinde; feldispat tipine bağlı değişiklikler görülmüştür. K-feldispat içeren bünyenin en üst noktasındaki belirgin tarzdaki kılcal çatlak bölgelerinin varlığı, yaygın şekilde kalıntı kuvars tanelerinin olması ve bölge bölge farklı tarzlarda kümeleşen beta-TCP kristal fazının bulunması mikroyapının yeterince homojen olmadığını göstermiştir. Mikroyapıdaki kuvars tanelerinin tamamen çözünerek camsı faza geçmesi ve camı silika açısından zenginleştirilmesi camsı fazın viskozitesinin yükselmesine neden olabileceken yapıda çözünmemiş kuvars tanelerinin bulunması viskozitenin düşmesine sebep olmuş olabilir. Bu nedenlerle, kuvars tanelerinin varlığı ve kristal fazların dağılımının homojen olmaması numunenin sergilediği yüksek pyroplastik deformasyon davranışı üzerinde etkin olmuş olabilir. Na-feldispat içeren bünyede K-feldispat içeren bünyenin aksine kristal fazların dağılımı bölgesel olarak farklılık göstermemiştir. Üstelik genel olarak mikroyapıda bir tane hariç kalıntı kuvars tanelerine de rastlanmamıştır. Mikroyapıdaki fazların dağılımının daha homojen olması ve kuvars tanelerinin çözünerek viskoziteyi arttırmış olabileceği sebepleriyle bu bünyenin pyroplastik deformasyonu K feldispata nazaran daha azdır yorumu yapılabilmektedir.

6. ŞAMOT KULLANILARAK BONE CHINA BÜNYESİNİN YENİDEN FORMÜLİZE EDİLMESİ

6.1. Giriş ve Konu Hakkındaki Literatür

Tezin bu bölümünde, bone china seramiğinin pişirimi sırasında sergilediği pyroplastik deformasyonun elimine edilmesi için farklı bir yaklaşım üzerine çalışılmıştır. Bone china seramiğinin pyroplastik deformasyonuna, vitrifiye pişimleri sırasında mikroyapılarında gelişen sıvı fazın miktarı ve viskozitesinin düşmesinin neden olduğunu ortaya koyan bilimsel yayınlar mevcuttur. Mikroyapıda gelişen kristal fazlar, sıvı fazın hareketini kısıtlayıcı bir etki yaratabilecek önemli bir parametredir. Literatürde, kristallerin şekil ve boyutlarının porselenlerin pyroplastik deformasyon davranışı üzerinde etkiye sahip olduğu vurgulanmıştır [Andreev and Zakharov, 2009], [Deng et al., 2015], [Capoglu, 2011].

Bone china seramiğinin mikroyapısında sıvı faz ile birlikte beta tri-kalsiyum fosfat (β -Ca₃(PO₄)₂), ve anortit (CaO.Al₂O₃.2SiO₂) kristal fazları da gelişmektedir. Ancak, ısıtılma işlemi sırasında gelişen bu fazların mikroyapıdaki dağılımı ve kristal boyutlarının çok küçük olmasından dolayı mikroyapıda gelişen sıvı fazın viskoz akışını sınırlandırabilecek bir morfoloji oluşturamadığı düşünülmektedir [Kara and Stevens, 2002a], [Kara and Stevens 2002b], [Iqbal et al., 2000a]. Son zamanlarda yapılan ve sentetik kemik kullanımıyla bone china bünyesinin yeniden formüle edilmesini içeren bir çalışmada anortit kristallerinin pyroplastik deformasyonun azaltılmasında önemli etkiye sahip olduğu vurgulanmıştır [Zhang et al., 2016]. Uygun kristal büyüklüğüne sahip anortit kristallerinin mikroyapıda oluşturacağı ağ örgüsü bir morfolojinin sağlanmasıyla viskoz akışın engellenebileceği ve dolayısıyla pyroplastik deformasyonun elimine edileceği öngörüsüyle, anortit kristallerinin; uygun hammaddelerle bileşiminin hazırlanması ve bir ön ısıtılma işleminden geçirilerek şamot halinde elde edilmesinden sonra bone china bünyesine bir hammadde olarak katılması düşüncesi bu bölümün inceleme konusunu oluşturmaktadır.

Bu yöntem; Prof. Dr. Ahmet Çapoğlu'nun Sheffield Üniversitesinde, doktora sonrası araştırma elemanı olarak “*düşük kil içerikli ve yarısaydam nitelikli masaüstü beyaz seramiklerin geliştirilmesi*” proje konusu üzerinde çalıştığı dönemde Dr. Ahmet Çapoğlu ve Prof. Dr. P. F. Messer tarafından geliştirilmiştir ve Amerikan Patent

ofisinde kayıtlı bir patente (US Patent No: 5,716,894, 10.02.1998) ve bilimsel makaleye temel teşkil etmiştir [Çapoğlu and Messer, 2004]. Ayrıca, bu yöntem ile üretilen şamot malzemeleri; M.J.E Vajani tarafından doktora tezinin bir bölümünde bone china bünyesinin pyroplastik deformasyonunu engelleme amacıyla kullanılmıştır [Vajani, 1995]. Yapılan çalışmada bone chinanın pyroplastik deformasyonu tamamen ortadan kaldırılamamışsa da önemli derecede azaltılmıştır. Bu bölümde bir nevi o çalışmada eksik bırakılan yönleri değerlendirilerek çalışma güncellenmiş olacaktır.

Bu bölümde; pyroplastik deformasyonun azaltılması için anortit kristallerinin kontrollü büyütülmesini sağlayacak şekilde tozların ön sinterleme işlemi ile üretilmesi ve daha sonra bu şamotun bir hammadde kaynağı olarak bone china bünyesine ilave edilmesi ile bone china bünyesinin yeniden formüle edilmesi hakkındaki bilgilere yer verilecektir.

Bu amaçla, üretilen anortit ve anortit+müllit esaslı şamot hammaddeleri, kalsine kemik külü ve kaolen kullanılarak klasikleşmiş tanımını koruyan özelliklerine sahip olacak nitelikte bone china seramiği yeniden formüle edilmiştir.

6.2. Şamot Üretim Kavramı

İlk yaklaşım olarak, yeniden formüle edilecek bone china bünyesinin, klasik bone china bünyesinin sahip olduğu yarı saydamlık, beyazlık ve yüksek mukavemet gibi özelliklere sahip olması için, şamot olarak üretilecek ve bone china bünyesine ilave edilecek malzemenin; temel olarak anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) kristallerinden oluşması ve yoğunluk kazanımının sağlanması için de az miktarda camsı fazı içerecek şekilde üretilmesinin gerekliliği düşünülmüştür. Anortit kristali; klasik bone china malzemesinin mikroyapısında beta-trikalsiyum fosfat kristali ile birlikte gelişen diğer kristal fazıdır. Gerek şamotların üretilmeleri ve gerekse yeniden formüle edilecek bone china bünyesine ilavelerinden sonra ürünlerin yoğunluk kazanması için sinterleme işlemi uygulanır. Yoğunluk kazanımının gerçekleşmesi için de sinterleme sırasında yapıda bir miktar sıvı fazın mevcut olması gerekir. Açıkçası, camsı fazın mevcudiyeti; aynı zamanda, kontrol edilip edilememesi durumuna bağlı olarak, bir kayma sistemi oluşturarak kristal tanelerinin birbirine göre konumlarını değiştirerek hareket etmelerine ve dolayısıyla bone china ürünlerin kendi ağırlığı altında şekil bozumuna (pyroplastik deformasyon) uğramasına neden olur. Bu gerçeğin varlığını

göz önünde bulundurarak; anortit esaslı olarak üretilecek şamot ilavesinin arzu edilen derecede pyroplastik deformasyonun oluşumuna engel olamaması durumuna karşılık, Capoglu'nun düşük kil içeriğinde, anortit esaslı yarısaydam yeni bir beyaz seramik geliştirilmesi çalışması ile ilgili yayınında önerdiği gibi yapısında anortit kristalleri ile birlikte karkas bir yapı oluşumu gerçekleştirecek ince uzun çubuklar şeklinde ikincil müllit kristallerin gelişimini sağlayacak bir şamot malzemesinin hazırlanması da bir alternatif reçete olarak düşünülmüştür [Capoglu, 2011].

Dolayısıyla, çalışmanın bu aşamasında; pyroplastik deformasyonun oluşumuna engel olmak amacıyla yeniden formülize edilen bone china bünyesine şamot ilavesinin etkisinin çalışılması için kimyasal kompozisyon açısından farklı iki şamot malzemesi hazırlanacaktır.

Anortit kristallerinin geliştiği şamotun, mikroyapıda gelişen beta-trikalsiyum fosfat kristalinin ve camsı fazın sahip olduğu değer ile uyumlu olan 1,58 değerindeki kırınım indis değeri ile yeniden formülize edilecek bone china bünyesinde de yarı saydamlığın korunması sağlanacaktır. Kırınım indis değeri; anortit kristallerinin sahip olduğu değere görece yüksek olan müllit kristallerinin (1,64) yarı saydamlık derecesini olumsuz yönde çok fazla etkilemeyeceği değerlendirilmektedir. Beyazlık derecesi çok yüksek, yarı saydam nitelikli şamotları üretmek için kullanılacak başlangıç hammaddelerinin; bone chinanın beyazlığını olumsuz etkileyen renklendirici empüritelerini çok düşük seviyelerde içermeleri gerekmektedir. Aynı zamanda, üretim ekonomisi açısından da başlangıç hammaddelerinin ucuz olması gerekir. Bu gerekliliklerin; şamotun düşük miktarda demir ve titanyum oksit içeren kireçtaşı (CaCO_3), kuvars (SiO_2) ve alüminyum trihidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) hammaddelerinin karıştırılması yaklaşımıyla hazırlanmasıyla mümkün olabileceği düşünülmüştür. Kireçtaşı ve kuvars görece ucuz fiyatla temin edilebilecek minerallerdir. Alüminyum trihidroksit kimyasal olarak rafine edilmiş bir malzeme olmasına rağmen makul düzeyde ucuzdur. Çünkü bu madde Bayer prosesi kapsamında boksit mineralinden alüminyum metali üretiminde ara ürün olarak çok yüksek miktarlarda üretilir.

Kireçtaşı, kuvars ve alüminyum trihidroksit minerallerinin direkt olarak yeniden formülize edilen bone china bünyesine ilave edilerek, anortit kristallerinin mikroyapıda gelişimini sağlamaktansa önce şamot olarak üretilmesinin ve daha sonra bünyeye ilave edilmesinin faydaları; sinterleme sırasında hammaddelerin kalsinasyonu sırasında açığa çıkacak önemli miktarlardaki CO_2 and H_2O gazlarının neden olabileceği mikroyapıdaki gözenek oluşumlarından ve bu gaz çıkışları

dolayısıyla ürün boyutlarında meydana gelecek yüksek miktardaki pişme çekmesinden kaçınılmasını sağlamasıdır.

Yüksek yoğunluk derecesinde ve hedeflenen kristallerin yapıda gelişimini sağlayacak şekilde iyice reaksiyona girmiş şamot tanelerinin; hammaddelerin karıştırılması, granül haline getirilmesi, pişirilmesi ve kontrollü öğütme aşamalarından geçirilerek üretilmesi planlanmıştır. Başlangıç hammaddelerine; tane boyutlarının düşürülmesi ve olası aglomerlerin dağıtılması ve için bir değirmende öğütme/karıştırma işlemi uygulanır. Bu işlem; şamot ham maddelerinin birbirleriyle tamamıyla reaksiyona girebilmeleri için gerçekleştirilecek kalsinasyon ısı işlemi sırasında iyonların kat etmek zorunda kalacağı difüzyon mesafelerini düşürür. Karışımlar; görece küçük boyutlu gözeneklerin boyutlarının daha da çekerek, küçülmesi ve hatta büyük boyutlu gözeneklerin genleşmesine neden olabilmesine rağmen yok olması için sinterlenmelidirler. Sinterlenen şamot granülleri öğütüldükleri zaman granül içinde oluşan ve büyüyen çatlak ve kılcal kırıklar dayanım direncinin olmadığı büyük boyutlu gözeneklere doğru ilerler ve granüllerin ufalanması gerçekleşir. Böylelikle; öğütülen şamot taneleri, öğütülmeyen granüllere göre çok daha yüksek yoğunluk derecesine sahip olacaklardır.

6.2.1. Şamot Bünyelerinin Reçetelerinin Belirlenmesi

Anortit ve anortit+müllit esaslı şamot bünye reçeteleri; 5,716,894 nolu U.S patentinde [Messer et al., 1998] belirlenen kompozisyon esas alınarak oluşturulmuştur. Reçeteler Tablo 6.1’de verilen kompozisyonlar esas alınarak CaCO_3 , Al(OH)_3 , SiO_2 ve MgCO_3 başlangıç hammaddeleri kullanarak hazırlanmıştır.

Tablo 6.1: Anortit ve anortit+müllit esaslı şamot bünyelerinin kompozisyonu.

Şamot Bünye Kodu	CaCO_3	Al(OH)_3	SiO_2	MgCO_3
M-1	25,28	35,21	37,25	2,26
M-2	19,35	40,60	37,70	2,35

6.2.2. Şamot Üretiminde Kullanılacak Hammaddelerin Karakterizasyonu

Şamot üretimini içeren deneysel çalışmalarda, şamot bünyelerinde kullanılacak hammaddelerin tane boyut dağılımları ve kimyasal kompozisyonları belirlenmiştir. Bünyelerde kullanılacak hammaddelerin temin edildikleri haldeki tane boyutu, belirlenen kompozisyonların öğütme sürecinin kontrolü açısından önemlidir. Tablo 6.2’de sunulan değerlere göre şamot hammaddesinin üretiminde kullanılacak kuvars ve alüminyum hidroksit mineralleri diğer hammaddelere göre daha kaba ortalama tane boyut değerine sahiptir.

Tablo 6.2: Şamot üretiminde kullanılacak hammaddelerin temin edildikleri haldeki ortalama tane boyut değerleri.

Şamot üretiminde kullanılacak hammaddeler	d(10)	d(50)	d(90)
Kuvars	2,622	17,848	47,454
Kalsiyum karbonat	0,780	2,382	4,147
Magnezyum hidroksit karbonat	4,609	10,335	20,474
Alüminyum hidroksit	4,597	18,652	43,223

Sert yapılarıyla kuvars ve alüminyum hidroksitin öğütülmesi daha zordur. Bu durum göz önüne alınarak bu hammaddeler, kullanılmadan önce öğütülerek kalsiyum karbonatın tane boyutuna yakın olacak şekilde daha küçük tane boyutuna indirilmişlerdir. Öğütüldükten sonraki tane boyutları Tablo 6.3’te verilmiştir.

Tablo 6.3: Kuvars ve alüminyum hidroksit hammaddelerinin öğütülmelerinden sonraki ortalama tane boyut değerleri.

Öğütülen hammaddeler	d(10)	d(50)	d(90)
Kuvars	0,954	2,505	5,070
Alüminyum hidroksit	1,146	3,260	7,359

Magnezyum hidroksit karbonat ise yaprakımsı şekle sahip ve öğütülmesi görece kolay bir hammadde olduğu için önceden öğütülmesine ihtiyaç duyulmamıştır. Bünyelerin üretiminde kullanılacak hammaddelerin XRF analizi ile belirlenmiş olan kimyasal bileşimleri Tablo 6.4’te sunulmuştur.

Hammadde tane boyutu kontrolünün anortit kristal fazının istenilen büyüklük ve yoğunluğa ulaştırılmasında etkili olduğu düşünüldüğünden $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve SiO_2 hammaddeleri kaba ve ince tane boyutlarında iki farklı tane boyutunda şamot üretiminde kullanılmışlardır.

Tablo 6.4: Şamot üretiminde kullanılacak hammaddelerin XRF analizi ile belirlenmiş kimyasal bileşimleri.

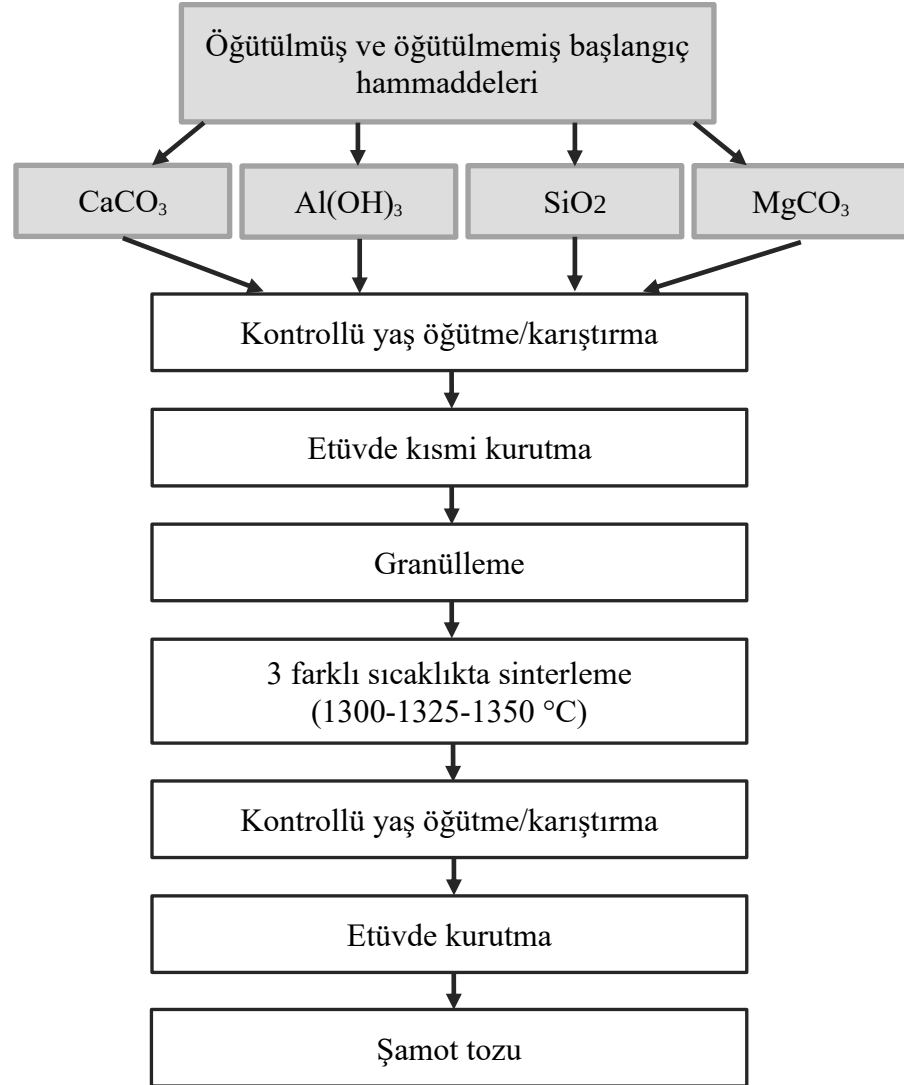
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	P_2O_5	Fe_2O_3	TiO_2	L.O.I
Kuvars	99,30	0,30	0,15	0,04	0,02	0,02	-	0,02	-	0,15
Kalsiyum karbonat	-	0,005	0,2	0,005	98,5	0,02	-	-	-	1
Magnezyum hidroksit karbonat	-	-	-	-	0,45	40		0,02	-	
Alüminyum hidroksit	0,015	69,5	0,3	-	-	-	-	0,01	-	30

Tabloda verilen kimyasal bileşimlerinden anlaşıldığı üzere; şamot üretiminde kullanılacak hammaddeler beyazlığını olumsuz etkileyecek renklendirici empürite oksitleri (Fe_2O_3 , TiO_2) açısından çok düşük içeriklere sahiptirler.

6.3. Anortit ve Anortit+Müllit Esaslı Şamotların Hazırlanışı

Şamot olarak kullanılacak sentetik hammaddeler Şekil 6.1’de verilen üretim akış şemasındaki işlem aşamaları takip edilerek hazırlanmıştır. Her bir şamot bünyesi için kullanılacak hammaddeler Tablo 6.1’de verilen oranlara göre tartılmış, bir karışım oluşturulmuş ve bu karışım belirli bir süre değirmende sulu öğütülmüş ve sonrasında karışım etüve alınıp kurutulduktan sonra granül formuna getirilmiştir. Granüller serbest akış (free flow) ile büyük bir alümina potaya boşaltıldıktan sonra elektrik ısıtmalı bir fırının haznesine yerleştirilmiştir. Potanın ağzı açık şekilde ve hava ortamında 3 saat boyunca $3\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ rejiminde sinterlenmiştir. Sinterlendikten sonra bone china bünyesine ilave edilmeden önce, kontrollü tane boyut küçültme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi bilyalı değirmende sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. Kontrollü öğütme işleminin tamamlanmasından sonra nemli haldeki şamot tozları etüvde 105°C ’de kurutulmuştur. Kuruyan şamot taneleri arasında yer alan kuruma sırasında oluşan topaklar bir alümina tokmak yardımıyla ezilmiş ve 63 mikron elek

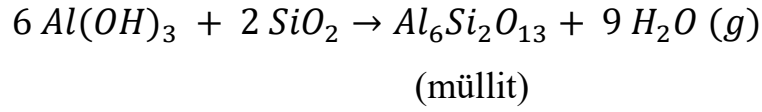
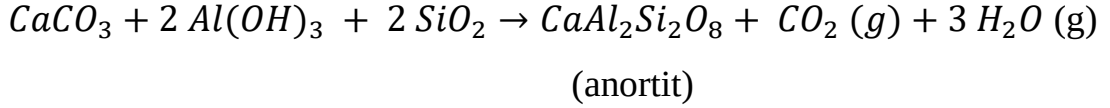
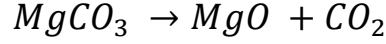
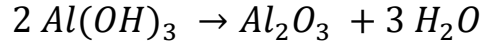
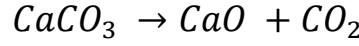
açıklığına sahip bir elekten geçirildikten sonra yeniden formülize edilen bone china bünyesine bir hammadde olarak ilave edileceği zamana kadar bekletilmek üzere ağzı kilitli plastik poşet içinde muhafaza edilmiştir.



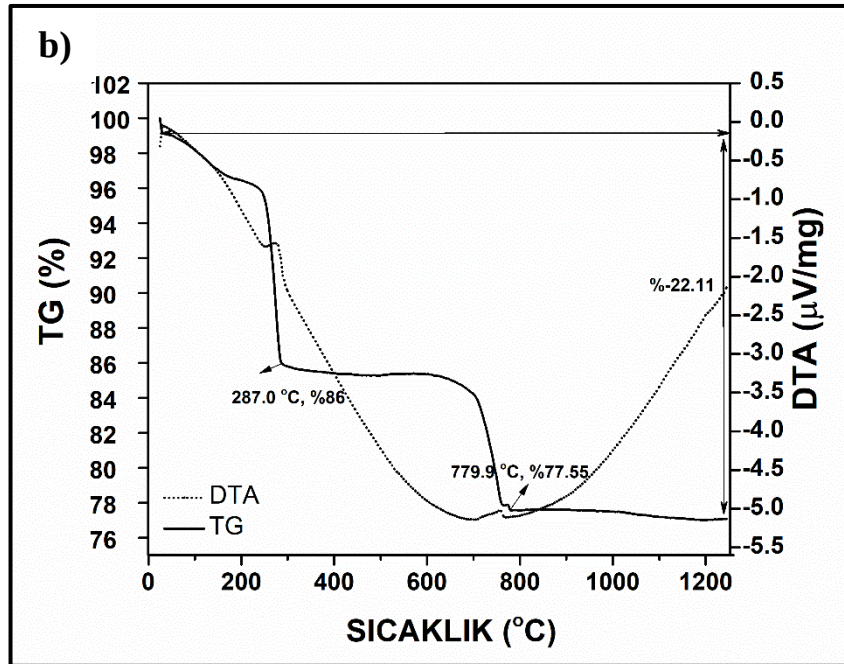
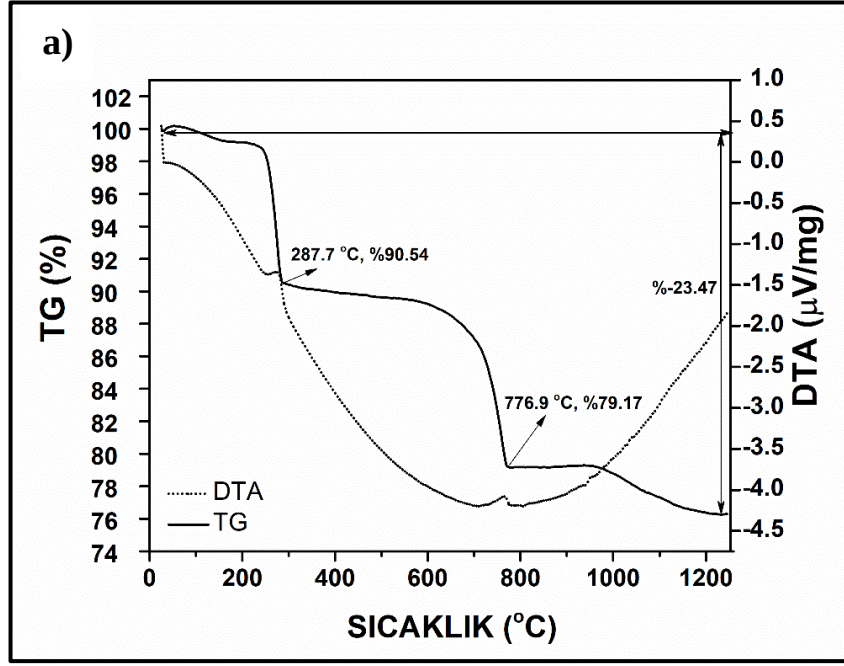
Şekil 6.1: Sentetik şamot malzemesinin üretim akış şeması.

6.3.1. Şamot Karışımının DTA-TG Analizi ile Isıl Davranışı

Şamot mikroyapılarında hedeflenen anortit ve müllit kristallerin oluşumunu sağlamak üzere bünye karışımlarında kullanılan karbonat ve hidrat içeren hammaddelerin bireysel ve karışım halinde sıcaklık artışına bağlı olarak sergileyecekleri reaksiyonlar ve reaksiyon ürünleri devam eden sayfada verilmiştir.



Reaksiyonlardan anlaşılacağı üzere; sıcaklık artışına bağlı olarak bu hammaddelerden gaz çıkışı olacaktır. Dolayısıyla, bu hammaddeleri içeren şamot karışımlarında önemli miktarda ağırlık kaybı söz konusu olabilir. Bu durumu gözlemlemek amacıyla Tablo 6.1’de verilen kompozisyon içeriklerinde hazırlanan M-1 ve M-2 kodlu şamot karışımları üzerinden oda sıcaklığı ile 1250°C arasında DTA-TG analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen eğriler Şekil 6.2.a ve Şekil 6.2.b’de verilmiştir. Eğrilerden görüleceği üzere genel anlamda her iki şamot karışımı benzer bir reaksiyon davranışı sergilemiştir. DTA eğrilerinde biri yaklaşık 287°C’de diğeri de 778°C’de tepe noktaları oluşturan 2 adet endotermik pik tespit edilmiştir. TG, ağırlık değişim eğrilerinden de görüleceği üzere; sıcaklığın oda sıcaklığından itibaren artmasına bağlı olarak DTA eğrilerinde gözlemlenen endotermik piklere denk gelen sıcaklıklarda, ani ağırlık kayıplarının olduğu gözlenmiştir. Yaklaşık 1200°C’ye kadar devam eden toplam ağırlık kayıpları sırasıyla M-1 şamot karışımı için %23,5, M-2 şamot karışımı için de %22,1 düzeyindedir. Bu tür aşamalı ağırlık kayıpları şeklinde gözlemlenen davranış, test edilen karışımda sıcaklık artışına bağlı olarak gaz çıkışına neden olan farklı karakterde dekompoze parçalanma reaksiyonları sergileyen bileşenleri içerdiği anlamına gelebilir.



Şekil 6.2: a) M-1 ve b) M-2 kodlu sentetik şamot karışımlarının DTA-TG eğrileri.

Bu çalışmada elde edilen DTA-TG eğrileri literatürde mevcut olan eğriler ile karşılaştırıldığında; yaklaşık 287°C’de tespit edilen endotermik pikinin ve ona karşılık gelen önemli miktardaki ağırlık kaybının $\text{Al}(\text{OH})_3$ mineralinden ve 778°C’de tespit edilen endotermik pikinin ve ona karşılık gelen önemli miktardaki ağırlık kaybının da CaCO_3 ’tan kaynaklandığı doğrulanmıştır. Şamot karışımlarında mevcut olan gaz çıkışına neden olacağı bilinen diğer bir bileşen olan MgCO_3 ’ın DTA-TG eğrisi

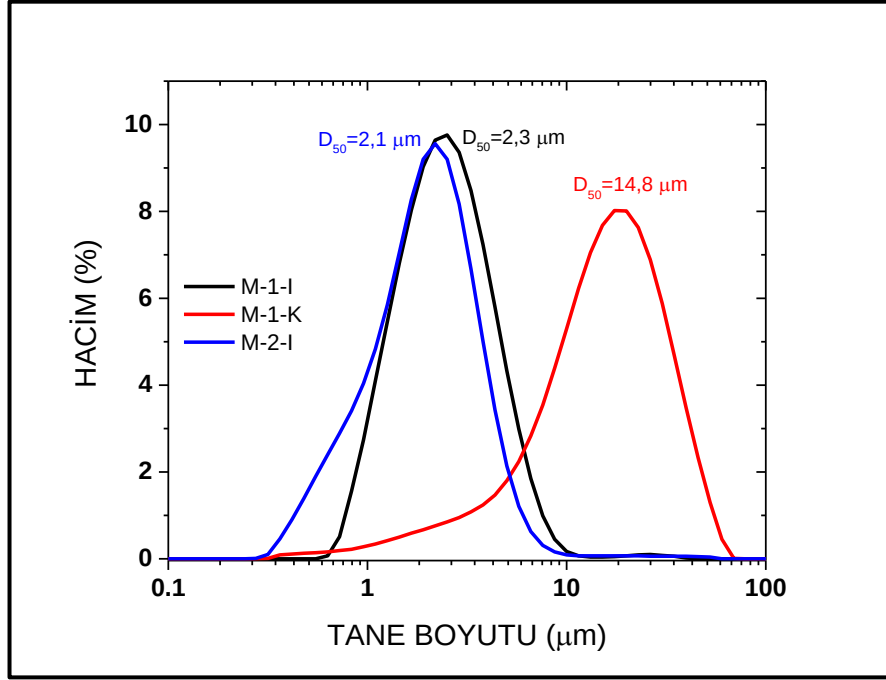
üzerinde net bir etkisinin gözlemlenmemesi; görece az miktarda ilave edilmesinden dolayı olabilir. Yine literatür verilerinden tespit edildiği üzere; $MgCO_3$ 'ın parçalanma reaksiyonu yaklaşık $547^{\circ}C$ 'de gerçekleşmektedir. Şekil 6.2.a ve Şekil 6.2.b'de verilen TG eğrileri detaylı incelendiğinde yaklaşık $778^{\circ}C$ 'de maksimum düzeyine ulaşan ağırlık kaybının aslında $550^{\circ}C$ 'de başladığı görülebilir. Dolayısıyla, şamot karışımına ilave edildiği oran dikkate alındığında; $MgCO_3$ 'ın parçalanma reaksiyonunun ve açığa çıkan ağırlık kaybının onu takip eden $CaCO_3$ 'ın parçalanma reaksiyonunun gölgesinde gerçekleştiği ifade edilebilir. Sonuç olarak; önemli miktarda gaz çıkışının meydana geleceği şamot malzemesinin kalsinasyon ısıl işleminin nihai bone china bünyesine ilave edilmesi öncesinde kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesinin gerekliliği ortaya konmuştur.

6.3.2. Şamot Karışımlarının Yoğunluk Kazanım Davranışı

Yeniden formülize bone china bünyesine ilave edilecek şamot malzemesinin; mikroyapısında geliştirilmesi hedeflenen kristal ve/veya kristallerin ve bünyenin yüksek yoğunlukta elde edilmesi birincil öneme sahiptir. Bu nedenle; granül formda hazırlanan şamotların hangi sinterleme sıcaklığında maksimum yoğunluk değerine, kristalleşmeye ulaştıklarını tespit etmek amacıyla silindirik pelet şekline getirilen numuneler üzerinden üç farklı sıcaklıkta sinterleme çalışması gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sırasında yoğunluk kazanımında etkin olan tane boyut dağılımının da etkisini gözlemlemek için granüllerin hazırlanması aşamasında; M-1 kodlu şamot karışımlarında kullanılan hammaddelerine kontrollü öğütme uygulanarak iki farklı tane boyut dağılımında M-1 şamotu hazırlanmıştır. Kaba tane boyutlu olarak adlandırılan M-1 şamotu için kullanılan alüminyum hidroksit ve kuvars hammaddeleri temin edildiği ilk tane boyutlarıyla kullanılmışken, ince tane boyutlu olarak adlandırılan M-1 şamotu için alüminyum hidroksit ve kuvars hammaddeleri bünyeye ilave edilmeleri öncesinde öğütülerek kullanılmıştır. Kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımlarına ait veriler Tablo 6.2 ve Tablo 6.3'te verilmiştir.

Kompozisyon detayları Tablo 6.1'de verildiği şekilde hammaddelerin tartılıp kullanılmasıyla kontrollü öğütme işlemiyle hazırlanan M-1-K (Kaba tane boyutlu) ve M-1-İ (İnce tane boyutlu) olarak kodlanan bünye karışımlarından tane boyut analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen tane boyut verileri Tablo 6.5'te, dağılım grafikleri ise

kıyaslamalı olarak Şekil 6.3'te verilmiştir. Verilen tane boyut dağılım eğrilerinden görüleceği üzere; M-1-K olarak kodlanan şamot karışımı, maksimum değeri yaklaşık 15 mikronda merkezlenen tek tepeli tane boyut dağılım eğrisine sahip iken M-1-İ olarak kodlanan şamot karışımı ise maksimum değeri 2 mikron civarında merkezlenen tek tepeli tane boyut dağılım eğrisine sahiptir. M-2 şamotu ise M-1-İ şamotu ile benzer tane boyutuna sahiptir ve bundan dolayı M-2-İ olarak kodlanmıştır.

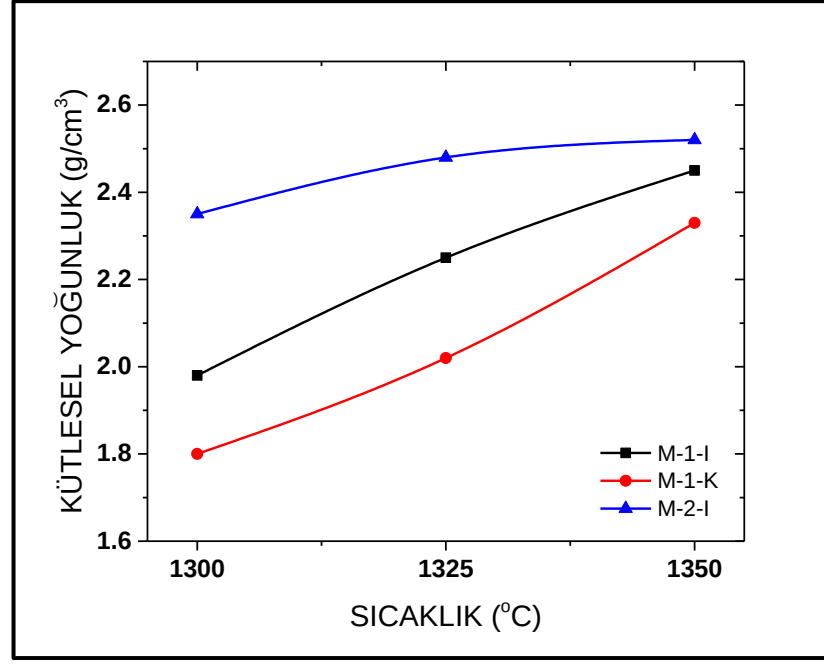


Şekil 6.3: Kontrollü öğütme işlemine tabi tutulmuş M-1 kodlu ve M-2 kodlu şamot karışımlarının tane boyut dağılımları.

Tablo 6.5: M-1 ve M-2 şamotlarına ait tane boyut dağılımları.

Şamot	d(10)	d(50)	d(90)
M-1-İ	1,128	2,252	4,543
M-1-K	4,280	14,797	32,145
M-2-İ	0,830	2,104	4,195

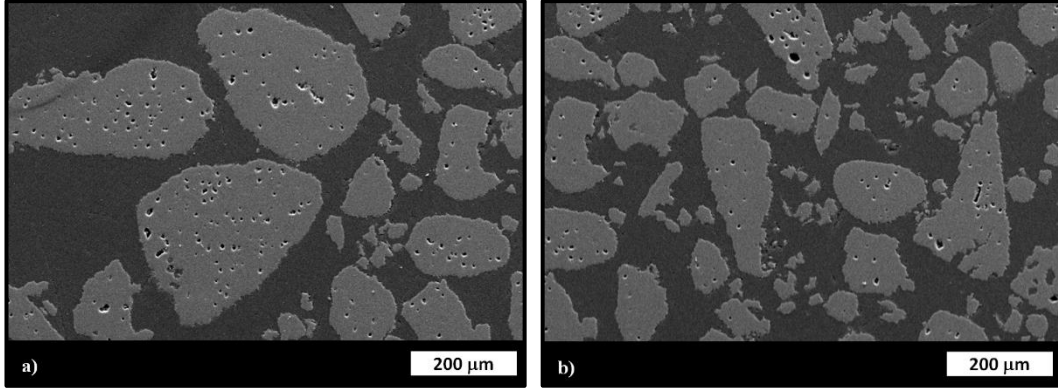
Sinterleme sonrasında peletlerin ulaştıkları kütleli yoğunluk değerleri; peletlerin boyutlarının ölçülmesi, kütlelerinin tartılarak tespit edilmesi ile kütleli hesaplanan hacim değerlerine bölünerek hesaplanmıştır. Hazırlanan her bir şamot karışımı için hesaplama ile elde edilen kütleli yoğunluk değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimini karşılaştırmalı olarak gösteren grafik Şekil 6.4'te verilmiştir.



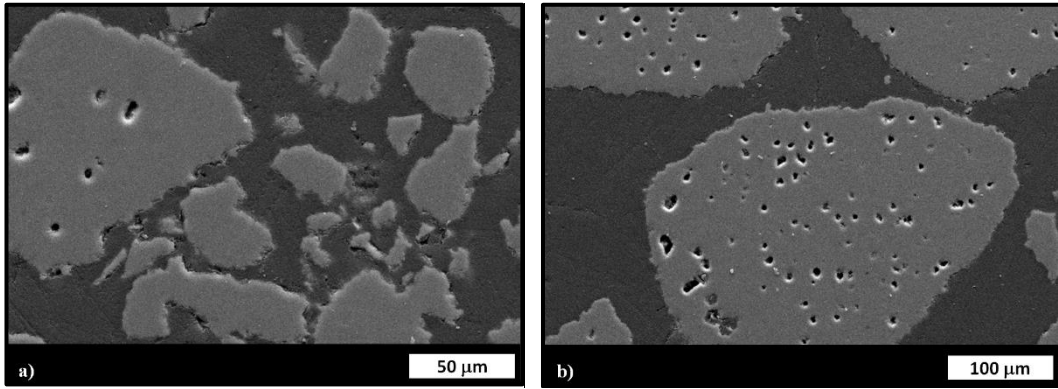
Şekil 6.4: M-1 ve M-2 kodlu şamot karışımlarının yoğunluk kazanım davranışları.

Şekilden görüleceği üzere; sinterleme sıcaklığı arttıkça tane boyut dağılımlarının farklı olmasından bağımsız olarak hazırlanan tüm şamot karışımlarının kütleli yoğunluk değerleri lineer olarak artmıştır. Farklı tane boyut dağılımlarına ve kompozisyona sahip şamot karışımlarının yoğunluk kazanım değerleri arasında önemli derecede fark olduğu grafikteki eğrilerden net bir şekilde anlaşılmaktadır. Farklı tane boyut dağılımlarına sahip M-1 kodlu şamot karışımları arasındaki yoğunluk kazanım değerlerinin birbirine göre olan farkı ile benzer tane boyut dağılımına fakat farklı kompozisyona sahip olan M-2 kodlu şamot karışımının yoğunluk değeri farkı neredeyse eşdeğerdir.

Sinterleme ile yoğunluk kazanımı çalışması sonucunda elde edilen veriler ışığında; granül formunda hazırlanan şamot karışımlarının ince tane boyut dağılımına sahip olacak şekilde hazırlanmasına ve 1350°C sıcaklıkta sinterlenmesine karar verilmiştir. Granül formunda ve bir pota içinde serbestçe akar halde sinterlenen granüllerin sinterleme sonrasında ulaştıkları yoğunluk kazanım durumları SEM mikroyapı çalışması ile incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.5: Granül formundaki a) M-1 kodlu ve b) M-2 kodlu şamotların 1350°C’de sinterleme sonrasındaki yoğunluk kazanım durumunu gösteren mikroyapı görüntüleri.

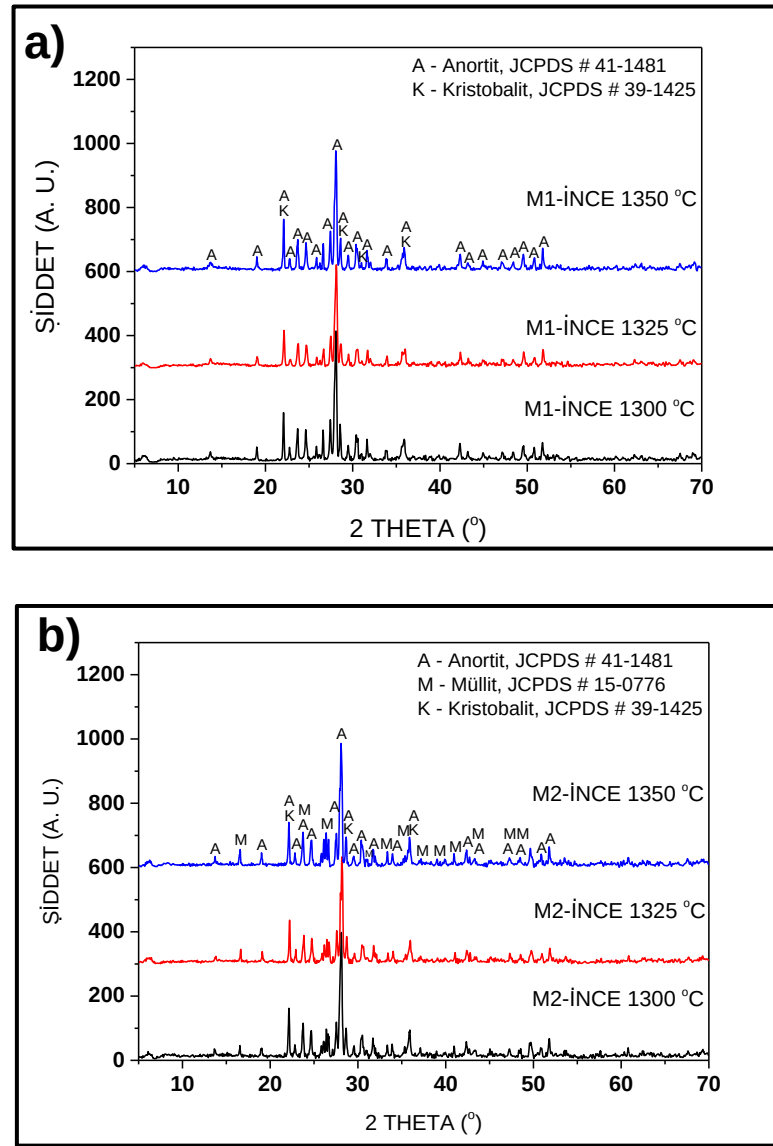


Şekil 6.6: 1350°C’de sinterleme sonrasında a) Küçük granül boyutlu şamotun gözeneklilik durumu, b) Büyük granül boyutlu şamotun gözeneklilik durumu.

M-1 kodlu şamot granülleri için Şekil 6.5.a ve M-2 kodlu şamot granülleri için Şekil 6.5.b’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde; granüllerin ince ve görece kaba granül tanelerinden oluştuğu ve farklı boyutlara sahip granüllerin yoğunluk kazanım dereceleri arasında da fark oluştuğu anlaşılmaktadır. Şekil 6.6.a’dan görüleceği üzere görece küçük boyutlu granüllerin çok fazla gözenek içermediği ve yüksek derecede yoğunluk kazandığı net olarak gözlenmektedir. Diğer tarafta Şekil 6.6.b’de görülen büyük boyutlu granüller ise önemli miktarda küçük boyutlu gözenekler içermektedirler. Büyük boyutlu granüllerde gözlenen bu gözenekli yapı durumunun; kontrollü öğütme işlemi sırasında granüllerin kolayca kırılmalarında ve gözeneklerinden arındırılmış yüksek derecede yoğunluğa sahip şamot tanelerinin elde edilmesinde öğütme verimi açısından katkısı yüksek olacaktır.

6.3.3. Şamotların Mikroyapı Analizi

Granül formunda hazırlanarak farklı sıcaklıklarda sinterlenen şamotların mikroyapısında arzu eden kristallerin gelişip gelişmediğinin kontrol edilmesi için granüller öğütülüp toz haline getirilerek daha önceki bölümlerde detayları açıklanan x-ışınları kırınımı metodu ile analiz edilmiştir. İki farklı kompozisyonda üretilen şamot karışımlarının 1300°C, 1325°C ve 1350°C sıcaklıklarında sinterleme sonrasında mikroyapılarında gelişen kristal fazları gösteren x-ışını kırınım indis desenleri Şekil 6.7.a ve Şekil 6.7.b’de verilmiştir.

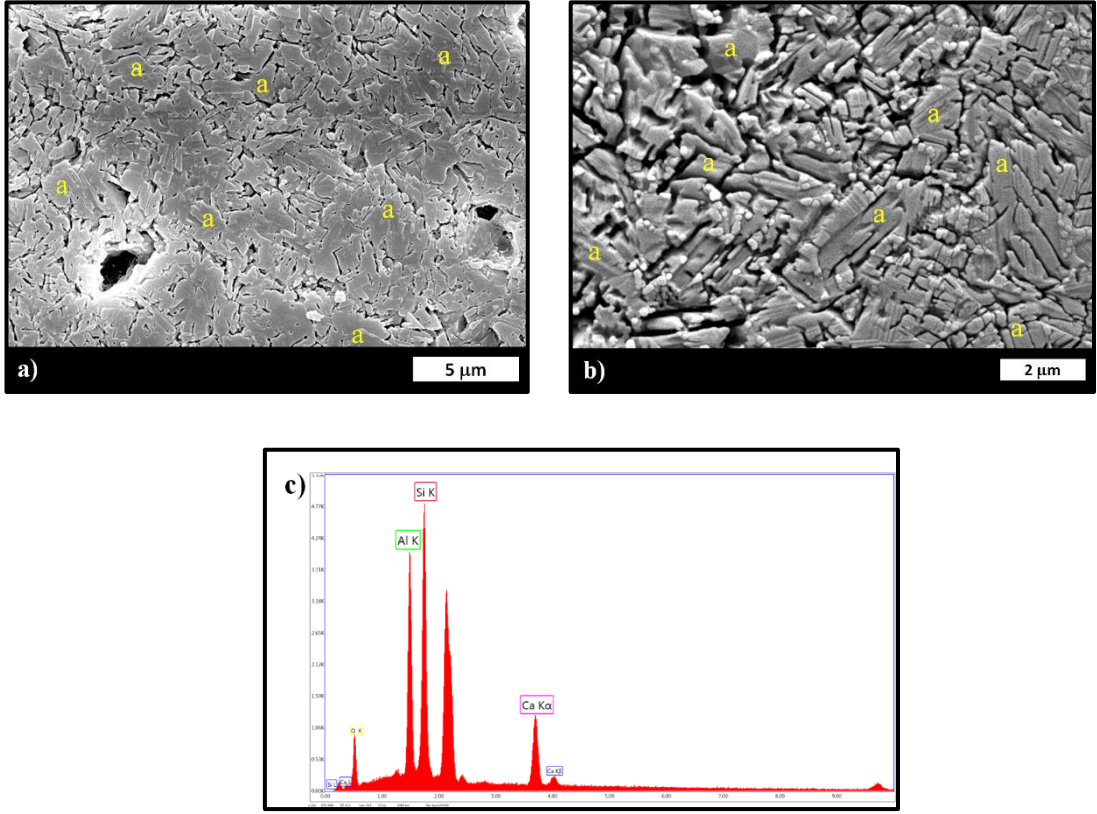


Şekil 6.7: 1300°C, 1325°C ve 1350°C’de sinterlenen, a) M-1 kodlu granüllerden, b) M-2 kodlu granüllerden elde edilen x-ışını kırınım indis desenleri.

Bu kırınım indis desenlerinin referans verilerle karşılaştırılarak çözümlenmesiyle; M-1 kodlu şamotun mikroyapısında çoğunlukla anortit, ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, JCPDS # 41-1481) kristallerinin geliştiği ve ilave olarak kalıntı faz şeklinde tamamen çözünmeyerek kalan kuvars tanelerinin kristobalit (SiO_2 , JCPDS # 39-1425) formunda mevcut olduğu, diğer tarafta M-2 kodlu şamotun mikroyapısında da anortit, ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, JCPDS # 41-1481) ve müllit, ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, JCPDS # 15-0776) kristallerinin birlikte geliştiği M-1 kodlu şamottakine benzer, kalıntı faz şeklinde tamamen çözünmeyerek kalan kuvars tanelerinin kristobalit formunda var olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.7.a ve Şekil 6.7.b’de verilen x-ışını kırınım indis desenlerinde mikroyapıda tespit edilen anortit, müllit ve kristobalit kristalleri temsil etmesi adına sırasıyla, A, M ve K harfleri ile kodlama yapılmıştır. Literatürde ifade edildiği üzere; mikroyapıdaki mevcut fazların miktarının yarı kantitatif olarak belirlenmesinde kullanılabilen bir yöntem olması itibarıyla, farklı sinterleme sıcaklıklarına ait x-ışını kırınım indis desenlerindeki piklerin şiddetlerinin karşılaştırılmasından her iki şamot karışımlarının mikroyapılarında gelişen kristallerin miktarının sinterleme sıcaklığına bağlı olarak belirgin bir şekilde değişmediği de ifade edilebilir.

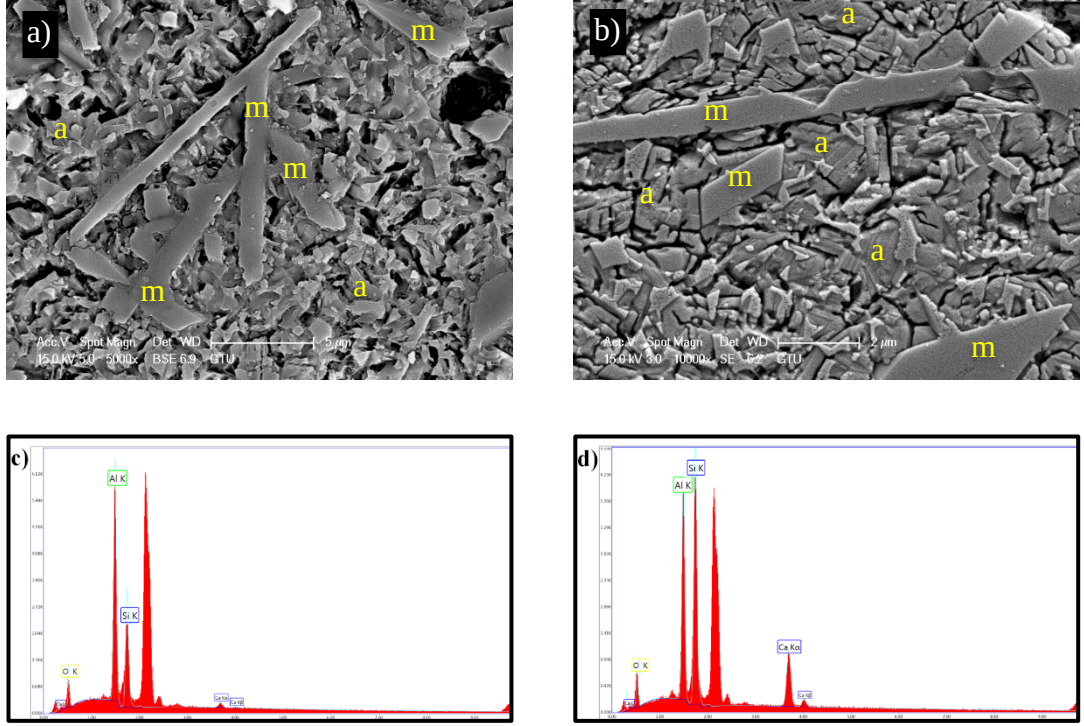
Granül formunda üretilen şamotların mikroyapılarında gelişen kristal fazlarının şekil, boyut ve mikroyapı içindeki dağılımlarını gözlemek için parlatılmış ve yüzeyleri HF asidi ile dağlanan granüllerin mikroyapıları Taramalı Elektron Mikroskobu ile incelenmiştir.

M-1 kodlu şamotun mikroyapısından iki farklı optik büyütmede elde edilen SEM görüntüleri Şekil 6.8.a ve Şekil 6.8.b’de verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere gri tonlu, tuğla benzeri yaklaşık 2 mikron uzunluğunda ve 0,5 mikron kalınlığında dikdörtgen prizma şekilli kristaller mikroyapıya hakimdir. Bu kristaller arasındaki siyah renkli alanlar ise kimyasal dağlama neticesinde mikroyapıdan çözünen camsı-amorf fazı temsil etmektedir. Tuğla şekilli faz bölgelerinin hangi kristal fazını temsil ettiğinin tespit edilmesi için Şekil 6.8.a ve Şekil 6.8.b’de mikroyapının “a” harfi ile işaretlenen farklı bölgelerinden EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Mikroyapının farklı bölgelerinden elde edilen EDX spektrumları aynı elementleri birbirine çok benzer oranlarda içerdiğinden tekrardan kaçınmak için bu spektrumları temsilen tek bir EDX spektrumu Şekil 6.8.c’de verilmiştir. Bu spektrumdaki elementlerin çözümünden; mikroyapının farklı bölgelerine dağılan tuğla şekilli faz bölgelerinin yani; yapının tamamıyla anortit kristallerinden oluştuğu anlaşılmıştır.



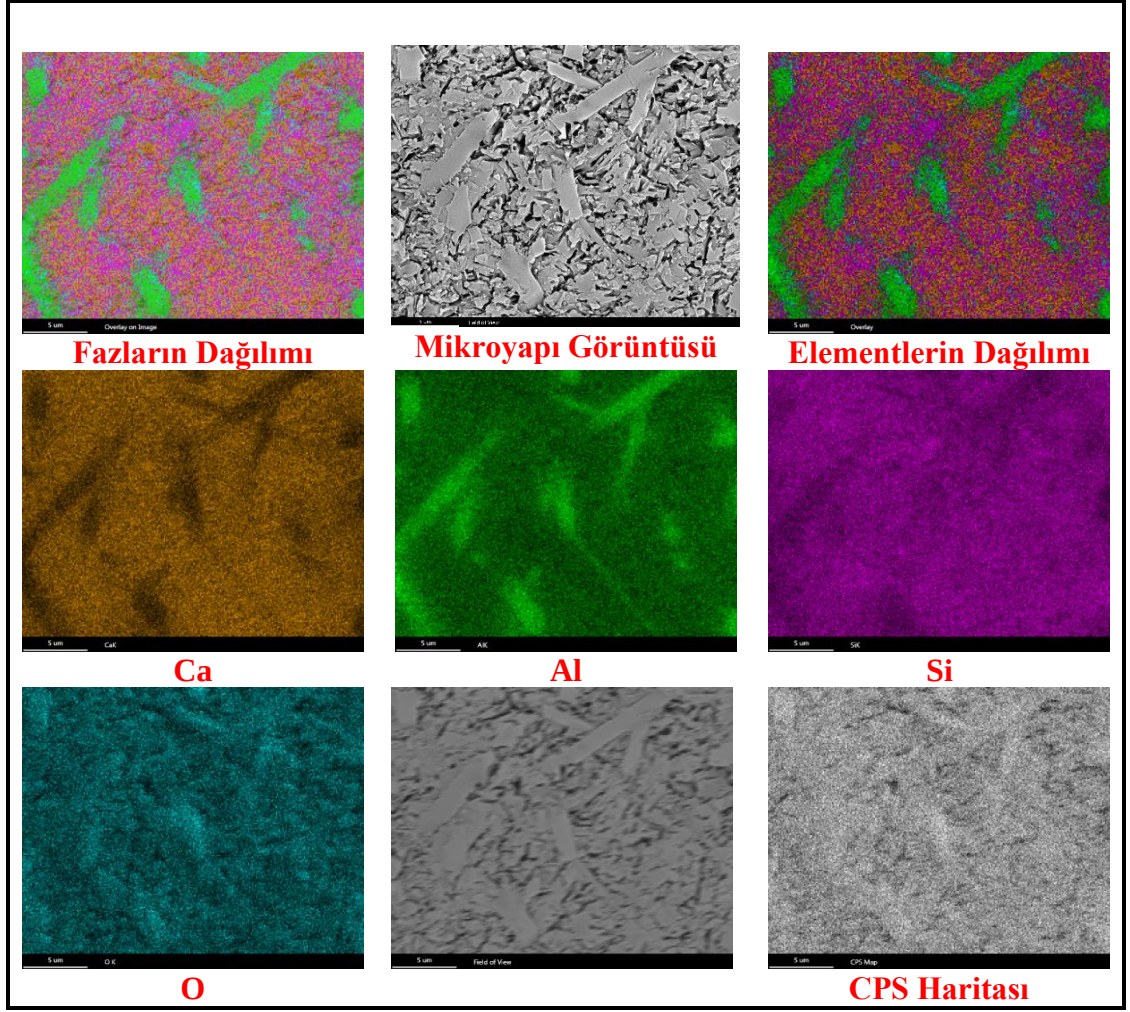
Şekil 6.8: M-1 kodlu şamotun mikroyapısından a) ve b) İki farklı optik büyütmede elde edilen SEM görüntüleri, c) Mikroyapının farklı noktalarından edilen EDX spektrumu.

M-2 kodlu şamotun mikroyapısından iki farklı optik büyütmede elde edilen SEM görüntüleri Şekil 6.9.a ve Şekil 6.9.b’de verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere mikroyapıda iki farklı tipte kristal oluşumu söz konusudur. Birinci tip kristaller; M-1 kodlu şamotun mikroyapısında gözlemlenen kristaller gibi tuğla benzeri yaklaşık 2 mikron uzunluğunda ve 0,5 mikron kalınlığında dikdörtgen prizma şekilli kristallerdir. İkinci tip kristaller ise uzunluğu 20-30 mikrona varan yamuk dörtgen prizma kesitli çubuklar şeklinde uzayan kristallerdir.



Şekil 6.9: M-2 kodlu şamotun mikroyapısından a) ve b) İki farklı optik büyütmede elde edilen SEM görüntüleri, c) ve d) Mikroyapının farklı faz bölgelerinden edilen EDX spektrumlar.

Mikroyapıda yer alan uzun boyutlu kristallerin; kesme, parlatma gibi numune hazırlama işlemlerinden bazılarının kristallerin geliştiği yöne paralel, bazılarının dikine, bazılarının da açısız olarak etkilenecek mikroyapıda yer aldığı gözlenmektedir. Dolayısıyla, bu uzun kristallerin yapıda tercihi olarak belirli bir kristallografik yönde gelişmediği, gelişigüzel olarak farklı kristallografik yönlerde geliştiği ifade edilebilir. Bu kristaller arasındaki siyah renkli alanlar ise kimyasal dağıtma neticesinde mikroyapıdan çözünen camsı-amorf fazı temsil etmektedir. Farklı uzunluk/kalınlık oranlarına dolayısıyla iki farklı şekle sahip faz bölgelerinin hangi kristali temsil ettiklerinin tespit edilebilmesi için mikroyapının Şekil 6.9.a ve Şekil 6.9.b'de işaretlenen farklı noktalarından EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Mikroyapının farklı bölgelerinden elde edilen EDX spektrumları değerlendirildiğinde; onları iki grup halinde ayırmak mümkün olmuştur. Her bir grup içinde yer alan spektrumlar da aynı elementleri birbirine çok benzer oranlarda içerdiklerinden burada tekraren vermekten kaçınmak için bu grupta yer alan spektrumları temsilen iki EDX spektrumu Şekil 6.9.c ve Şekil 6.9.d'de verilmiştir.



Şekil 6.10: M-2 kodlu şamotun mikroyapısında element ve faz dağılımlarını gösteren haritalar.

Birinci gruptaki spektrumda mevcut olan elementlerin çözümünden mikroyapının “a” harfi ile kodlanan bölgelerinde yer alan tuğla şekilli faz bölgelerinin anortit kristallerini, ikinci gruptaki spektrumda var olan elementlerin çözümünden mikroyapının “m” harfi ile kodlanan bölgelerinde yer alan uzun boyutlu çubuk şekilli faz bölgelerinin de müllit kristallerini temsil ettiği anlaşılmıştır. Dolayısıyla, M-2 kodlu şamotun mikroyapısında anortit ve müllit kristalleri hakimdir.

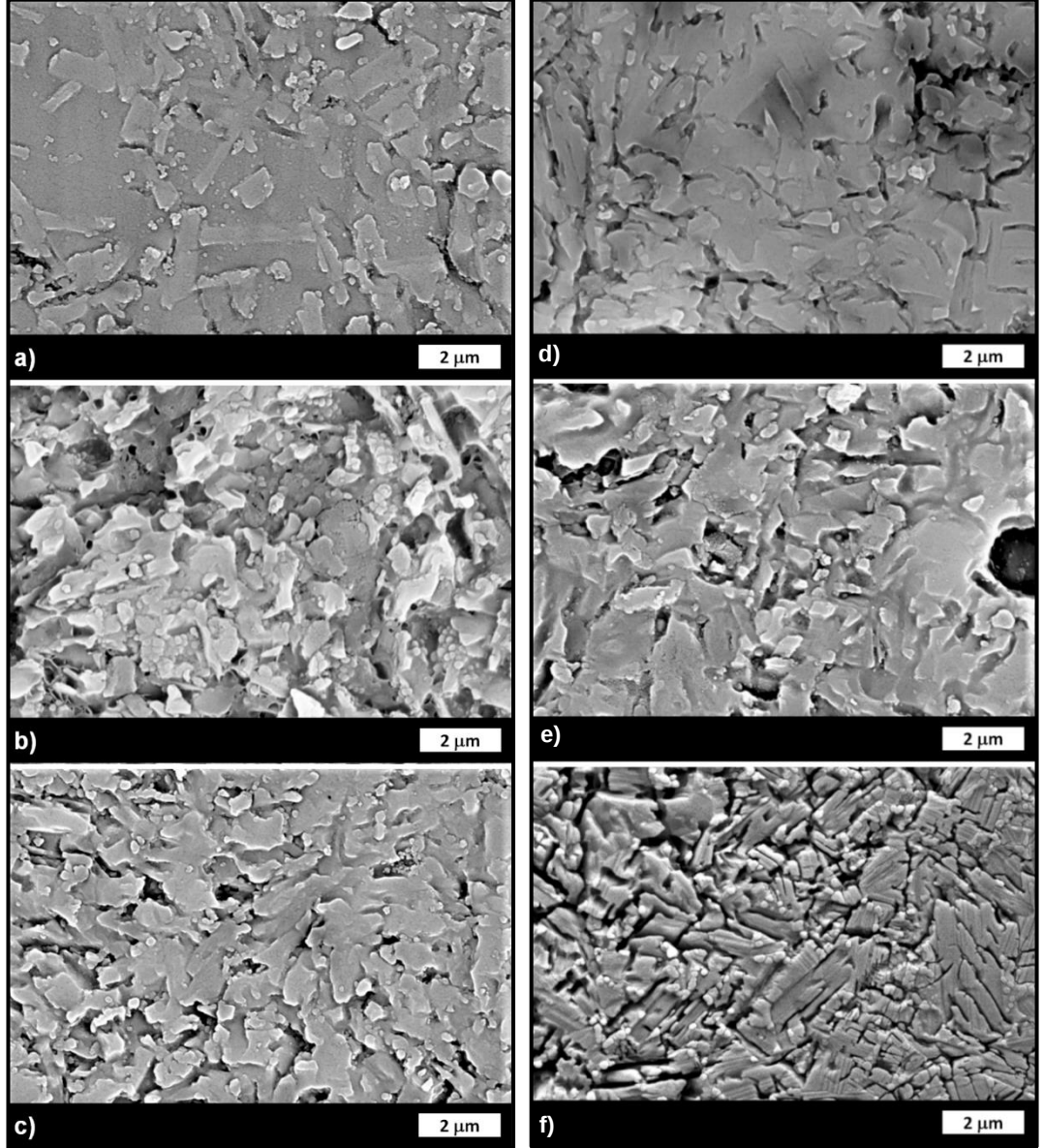
Mikroyapıda yer alan elementlerin hangi faz bölgelerinde yoğunlaşarak gelişen kristal fazların oluşumunda yer aldıklarını gösteren Şekil 6.10’da verilen elementel haritaları da öngörülen bulguları destekler niteliktedir.

6.3.3.1. Tane Boyutu ve Sinterleme Sıcaklığının Şamot Mikroyapılarındaki Fazların Gelişimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Sinterleme ile yoğunluk kazanımı çalışması sonucunda elde edilen veriler değerlendirilerek granül formunda hazırlanan şamot karışımlarının ince tane boyut dağılımına sahip olacak şekilde hazırlanmasına ve 1350°C sıcaklıkta sinterlenmesine karar verilmiş olsa da üretilen kaba tane boyut dağılımına sahip olan şamot karışımlarının da mikroyapı çalışması gerçekleştirilmiştir. 1300°C, 1325°C ve 1350°C sıcaklıklarda ayrı ayrı sintelenen her bir şamot karışımından BSE tarzında ve 10000X büyütmede alınmış mikroskop görüntüleri kıyaslama yapabilmek amacıyla Şekil 6.11.a-f’de verilmiştir. Şekil 6.11.a-c; M-1-K şamotu ve Şekil 6.11.d-f; M-1-İ şamotu için farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerine ait görüntülerdir. Şekil 6.11.a incelenirse 1300°C’de sinterlenmiş M-1-K numunesinde gelişen anortit fazı yoğunluğunun yeterli seviyeye gelmediği ve kristallerin oldukça küçük boyutlu olduğu görülmektedir. Şekil 6.11.b’de paylaşılan görüntüde ise 25°C’lik sıcaklık artışıyla birlikte görece çok daha yoğun anortit kristallerinin mevcut olduğu görülmektedir. Daha yüksek sinterleme sıcaklığında yani 1350°C’de sinterlenen M-1-K şamotu numunesinin Şekil 6.11.c’de verilen mikroyapısı incelenirse, bu numunenin mikroyapısında tüm alanı kaplayan görece çok daha yüksek yoğunluklu anortit kristalleri görülmektedir. Ancak, M-1-K numunesi için 1350°C’de dahi kristal boyutunun 3 mikron hedef büyüklüğe ulaşmadığı ve mikroyapıdaki dağılımının da arzu edilen homojenlikte olmadığı görüntülerden anlaşılmaktadır. Yine de M-1-K şamotu özelinde sinterleme sıcaklıklarında elde edilen bu sonuçlar değerlendirildiğinde anortit gelişimi için gereken sıcaklığın 1350°C olması görece en uygundur denilebilir.

Şekil 6.11.d incelenirse M-1-K’nin aksine 1300°C’deki sinterlemede dahi M-1-İ şamot numunesinin mikroyapısında anortit kristallerinin daha yoğun olarak geliştiği ve M-1-K ile kıyaslanırsa 1300°C’deki mikroyapısında tüm alanı kaplayan görece daha büyük boyutlu anortit kristallerinin mevcut olduğu görülmektedir. Şekil 6.11.e’de verilen mikroyapısı incelenirse 25°C’lik sinterlenme sıcaklığı artışıyla anortit kristal yoğunluğunda belirgin bir değişim olmadığı ancak kristallerin daha net ayırt edilebilir hale geldiği yorumu yapılabilir. Diğer yandan, M-1-İ numunelerinde 1300°C ve 1325°C’de sinterlenme ile gelişen kristallerin mikroyapı içerisindeki dağınık dağılım görüntüsü M-1-K numuneleri ile benzerlik göstermektedir. Daha

yüksek sinterleme sıcaklığında yani 1350°C’de sinterlenen M-1-İ şamotu numunesinin Şekil 6.11.f’de verilen mikroyapısı incelenirse, diğer M-1-İ şamot numuneleri ile benzer yoğunlukta olduğu görülse de mikroyapı içerisinde daha homojen dağılımlı olduğu yorumu yapılabilir. M-1-İ ile M-1-K şamotu numuneleri tüm sıcaklıklar için kıyaslanırsa anortit kristal boyutunun M-1-İ şamot numunelerinde daha büyük olduğu görülmüştür.

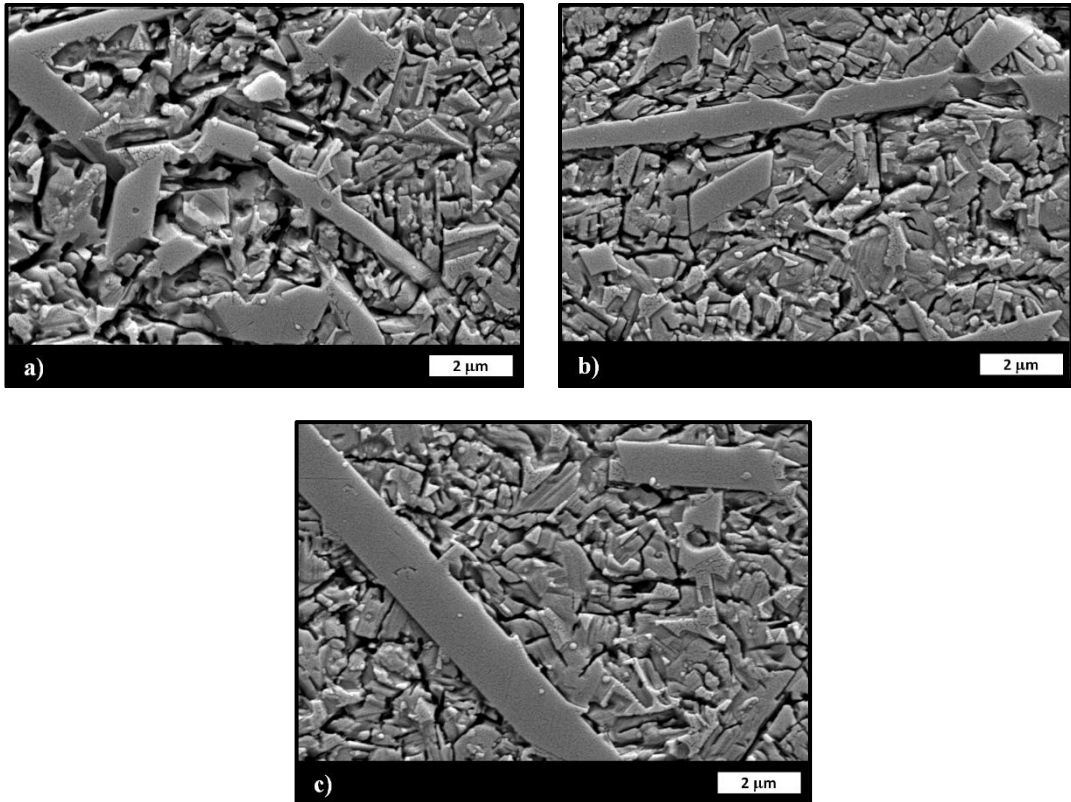


Şekil 6.11: M-1-K şamotunun a) 1300°C, b) 1325°C, c) 1350°C ve M-1-İ şamotunun d) 1300°C, e) 1325°C, f) 1350°C sıcaklıklarında sinterlenmiş numunelerinden alınan SEM mikroyapı görüntüleri.

Yapılan bu çalışmanın sonucunda, yüksek yoğunluklu anortit kristallerinin 1350°C sinterlemede ve ince tane boyut dağılımındaki şamot numunesinden elde edilmiş olduğu mikroyapı çalışmasıyla da desteklenmiştir.

Tane boyutu ve sinterleme sıcaklığının şamot mikroyapılarındaki fazların gelişimi üzerine etkisinin olduğu ve şamot yapısındaki kristallerin boyutunu ve mikroyapıdaki homojenliğini arttırmak için ince tane boyut dağılımında ve 1350°C sinterleme sıcaklığında üretmenin M-1 şamotu numuneleri için gerekliliği ortaya konmuştur.

Edinilen bu bilgiler paralelinde, benzer şekilde, M-2 kodlu şamot bünyesi de tane boyutu küçültülmüş hammaddeler ile hazırlanmış ve 1300°C, 1325°C ve 1350°C’de sinterlenen numuneler üzerinden Şekil 6.12.a-c’de verilen SEM mikroyapı görüntüleri elde edilmiştir. Mikroyapı görüntüleri karşılaştırıldığında, sinterleme sıcaklığı artışına bağlı olarak anortit kristallerinin boyutunda önemli bir değişiklik olmazken mikroyapıdaki dağılım yoğunluğu artmış, müllit kristallerinin boyu ve kesit kalınlığının görece arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.12: M-2-İ şamotunun a) 1300°C, b) 1325°C, c) 1350°C’de sinterlenmesi sonrası alınmış SEM mikroyapı görüntüleri.

6.4. Şamot Katkılı Yeniden Formülize Bone China Bünyelerin Hazırlanması

6.4.1. Şamot Katkılı Yeniden Formülize Bone China Bünye Reçetesinin Belirlenmesi

Bone china ürünlerin pişirilmeleri sırasında açığa çıkan pyroplastik deformasyonun azaltılması için gerçekleştirilen çalışmaların bu aşamasında; klasik bone china mikroyapısında gelişen fazlardan anortit ve ilave olarak müllit kristallerinin kontrollü büyümesini sağlayacak şekilde, tozların ön sinterleme işlemi ile üretilmesi ve daha sonra şamot olarak adlandırılan bu malzemenin bir hammadde kaynağı olarak bone china bünyesine ilave edilmesi yaklaşımı benimsenmişti. Bu çerçevede, anortit esaslı M-1, anortit ve müllit kristallerini içeren de M-2 olarak kodlanan şamot ürünler; önceki bölümlerde detaylıca açıklandığı şekli ile hazırlanmışlardır. Daha önce Vajani tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen veriler de dikkate alınarak, bu çalışmada; hazırlanan şamot malzemelerinin Tablo 6.6’da görüleceği üzere belirli bir oranda ilave edilerek bone china bünyesinin yeniden formülize edilmesine karar verilmiştir [Vajani, 1995]. Şamot haricinde bünyede yer alacak kemik külü ve süper standart porselen (SSP) kalite kaolen hammaddelerine ait kimyasal analizler Tablo 6.7’de ve temin edildikleri haldeki ortalama tane boyut dağılımlarına ait veriler de Tablo 6.8’de verilmiştir.

Tablo 6.6: Yeniden formülize bone china bünye kompozisyonu.

Kompozisyon	Kemik Külü (% ağı.)	Şamot (% ağı.)	Kaolen (% ağı.)
Şamot İçeren Bünye	50	35	15

Tablo 6.7: Kemik külü ve kaolen hammaddelerine ait kimyasal analizler (% ağırlıkça).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	L.O.I
SSP kaolen	47,78	36,69	0,09	1,33	0,13	0,40	-	0,41	0,17	12,76
Kalsine kemik külü	0,92	3,16	0,92	0,05	53,57	1,23	38,48	-	0,06	1,42

Tablo 6.8: Kemik külü ve kaolen hammaddelerine ait ortalama tane boyut dağılımları.

Bünyede Kullanılan Hammadde	d(10)	d(50)	d(90)
SSP kaolen	1,241	3,363	8,427
Kalsine kemik külü-1 (kaba)	1,564	16,685	48,363
Kalsine kemik külü-2 (kaba)	1,483	12,256	33,418
Kalsine kemik külü-3 (ince)	0.791	1,805	3,071

Şamot ilaveli olarak yeniden formülize edilen bone china bünyesinin pyroplastik davranışlarının belirlenmesinden önce tane boyut dağılımları açısından idealize bir karışım oranlarının tespit edilmesi için öncü denemeler gerçekleştirilmiştir. Burada bu öncül çalışmalardan elde edilen sonuçlara yer verilecektir.

6.4.2. Şamot Katkılı Yeniden Formülize Bone China Bünye Reçetesi ile Gerçekleştirilen Öncül Çalışmalar

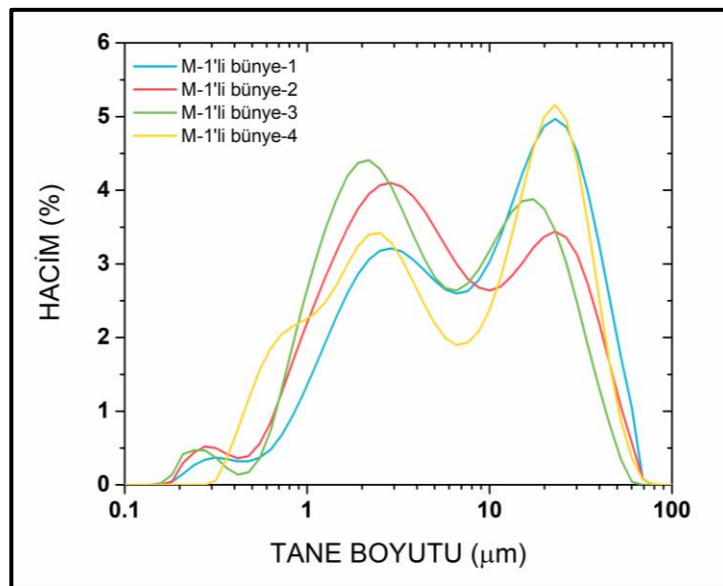
Öncül çalışmalar, 1350°C’de sinterlenen ve “İNCE” öğütülerek hazırlanan ve M-1-İ-1350 şeklinde kodlanan anortit esaslı şamot malzemesi ile gerçekleştirilmiştir. M-1-İ-1350 kodlu anortit esaslı şamot malzemesinin kullanılmasıyla hazırlanan yeniden formülize bone china bünyelerin detayları Tablo 6.9’da verilmiştir. Bu şartlar altında üretilen bünyelere M-1’li bünye adı verilmiştir. Başlangıçta, büyük miktarlarda hazırlamadan önce görece az miktarlarda bünye denemeleri yapılarak ideal yoğunluğun yakalandığı kompozisyonlarda tane boyutu çalışması yapıp dağılımlar belirlenmiştir. Çalışmalarda kullanılmak üzere M-1-İ-1350 şamot malzemesinden büyük miktarda üretilip çalışmanın ilerleyen safhalarında farklı tane boyutlarına öğütülerek kullanılmışlardır. Tablo 6.9’da detayı verilen bünyelerin hazırlanmasında kullanılan hammaddelere ait tane boyut dağılım verileri Tablo 6.10’da listelenmiştir. M1’li bünyeleri; 1/10 ince/kaba ideal tane boyut dağılımında hazırlamak için Tablo 6.10’da verilen tane boyutlarındaki kaba ve ince kemik külü kullanılmıştır. Hazırlanan M1’li bünyelerin tane boyut dağılımlarına ait eğriler Şekil 6.13’teki grafikte karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafik incelendiğinde, bünyelerin iki tepeli (bimodal) tipte dağılıma sahip oldukları ancak, her bir bünyenin ince ve kalın tanelerin görece oranının birbirlerinden farklı olduğu görülmektedir. M-1’li bünye-2 ve M-1’li bünye-3 için ince tarafta toplanan tanelerin miktarı daha fazla olmuştur. M1’li bünye-1 ve M1’li bünye-4 için ise kaba tarafta toplanan taneler daha fazladır.

Tablo 6.9: Farklı karışım ve öğütme/karıştırma şartlarında hazırlanan M1’li bünyeler.

Bünye	Kompozisyon içeriği (ağırlıkça %)
M-1’li bünye-1 1 saat karıştırma	%50 kaba kemik külü %35 M-1-İ-1350 şamotu %15 kaolen
M-1’li bünye-2 1 saat karıştırma	%50 kemik külü (%60 ince ve %40 kaba kemik külü) %35 M-1-İ-1350 şamotu %15 kaolen
M-1’li bünye-3 2 saat karıştırma	%50 kemik külü (%40 ince ve %60 kaba kemik külü) %35 M-1-İ-1350 şamotu %15 kaolen
M-1’li bünye-4 1 saat karıştırma	%50 kemik külü (%25 ince ve %75 kaba kemik külü) %35 M-1-İ-1350 şamotu %15 kaolen

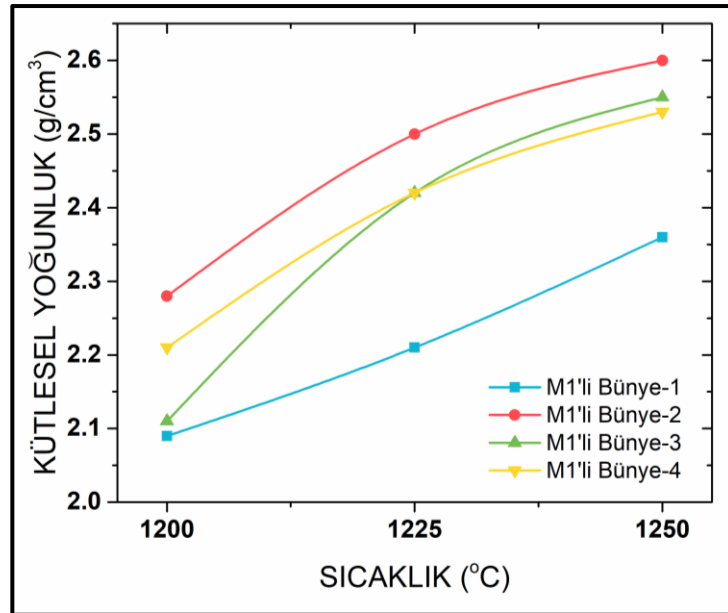
Tablo 6.10: M-1’li bünyceleri hazırlarken kullanılan hammaddelerin tane boyut verileri.

	d(10)	d(50)	d(90)
Kalsine kemik külü (kaba)-8 h mil	1,564	16,685	48,363
M-1-İ-1350-28 h mil	2,358	20,409	51,061
SSP Kaolen	1,241	3,363	8,427
Kemik külü ince	0,791	1,805	3,071



Şekil 6.13: Hazırlanan M-1’li bünycelere ait tane boyut dağılım eğrileri.

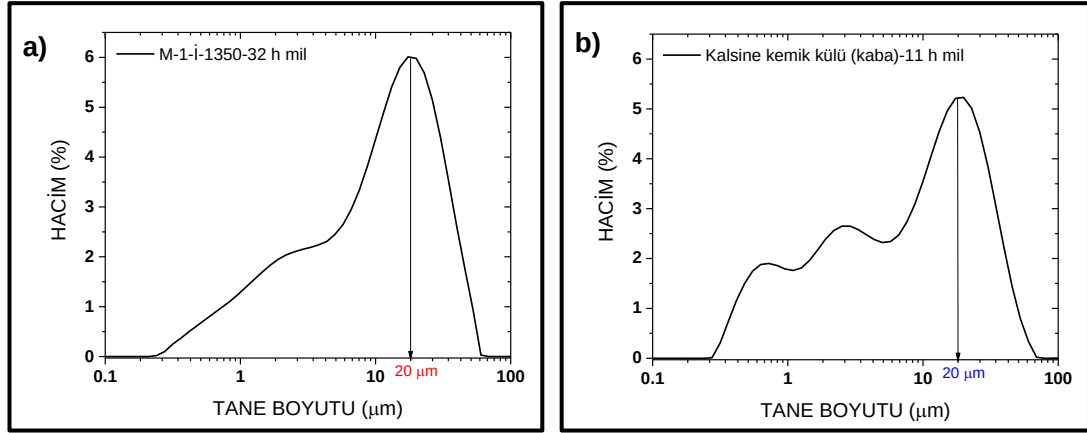
Farklı tane boyut dağılımlarına sahip dört adet M-1’li bünye üzerinden 1200°C ile 1250°C arasında gerçekleştirilen sinterleme çalışması sonrasında elde edilen yoğunluk kazanım eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 6.14’teki grafikte sergilenmektedir. Grafiğe göre 1225°C sinterleme sıcaklığında, klasik bone china bünyesinin sinterlenmiş halde sahip olduğu ($\geq 2,50 \text{ g/cm}^3$) yoğunluk değerine yalnızca M1’li bünye-2 ulaşmıştır. İnce tanelerin bünyede daha fazla olmasının sinterleme reaksiyon kinetiğini hızlandırdığı açıktır. Ancak, bu durum pyroplastik deformasyona eğilimi artırabilecek bir özelliktir. Bu nedenle, kontrollü bir öğütme çalışması ile hem yüksek yoğunluk değerine ulaşacak hem de düşük deformasyon eğilimi sergileyecek bir bünye için ideal paketlenme oranı olan 1/10 ince/kaba tane oranında, iki tepeli (bimodal) dağılımlı bir bünye elde edilmesi üzerine çalışılmıştır. İyi bir tane paketlenmesi ile yüksek yoğunluk elde edilirken dengeli bir tane dağılımı ile de deformasyonun azaltılması hedeflenmiştir. Bu amaçla; Şekil 6.15.a ve Şekil 6.15.b’de görüleceği gibi kemik külü ve M-1 şamotunun tane boyut dağılımının 2. tepesi 20 mikrona çekilecek şekilde kontrollü öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Hammaddelerin kontrollü öğütülmeleri sonunda ulaşılan ortalama tane boyut değerleri Tablo 6.11’de verilmiştir.



Şekil 6.14: M-1’li bünyelerin sinterleme sıcaklığı-kütlesel yoğunluk grafiği.

Tablo 6.11: Kalsine kemik külü ve M-1-İ-1350 şamotunun kontrollü öğütme sonrası elde edilen ortalama tane boyut değerleri.

	d(10)	d(50)	d(90)
Kalsine kemik külü (kaba)-11 h mil	1,483	12,256	33,418
M-1-İ-1350 şamotu-32 h mil	0,879	9,487	31,973



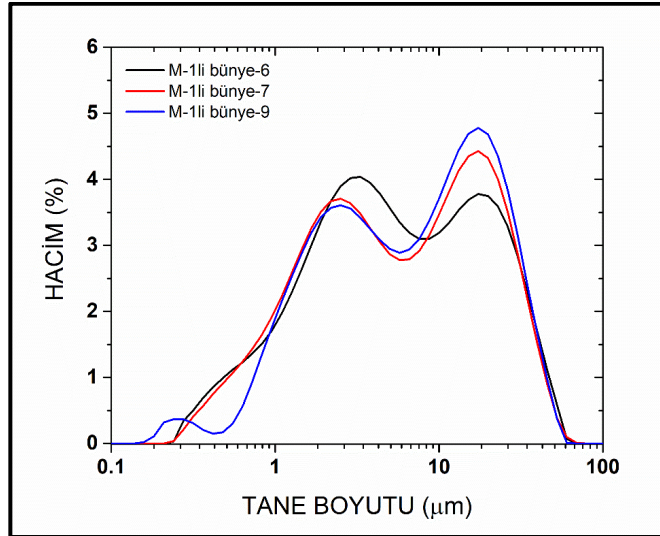
Şekil 6.15: M-1 şamotlu yeniden formüle bünyelerde kullanılan a) M-1-İ-1350, b) Kalsine kemik külü (kaba) hammaddelerinin kontrollü öğütülme sonrası tane boyut dağılım eğrileri.

M-1'li bünyelerin, 1/10 ince/kaba tane oranında bimodal tane boyut dağılımına sahip olması için kontrollü olarak öğütülmüş kaba şamot ve kaba kemik külü kullanılmasıyla hazırlanan bünyelerin detayları Tablo 6.12'de verilmiştir.

Tablo 6.12: Farklı tane boyut dağılımlarına sahip olacak şekilde hazırlanan M-1'li bünyelerin detayları.

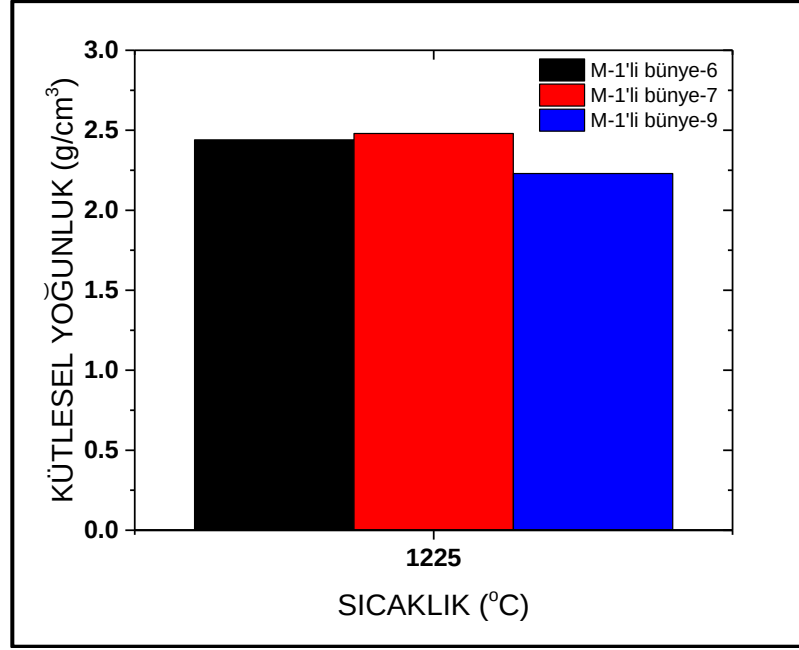
Bünye adı	Bünye içeriği (ağırlıkça yüzde)
M-1'li bünye-6 10 dk. karıştırma	%50 kemik külü (%25 ince ve %75 kaba-11h mil kemik külü) %35 M-1-İ-1350 şamotu-32 h mil %15 kaolen
M-1'li bünye-7 Önce ince taneliler 25 dk. öğütülüp kaba taneliler sonra eklenmiştir. 10 dk. karıştırma	%50 kemik külü (%20 ince ve %80 kaba-11h mil kemik külü) %35 M-1-İ-1350 şamotu-32 h mil %15 kaolen
M-1'li bünye-9 Önce ince taneliler öğütülüp kaba taneliler sonra eklenmiştir. 10 dk. karıştırma	%50 kemik külü (%20 ince ve %80 kaba-11h mil kemik külü) %35 M-1-İ-1350 şamotu-32 h mil %15 kaolen

Tabloda verilen şartlar altında hazırlanan bünyelerden elde edilen tane boyut dağılım eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 6.16'daki grafikte verilmiştir. Grafikteki eğriler incelendiğinde; M-1'li bünye-6'ya ait tane boyut dağılım eğrisinde, ilk tepenin 4 mikron civarında olduğu ve ince tanelerin kümелendiği tepeciğin kaba tanelerin kümелendiği tepeciğe göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bu nedenle; M-1'li bünye 7 ve 9'da ince ve kaba taneler arasındaki 1/10 oranını yakalamak için ince taneli hammaddeler önceden öğütülerek 2 mikronda merkezlenen bir tepe elde edilmeye çalışılmıştır. Sonrasında kaba taneli hammaddeler ilave edilerek karışımlar hazırlanmıştır. Elde edilen kompozisyonların tane boyut dağılımları; Şekil 6.16'da görülebileceği üzere, M-1'li bünye 7 ve 9 için her ne kadar ilk tepe 2 mikrona çekilmeye çalışılsa da 3 mikron civarında merkezleştiği gözlenmiştir.



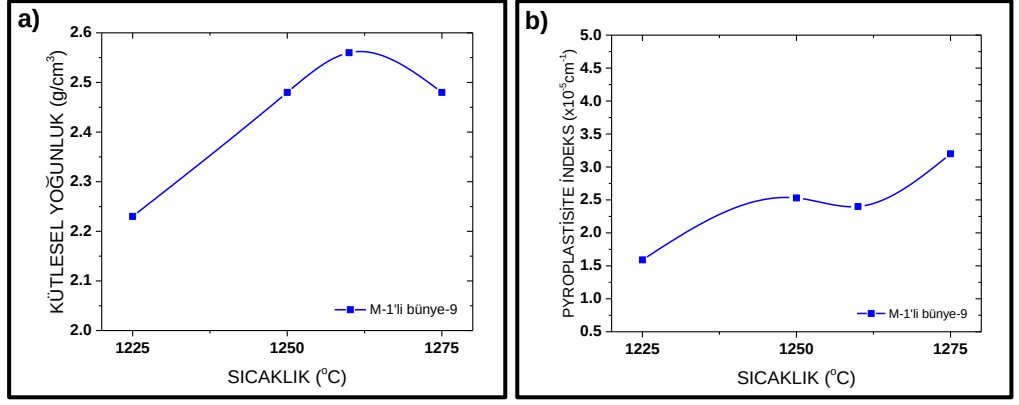
Şekil 6.16: M-1 şamotlu yeniden formüle bünyelerin, Tablo 6.12'de belirlenen şartlarda hazırlandıktan sonraki tane boyutu dağılım eğrileri.

Tablo 6.12'de listelenen şartlarda hazırlanan üç bünye üzerinden 1225°C'de gerçekleştirilen sinterleme çalışması sonrasında elde edilen kütleli yoğunluk değerlerini içeren karşılaştırmalı histogram grafiği Şekil 6.17'de verilmiştir. Grafikteki verilerin karşılaştırılmasından, M-1'li bünye-7 ideale en yakın kütleli yoğunluk değeri sergilemesinden dolayı daha detaylı çalışılmak üzere, burada rapor edilen tane boyutuna sahip olacak şekilde daha fazla miktarda bünye hazırlanmasına karar verilerek M-1'li bünye-9 hazırlanmıştır.



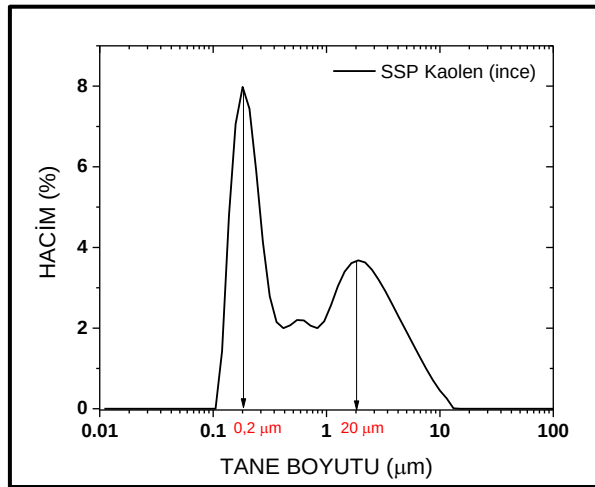
Şekil 6.17: Tablo 6.12’de belirlenen şartlarda hazırlanan M-1’li bünyelerden üretilen ve 1225°C’de sinterlenen numunelerin ulaştığı kütleli yoğunluk değeri.

Aslında M-1’li bünye-9; M-1’li bünye-7’nin daha fazla miktarda hazırlanmış halidir. Ancak, harman miktarının artması ile kütleli yoğunluk değeri azalma meydana gelmiştir. 1225°C’deki sinterleme sonuçlarından sonra M-1’li bünye-9’un daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenip kütleli yoğunluk değeri ve pyroplastik davranışının incelenmesine karar verilmiştir. M-1’li bünye-9’dan üretilen ve 1225 ila 1275°C arasında sinterlenen numunelerden elde edilen sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk kazanım ve pyroplastisite indeks değeri değişim grafiği sırasıyla, Şekil 6.18.a ve b’de verilmiştir. Şekil 6.18.a incelenirse; artan sinterleme sıcaklığı ile daha yüksek yoğunluğun elde edildiği ve sinterleme sıcaklığı 1260°C olduğunda, sinterlenmiş klasik bone china bünyesinin sahip olduğu yoğunluk değeri ulaşıldığı görülmektedir. Şekil 6.18.b’de verilen pyroplastik deformasyon indeks değeri değişim grafiği incelendiğinde ise 1260°C’de $2,4 \times 10^{-5}$ gibi görece düşük bir pyroplastik indeks değeri elde edildiği tespit edilmiştir. M-1’li bünye 7 ve 9’un sonuçları göz önüne alındığında; tane boyut kontrolünün yoğunluk üzerine önemli ölçüde etkisinin olduğu bir kez daha ortaya çıkmıştır. Bu nedenle; M-1’li bünye-9 bir kez daha, bu sefer daha sıkı kontrollü olarak hazırlanmıştır ve M-1’li bünye-11 olarak kodlanmıştır.

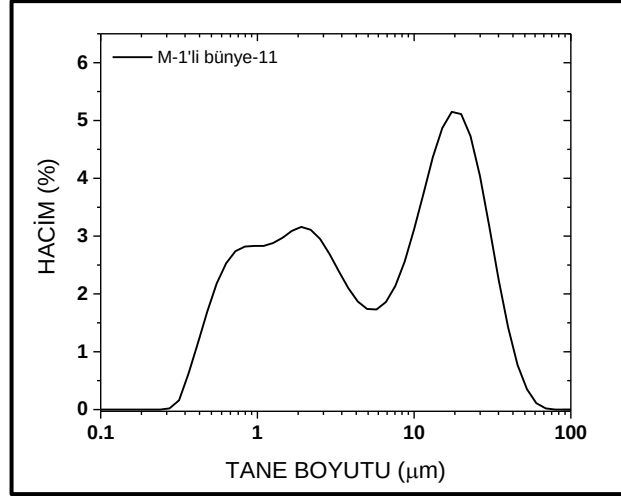


Şekil 6.18: M-1'li bünye-9'un a) Kütlesel yoğunluk b) Pyroplastisite indeks değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişim grafikleri.

Başlangıçta, hammaddelerden SSP kaolen; kontrollü öğütülerek tane boyutu; Şekil 6.19'da görüldüğü üzere kaba taneli kısmı 2 mikronda ve ince taneli kısmı 0,2 mikronda merkezlenecek ve iki tepeli dağılıma sahip olacak şekilde inceltiştir. Dolayısıyla, içerdiği hammaddeleri kontrollü öğütülerek üretilen ve M-1'li bünye-11 olarak kodlanan bünye; %50 kemik külü (%20 ince ve %80 kaba-11 h mil kemik külü), %35 M-1-İ-1350 şamotu-32 h mil ve %15 kaolen (ince öğütülmüş-iki tepeli) hammaddeleri içerecek şekilde 200 gram olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan şamot ilavesiyle yeniden formülize bone china bünyesine ait bünye tane boyut dağılım grafiği Şekil 6.20'de verilmiştir. Grafikten, tane boyut dağılımının; ilk tepesinin 2 mikron ve ikinci tepesinin de 20 mikronda merkezlendiği iki tepeli bimodal dağılıma sahip olduğu anlaşılmaktadır.

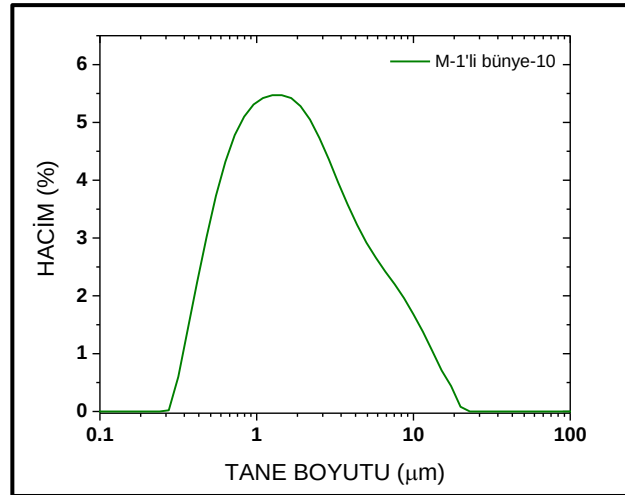


Şekil 6.19: Kontrollü öğütme sonucu SSP kaolenin iki tepeli olan tane boyut dağılım grafiği.



Şekil 6.20: Kontrollü öğütme sonucu M-1'li bünye-11'in tane boyut dağılım grafiği.

Tane boyut dağılımının ve boyutunun etkisini daha detaylı incelemek adına; kaba tane boyut dağılımının kontrolünün yanısıra, ince tane boyut dağılımının etkisini de gözlemlemek için şamotun tane boyutu küçültülmüştür. Öncü bir çalışma olacağı için tane boyutunun öğütme işlemi ile ortalama 3,4 mikrona düşürülmesi yeterli bulunmuştur. M-1'li bünye-10 koduyla hazırlanan bu karışımda; %50 ince kemik külü, %35 M-1-İ-1350 ince şamotu-3,4 mikron, %15 kaolen (ince öğütülmüş-iki tepeli) hammaddeleri kullanılmıştır ve 100 gramlık bir harman hazırlanmıştır. M-1'li bünye-10'a ait tane boyut dağılımı eğrisi Şekil 6.21'de verilmiştir.



Şekil 6.21: M-1'li bünye-10'un tane boyut dağılım grafiği.

M-1’li bünye-9, M-1’li bünye-10 ve M-1’li bünye-11’e ait numunelerden 1225°C ile 1275°C arasında sinterlenmesiyle elde edilen kütleli yoğunluk ve pyroplastik deformasyon indeksi (PI) değeri Tablo 6.13’te listelenmiştir. Kütleli yoğunluk ve PI değeri birlikte değerlendirildiğinde; sinterlenmiş klasik bone china bünyesinin sahip olduğu yoğunluk değeri eşdeğer yoğunlukta elde edilen PI değeri, bünyelerin kompozisyon farkı olmamasına rağmen sadece tane boyut dağılımı farkından kaynaklı değişim sergilediği açıkça görülmektedir.

Tablo 6.13: M-1’li bünye-9, M-1’li bünye-10 ve M-1’li bünye-11’lere ait kütleli yoğunluk ve pyroplastik deformasyon indeksi değeri.

M1’li bünye-9	Yoğunluk (g/cm ³)	PI x(10 ⁻⁵ cm ⁻¹)
1225°C	2,23	1,60
1250°C	2,48	2,52
1260°C	2,56	2,40
1275°C	2,48	3,19
M1’li bünye-11		
1225°C	2,45	2,31
1250°C	2,53	2,79
M1’li bünye-10		
1225°C	2,54	1,46

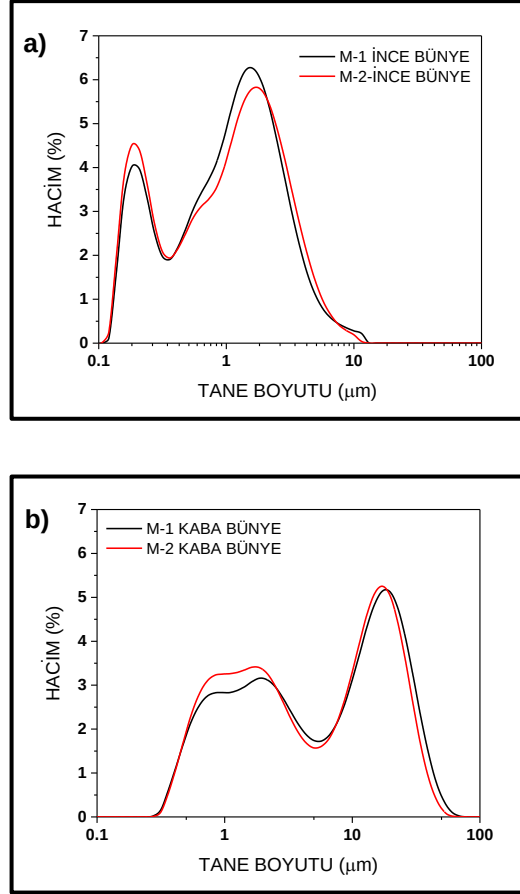
Buraya kadar yapılan çalışmalarda üretilen bünyelerin yüksek yoğunluk ve düşük pyroplastik deformasyon göstermesi için ideal tane boyut dağılımı üzerine kontrollü olarak çalışılmıştır. Öncül olarak hazırlanan ilk bünyelerin sonuçlarına göre tane boyutunun kütleli yoğunluk üzerine önemli ölçüde etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Bu öncül bünyelerin üzerine yapılan M-1’li bünye-10 ve M-1’li bünye-11’in sonuçları ise kaba ve ince tane boyutunun bünyeye etkisinin irdelenmesi için daha detaylı bir çalışma yapılmasının gerektiğini ortaya koymuştur. M-1’li bünye-10’a ait tane boyut dağılımı daha farklı olduğu için M-1’li bünye-11 ile tam bir kıyaslama yapmak mümkün değildir. Bu nedenle sistematik bir şekilde tane boyutunun yoğunluk ve PI indekse etkisinin kıyaslanması için tamamen ince hammaddelerin kullanıldığı iki tepeli bir bünyenin de hazırlanmasına karar verilmiştir.

6.4.3. Şamot İlave Edilerek Yeniden Formülize Edilen Bone China Bünyelerin Kontrollü Öğütme Çalışması

Öncül çalışmalar sonucunda ulaşılan sonuçlar doğrultusunda; şamot içeren yeniden formülize bone china bünyelerin kontrollü öğütme ile hazırlanmasında sistematik bir çalışma planlanmıştır. Bu kapsamda; anortit ve anortit+müllit kristallerini içeren şamotların ilave edilmesiyle yeniden formülize edilen bone china bünyeleri iki grup halinde hazırlanacak ve her bir gruptaki bünyeler; şamot mikroyapılarında gelişen kristallerin yoğunluk kazanımı ve pyroplastisite davranışı üzerine etkisini karşılaştırabilmek için “İNCE” ve “KABA” olmak üzere iki farklı ölçekte benzer tane boyut dağılımlarına sahip olacak şekilde kontrollü öğütme işlemlerine uğratılacaklardır. Bu bölümde yukarıdaki paragrafta tanımlanan şekilde hazırlanacak bünyelerin karakterize edilmesi ve sinterlenmesi sonrasında elde edilen sonuçlara ve bu sonuçlar hakkındaki yorumlara yer verilecektir.

6.4.3.1. Kontrollü Öğütme Sonrası Tane Boyut Dağılımları

Tane boyut dağılımlarının yeniden formülize edilen bone china bünyelerinin pyroplastik davranışı üzerindeki etkisini incelemek üzere mikroyapılarında sadece anortit kristalleri (M-1) ile anortit ve müllit kristallerinin birlikte geliştiği (M-2) iki farklı şamot malzemesinin kontrollü öğütme işlemi ile yeniden tane boyutu ince olacak şekilde düzenlenmiştir. Daha sonrasında ince ve kaba tane boyutlu şamot malzemeleri kullanılarak yeniden formülize edilen bone china bünyeleri hazırlanmıştır. Tekrar olmaması için şamotların tane boyutuna yer verilmemiş; bu şamotlar kullanılarak hazırlanan yeniden formülize bone china bünyelerinin tane boyutu paylaşılmıştır. Kontrollü öğütme işleminden geçirilen her iki türdeki şamot malzemelerini içeren yeniden formülize bone china bünyelerinden biri “İNCE” diğeri de “KABA” olarak adlandırılan bünye karışımlarına ait tane boyut dağılım grafikleri Şekil 6.22.a ve Şekil 6.22.b’de verilmiştir.



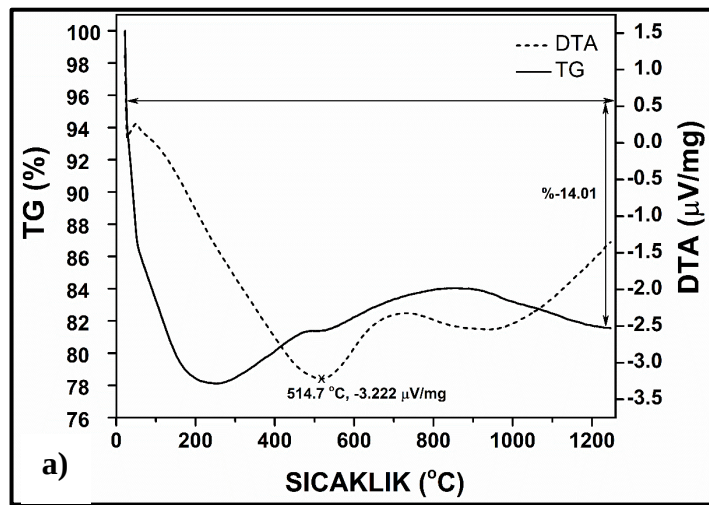
Şekil 6.22: a) “İNCE” olarak kodlanan bünyelerden elde edilen tane boyut dağılımları ve b) “KABA” olarak kodlanan bünyelerden elde edilen tane boyut dağılımları.

Şekil 6.22’den görüleceği üzere “İNCE” olarak kodlanan bünyelerden elde edilen tane boyut dağılım grafikleri biri 0,2 mikronda diğeri de yaklaşık 1,9 mikronda merkezlenen maksimum noktalarına sahip çift tepeli tane boyut dağılımlarına sahiptir. “KABA” olarak kodlanan bünyelerden elde edilen tane boyut dağılım grafikleri ise biri yaklaşık 2 mikronda diğeri de yaklaşık 20 mikronda merkezlenen maksimum noktalarına sahip çift tepeli tane boyut dağılımlarına sahiptir.

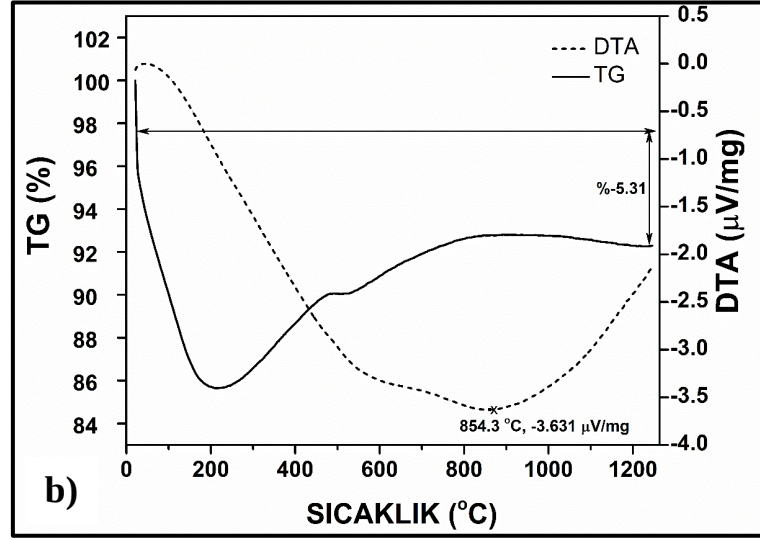
6.4.3.2. Kontrollü Tane Boyut Dağılımlarına Sahip M-1 Kodlu Şamot İçeren Bone China Bünyelerin DTA-TG ile Isıl Davranış Analizleri

Anortit esaslı M-1-İ-1350 kodlu şamot içeren ve “İNCE” ve “KABA” ölçekte tane boyut dağılımlarına sahip olacak şekilde kontrollü öğütülen yeniden formülize bone china bünyesinin DTA-TG analizi sonunda elde edilen grafikler Şekil 6.23.a ve Şekil 6.23.b’de verilmiştir. Görüleceği üzere oda sıcaklığı ile 1250°C arasında

gerçekleştirilen DTA-TG analizinde elde edilen eğriler genel davranış açısından birbirlerine benzerlik göstermektedir. TG, ağırlık değişim eğrilerinden görüleceği üzere; sıcaklığın oda sıcaklığından itibaren artmasına bağlı olarak maksimum miktarı yaklaşık 250°C’de oluşan ağırlık kaybını takip eden ve %6’ya varan ağırlık kazanımı sonrasında tekrar %3’e varan ağırlık kaybı sonunda toplamda bir ağırlık kaybı söz konusudur. Bu ağırlık kaybı miktarı açısından, TG eğrileri arasında bir fark söz konusudur. Yeniden formülize edilen bone china bünyesinin kompozisyon içerikleri birebir aynı olsa da sıcaklık artışı ile oluşan ağırlık kaybı miktarı; “İNCE” ölçekte tane boyut dağılımına sahip olacak şekilde kontrollü öğütülen bünyede yaklaşık %8 kadar daha fazladır. Eğriler dikkatli incelendiğinde aslında bu farkın deneyin başlarında sıcaklığın oda sıcaklığından 100°C’ye arttırılmasında meydana geldiği anlaşılmaktadır. İNCE kodlu olarak öğütülen bünye daha geniş bir yüzey alanına sahip olduğundan daha fazla miktarda fiziksel suyu tutma kapasitesine sahip olduğundan ağırlık kaybı farkına neden olduğu düşünülmektedir. TG eğrilerinde; sıcaklık artışı ile önce ağırlık kaybı sonra ağırlık kazanımı ve akabinde tekrar ağırlık kaybı şeklinde gözlemlenen davranış; gaz çıkışına neden olan hidrat bileşikler içeren kalsine kemik külü ve kaolen gibi bileşenlerin parçalanması ile (ağırlık kaybı) açığa çıkan katı madde yüzeylerin oksitlenmesi sonucunda (ağırlık kazanımı) oluşan tepkime ürünlerin dekompozisyonu (ağırlık kaybı) olarak açıklanabilir. DTA eğrisi de TG bulgularını destekler nitelikte biri 515°C’de diğeri yaklaşık 850°C civarında maksimum değerlerine sahip iki adet endotermik reaksiyon piki sergilemektedir.



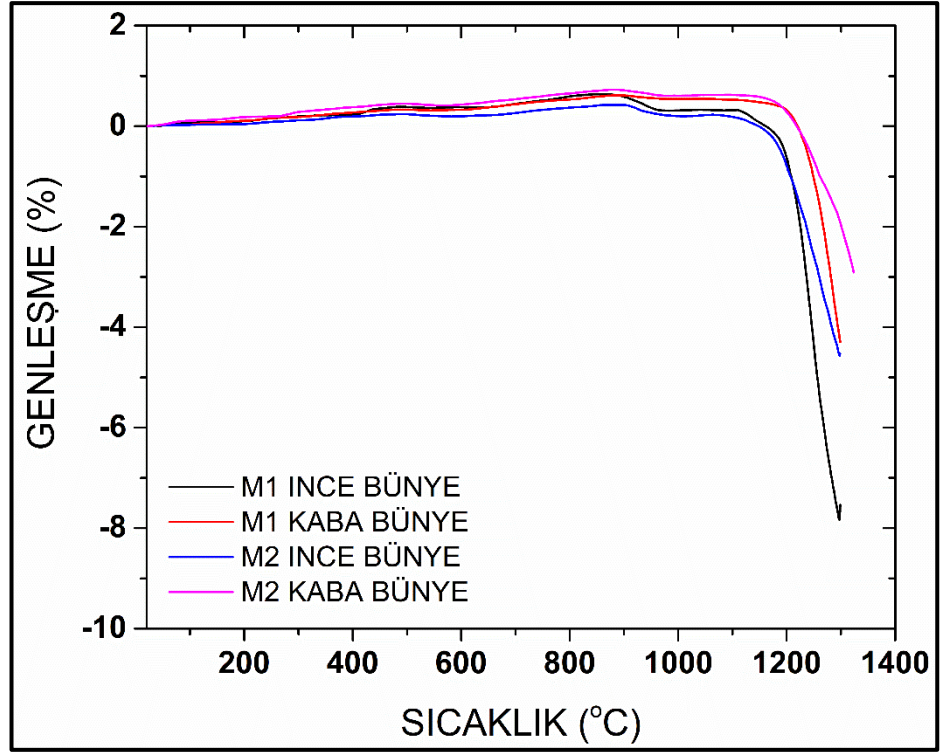
Şekil 6.23: M-1 kodlu şamot içeren yeniden formülize bone china bünyesinin, a) “İNCE”, b) “KABA” ölçekte tane boyut dağılımlarına sahip olacak şekilde kontrollü öğütülmüş haldeki DTA-TG eğrileri.



Şekil 6.23: Devam.

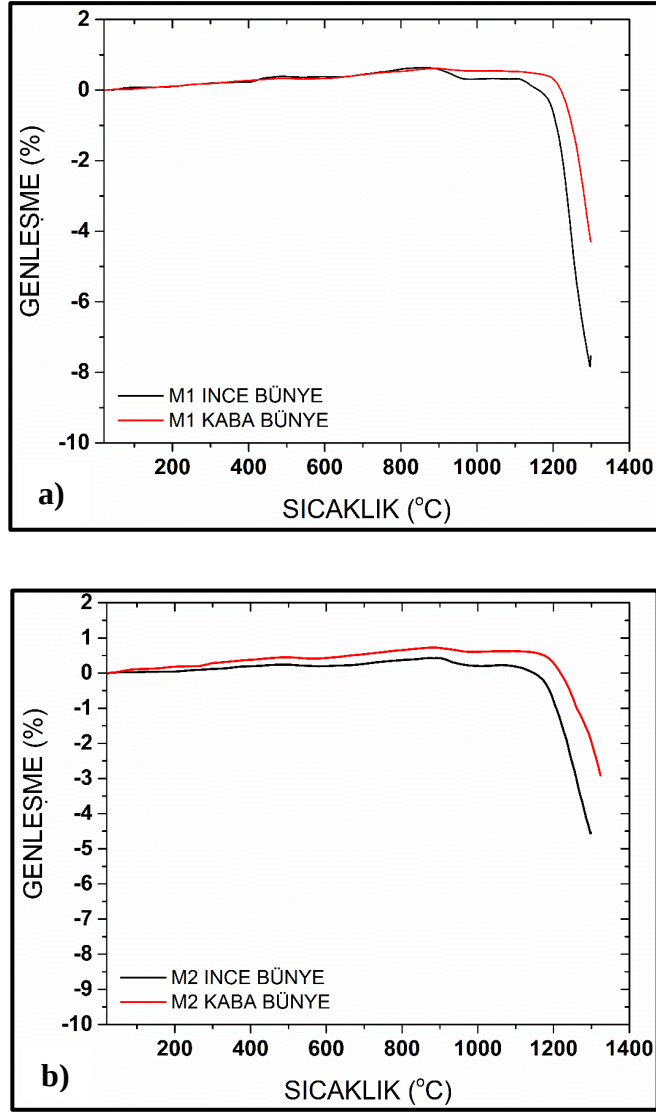
6.4.3.3. Kontrollü Tane Boyut Dağılımlarına Sahip Şamot içerikli Bone China Bünyelerin Optik Dilatometre ile Isıl Davranış Analizleri

Farklı kompozisyonlara sahip şamotların (M-1 ve M-2 kodlu) ilave edilmesiyle yeniden formülize edilen bone china bünyelerin kontrollü öğütme işlemi ile farklı ölçekte tane boyut dağılımlarına sahip olmasının pyroplastik deformasyon davranışı üzerine etkisinin gerçek numuneler üzerinden çalışılmasının öncesinde bünyelerin yoğunluk kazanım davranışı hakkında bir bilgiye sahip olmak için hazırlanan bünyeler üzerinden dilatometrik analizler yürütülmüştür. Deneyler; numunelerin 10°C/dk. ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 1350°C'ye kadar ısıtılması ve bu sıcaklıkta beklemeksizin soğutma aşamasına geçilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bütün bünyelerin optik dilatometre deneylerinden elde edilen ve yoğunluk kazanım davranışı hakkında bilgi üretilebilecek sıcaklığa bağlı boyutsal değişim eğrileri Şekil 6.24'te görüleceği üzere genel anlamda birbirine benzer davranış sergilemişlerdir.



Şekil 6.24: Farklı kompozisyona sahip şamot ilavesiyle yeniden formüle edilen ve farklı öçeklerde tane boyut dağılımlarına sahip bone chian bünyelerin optik dilatometre eğrileri.

Optik dilatometre eğrilerinin; tane boyut dağılım farkının bünyelerin yoğunluk kazanım davranışını sergiler nitelikteki karşılaştırılması her bir şamot için Şekil 6.25.a ve Şekil 6.25.b’de verilmiştir. Görüleceği üzere; iki farklı bileşime sahip şamotları içeren bünyeler için benzer durum söz konusudur, yani; tane boyutu incelidikçe yoğunluk kazanımının başladığı sıcaklıkta 50°C civarında bir düşüş gözlenmiştir. Benzer tane boyut dağılımlarına, fakat farklı kompozisyonlardaki şamot ilavesine sahip bünyelerin optik dilatometre eğrilerinin karşılaştırılmasını sergileyen Şekil 6.26.a ve Şekil 6.26.b’de verilen grafiklerden kompozisyon değişiminin yoğunluk kazanımı üzerine bir etkisinin olduğu da anlaşılmıştır.

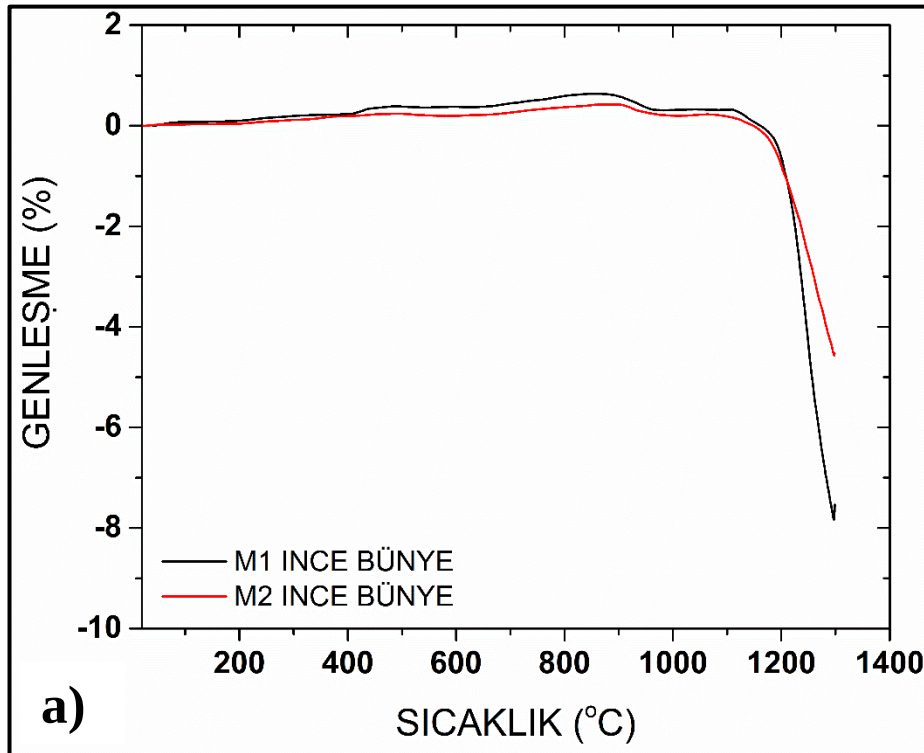


Şekil 6.25: Tane boyut dağılım farkının a) M-1 kodlu, b) M-2 kodlu şamot ilavesiyle yeniden formüle edilen bone china bünyelerin optik dilatometre eğrileri üzerine etkisi.

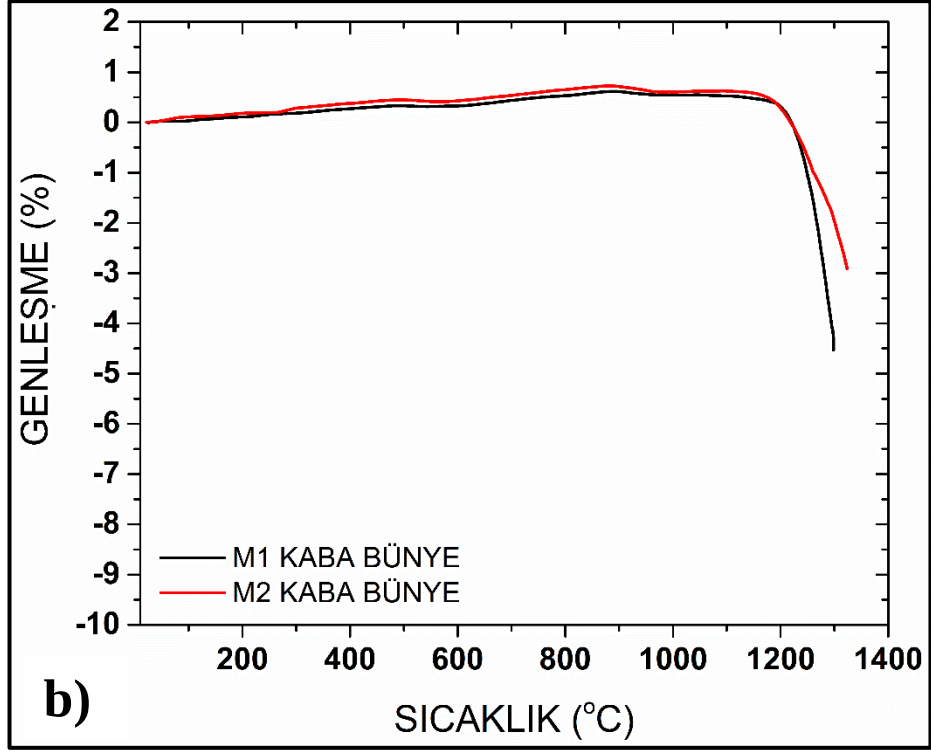
Şekil 6.24-Şekil 6.26 arası verilen grafikler incelendiğinde; sıcaklığın oda sıcaklığından itibaren yaklaşık 1350°C civarına kadar artmasına bağlı olarak grafiklerde; belirli sıcaklık aralıklarına denk gelen, ölçülebilir oranda boyut küçülmesine neden olan iki adet dönüşüm ile bu dönüşümler arasında kalan ve numune boyutunda herhangi bir değişimin gözlenmediği üç adet plato mevcut olduğu rahatlıkla görülebilmektedir. Sıcaklığın oda sıcaklığından itibaren arttırılmasına bağlı olarak, numunenin boyutlarında hafif bir artış değişimi gözlemlenirken, sıcaklık yaklaşık 550°C civarına ulaştığında numune boyutlarında %0,5 gibi az miktarda bir çekilme gözlenmiştir. Boyuttaki bu düşüş, büyük olasılıkla yapıya ilave edilen kemik külünün içerdiği hidroksil gruplarının yapıyı terketmesi ile alakalıdır. Bünyelerin DTA-TG

analiz sonuçlarında; bünyeyi oluşturan bileşenlerin toplamda %14 civarında ağırlık kaybı sergilemesi de bu kristal bağlı hidroksil gruplarının mevcudiyetine işaret etmektedir. Daha sonra, sıcaklığın artmasına bağlı olarak numune boyutlarında belirgin bir değişim gözlenmezken sıcaklığın yaklaşık 900°C'ye ulaşması ile birlikte numune boyutlarında, bünye içeriğine bağlı olarak değişim gösteren miktarlarda, bir düşüş gözlenmiştir. Özellikle, 800°C'nin üzerinde eğrilerin şeklinde gözlemlenen değişikliklere neden olabilen dönüşüm detaylarının daha rahat görülebilmesi için Şekil 6.24'te verilen grafik; 800°C ile 1400°C arasını daha net gösterecek şekilde x-ekseninde yeniden ölçeklenmiş ve bu haliyle Şekil 6.27'de görülebilmektedir.

900°C civarında başlayan boyutlardaki bu düşüş, bir dönüşüm etkisi oluşturacak şekilde, sıcaklığın 1000°C'ye varmasına kadar devam etmiştir. Bu dönüşüm; bünyelerin temel bileşeni olan kemik külünün ana kimyasal içeriği hidroksiapatitin, beta-trikalsiyum fosfat ve CaO kristal fazlarına parçalanması ve açığa çıkan CaO'nin ürünün mikroyapısında anortit kristal fazını ve camı fazı oluşturmak üzere bünyelerin diğer bileşeni olan metakaolen ile reaksiyona girmesi nedeniyledir.

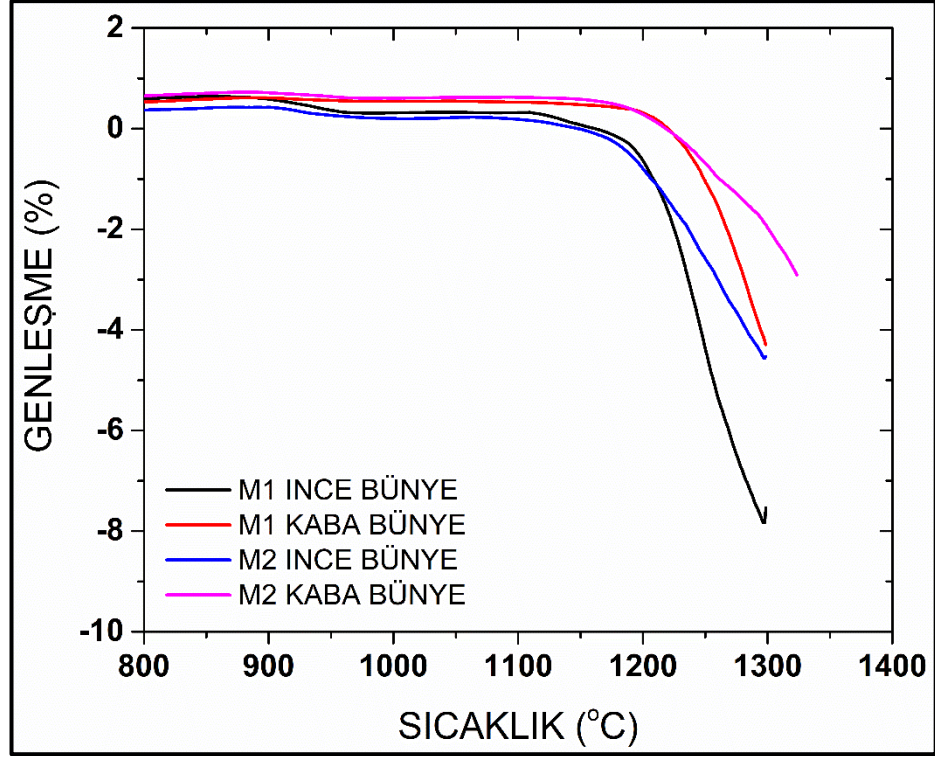


Şekil 6.26: Farklı kompozisyona sahip şamotların ilavesiyle yeniden formüle edilen bone china bünyelerin a) İnce ölçek, b) Kaba ölçek tane boyut dağılımlarına sahip durumda iken optik dilatometre eğrilerinin karşılaştırılması.



Şekil 6.26: Devam.

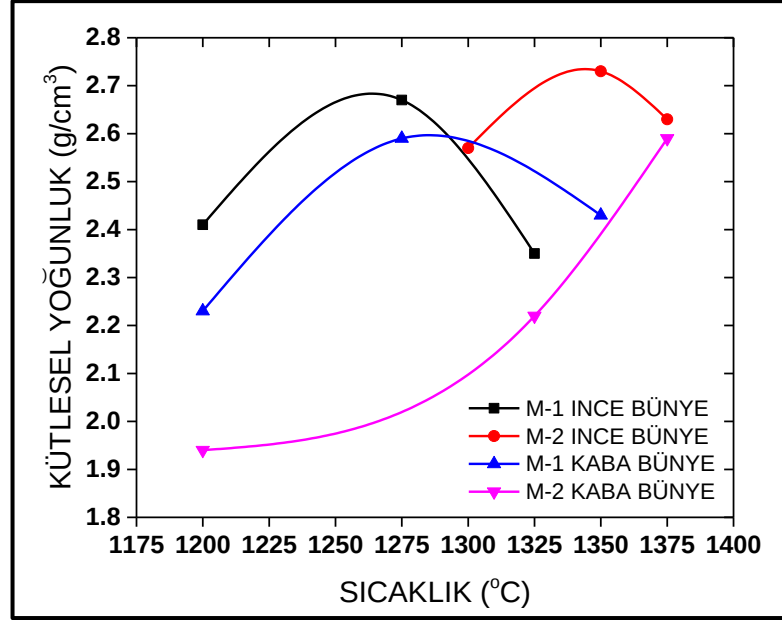
Bu dönüşüm neticesinde açığa çıkan numune boyutlarındaki küçülme miktarı; farklı ölçeklerde tane boyut dağılımlarına sahip bünyelerde çok daha aşıktır (Şekil 6.25.a ve Şekil 6.25.b). Sıcaklığın 1000°C'den 1200°C civarına kadar arttırılmasına devam edildiğinde numune boyutlarında önemli bir değişimin olmadığına işaret eden plato oluşumu gözlemlenirken bu sıcaklıktan itibaren numune boyutlarında, yine bünye içeriğine ve bünyenin farklı ölçeklerde tane boyut dağılımlarına sahip olmasına bağlı olarak değişim gösteren miktarlarda, görece hızlı ve yüksek oranda küçülmeler meydana gelmiştir. Boyutlardaki bu düşüş, bir dönüşüm etkisi oluşturacak şekilde, sıcaklığın 1350°C'ye varmasına kadar devam etmiştir. Bu sıcaklıktan sonra, deney cihaz tarafından otomatik olarak durdurularak soğutma döngüsüne geçmiştir.



Şekil 6.27: Optik dilatometre eğrilerinin şeklinde 800°C'nin üzerinde gözlemlenen dönüşüm detaylarının daha rahat görülebilmesi için Şekil 6.24'te verilen grafiğin x-ekseninde yeniden ölçeklenmiş hali.

6.4.3.4. Şamot İlaveli Yeniden Formülize Bone China Bünyelerin Yoğunluk Kazanım Davranışı

M-1 ve M-2 kodlu şamot ilavesiyle yeniden formülize edilen ve “İNCE” ve “KABA” olmak üzere iki farklı ölçekte tane boyut dağılımlarına sahip olacak şekilde kontrollü öğütülerek hazırlanan bone china bünyelerin yoğunluk kazanım davranışı optik dilatometre verileri ışığında gerçek numuneler üzerinden 1200 ile 1375°C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilen sinterleme çalışması ile ortaya konmaya çalışılmıştır. Sinterleme sonrasında, farklı şartlarda hazırlanan bünyelerden üretilen numunelerin sahip olduğu kütsel yoğunluk değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimini sergileyen eğriler karşılaştırmalı olarak Şekil 6.28’de görülebileceği gibi grafik haline getirilmiştir.



Şekil 6.28: M-1 ve M-2 kodlu şamot ilavesiyle yeniden formülize edilen ve “İNCE” ve “KABA” olmak üzere iki farklı ölçekte tane boyut dağılımına sahip olacak şekilde kontrollü öğütülerek hazırlanan bone china bünyelerin yoğunluk kazanım davranışı.

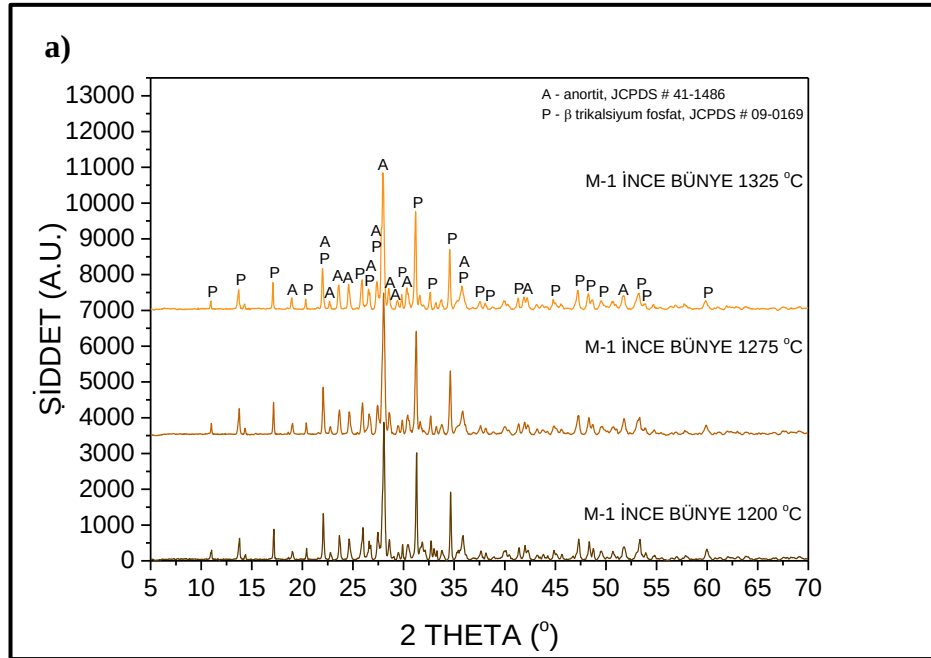
Şekil 6.28’deki grafikteki eğriler; yeniden formülize edilen bone china bünyesine ilave edilen şamot türüne bağlı olarak, basitçe görece düşük sıcaklıkta (M-1 kodlu şamot) ve daha yüksek sıcaklıkta (M-2 kodlu şamot) maksimum yoğunluk değerine ulaşma davranışı açısından iki gruba ayrılabilir. Çünkü bünyelerde kimyasal bileşim açısından farklılığa sahip tek bileşen şamottur ve görüleceği üzere M-2 şamotu daha refrakter niteliğe sahiptir. Ayrıca, bünyelerin sahip olduğu tane boyut dağılımlarının da ulaşılan yoğunluk derecesi ve sıcaklığı bakımından da etkili olduğu aşikardır. Bu etki M-2 kodlu şamot içeren bünyede çok daha net olarak görülmektedir. “KABA” tane boyutuna sahip M-2 kodlu şamot içeren bünye maksimum kütlese yoğunluk değerine ancak 1375°C gibi yüksek sinterleme sıcaklığında ulaşabilmektedir.

6.4.3.5. Şamot İlaveli Yeniden Formülize Bone China Bünyelerin Mikroyapısında Gelişen Fazların Tayini

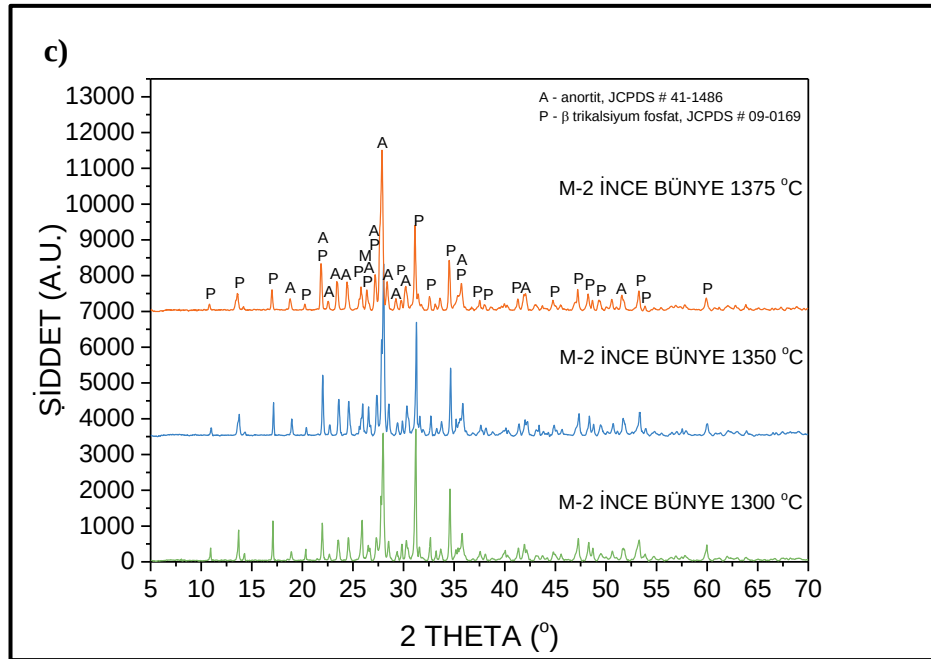
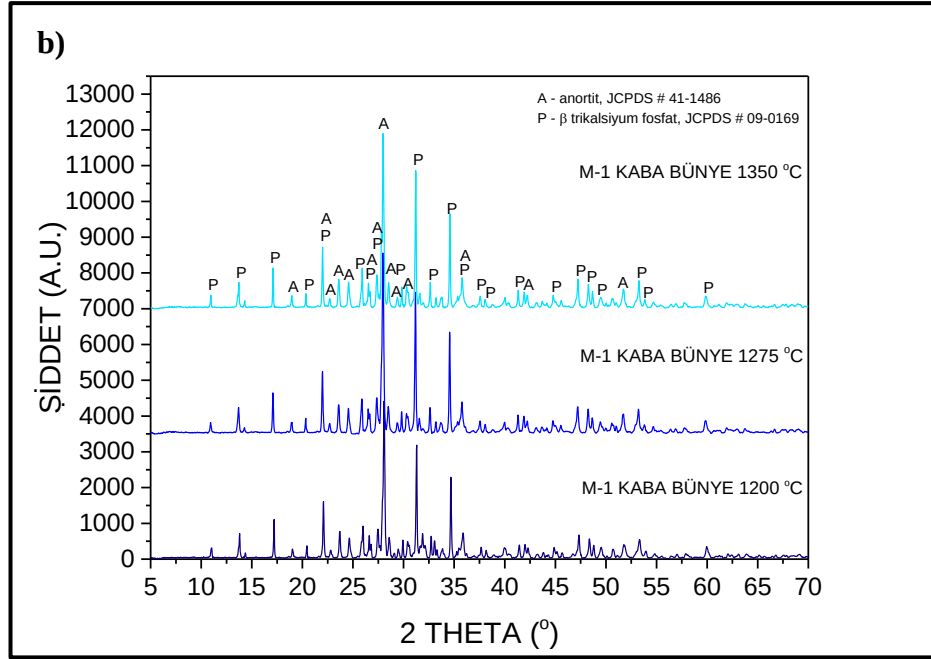
Sadece anortit kristal fazlarını içeren M-1 kodlu şamot ve anortit ile müllit kristal fazlarını içeren M-2 kodlu şamotların ilave edilmesiyle ve iki farklı ölçekte “İNCE” ve “KABA” olarak adlandırılan tane boyut dağılımlarına sahip olacak şekilde öğütülmeleriyle hazırlanan yeniden formülize bone china bünyelerinden üretilen ve 700°C ile 1375°C arasındaki sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin mikroyapılarında

gelişen kristal fazların tespit edilmesi için seçilen numuneler üzerinden x-ışını kırınım metodu ile analizler gerçekleştirilmiştir. 1200°C ila 1375°C arasındaki sıcaklıklarda sinterleme sonrasında numunelerin mikroyapılarında gelişen kristal fazları gösteren x-ışını kırınım indis desenleri Şekil 6.29.a, b, c ve d’de verilmiştir.

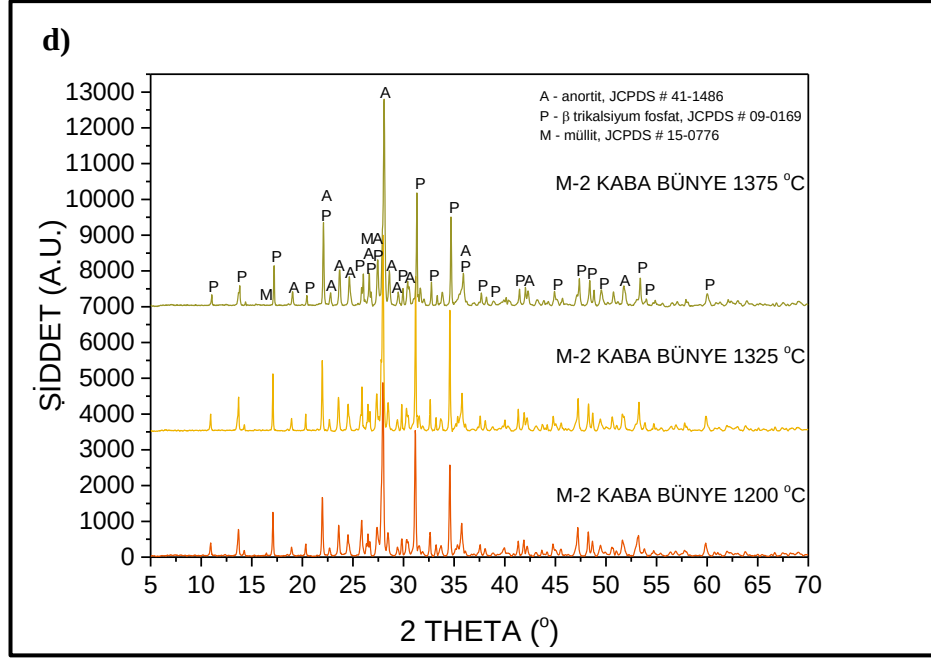
Kırınım indis desenlerinin referans verilerle karşılaştırılarak çözümlenmesiyle; M-1 kodlu şamot içeren ve “İNCE” ve “KABA” olarak adlandırılan iki farklı ölçekte tane boyut dağılımlarına sahip yeniden formülize bone china bünyelerin mikroyapısında anortit, ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, JCPDS # 41-1481) ve beta-trikalsiyum fosfat (JCPDS Dosya # 09-0169) kristallerinin geliştiği, diğer tarafta M-2 kodlu şamot içeren “İNCE” ve “KABA” olarak adlandırılan iki farklı ölçekte tane boyut dağılımlarına sahip yeniden formülize bone china bünyelerin mikroyapısında anortit, ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, JCPDS # 41-1481) ve beta trikalsiyum fosfat (JCPDS Dosya # 09-0169) kristallerine ilaveten müllit, ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, JCPDS # 15-0776) kristallerinin var olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.16 a, b, c ve d’de verilen grafiklerde mikroyapıda tespit edilen beta trikalsiyum fosfat, anortit ve müllit kristallerini temsil etmesi adına x-ışını kırınım indis desenleri üzerine P, A ve M harfleri ile kodlama yapılmıştır.



Şekil 6 29: a) M-1 şamot ve İNCE tane boyutta, b) M-1 şamot ve KABA tane boyutta, c) M-2 şamot ve İNCE tane boyutta ve d) M-2 şamot ve KABA tane boyutta yeniden formülize bünyelerinin farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerinin x-ışını kırınım indis desenleri.



Şekil 6.29: Devam.



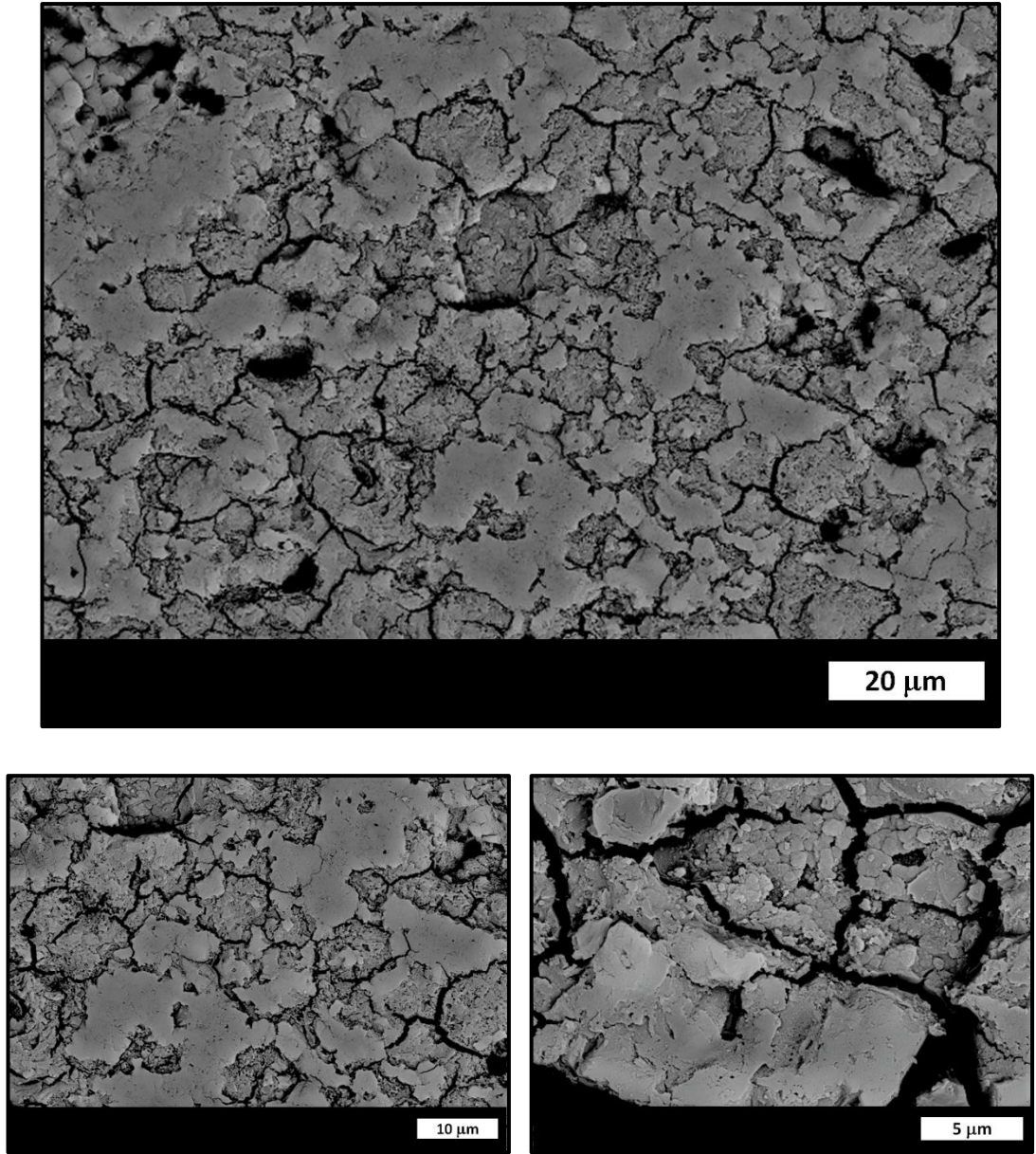
Şekil 6.29: Devam.

Farklı sinterleme sıcaklıklarına ait x-ışını kırınım indis desenlerindeki piklerin şiddetlerinin karşılaştırılmasından her iki şamot malzemesini içeren yeniden formülize bone china numunelerinin mikroyapılarında gelişen kristallerin miktarının sinterleme sıcaklığına ve farklı ölçekteki tane boyut dağılımlarına bağlı olarak belirgin bir şekilde değişmediği de ifade edilebilir.

6.4.3.6. Şamot İlaveli Yeniden Formülize Bone China Bünyelerin Mikroyapılarının SEM ile İncelenmesi

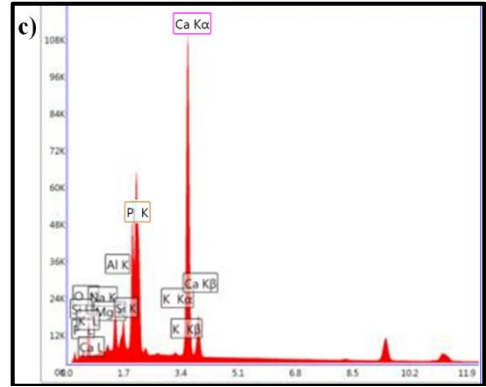
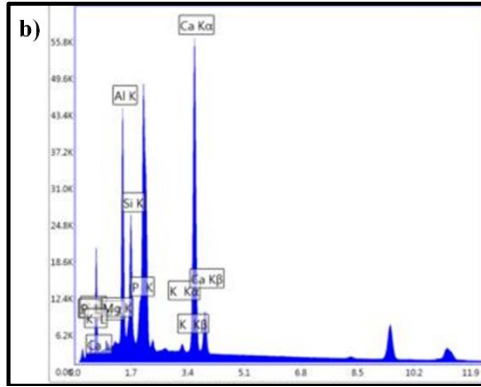
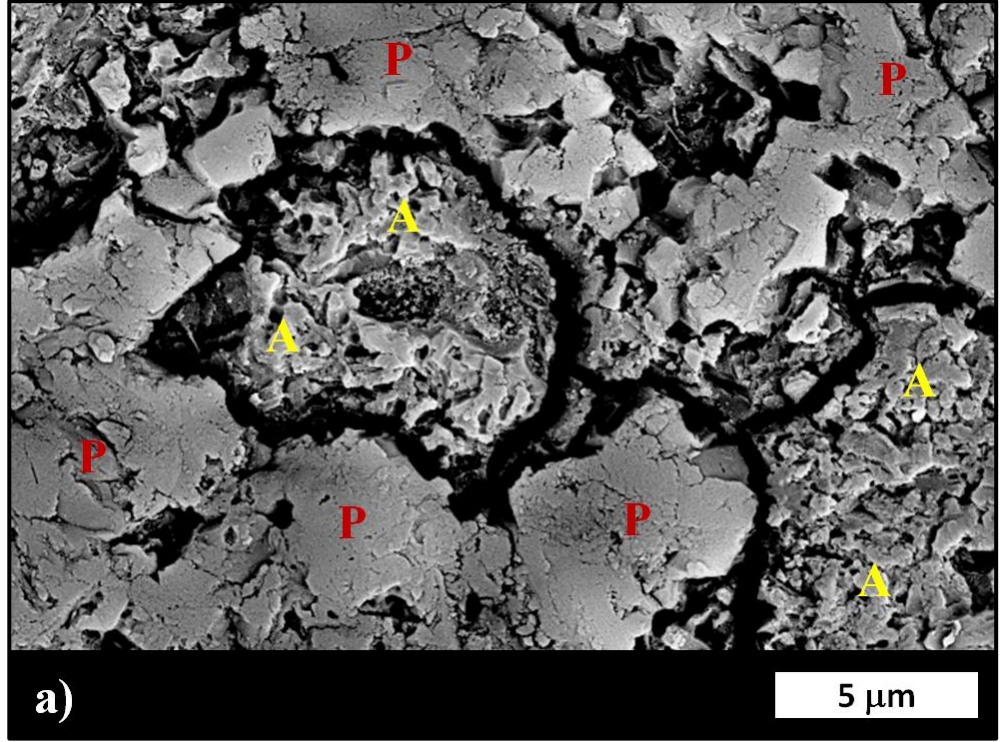
M-1 ve M-2 kodlu şamotların ilave edilmesiyle ve “İNCE” ve “KABA” olarak adlandırılan iki farklı ölçekte tane boyut dağılımlarına sahip olacak şekilde hazırlanan yeniden formülize bone china bünyelerinden üretilen numunelerin mikroyapılarında gelişen kristal fazların boyutlarının, şekillerinin ve mikroyapıdaki dağılımlarının gözlemlenmesi için parlatılmış ve yüzeyleri HF asidi ile dağlanmış numuneler Taramalı Elektron Mikroskobu ile incelenmiştir. SEM ile mikroyapı analiz çalışmaları; çok sayıda olan ve x-ışınları çalışmalarında incelenen tüm numuneler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Elde edilen önemli miktardaki mikroyapı görüntüleri analiz edildiğinde; numunelerin mikroyapılarında gelişen kristallerin dağılımı belirgin manada iki farklı durumu ortaya koymuştur. Bu durumun da numunelerin üretildiği bünyelerin iki farklı ölçekte tane boyut dağılımlarında hazırlanmasından

kaynaklandığı öngörülmüştür. Dolayısıyla, gereksiz tekrardan kaçınmak için birinci durumu temsil etmek için M-1 olarak kodlanan şamot ilaveli ve “KABA” boyutta tane boyut dağılıma sahip bünnyeden üretilen bir numuneden ve ikinci durumu temsil etmek üzere M-2 olarak kodlanan şamot ilaveli ve “İNCE” boyutta tane boyut dağılıma sahip bünnyeden üretilen bir numuneden elde edilen görüntülere yer verilmiştir. M-1 kodlu şamot ilave edilerek, “KABA” ölçekte tane boyut dağılımına sahip bünnyeden üretilen ve 1275°C’de sinterlenen numuneden elde edilen farklı optik büyütmelelerdeki SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 6.30’da verilmiştir.

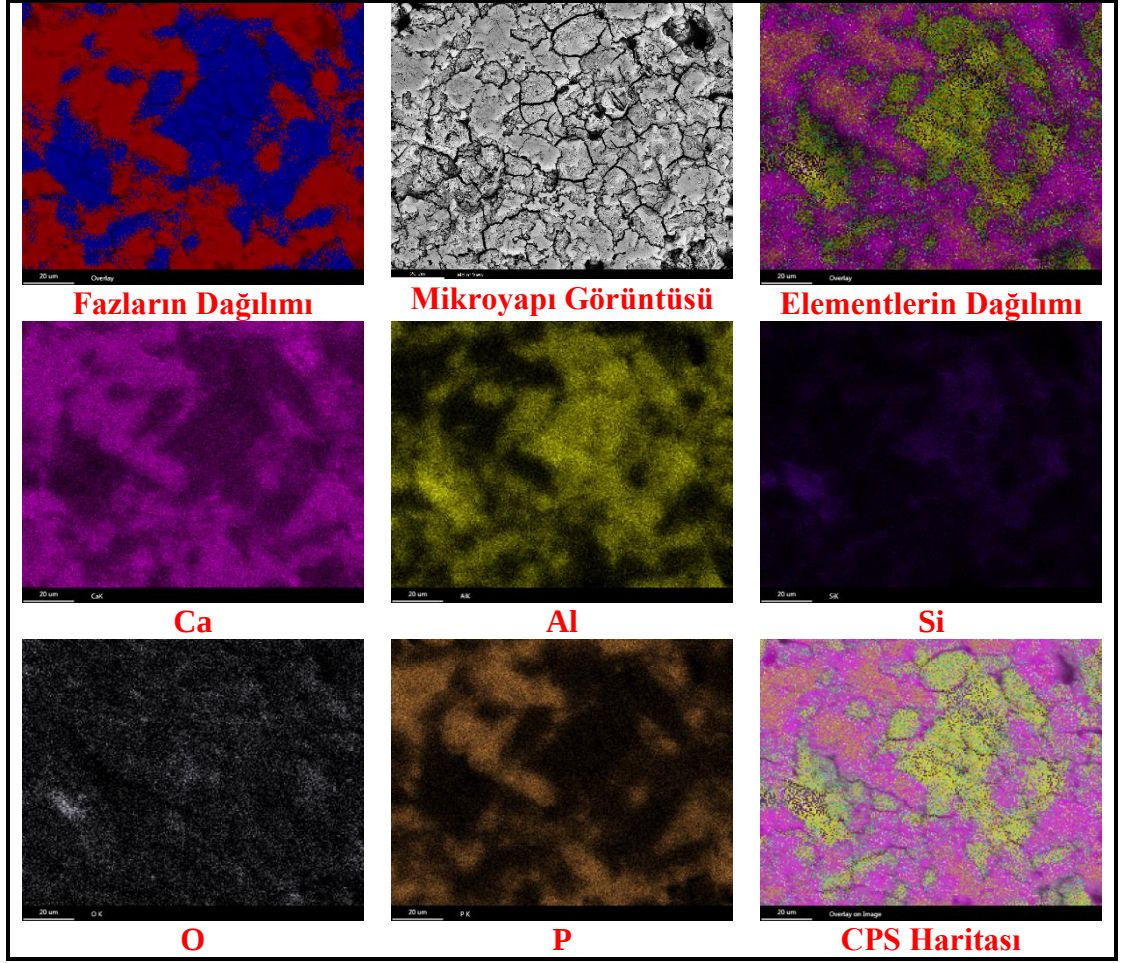


Şekil 6.30: M-1 kodlu şamot ilave edilerek “KABA” ölçekte tane boyut dağılımına sahip bünnyeden üretilen ve 1275°C’de sinterlenen numuneden elde edilen SEM mikroyapı görüntüleri.

Mikroyapı görüntülerinden gözleneceği üzere; siyah renkle temsil edilen gözenekler ve camsı fazın kimyasal dağılama ile giderilmesinden kaynaklanan kıvrımların haricinde mikroyapıya iki farklı gri tondaki yapılanmalar hakimdir. Görece daha açık gri tonlu olan ve boyutları 20 ila 30 mikrona kadar varan ve birbiriyle dar kanallarla ilişkili olan adacık şekilli bölgeler ile bunların arasında kalan ve mikroyapıdaki camsı fazın giderilmesi ile açığa çıktığı algısı oluşturan daha koyu gri tonda olan ve boyutları 10 ila 20 mikron arasında olan bölgeler mikroyapıdaki farklı faz bölgelerini oluşturmaktadır. Bu farklı faz bölgelerinin hangi kristal fazları temsil ettiğinin tespit edilmesi için detayların gözlenmesi amacıyla Şekil 6.31.a’da verilen yüksek optik büyütme mikroyapı görüntüsünün A ve P harfleri ile işaretlenen farklı bölgelerinden EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Mikroyapının farklı bölgelerinden elde edilen EDS spektrumları aynı elementleri birbirine çok benzer oranlarda içermesi nedeniyle tekrardan kaçınmak için bu spektrumları temsilen birer EDS spektrumu Şekil 6.31.b ve Şekil 6.31.c’de verilmiştir. Bu spektrumlardaki elementlerin çözümünden; A bölgesinin anortit kristallerini ve P bölgesinin de beta-trikalsiyum fosfat kristallerini temsil ettiği anlaşılmıştır. Dolayısıyla, M-1 kodlu şamot ilave edilerek ve “KABA” ölçekte tane boyut dağılımına sahip olacak şekilde kontrollü öğütülen yeniden formülize bone china bünyesinin sinterlenmiş mikroyapısını; birbirinden belirgin bir şekilde farklılık sergileyen faz bölgelerini oluşturacak şekilde bünyeye ilave edilen anortit esaslı şamot tanesi ve onu çevreleyen birbirleriyle temas halinde olan belirli bir boyuta kadar kümelenmiş beta-trikalsiyum fosfat kristalitleri oluşturmaktadır. Mikroyapıda yer alan elementlerin hangi faz bölgelerinde yoğunlaşarak gelişen kristal fazların oluşumunda yer aldıklarını gösteren Şekil 6.32’de verilen elementel haritaları da öngörülen bulguları destekler niteliktedir.

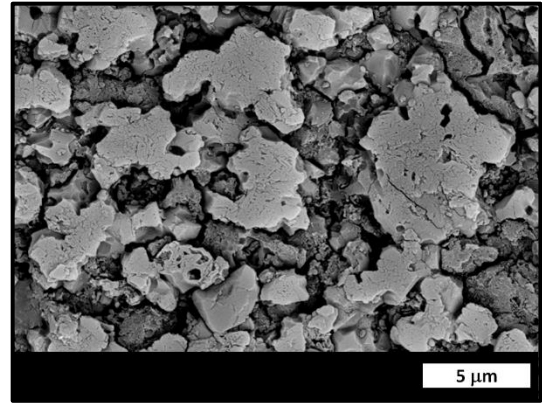
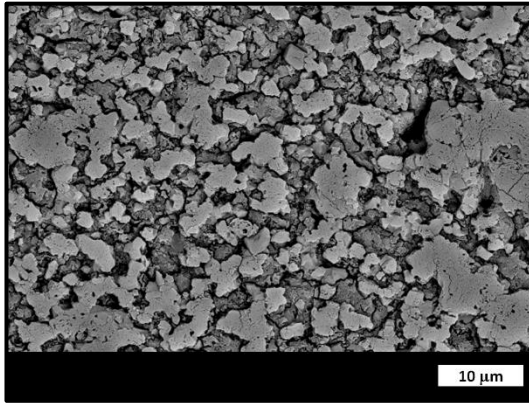
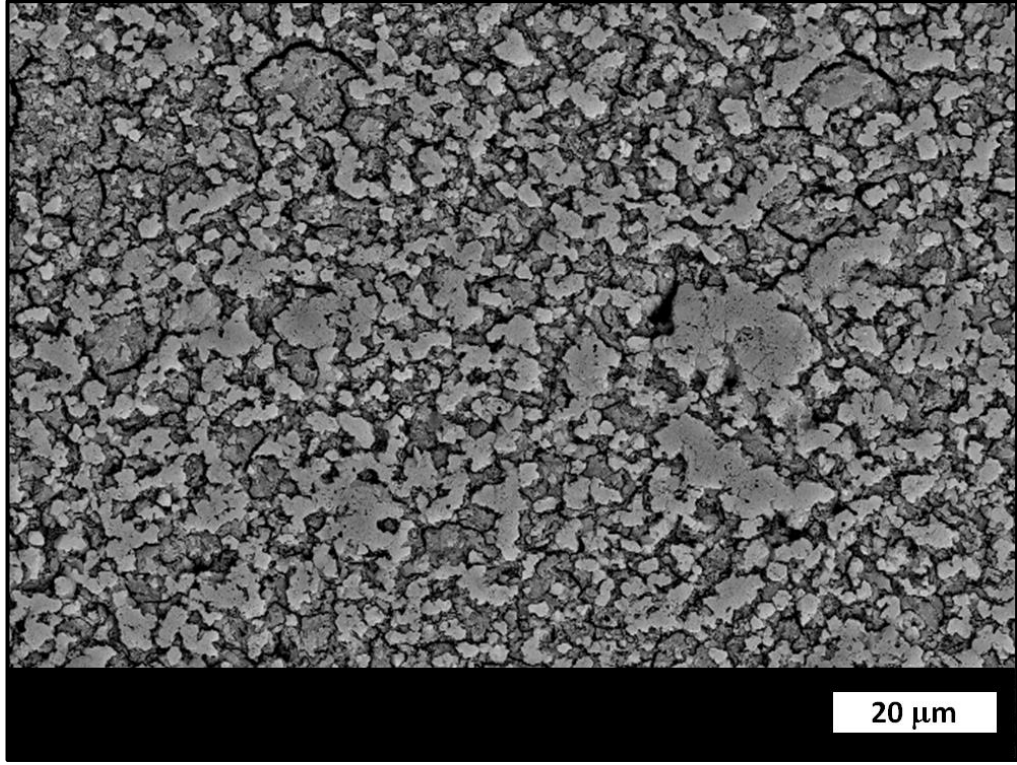


Şekil 6.31: a) M-1 kodlu şamot ilave edilerek “KABA” ölçekte tane boyut dağılımına sahip bünyeden üretilen ve 1275°C’de sinterlenen numuneden EDX analizi gerçekleştirilen mikroyapı görüntüsü, b) ve c) farklı bölgelerinden alınmış EDX spektrumları.



Şekil 6.32: M-1 kodlu şamot ilave edilerek “KABA” ölçekte tane boyut dağılımına sahip bünyeden üretilen ve 1275°C’de sinterlenen numunenin mikroyapısında element ve faz dağılımlarını gösteren haritalar.

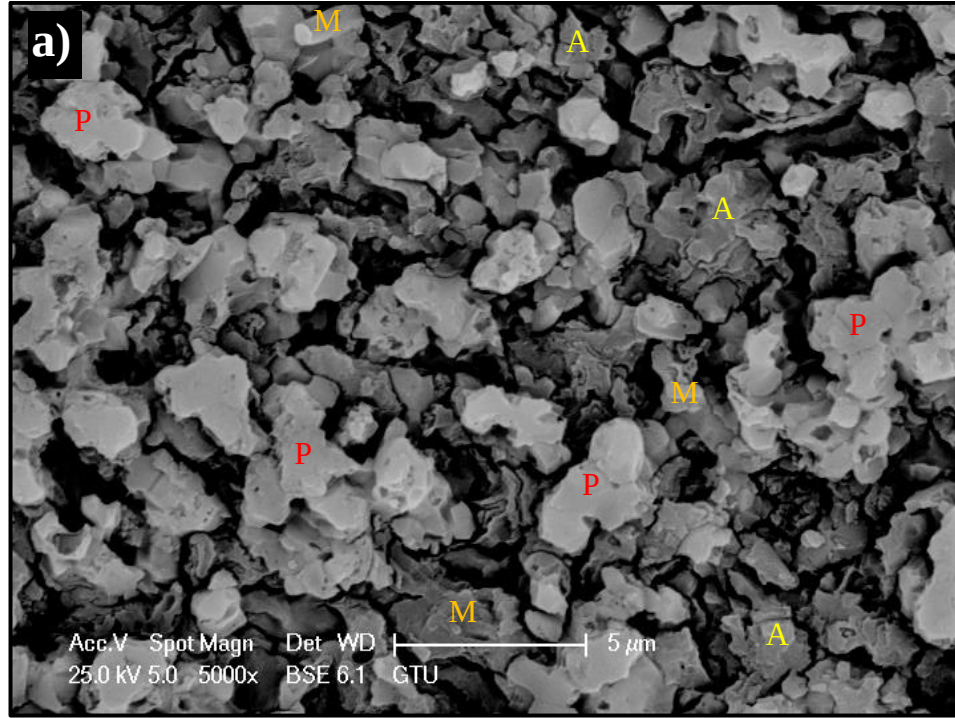
M-2 kodlu şamot ilave edilerek, “İNCE” ölçekte tane boyut dağılımına sahip bünyeden üretilen ve 1350°C’de sinterlenen numuneden elde edilen farklı optik büyütmelerdeki SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 6.33’te verilmiştir.



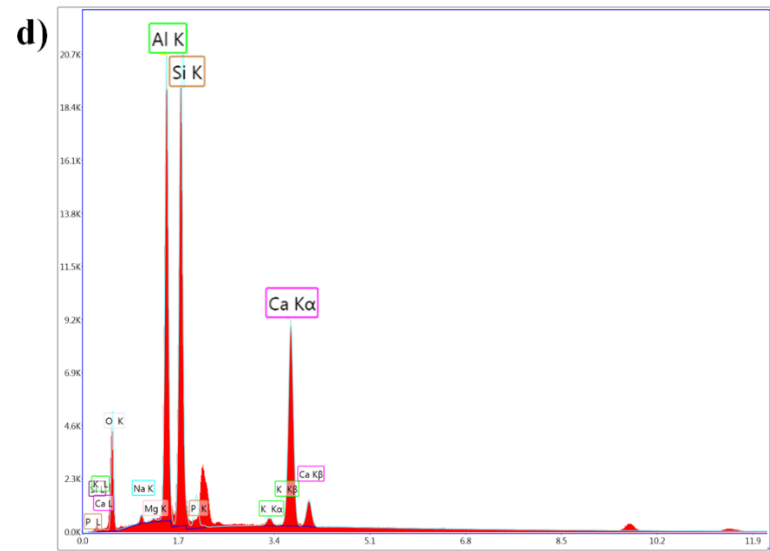
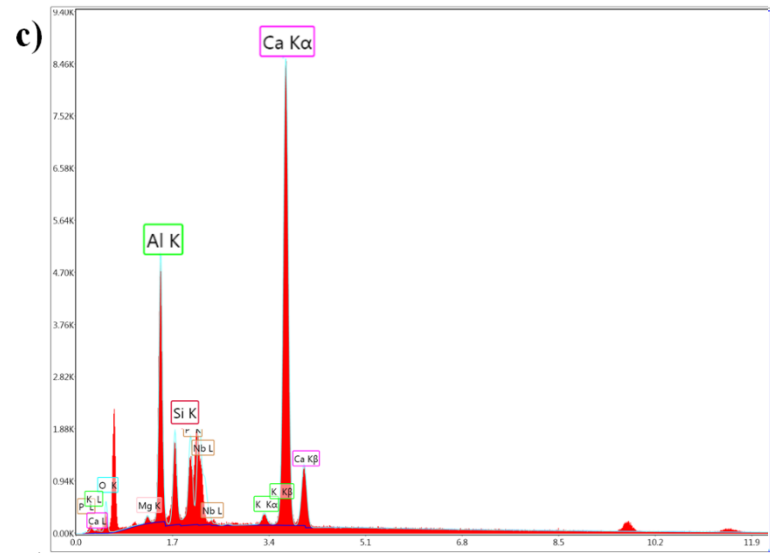
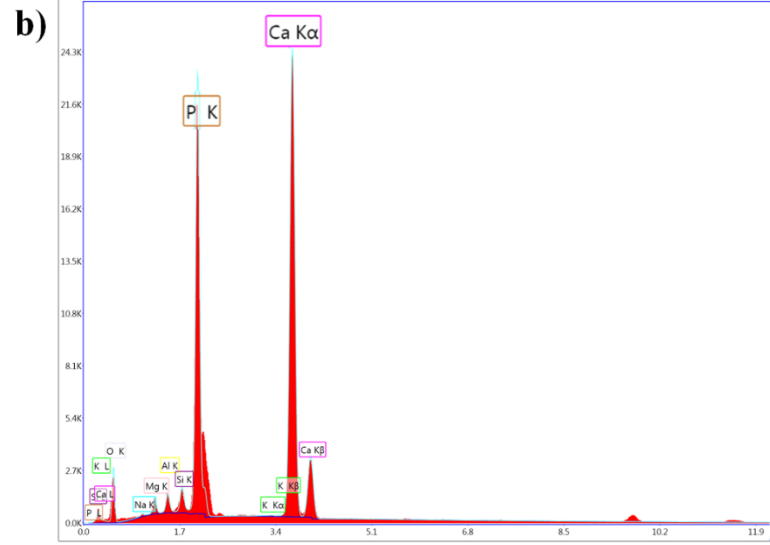
Şekil 6.33: M-2 kodlu şamot ilave edilerek “İNCE” ölçekte tane boyut dağılımına sahip bünyeden üretilen ve 1350°C’de sinterlenen numuneden elde edilen SEM mikroyapı görüntüleri.

Mikroyapı görüntülerinden gözleneceği üzere; camsı fazın kimyasal dağılama ile giderilmesinden kaynaklanan siyah renkle temsil edilen kıvrımlar ile birlikte mikroyapıya iki farklı gri tondaki yapılanmalar hakimdir. Görece daha açık gri tonlu olan ve bireysel boyutları 2 mikron civarı olan kristalitlerin ve bunların bir araya gelmesi ile 10 mikrona kadar varan kümelenmelerini oluşturan ve mikroyapıya nispeten homojen olarak dağılan girintili çıkıntılı bölgeler ile bunların arasında kalan ve mikroyapıdaki camsı fazın giderilmesi ile açığa çıktığı algısı oluşturan daha koyu gri tonda olan ve boyutları 5 ila 10 mikron arasında olan bölgeler mikroyapıdaki farklı

faz bölgelerini oluşturmaktadır. Bu farklı faz bölgelerinin hangi kristal fazları temsil ettiğinin tespit edilmesi için detayların gözlenmesi amacıyla Şekil 6.34.a’da verilen yüksek optik büyütme mikroyapı görüntüsünün A, P ve M harfleri ile işaretlenen farklı bölgelerinden EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Mikroyapının farklı bölgelerinden elde edilen EDS spektrumları aynı elementleri birbirine çok benzer oranlarda içermesi nedeniyle tekrardan kaçınmak için bu spektrumları temsilen birer EDS spektrumu Şekil 6.34.b, c ve d’de verilmiştir.

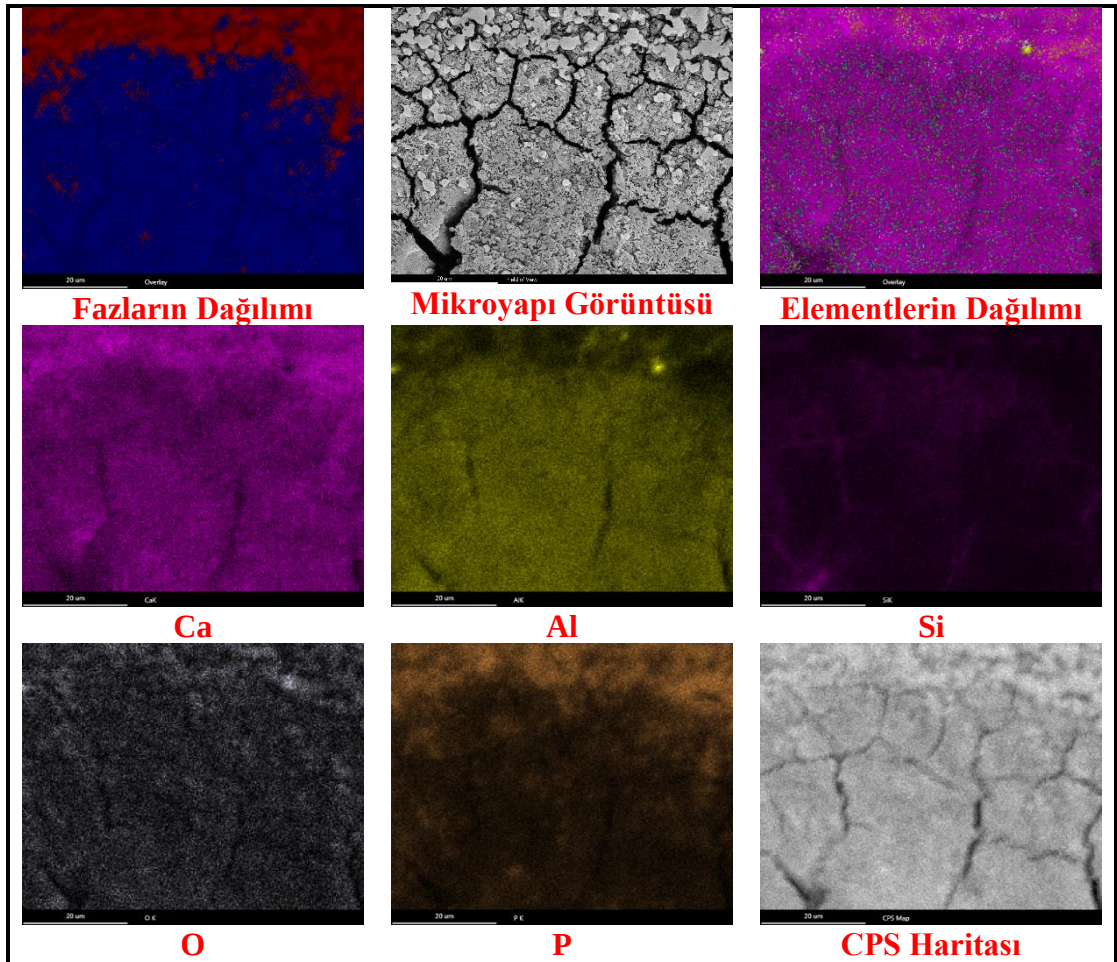


Şekil 6.34: a) M-2 kodlu şamot ilave edilerek “İNCE” ölçekte tane boyut dağılımına sahip bünyeden üretilen ve 1350°C’de sinterlenen numuneden EDX analizi gerçekleştirilen mikroyapı görüntüsü, b), c) ve d) farklı bölgelerinden alınmış EDX spektrumları.



Şekil 6.34: Devam.

Bu spektrumlardaki elementlerin çözümünden; A bölgesinin anortit kristallerini P bölgesinin beta-trikalsiyum fosfat kristallerini ve M bölgesinin müllit kristallerini temsil ettiği anlaşılmıştır. Dolayısıyla, M-2 kodlu şamot ilave edilerek ve “İNCE” ölçekte tane boyut dağılımına sahip olacak şekilde kontrollü öğütülen yeniden formülize bone china bünyesinin sinterlenmiş mikroyapısını; birbirinden belirgin bir şekilde farklılık sergileyen faz bölgelerini oluşturacak şekilde bünyeye ilave edilen anortit-müllit esaslı şamot tanesi ve onu çevreleyen birbirleriyle kısa mesafede temas halinde olan belirli bir boyuta kadar kümelenmiş beta-trikalsiyum fosfat kristalitleri oluşturmaktadır. Mikroyapıda yer alan elementlerin hangi faz bölgelerinde yoğunlaşarak gelişen kristal fazların oluşumunda yer aldıklarını gösteren Şekil 6.35’te verilen elementel haritaları da öngörülen bulguları destekler niteliktedir.

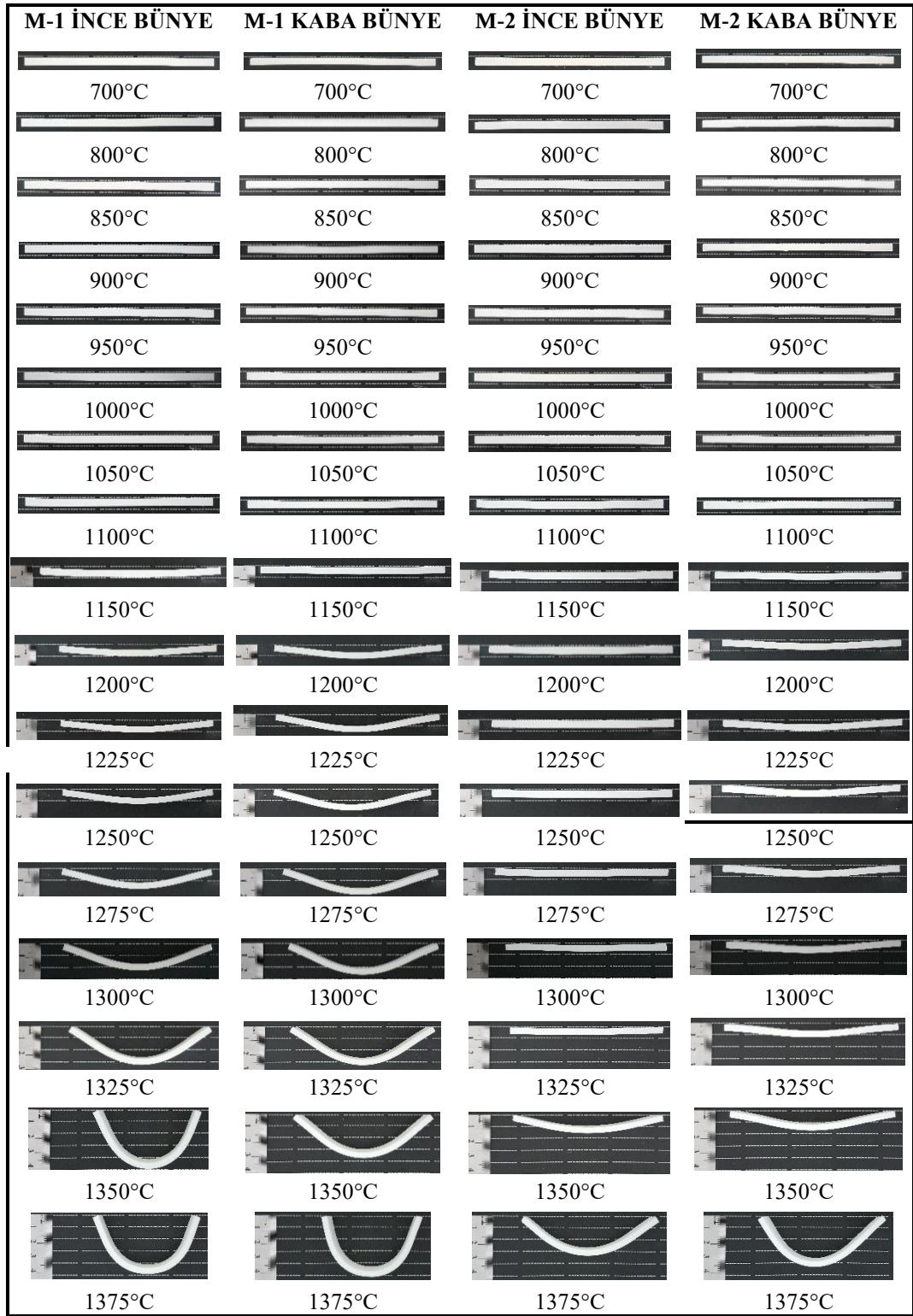


Şekil 6.35: M-2 kodlu şamot ilave edilerek “İNCE” ölçekte tane boyut dağılımına sahip bünyeden üretilen ve 1350°C’de sinterlenen numunenin mikroyapısında element ve faz dağılımlarını gösteren haritalar.

6.4.3.7. Kontrollü Tane Boyut Dağılımlarına Sahip Şamot İçerikli Yeniden Formülize Edilen Bone China Bünyelerin Pyroplastik Deformasyon Davranışı

Pyroplastik davranışının ortaya konabilmesi için M-1 ve M-2 kodlu şamotlar ilave edilerek hazırlanan ve her biri için iki ayrı ölçekte öğütülerek “İNCE” ve “KABA” olarak kodlanan yeniden formülize bone china bünyelerin, daha önceki bölümlerde açıklandığı gibi, hazırlanan granüllerinden dikdörtgen kesitli pyroplastik numuneleri her bir bünyeden ikişer tane olmak üzere kuru presleme yöntemiyle şekillendirilmiştir.

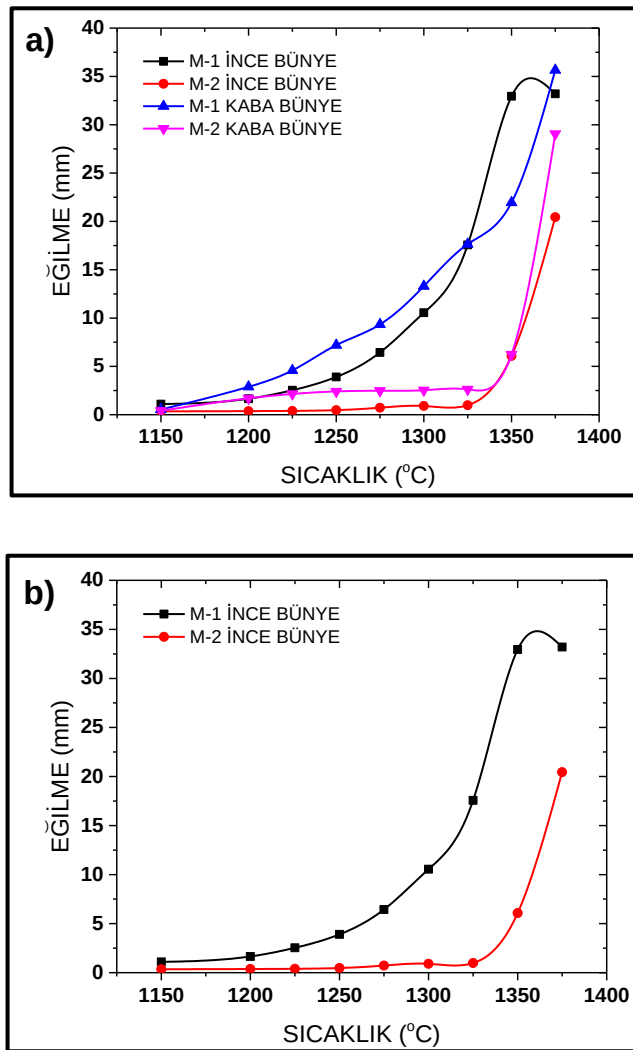
Pyroplastisite çubukları; bu işlem için hazırlanan, aralarında 74 mm açıklık bulunan ve numunelerin iki ucundan desteklenmesine imkan sağlayan 1 mm gibi ince destek yüzey kesitine sahip özel düzenek üzerine yerleştirilerek, 700°C’den başlangıçta 100°C, akabinde 50°C ve yüksek sıcaklıklarda ise 25°C arttırılmasıyla 1375°C’a kadar varan tepe sıcaklıklarında, 3°C/dak. ısıtma hızı ve tepe sıcaklığında 2 saat tutma şartları altında birbirini takip eden ısıtma işlemlere tabi tutulmuşlardır. Her bir ısıtma işleminden sonra çubukların merkezinde oluşan pyroplastik deformasyon miktarı; önce Şekil 6.36’da görüleceği üzere kesit görüntüsü verecek şekilde fotoğrafla çekimi ile belgelendikten sonra kumpas yardımı ile oda sıcaklıklarında ölçülmüştür. Ölçümlerden elde edilen deformasyon miktarları ısıtma işlem sıcaklığına bağlı olarak kümülatif deformasyon miktarını sergileyecek eğriler halinde grafikler oluşturulmuştur. Bu grafikler bünyeye ilave edilen şamot kompozisyonu ve tane boyut dağılım farklılığının etkisi görülebilmesi için ayrı ayrı karşılaştırmalı olarak Şekil 6.37.a, b, c’de verilmiştir. Şekil 6.36’da verilen fotoğraflardan açıkça görülebileceği üzere 1100°C’ye kadar yapılan tekrar eder nitelikteki ısıtma işlemlerden sonra hazırlanan hiçbir bünyenin numunesinde ölçülebilecek miktarda bir deformasyon meydana gelmediğinden Şekil 6.37’de verilen grafiklerde eğriler; deformasyonun başladığı sıcaklık olan 1150°C’den itibaren ölçülen veriler esas alınarak oluşturulmuştur. 1150°C ve sonrasındaki ısıtma işlemlerin akabinde ölçülen deformasyon miktarları dikkate alındığında şamot kompozisyonuna ve farklı ölçeklerde gördüğü kontrollü öğütme işlemine bağlı olarak deformasyon miktarlarının farklılık gösterdiği hem Şekil 6.36’daki fotoğraflardan hem de Şekil 6.37’deki eğrilerden açıkça görülebilmektedir.



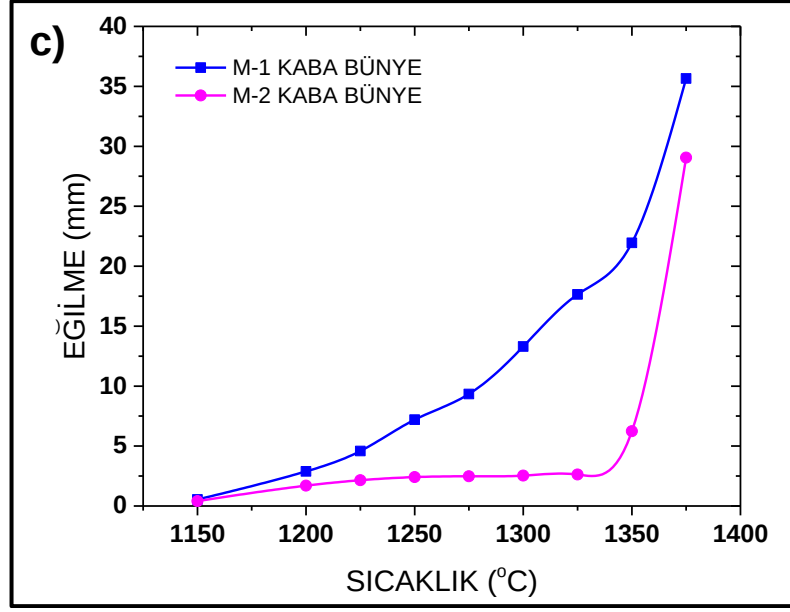
Şekil 6.36: Birbirini takip eder nitelikte şartları altında ısıtılma işlemine tabi tutulan numunelerde her bir ısıtılma işleminden sonra numunede oluşan pyroplastik deformasyon durumunu gösteren fotoğraflar.

Fotoğraf görüntülerinden; M-1 kodlu numunelerde hem deformasyonun daha düşük sıcaklıklarda başlamış olduğu hem de sıcaklığa bağlı oluşan deformasyon

miktarlarının M-2 kodlu numunelere göre daha fazla olduğu kolaylıkla fark edilebilir. Deformasyon davranışı açısından oluşan diğer bir farklılık da her bir şamot türü ilavesinde farklı ölçekte tane boyut dağılımına sahip numunelerde de “KABA” dağılıma sahip numunelerde deformasyonun görece daha düşük sıcaklıklarda başladığı ve artan sıcaklıkla meydana gelen deformasyon miktarının aynı sıcaklıkta ısıtıl işlem gören “İNCE” kodlu numunelerden daha fazla oluşmasıdır. Yani; numunede meydana gelen toplam deformasyonda öncelikle şamot kompozisyonu ve ilave olarak bünyede yer alan bileşenlerin tane boyut dağılımları etken faktörlerdir. Yoğunluk kazanım açısından da düşünüldüğünde tane boyutun etkisi önemli olmuştur.



Şekil 6.37: Farklı şamot tipleri ile yeniden formülize edilmiş bone china bünyelerinin pyroplastik deformasyona etkisi, a) “İNCE” ve “KABA” tane boyut dağılımındayken, b) Yalnızca “İNCE” tane boyut dağılımındayken, c) Yalnızca “KABA” tane boyut dağılımındayken.



Şekil 6.37: Devam.

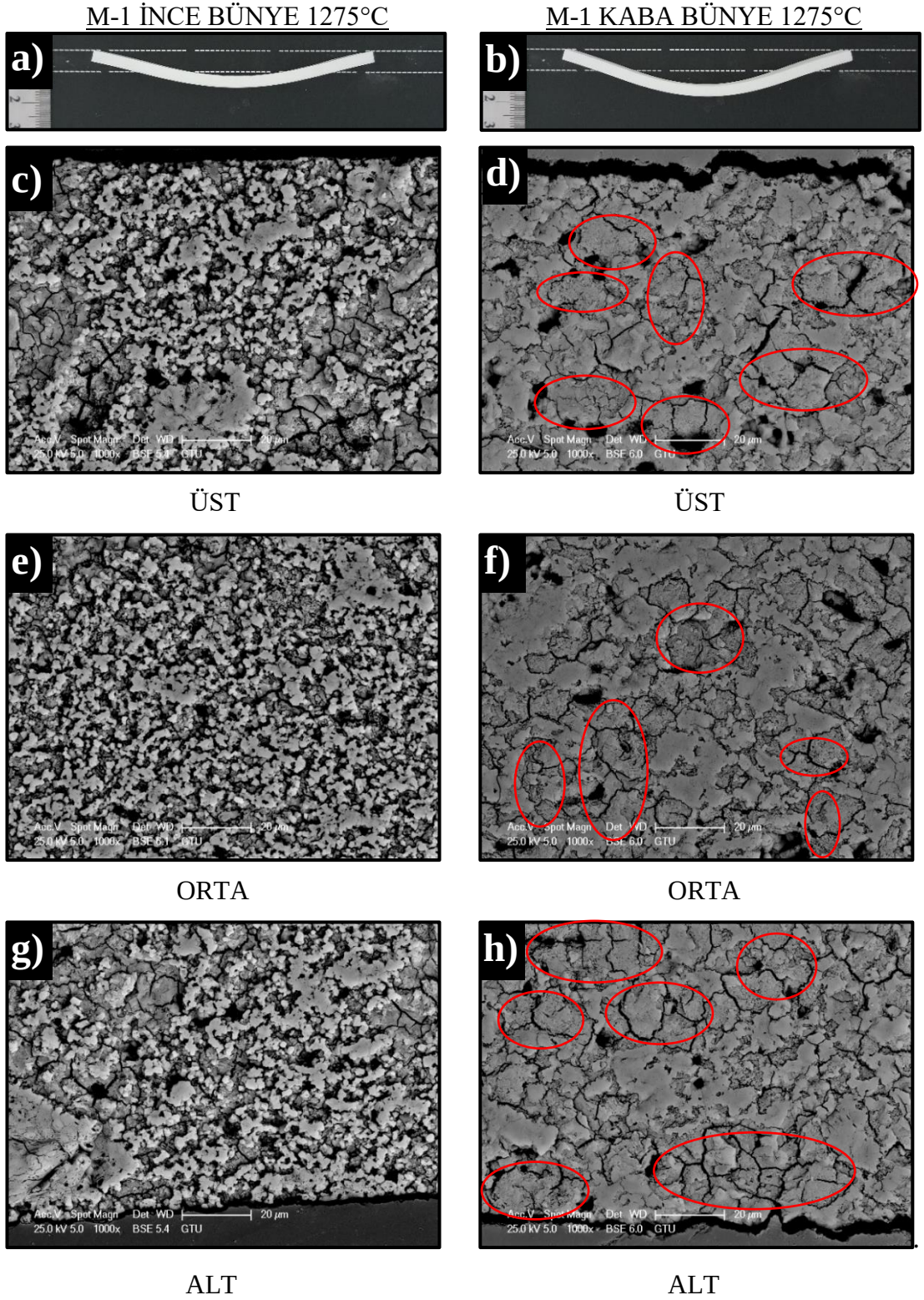
Şekil 6.37.a'da verilen grafik incelendiğinde; numuneler üzerinden ölçülen deformasyon miktarlarında ve dolayısıyla deformasyon davranışında ilk olarak şamot kompozisyonunun çok etkin olduğu, M-1 ve M-2 kodlu şamotları içeren bünyelere ait eğrilerin birbirlerinden belirgin bir şekilde farklılık sergilemesinden anlaşılmaktadır. Şamot kompozisyonu değişiminin deformasyon davranışı üzerine etkisinin tane boyut dağılım farklılığının etkisine göre daha baskın olduğu iki farklı şamotun aynı tane boyut dağılımlarındaki deformasyon miktarlarının değişiminin sergilendiği Şekil 6.37.b ve Şekil 6.37.c'deki grafiklerde görülmektedir. Bu eğrilere; kontrollü öğütme sonrasında “İNCE” ve “KABA” gibi farklı ölçeklerde tane boyut dağılımlarına sahip bünyelerden üretilen numunelerden elde edilen deformasyon eğrileri eklendiğinde, bu eğrilerin davranışında da şamot kompozisyonuna bağlı olarak bir ayrışma sergiledikleri görülmektedir. 1275 °C'de sinterlenmiş M-1 İNCE bünyesi 6.4 mm ve M-1 KABA bünyesi 9.4 mm eğilme miktarına sahiptir.

6.4.3.8. Kontrollü Tane Boyut Dağılımlarına Sahip Şamot İçerikli Yeniden Formülize Edilen Bone China Bünyelerinde Pyroplastik Deformasyon Davranışı ile Mikroyapı İlişkisi

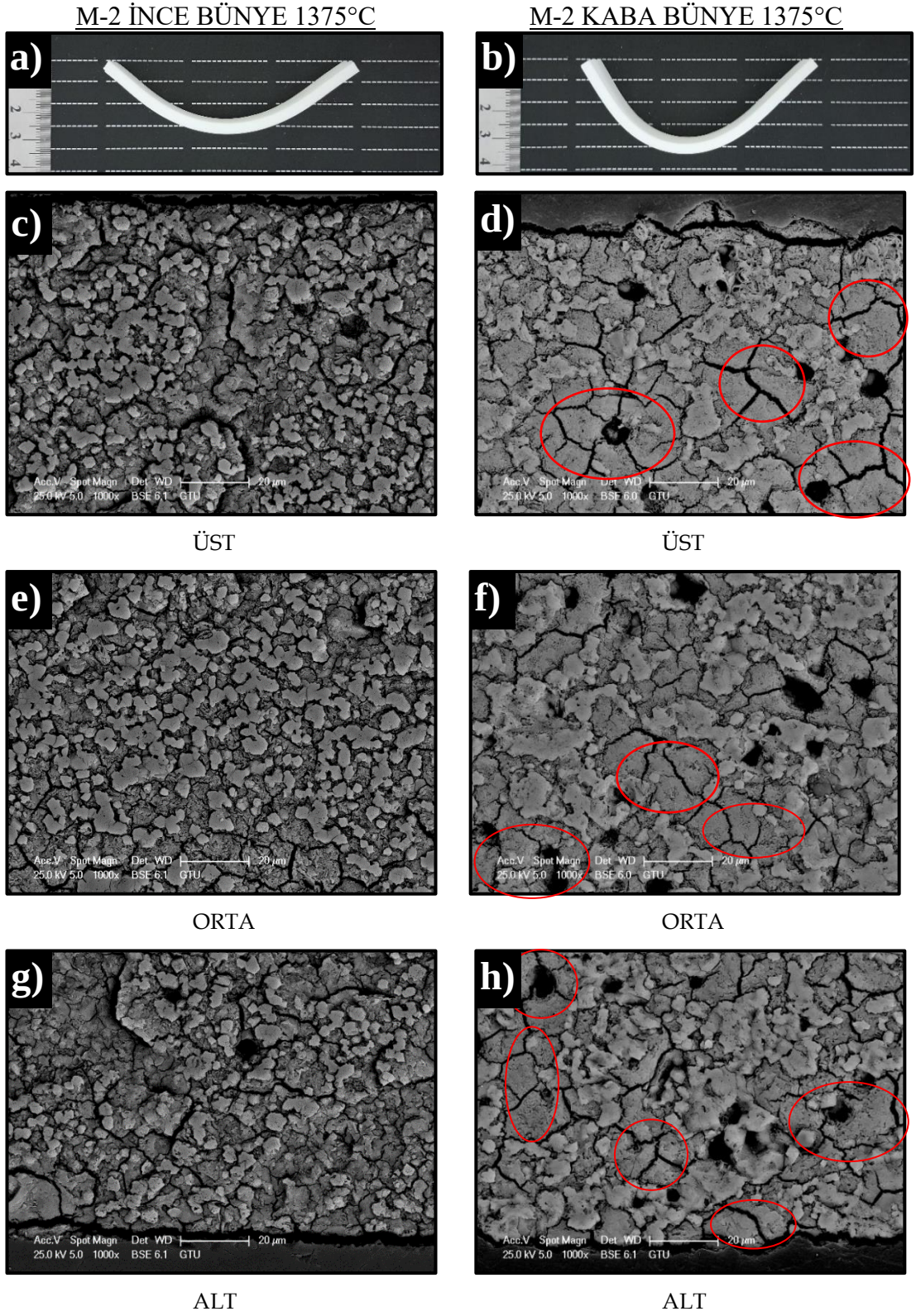
Bir önceki başlık altında M-1 ve M-2 kodlu şamot içeren yeniden formülize bone china bünyelerinin pyroplastik davranışları ortaya konmuştur. Pyroplastik davranışın; bünyenin içerdiği şamot kompozisyonundan ve tane boyut dağılımından önemli derecede etkilendiği ifade edilmiştir. X-ışınları kırınımı metodu ile yeniden formülize bünyelerin mikroyapılarında gelişen fazların tespiti çalışması kapsamında; mikroyapıda gelişen faz tiplerinin, genel manada, bünyeye ilave edilen şamot kompozisyonundan etkilendiği ancak, tane boyut dağılım farklılığından etkileneceği tespit edilmiştir. Tane boyut dağılım farklılığından kaynaklanan pyroplastik deformasyon miktarlarındaki farkın neden kaynaklandığını gözlemlemek için farklı ölçeklerde tane boyut dağılımlarına sahip bünyelerden üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen pyroplastik deformasyon numuneleri üzerinden detaylı mikroyapı çalışması yapılmıştır. Mikroyapı çalışması yapılan numunelerin sinterleme sonrasında sergiledikleri pyroplastik deformasyon durumlarını da karşılaştırmalı olarak sergilemek için bu numunelerden çekilen fotoğraflar ve SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 6.38 ve Şekil 6.39'da verilmiştir. Mikroyapı görüntüleri bir önceki bölümde açıklandığı ve Şekil 5.21.b'de görüleceği üzere numunelerin yüzeyinin üst bölgesinden alt bölgesine ulaşana kadar aşamalı görüntüler şeklinde alınmıştır. Burada üst bölgeden alt bölgeye geçiş sırasında görüntüler arasında farklılığı vurgulayan mikroyapı görüntüleri seçilerek sırasıyla, 1275°C'de sinterlenen M-1 İNCE, M-1 KABA ve 1375°C'de sinterlenen M-2 İNCE, M-2 KABA kodlu şamot içeren bünyelerden üretilen numuneler için Şekil 6.38.a, b, c, d, e ve f ile Şekil 6.39.a, b, c, d, e ve f'de verilmiştir. Burada mikroyapıları verilen yüksek sıcaklıkta görece yüksek oranda pyroplastik deformasyon sergileyen hem de yüksek yoğunluklu numuneler; mikroyapı pyroplastik deformasyon arasında ilişki kurulabilmesi için özellikle seçilmiştir. Şekil 6.38.a ve Şekil 6.38.b'de M-1 kodlu şamot içeren ve İNCE ve KABA olarak adlandırılan iki farklı ölçekte tane boyut dağılımına sahip yeniden formülize bone china bünyesinden üretilerek 1275°C'de sinterlenen numunelerin sergiledikleri pyroplastik deformasyon durumlarını gösteren fotolardan görülebileceği üzere; KABA tane boyut dağılımına sahip numune, İNCE tane boyut dağılımına sahip numuneye göre daha fazla miktarda eğilmiştir. Bu numunelere ait (Şekil 6.38.c, d, e, f, g ve h)

SEM mikroyapı görüntüleri incelendiğinde; İNCE ve KABA tane boyut dağılımlarına sahip numunelerin mikroyapılarında özellikle fazların oluşumunda ve dağılımında bariz bir farkın olduğu anlaşılmaktadır. KABA tane boyut dağılımına sahip numunenin mikroyapı görüntüleri üzerinde kırmızı renkli oval şekillerin içine alınarak vurgulandığı üzere beta-trikalsiyum kristalleri bütünleşerek öbekler oluşturduğu ve bunların arasında da kimyasal bağlama ile giderilen camsı fazın olduğu, diğer tarafta İNCE tane boyut dağılımına sahip numunenin mikroyapısında ise beta-trikalsiyum kristallerinin bireysel hallerini görece daha fazla koruduklarını ve oluşan camsı fazın her bir kristalin etrafını çevrelediği görülmektedir. Kristal ve camsı fazın dağılım şekli numunenin görüntü alınan tüm üst, orta ve alt bölgelerinde benzerdir. Sadece numunenin alt bölgelerinden alınan mikroyapı görüntülerinde camsı faz miktarının görece fazla olduğu ifade edilebilir. Bu durumun da burada bulunan camın sinterleme sıcaklığındaki viskozitesi ve yerçekimi etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Benzer şekilde, M-2 kodlu şamot içeren ve İNCE ve KABA olarak adlandırılan iki farklı ölçekte tane boyut dağılımına sahip yeniden formülize bone china bünyesinden üretilerek 1375°C’de sinterlenen numunelerin sergiledikleri pyroplastik deformasyon durumları karşılaştırıldığında da Şekil 6.39.a ve b’de verilen fotolardan görülebileceği üzere; KABA tane boyut dağılımına sahip numune, İNCE tane boyut dağılımına sahip numuneye göre daha fazla miktarda eğilmiştir. Bu numunelere ait (Şekil 6.39.c, d, e, f, g ve h) SEM mikroyapı görüntüleri incelendiğinde; M-1 kodlu şamot içeren numunelerin mikroyapılarında olduğu gibi İNCE ve KABA tane boyut dağılımlarına sahip numunelerin mikroyapılarında özellikle fazların oluşumunda ve dağılımında bariz bir farkın olduğu anlaşılmaktadır. İNCE tane boyut dağılımına sahip numunenin mikroyapısında beta-trikalsiyum fosfat kristalleri bireyselliğini korumuş ve oluşan camsı faz tarafından çevrelenmişlerdir. KABA tane boyut dağılımına sahip numunede yine beta-trikalsiyum kristalleri birleşerek bir kümelenmiş yapı oluşturmuştur. Sonuç olarak; mikroyapısal karakterizasyon açısından değerlendirildiğinde tane boyut dağılımı, mikroyapıda gelişen kristal ve amorf fazların oluşumunda ve bunların mikroyapıda görece dağılımları üzerinde ve dolayısıyla pyroplastik deformasyon davranışı üzerinde önemli derecede etkin olmuştur.



Şekil 6.38: a, b) M-1 kodlu şamot içeren ve farklı tane boyut dağılımına sahip 1275°C’de sinterlenen numunelerin pyroplastik deformasyon durumları, c, d, e, f, g, h) Bu numunelerinin üst bölgesinden alt bölgesine doğru farklı konumlardan alınmış SEM görüntüleri.



Şekil 6.39: a, b) M-2 kodlu şamot içeren ve farklı ölçekte tane boyut dağılımına sahip 1375°C’de sinterlenen numunelerin pyroplastik deformasyon durumları, c, d, e, f, g, h) Bu numunelerin üst bölgesinden alt bölgesine doğru farklı konumlardan alınmış SEM görüntüleri.

Bone china bünyesinin sinterlenmiş mikroyapısı kristal ve amorf fazlardan oluşmaktadır. Mikroyapıda oluşan camsı fazın mikroyapıdaki dağılımı; camsı fazın sinterleme sıcaklığındaki viskozitesi, yerçekiminin de etkisi göz önünde bulundurulduğunda mikroyapıda bir iskelet yapısı oluşturduğu düşünülen kristallerin mikroyapıdaki konumlarının kararlılığı açısından çok önemlidir. Eğer, camsı fazın miktarı, mikroyapı içindeki dağılımı yine mikroyapıda oluşan kristallerin oluşturduğu düşünülen ağ yapısının direncinin üstesinden gelebilecek bir akışkanlık oluşturması durumunda iskelet yapısı çökmekte ve makro boyutta ürün şekil bütünlüğünü koruyamadığı için pyroplastik deformasyonun meydana geldiği düşünülmektedir. Mikroyapıda camsı fazın oluşturduğu akışkanlığa karşı direnç gösterebilecek kristallerin oluşturacağı bir ağ yapısının oluşmasında bünyeyi oluşturan bileşenlerin tane boyut dağılımlarının önemli olduğu bu çalışma ile ortaya konmuştur.

7. GENEL SONUÇLAR

Bone china tanımını bozmayacak şekilde, pyroplastik deformasyona karşı direnci arttırılmış yeniden formülize bone china bünyesi geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar üç ana bölümde gerçekleştirilmiştir. İlk bölümde öncelikle klasik bone china'nın yapısını incelemek ve özelliklerini anlamak açısından örnek bir klasik bone china bünyesi hazırlanmıştır. Geleneksel bone china bünyesi %50 kalsine sıgır kemik külü, %25 Cornish kayacı %25 kaolen içeren minerali olmak üzere üç temel bileşenden oluşmaktadır. Ancak, bu tez çalışmasında; Cornish kayacı kaynaklarının tükenmekte olması sebebiyle bunu ikame edecek şekilde flaks görevinde nefelin siyenit minerali kullanılarak klasik bone china'ya eş özellikte yeniden formülize bünyeleri üretilmiştir. Nefelin siyenit Cornish kayacı ile karşılaştırıldığında, silikaca daha fakir olduğundan hazırlanan bu bünyelerde kuvars ilavesi yapılarak formülasyonlar oluşturulmuştur. Üretilen bünyelere MBC1, MBC2 ve MBC3 kodları verilmiştir. Bu bünyelerde kalsine kemik külü ve nefelin siyenit miktarı sırasıyla ağırlıkça %50 ve %15'te sabit tutulmuş ancak kuvarsın miktarı sistematik olarak %5 oranında arttırılarak %5-15 arasında değiştirilmiştir. Kuvars miktarındaki artış, aynı miktarda bünyedeki kaolen miktarındaki azalış ile dengelenmiştir.

Yeniden formülize MBC1, MBC2 ve MBC3 bünyelerinin 1225°C'de sinterlenen numuneleri kütsel yoğunluk açısından klasik bone china'nın sahip olduğu 2,5 g/cm³ yoğunluk ve neredeyse sıfır su emme değerlerine ulaşmıştır. İlave olarak, bu numuneler yüksek derecede beyazlık ve yarı saydamlığa sahiptir ki bu da klasik bone china'da olması beklenen en ayırt edici özelliklerindendir. X-ışını kırınımı analizi ile yeniden formülize bünyelerin faz analizi gerçekleştirilmiş ve bone china'ya özgü olan anortit ve beta-trikalsiyum fosfat kristal fazlarının varlığı da tespit edilmiştir. Ancak, mekanik özellikleri açısından incelendiğinde, 80 GPa gibi beklenen bir elastik modülüs değeri gösterse de üç nokta eğme mukavemeti açısından bekleneni karşılamamıştır. Yani; klasik bone china'nın sahip olduğu 100 MPa gibi yüksek eğme mukavemet değeri yerine yarısı kadar gibi bir değer sergilemesi sonucu, çalışma mikroyapı incelemesiyle detaylandırılarak bunun arkasındaki sebepler ortaya çıkarılmıştır. Bone china seramiğinin yüksek mukavemet değerine sahip olması mikroyapısındaki yüksek kristal içeriği ile ilişkilendirilse de genellikle seramiklerin mukavemeti, mikroyapı içindeki hem kristal fazların hem de gözeneklerin tipi, miktarı,

şekli, boyutu ve dağılımı ile ilgili olduğundan yalnızca kristal içeriği değil mikroyapıdaki gözeneklerin durumu da incelenmiştir [Harabi et al., 2017], [Ece and Nakagawa 2002], [Bragança and Bergmann, 2003]. MBC1, MBC2 ve MBC3 bünyelerinden üretilen sinterlenmiş numunelerin SEM mikroyapı incelemeleri sonucunda, gözlemlenen kristal fazların tipi, miktarı, şekli, boyutu ve mikroyapıdaki dağılımlarının; klasik bone china bünyesinde olması gereken mikroyapıyla çok benzer olduğu teyit edilmiştir. Ancak, mikroyapıdaki dikkat çekici büyüklükte ve düzensiz dağılmış haldeki gözeneklerin varlığı karakterizasyon çalışmalarını bu konuya odaklamıştır. Mikroyapıdaki gözeneklerin varlığı, numunelerin enine kesit yük taşıma alanını azaltarak gerilim konsantrasyonu oluşturup kopmaya neden olan gerekli gerilimi azaltır; sonuçta bu durum mekanik mukavemetin düşmesine neden olur bilgisinden yola çıkılarak bu gözeneklerin giderildiği durumda mekanik mukavemet değerlerinin nasıl değişeceği üzerine odaklanılmıştır [Callister, 2000]. Kuvars ve feldispatın daha ince boyuta öğütülmesiyle mikroyapıdaki gözenekliliğin azaldığı ve porselen mukavemetinin arttığına dair literatürde çalışmalar mevcuttur [Andreeva and Ordan'yan, 2002]. Yine, hammadde tozlarının şekillendirme sırasındaki düzensiz paketlenmesi seramik ürün mikroyapısında büyük gözeneklerin oluşmasına sebep olabileceği gerçeği göz önünde bulundurulduğunda toz taneciklerinin homojen paketlenmesinin sağlanması önemli bir gerekliliktir. Bünye bileşenlerinin tane boyut dağılımının; aynı ortalama tane boyutu değerine sahip olacak şekilde yani; tek (unimodal) tepeli dağılım olmasından ziyade iki (bimodal) tepeli olmasının daha iyi paketlenme kabiliyeti sağlayacağına işaret eden önemli sayıda bilimsel çalışma literatürde vardır [Üstündağ et al., 2006], [Milne et al., 1993], [Zhang et al., 2019], [Kivitz et al., 2009]. Büyük boyutlu gözenek oluşumunun engellenmesi için bone china bünyesinin tane boyut dağılımının kontrol edilerek homojenliğin ve maksimum paketlenmenin sağlanması üzerine çalışılmıştır. Bu amaçla; MBC2 kodlu bone china bünyesinden aynı miktarlarda beş adet hazırlanmış ve aynı öğütme/karıştırma şartlarında 3, 6, 9, 12 ve 24 gibi farklı sürelerde kontrollü olarak öğütülmüşlerdir. Bu süreler sonunda doğal olarak her bir numune birbirinden farklı tane boyut dağılımı ve tane boyut büyüklükleri göstermiştir. 24 saat öğütme/karıştırma sonucunda bünye karışımının ince boyutlu ve kaba boyutlu taneler arasındaki oranın ideal tanecik paketlenmesi için gereken 1/10 oranına, diğer karıştırma sürelerine tabi tutulanlara göre çok daha yakın olduğu ve tane boyut dağılımının bimodal dağılım sergilediği görülmüştür. 3 saat öğütme/karıştırma işlemine tabi tutulmuş ve 1225°C'de

sinterlenmiş numunelerden sırasıyla 65 GPa elastik modülüs ve 60 MPa eğme mukavemet değeri elde edilirken, 24 saat öğütme/karıştırma işlemine tabi tutulmuş ve yine 1225°C'de sinterlenmiş numunelerden yaklaşık 77 GPa elastik modülüs ve 100 MPa eğme mukavemet değeri elde edilmiştir. Üstelik aynı kompozisyon bileşimine sahip olmalarına rağmen kütleli yoğunluk, su emme ve pışme çekmesi açısından 3 saat öğütme/karıştırmanın istenilen düzeyde değerleri sağlamaması fakat 24 saat öğütme/karıştırma sonucunda klasik bone china değerlerini yakalaması dikkat çekmiştir. Farklı öğütme/karıştırma sürelerine tabi tutulmuş ve 1225°C'de sinterlenmiş her bir numuneden detaylı bir mikroyapısal karakterizasyon çalışması gerçekleştirildiğinde; öğütme/karıştırma süresindeki artışla birlikte büyük boyutlu gözeneklerin boyut ve şeklinin değiştiği ve gözenek morfolojisi açısından bazı farklılıkların olduğu görülmüştür. 3, 6, 9 ve 12 saat öğütme/karıştırma işlemi uygulanmış numunelerin mikroyapılarında genişmiş büyük boyutlu gözeneklerin bulunduğu ve bu gözeneklerin hemen etrafını çevreleyen alanın morfolojisinin çatlamış kuru toprağın sahip olduğu desene benzeyen bir görünümüne sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun aksine, 24 saat süre ile öğütme/karıştırma işlemi uygulanmış numunelerin mikroyapısında homojen şekilde dağılmış nispeten küçük boyutlu ve yuvarlak şekilli izole gözeneklerin olduğu ve bu gözeneklerin çevresinde bu desenli yapının olmadığı görülmüştür. Bu desenli alanlara yapılan detaylı EDX çalışması sonucunda tespit edilen elementel içeriklere göre Ca/Si oranındaki değişimin, büyük gözeneklerin etrafını çevreleyen mikroyapının morfolojisini etkilediği ifade edilebilir. Ca/Si oranı yüksekken mikroyapıdaki kristalleşme kinetiğinin etkilenmesi nedeniyle mikroyapıda büyük gözenekler ve onların çevresinde morfolojik bir değişim ortaya çıkabilmektedir. Bu durumu ortadan kaldırmak için nefelin siyenit kullanımından kaynaklanan silika eksikliğini gidermek adına yeniden formülize bünyelere ekstra kuvars ilavesi yapılmış olsa da öğütme/karıştırma işleminin yetersiz olduğu durumlarda kuvars tanelerinin boyutunun ve seramik bünyede düzensiz dağılımlarının mikroyapıda genişmiş büyük boyutlu gözenek oluşumunu teşvik ettiği gözlenmiştir. Yapılan çizgisel EDX analizi de kuvars tanelerinin dağılımının mikroyapı boyunca homojen olmadığı bulgusunu desteklenmiştir. Sonuç olarak, CaO ve SiO₂ bileşenlerinin, yapıda homojen dağılmadıkları zaman genişmiş büyük boyutlu gözenek oluşumuna katkı sağladığı düşünülmektedir. Bu sebeple; kullanılan kuvars, bir ön öğütme işleminden geçirilerek tane boyutu inceltildikten sonra yine aynı şartlarda MBC2 bünyesi hazırlanmış ve

bimodal tane boyut dağılımının sağlanması için de 9 saat öğütülmüştür. Bu bünyeden üretilen numunelerin ortalama eğme mukavemet değeri 90 MPa değerine ulaşmıştır. İlk üretilen MBC2 bünyesi ile kontrollü şekilde 24 saat öğütme/karıştırma ile üretilen MBC2 bünyesinin pyroplastisite indeks değerleri de incelenmiştir. 1225°C’de sinterlenen bu bünyelere ait numunelerden daha yüksek homojenliğe sahip olan 24 h numunesi, MBC2 numunesine göre daha yüksek pyroplastik deformasyon göstermiştir. Literatürdeki çalışmalarda, seramik bünyelerde sinterleme sırasında gelişen camsı fazın mikroyapıdaki homojenliğinin yüksek olması; pyroplastik deformasyonu azaltıcı yönde etkili olduğu rapor edilmiştir. Bunun da mümkün olduğunca, karıştırma verimliliğinin artırılması ile elde edilebileceği bildirilmiştir [Rambaldi et al., 2007], [Buchtel et al., 2004]. Camsı fazın daha aktif olduğu 1200°C üstü yüksek sinterleme sıcaklıklarında, en düşük deformasyonu göstermekle birlikte yüksek yoğunluğa ulaşan 24 h numunesi literatürü desteklemiştir. Bu çalışma ile birlikte önemli parametrelerden biri olan tane boyutunun hem mukavemet hem de pyroplastik deformasyon ile ilişkisi ortaya konmuştur.

İkinci bölüm; birinci bölümün devamı niteliğinde gerçekleştirilmiştir. Yani; Cornish kayacı ve nefelin siyenit minerallerinin bileşimlerinde belirli oranlarda sodyum ve potasyum oksit gibi alkali içerikler birlikte bulunur. Bu alkalilerin bireysel olarak veya birbirine göre çeşitli oranlarda bulunduklarında bone china’nın davranış özellikleri ve özellikle de pyroplastik deformasyon üzerine etkisini tespit etmek için ikinci bölüm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu bölümdeki yeniden formülize bone china bünyeleri; %50 sentetik kemik külü sabit tutularak ve SSP kaolen ile ergitici hammaddenin (sodyum feldispat, potasyum feldispat) birbirini %50’ye tamamlayacak şekilde değişen oranlarda ilavesini içerecek şekilde hazırlanmışlardır. Ergitici hammadde olarak bireysel Na-feldispat ve K-feldispat ilavelerinde; bünyeye katılan miktarları %20’den başlamak üzere ve her bir bünyede %5’er artış göstererek %35’e kadar varmıştır. Bu şekilde hazırlanan bünyeler; ilave miktarlarını işaret edecek nitelikte K-feldispat ve Na-feldispat serileri için sırasıyla, KF-20, KF-25, KF-30, KF-35 ve NaF-20, NaF-25, NaF-30, NaF-35 olarak kodlanmıştır. Farklı oranlardaki Na-feldispat/K-feldispat karışımları ile oluşturulan bünyelerde; karışımın bünyedeki toplam miktarı %35 olarak sabitlenmiş ve karışım oranları bu toplam miktar içinde 3/1, 2/1, 1/1, 1/3, 1/2 değerleri sağlayacak şekilde hazırlanan bünyeler Na/K:3/1, Na/K:2/1, Na/K:1/1, Na/K:1/3 ve Na/K:1/3 olarak kodlanmışlardır. Kullanılan feldispat türü ve miktarına bağlı olarak yoğunluk kazanım davranışı, pyroplastik

deformasyon davranışı ve mikroyapı gelişimi açısından farklılıklar elde edilmiştir. Na-feldispatın bünyede kullanılan miktarı fark etmeksizin viskoz sinterleme mekanizması kapsamında etkin bir sıvı faz oluşturma için 1150°C'den daha yüksek sinterlenme sıcaklığına ihtiyaç duyduğu görülmüştür. Na-feldispat içeriğinin kütleli yoğunluk üzerine etkisi en belirgin olarak 1200 ve 1225°C gibi ara sıcaklıklarda gözlenmiş ve artan feldispat içeriği ile birlikte kazandığı yoğunluk değerleri de artmıştır. 1250°C gibi daha yüksek sıcaklıklarda ise Na-feldispat içeriğinin kütleli yoğunluk üzerine etkisi tespit edilemeyecek şekilde sabit ve ortalama 2,60 g/cm³ civarı en yüksek kütleli yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır. Pişme çekmesi ve su emme değerleri açısından tüm numuneler yoğunluk kazanım davranışına paralel davranış sergilemişlerdir. 1200°C sıcaklıktan itibaren Na-feldispat içerik artışına bağlı olarak pişme çekmesi değerlerinde artış olmuş ve maksimum %20 değerine ulaşılmıştır. %35 NaF içeriğine sahip olup 1200-1250°C arası sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin ya da NaF içeriği fark etmeksizin 1250°C'de sinterlenen tüm numunelerin sıfır su emme değerlerine ulaştığı görülmüştür.

K-feldispat içeriğinin kütleli yoğunluk üzerine etkisi en belirgin şekilde, Na-feldispattan farklı olarak, 1150 ve 1200°C gibi daha düşük ara sıcaklıklarda gözlemlenmiş ancak, benzer şekilde bu sıcaklıklarda artan feldispat içeriği ile birlikte kazandığı yoğunluk değerleri de artmıştır. Belirtilen 50°C'lik sinterleme sıcaklığı farkı; K-feldispatın Na-feldispata göre daha kuvvetli sıvı faz oluşturma etkisine sahip olduğunun göstergesi olarak kabul edilmiştir. Yine, bu bulguyu destekler şekilde K-feldispat içeriği %35'e ulaştığında; kütleli yoğunluk değeri en düşük sinterleme sıcaklığı olan 1150°C'de dahi 2,5 g/cm³ üzeri maksimum kütleli yoğunluk değerine ulaşmıştır. Düşük sinterleme sıcaklıklarında (1150°C ve 1200°C) K-feldispat miktarı arttıkça pişme çekmesi değerleri de parabolik olarak artış göstermiş ve Na-feldispatta olduğu gibi maksimum %20 seviyesine ulaşmıştır. Na-feldispat içeren bünyelerde sadece 1250°C'de sinterlenen ve %30 ile %35 Na-feldispat içeren bünyelerde maksimum pişme çekmesine ulaşılırken K-feldispat içeren bünyelerde maksimum pişme çekmesi değerine 1225°C ve 1250°C'de sinterlenen tüm bünyelerde ulaşılmıştır. Pişme çekmesi davranışı açısından da K-feldispat, Na-feldispata nazaran daha üstün bir etkiye sahiptir. 1150°C'de sinterlenen numunelerde artan K-feldispat miktarıyla birlikte su emme değerleri de azalmış ve %35 feldispat içeriğinde neredeyse sıfır su emme değerine ulaşmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda genel olarak K-feldispat

içeriğinden bağımsız şekilde yaklaşık sıfır su emme değerlerine sahip numuneler elde edilmiştir.

Toplam feldispat miktarının %35 olduğu fakat farklı Na/K-feldispat karışım oranlarında bünyeye ilave edilmeleri şeklinde yeniden formülize edilen bünyeler, Na/K-feldispat oranının sodyum ya da potasyumun lehine olduğu durumlara göre farklı yoğunluk kazanım davranışları sergilemişlerdir. Bu durum; özellikle 1150°C gibi düşük sıcaklıkta sinterlenen numunelerde en belirgin şekilde gözlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise bu farkın ortadan kalkması şeklinde ortalama 2,6 g/cm³ civarı görece yüksek yoğunluk değerlerine sahip oldukları görülmüştür. 1150°C’de sinterlenen numunelerde; Na/K-feldispat karışım oranı görece düşük olduğunda (Na/K-feldispat oranı ≤ 1.0) en yüksek seviyelerde kütleli yoğunluk değerleri (2,5 g/cm³ üzeri) ölçülürken aksi durumda (Na/K-feldispat oranı > 1.0) yoğunluk değerleri aniden düşmektedir. Buna benzer davranış şekli, 1150°C’de sinterlenen numunelerin pişme çekmesi ve su emme değerlerinde de mevcuttur. Na/K-feldispat oranının birden küçük olması yani; oranın K-feldispat lehine artmasıyla birlikte pişme çekmesi değerlerinde giderek artış, su emme değerlerinde giderek azalış eğilimi vardır. Buradan; birbirine oranlandığında Na-feldispatı göre daha fazla veya eşit miktarda K-feldispat içeren bone china bünyelerinin düşük sıcaklıkta (1150°C) sıvı faz oluşturma kabiliyetinin arttığı sonucuna varılmıştır. Yoğunluk kazanımı davranışı bakımından her üç gruptaki numuneler kıyaslandığında hem bireysel hem de karışımlarının bulunduğu numunelerde K-feldispat ilavesinin, yeniden formülize edilen bone china bünyelerinde sıvı faz oluşturma kabiliyetinin Na-feldispat ilavesine göre daha üstün olduğu anlaşılmıştır.

Na-feldispat içeren bünyelerde artan sinterleme sıcaklığı ile beraber bünyelerin pyroplastisite indeks değerleri de artmış ve bu artış %35 Na-feldispat içeriğine sahip bünyelerde diğer feldispat içeriklerine göre en bariz şekilde gerçekleşmiştir. Na-feldispat ilave miktarının %30’dan daha az olduğu durumlarda ve 1225°C’den daha düşük sıcaklıklarda pyroplastisite indeks değerleri, genel olarak $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ’den daha düşük değerlerdedir. Sinterleme sıcaklığının 1250°C olduğu durumda pyroplastisite indeks değeri 1225°C’ye göre neredeyse iki katı değerlere ulaşmıştır (PI: $2,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$). Na-feldispat içeren bünyelerdeki pyroplastisite indeks değerleri 1225°C’den yüksek sıcaklıklarda ve Na-feldispat ilave miktarının %30’dan fazla olduğu durumlarda belirgin miktarda değişiklik göstermiştir.

Artan sinterleme sıcaklığının K-feldispat içeren bünyelerde; pyroplastisite indeks değerlerini arttırdığı ancak, 1250°C sinterleme sıcaklığının oldukça etkili olduğu görülmüştür. Sinterleme sıcaklığının 1250°C'ye ulaşmasıyla birlikte farklı miktarlarda K-feldispat içeren tüm bünyelerin pyroplastisite indeks değerleri 1225°C'deki değerlerinin neredeyse üç katına çıkmışlardır. K-feldispat miktarı %35'e arttırıldığında da pyroplastisite indeks değerindeki artış çok daha belirginleşmiş olup aynı şartlardaki Na-feldispat içeren bünyelere nazaran neredeyse iki katı pyroplastik indeks değerine ulaştığı görülmüştür ($PI: 5,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$).

Farklı oranlarda Na ve K-feldispatların karışımını içeren bünyelerde genel olarak; artan sıcaklıkla beraber pyroplastisite indeks değerleri de artış göstermiş ancak, bu etki 1225°C ve üzeri sıcaklıkta çok daha belirgin hale gelmiştir. NaF/KF oranlarının sodyum ya da potasyum lehine ya da eşit olması farklı pyroplastisite indeks değerlerine sebep olmuştur. Düşük sinterleme sıcaklığında; NaF/KF karışım oranı eşit olduğunda (NaF/KF:1/1), yüksek sıcaklıklarda ise NaF/KF karışım oranı görece düşük oranlarda (oran K-Feldispat lehine-NaF/KF:1/2) olduğunda maksimum pyroplastisite değerine ulaştıktan sonra düşüş sergilemiş ve artan NaF/KF karışım oranı ile neredeyse sabit bir tutum izlemiştir. En yüksek pyroplastisite indeks değeri; NaF/KF oranı 1/2 olan karışımın ilave edildiği bünyeden üretilen ve 1250°C'de sinterlenen numuneden elde edilmiştir.

Hazırlanan her bir bünyeden üretilmiş numunelerde genel olarak, gözlemlenen ortak davranış; viskozite değerlerinin sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte önemli miktarda düşüş göstermesi olsa da viskozite değerlerinin, bünyelerin içerdiği feldispat türüne, miktarına ve bunların karışım oranlarına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Genel olarak her sıcaklık için Na-feldispat içeren bünyelerde NaF miktarı %20'den %30'a kadar arttırıldığında viskozite değerleri neredeyse sabit kalırken %35 düzeyine gelindiğinde düşmektedir. K-feldispat içeren bünyelerde ise özellikle düşük sinterleme sıcaklığında viskozitedeki değişim daha belirgindir. Genel olarak; %30 KF içeriğine kadar artan ve ardından azalan bir viskozite değeri elde edilmiştir. Bir kıyaslama yapılırsa, 1250°C'de sinterlenen ve %35 feldispat içeriğine sahip bünyelerden K-feldispat içeren bünyenin viskozite değerleri aynı miktarda Na-feldispat içeren bünyelerin yarısı düzeyinde olmuştur. Değişen oranlarda Na-feldispat ve K-feldispat karışımlarının ilave edildiği bünyelerin viskozite değerlerinin karışım oranlarına bağlı değişimi; en belirgin olarak düşük sinterleme sıcaklıklarında, özellikle 1150°C'de, gözlenmiştir. 1150°C sinterleme sıcaklığında; feldispatların karışım oranı

NaF/KF:1/3 olduğunda (K-feldispat lehine) viskozite değeri 80 GPa.s gibi görece yüksek değer sergilerken, NaF/KF denge durumuna doğru kaydığında (NaF/KF:1/1) önemli derecede düşüş göstermiştir (28 GPa.s). Yüksek sıcaklıklarda, viskozite değerlerinin Na-feldispat ve K-feldispat karışım oranına bağlı değişiminin, sinterleme sıcaklığı arttıkça neredeyse hiç değişiklik göstermediği ve 10 GPa.s'den düşük viskozite değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Pyroplastik deformasyon değerleri yüksek olan bünyelerin görece düşük viskozite değerleri sergilemesi, viskozitenin deformasyonda etkin bir parametre olduğunu göstermiştir.

1250°C'de sinterlenmiş NaF-35 ve KF-35 çubuklarının maksimum eğilme gösterdiği noktadaki mikroyapı görüntülerinden pyroplastik deformasyon davranışının mikroyapıyla ilişkilendirilebileceği görülmüştür. K-feldispat içeren bünye ile Na-feldispat içeren bünyenin en üst noktasından en alt noktasına kadar aralıklarla SEM görüntüleri alınmış ve belirgin farklılıklar tespit edilmiştir. Hepsinde anortit ve beta-tri kalsiyum fazları mevcuttur ancak, özellikle K-feldispat içeren bünyede yaygın bulunan kalıntı kuvars taneleri dikkat çekmiştir. K-feldispat içeren bünyede bölge bölge farklı tarzlarda kümeleşen beta-TCP kristal fazının olması ile birlikte mikroyapının yeterince homojen olmadığı söylenebilir. Üstelik en üst noktasındaki kılcal çatlak bölgelerinin varlığı da Na-feldispat içeren bünyeden ayıran önemli bir bulgu olmuştur. Buradan yola çıkarak, mikroyapıdaki kuvars tanelerinin tamamen çözünerek camsı faza geçmesi ve camı silika açısından zenginleştirmesi camsı fazın viskozitesinin yükselmesine neden olabileceken yapıda çözünmemiş kuvars tanelerinin bulunması viskozitenin düşmesine sebep olmuş olabilir. Bu nedenlerle, kuvars tanelerinin varlığı ve kristal fazların dağılımının homojen olmaması numunenin sergilediği yüksek pyroplastik deformasyon davranışı üzerinde etkin olmuş olabilir. Na-feldispat içeren bünyede; K-feldispat içeren bünyenin aksine kristal fazların dağılımı bölgesel olarak farklılık göstermemiştir. Üstelik genel olarak mikroyapıda bir tane hariç kalıntı kuvars tanelerine de rastlanmamıştır. Mikroyapıdaki fazların dağılımının daha homojen olması ve kuvars tanelerinin çözünerek viskoziteyi arttırmış olabileceği dolayısıyla bu bünyenin pyroplastik deformasyonunun K feldispata nazaran daha az gelişmesini sağladığı yorumu yapılabilmektedir.

Üçüncü bölümde ise anortit (M-1 kodlu) veya anortit+müllit (M-2 kodlu) kristallerinin bir ön pişimle geliştirildiği şamot malzemesinin, bone china bünyesinde ergitici olarak kullanılan hammaddenin yerine kullanılmasıyla yeniden formülize bone china bünyeleri üretilmiştir. Şamot üretiminde kullanılan hammaddeler; kireçtaşı,

kuvars, alüminyum trihidroksit ve magnezyum hidroksit karbonattır. Yüksek miktardaki pişme çekmesinden kaçınılması amacıyla şamot üretiminde kullanılan mineraller direkt olarak bone china bünyesine ilave edilmemiş, önce şamot olarak üretilerek daha sonra bünyeye ilave edilmiştir. Şamotlar, ince ve kaba olmak üzere iki farklı tane boyutunda üretilmiş ve 1300, 1325 ve 1350°C sinterleme sıcaklıklarında sinterlenerek şamotu yüksek kristalin yoğunluğa ulaştıran şartlar belirlenmiştir. Buna göre, M-1 ve M-2 şamotları ince tane boyutunda üretilip 1350°C’de sinterlendiklerinde birbirine yakın değerlerde en yüksek yoğunluklara ulaşmışlardır. Bu sonucu destekler şekilde SEM analizi ile alınan mikroyapı görüntülerinde de anortit ve anortit+müllit kristallerinin gelişiminin tane boyutu küçüldükçe ve sıcaklık arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. Yeniden formülize bone china bünye kompozisyonu %50 kemik külü, %35 şamot ve %15 kaolen şeklinde oluşturulmuş olup ideal yoğunlukta bone china bünyeleri üretebilmek için bir dizi kontrollü öğütme ile farklı tane boyutlarına sahip numuneler hazırlanmıştır. İyi bir tane paketlenmesi ile yüksek yoğunluk kazanımı ve dengeli bir tane dağılımı ile de deformasyonun azaltılması amaçlanmıştır. Öncül olarak hazırlanan aynı kompozisyonda ancak, farklı tane boyutuna sahip ilk sekiz bünyenin sonuçlarına göre tane boyutunun kütleli yoğunluk üzerinde önemli ölçüde etkili olduğu tespit edilmiştir. İdeal bir tane paketlenmesi için gereken 1/10 oranını sağlayacak şekilde ince tanelerin 2 mikron seviyesinde, kaba tanelerin 20 mikron seviyesinde öbeğlendiği şekilde üretilen bünyenin (M-1’li bünye-11) 1225°C’de sinterlenmesi sonrası yoğunluk değeri 2,45 g/cm³, pyroplastisite indeks değeri 2,31x10⁻⁵ cm⁻¹ olarak kaydedilmiştir. Bu sonuç üzerine daha ince ölçekte bir çalışma daha gerçekleştirilmiştir. İnce tanelerin 0,2 mikron seviyesinde, kaba tanelerin yaklaşık 2 mikron seviyesinde öbeğlendiği şekilde “İNCE” olarak adlandırılarak hem anortit (M-1 kodlu) hem de anortit+müllit (M-2 kodlu) esaslı şamot ilaveli yeniden formülize bünyeler üretilmiştir. İnce tanelerin 2 mikron seviyesinde, kaba tanelerin 20 mikron seviyesinde öbeğlendiği hem anortit hem de anortit+müllit esaslı şamot ilaveli yeniden formülize bünyeler ise “KABA” olarak adlandırılmışlardır. Her bir bünyeden üretilen pyroplastisite çubuk numuneleri 700°C’den başlangıçta 100°C, ardından 50°C ve yüksek sıcaklıklarda ise 25°C arttırılmasıyla 1375°C’a kadar varan sinterleme sıcaklıklarında 2 saat tutularak 3°C/dak. ısıtma hızında birbirini takip eden ısıtma işlemlere tabi tutulmuşlardır. Her bir sinterleme işleminden sonra çubuk numunesinin fotoğrafı çekilmiş ve numunenin gösterdiği deformasyon miktarı milimetre cinsinden kumpas yardımıyla ölçülerek not edilmiştir. Çubukların ilk deformasyon gösterdiği

sıcaklık 1150°C olmuştur. Elde edilen eğilme ölçüm sonuçlarına göre tane boyutu ve şamot kompozisyonu pyroplastik deformasyonu etkileyen iki parametredir sonucuna varılmıştır.

Pyroplastik deformasyon davranışı açısından irdelenirlerse “İNCE” olarak hazırlanmış bünyelerden üretilen numuneler aynı şartlarda “KABA” olarak hazırlanmış bünyelerden üretilen numunelere kıyasla daha düşük miktarda eğilme değerlerine sahiptir. Bu sonuçtan yola çıkılarak kıyaslama yapmak amacıyla 1275°C’de sinterlenmiş M-1 ince bünye ve M-1 kaba bünye numunelerinin pyroplastisite çubuklarının en çok eğildiği bölgesinden mikroyapısal karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. İNCE tane boyut dağılımına sahip numunenin mikroyapısında beta-trikalsiyum fosfat kristalleri bireyselliğini korumuşlar ve oluşan camsı faz tarafından çevrelenmişlerdir. KABA tane boyut dağılımına sahip numunede yine beta-trikalsiyum kristalleri birleşerek bir kümelenmiş yapı oluşturmuştur. Sonuç olarak; mikroyapısal karakterizasyon açısından değerlendirildiğinde tane boyut dağılımı, mikroyapıda gelişen kristal ve amorf fazların oluşumunda ve bunların mikroyapıda görece dağılımları üzerinde ve dolayısıyla pyroplastik deformasyon davranışı üzerinde önemli derecede etkin olmuştur.

Yoğunluk kazanım davranışlarının irdelenmesi için bünyeler optik dilatometre analizlerinden yola çıkılarak 1200 ile 1375°C arasında değişen sıcaklıklarda sinterlenmişlerdir. Aynı derecede yoğunluk kazanımı için M-2 şamotunun ilave edildiği ince bünyelerin M-1 şamotunun ilave edildiği ince bünyelere göre 50°C daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi gerektiği görülmüştür. Kaba tane boyutuna sahip bünyelerin aynı şekilde sinterlenme sıcaklığı kıyaslandığında ise bu fark daha fazladır. Sinterleme sıcaklığındaki artış, bone china bünyesinde kullanılacak sır bileşiminin aşınmaya ve korozyona daha dirençli olan yüksek sıcaklıkta uygulanabilen sır tiplerinin kullanılabilmesine olanak sağlayabilir.

KAYNAKLAR

- Adcock, D., Drummond, J., McDowall, I., (1959), "Pyroplastic index and firing deformation of ceramic bodies", *Journal of the American Ceramic Society*, 42 (11), 525-532.
- Amorós, J., Orts, M., García-Ten, J., Gozalbo, A., Sánchez, E., (2007), "Effect of the green porous texture on porcelain tile properties", *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (5), 2295-2301.
- Andreev, D., Zakharov, A., (2009), "Ceramic item deformation during firing: effects of composition and microstructure", *Refractories and industrial ceramics*, 50 (4), 298-303.
- Andreeva, N., Ordan'yan, S., (2002), "Technological implications in increasing the strength of porcelain", *Refractories and industrial ceramics*, 43 (11), 325-328.
- Aydın, T., Kara, A., (2014), "Effect of spodumene addition on pyroplastic deformation of porcelain stoneware", *J. Ceram. Processing Research*, 15, 486-491.
- Aydın, T., Kunduracı, N., Akbay, A., (2018), "The effect of nepheline syenite addition on pyroplastic deformation of sanitarywares", *Science of Sintering*, 50 (1), 85-94.
- Batista, S., Messer, P., Hand, R., (2001), "Fracture toughness of bone china and hard porcelain", *British ceramic transactions*, 100 (6), 256-259.
- Beech D. G., (1959), "The Constituent of Bone China", *The A. T. Green Book*, British Ceramic Research Association, Stoke – on – Trent, 49-54.
- Bernardin, A. M., de Medeiros, D. S., Riella, H. G., (2006), "Pyroplasticity in porcelain tiles", *Materials Science and Engineering: A*, 427 (1-2), 316-319.
- Bowen, N., Tuttle, O., (1950), "The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ ", *The Journal of Geology*, 58 (5), 489-511.
- Bragança, S., Bergmann, C., (2003), "A view of whitewares mechanical strength and microstructure", *Ceramics International*, 29 (7), 801-06.
- Bragança, S., Bergmann, C., Hübner, H., (2006), "Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain", *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (16), 3761-3768.
- Bragança, S. R., Bergmann, C. P., (2004), "Traditional and glass powder porcelain: technical and microstructure analysis", *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (8), 2383-2388.
- Bragança, S. R., Bergmann, C. P., (2008), "A comparative study between bone China and hard porcelain", *Industrial Ceramics*, 28 (3), 189.

Bresciani, A., Spinelli, B. (2012). "Porcelain tile pyroplastic deformation during firing and post-firing variations of planarity." In CFI Ceramic Forum International, 89, E41-E45.

Buchtel, A. M., Carty, W. M., Noirot, M. D., (2009), "Pyroplastic deformation revisited", *Whitewares and Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 25, 25-42.

Budworth, D. W. (1971), "Reactions in Bone China", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 60 (2), 57-59.

Çakır, F., (2004), "Kemik Porselen Üretiminin İncelenmesi", *Sanatsal Çalışmalarda Uygulanabilirliğinin Araştırılması Ve Estetik Niteliklerinin Değerlendirilmesi, Sanatta Yeterlik Eseri Çalışması Raporu*, Hacettepe Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.

Callister Jr, W. D., (2000), "Materials Science and Engineering-An Introduction", New York, John Wiley & Sons

Capoglu, A., (2005), "Elimination of discolouration in reformulated bone china bodies", *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (13), 3157-3164.

Capoglu, A., (2011), "A novel low-clay translucent whiteware based on anorthite", *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (3), 321-329.

Capoglu, A., Messer, P., (2004), "Design and development of a chamotte for use in a low-clay translucent whiteware", *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (7), 2067-2072.

Carty, W. M., Pinto, B. M. (2002). "Effect of filler size on the strength of porcelain bodies." In *Ceramic engineering and science proceedings*, 95-105. Wiley Online Library.

Carty, W. M., Senapati, U., (1998), "Porcelain—raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior", *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (1), 3-20.

Carus, L., Bragança, S., (2013a), "Bone china formulated with waste glass", *Advances in Applied Ceramics*, 112 (3), 169-175.

Carus, L. A., Bragança, S. R., (2013b), "Investigation of spodumene-bearing rock as a flux for bone china production", *Materials Research*, 16 (6), 1398-1404.

Cooper, J., (1995), "Bone for bone china", *British ceramic transactions*, 94 (4), 165-168.

Deng, T., Liu, B., Xu, X., Wu, J., (2015), "The effect of different solid phases on the pyroplastic deformation of porcelain", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 123 (1443), 1004-1009.

Dinsdale, A., (1961), "A Note on the Strength of Bone China", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 40 (1), 32-33.

Dinsdale, A., (1967), "Constitution of bone china", in *Science of Ceramics*, ed. G. H. Stewart, 323–333.

Dinsdale A., (1976), “Translucency of Tableware Bodies”, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, (55), 993.

Dinsdale, A., (1986), "Pottery science: materials, process(es), and products", John Wiley & Sons.

Dinsdale, A., Wilkinson, W., (1966), "Strength of Whiteware bodies", *Br. Ceram. Trans*, 6, 119-136.

Dos Santos Conserva, L. R., Melchiades, F. G., Nastri, S., Boschi, A. O., Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M., Zanelli, C., (2017), "Pyroplastic deformation of porcelain stoneware tiles: Wet vs. dry processing", *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (1), 333-342.

Drummond III, C. H., (1996), "Deformation of microstructures containing a glassy phase", *Journal of non-crystalline solids*, 196, 326-333.

Ece, O. I., Nakagawa, Z. E., (2002), "Bending strength of porcelains", *Ceramics International*, 28 (2), 131-140.

Esposito, L., Salem, A., Tucci, A., Gualtieri, A., Jazayeri, S., (2005), "The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles", *Ceramics International*, 31 (2), 233-240.

Forrester, A., (1986), "Impact of raw material changes on bone china manufacture", *British ceramic. Transactions and journal*, 85 (6), 180-183.

Franklin C. E. L., and Forrester A. J., (1974), “The Development of Bone China, Part I and II”, *J. Brit. Ceram. Soc.*, 141-145.

German W. L., (1950), “Parts I, Some Observations on Bone China”, *Ceramics*, 2 (15), 145-149.

German W. L., (1952), “Part II, Its preparation and Use In The Bone China Body”, *Ceramics* 4 (43), 56-62.

German W. L., (1958), “Parts III, Chemically Prepared Phosphates In A Bone China Body”, *Ceramics* 9 (112), 12-16.

Güngör, F., (2018), "Investigation of pyroplastic deformation of whitewares: Effect of crystal phases in the “CaO”based glassy matrix", *Ceramics International*, 44 (11), 13360-13366.

Hagy, H., (1963), "Experimental evaluation of beam-bending method of determining glass viscosities in the range 108 to 1015 poises", *Journal of the American Ceramic Society*, 46 (2), 93-97.

Harabi, A., Kasrani, S., Foughali, L., Serradj, I., Benhassine, M. T., Kitouni, S., (2017), "Effect of TiO₂ additions on densification and mechanical properties of new multifunction resistant porcelains using economic raw materials", *Ceramics International*, 43 (7), 5547-5556.

Hollenberg, G., Terwilliger, G., Gordon, R. S., (1971), "Calculation of stresses and strains in four-point bending creep tests", *Journal of the American Ceramic Society*, 54 (4), 196-199.

Ichiko, T., (1979), "Effects of alumina addition on mechanical and thermal properties of bone china bodies", *J. Ceram. Soc. Jap.*, 87 (1004), 176-182.

Iqbal, Y., Lee, W. E., (2000), "Microstructural evolution in triaxial porcelain", *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (12), 3121-3127.

Iqbal, Y., Messer, P., Lee, W., (2000a), "Microstructural evolution in bone china", *British ceramic transactions*, 99 (5), 193-199.

Iqbal, Y., Messer, P., Lee, W., (2000b), "Non-equilibrium microstructure of bone china", *British ceramic transactions*, 99 (3), 110-116.

Kamochi, N., Nishiyama, K., Katsuki, H., (2016), "Effect of talc addition on pyroplastic deformation of an alumina strengthened porcelain", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124 (8), 787-790.

Kamseu, E., Bakop, T., Djangang, C., Melo, U., Hanuskova, M., Leonelli, C., (2013), "Porcelain stoneware with pegmatite and nepheline syenite solid solutions: Pore size distribution and descriptive microstructure", *Journal of the European Ceramic Society*, 33 (13-14), 2775-2284.

Kara, A., Stevens, R., (2002a), "Characterisation of biscuit fired bone china body microstructure. Part I: XRD and SEM of crystalline phases", *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (5), 731-736.

Kara, A., Stevens, R., (2002b), "Characterisation of biscuit fired bone china body microstructure. Part II: Transmission electron microscopy (TEM) of glassy matrix", *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (5), 737-743.

Kivitz, E., Palm, B., Heinrich, J., Blumm, J., Kolb, G., (2009), "Reduction of the porcelain firing temperature by preparation of the raw materials", *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (13), 2691-2696.

Klaue H., (1956), "Bone China and Its Constitution", *Keram Z.* 8, 331.

Koenig, C. J., (1936), "Use of syenite in semivitreous ware", *Journal of the American Ceramic Society*, 19 (1-12), 295-298.

Koenig C.J. (1940), Use of nepheline syenite in floor-tile and wall-tile bodies. ", Journal of the American Ceramic Society, 23, 90–93

Koenig, C., (1942), "Nepheline syenite in hotel chinaware bodies", Journal of the American Ceramic Society, 25 (3), 90-93.

Kogel, J. E., Trivedi, N. C., Barker, J. M., Krukowski, S. T., (2006), "Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses", SME.

Kunduracı, N., Aydın, T., Akbay, A., (2016), "The effect of nepheline syenite addition on the sintering behaviour of sanitaryware bodies", Journal of Australian Ceramic Society, 52, 82-86.

Landi, E., Tampieri, A., Celotti, G., Sprio, S., (2000), "Densification behaviour and mechanisms of synthetic hydroxyapatites", Journal of the European Ceramic Society, 20 (14-15), 2377-2387.

Lee, S. H., Messing, G. L., Green, D. J., (2003), "Bending creep test to measure the viscosity of porous materials during sintering", Journal of the American Ceramic Society, 86 (6), 877-882.

Leonelli, C., Bondioli, F., Veronesi, P., Romagnoli, M., Manfredini, T., Pellacani, G. C., Cannillo, V., (2001), "Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach", Journal of the European Ceramic Society, 21 (6), 785-793.

Love, A. E. H., (1944), "A treatise on the mathematical theory of elasticity", New York, Dover Publications, Inc., 643.

Martín-Márquez, J., Rincón, J. M., & Romero, M. (2010), "Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies". Journal of the European Ceramic Society, 30 (7), 1599-1607.

Martz, J. A., (1933), "Potash-Soda-Lime Feldspar Eutectic Study", Journal of the American Ceramic Society, 16 (1-12), 299-304.

Massazza F., (1954), "The Constituents of Bone China" or "[in Rado P., "Bone China Ceramic Monographs 1-10 (1981)], La Ceramica 9, 43.

McDowall, I., Vose, W., (1951), "The determination of the pyroplastic deformation in the firing of ceramic bodies", Br. Ceram. Trans., 50 (11), 506-516.

Melchiades, F. G. Boschi, A. O. Dos Santos, L. R. Dondi, M. Zanelli, C. Paganelli, M. Mercurio, V. (2018), "An Insight into The Pyroplasticity of Porcelain Stoneware Tiles" Dünya Seramik Karo Kalite Kongresi (Qualicer), Castellon, İspanya, 1-10.

Messer, P. F., Capoglu, A., Jafari, M., Noor, A. F. M., Okojie, H. E. (1998). "Whiteware ceramic compositions." United States Patent, 5,716,894.

Milne, S. J., Patel, M., Dickinson, E., (1993), "Experimental studies of particle packing and sintering behaviour of monosize and bimodal spherical silica powders", *Journal of the European Ceramic Society*, 11 (1), 1-7.

Miura, M., Shimadzu, T., Shin, H., Ishida, E. (1999). "Evaluation of softening deformation behavior in porcelain bodies during firing." In *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 99-111. Wiley Online Library.

Mukhopadhyay, T. K., Ghosh, S., Ghatak, S., (2011), "Phase analysis and microstructure evolution of a bone china body modified with scrap addition", *Ceramics International*, 37 (5), 1615-1623.

Negm, A. T., Abouzeid, A. Z., Boulos, T., Ahmed, H., (2000), "Nepheline syenite processing for glass and ceramic industries", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 34, 5-16.

Pierre, P. S., (1954), "Constitution of Bone China: I, High-Temperature Phase Equilibrium Studies in the System Tricalcium Phosphate—Alumina—Silica", *Journal of the American Ceramic Society*, 37 (6), 243-258.

Pierre, P. S., (1955), "Constitution of bone china: II, Reactions in bone china bodies", *Journal of the American Ceramic Society*, 38 (6), 217-222.

Pierre, P. S., (1956), "Constitution of Bone China: III, High-Temperature Phase Equilibrium Studies in the System Tricalcium Phosphate—Anorthite—Silica", *Journal of the American Ceramic Society*, 39 (4), 147-150.

Potter, M. J., (2000), "Feldspar and nepheline syenite", *US Geological Survey Minerals Yearbook*.

Rado, P., (1980), "An Introduction to the Technology of Pottery". Second Edition., Pergamon Press.

Rado, P., (1981), "Bone china, ceramic monographs, handbook of ceramics", Verlag Schmid GmbH, Freiburg i. Brg. Germany, 1-10.

Raimondo, M., Zanelli, C., Guarini, G., Dondi, M., Fabbroni, R., Cortesi, T., (2009), "Process of pyroplastic shaping for special-purpose porcelain stoneware tiles", *Ceramics International*, 35 (5), 1975-1984.

Rambaldi, E., Carty, W., Tucci, A., Esposito, L., (2007), "Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body", *Ceramics International*, 33 (5), 727-733.

Ran, S.-s., Wang, L.-j., Zhang, Y.-d., Liang, J.-s., (2016), "Reinforcement of bone china by the addition of sepiolite nano-fibers", *Ceramics International*, 42 (12), 13485-13490.

Raynaud, S., Champion, E., Bernache-Assollant, D., (2002), "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio II. Calcination and sintering", *Biomaterials*, 23 (4), 1073-1080.

Salem, A., Jazayeri, S., Rastelli, E., Timellini, G., (2009), "Effect of nepheline syenite on the colorant behavior of porcelain stoneware body", *J Ceram Process Res*, 10 (5), 621-627.

Salt NSD., (1988), "Fine china trials with Ontario minerals". Ontario Geological Survey, Industrial Mineral Background Paper, 8, 1–29.

Sánchez, E., Sanz, V., Cañas, E., Sales, J., Kayacı, K., Taşkiran, M., Anıl, Ü., Türk, Ş., (2019), "Revisiting pyroplastic deformation. Application for porcelain stoneware tile bodies", *Journal of the European Ceramic Society*, 39 (2-3), 601-609.

Snowden, K., Mehrtens, E., (1997), "The calculation of the relaxed creep strain in four-point bending tests", *Journal of materials science letters*, 16 (4), 278-280.

Souza, G., Rambaldi, E., Tucci, A., Esposito, L., Lee, W., (2004), "Microstructural variation in porcelain stoneware as a function of flux system", *Journal of the American Ceramic Society*, 87 (10), 1959-1966.

Suvaci, E., Tamsu, N., (2010), "The role of viscosity on microstructure development and stain resistance in porcelain stoneware tiles", *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (15), 3071-3077.

Tanner, A. O., (2014), "Feldspar and nepheline syenite", *US Geological Survey, Minerals Yearbook, Metals and Minerals*.

Tunçel, D. Y., Kara, M. K., Özel, E. (2011). "Effect of the chemical composition on the pyroplastic deformation of sanitaryware porcelain body." In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 222025. IOP Publishing.

Tunçel, D. Y., Özel, E., (2012), "Evaluation of pyroplastic deformation in sanitaryware porcelain bodies", *Ceramics International*, 38 (2), 1399-1407.

Ustundag, C., Tur, Y., Capoglu, A., (2006), "Mechanical behaviour of a low-clay translucent whiteware", *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (1-2), 169-177.

Vajani, M. J. E. (1995), "Sintering-only approach to glazing and the reformulation of bone china", *Doktora Tezi*, University of Sheffield.

Web 1, (2019), <https://www.luxurybonechina.com/products/bone-china-dinnerware/> (Erişim Tarihi: 17/06/2019).

Web 2, (2019), <https://simple.wikipedia.org/wiki/Porcelain> (Erişim Tarihi: 18/06/2019).

Web 3, (2019), <https://ceramics.sibelttools.com/tableware/bone-china/nepheline-syenite/> (Erişim Tarihi: 15/09/2019).

Webster, A., Cooper, J., Hampson, C., Cubbon, R. P., (1986), "The properties of milled bone", British ceramic. Transactions and journal, 86 (3), 91-98.

Yeşilay, S. (2006), "Sentetik hidroksiapatitin kemik porseleni bünyesinde kullanımı", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.

Zhang, Y., Wang, L., Wang, F., Sun, J., Tang, Q., Liang, J., (2019), "Effects of palygorskite on physical properties and mechanical performances of bone china", Applied Clay Science, 168, 287-294.

Zhang, Y., Yang, Y., Li, W., Ren, Y., (2015), "Effect of Al₂O₃ addition on the flexural strength and light-transmission properties of bone china", International Journal of Applied Ceramic Technology, 12 (4), 875-884.

Zhang, Y., Zhou, N., Li, W., Li, J., Nian, S., Li, X., Sui, J., (2016), "Fabrication and characterization of bone china using synthetic bone powder as raw materials", Ceramics International, 42 (13), 14910-14917.

ÖZGEÇMİŞ

Elif KABAKCI 2009 yılında başladığı Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünü 2013 yılında başarıyla tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında başladı ve buradan 2015 yılında başarıyla mezun oldu. 2014 yılında Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Kabakci E., Capoglu A., (2020), “Microstructural and Technological Investigation of Bone China Reformulated with Nepheline Syenite and Quartz Addition”, International Journal of Applied Ceramic Technology, 17 (3), 1128-1140.