

T.C

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PYROPLASTİK DEFORMASYONA
DİRENÇLİ SERT PORSELEN BÜNYELER
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Ömer Cihat UZUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

GEBZE

2006

T.C
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PYROPLASTİK DEFORMASYONA
DİRENÇLİ SERT PORSELEN BÜNYELER
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Ömer Cihat UZUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

GEBZE
2006

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: Pyroplastik Deformasyona Dirençli Sert Porselen Bünyeler Geliştirilmesi Ve Karakterizasyonu

YAZAR ADI : Ömer Cihat UZUN

Pyroplastik deformasyon yüksek sıcaklıklarda pişirim aşamasında seramik şeklinin bozulmasıdır. Bu çalışmada, Yıldız Porselen İşletmesinin ürettiği sert porselen bünyelerin pişirme aşamasında gözlemlenen pyroplastik deformasyonun sebeplerini saptamak için birkaç faktör sistematik olarak incelenmiştir. İlk olarak Yıldız Porselen ürünlerinde meydana gelen deformasyonun seviyesi belirlenmiş ve iki rakip porselen üreticisinin deformasyon seviyeleri ile kıyaslanmıştır.

Pyroplastik deformasyonun ölçümünü yapmak için farklı kuvars tane boyutu ve farklı kompozisyona sahip bünyeler sadece uçlarından desteklenecek şekilde yatay olarak pişirilmiştir. Deformasyon miktarını azaltmak için, porselen bünyesine katılan kuvars hammaddesinin tane boyutu kontrol edilmiştir. Bu çalışma için, aynı kompozisyona sahip fakat ince, orta ve kaba seviyelerde farklı kuvars tane boyutuna sahip karışımlar hazırlanarak pişirme işlemi uygulanmıştır. Numunelerin yapısındaki kristal fazları belirlemek için X ışını kırınım indisi (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri yapıldı.

Çalışmanın sonunda yapı içerisindeki kuvarsın tane boyutu ve dağılımının pyroplastik deformasyon üzerinde önemli bir etkisinin olduğu anlaşılmıştır. Bununla birlikte kuvars partikül boyutu pyroplastik deformasyonu tam olarak ortadan kaldırmaz. Sert porselen kompozisyonu da deformasyon seviyelerini azaltmada önemli bir etkidir. Özellikle de feldspat içeriğindeki değişiklikler deformasyon üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Karışım içine katılan feldspat ne kadar az ise deformasyon miktarı da o kadar azdır. Feldspat oranı optimum seviyelerde olmalıdır.

Porselen bünyesinin hem feldspat içeriğini hem de kuvars tane boyutu ve dağılımını kontrol ederek pyroplastik deformasyonda istenilen değerlere ulaşılabilir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: Improving of resistance against pyroplastic deformation and its characterization

AUTHOR : Ömer Cihat UZUN

The pyroplastic deformation is a distortion of the ceramic shape at high temperature during firing. In this study, in order to find the cause of pyroplastic deformation that has been heavily observed during high temperature firing of a hard porcelain body which has been produced by a state company of Yıldız porcelain was investigated systematically. Preliminary studies were conducted to determine the level of deformation that occurs in Yıldız porcelain products and the results were compared with two competitive porcelain manufacturer's deformation levels.

To obtain a measure of the pyroplastic behaviour the bars of different porcelain compositions were fired at optimum temperatures while supported horizontally only at their ends and distortion tendencies were examined. To reduce the amount of deformation, the particle size distributions of quartz raw material that was added into porcelain bodies was controlled. For this study, several batches having the same composition but with fine, medium and coarse particle size distributions of quartz were separately prepared and fired by applying the heat treatment which was employed industrially. The resultant samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) studies to determine the crystalline phases in the microstructure.

It was observed that the size (medium) and distribution of quartz grains throughout the structure has a significant effect on reducing pyroplastic deformation. However, controlling the quartz particle size by itself is not enough to completely eliminate the pyroplastic deformation. It was also found that the composition of hard porcelain has significant effect of reducing the deformation further, especially, the amount of feldspat in porcelain body. The less the feldpat is added into batches, the less the pyroplastic deformation occurs.

By controlling both the quartz particle size distribution and the amount of feldspat content of porcelain body it is possible to eliminate the major part of the pyroplastic deformation of hard porcelain.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın yönetimini üstlenen, deneysel çalışmaları beraber yürüttüğüm; benden hiçbir zaman bilgilerini, tecrübelerini ve yardımlarını esirgemeyen, değerli hocam Sayın Doç.Dr. Ahmet ÇAPOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mühendislik Fakültesi Dekanı ve Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. Orhan ŞAHİN'e yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarımıza verdiği destekten dolayı teşekkür ederim.

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği teknikeri Sayın Adem Şen'e deneysel çalışmalarına yaptığı katkılardan dolayı çok teşekkür ederim.

Arkadaşlarım Latif Ak, Bilal Daşcılar, Berra Beyoğlu ve Nermin Demirkol'a çalışmalarımda yaptıkları katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, tüm hayatım boyunca olduğu gibi, tez çalışmalarım boyunca da bana maddi ve manevi destek veren değerli aileme şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLOLAR DİZİNİ	xiii
 1. GİRİŞ	 1
1.1 Genel Bilgiler	1
1.2. Porselen	2
1.2.1.Tarihsel Bakış	3
1.3 Çalışmanın Amacı	3
1.4 Literatür Taraması	4
2. TEORİK BİLGİ	8
2.1 Porselen Hammaddeleri	8
2.2 Porselen Üretimi	10
2.2.1 Çamur Hazırlama ve Şekillendirme	10
2.2.1.1 Killerin koloidal Davranışları	11
2.2.2 Pişirme İşlemi	11
2.3 Sinterleme Teorisi	12
2.3.1. Sinterlemenin Termodinamiği	13
2.3.2. Sinterlemenin Aşamaları	14
2.3.3 Sinterleme Mekanizmaları	16
2.3.3.1. Sıvı Faz Sinterleme	16
2.3.3.2 Katı Hal Sinterleme	18
2.3.4 Sinterlemenin Kontrolü	18
2.3.4.1 Atmosfer	18
2.3.4.2 Sıcaklık/Zaman Çevrimi	18
2.3.5 Sıvı Faz Sinterlemesiyle Elde Edilen Mikroyapı	19

2.4 Pişirme Aşamasında Gerçekleşen Reaksiyonlar	19
2.5 Mullit Oluşumu	20
2.6 Kristobalit Oluşumu	21
2.7 Pyroplastik Deformasyon	21
3.MATERYAL VE METOD	24
3.1 Giriş	24
3.2.Kullanılan Hammaddeler	24
3.3.Bünyelerin Kompozisyonları	26
3.4 Proses Aşamaları	27
3.4.1 Hammaddelerin Öğütülmesi ve Karıştırılması	27
3.4.2 Granülasyon	28
3.4.3 Kuru Presleme	28
3.4.4 Pişirme	29
3.5 Numunelerin Karakterizasyonu	30
3.5.1 Pyroplastik Deformasyon Miktarının Ölçülmesi	30
3.5.2 Kütle Yoğunluk değerinin Ölçülmesi	31
3.5.3 Eğme Mukavemet Değerinin Ölçülmesi	31
3.5.4 Elastiklik Modülü Değerinin Ölçülmesi	33
3.5.1 X-ışını Difraksiyon (XRD) Analizi	34
3.5.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	34
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
4.1 Pyroplastik Deformasyon Çalışması	35
5. İRDELEME	68
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	75

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$^{\circ}\text{C}$	Derece Santigrat
ρ	Yoğunluk
V	Hacim
S_{sb}	Sıvı-buhar arayüzey enerjisi
S_{kb}	Katı-buhar arayüzey enerjisi
S_{ks}	Katı-sıvı arayüzey enerjisi
S_D	Yoğunlaşma için itici güç
μm	Mikron metre
nm	Nano metre
kPa	Kilo paskal
MPa	Mega paskal
2θ	X-ışını difraksiyon açısı
β	Beta
γ	Gama
α	Alfa
A	Yüzey Alanı
g	Gram
A_{eff}	Hamaker Sabiti

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Sinterleme mekanizmalarının şema halinde gösterimi	13
1.2 Sinterleme aşamalarının şematik gösterimi	15
2.1 Çeşitli seramik ürünler için destekleme teknikleri	22
2.2 Özel şekilli seramik ürünler için destekleme teknikleri	23
2.3 Seramiğin tipik mikro yapısı.	23
3.1 Pyroplastik deformasyon ve mukavemet ölçümünde kullanılacak dikdörtgen kesitli çubuk numunelerin şekillendirilmesi için kullanılan Carver marka hidrolik pres.	29
3.2 Pyroplastik deformasyonun ölçülmesi için kullanılan refrakter tuğla	30
3.3 Pyroplastik deformasyon miktarının ölçülmesi	31
3.4 Üç nokta eğme test düzeneği	32
3.5 Elastik modül ölçüm diyagramı	33
4.1 Farklı Üreticilerin Ürettiği Porselenlerde pişirme sıcaklığına bağlı gelişen deformasyon	36
4.2 Yıldız Porselen işletmesinde kullanılan kuvarsın, kaba ve ince olarak tasnif edilmesiyle elde edilen deformasyon miktarlarının sıcaklığa bağlı değişimi.	38
4.3 1375 ⁰ C sıcaklık ve 15 saat süre ile pişirilen SP-CQ, SP-MQ ve SP-FQ numunelerinin (A) 500X ve (B) 1000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	39
4.4 (A) 2000X büyütmede (a1)SP-FQ, (b1)SP-MQ, (c1)SP-CQ (B) 4000X büyütmede (a2)SP-FQ, (b2)SP-MQ, (c2)SP-CQ numunelerinin SEM görüntüleri	40
4.5 Farklı sıcaklıklarda 15 saat süre ile pişirilen SP-CQ, SP-MQ ve SP-FQ numunelerinin yoğunluk değerleri. Kuvars tane boyutu ve pişirme sıcaklığı düştükçe yoğunluk artmaktadır.	41
4.6 1375 ⁰ C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen SP-CQ numunesinin XRD indis deseni ve sonuçları.	42
4.7 1375 ⁰ C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen SP-MQ numunesinin XRD indis deseni ve sonuçları.	42

4.8	1375 °C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen SP-FQ numunesinin XRD indis deseni ve sonuçları.	43
4.9	Farklı üretici kaynaklı ve tane boyutlu kuvars kullanımıyla üründe meydana gelen deformasyon miktarlarının sıcaklığa bağlı değişimi	44
4.10	Kuvars tane boyutunun ve hamaddelerin öğütme sürelerinin kontrol edilmesinin pyroplastik deformasyon miktarı üzerine etkisi.	45
4.11	Farklı sıcaklıklarda pişirilen SP-45/63MQ numunesinin yoğunluk kazanım grafiği.	46
4.12	Farklı sıcaklıklarda ve 15 saat süre ile pişirilen SP-45/63MQ numunesinin mukavemet ve Elastiklik modülü değerleri.	47
4.13	1345°C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen numunelerin yoğunluk değerleri.	47
4.14	1345°C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen numunelerin Mukavemet ve Elastiklik Modülü değerleri.	48
4.15	1345 °C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen SP-45/63MQ numunesinin XRD indis deseni ve sonucu.	49
4.16	1345 °C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen SP-63MQ numunesinin XRD indis deseni ve sonucu.	49
4.17	1345 °C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen SP-100MQ numunesinin XRD indis deseni ve sonucu.	50
4.18	1345 °C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen SP-75MQ numunesinin XRD indis deseni ve sonucu.	50
4.19	SP-75mq, SP-100mq, SP-63mq, SP-45/63mq numunelerinin 500X büyütmedeki SEM görüntüleri.	51
4.20	SP-75mq, SP-100mq, SP-63mq, SP-45/63mq numunelerinin 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri.	51
4.21	(a)SP-75mq, (b)SP-100mq, (c)SP-63mq, (d)SP-45/63mq numunelerinin 2000X büyütmedeki SEM görüntüleri.	52
4.22	(a)SP-75mq, (b)SP-100mq, (c)SP-63mq, (d)SP-45/63mq numunelerinin 4000X büyütmedeki SEM görüntüleri.	52
4.23	1375 °C sıcaklıkta ve 15 saat süreyle pişirilen SP-75MQ, SP-100MQ, SP-63MQ ve SP-45/63MQ numunesinin asit ile dağlanmamış bölgelerinden 250X büyütmedeki SEM görüntüsü.	53

4.24	Farklı kompozisyona sahip numunelerin farklı sıcaklıklar altında gösterdikleri eğilme davranışları.	55
4.25	Farklı sıcaklık ve sürelerde pişirilen SP-SR5 numunesinin deformasyon değerleri	56
4.26	Farklı pişirme sıcaklığı ve pişirme sürelerindeki yoğunluk miktarı.	56
4.27	Pişirme sıcaklığı ve zamanın eğilme mukavemeti üzerine etkisi	57
4.28	Elastiklik modülünün pişirme sıcaklığı ve zamanına bağlı değişimi.	58
4.29	1375 ⁰ C sıcaklıkta pişen SP-SR1 numunesinin XRD indis deseni, çözümü.	58
4.30	1375 ⁰ C sıcaklıkta pişen SP-SR2 numunesinin XRD indis deseni, çözümü.	59
4.31	1375 ⁰ C sıcaklıkta pişen SP-SR3 numunesinin XRD indis deseni, çözümü	59
4.32	1375 ⁰ C sıcaklıkta pişen SP-SR4 numunesinin XRD indis deseni, çözümü.	60
4.33	1375 ⁰ C sıcaklıkta pişen SP-SR5 numunesinin XRD indis deseni, çözümü.	60
4.34	(a)SP-SR3, (b)SP-SR2, (c)SP-SR1, (d)SP-SR4, (e)SP-SR5 numunelerinin 500X büyütmedeki SEM görüntüleri.	61
4.35	(a)SP-SR3, (b)SP-SR2, (c)SP-SR1, (d)SP-SR4, (e)SP-SR5 numunelerinin 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri.	62
4.36	(a)SP-SR3, (b)SP-SR2, (c)SP-SR1, (d)SP-SR4, (e)SP-SR5 numunelerinin 2000X büyütmedeki SEM görüntüleri.	63
4.37	(a)SP-SR3, (b)SP-SR2, (c)SP-SR1, (d)SP-SR4, (e)SP-SR5 numunelerinin 4000X büyütmedeki SEM görüntüleri	64
4.38	1375 ⁰ C ve 15 saat süreyle pişirilen SP-SR5 numunesinin 8000X büyütmedeki SEM görüntüsü.	65
4.39	1375 ⁰ C ve 15 saat süreyle pişirilen SP-SR5 numunesinin 64000X büyütmedeki SEM görüntüsü.	66
4.40	1375 ⁰ C sıcaklığında ve 15 saat süre ile pişirilen SP-SR bünnyelerinden hazırlanan numunelerin asit ile dağlanmamış bölgelerinden alınan SEM görüntüleri.	67

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Sinterleme tipi, mekanizması ve yürütme enerjisini gösteren tablo	16
3.1 Kil, feldspat ve kuvarsın spesifikasyonları	25
3.2 Kaolenlerin spesifikasyonları	25
3.3 Kompozisyon etkisinin araştırılmasında hazırlanan bünyelerin kompozisyonları.	27
4.1 Pres-Torna metodu ile şekillendirilen ürünlerin 2. kalite ürün olarak nitelendirilmelerine neden olan ürünlerdeki hata kaynakları ve oranları.	35
4.2 Farklı Üreticilerin Ürettiği Porselenlerde pişirme sıcaklığına bağlı gelişen deformasyon miktarları.	36
4.3 Yıldız Porselen işletmesinde kullanılan kuvarsın, kaba ve ince olarak tasnif edilmesiyle elde edilen deformasyon miktarları.	38
4.4 Farklı tane boyutlu kuvars kullanımıyla üründe meydana gelen deformasyon miktarları.	44
4.5 Kompozisyon etkisi için kullanılan bünyelerin eğilme miktarları	54
4.6 Farklı sıcaklık ve sürelerde pişirilen SP-SR5 numunesinin deformasyon değerleri	56

1. GİRİŞ

1.1 Genel Bilgiler

Seramikler kullanımlarında ve/veya üretimlerinde yüksek sıcaklığa maruz bırakılan metal olmayan inorganik katılar olarak tanımlanırlar. Seramiklerin çoğu oksitlerden, karbitlerden ve nitritlerden oluşur. Seramik ürününü oluşturan hammaddeler birbirlerinden plastik ve plastik olmayan hammaddeler olarak ayrılırlar. Plastik olmayan hammaddeler uygulanacak öğütme işlemleri ile kullanılır duruma getirilir. % 20'den fazla kil içeriğine sahip ürünler için geleneksel seramik terimi kullanılır. Geleneksel seramiklerin genel sınıflandırılması aşağıdaki gibidir.

Çanak, Çömlek: yapısal, teknik yada refrakter amaçlı kullanılmayan ve kil içeren seramikler için kullanılan genel bir terimdir.

Beyaz seramikler (tabak, çanak): pişirme işleminden sonra rengi hafif gri, fildişi yada beyaz olan seramik ürünleri kapsar. Beyaz seramikler, çini, porselen ve teknik seramik olarak da adlandırılabilir.

Toprak ürünler: sırlı yada sırsız, gözenekli, kil bazlı seramik ürünlerdir. Toprak ürün uygulamaları sanat ürünlerini, mutfak ürünlerini, fırın ürünlerini, sofr ürünlerini ve yer/duvar karolarını kapsar.

Taş ürünler: vitrifiye yada yarı vitrifiye seramik ürünlerdir. Taş ürün uygulamaları sanat ürünlerini, kimyasal amaçlı ürünleri, pişirme kaplarını, kanalizasyon borularını, mutfak ürünlerini, sofr ürünlerini ve yer/duvar karolarını içerir.

Çini ürünler: teknik olmayan amaçlar için kullanılan, pişirimden sonra düşük yada sıfır su emme değerlerine sahip vitrifiye seramikleri kapsar.

Porselen: öncelikli olarak teknik amaçlar için kullanılan sırlı yada sırsız vitrifiye seramikleri kapsar. Sanat ürünleri, değirmen bilyaları, kimyasal amaçlı uygulamalar, yalıtkanlar ve sofr ürünleri porselenlere örnek olarak verilebilir.

Sağlık ürünleri: klozet, lavabo, küvet gibi vitrifiye ürünleri kapsar. Genellikle bünyesinde topak kili, çini kili veya ateş kili, kuvars kumu ve feldspat içerir. Gözenek içeriği minimum düzeyde olmalıdır.

Teknik seramik: kimyasal, yapısal, elektriksel ya da termal amaçlı kullanılan vitrifiye seramikleri kapsar.

Özel bir amaç için dizayn edilmiş ve sentetik ya da doğal malzemelerden yapılmış seramik ürünlere **ileri seramikler** denir. İleri seramikler, elektriksel, manyetik, optik, kimyasal, termal, mekanik, biyolojik ve nükleer uygulama alanlarına göre sınıflandırılabilirler.

1.2. Porselen

Porselen sözcüğü, porselene benzeyen bir cins midyenin İtalyanca adı olan “porcella” kelimesinden türetilmiştir [Carty ve Senapati, 1998]. Yüksek mukavemet ve üstün estetik güzelliğe sahiptir. İlk olarak Çin’de üretildiği için Çin yada Çin ürünü olarak adlandırılır. Porselen, beyazlığı, nazik görünümü ve ışığı geçirmesi ile karakterize edilir. Porselen seramik alanının temelini teşkil eder ve en karmaşık seramik malzemelerden biridir. Kil, kuvars ve feldspattan oluşan porselenler yapılarında cam ve kristal ihtiva ederler.

Porselenler, üretim işlemlerinin hemen tüm yönlerinde en karmaşık olanıdır. Bu üretim işlemleri hammaddelerden, şekillendirmeden kinetik sınırlara, mikro yapı karmaşıklığına ve faz gelişimine kadar uzanır. Porselenin karmaşık yapısı, üzerinde yapılan araştırmalara sürekli yenilerinin eklenmesine olanak sağlar.

1.2.1.Tarihsel Bakış

Kildeki yüksek doğal plastiklik seviyesi, kil bazlı sistemler ve şekillendirmedeki kolaylıklar 14. YY'dan önce seramik ustalığındaki gelişmeleri hızlandırdı. Beyaz seramik ürünler modern otomatik şekillendirme teknikleri geliştirilmeden önce tamamen el ile şekillendiriliyordu. 1925 yılında ilk el aletleri üretimde kullanıldı. Otomasyonlu aletlerin gelişimi 1940'lara kadar sofranın endüstrisinde yaygın değildi. [Carty ve Senapati, 1998]

Pişirim açısından bakıldığında ticari porselen üretimi, yakıt olarak kömür kullanılan periyodik arı kovanı tipi fırınlarda yapıldı. Endüstriyel gelişmelerle birlikte pişirme olanakları da ilerledi. Çevrimsel tünel fırınlar dizayn edildi. En sonunda üretim hacimlerinde önemli artışlara izin veren doğrusal tünel fırınlar geliştirildi. En ileri pişirme tekniği 1 saat kadar kısa bir pişirme programı olan yüksek kalite porselen sofranın eşyası yada vitrifiye karodan büyük miktarlarda üretim yapabilen sürekli roller fırınlardır. [Cubbon, 1994]

1.3 Çalışmanın Amacı

Seramik üretimi karmaşık ve yüksek maliyetleri olan bir işlemdir. Seramik üretim işlemleri arasında maliyetleri en yüksek olan aşama pişirme aşamasıdır. Pişirme işlemindeki yüksek enerji sarfıyatı ve ürün üretim kayıpları bu yüksek maliyetin bir açıklamasıdır. Pişirme aşamasında meydana gelen ürün üretim kayıplarının önemli bir kısmı pyroplastik deformasyondan kaynaklanmaktadır. Porselenin, pişirim esnasında bünyesinde oluşan camı fazın yüksek sıcaklık altında meydana gelen akışkanlıktan dolayı kendi ağırlığı altında şekil değiştirmesine pyroplastik deformasyon denir.

Günümüzde pişirme maliyetlerini ve ürün üretim kayıplarını azaltıcı yönde bir çok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışma T.B.M.M Milli Saraylar Daire Başkanlığına bağlı Yıldız Çini ve Porselen Fabrikasında üretilen sert porselen ürünlerin pişirme aşamasında maruz kaldığı ve yüksek oranda hurda ürün çıkmasına neden olan pyroplastik deformasyonun nedeninin anlaşılması ve önlenmesini içermektedir.

1.4 Literatür Taraması

Airey ve Birtles [1996], beyaz seramik bünyelerin pyroplastik deformasyon mekanizmasını anlamak ve pyroplastik deformasyonu az olan beyaz seramik bünyeler geliştirmek için bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında yüksek sıcaklık deformasyon miktarını ölçmek için Instron Universal Test makinesi kullandılar. Bu test makinesi yüksek sıcaklık gerilim-gerinim parçası ve bir fırın içermektedir. Bu makine ile yükü sabit tutarken zamana ve sıcaklığa karşı sapmayı ve sıcaklığı sabit tutarken yüke karşı sapmayı ölçmek mümkündür. Vitrifiye çini ve kemik porseleni üzerinde yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre çizilen grafikler yardımıyla deformasyon davranışının genel bir görüntüsü oluşturulmuştur. Yapılan çalışmanın sonunda pişirme aşamasında meydana gelen pyroplastik deformasyon üç aşamaya ayrılmıştır. Aşamalar arasındaki sınır, bünyenin kompozisyonuna ve pişirim öncesi maruz kaldığı işlemlere bağlıdır. Birinci aşamada, birbirlerine sıkı bir şekilde kenetlenen partiküller deformasyonu önlemişlerdir. Fakat 900-1000°C arasında meydana gelen metakaolin dönüşümü deformasyona neden olur. İkinci aşamada, büzülmeden kaynaklanan deformasyon meydana gelmektedir. Üçüncü aşamada, büzülme sonunda birbirlerine sıkı bir şekilde kenetlenen partiküller pyroplastik deformasyon hızını sabitletler.

Porte, Brydson, Rand ve Riley [2004] tarafından yapılan çalışmanın amacı, bünye kompozisyonu, sürünme oranı ve mikroyapı arasındaki ilişkilerin ayrıntılı analizlerini kullanarak vitrifiye çininin sürünme oranını kontrol eden faktörleri daha anlaşılır kılmaktır. Çalışmalarında; ölçümler, büyük yemek tabağı formundaki bir diskte meydana gelen 1,5-4 MPa arasındaki yerel gerilimleri oluşturan yükler vasıtasıyla 1000-1100°C arasındaki sıcaklıklarda dört vitrifiye çini bünyesi kullanılarak yapıldı. Vitrifiye çini, içeriğindeki yüksek cam oranlarından dolayı cam-partikül kompoziti olarak düşünülmüştür. Cam geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda malzemenin viskoz akış gösteren partikül süspansiyonuna dönüştüğü düşünülmüştür. Dört nokta eğme kuvvetleri ile yapılan sürünme ölçümüyle vitrifiye çininin 1,5 MPa akma gerilime sahip viskoz akışlı partikül süspansiyonu olarak modellenmiştir. Kaolinit kalıntıları çok yüksek konsantrasyonda (% 45) nano boyutlu mullit içermektedir. Bunlar, kalıntı kuvars ve ikincil mullit taneleri ile sistem

viskozitesini kontrol eden partikül fazına katkı sağlar. Sürünmenin sıcaklık hassasiyeti sıvı viskozitesinden kaynaklanmaktadır.

Villegas-Palacio ve Dinger [1996] kuvars ve feldspat gibi plastik olmayan hammaddelerin tane boyut dağılımlarının, porselenlerin pişme özellikleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. 1150-1300°C arasındaki olgunlaşma sıcaklığından sonra iki grup bünyenin pyroplastik deformasyon grafiği çizilmiştir. Pyroplastik indeks pişirme sıcaklığının artırıldığı her durumda yükselmiştir. En yüksek pyroplastik deformasyon en kaba partikül boyut dağılımına sahip bünyelerde gözlemlenmiştir. Bu çalışma pyroplastik deformasyonun hammaddelerin tane boyutunun azalması ile düştüğünü, ve düşük sıcaklıklarda vitrifikasyona ulaşıldığını göstermektedir. Bünyesinde % 15 kuvars içeren bir bünyede bile partikül boyut dağılımındaki değişiklikler bünyenin pişirilmesi sırasında deformasyonda önemli değişikliklere yol açmaktadır.

Torrecillas ve arkadaşları [1997], mullit içerikli bir bünyenin pyroplastik deformasyon davranışını incelemişlerdir. Sürünmenin meydana geldiği numunelerin mikro yapılarını taramalı elektron mikroskobu ile analiz etmişlerdir. Cam fazı içerisinde genişlik ve uzunlukları eşit değerlerde olan taneler viskoz akışa olanak sağlarken, çubuksu yapıdaki taneler birbirlerine tutunarak sürünmeyi önlemektedir. Mullit kristallerinin mekaniksel davranışı, 1200°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda tane sınırlarındaki cam fazının viskozitesine bağlı olduğu gözlemlenmektedir.

Butchel ve Carty [2004] porselen bünyelerin pyroplastik deformasyonunu ölçmek amacıyla pişirim aşamasında bünye üzerindeki gerilimin hesaplanmasına dayanan bir test metodu geliştirmişlerdir. Gerilim numunenin boyutu, geometrisi, pişme yoğunluğu ve uzunluk oranı dikkate alınarak belirlenmiştir. Pyroplastik indeks deformasyon eğiliminin karakterize edilebilirliğini gösteren gerilim ve deformasyon üzerine temellenmiş ve 50 kPa gerilme değerindeki deformasyon olarak belirlenmiştir. Pişirme sıcaklığına karşı viskoz akıştan kaynaklanan iki deformasyon olayı mevcuttur. Deformasyonun önemli bir kısmı olgunlaşma sıcaklığının altında pişirmenin kararsız hal bölgesinde meydana gelmektedir. Bunun mikroyapı gelişimi ile ortaya çıkan heterojenliklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kararlı hal sürünmesi olarak düşünülen ikinci deformasyon olayı olgunlaşma sıcaklığında

gerçekleşmektedir. Kuvars çözünmesi olgunlaşma zamanının 1. ve 2. saatleri arasında sona ermektedir. Mullit miktarı sabit kalmaktadır. Mikroyapının bu yüzden kararlı hal olduğu düşünülmektedir.

Miura, Shimadzu, Shin ve Ishida [1999] feldispatik porselen bünyelerin yumuşama deformasyon davranışını yaş yoğunluğun, ham kuvarsın tane boyutunun, alumina ilavesinin ve uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Deformasyon miktarının 1100-1200°C sıcaklıklarda artan yoğunluk ve oluşan sıvı fazdan etkilendiği gözlemlenmiş ve bu olayın büyük tane boyutlu ham kuvars kullanarak yada büyük tane boyutlu alumina ilavesi ile azaltılabileceği anlaşılmıştır. Bu taneler yapıda iskelet görevi görmekte ve sıvı akışı önlemektedirler. 1200°C’lardaki maksimum pişirme sıcaklıklarında bekleme süresince $Al(OH)_3$ ilavesi deformasyon oranını azaltmaktadır. Kuvars boyutunun deformasyon üzerinde etkisi gözlemlenmemiştir. $Al(OH)_3$ cam fazı içine çözünmekte ve viskozitesini arttırmaktadır. Büyük eğilme gerilimleri bekleme periyodunda deformasyon oranını arttırmaktadır.

Restrepo, Dinger ve Funk [1993] porselen bünyelerinin ve hammadde özelliklerinin pişirme reaksiyonları ve pyroplastik deformasyon ile ilişkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında, kompozisyon, partikül boyut dağılımı, kaolinitik minerallerin kristallikleri, özellikleri etkileyici faktörler olarak kullanılmıştır. Bu faktörlerdeki değişikliklerin son ürünün faz yapısı ve pyroplastik deformasyon üzerinde önemli etkilerinin olduğu belirlenmiştir. Porselenin pişirilmesi süresince oluşan ikincil mullit fazının bünyenin pyroplastik deformasyonunu azalttığı sonucuna varılmıştır.

Rambaldi, Carty, Tucci ve Esposito [2006] tarafından yapılan çalışmada atık camların porselen karo bünyelerinde kısmi eritici olarak kullanılması ve pyroplastik deformasyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Eritici olarak ilave edilen atık camın karışım içindeki dağılımı homojenleştikçe pyroplastik deformasyonun da azaldığı tespit edilmiştir.

Sezen [2005], düşük kil içerikli beyaz seramiğin pyroplastik deformasyon davranışını incelediği tez çalışmasında mikro yapısal parametrelerin pyroplastiklik

üzerine etkilerini gözlemlemiştir. Çalışmasında üç farklı kompozisyon kullanmış ve bu kompozisyonları farklı sürelerde öğütme ve karıştırma işlemlerine tabi tutmuştur. Ayrıca hazırladığı numuneleri ilki destekli ikincisi sadece uçlarında destekli şekilde olmak üzere çift pişirime tabii tutmuştur. Çalışmanın sonucunda, pyroplastik deformasyonun önlenmesi ve fırın içerisindeki destek kullanımının ortadan kaldırılması için mikro yapıda mullit kristallerinin gelişmesinin gerekli olduğu ve bu kristallerin mikro yapıda sürekli, geniş boyutlu ve birbirleriyle kenetlenmiş halde olması gerektiği anlaşılmıştır.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Porselen Hammaddeleri

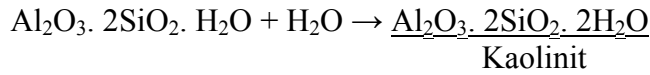
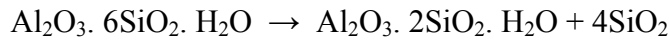
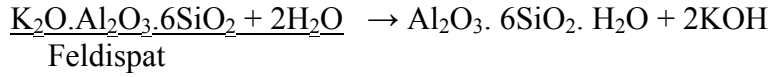
Porselenler, kil kuvars ve feldispattan oluştukları için üç eksenli beyaz seramik olarak tanımlanırlar. Bunlardan kuvars ve feldispat özsüz hammaddeler olarak sınıflandırılırken, killer, özlü hammaddeler olarak sınıflandırılır. Özsüz seramik hammaddeler su ile kolayca şekillendirilemezler. Şekillendirilseler bile her hangi bir dış etken ile kolayca bozulabilirler. Özlü seramik hammaddeler, su ile yoğrulabilen, dağılmadan kolaylıkla şekillendirilebilen, kuruduklarında aldıkları şekli koruyabilen hammaddelerdir [Arcasoy 1983].

Porselenler yumuşak ve sert olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Yumuşak porselenin kompozisyonu %25 kil, % 25 kuvars, %50 feldspattan (genellikle sodyum feldspat) oluşur. Sert porselenin kompozisyonu %25 silika, % 25 feldspat (genellikle potasyum feldspat) ve % 50 kil'den oluşur [Kotelnikova, et al. 1980]. Bu kompozisyonlar uygun üretim işlemi uygulandıktan sonra yüksek mukavemet, yüksek kimyasal direnç ve düşük gözeneklilik sağlarlar.

Kil, doğal olarak oluşmuş, başlıca ince taneli minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su katılınca genellikle plastikleşen ve kuruma veya pişme ile sertleşebilen malzemedir [Guggenheim, 1995]. Doğada nadir şekilde saf halde bulunurlar. İçerdikleri maddelere göre kaolin ve montmorillonit olarak iki önemli gruba ayrılır. Kaolinlerin formülü $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 'tür, ve %46,53 SiO_2 , % 39,5 Al_2O_3 ve % 13,96 H_2O içeren bir kompozisyona sahiptir. Montmorillonitler $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ formülünden türetilmişlerdir. Kaolin gurubu kaolinit, nakrit, dikrit ve halloysit gibi mineralleri içerir. Bunlar içerisinde en önemlisi porselen hammaddesi ve topak kil halinde mevcut olduğu için kaolinittir. Bütün kaolin mineralleri 2 tabakaya sahiptir. Bir tabakasında kompozisyonu $Si_2O_5^{-2}$ olan Si-O bağlı atomlara sahipken, diğer tabakasında kompozisyonu $Al_2(OH)_6$ olan Al-O bağlı atomlara sahiptir.[Haber ve Smith, 1991]

Kaolin mineralinin oluştuğu kayaç alumina silikatlardan oluşmaktadır. Bu alumina silikatlar aşınma sırasında hidrolize olur. Hidrolize olayı alkali ve toprak alkali iyonlarının çözünererek tuz oluşturmaları olayıdır. Hidrolize olayından sonra geri kalan madde alüminyum silikat ve silisyum dioksittir [Arcasoy, 1983]

Kaolinitin oluşum aşamaları;



Kuvars yeryüzünün % 25'ini oluşturur. Kimyasal formülü SiO_2 , mol ağırlığı 60 gr/mol, sertlik derecesi Mohs'a göre 7'dir. Silisyum dioksitin oda sıcaklığı formu β (beta) kuvarstır. Beta kuvars 573°C'ta α (alfa) kuvarsa dönüşür. Geri dönüşlü bir reaksiyon olan bu aşamada kuvars hacimce büyür. Yavaş bir ısıtma ile alfa kuvars 870°C'ta alfa tridimit ve 1470°C'ta alfa kristobalite dönüşür. Bu dönüşümler 1713°C'ta erime ile son bulur. Silisyum dioksitin yüksek sıcaklık formlarından olan tridimit ve kristobalit soğuma sırasında birden düşük sıcaklık formlarına dönüşürler. 163°C'ta alfa tridimit beta tridimit formuna, 117°C'ta beta tridimit γ (gama) tridimit formuna dönüşür. 230°C'ta alfa kristobalit beta kristobalite dönüşür. Yavaş ısıtma ve soğutma, içerdіđi yabancı maddeler ve silisyum dioksitin türleri kuvars dönüşümünü etkilemektedir. [Arcasoy, 1983]

Feldspatlar seramik üretiminde sistemdeki sıvının oluşum sıcaklığını düşürücü rol oynarlar. İçeriklerinde belli sayıda alkali bulunduran alumina silikatlar olarak tanımlanırlar. Feldspatlarda Na, K, Ca, Li, Ba, Cs gibi oksitler farklı oranlarda bulunurlar. Porselen üretiminde en yaygın kullanılan feldspat türü geniş erime aralığından dolayı potasyum feldspattır (ortoklas).

2.2 Porselen Üretimi

Porselen, kuvars, kaolen ve feldspat gibi özenle seçilmiş hammaddelerin yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemiyle elde edilen sert seramik maddedir. Porselen hammaddeleri su ile karıştırıldığında istenen şeklin verilebileceği plastik bir hamur şeklindedir. Bu hamur 1200-1400°C'ler arasında pişirildiğinde verilen şekil kalıcı hale gelir. Porselenin mukavemeti ve ışığı geçirme özelliği mullit minerali ve camın kaolen bünyesi içinde yüksek sıcaklıklarda oluşmasıyla ortaya çıkar. Porselen, mutfak ürünleri, banyo ürünleri, dekoratif ürünler ve sanatsal ürünler gibi bir çok uygulama alanına sahiptir. Elektrik akımının geçirilmesine gösterdiği yüksek direnç porseleni ideal bir yalıtım malzemesi yapmaktadır. Porselen üretimi genel olarak hammadde hazırlama, karıştırma, şekillendirme, kurutma, bisküvi pişirimi, sırlama, sır pişirimi aşamalarından oluşur.

2.2.1 Çamur Hazırlama ve Şekillendirme

Günümüzde plastik çamur, sulu çamur ve kuru çamur olmak üzere üç genel hammadde hazırlama ve şekillendirme yöntemi mevcuttur.

1) Plastik çamur hazırlama işleminde öğütülmüş plastik olmayan hammaddeler ile plastik hammaddelere su ilave edildikten sonra değirmenlerde öğütme ve karıştırma işlemi yapılır. Karıştırma işlemi tamamlanan çamur bir havuzda toplanır ve su içeriğini azaltması için filtre preslere gönderilir. Filtre preslerde susuzlaştırılan kek halindeki çamur vakum preslere gönderilerek torna ile şekillendirmeye uygun hale getirilir.

2) Sulu çamur hazırlama yönteminde değirmende su ile birlikte karıştırılan hammaddeler bir havuzda birikir ve alçı kalıplara döküm yöntemi ile şekillendirme yapılır.

3) İlk iki aşamada da belirtilen sulu çamur hazırlama işleminden sonra bir kurutucu içerisine püskürtülen çamur, nem içeriğinde bir azalma meydana gelir ve

helezonik bir düşme hareketi sayesinde milimetre boyutlarında granül şeklini alır. Elde edilen granüller izostatik şekillendirme makinesi ile kuru olarak şekillendirilir.

Porselen çamurunun reolojik davranışı plastik ve yaş şekillendirme işlemlerini önemli ölçüde etkiler. Süspansiyonun reolojisi akışkanlığı kontrol eder ve şekil oluşumunu kolaylaştırır. Ayrıca yaş bünyenin mukavemetini, kurutma ve pişirmede gerçekleşen büzülmeyi ve pişmiş bünyedeki hata dağılımını etkiler.

2.2.1.1 Killerin koloidal Davranışları

Sıvı içerisindeki partiküllerin Hamaker sabiti (A_{eff}) partiküller arasındaki van der Waals etkileşim kuvvetlerinin büyüklüğünü etkiler. Kaolinitin A_{eff} 'si aluminadan küçük silikadan büyüktür. Bu yüzden kaolinit partiküllerinin su içerisinde dağıtılması aluminadan daha kolaydır. Süspansiyon dengesi için düşük zeta potansiyeli değerleri gereklidir. Kaolinit partikülleri geniş pH aralıklarında negatif zeta potansiyeli değerlerine sahiptir.

Killerin su içerisinde dağılım işlemlerini anlamak için Johnson ve Norton kaolinit süspansiyonunda çeşitli tuzlar kullandılar. Yaptıkları çalışmanın sonucunda

- a) kaolinit partikülleri üzerindeki yükün topaklanma derecesini kontrol ettiğini,
- b) sistemin dengesinin incelticinin anyonu ile kontrol edilebildiğini ortaya çıkardılar.

2.2.2 Pişirme İşlemi

Pişirme işleminden önce porselenler genellikle düşük sıcaklıklarda ısıtma işlemine tabii tutulurlar. Bu pişirme öncesi ısıtma işleminin amacı organik kalıntıları, diğer safsızlıkları ve kristal suyu bünyeden uzaklaştırmaktır. Pişirim öncesi ısı uygulaması genellikle pişirme işleminden ayrı bir safhada gerçekleştirilir. Bu pişirim öncesi ısı uygulamasına bisküvi pişirimi de denir.

Şekillendirilen ve kurutulan bir ürünün bir program dahilinde ısıtılması ve bir program dahilinde soğutulması işlemidir. Pişirme işlemi sinterleme yada yoğunlaştırma işlemi olarak tanımlanır. Pişirme işleminin aşamaları şunlardır; Ön ısıtma, sürekli ısıtma, pişme ısınması ve soğumadır. İnce partiküllü seramikler daha

abuk pişerler ve düşük pişirme sıcaklıklarına gereksinim duyarlar. Pişmemiş yoğun seramikler çabuk pişerler ve pişirmeden sonra düşük b   lmeye maruz kalırlar. Düzensiz şekilli seramiklerde çabuk pişerler. Ayrıca yüzey enerjisi, difüzyon katsayısı, akışkanın viskozitesi ve bağ mukavemeti pişirmeyi etkileyen diğer malzeme özellikleridir. Pişirim aşamasında porselenin yapısında bazı kalıcı ve geçici değişiklikler meydana gelir. Kalıcı değişiklikler kristal değişikliğini, cam fazı oluşumunu ve yer değiştirme reaksiyonlarını içerir.

2.3 Sinterleme Teorisi

Bir tozun veya poroz bir kütlenin ısııl işlem uygulanarak, genelde meydana gelen bir b   lmenin haricinde, form değişikliği olmaksızın pekiştirilmesine ve sıkıştırılmasına sinterleme denir.

Sinterleme gerçekleşmeden önce aşağıdaki kriterlere gereksinim duyulur:

- 1- Maddelerin taşınması için gerekli mekanizma mevcut olmalıdır.
- 2- Maddelerin taşınmasını destekleyecek ve aktive edecek bir enerji kaynağı mevcut olmalıdır.

Taşınma için birincil mekanizma difüzyon ve viskoz akıştır. Taşınma işlemini destekleyecek ve aktive edecek enerji kaynağı ise ısıdır.

Seramik malzemeler yüzyıllardır kullanılmasına rağmen, sinterlemenin kontrolü ve bilimsel y  n   son 60-70 yıl içerisinde geliştirildi. İlk deneysel çalışmalar 1935 yılında M  ller tarafından yapılmıştır. M  ller bir çok sıcaklıkta değişen zamanlarda NaCl tozlarını sinterledi ve kırılma mukavemetini ölçerek sinterleme derecesini hesapladı.

Günümüzde sinterleme, yoğunluk ve b   lme verilerinin zamanın bir fonksiyonu olarak grafik haline getirilmesiyle yada taramalı elektron mikroskobu, geçirimli elektron mikroskobu ve latis görüntülenmesi yoluyla analiz edilmektedir.

Aşağıda sinterleme teknikleri şema halinde gösterilmektedir.



Şekil 1.1 Sinterleme mekanizmalarının şema halinde gösterimi

2.3.1. Sinterlemenin Termodinamiği

Sinterleme işleminin yürütücü kuvveti, kompakt tozların katı-buhar ara yüzeyinden (yüzey enerjisi, S_{kb}) katı-katı ara yüzeye (yüzey enerjisi, S_{kk}) geçişi ile sağlanan serbest yüzey enerjisindeki değişimdir. Bu yüzden termodinamik olarak sinterleme, yüzey alanındaki azalmadan dolayı bir yüzey enerjisi azalmasının meydana geldiği geri dönüşsüz bir prosestir.

Seramik tozlarının yüzey alanı genelde $1-10 \text{ m}^2/\text{g}$, enerjisi ise $1-2 \text{ J/m}^2$ dir. $1-20 \text{ J/g}$ lık yüzey enerjisi ($[1-10 \text{ m}^2/\text{g}] * [1-2 \text{ J/m}^2] = 1-20 \text{ J/g}$) kimyasal reaksiyonlarla ($>1 \text{ kJ/g}$) kıyaslandığında oldukça düşüktür, fakat sinterleme prosesini yürütmek için yeterlidir. Bazı mekanizmalar yoğunlaşmaya katkı sağlamadan sinterleme yürütme kuvvetinin boşa harcanmasına yol açar. Bunlar aynı kuvvetlerle ortaya çıkan tane büyümesi mekanizmalarıdır.

Sistemin enerjisindeki değişim yeni tane sınırı alanlarının (dA_{kk}) oluşmasını ve buhar-katı ara yüzeyinin (dA_{kb}) ortadan kaybolmasını kapsar. Sinterleme için gerekli termodinamik koşul şöyledir:

$$dE = S_{kk}dA_{kk} + S_{kb}dA_{kb} < 0$$

Sinterleme $dE = 0$ olduğunda sona erecektir.

Sinterlemenin ilerlemesini katı-katı tane sınırının yüzey alanını ve katı-buhar yüzey alanını grafiğe dökerek bulunabilir. Sinterlemenin başında hiçbir tane sınırı mevcut olmadığı için bütün yüzey alanı serbest yüzey alanına eşittir. Sinterleme ilerledikçe A_{kb} azalacak A_{kk} artacaktır. Sinterlemenin öncelikli amacı porozitenin yok edilmesidir.

2.3.2. Sinterlemenin Aşamaları

Sinterleme işlemi, partiküllerin birbirleriyle bağlanmasından ve porozitenin kaybolmasından dolayı gerçekleşen fiziksel değişimlerdeki sıralamaya göre bölümlere ayrılmıştır. Bu basit bir yaklaşım olmasına rağmen mekanizmanın ve fiziksel değişimlerin gözlemlenmesine olanak sağlar. Her bölümde meydana gelen fiziksel değişimler ve aşamaları aşağıda belirtilmiştir.

1.aşama:Yeniden düzenlenme ve Boyun verme

2.aşama:Boyun büyümesi, Tane büyümesi ve Yüksek büzülme

3.aşama:Daha fazla tane büyümesi, Süreksiz por fazı ve Tane sınırı por eliminasyonu.

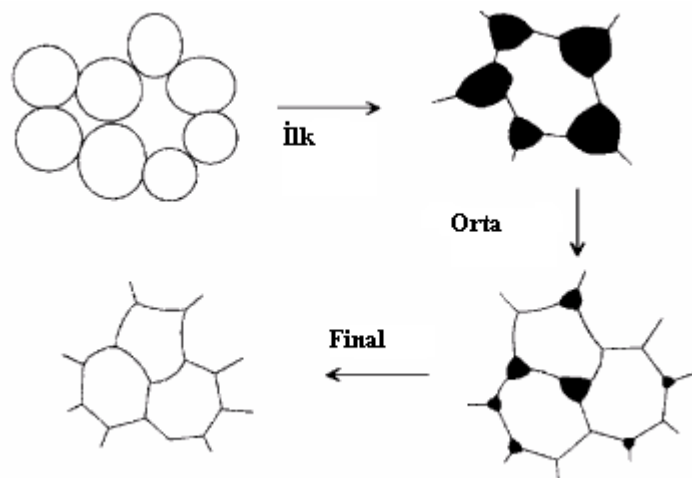
İlk bölüm partiküller arasındaki temas noktasında meydana gelen boyun oluşumunu ve yeniden düzenlenmeyi içerir. Yeniden düzenlenme temas noktasını arttırmak için komşu partiküllerin hareketlerini içerir. Bağlanma, madde taşınmasının olabileceği ve yüzey geriliminin en yüksek olduğu temas noktasında olur.

Sinterlemenin ikinci aşaması orta sinterleme olarak adlandırılır. Partiküller arasındaki boynun boyutu artar, porozite düşer ve partiküllerin merkezleri birbirlerine daha fazla yaklaşır. Bu, porozite düşüş miktarı ile eşit bir büzülmeyle sonuçlanır. Tane sınırları hareket eder ve böylece komşu tanenin büyüklüğü

azalırken diğeri artar. Bu, daha fazla boyun oluşumuna ve porozitenin uzaklaştırılmasına olanak sağlayacak gerekli geometrik değişimlere izin verir. Orta sinterleme, por kanalları birbirleri ile bağlantıya geçene kadar ve porlar izole edilene kadar devam eder. Sinterleme süresince büzülmenin çoğu ikinci aşama sinterlemede meydana gelir.

Sinterlemenin üçüncü aşaması final sinterlemesi olarak tanımlanır. Porozitenin uzaklaştırılmasını içerir. Porozite tane sınırları boyunca boşluk difüzyonu vasıtasıyla uzaklaştırılır. Bu yüzden porlar tane sınırlarına yakın kalmalıdır. Por uzaklaştırılması ve boşluk difüzyonu kontrolü tane büyümesi ve tane sınırı hareketi ile yapılır. Fakat tane büyümesi çok çabuk olursa tane sınırları porlardan daha hızlı hareket eder ve tane içinde porlar kalır. Tane büyümeye devam ettikçe por, tane sınırından uzaklaşır ve yok edilme şansı azalır. Bu yüzden tane büyümesi maksimum porozite eliminasyonu için kontrol edilmelidir. Tane büyümesi yüzey enerjisi ile yapılır. Doğal kuvvetler serbest yüzey enerjisini minimize etmek için yüzey alanını minimuma indirir. Bu su veya civa damlalarının neden küre halini aldıklarının açıklamasıdır. Aynı enerji ilişkisi sinterleme süresince katı malzemelerde de vardır. Eğimli tane sınırları öyle bir şekilde hareket ederler ki, geniş bir eğim çapı elde edilir. Bu yalnızca tane büyümesi ile olabilir. Küçük taneler daha küçük eğim çapına ve hareket enerjisine sahiptir.

Aşağıdaki şekil sinterleme aşamalarını göstermektedir.



Şekil 1.2 Sinterleme aşamalarının şematik gösterimi

2.3.3 Sinterleme Mekanizmaları

Sinterleme çeşitli mekanizmalarla gerçekleşir. Bu mekanizmalar Tablo 2.1’de listelenmiştir. Her mekanizma tek başına çalışabilir yada diğer mekanizmalarla kombinasyon içerisinde bulunabilir.

Tablo 2.1 Sinterleme tipi, mekanizması ve yürütme enerjisini gösteren tablo.

Sinterleme Tipi	Madde Taşınım Mekanizması	Yürütme Enerjisi
Sıvı Faz	Viskoz Akış, Difüzyon	Kapiler basınç, Yüzey Gerilimi
Katı Hal	Difüzyon	Serbest enerjide yada kimyasal potansiyeldeki farklılıklar
Buhar Faz	Buharlaşıma, Yoğunlaşma	Buhar basıncındaki farklılıklar
Reaktif Sıvı	Viskoz Akış, Çözelti Çökeltme	Kapiler Basınç Yüzey Gerilimi

2.3.3.1. Sıvı Faz Sinterleme

Sıvı faz sinterleme, viskoz bir sıvının varlığını işaret eder ve çoğu silikatlar için birincil yoğunlaşma mekanizmasıdır. Sıvı faz sinterlemeyi üç faktör kontrol eder.

- 1- partikül boyutu
- 2- viskozite
- 3- yüzey gerilimi

Viskozite ve yüzey gerilimi önemli ölçüde sıcaklık ve kompozisyonndan etkilenir. Sıvı faz sinterleme sıvının katı partikülleri sinterleme sıcaklığında ıslattığı zaman gerçekleşir. Partiküller arasındaki dar kanallarda bulunan sıvı kapiler basınç

oluşmasına neden olur. Bu basınç aşağıda açıklandığı gibi bir çok mekanizma ile yoğunlaşmaya yardımcı olur;

-en iyi paketlenmeye ulaşmak için partikülleri yeniden düzenler.

-partiküller arasındaki temas basıncını artırır. Bu temas basıncı çözelti/çökelme ile madde taşınım oranını, sürünme ve plastik deformasyonu, buhar taşınımını ve tane büyümesini artırır.

Silikat sıvılarda üretilen kapiler basıncın büyüklüğü 7 MPa'dan daha büyük olabilir. Küçük partiküller daha yüksek kapiler basınca neden olur. Küçük eğim çapından dolayı daha yüksek yüzey enerjisine sahiptir. Bu yüzden kaba tanelere oranla yoğunlaşma için daha fazla yürütme enerjisine sahiptir. Minimum porozite ve yüksek mukavemet gereken malzemeler 1 μm daha az bir ortalama partikül boyutuna sahip ve yüzey alanı 5 m^2/g 'dan daha büyük olan tozlardan yapılırlar.

Sıvı faz sinterlemenin hızı büyük oranda sıcaklıktan etkilenir. Bir çok kompozisyon için sıcaklıktaki küçük bir artış mevcut sıvı faz miktarında önemli artışlara neden olabilir. Bu olay bazen yoğunlaşma oranını artırır bazen de aşırı tane büyümesine neden olur. Seçilen sıcaklıkta mevcut sıvı faz miktarı faz denge diyagramları kullanarak tahmin edilebilir.

Sıvı faz sinterlemesi mikro yapıda değişimlere neden olur. Mikroyapı değişimine neden olan faktörler şunlardır; partikül boyutu, sinterleme sıcaklığındaki mevcut sıvı faz miktarı ve soğutma çevrimi.

Porselen kompozisyonları önemli geleneksel seramiklerdir ve sıvı faz sinterleme mekanizması ile yoğunlaşırlar. Porselen seramik uygulamaları; çiniyi, banyo ürünlerini, yalıtkanları ve elektronik alanda kullanılan malzemeleri içerir. Yaygın porselen bir bünye % 50 kaolin, % 25 potasyum feldispat, % 25 silis kumu içerir. Sıvı faz sinterlemeye ulaşmak için 1200°C'nin üzerinde sistemde yeterince sıvı faz mevcut olmalıdır.

2.3.3.2 Katı Hal Sinterleme

Yoğunlaşmanın tümünün bir sıvı ve partiküllerin yeniden düzenlenmesi olmadan tanenin şeklindeki değişimle gerçekleştiği sinterleme mekanizmasıdır. Buradaki şekil değişimi hacim difüzyonudur. Difüzyon, malzemenin hacminin içine doğru yada tane sınırları veya bir yüzey boyunca boşlukların yada atomların hareketini içerebilir.

Katı hal sinterlemenin yürütme kuvveti, komşu partiküller arasındaki temas noktaları ve partiküllerin serbest yüzeyleri arasındaki kimyasal potansiyeldeki yada serbest enerjideki farklılıktır.

2.3.4 Sinterlemenin Kontrolü

Sinterleme, kompozisyon, partikül boyut dağılımı, sıcaklık ve zaman ile kontrol edilir. Bu faktörlerin dışında atmosfer, zaman/sıcaklık çevrimi, fırın dizaynı ve ısıtma elemanı gibi faktörler de göz önüne alınmalıdır.

2.3.4.1 Atmosfer

Fırındaki atmosferin sinterleme üzerine önemli bir etkisi vardır. Si_3N_4 , SiC yada diğer oksit olmayan kompozisyonları havalı ortamda sinterlemek oksitleme ile sonuçlanır. Ters durum ise; oksit seramikleri ise karbonlu ortamlarda sinterlemeye çalışmak indirgenmeyle sonuçlanır. Örneğin ZrO_2 'i indirgeyici ortamda sinterlediğimizde oksijen kaybı olacak ve malzemenin rengi koyu gri yada siyah olacaktır. Bu durum birden fazla değerliğe sahip atomlar (Fe^{+3} , Fe^{+2}) için de geçerlidir. İstenilen özellikleri sağlamak için gerekli atom değerliği sinterleme atmosferi kontrol edilerek elde edilebilir.

2.3.4.2 Sıcaklık/Zaman Çevrimi

Sıcaklık zaman çevrimi ısıtma hızını, pik sıcaklığını, pik sıcaklığındaki süreyi ve soğutma hızını içerir. Pik sıcaklığındaki süre ve ısıtma hızı elde edilen toplam yoğunlaşmayı ve tane büyümesinin derecesini etkiler. Soğutma hızı mikro yapıdaki

cam fazını etkiler. Soğutma hızı ayrıca mekanik bütünlüğü de etkiler. Hızlı ısıtma yada hızlı soğutma ısıl şoktan dolayı çatlaklara neden olur. Hızlı ısıtma ayrıca bağlayıcıların ve diğer organik maddelerin hızlı yanması sonucu çatlak oluşmasına neden olur.

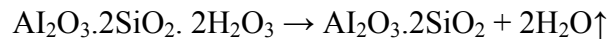
2.3.5 Sıvı Faz Sinterlemesiyle Elde Edilen Mikroyapı

Sıvı faz sinterlemesinden sonra elde edilen iki faz vardır. Birincisi, soğuma sırasında sıvı fazdan ortaya çıkan tane sınır fazıdır. İkincisi ise tanedir. Tane sınır fazı kristalleşmedikçe amorf yapıdadır. Tane sınırlarına kısmen yada tamamen penetre olabilir. Tane sınır fazı tam olarak 1-5 nm inceliğindedir.

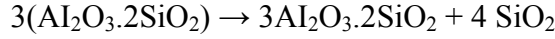
Sıvı faz ile üretilen üç tip tane yapısı mevcuttur. Birincisi kenarları yuvarlak olan taneler, ikincisi kenarları düz olan taneler, üçüncüsü ise prizmatik tane şekline sahip tanelerdir. Bunların yanında eğimli kenarları olan eş eksenli ve ince uzun yada düz kenarlı plaket şeklindeki taneler de sıvı kompozisyonuna, toz karakteristiğine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak gelişebilirler.

2.4 Pişirme Aşamasında Gerçekleşen Reaksiyonlar

Sıcaklık, zaman ve fırın atmosferi kimyasal reaksiyonları ve porselen bünyesinde gerçekleşen mikro yapı gelişimini etkiler. Porselen bünyelerin pişirimi boyunca gerçekleşen kimyasal reaksiyonların sırası bünyedeki hammaddelere bağlıdır. Fakat feldspat, kil, kuvars gibi genel sistemlerdeki reaksiyonlar su ve organik malzemelerin uzaklaştırılmasının dışında aşağıdaki sıralama ile açıklanabilir. Kaolinit 500-600°C’de endotermik (ısı alan) bir reaksiyon ile metakaolinite dönüşür. Bu sırada kaolinitin iki molden oluşan kristal suyu uçar ve % 13,95’lik bir ateş kaybı ortaya çıkar.



Oluşan Metakaolinit, 830°C’nin üzerinde ekzotermik (ısı veren) reaksiyon sonucu mullit ve kristobalite dönüşür.



metakaolinit ile mullit arasında geçişi oluşturan bir reaksiyon daha vardır ve bu geçişte sillimanit oluşur.



Sillimanit ve özellikle mullitin aracılığıyla seramik çamurunda pekişme ortaya çıkar.

2.5 Mullit Oluşumu

Alkalilerin difüzyon oranları ve konsantrasyon dereceleri mullit oluşumunu etkileyen en önemli iki faktördür. Mullit kaolinit kalıntılarının yüzeyinde oluşmaya başlar ve iğnemi mullitin feldispat kalıntılarında kristalleşmesi için çekirdek vazifesi görür. Kaolinit kalıntıları üzerinde oluşan mullit genellikle birincil mullittir. Yüksek sıcaklıklarda feldspatlardan alkali difüzyonu gerçekleştiği için ikincil mullit çekirdekleşir ve büyür. Mullit morfolojisi üzerinde yapılan çalışmalar, iğne şeklindeki ikincil mullitin aksine birincil mullitin pulsu kristaller şeklinde oluştuğunu göstermiştir. İkincil mullitin, eriyik içindeki alumina silikatların çözünmesinden ve yeniden kristalleşmesinden oluştuğu düşünülmektedir.

Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi safsızlıklar ve mullit oluşumunun morfolojisini ve kinetiklerini etkilemektedir [Johnson ve Pask, 1982]. Ayrıca silikanın aşırı derecede çözünmesi kaolindeki mullit oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Isıtma hızı mullitin kristal yapısı için önemli bir etkidir. Düşük ısıtma hızı düşük sıcaklıklarda spinel oluşumuna yol açar. Bu, difüzyon-çekirdekleşme mekanizması vasıtasıyla silika ile reaksiyona girerek ortorombik mullit oluşumuna neden olur. Yüksek ısıtma hızı ise tetragonal mullit oluşumuna neden olur. Tetragonal mullit yüksek sıcaklıklarda arzu edilen ortorombik mullite dönüşür.[Pask ve Tomsia, 1991]

W.E. Lee ve Y. Iqbal, [2001] yaptıkları bir çalışmada, porselen bünyelerinde oluşan müllit çeşitlerini üç çeşide ayırmışlardır.

1- Birincil müllit, saf kilin parçalanması sonucu oluşan.

2-İkincil mullit, feldispatın kil ile reaksiyonu ve feldspat ve kilin kuvars ile reaksiyonu sonucu oluşan.

3-Üçüncül mullit, aluminanın çözünmesiyle elde edilen aluminaca zengin sıvıdan çökmesiyle oluşan.

Sıcaklık ve kompozisyonun bir fonksiyonu olan müllit kristallerinin boyutu ve şekli, genellikle içerisinde çökerek büyüdükleri lokal sıvı matrisin akışkanlığı ile belirlenir. Bu lokal sıvının kompozisyonu porselen hammaddelerinin karıştırılma aralığına bağlıdır.

2.6 Kristobalit Oluşumu

Kristobalit minerali kuvars ve tridimitin yüksek sıcaklık polimorfudur. Kristobalit sadece 1470°C'in üzerinde karardır, fakat daha düşük sıcaklıklarda yarı kararlı olarak kristalleşebilir.

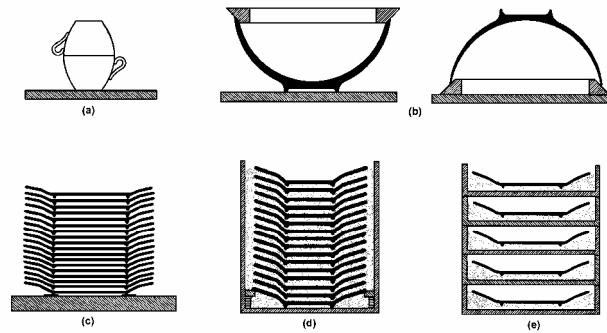
Fazla kuvars içeren bünyelerde kristobalit fazı, kuvarsın kristobalite dönüşüm hızı kuvars çözünüm hızını geçtiğinde oluşmaya başlar. Kuvarsın kristobalite dönüşümü kuvars tanesinin yüzeyinden başlayan bir katı hal reaksiyonudur. Kuvarsın kristobalite dönüşümü yüksek kristal hata yoğunluğu ve küçük partiküllerle hızlandırılabilir.

2.7 Pyroplastik Deformasyon

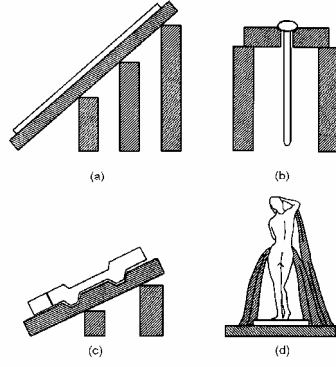
Tam vitrifiye olmuş bir bünye ağırlıkça %50-70 civarında yüksek sıcaklıklarda viskoz bir sıvı olan cam fazı içermektedir. Pyroplastik deformasyon, beyaz seramiklerde pişirim aşamasında yüksek sıcaklıklardaki bu viskoz cam fazının akışı ve numune üzerine uygulanan gerilimin miktarı gibi bir çok faktörden ortaya çıkar. Pişirme aşamasında malzemedeki bu sıvının akışı iki açıdan önemlidir. Birincisi, düz ürünlerin refrakter kalıp profilinin şeklini almasını sağlar ve desteksiz

pişirmede istenmeyen sürünmelere neden olur. İkincisi, çok az destekleme imkanının olduğu sır pişirimindedir. Bu yüzden, sürünme hızı, kompozisyon ve mikro yapı ilişkisi gibi sürünmeyi etkileyen faktörlerin tanımlanması yüksek sıcaklık deformasyonunun kontrolü için gereklidir.

Beyaz seramik üretiminde sık sık karşılaştığımız pyroplastik deformasyon yüksek zayıat oranlarına neden olur. Derby fabrikası bölgesinden ve Wales'deki Nantgarw fabrikası çevresinde yapılan kazı çalışmalarında çıkarılan porselen kalıntılarından da anlaşılmaktadır ki, porselen üretiminin ilk zamanlarında (ca.1813-1820) [Owen and Morrison, 1999] dahi pyroplastik deformasyon karşılaşılan en önemli problemlerden biri olmuştur. Nantgarw porseleninin estetik kalitesine rağmen üretimin sadece % 10'u başarılı bir şekilde pişirilmiştir. Birincil problem bisküvi fırınlarında yüksek sıcaklık pişirimi süresince bünyedeki bozulma yada çökme idi. Günümüz endüstriyel uygulamalarında pyroplastik deformasyonu önlemek için fırın içerisinde destekler kullanılmaktadır. Fakat fırın içerisinde desteklerin kullanılması (Şekil 2.1 ve 2.2) fırın kapasitesini azalttığından ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Pyroplastik deformasyonu minimuma indirmek için bir çok çalışma yapılmış ve beyaz seramik bünyelerin pyroplastik deformasyonunun kompozisyon ve yapı ile ilişkilendirilmesi için bir çok ölçümden faydalanılmıştır.

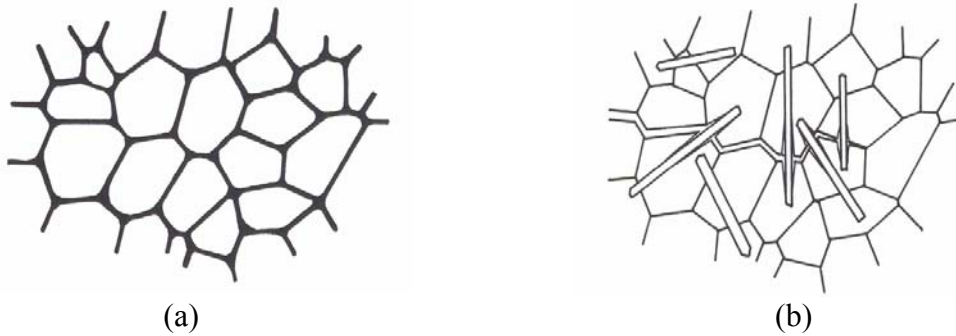


Şekil 2.1 Çeşitli seramik ürünler için destekleme teknikleri; (a) kupalar, (b) kaseler, (c) toprak ürünleri, (d) çini porselen tabaklar, (e) kemik çini tabaklar.



Şekil 2.2 Özel şekilli seramik ürünler için destekleme teknikleri; (a) geniş tuğlaların eğimli desteklenmesi, (b) ince çubukların boyundan desteklenmesi, (c) özel şekil, (d) heykel

Yüksek sıcaklıklarda istenmeyen şekil değişimlerine karşı elde edilen direnç tamamen malzemenin mikro yapısı ile ilgilidir. Kristal fazlar amorf fazlara göre pyroplastik deformasyona karşı daha dirençlidir. Bu yüzden amorf fazın minimuma indirilmesi gerekir. Ancak bu durum, birçok sistemin tane sınırlarında çözünen ikincil fazlara sahip olmasından dolayı zordur. Bu amorf fazların kristalin fazları iyi ıslatmasından dolayı, bu tip tane sınırlarının yüzey enerjisi genellikle kristal/kristal sınırına göre daha düşüktür. Bu nedenle amorf faz çok küçük miktarlarda olsa bile, tüm mikro yapıda sürekli (Şekil 5). Bu da tanelerin kolayca kaymasına müsaade ederek pyroplastik deformasyonu ortaya çıkarır.



Şekil 2.3 (a) Pişme sıcaklığında sıvı halde geçen, sürekli ikincil faza sahip seramiğin tipik mikro yapısı. (b) İğne şekilli kristallerin tane sınırlarında köprü oluşturarak malzemeye direnç kazandırmasının şematik gösterimi.

3.MATERYAL VE METOD

3.1 Giriş

Bu çalışmanın amacı T.B.M.M. Milli Saraylar Daire Başkanlığına bağlı Yıldız Çini ve Porselen fabrikasında üretilen sert porselen ürünlerin pişirim aşamasında maruz kaldıkları pyroplastik deformasyonun önlenmesine yöneliktir. Bu bağlamda halihazırda fabrikada kullanılan kompozisyonun pyroplastik deformasyon miktarının belirlenmesi ile başlanarak bu miktarın azaltılması yönünde hammadde tane boyut ve oranlarını değiştirilmiştir. Bu değişikliklerin deformasyon miktarı üzerine etkileri çalışılmıştır. Ayrıca kompozisyon değişikliklerin yeni sert porselen bünyelerin pişmiş yoğunluk, mukavemet ve elastik modulus değerlerinde herhangi bir değişimin olup olmadığının belirlenmesi için ölçülmüştür.

Bu bölümde kompozisyon hazırlanmasında kullanılan hammaddelerin özelliklerinden başlayarak numune hazırlanmasında geçilen proses aşamaları kullanılan deneysel metotlar hakkında detay bilgiler verilmiştir.

3.2.Kullanılan Hammaddeler

Kullanılan hammaddeler başlıca kaolen, kil, feldispat ve kuvarstan oluşmaktadır. Tüm hammaddeler Yıldız Çini ve Porselen fabrikasından temin edilmiştir. Ayrıca farklı kuvars kaynağının ve tane boyut dağılımının etkisini çalışmak için Doğa Madencilik ve Kale madencilikten temin edilen kuvars ta kullanılmıştır. Kullanılan kil Hywhite kalitesinde olup Hindistan kaynaklıdır aynı şekilde feldispatta Hindistan poasyum feldispatıdır. Kil, feldispat ve Yıldız Porselen kuvarsına ait kimyasal ve fiziksel bilgiler Tablo 3.1’de listelenmiştir.

Kompozisyon hazırlanmasında tek tip kaolen kullanılmayıp değişik özelliklere sahip farklı kaynaklardan temin edilen kaolenlerin karışımı kullanılmıştır. Standart porselen kaoleni, Sındırgı kaoleni, Remblend kaoleni, Groleg kaoleni olarak adlandırılan bu kaolenlere ait bilgiler Tablo 3.2’de listelenmiştir.

Tablo 3.1 Kil, feldspat ve kuvarsın spesifikasyonları

Hammaddeler		Hywhite Hindistan Kili	Hindistan Potasyum Feldspatı	Kuvars
Kimyasal Analiz	SiO₂	50	62-65	96.5-99
	Al₂O₃	31	18-20	-
	TiO₂	0.9	-	-
	Fe₂O₃	1.1	0.2 max	0.1 max
	CaO	0.2	-	-
	MgO	0.3	-	-
	Na₂O	0.2	3-4 max	0.3 max
	K₂O	1.8	11-11.5 min	0.3 max
	Ateş Kaybı	14	-	0.2 max
Kuru mukavemet	110°C'de	780 p.s.i.	-	-
Tane Boyutu		-	-75µm	-75µm

Tablo 3.2 Kaolenlerin spesifikasyonları

Hammaddeler			Grolleg Kaoleni	Standart Porselen Kaoleni	Remblend Kaoleni	Sırdırgı Kaoleni
Kimyasal Analiz	SiO ₂		48.00	48.00	48.00	79.00
	Al ₂ O ₃		37.00	37.00	37.00	17.00
	TiO ₂		0.02	0.02	0.05	-
	Fe ₂ O ₃		0.75	0.68	0.96	1.00
	CaO		0.06	0.07	0.07	1.00
	MgO		0.30	0.30	0.30	1.00
	Na ₂ O		0.10	0.10	0.10	1.00
	K ₂ O		1.85	1.65	2.00	5.00
	Ateş Kaybı		12.20	12.5	12.10	-
Mineralojik Analiz	Kaolinit		81.00	84.00	83.00	-
	Mikamsal Malzeme		15.00	13.00	13.00	-
	Feldspat		1.00	1.00	2.00	-
	Diğer Mineraller		3.00	2.00	2.00	-
Kuru mukavemet	110°C’de		365 p.s.i.	450 p.s.i.	155 p.s.i.	-
Pişme Sonrası Özellikleri	% Su Emme	1180°C	14.00	13.00	15.00	-
		1280°C	5.00	5.00	7.00	-
		1410°C	0.5	1.00	-	-
	%Küçülme	1180°C	9.00	9.5	8.00	-
		1280°C	14.00	14.00	11.00	-
		1410°C	18.00	17.00	-	-

Ayrıca Kale Maden'den 45-63 μm , -63 μm , -75 μm , -100 μm farklı boyutlarda temin edilen kuvars kullanılmıştır. Bunun yanında fabrika reçetesinde kullanılan kuvars sedimentasyon yöntemi ile ince ve kaba olmak üzere iki boyuta ayrılmıştır.

3.3.Bünyelerin Kompozisyonları

Pyroplastik deformasyonun önlenmesine yönelik bu çalışmada hazırlanan bünyeler pyroplastik deformasyonu etkileyen iki temel faktöre göre belirlenmiştir.

- 1.) Kuvars tane boyutunun etkisini incelenmesi ile,
- 2.) Kompozisyonun etkisinin incelenmesi ile.

İlk aşamada fabrikada halihazırda kullanılan kompozisyonu (SP-MQ olarak kodlanmıştır) değiştirmeden sadece kullanılan kuvarsın tane boyutunu değiştirerek çalışmalar yapılmıştır. Tane boyutu etkisini incelemek için fabrika kompozisyonu ile aynı oranlarda 45-63 μm , -63 μm , -75 μm ve 100 μm kuvars tane boyutuna sahip SP-45/63MQ, SP-63MQ, SP-75MQ, SP-100MQ şeklinde kodlanan dört adet bünye kullanılmıştır. Ayrıca fabrikada kullanılan 75 μm altı kuvars, sedimentasyon yöntemi ile 3 μm boyutlu ince ve 33 μm boyutlu kaba olarak ayrılmış SP-FQ, SP-CQ şeklinde kodlanan iki farklı bünyede kullanılmıştır.

Aşağıda kullanılan bünyeler fabrika reçetesi ile aynı kompozisyona sahiptir ve açıklamaları şöyledir;

- SP-MQ; fabrika reçetesinin laboratuarda uygulaması
- SP-FQ; sedimentasyon ile ayrılan ince kuvars tane boyutlu bünye
- SP-CQ; sedimentasyon ile ayrılan kaba kuvars tane boyutlu bünye
- SP-45/63MQ; 45-63 μm aralığında kuvars tane boyutlu bünye
- SP-63MQ; 63 μm altı kuvars tane boyutlu bünye
- SP-75MQ; 75 μm altı kuvars boyutlu bünye
- SP-100MQ; 100 μm altı kuvars boyutlu bünye

İkinci aşamada ise bünye kompozisyonlarında yapılan oran değişikliklerinin pyroplastik deformasyon üzerindeki etkilerini incelemek amacı ile SP-SR1, SP-SR2, SP-SR3, SP-SR4 ve SP-SR5 şeklinde kodlanan beş adet bünye hazırlanmıştır. Bu bünyelere ait kompozisyonlar Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3. Kompozisyon etkisinin araştırılmasında hazırlanan bünyelerin kompozisyonları.

	SP-MQ	SP-SR1	SP-SR2	SP-SR3	SP-SR4	SP-SR5
Silis (%)	15	25	25	25	25	27.5
Feldspat(%)	21	18	20	25	15	12.5
Kaolenler(%)	57	50	48	43	53	53
Kil(%)	4	4	4	4	4	4
Porselen kırığı(%)	3	3	3	3	3	3

Kompozisyon ve kuvars tane boyutunun yanında fabrikada kullanılan şekillendirme yönteminin pyroplastik deformasyon üzerine etkisini incelemek için de fabrikada torna ve döküm ile şekillendirilmiş ürünlerden örnekler alınarak incelenmiştir. Ayrıca Yıldız porselen üretiminde oluşan deformasyon miktarlarının Türkiye’de üretim yapan diğer sert porselen üreticilerinin ürünlerinin meydana getirdiği deformasyon miktarları ile karşılaştırma yapılabilmesi için bisküvi pişimden geçmiş sert porselen örnekleri alarak onların pyroplastik davranışları incelenmiştir.

3.4 Proses Aşamaları

3.4.1 Hammaddelerin Öğütülmesi ve Karıştırılması

Homojen yapıda bir seramik toz karışımın elde edilmesi için yukarıda belirtilen porselen bünyeleri oluşturan hammaddeler uygun miktarlarda tartılarak öğütücü bilyalı değirmende sulu ortamda karıştırılmıştır. Karıştırma ve öğütme işlemleri için kullanılan bilyalar 10-20 mm çapında yüksek yoğunluklu sinterlenmiş bilyalar olup, 1 kg’lık toz karışım için yaklaşık 900g distile su ve 800g bilya kullanılmıştır. Kullanılan değirmen 1600 VS-A tipinde Pascal Eng. Ltd.-England yapımı olup 1kg ve 5kg’lık öğütücü potalara sahiptir.

Karıştırma ve öğütme işleminin ardından karışım plastik kaplara dökülerek 105°C sıcaklıktaki etüvde 1-2 gün süreyle kurutulmuştur. Kurutulan toz karışım ezilerek, bir sonraki aşama olan granülasyon için hazırlanmıştır.

3.4.2 Granülasyon

Seramik tozların pres içerisine kolayca akması ve şekillendirilmesi için yaklaşık %5 nem oranına sahip olmaları gerekmektedir. Seramik tozların dış yüzeylerinin su filmi ile kaplanması işlemine granülasyon adı verilmektedir. Laboratuvar ortamında granülasyon işlemi; plastik bir kap içindeki tozların üstüne bir miktar su spreyleneceği ve plastik bir spatül ile ezilerek granül şekli verilmesi suretiyle yapılmaktadır. Hazırlanan granüllerin benzer boyutlara sahip olması için granüller, 355 µm (ASTM-45 meş) ve 250 µm (ASTM-60 meş) elek açıklığına sahip paslanmaz çelik eleklerden geçirilmiş ve iki elek arasında kalan benzer boyuttaki granüller alınarak, nemlerini korumaları açısından poşetlenmişlerdir. Elek altı ve üstü tozların granüleştirilmesi, tüm granüller iki elek arasında kalıncaya kadar devam etmiştir.

3.4.3 Kuru Presleme

Granül haline getirilen seramik hammadde karışımları, pyroplastik deformasyon çalışması için 20 mm x 120 mm x ~4 mm, eğme mukavemeti çalışması için 7 mm x 75 mm x ~4 mm boyutlarına sahip olan çelik kalıba yerleştirilerek, dikdörtgen kesitli çubuklar halinde şekillendirilmiştir. Pyroplastik eğilme ve eğme mukavemeti ölçümünde kullanılan çubukların kuru presleme işlemi için Şekil 3.1’de görülen Carver marka hidrolik pres kullanılmıştır. Numunelere 30 MPa pres basıncı uygulanmıştır. Daha sonra test çubukları yoğunluk kazanmak ve pyroplastik deformasyon miktarı ölçümü için sinterlenmek üzere refrakter tuğlalar üzerine yerleştirilmişlerdir.



Şekil 3.1. Pyroplastik deformasyon ve mukavemet ölçümünde kullanılacak dikdörtgen kesitli çubuk numunelerin şekillendirilmesi için kullanılan Carver marka hidrolik pres.

3.4.4 Pişirme

Farklı karışım ve kompozisyonlara sahip test çubuklarının sırt pişirme işlemlerine karşılık gelecek şekilde pişirme işlemi uygulanmıştır. Şekillendirilen numunelerin pişirilme programı, halihazırda Yıldız Porselen işletmesindeki şartları oluşturmak amacıyla işletmede uygulanan programın aynısı olarak belirlenmiştir. Ancak ulaşılan maksimum sıcaklıkta sistematik değişikliklerde yapılmıştır. Pişim sırasında meydana gelen pyroplastik deformasyon miktarının pişim bittikten sonra belirlenmesi için Şekil 3.2’de görülen bir düzenek hazırlanmıştır. Bu düzende çubuklar sadece iki ucundan desteklenecek şekilde bir tuğlanın orta kısmı oyulmuştur. Pişirme işlemi yapılan numuneler, sadece iki ucundan desteklenecek şekilde tuğla üzerine yerleştirilerek Nabertherm marka kutu fırın içerisinde pişirilmiştir. Pişirme işlemi bütün numuneler için 1315°C, 1325°C, 1335°C, 1345°C, 1355°C, 1365°C ve 1375°C sıcaklıklarda 15 saat süreyle yapıldı. Bu sürenin 7.5 saati

ısıtma 7.5 saati de soğutma olacak şekilde fırın programlanmıştır. Ayrıca pişirme süresinin deformasyon üzerine etkisini incelemek amacıyla 7, 9, 11 ve 13 saat pişirme süreleri de denenmiştir.



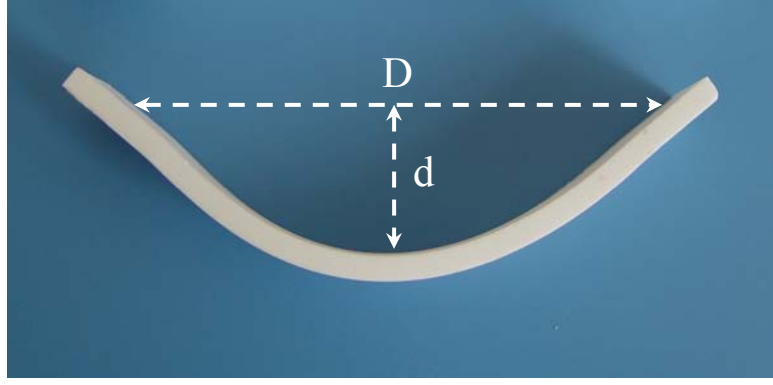
Şekil 3.2. Pyroplastik deformasyonun ölçülmesi için kullanılan refrakter tuğla.

3.5 Numunelerin Karakterizasyonu

Pişirme işleminin ardından test çubuklarının pyroplastik deformasyon miktarları, yoğunlukları, eğilme mukavemetleri, elastiklik modülleri ölçülmüş ve numunelerin mikro yapılarındaki mevcut kristal fazları karakterize etmek üzere XRD ve SEM analiz teknikleri kullanılmıştır.

3.5.1 Pyroplastik Deformasyon Miktarının Ölçülmesi

Pişirim sonrası pyroplastik deformasyona uğramış tipik bir numunenin görünümü Şekil 3.3'te verilmiştir. Böyle bir numune üzerinden deformasyon miktarının ölçülmesi için, yukarıda belirtilen pişim sırasında uçlarından desteklenmek üzere kullanılan tuğlanın desteklenmeyen kısmının uzunluğunda (D mesafesi) bir çelik plaka hazırlanmıştır. Bu plaka ölçüm sırasında Şekil 3.3'te gösterildiği gibi numune üzerine yerleştirilmiş ve çubuk ile eğilmenin olduğu en dip nokta arasındaki mesafe kumpas yardımı ile mm cinsinden ölçülmüştür.



Şekil 3. 3. Pyroplastik deformasyon miktarının ölçülmesi

3.5.2 Kütle Yoğunluk Değerinin Ölçülmesi

Presleme ile şekillendirilen dikdörtgen kesitli numunelerin yoğunluk ölçümleri pişirme sonrasında yapılmıştır. Her bir kenar boyutunun bulunması için 5 adet ölçüm alınmış ve bunların ortalaması o kenarın uzunluğu olarak kabul edilmiştir. Ardından aşağıdaki formül ile kütle yoğunlukları hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{m}{a.b.c}$$

ρ : Kütle yoğunluk (gr/cm³)

m : Numunenin ağırlığı (gr)

a : Numune kalınlığı (cm)

b : Numune genişliği (cm)

c : Numune boyu (cm)

3.5.3 Eğme Mukavemet Değerinin Ölçülmesi

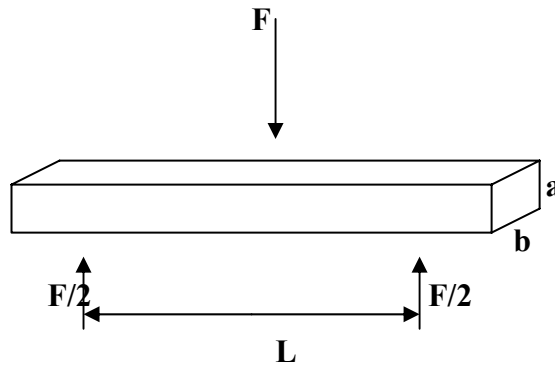
Değişik karışım kompozisyonlarda hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda pişirilen ve yoğunlukları hesaplanan numunelerin eğme mukavemet değerleri üç nokta eğme deneyi ile tespit edilmiştir. Bu işlem için Şekil 3.4'te görülen **Instron 5569 Model Universal** Test Cihazına bağlı üç nokta eğme düzeneği kullanılmıştır.

Ölçüm sırasında üç-nokta eğme deney düzeneğindeki (Şekil 3.4) alt çeneler arasındaki mesafe 50mm olarak alınmıştır. Yüken uygulanma hızı 1mm/dakika olarak seçilmiştir. Numunenin kırıldığı andaki maksimum yük, kırılma yükü olarak alınmış ve dikdörtgen kesitli numuneler için numune boyutlarını da içeren bilgiler verilen formülde yerine konularak ham mukavemet değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar bilgisayar kontrollü olarak çalışan cihazdaki yazılım tarafından ölçüm sırasında gerçekleştirilmiştir.

Her yapılan deney için 8 adet numune kırılmış ve bu değerlerin ortalaması o şartlar için eğme mukavemet değeri olarak kaydedilmiştir



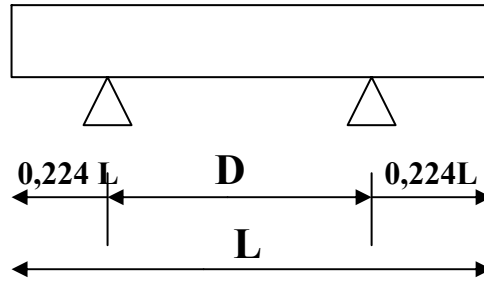
Şekil 3.4. Üç nokta eğme test düzeneği



Şekil 3.4 Üç nokta eğme test diyagramı

3.5.4 Elastiklik Modülüs Değerinin Ölçülmesi

Piştirilen numunelerin elastik modüllerinin belirlenmesi için uygulanan metot, numuneye uygulanan ani yükün malzeme içindeki frekanssal iletiminin ölçülmesi şeklindedir. Bu işlem için kullanılan cihaz **Grindo Sonic MK5** tipi sonik ölçüm aletidir. Aletin çalışma prensibi olarak numune mesnet üzerine dengeli bir biçimde yerleştirilir. Numunenin tam orta noktasına gelecek şekilde alete ait küçük bir çekiç ile numuneye vurulur. Aynı zamanda numunenin uç kısmında yüzeyin hemen üstüne algılayıcı tutulur. Vurmayla oluşan titreşimler yüzey boyunca iletilir ve son olarak malzemeye değdirilmeden tutulan algılayıcıya ulaşır. Algılanan titreşim bilgisayara gönderilerek yorumlanır. Yorumlama sonucunda bir frekans değeri elde edilir. Bu frekans değeri bilgisayar programında numunenin boyutları da girilmek suretiyle işlenir ve otomatik olarak elastik modül hesaplanır. Frekansın belirlenmesi amacıyla her numune için 10 adet ölçüm yapıldı ve bunların ortalaması frekans değeri olarak programa girilmiştir. Numunenin üzerine yatırıldığı mesnetlerin arasındaki mesafe Şekil 3.5’da verilen denklem ile hesaplanmıştır.



Şekil 3.5 Elastik modül ölçüm diyagramı

$$D: L - (2 \times 0,224L)$$

D: Mesnetler arası mesafe

L: Numunenin uzunluğu

3.5.1 X-ışını Difraksiyon (XRD) Analizi

Pyroplastik deformasyon numunelerinin yapısal karakterizasyon analizleri; 0.2° adım büyüklüğünde 0.2°/dakika hızla 10-70° açı aralığında X-ışınları kırınımı (XRD)-RIGAKU DMAX-RINT 2200 Serisi cihaz ile yapılmıştır. Bu inceleme sırasında 0.15405 nm dalga boyulu olan CuK α X-ışınları kullanılmıştır. Numunelerin mikroyapısında bulunan kristal fazlar, 2 θ difraksiyon açısı değerlerine karşılık gelen şiddet büyüklükleri diyagramlarında, difraksiyon piklerinin tanımlanması ile belirlenmiştir.

3.5.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Numuneler, mikroyapı analizi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir. SEM analizinde kullanılan numuneleri bir seri numune hazırlama işleminden geçirilmiştir. Parlatma sırasında kolaylıkla elde tutulması bakımından kesilen numuneler öncelikle polimer reçine kalıp içerisine alınmıştır. Daha sonra sırasıyla 800, 1000 ve 1200 SiC zımpara yardımıyla yüzey aşındırma işlemi uygulanan numuneler yine sırasıyla 9, 6 ve 3 μ m boyutundaki parlatma pastaları kullanılarak döner çark üzerinde parlatılmıştır. Zımparalama ve parlatma işlemleri Struers RotoPol-11 parlatma cihazı ile yapılmıştır. Parlatılan numunelere %5'lik hidroflorik asit (HF) solüsyonunda 3-4 dakika süresince kimyasal dağlama yapılmıştır. Numunelere iletkenlik sağlamak açısından yüzeylerine gümüş pasta sürülerek, 9'ar dakika Polaron SC7610 Sputter Coater marka kaplama cihazında altın kaplanmıştır. Numune hazırlama işlemi sonrası tüm numuneler Phillips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu ile ikincil elektron (SE) detektörü kullanılarak 10-15 kV'de incelenmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Pyroplastik Deformasyon Çalışması

Pyroplastik deformasyon çalışması sonucunda elde edilen sonuçları vermeden önce konunun öneminin vurgulanması açısından, Yıldız Porselen işletmesinde Sert porselen üretimi sırasında pres-torna metodu ile şekillendirilen ürünlerin 2. kalite ürün olarak nitelendirilmelerine neden olan ürünlerdeki hata kaynakları ve oranları Tablo 4.1’de verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere özellikle son yıllarda (deneysel çalışmalara başlanılan) deformasyon nedeni ile hurda oranının artması çok dikkat çekicidir. Ürünlerin 2. kalite olarak ayrılmasında pyroplastik deformasyonun payı % 50’ye varan yüksek oranlardadır.

Tablo 4.1 Pres-Torna metodu ile şekillendirilen ürünlerin 2. kalite ürün olarak nitelendirilmelerine neden olan ürünlerdeki hata kaynakları ve oranları.

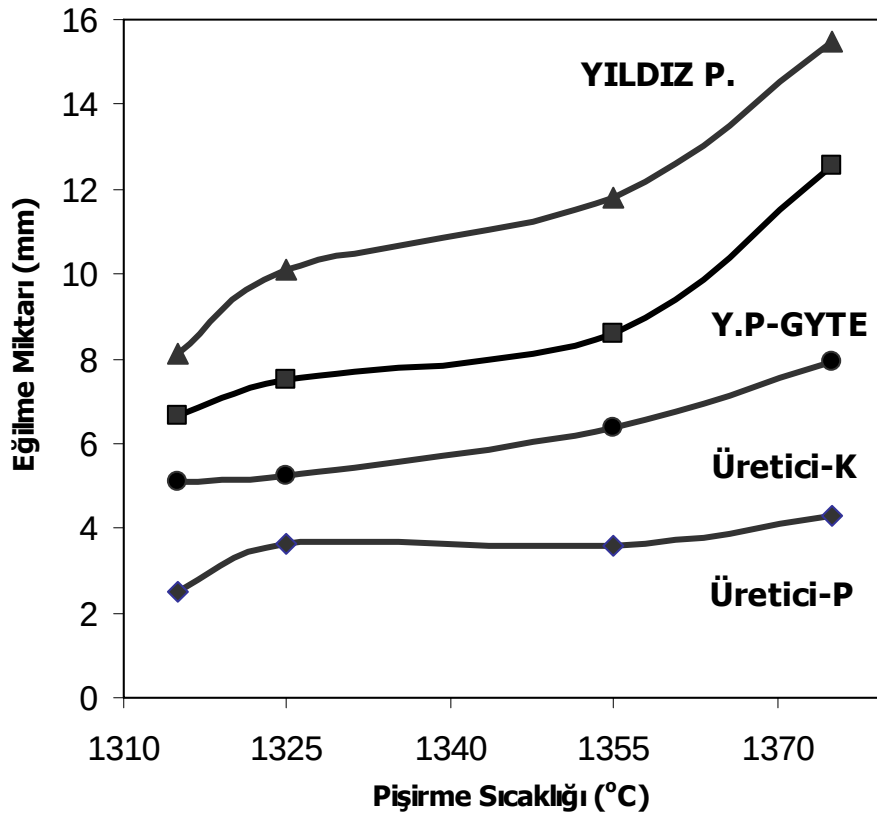
	Mart 2002 Hata oranı (%34.2)	Ekim 2003 Hata oranı (18.8)	Temmuz 2004 Hata oranı (%18.6)	Ağustos 2004 Hata oranı (%25.3)
Demir bakır	40.4	12.8	6.0	13.2
Deformasyon	20.9	35.5	45.0	50.0
Sır hataları	10.3	8.7	8.5	10.6
Ayak kırıkları	9.0	9.2	7.6	5.6
Hafif gözenek	11.2	14.3	12.3	9.4
Hafif kabarma	4.0	3.4	4.8	1.8
Şamot (çapak)	2.1	6.7	8.0	6.9
İçe dışa bombe	2.1	9.4	7.8	2.5

Bu tezin konusu olan pyroplastik deformasyon çalışmasına, Yıldız Porselen İşletmesinde üretilen ürünlerde meydana gelen deformasyon miktarının hangi düzeylerde olduğunun ve deformasyon miktarının endüstriyel ölçeklerde hangi düzeylerde kabul edilebilirliğinin anlaşılabilmesi için Yıldız porselen işletmesinin sert porselen kompozisyonunu laboratuvar koşullarında üreterek ve Türkiye’de kaliteli

sert porselen üretimi yapan iki büyük üreticiden örnek ürünler temin edilerek bunların pişim sırasında meydana getirdikleri deformasyon miktarlarının belirlenmesiyle başlanmıştır. Farklı üreticilerin ürettiği sert porselen ürünlerde pişirme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen deformasyon miktarları Tablo4.2’de listelenmiştir ve bu değerler grafik halinde Şekil 4.1’de görülmektedir.

Tablo 4.2 Farklı Üreticilerin Ürettiği Porselenlerde pişirme sıcaklığına bağlı gelişen deformasyon miktarları.

Pişirme Sıcaklığı	Üretici P	Üretici K	Yıldız P	Y.P GYTE
1315	2.48	5.10	8.12	6.67
1325	3.62	5.26	10.11	7.50
1355	3.60	6.38	11.8	8.58
1375	4.30	7.93	15.46	12.56



Şekil 4.1 Farklı Üreticilerin Ürettiği Porselenlerde pişirme sıcaklığına bağlı gelişen deformasyon

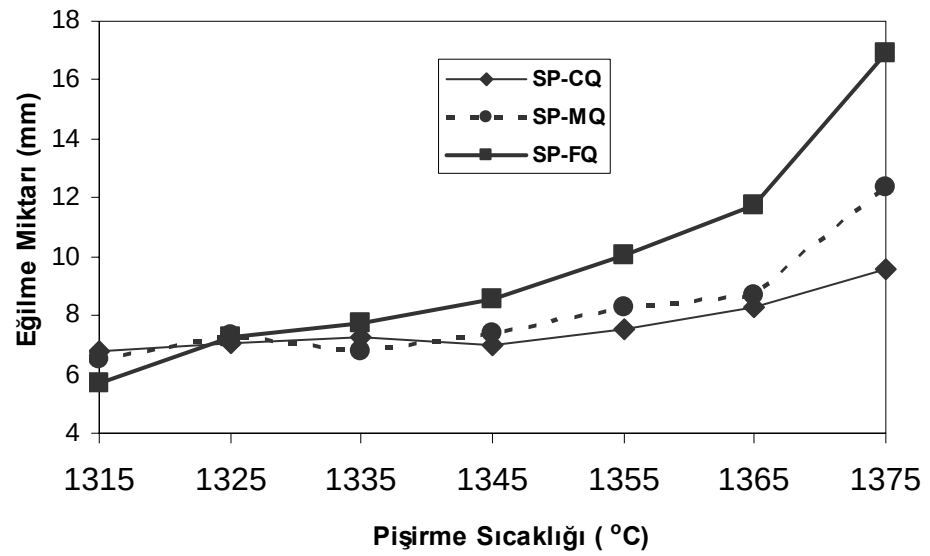
Yıldız porselen İşletmesi ürününün (Yıldız P.) deformasyon miktarı diğer üreticilerin (üretici K ve P) hemen hemen 2 ila 3 katı kadardır. Bu düzeylerde ki deformasyon miktarları ile 2 kalite ürün oranının artması çok doğal gözükmetedir. Yıldız porselen işletmesi kompozisyonunun Gebze Yüksek teknoloji Enstitüsü'ne ait laboratuvar koşullarında hazırlanmasıyla elde edilen numunelerin maruz kaldığı deformasyon miktarı fabrikada üretilen numunelere kısmen daha düşük çıkmıştır. Ancak bu deformasyon değeri de, diğer üreticilerin deformasyon değerlerinin çok üzerindedir. Başlangıç çalışmasında Yıldız porselen işletmesi kompozisyonunun GYTE laboratuvarlarında tekrar edilmesi ile ortaya çıkan farklı deformasyon değerleri iki sonucun çıkarılmasını sağlamıştır. Bunlar:

1. **Deformasyon miktarının kısmen daha düşük olması:** Yıldız Porselen İşletmesinde porselen üretim aşamalarının daha sıkı kontrol etme gerekliliğini,
2. **Deformasyon miktarının halen diğer üreticilerin değerlerinin çok üstünde olması:** Üretimde kullanılan sert porselen kompozisyonunun modifiye edilmesi gerekliliğini ortaya koymuştur.

Bu sonuçlar doğrultusunda deneysel çalışmalara, sert porselen proses aşamalarının özenli bir şekilde kontrol edilmesi ile başlanmıştır. Öncelikle kuvars tane boyutunun yüksek sıcaklık deformasyonu üzerine etkisi araştırılmıştır Bu amaçla halen işletmede kullanılan 75 µm altı kuvars sedimantasyon tekniği ile ortalama 33 µm boyutlu kaba ve 3µm boyutlu ince taneli olarak iki kısma ayrılmış ve ayrıca işletmede kullanılan mevcut kuvars hammaddelerinden oluşan üç ayrı bünye hazırlanmıştır. Bu bünyeler sırasıyla SP-CQ, SP-FQ ve SP-MQ şeklinde isimlendirilmiştir. Bu bünyeler 1315°C'tan 1375°C'a kadar kademeli olarak yedi farklı sıcaklıkta 15 saat süre ile pişirilmiş ve deformasyon miktarları ölçülmüştür. Kuvars tane boyutunu sınıflandırarak yapılan çalışmalar sonucu elde edilen pişirme sıcaklığına bağlı olarak gelişen deformasyon miktarları Tablo 4.3'de liste halinde ve Şekil 4.2'de grafik halinde verilmiştir. Bütün numuneler sıcaklık düştükçe daha az eğilme davranışı sergilemektedirler. Kaba taneli kuvars içeren SP-CQ bünyesi diğerlerine oranla daha az deformasyona maruz kalmaktadır. Bu sonuçlar kuvars tane boyutunun pyroplastik deformasyon üzerinde önemli bir etkisinin olduğunu göstermektedir.

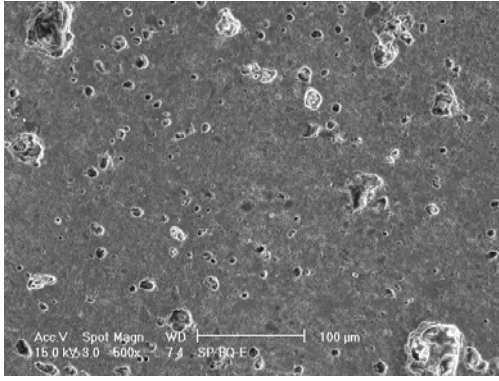
Tablo 4.3 Yıldız Porselen işletmesinde kullanılan kuvarsın, kaba ve ince olarak tasnif edilmesiyle elde edilen deformasyon miktarları.

Piştirme Sıcaklığı	SP-MQ Mevcut Kuvars	SP-CQ Kaba Kuvars	SP-FQ İnce Kuvars
1315	6.54	6.82	5.70
1325	7.36	7.09	7.25
1335	6.80	7.28	7.72
1345	7.42	6.99	8.55
1355	8.30	7.55	10.05
1365	8.72	8.27	11.73
1375	12.38	9.57	16.50

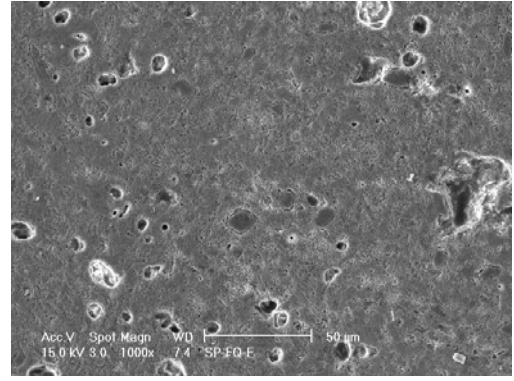


Şekil 4.2 Yıldız Porselen işletmesinde kullanılan kuvarsın, kaba ve ince olarak tasnif edilmesiyle elde edilen deformasyon miktarlarının sıcaklığa bağlı değişimi.

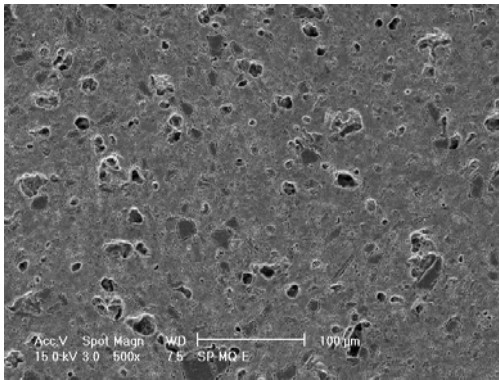
İşletmede kullanılan mevcut kuvarsın kaba ve ince olarak ayrılması ile elde edilen numuneler, taramalı elektron mikroskobunda (SEM) mikroyapısal olarak incelenerek deformasyon miktarındaki azalma ile kuvars tane boyutunun kaba ince olarak ayrılması arasında ne tür ilişki olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır. Şekil 4.3 ve 4.4'te görülen değişik büyütmelerde çekilmiş SEM fotoları bünyede kullanılan kuvarsın tane boyutu arttığında, yapıda tamamen reaksiyona girip camı faz oluşturmayıp orijinal kuvars tanesi gibi kalabilmektedir. Erimeyen bu kuvars taneleri yapıda bir iskelet görevi görerek yüksek sıcaklıkta oluşan ve viskozitesi düşen camı fazın akışkanlığı önünde sürünme direncini artırıcı rol oynadığı düşünülmektedir.



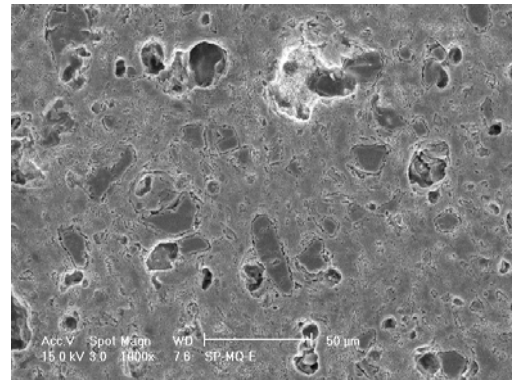
(a1)SP-FQ



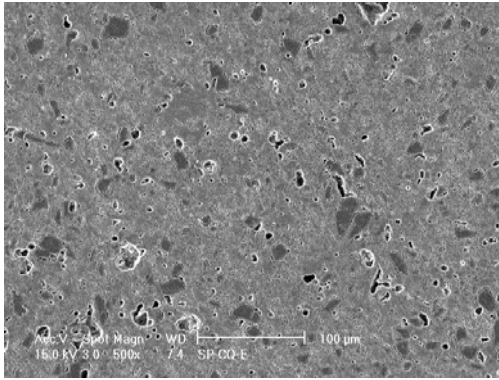
(a2)SP-FQ



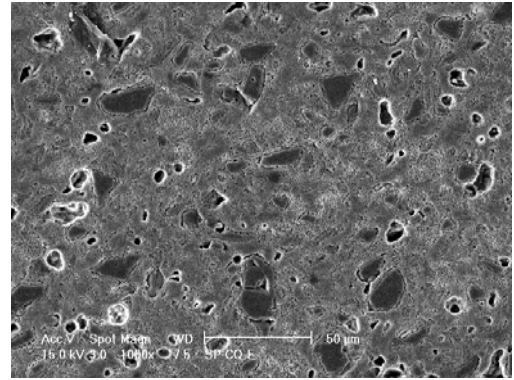
(b1)SP-MQ



(b2)SP-MQ



(c1)SP-CQ



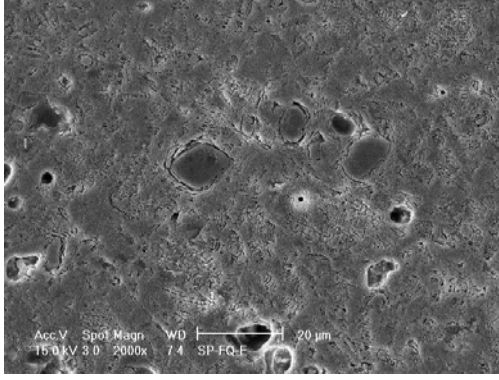
(c2)SP-CQ

(A)

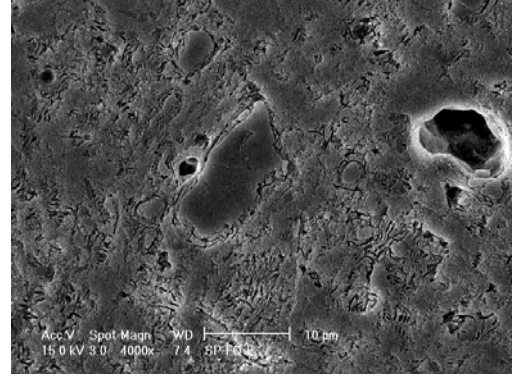
(B)

Şekil 4.3. 1375⁰C sıcaklık ve 15 saat süre ile pişirilen SP-CQ, SP-MQ ve SP-FQ numunelerinin (A) 500X ve (B) 1000X büyütmeledeki SEM görüntüleri

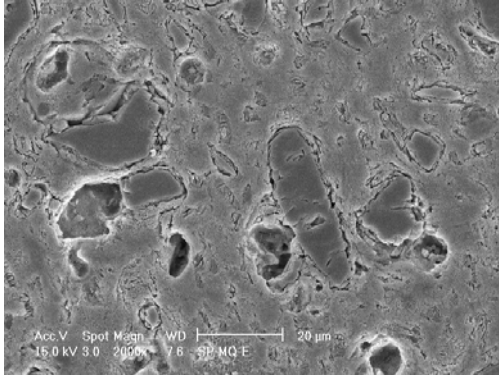
İnce taneli kuvars kullanıldığında bu taneler çok reaktif olup bünyede kullanılan feldspatlar ile reaksiyona girerek camsı faz oluşturabilirler. SEM görüntüleri de bu düşüncüyü desteklemektedir.



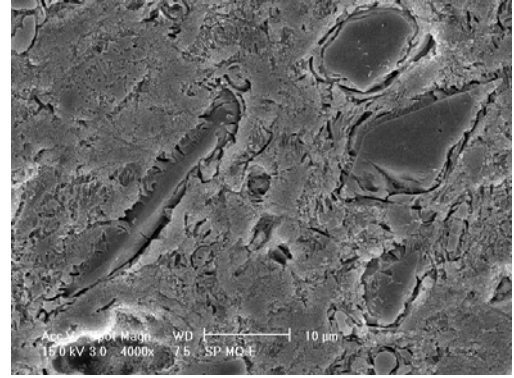
(a1)SP-FQ



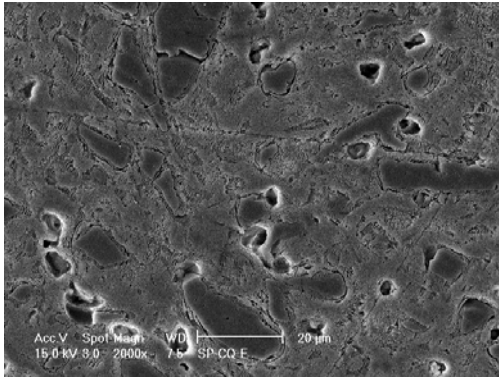
(a2)SP-FQ



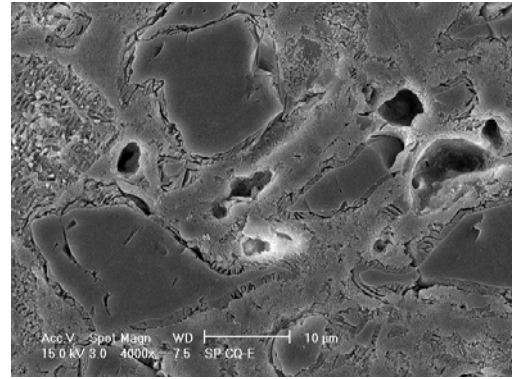
(b1)SP-MQ



(b2)SP-MQ



(c1)SP-CQ



(c2)SP-CQ

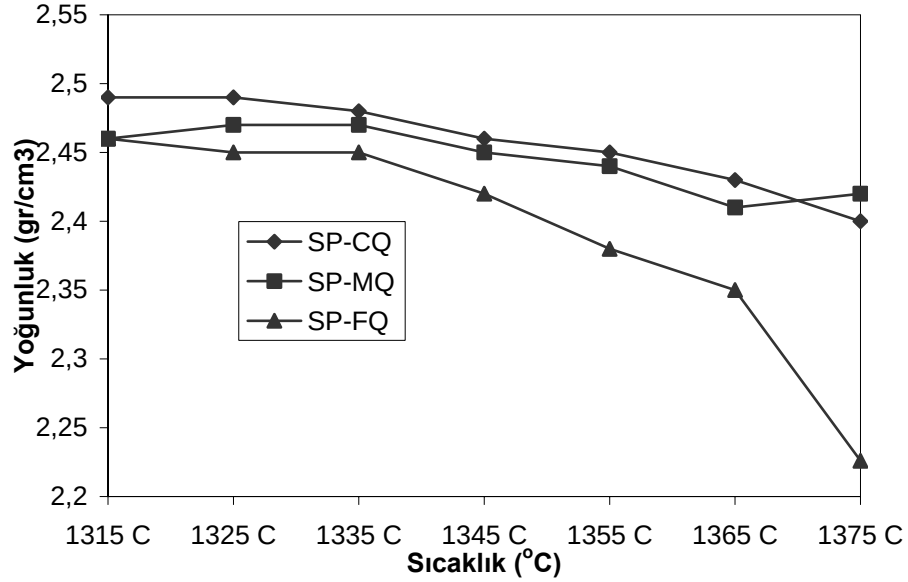
(A)

(B)

Şekil 4.4. (A) 2000X büyütmede (a1)SP-FQ, (b1)SP-MQ, (c1)SP-CQ (B) 4000X büyütmede (a2)SP-FQ, (b2)SP-MQ, (c2)SP-CQ numunelerinin SEM görüntüleri.

İnce taneli kuvars kullanılan bünyelerin mikroyapısında reaksiyona girmeyip orijinal halini koruyan kuvars tane miktarı çok azdır. Dolayısıyla bünyenin yüksek sıcaklıkta deformasyonuna neden olan camsı fazın hareketi önünde engel olabilecek kuvars inklüzyonları yoktur ve deformasyon miktarı yüksektir.

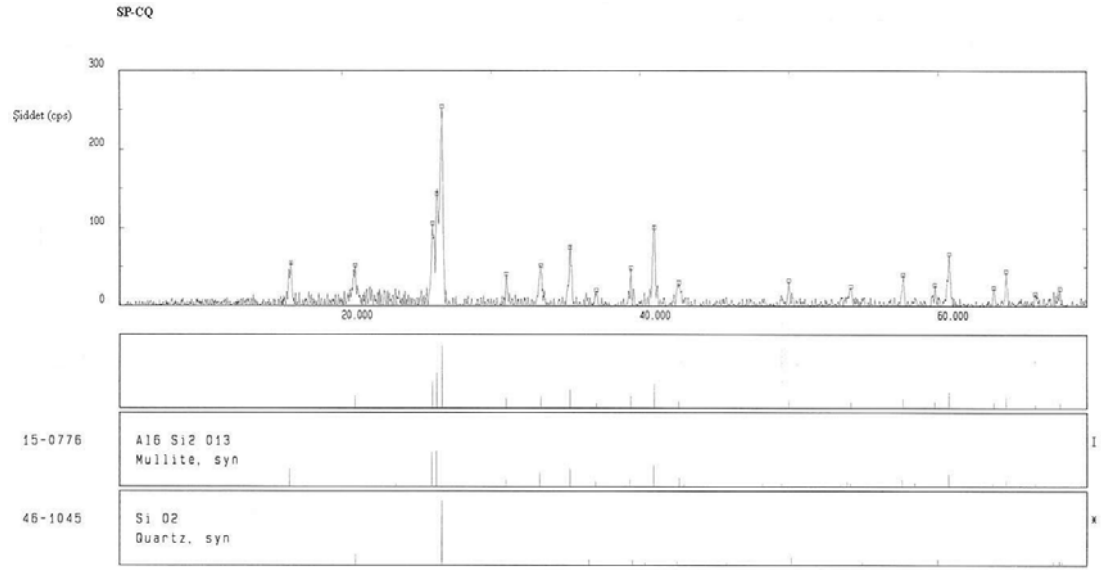
Ayrıca numunelerin deformasyon miktarıyla yoğunluk değerleri ilişkilendirildiğinde aralarında ters bir orantı olduğu görülmektedir (Şekil 4.5). Görüldüğü gibi ince kuvars kullanılan bünyeler özellikle deformasyonun yüksek olduğu sıcaklıklarda pişirildiğinde de ani düşüşler meydana gelmektedir.



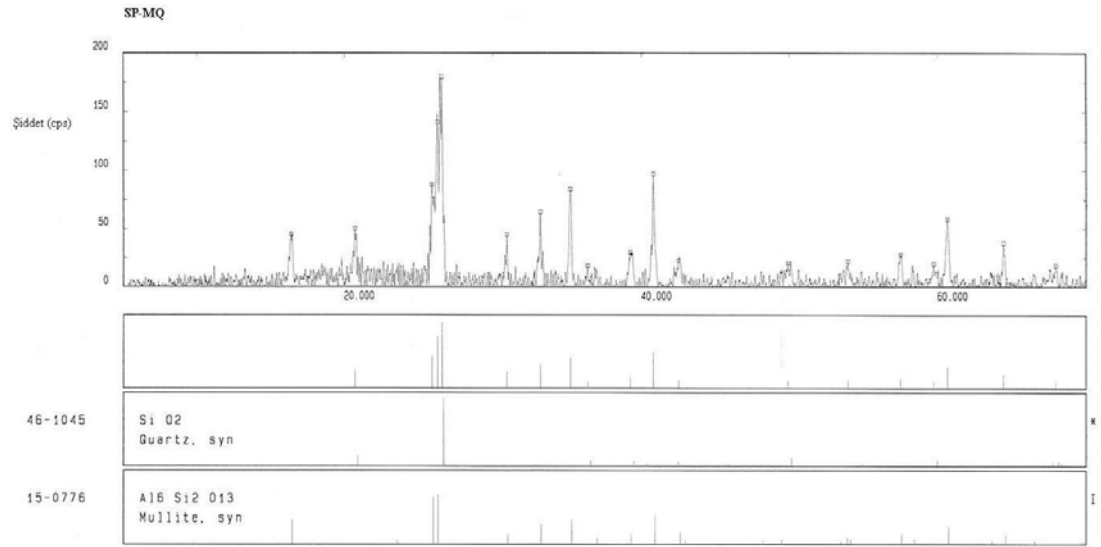
Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda 15 saat süre ile pişirilen SP-CQ, SP-MQ ve SP-FQ numunelerinin yoğunluk değerleri. Kuvars tane boyutu ve pişirme sıcaklığı düştükçe yoğunluk artmaktadır.

Kuvarsın kaba ve ince şeklinde sınıflandırılarak bünyeye katılmasının pişim sırasında gelişen fazların gelişimi üzerine etkisini görmek için SP-CQ, SP-MQ ve SP-FQ bünyelerinden hazırlanan ve 1375°C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen numunelerin XRD kırınım indis desenleri çıkarılmıştır (Şekil 4.6-4.8). Bu sonuçlara göre eğilme davranışı en düşük olan SP-CQ numunesinde en şiddetli mullit ve kuvars fazı pikleri mevcuttur. Pik şiddetleri, eğilme miktarı en yüksek seviyede olan SP-FQ numunesinde ise düşüktür. Bu sonuçlar da yukarıdaki, ince taneli kuvars kullanımının camsı faz gelişimini arttırdığı şeklindeki yorumunu desteklemektedir. İnce taneli kuvars kullanımı müllit kristalleri oluşturmaktan ziyade yüksek sıcaklıkta oluşan camsı-sıvı fazın miktarını arttırmaktadır. Yüksek sıcaklıklardaki sıvı fazın yüzey gerilimi kristaller arasındaki yüzey geriliminden daha düşük olacağı için sıvı faz, mikro yapı içerisinde sürekli olacaktır. Mikro yapı içerisinde sürekli şekilde bulunan sıvı faz, bünye içerisinde kristallerin kayma hareketini kolaylaştırır. Kaba

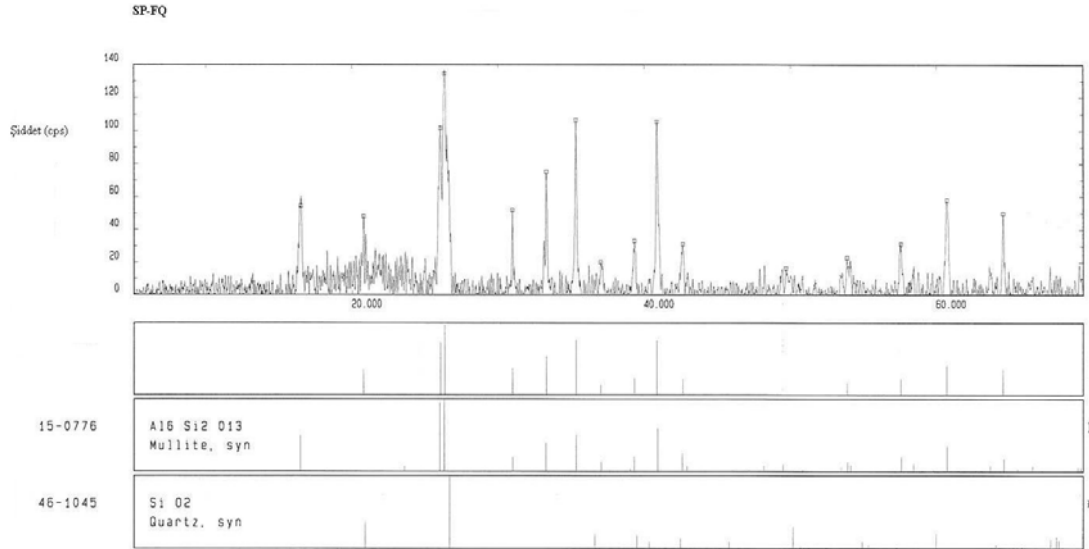
kuvars taneleri pişirme esnasında bu düşük viskoziteli sürekli tane sınır fazının neden olduğu kayma hareketini engellemektedir.



Şekil 4.6. 1375 °C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen SP-CQ numunesinin XRD indis deseni ve sonuçları.



Şekil 4.7. 1375 °C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen SP-MQ numunesinin XRD indis deseni ve sonuçları.

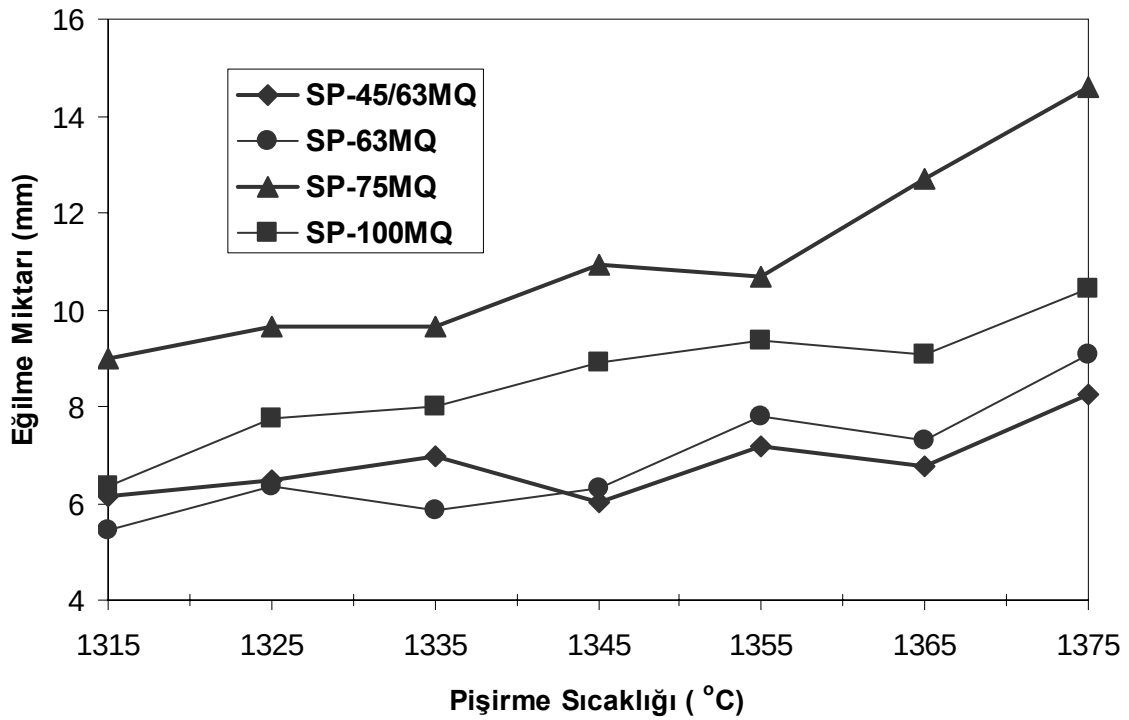


Şekil 4.8. 1375 °C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen SP-FQ numunesinin XRD indis deseni ve sonuçları.

Kuvars tane boyutunun özellikle kaba olarak kullanılması ince olarak kullanılmasına göre deformasyonun azaltılmasında daha etkin olduğu belirgin biçimde yukarıda açıklanmıştır. Ancak kaba olarak tasnif edilen işletmedeki kuvarsın kabalığı o kadar yüksek değildir. Ortalama tane boyutu 33 µm civarındadır. Çalışmanın bu aşamasında Kale Maden Şirketinden alınan 63µm altı, 75 µm altı, 100 µm altı ve 45-63 µm arasındaki boyutlarda kuvars kullanarak dört farklı bünyedeki deformasyon çalışmasına devam edildiğinde, tane kabalığında da bir üst sınır olduğu anlaşılmıştır. Ortalama tane boyutu sırasıyla 100, 75, 63 ve 45-63 µm olan kuvarsın bünyeye ilave edilmesiyle şekillendirilen üründe meydana gelen deformasyon miktarları Tablo 4.4’de listelenmiştir ve bu değerlerin pişim sıcaklığına bağlı grafik gösterimi Şekil 4.9’da verilmiştir. Görüldüğü gibi kuvars tane boyutu ortalama 45-63µm aralığının üzerine çıkan kaba kuvars kullanıldığında deformasyon miktarı tekrar artış göstermektedir. Bünyeye ilave edilecek kuvars tane boyut aralığı ideal olarak ortalama 45-63 µm aralığındaki tane boyutu olarak gözükmemektedir. Bu boyutta kuvars kullanıldığında meydana gelen deformasyon miktarları sert porselen Üreticisi K’nın deformasyon değerlerine çok yakın değerlere ulaşılmış olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.4 Farklı tane boyutlu kuvars kullanımıyla üründe meydana gelen deformasyon miktarları.

Piştirme Sıcaklığı	SP-45/63MQ 45-63 μm	SP-63MQ 63 μm	SP-75MQ 75 μm	SP-100MQ 100 μm
1315	6.15	5.45	8.98	6.35
1325	6.47	6.36	9.63	7.75
1335	6.95	5.87	9.66	8.00
1345	6.03	6.32	10.91	8.91
1355	7.17	7.80	10.70	9.37
1365	6.76	7.30	12.71	9.08
1375	8.24	9.07	14.60	10.44

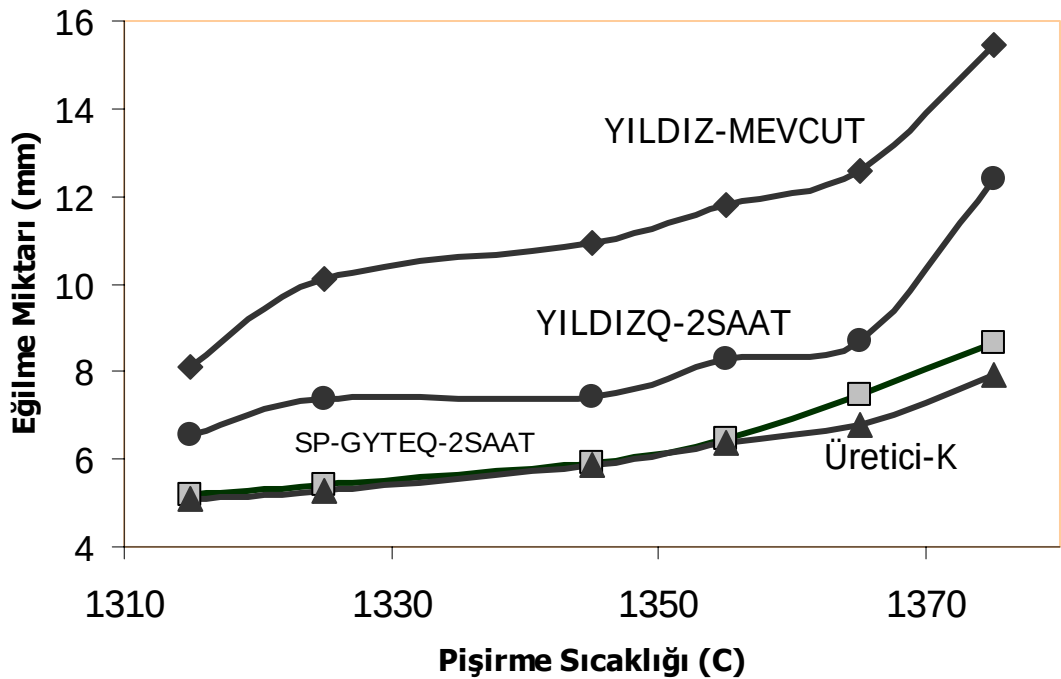


Şekil 4.9. Farklı üretici kaynaklı ve tane boyutlu kuvars kullanımıyla üründe meydana gelen deformasyon miktarlarının sıcaklığa bağlı değişimi

Deformasyon miktarının düşürülmesinde kuvars tane boyutu seçimi kadar, seçilen bu kuvarsın bünye harmanının homojenleştirilmesi amacıyla yapılan karıştırma öğütme sırasında fazla öğütülerek ortalama boyut dağılımını

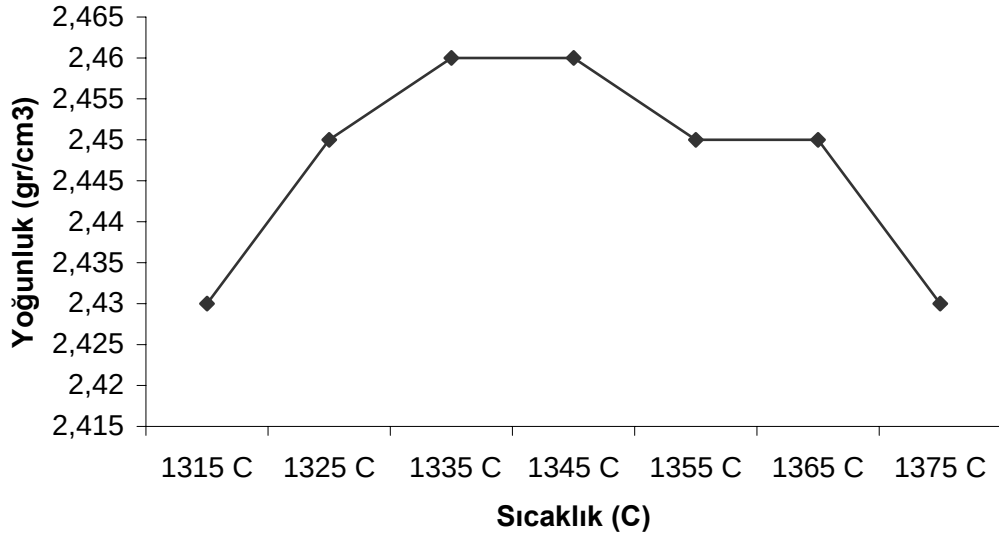
kaybetmemesi gerekir. Normalde işletmede bünye harmanının karıştırma öğütme süresi 8 saattir. Başlangıç deneylerinde laboratuvar ortamında da kompozisyon karışımları bu sürelerde öğütülmüştür. Ancak bu süre aşırı uzun bulunmuş ve öğütme süresi 2 saat ile sınırlandırılarak bünyelerin deformasyon deneyleri yapılmıştır.

Bu tez çalışmasının kuvars tane boyutunun ve hammaddelerin öğütme sürelerinin azaltılarak kontrol edilmesinin deformasyon miktarı üzerine etkisi net bir biçimde Şekil 4.10'de verilen grafikte görülebilmektedir. Mevcut üretimde yüksek oranda meydana gelen pyroplastik deformasyonun, bünyeye ilave edilen kuvars tane boyutunun uygun seçilmesi ve hammadde karışımlarının öğütülme sürelerinin indirgenmesi ile sert porselen Üreticisi K'nın deformasyon değerlerine indirilebileceği anlaşılmıştır. Bu grafiklerden, ayrıca mevcut kompozisyon ile hazırlanan ürünlerin fabrika şartlarında olduğu gibi 1375°C'de pişirilmesinin de aşırı derecede yüksek olduğu anlaşılmıştır. Çünkü pişirme sıcaklığı 1350°C'yi geçtiğinde meydana gelen deformasyonda ani bir artış gözlenmektedir.



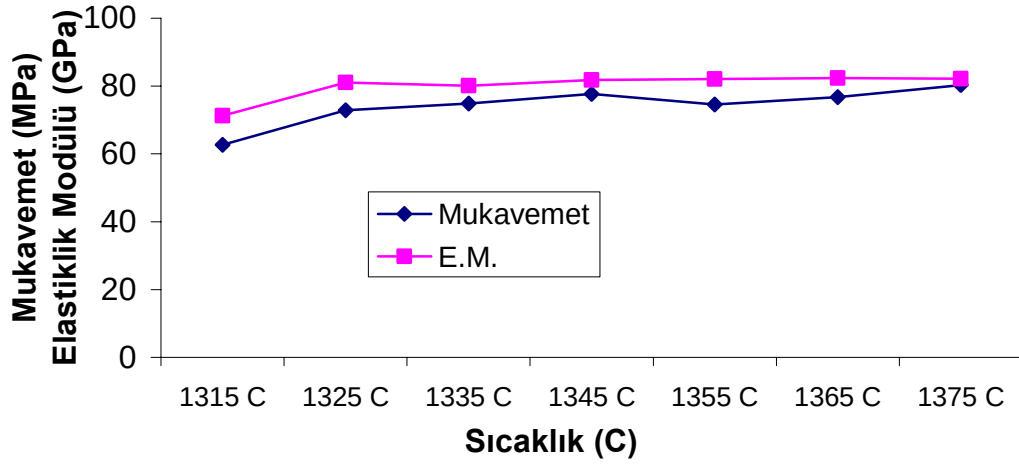
Şekil 4.10 Kuvars tane boyutunun ve hammaddelerin öğütme sürelerinin kontrol edilmesinin pyroplastik deformasyon miktarı üzerine etkisi.

Kuvars tane boyutunun kontrol edilmesinin deformasyon üzerine olumlu etkisi görüldükten sonra en düşük eğilme davranışı gösteren SP-45/63MQ numunesinin bütün sıcaklıklar için mukavemet, elastiklik modülü ve yoğunluk değerleri ölçülmüştür (Şekil 4.11 ve 4.12).



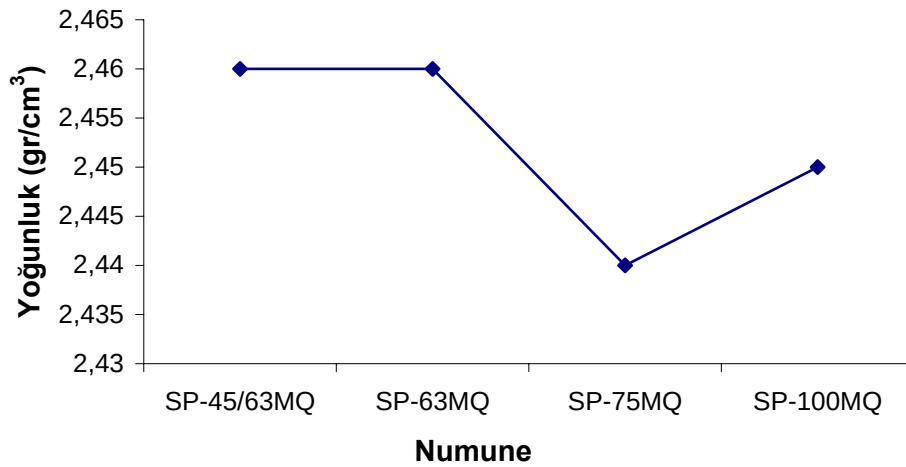
Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda pişirilen SP-45/63MQ numunesinin yoğunluk kazanım grafiği.

Yoğunluk kazanım grafiğinden görüldüğü gibi pişirme sıcaklığına bağlı olarak numunelerde yoğunluk artmakta ve sıcaklık 1350°C'yi aştığında tekrar azalma eğilimi göstermektedir. Bu davranış porselenlerin tipik yoğunluk kazanım davranışdır. Kütleli yoğunluğun maksimum değere ulaştıktan sonra tekrar azalmaya başlaması bloating-şişme olarak adlandırılan yapı içinde oluşan gazların yapıyı terk edememesinden dolayıdır. Kütleli yoğunluk değeri maksimum değere ulaştığında yapıdaki açık gözenek miktarı sıfırlanır yani ürünün atmosfer ile ilişkisi izole edilmiş olur. Bu izolasyon ve sinterleme sırasında meydana gelen yapıdaki küçülme bünyeyi terk edemeyen küçük porozitelerdeki gazların basıncının artmasına ve basıncın düşük olduğu daha büyük porlara göçmesine ve sonuçta bu büyük porların hacminin tekrar artmasına neden olur. Şekil 4.12'te görüldüğü gibi eğme mukavemet ve elastiklik modülü değerlerinde sıcaklığa bağlı olarak büyük bir değişim gözlenmemiştir. Bu değerlerde fark olmaması yapı içerisinde gelişen kristal ve camsı fazların farklı olmamasından kaynaklanabilir.

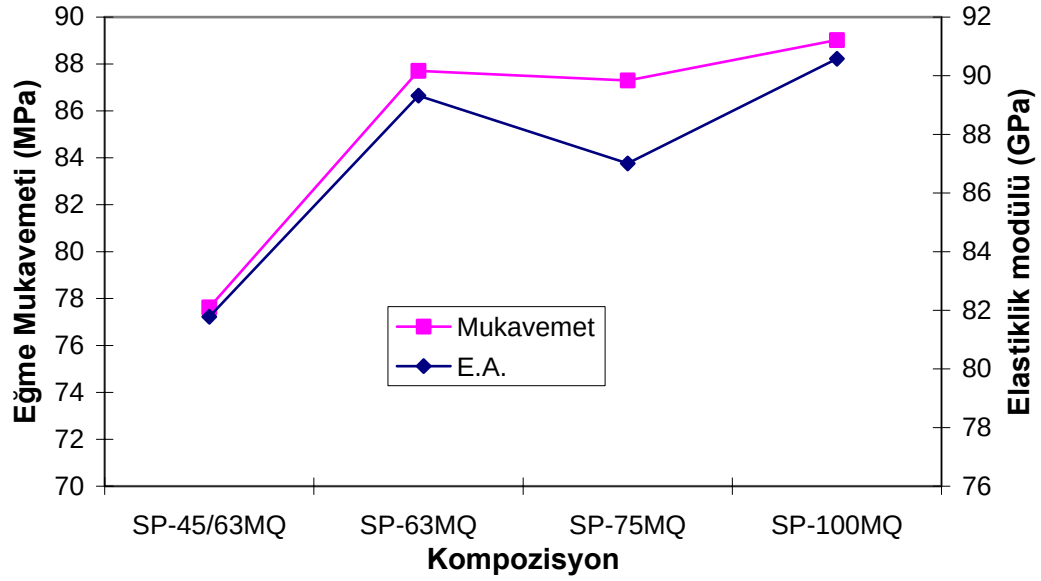


Grafik 4.12 Farklı sıcaklıklarda ve 15 saat süre ile pişirilen SP-45/63 numunesinin mukavemet ve Elastiklik modülü değerleri.

Ayrıca 45-63 μm arası, 63 μm altı, 75 μm altı, 100 μm altı boyutlarda kuvars kullanarak hazırlanan dört farklı bünyenin 1345°C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen numuneleri üzerinden mukavemet, elastiklik modülü ve yoğunluk değerleri de ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 4.13 ve 4.14'te verilmiştir. Şekil 4.13'ten görüleceği gibi kullanılan kuvarsın tane boyutu arttıkça kazanılan yoğunluk derecesinde bir azalma meydana gelmektedir. Bu durum yoğunluk kazanımında etkin rol alan camı fazın miktarının kuvarsın tane boyutunun artması ile azalmasından kaynaklanabilir. Eğme mukavemeti ve elastik modülü değerleri yoğunluk değerlerinin aksine kuvars tane boyutu arttıkça artış göstermiştir.

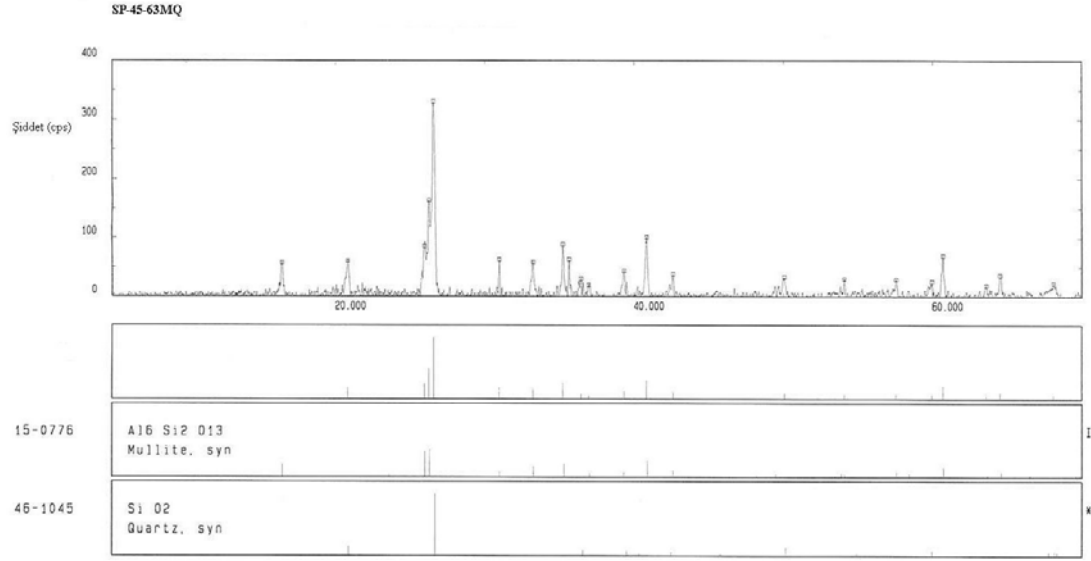


Şekil 4.13 1345°C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen numunelerin yoğunluk değerleri.

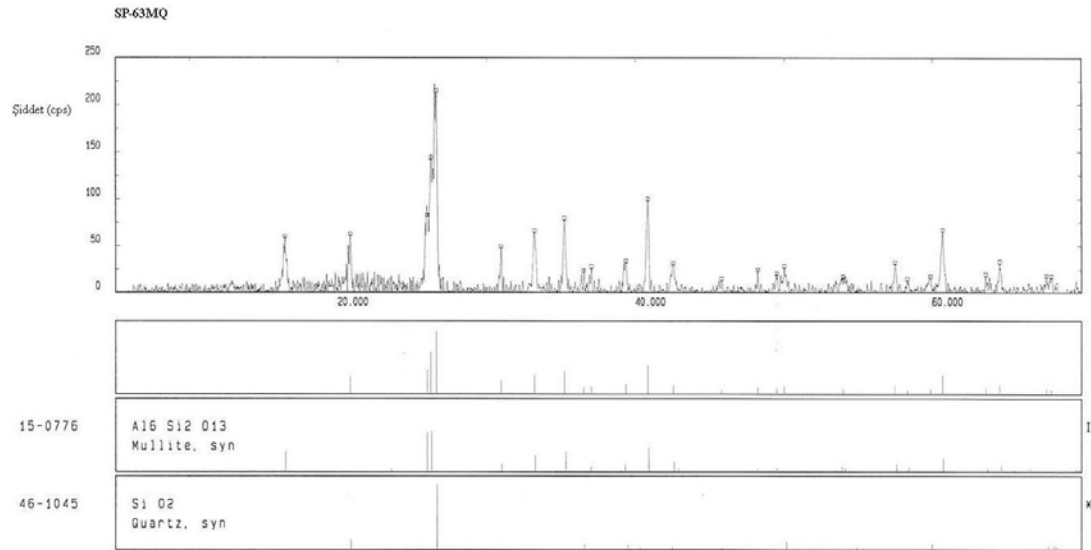


Şekil 4.14 1345°C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen numunelerin Mukavemet ve Elastiklik Modülü değerleri.

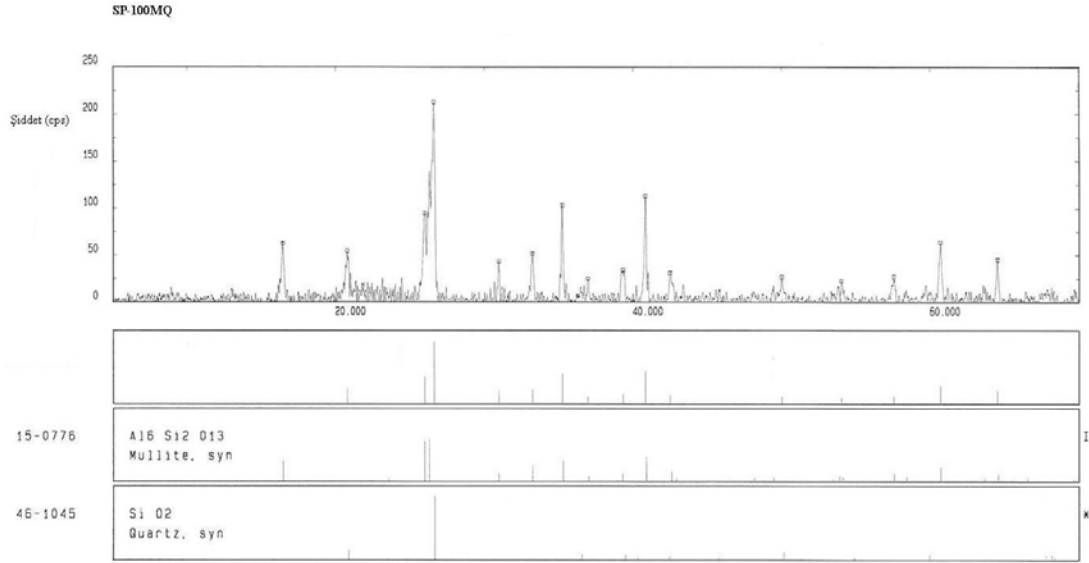
Bunun nedenini anlayabilmek için numuneler üzerinden x-ışını kırınım analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.15-18’da verilmiştir. XRD sonuçlarına göre en şiddetli kuvars fazı pikine sahip numune (SP-45/63MQ) en düşük eğilme değerlerine sahipken, en şiddetli mullit fazı pikine sahip numune (SP-100MQ) en yüksek mukavemet ve elastiklik modülü değerlerine sahiptir. Kuvars tane boyutu arttıkça mukavemeti yüksek olan numunelerin mikroyapısında müllit kristallerinin oluşumunun daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Müllit kristallerinin mukavemet artması yönündeki olumlu katkı yaptığı literatürde ifade edilmiştir. Ancak birincil tipte gelişen bu müllit kristallerin pyroplastik deformasyonu azaltma yönünde fazla bir katkı yaptığı tespit edilememiştir. Bünyenin mukavemet ve deformasyonunu etkileyen mullit ve kuvars fazını gözlemlemek için 1345°C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen numunelerin 500X, 1000X, 2000X ve 4000X büyütmelerde SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.19-22).



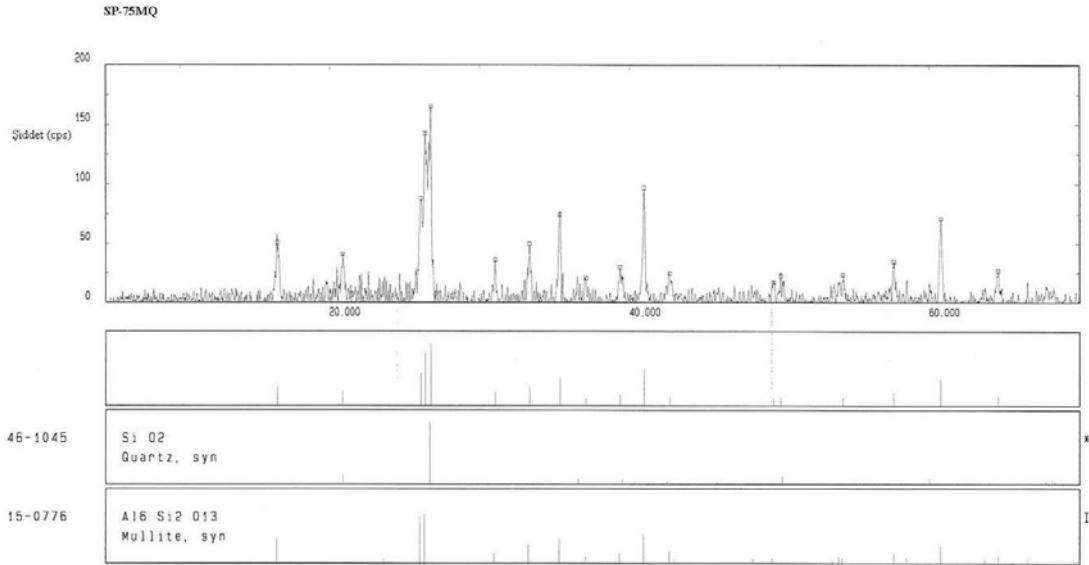
Şekil 4.15. 1345 °C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen SP-45/63MQ numunesinin XRD indis deseni ve sonucu.



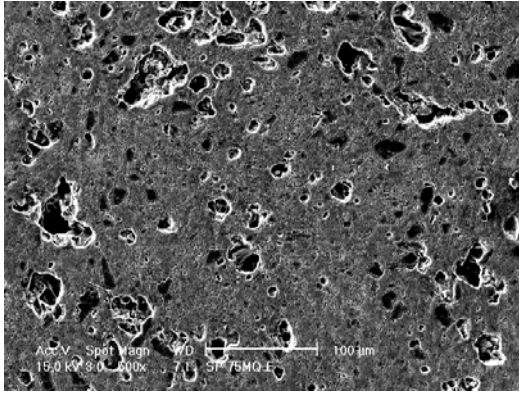
Şekil 4.16. 1345 °C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen SP-63MQ numunesinin XRD indis deseni ve sonucu.



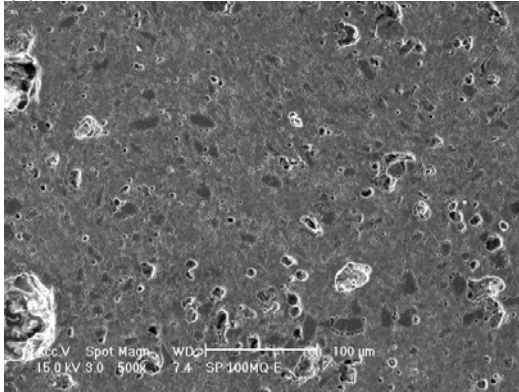
Şekil 4.17. 1345 °C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen SP-100MQ numunesinin XRD indis deseni ve sonucu.



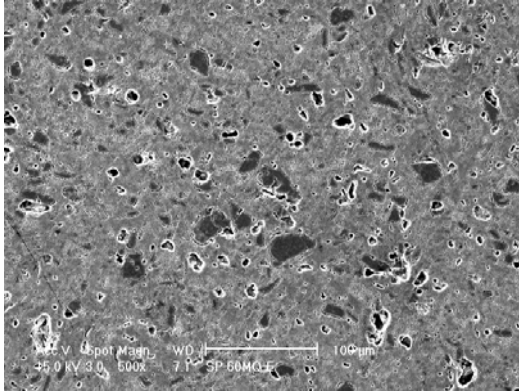
Şekil 4.18. 1345 °C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen SP-75MQ numunesinin XRD indis deseni ve sonucu.



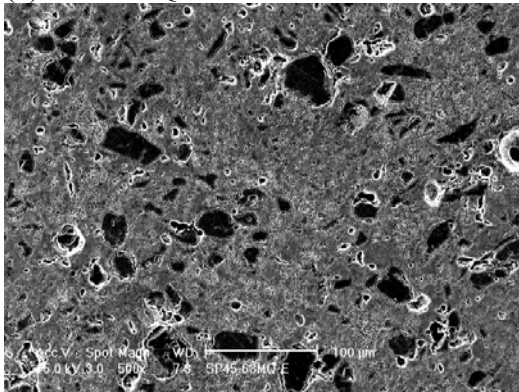
(a) SP-75MQ



(b) SP-100MQ

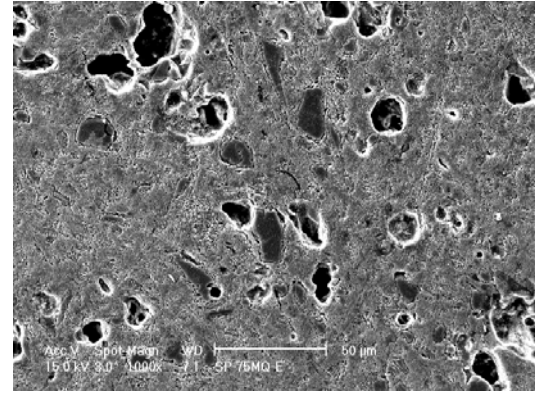


(c) SP-63MQ

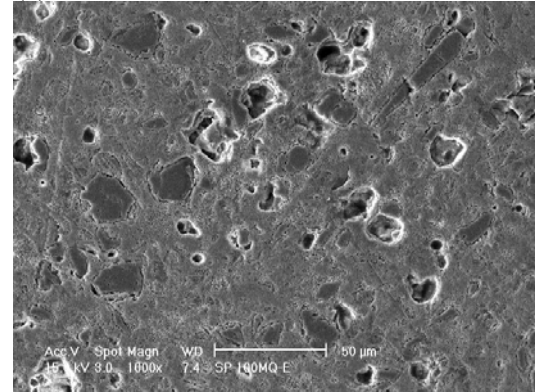


(d) SP-45/63MQ

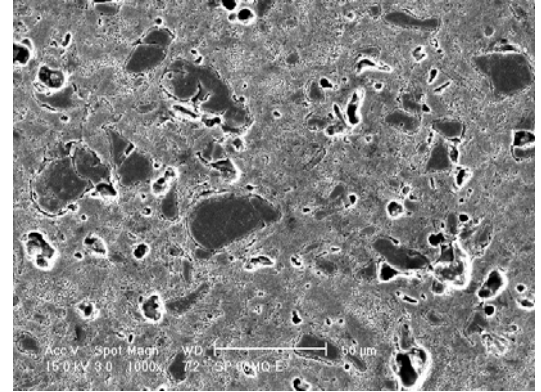
Şekil 4.19.SP-75MQ, SP-100MQ, SP-63MQ, SP-45/63MQ numunelerinin 500X büyütmedeki SEM görüntüleri.



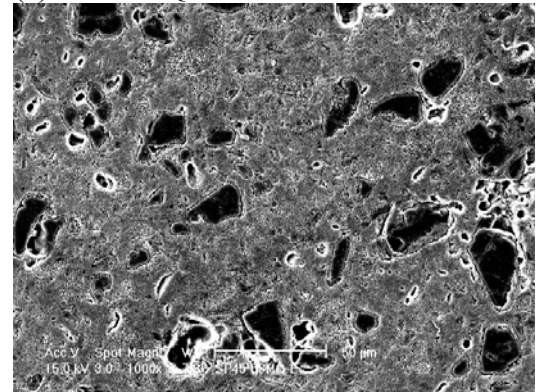
(a) SP-75MQ



(b) SP-100MQ

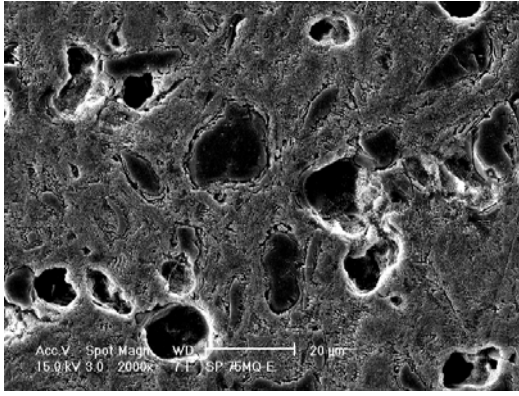


(c) SP-63MQ

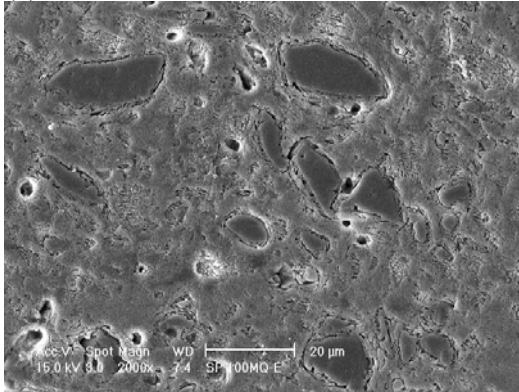


(d) SP-45/63MQ

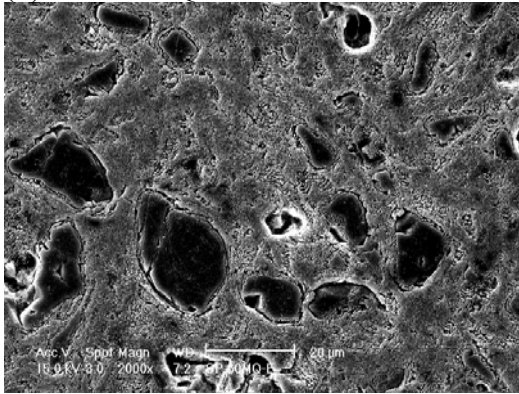
Şekil 4.20.SP-75MQ, SP-100MQ, SP-63MQ, SP-45/63MQ numunelerinin 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri.



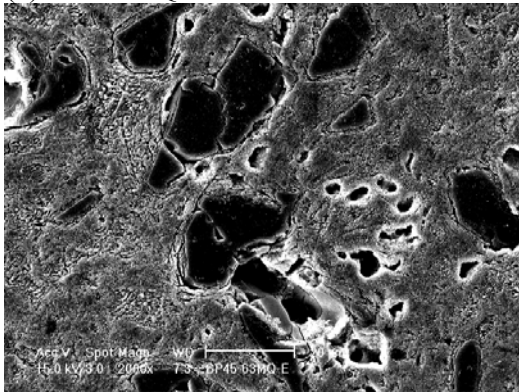
(a) SP-75MQ



(b) SP-100MQ

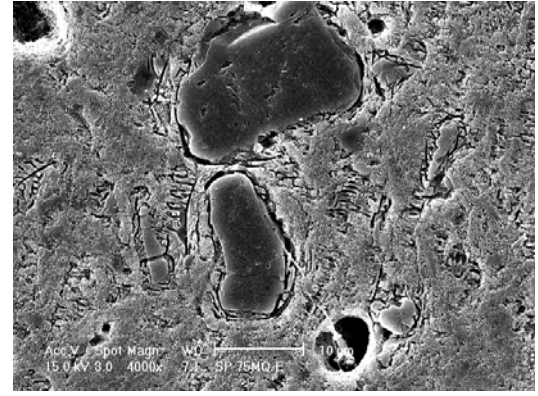


(c) SP-63MQ

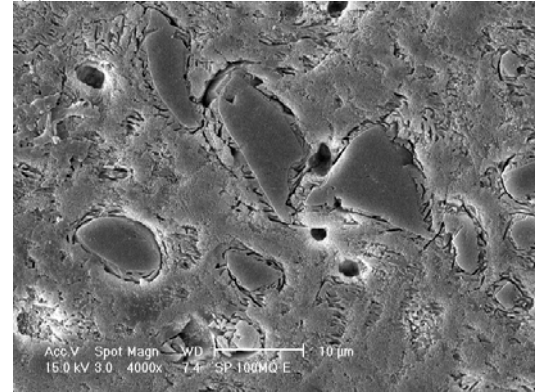


(d) SP-45/63MQ

Şekil 4.21.(a)SP-75MQ, (b)SP-100MQ, (c)SP-63MQ, (d)SP-45/63MQ numunelerinin 2000X büyütmedeki SEM görüntüleri.



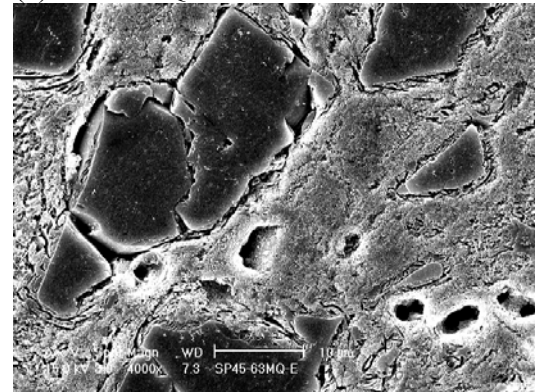
(a) SP-75MQ



(b) SP-100MQ



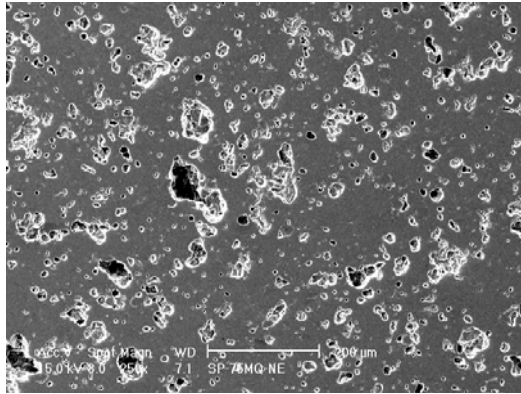
(c) SP-63MQ



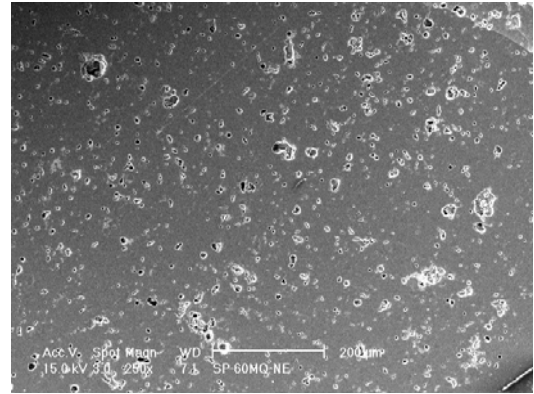
(d) SP-45/63MQ

Şekil 4.22. (a)SP-75MQ, (b)SP-100MQ, (c)SP-63MQ, (d)SP-45/63MQ numunelerinin 4000X büyütmedeki SEM görüntüleri.

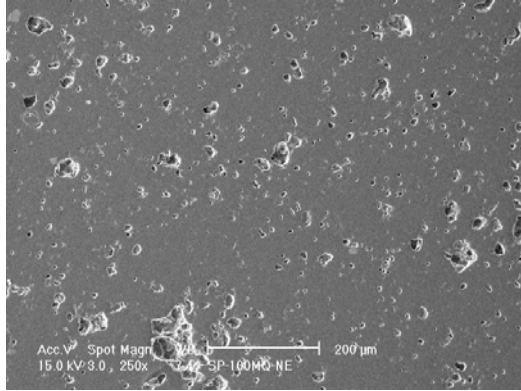
Farklı kuvars tane boyutlu kompozisyonların deformasyon üzerindeki etkisinin incelendiği bu bölümde yapıdaki kuvarsın miktarında ve büyüklüğündeki artış ile deformasyon düşmektedir. Düşük boyutlu mullit tanelerinin eğilme değerlerini azaltma yönünde her hangi bir etkisi mevcut değildir. Ancak mukavemet üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yaklaşık 20 μm boyutlu kuvars taneleri eğilme davranışının az olduğu bünyelerde birbirlerine yakın yada yapışık durumdadırlar. Fakat eğilme davranışının yüksek olduğu bünyelerde kuvars taneleri hem düşük boyutlu hem de birbirlerinden uzak mesafelerdedir. Sıvı faz bu küçük tanelerin arasına girerek deformasyona karşı zayıf bir yapı oluşturur. Ayrıca büyük kuvars tanelerinin sıvı tarafından ıslatılma özelliği küçük kuvars tanelerinin sıvı tarafından ıslatılma özelliğinden düşüktür.



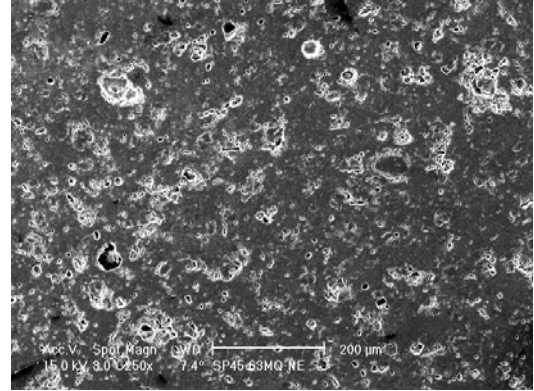
(a)SP-75MQ



(c)SP-63MQ



(b)SP-100MQ



(d)SP-45/63MQ

Şekil 4.23. 1375 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve 15 saat süreyle pişirilen SP-75MQ, SP-100MQ, SP-63MQ ve SP-45/63MQ numunesinin asit ile dağlanmamış bölgelerinden 250X büyütmedeki SEM görüntüsü.

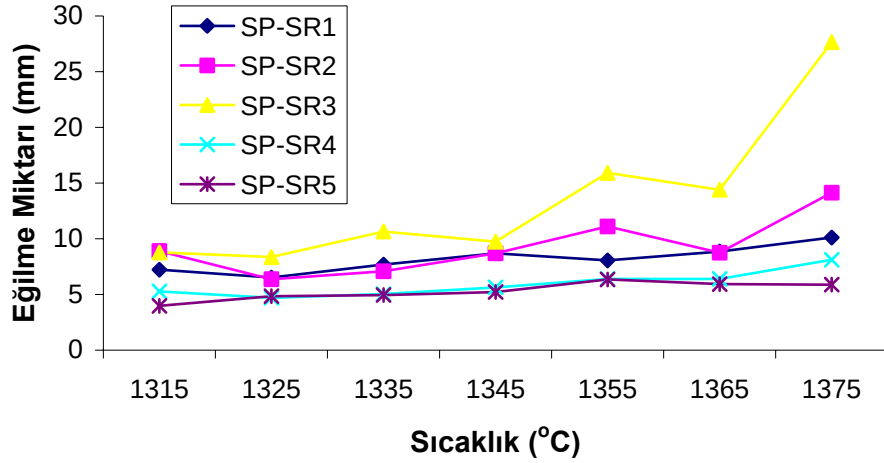
Numunelerin asit ile dağlanmamış bölgelerinden alınan SEM görüntülerine göre porozite miktarı ile deformasyon arasında önemli bir ilişki vardır (Şekil 4.23). Numunedeki porozite miktarı arttıkça deformasyon değerleri de artış göstermektedir. Bünyenin yapısındaki porozite, yüksek sıcaklıklarda malzemenin kendi ağırlığının neden olduğu deformasyona karşı direnci azaltmaktadır. Yoğun ve birbirlerine kenetlenmiş yapılar yüksek sıcaklık deformasyonuna daha dirençlidirler.

Kuvars tane boyutunun kontrol edilmesiyle belirli bir düzeye kadar indirilen pyroplastik deformasyon miktarının kompozisyon modifikasyonu ile daha fazla düşürülüp düşürülemeyeceğinin anlaşılması için Tablo 3.3’de detayı verilen kompozisyonlar hazırlanmıştır.

Kompozisyon etkisini araştırmak için hazırlanan SP-SR1, SP-SR2, SP-SR3, SP-SR4 ve SP-SR5 bünyelerinin şekil 8’de gösterildiği gibi ölçülen eğilme miktarları Tablo 4.5’de liste halinde ve şekil 4.24’te grafik halinde gösterilmektedir.

Tablo 4.5 Kompozisyon etkisi için kullanılan bünyelerin eğilme miktarları

	Eğilme Miktarı (mm)						
	1315 °C	1325 °C	1335 °C	1345 °C	1355 °C	1365 °C	1375 °C
SP-SR1	7,23	6,52	7,69	8,7	8,06	8,86	10,11
SP-SR2	8,9	6,37	7,08	8,7	11,1	8,75	14,14
SP-SR3	8,78	8,36	10,65	9,74	15,92	14,4	27,65
SP-SR4	5,28	4,7	5,04	5,64	6,4	6,4	8,12
SP-SR5	3,98	4,85	4,95	5,22	6,35	5,93	5,88

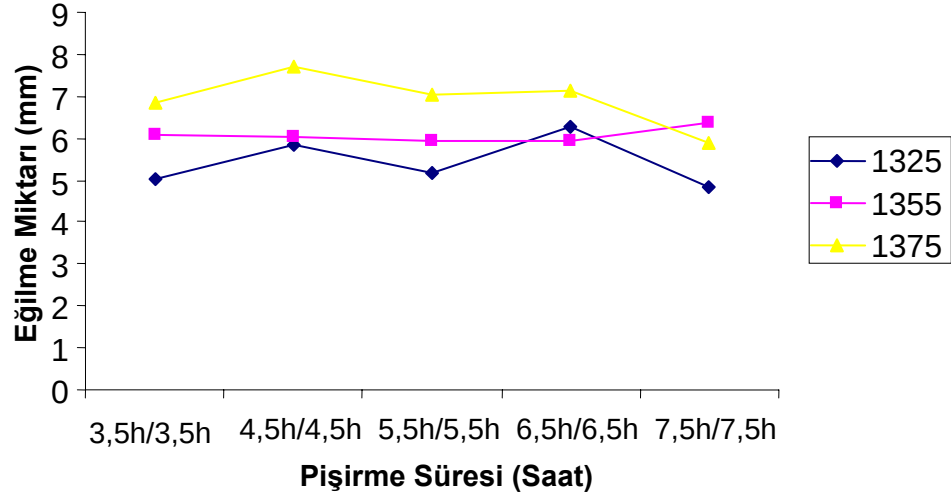


Şekil 4.24 Farklı kompozisyona sahip numunelerin farklı sıcaklıklar altında gösterdikleri eğilme davranışları.

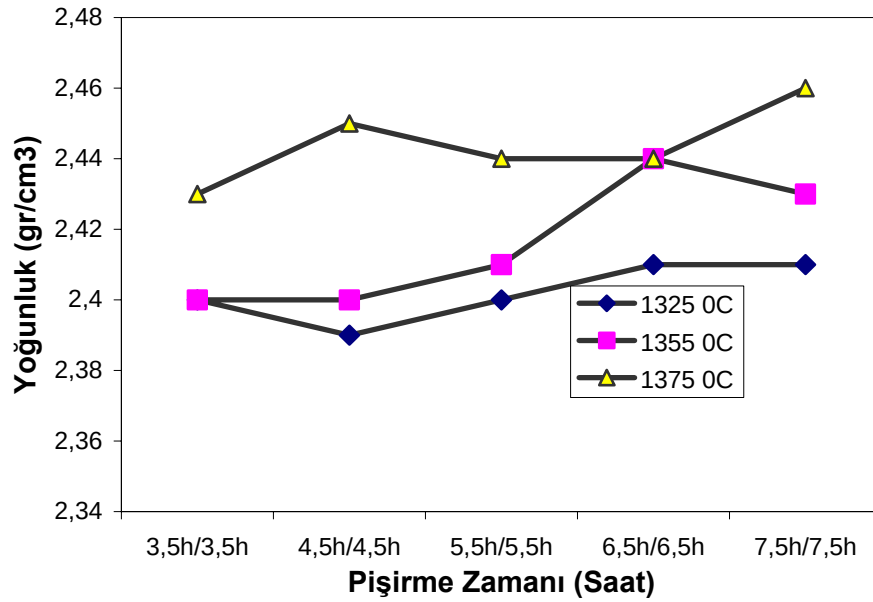
Tablo 4.5 ve şekil 4.24'te görüleceği üzere kompozisyonun pyroplastik deformasyon üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. 1375°C'de feldspat miktarının en fazla olduğu SP-SR3 numunesi en yüksek eğilme miktarına sahipken, en düşük feldspat miktarına sahip SP-SR5 numunesi en düşük eğilme değerlerine sahiptir. Aynı numunelerin pişirme sıcaklığının kademeli bir şekilde düşürülmesiyle elde edilen eğilme davranışlarında benzer değerler görülmektedir. Pişirme sıcaklığının 1375°C'tan 1315°C'a düşürülmesiyle deformasyon miktarında önemli düşüşler kaydedilmektedir. Optimum deformasyon davranışı gösteren SP-SR5 numunesi, farklı pişirme sürelerinin deformasyon üzerine etkisi araştırmak için 1325°C, 1355°C ve 1375°C sıcaklıklarda 7, 9, 11, 13 ve 15 saat sürelerinde pişirilmiş ve deformasyon değerleri ölçülmüştür (Tablo4.6 ve Şekil 4.25). Bunlara kompozisyondaki ve pişirme sıcaklığındaki değişikliklerle pyroplastik deformasyonu azaltırken porselenin diğer özelliklerinin de kontrol edilmesi gerekir. Bu doğrultuda düşük pyroplastiklik değerine sahip SP-SR5 numunesinin 1325°C, 1355°C ve 1375°C'de 7, 9, 11, 13 ve 15 saat pişirme sürelerindeki yoğunluklar hesaplanmıştır (Şekil 4.26). Ayrıca aynı sıcaklıklarda 9 ve 15 saat pişirme süreleri için eğilme mukavemeti değerleri ölçülmüştür (Şekil 4.27).

Tablo 4.6 Farklı sıcaklık ve sürelerde pişirilen SP-SR5 numunesinin deformasyon değerleri

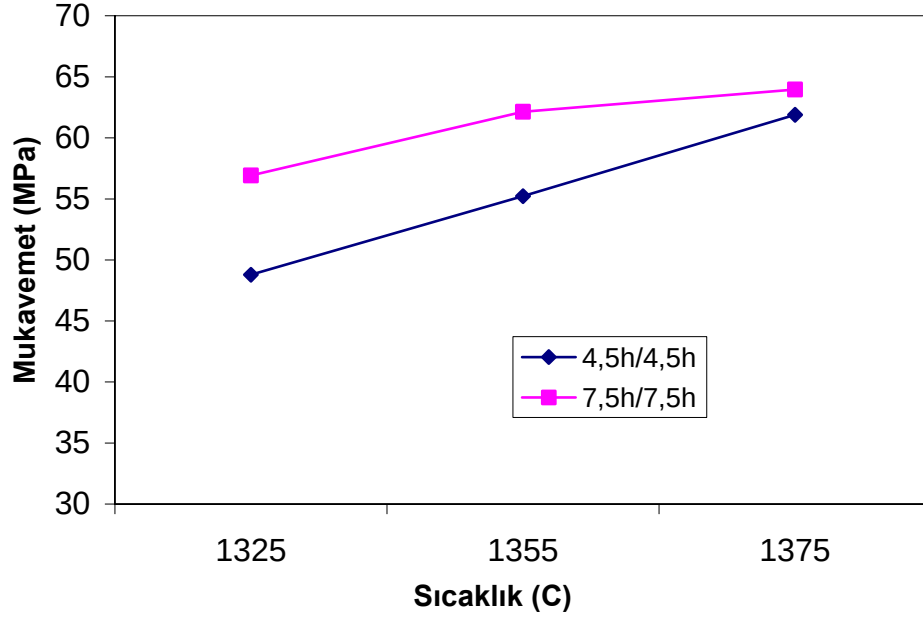
	3,5h/3,5h	4,5h/4,5h	5,5h/5,5h	6,5h/6,5h	7,5h/7,5h
1325	5,03	5,83	5,16	6,26	4,85
1355	6,1	6,05	5,95	5,94	6,35
1375	6,85	7,7	7,05	7,13	5,88



Şekil 4.25 Farklı sıcaklık ve sürelerde pişirilen SP-SR5 numunesinin deformasyon değerleri

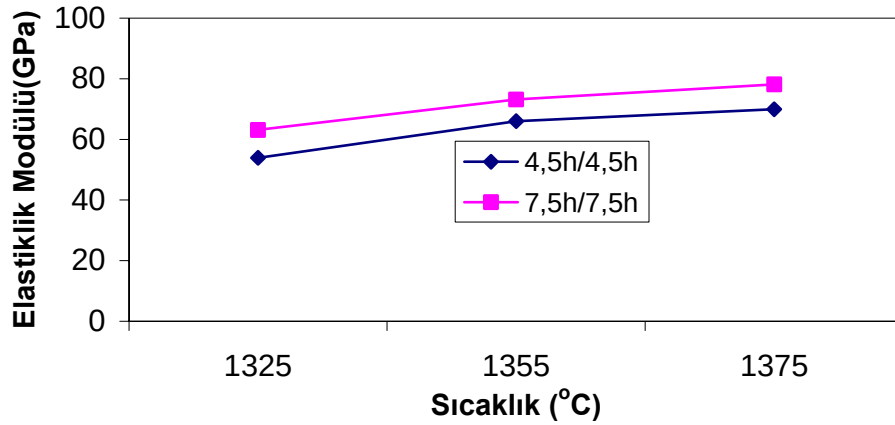


Şekil 4.26. Farklı piştirme sıcaklıklarında, farklı piştirme sürelerindeki yoğunluk miktarı.



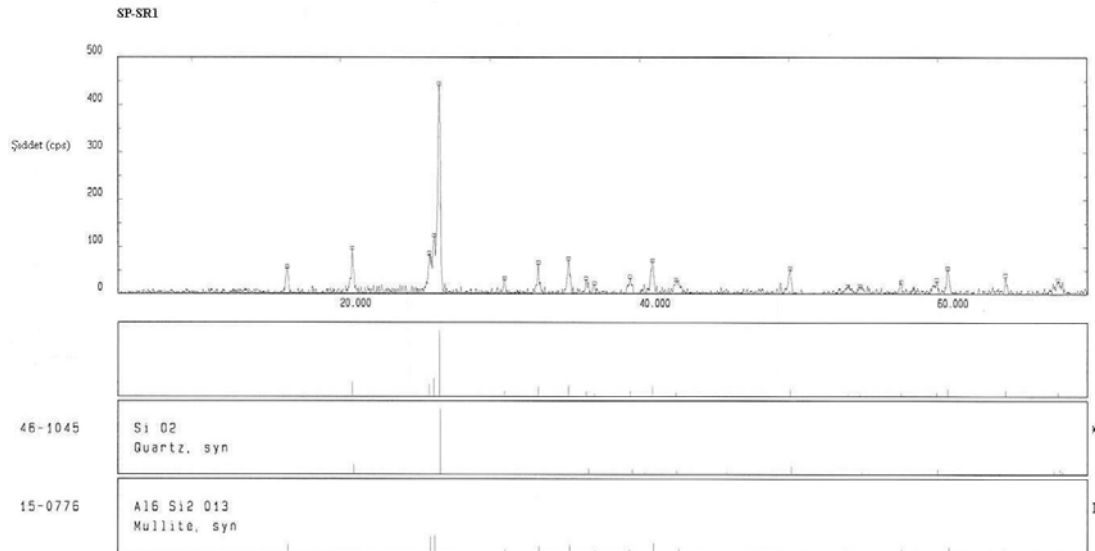
Şekil 4.27 Pişirme sıcaklığı ve zamanın eğilme mukavemeti üzerine etkisi

Piştirme süresinde yapılan kısaltmalar numunenin maruz kaldığı deformasyonu önemli ölçüde etkilememiştir. Şekil 4.26 ve 4.27'yi incelediğimizde numunenin farklı sıcaklık ve sürelerde kazandığı yoğunlukla birlikte deformasyon değerlerinde artış görmekteyiz. Ayrıca piştirme sıcaklığı ve süresindeki artışlar yoğunluk ve mukavemet üzerinde doğru orantılı bir etki göstermektedir. Fakat 1375°C piştirme sıcaklığında 9 saatlik piştirme işleminde elde edilen mukavemet değeri ile 1375°C 15 saatlik piştirme işleminde edilen mukavemet değeri arasında önemli bir fark bulunmamaktadır. Bunun yanında SP-SR5 numunesinin elastiklik modülü değerleri piştirme sıcaklığı ve süreleri ile doğru orantı göstermektedir (Şekil 4.28).



Şekil 4.28 Elastiklik modülünün pişirme sıcaklığı ve zamanına bağlı değişimi.

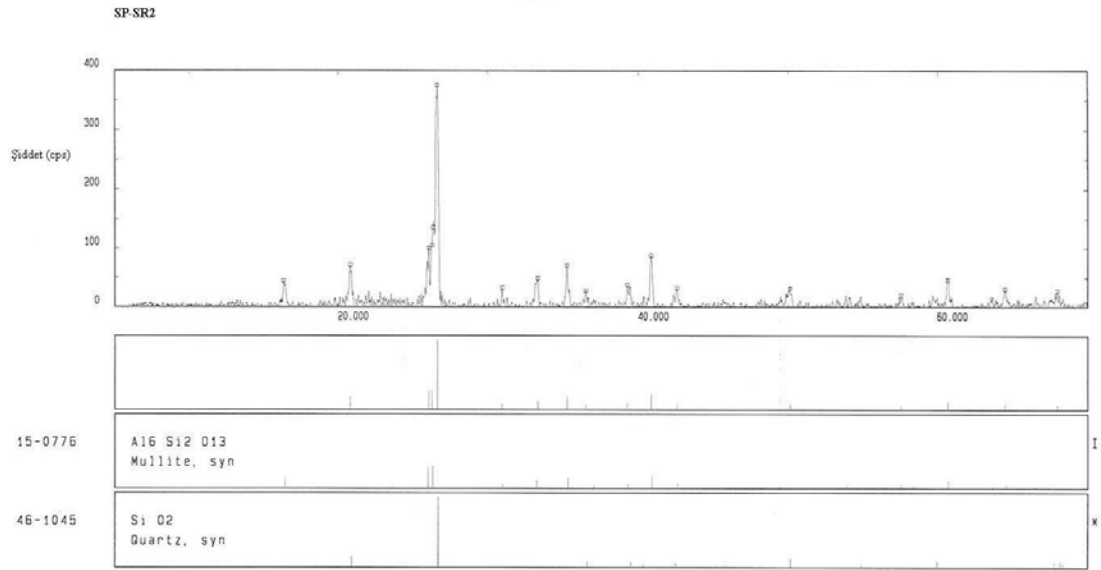
Kompozisyon değişimi ile pyroplastik deformasyon davranışı arasında bir ilişki kurabilmek ve yorumlamak için, pişirmeye bağlı olarak mikroyapılarında hangi fazların geliştiğinin bilinmesi gerekir. Bu nedenle, pyroplastik deformasyon çalışması numunlerine X-ışını difraksiyon analizi (XRD) yapılmış ve kristal fazları tespit edilmiştir. (Şekil4.29-4.33)



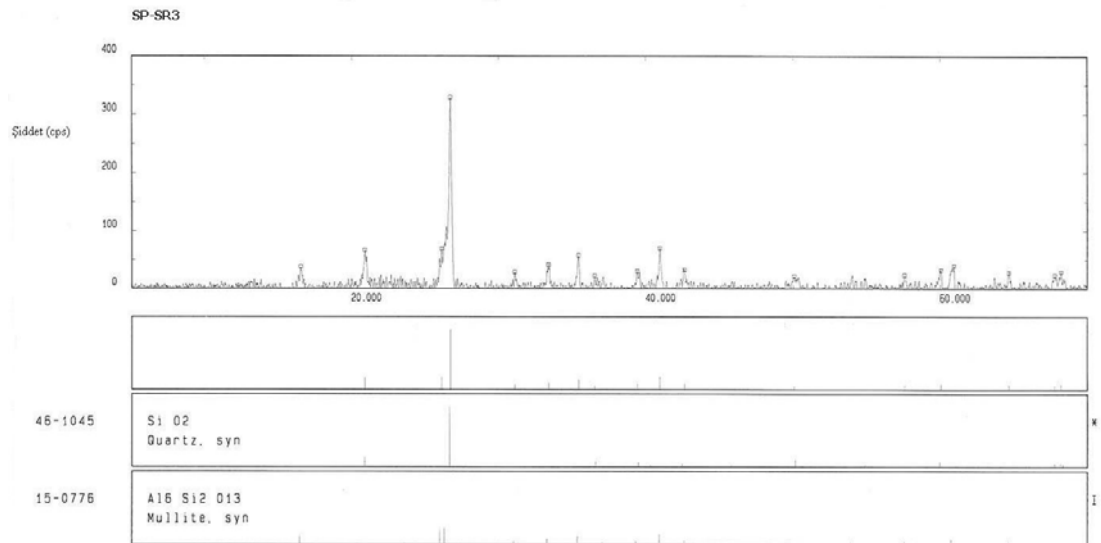
Şekil 4.29 1375⁰C sıcaklıkta pişen SP-SR1 numunesinin XRD indis deseni, çözümü.

1375⁰C sıcaklıkta ve 15 saat süreyle pişirilen SP-SR serisi numunelerden alınan XRD indis desenleri numunelerin ana fazlarının mullit ve kuvars olduğunu göstermektedir. Ayrıca SP-SR serisindeki numunelerin eğilme miktarı ile XRD indis desenindeki piklerin şiddetleri arasında bir ters orantının varlığı söz konusudur. Numunelerin mullit fazına ait pik şiddetlerinde değişiklik gözlemlenmemiştir. Mullit

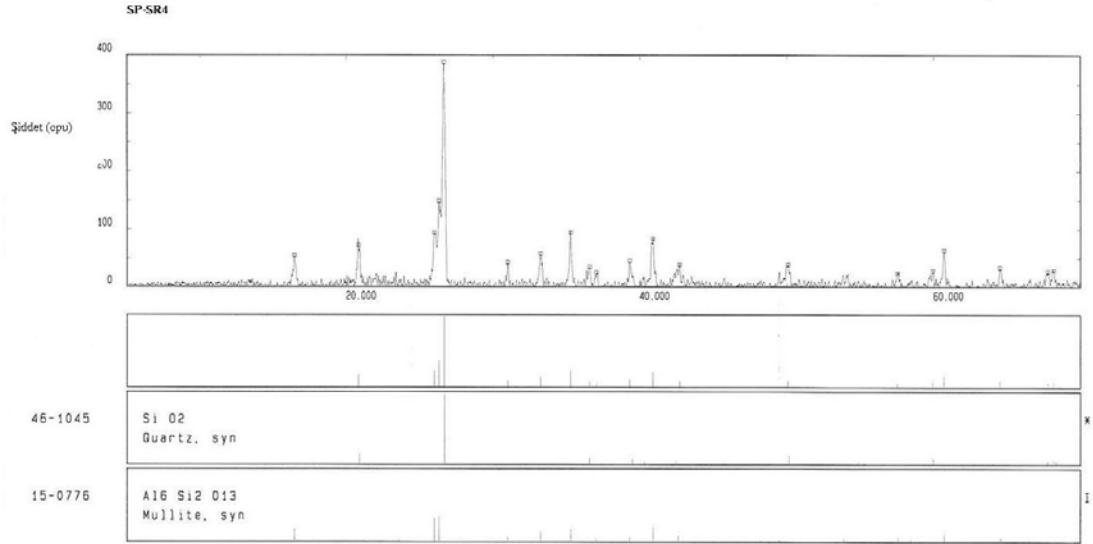
fazının aksine kuvars fazının pik şiddetlerinde önemli değişiklikler gözlemlenmiştir. Bu değişikliklerin pyroplastik deformasyon üzerinde önemli etkilere sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



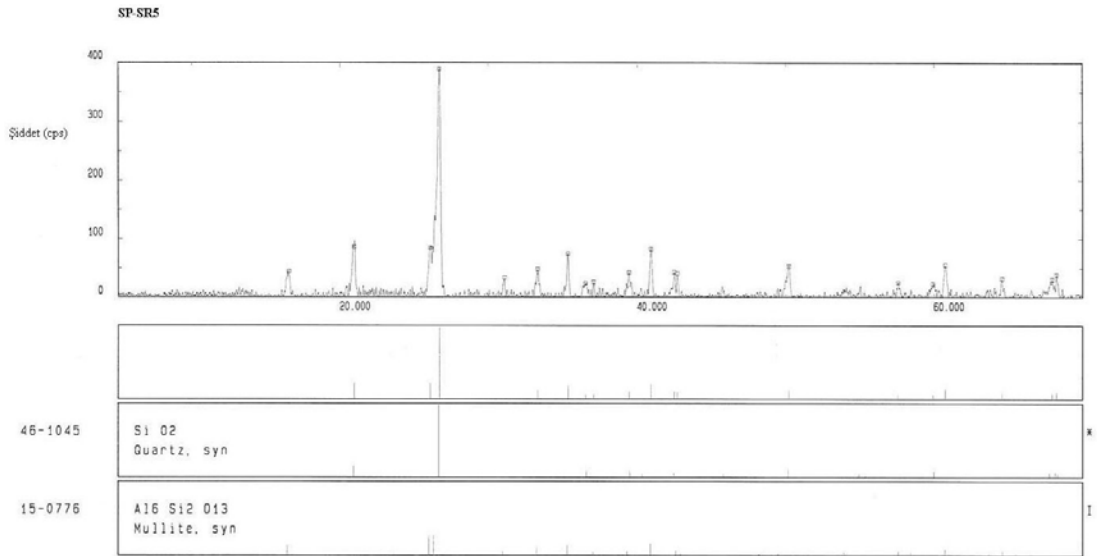
Şekil 4.30. 1375°C sıcaklıkta pişen SP-SR2 numunesinin XRD indis deseni, çözümü.



Şekil 4.31. 1375°C sıcaklıkta pişen SP-SR3 numunesinin XRD indis deseni, çözümü.

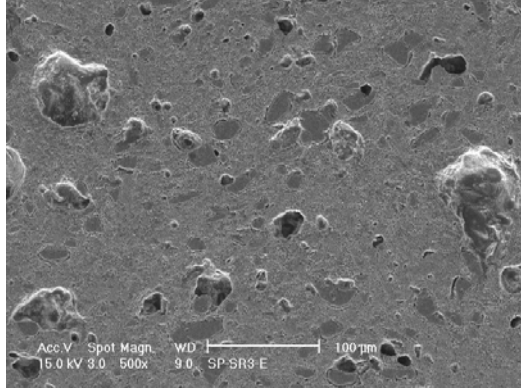


Şekil 4.32 1375°C sıcaklıkta pişen SP-SR4 numunesinin XRD indis deseni, çözümü.

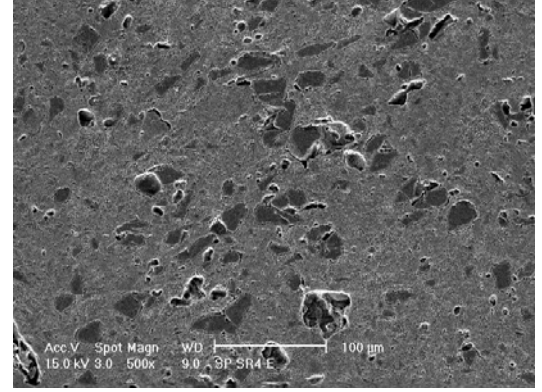


Şekil 4.33. 1375°C sıcaklıkta pişen SP-SR5 numunesinin XRD indis deseni, çözümü.

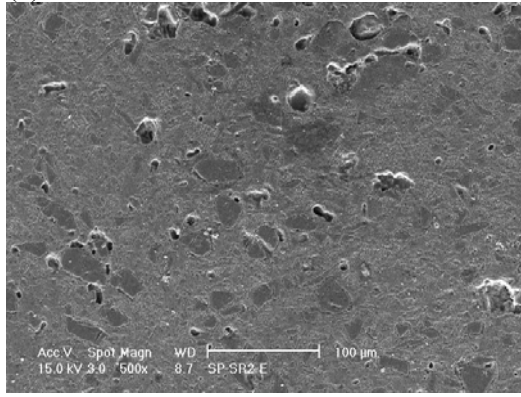
Numunelerde gelişen kristal fazların boyutları ve mikroyapı içerisindeki dağılımının tespit edilmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yardımıyla mikroyapı fotoğrafları elde edilmiştir. Bünye kompozisyonunun pyroplastik deformasyon üzerindeki etkisini araştırmak için 1375°C'ta 15 saat süre ile pişirilen SP-SR bünyelerinin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri kıyaslanmıştır (Şekil 4.34-37).



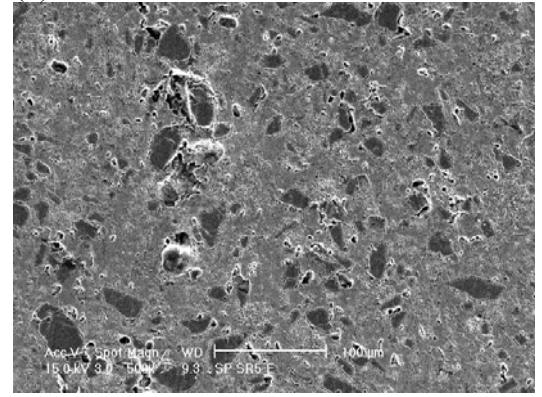
(a)SP-SR3



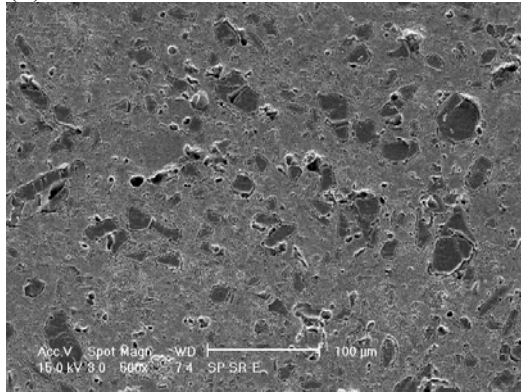
(d)SP-SR4



(b)SP-SR2

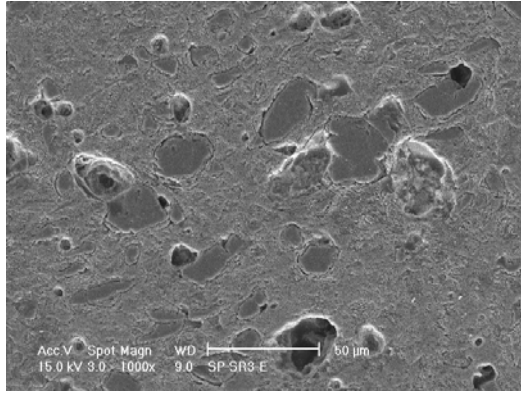


(e)SP-SR5

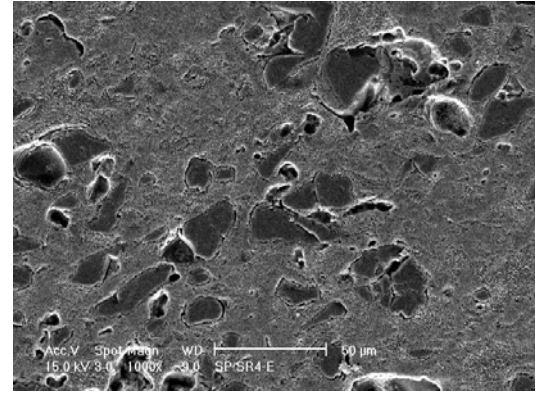


(c)SP-SR1

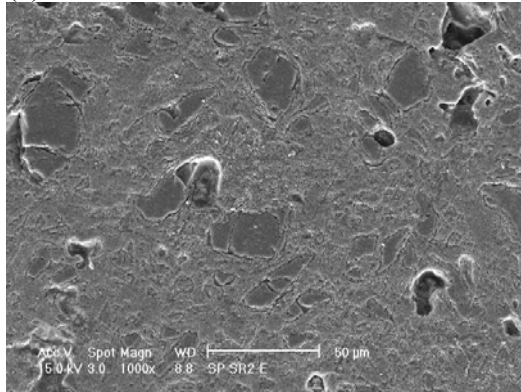
Şekil 4.34. (a)SP-SR3, (b)SP-SR2, (c)SP-SR1, (d)SP-SR4, (e)SP-SR5 numunelerinin 500X büyütmedeki SEM görüntüleri.



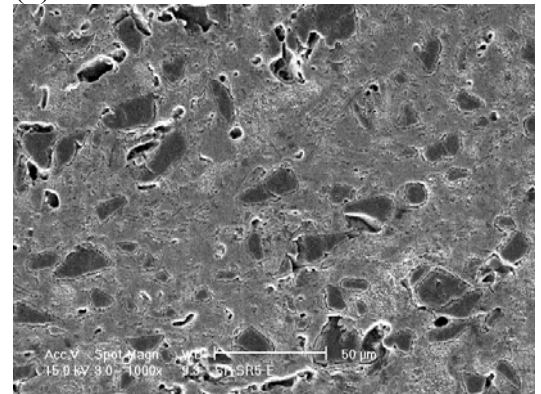
(a)SP-SR3



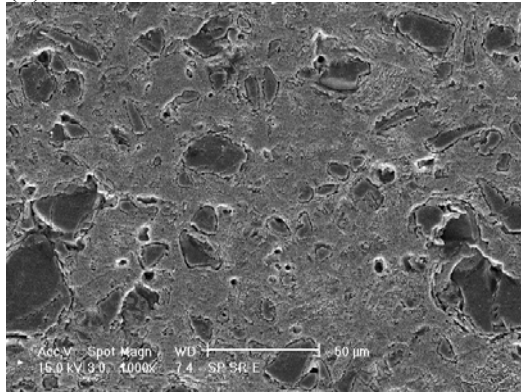
(d)SP-SR4



(b)SP-SR2



(e)SP-SR5

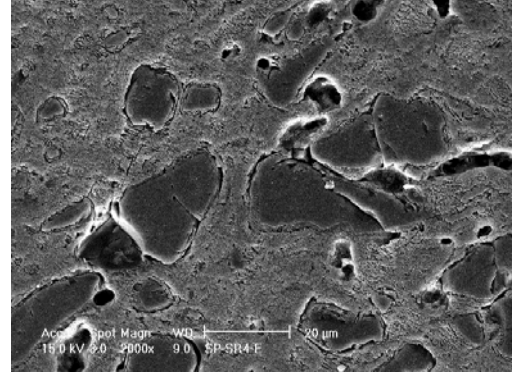


(c)SP-SR1

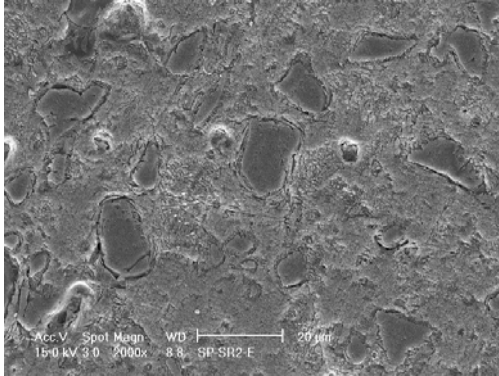
Şekil 4.35. (a)SP-SR3, (b)SP-SR2, (c)SP-SR1, (d)SP-SR4, (e)SP-SR5 numunelerinin 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri.



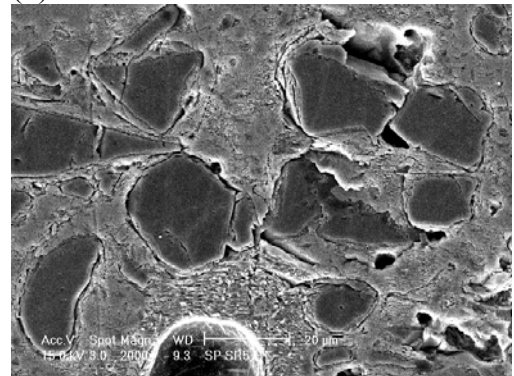
(a)SP-SR3



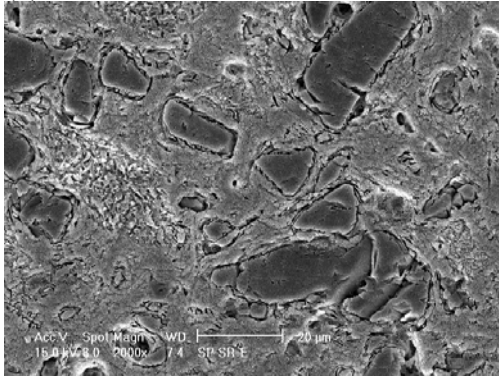
(d)SP-SR4



(b)SP-SR2

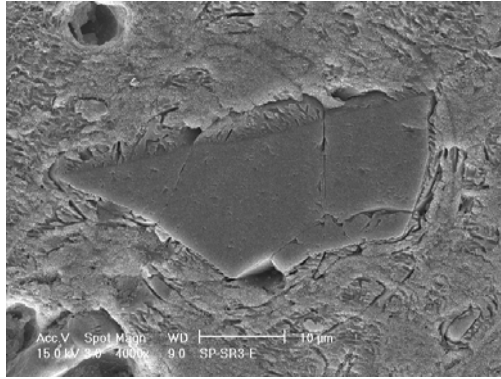


(e)SP-SR5

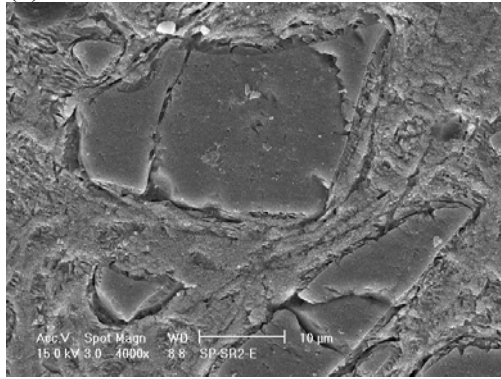


(c)SP-SR1

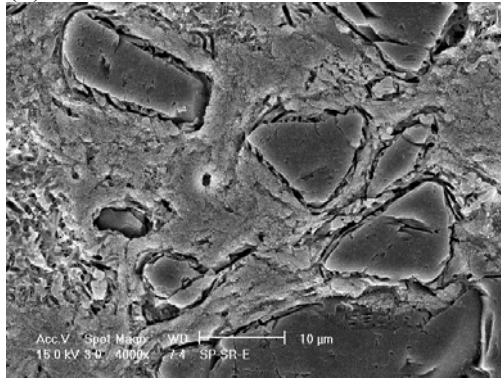
Şekil 4.36 (a)SP-SR3, (b)SP-SR2, (c)SP-SR1, (d)SP-SR4, (e)SP-SR5 numunelerinin 2000X büyütmedeki SEM görüntüleri.



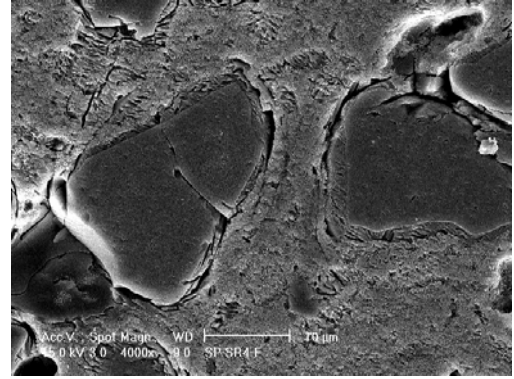
(a)SP-SR3



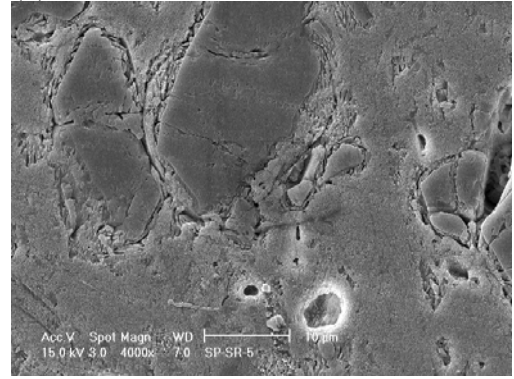
(b)SP-SR2



(c)SP-SR1



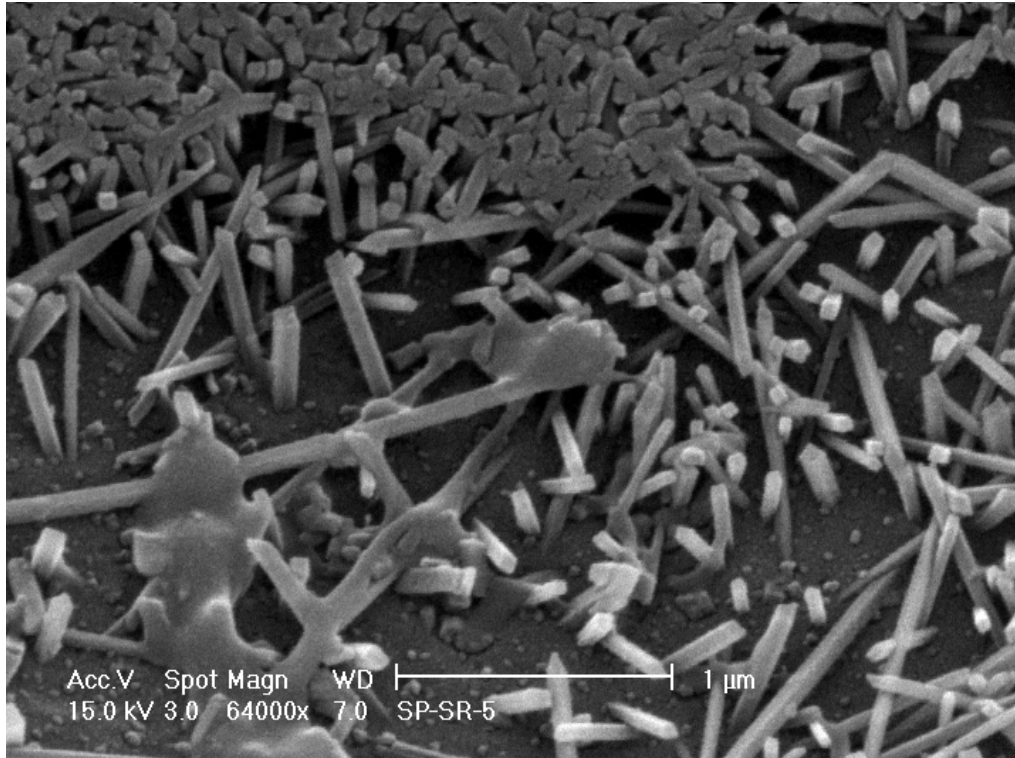
(d)SP-SR4



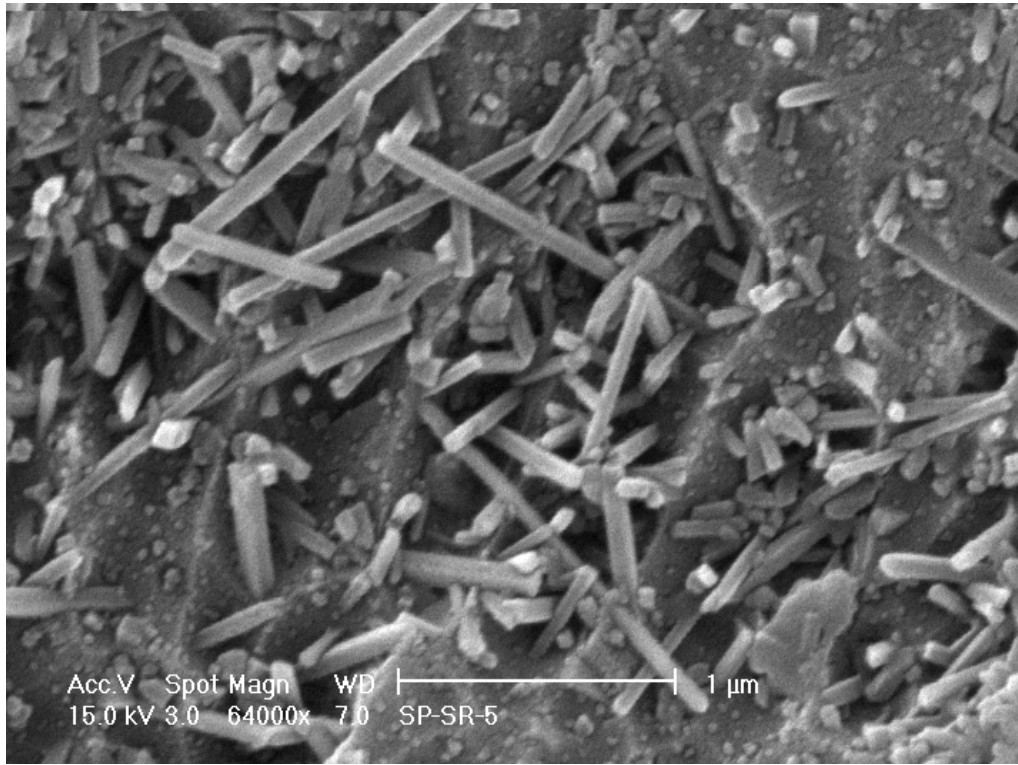
(e)SP-SR5

Şekil 4.37 (a)SP-SR3, (b)SP-SR2, (c)SP-SR1, (d)SP-SR4, (e)SP-SR5 numunelerinin 4000X büyütmedeki SEM görüntüleri

1375°C sıcaklık ve 15 saat süreyle pişirilen SP-SR serisindeki numunelerden alınan SEM görüntüleri XRD indis desenlerinden elde edilen sonuçları doğrular niteliktedir. 500X, 1000X, 2000X ve 4000X büyütmelerde alınan görüntüler kuvars varlığının pyroplastik deformasyon azaltılması üzerinde önemli etkisinin olduğunu göstermektedir. Numuneleri eğilme miktarlarındaki düşüş sıralaması mikro yapılarındaki kuvars boyutu büyüklüğü ve dağılımı sıralaması ile büyük benzerlikler görülmektedir. Kompozisyondaki feldspat miktarının azalması bünyedeki sıvı faz miktarını düşürdüğünden malzeme yüksek sıcaklıklarda kendi ağırlığı altında daha düşük deformasyon davranışı sergilemektedir. Bünyedeki feldspat miktarının düşmesi kuvars çözünümünü azaltır. Böylece çözünmemiş kuvars miktarı fazla cam fazı miktarı düşük seviyelerdedir. Numunelerin yapısındaki düşük boyutlu mullit kristallerinin pyroplastik deformasyon üzerinde bir etkisi saptanmamıştır. Modifiye edilen tüm sert porselen bünyelerinde tipik örneği Şekil 4.38 ve 4.39’de görülen birincil tipte müllit kristalleri gelişmektedir.

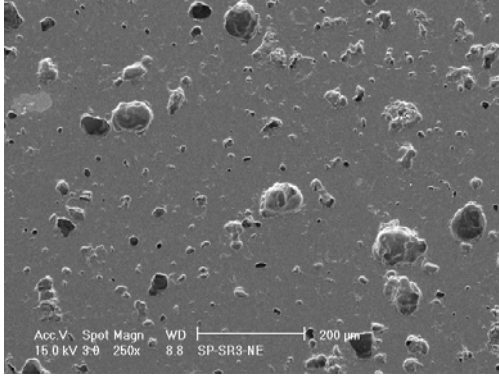


Şekil 4.38 1375 °C ve 15 saat süreyle pişirilen en düşük deformasyon değerlerinin görüldüğü SP-SR5 numunesinin 8000X büyütmedeki SEM görüntüsü. Yaklaşık 0,5µm boyutlu mullit kristalleri yapıda görülmektedir. Bu kristaller tane sınır fazından kaynaklanan kayma hareketlerini engelleyecek yeterli boyuta sahip değildir. Bu yüzden pyroplastik deformasyonu önleme yönünde herhangi bir etkileri yoktur.

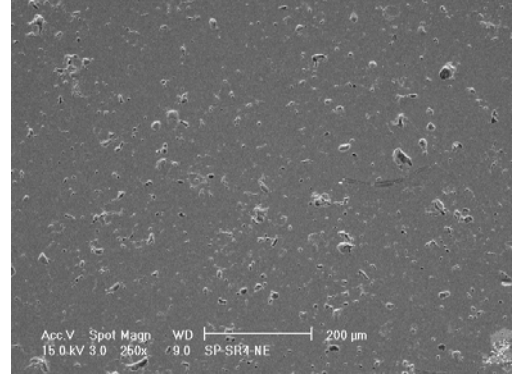


Şekil 4.39 1375°C ve 15 saat süreyle pişirilen SP-SR5 numunesinin 64000X büyütmedeki SEM görüntüsü. 1µm boyutlu mullit kristallerinin deformasyonun azaltılması yönünde önemli bir katkısı yoktur.

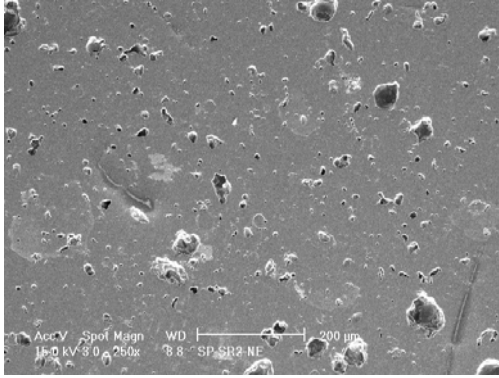
Pyroplastik deformasyonun kontrolünde önemli bir rol üstlenen kuvars kristallerinin yanında mikro yapıdaki mevcut porozite miktarı ve dağılımı da göz önünde bulundurulması gereken faktörlerdendir. Porozite miktarını ve dağılımını gözlemlemek için 1375°C sıcaklığında ve 15 saat süre ile pişirilen SP-SR serisine ait bünyelerden hazırlanan numunelerin asit ile dağlanmamış bölgelerinden SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.40). SEM görüntüleri numunelerin eğilme değerlerine göre dizilmiştir. En yüksek eğilme değerine sahip SP-SR3 numunesinden en düşük eğilme değerine sahip SP-SR5 numunesine doğru bir sıralama yapılmıştır. Numunedeki porozite miktarı arttıkça deformasyon değerleri artış göstermektedir. Bünyenin yapısındaki porozite yüksek sıcaklık sürünme direncini azaltmaktadır.



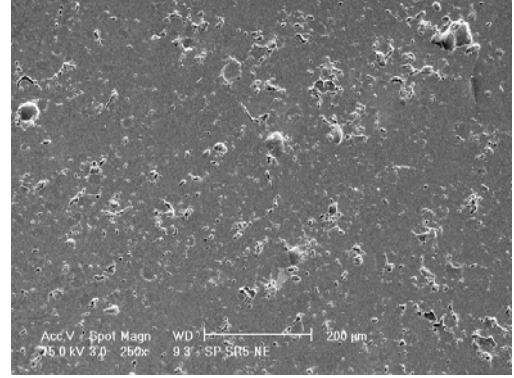
(a)SP-SR3



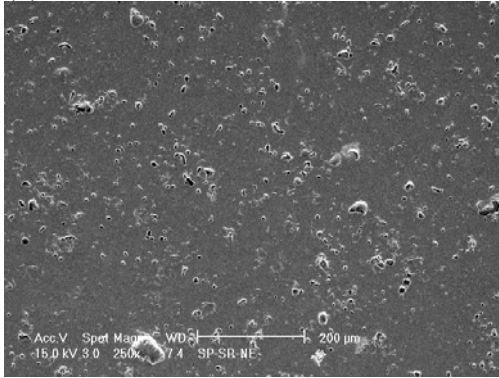
(d)SP-SR4



(b)SP-SR2



(e)SP-SR5



(c)SP-SR1

Şekil 4.40. 1375 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında ve 15 saat süre ile pişirilen SP-SR bünyelerinden hazırlanan numunelerin asit ile dağlanmamış bölgelerinden alınan SEM görüntüleri. Porozite miktarı ve büyüklüğü sırasıyla (a), (b) ve (c) resimlerinde azalmaktayken (d) görüntüsünde küçük bir miktar artış görülmektedir.

5. İRDELEME

TBMM Milli Saraylar Daire Başkanlığına bağlı Yıldız Çini ve Porselen İşletmesinde meydana gelen zayıtın önemli bir kısmını oluşturan Pyroplastik Deformasyonun nedenleri ve önlenmesine yönelik araştırmaları içeren bu yüksek lisans tez çalışmasında ilk olarak işletmenin üretiminde meydana gelen yüksek sıcaklık deformasyonu Türkiye'nin kaliteli sert porselen üretimi yapan iki işletmenin (üretici K ve üretici P) üretimlerinde meydana gelen yüksek sıcaklık deformasyonu karşılaştırılmıştır. Yıldız Çini ve Porselen İşletmesinde meydana gelen yüksek sıcaklık deformasyonu bu iki porselen üreticisinde meydana gelen deformasyondan oldukça yüksektir. Bu deformasyonu önlemek için Yıldız Çini ve Porselen İşletmesinde kullanılan kuvars hammaddesinin tane boyutları sedimentasyon yöntemi ile 3µm (ince) ve 33 µm (kaba) olmak üzere iki boyuta ayrılmış ve aynı kompozisyona fakat farklı kuvars tane boyutuna sahip kuvars ile üç bünye (SP-MQ: Fabrika reçetesinden oluşan bünye, SP-CQ: Kaba olarak ayrılan 33µm boyutundaki kuvarstan oluşan bünye, SP-FQ: İnce olarak ayrılan 3µm boyutundaki kuvarstan oluşan bünye) oluşturulmuştur. Bu bünyelerde oluşan yüksek sıcaklık deformasyonu, kullanılan kuvars tane boyutu arttıkça azalma eğilimi göstermektedir. Ayrıca pişirme sıcaklığı 1315°C'lara kadar indirildiğinde deformasyon miktarında azalmalar ve yoğunlaşmada artışlar gözlenmiştir. 1375°C sıcaklıkta ve 15 saat pişirilen numunelerin XRD indis deseni çıkarılmış ve çeşitli büyütmelerde SEM görüntüleri alınmıştır. XRD sonuçlarına göre eğilme davranışı en düşük olan SP-CQ numunesinde en şiddetli mullit ve kuvars fazı pikleri mevcuttur. Pik şiddetleri, eğilme miktarı en yüksek seviyede olan SP-FQ numunesinde ise düşüktür. Bu sonuçlar da yukarıdaki, ince taneli kuvars kullanımının camsı faz gelişimini arttırdığı şeklindeki yorumunu desteklemektedir. İnce taneli kuvars kullanımı müllit kristalleri oluşturmaktan ziyade yüksek sıcaklıkta oluşan camsı-sıvı fazın miktarını arttırmaktadır. Yüksek sıcaklıklardaki sıvı fazın yüzey gerilimi kristaller arasındaki yüzey geriliminden daha düşük olacağı için sıvı faz, mikro yapı içerisinde sürekli olacaktır. Mikro yapı içerisinde sürekli şekilde bulunan sıvı faz, bünye içerisinde kristallerin kayma hareketini kolaylaştırır. Kaba kuvars taneleri pişirme esnasında bu düşük viskoziteli sürekli tane sınır fazının neden olduğu kayma hareketini engellemektedir. SEM görüntülerine göre bünyede kullanılan kuvarsın

tane boyutu arttığında, taneler yapıda tamamen reaksiyona girmeyerek yüksek oranda camsı faz oluşturmada orijinal kuvars tanesi gibi kalabilmektedir. Erimeyen bu kuvars taneleri yapıda bir iskelet görevi görerek yüksek sıcaklıkta oluşan ve viskozitesi düşen camsı fazın akışkanlığı önünde sürünme direncini arttırıcı rol oynadığı düşünülmektedir. Bu çalışmaya ek olarak, işletme reçetesinden oluşan bünyenin Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Laboratuvarlarında hazırlanarak test edilmesi, İşletme üretim prosesinin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesiyle deformasyon değerlerinin azaltılabileceğini ortaya koymuştur.

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan kaba kuvars deformasyon miktarının azaltılmasını sağlasa da istenilen değerler elde edilememiştir. Bu sebeple kale maden işletmelerinden temin edilen 45-63 μ m aralığında, 63 μ m altı, 75 μ m altı ve 100 μ m altı boyutlarda kuvars hammaddeleri ile dört farklı bünye hazırlanmış (sırasıyla SP-45/63MQ, SP-63MQ, SP-75MQ ve SP-100MQ) ve deformasyon miktarları ölçülmüştür. Bu değerler yüksekten düşüğe doğru sırasıyla SP-75MQ, SP-100MQ, SP-63MQ ve SP-45/63MQ şeklindedir. Sıcaklık düştükçe numunelerde meydana gelen deformasyon miktarı aralarındaki fark korunarak düşmektedir. Bu numunelerin eğilme değerleri 1345°C'tan sonra farklılıklar gösterse de deformasyon davranışı açısından en uygun bünyenin 45-63 μ m aralığında tane boyutuna sahip kuvars hammaddesinden oluşan SP-45/63MQ olduğu anlaşılmıştır. Bu boyutta kuvars kullanıldığında meydana gelen deformasyon, sert porselen Üreticisi K'nın deformasyon seviyelerine çok yakın olduğu görülmektedir.

Deformasyon miktarının düşürülmesinde kuvars tane boyutu kadar bünye harmanının homojenleştirilmesi amacıyla yapılan karıştırma öğütme işlemi de önemlidir. Normalde işletmede bünye harmanının karıştırma öğütme süresi 8 saattir. Başlangıç deneylerinde laboratuvar ortamında da kompozisyon karışımları bu sürelerde öğütülmüştür. Karıştırma ve öğütme süresi 2 saat ile sınırlandırılarak deformasyon ölçümleri yapılmıştır. Bu sonuçlara göre hammaddelerin öğütme sürelerinin azaltılmasının deformasyon miktarının düşmesine olanak sağladığı anlaşılmıştır. Ayrıca mevcut kompozisyon ile hazırlanan ürünlerin pişirildiği 1375°C sıcaklık yüksek bulunmuştur. Çünkü pişirme sıcaklığı 1350°C'yi geçtiğinde meydana gelen deformasyonda ani bir artış gözlenmektedir.

Numunelerin yoğunluk kazanım grafiği pişirme sıcaklığına bağlı olarak numunelerde yoğunluğun arttığını ve 1350°C'yi aştığında tekrar azaldığını göstermektedir. Bu davranış porselenlerin tipik yoğunluk kazanım davranışıdır. Kütlesel yoğunluğun maksimum değere ulaştıktan sonra tekrar azalmaya başlaması, bloating-şişme olarak adlandırılan yapı içinde oluşan gazların yapıyı terk edememesinden kaynaklanır. Kütlesel yoğunluk değerinin maksimuma ulaştığı noktada yapıdaki açık gözenek miktarı minimum seviyelerdedir yani ürünün atmosfer ile ilişkisi izole edilmiş olur. Bu izolasyon ve sinterleme sırasında meydana gelen yapıdaki küçülme bünyeyi terk edemeyen küçük gözeneklerdeki gazların basıncının artmasına ve basıncın düşük olduğu daha büyük gözeneklere göçmesine ve sonuçta bu gözeneklerin hacminin tekrar artmasına neden olur. Numuneleri eğme mukavemet ve elastiklik modülü değerlerinde sıcaklığa bağlı olarak büyük bir değişim gözlenmemiştir. Bu değerlerde fark olmaması yapı içerisinde gelişen kristal ve camsı fazların farklı olmamasından kaynaklanabilir. Ayrıca bünyelerin 1345°C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen numuneleri üzerinden mukavemet, elastiklik modülü ve yoğunluk değerleri de ölçülmüştür. Kullanılan kuvarsın tane boyutu arttıkça kazanılan yoğunluk derecesinde bir azalma meydana gelmektedir. Bu durum yoğunluk kazanımında etkin rol alan camsı fazın miktarının kuvarsın tane boyutunun artması ile azalmasından kaynaklanabilir. Eğme mukavemet ve elastik modülü değerleri yoğunluk değerlerinin aksine kuvars tane boyutu arttıkça artma göstermiştir. Bunun nedenini anlayabilmek için numunelerin x-ışını kırınım indisleri incelenmiştir. Sonuçlara göre, en şiddetli kuvars fazı pikine sahip numune (SP-45/63MQ) en düşük eğilme değerlerine sahipken, en şiddetli mullit fazı pikine sahip numune (SP-100MQ) en yüksek mukavemet ve elastiklik modülü değerlerine sahiptir. Kuvars tane boyutu arttıkça mukavemeti yüksek olan numunelerin mikroyapısında mullit kristallerinin oluşumunun daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Yapıda gelişen bu mullit kristallerin pyroplastik deformasyonu azaltma yönünde önemli bir katkı yaptığı tespit edilememiştir. Bünyenin mukavemet ve deformasyonunu etkileyen mullit ve kuvars fazını gözlemlemek için 1345°C sıcaklıkta ve 15 saat süre ile pişirilen numunelerin SEM görüntülerine göre yapıdaki kuvarsın miktarında ve büyüklüğündeki artış ile deformasyon düşmektedir. Düşük boyutlu mullit tanelerinin eğilme değerlerini azaltma yönünde her hangi bir etkisi mevcut değildir. Ancak mukavemet üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yaklaşık 20

µm boyutlu kuvars taneleri eğilme davranışının az olduğu bünyelerde birbirlerine yakın yada yapışık durumdadırlar. Fakat eğilme davranışının yüksek olduğu bünyelerde kuvars taneleri hem düşük boyutlu hem de birbirlerinden uzak mesafelerdedir. Sıvı faz bu küçük tanelerin arasına girerek deformasyona karşı zayıf bir yapı oluşturur. Ayrıca büyük kuvars tanelerinin sıvı tarafından ıslatılma özelliği küçük kuvars tanelerinin sıvı tarafından ıslatılma özelliğinden düşüktür. Numunelerin asit ile dağlanmamış bölgelerinden alınan SEM görüntülerine göre numunedeki porozite miktarı arttıkça deformasyon değerleri artış göstermektedir. Bünyenin yapısındaki porozite yüksek sıcaklıklarda malzemenin kendi ağırlığının neden olduğu deformasyona karşı direnci azaltmaktadır. Yoğun ve birbirlerine kenetlenmiş yapılar yüksek sıcaklık deformasyonuna daha dirençlidirler.

Kuvars hammaddesinin tane boyutunun yanında deformasyon miktarının azaltılması üzerinde etkili olan diğer önemli faktör de kompozisyonudur. Bu doğrultuda işletme hammaddelerini kullanarak farklı feldspat ve kuvars içeriğine sahip beş adet bünye hazırlanmış ve pyroplastik deformasyon değerleri ölçülmüştür. Meydana gelen deformasyon azalan feldspat miktarı ile azalmıştır. En düşük feldspat miktarına sahip SP-SR5 numunesi en düşük eğilme değerlerine sahiptir. Aynı numunelerin pişirme sıcaklığının kademeli bir şekilde düşürülmesiyle elde edilen eğilme davranışlarında benzer değerler görülmektedir. Pişirme sıcaklığının 1375°C'tan 1315°C'a düşürülmesiyle deformasyon miktarında önemli düşüşler kaydedilmektedir. SP-SR5 numunesi, farklı pişirme sürelerinin deformasyon üzerine etkisi araştırmak için 1325°C, 1355°C ve 1375°C sıcaklıklarda 7, 9, 11, 13 ve 15 saat sürelerinde pişirilmiş ve deformasyon değerleri ölçülmüştür. 1325°C, 1355°C ve 1375°C'de 7, 9, 11, 13 ve 15 saat pişirme sürelerindeki yoğunlukları hesaplanmıştır. Ayrıca aynı sıcaklıklarda 9 ve 15 saat pişirme süreleri için eğilme mukavemeti değerleri ölçülmüştür. Pişirme süresinde yapılan kısaltmalar numunenin maruz kaldığı deformasyonu önemli ölçüde etkilememiştir. Pişirme sıcaklığı ve süresindeki artışlar yoğunluk ve mukavemet üzerinde doğru orantılı bir etki göstermektedir. Kompozisyon etkisini araştırdığımız SP-SR serisi numunelerin XRD sonuçlarına göre ana fazların mullit ve kuvars olduğu ve eğilme miktarı ile piklerin şiddetleri arasında ters orantının varlığı görülmektedir. Mullit fazına ait pik şiddetlerinde değişiklik gözlemlenmemiştir. Kuvars fazının pik şiddetlerinde önemli değişiklikler

gözlemlenmiş ve bu değişikliklerin pyroplastik deformasyon üzerinde önemli etkilere sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Numunelerin SEM görüntüleri kuvars fazının pyroplastik deformasyonunun azaltılması yönünde önemli bir etkisinin olduğunu göstermektedir. Numuneleri eğilme miktarlarındaki düşüş sıralaması mikro yapılarındaki kuvars boyutu ve dağılımının sıralaması ile büyük benzerlikler göstermektedir. Feldspat miktarının azalması bünyedeki sıvı faz miktarını düşürdüğünden malzeme yüksek sıcaklıklarda kendi ağırlığı altında daha düşük deformasyon davranışı sergilemektedir. Bünyedeki feldspat miktarının düşmesi kuvars çözülümünü azaltır. Böylece çözülmemiş kuvars miktarı fazla, cam fazı miktarı düşük seviyelerdedir. Düşük boyutlu mullit kristallerinin pyroplastik deformasyon üzerinde önemli bir etkisi saptanmamıştır. Porozite miktarını ve dağılımını gözlemek için 1375°C sıcaklığında ve 15 saat süre ile pişirilen SP-SR serisine ait bünyelerden hazırlanan numunelerin asit ile dağlanmamış bölgelerinden alınan SEM görüntüleri numunenin porozite içeriği arttıkça deformasyon değerlerinde önemli bir artış olduğunu göstermektedir. Bünyenin yapısındaki porozite yüksek sıcaklık deformasyon direncini azaltmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Carty W. M. and Senapati U. "Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution and Mechanical Behaviour", J. Am. Ceram. Soc., 81 [1] 3-20 (1998)
- [2] Butchel A.M. and Carty W.M. "Pyroplastic Deformation Revisited", Whitewares and Materials, Ceramic Engineering and Science Proceedings Vol. 25, Issue 2, pp.21-42, 2004
- [3] Porte F., Brydson R., Rand B. and Riley F.L., "Creep Viscosity of Vitreous China", Am. J. Ceram. Soc., 87(5), 923-928, 2004
- [4] Villegas-Palacio S., Dinger D.R. "PSD Effects on Firing Properties of Porcelains, II", American Ceramic Society Bulletin, Vol.75 No: 7, July 1996
- [5] Airey A.C and Birtles J.F. "Pyroplastic Deformation of Whiteware Bodies", Science of Whitewares, pp: 225-235, 1996
- [6] Miura M., Shimadzu T., Shin H. and Ishida E.H. "Evaluation of Softening Deformation Behaviour in Porcelain Bodies During Firing", Ceram. Eng. Sci. Proc., 20(2), pp. 99-111, 1999
- [7] Torrecillas R., De Aza G.F.S. and Moya J.S. "Thermomechanical Behaviour of Mullite", Acta Mater. Vol. 45, No. 3, pp. 897-906, 1997
- [8] German R.M. "Liquid Phase Sintering", Kluwer Academic Publishers, 1986
- [9] Lee W.E. and Iqbal Y. "Influence of Mixing on Mullite Formation in Porcelain", Journal of the European Ceramic Society 21(2001) 2583-2586
- [10] Restrepo J.J, Dinger D.R. and Funk J.E. "Study of the Reactions during the Firing of a Whiteware", Ceram. Eng. Sci. Proc 14 (1-2) pp.116-125 (1993)

- [11] R. C. P. Cubbon, "Preparation of Whiteware," *Interceram*, 43 [4] 1-4 (1994)
- [12] S.J. Schneider Jr., et al. *Glass and Ceramics*, 4, Engineering Materials Handbook ASM International, 1987.
- [13] M. Sezen" Düşük kil içerikli yarı saydam özellikli yeni geliştirilen bir beyaz seramiğin pyroplastisite davranışı", Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 2005
- [14] S. Guggenheim, *Clay and Clay Minerals*, Vol. 43, No. 2, 255-256, 1995
- [15] R. A. Haber and P. A. Smith, "Overview of Traditional Ceramics" ; pp. 3-15, 1991
- [16] Kingery W.D., Bowen H.K and Uhlmann D.R. "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Inc., pp: 490-497, 1976
- [17] J. Victor Owen and Michelle L. Morrison, " Sagged Phospatic Nantgarw Porcelain (ca. 1813-1820): Casualty of Overfiring or a Fertile Paste?" *Geoarchaeology: An International Journal*, Vol. 14, No.4, 313-332, 1999.
- [18] E. Kamseu, C. Leonelli, D.N. Boccaccini, P. Veronesi, P. Miselli , Giancarlo Pellacani, U. Chinje Melo, "Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon", *Ceramics International*, 2006
- [19] E. Rambaldi, W.M. Carty, A. Tucci, L. Esposito, "Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body", *Ceramics International*, 2005
- [20] J. A. Pask and A.P. Tomsia, "Formation of Mullite from Sol-Gel Mixtures and Kaolinite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2367-73, 1991.
- [21] S. M. Johnson and J. A. Pask, "Role of Impurities on Formation of Mullite from Kaolinite and Al_2O_3 - SiO_2 Mixtures," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 61, 838-42, 1982.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Kayseri’de doğdu. Lise öğrenimini 1997 yılında Kartal Anadolu İmam Hatip Lisesinde tamamladı. 2002 yılında Dumlupınar Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2002 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı.