

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

YÜKSEK BEYAZLIK DEĞERİNE SAHİP
ANORTİT BAZLI PORSELEN GRANİT
KARO BÜNYELİRİN ÜRETİLMESİ

M. Uğur TAŞKIRAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2003

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

YÜKSEK BEYAZLIK DEĞERİNE SAHİP
ANORTİT BAZLI PORSELEN GRANİT
KARO BÜNYELİRİN ÜRETİLMESİ

M. Uğur TAŞKIRAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

GEBZE
2003

ÖZET

Porselen granit karolar genelde doğal taşlara alternatif olarak uzun süredir yapı elemanı ve yoğun estetik mimari uygulamalar için kullanılmaktadırlar. Genelde hammadde olarak bünye kompozisyonlarında kaolinitik killer, feldspatlar ve kuvars kullanılmaktadır. Fakat bu hammaddeler seramik bünyenin beyazlık değeri üzerine olumsuz etkiler yapan Fe_2O_3 ve TiO gibi safsızlıkları az oranda da olsa içermektedirler.

Bu çalışmada, porselen granit bünyenin bünye beyazlık değerini arttırmak amacı ile vollastonit, α -alumina, kuvars ve uygun killerin karıştırılması ile elde edilen yeni bir bünye kompozisyonu oluşturulmuştur. Bu bünye kompozisyonu temelde anortit kristallerini mikro yapısı içinde geliştirilmek amacı ile dizayn edilmiş, kuru preslenerek sinterlenmiştir. Kullanılan kuvars'ın farklı tane boyut dağılımı, bünye hazırlamadaki farklı karıştırma/öğütme süreleri ve kullanılan farklı alumina kaynağına göre sinterlenme sonrası kazanılan bünye yoğunluğu, çekilme miktarları, su emme, eğilme dayanımı ve renk analizleri araştırılmıştır.

Yeni bünye kompozisyonunun; 1200-1280 °C sinterlenme sıcaklık aralığında yüksek bünye yoğunluk değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. İnce boyutlu kuvars kullanımı ve uzun öğütme/karıştırma zamanına sahip bünyelerin yoğunluk üzerine olumlu etkileri gözlenmiş ve sinterlenme sıcaklığı değeri daha düşük seviyelere çekilebilmiştir. Sinterlenmiş bünye kompozisyonlarının renk değerleri, CLAB renk uzay sisteminde L^* , a^* ve b^* indisleri ile tanımlanan kolorimetre yardımı ile ölçülmüştür. Sinterlenmiş bünyelerde L^* , a^* ve b^* değerleri +94,00, -0,30 ve +6,00 olarak elde edilmiş olup bu değerler geliştirilen yeni bünye ile yüksek bünye beyazlık değerine sahip ve diğer tüm ürün nitelikleri ile üretim standartlarına uygun olan porselen granit bünyenin elde edildiğini ortaya koymaktadır.

SUMMARY

Porcelainized stoneware has been used for some time as flooring and covering material in constructions with a wide range of aspects, design and colours, as an alternative to natural stones. The raw materials, in general, used for the body compositions are kaolinitic clays, feldspar and quartz. They contain a small amount of impurities such as Fe_2O_3 and TiO_2 that have an adverse effect on the whiteness of ceramic materials.

In this study, to increase the whiteness of porcelainized stoneware new body formulation containing wollastonite, α -alumina, quartz and clays has been adopted. This formulation was designed to develop basically anorthite crystals in the microstructure and fabricated by powder pressing and sintering. The effects of quartz particle size, mixing/milling time and source of alumina on the sinterability of this body were investigated by measuring the density, shrinkage and water absorption together with flexural strength and aesthetical (colour parameter analyses) properties.

It was found that it is possible to sinter the new body formulation to a high-density level in the 1200-1280 °C sintering temperature ranges. Both using smaller quartz particle size and longer mixing/milling time have a beneficial effect on the densification level and reducing the sintering temperature. The colour of sintered samples were measured by using a colorimeter which operates on the CLAB colour space system in which the colour descriptions are L^* , a^* and b^* . Typical L^* , a^* and b^* values obtained from sintered samples were +94,00, -0,30 and +6,00 respectively, which that the resultant porcelainized stoneware body has both a high degree of whiteness and other final product requirements.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim süresince elde etmiş olduğum bilgi birikimimi, vermiş olduğu derslere ve sınırsız ilgisine borçlu olduğum, tez çalışmalarımın yönlendirilmesi ve konu seçiminde desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve yalnız bırakmayan Danışman Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU'na, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünün sürekli gelişimini en yeni teknolojik imkanlarla sağlayarak çalışmalarımıza destek olan Bölüm Başkanımız Sayın Doç. Dr. Orhan ŞAHİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Türk seramik sanayiinde öncü olmuş ve kaplama malzemeleri üretiminin itici gücü Kale Grubu' nun saygıdeğer kurucusu ve Kale Grubu Murahhas Aza' sı Sayın Dr. Hc. İbrahim BODUR bey ve Kale Grubu Murahhas Aza Yardımcısı Sayın Süleyman BODUR beylere minnettarlıklarımı borç bilirim.

Kale Grubu bünyesinde yapmış olduğum laboratuvar çalışmalarında desteklerini hissettiğim Sayın. Doç. Dr. Aydın GÖKTAŞ, Sayın. Dilek CANDEMİR Sayın. Yıldız YILDIRIM'a fikirleri ile yolumu aydınlatan Sayın. Ali ALTINTAŞ bey'e, Sayın. Ebru TURHAN'a, yardımlarını esirgemeyen laboratuvar teknisyeni arkadaşlarıma ve tüm Kale Grubu Ailesine teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca yanımda olan, sevgi ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen kişiliğimin mimarı başta saygıdeğer babam Sayın İsmail TAŞKIRAN olmak üzere tüm TAŞKIRAN Ailesine ve sevgili nişanlım Selen AYDIN' a tüm kalbimle minnettarlıklarımı sunarım.

Ayrıca tez çalışmalarımın her aşamasında yardımlarını hissettiğim Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünün değerli öğretim üyeleri, öğrenci arkadaşlarım ve kıymetli personeline teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
TABLolar DİZİNİ	XVII
1. GİRİŞ	1
1.1 Genel Bilgiler	1
1.2 Literatür Taraması	3
1.3 Projenin Amacı	8
2. ÜRETİM TEKNOLOJİSİ	10
2.1 Genel Tanımlar	10
2.2 Market (Pazar) Durumu	11
2.3 Teknik Spesifikasyonlar	13
2.4 Granit Porselen Karo Ürün İçerikleri ve Kalite Standartları	15
2.4.1 Porozite (EN 99/ISO 10545–3)	18
2.4.2 Eğilme Dayanımı (EN 100/ISO 10545–4)	19
2.4.3 Mohs Sertlik Değeri (EN 101)	19
2.4.4 Derin Aşınma Dayanımı (EN 102/ISO 10545–6)	19
2.4.5 Kimyasallara Dayanım (EN 106)	19
2.4.6 Lineer Termal Genleşme Katsayısı (EN 103/ISO 1054–8)	20
2.4.7 Termal Şok Direnci (EN 104)	20
2.4.8 Lekelenme Dayanımı (ISO 10545–14)	20
2.4.9 Dona Dayanım (EN 202)	20
2.4.10 Renk-Ton Farkı ve Solmama (DIN 51091)	21
2.5 Porselen Karoların Kullanım Esnasındaki Fiziksel Özellikleri	21
2.5.1 Termal Geçirgenlik	21
2.5.2 Statik Elektrik Direnci	22
2.5.3 Ateşe Dayanım	23

2.5.4 Elastiklik (Esneklik)	23
2.5.5 Elastiklik Modülü	24
2.5.6 Temizlenebilme ve Sterilizasyon	24
2.6 Ticari Özellikler	26
2.6.1 Ebatlar	26
2.6.2 Topoloji	26
2.6.2.1 Even Tints (Düz Ürünler)	27
2.6.2.2 Granit	28
2.6.2.3 Doğal Traverten Benzeri Ürünler	28
2.6.2.4 Makrogranitler	28
2.6.2.5 Sırlar ve Çözülebilir Tuz Çözeltileri ile Dekorlanmış Porselen Karolar	29
2.6.2.6 Rustik Efektli Sırlı Ürünler	29
2.7 Bünye Hammaddeleri	30
2.8 Kompozisyon	32
2.9 Yarı Mamul Ürünler	35
2.9.1 Püskürtmeli Kurutulmuş Granüller	35
2.9.2 Tekrar Granül Yapma	35
2.9.2.1 Kuru Granüller	35
2.9.2.2 Yaş Granüller	36
2.10 Mikronize Tozlar	36
2.11 Dekorasyon İçin Yardımcı Malzemeler	37
2.12 Temel Teknolojik Üretim Parametreleri	38
2.12.1 Öğütme Derecesi	38
2.12.2 Pişme Öncesi Yoğunluk	38
2.12.3 Pişme Süresi ve Sıcaklığı	39
2.13 Üretim Parametreleri	41
2.13.1 Üretim Aşamaları	44
2.13.1.1 Karıştırma	44
2.13.1.2 Öğütme	44
2.13.1.3 Püskürtmeli Kurutma	45
2.13.1.3.1 Kuru Granüller	46
2.13.1.3.2 Yaş Granüller	46
2.13.1.4 Yarı Mamul Ürünlerin Hazırlanması ve Karıştırılması	46

2.13.1.5 Presleme	47
2.13.1.6 Kurutma	48
2.13.1.7 Pişirim	49
2.13.1.8 Kalite Ayırma ve Gruplama	52
2.13.1.9 Parlatma ve Kareleme	52
2.13.1.9.1 Parlatma	53
2.13.1.9.2 Pahlama ve Kareleme	53
3. MATERYAL VE METOD	54
3.1 Giriş	54
3.2 Kompozisyon Seçimi ve Hazırlanması	54
3.3 Hammaddeler	56
3.3.1 Volastonit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	56
3.3.2 Alumina (Al_2O_3)	57
3.3.3 Kuvars (SiO_2)	60
3.3.4 Magnezya	60
3.3.5 Killer	60
3.4 Karıştırma / Öğütme İşlemleri	61
3.5 Tane Boyut Dağılım Ölçümü	62
3.6 Granül Hazırlanması	63
3.7 Pelet ve Mukavemet Çubuğu Numunelerin Hazırlanması	63
3.8 Sinterleme Çalışmaları	64
3.9 Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu	65
3.9.1 Yoğunluk Kazanımı	65
3.9.2 Çekilme Miktarı	66
3.9.3 Su Emme Miktarının Tespiti	66
3.9.4 Mikroyapıda Gelişen Kristal Fazların Tayini	67
3.9.5 Isıl Genleşme Katsayısının Ölçümü	69
3.9.6 Beyazlık Derecesinin Ölçümü	70
3.9.7 Üç-Nokta Eğme Deneyi İle Mukavemet Ölçümü	72
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	74
4.1 Giriş	74
4.2 Tane Boyut Dağılımı Ölçüm Sonuçları	75
4.3 Sinterleme Çalışmalarının Sonuçları	80

4.3.1 Yoğunluk Kazanımı	80
4.3.2 Çekilme Miktarları	87
4.3.3 Su Emme Miktarları	91
4.4. Beyazlık Derecesi Ölçüm Sonuçları	94
4.5. Isıl Genleşme Katsayısı	98
4.6. X-Işını Difraksiyonu Sonuçları	100
4.7. Eğme Mukavemeti Ölçüm Sonuçları	106
5. İRDELEME	114
KAYNAKLAR	119
ÖZGEÇMİŞ	122

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1. Yıllara göre İtalya' nın porselen karo üretimi	12
2.2. Yıllara göre İtalya'nın porselen karo % üretim artışı	12
2.3. Porselen karolara ait ürün beklentileri	27
2.4. Porselen granit karo örnekleri	29
2.5. Porselen karo ürün tipine göre talep karşılaştırması	30
2.6. Çeşitli porselen karoların bünye kompozisyonları	31
2.7. Hızlı ve yavaş pişirim için porselen karo bünye kompozisyonları	33
2.8. Çeşitli porselen bünyelerin üçlü bünye diyagramları	34
2.9. Porselen karolar için genel üretim parametreleri ve ürün etkileşimi	39
2.10. Renkledirilmiş bünyelerin farklı vitrifikasyon özellikleri	40
2.11. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş porselen karo bünyenin fiziksel özellikleri	40
2.12. Farklı üretim evrelerini genel ve basit anlamıyla gösteren bir akış şemasıdır	42
2.13. Farklı ürün tipleri ile üretim teknolojilerine genel bir yaklaşım olarak sunulmuştur	43
2.14. Sürekli boşaltmalı bünye hazırlama ünitesi	44
2.15. Püskürtmeli kurutucu stok siloları	45
2.16. Hidrolik Üretim Presi	47
2.17. Dikey Kurutucu	49
2.18. Porselen Karo Pişme Rejimi	50
2.19. Yüksek sıcaklık uygulamalı hızlı pişirim fırını	51
2.20. Üretim hattı kalite ayırma bandı	52
3.1. HTM-30 aluminasından elde edilmiş x-ışını kırınım indeksi deseni.	58
3.2. AC-45 aluminasından elde edilmiş x-ışını kırınım indeksi deseni.	58

3.3.	Kalsine edilmemiş halde RC-10 aluminasından elde edilmiş x-ışını kırınım indeksi deseni.	59
3.4.	1300 °C de kalsine edilmiş haldeki RC-10 aluminasından elde edilmiş x-ışını kırınım indeksi deseni.	59
3.5.	Pelet ve dikdörtgen şekilli numunelere ait sinterleme rejimi.	64
3.6.	Isıl genleşme katsayısı ölçümünde kullanılacak çubuk için alçı döküm kalıbı.	70
3.7.	L*, a*, b* renk uzay sisteminin grafik gösterimi.	71
3.8.	Üç Nokta Eğme düzeneği.	73
3.9.	Mukavemet testi sonrası kırılmış tipik bir çubuk numunesi.	73
4.1.	Volastonit hammaddesinin tane boyut dağılım grafiği.	75
4.2.	Farklı kaynaklardan elde edilmiş aluminalara ait tane boyut dağılım eğrileri.	76
4.3.	Öğütme zamanının kuvars tane boyut dağılımı üzerine etkisi.	77
4.4.	Karıştırma zamanının bünyenin tane boyut dağılımı üzerine etkisi.	78
4.5.	Yüksek paketlenme yoğunluğu sağlamak üzere parçacık boyut oranlarının dizilime etkisi	79
4.6.	Kuvars öğütme zamanının kütle yoğunluk üzerine etkisi.	82
4.7.	Kuvars öğütme zamanının farklı sinterleme sıcaklıklarındaki yoğunluk seviyesi üzerine etkisi.	83
4.8.	Karıştırma/öğütme zamanının kütle yoğunluk üzerine etkisi.	84
4.9.	Karıştırma/öğütme zamanının farklı sinterleme sıcaklıklarındaki yoğunluk seviyesi üzerine etkisi.	85
4.10.	Farklı alumina kaynağı kullanımının kütle yoğunluk üzerine etkisi.	86
4.11.	Kuvars öğütme zamanının pişme çekilmesi üzerine etkisi.	89
4.12.	Karıştırma/öğütme zamanının pişme çekilmesi üzerine etkisi.	89
4.13.	Farklı alumina kaynağı kullanımının pişme çekilmesi üzerine etkisi.	90
4.14.	Kuvars öğütme zamanının su emme miktarı üzerine etkisi.	92
4.15.	Karıştırma/öğütme zamanının su emme miktarı üzerine etkisi.	93

4.16.	Farklı alumina kaynağı kullanımının su emme miktarı üzerine etkisi.	94
4.17.	Kuvars tane boyut değişiminin beyazlık değeri üzerine etkisi.	95
4.18.	Karıştırma / öğütme zamanının beyazlık değeri üzerine etkisi.	96
4.19	Farklı alumina kaynağı kullanımının beyazlık değeri üzerine etkisi.	98
4.20.	Anortit bazlı granit porselen bünyesine ait ısı genleşme grafiği.	100
4.21.	Farklı zamanlarda öğütülmüş kuvars içeren bünyelerin sinterleme sonrasında mikroyapıda gelişen fazların x-ışını kırınım indeks desenleri.	101
4.22.	Öğütülmemiş kuvars içeren bünyenin sinterlemesi sonrasında mikroyapıda gelişen fazlar ve x-ışını kırınım indeks desenleri.	102
4.23.	90 saat öğütülmüş kuvars içeren bünyenin sinterlemesi sonrası mikroyapıda gelişen fazlar ve x-ışını kırınım indeks desenleri.	102
4.24.	Farklı sürelerde karıştırma / öğütme işlemi uygulanmış bünyelerin sinterlemesi sonrasında mikroyapıda gelişen fazlar ve x-ışını kırınım indeks desenleri.	103
4.25.	96 saat karıştırma/öğütme işlemi uygulanmış bünyenin sinterleme sonrasında mikroyapıda gelişen fazlar ve x-ışını kırınım indeks desenleri.	104
4.26.	48 saat karıştırma / öğütme işlemi uygulanmış bünyenin farklı sıcaklıklarda sinterlemesi sonrasında mikroyapıda gelişen fazlar ve x-ışını kırınım indeks desenleri.	104
4.27.	Farklı zamanlarda karıştırma/öğütme işlemi uygulanan ve 1200°C'de sinterlenen numunelerin mikroyapısında gelişen fazların miktarının öğütme zamanına bağlı olarak değişimi.	105
4.28.	Farklı kaynaklı alumina kullanımını içeren bünyelerin sinterlemesi sonrasında mikroyapıda gelişen fazlar ve x-ışını kırınım indeks desenleri.	106

4.29.	Farklı zamanlarda öğütölmüş kuvars ile hazırlanmış bünyelerin değişik sinterleme sıcaklıklarındaki eğme mukavemet davranışı.	108
4.30.	30 Kuvars öğütme zamanının eğme mukavemet üzerine etkisi.	109
4.31.	Kısmen çözünmüş kuvars ve onu çevreleyen silika matris camısı fazı arasında gelişen çevresel çatlak oluşumunun tipik mikroyapı fotoğrafı.	110
4.32.	Farklı karıştırma / öğütme zamanları uygulanan bünyelerin değişik sinterleme sıcaklıklarındaki eğme mukavemet davranışı.	111
4.33.	Karıştırma / öğütme zamanının eğme mukavemet üzerine etkisi.	112
4.34.	34 Farklı alumina kullanımının eğme mukavemet üzerine etkisi.	113

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
2.1. Ana üretici İtalya'ya ait yıllara bağlı porselen karo üretim miktarları	11
2.2. Karşılaştırmalı Standart ürün standartları	14
2.3. ISO ürün standartları tablosu (EN 87 ürün standardı).	15
2.4. Avrupa Standartlarının ülkeler bazında uygulama kabulleri	16
2.5. Porselen karo üretimi test standartları	17
2.6. Bazı yapı malzemelerinin elastisite modülleri	26
2.7. Kaolen ve Kil hammaddelerinin genel fiziksel özellikleri	32
2.8. Çeşitli porselen granit bünyelerin kimyasal kompozisyonları	34
3.1. Porselen granit karo bünyesinin bileşimi.	55
3.2. Farklı şartlarda hazırlanmış bünyeler.	55
3.3. FW 325 kalite volastonitin spesifikasyonları.	57
3.4. HTM-30, AC-45 ve RC-10 kodlu alüminaların spesifikasyonları.	58
3.5. $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgOH}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait kompozisyon bilgileri.	60
3.6. Ukrayna kiline ait kompozisyon bilgileri.	61
3.7. TMK-1 kaolene ait kompozisyon bilgileri.	61
4.1. Öğütme zamanının kuvarsın ortalama tane boyutu üzerine etkisi.	77
4.2. Karıştırma zamanının ortalama tane boyutu üzerine etkisi.	80
4.3. Farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilen teorik yoğunluk değerleri.	81
4.4. Anortit bazlı porselen granit bünyesine ait ısı genleşme davranışı.	99

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	Derece Santigrat
%	Yüzde
MPa	Mega Paskal
GPa	Giga Paskal
L*	CLAB uzay sisteminde Beyazlık indisi
a*	CLAB uzay sisteminde kırmızılık ve yeşillik indisi
b*	CLAB uzay sisteminde sarılık ve mavilik indisi
<	Küçüktür
>	Büyüktür
≤	Küçük ve Eşit
≥	Büyük ve Eşit
N	Newton
m	Metre
mm	Milimetre
mm ²	Milimetre Kare
m ²	Metre Kare
ISO	International Standarts Organization
≅	Yaklaşık Eşit
kcal	Kilo Kalori
mh	Metre Saat
E	Elastisite Modülü
dk	Dakika
gr	Gram
cm ³	Santimetre Küp
µm	Mikron Metre
kg	Kilogram
max	Maksimum
min	Minimum

Ltd	Limitet
ρ	Kütle Yoğunluk
m	Sinterlenmiş Peletin Ağırlığı
r	Pelet çapı
h	Pelet kalınlığı
λ	Numune Üzerine Düşen X-Işını Dalga Boyu
d	Kristal Kafesindeki Düzlemler Arası Mesafe
θ	Gelen X-Işını Açısı Veya Numune Yüzeyine Yansıyan X-Işını Açısı
n	Yansımanın Derecesi
J.C.P.D.S	Joint Community for Powder Diffraction Standarts
~	Yaklaşık
nm	Nanometre
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
$\tau_{\max}$	Maksimum kırılma mukavemeti
F	Kırılma noktasındaki maksimum yük
L	Alt çeneler arası mesafe
b	Çubuk genişliği
h	Çubuk kalınlığı
kV	Kilovolt
mA	Miliamper
$\text{\AA}$	Angstron
$^{\circ}$	Derece

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Porselen granit karolar genelde doğal taşlara alternatif olarak uzun süredir yapı elemanı ve yoğun estetik mimari uygulamalar için kullanılmaktadırlar. Endüstri içindeki modern seramik üretim süreçleri ve proseslerin gelişimi ile Avrupa'da uzun yıllar boyunca kullanılmış olan çift pişirim ile kaplama malzemesi üretim tekniği yerini hızlı tek pişirime ve tek pişirimin yapılabileceği gelişmiş röleli fırınlara bırakmıştır.

1980 yılının ilk aylarında seramik sektöründe porselen granit karo üretim denemelerine başlanmış ve günümüzde seramik kaplama malzemeleri ürün pazarında; birçok farklı dekorasyon çeşidi ile birbirlerinden teknolojik olarak da ayrı özelliklere sahip olan, farklı renk ve kullanım alanları için geliştirilmiş birçok porselen granit karolar geniş bir pazar ağı ile önemli bir yer elde etmiştir.

İtalya dünyada porselen granit karo üretimini gerçekleştiren ilk ülkedir. İspanya ve İtalya uzun yıllar boyunca bu kaplama malzemesi ürünün üretimi ve pazarlanmasında önemli bir yer edinmişlerdir. Halen mevcut üretim koşulları ve Ar-Ge faaliyetlerinde bu iki ülke başı çekmektedir.

Porselen granit karolar sertlik derecesi yüksek, iyi sinterlenmiş ve sırsız olarak hızlı pişirimi 1200–1230°C aralığında gerçekleştirilen, kuru preslenmiş seramik bünyelerdir. Bünye kompozisyonları yeterli oranda kaolinitik killer, feldspat ve kuvars ile oluşturulmuştur. Genel tanımlama ile kaolinitik–illitik seramik bünyelerin yüksek oranlı ergitici içeriği ile oluşturulduğu belirtilebilir [Biffi,1992 ve Gines, 2000].

“Porselen Stoneware” kompakt ve iyi vitrifiye olmuş bir üründür. Buradaki vitrifikasyon terimi camlaşma ifadesi taşır. Yani sinterleme sırasında yoğunluk kazanımında etkin olan viskoz sinterleme mekanizmasıdır. Bünyedeki camsı fazın miktarı özellikler açısından önemlidir. Camsı fazın miktarı, pişmiş ürünlerdeki açık porozitenin neredeyse “0” düzeyine ulaşmasını sağlayacak kadar olmalıdır. Bu tanımlama porselen karakteristik özelliklerini aynı zamanda belirlemektedir.

Camsı faz miktarının belirlenmesi için porselenleri oluşturan üçlü kompozisyon sisteminin (kuvars, feldspat ve kaolin) meydana getirdiği ötektik noktalar bulunur. Ötektikler yüksek sıcaklıklarda bol miktarda eriyik (camsı) fazın oluşumunu sağlayarak kristallerin gelişmesi ve büyümesi için gereklidir. Temelde oluşan kristal bu üçlü bileşen için mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)’dir. [Kingery, Bowen ve Uhlmann, 1976]

Üç bileşenli porselen bünyeler için üçlü kompozisyon (kuvars, feldspat ve kaolin) sisteminin olduğu seramik çamurlar formüle edilir. Kristal ve camsı fazların oluşturduğu mikroyapı yüksek mekanik ve fiziksel özelliklere sahiptir. Porselen granit karo bünyelerin gerilimlere karşı dayanımı yüksektir. Gerilimlere örnek olarak termal şok dayanımı ve darbe dayanımı gösterilebilir.

Porselen karolara ekonomik bakış açısı ve üretimin pazar bulabilme oranı ile yaklaşıldığında dünya seramik karo üretiminin yaklaşık %33’lük bölümünün porselen karolara ait ürün grubunda olduğu görülmektedir. 1997 yılında 119,5 milyon/m² olan üretim miktarı 1998 yılında yaklaşık olarak 163,8 milyon/m² değerinin üzerine çıkmıştır. Bu üretim miktarlarında dünya üretimi içinde temel porselen karo üretimleri genelde büyük ebat ürünler (25 karo/m²) temsil etmektedir. 1988 yılı içinde yaklaşık % 42 olan üretimin büyüme payı 1998 yılında % 82’lere ulaşmıştır.

Bu hızlı büyüme ve pazar beklentisi; artan büyük ebatlı ürün üretilebilirliği, yüksek mekanik özelliklerin yanında estetik ihtiyaçların bir bütün olarak bir arada sağlanabilirliğini gerektirmektedir. Bu gereksinimlere ve üretimin hızlı artışına rağmen porselen karo ürün grubunda literatüre geçmiş araştırmaların sayısı çok fazla değildir.

1.2. Literatür Taraması

Porselen granit karo bünyelerin üretilebilirlikleri ile ilgili olarak günümüze dek çok fazla yayın yapılmamıştır. Bunun temel sebebi porselen granit karo ürünlerin ticari anlamda kaplama malzemeleri üretim grubu içinde yüksek fiyat segmentini oluşturması ve üreticilerin genelde pazar hakimiyetini yada pazar paylarını arttırmak adına bilimsel anlamda gerçekleştirdikleri yada destekledikleri çalışmaları ortaya koymamaları ile özetlenebilir. Son yıllarda artan rekabet ve teknoloji ile gelişen üretilebilirlik koşulları altında, araştırma ve geliştirme çalışmaları ile farklı konularda (genellikle porselen karoların üretim proses koşullarının iyileştirilmesi, maliyet sağlayıcı iyileştirmeler ve yeni teknolojik yaklaşımlar olarak sıralanabilir) artan bir hızla daha fazla bilimsel yayın ortaya konmuştur. Günümüzde ise kaplama malzemeleri sektöründe yapılan bilimsel çalışmaların büyük bölümü porselen karo yeni üretim teknolojileri, maliyet azaltıcı faaliyetler ve yeni bünye çalışmaları yönündedir.

Sanchez ve arkadaşları [2001] yapmış oldukları çalışmalarında günümüz porselen granit karo üretimi için gerekli olan yüksek pişirim derecesine sahip fırın teknolojisi ihtiyaçlarının üreticiye getirdiği ek kurulum maliyetleri ve üretim sırasında kullanılan yakıtlara bağlı yüksek enerji giderlerini de ele alarak porselen karo pişirim sıcaklıklarının düşürülmesi ile standart ürün gereksinimlerinin karşılanabilirliğini incelemişlerdir. Seçmiş oldukları standart kullanımda üretimleri yapılan porselen karo kompozisyonlarına uygun oranlarda volastonit mineralinin eklentisi ile hazırladıkları yeni bünyeleri yaklaşık olarak 35-45°C'lik sinterleme sıcaklığı

azaltılması ile ürün standartlarına uygun olarak üretebilirliğini ortaya koymuşlardır. Volastonit mineralinin bünyeye eklentisi üzerine yapılan gözlemlerle, volastonitin neden olduğu diğer bünyesel özellikleri sinterlenmiş bünyede; % su emme ve % dahili porozite oranlarındaki azalmalar olarak belirtmişlerdir.

Hernandez ve Rincon [2001], Avrupa'da çok sayıda mevcut olan katı çöp ve atık yakma tesislerinde yanmadan sonra açığa çıkan uçucu ince boyutlu baca külleri ile katı atık sıkma tesislerinden edilen filtre presleme artıklarının kullanımlarının porselen granit karo üretimine uygunluğunu araştırmışlardır. Yakma tesisleri ve katı atık sıkma ile edilen artık ürünler; Al, Ca, Si'un yanında zararlı organik ve ağır metaller içermektedir. Organik katı atıklar filtre tipi presler elekleri ile tutulurlar ve toksin madde içerirler. Çevre ve insan sağlığı bakımından zararlı niteliklere sahip kül ve katı atıkların klasik porselen karo üretiminde kullanılan kil, kuvars ve feldspatın hızlı tek pişirimlerinde ergitici olarak kullanılmış olmaları ile zararlı çevresel atıklar ekonomik olarak değerlendirilmiştir. Katı atıkların % 5-15 arasında değişen oranlarda feldspat minerali yerine kullanılması ile nihai ürün gereklilikleri olan, % su emme ve küçülme değerleri elde edilmiş ve porselen karo bünyeleri içinde bu katı atıklara ekonomik olarak değer kazandırılabilceği ortaya konmuştur.

Dondi M. ve arkadaşları [2001] porselen granit karo bünyelerine magnezyum silikat eklentisi ile elde edilen yeni bünyenin sinterleşme davranışlarını ve elde ettikleri bünyelerin klasik porselen karo üretimine kıyasla getirebileceği teknolojik avantajları araştırmışlardır. Çalışmalarında kullanılmak üzere üç farklı kompozisyon hazırlamışlardır. İncelenen bu kompozisyonlar; klasik porselen karosu bünye kompozisyonu, bünye içeriğinde sistem ergiticisi olarak kullanılan yoğun feldspatlı bünye kompozisyonu ve iki farklı magnezyum silikat kaynaklı, birbirlerine alternatif Talk ve klorit içerikli bünye kompozisyonları olarak oluşturulmuştur. Kullanılan talk ve klorit oranı bünyedeki feldspat oranı azaltılarak dengelenmiş yani feldspat miktarı azaltılmak suretiyle alternatif iki hammadde bünye

kompozisyonuna eklenerek incelenmiştir. Teknolojik olarak standart bünye ile magnezyum eklentili bünyeler karşılaştırılmış ve sinterleme sonrası magnezyum silikat içerikli bünyelerin standart bünyeye oranla daha açık pişirim renklerine sahip oldukları ve sinterlenme süresince yüksek reaktivite değerlerini sağladıkları vurgulanmıştır. Elde edilen bu sonuçların kullanılan yüksek oranlı magnezyum silikat ile (% 10-15) sıvı fazın yüksek sıcaklık viskozite değerlerinin düşük olması nedeniyle olduğu belirtilmiştir.

Biassini ve arkadaşları [2001] porselen granit karo bünyelerin mikroyapısal özellikleri ve mekanik davranışlarına cam-seramik bünyelerin ilavesi ile ne tip yapısal değişimlerin ortaya çıkabileceğini gözlemlemek amacıyla mekanik özelliklerinin incelenmesi bakımından endüstriyel bazda hazırladıkları ve laboratuvar çalışmaları ile elde ettikleri bünyelere dört farklı ticari cam-seramik kompozisyonu karıştırarak yeni bünyeler geliştirmişlerdir. Bu bünyelerin mikro yapı ve yüzey özellikleri incelenerek hacim, kütle, yoğunluk, kapalı-açık içsel porozite ve faz oluşumları hesaplanmıştır. Endüstriyel üretim standart bünyeleri % 0,2-0,3 oranında düşük açık porozite, % 1,4-1,6 oranında kapalı porozite, 30-40 MPa olan eğilme dayanımı, 63-71 GPa aralığında değişen yüksek Young Modülü değerleri ile 0,18 Poisson Oranına sahiptirler. NAS ve KCMAS cam-seramik kompozisyonlarının eklentisi ile elde edilen kompoze bünyelerde; % 3,7-4,3 oranında artık porozite, 39-43 MPa eğilme dayanımı ve 69-73 GPa değişen yüksek Young Modülü değerleri elde edilmiş olup bu değerler endüstriyel bünye kompozisyonlarına yakın veya daha da üstündür. Standart bünyelere BAS ve ZCS cam-seramik kompozisyonlarının ilaveleri ile sinterleme sonucu % 12-14 oranında artık porozite, 40 MPa eğilme dayanımı ve 74 GPa Young Modülü değeri ve 0,26 Poisson Oranı değerlerini elde ederek klasik bünyelere alternatif ve daha yüksek mekanik dayanım verilerine sahip kompoze bünyeler elde etmişlerdir.

Tai, Kimura ve Jinnai [2002] yapmış oldukları deneysel çalışmalarla; plastiklik özelliği bulunmayan hammaddelerin kullanımları ile anortit kristali içeren bünyelerin geliştirdikleri yeni yaklaşımla ek bağlayıcılara gereksinim

duyulmadan kuvars, feldspat ve alüminalı çimento içeren kompozisyonlar ile oluşturulabileceğini ortaya koymuşlardır. Şekillendirdikleri deney numunelerinin yaş mukavemetleri alümina çimentosunun feldspatlar ile meydana getirdiği hidrotasyon reaksiyonları sonucunda oluşan sertleşmeden dolayı yüksektir. Yaş bünyede feldspat, CaAl_2O_4 , CaAl_2O_7 , α - Kuvars ve az miktarda da $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yapıları sinterlenmiş bünye kompozisyonunda α - Kuvars, anortit, cam faz ve az oranda da α - alümina fazlarını oluşturmuştur. Kristobalit fazının oluşumu % 60 ve daha yüksek oranlı kuvars içeren bünyelerde gözlenmiştir. Feldspatin % 30 kompozisyon karışım değeri için 1300 °C' de 80 MPa eğilme dayanımı elde edilmiş ve alternatif olabilecek bir bünye kompozisyonu ortaya konmuştur.

Kumar ve arkadaşları [2001] porselen granit karoların mekanik ve diğer yapısal davranışları üzerine uçucu baca küllerinin etkileri adlı çalışmalarında, uçucu baca küllerinin kullanımları ile porselen stoneware bünyede oluşan olumlu-olumsuz mekanik özellikleri açığa çıkarmışlardır. Uçucu baca külleri % 0-40 aralığında değişen oranlarda porselen granit karo bünyelerine ilave edilerek yaş öğütülmüş, granül hale getirilerek kuru preslenmiş ve 1250 °C' de sinterlenmişlerdir. Bünyelerin ilave olunan kül miktarına göre ham mukavemet değerlerinde artışlar gözlenmiş ve ağırlıkça % 25-30 uçucu kül ilavesi ile kuru mukavemet değerleri en yüksek değerliklere ulaştırılabilmektedir. Bu değerlerden daha yüksek ilave değerlerine çıkıldığında ise ham mukavemet değerlerinde düşüşler ortaya çıkmıştır. Sinterlenmiş bünyedeki mullit kristali oluşumu ile kırılma mukavemeti arasında lineer bir korelasyon bulunduğu açıklanarak % 25 uçucu kül ilavesi ile elde edilmiş karo örneklerinin eğilme dayanımlarının arttığı, lekelenme ve sertlik değerleri bakımından Avrupa Ürün Standartları içindeki endüstriyel karolar ile yakın yada standartlara uygun değerlerin elde edildiği belirtilmiştir.

Francesco M., Michael D. ve Guia G. [2001] çalışmalarında atık soda camlarının porselen stoneware bünyelere yapılan eklentileriyle teknolojik ve teknik ürün gerekliliklerinin karşılanıp karşılanmayacağını tartışmaktadırlar. Endüstriyel üretimlerde kullanılan farklı bünye kompozisyonlarındaki sodyum

feldspat minerali yerine atık düz ve mutfak eşyası ürünlerden elde edilen soda camı kompozisyonlarını ağırlıkça % 10 oranına kadar kullanarak laboratuvar koşullarında sulu öğütme, kuru presleme, hızlı kurutma ve 1120 – 1180 °C aralığında değişen sinterleme sıcaklıklarında yaptıkları sinterlemeler ile örnek numuneler hazırlamışlardır. Hazırlanan ham ve pişmiş örnekler mikroyapısal ve teknolojik olarak karakterize edilmiştir. Faz yapıları ve kimyasal kompozisyonların ortaya konabilmesi bakımından sinterleme esnasındaki sıvı gaz viskozitesi ve yüzey gerilimleri hesaplanmıştır. Bünyelerinde cam eklentisi bulunan ve bulunmayan bünyelerden elde edilen nihai ürün özelliklerinin çok yakın olduğu ortaya konarak, cam ilaveli bünyelerin sinterleme davranışının değişime uğrayarak mekanik özelliklerde olumlu artışların ve sinterleme sıcaklığının düşülmesi ile üretim maliyetlerinde iyileştirmelerin sağlandığını ortaya koymuşlardır.

Tucci A. ve arkadaşları [2001] planladıkları deneysel çalışmalarla, çeşitli malzemeler ile porselen karo yüzeylerinin, karoların taşınmaları ve transferleri sırasında mekanik etkiler ve dinamik sürtünmeler sonucu oluşan karo yüzey bozukluklarının sebeplerinin araştırılması ve lekelenme derecelerinin bulunmasını sağlamışlardır. Sürtünme testlerinde iğne uçlu disk kesicilerle çeşitli ticari porselen karo örnekleri kesilerek kesilen yüzeyler darbe etkisine maruz bırakılmıştır. Kesici uç olarak çelik, alüminyum, serleştirilmiş kauçuk gibi farklı tipte malzemeler seçilmiştir. Kesilen numunelerin hepsi pişirilmiş ve parlatılmış örneklerdir. Kesilme boyunca oluşan kesim yüzeyi optik ve elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Bu gözlemleri ile madde transferinin porselen karolarda nasıl gerçekleşeceği, mekanik sürtünmelerin örneklerle nasıl etkin olduğu ve parlatma ile kapalı por yapısından açık por yapılarına geçen içsel porozitelerin malzeme taşınımı ile nasıl dolduğu ve oluşan lekelenmelerin hangi tip temizleme metotları ile ortadan kaldırılabileceği konularına ışık tutmuşlardır.

Esposito ve arkadaşları [2001] ağırlıkça % 5 oranında yitriya ile stabilize edilmiş zirkonyum tozlarının porselen karo bünyeleri ile karıştırılmak suretiyle takviye edilmiş porselen bünyeler elde edilmesi ve mekanik davranışlarının

arttırılması için çalışmalar yapmışlardır. Konu ile ilgili olarak elde edilen bilgiler bünyelerin eldesi için ilk olarak çalışmalarına kompozit karışım tozunun hazırlanması ve reolojik özelliklerinin ortaya konması ile başlamışlar ve bu aşamada çözeltiye uygulanan kesme gerilimleri zamana bağlı inceleyerek çözeltiyi karakterize etmişlerdir. Daha sonra pişmiş örneklerin, % su emme, eğilme dayanımı ve bünyesel tokluk değerlerini hesaplayarak mikroyapısal özelliklerini elektron mikroskobu yardımıyla ortaya koymuşlardır. Tüm deneysel çalışmalar sonucunda, uzun süreli kullanım dayanımına sahip, kompoze edilmiş porselen karo bünyelerin kullanım avantajlarını ortaya koymuşlardır.

Porselen granit karo bünyeler üzerine yapılan çalışmalar artan bir hızla bir çok üretici firma ve araştırma enstitülerinde devam etmektedir. Özetlenen çalışmalardan da görülebileceği gibi kompoze edilmiş porselen karo bünyelerinde elde edilen yüksek dayanım ve kullanım özelliklerini arttırıcı bir çok çalışma sürmektedir.

1.3. Projenin Amacı

Son yıllarda artan üretim hızıyla kaplama malzemeleri ürün grubu içinde porselen granit karolar elde etmiş oldukları yüksek pazar payları ile hem estetik ve hem de sahip oldukları üstün teknik kullanım özellikleri sebebiyle kaplama malzemeleri üretim grubunun itici gücünü teşkil etmişlerdir.

Artan estetik beklentiler ve teknik ürün gereksinimleri nedeniyle son yıllarda porselen granit karo üretim grubunda son derece ivme kazanan araştırma ve ürün geliştirme çalışmaları hızla artmaktadır.

Bu projenin amacı; tasarlanan deneysel planlama doğrultusunda estetik beklentiler nedeniyle talebi önemli derecede artış arz eden, yüksek oranda bünye beyazlık değeri gösteren ($Colorlab. L^* \geq + 90$) ve üstün teknik özelliklere (eğilme dayanımı, aşınma direnci, kimyasallara dayanımı vb.)

sahip alternatif bir porselen granit karo bünyesi üretimi, elde edilecek alternatif bünyenin karakterize edilmesi sağlanacaktır.

Planlanan deneysel çalışmalarla, klasik porselen granit karo bünyesini oluşturan ve genelde kirlilik içeren kil, kuvars ve feldspat üçlü bileşimi ile oluşturulmuş kompozisyona alternatif yeni hammaddelerle benzer yada üstün niteliklere sahip bünye üretilecek, geliştirilen bu alternatif bünyenin üretilmesi sırasında etkili olabilecek öğünme davranışları belirlenerek uygun öğünme koşulları elde edildikten sonra kuru presleme yöntemine uygun granüller üretilecektir. Kuru presleme tekniği ile şekillendirilen bünye kompozisyonu farklı ısı rejimleri altında sinterlenerek elde edilen pişmiş bünyelerin malzeme özellikleri mevcut üretim şartlarına uygunluğun belirlenebilmesi için; su emme, pişme küçülmesi, pişmiş yoğunluk ve eğilme dayanımı deneylerine tabi tutularak beyazlık derecesinin belirlenebilmesi için kolorimetrik ölçümleri yapılacaktır.

Alternatif bünyenin detay özelliklerini karakterize edilebilmesi için x-ışınları difraksiyon tekniği ile yapılan yarı-kantitatif incelemelerle faz miktarları, dilatometre testi ile termal genleşme davranışları belirlenerek diğer fiziksel ve kimyasal testlerle standartlara uygunluğu ortaya konacaktır.

2. ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

2.1. Genel Tanımlar

İnce porselen karolar, bir başka ve kısmen daha kolay ifadesiyle porselen (granit) karolar; çok iyi teknik karakteristik özelliklere, yüksek kırılma mukavemetleri ve gerçekten azaltılmış, (genelde $< \%0,1$) su emme değerlerine sahiptirler.

Seramik karo üretim endüstrisinde porselen karolar, günden güne artan önemli bir üretim payı elde etmişlerdir. Çok düşük pazar payı ve kullanılabilirlik değerlerinden günümüzde çeşitlendirilmiş ve artan kullanım olanakları ile hızla yayılarak pazarda önemli bir yer teşkil etmişlerdir. Üretim hacmi verileri dikkate alındığında bu artış açıkça görülmektedir.

Bu ürünler, eskiden sadece ve sadece yüksek teknik özellikleri ile değerlendirilirken, günümüzde çok yüksek ve ince estetik amaçlar için potansiyel bir malzeme durumundadır. Bu ürünlere seramik bakış açısı ile yaklaşılsa, porselen karolar yepyeni bünyeler değildir. Üretim teknolojileri çok öncelerden beri bilinmekteydi ve hızlı pişirim teknolojisi olarak kullanılıyordu, fakat günümüzde oldukça basit üretim teknolojileri olarak kalmıştır. Günümüz porselen karo üretim gelişmeler içinde, uygun ve yenilikçi kimyasal–mineralojik kompozisyonlar, modern teknolojiler örneğin; yüksek basınçlı çekme, yeni dekorlama teknikleri ve son fakat sonuncu değil çok değişik ve büyük ebatlı tek pişirimler gösterilebilir.

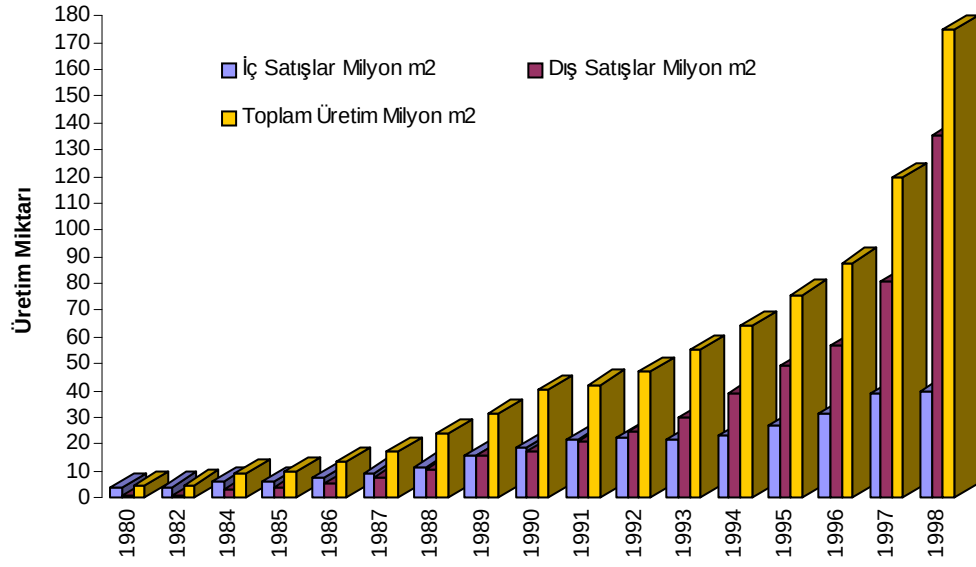
Bu bölümde genel bilgiler ve bu ürünlere uygun market gelişimleri ile ilgili kısa bilgiler sunulup, teknolojik beklentiler, üretim ve oluşum faz yapıları ve gelecekteki beklentiler konusunda bilgiler verilecektir.

2.2. Market (Pazar) Durumu

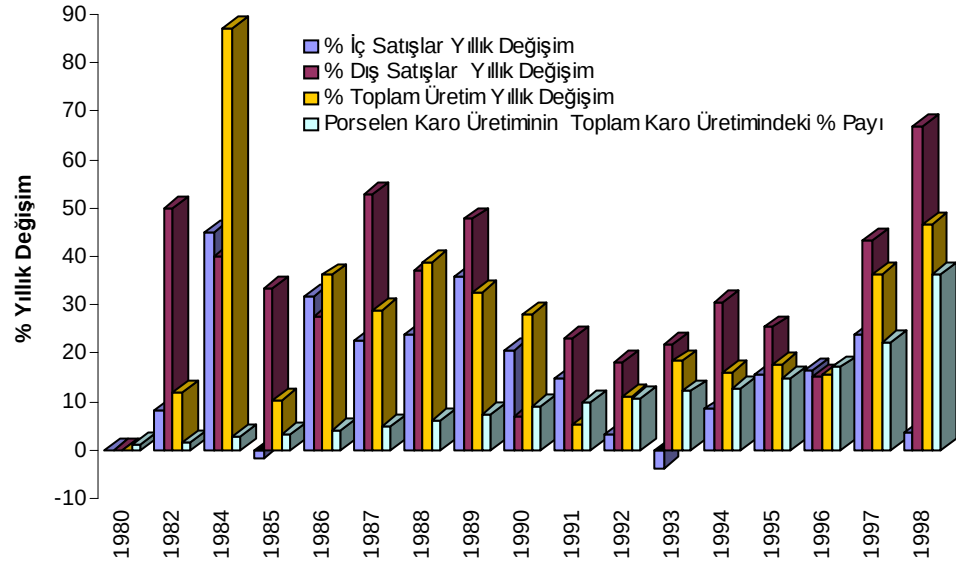
1980'lerin başında porselen granit karo üretimi 4,2 milyon m²/yıl'dı ve toplam seramik yer karosu üretimi içinde % 1,3'lük bir üretim rakamına sahipti. Marketteki en fazla pazar payına sahip olan İtalya ve onun üretim rakamlarını incelersek daha iyi bilgi sahibi olabiliriz. 1997 yılında üretim miktarı 119,5 milyon m²/yıl değerine ulaşmış ve pazar payı da % 22,2'lere yükselmiştir. Tablo 2.1 porselen karo üretiminin gelişimini ve pazar payı artışını üretimin ilk ve en fazla yapıldığı üretici ülke İtalya bazında göstermektedir.

Tablo 2.1. Ana üretici İtalya'ya ait yıllara bağlı porselen karo üretim miktarları.

	ÜLKE İÇİ SATIŞLAR		DIŞ SATIŞLAR		TOPLAM ÜRETİM		Porselen Karo Üretiminin
	Milyon m ²	% Yıllık Değişim	Milyon m ²	% Yıllık Değişim	Milyon m ²	% Yıllık Değişim	Toplam Karo Üretimindeki % Payı
1980	3,7	-	0,5	-	4,2	-	1,3
1982	4,0	8,1	0,7	50,0	4,7	11,9	1,5
1984	5,8	45,0	3,0	40,0	8,8	87,2	2,7
1985	5,7	-1,7	4,0	33,3	9,7	10,2	3,1
1986	7,5	31,6	5,1	27,5	13,2	36,1	4,0
1987	9,2	22,7	7,8	52,9	17,0	28,8	4,8
1988	11,4	23,9	10,7	37,2	23,6	38,8	6,1
1989	15,5	36,0	15,8	47,7	31,3	32,6	7,5
1990	18,7	20,6	16,9	7,0	40,1	28,1	9,0
1991	21,5	15,0	20,8	23,1	42,2	5,2	9,8
1992	22,2	3,3	24,6	18,3	46,9	11,1	10,8
1993	21,4	-3,6	30,0	22,0	55,5	18,3	12,1
1994	23,2	8,4	39,1	30,3	64,4	16,0	12,6
1995	26,8	15,5	49,0	25,3	75,8	17,7	14,7
1996	31,2	16,4	56,5	15,3	87,7	15,7	17,1
1997	38,6	23,7	80,9	43,2	119,5	36,3	22,2
1998	40,0	3,6	135	66,9	175,0	46,4	36,4



Şekil 2.1. Yıllara göre İtalya' nın porselen karo üretimi.



Şekil 2.2. Yıllara göre İtalya'nın porselen karo % üretim artışı.

Üretim yükselmesi, bu ürünün sadece İtalya ve Avrupa'da beğeni ve kullanım olanaklarının artması ile açıklanamaz. Çünkü İtalya toplam porselen granit karo üretiminin %65'ini ihraç etmektedir.

Dünya porselen granit karo potansiyel üretimi 200 milyon m²/yıl değerleri civarındadır. Yaklaşık 180 üretim firmasının önde gelen 35 firması İtalya'da bulunmaktadır. İtalya dışındaki temel üretici ülke Çin'dir ve 30 üretim yapan fabrikaya sahiptir. Tayvan 20, Fransa, İspanya ve Almanya 7, Malezya ve Türkiye 6, Tayland, Endonezya ve Hindistan 4 ve son olarak Polonya, Çek Cumhuriyeti, Slovak Cumhuriyeti, Güney Kore, Japonya, Filipinler, Sri Lanka, Arjantin, U.S.A, Venezüella, Fas ve Katar bir yada 2 üretim sahasına sahiptirler.

2.3. Teknik Spesifikasyonlar

Porselen karoları tanımlayabilmek için onların orijinleri ve teknik karakteristiklerini hatırlamak yeterlidir. Stone ware kelimesi materyalin çok iyi bir paketlenmiş kütlenin, karışım halindeki farklı kristal fazların cam matrix ile sıvanıp kompoze olmasını tarif eder. Diğer taraftan porselen yapısı çok iyi bilinen ve çok eski dönemlerden beri kullanılan bir seramik yapısıdır.

Avrupa standartlarına (CEN – EN 87) göre, porselen karolar B1 grubu (standart yerkarosu)'nun altında yer alırlar, vitrifiye olmuş materyal miktarı (%) porozite ile ifade edilir ve % 3'ten düşüktür bu da % su emme değeri ile ilişkilendirilmiştir. Fakat standarda göre; % 0,5 su emme değerinden daha düşük neredeyse bütünüyle vitrifiye olmuş bir bünye tanımlanmaktadır.

ISO (International Standarts Organization) standartları (kabul edilme yöntemi) çok daha detaylı klasifikasyonlar (sınıflandırma) içerir. Porselen karolar, su emme değeri % 0,5'in altında yani Grup Bla'nın altı olarak belirtmiştir.

Gerçekte endüstriyel üretimlerde (ürünlerde) standart porozite değeri genelde %0,1'in altındadır. Standartlar oluşturulurken bu üretim değerleri biliniyor olmasına rağmen % porozite değeri daha düşük tutulmuştur. Şu anda bir çok üretici standart şartlarında üretim yapmaktadır.

Bir çok farklı seramik kaplama malzemesi içinde; porselen granit karolar en iyi aşınma dayanımına sahiptir. Bu özellikleri yüksek camsı fazdan dolayı oluşan yüksek yüzey sertlikleri ve düşük poroziteleri ile ilişkilendirilebilir. Bununla beraber çok yüksek dona dayanım değerine sahiptirler. Kırılma dayanımları ve mukavemetleri ile kimyasal dayanımları ve benzer teknik özellikleri diğer kaplama malzemeleri içerisinde çok yukarıdadır.

Tablo 2.2'de porselen granit karoların temel özellikleri ve standardın minimum kabul ettiği değerler ile ürün olarak pazara sunulan karoların karşılaştırmalı değerlerini göstermektedir.

Tablo 2.2. Karşılaştırmalı Standart ürün standartları.

ÖZELLİK	STANDART	MAX. DEĞER	ÜRÜN DEĞERLERİ
SU EMME	EN 99	$\leq \% 0,5$	$< \% 0,1$
EĞİLME DAYANIMI	EN 100	$\geq 27 \text{ N / mm}^2$	$> 50 \text{ N / mm}^2$
DERİN AŞINMA	EN 102	$< 205 \text{ mm}^2$	$< 130 \text{ mm}^2$
DONA DAYANIM	EN 202	Etkilenmez	Etkilenmez
TERMAL GENLEŞME	EN 103	$\leq 9 \times 10^{-6}$	$- 7 \times 10^{-6}$
KİMASALLARA DAYANIM	EN 106	Etkilenmez	Etkilenmez
TERMAL ŞOK DAYANIMI	EN 104	Etkilenmez	Etkilenmez
MOHS SERTLİĞİ	EN 101	> 5	7 / 8
NOKTA DAYANIM	EN 122	Etkilenmez	Etkilenmez

2.4. Granit Porselen Karo Ürün İçerikleri ve Kalite Standartları

Seramik karolar günümüz porselen karo ticari tipleri de dahil olmak üzere büyük oranda ISO (International Standart Organization) tarafından standardize edilerek tanımlanmışlardır.

ISO standartlarında; **"Kuru presleme tekniği ile üretilen porselen karoların su emme değeri % 0,5' ten küçük veya bu değere maksimum eşit olmalıdır"** ibaresi bulunmaktadır (ISO-10545 / 3 standardı ile tanımlıdır). Bağlı standartlar içerisinde porselen granit karolar Bla grubuna dahildirler (ISO-13006). Porselen Karolar sırlı uygulamalı yada sırsız olarak üretilirler (Sır : su emmeyen camsı kaplama özellikleri, ISO-13006). Tüm kaplama malzemelerinin ISO tarafından tanımlandığı standart tablosu Tablo.2.3' de verilmektedir.

Tablo 2.3. ISO ürün standartları tablosu (EN 87 ürün standardı).

Şekillendirme Metodu	Su Emme, AA (%)			
	I AA ≤3	IIa 3<AA≤6	IIb 6<AA≤10	III AA>10
Kısım 2 A Kalıptan Çekme Karolar	AI ISO 13006- AII.A1	IIa1 ISO13006- AII.A2a1	IIb1 ISO13006- AII.A2b1	A III ISO 13006- AII.A3
		IIa2 ISO13006- AII.A2a2	IIb2 ISO13006- AII.A2b2	
Kısım 3 B Toz Halde Preslenmiş Karolar	Bla AA≤0,5 ISO 13006- AII.B1a	BIIa ISO 13006- AII.B2a	BIIb ISO 13006- AII.B2b	BIII ISO 13006- AII.B3
	BIIb 0,5<AA≤ 3 ISO 13006- AII.B1b			
Kısım 4 C Döküm Karolar	CI	CIIa	CIIb	CIII

Tablo 2.4. Avrupa Standartlarının ülkeler bazında uygulama kabulleri.

AVRUPA STANDARTI	AVUSTURYA	FRANSA	ALMANYA	YUNANİSTAN	İTALYA	HOLLANDA	PORTEKİZ	İSPANYA	İSVİÇRE	İNGİLTERE
EN 87	-	NF P61 - 101	DIN EN 87	ELOT EN 87	UNI EN 87	NEN EN 87	NP - 2329	UNE 67 - 87	-	BS 6431 Part 1
EN 98	-	NF P61 - 501	DIN EN 98	ELOT EN 98	UNI EN 98	NEN EN 98	NP - 2350	UNE 67 - 98	SN 544591	BS 6431 Part 10
EN 99	-	NF P61 - 502	DIN EN 99	ELOT EN 99	UNI EN 99	NEN EN 99	NP - 3163	UNE 67 - 99	SN 544590	BS 6431 Part 11
EN 100	-	NF P61 - 503	DIN EN 100	ELOT EN 100	UNI EN 100	NEN EN 100	NP - 2351	UNE 67 - 100	SN 544589	BS 6431 Part 12
EN 101	-	NF P61 - 504	DIN EN 101	ELOT EN 101	UNI EN 101	NEN EN 101	NP - 3166	UNE 67 - 101	SN 544577	BS 6431 Part 13
EN 102	-	NF P61 - 505	DIN EN 102	ELOT EN 102	UNI EN 102	NEN EN 102	NP - 2352	UNE 67 - 102	SN 544588	BS 6431 Part 14
EN 103	-	NF P61 - 506	DIN EN 103	ELOT EN 103	UNI EN 103	NEN EN 103	NP - 2353	UNE 67 - 103	SN 544587	BS 6431 Part 15
EN 104	-	NF P61 - 507	DIN EN 104	ELOT EN 104	UNI EN 104	NEN EN 104	NP - 2354	UNE 67 - 104	SN 544586	BS 6431 Part 16
EN 105	-	NF P61 - 508	DIN EN 105	ELOT EN 105	UNI EN 105	NEN EN 105	NP - 2355	UNE 67 - 105	SN 544585	BS 6431 Part 17
EN 106	CENORM EN 106	NF P61 - 509	DIN EN 106	ELOT EN 106	UNI EN 106	NEN EN 106	NP - 2423	UNE 67 - 106	SN 544584	BS 6431 Part 18
EN 121	-	NF P61 - 401	-	ELOT EN 121	UNI EN 121	-	NP - 2424	UNE 67 - 121	SN 544583	BS 6431 Part 2
EN 122	-	NF P61 - 510	DIN EN 122	ELOT EN 122	UNI EN 122	NEN EN 122	NP - 2425	UNE 67 - 122	SN 544582	BS 6431 Part 19
EN 154	-	NF P61 - 511	DIN EN 154	ELOT EN 154	UNI EN 154	NEN EN 154	NP - 2426	UNE 67 - 154	SN 544581	BS 6431 Part 20
EN 155	-	NF P61 - 512	DIN EN 155	ELOT EN 155	UNI EN 155	NEN EN 155	NP - 2427	UNE 67 - 155	SN 544580	BS 6431 Part 21
EN 159	-	NF P61 - 408	DIN EN 159	ELOT EN 159	UNI EN 159	NEN EN 159	NP - 2428	UNE 67 - 159	SN 544579	BS 6431 Part 9
EN 163	-	NF P61 - 514	DIN EN 163	ELOT EN 163	UNI EN 163	NEN EN 163	NP - 3167	UNE 67 - 163	SN 544574	BS 6431 Part 23
EN 176	-	NF P61 - 405	DIN EN 176	ELOT EN 176	UNI EN 176	-	-	UNE 67 - 176	SN 544578	BS 6431 Part 6
EN 177	-	NF P61 - 406	-	ELOT EN 177	UNI EN 177	-	NP - 3168	UNE 67 - 177	SN 5445976	BS 6431 Part 7
EN 178	-	NF P61 - 407	-	ELOT EN 178	UNI EN 178	-	NP - 3169	UNE 67 - 178	SN 544575	BS 6431 Part 8
EN 186	-	NF P61 - 402	-	ELOT EN 186	UNI EN 186	-	NP - 3170/3171	UNE 67 - 186	SN 544573	BS 6431 Part 3
EN 187	-	NF P61 - 403	-	-	UNI EN 187	-	NP - 3172/3173	UNE 67 - 187	SN 544572	BS 6431 Part 4
EN 188	-	NF P61 - 404	-	ELOT EN 188	UNI EN 188	-	NP - 3174	UNE 67 - 188	SN 544571	BS 6431 Part 5
EN 202	-	NF P61 - 513	DIN EN 202	ELOT EN 202	UNI EN 202	-	-	UNE 67 - 202	SN 544570	BS 6431 Part 22

İmalat proses tipleri; A: Kalıptan çekme karolar, B: Toz halde preslenmiş karolar ve C: Döküm karolar, ihmal edildiğinde karolar ortak özellikleri olan su emme değerleri bakımından ürün kategorilerinde tanımlanabilirler.

Bu tanımlama EN 87, Avrupa Ürün Standardizasyonunun da temelini teşkil etmektedir ve her ülke tarafından küçük kabul ve isim farklılıkları ile kabul görmüştür. Avrupa Standartlarının ülkeler bazında farklı kabul ve algılanışlarını açıklayan Tablo 2.4' de görülmektedir.

İlgili standartlardaki , ürün sınıflandırma ve tanımlamalarının yanında içerik olarak tanımlanan, uygulama ve değerlendirme koşulları tanımlanmış test metotları da standartların ayrılmaz birer parçasıdır. Porselen Karo Üretimi ile ilgili test standartlarının bazıları Tablo 2.5' de verilmiştir.

Tablo 2.5. Porselen karo üretimi test standartları.

EN 98	Ebat ve Yüzey Kalitesi Hesaplama
ISO 10545 – 2	Ebat ve Yüzey Kalitesi Hesaplama
EN 99	Su Emme Tayini
ISO 10575 – 3	Su Emme Tayini, Açık – Kapalı Porozite, Kütle Yoğunluk Hesaplamaları
EN 100	Kırılma Modülü Tayini
ISO 10545 – 4	Kırılma Modülü ve Eğilme Dayanımı Tayini
EN 101	Mohs Yüzey Sertliği Tayini
EN 102	Sırsız Karolar için Derin Aşınma Tayini
ISO 10545 – 6	Sırsız Karolar için Derin Aşınma Tayini
EN 103	Termal Genleşme Tayini
ISO 10545 – 8	Termal Genleşme Tayini
EN 104	Termal Şok Dayanımı Tayini

Porselen Karolar; Bla kategorisi içinde (EN 176 – ISO 13006), su emme değerleri % 0,5' den düşük olan ve standart tanımlarında **“Tam vitrifiye olmuş karolar”** olarak adlandırılırlar.

ASTM (Amerikan Standartları); ISO Standartlarından daha detaylı açıklamaları ve tanımları içermesine rağmen, % 0,5 su emme değerini kabul eder ve ürünü “ **Nüfuz Edilemez Karolar** “ olarak adlandırır.

Daha öncede belirtilmiş olduğu gibi, ISO Standartları ürün tanımlarının yanında tanımlama yapılacak testleri ve test değerlerini de içermektedir. Porselen karoların standart ürün olarak kabul edilebilmesi için gerekli testler ve testlerin yeterlilik değerlendirmeleri aşağıda alt başlıklar halinde sunulmaktadır.

2.4.1. Porozite (EN 99/ISO 10545–3)

Bu ölçüm ve test metodu ile ilişkili malzemenin porozite tayini yapılır. Porlar ve mikro boşlukların oranlarının hesap edilen % su emme değeri ile ilişkilendirilmesini tanımlar.

Hesaplanan su emme değeri ile; malzemenin ne oranda paketlenildiği, kimyasallara olan direnci, dona dayanımı, lekelenme dayanımı, mekanik mukavemeti, yüzey sertliği ve derin aşınma dayanımı hakkında fikir edinilebilir.

Bu standarda göre, su emme değeri tanımı ve aralığı kesinlikle eski tipik ürün tanımlarının (cotto, majolika, klinker vb) yada her biri için temelde üretim proseslerinin (tek / çift pişirim) yerini almıştır. Bu tanımlama grubu içindeki kompozisyonlarda standart değişimlerine uyarlanmıştır. Eski standartta beyaz ve kırmızı bünyeler EN 87 grubu içinde değerlendirilmişlerdi.

ISO genel standart olan EN 87 için yenileme çalışmalarına başlamış ve kısa süre içinde ISO 10545 standardı olarak uygun bulunmuş ve kabul görmüştür. Günümüz porselen karo üretimlerinin büyük bölümünde su emme

değeri olarak % 0,1 değerinin altındadır ve genelde bu değer pazarlama bakımından yeterlidir.

2.4.2. Eğilme Dayanımı (EN 100/ISO 10545–4)

Standartta belirtilen eğilme dayanım değeri $\geq 27 \text{ N/mm}^2$ olarak tanımlıdır fakat porselen karolar ürün grubu için eğilme dayanımı 50 N/mm^2 değerinin üzerine çıkmaktadır.

2.4.3. Mohs Sertlik Değeri (EN 101)

Standart değeri ≥ 6 Mohs sertliğidir. Porselen karolar için karo yüzeyi Korundum ile çizilemez ve Mohs sertlik değeri $\cong 8$ olarak bulunur.

2.4.4. Derin Aşınma Dayanımı (EN 102/ISO 10545–6)

Standartta aşınan malzeme hacim miktarı test süresince 205 mm^3 ün üzerine çıkmamalıdır. Genellikle porselen karolar için gerçekleşen hacimsel aşınma miktarı $120\text{--}140 \text{ mm}^3$ arasında değişmektedir.

2.4.5. Kimyasallara Dayanım (EN 106)

Porselen karo yüzeyi ilgili standart içinde tanımlanan kimyasal maddeler ile kesinlikle reaksiyon vermemeli ve bu kimyasallar ile etkileşim sonrasında yüzeyde fark edilebilecek bir iz bırakmamalıdır.

Birçok porselen karo bu kimyasallardan zarar görmez. Bazı estetik amaçlı ürünler ilgili kimyasallar ile reaksiyona girse bile müşteri bilgilendirilmek şartıyla “**Özel Statülü Ürün**” olarak satılabilir.

2.4.6. Lineer Termal Genleşme Katsayısı (EN 103/ISO 1054–8)

Standartta bu değer $\leq 9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak verilmesine rağmen birçok porselen karo $7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$ değerindedir ve bunun anlamı ürün bazında iyi boyutsal stabilitenin tanımlanmasıdır. Bu değerın yüksekliği termal şok riskini arttırarak kullanımı zorlaştırır. Standart içindeki değere göre 1 m' deki 0,6 mm uzama $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de elde edilir.

2.4.7. Termal Şok Direnci (EN 104)

Bir önceki standartta (EN 103) ısı yükselmesi ile karo üzerinde gözlenen uzama miktarına değinilmişti. $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar ısıtılıp soğutulan ve 15 çevirim olarak tekrarlanan tanımlanmış test ile termal şok dayanımı belirlenir. Porselen karolar bu testte kırılma ve çatlama göstermemelidirler.

2.4.8. Lekelenme Dayanımı (ISO 10545–14)

Uygun lekelenme sınıfı porselen karolar için “ **Sınıf 5** ” olarak tanımlıdır. Bu en yüksek dayanım derecesinde, dayanımı tarif eden lekelenme sınıfı olup lekелendiriciler ve sıcak suyla yıkama uygulaması ile tespit edilir.

2.4.9. Dona Dayanım (EN 202)

Porselen karolar EN 202 ile tanımlanan test şartlarına göre dona dayanımlı olmalıdırlar. Bu testte karolara $-5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $+120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında 20 çevirim olarak uygulanır. Test sonucunda kopma, patlama yada yüzey bozulmaları gözlenmemelidir.

2.4.10. Renk - Ton Farkı ve Solmama (DIN 51091)

Uygulanan test ile (bu testin tanımları DIN 51091' de belirtilmiştir) seramik karoların uzun zamanlı bir periyot içinde renk ve parlaklıklarının değişmemesi ve test şartlarından etkilenmemeleri gerekmektedir.

Ebatlarla ilgili toleransları ve dış görünüm farklılıklarını, numune alma ve örnekleme metotları etkileyebileceği gibi pratikte üretim sırasında şahit karoları saptamak bunları standart test numunesi, “ **Ürün Şablonu** “ olarak kabul etmek ve bu şablona göre karşılaştırma yapmak tüm seramik kaplama üretimlerinde olduğu gibi geçerlidir.

Porselen karo üretimlerinde kaymaz (anti-slip) yüzeyler sayısız şekilde üretilebilirler. Karo yüzeyinin sürtünme gücünü arttırmak veya azaltmak preslemede kullanılan rölyef yüzeyler ile sağlanabilir. Bu tip ürünler içinde şahit numune ile renk-ton farkı ve solmama kıyaslamaları yapılmalıdır.

Bu zamana kadar açıklanmaya çalışılan tanımlamaları örneklenen fiziksel testler ve özelliklerin yanında standardize edilmeyen fakat kullanım için önemi bilinen, gerekli pek çok fiziksel özellik vardır. Bunları açıklayarak porselen karolar ve kullanım esnasındaki davranışları hakkında daha detaylı bilgiler verilecektir.

2.5. Porselen Karoların Kullanım Esnasındaki Fiziksel Özellikleri

2.5.1. Termal Geçirgenlik

Bu her bir malzemenin kendine ait olan bir fiziksel özelliğidir ve diğer parametreler ile ısı iletimin hesaplanması için gereklidir. Isısal iletim katsayısı

kcal / mh °C olarak birimlendirilir ve bu değer malzemenin ısısal yalıtkanlığı hakkında fikir sahibi olmamıza yardımcı olur.

Karoların ısısal iletkenlik değerleri 0,5 – 0,9 kcal/mh °C arasında değişirken doğal taşların ısısal iletkenlik değerleri 1,5–3,5 kcal/mh °C arasında değişmektedir, ağaç ve plastik malzemelerde ise termal geçirgenlik değeri 0,03 kcal/mh °C' dir. Bu değerler ile porselen karolar doğal taşlara göre üstündürler.

Porselen karolar diğer karolar kadar değişkenlik göstermezler. Porselen karoları daha yoğun malzeme yapıları ile yapı içi rutubet yükselmesi engellenerek, mikro çevresel özelliklere çok daha uyumlu olmaları sağlanmıştır.

2.5.2. Statik Elektrik Direnci

Bu fiziksel özellik malzemenin elektriksel iletkenliği ile bağıntılıdır ve malzemede; zemin yada kaplanan alan ile yüzey arasındaki elektrostatik yüklenmeleri engellediği değer olarak tanımlanabilir. Bu tip statik elektrik yüklerine maruz kalındığında insan bedeni için zararlı etkiler oluşabilir.

Seramik malzemeler önemli statik elektrik önleyicisi ve iyi birer yalıtıcıdır. Bu özellikleri ile zararlı ve tehlikeli elektrik akımını engellerler. Plastikler ve ipekli halılar gibi rahatsız edici statik elektrik toplamazlar.

Seramik yer karolarının hastaneler ve muayenehaneler için gerekli olan yeterli özdirenç değerlerine sahip değildirler. Bu nedenlerden dolayı metal örgülerin seramik karo aralarına döşenerek topraklama yapılması gerekmektedir. Bu statik elektrik birikimini deşarj edebilen bir yöntemdir ve diğer çözümler için çalışmalar sürmektedir.

2.5.3. Ateşe Dayanım

Bu özellik bina ve yaşanan ortamın güvenliği için çok önemlidir. Çeşitli parametreler ile bir malzemenin ateş yada yanma etkisine olan davranışları tanımlanabilir.

Bu davranışların daha iyi irdelenebilmesi için; malzemenin içeriğinden gelen yanma yada yanmaya katkıda bulunma yönündeki yapı, yanma ile oluşturabileceği duman yada zararlı (toksin) içerikleri açığa çıkarması, yüksek sıcaklıklardaki zorlayıcı mekanik etkiler yada yükler altındaki davranışları örneklenebilir.

Fakat tüm seramik malzemeler bir ısı işlem ile üretilmişlerdir. Ateşten etkilenmezler ve tam tersi olarak kaplandıkları mekanlara kusursuz bir koruyuculuk sağlarlar. Bu durum, porselen karolar içinde kesinlikle uygundur. Tüm kaplama malzemeleri grubundan daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiş ve yoğunlaştırılmışlardır.

2.5.4. Elastiklik (Esneklik)

Bu özellik malzemenin çarpma etkisine dayanım ve dayanımın kapasitesi ile ilgilidir. Çarpma etkisi altında seramiklerde genelde bünye kırılmaları yada yüzeylerinden çentik atmaları meydana gelir.

Seramiklerin mikro yapıları nedeniyle karolar yüksek elastiklik gösteremezler. Özellikle bünye üzerine kaplanan ince camsı sır tabakası fiziksel olarak sürekli bir kristal yapıya sahip olmadığı için etkinin büyüklüğüne göre görünür hasara uğrar.

Porselen karolar gibi daha yüksek yoğunlukta üretilmiş seramik yapılarda çok daha yüksek darbe dayanımı gözlenir.

2.5.5. Elastiklik Modülü

Elastiklik modülü kesinlikle malzemenin esneklik davranışı ile ilişkilidir. Uygulanan yük altındaki malzemenin kalıcı deformasyona uğrama kapasitesine işaret etmektedir.

Porselen karolar “E” ile tanımlanan ve yaklaşık olarak 60000 N/mm^2 olan elastiklik modülü değerleri ile doğal ve yoğun taş yapılarından daha yüksek dayanıma sahiptirler. Örneğin; mermer 35000 N/mm^2 , granit en çok 55000 N/mm^2 elastisite değerlerine sahiptirler.

Karşılaştırma ve değerlendirme yapılabilmesi için bazı malzemelerin elastisite modülleri aşağıdaki Tablo 2.6 ile verilmektedir.

Tablo 2.6. Bazı yapı malzemelerinin elastisite modülleri.

Sıva ve Beton	20000 – 35000 N/mm^2
Alçı	16000 N/mm^2
Ahşap	7000 – 10000 N/mm^2
Çelik	210000 N/mm^2
Alüminyum	70000 N/mm^2

2.5.6. Temizlenebilme ve Sterilizasyon

Kullanımda çok ihtiyaç ve önem arz eden bu önemli parametre için ne seramikler ve nede diğer yapı malzemelerinde kabul edilmiş bir standart yoktur. Fakat özellikle İtalya Bolonya'daki Seramik Araştırma Merkezinde son kullanıcıya yönelik detaylı çalışmalar yapılarak durum değerlendirilmiş ve üreticiler için özel statüde kriterler tespit edilmiştir.

Bu kriterler; seramik kaplama malzemelerinde sözü geçen malzeme çeşidine göre yüzey ve yüzey yapısı değerlendirilerek, kirliliğin nedeni yani kirlilik yapıcı faktörler, metot ve tesir süresi, ayrıca temizlik maddelerinin kompozisyonu, temizleme metodu, süresi, yoğunluğu, sıcaklığı da bu kriterleri tanımlamaktadır.

Kir, toz ve bakteri birikimlerinin ve bunların uzaklaştırılmasının zor yada kısmen zor olduğu por ve pinhol içermeyen seramik yapıların kullanımlarınındı düşünülmesi gerekir. Porselen karolar çok düşük porozite miktarları nedeniyle daha az açık por içerdiklerinden tüm kaplama malzemeleri grubunda en avantajlı ürünlerdir. Daha sonra temizlik ve sterilizasyon işlemlerinin konsantre temizlik maddeleri ile uygulaması kolay ve etkin biçimde yapılabilir.

Porselen karoları kirlenme ve lekelenmeleri zordur. Eğer böyle şartlar oluşmuşsa da temizlenmeleri diğer seramik kaplama malzemelerine göre çok daha etkili ve kolaydır.

Porselen karolar bu nedenlerden dolayı özellikle, sağlık ve laboratuvar uygulamaları, mutfak, okul, gıda üretim birimleri, spor merkezleri ve halka açık alanlar için önemle kullanımları tavsiye edilen seramiklerdir. Porselen karolar, büyük çaplı kamu binaları ve kaplama uygulamaları için özellikle istenilen malzemeler olup uygulama alanları; yol tünellerinin duvar kaplamaları, metroların ara istasyon ve yer altı hatlarıdır.

Bu uygulamalarda porselen karoların trafik kirlilikleri ve lekelenme dayanımları yanında diğer kaplama malzemelerine yapılan bakım, onarım, temizlik masrafları da çok düşüktür.

Çalışmalar ilave gelişimlerle porselen karoların performanslarını arttırmak için günümüzde, elektriksel geçirgenlik, darbe dayanımı ve radyasyon absorblama gibi konular üzerinde yoğunlaşarak devam

etmektedir. Bunlara ilave olarak daha refrakterik ve fiberler ile kompozisyon oluşturulmuş sağlam kristal yapılı özel kimyasal elementlerle takviye edilmiş porselen karoların ürtilebilirlikleri ise diğer deneysel çalışmaları oluşturmaktadır.

2.6. Ticari Özellikler

2.6.1. Ebatlar

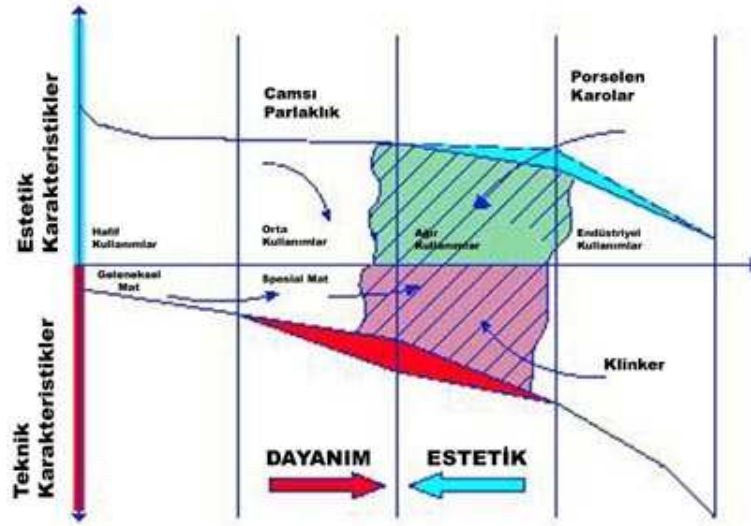
Geçen son 10 yıl içinde İtalyan porselen karo ihtiyacının %90'ı kare ebatlar üzerinde yoğunlaşmıştır. Tüm kare ebatlar içinde ise %60'ı 30x30 ve 33x33 cm ve %10'u ise 40x40 cm ebatlarıdır. Dikdörtgen ve diğer ebatlar ise genel anlamıyla azalmaktadırlar. Bu çeşitli ebat grupları içinde bir çok ürün büyük ebatlı karolara yönelmiştir, 60x120, 60x140 ve 80x160 cm gibi değişik ebatlar dikkat çekerken çok küçük ebatlarda giderek yaygınlaşmaktadır (2,5x2,5, 5x5, 5x10, 10x10 cm. vb).

Porselen karo üreticileri bu ebatları çok hızlı biçimde yaygınlaştırmışlar ve rustik efektli ürünlerin üretimlerine son yıllarda ağırlık vermişlerdir.

2.6.2. Topoloji

Pratikte, spesifik seramik karoların son kullanıcısının beklentileri teknik özellikler ve estetik beklentilerin tümünü içerir. Şekil 2.3 grafiksel olarak sırlı ve sırsız ürünlere farklı kullanım ve müşteri beklentilerini göstermektedir. Farklı kullanım alanlarına ürünlerin sırlı, sırsız olmasına göre sınıflandırılmışlardır. Ordinat eksenini üzerinde orijinden, aksise kadar farklı iki yönde estetik ve teknik karakteristikler belirtilmiştir. Bu aksis üzerinde eğilme dayanımı ve aşınma dayanım değerleri yükselirken estetik değerler azalma göstermektedir. Porselen karolar için ilginç olan; başlangıçta bu karolar endüstriyel tabanlı uygulamalar için tasarlanmıştırlar, yoğun kullanım alanı

bölümünde yayılım göstermekle birlikte, orta derece kullanım bölümünde oldukça önemli bir paya sahip olarak tamamen estetik uygulamalı kullanım içinde bulunmasıdır.



Şekil 2.3. Porselen karolara ait ürün beklentileri.

Gerçekte bahsedilen tüm yüksek teknik özellikleri tehlikeye sokmasının yanında yapılan çalışmalar ile çeşitli ve ilginç görünümlü yoğun estetik araştırmalar sonucu pazara sunulmaktadır.

Bir başka ifade ile yeni ürünleri daha iyi kavrayabilmek ve tanımlayabilmek için son birkaç yılda oldukça gelişim gösteren ve farklı karakteristikler olarak genellenen, ürün pazarında dominant özellikli üretimler hakkında kısa tanımlamalar sunulmasında konunun anlaşılabilirliği açısından yarar vardır.

2.6.2.1. Even Tints (Düz Ürünler)

Estetik açıdan bakıldığında en basit ürünlerdir. Sade, pastel ve yaygın renk ile genelde parlatılarak günlük kullanım amaçlı uygulamalar için

oluşturulan ürün grubudur. Renklendirilmiş spray–dryer tozlarının preslenerek şekillendirilmesi ile elde edilirler.

2.6.2.2. Granit

Genelde farklı renklerde hazırlanmış spray–dryer granüllerinin bir birleri ile karıştırılarak presleme ile şekillendirilmesi ile elde edilirler. Pazardaki genel adları (tuz – biber) tarzı ürünlerdir. Mat ve parlak, rustik görünümlü üretimleri sıkça yapılmaktadır. En çok üretilen granit karolardır. Genel renkleri açık tonlu yoğun renk üzerine koyu tonlu bir yada iki rengin homojen karışımıdır. Bir birleri ile kontrast olan bu renkler dikkat çekici bir renk dağılımı sergilemektedir.

2.6.2.3. Doğal Traverten Benzeri Ürünler

Bu ürünler farklı renkli spray–dryer granülleri ve bazen mikronize (öğütülmüş granüller–ince boyutlu) renkli tozların farklı pres besleme sistemleri yardımıyla yoğun estetik amaçlı kombinasyonları sonucunda elde edilmektedirler. Kontrast renkler ve açık tonlar genelde daha fazla kullanılmaktadır. Çok farklı ve değişik renk kombinasyonları ile oluşturulmuşlardır. Parlatılmış halleri doğal traverten taş yapısına çok yakındır. Oldukça estetik ve genelde büyük ebatlı ürünlerdir.

2.6.2.4. Makrogranitler

Farklı yada tek renkli spray–dryer granülleri yada mikronize tozların, yaş yada kuru granül sistemleri ile ebatları 1–8 mm arasında değişen büyük granüller haline getirilmeleri ve bu büyük granüllerin spray-dryer çok renkli yada tek renkli tozları ile birlikte %10 - %50 arasında değişen miktarlardaki büyük granül karışımları ile preslenerek form verilmek suretiyle elde edilirler. Karo yüzeyi preslemeden sonra neredeyse diğer ürünlerle aynı görünümlüdür. Pişirilip parlatma yapıldıktan sonra büyük granüller daha fazla

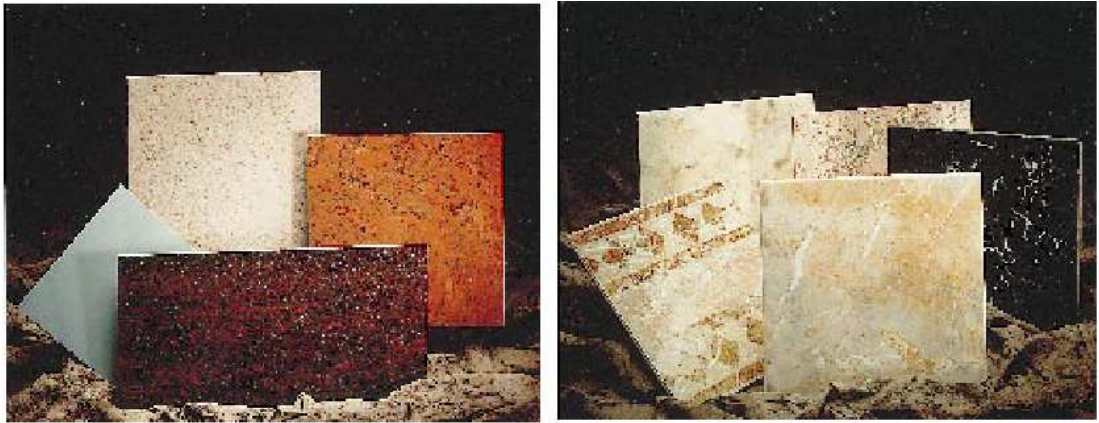
efekt ve renk kontrastı sunarlar. Görünümleri doğal granitler ile aynıdır. Parlak ve genelde büyük ebatlı olarak pazarlanırlar.

2.6.2.5. Sırlar ve Çözülebilir Tuz Çözeltileri ile Dekorlanmış Porselen Karolar

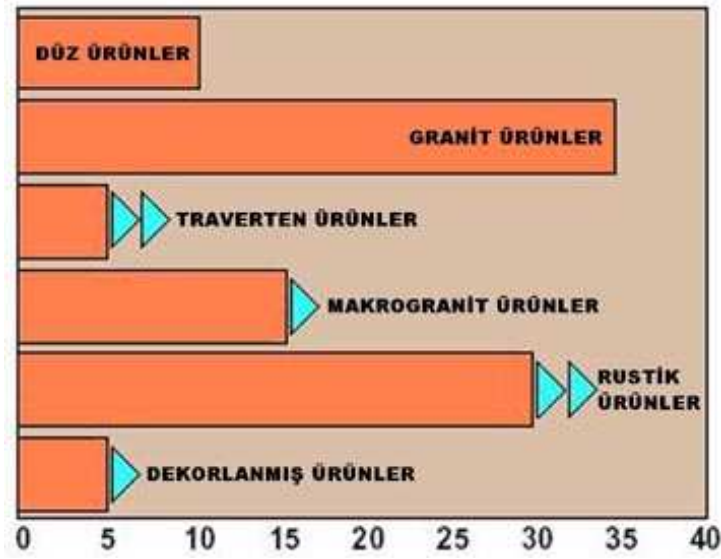
Bisküvi pişirimi yapılmış yada ham karolar üzerine ve genelde beyaz ve ekstra beyaz bünyeler üzerine Fe, Cr, Co, V, Mn ve benzeri renkli tuz çözeltilerinin yada sırlarının klasik baskı ve sırlama yöntemleri ile uygulanarak dekorlanmalarıyla üretilirler. Estetik olarak çok yüksek görüntü ve teknik kaliteli ürünlerdir. Parlak ve yarı parlak olarak pazara sunulurlar.

2.6.2.6. Rustik Efektli Sırlı Ürünler

Temel bünyesi klasik kuru presleme ile preslenerek sırlama ve teknikleri ile sırlar yada çözülebilir tuzlar ile dekorlandıktan sonra fırça uygulamaları ile rustik efekt kazandırılmaları ile üretilirler. Yarı parlak olarak ta pazarlanmaktadır.



Şekil 2.4. Porselen granit karo örnekleri.



Şekil 2.5. Porselen karo ürün tipine göre talep karşılaştırması.

2.7. Bünye Hammaddeleri

Hammaddeler, preslenen karoların bünye kompozisyonlarını oluşturmak için farklı mineral grupların ayarlanması ile kullanılırlar. Her birinin sahip olduğu ve bünyeye kattığı kendine has özellikleri vardır. Killer bünyeye plastiklik vermelerinin yanında plastik olmayan ergitici mineralleri bünye oluşumu sırasında birbirlerine bağlarlar bünyeyi tamamlayıcı bir etki verirler.

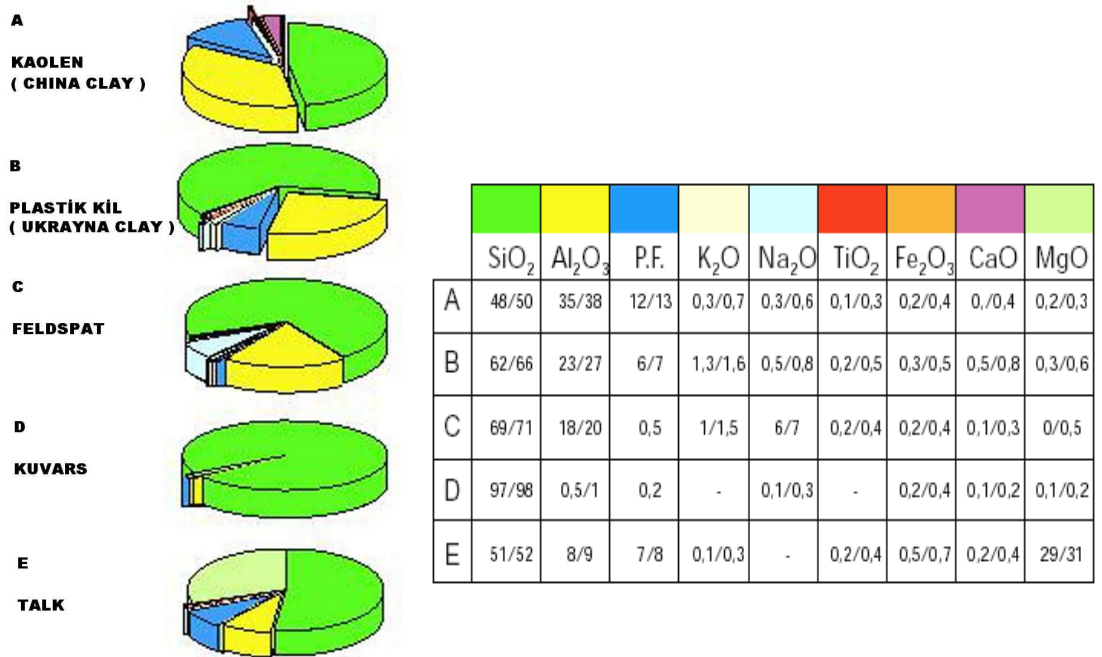
Kilisel mineraller orijin olarak illitik-kaolenitik yada montmorilonitik karakteristiklere sahip olabilirler. Bu yapıların az yada çok oranda plastik karakteri onların mineralojik kafes yapıları ve tane boyut dağılımları ile ilgili olarak değişim gösterir.

Ergitici mineraller; feldspatlar, feldspatoitler , talk ve pegmatitlerdir. Kuvars ve kuvarsitler ise refrakter özelliklere sahip olup yapı iskeletini oluşturan fonksiyonları tanımlarlar.

Az miktardaki renklendirici oksitlere örneğin; Fe_2O_3 ve TiO_2 ihtiyaç duyulur. Hammaddelerden gelen bu kirlilikler uygun bünye (geleneksel – trend bünye rengi) renginin sağlanmasında rol alırlar.

Kompozisyon bileşenlerinin miktarları, mineralojik yapıları ve killerin doğasına, killerin tane boyut dağılımlarına ve son olarak ta onların ergitici minerallerle olan reaksiyona girme kapasitelerine bağlı olarak değişir.

Şekil 2.6 ve Tablo 2.7 ile porselen granit ürünler ve onların türev kompozisyonlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir. Plastik killer (B) iyi yaş mukavemet değerlerine, uygun pres çalışma kabiliyeti ve kurutma sonrası eğilme dayanımı için sahip olmak zorundadırlar.



Şekil 2.6.Çeşitli porselen karoların bünye kompozisyonları.

China Clay (A) pişme öncesi özellikleri etkileyen ve bu fiziksel özelliklerin sağlanmasına yardımcı olan, bu etkileri tamamlayan özelliklerin yanında sinterleme sırasında bünye için gerekli olan Alumina yüzdesini yükselterek, oranını artırmak için kullanılan temel kaynaktır.

Tablo 2.7. Kaolen ve Kil hammaddelerinin genel fiziksel özellikleri.

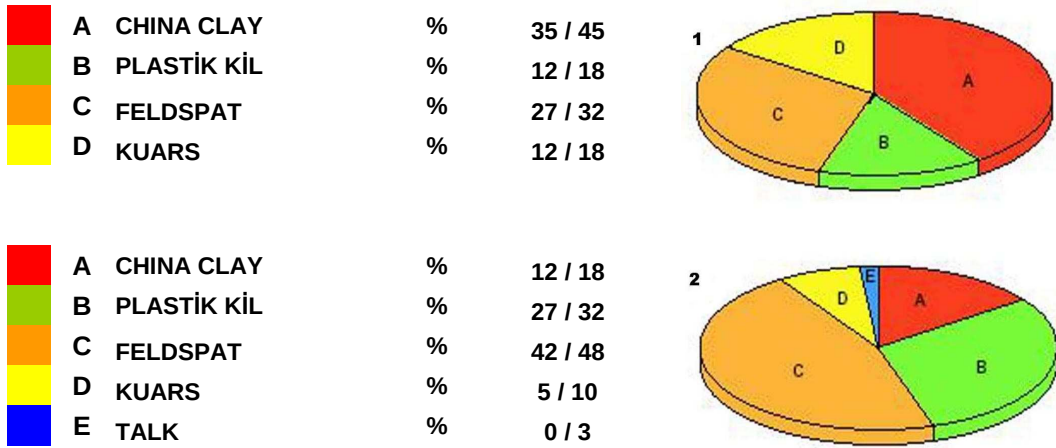
FİZİKSEL ÖZELLİKLER		A	B
Kurutma Öncesi Mukavemet	kg / cm ²	6 - 10	12 - 20
Kurutma Sonrası Mukavemet	kg / cm ²	12 - 18	20 - 30
1100 °C Pişme Özellikleri		A	B
Porozite	%	10 - 12	3 - 6
Küçülme	%	7 - 8	4 - 6
Pişme Sonrası Mukavemet	kg / cm ²	120 / 150	250 / 350

Feldspat, (az miktarda talk kullanımı ile) 1200 – 1230 °C arasında standart pişme ergiticisidir. Kuvars, feldspatlar tarafından ergitilir (reaksiyona girerse) sinterleme sırasında viskozite ve camsı akış dengesini sağlayan bir bileşen olurken tersi durumunda reaksiyon için gerekli olmayan miktarı bitmiş üründe artık camsı faz olarak temel matrisi oluşturur. Bunların yanında, az miktardaki mullit miktarı da, chine clay'ın tekrar düzenlenmesi sırasında oluşan faz döngüsü sırasında elde edilir.

2.8. Kompozisyon

Porselen granit karolar geliştirilmiş bünye ismiyle kimyasal stoneware, geleneksel olarak küçük ebatlar, 5x5, 10x10 cm ve eski moda teknolojiler ile ilişkilendirilirdi.

Yeni benimsenen bünye kompozisyonları, modern röleli fırın teknolojileri, modern hidrolik presler ile kullanılan yüksek presleme basınçları ve hassas pres ebat toleransları ile bu ürünler gelişen teknolojik karakteristikleri, üretim güveni ve artan verimlilikleri ile hızlı pişirim teknolojisine hazır hale getirilmiştir. Bu nedenle, Şekil 2.7'de bu iki durum karşılaştırılmaktadır.



Şekil 2.7. Hızlı ve yavaş pişirim için porselen karo bünye kompozisyonları.

Şekil 2.7 (1)'de kimyasal stoneware klasik kompozisyonu geleneksel üretim durumunda, pişme derecesi yaklaşık 1200 – 1230 °C ve pişme süresi 40–50 saat ve Şekil 2.7 (2)'de günümüz kompozisyonları ve hızlı pişirim teknolojilerine uyarlanabilmiş halleriyle; pişme derecesi 1200–1230 °C ve pişme süresi 30–70 dk. gibi çok büyük farklar ortaya çıkmıştır.

Her iki üretim yöntemi ile elde edilen pişmiş ürün ve kristal yapıları aynıdır. Fakat, yavaş pişirim ile oluşan çok büyük orandaki mullit kristal yapısı ve çok düşük (neredeyse hiç olmayan) açık ve kapalı porlar (mikro porozite) pişmiş karoya çok yüksek lekelenme dayanımı ve kimyasal direnç getirmektedir.

Neredeyse “0” porozite ve uzun pişirim süresi ile ortaya çıkan mullit kristalleri, sinterlemeye yardımcı olmalarının yanında materyalin sertliğini artırırlar.

Şekil 7.2'de gösterilen porselen granit karo kompozisyonunda, genelde bahsedilen adıyla basit bünye, çözülebilir tuzlarla dekorlanan porselen granit karo üretiminde makul ve kullanılabilir derecede gerekli süper beyaz bünye ihtiyacını yerine getirir. Bunun yanında renklendiriciler ile pişmiş ve

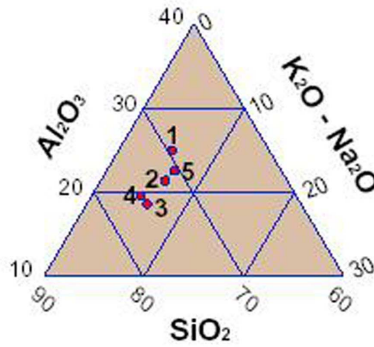
parlatılmış üründe çok daha güzel, canlı renkler oluştururlar ve parlatılmış üründe derinlik hissi verir. Büyük granüller ile üretilen makro granit ürünlerde çok daha iyi görüntü kalitesi elde edilebilir.

Bunlarla birlikte, bir başka yöntemde yukarıda bahsedilen hammaddelerin kullanımıyla elde edilen beyazlık değerlerinden daha yüksek değerlere gereksinim duyulan süper beyaz bünyelerde, temel bünyeye ilave edilen diğer hammaddelerle istenilen değerler elde edilir. Bu hammaddeler, zirkon silikat, anhidrit alumina, çinko oksit vb. olup genelde refrakterik karakterlidirler kompozisyonda kısmen kuvars kristalleri ile yer değiştirirler.

Bu açıklamalar ışığında Tablo 2.8 ve Şekil 2.8.'de bahsedilen, temel bünye, süper beyaz bünye ve seramik stoneware bünyelerin kimyasal analizleri ile $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--}(\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O})$ üçlü bünye diyagramları görülmektedir.

Tablo 2.8. Çeşitli porselen granit bünyelerin kimyasal kompozisyonları.

Bünye Bileşenleri	1	2	3	4	5
SiO_2	65	67	71	68	64
Al_2O_3	24	21	18	18	21
K_2O	1,5	1,7	1,8	1,4	2,9
Na_2O	3	4,5	4	3,5	3,9
$\text{CaO} + \text{MgO}$	0,1	0,8	0,9	0,7	0,7
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	0,3	0,8	0,9	0,6	1,0
ZrO_2	-	-	-	4,4	3,1
Ateş Zayıtı	6,1	4,2	3,4	3,4	3,4



Şekil 2.8. Çeşitli porselen bünyelerin üçlü bünye diyagramları.

2.9. Yarı Mamul Ürünler

2.9.1. Püskürtmeli Kurutulmuş Granüller

Porselen karo bünyeleri için püskürtmeli kurutulmuş granüllerin optimum tane boyut dağılımları, diğer karo üretimleri için önerilen tane boyut dağılımları ile aynıdır.

Örnekleme için, aşağıda verilen standart endüstriyel bünye için tane boyut dağılımlarına bakılabilir. Bu oranlar teorik ve çoğu üretimde kullanılan genel değerlerdir. Her üretim birimi toleranslarla birlikte yaklaşık bu değer aralıklarında üretim yapmaktadırlar.

Boyut Aralığı (μm)	% Elek Üstü
>600	1
600 – 425	9
425 – 300	10
300 – 250	42
250 – 180	17
180 – 125	14
< 125	7

2.9.2. Tekrar Granül Yapma

2.9.2.1. Kuru Granüller

Kullanılan püskürtmeli kurutma tozlarının; boyut aralığı 0,1–0,8 mm arasında değişmektedir, tane boyutlarının büyütülmesi ve farklı efekt ve yüzey görüntüsü alabilmek için uygulanır.

Granüller sıkıştırılarak oldukça kompakt bir yapı kazanır. Rutubet değeri başlangıç spray dryer tozunun rutubeti ile aynıdır ayrıca bu işlemde ek bir rutubetlendirmeye gerek duyulmaz. Bu granüller keskin köşeli yapılardır, tane boyutları 2–6 mm arasında değişir. Spesifik ağırlıkları ise 1,2–1,4 gr/cm³ arasında değişim gösterir.

2.9.2.2. Yaş Granüller

Yuvarlatılarak sıkıştırılmış tane boyutları 1 – 8 mm arasında değişen granüllerdir. Hazırlama sırasında kullanılan renkli slip sayısına bağlı olarak granüller çok farklı renkli ve tabakalı renkli olabilirler.

Farklı üretim şartlarında granüllerde % 12–18 arasında rutubet vardır ve tane boyut sınıflandırması yapılmadan ve preslenmeden önce uygun rutubet değeri olan % 8–11 değerine ulaşana dek kurutulurlar.

Spesifik ağırlıkları genelde spray-dryer tozlarından yüksektir. Değer olarak 1,15 – 1,30 gr/cm³ olarak değişir.

Hem kuru hem de yaş sıkıştırılmış granüller kullanımda spray-dryer tozları ile kullanılmalıdır. % 25'in üstünde granül kullanımı ile hazırlanan karışımların preslenmesinde büyük problemler yaşanabilir.

2.10. Mikronize Tozlar

Ürünlerdeki özellikle traverten benzeri parlatılmış ürünlerde bazı dekor efektlerinin alınabilmesi için çok ince yapılara ihtiyaç duyulur. Bu yapılar “**mikronize**” olarak adlandırılırlar.

Genelde tane boyutu tozun tanımında < 63 µm'dir. Bu tozlar spray-dryer tozlarının daha ince boyutlara kırılmaları yada kuru öğütölmeleri ile elde

edilir. Bu ürünlerin muhafaza şartları ve rutubetsiz ortamda kullanımları kullanılabilirlikleri açısından çok önemlidir. Mikronize tozlar (farklı renklendirilmişlerdir) spray-dryer tozları ile karıştırılarak preslenirler. Yüzeyde çok estetik ve kaliteli görüntüler sunarlar. Genelde bu ürünler parlatılarak satılırlar.

2.11. Dekorasyon İçin Yardımcı Malzemeler

Çözülebilir tuzların kullanımı ile yapılan dekorlama tekniğinin temelinde yeni renkler ve grafik efektler için (renklendirilmiş) renkli tuz çözeltilerinin desen için uygun dekorlama tekniği yardımıyla karo yüzeyine uygulanması ve süre ile birlikte bünye tarafından emilerek (penetrasyon) pişme ile kalıcı özelliklerini almasıdır.

Elek baskı yada rotocolour uygulamalı renklendirilmiş pasta yada tuz çözeltileri kuru yada ilk pişimi 1000 °C' ta uygulanmış karolara yapılabilir. Daha önceden bir ilk pişirim genelde kullanılmaktaydı günümüzde artan ve gelişen malzeme özellikleri sayesinde ilk pişirim yapmaya gerek duyulmamaktadır.

Son birkaç yıl içinde, araştırmalar ve yeni kompozisyonlu renkli tuz çözeltilerinin kullanımı oldukça artmıştır. Deneyim ve bilgi artışı ile daha yüksek estetik kalite ve daha uzun kullanım ömrü ürünlere kazandırılmıştır.

Kullanılan tuzlar sadece inorganik materyaller değildirler. Kompleks organo-metalik yapıda ve çok farklı kimyasal yapılardır. Burada metalik yapı ele alındığında, okzalatlardan glikonatlara kadar değişen çözeltilerin renk efekti ve parlaklık vermesi için metal çözeltileri ile kullanımlarında elde edilirler. Klasik oksit pigmentlerin renkleriyle hiçbir fark yoktur ve klasik sır kompozisyonu şeklinde hazırlanırlar. Elek baskı, rotocolor, disk ve bu yöntemlerin birlikte kullanımı ile uygulanırlar. Nadiren sprey yapıştırıcılar kullanılabilir.

Tuz çözeltileri ile dekorlanmış ürünler genelde parlatılmış yada kısmi parlatılmış olarak üretilirler. Bunun nedeni ise, emilen ve daha alt tabakalara yayılan çözelti efektlerinin açığa çıkarılmasıdır.

2.12. Temel Teknolojik Üretim Parametreleri

Kimyasal ve mineralojik bünye özelliklerine ilave olarak, teknolojik kullanılan üretim parametreleri de üretim prosesi sırasında ve nihai ürün özellikleri bakımından büyük bir önem taşımaktadır. Bu parametreler hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

2.12.1. Öğütme Derecesi

Piştirim sırasındaki vitrifikasyon reaksiyonu ve sinterlemeye yardımcı olması bakımından, slip hazırlanması sırasında slip boyutu çok önemli ve küçük değerde olmalıdır. Genelde < 63-230 mesh elek üstü değeri 0,5 -1,0 % civarındadır. Bu değerde hazırlanan sliplerdeki orta boyutlu tane oranı %40 - 50 civarında ve boyutları ise 15 - 20 mm'ye tekabül eder. İnce boyutlu tane dağılımı spesifik yüzey alanını arttırarak pişme sırasında reaksiyona girme kabiliyetini hızlandırır ve yoğun bir paketleme oranını gerçekleştirebilir.

2.12.2. Pişme Öncesi Yoğunluk

Presleme işlemi sırasında amaç (hedef) önce pişmeden önce spray-dryer tozları arasındaki paketlenmeyi en üst düzeyde sağlamaktır.

Standart presleme basınçlarında, 350-450 kg/cm² preslenmiş bünyelerde bünye tipine ve tane dağılımına da bağlı olarak 1,95-2,00 g/cm³ preslenme yoğunluğu değerleri elde edilir. Fakat bazı ürün tiplerinin özellikle

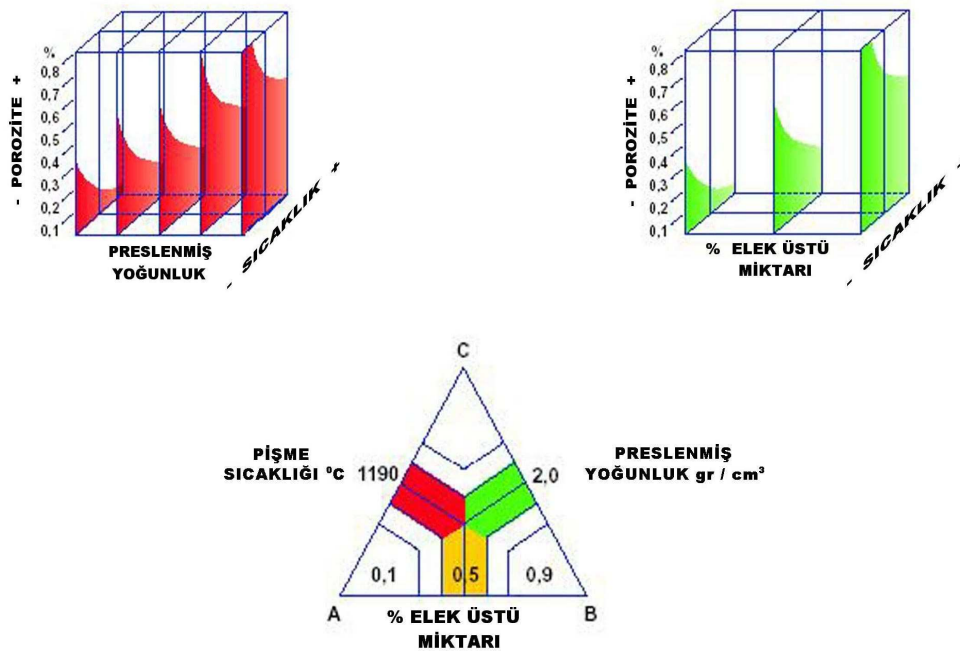
makro granit ürünlerin ihtiyaç duyduğu presleme basınçları 550-600 kg/cm²'lere kadar çıkmaktadır.

2.12.3. Pişme Süresi ve Sıcaklığı

Prosesin son aşamasıdır ve burada slip hazırlama ve presleme özelliklerinin etkileri açığa çıkar. Pişme derecesi ve süresi önemli ve kontrol edilmesi gereken temel parametrelerdir, çünkü elde edilmek istenen çok düşük porozite miktarlı yoğun vitrifiye malzemedir.

Genelde porselen granit karoların hızlı pişirmede; 50-70 dk. pişirim süresi ve 1200-1230 °C arasında pişirim sıcaklığına ihtiyaç duyulur.

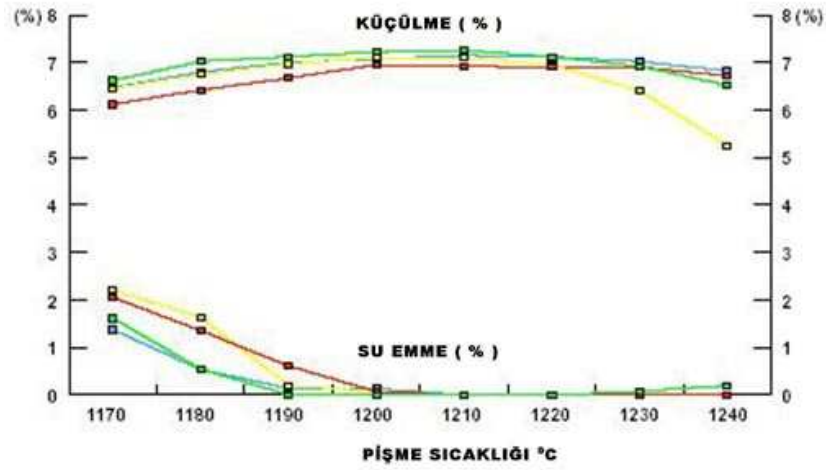
Şekil 2.9'da verilen grafiklerde parametreler birbirinden bağımsız ve ayrı düşünülmemeyeceği için ortak etkileri gösterir biçimde hazırlanmıştır. Bu parametrelerin birbirleriyle olan etkileşim ve sinerjileri simültane varyasyonların ortaya çıkmasına sebep olmaktadır ve önemle dikkate alınmalıdır.



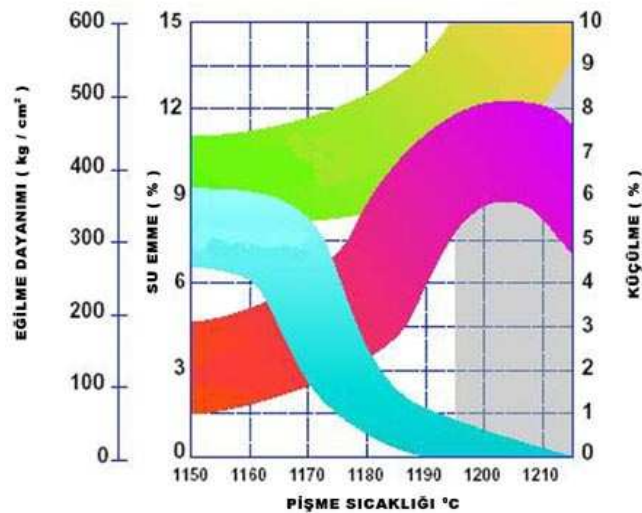
Şekil 2.9. Porselen karolar için genel üretim parametreleri ve ürün etkileşimi.

Renklendirilmiş bünyelerde, farklı kompozisyonlardan gelen vitrifikasyon eğrilerinin dengesinin göz önünde bulundurulması çok önemlidir.

Gerçekte ana bünyeye ilave edilen pigmentler vitrifikasyon eğilimi farklı bünyeler gibi davranırlar. Bu durumu izah etmesi bakımından Şekil 2.10 oldukça önemlidir. Bazen temel bünye üzerinde değişiklikler yapmak gerekebilir. Bunun aksine, Şekil 2.11'de eğilme dayanımı, pişme küçülmesi ve su emme değerleri arasındaki benzer ilişkiler farklı pişirim sıcaklıklarında görülmektedir.



Şekil 2.10. Renklendirilmiş bünyelerin farklı vitrifikasyon özellikleri.



Şekil 2.11. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş porselen karo bünyenin fiziksel özellikleri.

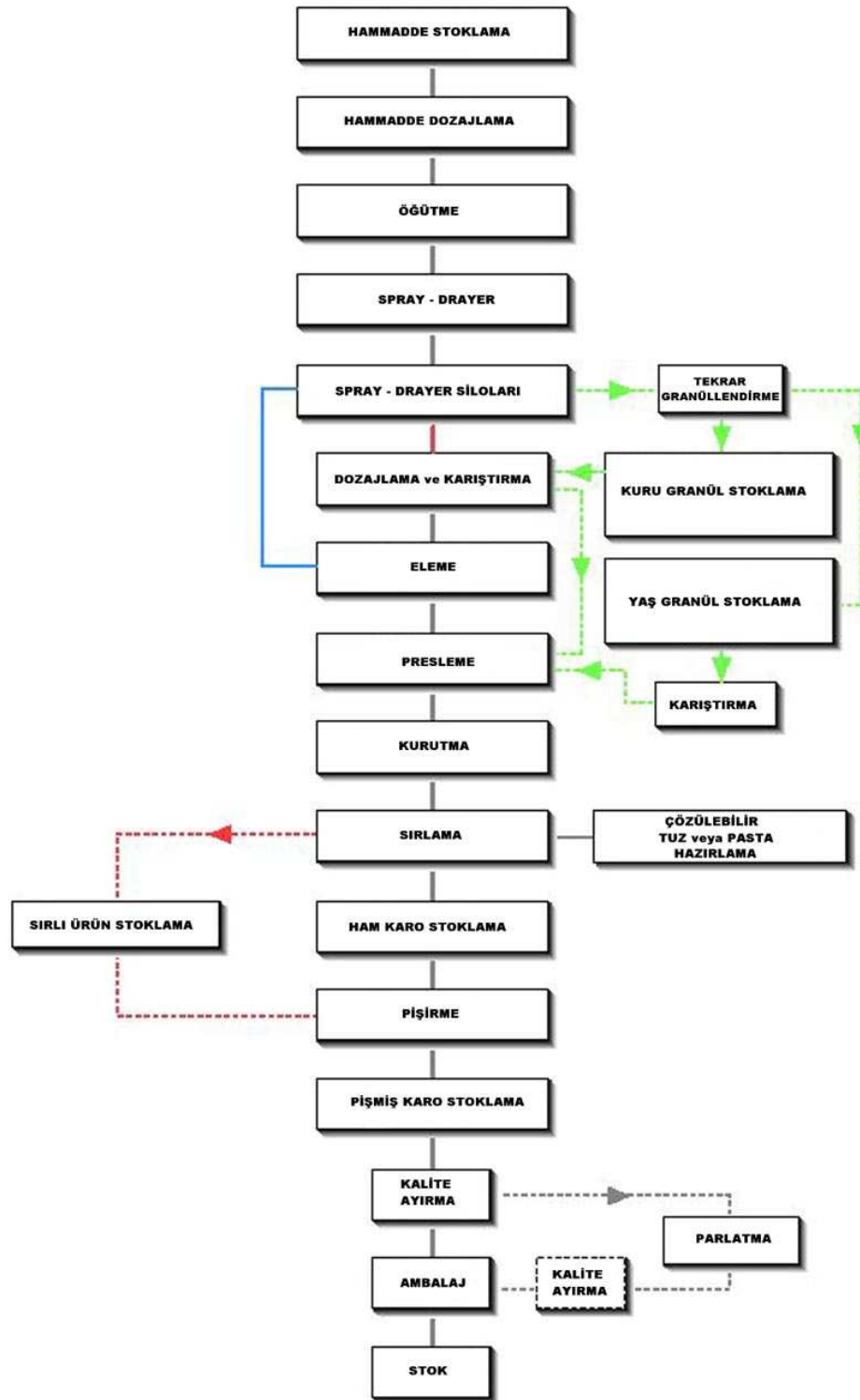
2.13. Üretim Parametreleri

Bitmiş ürün için gerekli olan parametreler ele alındığında; neredeyse sıfır su emme, çok yüksek eğilme dayanımı, derin aşırma dayanımı ve lekelenme dayanımı özellikleri hammadde seçim ve üretim şartlarından (hammadde hazırlama, öğütme, granül yapma, presleme, kurutma, pişirme) etkilenmektedirler.

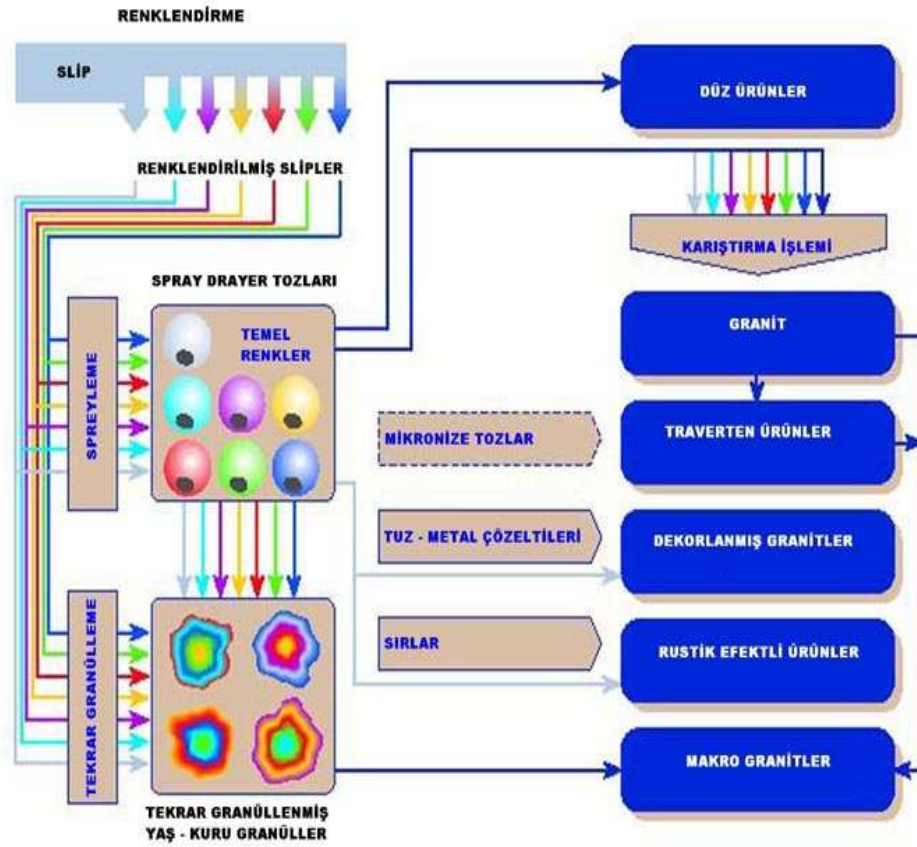
Diğer seramik karoların üretimi ile mukayese edildiğinde porselen granit karoların üretimleri özel teknolojik ve mühendislik gereksinimlerini içermektedir. Bu gereksinimler kısaca sıralanmaktadır.

- Tüm porselen karo üretimlerinde olan bünye (slip) renklendirme prosesi
- Granit görüntüler için renkli tozların uygun olarak karıştırılması
- Makro granit ürünler için büyük ara mamul granüller (yaş ve kuru) üretim farklı sıkıştırma yoğunluklu taneleri bir arada preslemek.
- Parlak ürünler için farklı renklendirilmiş tozları dağıtmak.
- Farklı tuz-metal çözeltileri dekorlanmış ürünlerde kullanmak.

Porselen karo üretim aşamaları detaylı olarak Şekil 2.12 ve Şekil 2.13'te açıklanmaya çalışılmıştır. Şekil 2.12 üretimi bir akış diyagramı olarak tüm prosesi tanımlarken, Şekil 2.13 ise üretilen ürünlerin üretimin bağlantılı oldukları aşamalar ile değerlendirilmesi sonucu oluşturulmuştur. Sonraki bölümlerde sıra ile tanıtılacak olan porselen karo ürün çeşitlerinin anlaşılabilmesi bakımından oldukça önemlidir.



Şekil 2.12. Farklı üretim evrelerini genel ve basit anlamıyla gösteren bir akış şemasıdır.



Şekil 2.13. Farklı ürün tipleri ile üretim teknolojilerine genel bir yaklaşım olarak sunulmuştur.

Mühendislik bakış açısıyla ürünlere bakıldığında, düz ürünler en basit üretimlerdir. (Şekil 2.12 açık mavi akış çizgileri)

Granit ürünlerin üretimleri (Şekil 2.13 kırmızı akış çizgileri) bazı farklılıkları içerir. Burada farklı renklerle renklendirilmiş bünyeler harmanlanır ve karıştırılır.

Mikro granül üretimi (Şekil 2.12 yeşil akış çizgileri) toz granül yapma ve birleştirme konusunda yepyeni uygulamalar doğurmuştur. Çünkü granüller direkt olarak spray-dryer tozları ile hazırlanıp bir arada preslenmektedir.

2.13.1. Üretim Aşamaları

2.13.1.1. Karıştırma

Üretimde öğütmenin sürekli yada süreksiz boşaltmalı planlanmasına göre bu bölümde farklı otomasyon sistemleri kullanılır.

Süreksiz (kesikli) öğütme yapan sistemler için klasik hammadde besleme ekipmanları yeterlidir.

Sürekli öğütmeli sistemler için otomatik tartım ve karıştırma üniteleri vardır ve bilgisayarlar tarafından kontrol edilir. Tüm besleme, boşaltma, eleme ve elek üstü atıklarının atılmasına , elektrolit çözeltilerinin hazırlanması ile beslemesine kadar tüm proses otomatik kontrol dahilindedir.

2.13.1.2. Öğütme

Temel bünyeyi renklendirmek için genelde, temel bünye ile pigmentin yüksek konsantrasyonu ile hazırlanmış rengin karıştırılması ile sağlanır. Bu karışımların hacimsel kuru ağırlıkları hesaplanır ve daha sonra ihtiyaç duyulan oranlarda hacimsel olarak karıştırılarak renkli slip tanklarına alınır ve sürekli karıştırılır.



Şekil 2.14. Sürekli boşaltmalı bünye hazırlama ünitesi.

2.13.1.3. Püskürtmeli Kurutma

Bu bölümün planlanması sırasında kaç farklı renk ve ürün çeşidinin olacağının bilinmesi gerekmektedir. Çünkü istenilen renkli granül sayısı çeşidi kadar stok silosu ihtiyacı vardır.

Püskürtmeli kurutucu çalışma şartları ve üretim parametreleri diğer seramik karo üretim proseslerinden farklılık göstermez. Fakat renkli granül siloları çok daha fazla olacağından spray-dryer kapasite hesaplaması da önemle planlanmalıdır.

Püskürtmeli kurutucu için uygun tane dağılım şartları daha önce belirtilmişti. Şimdi ise farklı estetik efektlerin elde edilebilmesi ve ürün gereksinimlerinin karşılanabilmesi için tekrar granüllendirme tanımlamaları açıklanacaktır.



Şekil 2.15. Püskürtmeli kurutucu stok siloları.

2.13.1.3.1. Kuru Granüller

Spray-dryer tozları kuru halde sıkıştırılarak pelletler haline getirilirler. Daha sonra bu farklı renk tozların sıkıştırılarak hazırlanması ile elde edilen pelletler kırılırlar ve uygun elekler ile uygulama ihtiyaçlarına göre sınıflandırılırlar.

2.13.1.3.2. Yaş Granüller

Bu granüllerin üretimlerinde farklı renklendirilmiş spray-dryer tozları ve slipler kullanılır. Kullanılacak slip sayısı granül içinde görüntülenmek istenen renk sayısına bağlı olarak değişim göstermektedir. Uygun orandaki karışım dozajlaması ve yuvarlama hızı ile şekillenen bu granüller daha sonra kurutulur ve uygun elek sınıfı ile (kullanılacak boyut preslenebilme için daha önceden hesaplanmalıdır) ayrıştırılır.

2.13.1.4. Yarı Mamul Ürünlerin Hazırlanması ve Karıştırılması

Doğal granit benzeri porselen karo ürünlerin üretimlerindeki tipik beklenti (üretilebilme koşulu) spray dryer tozları ile kuru yada yaş hazırlanan granüllerin, uygun oranlarda homojen olarak ve ayrışma gözlenmeden karıştırılmasıdır. Bu karışımların doğru olarak yapılabilmesi ve üretimin diğer aşamasına aktarılabilmesi için hassas ölçüm yapabilen ağırlık ölçümü yapabilen hareketli taşıyıcı bantlara ihtiyaç vardır ve tartım üniteleri ve elektronik teraziler genelde renkli granül ve spray dryer tozlarının stoklandığı siloların altlarına yerleştirilirler.

Hammaddelerinde karıştırılması için kullanılan bu terazili bantlar, load-cell ve encoder sistemleri ile otomatik olarak bandın hızını ayarlarlar.

Tüm bu ekipmanlar ile hazırlanan günümüz üretim sahalarında tüm kontroller tek merkezden elektronik olarak gerçekleştirilebilir.

Karıştırması ve homojenitesi sağlanan bileşimler üretim silolarına alınırlar. Daha sonra bu silolardan pres besleme ağızları ile pres sürgülerine aktarılırlar.

2.13.1.5. Presleme

Bu aşamadaki paketlemede genelde konu edilen spray-dryer tozlarıdır, karo yüzeyinde sertlik ve mukavemet verme işlemidir. Pişirildikten sonra ise ebat ve küçülmeyi limit içinde tutar ve porozite oranını düşürür. Uygulanan preslere basıncı, burada karo yüzeyi üzerine gelen spesifik basınç değerinden bahsedilebilir genellikle $350-450 \text{ kg/cm}^2$ 'dir. Basınç uygulanmasındaki net değerın tanımlanabilmesi için karo kalınlığı önemle dikkate alınmalıdır. Çünkü pişirme işlerindeki preslenmiş karoda organik materyallerin yanması ve dönüşümüne izin verilebilmeli ve gaz çıkışı homojen olarak sağlanmalıdır.



Şekil 2.16. Hidrolik üretim presi.

Spesifik pres basıncı, su emme ve küçülme değerlerini pişmiş üründe etkileyen bir faktördür. Preslenmiş karodaki yüksek bulk yoğunluk, düşük küçülme ve düşük su emme değerleri ile ilişkilendirilir ve bu durum spesifik basınç değerinin yüksek olması ile sağlanabilir.

Presleme basıncı gibi önemli bir diğer özellikte, presleme boyunca beslenen tozun homojenitesi ve bu besleme işlemindeki homojen kalıp doldurulmasıdır.

Bazı karışımların örneğin, spray-dryer tozları ve granüllerin birlikte karışımları preslemeyi çeşitlendirir ve daha zor bir hale getirir.

Bu tip karışımların beslenebilmesindeki en iyi yöntem, pres besleyici sistemin hareketli ızgaralı besleyici olmasıdır. Bu her dolumda kalıbın homojen ve eşit miktartlı karışımı besler.

2.13.1.6. Kurutma

Porselen granit karoların kurutma prosesi, kurutma problemleri, kurutma devirleri (süreleri) ve çalışma koşulları diğer kaplama malzemelerinden çok farklı değildir diğer karo üretim prosesi içindeki kurutma koşulları uygulanır fakat büyük ebatlı üretimlerde örneğin 60x120 cm 60x140 cm vb. daha farklı kurutma rejimlerine ihtiyaç duyulabilmektedir.

Çözülebilir karolarla yapılan porselen karo üretimlerinde yada rustik efektli porselen karolarda elek yada roto baskı teknikleri ile dekorlama yapılması gerektiğinden sırlama bandı boyunca belirli bir kurutucu sonrası mukavemetine taşınma ile çatlak oluşması için yaklaşık 25-30 kg/cm²'lik kuru mukavemet değerine ihtiyaç duyulur. Kurutma sonrası rutubet max -%0,5 civarında tutulabilmelidir.

Teknolojik açıdan bakıldığında yatay ve dikey kurutucular arasında bir fark yoktur. Dikey kurutuculardaki tur zamanı 45-65 dakikadır. Bu süre karo boyutu ve kalınlığı ile hesaplanmalıdır. Yatay ve hızlı kurutucularda bu devinim süresi 15-30 dakika arasında karo ebadına göre değişim gösterebilir.



Şekil 2.17. Dikey kurutucu.

Çözülebilir tuzlar ile dekorlanmış ürünlerin kurutulması çok daha önemlidir. Buradaki temel koşul dekorun penetrasyonunu tamamen kurutma prosesinde tamamlanmamış olmasıdır. Aksi durumlarda penetrasyon çok hızlı olarak fırının ön bölgesinde sürer ve pişmiş üründe fark edilmeyen fakat parlatılan üründe ortaya çıkan renk ve ton farklılıkları ortaya çıkar.

2.13.1.7. Pişirim

Daha önceden de bahsedildiği gibi, pişirme sonundaki temel beklenti, bünye vitrifikasyonu (yaklaşık “0” su emme oranı) ve pişirme sıcaklık intervali dahilinde stabil ve doğru (ebat) kararlılığıdır. Bu hedeflerin elde

edilebilmesi bir çok üretim faktörü ile ilişkilidir, en önemlileri aşağıda sıralanmaktadır;

- Bünye bileşenlerinin reaktivite (reaksiyona girme) oranları,
- Hazırlanan slipin öğünme miktarı,
- Presleme basıncı,
- Pişme derecesi ve pişirim intervali,

Tamamen vitrifiye edilmiş karolar için en iyi sinterlenme; kilsel yapıların reaktiviteleri ve ergitici feldspatların sinerjik çekimleri ile camsı fazın pişirme prosesinde artarak geliştirilmesi ile oluşturulabilir.

Kilsel minerallerin kafes yapılarının bozularak diğer minerallerle yeni kafesler oluşturması ve nihaiyi bünye yapısının oluşabilmesi için, feldspatların ergiticilik özellikleri ve camsı akış gerekmektedir ve bunun için gerekli olan enerjide pişirim sırasında sağlanır. Diğer etmenler, örneğin slip'in öğünme derecesi derecesi (elek bakiyesi) ve preslenen karonun presleme yoğunluğu reaksiyonun hızını değiştirebilir.

Bileşenler arasındaki olması gerekli reaksiyonları gerçekleştirebilecek termal enerji bir üretim fırını bazında porselen granit karolar için fırın eğrisi olarak Şekil 2.18'de sunulmuştur. Üretimde kullanılan bu ısı rejimi gerekli reaksiyonları tetikler ve düzgün karo ebat değeri elde edilmesini sağlar.



Şekil 2.18. Porselen karo pişme rejimi.

Gerçekte bu yaklaşım karo kalınlık ve ebatları ile değişim gösterecektir. Porselen granit karo üretiminde pişirim süresi 45 dk. (örneğin 7 mm kalınlıklı 20x20 mm karo) arasında değişebilmektedir.

Maksimum pişirim sıcaklık aralığı 1200 °C ve 1220 °C arasında değişebilir. Bu istenen reaksiyonların tam anlamı ile elde edilebilir olduğu sinterleme sıcaklığı ve süresidir. Bünye ve renkli bünye spesifikasyonları, slipin öğünme derecesi ve presleme tozlarının paketlenme oranı ve presleme kabiliyetleri de diğer etkenlerdir.



Şekil 2.19. Yüksek sıcaklık uygulamalı hızlı pişirim fırını.

Şekil 2.19'da görülen günümüz hızlı pişirim röleli fırınları yüksek sıcaklıklarda çalışabilmekte ve mikro işlemcili bilgisayar tabanlı kontrol sistemleri optik ve mekanik termokupullar ile uygulanması istenen sıcaklık intervalini çok küçük sapmalar ile koruyabilmektedirler.

Bu yazılım ve ekipmanlar ile pişirim sırasındaki her reaksiyon bölümünün dataları birebir elde edilebilmekte ve gerekli değişimler anında yapılabilmektedir. Bu da ürün ebat değişimleri ve kalite hatalarını önemli derecede ortadan kaldırır.

2.13.1.8. Kalite Ayırma ve Gruplama

Kalite ayırma birebir ürün karakteristikleri ile etkileşimli değildir fakat nihai ürünün elde edildiği proseslerin kontrolü açısından porselen karo üretiminde çok önemlidir.

Bu aşamada ürünlerin seçimi ve sınıflandırması üretici yönetimin teyit ettiği ve market ve uluslar arası standartlara göre yapılır.

Kalite ayırma ile ayrımı ve doğrulaması yapılan ürünler üreticinin dış imajını belirlediği ve üretim kalitesini ortaya koyduğu için her bir kriter bu aşamada çok iyi kontrol edilmelidir.



Şekil 2.20. Üretim hattı kalite ayırma bandı.

2.13.1.9. Parlatma ve Kareleme

Porselen granit karoların sahip olduğu yüksek yüzey sertliği parlatılma ile parlak yüzeyler elde edilebilmesini ve ürünün estetik bir kaliteye sahip olmasını sağlar. Endüstriyel parlatma bölümleri aşağıda kısaca aranmaktadır;

2.13.1.9.1. Parlatma

Porselen granit karolara standartlara uygun yüzey kalitesi ve köşe kenar düzgünlüğüne göre ayırım yapıldıktan sonra genelde karolara ıslak (su ile) parlatma uygulanır. Parlatma ekipmanları, farklı özellikte abrasif (aşındırıcı) taşların bulunduğu, bir seri halinde sürekli dönen salınlı parlatma başlıklarından oluşur. Farklı parlatma grupları aşağıda sıralanmıştır.

Yüzey Kalibreleme : Bu işlem genellikle elmas aşındırıcılar ile yapılır. Karo yüzeyindeki küçük düzlemsel farklılıklar giderilir, karo kalınlığı homojen hale getirilir.

Yüzey Düzleştirme : Kaba (iri tane boyutlu) ve SiC (silisyum karbür) temelli aşındırıcılar kullanılarak yapılır. Bu işlem elmas aşındırıcıların yüzeyde bıraktığı izleri yok eder ve yüzey düzlemselliğini verir.

Parlatma : Bu bölüm parlatmanın ilk bölümü olarak tanımlanabilir, burada ebatları planlı bir biçimde ayarlanan ve sürekli daha ince ebatlı abrasifler ile yüzeysel pürüzler yok edilir ve çok düzgün bir yüzey elde edilir.

Cilalama : Çok ince aşındırıcılar ile kademeli incelenen bu boyutlar karo yüzeyini parlak (ayna yüzey) ayna bir yüzeye götürür.

2.13.1.9.2. Pahlama ve Kareleme

Bu yüzey işlemlerinin sonunda kenar pahlama ve kareleme makineleri karo kenarlarını istenen ebatlara getirir ve gönyesini oluşturur.

Parlatma hatlarının teorik ilerleme hızları 8 m/dak.'ya kadar yükselmiştir fakat çalışma hızları genelde kalite ayırma ve parlatma besleme ebat farklılıklarına, ebatlara göre değişim gösterir. Eğer kalite ayırma otomatik olarak yapılmamakta ise burada parlatma hızı 4 m/dak.'yı geçmez.

3. MATERİYAL VE METOD

3.1. Giriş

Porselen granit karolar genelde doğal granitlere alternatif biçimde, değişik tasarım ve renklerde taban kaplaması ve estetik dış cephe kaplama elemanı olarak kullanılmak üzere geliştirilmişlerdir. Genelde ticari olarak geliştirilen bünyelerde kullanılan hammaddeler kaolinitik killeri, feldispatlar ve kuvars içerir. Bu doğal mineraller Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi oksitleri empürite olarak yapılarında ihtiva ederler ve bu empüriteler pişim sırasında oluşacak seramik ürünün beyazlık derecesini olumsuz yönde etkilerler.

Bu çalışmada piyasada eksikliği gözlemlenen yüksek beyazlık derecesinde porselen granit karoların eldesi hedeflenmiştir. Bu amaçla doğal minerallere göre safsızlıklar açısından daha üstün hammaddeler olan volastonit, α -alumina, kuvars ve Ukrayna kili kullanılarak alternatif bir bünye oluşturulmuştur. Bu bünye pişirim sonrası mikroyapıda temelde anortit kristal fazının geliştirilmesi yönünde tasarlanmıştır.

Bu bölümde hammaddelerden ve onlara uygulanan ön hazırlık işlemlerinden başlayarak porselen granit karo numunelerin eldesine ve bu numuneler üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon teknikleri hakkında detay bilgiler verilecektir.

3.2. Kompozisyon Seçimi ve Hazırlanması

Yukarıda belirtildiği gibi bu çalışmada bir bünye seçilmiştir ve bu bünye temelde anortit kristal fazının gelişmesine dayandırılmıştır. Bu çalışmada geliştirilen bünyede kullanılan hammaddelerin tipik oranları Tablo 3.1 de verilmiştir. Tablo 3.1 de görüldüğü gibi bünyedeki kil içeriği, killerin yaprakımsı tanecik şeklinden kaynaklanan pişirim sırasında meydana gelen anizotropik çekilmeyi ve arzu edilmeyen boyut değişimlerini minimum

düzeyde tutmak ve içerdiği empüriteden dolayı porselen granit karoların beyazlığının olumsuz yönde etkilenmemesi amacıyla normal bünyelerde kullanılan oranlardan çok daha düşük oranlarda tutulmuştur.

Tablo 3.1 Porselen granit karo bünyesinin bileşimi.

Hammadde	Oranı (%)
Volastonit	15-30
Alumina	20-45
Silika	15-35
Magnezya	0-10
Ukrayna Kili	0-25

Ayrıca bu çalışmada kullanılan hammaddelere ve bu hammaddelere uygulanan ön hazırlık işlemlerin özellikler üzerine etkisini çalışmak içinde bünye kompozisyonu aynı kalmak şartı ile farklı şartlarda bünyeler hazırlanmıştır. Bünye hazırlama şartları Tablo 3.2 de verilmiştir.

Tablo 3.2 Farklı şartlarda hazırlanmış bünyeler.

Bünye Hazırlama	Amaç
Öğütülmemiş Kuvars	Kuvars Tane Boyut Değişiminin Etkisi
24 saat öğütülmüş Kuvars	
45 saat öğütülmüş Kuvars	
90 saat öğütülmüş Kuvars	
3 saat karıştırma zamanı	Karıştırma/Öğütme Zamanının Etkisi
12 saat karıştırma zamanı	
24 saat karıştırma zamanı	
48 saat karıştırma zamanı	
96 saat karıştırma zamanı	
HTM-30 Aluminası ile	Farklı Alumina Kaynağı Kullanımının Etkisi
RC-10 Aluminası ile	
AC-45 Aluminası ile	
TMK-1 Kili ile hazırlanmış	

Farklı şartlarda bünye hazırlanmasına ilk aşamada kullanılan kuvarsın tane boyut değişiminin etkisini gözlemlemek için kuvars hammaddesi farklı

zamanlarda öğütülerek bünyeye ilave edilmiştir. İkinci aşamada ise 45 saat öğütülmüş kuvars ile bünyeyi oluşturan diğer hammaddeler hazırlanmış ve bu bünyeler 3 saat ile 96 saat arasında değişen farklı zamanlarda karıştırılmış / öğütülmüşlerdir. Üçüncü aşamada ise yine aynı bünye farklı üretici kaynaklarından temin edilmiş α -alumina tozları kullanılarak ve yerel bir çeşidi olan TMK-1 kodlu kaolen kullanılarak bünyeler hazırlanmıştır. Bu bünyelerde de 45 saat öğütülmüş kuvars kullanılmıştır.

Bünyelerin farklı şartlarda hazırlanmasında hedef sinterlenmiş bünyede oluşumu beklenen fazların miktarlarına, bünye beyazlığına ve bünyenin fiziksel özelliklerine (küçülme, su emme, kütle yoğunluk ve eğme mukavemeti) olabilecek etkilerinin incelenmesidir.

3.3. Hammaddeler

Bu çalışmada anortit bazlı porselen granit karo bünyesini oluşturmak üzere kullanılan hammaddeler ve mineralojik ve kimyasal kompozisyonları hakkındaki bilgiler aşağıdaki gibidir.

3.3.1. Volastonit (CaO.SiO_2)

Endüstriyel bir mineral olan volastonit, doğal kalsiyum metasilikat olarak tanımlanır (CaSiO_3). Volastonitin teorik bileşimi % 48,3 CaO ve % 51,7 SiO_2 'den oluşur. Fakat doğada kalsiyumun yerine demir, manganez ya da magnezyum ile bulunuşu da olabilir. Ürün mukavemetinin artması ve tek pişirim karolarda pişme süresinin önemli oranda azalmasına imkan vermesi volastonit kullanımı ile bünyede sağlanan gelişmelerden bazılarıdır. Saf halde beyaz lifsi görünümde olan mineral, çeşitli safsızlıklar nedeni ile gri ya da kahverengi renk kazanabilir. Bu çalışmada, ortalama tane boyutu 45 μm olan FW 325 kalite ithal volastonit kullanılmıştır. Kullanılan volastonit'e ait mineralojik ve kimyasal fiziksel özellikleri Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3 FW 325 kalite volastonitin spesifikasyonları.

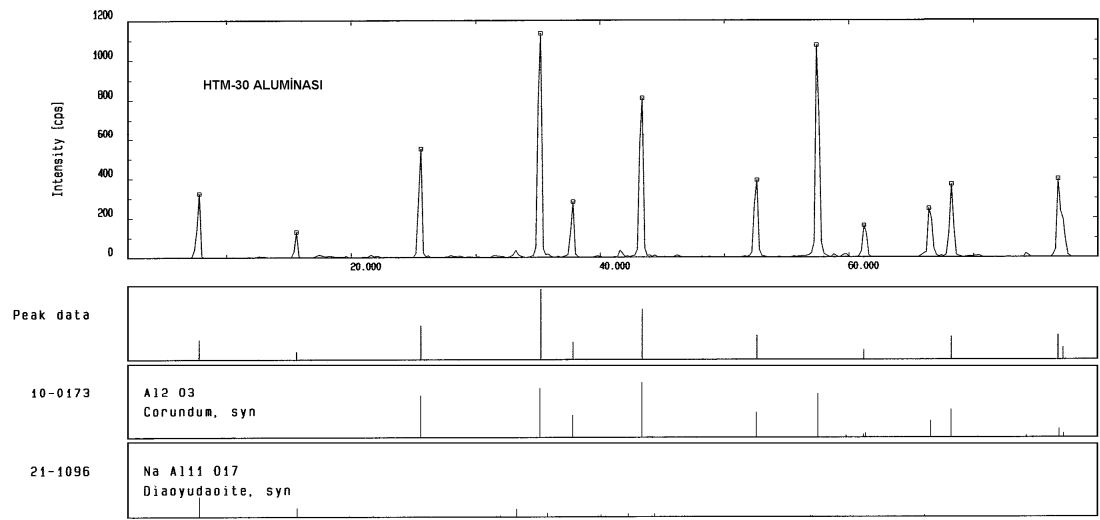
Mineral Dağılımı	Kimyasal Analiz	Fiziksel Özellikler
Volastonit :%85-90 Kalsit :max. %3 Kuvars : max. %3 Diğer silikatlar: %4-8	Ateş Kaybı : max. %1.2 Fe ₂ O ₃ :max %0.25 CaO :%43.2+ 0.7 SiO ₂ :%52.0 +1.0 Al ₂ O ₃ : %1.0 MgO :%1.0 Na ₂ O : max. %0.2 K ₂ O : max. %0.2	Şekil :İğnemsî Özgöl Ağırlığı: 2.9 kg/dm ³ Mohs Sertliği :4.5-5.0 %10 çözeltide pH : 10-11 Gen. Kat. mm/°C :7x10 ⁻⁸ Ergime Sıcaklığı:1390-1410°C

3.3.2. Alumina (Al₂O₃)

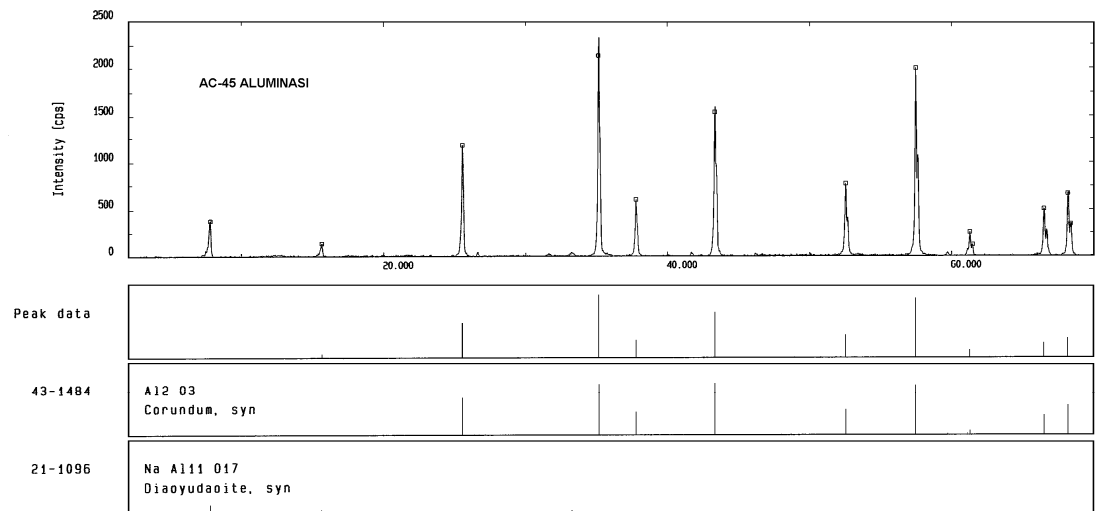
Bu çalışmada farklı alumina kaynağı kullanımının özellikler üzerine etkisini gözlemlemek için üç farklı kaynaktan elde edilmiş farklı tane boyut dağılımlarına sahip HTM-30, AC-45 kodlu kalsine alüminalar kullanılmıştır. Bu alüminalardan elde edilen x-ışını kırınım indeksleri Şekil 3.1 ve 3.2 de görülmektedir. X-ışını kırınım indeksi sonuçları ile bu alumina çeşitlerinin korundum tipinde olduğu ve az miktarlarda sodyum alüminat bileşiği içerdiği tespit edilmiştir. Bu sodyum alüminat bileşiği büyük bir olasılıkla alüminanın, kostik soda kullanımını içeren Bayer prosesi ile üretilmesinden kaynaklanmaktadır. RC-10 kodlu alümina ise kalsine edilmemiş durumda elde edilmiştir. Kalsine edilmemiş halde iken elde edilen x-ışını kırınım indeksi deseni Şekil 3.3'te verilmiştir. X-ışını Bu halde iken alüminanın kristalleşme derecesi çok düşüktür ve bir çok empürüte bileşenini içermektedir. RC-10 kodlu alumina bünyede kullanılmadan önce 1300°C de 3 saat süreyle kalsine edilip 24 saat süre ile öğütüldükten sonra kullanılmıştır. Kullanılan bu alüminalara ait teknik özellikler Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.4 HTM-30, AC-45 ve RC-10 kodlu aluminaların spesifikasyonları.

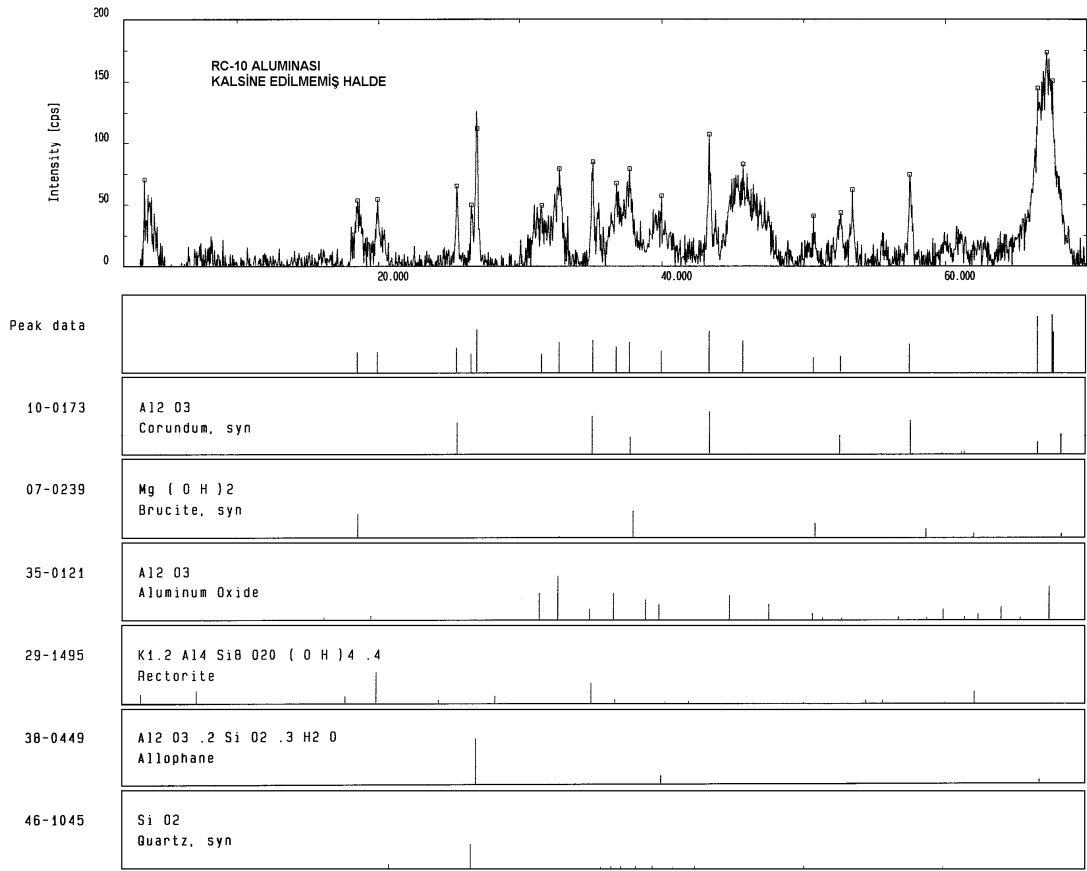
Madde	HTM 30 (%)	AC-45	RC-10
SiO ₂	0,020	80 (ppm)	0,007 (%)
Al ₂ O ₃	99,5	99,5 (%)	99 (%)
TiO ₂	0,007	-	0,003 (%)
Fe ₂ O ₃	0,020	240 (ppm)	0,017 (%)
CaO	-	150 (ppm)	0,006 (%)
Na ₂ O	0,3	3500 (ppm)	0,35 (%)
Ateş kaybı	0,12	0,12 (%)	0,45 (%)
BET Yüz. Aln (m ² /g)	1,0	0,6	0,4-0,6
Kütle Yoğ. (kg/m ³)	-	700	950-970
Rutubet (%)	0,005	0,01	0,1



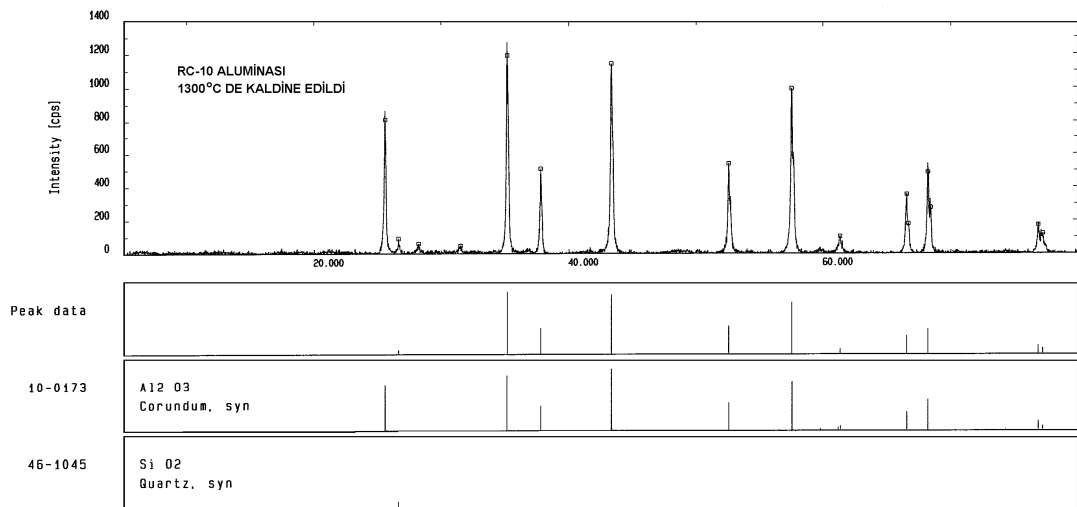
Şekil 3.1 HTM-30 aluminasından elde edilmiş x-ışını kırınım indeksi deseni.



Şekil 3.2 AC-45 aluminasından elde edilmiş x-ışını kırınım indeksi deseni.



Şekil 3.3 Kalsine edilmemiş haldeki RC-10 aluminasından elde edilmiş x-ışını kırınım indeksi deseni.



Şekil 3.4 1300 °C de kalsine edilmiş haldeki RC-10 aluminasından elde edilmiş x-ışını kırınım indeksi deseni.

3.3.3. Kuvars (SiO₂)

Bu çalışmada bünyede öğütülmemiş halde kullanımının yanında yine bünyeye katılmadan önce 90 saate kadar varan değişik öğütme zamanlarında öğütüldükten sonra kullanılan kuvars SS 600 kalitesindedir. Öğütme işlemi bilyalı öğütücü değirmende yaş öğütme şeklinde gerçekleştirilmiştir. Kuvarsın silika içeriği % 99 olup empürite Fe₂O₃ içeriği ise %0.05 düzeyindedir.

3.3.4. Magnezya :

Magnezya kaynağı olarak 4MgCO₃.MgOH₂.5H₂O kimyasal formülasyona sahip Merck. (Almanya) tarafından üretilen magnezyum hidroksi karbonat kimyasalı kullanılmıştır. MgO oranı %40-45 civarlarındadır ve içerdiği impürüte miktarı çok düşük ve saf bir malzemedir. Kullanılan Magnezyaya ait kompozisyon bilgileri Tablo 3.5'te verilmiştir.

Tablo 3.5. 4MgCO₃.MgOH₂.5H₂O'a ait kompozisyon bilgileri.

Madde	Oranı (%)
MgO	40-45
Klorit	≤0.05
Demir	≤0.04
Kurşun	≤0.002
Sülfat	≤0.3
Kalsiyum	≤0.75

3.3.5. Killer

Bu çalışmada hazırlanan bünyelerin biri hariç diğerlerinde Fe₂O₃ ve TiO₂ gibi empürite oksitleri minumum düzeyde içeren Ukrayna toprak kili kullanılmıştır. Ukrayna toprak kiline ait mineralojik, kimyasal kompozisyon bilgileri Tablo 3.6'te verilmiştir.

Tablo 3.6. Ukrayna kiline ait kompozisyon bilgileri.

Madde	Oran (%)
SiO ₂	49,0
Al ₂ O ₃	34,0
TiO ₂	1,3
Fe ₂ O ₃	1,6
CaO	0,3
MgO	0,3
Na ₂ O	0,2
K ₂ O	1,2
Ateş kaybı	12,0

Hazırlanan bir bünyede ise bünyedeki alumina ve kuvarsın bir miktarlarının yerine geçebilecek şekilde TMK-1 kodlu kaolen kullanılmıştır. TMK-1 kodlu kaolen Troas Minerals firmasından temin edilmiş olup bu kaolene ait kompozisyon bilgileri Tablo 3.7’da verilmiştir.

Tablo 3.7. TMK-1 kaolene ait kompozisyon bilgileri.

Madde	Oran (%)
SiO ₂	70,60
Al ₂ O ₃	18,50
TiO ₂	0,35
Fe ₂ O ₃	0,4
CaO	0,4
MgO	0,33
Na ₂ O	0,1
K ₂ O	0,2
Ateş kaybı	7,85

3.4. Karıştırma / Öğütme İşlemleri

Homojen yapıda bir seramik toz karışımının elde edilmesi için porselen granit bünyesini oluşturan hammaddeler uygun miktarlarda tartılarak öğütücü bilyalı değirmende sulu ortamda karıştırılmıştır. Karıştırma/Öğütme işlemleri için kullanılan bilyalar 10-20 mm çapında yüksek yoğunluklu sinterlenmiş alumina bilyalar olup 1 kg.lık toz karışımı için yaklaşık 1.2 kg distile su ve 1.2 kg bilya kullanılmıştır. Kullanılan değirmen ise 1600 VS-A tipinde Pascal

Eng. Ltd./England yapımı olup 1 kg. ve 5 kg.lık porselen öğütücü kaplara sahiptir.

Karıştırma/Öğütme işlemini takiben karışım plastik kaplara dökülerek 105°C' deki etüvde 24-48 saat arasında tutularak kurutulmuşlardır.

3.5. Tane Boyut Dağılım Ölçümü

Öğütme, karıştırma/öğütme işlemlerini takiben tane boyut küçültme işleminin hangi düzeylere ulaştığının kontrol edilmesi için öğütülmüş tozdan bir miktar numune alınarak tane boyut dağılımı ölçülmüştür.

Kuvarsa uygulanan öğütme işleminin tane boyut dağılımı üzerine etkisi Kalemaden, Kalite Güvence Ar-Ge Teknoloji Müdürlüğünde mevcut olan Coulter Multisizer AccuComp 1.19 lazerli ölçüm yapan tane boyut tayin cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Karıştırma/Öğütme zamanının bünyeyi oluşturan hammaddelerin tane boyut dağılımı üzerine etkisini görmek içinde Kaleseramik, Çanakkale Kalebodur Ser. San. A.Ş. Ar-Ge Tek. Laboratuvarındaki lazerle ölçüm yapan Malvern Instruments Master Sizer cihazı kullanılmıştır.

Öğütülmüş tozun ölçüme hazırlanması için önce bir kaç damla uygun elektolit (%1 NaCl+Coulter/Gliserin) kullanılarak distile su içerisinde homojen dağılımı sağlanmıştır. Ölçüm sonuçlarında olası hataları minimum düzeye indirmek veya tamamen ortadan kaldırmak için öğütülmüş toz, su karışımının içerebileceği olası topaklanmaları da gidermek üzere karışım ultrasonik banyoda 15 dakika süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra ölçüm için hazırlanan karışımdan pipet vasıtası ile bir miktar sulu toz karışımı alınmış ve ölçüm cihazının besleme ünitesine ilave edilmiştir.

Cihaz tamamı ile bilgisayar kontrollü olarak çalışmaktadır. Ölçüm için gerekli olan toz miktarı cihazın monitöründe görülmekte ve ilave edilen toz miktarı cihaz tarafından sürekli kontrol edilmektedir. Yeterli miktarda toz ilavesi yapıldığında cihaz otomatik olarak ölçme işlemine başlamaktadır.

Ölçme işlemi 90 saniyede tamamlanır. Bunu takiben cihaz sahip olduğu matematiksel modüller yardımı ile parçacık boyut dağılım hesabını yapabilmekte ve analiz sonuçlarını grafik veya istatistiksel döküm şeklinde vermektedir.

3.6. Granül Hazırlanması

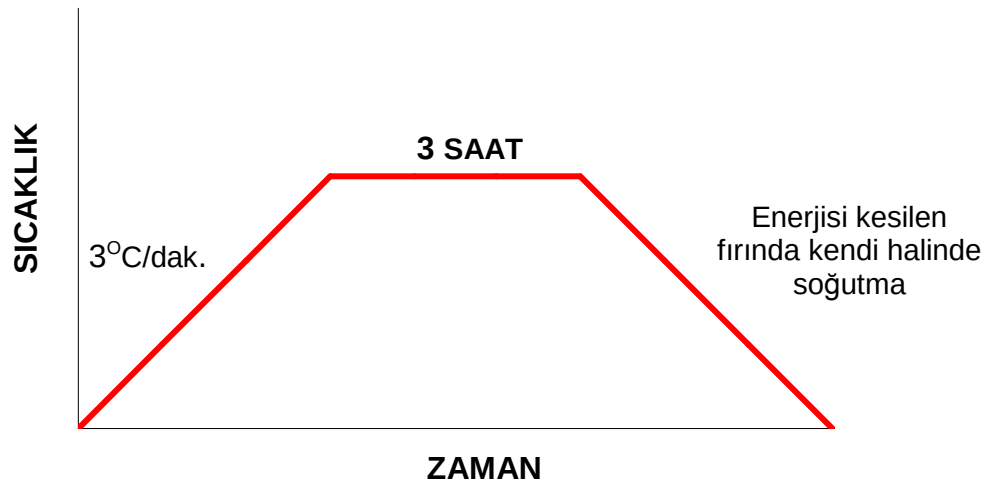
Uygulanan kurutma işlemi ile elde edilmiş bünyeyi oluşturan seramik tozları Restch marka porselen öğütücü hamak ile olası topaklanmaların açılması için tekrar bir kuru öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Endüstriyel uygulamalarda püskürtmeli kurutucu ile oluşturulan ve uygun kuru presleme yapılabilirliği için ihtiyaç duyulan yaklaşık % 5,5 granül rutubet değerinin ve uygun granül şeklinin sağlanabilmesi için kuru öğütme işlemli seramik tozlara pulvarize su uygulanmış, 1mm açıklıklı çelik elek yardımıyla elenerek uygun granül şekli kazandırılmıştır. Memmert marka elektronik rutubet ölçüm cihazı ile rutubet kontrolleri yapılmış, uygun rutubet değerinde torbalara alınıp karıştırılarak rutubet homojenitesi sağlanmıştır.

3.7. Pelet ve Mukavemet Çubuğu Numunelerin Hazırlanması

Değişik şartlarda elde edilen bünyelerin sinterleme davranışı, hazırlanan pelet numuneler ve eğilme mukavemet davranışı da dikdörtgen kesitli çubuk numuneler üzerinden çalışılmıştır. 50 mm çapında pelet şeklindeki numuneler silindirik şekilli paslanmaz çelikten yapılmış ve 7 mm x 75 mm x 4 mm boyutlarına sahip dikdörtgen kesitli mukavemet ölçüm çubukları ise hazırlanan granüllerin tek parçalı ve iç kısmında dikdörtgen kesitli şekle sahip kalıp içerisine yerleştirilmesiyle Nanetti ve Carver marka hidrolik preslerde şekillendirilmişlerdir. Presleme basıncı olarak endüstriyel uygulamalarda ulaşılabilecek pratik değer olan yaklaşık 30 MPa basınç uygulanmıştır.

3.8. Sinterleme Çalışmaları

Bir önceki bölümde tanımlanan şekilde granül presleme yöntemi ile şekillendirilen pelet şekilli ve dikdörtgen kesitli numuneler Şekil 3.5' te gösterilen ısıtma-soğutma rejimi uygulanarak 1150-1325°C aralığında 25°C aralıklar ile farklı sıcaklıklarda sinterlenmişlerdir. Sinterleme işlemleri iki farklı fırında gerçekleştirilmiştir. Pelet şekilli sinterleme çalışma numuneleri için Kaleseramik, Çanakkale Kalebodur Ser. San. A.Ş. Ar-Ge Yer karosu Laboratuvarında mevcut olan 1430°C maksimum sıcaklığına sahip, SiC ısıtıcı elemanlı Carbolite marka kutu fırını kullanılırken dikdörtgen kesitli mukavemet ölçüm çubukları için Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Araştırma laboratuvarlarında mevcut olan Molibden dilisid ısıtıcı elemanlara ve maksimum 1700°C pişirme sıcaklığına sahip Nabertherm marka kutu fırın kullanılmıştır. Numuneler pişim sırasında herhangi bir şekil bozumuna uğramaması ve sinterleme sırasında serbest bir şekilde çekilebilmesi için düz bir alumina plakasında yastıklama vazifesi gören alumina tozları üzerine yerleştirilmişlerdir.



Şekil 3.5. Pelet ve dikdörtgen şekilli numunelere ait sinterleme rejimi.

3.9. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu

Sinterleme çalışmasında her bir sinterleme sıcaklığı için 3'er adet pelet numunesi ve eğme mukavemet değerinin tespit edilmesi içinde her bir sinterleme sıcaklığı için 8'er adet dikdörtgen kesitli çubuk numuneler hazırlanmıştır. Pelet şekilli numuneler üzerinden yoğunluk ölçümü, çekilme ve su emme miktarları tespit edildikten sonra aynı numuneler beyazlık ölçümü ve mikro yapıdaki fazların tespiti için kullanılmıştır. Dikdörtgen kesitli mukavemet çubukları üzerinden eğme mukavemet değerleri tespit edildikten sonra mikro yapıda gelişen fazların miktarlarının tayini için yarı-kantitatif analiz metodu ile x-ışını difraksiyonu deneyine tabi tutulmuşlardır.

3.9.1. Yoğunluk Kazanımı

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen pelet numunelerin boyutları ve ağırlıkları ölçülerek aşağıda verilen ve yaygın olarak kullanılan Eşitlik 3.1 kullanılarak pişmiş kütle yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{(\pi.r^2).h} \quad (3.1)$$

ρ = Kütle yoğunluk (gr/cm^3)

m =Sinterlenmiş Peletin ağırlığı (gr)

r = Pelet çapı (cm)

h = Pelet kalınlığı (cm)

Sinterlenmiş porselen granit karoları sahip olacağı teorik yoğunluk (toz yoğunluk) değeri hakkında ve sinterleme sırasında görece olarak ne kadarlık bir yoğunluk kazanımının gerçekleştiğini görmek üzere sinterlenmiş peletler üzerinden seçilen birkaç numuneden toz yoğunluk değeri ölçülmüştür. Bu ölçüm değerinin sağlanabilmesi için Kaleseramik, Çanakkale Kalebodur Ser.

San. A.Ş. Ar-Ge Tek. Laboratuvarındaki Netzsch marka He-Piknometre cihazı ile ölçülmüştür.

3.9.2. Çekilme Miktarı

Farklı şartlarda hazırlanmış bünyelerin sinterleme sırasında gösterecekleri boyut değişimi pelet numunelerin sinterleme öncesi ve sonrasında çaplarının ölçülmesi ve bu değerlerin Eşitlik 3.2 de verilen fomulde yerine koyarak hesaplanması ile tespit edilmiştir.

$$Pisime Kuculmesi \% = \frac{Sinterleme \text{ öncesi } \text{çap} - Sinterleme \text{ sonrası } \text{çap}}{Sinterleme \text{ öncesi } \text{çap}} \times 100$$

(3.2)

Peletlerin sinterleme öncesi çapları şekillendirme için kullanılan kalıbın iç çapı olarak kabul edilmiştir. Sinterlenmiş peletlerin çap değerleri her bir pelet için birbirinden farklı dört noktanın değeri alınarak ortalama çap değeri hesaplanmıştır.

3.9.3. Su Emme Miktarının Tespiti

Sinterlenmiş peletlerin açık porozite içerip içermediği su emme testi ile tespit edilir. Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi porselen granit karoların su emme değerinin %0.5'in altında olması gerekir. Bu çalışmada geliştirilen anortit bazlı yeni porselen granit karo bünyesinin su emme özelliğinin ortaya çıkarılması için sinterlenmiş peletler üzerinden su emme testi gerçekleştirilmiştir. Su emme değerleri standart test (EN 99) gereğince sinterlenmiş numunelerin kuru ağırlıkları ölçülüp, kaynar su içerisinde 2 saat kaynatılıp, kendi halinde 24 saat süresince soğutmaya bırakıldıktan sonra yaş ağırlıklarının tespit edilmesi ve yaş ve kuru ağırlık değerlerinin aşağıdaki

Eşitlik 3.3'te verilen fomulde yerine konulması ile su emme değerleri tespit edilir.

$$Su\ emme\ \% = \frac{Yaş\ Ağırlık - Kuru\ Ağırlık}{Kuru\ Ağırlık} \times 100 \quad (3.3)$$

3.9.4. Mikroyapıda Gelişen Kristal Fazların Tayini

Sinterleme sırasında porselen granit bünyelerin mikroyapısında gelişen kristal fazlarının tespiti x-ışını kırınım indeksi metodu ile gerçekleştirilmiştir.

X-ışını kırınım indeksi metodu; herhangi bir numunedeki mevcut kristal fazların belirlenmesinde en güçlü ve en sıklıkla kullanılan tekniklerden biridir. Herhangi kristal olan bir madde bir x-ışını kaynağı tarafından radyasyona tabi tutulduğunda karakteristik bir kırınım indeksi üretir. Bu durum maddenin saf kristal halde veya farklı maddelerin karışımından meydana gelmiş bir bileşen olmasından bağımsızdır. Dolayısıyla ne olduğu bilinmeyen herhangi bir maddeden elde edilen kırınım indeksi deseni bu malzemenin ne olduğunun belirlenmesi için kullanılabilir. Bu teknik Alexander ve Klug [1948] tarafından geliştirilmiştir.

Herhangi bir kırınım indeksi deseni; farklı açılarda (2θ) açığa çıkmış bir seri çizgiler ve bu çizgilere karşılık gelen şiddet değerleriyle belirginleşmiştir. Kırınım indeksi deseninde açığa çıkan çizgilerin açısız pozisyonları kullanılan x-ışını kaynağının dalga boyuna bağlıdır. Alternatif olarak kristal düzlemleri (d değerleri) arasındaki mesafeler şeklinde düşünmekte mümkündür. θ , d , ve λ arasındaki mevcut ilişki Bragg eşitliği olarak bilinir ve aşağıda Eşitlik 3.4'te gösterildiği gibidir.

$$n.\lambda = 2.d.\sin\theta \quad (3.4)$$

λ : numune üzerine düşen x-ışını dalga boyu

d: kristal kafesindeki düzlemler arası mesafe

θ : gelen x-ışını açısı veya numune yüzeyine yansıyan x-ışını açısı

n: yansımanın derecesi (sadece birinci dereceden yansımalar düşünülecek)

Bu çalışma sırasında x-ışını kırınım indeks analizleri Kaleseramik, Çanakkale Kalebodur Ser. San. A.Ş. Ar-Ge Tek. Laboratuvarında mevcut olan Philips marka cihaz ile Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Araştırma laboratuvarlarında mevcut olan grafit monokromatorlu Rigaku 2000 gonyometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Burada tüp voltajı 40 kV ve akımı 40 mA olacak şekilde ayarlanarak $\text{Cu}_{K\alpha}$ monokromatik radyasyonu kullanılarak numune analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz edilecek pellet şeklinde ısıtılma işlem görmüş porselen granit karo seramik numuneleri kuvarz havanda kırılarak toz haline getirildikten sonra X-ışını cihazı için özel numune tutucu üzerine yerleştirilmiştir. Numune tutucu cihaza dikey konumda yerleştirildiğinden dolayı, kırılarak öğütülen numunelerin un şeklinde toz haline getirilmesi gerekmektedir. Daha sonra bu tozlar bir mikroskop camı ile üzerinden bastırılarak numune tutucudan düşmeyecek şekilde sıkıştırılmışlardır. Numuneler 2°/dakika tarama hızı ve 0,01 tarama kademesinde 10 ila 70 (2 θ) arasında taramaya tabi tutulmuşlardır. Bir bakır K-alfa x-ışını kaynağından ($\text{Cu}_{K\alpha}=1,54050 \text{ \AA}$) üretilen x-ışını demeti numune tarafından kırınıma uğratılmıştır. Numunenin her bir 2 θ için 1° dönmesiyle birlikte herhangi bir 2 θ açısında ölçülen kırınıma uğramış ışınların şiddeti, kırınım desenlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Karakteristik bir kırınım indeks deseni farklı açısal pozisyonlarda ve farklı şiddetlerdeki pikleri içeren bir grafik şeklinde elde edilir.

Farklı açı ve şiddetlerde açığa çıkan piklere karşılık gelen kristal kafesi düzlemler arası mesafe değeri söz konusu kristale ait standart (J.C.P.D.S. Joint Community for Powder Diffraction Standards) değerler ile

karşılaştırılarak mikroyapıda gelişmiş mevcut kristal fazların belirlenmesi gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca Kaleseramik, Çanakkale Kalebodur Ser. San. A.Ş. Ar-Ge Tek. Fizik Laboratuvarında Philips x-ray difraktometre cihazı ile incelenen örneklerle belirlenen fazlar gereğince uygulanan yarı-kantitatif faz tayini metodu ile oluşan fazların miktarları açığa çıkarılmıştır.

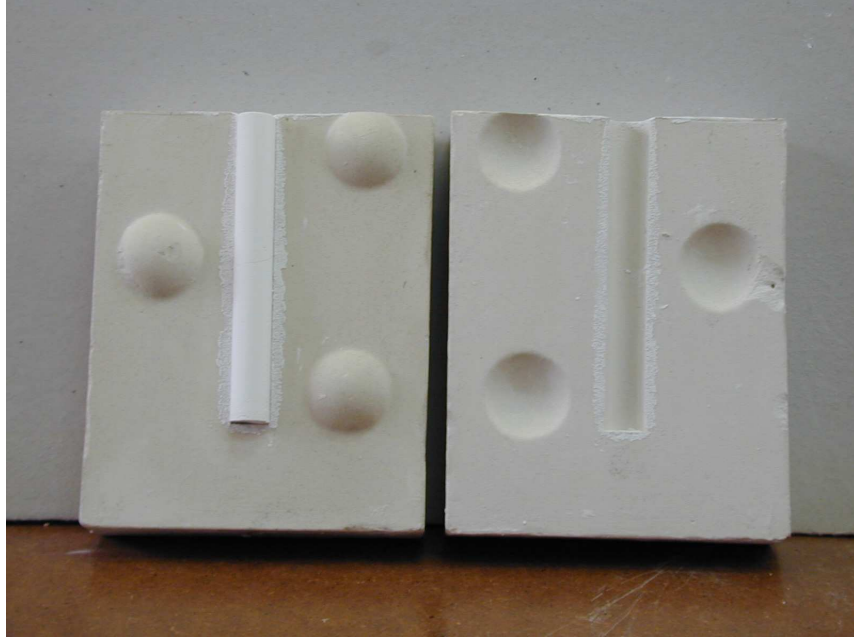
3.9.5. Isıl Genleşme Katsayısının Ölçümü

Ticari olarak kullanılan porselen granit karoların ısı genleşme katsayısı $\sim 7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ile $\sim 9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ arasında değişmektedir. Bu çalışmada geliştirilen porselen granit karoların temelde anortit kristal fazına dayandırıldığı daha önce belirtilmişti. Anortit kristali $\sim 4.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ gibi düşük bir genleşme katsayısına sahiptir. Düşük genleşme katsayısı ürünün ısı şoklara karşı direncinin daha yüksek olacağının bir göstergesidir. Bu çalışmada gerçekleştirilen bünyenin gerçek ısı genleşme değerinin tespit edilmesi için sinterlenmiş bir numune üzerinden ısı genleşme katsayısı ölçülmüştür. Ölçüm Kaleseramik, Çanakkale Kalebodur Ser. San. A.Ş. Ar-Ge Tek. Fizik Laboratuvarında bulunan Netzsch-Geratebau GmbH marka Termal Analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Isısal genleşme ölçümünün yapılabilmesi için silindirik şekilli bir çubuk numune üretilmesi gerekmektedir. Numune asıltı döküm yöntemi ile Şekil 3.6' da gösterilen 10 mm çapa sahip silindirik şekilli bir alçı kalıba döküm yapılması ile elde edilmiştir. Daha sonra bu numune $1275\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat sinterlenmiştir.

Sinterlenen çubuk numune cihazın ölçüm ünitesine yerleştirilebilecek boyutlarda (50 mm uzunluğunda) kesilmiştir. Bu silindirik çubuğun her iki ucunda birbirine paralel ve çubuk eksenine de dik açıda olması gerekmektedir. Bunu sağlamak üzere çubuk dik açılı halde kesilmiş bir cam

blok üzerine yapıştırılır ve parlatma cihazı üzerinde özel bir aparatla her iki ucu birbirine paralel olacak şekilde parlatılmıştır.



Şekil 3.6. Isıl genleşme katsayısı ölçümünde kullanılacak çubuk için alçı döküm kalıbı.

Çubuk numunenin ısı genleşme katsayısı alumina (Al_2O_3) numunesi referans alınarak ölçülmüştür. Ölçüm oda sıcaklığı ile 720°C arasında 20°C/dak. ısı artış hızı ile gerçekleştirilmiştir.

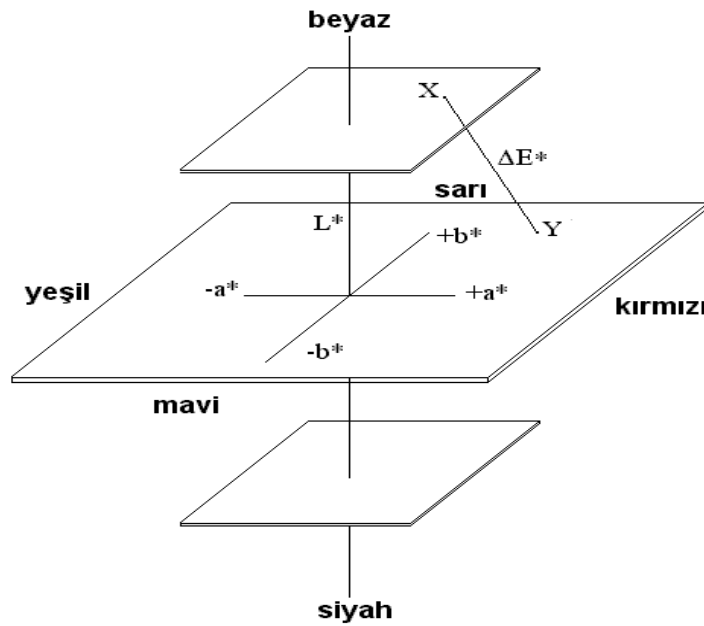
3.9.6. Beyazlık Derecesinin Ölçümü

Işık , görülebilir bir elektromanyetik ışın demetidir ve beyaz ışık dalga boyu 400 nm' deki mor ışıktan 700 nm' deki kırmızı ışığa kadar tüm dalga boylarına sahiptir. Renkler görülebilir ışık yansımalarının bir ürünüdür. Gözleyenin renkleri algılaması, ışık kaynağına ve ışığın nesne üzerinden kırınımına uğrayarak oluşan geri yansımaya bağlıdır. Bir başka ifade şekli ile renklerin sayısal ölçümünde standartlar gereklidir ve bu standartlarda gözleyen ile aydınlatma kaynağının tanımlanmasına ihtiyaç duyar. CIE,

Commission Internationale de l'Eclairage 1931 yılında üç temel renk olan kırmızı, mavi ve yeşil renkler için aydınlanma ve gözleyenin algılamasına bağlı eğrisel renk standartları oluşturmuştur.

Bir ürünün rengi o ürünün a^* ve b^* olarak adlandırılan iki kromatiklik (renksellik) koordinatının ve parlaklık faktörünün, L^* , belirlenmesiyle tanımlanabilir. L^* , a^* , b^* , sistemi Uluslararası Komisyonun (CIE, Commission Internationale de l'Eclairage, 1976) belirlediği bir çok renk sistemlerinden biridir. Bu çalışma için L^* , a^* , b^* , sistemi seçilmiştir, çünkü Billmeyer ve Saltzman'a, (1966) göre bu sistem insan gözü tarafından algılanan rengi en iyi şekilde ölçer. L^* , a^* , b^* , renk sisteminin grafik gösterimi Şekil 3.3'te gösterilmektedir. L^* , a^* , b^* değerleri, CIE X, Y, Z renk uzay sisteminden lineer olmayan bir dönüşümün kullanılması ile elde edilir. Buradaki X, Y ve Z algılanan rengin kolorimetre değerleridir. Şekil 3.7'de görülen L^* , parlaklık indeksi, $+a^*$, kırmızılık indeksi, $-a^*$, yeşillik indeksi, $+b^*$, sarılık indeksi ve $-b^*$ mavilik indeksidir.

Tüm renk numune ölçümleri Kaleseramik Ar-Ge Proje Müdürlüğü laboratuvarlarında bulunan Minolta CR-300 kolorimetresi ile yapılmıştır.



Şekil 3.7. L^* , a^* , b^* renk uzay sisteminin grafik gösterimi.

3.9.7. Üç-Nokta Eğme Deneyi İle Mukavemet Ölçümü

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve yoğunlukları hesaplanan mukavemet çubuklarının mukavemet değerleri ASTM-C/1161-90 standardına uygun şekilde üç nokta-eğme deneyi ile tespit edilmiştir. Bu işlem için Instron 5569 Model Universal Test Cihazına bağlı üç nokta eğme deney düzeneği (Şekil 3.8) kullanılmıştır. Ölçüm sırasında üç-nokta eğme deney düzeneğindeki alt çeneler arası mesafe 50 mm ve yükün uygulanma hızı 1 mm/ dakika olarak seçilmiştir.

Numunenin kırıldığı maksimum yük, kırılma yükü olarak alınmış ve numune boyutlarını da içeren şekildeki bilgiler Eşitlik 3.5'te verilen formülde yerine konarak belirli bir sıcaklıktaki mukavemet değeri hesaplanmıştır.

Her bir sinterleme sıcaklığı için 8 adet numune kırılmış ve bu değerlerin ortalaması o şartlar için eğme mukavemet değeri olarak kaydedilmiştir. Mukavemet deneyi sonucunda kırılan çubuğun tipik hali Şekil 3.9'da verilmektedir.

$$\tau_{\max} = \frac{3.F.L}{2.b.h^2} \quad (3.5)$$

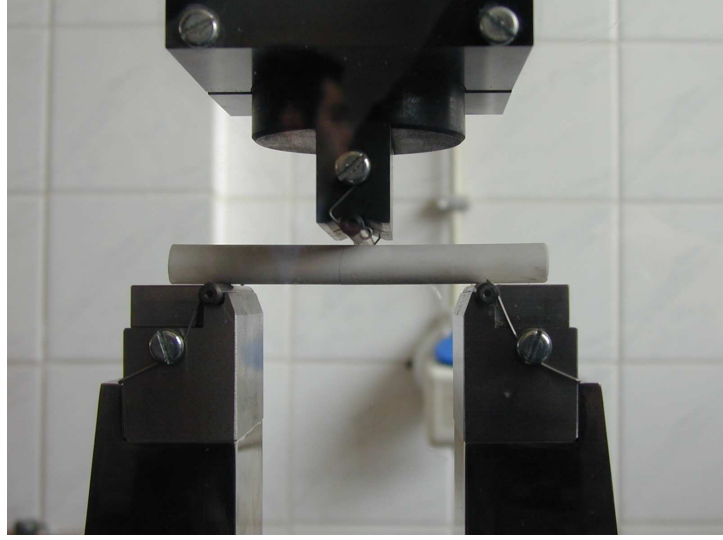
$\tau_{\max}$ =Maksimum kırılma mukavemeti (MPa)

F= Kırılma noktasındaki maksimum yük (kg)

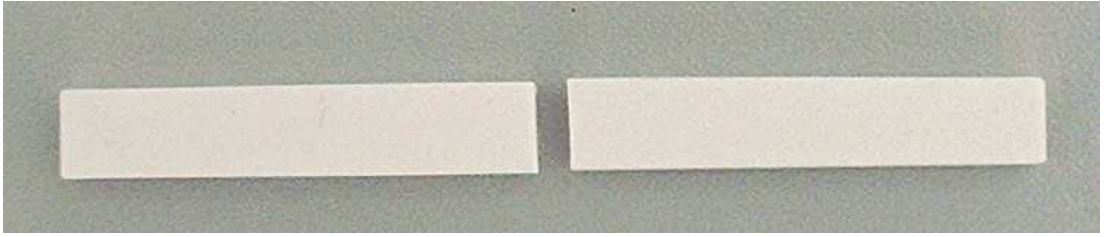
L= Alt çeneler arası mesafe (mm)

b= Çubuk genişliği (mm)

h= Çubuk kalınlığı (mm)



Şekil 3.8. Üç Nokta Eğme düzeneği



Şekil 3.9. Mukavemet testi sonrası kırılmış tipik bir çubuk numunesi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Giriş

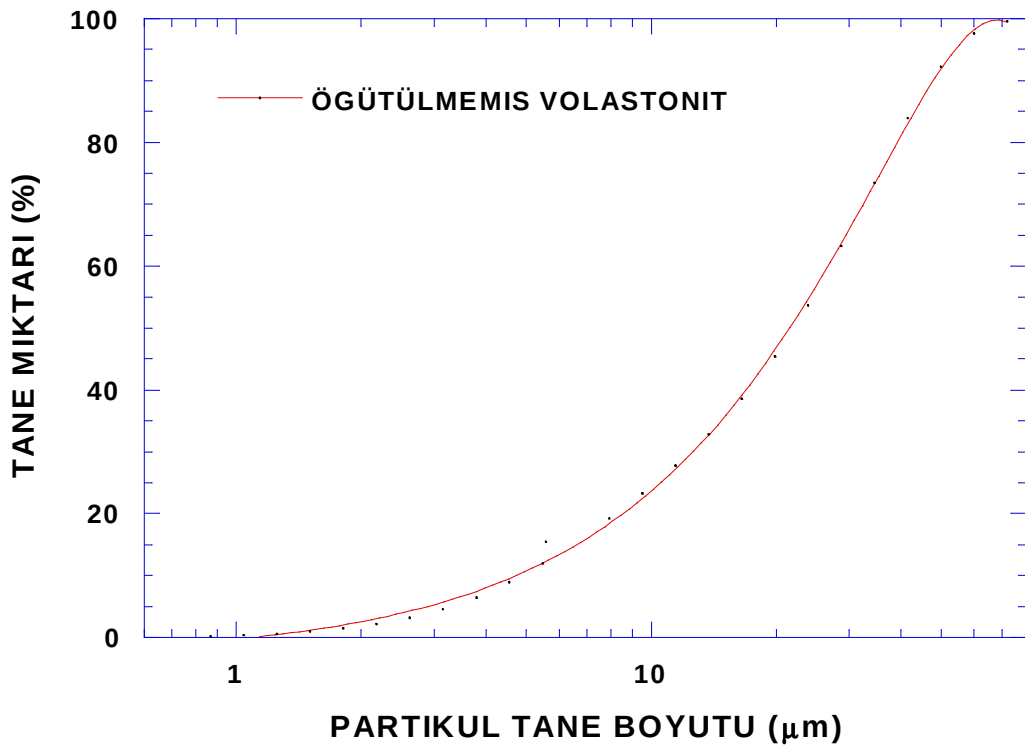
Bu bölümde, anortit bazlı porselen granit karolar hakkında 3. bölümde tanımlanan deney metotlarıyla yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlar hakkındaki yorumlara yer verilecektir.

Bu çalışmada, anortit bazlı porselen granit karoların geliştirilebilmesi için üründen beklenen davranış özellikleri ile bu özellikleri elde etmek üzere gerçekleştirilen proses değişkenleri arasında bir ilişki kurulması hedeflenmiştir. Bu ilişki, birebir her bir proses değişkeni ile özellikler arasında kurulmaktan ziyade, gerçekleştirilen proses değişkenlerin proses üzerine yaptığı etki ile davranış özellikleri arasında kurulması şeklinde olacaktır. Örneğin; kuvars hammaddesinin farklı sürelerde öğütülmesinde; öğütme süresi ile özellikler arasında bir ilişki kurulmaktansa, farklı sürelerde yapılan öğütme sonunda elde edilen kuvars tane boyut dağılımı ile davranış özellikleri arasında bir ilişki kurulmaya çalışılması daha geçerli bir tutum olacaktır.

Prosesler sırasında yapılan değişikliklerin tümü, üründen beklenen davranış özelliklerini maksimum düzeyde elde etmek üzere pozitif katkılar sağlaması için birbirini takip eden şekilde yapıldığından dolayı bu çalışmada da her bir deneyden elde edilen sonuçlar sunulurken, proses sırasında yapılan değişkenler gözönünde bulundurularak üç aşamada açıklanacaktır. Şöyleki; ilk olarak kuvars tane boyut değişiminin proses ve özellikler üzerine etkisi, ikinci olarak karıştırma / öğütme zamanının proses ve özellikler üzerine etkisi ve son olarak ta farklı alumina kaynağı kullanımının proses ve özellikler üzerine etkisi şeklinde sonuçlar sunulacaktır.

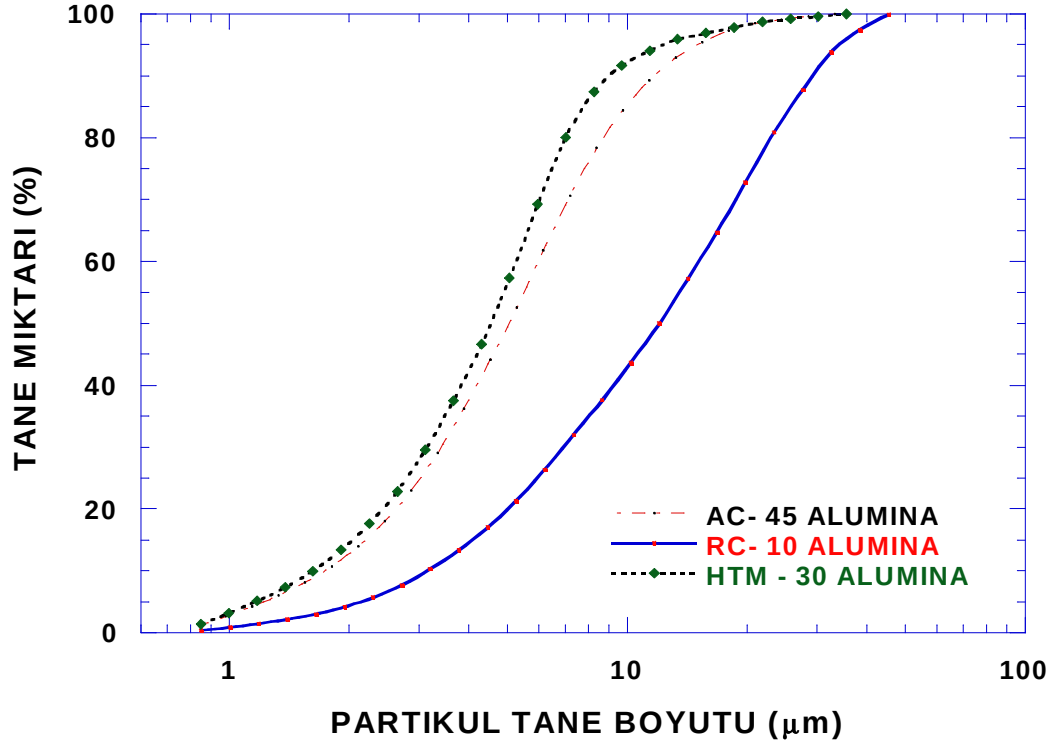
4.2. Tane Boyut Dağılımı Ölçüm Sonuçları

Kullanılan hammaddelerden volastonit ve aluminaların sahip oldukları tane boyut dağılımlarına ait grafikler Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de verilmektedir. Şekil 4.1.'den görüldüğü gibi volastonit tozları 1 μm ile 40 μm arasında değişen, geniş bir aralıkta tane boyut dağılımına sahiptir. Volastonit'e ait ortalama tane boyutu 22,13 μm olarak tespit edilmiştir. Hazırlanacak bünyede iyi bir partikül paketlenmesinin elde edilebilmesi için partiküllerin kaba, orta ve ince taneli olmak üzere farklı tane boyutlarında olması gerekir. Volastonit minerali de sahip olduğu bu tane boyut dağılımı ile kaba tane boyut sınıflandırmasına girer.



Şekil 4.1. Volastonit hammaddesinin tane boyut dağılım grafiği.

Farklı üretici kaynaklarından temin edilen aluminaların da tane boyut dağılımları Şekil 4.2.' den görüldüğü gibi farklılık göstermektedir. Sahip oldukları bu tane boyut dağılımları ile bünyedeki orta taneli boyut sınıflandırmasına giren tozlar grubunu oluşturmaktadırlar.

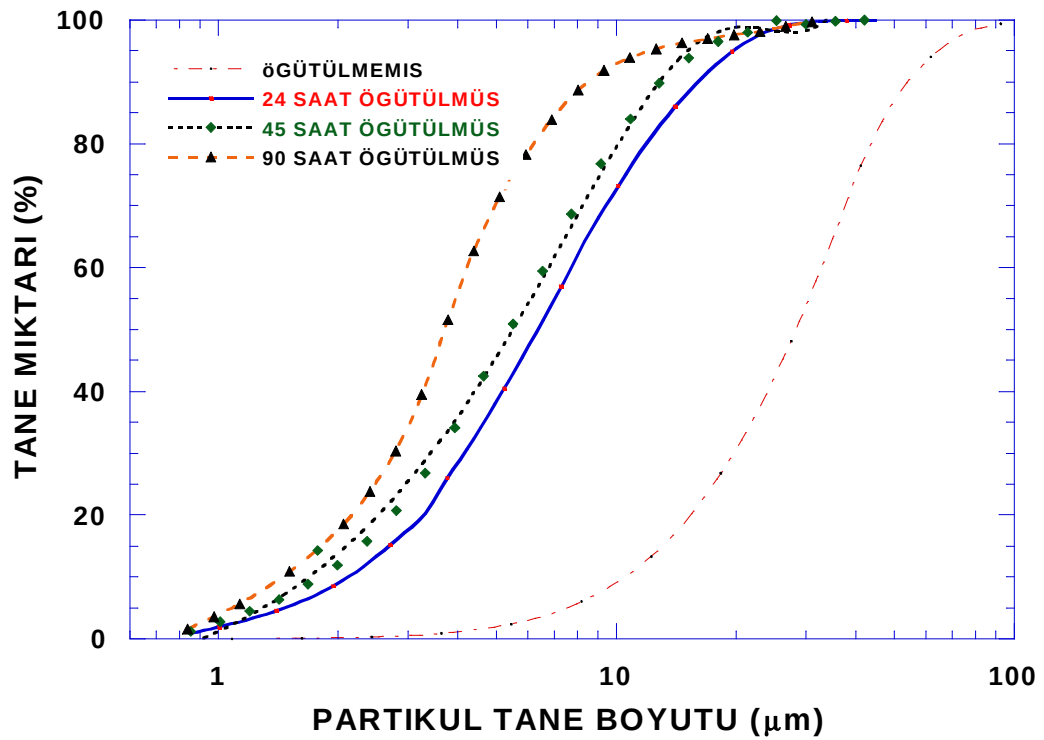


Şekil 4.2. Farklı kaynaklardan elde edilmiş aluminalara ait tane boyut dağılım eğrileri.

Bünyeye ilave edilen kuvars hammaddesi üreticiden temin edildiği halde iken kaba taneli bir boyut dağılımına sahipti ve kuvars tane boyutu değişiminin özellikler üzerine etkisinin çalışılabilmesi için kuvars hammaddesi farklı zamanlarda öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işleminin kuvars tane boyut dağılımı üzerine etkisi Şekil 4.3'te açıkça görülmektedir. Öğütülmemiş kuvars ortalama 28,30 µm tane boyutuna sahip iken bu değer 90 saatlik sulu öğütmeden sonra ortalama 3,70 µm'ye düşmüştür. Öğütme zamanının kuvarsın ortalama tane boyut değeri üzerine etkisi Tablo 4.1'de görülmektedir.

Tablo 4.1. Öğütme zamanının kuvarsın ortalama tane boyutu üzerine etkisi

Öğütme Zamanı (saat)	Ortama Tane Boyutu (μm)
0	28.30
24	6.38
45	5.40
90	3.70

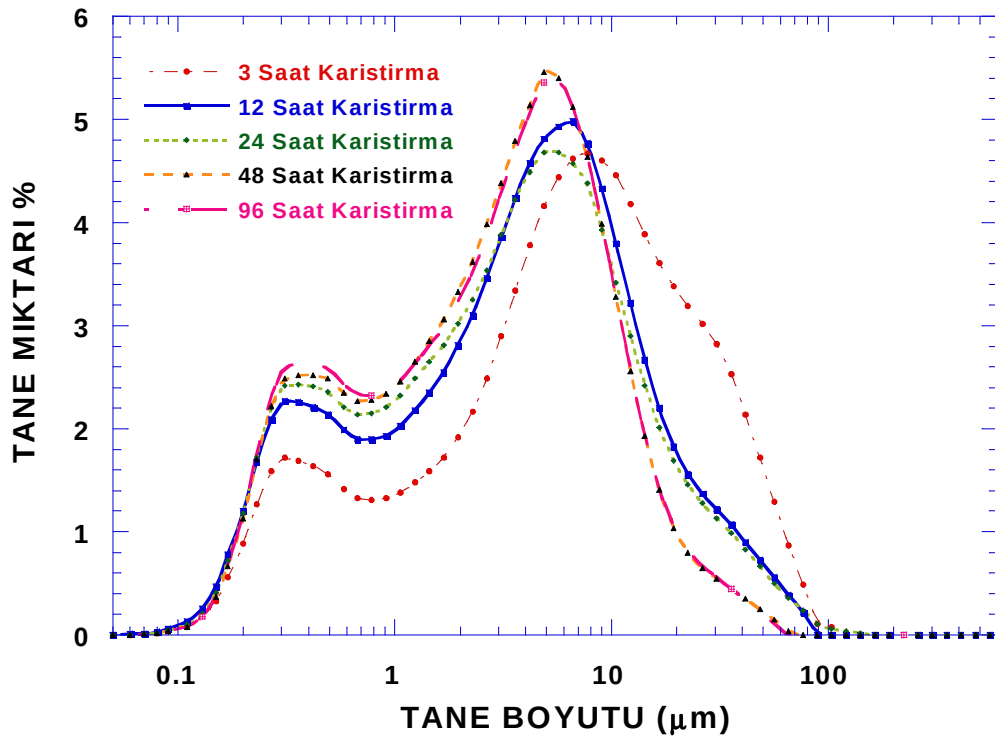


Şekil 4.3. Öğütme zamanının kuvars tane boyut dağılımı üzerine etkisi.

Bünyeye ilave edilen bir diğer bileşen olan Ukrayna toprak kilinin tane boyut dağılımı ölçülmemiştir. Çünkü killer yapısı itibarı ile yaprakımsı şekillidir yani; yüksek değerlerde bir genişlik / kalınlık oranına (aspect ratio) sahiptir. Killerin küresel şekilli olmaması, lazerli ölçüm teknikleri ile elde edilecek tane boyut dağılımı sonuçların hatalı ve yanıltıcı olmasına neden olabilecektir. Genelde killerin mikron altı tane boyut dağılımına sahip oldukları bilinir ve bu

gerçekten dolayı bünyeye ilave edilen kilin küçük taneli boyut sınıflandırmasına giren tozlar grubunu oluşturduğu kabul edilmiştir.

Bünyeye uygulanan 3 saat ile 96 saat arasında değişen farklı karıştırma / öğütme zamanının bünyeyi oluşturan bileşenlerin tane boyut dağılımları üzerine etkisi Şekil 4.4'te görülmektedir.



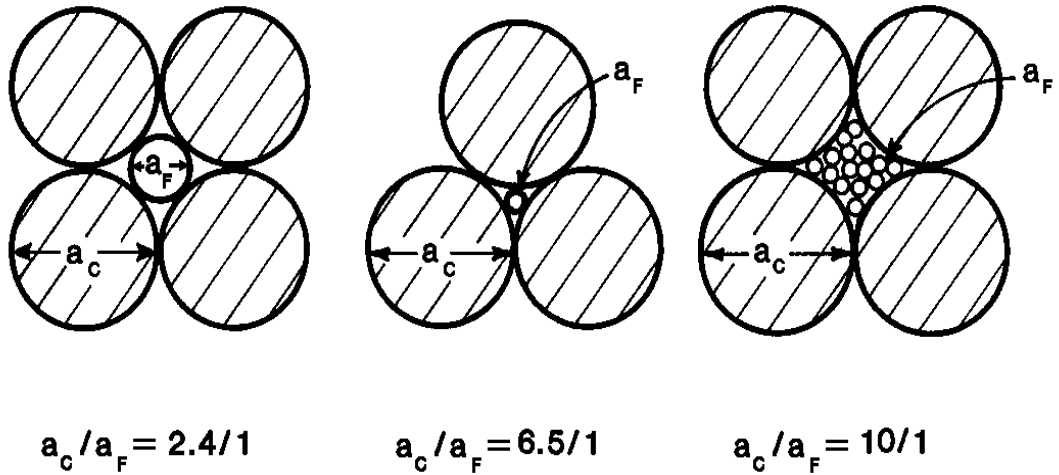
Şekil 4.4. Karıştırma zamanının bünyenin tane boyut dağılımı üzerine etkisi.

3 saatlik karıştırma / öğütme zamanı bünyeyi oluşturan kaba tanelerin boyutunun küçültülmesinde fazla bir etki yapmaz iken karıştırma / öğütme zamanı 12 saate arttırıldığında kaba taneli miktarda önemli bir azalma gözlenmektedir. 12 saatten daha fazla uygulanan karıştırma / öğütme zamanları kaba taneli parçacıkların boyutunda önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır fakat miktarlarında fark edilen bir değişikliği sağlamıştır. Uzun öğütme zamanları özellikle ince taneli parçacıkların miktarını önemli

derecede arttırmıştır. Şekil 4.4'ten açıkça görüldüğü gibi bünyeyi oluşturan taneler iki boyutta merkezlenmiş görülmektedir. Tozların bir kısmı mikron altı boyutta merkezlenirken diğer bir kısmı ise ortalama 10 µm tane boyutunda merkezlenmiştir.

Tozların bu şekilde tane boyut dağılım karakteristiğine sahip olması, özellikle taneciklerin yüksek paketlenme yoğunluğu sağlamak üzere Furnas (1928) tarafından geliştirilen tane boyut dağılımına ait modellemeye belirtildiği ve Şekil 4.5'de görüldüğü gibi, ince tane ile kaba tane arasındaki oranın yaklaşık 1/10 değerini sağlamasından dolayı ideal bir durumdur.

Karıştırma/öğütme zamanının bünyeyi oluşturan tanelerin ortalama boyutu ve spesifik yüzey alanı üzerine etkisi Tablo 4.2' de görülmektedir. Beklenildiği üzere bünyeyi oluşturan hammadde tozların ortalama tane boyutu küçülürken yüzey alanı artmaktadır.



Şekil 4.5. Yüksek paketlenme yoğunluğu sağlamak üzere parçacık boyut oranlarının dizilime etkisi.

Tablo 4.2. Karıştırma zamanının ortalama tane boyutu üzerine etkisi.

Karıştırma/öğütme Zamanı (saat)	Ortalama Tane Boyutu (μm)	Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)
3	7.0	1.37
12	4.2	1.83
24	3.7	1.89
48	3.4	1.93
96	3.3	1.97

4.3. Sinterleme Çalışmalarının Sonuçları

Seramik ürünlerinin şekillendirilmesinden sonra en önemli kademe, üründen beklenen davranış özellikleri sağlayan bir mikroyapının gelişmesini ve yüksek yoğunluklu bir ürün eldesini temin eden ve sinterleme olarak adlandırılan bir ısıtma işlem aşamasıdır. Bu çalışmada ticari olarak üretilen porselen granit karolara benzer şekilde özelliklerin mevcut pişirme rejimleri ile elde edilip edilemeyeceğinin araştırılması üzerine farklı şartlarda hazırlanan anortit bazlı porselen granit bünyeleri 1150 ile 1325°C arasında 25°C aralıklarda değişen sıcaklıklarda 3 saat süreyle sinterlenmişler ve daha sonra gerekli ölçümler yapılarak sinterleme sonrası kazandıkları kütle yoğunluk, pişme çekilmesi, su emme ve pişme sonrası kazandıkları renk değerleri saptanmıştır.

4.3.1. Yoğunluk Kazanımı

Aşağıda yoğunluk kazanımına dair verilen sonuçlarda sinterleme sonunda elde edilen kütleli yoğunluk değerleri kullanılmıştır. Yoğunluk kazanımının, ürünün söz konusu sinterleme sıcaklığında elde edilen kütleli yoğunluk değerinin yine aynı şartlarda elde edilen ürünün teorik yoğunluğuna (toz yoğunluk) bölünmesi ile elde edilen görece yoğunluk değeri şeklinde verilmesi en ideal şeklidir. Ancak farklı sıcaklıklarda sinterlenen ürünün

mikroyapısında gelişen fazların tipi ve miktarı, farklı şartlarda hazırlanan bünyelere bağlı olarak değişim gösterecektir. Basit bir ifade ile bir ürünün teorik yoğunluğu, o ürünün bünyesinde gelişen fazların sahip oldukları yoğunluk değerleri ile yine o fazların yapı içinde gelişen miktarlarının çarpımı ile elde edilen yoğunluk değerlerinin toplamının bir aritmetik ortalama değeridir. Dolayısıyla farklı proses parametrelerine bağlı olarak geliştirilmesi hedeflenen anortit bazlı porselen granit karo bünyesinde gelişen fazların tipi ve miktarı sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişim göstereceğinden ürünün teorik yoğunluğuda farklılıklar gösterecektir. Bu etki ileride mikroyapıda gelişen fazların x-ışını difraksiyon metodu ile tespit edilmesi başlığı altında sonuçların verilmesi durumunda açıkça ortaya çıkacaktır.

Bu durum bir örnek ile açıkça şöyle ortaya konabilir. Aynı proses parametre şartlarında hazırlanan fakat 1225 ve 1275°C gibi iki farklı sinterleme sıcaklığında aynı sürelerde sinterlenen iki numunenin teorik yoğunluk değerleri He-pikonometre tekniği ile ölçülmüş ve Tablo 4.3'te verilen değerler elde edilmiştir.

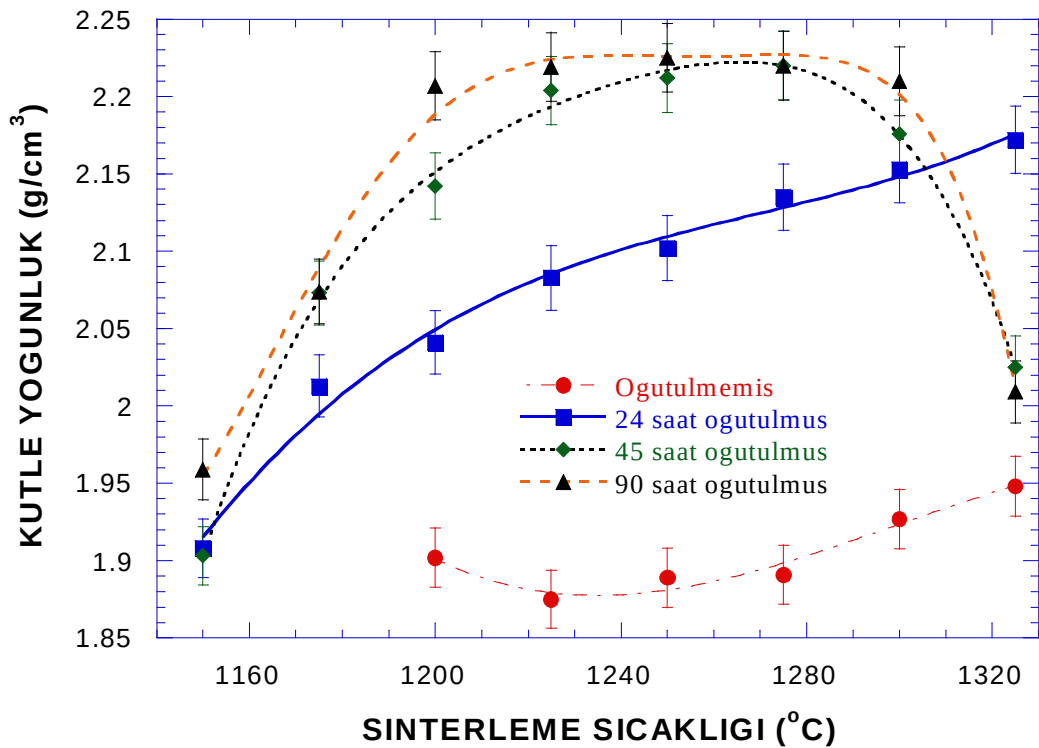
Tablo 4.3. Farklı sinterleme sıcaklıklarında elde edilen teorik yoğunluk değerleri.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Teorik Yoğunluk (g/cm³)
1225	2.80
1275	2.77

Tablo 4.3'den de açıkça görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığına bağlı olarak ürünün teorik yoğunluğu değişmektedir. Farklı şartlarda ve sinterleme sıcaklıklarında elde edilen ürünün her birinin teorik yoğunluğunun ölçülmesi uzun süren ve pratik olmayan bir işlemdir. Aynı zamanda kütsel yoğunluk değerinin ortalama bir değer olarak kabul edilebilecek bir tek teorik yoğunluk değerine bölünmesi de hatalı sonuçların üretilmesine neden olabileceğinden

bu çalışmada yoğunluk kazanım davranışı kütlese yoğunluk değerleri kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır.

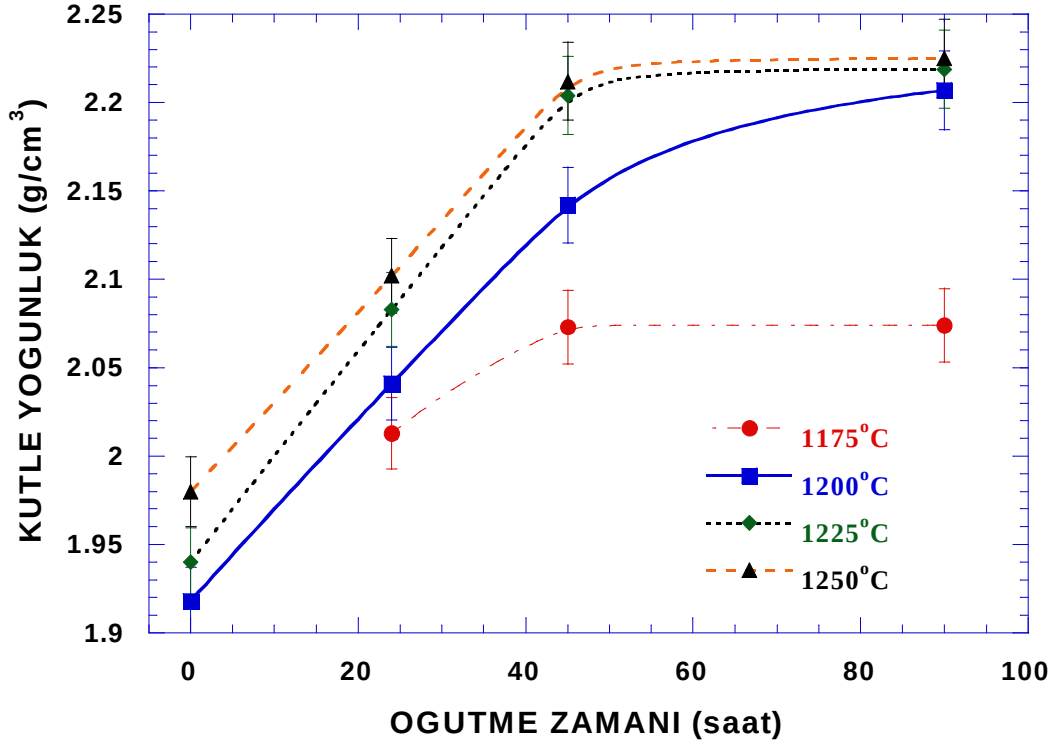
Farklı şartlarda hazırlanan bünyelerden üretilen pelet numunelerin değişik sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak kazandıkları kütlese yoğunluk davranışları Şekil 4.6 - 4.10'da verilmiştir. Şekil 4.6 kuvarsa uygulanan tane boyut küçültme işleminin yoğunluk kazanımı üzerine etkisini göstermektedir.



Şekil 4.6. Kuvars öğütme zamanının kütle yoğunluk üzerine etkisi.

Öğütülmemiş kuvars ile hazırlanan bünyeden üretilen numuneler sinterleme sıcaklığı artışından pek fazla etkilenmemektedir. Fakat 24 saat öğütülmüş kuvars ile hazırlanan bünye numunelerinde yoğunluk sıcaklığa bağlı olarak belirgin bir artış göstermektedir. Yoğunluktaki bu artış davranışı kuvarsın daha fazla süre ile öğütülmesine bağlı olarak artmaktadır. Fakat artış hızı öğütülmemiş kuvars ile 24 saat öğütülmüş kuvars arasında

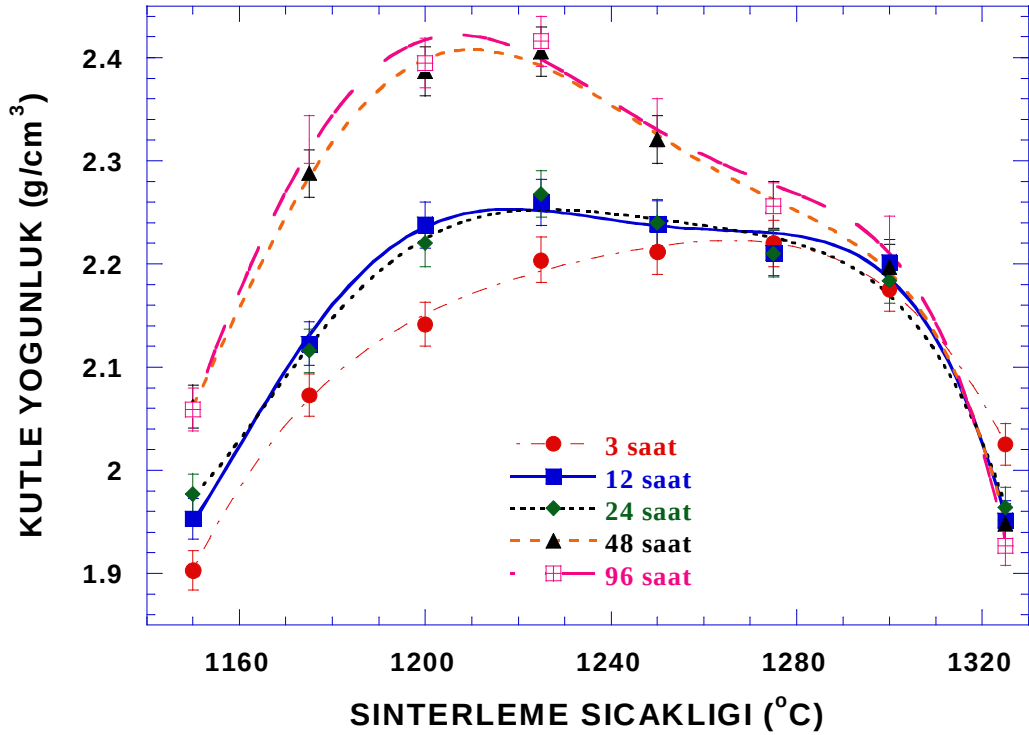
gözlemlenen kadar hızlı değildir. Kuvarsa uygulanan öğütme zamanının yoğunluk düzeyi üzerine etkisi Şekil 4.7’de net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.7. Kuvars öğütme zamanının farklı sinterleme sıcaklıklarındaki yoğunluk seviyesi üzerine etkisi.

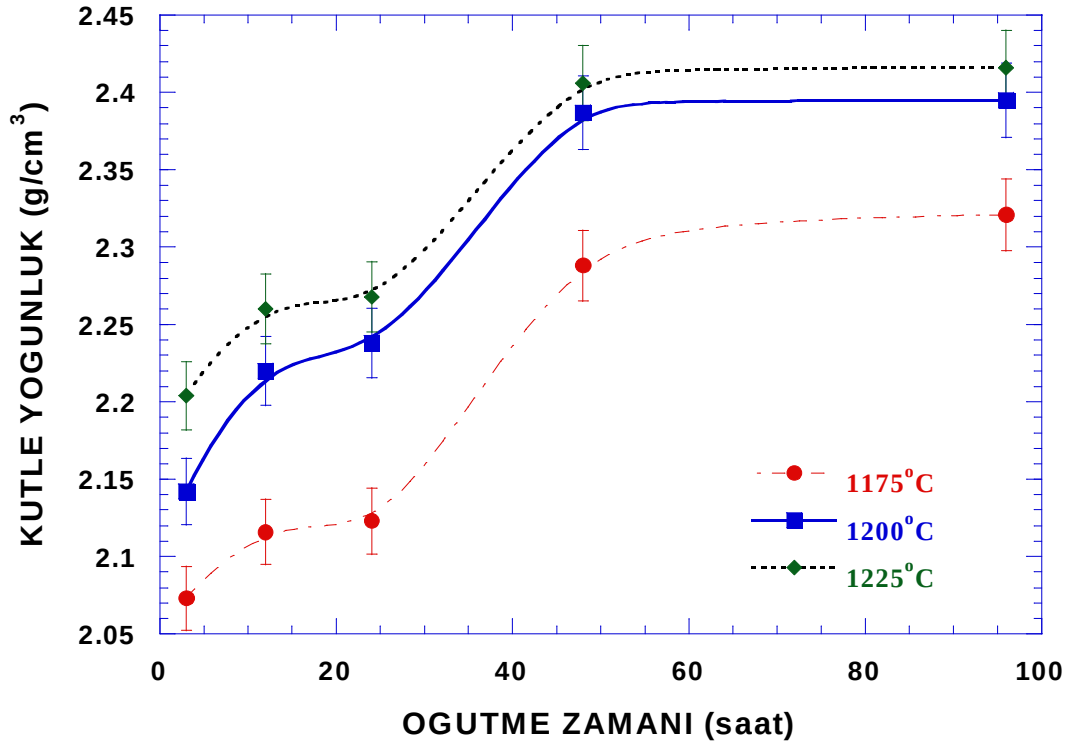
Şekilde de görüldüğü üzere kuvarsın 45 saat öğütülmesi ile 90 saat öğütülmesi arasında yoğunluk üzerine çok belirgin bir etkisi olmamıştır. Dolayısıyla bu çalışmayı takiben farklı karıştırma / öğütme zamanının ve farklı üretici kaynaklarından elde edilen alumina kullanımının etkisinin çalışılması için hazırlanan bünyelerde 45 saat öğütülmüş kuvars kullanılmıştır. Kuvarsın 90 saat süre ile öğütülmesinin yoğunluk üzerine çok fazla etki yapmamasının nedeni, bünyeyi oluşturan diğer hammaddelerin sahip oldukları tane boyut dağılımları ile birlikte homojen bir paketlenmeyi yeterince sağlayamamış olmasından kaynaklanabilir. Bu sebeple bu çalışmanın ikinci aşamasının gerçekleştirilme gerekliliği doğmuştur. Bu gereklilikte, bünyeyi oluşturan hammaddelerin homojen bir karışımının sağlanması ve farklı zamanlı karıştırmanın anortit bazlı porselen granit karo bünyesinin sinterleme davranışı üzerine olan etkilerinin gözlemlenmesidir. Bu nedenle bünyelere

farklı zamanlarda karıştırma / öğütme uygulama çalışması gerçekleştirilmiştir. Karıştırma / öğütme zamanının yoğunluk kazanımı üzerine etkisi Şekil 4.8'de görülmektedir.



Şekil 4.8. Karıştırma/öğütme zamanının kütle yoğunluk üzerine etkisi.

Bünyeye uygulanan ve 24 saate kadar ulaşan karıştırma / öğütme zamanının yoğunluk düzeyi üzerine çok küçük bir etkisi var iken, karıştırma / öğütme zamanı 48 saat düzeyine çıkarıldığında bu etki çok daha belirgin hale gelmektedir. Daha uzun süreli ve 96 saate varan karıştırma / öğütme zamanının yoğunluk kazanımı üzerine çok fazla bir artış sağlamadığı da gözlenmiştir. Karıştırma/öğütme zamanının yoğunluk düzeyi üzerine etkisi Şekil 4.9'da net bir biçimde ortaya konulmaktadır.

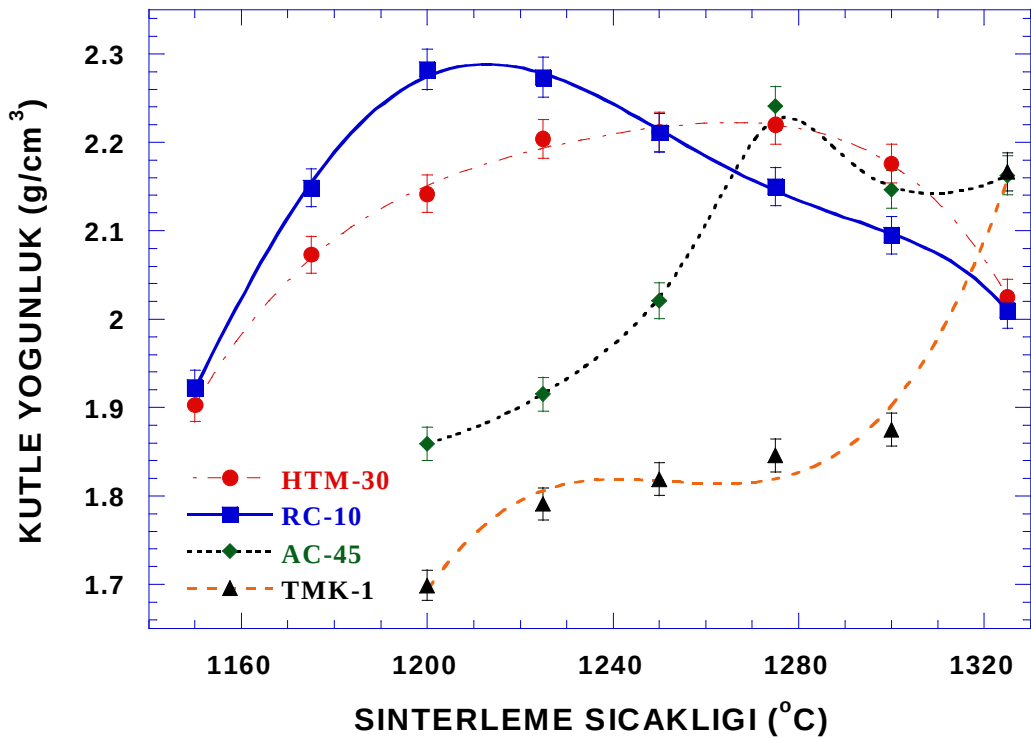


Şekil 4.9. Karıştırma/öğütme zamanının farklı sinterleme sıcaklıklarındaki yoğunluk seviyesi üzerine etkisi.

Ayrıca karıştırma / öğütme zamanı arttırıldığında maksimum yoğunluk değerinin elde edildiği sinterleme sıcaklık aralığının da küçüldüğü ve maksimum yoğunluk değerinin elde edildiği sıcaklık derecesinin yaklaşık olarak 50°C düştüğü tespit edilmiştir. Anortit bazlı porselen granit karoların endüstriyel boyutta üretilebilirliği bakımından, maksimum yoğunluğun elde edildiği sıcaklık değerinin düşürülmesi üretilebilirliğin ekonomik boyutu için çok büyük bir avantajdır.

Anortit bazlı granit karo bünyesini oluşturan hammaddelerden önemli bir kısmını da alumina oluşturmaktadır ve bünyenin en pahalı bileşenidir. Hammadde maliyetlerinin düşürülmesi açısından farklı üretici kaynaklarından değişik satış fiyatlarına sahip aluminalar temin edilerek bünyeye katılmış ve bu aluminaların porselen granit karoların özellikleri üzerine etkisi çalışılmıştır. Ayrıca bünyesinde alumina ve yüksek oranda silikayı içeren empürite açısından temiz ve ucuz olan bir kaolen çeşidi de bünyeye katılmıştır. Kaolen

ile farklı alumina kaynağı kullanımının yoğunluk kazanımı üzerine etkisi Şekil 4. 10'da görülmektedir. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak en ideal yoğunluk kazanım davranışı HTM-30 kodlu alumina kaynağı ile temin edilmiştir. AC-45 kodlu alumina kullanıldığında yoğunluk artışı aniden 1275°C sinterleme sıcaklığında elde edilirken bu sıcaklığın altında ve üstündeki sıcaklıklarda kütleli yoğunluk değerlerinde belirgin bir düşüş gözlenmiştir. Bu davranış üretim sırasında granit karo pişirim sıcaklık aralığının çok dar olacağını ve dolayısıyla prosesin kontrolünün güç olacağını gösterir. Benzer davranış RC-10 kodlu alumina ile de gözlemlenmiştir. Ancak bu alumina çeşidi kullanımı ile pişirimin 1200°C gibi nispeten daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleşecektir. TMK-1 kodlu kaolen kullanımının 1200°C gibi sıcaklıklarda yoğunluk kazanımı üzerine herhangi olumlu bir katkısı yoktur. TMK-1 kaoleni ile ancak 1300°C üzeri sıcaklıklarda yoğunluk kazanımı temin edilebilmektedir. Ticari porselen granit karoların 1200°C civarında pişirildiği göz önünde bulundurulduğunda TMK-1 kaolen kullanımının faydası olamayacağı çok açıktır.



Şekil 4.10. Farklı alumina kaynağı kullanımının kütle yoğunluk üzerine etkisi.

Farklı sinterleme sıcaklıklarına bağı olarak çizilen kütleel yoğunluk kazanım grafiklerinde farklı derecelerde de olsa ortak bir davranış olarak ortaya çıkan bir durumda yoğunluğun maksimum bir değere ulaştıktan sonra tekrar bir düşüş göstermesidir. Bu davranış viskoz sinterleme mekanizması ile sinterlenen bünyelerin sergilediği tipik bir sinterleme davranışıdır. Maksimum yoğunluğa ulaştıktan sonra yoğunluğun tekrar azalması **bloating** (şişme) olarak adlandırılır. Bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir; maksimum yoğunluğa ulaşıldığında numunede açık porozite bulunmaz, yalnızca dahili porozite vardır ve bu dahili poroziteler farklı boyutlardadır. Küçük poroziteler içerisindeki basınç büyük porların içindeki basınçtan daha yüksek düzeydedir. Poroziteler arasındaki bu basınç farkından dolayı küçük porlar büyük porlara doğru hareket ederler ve bu sırada büyük porlar onu çevreleyen katı tarafından izole edilir ve por içindeki gazın çıkışına engel olurlar. Sıcaklık artışına devam edilmesi durumunda por içinde sıkışan gazın basıncı artar ve yine sıcaklık artışına bağı olarak poru çevreleyen camsı katı fazın viskozitesi düşer ve buda porun genişlemesine yani numunenin hacminin artmasına ve dolayısıyla yoğunluğun düşmesine neden olur. Kısaca bloating (şişme) yapı içindeki porların boyutunun artması demektir ve bu davranış sinterlenmiş seramik ürünün özelliklerinin olumsuz şekilde etkilenmesine neden olur.

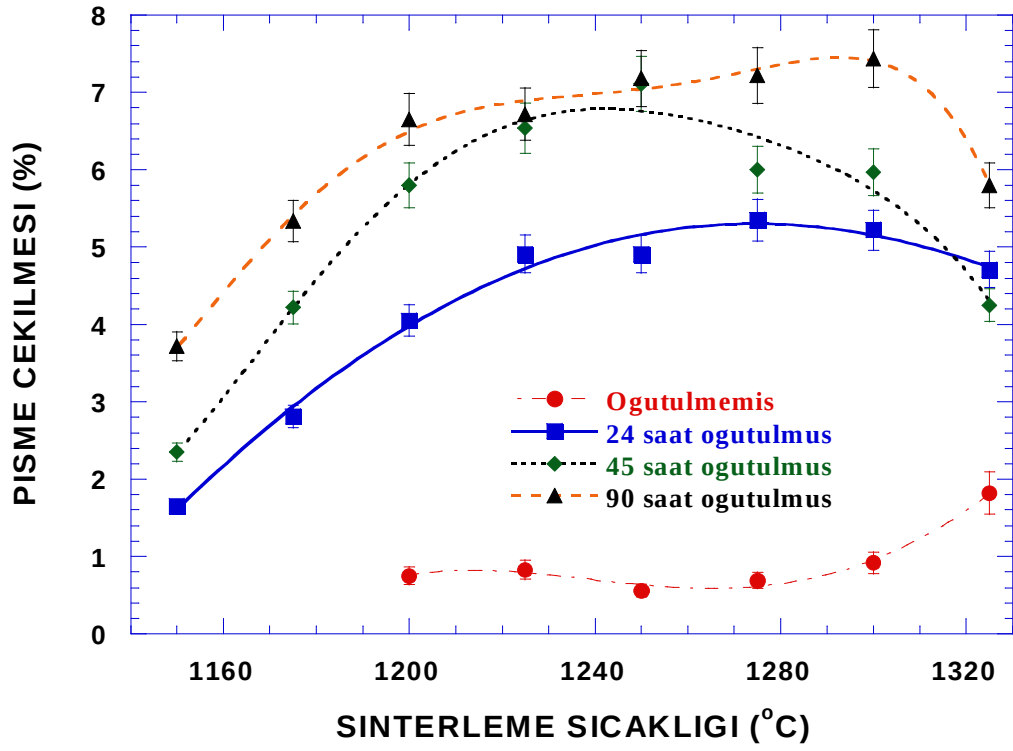
4.3.2 Çekilme Miktarları

Sinterleme sırasında dikkat edilecek diğr önemli bir nokta da sinterleme sırasında meydana gelen çekilme miktarlarıdır. Ticari olarak halihazırda üretilen porselen granit karoların maksimum yoğunluk değerini sağlayan pişirme işlemleri sonrasında gösterdikleri çekilme miktarları % 7.5-8.5 gibi çok dar bir aralıktadır. Dolayısıyla bu çalışmanın konusu olan anortit bazlı porselen granit karo bünyesinin de endüstriyel bir uygulama alanı bulabilmesi için benzer düzeylerde çekilme davranışı sergilemesi gerekir. Ayrıca anizotropik çekilme yönünde olumsuz etkilerinden dolayı anortit-bazlı beyaz porselen granit karo bünyesindeki kil bileşeni, ticari olarak üretimi yapılan granit karo bünyesine oranla önemli miktarda düşürülmüştür. Bu nedenle şekillendirildikten sonra sinterleme sırasında açığa çıkacak

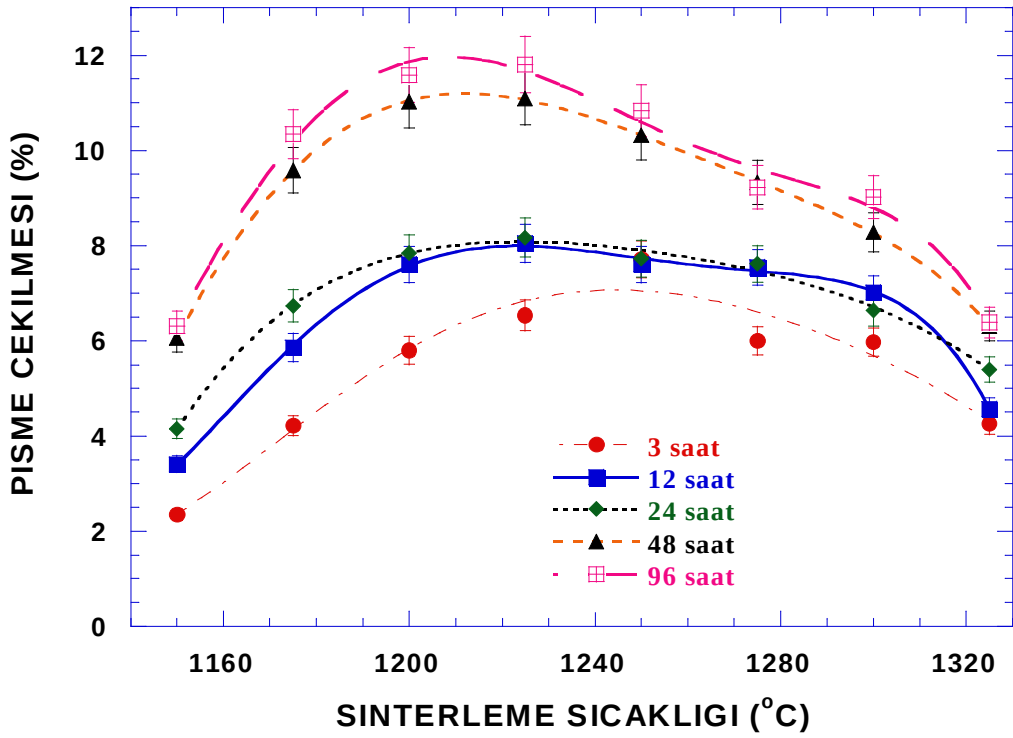
çekilmenin miktarı ve niteliği önemlidir. Bunu test etmek üzere değişik şartlarda hazırlanan bünyelerin farklı sıcaklıklarda yapılan sinterleme işlemleri sonrasında meydana gelen çekilme davranışları tespit edilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda yapılan tüm sinterleme işlemlerinden sonraki gözlemlerde ve numunenin farklı boyutlarında yapılan çekilme oranları ölçümünde meydana gelen çekilmelerin yöne bağlı olarak çok fazla değişmediği ve numunelerin herhangi belirgin bir şekil bozumuna uğramadığı tespit edilmiştir. Değişik şartlarda hazırlanan bünyelerden üretilen numunelerin 1150°C ile 1325°C aralığındaki sıcaklıklarda sinterlenmelerinden sonra meydana gelen çekilme miktarları Şekil 4.11– 4.13’ te grafik olarak verilmiştir. Bu grafiklerden de görüldüğü gibi pişme çekilme davranışı grafikleri yoğunluk kazanımını gösteren grafiklerin davranışına çok benzemektedir. Şekil 4.11’ den görüleceği üzere kuvars öğütme zamanı arttıkça kuvars tane boyutunun azalmasına bağlı olarak pişme çekilmesi miktarları da artmaktadır. Öğütülmemiş kuvars ile hazırlanan bünye maksimum %2 civarında pişme çekilmesi sergilerken 90 saat öğütülmüş kuvars ile hazırlanan bünyede maksimum % 7 civarında pişme çekilmesi meydana gelir.

Sadece bu pişme çekilmesi miktarları göz önüne alınarak bir değerlendirme yapıldığında 90 saat kuvars ile hazırlanan bünyenin üretim açısından ideal pişme çekilme değerlerine sahip olduğu düşünülebilir. Bünyeye farklı zamanlarda uygulanan karıştırma/öğütme işleminin pişme çekilmesi üzerine etkisi Şekil 4.12’de görülmektedir. Karıştırma / öğütme zamanı arttıkça pişme çekilmesi miktarı da artmaktadır ve özellikle karıştırma / öğütme zamanının 96 saat seviyesinde maksimum pişme çekilmesi miktarı %12 düzeylerine kadar çıkmaktadır. Bu değer endüstriyel değerlere göre yüksektir. Ancak bu şartlarda elde edilen numunelerin sergilediği diğer davranış özellikleri de üstünlük göstermektedir. Endüstriyel uygulamanın sağlanabilmesi için grafikten de görüldüğü üzere %8 civarında pişme çekilmesi veren 24 saatlik karıştırma/öğütme işleminin uygulanması yeterli olabilecektir.



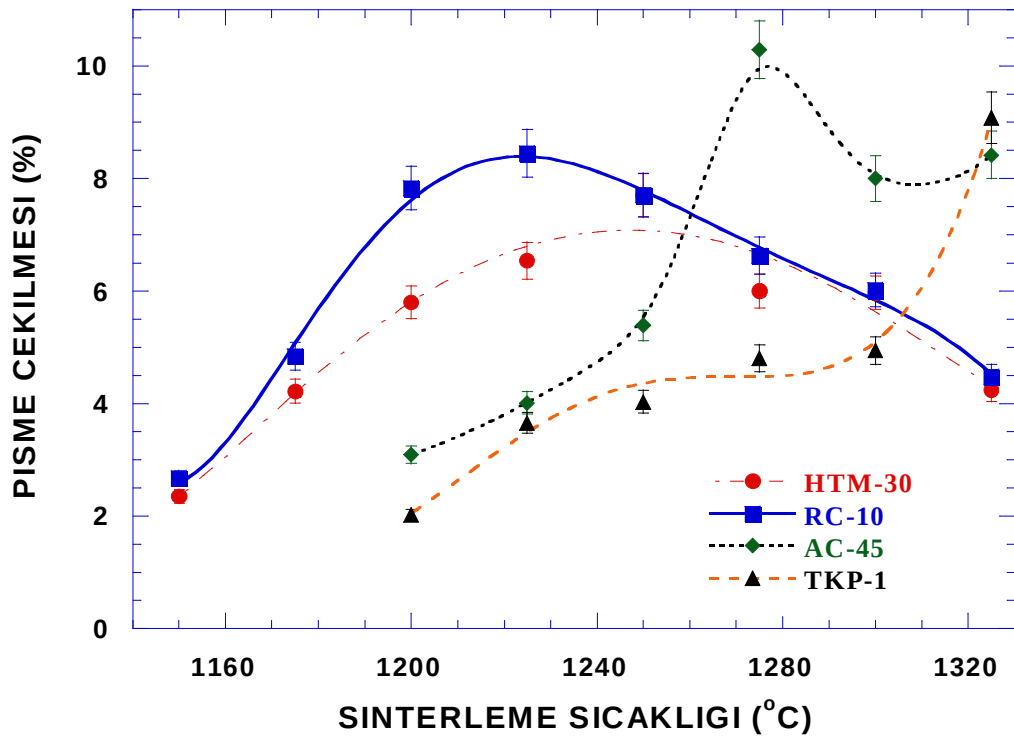
Şekil 4.11. Kuvars öğütme zamanının pişme çekilmesi üzerine etkisi.



Şekil 4.12. Karıştırma / öğütme zamanının pişme çekilmesi üzerine etkisi.

Bünyede farklı alumina kaynağı kullanımının pişme çekilmesi üzerine etkisi Şekil 4.13'de görülmektedir.

RC-10 kodlu alumina kullanılan bünye 1225°C de sinterleme sonrasında % 8 civarında pişme çekilmesi meydana getirirken HTM-30 kodlu alumina içeren bünye ise bu sıcaklıkta maksimum pişme çekilmesi olan % 8 değerini vermektedir. AC-45 kodlu alumina ve TMK-1 kodlu kaolen içeren bünyeler sinterleme sıcaklığı ancak 1300°C'ler düzeyine geldiğinde yoğunluk artışının olduğunu gösteren şekilde bir pişme çekilme davranışı sergilemektedirler.



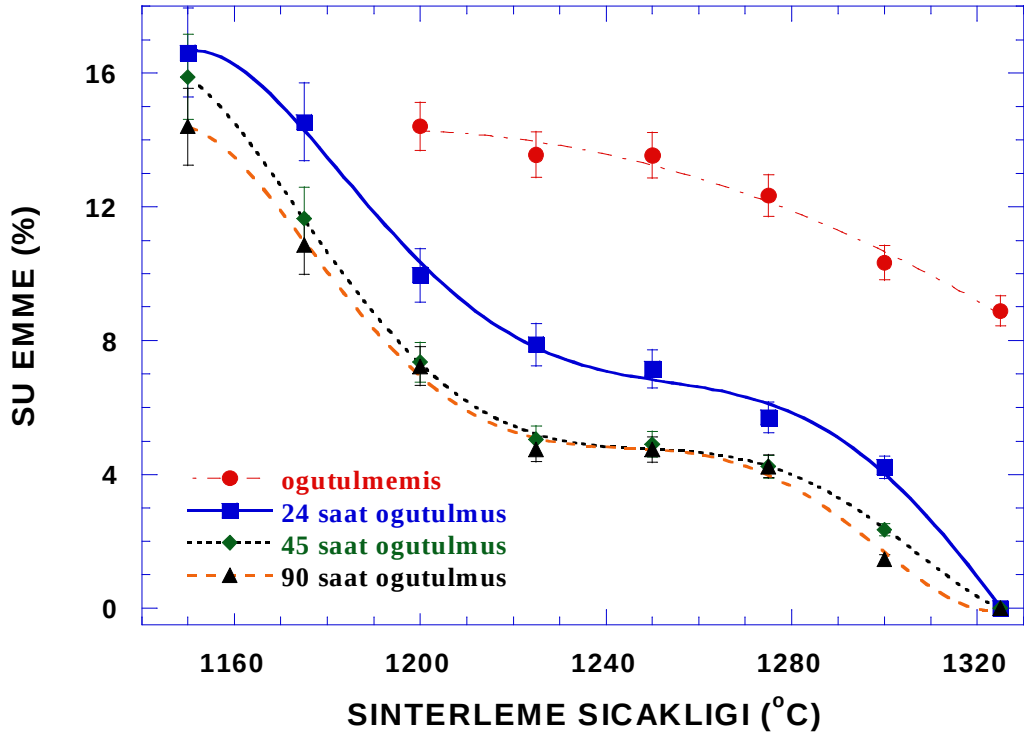
Şekil 4.13. Farklı alumina kaynağı kullanımının pişme çekilmesi üzerine etkisi.

4.3.3. Su Emme Miktarları

EN 99 standardına göre ticari olarak üretilebilecek porselen granit karoların pişirilmiş haldeki su emme miktarları %0.5'in altında olması gerekir. Su emme deneyi bir seramik ürünün açık porozite içerip içermediğinin bir ölçüsüdür. Porselen yapılarda açık porozitenin ortadan kaldırılması vitrifikasyon (camlaşma) işleminin tamamlandığının bir göstergesidir. Su emme değerinin bu kadar düşük değerlerde tutulmasının gereği porselen granit karoların sırlama işlemi gerektirmeden kullanıma sunulmasından kaynaklanmaktadır. Sırlama işlemi açık porozite içeren ürünlerin geçirgenliğinin ortadan kaldırılması ve dekoratif amaçlı uygulanır.

Bu çalışmada geliştirilmesi hedeflenen anortit bazlı porselen granit karoların, standartların belirlediği şartları sağlayarak endüstriyel boyutta uygulanabilirlik potansiyelinin artırılması için gerekli deneylerden olan su emme miktarları tespit edilmiştir. Sonuçlar proses parametrelerinde yapılan değişikliklere bağlı olarak açıklanmaya çalışılmıştır. Farklı şartlarda hazırlanmış bünyelerin değişik sıcaklıklarda sinterlenen numunelerinden elde edilen su emme değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişiminin grafik gösterimi Şekil 4.14 - 4.16'da verilmiştir.

Şekil 4.16 kuvars tane boyut değişiminin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş karoların su emme değerleri üzerine etkisini göstermektedir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça su emme miktarı dolayısıyla açık porozite miktarı azalmaktadır. Aynı zamanda öğütme zamanının artırılmasına bağlı olarak kuvars tane boyutunun küçülmesi de su emme miktarını azaltmıştır. Ancak 1200°C olarak hedeflenen pişirim sıcaklığında, standartta belirtilen değere ulaşmasını sağlayamamıştır. Standartta belirtilen değerler ancak 1325°C gibi yüksek sıcaklıklarda sağlanmıştır.

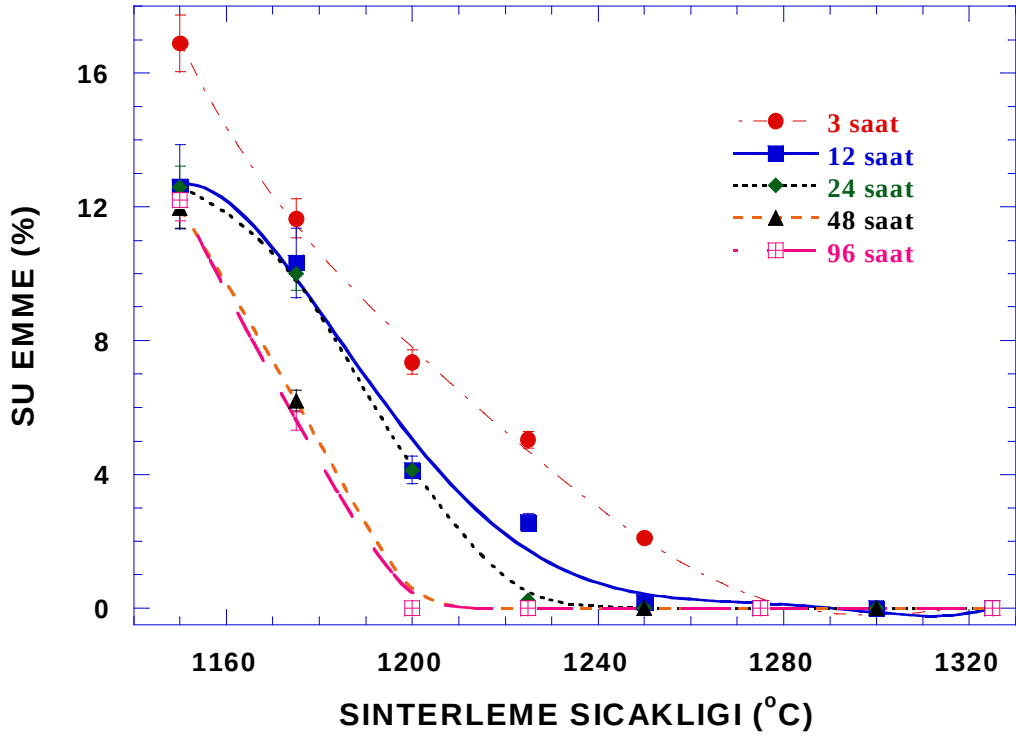


Şekil 4.14. Kuvars öğütme zamanının su emme miktarı üzerine etkisi.

Bu sonuçlar, kuvarsın tek başına öğütülerek tane boyutunun küçültülmesinin bünyeyi oluşturan diğer bileşenler ile birlikte homojen dağılımı sağlanarak, reaksiyona girmesi ve arzu edilen pişirim sıcaklığında vitrifikasyonu sağlaması için yeterli olmadığının bir göstergesidir.

Bünyeyi oluşturan bileşenlerin homojen dağılımını sağlamak üzere 96 saate kadar varan karıştırma/öğütme işleminin farklı sıcaklıklarda sinterlenen karoların su emme değeri üzerine etkisi Şekil 4.15'te görülmektedir.

Farklı zamanlarda karıştırma/öğütme işlemi uygulanan tüm bünyelerde sinterleme sıcaklığı arttıkça su emme değeri hızlıca düşmektedir. Arzu edildiği üzere 1200°C pişirim sıcaklık şartında, standardın belirlediği su emme değerine 48 saat ve üzerinde karıştırma/öğütme uygulanan bünye ile ulaşılmıştır.

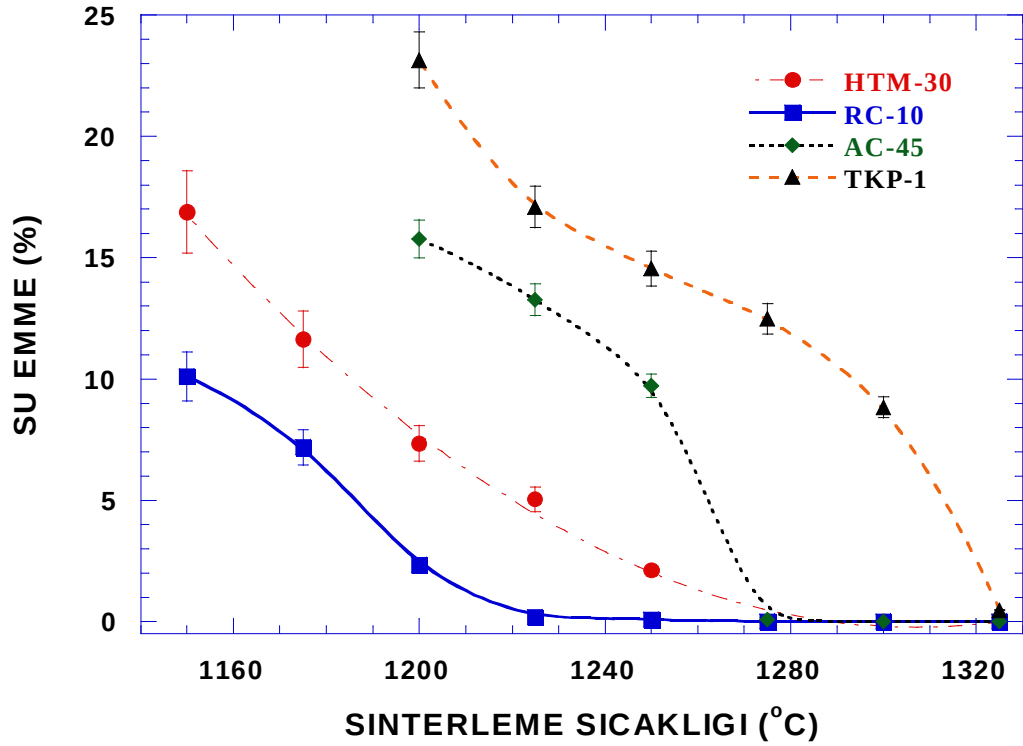


Şekil 4.15. Karıştırma/öğütme zamanının su emme miktarı üzerine etkisi.

Bu sonuçlar karıştırma/öğütme işleminin arzu edilen reaksiyonların gerçekleşmesi yönünde taneciklerin homojen dağılımının sağlanması için ne kadar etkin olduğunun bir göstergesidir. Benzer etki karıştırma/öğütme zamanı 48 saat ve üzerine çıkartıldığında sinterlenen ürünün kütle yoğunluk değerinde önemli bir artışın ortaya çıkması şeklinde de gözlemlenmiştir.

Farklı üretici kaynaklarından elde edilen alumina kullanımının sinterleme sıcaklığına bağlı olarak su emme miktarı üzerine etkisi Şekil 4.16'da verilmektedir. Görüldüğü üzere su emme miktarının standartta belirtilen değerlere ulaşması 1225 ile 1325°C arasında değişen sinterleme sıcaklıklarında sağlanmıştır. Bunun nedeni birincil olarak; bu aluminalar aynı metod ile, Bayer prosesi ile, üretilmelerine karşın farklı tesislerde üretildiklerinden dolayı değişen miktarlarda sodyum aluminat bileşeni içermektedirler. Sodyum aluminat sinterleme sıcaklığının artışına bağlı olarak camsı faz oluşturma etkisi gösterir.

Bu etkinin derecesi şüphesiz ki yapı içindeki sodyum aluminat içeriğine bağlı olarak değişir. Etkin olan diğer bir faktör de bu aluminaların farklı tane boyut dağılımlarına sahip olmasıdır.



Şekil 4.16. Farklı alumina kaynağı kullanımının su emme üzerine etkisi.

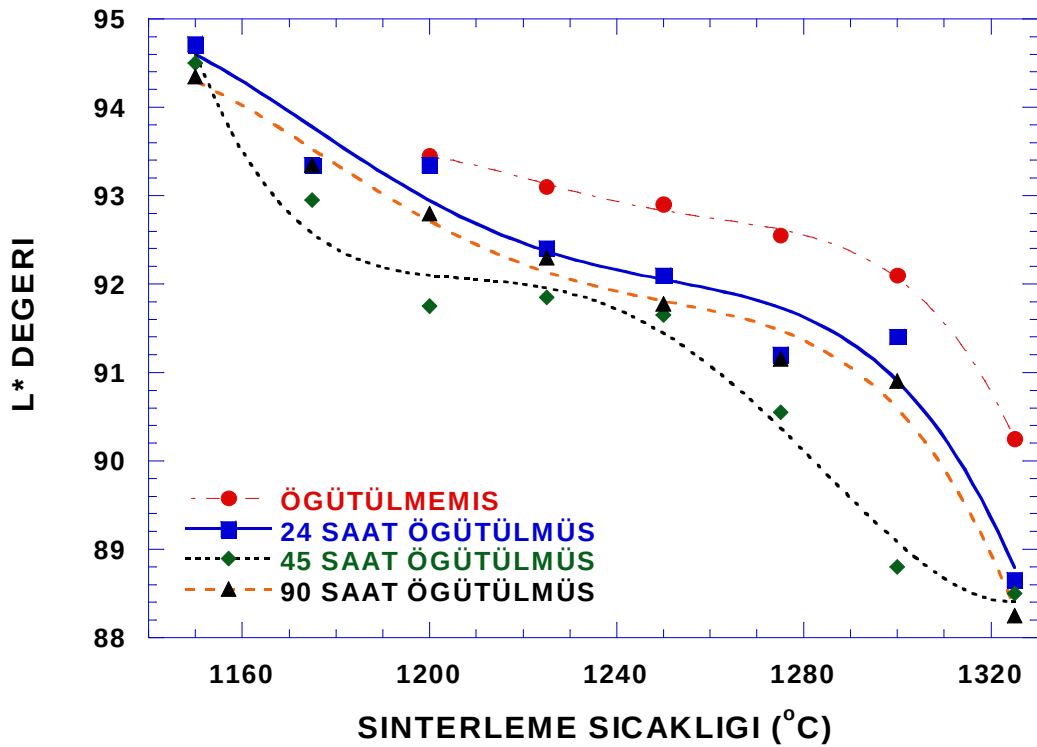
Şekil 4.16 aynı zamanda TMK-1 kodlu kaolene sahip bünyeden elde edilen su emme sonuçlarını da içermektedir. Bu kaolen çeşidinin düşük sıcaklıkta vitrifikasyonun sağlanması yönünde belirgin bir katkısı olmamıştır. Bunun nedeni kaolenin alkali içeriğinin düşük sıcaklıklarda camlaşmayı sağlayacak düzeyde olmamasından kaynaklanabilir.

4.4. Beyazlık Derecesi Ölçüm Sonuçları

Bu çalışmada amaç; beyazlık derecesi yüksek olan anortit bazlı bir porselen granit bünyesi geliştirmektir. Bu nedenle, bünyesinde taşıdığı Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi empürite oksitlerden dolayı pişirilmiş seramik ürünlerin rengini

olumsuz etkileyen kil bileşeni bu çalışmada hazırlanan bünyelerde minimum düzeylerde tutulmuştur. Kil miktarının azaltılmasının ve diğer proses değişikliklerinin pişirilmiş ürünün beyazlık değeri üzerine etkisi çalışılmıştır.

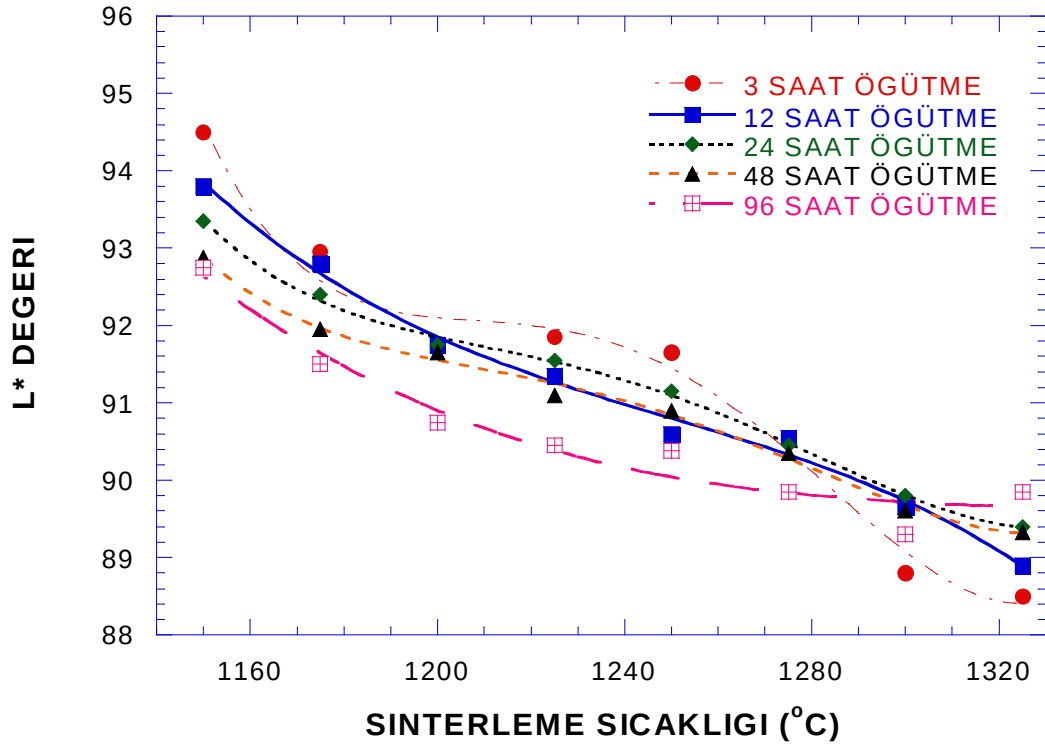
Bir önceki bölümde detayları ile açıklandığı gibi pişirilmiş bir seramik ürünün beyazlık derecesi L^* değeri ile belirlenmektedir. Ticari olarak halihazırda üretilen porselen granit karoların beyazlık derecesi L^* değeri olan 88 civarındadır. Pratik olarak bu değer ürünün hafif gri-krem renkte olması demektir. Bu çalışmada farklı proses parametrelerine bağlı olarak hazırlanan bünyelerden elde edilen numunelerin değişik sıcaklıklarda sinterlenmesinden sonra ölçülen beyazlık değerleri Şekil 4-17 ve 4.20 de grafik halinde sunulmuştur. Şekil 4.17 kuvars tane boyut değişiminin farklı sinterleme sıcaklıklarındaki beyazlık değeri üzerine etkisini göstermektedir.



Şekil 4.17. Kuvars tane boyut değişiminin beyazlık değeri üzerine etkisi.

Şekilden de görüldüğü gibi kuvars tane boyut değişiminin beyazlık değeri üzerine çok belirgin bir etkisi yoktur. Asıl etki sinterleme sıcaklığından kaynaklanmaktadır. Sinterleme sıcaklığı arttıkça beyazlık değeri düşmektedir. 1200-1275°C arasındaki sinterleme sıcaklıkları ortalama 92 L* değeri üretmektedir. Bu değer 1325°C'de hızlıca 88 değerine düşmektedir.

Karıştırma/öğütme zamanının farklı sıcaklıklarda sinterlenen karoların beyazlık değeri üzerine etkisinin grafik halinde gösterimi Şekil 4.18'de verilmiştir. Karıştırma/öğütme zamanının etkisi de kuvars tane boyut değişimi etkisine benzer şekildedir.



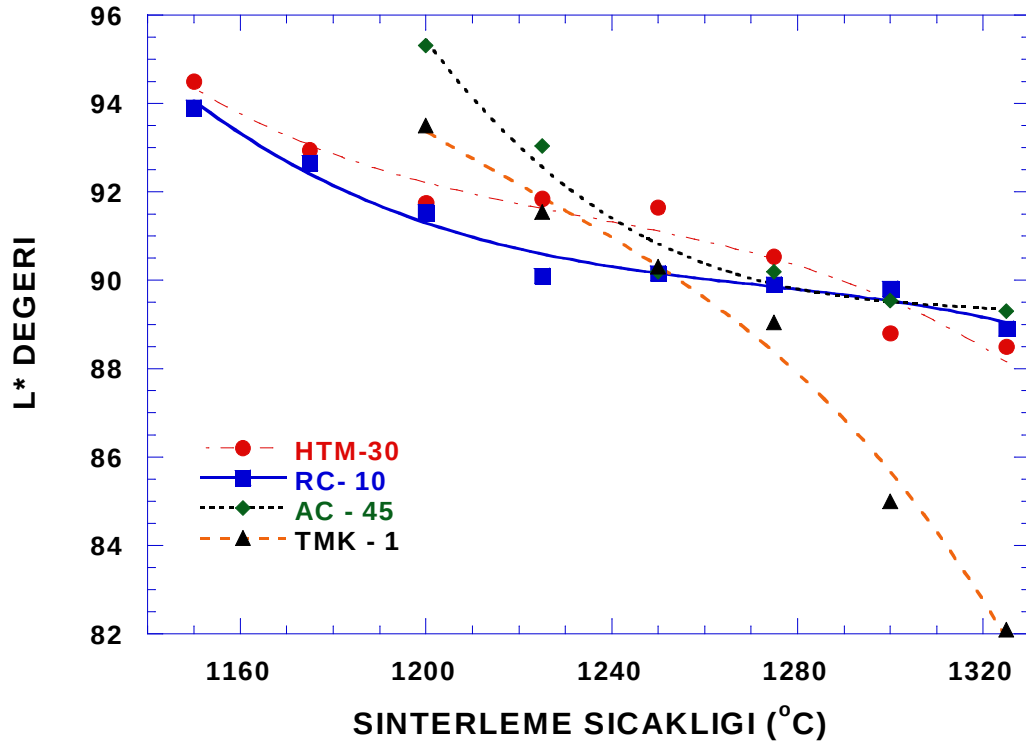
Şekil 4. 18. Karıştırma / öğütme zamanının beyazlık değeri üzerine etkisi.

Öğütme zamanı arttıkça beyazlık değeri az miktarda düşüş göstermektedir. Bunun nedeni uzun süreli öğütmelerde bünyenin öğütücü ortamlardan empürüte kapması olasılığındandır. Ancak bunun etkisi çok belirgin değildir. Asıl etki sinterleme sıcaklığının artmasından

kaynaklanmaktadır. Farklı sürelerde karıştırma/öğütme işlemine uğrayan bünyelerin 1200-1275°C arasındaki sıcaklıklarda sinterlenmeleriyle ortalama 91, L* değerinde beyazlık derecesi elde edilmektedir.

Sinterleme sıcaklığının artmasına bağlı olarak beyazlık değerinin düşmesinin nedeni, sinterleme sıcaklığının artışına bağlı olarak mikroyapıda gelişen camsı fazın miktarının artmasından olabilir. Çünkü; Weyl (1961)'e göre seramik ürünün renklenmesi, farklı değerliğe sahip Fe^{+2} ve Fe^{+3} gibi geçiş metal iyonların cam fazı gibi aynı molekül çevresinde yer alarak renk merkezleri gibi davranmasından kaynaklanabilir. Fe^{+2} ultra-viyole dalga boyunda kuvvetli absorpsiyon piki vererek mavi renk üretirler ve Fe^{+3} iyonu da kızıl ötesi dalga boyunda absorpsiyon piki üretirler ve kırmızıdan kahverengiye değişen renkler üretirler, Rawson (1974). Bu her iki absorpsiyon pikleri insan gözünün algılayabileceği gözle görülebilir bölgeyi içeren dalga boylarını da kapsayacak şekilde geniş bir dağılımdadır. Dolayısıyla bu iyonların aynı molekül içinde farklı oranlarda bulunmalarına ve çoğunlukta olanın etkisine bağlı olarak seramik ürün mavi-yeşil etkiden sarı-kahverengiye değişen renk etkilerine sahip olacaktır. Bu durum camların renklenmesinde çok yaygındır. Pişirilmiş porselen granit karoları mikroyapılarında önemli miktarda camsı faz içerirler ve sinterleme sıcaklığı arttıkça bu camsı fazın miktarı görece artar. Dolayısıyla seramik ürünün renginin değişmesine neden olabilir.

Şekil 4.19'da görüleceği gibi farklı alumina kaynağı kullanımının beyazlık değeri üzerine önemli bir olumsuz etkisi olmamıştır. Çünkü üretici kaynaklarından edinilen bilgilere göre bu aluminalarda empürüte oksit düzeyi çok düşüktür. Fakat TMK-1 kodlu kaolen ile hazırlanan bünyenin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerinden elde edilen beyazlık ölçüm değerleri sinterleme sıcaklığına bağlı olarak hızlıca düşmektedir. Bu gözlem, kaolenin empürüte oksitler açısından yeterince temiz olmadığının bir göstergesidir.



Şekil 4. 19. Farklı alumina kaynağı kullanımının beyazlık değeri üzerine etkisi.

4.5. Isıl Genleşme Katsayısı

Bir seramik ürünün ısı genleşme katsayısını o ürünün mikroyapısında gelişen fazların tipi ve miktarı etkiler, mikroyapıdaki porozitenin miktarının ve şeklinin ısı genleşme katsayısı üzerinde direk bir etkisi yoktur. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapıda gelişen fazların tipi ve miktarı değişecektir. Ancak her bir sinterleme sıcaklığında elde edilen her numunenin de ısı genleşme katsayısının ölçülmesi pratik olarak mümkün değildir.

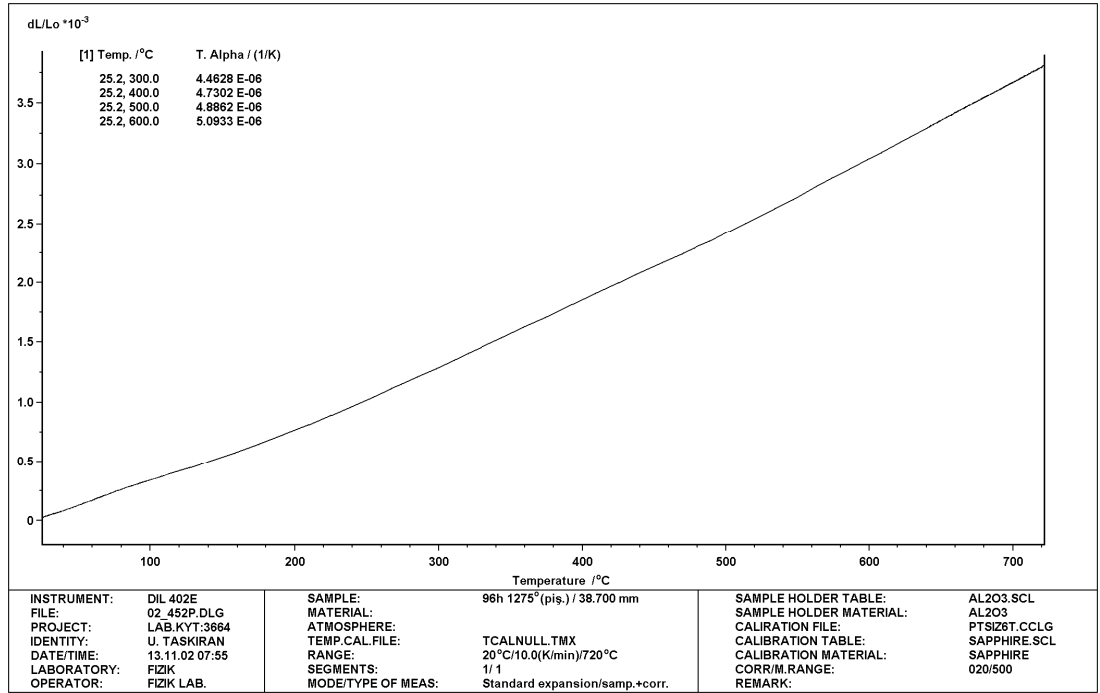
Dolayısıyla anortit bazlı porselen granit karo bünyenin sinterlenmiş haldeki ısı genleşme katsayısının belirlenmesi amacıyla farklı şartlarda hazırlanmış tüm bünyeleri temsil etmek üzere bir bünye ve bir sinterleme sıcaklığında sinterlenmiş numune seçilerek bu numune üzerinden ısı genleşme katsayısı ölçülmüştür. Üzerinde ısı genleşme katsayısı ölçüm

yapılan numune, 96 saat karıştırma / öğütme işlemine tabi tutulan bünyeden seçilmiş ve 1275 °C' de 3 saat süreyle sinterlenmiştir. Bu bünynenin seçilmesinin nedeni diğer deneylerden elde edilen birikimler ışığında bu şartlarda işlem görecektir numune başlangıçta hedeflenen şekilde anortit kristal fazının gelişimini en optimum şekilde geliştirecek olmasındandır. Şekil 4.20 seçilen numuneden elde edilen oda sıcaklığı ile 750 °C arasındaki ısı genleşme davranışını göstermektedir. Bu şekildeki eğrinin eğiminden farklı sıcaklık aralıkları için hesaplanmış ısı genleşme katsayısı değerleri de Tablo 4.4'te listelenmiştir.

Tablo 4.4. Anortit bazlı porselen granit bünyesine ait ısı genleşme davranışı.

Sıcaklık Aralığı °C	Isıl Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-6} 1/^{\circ}\text{K}$)
25 – 300	4.46
25 – 400	4.73
25 – 500	4.89
25 – 600	5.09

Bu tablodan da açıkça görüldüğü gibi anortit bazlı porselen granit karosunun $\sim 5 \times 10^{-6} /^{\circ}\text{C}$ ısı genleşme katsayısı değeri ticari olarak üretilen porselen granit karoların sahip olduğu $\sim 7 \times 10^{-6} /^{\circ}\text{C}$ ile $\sim 9 \times 10^{-6} /^{\circ}\text{C}$ arasında değişen ısı genleşme katsayısı değerlerinden çok daha düşüktür. Bu durum anortit bazlı porselen granit karoların ısı şoklara dayanımının halihazırda üretilen porselen granit karolara göre çok daha üstün olacağı aşikardır.



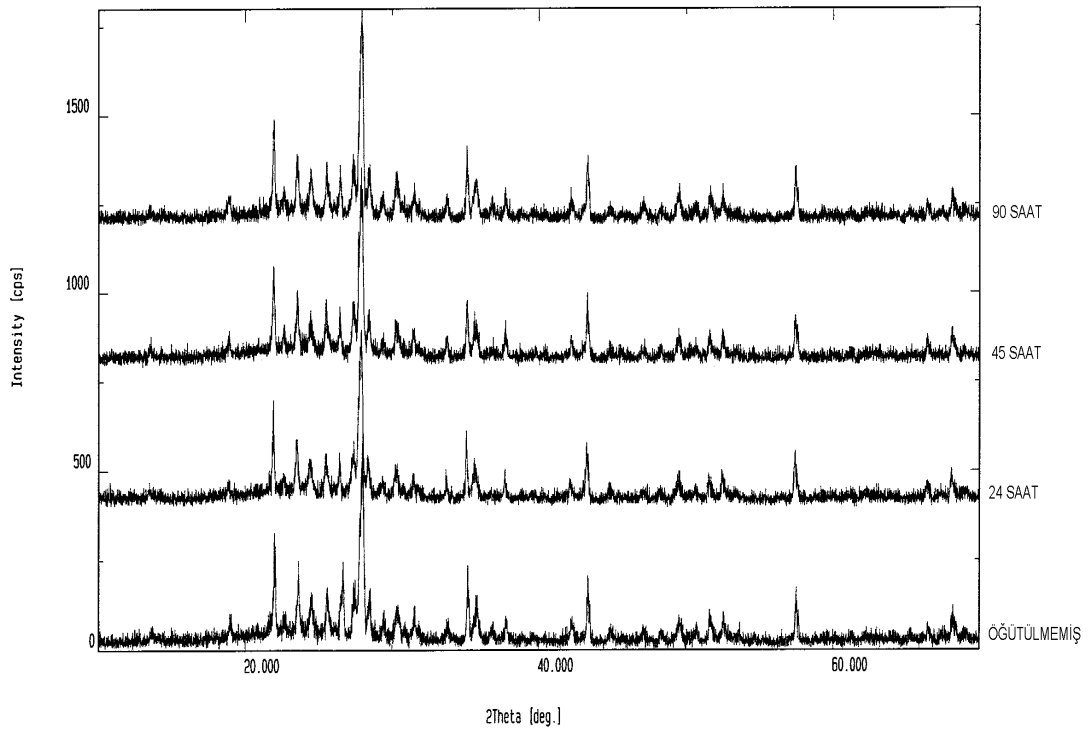
Şekil 4.20. Anortit bazlı granit porselen bünyesine ait ısı genleşme grafiği.

4.6. X-Işını Difraksiyonu Sonuçları

Yapılan proses değişikliklerin ve farklı sıcaklıklardaki sinterleme işleminin hedeflendiği şekilde porselen granit mikroyapısında anortit kristallerinin gelişip gelişmediğinin ve eğer varsa diğer fazların tespit edilmesi için sinterlenmiş numuneler üzerinden x-ışını kırınım indeks desenleri elde edilerek mikroyapıda gelişen fazlar tespit edilmiştir. Farklı şartlarda hazırlanmış bünyelerden elde edilen x-ışını kırınım indeksi desenleri Şekil 4.21 - 4.27'de verilmektedir.

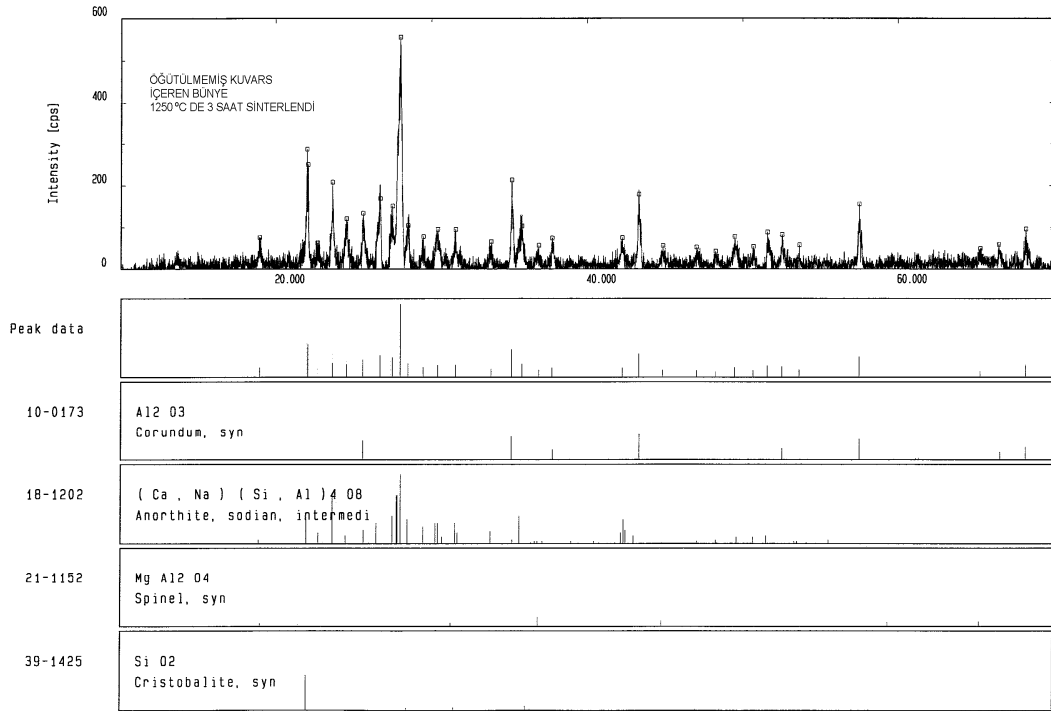
Şekil 4.21 farklı zamanlarda öğütülmüş kuvars ile hazırlanan bünyelerin 1250°C de 3 saat süreyle sinterlenmelerinden sonra elde edilmiş kırınım desenleri göstermektedir. Şekilden de görüldüğü üzere kuvarsın farklı sürelerde öğütülmesinin mikroyapıda gelişen fazlar üzerine belirgin bir etkisi olmamıştır.

En büyük fark öğütülmemiş kuvars içeren bünye ile diğerleri arasında olmuştur. Şekil 4.22'den de görüldüğü gibi öğütülmemiş kuvars içeren bünyenin mikroyapısında anortit, korundum, kristobalit ve spinel fazı gelişirken farklı zamanlarda öğütülmüş kuvars içeren diğer bünyelerde (Şekil 4.23) spinel faz oluşumu tespit edilmemiştir. Şekil 4.23, 90 saat öğütülmüş kuvars içeren bünyenin sinterlemesi sonrasında mikroyapıda gelişen fazları göstermektedir.

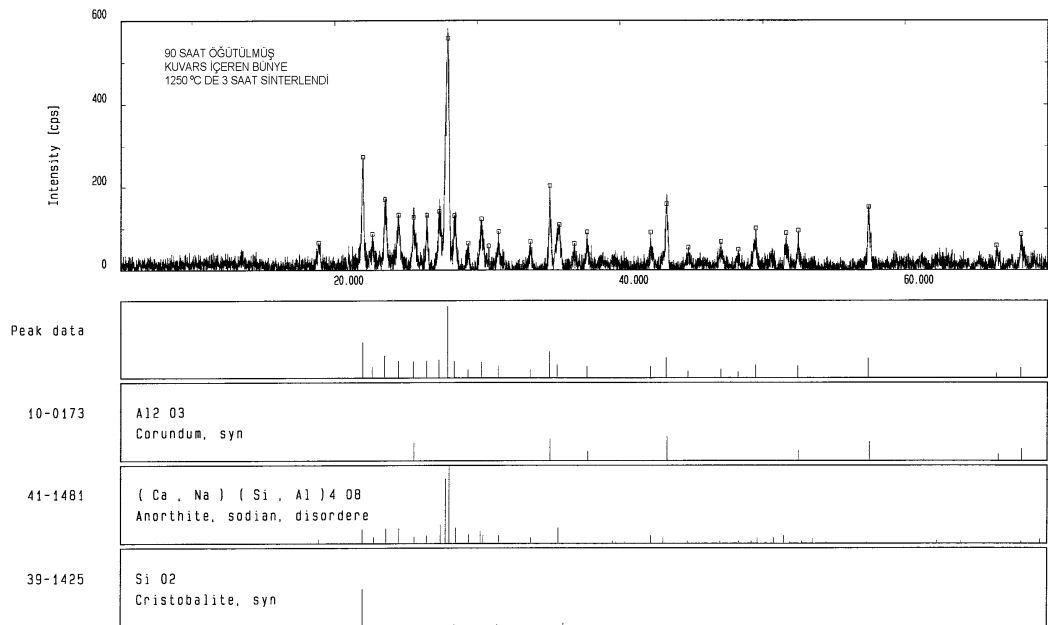


Şekil 4.21. Farklı zamanlarda öğütülmüş kuvars içeren bünyelerin sinterleme sonrasında mikroyapıda gelişen fazların x-ışını kırınım indeks desenleri.

Şekil 4.23 aralarında gelişen fazlar açısından farklılık göstermeyen, değişik sürelerde öğütme işlemi uygulanan kuvars kullanılarak hazırlanan bünyeleri temsil etmek üzere seçilmiştir.

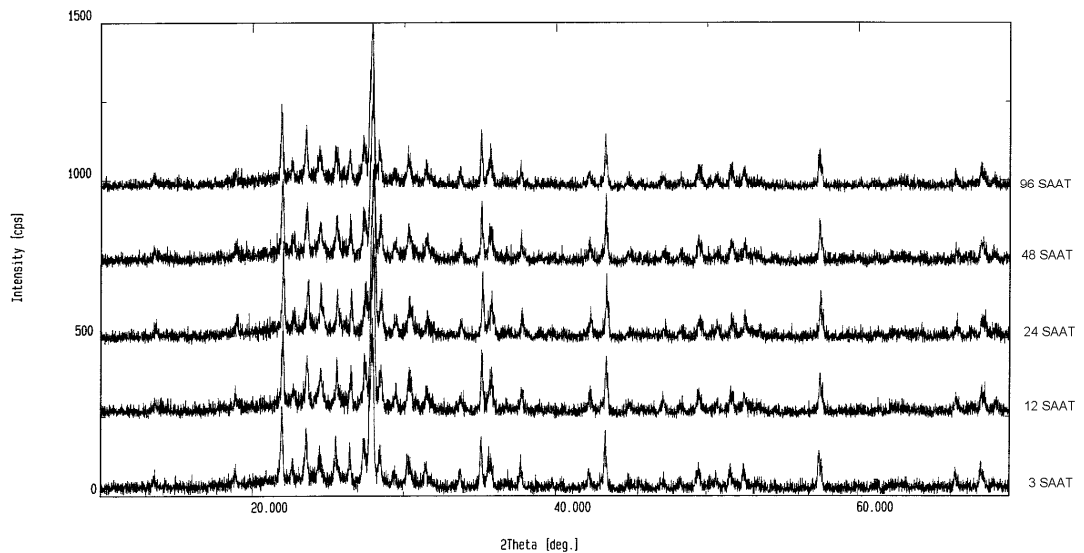


Şekil 4.22. Öğütülmemiş kuvars içeren bünyenin sinterlemesi sonrasında mikroyapıda gelişen fazlar ve x-ışını kırınım indeks desenleri.

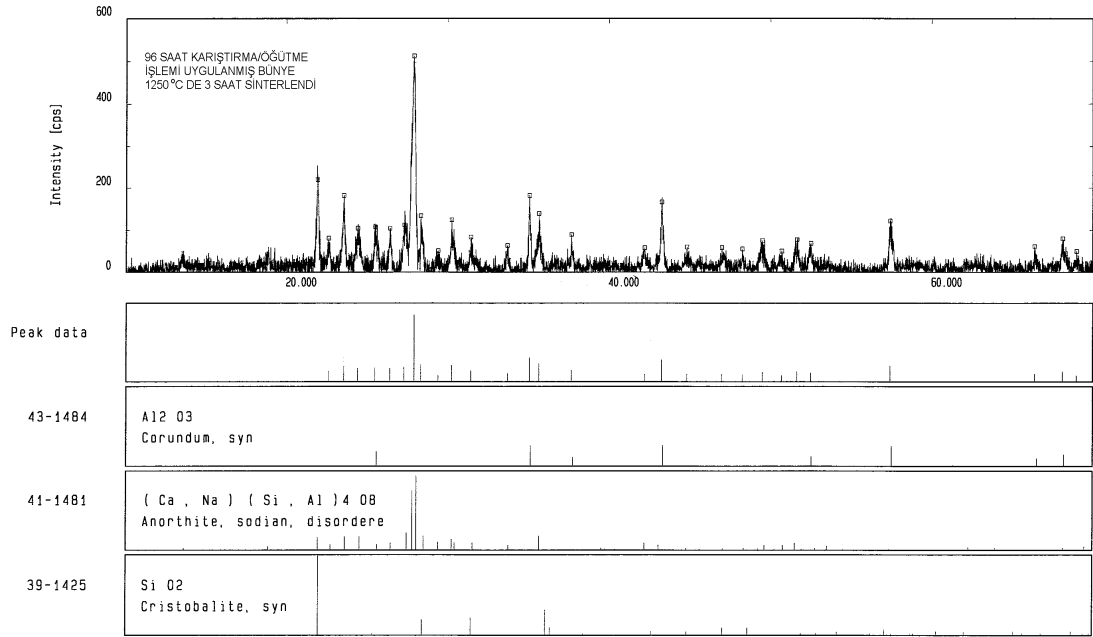


Şekil 4.23. 90 saat öğütülmüş kuvars içeren bünyenin sinterlemesi sonrası mikroyapıda gelişen fazlar ve x-ışını kırınım indeks desenleri.

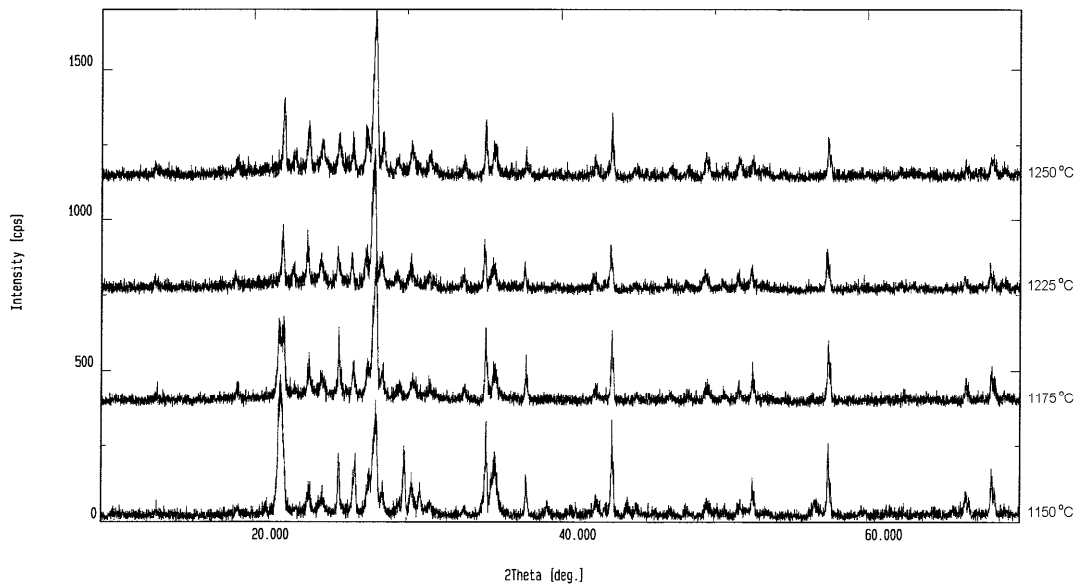
Karıştırma/öğütme zamanının mikroyapıda gelişen fazların tipi üzerine belirgin bir etkisi olmamıştır. Şekil 4.24 farklı zamanlarda karıştırma / öğütme işlemi uygulanan bünyelerden elde edilmiş numunelerin 1250°C de 3 saat süreyle sinterlenmelerinden sonra elde edilmiş kırınım desenlerin tümünü karşılaştırmalı göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi bu gruptaki tüm numunelerden aynı desenler elde edilmiştir. Bu desenleri temsil etmek üzere seçilen bir bünyenin –96 saat karıştırma / öğütme işlemi uygulanmış- kırınım deseninin çözümlenmesi Şekil 4.25'te verilmektedir. Bu şekilden de görüldüğü gibi bu gruptaki numunelerin mikroyapısında korundum, anortit ve kristobalit kristalleri tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı değişiminin bu gruptaki numunelerin mikroyapısında gelişen fazların tipi üzerine etkisini görmek üzere 48 saat karıştırma / öğütme işlemi uygulanmış bünyeden hazırlanan ve 1150 ile 1250°C arasında değişen sıcaklıklarda sinterlenen numunelerden elde edilen kırınım indeks desenleri Şekil 4.26'da verilmektedir. Sinterleme sıcaklığı değişiminin de mikroyapıdaki fazların tipinin değişmesi üzerine net bir etkisi gözlemlenmemiştir. Sadece sıcaklığın değişmesine bağlı olarak fazların birbirine oranları değişmektedir. Bunu da basitçe kırınım indeksi desenlerindeki piklerin şiddetinin değişiminden çıkarabiliriz.



Şekil 4.24. Farklı sürelerde karıştırma / öğütme işlemi uygulanmış bünyelerin sinterlemesi sonrasında mikroyapıda gelişen fazlar ve x-ışını kırınım indeks desenleri.

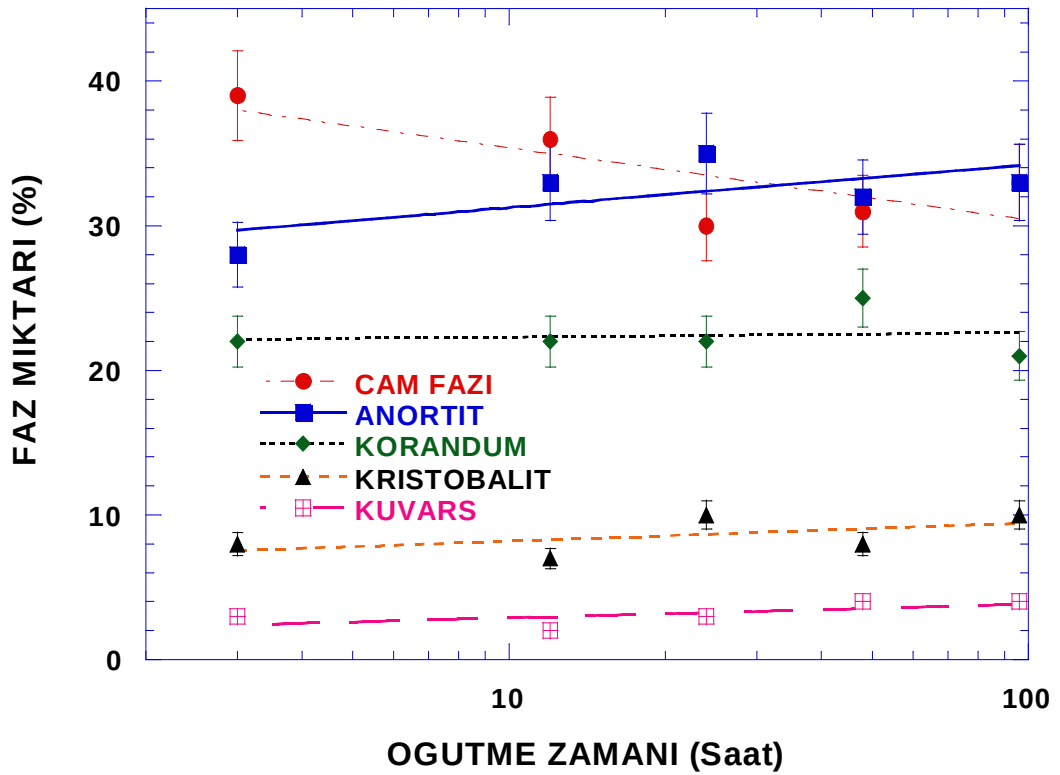


Şekil 4.25. 96 saat karıştırma/öğütme işlemi uygulanmış bünyenin sinterleme sonrasında mikroyapıda gelişen fazlar ve x-ışını kırınım indeks desenleri.



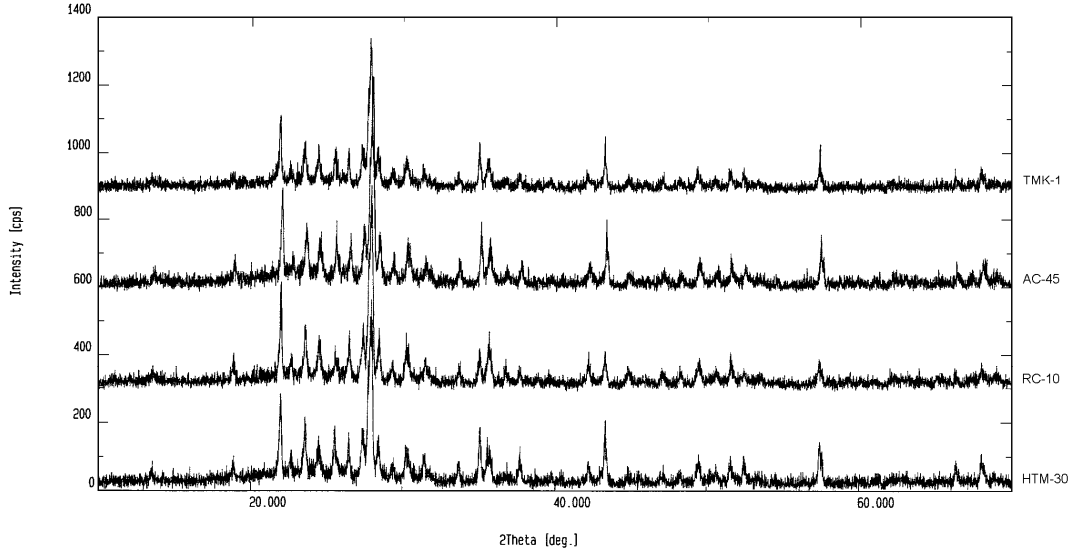
Şekil 4.26. 48 saat karıştırma /öğütme işlemi uygulanmış bünyenin farklı sıcaklıklarda sinterlemesi sonrasında mikroyapıda gelişen fazlar ve x-ışını kırınım indeks desenleri.

Piklerin şiddetini ve piklerin altında kalan alanı göz önüne alarak mikroyapıda gelişen fazların miktarının yarı-kantitatif olarak belirlenmesini sağlayan metotlar geliştirilmiştir. Bu çalışmada; geliştirilen bu metotlardan birinin uygulanması ile yarı-kalitatif olarak fazların miktarı tespit edilmiştir. Bu işlem farklı sürelerde karıştırma/öğütme işlemine tabi tutulan bünyelerin 1200°C'de sinterlenmesinden sonra elde edilen numunelerine uygulanmıştır ve bu numunelerin mikroyapılarında gelişen fazların miktarının değişimini gösteren grafik Şekil 4.27'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sıcaklığa bağlı olarak mikroyapıda, anortit kristali ile camsı faz arasındaki oran belirgin bir biçimde değişmektedir. Sıcaklık arttıkça anortit kristalinin miktarı artarken camsı fazın miktarı azalmaktadır. Diğer fazların miktarında çok belirgin bir değişim tespit edilememiştir.



Şekil 4.27. Farklı zamanlarda karıştırma/öğütme işlemi uygulanan ve 1200°C de sinterlenen numunelerin mikroyapısında gelişen fazların miktarının öğütme zamanına bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.28'de görüldüğü gibi bünyede farklı alumina kaynağı kullanımının da mikroyapıda gelişen fazların tipinin değişimi üzerine herhangi bir etkisi olmamıştır. Bu bünyelerin sinterlenmesi sonucunda da mikroyapılarında korundum, anortit ve kristobalit kristallerinin geliştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.28. Farklı kaynaklı alumina kullanımını içeren bünyelerin sinterlemesi sonrasında mikroyapıda gelişen fazlar ve x-ışını kırınım indeks desenleri.

4.7. Eğme Mukavemeti Ölçüm Sonuçları

Ticari manada üretilen porselen granit karolara ait standartların belirlediği minimum eğme mukavemet değeri 30-50 MPa arasındadır. Doğal bir seramik olan bir parça tebeşir kırıldığında plastik deformasyon oluşmaz ve parçalar kırık yerlerinden mükemmel şekilde birbirlerine uyarlar. Dolayısıyla seramiklerin kırılma tokluğu oldukça düşüktür. Bunun anlamı; gerilim yüküne maruz kalan seramik bünyesindeki çatlaklar büyür ve kırılma oluşur. Kırılmayı başlatan çatlaklar bünyedeki gözenekler, tane sınırlarındaki kırıklar, yüzeydeki kopmuş taneler ya da hasarlar olabilir. Yüksek yoğunluğa sahip

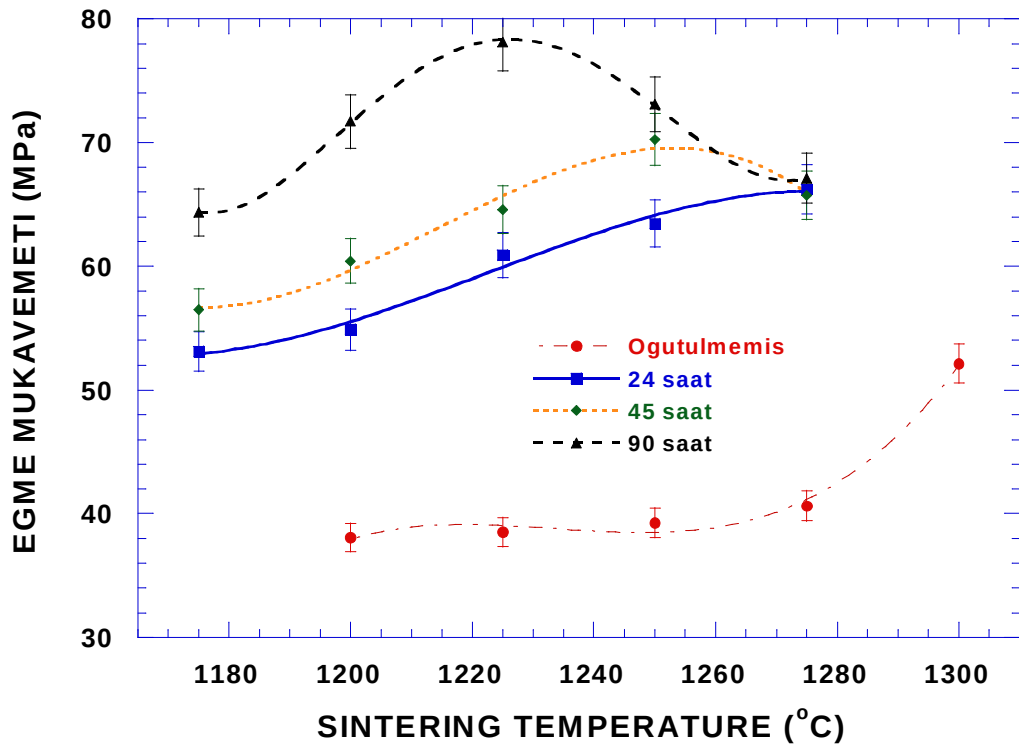
seramiklerin mukavemeti bünyede kırılmayı başlatan çatlağın büyüklüğüne, yerine ve oryantasyonuna bağlıdır. Dolayısıyla benzer seramik ürünlerinin gerilme mukavemetleri bünyelerdeki mikro çatlakların büyüklüğü, yerleri ve yerleşimleri farklı olacağından değişkenlik göstermektedir.

Bu çalışmanın konusu olan yeni geliştirilen anortit-bazlı granit karo bünyesinin eğme mukavemet değerinin ne olacağının ve proseste yapılan değişikliklere bağlı olarak nasıl değiştiğinin tespit edilmesi için farklı şartlarda hazırlanan bünyeler üzerinden eğme mukavemet değerleri ölçülmüştür. Farklı şartlarda hazırlanan bünyelerin 1150-1300°C sıcaklık aralıklarında sinterlenmiş dikdörtgen kesitli çubuk numuneler üzerinden elde edilen eğme mukavemet davranışları Şekil 4.29 – 4.34’de görülmektedir. Şekil 4.29 farklı zamanlarda öğütülerek değişik tane boyutlarında (tane boyutu düşürülen) kuvars ile hazırlanmış bünyelerin değişik sinterleme sıcaklıklarındaki eğme mukavemet davranışını göstermektedir. Kuvars tane boyutu küçüldükçe erişilen mukavemet düzeyi artmıştır. Bu etki, Şekil 4.30’da ki grafikte açıkça gösterilmektedir. Ayrıca kuvars tane boyutunun düşürülmesi maksimum mukavemet düzeyinin elde edildiği sinterleme sıcaklığını da yaklaşık olarak 75°C kadar düşürmüştür.

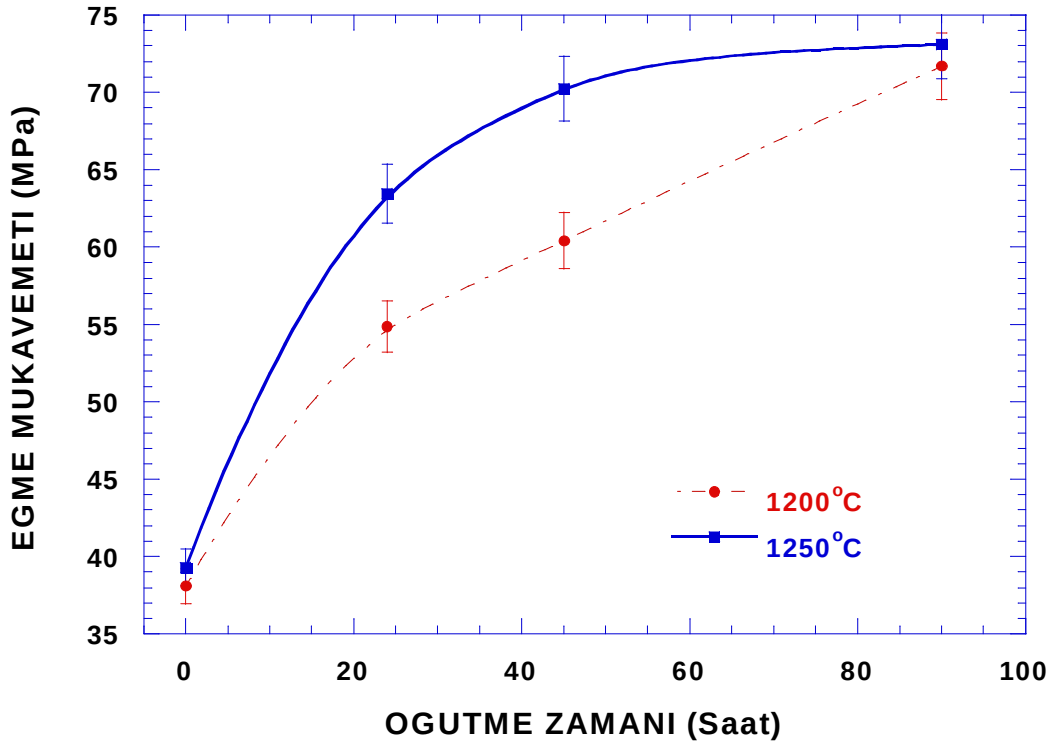
Bu durum kuvars içeren beyaz seramik ürünler için normalde karşılaşılan bir durumdur. Burada kuvars tane boyutunun küçülmesine bağlı olarak mukavemet artışının nedenleri şöylece açıklanabilir:

- Kuvars tane boyutu azaldıkça kuvarsın bünye içindeki diğer bileşenlerin içerdiği alkaliler ile reaksiyona girmesi ve camsı fazı kolaylıkla oluşturarak viskoz sinterlemeye pozitif katkı yapması ve dolayısıyla mukavemet düşüşüne neden olan porozitenin bünyeden kolaylıkla uzaklaştırılmasına yardımcı olmasından kaynaklanabilir.

Kuvars içeren bünyelerdeki kuvars tanesi sinterleme sonrasında eğer alkaliler tarafından tamamen çözünüp camı faz içine veya oluşacak bir kristal fazına dahil edilememiş ise bünyede kuvars tanesi olarak yada kristobalit fazına dönüşüp o halde yapıda kalacaktır. Ayrıca yapı içinde kuvars olarak kalan tane de özellikle soğuma sırasında 573°C gibi bir sıcaklıktan yavaşça geçilmemiş ise β - α kuvars faz dönüşümü meydana gelir. Bu dönüşüm hacimce yaklaşık %0.8 oranında bir büzülme meydana getirir. 573°C'nin altında α kuvars kendini çevreleyen matris fazından daha büyük bir ısı genleşme katsayısına sahiptir. Faz dönüşümü ve daha yüksek ısı genleşme katsayısının birlikte oluşturduğu etki yapıda gerilimlerin oluşumuna neden olur. Kuvars tanelerinde çekme gerilimleri tesis ederken onu çevreleyen matris fazı ise merkezden çevreye doğru (radyal) yayılan türde çekme gerilimlerine ve dairesel basma gerilimlerine maruz kalır.



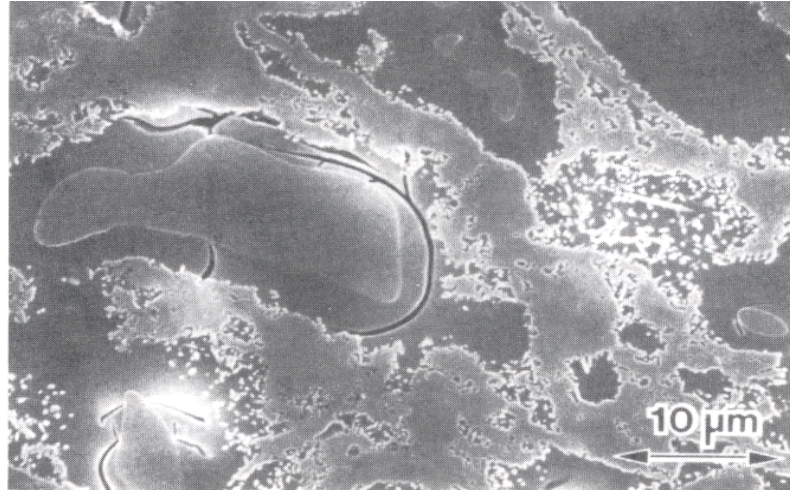
Şekil 4. 29. Farklı zamanlarda öğütülmüş kuvars ile hazırlanmış bünyelerin değişik sinterleme sıcaklıklarındaki eğme mukavemet davranışı.



Şekil 4. 30. Kuvars öğütme zamanının eğme mukavemet üzerine etkisi.

Kuvars tanesi ile onu çevreleyen matris faz sınırının yakınında yer alan küçük boyutlu birincil çatlaklar üzerinde etkin olan merkezden çevreye yayılan türdeki çekme gerilimleri, bu küçük çatlakların daha da büyüyerek Şekil 4.31'de görülen gibi kuvars taneleri etrafında çevresel şekilde yayılan büyük çatlakların oluşmasına neden olabilir.

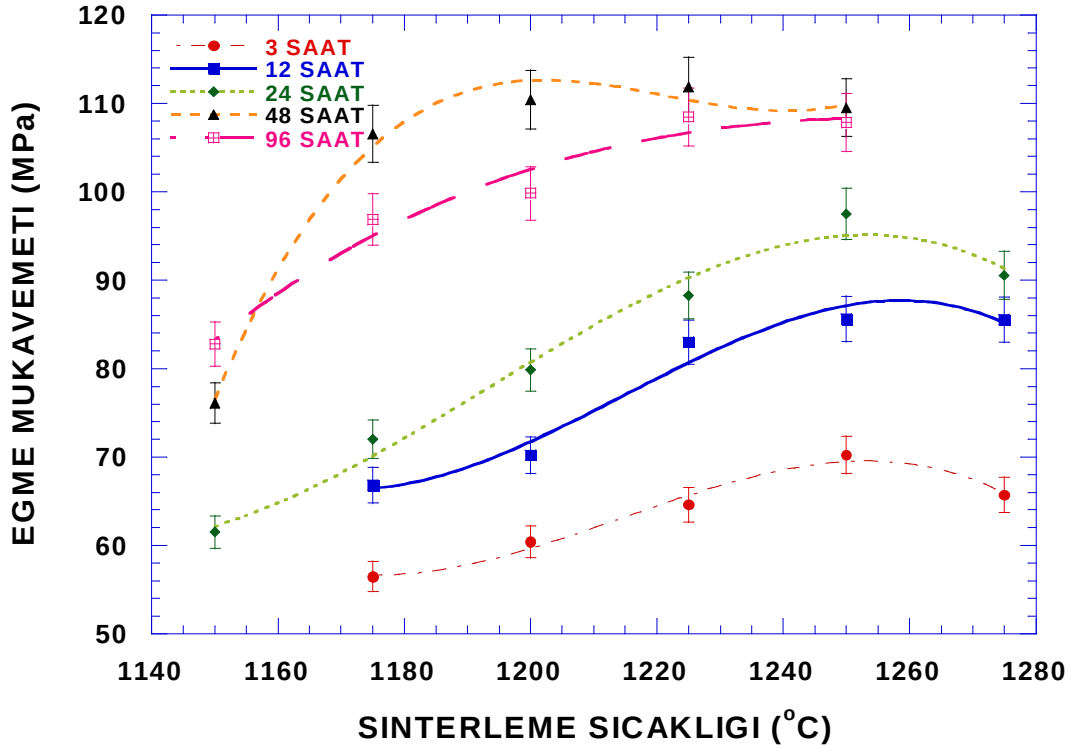
Bu türdeki çatlakların oluşum olasılığı kuvars tane boyutu arttıkça artar. Mukavemeti arttırmanın bir yolu da, yapıda çatlakların oluşumuna neden olan kristobalit oluşumunun ve β - α kuvars faz dönüşümünün minimum düzeylerde kalmasını sağlayacak şekilde bünyede küçük tane boyutlu kuvars kullanılmasıdır.



Şekil 4.31. Kısım çözünmüş kuvars ve onu çevreleyen silika matris camı fazı arasında gelişen çevresel çatlak oluşumunun tipik mikroyapı fotoğrafı.

Bir önceki başlık altında verilen x-ışını difraksiyon çalışmalarının sonuçları da farklı tane boyutlarında kuvars içeren bünyelerin sinterleme sonrasında mikroyapılarında kristobalit fazının oluşumunun tespit edildiğini göstermiştir. Bu veriler yukarıda ki açıklamayı destekler niteliktedir. Kuvars tane boyutunun küçültülmesinin yoğunluk kazanımına ve dolayısıyla mukavemet artışı üzerine önemli miktarda olumlu katkısı olmuştur.

Karıştırma/öğütme zamanının anortit-bazlı porselen granit bünyesinin mukavemeti üzerine etkisi Şekil 4.32’de görülmektedir. Karıştırma öğütme zamanı arttıkça porselen granit bünyesinin mukavemeti de artmaktadır. Ayrıca karıştırma/öğütme süresi arttıkça maksimum mukavemetin elde edildiği sinterleme sıcaklığı da düşmektedir. Karıştırma/öğütme zamanına bağlı olarak mukavemet değerindeki artış 48 saat süren karıştırma/öğütme işlemine kadar devam etmektedir. Fakat karıştırma/öğütme süresi 96 saate çıkarıldığında mukavemette belirgin bir düşüş gözlenmektedir.

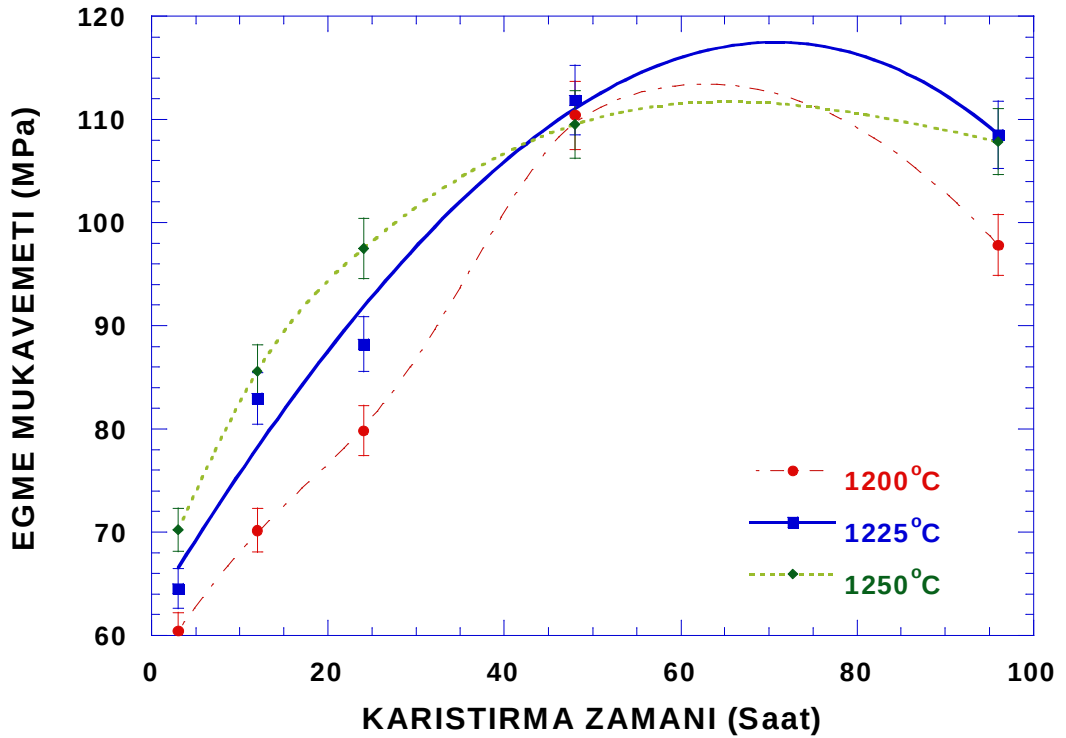


Şekil 4.32. Farklı karıştırma / öğütme zamanları uygulanan bünyelerin değişik sinterleme sıcaklıklarındaki eğme mukavemet davranışı.

Mukavemetin karıştırma/öğütme zamanına bağlı olarak değişimi net bir biçimde Şekil 4.33'de görülmektedir. Karıştırma/öğütme zamanının artmasına bağlı olarak mukavemetin artma göstermesinin nedeni karıştırma/öğütme zamanına bağlı olarak daha önce gözlemlenen yoğunluk düzeyinin artışından olabilir. Çünkü seramik bir ürünün mukavemetinin düşmesine neden olan önemli bir faktörde sinterleme sırasında yapıdan giderilemeyen porozitelerin miktarı ve şeklidir.

Daha önce de ifade edildiği gibi karıştırma / öğütme zamanının arttırılması bünyeyi oluşturan hammaddelerin tane boyutunun küçülmesi ve bünye içinde yer alan kaba ve ince taneli hammaddelerin arasındaki oranın taneler arasında iyi bir paketlenmeyi temin edecek şekilde 1/10 değerini sağlamasındandır. Tanelerin iyi paketlenmesi arzu edilen, sinterlemeyi kolaylaştıran cam oluşum ve kristal fazı oluşum reaksiyonların daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürelerde oluşumunu sağlar. Aynı kompozisyona

sahip bir seramik ürünün proste yapılan bazı değışikliklere bağı olarak yoğunluk değerin artması yapı içinde boşluk hacminin dolayısıyla porozitenin azaldığının bir göstergesidir. Mukavemetin 48 saatten fazla karıştırma/öğütme işlemine tabi tutulmasından sonra düşüşünün sebebi de sinterleme sırasında mikroyapıda yine mukavemet düşüşüne neden olan camsı fazın miktarının artmasından olabilir. Bünyeyi oluşturan hammadde lerin tane boyutunun küçülmesi, camsı fazın oluşumunu kolaylaştırdığı ifade edilmişti. Fakat bu camsı fazın miktarı kontrol edilemez ise porozitenin azaltılmasından sağlanan mukavemet artışı, camsı fazın miktarının artmasından dolayı meydana gelecek mukavemetin düşüşüne engel olamaz.

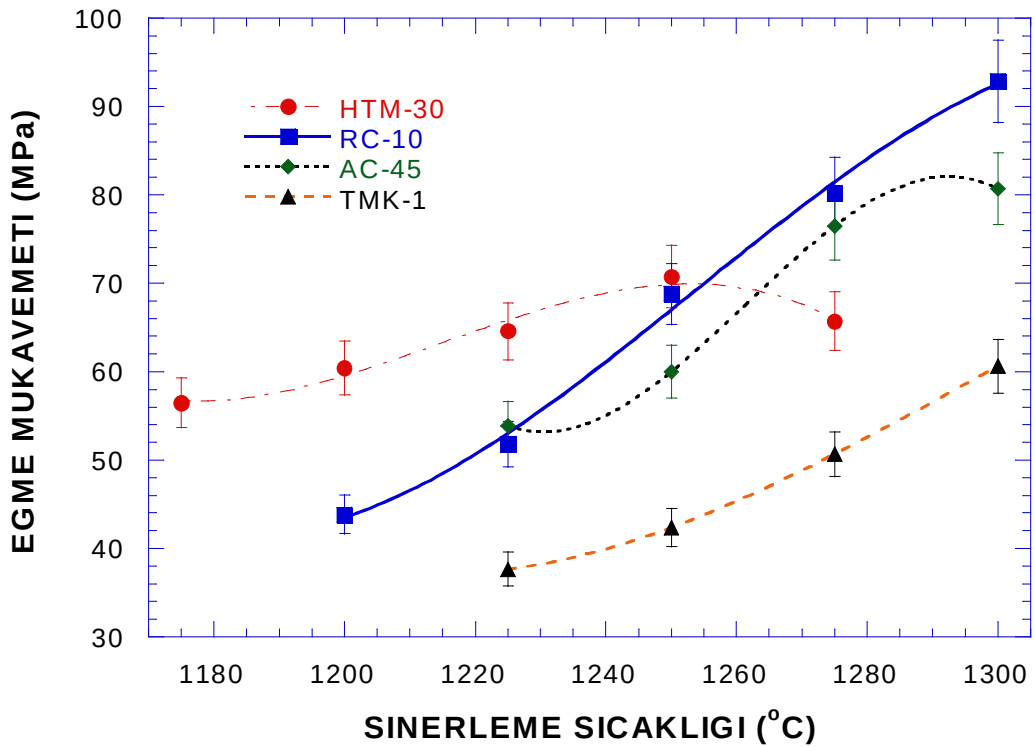


Şekil 4. 33. Karıştırma / öğütme zamanının eğme mukavemeti üzerine etkisi.

Ayrıca x-ışını difraksiyon çalışmaları farklı zamanlarda karıştırma/ öğütme işlemi uygulanan bünyelerde korundum fazının mevcut olduğunu göstermiştir. Literatürde korundumun porselenlerin mukavemetini arttırdığı yönünde etkiye sahip olduğu ifade edilmiştir Dondi ve arkadaşları [1995].

Farklı üretici kaynakların ürettiği aluminanın bünyeye ilave edilmesinin mukavemet üzerine etkisi Şekil 4.34 te görülmektedir. Sinterleme sıcaklığı artışına bağlı olarak kullanılan tüm alumina çeşitlerinin mukavemeti arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu gözlem literatürde ifade edilen gözlemler ile paralellik göstermektedir. Harada ve arkadaşları [1996] feldispatik porselen bünyelere yapılan alumina ilavesinin eğme mukavemet değerlerini 80 MPa dan 150 MPa'a çıkardığını rapor etmişlerdir.

Burada verilen mukavemet sonuçları ile x-ışını difraksiyon sonuçları ve yoğunluk kazanım sonuçları paralellik göstererek ilave edilen farklı kaynaklı aluminaların sinterlendikten sonra karo mikroyapısında değişik oranlarda korundum formunda yer almaktadır ve anortit-bazlı karonun mukavemetinin artmasına neden olmaktadır.



Şekil 4. 34. Farklı alumina kullanımının eğme mukavemet üzerine etkisi.

Eğme mukavemet çalışmaları anortit-bazlı porselen granit bünyesinin standartların gerektirdiği mukavemet değerlerinin üzerinde bir mekanik davranışa sahip olduğunu göstermiştir.

5. İRDELEME

Bu çalışmanın amacı; beyazlık derecesi yüksek, anortit-bazlı porselen granit karo bünyesi geliştirmektir. Porselen granit karolar; çok sert, açık porozite içermeyecek şekilde yüksek yoğunluk değerinde sinterlenebilen ve sırsız olarak hızlı pişirimi 1200 – 1230°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen, kuru presleme metodu ile şekillendirilebilecek seramik bünyeleridir. Ticari anlamda üretilen porselen granit karo bünye kompozisyonları yeterli oranda kaolinitik killer, feldspat ve kuvars ile oluşturulmuştur.

Bu çalışmada ise ticari olarak üretilen bünyelerin dışında yeni bir bünye elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu geliştirilecek bünye farklı kimyasal bileşimde hazırlanmış olsa dahi bu bünyeden üretilecek ürünün porselen granit karo kimliği taşıyabilmesi için Avrupa ve Dünya standartların belirlediği davranış özelliklere sahip olması ve normal şartlarda üretilen ticari karoların üretim metotlarıyla üretilebilir olması gerekmektedir.

Ticari olarak üretilen porselen granit karoların özellikleri göz önünde bulundurularak, bu çalışmada geliştirilmesi hedeflenen bünyenin sahip olması gerekli özellikler aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Bünye; sahip olduğu yaprakımsı şekli itibarı ile neden olduğu ve sinterleme sırasında açığa çıkan anizotropik çekilmeden dolayı oluşacak kılcal çatlakların küçük boyutlarda kalması ve bünyesinde mevcut olan ve sinterlenmiş ürünün beyazlığını olumsuz yönde etkileyebilen Fe_2O_3 , TiO_2 gibi empürüte oksitlerin yapıda düşük seviyede kalması için az miktarda kil içerecek şekilde tasarımlanmalıdır.

- Bünye kuru presleme metodu ile şekillendirilerek hızlı pişirim metodu ile 1200–1230°C sıcaklık aralığında yüksek yoğunluk derecesinde sinterlenebilir nitelikte olmalıdır.

- Porselen karo; sır işlemleri uygulanmaksızın, % 0.5'in altında su emme değerine sahip olacak şekilde açık porozite içermemelidir. Bunun gerçekleştirilmesi için yüksek sıcaklıkta sıvılaşıp viskoz akış dolayısıyla ürünün sinterlenmesine katkıda bulunan camsı faz mikroyapıda gelişmelidir.

- Maksimum yoğunluğun elde edildiği sinterleme sırasında açığa çıkacak pişirim çekilmesi miktarı %8 civarında olmalıdır.

- Bünye sinterleme işlemi sırasında yüksek miktarda eğilip bükülmemelidir. Bu şart düşük miktardaki cam faz içeriğini ve sürünmeyi engelleyici enklüzyonların mikroyapıda var olmasını gerektirir. Ayrıca mikroyapıda gelişen camsı fazın sinterleme sıcaklığındaki viskozite değeri, viskoz akışı sağlayacak fakat ürünün kendi ağırlığı altında şekil değiştirmesine izin vermeyecek kadar bir viskozite değerine sahip olacak şekilde tasarlanmalıdır.

- Porselen granit karonun eğme mukavemet değeri minimum 30-50 MPa civarında olmalıdır. Mikroyapıda sinterleme işlemini kolaylaştırması yönünde gelişmesi arzu edilen camsı fazın miktarı, karonun mukavemet değerini olumsuz yönde etkilememesi için kontrol edilmelidir.

- Porselen karo yüksek derecede aşınma direncine sahip olmalıdır. Bunun sağlanması için mikroyapıda aşınma direnci yüksek kristal fazlarını içermelidir.

- Isıl şoklara dayanımı yüksek olması için olabildiğince düşük bir ısı genleşme katsayısına sahip olmalıdır.

Yukarıda belirtilen özellikleri sağlamak üzere bu çalışmada volastonit, alumina, kuvars, magnezya ve temiz Ukrayna kilinden oluşan hammaddeler kullanılarak pişirim sonrası mikroyapıda temelde anortit kristallerinin

gelişeceği bir bünye tasarlanmıştır. Ayrıca bu bünye üzerinde farklı üretim parametre değişiklikleri yapılarak yukarıda belirtilen özelliklerin en optimum şartlarda temin edilmesine çalışılmıştır. Bu bölümde ise bu çalışmalardan elde edilen bulgular geniş bir özet halinde sunulmaktadır.

- Anortit-bazlı porselen bünyesinde sinterleme işleminin 1200-1230°C arasında gerçekleşmesini sağlamak üzere çalışmaya ilk önce farklı zamanlarda öğütülerek tane boyutu küçültülmüş kuvars kullanılması ile başlanmıştır. Kuvarsın tane boyutunun küçültülmesi için yapılan öğütme işleminin zamanının artmasına bağlı olarak kazanılan yoğunluk değerinde bir artış sağlanmıştır ve makul değerlerde sayılabilecek yoğunluk düzeyi 1200°C sinterleme ile elde edilmiştir. Ayrıca bu numunelerin ürettiği eğme mukavemet değerleri (70-80MPa) ticari porselen granitlerin sahip olduğu değerlerin üzerindedir. Ancak bu yoğunluk düzeyi porselen karonun su emme değerinin %0.5'in altında kalmasını sağlayacak şekilde açık porozite içermeme şartını sağlayamamıştır. Kuvarsın tane boyutunun küçültülmesi için yapılan öğütme işleminin 45 saati aşan sürelerin proses üzerine çok fazla bir olumlu etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Bundan sonraki bünye hazırlama çalışmalarında 45 saat öğütülmüş kuvars kullanılmasına karar verilmiştir.

- %0.5'in altında su emme değerini veren, açık poroziteden arındırılmış daha yüksek yoğunluk değerlerini elde etmek üzere bünye farklı sürelerde karıştırma öğütme işlemine tabi tutulmuştur. 48 saate varan karıştırma/öğütme işlemleri arzu edildiği gibi 1200°C sinterleme sıcaklığında %0.5'in altında su emme değerine sahip, yüksek yoğunluk değerinde karo eldesine imkan sağlamıştır. 48 saati aşan sürelerin olumlu manada çok daha fazla bir etkisinin de olmadığı tespit edilmiştir. Bu şartlarda üretilen karolar 100 MPa'nın üzerinde eğme mukavemet değerleri göstermişlerdir.

- Farklı üretici kaynaklarından elde edilen alumina kullanımı karo bünyesinin değişik sinterleme davranışları sergilemesine neden olmuştur. Fakat HTM-30 ve kalsine edilmiş RC-10 kodlu aluminalar arzu edilen özellikleri sağlaması açısından uygun bulunmuştur.

- Yapılan sinterleme çalışmaları özetlendiğinde şu bulgular elde edilmiştir. yaklaşık olarak %90 görece yoğunluk değerlerine karşılık gelen 2.5 g/cm^3 gibi yüksek yoğunluk değerleri 48 saat karıştırma/öğütme işlemleri neticesinde elde edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen su emme değeri standartların belirlediği %0.5'in altında kalmıştır. Ancak bu şartlarda elde edilen pişirim çekilmesi değeri (%13) standartların üzerinde kalmıştır. Bundan sonra yapılacak bir çalışmada bu nokta üzerinde yoğunlaşılabilir.

- Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numuneler üzerinden yapılan beyazlık ölçümleri anortit bazlı porselen granit bünyesinin ortalama 90-94 arasında değişen beyazlık ölçüsü olan L^* değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. Bünyeye uygulanan karıştırma/öğütme işlemlerinin süresi ve sinterleme sıcaklığı arttıkça bu değer az da olsa düştüğü tespit edilmiştir.

- X-ışını difraksiyon çalışmaları porselen granit karo bünyesinde arzu edildiği gibi anortit kristallerinin geliştiğini göstermiştir. Ayrıca mikroyapıda korundum ve kristobalit kristal fazları da tespit edilmiştir. Korundum fazı karoya mukavemet artışı sağlaması açısından faydalıdır. Ancak kristobalit tersi bir etkiye sahiptir. Bir sonraki çalışmada bünye kompozisyonu modifiye edilerek kristobalit fazı oluşumunun engellenmesi sağlanabilir. İlave olarak; yapılan yarı-kantitatif x-ışını çalışmaları karo mikroyapısının %70 civarında kristal fazlarını ve %30 civarında da camsı fazı içerdiğini göstermiştir. Yüksek kristal faz oranı ile korundum gibi aşırı sert kristallerin mikroyapıda bulunması karonun mukavemet ve yüksek aşınma direncine sahip olması açısından faydalıdır.

- Yeni geliştirilen anortit-bazlı porselen granit karo bünyesinin sinterlenmiş bir numunesi üzerinden ısı genleşme katsayısı ölçülmüş ve 25-600°C sıcaklık aralığında yaklaşık $5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ gibi bir değere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu değer, ticari olarak üretilen porselen granit karo bünyelerin sahip olduğu $7-9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ gibi değerlere göre önemli miktarda düşüktür. Düşük genleşme katsayısı karonun ısı şoklara karşı direncinin yüksek olduğu anlamı taşır. Bu manada Çanakkale seramik tesislerinde normalde

Üretilen porselen granit karolara uygulanan ısı şok testi bu çalışmada geliştirilen sinterlenmiş bünyeye uygulanmış ve testte başarılı bulunmuştur. Benzer şekilde aşınma testinden de başarı ile geçmiştir.

- Değişik proses parametrelerine bağlı olarak üretilen numuneler üzerinden gerçekleştirilen eğme mukavemet deneylerinden anortit-bazlı porselen granit bünyesinin 100 MPa üzerinde eğme mukavemet değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu değer standartların belirlediği ve halen ticari olarak üretilen porselen granit bünyelerin sahip olduğu mukavemet değerinin iki katı bir değerdir.

Yukarıda belirtilen sonuçlara göre; yeni geliştirilen ve bu tezin konusu olan anortit-bazlı porselen granit bünyesi, standartların belirlediği davranış özellikleri değerlerinin çok çok üzerinde olumlu değerler üreterek, ileride yeni bir porselen granit bünyesi olarak endüstriyel boyutta üretim potansiyeline sahiptir.

Bu alışma, şu ana kadar yapılan literatür çalışmaları göz önünde tutulduğunda, anortit bazlı porselen granit bünye geliştirilmesi yönünde nc bir çalışmadır. Bu çalışmada geliştirilen bünye, kullanılan hammaddeler açısından endüstriyel boyutta üretim yönünden pahalı bulunabilir. Ancak bu çalışma; halihazırda endüstriyel üretim şartlarına bağlı kalarak, anortit bazlı bir porselen granit bünyesinin geliştirilebileceğini göstermiştir. Bundan sonra yapılacak çalışmalar ile seramik ürünün arzu edilmeyen şekilde renklenmesine neden olan Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi emprteler açısından temiz doğal hammaddeler kullanarak bünye fiyatının düşürülmesi yönünde çalışmalar gerçekleştirilebilir. Bu yönü ile bu çalışma bundan sonra yapılacak diğer çalışmalara öncülük edeceği gibi ışıkta tutacaktır.

KAYNAKLAR

Biffi, G., “ Fine Porcelain Stoneware Tiles “, Editiroale Faenza Editrice S.p.a., Castellon de la Plana, Spain, 1992.

Manfredini, T., Romagnoli, M., Rincon, Ma., J., “ Gres Porcelanico: Aplicaciones Arquitectonicas, Procesado y Propiedades Fisico-Mecanicas “, Materiales de Construccion, 46[242-243], pp: 107-117, 1999.

Gines, F., “ Materias Primas Para la Fabricacion de Gres Porcelanico “, Tecnica Ceramica, 286, pp: 908-913, 2000.

Kingery, W., D., Bowen, H., K., Uhlmann, D., R., “ Introduction of Ceramics “, 2nd. Edition, John Wiley&Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1976.

Sanchez, L., Cerisuelo, E., Tuduri, F., Plaza, S., Carda, J., B., “ Elaboration of Porcelain Stoneware Tiles at 1170 °C by Addition of Wollastonite “, Key Engineering Materials, Volume 206-213, Issue III., pp: 2205-2208, ISSN: 1013-9826, 2001.

Hernandez – Crespo, M., S., Rincon, Ma., J., “ New Porcelainized Stoneware Materials Obtained by Recycling of MSW Incinerator Fly Ashes and Granite Sawing Residues “, Ceramic Internatioanal, Volume 27, Issue VI., pp: 713-720, ISSN: 0272-8842., 2001.

Dondi, M., Biasini, V., Guarini, G., Raimondo, M., Argnani, A., Di Primo, S., “ The Influence of Magnesium Silicates on Technological Behaviour of Porcelain Stoneware Tiles “, Key Engineering Materials, Volume 206-213, Issue III., pp: 1795-1798, ISSN: 1013-9826, 2001.

Biasini, V., Dondi, M., Guicciardi, S., Melandri, C., Raimondo, M., Generali, E., Settembre Blundo D., " Mechanical Properties of Porcelain Stoneware Tiles: The Effect of Glass-Ceramic Systems ", Key Engineering Materials, Volume 206-213, Issue III., pp: 1799-1802, ISSN: 1013-9826, 2001.

Tai, W., P., Kimura K., Jinnai, K., " A New Approach To Anortite Porcelain Bodies Using Nonplastic Raw Materials ", Journal Of The European Ceramic Society, 22, pp: 463-470, 2002.

Kumar, S., Singh, K., K., Ramachandrarao, P., " Effects Of Fly Ash Additions On The Mechanical And Other Properties of Porcelainised Stoneware Tiles ", Journal Of Materials Science, Volume 36, Issue 24., pp: 5917-5922, ISSN: 0022-2461, 2001.

Francesso, M., Michele D., Guia G., " Effect Of Glass Waste Addition On Technological Properties Of Porcelain Tiles "Key Engineering Materials, Issue II., pp: 851-854, 2001.

Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L., Piccinini, A., " Wear Resistance And Stain Resistance Of Porcelain Stoneware Tiles ",Key Engineering Materials, Volume 206-213, Issue III., pp: 1759-1762, 2001.

Esposito, L., Rastelli, E., Tucci, A., Albertazzi, A., " Porcelain Stoneware Matrix Composite: Aspects And Perspectives ", Sil. Ind., Volume 65, Nr. 1-2, 2000.

Pablos, De A., Miranzo, P., Osendi, M., I., Romero, J., C., Crespo, P., Gargallo, L., Bergoechea, M., A., " Study Of The Curvatura Of Green Pieces In Stoneware Ceramic Tiles ", Bol. Soc. Esp. Ceram., Vidrio, 39 [1] pp: 55-62, 2000.

Portoles, J., Sanchez, J., Soler C., Redondo, D., " Decoration Of Natural Porcelain Stoneware With Organometalic Applications ", Bol. Soc. Esp. Ceram., Vidrio, 39 [1] pp: 63-73, 2000.

Amoros, J., L., Garcia, J., Orts, M., J., Mestre S., Bachero, L., “ Effect Of Quartz Particle Size On The Thermal Expansion Of Porous Whiteware Bodies “, Qualicer 2000, Castellon Spain, Post. 35-37, 2000.

Lee, W., E., Egbal, V., “ Influence Of Mixing On Mullite Formation In Porcelain “, Journal Of The European Ceramic Society, 21, pp: 2583-2586, 2001.

Furnass, C. C., U.S. Bur. Mines Rep. Invest. 2894, 1928

Weyl, W. A., Coloured Glasses, Society of Glass Technology, England, 1978

Rawson, H., Properties and Applications of Glass, Glass Science and Technology 3, Elsevier, 1988

Dondi, M., Ercolani, G., Melandri, C., Mingazzini, C. and Marsigli, M., Interceram, 48 (2) 75, 1995

Harada, R., Sugiyama, N. and Ishida, H., Ceram, Eng. Sci. Proc. 17 (1) 88, 1996

ÖZGEÇMİŞ

M. Uğur TAŞKIRAN 1976 yılında Çanakkale'nin Biga ilçesinde doğdu. 1999 yılında Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümünden bölüm 2.'si ve fakülte 3.'sü olarak lisans derecesi aldı. 2000 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi İngilizce Hazırlık Sertifika Programını tamamlayarak aynı yıl içinde Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Ser. San. A.Ş.'de Ar-Ge Proje Sorumlusu olarak çalışma hayatına başladı.

2000 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü , Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlayan TAŞKIRAN halen Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Ser. San. A.Ş.'de AR-GE Proje Mühendisi olarak görevine devam etmektedir.