

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PORSELEN ÜRETİMİNDE BAZALTIN
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisi Fatma Aslıhan AKSOY

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Şenol YILMAZ

Mayıs 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PORSELEN ÜRETİMİNDE BAZALTIN
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisi Fatma Aslıhan AKSOY

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 07 / 06 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. ŞENOL YILMAZ
Jüri Başkanı

Yrd. Doç. Dr. H. ÖZKAN TOPLAN
Üye

Yrd. Doç. Dr. AHMET ATASOY
Üye

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında değerli fikir ve tecrübeleri ile beni yönlendiren danışman hocam sayın Doç. Dr. Şenol YILMAZ 'a, deneysel çalışmalarım sırasında her türlü olanaklarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığına ve Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. Cuma BİNDAL' a teşekkür etmeyi bir borç biliyorum.

Çalışmalarım ile yakından ilgilenen ve fikirlerinden faydalandığım başta Doç. Dr. Uğur ŞEN ve Yrd. Doç. Dr. Recep ARTIR (Marmara Üniversitesi) olmak üzere Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine, lisans eğitimimde sonsuz bilgilerini bana sunan Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım katkılarından dolayı başta Arş. Gör. Ediz ERCENK olmak üzere tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma, Metalurji Yüksek Mühendisi Günhan BAYRAK'a, tekniker Ersan DEMİR'e, her zaman yanımda olmalarını dilediğim Ercüment Fırat, Ayşen Seyhan ve Emine Eyüpoğlu' na, ama en önemlisi her şeye rağmen benden umutlarımı kesmeyen ve daima destekleyen canım babam Yrd. Doç. Dr. Musa Aksoy, annem R. Esmahan Aksoy ve kardeşim Bilgehan Aksoy'a yürekten teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Fatma Aslıhan Aksoy

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2.	
SERAMİK MALZEMELER.....	2
2.1. Seramiğin Tanımı ve Tarihçesi.....	2
2.2. Kullanım Alanlarına Göre Seramik Malzemelerin Sınıflandırılması.....	7
2.3. Seramik Malzemelerin Kalitatif Sınıflandırılması.....	9
2.4. İleri Teknoloji Seramikleri.....	11
2.5. Seramik Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	14
2.5.1. Feldspat.....	15
2.5.2. Kuvars.....	17
2.5.3. Kil.....	18
2.5.4. Kaolen.....	21
2.5.5. Kalker.....	24
2.5.6. Dolomit.....	24
2.5.7. Magnezit.....	25

2.5.8. Alumina.....	25
2.5.9. Zirkon.....	26
2.6. Sinterleme.....	28
2.6.1. Katı hal sinterlemesi.....	31
2.6.2. Sinterleme hızı.....	32
2.6.3. Buhar faz sinterlemesi.....	33
2.6.4. Sıvı faz sinterlemesi.....	33
2.6.5. Reaktif sıvı sinterlemesi.....	35
2.6.6. Sinterleme problemleri.....	36
BÖLÜM 3.	
PORSELEN.....	39
3.1. Porselen Türleri.....	39
3.1.1. Sert porselen.....	41
3.1.2. Yumuşak porselen.....	41
3.1.2.1. Kaolin-feldispat-kuvars yumuşak porseleni.....	42
3.1.2.2. Kemik porseleni.....	43
3.1.2.3. Sırçalı porselen.....	44
3.1.2.4. Diş porseleni.....	45
3.1.2.5. Ötektik eriticili porselen.....	45
3.1.3. Elektro-porselen.....	46
3.1.4. Steatit porselen.....	46
3.1.5. Frit porselen.....	47
3.1.6. Sağlık gereçleri porseleni.....	47
3.1.7. Laboratuar porseleni.....	47
3.2. Porselen Üretimi.....	47
3.2.1. Şekillendirme.....	48
3.2.2. Sırlama.....	48
3.2.3. Pişirme (Fırınlama).....	49
BÖLÜM 4.	
BAZALT.....	53
4.1. Bazalt Volkanik Kayaçları.....	53

4.2. Bazaltların Sınıflandırılması.....	55
4.3. Mineralojik Özellikler.....	58
4.4. Bazaltların Kullanım Alanları.....	60
4.4.1. Cam seramikler.....	60
4.4.2. Bazaltın diğer kullanım alanları.....	61
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	63
5.1. Deney Planı.....	63
5.2. Numune Hazırlama.....	63
5.2.1. Harmanlama ve kalıplama.....	66
5.2.2. Şekillendirme.....	66
5.2.3. Kurutma ve sinterleme.....	67
5.3. Deney Numunelerine Uygulanan Testler.....	67
5.3.1. Kuruma, pişme toplu küçülme ve ağırlık kaybı.....	67
5.3.2. Gözenek miktarı ve bulk yoğunluk.....	68
5.3.3. Su emme testi.....	69
5.3.4. Basma mukavemeti testi.....	69
5.3.5. Dielektrik dayanım ölçümü.....	76
5.3.6. X-Işınları difraksiyon analizi.....	72
5.3.7. Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) mikroyapı incelemesi ve enerji dispersif spektrometresi (EDS) analizi	73
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ	77
6.1. Pişme Toplu Küçülme ve Ağırlık Kaybı.....	77
6.2. Gözenek Miktarı.....	84
6.3. Bulk Yoğunluk.....	86
6.4. Su Emme.....	88
6.5. Dielektrik Dayanım.....	90
6.6. Basma Mukavemeti.....	92
6.7. X-Işınları Difraksiyon Analizleri.....	93

6.8. Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) Mikroyapı İncelemesi ve Enerji Dispersif Spektrometresi (EDS) Analiz Sonuçları.....	122
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	132
7.1. Sonuçlar.....	132
7.2. Öneriler.....	133
KAYNAKLAR.....	135
ÖZGEÇMİŞ.....	139

SİMGELER VE KISALTMALAR

d_0	: Kalıplama sonrası numune çapı
d_k	: Kuruma sonrası numune çapı
d_p	: Pişirme sonrası numune çapı
W_0	: Kalıplama sonrası numune ağırlığı
W_k	: Kurutma sonrası numune ağırlığı
W_p	: Sinterleme sonrası numune ağırlığı
W_a	: Kaynama öncesi kuru numune ağırlığı
W_b	: Yaş numune ağırlığı
W_c	: Kaynama sonrası numune ağırlığı
d_s	: Su yoğunluğu
σ	: Basma mukavemeti
F	: Kuvvet
A	: Yüzey alan
PB0	: Standart porselen bileşimi
PB5	: %5 bazalt katkılı porselen bileşimi
PB10	: %10 bazalt katkılı porselen bileşimi
PB15	: %15 bazalt katkılı porselen bileşimi
PB20	: %20 bazalt katkılı porselen bileşimi
γ	: Yüzey Enerjisi
a^3	: Yayılan Boşluğun Atomik Hacmi
D^*	: Self Difüzyon Katsayısı
r	: Toz Yarıçapı
t	: Sinterleme Süresi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Seramik malzemelerin sınıflandırılması.....	6
Şekil 2.2.	Kuvars dönüşümleri.....	18
Şekil 2.3.	Sinterleme esnasında tozların birbirine kenetlenmesi ve gözenek miktarı ile por morfolojisinin değişimi.....	28
Şekil 2.4.	Farklı tane boyutlarındaki alumina tozlarının 7°C / dk ısıtma hızında elde edilen yoğunluk değerleri.....	29
Şekil 2.5.	Sinterleme esnasında katı hal malzeme taşınımı sonucu boyun teşekkülü ile tozların kenetlenmesi.....	31
Şekil 2.6.	Sinterleme hızının sinterleme süresi ile değişimi.....	32
Şekil 2.7.	Kondensasyonla sinterlemede ilk aşamalar	33
Şekil 2.8.	Sıvı faz sinterlemesi uygulanabilir ikili sistemler.....	34
Şekil 2.9.	Sıvı faz sinterlemesi.....	35
Şekil 2.10.	Tozlar arasında bulunan sıvı damlası temas bölgesinde basma kuvvetlerine sebep olarak tozları bir arada tutar.....	35
Şekil 3.1.	Bölgelerine göre porselen türleri.....	40
Şekil 3.2.	Bileşimlerine göre porselen türleri.....	40
Şekil 4.1.	Volkanik bazalt kayacı.....	54
Şekil 4.2.	Ojitin silikat bağ yapısı.....	58
Şekil 4.3.	Plaka, oluk, dirsek şeklinde üretilen bazalt cam seramikleri.....	61
Şekil 4.4.	Bazalt taşlarının duvar kaplaması olarak kullanımı.....	62
Şekil 5.1.	DeneySEL çalışmalar akım şeması.....	64
Şekil 5.2.	Gözenek türleri.....	68
Şekil 5.3.	Test numunesi.....	70
Şekil 5.4.	Delinim voltajı deney düzeneği.....	71
Şekil 6.1.	Deney numunelerinin makro görüntüleri.....	77

Şekil 6.2.	Bazalt miktarının artışına bağlı olarak kuruma küçülmelerinin değişimi.....	78
Şekil 6.3.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki % pışme küçülmesi grafiği.....	80
Şekil 6.4.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki % pışme küçülmesi değerlerinin bazalt miktarına bağlı değişim grafiği.....	80
Şekil 6.5.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki % toplu küçülme grafiği.....	82
Şekil 6.6.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin % toplu küçülme miktarlarının sinterleme sıcaklığına göre değişimi.....	82
Şekil 6.7.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin % ağırlık kayıplarının sinterlenme sıcaklığına göre değişimi.....	83
Şekil 6.8.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin % ağırlık kayıplarının bazalt miktarına göre değişimi.....	84
Şekil 6.9.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki % gözenek değerlerinin artan sıcaklığa göre dağılımı.....	85
Şekil 6.10.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki % gözenek değerlerinin artan bazalt miktarına göre dağılımı.....	85
Şekil 6.11.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki yoğunluk değerleri.....	86
Şekil 6.12.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki yoğunluk değerlerinin artan bazalt miktarına göre dağılımı.....	87
Şekil 6.13.	1200°C’de tamamen ergimiş bazalt.....	88
Şekil 6.14.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki % su emme oranları.....	89

Şekil 6.15.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki %su emme oranlarının artan bazalt miktarı ile ilişkisi.....	89
Şekil 6.16.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki dielektrik dayanım (delinim voltajı) değerleri...	91
Şekil 6.17.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki dielektrik mukavemet (delinim voltajı) değerleri ile bazalt oranı ilişkisi.....	91
Şekil 6.18.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki basma mukavemeti değerleri.....	92
Şekil 6.19.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki basma mukavemeti değerlerinin artan bazalt miktarı ile ilişkisi.....	93
Şekil 6.20.	1100°C’de sinterlenmiş PB0 numunesine ait X ışınları difraksiyon paterni.....	96
Şekil 6.21.	1150°C’de sinterlenmiş PB0 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	97
Şekil 6.22.	1200°C’de sinterlenmiş PB0 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	98
Şekil 6.23.	1250°C’de sinterlenmiş PB0 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	99
Şekil 6.24.	1300°C’de sinterlenmiş PB0 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	100
Şekil 6.25.	1100°C’de sinterlenmiş PB5 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	101
Şekil 6.26.	1150°C’de sinterlenmiş PB5 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	102
Şekil 6.27.	1200°C’de sinterlenmiş PB5 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	103
Şekil 6.28.	1250°C’de sinterlenmiş PB5 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	104

Şekil 6.29	1300°C’de sinterlenmiş PB5 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	105
Şekil 6.30.	1100°C’de sinterlenmiş PB10 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	106
Şekil 6.31.	1150°C’de sinterlenmiş PB10 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	107
Şekil 6.32.	1200°C’de sinterlenmiş PB10 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	108
Şekil 6.33.	1250°C’de sinterlenmiş PB10 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	109
Şekil 6.34.	1300°C’de sinterlenmiş PB10 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	110
Şekil 6.35.	1100°C’de sinterlenmiş PB15 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	111
Şekil 6.36.	1150°C’de sinterlenmiş PB15 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	112
Şekil 6.37.	1200°C’de sinterlenmiş PB15 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	113
Şekil 6.38.	1250°C’de sinterlenmiş PB15 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	114
Şekil 6.39.	1300°C’de sinterlenmiş PB15 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	115
Şekil 6.40.	1100°C’de sinterlenmiş PB20 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	116
Şekil 6.41.	1150°C’de sinterlenmiş PB20 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	117
Şekil 6.42.	1200°C’de sinterlenmiş PB20 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	118
Şekil 6.43.	1250°C’de sinterlenmiş PB20 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	119
Şekil 6.44.	1300°C’de sinterlenmiş PB20 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni.....	120
Şekil 6.45.	Deneyleerde Kullanılan Bazaltın XRD Analizi.....	121

Şekil 6.46.	1300 °C’de sinterlenen PB0 numunelerinin kırık yüzey SEM mikroyapı görüntüleri.....	123
Şekil 6.47.	1300 °C’de sinterlenen PB5 numunelerinin kırık yüzey SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS analizleri.....	124
Şekil 6.48.	1300 °C’de sinterlenen PB15 numunelerinin kırık yüzey SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi.....	125
Şekil 6.49.	1300°C’de sinterlenen PB0 numunesinin kırık yüzey SEM mikroyapı görüntüsü (% 5HF de 2 dk dağlama).....	126
Şekil 6.50.	1300°C’de sinterlenen PB5 numunesinin kırık yüzey SEM mikroyapı görüntüsü (% 5HF de 2 dk dağlama).....	126
Şekil 6.51.	1300°C’de sinterlenen PB10 numunesinin kırık yüzey SEM mikroyapı görüntüsü (% 5HF de 2 dk dağlama).....	127
Şekil 6.52.	1300°C’de sinterlenen PB15 numunesinin kırık yüzey SEM mikroyapı görüntüsü (% 5HF de 2 dk dağlama).....	127
Şekil 6.53.	1300°C’de sinterlenen PB20 numunesinin kırık yüzey SEM mikroyapı görüntüsü (% 5HF de 2 dk dağlama).....	127
Şekil 6.54.	Deneylerde Kullanılan Bazaltın SEM ve EDS analizi.....	128

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bazı ileri teknoloji seramiklerin özellikleri.....	14
Tablo 2.2.	Feldspat minerallerinin çeşitli özellikleri.....	16
Tablo 2.3.	Sinterleme mekanizmaları.....	31
Tablo 3.1.	Porselenlerin bileşim ve pişme sıcaklıklarına göre sınıflandırılması.....	39
Tablo 4.1.	Türkiye’de bulunan başlıca bazalt kaynakları ve bileşimleri	55
Tablo 5.1.	Deneylerde kullanılan numune adları ve bileşim oranları.....	65
Tablo 5.2.	Deneylerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri.....	65
Tablo 5.3.	Hazırlanan porselen bileşimlerinin kimyasal analizleri.....	66
Tablo 5.4.	Bazı seramik elektriksel yalıtkan malzemelerin elektriksel özellikleri.....	71
Tablo 5.5.	Dielektrik dayanım hesaplamalarında kullanılan düzeltme faktörleri.....	72
Tablo 6.1.	% Kuruma küçülmesi oranları.....	78
Tablo 6.2.	Kalıplama, kurutma ve pişme sonrası elde edilen ölçümler.....	79
Tablo 6.3.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki % pişme küçülmesi değerleri.....	80
Tablo 6.4.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sıcaklıklardaki % toplu küçülme değerleri.....	81
Tablo 6.5.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sıcaklıklardaki % ağırlık kayıpları.....	83
Tablo 6.6.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki % gözenek değerleri.....	84
Tablo 6.7.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki yoğunluk değerleri	86

Tablo 6.8.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki su emme oranları	88
Tablo 6.9.	Değişik bileşimlerde, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin 1mm kalınlık için geçerli dielektrik dayanım (delinim voltajı) değerleri.....	90
Tablo 6.10.	Değişik bileşimlerdeki numunelerin soğuk basma mukavemetleri (Mpa).....	92
Tablo 6.11.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak oluşan fazlar.....	95

ÖZET

Anahtar kelimeler: Bazalt, Porselen, Sinterleme, Elektro porselen

Bu çalışmada geleneksel porselen bileşiminde yer alan hammaddeler olan kaolen-feldspat- kuvars üçlüsünde, kuvars yerine bazaltın kullanılabilirliği incelenmiştir. Kuvars gibi yüksek silika içeren bazalt, geleneksel porselen sistemi içerisine % 5, 10, 15 ve 20 oranlarında kademeli olarak eklenmiştir. Elde edilen tüm test numuneleri 1100- 1300°C sıcaklık aralığına 2 saat sinterlendikten sonra, karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde seramik malzemeler hakkında genel bilgiler verilmiştir. Üçüncü bölümde porselen türleri incelenmiş, dördüncü bölümde de porselen bileşiminde kuvars yerine kullanılacak olan bazalt hakkında bilgi verilmiştir. Beşinci bölümde deneysel çalışmalar anlatıldıktan sonra, altıncı bölümde numuneler üzerinde yapılan testlerin sonuçları belirtilerek grafiksel olarak açıklanmıştır. Yedinci bölümde ise elde edilen sonuçların genel bir değerlendirmesi yapılmış ve bazı önerilerde bulunulmuştur.

Deney sonuçlarına göre artan bazalt ilavesine bağlı olarak kuruma ve pişme küçülmesi, yoğunluk, su emme, dielektrik dayanım ve basma mukavemeti değerleri düşerken, ağırlık kaybı ve gözenek miktarında artış gözlenmiştir. Mekanik özelliklerdeki azalma bazalt tarafından sisteme katılan flux bileşenlerinden dolayı artan camsı fazın buharlaşması ve gözenek oluşumu ile açıklanmıştır. Mikro yapı ve XRD incelemesi sonucu albit, mullit ve kuvars fazlarına rastlanmış, artan bazalt miktarının mullit pik şiddetlerini güçlendirdiği gözlenmiştir. SEM mikro yapılarında ise metakaolen ve birincil mullit fazları görülmüştür.

Sonuç olarak elde edilen test numunelerinin renkleri ve özellikle 1150°C 'de sinterlenen %10 ve % 20 bazalt katkılı numunelerin göstermiş oldukları dielektrik mukavemet değerleri açısından elektro porselen özelliklerini karşıladığı görülmüştür.

THE USAGE OF BASALT AT THE PORCELAIN PRODUCTION

SUMMARY

Key Words: Basalt, Porcelain, Sintering, Electroporcelain

The aim of this study is to investigate the usage of basalt in the production of traditional porcelain which consists of kaolinitic clay, quartz and feldspar. Quartz is progressively replaced by 5, 10, 15 and 20 wt. % and sintered between 1100-1300°C. Basalt is chosen because of the silica content it has which is as high as quartz. The effect of this substitution on mechanical and microstructural properties is studied.

At the second chapter ceramic materials are generally explained and classified. The third chapter is about the porcelain species and the fourth is about basalt as a replacement material of quartz. At the fifth chapter experimental procedure and experiments are mentioned and the results of the experiments are given at sixth chapter with the graphical explanations and discussions. At the last chapter all the results are briefly mentioned with the suggestions about the ways of proceeding the study.

According to the experimental results firing shrinkage, bulk density, water absorption, dielectrical strength and compressive strength values were decreased and weight loss and porosity ratios are increased. The reason of decreasing of the mechanical properties is explained by the vaporisation of the flux components which causes porosity and glassy phase. XRD and microstructural properties showed that there are three phases consists of albite, quartz and mullite at the final basalt consisting bodies. Mullite peaks were increased by the increasing basalt content. At the SEM microstructures it has been seen that there is metakaolin and primary mullite.

As a result; because of the colour changes and dielectrical strength of 10 and 20 % basalt containing bodies which were sintered at 1150°C can be considered to use as electroporcelain.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Seramik malzemelerin yüksek sıcaklıklara dayanabilmeleri, kimyasal kararlılıkları, sertlikleri ve hammaddelerinin ucuz ve kolay elde edilebilir olması, aşınma direncinin, oksitlenmeye karşı dirençlerinin yüksek ve sürtünme katsayılarının düşük olması kullanım alanlarını geniş kılmıştır. Porselenlerin de dahil olduğu bu sınıf üzerinde yapılan çalışmalar; ülkemizde temin edilen seramik hammaddelerin özellikle kuvars ve feldspatın istenilen kalitede, bileşimde elde edilmesindeki güçlükler ve maliyetleri dikkate alınarak, alternatif hammadde arayışları doğrultusunda ilerlemektedir.

Günlük yaşam içerisinde sıklıkla kullanılan porselen, geleneksel seramik malzemelerden birisidir. Porselen ürünler, camlaşma seviyesine yaklaşacak şekilde sinterlenip, pekişerek yarı saydamlık kazanmış seramiklerdir. Bu durum porselen ürünlerin su emmelerinin % 0-1 gibi çok düşük seviyelere düşmesine sebep olur.

Porselen bileşiminde kaolen plastikliği sağlayarak mullit oluşumunda etkin bir rol oynarken; kuvars dolgu malzemesi olarak davranır. Kaba taneleri kuruma sırasında çatlamaya karşı direnç sağlar ve deformasyonu azaltır.

Bu çalışmanın amacı porselen üretiminde doğal volkanik kayaç bazaltın kullanılabilirliğini araştırmaktır. Kaolen, kuvars ve feldspattan meydana gelen geleneksel porselen bileşiminde kuvars yerine, % 5- 10- 15 ve 20 bazalt ilave edilerek porselen bileşimleri hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlardan üretilen silindirik numuneler 1100- 1300 °C sıcaklık aralıklarında 2 saat sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerde pişme küçülmesi, yoğunluk, su emme, kırılma voltajı (dielektrik özellikleri) ve gözeneklilik testleri yapılmış, ayrıca x-ışınları difraksiyonu (XRD), ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile de karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2. SERAMİK MALZEMELER

2.1. Seramiğin Tanımı ve Tarihçesi

Seramik, çömlekçilik sanatı türevleri için kullanımı düşünülen bir terim iken, bugünkü karşılığı metal oksitler, boridler, karbidler, nitridler yada bunların bileşiminden oluşan malzemeleri kapsar. Terim, etimolojik olarak, çömlek yada çömlekçilik anlamına gelen Yunanca “keramos” kelimesinden gelse de bu Yunanca kelime, Sanskrit kökeninde “yanma” anlamında kullanılır. Temel olarak, yer malzemelerinin yanması sonucu elde edilen ürün demektir.

En eski seramik ürünler killi malzemelerdi.. Kilin plastik doğası ve yüksek pişme küçülmesi yüzünden, kilin içine kaba kum ve taş karıştırılarak modifiye edilmiş, böylece çatlama ve pişme küçülmesi azaltılmıştır. Modern kil bazlı yapılarda, en genel kullanılan katkıları, (flux olarak) silika ve alkali minerallerdir. Geleneksel seramik formüllerinde kil, diğer bileşenlerle bağlayıcı ve plastikleştirici olarak yer alır.

Genel bir tanımla seramik tabii veya sentetik minerallerden üretilen ürünlerdir denebilir. Önemli miktarlarda karbürlü, borlu ve nitrürlü seramikler üretilmesine rağmen, seramiklerin çoğu kompleks oksitleri ve silikatları içerir. Teknolojik açıdansa seramik inorganik maddelerin harmanlanmasının ardından biçimlendirilmesi ve kurutularak pişirilmesi sonucu oluşan üründür [1].

İlk seramik kil olarak adlandırılan toprağın işlenerek, şekillendirilmesi ve pişirilmesi ile elde edilmiştir. İnsanoğlunun birincil ihtiyacı olan suyun depolanması ve taşınması için kullanılan plastik ve ıslanınca şekil alabilen, suyu zor geçiren kilin zaman içinde pişme özelliklerinin keşfedilmesi sonucu ilk seramik ortaya çıkmıştır.

İlk pişmiş seramikler Mısır ve İsviçre’de su kenarında yaşayan insanların yerleşim alanlarında bulunan tuğla ve plakalardır. Mısırdan Mezopotamya, Orta Asya ve Anadolu’ya yayılmıştır. İlk çanak çömlek tipi seramiklerin M.Ö. 6000 yıllarında Anadolu’da, ilk sırlı seramiklerin de M.Ö. 4000 yıllarında Mısır’da yapıldığı tespit edilmiştir. Romalılar tarafından Avrupa’ya taşınan seramiğin, teknik yönden en gelişmiş olan porselen ise M.S. ilk çağlarda Çinlilerce yapılmıştır.

Avrupa’da 1750 yılında ilk defa üretilebilen porselenin fabrikasyonuna Almanya’nın Meissen şehrinde geçilmiştir. İlk porselen fabrikası ise Fransa’nın Sevr Şehrinde kurulmuştur [2].

Anadolu’da ise Selçuklulara ait seramik teknikleri ve Bizans geleneklerinin birleşmesi ile 11. yüzyıl sonunda çini üretim merkezleri kuruldu. Selçuklu sanatının en belirgin özelliği olan çiniler, özellikle camilerin, türbelerin, sarayların ve medreselerin süslenmesinde kullanıldı.

Seramik yapımında ise Anadolu, Kıbrıs ve Suriye’de var olan Bizans çömlekçiliği, Selçuklular zamanında da varlığını sürdürdü. 14. ve 15. yüzyıllarda Bursa ve İznik’te yeni çini atölyeleri açıldı. İran’dan getirilen bezeme tekniklerinin kullanımı ise 15. ve 16. yüzyılların ortalarına kadar sürdü.

Osmanlı İmparatorluğunun kazandığı siyasal başarılarla, sanatsal gelişimler de eşlik etti. İmparatorluk topraklarının genişlemesiyle birlikte gelişen sanat ve mimarlık padişahlarca da destekleniyordu. Başlarda savaş ganimeti olarak alınarak padişahlarca koleksiyonu yapılan porselenler, 16. yüzyıldan itibaren Çin’den ithal edilmeye başlandı.

Sarayın çini atölyesi, özellikle 1510-1550 tarihleri arasında saraya ait binaların süslenmesinde kullanılan çinileri ürettiyordu. 16. yüzyılın ilk yarısında İznik Atölyeleri silisli hamur kullanarak geliştirdikleri bir seramik yapım tekniği ile erişilmez bir ustalık düzeyine çıktılar. Porselene ya da fayansa benzemeyen bu seramikler Kütahya’da da üretilmeye başlandı. İznik’teki atölyelerin yükünün bir kısmını devralan Kütahya Atölyeleri, 18. yüzyılın başında aynı hamurdan çok ince ve

parlak limon sarısı renkli seramikler üretmeye başladılar. 18 -20. yüzyıl arasında açılan taşra atölyeleri farklı biçimler ve süsleme teknikleriyle pek çok seramik ürettiler [3].

Seramik malzemeler farklı bileşimde kristal ve cam yapıları içermekte ve genellikle gözenek ihtiva etmektedir. Bu farklı yapı bileşenlerinin miktarı ve dağılımları malzeme özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin; yapıda mevcut fazların yerleşim düzenini değiştirmek, yalıtkan olan bir seramik malzemeyi iletken hale getirmekte veya bunun tersi olabilmektedir. Bu nedenle seramik malzemelerin geliştirilmesi konusunda ana fikir, mikro yapı üzerine yoğunlaşmıştır.

Birçok endüstrinin temel taşları olan seramikler, metalurji sanayinde refrakter, makine-takım ve otomotiv endüstrisinde aşındırıcı olarak rol alırlar. Çeşitli özel seramikler, bilgisayar ve diğer birçok elektronik devrelerinin yapı bileşenleridir. Seramik alanındaki bu gelişmeler geleneksel seramik alanına girmektedir. Oysa günümüzde ileri seramik alanında araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmaktadır.

Seramik malzemelerine ilginin artmasının başlıca sebepleri:

- a. Yüksek sıcaklıklara dayanım kabiliyetleri
- b. Kimyasal kararlılıkları
- c. Sert olmaları
- d. Hafif olmaları
- e. Kolay temin edilmeleri ve ucuz olmaları
- f. Erozyon ve aşınmaya karşı dirençli olmaları
- g. Oksitlenme dirençlerinin yüksek olması
- h. Sürtünme katsayılarının düşük olması
- i. Basma mukavemetlerinin yüksek olması [4]

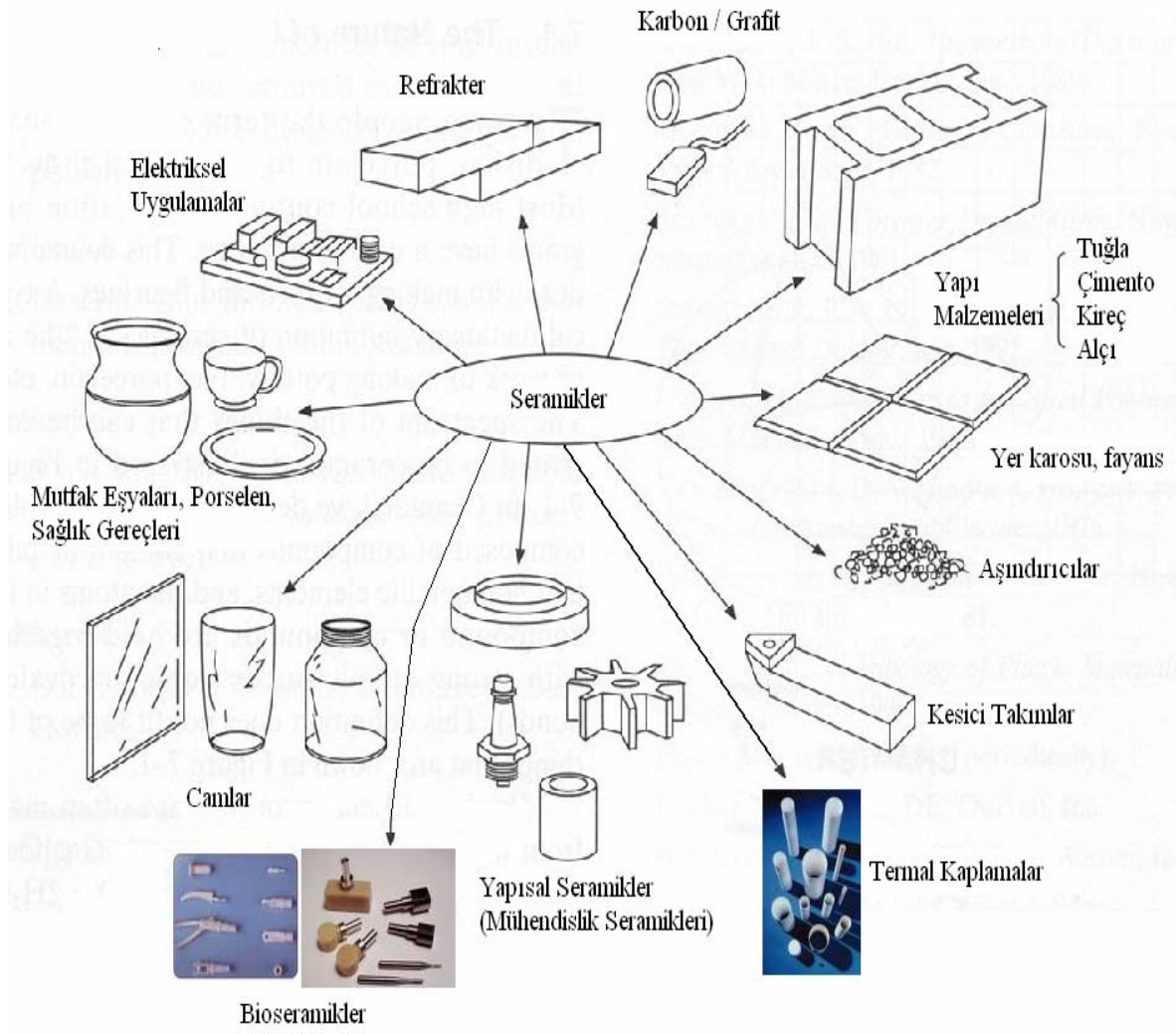
Bugün seramik, taşıdığı özellikleri ile, elektronik sanayinde bir çok diğer malzemelerin yerini almıştır. Seramik malzemeler dielektrik malzemelerin kapasitans değeri, diğerlerine oranla yaklaşık bir katıdır. Yine ferrit seramikler, manyetik özellikleri ile elektronik sanayinde büyük ölçüde kullanılmaktadır. Doğada bulunmayan bazı seramik element bileşikleri, seramik sanayinde büyük ölçüde

kullanılmaktadır. Doğada bulunmayan bazı element bileşikleri, seramik sanayinde yapılabilmekte ve tungsten karbür gibi kesiciler, bor karbür gibi aşındırıcılar, titanatlar gibi kapasitörler kullanıma sunulmaktadır. Seramik malzemeler çok eski zamanlardan beri var olmalarına rağmen, bilimsel olarak araştırmaları yakın zamana kadar gerçekleşmemiştir. Bu malzemelerin yapıları metallere göre çok karışıktır.

Teknolojinin ilerlemesi ile, ancak içinde bulunduğumuz yüzyılın ikinci yarısından itibaren seramik alanında büyük gelişmeler olmuştur. Bunun sebepleri:

1. Son zamanlarda, seramik konusunda çalışma koşulları geliştirilmiş, araştırmalar artmış ve en önemlisi araştırma sonuçları yayınlanmıştır.
2. Çağdaş araştırma gereçleri seramik konusunda kullanılmaya başlamıştır. (x ışınları, elektron mikroskobu, diferansiyel termik analiz, termal gravimetri gibi.)
3. Hızla gelişmekte olan, elektronik, tıp, nükleer enerji ve uzay çalışmaları alanlarında gereksinimin çok olması araştırmacıları zorlamıştır.
4. Jeoloji, mineraloji, kimya, fizik, fizikokimya, yüksek sıcaklık kimyası bilimleri ile seramik bilimindeki teoriler açıklanmıştır. Faz diyagramları ile oksitlerin ısıl davranışları belirlenmiştir.
5. Seramik malzemelerin birçok özelliklerinin standart ölçülere dayandırılarak üretilmesi zorunluluğu çalışmaları yoğunlaştırmıştır.

Tüm bu sebeplere dayanarak, çok uzun geçmişine rağmen, seramiğin, dünyada ve özellikle ülkemizde, çok yeni bir bilim dalı olduğu söylenebilir [5].



Şekil 2.1. Seramik Malzemelerin Sınıflandırılması [6]

2.2. Kullanım Alanlarına Göre Seramik Malzemelerin Sınıflandırılması

1. Yapı Seramikleri

- a. Tuğla
- b. Kiremit
- c. Duvar Kaplama Plakaları
- d. Yer kaplama plakaları
- e. Sağlık gereçleri (lavabo, klozet, duş teknesi vs.)
- f. Su boruları
- g. Kanalizasyon boruları
- h. Baca boruları

2. Ev Eşyası Seramikleri

- a. Saksı, çanak, çömlek
- b. Süs eşyası (vazo, biblo, heykel)
- c. Sofra seramiği (tabak, kase, fincan vs.), ateşe dayanıklı pişirme kapları

3. Elektrik

- a. Şalter parçaları
- b. Sigorta parçaları
- c. Alçak gerilim izolatörleri
- d. Yüksek gerilim izolatörleri
- e. Yalıtım seramikleri (boncuk, boru, vs.)
- f. Ateşleme buji seramikleri

4. Elektronik Seramikler

- a. Manyetik Seramikler
- b. Dielektrik seramikler

- c. Piezoelektrik seramikler
- 5. Refrakter Seramikler

- a. Ateş tuğlası
- b. Silika tuğla
- c. Bazik tuğla
- d. Karbon tuğla
- e. Grafit
- f. Silisyum karbür
- g. Refrakter harçlar
- h. Ateş çimentosu
- i. Oksit refrakterler
- j. Seramik elyaflar
- k. Monolitik refrakterler

6. Aşındırıcı Seramikler

- a. Zımpara taşları
- b. Zımpara tozları
- c. Sentetik elmas

7. Biyoseramikler

- a. Seramik kemikler
- b. Seramik protezler
- c. Seramik dişler

8. Nükleer Seramikler

- a. Nükleer yakıt sistem seramikleri
- b. Radyasyona karşı ağır betonlar

9. Mekanik Seramikler

- a. Piston, yatak
- b. Motor gövdesi

10. Sermetler

- a. Seramik metal karışımı parçaları

11. Uzay Araçları Seramikleri

- a. Isı ve sürtünmeye dayanıklı kılıflar ve uçuş pist platformu

12. Süper İletken Seramikler

- a. Enerji iletim sistemleri

2.3. Seramik Malzemelerin Kalitatif Sınıflandırılması

1. Kaba Seramikler (pişme sıcaklıkları 900-1000°C)

- a. Tuğla
- b. Kiremit
- c. Sırsız kırmızı kaba plakalar
- d. Çömlekçi seramikleri (çanak, testi, saksı)

2. Akçini (1000-1100°C)

- a. Sırlı duvar plakaları
- b. Süs eşyası (vazo, biblo)
- c. İç mekanlar için sanatsal seramikler

3. Sert Çini (pişme sıcaklığı 1100-1200°C)

- a. Yer ve duvar seramik plakaları
- b. Su ve kanalizasyon boruları
- c. Bahçe seramikleri
- d. Dış mekanlar için sanatsal seramikler
- e. Süs ve sofr seramikleri

4. Vitrikiye Seramikler

- a. Seramik sağlık gereçleri

5. Porselen (pişirme sıcaklığı 1350-1480°C)

- a. Sofra eşyası
- b. Süs eşyası (biblo, vazo)
- c. Pres porselen (sigorta, fiş, şalter parçaları)
- d. PTT izolatörleri
- e. Yüksek gerilim izolatörleri
- f. Biyoseramikler (diş, protez, kemik)
- g. Ateşleme sistemleri
- h. Laboratuar porselenleri

6. Refrakterler (pişme sıcaklığı 1350-1700°C)

- a. Isıtıcı ve fırınlar için astar (soba, elektrik ocağı, rezistans çubukları vs.)
- b. Uzay araçları kılıfları
- c. Uzay araçları uçuş pist platform refrakterleri
- d. Isı izolasyonu refrakterleri

7. Teknik Seramikler

- a. Oksit seramikler
- b. Aşındırıcılar [1]

2.4. İleri Teknoloji Seramikleri

Seramik, insanoğlunun asırlardır geliştirmekte olduğu ve her geçen gün daha fazla istifade ettiği bir malzemedir. Ancak bu gelişme son yıllarda tüm teknolojilerde olduğu gibi hız kazanmış ve önemli bir bilim dalı olmaya başlamıştır. Diğer bilim dallarındaki gelişmeler seramiğin gelişmesinde büyük bir etken olurken, seramikteki hızlı gelişmeler de bir çok bilim dalı ve sanayinin gelişmesine katkı sağlamış ve sağlamaktadır.

Seramik ürünlerin kırılma dayanıklılığı özelliği dışındaki tüm diğer özellikleriyle başka malzeme ve maddelere göre üstün olabileceği görülmüş ve seramik üzerine milyonlarca dolarlık araştırma masrafları yapılmıştır. Bu araştırmalar bilinen klasik seramik hammaddeleri olan kil, kaolen, kuvars, feldspatla yürütülenler beraber asıl ağırlık borürler, alümitler, karbürler, nitrürler, silisitler, titanatlar, zirkon, tungsten berilitler, kromitler, fosfatlar, uranyum, plutonyum, toryum, telluritler, karbitler gibi çok geniş bir hammaddeler grubuna yaygınlaştırılmıştır. Seramik araştırmalarda hammadde cinsi böylesine artarken, ilgili olduğu bilim dallarında da çok genişleşmiş ve jeoloji, mineraloji, cevher hazırlama, cevher işleme, kimya, fizik, mekanik, matematik, elektrik, elektronik, biyoloji, termodinamik, reaksiyonlar kinetiği, yüksek sıcaklık reaksiyonları, metalurji, enerji, optik, telekomünikasyon gibi bir çok değişik bilim dallarıyla iç içe bir hal almıştır. Araştırmalar, tüm bu bilim dallarından yararlanılarak yürütülebilmekte ve elde edilen gelişmeler yine faydalanılan bu bilim dallarının gelişiminde kullanılmaktadır.

İleri teknoloji seramiklerinin kullanım alanları:

1. Uzay çalışmalarında;
 - a. Roket kılıfları
 - b. Roket motorları
 - c. Kalkış ve iniş platformları

d. Güneş ve uzaydan gelen radyasyon ve yüksek ısılara karşı izolasyon

2. Elektrik ve Elektronik;

a. Piezo elektrik seramikler

Mekanik rezonansları elektrik gerilimine veya tersine olarak elektrik gerilimini mekanik harekete dönüştürürler.

- Ultrasonik jeneratörler

Ultrasonik kaynak, ultrasonik temizleme pulvarizasyon, ekolu seslendirme su altı telefonları gibi alanlarda.

- Rezonans filtreler

Ses ve görüntü iletişim gereçlerinde.

- Yüksek voltaj jeneratörleri

Gazlı ev aletleri, benzin motorları, çakmaklar, flaş ampülleri ateşleme düzenlerinde.

- Ses ve ultrasound çevirgeçleri

Telefon, hoparlör, sinyalizasyon, mikrofon, alarm ve uzaktan kumanda gereçlerinde.

3. Motor ve Makina Parçaları;

Sertlik, termik ve korozyon dayanımdaki üstünlükleri nedeniyle SiC, ZrO₂, Si₃N₄ bazlı seramiklerden yapılan motorların denemeleri başarıyla sürdürülmektedir. Bugünkü motor ve makine parçalarına daha uzun ömürlü ve çalışma maliyetleri daha düşük olacak olan bu motorların seri halde kullanılmaya başlaması ile, motor kullanımı, çevre kirliliği ve yakıt sarfiyatında çok önemli bir aşamaya girilecektir.

4. Nükleer Enerji;

a. Nükleer Yakıt

b. Radyasyona karşı izolasyon için seramik ve seramik kaplı plaklar. Seramik malzemeli ağır betonlar, kurşunlu camlar.

5. Metalurji ve Seramik;

- a. Curuf ve sıvı metal eriyiklerine dayanıklı porsuz refrakterler.
- b. Isı izolasyonu özelliği ile beraber, yüksek mekanik ve basınca dayanıklı refrakterler.
- c. Yüksek izolasyon sağlayan ve yüksek ısıya da dayanıklı seramik lifler. Kullanılacağı ısıya uygun oksit ve silikatların çok yüksek sıcaklıklarda eritilmesi ile elde edilen lifler, tekstildeki gibi kumaş, fitil, keçe gibi şekillendirilebilmekte ve böylece kullanımda çok önemli pratiklikler kazanılmaktadır.

Ayrıca lifler pres ve baskı yöntemiyle de diğer seramik malzemelere göre daha kolay ve fazla çeşitte şekillendirme imkanını da vermektedirler. Bu nedenle seramik lifler ile birlikte seramik ve metalurji sanayinin ısı işlemlerinde büyük kolaylıklar ve enerji ekonomisi sağlanmaktadır.

6. Süper İletkenler; elektriği elektrik santrallerinden kullanım alanlarına iletmek için kullanılan mekanik iletkenlerde elektrik akımına karşı elektrik direnç oluşmaktadır. Bu direnç dolayısı ile % 20-25 civarında elektrik kaybı oluşmaktadır. İşte bu kayıpları kazanmak amacı ile yapılan ilk araştırmalar metallerin sıcaklığının düşürülmesi ile bu kayıpların önlenebileceği yönünde olmuştur. Ancak bildiğimiz iletkenlerin sıfır dirence düşebilmesi için -273°C 'ye düşürülmesi gerektiği bulunmuştur. Bu yöntemin ekonomik bir yönü olmadığı için araştırmalar oda ve daha yüksek sıcaklıklarda direnci sıfır olan yeni iletkenler bulmak üzerine yönlendirilmiş ve araştırmalar sonucu bu malzemenin seramik bazlı iletkenler ile elde edilebileceği görülmüştür [7].

Tablo 2.1. Bazı İleri Teknolojik Seramiklerin Özellikleri [4]

Tipi	Atomal Bağ	Örnekler	Özellikler
Oksitler	İyonik Bağ	Al ₂ O ₃	Sert Aşındırıcı
		Cr ₂ O ₃	Sürtünme Özellikleri iyi
		Fe ₂ O ₃	Çok Sert
		MgO	
		ZrO ₂ (PSZ) LiAl ₂ SiO ₃	
Karbürler	Az iyonik Yer Alan Bileşikler	ZrC	Elastik Modül Yüksek
		TiC	
		VC NbC	
	Kovalent Bağ	B ₄ C	Yüksek Sıcaklıklarda Kararlı
		SiC	Sürtünme Kötü
		WC	Kesici Takımlarda Aşındırıcılarda
	Nitrürler	Kovalent Bağ	BN
Si ₃ N ₄			Yüksek Sıcaklıklarda Kararlı
AlN			Çok Sert
Sialon			Sürtünme Direnci İyi
TiN			Kesici Takımlarda, Gaz Türbinlerinde
Borürler	Kovalent Bağ	LaB ₆	Çok İyi İletken
		ZrB ₂	Sürtünme Özellikleri İyi Elektron Mikroskopunda filaman olarak kullanılır

2.5. Seramik Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Seramik hammaddeleri özlü ve özsüz hammaddeler olarak iki gruba ayrılır:

a. Özlü Seramik Hammaddeleri: Su ile yoğrulabilen, dağılmadan kolaylıkla şekillendirilebilen, kurdukları zaman verilen şekli muhafaza eden hammaddeler özlü seramik hammaddeleri olarak tanımlanır.

b. Özsüz Seramik Hammaddeleri: Çok ince öğütülmelerine rağmen su ile kolayca şekillendirilemeyen, şekil verilse bile bir dış etken sonucu şeklini muhafaza

edemeyen, dağılan seramik hammaddelerine denir. Özlü seramik hammaddeleri kendi aralarında özlülük derecesine göre sıralanırlar. Bu sıralamaya etken olarak oluşum koşullarına göre içerdikleri tane irilikleri ve yoğrulmaları için gereken su miktarını gösterilebilir. Buna göre en özlü hammadde Montmorillonitik bir grupsal yapı gösteren bentonit arkasından daha az özlü olarak çeşitli grupsal yapılara sahip killeri ve sonuncu olarak kaolinler sayılabilir [8].

2.5.1. Feldspat

Özsüz bir hammadde olmasına karşın çamurlarda belli bir pişme sıcaklığına çıkıldığı zaman, eriticiliği ile çamurları pekiştirir. Aynı şekilde sırlarda kullanılan çok önemli bir eriticidir.

Genel tanımlaması, içinde belli bir sayıda alkali bulunduran alümina silikat olarak yapılabilir. Feldspat bir mağmatik bir kayaç olup genellikle kuvars ile ve sık sık da glimmer karışmış olarak bulunur. Doğal feldspatlarda Na, K, Ca, Li, Ba, Cs gibi oksitler farklı oranlarda yer alırlar .

Spodumen dışında tüm feldapatlar üç boyutlu Si-Al doku iskeletine sahiptirler. Feldspatlarda yer alan bazik oksit: Al_2O_3 : SiO_2 oranı, bazik oksit alkali ise 1:1:6 oranındadır. Toprak alkalili feldspatlarda ise bu oran 1:1:2 şeklindedir.

Saf potasyum feldspatın (ortoklaz) erime sıcaklığı $1170^{\circ}C$, sodyum feldspatın (albit) ise $1120^{\circ}C$ dir. Ancak ortoklasın tam erime sıcaklığı yaklaşık $1280^{\circ}C$ dolayına ulaşmaktadır. Bu da ortoklasın geniş bir erime sıcaklığına sahip olduğunu gösterir. Bu nedenle, özellikle porselen çamurlarında ortoklaz daha fazla kullanma alanı bulur. Albit ve lityum feldspat (spodumen) daha fazla eriticilik özellikleri nedeniyle öncelikle sırların yapısında önemli rol oynarlar. Feldspatın doğadan çıkarılışında, ilk aşamada feldspat içeren kayaların parçalanması gerekir. Belli irilikte kırılan feldspatlar, üretimin türüne göre bir ön yıkama işleminden geçirilir. Bu işlemden sonra çeneli kırıcılarda yaklaşık 0,5-2,0 cm boyunda kırılan feldspatlar, daha ince öğütülmeleri için, sır veya çamur değirmenlerine sert maddeler ile birlikte konulurlar.

Kaba seramik endüstrisinde çamurlar için kullanılan feldspatların çok saf ve temiz olması gerekmeyebilir. Ancak kaba veya ince seramik olsun, sırlarda ve ince seramik çamurlarında kullanılan feldspatların çok temiz ve saf olması istenir.

İngiltere’de genellikle feldspat yerine kullanılan hammadde “cornish stone” olarak adlandırılan, kısmen kaolinize olmuş potasyum ve sodyum feldspat içeren bir madde olup, feldspatın yanı sıra kuvars, kaolin, glimmer de içerir.

Amerika ve Kanada da bazı çamur bileşimlerinde, feldspatın yerine “nepalin siyanit” adlı madde kullanılır. Granite benzeyen magmatik bir kayaç olan nefalin siyanit , granitten serbest kuvars içermemesi ile ayrılır. Esas yapısını nefalin, mikrolin (K-feldspat) ve albit (Na- feldspat) oluşturur .

Tablo 2.2. Feldspat minerallerinin çeşitli özellikleri [9]

Kimyasal ve mineralojik adı	Kimyasal formülü ve bileşimi	Özgül ağırlığı	Sertliği (mohs)
K-Feldspat/Ortoklas	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ 16,9 .18,3. 64,8	2,56	6
Na-Feldspat/Albit	$NaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ 11,8 .19,4. 68,8	2,61	6,0-6,5
Ca-Feldspat/Anortit	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ 20,1. 36,6. 43,3	2,70	6,0-6,5
K,Na-Feldspat/plajgioklas	$(Na,K) \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ Değişken		
Ca,Na-Feldspat/oligoklas	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ Değişken	2,62	6-7
Ba-Feldspat/celsian	$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 40,9. 27,1 .32,0	3,37	6
K,Ba-Feldspat/hyalophan	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ Değişken	2,84	6,0-6,5
Cs-Feldspat/pollisit	$Cs_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ değişken	2,90	6,5
Li-Feldspat/spodumen	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ 8,0 .27,4 .64,6	2,64	5,0-6,0

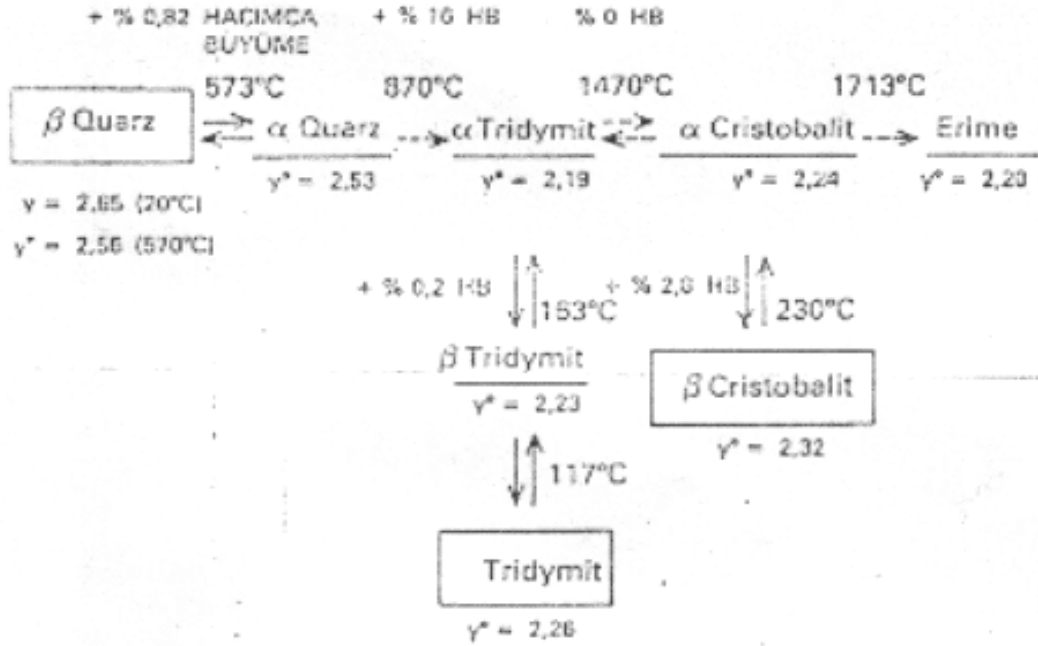
2.5.2. Kuvars

Yer yüzünün bilinen kısmının % 2'sini oluşturur. Oksijenden sonra dünyada en çok rastlanan silisyumun, bir bileşimidir. Kimyasal formülü SiO_2 olup, mol ağırlığı 60, sertlik derecesi mohs'a göre 7'dir. Doğada kristal olarak dağ kristali, ametist, kuvarsit, kuvars ve kristal kuvars kumu olarak amorf olarak ise flint ve sileks taşları, kizelgur şekillerinde bulunur.

Kuvars kristali granit, gnays gibi ana kayaların içinde bulunabildiği gibi, tek başına, tanecik yapısında olarak damarlar şeklinde diğer mineraller ile karışmış olarak bulunur. Ana kayalar içindeki kuvars tek başına dış etkenlerden etkilenmediği halde ana kayanın doğa etkileri ile bozunması sonucu açıkta kalan kuvars sularla yıkanıp sürüklenerek, başka bölgelerde tek başına çökebilir. Bu çökme işlemi çoğu zamanda ham kaolin ile birlikte olur. Çöken kuvarstan kum taşı, ganister, kuvarsit, kum ve benzeri maddeler oluşur. Kum taşında oluşan tanecikler, silisyum dioksit, kalk, kil, demir oksit veya glimmer ile birbirine yapışmış durumlardadırlar. Ganister ise çok ince taneli kum taşı olup aynı zamanda kil de içerir. Kuvarsit, kuvars taneciklerinin silisyum dioksit ile çok sıkı bağlandığı, taneciklerin kolay kırılmaya el vermediği bir formdur [9].

Karışıma konulan kuvars miktarı fazlaştıkça, üretilen fayansın sertliği artar. Kuvars 1650°C - 1710°C arasında erir. Fayans elde edilecek karışıma kuvars diğer maddelerle beraber verilir. Çok ucuz olan kuvars karışımı mümkün olduğu kadar ilave edilir.

Kuvarsın fayans üretiminde fonksiyonu çok önemli olup, ne kadar fazla ince öğütülmüş ise, etkinliği o kadar fazladır. Kuvars minerali çok çeşitlidir. Kuvarsın bir takım modifikasyonları vardır. Örneğin, α kuartz, β kuartz, tridimit, kristobalit gibi bu kuvars çeşitlerinin her birinin oluşum ısıları farklıdır. Bunlar ısıtma ve pişirme esnasında birbirine dönüşürler. Dönüşümler esnasında 2,7-7,0 arasında hacim değişmesi olduğundan, kritik dönüşüm noktalarında kolaylıkla çatlama olur [10].



Şekil 2.2. Kuvars dönüşümleri [9]

1713°C ' de kuvars erir, camlaşır ve uzama katsayısı çok küçülür. Sırlarda erimiş durumda bulunan kuvarsın uzama katsayısı küçük olduğundan sır çatlama önler. Çok kuvars içeren bisküvide soğuma sırasında çekme, sırlanmada fazla olacağından böyle fayanslar bombeli olarak çıkar. Kuvarsın zararlı etkilerini önlemek için akışkanlar, feldspat, dolomit, mermer ilave edilir [10].

Kuvars katkısı çamurlarda şu etkileri gösterir:

- 1.Çamurun bağlayıcı özelliği ve kuru direnci katkı oranı arttıkça azalır.
- 2.Pişmiş çamurda gözeneklilik ve su emme artar.
- 3.Kuru ve pişme küçülmesi değerlerinde azalma ortaya çıkar. Katkı oranının çok artması ile birlikte küçülme yerine büyüme görülür [9].

2.5.3. Kil

Kil terimi hem bir kayaç terimi olarak, hem de tane boyu terimi olarak kullanılmaktadır. Kayaç olaraksa, bozunma ürünleri yada hidrotermal olaylarla

oluşmuş çökeller için kullanılan bir terimdir. Killerin kimyasal analizleri; silisyum, alüminyum ve sudan oluştuklarını göstermektedir. Demir, alkaliler ve alkali topraklarda değişik miktarlarda yer almaktadır.

Kil terimi; kayaç olarak doğal, topraklı, ince taneli ve su ile karışıtklarında plastik özellikleri gelişen materyalleri içine almaktadır. Kayaç oluşturan kil mineralleri değişik oranlarda bir kayaç içerisinde bulunabilirler. Ve bunlar killi kayaçların temel bileşenleridirler. Genellikle kristalin formda ve küçük partiküller halinde oluşmaktadır. Yukarıda da sözü edildiği gibi sulu alüminyum silikatlardır. Mineralojik bileşiminde % 90'a kadar kil minerali bulunduran kayaçlara kil denilmektedir.

Killerin özellikleri en azından 5 temel faktör tarafından kontrol edilmektedir. Bunlar; kil minerallerinin ve kil minerali olmayan bileşenlerin bileşimi, organik materyaller, eriyebilir tuzlar ve değişebilen iyonlar ile yapı-doku'dur. Bunlar içerisinde en önemlisi, kil minerallerinin bileşimidir. Bir kil mineralinin ekonomik olarak kullanımı kil mineral bileşimi ile ortaya çıkarılmaktadır. Örneğin; seramik endüstrisinde yüksek sıcaklıklara dayanıklı olan bileşimler, petrol endüstrisinde sondaj çamurlarının hazırlanması için bentonit tipi bileşimliler istenmektedir [11].

Belirgin bazı fiziksel özelliklerinden dolayı çok eskiden beri kullanılmakta olan killerin yapıları karışık olup, anlaşılmaları yakın zamanda x-ışınları, elektron mikroskobu, diferansiyel termik analiz (DTA) ve termal gravimetri (TG) gibi yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Daha önce killer amorf yapıdaki küçük taneciklerden oluşmuş bir kayaç türü olarak biliniyordu. Kil yapısının kristal yapı olduğu sonradan anlaşılmiş ve mineralojide özel bir bölüm olmuştur.

Killer granit, gneis, feldspat, pefmatit gibi kayaçların alternasyonu sonucu oluşur.

Genel olarak kil, tanecik büyüklüğü iki mikrondan küçük olan tanelerin çoğunlukta olduğu, ıslatıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan alüminyum silikat hidrat minerallerinden oluşan bir sistem olarak tanımlanabilir.

Silika, alümina ve sudan oluşan sulu silikatlar, demir, alkali ve toprak alkalileri de içerebilirler. Genelde altı gruba ayrılan killeri:

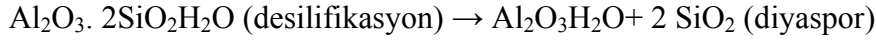
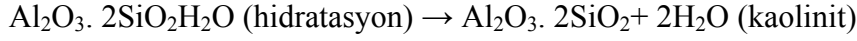
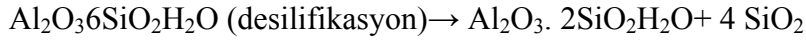
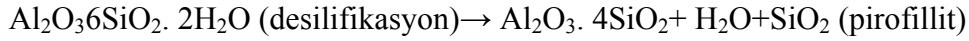
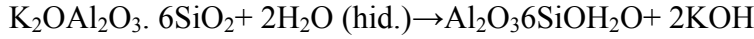
- a. Kaolin
- b. Bağlama kili
- c. Şamot (ateş killeri)
- d. Bentonit
- e. Fuller toprağı olarak sınıflandırılabilir.

Kaolinler tortul ve artık yataklar olarak oluşurlar. Artık kaolin yatakları ana kayacın yerinde altere olması ile oluşurlar. Tortul kökenli killeri ergime noktaları 1760°C olduğu için, genelde refrakter malzeme olarak kullanılırlar.

Bağlama killeri sedimanter kökenlidirler. Organik malzemeler, serisit mikalar ve kaolinit içerirler. Genellikle kaolinitten daha ince tane boyutuna sahiptirler. Bağlama killeri 1500°C'den daha yüksek sıcaklıklara kadar dayanırlar ve refrakter tuğla yapımında kullanılırlar.

Yurdumuzda şiferton olarak bilinen ateş killeri, düşük miktarda demir oksit, kireç, magnezyum ve alkali içerirler. 1500°C ve daha yüksek sıcaklıklarda bozunmadan kalabilen ateş killeri, kömür damarlarının altında bulunurlar. Şamot kili yatakları ise, ince taneli, yeşil renkli ve volkanik tüflerin üst kısımlarında mercekler halinde oluşmuştur.

Üst seviyede mevcut olan sedimanter menşeli plastik bağlama kili ve kömür yataklarında tabakalaşma bariz bir şekilde görüldüğü halde mevzii merceksi olarak teşekkül etmiş olan şamot kili yataklarında hiçbir tabakalaşma görülmez, alttaki ana kayaç olan şamot kili yataklarında hiçbir tabakalaşma görülmez, alttaki ana kayaç olan volkanik tüflere tedrici olarak geçiş gözlenir. Feldspatça zengin kayaçların sıcaklık, yüksek basınç ve karbondioksit etkisi ile meydana gelen olaya kaolinleşme adı verilir. Feldspatların bünyelerinde bulunan alkali oksitlerin (K_2O , Na_2O) su ile çözünmesi ile aşağıdaki tepkimeler sonucu geriye kaolinit kalır.



İlk oluştukları yatakta bulunan killere birincil kil, su ile taşınması ve yeniden rezerv oluşturmuş killere ise ikincil kil olarak adlandırılır [12].

2.5.4. Kaolen

Fayans yapımında kullanılacak karışım maddeleri beyazlatıcıdır. Bu karışım maddenin iskeletini oluşturur. Kaolen fayans üretiminde kullanılan karışım maddenin esas hammaddesidir. Buna göre; iyi bir kaolenin Al_2O_3 miktarı % 39 civarındadır.

Kaolen, kristal suyunu $300^\circ C - 450^\circ C$ arasında kaybeder. Sinterleşme noktası $1410^\circ C$ ergime noktası $1730^\circ C - 1800^\circ C$ civarındadır. Beyaz olmayan killerin renklerini örtüp, kapattığından karışıma beyazlık vermek üzere katılır. Karışımda kaolen miktarı fazlalaştıkça oluşan fayansın mukavemeti artar. Kaolen miktarı massede çoğaldığı oranda karışımın pişme derecesi yükselir ve ısı değişikliklerinden etkilenmez. İri taneli kaolen, karışım maddenin gözenekliliğini yükseltir. Kuru küçülme ve dolayısıyla çekme azalır. Küçük taneli kaolende ise bunun tam tersidir. Kaolen plastik madde olmasına rağmen plastikliği ve bağlanması fazla değildir.

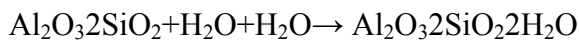
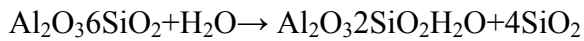
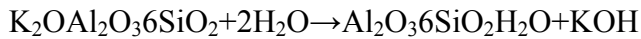
Kaolen, killere kadar büyük uzama katsayısına sahip olduğundan sırt çatlama rol oynar. Pişmiş kaolen bisküvi kırıkları kullanılarak bu durum azaltılmaya çalışılır.

Pişmiş kaolen veya bisküvi fiyatlarını ve teknik olanaklarını el verdiği oranda bileşiminde % 20'ye kadar kızdırılmış ve pişmiş kaolen kullanılır. Böylece:

- a. üründe beyaz bir renk elde edilir.

- b. karışım maddenin fazla çekmesi önlenir.
- c. karışımın iskeletini kuvvetlendirir. Dolayısıyla mukavemeti artırır.
- d. demir karışımını önlemek amacıyla bisküvi kırıkları kırıcılarda kırılmadan doğrudan doğruya değirmen verilir.
- e. sır taneciklerinin iyi öğütülmemesi, fayans üzerinde sarı benekler oluşması nedeniyle beyaz ve şeffaf her türlü sır kırıkları karışıma ilave edilmez [10].

En önemli kaolen hammaddesi kaolinittir ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Kaolen alüminyum hidrasilikat bileşimli bir kil mineralidir. Bu başlık altında çeşitli modellerle oluşmuş kaolin türleri ve kaolinitik killeri yer almaktadır. Kristal yapılarına göre sınıflandırıldıklarında, eş boyutlu ve bir yönde uzamış olanlar, kaolinit grubu olarak diğerlerinden ayrılırlar. Oluşum itibariyle, feldspat içeren granitik veya volkanik kayaların feldspatlarının dönüşüme uğrayarak kaolinit minerallerine dönüşmesi sonucu kaolinler oluşmaktadır. Ana kayaç içindeki alkali ve toprak alkali iyonların, çözünür tuzlar şeklinde ortamdan uzaklaşması sonucu Al_2O_3 içerikli sulu silikatça zenginleşen kayaç kaolinitini oluşturur.



Bu oluşum modeline göre dönüşüme uğramış olan ana kayacın taşınmadan yerinde kalması sonucu kaolinit yatakları oluşur. Ana kayacın bozunma öncesi taşınıp, taşındıktan sonra depolanması veya bozunma sonucu taşınıp sedimanter yataklarda depolanması sonucu kaolinit bileşimli kil yatakları oluşur.

Ana kayaç olan tüfler veya granit içinde kaolinleşmeyi sağlayan sular, ana kayaç parçacıkları ile birlikte silikat bünyesinde olan SiO_2 , K^+ , Na^+ , Fe_2O_3 , S, CaO, MgO kısmen orijinal bünyeden uzaklaştırılmakta yada suların tesiri sonucu çeşitli bileşenlere dönüşmektedir. SiO_2 , silika orijinal kayaç bünyesinde belirli kısmı Al_2O_3 ile birleşerek kaolinit meydana getirmekte, fazlası ise dışarıya atılmaktadır. Kaolinleşmeyi sağlayan suların dışarıya atılması sırasında silisin belirli bir kısmı cevherleşme yüzeyinde demirli-silisli şapka şeklinde kabuk halinde kalmaktadır.

Dışarıya atılmayanlar ise cevherleşme içinde serbest silis taneleri şeklinde veya kaolinleşme içinde opal (silis) bantları şeklinde kalmaktadır. Kaliteyi belirleyen en önemli unsurlardan olan silislerin bünyeden yoğun olarak atılması halinde kaliteli kaolin cevheri meydana gelmektedir. İçinde serbest silis tanesi olarak kalan kaolinler ise, daha kolay ayrıştırılabildiğinden süzülebilir kaolin niteliği kazanmaktadır.

Fe_2O_3 : Orijinal kayaç bünyesinde yer alan demirin kaolin içinde olmaması istenir. Ancak kimyasal işlem sırasında demirin belirli bir kısmı kaolinleşme sırasında uzaklaştırılmadan kalmaktadır.

Alkaliler ve Al_2O_3 : K_2O+Na_2O , kaolin oluşunda belirtilen feldspatların bozunması sonucu kaolinleşme olur. Feldspat $K_2OAl_2O_36SiO_2$, $Na_2OAl_2O_36SiO_2$ (albit) ne kadar fazla bozunursa, ortamdaki o kadar fazla K_2O ve/ veya Na_2O atılmaktadır. Bunların atılması ne kadar fazla olursa, kaolinleşmeyi belirleyen Al_2O_3 oranı o kadar artacaktır.

İdeal kaolin bileşimi: $Al_2O_32SiO_22H_2O$ olup; kaolinitte % 46.54 silika (SiO_2), % 39.50 alüminyum oksit (Al_2O_3) ve % 13.96 su (H_2O) bulunmaktadır.

Kaolin içinde alümina dışındaki bileşenlerin yüksek olması demek, alümina oranının % 39.50'den düşük olması anlamına geldiği için, kalitesi de düşük olacaktır.

SO_3 ve alunit: Kaolinleşmeyi sağlayan kimyasal işlem sırasında ortamda S varsa; $H_2SO_4^+$ oluşacaktır. Kaolinleşmenin olabilmesi için ortamdaki uzaklaştırılabilecek madde, alkalilerden K_2O olup, bunun çözünmesi sırasında bazen tamamı uzaklaştırılmamakta ve ortamda bir miktar K kalmaktadır. K, ortamda; $Al_2O_32(SO_4)_3+ H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3+ H_2SO_4$ şeklinde çözümü Al^{+3} suda çözünen $Si(OH)_4$ ile birleşerek kaolinit oluşur. Ortamdaki K, $Al_2(SO_3)_3$ ile birleşerek alunit $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ oluşacaktır. Bu nedenle kaolin bileşimde alunit varsa K_2O ile SO_3 ateş zaiyatını arttıracaktır.

FeS_2 (Pirit): Kaolinleşme işlemi sırasında açığa çıkan demirin kükürtle birleşmesi sonucu, bazen demir sülfür bileşiği olan piritler saçılmış halde kaolinleşme içinde

(daha çok taban ve yan kısımlarda) gözükmemektedir. Ortamda K atılımı olması halinde SO_4 kalacağı için kaolinlerde alunit olması (maksimum % 0.5'e kadar SO_4) normal sayılmakta olup, SO_4 'ün tamamının ortamdan atılmadığını göstermektedir [13].

2.5.5. Kalker

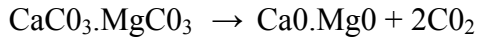
Kalker (kireç taşı), yaygın olarak kullanılan çok geniş alanlarda teşekkül etmiş önemli bir tortul kayadır. Bileşimi kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) olan kalsit mineralinden meydana gelmiştir. Sertliği Mohs'a göre 3, yoğunluğu $2,7 \text{ g/cm}^3$. Kalkerin yüksek basınç ve sıcaklığın etkisiyle uzun zamanda başkalaşımıyla mermer oluşur. Amorf hali ile tebeşir olarak bulunur. Kalker jeolojik devirlerde, deniz hayvanlarının kabuklarının birikmesi ve sedimanter kayaç oluşması ile meydana gelmiştir. Kalker veya bir maddenin içinde kalkerin olup olmadığı hidroklorik asitle anlaşılabilir [14].

Kalker, kalk taşı şeklinde çimento ve kireç üretiminde hammadde olarak kullanılır. Seramik endüstrisinde ise kalk taşından en çok metalurji fırınlarında kullanılan silika tuğlalarının üretilmesinde yararlanır. Mermer küçük $CaCO_3$ kristallerinden oluşur. Seramik endüstrisinde çamur ve sırların bileşimine girer [9].

2.5.6. Dolomit

Dolomit, kalsiyum karbonat ve magnezyum karbonattan oluşmuş ($CaCO_3$, $MgCO_3$) bir endüstri mineralidir. Burada iki karbonat eşit oranda bir araya gelmiş gibi görünmektedir. Ancak bileşim değişik oranlarda olabildiğinden $CaCO_3$, $MgCO_3$ miktarına göre isimlendirilirler. $CaCO_3$, $MgCO_3$ miktarı $\geq \% 90$, serbest $CaCO_3 \leq \%10$ ise dolomit; $CaCO_3$, $MgCO_3$ miktarı $\% 10-50$ arasında ve $\% 50-\% 90$ oranında serbest $CaCO_3$ varsa dolomitik kalker; $CaCO_3$, $MgCO_3$ miktarı $\% 5-10$ ve serbest $CaCO_3 \% 90-95$ ise, magnezyumlu kireç taşı olarak tanınır. Dolomitin sertliği Mohs'a göre 3,5-4, yoğunluğu $2,8-3 \text{ g/cm}^3$ 'tür.

Kullanım alanlarında kalsinasyona uğradıklarında karbon dioksiti aşağıda görüldüğü gibi uzaklaştır;



Elde edilen CaO, MgO kalsine dolomittir. Bu ürün 1850-1950 °C' de ısıtılma tabii tutulursa sinter dolomit oluşur. 1650 °C' de demir oksit (Fe₂O₃) ile birlikte yakılmasıyla elde edilen ürün yakılmış (yanmış) dolomittir.

Dolomit saf halde iken renksiz, ama genellikle pembe, kirli beyaz, bazen kahverengi ve siyahtır. Ticari değere sahip dolomitler 1925-2495 °C'de ergir. Bileşimi % 30,4 CaO, % 21,8 MgO ve % 47,8 CO₂' dir. Dolomitler açık işletme yöntemi ile işletilirler. Ocaklardan elde edilen dolomit kırılıp öğütüldükten sonra kullanılır. Ülkemizde Balıkesir, Gaziantep, Hatay, İçel, İstanbul, İzmir, Kırklareli, Konya, Muğla, Zonguldak illerinde dolomit mevcuttur. Kaynakların tümü yeterince ortaya çıkarılamamasına rağmen ortaya çıkarılan dolomit yatakları uzun yıllar ülke ihtiyacını karşılayabilecek miktarlardadır [14].

2.5.7. Magnezit

MgCO₃ bileşiminde olan magnezit doğada sert parçalar şeklinde, kristal ve amorf olarak bulunur. Saf MgCO₃ 'ın sinterleşme ve erime noktaları birbirinden uzakta bulunur. Bu özelliğinden de yararlanılarak MgCO₃ 'tan ateşe dayanıklı (1600 °C'nin üzerinde) magnezit ve kromit tuğlalar yapılır. Magnezit katkısı, seramik çamurlarında CaCO₃'ın yaptığı etkiyi yapar. Magnezit MgO olarak sırlarda artistik dokuların ve eriticiliğın oluşmasını sağlar [9].

2.5.8. Alumina

Erieme noktası 2000± 30 °C' olan alüminyum oksit, vasat sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden birisidir. Kullanımındaki sınırlama nispeten düşük ergime noktasından kaynaklanmaktadır. Alumina, suda ve şayet iyi kalsine edilmişse hem mineral asitlerinde ve hem de bazlarda çözünmez. Alümina HF'e karşı dayanıklıdır. Sodyum karbonat, kostik soda ve sodyum peroksit, saf alümina potalarda çok az tahribatla eritilebilir. 1700-1800 °C

gibi yüksek sıcaklıklarda flor gazı dışında bütün gazlara karşı direnç gösterir. Alümina, oksitleyici ve redükleyici atmosferlerde 1900 °C' ye kadar kullanılabilir.

Doğal alümina korundum halinde fakat, feldspat ve killerde olduğu gibi genellikle silikatlarla birlikte bulunur. Alümina aynı zamanda boksit, diaspor, kriyolit, silimanit, kyanit, nefalit ve diğer birçok mineralin bileşiminde yer almaktadır.

Saf alümina, düşük sıcaklıkta birkaç formda bulunabilir. Fakat bütün bu formlar, zaman, kristal boyutu ve atmosfere bağlı olarak 750-1250 °C' de arasında α -alüminaya dönüşür. 1600°C'nin üzerinde yapılan ısıtma bu dönüşümü hızlandırır. Alüminanın α -fazına dönüşümü tersinir değildir.

Alüminadan, poroz ve yoğun ürünler yapılır. Poroz ürünler genellikle, ergimiş alüminadan yapılır ve bunlar, 1900 °C' ye kadar çıkan, yüksek sıcaklık fırınlarının astarı olarak kullanılır. Ergimiş alümina % 99,8 Al₂O₃ ihtiva eder. Saflık yükseldikçe, sıcak mukavemet, elektrik ve aşınma direncinde artış kaydedilir. Diğer taraftan, saf alümina tamamen saydam olarak bazı cihazlarda kullanılmaktadır [4].

2.5.9. Zirkon

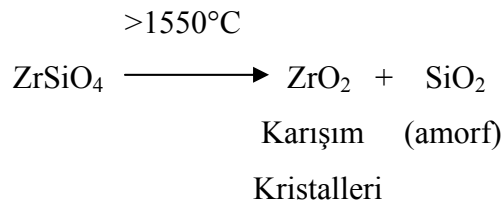
ZrSiO₄ veya ZrO₂.SiO₂ kimyasal formülü ile gösterilir. Zirkonun ergime noktası 2420°C' dir. Isıtma ile kristal yapısı değişmez. Fakat 1730°C'nin üzerinde parçalanır bu parçalanma zirkonun bu sıcaklıktaki termal şok direncini olumsuz yönde etkiler. Zirkon suda, mineral asitlerinde ve alkalilerde çözünmez, sıcak sülfürik aside karşı direnci fevkaladedir[1]. Zirkon silikatın mineral ismi zirkondur. Kimyasal bileşim olarak % 67,23 ZrO₂ ve % 32,77 SiO₂ içerir. Doğal olarak bulunan zenginleştirilmiş hammaddelerde % 64-66 ZrO₂ vardır. Zirkonun yoğunluğu 3,8-4,7 g/cm³ arasında değişir. Zirkon % 1-2 oranlarında hafniyum-toryum içerir. Toryumun radyoaktif parçalanması sonucunda zirkonun kristal strüktürü bozulur. Düzensiz kristalleri yoğunluğu düşük olur. Yalnızca düzenli, kusursuz zirkon kristalleri 4,7 g/cm³ yoğunluğa sahiptir [15].

Her tip magnetik kayaç içinde aksesuar mineral olarak görülür. Granitik ve siyenitik pegmatikler içinde ve ayrıca yuvarlak taneler halinde başkalaşmış tortul kayaçlar (kristalen, şist ve paragnayslar) içinde bulunur. Zirkonun içinde Th ve U bulunduğu için bu kayaçların yaşlarının tayininde önemli rol oynar. Kimyasal ve fiziksel etkilere karşı. Dayanıklı olduğundan piasherler içinde görünür [16].

ZrSiO₄ yoğunluğu 4,5-4,6, özgül ısısı 0,5 j/g/c, (0,131 Btu/lb/F), mohs sertliği 7,5-8,0. tetragonal yapıli mineral bir tozdur. Mükemmel termal özelliklere sahiptir. Termal iletkenliği 14,5 Btu/ft²/hr/in dielektrik sabiti yüksektir. Güç faktörü <0,1 %'den küçük olduğu zaman 12,7'dir. Ortalama reaksiyon indeksi 2,0'dır.

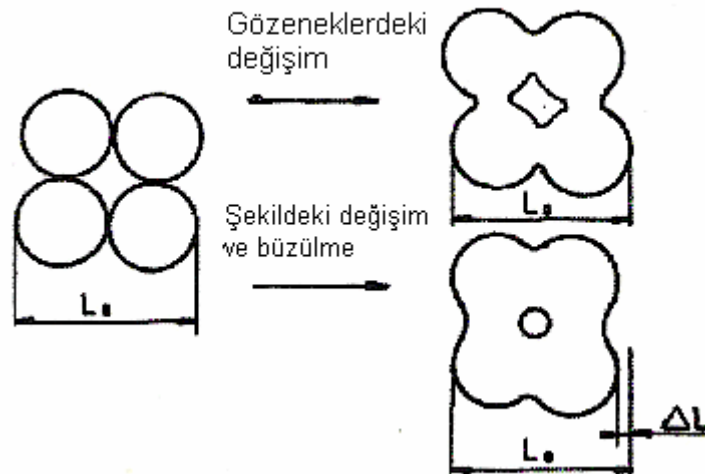
Doğal zirkondan zirkon silikat ürünleri elde edilir. Bu ürünlerde çoğunlukla ilave bağlayıcı faz gerekli değildir. Çünkü zirkon silikatın yüksek derecede rekristalizasyon ve toplanma kristalizasyon eğilimi vardır. Bu ürünler ZrO₂ oluşumunu engellemek için zirkon silikatın ayrışma sıcaklığının altında pişirilmelidir. Bu tip ürünlerin asidik eriyiklere karşı korozyon dayanımları çok yüksektir. Zirkon alkaliler etkisiyle 1200°C'de ayrışır. Zirkon, alümina ve magnezya ile karıştırıldığında korozyon ve ısı şok dayanımı artırılmış refrakterler elde edilmektedir [15].

Zirkonun ayrışma reaksiyonu;



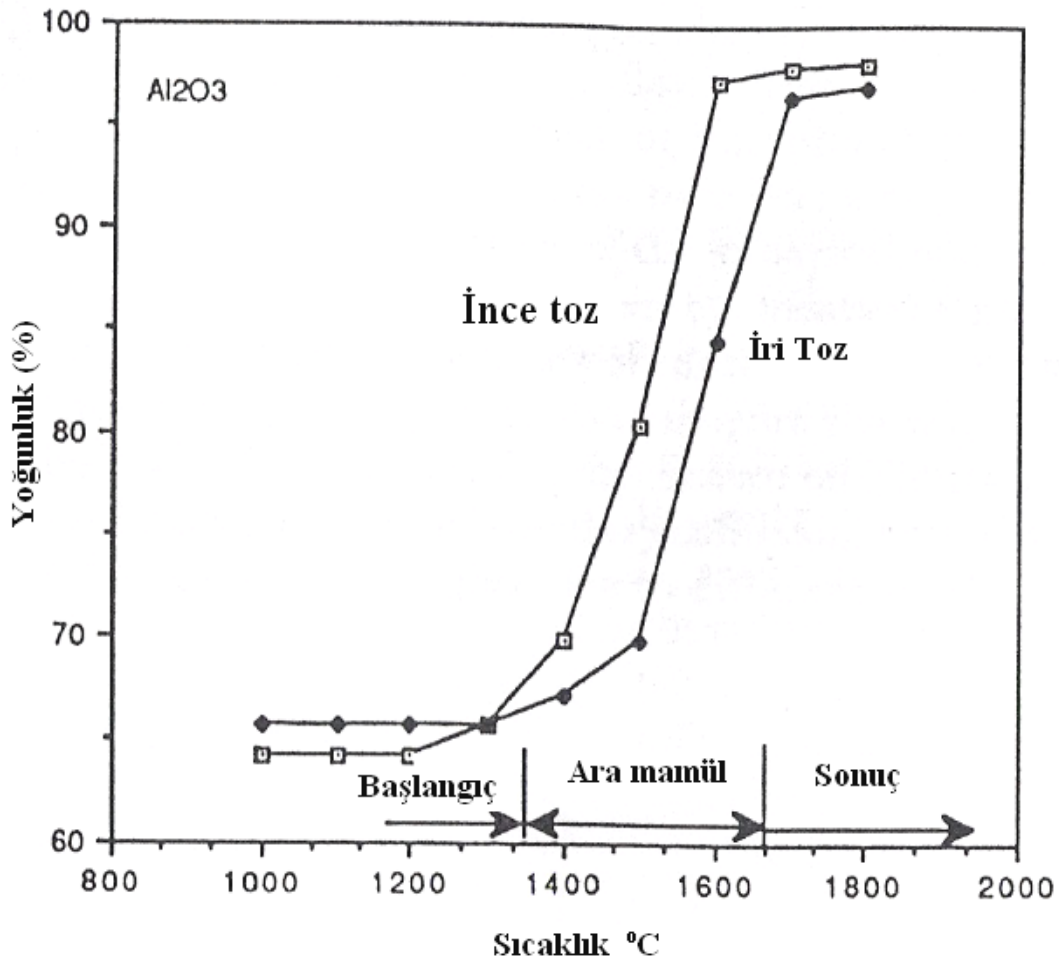
2.6. Sinterleme

Seramik tozları, şekillendirme esnasında sıkışarak malzemedeki gözenek miktarını bir miktar azalır. Kurutma ile de tozlar tamamen birbiri ile temas haline gelir. Ancak, malzeme henüz kompakt hale gelmemiştir. Tozlar arasında boşluklar mevcuttur. Seramik malzemenin cinsine, tane boyutuna ve şekillendirme prosesine bağlı olarak % 25-60 mertebesinde gözenek içerir. Mukavemet, saydamlık ısı iletkenliği gibi özellikler için yapıda mevcut gözeneklerin elemine edilmesi gerekir [4]. Sinterleme, preslenmiş malzemelere uygulanan bir ısıl bir operasyon olarak tanımlanabileceği gibi, presleme esnasında şekillendirilen parçaya uygulanan bir işlem olarak da tanımlanabilir [5]. Pişme esnasında, difüzyon hızlandığından birbiri ile temas halinde olan tozlar arasında özellikle yüzeyde yer alan karmaşık atom difüzyonu, basınç ve ısının tesiri sonucu tozlar birbirine aralarında boyun oluşturarak kenetlenir [4, 5]. Böylece gözenek miktarı azalır ve densifikasyon sağlanır. Bu esnada porları şekilleri de küreleşir. İdeal bir sinterleşme sonunda gözenek tamamen ortadan kalkar ve malzeme kompakt bir kitle haline gelir. Şekil 2.3'de sinterleşme esnasında, tozların birbirine kenetlenmesi ve gözenek miktarı ile por morfolojisinin değişimi görülmektedir [4].



Şekil 2.3. Sinterleme esnasında, tozların birbirine kenetlenmesi ve porozite miktarı ile por morfolojisinin değişimi [4].

Şekil 2.4 'de alümina tozlarının iki log-normal dağılımı için her sıcaklıkta 4 saatten sonra elde edilen pişirme yoğunluğunu gösterir. İlk olarak düşük yoğunluklu ince tozlar düşük sıcaklıkta yüksek yoğunlukta sinterlenir. Çünkü yüksek özelliğe yüzey alanına sahiptir. Bu çok basit formda, sinterleme için hareket ettiren kuvvet ,düşük enerjili katı-katı interfaz ve katı-hava interfazının oluşması ile toz bileşiklerin yüzey enerjisinin düşmesinden kaynaklanır. Hesaplanan serbest enerjideki azalma 1 nanometre parçacıklı tane için 1 cal/gm civarındadır [17].



Şekil 2.4. Farklı tane boyutlarındaki (1,3 ve 1,8 μm) alumina tozlarının $7^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında elde edilen yoğunluk değerleri [17].

Sinterlemenin değişik safhaları aşağıdaki gibi tanımlanır [17].

Başlangıç safhası;

- Parçacık yüzeyi pürüzsüz ve yuvarlak gözenek

- b. Tane sınır yapısı
- c. Boyun oluşumu ve büyümesi
- d. Difzyonla ayrılmış maddenin homojenizasyonu
- e. Açık gözenekler
- f. Küçük gözenek düşüşü < %12

Ara mamül fazı;

- a. Tane sınırının kesişmesi
- b. Açık gözeneklerin büzüşmesi
- c. Gözenekliğin bayağı düşmesi
- d. Yavaş tane büyümesi (differansiyal gözenek büzülmesi ve heterojen madde içinde tane büyümesi)

Sonuç fazı;

- a. Kapalı gözenekler- yoğunluk > % 92
- b. Kapalı gözenekler tane sınırını keser
- c. Gözenekler sınırlı boyuta büzüşür yada kaybolur
- d. Taneciklerden daha büyük olan gözenekler çok yavaşça büzüşür.

Sinterleme mekanizması, tamamen malzemenin taşımına dayanır ve başlıca, atomların yayınması (yüzey ve hacimsel) ile vizkoz akışı kapsar. Malzemenin taşımını kolaylaştırmak için işlem ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir sinterleşmeyi sağlayan itici güç, serbest yüzey enerjisindeki, azalmadır. Sinterleme ile densifikasyonun sağlanması değişik şekilde yapılabilir. Bunlar Tablo 2.3'de özetlenmiştir [4].

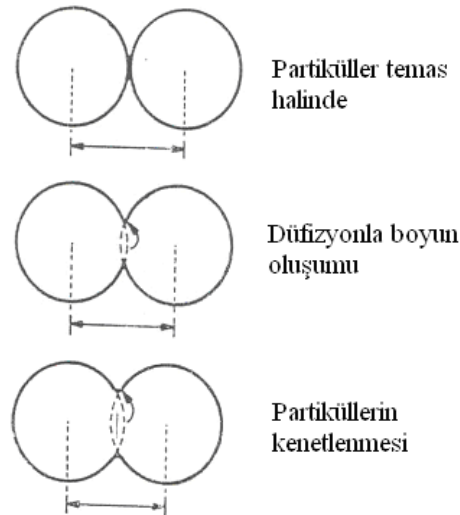
Tablo 2.3. Sinterleme mekanizmaları [4]

Sinterleme Tipi	Buhar fazı	Taşıyım Mekanizması	İtici Enerji
Buhar Fazı		Buharlaşıma / Süblüstasyon	Buhar basıncındaki fark
Katı-Hal		Yayınma	Serbest enerji deki fark ($\Delta\mu$)
Sıvı Faz		Viskoz akış, yayınma	Yüzey gerilme si kapiler basınç
Reaktif Sıvı		Viskoz akış, yayınma	Yüzey gerilmesi kapiler basınç

Sinterlenen malzemenin özelliklerinde bir çok değişme olur. Seramiklerde mukavemet, termal iletkenlik, yoğunluk, saydamlık, ve yarı saydamlık artar [18].

2.6.1. Katı hal sinterlemesi

Katı-halde sinterleme, yayınma ile malzeme taşınımını içerir. Bu proses için gerekli itici güç, boyun bölgesi ile tozun yüzeyi arasında meydana gelen serbest enerji veya kimyasal potansiyel farkıdır. Şekil 2.5’de katı-hal sinterlemesinde malzemenin taşınımı şematik olarak görülmektedir. (Atomların yayınması ile atom boşluklarını yayınması zıt yöndedir.) boyun bölgesi,atom boşlukları için kaynak ve tozların yüzeyleri de göç bölgesidir [4].



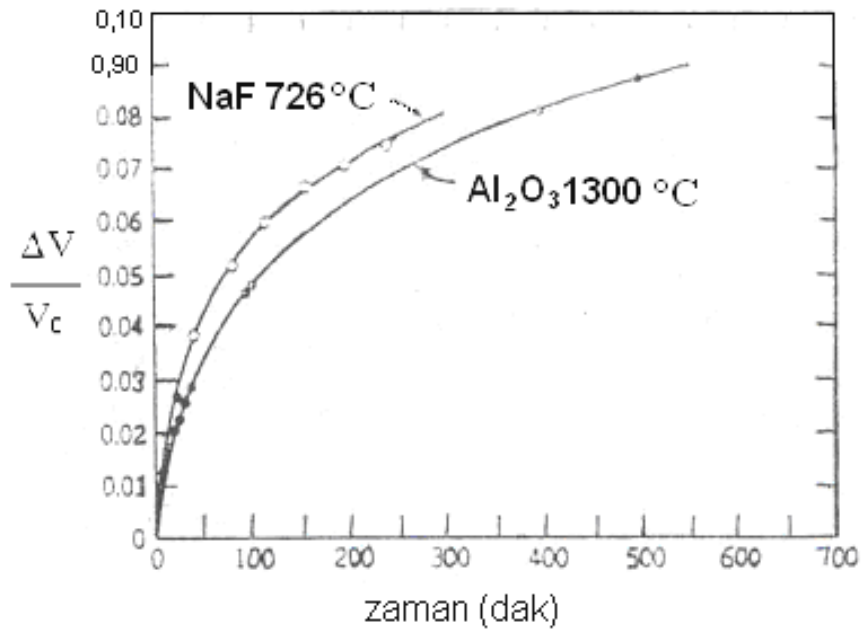
Şekil 2.5. Sinterleme esnasında, katı-hal malzeme taşınımı sonucu, boyun teşekkülü ile tozların kenetlenmesi [4].

2.6.2. Sinterleme hızı

Sinterleme hızı Şekil 2.6'de görüldüğü gibi sinterleme süresi ile azalır. Bu nedenle süre sinterlemeyi kontrol eden çok önemli bir parametre değildir. Sinterleme hızı:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta L}{L_0} = 3 \left(\frac{20 \cdot \gamma \cdot a^3 \cdot D^*}{\sqrt{2 \cdot kT}} \right)^{2/5} r^{-6/5} \cdot t^{-2/5} \quad (2.1)$$

ile verilir. Burada; γ , yüzey enerjisi, a^3 , yayınan boşluğun atomik hacmini, D^* , self-difüzyon katsayısını, r , toz yarıçapını ve t , sinterleme süresini göstermektedir [4].



Şekil 2.6. Sinterleme hızının sinterleme süresi ile değişimi [4].

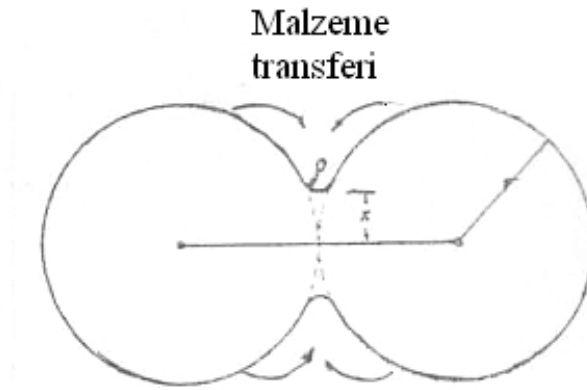
Sinterlemeyi kontrol eden faktörler;

- Sıcaklık (sıcaklık arttıkça sinterleme hızlanır),
- Toz boyutu (ince tozlar sinterleme süresini kısaltır veya daha düşük sıcaklıkta sinterleme imkanı yaratır),
- Tozların sıkıştırılmasındaki homojenlik,

- d. Toz boyutu dağılımıdır (Tek-boyutlu tozlar, sıkı biçimde istif edilemediğinden tercih edilmez) [4].

2.6.3. Buhar faz sinterlenmesi

Buhar fazı sinterlenmesi sadece birkaç sistemde önem taşır. Bu prosesi iten güç, yüzey eğriliği nedeniyle buhar basıncında meydana gelen farktır. Tozların yüzeyi, pozitif eğrilik yarıçapına sahip olup buhar basıncı yüksektir. Diğer taraftan, iki tozun birbirine temas ettiği boyun bölgesinde eğrilik çapı negatif olup, buhar basıncı düşüktür. Şekil 2.7’de buharlaşma ve çökelme ile meydana gelen sinterlemenin ilk kademeleri görülmektedir. Bu proses de, porların morfolojisi değişebilir. Fakat densifikasyon gerçekleşmez [4].



Şekil 2.7. Buharlaşma (kondensasyonla) sinterlemede ilk aşamalar [4].

2.6.4. Sıvı faz sinterlemesi

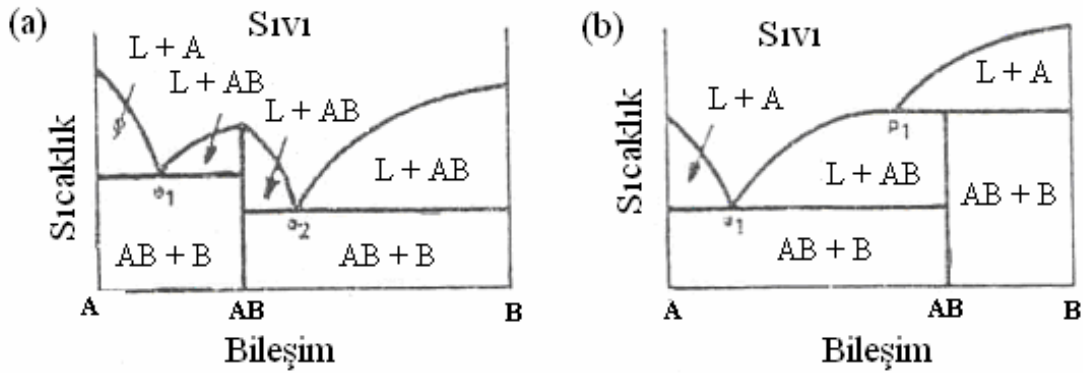
Yüksek ve düşük ergime sıcaklığına sahip farklı tozların sinterlemeleri sırasında oluşan sıvı faz sinterlemesi düşük ergime sıcaklığına sahip toz partiküllerinin eriyerek katı tanelerin etrafını sarması ve kaynaşması bu sıvı köprü yardımı ile sağlanması prensibine dayanır. Sıvı faz sinterlemesi üzerine gerçekleştirilen çok sayıdaki araştırmalar sonucu bu sürecin üç aşamada oluştuğu kabul edilmiştir. Bu aşamalar sırasıyla:

1. Sıvı akışıyla yeniden düzenlenme aşaması
2. Çözünme, yeniden çökelme aşaması

3. Katı hal sinterlenmesi aşamasıdır [19].

Bu proseste sinterleme sıcaklığında, fazlardan biri viskoz haldedir. Bu durum özellikle ergime noktaları birbirinden çok farklı malzemelerin sinterlenmesinde görülür. Sıvı faz, katı haldeki tozları ıslatır ve tozlar arasındaki ince kanallarda 1000 psi ($0,7 \text{ kg/mm}^2$) varan yüksek kapiler basınç meydana gelir. İnce tozlarda, kapiler basınç miktarı daha fazla olup sinterleme kolaylaşır.

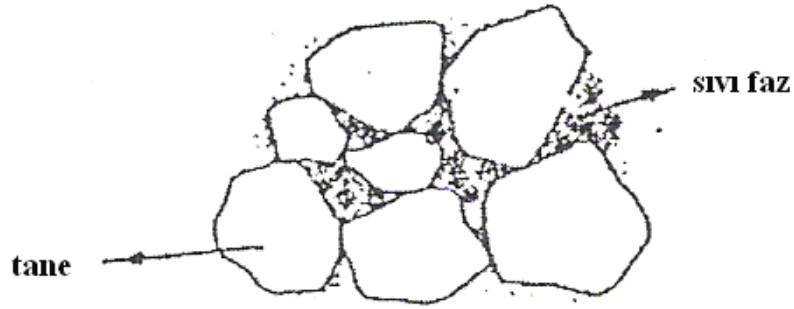
Sıvı faz sinterlemesi, silikat sistemlerde geniş ölçüde uygulanır. Sistemde yer alan sıvı fazın miktarı ile ilgili faz diyagramında tahmin edilir. Şekil 2.8'de sıvı-faz sinterlemesinin uygulanabileceği iki faz diyagramı verilmiştir [4].



Şekil 2.8. Sıvı-faz sinterlemesi uygulanabilir ikili sistemler [4].

Sıvı-faz sinterlemesinde, preslenen toz karışımı sıvı fazın oluşturduğu sıcaklıkta sinterlenir. Sıvı fazın oluşması ile ani bir büzülme meydana gelir. Bu esnada, katı partiküller sıvı faz içerisinde yeni bir düzene girer. Sıvı-faz sinterlenmesinde sıvı fazın miktarı minimum tutulur ve miktarı hiçbir zaman % 20'yi geçmez. Sıvı fazın ıslatma açısı sinterlemeye etki eden önemli bir parametre olup, bu porosede ıslatma açısının mümkün olduğu kadar küçük olması gerekir. Sıvı-faz sinterlemesinde, seramik tozlarının düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sinterlenmesi mümkündür. Buna mukabil, sıvı faz sinterlenmesi ile üretilmiş malzemeler yüksek sıcaklıklarda kullanılmaya elverişli değildir. Dolayısıyla refrakter özellik aranmayan, örneğin elektronik seramiklerin üretimi için uygun bir yöntemdir [4].

Sıvı faz sinterleme oluşumu Şekil 2.9’de verilmiştir [19].

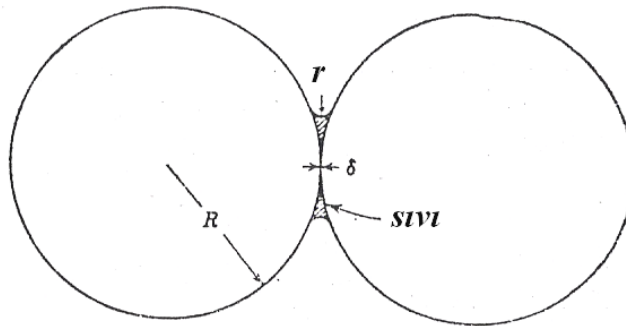


Şekil 2.9. Sıvı faz sinterlemesi [19].

2.6.5. Reaktif sıvı sinterlenmesi

Sıvı faz sinterlenmesine benzerdir. Fakat, sıvı ya bileşimini değiştirir veya ayrılarak kaybolur. Bu proses, sinterleme sıcaklığında, katı fazın sıvı içerisinde sınırlı miktarda çözünmediği sistemlere uygulanabilir. Örneğin, sermetler, bağlanmış karbürler, (MgO + % 2 kaolen) Al_2O_3 + alkali toprak silikatları.

Bu proseste, sıvı fazdaki negatif eğrilik yarıçapı, katı tozlara kıyasla negatif basınç yaratır ve tozları bir arada tutar (Şekil 2.10). Bu arada δ bölgesinde oluşan basma kuvvetleri sıvı içerisinde katının çözünürlüğünü artırır. Böylece tozlar arasındaki malzeme çözünerek birbirine kenetlenir [4].



Şekil 2.10. Tozlar arasında bulunan sıvı damlası, temas bölgesinde basma kuvvetlerine neden olarak tozları bir arada tutar [4].

2.6.6. Sinterleme problemleri

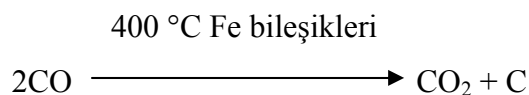
Teknolojide, sinterleme esnasında bazı problemlerle karşılaşılır. Bunlar çökme, aşırı yanma, bağlayıcıların yanması, ayrışma reaksiyonları ve polimorfik dönüşümlerin yer almasıdır [4]. Pişme sırasında ortaya çıkan hataların bir kısmı üretimin diğer basamaklarında aramak yerinde olur. Örneğin çamur hazırlama, şekillendirme ve kurutmada yapılan ve henüz ortaya çıkmayan hatalar, pişirme sırasında ortaya çıkarlar. Bunun dışında, büyük ölçüde hatalı pişirme nedeni ile de çeşitli pişirme hataları oluşur [9]. Sinterleme sırasında çökme genellikle malzemenin yetersiz desteklenmesinden kaynaklanır bu probleme çare olarak fırın içinde bir takım tedbirler alınabilir ve malzemenin pişme esnasında fırındaki konumu değiştirilir. Çökmeye aynı zamanda yaş malzemenin yoğunluğunun yer yer değişik olmasına neden olur bu durumda heterojenliğin daha önceki kademelerde ortamdan kalkması sağlanmalıdır. Aşırı pişme, tane büyümesine, fırındaki konstrüksiyon veya diğer ürünlerle reaksiyona girmeyen, şişme veya çökmeye neden olur aşırı pişme, aynı zaman da enerji sarfiyatına sebebiyet verir [4]. Malzemelerin istendiğinden daha fazla pişmesi ve erimesi, fırın sıcaklığının gerektiğinden yüksek olması sonucunda ortaya çıkar. Yakıtın verdiği sıcaklığın, fırın içinde iyi bir dağılım göstermeyerek, bazı yerlerde fazla yakıtın kullanılması, o bölgedeki malların erimesine neden olur. Fırında bazı malların az pişmesi, fırının az ısıtılmış bölgelerinde görülür. Bu mallar sağlamlıktan ve dirençten yoksun olup, vurulduğu zaman çınlama yerine kof bir ses çıkartır. Malların fırın içinde yerleştirme şekilleri de pişirmenin az veya çok olmasına etkili olur. Genellikle ısı kayıplarının fazla olduğu, kapı ve duvar yakınları ile sıcaklığın erişemediği fırının alt ve üst, iç bölgelerinde, sıcaklık kayıpları büyük olduğundan, buralarda pişmesi gereken mallarda az pişer [9].

Soğuk malların fırında, içinde yüksek oranda su buharı bulunan gazlar ile veya düşük sıcaklık da rutubetli hava ile ısıtılması çatlamalara yol açar. Malların üst yüzeylerinde yoğunlaşmış olan su buharı tabakası, malların yüzeyinde bir yumuşamaya yol açar. Bu sırada malın ısıtılması sonucu suyun aniden uçması nedeniyle çatlaklar ortaya çıkar. Bu tür çatlaklar sadece malların üst düzeylerinde ortaya çıkar derinlere inen çatlakların nedenini ise malların iyice kurumadan fırına girmesinde aramak gerekir.

Fırınlara ısıtılmasında kullanılan kükürtlü yakıtlardan fırının içinde SO₂ ve SO₃ içeren yanma gazları oluşur. Bu gazlar malın rutubetinden kaynaklanan su buharı ile birleşerek sülfürik aside dönüştürler. Bu asit ise, çamurda bulunabilen kalsiyum sülfata dönüştürür. Bu da malzeme yüzeyinde beyaz lekeler yol açar. Bunları önlemek için, çıkış gazlarını yoğunlaşma sıcaklığının altına düşürmemek ve malları fırına kuru olarak sokmak gerekir. Aynı zamanda, fırına giren malları, çıkma gazları ile değil, kuru sıcak hava ile kurutmak da gerekir [9].

Diğer bir pişirme hatası da, fırın sıcaklığının çok çabuk yükselmesi sonucu ortaya çıkan pişme çatlaklarıdır. Bu olay daha çok, kimyasal suyun uçtuğu 400-600 °C arasında olur. Pişen malların çok çabuk soğumasında çatlaklara yol açar. Bunlara soğuma çatlakları adı da verilir. Sinterleşmemiş mallarda soğuma hızı 10-25 °C/saat'in ve sinterleşmiş mallarda 7-15 °C/saat'in üzerinde ise soğuma çatlakları oluşur. Özellikle bol kuvarslı çamurlarda 870 ve 575°C' lerde ve özellikle 230°C' de çabuk soğutma sonucu soğuma çatlakları oluşur. Soğuma çatlakları diğer çatlaklardan, sert ve keskin kenarlı oluşu ile ayrılır [9]. Ayrışma reaksiyonları, tuzların, nitratların ve hidratların kullanılması halinde meydana gelir. Karbonatların ayrışması 1000°C ve sülfatların ayrışması 1200°C gerçekleştiğinden bu sıcaklıkların altındaki sinterlemelerde sorun yaratmaz polimorfik dönüşümler, özellikle soğuma esnasında problem yaratır. Zirkonya bu konuda tipik bir örnektir. Zirkonyada bu problemi ortadan kaldırmak için MgO, CaO, Y₂O₃ gibi maddelerle yapının stabilize edilebilmesi gerekir. Pişme sonucu görülen şişmeler diğer bir pişirme hatasıdır. Bunun nedeni, sıcaklığın ani yükselmesi sonucu malzemenin yüzeyinin sinterleşmesi ve arada kalan gaz tabakasının genişleyerek, şişip dışarı baskı yapmasıdır. Gazın oluşumunun nedenleri çeşitlidir. Killerin içindeki, doğadan gelen maddelerin yanması sonucu oluşan gaz basıncı su buharının da yardımcı aracılığı ile, sinterleşen malzemelerde şişmeye neden olur [4].

Şişmenin kaynaklandığı diğer bir neden ise, demir bileşikli (Fe₂O₃, FeS₂) hammaddelerin CO'li yanma gazlarının etkisi ile reaksiyon göstermesidir.



CO, 400 °C Fe bileşiklerinin katalizatörlüğü altında CO₂ ve C'a ayrıştırır. Başka bir anlatımla, demirli malzeme yaklaşık 400 °C'de CO ile birleşirse bünyesinde C hapseder. Yüksek sıcaklıklarda, oksijen oranına göre, bu C yine CO ve CO₂ olarak yanar. Oluşan bu gaz ise şişme nedenidir. Bu hatayı önlemek için, demirli maddeleri bol hava ile yakmak gereklidir.

Sır hatası olarak görülen kabarcıklar veya iğne delikleri çoğu zaman pişirme hatası olarak da çamurdan gelebilir. Örneğin, demirli çamurlarda silisle oluşan “ fayalit” gaz ise çamurun sır tabakasını delerek çıkar [9].



Sinterleme esnasında tane büyümesi yer alabilir. Bunu önlemek için genellikle bazı katkı maddeleri çok az miktarda (daima % 1'in altında) karışıma ilave edilir.

Oksitlerin sinterlenmesinde yayınmayı kontrol eden bileşen oksijen iyonunun difüzyonudur. Sinterleme esnasında yer alan farklı difüzyon hızları, stokiometrenin bozulmasına ve tane içerisine boşluk oluşumuna sebebiyet verir, oluşan bu boşlukları ortadan kaldırmak mümkün değildir [4].

BÖLÜM 3. PORSELEN

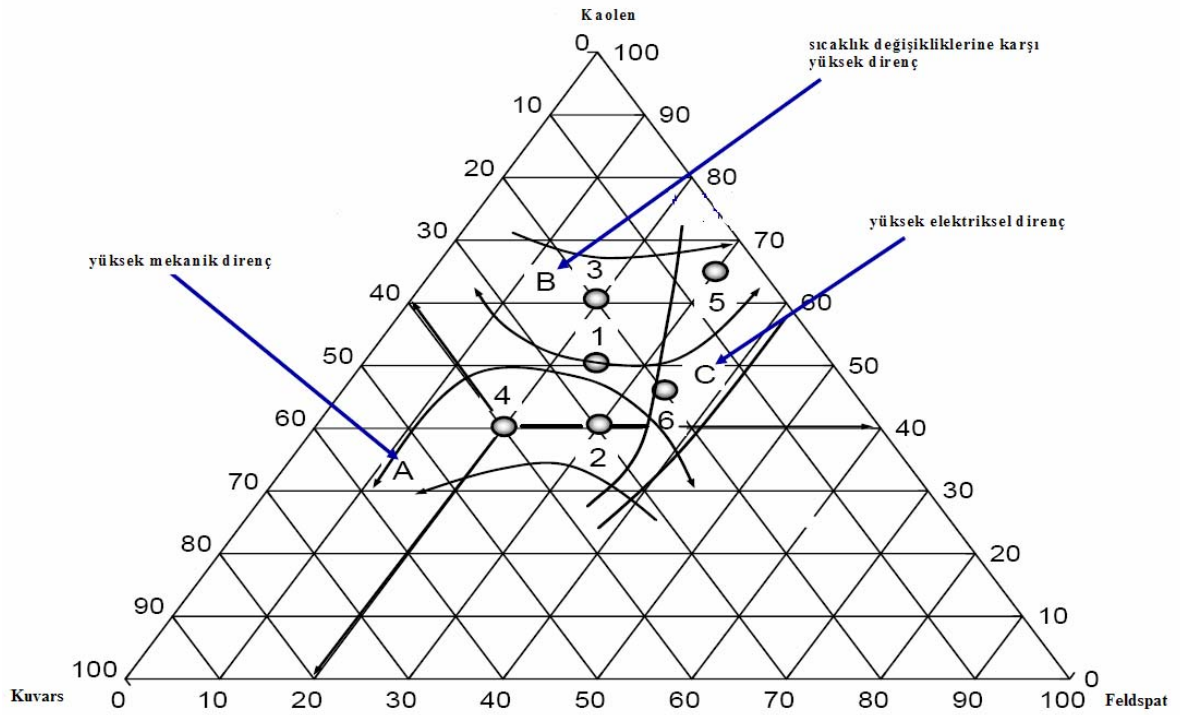
Porselen, ilk olarak Çin’de üretilen bir seramik türüdür. İlk porselen ürünler Avrupa’ya Çin’den Marco Polo tarafından getirilmiştir. Bu porselen ürünler bir cins midyeye benzetilmiş ve bu midyenin adı olan “porcella” ürünün adını oluşturmuştur.

Porselen ürünler, camlaşma seviyesine yaklaşacak şekilde sinterleşip pekişerek yarı saydamlık kazanmış seramiklerdir. Bu gelişme, porselen ürünlerin su emmelerinde % 0-1 gibi çok düşük seviyelere düşmesine de sebep olur.

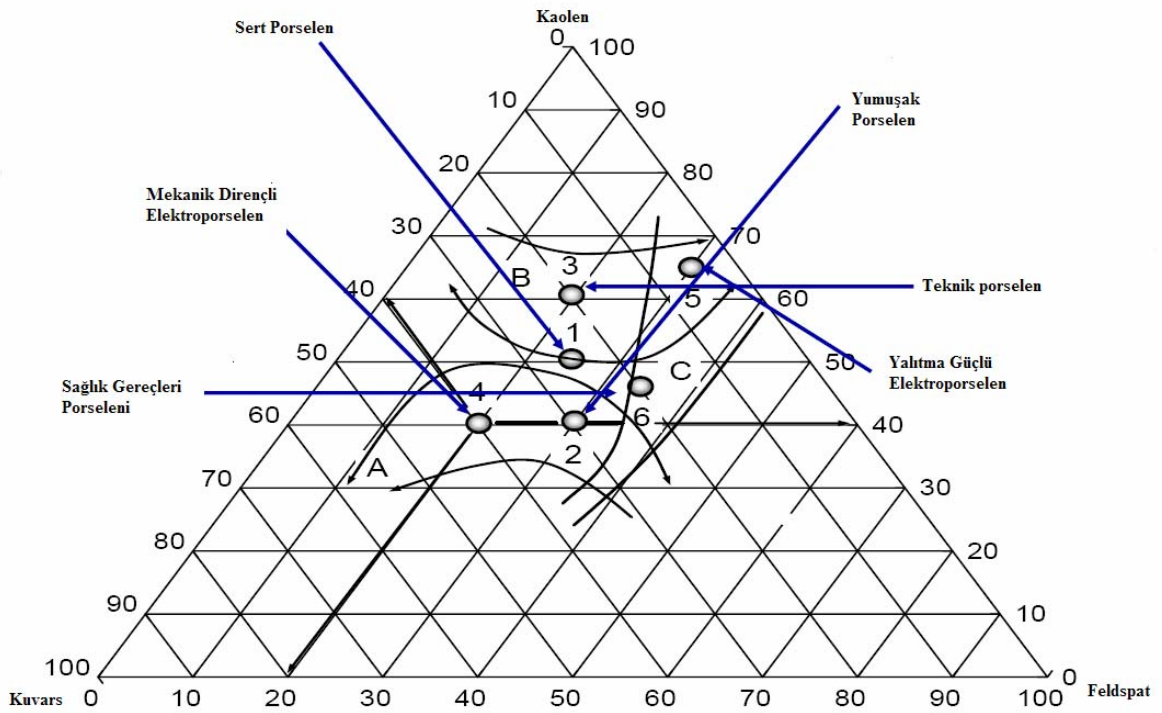
3.1. Porselen Türleri

Tablo 3.1. Porselenlerin Bileşim ve Pişme Sıcaklıklarına Göre Sınıflandırılması [3]

Porselen Türü	Kaolinit (%)	Feldspat (%)	Kuvars (%)	Pişme Sıcaklığı (°C)
Sert Porselen	40-60	18-30	12-35	1400-1500
Yumuşak Porselen	30-40	25-40	30-40	1280-1350
Elektro Porselen	40-50	20-28	22-40	1300-1350
Steatit porselen	10-20	75-85	5-10	1280-1350
Frit Porselen	30-50	25-35	25-35	1200-1300
Kemik Porselen	20-30	25-30	25-50	1220-1250
Sağlık Gereçleri Porseleni	25-40	30-36	25-45	1230-1280
Laboratuvar Porseleni	60-65	15-30	10-15	1450-1500
Diş Porseleni	20-30	50-60	10-20	1200-1280



Şekil 3.1. Bölgelerine göre porselen türleri, A:Yüksek mekanik direnç, B: Sıcaklık değişikliklerine karşı yüksek direnç C: Yüksek elektriksel Direnç [20]



Şekil 3.2.Bileşimlerine göre porselen türleri, 1: Sert Porselen, 2: Yumuşak Porselen, 3: Teknik Porselen , 4: Mekanik Dirençli Elektro Porselen, 5: Yalıtma Güçlü Elektro Porselen, 6: Sağlık Gereçleri Porseleni [20]

3.1.1. Sert porselen

Çoğunlukla Avrupa ülkelerinde üretilmekte olup, yumuşak porselene göre daha fazla Kaolinit ve Al_2O_3 içermesinden dolayı yüksek derecelerde pişirilmektedir. Daha yüksek derecelerde pişen sert porselende oluşan kristal yapı darbelere daha dayanıklı olup üzerindeki sır ile tam bir bütünlük sağlayarak yüzeydeki sırrın gövdesi kadar sert ve çizilmez bir üstünlük kazandığı görülür.

Teknik ve elektro porselen ürünler sert porselen grubunda yer alırlar. Bu ürünlerin pişme sıcaklıkları $1400^{\circ}C$ dolaylarında bulunur. Özellikle elektroteknik amaçla kullanılan çamurlarda Al_2O_3 oranı, kalsine kaolin veya çok ince öğütülmüş korund ile yükseltilir. Bu tür çamurların sıcaklık değişikliklerine direnci de yüksek olur.

Yüksek gerilim izolatörlerinin, çamurlarının yapısında %10-30 oranında korundun bulunması ile mekanik direnç yükseltilmiş olur. Bu direncin elde edilmesindeki diğer bir koşul, korundun çamurda çok ince (60 mikronun altında) öğütülmüş şekli ile yer almasıdır.

Elektro porselen üretiminde eskiden kullanılan, kil cevheri yönünden zayıf, kuvarsça zengin çamurlar ile de yüksek mekanik dirençler elde edilebiliyordu. Bu çamurların sakıncası, dar olan pişme aralıkları idi. Kil cevheri yönünden zengin ve korund içeren çamurlar ise, bu açıdan daha avantajlı olup, daha geniş bir pişme aralığına sahiptirler.

3.1.2. Yumuşak porselen

Sert porselene göre hamurunda daha fazla feldspat ve daha az koloinit içerdiğinden daha düşük derecelerde pişirilebilir. İngiltere, Çin ve Japonya'da üretilmektedir.

Yumuşak ve sert porselenin önce alçak derecelerde ($900-1000^{\circ}C$) bisküvi halinde pişirilip daha sonra yüksek derecede sırlı pişirimi yapılırken, bazı yumuşak porselen tiplerinde ilk pişirim yüksek derecede yapıлып sırsız özellikte porselen ürün elde

edildikten sonra alçak derece sırları ile sırlanır (1050-1150°C) ve sırlı olarak ikinci defa pişirilir.

Bu yöntemle alçak derecelerde renkleri bozulmayan sır altı dekorları yapabilmek imkanı da sağlanmış olur. Oysa ikinci pişirimleri yüksek derecelerde yapılmış olan yumuşak ve sert porselenlerde sır altı dekor yapabilmek imkanı yoktur.

Dekorlama işlemi için alçak derecelerde sır üstü dekor veya 1100- 1200°C ısıda derin sır üstü dekor diye adlandırılan ve porselen üstünden hiçbir surette aşınmayacak dekorlar kullanılabilir.

Ayrıca porselen hamurunu renklendirerek Çin'in dünyaca meşhur Saledon porselenleri veya fildişi, mavi, lacivert, siyah, pembe renkli sırlı veya sırsız porselenler yapılabilmektedir. Sofra ve süs eşyası olarak üretilen sert veya yumuşak porselenler beyaz ve ışık geçirgenliğinin fazla olması ile değer kazanır. Işık geçirgenliği incelikle daha fazla olduğundan porselenler ince üretilmeye çalışılır. Ancak ince porselende kolay deformasyon olacağından bu üç özelliği bir araya getirmek oldukça güçtür (beyazlık, ışık geçirgenliği ve incelik). Böyle üretilmiş bir porselen eşyaya tırnakla veya bir metalle vurulduğu zaman diğer seramiklere nazaran çok farklı bir ses verir [7].

3.1.2.1 Kaolin- feldspat- kuvars yumuşak porseleni

Eski Çin ve Japon porselenlerinde kaolin, feldspat ve kuvarsın dışında, başka bir hammadde kullanılmamaktaydı. Yalnız kullanılan kaolinler, kaolinitin yanı sıra çok ince formu ile glimmer, illit ve montmorillonit minerallerini içermekteydiler. Bu minerallerin çokça yer aldığı çamurlar fazlaca özlülük göstermemekte olup, bu çamurlar ile çok ince porselenler üretilmekteydi. Avrupa'da özellikle Almanya'da Seger tarafından yapılan yumuşak porselenlerde, Uzakdoğu porselenlerinin yapısına uyuldu. Ancak kullanılan hammaddeler tamamen yöresel hammaddeler idi. Seger ürettiği yumuşak porselenlerde %30-35 kil cevheri kullandı. Bu kil cevherini ise özlü ve beyaz pişen kaolinden aldı. Feldspatı %30 ve kuvarsı da daha yüksek oranda kullandı. Pişme küçülmesi çok az olan bu porselenin pişme sıcaklığı 1250- 1300°C

arasında idi. Çamur indirgen veya yükseltgen atmosferde pişebiliyordu. Seger porseleni zengin bir sıratlı renk paletine de sahipti.

Fransa'da Sevres'de üretilen yumuşak porselende, Seger porselenine oranla daha yüksek kil cevheri (% 40-43) kullanıldı. Sevres porseleninde feldspat ve kuvars ile beraber % 1-3 oranında tebeşir de kullanıldı. Alman ve Fransız yumuşak porselenleri, pişirme ve dekorasyon özellikleri bakımından birbirlerine benzerler. Kullanıldıkları yerler sanat ve süs eşyası üretimleridir.

Amerikan yumuşak porseleni Vitreous China adını alır. Çamurun yapısı çok plastik olup, yüksek sıcaklıkta pişmeksizin pekişebilecek bir bileşim gösterir. Feldspatlı akçininin ileri bir aşaması olarak kabul edilen bu çamura bu nedenle “yarı porselen” adı verilmektedir.

Çamurun bisküvi pişirim sıcaklığı, akçini de olduğu gibi, sır pişirim sıcaklığından daha yüksektir. (Bisküvi pişirimi:1230-1280°C, sır pişirimi:1000-1100°C) Bu yöntemle, kullanma ve otel kap- kaçağı porselenleri üretilir. Vitraous China çamurlarına normal yumuşak porselende olduğu gibi, pişirim sıcaklığı 900°C olarak da uygulanabilir. Bu durumda sır pişirimi 1280°C’ de gerçekleşir [9].

3.1.2.2. Kemik porseleni

İlk kez Spode tarafından 1794 yılında İngiltere’de üretilen ve “fosfat porseleni” olarak da tanımlanan bu porselenin esas yapısını kemik külü oluşturur. Kemikler (genellikle sığır kemiği) su buharı ile yağlarından arındırılırlar, yıkanır ve bol ve havalı olarak beyaz bir kül oluşuncaya kadar kızdırılırlar. Kemik külü yaklaşık olarak % 85 oranında kalsiyumfosfat – $\text{CaO}_3(\text{PO}_4)_2$, az da olsa CaCO_3 , MgCO_3 ve SiO_2 içerir.

Kemik porseleni çamurunun yapısında % 20-45 kaolin, % 7-30 pegmatit veya cornish stone adı verilen CaF içeren bir tür feldspat, % 60-30 kemik külü bulunur. Kemik porseleninin en büyük özelliği çok saydam oluşu ve beyazlığıdır.

Kemik porseleninin şekillendirilmesinde karşılaşılan en büyük güçlük, özgülüğüdür. Çamura belli bir özlülük kazandırmak amacı ile bentonit ve organik katkılardan yararlanır.

Kemik porseleni çamurunun sulu olmak koşulu ile, belirli bir süre dinlendirilmesi de çamura büyük bir plastiklik kazandırır. Feldspattan çözünen alkali silikatlar suyu alkali yaparlar. Kemik külü de, suda çözünen kalsiyum fosfat asitleri şeklinde reaksiyona katılarak çamurun özlüleştirmesini sağlar [9].

Porselen bünyesindeki cam fazı oluşturan feldspat yerine temizlenmiş sığır kemiklerinin 800-1000°C ısıda kalsine edilip, 4-6 hafta kadar su içinde yaşlandırılmış ve kurutulmuş hali kullanılır.

Kemik bünyesindeki CaO_2 trikalsiyumfosfat hamurdaki Kaolen ve Korniş taşındaki alimino silikatlar ile birleşerek kemik porseleni meydana getirir.

Kemik porselenlerinin özel bir beyazlığı ve oldukça yüksek ışık geçirgenliği vardır ve bu nedenle çok beğenilirler. Su emmeleri yok denecek kadar azdır [7].

3.1.2.3. Sırçalı porselen

Çamurun yapısında, kaolin ve kuvarstan başka yapay bir madde olan sırça bulunur. Pişmiş kırığın görünümü bulanık ve sütlü beyaz saydamlıktadır.

En eski sırçalı porselen, “Reaumur Porseleni” adı ile anılan ve gene Reaumur tarafından Fransa’da yapılan porselendir. İngiltere’de “Bellek Porseleni” olarak adlandırılan sırçalı porselenin yapısını şu maddeler oluşturur; %50 alkalice zengin sırça, % 40 kil veya kaolin, % 10 kuvars. Kullanılan sırçanın bileşimini ise şu maddeler oluşturur; % 60 feldspat, % 20 tebeşir ve % 20 kuvars.

Akçini sırları ile sırlanan sırçalı porselenden, mutfak eşyası türünden parçalar üretilir. Gene aynı çamurdan yararlanılarak, sırlı ve sırsız olarak düğme, kolye boncuk gibi ev eşyaları da üretilir [9].

3.1.2.4. Diş porseleni

“Dental porselen” olarak adlandırılan bu porselen türünde, çamurun yapısını büyük ölçüde feldspat oluşturup, yapıda kaolin ya çok azdır ya da hiç yer almaz. Bu nedenle diş porseleni çamuru çok az akıcı bir porselen sınına benzetilebilir.

Genel olarak diş porseleni çamuru şu yapıdadır; % 70-90 feldspat, % 15-25 kuvars, % 2-8 talk veya kaolin veya her ikisi.

Çamurda kullanılacak feldspatların seçimi büyük bir özenle yapılır ve el ile temizleri ayrılır. Çamur ya ham olarak ya da sırcalı olarak hazırlanır. Her iki durumda da çok ince ve temiz bir öğütme gerekir.

Şekillendirme, rutubetli çamurun bronz kalıplara basılması ile yapılır. Dişin doğal rengini anımsatan bir porselen elde etmek için bazı renk verici katkılardan yararlanılır. Örneğin; Fe_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 ve SnO_2 gibi. Bu renklendiricilerin çok duyarlı ölçülerde tartılıp, porselen çamuru ile beraber öğütülmesine özen gösterilir.

Diş porseleni çamuru çok az veya hiç özlü madde içermediğinden pişirim çok kısa sürede tamamlanır., bu süre yaklaşık 20-30 dakikadır.Çok kaliteli, gözeneksiz ve kabarcıksız bir porselen elde etmek için, yaygın olarak vakumlu fırınlar kullanılır.

3.1.2.5. Ötektik eriticili porselen

Eriticili maddeli, örneğin nefelin siyenit, petalit, lepidiolit, talk, sabun taşı, dolomit ve volastonitli porselenler ilk kez Amerika’da üretildi. Bu kullanılan eritici maddeler ile porselenin pişme sıcaklığı 150-200°C’ ye düşürüldü.

Nefelin siyenitli çamurda pişme sıcaklığı 1180-1200°C’ ye , nefelin siyenitin talk ile yaptığı ötektik karışımli çamurda ise pişme sıcaklığı 1120-1140°C’ ye kadar düşebilir.

Bu tür katkıların yer aldığı yumuşak porselenin diğer özellikleri arasında, gösterdiği yüksek kuru direnç de sayılabilir. Üretilen parçalar büyük boyutlu olabilirler ve özellikle kalın parçalar güvenle üretilebilirler. Diğer ürünler arasında, mutfak eşyası, kaplama plakaları ve sağlık gereçleri sayılabilir.

Oksitleyici atmosferde pişirilen parçalar, göze hoş gelen bir sarı renk gösterirler. Bu renk tonu istenmezse, parçanın sırlandığı sır, SnO_2 veya ZrSiO_4 ile örtücü yapılabilir [9].

3.1.3. Elektro porselen

Elektriksel izolasyon sağlamak amacı ile kullanılan;

- a. Yüksek gerilim elektrik hatlarını direklerde taşıyan yüksek gerilim izolatörleri
- b. PTT ve Türk Telekom hatlarında alçak gerilim izolatörleri
- c. Elektrik sigortası porselenleri
- d. Elektrik anahtar ve şalter porselenleri
- e. Elektrik izolasyon boncukları ve porselenleri

Termik santrallerde, hidroelektrik ve nükleer enerji santrallerinde elde edilen enerjinin dağıtımında kullanılan yüksek gerilim izolatörlerinin izolasyon özelliklerinin yanı sıra dağıtım şebekesinin ağırlığını taşıma fonksiyonlarından dolayı çekmeye de dayanımlarının yüksek olması gerekmektedir. Hayati işlevleri olan yüksek gerilim izolatörlerinin hepsi tek tek özel hazırlanmış test laboratuvarlarında kontrol edilmeden kullanılamazlar [7].

3.1.4. Steatit porselen:

Kristal yapısındaki özellik ve düşük cam faza sahip olması nedeniyle steatitler elektro porselene göre daha yüksek elektriksel izolasyon ve mekanik dayanım gücüne sahiptirler.

Elektronik sanayiinde daha çok alçak gerilim yüksek güç sahalarındaki sigortalarda, sanayi tipi bıçaklı şalter ve sigortalarda alçak ve orta gerilim kesicilerinde kullanılır [7].

3.1.5. Frit porselen:

Düşük derecelerde ışık geçirgenliği fazla porselenler elde etmek için feldspat yerine frit kullanılarak elde edilir. Düşük ısıda piştiği için diğer porselenlere göre daha az mekanik sağlamlığa sahip olmalarına rağmen ince ve ışık geçirgenliği iyi olan porselenlerdir [7].

3.1.6. Sağlık gereçleri porseleni:

Hacimce oldukça büyük olan sağlık gereçleri porselenleri (lavabo, klozet, evye, pisuar vs...), hijyenik olma gereklilikleri ile masselerinin en fazla %1'e kadar su emebilmelerine olanak sağlayacak şekilde üretilirler. Diğer porselenler gibi sıfıra yakın su emmesi olmaması büyük formların deforme olmadan pişirilebilmeleri içindir. Böylelikle bakteri ve mikroplar ürünün bünyesinde barınmazlar ve kullanım için gerekli mekanik dayanım da sağlanmış olur [7].

3.1.7. Laboratuvar porseleni:

Isı şoklarına ve asitlerine dayanıklı laboratuvar kaplarıdır. Kroze, kapsül, havan, asit kapları gibi özel porselen ürünler laboratuvar porselenleridir [7].

3.2. Porselen Üretimi

Porselen üretiminde hammaddelerin çok temiz olmaları ve pişme renklerinin beyaz olması gerekmektedir. Doğadan elde edilen hammaddelerde genellikle istenen temizlik ve renk bulunmadığı için hammaddeler temizleme ve zenginleştirme proseslerinden sonra kullanılır.

3.2.1. Şekillendirme

Seramik üretiminde bilinen her türlü şekillendirme yöntemi, porselen ürünlerin şekillendirilmesinde de kullanılabilir. Şekillendirilmesinde de kullanılabilir.

Örneğin;

1. Sulu metot (döküm),
2. Yarı yaş metot (torna, şablon torna, iç yontma, dış yontma, vakum pres),
3. Kuru metot (pres, isostatik pres)

gibi yöntemler ile çeşitlilik arz eden porselen ürünler şekillendirilir [7].

3.2.2. Sırlama

Porselen ürünlerde, özellikle sofr ve süs porselenlerinde beyazlık çok önemli bir özelliktir. Bu nedenle sırrın da beyaz olması gerekmektedir. Örtücü beyaz sır ise porselenin çok önemli bir özelliği olan ışık geçirgenliğini azaltacağından porselen sırlarının şeffaf olması gerekmektedir. Dolayısıyla ile porselendeki beyaz renk hamurun renginden elde edilir. Sır ise bu beyazlığa şeffaf ve derin bir görüntü veren camsı parlak tabaka olma görevini üstlenir.

Ancak sağlık porselenlerinde ışık geçirgenliğinin gerekli bir özellik olmamasına karşın mekanik dayanım için hamur tabakasının kalın olması gerekir. Bu nedenle beyaz hamur yerine az beyaz hamur kullanılabilir. Bu rengi örtmek için de örtücü beyaz veya çeşitli renklerle sırlanarak hamurun renginin etkisinden kaçınılır.

İkinci ve sırlı pişirimi yüksek derecede yapılan porselenlerde ham sır, ilk pişirimi yüksek sır pişirimi düşük olan porselenlerde ise fritli sır kullanılır.

Sırlama işlemi ise;

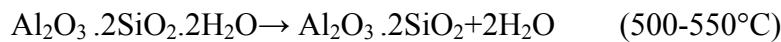
- Daldırma,
- Püskürtme,
- Elektro statik

gibi yöntemlerle yapılır. Sağlık gereçleri, yüksek gerilim izolatörleri, elektro porselenler gibi kalın porselen ürünler hemken sırlanabilir ve tek seferde pişirilerek son ürün haline getirilebilirler [7].

3.2.3. Pişirme (Fırınlama)

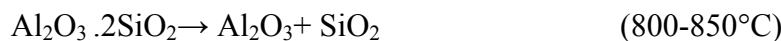
Porselen, camlaşmaya yakın noktaya kadar ısıtılarak elde edilen bir seramik türü olması nedeni ile pişirim öncesi ve pişirim sırasında diğer seramiklere göre çok daha fazla özen ve dikkat gerektirir. Porselen pişiriminde ulaşılan yüksek ısı, camlaşma ile beraber % 15-20'ye varan aşırı küçülme ve yumuşamaya sebep olur. Yumuşama ise ürünün deformasyonunu oluşturur. Bu küçülme ve deformasyonlar önceden tahmin ve tespit edilerek ham ürünün küçülme oranı kadar büyük yapılması, pişirme sırasındaki deformeye karşı ters deformasyonların verilmesi ve ürünlerin özel refrakter parçalarla desteklenmesi gibi işlemlerle deformasyonların önlenmesi sağlanır.

Pişirme esnasında porselen ürün bünyesinde bulunan Kaolenin ilk kimyasal değişikliğe uğraması 500-550°C' de endotermik bir reaksiyon sonucu bünyesindeki kimyasal suyun açığa çıkması ve metakaolinite dönüşmesi ile başlar [7].

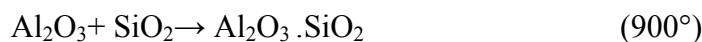


$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$: Meta kaolinit

Isı yükselmesi ile Al_2O_3 ve SiO_2 amorf hale geçer.



Isının yükselmeye devamı ile meydana gelen eksotermik reaksiyonla önce;



$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$: Silimanit

daha sonra ise $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{SiO}_2 \rightarrow 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ (1000°) oluşmaya başlar.

$3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$: Mullit

Aynı zamanda 950°C'den itibaren erimeye başlayan feldspatın meydana getirdiği eriyik, serbest kalan Al_2O_3 'ün ve SiO_2 'nin birbiri ile reaksiyona girmelerini sağlar. Oluşan iğne şeklindeki mullit kristalleri ısı yükseldikçe yoğunlaşırlar. Porselenin mikro dokusu mullit kristalleriyle bir ağ gibi sarılır. Porselenin diğer seramiklere göre üstünlüğü daha yoğun mullit kristal yapısına sahip olması ve reaksiyona girmemiş olan kuvars tanelerinin bu mullit kristal ağı içine homojen olarak dağılmasından dolayıdır.

Mullit kristalleri porselene mekanik, kimyasal, termal şok ve elektriksel olarak üstün dayanım kazandırırken, oluşan ağ içindeki erimiş serbest kuvars taneleri de porselenin mekanik dayanımının daha da artmasını sağlar.

İdeal bir porselen ürününün oluşması için Kaolinit, kuvars, feldspat oranının en uygun dengede bulunması gerekmektedir. Özel porselenler hariç bu denge 3'lü faz diyagramının orta bölgelerinde oluşmaktadır. Kaolinitin fazlalığı halinde porselenin pişme sıcaklığında gerekli pekişme olmamakta dolayısı ile bünyede gözeneklilik giderilememekte ve pişme küçülmesi oranı düşmekte buna karşılık termal şoka dayanım artmaktadır.

Kuvars artması ile ergime halindeki hamurun akışkanlığı azalır. İstenen pekişmeyi sağlamak amacı ile ısının yükseltilmesi halinde kuvarsın ergimeye katılması ile denge yeniden sağlanır ve istenilen viskoziteye ulaşılır. Böyle bir hamurda erime intervali, yani pekişmeye başlama ile erime arasındaki ısı farkı artar. Bu da ürünlerin deformasyonunu azaltan bir özelliktir.

Reaksiyona girmeyerek çözünmemiş olan kuvarsın kristobalite dönüştüğü görülür. Bu özellik ise termal şok dayanımını azaltan bir özellik kazandırır. Kuvarsı fazla olan porselenlerin mekanik dayanıklılıkları da artar.

Isı yükselmesi ile bünyedeki kuvars reaksiyona girerek mullit kristallerinin artışı sağlanmış olur. Hamur bünyesinde feldspatın artması ile ergime ve cam faz artacağından pişme ısı düşer. Cam fazın %50'nin üzerine çıkması mekanik

dayanımı azaltır. Buna karşılık cam faz mullit kristalleri doymuş olarak artmış bir porselende dielektrik özellik olumlu yönde gelişir [7].

Yine cam fazın artışı ile çekmeye dayanım özelliği ve deforme olma özelliği olumsuz yönde etkilenirken ışık geçirgenliği özelliği olumlu şekilde gelişir. Feldspat arttıkça küçülme de ısıya paralel artar.

Bahsi edilen bu özellikler hammaddelerin tane iriliği ve pişme süreleriyle de önemli değişik özellikler gösterebilirler.

Örneğin; kuvars yaklaşık %15-40 cam faz içinde erimekte. Ancak kuvarsın tane iriliği küçüldükçe erime özelliği artacak ve bünyedeki serbest kuvars kristalleri azalacaktır.

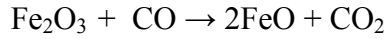
Pişirme süresinin uzatılması ile çekme dayanımının arttığı, hızlı pişirmede ise birden bu özelliğin çok azaldığı, dielektrik özelliğin ise pişme uzadıkça arttığı görülür.

Porselen pişiriminde bir önemli unsur da fırın atmosferidir. Porselen pişirimi diğer seramiklere göre daha farklıdır. Diğer seramikler hep aynı fırın atmosferinde ısıtılıp, pişirilip, soğutulmasına rağmen porselen pişiriminde farklı ısılarda farklı atmosferler gerekmektedir [7].

Burada diğer seramiklere göre önemli farklılık arz eden oksidasyon ve redüksiyon olaylarının gerçekleştiği bölümlerdir. 1000°C' ye kadar uygulanan oksidasyon bölümünde bol oksijenle, temiz görüntüyle yanan bir alev istenir. Bunun amacı bu bölgedeki alev içinde karbonmonoksitin bozunması ve zerreler halindeki karbonun porselen bünyesindeki porların içine girmesini önlemektir. Bu nedenle karbon tanelerinin tam yanmasını sağlamak amacı ile çok oksidan bir atmosfer yaratılır.

1000°C'den sonra gözeneklerin kapanması ile redüksiyon başlatılır, yani alev biraz dumanlı şekilde yanar. Yanma atmosferi içinde oksijen az, buna karşılık CO ve CO₂ fazlaşır.

Bunun amacı porselen içinde bulunan ve oksidasyonla Fe_2O_3 haline gelmiş Fe'nin verdiği istenmeyen sarımtırak rengi önlemektir. Renk veren 3 değerlikli Fe_2O_3 , redüksiyonlu atmosferde indirgenerek 2 değerli FeO haline dönüşür.



2 değerlikli demiroksit ise silikatlar içinde açık mavi-yeşil bir renk vererek porselen hamurunda istenen beyazlığı sağlar.

Ayrıca, oksidan atmosferde geniş olması arzu edilen pişme aralığının kısaltması ile yüksek sıcaklıklarda açığa çıkan O_2 'nin ve bünyede bulunan nitritin azota dönüşmesi ile çıkan gazların kapalı gözeneklerde toplanıp hava boşlukları doğurması ve sekonder parazite yaratmasını önlemek için de redüktif atmosfer fayda sağlar. Redükleyici atmosferde Fe_2O_3 indirgendiği için O_2 açığa çıkışı olmayacağı ve atmosferde O_2 'nin olmayışı ile nitrit oksijen olamayacağından gaz çıkışları oluşmayacaktır.

Redükleyici atmosfer en yüksek sıcaklığa kadar devam ettirilir. Pişirim son bulduktan sonra porselenin üstündeki sırrın cinsine göre soğutmada nötr veya oksidan bir atmosfer uygulanır [7].

BÖLÜM 4. BAZALT

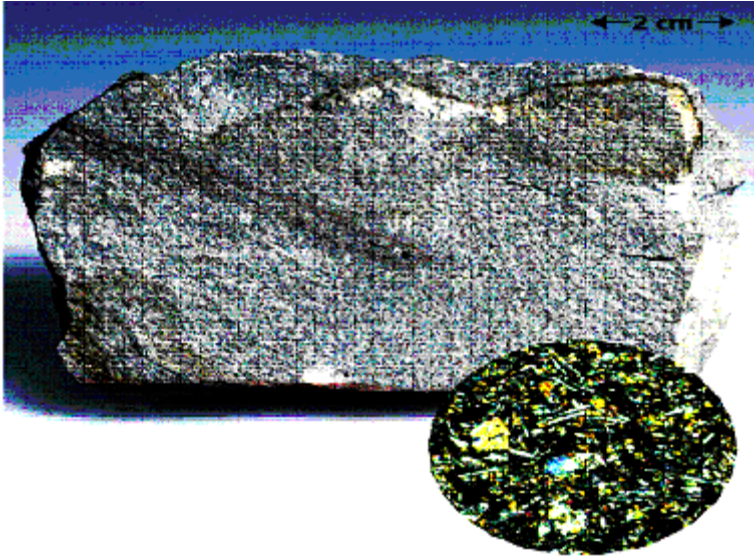
4.1. Bazalt Volkanik Kayaçları

Bazalt koyu renkli ince taneli volkanik bir kayadır. Yerkabuğunun 2,5 milyon km² den fazlasını bazalt örter. Bazalt esas olarak Si₂O, Al₂O₃, MgO, CaO ve demir oksitler (FeO, Fe₂O₃) 'den meydana gelmektedir. Bunların dışında bileşim az miktarda Na₂O, K₂O, P₂O₅, MnO ve TiO₂ oksitlerini de içermektedir.

Bazalt yer yüzüne çıkan erimiş lavların sertleşmesi sonucu oluşan, yoğun, ince taneli, sert ve ağırlığının % 52' si silika (SiO₂) olan volkanik bir kayadır. Koyu renkli olup, plagioklaz, piroksen ve olivinden oluşur. Çoğunlukla cam görünümlüdürler. Düşük viskozite değeri volkanik gazların, püskürme sütunları meydana getirmeden çıkmalarına izin verir.

Bazalt yer kabuğunda en çok bulunan kaya tipidir. Okyanus tabanının çoğunu akışkan bazaltlar (lav dökülmeleri) meydana getirir. Bazaltik magma ise, Dünya yüzeyinde erimiş olan magma tarafından oluşturulmuştur.

Yeryüzünün 2.5 km²' den fazla yüzeyini oluşturan bazalt, çatlaklar aracılığı ile yeryüzüne çıkan bazaltik bileşimli lavlardır. Bazaltik bileşimli lavlar daha akıcı olmaları sebebiyle, daha geniş alanlara yayılmışlardır. Bu tür geniş alanlara verilebilecek en iyi örnekler Hindistan'da Dekan ve Güney Afrika'da Stenberg Platosu, Washington, Colombia, Havai Adaları ve Kuzey Amerika'da Superieur Gölüdür [12].



Şekil 4.1. Volkanik bazalt kayacı [21]

Bazaltik lavlar volkan bacası, yarık ve çatlaklar aracılığı ile yayılırlar. Okyanus sırtlarından çıkan bazaltik lavlar, deniz suyu içinde yastık lavları şeklinde katılışlırlar. Bazaltik lavların yüzeye çıkarak katışlaşması sonucu, volkanizmanın karakteri ve ortam koşullarına bağlı olarak çeşitli yapılar kazanırlar. Bu ürünler akıcı lavlar veya ani çıkışlı patlamalı proklastik maddeler veya killer şeklindedir. Yanardağ çıkışlı bazaltlar, çeşitli evrelerde üst üste yığılarak tabakalı yapılar kazanırlar. Çatlak çıkışlı lavlar ise çoğunlukla geniş alanlara yayılırlar. Tabakalı istifler akma yapıları gösterirken, karasal çıkışlı lavlarda, masif, aglomeratik kolon yapıları izlenir.

Bazalt günümüzde yapı sektöründen koruyucu kaplamalara, seramik sektöründen cam seramik üretimine kadar pek çok alanda kullanılan volkanik bir kayadır. Ülkemizin zengin bazalt yataklarına sahip olması, bu malzemenin metalurjik özellikleri düşünüldüğünde ülkemize stratejik bir önem kazandırmaktadır. Aşınma direncinin yüksek olması ve dış etkenlere karşı mukavemeti bazaltın kullanım alanlarını arttırmaktadır. Fiziksel ve mekanik özellikleri göz önünde bulundurularak bazalt taşı, değişik oranlarda agrega olarak betona katılmaktadır. Ayrıca cam-seramiklerde, mineral tabanlı yalıtım sistemlerinde ve kara yollarında dolgu malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Seramik esaslı olması bakımından sahip olduğu yüksek termal ve mekanik özellikleri kaplama malzemesi olarak ta kullanılabilirliği konusunda olumlu fikirler oluşturmaktadır.

Ülkemiz bazalt kaynakları açısından oldukça zengindir. Tablo 4.1’de ülkemizde bulunan başlıca bazalt kaynakları ve bu kaynaklara ait kimyasal bileşimler gösterilmiştir.

Bazalt yüksek çekme mukavemeti, alkalilere karşı yüksek direnci, yüksek termal iletkenliği, kanserojen yada diğer sağlık sakıncaları içermemesi, inert olması sayesinde dış etkenlerden etkilenmemesi, asit gibi agresif kimyasallara karşı yüksek direnci, iyi yorulma dayanımı ve elektro-manyetik direnci sayesinde pek çok alanda kullanılmaktadır.

Tablo 4.1. Türkiye’de bulunan başlıca bazalt kaynakları ve bileşimleri [22]

Oksit	Manisa	Konya	Erciyes	Doğu
SiO ₂	47,5-	50,13	47,5	46,55
Al ₂ O ₃	18,52-	17,6	18,04	13,23
Fe ₂ O ₃	3,29-	2,49	3,13	1,9
FeO	5,2-6,32	5	6,41	7,14
CaO	7,56-	11,26	10,35	18,9
MgO	4,36-	7,09	7,18	7,88
Na ₂ O	5,08-	4,04	3,5	2,96
K ₂ O	0,69-	0,91	0,49	1,26
P ₂ O ₅	0,13-	0,18	0,22	0,22
H ₂ O	0,02-	0,16	-	0,36
TiO ₂	-	-	1,36	2,29
MnO	-	-	0,14	0,18

4.2. Bazaltların Sınıflandırılması

Bazaltlar minerolojik, dokusal, oluşum şekilleri vb. özelliklerine göre sınıflandırılırlar.

1. Oluşum Ortamlarına Göre

a. Olivinli Alkali Bazalt Serisi

- b. Toloyitik Bazalt Serisi
- c. Bazalt-Andezit-Riyolit Serisi

2. SiO₂'ye doygunluğuna göre sınıflandırma

- a. Silise doygun bazaltlar (tolloyitler)
 - Kuvarslı tolloyitler
 - Olivinli Tolloyitler
- b. Yarı doygun bazaltlar, bazenit, mjearit, ankaranitler
- c. Yarı Doygun Feldspatoidli bazaltlar
 - Nefelinitler
 - Lositit
 - Melilitit

3. Mineralojik bileşimlerine göre tetrahedrik grafikli sınıflandırma

Tepe noktalarını bazaltları oluşturan esas mineraller oluşturur: Klinoproksen, kuvars, nefelin, olivin, olivin ile kuvars arası ortoproksen, kuvars ile nefelin arasında plagioklaslar gösterilir.

Bu tetrahedralardan  tetrahedra oluřturulur. Bunlar:

- b. Klinoproksen- nefelin- olivin-plagioklas tetrahedri
- c. Klinoproksen-olivin-ortoproksen-plagioklas tetrahedri
- d. Klinoproksen-plagioklas-ortoproksen- kuvars tetrahedri

4. Tektonik Olaylara Göre Sınıflandırma:

- a. Postorojenik volkanizma ürünü olanlar, jeosen-klinal oluşum sonrası evre oluřuklu bazaltlar
- b. Anonjenik Atlantik tipi olanlar
 - Olivinli Bazalt Serisi
 - Nefelinli Olivinli Bazalt Serisi

c. Postorojenik Pasitif Tipi volkanizma ürünleri

- Bazalt Serisi
- Andezit Serisi

5. Kimyasal Sınıflandırma

c. Kalko Alkali seri

d. Alkali (sodik) seri

e. Alkali (potasik) seri ve alkali seri ile beraber “esasen bazaltik seri” bulunur [23].

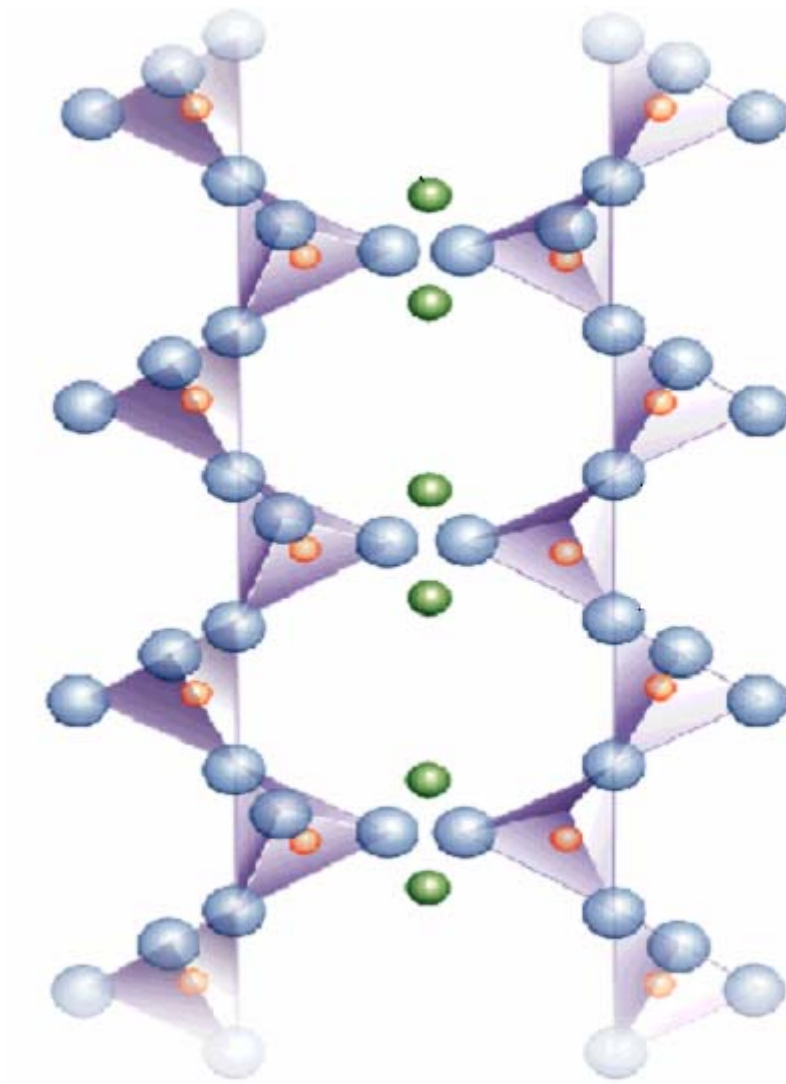
Bazaltlar, bazik bileşimli Mlamokrat,(SiO₂ % 52-45) koyu renkli ve yoğun kayalar olarak Afanitik lavlar şeklinde tanımlanır. Minerolojik bileşim olarak bazik plagioklaz (labrador) mafik mineralden oluşmaktadır. Bu minerallerden bazik plagioklaz % 40-60, mafik mineral ise % 35-55 oranında bulunmaktadır. Bazalt, labrador, piroksen ve olivin minerallerinin toplamından ibarettir.

Bazaltlar jeologlar tarafından kimyasal bileşimine ve minerolojik göre toleitler, olivin bazaltları ve alkali bazaltlar olmak üzere üç gruba ayrılırlar.

Bazaltlar esas olarak SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO ve demir oksitler (FeO ve Fe₂O₃)’den oluşmaktadır. Bu oksitlerden başka, az oranlarda Na₂O, K₂O, P₂O₅,MnO ve TiO₂ bulunur [22].

En yüksek SiO₂ miktarı toleitlerde bulunur. Na₂O, K₂O ve MgO oranları ise daha düşüktür.

Plagioklas ve ojit olarak bilinen monoklinik piroksen bazaltlarda rastlanan iki ana kristal fazdır. Bunlar haricinde magnetit, olivin, biotit, ilmenit, ve apatit fazları da görülmektedir. Ojitin silikat bağ yapısı aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 4.2. Ojitin silikat bağ yapısı [21]

4.3. Mineralojik Özellikler

Bazaltlar mineralojik yönden geniş bir aralıkta değişim gösterirler. Esasen iki mineralden oluşurlar; Proksen (orto ve klinoproksenler) ve Plagioklas (labrador-bitovnit)'dir. Ek olarak en çok rastlanan diğer minerallerin başında olivin ve opak mineraller gelir. Ayrıca tahliye oranlarda Horn-blend, biotit, kuvars, magnetit, titanomanyetit, ilmenit gibi minerallere de rastlanır.

Plagioklas: Fenokristaller halinde labrador ve bitovnit bileşimli idiomorf kristaller halindedir. İkizlenme ve zonlaşma gösterirler. Bazaltlarda hamuru oluşturan mikrolitler plagioklaslardan oluşur.

Klinoproksen: Ojit veya pojonit (kalsiyumca fakir) bileşimli, plagioklaslarla ofidik dokuyu, bazen de küçük idiomorf kristaller halinde hamuru oluştururlar.

Ortoproksen: Bazaltlarda nadiren bulunsa da, bulunması halinde, hipersten, bronzit veya enstatit bileşimindedir. Kristal sınırlarında, aşınmış veya opaklaşmış bir hali vardır.

Olivin: Fenokristaller halinde bulunur ve çoğu zaman kolayca serpantin minerallerine ve iddinsite dönüşür. Bu dönüşümle manyetit kristalleri açığa çıkar.

Hombend: Çoğunlukla opaklaşmış bir haliyle çevrilidir ve merkezinde kalıntı proksen minerallerine rastlanır.

Biotit: Çok ender rastlanır.

Kuvars: Bazaltlardan kuvarslı toloyitlerde (SiO_2 doygun seriye ait bazaltlar), olivinle beraber veya değil düzeyin idiomorf bibramidial şekillerde ve çoğunlukla ojitten oluşan bir haliyle çevrilidir.

Opak mineraller: Manyetit, tittano manyetit ve ilmenit mineralleri, iğne şeklinde kristaller de bir nevi iskelet (girift) halinde bulunur.

Feldspatoid: bazenitlerden esas mineral olarak yarı doygun serilerde, nefelin, lōsit ve melilit bileşimlerinde feldspatoid minerallere rastlanır.

Volkanik kaynaklı bazaltlarda iç ve dış etkenler altında (su, karbonik asit vs.) oluşturan mineraller, ikincil minerallere dönüşürler. Çeşitli minerallerin dönüşümleri şu şekilde oluşur:

a. Plagioklas: Kil mineralleri ile silis ve karbonatlar açığa çıkar.

Olivin: İddingisit ve demir oksite veya serpantin ve karbonata dönüşür.

Ojit: Klorit ve kalsite dönüşür.

Karbonatlar çözelti halinde sürüklenir, klorit ve serpantin mineralleri, demir oksit ve magnezit ve silis karışımına dönüşürler. Bu şekilde oluşan kayaca “bazaltik vake”; kil, silis velimorit karışımı adı verilir [24].

b. Silisin sürüklenmesi ile; “lateritleşme”:

Plagioklaslar: Hidrarjilite

Piroksen ve olivinler: Limonite dönüşmesiyle hidrate demir oksit ile eski kalıntı yapıları ile silisçe fakir alümina karışımları, (tipik lateritik karışımından) boksit elde edilir.

c. Ender hallerde “Metamorfizma”

Plagioklaslar: Albite

Anotit, kalsit: Killere

Piroksen ve olivin dönüşümü uğrarlar.

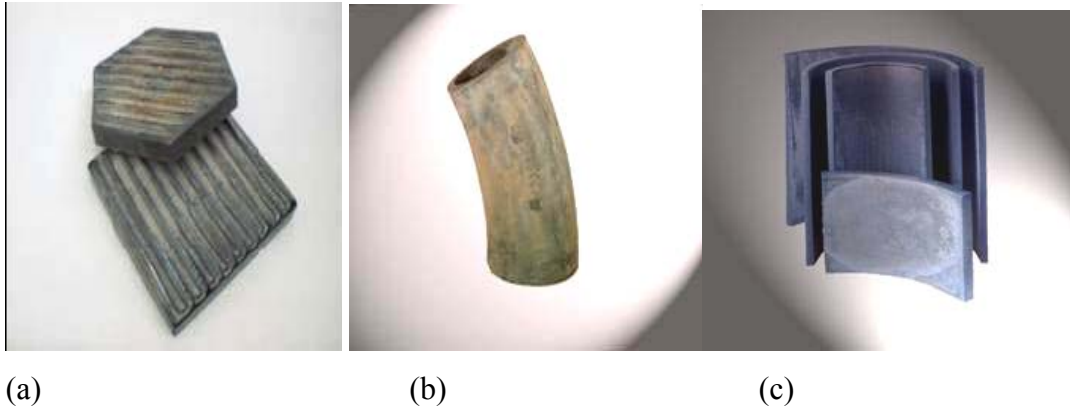
Faylı ve kırıklı dinamik olaylar sonucu bazaltlar metamorfik “yeşil kayalara” dönüşürler.

4.4. Bazaltların Kullanım Alanları

4.4.1. Cam seramikler

Cam-seramikler, kristallenmeye uygun camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir. Kristalizasyon, cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenme ve büyümelerini sağlayan uygun ve dikkatli bir ısı işlem programı ile sağlanır. Bazalt cam-seramikleri, bazalt kayalarının 1300-1500 °C’ lerde mullit veya ZAS ($ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$) esaslı refrakterlerle kaplı fırınlarda ergitilip kalıplara dökülmesi ve ısı işlemle kristallendirilmesi ile elde edilir. Yüksek mukavemeti, termal kararlılığı ile iyi aşınma direnci ve özellikle alkali ortamlardaki kimyasal dayanıklılığı endüstriyel uygulamalar için bazaltı, cam-seramik üretiminde kullanılabilir hale getirmiştir. Bazalt cam-seramikleri genellikle ojit [$CaFeMg(SiO_3)$] ve diopsit [$CaMg(SiO_3)_2$] kristal fazlarını içermekte olup, literatürde bu fazlar diopsidik ojit şeklinde tek faz olarak da isimlendirilmektedir [22, 25]. Klasik cam-seramik üretiminde kristallenmenin gerçekleşmesi için çekirdeklendirici kullanılması

gerekli iken, bazalt cam-seramiklerinde çekirdeklenme görevini bileşiminde bulunan demir oksitler sağlamaktadır [26]. Bazalt cam-seramikleri boru, plaka ve dirsek şeklinde (Şekil 4.3) pnömatik ve hidrolik sistemlerde, siklon ve seperatörlerde, kanallı ve zincir taşıyıcılarda, silolarda, mikserlerde ve tanklarda kullanılmaktadır. Bazalt cam-seramikleri; oluk, plaka, boru ve dirsekler şeklinde elektrik santrallerinde buhar kazanı tesisatlarında, basınçlı su ve sıvıların nakledildiği yerlerde, şeker endüstrisinde, konserve fabrikalarında, demir-çelik, çimento ve yakıt santralleri gibi toz ve çamur taşıma ünitelerinin çok olduğu tesislerde yaygın olarak kullanılır. Bu uygulamalarda kullanılan metallerin servis ömrü kısadır. Bu da zaman kaybına ve parçaların değiştirilmesinden kaynaklanan yüksek maliyetlere sebep olmaktadır. Bazalt cam-seramiklerin ilk maliyetleri metallere göre oldukça yüksek olmasına rağmen , servis ömürlerinin uzun olması önemli bir avantaj sağlamaktadır [25, 27, 28].



Şekil 4.3. a) Plaka, b) Oluk, c) Dirsek şeklinde üretilen bazalt cam-seramikleri [29]

4.4.2. Bazaltın diğer kullanım alanları

Bazalt volkanik kayaçları yapı sektöründe duvar kaplamaları ve yer karoları başta olmak üzere de kullanılmaktadır. Bazaltdan yapılmış parke taşları özellikle son yıllarda park, bahçe ve kaldırım gibi yerlerde yaygın olarak kullanım alanı bulmuştur. Bazalt taşları ocaklardan doğal olarak çıkarılarak istenilen şekilde kesilip, seramik esaslı diğer yapı malzemeleri gibi uygulanabilmektedir [30]. Şekil 4.4.'de bu uygulamalarla ilgili resimler görülmektedir.



Şekil 4.4. Bazalt taşlarının duvar kaplaması olarak kullanımı [31]

Nükleer yakıtların depolanmasında da bazalt cam seramiklerin kullanımı ile ilgili çalışmalar mevcuttur. SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO - Fe_2O_3 - Na_2O esaslı bazaltlara ağırlıkça % 50 'ye kadar radyoaktif atık simülasyon malzemelerinin ilave edilmesi ile temel kristal fazı ojit [$\text{CaFeMg}(\text{SiO}_3)$] olan bazalt cam seramikler üretilmiştir.

Bazalt cam-seramikler, seramiklere ve camlara göre daha iyi kimyasal, termal ve mekanik özelliklere sahiptirler. Bu özellikleri ile, radyoaktif malzemelerin depolanması için kullanılan borosilikat camının yerini almaya aday malzemelerdir [32].

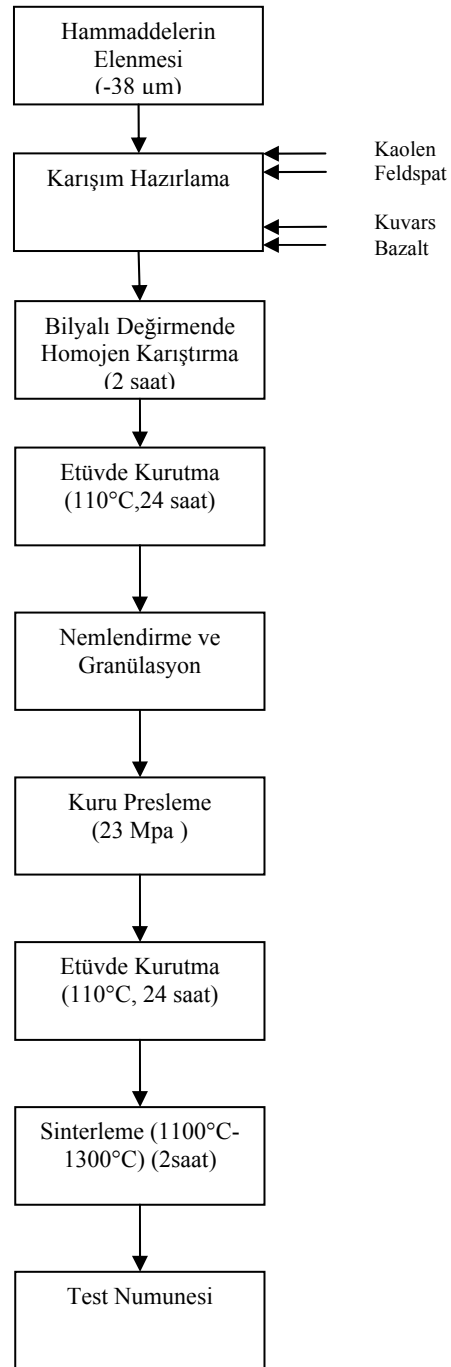
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deney Planı

Bu çalışmada bazalt katkısının geleneksel porselen üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Klasik porselen bileşimi olarak bilinen kaolen-feldspat-kuvars bileşiminden kuvarsın kademeli olarak çekilmesiyle elde edilen porselen bileşimleri fiziksel ve mekanik özellikler açısından incelenmiştir. Bu çalışmada bazalt kullanılmasının temel amacı porselen ana bileşimindeki silika (SiO_2) ihtiyacını karşılamaktır. Pişme sonrası camsı faz elde edebilmek için bazalt kuvars yerine kullanılmak üzere seçilmiştir. Deneysel çalışmalarla ilgili akım şeması Şekil 5.1.'de verilmiştir.

5.2. Numune Hazırlama

Bu çalışmada beş farklı porselen bileşimi hazırlanmış olup, bu bileşimler Tablo 5.1 'de gösterilmiştir. Deneylerde kullanılan hammaddelerden kaolen, feldspat ve kuvars Sakarya'da bulunan Çelvit Seramik A.Ş.'den alınmıştır. Bu malzemelerin kimyasal analizleri de temin edildiği işletmeden alınmıştır. Kullanılan bazalt ise, Konya yöresinden temin edilmiş olup, kimyasal analizi Tübitak MAM'da yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm hammaddelerin kimyasal analizleri Tablo 5.2.'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Deneysel çalışmalar akım şeması

Tablo 5.1. Deneylerde kullanılan numune adları ve bileşim oranları (% Ağırlıkça)

Kodlama	Kaolen	Feldspat	Kuvars	Bazalt
PB0	45	30	25	0
PB5	45	30	20	5
PB10	45	30	15	10
PB15	45	30	10	15
PB20	45	30	5	20

Tablo 5.2. Deneylerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri (% Ağırlıkça)

Oksit	Kaolen	Feldspat	Kuvars	Bazalt
SiO ₂	48	70,93	99,45	45,88
Al ₂ O ₃	37	18,28	0,35	18,2
Fe ₂ O ₃	0,75	0,09	0,1	9,95
TiO ₂	-	0,13	-	-
CaO	-	0,5	0,1	9,28
MgO	-	-	-	6,62
Na ₂ O	-	9,55	-	4,76
K ₂ O	1,85	0,24	-	1,64
P ₂ O ₅	-	-	-	1,04
K.K	12,38	0,28	-	2,63

Ayrıca, hazırlanan porselen bileşimlerinin kimyasal analizleri de Tablo 5.3'de gösterilmiştir.

Tablo 5.3. Hazırlanan porselen bileşimlerinin kimyasal analizleri (%Ağırlıkça)

Oksit	Karışımlar				
	PB0	PB5	PB10	PB15	PB20
SiO ₂	71,8	69,06	66,31	63,55	60,78
Al ₂ O ₃	23,55	24,53	25,52	26,5	27,49
TiO ₂	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Fe ₂ O ₃	0,41	0,94	1,46	1,99	2,51
CaO	0,19	0,67	1,16	1,65	2,14
MgO	-	0,35	0,7	1,06	1,41
Na ₂ O	3,04	3,29	3,55	3,81	4,07
K ₂ O	0,96	1,05	1,14	1,22	1,31
P ₂ O ₅	-	0,06	0,11	0,17	0,22

5.2.1. Harmanlama ve kalıplama

Kullanılan tüm hammaddeler, harmanlama işleminden önce elekten geçirilmiş ve deneylerde - 38 μ m boyutundaki tozlar kullanılmıştır. Eleme işleminden sonra Tablo 5.1.'de verilen oranlarda karıştırılarak hazırlanan bileşimler zirkon bilyeli değirmende sulu ortamda iki saat karıştırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Öğütme işlemini takiben karışımlar bir kaba boşaltılmış, fazla suyun alınmasından sonra tüm suyun uzaklaştırılması için etüvde 110°C'de 24 saat bekletilmişlerdir.

Kurutulan karışımlardan tek eksenli kuru preste (DARTEC) 23 MPa yük uygulanarak 8 mm çapında 10 mm yüksekliğinde silindirik numuneler hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalar Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Seramik laboratuvarında yapılmıştır.

5.2.2. Şekillendirme

Her bir bileşene şekillendirme öncesi % 6 oranında su ilavesi yapılmış ve granülasyonun sağlanmasının ardından, elektronik tartıda 0.001 hassasiyette 1.5

gramlık tartımlar oluşturulmuştur. Tek eksenli kuru preste (DARTEC) 23 MPa yük uygulanarak 8×10 mm boyutlarında silindirik numuneler üretilmiştir.

5.2.3. Kurutma ve sinterleme

Hazırlanan numuneler, yeniden 110°C’de etüvde 24 saat kurutulmuştur. Numuneler kuruduktan sonra; 1100, 1150, 1200, 1250 ve 1300°C sıcaklıklarında 2 saat süre ile elektrikli fırında (HEARAUS) 5°C/ dk’lık ısıtma hızı ile ısıtılarak sinterlenmiş ve fırın içerisinde oda sıcaklığına soğutulmuştur.

5.3. Deney Numunelerine Uygulanan Testler

Kurutulmuş ve sinterlenmiş numunelere çeşitli testler uygulanarak özellikleri saptanmıştır., Kuruma, pişme ve toplu küçülme, ağırlık kaybı, gözenek miktarı, bulk yoğunluk, su emme miktarı, basma mukavemeti ve kırılma voltajı testleri yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) sinterlenen numunelerin mikro yapıları incelenmiştir. Sinterlenen numunelerde oluşan kristal fazları tespit etmek için de X ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri yapılmıştır.

5.3.1. Kuruma, Pişme, Toplu Küçülme ve Ağırlık Kaybı

Kurutulan ve sinterlenen numunelerin ölçümleri (çap) ve ağırlıkları alınarak aşağıdaki formüllere göre çeşitli hesaplamalar yapılmıştır.

$$\text{Kuruma Küçülmesi} = [(d_0 - d_k) / d_0] \times 100 \quad (5.1)$$

$$\text{Pişme Küçülmesi} = [(d_k - d_p) / d_k] \times 100 \quad (5.2)$$

$$\text{Toplu Küçülme} = [(d_0 - d_p) / d_0] \times 100 \quad (5.3)$$

$$\text{Ağırlık Kaybı} = [(W_k - W_p) / W_k] \times 100 \quad (5.4)$$

d_0 : Presleme sonrası ölçülen numune çapı

d_k : Kurutma sonrası ölçülen numune çapı

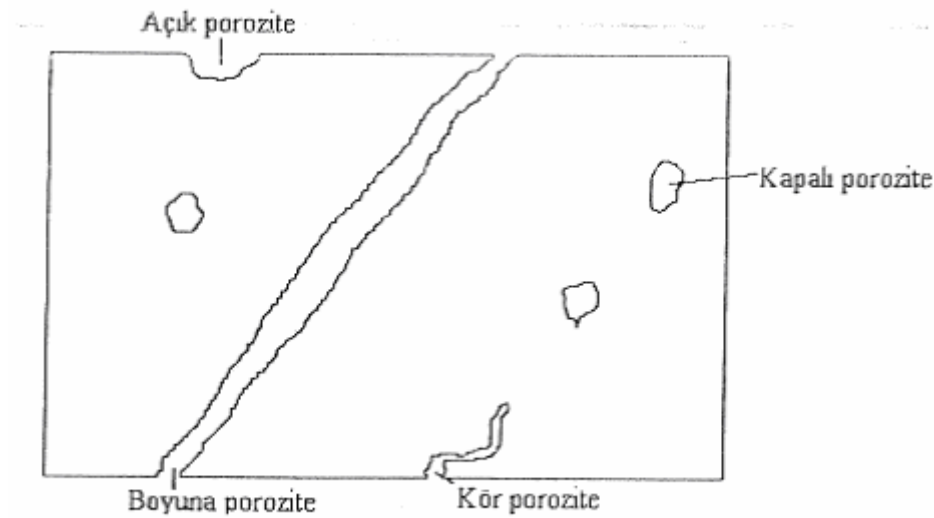
d_p : Pişme sonrası ölçülen numune çapı

W_k : Kurutma sonrası alınan tartım

W_p : Pişme sonrası alınan tartım

5.3.2. Gözenek Miktarı ve Bulk Yoğunluk

Gözenek olarak adlandırılan, malzeme içindeki boşluklar termal ve mekanik özellikleri etkilediği için, oranlarının bilinmesi önemlidir. Malzeme yüzeyi ile bağlantısı olan veya yüzeye açık gözenekler “açık”, tamamen malzeme içinde kalan ve dış atmosferle bağlantısı olmayan gözenekler ise “kapalı gözenek” olarak adlandırılır. Aşağıdaki şekilde gözenek türleri gösterilmektedir. (Şekil 5.2)



Şekil 5.2. Gözenek (porozite) türleri [6]

Etüvde kurutulmuş numuneler tartılıp (W_a) uygun bir kaba konulduktan sonra, numunelerin yarısına kadar su koyularak kaynama noktasına kadar ısıtılmış, kaynama başladığında numunelerin üstünü örtecek şekilde su ilavesi yapılmıştır. Beş dakika kaynadıktan sonra soğumaya bırakılan numuneler, su içinde (W_b) ve fazla suyu bir kağıt yardımıyla alındıktan sonra havada (W_c) tartılmıştır. Bu tartımlar sonucu aşağıdaki formüllere göre gözenek yüzdesi ve bulk yoğunluk bulunmuştur.

$$\% \text{ Gözenek } (G) = [(W_c - W_a) / (W_c - W_b)] \times 100 \quad (5.5)$$

$$\text{Bulk yoğunluk } (d_b) = [W_a / (W_c - W_b)] \times d_s \quad (5.6)$$

W_a : Kaynama öncesi numne ağırlığı

W_b : Yaş numne ağırlığı

W_c : Kuru numune ağırlığı

d_s : Suyun yoğunluğu

Kullanılan sıvının yoğunluğu d_s su için 1 gr/cm^3 alınmıştır. Burada bulunan gözenek miktarı, malzemenin içerdiği açık gözeneklerin toplamı, bulk yoğunluk ise numune ağırlığının tüm malzemenin hacmine bölümüdür.

5.3.3. Su emme testi

Porselen seramiklerin diğer seramiklere göre en belirgin özellikleri su emme miktarlarının % 0-1 arasında olmasıdır. Deneyler sonucu elde edilen numunelerin, su emme açısından bu aralıkta olup olmadığının belirlenmesi açısından bu test uygulanmıştır.

110°C ' de kurutulan numuneler oda sıcaklığına soğutularak tartılmıştır. Daha sonra uygun bir kaba konan numunelerin tamamı su içinde kalacak şekilde, su ilave edilmiştir. 24 saat bu şekilde bekletilen numunelerin yüzeyleri kabaca kurulandıktan sonra yeniden tartılarak doygun ağırlıkları ölçülmüştür. Aşağıdaki formül yardımıyla su emme miktarı hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su Emme} = [(W_d - W_k) / W_k] \times 100 \quad (5.7)$$

W_d : Yaş Numune ağırlığı

W_k : Kuru numune ağırlığı

5.3.4. Basma mukavemeti testi

Üretilen numunelerin oda sıcaklığında basma dayanımlarını tespit etmek için uygulanan bu testte öncelikle yüzey paralelliğini sağlamak amacıyla numuneler zımparalanmıştır. Hazırlanan numuneler tek yönlü pres altında (DARTEC) 0.1 mm/sn basma hızı ile test edilmişlerdir. Soğuk basma mukavemeti testi için aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$\sigma = F / A \text{ (MPa veya kg/cm}^2\text{)} \quad (5.8.)$$

σ : Basma mukavemeti

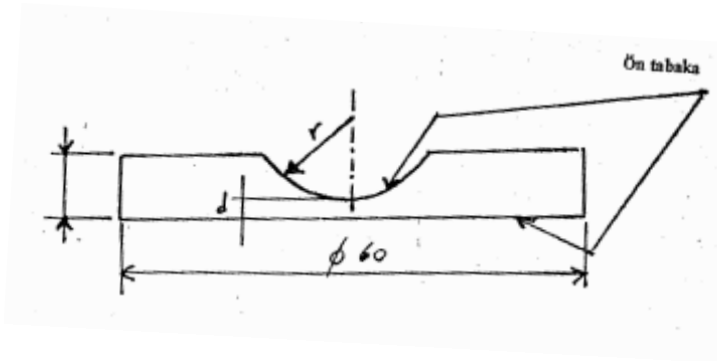
F: Kuvvet

A: Yüzey alan

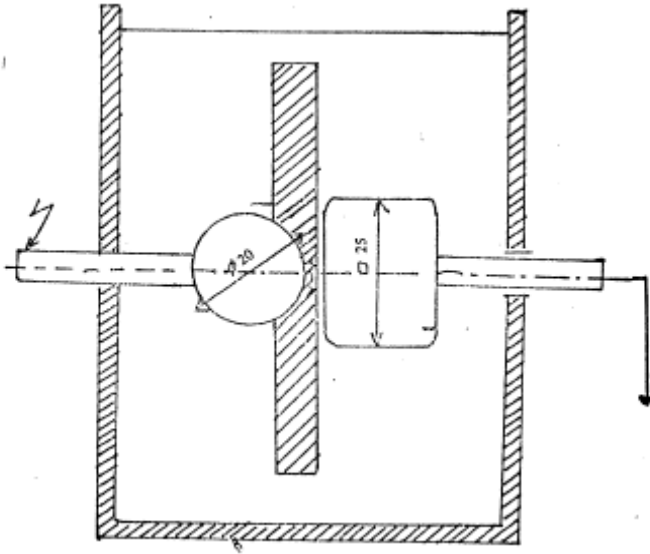
5.3.5. Dielektrik dayanım (delinim voltajı) ölçümü

Elektriksel yalıtkan malzemeleri değerlendirmek için kullanılan önemli bir özellik dielektrik mukavemetidir. Bu malzemenin yüksek gerilimlerde enerji tutma yeteneğinin ölçüsüdür. Dielektrik mukavemeti birim uzunluk için akım geçişinin meydana geldiği gerilim olarak tanımlanabilir, yani malzemenin elektrik geçişi olmadan elektriksel yalıtkanlığı koruyabildiği en büyük elektrik alanıdır. Dielektrik mukavemeti (elektriksel yalıtkanlık gücü) genellikle kV/mm olarak ölçülür. Eğer elektriksel yalıtkanlık gücü geçilirse malzemedan akım(elektronlar) geçmeye başlar. Tablo 5.4.'de bazı seramik elektriksel yalıtkan malzemelerin elektriksel yalıtkanlık güçleri gösterilmiştir [33].

Dielektrik mukavemet ölçümleri Hilkar Elektroteknik Sanayi Tic. Ltd. Şti.'de (Sakarya) yapılmıştır. Farklı bileşimlerde hazırlanan ve sinterlenen numunelerden seçilenler, 1 mm kalınlığında dilimlendikten sonra yağ içinde izole edilerek (havadan atlama ihtimaline karşın) artan gerilime maruz bırakılmışlardır. Numunenin kırılarak akımın geçmesine izin verdiği nokta, numunenin dielektrik dayanımı olarak kaydedilmiştir. Teorik test düzeneği aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 5.3. Test Numunesi [34]



Şekil 5.4. Delinim Voltajı deney düzeneği [34]

Tablo 5.4. Bazı Seramik Elektriksel Yalıtkan Malzemelerin Elektriksel Özellikleri [33]

Malzeme	Hacim Özgül Direnci Ω.m	Elektriksel Yalıtkanlık Gücü		Elektriksel Yalıtkanlık Sabiti		Kayıp Etmeni	
		V/mm	kV/mm	60 Hz	10 ⁶ Hz	60 Hz	10 ⁶ Hz
Elektroporselen	10 ¹¹ -10 ¹³	2167- 11820	2-12	6	-	0.06	
Steatit	>10 ¹²	5713- 11320	6-11	6	6	0.008- 0.090	0.007- 0.025
Forsterit	>10 ¹²	9850	9.8	-	6	-	0.001- 0.002
Alümina	>10 ¹²	9850	9.8	-	9	-	0.0008- 0.009
Soda-Kireç Camı	-	-	-	-	7.2	-	0.009
Ergimiş Silika	-	315	0,3	-	3.8	-	0.00004

Dielektrik mukavemetinin hesaplanmasında kullanılan formül

$$E = k (U_p) / a \quad (\text{kV/mm}) \quad (5.9)$$

Şeklinde olup, burada

U_p: Delinme Voltajı (kV)

a : En ince noktadaki numune kalınlığı (mm)

k : Düzeltme faktörü'dür ve aşağıdaki tablodan tespit edilebilir. (seramik sanayi el kitabı Güner Sümer)

Tablo 5.5. Düzeltme Faktörleri [34]

a (mm)	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
k	1.068	1.099	1.133	1.208	1.283

5.3.6. X ışınları difraksiyon analizi (XRD)

X ışınları ışık ışınlarıyla aynı özellikte ve fakat daha yüksek frekanslıdır. İçinden geçtiği gazı iyonlaştıran x ışını, iyonlaştırma odasından, yani altın yapraklı elektroskopa bağlı iki tablası bulunan gaz dolu bir kaptan geçirilir. Elektroskop yapraklarının düşüş hızı, iyonlaşma derecesini ve dolayısıyla bununla orantılı olan ışın şiddetini ölçer. Şiddet röntgen cinsinden değerlendirilir.

Bir x ışını demeti saydam olmayan bir cisimden geçerken yavaş yavaş enerjisini bırakır. Kaybedilen enerji kalınlığa göre artar veya azalır. Ayrıca dalga boyu kısa ışınlar, maddeye daha fazla etki ederek ağır elementlerin daha fazla enerji yutmalarına sebep olurlar. Bu özelliklerinden dolayı, bir maddeye x ışını verilerek maddenin atom yapısı ve mineralojik analizi tespit edilir.

Herhangi bir metotla üretilen bir kristalde yapılacak ilk iş, bu kristalin birim hücrenin simetrisini ve boyutunu tanımlamaktır. X ışınları difraksiyon metoduyla birim hücrenin şekli, simetrisi ve boyutu otomatik olarak tayin edilir. Bunlara ilaveten şayet numune kusursuz kristal veya tabakalı yapıda ise x ışınları demeti sadece birkaç misli açı ile saçılacaktır. Buradan elde edilen bilgiler kullanılarak numunenin kimyasal bileşenleri, kristal tabakanın kalınlığı, kristal kusurları ve uyuşmazlığı gibi özellikler de otomatik olarak belirlenebilir.

Deneylerde kullanılan bazalt, hazırlanan porselen bileşimlerindeki sinterleme işleminden sonra, faz analizleri, RIGAKU D/MAX-2200/PC model x ışınları cihazı ile tespit edilmiştir.

5.3.7. Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) mikro yapı incelemesi ve enerji dispersif spektrometresi (EDS) analizi

a) Numune Hazırlama : Numune hazırlama, mikro yapı incelemelerinin başlangıcı ve en önemli aşamasıdır. Doğru ve geçerli bir mikro yapı incelemesi yapmak ve detayları görmek; görüntüleyebilmek, numune hazırlama kademesindeki başarı ile doğru orantılıdır. Mikro yapı incelemesi için gerekli numunenin öncelikle malzemeyi temsil kabiliyeti olan bir numune olması istenir. Bu prensibe göre seçilen numune; ayrıca yönlendirme olup olmamasına göre (şekillendirme sonrası tercihli yönlendirme veya anizotropi özelliği) mikro yapı muayenesi için numune malzemenin farklı bölgelerinden ve farklı yönlerden (şekillendirme yönüne dik ve paralel) alınmalıdır. Örneğin, presleme veya ekstrüzyonla üretilmiş malzemelerde. Ayrıca numuneler tercihen şekillendirmede kalıpla direkt temas eden yüzeyler yerine, daha alt bölgelerinden alınmalıdır. Çünkü, yüzeye yakın bölgelerde tanelerin şekillendirme basıncının etkisi ile çatlaklar ve mikro çatlaklar oluşarak mikro yapı hakkında yanlış bilgiler edinilmesine neden olmaktadır. Numune kesme işleminde şayet seramik malzeme hidroskopik özellik gösteren bileşenlerden oluşuyorsa (su ile yada havanın nemi ile kolayca reaksiyona girebiliyorsa) soğutucu sıvı olarak parafin veya gazyağı yada herhangi bir kesme sıvısı kullanılmalıdır.

Seramik malzemelerin karakteristik özellikleri olan kırılgenlikleri, bir çok seramik için metalik malzemelere göre daha fazla özen gösterilerek tercihen vakum altında bakalit veya reçine içine alınarak numune hazırlanmalıdır. Porlu numuneler parlatma kademesinde dağılma ve zayıf bağlanmadan dolayı tanelerin çıkarak yüzeyde birçok çizikler oluşturması gibi istenmeyen riskler yüzünden numune vakum altında reçine ile doyurulmalıdır.

b)Zımparalama (Kaba Parlatma): Bu kademedede en iyi sonuçlar otomatik parlatma makinesinde alınmaktadır. Bu kademeler ve süreleri şöyledir:

240 gritlik elmas tozu kaplanmış diskte 20 dakika zımparalama yeterli olmaktadır. Numunelerin suya karşı duyarlılığı varsa zımparalama kademesinde yağlayıcı sıvı olarak su yerine gazyağı kullanılabilir. Zımparalama sonrası yüzey temizliği için

suya hassas numuneler asetonla temizlenebilir. Böyle bir riskin olmadığı hallerde zımparalama ve yüzey temizliğinde distile su veya çeşme suyu yeterlidir.

c) Parlatma: Zımparalanan numunelerin başarılı bir şekilde parlatılabilmesi için yine otomatik parlatma makinesinde naylon veya ipek çuhalarla kaplı parlatma diskleri kullanılır. Parlatma için ise numuneler sırası ile 6 μ , 3 μ m ve 1 μ m'lik elmas pastalarla veya spreyle, yağlayıcı olarak ise suyla ve ya su ile reaksiyona giren fazların bulunduğu numunelerde parafinle birlikte her kademedede en az 10 dakika kadar parlatılmalıdır. Parlatma sonrası yüzeye biriken elmas pasta ve yağlayıcı madde ve aşınarak biriken mikron boyutundaki tozların giderilmesi için aseton veya distile su ile yüzeyler temizlenmeli ve kurutma işleminden sonra numuneler mutlaka içinde silikon jel bulunan desikatörde saklanmalıdır. Havadaki nem ile temasında yüzeyi bozulabilecek parlatılmış numunelerin daha uzun süre koruma altına alınması içinse, numuneler vakumla havası alınmış desikatörlerde saklanmalıdır.

İyi bir mikro yapı analizi ve incelemesi için otomatik parlatma tavsiye edilir. Çünkü birçok numune aynı anda, kontrollü olarak ve en önemlisi sabit basınç altında parlatılmak istenen düzgün ve iyi parlatılmış yüzey elde edilebilir. Elle parlatmada bazı problemlerle karşılaşılabilir. Bunlardan bazıları: yüzeyin istenen düzgünlükte olmaması, bazı tanelerin düzensiz basınç uygulanarak yapılan parlatma sebebiyle çıkarak yüzeyde birçok çizikler oluşturması gibi istenmeyen olaylardır. Düşük büyütmelerde numunenin görüntüsü her yerde net iken, yüksek büyütmelerde değişik bölgelerde inceleme yapılırken numune iyi parlatılmamış ise net olmayan bir görüntü ile karşılaşılır ki, bu da detaylı mikro yapı incelemesi için bir engeldir ve istenmez. Çözüm olarak daha dikkatli bir parlatma yapılması ve geriye doğru bazı parlatma kademelerinin tekrarı gerekebilir. Ya da parlatma elle yapılmışsa tercihen otomatik parlatma makinesi ile parlatmanın tekrarı gerekir.

Detaylı seramik mikro yapı incelemesi ve faz belirleme için numunelerin parlatılmasından sonra termal dağlama veya kimyasal dağlama yapılabilir. Parlatılmış malzeme yüzeyinden yansıyan ışığın mevcut fazlara göre farklı renk tonlarında kırılarak yansması "optik kontrastla faz belirleme" metodunun esasını oluşturur.

Daha sonra yapılan mikro yapı incelemelerinde numunenin mikroskop altındaki istenen bölgeleri (özellikle tanımlanması ve faz belirlenmesi gereken yerler) seçilir ve mutlaka fotoğraf çekerek ve ya bilgisayar ortamında kamera ile aktararak kayıt altına alınır. İncelemenin son kademesinde fotoğraf baskısı veya ekrandaki görüntünün çıktısı alınarak kontrast farklılığı incelemesi yapılarak gözlenen fazların kontrastları ile kırılma indeksi değerleri karşılaştırılır. Buna göre kalitatif olarak fazlar, sekonder reaksiyon ürünleri, morfolojileri ve dağılımları gibi pek çok mikro yapı detayları elde edilmiş olur [35].

Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu EDS ile kullanılarak elementel analiz de yapılır [36].

Çalışma Prensipleri: Taramalı elektron mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır.

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Deneylerde kullanılan bazalt ($-38\mu\text{m}$) ile sinterlenen porselenlerden yukarıda bahsedildiği gibi hazırlanan numuneler JEOL 6060 LV taramalı elektron mikroskobunda, mikro yapı incelemesine tabi tutulmuştur.

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

6.1. Pişme, Toplu Küçülme ve Ağırlık Kaybı

Deneylerde kullanılan her bir bileşim 1100, 1150, 1200, 1250, 1300°C sıcaklıklarında sinterlenmiştir. Deney için sinterlenen numunelerin kuruma, pişme ve toplu küçülmeleri ile ağırlık kaybı değerleri; her bir numunenin kalıplama, kurutma ve pişirme sonrası elde edilen boyut ve ağırlıklarının ortalama değeri olarak hesaplanmıştır. Tablo 6.2.'de bu hesaplamalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir.

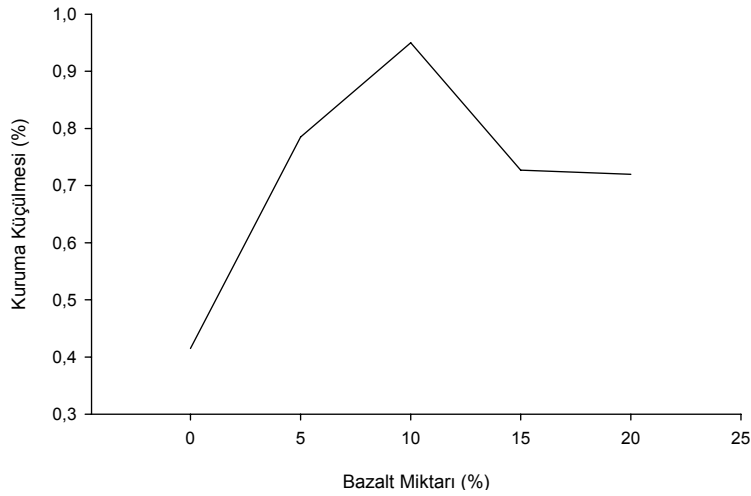


Şekil 6.1. Deney numunelerinin makro görüntüleri a) Soldan sağa bazalt artışı b) Yukarıdan aşağıya sinterleme sıcaklığı artışı

Kalıplanan numuneler 24 sa süre ile 110 °C’de kurutulmuştur. Kurutma sonrasında elde edilen veriler Tablo 6.2.’de gösterilmiştir. Tablo 6.3’te ise 1100, 1150, 1200, 1250 ve 1300° C’de sinterlenen numunelerin formül 5.2. ve 5.3. yardımıyla hesaplanmış toplu ve pişme küçülme değerleri verilmiştir.

Tablo 6.1. % Kuruma küçülmesi oranları

Bileşim Kodu	%Kuruma Küçülmesi
PB0	0.415
PB5	0.785
PB10	0.950
PB15	0.727
PB20	0.720



Şekil 6.2. Bazalt miktarının artışına bağlı olarak kuruma küçülmelerinin değişimi

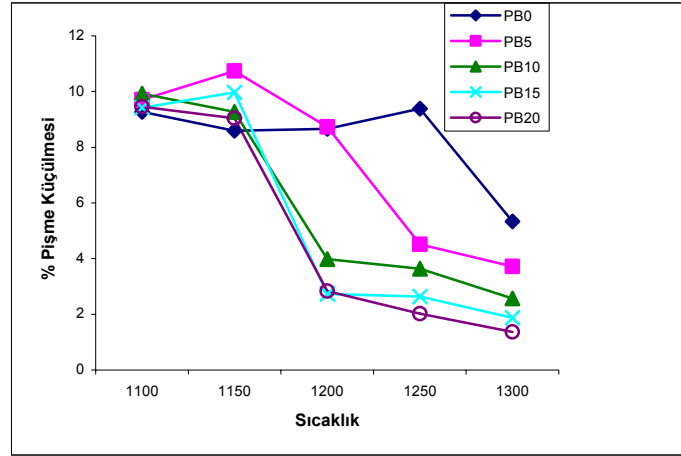
PB0, PB5 ve PB10 numunelerinde yüzde kuruma küçülmesi artarken, PB15 ve PB 20 gibi bazalt katkısı yüksek numunelerde bu artış yerini azalmaya bırakmıştır. Bu durum, bazaltın plastik özelliğe sahip olmaması nedeniyle su emme miktarının düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 6.2. Kalıplama, kurutma ve pişme sonrası elde edilen ölçümler

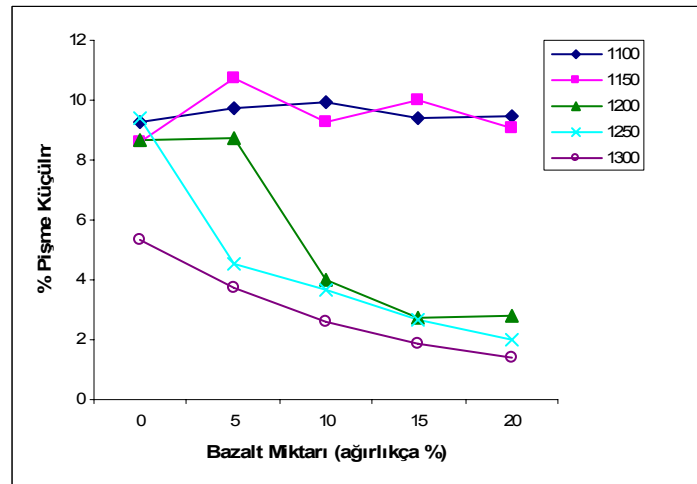
Bileşim / Sıcaklık		Kalıplama Sonrası		Kurutma Sonrası		Sinterleme Sonrası	
		Çap (mm)	Ağırlık(gr)	Çap(mm)	Ağırlık(gr)	Çap (mm)	Ağırlık (gr)
1100°C	PB0	10.24	1.4201	10.21	1.4213	9.29	1.3424
	PB5	10.09	1.3959	9.96	1.3850	9.11	1.3103
	PB10	10.18	1.377	9.97	1.3530	9.17	1.2972
	PB15	10.19	1.4399	10.06	1.4370	9.23	1.3555
	PB20	10.36	1.4183	10.29	1.3958	9.38	1.3327
1150°C	PB0	10.01	1.3672	9.96	1.3667	9.15	1.2842
	PB5	10.05	1.4001	9.99	1.3974	8.97	1.3168
	PB10	10.03	1.3410	9.97	1.3399	9.10	1.2633
	PB15	10.13	1.4024	10.05	1.3978	9.12	1.3179
	PB20	10.17	1.3896	10.11	1.3855	9.25	1.3069
1200°C	PB0	10.04	1.4361	9.97	1.4166	9.17	1.3412
	PB5	10.19	1.4212	10.09	1.4051	9.30	1.3206
	PB10	10.04	1.4438	9.97	1.4345	9.64	1.3533
	PB15	10.23	1.4454	10.21	1.4402	9.95	1.3582
	PB20	10.23	1.3671	10.22	1.3548	9.94	1.287
1250°C	PB0	10.12	1.3792	10.09	1.3845	9.17	1.3105
	PB5	10.40	1.4698	10.33	1.4656	9.93	1.3818
	PB10	10.15	1.4177	10.05	1.4140	9.78	1.3558
	PB15	10.21	1.4251	10.13	1.4233	9.94	1.3581
	PB20	10.38	1.4342	10.20	1.4335	10.17	1.3665
1300°C	PB0	10.13	1.4051	10.10	1.3984	9.59	1.3225
	PB5	10.19	1.4432	10.15	1.4379	9.81	1.3718
	PB10	10.10	1.3993	10.06	1.3932	9.84	1.3626
	PB15	10.11	1.4195	10.05	1.4151	9.92	1.3151
	PB20	10.18	1.4309	10.13	1.4245	10.04	1.3209

Tablo 6.3. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki % pişme küçülmesi değerleri

Bileşim No	Sıcaklık (°C)				
	1100	1150	1200	1250	1300
PO	9.090	8.673	9.881	9.400	5.100
PB5	8.540	10.447	8.333	4.600	3.400
PB10	8.118	8.964	3.376	2.700	2.600
PB15	8.333	8.582	2.571	1.890	1.900
PB20	8.893	8.756	2.766	0.390	1.400



Şekil 6.3. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki % pişme küçülmesi grafiği

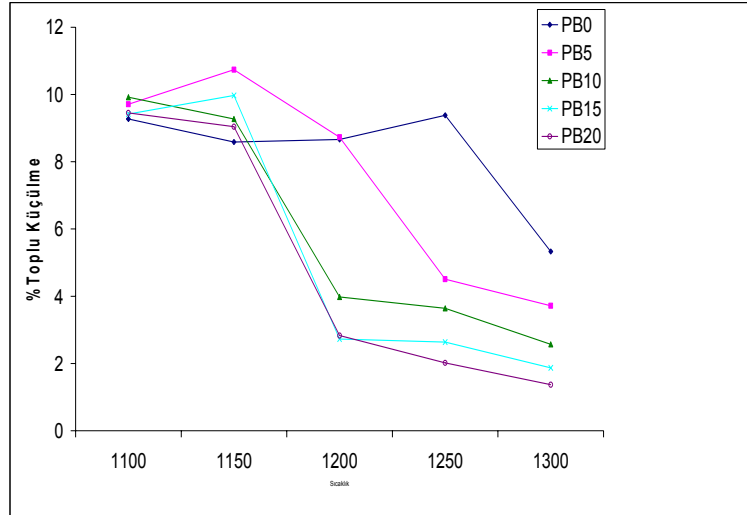


Şekil 6.4. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki % pişme küçülmesi değerlerinin bazalt miktarına bağlı değişim grafiği

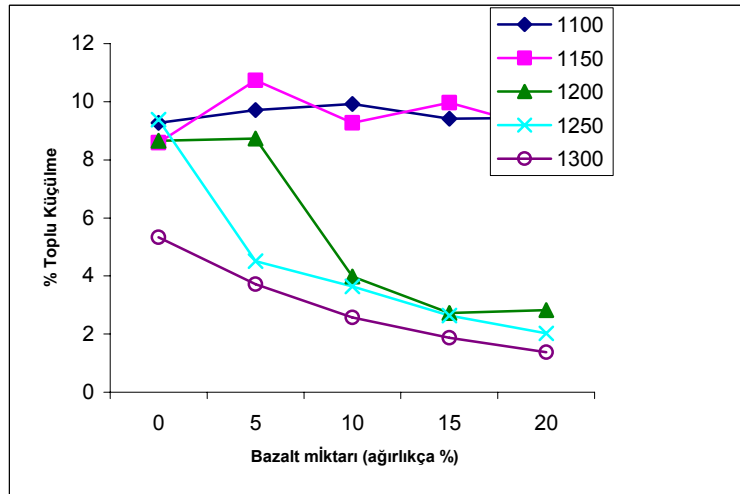
Standart porselen bileşiminde artan sıcaklık ile pişme ve toplu küçülme miktarlarında artış gözlenmektedir. Sinterlenme sıcaklığının artması ile tanelerin birleşmesi, camsı faz oluşumu ve tanelerin arasındaki gözeneklerin azalması ile kimyasal suyun uzaklaşmasından dolayı hacimsel küçülme artmaktadır. Bazalt ilavesi ve sinterleme sıcaklığındaki artışla birlikte pişme küçülmelerindeki artış yerine bir azalma göze çarpmakta olup bu durum PB20 numunelerinde daha fazla gözlenmektedir. Bazalt ilavesi ile artan flux bileşenleri (Fe_2O_3 , CaO , K_2O ve Na_2O) sinterlenme sıcaklığındaki artışa bağlı olarak sıvı faz oluşturmaktadır. Bu sıvı fazın buharlaşması sonucunda gözenek oluşumu ve yoğunluk azalmasıyla birlikte hacimsel büyümeye bağlı olarak pişme küçülmeleri azalmaktadır. Bu yüzden artan bazalt miktarı, sıcaklık değişimi ile birlikte numunelerde deformasyon ve hacimsel büyüme meydana gelmektedir.

Tablo 6.4. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sıcaklıklardaki % toplu küçülme değerleri

Bileşim No	Sıcaklık (°C)				
	1100	1150	1200	1250	1300
PO	9.359	8.216	8.067	9.120	5.400
PB5	9.760	10.802	8.759	3.930	3.800
PB10	9.950	9.325	4.043	3.720	2.200
PB15	9.486	9.334	2.764	2.660	1.300
PB20	9.500	8.574	2.854	2.080	0.900



Şekil 6.5. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki % toplu küçülme grafiği

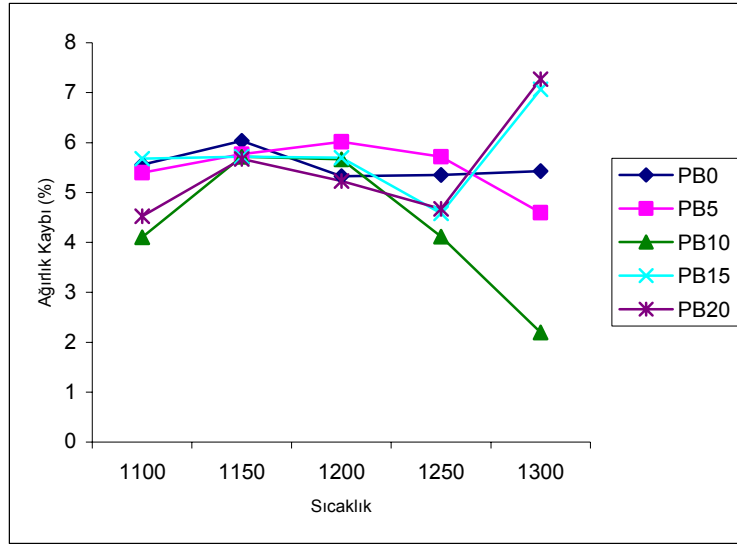


Şekil 6.6. Değişik bileşimlerdeki numunelerin % toplu küçülme miktarlarının sinterleme sıcaklığına göre değişimi

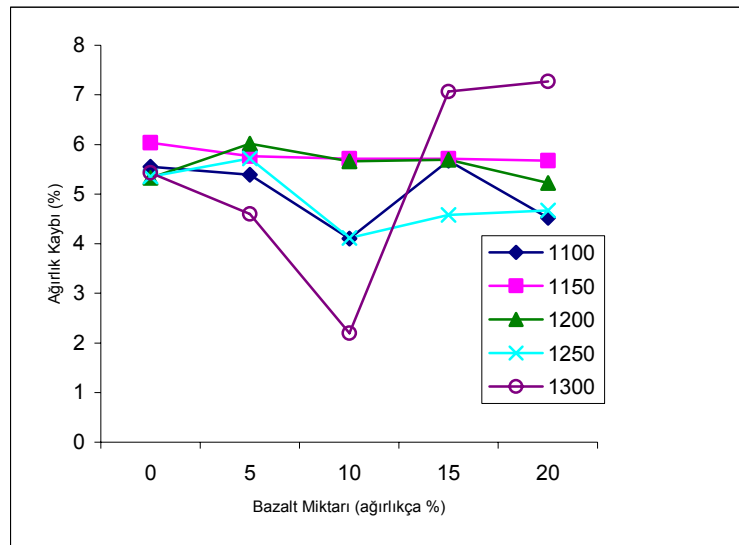
Sinterleme sonucunda tüm bazalt içeren bileşimlerde renk değişimleri gözlenmiştir. Bazalt katkısız PB0 numuneleri krem renginde iken bazalt katkısı ile numunelerin renginin koyulaştığı gözlenmiştir. Bu durum bazaltın içerdiği demir oksit (FeO) 'den kaynaklanmaktadır. Sinterleme sıcaklığına ve bazalt ilâvesine göre çizilen yoğunluk grafiği incelendiğinde, düşük bazalt katkılı bileşimlerde yoğunlukların bazalt ilâveleri ile arttığı görülmektedir.

Tablo 6.5. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sıcaklıklardaki % ağırlık kayıpları

Bileşim	Sıcaklık (°C)				
	1100	1150	1200	1250	1300
PB0	5,555	6,036	5,324	5,35	5,427
PB5	5,394	5,767	6,017	5,717	4,596
PB10	4,105	5,716	5,665	4,115	2,196
PB15	5,674	5,716	5,697	4,58	7,066
PB20	4,522	5,673	5,226	4,673	7,272



Şekil 6.7. Değişik bileşimlerdeki numunelerin % ağırlık kayıplarının sinterlenme sıcaklığına göre değişimi



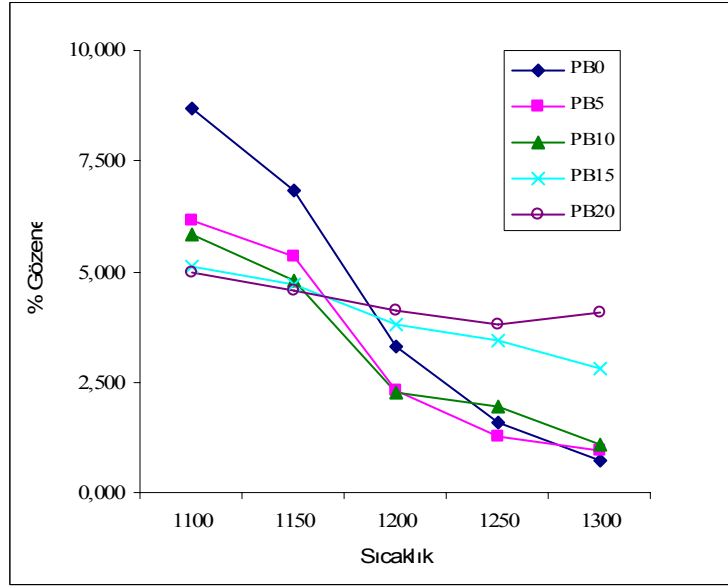
Şekil 6.8. Değişik bileşimlerdeki numunelerin % ağırlık kayıplarının bazalt miktarına göre değişimi

Bazalt miktarı yüksek bileşime sahip numunelerde özellikle 1250 ve 1300°C sıcaklıklarda ağırlık kaybı yüzdelerinin arttığı gözlenmektedir. Bazaltla birlikte flux bileşenlerinin de artması, yapı içerisinde buharlaşma sonrası ağırlık kaybına sebep olur. Bu durum en çok 1300°C’ de % 10 ve fazla bazalt ilavesine sahip numunelerin ağırlık kaybı değerlerinde rastlanmaktadır.

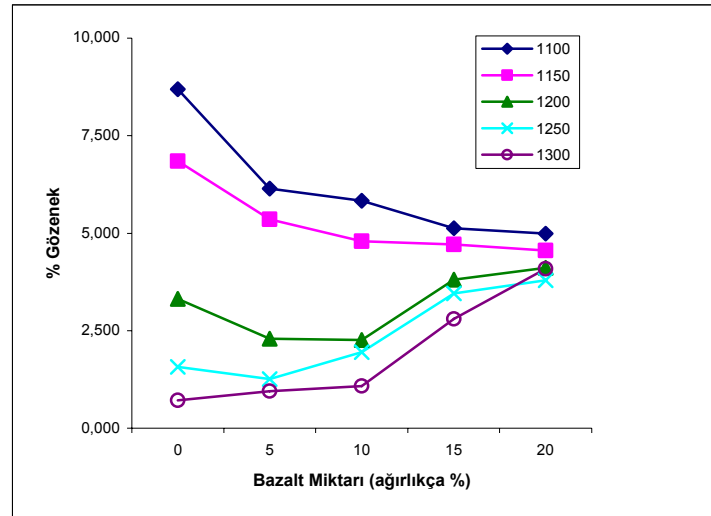
6.2. Gözenek Miktarı

Tablo 6.6. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki % gözenek değerleri

Bileşim	Sıcaklık (°C)				
	1100	1150	1200	1250	1300
PB0	8,690	6,850	3,320	1,570	0,71
PB5	6,140	5,360	2,290	1,260	0,950
PB10	5,830	4,790	2,260	1,950	1,080
PB15	5,130	4,710	3,810	3,460	2,800
PB20	4,990	4,550	4,110	3,790	4,090



Şekil 6.9. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki % gözenek değerlerinin artan sıcaklığa göre dağılımı



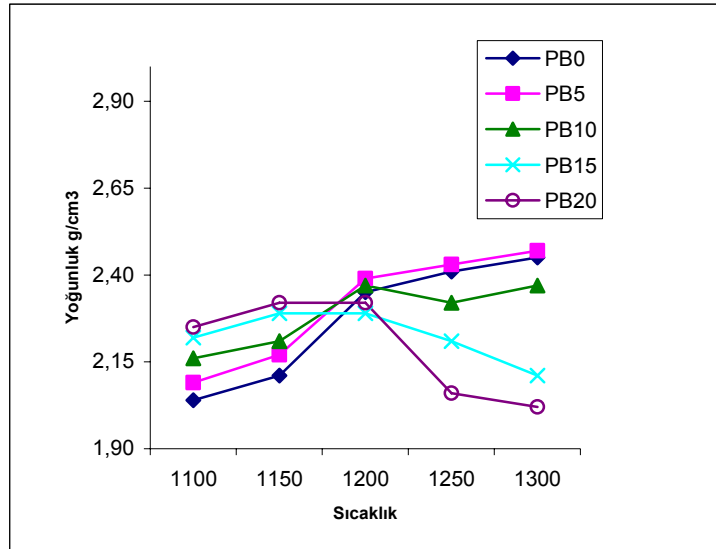
Şekil 6.10. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki % gözenek değerlerinin artan bazalt miktarına göre dağılımı

Bazalt ilavesi ile bileşimdeki Fe_2O_3 miktarı artmakta ve artan sinterleme sıcaklığı ile de parçalanma ve indirgenme sonucunda gaz çıkışı artmaktadır. Böylece gözenekte artış ve bazalt ilavesi ile yoğunluklarda azalma görülmektedir.

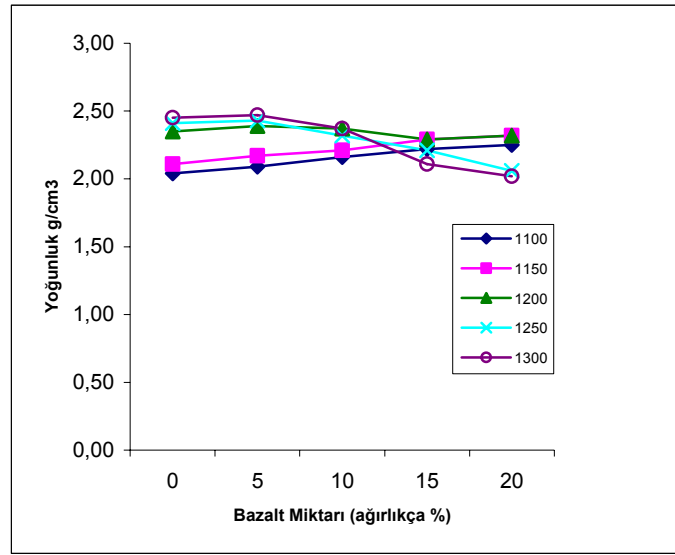
6.3. Bulk Yoğunluk

Tablo 6.7. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki yoğunluk değerleri

Bileşim	Sıcaklık (°C)				
	1100	1150	1200	1250	1300
PB0	2,04	2,11	2,35	2,41	2,45
PB5	2,09	2,17	2,39	2,43	2,47
PB10	2,16	2,21	2,37	2,32	2,37
PB15	2,22	2,29	2,29	2,21	2,11
PB20	2,25	2,32	2,32	2,06	2,02



Şekil 6.11. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki yoğunluk değerleri



Şekil 6.12. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki yoğunluk değerlerinin artan bazalt miktarı ile ilişkisi

Katkısız porselen malzeme PB0 artan sinterleme sıcaklığı ile yoğunlukta sürekli artış gözlenmiştir. % 5 bazalt ilaveli (PB5) numuneler katkısız porselene benzer bir davranış göstermiş ve yoğunluk değerleri bazalt ilavesi ile çok az artmıştır. % 5'ten fazla bazalt içeren (PB10, PB15, PB20) numuneler bazalt ilavesinin artışına bağlı olarak, yoğunlukta da artışa neden olmuştur. 1150°C sıcaklıklara kadar sıcaklığın artışı, yoğunluğun artışına sebep olmaktadır. Bununla birlikte 1200°C ve üzeri sıcaklıklarda bazalt ilavesinin artışına bağlı olarak yoğunluk önemli ölçüde düşmektedir. Bu etki bazalt miktarının artmasıyla artış göstermektedir.

Bazalt 1200°C sıcaklıkta sıvılaşmakta olup % 100 bazalt [37] içeren ve 1200°C' de sinterlenen bir numunenin ergiyerek zemin üzerinde yayıldığı tespit edilmiştir. Ayrıca 1200°C' nin üzerinde ergiyen bazalt malzemedeki gaz çıkışlarına neden olmaktadır.



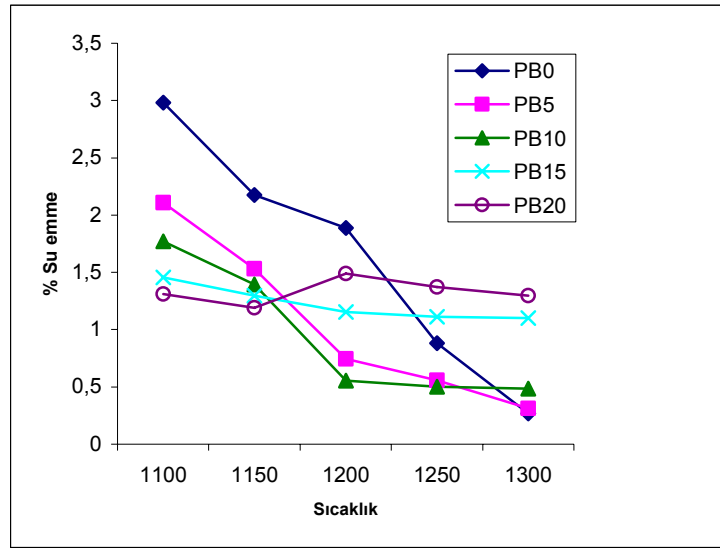
Şekil 6.13. 1200°C’ de tamamen ergimiş bazalt

1200°C’ nin üzerinde bazalt ilavesinin artışıyla malzeme içinde kapalı gözeneklerin oluşması yoğunluk değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır.

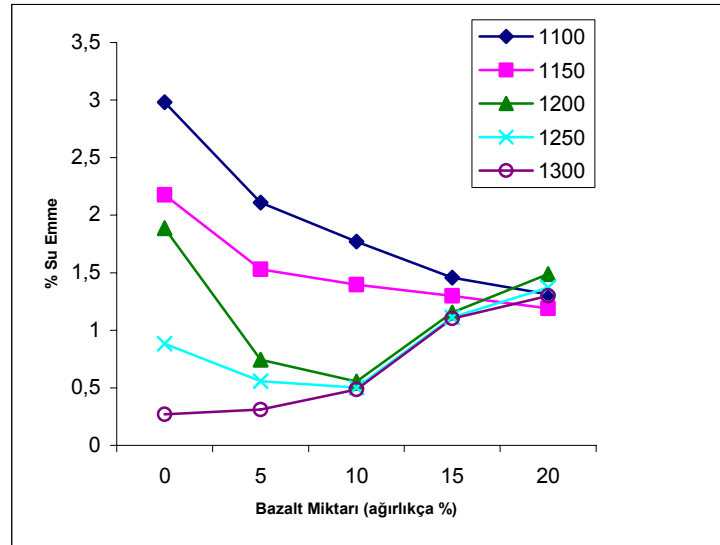
6.4. Su Emme

Tablo 6.8. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki su emme oranları

Bileşim	Sıcaklık (°C)				
	1100	1150	1200	1250	1300
PO	2,982	2,175	1,888	0,882	0,268
PB5	2,109	1,53	0,745	0,557	0,312
PB10	1,772	1,395	0,555	0,501	0,485
PB15	1,456	1,298	1,155	1,112	1,102
PB20	1,312	1,192	1,488	1,372	1,298



Şekil 6.14. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki % su emme oranları



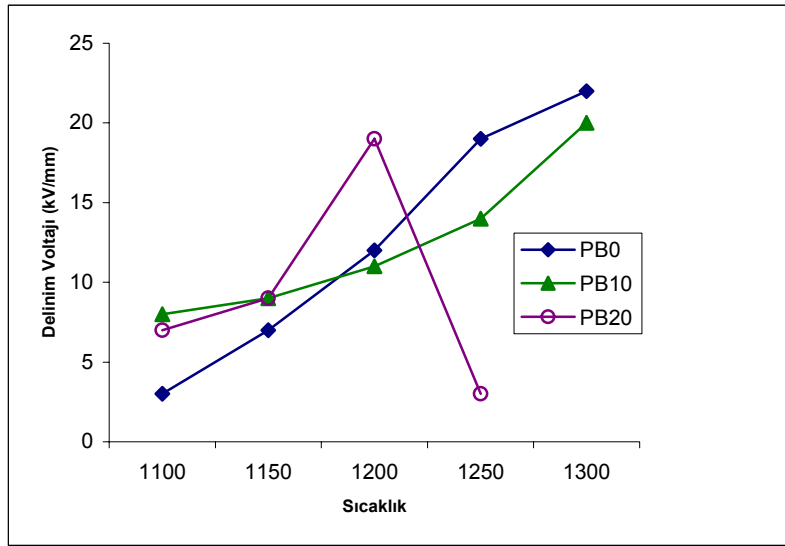
Şekil 6.15. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki % su emme oranlarının artan bazalt miktarına göre dağılımı

Su emme miktarları da gözenek değişimine benzer bir eğilim göstermektedir. 1200°C' ye kadar tüm bileşimlerde sinterleme sıcaklığı ile su emme miktarının azaldığı gözlenirken; yüksek bazalt katkılı numunelerde artış eğilimi görülmüştür. Bu durum yoğunluk ve gözenek değişimi eğrileri kısmında ifade edildiği gibi gaz çıkışı, sıvılaşma ve buharlaşmanın gözenek miktarını arttırmasından kaynaklanmaktadır.

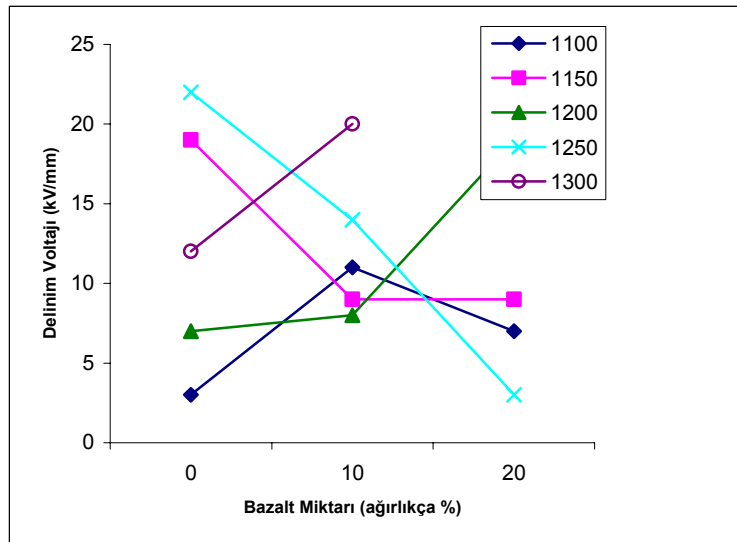
6.5. Dielektrik Dayanım (Delinim Voltajı) Test Sonuçları

Tablo 6.9. Değişik bileşimlerde, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin 1mm kalınlık için geçerli dielektrik dayanım (delinim voltajı) değerleri

Sıcaklık (°C)	Numune Kodu	Dielektrik Dayanımı (kV)
1100	PB0	3 kV
	PB10	11 kV
	PB20	7 kV
1150	PB0	19 kV
	PB10	9 kV
	PB20	9 kV
1200	PB0	7 kV
	PB10	8 kV
	PB20	19 kV
1250	PB0	22 kV
	PB10	14 kV
	PB20	3 kV
1300	PB0	12 kV
	PB10	20 kV



Şekil 6.16. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki dielektrik dayanım (delinim voltajı) değerleri



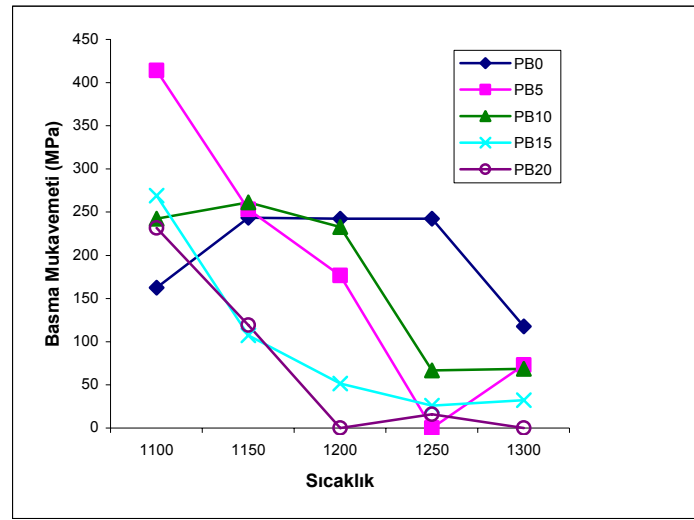
Şekil 6.17. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki dielektrik mukavemet (delinim voltajı) değerleri ile bazalt oranı ilişkisi

1200°C' ye kadar tüm bazalt ilaveli numunelerde standart porselen bileşimlerine oranla daha yüksek dielektrik dayanım gözlenirken, % 20 bazalt ilaveli numunelerin, bu sıcaklıkta sinterlendikten sonra daha gözenekli bir yapı oluşturmaları sonucu dielektrik dayanım değerlerinde azalma olmuştur. Bu durum oluşan gözeneklerin büyüklüğünün test numunelerinin kalınlıklarına olan etkisi ile açıklanmaktadır.

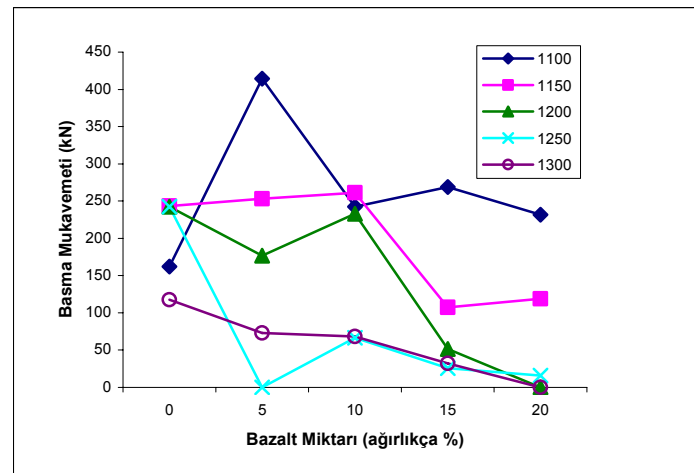
6.6. Basma Mukavemeti

Tablo 6.10. Değişik bileşimlerdeki numunelerin soğuk basma mukavemetleri (Mpa)

Bileşim	Sıcaklık (°C)				
	1100	1150	1200	1250	1300
PB0	162,28	243,34	242,27	242,27	117,67
PB5	414,23	253,2	176,67	0	72,77
PB10	242,27	261,41	232,94	66,56	68,38
PB15	269,01	107,16	51,44	25,77	32,34
PB20	231,65	119,04	0	16	-



Şekil 6.18. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki basma mukavemeti değerleri



Şekil 6.19. Değişik bileşimlerdeki numunelerin farklı sinterlenme sıcaklıklarındaki basma mukavemeti değerlerinin artan bazalt miktarı ile ilişkisi

Grafiklerden de görüldüğü gibi yalnızca 1150 ve 1200°C' de sinterlenen numuneler % 10 bazalt katkısına kadar standart porselen bileşimine yakın bir mukavemet gösterebilmektedirler ki, bu durum artan bazalt katkısının camsı faza olan etkisi ile açıklanabilir. Bazaltla birlikte artan camsı faz 1200°C ve sonrası sıcaklıklarda buharlaşmakta, böylece büyük gözenekler oluşmasına neden olmaktadır. Kapalı gözeneklerin varlığı basma mukavemetini düşürmektedir.

6.7. X-Işınları Difraksiyon Analiz Sonuçları

P0, PB5, PB10, PB15 ve PB20 kodlu numunelerin 1100, 1150, 1200,1250 ve 1300°C' de sinterlenmiş örneklerine ait x-ışınları difraksiyon analizi sonuçları Tablo 6. 11' de gösterilmiştir. Tespit edilen fazların kimyasal formülleri aşağıda gösterilmiştir.

Mullit: $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

Albit: $NaAlSi_3O_8$

Kuvars: SiO_2

Tablodan görüldüğü gibi bazalt katkısız numunelerde kuvars, albit ve mullit fazları gözlenmiştir. XRD sonuçlarının grafik gösterimleri aşağıdaki Şekil 6.20- 6.44'de verilmiştir.

PB0 bileşimlerinde düşük sıcaklıklarda albit, mullit ve kuvars gözükürken yüksek sıcaklıklarda mullitin daha fazla görüldüğü tespit edilmiştir. XRD paternleri incelendiğinde artan sıcaklık ile birlikte albit pik şiddetlerinde azalma gözlenirken, mullit pik şiddetlerinde artış gözlenmektedir. Sıcaklık artışıyla albit ve camsı fazda bulunan alüminanın, artan akışkanlık ve difüzyonla birlikte mullit oluşumunu arttırdığı düşünülmekte olup, bu durum literatürle uyum göstermektedir.

Porselen bileşimlerinde, bazalt miktarının artışına bağlı olarak standart porselen bileşimlerinde görülen fazlar, görülmekle beraber (mullit, kuvars, albit) düşük

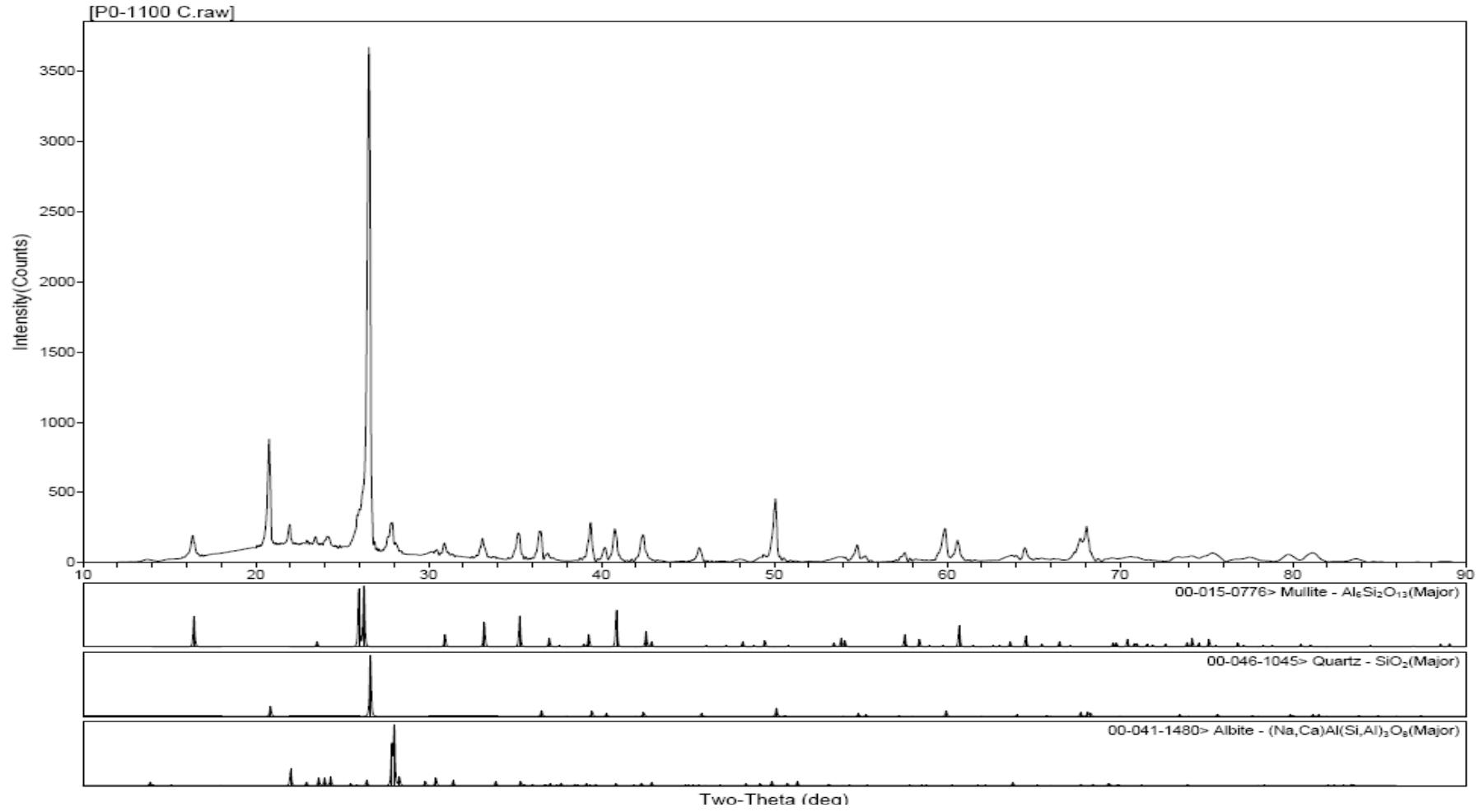
sıcaklıkta sinterlenenler de abit miktarının standart bileşime göre daha fazla olduğu ve artan bazalt miktarı ile arttığı gözlenmiştir. Bazalt miktarının artışıyla bileşimdeki silika miktarının azalmasına bağlı olarak kuvars pik şiddetlerinde artan bazalt miktarı ile azalma gözlenmektedir.

Bazalt içeriğine bağlı olarak alkali miktarının artması, albit oluşumunu arttırmaktadır. Sıcaklık artışıyla albit pik şiddetlerinde azalma gözlenmekte olup; 1200°C'den sonra sadece kuvars ve mullit fazları gözlenmektedir.

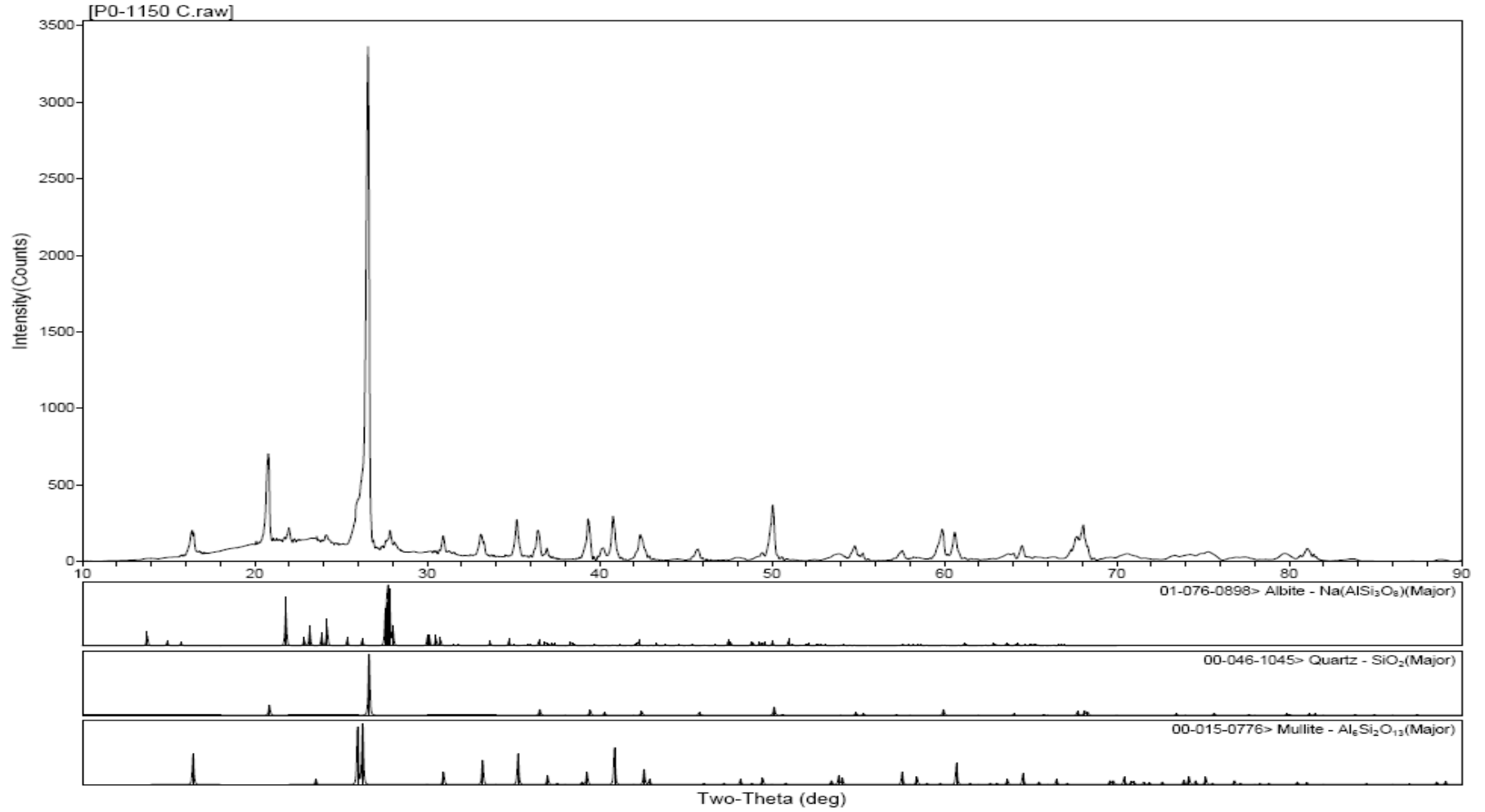
Literatürde Ti^{+4} , Fe^{+3} gibi iyonların mullitleşmeyi arttırdığı ifade edilmekte olup bu durum bu iyonların çekirdeklenme merkezi etkisi göstermesinden kaynaklanmaktadır [38]. Yapılan incelemelerde artan bazalt miktarıyla birlikte mullit pik şiddetlerinde bir miktar artış gözlenmekte olup yukarıda ifade edildiği gibi demir içeriğinin artması ile açıklanmaktadır.

Tablo 6.11. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak oluşan fazlar

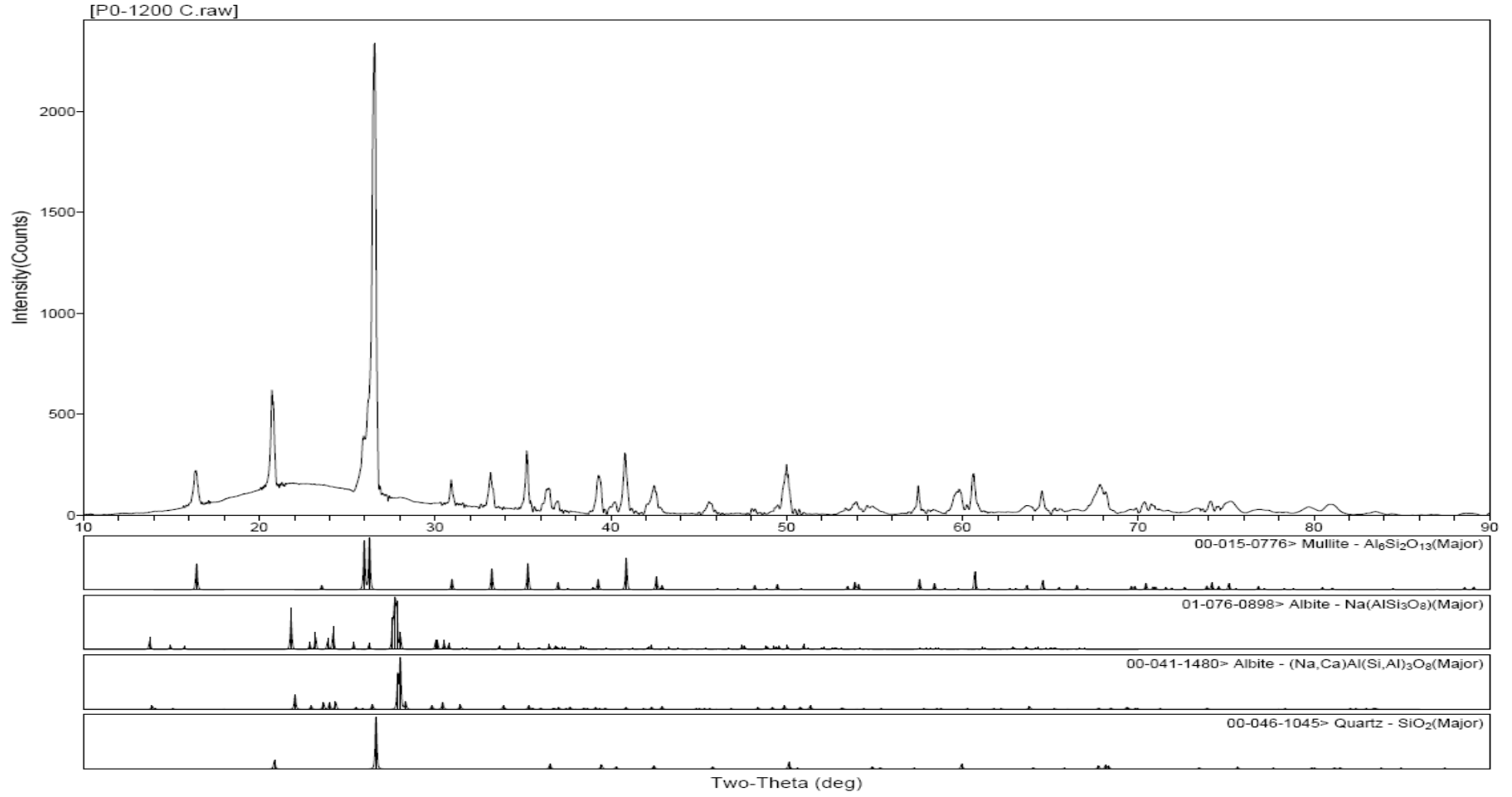
Numune No	Sinterlenme Sıcaklığı ve Süresi	Kristal Fazlar
PO	1100°C/ 2 sa	Albit , Mullit , Kuvars
	1150°C/ 2 sa	Mullit , Kuvars, Albit,
	1200°C/ 2 sa	Mullit , Kuvars
	1250°C/ 2 sa	Mullit , Kuvars
	1300°C/ 2 sa	Mullit , Kuvars
PB5	1100°C/ 2 sa	Albit , Mullit , Kuvars
	1150°C/ 2 sa	Mullit ,Albit Kuvars
	1200°C/ 2 sa	Mullit , Kuvars
	1250°C/ 2 sa	Mullit , Kuvars
	1300°C/ 2 sa	Mullit , Kuvars
PB10	1100°C/ 2 sa	Albit , Mullit , Kuvars
	1150°C/ 2 sa	Albit , Kuvars , Mullit
	1200°C/ 2 sa	Mullit , Kuvars
	1250°C/ 2 sa	Mullit , Kuvars
	1300°C/ 2 sa	Mullit, Kuvars
PB15	1100°C/ 2 sa	Albit , Kuvars , Mullit
	1150°C/ 2 sa	Albit, Kuvars , Mullit
	1200°C/ 2 sa	Mullit , Kuvars
	1250°C/ 2 sa	Mullit , Kuvars
	1300°C/ 2 sa	Mullit , Kuvars
PB20	1100°C/ 2 sa	Albit ,Kuvars , Mullit
	1150°C/ 2 sa	Albit , Mullit ,Kuvars
	1200°C/ 2 sa	Mullit , Kuvars
	1250°C/ 2 sa	Mullit , Kuvars



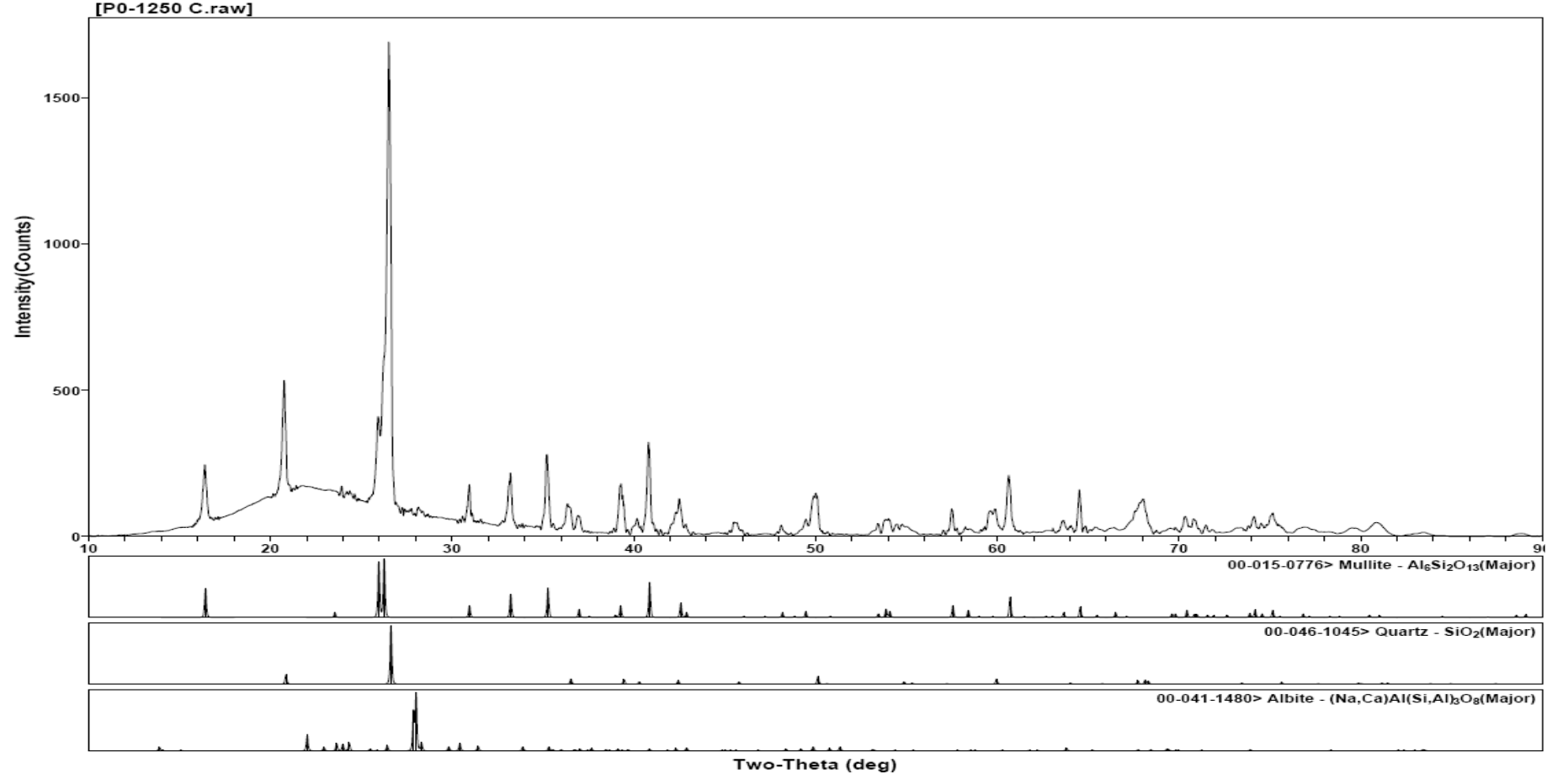
Şekil 6.20. 1100°C' de sinterlenmiş PBO numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



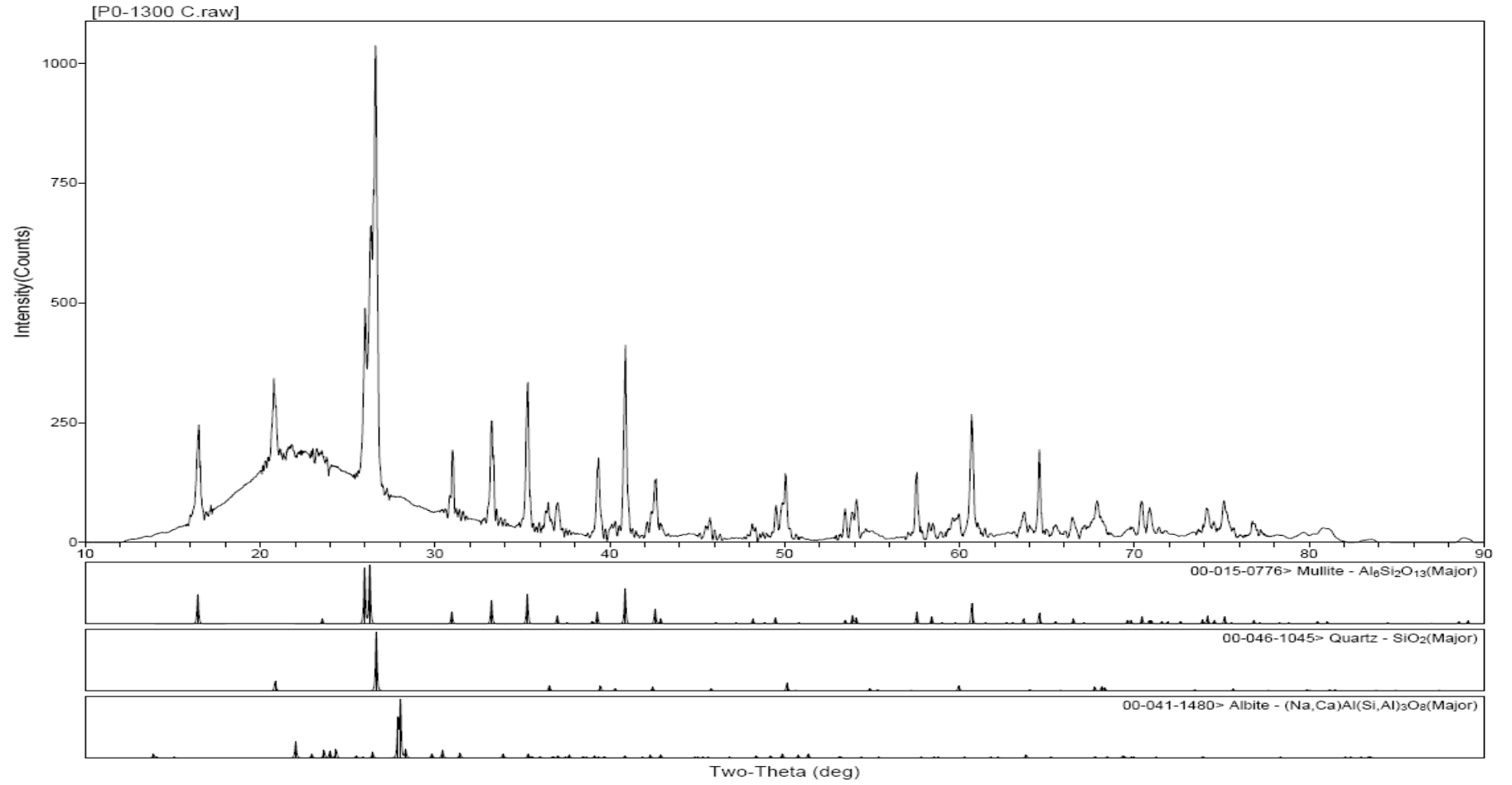
Şekil 6.21. 1150°C' de sinterlenmiş PB0 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



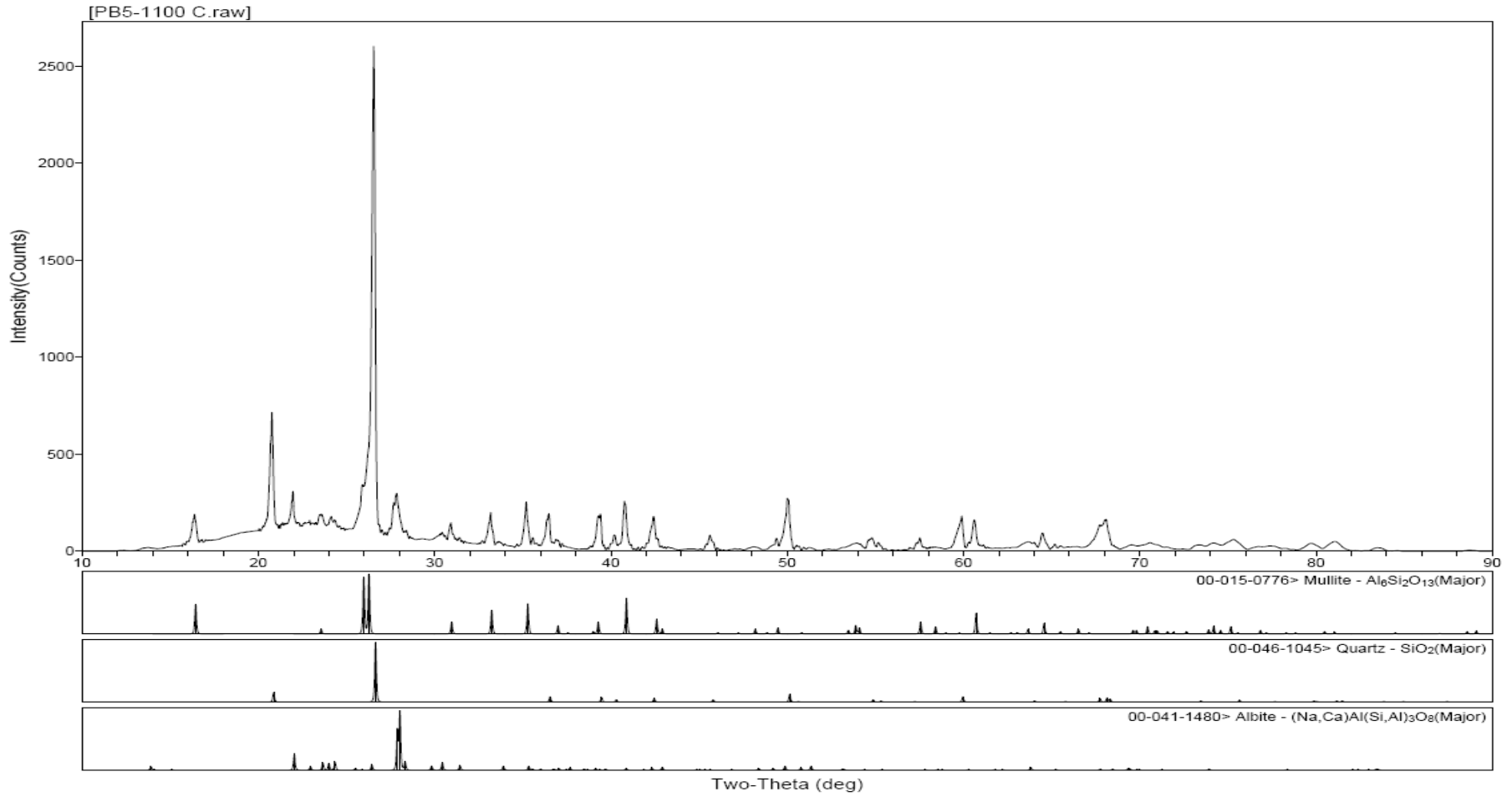
Şekil 6.22. 1200°C' de sinterlenmiş PB0 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



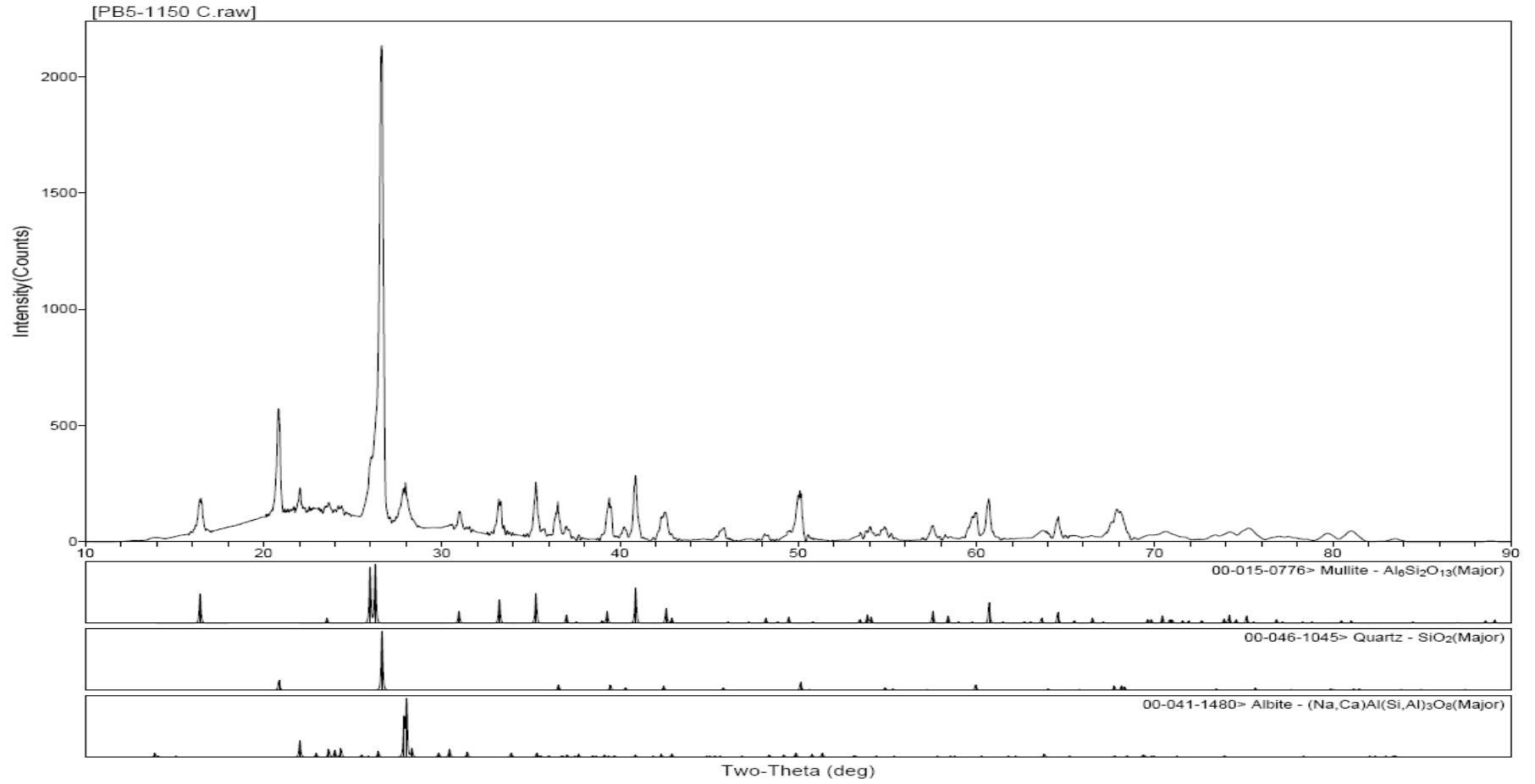
Şekil 6.23. 1250°C' de sinterlenmiş PBO numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



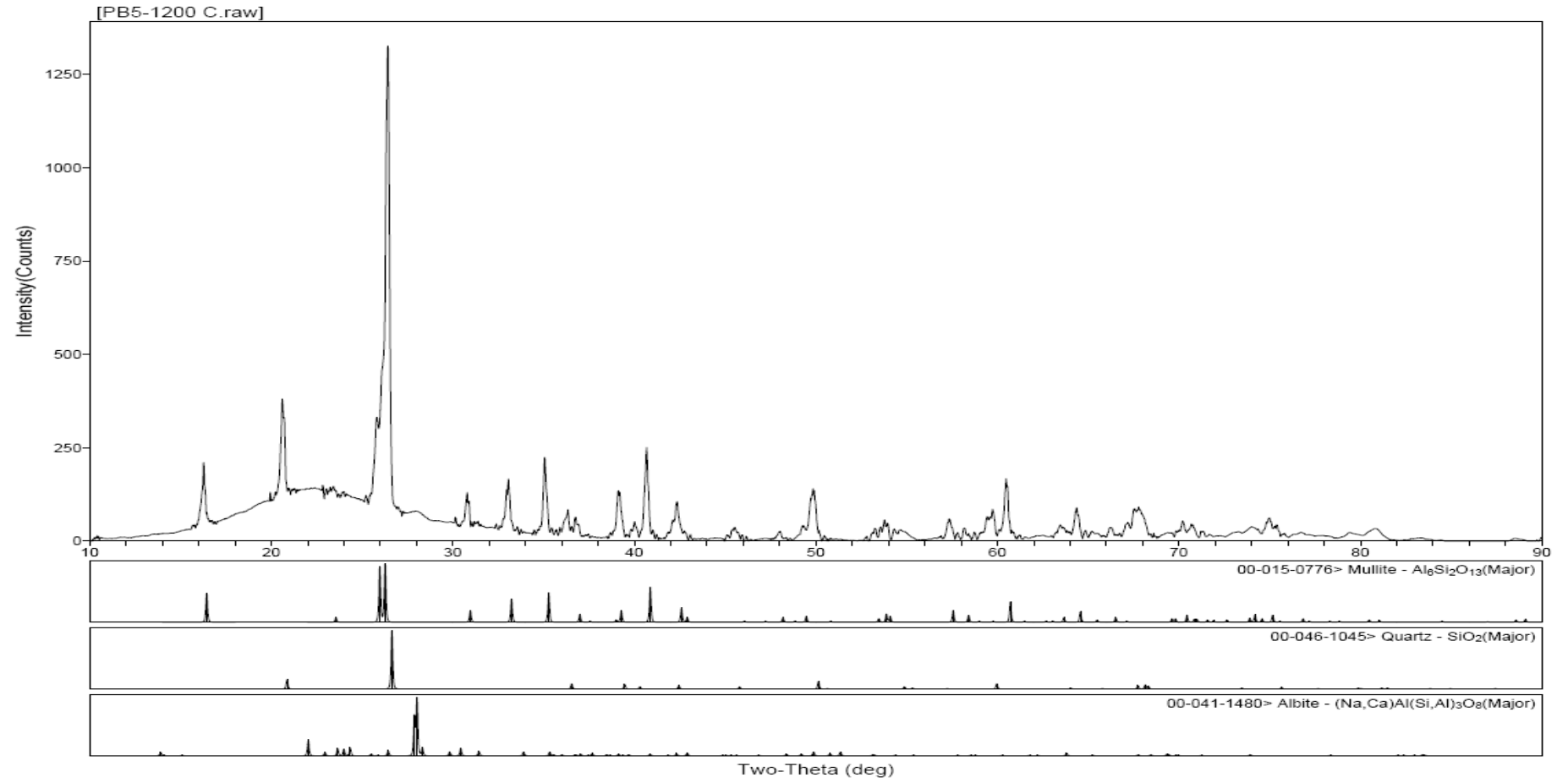
Şekil 6.24. 1300°C’ de sinterlenmiş PBO numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



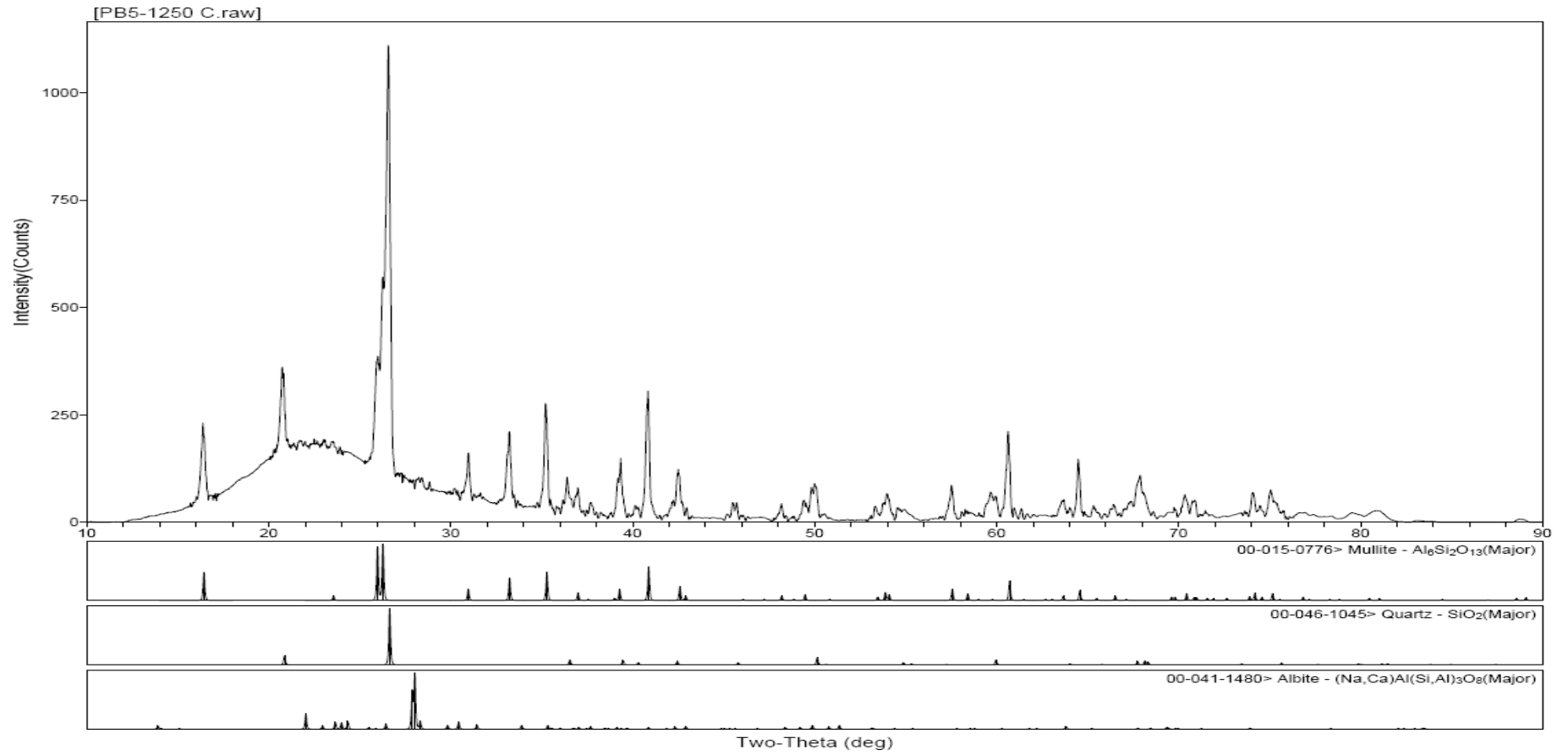
Şekil 6.25. 1100°C’de sinterlenmiş PB5 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



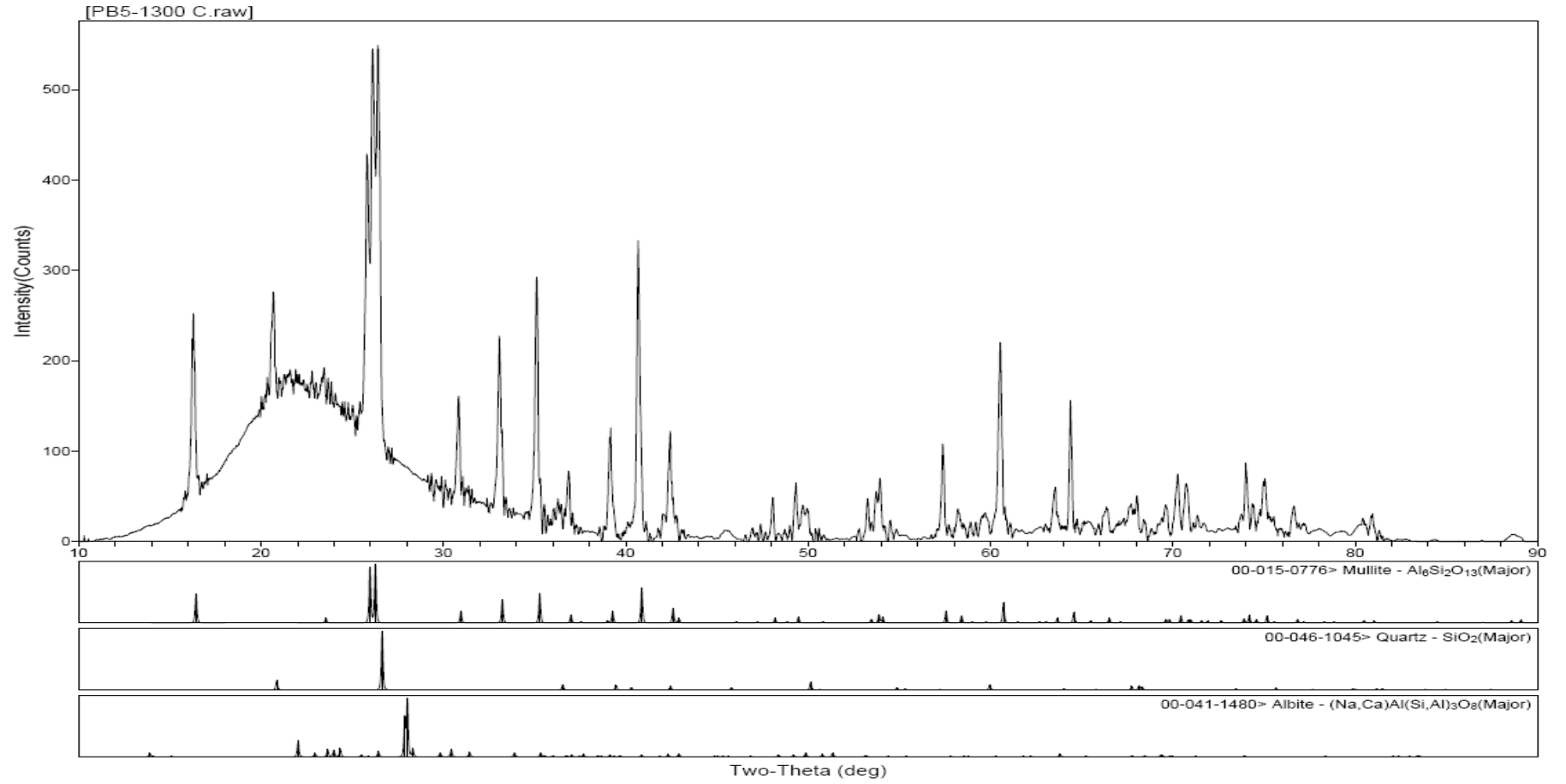
Şekil 6.26. 1150°C’ de sinterlenmiş PB5 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



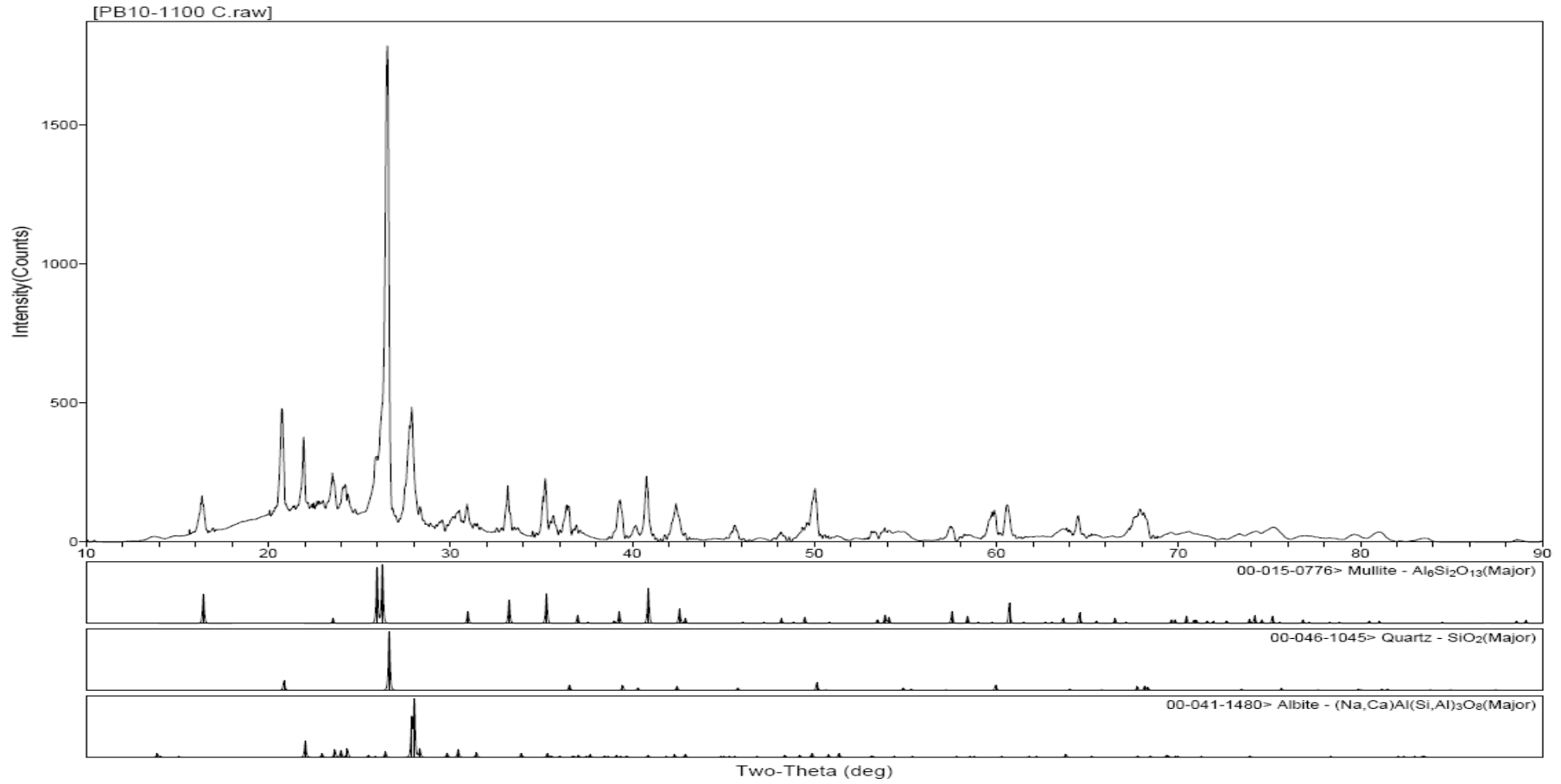
Şekil 6.27. 1200°C' de sinterlenmiş PB5 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



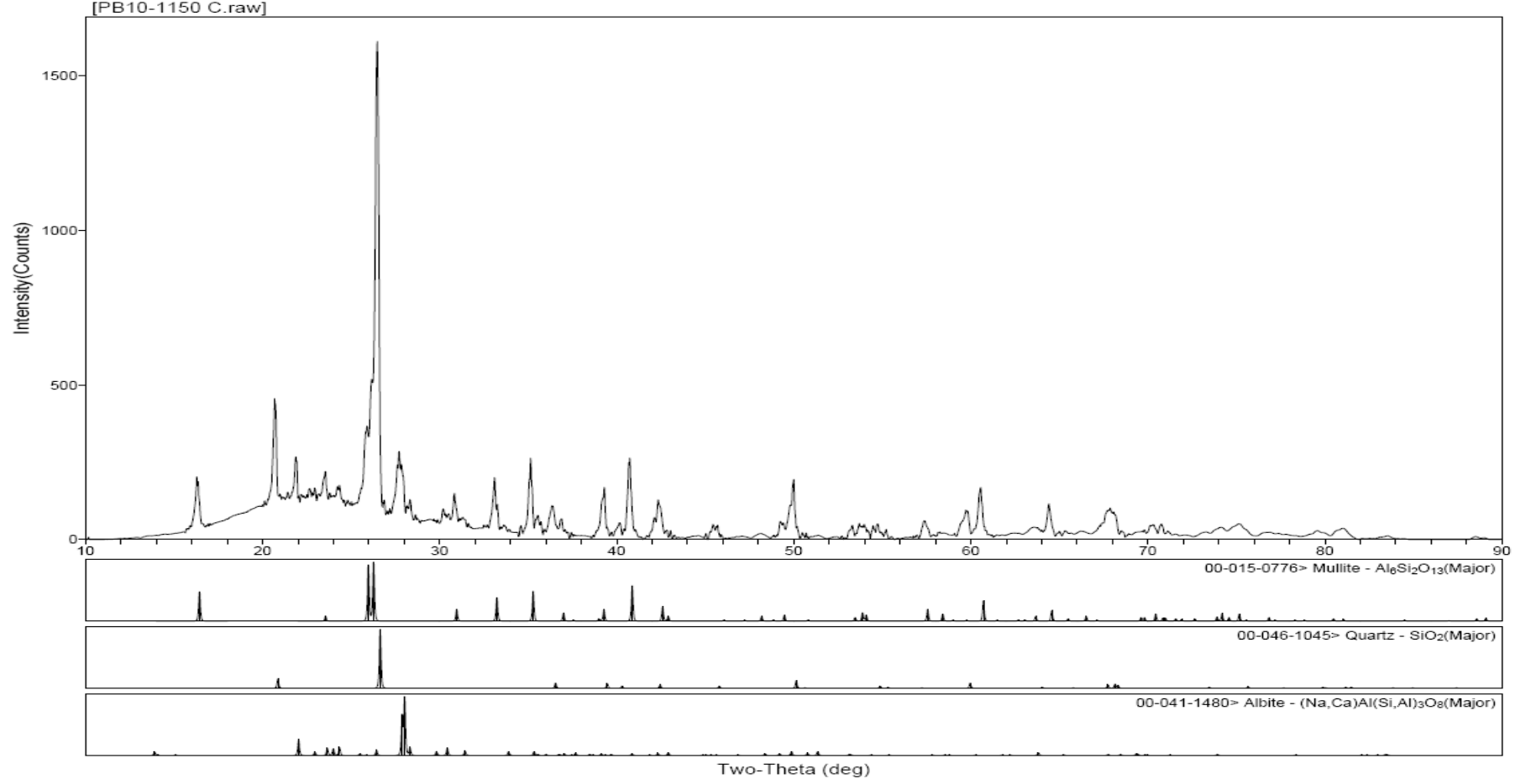
Şekil 6.28. 1250°C' de sinterlenmiş PB5 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



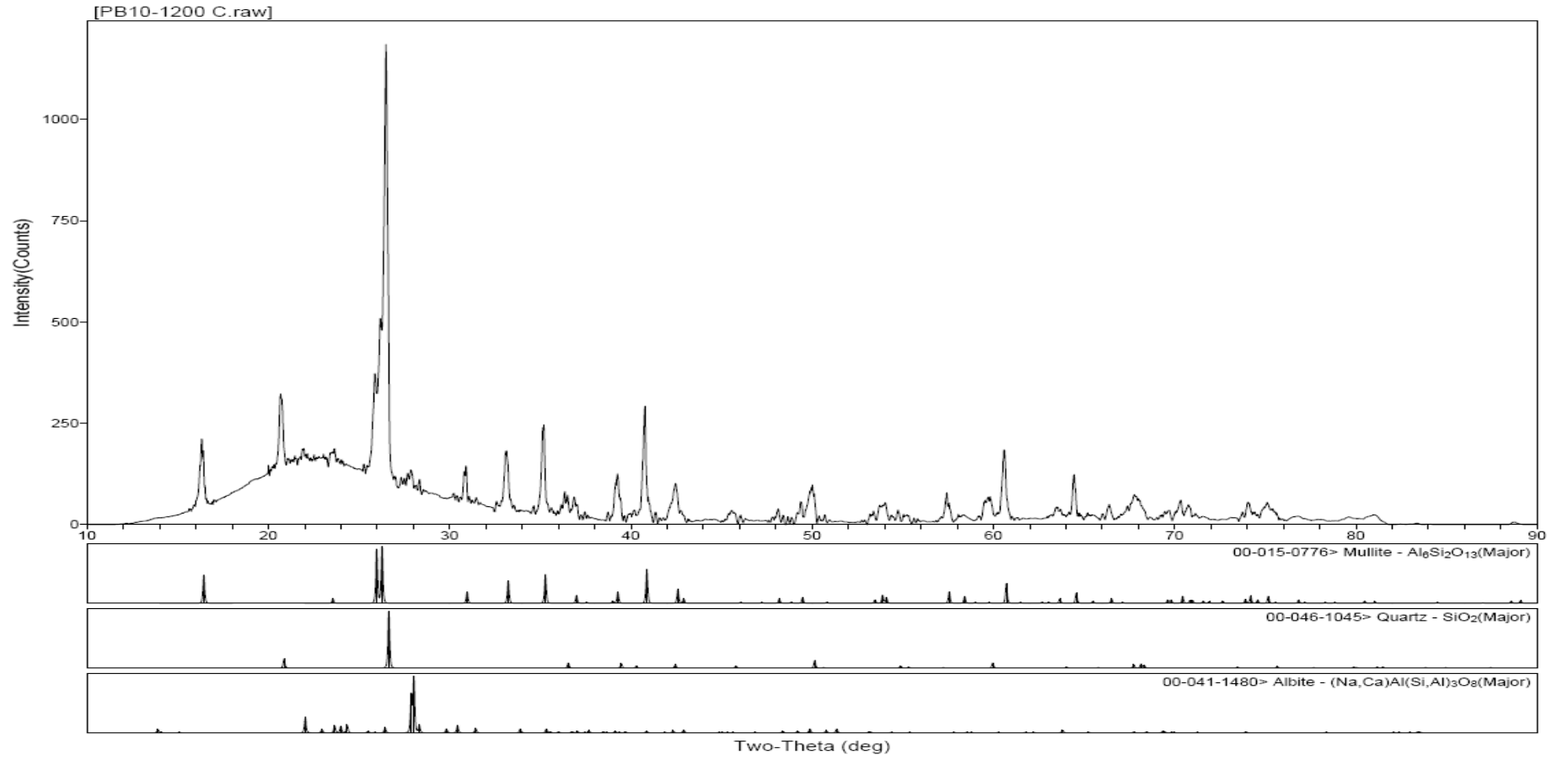
Şekil 6.29. 1300°C’ de sinterlenmiş PB5 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



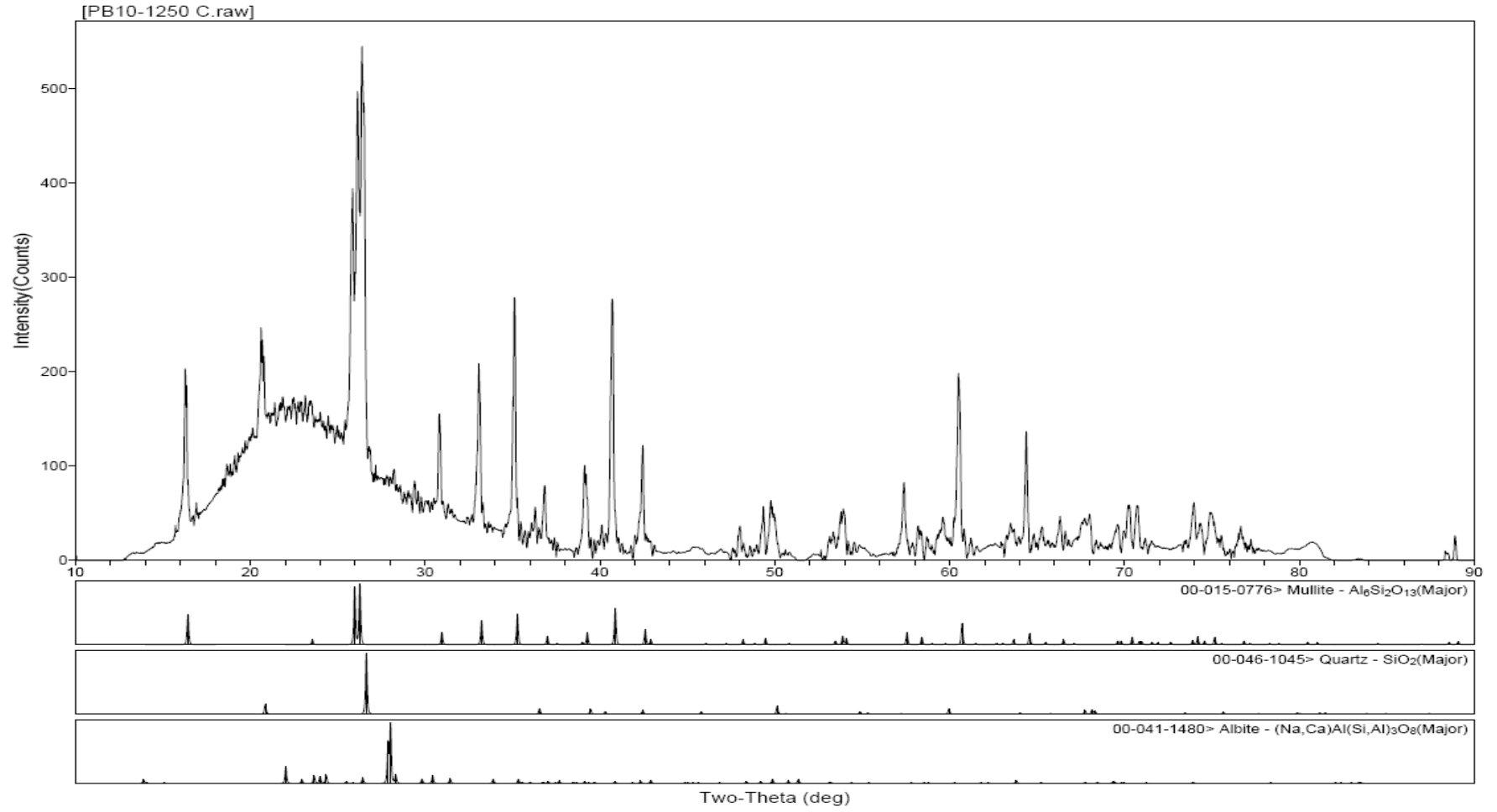
Şekil 6.30. 1100°C'de sinterlenmiş PB10 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



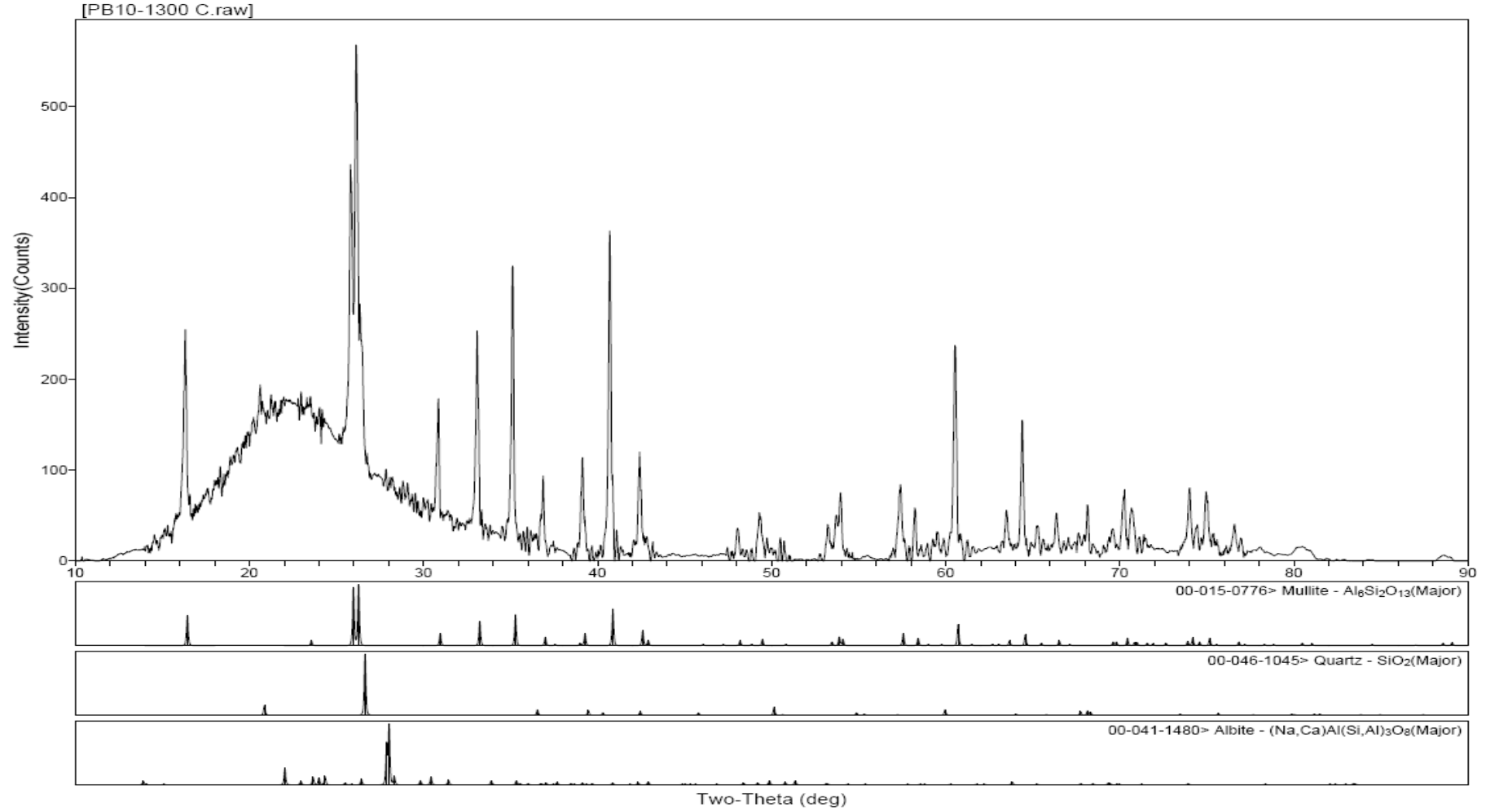
Şekil 6.31. 1150°C' de sinterlenmiş PB10 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



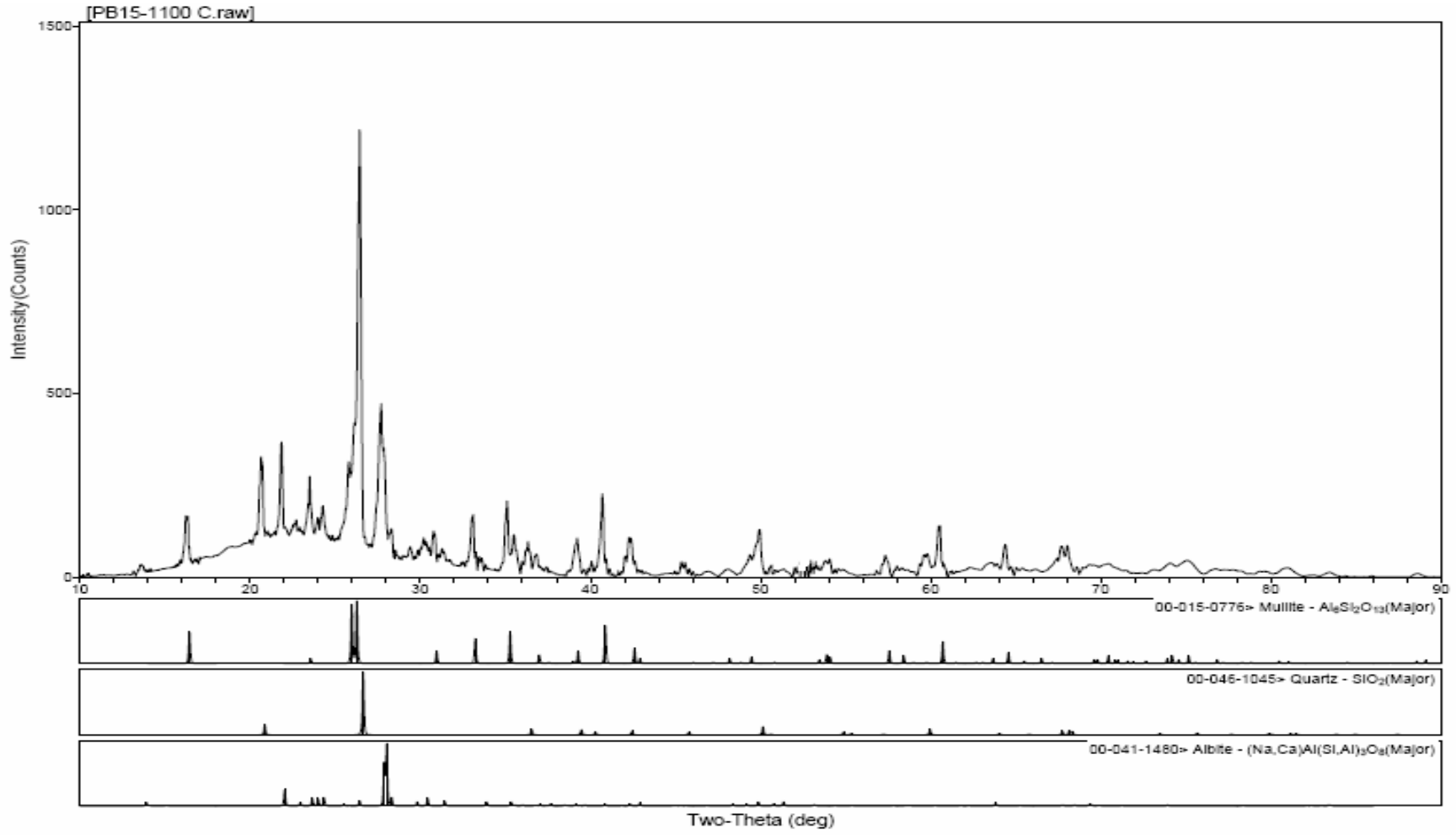
Şekil 6.32. 1200°C’ de sinterlenmiş PB10 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



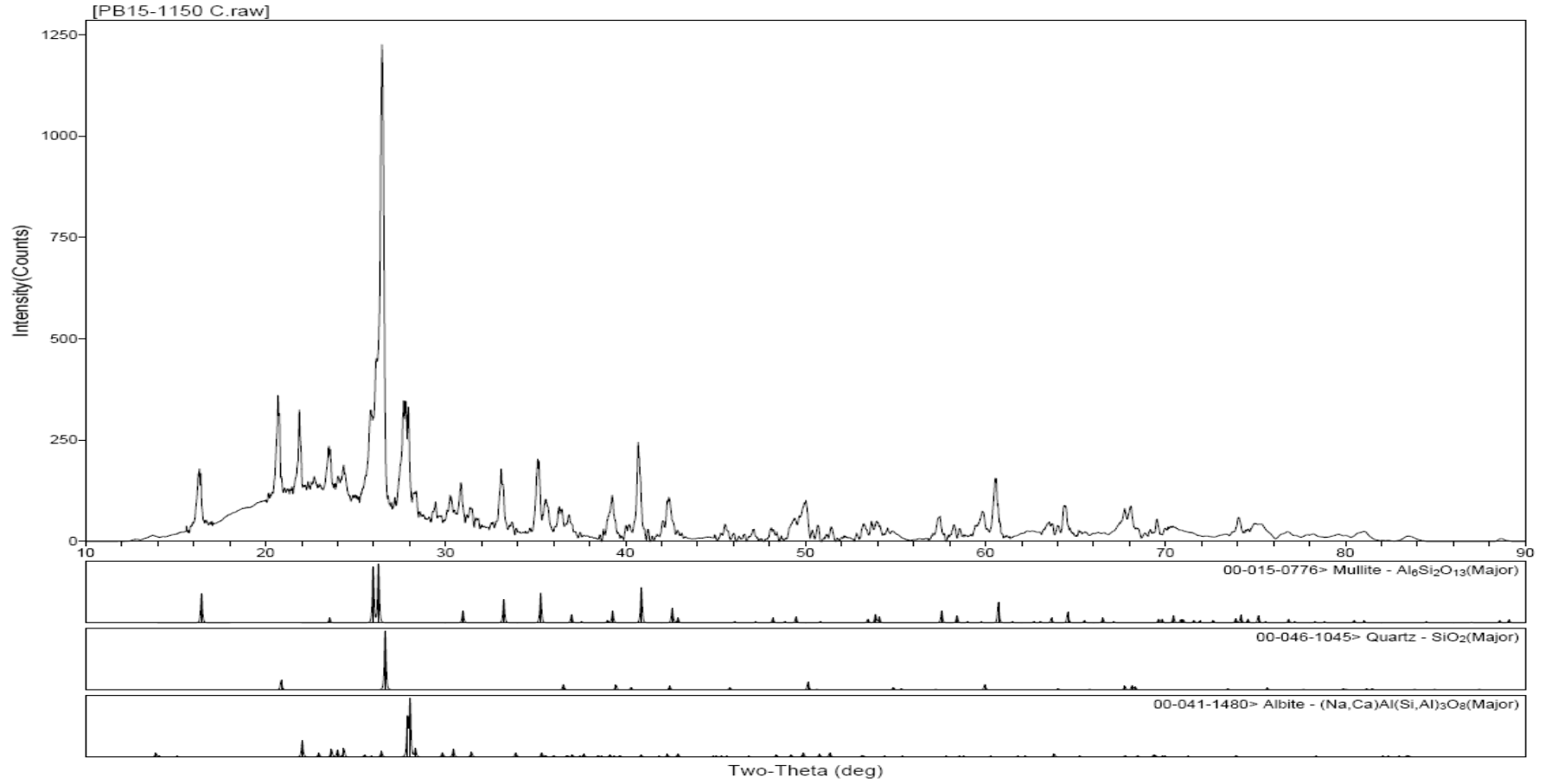
Şekil 6.33. 1250°C' de sinterlenmiş PB10 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



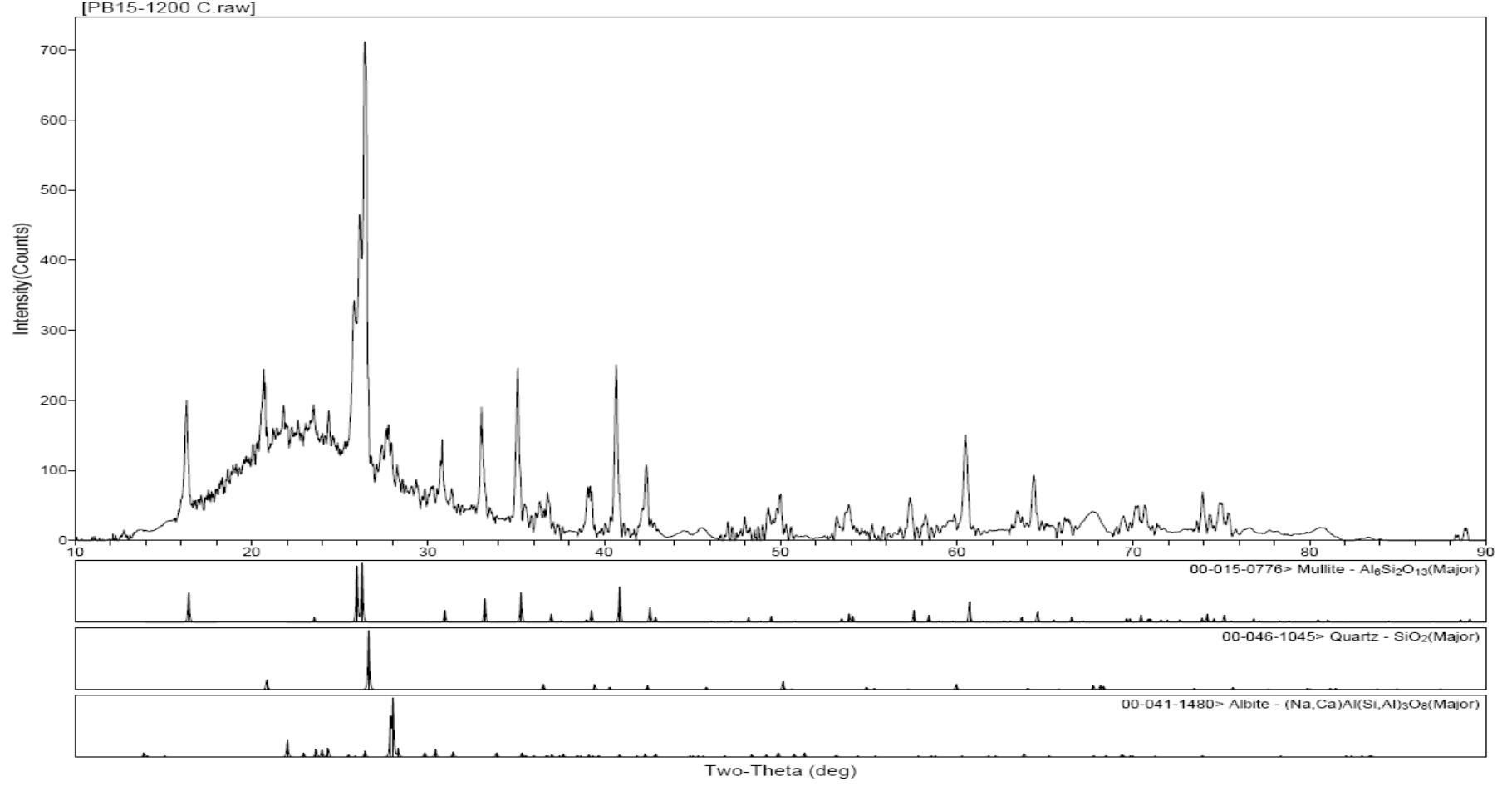
Şekil 6.34. 1300°C’ de sinterlenmiş PB10 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



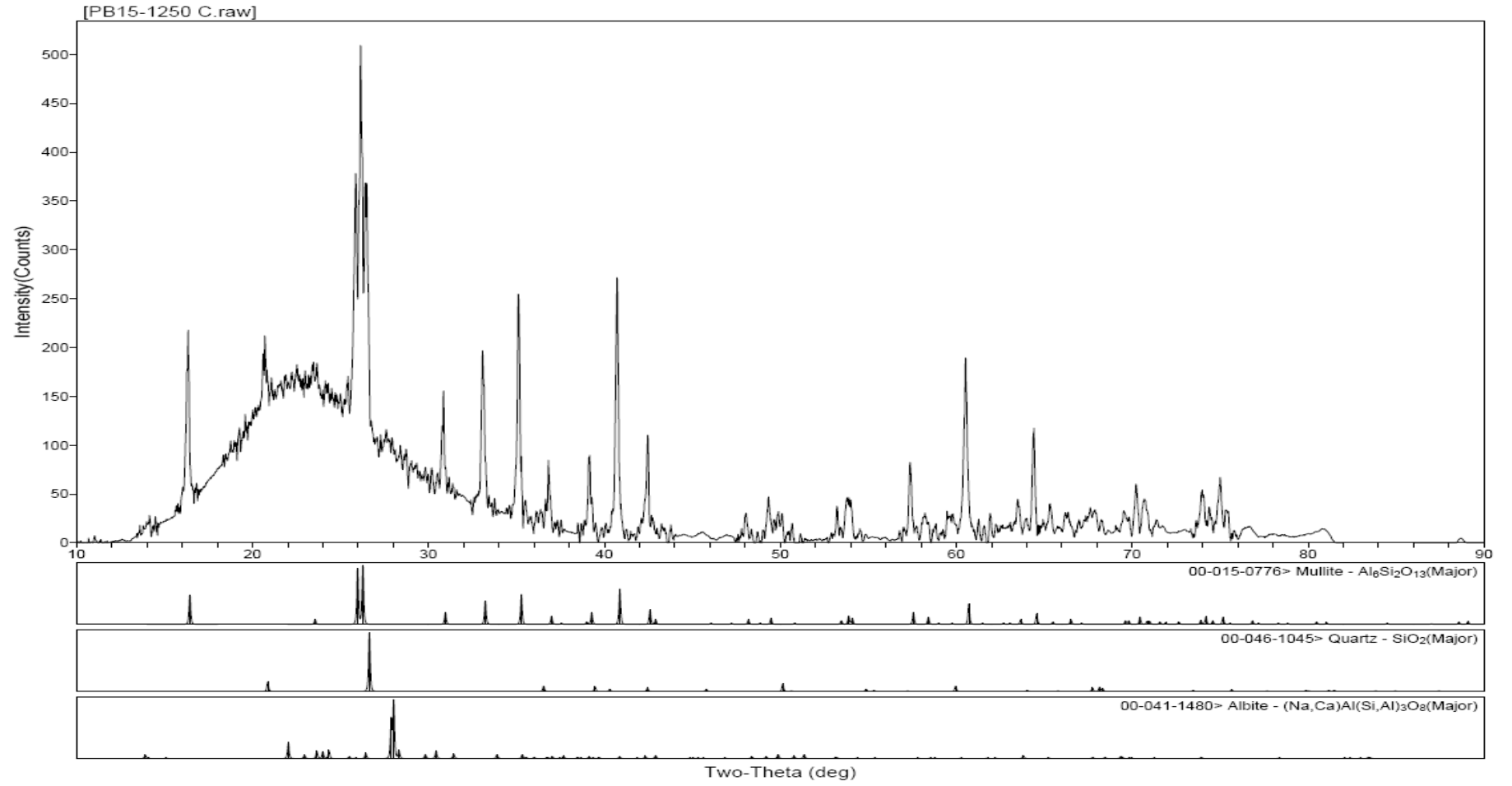
Şekil 6.35. 1100°C’ de sinterlenmiş PB15 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



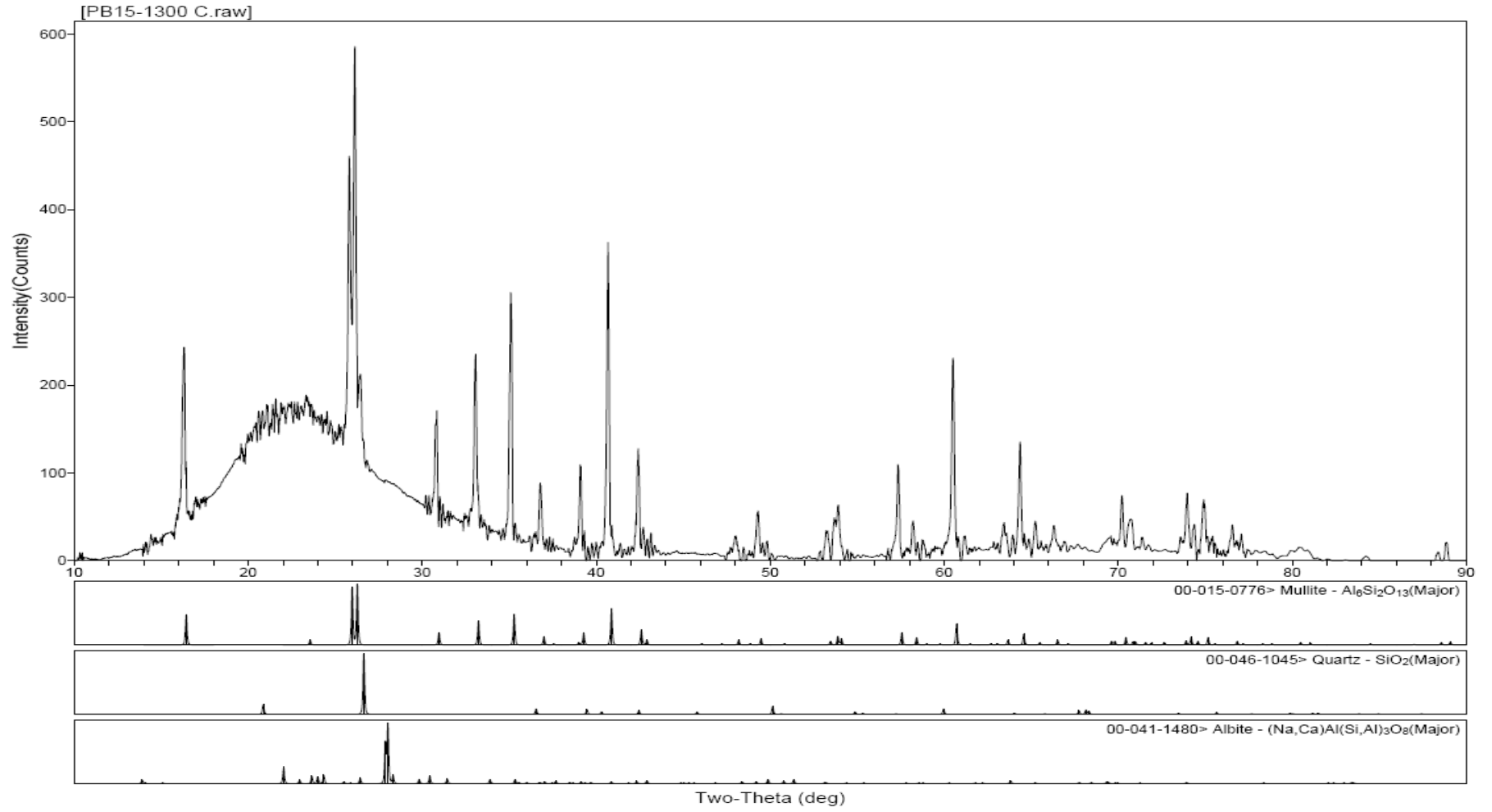
Şekil 6.36. 1150°C' de sinterlenmiş PB15 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



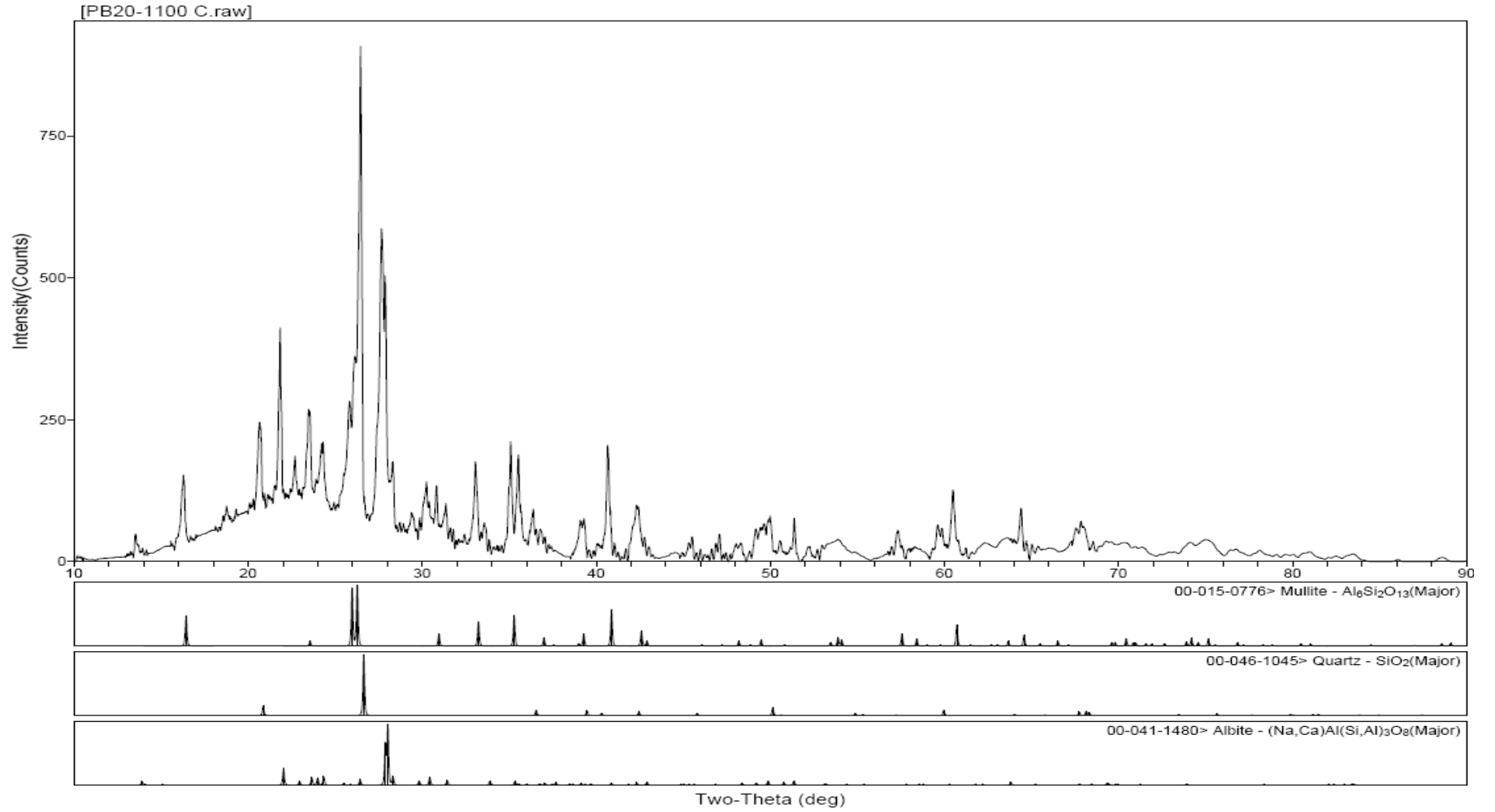
Şekil 6.37. 1200°C' e sinterlenmiş PB15 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



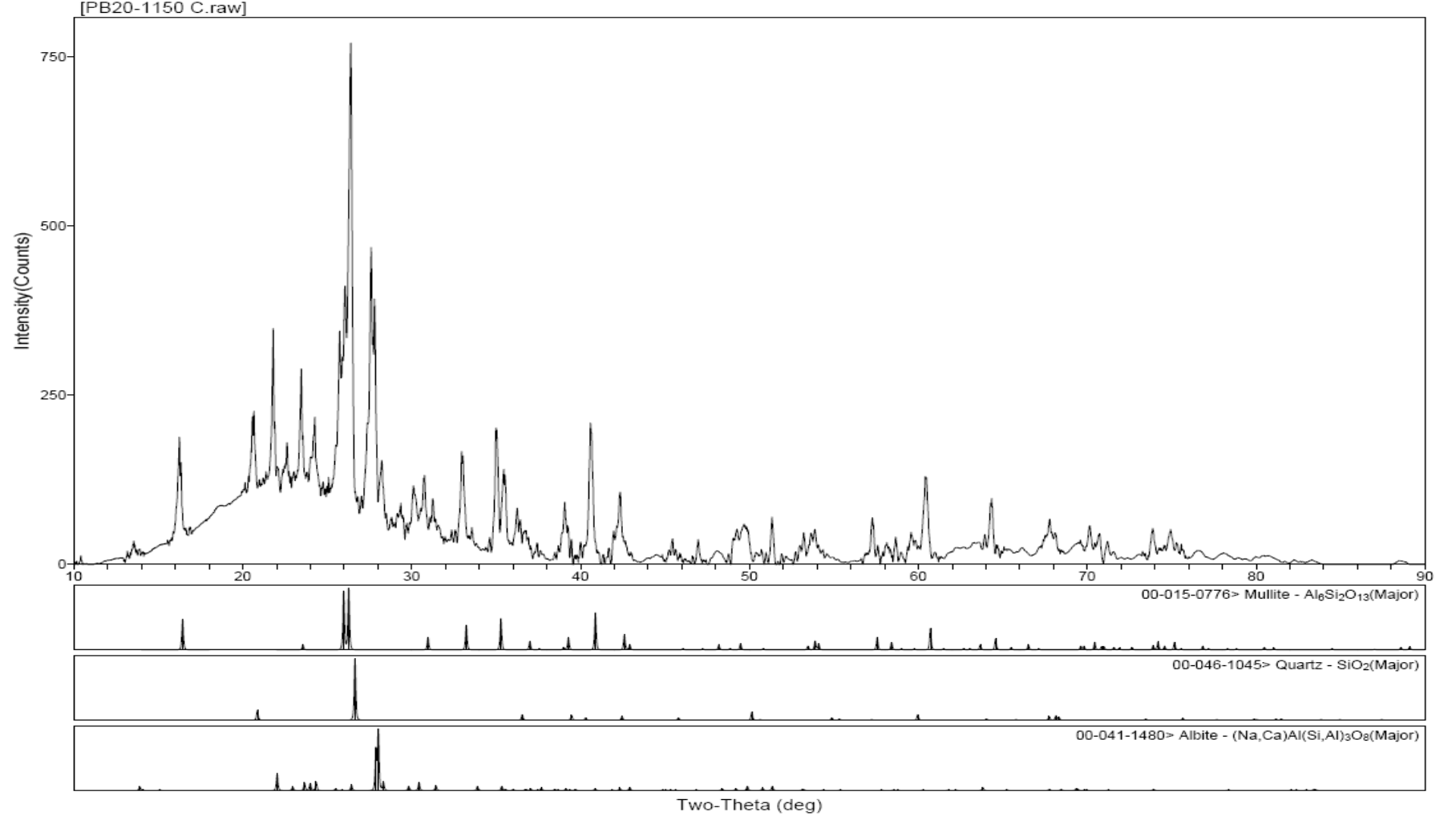
Şekil 6.38. 1250°C’ de sinterlenmiş PB15 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



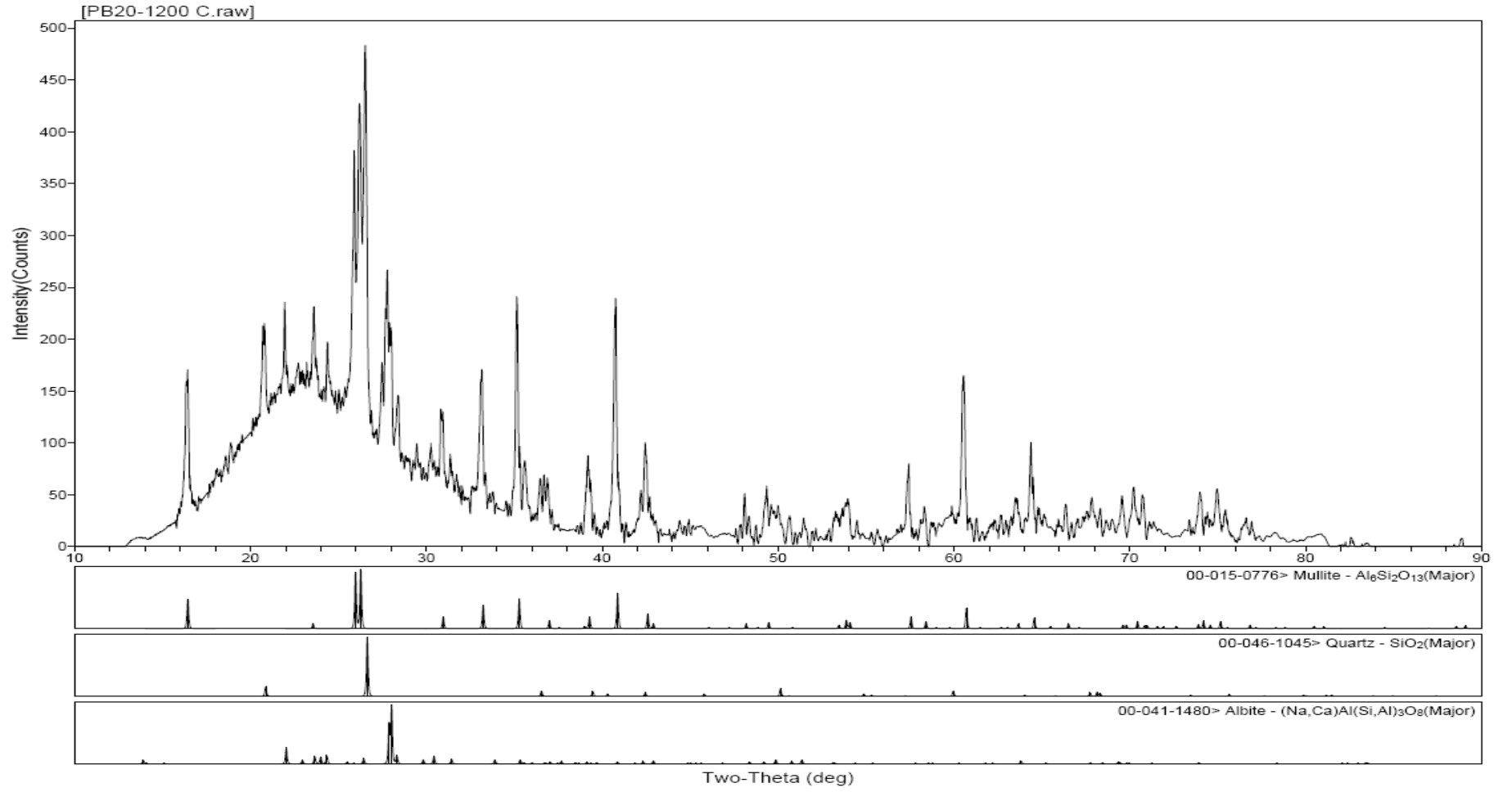
Şekil 6.39. 1300°C’ de sinterlenmiş PB15 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



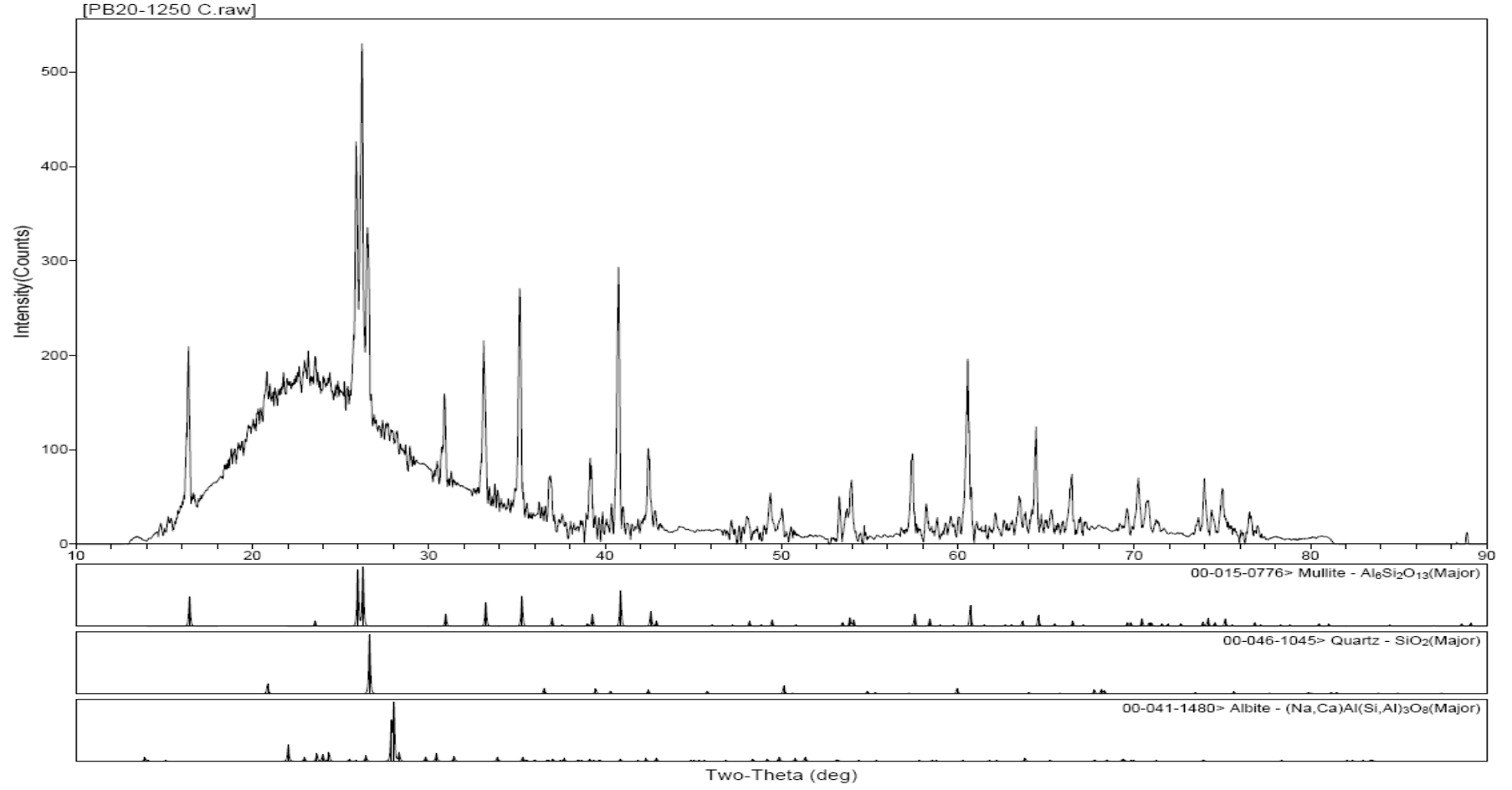
Şekil 6.40. 1100°C’de sinterlenmiş PB20 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



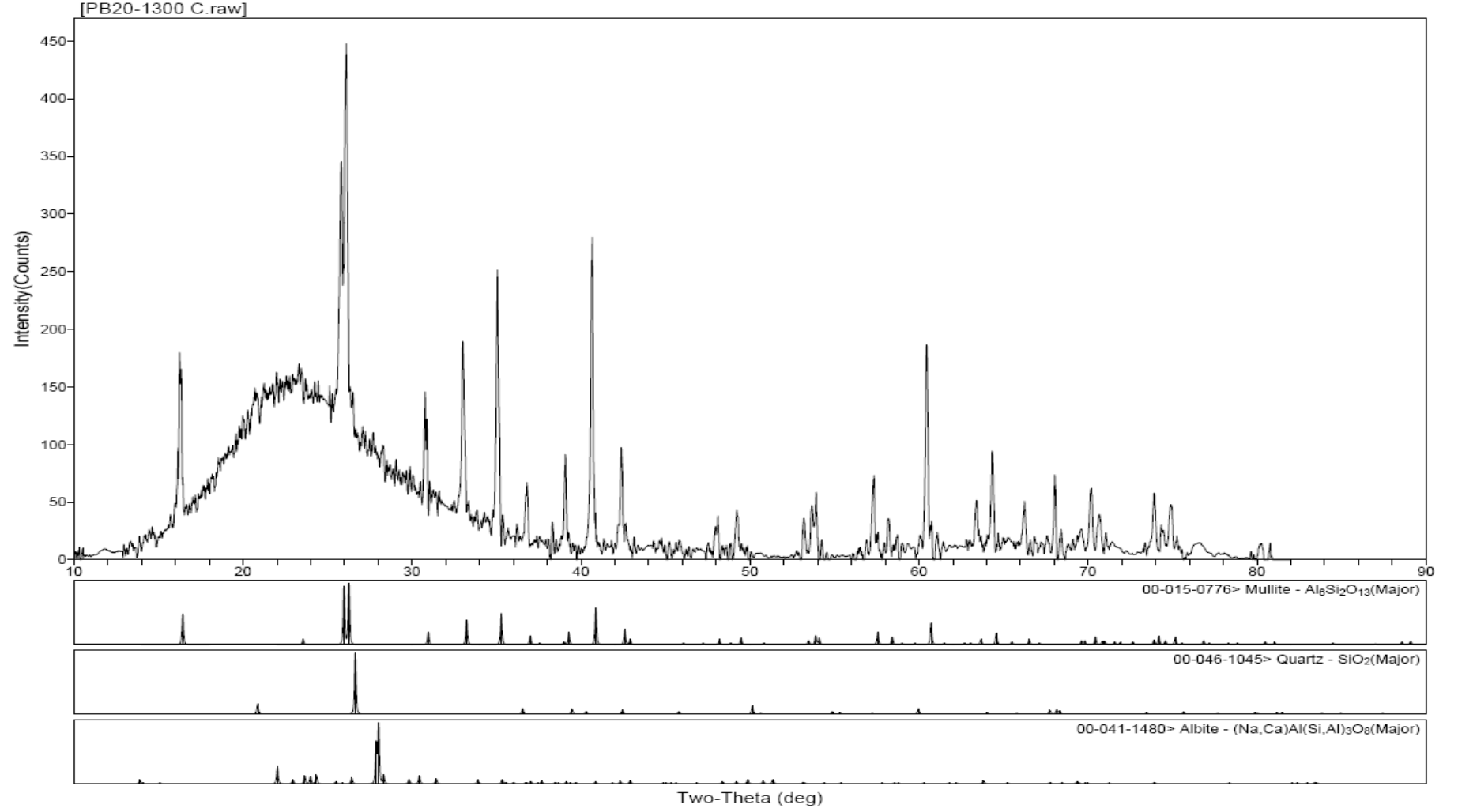
Şekil 6.41. 1150°C'de sinterlenmiş PB20 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



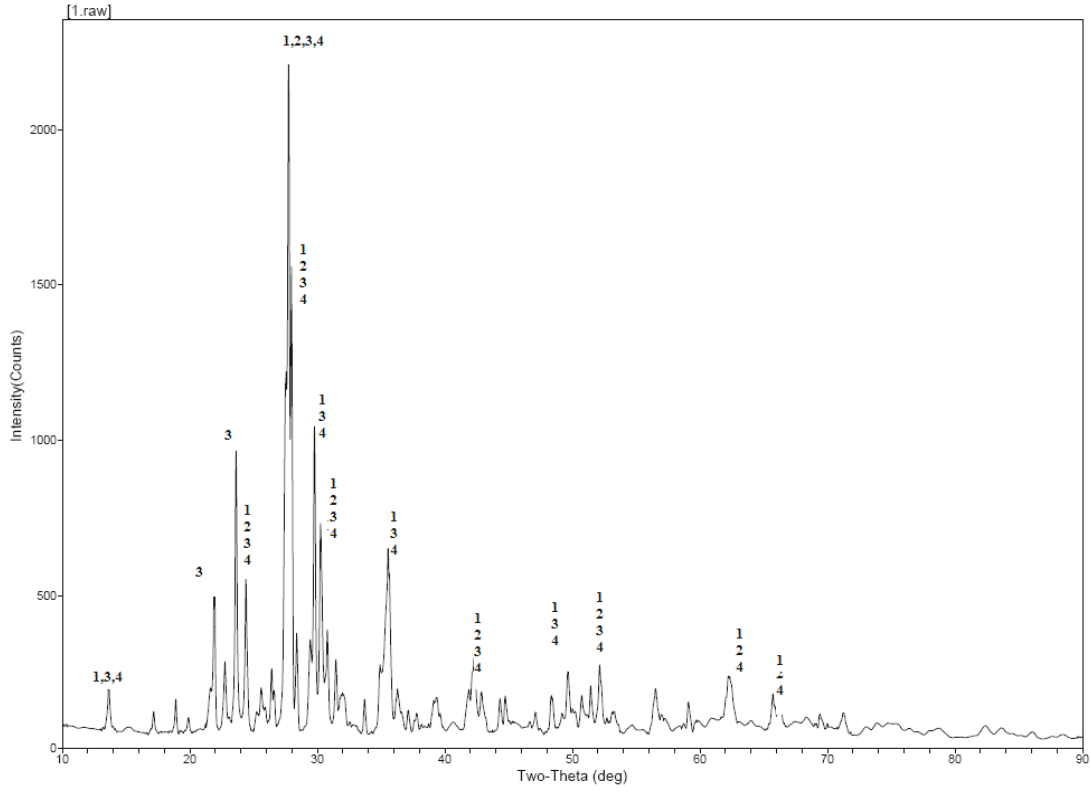
Şekil 6.42. 1200°C’de sinterlenmiş PB20 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



Şekil 6.43. 1250°C’de sinterlenmiş PB20 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



Şekil 6.44. 1300°C’de sinterlenmiş PB20 numunesine ait x ışınları difraksiyon paterni



Şekil 6.45. Deneilerde kullanılan bazaltın XRD analizi

- 1: Ojit ($\text{CaFeMg}(\text{SiO}_3)$)
- 2: Pigeonit ($\text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Ca}(\text{Mg, Fe}^{2+})[\text{Si}_2\text{O}_6]$)
- 3: Anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)
- 4: Diopsit ($\text{CaMg}(\text{SiO}_6)$)

Deneilerde kullanılan bazalta ait XRD analiz sonucu Şekil 6.45' de verilmiş olup, ojit, pigeonit, anortit ve diopsit fazlarının olduğu görülmüştür.

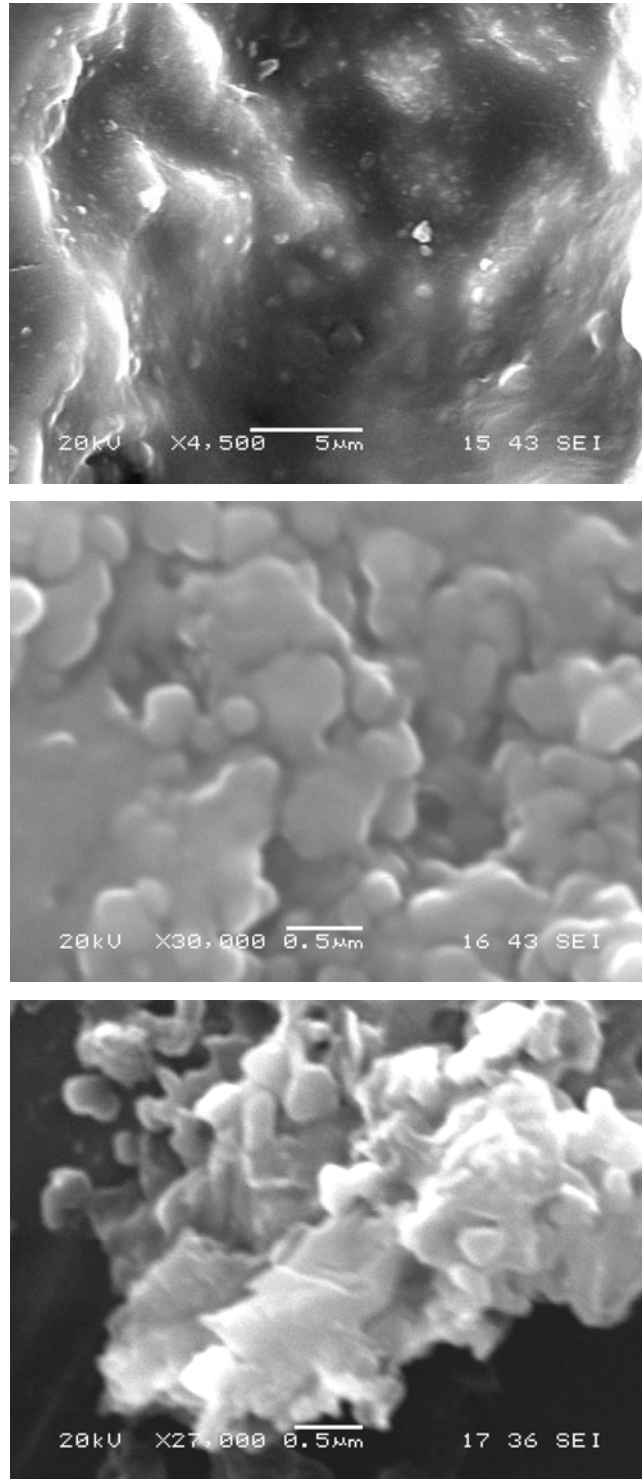
6.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dispersit Spektrometresi (EDS) Analizi Sonuçları

Deneysel çalışmalar sonucunda üretilen farklı bileşimlerdeki porselen numunelere ait, kırık yüzey SEM mikro yapı görüntüleri ve EDS analizleri Şekil 6.46- 54'de gösterilmiştir.

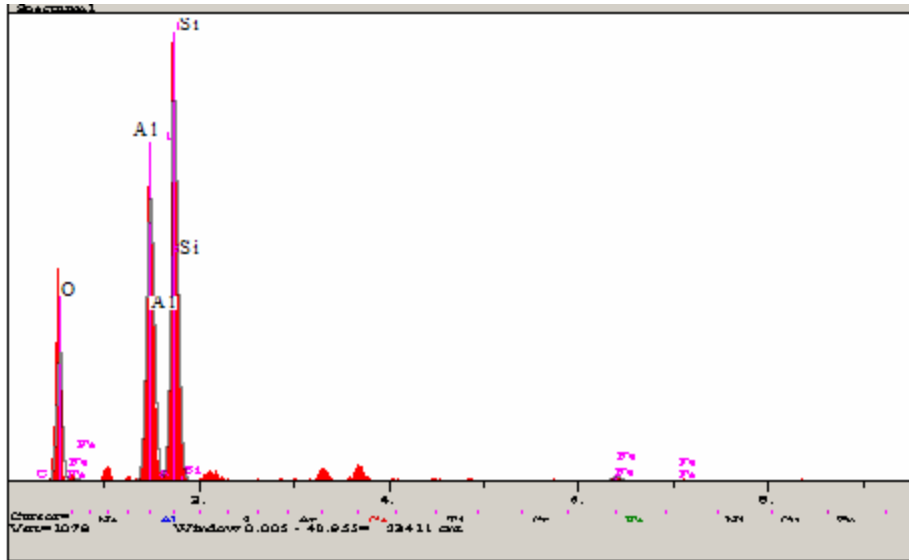
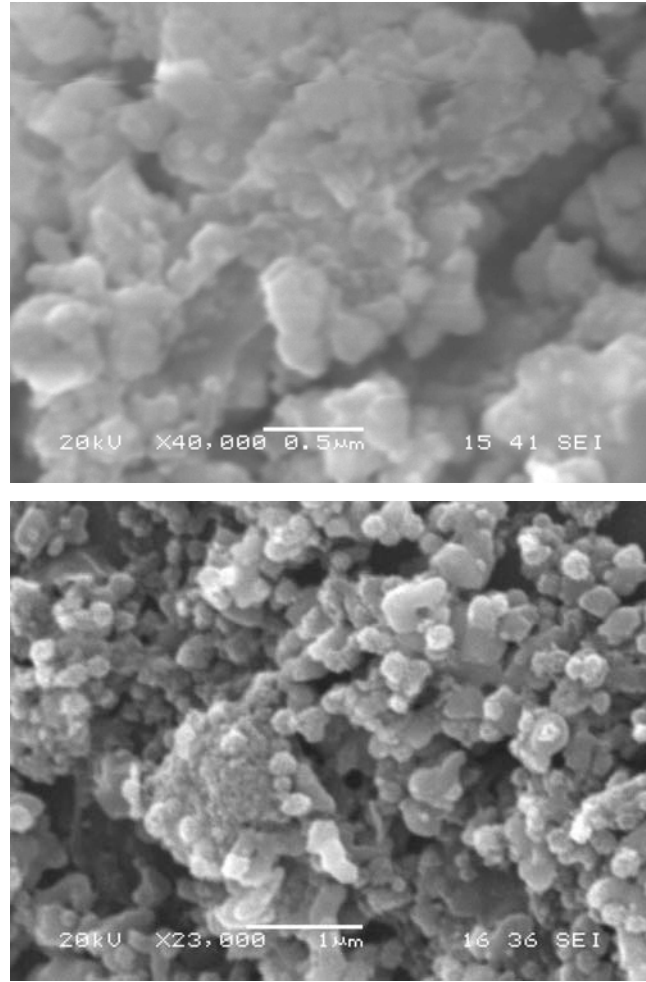
Seramik malzemeler içerisinde mikro yapısal olarak en karmaşık olanlarından biri porselenlerdir. Ancak aynı zamanda görünür gözenek miktarının düşük olması sebebiyle en seçkin olanı da odur. Fırın içerisinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlara ve bu kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan porselen mikro yapısına etki eden faktörler, fırın türü, fırın içerisindeki işlem süresi, sıcaklık ve atmosfer şartları olarak sıralanabilir. Porselen pişirimi boyunca oluşan kimyasal reaksiyonların sırası porselen hammaddelerinin tipine bağlıdır [39].

Al_2O_3 ve SiO_2 bulunan bileşimlerde görülen en önemli faz mullit'dir [40, 41, 42]. Porselen bünyelerde genellikle primer ve sekonder mullit olmak üzere iki farklı mullit tipi vardır. Kil kalıntılarında oluşan mullit, primer mullit olup, levha yapıdadır. Daha yüksek sıcaklıklarda feldspat içerisindeki alkalilerin yayılmasıyla feldspat kalıntısı içerisinde çekirdeklenen ve büyüyen mullit ise ikincil mullit olup, iğnemsî yapıdadır [40].

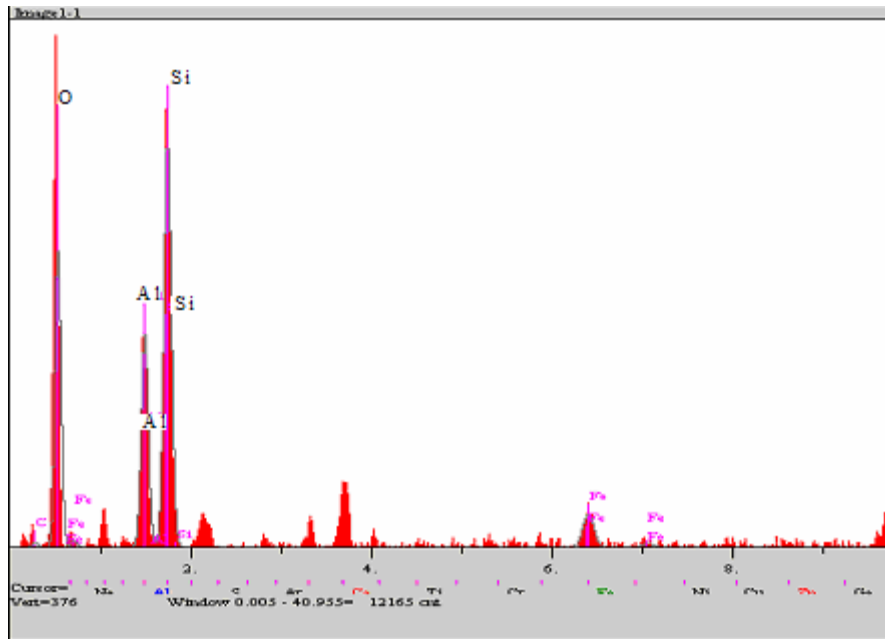
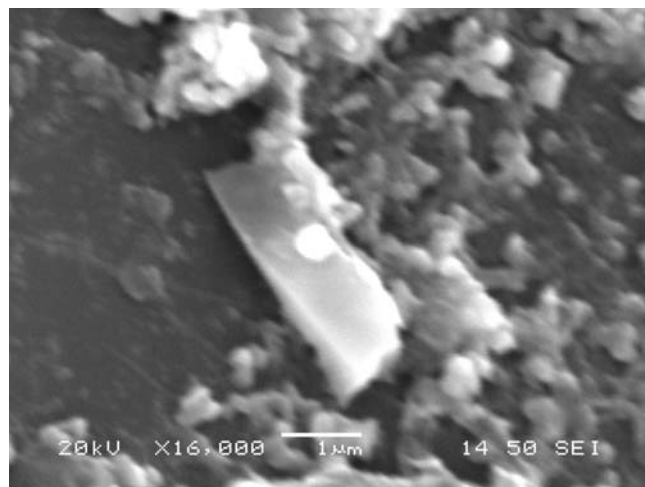
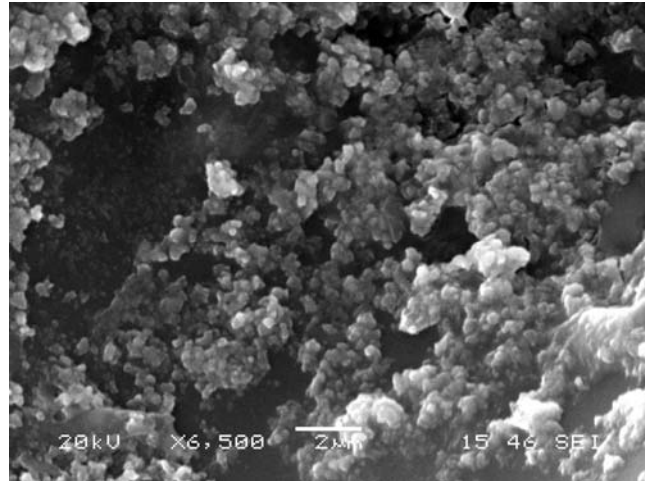
Sinterleme işlemi sonucunda geleneksel porselen bileşiminde katı-sıvı faz reaksiyonları sonucunda tam bir denge durumuna ulaşamadığı için sonuç mikro yapılar genelde camsı faz, mullit ve çözünmemiş kuvarstan oluşan üç ana bileşenli bir mikro yapı halindedir [43]. Bu fazlarının miktar ve tane boyutu; sinterleme süresi, sıcaklık ve soğutma şartlarına bağlıdır. Numunelerde yapılan XRD analizleri ile mullit fazının mevcudiyeti tespit edilmiş olup, SEM mikro yapılarında sadece levhasal mullit görülmüş iğnemsî yapıda mullite rastlanmamıştır. Genel olarak mikro yapılardan alınan EDS analizlerinde mulliti oluşturan Al, Si ve O piklerinin görülmesi mullit fazının varlığını gösterir niteliktedir.



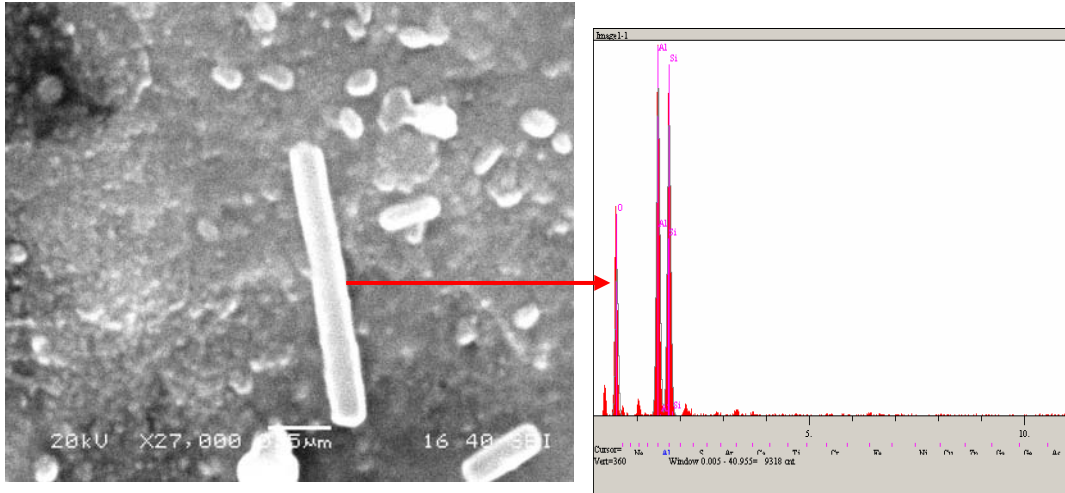
Şekil 6.46. 1300 °C' de sinterlenen PB0 numunelerinin kırık yüzey SEM mikro yapı görüntüleri



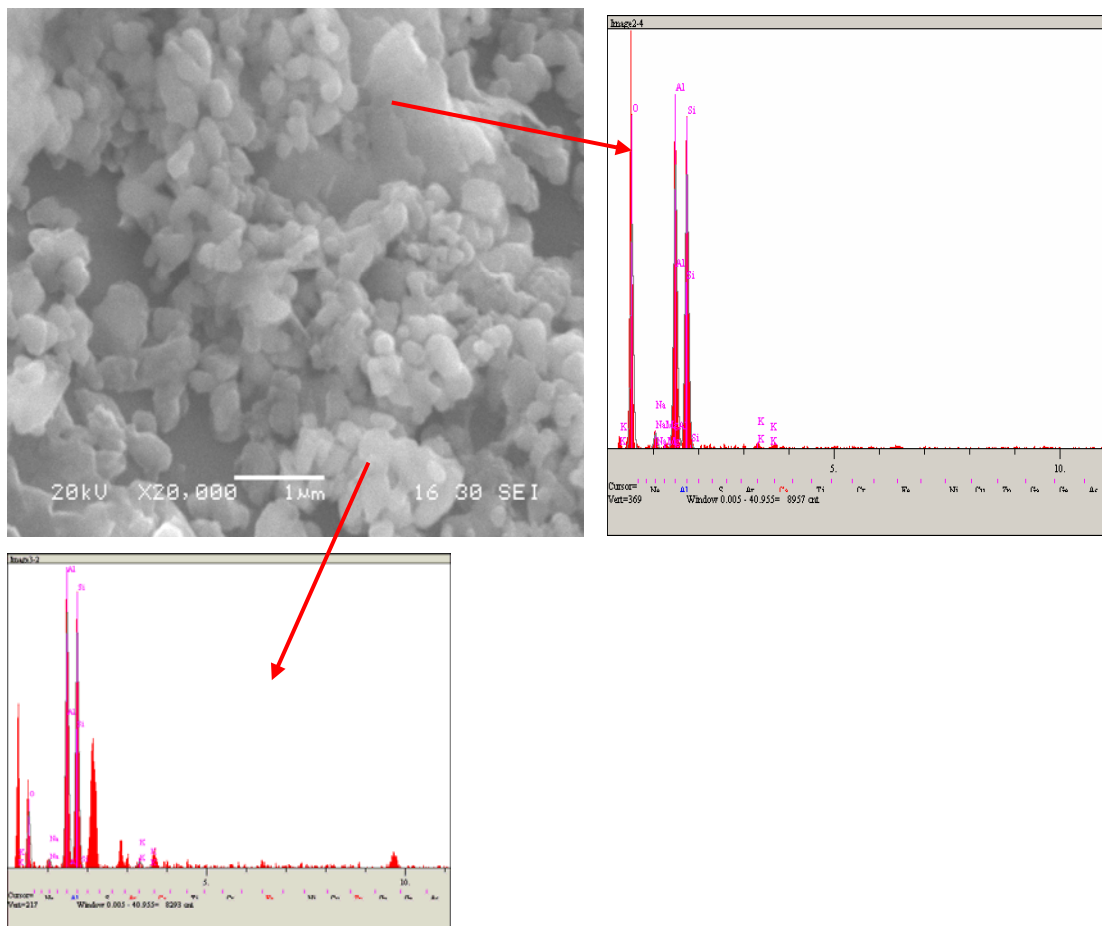
Şekil 6.47. 1300 °C’ de sinterlenen PB5 numunelerinin kırık yüzey SEM mikro yapı görüntüleri ve EDS analizi.



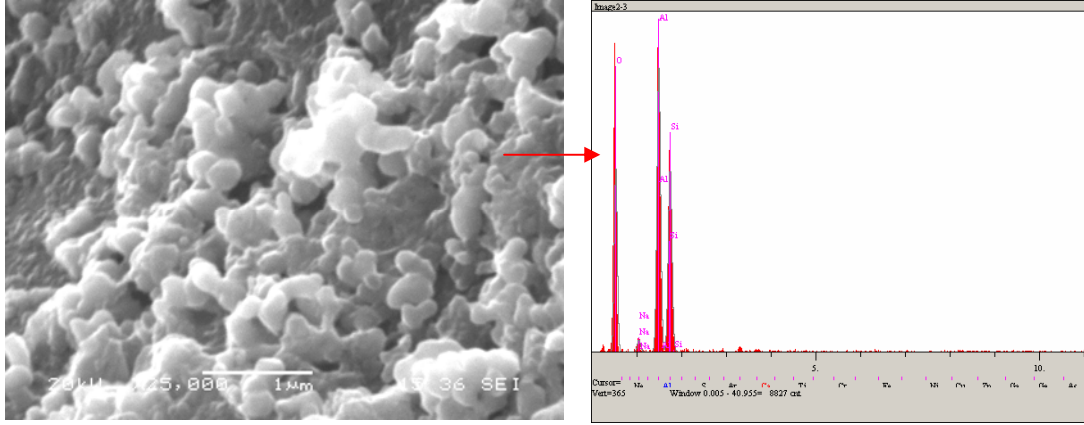
Şekil 6.48. 1300 °C' de sinterlenen PB15 numunelerinin kırık yüzey SEM mikro yapı görüntüleri ve EDS analizi.



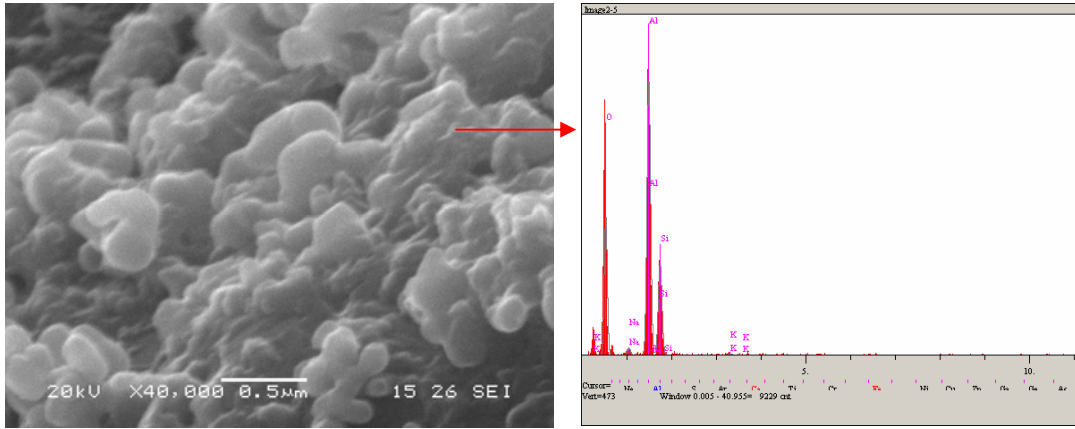
Şekil 6.49. 1300°C’ de sinterlenen PB0 numunesinin parlatılmış yüzey SEM mikro yapı görüntüsü ve EDS analizi (% 5HF de 2 dk dağlama)



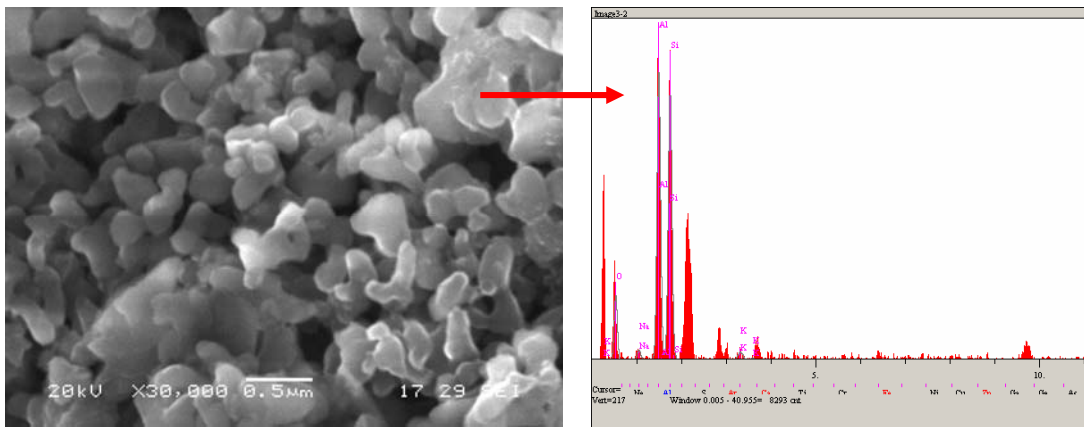
Şekil 6.50. 1300°C’ de sinterlenen PB5 numunesinin parlatılmış yüzey SEM mikro yapı görüntüsü ve EDS analizleri (%5HF’ de 2 dk dağlama)



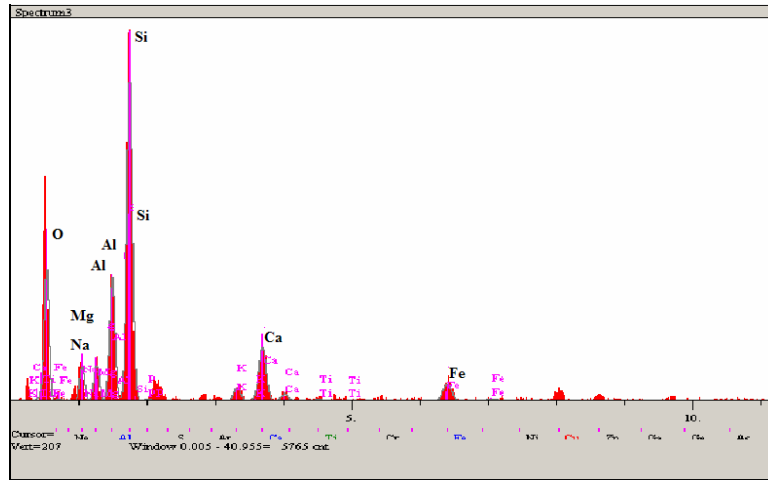
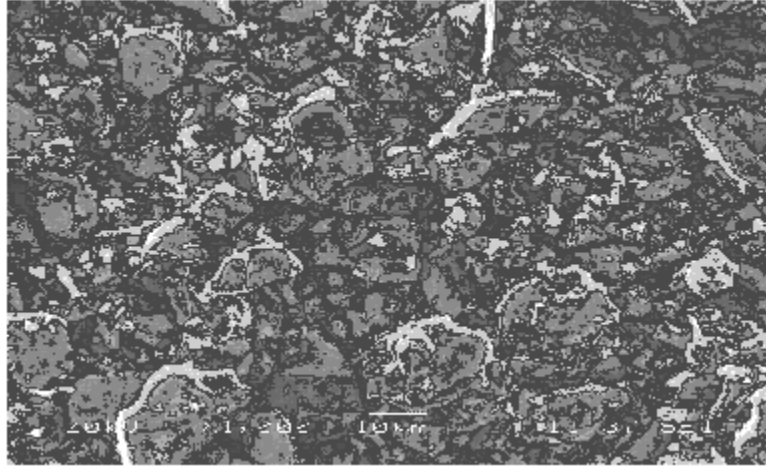
Şekil 6.51. 1300°C’de sinterlenen PB10 numunesinin parlatılmış yüzey SEM mikro yapı görüntüsü ve EDS analizleri (%5HF’ de 2 dk dağlama)



Şekil 6.52. 1300°C’de sinterlenen PB15 numunesinin parlatılmış yüzey SEM mikro yapı görüntüsü ve EDS analizleri (%5HF’ de 2 dk dağlama)



Şekil 6.53. 1300°C’de sinterlenen PB20 numunesinin parlatılmış yüzey SEM mikro yapı görüntüsü ve EDS analizleri (%5HF’ de 2 dk dağlama)

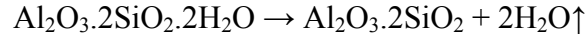


Şekil 6.54. Kullanılan bazaltın SEM ve EDS analizi

Tipik bir kaolen- feldispat- kuvars üçlü sistemi için meydana gelen reaksiyonlar şöyle sıralanabilir:

1. 100 °C' ye kadar mevcut nemin uzaklaşması,
2. 100-200 °C arasında yüzeye tutunmuş fiziksel suyun uzaklaşması,
3. 450- 600 °C arasında kristal bağlı suyun uzaklaşması ve organik maddelerin yanması.

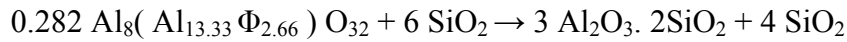
Kaolen kristal yapısı hidroksil grupları içerir. Bu hidroksil gruplarının 500°C' de dehidrasyonu (endotermik bir proses) sonucu metakaolin oluşur. Meydana gelen reaksiyon aşağıda verilmiştir.



4. 573°C' de α -kuvars yüksek sıcaklık modifikasyonu olan β -kuvarsa dönüşür.
5. 950-1000°C sıcaklık aralığında latis bozular, büzülme başlar ve aşağıdaki kimyasal denklemde görüldüğü gibi metakaolin, spinel yapı ve amorf serbest silikaya dönüşür. Burada Φ bir boş yer ifade eder.



6. Metakaolin ayrışması boyunca serbest kalan amorf silika oldukça reaktiftir. 985-900°C sıcaklık aralığında potasyum feldspat ile etkileşimi sonucu ötektik ergime oluşmaya başlar. Ötektik sıcaklık feldspatın türüne göre değişir. Bu sıcaklık sodyum feldspat için 1050°C' dir. Potasyum feldspatlı sistemlerde daha düşük sıvı oluşum sıcaklığı porselenin pişirme sıcaklığını da düşürecektir. Stabil olmayan spinel faz 1075 °C 'nin üzerinde mullite dönüşür.



7. 1200°C' de eriyik, silika ile doymuş olur ve kuvars bozunması sona erer, kuvarstan kristobalite dönüşüm başlar.
8. 1200°C' nin üzerinde feldspat kalıntısı içerisinde prizmatik kristaller olarak mullit kristalleri büyür.

Deneysel çalışmalarda elde edilen numunelerin parlatılmış yüzeylerinin dağlama sonrası SEM mikro yapı incelemeleri sonucunda tüm numunelerde levhasal görünümde mullit fazı tespit edilmiş olup, mullit fazının varlığı EDS analizleri ile de desteklenmektedir. Elde edilen bu sonuçlar, literatürde yer alan çalışmalar tarafından da desteklenmektedir [40].

Dağlama yapılmasına rağmen SEM incelemelerinde iğnemsî yapıda ikincil mullit fazını gösteren görüntü alınamamıştır. Sadece bazı bölgelerde levhasal yapıda birincil mullit fazları tespit edilmiştir. Mullit fazını, özellikle de ikincil mullit fazını, rahat görüntüleyebilmek için çalışılan sinterleme sıcaklıklarından daha yüksek

sıcaklıklarda çalışmak gerekir. Genellikle 1350°C 'de sinterleme işleminin yapıldığı belirtilen çeşitli çalışmalarda porselen mikro yapısında iğne şeklindeki mullitin feldspatik cam ve dönüşmemiş kil matris içerisinde bir ağ gibi dağılarak bir nevi kompozit malzeme özelliği gösterdiği ifade edilmektedir [40, 41, 42]. XRD paternlerinde, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresinin artmasıyla kuvars ve albit miktarının azaldığı, mullit miktarının ise arttığı görülmektedir. Deneylerde kullanılan bileşimlerin kimyasal içeriklerinin yer aldığı Tablo 5.1'den de görüldüğü gibi, bileşimlerdeki Al_2O_3 oranı % 23,55 - 27,61 arasında değişmektedir. Bileşimlerdeki Al_2O_3 oranı düşük olduğu için elde edilen numunelerdeki mullit miktarının da çok yüksek olmayacağı düşünülmekte olup, mikro yapılarda da görülen mullit miktarı çok fazla değildir. Ayrıca XRD sonuçlarıyla da desteklendiği gibi, artan sinterleme sıcaklığı ve bazalt ilavesiyle mullit miktarı artarken, kuvars ve albit miktarı azalmaktadır. Tablo 5.1.'den görüldüğü gibi, artan bazalt miktarı ile bileşimlerdeki silika azalırken alumina artmakta olup, bu durum mullitleşmenin de bir miktar artmasını teşvik etmektedir. Bu sonuç mikro yapılara da yansımaktadır [40, 42, 44].

Parlatılmış yüzeylerden dağlama sonrası çekilen SEM mikro yapı görüntülerinde topaklanmış taneler görünümünde bazı bölgelere rastlanmıştır. Bu bölgelerin metakaolen olduğu düşünülmektedir. Metakaolen, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ stokiometrik formülünden oluşmaktadır. Formülden de görüldüğü gibi Al ve Si oranı birbirine yakındır. EDS analizinin yapıldığı bölgede Al ve Si oranının birbirine yakın olması nedeniyle, SEM mikro yapılarında görülen topaklanmış taneler görünümündeki bölgelerin dönüşmeden kalan metakaolen olduğu düşünülmekte olup, bu durum DEMİRKIRAN tarafından yapılan çalışmada tespit edilmiştir [39].

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

1. % Kuruma küçülmesi PB, PB5 ve PB10 numunelerinde artarken, PB15 ve PB20 gibi bazalt katkısı yüksek numunelerde azalmıştır.
2. Standart porselen bileşimlerinde artan sıcaklık ile pişme ve toplu küçülme miktarlarında artış gözlenmiştir. Bazalt ilavesi ve sinterlenme sıcaklığındaki artışla birlikte pişme küçülmelerinde azalma meydana gelmiştir. Bazalt ilavesi ile artan flux bileşenleri sinterlenme sıcaklığındaki artışa bağlı olarak sıvı faz oluşturmakta, bu fazın buharlaşması ile de gözenek oluşumu, yoğunluk azalması ve hacimsel büyümeye bağlı olan pişme küçülmesinde azalma ortaya çıkmıştır.
3. Sinterleme sonucunda tüm bazalt katkılı numunelerde renk değişimi gözlenmiştir.
4. Bazalt miktarı yüksek bileşimlerde özellikle 1250- 1300°C sinterlenme sıcaklıklarında ağırlık kaybı yüzdelerinin arttığı gözlenmektedir.
5. Bazalt ilavesi ile gözenek oranında artış ve yoğunluklarda azalma gözlenmiştir.
6. 1200°C' ye kadar tüm bileşimlerde sinterlenme sıcaklığı ile su emme miktarının azaldığı gözlenirken; yüksek bazalt katkılı numunelerde artış eğilimi görülmüştür.
7. % 5'ten fazla bazalt içeren numunelerde bazalt ilavesinin artışına bağlı olarak, yoğunluk artışı olmuştur. 1150°C 'ye kadar sıcaklığın artışı yoğunluğu arttırırken, 1200°C ve üzeri sıcaklıklarda bazalt ilavesinin artışına bağlı olarak yoğunluk önemli ölçüde düşmektedir.

8. 1200°C' nin üzerinde bazalt ilavesinin artışıyla malzeme içinde kapalı gözeneklerin oluşması yoğunluk değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır.

9. 1200°C' ye kadar tüm bazalt ilaveli numunelerde standart porselen bileşimlerine oranla daha yüksek dielektrik dayanım gözlenirken; %20 bazalt ilaveli numunelerin bu sıcaklıkta sinterlendikten sonra daha gözenekli bir yapı oluşturmaları sonucu dielektrik dayanım değerlerinde azalma olmuştur.

10. 1100- 1200°C sinterlenme sıcaklığında % 10 bazalt katkılı numuneler standart porselen bileşimine yakın bir mukavemet gösterirken, 1200°C ve sonrası sıcaklıklarda buharlaşma sonucu oluşan kapalı gözenekler basma mukavemetini düşürmektedir.

11. Bazalt katkısız numunelerde düşük sıcaklıklarda kuvars, albit ve mullit fazları gözlenirken, yüksek sıcaklıklarda mullit fazı artış göstermiştir. Yine artan sıcaklıklarda albit pik şiddetleri azalırken, mullit pik şiddetleri artmıştır.

12. Porselen bileşimlerinde bazalt içeriğindeki artışa bağlı olarak kuvars ve albit pik şiddetlerinde azalma, mullit piklerinde artış gözlenmiştir. 1200°C' den sonra sadece kuvars ve mullit fazları gözlenmektedir.

13. Parlatılmış yüzeylerden dağlama sonrası çekilen SEM mikroyapı görüntülerinde topaklanmış taneler görünümünde rastlanan bölgelerin metakaolen olduğu düşünülmekte olup, çok fazla mullit fazına rastlanamamıştır. Ayrıca mikroyapı incelemelerinde levhasal görünümde primer mullit tespit edilmiştir.

7.2. Öneriler

1. Bu çalışmada elde edilen %10 bazalt katkılı numuneler 1150- 1200°C sinterlenme sıcaklıklarında elektro porselen özellikleri göstermektedir. Bu koşullar altında ve bileşimlerde üretilen porselenlerin sanayide kullanılabilirliği araştırılabilir.

2. Hazırlanan ve sinterlenen numunelerin sır tutma özellikleri araştırılabilir.

3. Feldispat ve kuvarsın her ikisinin yerine bazalt kullanılarak, sonuçları incelenebilir.
4. Aynı çalışmalar farklı yörelere ait bazaltlarla denenebilir.
5. Farklı bileşimler üzerine çalışılabilir.
6. Şekillendirme çalışmaları yapılabilir.
7. Elde edilen elektro porselen numuneleri üzerinde korozyon çalışmaları yapılabilir.
8. Elde edilen bazalt katkılı porselende renk ayarlaması çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] TANIŞAN, H., METE, Z., Seramik Teknolojisi ve Uygulaması, Cilt 1, s.1-2, Şubat 1986
- [2] GÜNER, Y. Seramik, s. 4-200, Gençlik Kitapevi, İstanbul, 1987
- [3] www.akmed.org.tr/osmanli.htm
- [4] GEÇKİNLİ, E., İleri Teknoloji Malzemeler, İTÜ Matbaası, s.1-5, İstanbul, 1992
- [5] ÇAVUŞ, G., Geleneksel Seramik Üretiminde Pencere Camı Atıklarının Değerlendirilmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, s. 1-37, Sakarya, 2002
- [6] YILMAZ Ş., “Seramik Malzemeler II Ders Notları ” Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2006 – 2007 Bahar Yılı
- [7] GÜNER, Y., Seramik, Arı Kitabevi, s. 191-203, 1987
- [8] ÖZDEMİR, İ., Yüksek Fırın Cüruflarından Yapı Malzemesi Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, s.16, Sakarya, Eylül 2003
- [9] ARCASOY A., Seramik Teknolojisi , Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi, s.162- 240, İstanbul, 1983
- [10] KİBİCİ Y., Seramik Hammaddeleri ve Teknolojik Özellikleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi yayımları, 2002
- [11] www.maden.org.tr
- [12] ÖZTÜRK, Ş., Bazalt Kayaçlarının Sinterlenme ve Sır Özellikleri, s.4-12, Sakarya Üniversitesi, Bitirme Ödevi, Haziran 2001
- [13] DOĞAN, Ş., “Seramik Teknolojisi”, s. 5-8, Birsen Yayınevi, İstanbul
- [14] AY N.,KARASU B., “Cam Teknolojisi, Milli Eğitim Basımevi”, Ankara , 2000

- [15] ÖZTÜRK M, Gözenekli Zirkon Üretimi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Lisans Tezi, Ocak 2004
- [16] KUMBASAR L, Silikat Mineralleri, İ.T.Ü. Matbaası Gümüşsuyu,1997
- [17] RİNG A.T., “Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis”, Sintering, Chapter 16, Department of Chemical and Fuels Engineering, Department of Metarials Science and Engineering University of Utah, Salt Lake City, Utah, 1990
- [18] AVCI Ş., “Seydişehir Alüminasının Sinterlenebilirliğinin Araştırılması Ve Tane Büyüme Kinetiğinin İncelenmesi”, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Haziran, 1996
- [19] ERCENK E., ZnO - % 6 Bi₂O₃ İkili Sisteminde İlavesinin Mikroyapı Ve Tane Büyüme Kinetiğine Etkileri, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri, Yüksek Lisans Tezi, Haziran, 2005
- [20] TOPLAN, Ö., Seramik Malzemeler 1 Ders Notları, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, 2007
- [21] Prof . SMART, C. L., Observing the Earth, Department of Geology & Meteorology. Kean University Union, 2006
- [22] YILMAZ, Ş., Volkanik Bazalt Kayaçlarından Cam- Seramik Malzeme Üretimi ve Özellikleri, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 1997
- [23] www.reade.com
- [24] UZ, B., “Petrografi- I Ders Notları, Magnetik Kayaçlar”, Eskişehir, 1986
- [25] YILMAZ, Ş., T. ÖZKAN, O. ,GÜNAY, V., Crystallisation Kinetics of Basalt Glass, Ceramics International 22, Volume: 22, 477-481, 1996.
- [26] Dr. MAURITZ, Ing.Kalenborn Tecnicl Brochure, Schmelzbasaltwerk Kalenborn Gmbh& Co. KG D- 5467 Vettelschoss 2, Germany
- [27] YILMAZ, Ş., T. ÖSKAN, O., GÜNAY, V., Bazalt Cam ve Cam Seramikleri, II. Uluslar Arası Seramik Kongresi, Cilt 1, s. 428-435, İstanbul, 1994
- [28] YILMAZ, Ş., GÜNAY, V., Bazalt Camının Refrakter Tuğlalarla Etkileşimi, 9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt 1, s. 627-632, 11-15 , İstanbul, Haziran 1997
- [29] www.matasmaden.com

- [30] www.basaltland.com
- [31] www.doganaymadencilik.com
- [32] ERCENK, E., BAYRAK, G., ŞEN, U., YILMAZ, Ş., Volkanik Bazalt Kayaçları ve Seramik Sektöründe Kullanımı, VI. Uluslar arası Katılımlı Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, s.37- 42, Türk Seramik Derneği& Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 30 Ekim- 1 Kasım 2006
- [33] KINKOĞLU, N.G., Malzeme Bilmi ve Mühendisliği, Literatür Yayıncılık/ Dağıtım, s. 582, İstanbul,2001
- [34] SÜMER, G., Seramik Sanayi El Kitabı, T. C. Anadolu Üniversitesi Yayınları, s. 182- 185, Eskişehir, 1988
- [35] ARTIR, R. Seramik Malzemelerin Mikroyapı İncelemesi, Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Metalografi Laboratuvarı Deney Föyü, 2001
- [36] ERCENK, E., ZnO- %6 Bi₂O₃ İkili Sisteminde TiO₂ İlavesinin Mikroyapı ve Tane Büyüme Kinetiğine Etkileri, Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 2005
- [37] YILMAZ, Ş., Yayınlanmamış Özel Rapor, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, 2007
- [38] Kamseu, E., Leonelli, C., Boccaccini, D., N., Veronesi, P., Miselli, P., Pellacani, G., Melo, U., C., Characterisation of Porcelain Compositions Using Two China Clays From Cameroon, *Ceramics International*, 33 (2007) 851-857
- [39] DEMİRKIRAN, A.Ş., Porselen Üretiminde Kuvars Yerine Zeolit İlavesi Etkisinin İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, s. 224- 228, Sakarya, 2006
- [40] BRAGONÇA, S. R., BERGMANN C., P., Traditional and Glass Powder Porcelain: Technical and Microstructure Analysis, *Journal of European Society*, 24 (2004) 2383- 2388, Brazil, 2003
- [41] LEE, W. E., IQBAL, Y., Influence of Mixing on Mullite Formation In Porcelain, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001) 2583- 2586, UK, 2001
- [42] DANA, K., DAS, S., DAS, S.K., Effect of Substitution of Fly Ash for Quartz in Triaxial Kaolin-Quartz-Feldspar System, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 3169-3175 India, 2003

- [43] DANA, K., DAS, S.,K., Perial Substitution of Feldspar B. F. Slag in Triaxial Porcelain Phase and Microstructural Evolution, Journal of the Ceramic Society 24 (2004) 3833- 3839, India, 2004
- [44] TRAORE, K., KABRE, T.S., BLANCHART, P., Gehlenite and Anorthite Crystallisation From Kaolinite and Calcite Mix, Journal of the Ceramic Society, 29 (2003) 377- 383, France, 2002

ÖZGEÇMİŞ

Fatma Aslıhan Aksoy, 30.09.1981'de İstanbul' da doğdu. İlk öğrenimini Fatih İlkokulunda, orta öğrenimini ise Niğde Anadolu lisesinde tamamladı. 1999 yılında Sakarya Anadolu Lisesinden mezun olduktan sonra, aynı yıl Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2004 yılında mezun olmasının ardından, yüksek lisans eğitimini tamamlamak üzere Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim dalında yüksek eğitime başladı. 2005 yılında Mesul Müdür ve Kalite kontrol Sorumlusu olarak REFARM A.Ş.' de Kimya Mühendisi olarak çalışmaya başladı. Üretim planlama ve kalite kontrol basamaklarını yeniden düzenledikten sonra 2006 yılında MTM YAPI KİMYASALLARI A.Ş.'de Ar-Ge ve Kalite Kontrol Sorumlusu olarak bir süre çalıştı. Şu an İstanbul' da ikamet etmektedir.