

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİYOMÜHENDİSLİK VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YER KAROSU BÜNYESİNDE SİNTERLEME SICAKLIĞININ GÖZENEK YAPISI VE DAĞILIMI ÜZERİNE OLAN ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RAMAZAN DURGUN

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi SERKAN ABALI

ÇANAKKALE – 2021

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİYOMÜHENDİSLİK VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YER KAROSU BÜNYESİNDE SİNTERLEME SICAKLIĞININ GÖZENEK YAPISI VE DAĞILIMI ÜZERİNE OLAN ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RAMAZAN DURGUN

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi SERKAN ABALI

Bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon kurumu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FYL-2020-3187

ÇANAKKALE – 2021

T.C
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Ramazan DURGUN tarafından Dr. Öğr. Üyesi SERKAN ABALI yönetiminde hazırlanan ve **07/05/2021** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan "**Yer Karosu Bünyesinde Sinterleme Sıcaklığının Gözenek Yapısı ve Dağılımı Üzerine Olan Etkileri**" başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Dr. Öğr. Üyesi Serkan ABALI (Danışman)	.....
Prof. Dr. Mustafa TUNCER	.....
Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR	.....

Tez No : .....
Tez Savunma Tarihi : 07/05/2021

.....
Prof. Dr. Pelin KANTEN
Enstitü Müdürü

../../20..

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Ramazan DURGUN

07/05/2021

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Serkan ABALI'ya çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen eşim Eylem DURGUN ve oğlum Ege DURGUN'a, çalışmalarımda ne zaman arasam yardımıma koşan Emine SEZGEN'e, çalışma hayatım boyunca tanıdığım en güzel ve özel insanlardan biri olan Nazım SAVAŞ'a, bilgi ve tecrübeleriyle bana her zaman destek olan Dr. Ramazan DALMIŞ'a ve çalışma hayatımın her evresinde bana destek olan değerli annem ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ramazan DURGUN

Çanakkale, Mayıs 2021

ÖZET

YER KAROSU BÜNYESİNDE SİNTERLEME SICAKLIĞININ GÖZENEK YAPISI VE DAĞILIMI ÜZERİNE OLAN ETKİLERİ

Ramazan DURGUN
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Serkan ABALI
07/05/2021, 28

Geçmişten günümüze kadar gelen ve yer kaplaması malzemesi olarak kullanılan sırlanmış porselen yer karolarında, teknolojinin ve tecrübelerin ışığında ebat, desen, şekil ve tasarım olarak değişimler ve gelişimler gözlenmektedir. Bu gelişimlerin yanı sıra, üretim aşamalarında hammadde kaynaklı sorunlar yaşanmakta ve standartların dışına çıkan ürünler hem işletmelere prestij hem de maddi olarak sorun teşkil etmektedir.

Bu çalışmada sinterleme sıcaklığının gözenek yapısı ve gözenek boyut dağılımı üzerine olan etkisi araştırıldı. Etili Seramik yer karosu üretim hattında kullanılan reçetedeki hammaddeler karıştırma ve kurutma işlemlerinden sonra farklı sıcaklıklarda kalsine edildi ve daha sonra şekillendirmeden sonra tekrar farklı sıcaklıklarda sinterlendi. Jet değirmenlere yapılan yüklemeler, hammaddelerin % rutubetleri hesaplanarak yapıldı. Hazırlanan kompozisyon jet değirmenlerde öğütülmüş seramik çamuru haline getirildi. Seramik çamuru etüvde kurutuldu. Öncelikle tozlar 800°C, 900°C ve 1000°C sıcaklıklarda kalsine edildi, daha sonra kalsine edilmiş tozlar 200 bar basınç altında preslenerek 1100°C, 1150°C, ve 1200°C sıcaklıklarda sinterlendi. Numunelerin su emme, pişme küçülmesi (boyutsal ve yüzeysel) ve eğilme mukavemeti değerleri ölçüldü. Mikroyapı, mineralojik analiz ve gözenek boyut ve dağılımları incelendi.

Anahtar Kelimeler: Sinterleme, Kalsinasyon, Su Emme, Mukavemet, Gözenek Boyut Dağılımı

ABSTRACT

THE EFFECTS OF SINTERING TEMPERATURE ON PORE STRUCTURE AND PORE SIZE DISTRIBUTION IN PORCELAIN TILE

Ramazan DURGUN

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Bioengineering and Materials Engineering

Advisor: Asst. Prof. Dr. Serkan ABALI

07/05/2021, 28

Changes and developments in size, pattern, shape and design are observed in the light of technology and experience in glazed porcelain tiles used as whiteware material. In addition to these developments, there are problems due to the raw material in the production stages and there is prestige and financial loss for businesses in non-standard products.

In this study, the effect of sintering temperature on pore structure and pore size distribution was investigated. The raw materials in the recipe used in the Etili Ceramic floor tile production line were calcined at different temperatures after mixing and drying, and sintered again at different temperatures after shaping. The loading to the jet mills was made by calculating the moisture content of the raw materials. Ceramic slurry was obtained by grinding the prepared composition in jet mills. Ceramic slurry was dried in the oven. First, the powders were calcined at 800°C, 900°C and 1000°C temperatures, then the calcined powders were pressed under 200 bar pressure and sintered at 1100°C, 1150°C, and 1200°C temperatures. Water absorption, firing shrinkage (dimensional and superficial) and flexural strength values of the samples were measured. Microstructure, mineralogical analysis and pore size distributions were examined.

Keywords: Sintering, Calcination, Water Absorption, Strength, Pore Size Distribution

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI..... i
ETİK BEYAN..... ii
TEŞEKKÜR..... iii
ÖZET iv
ABSTRACT v
İÇİNDEKİLER vi
SİMGELER ve KISALTMALAR..... viii
TABLOLAR DİZİNİ..... ix
ŞEKİLLER DİZİNİ..... x

BİRİNCİ BÖLÜM
GİRİŞ

1.1. Geçmişten Günümüze Seramik..... 1
1.2. Porselen Karolar..... 2

İKİNCİ BÖLÜM
KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Porselen Karoların Üretim Aşamaları..... 4
2.2. Porselen Karolarda Sıcaklık Etkisi..... 5
2.3. Porselen Karoların Fiziksel Özellikleri..... 7
2.4. Porselen Karolardaki Gözenek Yapısı, Boyutu ve Dağılımı..... 8

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM
ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL YÖNTEM

3.1. Hammadde Hazırlama..... 9
3.2 Fiziksel Özellikler..... 13
3.3. Karakterizasyon..... 16

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Su emme ölçümleri 17

4.2. Pişme Küçülmesi ve Eğilme Mukavemeti 18

4.3. Numunelerin Renk Ölçümleri 19

4.4. Mineralojik Analiz 19

4.5. Taramalı Elektron Mikroskop Analizleri 20

4.6. Gözenek Boyut Dağılımı 21

4.7. Adsorbsiyon İzotermleri 23

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1. Çalışma Sonuçları 24

5.2. Öneriler 24

KAYNAKÇA 26

ÖZGEÇMİŞ i

SİMGELER VE KISALTMALAR

BET	Brunauer–Emmett–Teller
L*	Beyazdan siyaha renk değeri
a*	Kırmızıdan yeşile renk değeri
b*	Sarıdan maviye renk değeri
gr	Gram
%	Yüzde oranı
M.Ö.	Milattan Önce
N	Newton
kg	Kilogram
cm	Santimetre
mm	Milimetre
STPP	Sodyum Tripoli Fosfat
µm	Mikrometre
P	Kırılma Değeri
L	3 Nokta Eğilme Test Cihazı mesnet açıklığı
b	Numunelerin kısa kenar uzunluğu
d	Numunelerin kalınlığı
dk	Dakika
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Kırınım yöntemi
m_2	Numunelerin suda bekletildikten sonraki ağırlığı
m_1	Numunelerin ilk ağırlıkları
ŞN	Şahit Numune
PK	Pişme küçülmesi
LA_k	Kuru numunenin uzunluk yada alanı
LA_S	Sinterlenmiş numunenin uzunluk yada alanı

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Farklı sinterleme sıcaklıklarında gözenek boyutları ve toplam gözeneklilik	7
Tablo 2	Numunelerin L*a*b (renk) ölçüm değerleri	19

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Reçete kompozisyonu içerisinde kullanılan hammaddelerin gramaj tartımları ve jet değirmen yüklemeleri.	9
Şekil 2	Jet değirmenlerin bağlanması ve öğütme süresinin ayarlanması	10
Şekil 3	Öğütme işlemi ile hazırlanan seramik çamuru	10
Şekil 4	Seramik tozlarını tablet haline getirmek için kullanılan manuel pres	11
Şekil 5	Laboratuvar tipi etüv	11
Şekil 6	Yüksek sıcaklık fırınında sinterlenen numuneler	12
Şekil 7	Etili Seramik Fabrikası üretim hattında sinterlenen şahit numune	13
Şekil 8	Eğilme mukavemet değeri ölçümü	14
Şekil 9	Üç nokta kırılma testi uygulanması işlemi	14
Şekil 10	Üç nokta mukavemet testi cihazı mesnet açıklıklarının ayarlanması	14
Şekil 11	Renk ölçümü yapılmış bir tablet	15
Şekil 12	Su emme değeri hesaplaması yapılması için su içine bırakılmış tabletler	15
Şekil 13	Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen numunelerin su emme grafiği	17
Şekil 14	Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen numunelerin eğme mukavemeti grafiği	18
Şekil 15	Numunelerin XRD analizleri	20
Şekil 16	Farklı kalsinasyon ve sinterleme sıcaklıklarına sahip numunelerin SEM görüntüleri a) (1) b) (4) c) (7) d) (2) e) (5) f) (8) g) (3) h) (6) i) (9) j) ŞN	21
Şekil 17	Şahit numune ve 1200°C'de sinterlenen numunelerin gözenek boyut dağılımları	22

Şekil 18 Şahit numune ve 1200°C'de sinterlenen numunelerin adsorbsiyon izoterm eğrileri 23

BİRİNCİ BÖLÜM
GİRİŞ

1.1. Geçmişten Günümüze Seramik

Seramikler geleneksel olarak, insanoğlunun ateşi keşfetmesi ve sonrasında toprağa şekil vererek oluşturduğu ürünleri pişirerek daha dayanıklı malzemeler elde etmesi olarak tanımlanabilir. Seramiğin ham halde iken sahip olduğu özellikleri daha üstün hale getiren pişirme işlemi sayesinde insanlar toprak ürünleri artık günlük hayatlarında da daha etkin kullanmaya başlamışlardır (mutfak kapları, saklama kapları vb.) (Ökse, 2002). İnsanların yaşayışları seramik malzemeler ve bunların kullanımıyla ilişkili olmuştur (Vijayaragavan ve Mullainathan, 2011). Hali hazırda kullanılan toprak ve su karışımı kaplar ateşin bulunmasından önce güneş ışığı altında uzunca bir süre kurumaya bırakılmakta ve sonrasında kullanılmaktaydı. Ateşin bulunması ile beraber hazırlanan karışım istenen form verildikten sonra pişirilerek daha sağlam ve dayanıklı bir hal alarak kullanılmıştır. Toprağın her türü seramik için uygun değildir. Kullanıma elverişli toprak ise kildir. Kil, dünyanın ana maddesidir. Killerin plastik özellikleri nedeni ile şekillendirme imkânlarına sahip bulunmaları ve şekillerini pişirme sureti ile koruyabilmeleri esasına dayanan seramik endüstrisi dünyanın en eski endüstrilerinden sayılmaktadır (Anonim, 2008). Kil, seramik üretimi için bilinen en eski hammaddedir (Irabor vd., 2014: 275). .Kilin değişik formları üretilerek (tabletler, figürler, desenler, oymalar, süs eşyaları, mutfak eşyaları, kaplama malzemeleri vb.) çağlar boyunca birçok alanda kullanılmış ve kullanılmaya da devam etmektedir. Kilin yapısı, tabakalıdır. Bu da tabakalar arasında suyun tutulmasını sağlamakta ve hammaddeyi işleme kolaylığı sağlamaktadır. Ancak her avantajın bir de dezavantajı olduğu gibi kil kullanımın dezavantajı da tabakalar arasındaki suyun pişirme esnasında istenildiği gibi atılamaması sonucu çatlamalardır.

Seramik malzemelerin kullanımının dünya genelinde M.Ö. 8000' li yıllara Anadolu da ise M.Ö. 6000'li yıllara kadar dayandığı yapılan arkeolojik kazılar sonucunda gözlemlenmiştir. Farklı medeniyetler ve coğrafyalarda yapılan bu kazılarda coğrafyanın getirdiği şartlar ve hali hazırda bulunan mevcut hammaddeler ile coğrafyaya özgü seramik ürünlerin bulunduğu bu kazılarda gün yüzüne çıkarılmaktadır.

Günümüze kadar farklı şekil, desen ve boyutlarda üretilen seramik ürünler, teknolojinin gelişmesi, ar-ge çalışmalarının artması, ve üretim metotlarının değişmesi veya güncellenmesi ile insanlığın geldiği son noktayı gözler önüne sermektedir. Öyle ki, yakın tarihte kullanılan roto baskı makinalar, günümüzde yerini digital baskı makinalarına bırakmış ve ürünlerin müşterilerin isteklerine göre şekillenmesinin önünü açmıştır. Bu sayede işletmeler, üretim planlamalarını değiştirerek müşteri portföylerine müşteri taleplerini ilave ederek, yer, zaman, enerji, üretim maliyetleri ve kazanç konusunda oldukça ciddi adımlar kaydetmektedirler. Yatırımcıların sektöre olan güvenleri artmış, arz/talep dengelenmiş ve bunlara bağlı olarak istihdam sağlanarak, daha fazla insan için ekmek kapısı haline gelmiştir. Ancak teknolojik gelişmeler insan gücünün yerini makinalara vermeye devam etmekte, bu durum da ister istemez işletmelerde çalışan personel sayısının azaltılmasına sebep olmaktadır.

Geçmişten günümüze kadar değişik serüvenler içerisinde daima kendisine yer bulmuş olan geleneksel seramikler günlük hayatımızda karşımıza süs eşyası, mutfak eşyası, sağlık gereçleri (vitrifiye ürünler), kaplama malzemeleri, refrakterler olarak çıkar. Kaplama malzemesi olarak ise, yer ve duvar kaplama malzemeleri olarak alt iki başlığa ayrılabilir.

1.2. Porselen Karolar

Porselen karolar temel olarak kil, feldspat ve kuvarstan oluşur, cam ve kristal fazların bir karışımını oluşturmak için ısıl işlem görür. Ateşleme sırasında meydana gelen reaksiyonların çoğu 1 saat gibi kısa bir döngü nedeniyle kinetik olarak termodinamik dengeye ulaşılamayan süreçlerdir. Bu nedenle, bitmiş ürünün tamamen dönüştürülmemiş kuvars ve feldspat kristalleri içermesi çok yaygındır. Tek bir hızlı pişirme döngüsünde pişirilen ürünün yüksek yaş yoğunluklara ulaşmak için gerekli olan plastik kil bileşenleri, mullit oluşturacak şekilde tamamen kaybolur. Ekonomik açıdan bakıldığında, porselen karo ürünleri, 1997'de 119,5 Mm^2 ve 1998'de 163,8 Mm^2 satış seviyeleriyle dünya çapındaki tüm seramik karo pazarının % 33'ünü oluşturmaktadır. Ayrıca, son on yılda porselen karolar da dahil olmak üzere küresel üretim, 1988'de % 42'den 1998'de % 82'ye yükselen büyük boyutlu karolara yönelikti. Daha büyük seramik karolar üretmeye yönelik bu eğilim, özellikle son

ürünün mekanik özelliklerini geliştirme ihtiyacına işaret etmektedir (Leonelli vd., 2001: 785).

İKİNCİ BÖLÜM
KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Porselen karo üretiminde temel hedef düşük gözeneklilik ve yüksek mukavemet sağlamak üzerine inşa edilmiştir. Özellikle yapılan çalışmalarda gözenek yapısı, gözenek boyutu ve gözenek dağılımını etkilen unsurlar incelenmiş ve tartışılmıştır.

2.1. Porselen Karoların Üretim Aşamaları

Seramik yer karosu üretim süreci, çok sayıda faktörün yer aldığı bir süreçtir. Süreçte, bazıları kontrol edilebilen ve diğerleri üreticinin kontrolü dışında olan faktörler vardır. (Binal, 2007). Genel olarak ürün özellikleri proses aşamasında (hammaddelerin öğütülmesi, yüksek basınç altında sıkıştırma ve yüksek sinterleme sıcaklığı) hammaddelerin sinterlenerek sıvı faz oluşturmasından dolayı düşük gözenekliliğe sahip olmasını sağlar (Rastelli vd., 2002; Sánchez, 2003; Sánchez vd., 2006: 2534; Dondi vd., 2008: 85). Yer karolarında istenilen dayanıklılık, porozite ve su emme gibi özelliklerin istenilen düzeylerde elde edilmesi için bünyedeki hammadde oranlarını gösteren reçeteye göre hazırlanan kompozisyon için hammaddeler beşigerlerde tartılır. Beşigerlerdeki hammaddeler bant vasıtası ile bilyalı değirmenlere yüklenir ve belirli oranda su ilavesi yapılır. Değirmenlerin içerisinde yaklaşık 8-10 saat süreyle öğütülen bünye, sulu çamur halinde değirmenlerden boşaltılarak çamur havuzlarına alınır. Havuzlardan alınan çamur, pompalar vasıtası ile püskürtmeli kurutucuya gönderilir. Püskürtmeli kurutucu ters akım prensibi ile çalışır. Kurutucudan alınan toz artık granül halindedir. Granüller silolarda depo edilir. Pres silolarından gelen granüller otomatik olarak pres kalıplarına dolar ve yüksek basınç altında (300 kg/cm^2) şekillenir. Şekillendirme için otomatik hidrolik presler kullanılır. Şekillenen bünye (ham karo) son olarak pres önünde bulunan dikey kurutuculara gider (Tefek ve Bilgeç, 1997). Kurutuculara giden şekillenmiş ham karoların engop ve sıralama öncesi içeriğindeki %3–%4 bağıl nemin atılması sağlanır. Kurutmadan çıkan mukavemetli karo sırasıyla, yağmurlama, engoplama ve sırlama işlemlerinden geçer. Yağmurlama işleminin sebebi, ham karoya kurutma sırasında uygulanan sıcaklıktan dolayı, nihai ürün olduktan sonra oluşabilecek deliklenme gibi bir sorunun önüne geçilmesidir. Bu sebeple ürün grubuna göre, belirlenen oranlarda yağmurlama işlemi yapılır. Preslenmiş ham karoya engop atılmasının

sebebi ise masse ve sır arasındaki genleşme katsayısının yakın olması gerekliliğidir. Engoplama işleminde viskozite, gramaj ürün grubuna göre değişmektedir. Nihai üründe; camsı bir görünümün oluşması ve seramik karonun dayanımının arttırılması için (çizilmelere karşı) sır uygulaması yapılmaktadır. Sırlama işleminde gramaj, yoğunluk gibi değerler ürün grubuna (yer karosu, granit, duvar karosu) göre değişmektedir (Atagün, 2019). Daha önce yapılan çalışmalarda benzer bir reçete (%50 Kil, %40 Feldspat, %10 Kuvars) ile çalışmıştır (Martín-Márquez vd., 2008: 1867).

Pişirme esnasında oluşan mineral/faz değişikliği, tane ve gözeneklerin şekil-boyut dağılımlarında meydana gelen yeni düzenler sayesinde seramikler yapısal olarak başkalaşmakta ve oluşan yeni yapının karakterine göre de faklı özellikler gösterebilmektedir (Bayazıt, 2017: 37). Porselen yer karoları, camsı faz içinde mineraller (kuvars ve felspat) ve dağınık halde yeni oluşan form mullitten oluşur (Dondi vd., 1999: 75).

Kaplama malzemesi olarak kullanılan seramik ürünlerde en çok karşılaşılan problemlerden biri hammadde kaynaklı yaşanan gözeneklilik ve ürüne getirdiği olumsuz etkilerdir (su emme problemi, mukavemetsizlik problemi vb.). Gözeneklilik seramik ürünlerin mekanik performansını etkileyen en önemli faktördür (Vasilyeva vd., 2002: 46).

2.2 Porselen Karolarda Sıcaklık Etkisi

Sinterleme sıcaklıklarının arttırılmasıyla oluşan sıvı fazın gözenekleri doldurmasına bağlı olarak yoğunluk artmakta ve gözeneklilik ve su emme (%) miktarının düşmesi beklenen bir durum olmaktadır (Das ve Dana, 2003: 199). Sinterleme sıcaklığının seramik bünye üzerindeki etkileri ile ilgili çalışmalar ve sinterleme sıcaklığının su emme miktarı ve mukavemet ile doğrudan ilişkili olduğunu ortaya koymuşlardır (Vijayaragavan ve Mullainathan, 2011). Bu çalışmalar doğrultusunda sinterleme sıcaklığının su emme ve mukavemet ile bağlantılı olduğunu gösteren çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Lerdprom vd., 2016: 4321).

Sinterlenmiş porselen karoların gözenekli yapısı, ham mikroyapının ve ısıl işlemin bir sonucudur. Optimum sinterleme sıcaklığı, açık gözenekliliğin hiç kalmadığı ve kapalı gözenekliliğin artmaya başlamadığı sıcaklıktır. Porselen karolar için optimum sinterleme sıcaklığı 1180°C ve 1220°C'ler arasındadır. Ürünün bu sıcaklıklardaki gözenekli yapısı onun teknik özelliklerini belirlemektedir (Sánchez vd., 2010). Sinterleme parametrelerinden ısıtma hızı, numunelerin sinterlenme sonrasında sahip oldukları yoğunluk değerini büyük miktarda etkilemektedir. Isıtma hızının azalması ile daha yoğun bünyeler elde edilebilir. Daha yoğun bünyelerin elde edilmesi, gözeneklerin bünyeden uzaklaşabilmesi ve gaz çıkışının tamamlanabilmesi için gereken zamanın verilmesi ile sağlanabilir (Tamsü, 2010). 600°C'lerde $CaCO_3$'ün sıcaklık etkisi ile bozunması sonucu CO_2 çıkışı gaz çıkışının olduğu en önemli andır. Artan sıcaklıklar ile beraber hammaddeler reaksiyona girmekte ve yeni kristal fazlar oluşmaktadır. Hammaddelerin ergime süreci, artan sıcaklıkla birlikte viskozitesi düşen ve gözeneklere girerek onları ortadan kaldıran camsı fazın oluşumunu içermektedir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça toplam gözeneklilik oluşan sıvı faz nedeniyle azalmaktadır (Jazayeri vd., 2007: 1).

Porselen karoların üretim aşamalarında ürünlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen faktörlerin ve etkileşimlerinin etkilerinin belirlenmesi amacıyla faktörlü deney tasarımının kullanımına yönelik deneysel çalışmalar yapılmaya başlamıştır. Üretimin üç ana değişkenin (granül nemi, presleme basıncı ve sinterleme sıcaklığı) porselen karoların dolgu yoğunlukları, kuru yığınsal yoğunlukları, kuruma ve pişme küçülmeleri, kalınlıkları üzerindeki etkisini 34 tam faktörlü deney tasarımıyla araştırmışlardır. Ancak, pişme küçülmesi haricindeki diğer özellikler üzerinde sıcaklık faktörü etkin olmadığı için söz konusu özellikler 2 faktörün 4 seviyesine göre incelenmiştir (Santos-Barbosa, 2013). Sinterleme sıcaklığının düşük sıcaklıklarda olması, numunelerin su absorbsiyonları ve bünye içerisindeki yüzde gözeneklilik ve açık gözeneklilik miktarlarını artırmaktadır (Gültekin ve diğerleri, 2016: 443). Porozite seramik malzemeleri genel olarak etkileyen en önemli faktörlerdendir (Vasilyeva vd., 2002). Tablo 1' de görüldüğü üzere sıcaklığın artması ile yüzde gözenekliliğin ve gözenek boyutlarının azaldığı görülmektedir (Gültekin vd., 2017: 11512).

Tablo 1

Farklı sinterleme sıcaklıklarında gözenek boyutları ve toplam gözeneklilik

Sıcaklık (°C)	Toplam gözenek (%)	Ortalama gözenek boyuytu (μm)
1150	24,5 ± 2,0	0,42 ± 0,03
1160	20,8 ± 1,8	0,45 ± 0,05
1170	17,5 ± 1,0	0,50 ± 0,01
1180	14,2 ± 0,8	0,39 ± 0,06
1190	12,7 ± 1,3	0,30 ± 0,05
1200	10,4 ± 0,8	0,27 ± 0,02
1210	10,3 ± 1,0	0,22 ± 0,04
1220	7,6 ± 0,7	0,10 ± 0,01
1230	6,4 ± 1,0	0,04 ± 0,03

Su emme değerleri seramik malzemelerin gözeneklilik tayininde çok önemlidir. Gözenekli malzemelerin mekanik dayanım ve mukavemetleri düşük, daha az gözeneğe sahip malzemeler mekanik dayanım ve mukavemet yönünden daha güçlüdür. Düşük gözenekliliğe sahip ürünlerin mekanik dayanım ve mukavemeti diğerlerine göre yüksektir (Mustafi vd., 2008: 539; Evans, 1990: 188).

2.3. Porselen Karoların Fiziksel Özellikleri

Porselen karoların fiziksel özellikleri kullanım alanlarına ve ürünlerin ebatlarına göre değişiklikler göstermektedir. Örneğin yer karosu olarak kullanılacak ürünler için su emme değeri max %0,5 olması gerekir iken, havuz seramiği olarak kullanılacak ürünlerde %0 su emme değeri istenmektedir. Aynı durum mekanik dayanım içinde geçerli olmak ile birlikte, ürün ebatları değiştiği zaman, ürünler için beklenen mekanik dayanım değerleri de değişmektedir. Daha önce yapılan bazı çalışmalarda sinterleme sıcaklığının 1260°C ile 1280°C arasındaki olduğu sıcaklıklarda sinterlenen numuneler için ortalama 34 ± 2 N/mm² eğilme mukavemeti ve %1 ila %1,5 arasında su emme değerleri bulunmuştur. (Martín-Márquez vd., 2008: 1867). Benzer bir çalışmada ise sinterleme sıcaklığının 1175°C olduğu sıcaklıkta numuneler için su emme değerleri en iyi olduğu sonuçlar bulunmuştur (Lerdprom vd., 2016: 4321).

2.4. Porselen Karolardaki Gözenek Yapısı, Boyutu ve Dağılımı

Seramik ürünlerde sinterleme sonrası bünye içerisinde tanecikler arasında kalan gözenekler ürünlerin kaliteleri için son derece önemlidir. Bunun nedeni istenilen mekanik özelliklerin ürünün her noktasında aynı olması ve kabul edilebilir olması gerektiğindendir. Üretim prosesleri esnasında kullanılan hammaddelerin saflık değerlerinden ve kimyasal bileşimlerinden itibaren sinterlenme sonuna kadar dışarıdan istenmeyen emprütelerin bünye kompozisyonuna karışması istenmeyen gözeneklerin oluşmasına sebep olmaktadır. Bunun dışında laboratuvar denemeleri ve denemelere yapılan testler sonucunda hazırlanan bünye kompozisyonlarında ürün kalitesini aşırı etkileyecek bir gözenek yapısı veya boyutu olmamak ile birlikte gözenek dağılımları da oldukça homojendir. Gözenekliliğin kabul edilebilir değerler dışına çıkıp çıkmadığı üretim hattı saat başı kontrolleri sırasında yapılan eğme mukavemeti testleri ve su emme testleri (köşelerden ve ortadan alınacak parçalar) ile belirlenebilmektedir. Ancak en iyi sonuçlar SEM ile yapılan mikroyapı analizlerinde tespit edilebilmektedir. Bunun ile ilgili yapılmış çalışmalarda gözenek yapısı ve boyutunun sinterleme sıcaklığı ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir (Vijayaragavan ve Mullainathan, 2011). Aynı şekilde Wimuktiwan vd. (2020) tarafından çalışmamıza benzer oranlarda hammaddelerin kullanıldığı bir çalışmada bünye içerisindeki gözenekliliğin ve su absorbsiyonunun sıcaklık etkisi ile düştüğü, bunların yanında bulk yoğunluğunun sıcaklığın etkisi ile arttığı görülmüştür.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM
ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL VE YÖNTEM

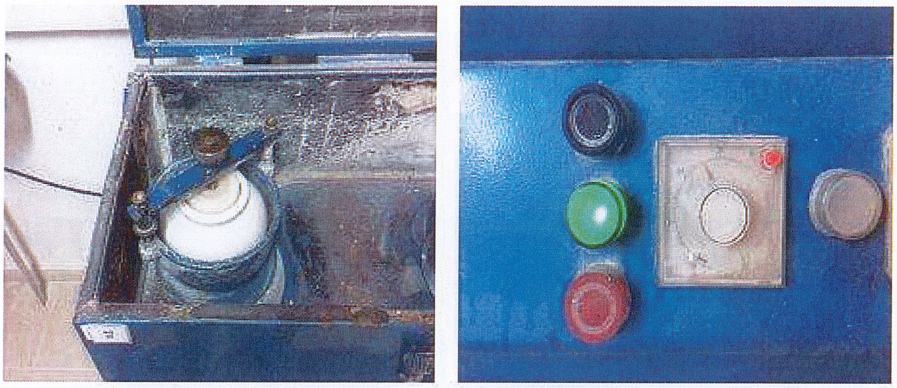
3.1. Hammadde Hazırlama

Etili Seramik fabrikası yer karosu üretim hattında hali hazırda kullanılan üretim reçetesi baz alınarak çalışmalara başlanmıştır. Şekil 1'de görüldüğü gibi değirmen reçetesi yüklemesinde %25 Kaolen (Kaolen 110), %5 Silis Kumu (Matel Siliskumu), %30 Na-feldspat (Camiş Feldspat) ve %40 Kil (%5 Kil NR 202, %15 Erel 5 Kil, %15 Sörhaz 801 Kil, %5 Eryılmaz Kil) kullanılmıştır. Ağırlıkça yüzde üzerinden hazırlanan kompozisyona, %2 Bentonit, %0,5 Magnezyumlu Kil (MG-43), %0,09 Sodyum Tripoli Fosfat (STPP – LT-4179) ve %1,06 Cam Suyu ilave edilmiştir. Hammaddelerin homojen bir şekilde karışarak seramik çamurunu oluşturabilmesi için bilyalı jet değirmene ana hammaddelerin toplam miktarının ağırlıkça % 40' kadar su ilavesi yapılmıştır.



Şekil 1. Reçete kompozisyonu içerisinde kullanılan hammaddelerin gramaj tartımları ve jet değirmen yüklemeleri.

Hazırlanan reçete Şekil 2'de görülen bilyalı jet değirmende (Macchine Macina Smalto) 60 dakika boyunca öğütülmüştür.



Şekil 2. Jet değirmenlerin bağlanması ve öğütme süresinin ayarlanması

İşlem sırasında öğünmeyen parça kontrolü yapılmıştır. 60. dakikanın sonunda kaba kum 0,3 gr olarak ölçülmüştür. Bu işlemin ardından Şekil 3'de hazırlanan seramik çamuru 200°C de bulunan laboratuvar tipi etüvde (Ceramic Instruments) 2 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 3. Öğütme işlemi ile hazırlanan seramik çamuru

Kurutulan seramik çamuru havanda kırılarak ufalanmış daha sonra. 1 mm lik elekten geçirilmiştir. Topaklanmayı önleyebilmek için daha sonra 90 μm'lik başka bir elekten (Retsch AS 200) geçirilerek poşetlere alınmıştır.

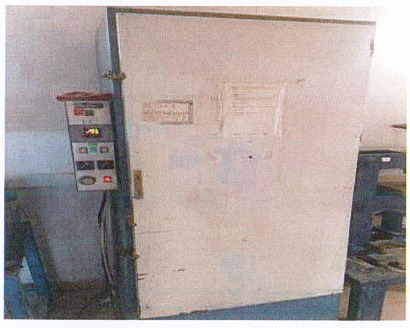
Hazırlanan tozlar Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Laboratuvarında bulunan yüksek sıcaklık fırınında (Protherm PLF 110/8) kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklıkları, 800°C, 900°C ve 1000°C'dir.

Bu işlemin ardından kalsine edilmiş seramik tozları Etili Seramik fabrikasında Şekil 4'de görülen 200 bar basınca ulaşabilen manuel pres (Hidrel) yardımıyla şekillendirilerek her kalsinasyon sıcaklığı için 3 adet olacak şekilde tablet haline getirilmiştir. Toplam 9 adet numune şekillendirilmiştir. Şekillendirilen ham tabletlerin boyutları; uzun kenar 130 mm, kısa kenar 75 mm, kalınlık 7 mm dir.



Şekil 4. Seramik tozlarını tablet haline getirmek için kullanılan manuel pres

Her tablet için 135 gr toz kullanılmıştır. Hazırlanan tabletler Şekil 5'de görülen 200°C lik etüvde (Ceramic Instruments) 2 saat kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 5. Laboratuvar tipi etüv

Numuneler kurutma işleminden sonra Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan yüksek sıcaklık fırınında (Thermolyne 4800, Barnstead International) 1100°C, 1150°C ve 1200°C sıcaklıklarda ayrı ayrı sinterlenmişlerdir. Sinterlenen numuneler şekil 6'da görülmektedir. Bu sıcaklıkların seçilmesinde, Etili Seramik fabrika üretim şartlarına yakın sıcaklık değerleri esas alınmıştır. Ayrıca Şekil 7'de görüldüğü gibi Etili Seramik fabrikası Ar-Ge birimi tarafından laboratuvar ortamında hazırlanan ve üretim şartları (1184°C sıcaklık) altında sinterlenen tablet numune hazırlanmıştır.

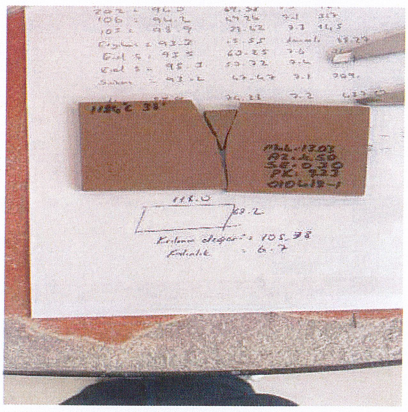


Şekil 6. Yüksek sıcaklık fırınında sinterlenen numuneler

Çalışmamızda kullanılacak olan numuneler, toz kalsinasyon sıcaklıkları ve sinterleme sıcaklıklarına göre aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.

- 1 numaralı numune (1), 800°C sıcaklıkta kalsine edilip, 1200°C sıcaklıkta sinterlenen,
- 2 numaralı numune (2), 800°C sıcaklıkta kalsine edilip, 1150°C sıcaklıkta sinterlenen,
- 3 numaralı numune (3), 800°C sıcaklıkta kalsine edilip, 1100°C sıcaklıkta sinterlenen,
- 4 numaralı numune (4), 900°C sıcaklıkta kalsine edilip, 1200°C sıcaklıkta sinterlenen,
- 5 numaralı numune (5), 900°C sıcaklıkta kalsine edilip, 1150°C sıcaklıkta sinterlenen,

- 6 numaralı numune (6), 900°C sıcaklıkta kalsine edilip, 1100°C sıcaklıkta sinterlenen,
- 7 numaralı numune (7), 1000°C sıcaklıkta kalsine edilip, 1200°C sıcaklıkta sinterlenen,
- 8 numaralı numune (8), 1000°C sıcaklıkta kalsine edilip, 1150°C sıcaklıkta sinterlenen,
- 9 numaralı numune (9), 1000°C sıcaklıkta kalsine edilip, 1100°C sıcaklıkta sinterlenen numunedir.



Şekil 7. Etili Seramik Fabrikası üretim hattında sinterlenen şahit numune

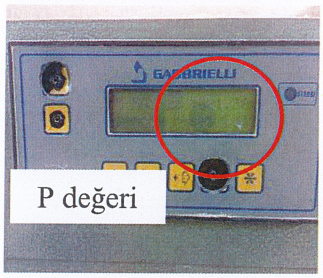
Etili Seramik fabrikası üretim hattında 1184°C sıcaklıkta sinterlenen numune ise, şahit numune (ŞN) olarak isimlendirilmiştir.

3.2. Fiziksel Özellikler

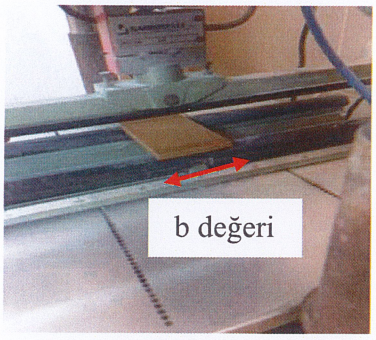
Şekil 8–10'da görüldüğü gibi Etili Seramik fabrikasında bulunan mukavemet cihazı (Crometro, Gabrielli Technology) yardımıyla kırılma değerleri hesaplanmıştır. Bulunan kırılma değerleri Eşitlik (3.1)'den yararlanarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \qquad (3.1)$$

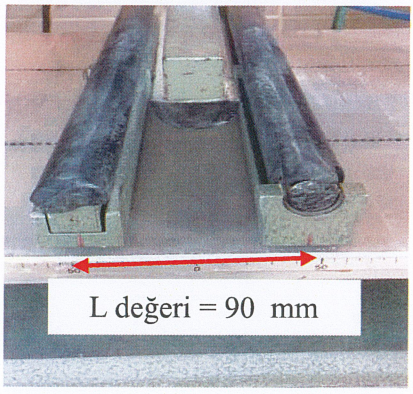
Burada σ; eğilme mukavemetini, P; kırılma değerini, L mukavemet cihazı üzerindeki mesnetlerin arasındaki mesafeyi (90 mm), b numunelerin kısa kenar uzunluğunu, d numunelerin kalınlığını göstermektedir.



Şekil 8. Mukavemet değeri ölçümü

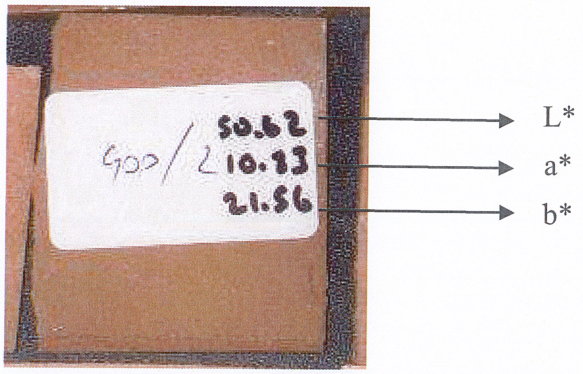


Şekil 9. Üç nokta kırılma testi uygulanması işlemi



Şekil 10. Üç nokta mukavemet testi cihazı mesnet açıklıklarının ayarlanması

Mukavemet hesaplamaları sonrasında, Şekil 11'de görüldüğü gibi renk ölçümleri (L* a* b*) gerçekleştirilmiş (X-rite i1 Pro) ve etiketler tablet üzerine yapıştırılmıştır.



Şekil 11. Renk ölçümü yapılmış bir tablet

Bu işlemin ardından su emme yüzdesi hesaplayabilmek için, numunelerden parçalar alınarak Şekil 12'de bulunan kaba yerleştirilmiştir. Kapta 2 saat kaynama ve 4 saat ise su içerisinde bekletme prensibi üzerinden ve Eşitlik (3.2)'deki formül ile değerler hesaplanmıştır.



Şekil 12. Su emme değeri hesaplaması yapılması için su içine bırakılmış tabletler

$$SE=\frac{m_2-m_1}{m_1}\times 100 \qquad (3.2)$$

Burada SE; % su emme değerini, m_2; su içerisinde 6 saat kalan numunenin ağırlığını, m_1; numunenin kuru haldeki ilk ağırlığını ifade etmektedir.

Sinterlenmiş numunelerin pişme küçülmesi değerleri Eşitlik (3.3)'deki formül ile hesaplanmıştır.

$$PK=\frac{LA_k-LA_s}{LA_k} \tag{3.3}$$

Burada PK; pişme küçülmesi, LA_K; kuru numunenin uzunluk yada alanı, LA_S; sinterlenmiş numunenin uzunluk yada alanını ifade etmektedir.

3.3. Karakterizasyon

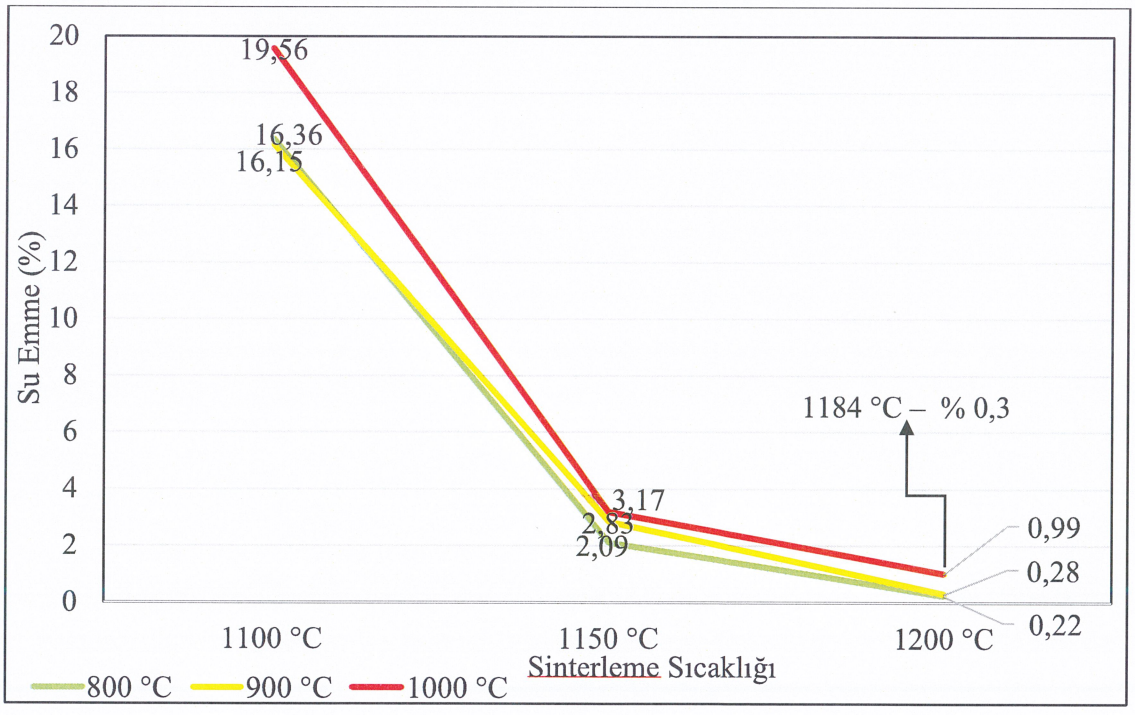
Numunelerin mineralojik analizleri X-ışınları (PANalytical Empryrean) tekniği kullanılarak (2θ = 10° - 80° aralığında) gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sıcaklık varyasyonları ile porozitenin gelişimini değerlendirmek için taramalı elektron mikroskop (JEOL JSM6060) kullanılmıştır. Numunelerin, gözenek hacmi, ve gözenek boyut dağılımları Brunauer–Emmett–Teller (BET) yüzey alan analiz cihazı (Quantachrome Instruments) kullanılarak sürdürülmüştür.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM
ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmamızda, farklı kalsinasyon sıcaklıkları ve farklı sinterleme sıcaklıkları altında sinterlenen tabletlerin su absorbsiyon yüzdeleri, eğilme mukavemetleri, pişme küçülmeleri (alandan ve uzun kenardan), L*a*b* renk ölçüm değerleri gibi fiziksel özellikleri incelenerek gözenekliliğin mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiş, XRD ölçümleri ile kimyasal faz analizleri yapılmış, SEM cihazı ile yapılan görüntülemeler ile tabletlerin mikroyapıları incelenerek gözeneklerin yapı, boyut ve dağılımlarının tabletler üzerindeki fiziksel etkilerin tutarlılığı desteklenmeye çalışılmıştır.

4.1. Su Emme Ölçümleri

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edilen tozların preslenerek şekillendirildikten sonra farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenmesi sonucu elde edilen numuneler ve şahit numunenin su emme grafiği aşağıdaki gibidir.

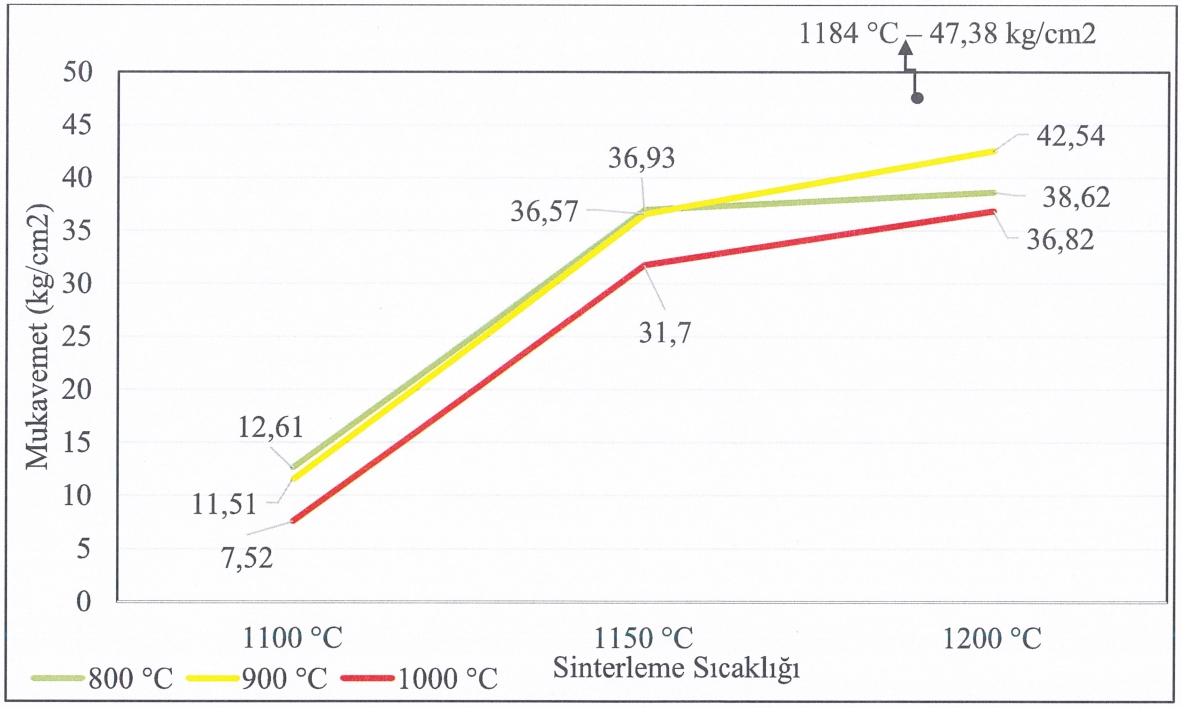


Şekil 13. Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen numunelerin su emme grafiği

1100°C ve 1150°C sinterleme sıcaklıklarında elde edilen numunelerde iyi bir su emme değeri sağlanamamıştır. Zaten şahit numunenin sıcaklığı da 1150°C sıcaklığın üzerindedir. Standart numune ile karşılaştırıldığında en yakın su emme değeri 800°C ve 900°C'de toz kalsinasyonu, 1200°C sinterlemesi yapılmış numunelerde görülmektedir.

4.2. Pişme Küçülmesi ve Eğilme Mukavemeti

Tablo 3'de tüm numunelerin pişme küçülmesi ve eğilme mukavemeti değerleri yer almaktadır. Sinterleme sıcaklığının artması ile pişme küçülmesi de artmaktadır. Şahit numunenin pişme küçülmesi diğer numunelerden daha düşüktür. Bu nedenle eğilme mukavemeti de daha yüksektir. Genel olarak sinterleme sıcaklığının artışı ile birlikte eğilme mukavemeti de artmaktadır. Su emme ölçümlerinde olduğu gibi standart numuneye en yakın eğilme mukavemeti gösteren numune tozları 900°C'de kalsine olan ve 1200°C'de sinterlenen numunedir.



Şekil 14. Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen numunelerin eğme mukavemeti grafiği

4.3. Numunelerin Renk Ölçümleri

Porselen karolara ait renk ölçümleri Tablo 4'de görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının artışı ile beyazlık azalmaktadır. 1200°C'de sinterlenmiş numunelerin ölçüm değerleri koyuluk bölgesinde bulunsa da standart numunenin beyazlık derecesinden çok da farklı değildirler. Toz kalsinasyonunun sinterlenmiş numunenin renk değerleri üzerinde bir etkisi yoktur.

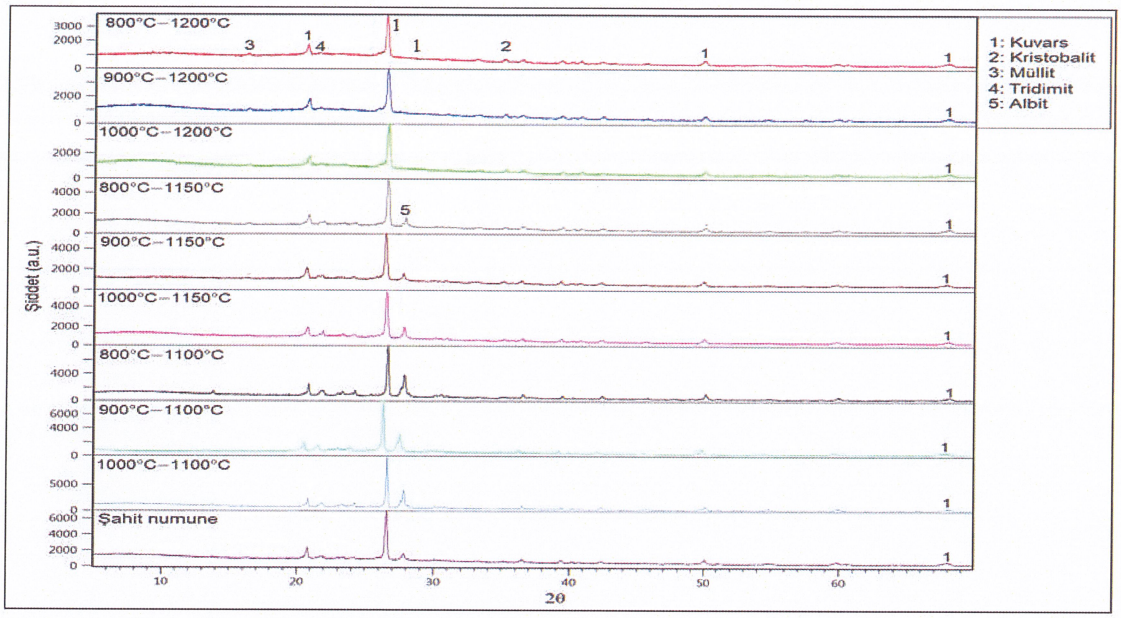
Tablo 2

Numunelerin L*a* b* (renk) ölçümleri

Numara	L*	a*	b*
1	45,31	11,86	23,94
2	53,33	9,48	19,39
3	74,26	12,20	22,85
4	46,72	15,52	24,65
5	50,62	10,83	21,56
6	79,87	12,70	28,63
7	46,70	11,61	23,36
8	53,52	10,69	21,07
9	73,73	12,52	24,14
10 – ŞN	53,60	6,00	17,80

4.4. Mineralojik Analiz

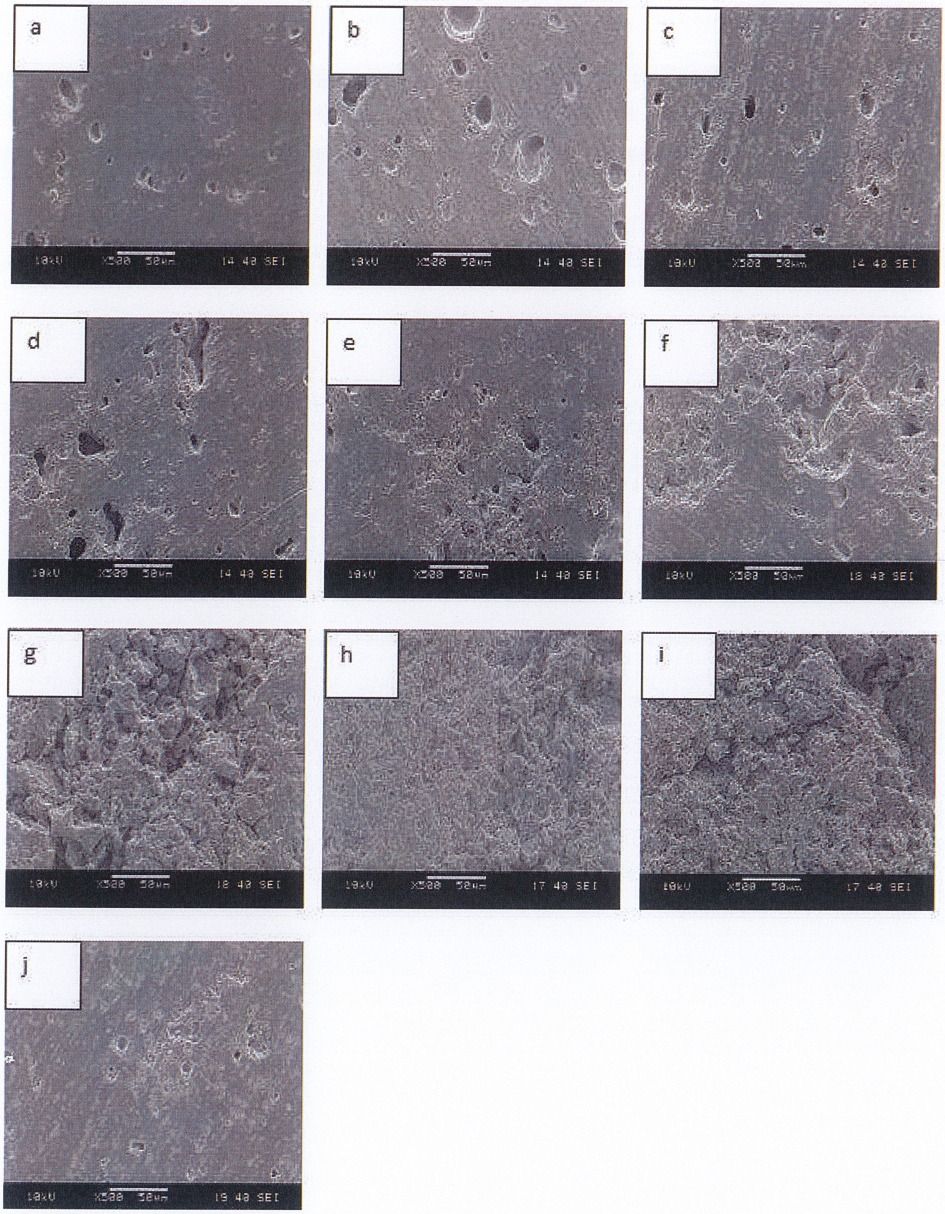
Numunelerin mineralojik analizleri şekil 13'de görülmektedir. Numunelere göre değişse de genel olarak en yüksek fazlar kuvars, müllit, tridimit ve albit'dir. Katı sinterleme sıcaklığı arttıkça albit minerali azalmakta hatta 1200°C'lik katı sinterleme sıcaklıklı numunelerde görülmemektedir. Sinterleme sıcaklığı 1200°C olan numunelerde en yüksek pik olmaya devam etse de kuvarsın pik şiddetinde bir miktar düşüş olduğu ve bu numunelerde yeni müllit fazlarının oluşmaya başladığı dikkati çekmektedir.



Şekil 15. Numunelerin XRD analizleri

4.5. Taramalı Elektron Mikroskop Analizleri

Şekil 14'de farklı sıcaklıklarda toz kalsinasyonu ve sinterlemesi yapılmıuş numunelerin taramalı elektron mikroskop görüntüleri görülmektedir. Şahit numunenin SEM görüntüsü ile karşılaştırıldığında katı sinterleme sıcaklıkları 1200°C olan numunelerin SEM görüntüleri ile benzerlikler vardır. Katı sinterleme sıcaklığı 1100°C ve 1150°C olan numuneler de yeni fazlar oluşum sürecini tamamlayamamış yeterli derecede kristal ve amorf fazlar meydana gelmediği SEM görüntülerinden anlaşılmıştır. Katı sinterleme sıcaklığı 1200°C olan numunelerin SEM görüntülerinde açık gözeneklilik oranın düşük olması bu numunelerde neden su emme oranlarının düşük olduğunu da açıklamaktadır. Toz kalsinasyonu uygulanan numunelerin SEM analizleri incelendiğinde eğilme mukavemeti sonuçları ile de uyumlu olarak yüksek mukavemet ve düşük su emme sağlayan optimum amorf fazlı, küresel ve izole edilmiş düzenli gözenek yapılar 1200°C sıcaklıkta katı sinterlemesi yapılmış numunelerle sağlanmıştır.

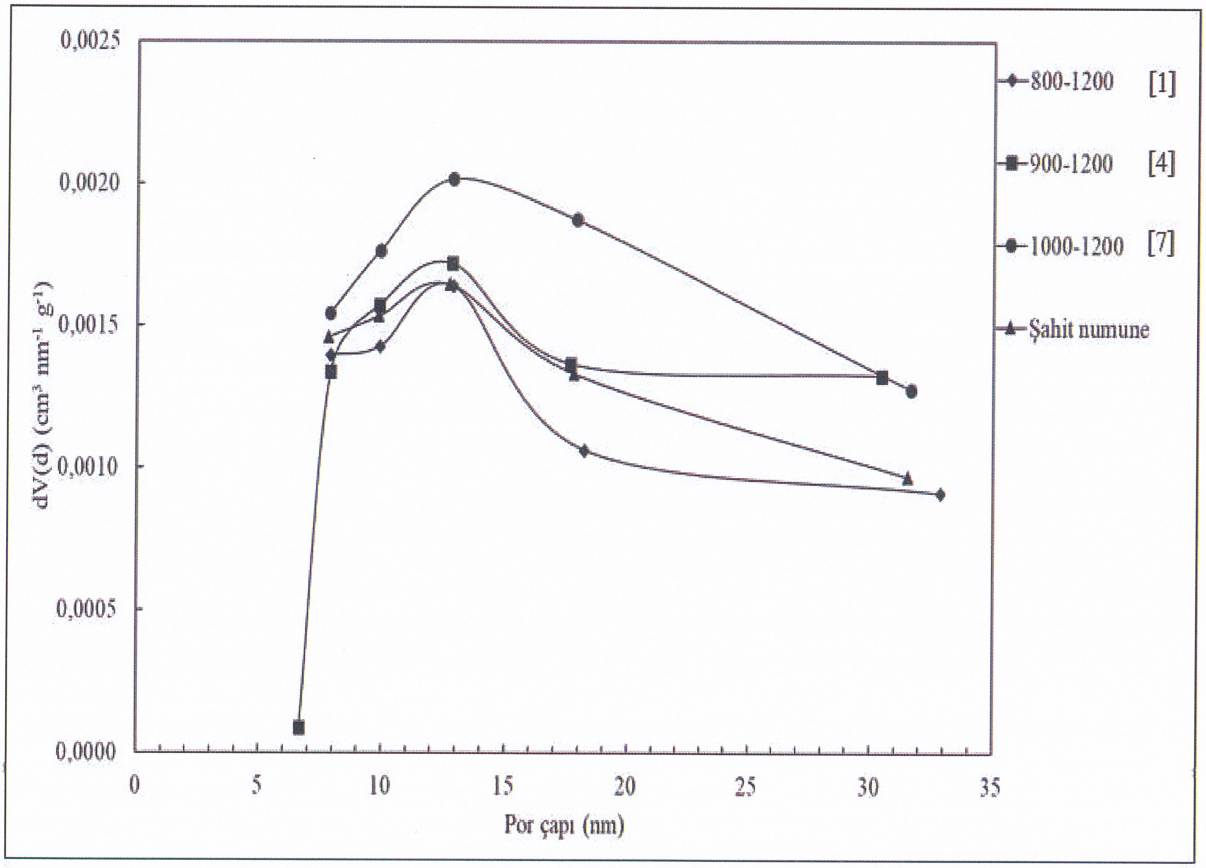


Şekil 16. Farklı kalsinasyon ve sinterleme sıcaklıklarına sahip numunelerin SEM görüntüleri a) (1) b) (4) c) (7) d) (2) e) (5) f) (8) g) (3) h) (6) i) (9) j) ŞN

4.6. Gözenek Boyut Dağılımı

1200°C'de kompakt sinterlenen numunelerle birlikte şahit numunenin gözenek boyut dağılımları Şekil 17'de yer almaktadır. Şahit numunede dahil tüm numunelerde grafikteki eğrinin dar olduğu bölgelerdeki gözenek çapları yaklaşık 10-15 nm aralığındadır. Tüm

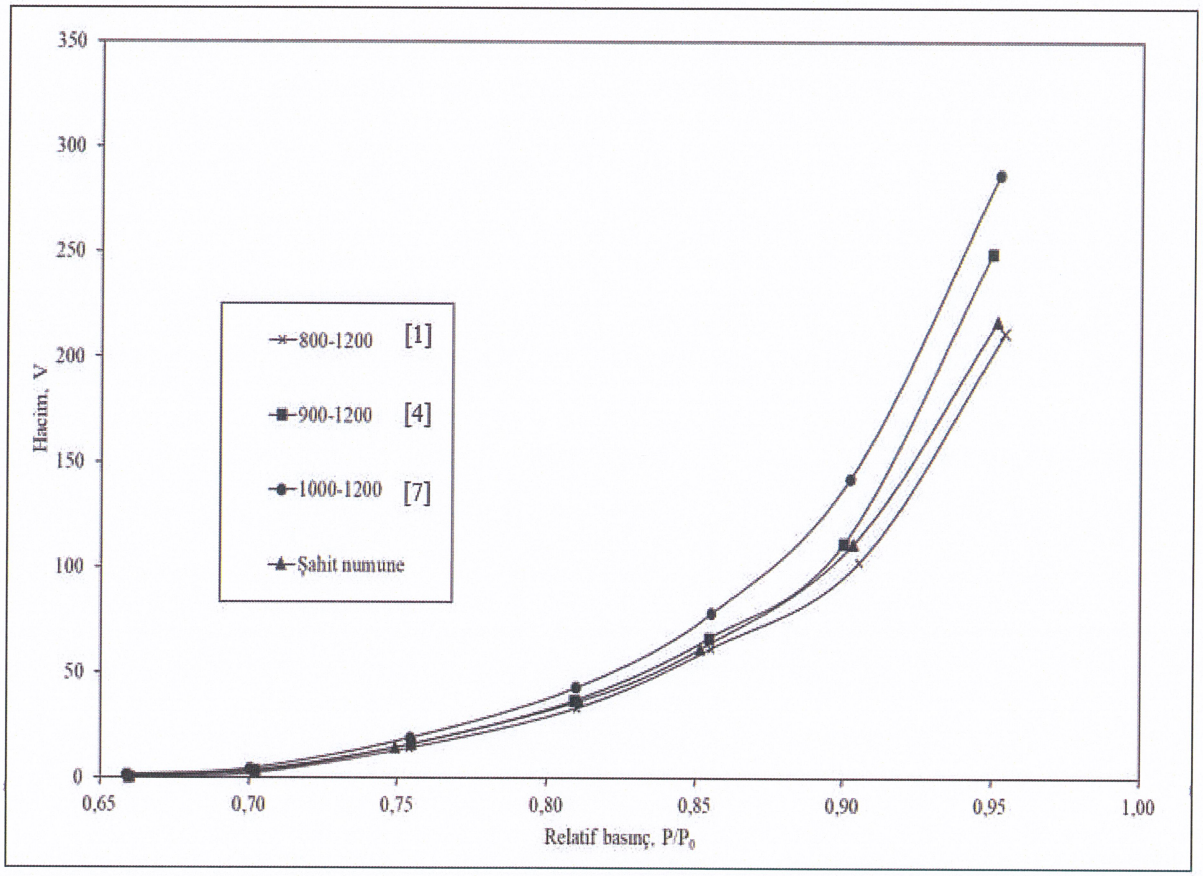
numunelerde en çok bulunan gözenek boyutu bu aralıklar arasındadır. Bu durumda tüm numuneler mezogözeneklerce baskındır. Standart numune ile toz sinterlemesi 900°C'de yapılan numunenin gözenek boyut dağılımları benzerdir. Tüm gözenek aralığı göz önüne alındığında 900°C toz sinterlemesi 1200°C katı sinterlemesi yapılan standart numuneye en yakın gözenek dağılımı gösteren numune aynı zamanda şahit numuneye en yakın su emme değerine de sahip numunedir. Aynı zamanda standart numuneye en yakın eğilme mukavemeti de yine toz sinterlemesi 900°C, katı sinterlemesi 1200°C olan numunedir. Genel olarak toz sinterlemesi 1000°C olan numune dışındakiler benzer gözenek boyut dağılımlarına sahiptirler ki bu durum su emme ve eğilme mukavemeti özelliklerini de desteklemektedir. Tozları 900°C sinterlenen numunenin daha unimodal bir dağılım göstermesi eğilme mukavemeti değerlerine yansımıştır.



Şekil 17. Şahit numune ve 1200°C'de sinterlenen numunelerin gözenek boyut dağılımları

4.7. Adsorbsiyon İzotermleri

Şekil 18'de görülen adsorbsiyon izoterm eğrileri IUPAC sınıflandırmasında tip III izotermleridir (Sign vd., 1984). Tüm numuneler birbirine yakın bir izoterm eğrisi göstermektedirler. Basınç arttıkça toz sinterlemesi 1000°C olan numunede diğerlerine göre gözenek hacminden kaynaklı adsorbsiyon değerinde daha belirgin bir artış başlamaktadır. Adsorbsiyon izoterm eğrilerinde katı sinterleme sıcaklıkları 1200°C olan numunelerden şahit numuneye en yakın numuneler sırasıyla, toz kalsinasyon sıcaklıkları 800°C ve 900°C olan numunelerdir. Yüksek basınçlarda toz kalsinasyon sıcaklığı 900°C olan numunede de adsorbsiyon artışı gözle görülür hale gelmektedir.



Şekil 18. Şahit numune ve 1200°C'de sinterlenen numunelerin adsorbsiyon izoterm eğrileri

BEŞİNCİ BÖLÜM
SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Çalışma Sonuçları

Çalışmamızda bulunan değerler doğrultusunda 800°C ve 900°C sıcaklıkta kalsine edilen ve 1200°C sıcaklıkta sinterlenen tabletlerin su emme yüzdeleri sırasıyla % 0,22 ve % 0,28 olarak bulunmuş olup şahit numuneye en yakın değerler olarak belirlenmiştir. Bu değerler TS EN ISO 10545-3 standartına göre uygun değerler olarak bulunmuştur.

Ancak mukavemet konusunda 900°C sıcaklıkta kalsine edilen ve 1200°C sıcaklıkta sinterlenen tablet, şahit numunenin mukavemet değerine en yakın değer (42,54 kg/cm^2) olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde bulunan bu değer TS EN ISO 10545-4 standartına göre uygun bir değerdir.

Toz kalsinasyon sıcaklığı 900°C olan numunede emilen gaz miktarı fazla olmasına rağmen eğilme mukavemeti yüksektir. Çünkü bu numune en unimodal dağılımı göstermektedir ve numunenin tüm bölgelerinde gözenek boyutlarının birbirinden çok uzak olmadığı anlaşılmaktadır.

1200°C'de sinterlenen numuneler içinde toz kalsinasyon sıcaklığı özellikle 1000°C'ye ulaştığında pişme küçülmesi ve su emme artmakta, eğilme mukavemeti düşmektedir.

5.2. Öneriler

Porselen yer karoları üretim prosesleri göz önünde bulundurulduğunda, öncelik hammaddelerin porozite ve gözenek oluşturabilecek organik veya inorganik minerallerden arındırılmış (≈ %99 saflıkta) olması gerekmektedir. Hammadde hazırlama sürecinden pres arkası siloya gelen granüllerin, pres gözlerine inişi esnasında granül boyutları göz önüne alınarak silo üzeri elek bulundurulmalı ve granüllerin bir manyetit üzerine düşmesi sağlanarak granüller arasında varolabilecek metal partiküllerinin granüllerden temizlenmesi sağlanmalıdır. Manyetitlerin belirlenen periyotlarda temizlenmesi son derece önemlidir. Ayrıca $CaCO_3$ bozuşum sıcaklıkları ve kuvars faz dönüşüm sıcaklıklarının mümkün olan en

düşük hızda geçmesi numune içindeki gaz çıkışının daha iyi olmasını sağlayarak, tanecikler arasında varolan porların daha az kalarak sinterlenme sıcaklıklarına girmesine katkı sağlayacak ve nihai ürünlerdeki gözenekli yapının daha az olmasını sağlayacaktır. Uygulanan bu durumda da su absorbsiyonu ve eğilme mukavemeti kriterler içerisinde kalacaktır.

KAYNAKÇA

Anonim, 2008. Hammaddesi Toprak Olan Geleneksel El Sanatları. Erişim tarihi: 17.12.2020 https://aregem.ktb.gov.tr/TR-12755/hammaddesi-toprak-olan-geleneksel-el-sanatlari.html.

Atagün, M. (2019). "Andezit kesim atığının seramik karo bünyesine olan etkilerinin değerlendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

Bayazit, M. (2017). "Arkeometride Seramik Petrografi" . *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi,* Cilt : 7 Sayı : (2/2), 36-44.

Binal, G., (2007). "Yer Karosu Süreç Parametrelerinin Faktöriyel Tasarım ile İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Das, S. K., & Dana, K. (2003). "Differences in densification behaviour of K-and Na-feldspar-containing porcelain bodies". *Thermochimica Acta,* 406(1-2), 199-206.

Dondi, M., Ercolani, G., Melandri, C., Mingazzini, C., & Marsigli, M. (1999). "The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties". *Interceram,* 48(2), 75-83.

Dondi, M., Raimondo, M., Zanelli, C. (2008). "Stain resistance of ceramic tiles". *Ceramic World Review.* 2008;77:82–91.

Evans, A. G. (1990). "Perspective on the development of high-toughness ceramics". *Journal of the American Ceramic society,* 73(2), 187-206. doi : https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06493.x

Gültekin, E. E., Sarı, H., & Kurama, S. (2016). "Seramik sağlık gereçlerinin sinterleme sıcaklığının fiziksel özelliklere ve tahribatsız muayane yöntemine etkisi". *Anadolu Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi* A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik, 17(3), 438-446. doi : https://doi.org/10.18038/btda.57768

Gültekin, E. E., Topateş, G., & Kurama, S. (2017). "The effects of sintering temperature on phase and pore evolution in porcelain tiles". *Ceramics International,* 43(14), 11511-11515. doi : https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.024

Irabor P. S. A., Jimoh S. O., Omowumi O.J., (2014). "Ceramic Raw Materials Development In Nigeria". *International Journal of Sientific & Technology Research* 3(9), 275-287.

Jazayeri, S. H., Salem, A., Timellini, G., & Rastelli, E. (2007). "A kinetic study on the development of porosity in porcelain stoneware tile sintering". *Boletin de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio,* 46(1), 1-6.

Lerdprom, W., Chinnam, R. K., Jayaseelan, D. D., & Lee, W. E. (2016). "Porcelain production by direct sintering". *Journal of the European Ceramic Society,* 36(16), 4319-4325. doi : https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.013

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

Martín-Márquez, J., Rincón, J. M., & Romero, M. (2008). "Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles". *Ceramics International,* 34 (8), 1867-1873. doi : https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.06.006

Mustafi, S., Ahsan, M., & Dewan, A. H. (2008). "Effect of particle size of quartz on bending strength of porcelain". *Bangladesh Journal of Scientific and industrial research,* 43(4), 537-544. doi : https://doi.org/10.3329/bjsir.v43i4.2244

Ökse, A.T. (2002). "Arkeolojik Çalışmalarda Seramik Değerlendirme Yöntemleri". *Arkeoloji ve Sanat Yayınları,* IV., İstanbul.

Rastelli, E., Tucci, A., Esposito, L. & Selli S. (2002). "Stain resistance of porcelain stoneware tile: mechanisms of penetration of staining agents and quantitative evaluation". *Ceram. Acta,* 14(1), 30-37.

Sánchez, E. (2003). "Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process", *Part II. Interceram,* 52(3), 132-139.

Sánchez, E., Ibanez M.J., Garcia-Ten J., Quereda M.F., Hutchings I.M., Xu Y.M. (2005). "Porcelain tile microstructure: Implications for polished tile properties", *Journal of the European Ceramic Society,* 26 (2006) 2533–2540. doi :10.1016/j.jeurceramsoc.2005.06.002

Sánchez, E., García-Ten, J., Sanz, V., & Moreno, A. (2010). "Porcelain tile: almost 30 years of steady scientific-technological evolution". *Ceramics International,* 36(3), 831-845. doi : https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.11.016

Santos-Barbosa, D., Hotza, D., Boix, J., & Mallol, G. (2013). "Modelling the influence of manufacturing process variables on dimensional changes of porcelain tiles". *Advances in Materials Science and Engineering,* 2013. doi : https://doi.org/10.1155/2013/142343

Sing, K. S., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniewska, T. (1985). "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure appl. chem,* 57(4), 603-619.

Tamsü, N., (2010). "Parlatılmış Porselen Karonun Lekelenme Direncinin Arttırılması", Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Tefek, M., Bilgeç, Ç., (1997). "Yer Karoları", *Kimya Mühendisliği Dergisi,* s. 27-31, Ankara.

Vasilyeva, E. A., Morozova, I. V., Lapshin, A. E., & Konakov, V. G. (2002). "Ceramic materials with controlled porosity". *Materials Physics and Mechanics (Russia),* 5(1), 43-48.

Vijayaragavan R., Mullainathan S. (2011). "Effect of Sintering Temperature on the Properties and Microstructure of A Ceramic Product" *Material Science Journal.,* doi : http://dx.doi.org/10.13005/msri/080218

Wimuktiwan, P., Rodchom, M., Soongprasit, K., Atong, D., & Vichaphund, S. (2020). Influence Of The Addition Of Pore Foaming Agent On Mechanical And Thermal Properties Of Porcelain Tiles. *Ceramics–Silikáty*, 64(2), 164-171. doi : doi: 10.13168/cs.2020.0005