

SERT HAMMADDE TANE BOYUTUNUN SAĞLIK GEREÇLERİ PORSELENİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Emel ÖZEL¹, Derya Yeşim TUNÇEL^{1,2} ve Mustafa Kerim KARA²

¹Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Anadolu Üniversitesi, 26480, Eskişehir

²Duravit Yapı Ürünleri Sanayi ve Ticaret A.Ş., Organize Deri Sanayi Bölgesi, 10.Yol 1-4 Parsel, 34956, Tuzla, İstanbul

eezel@anadolu.edu.tr, dytuncel@anadolu.edu.tr, kerim.kara@tr.duravit.com,

(Geliş/Received: 09.02.2010 ; Kabul/Accepted: 28.03.2011)

ÖZET

Sağlık gereçleri porselenleri “vitreous china” adı verilen camsı porselen grubuna dahildir. Bu porselenlerin üretiminde kullanılan hammaddelerden kuvars kumu ve feldispat sert hammaddelerdir. Sert hammaddelerin tane boyut dağılımının seramik bünyelerin sinterlenme davranışını ve fiziksel ve mekanik özelliklerini etkilediği bilinmektedir. Ancak sağlık porselenlerinde sert hammaddelerin tane boyutunun yüksek sıcaklıkta oluşan piroplastik deformasyona olan etkisini ele alan yeterince çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle, çalışmada sert hammaddelerinin tane boyutunun seramik sağlık porselenlerinin piroplastik deformasyon ve fiziksel özellikler üzerine etkilerinin belirlenmesi araştırılmıştır. Farklı sürelerde öğütülen kuvars ve feldispat karışımları kullanılarak farklı numuneler hazırlanmıştır. Porselen bünyelerin piroplastik deformasyon miktarları ve sinterleme davranışları incelenmiştir. Sert hammaddelerin öğütülmesiyle 1210°C’de %0.38 su emme değerine ulaşılmış ve piroplastik deformasyon %10 oranında azaltılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sağlık gereçleri porseleni, Tane boyutu, Sinterleme, Piroplastik deformasyon.

EFFECT OF THE PARTICLE SIZE OF HARD RAW MATERIALS ON PHYSICAL PROPERTIES OF SANITARYWARE PORCELAIN

ABSTRACT

Sanitaryware porcelain is a kind of a group of glassy porcelains called “vitreous china”. The raw materials quartz sand and feldspar used for production of these porcelains are hard materials. It is well known that particle size distribution of powders affect the sintering behaviour, physical and mechanical properties of ceramics. However, there isn't enough study including effect of particle size distribution on the pyroplastic deformation, occurred at high temperature, in sanitaryware. Therefore, in this study the effect of the particle size distribution on the pyroplastic deformation and physical properties of sanitaryware was investigated. Different samples were prepared by using mixture of quartz and feldspar grounded with different times. Sintering behaviours and the amounts of pyroplastic deformation of porcelain bodies were investigated. With grinding of hard raw materials, 0.38% water absorption was obtained at 1210°C and the pyroplastic deformation was reduced about 10%.

Keywords: Sanitaryware porcelain, Particle size, Sintering, Pyroplastic deformation.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sağlık gereçleri porselenleri düşük su emme, hijyenik kullanım ve yüksek darbe dayanımı özelliklerine sahip olan klozet, lavabo, duş teknesi gibi ürünlerdir. Bu dayanıklı yapıyı sağlamak amacıyla sert,

gözeneksiz bir porselen türü olan “vitreous china” bileşimi kullanılır ve genel olarak ağırlıkça % 17-31 kuvars, % 15-23 feldispat ya da diğer ergiticiler, % 20-28 kil ve % 25-35 oranında kaolen içerir [1]. Sağlık porseleninin TS-605 standartlarına göre % 0,5’den düşük su emmeye ve sektördeki çeşitli firma

bilgilerine göre ortalama 400 kg/cm^2 den büyük mukavemete sahip olması istenmektedir.

Piroplastik deformasyon, pişirim sırasında seramik bünyenin yer çekiminin etkisiyle bükülmesidir. Pişirim sırasında ürünün şeklini yitirmesi olarak da tanımlanabilir. Piroplastiklik pişirim sırasında çok miktarda sıvı faz içeriği olması ya da sıvı fazın viskozitesinin düşük olmasıyla ilişkilidir. Piroplastik deformasyon daha çok yüksek oranda camsı faz içeren sistemlerde görülmektedir [2]. “Vitreous china” porseleni yüksek camsı faz içeriğinden dolayı piroplastik deformasyona uğrama eğilimi göstermektedir. Bu durum karmaşık şekillerde ve yüksek et kalınlığına sahip olan sağlık gereçleri ürünlerinin üretiminde sıkıntılara neden olmaktadır. Deformasyon davranışı; sıcaklığın, yapının ve bünyenin strese maruz kalma süresinin bir fonksiyonudur ve kimyasal kompozisyon, hammaddelerin tane boyutu, yaş yoğunluk, ısıtma hızı ve hammaddelerin reaksiyonları gibi birçok faktörden etkilenmektedir [3].

Sağlık gereçleri porseleninin pişirim sonrası özellikleri oluşan mikroyapıya ve yoğunlaşmanın derecesine bağlıdır [4]. Mikroyapı cam kırığı, frit gibi ilavelerle daha homojen bir hale getirilerek piroplastik deformasyon azaltılabilmektedir [5].

Porselenlerde hammaddelerin tane boyut dağılımı, ürünün mikroyapı, mukavemet, su emme gibi fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Kuvars tane boyutu küçüldükçe kırılma tokluğu ve mukavemet artmakta bir noktadan sonra azalma göstermektedir. Yapılan çalışmalarda optimum kuvars tane boyutunun 20-30 μm aralığında olduğu tespit edilmiştir [6]. Bir diğer çalışmada sağlık porseleninde pişirim sonrası kalıntı kuvars tanelerinin bünye mukavemetini etkilediği kanıtlanmıştır [7].

Sağlık gereçleri porseleni, viskoz akış sinterlemesi ile yoğunlaşmaktadır. Pişirim sırasında oluşan küçülmenin ilk hızı Eşitlik 1'e göre yüzey gerilimi ile doğru, viskozite ve tane boyutu ile ters orantılıdır [8]. Hammaddelerin tane boyutunun düşürülmesi tanelerin yüzey alanını artıracığından sinterleme davranışını daha etkin bir duruma getirmektedir [9,10].

$$\Delta V/V_0 = 3\Delta L/L_0 = 9\gamma t/4\eta r \quad (1)$$

Bu çalışmada, sert hammaddelerden olan kuvars ve feldispat hammaddelerinin tane boyutunun sağlık gereçleri porseleninin sinterlenmesi, piroplastik deformasyon miktarı ve son ürün özellikleri üzerine olan etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç

doğrultusunda geleneksel bir sağlık gereçleri porselen bileşimi ve hammadde tane boyut dağılımı standart olarak alınmıştır. Kuvars ve feldispat hammaddeleri farklı tane boyut dağılımlarına sahip olacak şekilde öğütülmüş ve bu hammaddelerle hazırlanan bünyelerin sinterleme davranışı ve piroplastik deformasyonu arasındaki ilişki araştırılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL STUDY)

2.1. Çamurların Hazırlanması (Slip Preparation)

Standart sağlık gereci (VC-STD) bünyesi, kuvars, sodyum feldispat, 3 çeşit kil ve 2 çeşit kaolenden oluşmaktadır ve hammadde içeriği Çizelge 1'de verilmiştir. Çalışmada kullanılan kil ve kaolenden tane boyut dağılımı analizleri sedimentasyon cihazı (Micromeritics, Sedigraph 3) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Çizelge 2). X-ışını floresans spektrometresi (XRF, Rigaku) ile gerçekleştirilen hammaddelerin kimyasal analizleri ise Çizelge 3'de yer almaktadır.

Çizelge 1. VC-STD bünyesinin hammadde bileşimi (Raw material composition of VC-STD body)

Hammadde	Miktar (%)
Kil-1	5
Kil-2	11
Kil-3	15
Kaolen-1	11
Kaolen-2	11
Sodyum Feldispat	22
Kuvars	17

Çizelge 2. Kil ve Kaolendenin ortalama tane boyut dağılımları (Particle size distribution of clay and kaolins)

Hammadde	$d_{(10)}$	$d_{(50)}$	$d_{(90)}$
Kil-1	0,18	0,38	7,87
Kil-2	0,18	1,75	13,22
Kil-3	0,18	2,40	19,57
Kaolen-1	0,21	1,55	7,16
Kaolen-2	0,18	0,92	5,34

Çizelge 3. Hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları (Chemical analysis of raw materials)

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	A.T.
Kil-1	58,0	26,0	1,0	0,1	0,3	0,4	2,2	1,4	10,6
Kil-2	55,0	28,0	2,0	0,2	0,5	0,2	1,6	1,2	11,3
Kil-3	54,0	29,0	2,0	0,4	0,5	0,2	2,0	1,3	10,6
Kaolen-1	48,0	36,0	0,9	0,05	0,6	0,2	3,0	0,00	11,25
Kaolen-2	49,0	36,0	0,9	0,2	0,1	0,1	0,8	0,3	12,6
Sodyum Feldispat	69,0	18,0	0,17	0,7	0,2	10,0	0,2	0,3	1,43
Kuvars	91,0	5,0	0,3	0,02	0,02	0,0	0,3	0,3	3,06

Kuvars ve feldispat karışımı, bilyalı değirmende 25, 35 ve 55 dakika olmak üzere yaş öğütmeye tabi tutulduktan sonra tane boyut dağılım ölçümleri lazerli tane boyut analiz cihazı (Malvern marka Hydro 2000G model) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, 25 dakika öğütülerek endüstriyel üretim koşullarına uygun tane boyut aralığına getirilmiş sert hammaddelerle hazırlanan bünye VC-STD, 35 ve 55 dakika öğütülen hammaddelerle hazırlanan bünyeler ise sırasıyla VC-35 ve VC-55 olarak kodlanmıştır.

Öğütülen kuvars-feldispat karışımı üzerine kil ve kaolenler ilave edilerek laboratuvar tipi mikserde 2 saat boyunca karıştırılarak homojen bir çamur elde edilmiştir. Hazırlanan çamurların tane boyut dağılımı ölçümleri de lazerli tane boyut analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan çamurlar 24 saat dinlendirildikten sonra alçı kalıplarda dolu döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışılan tüm bünyelerin litre ağırlığı, viskozite ve tiksotropi değerleri sabit tutulmuştur (Çizelge 4). Çamurların viskozitesi, Fordcup viskozimetresi kullanılarak akma süresi (s) olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca hazırlanan çamurlar alçı kalıplarda çubuk şeklinde şekillendirildikten ve kurutulduktan sonra yaş yoğunlukları hesaplanmış ve Çizelge 4'de verilmiştir.

Çizelge 4. Çamurların özellikleri (Properties of slips)

Özellikler	VC-STD	VC-35	VC-55
Litre Ağırlığı (g/lt)	1795	1795	1793
Viskozite-V ₁ (s)	48	49	44
Viskozite-V ₃₀ (s)	108	121	110
Tiksotropi (%)	56	59	60
Yaş yoğunluk (g/cm ³)	3,56	2,18	2,67

2.2. Karakterizasyon (Characterization)

Deformasyon miktarının belirlenebilmesi için numuneler, uç kısmı serbest salınım yapmakta olan özel şekilli alçı kalıplarda şekillendirilmiştir. Pişirim öncesinde numunenin baş kısmı ile uç kısmının yükseklikleri eşittir. Pişirim sonrasında Şekil 1'de

gösterilen forma ulaşan numunenin baş ve uç kısımları arasındaki yükseklik farkı mm cinsinden deformasyon değeri olarak değerlendirilmiştir.

**Şekil 1.** Deformasyon ölçümü (Deformation measurement)

Numunelerin su emme tayinleri TS-605 standardına uygun test metoduyla gerçekleştirilmiştir. Su emme deneyi öncesi tartılarak kuru ağırlıkları (w₁) belirlenen numuneler su emme testine tabi tutulmuştur. Deney sonrası yaş ağırlıkları (w₂) belirlenmiştir. Su emme miktarı (%) Eşitlik 2 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Su Emme Miktarı (\%)} = \left[\frac{(w_2 - w_1)}{w_2} \right] * 100 \quad (2)$$

Alçı kalıplar kullanılarak döküm yoluyla şekillendirilen ürünlerin lineer pişirme küçülmeleri dijital kumpasla ölçülerek % değişim olarak hesaplanmıştır. Pişirim sonrası mukavemet değerlerinin belirlenmesi amacıyla 25x2,5x2 cm boyutlarındaki çubuk şekilli numuneler üç nokta eğme mukavemeti testine tabi tutulmuştur. Mukavemet cihazına yerleştirilen numuneye basma kuvveti uygulanarak kırıldığı kuvvet tespit edilmiş ve mukavemet değeri Eşitlik 3 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Mukavemet} = 3PL / 2bh^2 \text{g (kg / cm}^2\text{)} \quad (3)$$

Bünyelerin sinterleme davranışı, optik dilatometre (Misura, 3.32 ODHT-HSM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerde 20°C/dakika ile 1250°C'ye çıkılan ve 35 dakika bekleme süresi olan pişirim rejimi uygulanmıştır. Bünyelerin deformasyon

davranışı fleksimetre (Misura, ODLT Flex 1400-30) ile belirlenmiştir. Fleksimetre cihazında 6°C/dakika ile 650°C'ye, 4°C/dakika ile 1000°C'ye ve 3°C/dakika ile tepe sıcaklığına çıkılan ve 35 dakika bekleme süresi olan ısı rejim uygulanmıştır. Fleksimetre verileri kullanılarak numunelerin piropplastik indeksleri (PI) Eşitlik 4 yardımıyla hesaplanmıştır. Eşitlikte yer alan s değeri maksimum deformasyonu, b değeri numune kalınlığı ve l değeri ise destekler arası mesafeyi ifade etmektedir [2].

$$PI = sb^2 / l^4 \quad (4)$$

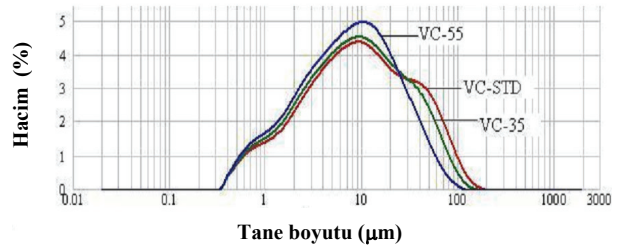
Çalışmada incelenen bünyeler için fleksimetre verileri ve Arşimet prensibi ile belirlenen yığın yoğunluk değerleri kullanılarak, pişirim tepe sıcaklığındaki viskozite değerleri (Ep) Eşitlik 5 yardımıyla hesaplanmıştır [11].

$$E_p = 5\rho gL^4 / 32\delta_{max}h^2 \quad (5)$$

Pişirim sonrası numuneler kesilerek kesitleri parlatılmıştır ve mikroyapı özellikleri taramalı elektron mikroskopunda (SEM, Zeiss Evo 50) incelenmiştir. Pişmiş bünyelerin içerdiği fazlar X-ışınları difraktometresi (XRD, Rigaku Rint 2000) kullanılarak belirlenmiştir. XRD analizinde oluşan fazların göreceli olarak kıyaslanabilmesi için metalik silisyum (Merk, %99,9) referans malzemesi olarak kullanılmıştır ve pişirim sonrası toz haline getirilmiş bünyelere ağırlıkça %10 oranında ilave edilmiştir. Toz difraksiyonunda, difraksiyon açılarında (2θ) meydana gelebilecek kaymaların tespitinde ve kesin kristalografik bilgilerin elde edilmesinde metalik silisyum tozları kullanılmaktadır [12]. Ayrıca, pişirim sonrasında oluşan kristal fazların miktarları Rietveld yöntemine dayalı olarak hesaplama yapan ve bir bilgisayar yazılımı olan MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (Results and Discussion)

Sert hammaddelerin tane boyut dağılım grafikleri Şekil 2'de verilmiştir. Sert hammaddelerin öğütme süresine bağlı olarak ortalama tane boyut dağılım aralığının daraldığı tespit edilmiştir. Ayrıca 25 dakika öğütmeyle görülen farklı dağılımların 55 dakika öğütme sonucunda büyük oranda tek tip dağılıma dönüştüğü görülmüştür. Sinterlenme aşamasında, aynı d₍₅₀₎ değerine sahip farklı tane boyut dağılımı gösteren tozların tek tip tane boyut dağılımına göre daha etkin olduğu bilinmektedir [13]. Ancak bu çalışmada öğütme süresine bağlı olarak sert hammaddelerin ortalama tane boyutları (d₍₁₀₎, d₍₅₀₎ ve d₍₉₀₎) da değişim göstermektedir (Çizelge 5). Bu nedenle azalan tane boyutu ve dağılımına bağlı olarak bünyelerin pişirim sonrası fiziksel özellikleri, sinterlenme davranışları ve mikroyapı özellikleri araştırılmıştır.



Şekil 2. Sert hammaddelerin öğütme süresine bağlı olarak tane boyut dağılımları (Particle size distribution variation of hard raw materials depending on grinding time)

1230, 1240 ve 1250°C olmak üzere farklı sıcaklıklarda pişirilen bünyelerin fiziksel özellikleri Çizelge 6'da sunulmuştur. 1250°C'de pişirilmiş numunelerde sert hammaddelerinin tane boyutunun azalmasıyla birlikte bünyelerin pişme küçülmesi değerlerinde standart bünyeye göre az oranda artışlar gözlenmiştir. Numunelerin yığınsal yoğunluk değerlerinde de benzer bir eğilim gözlenmiş ve öğütme miktarı arttıkça yığınsal yoğunluk değerleri de artmıştır ve 1250°C'de pişirilen VC-55 numunesinde maksimum 2,44 değerine ulaşılmıştır.

Çizelge 5. Öğütülen kuvars-feldispat karışımlarının ve bunlarla hazırlanan çamurlarının tane boyut dağılımları (Mean particle size of quartz-feldispar mixture and their slips)

Bünyeler	Öğütme süresi (dakika)	Kuvars-Feldispat karışımı (µm)			Çamur (µm)		
		d(10)	d(50)	d(90)	d(10)	d(50)	d(90)
VC-STD	25	2,12	19,97	71,40	1,57	9,51	52,69
VC-35	35	1,67	13,87	49,53	1,40	8,52	42,05
VC-55	55	1,74	12,38	40,38	1,29	7,47	30,43

Çizelge 6. Bünyelerin fiziksel özellikleri (Physical properties of samples)

Özellikler	VC-STD			VC-35			VC-55			
Pişirim Sıcaklığı (°C)	1250	1240	1230	1250	1240	1230	1250	1240	1230	1210
Pişme Küçülmesi (%)	11,04	10,28	10,13	11,88	10,58	10,28	12,12	10,88	10,65	10,62
Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	2,42	2,42	2,39	2,43	2,43	2,41	2,44	2,44	2,44	2,43
Pişme Mukavemeti (kg/cm ²)	489	327	323	512	350	333	554	471	511	426
Su Emme (%)	0,08	0,31	0,78	0,00	0,05	0,12	0,03	0,08	0,00	0,38
Deformasyon (mm)	40	39	37	42	41	40	45	43	39	36

Şekil 3’de farklı sürelerde öğütülen hammaddelerle hazırlanan bünyelerin sinterleme davranışını gösteren optik dilatometre sonuçları verilmiştir. VC-STD bünyesi 1250°C olan tepe sıcaklığında bekleme süresince yüksek bir eğimle küçülmeye devam ederken, fazla öğütülmüş VC-35 ve VC-55 bünyelerinin küçülme eğrilerinin eğimleri azalmakta ve numune boyutu kararlı hale ulaşmaktadır. Tüm bünyeler pişirim sonunda %8 oranında küçülme değeri göstermiştir. Tane boyutunun azalması, yüzey alanının artmasına bağlı olarak tanelerin reaktivitesini arttırmaktadır ve bu nedenle sinterlenme prosesi daha etkin bir şekilde gerçekleşmektedir [9]. Buna ek olarak küçük tane boyutlu tanelerde temas noktasının artmasıyla sinterleme de hızlanmaktadır [14].

Sağlık gereçleri porselenlerinde aranan en önemli özellikler arasında yer alan su emme özelliği incelendiğinde, öğütmenin etkisiyle su emme değerleri azalmış (< %0,1) ve özellikle VC-35 numunesinde su emme değeri %0’a ulaşmıştır (Çizelge 6). Su emme değerlerinin sıfıra yaklaşması, tane boyutunun azalmasıyla bünyelerin 1250°C de daha fazla piştiğini ve pişmiş numunelerde daha fazla camlaşmanın meydana geldiğini göstermektedir. Geleneksel sağlık porseleni pişirim sıcaklığının altında olan 1240°C ve 1230°C sıcaklıklarda pişirilen numunelerin su emme değerleri incelendiğinde ise, öğütülmüş hammaddelerle hazırlanan bünyelerde su emme değerinin %0,1’in altına düştüğü gözlenmiştir. Özellikle VC-55 numunesinde 1230°C gibi daha düşük pişirim sıcaklığında %0 su emme değerine ulaşılması, sağlık porseleninde %0,5 den küçük su emme özelliğinin yeterli olduğu göz önünde bulundurulduğunda oldukça dikkat çekicidir. Ayrıca VC-55 numunesinde pişirim sıcaklığı daha fazla düşürülerek 1210°C’de pişirilmiş ve bu numunede de sağlık porseleni için yeterli olan %0,38 su emme değerine ulaşmıştır.

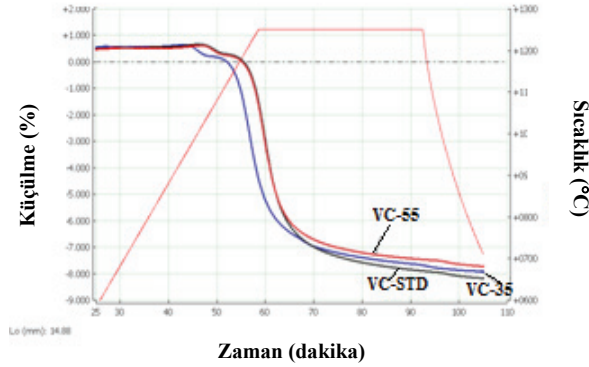
Alçı kalıplarda döküm yöntemi ile şekillendirilen numunelerin yaş yoğunluklarında farklılığın olması (VC-STD için 3,16 g/cm³ ve VC-35 için 2,18 g/cm³) tanelerin paketlenmesinin de farklı olduğunu

göstermektedir. Numunelerde gözlenen lineer pişme küçülmesindeki değişimlerin ve yoğunlaşmanın, direk olarak tanelerin paketlenmesinden etkilendiği ve pişirim sonrasında farklı por dağılımları ve boyutlarına sahip mikroyapıların oluşmasına neden olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle 1250°C’de pişmiş numuneler kesilerek yüzeyleri parlatılmış ve SEM ile mikroyapıları incelenmiştir.

Bünyelerin geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 4’de yer almaktadır. Tane boyutunun azalmasıyla birlikte mikroyapıda oldukça önemli değişimler gözlenmiştir. VC-STD bünyesinde daha iri ve düzensiz por dağılımı mevcut iken tane boyutu azaltılmış olan numunelerde ise por boyutunun önemli derecede azaldığı ve porların homojen olarak tüm yapıda dağıldığı görülmüştür. Porselen karolarda tane boyut dağılımının mikroyapı özelliklerine etkisi çeşitli çalışmalarda ele alınmıştır [15]. Özellikle Amoros ve ark. tarafından porselen karo üzerine yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiş ve por boyutunun direk olarak yaş paketlenmeyle ilgili olarak değiştiği, iri tane boyutunda az miktarda ancak geniş porların olduğu, öğütme süresi arttırıldığında ise küçük ama daha fazla porların olduğu belirtilmiştir [16]. Por boyutunda ve dağılımında görülen bu değişiklik bünyelerin mekanik özelliklerini olumlu yönde etkileyeceği açıktır.

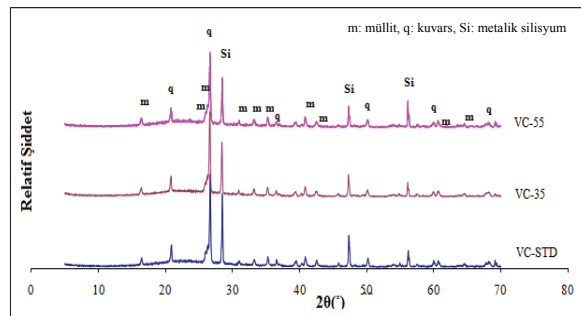
1250°C’de pişirilmiş olan standart bünyenin mukavemeti (VC-STD) sert hammaddelerin daha fazla öğütülmesiyle 489 kg/cm²’den 554 kg/cm² (VC-55 için) değerine ulaşmıştır (Çizelge 6). Öğütme süresinin artmasına bağlı olarak mukavemet değerlerindeki artış diğer sinterlenme sıcaklıklarında da gözlenmiştir. Kuvars tanelerinin boyutunun porselenlerde mukavemeti etkileyen en önemli faktör olduğu çeşitli çalışmalarda belirtilmektedir [6,7]. Kuvars tane boyutu mukavemeti iki farklı açıdan etkilemektedir: direk olarak camı fazda basma gerilmeleri oluşturması ve dolaylı olarak mikroyapıyı geliştirmesidir. Farklı çalışmalarda kuvars tane boyutunun optimum aralığı belirlenmeye çalışılmış ve ortalama 5-20 µm tane boyutuna sahip porselen bünyelerde mukavemetin %20-30 oranında arttığı

belirtilmiştir [7]. Bu nedenle bu çalışmada da görülen mikroyapı özelliklerindeki değişimin mukavemet artışına neden olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 3. Bünyelerin sıcaklık ve zamana bağlı olarak sinterlenme davranışındaki değişim (Sintering behaviours of bodies depending on time and temperature)

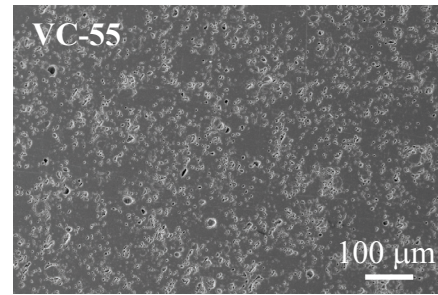
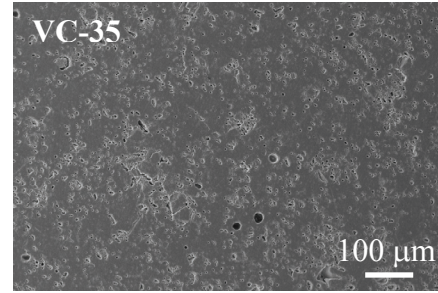
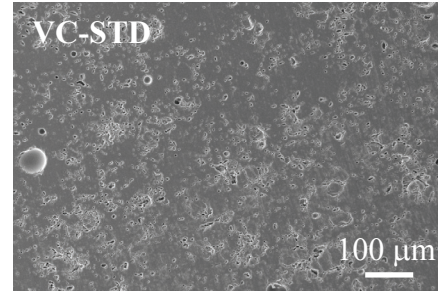
1250°C'de pişirilmiş olan bünyelerin içerdiği fazlar XRD ile analiz edilmiş ve bünyenin kuvars (q), müllit (m) ve camsı fazdan oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 5). Öğütmenin etkisiyle daha küçük tane boyutundan dolayı reaktivitenin artması ve müllit fazının miktarında artış beklenmektedir. Numunelerin XRD paternlerinde fazların pik şiddetleri göreceli olarak kıyaslandığında müllit fazının miktarının önemli derecede değişmediği gözlenmiştir. Artan öğütme süresine bağlı olarak kuvars piklerinin şiddetinde çok az miktarda düşüş tespit edilmiştir. Ayrıca, bu sonuçlar Rietveld yöntemine dayalı olan ve fazları miktarsal olarak belirleyebilen bilgisayar yazılımı (MAUD) ile de desteklenmiştir. Miktaranaliz sonuçları Çizelge 7' de sunulmuştur. Standartla kıyaslandığında, öğütme süresinin artmasına bağlı olarak müllit miktarı az oranda değişmiş ve % 22,73'e ulaşmıştır. Buna karşın 55 dakika öğütme sonrasında kalıntı kuvars miktarı (%18,50) azalarak daha fazla camsı faz (%50,67) oluşmuştur.



Şekil 5. 1250°C'de pişirilen bünyelerin XRD paternleri (XRD patterns of bodies sintered at 1250°C)

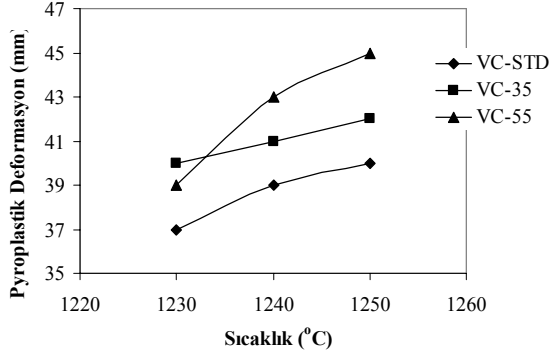
Çizelge 7. MAUD' la belirlenen miktarsal faz analizi sonuçları (Results of quantitative phase analysis by MAUD)

Numune	Kuvars (%)	Müllit (%)	Camsı Faz (%)	Metalik Silisyum (%)
VC-STD	20,44±0,1	21,28±0,4	47,43±0,8	10,84±0,1
VC-35	20,33±0,2	22,56±0,2	47,30±0,8	9,79±0,1
VC-55	18,50±0,3	22,73±0,2	50,67±0,6	9,05±0,1



Şekil 4. 1250°C'de pişirilmiş numunelerin geriyanıyan elektron görüntüleri (Backscattered electron images of samples fired at 1250°C)

Farklı sıcaklıklarda pişirilen bünyelerin yüksek sıcaklıkta piroplastik deformasyon davranışları Şekil 6'da görülmektedir. Genel olarak değerlendirildiğinde tane boyutu azaldıkça piroplastik deformasyon artmaktadır. VC-55 numunesi 1250°C'de en yüksek deformasyonu (45 mm) göstermiştir. Farklı bir açıdan bakıldığında ise tüm bünyelerde sağlık porseleni pişirim sıcaklığı olan 1250°C'den daha düşük sıcaklıklarda pişirim uygulandığında piroplastik deformasyonun azaldığı görülmektedir. Özellikle VC-55 numunesinin diğer fiziksel özellikleri de göz önünde bulundurulduğunda sinterlenme sıcaklığı 1210°C'ye düşürüldüğünde % 0,38 su emme birlikte daha düşük deformasyon (36 mm) elde edilmektedir.



Şekil 6. Bünyelerin sıcaklığa bağlı olarak Piroplastik deformasyon değişimleri (Pyroplastic deformation of bodies)

Standart bünye VC-STD ve VC-55 bünyelerinin fleksimetre analizleri gerçekleştirilerek piroplastik deformasyon indeksleri ve pişirim sıcaklığında porselen bünyelerin viskozitesi hesaplanmıştır. Fleksimetre analizinde numuneler % 0,5' in altında su emme değerine ulaşılan sıcaklıkta pişirilmiştir. Buna göre VC-STD 1240°C' de, VC-55 1210°C' de pişirilerek sıcaklığa bağlı deformasyon davranışları belirlenmiştir ve sonuçlar Çizelge 8'de özetlenmiştir. Sert hammaddelerin tane boyutunun azalmasıyla sinterleme sıcaklığının düştüğü ve buna bağlı olarak Eşitlik-3 kullanılarak hesaplanan piroplastik deformasyon indeksi değerinin azaldığı tespit edilmiştir.

Piroplastik deformasyon yüksek sıcaklıkta oluşan camsı fazın miktarından daha ziyade viskozitesine bağlı olarak değişir ve artan viskoziteyle deformasyon azalır. Kuvars partikülleri camsı faz içerisinde çözündüğünde, camsı faz içerisindeki SiO₂ miktarı artar ve camsı fazın viskozitesinin artmasına neden olur [17]. Bu nedenle kuvars tane boyutunun azalmasıyla kuvars partiküllerinin daha fazla çözünmesi beklendiğinden camsı fazın viskozitesinin artması ve piroplastik deformasyonun azalması beklenir. Bu çalışmada artan öğütme süresine bağlı olarak kalıntı kuvars miktarının azaldığı XRD analizi sonuçlarında görülmektedir. Sert hammaddede bileşimi en fazla öğütülen VC-55 bünyesinin pişirim sonrası içerdiği kalıntı kuvars miktarı, standart bünyeye (VC-STD) oranla daha düşüktür. Ancak kalıntı kuvars miktarları arasındaki fark çok azdır ve bu farkın ürün özelliklerinde fark yaratabilecek bir ölçüde olmadığı düşünülmektedir. Camsı fazın viskozitesinde değişikliğe sebep olan bir diğer parametre pişirim sıcaklığıdır. Viskozite-sıcaklık ilişkisi Arrhenius kanunu ile açıklanmaktadır. Bu kanuna göre

Çizelge 8. Fleksimetre analizi sonuçları (Fleximeter results)

Numune Kodu	Tepe sıcaklığı (°C)	Toplam deformasyon (mm)	Piroplastik indeks * 10 ⁶ (mm ⁻¹)	Tepe sıcaklığında Viskozite E _p (GPa.s)
VC-STD	1240	1,428	1,02	2,4
VC-55	1210	1,217	0,813	4,7

aktivasyon enerjisine ulaşıldığında, camsı faz viskozitesi sıcaklık artışıyla beraber logaritmik olarak düşer.

Sıcaklığın çok fazla yükselmesi camsı faz viskozitesini çok fazla düşürmekte ve bünye kendi ağırlığı altında şeklini koruyamaz hale gelmektedir [18]. Sert hammaddelerin tane boyutunun düşürülmesi porselen bünyesinin sinterleme davranışını değiştirmiş, daha düşük sıcaklıkta sinterlenmeye olanak tanımıştır. Sinterlenme sıcaklıklarında Eşitlik 4 kullanılarak hesaplanan viskozite değerleri Çizelge 8'de sunulmaktadır. VC-55 bünyesinin viskozitesi (4,7 GPa.s) VC-STD bünyesine oranla (2,4 GPa.s) daha yüksektir. Sert hammaddelerin daha fazla öğütülmesiyle sinterleme sıcaklığının düşürülmesine bağlı olarak viskozite yükselmiş ve piroplastik deformasyon azaltılmıştır. Bu nedenle piroplastik deformasyonda çözünen kuvars miktarından ziyade camsı fazın viskozitesindeki değişimin daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

GENEL SONUÇLAR (CONCLUSION)

Bu çalışmada, sağlık porselenlerinde sert hammaddede olan kuvars ve feldispat tane boyut dağılımının bünyenin fiziksel özellikleri ve piroplastik deformasyonu üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Sert hammaddelerin tane boyutu azaldıkça bünyelerin sinterlenme davranışı değişim göstermektedir. Sinterlenme sıcaklığı düşürülerek standarda göre düşük piroplastik deformasyon özelliği (<40 mm) elde edilebilmektedir. Tüm fiziksel, mekaniksel ve mikroyapısal özellikler göz önünde bulundurulduğunda sert hammaddelerin daha fazla öğütülmesiyle, pişirim sıcaklığı azaltılarak % 0,5'den daha düşük su emmeye sahip mukavemet değeri yüksek (<400 kg/cm²) sağlık gereci porseleni üretilebileceği sonucuna varılmıştır.

SEMBOLLER (SYMBOLS)

V	hacim
γ	yüzey gerilimi
η	viskozite
r	tane yarıçapı
ρ	yığın yoğunluğu
g	yer çekimi ivmesi
L	destekler arası mesafe
δ_{max}	numunenin orta kısmındaki deformasyon
h	numune kalınlığı
P	ortalama kırma kuvveti
b	numune genişliği

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışma, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (AÜBAP-090248) ve TÜBİTAK-TEYDEB (Pro.No:3090187) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Fortuna, D., “**Sanitaryware**”, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.P.A., 55-61, 2000.
2. Bernardin, A. M. and Darlei Souza de Medeiros, Riella, H.G., “Pyroplasticity in porcelain tiles, **Materials Science and Engineering**, A 427, 316-319, 2006.
3. Miura, M., Shimadzu, T., Shin, H., Ishida, E.H., “Evaluation of softening deformation behaviour in porcelain bodies during firing”, **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, 20, 2, 1999.
4. Pagani, A., Franceskon, F., Pavese, A., Diella, V., “Sanitary-ware vitreous body characterization method by optical microscopy, elemental maps, image processing and X-ray powder diffraction, **J.Eur.Ceram.Soc**, 30, 6, 1267-1275, 2010.
5. Rambaldi, E., Carty W.M., Tucci A. and Esposito L., “Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body”, **Ceramics International**, 33, 727–733, 2007.
6. Bragança, S.R., Bergmann, C.P., Hübner, H., “Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain”, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 26, 3761–3768, 2006.
7. Stathis G., Ekonomakou, A., Stournaras, C.J., Ftikos, C., “Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain, **J. Eur.Ceram. Soc.**, 24, 2357-2366, 2004.
8. Kingery, W.D. “**Introduction to ceramics**”, John Wiley & Sons, 1960.
9. Kivitz, E., Palm, B., Heinrich, J.G., Blumm, J., Kolb, G., “Reduction of the porcelain firing temperature by preparation of the raw materials”, **J.Eur.Ceram. Soc.**, 29, 2691-2696, 2009.
10. Dağ, P., “Sağlık porseleninde kompozisyon değişimlerinin sinterleme üzerine etkileri”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, 2009.
11. Raimando M., Zanelli C., Guarini G., Dondi M., Fabbroni R., Cortesi T., “Process of Pyroplastic Shaping for Special-Purpose Porcelain Stoneware Tiles”, **Ceramics International**, 35, 1975-1984, 2009.
12. <http://www.h-and-m-analytical.com/pdfs/standards.pdf>
13. Milne, S.J., Patel, M., and Dickinson, E., Experimental studies of particle packing and sintering behaviour of monosize and bimodal spherical silica powders, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 11, 1-7, 1993.
14. German, R.M., Suri, P., and Park, S.J., “Review liquid phase sintering”, **J. Mater. Sci**, 44, 1-39, 2009.
15. Sanchez, E., Garcia-Ten, J., Sanz, V., Moreno, A., Porcelain tile: Almost 30 years of stady scientific-technological evolution, **Ceramics International**, 36, 3, 831-845, 2010.
16. Amoros, J.L., Orts, M.J., Garcia, J., Gozalbo, A., Sanchez, E., Effect of green porous texture on porcelain tile properties, **J.Eur. Ceram. Soc.**, 27, 2295-2301, 2007.
17. Rambaldi, E., Carty, W.M., Tucci, A., Esposito, L., Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of porcelain stoneware tile body, **Ceramics International**, 33, 727-733, 2007.
18. Paganelli, M., Using Optical Dilatometer, **American Ceramic Society Bulletin**, Vol. 81, No. 11, 25-30, 2002.