



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



HASSAS DÖKÜM ATIK KUMUNUN, DUVAR KAROSU, PORSELEN KARO
VE OPAK SIR ÜRETİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Yusuf ERDEM
DOKTORA TEZİ
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

ARALIK 2023
KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Yusuf Erdem tarafından hazırlanan “Hassas Döküm Atık Kumunun, Duvar Karosu, Porselen Karo ve Opak Sır Üretiminde Kullanımının Araştırılması” adlı tez çalışması 11.12.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Necati ATABERK

.....

Danışman

Doç. Dr. Tuba BAHTLI

.....

Üye

Doç. Dr. Mürsel EKREM

.....

Üye

Doç. Dr. Elif EREN GÜLTEKİN

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Şerife YALÇIN YASTI

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Şerife Yurdağül KUMCU

FBE Müdürü

Bu tez çalışması Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü tarafından 191451001 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Yusuf ERDEM

11.12.2023

ÖZET

DOKTORA TEZİ

HASSAS DÖKÜM ATIK KUMUNUN, DUVAR KAROSU, PORSELEN KARO VE OPAK SIR ÜRETİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Yusuf ERDEM

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tuba BAHTLI

2023, 159 Sayfa

Jüri

Danışman: Doç. Dr. Tuba BAHTLI

Prof. Dr. Necati ATABERK

Doç. Dr. Mürsel EKREM

Doç. Dr. Elif EREN GÜLTEKİN

Dr. Öğr. Üyesi Şerife YALÇIN YASTI

Çevrenin korunması ve ekonomiye katkı sağlamak amacıyla geri kazanım günümüzde büyük önem kazanmıştır. Buradan yola çıkarak yürütülen bu tezde hassas döküm işlemi sonucu atık madde olarak ortaya çıkan seramik parçalarının içeriğindeki değerli bileşenlerden faydalanılmıştır. Hammadde tüketimini azaltmak ve daha iyi ya da aynı fiziksel, mekanik özellikler elde etmek amaçlanmıştır. Çalışmada, duvar karosu, porselen karo ve opak sırlı karo bünyelerinden belli oranlarda kil, kaolen veya zirkonya eksiltilecek yerine üç farklı tip çeliğin üretiminde kullanılan hassas döküm atık kumu eklenmiştir. Numunelerin yoğunluk, su emme, kuru küçülme, pişme küçülmesi, kuru mukavemet, pişme mukavemeti, renk ve parlaklık değerleri karşılaştırılmıştır. XRD, XRF ve mikroyapı analizleri yapılmıştır.

Porselen karo bünyesinde yapılan çalışmalarda; bünye çamuru viskozitesinde ortalama %27 azalma gözlemlenmiştir. Bünye çamurlarında viskozitenin yüksek olması halinde bünyede hava boşluğu hataları oluşmaktadır. Karo bünyesinde ise pişme mukavemeti değerinde ortalama %6 artış gözlemlenmiştir. Porselen karo bünyeleri için yüksek mukavemet önemli bir kalite kriteridir.

Duvar karosu bünyesinde yapılan çalışmalarda; hassas döküm atık kumu ilave edilen karo bünyelerinin renk değerlerindeki beyazlık değeri (L^*), atıktan gelen zirkonya kristal fazı ve daha düşük gözeneklilik nedeniyle referanstan daha yüksek olmuştur. Atık ilavesi ile duvar karosu bünyelerinin yoğunluk, pişme küçülmesi ve mukavemet değerleri artarken, bünyelerin su emme değerleri azalmıştır.

Opak sırda yapılan çalışmalarda; diğer bileşiklere göre yüksek yoğunluk değerine sahip zirkonyum dioksitin %5 oranında azaltılması, sır çamurunda yoğunluk ve viskozite değerlerinde azalmaya neden olmuştur. Ancak opak sır için önemli kalite kriterlerinden olan yüzey aşınmasına dayanıklılık, doğrusal ısıl genleşme, ısı şokuna dayanıklılık, renk ve parlaklık değerlerinde referans ile aynı nitelikte veriler elde edilmiştir. Amaca uygun şekilde değerli hammadde kullanımının azaltılması sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Geri kazanım, hassas döküm, seramik çamuru, zirkon

ABSTRACT

Ph.D THESIS

INVESTIGATION OF THE USE OF INVESTMENT CASTING WASTE SAND IN THE PRODUCTION OF WALL TILE, PORCELAIN TILE AND OPAQUE GLAZE

Yusuf ERDEM

The Graduate School of Natural and Applied Science of Necmettin Erbakan University

The Degree of Doctor of Philosophy in Mechanical Engineering

Advisor: Assoc. Dr. Tuba BAHTLI

2023, 159 Pages

Jury

Advisor: Assoc. Dr. Tuba BAHTLI

Prof. Dr. Necati ATABERK

Assoc. Dr. Mürsel EKREM

Assoc. Dr. Elif EREN GÜLTEKİN

Asst. Prof. Dr. Şerife YALÇIN YASTI

Recycling has gained great importance today in order to protect the environment and contribute to the economy. In this thesis, the valuable components contained in the ceramic pieces that emerge as waste material as a result of the investment casting process were used. It is aimed to reduce raw material consumption and obtain better or the same physical and mechanical properties. In the study, certain amounts of clay, kaolin or zirconia were removed from the bodies of wall tiles, porcelain tiles and opaque glazed tiles, and precision casting waste sand, used in the production of three different types of steel, was added instead. Density, water absorption, dry shrinkage, firing shrinkage, dry strength, firing strength, color and brightness values of the samples were compared. XRD, XRF and microstructure analyzes were performed.

In the studies carried out within the porcelain tile; An average 27% decrease in body sludge viscosity was observed. If the viscosity of the body sludge is high, air gap errors occur in the body. An average of 6% increase in the firing strength value of the tile was observed. High strength is an important quality criterion for porcelain tile bodies.

In the studies carried out within the wall tiles; The whiteness value (L^*) in the color values of the tile bodies to which investment casting waste sand was added was higher than the reference due to the zirconia crystal phase coming from the waste and lower porosity. With the addition of waste, the density, firing shrinkage and strength values of the wall tile bodies increased, while the water absorption decreased.

In the studies carried out within opaque glaze; Reducing zirconium dioxide, which has a high density value compared to other compounds, by 5% caused a decrease in the density and viscosity of the glaze mud. However, the same values as the reference were obtained in terms of surface abrasion resistance, linear thermal expansion, heat shock resistance, color and gloss, which are important quality criteria for opaque glaze. The use of valuable raw materials has been reduced in accordance with the purpose.

Keywords: Ceramic clay, investment casting, recycling, zircon

ÖNSÖZ

Özen ve özveri ile yapmış olduğum bu çalışmanın, çevrenin ve doğal yaşamın korunmasına ekolojik fayda sağlamasını ve atık geri kazanımı ile insan emeğine ekonomik değer katmasını ümit ediyorum.

Tez çalışmalarımıdaki desteklerinden dolayı Sayın Doç. Dr. Tuba BAHTLI'ya, Sayın Prof. Dr. Necati ATABERK'e, Sayın Doç. Dr. Mürsel EKREM'e, Sayın Doç. Dr. Elif EREN GÜLTEKİN'e, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Şerife YALÇIN YASTI'ya, Seramik Araştırma Merkezi'ne (SAM), Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü'ne ve manevi desteklerinden dolayı eşim Hatice ERDEM'e ve kızım Beren ERDEM'e teşekkür ederim.

Yusuf ERDEM
KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
DENKLEMLER.....	xi
ŞEKİLLER.....	xii
ÇİZELGELER.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	2
2.1. Geri Kazanım	2
2.1.1. Geri kazanımın amacı.....	3
2.1.2. Geri kazanımın yararları.....	3
2.2. Hassas Döküm.....	4
2.2.1. Hassas dökümün tarihçesi	4
2.2.2. Hassas döküm işlemi	5
2.2.3. Hassas döküm atık kumu (HDAK)	10
2.3. Seramik	11
2.3.1. Seramik üretimi	11
2.3.2. Duvar karosu	12
2.3.3. Porselen karo	13
2.3.4. Seramik sırları ve sırlamanın amacı	16
2.3.5. Sır opaklaştırma özelliği olan oksitleri ihtiva eden hammaddeler	16
2.4. Seramik Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	17
2.4.1. Kil ve kaolen ($mAl_2O_3.nSiO_2.pH_2O$), ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$).....	17
2.4.2. Feldispatlar: albit ($NaAlSi_3O_8$) ve pegmatit ($KAlSi_3O_8$)	18
2.4.3. Kalsit ($CaCO_3$)	19
2.4.4. Kuvars (SiO_2)	19
2.4.5. Firit ($ZnO-Na_2O-K_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$)	19
2.4.6. Vollaştonit ($CaSiO_3$).....	20
2.4.7. Zirkonyum dioksit (Zirkonya) (ZrO_2)	21
2.4.8. Alüminyum oksit (Alümina) (Al_2O_3)	21
2.4.9. Karboksimetil selüloz (CMC) ($[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COONa)_x]N$).....	22
2.4.10. Sodyum tripolifosfat (STPP) ($Na_5P_3O_{10}$)	23

3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
3.1. Hassas Döküm Atık Kumlarından Hammadde Üretimi	24
3.2. Hassas Döküm Atık Kumlarının XRD ve XRF Analizleri	26
3.3. Hammaddelerin XRD ve XRF Analizleri	28
3.4. Hammaddeler ve Karo Bünye Reçeteleri ile Opak Sır Reçeteleri	36
3.4.1. Porselen karo bünye reçetesi	36
3.4.2. Duvar karosu bünye reçetesi	37
3.4.3. Opak sır reçetesi	38
3.5. Karo Bünye Çamurlarına ve Opak Sırlara Uygulanan Testler.....	38
3.5.1. Tane boyutu dağılımı analizi	39
3.5.2. Piknometre ile yoğunluk ölçümü	39
3.5.3. Ford akış kabı (ford viskozimetresi) ile viskozite ölçümü	40
3.6. Pişmiş Karo Bünyelerinin ve Opak Sırların Üretimi	40
3.6.1. Porselen karo bünyelerinin üretimi	41
3.6.2. Duvar karosu bünyelerinin üretimi.....	41
3.6.3. Opak sır üretimi.....	42
3.7. Pişmiş Karo Bünyelerine ve Opak Sırlı Bünyelere Uygulanan Testler	43
3.7.1. Kuru küçülme ölçümü	44
3.7.2. Pişme küçülmesi ölçümü.....	45
3.7.3. Toplam küçülme ölçümü.....	46
3.7.4. Yoğunluk ve su emme ölçümü.....	46
3.7.5. Mukavemet ölçümü (eğilme ve kırılma dayanımı)	48
3.7.6. Yüzey aşınmasına dayanıklılık ölçümü.....	51
3.7.7. Doğrusal ısıl genleşme ölçümü	51
3.7.8. Isı şokuna dayanıklılık ölçümü.....	52
3.7.9. L*a*b* renk ölçümü.....	53
3.7.10. Parlaklık ölçümü.....	54
3.7.11. X-ışını kırınımı analizi (XRD)	56
3.7.12. X-ışını flüoresans spektrometresi analizi (XRF).....	57
3.7.13. Mikroyapı analizi	58
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	59
4.1. Porselen Karo Bünye Çamuru (PKBÇ) Sonuçları	59
4.1.1. PKBÇ tane boyutu dağılımı analizi sonuçları	59
4.1.2. PKBÇ yoğunluk ölçümü sonuçları.....	60
4.1.3. PKBÇ viskozite ölçümü sonuçları	61
4.2. Porselen Karo Bünye (PKB) Sonuçları.....	62
4.2.1. PKB kuru küçülme ölçümü sonuçları	62
4.2.2. PKB pişme küçülmesi ölçümü sonuçları.....	63
4.2.3. PKB yoğunluk ve su emme ölçümü sonuçları	64
4.2.4. PKB kuru mukavemet ölçümü sonuçları.....	67
4.2.5. PKB pişme mukavemeti ölçümü sonuçları	68
4.2.6. PKB L*a*b* renk ölçümü sonuçları	70
4.2.7. PKB XRD analizleri	71

4.2.8. PKB mikroyapı özellikleri.....	75
4.3. Duvar Karosu Bünye Çamuru (DKBÇ) Sonuçları.....	89
4.3.1. DKBÇ tane boyutu dağılımı analizi sonuçları	89
4.3.2. DKBÇ yoğunluk ölçümü sonuçları	89
4.3.3. DKBÇ viskozite ölçümü sonuçları.....	91
4.4. Duvar Karosu Bünye (DKB) Sonuçları	92
4.4.1. DKB kuru küçülme ölçümü sonuçları.....	92
4.4.2. DKB pişme küçülmesi ölçümü sonuçları	93
4.4.3. DKB yoğunluk ve su emme ölçümü sonuçları.....	94
4.4.4. DKB kuru mukavemet ölçümü sonuçları	96
4.4.5. DKB pişme mukavemeti ölçümü sonuçları.....	97
4.4.6. DKB L*a*b* renk ölçümü sonuçları.....	98
4.4.7. DKB XRD analizleri	99
4.4.8. DKB mikroyapı özellikleri.....	101
4.5. Opak Sır Çamuru (OSÇ) Sonuçları.....	110
4.5.1. OSÇ tane boyutu dağılımı analizi sonuçları.....	110
4.5.2. OSÇ yoğunluk ölçümü sonuçları	110
4.5.3. OSÇ viskozite ölçümü sonuçları	111
4.6. Opak Sırlı Bünye (OSB) Sonuçları	112
4.6.1. OSB yoğunluk ve su emme ölçümü sonuçları	112
4.6.2. OSB yüzey aşınmasına dayanıklılık ölçümü sonuçları	113
4.6.3. OSB doğrusal ısı genleşme ölçümü sonuçları.....	113
4.6.4. OSB ısı şokuna dayanıklılık ölçümü sonuçları	114
4.6.5. OSB L*a*b* renk ölçümü ve parlaklık ölçümü sonuçları	114
4.6.6. OSB XRD analizleri	115
4.6.7. OSB mikroyapı özellikleri.....	117
4.7. Maliyet Analizi.....	124
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	127
5.1. Sonuçlar	127
5.2. Öneriler	130
KAYNAKLAR	131

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

- l_n : Şekillendirme sonrası diyagonal uzunluk (m)
 l_k : Kurutma sonrası diyagonal uzunluk (m)
 l_p : Pişirim sonrası diyagonal uzunluk (m)
 m_k : Pişirim sonrası kuru ağırlık (g)
 m_n : Pişirim sonrası yaş ağırlık (g)
 F_{maks} : Kırılma anında uygulanan kuvvet (N)
 M_e : Eğme momenti (Nm)
 $M_{e,maks}$: Kırılma anında uygulanan eğme momenti (Nm)
 σ_e : Eğme gerilmesi (N/m^2)
 $\sigma_{e,maks}$: Eğme dayanımı (N/m^2)
 h : Kalınlık (m)
 w : Genişlik (m)
 L : Mesnetler arası mesafe (m)
 Z : Kesit modülü (m^3)
 Δl : Uzama miktarı (m)
 l : Cismin genişmeden sonraki boyu (m)
 l_0 : Cismin ilk boyu (m)
 Δt : Cismin ısıtılmadan önceki sıcaklığı ile ısıtıldıktan sonraki sıcaklığı arasındaki fark ($^{\circ}C$)
 t_{son} : Cismin ısıtıldıktan sonraki sıcaklığı ($^{\circ}C$)
 t_{ilk} : Cismin ısıtılmadan önceki sıcaklığı ($^{\circ}C$)
 λ : Isıl genişleme katsayısı ($1/^{\circ}C$)

Kısaltmalar

AZ: Ateş Zayiati

BSE: Back-scattered Electrons (*Türkçesi: Geri Saçılan Elektronlar*)

CMC: Carboxymethyl Cellulose (*Türkçesi: Karboksimetil Selüloz*)

DKB: Duvar Karosu Bünyesi

DKBÇ: Duvar Karosu Bünye Çamuru

EDX: Energy Dispersive X-ray Analysis/Spectroscopy (*Türkçesi: Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi/Spektroskopisi*)

EHT: Electron High Tension (*Türkçesi: Elektron Yüksek Gerilim*)

HDAK: Hassas Döküm Atık Kumu

OSB: Opak Sırlı Bünye

OSÇ: Opak Sır Çamuru

PKB: Porselen Karo Bünyesi

PKBÇ: Porselen Karo Bünye Çamuru

SEM: Scanning Electron Microscope (*Türkçesi: Taramalı Elektron Mikroskobu*)

SQX: Semi-quantitative Analysis (*Türkçesi: Yarı-niceleyici Analiz*)

STPP: Sodium Tripolyphosphate (*Türkçesi: Sodyum Tripolifosfat*)

XRD: X-ray Diffraction Analysis/Spectroscopy (*Türkçesi: X-ışını Kırınımı Analizi/Spektroskopisi*)

XRF: X-ray Floresans Analysis/Spectroscopy (*Türkçesi: X-ışını Fliioresans Analizi/Spektroskopisi*)

DENKLEMLER

$$\% \text{ Kuru Küçülme} = \frac{l_n - l_k}{l_n} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = \frac{l_k - l_p}{l_k} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\% \text{ Toplam Küçülme} = \frac{l_n - l_p}{l_n} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\% \text{ Su Emme} = \frac{m_n - m_k}{m_k} \times 100 \quad (3.4)$$

$$M_e = \frac{F \times L}{4} \quad (3.5)$$

$$Z = \frac{w \times h^2}{6} \quad (3.6)$$

$$\sigma_e = \frac{M_e}{Z}, \quad \sigma_{e,maks} = \frac{M_{e,maks}}{Z}, \quad (3.7)$$

$$\sigma_{e,maks} = 1,5 \times \frac{F_{maks} \times L}{w \times h^2}$$

$$\Delta l = l - l_0 \quad (3.8)$$

$$\Delta t = t_{son} - t_{ilk} \quad (3.9)$$

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l_0 \times \Delta t} \quad (3.10)$$

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Hassas döküm işleminin aşamaları (a. Kalıp hazırlama, b. Balmumu enjeksiyonu, c. Salkım oluşturma, d. Çamur kaplama, e. Sıvama, f. Balmumu boşaltma, g. Döküm, h. Kabuk temizleme, i. HDAK oluşumu, j. Salkımdan ayırma, k. Son işlem, l. Kalite kontrol).....	6
Şekil 2.2. Hassas dökümle üretilen içi boşluklu gaz türbini kanatları	9
Şekil 3.1. Atıklardan hammadde üretimi (a. Halkalı değirmenin dış görünümü, b. Halkalı değirmenin iç görünümü, c. Halkalı değirmen haznesi, d. HDAK boyutunu küçültme)	26
Şekil 3.2. HDAK türlerinin birleştirilmiş XRD analizleri (A tipi HDAK, B tipi HDAK, C tipi HDAK)	27
Şekil 3.3. Hammaddelerin XRD analizleri (a. Yerli kil, b. İthal kil, c. Kaolen, d. Kalsit, e. Kuvars, f. Na-feldispat albit, g. K-feldispat pegmatit)	29
Şekil 3.4. Eğme testinde kuvvet ve uzunluklar.....	49
Şekil 3.5. Eğme testi uygulanmış standart porselen karo bünyeleri (a. Teste hazır numuneler, b. Test uygulanmış numuneler).....	50
Şekil 3.6. Doğrusal ısıl genleşme.....	52
Şekil 3.7. L*a*b* Renk uzayı (a. Üç boyutlu görünüm, b. Üstten görünüm)	53
Şekil 3.8. Parlaklık ölçümünde kullanılan üç temel açı.....	55
Şekil 3.9. Parlaklık ölçüm açıların yüzey tipine göre uygulanabilirliği	56
Şekil 4.1. Referans porselen karo bünye çamuru için tane boyutu dağılımı analizi sonuçları (hacimsel %).....	59
Şekil 4.2. Porselen karo bünye çamurlarında yoğunluk	60
Şekil 4.3. Porselen karo bünye çamurlarında viskozite	61

Şekil 4.4. Porselen karo bünyelerinde kuru küçülme	62
Şekil 4.5. Porselen karo bünyelerinde pişme küçülmesi	63
Şekil 4.6. Porselen karo bünyelerinde yoğunluk	64
Şekil 4.7. Porselen karo bünyelerinde su emme	65
Şekil 4.8. Porselen karo bünyelerinde kuru mukavemet	67
Şekil 4.9. Porselen karo bünyelerinde pişme mukavemeti	68
Şekil 4.10. Porselen karo bünyelerinde renk değeri	70
Şekil 4.11. Porselen karo bünyelerinin birleştirilmiş XRD analizleri	72
Şekil 4.12. Referans porselen karo bünyesinde SEM görüntüsü (A: Albit Spektrum 1, G: Camsı Faz, Q: Kuvars Spektrum 2, Mc: Küboidal (birincil) müllit Spektrum 3, Mn: İğnemsisi (ikincil) müllit) (a. 5KX, b. 10KX)	75
Şekil 4.13. PA10Ka porselen karo bünyesinde SEM görüntüsü (A: Albit Spektrum 1, G: Camsı faz Spektrum 2, Q: Kuvars Spektrum 3, Mc: Küboidal (birincil) müllit Spektrum 4, Mn: İğnemsisi (ikincil) müllit, Z: Zirkonya) (a. 5KX, b. 10KX).....	78
Şekil 4.14. PA5Ka porselen karo bünyesinde SEM görüntüsü (A: Albit Spektrum 1, G: Camsı faz Spektrum 2, Q: Kuvars Spektrum 3, Mc: Küboidal (birincil) müllit Spektrum 4, Mn: İğnemsisi (ikincil) müllit, Z: Zirkonya) (a. 5KX, b. 10KX).....	81
Şekil 4.15. PB5Ka porselen karo bünyesinde SEM görüntüsü (A: Albit Spektrum 1, G: Camsı faz Spektrum 2, Q: Kuvars Spektrum 3, Mc: Küboidal (birincil) müllit Spektrum 4, Mn: İğnemsisi (ikincil) müllit, Z: Zirkonya) (a. 5KX, b. 10KX).....	84
Şekil 4.16. PC5Ka porselen karo bünyesinde SEM görüntüsü (A: Albit Spektrum 1, G: Camsı faz Spektrum 2, Q: Kuvars Spektrum 3, Mc: Küboidal	

(birincil) müllit Spektrum 4, Mn: İğnemsisi (ikincil) müllit, Z: Zirkonya) (a. 5KX, b. 10KX).....	87
Şekil 4.17. Referans duvar karosu için tane boyutu dağılımı analizi sonuçları (hacimsel %)	89
Şekil 4.18. Duvar karosu bünye çamurlarında yoğunluk.....	90
Şekil 4.19. Duvar karosu çamurlarında viskozite	91
Şekil 4.20. Duvar karosu bünyelerinde kuru küçülme.....	92
Şekil 4.21. Duvar karosu bünyelerinde pişme küçülmesi.....	93
Şekil 4.22. Duvar karosu bünyelerinde yoğunluk.....	94
Şekil 4.23. Duvar karosu bünyelerinde su emme	95
Şekil 4.24. Duvar karosu bünyelerinde kuru mukavemet.....	96
Şekil 4.25. Duvar karosu bünyelerinde pişme mukavemeti	97
Şekil 4.26. Duvar karosu bünyelerinde renk değeri.....	98
Şekil 4.27. Duvar karosu bünyelerinin birleştirilmiş XRD analizleri.....	100
Şekil 4.28. Referans duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, Q: Kuvars Spektrum 2).....	101
Şekil 4.29. DA10Ka duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, Q: Kuvars Spektrum 2).....	103
Şekil 4.30. DA5Ka duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, Q: Kuvars Spektrum 2).....	105
Şekil 4.31. DB5Ka duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, Q: Kuvars Spektrum 2).....	107

Şekil 4.32. DC5Ka duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, Q: Kuvars Spektrum 2).....	109
Şekil 4.33. Duvar karosu bünyesine uygulanan opak sırt çamurlarında yoğunluk.....	110
Şekil 4.34. Duvar karosu bünyesine uygulanan opak sırt çamurlarında viskozite	111
Şekil 4.35. Opak sırlı duvar karosu bünyelerinde yoğunluk.....	112
Şekil 4.36. Opak sırlı duvar karosu bünyelerinde su emme	113
Şekil 4.37. Opak sırlı bünyelerde renk ve parlaklık değeri	114
Şekil 4.38. Opak sırlı duvar karosu bünyelerinde birleştirilmiş XRD analizleri.....	116
Şekil 4.39. Referans duvar karosu opak sırtında 2,5KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, G: Camsı Faz, Q: Kuvars, Z: Zirkonya, Spektrum 2)	117
Şekil 4.40. ODA5Z opak sırtında 2,5KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, G: Camsı Faz, Q: Kuvars, Z: Zirkonya Spektrum 2)	119
Şekil 4.41. ODB5Z opak sırtında 2,5KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, G: Camsı Faz, Q: Kuvars, Z: Zirkonya Spektrum 2)	121
Şekil 4.42. ODC5Z opak sırtında 2,5KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, G: Camsı Faz, Q: Kuvars, Z: Zirkonya Spektrum 2)	123

ÇİZELGELER

Çizelge 3.1. Porselen karo ve duvar karosu bünyelerinin ve opak sırların kodları	25
Çizelge 3.2. HDAK türlerinin XRF analizleri (ağırlık %).....	28
Çizelge 3.3. Hammaddelerin XRF analizleri (ağırlık %)	36
Çizelge 3.4. Porselen karo bünyesinde kullanılan hammaddelerin oranları (ağırlık %) %).....	37
Çizelge 3.5. Duvar karosu bünyesinde kullanılan hammaddelerin oranları (ağırlık %) %).....	37
Çizelge 3.6. Opak sırda kullanılan hammaddelerin oranları (ağırlık %)	38
Çizelge 3.7. Parlaklık ölçüm açılarının malzeme türlerine göre uygulanabilirliği	56
Çizelge 4.1. Referans porselen karo bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Albit Spektrum 1, b. Kuvars Spektrum 2, c. Müllit Spektrum 3).....	76
Çizelge 4.2. PA10Ka porselen karo bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Albit Spektrum 1, b. Camsı faz Spektrum 2, c. Kuvars Spektrum 3, d. Müllit Spektrum 4)	79
Çizelge 4.3. PA5Ka porselen karo bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Albit Spektrum 1, b. Camsı faz Spektrum 2, c. Kuvars Spektrum 3, d. Müllit Spektrum 4)	82
Çizelge 4.4. PB5Ka porselen karo bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Albit Spektrum 1, b. Camsı faz Spektrum 2, c. Kuvars Spektrum 3, d. Müllit Spektrum 4)	85
Çizelge 4.5. PC5Ka porselen karo bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Albit Spektrum 1, b. Camsı faz Spektrum 2, c. Kuvars, d Spektrum 3. Müllit Spektrum 4)	88

Çizelge 4.6. Referans duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Kuvars Spektrum 2).....	101
Çizelge 4.7. DA10Ka duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Kuvars Spektrum 2).....	103
Çizelge 4.8. DA5Ka duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Kuvars Spektrum 2).....	105
Çizelge 4.9. DB5Ka duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Kuvars Spektrum 2).....	107
Çizelge 4.10. DC5Ka duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Kuvars Spektrum 2).....	109
Çizelge 4.11. Referans duvar karosu opak sırda 2,5KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Zirkonya Spektrum 2)	117
Çizelge 4.12. ODA5Z opak sırda 2,5KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Zirkonya Spektrum 2).....	119
Çizelge 4.13. ODB5Z opak sırda 2,5KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Zirkonya Spektrum 2).....	121
Çizelge 4.14. ODC5Z opak sırda 2,5KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Zirkonya Spektrum 2).....	123
Çizelge 4.15. Seramik üretiminde kullanılan hammaddelerin fiyatları (₺/kg)	124
Çizelge 4.16. Porselen karo bünyesinde maliyeti analizi (₺).....	125
Çizelge 4.17. Duvar karosu bünyesinde maliyeti analizi (₺).....	125
Çizelge 4.18. Opak sırda maliyeti analizi (₺)	126

1. GİRİŞ

Seramik, ametal elementlerin bir veya birden fazla metal ile sinterlenmesi ile elde edilen amorf yapılu bir inorganik bileşiktir. Genellikle özlü hammaddeler olarak bilinen kil, kaolen ve benzeri maddelerin istenilen ürün formuna uygun şekil verilerek yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile seramik ürünler elde edilmektedir (Callister Jr. ve Rethwisch, 2018). Binalarda iç mekanların veya dış yüzeylerin kaplaması için farklı özelliklerde ve farklı boyutlarda üretilen seramik ürünlerine seramik karo denilmektedir. Seramik kaplama malzemeleri, kil, kaolen, feldispat, mermer, kuvars gibi inorganik hammaddelerin belirli oranlarda karıştırılarak öğütülmesi ve levha halinde şekillendirildikten sonra pişirilerek sertleştirilmesi işlemi ile elde edilen, yapıların kaplanmasında kullanılan seramik malzemelerdir. Seramik kaplama malzemeleri duvar karosu, yer karosu ve porselen karo olarak sınıflandırılmaktadır (Bayer Öztürk, 2012).

Hassas döküm, döküm endüstrisinin ulaşmak istediği kaliteyi en iyi ortaya çıkaran teknolojidir. Çeşitli endüstri dallarında seri üretimi ve prototip çalışmalarını hızlandırmak amacı ile hassas döküm en çok tercih edilen çözüm kaynaklarından biridir. Hassas döküm, üretilmek istenen parçanın balmumu modelinin seramik çamuru ile kaplanmasıyla oluşan seramik kalıptan balmumunun uzaklaştırılması ile açılan boşluğa ergimiş metalin dökülmesi yöntemidir. Hassas döküm kalıpları belli bir kullanım sonrasında kalıp niteliğini yitirerek atık haline dönüşmektedir. Geri kazanımı yapılmayan bu atık zaman içinde birikerek bir çevre problemi haline dönüşebilmektedir. Ayrıca değerli bir mineral olan zirkonu ihtiva etmesi sebebiyle de hassas döküm atık kumunun yeniden kazanımı önem taşımaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı, belirli bir kullanım sonucu ömrünü tamamlayarak kalıp özelliğini kaybeden ve katı atık haline geçen, içeriğinde temel olarak alüminyum oksit, silisyum oksit ve zirkonyum dioksit bulunduran hassas döküm atık kumunu (HDAK) tekrar endüstriye kazandırmaktır. Bu atığın, duvar karosu ve beyaz pişen porselen karo bünyelerinde ve ayrıca, seramik kaplama malzemesi olan opak sır tabakasının üretiminde kullanılabilirliğini araştırmak, mevcut numuneler ile yaklaşık aynı ya da iyileştirilmiş fiziksel, kimyasal, mekanik vb. özellikler elde etmektir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Geri Kazanım

Geri kazanım, yeryüzündeki kaynakların giderek azalması ile büyük önem kazanmıştır. Tüm dünyada geri kazanım gereksinimi gün geçtikçe daha da artmaya devam etmektedir. Geri kazanım, kullanım dışı kalan geri dönüştürülebilir atık malzemelerin çeşitli geri kazanım yöntemleri ile hammadde olarak tekrar öncekinden farklı imalat ve üretim süreçlerine kazandırılmasıdır.

Doğal kaynakların da bir sonu olduğu ve özensizce kullanıldığı takdirde bu kaynakların da bir gün tükeneceği unutulmamalıdır. Dünya nüfusunun büyük bir hızla arttığı göz önüne alındığında, artan insan sayısı ile birlikte artan ihtiyaçların karşılanması için doğal kaynaklardan faydalanılması gerekmektedir. Bu kaynakların da sınırlı oldukları düşünüldüğünde geri kazanımın önemi daha fazla anlaşılacaktır. Tek seferlik kullanım sonrası yok edilemeyen malzemeler farklı yollardan tekrar geri kazanılarak kullanılabilme imkanına sahip olmaktadır. Geri kazanım veya geri dönüşüm birbiri ile alakalı iki kavramdır. Bazı tanımlamalarda geri dönüşüm, bazı tanımlamalarda geri kazanım olarak adlandırılmaktadır.

Geri dönüşüm, kullanım dışı kalmış geri dönüşebilir atık malzemelerin çeşitli yöntemlerle hammadde olarak yeniden aynı üretim sürecine kazandırılmasıdır. Geri dönüşümün geri kazanımdan farkı, geri dönüşen atıkların özelliklerine göre fiziksel, kimyasal veya biyokimyasal yöntemlerle başka ürünlere veya enerjiye çevrilmesinin söz konusu olmamasıdır. Geri dönüştürülebilir özellikteki atıkların kaynağında ayrılarak diğer türdeki atıklarla karışmasının engellenmesi ile geri dönüşüm maliyeti büyük oranda azalmakta ve bu şekilde ayrıştırılmış atıkların değeri de artmaktadır. Geri dönüşümün ilk ortaya çıkışı, savaşlar sırasında oluşan kaynak sıkıntıları ile olmuştur. II. Dünya Savaşı sürecinde büyük devletler, ülke genelinde geri dönüşümle ilgili çeşitli kampanyalar başlatmıştır. İnsanlar özellikle metal ve lifli maddeleri toplama konusunda teşvik edilmiştir. ABD’de geri dönüşüm işlemi yurtseverlik anlayışında çok önemli bir yer edinmiş, savaş sırasında geliştirilmiş bu geri dönüşüm programları, doğal kaynakları sınırlı Japonya gibi ülkelerde, savaş sonrasında da devam ettirilmiştir (Ulusal Geri Dönüşüm Strateji Belgesi ve Eylem Planı, 2014).

2.1.1. Geri kazanımın amacı

Geri kazanımın esas amacı, atık miktarını azaltmak, doğal kaynakların tükenmesini önlemek ve kaynakların gereksiz kullanımının önüne geçmektir. Geri kazanım, katı atıkların nakliyesi ve depolanması gibi sorunların da önüne geçmektedir. Dünyada sınırlı sayıdaki kaynakların olumlu yönde kullanılması hem çevreye hem ekonomiye katkı sağlamaktadır.

Seramik karo üretimindeki geri kazanımda aşağıdaki on bir çevresel etki kategorisi dikkate alınmaktadır (Atılğan Türkmen ve ark., 2021).

- Abiyotik tükenme potansiyeli
- Abiyotik fosil tükenme potansiyeli
- Asitleştirme potansiyeli
- Ötrofikasyon potansiyeli
- Tatlı su akuatik ekotoksosite potansiyeli
- Küresel ısınma potansiyeli
- İnsan toksisite potansiyeli
- Deniz suları ekotoksosite potansiyeli
- Ozon tabakasını inceltme potansiyeli
- Fotokimyasal oksidan oluşturma potansiyeli
- Karasal ekotoksosite potansiyeli

2.1.2. Geri kazanımın yararları

Geri kazanım ile tükenbilir kaynaklarımız korunmaktadır: İnsanların günlük yaşamlarında kullandıkları birçok ürünün yapımında doğal kaynaklar kullanılmaktadır. Geri kazanım ile doğal kaynakların kullanımı azaltılmaktadır.

Geri kazanım ile enerji tasarrufu sağlanmaktadır: Geri kazanım ile üretilen bir ürünün üretimi için harcanan enerji, o ürünü baştan üretmek için harcanan enerjiden daha azdır.

Geri kazanım ile çevresel atık miktarı azaltılmaktadır: Geri kazanımın en büyük faydalarından birisi çevreye bırakılan atıkların en aza indirilmesidir. Geri kazanım ile katı atıklar çevreye bırakılmadan dönüştürülerek, çevreye verilen zarar azaltılmaktadır.

Geri kazanım ile ülke ekonomisine katkı sağlanmaktadır: Geri kazanımın ile yurtdışından ithal edilen hammadde miktarı azaltılarak, ülkede açığa çıkan mevcut atıklar

dönüştürülmekte, ithalattaki bu düşüş ülke ekonomisine katkı sağlamakta ve cari açığı azaltılmaktadır.

Geri kazanım ile işsizlik oranını azaltılmaktadır: Geri kazanım tesislerinde istihdam edilen insanlar ile işsizlik oranında da azalma gözlenmektedir. Ekonomik teşvik politikaları ile geri kazanım tesislerinin sayısı artırılarak daha çok insana istihdam sağlanabileceği düşünülmektedir (Ulusal Geri Dönüşüm Strateji Belgesi ve Eylem Planı, 2014).

Madencilik endüstrisinin önemi üretilen hammadde miktarından değil aynı zamanda üretim sonucu oluşan atıkların miktarından da kaynaklanmaktadır. Endüstriyel faaliyetlerde oluşan atıkların önemli bir kısmını madencilik atıkları oluşturmaktadır. Madencilik endüstrisinin çevresel etkisi iki farklı şekilde olmaktadır; ilki doğaya bırakılan katı atıklar, sulara bırakılan sıvı atıklar, ikincisi ise karbondioksit gibi sera etkisi ile iklim değişikliğine sebep olan gazlarıdır (Binal, 2013).

2.2. Hassas Döküm

Hassas döküm, karmaşık geometriler veya dar boyutlu toleranslar gerektiren yüksek yüzey kaliteli bileşenler üretebilen tek üretim süreci olarak sıklıkla tercih edilmektedir. Bir dökümhanenin maliyetlerini etkileyen önemli unsurlar; balmumu odası operasyonlarında çalışma, enerji tüketimi, hurda oranı ve endüstriyel atıkların zararsız hale getirilmesidir.

Hassas döküm, mevcut diğer imalat işlemleriyle üretilmeyen pek çok parçanın ekonomik olarak üretilmesinde kullanılmaktadır. Bu işlemle üretilen çok sayıda bileşen arasında dahili soğutma geçişlerine sahip uçak türbin kanatları, cerrahi aletler, protezler gibi çok farklı alandan ekipman yer almaktadır. Bu süreç, diğer üretim süreçleriyle imkansız görülen çok çeşitli malzeme ve geometri işlemlerini gerçekleştirebilmektedir (Faccenda, 2003).

2.2.1. Hassas dökümün tarihçesi

“Hassas Döküm İşlemi” veya “Kayıp Balmumu İşlemi” olarak adlandırılan bu döküm tekniğinin tarihi en az M.Ö. 4000’e kadar dayanmaktadır. İşlem, bileşen geometrisini tanımlamak için bir balmumu deseni kullanmakta ve özellikle elde edilebilecek ayrıntı düzeyinde, daha geleneksel döküm işlemlerine kıyasla sayısız avantaja sahip olmaktadır. Sürecin erken dönem kullanımına ilişkin kanıtlar Çin,

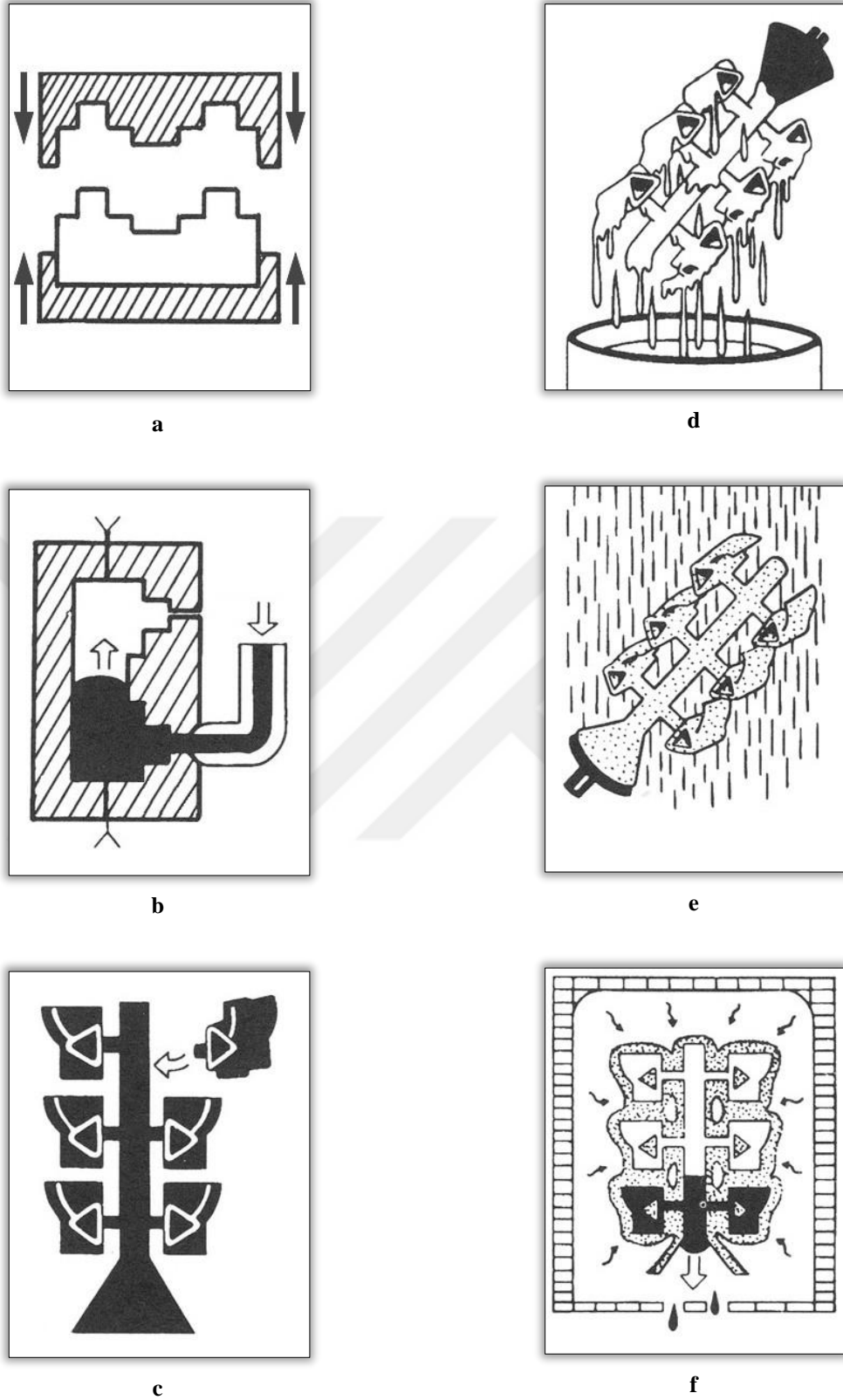
Hindistan, Mısır, Afrika ve özellikle Yunanistan'da ve Avrupa'nın diğer bölgelerinde bulunabilmektedir. İlk Kolombiyalılar ve Aztekler bu süreci Güney Amerika'da yoğun bir şekilde kullanmıştır. Kayıp balmumu işlemi bugün özellikle bronz olmak üzere çeşitli malzemelerden heykellerin üretilmesinde yaygın olarak kullanılmakta ve istenen kalitede çok ince detayların ve yüzeylerin elde edilmesinin kolay olması nedeniyle tercih edilmektedir. Modern zamanlarda kayıp balmumu işlemi, altın ve diğer metallere dolgu ve kaplamalar için doğru dökümlerin üretilbildiği dişçilik çalışmalarına uyarlanmaktadır. Bu küçük ince detay parçaları için santrifüj döküm işlemi sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca detayların kolaylıkla üretilmesi nedeniyle santrifüj döküm kuyumculuk endüstrisi tarafından da kullanılmaktadır (Paton, 2001).

Hassas döküm yönteminin kullanımının yaygınlaşması, II. Dünya Savaşı sırasında gerçekleşmiştir. O zamanlar New York'ta faaliyet gösteren Austenal Laboratories tarafından geliştirilen kobalt bazlı alaşımların uçak motoru üreticilerinin ilgisini çeken turboşarjlara türbin bileşenleri üretmek için kullanılabileceği anlaşılmıştır. Austenal tarafından geliştirilen Vitallium alaşımının GE'nin superchargerleri için ideal olduğu bulunmuş ve hızla üretime dahil edilmiştir. Sonuçta GE Vitallium'un özelliklerini geliştirmek için bazı değişiklikler yaparak, II. Dünya Savaşı sırasında 35 milyondan fazla kanatçık üretmiştir (Paton, 2001).

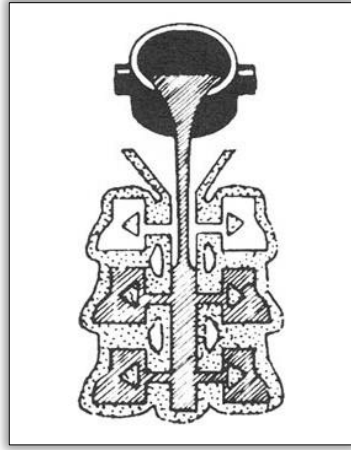
2.2.2. Hassas döküm işlemi

Hassas Döküm İşleminin Aşamaları (Şekil 2.1)

- a. Hassas döküm yöntemiyle üretilecek ürünün kalıbını çıkarma
- b. Oluşturulan kalıba balmumu enjeksiyonu ile geçici bir form oluşturma
- c. Balmumu formların salkım şeklinde bir araya getirilmesi
- d. Salkımın seramik çamura daldırma yöntemi ile kaplanması
- e. Salkımın üstüne seramik çamuru dökme yöntemi ile sıvanması
- f. Seramik çamurunun pişirilmesi sırasında balmumunun eriyerek boşalması
- g. Oluşan içi boşluklu yapıya istenilen nitelikte erimiş metal doldurulması
- h. Soğuma sonrası kabukların temizlenerek salkımın ortaya çıkarılması
- i. Endüstriyel atık bir ürün olan HDAK oluşumu
- j. Parçaların salkımdan ayrılması ve atık metalin potaya geri gönderilmesi
- k. Parçalardaki döküm artığı gibi pürüzlerin mekanik işlemlerle giderilmesi
- l. X-ışını ile döküm boşluğu gibi kusurların tespiti ve kalite kontrol



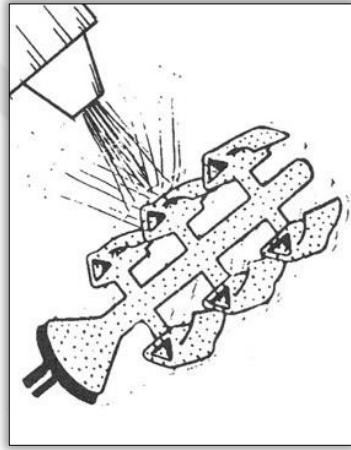
Şekil 2.1. Hassas döküm işleminin aşamaları (a. Kalıp hazırlama, b. Balmumu enjeksiyonu, c. Salkım oluşturma, d. Çamur kaplama, e. Sıvama, f. Balmumu boşaltma, g. Döküm, h. Kabuk temizleme, i. HDAK oluşumu, j. Salkımdan ayırma, k. Son işlem, l. Kalite kontrol)



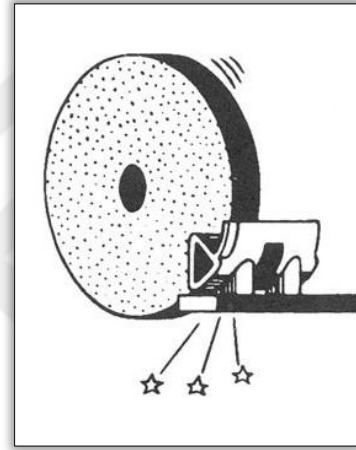
g



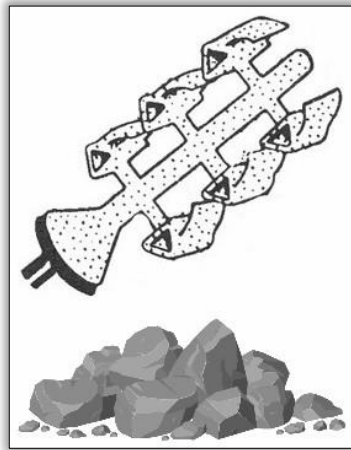
j



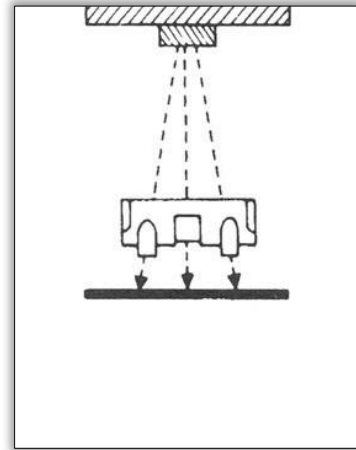
h



k



i



l

Şekil 2.1. devamı Hassas döküm işleminin aşamaları (a. Kalıp hazırlama, b. Balmumu enjeksiyonu, c. Salkım oluşturma, d. Çamur kaplama, e. Sıvama, f. Balmumu boşaltma, g. Döküm, h. Kabuk temizleme, i. HDAK oluşumu, j. Salkımdan ayırma, k. Son işlem, l. Kalite kontrol)

Hassas döküm işleminin aşamaları Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmektedir. İşlem ilk önce bir kalıba balmumu enjekte ederek bir balmumu deseni üretmekle başlamaktadır. Bu, dökülecek bileşenin bir modelini oluşturmaktadır. İşlemdeki ilk adım olarak, balmumu deseninin boyutlarının ve nihai bileşende gereken diğer önemli özelliklerin artırılması zorunlu olmaktadır. Hem enjekte edilmesi kolay hem de iyi yüzey kaplaması olan ve aynı zamanda istenen son boyutları mümkün olduğunca doğru şekilde sağlayan geliştirilmiş balmumu deseni materyalleri geliştirmek için çok çaba harcanmalıdır. Bireysel balmumu kalıpları daha sonra bir besleme kapısı tarafından bir dökme kabına tutturulmaktadır. İstenen nihai ürün kalitesini elde etmek için besleme geçidinin boyutları ve konumu çok önemlidir. Günümüz teknolojisinde, gelişmiş bilgisayarlı modelleme sistemleri, geçit tasarımını en iyi kalitede döküm üretecek şekilde yönlendirmek için kullanılabilir. Ürün maliyeti üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu için kalıp başına parça sayısını da en yükseğe çıkarmak için büyük çaba harcanmaktadır. Balmumu tertibatı daha sonra seramik bir bulamaç içine daldırılmakta, boşaltılmakta ve sonra ince bir seramik kumla kaplanmaktadır. Kurutulduktan sonra, bu işlem, kendinden destekli bir kabuk oluşana kadar aşamalı olarak daha kaba seramik malzeme dereceleri kullanılarak tekrarlanmaktadır. Kabuğun kalınlığı işlemin ayrıntılarına bağlı olmakta, ancak genellikle 3 ile 15mm kalınlığında oluşmaktadır. Kaplanmış küme daha sonra, balmumunun geçitlerden eridiği, bir döküm kalıbı üretmek üzere istenen boyutlarda boşluk bırakarak ya bir hava fırınına ya da bir buhar otoklavına yerleştirilmektedir (Paton, 2001).

Seramik kabuk üretilerek denetlendikten sonra, santrifüjlü döküm, vakumlu döküm veya ters yerçekimi dökümünü içerebilen çeşitli işlemlerden birini kullanarak erimiş metal boşluğa dökülmektedir. İkinci işlemde, kalıp erimiş metal üzerine ters çevrilmekte ve erimiş metali kabuk içine çeken gözenekli kabuktan tatbik edilen bir vakum uygulanmaktadır. Sonraki adımda kabuk, kabuk yakıcı çözülmesini, su püskürtülmesini veya mekanik olarak püskürtmeli patlamayı içerebilecek birkaç işlemden biriyle çıkarılmaktadır. Son olarak parçalar kapılardan kesilmekte ve bitmiş bir bileşen üretmek için çeşitli metal sonlandırma aşamaları kullanılmakta, bunlar daha sonra röntgen incelemesi veya uygun olan diğer yöntemler ile kontrol edilebilmektedir (Paton, 2001).



Şekil 2.2. Hassas dökümle üretilen içi boşluklu gaz türbini kanatları

İlk balmumu enjeksiyon basamağı sırasında balmumu düzenine dahil edilmiş bir seramik çekirdeğin kullanılmasıyla içi boş bileşenlerin üretilmesi de mümkündür. Seramik çekirdeğin bileşeninin iç kısmından boşalması daha sonra içi boş bir metalik şekle neden olmaktadır. Bu işlem, Şekil 2.2'deki içi boş kanat profillerinin üretimi için kullanılmaktadır (Paton, 2001).

Bugün hassas döküm bileşenleri, otomotiv, uçak yapıları, gaz türbini bileşenleri ve aynı zamanda dekoratif amaçlı kullanılan daha geleneksel heykeller de dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Daha büyük heykellerin bazıları birkaç parça halinde üretilmekte ve daha sonra monolitik bir yapı oluşturmak için birlikte kaynaklanmaktadır. Bu şekilde üretilen hassas döküm ürünleri birkaç ton kadar ağırlığa kadar ulaşabilmektedir. Hassas döküm sürecinin avantajlarından bazıları, düşük takım maliyeti ve çok ince detayların kolaylıkla üretilebilmesidir. Kalıp üretmek için şablonun gerekli olmadığı stereo litografi gibi yöntemlerden hızlı prototip üretme yeteneği de önemlidir. Bu, prototip donanımının elektronik verilerden üretilmesini sağlamakta ve prototip donanımının test amaçları için hızlı bir şekilde üretilmesinde son derece faydalı olmaktadır. Bu sayede, sert takımlar üretilmeden önce tasarım değişiklikleri kolayca yapılabilen ve teslimat sürelerinde önemli bir azalma sağlanabilmektedir (Paton, 2001).

2.2.3. Hassas döküm atık kumu (HDAK)

Hassas döküm atık kumu Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilen hassas döküm işlemi sırasında, Şekil 2.1.i'de gösterildiği gibi atık bir ürün olarak ortaya çıkmaktadır.

Zirkon, hassas döküm dökümhanelerinin çoğunda ana bulamaçta ve/veya sıvada kullanılmaktadır. Zirkon, akışkanlığı ve drenajı iyileştiren yuvarlak şekli, yüksek yoğunluğu, erimiş metallerle düşük reaktivite sağlayan refrakterliği ve boyutsal kararlılığı arttıran silikanın üçte birinden daha az termal genleşmesi nedeniyle hassas dökümde kullanım için mükemmel bir refrakterdir. Termal şok direncini arttıran yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Yüksek refrakterlik, daha iyi yüzey kalitesi ile sonuçlanan daha ince parçacıkların kullanılmasına izin vermektedir. Yüksek ısı iletkenlik ve yoğunluk ayrıca, gelişmiş yüzey kalitesi ve düşük reaktiviteden kısmen sorumlu olabilen soğutma gücünü de arttırmaktadır (Bundy ve Viswanathan, 2008).

Kalıp imalatında kullanılan malzemelerin maliyetinin yüksek olması nedeniyle, hassas döküm, temel olarak düşük hacimli et kalınlığına sahip türbin kanatları gibi yüksek endüstri ürünleri üretiminde kullanılmaktadır. Kalıplarda kullanılan pahalı zirkonun geri kazanılması için yöntemlerin geliştirilmesi yüksek hacimli, düşük maliyetli ürünler üzerinde kullanmak için uygun bir yöntem geliştirmeye imkan sağlayabilmektedir. Bu nedenle Amerika Birleşik Devletleri Maden Bürosu yerel kaynakları koruma ve yabancı girdiye olan bağımlılığı azaltmak amacıyla HDAK'deki zirkonun geri kazanım teknolojilerini geliştirmek için araştırmalar yürütmüştür (Smith ve Llewellyn, 1985).

Dökümhane kumları özellikle demir bazlı alaşımların dökümü için kalıplar veya maçalar oluşturmak için bağlayıcılarla (örneğin bentonit) birlikte kullanılmaktadır. Döküm yapılacak metale bağlı olarak genellikle yüksek kaliteli kuvars, zirkon veya olivin kumları kullanılmaktadır. Bu nedenle dökümhane kumları silika ve zirkonyum dioksit veya magnezyum oksit ve demir oksit açısından zengin olabilmekte, alümina ve bentonit tarafından sağlanan diğer bileşenlerle birlikte bulunabilmektedir. Ayrıca olivin orta düzeyde nikel ve krom içermektedir (Zanelli ve ark., 2021). Her durumda, kullanılan kumlar, her türü ayırarak geri kazanılamamaktadır. Bu nedenle bileşim, karışıma göre önemli ölçüde değişebilmektedir. Ayrıca, kullanılan kumlar genellikle Pb, As, Cr, Mo, Ni, Cu, Hg gibi dökme metal kalıntılarını ve safsızlıklarını içermektedir (Alonso-Santurde ve ark., 2010; Siddique ve ark., 2010). Kuvars kumu esas olarak kil-atık ikili karışımlarında, kırmızı kilde %50'ye kadar (Quaranta ve ark., 2010; Coronado ve ark., 2015; Lin ve ark., 2018) veya ball kilde %60'a kadar denenmiştir (Luo ve ark., 2014).

2.3. Seramik

Seramik, ametal elementlerin bir veya birden fazla metal ile sinterlenmesi ile elde edilen amorf yapılu inorganik bileşiktir. Seramik hammaddeleri özlü ve özsüz olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Kil ve kaolen gibi suyla şekillendirilebilen ve kurduğunda şekilleri değişmeyen hammaddeler özlü hammaddeler grubundadır. Su ile şekil verilemeyen kuvars, feldispatlar ve karbonatlar özsüz hammaddeler grubunu oluşturmaktadır. Bu hammaddelerden uygun oranlarda seçilerek istenilen şekil verilerek yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile seramik ürünler elde edilir (Callister Jr. ve Rethwisch, 2018). Seramik, çoğunlukla mutfak gereçleri ve sağlık gereçleri gibi geleneksel seramik malzemeleri tanımlamada kullanılsa da, seramik malzemelerin, inşaat, enerji, ulaştırma, elektronik, uzay teknolojisi gibi endüstri alanlarının gelişmesinde diğer malzemelere alternatif olarak katkısı büyüktür (Barsoum, 1997).

Seramik malzemelerin tokluk ve süneklik değerleri çok düşüktür. Bu nedenle seramik malzemeler sert ve kırılğan özelliğe sahiptir. Seramik malzemelerin göstermiş olduğu teknik özellikler, malzemeyi oluşturan atomlar arasındaki kimyasal bağlara ve yapının kristal faz içeriğine göre değişmektedir. Seramik malzemeler yapılarını genellikle iyonik bağlar ile oluşturduğundan elektrik ve ısı iletkenlikleri düşüktür. Seramik malzemeler güçlü atomik bağları nedeniyle zorlayıcı şartlar altında bile kimyasal ve fiziksel açıdan kararlı olmakta ve yüksek erime sıcaklığına sahip olmaktadır (Callister Jr. ve Rethwisch, 2018).

2.3.1. Seramik üretimi

Binalarda iç mekanların veya dış yüzeylerin kaplaması için farklı özelliklerde ve farklı boyutlarda üretilen seramik ürünlere seramik karo denilmektedir. Seramik karolarının adlandırılması kullanılacağı yerin özelliklerine göre veya pişirim şekline göre yapılmaktadır. Zeminin kaplanmasında kullanılacak karoların su emme değerlerinin çok düşük olması, mukavemet değerlerinin ise yüksek olması beklenmektedir. Seramik karoların pişirilmesi için gereken fırın sıcaklıklarının belirlenmesinde en etkili faktör, bünyenin istenilen su emme oranı ve pişme küçülmesi miktarıdır. Yer karoları ve porselen karolardaki su emme değerlerinin sifıra yakın olması beklendiği için fırın sıcaklıkları duvar karolarının fırın sıcaklıklarına göre daha yüksek olmakla birlikte, bünye reçetesinde kullanılacak hammaddelere bağlı olarak pişme sıcaklığı 1150-1200°C arasında değişmektedir.

Seramik kaplama malzemeleri endüstrisinin geliştirilmesi, maliyet azaltma, ürün geliştirme ve ürün iyileştirme olarak sınıflandırılmaktadır.

1. Çevreyi koruyucu ve üretim maliyetini düşürücü yeni bir sürecin geliştirilmesi (kuru öğütme sistemleri, çift pres teknolojisi, tek pişirim ürünler için polimer kaplama vb.) (Cicognani, 2004)

2. Yeni ürünlerin geliştirilmesi (dayanıklı, anti bakteriyel, termal karolar gibi fonksiyonel özellikli karolar, süper beyaz bünyeler vb.) (Checchinato ve ark., 2002; Cicognani, 2004; Garcia-Ten ve ark., 2000; Gines ve ark., 2002)

3. Ürün özelliklerini iyileştirme araştırmaları (pişirim süresinin ve pişirim sıcaklıklarının azaltılması, alternatif hammadde kaynaklarının araştırılması vb.) (Gennaro ve ark., 2007; Kivitz ve ark., 2009; Tucci ve ark., 2007; Bayer Öztürk, 2012).

2.3.2. Duvar karosu

Duvar karoları pişme sırasında ihmal edilebilir düzeyde küçülmeden <%1 oranında yüksek boyutsal kararlılık göstermektedir. Pişmiş karoların gözenek miktarı %13-18 arasında, eğme mukavemeti ise 200-250kg/cm² arasındadır (ISO 13006 standardının BIII grubuna göre).

Duvar karosu bünyeleri, reaksiyona giren ve reaksiyona girmeyen olmak üzere iki tipte bileşen kullanılarak hazırlanmaktadır. Reaksiyona giren bileşen kil ve CaCO₃ içermektedir. Reaksiyona giren bileşende bulunan CaCO₃'ün sırtın yumuşamasından sonra ayrışması karoda hatalara sebep olmaktadır. Reaksiyona girmeyen bileşen, pişme sırasında oluşan ve reaksiyona giren bileşenden kaynaklanan küçülmeyi azaltmaktadır. Bu sayede bünyede iyi paketlenme, yüksek kuru mukavemet ve yüksek pişmiş mukavemet elde edilmektedir.

Hızlı çift pişirimlerde bünye pişirimi 40-50 dakikada, sırlı pişirim ise 30-40 dakikada yapılmaktadır. Bünye ve sırt eşzamanlı olarak pişirildiği hızlı tek pişirimlerde de ürün 45-50 dakikada pişirilmektedir. Bu tür bünyelerin pişirme sıcaklıkları 1000-1100°C arasındadır. Bu sıcaklıklarda killer vollastonit ile reaksiyona girerek düşük sıcaklık anortitini oluşturmakta ve bu anortit kuvars ile reaksiyona girmeden kalmaktadır (Ibáñez ve ark., 1992).

2.3.3. Porselen karo

Porselen karolar yüksek teknik özelliklere ve düşük su emme değerine sahiptir. Porselen karolar için gerekli olan çok düşük su emme değeri (ISO 13006 standardına göre $<0,05$), çoğu ürünlerde $<0,1$ olacak şekilde değerlendirilmektedir. Bununla birlikte ürünün mekanik özelliklerini ve parlatılmış karoların lekelenme direncini etkileyen kapalı gözeneklilik %2-8 arasında değişen oranlarda görülmektedir.

Porselen karolar temel olarak %30-40 kil karışımı, %40-50 alkali feldispatlar ve %10-15 oranında kuvars kumundan oluşmaktadır. Porselen karoların kimyasal bileşimleri, kullanılan ergiticilerin cinsine (sodyum feldispat ve potasyum feldispat), bu ergiticilerin oranlarına, pişme ilavelerinin cinsine (dolomit, talk, vollastonit gibi toprak alkali bileşenler) ve cam seramik firitlerinin cinsine ($\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, CaO-MgO-SiO_2 , $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) bağlı olarak değişmektedir (Zanelli ve ark., 2003).

Porselen karolar hızlı tek pişirimle 60 dakikadan daha kısa sürelerde en fazla 1200°C 'de ve 5 dakikalık bekleme süreleri ile pişirilmektedir. Elde edilen faz bileşimi %55-65 oranında camsı faz, %5-15 oranında müllit ve %15-25 oranında kuvarsa ilaveten zirkonyum dioksit ve alüminyum oksit gibi pigment özelliği bulunan oksitleri içeren hammaddelerdir (Zanelli ve ark., 2004; Gasch, 2006).

Pişme sırasında feldispatlar erimekte ve yüksek miktarlarda sıvı faz oluşturarak, pişme sıcaklığı arttıkça viskozitenin azalmasına sebep olmaktadır. Bu durum sıvı fazın bünyedeki gözenekleri doldurmasına ve sonraki aşamalarda onları tamamen yok etmesine neden olmaktadır. Kuvarsin bir kısmı sıvı faz ile çözünmekte ve müllit gibi yeni kristal fazlar oluşturmaktadır. Pişme sırasında ortaya çıkan dönüşümler ve reaksiyonlar sıvı fazın devamlı değişmesine ve buna bağlı olarak sıvı fazın viskozitesinin de değişmesine neden olmaktadır. Son halde mikroyapı ince müllit kristalleri ve camsı matriste çözülmeden kalan kuvars tanecikleri içermektedir (Salem ve ark., 2003).

Pişme süreci kalıntı gözenekleri tamamen uzaklaştıramamaktadır. Mikroyapıda hem küçük küresel gözenekler ($<10\mu\text{m}$), hem de küçük gözeneklerin bir araya gelmesiyle oluşan düzensiz şekilli büyük gözenekler ($50\mu\text{m}$ 'ye kadar) bulunmaktadır (Zanelli ve ark., 2004).

Porselen karoların mukavemet değerleri yer karoları ve duvar karolarından daha fazla olmaktadır. Bu durum porselen karoların oldukça sıkı yapısından kaynaklanmaktadır. Porselen karolar genellikle 8-10mm kalınlıkta üretilmekle birlikte özel uygulamalar için 15-20mm'ye kadar değişen kalınlıklarda da üretilmektedir. Yüksek

mekanik dayanım istenilen ev, işyeri, laboratuvar gibi alanlarda porselen karoların ortalama eğme mukavemetinin 27N/mm^2 'den fazla olması gerekmektedir (Biffi, 1999).

Özelliklerin iyileştirilmesinde gözeneklerin azaltılması tercih edilmeli, çünkü seramiklerin eğme mukavemeti gözenek artışı ile doğru orantılı olarak azalmaktadır (Kobayashi ve ark., 1992).

Porselen karolarda mekanik özellikler için geliştirilen hipotezler

Matris güçlendirme hipotezi

Ana matris ve camsı faz içerisinde dağılan tanecikler ile pişirim sırasında oluşan kristalin fazlar arasındaki ısı genleşme katsayıları arasındaki farktan dolayı basma gerilimleri meydana gelmektedir. Küresel bir tanecik için ısı genleşme katsayıları arasındaki farklar yarıçapsal ve çevresel çatlakların oluşmasına sebep olmaktadır. Yarıçapsal çatlaklar çok kolay birleşerek malzemelerin mukavemetini azaltmaktadır (Tamsü, 2010).

Müllit hipotezi

Porselen karolarda oluşan müllit kristallerinin mukavemet üzerine etkileri oldukça önemlidir. Kil, feldispat ve kuvars ana bileşenlerinden oluşan bir porselen karoda pişirim sonrası mikroyapıda genellikle camsı faz, kalıntı kuvars, müllit kristalleri ve gözenekler bulunmaktadır. Müllitin kompozisyonları $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ve $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$ şeklindedir. Bu müllitler "3:2" ve "2:1" olarak sınıflandırılmaktadır. Pişirim sırasında minerallerden oluşan müllitler birincil müllitlerdir (2:1). Kil mineralleri ve feldispatların reaksiyonu sonucu oluşan müllitler ikincil müllitler olarak tanımlanmaktadır (3:2). Seramik malzemelerin pişirimi sırasında $500\text{-}600^\circ\text{C}$ 'de metakaolen oluşumu, $950\text{-}1000^\circ\text{C}$ arasında metakaolen spinel tipi yapıya ve $1070\text{-}1080^\circ\text{C}$ arasında spinel yapı birincil müllitlere dönüşmektedir. $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ arasında müllit kristalleri çubuksu bir hal alarak ikincil müllitlere dönüşmektedir. Killerin bozunmasıyla oluşan birincil müllitler küresel, ergimiş feldispat ile killerin reaksiyonu sonucu oluşan ikincil müllitler ise, iğnesel (çubuksu) şekle sahiptir. Çubuksu yapıdaki ikincil müllit tanelerinin birbiri ile etkileşimi sonucu iç içe girmekte ve çatlak başladığında çatlağın ilerlemesini engellemekte ve seramik malzemenin mukavemetini artırıcı etki göstermektedir (Tamsü, 2010).

Dağılan faz ile mukavemetin artırılması hipotezi

Porselen karolarda camsı faz içerisine dağıtılan tanecikler porselen karoların mukavemetini etkilemektedir. Bunu etkileyen en önemli faktör taneciklerin camsı faz içerisindeki miktarları ve taneciklerin boyutlarıdır. Özellikle pişirim sırasında oluşan müllit kristalleri dağılan faz ile mukavemet hipotezini desteklemektedir. Kırılma tokluğu,

malzemelerin yük altındaki çatlağın başlaması ve ilerlemesine karşı gösterdiği dirençtir. Çatlak boyutuna bağlı olarak, mikroyapıdaki düzensizlikler yük altında gerilim yoğunlaşmalarına sebep olmaktadır. Kalıntı gözenekler, kabalaşmış taneler, mikroskobik yüzey hataları, kırık tane sınırları ve küçük safsızlık taneleri çatlakların başlangıcını kolaylaştırmaktadır. Bu hatalar, tane boyutunun küçültülmesi ile azaltılabilmektedir. Özellikle seramik malzemelerin bileşimlerinde yer alan kuvarsın tane boyutunun küçülmesiyle mikroyapıdaki hatalar azalmaktadır. Kuvars boyutunun küçültülmesiyle kuvars etrafında oluşan çatlak boyutunda bir azalma saptanmakta ve kırılma mukavemetinin de arttığı gözlemlenmektedir. Seramiklerin mekanik özellikleri mikroyapısal değişimlere bağlı olmaktadır (Tamsü, 2010).

Porselen karo bünyelerde gelişen reaksiyonlar

- 100°C'nin hemen üstünde fiziksel su uzaklaşmaktadır (çevreden alınan, sırlama sırasında emilen ve iyi olmayan kurutmadan kaynaklanan nem içeriği).
- 200°C'nin üstünde kristalin su uzaklaşmaktadır (kristal yapıya bağlı olan su).
- 350-850°C arasında killerin içinde bulunan organik bileşikler yanmamakta ve sülfat bileşiklerindeki (FeS₂ vb.) oksidasyon ile SO₂ oluşmaktadır.
- 450-650°C arasında yapısal su uzaklaşmakta, kilin kristal yapısı bozulmakta ve metakaolen oluşumu gerçekleşmektedir (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O Al₂O₃.SiO₂ + 2H₂O).
- 573°C'de α-kuvarsın → β-kuvarsa dönüşümü ile hızlı bir hacimsel büyüme gerçekleşmektedir.
- 800-900°C'de kireçtaşı ve dolomitten CO₂ oluşmaya başlamaktadır.
- 900°C'nin üstünde amorf silika ve γ alümina oluşmakta ya da spinel (Al₂SiO₄) tipi yeni silika-alümina kristalleri oluşmaktadır. Serbest silika yüksek oranda reaktif olmakta ve ötektik oluşumuna yardımcı olmaktadır. Bu sıcaklıklarda K-feldispatın silika ile peritektik eriyi oluşmaya başlamaktadır. Feldispatın tipi peritektik ya da ötektik sıcaklığı belirlemektedir. K-feldispat için peritektik eriyik 990°C'de oluşurken Na-feldispat için 1050°C oluşmaktadır. 1000°C üstünde sıvı fazda belirgin bir artış sonucunda ilk müllit kristalleri oluşmaya başlamaktadır.
- Spinel fazı fazla kararlı bir yapıda olmadığından dolayı kısa süre yapıda kalmakta ve 1075°C'de müllite dönüşmektedir. Burada kimyasal saflık önem kazanmaktadır. Atomik seviyede müllit oluşumu 980°C'de başlarken nanometre seviyesinde müllit oluşumu 1300°C'ye kadar gecikebilmektedir. İlk olarak birincil müllit kristalleri kaolenden müllit çekirdeklerinin birikmesi ile oluşmaktadır. 1200°C'nin üzerinde ikincil müllit kristalleri kalan düzensiz kaolenden oluşarak eriyik içinde

çözünmekte ve tekrar prizmatik kristaller şeklinde büyümektedir. İkincil müllit taneleri, çubuksu yapılarından dolayı birincil müllit tanelerine göre mukavemeti daha fazla arttırmaktadır. İkincil müllit tanelerinin birbiri ile iyi şekilde bağlanması seramik bünyelerin mukavemetini arttıran önemli bir etken olmasına rağmen ikincil müllit taneleri daha küçük olan birincil müllit taneleri gibi birbiri ile kolay bağlanamadıklarından dolayı mukavemetin istenen oranda artmasına engel olabilmektedir (Aydın, 2012).

2.3.4. Seramik sırları ve sırlamanın amacı

Seramik bünye üzerinde pişirme ile birlikte uygulanan, öğütülmüş uygun içerikli seramik hammaddelerden elde edilen ve cam yapıya benzer yapılar oluşturabilen karışımlara ve oluşan koruyucu tabakaya sır denilmektedir.

Sır kavramı, hem toz halindeki birden fazla sır hammaddesinin sıklıkla suyla karıştırılmasıyla oluşturulmuş süspansiyonunu, hem de bitmiş ürün yüzeyinde oluşturulan cam tabakasını kapsamaktadır.

Seramik ürünleri sırlamanın iki esas amacı bulunmaktadır. Bu amaçlardan ilki, sıklıkla gözenekli ve mikro seviyede pürüzlü bir yüzeye sahip olan seramik bünyenin dışını gözeneksiz ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olan cam tabakasıyla kaplayarak hem daha sağlıklı hem de daha kolay temizlenebilir hale getirmektir. Sırlamanın diğer amacı ise estetik olarak daha güzel bir görünüm oluşturmak ve yüzeyin dekor seçeneklerini arttırmaktır. Sırlı seramik bir yüzeyi seramik boyalar ve çeşitli dekor teknikleri kullanarak farklı şekillerde süslemek mümkündür. Ayrıca sır ürünün mukavemetini, yüzey sertliğini ve kimyasal dış etkilere karşı dayanıklılığını arttırmaktır. Yüzeyin kullanım koşullarına dayanıklılığı sır reçetesinin bileşenleri ve oranları değiştirilerek ayarlanabilmektedir.

2.3.5. Sır opaklaştırma özelliği olan oksitleri ihtiva eden hammaddeler

Tek başına yüksek erime sıcaklıklarına sahip olan ZrO_2 , SnO_2 ve TiO_2 sır bileşiminde kristal olarak yer almaları nedeniyle sırların örtücülük özelliğini arttırmaktadır. Pişirim sırasında SnO_2 hiç erimemekte, TiO_2 tamamen erimekte, ancak soğutma sırasında kristalleşmekte, ZrO_2 ise düşük sıcaklıklarda erimemekte, yüksek sıcaklıklarda erimekte ve soğutmayla tekrar kristalleşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda pişirilen porselen karo sırları, SnO_2 ile opaklaştırılırken, düşük sıcaklıklarda pişirilen yer karosu ve duvar karosu sırları, zirkonla ($ZrO_2.SiO_2$) opaklaştırılmaktadır. Emaye firtileri üretiminde ise TiO_2 opaklaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Firtileştirilirken tamamen eriyen zirkon soğuma

sırasında kristalleşmektedir. Buna karşın yer karosu sırlarında ham olarak kullanılmakta ve erimeyerek kristal yapısını korumaktadır. Avustralya, Madagaskar, Arjantin ve Rusya gibi ülkelerde cevher yatakları bulunan bu hammadde özel öğütme teknolojileri ile mikronize edilerek halen Avrupa ülkeleri üzerinden yurdumuza ulaşmaktadır. Zirkonya hem pahalı hem de zirkon kadar etkili olmadığından tercih edilmemektedir.

Kalay dioksit gibi örtücü özelliği için kullanılan zirkonyum dioksitin seramik endüstrisinde en çok kullanılan şekli zirkonyum silikattır ($ZrSiO_4$). Örtücülük, zirkonyum silikatın ince öğütülmesi ile orantılı olarak artış göstermektedir. Sırların örtücü olması için kullanılan $ZrSiO_4$ 'ün tane inceliğinin $5\mu m$ 'nin altında olması gerekmektedir.

Zirkonyumlu sırlar endüstride en çok kullanılan sırlar arasında bulunmaktadır. Bu sırlar gerekli kaolen (%5-10) katkısı ile öğütüldüklerinde, günümüzde en çok kullanılan beyaz örtücü sırlar elde edilmektedir. Çoğu endüstri kuruluşu ürettikleri sağlık gereçlerinin sırlanmasında zirkonyum örtücülü sırlar kullanmaktadır. Kalaylı sırlarda olduğu gibi, zirkonyum örtücülü sırlar da CuO katkısı ile mavi renk vermektedir. Sert özellikli ve mekanik dirence sahip mat beyaz sırların elde edilmesinde, zirkonyumlu sırlara %20'nin üzerinde talk ($3MgO.4SiO_2.H_2O$) katkısından yararlanılmaktadır.

2.4. Seramik Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Kil, kuvars ve feldispattan oluşan inorganik bileşenlerin bulunduğu bünyeye seramik denilmektedir. Bu hammaddelerden kil, seramik parçanın kuruduktan sonra kalıcı şekil alması için gerekli plastikliği sağlamaktadır. Kuvars, plastik olmayan bir hammaddedir. Kuvars plastikliğin ayarlanmasını ve pişirildikten sonra bünyenin mukavemet kazanmasını sağlamaktadır. Feldispat ergiticiliği sağlamakta, kristallerin birbirine bağlanmasını gerçekleştirmekte, ancak yüksek oranda feldispat kullanılması halinde ürünlerde deformasyon oluşmaktadır.

2.4.1. Kil ve kaolen ($mAl_2O_3.nSiO_2.pH_2O$), ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$)

Kil hammaddeleri kil ve kaolen olarak ikiye ayrılmaktadır. Başlıca killer, ball kili, kırmızı killer, ateş kili, refrakter killer ve bentonittir. Günümüzde elde edilen kil ve kaolen hammaddelerinin %80'i seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Kil tabanlı bir seramikte biçimlendirmeyi sağlayan killer yanında iskeleti oluşturan kuvars ve feldispatlar (eriticiler) temel hammaddelerdir. Bu temel hammaddelerin hepsi silikat mineralleri

olduğu için kil tabanlı seramiklere silikat seramikleri, yapısal seramikler veya geleneksel seramikler ismi de verilmektedir.

İçeriğinde kil mineralleri de barındıran, kurutulduğunda ve pişirildiğinde sertleşen plastik doğal malzeme genel olarak kil hammaddesi olarak kabul edilmektedir. Magmatik ve metamorfik kayaçların, atmosferik ve hidrotermal etkenlerle bozunması ile feldispat mineralleri ve kil mineralleri (kaolenit, illit, klorit, smektitler), kuvars, feldispat, kalsit ve diğer kil dışı minerallerden oluşan kil hammaddeleri oluşmaktadır. Bu bozunma sonucu, bozunmanın fiziksel ve kimyasal koşullarına göre, ilk kayaç mineralleri, bozunma ürünlerinin yerinde kalması veya taşınması, depolandığı yerlerin ve depolanma şartlarının farklılığı ile farklı yataklar ve farklı özellikte hammaddeler oluşmaktadır (MTA Bilgi Merkezi Seramik Killer, 2020).

2.4.2. Feldispatlar: albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ve pegmatit (KAlSi_3O_8)

Feldispatlar kayaç oluşturan minerallerin doğada en fazla bulunanıdır. Bu mineraller yer kabuğunun %60'ını oluşturmaktadır. Genel formülleri $\text{XAl}_{(1-2)}\text{Si}_{(3-2)}\text{O}_{(8)}$ olmakla birlikte, X duruma göre Na, K ve Ca olabilmektedir. K_2O değeri %10'dan büyük olanlar K-feldispat veya potasyum feldispat, Na_2O oranı %7'den büyük olanlar Na-feldispat veya sodyum feldispat olarak tanımlanmaktadır. Feldispatlar silikatlar grubunda bulunmakta ve alümina-silikatlar olarak da tanımlanmaktadır. Ayrıca feldispat bir mineral grubunun genel adı olarak bilinmektedir.

Feldispatlar, izomorf karışımları ve oluşum özellikleri bakımından kalko-sodik feldispatlar (plajioklaslar) ve alkali feldispatlar olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

Sodyumlu feldispatlardan, plajioklas grubunun Ca içermeyen üyesi albittir. Albit Latince Albus (Beyaz) sözcüğünden türemiştir. Doğada albit, K-feldispat ile katı çözeltili oluşturamakta, ancak bir miktar K-feldispat ile birlikte bulunmaktadır. Albit seramik ve cam üretiminde önemli bir hammaddedir.

Alkali feldispatlar, ortoklaz, sanidin, mikroklin, anortoz, albit arasında kristolografik yapı değişiklikleri bulunmaktadır. Büyük çaplı bir katyon olan K bulunduğu veya çok bulunduğu yapılar monoklinik, Na bakımından zengin olanlar trikliniklidir.

Alkali feldispatlarda K ile Na feldispatlar arasında katı çözeltili oluşum alanları çok dar olup, K'nin yerini belirli ölçülerde ve bazı fiziki şartlarda Na alabilmektedir. Doğada K-feldispatlar çoğunlukla Na-feldispatlarla birlikte ve daha nadir olarak da Ca-

feldispatlarla birlikte bulunmaktadır. Bu grup içerisinde gerek oluşum gerekse seramik endüstrisinde en önemli olan ortoklastır (MTA Bilgi Merkezi Feldispat, 2020).

2.4.3. Kalsit (CaCO_3)

Kalsit bir mineral adı olmakla birlikte, karbonatlı kayaçları oluşturan bu mineralin kimyasal yapısı CaCO_3 'tür. Çeşitli şekillerde kristal halde bulunan camsı parlaklıkta, renksiz saydam yapıdadır. Kolay öğütülmekte ve öğütülünce beyaz renkli bir toz ortaya çıkmaktadır. Sertliği Mohs skalasına göre 3, yoğunluğu ise $2,6-2,7\text{g/cm}^3$ aralığındadır. Ülkemizde kalsit adı ile üretilen mineral, karbonatlı kayaçların (kireçtaşı, mermer, tebeşir) ana mineralidir (MTA Bilgi Merkezi Kalsit, 2020).

2.4.4. Kuvars (SiO_2)

Kuvarsın formülü SiO_2 olup, saf halde %46,5 Si ve %53,3 O₂ içermektedir. Mohs skalasında sertliği 7, özgül ağırlığı $2,65\text{gr/cm}^3$, ergime sıcaklığı 1785°C olan ve yer kabuğunda oldukça fazla bulunan minerallerdendir. Doğal kuvars yapısında katı eriyik halde bulunan başlıca elementler; Li, Na, Al, Ti ve Mg'dir. Sıklıkla renksiz olmakla birlikte, çok farklı renklerde de görülebilmektedir. Renkli oluşumlar gaz, sıvı ve katı kapanımlar ile oluşmaktadır. Kuvars minerali erimemekte, yalnızca hidroflorik asitte çözünmektedir. Piezoelektrik ve piroelektrik özellikler göstermektedir (MTA Bilgi Merkezi Kuvars, 2020).

2.4.5. Firit ($\text{ZnO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)

Öğütülerek toz şekline getirilmiş seramik hammaddelerin bir reçeteye göre karıştırılarak daha sonra eritilmesi ve eriyiğin hızlıca soğutulması sonucunda oluşan cam yapılı ara ürüne firit denilmektedir. 1200°C 'nin altında pişirilen ürünlerin sınırlarında önemli oranlarda firit bulunmaktadır. Sıcaklık derecesi düşüğe içerikteki firit oranı artmaktadır.

Farklı amaçlar için üretilmiş firit bileşimleri olmakla birlikte, örnek olarak çinko-alkali bor silikat toz firit bileşimde, ağırlıkça %10,2 ZnO, %5,2 Na₂O, %19,6 K₂O, %6,4 Al₂O₃, %8,7 B₂O₃, %50 SiO₂ bulunmaktadır. Bu bileşim için erime noktası 582°C 'dir. Termal genişleme katsayısı $20-400^\circ\text{C}$ 'de $108,3 \times 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ 'dir. Bu bileşim ısıl genişleme katsayısının artırılması için uygun yüksek ısıl genişleme katsayısına sahip bir firittir.

Aynı bileşimdeki ham bir sırla karşılaştırıldığında, firit daha çabuk ve daha düşük sıcaklıklarda erimektedir. Çünkü gerek gaz çıkışı yapan reaksiyonlar gerekse bileşiklerin kendi aralarındaki reaksiyonları firitleştirme işlemi sırasında gerçekleşmektedir. Özellikle hızlı pişirim açısından firit kullanımı kısa sürelerde düzgün yüzey oluşumu bakımından avantaj sağlamaktadır.

Firitin elde edilmesinde eritme işlemi genelde 1400°C'nin üzerinde gerçekleştirilmektedir. Bu sıcaklıkta bileşim belirleyici bir rol oynamaktadır. Önemli oranlarda zirkonya, kuvars ve feldispat ihtiva eden bileşimler ancak yüksek sıcaklıklarda tamamen erimekte, homojen bir yapı oluşturmakta ve akma özelliği göstermektedir (Kartal, 1998).

2.4.6. Vollastonit (CaSiO_3)

Vollastonitin endüstriyel bir hammadde olarak tanımlanması yakın zamanlarda olmakla birlikte, II. Dünya savaşının sonuna kadar ekonomik anlamda işletilmesi ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır. Endüstriyel bir hammadde olan vollastonit, doğal kalsiyum metasilikat olarak tanımlanmaktadır (CaSiO_3).

Kuvars ve kalsit, düşük sıcaklıkta (450-600°C) vollastoniti oluşturmaktadır. Vollastonit saf halde %48,3 CaO ve %51,7 SiO_2 'den oluşmaktadır. Mohs skalasında sertliği 4,5-5, özgül ağırlığı 2,8-3,09 gr/cm³, ergime sıcaklığı 1540°C'dir.

Vollastonitin esas kullanım alanı seramik endüstrisidir. Seramik malzemeler üretimde feldispat, kalsit, kuvars, dolomit, talk gibi hammaddeler yerine veya seramik mamulün belirli özelliklerinin düzenlenebilmesi için vollastonit kullanılmaktadır. Seramik endüstrisinde vollastonit çatlamayı, sıkıştırmayı, kırılmayı ve ürünler üzerindeki ısı genişmesini önlemesi açısından istenilen bir katkı maddesidir. Vollastonit başka hammaddelerin yerine kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Vollastonit kullanılan seramik ürün hem plastik haldeyken hem de pişmiş haldeyken mukavemeti çok yüksektir. Vollastonitin diğer bir özelliği de kurumayı hızlandırması ve nemlilik genişlemelerini en aza indirmesidir. Reçete içeriğindeki miktarı arttıkça fırınlama süresinde kısalma olacağından ayrıca enerji tasarrufu da sağlamaktadır (MTA Bilgi Merkezi Vollastonit, 2020).

2.4.7. Zirkonyum dioksit (Zirkonya) (ZrO_2)

$ZrSiO_4$ bileşimindeki zirkon minerali ile ZrO_2 bileşimindeki baddeleyit minerali Zirkonyum elementinin doğada bulunan ve ekonomik değeri yüksek olan kaynaklarıdır. Adi zirkon minerali olan zirkonyum silikattan suni olarak elde edilen zirkonyum dioksit tıpkı alümina ve magnezyada olduğu gibi, zirkonya olarak adlandırılmaktadır. Element zirkon metaline ise zirkonyum adı verilmektedir.

Zirkonyum: Zr elementi

Zirkonya: ZrO_2 (Zirkonyum dioksit)

Zirkon: $ZrSiO_4$ (Zirkonyum silikat)

Rezerv, üretim, tüketim ve fiyat tablolarında kullanılan birim ise genellikle zirkonyum dioksittir. Zirkon dünyadaki bütün hafniyum elementinin de birincil kaynağıdır. Özgül ağırlığı $4,2-4,6g/cm^3$ sertliği ise 7,5'tir. Zirkon genellikle toryum muhtevası nedeniyle radyoaktif özellik göstermektedir.

Zirkonyum dioksit üretimi sırasında zirkon kumu ($ZrSiO_4$) kok kömürü, demir yongası, MgO ve $CaCO_3$ ile eritildiğinde silisyum dioksit element silise kadar indirgenmekte ve demir ile alaşım oluşturmaktadır. Soğumaya bırakıldığında, zirkonyum dioksit kübik olarak kristalleşmektedir. Zirkonyum dioksit sır ve emaye opaklaştırma maddesi olarak, yüksek ışın refleksiyonu ve termal stabilitesi nedeni ile kullanılmaktadır (MTA Bilgi Merkezi Zirkon, 2020).

2.4.8. Alüminyum oksit (Alümina) (Al_2O_3)

Alüminyum oksit, alüminyum ve oksijenin reaksiyonundan Al_2O_3 kimyasal formülüne göre oluşan kimyasal bileşiktir. Genellikle alümina olarak adlandırılmakta, ayrıca belirli formlara veya uygulamalara bağlı olarak alundum olarak da adlandırılmaktadır. Alüminyum oksit suda çözünmemektedir.

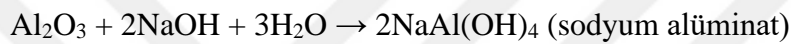
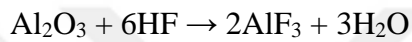
Korund, alüminyum oksidin doğal olarak oluşan en yaygın kristalin formudur. Korund veya α -alüminyum oksit adı verilen en yaygın kristal formunda sertliği, aşındırıcı ve kesici takımlarda bir bileşen olarak kullanılmasını uygun hale getirmektedir.

Alüminyum oksit, metalik alüminyumun hava koşullarına karşı direncini sağlamaktadır. Metalik alüminyum, atmosferik oksijenle çok reaktif olmakta ve oksijene maruz kalan herhangi bir alüminyum yüzey üzerinde yüzlerce piko saniye içinde ince bir pasifleştirme alüminyum oksit (4nm kalınlık) tabakası oluşturmaktadır. Bu tabaka metali daha fazla oksidasyona karşı korumaktadır. Bu oksit tabakasının kalınlığı ve özellikleri,

eloksal adı verilen bir işlem kullanılarak artırılabilir. Bronz gibi alaşımlara, korozyon direncini arttırmak için bir miktar alüminyum eklenerek bu özellikten yararlanılmaktadır. Eloksal ile üretilen alüminyum oksit tipik olarak amorfür. Plazma elektrolitik oksidasyon gibi deşarj destekli oksidasyon işlemleri, kaplamada kristalin alüminyum oksidin önemli bir oranıyla sertliğini arttırmaktadır.

Alüminyum oksit 1988 yılında Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Dairesi'nin kimyasal listelerinden çıkarılmıştır. Alüminyum oksit, lifli bir form olmasından dolayı EPA'nın Toksik Salınım Envanteri listesinde yer almaktadır.

Alüminyum oksit, amfoterik bir maddedir. Hidroflorik asit ve sodyum hidroksit gibi asitler ve bazlar ile reaksiyona girebilmekte, bir asit ile bir baz veya bir baz ile bir asit gibi davranabilmekte, diğerini nötralize edebilmekte ve bir tuz üretebilmektedir.



Alüminyum oksit ayrıca kübik γ ve η fazları, monoklinik θ faz, altıgen χ faz, ortorombik κ faz ve tetragonal veya ortorombik olabilen δ faz dahil olmak üzere diğer metastabil fazlarda bulunmaktadır. Her biri eşsiz bir kristal yapıya ve özelliklere sahiptir (Wikipedia Alüminyum Oksit, 2020).

2.4.9. Karboksimetil selüloz (CMC) ($[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_2\text{COONa})_x]\text{N}$)

Karboksimetil selüloz rengi beyaz veya sarımtırak olan, kokusuz, higroskopik granüller, toz veya ince elyaflardan oluşan bir maddedir. Selülozdan, alkali ve monokloro asetik asit veya sodyum tuzu ile işlenerek hazırlanmaktadır. Karboksimetil selüloz aslında karboksimetil selülozun sodyum tuzudur. Suda çözünebilen bir selülozdan kimyasal reaksiyonla üretilmektedir. Suda çözünürlük, molekülün hidrasyonunu sağlayan selüloz zincirine karboksimetil gruplarının eklenmesiyle oluşmaktadır. Karboksimetil selüloz, viskozite artırma maddesi olarak kullanılmaktadır. Çeşitli ürünlerdeki emülsiyonları dengelemek için kullanılmaktadır. Karboksimetil selüloz yüksek su tutma kapasitesinden dolayı tercih edilmektedir. Karboksimetil selüloz çeşitli gıdalarda koyulaştırıcı, bağlayıcı olarak da kullanılmaktadır.

Selüloz, odunun yapısında bulunan bir karbonhidrattır. Karboksimetil selüloz, bitki parçalarının hücre duvarlarında bulunan selüloz ile asetik asit reaksiyonu sonucu oluşan bir yoğunlaştırıcı maddedir. Karboksimetil selüloz moleküllerinin uzunluğu ham selülozdan daha kısadır.

Karboksümetil selüloz molekülleri düşük konsantrasyonlarda daha fazla uzamakta, ancak yüksek konsantrasyonlarda moleküller toparlanmakta ve sonra daha yüksek konsantrasyonlarda, ısıyla geri dönüşebilen bir jel halini almaktadır. İyonik gücü arttırmak ve pH'ı düşürmek, polimerin sargılama özelliğinin artmasına neden olarak viskoziteyi düşürmektedir (Wikipedia Karboksümetil Selüloz, 2020).

Karboksümetil selüloz seramik bünye çamurlarında kıvam arttırıcı ve bağlayıcı özelliğinden dolayı, çökmeyi engellemek amacıyla kullanılmaktadır.

2.4.10. Sodyum tripolifosfat (STPP) ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)

Sodyum trifosfat (STP), aynı zamanda, sodyum tripolifosfat (STPP) veya tripolifosfat (TPP), bir inorganik bileşiktir. STPP hem susuz formda hem de hegzahidrat olarak bulunan renksiz bir tuzdur. Seramikte belirli bir sınıra kadar sırların viskozitesini azaltmaktadır.

Sodyum tripolifosfatın deflokülasyon etkisi, çözeltiye Na^+ iyonlarının dahil olması, PO_4^{3-} iyonunun kil partikülü üzerinde absorpsiyonu, bunun sonucunda negatif yüzey yükünün artması ve zeta potansiyelinin artması mekanizması ile gerçekleşmektedir (Wikipedia Sodyum Trifosfat, 2020).

Sodyum tripolifosfat seramik bünye çamurlarında ayrıştırıcı özelliğinden dolayı, topaklanmayı engellemek (deflokülasyon) amacıyla kullanılmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal, Çizelge 3.4, Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6'daki hazırlanacak karışım oranlarını gösteren reçetelerdeki hammaddeler ile HDAK'nin belirli proseslerden geçirildikten sonra değişik oranlarda karışımları ile oluşturulan bünye harmanlarını içermektedir.

Yöntem, etüvde kurutulan porselen karo ve duvar karosu bünyesi yapımına hazır, toz halindeki harmanın belirli oranda nemlendirilerek preslenmesi ile üretilen ham ve pişmiş bünyelerin üretim aşamalarını ve parametrelerini içermektedir. Opak sır ise hazır olarak temin edilen standart angoplu ham porselen karo ve ham duvar karosu bünyelerine uygulandıktan sonra, etüvde kurutulmuş ve hızlı pişirim fırınında, fırın rejimi, porselen karo ve duvar karosu bünyelerine uygulanan rejim ile aynı olacak şekilde pişirilmiştir.

3.1. Hassas Döküm Atık Kumlarından Hammadde Üretimi

Araştırma sürecinde, hassas döküm endüstrisinde çeşitli çelik türlerinin dökümünde kullanılan atıklar incelenerek itina ile toplanmış, sınıflarına göre paketlenmiş ve bu atıklar Necmettin Erbakan Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Makine Mühendisliği Laboratuvarında, Liya marka halkalı değirmen ile öğütülüp hazırlanmak üzere depolanmıştır. Bu atıklar laboratuvarında kırma, öğütme ve eleme aşamalarından geçirilerek, üretilen hammaddeler sınıflandırılmıştır. Çalışmanın deneysel kısmına ise Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünce desteklenen proje kapsamında *SAM Seramik Araştırma Merkezi*'nde (<https://seramikarastirma.com.tr/>) devam edilmiştir.

Grafik eksenlerinde kolaylık sağlanması açısından bünyeler için kodlama yapılmıştır. "P" kodu porselen karoyu, "D" kodu duvar karosunu, "O" kodu ise opak sıırı ifade etmektedir. Hassas döküm atık kumunun kısaltması olarak "HDAK" kullanılmıştır. İkinci hanedeki harflerden "A" kodu 7131 kodlu çelik (%0,28-0,34C; %0,6-0,9Mn; %1,5-1,8Ni; %0,7-1Cr) üretiminde kullanılarak atık haline dönüşmüş A tipi HDAK'yi, "B" kodu 316 kodlu çelik (%10Cr; %10Ni; %2Mn; %1Si; %2-3Mo) üretiminde kullanılarak atık haline dönüşmüş B tipi HDAK'yi, "C" kodu 2343 kodlu çelik (%0,4C; %5,3Cr; %1,4Mo; %1V) üretiminde kullanılarak atık haline dönüşmüş C tipi HDAK'yi ifade etmektedir. Kullanılan bünyelerin ve opak sıırların kodları Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Porselen karo ve duvar karosu bünyelerinin ve opak sırların kodları

Kod	Seramik Tipi	Eksiltelen Hammadde	Eklenen Hammadde	Değişim Oranı
P	Porselen Karo	Referans		
PA10Ki	Porselen Karo	Kil	A tipi HDAK	10%
PA10Ka	Porselen Karo	Kaolen	A tipi HDAK	10%
PA5Ka	Porselen Karo	Kaolen	A tipi HDAK	5%
PB5Ka	Porselen Karo	Kaolen	B tipi HDAK	5%
PC5Ka	Porselen Karo	Kaolen	C tipi HDAK	5%
D	Duvar Karosu	Referans		
DA10Ki	Duvar Karosu	Kil	A tipi HDAK	10%
DA10Ka	Duvar Karosu	Kaolen	A tipi HDAK	10%
DA5Ka	Duvar Karosu	Kaolen	A tipi HDAK	5%
DB5Ka	Duvar Karosu	Kaolen	B tipi HDAK	5%
DC5Ka	Duvar Karosu	Kaolen	C tipi HDAK	5%
OP	Opak Sırlı Porselen Karo	Referans		
OPA5Z	Opak Sırlı Porselen Karo	Zirkonya	A tipi HDAK	5%
OD	Opak Sırlı Duvar Karosu	Referans		
ODA5Z	Opak Sırlı Duvar Karosu	Zirkonya	A tipi HDAK	5%
ODB5Z	Opak Sırlı Duvar Karosu	Zirkonya	B tipi HDAK	5%
ODC5Z	Opak Sırlı Duvar Karosu	Zirkonya	C tipi HDAK	5%

Opak sırlı bünyelerin kodlaması “O” harfi ile başlamakta ve ikinci hanedeki “P” ve “D” harfleri uygulandığı bünyeyi ifade etmektedir. Referans bünyeler haricindeki kodlamanın sonundaki rakam ve harf ise reçeteden eksiltelen hammaddeyi ve eksiltile oranlarını belirtmektedir.

Atıklar küçültülerek Liya marka halkalı değirmene sığacak azami 5mm büyüklüğe getirildikten sonra 5 dakikalık periyotlarda öğütme yapılmıştır. Öğütme halkaları üstten bir kol ve baskı sistemi ile emin bir şekilde bağlanmıştır. Malzeme halkalar arasında konulmuş ve sistem tamamen titreştirilerek öğütülmesi sağlanmıştır. Sonra halka dışarı alınmış ve üretilen toz haline getirilen hammadde boşaltılmıştır. Sistem saç konstrüksiyon bir muhafaza içine izole edilerek ses ve vuruntuların dışarıya sızması önlenmektedir. Cihazın faydalı hacmi 100ml’dir. Şekil 3.1’de öğütme ile hammadde üretim aşamaları gösterilmektedir.

Atıklardan hammadde üretimi (Şekil 3.1) yönteminin bir döngü şeklinde tekrarlanması ile ihtiyaç olan miktarlarda, farklı tipteki HDAK’ler analiz edilmek üzere toza dönüştürülmüştür.

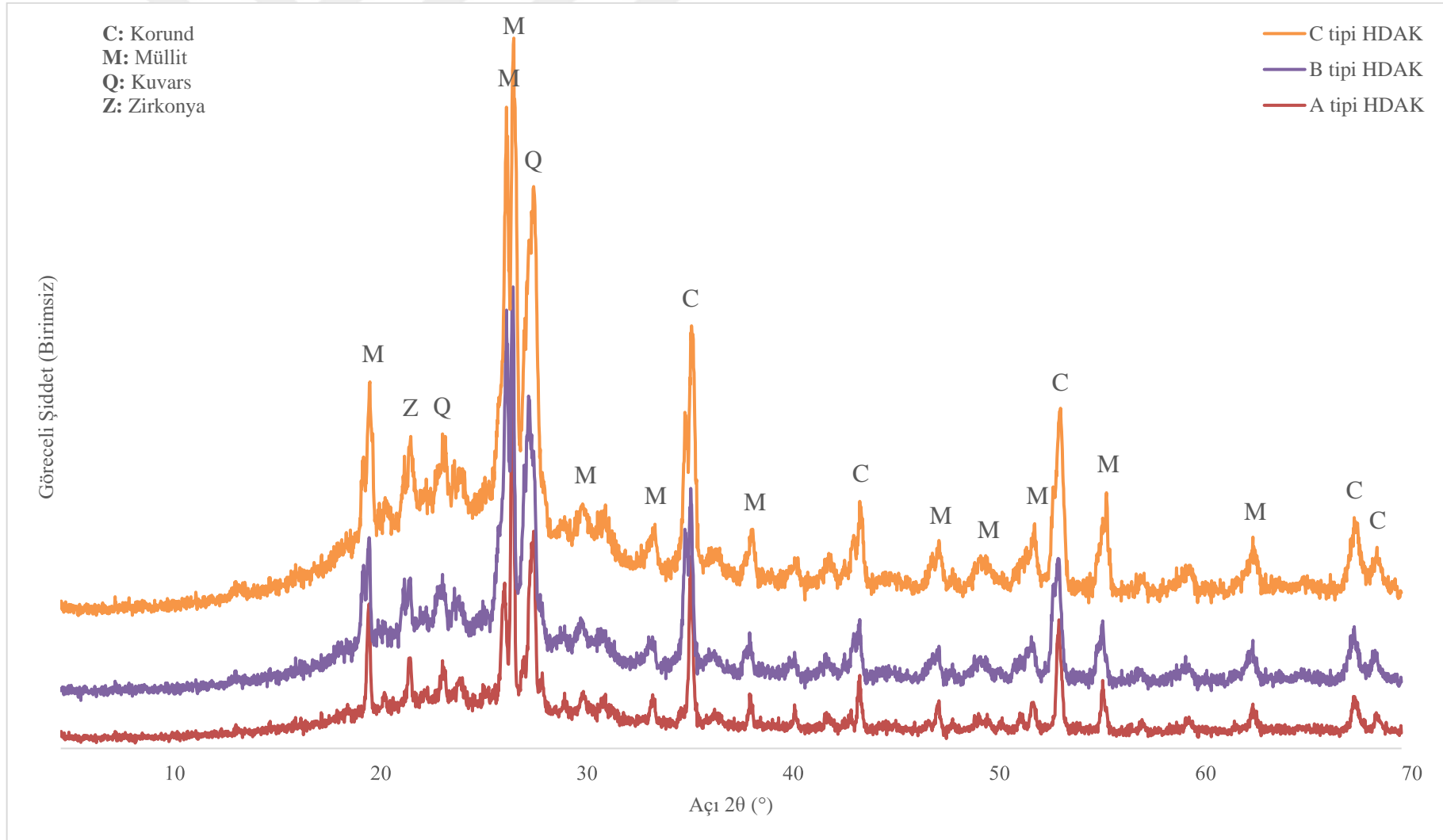
Yapılan ön çalışma sonucunda XRD ve XRF analizleri değerlendirilmiş ve HDAK’lerden üçünün (A tipi HDAK, B tipi HDAK, C tipi HDAK) alüminyum oksit ve zirkonyum dioksit oranları uygun bulunmuş ve çalışmaya bunlarla devam etme kararı alınmıştır. Bu üç tip HDAK’nin her birinden, numune üretiminde kullanılmak üzere 5000g hammadde üretilmiştir.



Şekil 3.1. Atıklardan hammadde üretimi (a. Halkalı değirmenin dış görünümü, b. Halkalı değirmenin iç görünümü, c. Halkalı değirmen haznesi, d. HDAK boyutunu küçültme)

3.2. Hassas Döküm Atık Kumlarının XRD ve XRF Analizleri

HDAK türlerinin (A tipi HDAK, B tipi HDAK, C tipi HDAK) XRD analizleri elde edildikten sonra grafik programı kullanılarak benzerlikleri ve farklılıkları görmek amacıyla “Z” düzleminde (derinlik veya 3. boyut) birleştirilmiştir. Sonuçta elde edilen birleştirilmiş XRD analizleri Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. HDAK türlerinin birleştirilmiş XRD analizleri (A tipi HDAK, B tipi HDAK, C tipi HDAK)

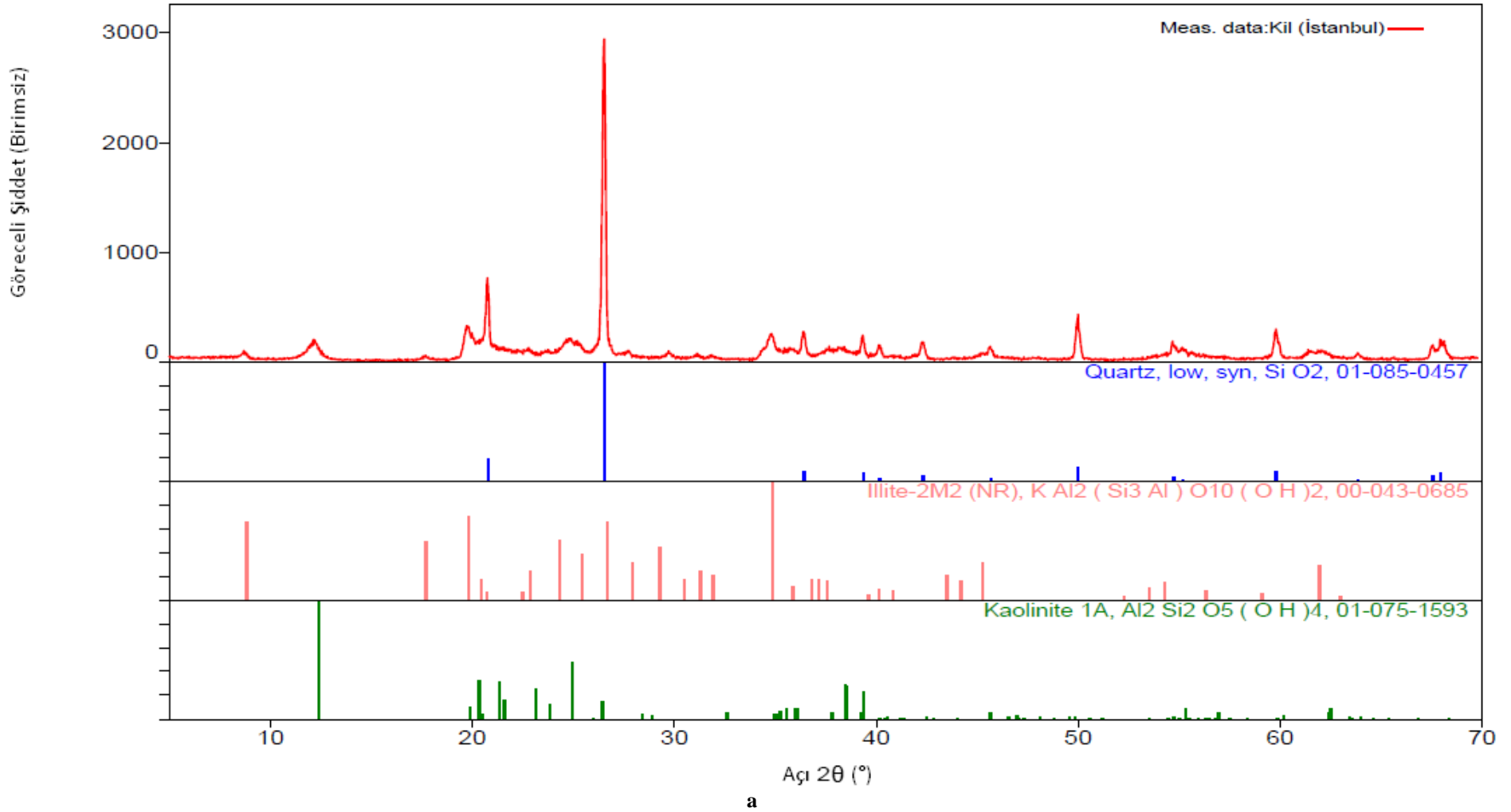
Çizelge 3.2. HDAK türlerinin XRF analizleri (ağırlık %)

Bileşen	A tipi HDAK	B tipi HDAK	C tipi HDAK
SiO ₂	53,28	51,51	54,14
Al ₂ O ₃	35,58	39,65	37,21
ZrO ₂	6,14	4,51	3,85
TiO ₂	2,17	2,22	2,43
Fe ₂ O ₃	1,52	1,21	1,44
CaO	0,24	0,29	0,33
K ₂ O	0,23	0,15	0,07
HfO ₂	0,15	0,14	0,07
P ₂ O ₅	0,09	0,12	0,09
Cr ₂ O ₃	0,06	0,08	0,07
Na ₂ O	0,39		0,26
A.Z.	0,15	0,12	0,04

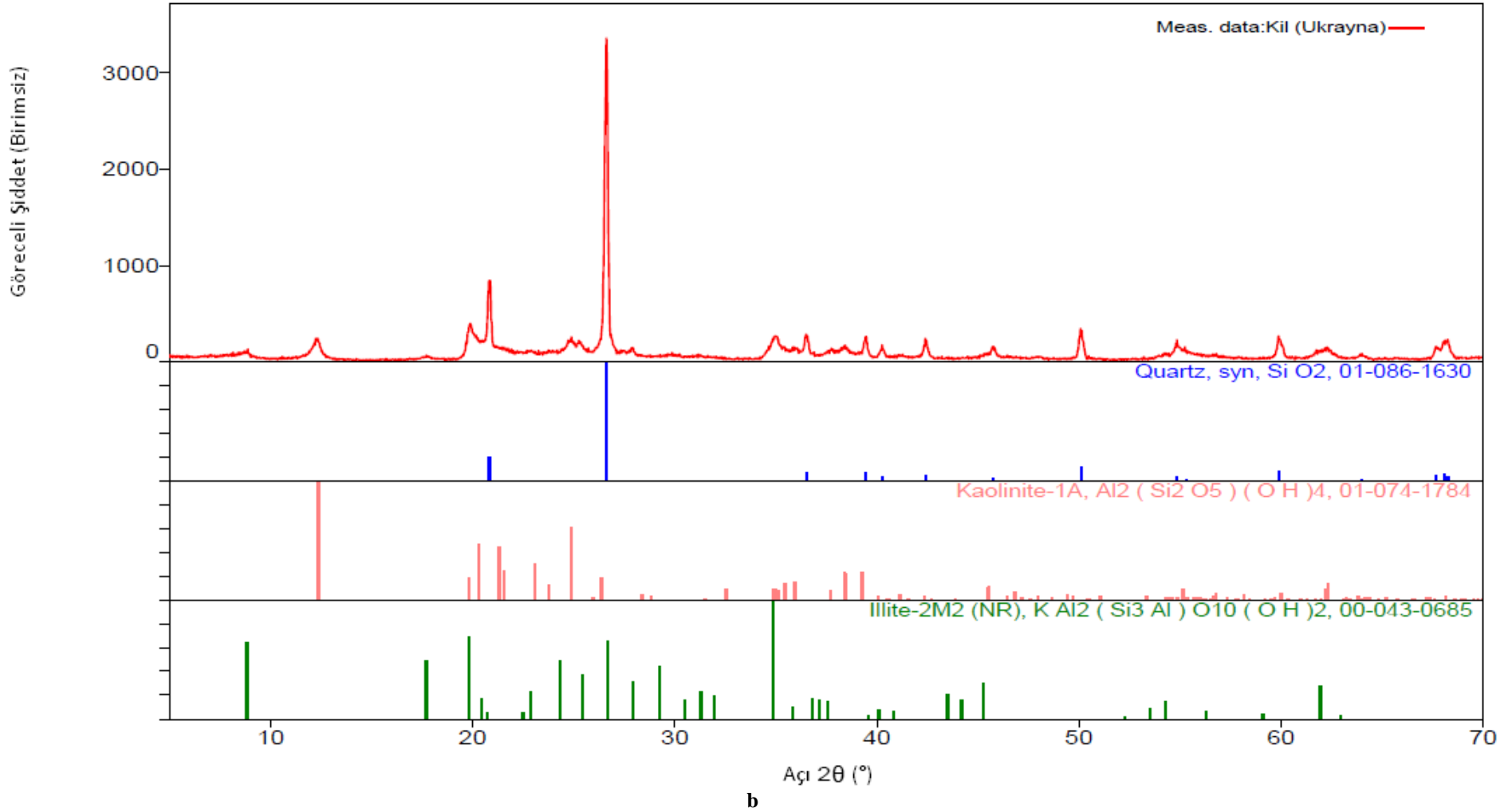
HDAK'lerin bileşenleri Çizelge 3.2'de gösterilmiştir. HDAK'lerde en yüksek oranda bulunan bileşenler silisyum dioksit, alüminyum oksit ve zirkonyum dioksittir. Alüminyum oksit içerikleri karşılaştırıldığında, en yüksek oran B tipi HDAK'de bulunurken, bunu sırasıyla C tipi HDAK ve A tipi HDAK takip etmektedir. Silisyum dioksit ise en yüksek oranda C tipi HDAK'de bulunurken, bunu sırasıyla A tipi HDAK ve B tipi HDAK takip etmektedir. Zirkonyum dioksit içeriği en yüksek olan atık ise A tipi HDAK iken, bunu sırasıyla B tipi HDAK ve C tipi HDAK takip etmektedir.

3.3. Hammaddelerin XRD ve XRF Analizleri

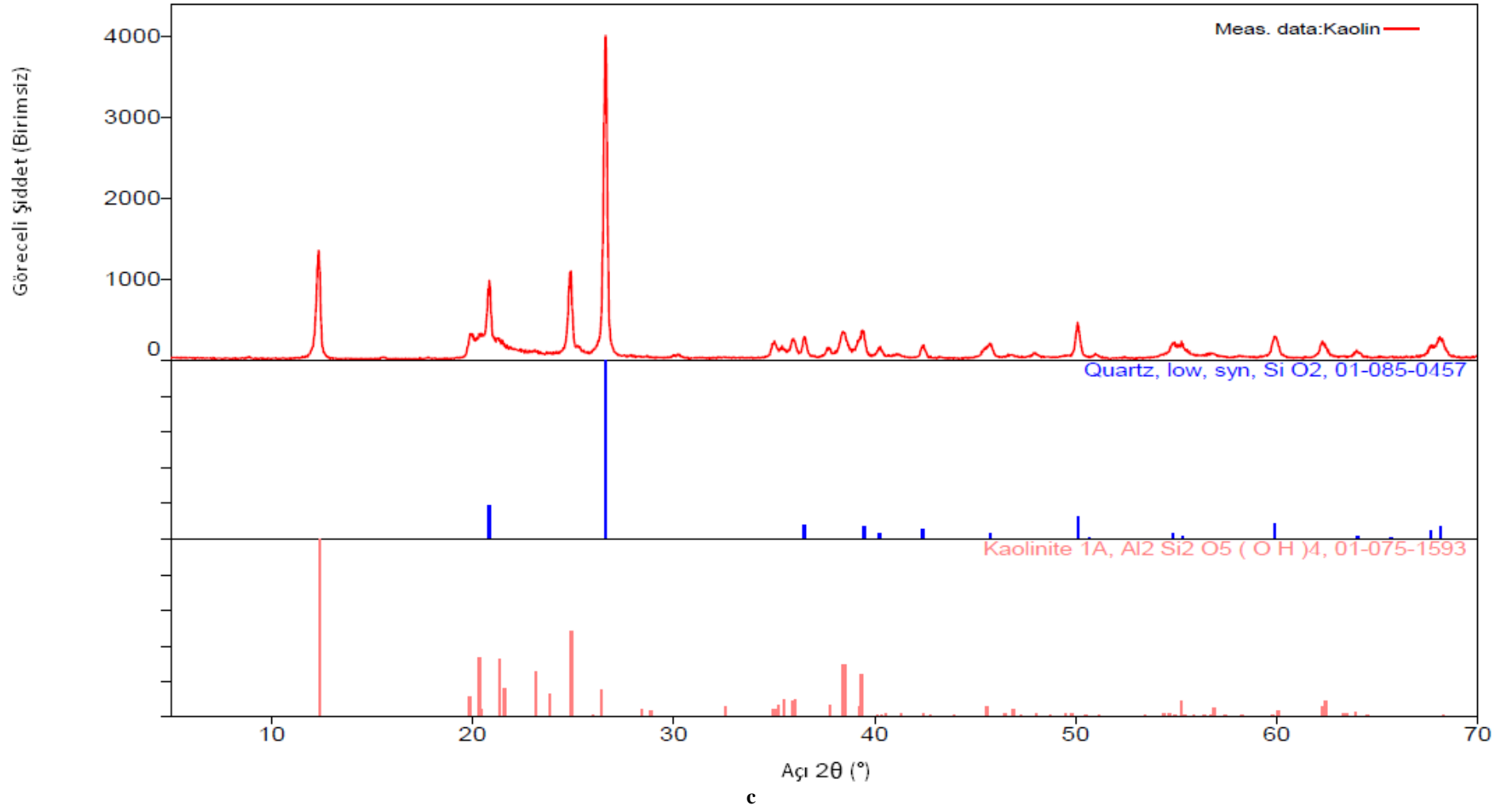
Referans bünyeler ve HDAK katkılı bünyelerde kullanılan hammaddelerin; yerli kil (İstanbul), ithal kil (Ukrayna), kaolen, kalsit, kuvars ve Na-feldispat (albit) ve K-feldispat (pegmatit) bileşenlerinin X-ışını kırınımı (XRD) analizleri Şekil 3.3'te, X-ışını flüoresansı (XRF) analizleri ise Çizelge 3.3'te gösterilmiştir.



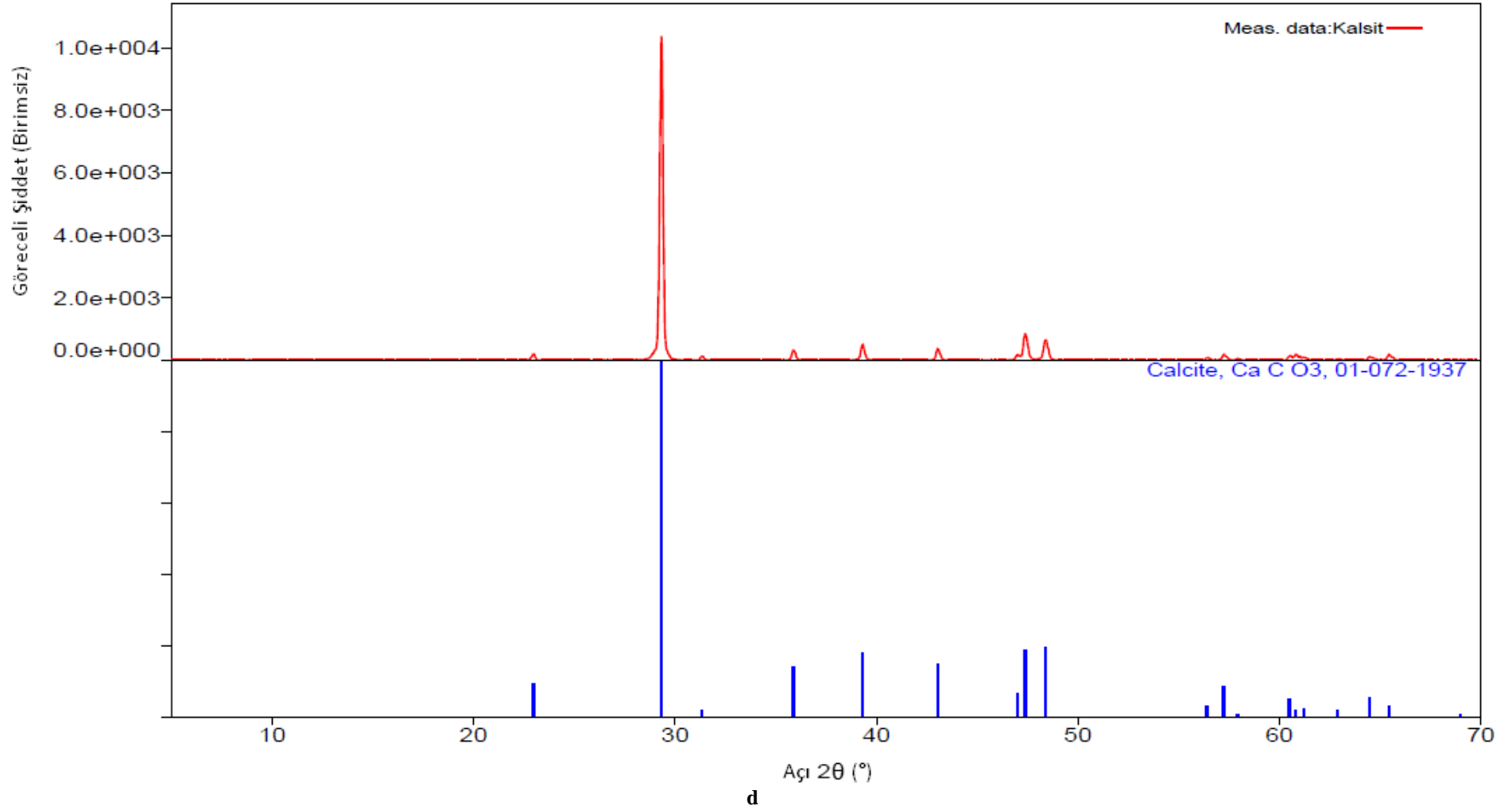
Şekil 3.3. Hammaddelerin XRD analizleri (a. Yerli kil, b. İthal kil, c. Kaolen, d. Kalsit, e. Kuvars, f. Na-feldispat albit, g. K-feldispat pegmatit)



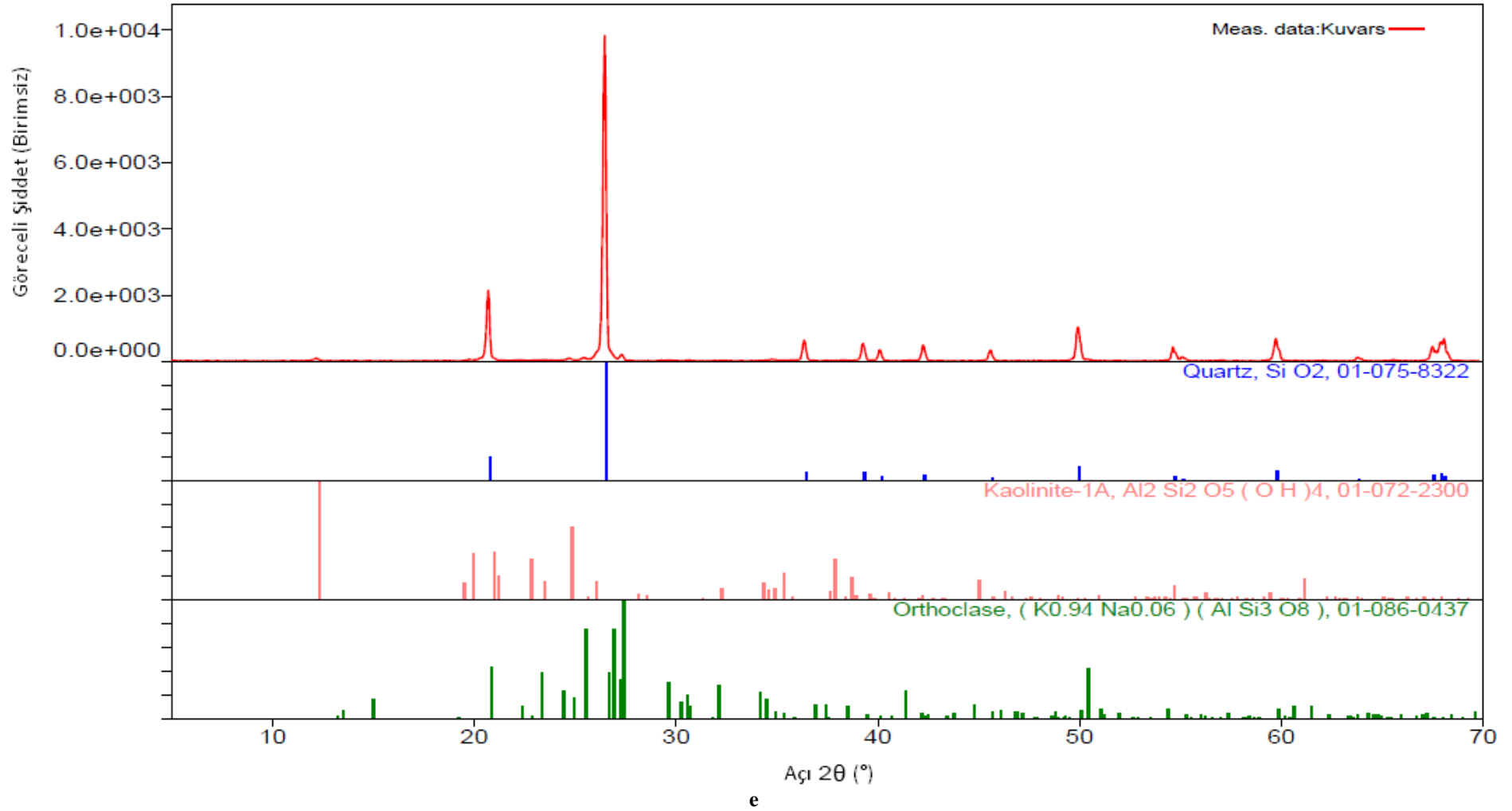
Şekil 3.3. devamı Hammaddelerin XRD analizleri (a. Yerli kil, b. İthal kil, c. Kaolen, d. Kalsit, e. Kuvars, f. Na-feldispat albit, g. K-feldispat pegmatit)



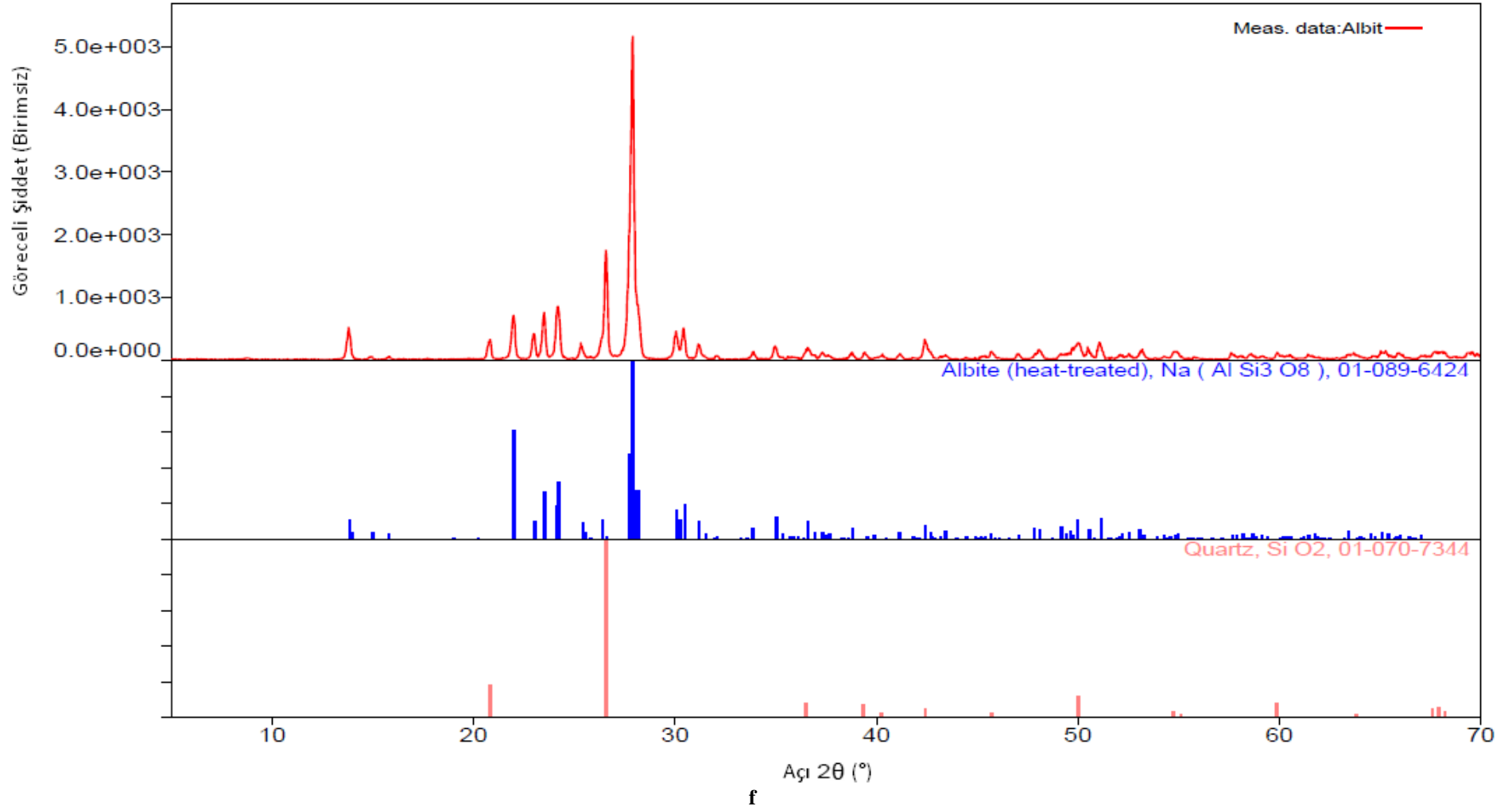
Şekil 3.3. devamı Hammaddelerin XRD analizleri (a. Yerli kil, b. İthal kil, c. Kaolen, d. Kalsit, e. Kuvars, f. Na-feldispat albit, g. K-feldispat pegmatit)



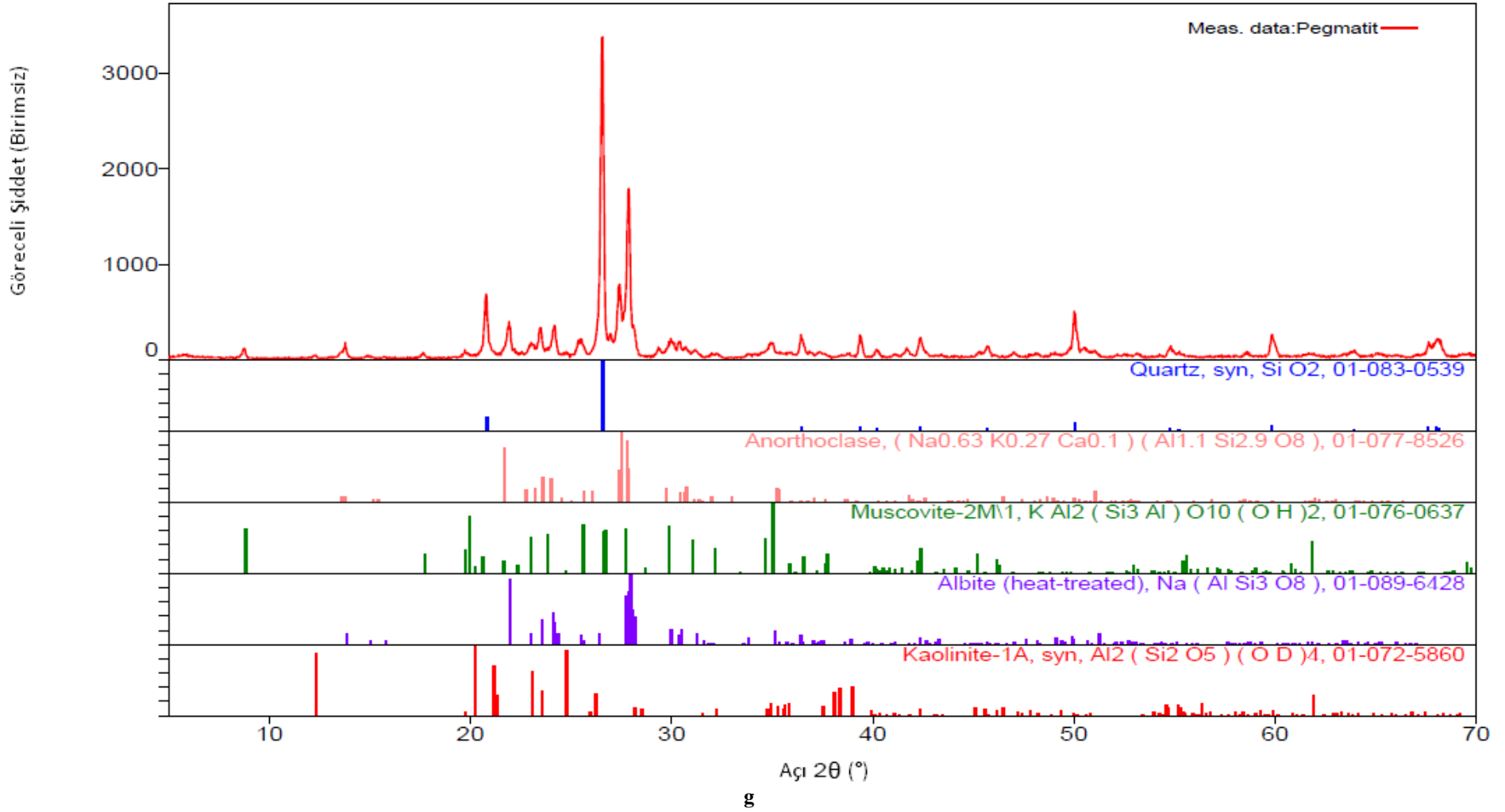
Şekil 3.3. devamı Hammaddelerin XRD analizleri (a. Yerli kil, b. İthal kil, c. Kaolen, d. Kalsit, e. Kuvars, f. Na-feldispat albit, g. K-feldispat pegmatit)



Şekil 3.3. devamı Hammaddelerin XRD analizleri (a. Yerli kil, b. İthal kil, c. Kaolen, d. Kalsit, e. Kuvars, f. Na-feldispat albit, g. K-feldispat pegmatit)



Şekil 3.3. devamı Hammaddelerin XRD analizleri (a. Yerli kil, b. İthal kil, c. Kaolen, d. Kalsit, e. Kuvars, f. Na-feldispat albit, g. K-feldispat pegmatit)



Şekil 3.3. devamı Hammaddelerin XRD analizleri (a. Yerli kil, b. İthal kil, c. Kaolen, d. Kalsit, e. Kuvars, f. Na-feldispat albit, g. K-feldispat pegmatit)

Çizelge 3.3. Hammaddelerin XRF analizleri (ağırlık %)

Bileşen	Yerli Kil	İthal Kil	Kaolen	Kalsit	Kuvars	Na-feldispat Albit	K-feldispat Pegmatit
Na ₂ O	0,02	0,05	-	-	-	9,29	3,67
MgO	0,05	0,05	-	0,02	-	0,02	0,18
Al ₂ O ₃	23,78	24,75	23,65	0,06	4,42	16,69	14,57
SiO ₂	61,36	62,07	65,76	0,06	93,01	72,58	74,59
P ₂ O ₅	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,09	0,07
SO ₃	0,01	0,01	0,02	-	-	-	-
K ₂ O	2,28	2,08	0,02	0,01	1,11	0,24	3,99
CaO	0,02	0,04	0,02	55,44	0,01	0,64	0,65
TiO ₂	1,11	1,39	0,07	-	-	0,18	0,05
Cr ₂ O ₃	0,01	-	0,02	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	2,92	0,10	0,05	0,01	0,04	0,07	0,59
A.Z.	7,63	7,44	8,85	43,25	0,10	0,20	1,64

3.4. Hammaddeler ve Karo Bünye Reçeteleri ile Opak Sır Reçeteleri

Seramik üretiminde kullanılan temel hammaddeler, *SAM Seramik Araştırma Merkezi*'nden (<https://seramikarastirma.com.tr/>), HDAK ise *Kondöksan Döküm Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi*'nden (<https://www.kondoksan.com/>) temin edilmiştir. HDAK'nin sağladığı faydaları görmek ve kıyaslama yapabilmek adına, ilk aşamada HDAK içermeyen bünyelerin üretilmesi planlanmıştır. Bu kapsamda seramik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan duvar karosu ve porselen karo reçeteleri incelenerek çalışmaya uygun olacak standart reçeteler hazırlanmıştır.

3.4.1. Porselen karo bünye reçetesi

Referans porselen karo bünyesinin üretilmesi için, hazırlanan hammaddeler toplamda 500g kuru karışım elde edecek şekilde Çizelge 3.4'te belirtilen oranlarda karıştırılmıştır. Hammadde tartımları AND GF-6100 marka terazi ile yapılmıştır. Kuru karışıma %66 katı + %34 sıvı oranında 257,58g su ilavesi yapılmıştır. Hazırlanan karışıma katı oranı üzerinden %0,7 oranında 3,5g Na-silikat eklenmiş ve homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Karışım alüminyum oksit bilyeli Gabbrielli Mill-2B marka değirmen ile 45µm üzeri %3 tane boyutuna ulaşana kadar 38dk. öğütülmüş ve porselen karo bünye çamuru elde edilmiştir. Oluşan bu çamur daha sonra bünye üretiminde kullanılmak üzere MMM Venticell 22 marka etüvde 105°C'de kurutularak toz haline getirilmiştir.

Referans porselen karo reçetesi için uygulanan proses aynı olmak üzere, A tipi HDAK katkılı porselen karo reçetesi için HDAK, kil yerine %10, kaolen yerine %10 ve

kaolen yerine %5 olmak üzere üç farklı tipte ilave edilerek reçeteler belirlenmiştir. B tipi HDAK ve C tipi HDAK için hazırlanan reçetelerde ise yalnızca %5 kaolen yerine HDAK ilave edilerek reçeteler belirlenmiştir (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4. Porselen karo bünyesinde kullanılan hammaddelerin oranları (ağırlık %)

Hammadde	P	PA10Ki	PA10Ka	PA5Ka	PB5Ka	PC5Ka
Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	53	53	53	53	53	53
Kil <i>İthal</i> ($\text{mAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{nSiO}_2 \cdot \text{pH}_2\text{O}$)	30	20	30	30	30	30
Kaolen ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	11	11	1	6	6	6
Kuvars (SiO_2)	6	6	6	6	6	6
HDAK	0	10	10	5	5	5

3.4.2. Duvar kerosu bünye reçetesi

Referans duvar kerosu bünyesinin üretilmesi için, hazırlanan hammaddeler toplamda 500g kuru karışım elde edecek şekilde Çizelge 3.5'te belirtilen oranlarda karıştırılmıştır. Hammadde tartımları AND GF-6100 marka terazi ile yapılmıştır. Kuru karışıma %66 katı + %34 sıvı oranında 257,58g su ilavesi yapılmıştır. Hazırlanan karışıma katı oranı üzerinden %0,7 oranında 3,5g Na-silikat eklenmiş ve homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Karışım alüminyum oksit bilyeli Gabbrielli Mill-2B marka değirmen ile 63µm üzeri %5 tane boyutuna ulaşana kadar 18dk. öğütülmüş ve duvar kerosu bünye çamuru elde edilmiştir. Oluşan bu çamur daha sonra bünye üretiminde kullanılmak üzere MMM Venticell 22 marka etüvde 105°C'de kurutulularak toz haline getirilmiştir.

Referans duvar kerosu reçetesi için uygulanan proses aynı olmak üzere, A tipi HDAK katkılı duvar kerosu reçetesi için HDAK, kil yerine %10, kaolen yerine %10 ve kaolen yerine %5 olmak üzere üç farklı tipte ilave edilerek reçeteler belirlenmiştir. B tipi HDAK ve C tipi HDAK için hazırlanan reçetelerde ise yalnızca %5 kaolen yerine HDAK ilave edilerek reçeteler belirlenmiştir (Çizelge 3.5).

Çizelge 3.5. Duvar kerosu bünyesinde kullanılan hammaddelerin oranları (ağırlık %)

Hammadde	D	DA10Ki	DA10Ka	DA5Ka	DB5Ka	DC5Ka
Kil <i>Yerli</i> ($\text{mAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{nSiO}_2 \cdot \text{pH}_2\text{O}$)	41	31	41	41	41	41
Kuvars (SiO_2)	20	20	20	20	20	20
Pegmatit (KAlSi_3O_8)	15	15	15	15	15	15
Kaolen ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	13	13	3	8	8	8
Kalsit (CaCO_3)	11	11	11	11	11	11
HDAK	0	10	10	5	5	5

3.4.3. Opak sır reçetesi

Referans opak sır üretilmesi için, hazırlanan hammaddeler toplamda 500g kuru karışım elde edecek şekilde Çizelge 3.6'da belirtilen oranlarda karıştırılmıştır. Hammadde tartımları AND GF-6100 marka terazi ile yapılmıştır. Kuru karışıma %67 katı + %33 sıvı oranında 246,27g su ilavesi yapılmıştır. Hazırlanan karışıma katı oranı üzerinden %0,2 oranında 1g CMC (bağlayıcı) ve %0,3 oranında 1,5g STTP (dağıtıcı) eklenmiş ve homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Karışım alüminyum oksit bilyeli Gabbrielli Mill-2B marka değirmen ile porselen karo bünyesine uygulanan opak sır için 45µm üzeri %1-3 tane boyutuna ve duvar karosu bünyesine uygulanan opak sır için 45µm üzeri %1-1,5 tane boyutuna ulaşana kadar öğütülmüştür. Sonra sırn yoğunluk ve viskozite kontrolü yapılmıştır. *NG Kütahya Seramik'ten* kullanıma hazır olarak temin edilen standart angoplu ham porselen karo ve ham duvar karosu bünyeleri 0,8mm akış ağız yüksekliğine sahip rakle ile sırlanmıştır.

Referans opak sır reçetesi için uygulanan proses aynı olmak üzere, A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK katkılı opak sır reçetesi için, HDAK, zirkonya yerine %5 olarak üç farklı tipte ilave edilerek diğer reçeteler belirlenmiştir (Çizelge 3.6).

Çizelge 3.6. Opak sırda kullanılan hammaddelerin oranları (ağırlık %)

Hammadde	OP	OPA5Z	OD	ODA5Z	ODB5Z	ODC5Z
Opak Firit*	33	33	33	33	33	33
Albit (NaAlSi ₃ O ₈)	22	22	22	22	22	22
Kil (mAl ₂ O ₃ .nSiO ₂ .pH ₂ O)	15	15	15	15	15	15
Vollastonit (CaSiO ₃)	10	10	10	10	10	10
Zirkonyum dioksit (ZrO ₂)	10	5	10	5	5	5
Alüminyum oksit (Al ₂ O ₃)	5	5	5	5	5	5
Kuars (SiO ₂)	2	2	2	2	2	2
HDAK	0	5	0	5	5	5

*Porselen karo bünyesine uygulanan opak sırda kullanılan opak firit ile duvar karosu bünyesine uygulanan opak sırda kullanılan opak firit farklı özelliktedir.

3.5. Karo Bünye Çamurlarına ve Opak Sırlara Uygulanan Testler

Porselen karo, duvar karosu ve opak sır numunelerine hazırlık aşamasında çeşitli ölçme teknikleri uygulanarak değerlendirme için verilerin toplanması sağlanmıştır.

3.5.1. Tane boyutu dağılımı analizi

Kullanılan Cihaz: Malvern MasterSizer 2000

Kullanılan Standart: ISO 13320, USP 429 ve EP 2.9.31

Malzemelerdeki sağlamlık, kimyasal reaktiflik, opaklık, akışkanlık gibi özellikler ve malzeme mukavemeti, malzemelerin içindeki tane boyu karakteristiklerine bağlı olmaktadır. Küçük tanelerin boyutlarını ölçmek için Mie Teorisi kullanılmaktadır. Mie Teorisi ışığın ortam içerisinde tane boyu etrafındaki hem kırılmasını hem de geçirgenliğini dikkate almaktadır. Mie modelini kullanabilmek için hem örneğin hem de ortamın kırılma indislerinin bilinmesi gerekmektedir.

MasterSizer tane boyut dağılım cihazından elde edilen lazer kırınım ve lazer şiddeti değerlerinin boyut sonucuna dönüştürülmesi için kullanılan yazılımda Mie teorisi ve Fraunhofer yaklaşımı ile farklı hesaplamalar yaptırılabilir. Böylece her iki model kullanılarak sonuçlar alınabilmektedir (Malvern MasterSizer 2000 Tane Boyutu Dağılımı Analizi, 2020).

Lazer difraksiyon yönteminde, optik sistemden geçen süspansiyon içerisinde askıda bulunan partiküllerden yansıyan ışığın açısı ölçülmektedir. Yansıyan ışığın açısı partikülün tane boyutu ile ters orantılı olarak değişmektedir. Kaba partiküller ışığı küçük açılarda ince partiküller ise büyük açılarda yansıtmaktadır (Küçüker, 2009).

3.5.2. Piknometre ile yoğunluk ölçümü

Kullanılan Araç: 100cc hacimli piknometre

Kullanılan Standart: ISO 2811, DIN 53217 ve ASTM D1475

Piknometre sıvı yoğunluğunun ölçülmesinde kullanılan bir araçtır. Piknometreler küçük, hafif, sabit hacimde 50-100ml hacimlerdeki kapaklı kaplardır. Yoğunluk ölçümünde Reischauer, Sprengel Ostwal, Boot gibi çeşitli piknometreler kullanılmaktadır (TQC Sheen Piknometre ve Viskozimetre, 2020).

Ölçüm yapmak için, önce kabın temizliği kontrol edilmekte, sonra kabın boş ağırlığı (dara) ölçülmektedir. Yoğunluk kabına 20°C sıcaklıktaki test sıvısı doldurulmaktadır. Hava kabarcığı oluşmamasına dikkat edilmekte ve varsa titreştirilerek boşaltılması sağlanmaktadır. Kapağı dikkatlice kapatıldıktan sonra kapağın üzerindeki delikten taşan sıvı emici bir bezle silinmektedir. Dolu kabın ağırlığı ölçülerek, yoğunluğu hesaplamak için dolu kabın ağırlığı ile boş kabın ağırlığı arasındaki fark yoğunluk kabının hacmine (100ml) bölünmektedir.

3.5.3. Ford akış kabı (ford viskozimetresi) ile viskozite ölçümü

Kullanılan Araç: 4mm delikli Ford akış kabı

Kullanılan Standart: ASTM D1200, ASTM D333 ve ASTM D365

Bir Ford viskozimetresi veya Ford viskozite akış kabı (Ford cup) ile bir sıvının akış oranını ölçmek için yerçekimi kullanılmaktadır. İdeal şartlar altında, akış oranı kinematik viskoziteye orantılı olmaktadır. Böylece, akışkanların kinematik viskozitesini belirlemek için bir Ford akış kabı kullanılmaktadır. Bununla birlikte, Ford akış kabı sadece düşük viskoziteli akışkanlarda kullanılmakta, yüksek viskoziteli sıvılar ve kalın pastalar, bir Ford akış kabıyla ölçüm için uygun olmamaktadır. Ford akış kabının yapısı ASTM D1200 standardına göre standardize edilmektedir (TQC Sheen Piknometre ve Viskozimetre, 2020).

Ölçüm yapmak için, önce kabın temizliği ve yere dik konumda olduğu kontrol edilmekte, sonra Ford akış kabının altındaki delik kapatılmakta ve 25°C sıcaklıktaki ölçülecek sıvı dökülmektedir. Viskozite akış kabının tamamen dolduğundan emin olunduktan sonra, akış kabının kenarından cam plaka yardımı ile fazla sıvı sıyırılmaktadır. Fazla gelen ve taşan sıvı kabın çevresindeki oluğa dolmaktadır. Ford akış kabının altındaki delik açılmakta, ancak negatif basınç, ölçmeye başlamaya hazır olana kadar sıvıyı kaptaki yerinde tutmaktadır. Cam plakayı yatay olarak fincandan çıkarırken aynı zamanda süreölçer de başlatılmaktadır. Akış ilk kez kesildiğinde, süreölçer durdurulmakta ve süre not edilmektedir. Kullanılan Ford akış kabı için düzenlenmiş olan süre-viskozite diski ya da tablosu yardımı ile bu süreye karşılık gelen viskozite değeri tespit edilmektedir. Ford akış kabı kullanılırken doğru sonuç elde edebilmek için, akışın ve süreölçerin, başlatılmasının ve bitirilmesinin eş zamanlı olmasına dikkat edilmektedir.

3.6. Pişmiş Karo Bünyelerinin ve Opak Sırların Üretimi

Yapılan ilk testler sonucunda, %5 kaolen yerine A tipi HDAK kullanılması durumunda daha iyi fiziksel ve mekanik özelliklerin sağlandığı sonucuna varılarak B tipi HDAK'den ve C tipi HDAK'den yalnızca %5 kaolen yerine kullanımları yapılarak porselen karo ve duvar karosu bünyeleri üretilmiştir. Standart ve HDAK katkılı karo bünyelerinin ve sırların üretimi aşağıdaki başlıklarda açıklanmıştır.

3.6.1. Porselen karo bünyelerinin üretimi

MMM Venticell 22 marka etüvde 105°C'de ağırlığı sabitleninceye kadar tamamen kurutularak, Fritsch marka halkalı kırıcıda toz haline getirilen preslenmeye hazır harman, su spreyi ile %5,5-6,2 su içerene kadar homojen olarak nemlendirilmiştir. 7mmx50mmx100mm ölçülerinde numuneler üretecek şekilde bu işlem için özel olarak tasarlanmış kalıba sahip olan, Gabbrielli Minipressa 40T marka pres ile preslenerek her tip için 5 adetlik numune setleri hazırlanmıştır. Pres basıncı porselen karo için 112kg/cm², duvar karosu için 56kg/cm² olarak ayarlanmıştır. Presten çıkarılan numuneler ebatları ölçülerek 105°C sıcaklığında MMM Venticell 22 marka etüvde kurutulmuş ve Nabertherm LS 12/13 marka hızlı pişirim fırınında, fırın rejimi 50°C/dk. sıcaklık artış hızı ile 1200°C'de 6dk. bekleme ve 50°C/dk. soğuma hızı ile soğutma olarak belirlenmiştir. Pişirilen tabletlerin ebatları ölçülerek kuru küçülme ve pişme küçülmeleri hesaplanmıştır. Pişirimi biten tabletlerin mekanik özelliklerinin öğrenilmesi için standart test laboratuvarında ölçümleri yapılmıştır.

3.6.2. Duvar karosu bünyelerinin üretimi

MMM Venticell 22 marka etüvde 105°C'de ağırlığı sabitleninceye kadar tamamen kurutularak, Fritsch marka halkalı kırıcıda toz haline getirilen preslenmeye hazır harman, su spreyi ile %5,5-6,2 su içerene kadar homojen olarak nemlendirilmiştir. 7mmx50mmx100mm ölçülerinde numuneler üretecek şekilde bu işlem için özel olarak tasarlanmış kalıba sahip olan, Gabbrielli Minipressa 40T marka pres ile preslenerek her tip için 5 adetlik numune setleri hazırlanmıştır. Pres basıncı porselen karo için 112kg/cm², duvar karosu için 56kg/cm² olarak ayarlanmıştır. Presten çıkarılan numuneler ebatları ölçülerek 105°C sıcaklığında MMM Venticell 22 marka etüvde kurutulmuş ve Nabertherm LS 12/13 marka hızlı pişirim fırınında, fırın rejimi 45°C/dk. sıcaklık artış hızı ile 1130°C'de 5dk. bekleme ve 45°C/dk. soğuma hızı ile soğutma olarak belirlenmiştir. Pişirilen tabletlerin ebatları ölçülerek kuru küçülme ve pişme küçülmeleri hesaplanmıştır. Pişirimi biten tabletlerin mekanik özelliklerinin öğrenilmesi için standart test laboratuvarında ölçümleri yapılmıştır.

3.6.3. Opak sır üretimi

Opak sır, *NG Kütahya Seramik'ten* kullanıma hazır olarak temin edilen standart angoplu ham porselen karo ve ham duvar karosu bünyelerine uygulandıktan sonra, MMM Venticell 22 marka etüvde 105°C sıcaklığında kurutulmuştur. Nabertherm LS 12/13 marka hızlı pişirim fırınında, fırın rejimi, porselen karo bünyelerine uygulanan fırın rejimi ile aynı olacak şekilde 50°C/dk. sıcaklık artış hızı ile 1200°C'de 6dk. bekleme ve 50°C/dk. soğuma hızı ile soğutma olarak ve duvar karosu bünyelerine uygulanan fırın rejim ile aynı olacak şekilde 45°C/dk. sıcaklık artış hızı ile 1130°C'de 5dk. bekleme ve 45°C/dk. soğuma hızı ile soğutma olarak belirlenmiştir. Opak sıra HDAK ilavesi ise, %5 zirkonya yerine A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK kullanımı ile üç farklı tipte yapılmıştır.

Opak sıranın fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmek ya da aynı şekilde koruyarak değerli hammadde girdisini azaltmak amacıyla kullanılan HDAK içeriğinde, alüminyum oksit ve zirkonyum dioksit içermektedir (Şekil 3.2 ve Çizelge 3.2).

Sır içeriğinde genellikle %5-15 arasında alüminyum oksit bulunmakta, %25'den fazla olduğu durumlarda sır yapısı içerisine çökmekte ve mat yüzey oluşmasını sağlamaktadır. Alüminyum oksidin ergime noktası çok yüksektir (2050°C). Alüminyum oksit sirlara kil-kaolen, feldispatlardan veya serbest alüminyum oksit olarak sır içerisine katılmaktadır. Sırın eriyik viskozitesini arttırmakta, sıranın daha kararlı olmasını sağlamaktadır. Sırın genişlemesini azaltarak çatlamasını engellemekte, asit ve bazlara karşı dayanımı arttırmaktadır. Sır içeriğindeki alkali oksitlerin miktarına bağlı olarak kafes gevşetici veya kafes yapıcı olarak görev almaktadır (Fröberg, 2007; Kartal, 1998).

Sır içeriğine göre değişmesinin yanı sıra alüminyum oksit sır içerisinde;

- Eriyik akışkanlığını azaltmakta,
- Termal genişleme miktarını düşürmekte,
- Sırın mukavemetini arttırmakta,
- Asit ve baz gibi kimyasallara karşı direnci arttırmaktadır.

Zirkonyumun doğal durumunda bulunan en önemli bileşiği $ZrSiO_4$ 'tür. Yüksek erime sıcaklığına sahip olan zirkon sır bileşiminde kristal olarak yer almaları nedeniyle sıranın örtücülük özelliğini arttırmaktadır. Düşük sıcaklıklarda pişirilen mamullerin sirları zirkonya ile opaklaştırılmaktadır. Firtleştirilirken tamamen eriyen zirkonya soğuma sırasında kristalleşmektedir. Zirkonyum dioksit dünyada miktarının giderek azalmasına

bağlı olarak kullanılan en pahalı seramik hammaddelerden biridir. Alternatif olarak yerine kullanılabilen başka hammadde bulunmamaktadır (Chaudhry ve Castle, 2011).

3.7. Pişmiş Karo Bünyelerine ve Opak Sırlı Bünyelere Uygulanan Testler

Porselen karo, duvar karosu ve opak sır numunelerine hazırlık sonrası nihai numuneler üzerinde çeşitli ölçme teknikleri uygulanarak değerlendirme için verilerin toplanması sağlanmıştır.

Porselen Karo ve Duvar Karosu Bünyelerine Uygulanan Testler

- *Kuru küçülme ölçümü*: Şekillendirme sonrası ve kurutma sonrası uzunluklar kumpas ile ölçülerek (3.1) numaralı denklem ile hesaplanmıştır.
- *Pişme küçülmesi ölçümü*: Kurutma sonrası ve pişirim sonrası uzunluklar kumpas ile ölçülerek (3.2) numaralı denklem ile hesaplanmıştır.
- *Toplam küçülme ölçümü*: Şekillendirme sonrası ve pişirim sonrası uzunluklar kumpas ile ölçülerek (3.3) numaralı denklem ile hesaplanmıştır.
- *Su emme ölçümü*: Ceramic Instruments VSVD/60 marka cihazla, TS EN ISO 10545-3 standardına uygun olarak ölçüm yapılmıştır.
- *Kuru mukavemet (eğilme ve kırılma dayanımı) ölçümü*: Gabbrielli Crometro CR5 marka cihazla, TS EN ISO 10545-4 standardına uygun olarak ölçüm yapılmıştır.
- *Pişme mukavemeti (eğilme ve kırılma dayanımı) ölçümü*: Gabbrielli Crometro CR5 marka cihazla, TS EN ISO 10545-4 standardına uygun olarak ölçüm yapılmıştır.
- *L*a*b* renk ölçümü*: Konica Minolta CM-2300d marka cihazla, TS EN ISO 10545-16 standardına uygun olarak ölçüm yapılmıştır.
- *X-ışını kırınımı analizi (XRD)*: Rigaku MiniFlex 600 marka cihazla, ASTM D5380-93 standardına uygun olarak ölçüm yapılmıştır.
- *X-ışını flüoresans spektrometresi analizi (XRF)*: Rigaku ZSX Primus marka cihazla, ASTM D5381-93 standardına uygun olarak ölçüm yapılmıştır.
- *Mikroyapı analizi*: Zeiss Supra 50VP marka cihazla, ASTM F1375-92 standardına uygun olarak ölçüm yapılmıştır.

Opak Sırlı Bünyelere Uygulanan Testler

- *Su emme ölçümü*: Ceramic Instruments VSVD/60 marka cihazla, TS EN ISO 10545-3 standardına uygun olarak ölçüm yapılmıştır.
- *Yüzey aşınmasına dayanıklılık ölçümü*: Gabbrielli Roulage Mazaud marka cihazla, TS EN ISO 10545-7 standardına uygun olarak ölçüm yapılmıştır.

- *Doğrusal ısı genleşme ölçümü*: Netzsch DIL 402 marka cihazla, TS EN ISO 10545-8 standardına uygun olarak ölçüm yapılmıştır.
- *Isı şokuna dayanıklılık ölçümü*: MMM Venticell 22 marka cihazla, TS EN ISO 10545-9 standardına uygun olarak ölçüm yapılmıştır.
- *L*a*b* renk ölçümü*: Konica Minolta CM-2300d marka cihazla, TS EN ISO 10545-16 standardına uygun olarak ölçüm yapılmıştır.
- *Parlaklık ölçümü*: Konica Minolta MG 268Plus marka cihazla, TS EN ISO 10545-16 standardına uygun olarak ölçüm yapılmıştır.
- *X-ışını kırınımı analizi (XRD)*: Rigaku MiniFlex 600 marka cihazla, ASTM D5380-93 standardına uygun olarak ölçüm yapılmıştır.
- *X-ışını flüoresans spektrometresi analizi (XRF)*: Rigaku ZSX Primus marka cihazla, ASTM D5381-93 standardına uygun olarak ölçüm yapılmıştır.
- *Mikroyapı analizi*: Zeiss Supra 50VP marka cihazla, ASTM F1375-92 standardına uygun olarak ölçüm yapılmıştır.

3.7.1. Kuru küçülme ölçümü

Seramik çamurları şekillendirildikten sonra kuruma sürecinde hazırlandıkları su oranına bağlı olarak küçülme göstermektedir. Killerin kurutulduklarında küçülme göstermelerinin nedeni, şekillendirme suyunun kilden uzaklaşmasıdır. Kil tanecikleri arasında yer alan su, kilden uzaklaştıkça, taneler birbirine yaklaşmakta ve küçülme ortaya çıkmaktadır. Killer ne kadar çok su ile şekillendirilirse kuru küçülmeleri de o kadar fazla olmaktadır. Genelde killerin küçülmelerini etkileyen en önemli özellik, kilin özlülük derecesidir. Özlü killer, özsüz killere göre daha çok küçülmektedir.

Ürünün niteliklerine göre bu küçülmelerin belli bir oranı geçmesi istenmemektedir. Örneğin, porselen gibi yüksek dereceli ürünlerde %16 daha düşük dereceli seramiklerde %10 küçülmenin üzeri istenmemektedir.

Kurutma prosesinde gerçekleşecek küçülme oranını tespit etmek ve ona bağlı olarak kurutma kinetiğini belirlemek temel amaçtır. Kuru küçülme oranı arttıkça hasar oluşturmadan kurutabilmek için kuruma hızının düşük tutulması önem arz etmektedir.

Kuru küçülme ölçümü için, nemlendirilmiş granül, kalıp içine 7mmx50mmx100mm boyutlarında plakalar halinde üretilmekte, plakalar yaşken kumpas ile şekillendirme sonrası diyagonal uzunlukları ölçülmektedir. Plakalar etüvde 105°C'de değişmeyen uzunluğa, sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmaktadır. Kuruyan

plakalarda kumpas ile kurutma sonrası diyagonal uzunlukları yeniden ölçülmektedir. (3.1) numaralı denklem ile % kuru küçülme değeri hesaplanmaktadır. Kuru küçülme deneyleri genellikle birden fazla plaka ile sürdürülmekte ve elde edilen kuru uzunlukların ortalaması alınmaktadır. Bu nedenle sonuçlarda şekillendirilmiş ve kurutulmuş beş adet numunenin ortalaması alınmaktadır (KTÜ MF Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvar Föyü, 2020).

$$\% \text{ Kuru Küçülme} = \frac{l_n - l_k}{l_n} \times 100 \quad (3.1)$$

l_n : Şekillendirme sonrası diyagonal uzunluk (m)

l_k : Kurutma sonrası diyagonal uzunluk (m)

3.7.2. Pişme küçülmesi ölçümü

Seramik çamuru kurutulduğunda küçülmekte, pişirildiğinde ise bir kez daha küçülmektedir. Pişme sırasındaki küçülme ürünün gözeneksiz hale gelerek yoğunlaşmasına bağlı olmaktadır. Su emme oranı, açık gözenekliliği veya pişmiş bünyenin ne kadar su tutabildiğini ifade etmektedir.

Pişme küçülmesi ölçümü için, etüvde 105°C’de değişmeyen uzunluğa, sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulan plakaların, kumpas ile kurutma sonrası diyagonal uzunlukları ölçülmektedir. Sonra pişirim yapılmakta ve kumpas ile pişirim sonrası diyagonal uzunlukları yeniden ölçülmektedir. (3.2) numaralı denklem ile % pişme küçülme değeri hesaplanmaktadır. Pişme küçülme deneyleri genellikle birden fazla plaka ile sürdürülmekte ve elde edilen pişme uzunlukların ortalaması alınmaktadır. Bu nedenle sonuçlarda kurutulmuş ve pişmiş beş adet numunenin ortalaması alınmaktadır (KTÜ MF Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvar Föyü, 2020).

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = \frac{l_k - l_p}{l_k} \times 100 \quad (3.2)$$

l_k : Kurutma sonrası diyagonal uzunluk (m)

l_p : Pişirim sonrası diyagonal uzunluk (m)

3.7.3. Toplam küçülme ölçümü

Kurutulan bir kil, şekillendirme suyu tamamen uzaklaşmaya kadar küçülmektedir. Kuru küçülmeyi izleyen aşamada, kil pişirildiğinde de küçülme sürmektedir. Bu durumda küçülmenin nedeni, kilin şekillendirme suyu olmayıp, kilin yapısındaki organik maddelerin yanması, gazların uzaklaşması, kristal suyunun uzaklaşması ve kristal yapıların değişmesi olaylarıdır.

Pişme sıcaklığı arttıkça pişme küçülmesi ve buna bağlı olarak da toplam küçülme değeri artmaktadır. Özlü killere, özsüz killere oranla daha büyük pişme küçülmesi değeri ve toplam küçülme değeri göstermektedir. Önceki bölümde bahsedilen kurutma öncesi ve pişirim sonrasında kumpas ile ölçülen diyagonal uzunluklar kullanılarak (3.3) numaralı denklem ile % toplam küçülme değeri hesaplanmaktadır (KTÜ MF Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvar Föyü, 2020).

$$\% \text{ Toplam Küçülme} = \frac{l_n - l_p}{l_n} \times 100 \quad (3.3)$$

l_n : Şekillendirme sonrası diyagonal uzunluk (m)

l_p : Pişirim sonrası diyagonal uzunluk (m)

3.7.4. Yoğunluk ve su emme ölçümü

Kullanılan Cihaz: Ceramic Instruments VSVD/60

Kullanılan Standart: TS EN ISO 10545-3

Seramik ürünler genelde yapılarında katı fazların yanı sıra gözenek de ihtiva etmektedir. Klasik seramik mamuller ve refrakter ürünler genelde gözenekli olmaktadır. Gözenekler üç şekilde değerlendirilmektedir.

Kapalı Gözenekler (geçirgen değil)

Torba şeklinde gözenekler (dışarıya bağlantılı)

Kanal şeklinde gözenekler (geçirgen)

Seramik ürünlerdeki kapalı gözenekler dışındaki diğer gözenekleri tespit etmek için, söz konusu numunelerin su emme kapasiteleri tespit etmek gerekmektedir. Bir numunenin açık gözeneklilik durumu su emme oranıyla orantısal özellik göstermektedir. Su emme kabiliyetini tespit etmek suretiyle bir numunedeki diğer bir takım teknik özellikleri yorumlanabilmektedir.

Aynı bileşime sahip değişik numuneler su emme oranları temel alınarak karşılaştırıldığında, su emme oranları yüksek olan numunelerin düşük mukavemet değerlerine sahip olmaları beklenmektedir.

Su emme kabiliyeti üzerinden sinterleme hakkında bir fikir yürütülebilmektedir. Su emme oranının düşük olması numunenin iyi sinterlenmiş olduğunu göstermekte, buna karşın fazla gözenek ihtiva eden bir numunenin iyi sinterlenmemiş olduğunu göstermektedir. Prensip olarak sıcaklık artışına bağlı olarak su emme oranı düşüş göstermektedir, ancak optimum pişirim sıcaklıklarının aşılmasıyla tekrar gözenekli bir yapı oluşumu söz konusu olabilmektedir.

Su emme değerini ölçmek için, etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulan pişmiş numuneler tartılarak kuru ağırlık olarak belirlenmektedir (m_k). Sonra numuneler su içerisinde ilgili standardın öngördüğü bir süre kaynatılmakta ve kaynatma işlemi sona erdikten sonra su içerisinde belirli bir süre bekletilmektedir. Daha sonra numuneler sudan çıkarılmakta ve tekrar tartılmaktadır (m_n). (3.4) numaralı denklem ile % su emme değeri hesaplanmaktadır.

$$\% \text{ Su Emme} = \frac{m_n - m_k}{m_k} \times 100 \quad (3.4)$$

m_k : Pişirim sonrası kuru ağırlık (g)

m_n : Pişirim sonrası yaş ağırlık (g)

Su emme pişen numunenin açık gözeneklerinde bulunan su olarak tanımlanmaktadır. Su emmeyi etkileyen faktörler kilin özlülüğü ve pişme sıcaklığıdır. Bir numunenin su emme değeri belirlenirken hangi sıcaklıkta sinterlendiğinin de belirtilmesi gerekmektedir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça su emme azalmakta, küçülme artmaktadır (Ceramic Instruments VSVD Serisi Emme Testi Tankları, 2020).

Gözeneklilik, tozların preslenmesi ile üretilen seramik bünyelerin çoğunda görülen ve mukavemet, şeffaflık, ısı ve elektriksel iletkenlikler gibi teknik özellikleri etkileyen bir faktördür. Gözenekliliğin hacmini belirlemek, ürünün kalite kontrol değerlendirmelerinde büyük önem taşımaktadır. Gözenekler bünyede gerilmelere neden olmadıkça çatlaklar kadar etkin olmamalarına rağmen, çok kristalli seramiklerde hataların sıklıkla rastlanan kaynaklarından birisidir. Bu sebeple düşük gözenekli, porselen karolarda eğilme gerilmelerine dayanım, yüzey sertliği, düşük lekelenebilirlik, aşınma dayanımı gibi teknolojik özellikleri olumlu yönde etkilemektedir. Sinterleme süreci,

gözeneklerin boyutlarını ve şekillerini belirlemektedir. Bir malzeme sinterlendiğinde, gözeneklerin boyutları küçülmekte ve şekilleri daha yuvarlak hale gelmektedir. Kapalı gözenekler, bünyenin içinde oluşmakta ve açık gözeneklerin aksine yüzeyle bağlantıları bulunmamaktadır. Kapalı gözenekler doğrudan ölçülememektedir. Ancak hacimlerinin dolaylı olarak belirlenmesi mümkün olmaktadır. Toplam gözenek hacminden açık gözeneklerin hacminin çıkartılması ile kapalı gözeneklerin hacmi bulunabilmektedir (Eren, 2011).

3.7.5. Mukavemet ölçümü (eğilme ve kırılma dayanımı)

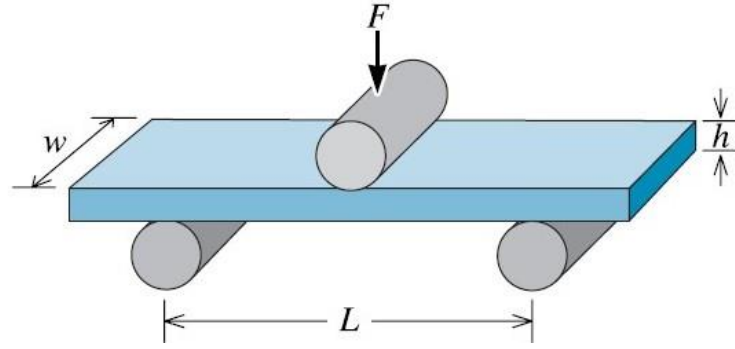
Kullanılan Cihaz: Gabbrielli Crometro CR5

Kullanılan Standart: TS EN ISO 10545-4

Kullanılan cihaz seramik karoların kırılma kuvvetinin ve eğilme mukavemetinin standartlara göre ölçülmesi için tasarlanmış bir cihazdır. Cihaz, kuvveti numuneye uygulayan bir çubuktan, kontrol eden bir zeminden ve uygulanan yükü okumak için bir yük hücresi olan raydan oluşmaktadır. Hareketli karo destekli çalışma tezgahı yukarı doğru itilmektedir. Ayarlanabilir strok sırasında, karo, üst kirişin üzerinde, kirişin bir parçası olan yük hücresi ile karşılaşmaktadır. Cihaz ayrıca ayarlanabilir ilerleme hızına sahiptir.

Eğme, TS 205 standardına göre, iki desteğe serbest olarak oturtulan, genellikle daire veya dikdörtgen kesitli düz bir deney parçasının yön değiştirmeksizin ortasına bir eğme kuvveti uygulandığında oluşan biçim değiştirmesi olarak tanımlanmaktadır. Eğme deneyi malzemenin mukavemeti hakkında tasarım bilgilerini belirlemek ve malzemenin eğilmeye karşı mekanik özelliklerini tespit etmek amacı ile yapılmaktadır. Enine yük taşıyan karo gibi elemanlar eğilmeye maruz kalmaktadır. Karonun her bir bölgesinde eğilme momentleri meydana gelmektedir. Bu da eğilme gerilmesi ile ilgilidir. Klasik eğilme denklemlerinin geçerli olabilmesi için malzemenin homojen ve Hook Kanunlarına uyması gerekmektedir. Eğme deneyi niteleyici sonucun yanında, eğme momenti (M_e), eğme dayanımı ($\sigma_{e,maks}$), elastisite modülü (E_e) ve çökme (δ) gibi niceleyici değerlerin de hesaplanmasına olanak tanımaktadır. Bu deney genellikle seramik gibi kırılğan ve gevrek malzemeler için yapılmaktadır (Gabbrielli Crometro CR5 Mukavemet Testi, 2020).

Eğme momenti (M_e) (3.5) numaralı denklem ile, kesit modülü (Z) (3.6) numaralı denklem ile ve bu denklemlerde elde edilen sonuçlar kullanılarak eğme dayanımı ($\sigma_{e,maks}$), (3.7) numaralı denklem ile hesaplanmaktadır (Gere ve Goodno, 2020).



Şekil 3.4. Eğme testinde kuvvet ve uzunluklar

$$M_e = \frac{F \times L}{4} \quad (3.5)$$

$$Z = \frac{w \times h^2}{6} \quad (3.6)$$

$$\sigma_e = \frac{M_e}{Z}, \quad \sigma_{e,maks} = \frac{M_{e,maks}}{Z}, \quad (3.7)$$

$$\sigma_{e,maks} = 1,5 \times \frac{F_{maks} \times L}{w \times h^2}$$

F: Kuvvet (N)

F_{maks}: Kırılma anında uygulanan kuvvet (N)

M_e: Eğme Momenti (Nm)

M_{e,maks}: Kırılma anında uygulanan eğme momenti (Nm)

σ_e: Eğme gerilmesi (N/m²)

σ_{e,maks}: Eğme dayanımı (N/m²)

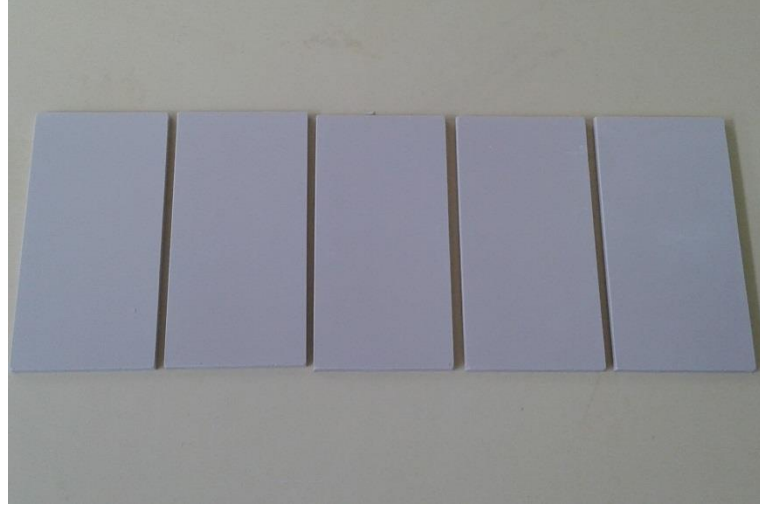
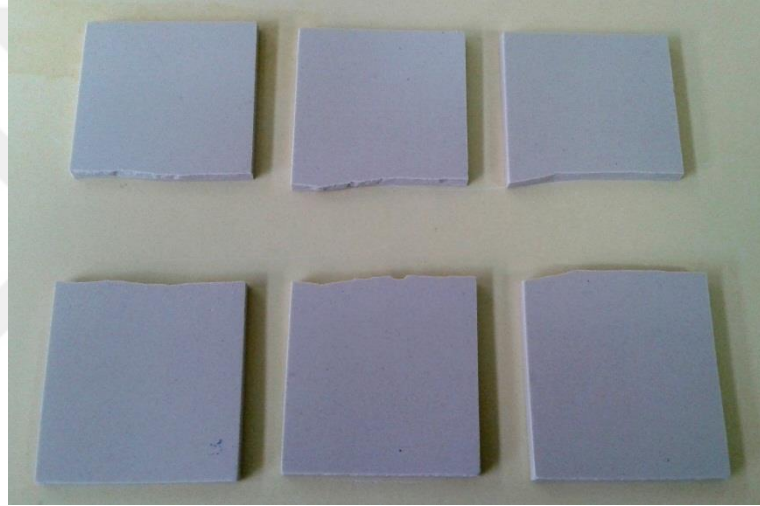
h: Kalınlık (m)

w: Genişlik (m)

L: Mesnetler arası mesafe (m)

Z: Kesit modülü (m³)

Kuru mukavemet için, etüvde 105°C sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuş üç adet numune üzerinde Şekil 3.4'te gösterildiği gibi iki noktadan sabitlenmiş numunenin ortasına uygulanan kuvvet ölçülmekte ve çıkan sonuçların ortalamaları alınmaktadır. Pişme mukavemetinde de kuru mukavemete benzer nitelikte pişirim yapılmış, üç adet numune üzerinde uygulanmakta ve çıkan sonuçların ortalamaları alınmaktadır.

**a****b**

Şekil 3.5. Eğme testi uygulanmış standart porselen karo bünyeleri (a. Teste hazır numuneler, b. Test uygulanmış numuneler)

Şekil 3.5’te eğme testi uygulanmış pişmiş standart porselen karo bünyeleri görülmektedir. İlk resimde (Şekil 3.5.a) test öncesi üretilen beş adet numune, ikinci resimde (Şekil 3.5.b) ise test uygulanmış üç adet numune görülmektedir. Kalan iki numune ise tahribatsız testlerde kullanılmaktadır. Bu numune setleri duvar karosu ve porselen karonun tüm HDAK ilaveleri için 7mmx50mmx100mm ölçülerinde üretilmektedir.

3.7.6. Yüzey aşınmasına dayanıklılık ölçümü

Kullanılan Cihaz: Gabbrielli Roulage Mazaud

Kullanılan Standart: TS EN ISO 10545-7

Sürtünme, malzemelerin bozulmasına neden olan baskın faktördür. Aşınma ve aşınma testi, malzemeleri veya kaplamaları karşılaştırmak için veriler sağlamak ve ürünün ömrünü tahmin etmeye yardımcı olmaktadır.

Aşınma testi, katı malzemelerin aşınma direncini test etmek için kullanılmaktadır. Metaller, kompozitler, seramikler ve yüzey kaplamaları gibi malzemeler bu yöntemlerle test edilebilmektedir. Aşınma testinin amacı, malzemelerin belirli koşullar altındaki çizilme aşınmasına karşı dirençlerini sıralayacak tekrarlanabilir veriler üretmektir.

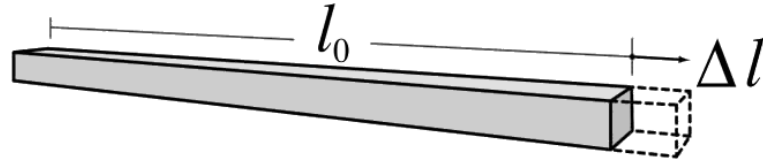
Testin kapsamı, bir aşındırıcının döndürülmesiyle karo numunesinin yüzeyinin aşındırılmasından ve aşınma miktarının ölçülmesinden oluşmaktadır. Belirli sayıda devirden sonra, test numunesi aynı nitelikte aşındırılmamış diğer karo ile görsel olarak karşılaştırılmakta ve ardından derecelendirilmektedir (Gabbrielli Roulage Mazaud Seramik Karoların Görsel Aşınma Direnci Testi, 2020).

3.7.7. Doğrusal ısı genleşme ölçümü

Kullanılan Cihaz: Netzsch DIL 402

Kullanılan Standart: TS EN ISO 10545-8

Katı bir cisim ısıtıldığında veya soğutulduğunda, uzunluğu ilk uzunluk ve sıcaklıktaki değişikliklerle orantılı bir miktarda değişmektedir. Buna doğrusal ısı genleşme ya da lineer termal genleşme denilmektedir. Katı bir maddenin sıcaklığının 1°C arttırılmasıyla birim boyundaki uzama miktarına doğrusal ısı genleşme katsayısı denilmektedir (Şekil 3.6). Doğrusal ısı genleşme katsayısı (λ), basınç ihmal edilirse (3.10) numaralı denklem ile hesaplanmaktadır. Bu denklemde geçen uzama miktarı (Δl) (3.8) numaralı denklem ile ve cismin ısıtılmadan önceki sıcaklığı ile ısıtıldıktan sonraki sıcaklığı arasındaki fark (Δt) (3.9) numaralı denklem ile hesaplanmaktadır. Çoğu malzeme için doğrusal ısı genleşme katsayıları sıcaklığa göre değişiklik göstermektedir.



Şekil 3.6. Doğrusal ısı genleşme

$$\Delta l = l - l_0 \quad (3.8)$$

$$\Delta t = t_{son} - t_{ilk} \quad (3.9)$$

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l_0 \times \Delta t} \quad (3.10)$$

Δl : Uzama miktarı (m)

l : Cismin genleşmeden sonraki boyu (m)

l_0 : Cismin ilk boyu (m)

Δt : Cismin ısıtılmadan önceki sıcaklığı ile ısıtıldıktan sonraki sıcaklığı arasındaki fark (°C)

t_{son} : Cismin ısıtıldıktan sonraki sıcaklığı (°C)

t_{ilk} : Cismin ısıtılmadan önceki sıcaklığı (°C)

λ : Isıl genleşme katsayısı (1/°C)

Doğrusal genleşmeye benzer şekilde, sıcaklık değişimi ile cismin yüzey alanındaki artış ya da azalış yüzeysel genleşme, hacmindeki artış ya da azalış hacimsel genleşme olarak ifade edilmektedir (Netzsch DIL 402 Expedis Classic Dilatometri Testi, 2020).

3.7.8. Isı şokuna dayanıklılık ölçümü

Kullanılan Cihaz: MMM Venticell 22

Kullanılan Standart: TS EN ISO 10545-9

Isı şokuna dayanıklılık ölçümü için, karolar etüvde 120°C’de 20 dakika bekletilmektedir. Sürenin sonunda sıcaklığı 20°C olan su dolu bir kaba yerleştirilmekte ve 10 dakika bekletilmektedir. Kaptan alınan karolar silindikten sonra gözle muayene edilerek çatlak oluşumu kontrol edilmektedir. Aynı işlem 150°, 160°C, 180° ve 200°C için tekrarlanmaktadır. Test sonucunda 200°C’de çatlamayan karolar sağlam olarak kabul

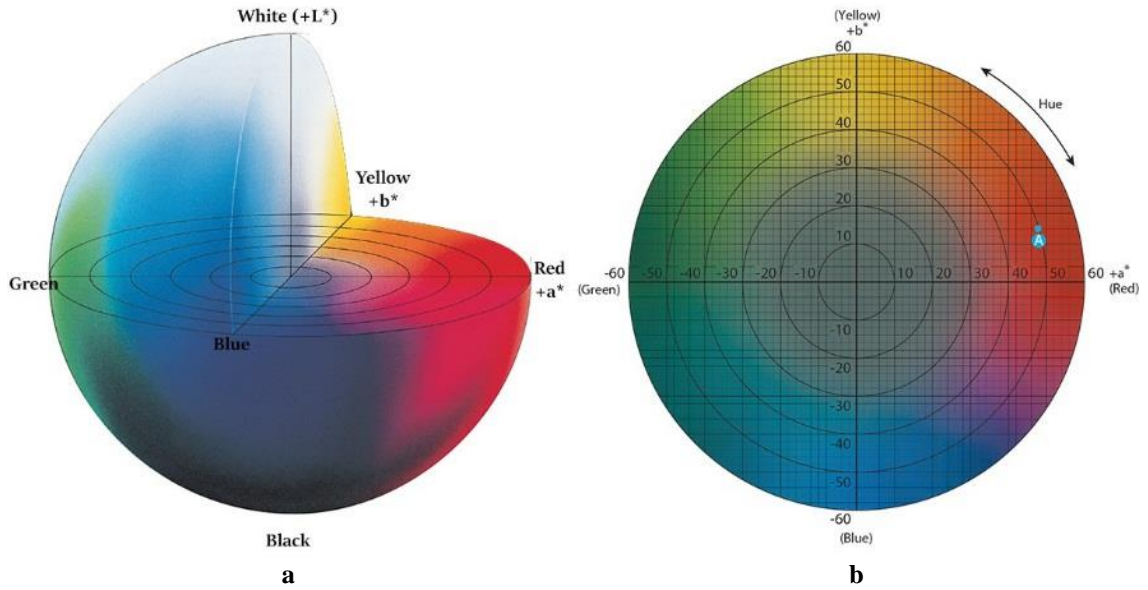
edilirken, çatlayan karoların hangi sıcaklıkta çatladığı belirtilmektedir (MMM Venticell 22 Isı Şokuna Dayanıklılık Testi, 2020).

3.7.9. L*a*b* renk ölçümü

Kullanılan Cihaz: Konica Minolta CM-2300d

Kullanılan Standart: TS EN ISO 10545-16

Kullanılan cihaz, düz veya geniş numunelerin renk ölçümü için en uygun yöntem olan yatay hizalamaya sahip taşınabilir küre tipi spektrofotometredir. Cihaz, tek bir ölçüm dizisinde yüzey koşullarını hem dahil (SCI) hem hariç (SCE) tutarak ölçüm verilerini sunan patentli sayısal parlaklık kontrolünü (NGC) kullanmaktadır. Navigasyon tekeri sayesinde tek elle çalışma sağlanırken numune gözlem portu numunenin tam konumlandırılmasına izin vermektedir. Geniş bilgi ekranı, ölçüm verilerini sayısal veya grafik olarak göstermektedir.



Şekil 3.7. L*a*b* Renk uzayı (a. Üç boyutlu görünüm, b. Üstten görünüm)

CIE 1976 L*a*b* (CIELAB) renk uzayı, nesne renklerini ölçmek için en yaygın kullanılan renk alanlarından biridir. 1976 yılında renk iletişimi için CIE tarafından tanımlanmıştır. Günümüzde renk kontrolü ve yönetimi için birçok endüstride yaygın olarak benimsenmektedir. Şekil 3.7'de bu renk uzayının üç boyutlu görünümü (a) ve üstten görünümü (b) görülmektedir.

$L^*a^*b^*$ renk uzayında, L^* açıklığı belirtmekte ve a^* ve b^* renklilik koordinatlarıdır. a^* ve b^* renkli yönlerdir. $+a^*$ kırmızı eksen, $-a^*$ yeşil eksen, $+b^*$ sarı eksen ve $-b^*$ mavi eksendir.

Merkezin etrafındaki alan akromatik renkleri temsil etmekte ve dışı doğru hareket ederken renk doygunluğu artmaktadır. Örnek olarak bir elma spektrofotometre (renkölçer) ile ölçüldüğünde, $L^* = 43,31$; $a^* = 47,63$; $b^* = 14,12$ değerleri elde edilmektedir. a^* ve b^* 'nin renk boşluğuna çizilmesi elmanın renkliliğini göstermektedir. Şekil 3.7.b'de bu nokta işaretlenmiştir. L^* rengin açıklığını ifade etmektedir. $L^*a^*b^*$ renk uzayı, ürünlerin kesin renk özelliklerine göre üretildiğinden emin olmak için bir şirket ile tedarik zinciri arasında hassas bir renk iletişimi sağlamaktadır. ΔE renk farkının, bir referans ve numunenin $L^*a^*b^*$ değerlerinden hesaplanması kalite kontrolünü kolaylaştırmaktadır (Konica Minolta CM-2300d Renkölçer Renk Testi, 2020).

3.7.10. Parlaklık ölçümü

Kullanılan Cihaz: Konica Minolta MG 268Plus

Kullanılan Standart: TS EN ISO 10545-16

Parlaklık, tamamen geçirgen olmayan bir yüzeyin ışığı speküler (aynamsı) doğrultuda ne kadar iyi yansıttığını belirten bir optik özelliktir. Diğer bir deyişle, bir cismin yüzeyinden yansıyan ışık yoğunluğunun, yüzeye gelen ışık yoğunluğuna oranıdır.

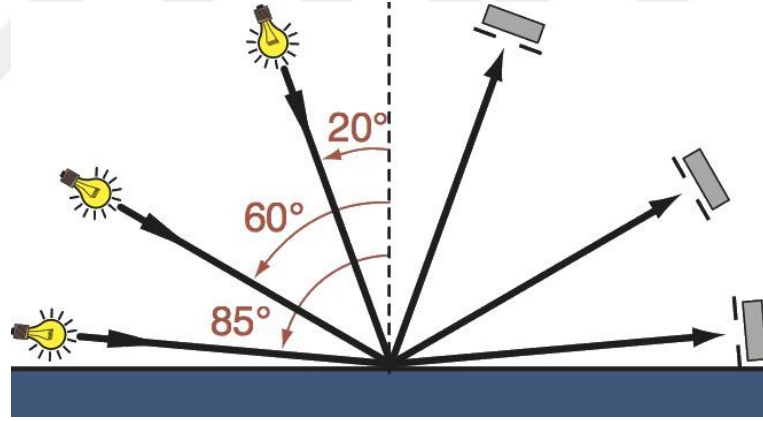
Parlaklık, malzemenin kırılma indeksi, ışığın geliş açısı, yüzey topografisi parametrelerinin birleşiminden oluşmaktadır. Gelen ışığın bir kısmı emilirken, bir kısmı malzeme içine iletilmektedir. Geri kalan ışık ise yüzey topografisine bağlı olarak değişik açılarda yüzeyden yansımaktadır. Işık bir yüzeye çarptığı zaman, şu olaylardan biri veya birkaçı olabilmektedir.

- Işık emilmektedir. Bu durum renk oluşmasını sağlamaktadır.
- Işık yüzey içinde ilerlemekte ya da iletilmektedir. Bu durum yüzeyin şeffaf ve opak olmasını belirlemektedir.
- Işık etrafa veya kendi içinde dağılmakta ya da saçılmaktadır. Bu durum bulanıklık ve netliği belirlemektedir.
- Işık ayna gibi tek bir doğrultuda yüzeyden yansımaktadır. Bu durum parlaklığı belirlemektedir.

Parlaklık ölçümü, parlaklıkölçerin içindeki ışık kaynağından çıkan ışınların, yüzeyden belirli bir açı ile (20° , 60° , 85°) yansıtılması ve yansıyan ışınların bir sensor

aracılığı ile ölçülmesi sonucu sağlanmaktadır. Bu sırada, yüzeyde yansıyan ışığın miktarı, cihaz kaynağından gelen ışığın miktarına olan oranı ölçülmektedir. Sonuçta çıkan sayısal değer bir parlaklık birimi olan Gloss Unit (GU) değerine çevrilmektedir. GU oldukça yüksek derecede parlatılmış siyah bir camda belirli bir açıda yansımanın 100GU birimde ölçülmesine dayanan bir ölçeklendirilmiştir (Konica Minolta Multi Gloss 268Plus Parlaklıkölçer Parlaklık ve Görünüm Testi, 2020).

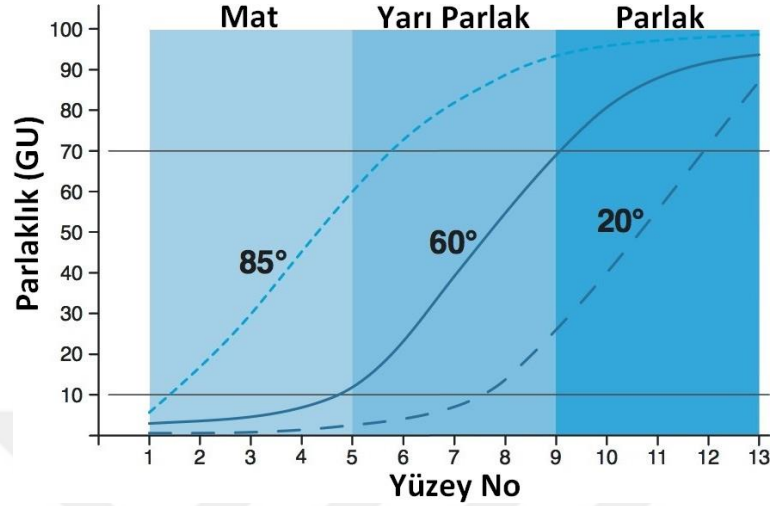
Parlaklık, bir yüzeyin görünümünü değerlendirirken ortaya çıkan optik bir olgudur. Parlaklığın değerlendirilmesi, bir yüzeyin yönlendirilen ışığı yansıtma yeteneğini tanımlamaktadır. Bir parlaklıkölçer speküler yansımayı ölçmektedir. Yansıtılan ışığın yoğunluğu, malzemeye ve aydınlatma açısına bağlı olmaktadır. Parlaklıktan matlığa kadar tüm ölçüm aralığında net bir farklılaşma elde etmek için 3 geometri (aralık) tanımlanmaktadır. Farklı endüstri dalları ISO 2813 ve ASTM D523 standartlarında belirtilen 20° , 60° , 85° açılarını parlaklık ölçümünde kullanmakta, ancak bu açıların dışında yaygın olarak kullanılsa da 45° ve 75° açıları da kullanılmaktadır. Şekil 3.8’de parlaklık ölçümünde kullanılan üç temel açı gösterilmektedir.



Şekil 3.8. Parlaklık ölçümünde kullanılan üç temel açı

60° parlaklık açısını referans açısı olarak kullanarak, 60° parlaklık için çalışma aralığı 10-70GU’dur. Bu, yarı parlak (semi gloss) olarak kabul edilmektedir. 10GU’nun altında veya 70GU’nun üzerinde, 60° parlaklıkölçer parlaklığın değerlendirilmesine uygun olmamaktadır. Bu nedenle 70GU’nun üzerindeki çok parlak (high gloss) yüzeyler için 20° parlaklıkölçer kullanılmaktadır. 10GU’nun altında 85° parlaklıkölçer kullanılmaktadır. Buna düşük parlaklık (low gloss) veya mat denilmektedir. Özetle, 10GU’nun altında ve 70GU’nun üzerinde, 60° eğri düzleşmekte ve farklar artık görülememektedir. Bu nedenle 85° veya 20° ’ye geçilmelidir. Ayrıca 45° ve 75° olmak üzere iki ek açı daha bulunmaktadır. Bu açıları, kağıt ve plastik filmleri ölçmek için

kullanılmaktadır. Şekil 3.9'da ve Çizelge 3.7'de yüzey tipine göre ve malzeme türüne göre parlaklık ölçüm açıların uygulanabilirlik aralıkları gösterilmektedir (BYK Parlaklıkölçer Görünüm Testi, 2020).



Şekil 3.9. Parlaklık ölçüm açıların yüzey tipine göre uygulanabilirliği

Çizelge 3.7. Parlaklık ölçüm açıların malzeme türlerine göre uygulanabilirliği

Standart	20°	60°	85°	45°	75°
	Kaplamlar, Plastik vb. Malzemeler Parlak	Yarı Parlak	Mat	Seramik, Film Yarı Parlak	Kağıt, Vinil Mat
ISO 2813	●	●	●	○	○
ASTM D523	●	●	●	○	○
ASTM D2457	●	●	○	●	●
DIN 67530	●	●	●	○	○
JIS Z8741	●	●	●	●	●
ASTM C346	○	○	○	●	○
Tappi T480	○	○	○	○	●
	Parlak Metal				
ISO 7668	●	●	●	●	○

3.7.11. X-ışını kırınımı analizi (XRD)

Kullanılan Cihaz: Rigaku MiniFlex 600

Kullanılan Standart: ASTM D5380-93

X-ışını Kırınımı Analizi, X-ray Diffraction Analysis'in kısaltması olan XRD analizi olarak bilinmektedir.

X-ışını kırınımı (XRD), bir kristalin malzemenin faz tanımlamasında kullanılan hızlı bir analitik tekniktir. Birim hücre boyutları hakkında bilgi sağlayabilmektedir.

Analiz edilen malzeme ince öğütülmekte, homojenleştirilmekte ve ortalama yığın bileşimi belirlenmektedir. Tüm kırınım yöntemleri, bir X-ışını tüpünde X-ışınlarının üretilmesine dayanmaktadır. Bu X-ışınları numuneye yönlendirilmekte ve kırılan ışınlar toplanmaktadır. Tüm kırınımın önemli bir bileşeni, gelen ve kırılan ışınlar arasındaki açıdır. Toz kırınımı ve tek kristal kırınımı, bunun ötesinde enstrümantasyonda farklılık göstermektedir.

Maxvon Laue, 1912'de, kristalin maddelerin, bir kristal kafesteki düzlemlerin aralıklarına, benzer X-ışını dalga boyları için üç boyutlu kırınım ızgarası görevi gördüğünü keşfetmiş ve X-ışını kırınımı artık kristal yapıların ve atomik aralıkların incelenmesi için yaygın bir teknik olarak kullanılmaya başlamıştır (Carleton Koleji Bilim Eğitimi Kaynak Merkezi Nanoteknoloji Methodları XRD, 2020).

Çalışmada kullanılan XRD ile kristal yapılar, 2°/dk. tarama hızında 5°'den 70°'ye kadar Cu-K α radyasyon taraması kullanan bir X-ışını difraktometresi ile karakterize edilmiştir. 2°/dk. tarama hızıyla 0,02°'de bir veri elde edilmiştir.

3.7.12. X-ışını flüoresans spektrometresi analizi (XRF)

Kullanılan Cihaz: Rigaku ZSX Primus

Kullanılan Standart: ASTM D5381-93

X-ışını Flüoresans Spektrometresi Analizi, *X-ray Floresans Spektrometer Analysis*'in kısaltması olan XRF analizi olarak bilinmektedir.

Jeolojik malzemelerdeki ana ve eser elementlerin X-ışını flüoresansı ile analizi, atomların radyasyonla etkileşime girdiklerinde davranışları ile mümkün olmaktadır. Malzemeler yüksek enerjili, kısa dalga boylu radyasyonla (örneğin, X-ışınları) uyarıldığında iyonize olabilmektedir. Radyasyonun enerjisi, sıkıca tutulan bir iç elektronu yerinden oynatmak için yeterliyse, atom kararsız hale gelmekte ve bir dış elektron eksik iç elektronun yerini almaktadır. Bu olduğunda, iç elektron yörüngesinin dış elektron yörüngesine göre azalmış bağlanma enerjisi nedeniyle enerji açığa çıkmaktadır. Yayılan radyasyon, birincil gelen X-ışınlarından daha düşük enerjiye sahip olan flüoresan radyasyon olarak adlandırılmaktadır. Yayılan fotonun enerjisi, belirli bir elementteki spesifik elektron orbitalleri arasındaki bir geçişin özelliği olduğu için, ortaya çıkan flüoresan X-ışınları, numunede bulunan elementlerin bolluğunu tespit etmek için kullanılabilir (Carleton Koleji Bilim Eğitimi Kaynak Merkezi Nanoteknoloji Methodları XRF, 2020).

Çalışmada kullanılan XRF ile bor-uranyum aralığındaki elementlerin analizleri yapılmaktadır. Genel olarak numune tungsten halkalı öğütücü ile 63µm altına gelecek şekilde öğütülmekte, sonra numune 105°C etüvde 4 saat kurutulmak üzere bekletilmektedir. Ham numunelerin 1000°C'de kızdırma kaybına bakılmaktadır.

3.7.13. Mikroyapı analizi

Kullanılan Cihaz: Zeiss Supra 50VP

Kullanılan Standart: ASTM F1375-92

Mikroyapı, Zeiss marka Supra 50VP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında incelenmiştir. Bu analizler yapılırken hazırlanan numuneler iletkenliğin sağlanması amacıyla 20s süre ile altın (Au) ile kaplanmıştır. Elektron yüksek gerilim (EHT) değeri 20kV olarak, geri saçılan elektronlar (BSE) modunda görüntüler alınarak, Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi (EDX) sonuçları elde edilmiştir (Carl Zeiss AG Mikroskopi Taramalı Elektron Mikroskobu, 2020).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Dış kuvvetlerin etkisi altında malzemede oluşan şekil değişiklikleri ve malzemenin gösterdiği davranışlara mekanik özellik denilmektedir. Mekanik özellikler esas olarak atomlar arası bağ kuvvetlerinden kaynaklanmakta, ancak bunun yanında malzemenin içyapısının da etkisi bilinmektedir. Bu sayede içyapıyı değiştirerek aynı malzemede farklı mekanik özellikler elde etmek mümkün hale gelmektedir.

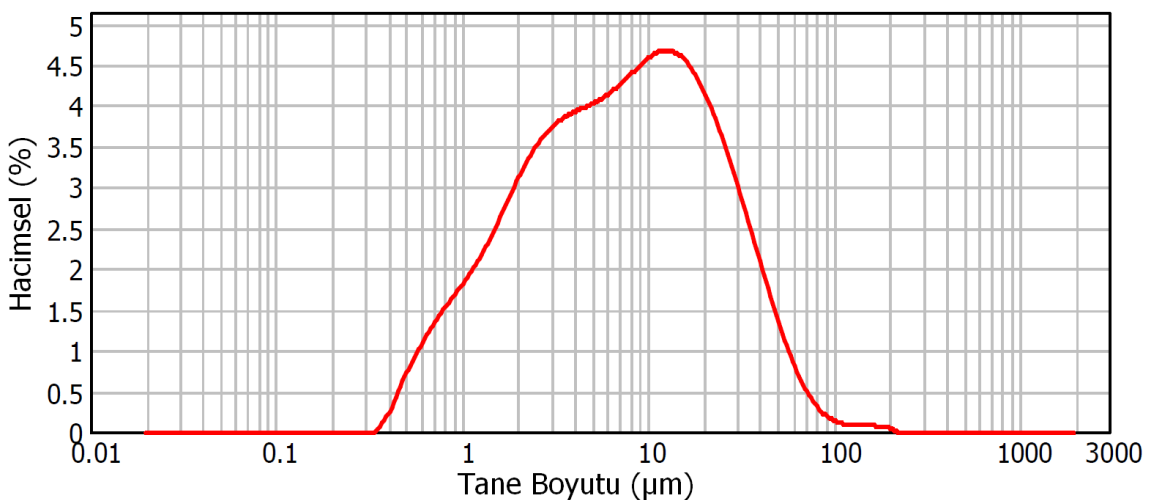
Mekanik özellikleri iyileştirmenin diğer bir yöntemi de seramikler için hammadde karışım oranlarını değiştirmektir. Bu bölümde HDAK eklenen numunelerin sağladığı oransal değişimin mekanik özelliklerdeki etkisi referans numunelere göre kıyaslanmıştır.

Çalışma süresince elde edilen deney sonuçları iki ana kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısım hammaddeden bünye granülü üretimine kadar olan çamura ait yoğunluk ve viskozite ölçümlerinin sonuçlarını, ikinci kısım ise bünye granülü ile bünye üretilmesi sırasında ve sonrasında yapılan kuru küçülme, pişme küçülmesi, su emme, kuru mukavemet, pişme mukavemeti ve $L^*a^*b^*$ renk ölçümü sonuçlarını içermektedir.

4.1. Porselen Karo Bünye Çamuru (PKBÇ) Sonuçları

4.1.1. PKBÇ tane boyutu dağılımı analizi sonuçları

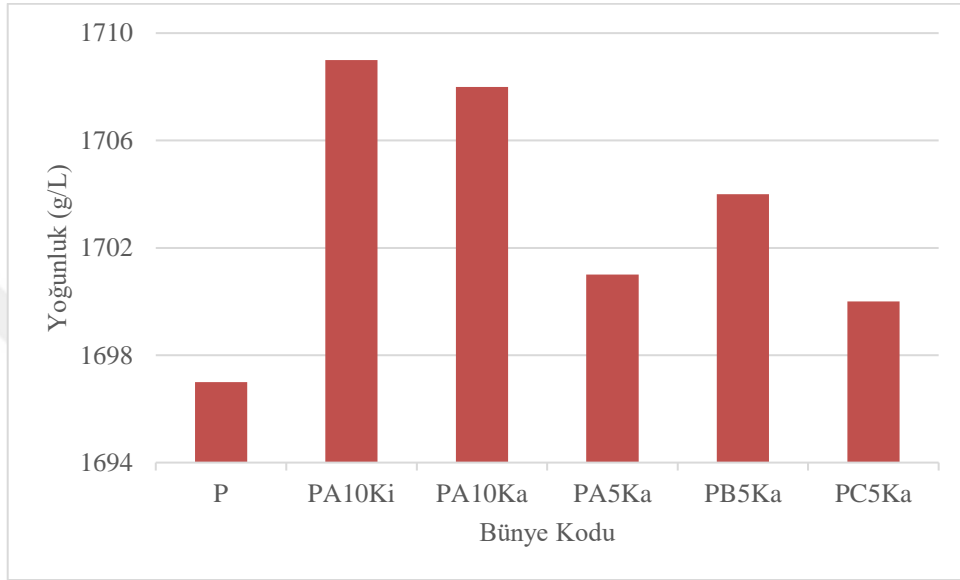
Malvern MasterSizer 2000 cihazından elde edilen tane boyutu dağılımı analizi sonuçları, referans porselen karo bünye çamuru için Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Reçetede istenilen $45\mu\text{m}$ üzeri %3 değerinin sağlandığı görülmektedir. Diğer bir deyişle tanelerin %97’sinin boyutu $45\mu\text{m}$ ’nin altına indirilmiştir.



Şekil 4.1. Referans porselen karo bünye çamuru için tane boyutu dağılımı analizi sonuçları (hacimsel %)

4.1.2. PKBÇ yoğunluk ölçümü sonuçları

100ml piknometre ile yapılan kütle ölçümü, referans porselen karo için 169,7g olarak ölçülmüştür. Yoğunluk kütlenin hacme oranı olduğundan, 1697g/L değeri hesaplanmıştır. HDAK katkılı porselen karo bünye çamurlarına ait yoğunluk değerleri de benzer yöntemle hesaplanmış ve Şekil 4.2’de grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Porselen karo bünye çamurlarında yoğunluk

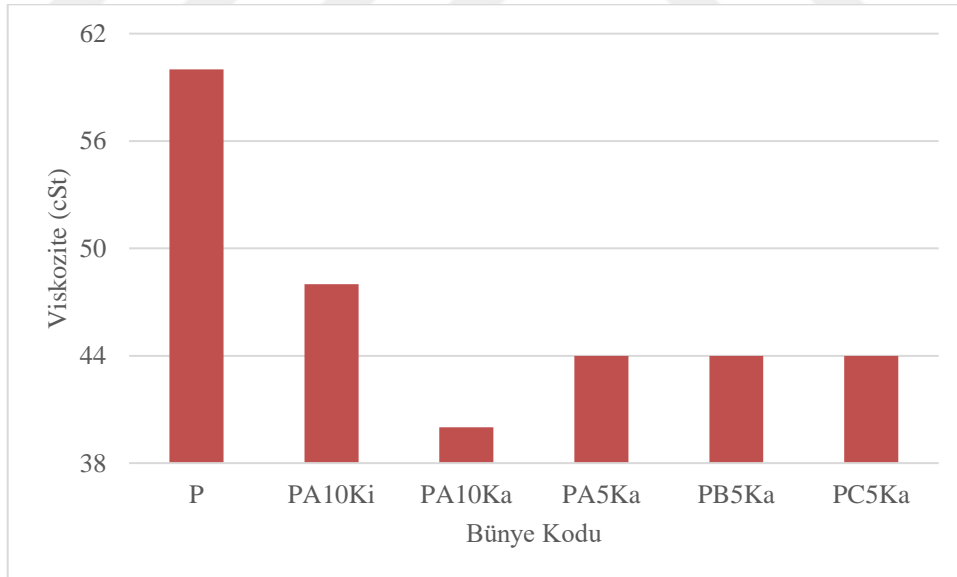
HDAK katkılı porselen karo bünye çamurlarının yoğunlukları, referans porselen karo bünye çamurunun yoğunluğu ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, PA10Ki %0,71; PA10Ka %0,65; PA5Ka %0,24; PB5Ka %0,41; PC5Ka %0,18 oranında artmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %0,44 oranında artış görülmüştür. Yoğunluk artışının kil miktarı eksiltilmiş ve %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş PA10Ki kodlu numunede en fazla olduğu, bunu sırasıyla PA10Ka, PB5Ka, PA5Ka ve PC5Ka kodlu numunelerin takip ettiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş PA10Ki ve PA10Ka numuneleri karşılaştırıldığında, kaolen eksiltilmiş PA10Ka kodlu numunenin yoğunluğu, kil eksiltilmiş PA10Ki kodlu numuneye göre bir miktar düşük bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş, sırası ile %10 ve %5 oranlarında A tipi HDAK eklenen PA10Ka ve PA5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise %10 HDAK eklenmiş PA10Ka kodlu numunenin yoğunluğunun, %5 HDAK eklenmiş PA5Ka kodlu numuneye göre belirgin olarak arttığı görülmüştür. Kaolen eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK eklenmiş

PA5Ka, PB5Ka ve PC5Ka numuneleri karşılaştırıldığında ise en yüksek yoğunluk B tipi HDAK eklenmiş PB5Ka kodlu numunede bulunmuştur.

Üç tip HDAK için en yüksek oranda bulunan bileşenler silisyum dioksit, alüminyum oksit ve zirkonyum dioksittir. A tipi HDAK diğerlerine göre daha yüksek zirkonyum dioksit içermekte ve daha az silisyum dioksit içermektedir. Zirkonyum dioksit ($5,68\text{gr/cm}^3$) (MTA Bilgi Merkezi Zirkon, 2020), silisyum dioksit ($2,65\text{gr/cm}^3$) (MTA Bilgi Merkezi Kuvars, 2020) göre iki kat daha fazla yüksek yoğunluğa sahiptir. En yüksek yoğunluğun %10 A tipi HDAK eklenmiş PA10Ki ve PA10Ka kodlu numunelerde olması eklenen HDAK içeriğindeki zirkonyum dioksit ile ilişkilendirilebilir.

4.1.3. PKBÇ viskozite ölçümü sonuçları

4mm delikli Ford akış kabı ile yapılan süre ölçümü, referans porselen karo bünye çamuru için 20s olarak ölçülmüştür. Viskozite diski üzerinde ASTM D1200 dairesinden bu süre bulunmuş ve buna karşılık gelen, 60cSt viskozite değerleri tespit edilmiştir. HDAK katkılı porselen karo bünye çamurlarına ait viskozite değerleri de benzer yöntemle hesaplanmış ve Şekil 4.3'te grafik olarak gösterilmiştir.



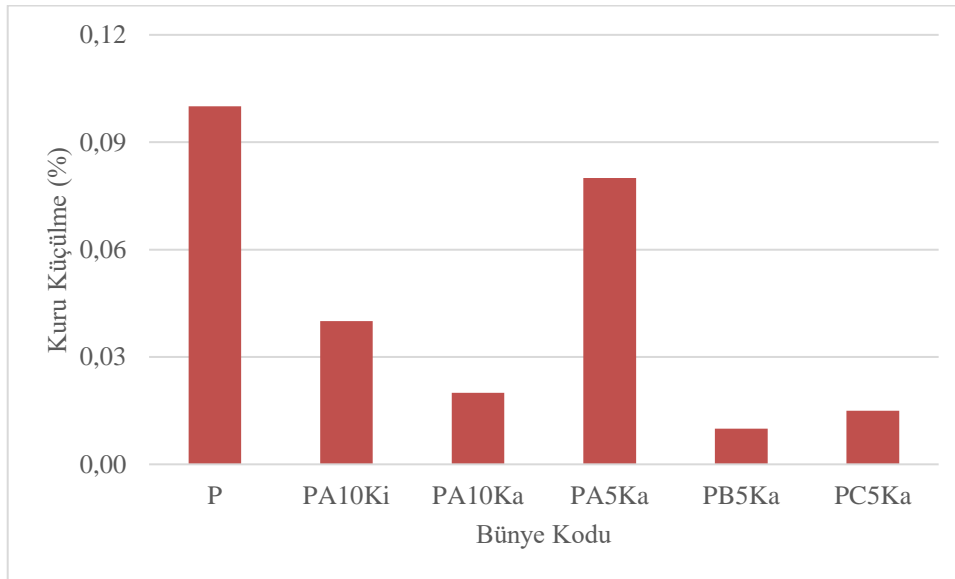
Şekil 4.3. Porselen karo bünye çamurlarında viskozite

HDAK katkılı porselen karo bünye çamurlarının viskoziteleri, referans porselen karo bünye çamurunun viskozitesi ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, PA10Ki %20; PA10Ka %33; PA5Ka %27; PB5Ka %27; PC5Ka %27 oranında azalmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %27 oranında azalış

görülmüştür. Viskozite azalışının temel sebebi HDAK'den gelen bileşikler sayesinde elektrolit seviyesinin yükselmesine bağlı olarak tanelerin yükleri ile birbirini itmesidir. Diğer bir deyişle tanelerin ayrışmasına bağlı olarak topaklanmanın engellenmesidir. Viskozite azalmasının kaolen miktarı eksiltilmiş ve %10 HDAK eklenmiş PA10Ki kodlu numunede en fazla olduğu, bunu sırasıyla PA5Ka, PB5Ka, PC5Ka ve PA10Ka kodlu numunelerin takip ettiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş PA10Ki ve PA10Ka numuneleri karşılaştırıldığında, kaolen eksiltilmiş PA10Ka kodlu numunenin viskozitesi, kil eksiltilmiş PA10Ki kodlu numuneye göre azalmış olarak bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş sırası ile %10 ve %5 oranlarında A tipi HDAK eklenen PA10Ka ve PA5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise %10 HDAK eklenmiş numenin viskozitesinin, %5 HDAK eklenmiş olana göre azaldığı görülmüştür. Kaolen eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK eklenmiş PA5Ka, PB5Ka ve PC5Ka numuneleri karşılaştırıldığında ise viskozitelerinin benzer olduğu görülmüştür.

4.2. Porselen Karo Bünye (PKB) Sonuçları

4.2.1. PKB kuru küçülme ölçümü sonuçları

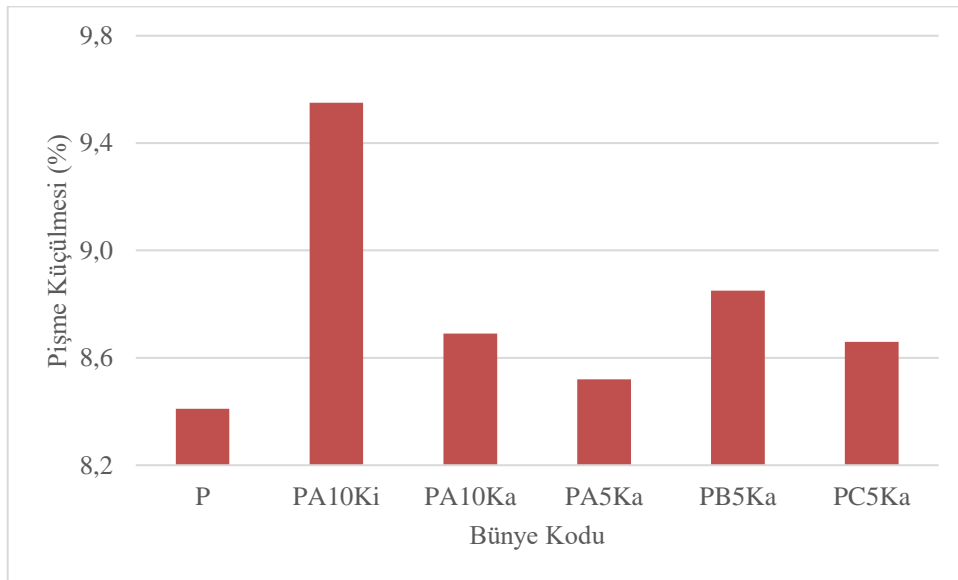


Şekil 4.4. Porselen karo bünyelerinde kuru küçülme

HDAK katkılı porselen karo bünyelerinin kuru küçülme oranları, referans porselen karo bünyesinin kuru küçülme oranı ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, PA10Ki %60; PA10Ka %80; PA5Ka %20; PB5Ka %90; PC5Ka %85 oranında

azalmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %67 oranında azalış görülmüştür (Şekil 4.4). HDAK'den gelen elektrolit özelliği gösteren bileşikler sayesinde yüksek katı oranına sahip döküm çamuru ile şekillendirilen ürünün kurutma hızında artış sağlanırken, kuruma küçülmesinde de azalma meydana gelmektedir. Kuru küçülme oranının en fazla kaolen miktarı eksiltilmiş ve %5 HDAK eklenmiş PA5Ka kodlu numunede olduğu bunu sırasıyla PA10Ki, PC5Ka, PA10Ka ve PB5Ka kodlu numunelerin takip ettiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş PA10Ki ve PA10Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında, kil eksiltilmiş PA10Ki kodlu numunenin kuru küçülme oranı, kaolen eksiltilmiş PA10Ka kodlu numuneye göre artmış olarak bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş, sırası ile %10 ve %5 oranlarında A tipi HDAK eklenen PA10Ka ve PA5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise %5 HDAK eklenmiş numunenin kuru küçülme oranının, %10 HDAK eklenmiş olana göre belirgin olarak arttığı görülmüştür. Kaolen eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK eklenmiş PA5Ka, PB5Ka ve PC5Ka numuneleri karşılaştırıldığında ise en yüksek kuru küçülme oranının A tipi HDAK eklenmiş PA5Ka kodlu numunede olduğu görülmüştür.

4.2.2. PKB pişme küçülmesi ölçümü sonuçları



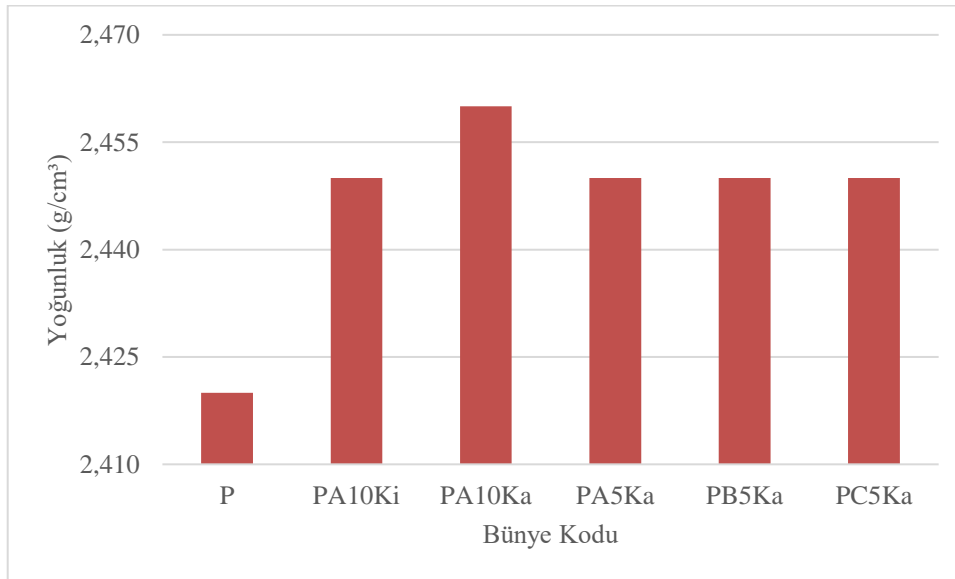
Şekil 4.5. Porselen karo bünyelerinde pişme küçülmesi

HDAK katkılı porselen karo bünyelerinin pişme küçülmesi oranları, referans porselen karo bünyesinin pişme küçülmesi oranı ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, PA10Ki %14; PA10Ka %3; PA5Ka %1; PB5Ka %5; PC5Ka %3

oranında artmıştır. Ortalama olarak HDAK katkıli numunelerde %5 oranında artış görülmüştür. Pişme küçülmesi oranı artışının kil miktarı eksiltilmiş ve %10 HDAK eklenmiş PA10Ki kodlu numunede en fazla olduğu, bunu sırasıyla PB5Ka, PA10Ka, PC5Ka ve PA5Ka kodlu numunelerin takip ettiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş PA10Ki ve PA10Ka numuneleri karşılaştırıldığında, kil eksiltilmiş PA10Ki kodlu numunenin pişme küçülmesi oranı, kaolen eksiltilmiş PA10Ka kodlu numuneye göre belirgin olarak yüksek bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş sırası ile %10 ve %5 oranlarında A tipi HDAK eklenen PA10Ka ve PA5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise %10 HDAK eklenmiş numenin pişme küçülmesi oranının, %5 HDAK eklenmiş olana göre bir miktar yüksek olduğu görülmüştür. Kaolen eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK eklenmiş PA5Ka, PB5Ka ve PC5Ka numuneleri karşılaştırıldığında ise en yüksek pişme küçülmesi oranının B tipi HDAK eklenmiş PB5Ka kodlu numunede olduğu görülmüştür.

4.2.3. PKB yoğunluk ve su emme ölçümü sonuçları

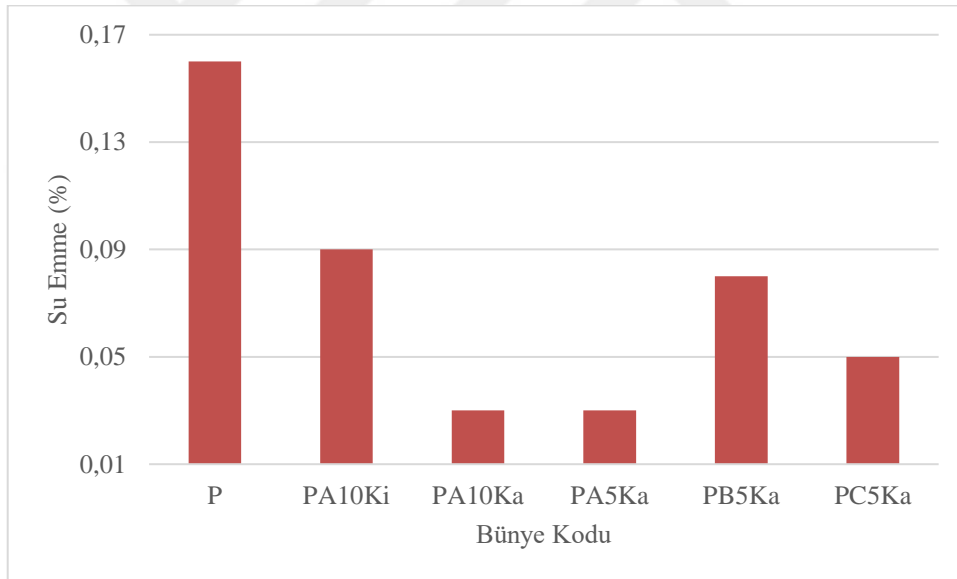
Bünye yoğunluğu Arşimet prensibi ile referans ve HDAK katkıli porselen karo bünyeleri için hesaplanmış ve Şekil 4.6'da grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Porselen karo bünyelerinde yoğunluk

HDAK katkıli porselen karo bünyelerinin yoğunlukları, referans porselen karo bünyesinin yoğunluğu ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, PA10Ki %1,24; PA10Ka %1,65; PA5Ka %1,24; PB5Ka %1,24; PC5Ka %1,24 oranında artmıştır.

Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %1,32 oranında artış görülmüştür. Yoğunluk artışının temel sebebi gözenek miktarı ile ilişkilidir. HDAK'den gelen bileşikler camsı faz oluşumunu artırarak gözenekleri doldurmuştur. Yoğunluk artışının kaolen miktarı eksiltilmiş ve %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş PA10Ka kodlu numunelerde en fazla olduğu, PA10Ki, PA5Ka, PB5Ka ve PC5Ka kodlu numunelerde benzer olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş PA10Ki ve PA10Ka numuneleri karşılaştırıldığında, kil eksiltilmiş PA10Ki kodlu numunenin yoğunluğu, kaolen eksiltilmiş PA10Ka kodlu numuneye göre bir miktar düşük bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş, sırası ile %10 ve %5 oranlarında A tipi HDAK eklenen PA10Ka ve PA5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise %10 HDAK eklenmiş numunenin yoğunluğunun, %5 HDAK eklenmiş olana göre belirgin olarak arttığı görülmüştür. Kaolen eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK eklenmiş PA5Ka, PB5Ka ve PC5Ka numuneleri karşılaştırıldığında ise farklılık görülmemiştir.



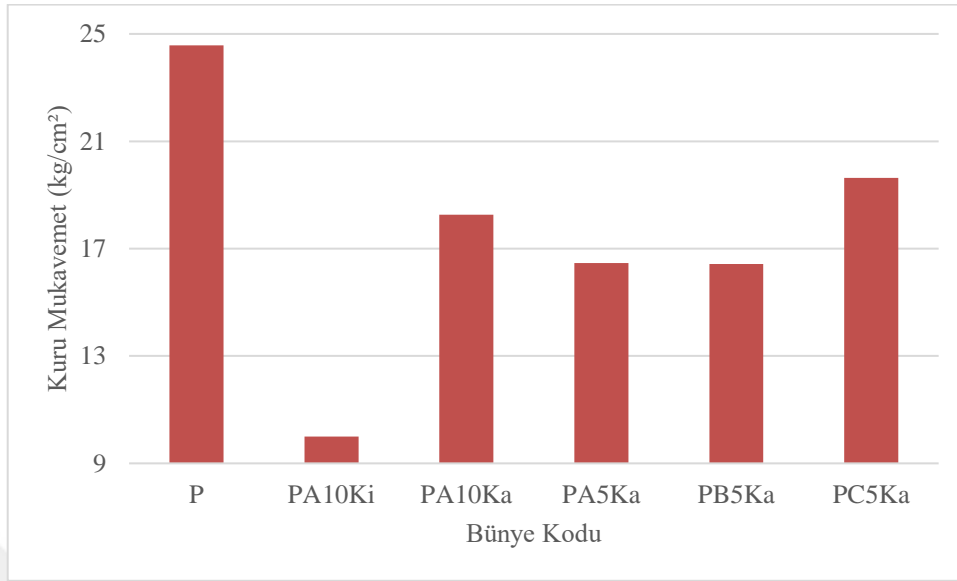
Şekil 4.7. Porselen karo bünyelerinde su emme

HDAK katkılı porselen karo bünyelerinin su emme oranları, referans porselen karo bünyesinin su emme oranı ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, PA10Ki %44; PA10Ka %81; PA5Ka %81; PB5Ka %50; PC5Ka %69 oranında azalmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %65 oranında azalış görülmüştür (Şekil 4.7). Su emme oranındaki azalışın temel sebebi de yoğunluk artışına benzer nitelikte gözenek miktarı ile ilişkilidir. HDAK'den gelen bileşikler camsı faz oluşumunu artırarak

gözenekleri doldurmuştur. Su emme oranı en fazla kil miktarı eksiltilmiş ve %10 HDAK eklenmiş PA10Ki kodlu numunede olduğu, bunu sırasıyla PB5Ka, PC5Ka, PA5Ka ve PA10Ka kodlu numunelerin takip ettiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş PA10Ki ve PA10Ka numuneleri karşılaştırıldığında, kil eksiltilmiş PA10Ki kodlu numunenin su emme oranı, kaolen eksiltilmiş PA10Ka kodlu numuneye göre belirgin şekilde yüksek bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş sırası ile %10 ve %5 oranlarında A tipi HDAK eklenen PA10Ka ve PA5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise su emme oranları benzer olarak bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK eklenmiş PA5Ka, PB5Ka ve PC5Ka numuneleri karşılaştırıldığında ise en yüksek su emme oranının B tipi HDAK eklenmiş PB5Ka kodlu numunede olduğu görülmüştür.

Fe_2O_3 , ötektik sıcaklıkları düşürerek ergitme özelliklerini önemli derecede olumlu yönde etkilemektedir. Fe_2O_3 oranındaki artışla birlikte bünyelerin su emme değerleri belirgin şekilde düşmekte ve sinterlenme arttığı için bununla orantılı olarak pişme küçülme değerleri de artmaktadır. Gözeneklilik seramik bünyelerin mukavemetine etki eden en önemli faktörlerden biridir. Sinterleme sırasında camsı fazın oluşmasıyla gözenekler boyut sıralarına göre elimine edilmektedir. Porselen bünyelerin mukavemeti gözenekliliğin düşmesi ve yoğunluğun artmasıyla artmaktadır (Tarhan⁶ ve Tarhan, 2019). Gözenekliliğin azalması sonucunda su emme değeri de azalmaktadır (Aydın² ve Çaşın, 2021).

4.2.4. PKB kuru mukavemet ölçümü sonuçları



Şekil 4.8. Porselen karo bünyelerinde kuru mukavemet

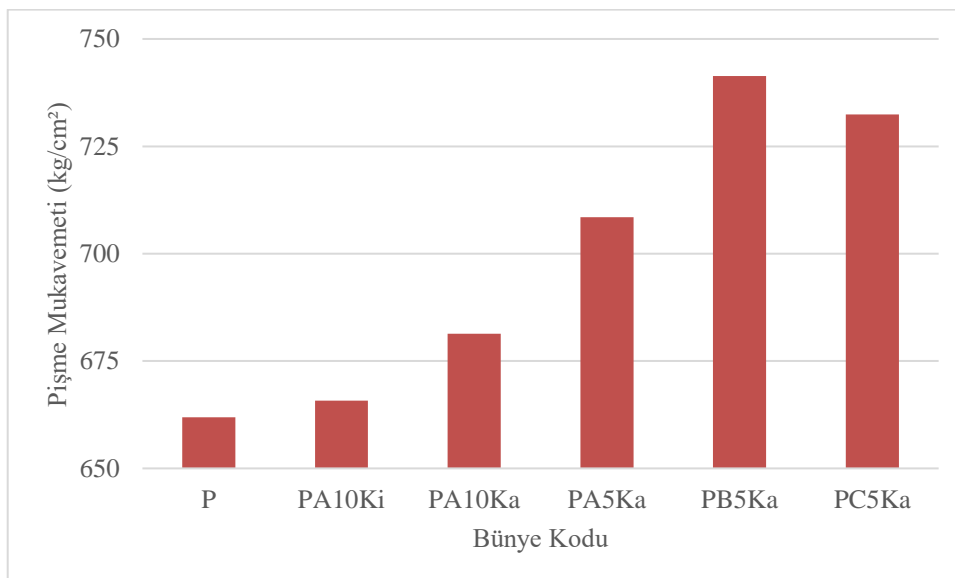
HDAK katkılı porselen karo bünyelerinin kuru mukavemetleri, referans porselen karo bünyesinin kuru mukavemeti ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, PA10Ki %59; PA10Ka %26; PA5Ka %33; PB5Ka %33; PC5Ka %20 oranında azalmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %34 oranında azalış görülmüştür (Şekil 4.8). Kuru mukavemet azalışının temel sebebi kil ve kaolen gibi özlü hammaddelerin oransal olarak azalması yerine HDAK içeriğinden gelen özsüz hammaddelerin eklenmesidir. Killer plastikliğinden dolayı seramik ürünlerin şekillendirilmesinde kolaylık sağlamakta ve gerekli olan kuru mukavemeti sağlamaktadır. Killer, kaolinlere göre daha plastiktir, bu yüzden kuru mukavemetleri de daha fazladır. Kuru mukavemet grafiğine bakıldığında kil eksiltilen numunede kaolen eksiltilen numunelere göre kuru mukavemetin daha çok azaldığı görülmektedir. Kuru mukavemetin kaolen miktarı eksiltilmiş ve %5 oranında C tipi HDAK eklenmiş PC5Ka kodlu numunede en fazla olduğu, bunu sırasıyla PA10Ka, PA5Ka, PB5Ka ve PA10Ki kodlu numunelerin takip ettiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş PA10Ki ve PA10Ka numuneleri karşılaştırıldığında, kaolen eksiltilmiş PA10Ka kodlu numunenin kuru mukavemeti, kil eksiltilmiş PA10Ki kodlu numuneye göre belirgin şekilde yüksek bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş sırası ile %10 ve %5 oranlarında A tipi HDAK eklenen PA10Ka ve PA5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise kuru mukavemetin %10 oranında HDAK eklenmiş PA10Ka kodlu

numunede yüksek olduğu görülmüştür. Kaolen eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK eklenmiş PA5Ka, PB5Ka ve PC5Ka numuneleri karşılaştırıldığında ise en yüksek kuru mukavemetin C tipi HDAK eklenmiş PC5Ka kodlu numunede olduğu görülmüştür.

Killer yüksek plastiklik özelliği ile preslemeyi kolaylaştırmakta ve daha sıkı bir paketlenme sağlayarak bünyenin bulk yoğunluk değerini arttırmaktadır. Presleme aşamasında sağlanan iyi paketlenme ile birlikte kilin yüksek plastisite değeri bünyelerin kuru mukavemet değerini de arttırmaktadır. Porselen karo bünyelerinde killer pişme küçülmesini kontrol etmekte, bünye kompozisyonlarında kullanılan killerin plastikliğinin artması ve kil oranındaki artışla birlikte bünyelerin pişme küçülme değerleri azalmakta ve su emme değerleri düşmektedir. Porselen karo bünyelerinde killer pişme küçülmesini azaltırken, bünyenin kuru mukavemet değerini arttırmaktadır (Vari, 2004; Worrall, 1982).

Kil yerine HDAK kullanıldığında, HDAK'ın gözenekleri doldurup yoğunluk artışına neden olmasına rağmen kil miktarının azalmasıyla plastisite azalmış ve kuru mukavemet değerleri de düşmüştür. Ayrıca kil oranı azaldıkça pişme çekme değerleri daha yüksek olacaktır (Tarhan², 2019).

4.2.5. PKB pişme mukavemeti ölçümü sonuçları



Şekil 4.9. Porselen karo bünyelerinde pişme mukavemeti

HDAK katkılı porselen karo bünyelerinin pişme mukavemetleri, referans porselen karo bünyesinin pişme mukavemeti ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre,

PA10Ki %0,58; PA10Ka %2,93; PA5Ka %7,03; PB5Ka %12,00; PC5Ka %10,65 oranında artmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %6,64 oranında artış görülmüştür (Şekil 4.9). Pişme mukavemetin kaolen miktarı eksiltilmiş ve %5 oranında B tipi HDAK eklenmiş PB5Ka kodlu numunede en fazla olduğu, bunu sırasıyla PC5Ka, PA5Ka, PA10Ka ve PA10Ki kodlu numunelerin takip ettiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş PA10Ki ve PA10Ka numuneleri karşılaştırıldığında, kaolen eksiltilmiş PA10Ka kodlu numunenin pişme mukavemeti, kil eksiltilmiş PA10Ki kodlu numuneye göre yüksek olarak bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş sırası ile %10 ve %5 oranlarında A tipi HDAK eklenen PA10Ka ve PA5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise %5 HDAK eklenmiş numunenin pişme mukavemeti, %10 HDAK eklenmiş olana göre belirgin şekilde yüksek bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK eklenmiş PA5Ka, PB5Ka ve PC5Ka numuneleri karşılaştırıldığında ise en yüksek pişme mukavemetinin B tipi HDAK eklenmiş PB5Ka kodlu numunede olduğu görülmüştür.

HDAK içerisindeki zirkonyum dioksit ve silisyum dioksit etkisinin de özellikle pişme mukavemeti üzerine etkili olduğu, bünye reçetesinde toplam içeriğin artması ile daha yüksek pişme mukavemeti değerlerine ulaşılabilirdiği düşünülmektedir.

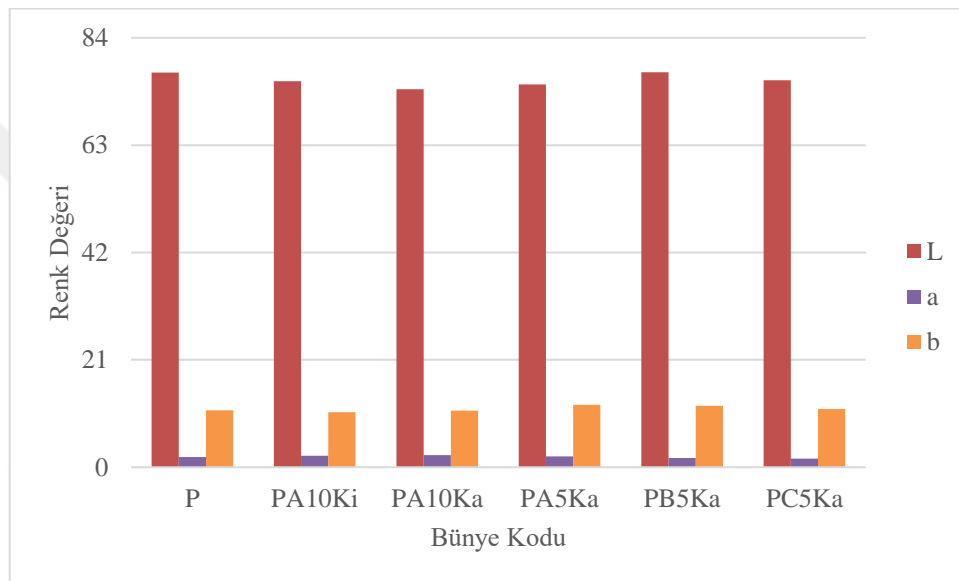
Viskoz akışlı sinterleme olan porselen karo bünyelerinin sinterlenmesi işlemi sırasında camsı fazın oluşumu gözenekliliğin azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, eski yayınlardaki deneylerde olduğu gibi, gözenekliliğin azalması ve yoğunluğun artmasıyla porselen bünyelerin mukavemeti artmakta ve su emmesi azalmaktadır (Tarhan ve ark., 2017; Bayer Öztürk³ ve Ay, 2012).

A tipi HDAK kil ve kaolenden daha yüksek miktarda alüminyum oksit ve zirkonyum dioksit içermektedir. Alüminyum oksit ve zirkonyum dioksit içerikleri, kil veya kaolen yerine HDAK'nin katılmasıyla ikinci faz olarak porselen karo bünyenin mukavemetini arttırmıştır (Tarhan ve ark., 2017).

B tipi HDAK'nin zirkonyum dioksit ve silisyum dioksit içeriği A tipi HDAK'ye göre daha azdır. C tipi HDAK'nin silisyum dioksit içeriği yaklaşık olarak A tipi HDAK ile aynı iken zirkonya içeriği tüm HDAK'ler arasında en düşük seviyededir. Zirkonyum dioksit içeriğindeki azalmanın bünyelerin kuru mukavemet değerinde de azalmaya neden olabileceği düşünülmektedir. Zirkonyum dioksit ve silisyum dioksitin etkisi özellikle pişme mukavemeti üzerinde etkili olmuş ve bu bileşenlerin bünye reçetesindeki toplam içeriklerinin artması ile daha yüksek pişme mukavemeti değerlerine ulaşılabilirdiği düşünülmektedir.

Viskozitedeki azalma aynı zamanda müllit kristallerinin miktarında da artışa neden olmaktadır. Müllit hipotezi, dispersiyon-güçlendirme hipotezi ve matris takviyesi porselenlerin mukavemetini açıklayan teorilerdir. Özellikle müllit hipotezi, mukavemetin porselen bünyelerdeki ince müllit iğnelerinin birbirine kenetlenmesiyle doğrudan ilişkili olduğunu açıklamaktadır. Alüminyum oksit ve zirkonyum dioksit ilavesi, bünyeler üzerinde ikinci fazı etkileyerek mukavemetin artmasına katkıda bulunmaktadır (Tulyaganov ve ark., 2006; Ranachowski ve ark., 2013; Aydın¹ ve ark., 2021).

4.2.6. PKB L*a*b* renk ölçümü sonuçları



Şekil 4.10. Porselen karo bünyelerinde renk değeri

HDAK katkılı porselen karo bünyelerinin renk değerlerinden beyazlık değerleri (L^*), referans porselen karo bünyesinin renk değerlerinden beyazlık değeri (L^*) ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, PA10Ki %2,16; PA10Ka %4,19; PA5Ka %2,99; PC5Ka %1,96 oranında azalmış; PB5Ka %0,12 oranında artmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %2,24 oranında azalış görülmüştür (Şekil 4.10). HDAK katkılı numunelerin renk değerlerinin önemli oranda değişmediği görülmüştür.

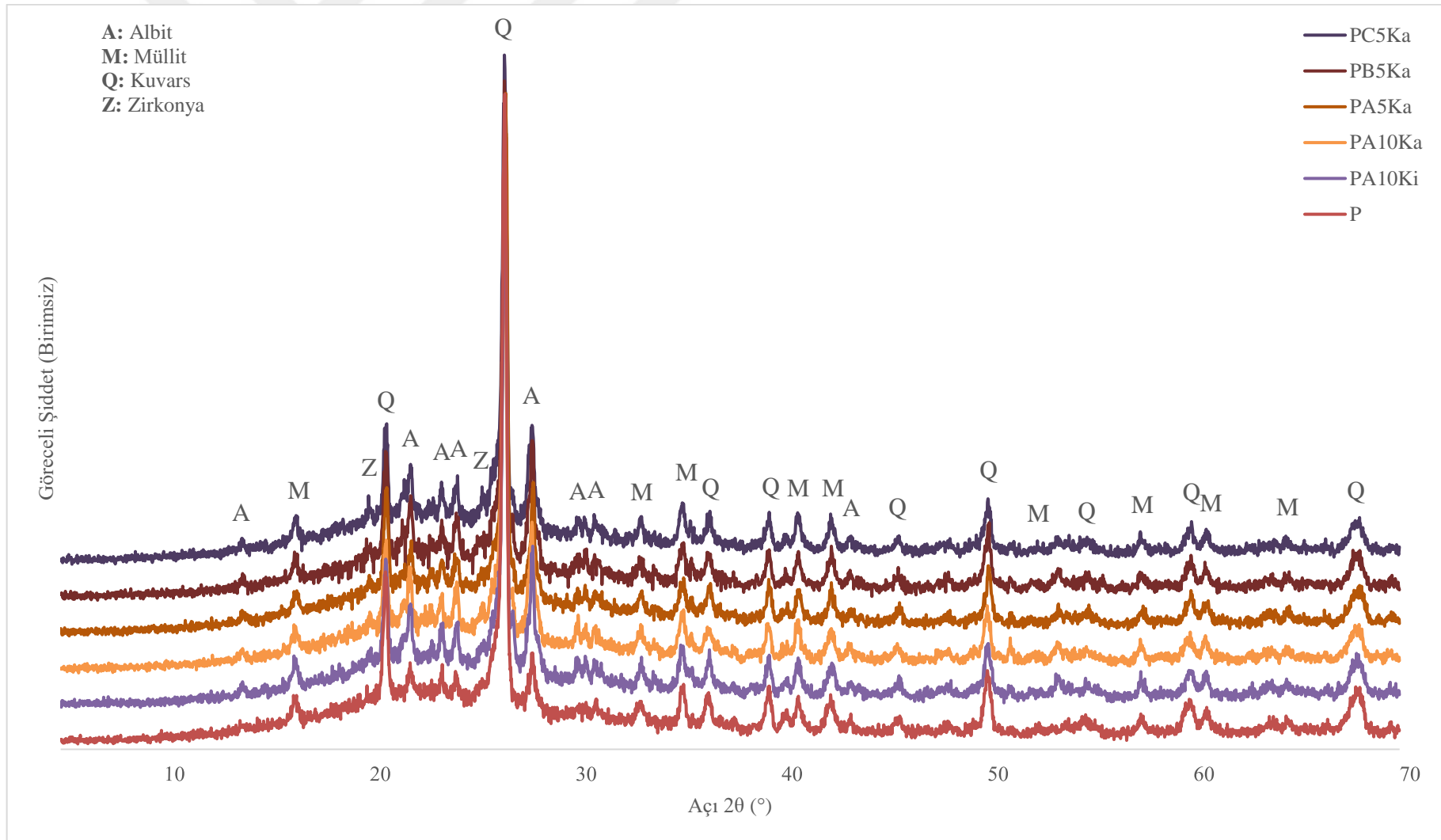
Renk analizi için CIELAB yöntemi kullanılmaktadır. Bu yönteme göre karo beyazlığı ve rengini belirlemek için üç ana parametre kullanılmaktadır. L^* parametresi beyazlığı ifade etmekte, $L^*:100$ tam beyaz ve $L^*:0$ tam siyah anlamına gelmektedir. a^* parametresi kırmızı-yeşil renk aralığını ifade etmekte ve b^* parametresi sarı-mavi renk aralığını ifade etmektedir. Yeşil renk a düzleminde negatif yönde ($-a^*$) ve kırmızı renk a düzleminde pozitif yönde (a^*) bulunmaktadır. Mavi renk b düzleminde negatif yönde ($-$

b*) ve sarı renk b düzleminde pozitif yönde (b*) bulunmaktadır. Bünyelerin beyazlığı alüminyum oksit ve zirkonyum dioksit ilavesiyle artarken, yeşil renk ve sarı renk biraz artmaktadır (Aydın¹ ve ark., 2021).

En yaygın opaklaştırıcı olan zirkonyum dioksit kristallerinin yüksek kırılma indisine (1,94) sahip opaklaştırıcı etkisi, karo bünyelerde HDAK'den gelen opaklık etkisi gösterse de bünyelerin beyazlık değerlerinin (L*), referans numuneden biraz daha az olduğu görülmektedir. Ayrıca camsı fazda (1,50) müllit (1,64) ve kuvars (1,54) kristal tanecikleri de bu bünyelerde müllit ve camsı faz miktarının artması olarak temel opaklaştırma mekanizmasıdır (Tarhan², 2019). HDAK katılmasıyla üretilen bünyelerde camsı fazın artması nedeniyle beyazlık değerleri (L*) düşmektedir. Ayrıca porselen karo bünye bileşimlerinde kullanılan HDAK'den gelen Fe₂O₃ ve TiO₂ oranları da bünye renginin beyazlığında etkili olmaktadır. Yüksek miktarlarda Fe₂O₃ ve TiO₂ bünyelerinin kararmasına neden olmaktadır (Tarhan¹, 2019; Bayer Öztürk² ve Ay, 2012).

4.2.7. PKB XRD analizleri

Porselen karo bünyelerinin XRD analizi sonuçlarına göre, bünyelerin tamamındaki ana fazlar kuvars, müllit ve albit olarak belirlenmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Porselen karo bünyelerinin birleştirilmiş XRD analizleri

Kuvars artık bir faz olmakla birlikte, müllit fazı sinterleme sırasında kil minerallerinden gelişmektedir. Kaolenit OH grubunu kaybederek 450°C ile 600°C arasında metakaolenite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) neden olmakta ve 1000°C'de müllit fazı oluşmaya başlamaktadır. Porselen karo bünyeleri hızlı pişirme döngülerinde pişirildiğinden, albit fazının bir kısmı yapıda kalmaktadır. Isıtma hızı, viskoz sinterleme sırasında seramikler için yoğunlaştırma ve kristalleşme için önemli bir faktördür (Eren Gültekin, 2018; Tarhan M., 2010; Tarhan³ ve Tarhan, 2019).

Pişirme sıcaklığı/zaman faktörü sabit olduğunda numunelerin mikroyapıları müllit, kuvars ve camı fazdan oluşmaktadır. Magnezyum oksidin yapıda farklı killerle kullanılmasının bir sonucu olarak, camı fazın oluşum sıcaklığını ve camı fazın viskozitesini azalttığı bilinmektedir. Bu iki etki, müllit kristallerinin sadece kimyasal taşınmasını ve morfolojik yapısını sağlamakla kalmamakta, aynı zamanda numunelerin mekanik özelliklerinde ve yoğunlaşmalarında da önemli rol oynamaktadır (Nour ve Awad, 2008).

Porselen karo bünyelerinde alkali ve toprak alkali oksitlerin varlığı, daha az viskoz bir sıvı fazın gelişimini teşvik etmekte ve bu durum tanımlanan bileşim sınırları içinde çalıştırıldığı sürece yoğunlaştırma kinetiğini iyileştirmektedir (Çiğdemir ve ark., 2010). Böylece gözenekliliğin giderilme oranı artmaktadır. Talk ve dolomitik kil (yüksek miktarda MgO) varlığında sıvı faz gelişimi, ilave edilmemiş numuneye kıyasla daha düşük gözeneklilik ile sonuçlanmaktadır. Açık gözeneklilik ve kütle yoğunluğu verilerine bağlı olarak dolomitik kil ve talk mukavemet artışı sağlamaktadır (Bayer Öztürk² ve Ay, 2012).

Porselen bünyelerin sinterlenmesi sırasında kuvarsın önemli bir kısmı hızlı pişirim döngüsünden dolayı çözünmeden kalırken, bir kısım kuvars gelişen camı faz içerisinde çözünmektedir. Seramik bünyelerde kristal yapıdaki kuvarsın ısıl genleşme katsayısı amorf yapıdaki kuvarstan oldukça yüksektir. Bu nedenle kristal yapıdaki kuvars bünyenin ısıl genleşme katsayısını arttırmaktadır (Eppler ve Eppler, 2000).

Bölgesel kilin ana kristal fazları kuvars, kaolenit iken, sinterlenmiş karolarda kuvars, müllit ve anortit olarak gözlenmektedir. Artan müllit ve anortit miktarları kristalize edilmekte ve bu kristallerin nihai ürünlerin mekanik mukavemetini iyileştirdiği bilinmektedir. Bölgesel kilde artan alüminyum oksit miktarı ile müllit kristali miktarda artmaktadır (Dana ve ark., 2005; Bayer Öztürk¹, 2016).

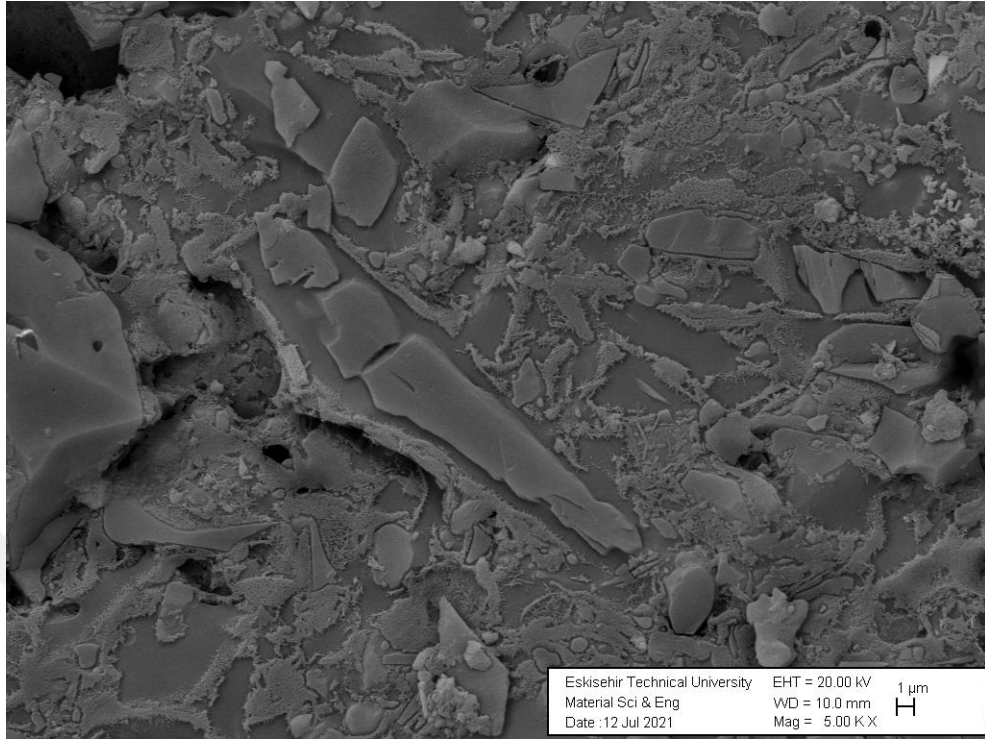
Artan müllit ve anortit miktarları kristalleşmeye neden olduğu ve bu kristallerin nihai ürünlerin mekanik mukavemetini iyileştirdiği bilinmekte ve anortit bazlı seramiğin

yüksek mukavemeti, seramik bünye matrisinde yüksek kristal içeriğin oluşmasından da kaynaklanabildiği tahmin edilmektedir (Dana ve ark., 2005).

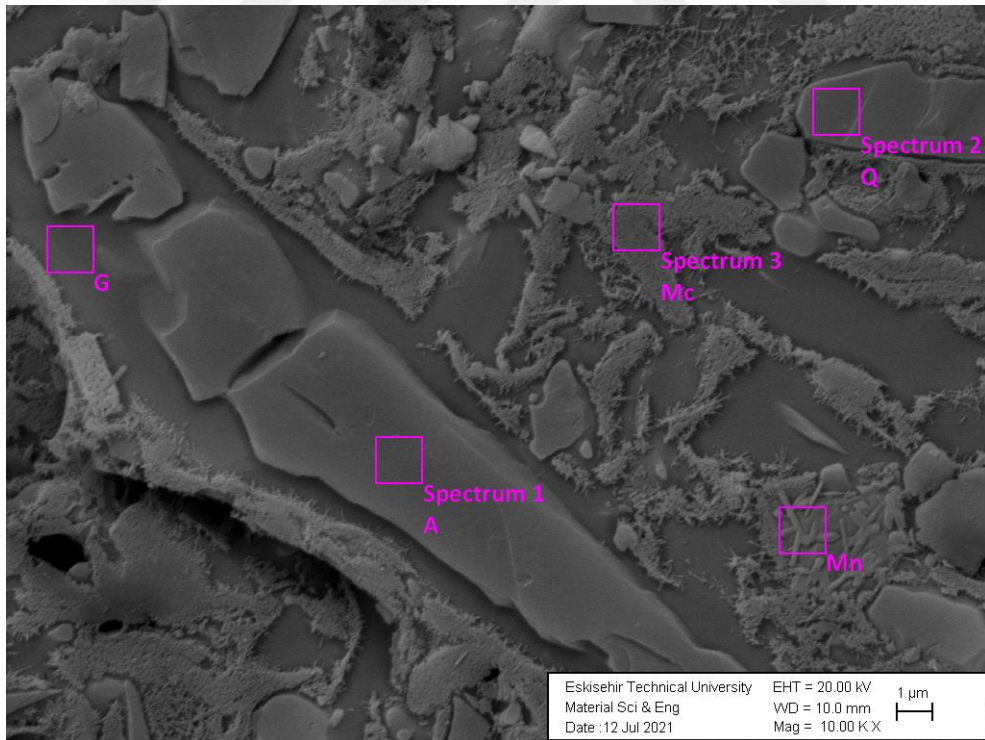
Yaklaşık 0,5-1µm boyutunda olan karakteristik iğne benzeri morfolojili müllit kristalleri ve camsı matriste bulunan anortit kristalleri birlikte bulunmaktadır. Bu dağılım, ince müllit iğnelerinin keçe benzeri iç içe geçmesinin, müllit hipotezine göre porselen mukavemetinden sorumlu olduğunu açıkça göstermektedir (Mattyasovszky-Zsolnay, 1957)



4.2.8. PKB mikroyapı özellikleri



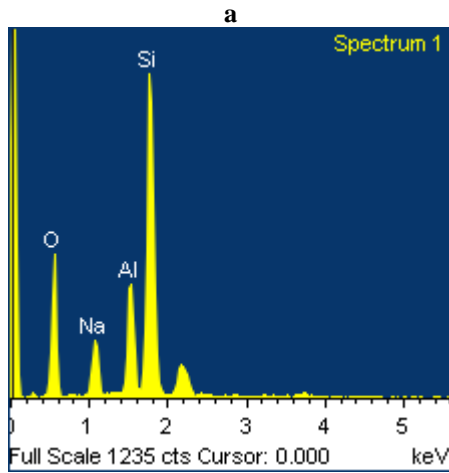
a



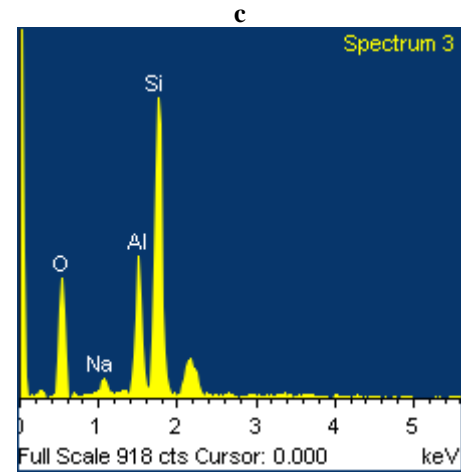
b

Şekil 4.12. Referans porselen karo bünyesinde SEM görüntüsü (A: Albit Spektrum 1, G: Camsı Faz, Q: Kuvars Spektrum 2, Mc: Küboidal (birincil) müllit Spektrum 3, Mn: İğnemsli (ikincil) müllit) (a. 5KX, b. 10KX)

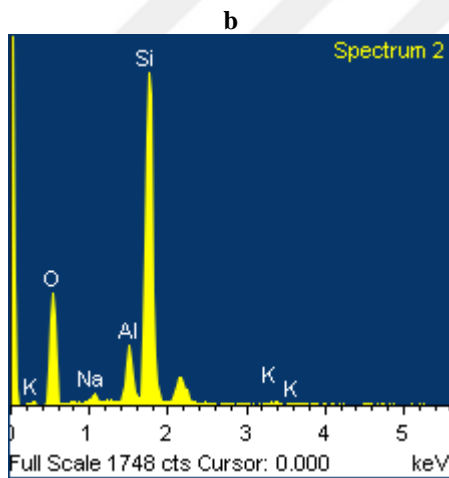
Çizelge 4.1. Referans porselen karo bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Albit Spektrum 1, b. Kuvars Spektrum 2, c. Müllit Spektrum 3)



Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	7,17	6,28	9,66	Na ₂ O
Al K	9,87	7,37	18,65	Al ₂ O ₃
Si K	33,51	24,05	71,68	SiO ₂
O	49,45	62,30		



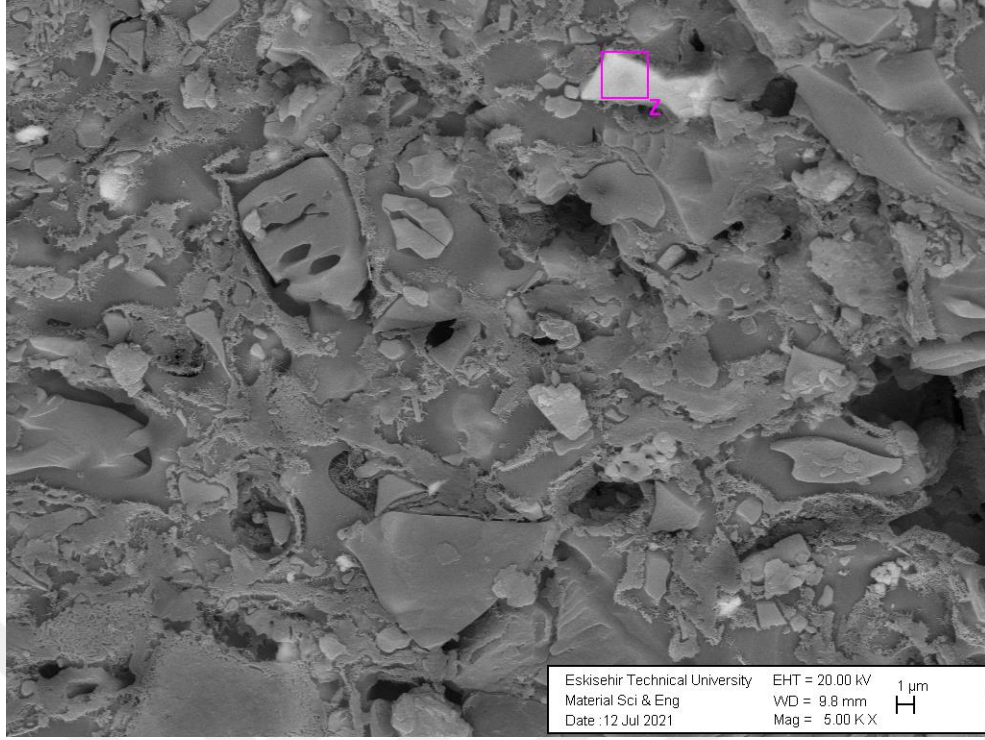
Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	2,26	1,98	3,05	Na ₂ O
Al K	12,67	9,46	23,95	Al ₂ O ₃
Si K	34,13	24,46	73,01	SiO ₂
O	50,94	64,10		



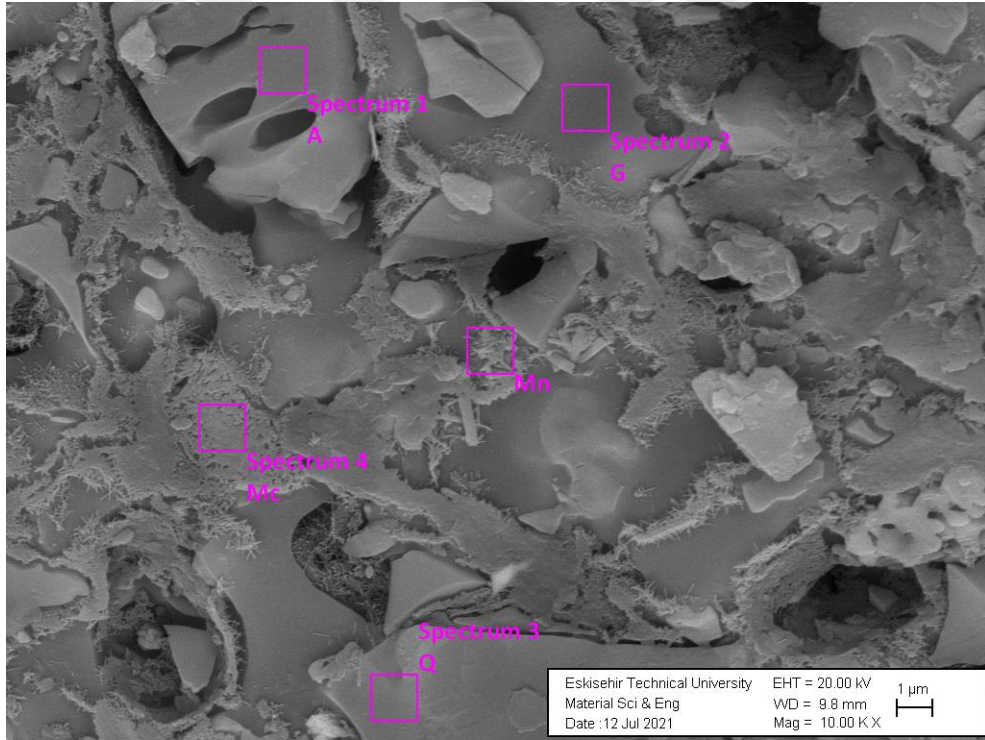
Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	1,19	1,05	1,61	Na ₂ O
Al K	6,12	4,56	11,56	Al ₂ O ₃
Si K	40,25	28,85	86,11	SiO ₂
K K	0,60	0,31	0,73	K ₂ O
O	51,84	65,23		

SEM görüntülerinde de görülebileceği gibi, porselen karo bünyeleri albit, kuvars, müllit kristal fazlarına ve camı faza sahiptir (Şekil 4.12, Çizelge 4.1, Şekil 4.13, Çizelge 4.2, Şekil 4.14, Çizelge 4.3, Şekil 4.15, Çizelge 4.4, Şekil 4.16 ve Çizelge 4.5). SEM görüntüleri üzerindeki harflerden “A” albiti, “Q” kuvarı, “G” camı fazı, “Mc” küboidal (birincil) mülliti, “Mn” iğnemi (ikincil) mülliti ifade etmektedir. Siyah kısımlar gözenektir. HDAK içeren bünyelerin mikroyapı görüntülerindeki beyaz taneler ise zirkonya kristalleri olup “Z” ile gösterilmiştir. Kuvarın bir kısmı camı fazda çözünürken, diğeri kısımları sinterleme sırasında artık kuvars olarak çözünmeden bünyede kalır. $\alpha \rightarrow \beta$ kuvars dönüşümü nedeniyle kuvars taneleri içinde ve çevresinde çatlaklar oluşmaktadır.





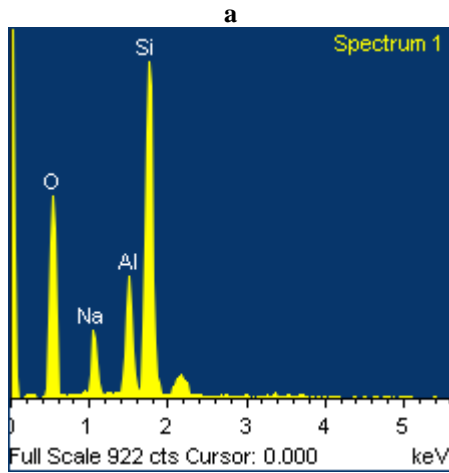
a



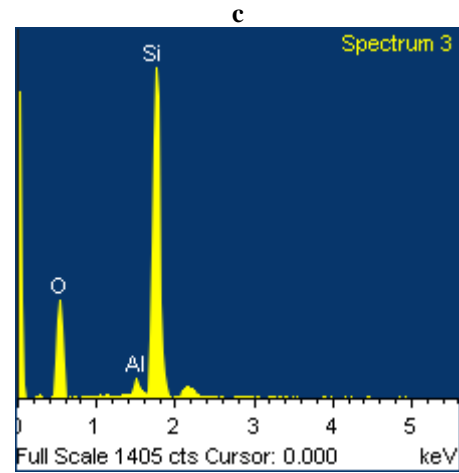
b

Şekil 4.13. PA10Ka porselen karo bünyesinde SEM görüntüsü (A: Albit Spektrum 1, G: Camsı faz Spektrum 2, Q: Kuvars Spektrum 3, Mc: Küboidal (birincil) müllit Spektrum 4, Mn: İğnemsli (ikincil) müllit, Z: Zirkonya) (a. 5KX, b. 10KX)

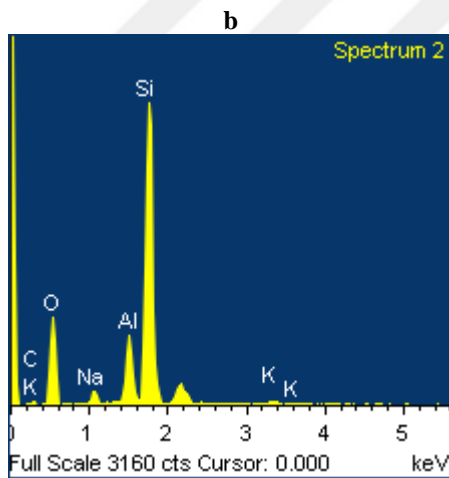
Çizelge 4.2. PA10Ka porselen karo bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Albit Spektrum 1, b. Camsı faz Spektrum 2, c. Kuvars Spektrum 3, d. Müllit Spektrum 4)



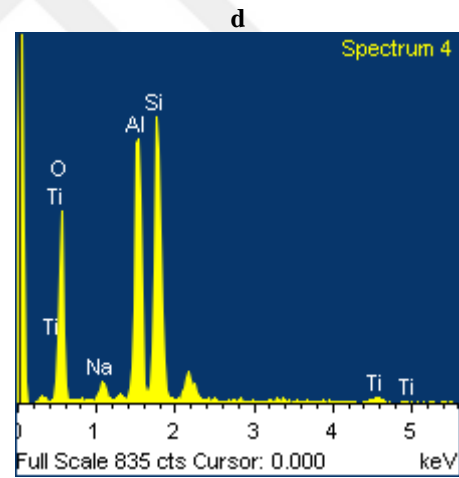
Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	8,18	7,18	11,03	Na ₂ O
Al K	10,19	7,62	19,26	Al ₂ O ₃
Si K	32,58	23,39	69,71	SiO ₂
O	49,04	61,81		



Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Al K	1,81	1,35	3,43	Al ₂ O ₃
Si K	45,14	32,21	96,57	SiO ₂
O	53,04	66,44		



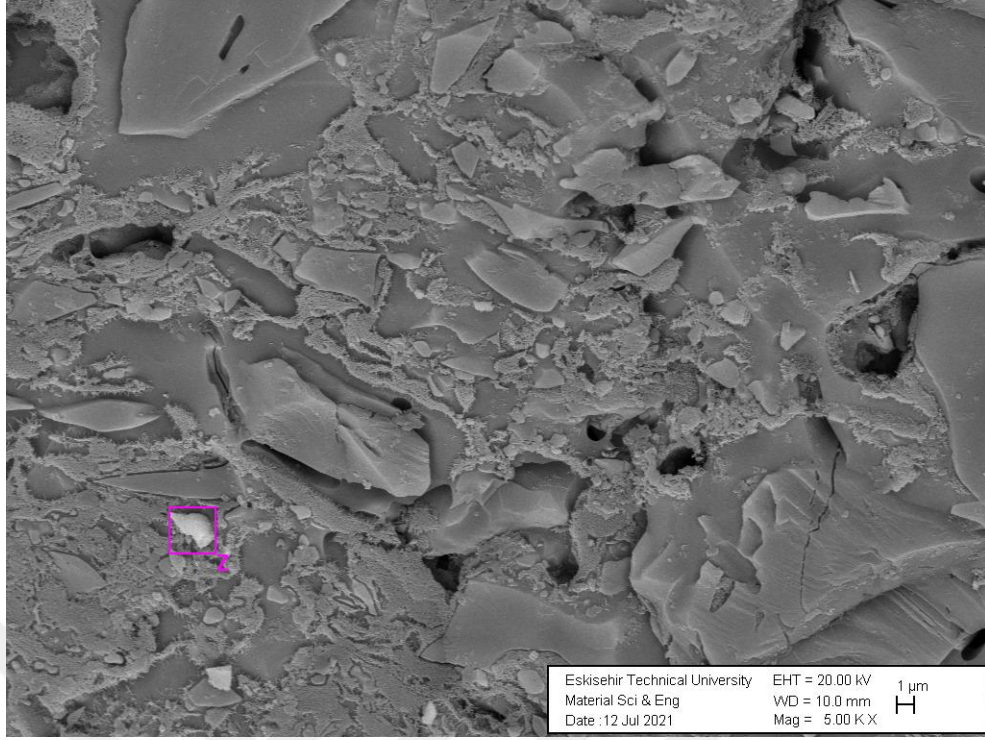
Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	2,26	1,99	3,05	Na ₂ O
Al K	7,59	5,67	14,33	Al ₂ O ₃
Si K	38,20	27,42	81,71	SiO ₂
K K	0,75	0,39	0,91	K ₂ O
O	51,20	64,54		



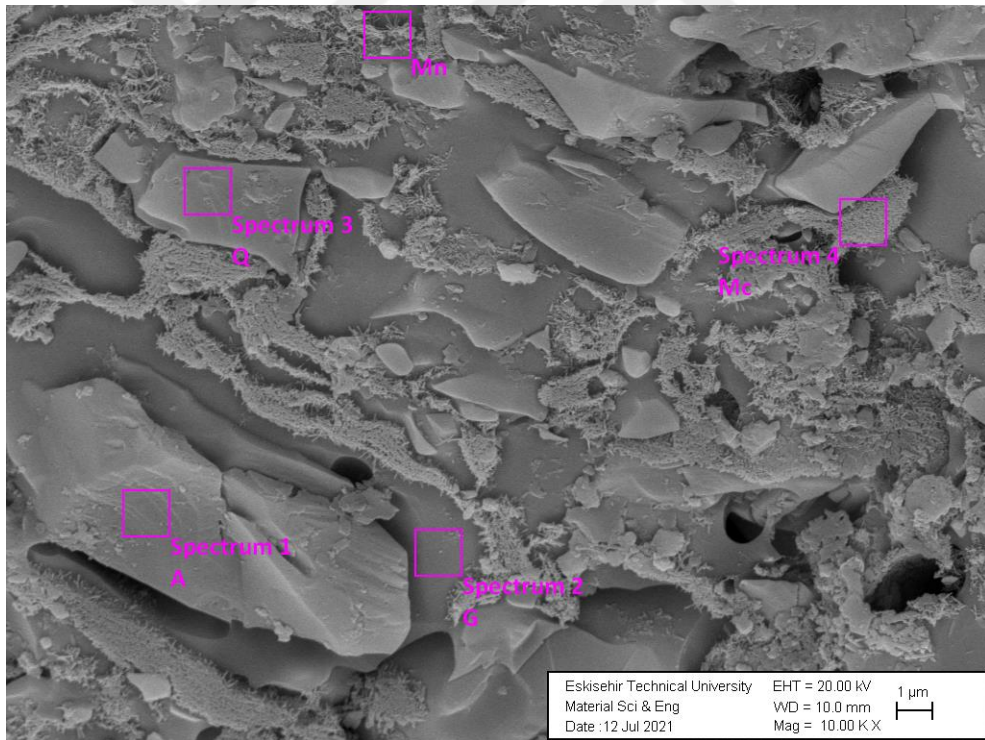
Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	1,78	1,57	2,40	Na ₂ O
Al K	19,77	14,84	37,36	Al ₂ O ₃
Si K	27,47	19,81	58,77	SiO ₂
Ti K	0,88	0,37	1,47	TiO ₂
O	50,09	63,41		

Albit ve kuvars SEM'lerde ilk bakışta benzer yapıda görülse de EDX analizlerindeki bileşik oranlarına bakıldığında %85-95 oranındaki yüksek SiO₂ varlığı analiz yapılan tanenin kuvars olduğunu kanıtlamaktadır. Benzer şekilde yaklaşık %10 oranında bulunan NaO ise Albiti diğer tanelerden ayırt etmemizi sağlayan karakteristik bir özelliktir. Diğer tanelere göre nispeten daha küçük yapıları olan, küboidal (birincil) müllit ve iğnemi (ikincil) müllit bileşimlerinin aynı olması nedeniyle şekillerine göre ayırt edilmektedir. İğne benzeri keçe liflerini andıran yığınlar şeklinde kümelenmiş yapılar iğnemi (ikincil) müllit iken, küre benzeri yığınlar şeklinde kümelenmiş yapılar küboidal (birincil) müllittir.





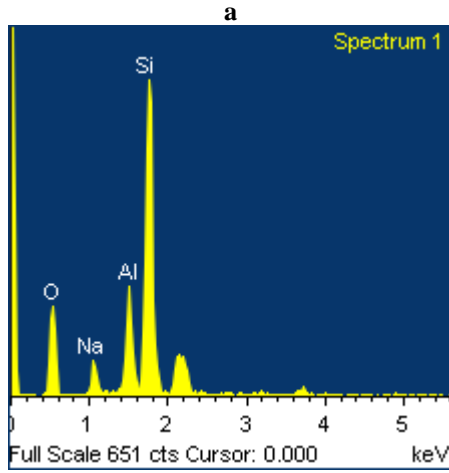
a



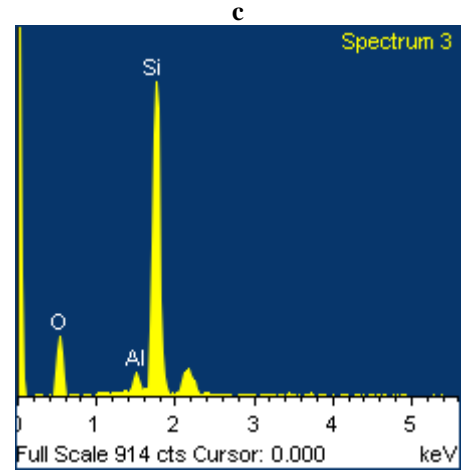
b

Şekil 4.14. PA5Ka porselen karo bünyesinde SEM görüntüsü (A: Albit Spektrum 1, G: Camsı faz Spektrum 2, Q: Kuvars Spektrum 3, Mc: Küboidal (birincil) müllit Spektrum 4, Mn: İğnemsli (ikincil) müllit, Z: Zirkonya) (a. 5KX, b. 10KX)

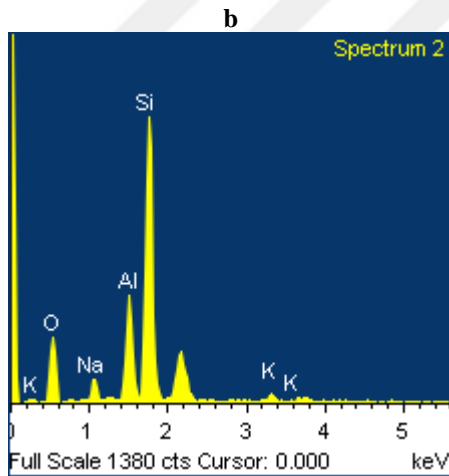
Çizelge 4.3. PA5Ka porselen karo bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Albit Spektrum 1, b. Camsı faz Spektrum 2, c. Kuvars Spektrum 3, d. Müllit Spektrum 4)



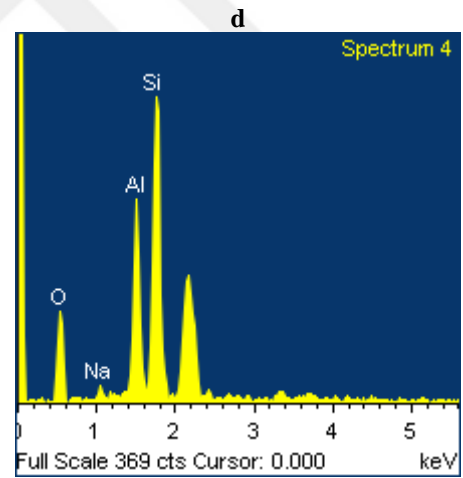
Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	4,98	4,36	6,71	Na ₂ O
Al K	9,92	7,41	18,75	Al ₂ O ₃
Si K	34,84	24,98	74,54	SiO ₂
O	50,25	63,25		



Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Al K	2,51	1,87	4,75	Al ₂ O ₃
Si K	44,53	31,78	95,25	SiO ₂
O	52,96	66,36		



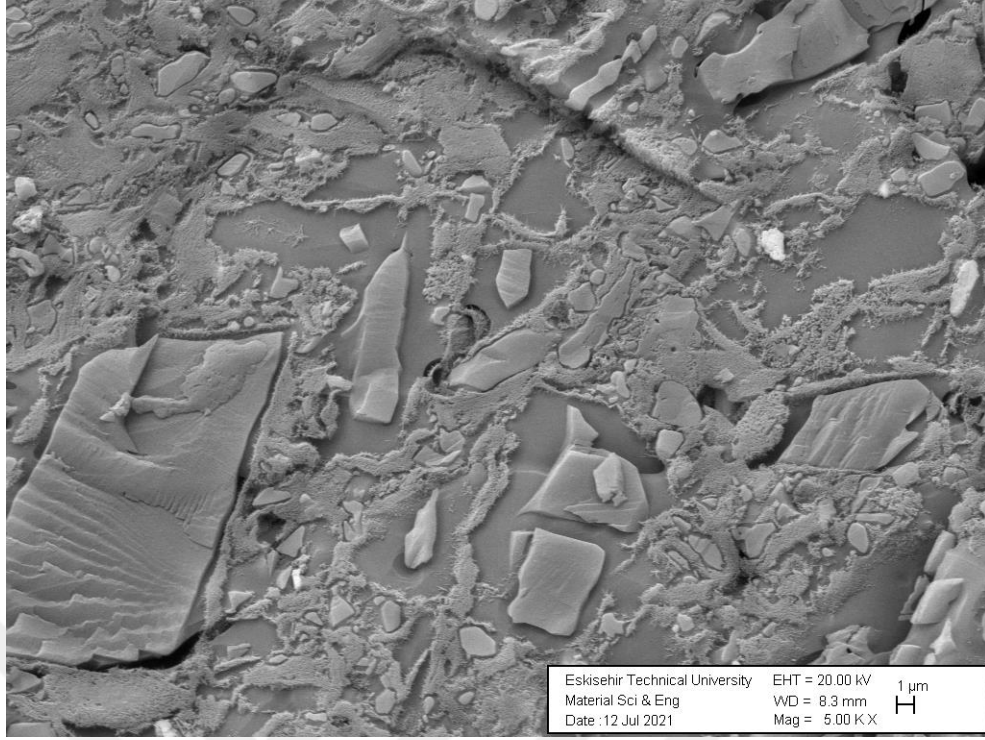
Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	3,81	3,35	5,14	Na ₂ O
Al K	10,97	8,21	20,72	Al ₂ O ₃
Si K	34,18	24,59	73,12	SiO ₂
K K	0,85	0,44	1,02	K ₂ O
O	50,19	63,40		



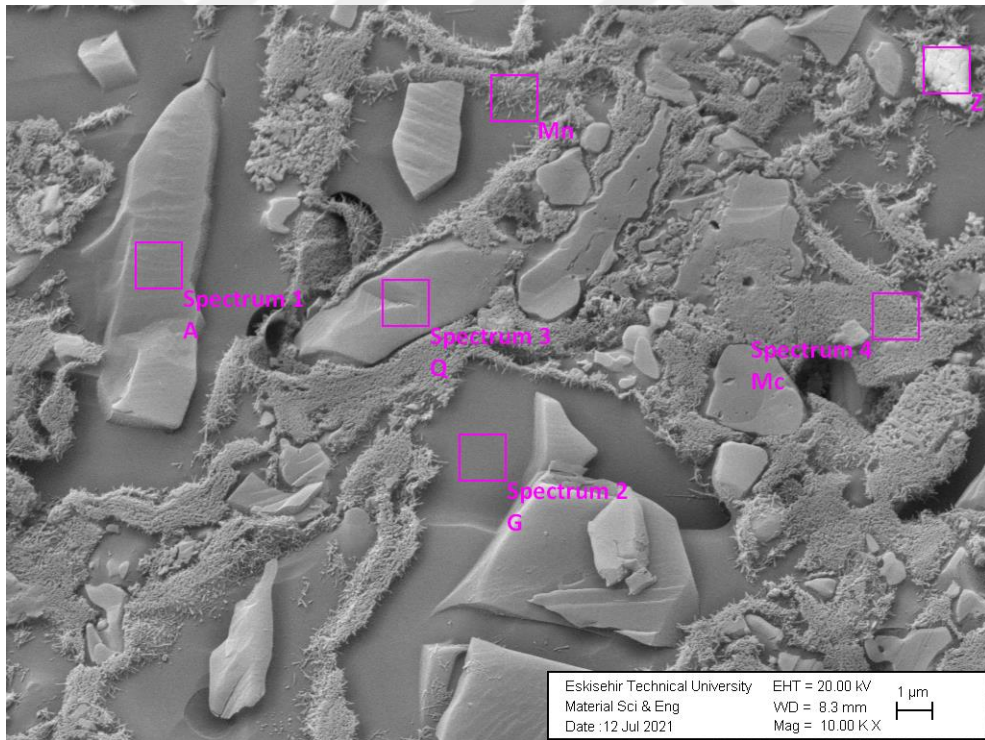
Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	2,05	1,80	2,77	Na ₂ O
Al K	16,23	12,12	30,67	Al ₂ O ₃
Si K	31,12	22,33	66,57	SiO ₂
O	50,60	63,75		

Porselen karo bünyesinde bulunan camsı faz, düzensiz şekilli kuvars taneleri, eş eksenli müllit kristalleri ve gözenekler içermektedir. EDX analizi sonucunda, bünyelerin mikroyapısında bulunan eş eksenli kristallerin alüminyum oksit ve silisyum dioksit bakımından zengin müllit kristalleri olduğu belirlenmiştir. Müllitin kimyasal formülü “ $3\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ ” göz önünde bulundurulduğunda eş eksenli kristallerin EDX verilerinde alüminyum oksit oranının daha yüksek olması beklenmektedir. Ancak EDX analizinde, analizin yapılacağı bölge kristal faz bölgesi olarak seçilmesine rağmen gönderilen karakteristik X-ışınları daha geniş bir alandan ve daha derinlerden de veri sağlamaktadır (Tarhan³ ve Tarhan, 2019).





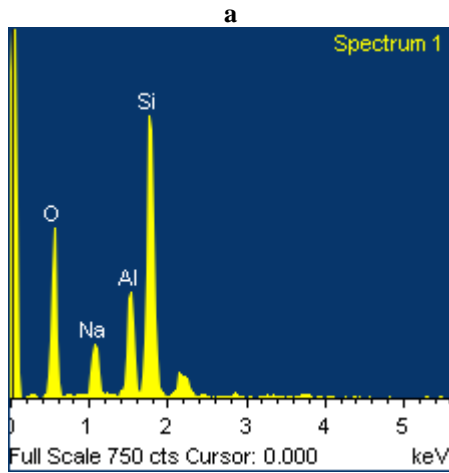
a



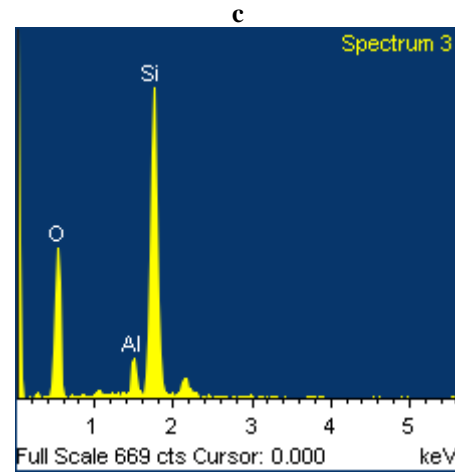
b

Şekil 4.15. PB5Ka porselen karo bünyesinde SEM görüntüsü (A: Albit Spektrum 1, G: Camı faz Spektrum 2, Q: Kuvars Spektrum 3, Mc: Küboidal (birincil) müllit Spektrum 4, Mn: İğnemsli (ikincil) müllit, Z: Zirkonya) (a. 5KX, b. 10KX)

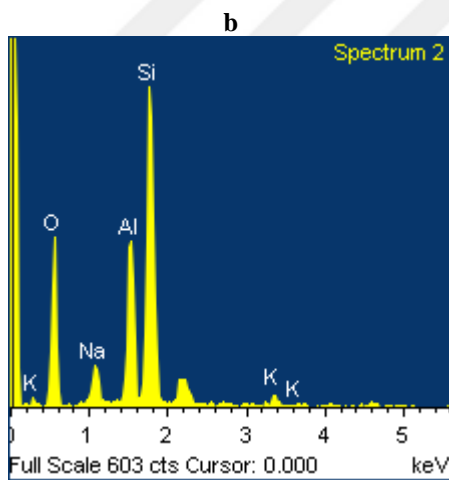
Çizelge 4.4. PB5Ka porselen karo bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Albit Spektrum 1, b. Camsı faz Spektrum 2, c. Kuvars Spektrum 3, d. Müllit Spektrum 4)



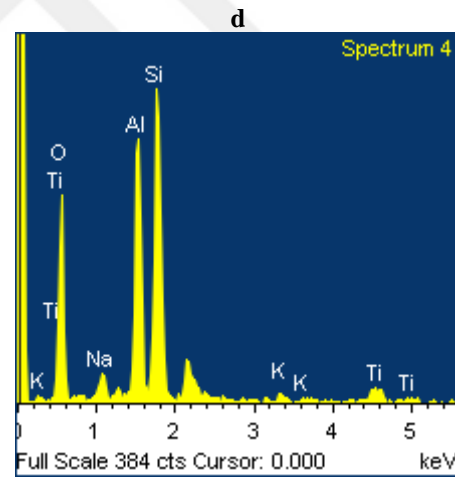
Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	7,51	6,58	10,12	Na ₂ O
Al K	10,32	7,71	19,50	Al ₂ O ₃
Si K	32,90	23,61	70,38	SiO ₂
O	49,27	62,09		



Element	Ağırlık a %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Al K	4,09	3,04	7,73	Al ₂ O ₃
Si K	43,13	30,80	92,27	SiO ₂
O	52,78	66,16		



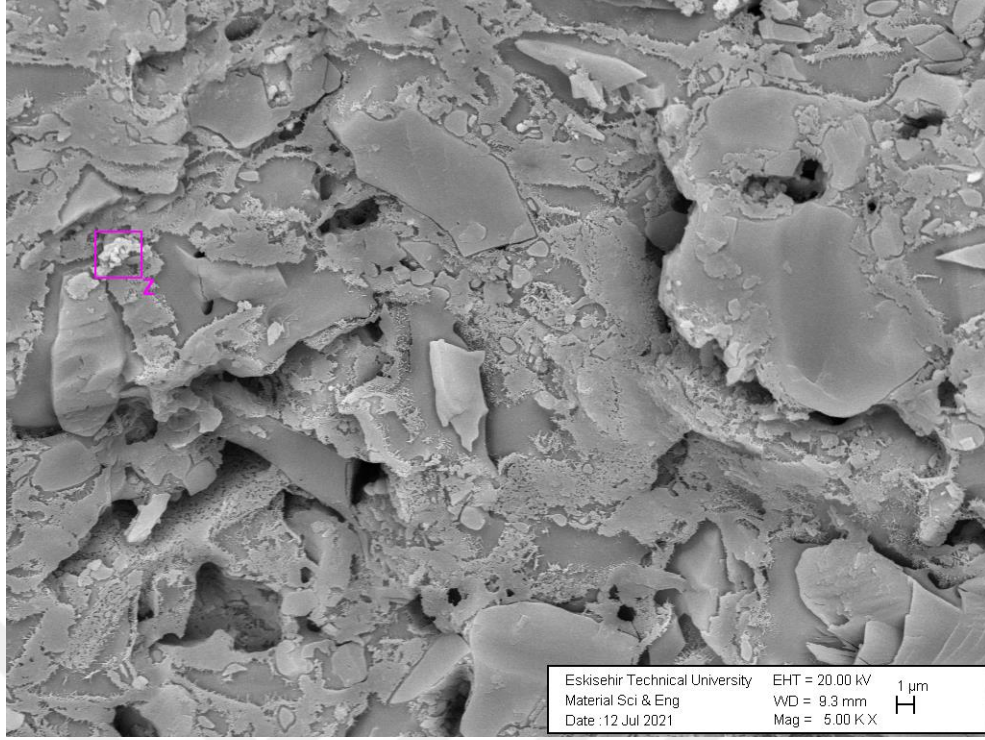
Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	4,36	3,84	5,88	Na ₂ O
Al K	13,49	10,14	25,49	Al ₂ O ₃
Si K	31,34	22,62	67,05	SiO ₂
K K	1,32	0,68	1,59	K ₂ O
O	49,49	62,71		



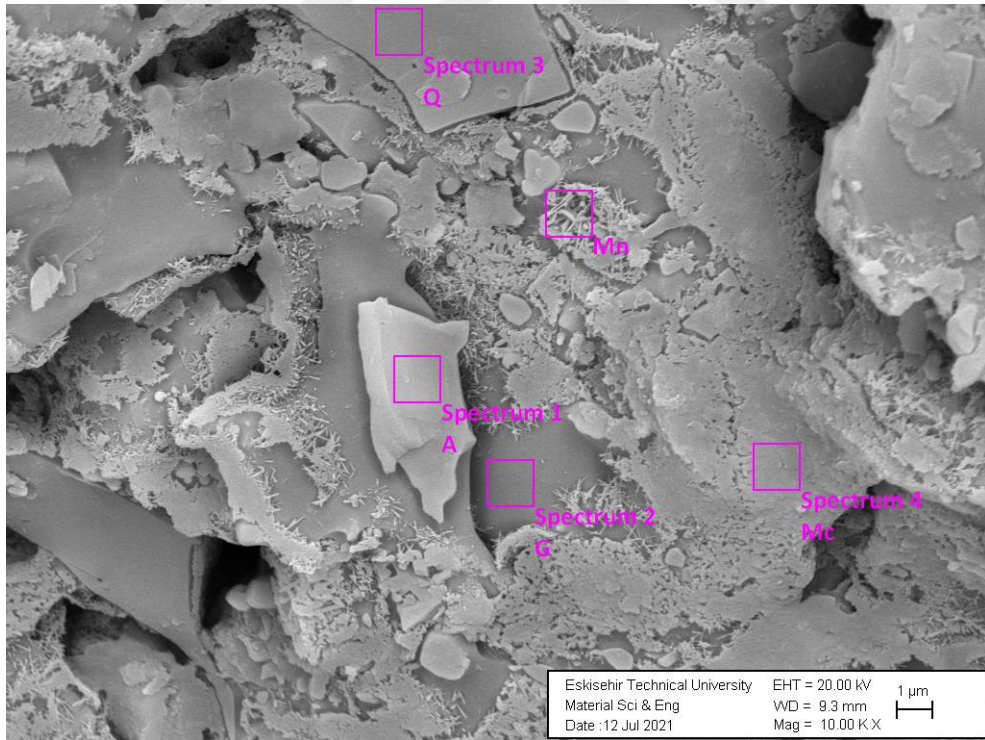
Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	2,64	2,35	3,56	Na ₂ O
Al K	17,85	13,54	33,72	Al ₂ O ₃
Si K	26,89	19,60	57,53	SiO ₂
K K	1,26	0,66	1,52	K ₂ O
Ti K	2,20	0,94	3,67	TiO ₂
O	49,16	62,90		

Birincil müllit (Mc) kristalleri, kil aglomera kalıntılarında küboidal kristaller olarak tanımlanmaktadır. İkincil müllit (Mn), birincil müllit kristallerinden elde edilen uzun iğne şekilli kristaller olarak karakterize edilmektedir. Alüminyum oksit ve zirkonyum dioksit ilavesi ile birlikte müllit kristalleri mukavemeti arttırmaya katkıda bulunmuştur. Bu nedenle HDAK katkılı porselen karo bünyelerinin pişme mukavemeti artmaktadır. Hem iğnemsiz hem de küboidal müllit kristalleri tüm bünyelerde yaygındır. Beyaz renkli kristaller ise zirkonya kristalleridir (Pérez ve Romero, 2014; Wei ve He, 2019; Ngayakamo ve Park, 2018; Aydın¹ ve ark., 2021).





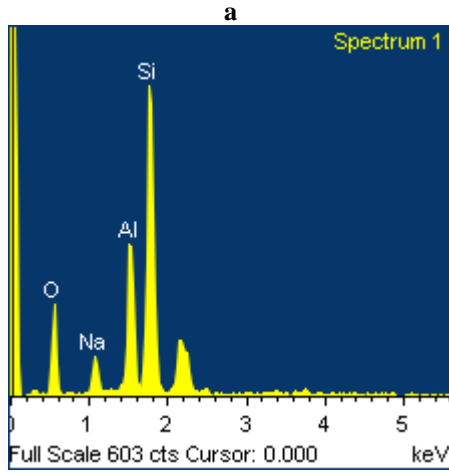
a



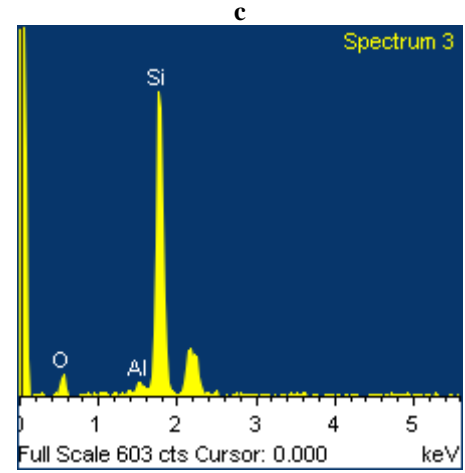
b

Şekil 4.16. PC5Ka porselen karo bünyesinde SEM görüntüsü (A: Albit Spektrum 1, G: Camı faz Spektrum 2, Q: Kuvars Spektrum 3, Mc: Küboidal (birincil) müllit Spektrum 4, Mn: İğnemsli (ikincil) müllit, Z: Zirkonya) (a. 5KX, b. 10KX)

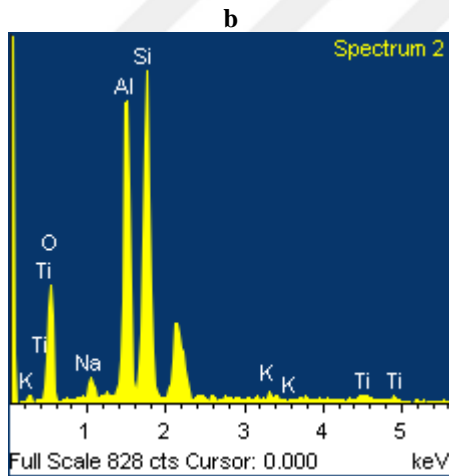
Çizelge 4.5. PC5Ka porselen karo bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Albit Spektrum 1, b. Camsı faz Spektrum 2, c. Kuvars, d. Spektrum 3. Müllit Spektrum 4)



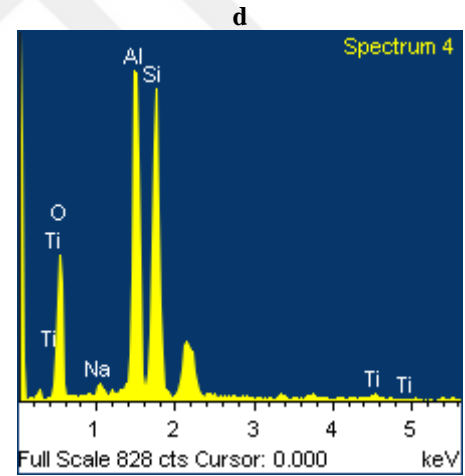
Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	4,64	4,07	6,26	Na ₂ O
Al K	13,09	9,78	24,74	Al ₂ O ₃
Si K	32,26	23,15	69,00	SiO ₂
O	50,01	63,00		



Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Al K	1,11	0,82	2,10	Al ₂ O ₃
Si K	45,77	32,65	97,90	SiO ₂
O	53,13	66,53		



Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	1,98	1,75	2,67	Na ₂ O
Al K	19,30	14,53	36,46	Al ₂ O ₃
Si K	27,35	19,79	58,52	SiO ₂
K K	0,68	0,35	0,82	K ₂ O
Ti K	0,92	0,39	1,53	TiO ₂
O	49,77	63,19		

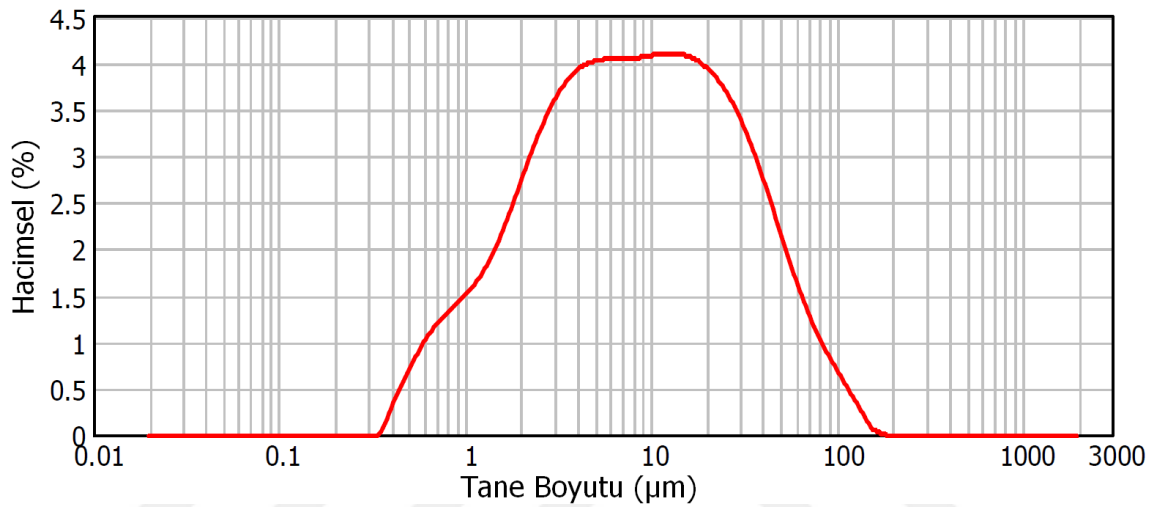


Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	1,23	1,08	1,66	Na ₂ O
Al K	20,99	15,75	39,65	Al ₂ O ₃
Si K	26,81	19,33	57,36	SiO ₂
Ti K	0,80	0,34	1,33	TiO ₂
O	50,17	63,50		

4.3. Duvar Karosu Bünye Çamuru (DKBÇ) Sonuçları

4.3.1. DKBÇ tane boyutu dağılımı analizi sonuçları

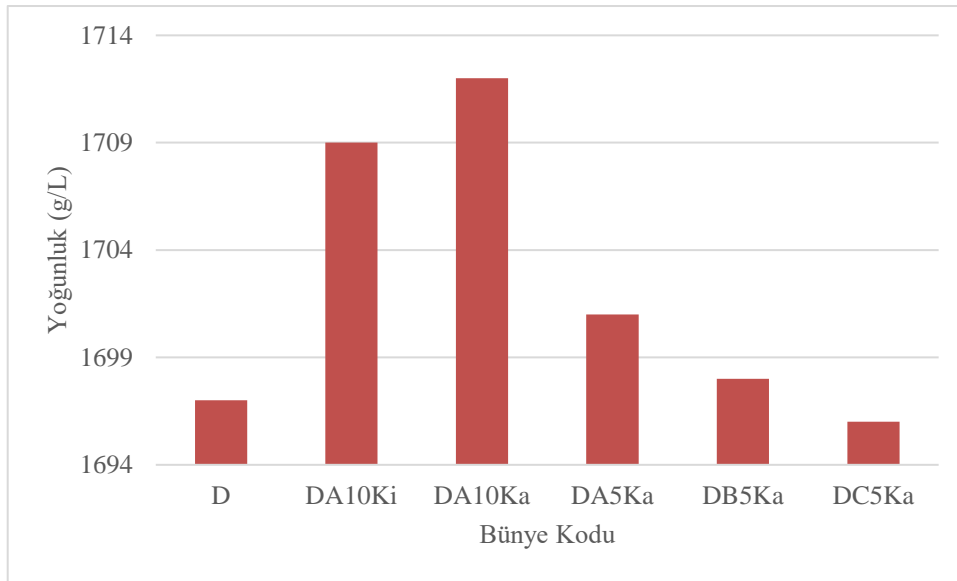
Malvern MasterSizer 2000 cihazından elde edilen tane boyutu dağılımı analizi sonuçları, referans duvar karosu için Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Reçetede istenilen, referans duvar karosu için $63\mu\text{m}$ üzeri %5 tane boyutu değerinin sağlandığı görülmektedir. Diğer bir deyişle tanelerin %95’inin boyutu $63\mu\text{m}$ ’nin altına indirilmiştir.



Şekil 4.17. Referans duvar karosu için tane boyutu dağılımı analizi sonuçları (hacimsel %)

4.3.2. DKBÇ yoğunluk ölçümü sonuçları

100ml piknometre ile yapılan kütle ölçümü, referans duvar karosu için 169,7g olarak ölçülmüştür. Yoğunluk kütlenin hacme oranı olduğundan, 1697g/L değeri hesaplanmıştır. HDAK katkılı duvar karosu çamurlarına ait yoğunluk değerleri de benzer yöntemle hesaplanmış ve Şekil 4.18’de grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Duvar karosu bünye çamurlarında yoğunluk

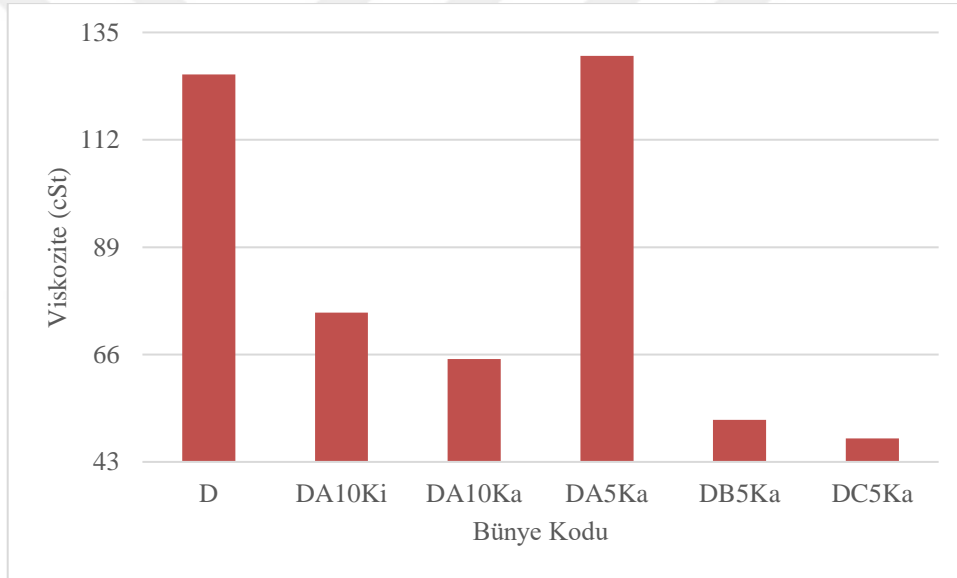
HDAK katkılı duvar karosu bünye çamurlarının yoğunlukları, referans duvar karosu bünye çamurunun yoğunluğu ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, DA10Ki %0,71; DA10Ka %0,88; DA5Ka %0,24; DB5Ka %0,06 oranında artmış; DC5Ka %0,06 oranında azalmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %0,37 oranında artış görülmüştür. Yoğunluk artışının kaolen miktarı eksiltilmiş ve %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş DA10Ka kodlu numunede en fazla olduğu, bunu sırasıyla DA10Ki, DA5Ka, DB5Ka ve DC5Ka kodlu numunelerin takip ettiği, kaolen miktarı eksiltilmiş ve %5 oranında C tipi HDAK eklenmiş DC5Ka kodlu numunenin yoğunluğunun ise referansa göre azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş DA10Ki ve DA10Ka numuneleri karşılaştırıldığında, kaolen eksiltilmiş DA10Ka kodlu numunenin yoğunluğu, kil eksiltilmiş DA10Ki kodlu numuneye göre belirgin şekilde yüksek bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş ve sırasıyla %10 ve %5 oranlarında A tipi HDAK eklenen DA10Ka ve DA5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise %10 HDAK eklenmiş DA10Ka kodlu numunenin yoğunluğunun, %5 HDAK eklenmiş olana göre yüksek olduğu görülmüştür. Kaolen eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK eklenmiş DA5Ka, DB5Ka ve DC5Ka numuneleri karşılaştırıldığında ise en yüksek yoğunluğun A tipi HDAK eklenmiş DA5Ka kodlu numunede olduğu görülmüştür.

Üç tip HDAK için en yüksek oranda bulunan bileşenler silisyum dioksit, alüminyum oksit ve zirkonyum dioksittir. A tipi HDAK diğerlerine göre daha yüksek zirkonyum dioksit içermekte ve daha az silisyum dioksit içermektedir. Zirkonyum dioksit

(5,68gr/cm³) (MTA Bilgi Merkezi Zirkon, 2020), silisyum dioksit (2,65gr/cm³) (MTA Bilgi Merkezi Kuvars, 2020) göre iki kat daha yüksek yoğunluğa sahiptir. En yüksek yoğunluğun %10 A tipi HDAK eklenmiş DA10Ki DA10Ka ve DA5Ka kodlu numunelerde olması eklenen HDAK içeriğindeki zirkonyum dioksit ile ilişkilendirilebilir.

4.3.3. DKBC viskozite ölçümü sonuçları

4mm delikli Ford akış kabı ile yapılan süre ölçümü, referans duvar karosu çamuru için 37s olarak ölçülmüştür. Viskozite diski üzerinde ASTM D1200 dairesinden bu süre bulunmuş ve buna karşılık gelen, 126cSt viskozite değerleri tespit edilmiştir. HDAK katkılı duvar karosu çamurlarına ait viskozite değerleri de benzer yöntemle hesaplanmış ve Şekil 4.19'da grafik olarak gösterilmiştir.



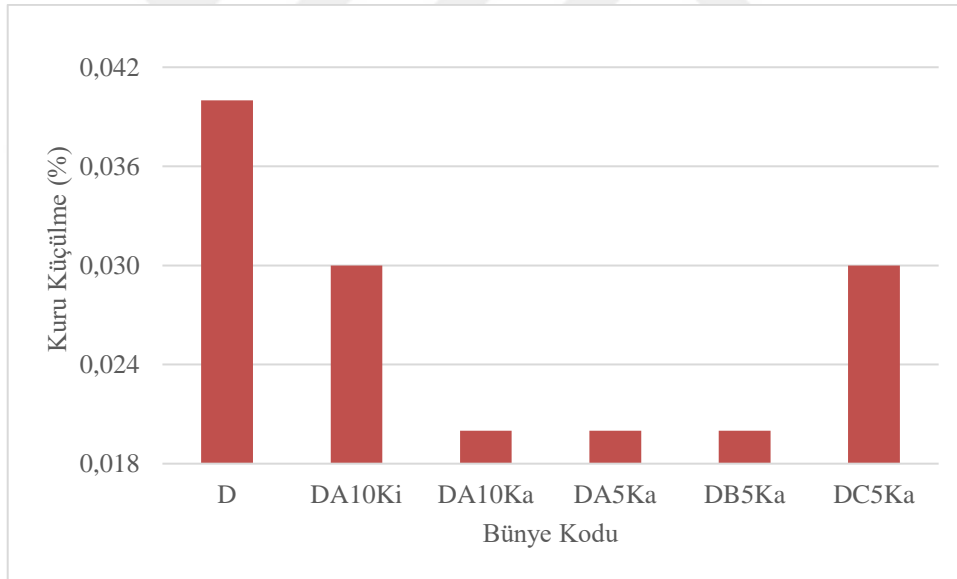
Şekil 4.19. Duvar karosu çamurlarında viskozite

HDAK katkılı duvar karosu bünye çamurlarının viskoziteleri, referans duvar karosu bünye çamurunun viskozitesi ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, DA10Ki %40; DA10Ka %48; DB5Ka %59; DC5Ka %62 oranında azalmış; DA5Ka %3 oranında artmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %41 oranında azalış görülmüştür. Viskozite azalışının temel sebebi HDAK'den gelen bileşikler sayesinde elektrolit seviyesinin yükselmesine bağlı olarak tanelerin yükleri ile birbirini itmesidir. Diğer bir deyişle tanelerin ayrışmasına bağlı olarak topaklanmanın engellenmesidir. Viskozite değerleri karşılaştırıldığında, en yüksek viskozitenin kaolen miktarı eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK eklenmiş DA5Ka kodlu numunede olduğu bunu sırasıyla

DA10Ki, DA10Ka, DB5Ka ve DC5Ka kodlu numunelerin takip ettiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş DA10Ki ve DA10Ka numuneleri karşılaştırıldığında, kil eksiltilmiş DA10Ki kodlu numunenin viskozitesi, kaolen eksiltilmiş DA10Ka kodlu numuneye göre bir miktar artmış olarak bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş ve sırasıyla %10 ve %5 oranlarında A tipi HDAK eklenen DA10Ka ve DA5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise %5 HDAK eklenmiş numunenin viskozitesinin, %10 HDAK eklenmiş olana göre belirgin şekilde arttığı görülmüştür. Kaolen eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK eklenmiş DA5Ka, DB5Ka ve DC5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise %5 oranında A tipi HDAK eklenmiş DA5Ka kodlu numunenin viskozitesinin diğerlerinden belirgin şekilde yüksek olduğu görülmüştür.

4.4. Duvar Karosu Bünye (DKB) Sonuçları

4.4.1. DKB kuru küçülme ölçümü sonuçları

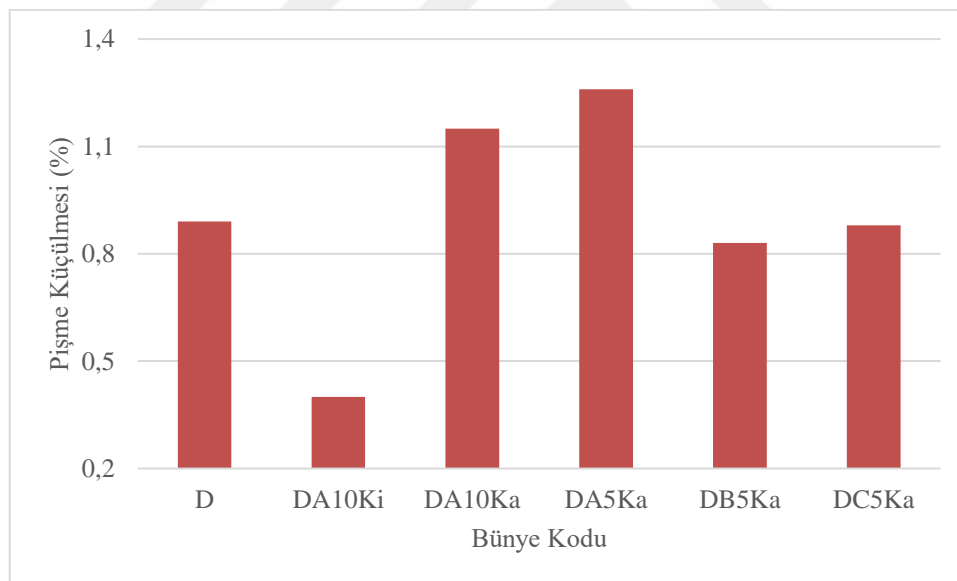


Şekil 4.20. Duvar karosu bünyelerinde kuru küçülme

HDAK katkılı duvar karosu bünyelerinin kuru küçülme oranları, referans duvar karosu bünyesinin kuru küçülme oranı ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, DA10Ki %25; DA10Ka %50; DA5Ka %50; DB5Ka %50; DC5Ka %25 oranında azalmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %40 oranında azalış görülmüştür (Şekil 4.20). HDAK'den gelen elektrolit özelliği gösteren bileşikler sayesinde yüksek katı oranına sahip döküm çamuru ile şekillendirilen ürünün kurutma hızında artış sağlanırken,

kuruma küçülmesinde de azalma meydana gelmektedir. Kuru küçülme oranı, kil miktarı eksiltilmiş ve %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş DA10Ki kodlu numunede ve kaolen miktarı eksiltilmiş ve %5 oranında C tipi HDAK eklenmiş DC5Ka kodlu numunede benzer oranda yüksek olarak, diğer numunelerde ise benzer oranda daha az olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş DA10Ki ve DA10Ka numuneleri karşılaştırıldığında, kil eksiltilmiş DA10Ki kodlu numunenin kuru küçülme oranı, kaolen eksiltilmiş DA10Ka kodlu numuneye göre artmış olarak bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş ve sırasıyla %10 ve %5 oranlarında A tipi HDAK eklenen DA10Ka ve DA5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise kuru küçülme oranlarının benzer olduğu gözlemlenmiştir. Kaolen eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK eklenmiş DA5Ka, DB5Ka ve DC5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise en yüksek kuru küçülme oranının C tipi HDAK eklenmiş DC5Ka kodlu numunede olduğu görülmüştür.

4.4.2. DKB pişme küçülmesi ölçümü sonuçları



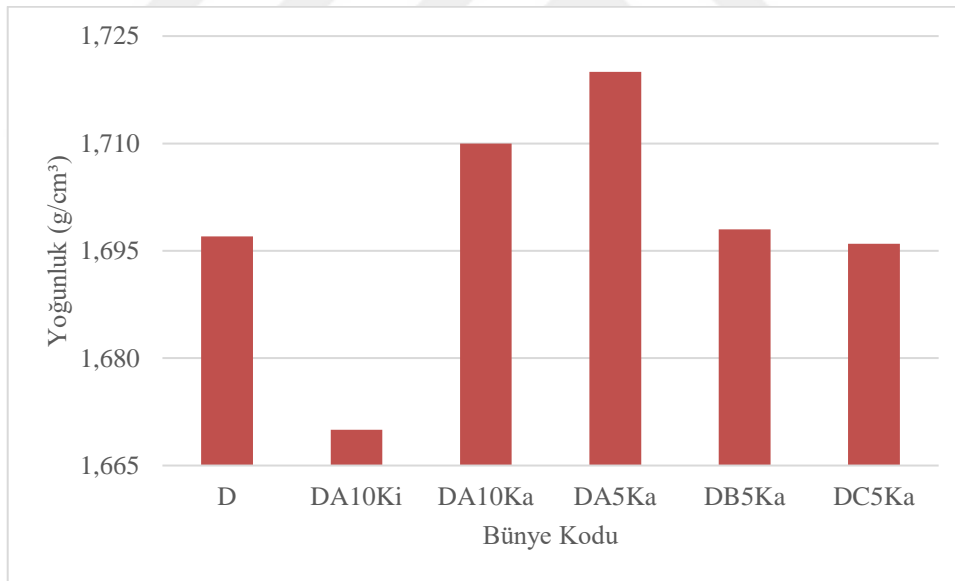
Şekil 4.21. Duvar karosu bünyelerinde pişme küçülmesi

HDAK katkılı duvar karosu bünyelerinin pişme küçülmesi oranları, referans duvar karosu bünyesinin pişme küçülmesi oranı ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, DA10Ki %55; DB5Ka %7; DC5Ka %1 oranında azalmış; DA10Ka %29; DA5Ka %42 oranında artmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %2 oranında artış görülmüştür (Şekil 4.21). Pişme küçülmesi oranının en fazla, kaolen miktarı eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK eklenmiş DA5Ka kodlu numunede

olduğu, bunu sırasıyla DA10Ka, DC5Ka, DB5Ka ve DA10Ki kodlu numunelerin takip ettiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş DA10Ki ve DA10Ka numuneleri karşılaştırıldığında, kaolen eksiltilmiş DA10Ka kodlu numunenin pişme küçülmesi oranı, kil eksiltilmiş DA10Ki kodlu numuneye göre belirgin olarak yüksek bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş ve sırasıyla %10 ve %5 oranlarında A tipi HDAK eklenen DA10Ka ve DA5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında, %5 HDAK eklenmiş DA5Ka numunesinde pişme küçülmesi oranı yüksek bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK eklenmiş DA5Ka, DB5Ka ve DC5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise en yüksek pişme küçülmesi oranının A tipi HDAK eklenmiş DA5Ka kodlu numunede kodlu numunede olduğu görülmüştür.

4.4.3. DKB yoğunluk ve su emme ölçümü sonuçları

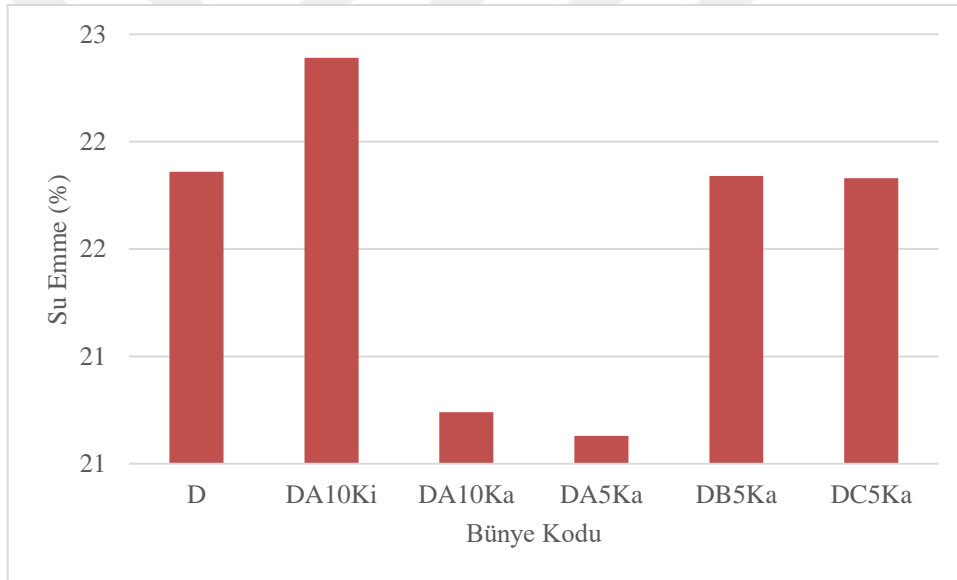
Bünye yoğunluğu Arşimet prensibi ile referans ve HDAK katkılı duvar kerosü bünyeleri için hesaplanmış ve Şekil 4.22'de grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Duvar kerosü bünyelerinde yoğunluk

HDAK katkılı duvar kerosü bünyelerinin yoğunlukları, referans duvar kerosü bünyesinin yoğunluğu ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, DA10Ki %1,59; DC5Ka %0,06 oranında azalmış; DA10Ka %0,77; DA5Ka %1,36; DB5Ka %0,06 oranında artmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %0,11 oranında artış görülmüştür. Yoğunluk artışının kaolen miktarı eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK eklenmiş DA5Ka kodlu numunede en fazla olduğu, bunu sırasıyla DA10Ka, DB5Ka ve

DC5Ka kodlu numunelerin takip ettiği, kil miktarı eksiltilmiş ve %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş DA10Ki kodlu numunenin yoğunluğunun ise referansa göre azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş DA10Ki ve DA10Ka numuneleri karşılaştırıldığında, kaolen eksiltilmiş DA10Ka kodlu numunenin yoğunluğu, kil eksiltilmiş DA10Ki kodlu numuneye göre belirgin şekilde yüksek bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş ve sırasıyla %10 ve %5 oranlarında A tipi HDAK eklenen DA10Ka ve DA5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise %5 HDAK eklenmiş numunenin yoğunluğunun, %10 HDAK eklenmiş olana göre yüksek olduğu görülmüştür. Kaolen eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK eklenmiş DA5Ka, DB5Ka ve DC5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise en yüksek yoğunluğun A tipi HDAK eklenmiş DA5Ka kodlu numunede olduğu görülmüştür.

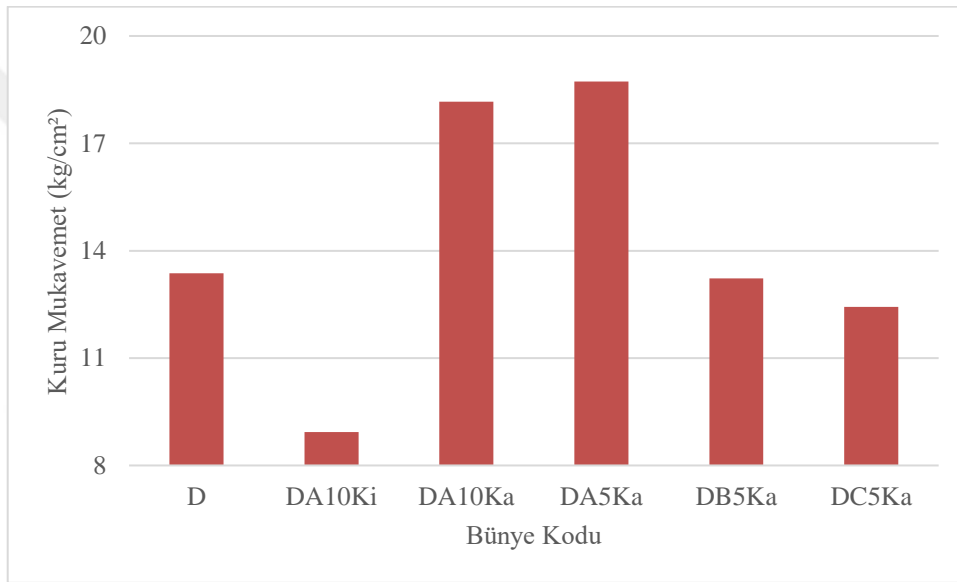


Şekil 4.23. Duvar karosu bünyelerinde su emme

HDAK katkılı duvar karosu bünyelerinin su emme oranları, referans duvar karosu bünyesinin su emme oranı ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, DA10Ki %2,42 oranında artmış; DA10Ka %5,12; DA5Ka %5,63; DB5Ka %0,09; DC5Ka %0,14 oranında azalmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %1,71 oranında azalış görülmüştür (Şekil 4.23). Su emme oranı en fazla kil miktarı eksiltilmiş ve %10 HDAK eklenmiş DA10Ki kodlu numunede olduğu bunu sırasıyla DB5Ka, DC5Ka, DA10Ka ve DA5Ka kodlu numunelerin takip ettiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş DA10Ki ve DA10Ka numuneleri karşılaştırıldığında, kil

eksiltiilmiş DA10Ki kodlu numunenin su emme oranı, kaolen eksiltiilmiş DA10Ka kodlu numuneye göre belirgin şekilde yüksek bulunmuştur. Kaolen eksiltiilmiş ve sırasıyla %10 ve %5 oranlarında A tipi HDAK eklenen DA10Ka ve DA5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise %10 HDAK eklenmiş DA10Ka kodlu numunenin su emme oranı, %5 HDAK eklenmiş DA5Ka kodlu numuneye göre yüksek olarak bulunmuştur. Kaolen eksiltiilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK eklenmiş DA5Ka, DB5Ka ve DC5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise en yüksek su emme oranının B tipi HDAK eklenmiş DB5Ka kodlu numunede olduğu görülmüştür.

4.4.4. DKB kuru mukavemet ölçümü sonuçları

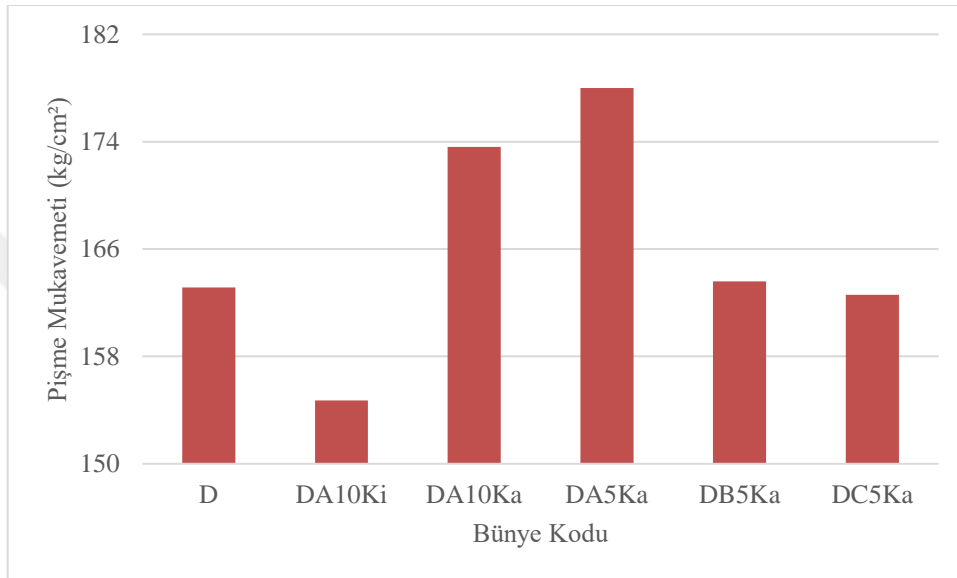


Şekil 4.24. Duvar karosu bünyelerinde kuru mukavemet

HDAK katkılı duvar karosu bünyelerinin kuru mukavemetleri, referans duvar karosu bünyesinin kuru mukavemeti ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, DA10Ki %33; DB5Ka %1; DC5Ka %7 oranında azalmış; DA10Ka %36; DA5Ka %40 oranında artmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %7 oranında artış görülmüştür (Şekil 4.24). Kuru mukavemetin kaolen miktarı eksiltiilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK eklenmiş DA5Ka kodlu numunede en fazla olduğu, bunu sırasıyla DA10Ka, DB5Ka, DC5Ka ve DA10Ki kodlu numunelerin takip ettiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş DA10Ki ve DA10Ka numuneleri karşılaştırıldığında, kaolen eksiltiilmiş DA10Ka kodlu numunenin kuru mukavemeti, kil eksiltiilmiş DA10Ki kodlu numuneye göre belirgin şekilde yüksek bulunmuştur. Kaolen eksiltiilmiş ve sırasıyla %10 ve %5 oranlarında A tipi HDAK eklenen DA10Ka ve DA5Ka

kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise kuru mukavemetlerinin benzer olduğu görülmüştür. Kaolen eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK eklenmiş DA5Ka, DB5Ka ve DC5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise en yüksek kuru mukavemetin A tipi HDAK eklenmiş DA5Ka kodlu numunede olduğu görülmüştür.

4.4.5. DKB pişme mukavemeti ölçümü sonuçları



Şekil 4.25. Duvar kerosu bünyelerinde pişme mukavemeti

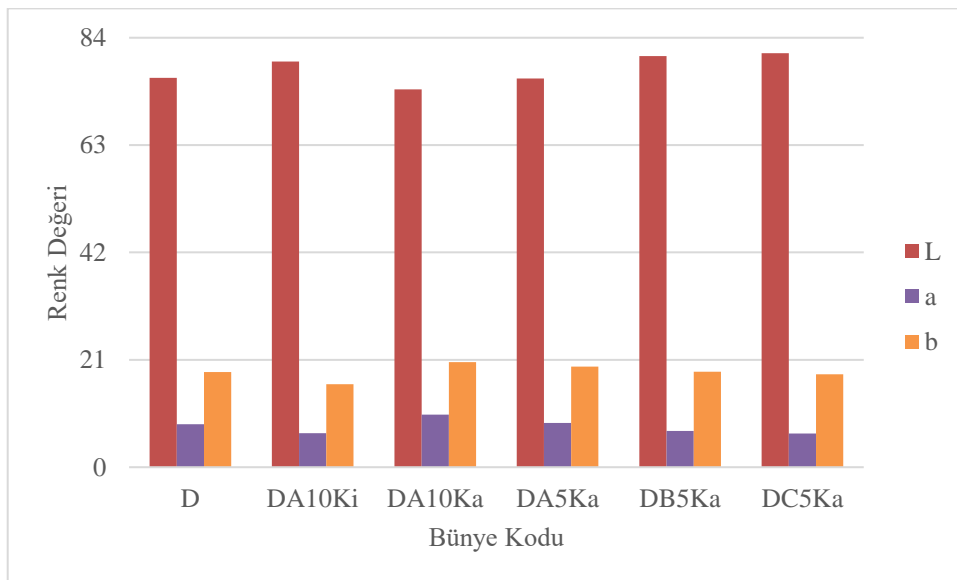
HDAK katkılı duvar kerosu bünyelerinin pişme mukavemetleri, referans duvar kerosu bünyesinin pişme mukavemeti ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, DA10Ki %5,15; DC5Ka %0,32 oranında azalmış; DA10Ka %6,42; DA5Ka %9,12; DB5Ka %0,29 oranında artmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %2,07 oranında artış görülmüştür (Şekil 4.25). Pişme mukavemetin kaolen miktarı eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK eklenmiş DA5Ka kodlu numunede en fazla olduğu, bunu sırasıyla DA10Ka, DB5Ka, DC5Ka ve DA10Ki kodlu numunelerin takip ettiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra %10 oranında A tipi HDAK eklenmiş DA10Ki ve DA10Ka numuneleri karşılaştırıldığında, kaolen eksiltilmiş DA10Ka kodlu numunenin pişme mukavemeti, kil eksiltilmiş DA10Ki kodlu numuneye göre belirgin şekilde yüksek olarak bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş ve sırasıyla %10 ve %5 oranlarında A tipi HDAK eklenen DA10Ka ve DA5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise %5 HDAK eklenmiş DA5Ka kodlu numunenin pişme mukavemeti, %10 HDAK eklenmiş DA10Ka kodlu olan numuneye göre yüksek olarak bulunmuştur. Kaolen eksiltilmiş ve %5

oranında A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK eklenmiş DA5Ka, DB5Ka ve DC5Ka kodlu numuneler karşılaştırıldığında ise en yüksek pişme mukavemetinin A tipi HDAK eklenmiş DA5Ka kodlu numunede olduğu görülmüştür.

Duvar karosu numunelerinde genellikle kaolen yerine HDAK kullanılması yoğunlukta, pişme küçülmesinde, kuru mukavemette ve pişme mukavemetinde artışa neden olmuştur. Ayrıca, incelenen numunelerin su emme ve açık gözenekliliği azalmıştır. Elde edilen en yüksek yoğunluk, pişme küçülmesi, kuru mukavemet ve pişme mukavemeti kaolen yerine zirkonya içeriği en yüksek olan A tipi HDAK'nin kullanıldığı DA5Ka'da gözlenmiştir.

Kil yerine A tipi HDAK kullanılırken, duvar karosunun gözeneklilik değeri artmış, ardından yoğunluk, mukavemet, pişme küçülmesi değerleri azalmıştır. Yüksek açık gözeneklilik, numunelerin düşük yoğunluk ve düşük pişme küçülmesi değerlerini belirlemede, bu durumda su emiliminin artmasına ve duvar karosu numunelerinin mukavemetinin azalmasına neden olmaktadır. Yığın yoğunluğunun ve gözenekliliğin seramik karo bünyelerinin mekanik mukavemeti üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Kurama ve ark., 2007; Tamsü ve ark., 2021).

4.4.6. DKB L*a*b* renk ölçümü sonuçları



Şekil 4.26. Duvar karosu bünyelerinde renk değeri

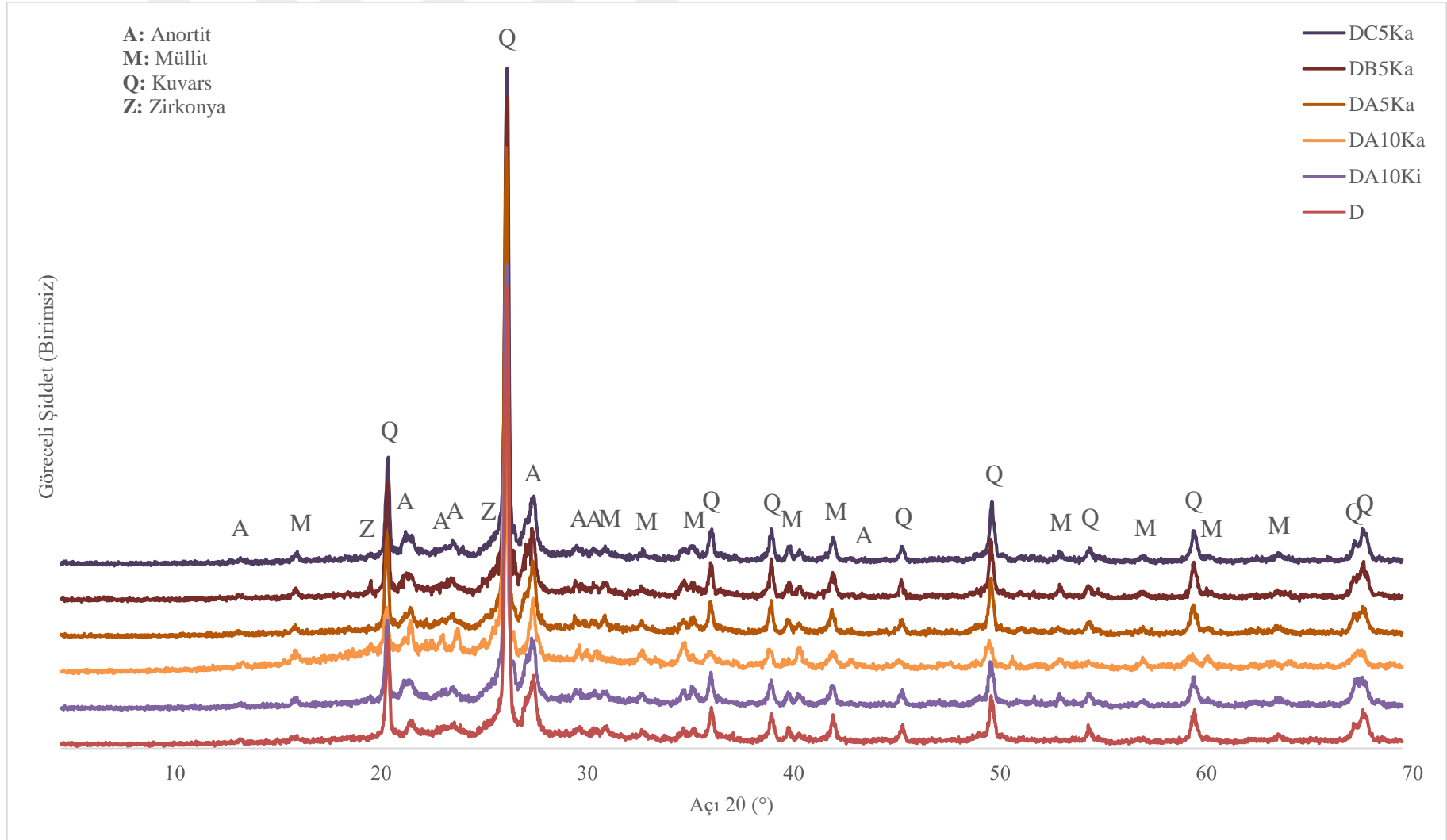
HDAK katkılı duvar karosu bünyelerinin renk değerlerinden beyazlık değerleri (L^*), referans duvar karosu bünyesinin renk değerlerinden beyazlık değeri (L^*) ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, DA10Ki %4,19; DB5Ka %5,55; DC5Ka

%6,27 oranında artmış; DA10Ka %3,01; DA5Ka %0,24 oranında azalmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %2,55 oranında artış görülmüştür (Şekil 4.26). HDAK katkılı numunelerin renk değerlerinin önemli oranda değişmediği görülmüştür.

Beyazlık değeri (L^*), gözeneklilik ve yapıdaki kristal fazlar ile doğrudan ilişkilidir. Zirkonya kristalleri HDAK'den gelmekte ve gözeneklerde yüksek kırılma indisine sahip bir opaklaşma mekanizması sağlamaktadır. Gözeneklilik azaldığında zirkonya içeriğinden dolayı beyazlık değerleri (L^*) artmaktadır (Tarhan⁴ ve Tarhan, 2020).

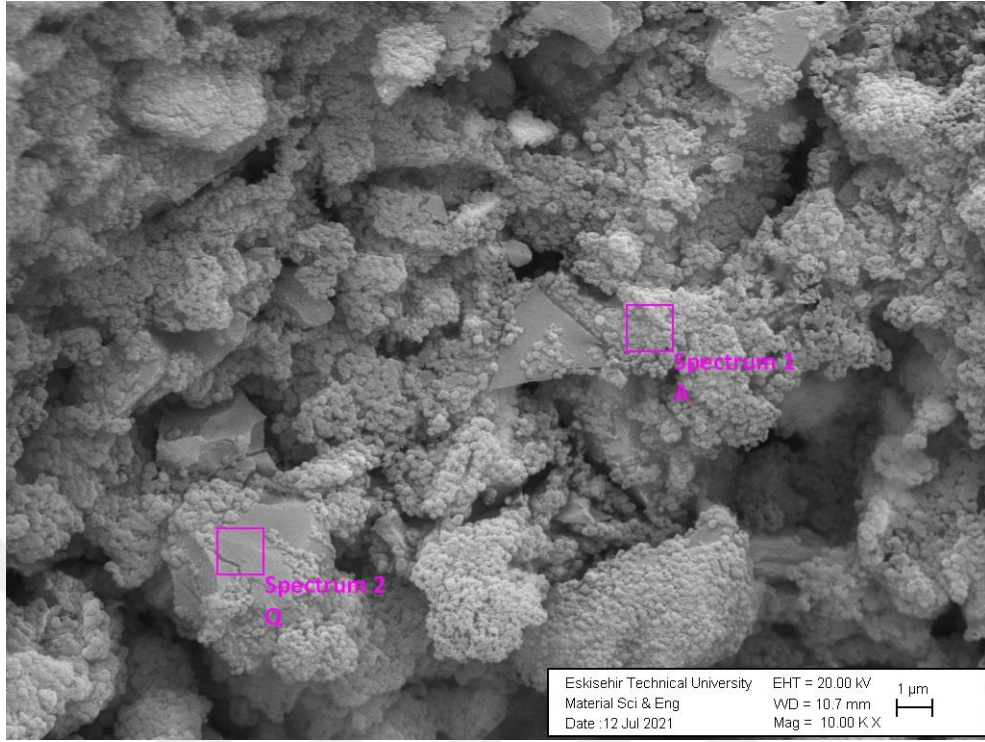
4.4.7. DKB XRD analizleri

Duvar karosu bünyelerinin XRD analizi sonuçlarına göre, tüm bünyelerde ana faz olarak kuvars, birincil müllit ve anortit, ayrıca DA5Ka, DB5Ka, DC5Ka bünyelerde HDAK'den gelen zirkonya fazı belirlenmiştir (Şekil 4.27).



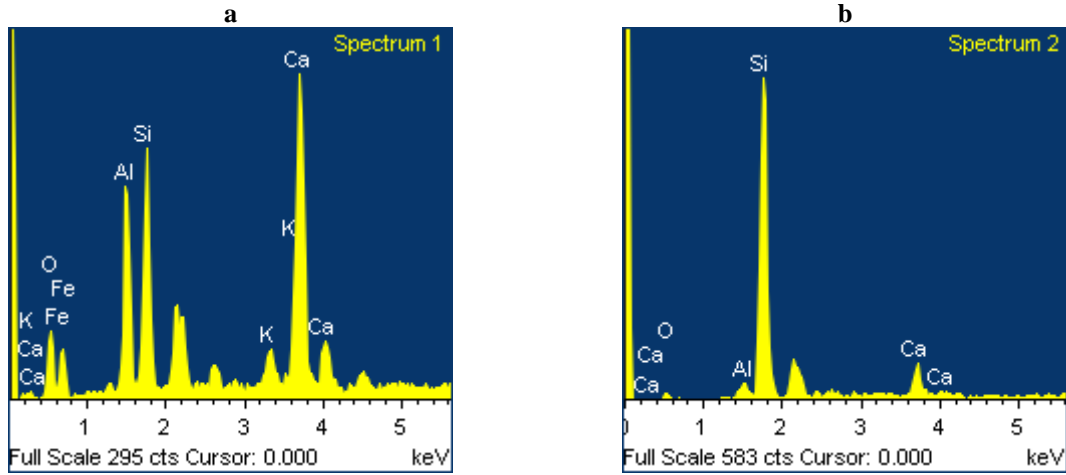
Şekil 4.27. Duvar karosu bünyelerinin birleştirilmiş XRD analizleri

4.4.8. DKB mikroyapı özellikleri



Şekil 4.28. Referans duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, Q: Kuvars Spektrum 2)

Çizelge 4.6. Referans duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Kuvars Spektrum 2)

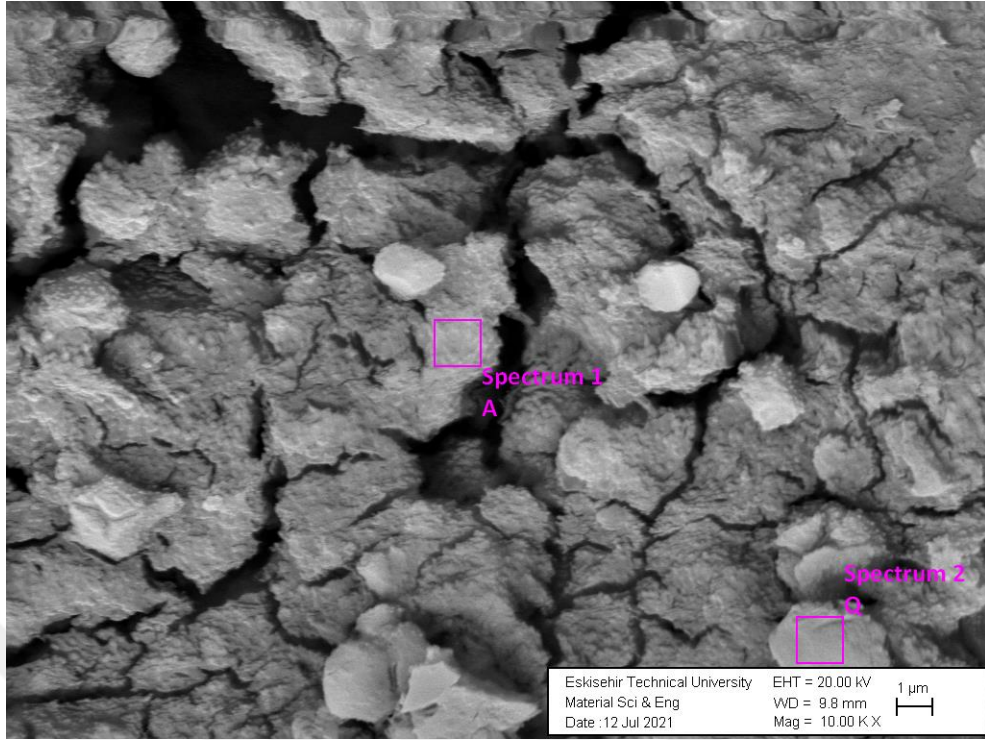


Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Al K	10,29	9,22	19,44	Al ₂ O ₃
Si K	13,62	11,73	29,15	SiO ₂
K K	2,47	1,53	2,98	K ₂ O
Ca K	25,82	15,58	36,13	CaO
Fe K	9,57	4,15	12,31	FeO
O	38,23	57,79		

Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Al K	1,46	1,11	2,75	Al ₂ O ₃
Si K	40,94	30,04	87,58	SiO ₂
Ca K	6,91	3,55	9,67	CaO
O	50,70	65,30		

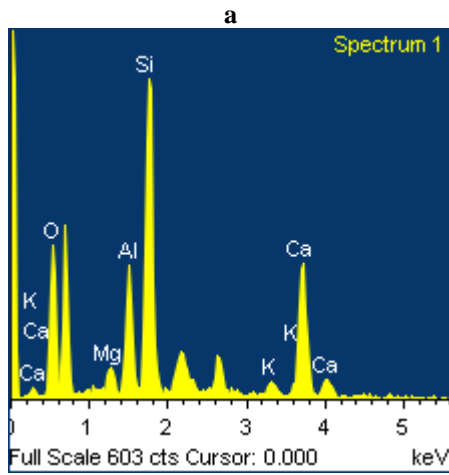
SEM görüntülerinde de görülebileceği gibi, duvar karosu bünyeleri anortit ve kuvars gibi benzer kristal fazlara sahiptir (Şekil 4.28, Çizelge 4.6, Şekil 4.29, Çizelge 4.7, Şekil 4.30, Çizelge 4.8, Şekil 4.31, Çizelge 4.9, Şekil 4.32 ve Çizelge 4.10). SEM görüntüleri üzerindeki harflerden “A” anortiti, “Q” kuvarısı ifade etmektedir. Siyah kısımlar gözenektir. Keskin köşeli gri alanlar kuvars taneleridir. Küresel şekilli kristaller ise anortit kristalleridir. HDAK içeren bünyelerde zirkonya fazı saptanmıştır.



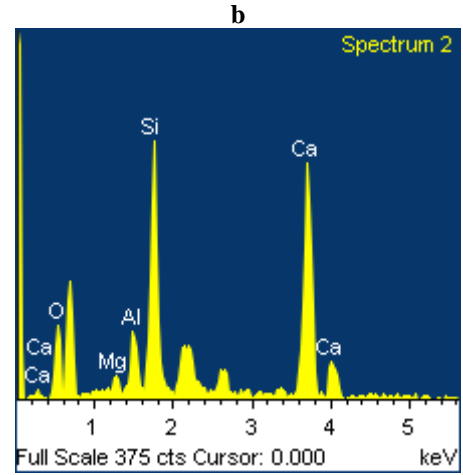


Şekil 4.29. DA10Ka duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, Q: Kuvars Spektrum 2)

Çizelge 4.7. DA10Ka duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Kuvars Spektrum 2)



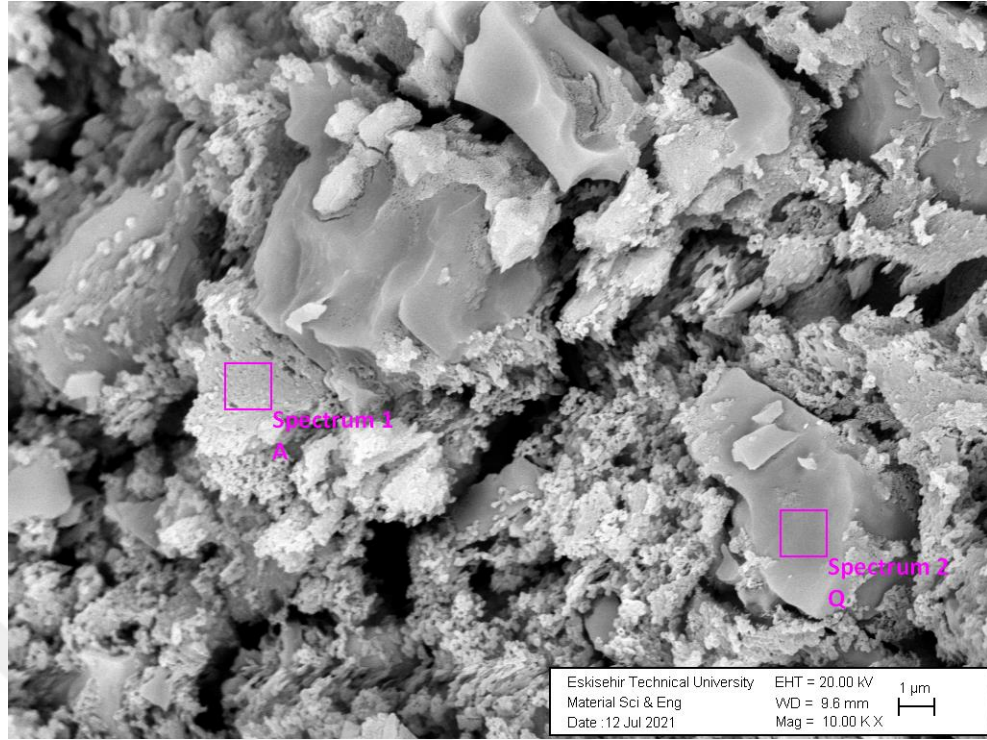
Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Mg K	2,23	1,99	3,70	MgO
Al K	9,03	7,25	17,06	Al ₂ O ₃
Si K	25,39	19,59	54,32	SiO ₂
K K	1,40	0,78	1,69	K ₂ O
Ca K	16,60	8,98	23,23	CaO
O	45,34	61,41		



Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Mg K	1,76	1,66	2,92	MgO
Al K	4,66	3,97	8,81	Al ₂ O ₃
Si K	20,57	16,83	44,00	SiO ₂
Ca K	31,63	18,13	44,26	CaO
O	41,37	59,41		

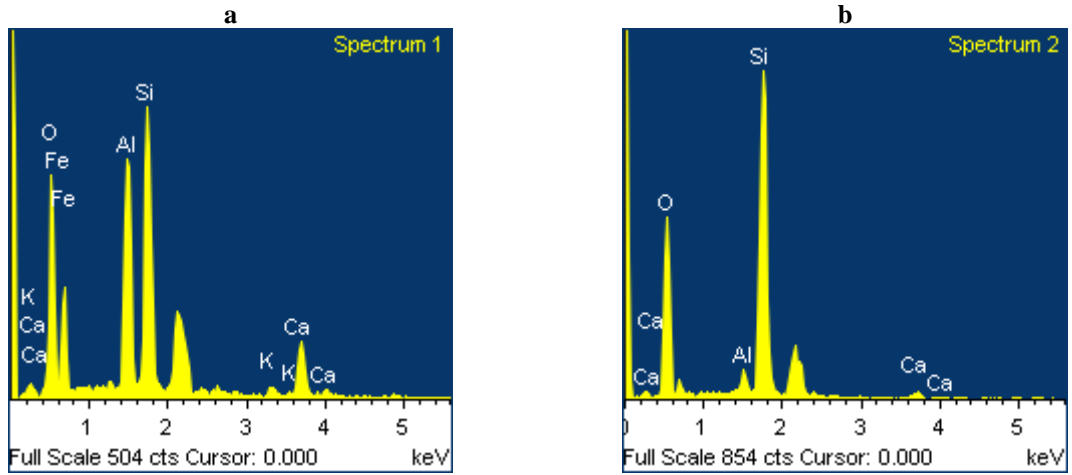
Duvar karosu bünyelerinin EDX analizinde kalsiyum, alüminyum, silisyum ve oksijen içeren kristaller, XRD analizine göre anortit kristallerini temsil etmektedir (Şekil 4.27). Literatürdeki çeşitli çalışmalarda, küresel şekilli kristallerin anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) bileşimine yakın olduğu ve mukavemet değerlerindeki artışın HDAK ilavesi ile bünyelerdeki anortit miktarının artmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir (Bayer Öztürk⁴ ve Eren Gültekin, 2014; Tarhan⁵ ve Tarhan, 2018).





Şekil 4.30. DA5Ka duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, Q: Kuvars Spektrum 2)

Çizelge 4.8. DA5Ka duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Kuvars Spektrum 2)

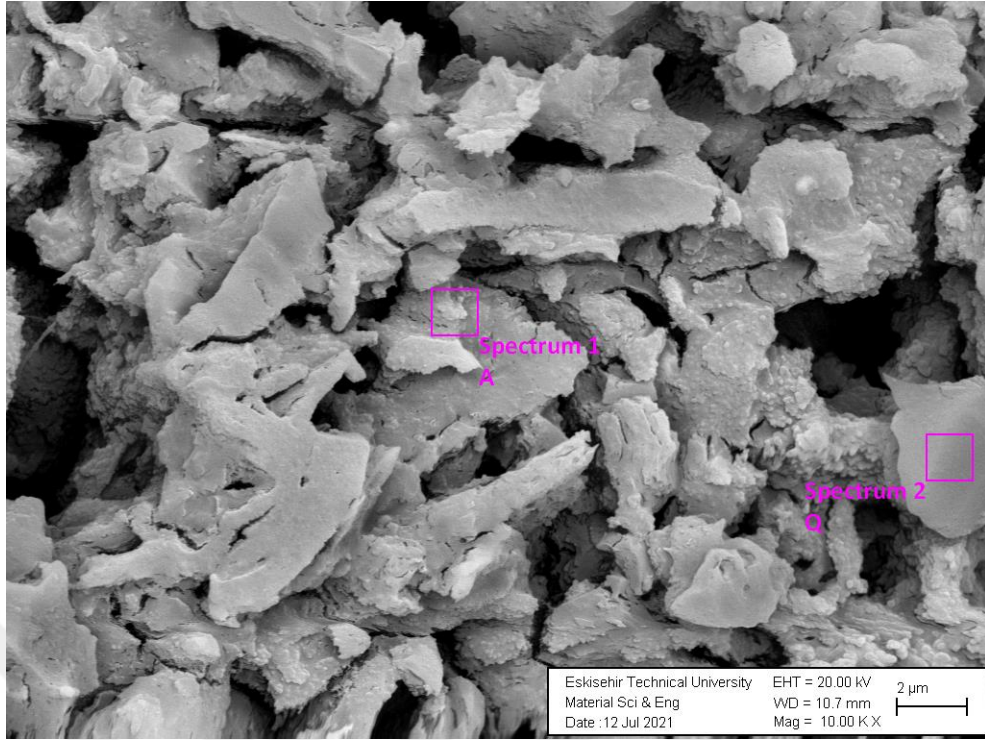


Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Al K	17,14	13,40	32,39	Al ₂ O ₃
Si K	25,17	18,91	53,85	SiO ₂
K K	1,28	0,69	1,55	K ₂ O
Ca K	6,78	3,57	9,49	CaO
Fe K	2,11	0,80	2,72	FeO
O	47,50	62,63		

Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Al K	2,52	1,88	4,75	Al ₂ O ₃
Si K	43,25	31,11	92,52	SiO ₂
Ca K	1,94	0,98	2,72	CaO
O	52,29	66,03		

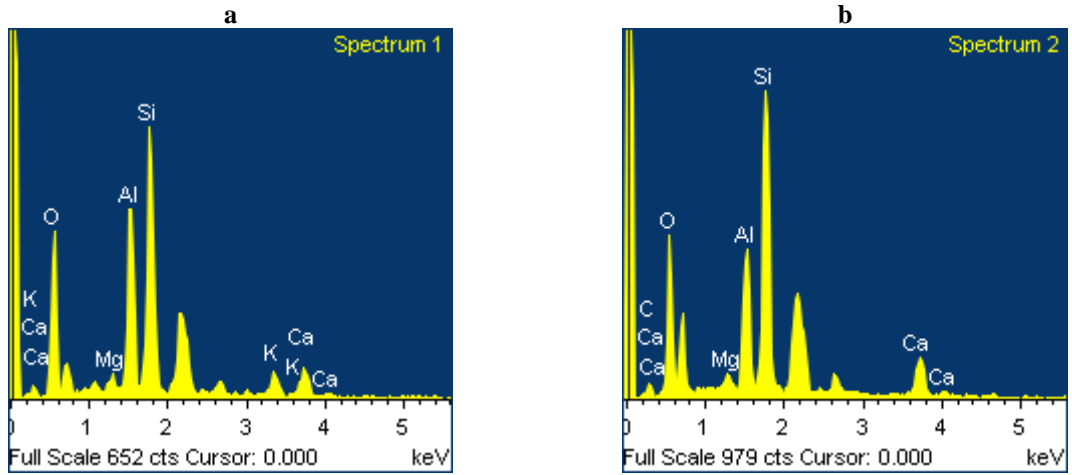
Mukavemet ile gözeneklilik arasında bir ilişki bulunmaktadır. Mukavemet artışının bir diğer sebebi de ikinci faz oluşumudur. Bu çalışmada, anortit ve birincil müllit oluşumu yüksek mukavemet değerleri sağlamaktadır (Bayer Öztürk⁵ ve Eren Gültekin, 2015; Tarhan⁷ ve ark., 2016).





Şekil 4.31. DB5Ka duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, Q: Kuvars Spektrum 2)

Çizelge 4.9. DB5Ka duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Kuvars Spektrum 2)

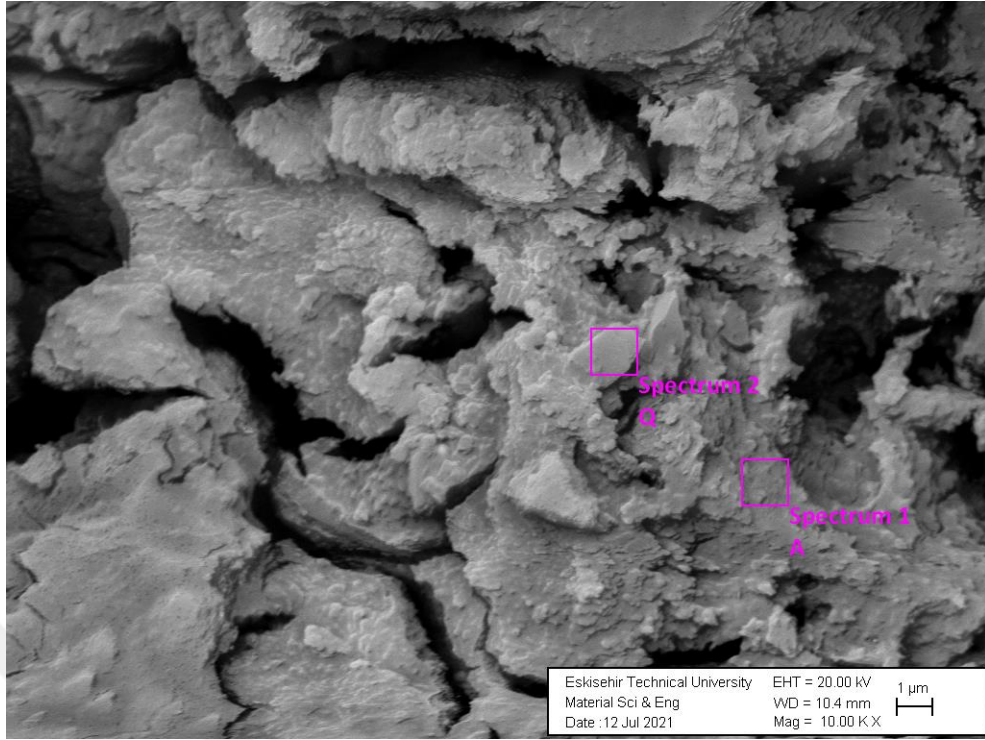


Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Mg K	1,55	1,32	2,56	MgO
Al K	15,70	12,12	29,67	Al ₂ O ₃
Si K	26,83	19,90	57,40	SiO ₂
K K	3,55	1,89	4,28	K ₂ O
Ca K	4,35	2,26	6,09	CaO
O	48,02	62,51		

Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Mg K	1,28	1,09	2,13	MgO
Al K	12,00	9,17	22,68	Al ₂ O ₃
Si K	31,18	22,88	66,70	SiO ₂
Ca K	6,07	3,12	8,49	CaO
O	49,47	63,74		

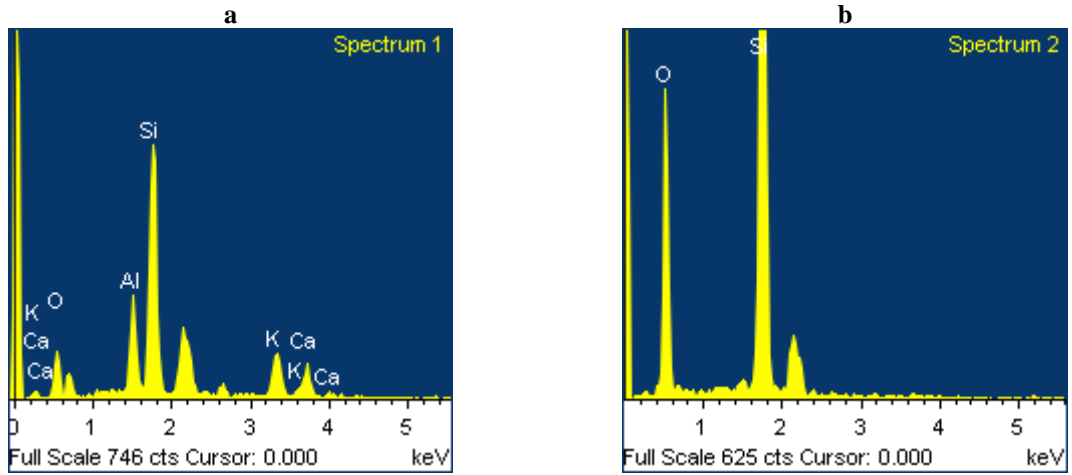
Referans duvar karosu bünyesi SEM görüntüsü incelendiğinde malzemenin yoğun yapıda olduğu gözlemlenmiştir. %5 kaolen yerine sırasıyla A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK girdikçe çatlakların arttığı ve bunun kuru mukavemetteki sıralamayla doğru orantılı olduğu görülmüştür. A tipi HDAK katkılı duvar karosu bünyesi referans numuneden daha yüksek mukavemette olduğu görülmektedir. SEM görüntüsündeki küçük çatlakların ve HDAK'de bulunan zirkonya tanelerinin çatlak ilerlemesini engelleyerek mukavemeti arttırdığı, ancak B tipi HDAK ve C tipi HDAK katkılı duvar karosu bünyesindeki daha derin çatlakların mukavemete olumsuz katkı sağladığı düşünülmektedir.





Şekil 4.32. DC5Ka duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, Q: Kuvars Spektrum 2)

Çizelge 4.10. DC5Ka duvar karosu bünyesinde 10KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Kuvars Spektrum 2)



Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Al K	9,88	7,80	18,66	Al ₂ O ₃
Si K	29,82	22,64	63,80	SiO ₂
K K	7,83	4,27	9,43	K ₂ O
Ca K	5,80	3,08	8,11	CaO
O	46,68	62,20		

Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Si K	46,74	33,33	100,00	SiO ₂
O	53,26	66,67		

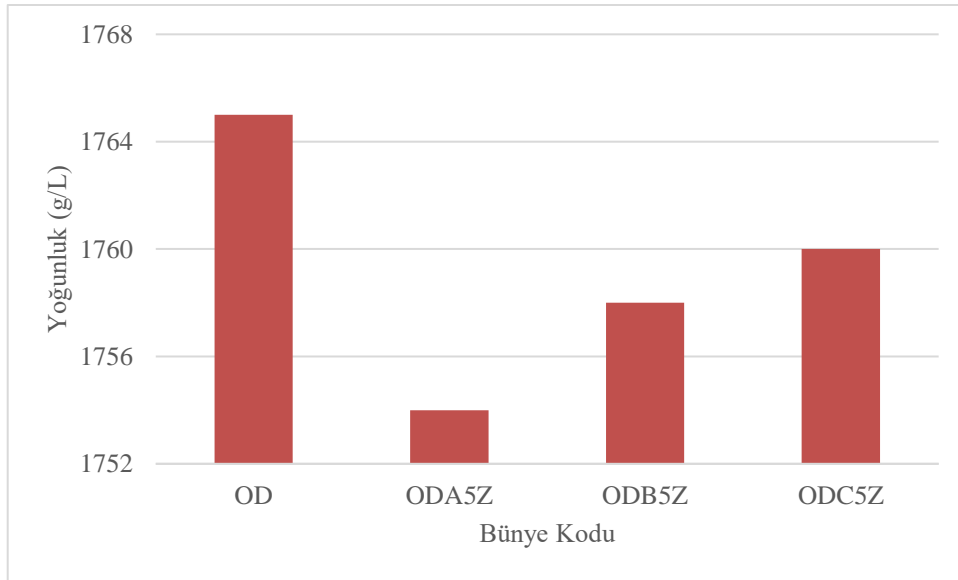
4.5. Opak Sır Çamuru (OSÇ) Sonuçları

4.5.1. OSÇ tane boyutu dağılımı analizi sonuçları

Porselen karo bünyesine uygulanan opak sır çamuru için tane boyutu dağılımı analizi sonuçlarında reçetede istenilen, 45 μ m üzeri %1-3 tane boyutu değeri ve duvar karosu bünyesine uygulanan opak sır çamuru için tane boyutu hacimsel % dağılımı analizi sonuçlarında reçetede istenilen, 45 μ m üzeri %1-1,5 tane boyutu değeri sağlanmıştır.

4.5.2. OSÇ yoğunluk ölçümü sonuçları

100ml piknometre ile yapılan kütle ölçümü, referans porselen karo bünyesine uygulanan opak sır çamuru için 176g referans duvar karosu bünyesine uygulanan opak sırtı için 176,5g olarak ölçülmüştür. Yoğunluk kütle hacme oranı olduğundan, referans porselen karo opak sırtı için referans 1760g/L duvar karosu opak sırtı için 1765g/L değeri hesaplanmıştır. OPA5Z kodlu HDAK katkı porselen karo bünyesine uygulanan opak sır çamuru için yoğunluk değeri 1750g/L olarak hesaplanmıştır. HDAK katkı duvar karosu bünyesine uygulanan opak sır çamurlarına ait yoğunluk değerleri de benzer yöntemle hesaplanmış ve Şekil 4.33'te grafik olarak gösterilmiştir.



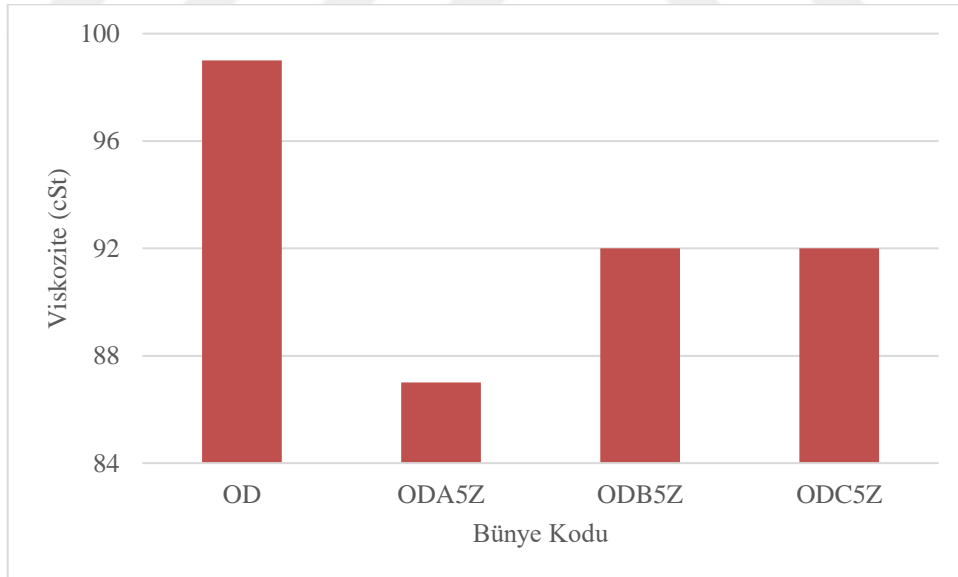
Şekil 4.33. Duvar karosu bünyesine uygulanan opak sır çamurlarında yoğunluk

Porselen karo ve duvar karosu bünyesine uygulanan HDAK katkı opak sır çamurlarının yoğunlukları, porselen karo ve duvar karosu bünyesine uygulanan referans opak sır çamurunun yoğunluğu ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, OPA5Z

%0,57; ODA5Z %0,62; ODB5Z %0,40; ODC5Z %0,28 oranında azalmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %0,43 oranında azalış görülmüştür. Yoğunluğun zirkonya miktarı eksiltilmiş ve %5 oranında C tipi HDAK eklenmiş ODC5Z kodlu numunede en fazla olduğu, bunu sırasıyla B tipi HDAK eklenmiş ODB5Z ve A tipi HDAK eklenmiş ODA5Z kodlu numunelerin takip ettiği gözlemlenmiştir.

4.5.3. OSÇ viskozite ölçümü sonuçları

4mm delikli Ford akış kabı ile yapılan süre ölçümü, referans porselen karo bünyesine uygulanan opak sır çamuru için 23s, referans duvar karosu bünyesine uygulanan opak sır çamuru için 30s olarak ölçülmüştür. Viskozite diski üzerinde ASTM D1200 dairesinden bu süre bulunmuş ve buna karşılık gelen, 72cSt ve 99cSt viskozite değerleri tespit edilmiştir. OPA5Z kodlu HDAK katkılı porselen karo bünyesine uygulanan opak sır çamuru için akış süresi 25s olarak ölçülmüş ve viskozite değeri 79cSt olarak hesaplanmıştır. HDAK katkılı duvar karosu bünyesine uygulanan opak sır çamurlarına ait viskozite değerleri de benzer yöntemle hesaplanmış ve Şekil 4.34'te grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.34. Duvar karosu bünyesine uygulanan opak sır çamurlarında viskozite

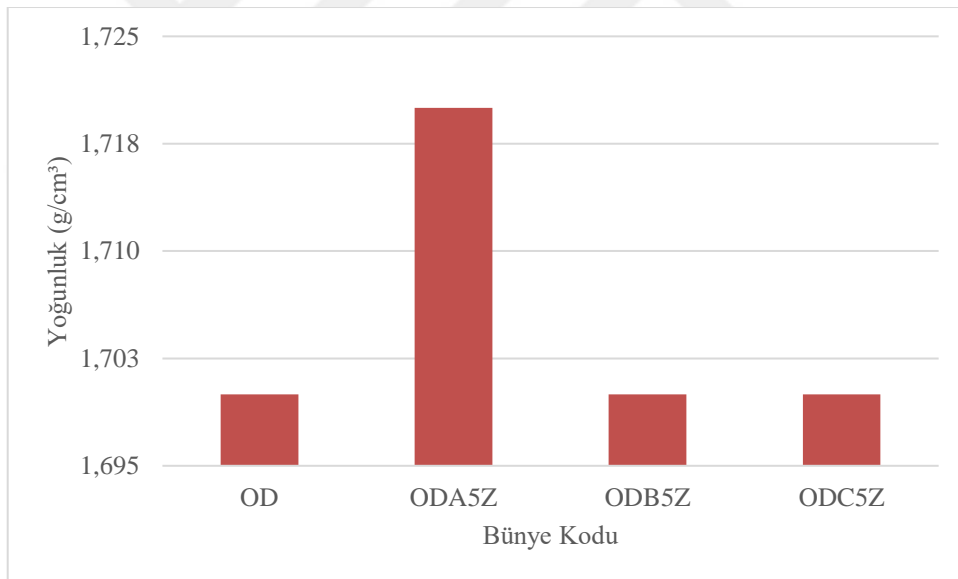
Porselen karo ve duvar karosu bünyesine uygulanan HDAK katkılı opak sır çamurlarının viskoziteleri, porselen karo ve duvar karosu bünyesine uygulanan referans opak sır çamurunun viskozitesi ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, OPA5Z %10 oranında artmış; ODA5Z %12; ODB5Z %7; ODC5Z %7 oranında azalmıştır.

Ortalama olarak HDAK katkıli numunelerde %9 oranında azalış görülmüştür. Viskozitenin zirkonya miktarı eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK eklenmiş ODA5Z kodlu numunede en az olduğu, B tipi HDAK eklenmiş ODB5Z ve C tipi HDAK eklenmiş ODC5Z kodlu numunelerde benzer olduğu gözlemlenmiştir.

4.6. Opak Sırlı Bünye (OSB) Sonuçları

4.6.1. OSB yoğunluk ve su emme ölçümü sonuçları

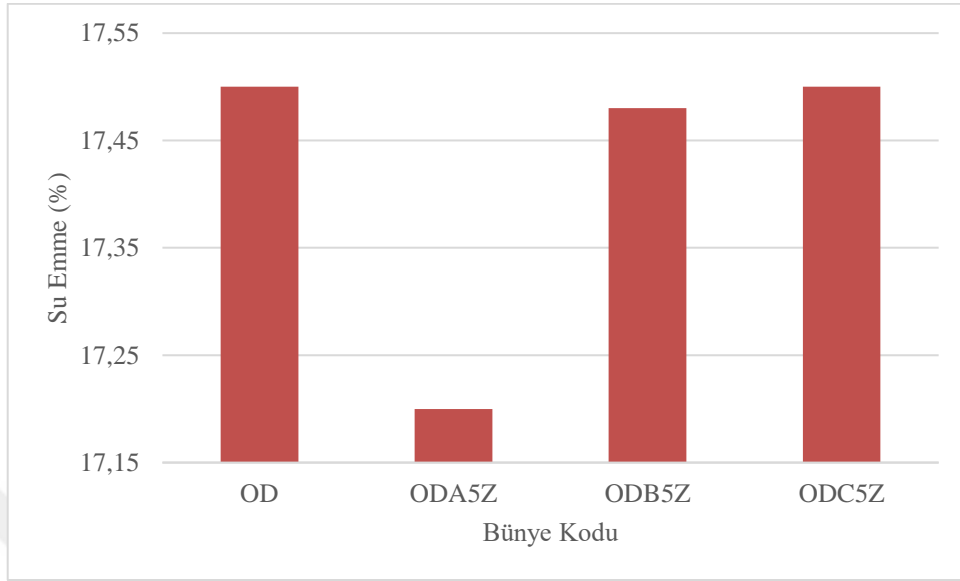
Bünye yoğunluğu ve su emme değerleri Arşimet prensibi ile referans ve HDAK katkıli opak sırlı bünyeler için hesaplanmıştır. Bünye yoğunluğu, referans opak sırlı porselen karo bünyesi için $2,36 \text{ g/cm}^3$, referans opak sırlı duvar karosu bünyesi için $1,7 \text{ g/cm}^3$, OPA5Z kodlu numune için $2,38 \text{ g/cm}^3$ olarak hesaplanmıştır. Su emme değerleri ise referans opak sırlı porselen karo bünyesi için %0,03, referans opak sırlı duvar karosu bünyesi için %17,5, OPA5Z kodlu numune için %0,01 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.35. Opak sırlı duvar karosu bünyelerinde yoğunluk

HDAK katkıli opak sırlı porselen karo ve duvar karosu bünyelerinin yoğunlukları, referans opak sırlı porselen karo ve duvar karosu bünyelerinin yoğunluğu ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, OPA5Z %0,85; ODA5Z %1,18 oranında artmış; ODB5Z; ODC5Z değişmemiştir. Ortalama olarak HDAK katkıli numunelerde %0,39 oranında artış görülmüştür (Şekil 4.35). Yoğunluğun zirkonya miktarı eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK eklenmiş ODA5Z kodlu numunede referansa göre belirgin

şekilde yüksek olduğu, B tipi HDAK eklenmiş ODB5Z ve C tipi HDAK eklenmiş ODC5Z kodlu numunelerin yoğunluklarının ise referansa benzer olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.36. Opak sırlı duvar karosu bünyelerinde su emme

HDAK katkılı opak sırlı porselen karo ve duvar karosu bünyelerinin su emme oranları, referans opak sırlı porselen karo ve duvar karosu bünyelerinin su emme oranı ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, OPA5Z %66,67; ODA5Z %1,71; ODB5Z %0,11 oranında azalmış; ODC5Z değişmemiştir. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde %0,61 oranında azalış görülmüştür (Şekil 4.36). Su emme oranının zirkonya miktarı eksiltilmiş ve %5 oranında A tipi HDAK eklenmiş ODA5Z kodlu numunede referansa göre belirgin şekilde azalmış olduğu, B tipi HDAK eklenmiş ODB5Z ve C tipi HDAK eklenmiş ODC5Z kodlu numunelerin su emme oranlarının ise referansa benzer olduğu gözlemlenmiştir.

4.6.2. OSB yüzey aşınmasına dayanıklılık ölçümü sonuçları

HDAK katkılı opak sırlı porselen karo bünyesi ve referans opak sırlı porselen karo bünyesi için yüzey aşınmasına dayanıklılık ölçümü sonucu 1500 devirde sınıf 3 olarak bulunmuştur.

4.6.3. OSB doğrusal ısıl genleşme ölçümü sonuçları

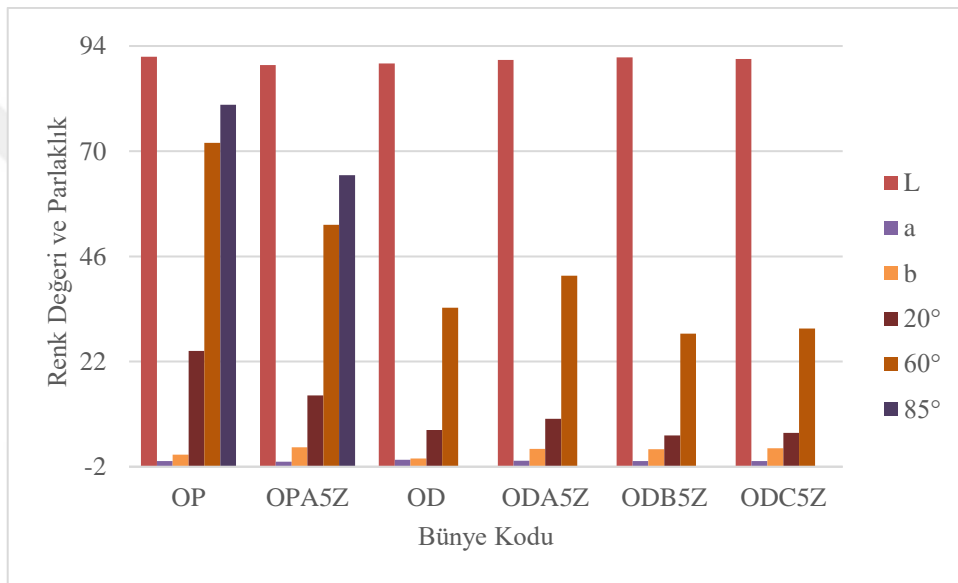
Referans opak sırlı porselen karo bünyesi için doğrusal ısıl genleşme ölçümü sonucu, $6,30 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ olarak bulunurken, HDAK katkılı opak sırlı porselen karo bünyesi

için doğrusal ısı genleşme ölçümü sonucu $6,26 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur. Sonuçların birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir.

4.6.4. OSB ısı şokuna dayanıklılık ölçümü sonuçları

HDAK katkıli opak sırlı porselen karo bünyesi ve referans opak sırlı porselen karo bünyesi için ısı şokuna dayanıklılık ölçümü sonucu her iki sırda da hasarsız olarak belirlenmiştir.

4.6.5. OSB L*a*b* renk ölçümü ve parlaklık ölçümü sonuçları



Şekil 4.37. Opak sırlı bünyelerde renk ve parlaklık değeri

HDAK katkıli opak sırlı porselen karo ve duvar karosu bünyelerinin renk değerlerinden beyazlık değerleri (L^*), referans opak sırlı porselen karo ve duvar karosu bünyelerinin renk değerlerinden beyazlık değeri (L^*) ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre, OPA5Z %2,14 oranında azalmış; ODA5Z %0,93; ODB5Z %1,56; ODC5Z %1,17 oranında artmıştır. Ortalama olarak HDAK katkıli numunelerde %1,22 oranında artış görülmüştür (Şekil 4.37). HDAK katkıli numunelerin renk değerlerinin önemli oranda değişmediği görülmüştür.

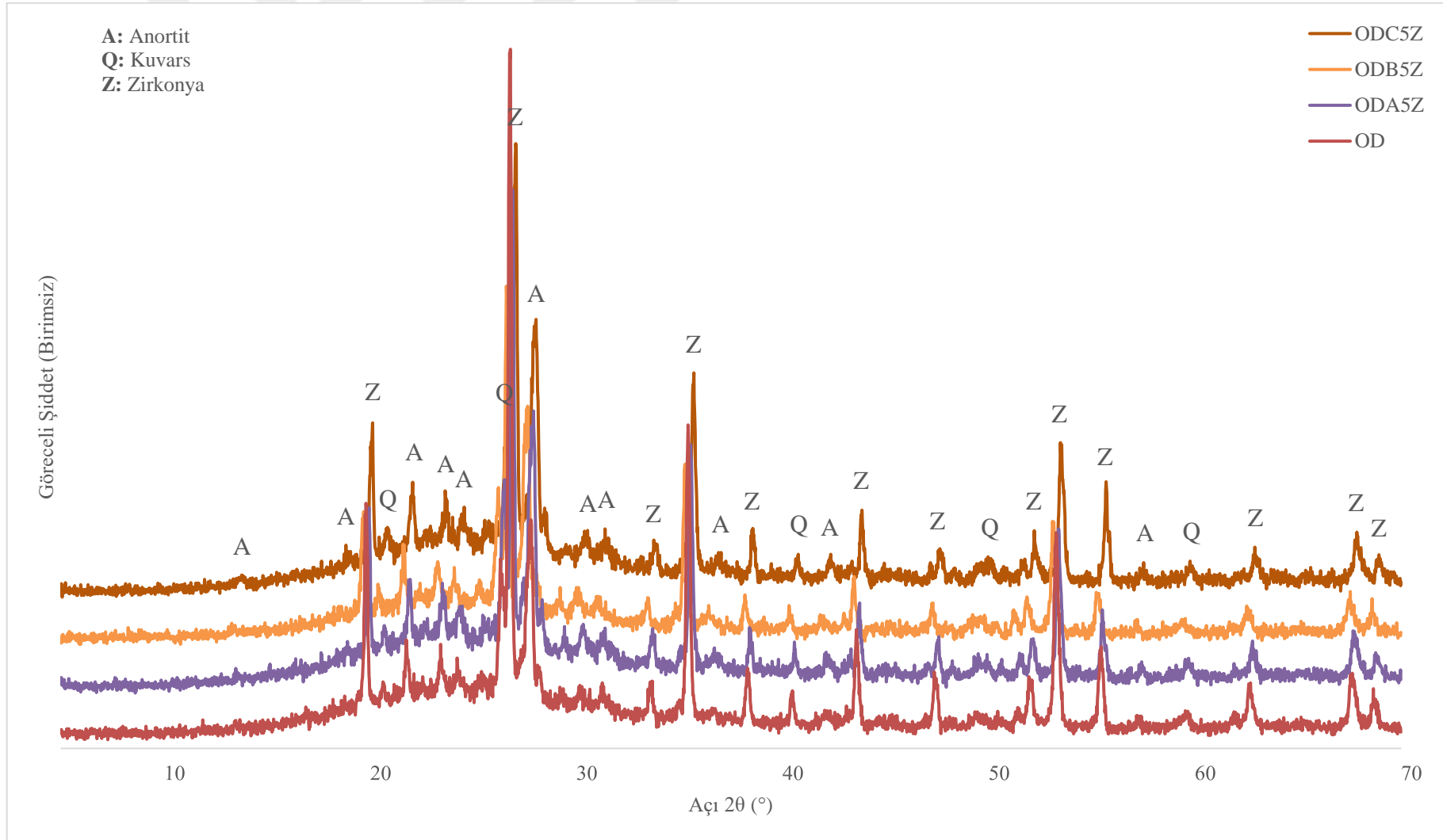
HDAK katkıli opak sırlı porselen karo bünyesinin parlaklığı, referans opak sırlı porselen karo bünyesinin parlaklığı ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre 20°, 60° ve 85° parlaklık değerleri sırasıyla, %41, %26 ve %20 oranında azalmıştır (Şekil 4.37).

HDAK katkılı opak sırlı duvar karosu bünyelerinin parlaklıkları, referans opak sırlı duvar karosu bünyesinin parlaklığı ile karşılaştırıldığında referans numuneye göre 20° ve 60° parlaklık değerleri sırasıyla, ODA5Z %39 ve %21 oranında artmış; ODB5Z %20 ve %17; ODC5Z %11 ve %14 oranında azalmıştır. Ortalama olarak HDAK katkılı numunelerde 20° parlaklık değerlerinde %3 oranında artış ve 60° parlaklık değerlerinde %3 oranında azalış görülmüştür (Şekil 4.37).

4.6.6. OSB XRD analizleri

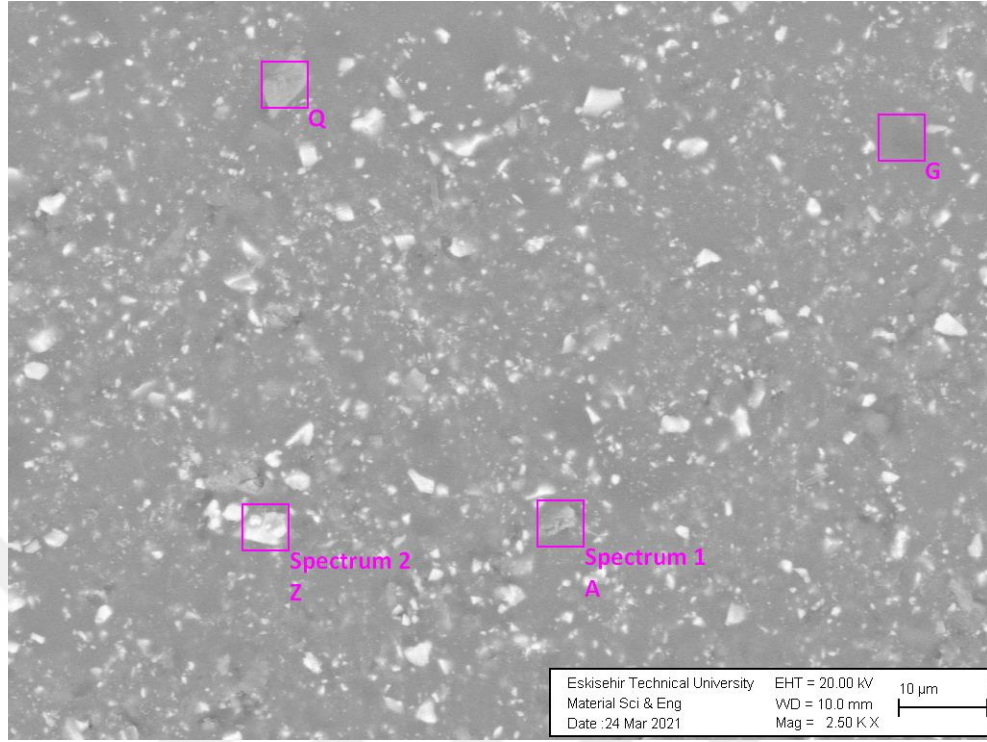
Duvar karosu bünyesine uygulanan opak sıra ait XRD analizi sonuçlarına göre, tüm bünyelerde ana faz olarak anortit, kuvars ve zirkonya fazı belirlenmiştir (Şekil 4.38).





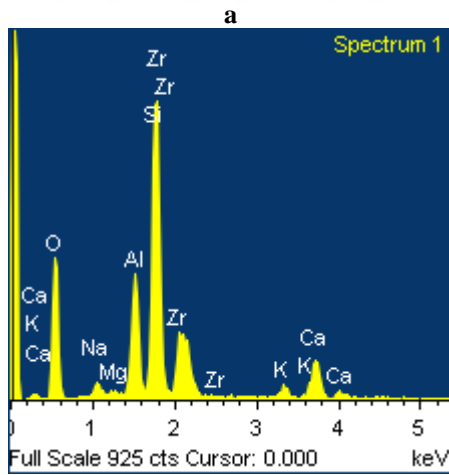
Şekil 4.38. Opak sırlı duvar karosu bünyelerinde birleştirilmiş XRD analizleri

4.6.7. OSB mikroyapı özellikleri

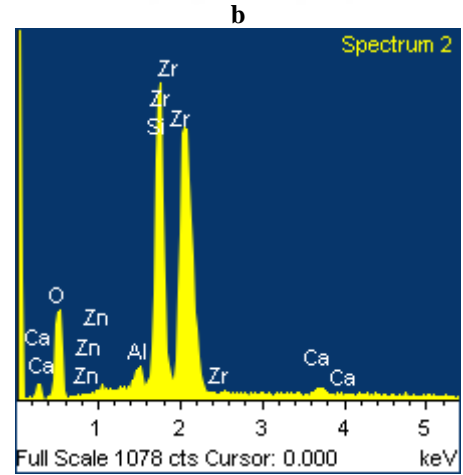


Şekil 4.39. Referans duvar karosu opak sırında 2,5KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, G: Camcı Faz, Q: Kuvars, Z: Zirkonya, Spektrum 2)

Çizelge 4.11. Referans duvar karosu opak sırında 2,5KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Zirkonya Spektrum 2)



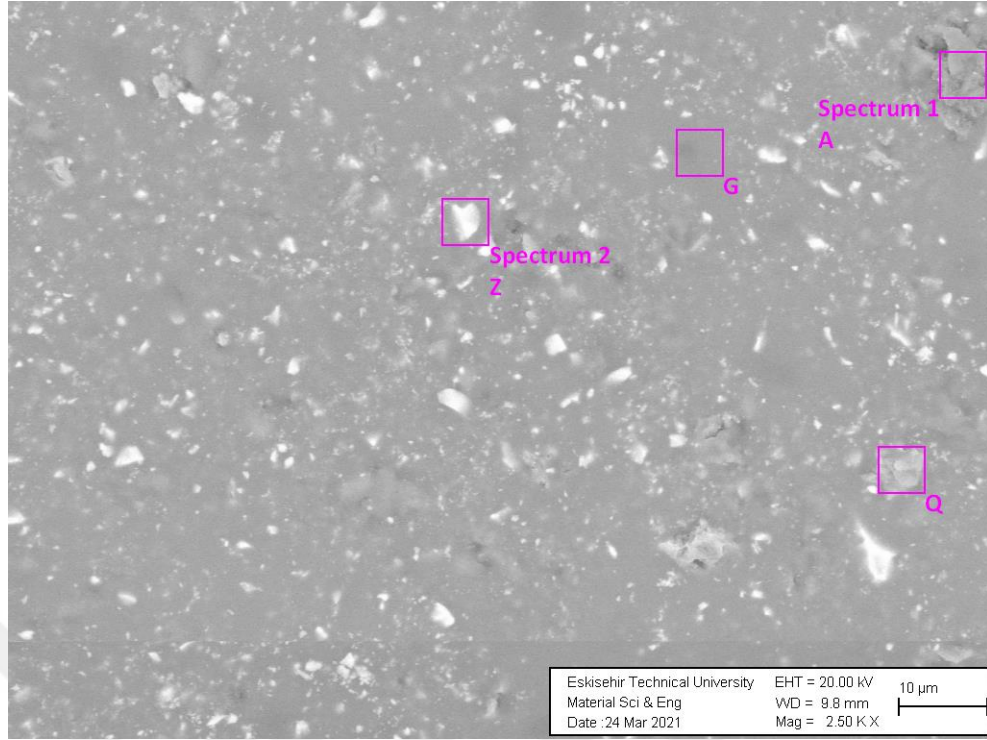
Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	1,45	1,47	1,95	Na ₂ O
Mg K	0,31	0,30	0,52	MgO
Al K	8,47	7,32	16,00	Al ₂ O ₃
Si K	23,82	19,79	50,96	SiO ₂
K K	1,10	0,66	1,33	K ₂ O
Ca K	5,23	3,05	7,32	CaO
Zr L	16,22	4,15	21,91	ZrO ₂
O	43,39	63,27		



Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Al K	1,22	1,34	2,31	Al ₂ O ₃
Si K	15,95	16,83	34,12	SiO ₂
Ca K	0,60	0,44	0,83	CaO
Zn L	0,64	0,29	0,79	ZnO
Zr L	45,86	14,90	61,95	ZrO ₂
O	35,74	66,20		

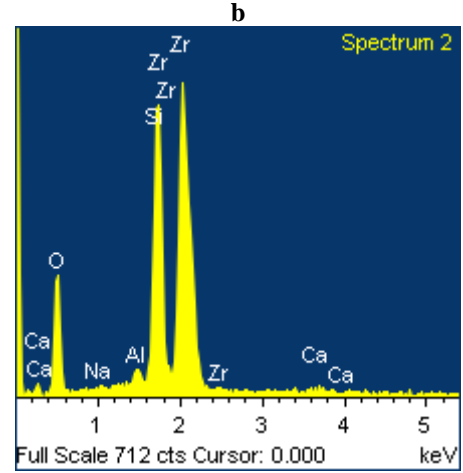
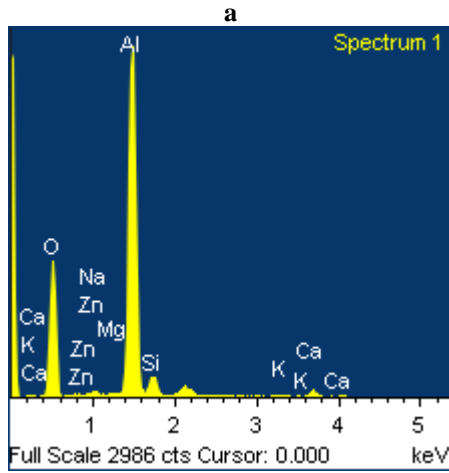
SEM görüntülerinde de görülebileceği gibi, duvar kerosu opak surları anortit, kuvars ve zirkonya gibi benzer kristal fazlara sahiptir (Şekil 4.39, Çizelge 4.11, Şekil 4.40, Çizelge 4.12, Şekil 4.41, Çizelge 4.13, Şekil 4.42 ve Çizelge 4.14). SEM görüntüleri üzerindeki harflerden “A” anortiti, “G” camsı fazı, “Q” kuvarsı, “Z” zirkonyayı ifade etmektedir. Gri renkli kısımlar camsı fazdır.





Şekil 4.40. ODA5Z opak sırda 2,5KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, G: Camsı Faz, Q: Kuvars, Z: Zirkonya Spektrum 2)

Çizelge 4.12. ODA5Z opak sırda 2,5KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Zirkonya Spektrum 2)

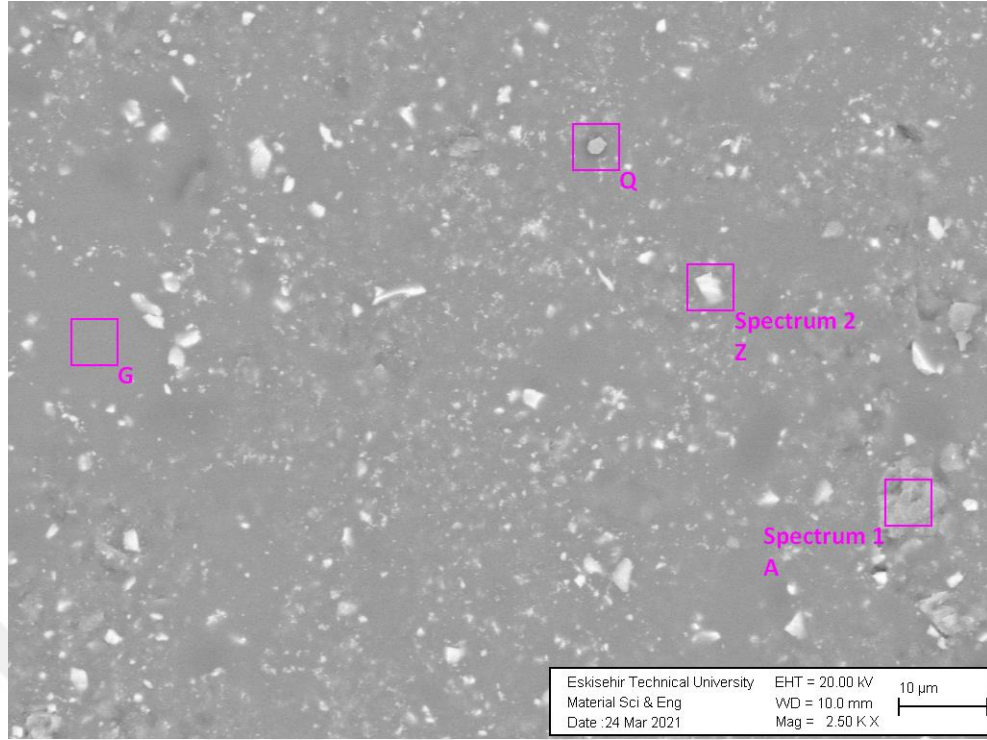


Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	0,66	0,59	0,89	Na ₂ O
Mg K	0,19	0,16	0,31	MgO
Al K	45,55	34,70	86,07	Al ₂ O ₃
Si K	4,59	3,36	9,83	SiO ₂
K K	0,15	0,08	0,18	K ₂ O
Ca K	1,50	0,77	2,10	CaO
Zn L	0,50	0,16	0,63	ZnO
O	46,85	60,19		

Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	0,50	0,66	0,67	Na ₂ O
Al K	0,91	1,02	1,72	Al ₂ O ₃
Si K	14,95	16,05	31,98	SiO ₂
Ca K	0,32	0,24	0,45	CaO
Zr L	48,26	15,95	65,19	ZrO ₂
O	35,07	66,09		

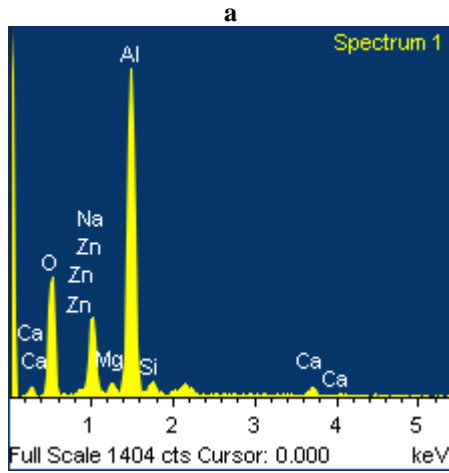
Firitli sır, ana hammadde olarak bor, silisyum ve alkaliden oluşan bir cam karışımıdır. Frit için hammaddeler, yüksek sıcaklıkta eritme ve hızlı soğutma işleminden sonra öğütülerek üretilmektedir (Casasola ve ark., 2012; Eppler ve Eppler, 2000). Pişirildiğinde diğer sırlarla birlikte veya ham sır olarak kullanılabilir (Huang ve ark., 2021).

Opaklık, camı matris ile kristaller arasındaki kırılma indisi farkından kaynaklanmaktadır. Daha yüksek kırılma indisi farkı, malzemenin daha yüksek opaklığı anlamına gelmektedir (Melchiades ve ark., 2002). Kristaller reçeteye eklenebilmekte veya pişirme sırasında geliştirilebilmektedir. Seramik endüstrisinde, zirkonyum silikat, yüksek kırılma indisi (1,94) ile en yaygın kullanılan opaklaştırıcıdır. Kristalleri, pişirme sırasında camı matris içinde çözünmemektedir (Moreno ve ark., 1998; Perks ve Mudd, 2019). Zirkon karo sırlarının mekanik ve kimyasal dayanıklılığını da arttırmaktadır (Topateş¹ ve ark., 2017). Kullanılan fritlerin cinsine göre farklı özelliklerde sırlar elde edilmektedir (Tarhan⁴ ve Tarhan, 2020).

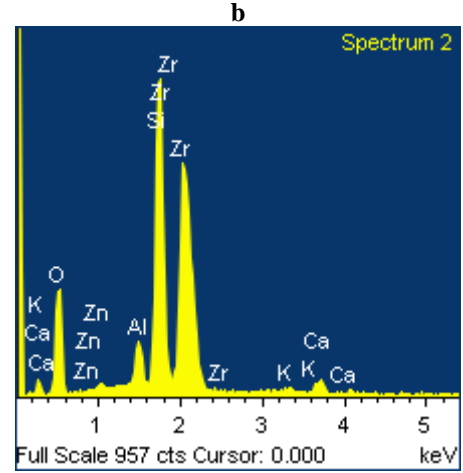


Şekil 4.41. ODB5Z opak sırda 2,5KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, G: Camsı Faz, Q: Kuvars, Z: Zirkonya Spektrum 2)

Çizelge 4.13. ODB5Z opak sırda 2,5KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Zirkonya Spektrum 2)

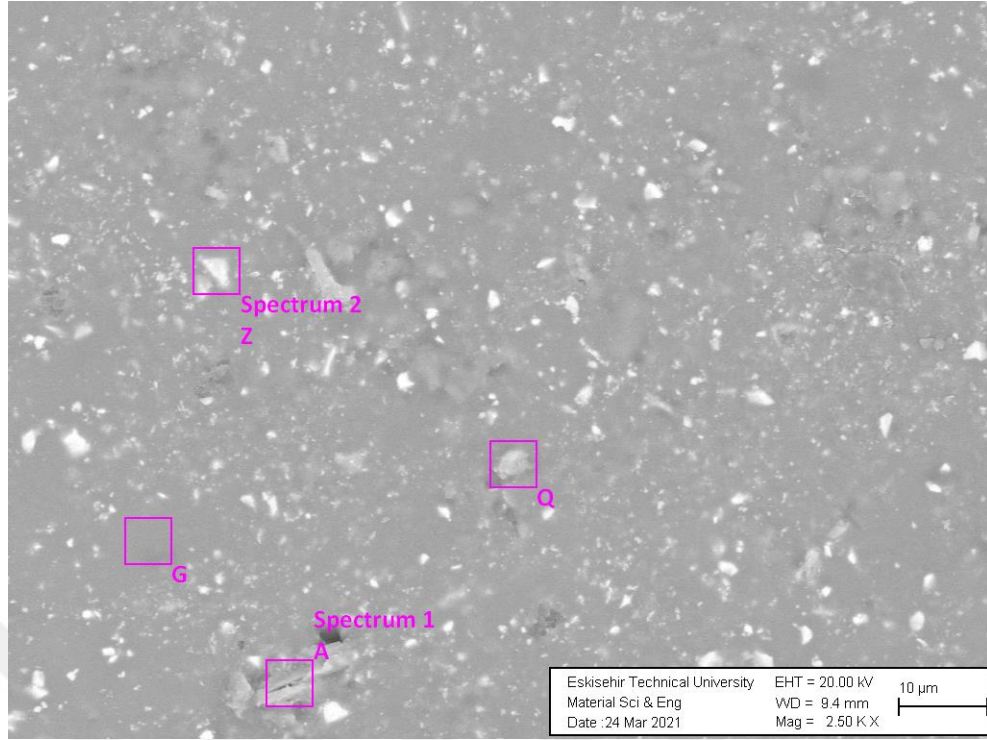


Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	1,27	0,72	1,77	Na ₂ O
Mg K	1,30	1,22	2,16	MgO
Al K	36,27	30,68	68,52	Al ₂ O ₃
Si K	1,94	1,58	4,16	SiO ₂
Ca K	2,12	2,11	2,86	CaO
Zn L	16,49	5,76	20,52	ZnO
O	40,61	57,93		



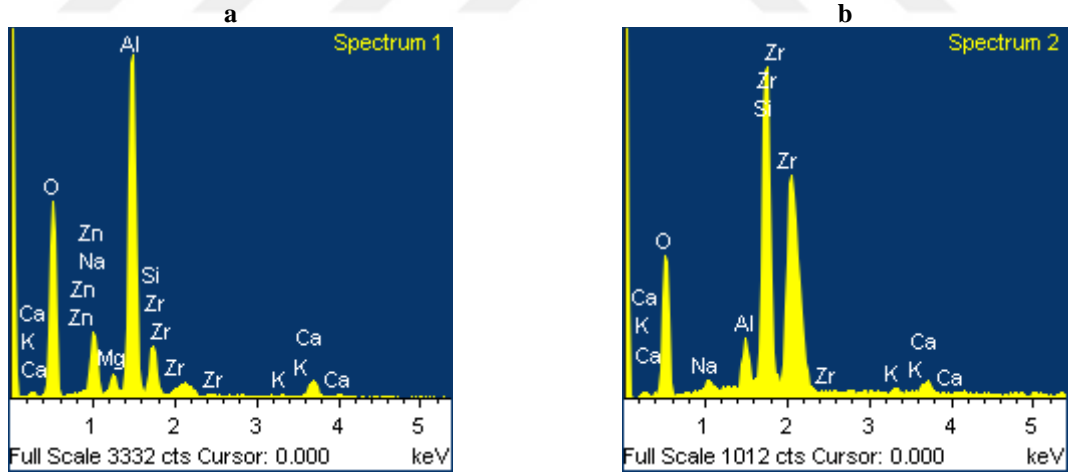
Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Al K	2,44	2,57	4,62	Al ₂ O ₃
Si K	17,25	17,45	36,90	SiO ₂
K K	0,48	0,35	0,58	K ₂ O
Ca K	1,43	1,02	2,01	CaO
Zn L	1,10	0,48	1,37	ZnO
Zr L	40,37	12,57	54,53	ZrO ₂
O	36,93	65,57		

Opaklaştırıcılar gelen ışığı saçarak ve yansıtarak sıranın opaklığını sağlamaktadır. Sırlarda opaklığı kontrol eden faktörler, cam ve opaklaştırıcı kırılma indisi arasındaki fark, opak parçacıkların sayısı, boyutu, şekli ve dağılımı, gelen ışığın dalga boyu ve sıralı kalınlığıdır (Meinssen, 1997). Seramik karo endüstrisinde kullanılan ana opaklaştırıcı ajan zirkondur. Zirkonya içeren sırlar sadece yüksek beyazlıkları ve opaklıkları nedeniyle değil, aynı zamanda sırlara kazandırılan iyi mekanik ve kimyasal özellikler nedeniyle de kullanılmaktadır (Casasola ve ark., 2012). Ticari firmitler arasında zirkon ve zirkonya içerenler büyük ilgi görmektedir. Parlak, opak, viskoz ve düşük eriyebilirliğe sahip bu tip firmitler, SiO_2 (ağırlık %50-60), ZrO_2 (ağırlık %8-14) içermekte ve Na_2O , K_2O , PbO gibi eritici bileşenlerden oluşmaktadır. Ana bileşen olarak B_2O_3 (ağırlık %20-25), ikincil bileşen olarak ZnO , Al_2O_3 , CaO , BaO , MgO gibi dengeleyici bileşenler içermektedir (Parmalee, 1973). Ancak zirkonun yüksek maliyeti, sıraların bileşimlerinde yaygın kullanımını sınırlandırmakta ve alternatif malzeme arayışlarına yol açmaktadır. Seramik karo endüstrisinde hammadde giderini düşürmek için bünye, astar ve sıraların reçetelerinde zirkon yerine farklı kimyasal bileşenlere sahip beyazlatıcı ajanların kullanılmaya başlandığı bilinmektedir (Yıldız ve Bayer Öztürk, 2014).



Şekil 4.42. ODC5Z opak sırda 2,5KX SEM görüntüsü (A: Anortit Spektrum 1, G: Camı Faz, Q: Kuvars, Z: Zirkonya Spektrum 2)

Çizelge 4.14. ODC5Z opak sırda 2,5KX SEM görüntüsü üzerinden EDX analizi (a. Anortit Spektrum 1, b. Zirkonya Spektrum 2)



Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	2,04	1,99	2,75	Na ₂ O
Mg K	1,84	1,69	3,04	MgO
Al K	32,21	26,71	60,87	Al ₂ O ₃
Si K	6,35	5,06	13,58	SiO ₂
K K	0,08	0,05	0,10	K ₂ O
Ca K	2,32	1,30	3,25	CaO
Zn L	12,12	4,15	15,09	ZnO
Zr L	0,98	0,24	1,32	ZrO ₂
O	42,06	58,82		

Element	Ağırlık %	Atomik %	Bileşik %	Formül
Na K	0,70	0,84	0,94	Na ₂ O
Al K	2,56	2,61	4,83	Al ₂ O ₃
Si K	18,72	18,39	40,05	SiO ₂
K K	0,68	0,48	0,82	K ₂ O
Ca K	1,06	0,73	1,48	CaO
Zr L	38,40	11,62	51,87	ZrO ₂
O	37,88	65,33		

Sağlık gereçlerinin kalitesine yönelik beklentiler arttığından, bu işlevlerin iyileştirilmesi gerekmekte ve bu nedenle son zamanlarda yapılan birçok çalışma, bu numunelerin yüzey özelliklerine odaklanmaktadır. Zirkonun maliyetinin yüksek olması nedeniyle kullanımını azaltmak veya tamamen daha ekonomik alternatiflerle değiştirmek için birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalara rağmen zirkon seramik sağlık gereçleri endüstrisinde kullanılan ana hammaddelerden biri olmaya devam etmektedir. Zirkonun sağlık gereçlerinin işlevleri üzerindeki etkisi bu nedenle iyi araştırılmaktadır. Kimyasal direnci ve aşınma direncini arttırmak için belirli miktarda zirkon kullanılmalıdır. Zirkonun tane boyutu, incelenen başka bir özellik olup, optik özellikleri ve aşınma direncini doğrudan etkilemektedir. Zirkonun parçacık boyutunun küçültülmesi ile ışık-parçacık etkileşimi olasılığı artmakta ve bu da sonuç olarak ışık saçılımını arttırmaktadır (Schabbach ve ark., 2008). Ayrıca zirkon parçacıklarının dağılımı önemlidir. Düzgün olmayan bir zirkon dağılımı, sır yüzeyinde camsı bir faz ile sonuçlanan kümeler oluşturmaktadır. Zirkonun homojen dağılımı, ışık saçılması için daha fazla bölge sağlamakta ve beyazlık değerini (L^*) arttırmaktadır (Wang ve ark., 2014). Bu sert kristallerin yüzey boyunca homojen dağılımı sırn sertliğinin artmasına neden olmaktadır (Yu ve ark., 2019; Topateş² ve ark., 2020).

4.7. Maliyet Analizi

Maliyet analizi için seramik üretiminde kullanılan hammaddelerin güncel fiyatları *T.S.Y. Teknolojik Seramik Yatırımları Sanayi Ticaret Limited Şirketi*'nden (<https://www.seramiksir.com/>) 30.06.2023 tarihinde alınmıştır. Belirtilen fiyatlar, 25kg'lık ürünün nakliye ve vergiler dahil “₺” cinsinden, 1kg'lık miktarına denk gelen fiyatlarıdır (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.15. Seramik üretiminde kullanılan hammaddelerin fiyatları (₺/kg)

Hammadde	Fiyat
Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	19
Alüminyum oksit (Al_2O_3)	80
Kalsit (CaCO_3)	7
Kaolen ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	20
Kil ($m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$)	18
Kuvars (SiO_2)	10
Opak Firit	175
Pegmatit (KAlSi_3O_8)	20
Vollastonit (CaSiO_3)	38
Zirkonyum dioksit (ZrO_2)	350
HDAK	0

Seramik üretiminde HDAK kullanımının hammadde tüketimini azaltarak sağladığı karlılık oranını hesaplamak için reçetelerde (Çizelge 3.4, Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6) belirtilen karışım oranlarında, toplamda 1kg'lık karışım hazırlamak için kullanılan ağırlıklar üzerinden, Çizelge 4.15'teki fiyatlar ile çarpılarak Çizelge 4.16, Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.18'deki maliyetler elde edilmektedir. Bu çizelgelerin en alt satırındaki karlılık oranı ise referans numunelere göre kazanç oranını ifade etmektedir.

Çizelge 4.16. Porselen karo bünyesinde maliyeti analizi (₺)

Hammadde	P	PA10Ki	PA10Ka	PA5Ka	PB5Ka	PC5Ka
Albit (NaAlSi ₃ O ₈)	10,07	10,07	10,07	10,07	10,07	10,07
Kil <i>İthal</i> (mAl ₂ O ₃ .nSiO ₂ .pH ₂ O)	5,40	3,60	5,40	5,40	5,40	5,40
Kaolen (Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O)	2,20	2,20	0,20	1,20	1,20	1,20
Kuvars (SiO ₂)	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
HDAK	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Toplam	18,27	16,47	16,27	17,27	17,27	17,27
Karlılık (%)	0%	11%	12%	6%	6%	6%

Porselen karo üretiminde HDAK kullanımı %10 kaolen yerine kullanıldığında %12 oranında hammaddeden kazanç sağlarken, bu oran %10 kil yerine HDAK kullanımı için %11 ve %5 kaolen yerine HDAK kullanım için %6 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.17. Duvar karosu bünyesinde maliyeti analizi (₺)

Hammadde	D	DA10Ki	DA10Ka	DA5Ka	DB5Ka	DC5Ka
Kil <i>Yerli</i> (mAl ₂ O ₃ .nSiO ₂ .pH ₂ O)	7,38	5,58	7,38	7,38	7,38	7,38
Kuvars (SiO ₂)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Pegmatit (KAlSi ₃ O ₈)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Kaolen (Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O)	2,60	2,60	0,60	1,60	1,60	1,60
Kalsit (CaCO ₃)	0,77	0,77	0,77	0,77	0,77	0,77
HDAK	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Toplam	15,75	13,95	13,75	14,75	14,75	14,75
Karlılık (%)	0%	13%	15%	7%	7%	7%

Duvar karosu üretiminde HDAK kullanımı %10 kaolen yerine kullanıldığında %15 oranında hammaddeden kazanç sağlarken, bu oran %10 kil yerine HDAK kullanımı için %13 ve %5 kaolen yerine HDAK kullanım için %7 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.18. Opak sırda maliyeti analizi (₺)

Hammadde	OP	OPA5Z	OD	ODA5Z	ODB5Z	ODC5Z
Opak Firit*	57,75	57,75	57,75	57,75	57,75	57,75
Albit (NaAlSi ₃ O ₈)	4,18	4,18	4,18	4,18	4,18	4,18
Kil (mAl ₂ O ₃ .nSiO ₂ .pH ₂ O)	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70
Vollastonit (CaSiO ₃)	3,80	3,80	3,80	3,80	3,80	3,80
Zirkonyum dioksit (ZrO ₂)	35,00	17,50	35,00	17,50	17,50	17,50
Alüminyum oksit (Al ₂ O ₃)	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Kuars (SiO ₂)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
HDAK	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Toplam	107,43	89,93	107,43	89,93	89,93	89,93
Karlılık (%)	0%	19%	0%	19%	19%	19%

Opak sır üretiminde HDAK kullanımının %5 zirkonyum dioksit yerine kullanıldığında %19 oranında hammaddeden kazanç sağladığı hesaplanmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Genel olarak, HDAK'nin katılmasıyla üretilen porselen karo bünyeler daha yüksek yoğunluk, pişme küçülmesi ve pişme mukavemetine sahiptir. Aynı zamanda referans porselen karoya göre daha düşük su emme özelliğine sahiptir. Bunun birinci sebebi; sinterleme sırasında daha fazla camsı faz ve müllit fazı oluşumdur. İkincisi ise kil veya kaolen yerine HDAK eklenmesiyle porselen karonun mukavemetinin, alüminyum oksit ve zirkonyum dioksit içeriğinin artması sebebi ile artmasıdır.

Üç tip HDAK için en yüksek oranda bulunan bileşenler silisyum dioksit, alüminyum oksit ve zirkonyum dioksittir. A tipi HDAK diğerlerine göre daha yüksek zirkonyum dioksit içermekte ve silisyum dioksiti daha az içermektedir. Zirkonyum dioksit ($5,68\text{gr/cm}^3$), silisyum dioksite ($2,65\text{gr/cm}^3$) göre iki kat daha fazla yüksek yoğunluğa sahiptir. HDAK ilavesi porselen karo ve duvar karosu bünye çamurunda yoğunluk artışı sağlamıştır.

Porselen karo ve duvar karosu çamurlarının viskoziteleri karşılaştırıldığında, HDAK katkılı numunelerin hepsinin referansa göre daha düşük viskozitelere sahip olduğu görülmüştür. Viskozite azalışının temel sebebi HDAK'den gelen bileşikler sayesinde elektrolit seviyesinin yükselmesine bağlı olarak tanelerin yükleri ile birbirini itmesidir. Diğer bir deyişle tanelerin ayrışmasına bağlı olarak topaklanmanın engellenmesidir.

Porselen karo ve duvar karosu bünyelerinin kuru küçülme oranları karşılaştırıldığında, HDAK katkılı numunelerin hepsinin kuru küçülme oranlarının referans numuneye göre azalmış olduğu görülmüştür. HDAK'den gelen elektrolit özelliği gösteren bileşikler sayesinde yüksek katı oranına sahip döküm çamuru ile şekillendirilen ürünün kurutma hızında artış sağlanırken, kuruma küçülmesinde de azalma meydana gelmektedir.

Porselen karo ve duvar karosu bünyelerinin yoğunlukları karşılaştırıldığında, HDAK katkılı numunelerin hepsinin yoğunluğunun referans numuneye göre artmış olduğu görülmüştür. Yoğunluk artışının temel sebebi gözenek miktarı ile ilişkilidir. HDAK'den gelen bileşikler camsı faz oluşumunu artırarak gözenekleri doldurmuştur.

Porselen karo ve duvar karosu bünyelerinin su emme oranları karşılaştırıldığında, HDAK katkılı numunelerin hepsinin su emme oranlarının referans numuneye göre

azalmış olduğu görülmüştür. Su emme oranındaki azalışın temel sebebi de yoğunluk artışına benzer nitelikte gözenek miktarı ile ilişkilidir. HDAK'den gelen bileşikler camsı faz oluşumunu artırarak gözenekleri doldurmuştur.

Porselen karo bünyelerinin kuru mukavemetleri karşılaştırıldığında, HDAK katkılı numunelerin hepsinin kuru mukavemetlerinin referans numuneye göre azalmış olduğu görülmüştür. Kuru mukavemet azalışının temel sebebi kil ve kaolen gibi özlü hammaddelerin oransal olarak azalması yerine HDAK içeriğinden gelen özsüz hammaddelerin eklenmesidir. Killer plastikliğinden dolayı seramik ürünlerin şekillendirilmesinde kolaylık sağlamakta ve gerekli olan kuru mukavemeti sağlamaktadır. Killer, kaolinlere göre daha plastiktir, bu yüzden kuru mukavemetleri de daha fazladır. Kuru mukavemet grafiğine bakıldığında kil eksiltelen numunede kaolen eksiltelen numunelere göre kuru mukavemetin daha çok azaldığı görülmektedir.

Porselen karoya göre daha düşük sinterleme sıcaklığına sahip olan duvar karosu bünyelerinde ise kuru mukavemet değerleri referans numuneye göre, DA10Ki, DB5Ka, DC5Ka numunelerinde azalmış, DA10Ka, DA5Ka numunelerinde ise artmıştır.

HDAK içerisindeki zirkonyum dioksit ve silisyum dioksit etkisinin de özellikle pişme mukavemeti üzerine etkili olduğu, bünye reçetesinde toplam içeriğin artması ile daha yüksek pişme mukavemeti değerlerine ulaşılabildiği düşünülmektedir.

HDAK ilavesi porselen karo bünyelerinde renk değerlerinde önemli bir değişiklik yapmamıştır. Referans numune ile yaklaşık aynı L^*a^*b renk değerleri sağlanmıştır.

HDAK ilavesi duvar karosu bünyelerinde beyazlık değeri (L^*), yapıdaki HDAK'den gelen zirkonya kristal fazı ve daha düşük gözeneklilik nedeniyle referans duvar karosundan daha yüksek olmuştur.

Porselen karo bünyesi SEM görüntülerinde, porselen karo bünyeleri albit, kuvars, müllit kristal fazlarına ve camsı faza sahiptir. HDAK içeren bünyelerin mikroyapı görüntülerindeki beyaz taneler ise zirkonya kristalleridir. Kuvarsın bir kısmı camsı fazda çözünürken, diğer kısımları sinterleme sırasında artık kuvars olarak çözünmeden bünyede kalır. $\alpha \rightarrow \beta$ kuvars dönüşümü nedeniyle kuvars taneleri içinde ve çevresinde çatlaklar oluşmaktadır. Albit ve kuvars SEM'lerde ilk bakışta benzer yapıda görülse de EDX analizlerindeki bileşik oranlarına bakıldığında %85-95 oranındaki yüksek SiO_2 varlığı analiz yapılan tanenin kuvars olduğunu kanıtlamaktadır. Benzer şekilde yaklaşık %10 oranında bulunan NaO ise Albiti diğer tanelerden ayırt etmemizi sağlayan karakteristik bir özelliktir. Diğer tanelere göre nispeten daha küçük yapıya sahip olan, küboidal (birincil) müllit ve iğnemsil (ikincil) müllit bileşimlerinin aynı olması nedeniyle şekillerine göre

ayırt edilmektedir. İğne benzeri keçe liflerini andıran yığınlar şeklinde kümelenmiş yapılar iğnemsî (ikincil) müllit iken, küre benzeri yığınlar şeklinde kümelenmiş yapılar küboidal (birincil) müllittir.

Duvar karosu bünyesi SEM görüntülerinde, duvar karosu bünyeleri anortit ve kuvars gibi benzer kristal fazlara sahiptir. Küresel şekilli kristaller ise anortit kristalleridir. HDAK içeren bünyelerde zirkonya fazı saptanmıştır. Mukavemet ile gözeneklilik arasında bir ilişki bulunmaktadır. Mukavemet artışının bir diğer sebebi de ikinci faz oluşumudur. Bu çalışmada, anortit ve birincil müllit oluşumu yüksek mukavemet değerleri sağlamaktadır.

Referans duvar karosu bünyesi SEM görüntüsü incelendiğinde malzemenin yoğun yapıda olduğu gözlemlenmiştir. %5 kaolen yerine sırasıyla A tipi HDAK, B tipi HDAK ve C tipi HDAK girdikçe çatlakların arttığı ve bunun kuru mukavemetteki sıralamayla doğru orantılı olduğu görülmüştür. A tipi HDAK katkılı duvar karosu bünyesi referans numunedan daha yüksek mukavemette olduğu görülmektedir. SEM görüntüsündeki küçük çatlakların ve HDAK'de bulunan zirkonya tanelerinin çatlak ilerlemesini engelleyerek mukavemeti arttırdığı, ancak B tipi HDAK ve C tipi HDAK katkılı duvar karosu bünyesindeki daha derin çatlakların mukavemete olumsuz katkı sağladığı düşünülmektedir.

Porselen karo ve duvar karosu bünyelerine uygulanan opak sır çamurlarının yoğunlukları karşılaştırıldığında, yüksek yoğunluklu zirkonya eksiltilmesine bağlı olarak, HDAK katkılı numunelerin hepsinin yoğunluğunun referans numuneye göre azalmış olduğu görülmüştür.

Porselen karo bünyesine uygulanan opak sır çamurlarının viskoziteleri karşılaştırıldığında, içeriğe bağlı olarak, HDAK katkılı numunenin viskozitesinin referans numuneye yakın olduğu; duvar karosu bünyesine uygulanan opak sır çamurlarının viskoziteleri karşılaştırıldığında, yüksek yoğunluklu zirkonya eksiltilmesine bağlı olarak, HDAK katkılı numunelerin hepsinin viskozitelerinin referans numuneye göre azalmış olduğu görülmüştür.

Opak sırlı porselen karo ve duvar karosu bünyelerinin yoğunlukları ve su emme oranları karşılaştırıldığında referans numuneye göre, yoğunlukları genel olarak artarken; su emme oranları genel olarak azalmıştır.

HDAK katkılı opak sırlı porselen karo bünyesi ve referans opak sırlı porselen karo bünyesi için yüzey aşınmasına dayanıklılık ölçümü sonucu aynı sınıfta bulunmuştur.

Referans opak sırlı porselen karo bünyesi için doğrusal ısı genleşme ölçümü sonuçların birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir.

HDAK katkılı opak sırlı porselen karo bünyesi ve referans opak sırlı porselen karo bünyesi için ısı şokuna dayanıklılık ölçümü sonucu her iki sırda da hasarsız olarak belirlenmiştir.

Opak sırlı bünyelerde renk değişimi değerlendirildiğinde $L^*a^*b^*$ değerlerinde referans opak sırlı bünyeye göre, HDAK katkılı bünyelerde belirgin bir değişiklik görülmemiştir.

SEM görüntülerinde duvar karosu opak sırları anortit, kuvars ve zirkonya gibi benzer kristal fazlara sahiptir.

Maliyet analizinde, porselen karo üretiminde HDAK kullanımı %10 kaolen yerine kullanıldığında %12 oranında hammaddeden kazanç sağlarken, bu oran %10 kil yerine HDAK kullanımı için %11 ve %5 kaolen yerine HDAK kullanım için %6 olarak hesaplanmıştır.

Maliyet analizinde, duvar karosu üretiminde HDAK kullanımı %10 kaolen yerine kullanıldığında %15 oranında hammaddeden kazanç sağlarken, bu oran %10 kil yerine HDAK kullanımı için %13 ve %5 kaolen yerine HDAK kullanım için %7 olarak hesaplanmıştır.

Maliyet analizinde, opak sır üretiminde HDAK kullanımının %5 zirkonyum dioksit yerine kullanıldığında %19 oranında hammaddeden kazanç sağladığı hesaplanmıştır.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında seramik türlerine, bazı HDAK türlerinin ilavesinin etkileri incelenmiştir. Daha geniş kapsamlı olarak, bu tezde çalışılan seramik türleri dışında farklı seramik türleri ile ve çalışılan HDAK türleri dışında farklı HDAK türleri ile çalışmayı genişletmek mümkündür. Ayrıca farklı HDAK oranları kullanılarak ve reçetelerdeki farklı hammadde türlerinin miktarları azaltılarak, araştırmanın çevresel ve ekonomik geri kazanım değeri arttırılabilir.

KAYNAKLAR

- Alonso-Santurde, R., Coz, A., Quijorna, N., Viguri, J. R., & Andr'es, A. (2010). Valorization of Foundry Sand in Clay Bricks at Industrial Scale: Environmental Behavior of Clay-sand Mixtures. *Journal of Industrial Ecology*, 217-230.
- Atılğan Türkmen, B., Karahan Özbilen, Ş., & Budak Duhbacı, T. (2021). Improving the Sustainability of Ceramic Tile Production in Turkey. *Sustainable Production and Consumption*, 2193–2207.
- Aydın, T. (2012). Spodumen Katkılı Porselen Karoların Lekelenme Davranışının İncelenmesi. *Doktora Tezi*. Eskişehir, Türkiye: Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Aydın¹, T., Bican, O., Gümrük, R., & Kuleyin, H. (2021). Development of Optical, Microstructural and Mechanical Properties of Porcelain Stonewares. *Science of Sintering*, 79-90.
- Aydın², T., & Çaşın, E. (2021). Mixed Alkali and Mixed Alkaline-earth Effect in Ceramic Sanitaryware Bodies Incorporated with Blast Furnace Slag. *Waste and Biomass Valorization*, 2685-2702.
- Barsoum, M. W. (1997). *Fundamentals of Ceramics*. Singapur, Hong Kong: McGraw-Hill.
- Bayer Öztürk, Z. (2012). Porselen Karoların Üretim Koşullarının ve Teknik Özelliklerinin Geliştirilmesi. *Doktora Tezi*. Eskişehir, Türkiye: Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bayer Öztürk¹, Z. (2016). Microstructural Characterization of Mullite and Anorthite-based Porcelain Tile Using Regional Clay. *Journal of Ceramic Processing Research*, 555-559.
- Bayer Öztürk², Z., & Ay, N. (2012). An Investigation of the Effect of Alkaline Oxides on Porcelain Tiles Using Factorial Design. *Journal of Ceramic Processing Research*, 635-640.

- Bayer Öztürk³, Z., & Ay, N. (2012). Yanıt Yüzey Metodu ile Porselen Karo Küçülmesinde Ergiticilerin Optimizasyonu. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 58-66.
- Bayer Öztürk⁴, Z., & Eren Gültekin, E. (2014). Determination of the Effect of the Addition of Pumice on the Technological Properties of Wall Tile Using the Factorial Design Method. *Advances in Ceramic Science and Engineering*, 1-10.
- Bayer Öztürk⁵, Z., & Eren Gültekin, E. (2015). Preparation of Ceramic Wall Tiling Derived From Blast Furnace Slag. *Ceramics International*, 12020-12026.
- Biffi, G. (1999). *Porcelain Stoneware: Production Manual and Methods of Use*. Faenza, İtalya: Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A.
- Binal, G. (2013). Manyezit Atıklarının Seramik Karo Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi. *Doktora Tezi*. Eskişehir, Türkiye: Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bundy, J., & Viswanathan, S. (2008). Characterization of Zircon-based Slurries for Investment Casting. *International Journal of Metalcasting*, 27-28.
- BYK Parlaklıkölçer Görünüm Testi. (2020, Ocak 1). BYK Test Cihazları: <https://www.byk-instruments.com/en/> adresinden alındı
- Callister Jr., W. D., & Rethwisch, D. G. (2018). *Materials Science and Engineering an Introductions*. New York City, New York, ABD: John Wiley & Sons, Inc.
- Carl Zeiss AG Mikroskopi Taramalı Elektron Mikroskobu. (2020, Ocak 1). Carl Zeiss AG Optik ve Optoelektronik Teknoloji Cihazları: <https://www.zeiss.com/corporate/en> adresinden alındı
- Carleton Koleji Bilim Eğitimi Kaynak Merkezi Nanoteknoloji Methodları XRD. (2020, Ocak 1). Carleton College The Science Education Resource Center (SERC): https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/XRD.html adresinden alındı
- Carleton Koleji Bilim Eğitimi Kaynak Merkezi Nanoteknoloji Methodları XRF. (2020, Ocak 1). Carleton College The Science Education Resource Center (SERC): https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/XRF.html adresinden alındı

- Casasola, R., Rincón, J. M., & Romero, M. (2012). Glass-ceramic Glazes for Ceramic Tiles: A Review. *Journal of Materials Science*, 553-582.
- Ceramic Instruments VSVD Serisi Emme Testi Tankları.* (2020, Ocak 1). Ceramic Instruments Test Cihazları: <https://www.ceramicinstruments.com/> adresinden alındı
- Chaudhry, Q., & Castle, L. (2011). Food Applications of Nanotechnologies: An Overview of Opportunities and Challenges for Developing Countries. *Trends in Food Science & Technology*, 595-603.
- Checchinato, F., Lopes, C. N., Pokrywiecki, J. C., Machado, R. A., Riella, H. G., Guarido, C. E., & Kniess, C. T. (2002). New Coating Technologies for the Production of Monoporosa Finishes. *VII World Congress on Ceramic Tile Quality (Qualicer)* (s. 117-120). Castellón, İspanya: Chamber of Commerce, Industry and Navigation of Castellon.
- Cicognani, G. (2004). The Future of the Ceramic Process in a Global Market Requires a New Business Strategy. *VIII World Congress on Ceramic Tile Quality (Qualicer)* (s. 55-71). Castellón, İspanya: Chamber of Commerce, Industry and Navigation of Castellon.
- Coronado, M., Segadães, A. M., & A., A. (2015). Using Mixture Design of Experiments to Assess the Environmental Impact of Clay-based Structural Ceramics Containing Foundry Wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 529-539.
- Çiğdemir, G., Kara, A., & Kara, F. (2010). Effect of Earth Alkaline Oxides on Firing Behaviour of Porcelain Stoneware. *Industrial Ceramics*, 177-186.
- Dana, K., Dey, J., & Das, S. K. (2005). Synergistic Effect of Fly Ash and Blast Furnace Slag on the Mechanical Strength of Traditional Porcelain Tiles. *Ceramics International*, 147-152.
- Eppler, R. A., & Eppler, D. R. (2000). *Glazes and Glass Coatings*. Westerville, Ohio, ABD: American Ceramic Society.

- Eren Gültekin, E. (2018). The Effects of Heating Rate and Sintering Temperature on the Strength, Firing Shrinkage, and Bulk Density of Porcelain Tiles. *Journal of The Australian Ceramic Society*, 39-46.
- Eren, E. (2011). Seramik Karoların Ultrasonografik Tahribatsız Muayene Metodu ile İncelenmesi. *Doktora Tezi*. Eskişehir, Türkiye: Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Faccenda, V. (2003). *Handbook On Investment Casting*. Londra, İngiltere: World Gold Council.
- Fröberg, L. (2007). Factors Affecting Raw Glaze Properties. *Doktora Tezi (Ph. D. Thesis)*. Turku, Finlandiya: Åbo Akademi University Process Chemistry Centre.
- Gabrielli Crometro CR5 Mukavemet Testi*. (2020, Ocak 1). Gabrielli Test Cihazları: <https://www.gabrielli.com/en/prodotto/crometro-cr5-1000/> adresinden alındı
- Gabrielli Roulage Mazaud Seramik Karoların Görsel Aşınma Direnci Testi*. (2020, Ocak 1). Gabrielli Test Cihazları: <https://www.gabrielli.com/en/prodotto/roulage-mazaud-method-touch/> adresinden alındı
- Garcia-Ten, J., Querada, F., Sanz, V., Manrique, J., Garcia-Sainz, J., & Bart, J. (2000). Improvement of Porcelain Tile Properties by Using Frits in the Body. *VI World Congress on Ceramic Tile Quality (Qualicer)* (s. 351-367). Castellón, İspanya: Chamber of Commerce, Industry and Navigation of Castellon.
- Gasch, J. G. (2006). Control and Automation in the Ceramic Industry: Evolution and Perspectives. *IX World Congress on Ceramic Tile Quality (Qualicer)* (s. 45-68). Castellón, İspanya: Chamber of Commerce, Industry and Navigation of Castellon.
- Gennaro, R., Dondi, M., Cappelletti, P., Cerri, G., Gennaro, M., Guarini, G., . . . Zanelli, C. (2007). Zeolite-feldspar Epiclastic Rocks as Flux in Ceramic Tile Manufacturing. *Microporous and Mesoporous Materials*, 273-278.
- Gere, J. M., & Goodno, B. J. (2020). *Mechanics of Materials*. Winchester, İngiltere: Cengage Learning, Inc.

- Gines, F., Orenge, A., Sheth, A., & Thiery, D. (2002). Use of Spodumene for Manufacturing Porcelain Tile Bodies of High Whiteness. *VII World Congress on Ceramic Tile Quality (Qualicer)* (s. 47-49). Castellón, İspanya: Chamber of Commerce, Industry and Navigation of Castellon.
- Huang, H., Yu, J., Liu, F., & Zeng, H. (2021). Preparation of A High-performance Frit Glaze Using High-potassium Feldspar. *The 7th International Conference on Advances in Environment Research (ICAER)* (s. 1-11). Sapporo, Japan: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.
- Ibáñez, A., Pena, P., Sandoval, F., & Peña, J. A. (1992). Modification of the Inert Component in Wall Tile Bodies. *The American Ceramic Society Bulletin*, 1661-1668.
- Kartal, A. (1998). *Sır ve Sırlama Tekniği*. İstanbul, Türkiye: Çizgi Matbaacılık.
- Kivitz, E., Palm, B., Heinrich, J. G., Blum, J., & Kolb, G. (2009). Reduction of the Porcelain Firing Temperature by Preparation of the Raw Materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 2691-2696.
- Kobayashi, Y., Ohira, O., Ohashi, Y., & Kato, E. (1992). Effect of Firing Temperature on Bending Strength of Porcelains for Tableware. *Journal of the American Ceramic Society*, 1801-1806.
- Konica Minolta CM-2300d Renkölçer Renk Testi*. (2020, Ocak 1). Konica Minolta Sensing Test Cihazları: <https://sensing.konicaminolta.us/us/products/cm-2300d-spectrophotometer/> adresinden alındı
- Konica Minolta Multi Gloss 268Plus Parlaklıkölçer Parlaklık ve Görünüm Testi*. (2020, Ocak 1). Konica Minolta Sensing Test Cihazları: <https://sensing.konicaminolta.us/us/products/multi-gloss-268-plus-gloss-meter/> adresinden alındı
- KTÜ MF Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvar Föyü*. (2020, Ocak 1). Karadeniz Teknik Üniversitesi: https://ktu.edu.tr/dosyalar/14_14_00_e48a0.pdf adresinden alındı

- Kurama, S., Kara, A., & Kurama, H. (2007). Investigation of Borax Waste Behavior in Tile Production. *Journal of the European Ceramic Society*, 1715-1720.
- Küçüker, A. S. (2009). Porselen Karo Üretiminde Öğütme Verimliliği ve Üretim Süreçlerine Etkileri. *Doktora Tezi*. Eskişehir, Türkiye: Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Lin, D. F., Luo, H. L., Lin, J. D., & Zhuang, M. L. (2018). Characterizations of Temperature Effects on Sintered Ceramics Manufactured with Waste Foundry Sand and Clay. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 127-136.
- Luo, H. L., Lin, D. F., Chung, M. L., & Chen, L. Y. (2014). Waste Foundry Sand Reused as Clay Replacement for Tile Manufacture. *International Journal of Transportation Science and Technology*, 339-351.
- Malvern MasterSizer 2000 Tane Boyutu Dağılımı Analizi*. (2020, Ocak 1). Malvern Panalytical Test Cihazları: <https://www.malvernpanalytical.com/en/> adresinden alındı
- Mattyasovszky-Zsolnay, L. (1957). Mechanical Strength of Porcelain. *Journal of the American Ceramic Society*, 299-306.
- Meinssen, K. (1997). Ceramic Glaze Materials: The Top Ten List. R. K. Wood içinde, *Materials and Equipment - Whitewares* (s. 308-319). New York City, New York, ABD: Wiley.
- Melchiades, F. G., Silva, L. L., Silva, V. A., Romachelli, J. C., Vargas, D. D., & Boschi, A. O. (2002). Avoiding Water Mark Formation by Adjusting Engobe Layer Characteristics. *VII World Congress on Ceramic Tile Quality (Qualicer)* (s. 435-450). Castellón, İspanya: Chamber of Commerce, Industry and Navigation of Castellon.
- MMM Venticell 22 Isı Şokuna Dayanıklılık Testi*. (2020, Ocak 1). MMM Medcenter: <https://www.mmm-medcenter.com/venticell-61-venticell-22---ecoline14> adresinden alındı

- Moreno, A., Bou, E., Cabrera, M. J., & Quereda, P. (1998). Zirconium Silicate Opacification Mechanism in Ceramic Engobes. *V World Congress on Ceramic Tile Quality (Qualicer)* (s. 29-31). Castellón, İspanya: Chamber of Commerce, Industry and Navigation of Castellon.
- MTA Bilgi Merkezi Feldispat.* (2020, Ocak 1). Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü: <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/feldispat> adresinden alındı
- MTA Bilgi Merkezi Kalsit.* (2020, Ocak 1). Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü: <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kalsit> adresinden alındı
- MTA Bilgi Merkezi Kuvars.* (2020, Ocak 1). Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü: <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kuvars> adresinden alındı
- MTA Bilgi Merkezi Seramik Killer.* (2020, Ocak 1). Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü: <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/seramik-killer> adresinden alındı
- MTA Bilgi Merkezi Vollastonit.* (2020, Ocak 1). Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü: <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/wollastonit> adresinden alındı
- MTA Bilgi Merkezi Zirkon.* (2020, Ocak 1). Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü: <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/zirkon> adresinden alındı
- Netzsch DIL 402 Expedis Classic Dilatometri Testi.* (2020, Ocak 1). Netzsch Test Cihazları: <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/products/dilatometry-dil/dil-402-expedis-classic> adresinden alındı
- Ngayakamo, B., & Park, S. E. (2018). Evaluation of Tanzania Local Ceramic Raw Materials for High Voltage Porcelain Insulators Production. *Cerâmica*, 570-576.
- Nour, W. M., & Awad, H. M. (2008). Effect of MgO on Phase Formation and Mullite Morphology of Different Egyptian Clays. *Ceramurgia + Ceramica Acta*, 111-120.
- Parmalee, C. W. (1973). *Ceramic Glazes*. Boston, Massachusetts, ABD: Cahnners Books.

- Paton, N. E. (2001). Investment Casting (Disposable Mold). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 4272-4274.
- Pérez, J. M., & Romero, M. (2014). Microstructure and Technological Properties of Porcelain Stoneware Tiles Moulded at Different Pressures and Thicknesses. *Ceramics International*, 1365-1377.
- Perks, C., & Mudd, G. (2019). Titanium, Zirconium Resources and Production: A State of the Art Literature Review. *Ore Geology Reviews*, 629-646.
- Quaranta, N. E., Lalla, N. S., Caligaris, M. G., Boccaccini, A. R., & Vieira, C. M. (2010). Ceramic Tiles Adding Waste Foundry Sand to Different Clays. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 99-108.
- Ranachowski, P., Rejmund, F., Ranachowski, Z., Pawełek, A., Piątkowski, A., & Kudela Jr., S. (2013). Evaluation of the Mullite Hypothesis in Respect of Electrotechnical Porcelains. *Archives of Metallurgy and Materials*, 1177-1181.
- Salem, A., Jazayeri, S. H., Tucci, A., & Timellini, G. (2003). Influence of Firing Temperature and Soaking Time on Sintering of Porcelain Stoneware Tiles. *Ceramic Forum International*, 66-70.
- Schabbach, L. M., Bondioli, F., Ferrari, A., Manfredini, T., Otávio, P. C., & Fredel, M. C. (2008). Color in Ceramic Glazes: Analysis of Pigment and Opacifier Grain Size Distribution Effect by Spectrophotometer. *Journal of The European Ceramic Society*, 1777-1781.
- Siddique, R., Kaur, G., & Rajor, A. (2010). Waste Foundry Sand and Its Leachate Characteristics. *Resources, Conservation and Recycling*, 1027-1036.
- Smith, C. W., & Llewellyn, T. O. (1985). *Recovery of Zircon from Investment Casting Molds*. Tuscaloosa, Alabama, ABD: Bureau of Mines Report of Investigations.
- Tamsü Selli, N., Aker, I. M., & Başaran, N. (2021). Influence of Calcined Halloysite on Technological & Mechanical Properties of Wall Tile Body. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 1331-1344.

- Tamsü, N. (2010). Parlatılmış Porselen Karonun Lekelenme Direncinin Arttırılması. *Doktora Tezi*. Eskişehir, Türkiye: Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tarhan, B., Tarhan, M., & Aydın, T. (2017). Reusing Sanitaryware Waste Products in Glazed Porcelain Tile Production. *Ceramics International*, 3107-3112.
- Tarhan, M. (2010). Porselen Karo Bünyelerinde Sinterleme Hızı-Kompozisyon İlişkileri. *Doktora Tezi*. Eskişehir, Türkiye: Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tarhan¹, M. (2019). Porselen Karo Üretimlerinde Konya Kili Kullanımı. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 705-712.
- Tarhan², M. (2019). Whiteness Improvement of Porcelain Tiles Incorporated with Anorthite and Diopside Phases. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 929-936.
- Tarhan³, M., & Tarhan, B. (2019). Afyon Kilinin Porselen Karo Bünyelerinde Kullanımının Araştırılması. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 275-281.
- Tarhan⁴, M., & Tarhan, B. (2020). Development of Waterproof Engobe Layer for Ceramic Wall Tiles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 555-565.
- Tarhan⁵, M., & Tarhan, B. (2018). Perlit Kullanımının Seramik Duvar Karosu Teknik Özelliklerine Etkisi. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 94-100.
- Tarhan⁶, M., & Tarhan, B. (2019). Sırlı Porselen Karo Üretimi için Alternatif Hammadde Olarak Eşme/Uşak Feldspatı. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 429-438.
- Tarhan⁷, M., Tarhan, B., & Aydın, T. (2016). The Effects of Fine Fire Clay Sanitaryware Wastes on Ceramic Wall Tiles. *Ceramics International*, 17110-17115.
- Topateş¹, G., Tarhan, B., & Tarhan, M. (2017). Chemical Durability of Zircon Containing Glass-ceramic Glazes. *Ceramics International*, 12333-12337.

- Topateş², G., Alıcı, B., Tarhan, B., & Tarhan, M. (2020). The Effect of Zircon Particle Size on the Surface Properties of Sanitaryware Glaze. *Materials Research Express*, 1-9.
- TQC Sheen Piknometre ve Viskozimetre. (2020, Ocak 1). TQC Sheen Test Cihazları: <https://tqcsheen.com/en/> adresinden alındı
- Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L., & Rambaldi, E. (2007). New Body Mixes for Porcelain Stoneware Tiles with Improved Mechanical Characteristics. *Journal of the European Ceramic Society*, 1875-1881.
- Tulyaganov, D., Agathopoulos, S., Fernandes, H., & Ferreira, J. (2006). Influence of Lithium Oxide as Auxiliary Flux on the Properties of Triaxial Porcelain Bodies. *Journal of The European Ceramic Society*, 1131-1139.
- (2014). *Ulusal Geri Dönüşüm Strateji Belgesi ve Eylem Planı*. Ankara, Türkiye: T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Sanayi Genel Müdürlüğü.
- Vari, A. (2004). *Raw Material Preperation and Forming of Ceramic Tiles*. Modena, İtalya: S.A.L.A. Srl Associazione Costruttori Italiani Macchine Attrezzature per Ceramica (ACIMAC).
- Wang, S., Peng, C., Huang, Z., Zhou, J., Lü, M., & Wu, J. (2014). Clustering of Zircon in Raw Glaze and Its Influence on Optical Properties of Opaque Glaze. *Journal of the European Ceramic Society*, 541-547.
- Wei, D., & He, H. Y. (2019). High Strength Glass-ceramics Sintered With Coal Gangue as a Raw Material. *Science of Sintering*, 285-294.
- Wikipedia Alüminyum Oksit*. (2020, Ocak 1). Wikipedia İnternet Ansiklopedisi: https://en.wikipedia.org/wiki/aluminium_oxide adresinden alındı
- Wikipedia Karboksimetil Selüloz*. (2020, Ocak 1). Wikipedia İnternet Ansiklopedisi: https://en.wikipedia.org/wiki/carboxymethyl_cellulose adresinden alındı
- Wikipedia Sodyum Trifosfat*. (2020, Ocak 1). Wikipedia İnternet Ansiklopedisi: https://en.wikipedia.org/wiki/sodium_triphosphate adresinden alındı

- Worrall, W. E. (1982). *Ceramic Raw Materials*. Exeter, İngiltere: A. Wheaton & Co. Ltd.
- Yıldız, B., & Bayer Öztürk, Z. (2014). Investigation of the Usage of Whitening Agents as an Alternative to Zircon in Opaque Frit Compositions. *Proceedings of the 4th International Congress (APMAS)* (s. 1180-1182). Fethiye, Muğla, Türkiye: Acta Physica Polonica A.
- Yu, Y., Su, H., Peng, C., & Wu, J. (2019). Submicro-zirconia Crystal-intergrown Zircon Opaque Glaze. *Journal of the European Ceramic Society*, 652-659.
- Zanelli, C., Conte, S., Molinari, C., Soldati, R., & Dondi, M. (2021). Waste Recycling in Ceramic Tiles: a Technological Outlook. *Resources, Conservation & Recycling*, 1-28.
- Zanelli, C., Dondi, M., Raimondo, M., Beccaluva, L., & Vaccaro, C. (2003). Phase Transformations During Liquid Phase Sintering of Porcelain Stoneware Tiles: A Petrological Approach. *Proceedings of Sintering 2003 International Conference on the Science, Technology and Applications of Sintering* (s. 1-6). Philadelphia, Pennsylvania, ABD: The Materials Research Institute and The Center for Innovative Sintered Products.
- Zanelli, C., Raimondo, M., Dondi, M., Guarini, G., & Cavalcante Tenorio, P. M. (2004). Sintering Mechanisms of Porcelain Stoneware Tiles. *VIII World Congress on Ceramic Tile Quality (Qualicer)* (s. 247-259). Castellón, İspanya: Chamber of Commerce, Industry and Navigation of Castellon.