

YANIT YÜZEY METODU İLE PORSELEN KARO KÜÇÜLMESİNDE ERGİTİCİLERİN OPTİMİZASYONU

Zahide BAYER ÖZTÜRK¹, Nuran AY²

ÖZET : Seramik karoların pişirilmesi sonucu oluşan boyut küçülmesi, üretim süreci için oldukça önemlidir. Seramik karolarda küçülme kullanılan hammaddelerden, şekillendirme ve pişirme koşullarından etkilenmektedir. Deney tasarımı metotlarından biri olan Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM) üretim ve ürün kalitesinin iyileştirilmesinde az sayıda deney ile faktörler arasındaki etkileşimlerin belirlenebilmesinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada Yanıt Yüzey Yöntemi ile porselen karo kompozisyonunda kullanılan farklı ergiticielerin optimizasyonu yapılan küçülmeler incelenmiştir. Sonuçlar, farklı ergitici hammadde kullanımının karolarda küçülme davranışını etkilediğini ve istenen küçülme miktarı için mevcut üretim parametrelerini değiştirmeden hammadde optimizasyonunu sağlamada Yanıt Yüzey Yönteminin önemli bir istatistiksel teknik olduğunu göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELELER : Deney Tasarımı, Porselen Karo, Küçülme.

OPTIMIZATION OF FLUXES ON SHRINKAGE OF PORCELAIN TILE WITH RESPONSE SURFACE DESIGN

ABSTRACT : In ceramic tiles, firing shrinkage observed during sintering is important for production process. Firing behavior of ceramic materials is affected by raw materials, pressing and firing conditions. Response Surface Method (RSM) which is one of the experimental design methods is used for improvement of product properties and quality to determine interactions of factors with less experimental data. In this study, optimizations of different fluxes were performed to on porcelain tiles' shrinkage with RSM. Results were showed that usage of different flux materials were influenced the shrinkage behavior of tiles and that RMS was an important statistical technique for optimization of raw materials without changing the processing parameters to achieve necessary shrinkage value.

KEYWORDS : Design of Experiment, Porcelain Tile, Shrinkage.

^{1,2} Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, İki Eylül Kampüsü, 26555, ESKİŞEHİR

I. GİRİŞ

Porselen karolar, düşük gözeneklilik ve buna bağlı olarak düşük su emme, yüksek mekanik dayanım gibi yüksek teknik performansa sahip seramik ürünlerdir. Bu teknik özelliklerin kontrolü pişme küçülmesinin kontrolü ile sağlanabilir. Seramik karolarda gözlenen önemli sorunlardan biri ürün boyutlarının pişme sonrasında farklılık göstermesidir, ISO 10545 1-2 standardında porselen karolar için boyutsal farklılıkların $\pm\%$ 5 olması istenir [1]. Yapılan üretim verimliliği bu sınırlar dışında kalan karoların miktarıyla ilişkilidir.

Seramik karoların boyut küçülmeleri, kullanılan hammaddelerin tane boyutu, camsı faz miktarı ve viskozitesinden etkilenmektedir [2]. Camsı fazın miktarı ve viskozitesi, sinterleme sırasında kullanılan hammaddelerin çözünmesi ile serbest kalan özellikle alkali ve toprak alkali iyonlara ve bu iyonların kuvars, albit, anortit gibi kristal fazların bir kısmını çözmesine bağlı olarak değişim göstermektedir [3,4]. Sinterleme sürecinde oluşan camsı faz; feldispatlar, nefelin siyenit, dolomit, vollastonit, talk ve atık cam gibi çeşitli ergiticilerin kullanımıyla modifiye edilebilmektedir [5-11]. Ancak bu hammaddelerin belirli bir miktarın üstünde kullanımı, ergitici özelliklerinden dolayı pişme küçülmesini artırarak ürün kalitesinin düşmesine neden olmaktadır. Bu durum karoların üretim sürecinde dezavantaj oluşturmaktadır. Üretim sürecinde farklı hammadde kullanımının ürün özelliklerini nasıl etkilediğini ve hangi miktarda kullanılması gerektiğinin belirlenmesinde deney tasarımı metotlarından yararlanılabilmektedir.

Deney tasarımı yöntemlerinin seramik üretim sürecinde kullanımı, gün geçtikçe artmaktadır. Ürün özelliklerini etkileyen birden çok faktörden hangisinin daha etkili olduğunu belirleyebilmek için deney tasarımı yöntemleri kullanılmaktadır. Deney tasarımı sonucunda matematiksel modeller oluşturularak, ürünün özelliklerinin en iyi duruma getirilmesi ve seviyelerinin belirlenmesi mümkün olmaktadır [12]. Genel olarak deney tasarımı metotlarında (karışım ve/veya faktöriyel tasarımda) sisteme etki eden değişkenlerden en önemli olanların tespiti, ürün özellikleri üzerinde etkileşimlerinin etkin olup olmadığı belirlenir. Deney tasarımı metotlarından olan Yanıt Yüzey metodunda sistemin optimum yanıtına yani ürün özelliklerinin optimumuna ulaştıracak değişkenlerin değerleri tespit edilmektedir [13]. Yanıt yüzey metodu iki ya da daha fazla değişken yardımı ile tanımlanan yüzeylerin matematiksel ve istatistiksel tekniklerin yardımı ile yapılan modellemesidir [12]. Süreçlerin optimizasyonunda sistemin performansını veya ürün kalitesini belirleyen çok sayıda yanıtla eş zamanlı çalışılmaktadır. Yanıtların bazıları maksimum seviyede, bazıları minimum seviyede tutulurken, sisteme kabul edilebilir değerler ve hedef olması gerekli değerler girilebilmektedir [14]. Yanıt yüzeyi metodunun esas amacı, deneysel bir çalışmada sonuç üzerinde etkin olan çok sayıdaki faktörden oluşan bir tasarımda istenen özellikleri sağlayan bölgeyi ve bu bölgeye ait optimum noktayı tahmin etmektir [15].

Etkili ve güvenilir sonuçlar vermesi nedeniyle, literatürde seramik üretim sürecinde deney tasarımı metodlarının kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur. Nardi ve ark. [16] kireç, uçucu kül ve sudan oluşan çimento karışımlarının mekanik mukavemet değerlerinin tespitinde üç bileşenli karışım tasarımı ve yanıt yüzey metodunu kullanmıştır. Her iki metot ile en yüksek kırılma dayanımı için uygun bileşim alanını matematiksel ve grafiksel olarak belirlemek mümkün olmuştur. Fernandez ve ark. [17] stabilize yitriya zirkonya taneleri içeren cam-seramik kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla pişirim koşullarının optimizasyonunda yanıt yüzey metodunu kullanmış olup, en uygun sinterleme süresi ve sıcaklığını belirlemiştir. Göncü ve Ay [18] ham bor nitrürün saflaştırılmasında çözümlendirme sırasındaki karıştırma hızını, süreyi, çözelti miktarını sabit tutarak çözelti pH'ı ve katı madde miktarının en uygun kullanım aralıklarını yanıt yüzey metodu ile belirlemiştir. Correia ve arkadaşları karışım deney tasarımıyla inceledikleri üçlü seramik bünyelerde optimum pişme küçülmesi ve su emme için optimum değerlerini belirlemiş, bir başka çalışmalarında ise deneyde kullandıkları bünyelerin kuru mukavemetinin modellenmesi için istatistiksel tekniklerin kullanımını araştırmışlardır [19,20].

Bu çalışmanın amacı, yanıt yüzey metodunu kullanarak, mevcut üretim sürecinde herhangi bir değişiklik yapmadan sadece boyut üzerinde etkin olan hammadde miktarını optimize ederek porselen karo bünyelerin standartlara uygun pişme küçülmesi değerinde üretilebilirliğini incelemektir.

II. II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

DeneySEL çalışmalarda seramik karo bünyesi için üç farklı kil, iki farklı feldispat, pegmatit talk ve dolomitik kil kullanılmış olup kimyasal analizleri Çizelge 1'de verilmiştir. Standartta kullanılan hammaddelerin toplam alkali içerikleri düşüktür. Bu nedenle toprak alkalice zengin talkın ve dolomitik kilin bünyede küçülmeye nasıl bir etkide bulunacağını görmek amacıyla killer, pegmatit ve feldispat 2 sabit tutulmuştur. Feldispat 2'nin alkali içeriğinin feldispat 1'e göre fazla olması nedeniyle miktarı değiştirilmemiştir. Yanıt yüzey metodunda feldispat 1'in yerine ergitici olarak ilave edilen iki hammaddenin ağırlıkça değerleri Çizelge 2'de verilmiştir. Reçetelerde kullanılan hammaddeler 63 µm'luk elek bakiyesi % 2,5-3 olacak şekilde yaş öğütüldükten sonra etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur ve % 6 oranında nemlendirilip 100x 50x 8 mm boyutlarında laboratuvar presinde 400-500 kg/cm² basınçta şekillendirilmiştir. Şekillendirilen numuneler 1205 °C/ 38 dak. sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin pişme küçülmeleri denklem (1) ile belirlenmiştir.

$$\% \text{ Lineer Küçülme} = [(L_i - L_s) / L_i] \times 100 \quad (1)$$

Denklem (1)'de L_i ham numunenin boyunu, L_s pişmiş numunelerin boyunu ifade etmektedir.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Alkali ve toprak alkali oksitler pişirim süresinde sıvı faza difüze olarak, silikat eriyiklerinin yoğunlaşmasını etkileyen ergime sıcaklığı, difüzyon, viskozite, kristalizasyon gibi fizikokimyasal özellikleri değiştirir [17-19]. Bu yüzden seramik bünyelerde alkali ve toprak alkali içeriği yüksek olduğunda yoğunlaşma hızı ve yüksek sinterleme sıcaklığına karşı oluşan küçülmeler artmaktadır [20,21]. Bu durum talkın ve dolomitik kilin yüksek miktarlarda kullanıldığı numunelerde de görülmektedir. Numunelerin % küçülme değerleri 2 tekrarlı olarak yapılmış olup, küçülme değeri 1 ve 2 olarak çizelge 3’de verilmiştir. Toplam alkali içeriği yüksek olan dolomitik kilin talka kıyasla bünyelerin küçülme miktarını daha çok arttırdığı görülmüştür.

Çizelge 1. Hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları (% ağı.)

Hammaddeler	*A.Z.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Kil 1	6,54	62,20	24,20	3,30	0,96	0,18	0,87	1,75
Kil 2	6,07	67,00	21,11	1,39	1,30	0,18	1,06	1,89
Kil 3	7,12	59,40	28,52	0,98	1,03	0,18	1,06	1,71
Feldispat 1	2,28	72,50	15,39	1,11	2,01	0,18	4,64	1,89
Feldispat 2	1,00	72,00	14,30	0,70	1,30	0,18	7,03	3,49
Pegmatit	4,33	69,50	18,27	1,73	1,95	0,18	1,88	2,16

*A.Z. :Ateş Zaiyatı

Çizelge 2. Oluşturulan reçeteler

Deney No	Feldispat 1 (% ağı.)	Talk (% ağı.)	Dolomitik kil (% ağı.)	Toplam alkali miktarı
1	10	2	2	8,24
2	6	6	2	9,27
3	8	2	4	8,06
4	4	6	4	9,92
5	9,83	1,17	3	8,36
6	4,14	6,83	3	9,81
7	8,41	4	1,59	8,62
8	5,58	4	4,42	9,55
9	7	4	3	9,09
10	7	4	3	9,09
11	7	4	3	9,09
12	7	4	3	9,09
13	7	4	3	9,09

Çizelge 3. Numunelerin % küçülme değerleri

Deney No	% Küçülme değeri 1	% Küçülme değeri 2
1	6,45	6,54
2	6,27	6,27
3	6,72	6,54
4	6,63	6,81
5	6,36	6,27
6	6,27	6,27
7	6,18	6,27
8	6,45	6,36
9	6,72	6,72
10	6,72	6,80
11	6,80	6,85
12	6,81	6,72
13	6,75	6,81

Yanıt yüzey metodunda kurulan modelde numunelerin pişme küçülmesi (y), talk miktarının (x_1), dolomitik kil miktarının (x_2) bir fonksiyonu olup, denklem (2) ile ifade edilmektedir.

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (2)$$

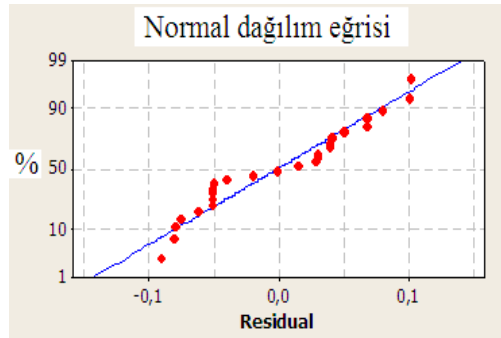
Denklem (2)'de, ε ; kurulan modelin hatası olarak tanımlanmıştır. Optimizasyon çalışmalarında sistemi karakterize eden tüm yanıtların birlikte ele alınması gerekir [14]. İkinci dereceden kurulan modelin hataları sabit varyansla normal dağılmıştır ve birbirinden bağımsızdır (Şekil 1).

Deney tasarımında, bağımsız değişkenlerin bir fonksiyonu olarak yanıtı tanımlayan ikinci dereceden model geliştirilmiştir (Denklem (3)).

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 \quad (3)$$

Burada, b_0 , b_1 , b_2 , b_{11} , b_{22} model sabitleridir [18]. Matematiksel model, % 90 güven seviyesinde ikinci dereceden bir ifade olarak bulunmuştur (Denklem (4)).

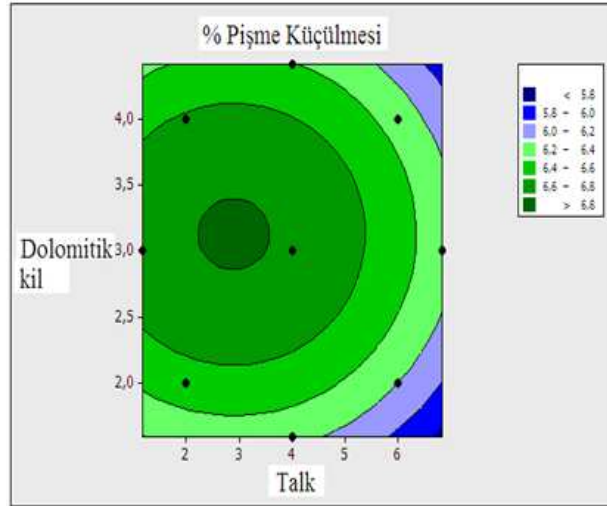
$$y = 4,38 + 0,203x_1 + 1,37x_2 - 0,035x_1^2 - 0,219x_2^2 \quad (4)$$



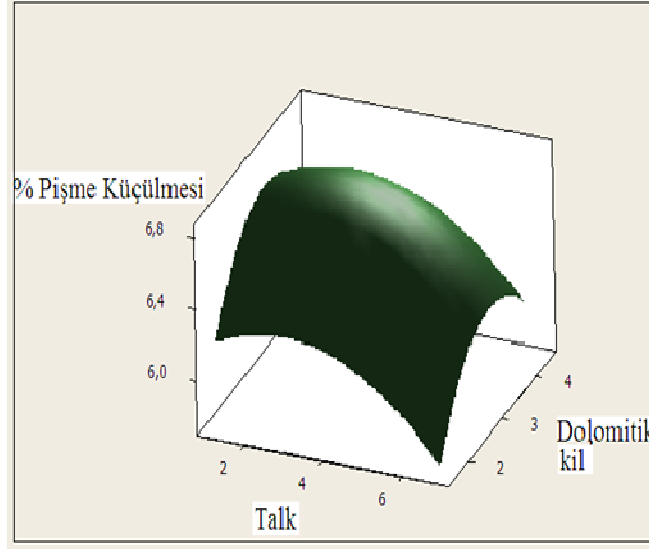
Şekil 1. Hataların normal dağılım eğrisi.

Kurulan modelin R^2 değeri, % 92,09 olarak hesaplanmıştır. Buna göre ikinci dereceden kurulan bu modelde yer alan terimler toplam değişkenliğin % 92,09'unu tanımlamaktadır. Bu sonuç kurulan matematiksel modelin çıktıya uygun olduğunu göstermektedir. Talk ve dolomitik kile bağlı olarak % pişme küçülmesi için maksimum ve minimum noktaları belirlemek üzere modelin 2 boyutlu (Şekil 2) ve 3 boyutlu (Şekil 3) görünümü oluşturulmuştur. % Pişme küçülmesi üzerinde talka kıyasla dolomitik kilin yüksek magnezyum oksit içeriğinden dolayı daha etkin olduğu görülmektedir. Feldispat yerine dolomitik kilin ağırlık % 4, talkın % 2 olarak yer aldığı numunelerde küçülme % 6,72 iken, % 2 dolomitik kil, % 6 talk kullanılmış numunelerde küçülme % 6,30 civarındadır. Talk ve dolomitik kilin % 4 ilave edildiği numunelerde ise küçülme % 6,40 olarak bulunmuştur. Her iki hammaddeden gelen alkali içeriğinin artışı numunelerin küçülmelerini de arttırmıştır.

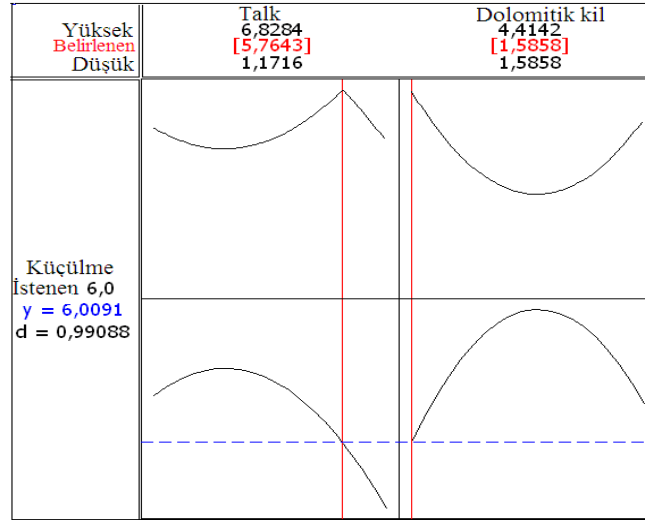
Bu çalışmada yapılan optimizasyonda karoların pişme küçülme değerlerinin maksimum seviyesi % 7, minimum seviyesi ise % 5 olarak alınmış olup, hedef değer ise % 6 küçülme miktarı olarak sisteme girilmiştir. Buna göre modelin minimize olarak belirlediği talkın miktarı ağırlık % 5,76, dolomitik kil miktarı ise ağırlık % 1,58 olarak tespit edilmiştir. Modelin maksimize ettiği değerler ise talk için ağırlık % 6,82 ve dolomitik kil için ağırlık % 4,41'dir (şekil 4).



Şekil 2. Talk ve dolomitik kile karşılık gelen küçülmenin eş yükselti grafiği (2 D görünümü).



Şekil 3. Talk ve dolomitik kile karşılık oluşan pişme küçülmesinin yüzey grafiği(3D görünümü).



Şekil 4. Pişme küçülmesi için faktörlerin optimizasyonu.

IV. SONUÇLAR

Üretim süreci boyunca boyutsal kararlılık pişme küçülmesi ile belirlenmektedir. Yapılan deneyler sonucunda yanıt yüzey metodu ile porselen karoların uygun küçülme değerine ulaşması; şekillendirme, pişirme koşulları gibi mevcut üretim parametrelerini değiştirmeden, farklı ergitici hammaddelerin uygun miktarlarının belirlenebilmesini mümkün kılmıştır. Farklı ergitici hammadde ilaveli numunelerle modelde

yapılan optimizasyon ile standardı sağlayan pişme küçülmesi için talktan ağ. % 5,76, dolomitik kilden ise ağ. % 1,58 ilave yapılmasının daha uygun olacağı sonucuna ulaşılmıştır.

Çalışma sonucunda, az sayıda deney ile en uygun pişme küçülmesinin elde edildiği ergitici miktarı tespit edilmiştir. Yanıt yüzey metodunun endüstriyel üretim koşullarını belirlemede, ürün performansının geliştirilmesinde önemli bir yol gösterici olarak kullanılabileceği görülmüştür.

V. KAYNAKLAR

- [1] Sacmi, “Applied Ceramic Technology,” Volume 1–2, Editrice La Mondragora S.R.L., Imola, Italy, 2002.
- [2] W.D. Kingery, H.K. Bowen, ve D.R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics,” John Wiley & Sons., Inc., Canada, 1976.
- [3] T.K. Mukhopadhyay, M. Das, S. Ghosh, S. Chakrabarti, ve S. Ghatak, “Microstructure and Thermomechanical Properties of a Talc Doped Stoneware Composition Containing Illitic Clay”, Ceramics International, Vol. 29, pp. 587-597, 2003.
- [4] S.M. Salman, S.N. Salama, H. Darwish, ve E.A. Mahdy, “The Role of MgO on The Structural Properties of CaO-Na₂O(MgO)-P₂O₅-CaF₂-SiO₂ Derived Glass Ceramics”, Ceramics International, Vol. 36, pp. 55-61, 2010.
- [5] V. Biasini, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, A. Argani, S.Di Primio, “Effect of Talc and Chlorite on Sintering and Technological Behaviour of Porcelain Stoneware Tiles”, Silicates Industriels, Vol. 68 No. 5- 6, pp. 67- 73, 2003.
- [6] G.N. Maslennikova, T.I. Koneshova, “Effect of Mineralizers on The Sintering of Porcelain”, translated from steklo i Keramika, Vol. 4, pp. 13- 14, 1987.
- [7] A.W.A. El-Shennavi, M.M. Morsi, G.A. Khateer, A.M. Abtel-Hameed, “Thermodynamic Investigation of Crystallization Behaviour of Pyroxenic Basalt-Based Glasses”, J.Therm. Anal., Vol. 51, pp. 553- 560, 1998.
- [8] V.K. Marghussian, M.H. Dayi Niaki, “ Effects of Compositions Changes on the Crystallization Behaviour and Properties on SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO(Fe₂O₃- Na₂O- K₂O) Glass-Ceramics”, J. Euro.Ceram.Soc., Vol. 15, pp. 343-348, 1995.
- [9] R.R. Menezes, H.G. Malzac Neto, L.N.L. Santana, H.L. Lira, H.S. Ferreira, G.A. Neves, “ Optimization of Wastes Content in Ceramic Tiles Using Statistical Design of Mixture Experiments”, J.Euro.Ceram.Soc. Vol. 28, pp. 3027-3039, 2008.

- [10] M.I. Carretero, M. Dondi, B. Fabbri, M. Raimondo, “ The Influence of Shaping and Firing Technology on Ceramic Properties of Calcereous and Non-Calcereous Illitic-Chloritic Clays”, Applied Clay Science, Vol. 20, pp. 301-306, 2002.
- [11] F. Matteucci, M. Dondi, G. Guarini, “Effect of Soda-Lime Glass on Sintering and Technological Properties of Porcelain Stoneware Tiles”, Ceramics International, Vol. 28, pp. 873-880, 2002.
- [12] D.C. Montgomery, “ Design and Analysis of Experiments”, 5th Edn, John Wiley & Sons, Inc.,New York, 2001.
- [13] <http://www.gyte.edu.tr/dersler/103/CMB523/cmb523-12b.ppt#257,2>, Alansal Yanıt Metodu
- [14] <http://www.gidadernegi.org/TR/Genel/dg.ashx?DIL=1&BELGEANAH=5304&DOSYASIM=70330109.pdf>
- [15] M.D. Turan, H.S. Altundoğan, “Hidrometalurjik Araştırmalarda Yanıt Yüzey Yöntemlerinin (YYY) Kullanımı”, Madencilik, No. 50, ss.11-23, 2011.
- [16] J.V. Nardi, W. Acchar, D. Hotza, “Enhancing the Properties of Ceramic Products Through Mixture Design and Responce Surface Analysis”, J.Euro.Ceram.Soc., Vol. 24, pp. 375- 379, 2004.
- [17] C. Fernandez, E. Verne, J. Vogel, G. Carl, “Optimisation of the Synthesis of Glass-Ceramic Matrix Biocomposites by the ‘Responce Surface Methodology’,” J.Euro.Ceram.Soc. , Vol. 23, pp. 1031- 1038, 2003.
- [18] Y. Göncü, N. Ay, “Yanıt Yüzey Metodu (RSM) ile Bor Nitürün Saflaştırılmasının Eniyilemesi”, 2. Bor Çalıştayı, 2008, Bildiriler Kitabı, ss. 161-167.
- [19] S.L. Correia, D. Hotza ve A.M. Segadaes, “Simultaneous Optimization of Linear Firing Shrinkage and Water Absorption of Ceramic Bodies Using Experiments Design”, Ceramics International, Vol. 30, pp. 917-22, 2004.
- [20] S.L. Correia, K.A.S. Curto, D. Hotza ve A.M. Segadaes, “Using Statistical Techniques to Model the Flexural Strength of Dried Triaxial Ceramic Bodies”, J. Euro.Ceram.Soc., Vol. 24, pp. 2813-2818, 2004.

