



An investigation of the effect of pigments and composition on colored porcelain slip and body properties

Özge Özel^{1,2}, Evren Arıöz^{2*}, Hanife Kadioğlu¹

¹NG Kütahya Porselen R&D Center, Kütahya, Türkiye

²Department of Chemical Engineering, Faculty Engineering, Eskişehir Technical University, Eskişehir, Türkiye

Highlights:

- Effect of the pigments on casting slip properties of colored porcelain body
- Effect of the pigments on the colored porcelain body
- Effect of the composition on colored porcelain body properties

Keywords:

- Porcelain body
- Casting slip
- Pigments
- Properties

Article Info:

Research Article

Received: 14.10.2022

Accepted: 12.03.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1189107

Acknowledgement:

The authors thank Kütahya Porselen A.Ş and SAM A.Ş for Dilatometer, XRD and SEM analyses.

Correspondence:

Author: Evren Arıöz
e-mail: evrenbayram@eskisehir.edu.tr
phone: +90 222 322 3662 / 8205

Graphical/Tabular Abstract

In this study, the effect of pigment addition into porcelain body and composition variation on the properties of the slip and physical properties of the colored porcelain bodies were evaluated. Firstly, different porcelain compositions were prepared by adding yellow zircon pigment (O1) and black iron-chromium spinel pigment (M1) into standard colourless porcelain body (R1) composition. Secondly, different yellow porcelain recipes (O1- O7) were prepared by decreasing kaolin content in standard recipe while increasing quarts, K-feldspar and Na-feldspar contents. Physical properties of fired porcelain samples were measured to establish correlation between composition of body and final product properties as given in Table A. The obtained results showed that final product properties changed with pigment addition depending on type of added pigment and with variation in quarts, kaolin and feldspar ratios in body composition.

Table A. Body properties

Bodies	Bisque porosity %	Bisque water absorption %	Final water absorption %	Total shrinkage %	Firing deformation mm
Colourless (R1)	34.13	18.60	0.15	10.60	6.08
Black (M1)	31.93	17.92	0.00	11.26	7.00
Yellow (O1)	33.09	18.57	0.03	10.30	5.80
Yellow (O2)	35.91	21.07	0.45	10.70	5.70
Yellow (O3)	35.41	20.72	0.93	10.90	6.70
Yellow (O4)	34.42	19.92	0.06	10.70	6.40
Yellow (O5)	32.93	18.68	0.06	11.30	7.90
Yellow (O6)	32.58	18.41	0.32	10.80	6.60
Yellow (O7)	31.93	17.88	0.20	10.90	10.00

Purpose:

The aim of this study is to determine the effect of pigment addition and composition variation on slip and physical properties of the colored porcelain bodies.

Theory and Methods:

For each porcelain formulations, the raw materials were added together and mixed for 2 h on mixer. The slip properties such as density, flow time, thixotropy were measured to understand the effect of the pigments on the slip properties. Then, the samples were shaped in a plaster mould. After shaping and drying, samples were fired at 1040°C for 22 h for bisque firing and then at 1235°C for 9 h for final firing in industrial furnaces. The physical properties of samples such as porosity-water absorption, total shrinkage, firing deformation were measured.

Results:

The flow time of the slip increases with addition of the yellow pigment into porcelain body formulation but decreases in the case of the addition of the black pigments when compared to colorless slip properties. In addition, the porosity and water absorption values of samples changes depending on the type of the pigment addition. With changing in amount of quarts and K and Na-feldspar in yellow colored body, sintering behavior, microstructure and physical properties also changes.

Conclusion:

As a result, it has been determined that porcelain final properties affected from addition of the different type of the pigment and variation of composition result in changing raw material ratios. Thus, the pigment addition and composition have to critical role on development of final properties, they must be controlled during industrial process to achieve desired product quality.



Pigmentlerin ve kompozisyonun renkli porselen çamur ve bünye özelliklerine etkisinin araştırılması

Özge Özel^{1,2}, Evren Arıöz^{2*}, Hanife Kadioğlu¹

¹NG Kutahya Porselen AR-GE Merkezi, Kutahya, Türkiye

²Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Pigmentlerin renkli porselen bünyelerde çamur özelliklerine etkisi
- Pigmentlerin renkli porselen bünye özelliklerine etkisi
- Kompozisyonun renkli porselen bünye özelliklerine etkisi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 14.10.2022

Kabul: 12.03.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1189107

Anahtar Kelimeler:

Porselen bünye,
döküm çamuru,
pişme deformasyonu,
sarı zirkon pigmenti,
demir kromat siyah pigmenti

ÖZ

Porselen, kaolinit, feldspat ve kuvarstan üretilen, yüksek derecede vitrifiye ve yarı saydam beyaz bünyeli seramiktir. Porselenin beyaz bünye rengi pigment ilavesiyle değiştirilerek renkli porselen bünyeler üretilmektedir. Bu çalışmada renksiz, sarı ve siyah porselen bünyeler için pigment ilavesinin çamur ve nihai ürünün fiziksel özelliklere etkisi ve sarı renkli bünyelerde kompozisyonun bünye özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Böylece işletme koşullarında pigment, hammadde vb. gibi bileşenler değiştiğinde kompozisyon-ürün özellik ilişkilerinin kurulabilmesi ve ürün kontrolünün sağlanması hedeflenmiştir. Standart renksiz porselen bünyeye sarı zirkon ve siyah demir-krom spinel pigmenti eklenerek farklı porselen kompozisyonları hazırlanmıştır. Pigment ilavesi çamur ve bünye özelliklerini değiştirmektedir. Sarı pigment, çamur akış süresini 48s'den 53s'ye yükselterek kalınlaştırıcı gibi davranmaktadır. Siyah pigment ise çamurun akış süresini 40 s'ye azaltarak inceltici gibi davranmaktadır. Siyah numunelerde yüksek Fe₂O₃ içeriği nedeniyle % bisküvi porozite değeri %31,93'e ve % bisküvi su emme değeri %17,92'ye düşmekte ve pişme deformasyonu (7,0 mm) artmaktadır. Standart sarı renkli bünyeye farklı oranlarda kuvars, K ve Na- feldspat ilaveleri yapıldığında pişmiş bünye özellikleri değişmektedir. K ve Na-feldspat miktarına bağlı olarak yüksek orandaki K₂O ve Na₂O içeriğinden dolayı pişme deformasyonu artmaktadır. K-feldspat içeriği yüksek olan bünyeler tamamen yoğunlaşmıştır ve % 0 su emmeye sahiptir. Buna karşın Na-feldspat içeriği yüksek olan bünyelerde ise %0,2 değeri elde edilmiştir.

An investigation of the effect of pigments and composition on colored porcelain slip and body properties

HIGHLIGHTS

- Effect of the pigments on the casting slip properties of coloured porcelain body
- Effect of the pigments on the coloured porcelain body
- Effect of the composition on the coloured porcelain body properties

Article Info

Research Article

Received: 14.10.2022

Accepted: 12.03.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1189107

Keywords:

Porcelain body,
casting slip,
firing deformation,
yellow zircon pigment,
iron chromate black pigment

ABSTRACT

Porcelain is highly vitrified and translucent white bodied ceramic produced from kaolinite, feldspar and quartz. The coloured porcelain bodies are produced by changing white body colour of porcelain materials with pigment addition. In this study, the effect of the pigment addition on the slip and physical properties for colourless, yellow and black porcelain bodies and effect of the composition on yellow coloured body properties have been investigated. Thus, it is aimed to establish the correlation between composition and product properties when the components such as pigment, raw material etc. at industrial process was changed. Different porcelain compositions were prepared by adding yellow zircon and black iron-chromium spinel pigment into standard colourless porcelain body. Addition of the pigment in to porcelain body changes the properties of casting slips and fired porcelain properties. Yellow pigment increases the flow time of the slip from 48s to 53 s and it acts as thicker. Upon the black pigment decreases the flow time of the slip from 48 s to 40 s and pigment acts as a thinner. Because of the higher iron oxide content in the black sample, the porosity (31.93%) and water absorption value (17.92%) of black sample were slightly reduced but firing deformation (7.0 mm) value was increased. When the different amount of quartz and K and Na-feldspar added to yellow coloured body, fired body properties changes. Firing deformation increases depending on amount of the K and Na-feldspar because of the higher K₂O and Na₂O contents. The body containing highest K-feldspar content reached fully densification and water absorption has 0% value. In contrast, final water absorption % increased to 0.2% at body containing highest Na-feldspar.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : ozgeozel@kutahyaporselen.com.tr, *evrenbayram@eskisehir.edu.tr, hanifekadioglu@kutahyaporselen.com.tr / Tel: +90 222 322 3662 / 8205

1. Giriş (Introduction)

Porselenler, kil veya kaolen, feldspat ve kuvars üçlü karışımından oluşan, camsı ve kristalin faz içeren vitrifiye olmuş ürünlerdir [1]. Tipik bir porselen bünye %50 kaolen, %25 kuvars ve %25 feldspattan oluşur [2]. Porselen bünyede kullanılan hammaddelerin her birinin ayrı görevleri bulunmaktadır. Kaolen ve killer, seramik parçanın kuruduktan sonra kalıcı şekil alması sağlar ve ürünün yaş ve kuru dayanımını artırır. Feldspatlar ise bünyenin sinterlenmesine yardımcı olmak üzere ergitici ajan olarak görev yapar ve bünyede porları doldurarak düşük poroziteli mikroyapı oluşmasını sağlar. Kuvarsın bir kısmı eriyerek sıvı faz oluşturur bir kısmı da müllit gibi yeni kristalin fazların oluşumunda yer alarak bünye mukavemetinin kazandırılmasında önemli rol oynar [3]. Pişirme sıcaklığına göre sınıflandırıldıklarında 1350–1450°C sıcaklıkta pişirilenler sert porselen, 1200°C–1250°C sıcaklıkta pişirilenler yumuşak porselen olarak adlandırılırlar [4].

Dünya seramik sofa ve süs eşyaları sektörü büyüklüğü, yaklaşık 15 milyar ABD doları seviyesindedir. Dünyada porselen ürünlerin tüketimi, yıllık ortalama %5 büyümektedir. Türkiye’de hane halkı başına yıllık tüketim miktarı 90’lı yıllardaki 1,5 kg seviyesinden, 2004 yılı itibariyle 4 kg seviyesine ulaşmıştır [5]. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Seramik Sektörü Raporu (2020)’na göre seramik sofa ve süs eşyaları sektöründe, küresel ihracatın %36’sı Çin tarafından gerçekleştirilmektedir. Dünya seramik sofa ve süs eşyaları ihracatından %1 pay alan Türkiye, ağırlıklı olarak iç piyasa ihtiyaçlarını karşılamamın yanı sıra ve Avrupa Birliği ülkelerine ihracat yapmaktadır. Türkiye porselen veya çiniden sofa ve mutfak eşyası, diğer ev eşyası ve tuvalet eşyası kapsamında ihracatını 2019 yılında 83,47 milyon dolara çıkarmıştır. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre 2018 yılında seramik ev ve süs eşyaları imalatının net katma değeri yaklaşık 750 milyon TL ye ulaşmıştır [6]. Özellikle beyaz sofa eşya alanında artan küresel ticari rekabet çerçevesinde, işletmelerde ve ülkemiz akademik çalışmalarında, ürün kalitesini riske atmadan üretim maliyetlerinin azaltılması için alternatif hammadde kullanımının araştırılması, üretim koşullarının iyileştirilmesi ve verimlilik oranlarının artırılması ve sektör ve müşteri beklentilerini karşılayabilecek estetik ve inovatif ürünlerin tasarımı gibi konulara yer verilmektedir.

Ülkemizde son zamanlarda porselen ve porselen karo üretiminde alternatif hammadde kullanımına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Seramik porselen üretiminde genellikle feldspat türevli (sodyum-potasyum) ergitici kullanılmaktadır. Feldspatlar seramik formülasyonunda yer alan diğer minerallerin ergimesini kolaylaştırır ve camsı fazın daha düşük sıcaklıklarda oluşmasını sağlar [7]. Ülkemizde hemen hemen bütün seramik fabrikaları Çine/Aydın Bölgesi sodyum feldspat (albit) kaynaklarını kullanmaktadırlar. Tarhan vd. sırlı porselen karo üretimi için alternatif hammadde olarak Eşme/Uşak feldspatının kullanımını araştırmıştır. Eşme feldspat kullanımı sinterlemeyi hızlandırdığından, bünye renginin önemli olmadığı (kriter olarak belirlenmediği) sırlı porselen karo ürünlerde, pişirim sıcaklıklarının düşürülmesi ve/veya pişirim sürelerinin kısaltılması için uygun olacağı vurgulanmıştır [8]. Feldspat yerine ülkemizde bol miktarda bulunan pomza gibi alternatif kaynakların seramik ve sır bileşimlerinde kullanımına yönelik çalışmalar da bulunmaktadır [9]. Akpınar vd. tarafından yapılan bir çalışmada feldspat yerine sert porselen bünyesine kalsine kolemanit ilavesinin etkisi araştırılmıştır. Kalsine kolemanit, bünye reçetesinde potasyum feldspatın yerini alacak şekilde yer değiştirilmiştir. Ürün özellikleri incelendiğine yoğunluğun arttığı ve porozitenin ve su emmenin azaldığı ve mukavemetin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca %1 kalsine kolemanit ilavesi pişirim sıcaklığını 50°C azaltmıştır ki bu durum enerji maliyetlerinin düşürülmesi açısından önem arz etmektedir [10].

Ülkemizde porselen üzerine yapılan bir diğer çalışmada ise yarı şeffaf porselen bünyede proses parametrelerine kuvars ve feldspat hammaddelerinin tane boyut etkisi incelenmiştir. Kuvars ve K-feldspat tane boyutu azaldığında pişirim esnasında oluşan sıvı fazın viskozitesini düşürdüğü, ikincil müllit fazının miktarının arttığı, taneler arasındaki geniş porların uzaklaştığı ve yoğunlaşma oranının arttığı rapor edilmiştir [11]. Kabakçı ve Çapoğlu tarafından yapılan bir çalışmada ise, geleneksel bone china porselen reçetesinde yer alan potasyum ve sodyum içeren pegmatit tipi mineral yerine nefelinli siyenit ve kuvars hammaddeleri kullanarak bone porselen bünye reçetesi geliştirilmiştir. Geliştirilen reçetelerin mukavemet dışında ticari bone china ürün özelliklerini karşıladığı vurgulanmıştır. Mikroyapı incelemelerinde mukavemeti düşüren gözenek (por) genişlemesi olduğu belirlenmiştir. Gözenek genişlemelerini elimine etmek üzere öğütme ve karıştırma prosesi modifiye edilerek ve tane boyut ayarlaması yapılarak mukavemet artışı sağlanabileceği belirlenmiştir [12].

Sofra eşyası sektöründe karmaşık şekilli bazı porselen ürünler hala döküm yöntemi ile şekillendirilmektedir. Bu yöntemde seri üretim sözü konusu olduğunda dökümün uygun koşullarda yapılması, kalınlık alma süresi, ürünün kalıptan rahat çıkarılması ve çıkan ürün yüzeyinin düzgün olması gibi pek çok parametreyi etkileyen çamur reolojisi çok önemlidir. Döküm çamuru, hammadde karışımına sınırlı miktarda su ve kimyasal dağıtıcı (elektrolit) ilavesi yapılarak hazırlanır ve çamurun reolojik özellikleri kontrol edilir [13]. Kimyasal dağıtıcıların kullanılmasının amacı döküm çamurunun viskozitesini düzenlemek ve viskoziteyi düşürmektir. Viskozite ne kadar azalır, döküm çamurumuzun akışkanlığı o kadar artar. Döküm ile şekillendirmenin başarısı, çamurun reolojik özelliklerinin belirlenmesi ve kontrolü ile elde edilir. Döküm çamurunun reolojik özellikleri, kullanılan hammadde içeriği, su miktarı, dağıtıcı türü ve miktarı gibi parametrelere bağlıdır [14]. Seramik çamur kompozisyonunda hammadde değişikliği ya da pigment gibi renklendirici ilavelerin yapılması çamur reolojisinin değişimine ve döküm özelliklerinin etkilenmesine yol açabilir. Neklyudova ve Kryuchkov tarafından 2017’de yapılan bir çalışmada kimyasal kompozisyonu ağırlıkça %59,5 SiO₂; 28,2 Al₂O₃; 0,34 Fe₂O₃; 0,45 TiO₂; 0,3 CaO; 0,2 MgO; 2,2 K₂O; 0,4 Na₂O olan porselen çamurunda renklendirici pigmentlerin çamur özelliklerine etkisi araştırılmış ve renklendirici pigmentlerin çamur reolojik özelliklerini değiştirdiği belirlenmiştir. Özellikle, kırmızı ve açık mavi pigmentlerde viskozite azalırken kahverengi ve gül rengi pigmentleri koyulaştırma faktörünü ve viskoziteyi arttırdığı belirtilmiştir [15].

Kadıoğlu vd. tarafından yapılan bir çalışmada ise sert porselen bünyelerde kırmızı pigment ilavesinin döküm çamuru reolojisini etkilediği ve çamur viskozitesi ve pH değerinin değiştiği belirlenmiştir. Pigment ilavesinin miktarına bağlı olarak döküm izi hatası oluşabileceğinden renkli üretimde ürün kalitesinde büyük problem yaratacağı anlaşılmış ve su ilave edilerek bu hata daha az belirgin hale getirilmiştir. %10 pigment ilavesi yapıldığında döküm yoluyla şekillendirmede bölgesel yapışmalar olmuş ve kalıptan almada zorlaşmıştır. Bu sebeple koyu renk kırmızı için maksimum %7 oranının uygun olduğu belirlenmiştir [16].

Porselen sofa ürünlerin renklendirilmesi için inorganik pigmentlerle renklendirilmiş renkli sırlar kullanılmaktadır. Geleneksel olarak rensiz doğal beyaz porselen bünye, döküm özellikleri kontrol altında tutularak döküm yoluyla şekillendirilir ve dekoratif özellik kazandırılmak amacıyla üzeri renkli sırlarla kaplanarak renklendirilmektedir. Son zamanlarda sofa eşyası sektöründe doğal görünümlü sofa eşyası ürünleriyle yemeklerin sunulması popüler olmaya başlamıştır. Sofralarında farklılık yaratmak isteyenler çok farklı tasarıma sahip çeşitli ürünler kullanmaktadırlar. Bu moda akımı

ile sofa eşyası üreticileri iyice artan rekabet koşullarında yarışı sürdürebilmek için farklılık yaratan, inovatif tasarımlara imza atmak zorundadırlar. Bu çalışmada yeni inovatif bir düşünce geliştirilerek bünyenin kendi doğal beyaz rengi yerine renkli porselen bünyeler tasarlanmıştır. Bu tasarımda geleneksel üretimin tam tersi olacak şekilde bünye renklendirildikten sonra bisküvi olarak pişirilmiş ve sonrasında renksiz şeffaf sır ile kaplanmıştır. Doğal olarak inovatif ve yeni bir porselen bünye anlayışı olduğundan literatür bölümünde yapılan araştırmalardan da görüldüğü üzere şu ana kadar renkli porselen bünyelerde kapsamlı çalışmalar bulunmamaktadır. Özellikle işletmede farklı renklerde bünye üretimi gerektiğinde pigment katkısı değişeceğinden döküm çamuru ve ürün özelliklerinin ne yönde etkileneceği tam olarak bilinmemektedir. Ayrıca renkli porselen bünyeler için kompozisyon- özellik ilişkileri detaylı araştırılmamıştır. Bu nedenle çalışma iki aşamalı olarak planlanmıştır. İlk aşamada tasarlanan renkli porselen bünyelerde pigment ilavesinin döküm çamuru özelliklerine etkisi araştırılmış ve renkli pigment içeriğine bağlı olarak pişmiş nihai ürün özellikleri incelenmiştir. Renksiz ve renkli bünyeler için döküm çamurunun akış özelliği, pişmiş ürünlerin nihai su emme, porozite-su emme, mukavemet gibi özellikleri değerlendirilmiştir. Böylece renkli porselen bünyelerde renk verici pigment türü ve miktarları değiştiğinde döküm ve nihai ürün üretim koşullarının kontrolü sağlanabilmesi hedeflenmiştir. İlk aşamada siyah renkli bünyelerde pigment içeriğinden kaynaklı çamur ve bünye özelliklerinin daha fazla etkilendiği belirlendikten sonra ikinci aşamada, bünye kompozisyonunun etkisini değerlendirebilmek için sarı renkli porselen bünye seçilerek reçetede kullanılan hammadde oranlarına bağlı olarak çamur ve nihai ürün özellikleri incelenmiştir. Böylece renkli porselen bünyelerde hammadde ve kompozisyonun çamur ve nihai ürünün fiziksel özelliklerine etkisi konusunda genel kapsamlı bir araştırma yapılarak işletme koşullarında kompozisyon, hammadde vb. koşullar değiştiğinde kompozisyon-ürün özellik ilişkilerinin detaylı bir şekilde kurulması ve ürün kontrolün sağlanması hedeflenmiştir.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

Porselen sofa eşyası üretimi için hazırlanan reçetelerde kullanılan hammaddeler Kütahya Porselen A.Ş. fabrikasından temin edilmiştir.

Hammaddelerin kimyasal analizleri Spectro X-Lab 2000 model XRF cihazında yapılmıştır ve analiz sonuçları Tablo 1 de verilmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde, renksiz, sarı ve siyah renkli olmak üzere üç farklı reçete hazırlanmıştır. Reçetelerde kullanılan hammadde ve pigment oranları Tablo 2’de verilmiştir. Reçete hazırlamalarında ticari olarak mevcut bulunan sarı renkli zirkon pigmenti (Pr-ZrSiO₄; Colorobbia) ve siyah renkli demir kromat pigmenti (FeCr₂O₄; Colorobbia) kullanılmıştır.

İkinci aşamada ise sarı pigment ilavesi içeren çamur reçetesi (O1) standart reçete olarak belirlendikten sonra bu reçete üzerinden kuvars, K-feldspat ve Na-feldspat (Albit) oranları değiştirilerek yeni reçeteler hazırlanmıştır. Hazırlanan reçeteler Tablo 3’ de verilmiştir. Reçete çalışmalarında, standart reçetede olduğu gibi %59 olan kaolen miktarı azaltılarak %55 ve %50 ye düşürülmüş bunların yerine kuvars ve feldspat oranları artırılmıştır.

İşletmeden gelen hammaddeler 63 mikronluk eleklerden geçirildikten sonra reçetede belirtilen oranlarda tartılmış ve su ile karıştırılarak mikser yardımıyla döküm çamuru elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda döküm çamuru her bir reçete için 2,5 kg olarak hazırlanmıştır. Çamurun karıştırılma işlemi IKA marka RW 20 model karıştırıcı (mikser) ile yapılmıştır. Her reçete için mikser yaklaşık olarak 1,5-2 saat aralığında çalıştırılmıştır. Mikserin karıştırma hızı 2020 rpm- 2035 rpm aralığında sabit tutulmuştur. Her bir reçetede, 1000 g kuru madde için ağırlıkça %40 oranında su kullanılmıştır ve %0,7 oranında da kimyasal ilavesi yapılmıştır. Kimyasal olarak SPNU ticari ismine sahip olan elektrolit (deflokulant) kullanılmıştır. Çamurun viskozitesi akış süresi olarak, ASTM 1200 standartlarına uygun olarak paslanmaz çelik Ford akış kapı kullanılarak ölçülmüştür. Ford kap içerisinde belirli hacimde çamur konular ve bir delikten akması sağlanır. Delikten geçen akış işlemi viskozitenin göreceli bir ölçümü olarak değerlendirilir ve saniye cinsinde ifade edilir [17]. Ölçümler en az üç kez tekrarlanarak ortalama değer olarak sunulmuştur. Ayrıca çamurun zaman içerisinde akış özelliklerinin değişip değişmediği de kontrol edilerek Ford kap içerisinde 5 dk dinlendirildikten sonra ikinci kez akış süresi ölçümü yapılmıştır.

Tablo 1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları (%ağırlıkça) (Chemical analysis results of used raw materials (weight %))

Element %	A.Z* %	Na ₂ O %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	K ₂ O %	CaO %	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %
K-feldspat	0,26	2,55	0,03	16,72	69,31	10,69	0,21	0,02	0,14
Na-feldspat (Albit)	0,05	11,08	0,02	20,46	66,92	0,21	1,13	0,03	0,03
Kuvars	0,25	0,00	0,03	0,90	98,28	0,16	0,16	0,01	0,16
Kaolen	12,15	0,00	0,31	37,07	47,76	1,74	0,06	0,02	0,76

*A.Z: Ateş zayıyatı (kızdırma kaybı)

Tablo 2. Reçetelerdeki hammadde ve pigment oranları (Raw materials and pigment ratios at recipes)

Hazırlanan Reçeteler	Kaolen (%)	Kuvars (%)	K-feldspat (%)	Na-feldspat (%)	Pigment (%)
Renksiz (R1)	59	21	13	7	-
Sarı Renkli (O1)	59	21	13	7	3
Siyah Renkli (M1)	59	21	13	7	3

Tablo 3. Sarı pigment içeren reçetelerin hammadde oranları (Raw materials ratios of yellow pigment containing recipes)

Hazırlanan Reçeteler	Kaolen (%)	Kuvars (%)	K-feldspat (%)	Na-feldspat (%)	Sarı pigment %
O1	59	21	13	7	3
O2	55	25	13	7	3
O3	50	30	13	7	3
O4	55	21	17	7	3
O5	50	21	22	7	3
O6	55	21	13	11	3
O7	50	21	13	16	3

Hazırlanan döküm çamurlarının sıvı piknometresi ile litre ağırlığı ölçüldükten sonra alçı kalıplarda dökümü yapılmıştır. Her bir reçeteden 3 er adet mukavemet çubuğu döküldükten sonra 12 saat etüvde bekletilmiş ve mukavemet cihazında kırılarak ham mukavemet değerleri hesaplanmıştır. Hesaplama kullanılan formül Eş. 1’de verilmiştir. Her bir reçete için 3 ayrı numunenin ortalama değerleri alınmıştır.

$$\text{Ham Mukavemet (kg/cm}^2\text{)} = \frac{3 \times L \times P}{2 \times B \times H^2} \quad (1)$$

Formülde, L çubuğun boyu, P çubuğa uygulanan yük, B çubuğun eni ve H çubuğun yüksekliğidir.

Alçı kalıptan çıkan ham mamuller Kütahya Porselen bisküvi pişirim fırınında redüktif ortamda 1040°C’de 22 saatte ve ardından şeffaf renksiz sır ile sırlandıktan sonra sırlı pişirim fırınında 1235°C’de 9 saatte pişirilmiştir. Bisküvi fırın çıkışında mamullerin % bisküvi porozite-su emme, sırlama sonrası ise % nihai su emme, % toplam küçülme ve deformasyon değerlerine bakılmıştır. Numunelerin, % su emme (Eş. 2), hacim (Eş. 3) ve % porozite (gözenek) (Eş. 4) değerleri aşağıdaki eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Su emme} = \left[\frac{\text{son tartım} - \text{ilk tartım}}{\text{ilk tartım}} \right] * 100 \quad (2)$$

$$\text{Hacim} = \text{Son tartım} - \text{Sudaki tartım} \quad (3)$$

$$\% \text{ Porozite} = \left[\frac{\text{son tartım} - \text{ilk tartım}}{\text{hacim}} \right] * 100 \quad (4)$$

Sırlı ve sırsız numunelerin Lab renk ölçümleri Data color renk ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir. CIE renk sistemine göre; L = aydınlık, a= yeşil-kırmızılık, b=mavi-sarılık olarak ifade edilmektedir. Hazırlanan reçetelerin sıcaklığa bağlı olarak sinterlenme davranışı Seramik Araştırma Merkezi A.Ş. (SAM) bünyesinde yer alan Netzsch/Almanya marka DIL 402 EP Dilatometre cihazıyla incelenmiştir. Pişmiş bünyelerin kristal yapısının incelenmesinde XRD (X-ışınları difraksiyonu) yöntemi kullanılmıştır ve numunelerin analizleri Rigaku marka Miniflex 600 model XRD cihazı ile standart tarama aralığında (2θ=5°-70°) yapılmıştır. Porselen bünyelerin mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile yapılmıştır. Numunelerden yaklaşık 5mmx5mm ebatlarında örnekler kesilerek parlatılmış ve iletkenliğin sağlanması için altın (Au) ile kaplanmıştır. Sonra kaplanmış numuneler SEM ile incelenerek farklı büyütmelerde geri yansıyan elektronlarla (BSE) görüntüleri alınmıştır. Mikroyapıda görülen gözenek boyutları farklı gözeneklerin üzerinden ölçüm yapılarak sonuçlarının ortalaması olarak sunulmuştur. Numunelerin SEM incelemeleri Zeiss Supratam 50 VP cihazı ile yapılmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Pigment ilavesinin döküm çamuru ve bünye özelliklerine etkisi (Effect of the pigment addition on casting slip and body properties)

Döküm çamurunun viskozite ve yoğunluğu döküme uygun olmadığı durumda döküm işlemi engellenir ve ürünün yüzeyinin düzgün olmayan kalınlıkta olmasına, çatlamasına ve ara malzemenin zayıf yüzey kalitesine neden olmaktadır [15]. Çok düşük viskoziteye sahip döküm çamurunda; uzun döküm süresi, düzgün olmayan döküm yüzeyi ve çatlaklar oluşur. Çok yüksek viskoziteye sahip döküm çamurunda ise; iğne deliği şeklinde yüzey hataları ve çamurun boşaltılmasında zorluklar meydana gelir. İyi bir döküm çamurunda dökümden sonra kalan çamurun iyi bir şekilde süzülerek kalıbı terk etmesi hatasız ürünler için önemlidir. Süzülmeden kaynaklanan hata üründe kurutmada ve pişirmede çatlamalara, ayrıca ürünlerde yüzey hatalarına sebep olurlar [18]. Bu nedenle deneysel çalışmalarda renksiz ve renkli pigment ilaveli reçetelerin viskozite ve litre ağırlığı işletme koşullarına uygun olarak belirli bir aralıkta tutulmaya çalışılmıştır.

Hazırlanan çamurların litre ağırlığı ve akma süreleri Tablo 4’de verilmiştir. Porselen bünye reçetesine sarı pigment eklenmesi durumunda çamur viskozitesi olarak belirlenen akış süresi 48s’den 53s’ye yükselmiştir. Sarı pigment kalınlaştırıcı gibi davranmıştır. Buna karşılık, siyah pigmentin eklenmesiyle, çamurun akış süresi, renksiz çamura göre 48 s’den 40 s’ye düşmüş ve siyah pigment inceltici gibi davranmıştır. Genel olarak siyah renkli bünyede elde edilen akış süresi, sarı renkli bünyedeki akış süreleri ile kıyaslandığında daha düşüktür. İlk akma süresi ve ikinci akma süresi arasındaki fark % si, % tiksotropi olarak değerlendirilir ve çamur kalınlık alma süresini ve döküm parçasının yoğunluğunu etkileyen bir parametredir. Renkli ve renksiz bünyelerdeki % tiksotropi değerlerinin ise birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir.

Döküm yolu ile şekillendirilmiş renksiz ve renkli ürünlerin ham mukavemet değerleri ile pişmiş ürünlerin % porozite, % su emme, % küçülme ve deformasyon değerleri toplu olarak Tablo 5’de sunulmuştur. Renksiz bünyeye kıyasla sarı ve siyah ile renklendirilmiş bünyelerde olumlu olarak ham mukavemet değerlerinde artış olduğu görülmüştür. Ham mukavemetteki değişim çamurun reolojik özellikleri ve buna bağlı olarak döküm kalitesiyle ilişkilendirilmektedir [19]. Katı oranı yüksek, düşük viskoziteli ve kararlı halde getirilmiş çamurlarla yavaş döküm hızlarında kaliteli döküm yapıldığında ham mukavemet değerlerinde artış görülür buna karşın çamur uygun iyi bir şekilde dağıtılmadığı takdirde yüksek döküm hızlarında gevşek yapıda döküm parçası elde edildiğinden ham

Tablo 4. Döküm çamurlarının özellikleri (Casting slip properties)

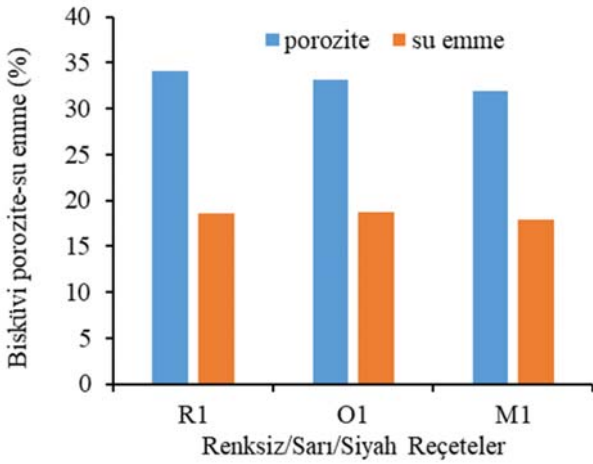
Reçeteler	Litre Ağırlığı (g/L)	İlk akma süresi (s)	İkinci akma süresi (s)	% Tiksotropi
R1	1720	48	52	7,7
O1	1730	53	58	8,6
M1	1733	40	43	6,9

Tablo 5. Bünye özellikleri (Body properties)

Reçeteler	Ham mukavemet kg/cm ²	Bisküvi Porozite %	Bisküvi su emme %	Nihai su emme %	Toplam küçülme %	Deformasyon mm
R1	19,98	34,13	18,66	0,15	10,60	6,08
O1	27,06	33,09	18,57	0,03	10,30	5,80
M1	26,83	31,93	17,92	0,00	11,26	7,00

mukavemetinin azalmasına yol açar. Elde edilen sonuçlar çamur akış özelliklerinin ilave edilen pigmentin türüne ve rengine bağlı olarak etkilendiğini göstermiştir ve işletme koşullarında farklı renklerde bünye çalışmaları yapılması durumunda ürün kalitesinde problemlerin yaşanmaması için pigment ilavesine bağlı olarak çamur akış özelliklerinin mutlaka kontrol edilmesi gerektiğini ortaya koymuştur.

Şekil 1’de örneklerin % bisküvi porozite-%su emme değişimleri grafik halinde sunulmuştur. Bisküvi pişirimi sonrasında sırsız bisküvi ürünlerde % porozite değeri siyah renkli pigment ilavesiyle %34,13 ten %31,93 e azalmıştır. Ayrıca poroziteye bağlı olarak % bisküvi su emme değerlerinin %18,66 dan %17,92 ye azaldığı tespit edilmiştir. Sırlama sonrası pişirilen tüm ürünlerde nihai üründe % su emme değeri 0’a yaklaşmıştır ve siyah renkli M1 reçetesinde 0 olarak tespit edilmiştir. Renkli ve renksiz bünyelerdeki % toplam küçülmeler incelendiğinde ise R1(renksiz bünye) reçetesinde %10,6, O1(sarı bünye) reçetesinde %10,3 ve M1 (siyah bünye) reçetesinde %11,26 olarak belirlenmiştir. Sonuçlara bakıldığında renksiz ve sarı bünyenin toplam küçülmelerinin benzer olduğu, siyah bünyenin ise diğer renkli bünyelere göre daha çok küçüldüğü görülmüştür.



Şekil 1. Örneklerin %bisküvi porozite-su emmeleri (Porosity-water absorptions % of bisque samples)

Renksiz ve renkli bünyelerin pişme sonrası deformasyon sonuçları Tablo 5’de verilmiştir. R1 reçetesinde deformasyon 6,08 mm, O1 reçetesinde deformasyon 5,8 mm, M1 reçetesinde deformasyon 7,0

mm olarak belirlenmiştir. Şekil 2’de sunulan görselden de görüldüğü üzere siyah bünyedeki deformasyon daha fazladır.



Şekil 2. Pişirim sonrası deformasyona uğramış örnekler (Deformed samples after firing)

Renkli ve renksiz olarak hazırlanan bünyelerde görülen fiziksel özellik farklılıklarının değerlendirilebilmesi için bünyelerin XRF ile kimyasal analizleri yapılmıştır ve elde edilen kimyasal analiz sonuçları Tablo 6’da verilmiştir. Renksiz bünye ile kıyaslandığında sarı renkli bünyede sarı renkli zirkon pigmentten kaynaklanan ZrO₂ içeriğinin varlığı ve siyah renkli bünyede ise siyah renkli pigmentten kaynaklanan daha yüksek Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ içeriğinin varlığı dikkat çekmektedir. Siyah renkli bünyede % Fe₂O₃ içeriği diğer reçetelere kıyasla daha fazladır. Demir oksit, ilave edildiği seramik bünyelerde güçlü bir ergitici etkiye sahiptir ve sonuç olarak gözenekliliği ve su emmeyi azaltır [15]. Sarı renkli pigment ilavesinden kaynaklanan zirkon fazının varlığı ise bünyedeki kristalin fazları ve opaklığı etkiler. Sonuç olarak siyah renkli bünyede görülen daha fazla deformasyon, daha düşük % porozite su emme özellikleri, pigmentin içerisinde yer alan Fe₂O₃ bileşimi ile ilişkilendirilmiş ve ergitici özelliğinden dolayı bünyenin ergime davranışını etkilediği sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu çalışma, bünyeye ilave edilen çeşitli renk pigmentlerinin sınırlı oranlarda dahi olsa kimyasal kompozisyonu değiştirebileceği ve bünye özelliklerini etkileyebileceğini ortaya koymuştur.

3.2. Hammaddeler oranlarının bünye özelliklerine etkisi (Effect of the raw materials ratio on the body properties)

Sarı renkli pigment içeren bünyede, kuvarsın, Na-Feldspat (Albit) ve K-Feldspatın ürün özelliklerine etkisini belirlemek için standart olarak kabul edilen O1 reçetesindeki kaolen oranı sistematik olarak azaltılarak kuvars ve feldspat grubunun oranları artırılmıştır.

Tablo 6. Reçetelerin kimyasal analizi (%ağırlıkça) (Chemical analysis of recipes (weight %))

Numune	A.Z. %	Na ₂ O %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	SO ₃ %	K ₂ O %	CaO %	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	Cr ₂ O ₃ %	ZrO ₂ %
R1	7,05	1,22	0,18	25,70	62,56	0,10	0,04	2,48	0,15	0,03	0,47	-	-
O1	7,03	1,20	0,19	24,69	61,34	0,11	0,03	2,61	0,17	0,04	0,45	-	1,96
M1	7,00	1,16	0,29	24,61	60,68	0,09	0,02	2,58	0,15	0,03	2,64	0,72	-

Tablo 7. Sarı Renkli Pigment Reçetelerin kimyasal analizleri (%ağırlıkça) (Chemical analysis of yellow pigment containing recipes (weight %))

Numune	A.Z. %	Na ₂ O %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	SO ₃ %	K ₂ O %	CaO %	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	ZrO ₂ %
O1	7,05	1,20	0,19	24,69	61,34	0,11	0,03	2,61	0,17	0,04	0,45	1,96
O2	6,47	1,16	0,18	23,55	63,27	0,10	0,03	2,52	0,15	0,04	0,43	1,93
O3	5,93	1,15	0,16	21,32	66,14	0,10	0,02	2,43	0,15	0,04	0,40	1,99
O4	6,39	1,22	0,16	23,92	62,35	0,10	0,03	3,02	0,16	0,04	0,43	2,01
O5	6,06	1,38	0,16	23,45	62,67	0,11	0,02	3,49	0,16	0,04	0,40	1,90
O6	6,40	1,60	0,18	23,93	62,39	0,11	0,04	2,59	0,18	0,04	0,43	1,95
O7	5,8	2,17	0,14	22,87	63,59	0,08	0,03	2,49	0,23	0,04	0,39	2,00

Hazırlanan yeni reçetelerin XRF ile belirlenen kimyasal analizleri Tablo 7’de verilmiştir. Kaolen içeri en yüksek olan O1 numunesinde Al_2O_3 içeriği, kuvars içeriği en yüksek olan O3 numunesinde SiO_2 içeriği, K-feldspat içeriği en yüksek olan O5 numunesinde K_2O içeriği ve Na-feldspat içeriği en yüksek olan O7 numunesinde ise Na_2O içeriğinin diğerlerine göre daha fazla olduğu görülmektedir.

Döküm prosesinin başarısı çamurun reolojik davranışına ve onun içerisindeki katı içeriğine bağlıdır. Çamur hazırlanırken katı hammadde partikülleri sınırlı miktarda su ve elektrolit yardımı ile dağıtılır ve kararlı bir süspansiyon hale getirilir. Çamurun viskozitesi, bu su-katı-dispersant sistemi içerisindeki her bir bileşenden etkilenir. Hammaddelerin mineralojik ve kimyasal kompozisyonları, bu hammaddelerin reçete içerisindeki oranları, tane boyut dağılımları, suyun kalitesi ve miktarı, pH ve elektrolit tipi ve miktarı çamurun final yoğunluğunu, reolojisini ve dolayısıyla döküm davranışını belirler [19]. Hazırlanan reçetelerde kaolen, kuvars ve feldspat oranları değiştirilmiş buna karşın çamur içerisindeki su-katı-elektrolit dengesi korunmaya çalışılmıştır. Ancak hazırlanan çamurlarda işletme sınırları içerisinde kabul gören yoğunluk farklılıkları gözlenmiştir. Çamur yoğunluklarında görülen bu değişim hammadde kaynaklı ve çamur-su-elektrolit ilişkileri açılarından irdelenmiştir. Reçetede kullanılan hammaddelerden kaolenin yoğunluğu 2.62 g/cm^3 , kuvarsin 2.65 g/cm^3 ve feldspat 2.62 g/cm^3 dir [20]. Kullanılan hammaddelerin yoğunlukları $2.62\text{-}2.65 \text{ g/cm}^3$ aralığında olduğundan kompozisyon denemelerinde hammadde oranları değiştirildiğinde toplam kuru bazda karışımın ortalama yoğunluğunun önemli derecede değişmeyeceği öngörülmüştür. Öte yandan çamurun yoğunluğu hammadde karışımının yoğunluğunun yanı sıra içerdiği su miktarı ile de ilişkilidir. Kullanılan su miktarı arttıkça ya da hammadde miktarı azaldıkça çamur yoğunluğu (litre ağırlığı) azalır. Kuvars ve feldspat gibi plastik olmayan hammaddeler temelde viskoziteyi etkilemez yani deflokülasyon açısından inört malzemelerdir buna karşın kaolen ise çamur içerisinde reoloji etkileyen plastik hammadde ve su miktarı sınırlı tutulduğunda istenilen çamur yoğunluğunun sağlanabilmesi için elektrolit ilavesiyle deflokülasyon sağlanmaktadır [18]. Dolayısıyla fabrika üretim koşullarında istenilen akış özelliklerinin sağlanabilmesi için kaolen içeriği yüksek olan kompozisyonda daha fazla su ve elektrolit ilavesi, kuvars ve feldspat içeriği yüksek olan kompozisyonlarda daha az su-elektrolit ilavesi yapılarak dengeleme sağlanmıştır. Bu nedenle hazırlanan çamurların litre ağırlıkları 1709-1741 g/L aralığında değişim göstermiştir.

Rasteiro ve Salgueiros’un 2005 yılında yaptıkları bir çalışmada seramik endüstrisindeki partiküllerden oluşan süspansiyonlarda reolojik özellikleri kil ve feldspat içeriği, oranları ve tane boyutlarını değiştirerek incelendiğinde, feldspat içeriğiyle kıyaslandığında kil bileşeninin çamur reolojisini belirleyen en önemli bileşen olduğu ortaya çıkartılmıştır [21]. Dispersant (elektrolit) olarak bilinen kimyasal ilavesiyle kaolen taneleri arasında anyonik iyon gruplarının adsorbe edilmesi sağlanır. Böylece kenar ve yüzey yüklerini değiştirdikleri tanelerin birbirlerinden uzaklaşmalarına (dispersiyon) neden olarak sistemin viskozitesini değiştirmektedir. Böylece elektrolitler sayesinde sisteme extra su ilave edilmeden üst üste binmiş plakalı yapıdaki taneler kırılarak aradaki su serbest kalır ve istenilen akışkanlık sağlanır [19].

Hazırlanan O1-O7 kodlu döküm çamurlarına ait litre ağırlığı, akma süreleri ve tiksotropi özellikleri Tablo 8’de sunulmuştur. Çamur akışkanlığına kaolen ya da kuvars içeriğinin etkisini değerlendirebilmek için her ikisinin de litre ağırlıkları 1740 g/L ve kuvars içeriği %21 olan O6 ve O7 çamurlarının Tablo 8’de sunulan akma süreleri incelenmiştir. Kaolen içeriği %55 olan O6 çamurunun akış süresi 65 sn iken kaolen içeriği %50 olan O7 çamurunda ise 55 sn olarak tespit edilmiştir. Buda kaolen hammaddesinin çamur akışkanlığını başka bir deyişle viskozitesini etkilediğini göstermektedir. Sonuç olarak kaolen miktarı azaldığında su-elektrolit sisteminde disperse edilecek kaolen partikül sayısı da azalacağından ortamda serbest su miktarı arttığından süspansiyonun viskozitesi azalmakta ve çamur daha akışkan hale gelmektedir. Bünye kompozisyonunda kaolen miktarı azalıp kuvars ve feldspat oranları arttığında genel olarak % tiksotropi değerlerinde artış görülmüştür.

Farklı hammadde oranlarında hazırlanan yeni reçetelerin pişmiş ürün özellikleri incelenmiş ve sonuçlar Tablo 9’da verilmiştir. Ham mukavemet değeri O1’de $27,06 \text{ kg/cm}^2$ iken bu değer O2 numunesinde $22,45 \text{ kg/cm}^2$ ye azalmıştır. O3’de ham mukavemet değeri daha da azalarak $18,77 \text{ kg/cm}^2$ olarak tespit edilmiştir. Bu numunelerde kaolen miktarları sırasıyla %59, %55 ve %50 olarak azaltılırken kuvars miktarı artmıştır. Artan kuvars miktarına bağlı olarak ham mukavemet değerlerinde azalma görülmüştür. Aynı şekilde O4-O7 reçetelerinde kaolen miktarı azaltılarak K-feldspat ve Na-feldspat miktarı artırılmıştır ve buna bağlı olarak ham mukavemetin azaldığı tespit edilmiştir. Kaolen ham maddesi özlü ham madde grubunda olup ham bünyede plastiklik ve bağlayıcılık

Tablo 8. Döküm çamurlarının özellikleri (Casting slip properties)

Reçeteler	Litre Ağırlığı (g/L)	İlk akma süresi (s)	İkinci akma süresi (s)	% Tiksotropi
O1	1730	53	58	8,60
O2	1713	54	63	14,30
O3	1741	72	82	12,50
O4	1709	53	60	11,60
O5	1734	51	62	17,70
O6	1739	65	82	20,70
O7	1740	55	59	6,80

Tablo 9. Bünye özellikleri (Body properties)

Reçeteler	Ham mukavemet kg/cm^2	Bisküvi porozite %	Bisküvi su emme %	Nihai su emme %	Toplam küçülme %	Deformasyon mm
O1	27,06	33,09	18,57	0,03	10,30	5,80
O2	22,45	35,91	21,07	0,45	10,70	5,70
O3	18,77	35,41	20,72	0,93	10,90	6,70
O4	19,32	34,42	19,92	0,06	10,70	6,40
O5	17,81	32,93	18,68	0,06	11,30	7,90
O6	19,14	32,58	18,41	0,32	10,80	6,60
O7	16,17	31,93	17,88	0,20	10,90	10,00

özelliği göstermektedir. Kuvars ve feldspat hammaddesi ise özgül hammadde olup bağlayıcılık özelliği bulunmamaktadır. Dolayısıyla kaolen miktarının azalması ile tüm numunelerde bağlayıcılık özelliğinin azalmasından dolayı ham mukavemet düşmüştür. Tablo 9'da reçetelerde kuvars ve feldspat miktarına bağlı olarak % bisküvi porozite-%bisküvi su emme ve % nihai su emme değişimleri görülmektedir. Genel olarak baktığımızda kuvars miktarına bağlı olarak su emme miktarlarının arttığı görülmektedir. Bu durum, artan kuvars miktarı ile camı fazın azalması ve gözenekliliğin atmasıyla ilişkilendirilebilir. Artan feldspat oranlarına bağlı olarak su emme değerlerinin fazla etkilenmediği görülmüştür.

Seramik malzemelerin pişme deformasyonu, sinterleme sırasında meydana gelen viskoz akışın bir sonucudur. Pişirim sırasındaki deformasyon davranışı kimyasal kompozisyon ve hammaddelerin tane boyutu gibi birçok faktörün bir fonksiyonudur [22]. Tablo 9 incelendiğinde hammadde oranlarının değişmesiyle pişme deformasyonlarının etkilendiği görülmüştür. O1 standart reçetesinde ölçülen 5,8 mm'lik deformasyona kıyasla; O2 reçetesi için deformasyon miktarı fazla değişmemiştir ve 5,7 mm olarak belirlenmiştir. Buna karşın diğer reçetelerin tamamında pişme deformasyonu olumsuz yönde artmıştır. O7 numunesinde ise 10,0 mm ye çıkmıştır. Q7 reçetesinde görülen yüksek pişme deformasyonu reçetede yer alan yüksek orandaki Na-feldspat içeriği ile ilişkilendirilmiştir. Porselen bünyede Na-feldspat miktarı artırıldığında daha fazla camı faz oluşumuna neden olmakta ve buna bağlı olarak pişirme deformasyonu da artmaktadır [23]. Na-feldspat, 1118°C ergime noktasına sahip olup K-Feldspata kıyasla daha düşük ergime sıcaklığına sahiptir. K-feldspat ise Na-feldspat ile kıyaslandığında, 1150°C'de ergime göstererek potasyum camının yüksek viskozitesi nedeniyle içinde bulunduğu bünyeye pişirme sırasında deformasyona karşı daha fazla direnç ve daha geniş bir vitrifikasyon aralığı sağlar. Özellikle, K-feldspat içeren bünyeler yaklaşık 50°C civarında geniş bir vitrifikasyon aralığına sahiptirken, kullanılan ergitici Na-Feldspat olduğunda bu değer 25-30°C ye düşer. Na-feldspat daha hızlı döngülerdeki düşük sıcaklıklarda daha fazla cam oluşturarak daha iyi vitrifikasyon sağlar. Buna karşın Na-feldspatın kararlılığı yüksek sıcaklıklarda K-feldspata göre zayıftır ve yüksek sıcaklıkta oluşan camı fazın viskozitesi düşüktür. Bu nedenle yüksek sıcaklıkta pişirim sırasında deformasyon artar [18]. Seramiklerin renklendirilmesinde Pr-zirkon sarı renkli pigmentler ve demir kromat spinel (FeCr₂O₄) pigmentleri, yüksek termal ve kimyasal dayanım ve yüksek renk kararlılığına sahip olması nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir [24]. Bu çalışmada sahip oldukları üstün özelliklerinden dolayı sarı renk için Pr-zirkon sarı pigmenti ve siyah renk için demir kromat spinel (FeCr₂O₄) pigmenti kullanılmıştır. Hammadde içeriğine bağlı olarak bünyelerdeki renk değişiklikleri renk ölçümleri yapılarak analiz edilmiştir. Şekil 3'de sarı renkli numunelerden oluşan renk ölçüm tabletleri görülmektedir. Tabletlerin renk ölçüm sonuçları ise Tablo 10'da verilmiştir. O1 reçetemize kıyasla O7 numunesinin daha parlak ve daha koyu sarı renkte olduğu görülmüştür. O1 numunesinde daha düşük sarı renk şiddetinin görülmesi, yüksek olan kaolen ve sarı renkli zirkon pigment içeriği ile ilişkilendirilmiştir. Pigmentlerin renk performansı dağıtıldıkları

seramik matrix özelliklerine bağlıdır ve şeffaf sır ve camlardan opak sır ve bünyeye doğru azalır [25]. Pigment performansı ya da başka bir deyişle renk şiddeti, seramik bünyedeki kristalin faz, camı faz ve gözenek yapısından etkilenir. Kristalin fazların varlığı ve gözeneklilik, opaklıkla birlikte pigmentin renk şiddetinin azalmasına yol açar [26]. Bünye içerisinde müllit fazının oluşumu ve zirkon içeriği de mevcutsa porselenin beyazlığının ve opaklığının artmasına yol açar, dolayısıyla sonuçta daha az şiddette renk oluşumuna, renk tonunun değişmesine yol açar [27]. Tablo 7'de sunulan kimyasal analiz sonuçlarıyla birlikte değerlendirildiğinde kaolen içeriği yüksek olan ve dolayısıyla Al₂O₃ içeriği yüksek olan O1 bünyesinde daha fazla müllit fazı oluşumu beklenir. Sonuçta daha fazla müllit fazının varlığından ve sarı renkli pigmentten kaynaklanan zirkon fazının varlığından dolayı daha opak bünye oluşacağından sarı renk şiddeti daha azdır. Bünyedeki kaolen miktarının azalması ve feldspatların artmasına bağlı olarak özellikle O7 numunesinde Lab sonuçlarından da görüldüğü üzere sarılığı ifade eden b değeri sırlı da 40,34'e, sırsız yüzeyde ise 33,87'e yükselmiştir. Feldspat içeriğinin artmasıyla müllit gibi kristalin fazların azalması ve camı fazın artmasıyla opaklık azalmış ve neticede b değeri yükselerek daha koyu renkli sarılar elde edilmiştir.

Standart sarı renkli bünye ile hazırlanan diğer sarı renkli bünyeler arasındaki pişme sonrası renk farklılığı görmek için ΔE değerleri hesaplanmıştır. Daha düşük ΔE rakamları daha yüksek ürün doğruluğunu gösterirken, yüksek ΔE seviyeleri önemli bir uyumsuzluğu gösterir. Toplam renk farklılığı (ΔE), standart ile ölçülen numunenin CIE Lab sisteminde ΔL, Δa ve Δb değerlerindeki farklılıktır ve aşağıdaki Eş. 5 ile hesaplanır (28):

$$\Delta E = ((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{1/2} \quad (5)$$

Standart algı aralıklarında, ΔE <1: İnsan gözüyle algılanamaz; 1<ΔE<2: Yakın gözlem yoluyla algılanabilir; 2<ΔE<10: Bir bakışta algılanabilir.

Sarı renkli pişmiş sırsız sarı renkli bünyelerde ΔE değerleri 1,14-2,72 aralığında değişim göstermiştir. Sırsız bünyelerde hammadde içeriğinin değişimiyle O7 numunesi hariç renk farklılığında önemli bir değişim görülmemiştir. Buna karşın renkli bünyeler sırlandığında renk değişimi daha belirgin olmuş ve ΔE değişimi 4,88-7,55 aralığına yükselmiştir.

Sarı renkli porselen bünyelerle çalışıldığında bünyenin opaklığını etkileyen kristalin fazların miktarı ve mikro yapıdaki gözeneklilik vb. parametrelerin yanı sıra ilave edilen sarı renkli pigmentin de etkili olduğu göz ardı edilmemelidir. Sonuç olarak, kaolen içeriği arttığında ve zirkon pigmentleriyle bir araya geldiğinde bünyenin opaklığı artmakta ve sarı renk şiddeti azalmaktadır. Bünyede feldspat içeriğine bağlı olarak camı faz miktarı yükseldiğinde sarı renk şiddeti artmaktadır. Özellikle feldspat içeriği yüksek olan O4 ve O7 bünyelerinde camı faz içeriğinde artış olduğu ön görülerek, sarı renk değerleri (b değeri) şiddetlendiği ve daha fazla renk farklılığına yol açtığı söylenebilir.

Tablo 10. Sarı renkli numunelerin Lab değerleri (Lab values of yellow colored samples)

Numune	Sırlı yüzey				Sırsız yüzey			
	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
O1	84,05	-4,78	32,89	-	86,8	-4,52	31,63	-
O2	87,02	-5,39	36,71	4,88	87,71	-4,49	30,6	1,37
O3	87,44	-5,5	36,8	5,22	88,27	-4,33	31,05	1,59
O4	86,04	-5,27	39,36	6,79	86,32	-4,50	32,79	1,26
O5	85,42	-5,07	37,84	5,14	85,37	-4,56	32,18	1,53
O6	85,82	-5,22	37,95	5,38	85,74	-4,70	31,25	1,14
O7	85,23	-5,05	40,34	7,55	85,26	-4,70	33,87	2,72



Şekil 3. Sarı renkli sırlanmış numuneler (Yellow coloured samples)

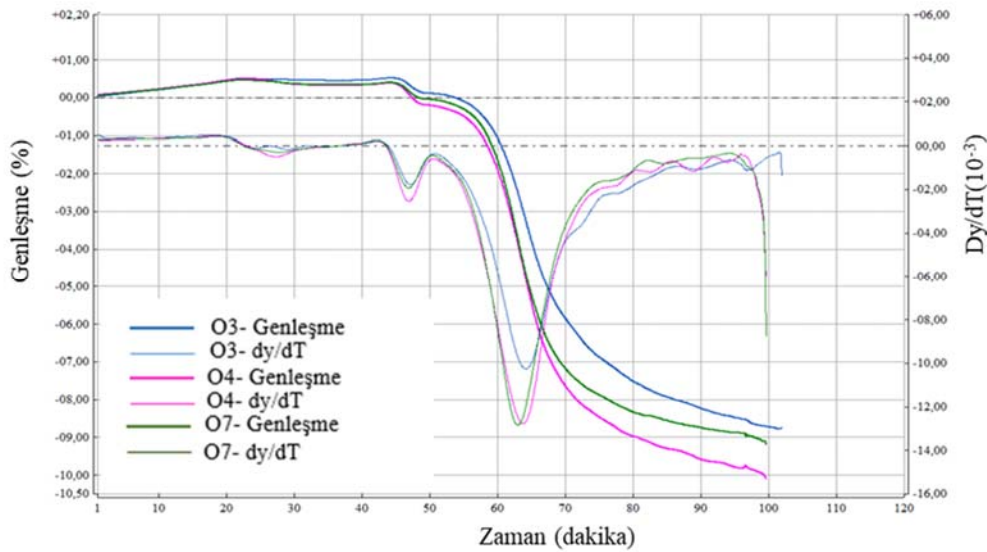
Sarı renkli bünyelerde kompozisyon değiştiğinde porselen bünyenin %porozite-su emme, deformasyon gibi fiziksel özellikleri etkilenmiş ve pişmiş ürünlerin renk özelliklerinde önemli değişimler meydana gelmiştir. Bu durumun daha iyi anlaşılabilmesi için numuneler arasından bazıları seçilerek sıcaklığa bağlı olarak sinterlenme davranışı, XRD ile pişirim sonrası faz analizleri ve SEM ile mikroyapı incelemeleri de yapılmıştır.

Sarı renkli pigment içeren O3, O4 ve O7 bünyelerinin zamana bağlı sinterlenme eğrisi Şekil 4’de verilmiştir. Kuvars içeriği en yüksek olan O3 bünyesi, 951°C’ye kadar numune (+) yönde %0,51 genişmekte ve sonra küçülmeye geçmektedir. Eğriye bakıldığında, bünye maksimum sinterleme hızına 1225°C’de ulaştığı görülmektedir. 1250°C’de beklemeye başladığı anda çekme değeri ~%5,22 iken ~30 dk sonra ~%8,52’ dir. K-feldspat içeriği yüksek olan bünyelerden biri olan O4 bünyesinde 953°C’ye kadar numune (+) yönde %0,39 genişmekte ve sonra küçülmeye birlikte maksimum sinterleme hızına 1223°C’de ulaştığı görülmektedir. 1250°C’de beklemeye başladığı anda çekme değeri ~%6,84 iken ~30 dk sonra ~%8,88’ dir. Na-feldspat içeriği en yüksek olan O7 bünyesinde ise 950°C’ye kadar numune (+) yönde %0,40 genişmekte ve sonra küçülmeye birlikte maksimum sinterleme hızına 1214°C’de ulaştığı

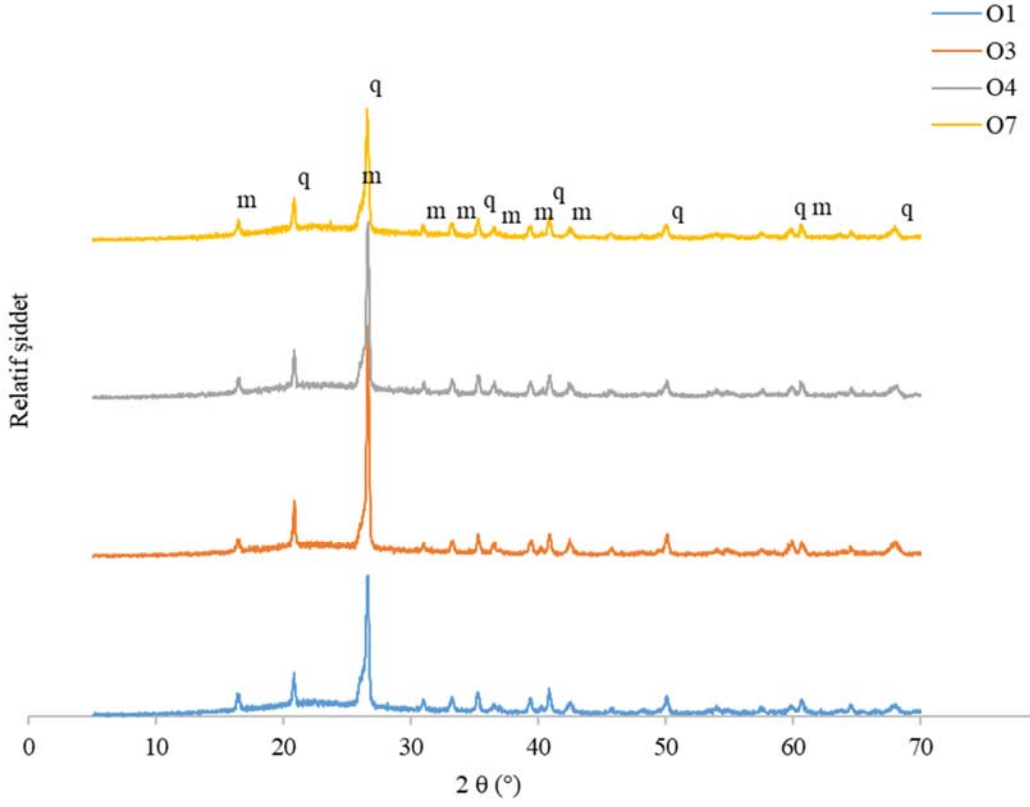
görülmektedir. 1250°C’de beklemeye başladığı anda çekme değeri ~%6,42 iken ~30 dk sonra ~%8,88’ dir.

Yüksek sıcaklıkta (>1200°C) pişirim sonrası porselen bünyede kaolen, kuvars ve feldspat hammaddelerinin kimyasal dönüşümü sonucunda müllit, kuvars ve camsız fazlar oluşur. Pişirim sonrası oluşan fazlarının kontrolü XRD analizleriyle sağlanmaktadır. Numunelere ait XRD paternleri Şekil 5’de sunulmuştur. Tespit edilen kristalin fazlara ait pikler m (müllit, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ve q (kuvars, SiO_2) olarak patern üzerinde işaretlenmiştir. XRD paterninde 10° - 30° 2θ aralığında gözlenen yayvan tepelik oluşumu ise cam faz oluşumunu işaret etmektedir. O3 numunesinde beklenildiği üzere yüksek kuvars içeriğinden dolayı kuvars pikinin şiddetinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak tüm numunelerde gözlenen müllit piklerin şiddet oranlarının göreceli olarak birbirleriyle kıyaslandığında müllit faz içeriğinin benzer olduğu görülmüştür. Ayrıca, camsız faz için izlenen yayvan tepeliğin şiddet oranlarının da benzer olduğu görülmüştür.

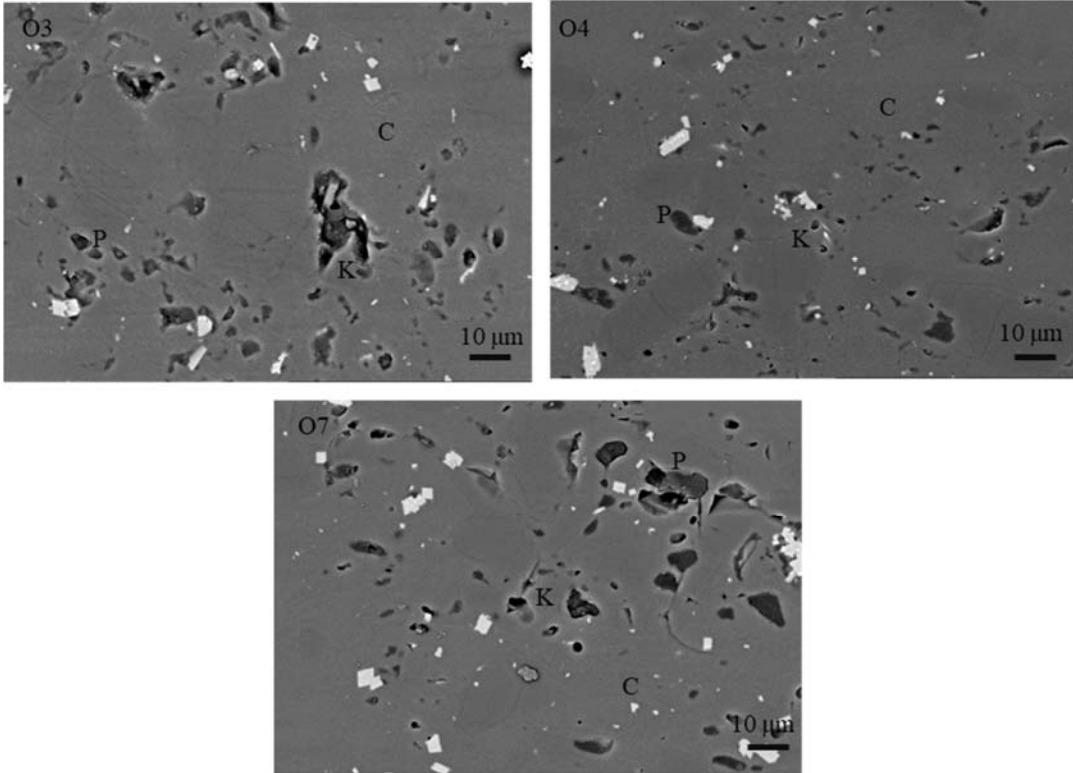
Kaolen, kuvars ve feldspat hammaddeleri yüksek sıcaklıkta (>1200°C) pişirildiğinde kaolenin bozunması sonucu müllit fazı oluşurken feldspatların ve kuvarların kısmen ergimesiyle camsız faz meydana gelir [29]. Dolayısıyla pişirim sonrası porselen bünyenin mikroyapısını müllit, kalıntı kuvars ve camsız fazları oluşturur. Dondi vd. yılında yaptıkları bir çalışmada porselen stoneware karo ürünlerinde kompozisyonun mikroyapıya ve mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Silika içeriği yüksek orta ve düşük olan bünyelerde kimyasal içerikten bağımsız olarak yığımsal yoğunluğun sistematik olarak değişmediği ve 2,32 ve 2,39 g/cm^3 aralığında olduğu vurgulanmıştır. Farklı kompozisyonlardaki bünyelerde mikroyapıda gözlenen kapalı porların şekli ve boyutlarının 1-50 μm gibi geniş bir aralıkta olmasına rağmen ancak porozite miktarlarındaki farklılığın yığımsal yoğunluğu etkilemediği belirtilmiştir [30]. Noni Jr. vd. tarafından yapılan bir başka çalışmada ise kuvars, feldspat ve kaolen oranları değiştirilerek kompozisyonun porselen karoların mekaniksel özellikleri üzerine etkisini araştırılmış, pişirim sonrası faz gelişimi incelenmiş ve mikroyapı analizi gerçekleştirilmiştir. Ham madde içeriğinin değişmesine bağlı olarak toplam porozite değerleri önemli derecede değiştiği görülmüştür. Kaolenin bir miktar yoğunluğu arttırdığı, içyapıdaki porların çok fazla etkilenmediği ve yoğunluk değerlerinin önemli derecede değişmediği, buna karşın yüksek kuvars içeriğinde yüzeydeki porların arttığı vurgulanmıştır [29].



Şekil 4. Porselen bünyelerin dilatometre eğrileri (Dilatometry curves of porcelain bodies)



Şekil 5. Porselen bünyelerin XRD paternleri (XRD patterns of porcelain bodies)



Şekil 6. Parlatılmış numunelerin SEM ile çekilen geriyanıyan elektron görüntüleri (Backscattering electron images of polished samples)

Bu çalışmada da reçeteler arasında kuvars içeriği en yüksek olan O3, K-feldspat içeriği yüksek olan reçeteler arasından O4 ve Na-feldspat içeriği en yüksek olan O7 numuneleri seçilerek SEM ile mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6'da seçilen bünyelerin geriyansıyan elektron görüntüleri sunulmuştur. Tüm numunelerde camsı faz bölgeleri (C), kuvars (K) taneleri ve gözeneklerin (P) varlığı tespit edilmiştir. Ortalama gözenek çapı, farklı gözeneklerden ölçümler alınarak ölçümlerin ortalaması olarak hesaplanmıştır ve ortalama gözenek boyutu O3 numunesi için 10,67 µm, O4 için 1,69 µm ve O7 için 7,10 µm olarak hesaplanmıştır. Kuvars içeriği yüksek olan O3 ve Na-feldspat içeriği yüksek olan O7 numunelerinin mikroyapıları benzer olup her ikisinde de kuvars taneleri etrafındaki düzensiz gözeneklerin varlığı dikkat çekmektedir. K-feldspat içeriği yüksek olan O4 numunesinde ise mikroyapının daha yoğun ve ortalama gözenek boyutunun daha küresele yakın ve küçük olduğu gözlenmiştir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Renkli porselen bünyelerde pigment ilavesinin çamur ve nihai ürünün fiziksel özelliklere etkisi belirlenmiştir. Renklendirici pigment ilavesine bağlı olarak çamur özellikleri değişmektedir. Çamur akışkanlığı renksiz bünye çamuruyla kıyaslandığında sarı renkli pigment ilavesinde artarken siyah pigment ilavesiyle azalmaktadır. Bu durum renksiz ve sarı bünye ile kıyaslandığında siyah bünye çamurlarında kalınlık alma sürelerinin ve döküm özelliklerinin değiştiğini göstermektedir. Dolayısıyla işletme koşullarında ilave edilen pigment türünün kritik olduğu, farklı renkte ürünlerin bir arada üretilmesi gerektiği durumlarda ürün kalitesinin korunabilmesi için döküm sürecinin kontrol altına alınması gerektiği ortaya çıkarılmıştır.
- Pigment kompozisyonu bünye özelliklerini etkilemektedir. Siyah renkli pişmiş bünye, renksiz ve sarı renkli bünye ye kıyasla daha yoğundur, %porozite-%su emme değeri daha düşüktür yani sifıra yakındır. Siyah renkli Fe-Cr pigmentinden kaynaklanan Fe₂O₃ içeriği, diğer bünyelere kıyasla siyah renkli bünyenin kompozisyonundaki Fe₂O₃ içeriğini artırmaktadır. Bu durum bünyenin ergime davranışını etkileyerek yoğunlaşmayı artırmaktadır.
- Porselen bünyelerde hammadde oranları değiştirildiğinde bünye özelliklerini etkileyen Al₂O₃, SiO₂, K₂O ve Na₂O oranları değişmektedir. Alüminalı içeriği en yüksek olan O1 bünyesinde deformasyon değeri kuvarslı bünyelerden (O2 ve O3) daha düşüktür. Artan kuvars miktarına ve Na-feldspat miktarına bağlı olarak deformasyon da artmaktadır. Kuvars miktarının artması genel olarak gözenek miktarını ve buna bağlı olarak su emme değerlerini artırmaktadır. K-feldspat içeriği yüksek olan bünyelerde ise K₂O oranı artmasına bağlı olarak daha az deformasyon ve daha fazla yoğunlaşma gerçekleşmiştir. Ayrıca bu durum SEM görüntüleriyle de teyit edilmiştir. Bu sonuçlar renkli porselen bünyelerde Na-feldspat ve K-feldspat oranlarının kontrollü olarak değiştirilmesiyle mikroyapıdaki porozite ve su emme özelliklerinin modifiye edilebileceğini göstermiştir.
- Renksiz, sarı ve siyah renkli bünyelerde renk analizleri gerçekleştirilmiştir. Sarı renkli bünyelerde kimyasal kompozisyona bağlı olarak renk değişimi görülmüştür. Bu durum renksiz bünyelerde renk şiddeti ve toleransını daha kolay kontrol edebileceğini buna karşın renkli bünye çalışmaları yapılırken renk şiddeti ve tonlamalarında işletme koşullarında daha hassas davranılması gerektiğini göstermiştir.
- Bünyelerin dilatometre analizleriyle sıcaklığa bağlı olarak sinterlenme davranışları incelenmiştir. Kuvars ve feldspat içeriği yüksek olan bünyelerde sinterlenme başlangıcı ve % toplam çekme değişmektedir. Özellikle K-feldspat ve Na-feldspat (albit)

miktarının artmasıyla sinterleme daha önce başlamakta ve daha fazla çekme meydana gelmektedir. Elde edilen sonuçların % pişme küçülmesi sonuçlarıyla paralel olduğu görülmüştür.

- Farklı hammadde içeriğine sahip renkli bünyelerin SEM ile mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı analizlerinde, XRD analizlerinde de görülen müllit ve kuvars kristalin fazlarıyla birlikte amorf olan camsı fazın varlığı tespit edilmiştir. Genel olarak farklı kimyasal kompozisyonlarda hazırlanan bünyelerde kristal yapı ve amorf yapı benzer olmakla birlikte kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak gözenek miktarları ve boyutları etkilenmektedir.

Sonuç olarak, renkli porselen bünye üretiminde pigmentlerin bileşiminin çamur ve porselen özelliklerine etkisi dikkate alınmalı, gerektiğinde yüksek kaliteli döküm özellikleri elde etmek ve nihai porselen ürün özelliklerini kontrol etmek için çamur özelliklerinde ilave ayarlamalar yapılmalıdır. Ayrıca renkli porselen bünye üretiminde renk kararlılığının ve bünye özelliklerinin korunabilmesi için kompozisyon değişimi kontrol edilmelidir. Elde edilen tüm sonuçlar, işletme koşullarında renkli porselen bünye üretiminde nihai ürün özelliklerinin kontrolü için hammadde oranlarının ve ilave edilen renk pigmentinin önemli bir role sahip olduğu gösterilmiştir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde kullanılan hammaddeler ve laboratuvarlar kullanımı için Kütahya Porselen A.Ş'ye, Dilatometre, XRD ve SEM analizleri için SAM A.Ş'ye teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar (References)

1. Wong-Ng W., Ceramic Materials, International Tables for Crystallography, John Wiley & Sons, New York, A.B.D, 2019.
2. Santos T., Henriet L., Costa V.A.F., Costa L.C., Microwave versus conventional porcelain firing: Colour analysis, Mater. Chem. Phys., 275, 125265, 2022.
3. Bahtli T., Erdem Y., The use of foundry waste sand from investment casting in the production of porcelain tiles, Ceram. Int., 48, Part A, 27967-27972, 2022.
4. Leonelli C., Bondioli F., Veronesi P., Romagnoli M., Manfredini T., Pellacani G.C., Cannillo V., Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach, J. Eur. Ceram. Soc. 21, 785-793, 2001.
5. TC. Kalkınma Bakanlığı, Onuncu Kalkınma Planı 2014-2018, Seramik Çalışma Grubu Raporu, Ankara, 2015, <https://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2022/08/Onuncu-Kalkınma-Planı-Seramik-Calışma-Grubu-Raporu.pdf>, Güncelleme tarihi 08, 2022.
6. T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Seramik Sektörü Raporu, Sanayi Genel Müdürlüğü, Sektörel Raporlar ve Analizler Serisi. <https://www.sanayi.gov.tr/assets/pdf/plan-program/SeramikSektoruRaporu2020.pdf>, Erişim tarihi 09, 2022.
7. Fuertes V., Reinoso J.J., Fernández J.F., Enríquez E., Engineered feldspar-based ceramics: A review of their potential in ceramic industry, J.Eur. Ceram. Soc., 42, 307-326, 2022.
8. Tarhan M., Tarhan B., Sırlı porselen karo üretimi için alternatif hammadde olarak Eşme/Üşak feldspatı, AKÜ FEMÜBİD, 19 (025702), 5429-438, 2019.
9. Öztürk Z.B., Can A., The use of micronized pumice in the production of ceramic sanitaryware glazes with sustainable industrial characteristics, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 38 (3), 1967-1977, 2023.
10. Akpınar S., Evcin A., Özdemir Y., Effect of calcined colemanite additions on properties of hard porcelain body, Ceram. Int., 43, 8364-8371, 2017.
11. Güngör F., Ay N., The effect of particle size of body components on the processing parameters of semitransparent porcelain, Ceram. Int., 44, 10611-10620, 2018.
12. Kabakci E., Capoglu A., Microstructural and technological investigation of bone China reformulated with nepheline syenite and quartz addition, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 17, 1128-1140, 2019.

13. Panya P., Arquero O., Franks G.V., Wanless E.J., Dispersion stability of a ceramic glaze achieved through ionic surfactant adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, 279, 23-35, 2004.
14. Tiryaki V., Çukurluoğlu H., Coskun N.D., Uz V., Dökümle şekillendirmede yoğunluk ve viskozitenin etkileri, *AKÜ FEMÜBİD 14 (OZ5728)*, 194-201, 2014.
15. Neklyudova T.L., Kryuchkov N.Y., Effect of pigments on the properties of colored slips for porcelain production, *Glass and Ceram.*, 74 (7-8), 240-242, 2017.
16. Kadioğlu H., Karadal K., Şen D., Altun B., Çatır H., Sert porselen bünyelerde kırmızı pigment ilavesinin döküm çamuru reolojisine olan etkisinin incelenmesi, 3. International Conference on Materials Science, Mechanical and Automotive Engineerings and Technology (ISMATEC'20), Nevşehir-Türkiye, 24-26 Haziran, 2020.
17. Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup 1 | Georgina Sosa - Academia.edu, Erişim tarihi Ekim 7, 2022.
18. Fortuna D., Seramik Sağlık Gereçlerinde Döküm, *SERSA, Seramik Sağlık Gereçleri Üreticiler Derneği Yayınları*, Türkiye, 2000.
19. Eygi M.S., Atesok G., An investigation on utilization of poly-electrolytes as dispersant for kaolin slurry and its slip casting properties, *Ceram. Int.*, 34, 1903-1908, 2008.
20. MTA Genel Müdürlüğü, Mineraller. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/mineraller>. Erişim tarihi 10, 2022.
21. Rasteiro M.G., Salgueiros I., Rheology of particulate suspensions in ceramic industry, *Part. Sci. Technol.*, 23, 145-157, 2005.
22. Hopa D.Y., Özel, E., Effect of kaolin type on pyroplastic deformation of sanitaryware porcelain body, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (2), 313-322, 2016.
23. Tuncel D.Y., Ozel E., Evaluation of pyroplastic deformation in sanitaryware porcelain bodies, *Ceram. Int.*, 38, 1399-1407, 2012.
24. Enriquez E., Reinoso J.J., Fuertes V., Fernández J.F., Advances and challenges of ceramic pigments for inkjet printing, *Ceram. Int.*, 48 (21), 31080-31101, 2022.
25. Molinari C., Contea S., Zanelli C., Ardit M., Cruciani G., Dondi M., Ceramic pigments and dyes beyond the inkjet revolution: From technological requirements to constraints in colorant design, *Ceram. Int.*, 46, 21839-21872, 2020.
26. Sala, Italian Ceramic Society, Colour, pigments and colouring in ceramics, *ACIMAC*, Modena, Italy, 2003.
27. Sanchez E., Garcia-Ten J., Sanz V., Moreno A., Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution, *Ceram. Int.*, 36, 831-845, 2010.
28. Buxbaum G., Pfaff, G., *Industrial Inorganic Pigments*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2005.
29. Noni Jr. A.D., Hotza D., Soler V.C., Vilches E.S., Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing, *Mater. Sci. Eng., A*, 527, 1730-1735, 2010.
30. Dondi M., Ercolani G., Melandri C., Mingazzini C., Marsigli M., The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructure and mechanical properties, *Interceram-Int. Ceram. Rev.*, 48 (2), 75-83, 1999.