

**TOPRAK ALKALİ BAZLI YENİ VİTRİFİYE
BÜNYELERİN SLİP DÖKÜM YÖNTEMİYLE
ŞEKİLLENDİRİLMESİ**

Belgin TANIŞAN
Yüksek lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos - 2002

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Belgin Tanışan'nın " Toprak Alkali Bazlı Yeni Vitrikiye Bünyelerin Slip Döküm Yöntemiyle Şekillendirilmesi " başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi ~~05.09.2002~~ tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: FERHAT KARA	
Üye	: ALPAGUT KARA	
Üye	: CEMAL AKSEL	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ~~11.09.2002~~ tarih ve ...31/12..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TOPRAK ALKALİ BAZLI YENİ VİTRİFİYE BÜNYELERİN SLİP DÖKÜM YÖNTEMİYLE ŞEKİLLENDİRİLMESİ

BELGİN TANIŞAN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Ferhat KARA
2002, 91 sayfa

Bu çalışmada, yüksek beyazlık ve ışık geçirgenliği özelliği olan yeni bir porselen bünye reçetesinin, sinterlenme davranışı, mikroyapı karakteristikleri ve ağırlıklı olarak da reolojik özellikleri araştırılmıştır. Reçetesinde özel olarak geliştirilen bir frit, kalsit, kuvars, kaolen ve feldispat hammaddeleri olan yeni porselen bünye çamurlarının reolojik özelliklerine bazı deflokulantlar, sodyum karboksimetil selüloz, çöktürülmüş silika ve sodyum sülfat ilavelerinin etkisi irdelenmiştir. Yeni porselen bünye diopsit, vollastonit, kuvars ve amorf fazlardan oluşmaktadır. Geliştirilen bünye çamuru sodyum silikat ile deflokule edilebilmesine rağmen, viskozite ve tiksotropi değerlerinde, zamana bağlı olarak özellikle yüksek katı konsantrasyonlarında artış görülmektedir. Bu yüzden, zamana bağlı olarak kararlı bir döküm özelliği yakalanamamıştır. Reolojik ve döküm özellikleri çöktürülmüş silika ve sodyum sülfat ilaveleri ile kararlı hale getirilmeye çalışılmış ve kısmi olarak da olsa iyileşmeler sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Diopsit, Vollastonit, Çöktürülmüş Silika, Sodyum Sülfat

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SHAPING OF ALKALINE EARTH BASED NEW VITRIFIED BODIES BY SLIP CASTING

BELGİN TANIŞAN

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Programme**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ferhat KARA
2002, 91 pages**

In this study, sintering behaviour, microstructures and mainly rheological properties of a new porcelain body which has high whiteness and translucency was investigated. A specially developed frit, calcite, quartz, feldspar and kaolin are the raw materials used to formulate the new body. The effect of various deflocculants, precipitated silica and sodium sulphate on the rheological properties of a slurry prepared from the above raw materials is studied. The new porcelain contains diopside, wollastonite, quartz and an amorphous phase. Although it is straightforward to deflocculate the slurry with sodium sulphate, viscosity and thixotropy of the slurry was observed to increase with time, especially at high solid loadings. Therefore, a stable casting property of the slurry with time was not able to be obtained. Rheological and casting properties were attempted to be stabilized by using precipitated silica and sodium sulphate and some improvements were made.

Keywords: Diopside, Wollastonite, Precipitated Silica, Sodium Sulphate

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım esnasında bilgi, hoőgörü ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Ferhat KARA'ya, laboratuvar çalıőmalarımda yardımcı olan Seyfi YAMAK'a ve her zaman olduğu gibi desteklerini benden esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Belgin TANIŞAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. PORSELEN ÜRETİM TEKNOLOJİSİ	3
2.1. Porselen Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	3
2.1.1. Kil ve Kaolin	3
2.1.2. Feldispat	3
2.1.3. Kuvars	5
2.2. Porselen Çamurları ve Hazırlanması	6
2.3. Porselen Sırları ve Hazırlanması	7
2.4. Pişirme	9
3. PORSELEN ÇEŞİTLERİ VE KOMPOZİSYONLARI	15
3.1. Sert Porselen	16
3.2. Yumuşak Porselen	17
3.3. Stoneware	17
3.4. Kemik Porseleni	18

4. PORSELEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	24
4.1. Torna Yöntemi	24
4.2. Döküm Yöntemi	26
4.3. Basınçlı Döküm Yöntemi	31
4.4. Yaş Pres Yöntemi	33
4.5. İzostatik Presleme Yöntemi	33
5. KİL-SU SİSTEMLERİNİN REOLOJİK ÖZELLİKLERİ	36
5.1. Reolojik Özellikler	36
5.1.1. Zamandan Bağımsız Reolojik Özellikler	37
5.1.1.1. Newton Akış	37
5.1.1.2. Doğal Viskoz Akış	38
5.1.2. Zamana Bağımlı Reolojik Özellikler	41
5.1.2.1. Tikotropi	41
5.1.2.2. Reopeksi	41
5.2. Kil İçeren Süspansiyonların Kararlılığı	42
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	49
6.1. Kullanılan Cihazlar	50
6.2. Çamurların Hazırlanması	50
6.2.1. Elektrolit Cinsi ve Miktarının Belirlenmesi	51
6.2.2. CMC Denemeleri	51
6.2.3. Çöktürülmüş Silika Denemeleri	52
6.2.4. Sodyum Sülfat Denemeleri	54
6.3. Sinterlenme Davranışı ve Malzeme Karakterizasyonu	55

7. SONUÇLAR	56
7.1. Sinterlenme Davranışı ve Malzeme Karakterizasyonu	56
7.2. Çamur Reoloji Çalışmaları	62
7.2.1. Elektrolitlerin Etkisi	62
7.2.2. CMC'lerin Etkisi	65
7.2.2.1. Çamur Reolojisi Üzerinde Etkileri	65
7.2.2.2. Döküm Hızı Üzerinde Etkileri	68
7.2.3. Çöktürülmüş Silikanın Etkisi	70
7.2.3.1. Çamur Reolojisi Üzerinde Etkileri	70
7.2.3.2. Döküm Hızı Üzerinde Etkileri	78
7.2.4. Sodyum Sülfatın Etkisi	80
8. TARTIŞMA	84
8.1. Sinterlenme Davranışı	84
8.2. Reolojik Çalışmalar	85
9. GENEL SONUÇLAR	87
10. ÖNERİLER	88
11. KAYNAKLAR	89

bağlı akma davranışları	67
7.11. % 63 katı konsantrasyonunda farklı CMC'ler ile hazırlanan çamurların zamana bağlı akma olarak akma davranışları	68
7.12a. Deneme 2A çamuruna ait döküm hızı grafiği	69
7.12b. Deneme 2B çamuruna ait döküm hızı grafiği	69
7.13. Deneme 3A çamuruna ait döküm hızı grafiği	70
7.14a. % 63 katı konsantrasyonunda %0.2 Selkim CMC ve değişen oranlarda P-silika ilavesi ile hazırlanan çamurların zamana bağlı olarak akma davranışları	71
7.14b. % 63 katı konsantrasyonunda %0.2 Selkim CMC ve değişen oranlarda P-silika ilavesi ile hazırlanan çamurların zamana bağlı olarak tiksotropi davranışları	71
7.15a. % 63 katı konsantrasyonunda %0.2 Selkim CMC ve %5 P-silika ilavesiyle hazırlanan çamurun 41 sn^{-1} kayma oranında zamana bağlı olarak viskozite değişimi	72
7.15b. Deneme 4E çamurunun Haake VT 550 viskozimetresi reoloji ölçümleri	74
7.16. Farklı katı konsantrasyonlarında %0.2 7L CMC ve % 1 P-silika ilavesiyle hazırlanan çamurların zamana bağlı akma davranışları	75
7.17a. % 63 katı konsantrasyonunda Selkim CMC ve 7L CMC ile P-silikasız, % 1 P-silikalı çamurların zamana bağlı akma davranışları	76
7.17b. % 63 katı konsantrasyonunda Selkim CMC ve 7L CMC ile P-silikasız, % 1 P-silikalı çamurların zamana bağlı tiksotropi davranışları	76
7.18a. % 66 katı konsantrasyonunda 7L CMC ile P-silikasız ve % 1 P-silikalı çamurların zamana bağlı akma davranışları	77
7.18b. % 63 katı konsantrasyonunda 7L CMC ile P-silikasız ve % 1 P-silikalı çamurların zamana bağlı olarak akma davranışları	77
7.19a. Deneme 4D çamuruna ait döküm hızı grafiği	78
7.19b. Deneme 4E çamuruna ait döküm hızı grafiği	79
7.20a. Deneme 5A çamuruna ait döküm hızı grafiği	79
7.20b. Deneme 5B çamuruna ait döküm hızı grafiği	80

bağlı akma davranışları	67
7.11. % 63 katı konsantrasyonunda farklı CMC'ler ile hazırlanan çamurların zamana bağlı akma olarak akma davranışları	68
7.12a. Deneme 2A çamuruna ait döküm hızı grafiği	69
7.12b. Deneme 2B çamuruna ait döküm hızı grafiği	69
7.13. Deneme 3A çamuruna ait döküm hızı grafiği	70
7.14a. % 63 katı konsantrasyonunda %0.2 Selkim CMC ve değişen oranlarda P-silika ilavesi ile hazırlanan çamurların zamana bağlı olarak akma davranışları	71
7.14b. % 63 katı konsantrasyonunda %0.2 Selkim CMC ve değişen oranlarda P-silika ilavesi ile hazırlanan çamurların zamana bağlı olarak tiksotropi davranışları	71
7.15a. % 63 katı konsantrasyonunda %0.2 Selkim CMC ve %5 P-silika ilavesiyle hazırlanan çamurun 41 sn^{-1} kayma oranında zamana bağlı olarak viskozite değişimi	72
7.15b. Deneme 4E çamurunun Haake VT 550 viskozimetresi reoloji ölçümleri	74
7.16. Farklı katı konsantrasyonlarında %0.2 7L CMC ve % 1 P-silika ilavesiyle hazırlanan çamurların zamana bağlı akma davranışları	75
7.17a. % 63 katı konsantrasyonunda Selkim CMC ve 7L CMC ile P-silikasız, % 1 P-silikalı çamurların zamana bağlı akma davranışları	76
7.17b. % 63 katı konsantrasyonunda Selkim CMC ve 7L CMC ile P-silikasız, % 1 P-silikalı çamurların zamana bağlı tiksotropi davranışları	76
7.18a. % 66 katı konsantrasyonunda 7L CMC ile P-silikasız ve % 1 P-silikalı çamurların zamana bağlı akma davranışları	77
7.18b. % 63 katı konsantrasyonunda 7L CMC ile P-silikasız ve % 1 P-silikalı çamurların zamana bağlı olarak akma davranışları	77
7.19a. Deneme 4D çamuruna ait döküm hızı grafiği	78
7.19b. Deneme 4E çamuruna ait döküm hızı grafiği	79
7.20a. Deneme 5A çamuruna ait döküm hızı grafiği	79
7.20b. Deneme 5B çamuruna ait döküm hızı grafiği	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. Kemik porseleni ve sert porselen bünyelerin özelliklerinin karşılaştırılması	18
3.2. Kemik porselen bünyesinin mineral ve oksit içeriği	19
3.3. Kemik ununun kimyasal analizi	20
3.4. Çeşitli porselen ürünlerin özelliklerinin karşılaştırılması	23
6.1. Geliştirilen yeni ürün reçetesinde kullanılan hammaddelerin % olarak bileşimi	49
6.2. Geliştirilen yeni ürün reçetesinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri	49
6.3. Deneyleerde kullanılan malzemeler ve firmaları	50
7.1. Potasyum feldispat kullanılarak hazırlanan reçetenin su emme, görünen gözeneklilik ve kütle yoğunluğu değerleri	58
7.2. Sodyum feldispat kullanılarak hazırlanan reçetenin su emme, görünen gözeneklilik ve kütle yoğunluğu değerleri	58
7.2. Yeni geliştirilen beyaz porselenin beyazlık derecesinin ticari kemik porselen ve sert porselen ürünleri ile karşılaştırılması	62

1. GİRİŞ

Porselen ürünler; beyazlığı, yarı-saydam olma özelliği ve düşük su emme değerleri ile seramik ürünler içerisinde önemli bir yere sahiptir. Bu ürünler; yumuşak porselen ve sert porselen olmak üzere iki büyük grup altında toplanırlar. Bu gruptaki porselenler, kaolen-kuvars-feldispat üçlü sisteminden oluşur. Kaolinler, beyaz pişme rengine sahip olmalarına rağmen, yeterince özlülük göstermemektedir. Bu nedenle, az da olsa beyaz pişen özlü killer kaolinlere katılarak, onların belli bir plastikliğe ulaşmaları sağlanır. Yumuşak porseleni, sert porselenden ayıran özelliği, sert porselenin kaolince zengin, feldspatça fakir olmasıdır. Bunun yanı sıra sert porselen, yumuşak porselene oranla daha yüksek sıcaklıkta pişmektedir.

Sert porselen ve yumuşak porselen ürünlerin dışında, Çin porseleni örnek alınarak üretilmiş kemik porselenin; görünüş açısından eşsiz bir malzeme oluşu, aşırı derece beyazlığı, yüksek kırılma mukavemet ve ışık geçirgenliği özellikleri onu porselen ürünler içerisinde en pahalısı kılmıştır. Bu ürün, sert porselenden daha düşük sıcaklıkta pişirilmekte ve kütlece % 35'inden fazlasını kristal fazlar oluşturmakta ve bu da, bileşiminde kullanılan kemik külünün diğer hammaddelerle reaksiyonlara girmesi ile oluşmaktadır. Kemik porselene rakip olabilecek mevcut sert porselen, yüksek dirençli sıra sahip olmasına rağmen, düşük kırılma mukavemet değeri ile ağır servis şartlarında kullanıma uygun değildir.

Porselen üretiminde çeşitli şekillendirme yöntemleri kullanılmaktadır. Bünyenin kil içeriği düşük olduğunda geleneksel plastik şekil verme tekniklerini kullanmak mümkün olmadığı için bünye; presleme, basınçlı döküm ve enjeksiyon kalıplama gibi otomasyon teknikleri ile şekillendirilebilirliğe uygun olmaktadır.

Porselen ürünler yaygın olarak alçı kalıba döküm ve izostatik presleme yöntemleri ile üretildikleri için, kullanılan çamurun reolojik özelliklerinin bilinmesi üretimin kontrolü açısından önemlidir. Alçı kalıba dökümde; döküm kalınlığı ve döküm hızı viskozite ile kontrol edilebilir. Bu nedenle, işletmelerde döküm çamurunun viskozitesinin sabit tutulması istenir. Döküm çamurunun viskozitesine; karışımı oluşturan hammaddelerin türü, tane irilikleri ve

şekilleri, ortamın pH değeri ve sıcaklığı, karıştırma şekli ve zamanı yanında kullanılan suyun saflığının büyük etkisi vardır.

Bu çalışmada, kemik porselen özelliklerini yakalamak için geliştirilen yeni porselen bünyenin reolojik özellikleri üzerine; katı konsantrasyonunun, çeşitli tipteki deflokulantların, CMC'lerin ve çöktürülmüş silika ile sodyum sülfat gibi yardımcı ilavelerin etkileri incelenmiştir.

2. PORSELEN ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

2.1. Porselen Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

2.1.1. Kil ve Kaolin

Porselen çamurlarının bileşiminde kullanılan kaolin ve killerin beyaz pişmesi, kil cevheri oranının yüksek olması ve kaolinitik mineral yapıya sahip olmaları gerekir [1]. Killer, ikincil oluşumlu (sedimenter) özlü seramik hammaddeleri olup, çok ince tanelidirler ve oldukça fazla çekme yaparlar. Genellikle siyah karbonlu malzeme içerdiklerinden renkli görünümlüdürler. Ancak pişirildikleri zaman beyazlaşırlar. Yüksek plastiklik özellikleri nedeniyle porselen çamurlarında şekillendirme için gerekli plastikliği, pişme öncesi ve sonrası mukavemeti sağlarlar. Kil minerallerinin tane boyutlarının küçük olması nedeniyle, pişme sırasında tanelerarası iletişimin artmasını ve böylece bünyenin pekişmesini sağlarlar [2].

Killer bir çok mineral tiplerini bünyelerinde bulundurlar ve herbirinin kimyasal analizi birbirinden farklılık gösterir. Killerde şişebilen tip minerallerin, (montmorillonit) miktarı önemli değişimlere neden olur. Artan montmorillonit miktarı, döküm konsantrasyonunu ve hızını azaltır. Serbest silis, feldspat, mika gibi plastik olmayan alümina-silikatlar, killerin plastisitesini, küçülmeyi, kuru mukavemeti azaltır. Killerde bulunan kalsiyum bileşikleri ise ergitici rol oynar. Pişme sırasında deformasyona, çatlamaya neden olabilirler. Killerin bünyesinde bulunan çözünebilir tuzlar (NaCl, CaSO₄), çeşitli kanyonlar (Ca⁺², Mg⁺², Al⁺³) killerin su içerisindeki davranışlarını etkilerler. Bu tip killer çökme özelliği gösterirler ve silikatlara karşı ilgileri azdır [3].

Porselen çamurunda kilin yer alması ile birlikte, çamurun kuru direncinde belirgin bir artış olur. Porselen üretimine uygun olan ve doğada sık rastlanabilen killer, yüksek plastiklik gösterirler. 1300 °C de beyaz veya beyaza çok yakın renkte pişerler. Döküm çamuru olarak üretilen porselen çamurlarına gereken durumlarda yapılacak olan kil katkısında, kilin elektrolitler ile de iyi bir akışkanlık göstermesi gerekir [1].

Kaolinler ise birincil oluşumlu özlü seramik hammaddeleri olduklarından, killere oranla daha iri tanelidirler ve plastiklik özellikleri yoktur Kaolinler; porselene beyazlık, sertlik ve parlaklık vermek için kullanılır [2].

Doğada kullanılabilir nitelikte bol sayıda kaolin bulunmamaktadır. Porselen üretimine elverişli karakteristik kaolinlere ise pek sık rastlanılmamaktadır. Çoğunlukla kaolinler saf ve beyaz olmakta, ancak yeterince özlülük göstermemektedirler. Bu nedenle, zorunlu olarak az da olsa, beyaz pişen özlü killere kaolinlere katılarak onların belli bir plastikliğe ulaşmaları sağlanır. Plastik olmayan kaolinlerin yer aldığı porselen çamurlarına kil katkısı ile özlülük kazandırmada, katkı oranının %2-10 arasında yer alması uygun olur. Bu kil katkısı, elektroporselen, teknik porselen, ateşe dayanıklı porselen çamurlarında %15'e kadar yükseltilebilir.

Çamurdaki kaolin oranının % 0.3'ü oranında TiO_2 ve % 0.5-0.7'si oranındaki Fe_2O_3 'in varlığı saydamlığın belirgin bir şekilde bozulmasına neden olur. Kil ve kaolinlerdeki bu demir-titan ikilisinin renk bozucu etkisi, pişme sırasında ortaya çıkan ilmenit ($FeTiO_3$) oluşumu ile açıklanır [1].

2.1.2. Feldispat

Feldispat, içinde belli oranda alkali bulunduran alümina silikat olarak tanımlanabilir. Özsüz bir seramik hammaddesi olduğu halde, belli bir sıcaklığın üstüne çıkıldığında çamurları pekiştirerek ergiticilik özelliği gösterir [2].

Feldispatın tane boyutu dağılımı da önemlidir. Çok ince öğütülmüş feldispat, kuvars taneleri ile reaksiyona girmeden, kaolinit ile mullit fazını oluşturur. Bu da bütün bünyeyi saramadığı için, ürünün mukavemetini azaltır. Eğer iri taneli ise, bünyede cam merkezleşmesine yol açar [3].

Porselen çamurlarında kullanılan feldispatların genelde gaz kabarcığı çıkarmaksızın ergimeleri ve demir lekeleri göstermemeleri gerekir. Bazı feldispat türleri, camsı-saydam, bazıları ise opak bir erime gösterirler. Saf potasyum feldispatın (ortoklas) ergime sıcaklığı 1170 °C, sodyum feldispatın (albit) ise 1120 °C dir. Ancak ortoklasın tam ergime sıcaklığı 1280 °C dolayına ulaşmaktadır.

Bu da ortoklasın geniş bir ergime aralığına sahip olduğunu gösterir. Bu nedenle, özellikle porselen çamurlarında ortoklas daha fazla kullanım alanı bulur.

Kaba seramiklerde kullanılan feldispatların çok saf ve temiz olması gerekmeyebilir. Ancak, sırlarda ve diş porseleni gibi ince seramiklerde kullanılacak olan feldispatların mümkün olduğunca saf ve çok temiz olması gerekir.

İngiltere’de genellikle feldispat yerine kullanılan hammadde Cornish stone (Cornish taşı) olarak adlandırılan, kısmen kaolinize olmuş, potasyum ve sodyum feldispat içeren bir madde olup, feldispatın yanısıra serbest kuvars, kaolin, glimmer de içerir [1].

Bazı çamur bileşimlerinde ise feldispatın yerine, “Nefelin siyenit” adlı madde kullanılır. Nefelin siyenit, granite benzeyen magmatik bir kayaç olup, esas yapısını potasyum ve sodyum feldispat oluşturmaktadır. Bu hammaddenin büyük ergitici etkisinden dolayı, pişme sıcaklığı düşük tutulabilen yumuşak porselen gibi çamurların yanısıra, elektroporselen gibi pekişmiş çamurlarda da geniş kullanım alanı bulur. Porselenin pişme sıcaklığını 150-200 °C düşüren bu madde, ayrıca yer aldığı yumuşak porselen çamurlarının kuru direncini de yükseltir [2].

2.1.3. Kuvars

Yüksek oranda kullanıldığında çamurun bağlayıcı özelliğini ve kuru mukavemetini azaltan kuvars, aynı zamanda pişmiş bünyenin gözenekliliğini, dolayısıyla su emmesini de artırır. Bu olumsuz özelliklerinin yanında, kuru ve pişme küçülmesini azaltır ve özellikle büyük boyutlu malzemelerin ayakta kalmasını sağlar. Ayrıca, yapı içinde homojen olarak dağılmış kuvars tanecikleri mekanik mukavemeti artırır [2]. Kuvarsın tane iriliği büyükse gelişme sıcaklığını yükseltir, ince ise kılcal çatlamlar ve mukavemet azaltıcı rol oynar [3].

Porselen çamurunda kullanılacak olan kuvarsın, saf kuvarsit veya saf, beyaz pişen kuvars kumu şeklinde olması tercih edilir. Özellikle sert porselen çamurlarında olması gereken saydamlık sadece saf kristal kuvarsla elde edilebilir [1]. Genelde kuvars yerine, temiz kuvars kumları tercih edilmektedir. Kuvars

kumu tabiatta ince taneli olarak bulunduğundan, hem maliyet, hem de enerji tasarrufu açısından daha uygun bir hammadde olmaktadır [4].

2.2. Porselen Çamurları ve Hazırlanması

Porselen çamurları diğer seramik ürünler gibi sileks kaplı değirmenlerde flint taşı (bilya) ile öğütülmektedir. Sert hammaddeler; kuvars ve feldispatlar ön hazırlama işleminden geçerek (kıırma-ufalama) sulu ortamda bilyalı değirmende öğütülür ve açıcı mikserlerde açılan yıkanmış kil ve kaolenlerin de ilave edilmesiyle öğütme işlemi yapılır. Bu işlem 10-20 saat kadar sürmektedir [4].

Değirmene yüklenen flint taşı miktarı denemeler sonunda istenen elek bakiyesini verecek şekilde tespit edilir ve buna göre yüklenir. Öğütmeyi yapan bilyalar her şarjın sonunda azalabilir. Bu nedenle öğütmenin yaklaşık aynı sürelerde olması için, her şarjdan önce gerekiyorsa flint taşı ilavesi yapılır.

Öğütme devrini tamamlayarak istenen elek bakiyeye gelen çamur (\cong %2-2.5) pompalar vasıtasıyla miksera aktarılır. Bu işlemde amaç; reçeteye katılan ve farklı yoğunluklara sahip hammaddelerin dinlenme esnasında çökmesini önlemek ve çamur içinde bulunan havayı açığa çıkarmaktır.

Mikserdeki çamurun :

Litre ağırlığı = 1700-1725 gr.

I. Viskozitesi = 40-80 sn.

II. Viskozitesi = 50-110 sn.

Kalınlık alma (10 dk.) = 3-4 mm.

Kalınlık alma (20 dk.) = 6 mm.

Elek bakiye = % 0.5-2

Sıcaklık = 30-45 °C şeklindedir [2].

Miksera alınan masse basınçla çalışan pompalar aracılığıyla eleklerle pompalanır. Stok kuyusuna alınmadan önce manyetik tutuculardan geçirilerek iyice temizlenir. Süzülerek kuyuya alınmış olan çamur membran pompalar vasıtasıyla filter preslere basılır. %50 nemle filter preslere gelen çamur, %20-24

arasında nem ile çamur keki halini alır. Suyu alınmış çamur daha sonra önemli bir işlem olan vakum presten geçirilir ve çamurun içindeki hava alınmış olur. Vakum pres içindeki helezonlar aracılığıyla, krom-nikel olan elekten geçip havası alınan çamur, çıkış ağzında üretimi yapılacak ham ürün boyutlarına göre sucuk olarak çıkarılır ve tornada plastik şekillendirmeye tabi tutulur [2].

Tornada şekillendirilmesi mümkün olmayan ürünler için döküm yöntemi uygulanır. Döküm çamuru direkt bilyalı değirmenlerde hazırlanabildiği gibi, filter keklerden de hazırlanabilir. Torna ve döküm çamuru reçeteleri birbirinin aynı olduğu gibi farklı da olabilir. Ancak aynı hammaddeler kullanılırsa torna ve döküm ürünlerinin rengi birbirine yakın olur, aksi halde renk farklılığı oluşur. Bir çok fabrikada döküm reçeteleri, %10'a kadar bisküvi kırığı eklemek suretiyle elde edilir. Böylece aşırı plastik olan torna çamuru, bisküvi ilavesiyle döküme uygun hale gelir [4].

2.3. Porselen Sırları ve Hazırlanması

Porselen sırları yapılarında alkali ve toprak alkalileri bulundurlar. Üretimlerinde; kuvars, feldspat, mermer, kaolin gibi suda çözünmeyen hammaddeler kullanıldığı için ham sır olarak üretilirler. Pişirildikleri en düşük sıcaklık 1225 °C, en yüksek sıcaklık ise 1560 °C dir. Porselen sırları, tatbik edildikleri bünyede mevcut maddelerin hemen hemen aynısını ihtiva ettiklerinden, bünye ile sır arasında fiziksel ve kimyasal denge meydana gelir. Böylece sırda çatlama minimuma iner [2].

Porselen sırları da yaş olarak bilyalı değirmenlerde öğütülerek hazırlanır. Öğütme süresi 60-70 saat arasında değişebilir [1].

Sır hazırlamada bütün hammaddeler toz şeklinde, alübit tuğla kaplı ve alübit bilya ihtiva eden değirmenlerde öğütülür. 100 DIN'lik eleklerden süzülen sır, kuvvetli mıknatıslardan geçirildikten sonra stoklama havuzlarında kullanıma hazır hale gelir. Porselen sırlarında eleme ve manyetik ayırma işlemi çok büyük öneme sahiptir. Çünkü 1400 °C'de porselen sıraına karışan her türlü yabancı madde leke ve kabarcık yapmaktadır. Porselen sırları için en zararlı yabancı madde, porselen işletmelerinde çok bol olan silisyum karbür (SiC) tanecikleridir. Bu tanecikler sıra

karıştığında SiC'ün oksidasyonundan dolayı sır anormal derecede köpürmekte, adeta bir sünger gibi olmaktadır. Dolayısıyla silisyum karbürün sır hammaddelerine karışmamasına dikkat edilmelidir [4].

Porselen türlerine göre, sırlarının Seger formülleri şu sınırlar içinde bulunur:

Sert Porselen : 1.0 RO . 0.6-1.2 Al₂O₃ . 6-10 SiO₂

Yumuşak Porselen : 1.0 RO . 0.3-0.5 Al₂O₃ . 3-5 SiO₂

Bazik oksitler olarak alınabilecek oksitler ve bunların mol oranları da şu aralıklarda bulunabilir:

Na₂O : 0-0.5

CaO : 0-0.9

K₂O : 0-0.5

MgO : 0-0.6

Li₂O : 0-0.1

ZnO : 0-0.2

BaO : 0-0.2

Porselen sırlarında kullanılan kil, toprak alkaliler (genellikle CaCO₃ ve MgCO₃) ve ince öğütülmüş kuvars gibi hammaddeler tek başlarına oldukça refrakterdirler. Ergitici olarak kullanılan feldispat gibi alkali-alümina silikatlar ise, bozunuma uğramak için en az 1160 °C sıcaklığa gereksinim duyarlar. Bu iki grup madde birlikte karıştırıldıkları ve eritildikleri zaman oluşan ötektikler, sırn pişme derecesini düşürür. Buna rağmen porselen sırları bütün sırlar içinde en fazla refrakter olanlarıdır.

Porselen sırlarının mekanik mukavemetleri fazladır ve üzerine uygulandıkları bünyenin çekme (gerilim) kuvvetini arttırlar. Suda çözünmezler ve hemen hemen tüm asitlere karşı dayanıklıdırlar. Hazırlanması ve yüksek ısılarda kontrollü pişmesi zor olan porselen sırları, sahip oldukları bu fiziksel özellikler nedeniyle kullanıma elverişlidirler.

Porselen sırları; şeffaf, opak veya renkli olarak üretilebilirler. Bu sırların renk paleti, daha düşük sıcaklıkta oluşan sırlara göre daha farklıdır. Oksidatif atmosferde ortaya çıkan renkler, redüktif atmosferde oluşan renklere oranla daha çeşitlilik gösterirler. Bazı renklendirici oksitler, redüksiyondan etkilenecek farklı

renkler verirler. Örneğin; oksidatif atmosferde yeşil ya da mavimsi yeşil renk veren bakır oksit, redüktif atmosferde kırmızı renk oluşturur [2].

2.4. Pişirme

Porselen bünyenin pişirilmesi komplekstir. Çünkü yoğunlaşma ile hammadde çözünürlüğü birlikte görülür. Düşük tane boyutlu killer kuvars ve feldispat çevreler. Sinterlemeden önce kil minerallerinin serbest suyu uzaklaştırılır. Organikler yanar ve karbonatlar ayrışır. 950-1000 °C de kil tanelerindeki metakaolenin, iğnesel mullit kristallerine ve silika camına dönüşmesi ile karakteristik bir çekilme görülür.

Saf potasyum feldispat ve sodyum feldispat sırasıyla, 1150 ve 1050 °C de ergirler. Potasyum feldispat silika ile reaksiyona girerek, 1000 °C'nin altında sıvı faz oluşturabilir. 1050 °C'nin üzerinde kaolinin feldispat ile reaksiyona girmesi sonucu bir cam, feldispat yakınlarında iğnesel şekilli birincil mullit ve kaolin yakınlarında ise plaka şekilli ikincil mullit oluşur. Sıvı fazın varlığında sinterleme ile çekilme görülür. Feldispat sıvısı ile temas halindeki kuvars, 1250 °C'nin üzerinde yavaşça çözülmeye başlar. Mullit oluşumu ve kuvarsin çözünme hızı kullanılan hammaddelerin tane boyutuna, emrütelerin cins ve miktarlarına ve ikincil cam yapıcı ilavelerine çok bağlıdır.

Fırın atmosferinden absorblanan su, camsı fazın viskozitesini azaltır. Çarpılmaya karşı direnç, ilk kademede az miktarda oluşan biraz heterojen dağılımı ve sıvı fazın %50'nin üzerine çıkması ile oluşan mullit kristallerinin sıvı fazın viskozitesini arttırması ile sağlanır.

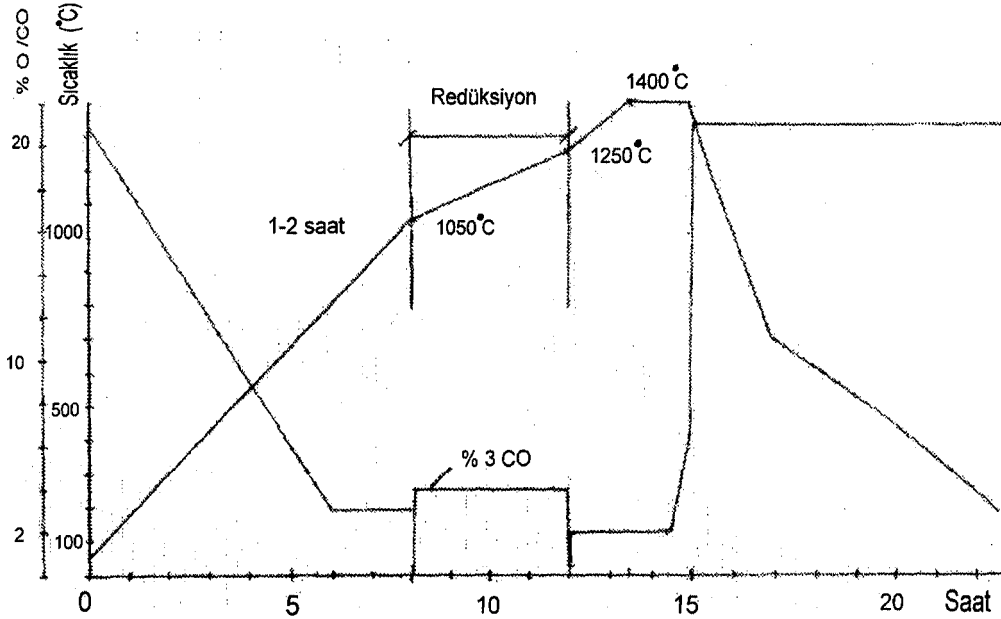
Yüksek sıcaklıklarda sinterlemenin son aşamasına doğru, mullit kristallerinin şekli prizmatik olur ve bazı mullit kristalleri çözünebilir. Fakat kuvarsin artan çözünürlüğü camdaki silika miktarını ve viskozitesini arttırır. Kaba kuvars yapıda kalabilir. Silikanın yerine alüminanın geçmesi mullit oluşumunu yavaşlatır. Ancak yüksek sıcaklıklarda mullit çözünümünü azaltır [5].

Yukarıda bahsedilen reaksiyonlar, kimyasal difüzyon ve viskoz akışa bağlı olduğundan, oluşan mikroyapı ısıtma hızına ve maksimum sıcaklığa bağlıdır. Eğer ısıtma esnasında gaz çıkarsa, yapıda şişme olur. Yüksek yaş yoğunluk ve

sinterleme sıcaklığının kontrolü, çarpılma ve şişme olmadan yüksek yoğunluk elde etmek için kontrol edilmesi gerekir.

Az miktarda kalsiyum karbonat veya talkın ikincil ergitici olarak ilavesi sinterleme sıcaklığını düşürebilir [5].

Sert porselende bisküvi pişirimi 900-950 °C'de oksidif atmosferde yapılmaktadır. Gözenekli olan yarı mamuller sırlandıktan sonra yaklaşık 1400 °C'de redüktif atmosferde sır pişirimine tabi tutulmaktadır. Şekil 2.4 de sert porselene ait sır pişirme eğrisi görülmektedir. Kemik porselen ve vitro porselende ise bisküvi pişirimi 1200-1280 °C'de oksidif atmosferde yapılmakta, iyice camlaşmış ve pekişmiş yarı mamuller kurşun ve bor ihtiva eden sırlarla sırlanarak 920-1125 °C'de yine oksidif olarak pişirilmektedir [4].

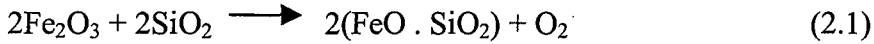


Şekil 2.4. Sert porselen sır pişirim grafiği [4]

Yumuşak porselen en çok 1300 °C'de, oksitleyici atmosferde pişirilir. Porselende 1250 °C'de ve daha altında indirgeyici (redüksiyonlu) atmosferde pişirim yapılamaz. Bunun nedeni, "Boudouard" ın karbon dengesi eşitliği ile

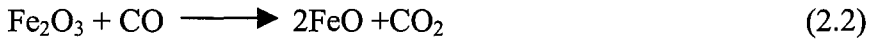
bilinen $2CO \rightarrow CO_2 + C$ eşitliğinde, açığa çıkan karbonun çamurda yol açtığı gri renktir. Oksitleyici-nötr atmosferde yapılan pişirimin sonucunda porselen kırığında sarımsak renge varılır. Pişme sıcaklığının düşmesi ile orantılı olarak sarı renk daha da belirginleşir. Öyle ki, 1200 °C’de bu renk sarı-pembeye dönüşür. Bunun nedeni çamurda III değerli olarak bulunan demirdir.

Porselende beyaz pişen çamur elde etmek için, Boudouard eşitliği nedeni ile, pişirim sıcaklığının 1300 °C’nin üzerinde tutulması gerekir. Ancak bu sıcaklıklarda çamurun gözenekleri kapandığından, indirgeyici atmosferde, çamurun içinde tutsak kalan III değerli demir, II değerli demire indirgenir ve çamurdaki SiO_2 ile birleşir. Sonuçta oksijen çıkışı ile noktalanmış bu reaksiyon “fayalit” oluşumu olarak tanımlanır ve reaksiyon eşitliği 2.1’ de gösterilmiştir:



Serbest olarak açığa çıkan oksijen ise, çamurda kabarcıklara yol açar.

Bu olayın önlenmesinde tek yol, indirgeyici pişirimin, porselen çamurunun gözeneklerinin kapanmasından önce, 1050-1100 °C’den başlayarak yapılmasıdır. Böylelikle III değerli tüm demir bileşikleri, II değerli hale indirgenir. Bu işleme ait reaksiyon eşitliği 2.2’de gösterilmiştir:



Oluşan FeO ancak bu aşamada SiO_2 ile tehlikesizce birleşir ve ortaya çok açık mavimsi-yeşil bir rengin çıkmasına aracı olur. Bu renk ise insan gözü tarafından belirgin bir şekilde algılanamadığı için, porselen çamuru beyaz pişme rengine kavuşur.

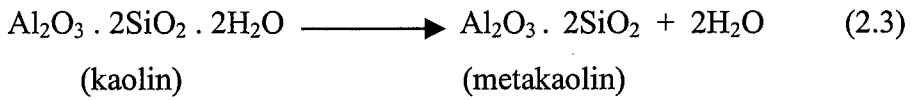
Bu olaylar zinciri ile elde edilen ve beyaz pişme rengi gösteren porselen yalnızca sert porselendir. Yumuşak porselende gerek görülmemesine karşın, sert porselen sır pişiriminde, aşağıda kademeli olarak belirtilen oksidasyon-redüksiyon zincirine uyulması gerekir:

1. Oksidasyon ağırlıklı pişirim (20 – 1000 °C)
2. Tam oksitleyici pişirim (1000 - 1100°C)
3. Tam indirgeyici pişirim (1100 - 1300°C)
4. Nötr pişirim (1300 - 1450°C)

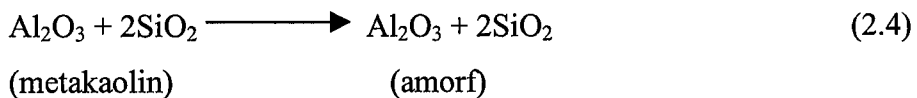
Ön ısıtmada (1. aşamada) porselen eşit bir şekilde ısıtılır, bu sırada bisküvi üzerinde biriken karbon, sıcaklığın 800 °C'ye ulaşması ile kaybolur. 1000-1100 °C arasında bol havalı pişirimde çamur karbondan yeterince arındırılır. Üçüncü aşama, gerek çamurun, gerekse sırn gözeneklerinin henüz kapanmaya başlamadığı bir sıcaklıkta 1050-1100 °C'ler de başlar, 1300 °C ye dek sürer. Böylelikle fırın atmosferinin indirgeyici etkisinin çamur üzerinde görülmesi sağlanır. Tünel fırınlarda yanma gazlarının %3-5 CO içermesi gerekir. Bu değer, kamara tipi fırınlarda ortalama % 5-10 arasındadır. Fırın sıcaklığının maksimum verimliliğe ulaşmasını sağlamak için, pişirmenin son aşaması nötr olarak sürdürülür. Bu son pişirme sıcaklığının yarım ile bir saat arasında tutulması yararlıdır.

Yumuşak porselenin sır pişiriminde fırın atmosferinin oksitleyici veya nötr ile oksitleyici arasında olması istenir. Sıcaklık artışının da yavaş ve eşit olması gerekir. Erişilen son sıcaklığın en az bir saat sabit tutulması ile tam bir pişme sağlanabilir [1]. Yumuşak porselenlerin bazı çeşitlerinde, kemik porselende olduğu gibi bisküvi pişirimi daha yüksek sıcaklıkta yapılır.

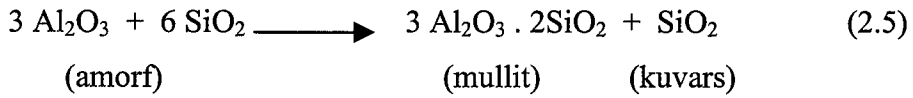
Pişirme işleminin ilk kademesinde 500-550 °C de endotermik bir reaksiyonla kaolin kristal suyunu kaybeder ve metakaolin haline dönüşür. Bu reaksiyon aşağıdaki 2.3 eşitliğinde gösterilmiştir:



800-1000 °C arasında metakaolin dekompoze olur ve 2.4 deki eşitlikte gösterildiği gibi amorf Al₂O₃ ve SiO₂ meydana gelir:



950–1000 °C arasında egzotermik bir reaksiyonla amorf Al₂O₃'ün bir kısmı kristalleşir, 900–1170 °C arasında feldispat ergimeye başlar ve serbest kuvars ve kaolin, feldispatın meydana getirdiği eriyikte çözülmeye başlar. 2.5' deki eşitlikte gösterildiği gibi, 1150–1250 °C arasında amorf Al₂O₃ ve SiO₂ reaksiyona girerek mullit kristallerini meydana getirirler ve serbest kuvarsın bir kısmı, daha yüksek sıcaklıklarda kristobalite dönüşür:



Porselenin özelliklerini; mikro dokusunu meydana getiren erimemiş kuvars taneleri ve bu tanelerin dağılışı, mullit ve cam fazın miktarı ile kapalı gözeneklerin hacmi belirler.

İğne şeklindeki mullit kristalleri porselenin mikro yapısını bir ağ gibi sararlar. Mullit kristalleri porselenin mekaniksel, elektriksel, kimyasal mukavemetine en çok katkıda bulunan bir dokusal elemandır. Oldukça düşük bir genişleme katsayısına sahip olan bu kristaller, porselenin termal şok direncini de arttırlar.

Erimemiş kuvars tanelerinin porselenin mikro yapısı içindeki homojen bir şekilde dağılımı ve tane iriliği mekaniksel mukavemet üzerinde önemli bir rol oynar.

Cam fazın %45'in üzerine çıkması mekaniksel mukavemeti az da olsa düşürür. Cam fazın mullit kristalleriyle doymuş olması porselenin dielektrik özelliğini artırır. Ayrıca cam fazı miktarının artışı çekme mukavemetini azaltıcı yönde rol oynamaktadır.

Gözenekler, mekaniksel, elektriksel mukavemet ve yarı-saydamlık üzerinde olumsuz etkileri olan mikroyapı elemanlarıdır. Kritik bünyelerde gözeneklilik (su emme) % 0.1-0.3'ü geçmemelidir [6].

Yüksek kapasiteli fırınlarda gerek sır, gerekse bisküvi pişirimi uzun yıllardan beri tünel fırınlarda yapılmakta iken, son yıllarda hızlı fırınların yayılmasıyla birlikte porselen sofrası üretiminde de hızlı roller veya hızlı arabalı fırınlar (tünel fırın) kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca düşük ve değişken kapasiteler için ise, hızlı hafif malzemedan yapılmış mekik fırınlar kullanılmaktadır.

Geleneksel tünel fırınlarda pişirme süreleri 25-30 saat olup, bu süre hızlı fırınlarda 4 saate kadar düşmektedir.

Geleneksel fırınlarda kapalı kasetlerde yapılan pişirim yerine, hızlı fırınlarda üçgen biçiminde ince plakalar kullanılmaktadır. Yardımcı pişirme malzemelerinin azlığı ve pişirme süresinin kısalığı nedeniyle geleneksel fırınlarda 7500 Kcal/kg olan özgül enerji sarfiyatı, hızlı fırınlarda 2500 Kcal/kg'a kadar düşebilmektedir. Diğer seramik üretimlerinde olduğu gibi, kontinü fırınlarda özgül enerji sarfiyatı, periyodik çalışan fırınlara göre daha düşüktür. Örneğin, modern bir elyafli mekik fırında özgül enerji sarfiyatı 6000-8000 Kcal/kg iken, bir roller fırında 1800-2500 Kcal/kg'dır. Bu nedenle yüksek kapasiteli ve fazla değişken olmayan üretimlerde mutlaka kontinü hızlı fırınlar tercih edilmelidir.

Hızlı fırınlar bisküvi pişiriminde de kullanılmaktadır. Sert porselen üretiminde sır pişiriminde rekristalize SiC yardımcı pişirme malzemeleri kullanılırken, yumuşak porselen üretiminde kordierit yardımcı pişirme malzemeleri kullanılmaktadır [4].

Pişmiş porselen çamuru çok sert olup, 7 mohs sertliğine sahiptir. Sırından arındırılmış ayakları veya ağızları ile fırın rafları üzerinde pişen porselenin bu pürüzlü kısımları, taşlanarak ve polisajla düzeltilir [1].

Taşlama pişirilmiş ürünlere uygulanan bir işlemdir. Ağız taşlama üst üste veya bomse üzerinde pişen ürünlere gereklidir. Bu işlem çay ve kahve fincanlarında yapılır. Bugünkü teknolojiye ağız taşlama tamamen makine ile yapılmaktadır. Burada iki yöntem vardır. Birincisi kuru taşlama, diğeri ise yaş taşlama yöntemidir. Yaş taşlamada kalite kuru taşlamaya oranla daha yüksektir. Her iki yöntemde de aşındırıcı malzeme olarak 2 cm eninde SiC veya Korund taneciklerle kaplanmış zımpara bandı kullanılmaktadır. Son zamanlarda ağız taşlama yerine ağızlara 1200-1250 °C'lik bir tamir sırası sürülerek, sır içi dekor fırınlarında tamir pişirimi yapılmaktadır.

Ayak taşlama ise, tabaklar üst üste konulduğunda, üstteki tabağın ayağının alttaki tabağın yüzeyini çizmemesi ve masaların çizilmemesi için yapılır. Ayrıca ürünlerin üzerine düşen taneciklerin pişme esnasında sırla kaynaşması sonucu oluşan çapakların uzaklaştırılması için hata taşlama işlemi uygulanır. Ürünün kalitesi bir miktar düşse de, bu ürünlerde satılabilmektedir [4].

3. PORSELEN ÇEŞİTLERİ ve KOMPOZİSYONLARI

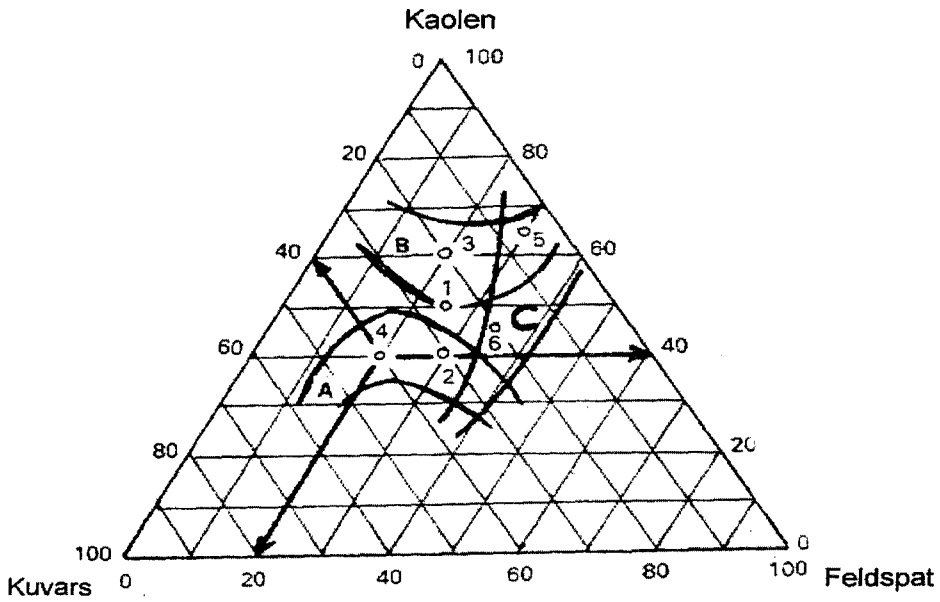
Genellikle seramik ürünlerin bileşimleri, belirli sınırlar içinde değişebilmektedir. Bu sınırları belirleyen bazı önemli noktalar vardır.

Üretimde parçanın şekillendirilme yöntemi, bileşimde yer alacak kil miktarını belirler. Kil içeriği ayrıca, parçanın kurutulduktan sonra dağılmamasını sağlar.

Kurutma ve pişirme rejimlerini de inceleyerek bileşimde plastik olmayan hammaddelerin, yeterince bulunup bulunmadığını araştırmak ve plastikliğinin ayarlanmasını sağlamak gerekir. Bu hammaddelerde, özgül seramik hammaddelerinden kuvars gibi şamot kökenli olabilirler.

Kil, kaolen ve kuvars bileşimini dengeleyip, çamurda eriticiliği sağlayan üçüncü nokta ise feldispattır. Sinterleşme yeterince camsı faz oluşumu ile sağlanacağından feldispat veya feldispatik eritici nitelikli hammaddelerin oranının daha iyi belirlenmesi gerekir [3].

Kaolin-Feldspat-Kuvars üçlü sisteminde porseleni sınırlayan bölgeyi, porselenlerin özellikleri ve türleri ile ilk kez 1928 yılında Gilchrest ve Klinefelter açıklamışlardır. Şekil 3.1'deki üçgen diyagramda sınırları çizilmiş olan A, B ve C bölgeleri, pişmiş porselen çamurunda hammaddelerin bileşimine bağlı olarak ortaya çıkan üç önemli özelliği göstermektedir [1].



Şekil 3.1. Gilchrest -Klinefelter'e göre Kuvars-Feldspat-Kaolen sistemi üçgen diyagramı [1]

Bölgelere göre porselen özellikleri şöyle sıralanmaktadır:

- A- Yüksek mekanik direnç,
- B- Sıcaklık değişikliklerine karşı yüksek direnç,
- C- Yüksek elektrik direnci

Noktalara göre porselen türleri:

1. Sert porselen,
2. Yumuşak porselen,
3. Teknik porselen,
4. Mekanik dirençli elektroporselen,
5. Yalıtma güçlü elektroporselen,
6. Sağlık gereçleri porseleni [1].

3.1. Sert Porselen

Sert porselen; beyaz pişen killer, kaolin, feldispat ve kuvarstan oluşan, yüksek sıcaklıkta pişirilen, vitralaşmış ve yarısaydam özellik taşıyan bir bünyedir. Bu porselen yüksek oranda beyazlığı ve şeffaflığı ile bilinir. Bu beyazlığı elde edebilmek için genelde kil kullanılmaz. Ancak sert porselen çamuru fazla plastik olmadığından, işlenmesi güçtür ve bünyeye plastik kil ilavesi gerekebilir. İlave edilen plastik kil oranı % 15'i geçmemelidir.

Bunlara göre sert porselen reçetesi genel olarak %50 kaolen, %25 feldispat, %25 kuvars şeklindedir.

Sert porselenin birçok üstün özelliği (ısıya mukavemet, elektriksel izolasyon gibi) anlaşıldıktan sonra bu özellikleri geliştirerek teknik ve elektroporselen ürünler yapılmıştır.

Yüksek gerilim izalatörleri gibi elektroteknik amaçlar için kullanılan çamurlarda, %10-30 oranında çok ince öğütülmüş korund kullanılarak bünyedeki Al_2O_3 oranı yükseltilir. Bu da hem sıcaklık değişikliklerine karşı direnci, hem de mekanik direnci yükseltir [2].

Sert porselenin üretim teknolojisinde 900-1000 °C sıcaklıkları arasında bisküvi pişirimi yapılır. Daha sonra sır uygulanan bünye 1350-1400 °C sıcaklıkları arasında sır pişirimine tabi tutulur.

Oluşan ürünün su emmesi sifıra yakın bir değerdedir. Mikroyapısında mullit kristalleri, serbest kuvars ve camı faz bulunur [5].

3.2. Yumuşak Porselen

Yumuşak porselen de sert porselen gibi beyaz ve şeffaftır. Bu isimle tanımlanmasının nedeni, sinterleme sıcaklığının daha düşük olmasındandır. Bunun nedeni reçete bileşimindeki ergiticilerin daha fazla kullanılmasıdır.

Sert porselende olduğu gibi bileşimi oluşturan hammaddeler kaolen, feldispat ve kuvarstır. Genel olarak reçete bileşimi %30-40 kaolen, % 30-40 feldispat, % 25-35 kuvars şeklindedir [5].

Çoğu yumuşak porselen bünyeleri bisküvi pişiriminde (1230-1280°C) sinterleşir ve sır pişirimi daha düşük bir sıcaklıkta (1000-1100°C) yapılır. Bunun yanı sıra bisküvi sıcaklığı 900 °C olarak da uygulanabilir. Bu durumda sır pişirimi 1280 °C de gerçekleşir [1].

Bu porselen çeşidinde kullanılan kaolen miktarı az olduğu için, mikroyapıda mullit fazı daha az oluşmaktadır [5].

3.3. Stoneware

Stoneware ürünler ağırlıklı olarak (%70'in üzerinde) plastik killerden imal edilirler. Bu killer önemli miktarda eritici bileşenler de içerir. Killerin plastikliğine bağlı olarak bir miktar kaolin ve %10'dan az kuvars ilave edilir.

Bünye bileşenlerinin formülasyonu, % 52 stoneware kili, % 20 ball kili, % 10 flint, % 18 feldispat şeklinde verilebilir. Reçete oluşumunda bileşenlerin sayısı genelde çok fazla değildir ve her bir bileşenin bireysel davranışı bilinebilir. Bu sebepten dolayı kil bünyelerinin formülasyonu çok zor değildir ve küçük çaptaki değişikliklerin toleransı fazladır [7].

Piştirim sıcaklıkları 1100-1300 °C arasında olup, su emme değeri %3'ün altında, çoğu zaman da sıfıra yakındır. Genellikle bisküvi ve sır pişirimi uygulanarak üretilirler. Yüksek miktarda ergitici içeriği nedeniyle kolay sinterleşmektedirler.

Yüksek miktarlarda kil kullanımı nedeniyle renkleri koyu kahveden, griye doğru değişmektedir [8].

3.4. Kemik Porselen

Kemik porseleni, diğer porselen çeşitleri içerisinde, aşırı derecede beyazlığı, yarı-saydam olma özelliği ve yüksek kırılma mukavemet değeri ile ayrı bir öneme sahiptir. Kemik porselene rakip olabilecek mevcut sert porselen, yüksek dirençli sıra sahip olmasına karşın, düşük kırılma mukavemet değeri ile ağır servis şartlarında kullanıma uygun değildir. Kemik porselen ve sert porselen bünyelerin özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir [9].

Çizelge 3.1. Kemik porselen ve sert porselen bünyelerin özelliklerinin karşılaştırılması [9]

Özellikler	Kemik Porselen	Sert Porselen
Ağırlıkça % Kristal Fazı	70	30
Ağırlıkça % Cam Fazı	30	70
Mukavemet (mPa)	100	50
Isısal Genleşme Katsayısı (1/ °C)	9×10^{-6}	$4-4.5 \times 10^{-6}$
Sırlı Piştirim Sıcaklığı (°C)	1100	1400

Kemik porselen; kemik külü, kaolen ve Cornish taşının hammaddelerinden geleneksel olarak üretilir. Bileşim bir firmadan diğerine göre değişebilir. Ancak bileşenler yaklaşık olarak 2:1:1 ağırlık oranlarında gruplanmaktadır.

Modern ticari kemik porseleninin tipik kompozisyonu ağırlıkça %25 kil, %25 flaks oluşturuucu Cornish taşı olarak adlandırılan madde ve %50 hayvan kemiği

külü içermektedir [10]. Kemik porselen bünyelerin mineral ve oksit içeriği Çizelge 3.2’de verilmiştir [11].

Cornish taşı, sodyum ve potasyum feldspat, mika ve kuvars içerir. Genellikle gövdede ergitici olarak kullanılır. Dar bir pişme aralığına sahip olan kemik porselen bünyenin pişme aralığının geniş tutulmasını sağlayarak, deformasyonu engeller ve ergimede yardımcı olarak cam fazının oluşumunu kolaylaştırır. Bununla birlikte istenmeyen yüzey porozitesini ve distorsiyonu arttıran, vitrifikasyon oranını ve hacim çekmesini azaltan flor içeren minerallerden (fluorspar, tourmaline ve topaz) az miktarlar içerir. Bu nedenle Cornish taşının yerini aynı kimyasal bileşime sahip sentetik karışımlar almıştır [12].

Çizelge 3.2. Kemik porselen bünyesinin mineral ve oksit içeriği [12]

Hammaddeler	Mineraller	Oksitler	Ağırlıkça %
Kemik Külü	Hidroksi- apatit	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	50
Kaolen	Kaolinit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25
	Feldispat	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	
Cornish Taşı	Kuvars	SiO_2	25
	Mika	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	

Kemik porselen üretiminde özellikle sığır kemikleri demir içermediğinden tercih edilmektedir. Kemik organik ve inorganik maddeler içeren karmaşık bir malzemedir. Organik maddeler kemiğin işlenmesi ve kalsinasyonu sırasında gittiğinden seramikçileri pek ilgilendirmemektedir. İnorganik kısım x-ışınları kırınım yöntemine göre hidroksi-apatit olarak saptanmıştır [13].

Kemik külü üretiminde kullanılan kemikler; et, yağ ve jelatinden arındırılmış 1-2 mm büyüklüğünde öğütülmüş kemik unu şeklindedir. Kem-Yağ Sanayii (Kayseri) tarafından üretilen kemik ununun kimyasal analizi Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Kemik ununun kimyasal analizi [13]

Bileşim	%
Ham Kül	36.94
Ham Protein	24.73
Kalsiyum	14.24
Nem	6.60
Fosfor	6.53
Ham Yağ	5.24
Ham Selüloz	3.02

Kemik ununa uygulanan en önemli işlemlerden biri kalsinasyondur ve bu da kemik külünün ve porselenin özelliklerini belirler. Endüstriyel uygulamalarda kalsinasyon 800-1000 °C arasında yapılır. Hızlı kalsinasyon sonucu bünyede bulunan karbon, parçalanması zor karbonik maddeler oluşturur. Bunu engellemek için hızlı kalsinasyondan kaçınmak gerekir. Bu nedenle oksitleyici ortamda 100 °C/saat gibi düşük ısıtma hızında ve mümkün olan en yüksek sıcaklıkta 1 saat süreyle kalarak kalsinasyon işlemi yapılmalıdır [13].

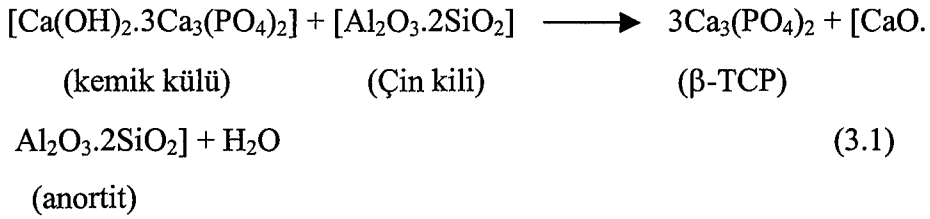
Kemik külü yaklaşık olarak % 85 oranında $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (kalsiyum fosfat), az da olsa CaCO_3 , MgCO_3 , ve SiO_2 içerir [1].

Pişme sırasında hidroksi-apatit parçalanarak bir miktar β -trikalsiyum fosfat [$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] kristal fazını oluşturur ve kalanı da bünyenin diğer bileşenleri ile reaksiyona girerek anortit ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$) kristal fazı ve bir miktar da camsı fazın gelişmesine neden olur [10].

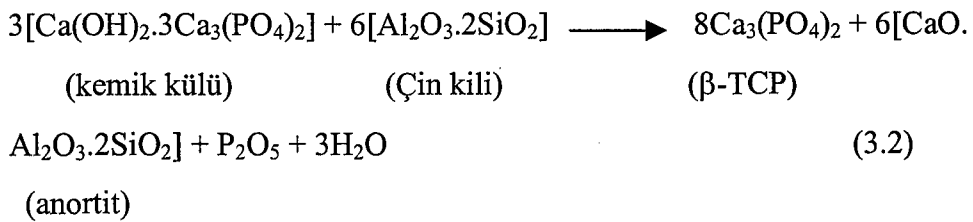
200 yıldan beri kemik porseleni üretilmesine rağmen, bisküvi pişirimi sürecinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon ve fiziksel işlemlerle ilgili tartışmalar halen devam etmektedir. Bisküvi pişirimi yapılmış kemik porselen bünyesinde; anortit kristalleri, β -trikalsiyum fosfat ($\beta\text{-TCP}$) ile birlikte mikroyapıyı bağlayan kompleks camsı matris içinde bazen küçük miktarlarda yerleşmiş olan α -kuvars içeriği olduğu bilinmektedir. Özellikler matris faza bağlı olduğundan, camsı matristeki homojensizliğin değişiminin ölçülmesi önemlidir [14].

Roberts ve Beech daha önce Wilde tarafından da saptanan, pişmiş kemik porselende β -TCP ve anortitin oluşumu ile sonuçlanan Çin kili ve kemik külü arasındaki reaksiyon için iki hipotez sunmuşlardır. Buna göre kristal fazlarını ve cam fazını veren bünye bileşenleri arasındaki aşamalı işlemlerin neler olduğunun statik resmini sunmuşlardır [15].

İlk hipoteze göre; anortit ve β -TCP, kemik külünde bulunan fosforlu pentoksit ile birleştirmek amacıyla istenenden fazla kemik külündeki kalsiyum oksit fazlasından oluşur. Artık kil o zaman mullite dönüşür ve tüm diğer hammaddeler ile camsı faz içinde birleşir. Bu hipotez için reaksiyon eşitliği “fosforsuz cam eşitliği” olarak bilinmekte ve eşitlik 3.1’ de gösterilmektedir.



İkinci hipoteze göre; kemik külündeki tüm kalsiyum oksidin Çin kilinde mevcut alümina ve silika ile birleşimi sonucu anortit oluşumu gerçekleşir. Anortit oluşum miktarının Çin kilindeki alümina miktarına bağlı olduğu varsayılmaktadır. Bünye içinde kalan hesaplanmamış tüm kalsiyum oksidin ise, β -TCP oluşturduğu varsayılmakta ve kemik külünden arta kalan fosfor pentoksit içeren tüm diğer bileşenlerin camsı fazı oluşturduğu hesaba katılmaktadır. Bu hipotez için reaksiyon eşitliği ise “fosfat cam eşitliği” olarak bilinmekte ve 3.2’deki eşitlikte gösterilmektedir.



Bu hipotezlere göre pişmiş bünyelerin ve bunların camsı matrislerinin kimyasal bileşimlerinin teorik olarak hesaplanması mümkündür. Bununla birlikte hangi hipotezin üstün olduğu halen tartışılmaktadır [15].

Kemik porselen üretimi geleneksel porselen üretimine benzer. Ancak düşük plastisiteye ve dar bir pişme aralığına sahip olması nedeniyle, hammaddelerin hazırlanışı ve üretim aşamasında kontrol gerekir. Kemik porselen üretiminde izlenen yol şu şekildedir:

Sert hammaddeler olan Cornish taşı ve kuvarsa sulu öğütme yapılıdır. Kemik küllü (3-5 μm) ve killer (0.2-0.6 μm) karıştırıcılarda açılırlar. Daha sonra hazırlanan hammaddeler karıştırıcılarda homojen olarak karıştırılır. Karıştırıcılardan öğütme işlemi için değirmenlere gelen hammaddeler 6-10 saat süre ile öğütme işlemine tabi tutulurlar.

Değirmenden alınan sulu çamur 200 meshlik elekten elendikten sonra, manyetik tutuculardan geçirilir ve su giderme işlemi filter presleme veya sprey kurutma ile gerçekleştirilir. Filter presten çıkan hamur, plastik olarak şekillendirilecekse vakum prese gönderilerek havası alınır. Eğer döküm yoluyla şekillendirme yapılacaksa, çamur karıştırıcılarda açılarak döküme hazırlanmış olur. Spreyli kurutucuda elde edilen granüller ise izostatik presleme yöntemi ile şekillendirilirler.

Şekil verme; slip döküm, plastik şekillendirme veya toz presleme yöntemleri uygulanarak yapılabilir. Kemik porselen üretiminde kullanılan slip döküm yöntemi, karmaşık şekilli parçalar için kullanılır. Bünyede kil miktarı az olduğu için döküm süresi diğer porselenlere göre daha kısadır.

Şekillendirilmiş ve kurutulmuş bünyelere daha sonra tünel fırınlarda 1200-1280 °C arasında oksitleyici atmosferde bisküvi pişirimi uygulanır. Pişirim süresi 17-20 saat arasında değişmektedir.

Bisküvi pişirimi tamamlanmış olan ürünler, genelde şeffaf sırla, daldırma veya püskürtme yöntemiyle sırlanır. Sır pişirimi 1060-1120 °C sıcaklıkları arasında elektrikli tünel fırın veya açık ateşli tünel fırınlarda yapılır. Pişirim süresi 8-10 saat arasındadır [2].

Çizelge 3.4.'de çeşitli porselen ürünlerinin mekanik, estetik ve ekonomik açıdan özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir [16].

Çizelge 3.4. Çeşitli porselen ürünlerin özelliklerinin karşılaştırılması [16]

	Earthenware	Vitreous China	Sert Porselen	Kemik Porseleni
Mekanik Özellikler				
Mekanik Mukavemet	3	4	2	7
Termal Şok Dayanımı	5	2	5	1
Aşınma Direnci	1	1	5	1
Estetik Özellikler				
Parlaklık	1	3	3	7
Geçirgenlik	0	1	6	7
Beyazlık	1	2	5	7
Ekonomik Özellikler				
Fiyat Cazibesi	7	5	3	0
Uzun Dönemde Kazanç	1	4	4	6
Değerlendirme	16	22	33	36
% Toplam	29	39	59	64

(0- hiç yok/ 1- düşük/ 2- düşük-orta/ 3- orta/ 4- orta-yüksek/ 5- yüksek/ 6- yüksek-çok yüksek/ 7- çok yüksek)

4. PORSELEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Porselen ürünler geometrik yapılarına ve üretim miktarlarına göre değişik yollarla üretilirler Porselen üretiminde kullanılan şekillendirme yöntemleri şunlardır:

1. Torna ile şekillendirme,
2. Döküm ile şekillendirme,
3. Basınçlı döküm metodu ile şekillendirme,
4. Yaş pres metodu ile şekillendirme,
5. İzostatik pres metodu ile şekillendirme [4].

4.1. Torna Yöntemi

Torna ile şekillendirme yönteminde gerekli olan en önemli unsur plastik bir çamurun hazırlanmasıdır. Bir adı da plastik şekillendirme olan bu yöntem için gerekli olan plastik çamur, kaba seramik endüstrisinde çift burgulu karıştırıcılarda hazırlanır. İnce seramik endüstrisinde ise sıvı çamur filter preslerden geçirilerek suyundan uzaklaştırılır. Her iki yöntemde de çamurun homojenize edilmesi ve gerekiyorsa havasının alınması için vakum pres kullanılır [1].

Rotasyon simetrisi bulunan bütün düz ve derin kaplar torna yöntemi ile şekillendirilmektedirler. En basit tornalar el tornalarıdır [4]. İstenilen şekil kademeli olarak önce parçayı içten şekillendirerek, sonrada dış yan kısımları olarak yapılır. Aşırı hız şekillenen mamul üzerinde gerilmeler meydana getirerek, kurutma veya fırında çatlamalar meydana getirir [17]. Bu yöntemde, insan gücü veya motor gücü ile dönen tornalar kullanılmaktadır. İnsan gücü ile tornada üretilen parçalarda ölçü sapmaları ortaya çıkmaktadır [1].

El tornalarının dışında daha gelişmiş olan yarı otomatik ve tam otomatik roller makinaları kullanılmaktadır. Bu makinalarda şekillendirme alçı kalıplarla yapılmakta ve bu kalıpların ömrü 800-1000 devir arasında olmaktadır. Bu makinalar tam otomatik üretim hatlarına yerleştirildiğinde, üretim el değmeden yapılabilmektedir. Tam otomatik bir üretim hattı, aşağıdaki ekipmanlardan meydana gelmektedir:

- a) Besleme bandı,
- b) Vakum pres,
- c) Hamur açıcı (ön şekillendirme),
- d) Otomatik roller makinası,
- e) Aktarma tertibatı,
- f) Deri sertliği kurutucusu,
- g) Vakumlu aktarma tertibatı,
- h) Beyaz kurutucu,
- i) Rötüş makinası,
- j) Otomatik istifleme makinası.

Böyle bir hatta %1 rutubetin altında elde edilen tabaklar, ek bir kurutmaya gerek duyulmaksızın bisküvi fırınına yerleştirilirler [4].

Tornada elle şekillendirmede ise, belirli boyutlardaki kaseler, bardaklar, fincanlar iç sıvama olarak, tabaklar ise dış sıvama olarak üretilirler.

Bu teknikte plastik çamurun dönen alçı kalıpta şekillenebilmesi için “şablon” denilen özel bıçaklar kullanılır. Şekillendirilecek olan parçaların çapları büyüdükçe, tormanın dönme sayısı küçülür. Alçı kalıptaki bu şekillendirme işleminde insan gücü kullanıldığı gibi, çok hızlı çalışan makinalardan da yararlanır. Bu makinalarda bıçaklı şablonların yerini, ısıtma kafalı döner şablonlar almıştır. Şekillendirme sırasında hem alttaki kalıp, hem de üstteki döner presleme şablonu döner. Bunların verimleri çok yüksek olup, tek kafalı bir tabak tornasında verim saatte 350-400 tane iken, altı kafalı tornada bu değer 1200’e kadar çıkabilmektedir. Kafalı döner şablonların iç sıvama yapılacak şekilde geliştirilmesiyle günümüzde, ufak fincan, kase gibi formlardan başka, çapı 30 cm derinliği 25 cm olan büyük çanaklar da üretilebilmektedir [1].

Büyük tabak, büyük kase ve tornalamaya uygun geniş ağızlı veya silindirik çorbalıklarda otomatik üretim hatlarında üretilirler. Ancak, burada normal roller makinaları yerine universal roller makinası denilen şablonu düşey istikamette ve yatay istikamette hareket edebilen özel otomatik tornalar kullanılır. Tam otomatik üretim hatları fincan üretiminde de kullanılmaktadır. Otomatik fincan hatlarında ilave bir işlem kulp yapıştırma işlemidir. Kulplar batarya döküm veya enjeksiyon

yoluyla üretildikten sonra özel olarak hazırlanmış bir yapıştırma hamuru ile fincan gövdesine yapıştırılmaktadır

Böylece bugünkü teknolojiye tornalanabilen bütün kahve ve çay fincanları ve bunların tabakları, düz ve çukur tabaklar, küçük ve büyük kaseler, büyük tabaklar, silindirik veya geniş ağızlı çorbalıklar otomatik hatlarda % 1'in altında bir nemle üretilmektedir [4].

4.2. Döküm Yöntemi

Döküm yolu ile şekillendirme, yaygın olarak kullanılan üretim yöntemlerinden biridir. Diğer şekillendirme yöntemleri ile üretilmeyen her türlü parça dökümle şekillendirilebilir. Örneğin, karışık parça ve şekillerden oluşan sağlık gereçleri, tornada şekillendirilemeyen yuvarlak olmayan parçalar, pres kalıplarının yapılması zor ve pahalı olan parçalar, alçı kalıp üzerine sıvamakla şekillendirilemeyen simetrik olmayan tabaklar, bazı özel ateş tuğlaları, süs eşyaları v.b. parçalarının şekillendirilmesinde döküm yöntemi kullanılır [1].

Döküm yöntemi ile şekillendirmede en önemli aşamayı, kullanılacak olan döküm çamurunun hazırlanması oluşturmaktadır. Bu temel bilgiler şunlardır:

- a) Çamuru oluşturacak hammaddelerin kimyasal, fiziksel, mineralojik ve reolojik özelliklerini bilmek gerekir. Yani kimyasal olarak bileşimi, fiziksel olarak tane yapısı ve büyüklüğü, mineralojik olarak içerdiği mineraller ve kristal yapısı, reolojik olarak akışkan olabilme yeteneği ve bunu sağlayan etkenler.
- b) Döküm çamurunda olması istenen mineralojik yapının, çamuru oluşturacak olan tüm hammaddelerin kimyasal bileşiminden hesaplanması,
- c) Çamura katılacak suyun oranı, fiziksel ve kimyasal yapısı,
- d) Uygun elektrolitin seçimi ve katkı oranı,
- e) Döküm çamurunu oluşturan sert ve suda dağılmayan maddelerin öğütme süresi, tüm çamurun tane büyüklüğü,
- f) Döküm çamurunun litre ağırlığı ve viskozitesi [1],
- g) Dökümden donra kalıptan kolaylıkla çıkabilmesi,

- h) Çok hızlı veya yavaş olmayan bir et kalınlığı temin edilmesi,
- i) Döküm sonrası mukavemetinin yüksek olması [6].

Kil içeren bünyelerden istenen özelliklerde sol (kil+su) hazırlamak genelde oldukça zordur. Masse içerisinde diğer mineraller ile birlikte su içerisinde davranışları değişir. Bu nedenle çok çeşitli kimyasallar ilave edilmektedir. Hazırlanan çamurun sabit bir viskoziteye ve uniform özelliklerde ürün üretebilme özelliklerine sahip olması gerekir. Bu nedenle çeşitli deflokulantlar kullanılmaktadır.

Her kil, kaolin veya çamurun elektrolitlerle akışkan hale gelmesi farklıdır. Elektrolitlerin türü, katı oranı ve etki süresi akışkanlıkta büyük rol oynar. Hammaddelerin ayrı ayrı hangi tür elektrolit ile hangi oranlarda akışkanlık yaptığı uygun elektrolit deneyleri ile belirlenir.

Genel olarak çamurlarda belli bir elektrolit katkısıyla başlayan akışkanlık, katkının artmasıyla birlikte hızlanır ve çamurun akma süresi kısalır. Elektrolit katkısının daha da artmasıyla öyle bir noktaya ulaşır ki, artık çamurun akma süresi uzamaya başlar ve elektrolit daha da arttırılırsa çamur iyice koyulaşır ve akmaz olur.

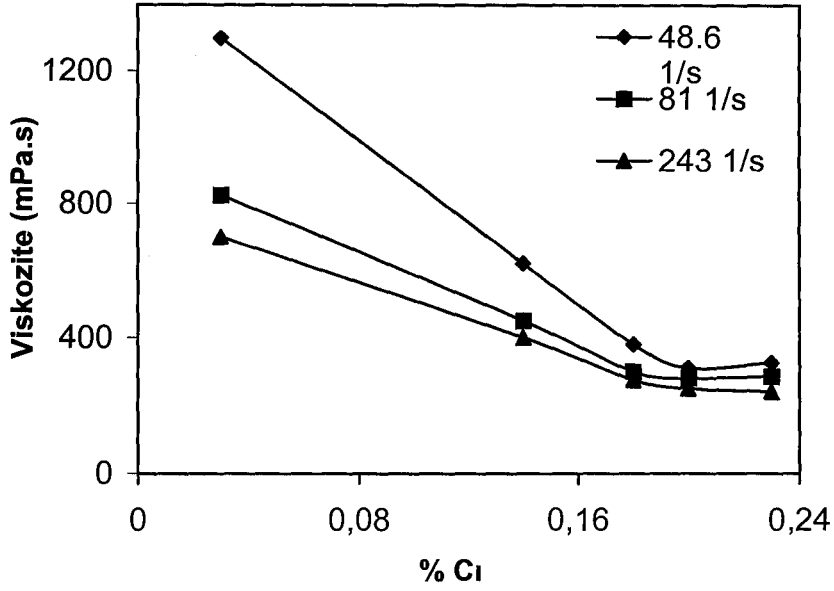
Yapılan bir araştırmada, porselen çamuruna uygun reolojik özellikler sağlamak için kullanılan, sodyum silikat ve sodyum tripolifosfat karşılaştırıldığında, sodyum tripolifosfat Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de görüldüğü gibi daha düşük kayma oranlarında viskoziteyi daha fazla düşürmektedir [18].

Bu sonuçlar neticesinde porselen çamuruna uygun reolojik özellikler sağlamak için; sabit miktarda soda külüyle birlikte her iki deflokulantın farklı oranlarda ilavesi yapılarak aşağıdaki en uygun deflokulant kombinasyonları elde edilmiştir.

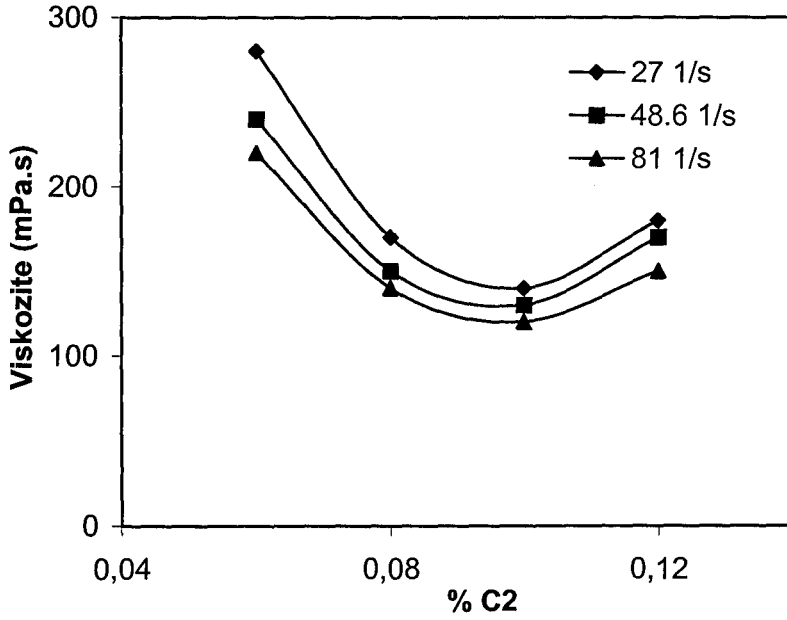
Kombinasyon 1: %0.08 Soda külü + %0.22 Sodyum silikat

Kombinasyon 2: %0.08 Soda külü + %0.20 Sodyum silikat + %0.10 sodyum tripolifosfat

Her iki elektrolit kombinasyonunun kullanılmasıyla döküm oranında bir azalma eğilimi gözlenmiştir. Son döküm bünyelerinin poroz mikroyapısı kuru durumda daha yüksek kuru büzülme ve daha düşük mekanik özelliştir.



Şekil 4.1. Farklı kayma oranlarında porselen çamurunun viskozitesine sodyum silikat (C_1) konsantrasyonunun etkisi [18]



Şekil 4.2. Farklı kayma oranlarında porselen çamurunun viskozitesine sodyum tripolifosfat (C_2) konsantrasyonunun etkisi [18]

Porselen çamurlarına, araştırılan elektrolit konsantrasyonlarının ilavesi, akma gerilimini, efektif viskoziteyi, dilatent davranışı ve döküm oranını önemli miktarda azaltmıştır. Porselen çamurlarının azaltılmış su içeriği, kurutmada daha az enerji tüketimiyle sonuçlanır ve üretim prosesini kolaylaştırır [18].

Porselen üretiminde, tornalanamayan yani rotasyon simetrisi olmayan bütün diğer ürünler döküm yöntemi ile şekillendirilirler. Bu ürünler şunlardır: kayık tabaklar, kare kaseler, demlik, sosluk, vazo, şekerlik, kulp, emzik v.b.[4].

Porselen döküm çamuru yapımında, oldukça sık uygulanan yöntemde sert hammaddeler; kuvars, feldspat ve kaolin sıra ile bilyalı değirmenlerde, bol su ile öğütülürler. Havuzlara boşaltılan çamur, buradan filter preslere basılarak suyundan uzaklaştırılır. Bu arada uzaklaşan su ile birlikte, kaolinden gelebilen ve dökümde kullanılan elektrolitle uyuşmayan bazı zararlı suda çözünebilir tuzlar atılır. Filter presten alınan çamur pideleri, pervaneli açma havuzlarında gerekli su ve elektrolit katkısı ile döküm çamuruna dönüştürülür [1].

Döküm çamurunun hazırlanmasında, torna talaşı, kurutmadan gelen tabak kırıklarının su, cam suyu ve teknik soda ile karışımı da yaygın olarak kullanılmaktadır [2].

Bu malzemelerle çamur hazırlamada mikserde su konulur ve daha sonra tornalardan alınan talaşlar atılmaya başlanır. Çözülmenin sağlanması için sodyum silikat (cam suyu) ilave edilir ve mikserde 1 saat karıştırılır. Tekrar cam suyu ve kuru madde ilavesi yapılır. Her cam suyu ilavesinden sonra mikserde 1 saat karıştırma sağlanır. Kullanılan cam suyunun toplam kuru maddeye oranı % 3-5 olacak şekilde ilavesi ile 1720 gr/lt ağırlıkta, 55-60 sn/ml³ viskozitede çamur elde edilir. Çamur manyetik tutuculardan ve 26-30 DIN'lik eleklerden süzöldükten sonra 15 ton kapasiteli yavaş karıştırıcıya pompalanır. Buradan boru hatları ile döküm tabancalarına iletilir ve döküme hazır hale getirilir [2].

Döküm açık ve kapalı olarak yapılır. Kayık tabak grubu ve kare salatalık grubu ürünler dolu döküm, demlik, sütlük, çorbalık gibi ürünler ise açık döküm yöntemi ile üretilirler [4]. Her iki döküm tekniğinde de dökümden önce mutlaka kalıpların fırçayla temizlenerek, kalıp üzerinde kalan alçı tozları ve diğer iri partiküllerin uzaklaştırılması gereklidir [2].

Dökümde, kalıp olarak alçıdan yapılan, tek veya çok parçalı alçı kalıplar kullanılır. Kalıp şekline getirilmiş alçı maddesinin gözenekli oluşu nedeniyle, kalıpta oluşan su emme yeteneği, kalıbın içine dökülen döküm çamurunun suyunu emerek, şekillendirme işlemini herhangi bir yardımcı alet olmaksızın sürdürür [1]. Döküm sayılarına bağlı olarak kalıplarda aşınma ve gözeneklenme olabilir. Bu sorunun ürünlerde bozulmaya yol açmaması için kalıplar atılarak yerine yenileri alınır [2].

Dökümle şekillendirmede;

- Döküm esnasında tabancaların uçlarına elek görevi yapan bezler takılır,
- Döküm tezgahlarının olukları ve ham mamul konulan raflar temizlenir,
- Ürün kalınlıklarının eşit olması için sık sık döküm ağızlarında kalınlık kontrolü yapıp, kalıplar zamanında boşaltılır,
 - Ham ürünlerde kaybı azaltmak için kalıplar herhangi bir gecikmeye neden olmaksızın zamanında açılır,
 - Açık döküm grubu ürünlerde şablon ile yapılan ağız kesimlerine çok özen gösterilerek kapak uyumu kontrol edilir,
 - Monte edilmesi gereken kulp, emzik, kapak tepesi gibi parçaların gövdeye nem farkı meydana gelmeden yapıştırılmasına dikkat edilir,
 - Kayık grubu ürünlerde ayak boşluğuna meydan vermemek için döküm ağızlarına ilavelerin zamanında yapılması gerekir,
 - Ham ürünlerin kalıptan alınma işlemi esnasında deformasyonun engellenmesi için ürün kalıp içinde belli bir mukavemet kazanıncaya kadar bekletilir ve zamanında alınır,
 - Açık döküm grubu ürünlerin tabanlarında oluşabilecek damlacıklar düzgün bir şekilde kazınır,
 - Ürün içinde beyaz çapak oluşturacak cisimler iyice temizlenir ve ek yerleri düzgün bir şekilde kazınır,
 - Rötüslama sonrası ürünler 24 saat doğal ortamda kurumaya bırakılır [1].

Döküm yönteminde de tam otomatik döküm hatları mevcuttur. Bu hatlarda bir günde iki vardiyada 8-10 döküm yapılabilmektedir. Yer dökümünde küçük

mallarda en fazla 4, büyük mallarda ise günde 2 döküm yapılabilir. Döküm mallarının bisküvi fırınına girmeden önce nemleri %1'in altına düşecek şekilde kurutulması gerekir [4].

4.3. Basınçlı Döküm Yöntemi

Son yıllarda sıhhi tesisat sanayiinde de kullanılan basınçlı döküm yöntemi bilhassa kayak tabak ve kare tabakların ve tepsilerin üretimi için kullanılmaktadır. Bu makinalar tek tek kullanılabilir gibi, otomatik bir hat içinde de kullanılabilir. Bu makinaların kalıpları sentetik malzemelerle üretildiği için, binlerce defa kullanılabilir [4].

Alçı kalıpların yeterince yüksek mukavemete sahip olmaması nedeniyle, sentetik reçinelerden üretilen kalıpların geliştirilmesine kadar basınçlı döküm yöntemi hiçbir sonuç vermemiş ve dolayısıyla basınçlı döküm olayı gerçekleşmemiştir. Basınçlı döküm yöntemi, daha kısa döküm süresi, seri ve sürekli üretim, yüksek yarı mamul mukavemeti ve mükemmel yüzeyi gibi özellikleri beraberinde getirmiştir.

Bu yöntemde döküm işlemi kısaca şöyle özetlenebilir; bütün parametreler operatör tarafında set edildikten sonra kalıplar piston aracılığı ile kapanır ve çamur basınç tankı ile kalıplara pompalanır. Basınç set edilen değere kadar yükselir ve set edilen zaman süresince o değerde kalır. Yeterli kalınlığın elde edilmesinden sonra, çift cidar bölgelerindeki atık çamurun boşaltılması ve bu bölgelerin sertleştirilmesi için basınçlı hava üflenir. Son olarak ürünler basınçlı hava sistemi ile homojen bir şekilde kalıptan alınır [19].

Basınçlı döküm yönteminde model yeterince dikkate alınmazsa, bütün çamur ve makine parametreleri istenilen değerlere set edilmiş olsa bile bu yeni sistem ile başarıya ulaşmak imkansızdır. Ürünlerin modeli ve dizaynı döküm parametrelerini önemli ölçüde etkilediği için modeller sisteme transfer edilmeden önce model detaylarının iyice incelenmesi ve üzerinde çalışmalar yapılması gerekir. Basınçlı dökümde başarıya ulaşmada diğer önemli parametre ise kalıp yapımıdır. Diğer yandan; döküm basıncı, kalınlık alma süresi, çamur sıcaklığı,

geri dönüş çamuru boşaltma basıncı ve süresi, sertleştirme havası ve basıncı, ürün alma basıncı ve süresi de kaliteli üretim için önemli parametrelerdir.

Basıncılı döküm yöntemi beraberinde hızlı ve sürekli üretim getirdiğinden, üretimin her aşamasında yakın kontrol ve denetleme getirdiği gibi, kalıp ve makinanın periyodik bakımı da oldukça önem kazanmaktadır.

Basıncılı döküm yönteminin getirdiği avantajlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- a) Döküm işlemi tamamıyla otomatik,
- b) Çok uzun kalıp ömrü (10000-20000 döküm)
- c) Kalıbın yüksek elastikiyet özelliği nedeniyle, mekanik aşınma ve deformasyona karşı yüksek direnç özelliğine sahip olması,
- d) Kolay kalıp montajı,
- e) Döküm öncesi kalıp hazırlama işleminin olmaması,
- f) Çok az rötuş gerektiren yaş yarı-mamul yüzeyi,
- g) Yüksek yarı-mamul mukavemetinden dolayı erken ve kolay transport,
- h) Kolay kalıp üretimi,
- i) Hızlı ve sürekli döküm,
- j) Ömrü dolmamış kalıpların daha sonraki kullanımlar için stoklanma şansı,
- k) Kalıpların kurutulması gerekmediği için düşük enerji tüketimi,
- l) Küçük bir alanda yüksek üretim,
- m) Yüksek kaliteli ürünler ve düşük işçilik maliyeti [19].

4.4. Yaş Pres Yöntemi

Bu yöntemde özel alçıdan imal edilmiş, içine hava hortumları döşenmiş kapiler kalıplar kullanılır. Vakum presten çıkmış sucuklar, üretilecek olan formuna yakın dilimler halinde harfeler vasıtasıyla kesilerek hazırlanır ve alçı kalıbın üzerine yerleştirilerek, hidrolik presleme yoluyla hamura şekil verilir. Kalıptan alınan ürünler rötuşlanıp, kurutularak bisküvi fırınına verilir.

Bu tekniğin porselen sanayiinde kullanımı çok yaygın olmamakla birlikte, porselen dışı seramik sofraya eşyası üretenler tarafından sıkça kullanılmaktadır [4].

4.5. İzostatik Presleme Yöntemi

Bu şekillendirme yönteminde, basıncın homojen olarak bütün doğrultularda bir sıvıya iletilmesi, oradan da homojen olarak şekillendirilecek parçaya iletilmesi prensibine dayanarak presleme işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu teknikte kalıp presleme ünitesi içinde sabittir. Kalıbın toz ile doldurulması pres içinde gerçekleşmektedir. Kalıbın sıvı ile teması yoktur ve kalıbın sıvıdan ayrılması genelde elastomer esaslı bir yelekle sağlanır [20].

İzostatik presleme yönteminin genel avantajları şunlardır:

- a) Daha üniform yoğunluk dağılımının elde edilmesi,
- b) Malzeme içindeki gerilimlerin minimuma indirilmesi,
- c) Daha yüksek yaş mukavemetin elde edilmesi,
- d) Toleransların daha ideal olması,
- e) Kompleks parçaların şekillendirilebilmesi,
- f) Elastomer esaslı kalıp malzemelerinin kullanılması nedeniyle kalıp maliyetinin uygun olması,
- g) Yüksek hızda çalışması nedeniyle ekonomik bir yöntem olması,
- h) Farklı geometriye sahip ürünlerin aynı anda preslenebilmesi,
- i) Çatlakların elimine edilmesi [20].

Optimum özelliklerde granül üretimi ile preslerdeki teknolojik gelişmelere bağlı olarak, bu tekniğin kullanımı artmaktadır [21].

Diğer şekil verme proseslerine oranla, spray kurutucunun kontrolü aşağıdaki minimum gereksinimleri sağlamak amacıyla ayarlanmalıdır :

- Sabit granül nemi
- Belirlenen limit değerleri ile sabit tane boyut dağılımı (ince ve kaba taneler ve bunların konsantrasyon dağılımı)

Bu özellikler aşağıdaki şartlardan etkilenmektedir:

- Çamurdaki değişimler (sıcaklık, viskozite, litre ağırlığı v.b.)
- Çevredeki değişiklikler (nem, sıcaklık v.b.)
- Spray kurutucu parametresindeki değişiklikler (nozul aşınması, pompa basıncı, püskürtme süresi v.b.)

Bağlayıcıların özel bileşimlerine bağlı olarak tane boyutu dağılımı geliştirilebilir. Yapılan çalışmalar sonucunda $d_{50} < 300 \mu\text{m}$ tane boyutu dağılımı elde edilmiştir. İnce taneciklerin yani $< 50 \mu\text{m}$ içeriği % 0.5'den fazla değildir ve kaba taneciklerin yani $> 500 \mu\text{m}$ içeriği maksimum % 5 değerini geçmemektedir [21].

Porselen sofraya eşyalarının bu yöntemle üretimlerinde 3800 ton gücüne sahip hidrolik presler kullanılmaktadır. Pistonlar yatay istikamette çalışmakta olup, metal kalıpların üzerleri poliüretan malzeme ile kaplıdır. Tabağın üstünü şekillendiren kalıp poliüretanla kaplı olup, altını şekillendiren kalıp parçasına ise poliüretan bir membran geçirilmiştir. Bu kalıp parçası ile membran arasında hidrolik yağ bulunmaktadır. Hidrolik yağ uygulanan basıncı esnek membran sayesinde tabağın her tarafına eşit olarak iletmekte ve böylece tabak pişme esnasında deforme olmamaktadır.

Bu presler genellikle otomatik üretim hattının parçası şeklinde kullanılmaktadır. Bu hatlar bir pres, otomatik rötuş makinası ve otomatik istifleme makinasından oluşmaktadır. Preslenmiş tabakların nemi % 2 civarında olduğundan ilave bir kurutmaya gerek duyulmaksızın bisküvi fırınına beslenebilirler [4].

İzostatik pres üretim hatlarının klasik torna ve döküm yöntemine göre avantajları şunlardır:

- a) Alçı kalıp kullanımına ve kurutma işlemine gerek kalmamıştır,
- b) Alan ihtiyacı düşüktür,
- c) Tabakların kalitesi tornaya göre daha yüksektir,
- d) Dip sarkması, yanak deformasyonu ve çarpıklıklar azalır,
- e) Geniş ayaklı tabakları (27 cm) kontur ayaksız yapmak mümkündür,
- f) Üretilen tabakların tekrarlanabilirliği yüksektir, yani birbirinin tamamen aynı tabaklardan onbinlerce üretilir,
- g) Üst kalıpların poliüretan kaplaması değiştirilerek aynı ebatta ve formda değişik rölyefli tabaklar üretmek mümkündür,
- h) Torna yöntemi ile üretilmeyen kayık, kare ve dikdörtgen formlarındaki tabaklar üretilmektedir.

Büyük tabaklar, büyük kayık tabaklar (32-38 cm) ve büyük kaseler (23-25 cm) için dikey çalışan izostatik presler geliştirilmiştir [4].

5. KİL-SU SİSTEMLERİNİN REOLOJİK ÖZELLİKLERİ

Kil-su sistemlerinin viskozite, akma noktası, tiksotropi gibi reolojik özelliklerinin saptanması seramik ve daha pek çok endüstri dalı için önemlidir. Bu sistemlerdeki kil partikülleri arasındaki elektrostatik etkileşim ve Van der Waals kuvvetlerinin çekimi gibi etkenlerle sistemin akışkanlığı bir süre sonra azalabilir ve sistem pıhtılaşarak çökebilir. Teknolojik bakımdan sakıncalı olan bu durumla karşılaşmamak için kil-su sistemlerinin reolojik özellikleri bilinmeli ve kontrol edilmelidir [22].

5.1. Reolojik Özellikler

Reoloji, bir malzemenin akış ve deformasyon özellikleri ile ilgilenen bir bilim dalıdır. Seramiklerde özellikle alçı döküm ve yaş öğütme sırasında; çamur karıştırma, pompalama, dökme gibi işlemlerle oluşan farklı kayma oranları neticesinde prosesteki çamurun reolojik özellikleri de değişmektedir [23].

Seramiklerde; dağıtıcı ortam (su) ve dağıtılmış fazdan (katı) oluşan kolloidal dispersiyonların reolojik davranışları temelde aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

- Dağıtıcı ortamın viskozitesi
- Partikül konsantrasyonu
- Partikül boyutu ve şekli
- Partikül-partikül ve partikül-dağıtıcı ortam etkileşimleri [23].

Reolojik özellikler iki grup altında incelenmektedir:

A) Zamandan bağımsız reolojik özellikler

- i) Newton akış
- ii) Doğal viskoz akış
 - Pseudoplastik davranış
 - Dilatent davranış

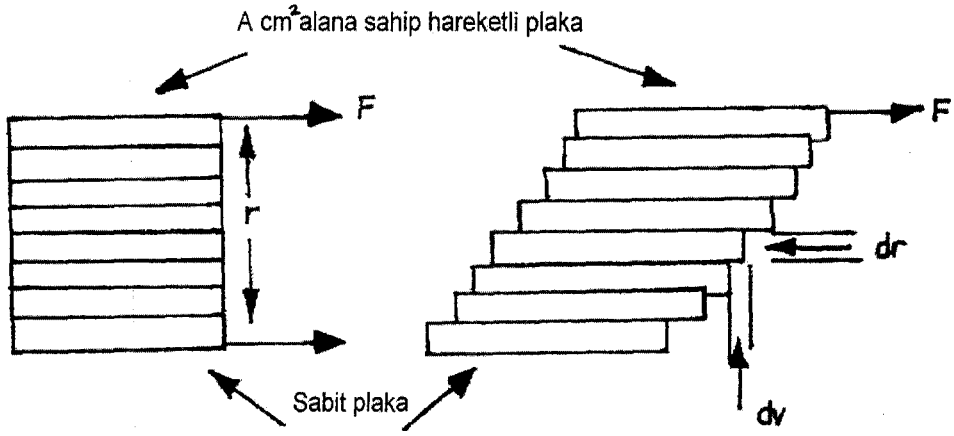
B) Zamana bağlı reolojik özellikler

- i) Tiksotropi
- ii) Reopeksi [24].

5.1.1. Zamandan Bağımsız Reolojik Özellikler

5.1.1.1. Newton akış

Süspansiyonların akış şartları altında reolojik davranışı, kayma gerilimi ve kayma hızı arasındaki ilişki olarak tanımlanabilir. Kayma, laminar bir deformasyon şeklidir ki burada sonsuz incelikte sıvı tabakaları birbiri üzerinde kaymaktadır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Gerilime bağlı olarak akış [23]

Kayma gerilimi ile hız farkı arasında lineer ilişki olduğu durumlarda, sıvı Newton sıvısı olarak adlandırılır. Newtonumsu bünyeler için, kayma gerilimi ve kayma hızı arasındaki oran sabittir. Oran sabiti η viskozite katsayısı veya kısaca viskozite olarak adlandırılır ve artan kayma oranı ile değişmez.

Basit sıvılar, (su, yağ, alkol ve düşük partikül konsantrasyonlu çamurlar) Newton sıvısı olarak adlandırılır. Kollaidal süspansiyonlarda partiküller arası çekici kuvvet çok düşük ya da hiç yoksa Newton sıvısı davranışı gösterir. Süspansiyonun sabit viskozitesi vardır [23].

Büyük moleküllerden oluşan çözelti ve sıvılar ile birbirini çekmeyen anizotropik partiküller içeren süspansiyonlarda laminar akış, molekülleri yada partikülleri yönlendirir. Yönlendirme sonucu kaymaya karşı direnç azalır ki, görünen viskozite artan kayma oranı ile azalır. Bu davranış pseudoplastik olarak adlandırılır ve 5.1'deki eşitlikle ifade edilir.

$$\tau = k (\dot{\gamma})^n \quad (5.1)$$

Burada; k = kararlılık endeksi, n = deformasyon üssü olup newton sıvısından sapmayı ifade eder. $n=1$ olduğunda sistem Newtonumsu akış özelliği gösterir [23].

5.1.1.2. Doğal viskoz akış

Doğal viskoz akış, sistemde hız farkından dolayı anizometrik partiküllerin yönlendirmesinden kaynaklanır. Bu akış tipi de kayma gerilimi ve kayma hızına bağlı olarak değişir.

Eşitlik 5.1'ye göre $n < 1$ olduğu durumlarda kayma incelmeye görülür ve malzemelerin viskozitesi kayma hızının artmasıyla azalır. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: anizometrik yada zincir şekilli bağlayıcı partiküller içeren bir sıvıya kayma hızı uygulandığında (örneğin, pervaneli bir karıştırıcıda karıştırıldığında) akışa karşı direnç olduğundan, kayma arttıkça bu dirençte artacak ve suyun geçişi zor olacağı için viskozite de artacaktır. Yüksek kayma hızlarında (pervane gücü artırıldığında) anizometrik partiküller birbirine paralel şekilde düzgün bir yönlendirme göstermekte ve bu durumda suyun geçişi kolaylaşacağı için viskozite azalacaktır.

Eşitlik 5.1'de $n > 1$ durumunda ise, artan kayma oranı ile birlikte viskozite de artar. Kayma kalınlaşması olarak ifade edilen bu olaya Dilatant denir. Bu durum genelde yüksek katı konsantrasyonlu ve çok iyi deflokule edilmiş sistemlerde görülür. Sistemde ancak partiküller arası boşlukları dolduracak kadar sıvı mevcuttur. Kayma oranının artmasıyla yoğun paketlenmiş partiküllerin birbiri üzerinde kayması için gerekli olan sıvı yetersiz kalacağı için, bazı yerler sıvısız kalacak ve viskozite artacaktır.

Aralarında yüksek partiküller arası çekme kuvveti bulunan partikülleri içeren süspansiyonlarda, belirli bir gerilmeye kadar akış yoktur. Ancak gerilme belirli bir noktaya geldikten sonra akış gerçekleşir. Bu gerilime “akma gerilmesi” denir. Bu tür sistemlere ise “Bingham Plastik Sistemler” adı verilir. Bingham plastik malzemeler için akış davranışı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir [24].

$$\tau - \tau_y = \eta_p \cdot \gamma \quad (5.2)$$

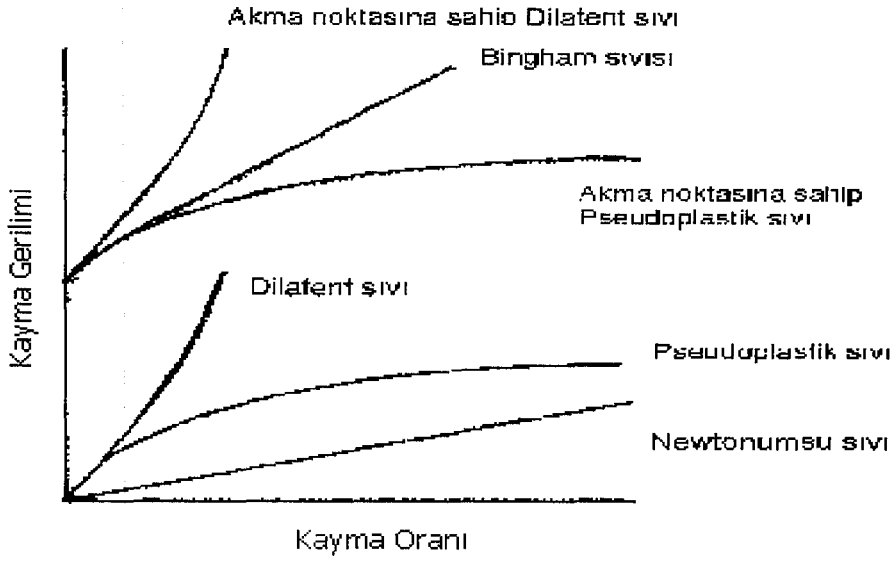
$$\eta_p = (\tau - \tau_y) / \gamma = \tau / \gamma - \tau_y / \gamma \quad (\eta_a = \tau / \gamma) \quad (5.3)$$

$$\eta_a = \eta_p + \tau_y / \gamma \quad (5.4)$$

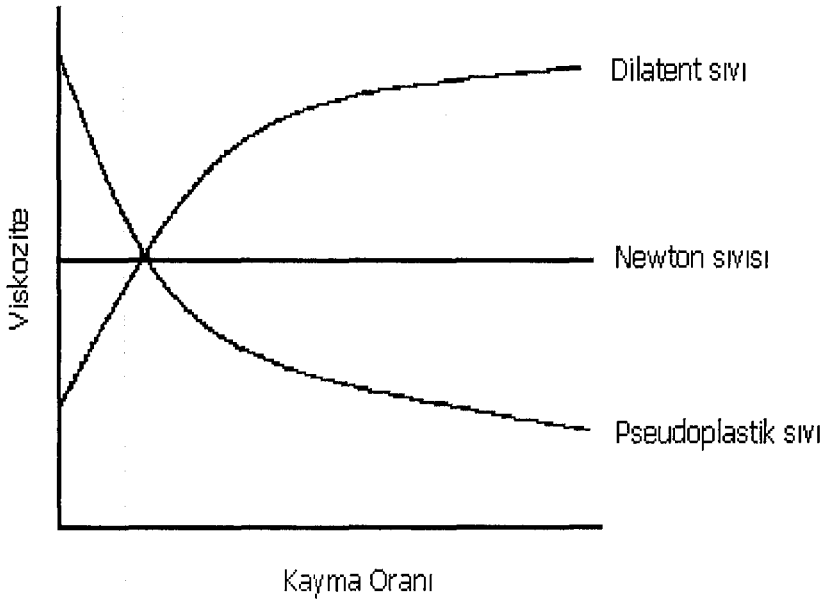
Burada; η_p , plastik viskozite, η_a , görünür viskozite, τ_y ise akma gerilmesidir. Kaymaya karşı toplam direnç, görünür viskozite ile ifade edilir ve eğer akma gerilmesi yüksek ise görünür viskozite de yüksektir. Ancak artan kayma oranı ile görünür viskozite azalır.

Akma gerilmesi gösteren sıvı ya da süspansiyonlar newtonumsu davranış gösteren sistemlerin yanında, pseudoplastik veya dilatent sistemlerde de görülebilir.

Bu sonuçlar neticesinde anlatılan zamandan bağımsız sistemlerde; kayma geriliminin kayma oranına bağlı olarak değişimi Şekil 5.2’de ve viskozitenin kayma oranına bağlı olarak değişimi Şekil 5.3’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Zamandan bağımsız sistemlerde kayma geriliminin kayma oranına bağlı olarak değişimi [24]



Şekil 5.3. Zamandan bağımsız sistemlerde viskozitenin kayma oranına bağlı olarak değişimi [23]

5.1.2. Zamana Bağlı Reolojik Özellikler

Zamana bağlı reolojik özellikler, tiksotropi ve reopeksi olarak iki grupta incelenir.

5.1.2.1. Tiksotropi

Tiksotropi, sabit kayma oranında zamana bağlı olarak viskozitenin azalması veya karışmış (açılmış) bir çamurun beklemeye bağlı olarak viskozitesinin artması şeklinde tanımlanmaktadır [23].

Tiksotropinin nedeni, partiküller arasındaki çekme kuvvetleridir. Karışan çamur bekletildiğinde tanelerarası etkileşim varsa bu durumda taneler arasında aglomerasyon meydana gelmektedir. Bunun sonucunda taneler arasındaki su kilitli kalmakta ve viskozite artmaktadır.

Bu tür davranış, pseudoplastik ve Bingham malzemelerde yaygın olarak görülür. Bunun nedeni molekül yada partiküllerin yönlendirilmesi ve aralarındaki bağın zamana bağlı olarak değişmesidir. Seramik çamurlarda tiksotropik davranış genelde geri dönüşümlüdür.

Tiksotropik çamurlarda döküm tabakasının geçirgenliği yüksektir. Tiksotropi yüksek döküm hızlarına ve düşük yoğunlukta döküme neden olur. Çok tiksotropik döküm çamurları, uygulamada kalıptan akınamakta ve geri boşaltma sırasında büyük sorunlar çıkarmaktadır. Küçük kalıplarda kuvvetli sallama ile zor da olsa tiksotropi bozulabilir ve kalıpta kalan fazla çamur boşaltılabilir. Fakat büyük boyutlu ağır kalıplarda bu işlem olanaksızdır. Tiksotropik olmayan döküm çamurları da alçı kalıp içinde çok zor kalınlık alırlar. Bu nedenle döküm çamurlarında tiksotropinin varlığı az da olsa gereklidir [24].

5.1.2.2. Reopeksi

Reopeksi, tiksotropik davranışın tam tersi olup, sabit kayma oranında viskozitenin zamana bağlı olarak artmasıdır. Seramik süspansiyonlarda reopeksinin önemi, çamur döküm problemlerinin çözümünde tahmin edilenin

daha da üzerindedir. Bazı kil süspansiyonları normal koşullar altında tiksotropik davranışlar gösterirler. Fakat bu süspansiyonlarda, alçı kalıplara döküm işleminden sonra suyun atılmasıyla birlikte reopeksi görülür. Sonuçta istenmeyen düşük yoğunlukta bünyeler oluşur [24].

5.2. Kil İçeren Süspansiyonların Kararlılığı

Kolloidal kil partikülleri su içerisinde dağıtıldıklarında yüzeylerinde elektriksel olarak şarjlanma olur. Bu yüklenme iyon çözünmesi, sulu ortam ile kimyasal reaksiyon ve spesifik iyon adsorbsiyon mekanizmaları ile gerçekleşir. Yüzey şarjı, polar ortamdaki yüzeye yakın olan iyonların dağılımını etkiler. Zıt yüke sahip iyonlar yüzeyden itilir. Bu durum elektriksel çift tabakaların oluşumuna neden olur. Elektriksel çift tabaka; adsorblanmış iyonları içeren iç tabaka ve iyonların elektriksel ve termal hareketlerin etkisi ile yayıldığı difüz tabakasıdır.

Sıvı bir ortam içinde dağıtılmış partiküller arasında her zaman etkileşimler olmakta ve bir süspansiyonun kararlılığı bu etkileşimler sırasında partiküller arasında mevcut itici yada çekici kuvvetler tarafından belirlenmektedir.

Flokulasyonun ana nedeni Van der Waals çekici kuvvetleridir. İtici kuvvetler ise iki partikül birbirine yaklaştığında elektriksel çift tabaka etkileşiminden dolayı elektrostatik olarak birbirini itmesiyle oluşur.

Deryagin-Landau ve Verwey-Overbeek'in birbirinden bağımsız olarak, kantitatif olarak ifade ettikleri teori (DLVO); partiküllerin bir araya gelmesiyle elektriksel çift tabakadan dolayı oluşan itici enerji ve Van der Waals çekici enerjinin partiküller arası mesafe ile değişimi ve bu enerjilerin toplamının, partiküller arası mesafe ile değişiminin hesaplanması ile ilgilidir [23].

$$\text{Çekme Enerjisi, } E_A = -Aa/12d \quad (5.5)$$

$$\text{İtme Enerjisi, } E_R = 2\pi\epsilon a\zeta^2 \exp(-kd) \quad (5.6)$$

$$\text{Toplam Etkileşim Enerjisi, } E_T = E_A + E_R \quad (5.7)$$

Burada; A , Hamaker sabiti (10^{-19} - 10^{-20} J), a , partikül yarıçapı, d , partiküller arası mesafe, ϵ , geçirgenlik, ξ , zeta potansiyeli, $k=1/\kappa$ ise yaklaşık olarak bir partikül etrafındaki şarj bulutunun boyutuna eşittir ve aynı zamanda difüz tabakanın kalınlığı olarak da adlandırılır.

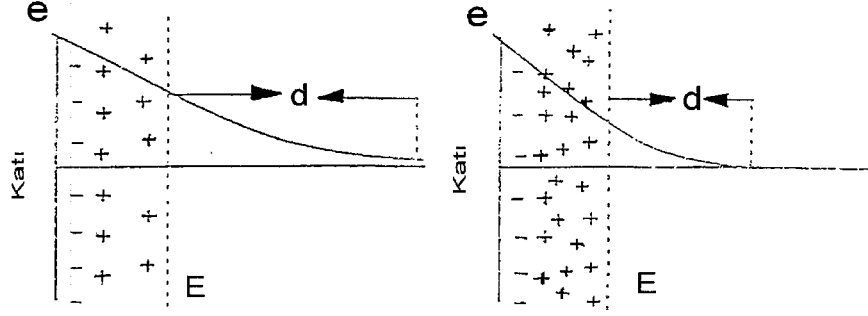
Burada, toplam etkileşim enerjisi negatif ise çekme kuvvetleri baskın, pozitif ise itme kuvvetleri baskındır. Süspansiyonların stabilitesi açısından itme kuvvetlerinin baskın olması istenir. Bu nedenle süspansiyonların stabilitesini sağlamak için itme enerjisinin bağlı olduğu değişkenler bizim için önemli olmaktadır.

$$E_R=f(\xi^2,\kappa) \quad (5.8)$$

$\kappa=(2e^2N_A CZ^2/\epsilon kT)^{1/2}$ ve bu eşitliğe bağlı olarak da $\kappa=f(C,Z^2)$ ifadesi yazılabilir. (5.9)

Burada; N_A , Avagadro sayısı, C , elektrolit konsantrasyonu, e , elektron şarjı, Z , şarj numarası ve T ise sıcaklıktır.

Yukarıdaki 5.9'daki eşitlikte de görüldüğü gibi artan elektrolit ya da katyon konsantrasyonu ile κ artmakta ve dolayısıyla $1/k$ çift tabaka kalınlığı azalmaktadır. Dolayısıyla yüksek elektrolit konsantrasyonlarında ξ - potansiyeli de azalır. Çünkü, zıt yüklü iyonların miktarı gereğinden fazla olursa, bunlar difüz çift tabakaya yığılırlar ve negatif yüzeyin etkisini yok ederler. Difüz tabakanın kalınlığı azalır ve bazı sınırlı durumlarda katyonlar yüzey tabakasını istila edip, yüzey şarjını azaltır. Böylelikle ξ -potansiyeli azalır ve bu da flokulasyona sebep olur. Şekil 5.4'de yüksek katyon konsantrasyonlarında elektriksel çift tabakanın değişimi görülmektedir. Bunun yanı sıra, sabit elektrolit konsantrasyonunda, elektrolitin daha yüksek şarj numarasına sahip (Z 'nin artması) bir elektrolit ile değiştirilmesi de aynı etkiyi doğurur.



Şekil 5.4. Yüksek katyon konsantrasyonlarında elektriksel çift tabakanın değişimi [23]

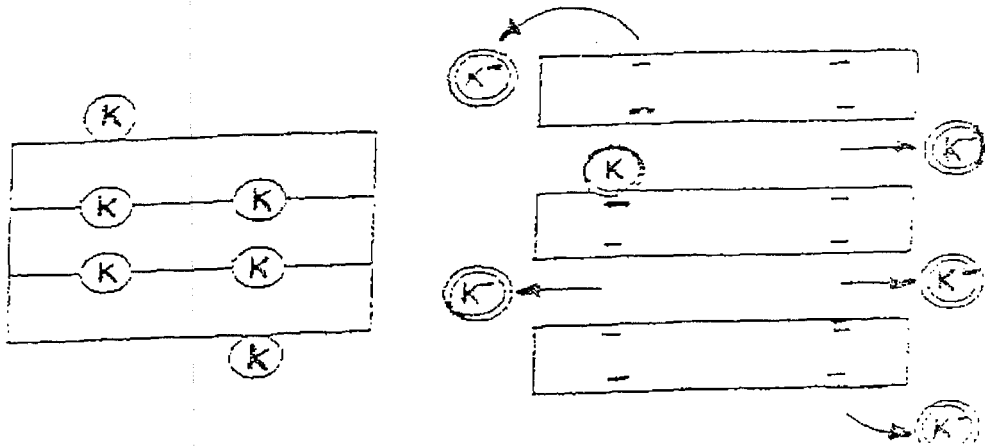
Genel olarak çamurlarda belli bir elektrolit ilavesiyle başlayan akışkanlık, katkının artmasıyla birlikte hızlanır. Çamurun akma süresi kısalır. Ancak elektrolit katkısının daha da artmasıyla öyle bir noktaya erişir ki, artık çamurun akma süresi uzamaya başlar ve elektrolit miktarı daha da arttırılırsa çamur iyice koyulaşır ve akmaz olur. Bu nedenle çamura ilave edilecek optimum elektrolit miktarı uygun elektrolit deneyleri ile belirlenip, ona göre ilave edilmelidir.

Seramik sektöründe, viskozite ve tiksotropiyi ayarlayıcı olarak kullanılan killerin reolojik özellikleri önceden bilinmelidir. Döküm kalınlığı ve döküm hızı viskozite ile kontrol edilebilir. Sistemin deflokulasyon derecesi ürünün kalitesini direkt olarak belirler. Fazla deflokule olmuş sistemlerde döküm sert, düzgün olmayan yüzeylere ve çatlaklara sahiptir. Az deflokule edilen sistemlerde ise, döküm yumuşaktır ve iğne deliği şeklinde yüzey hatalarına sahiptir. Bu nedenle üretim esnasında sabit viskoziteye sahip döküm çamurunun kullanılması istenir. Döküm çamurunun viskozitesine; karışımı oluşturan kil ve kaolen gibi hammaddelerin türü, tane irilikleri, ortamın pH değeri, sıcaklığı, karıştırma şekli ve zamanı yanında kullanılan suyun saflığının büyük etkisi vardır [25].

Kil minerallerini meydana getiren taneler ince altıgen plakalar şeklinde olup, bu tanelerin boyutu ve gösterdiği özellikler birbirinden farklı olmaktadır. Kil taneleri sıvı bir ortam (örneğin su) ile temas ettiklerinde, yüzeylerinde zayıf olarak bağlanmış olan alkali ya da toprak alkali iyonların çözeltide bulunan iyonlarla yer

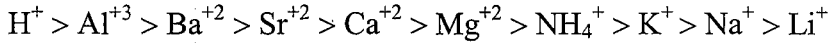
değiştirmesi sonucu latiste iyon değişimi söz konusu olacaktır [22]. Kil minerallerinin değişebilir katyonları; Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , NH_4^+ ve Na^+ ; değişebilir anyonları ise; SO_4^{-2} , Cl^- , NO_4^- , PO_4^{-3} dir [18].

Kil minerallerinde iskambil kağıdı şeklinde dizili kil plakaları suda açıldığında, plakalar dağılır ve K^+ , Na^+ gibi zayıf bağlı alkali iyonlar serbest kalıp suya geçerler. şekil 5.5’de gösterildiği gibi, kil tanelerinin taban yüzeyleri pH’dan bağımsız olarak her zaman negatif olarak yüklenir [23]. Kenar yüzeyleri ise, ortamın pH’ına bağlı olarak negatif yada pozitif bir yüklenme gösterir. Asidik ortamda ($pH < 7$), kil partiküllerinin kenar yüzeylerinin H^+ adsorbsiyonu ile pozitif olarak yüklenmesi sonucu, tanecikler çekme kuvvetlerin etkisi ile bir araya gelerek topak oluşturma eğiliminde olacak ve dolayısıyla flokulasyon meydana gelecektir. Bazik ortamlarda ise ($pH > 7$), kenar yüzeylerinde OH^- adsorbsiyonu neticesi bu yüzeyler negatif elektrik yüklü olacaklarından, partiküller arasında bir elektrostatik itme söz konusu olacak ve deflokulasyon olarak isimlendirilen dispersiyon oluşacaktır [2]. Stabilizasyon için kenar ve ana yüzeylerin aynı yüke sahip olması gerekir ki bu da pH’ın kilin izoelektrik noktasının (IEP) üzerinde olması ile sağlanır [23].

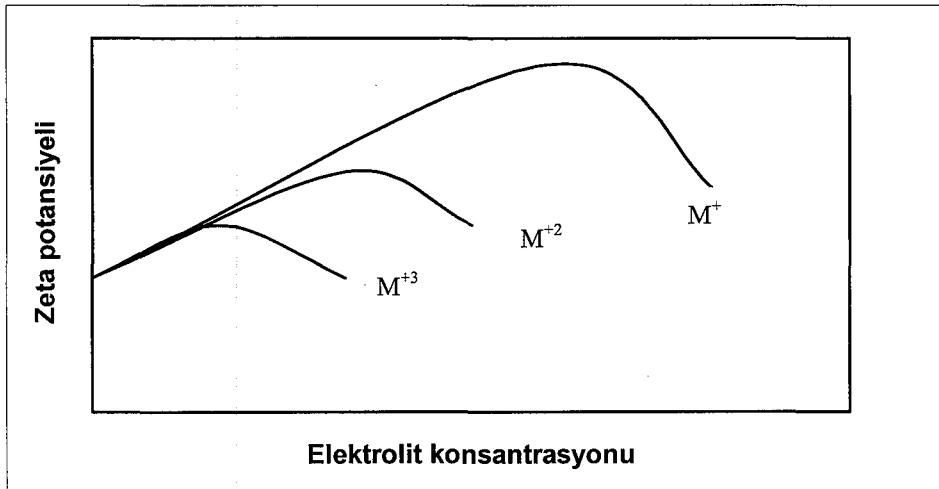


şekil 5.5. Kil plakalarının yüklenmesi [23]

Kil partiküllerinin yüzeyi negatif yüklü olduğu için, çevresinde bulunan pozitif yüklü iyonları çekme ve adsorblama eğilimine sahiptirler. Değişik katyonların adsorblanma eğilimleri Hofmeister serisi ile tahmin edilmektedir. Genelde daha yüksek şarjlı ve atomik numaraya sahip katyonlar, daha kolay adsorbe olur, ancak hidrojen iyonu en tercihlisidir.

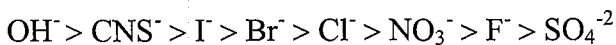


Tek değerlikli K^+ ve Na^+ gibi iyonların çapları, çift değerlikli Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonlardan daha büyüktür ve yüksek oranda hidrate olmuşlardır. Bu durumda kilin ξ -potansiyeli daha yüksektir ve sonuçta partiküller arası itme kuvvetleri fazladır ve maksimum şekilde partiküller birbirinden ayırır. Şekil 5.6'da artan elektrolit konsantrasyonunda 1, 2 ve 3 değerlikli katyonların ξ -potansiyeline etkisi gösterilmiştir.



Şekil 5.6. 1, 2 ve 3 değerlikli katyonların ξ -potansiyeline etkileri [23]

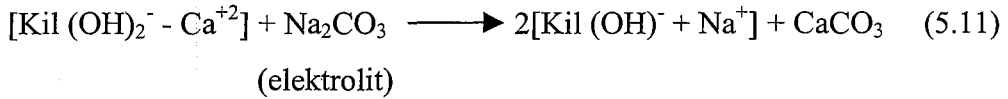
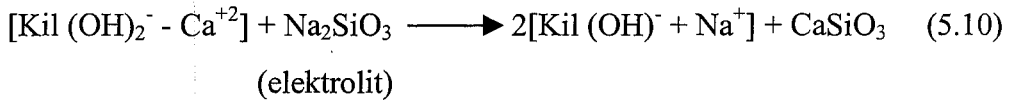
Eğer koloidal sistemde diğer anyonlar gereğinden fazla ise, kil partikülleri bunları adsorbe etme eğiliminde olacaktır. Kil partikülleri anyonları Hofmeister serisindeki sıralanışına göre seçerler.



Belli koşullar altında, diğer anyonlar kil partiküllerinin yüzeyindeki hidroksil iyonlarının yerine tercihli olarak geçebilir. Bu yer değiştirme iyonik boyuta bağlıdır ve eğer bu büyük ise, relatif olarak daha küçük miktarda anyon partikül yüzeyini sarabilecektir. Bunun sonucunda partikül yüzeyindeki şarj daha az olacak ve dolayısıyla ξ -potansiyeli de azalacaktır. Bu olay kil süspansiyonunun flokulasyonuna neden olmaktadır [23].

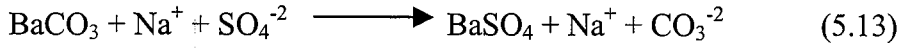
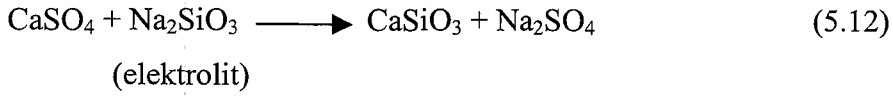
Doğada kil mineralleri diğer emrüteler ve çeşitli tuzlar ile birlikte bulunur. Kil içeren süspansiyonların akışkanlığını olumsuz yönde etkileyen unsurlardan biri kilin bünyesinde bulunan ya da kullanılan suda bulunan flokule edici iyonlardır. Bunlar sülfat, kalsiyum, magnezyum, demir ve alüminyum iyonlarıdır. Bu etkenler nedeniyle basit pH ayarlamaları ile deflokule olmaları güçleşir ve cam suyu (Na_2SiO_3) ve soda (Na_2CO_3) gibi elektrolitlerin kullanımını gerektirir [2].

Eğer ortamda çözünebilir Ca^{+2} iyonları mevcut ise bunları çözünmeyen bir bileşik yapmak için camsuyu ve soda gibi elektrolitler kullanılır. Bu şekilde aşağıdaki eşitliklerde gösterildiği gibi suda çözünmeyen CaSiO_3 ve CaCO_3 bileşikleri elde edilir.



Eğer kilimiz CaSO_4 gibi suda az çözünür özelliğe sahip bir emrüte içeriyorsa, cam suyu ilavesi ile çözünmez halde CaSiO_3 bileşiği oluşturulur. Ancak CaSiO_3 bileşiği yanında sulu ortamda Na^+ ve SO_4^{-2} iyonlarına dönüşen Na_2SO_4 bileşiği de oluşur. Sistemde serbest kalan SO_4^{-2} iyonları OH^- iyonlarının yerini alır ve ξ -potansiyelinin düşmesine neden olur. Bu durumda sülfat iyonlarını zararsız hale getirip, çöktürmek için baryum iyonları ilavesi yapılır. Sonuçta çöken bir bileşik olan BaSO_4 elde edilir [22]. BaSO_4 18 °C'de 100 ml su içerisinde 0.25 mg çözünürlüğe sahiptir. Eğer baryum, karbonat halinde ilave edilirse, aynı

zamanda karbonat iyonları da uzaklaştırılır. Genellikle % 0.02-0.1 oranları arasında baryum karbonat, deflokulasyon öncesinde killere ilave edilir [18].



Yapılan bir deneysel çalışmada, Na_2CO_3 ve Na_2SiO_3 elektrolitleri kullanılarak viskozitesi 40 Pa.s civarına ayarlanmış döküm çamuruna; saf su kullanılarak NaCl, KCl ve FeCl_3 tuzları ile %2'lik çözeltiler, Na_2SO_4 , K_2SO_4 ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ tuzları ile ise %4'lük çözeltiler hazırlanarak ilave edilmiş ve bu çözeltilerin viskozite üzerindeki etkileri incelenmiştir.

NaCl, KCl ve FeCl_3 çözeltilerinin etkileri karşılaştırıldığında, FeCl_3 'ün karışımın viskozitesini çok büyük bir şekilde arttırdığı gözlenmiştir. NaCl, ve KCl'ün düşük konsantrasyonlarda viskoziteye etkisi az, yüksek konsantrasyonlarda ise çoktur. Buradan klorürlerin etkisi, $\text{FeCl}_3 \gg \text{KCl} > \text{NaCl}$ şeklinde yazılmaktadır. Karışımın viskozitesine anyonların etkisini görmek için aynı katyonların sülfatları olan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2SO_4 ve K_2SO_4 çözeltileri katıldığında; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ve Na_2SO_4 viskoziteyi önce biraz düşürmekte sonra yavaş yavaş arttırmaktadır. Bu artış $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ta konsantrasyon artışıyla daha hızlı olmaktadır. K_2SO_4 ise viskoziteyi $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ve Na_2SO_4 'a göre daha düşük konsantrasyonlardan itibaren arttırmaya başlar. Sülfatların etkisi; $\text{K}_2\text{SO}_4 > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4$ şeklindedir.

Bu veriler neticesinde; iki ve üç değerlikli katyonlarla, sülfat ve klorür iyonlarının aşırısı döküm çamurunun çökmesine neden olduğundan, döküm için zararlıdır. Bu iyonların sudan yada hammaddeden gelmesinin ise bir önemi yoktur [25].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, geliştirilen yeni porselen bünye reçetesi üzerinde, ağırlıklı olarak reolojik özelliklerin iyileştirilmesi konusunda deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çizelge 6.1’de yeni geliştirilen ürün reçetesinde kullanılan hammaddelerin % olarak rasyonel analizi ve Çizelge 6.2’de ise bu hammaddelerin kimyasal analizleri verilmiştir.

Çizelge 6.1. Geliştirilen yeni ürün reçetesinde kullanılan hammaddelerin % olarak bileşimleri

Hammaddeler	% Bileşim
Frit (A-10)	30
Kuvars	30
Kalsit	20
Kaolen (CC 31)	10
Sodyum Feldispat	10

Çizelge 6.2. Geliştirilen yeni ürün reçetesinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	A.Z
A-10 Frit	65	-	17.5	12.5	-	5	-	-	-
Kaolen (CC 31)	47.62	37.22	0.04	0.18	0.13	2.44	0.28	0.02	11.78
Albit	69	17.38	0.28	0.20	9.96	0.26	0.06	0.16	0.30
Kuvars	99.78	-	-	-	-	-	-	-	0.11
Kalsit	0.12	0.13	55.4	-	0.02	-	0.02	0.03	43.76

Çizelge 6.1’de verilen hammaddeler ile hazırlanan döküm çamurlarının reolojik özellikleri üzerine; farklı katı oranlarının, çeşitli deflokulantların, farklı molekül ağırlıklı CMC’lerin ve çöktürülmüş silika ile sodyum sülfat gibi yardımcı ilavelerin etkileri incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda, bu malzemelerin tek tek etkileri ile birlikte, çeşitli kombinasyonları da denenmiştir. Çizelge 6.3’de deneylerde kullanılan bu malzemelerin listesi verilmiştir.

Çizelge 6.3. Deneyselerde kullanılan malzemeler ve firmaları

Malzeme Adı	Firma Adı veya Üretim Yeri
CMC (düşük molekül ağırlıklı)	Hercules Blanose Refined ,type-7L
CMC (yüksek molekül ağırlıklı)	Selkim
Na-Silikat (Cam suyu, %50'lik)	Türkiye
Na-Polikarboksilat	D-3010, İspanya
Çöktürülmüş Silika	Ege Sil, Kod: BM 20
Na ₂ SO ₄ (Sodyum sülfat)	Türkiye

6.1. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda; 500 gr kuru hammadde kapasiteli laboratuvar tipi alümina bilyalı porselen değirmen, maksimum 1500 gr kapasiteli Sartorius (BL 1500S) marka hassas terazi, 4 mm çaplı Lehman akıtma kabı, maksimum 1400 devir/dk hızla çalışabilen RW 20.n (Kika) marka pervaneli karıştırıcı, Brookfield DV-II tipi dönen disk viskozite ölçüm cihazı, Haake VT 550 tipi dönen silindir viskozite ölçüm cihazı, Leica marka ısı mikroskobu, Nüve FN 500 marka etüv, maksimum 230 bar basınçla çalışan Gabbrielli marka laboratuvar tipi pres, maksimum 1300 °C sıcaklığa çıkabilen Naber Therm marka hızlı pişirim fırını, Rigaku marka X-Ray Difraktometre cihazı, Camscan S4 marka taramalı elektron mikroskobu, Minolta spektrofotometre ve 5x5 cm boyutlarına silindir şekilli alçı kalıplar kullanılmıştır.

6.2. Çamurların Hazırlanması

Çalışmalar sırasında; reçete bileşiminde bulunan hammaddelere değişik oranlarda su ilavesi ile %63-70 katı oranlarında döküm çamurları hazırlanmıştır. Kompozisyonu oluşturan başlangıç hammaddeleri ile katı+su miktarı 800-850 gr arasında değişen karışımlar homojen bir çamur eldesi için, 2 saat süreyle farklı çaplardaki alümina bilyalar ve gerekli miktarda su ile laboratuvar tipi porselen değirmenlerde öğütülmüş ve 63 µm'da elek bakiyesi %0.01 olarak bulunmuştur.

Farklı katı konsantrasyonlarında hazırlanan çamurların reolojik özelliklerini iyileştirmek amacıyla; çeşitli deflokulant ve CMC'ler, çöktürülmüş silika ve sodyum sülfat gibi yardımcı ilavelerde kullanılmıştır. Hazırlanan çamurların akma davranışını belirlemek amacıyla belirli periyotlarla, pervaneli karıştırıcıda 5 dakika süreyle karıştırma işlemi uygulanmış ve 4 mm çaplı Fordcup viskozimetre ile akma zamanları ve çamurların tiksotropik özelliği hakkında fikir sahibi olabilmek için yine Fordcup viskozimetresi ile 5 dakika bekletilen çamurların akma değerleri ölçülmüştür. Bununla birlikte, Brookfield ve Haake VT 550 cihazları ile viskozite ölçümleri yapılmıştır. Hazırlanan çamurların zamana bağlı olarak döküm hızlarındaki değişimi görebilmek amacıyla, alçı kalıplara 30 ve 60 dakikalık dökümleri yapılmış ve et kalınlıkları kumpas ile ölçülmüştür.

6.2.1. Elektrolit Cinsi ve Miktarının Belirlenmesi

Çizelge 6.1'de verilen hammadde kompozisyonuna göre hazırlanan karışıma ilave edilecek elektrolit cinsi ve miktarını belirlemek için; % 71 katı konsantrasyonunda iki farklı elektrolit (Na-silikat ve Na-polikarboksilat) ilaveli Deneme 1A ve Deneme 1B kodlu çamurlar hazırlanmıştır. Bu çamurlara düşükten başlayarak artan oranlarda ilave edilen her bir elektrolitten sonra, değişik periyotlarda 4-5 dakika pervaneli karıştırıcıda homojenleştirme işlemi uygulanmış ve Brookfield cihazı ile viskoziteleri ölçülmüştür. Viskozite ölçümlerine ilave olarak, çamurların akma zamanı ve tiksotropi değerleri de ölçülmüştür.

6.2.2. CMC Denemeleri

Yeni geliştirilen ürün reçetesinin kil içermemesi nedeniyle; çamura bağlayıcılık özelliği kazandırmak, viskoz bir ortam sağlamak ve dökümün yaş mukavemetini arttırmak amacıyla CMC ilaveleri yapılmıştır.

Bu amaçla ilk olarak %63 katı konsantrasyonundaki Deneme 1A (Na-silikat ilaveli) ve Deneme 1B (Na-polikarboksilat ilaveli) kompozisyonlarına %0.2 oranında yüksek molekül ağırlıklı CMC (Selkim CMC) ilavesi yapılarak aşağıdaki çamurlar hazırlanmıştır.

Deneme 2A: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 Selkim CMC

Deneme 2B: % 0.1 Na-polikarboksilat + % 0.2 Selkim CMC

- Hazırlanan çamurların belirli periyotlarla akma zamanı, tiksotropi değerleri ve Haake VT 550 viskozimetre cihazında viskozite ölçümleri yapılmıştır.
- Hazırlanan çamurların döküm hızlarındaki değişimlerini görebilmek amacıyla, belirli periyotlarla alçı kalıplara 30 ve 60 dakikalık dökümleri yapılmış ve et kalınlığı değerleri ölçülmüştür.

Yüksek molekül ağırlıklı CMC ile yapılan denemelerden sonra, düşük molekül ağırlıklı CMC'nin (7L CMC) döküm çamurları üzerindeki etkisini görmek için sırasıyla; %63, %66 ve %70 katı konsantrasyonlarında aşağıdaki çamurlar hazırlanmıştır.

Deneme 3A: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 7L CMC (% 63)

Deneme 3B: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 7L CMC (% 66)

Deneme 3C: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 7L CMC (%70)

- Hazırlanan tüm çamurların belirli periyotlarla akma zamanı, tiksotropi değerleri ve Haake VT 550 viskozimetre cihazında viskozite ölçümleri yapılmıştır.
- Deneme 3A çamurunun döküm hızındaki değişimlerini görebilmek amacıyla, belirli periyotlarla alçı kalıplara 30 ve 60 dakikalık dökümleri yapılmış ve et kalınlığı değerleri ölçülmüştür.

6.2.3. Çöktürülmüş Silika Denemeleri

Geliştirilen porselen çamurunun kil içermemesi nedeniyle, reolojik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla, kullanılan elektrolit ve CMC' lere ilave olarak çöktürülmüş silika (P-silika) ile de denemeler yapılmıştır. Bu ilavedeki amaç; çok ince silika tanelerinin kil partikülleri gibi çamuru askıda tutup, çökmeyi

engelleyici etkisinin olabileceğidir. Ayrıca koloidal boyutlarından dolayı yaş ürüne plastisite özelliği kazandırması da amaçlanmıştır. Diğer taraftan, çöktürülmüş silikanın CaCO₃ ile daha kolay reaksiyona girerek, vollastonit oluşumunu arttırması da beklenir.

Çöktürülmüş silika ile yapılan denemelerde, CMC'ler ile kombinasyonları düşünülerek çamurlar hazırlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak, %63 katı konsantrasyonunda, %0.2 Selkim CMC içeren karışımlara değişik oranlarda P-silika ilaveleri yapılarak aşağıdaki çamurlar hazırlanmıştır.

Deneme 4A: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 Selkim CMC + % 0.25 P-silika

Deneme 4B: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 Selkim CMC + % 0.50 P-silika

Deneme 4C: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 Selkim CMC + % 0.75 P-silika

Deneme 4D: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 Selkim CMC + % 1 P-silika

Deneme 4E: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 Selkim CMC + % 5 P-silika

- Hazırlanan tüm çamurların belirli periyotlarla akma zamanı, tiksotropi değerleri ve Haake VT 550 viskozimetre cihazında viskozite ölçümleri yapılmıştır.
- Deneme 4D ve Deneme 4E çamurlarının döküm hızlarındaki değişimleri görmek amacıyla, belirli periyotlarla alçı kalıplara 30 ve 60 dakikalık dökümleri yapılmış ve et kalınlığı değerleri ölçülmüştür.

Düşük molekül ağırlıklı CMC ve çöktürülmüş silikanın birlikte kullanıldığı denemelerde ise; %1 P-silika oranı baz alınarak değişik katı konsantrasyonlarında aşağıdaki çamurlar hazırlanmıştır.

Deneme 5A: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 7L CMC + % 1 P-silika (%63)

Deneme 5B: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 7L CMC + % 1 P-silika (%66)

Deneme 5C: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 7L CMC + % 1 P-silika (%68)

Deneme 5D: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 7L CMC + % 1 P-silika (%70)

- Hazırlanan tüm çamurların belirli periyotlarla akma zamanı ve tiksotropi değerleri ölçülmüştür.
- Deneme 5A ve 5B çamurlarının döküm hızlarındaki değişimlerini görmek amacıyla, belirli periyotlarla alçı kalıplara 30 ve 60 dakikalık dökümleri yapılmış ve et kalınlığı değerleri ölçülmüştür.

6.2.4. Sodyum Sülfat (Na_2SO_4) Denemeleri

Düşük molekül ağırlıklı CMC ve çöktürülmüş silika kombinasyonu ile hazırlanan çamurlar ile olumlu reolojik sonuçlar elde edilmiştir. Bu verilerin, çöktürülmüş silika bileşiminde (%91 SiO_2 , %5 kristal suyu, %0.5-1 Na_2SO_4) bulunan Na_2SO_4 ile ilişkisi olup olmadığını belirlemek için, % 63 ve % 66 katı konsantrasyonlarındaki karışımlara değişen miktarlarda Na_2SO_4 ilavesi yapılarak aşağıda verilen çamurlar hazırlanmıştır.

Deneme 6A: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 7L CMC + % 0.01 Na_2SO_4 (%63)

Deneme 6B: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 7L CMC + % 0.05 Na_2SO_4 (%63)

Deneme 6C: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 7L CMC + % 0.05 Na_2SO_4 (%66)

Deneme 6D: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 7L CMC + % 0.1 Na_2SO_4 (%66)

Deneme 6E: % 0.45 Na-silikat + % 0.2 7L CMC + % 0.25 Na_2SO_4 (%66)

- Aynı katı konsantrasyonlu (%63), farklı miktarda Na_2SO_4 ilaveli Deneme 6A ve Deneme 6B çamurlarının değişik periyotlarla akma zamanı ve tiksotropi değerleri ölçülmüştür.
- Aynı katı konsantrasyonlu (%66), farklı miktarda Na_2SO_4 ilaveli Deneme 6C, Deneme 6D ve Deneme 6E çamurlarının değişik periyotlarla akma zamanı ve tiksotropi değerleri ölçülmüştür.
- Farklı katı konsantrasyonlu, aynı miktarda Na_2SO_4 ilaveli Deneme 6B ve Deneme 6C çamurlarının değişik periyotlarla akma zamanı ve tiksotropi değerleri ölçülmüştür.

6.3. Sinterlenme Davranışı ve Malzeme Karakterizasyonu

Geliştirilen bünye için uygun sinterleme sıcaklık rejiminin tespiti amacıyla Çizelge 6.1’de verilen hammadde reçetesine göre hazırlanan farklı iki çamur (potasyum feldispat ve sodyum feldispatlı) 100 °C sıcaklıktaki etüve konularak kurutulmuştur. Kurutulan topraklar, halkalı değirmende kırıldıktan sonra, su püskürtülerek granül haline getirilmiştir. Granüllerin 350 kg/cm² basınç ile preslenmesi sonucunda elde edilen pelet numuneleri, farklı sıcaklıklarda (1170-1220 °C) hızlı pişirim fırınında sinterlenmiştir. Ayrıca potasyum ve sodyum feldispat içeren peletlerin sinterlenme davranışlarını gözlemlemek amacıyla ısı mikroskobu ve dilatometre de kullanılmıştır.

Sinterleme işleminden sonra peletlerin yoğunluk ve açık porozite değerleri Archimedes yöntemi ile ölçülmüş ve hesaplamalar aşağıda verilen formüllerle yapılmıştır:

$$\% \text{ Su Emme} = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100 \quad (6.1)$$

$$\% \text{ Görünen Gözeneklilik} = (m_2 - m_1) / V \times 100 \quad V = m_2 - m_3 \quad (6.2)$$

$$\text{Kütle Yoğunluğu} = m_1 / V \quad (6.3)$$

Burada; m_1 , peletlerin kuru ağırlığı, m_2 , ıslak ağırlığı, m_3 , askıdaki ağırlığı ve V ise dış hacmidir.

Sinterleme sırasında yoğunluk kazanımının yanında, arzu edilen kristal fazların gelişip gelişmediği ve bu kristallerin şekli ve dağılımı sırasıyla, x-ışını difraksiyonu ve taramalı elektron mikroskobu tekniği ile tespit edilmiştir. Numunede gelişen kristal fazları belirlemek amacıyla, tüp voltajı 40 kV, akımı 30 mA olacak şekilde ayarlanan x-ışını difraktometre spektrumu kullanılmıştır. Numune, 2° 2θ/dakika tarama hızı ve 10-60° 2θ değerleri arasında tarama işlemine tabi tutulmuştur. Yeni geliştirilen malzemenin, ticari olarak üretilen kemik porseleni ve sert porselen örneklerinin beyazlık derecesi ile kıyaslanması için, renk spektrofotometre cihazı ile ölçümler yapılmıştır.

7. SONUÇLAR

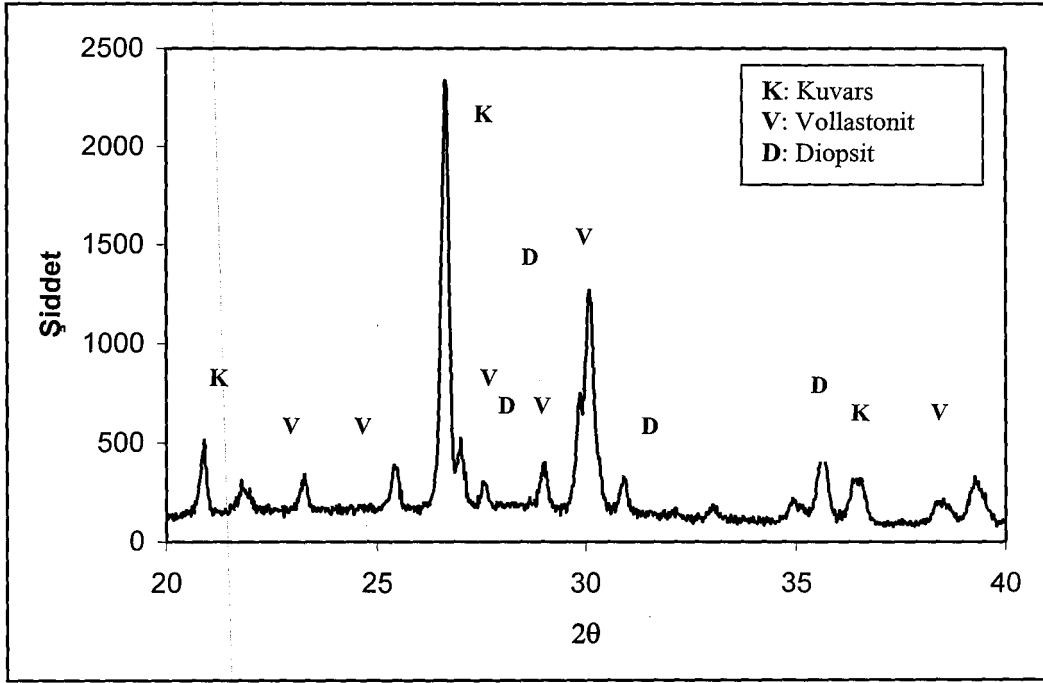
7.1. Sinterlenme Davranışı ve Malzeme Karakterizasyonu

Deneyisel çalışmalarda Seramik Araştırma Merkezi (SAM) tarafından granit üretimi için geliştirilmiş diopsit esaslı frit (A-10) kullanılmıştır. Bu friti kullanmadaki amaç; porselen ürünlerin sahip olduğu yüksek beyazlık özelliğini yakalamaktır. Çünkü, diopsitin kırınım indisi (1.85), camsı fazdan (1.55) yüksek olduğu için bünyenin beyazlığını artırıcı (opaklaştırıcı) etkisi olmaktadır.

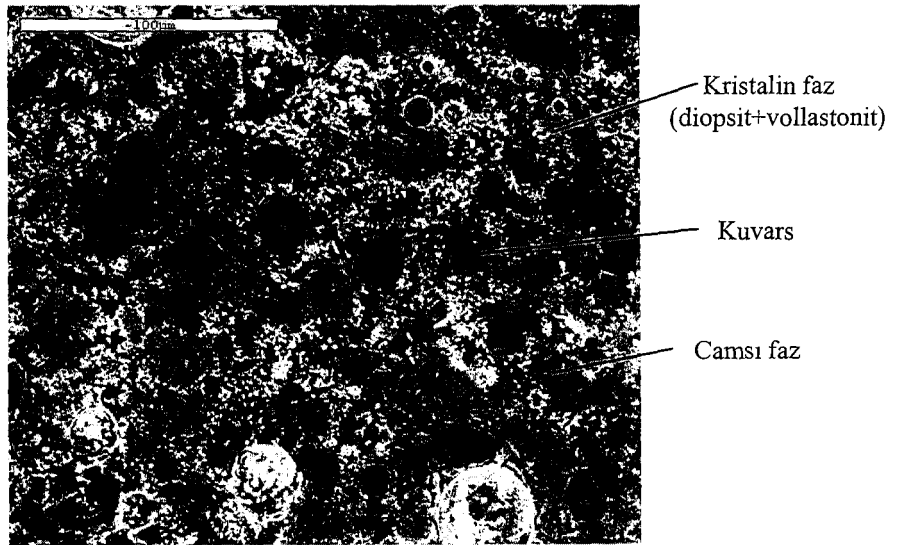
Her ne kadar diopsit (CaO.MgO.2SiO_2) kristalleri ile yüksek beyazlık özelliği elde edilse de, sahip olduğu yüksek kırınım indisi nedeniyle diopsit kristalleri içeren bünyelerin ışık geçirgenliği düşük olmaktadır. Bu nedenle, diopsit kristallerinin yanısıra kırınım indisi camsı fazın indisine yakın olan vollastonit (CaSiO_3) kristalleri oluşturacak şekilde yeni bir reçete geliştirme çalışması yapılmıştır.

Çizelge 6.2’de verilen yeni ürüne ait hammadde bileşimlerinden de görüldüğü gibi, bu çalışmada yüksek oranda kalsit kullanılarak, kalsiyumca zengin bir kompozisyon yaratılmış ve diopsit kristalleri yanında vollastonit kristallerinin de oluşturulması amaçlanmıştır.

Şekil 7.1’de hızlı pişirim fırınında, 1200 °C sıcaklıkta toplam 65 dakika süreyle sinterlenen yeni geliştirilmiş malzemeye ait x-ışını difraksiyon paterni gösterilmektedir. Bu şekilde görüldüğü üzere, mikroyapıda kuvars, diopsit ve vollastonit kristal fazları gelişmiştir. Yine aynı fırın rejiminde, sinterleme sonucu oluşan mikroyapının taramalı elektron mikroskobunda, geri saçılımlı elektron görüntüsü Şekil 7.2’de gösterilmiştir. Gelişen bu fazlar, taramalı elektron mikroskobunda yapılan mikroyapı çalışmalarında da tespit edilmiştir. Mikroyapıda koyu renk ile görünen kuvars kristalleri 5-20 µm boyutlarında, açık renk ile görünen diopsit+vollastonit kristalleri ise mikron boyutlarındadır. Ayrıca mikroyapı görüntüsünde, camsı faz ve kristalin fazların dağılımlarının homojen olmadığı görülmektedir.



Şekil 7.1. 1200 °C'de 65 dakika sinterlenmiş malzemede gelişen fazların x-ışını difraksiyon paterni



Şekil 7.2.1200 °C'de 65 dakika sinterlenmiş malzemenin mikroyapısında gelişen fazların SEM görüntüsü

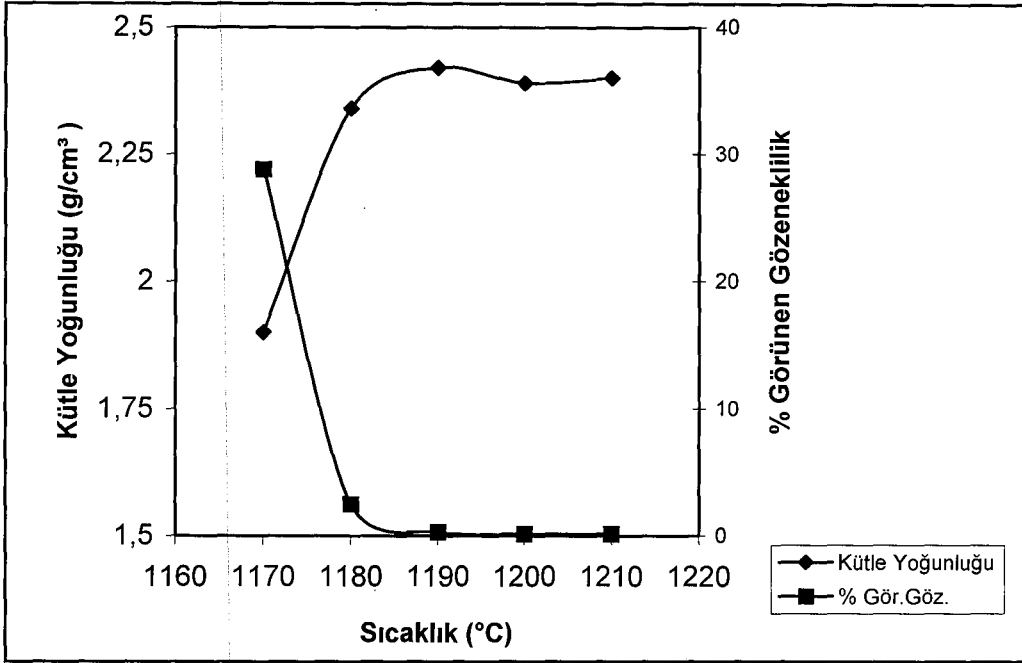
Hızlı pişirim fırınında malzemenin yoğunlaşma profilini görmek amacıyla, sinterlenen potasyum feldispatlı ve sodyum feldispatlı peletlerin; su emme, görünen gözeneklilik ve kütle yoğunluğu değerleri sırasıyla Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.2’de verilmektedir. Bu değerler kullanılarak hesaplanan, peletlerin sıcaklığa bağlı olarak yoğunluk kazanım ve görünen gözeneklilik davranışları ise sırasıyla; Şekil 7.3 ve Şekil 7.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1. Potasyum feldispat kullanılarak hazırlanan reçetenin su emme, görünen gözeneklilik ve kütle yoğunluğu değerleri

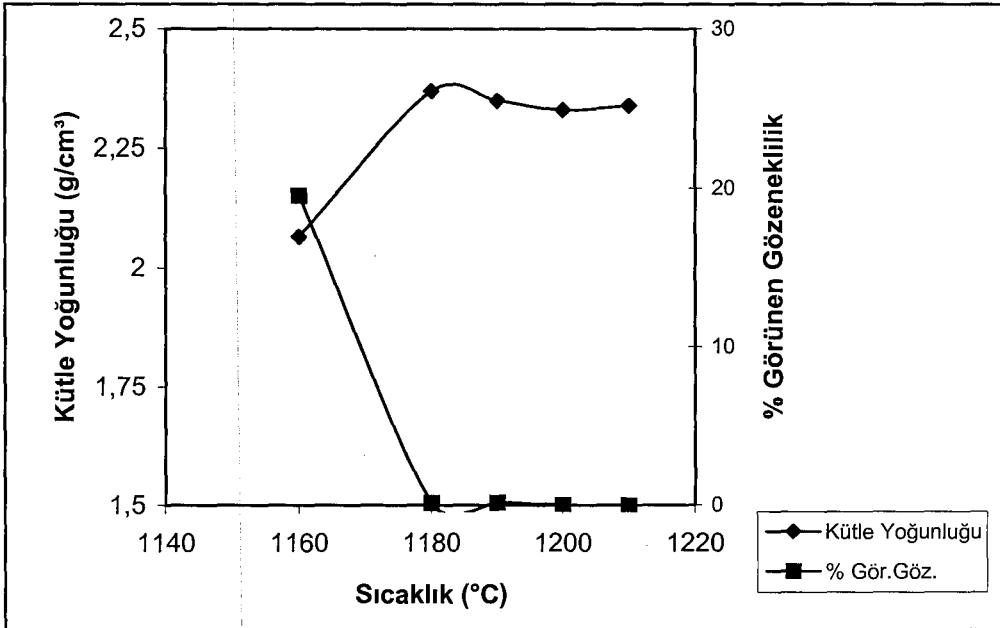
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	% Su Emme	% Görünen Gözeneklilik	Kütle Yoğunluğu (g/cm ³)
1170	15.16	28.76	1.90
1180	1.067	2.49	2.34
1190	1,13	0.310	2.42
1200	0,064	0.154	2.39
1210	0,063	0.152	2.40

Çizelge 7.2. Sodyum feldispat kullanılarak hazırlanan reçetenin su emme, görünen gözeneklilik ve kütle yoğunluğu değerleri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	% Su Emme	% Görünen Gözeneklilik	Kütle Yoğunluğu (g/cm ³)
1160	9.47	19.55	2.065
1180	0.067	0.156	2.37
1190	0.065	0.154	2.35
1200	0	0	2.33
1210	0	0	2.34



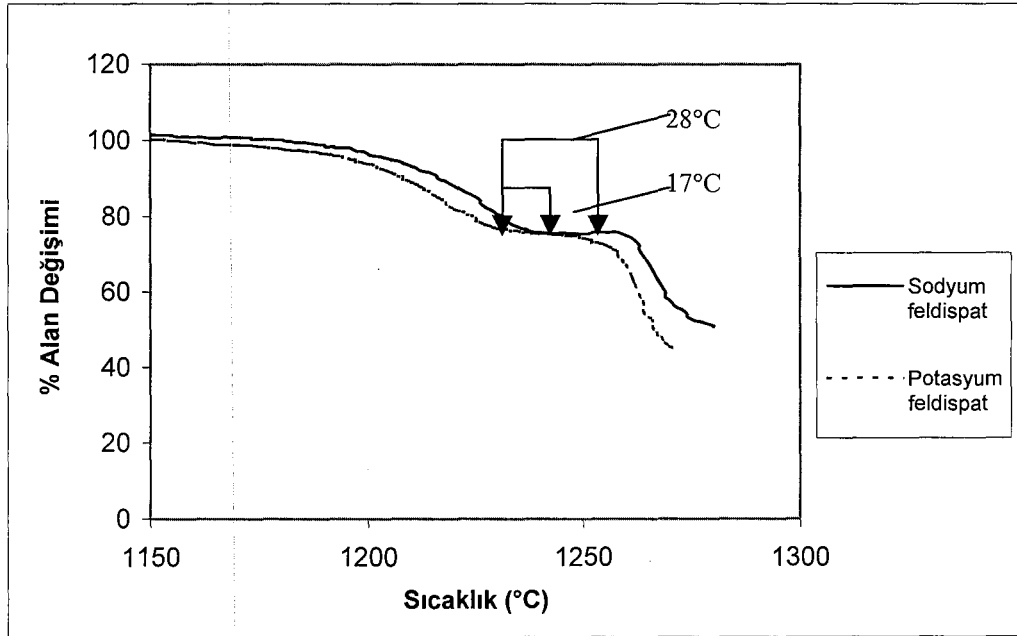
Şekil 7.3. Potasyum feldispatlı bünyenin yoğunluk kazanım davranışı



Şekil 7.4. Sodyum feldispatlı bünyenin yoğunluk kazanım davranışı

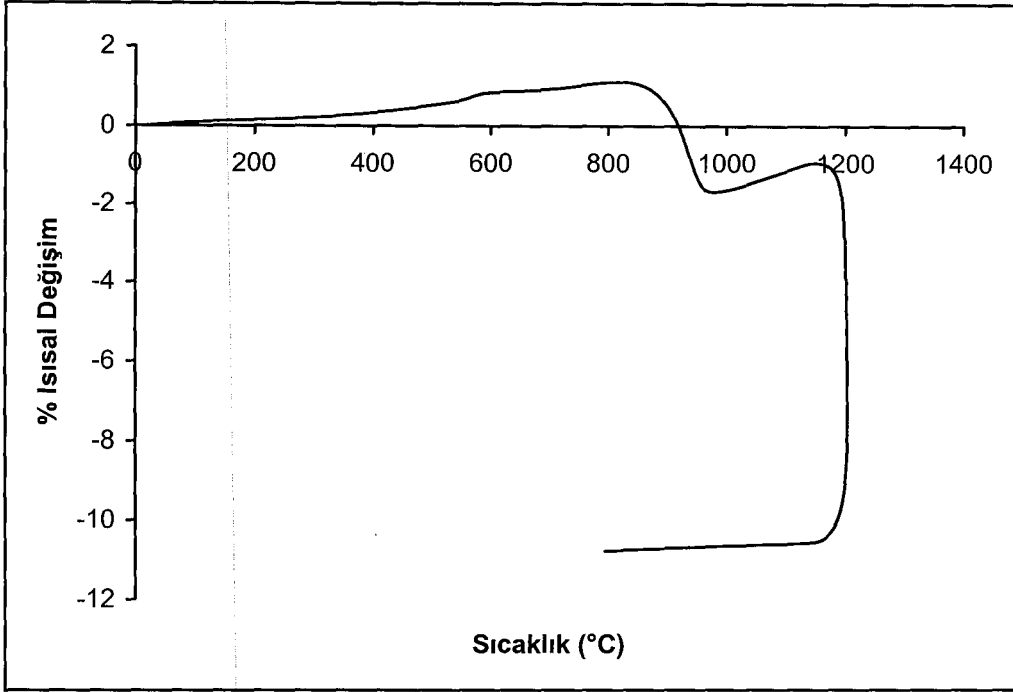
Şekil 7.3 ve 7.4'den görüldüğü gibi, bünye 1160 °C civarında sinterleşmeye başlamakta ve 1180 °C civarında sinterleşme tamamlanmaktadır. Bu sıcaklıkta görünen gözeneklilik % 0 civarına düşmektedir. Potasyum feldispat içeren bünye, sodyum feldispat içeren bünyeye göre biraz daha yüksek ($\approx 5-10^\circ\text{C}$) sıcaklıklarda sinterleşmektedir. 1180°C üzerinde artan sıcaklık ile, yoğunluk değerlerinde bir azalma görülmektedir. Potasyum feldispat içeren bünyelerde yoğunluk düşüşü sodyum feldispat içeren bünyelere göre daha geç olmaktadır.

Sodyum ve potasyum feldispatla hazırlanan bünyelerin ısı mikroskobu ve dilatometre ile tespit edilen sinterlenme davranışları Şekil 7.5a ve 7.5b'de görülmektedir.



Şekil 7.5a. Sodyum ve potasyum feldispatlı reçetelere ait ergime davranışı grafiği

Şekil 7.5a'da, izotermal olmayan koşullarda 1180°C civarında sinterleşme başlamakta ve 1230 °C civarında tamamlanmaktadır. 1250 °C'nin üzerinde de aşırı sıvı faz oluşumundan dolayı bünye yumuşamaktadır. Bu şekilden de, sodyum feldispatlı bünyenin biraz daha düşük sıcaklıklarda sinterleşmeye başladığı, alan değişiminin sabit kaldığı bölgenin biraz daha dar olduğu görülmektedir.



Şekil 7.5b. Potasyum feldispatlı bünyenin dilatometre eğrisi

Şekil 7.5b’de görüldüğü üzere, 800 °C’nin üzerinde reçetede bulunan fritin yumuşamasından dolayı bir miktar sinterleşme olmakta ve daha sonra fritin kristalleşmesi ile sinterleşme durmaktadır [26]. 1000 °C’de reçete içinde bulunan bileşenleri birbiri ile reaksiyonu sonucu diopsit ve vollastonit fazları oluşmakta ve bundan dolayı bir genleşme görülmektedir. Daha sonra sistemde sıvı faz miktarının artışına paralel olarak 1150 °C’nin üzerinde sinterleşme tekrar başlamaktadır.

Yeni geliştirilen beyaz porselenin, diğer ticari kemik porseleni ve sert porselen ürünleri ile karşılaştırmalı beyazlık derecesi sonuçları Çizelge 7.3’de verilmiştir.

Çizelge 7.3. Yeni geliştirilen beyaz porselenin beyazlık derecesinin ticari kemik porselen ve sert porselen ürünleri ile karşılaştırılması

	Yeni Geliştirilen Beyaz Porselen	Kemik Porseleni	Sert Porselen
L	93.73	93.7	87.62
a	-0.71	0.08	-0.95
b	4.49	1.86	0.24

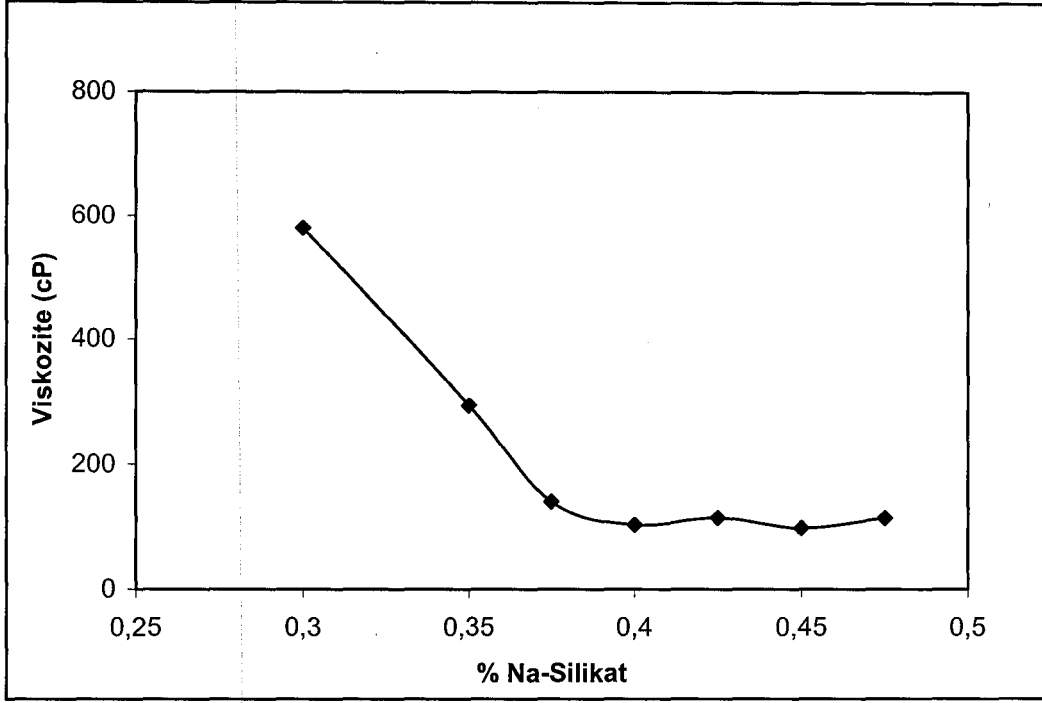
Bu tablodan görüldüğü üzere, yeni geliştirilen bünyenin beyazlık değerleri kemik porselenine oldukça yakındır.

7.2. Çamur Reoloji Çalışmaları

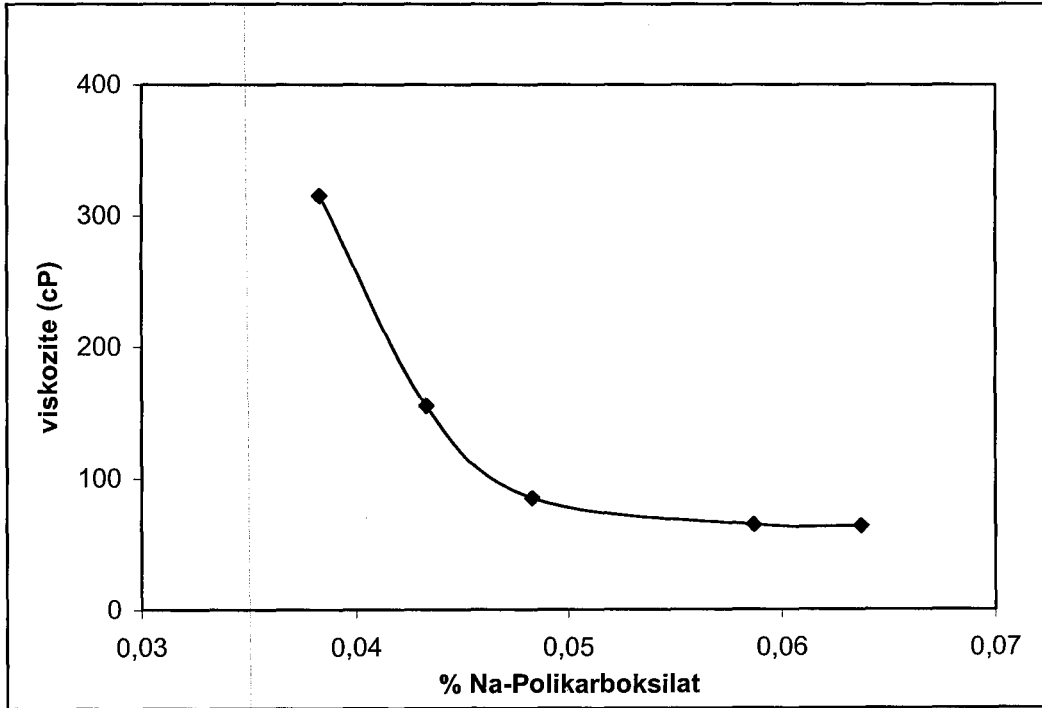
Porselen ürünlerin yaygın olarak alçı kalıba döküm ve izostatik presleme yöntemleri ile üretilmeleri nedeniyle, hazırlanan çamurların reolojik özelliklerinin stabil olması önemlidir. Bu amaçla yapılan deneysel çalışmaların sonuçları aşağıda verilmiştir.

7.2.1. Elektrolitlerin Etkisi

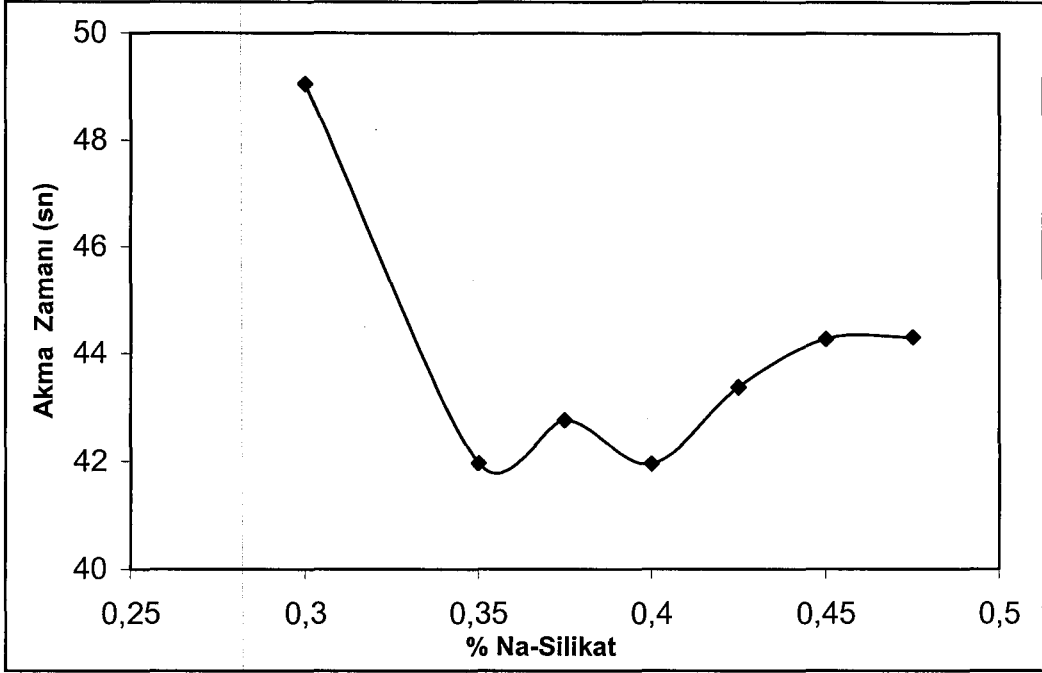
Başlangıçta, optimum elektrolit miktarını ve cinsini belirlemek için kullanılan Na-silikat ve Na-polikarboksilat ile Deneme 1A ve Deneme 1B çamurlarının sırasıyla; deflokulant miktarı-viskozite grafikleri Şekil 7.6a ve 7.6b' de, deflokulant miktarı-akma zamanı grafikleri ise Şekil 7.7a ve 7.7b' de gösterilmiştir.



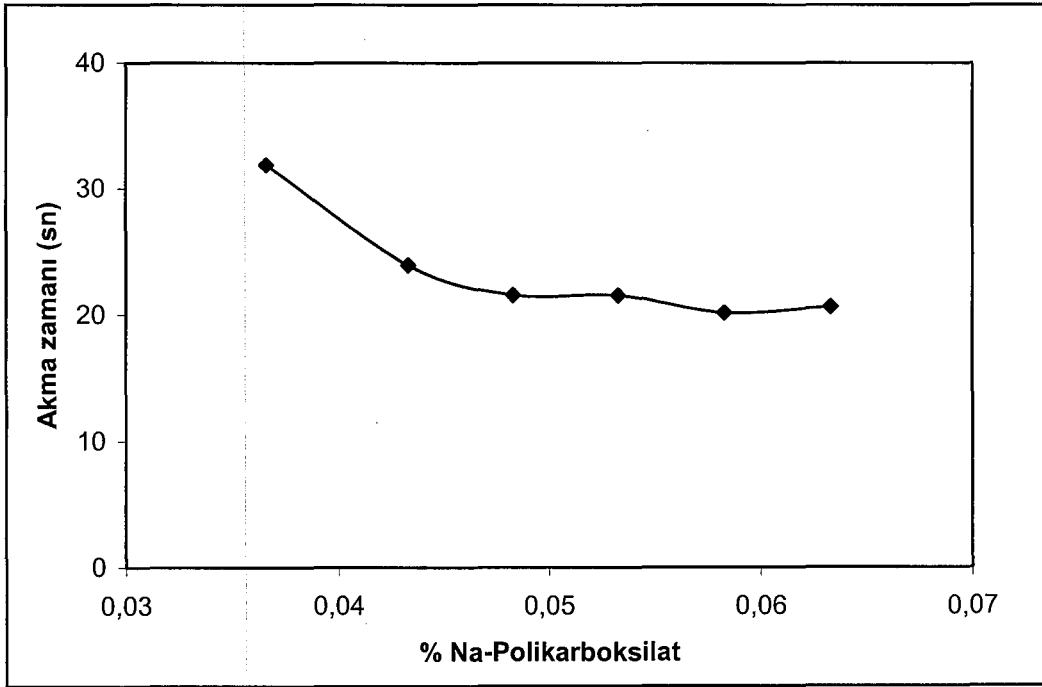
Şekil 7.6a. Deneme 1A çamurunun (katı konsantrasyonu % 71) deflokulant miktarı-viskozite değişim grafiği (Brookfield viskozimetresi, No:2 spindle, 20 devir/dk)



Şekil 7.6b. Deneme 1B çamurunun (katı konsantrasyonu % 71) deflokulant miktarı-viskozite değişim grafiği (Brookfield viskozimetresi, No:2 spindle, 20 devir/dk)



Şekil 7.7a. Deneme 1A çamurunun deflokulant miktarı-akma zamanı grafiği



Şekil 7.7b. Deneme 1B çamurunun deflokulant miktarı-akma zamanı grafiği

Şekil 7.6a ve Şekil 7.6b'deki deflokulant miktarı-viskozite grafiklerinden görüleceği üzere, Deneme 1A çamurunda sabit viskozite değerine % 0.45 Na-silikat ilavesinde, Deneme 1B çamurunda ise sabit viskozite değerine %0.1 Na-polikarboksilat ilavesinde ulaşılmıştır.

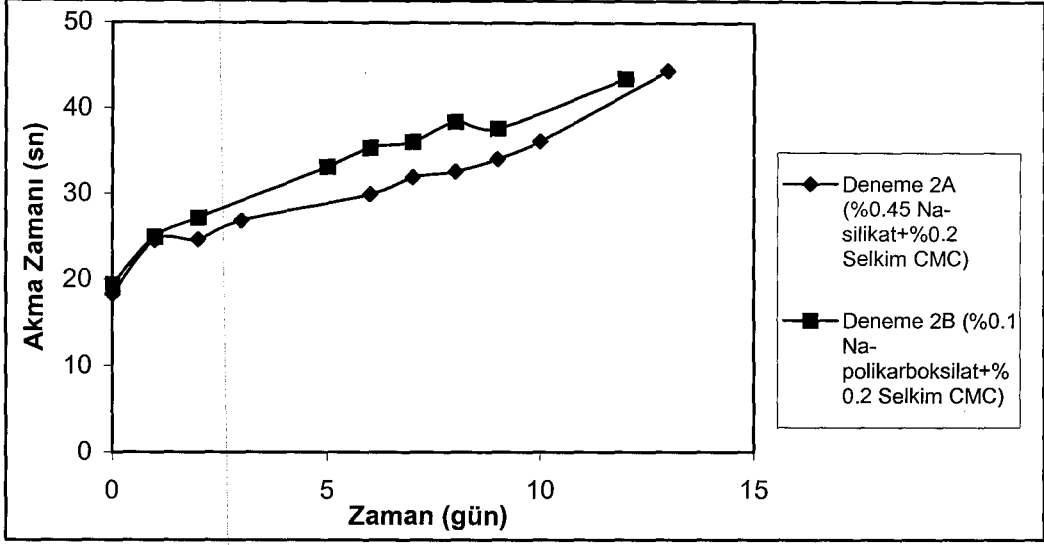
Bu veriler sonucunda ilave edilecek optimum elektrolit miktarı; Deneme 1A çamuru için (Na-silikat) % 0.45 ve Deneme 1B çamuru için (Na-polikarboksilat) % 0.1 olarak bulunmuştur.

7.2.2. CMC'lerin Etkisi

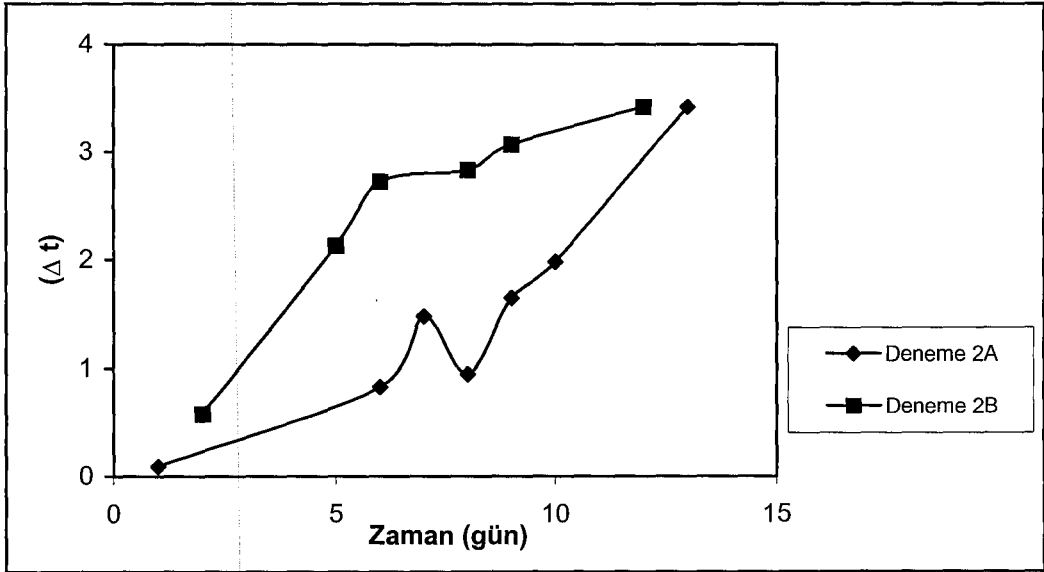
i) Çamur Reolojisi Üzerindeki Etkileri

Çamurlarda kullanılacak optimum elektrolit cinsi ve miktarının belirlenmesinden sonra, bu değerler baz alınarak CMC'ler ile denemeler yapılmıştır.

Bu amaçla, ilk olarak yüksek molekül ağırlıklı CMC (Selkim CMC) ilavesi ile (%0.2), % 63 katı konsantrasyonunda hazırlanan, Deneme 2A (% 0.45 Na-silikat) ve Deneme 2B (% 0.1 Na-polikarboksilat) çamurlarının zamana bağlı olarak değişen akma davranışları Şekil 7.8'de gösterilmiştir. Şekil 7.9'da ise aynı çamurların 5 dakika bekletmeden sonra ölçülen akma değerleri ile başlangıçtaki akma değerleri farkının (Δt), zamana bağlı olarak değişimi gösterilmiştir.



Şekil 7.8. % 63 katı konsantrasyonundaki Deneme 2A ve Deneme 2B çamurlarının zamana bağlı olarak akma davranışları

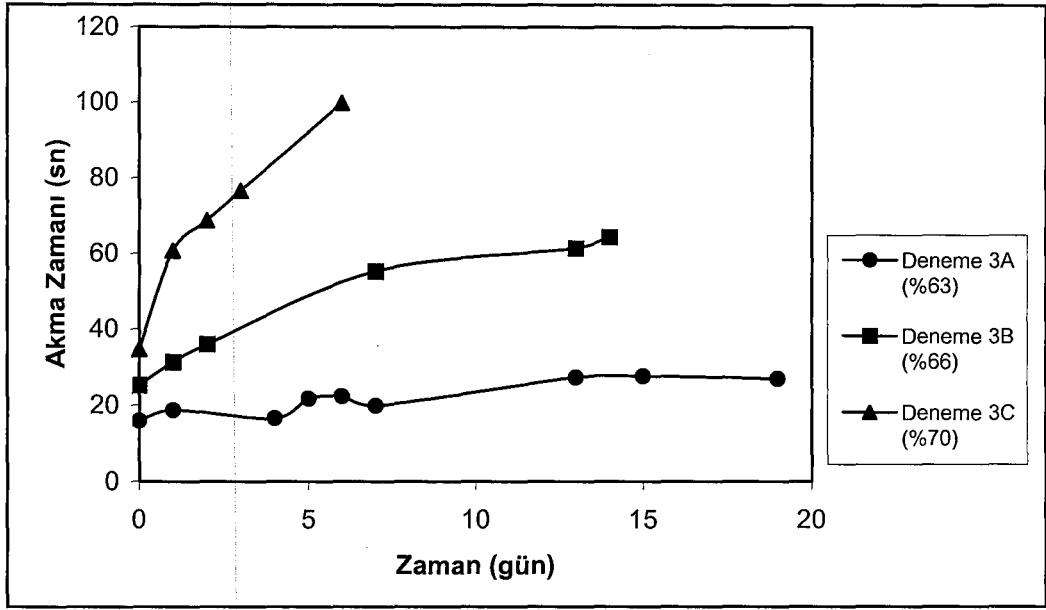


Şekil 7.9. % 63 katı konsantrasyonundaki Deneme 2A ve Deneme 2B çamurlarının zamana bağlı olarak tiksotropi davranışları

Deneme 2A (%0.45 Na-silikat) ve Deneme 2B (%0.1 Na-polikarboksilat) çamurlarına ait akma zamanı (Şekil 7.8) ve tiksotropi (Şekil 7.9) değerleri karşılaştırıldığında, Na-polikarboksilatlı çamurun akma zamanı ve tiksotropi değerlerinin Na-silikatlı çamurdan daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunlara ilave olarak, Na-polikarboksilatlı çamur hızlı bir çökme ve katılaşma davranışı

göstermiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, bundan sonraki denemelerde elektrolit olarak % 0.45 oranında Na-silikat kullanılmıştır.

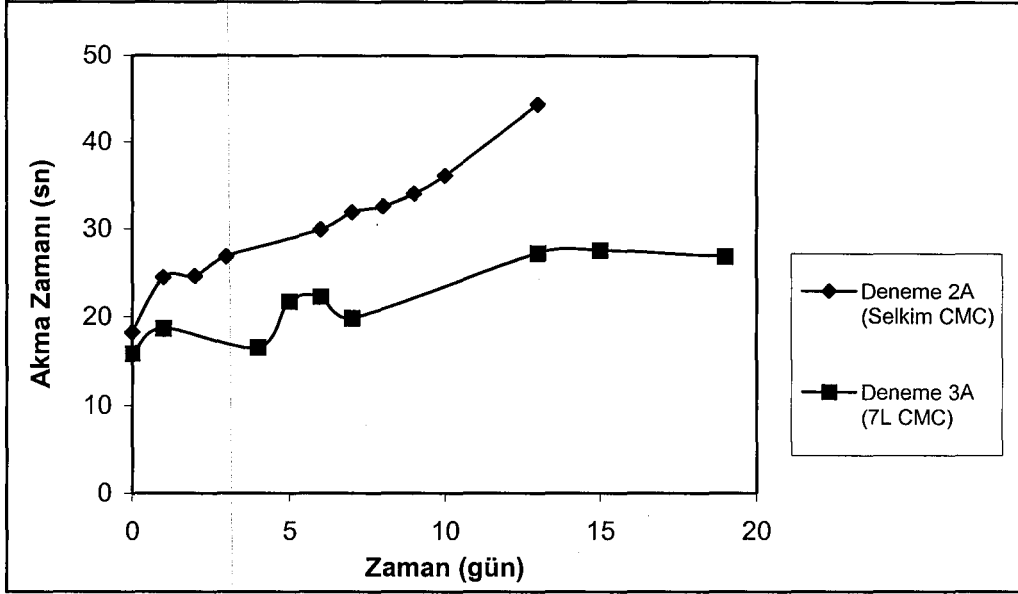
Düşük molekül ağırlıklı CMC (7L CMC) ilavesi ile (%0.2), farklı katı konsantrasyonlarında hazırlanan; Deneme 3A (%63), Deneme 3B (%66) ve Deneme 3C (%70) çamurlarının zamana bağlı olarak akma davranışı Şekil 7.10'da gösterilmiştir.



Şekil 7.10. Farklı katı konsantrasyonlarında, %0.2 7L CMC ile hazırlanan çamurların zamana bağlı olarak akma davranışları

Şekil 7.10'da görüldüğü gibi, % 0.2 7L CMC ve % 0.45 Na-silikat ile hazırlanan çamurlarda, en düşük akma süresi değerine % 63 katı konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Çünkü çamurdaki katı konsantrasyonu düşük olduğunda, katı partiküller arasındaki mesafe fazla olacağı için, sistemdeki suyun geçişi daha kolay olacaktır. Bunun sonucunda da partiküllerin biraraya gelmesi daha zor olacağı için, viskozite artışı da daha az olacaktır.

Aynı katı konsantrasyonunda (% 63), Selkim CMC ve 7L CMC'li çamurların zamana bağlı olarak akma davranışları Şekil 7.11'deki grafikte gösterilmiştir.

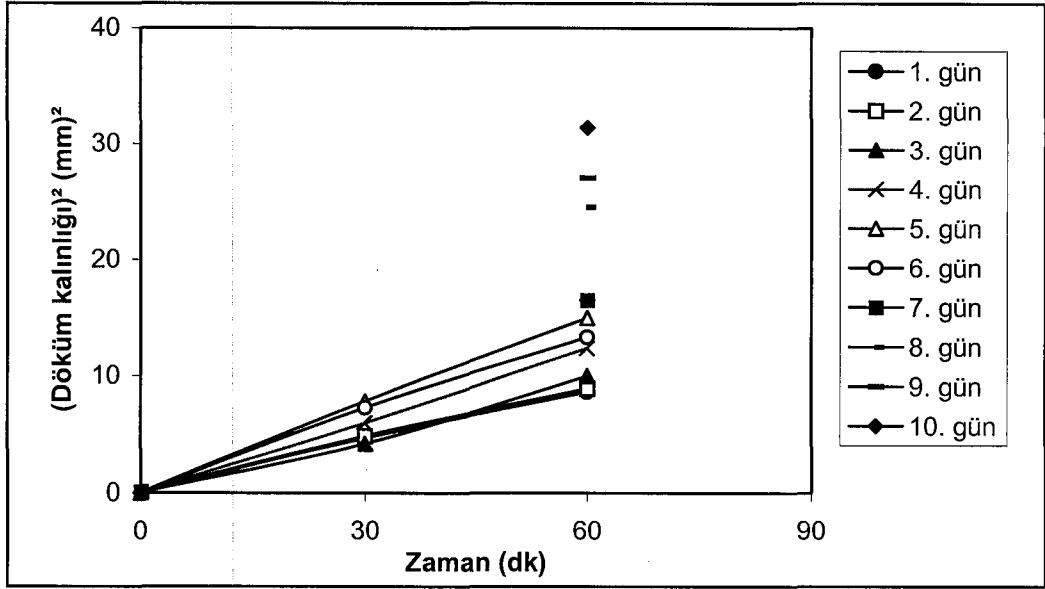


Şekil 7.11. % 63 katı konsantrasyonunda farklı CMC'ler ile hazırlanan çamurların zamana bağlı olarak akma davranışları

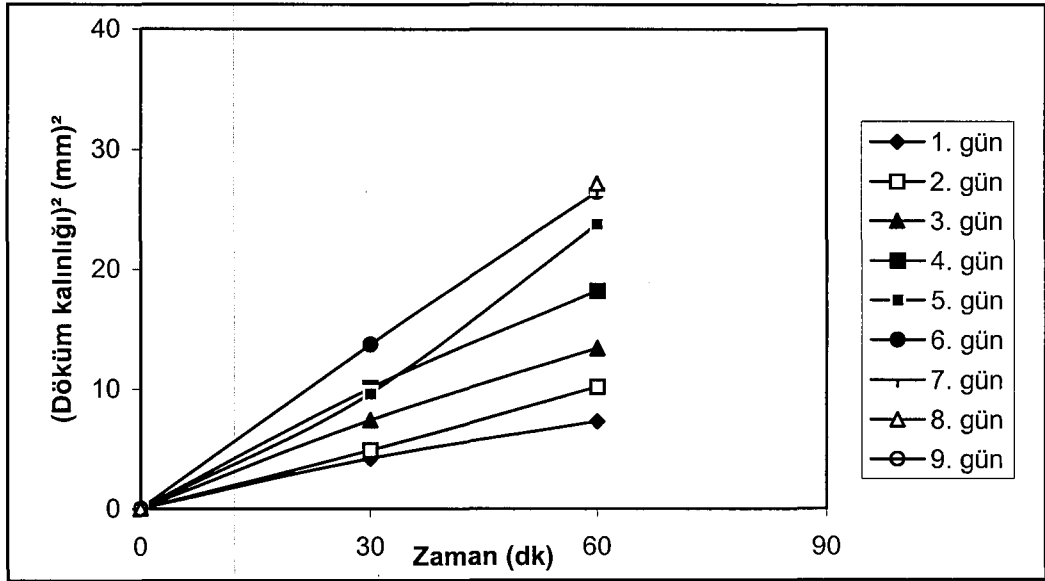
Şekil 7.11'de de görüldüğü gibi, % 63 katı konsantrasyonlu 7L CMC'li çamurun (Deneme 3A) zamana bağlı olarak reoloji değişimi, Selkim CMC'li çamura (Deneme 2A) göre daha azdır.

ii) Döküm Hızı Üzerindeki Etkileri

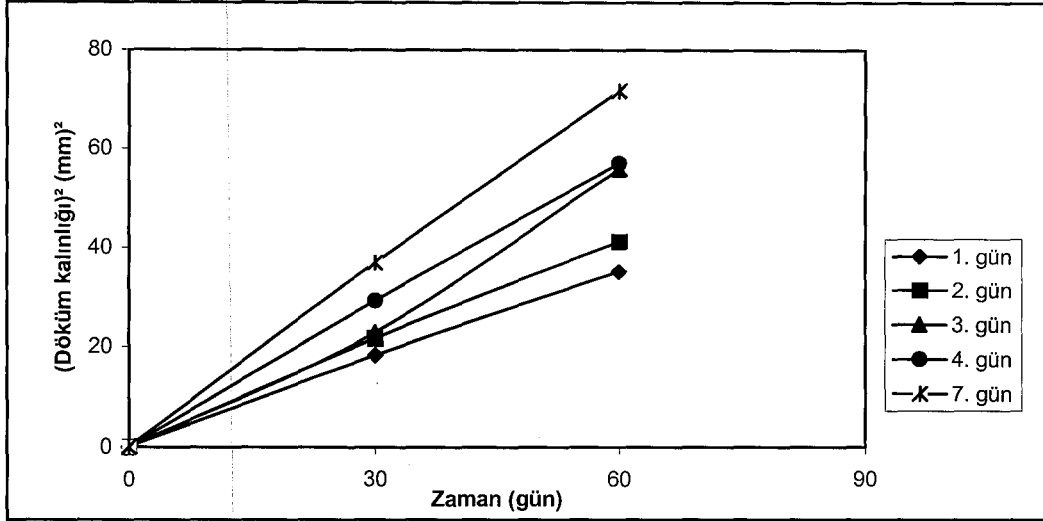
%63 katı konsantrasyonunda, yüksek molekül ağırlıklı CMC (Selkim CMC) ile hazırlanan; Deneme 2A (%0.45 Na-silikat+ % 0.2 Selkim CMC) ve Deneme 2B (%0.1 Na-polikarboksilat+ % 0.2 Selkim CMC) çamurlarının zamana bağlı olarak değişen döküm hızı grafikleri sırasıyla Şekil 7.12a ve Şekil 7.12b'de gösterilmiştir.



Şekil 7.12a. % 63 katı konsantrasyonunda %0.2 Selkim CMC ilavesiyle hazırlanan Deneme 2A (%0.45 Na-silikat) çamuruna ait döküm hızı grafiği



Şekil 7.12b. % 63 katı konsantrasyonunda %0.2 Selkim CMC ilavesiyle hazırlanan Deneme 2B (%0.1 Na-polikarboksilat) çamuruna ait döküm hızı grafiği



Şekil 7.13. %63 katı konsantrasyonunda, %0.45 Na-silikat ve % 0.2 7L CMC ilavesiyle hazırlanan Deneme 3A çamuruna ait döküm hızı.

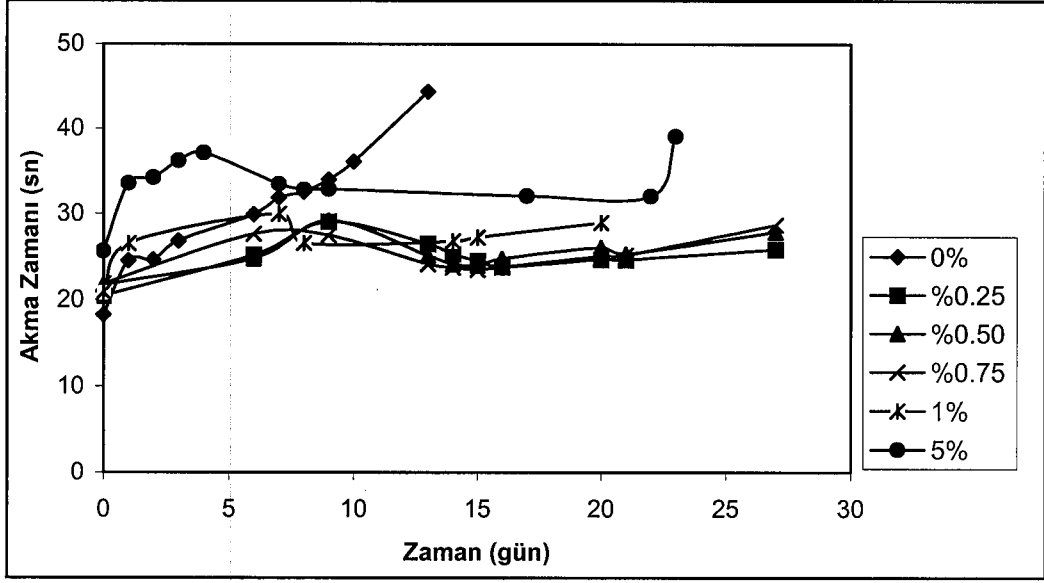
Şekil 7.12 ve 7.13'den görüldüğü gibi her iki deflokulant ile hazırlanan çamurun zaman bağı olarak döküm hızı da artmaktadır ancak bu artış Na-polikarboksilatlı çamurda çok daha fazladır. Diğer taraftan, Şekil 7.12a ve Şekil 7.13 kıyaslandığında, düşük molekül ağırlıklı CMC ile hazırlanan çamurun döküm hızı her zaman çok daha yüksektir.

7.2.3. Çöktürülmüş Silikanın Etkisi

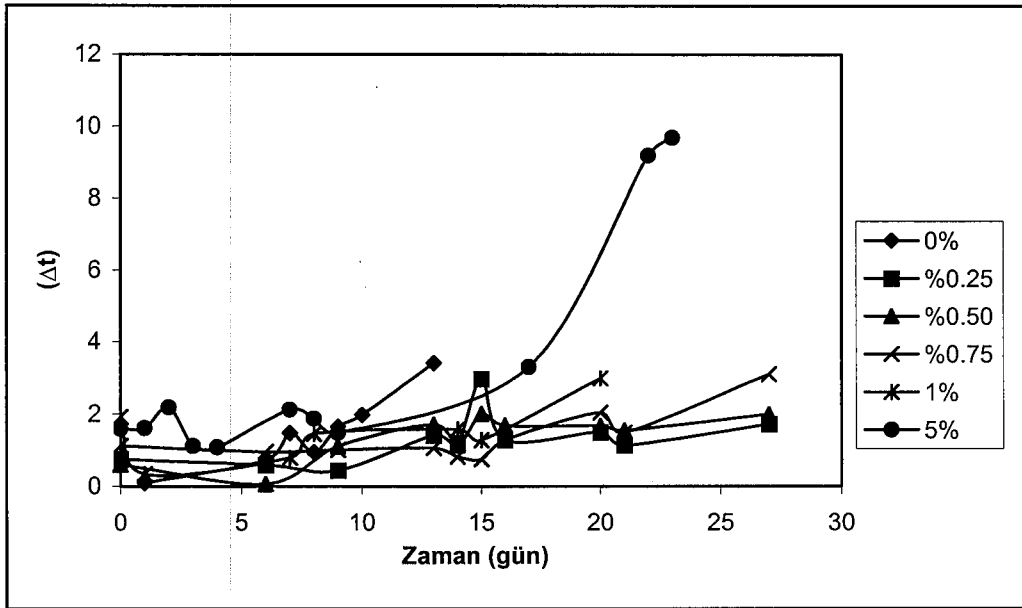
i) Çamur Reolojisi Üzerindeki Etkileri

Kolloidal boyutlara sahip silika tanelerinin çamuru askıda tutup, çökmesini engellemesi ve yaş ürünün plastisite özelliğini arttırmasını sağlamak amacıyla, % 63 katı konsantrasyonunda yüksek molekül ağırlıklı CMC (%0.2)'li çamurlara değişen miktarlarda çöktürülmüş silika ilavesiyle hazırlanan; Deneme 4A (%0.25), Deneme 4B (%0.50), Deneme 4C (%0.75), Deneme 4D (%1) Deneme 4E (%5) çamurları ile çöktürülmüş silika içermeyen Deneme 2A çamurunun zamana bağı olarak akma sürelerindeki değişimi gösteren grafik Şekil 7.14a'da, tiksotropi değişimini gösteren grafik ise, Şekil 7.14b'de verilmiştir. Deneme 4E (%5) çamurunun sabit kayma oranında (41 sn^{-1}) zamana bağı viskozite değişimi

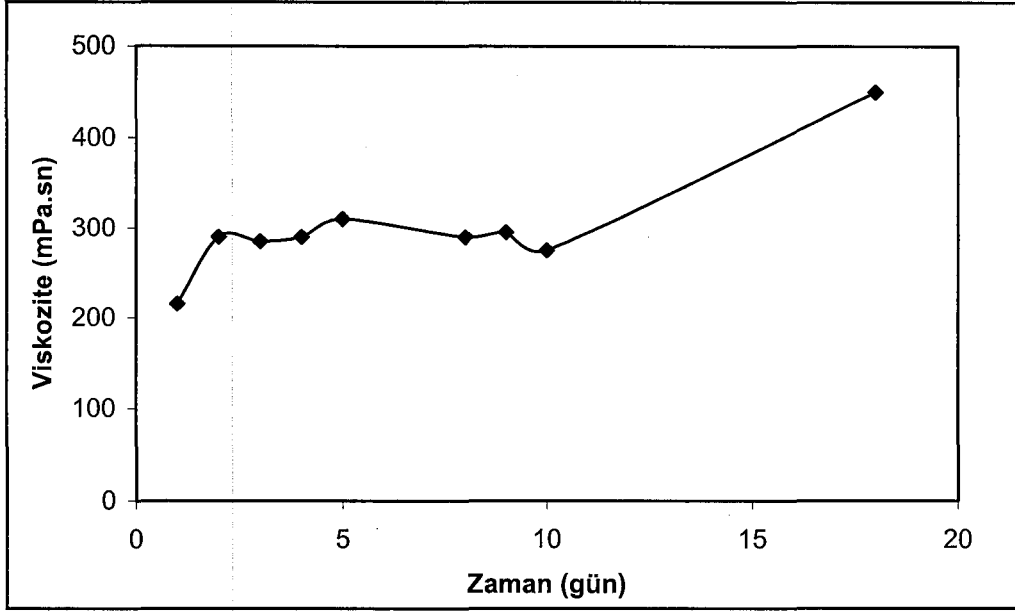
Şekil 7.15a'da, değişik periyotlarla Haake VT 550 cihazıyla viskozite ölçümlerini gösteren grafikler ise Şekil 7.15b'de gösterilmiştir.



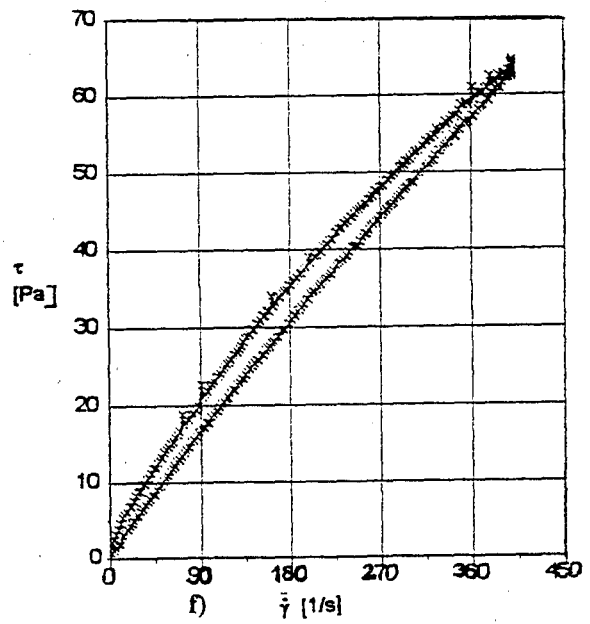
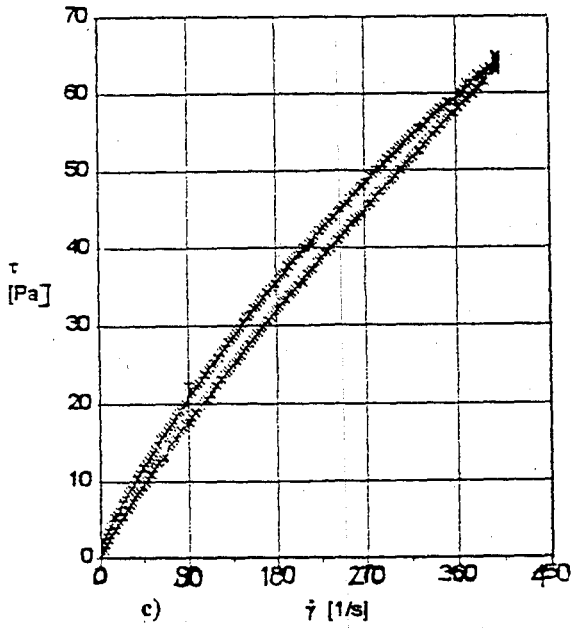
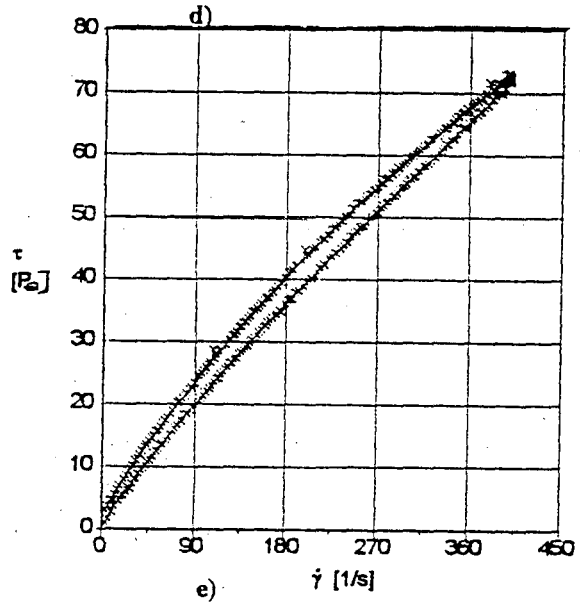
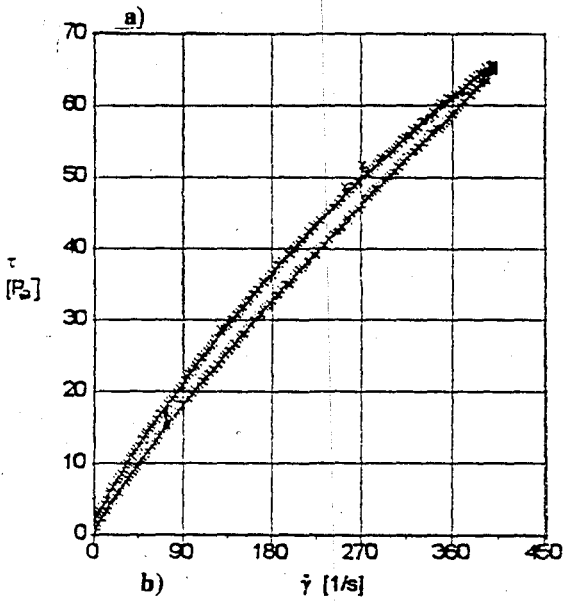
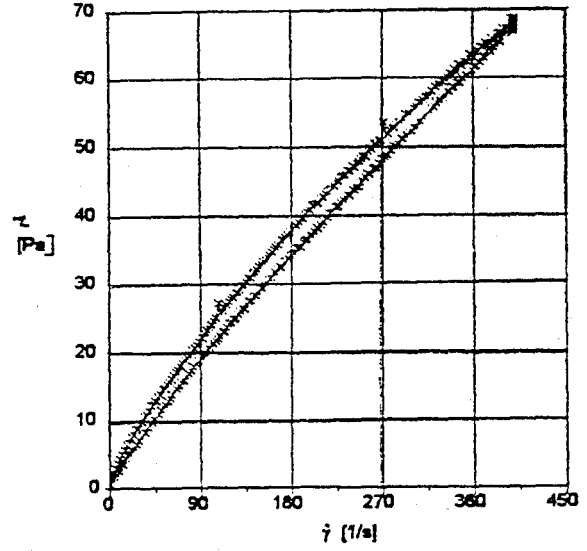
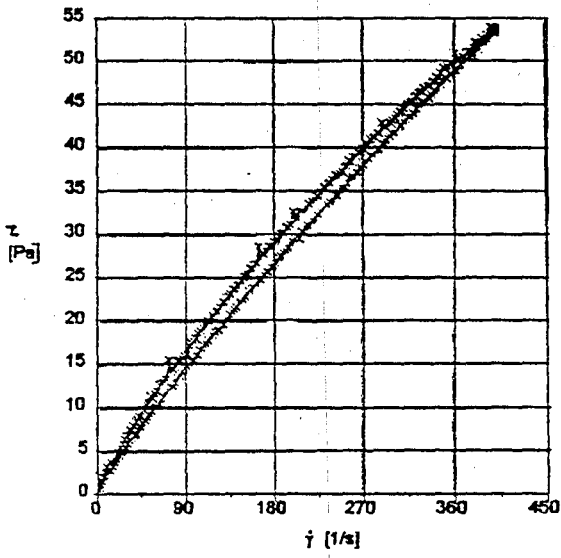
Şekil 7.14a. % 63 katı konsantrasyonunda, % 0.2 oranında Selkim CMC ve değişen oranlarda P-silika ilavesiyle hazırlanan çamurların zamana bağlı olarak akma davranışları

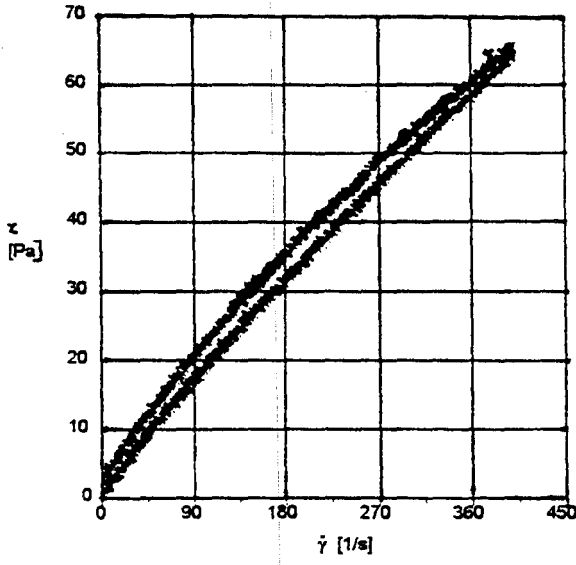


Şekil 7.14b. % 63 katı konsantrasyonunda, % 0.2 oranında Selkim CMC ve değişen oranlarda P-silika ilavesiyle hazırlanan çamurların zamana bağlı olarak tiksotropi davranışları

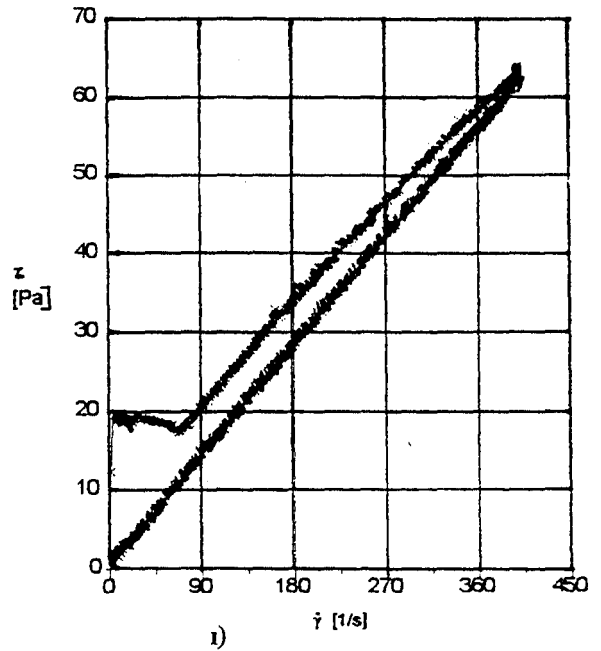


Şekil 7.15a. % 63 katı konsantrasyonunda, % 0.2 oranında Selkim CMC ve % 5 oranlarda P-silika ilavesiyle hazırlanan çamurun 41 1/sn kayma oranında zamana bağlı viskozite değişimi

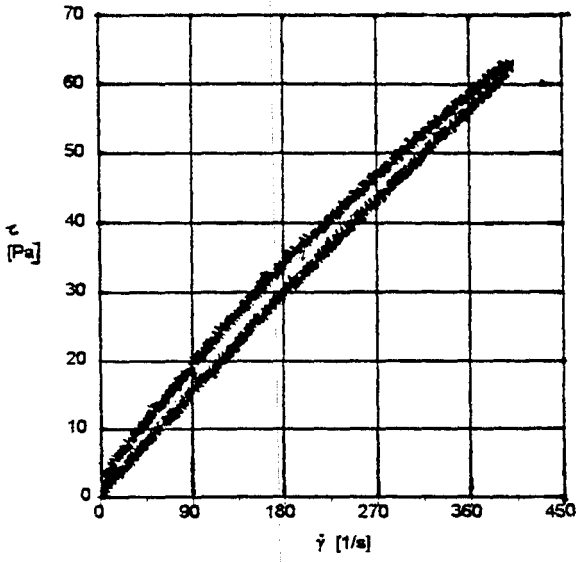




g)



ı)

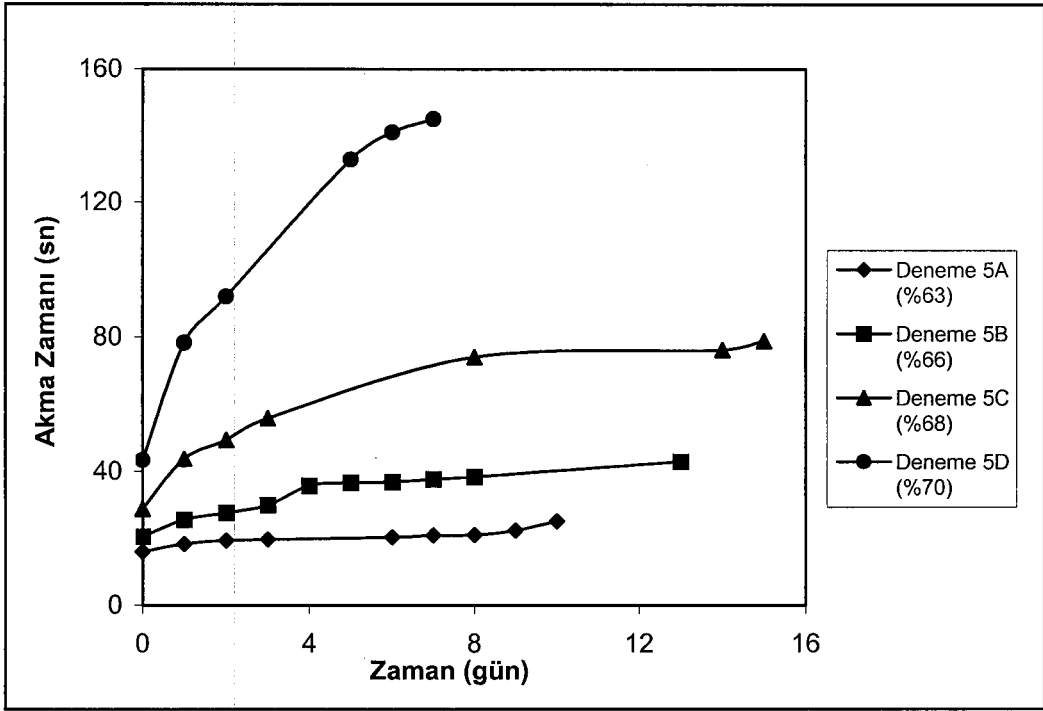


h)

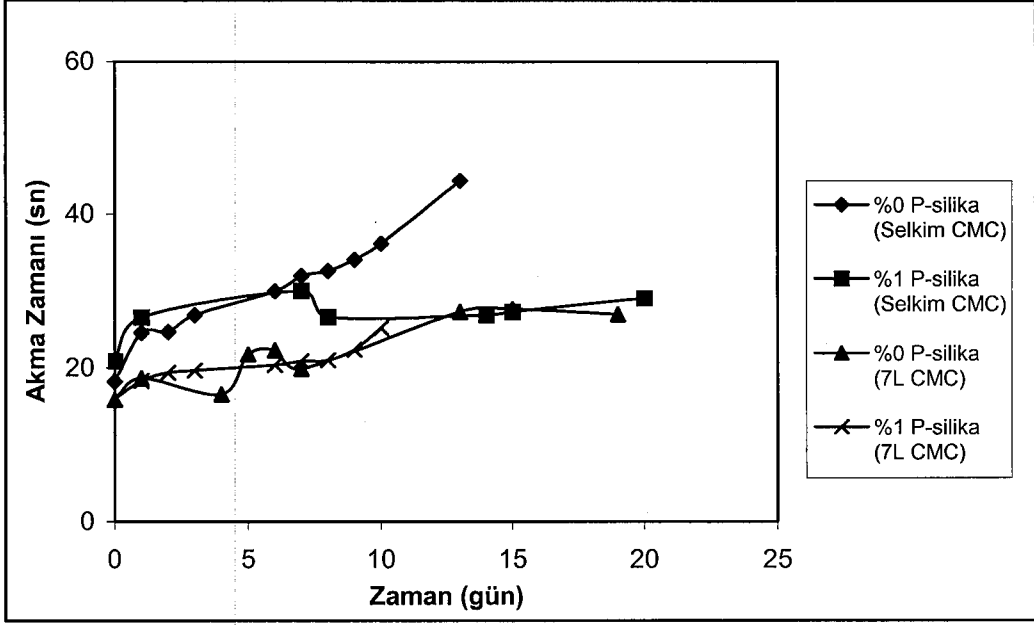
Şekil 7.15b. %63 katı konsantrasyonunda, % 0.2 Selkim CMC ve % 5 oranında P-silika ilavesiyle hazırlanan Deneme 4E çamurunun, Haake VT 550 viskozimetresi reoloji ölçümleri

Şekil 7.15a. incelendiğinde, kayma oranı-viskozite grafiğindeki alan tiksotropinin bir ifadesidir. Zamana bağlı olarak bu alanın artışı ise, tiksotropinin değiştiğini ifade etmektedir. Bu nedenle, yüksek molekül ağırlıklı CMC ve çöktürülmüş silika kombinasyonu ile döküm hızı stabil olarak sağlanamamaktadır.

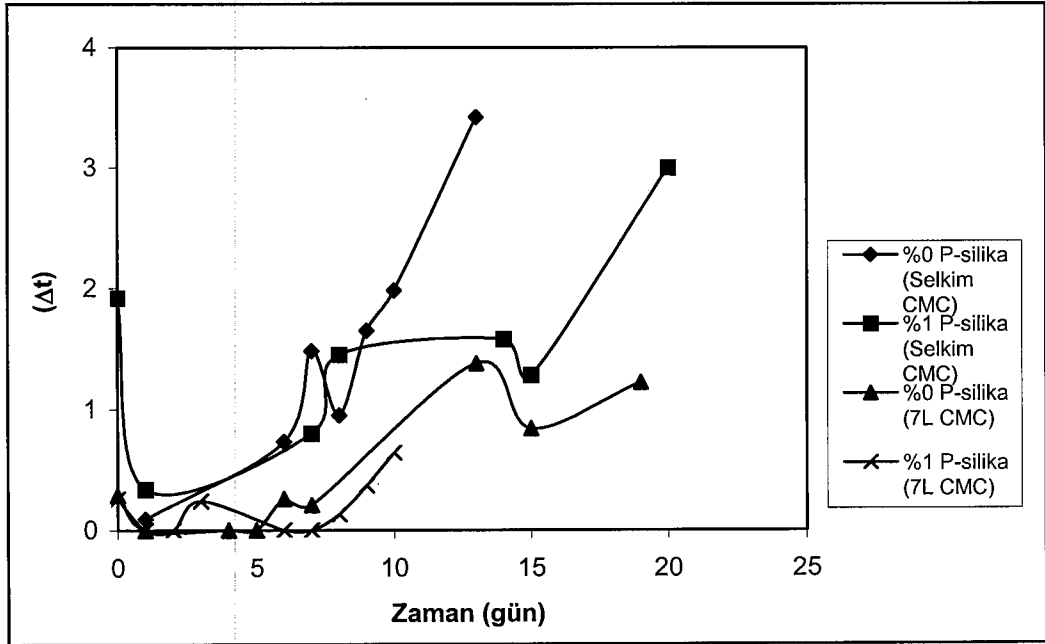
Düşük molekül ağırlıklı CMC ve %1 oranında çöktürülmüş silika ile değişik katı konsantrasyonlarında hazırlanan; Deneme 5A (%63), Deneme 5B (%66), Deneme 5C (%68) ve Deneme 5D (%70) çamurlarının zamana bağlı akma davranışları Şekil 7.16'de gösterilmiştir. Deneme 5A ve 5B çamurlarının zamana bağlı döküm hızlarını gösteren grafikler ise sırasıyla; Şekil 7.17a ve Şekil 7.17b'de verilmiştir.



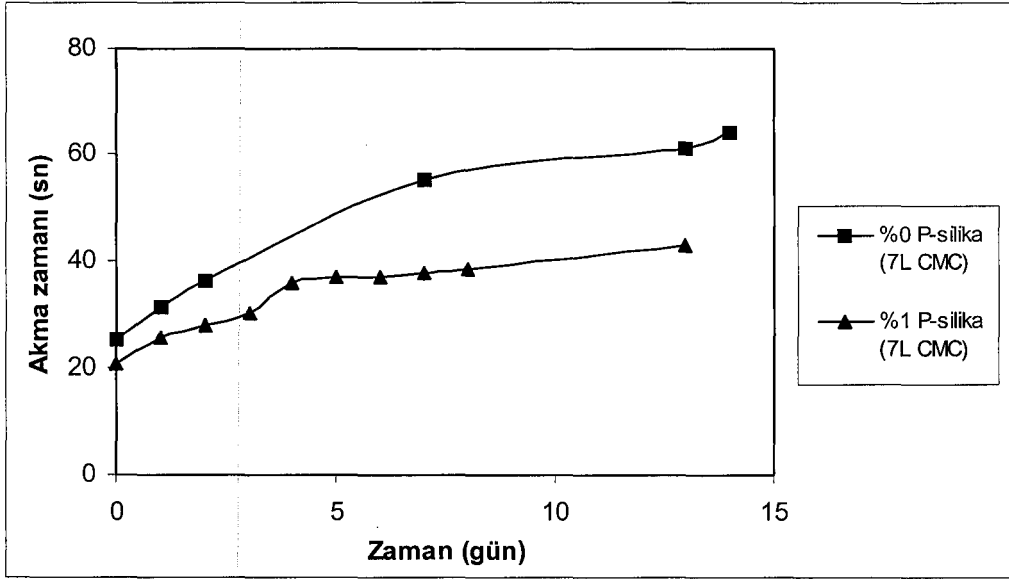
Şekil 7.16. Farklı katı konsantrasyonlarında, %0.2 oranında 7L CMC ve %1 oranında P-silika ilavesiyle hazırlanan çamurların zamana bağlı olarak akma davranışları



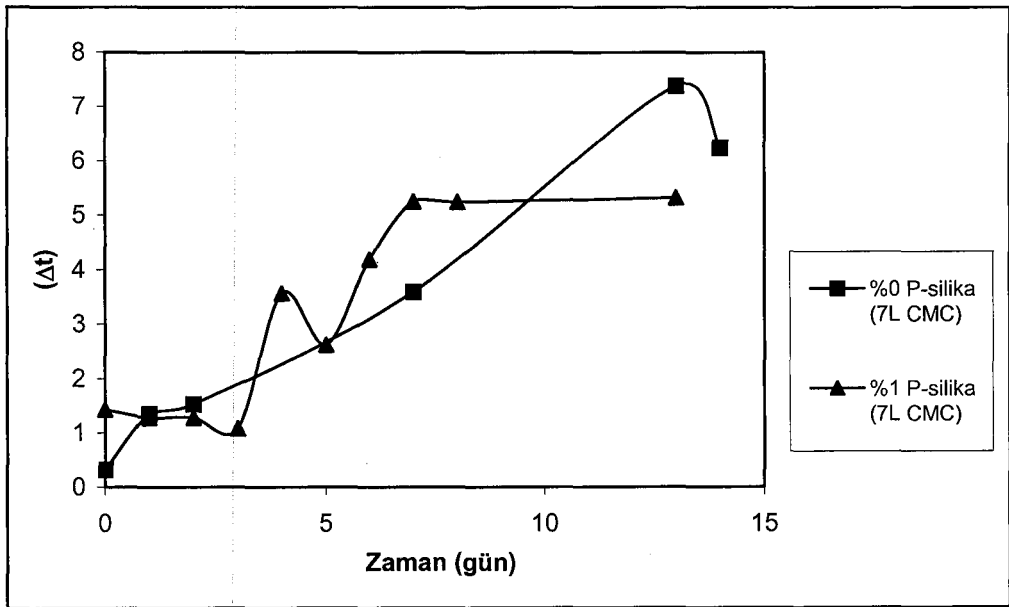
Şekil 7.17a. % 63 katı konsantrasyonunda Selkim CMC ve 7L CMC ile P-silikasız ve % 1 oranında P-silika ilavesiyle hazırlanan çamurların zamana bağlı olarak akma davranışı



Şekil 7.17b. % 63 katı konsantrasyonunda Selkim CMC ve 7L CMC ile P-silikasız ve %1 oranında P-silikalı çamurların zamana bağlı olarak tiksotropi davranışları



Şekil 7.18a. % 66 katı konsantrasyonunda 7L CMC ile P-silikasız ve % 1 oranında P-silika ilavesiyle hazırlanan çamurların zamana bağlı olarak akma davranışları

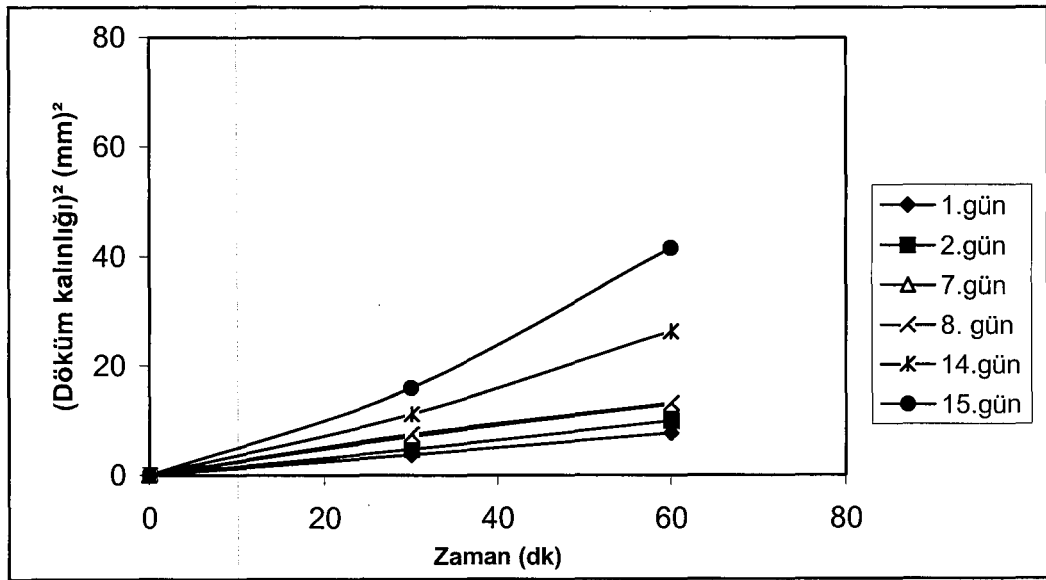


Şekil 7.18b. % 63 katı konsantrasyonunda 7L CMC ile P-silikasız ve % 1 oranında P-silika ilavesi ile hazırlanan çamurların zamana bağlı olarak tiksotropi davranışları

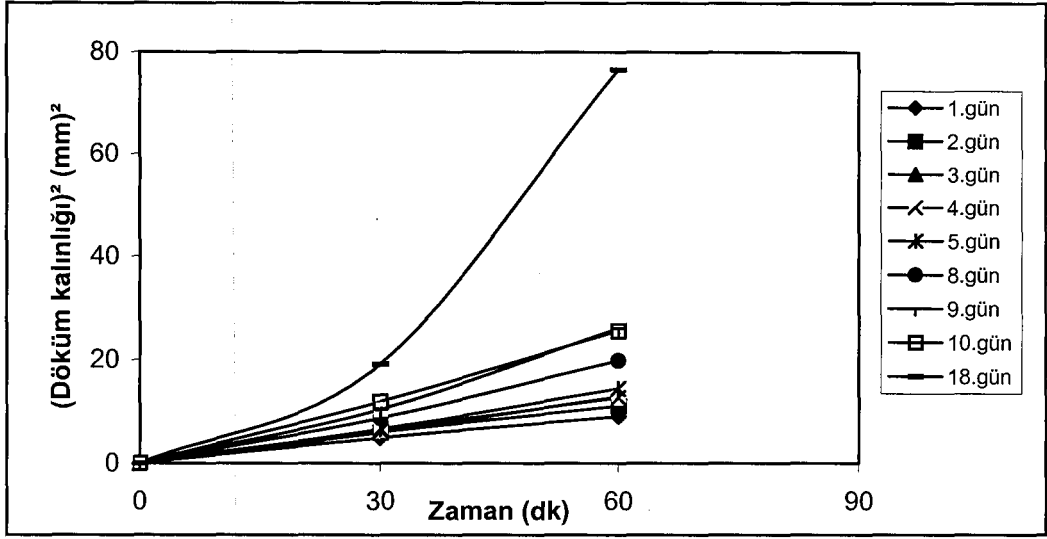
Şekil 7.14-7.18 genel olarak kıyaslandığında, %5'e kadar yapılan çöktürülmüş silika ilavesi, zaman bağılı olarak viskozitedeki değişimi azaltmaktadır. Katı konsantrasyonunun artmasına paralel olarak, zamana bağılı viskozite değişimlerinin şiddeti artmaktadır. Çöktürülmüş silikasız ilavelerde olduğu gibi, düşük molekül ağırlığına sahip CMC'ler ile hazırlanan çamurlar daha kararlıdır.

ii) Döküm Hızı Üzerindeki Etkileri

% 63 katı konsantrasyonunda, %0.2 Selkim CMC ve farklı oranda P-silika ilavesiyle hazırlanan, Deneme 4D (%1) ve Deneme 4E (%5) çamurlarına ait döküm hızı grafikleri sırasıyla, şekil 7.19a ve Şekil 19b'de verilmiştir.

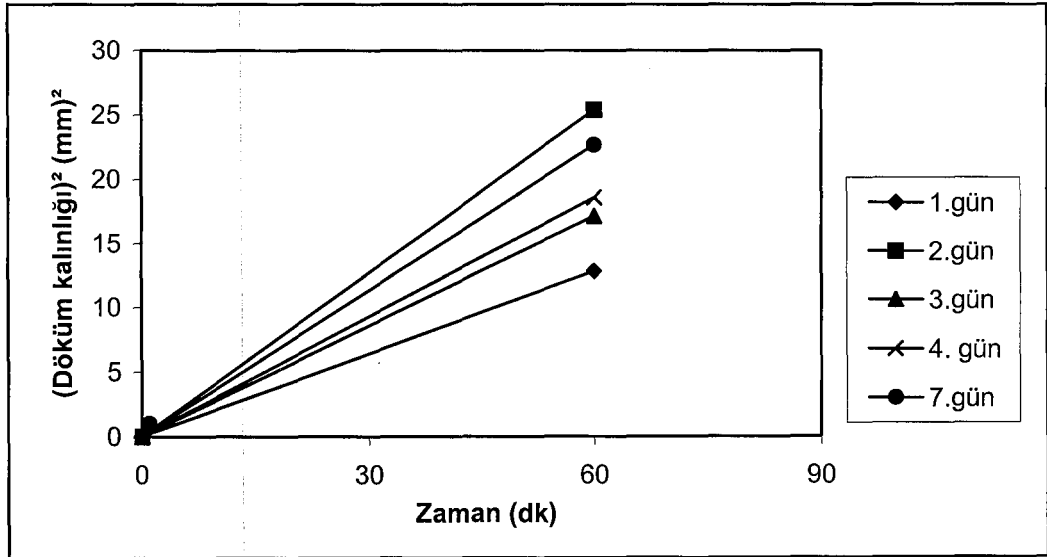


Şekil 7.19a. %63 katı konsantrasyonunda, % 0.2 Selkim CMC ve % 1 oranında P-silika ilavesiyle hazırlanan Deneme 4D çamuruna ait döküm hızı grafiği

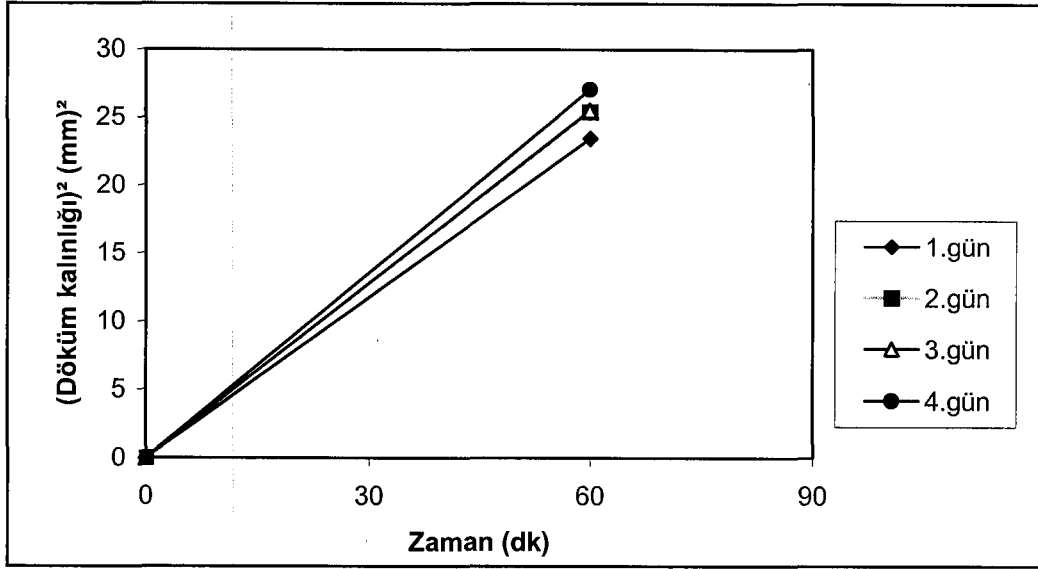


Şekil 7.19b. %63 katı konsantrasyonunda, % 0.2 Selkim CMC ve % 5 oranında P-silika ilavesiyle hazırlanan Deneme 4E çamuruna ait döküm hızı grafiği

% 63 ve % 66 katı konsantrasyonlarında, %0.2 7L CMC ve %1 oranında P-silika ilavesiyle hazırlanan Deneme 5A (%63) ve Deneme 5B (%66) çamurlarının döküm hızı grafikleri sırasıyla, Şekil 7.20a ve Şekil 7.20b'de gösterilmiştir.



Şekil 7.20a. %63 katı konsantrasyonunda, % 0.2 7L CMC ve % 1 oranında P-silika ilavesiyle hazırlanan Deneme 5A çamuruna ait döküm hızı grafiği

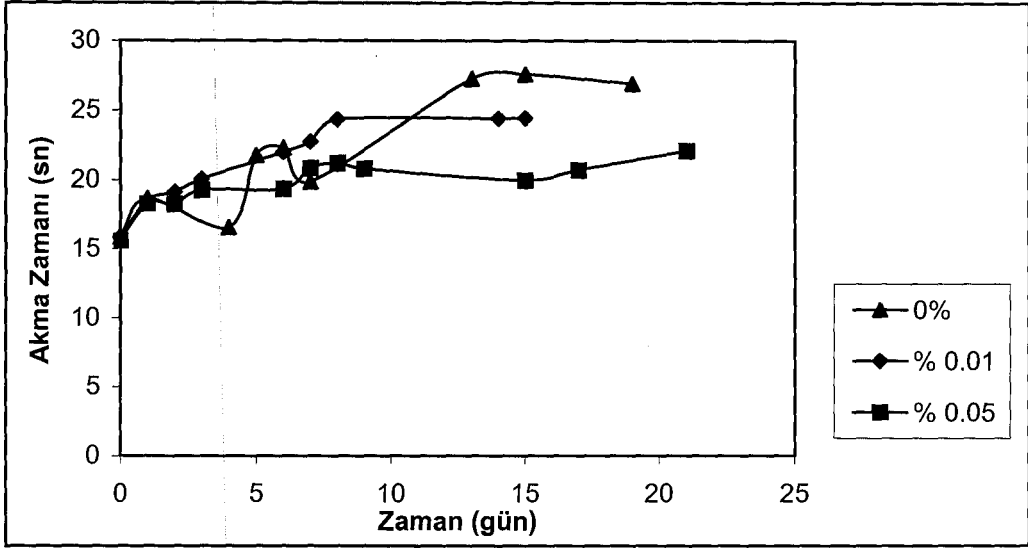


Şekil 7.20b. %66 katı konsantrasyonunda, % 0.2 7L CMC ve % 1 oranında P-silika ilavesiyle hazırlanan Deneme 5B çamuruna ait döküm hızı grafiği

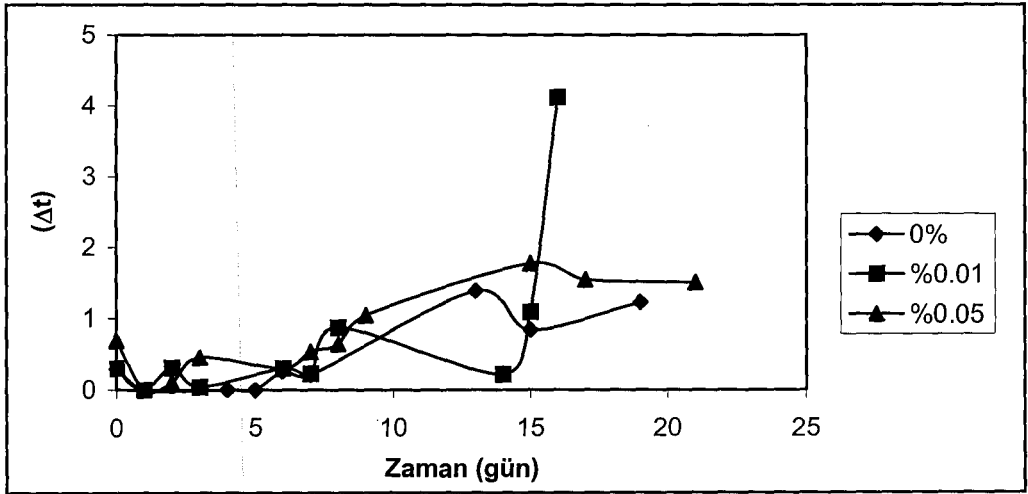
Bu şekillerden görüldüğü üzere döküm hızında stabilite sağlanamamış, ancak %66 katı konsantrasyonunda ve %1 çöktürülmüş silika içeren çamurun döküm hızları nispeten birbirine daha yakındır.

7.2.4. Sodyum Sülfatın Etkisi

Çöktürülmüş silika ve düşük molekül ağırlıklı CMC kombinasyonu ile olumlu reolojik gelişmeler bulunmuştur. Bu sonucun çöktürülmüş silika bileşiminde %1 oranında bulunan sodyum sülfattan mı (Na_2SO_4) kaynaklandığı sorusuna cevap bulabilmek için, çöktürülmüş silika yerine sodyum sülfat kullanılarak çamurlar hazırlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak, % 63 katı konsantrasyonunda, % 0.2 7L CMC ve değişen oranlarda sodyum sülfat ilavesiyle hazırlanan Deneme 6A (%0.01) ve Deneme 6B (% 0.05) çamurlarıyla sodyum sülfat içermeyen Deneme 3A çamurunun, zamana bağlı akma ve tiksotropi davranışlarının karşılaştırılması Şekil 7.21a ve 7.21b’de gösterilmiştir.



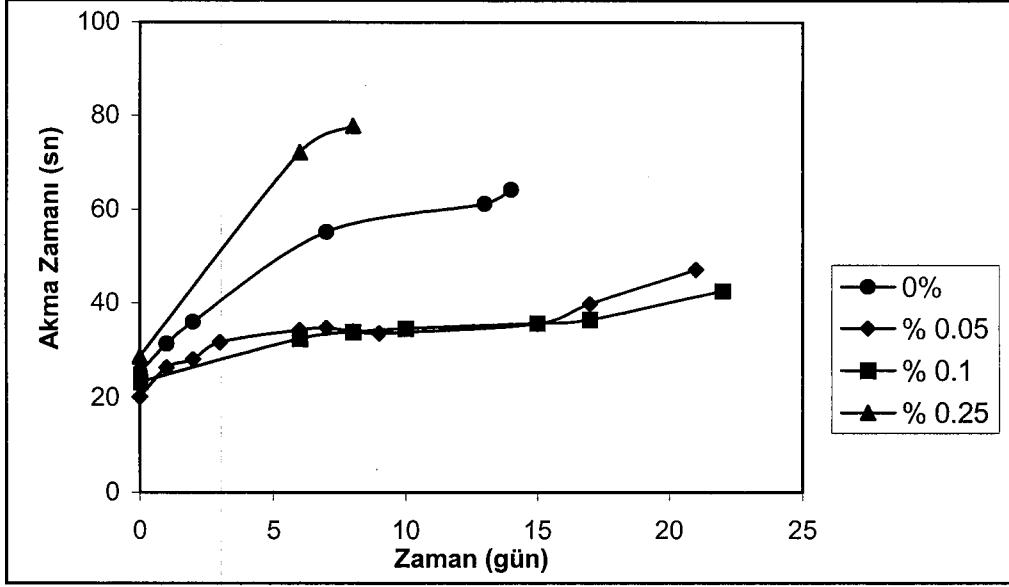
Şekil 7.21a.% 63 katı konsantrasyonunda 7L CMC ile hazırlanan çamurların farklı Na_2SO_4 ilavesi sonucunda zamana bağlı olarak akma davranışları



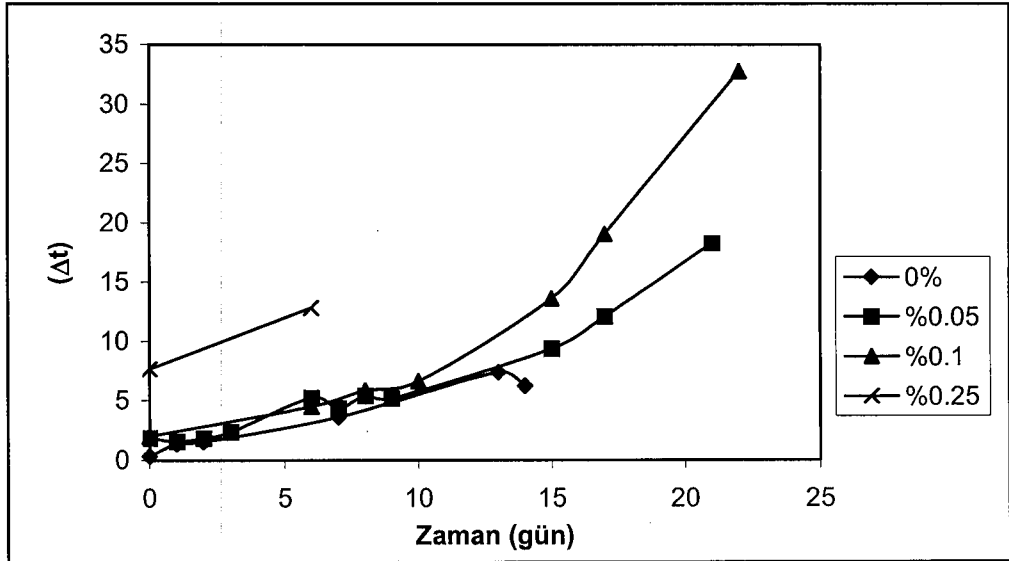
Şekil 7.21b.% 63 katı konsantrasyonunda 7L CMC ile hazırlanan çamurların farklı Na_2SO_4 ilavesi sonucunda zamana bağlı olarak tiksotropi davranışları

% 0.01 Na-sülfat ilavesinin viskozite artışını engellemede pek etkisi olmaz iken, % 0.05 Na-sülfat ilavesi viskozite artışını azaltmıştır. Ancak, Na-sülfatlı ve Na-sülfatsız çamurların tiksotropi değerleri birbirine yakın olmuştur. Diğer bir çalışmada ise, artan oranlarda sodyum sülfatın, % 66 katı konsantrasyonundaki

çamurların akma zamanı ve tiksotropisi üzerine etkileri [Deneme 6C (% 0.05), Deneme 6D (% 0.1) ve Deneme 6E (% 0.25)] incelenmiştir (Şekil 7.22a ve Şekil 7.22b).



Şekil 7.22a. % 66 katı konsantrasyonunda, %0.2 7L CMC ve değişen miktarlarda sodyum sülfat ilavesiyle hazırlanan çamurların zamana bağlı olarak akma davranışları



Şekil 7.22b. % 66 katı konsantrasyonunda, %0.2 7L CMC ve değişen miktarlarda sodyum sülfat ilavesiyle hazırlanan çamurların zamana bağlı olarak tiksotropi davranışları

Şekil 7.22a'da açık olarak görülmektedir ki, % 0.1'e kadar Na-sülfat ilavesi zaman bağı olarak viskozitenin değişimini azaltmaktadır. Gereğinden fazla miktarda (%0.25) Na-sülfat ilavesi ise ters bir etki yapmaktadır. Şekil 7.22b'de görülen tiksotropi grafiğinde ise; % 0 ve % 0.05 Na-sülfatlı çamurlar benzer reolojik özellik gösterirken, % 0.1 ilaveli de belirli bir zamandan sonra artış gözlenmektedir. %0.25 ilaveli çamur ise yine ters bir etki yapmaktadır.

8. TARTIŞMA

8.1. Sinterlenme Davranışı

Yeni porselen bünyede bulunan frit, kristalleştiğinde diopsit oluşturmaktadır. Diğer taraftan reçetede yüksek miktarda (%20) kullanılan kalsit sayesinde diopsitin yanında vollastonit oluşumu da sağlanabilmektedir (Şekil 7.1). Diopsit kristalleri yüksek refraktif indisine sahip oldukları için, opaklaştırıcı etkisi yapmakta ve bünye beyazlığını arttırmaktadır. Ayrıca, diopsit reçetede bulunabilecek demir oksit emprütelerini bünyesinde çözündürerek, demir iyonlarını +2 değerlikte tutmakta ve demirin renk verici özelliğini önlemektedir. Diopsit kristalleri bu şekilde de beyazlığa katkıda bulunmaktadır. Beyazlık ve opasite sağlamanın dezavantajı ise geçirgenliği engellemesidir. Vollastonit kristallerinin oluşturulmasının amacı, diopsitin sağladığı bu dezavantajı azaltmaktır. Çünkü vollastonit kristallerinin refraktif indisi (≈ 1.55), camsı fazın refraktif indisine (≈ 1.5) yakındır. Şekil 7.2'den de görüldüğü üzere birkaç mikron boyutlarındaki diopsit, vollastonit kristalleri amorf faz içinde heterojen bir şekilde dağılmaktadır. Bu heterojen dağılımın sebebi bilinmemekle birlikte, kemik porselende olduğu gibi heterojen cam kompozisyonundan kaynaklanabilir. Yeni geliştirilen porselenin diğer bir bileşeni ise kuvars kristalleridir. Her ne kadar reçetede kullanılan kuvars miktarı azaltılabilir de bir miktar kuvarın bulunması deformasyon ve pişme küçülmesi özellikleri açısından faydalıdır.

Feldispat kaynağı olarak sodyum feldispat kullanıldığında bünye 5-10 °C daha düşük sıcaklıklarda sinterleşebilmesine rağmen, çok dar bir sıcaklık aralığında kaynamaya başlamaktadır (Şekil 7.4, 7.5a). Diğer taraftan potasyum feldispatın kullanılması ile, pişme aralığı daha geniş yapılabilmektedir (Şekil 7.3, 7.5a). Bu durum sodyum feldispatın normal ergimesi sonucu, sistemde aniden aşırı miktarda camsı fazın oluşumu ile açıklanabilir. Diğer taraftan potasyum feldispat anormal ergiyen bir faz olduğu için, sıcaklıkla camsı faz oluşumu daha kontrollüdür.

Yeni geliştirilen bünyenin sıcaklığa bağlı olarak sinterlenme davranışı incelendiğinde, 800 °C'nin üzerinde görülen %3-4 civarında küçülme, fritin

yumuşamasından dolayıdır. Daha sonra sistemde sinterleşme durmakta ve diopsit ve vollastonit kristallerinin oluşumundan dolayı bünye genişlemektedir. 1100 °C'nin üzerinde oluşan camsı fazlar etkisiyle hızlı bir sinterlenme sonucu küçülme görülmektedir.

Ürünlerin pişirilmesi esnasında, sinterleme sıcaklığına ve süresine bağlı olarak deformasyon görülmüştür. Bunun nedeni toprak alkali bünyelerde camsı fazın viskozitesinin ani olarak değişmesidir. Ancak, bünyedeki kristal faz oluşumu artırılarak deformasyon özellikleri iyileştirilebilir.

8.2. Reolojik Çalışmalar

Şekil 6 ve 7'de görüleceği üzere, Na-polikarboksilat daha etkin bir deflokulananttır. Hem daha az miktarda kullanılmakta, hem de düşük viskozite sağlamaktadır. Bunu Na-polikarboksilatın hem sterik, hem de elektrostatik etkisiyle açıklamak mümkündür. Ancak Na-polikarboksilat içeren çamurların viskozite ve tiksotropisinin (Şekil 7.8, 7.9) biraz daha fazla arttığı görülmüştür. Her ne kadar bu tür davranışın sebebi bilinmese de, reçete içinde kullanılan CMC ile kompleks etkileşiminden olabilir.

Viskozitenin ve tiksotropinin zamana bağlı olarak artması, hazırlanan çamurda bazı bileşenlerin çözüldüğünü göstermektedir. Reçetede kullanılan hammaddelere bakıldığında feldispat ve kaolinin çözünmesi pek beklenmez. Diğer taraftan, kalsitin su içindeki çözünürlüğü yeterince düşüktür. Buradan, fritte bulunan bazı katyonların çözüldüğü ve sistemdeki katyon konsantrasyonunu artırarak, viskozite ve tiksotropi artışına neden olduğu sanılmaktadır. Hazırlanan çamurların döküm hızlarına bakıldığında, döküm hızının stabilitesi açısından Na-silikat avantajlıdır. Yüksek molekül ağırlıklı CMC kullanımı daha düşük döküm hızı değerleri vermektedir. Her ne kadar yüksek molekül ağırlıklı CMC'nin uzun zincir moleküllerinin kekteki porları bloke etmesidir. Bu yüzden, düşük molekül ağırlıklı CMC tercih edilmiştir.

Yeni geliştirilen bünye reçetesinin kil içermemesi nedeniyle , kolloidal boyuttaki çöktürülmüş silika ilavesi ile, çamuru askıda tutup, çökmesini engellemesi ve yaş ürünün plastisite özelliğini artırması amaçlanmıştır. Bu ilave,

çamurun zamana bağlı olarak reolojik özelliklerini stabilize etmekte ve bu da reolojik olarak bir avantaj olarak görülmektedir. Bu sonuç, kolloidal silika partiküllerinin frit tanelerinin yüzeyine gelerek çözünürlüğünü azaltması ile bağlantılı olabilir. Ancak frit, partikülleri ve kolloidal silika yüksek pH değerlerinde negatif yüke sahiptir ve dolayısıyla, silika tanelerinin fritin etrafını sarması ve çözünürlüğünü bu yönde etkilemesi mümkün değildir. Nitekim, kolloidal silikada bulunan sodyum sülfatın bu etkiyi yaptığı görülmüştür. %1'e kadar Na-sülfat ilavesi zamana bağlı olarak viskozite ve tiksotropi değişimini azaltmaktadır. Gereğinden fazla miktarda (%0.25) sodyum sülfat ilavesi ise ters bir etki yapmaktadır (Şekil 7.22a, 7.22b). Bu sonuç, yüksek katyon veya anyon konsantrasyonlarında, bunların difüz tabakaya yığılmaları sonucunda, elektriksel çift tabaka kalınlığını azaltması ve buna bağlı olarak da zeta potansiyelinin düşmesi ve bunun da flokulasyona sebep olması şeklinde açıklanabilir.

Tüm çamurlarda viskozite düşürülmesine rağmen, tiksotropi artışı önlenememektedir. Bu nedenle stabil döküm hızı değerleri elde edilememiştir.

9. GENEL SONUÇLAR

- Yeni geliştirilen bünye de sinterleşme 1180 °C sıcaklıkta ve 65 dakikada hızlı pişirim fırınında gerçekleştirilmiştir. Mikroyapıda bulunan diopsit kristalleri ile beyazlık, vollastonit kristalleri ile geçirgenlik özellikleri birarada yakalanmıştır. Ancak, sinterleme sırasında dar bir sıcaklık aralığında deformasyon görülmektedir. Sodyum feldispatın yerine potasyum feldispat kullanılarak sinterleme aralığını kısmi olarak genişletmek mümkündür.
- Çamurların reolojik özelliklerini iyileştirmek için elektrolit olarak kullanılan Na-silikat ile Na-polikarboksilata kıyasla daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.
- Çamurlarda ilave olarak kullanılan CMC ve çöktürülmüş silika zamana bağlı reolojik özellikleri daha olumlu etkilemişlerdir.
- Çamurlarda, frit çözünürlüğüne bağlı olarak tiksotropi artışı önlenememiş ve bu nedenle işletme koşullarında kullanımı önerilememiştir.

10. ÖNERİLER

- Yeni geliştirilen bünyenin deformasyon problemi, kristal faz miktarı artırılarak önlenabilir. Kristal faz miktarını arttırmak için, reçete yeniden modifiye edilebilir.
- Kullanılan çeşitli ilavelerle çamur reolojisi iyileştirilemediği için, fritin çözünme problemini ortadan kaldırmak amacıyla frit reçetesi modifiye edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1]. ARCASOY, A., *Seramik Teknolojisi*, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Yayınları, İstanbul, Türkiye (1983).
- [2]. ÇAKI, M., *Seramik Çamur ve Sır Bünyeleri Yüksek Lisans Ders Notları*, Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir (2000).
- [3]. ÖNEN, S., *Kaolinit-Kuvars-Feldspat Üçlü Programında Porselen Tanımı Alanına Giren Bölgede Yumuşak Porselen Çamurları, Çamur Renklendirilmesi, Siyah Porselen ve Sırlarının Araştırılması*, III. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye, 189-196 (1996).
- [4]. ÇOKAY, K., *Sofra ve Süs Porselenlerindeki Gelişmeler*, 2000'li Yıllara Doğru Geleneksel Seramikler Teknolojisindeki Gelişmeler ve Gelecekte Beklentiler Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye No:13, 26-36 (1995).
- [5]. REED, J. S., *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, A Wiley-Interscience Publication, New York, USA (1986).
- [6]. SÜMER, G., *Seramik Sanayii El Kitabı*, T.C. Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, Türkiye No:308 (1988).
- [7]. RHODES, D., *Clay and Glazes for the Potter*, Chilton Book Company, Pensilvanya, USA (1973)
- [8]. RADO, P., *An Introduction to the Technology of Pottery*, The Institute of Ceramics by Pergamon Press, İngiltere (1988)
- [9]. ÇAPOĞLU, A., *Çin Porselenine Alternatif Yeni Bir Beyaz Porselenin Tasarımı ve Geliştirilmesi*, V. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye, 68-73 (2001)
- [10]. ÇAPOĞLU, A., *Çin Porseleni Bünyesinde Kemik Külü Yerine Valostanit Kullanımını İçeren Yeni Bünyelerin Geliştirilmesi*, V. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye, 74-79 (2001).

- [11]. KARA, A. ve STEVENS, R., *Characterisation of Biscuit Fired Bone China Body Microstructure Part I: XRD and SEM of Crystalline Phases*, Journal of the European Ceramic Society, **22**, 731-736 (2002).
- [12]. IQBAL, Y., MESSER P. F. ve LEE, W. E., *Non Equilibrium Microstructure of Bone China*, British Ceramic Transactions, **99**, 110-116 (2000).
- [13]. KARTAL, A. ve AKPINAR, S., *Kemik Porselen Üretimi*, V. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye, 109-114 (2001).
- [14]. KARA, A. ve STEVENS, R., *Characterisation of Biscuit Fired Bone China Body Microstructure Part II: Transmission Electron Microscopy (TEM) of Glassy Matrix*, Journal of the European Ceramic Society, **22**, 737-743 (2002).
- [15]. ROBERTS, G. J ve BEECH, D. G., *Some Effects of Firing-Schedule on the Translucency and Porosity of Bone China*, Br. Ceram. Res. Assoc., İngiltere, 296 (1951).
- [16]. ARSLAN, İ., *Kemik Porselenin Hızlı Pişirim Davranışının İncelenmesi*, Seramik Mühendisliği Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye (2000).
- [17]. SÜMER, G., *Endüstriyel Seramikler Cilt:2*, T.C. Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, Türkiye No:654 (1992).
- [18]. ERGÜN, Y., *Yer ve Duvar Karolarında Çeşitli Deflokulantların Etkileri ve Katı Konsantrasyonunun Arttırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2000).
- [19]. ATEŞ, R., *Vitrifiye Seramik Üretiminde Yeni Bir Teknoloji Yüksek Basınçlı Döküm*, Toprak Seniteri Fabrikası İşletme Raporu, Türkiye (1999).
- [20]. KARA, A., *Seramiklerin Şekillendirme Yöntemleri Yüksek Lisans Ders Notları*, Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir (2000).
- [21]. GEIGLE, A. ve HAUSWURZ, S. M., *Optimization of Spray-Dried Granulates for Isostatic Pressing of Tableware*, Interceram **42**, 16-19 (1993).
- [22]. GÜNGÖR, N. ve DİLMAÇ, Ş., *Kil-Su Sistemlerinin Reolojik Özellikleri Üzerine Elektrolit Etkisi*, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı Cilt:1, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye 297-304 (1994).

- [23]. KARA, F., *Seramiklerin Reolojik Davranışları Yüksek Lisans Ders Notları*, Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir (2000).
- [24]. ÇAKIR, A., *Kil Çamurlarının Reolojik Özellikleri Üzerine Çeşitli Deflokulantların Etkileri ve Katı Konsantrasyonunun Arttırılması*, Seramik Mühendisliği Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye (1999).
- [25]. GÜLER, Ç. ve BALCI, E., *Döküm Çamurunun Reolojik Özelliklerine Bazı Tuzların Etkisi*, III. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı Cilt:1, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye 134-135 (1996).
- [26]. KARA, F. ve ÇAVAC, M., *Diopside Based White Porcelain Tiles*, Qualicer VII. World Congress of Ceramic Tile Quality, Castellon, İspanya, Poster 161 (2002).