

**YER KAROSU BÜNYELERİNDE FARKLI
ERGİTİCİLERİN ÇAMUR REOLOJİSİ VE
SİNERLEME ÜZERİNE ETKİLERİ**

Gülden YET
Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos-2007

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gül den Yet' in “**Yer Karosu Bünyelerinde Farklı Ergiticilerin Çamur Reolojisi ve Sinterleme Üzerine Etkileri**” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 24.07.2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr. ALPAGUT KARA
Üye :	Yard. Doç. Dr. GÜR SOY ARSLAN
Üye :	Yard. Doç. Dr. MÜNEVVER ÇAKI

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YER KAROSU BÜNYELERİNDE FARKLI ERGİTİCİLERİN ÇAMUR REOLOJİSİ VE SİNERLEME ÜZERİNE ETKİLERİ

Gülden YET

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç.Dr.Alpagut KARA
2007, 123 sayfa**

Bu çalışmada çeşitli ergiticilerin kullanımı ile yeni yer karosu reçetelerinin geliştirilmesi amaçlanmış, bileşenlerin bünye reolojisi ve sinterleme davranışına olan etkileri incelenmiştir. Bu amaçla model olarak alınan standart bir reçeteye % 3 oranında talk ve manyezit eklenmiş, aynı reçeteye ağırlıkça farklı oranlarda (maksimum % 1) borik asit ve aynı oranlarda bor oksit verecek yüzdelerde boraks penta hidrat ilave edilmiştir. Pişmiş bünyelerin fizikomekaniksel davranışları incelenmiş, nihai bünyelerin koordinat ölçümleri yapılmıştır. Geliştirilen reçetelerin sinterleme davranışları optik dilatometre ile incelenmiş, pişme sonrası elde edilen fazların analizi XRD yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda bor türevlerinin bünye reolojisi üzerinde yaptığı olumsuz etkilerin bulunmasından yola çıkılarak bünyelerin reolojik davranışları incelenmiş ve ölçümler reometre ve optimum elektrolit miktarı belirleme gibi geleneksel ölçüm yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Genel olarak çeşitli ergiticiler kullanılarak istenilen teknolojik özelliklerde ve düşük maliyette yer karosu bünyeleri geliştirilmesinin mümkün olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yer Karosu, Talk, Manyezit, Borik Asit, Boraks Penta Hidrat, Sinterleme Davranışı, Reoloji

ABSTRACT

Master of Science Thesis

EFFECT OF VARIOUS AUXILIARY FLUXES ON SLIP RHEOLOGY AND SINTERING BEHAVIOUR OF FLOOR TILE FORMULATIONS

Gülden YET

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Alpagut KARA
2007, 123 pages**

This study aims to investigate the effect of auxiliary fluxes used in floor tile bodies on slip rheology and sintering behaviour. The study also involves the development of formulations at low cost and high whiteness. In order to achieve these aims, firstly, talc and magnesite (3 % wt) were added into a model formulation. Boric acid was added into a same model formulation in various amounts (up to 1 % wt). Borax pentahydrate was also employed to the model formulation to give the same amount of boron oxide. The physical properties and chromatic coordinates of final bodies are also measured. The vitrification behaviour of the selected bodies was evaluated using a double-beam optical non contact dilatometer. X ray diffraction (XRD) was used to analyse phases after firing. Considering the relevant literature where the negative effects of boron compounds to slip rheology, rheological behaviour of slips was further investigated with a rotational rheometer. Optimum electrolyte amount was also measured. To sum up, by employing various auxiliary fluxes, it is possible to develop floor tile formulations with the required technological properties at low cost.

Keywords: Floor Tile, Talc, Magnesite, Boric acid, Borax Pentahydrate, Sintering Behaviour, Rheology

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın yapılması sırasında göstermiş olduğu ilgi, hoőgörü ve yönlendirici yardımlarından dolayı tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Alpagut KARA' ya, yüksek lisansa devam etmemi destekleyen Altın ini ve Seramik San. A.Ő. yöneticilerine, çalıőmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Altın ini ve Seramik San. A.Ő. ve TÜBİTAK Seramik Araştırma Merkezi çalıőanlarına, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen aileme teőkkür ederim.

Gülden YET

Ağustos 2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. DÜNYA SERAMİK KAPLAMA MALZEMELERİ SEKTÖRÜ	3
2.1. Türk Seramik Kaplama Malzemeleri Sektörü.....	5
3. YER KAROSU ÜRETİMİ	7
3.1. Bünye Formülasyonunda Kullanılan Ergitici Hammaddeler	9
3.1.1. Feldispat	9
3.1.2. Pegmatit.....	10
3.1.3. Talk.....	10
3.1.4. Spodümen.....	11
3.1.5. Nefelin Siyenit.....	11
3.1.6. Bor Türevleri	11
3.1.6.1. Borik Asit.....	13
3.1.6.2. Bor Oksit (Susuz Borik Asit).....	14
3.1.6.3. Boraks Pentahidrat	14
4. PORSELEN KARO SİNTERLEME MEKANİZMASI	16
4.1. İlk Aşama.....	17
4.2. Orta Aşama	18

	<u>Sayfa</u>
4.3. Son Aşama	19
4.4. Sinterleme ile İlgili Daha Önce Yapılan Çalışmalar	19
5. SİNERLEME PİŞME PROFİLİNİN BELİRLENMESİ	26
6. MİKROYAPI GELİŞİMİ.....	28
7. KOLLOİDAL SİSTEMLER.....	33
7.1. Kolloidal Süspansiyonların Elektriksel Özellikleri	33
7.1.1. Yüzey Yükü Oluşum Mekanizmaları	33
7.1.1.1. Yüzeyden Malzeme Desorbsiyonu	34
7.1.1.2. Sıvı Bir Ortam ile Kimyasal Reaksiyon	34
7.1.1.3. Spesifik İyon Adsorbsiyonu	36
7.2. Elektriksel Çift Tabaka	36
7.3. Katyon Değişimi.....	37
7.4. Kolloidal Süspansiyonların Kararlılığı.....	38
7.4.1. Çekici Kuvvetler	39
7.4.2. İtici Kuvvetler	39
8. DEFLOKULASYON	41
8.1. Killerin Deflokulasyonu	42
8.2. İnorganik Deflokulantlar	42
8.2.1. Sodyum Silikat	46
8.2.2. Sodyum Tuzları	46
8.3. Organik Deflokulantlar.....	47
8.4. Konuyla İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar	48
9. REOLOJİK DAVRANIŞ	51
9.1 Zamandan Bağımsız Reolojik Özellikler	51
9.1.1. Newtonumsu Akış	51
9.1.2. Kayma ile Kalınlaşan Akış.....	52
9.1.3. Kayma ile İncelen Akış	52

9.1.4. Akma Noktalı Kayma ile İncelen Akış.....	52
9.1.5. Bingham Plastik Akış (İdeal)	53
9.1.6. Bingham Plastik Akış (İdeal Olmayan).....	53
9.2. Zamana Bağlı Reolojik Özellikler.....	55
9.2.1. Tikotropi	55
9.2.2. Reopeksi	55
10. REOMETRİK ÖLÇÜM	57
10.1. Reometrik Ölçüm Cihazları.....	57
10.2. Dönme Yöntemi	57
10.3. Reometrik Ölçüm ile Akma Davranışının Belirlenmesi.....	59
11. MATERYAL VE YÖNTEM	61
11.1. Kullanılan Hammaddeler.....	61
11.2. Reçete Hazırlama.....	62
11.3. Oluşturulan Reçetelerin Kimyasal Bileşimi	62
11.4. Masse ve Bisküvi Hazırlama	63
11.5. Çalışmada Uygulanan Testler	64
11.5.1. Litre Ağırlığı	64
11.5.2. Elek Bakiyesi	64
11.5.3. Optimum Elektrolit Miktarı	64
11.5.4. Viskozite.....	65
11.5.5. Reometrik Ölçüm.....	65
11.5.6. Toplam Küçülme	65
11.5.7. Su Emme	67
11.5.8. Kuru ve Pişmiş Mukavemet.....	67
11.5.9. Faz Analizi	68
11.5.10. Sinterleme Analizi.....	68
11.5.11. Pişirim Profilinin Belirlenmesi	68
12. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	69
12.1. Birinci Aşama Reçeteleri Fizikomekaniksel Test Sonuçları	69

	<u>Sayfa</u>
12.2. Birinci Aşama Reçeteleri XRD sonuçları	80
12.3. Birinci Aşama Reçeteleri Optik Dilatometre Analizleri	83
12.4. Birinci Aşama Reçeteleri Reometrik Ölçüm Sonuçları	90
12.5. İkinci Aşama Reçeteleri Fizikomekaniksel Test Sonuçları	97
12.6. İkinci Aşama Reçeteleri Optik Dilatometre Analizleri	102
12.7. İkinci Aşama Reçeteleri Reometrik Ölçüm Sonuçları	107
13. GENEL SONUÇLAR	116
14. ÖNERİLER	118
KAYNAKLAR.....	119

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	Dünya Seramik Kaplama Malzemeleri Üretimine Dağılımı	3
4.1.	Sinterlemenin Üç Aşamasında Sıcaklığa Karşı Karo Boyutu Grafiği.....	19
5.1.	Bir Yer Karosu Bünyesinin Farklı Tepe Sıcaklıklarında Pişme Eğrisi	27
5.2.	Yer Karosu Bünyesinin Optimum Tepe Sıcaklığında Pişme Davranışını Gösteren Eğri	27
6.1.	1220°C' de pişmiş çok amaçlı yer karosu bünyesinin parlatılmış yüzey SEM görüntüsü	29
7.1.	Kil Tabakalarının Negatif Yüklenmesi.....	34
7.2.	Elektriksel Çift Tabakanın Şekilsel Olarak Gösterimi	37
7.3.	Çift Tabaka Kalınlığı ve Zeta Potansiyeli	37
9.1.	Farklı Akış Özelliklerinin Farklı Kayma Oranında Davranışları	54
9.2.	Kayma ile İncelen Akış ve Kayma ile Kalınlaşan Akışın Kayma Oranı ile Viskozite Değişim Eğrisi	54
9.3.	Tiksotropik Davranışın Kayma Oranı ile Değişen Davranışı	55
10.1.	Dönme Momenti Uygulayan Eş Merkezli Silindir, Koni Plaka ve Paralel Plaka Başlıkları	58
12.1.	Talka ait Temsili XRD Analizi	69
12.2.	Manyezite ait Temsili XRD Analizi.....	70
12.3.	Kil 1' e ait Temsili XRD Analizi.....	71
12.4.	Kil 2' ye ait Temsili XRD Analizi.....	71
12.5.	Kil 3' e ait Temsili XRD Analizi.....	72
12.6.	Kil 4' e ait Temsili XRD Analizi.....	72
12.7.	Kaolen' e ait Temsili XRD Analizi	73
12.8.	Pegmatit' e ait Temsili XRD Analizi	73
12.9.	Albit' e ait Temsili XRD Analizi... ..	74
12.10.	Birinci Aşamada Hazırlanan Bünyelerin % Küçülme Değerleri.....	77
12.11.	Birinci Aşamada Hazırlanan Bünyelerin % Su Emme Değerleri.....	78
12.12.	Birinci Aşamada Hazırlanan Bünyelerin Kuru Mukavemet Değerleri	79
12.13.	Birinci Aşamada Hazırlanan Bünyelerin Bisküvi Mukavemet Değerleri ..	79
12.14.	Birinci Aşamada Hazırlanan Bünyelerin L* Değerleri.....	80
12.15.	Model Reçeteye ait Temsili XRD Difraktogramı	81

12.16. R-1 Reçetesine ait Temsili XRD Difraktogramı	81
12.17. R-2 Reçetesine ait Temsili XRD Difraktogramı	82
12.18. R-3 Reçetesine ait Temsili XRD Difraktogramı	82
12.19. Model Reçetenin Sürekli Pişme Periyodunda Sinterleme Davranışı	84
12.20. R-1 Bünyesinin Sürekli Pişme Periyodunda Sinterleme Davranışı	84
12.21. R-1 Bünyesinin Optimum Tepe Sıcaklığının 10 °C Altında ve Üstünde Bekleme Süresi ve % Çekme Eğrisi	85
12.22. R-2 Bünyesinin Sürekli Pişme Periyodunda Sinterleme Davranışı	86
12.23. R-2 Bünyesinin Optimum Tepe Sıcaklığının 10 °C Altında Bekleme Süresi ve % Çekme Eğrisi	86
12.24. R-4 Reçetesinin Sürekli Pişme Periyodunda Sinterleme Davranışı	87
12.25. R-4 Bünyesinin Optimum Tepe Sıcaklığında Bekleme Süresi ve % Çekme Miktarı	88
12.16. R-5 Bünyesinin Reçetesinin Sürekli Pişme Periyodunda Sinterleme Davranışı	89
12.27. R-5 Bünyesinin Optimum Tepe Sıcaklığında Bekleme Süresi ve % Çekme Miktarı	89
12.28. Model Reçetenin Farklı Elektrolit Miktarı ile Akma Süresi Değişimi	91
12.29. R-1 Reçetesinin Farklı Elektrolit Miktarı ile Akma Süresi Değişimi	92
12.30. R-2 Reçetesinin Farklı Elektrolit Miktarı ile Akma Süresi Değişimi	93
12.31. Model Reçetenin Artan Kayma Oranı ile Gösterdiği Davranış	94
12.32. Model Reçetenin Tikotropi Ölçüm Grafiği	95
12.33. Model Reçetenin Artan Stres Değerine Karşılık Gösterdiği Direnç	96
12.34. İkinci Aşamada Hazırlanan Bünyelerin % Küçülme Değerleri	99
12.35. İkinci Aşamada Hazırlanan Bünyelerin % Su Emme Değerleri	99
12.36. İkinci Aşamada Hazırlanan Bünyelerin Kuru Mukavemet Değerleri	100
12.37. İkinci Aşamada Hazırlanan Bünyelerin Bisküvi Mukavemet Değerleri	101
12.38. İkinci Aşamada Hazırlanan Bünyelerin L* Değerleri	102
12.39. Standart Bünyenin Sürekli Pişme Periyodunda Sinterleme Davranışı	103

12.40. R-6c Bünyesinin Sürekli Pişme Periyodunda Sinterleme Davranışı	103
12.41 R-6c Bünyesinin Optimum Tepe Sıcaklığının 10 °C Altında Bekleme Süresi ve % Çekme Miktarı.....	104
12.42. R-7c Bünyesinin Sürekli Pişme Periyodunda Sinterleme Davranışı	105
12.43. R-9 Bünyesinin Sürekli Pişme Periyodunda Sinterleme Davranışı	106
12.44. R-9 Bünyesinin Optimum Tepe Sıcaklığının 10 °C Altında Bekleme Süresi ve % Çekme Miktarı	106
12.45. R6-a Reçetesinin Farklı Elektrolit Miktarı ile Akma Süresi Değişimi	107
12.46. R6-b Reçetesinin Farklı Elektrolit Miktarı ile Akma Süresi Değişimi	108
12.47. R6-c Reçetesinin Farklı Elektrolit Miktarı ile Akma Süresi Değişimi ...	108
12.48. R7-c Reçetesinin Farklı Elektrolit Miktarı ile Akma Süresi Değişimi	109
12.49. R-8 Reçetesinin Farklı Elektrolit Miktarı ile Akma Süresi Değişimi	110
12.50. R-9 Reçetesinin Farklı Elektrolit Miktarı ile Akma Süresi Değişimi	110
12.51. R-10 Reçetesinin Farklı Elektrolit Miktarı ile Akma Süresi Değişimi ...	111
12.52. R-11 Reçetesinin Farklı Elektrolit Miktarı ile Akma Süresi Değişimi ...	111
12.53. R-6c Reçetesinin Artan Kayma Oranı ile Gösterdiği Davranış	114
12.54. R-6c Reçetesinin Tikotropi Ölçüm Grafiği	114
12.55. R-6c Reçetesinin Artan Gerilme Değeri ile Gösterdiği Davranış.....	115

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	Dünya Seramik Kaplama Malzemeleri Sektörü Profili	6
3.1.	Geleneksel ve Hızlı Pişirme Porselen Karo Kompozisyon Örnek Reçeteleri.....	7
3.2.	Ham Bor Ürünleri.....	12
3.3.	Ticari Boyutta Üretilen Rafine Bor Ürünleri	13
11.1.	Kullanılan Hammaddelerin Kimyasal Analiz Sonuçları	61
11.2.	Oluşturulan Reçeteler	62
11.3.	Oluşturulan Reçetelerin Kimyasal Bileşimleri.....	63
12.1.	Birinci Grup Reçetelerin Pişme Sonrası Fiziko Mekaniksel Özellikleri.....	75
12.2.	Model Reçetenin Oksit Mol Değerleri	75
12.3.	R-1 Reçetesinin Oksit Mol Değerleri.....	75
12.4.	R-2 Reçetesinin Oksit Mol Değerleri.....	75
12.5.	R-3 Reçetesinin Oksit Mol Değerleri.....	75
12.6.	R-4 Reçetesinin Oksit Mol Değerleri.....	76
12.7.	R-5 Reçetesinin Oksit Mol Değerleri.....	76
12.8.	Bünyelerin Farklı Elektrolitler ile Gösterdiği Davranışlar.....	90
12.9.	Bünyelerin 100 (1/sn) Kayma Oranındaki Son Viskozite Değerleri.....	94
12.10.	Bünyelerin Tikotropi Değerleri.....	95
12.11.	Bünyelerin Akma Noktası Değerleri	96
12.12.	İkinci Grup Reçetelerin Pişme Sonrası Fiziko Mekaniksel Özellikleri.....	98
12.13.	Bünyelerin Farklı Elektrolitler ile Gösterdiği Davranışlar.....	112
12.14.	İkinci Grup Reçetelerin Son Viskozite, Tikotropi ve Akma Noktası ve Gerilme Değerleri.....	115

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

°C	Santigrat derece
µm	Mikro metre
kgf/cm ²	Mukavemet birimi
kgf	Basınç birimi
MPa	Mega Paskal
PK _a	Asitlik Bazlık Derecesi
dy/dt	Sinterleme Eğrisinin Türevi
N/mm ²	Mukavemet birimi
α	Alfa
β	Beta
γ	Gamma

Kısaltmalar

SKM	Seramik Kaplama Malzemesi
XRD	X-Işını Difraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
PZC	Sıfır Elektriksel Yük Değeri
IEP	İzoelektrik Noktası
ISO	Uluslararası Standart Organizasyonu

1. GİRİŞ

2004 yılından bu yana dünya seramik kaplama malzemeleri sektörü gerek üretimde gerekse tüketimde artış kaydetmiştir [1]. Karo üretiminde porselen karo her geçen gün daha hızlı büyüyerek yaygınlaşmaktadır [2].

Porselen karolar mükemmel mekanik, kimyasal ve dona dayanım özellikleri olan düşük gözenekli yapılardır [3]. Porselen karo estetik bir ürün olduğundan özellikle sırsız üretilen porselen karolarda pişme renginin mümkün olduğunca beyaz olması istenir. Beyaz bünyelerin düşük maliyetle üretilmesi ise seramik sektörü için önemlidir [4].

Porselen karo bünyelerinden istenilen yüksek performans özelliklerinin kazanılması temel olarak pişmiş karonun mikroyapısıyla ilgilidir. Bunun için başlangıçta ürün mikroyapısı açık gözenekleri ve minimum miktarda tamamen izole halde küçük boyutta gözenekleri içermelidir [5].

Porselen karo üretim hızını artırmak ve/veya sinterleme sıcaklıklarını düşürmek amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda firit ve cam gibi kolay ergime sağlayan ilaveler ve magnezyum esaslı (talk, manyezit, bor türevleri gibi) ilavelerin sinterleme üzerine olan etkilerini araştıran ayrıntılı çalışmalar ilgili literatürde mevcuttur [4-6].

Das ve Ghosh [7] a göre, bünyeye talk eklendiğinde bünye kuru çekme ve yaş mukavemet değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. 1200°C' ye kadar olan pişme küçülmesi değerleri talk miktarı arttıkça artmaktadır. Çalışmaya göre % 3 talk ilavesi ile vitrifiye bünyenin eğme mukavemeti maksimuma ulaşır. Su emme değerleri 1200 °C'ye kadar artan talk oranı ile düşer. Bu sıcaklıktan sonra aşırı pişme görüldüğünden ters etki gözlenir. % 3 talkın potasyum feldspatla birlikte kullanılması vitrifikasyonu olumlu etkilemektedir [7].

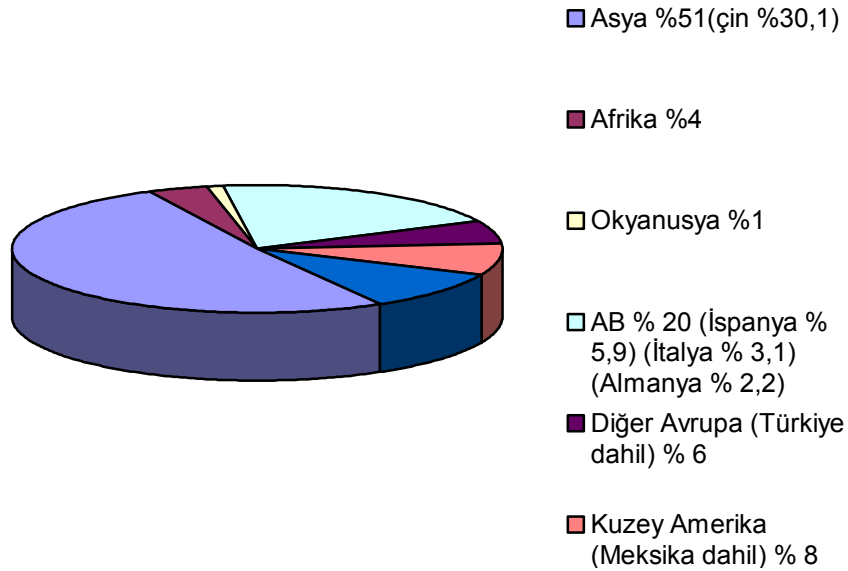
Kara ve ark. [8] çalışmalarında, bünyede K_2O ve Na_2O ' in yanında manyezitten sağlanan MgO ' de ergitici olarak kullanılmıştır. Ayrıca manyezit, ince taneli yapısından ve ergiticilik özelliğinden dolayı vitrifikasyonu artırmakta ve mukavemetin artmasına yardımcı olmaktadır [8].

Porselen karo üretim hızını artırmak ve/veya sinterleme sıcaklıklarını düşürmek amacıyla bünyeye borik asit ilave edilerek sıvı fazın viskozitesini düşürmek ve bu sayede vitrifikasyonu kolaylaştırmak mümkündür. Bünyede borik asit kullanımının diğer bir avantajı inorganik bağlayıcılık özelliğinden dolayı kuru mukavemet artışı sağlamasıdır. Süreç aşamasında ürün zaiyatını önlemek için bünyenin yüksek kuru mukavemette olması işletmeler açısından oldukça önemlidir. Fakat bor bileşikleri suda çözündüklerinden dolayı çamur viskozitesini artırmakta ve çamuru reolojik açıdan kötü yönde etkilemektedir. Önemli olan en uygun borik asit ilavesinin tespit edilmesi ve bünyeye uygun deflokulant türü ve miktarının belirlenmesidir [6].

2. DÜNYA SERAMİK KAPLAMA MALZEMELERİ SEKTÖRÜ

2004 yılında dünya seramik kaplama malzemeleri sektörü gerek üretimde gerekse tüketimde artış kaydetmiştir. 2003 yılında 6150 milyon m² olan dünya üretimi % 6,7'lik artış ile 6560 milyon m²'ye 5274 milyon m² olan tüketim ise % 7,4 oranında artış ile 6150 milyon m²'ye ulaşmıştır. Tüketimin üretime oranı % 94 seviyesini korumuştur [9].

Dünyanın bütün bölgelerinde söz konusu üretim ve tüketim artışları yaşanırken, en belirgin olarak göze çarpan Asya ülkeleri olmuştur. Dünyadaki toplam üretim artışı 410 milyon m² iken, artış miktarının 260 milyon m²'lik kısmı Asya'da yaşanmıştır. Tüketim ise toplam 426 milyon m²'lik artışın 250 milyon m²'si Asya ülkelerinde gerçekleşmiştir. Dünya seramik kaplama malzemeleri üretiminin % 52'si Asya, % 30'u Avrupa ve % 14'ü Kuzey, orta ve Güney Amerika'da gerçekleştirilmektedir. Tüketimin dağılımı ise % 51 Asya, % 26 Avrupa ve % 18 Kuzey, Orta ve Güney Amerika olarak tespit edilmiştir. Şekil 2.1' de Dünya SKM üretimi dağılımı verilmektedir [9].



Şekil 2.1. Dünya SKM üretiminin dağılımı [9].

2005 yılında dünya seramik karo üretimi 2004 senesine göre % 5,7 artarak 6955 milyon m²'ye yükselmiş, tüketim ise yine % 6,5 artarak 6550 milyon m²'ye ulaşmıştır [10].

2004 yılı verilerine göre; toplam dünya üretimi ve tüketiminin yaklaşık üçte biri Çin'de gerçekleştirilmekte olup, gerek üretimde gerekse tüketimde Çin birinci sırada yer almaktadır. 2003 yılında 206 milyon m² olan Çin seramik kaplama malzemeleri ihracatı % 31 oranında artarak 2004 yılında 270 milyon m²'ye yükselmiştir. Çin seramik karo ihracatında başlıca pazarları Asya ülkeleri oluşturmaktadır. Bunun 3,5 milyon m²'si İtalya'ya, 2,1 milyon m²'si de İspanya'ya yapılmıştır [9]. 2005 yılındaki rakamlara göre Çin, dünya seramik kaplama malzemeleri üretiminin % 35,9 unu kaplamaktadır. Tüketim ise 2000 milyon m²'ye yükselmiştir [10]

İspanya seramik kaplama malzemeleri üretici birliği ASCER'in verilerine göre, 2003 yılında düşen İspanya seramik kaplama malzemeleri ihracatı 2004 yılında yeniden artış eğilimine girmiş ve 635 milyon m²'ye ulaşmıştır. Bu rakam 2005 senesinde % 2,5 artarak 635 milyon m²'ye çıkmıştır. Toplam satışı ise 2004 senesine göre 692 milyon m²'den 713 milyon m²'ye yükselmiştir. İspanya dünya seramik kaplama malzemeleri üretiminde ikinci, tüketiminde ise üçüncü sırada yer almaktadır [9,10].

İtalya'nın seramik kaplama malzemeleri üretimi son üç yılda düşüş eğilimine girmiştir. 2001 yılında 638 milyon m² olan üretim 2002 yılında % 5, 2003 yılında % 0,5 ve 2004 yılında da % 2,3 oranında azalarak 589 milyon m² seviyesine gerilemiştir. Bu oran 2005 senesinde 570 milyon m²' olmuştur. Satış miktarı ise 2005 senesindeki satış miktarı ise 2004 senesine göre % 4 azalarak 560 milyon m² ye gerilemiştir. Satış rakamlarındaki düşme ise ortalama satış rakamının artırılması ile dengelenmiştir. İtalya bugün dünya seramik kaplama malzemeleri üretiminde üçüncü, tüketiminde ise altıncı ülke konumundadır [9,10]

2.1 Türk Seramik Kaplama Malzemeleri Sektörü

Ülkemizde, 1950'li yıllarda endüstriyel anlamda üretime başlayan Türk Seramik Sektörü, 1980'lerden sonra hızlı bir gelişim temposuna girmiştir. Son 20 yılda, inşaat sektöründeki gelişmelere paralel olarak, sektörde üretim yapan firma sayısı ve üretim de hızla artmıştır. Sektördeki en önemli gelişme sadece kapasite ve üretim miktarının artması değil ürün tasarımı ve ürün yelpazesinin de büyük ölçüde artması diğer ülkelerle rekabet gücünü artırmıştır. İhracat yaptığımız ülkelerin başında, kalite standartları yüksek olan Almanya, İngiltere gibi AB ülkeleri gelmektedir. En önemli ihracat pazarlarımız İngiltere, A.B.D, İsrail, Almanya ve Kanada'dır. 2002 yılında 246 milyon \$ değerinde 72 milyon m² seramik kaplama malzemesi ihracatı yapan Türkiye, bugün dünyanın İtalya, İspanya, Çin ve Brezilya'dan sonra beşinci büyük seramik kaplama malzemeleri ihracatçısıdır [9].

Miktar olarak seramik kaplama malzemeleri tüketiminde Türkiye Dünya üzerinde; Çin, Brezilya, İspanya, A.B.D., Hindistan, İtalya, Meksika, Endonezya, Almanya, Fransa ve Rusya'dan sonra 12. ülke konumundadır [11].

Seramik kaplama malzemeleri sektöründe bugün başlıca 24 fabrika bulunmaktadır. Bu fabrikaların bölgelere göre dağılımına baktığımızda, seramik sektörü kapasitesinin % 40'ı Bilecik-Eskişehir, % 20'si İzmir-Aydın, % 15'i Kütahya-Uşak, % 25'i Çanakkale bölgesinde bulunmaktadır. Türk seramik üreticilerinin kapasite değerleri, diğer ülke firmalarının çok üzerindedir. İtalya ve İspanya'da seramik kaplama malzemesi üretim yapan firmaların ortalama kapasitesi 2-3 milyon m² iken, Türkiye'de 10 milyon m² düzeyindedir. Kapasite artışları daha çok, mevcut üreticilerin sürdürdükleri tevsî yatırımlarıdır. Yapılan yatırımlar, modernizasyon ve ihracata yönelik olarak gerçekleştirilmektedir. Sektör yapmış olduğu yatırımlarla, 1990 yılında 61 milyon m² olan üretim kapasitesini % 380 artırarak 2005 yılında 293 milyon m²'ye çıkarmıştır [9].

2004 yılında SKM sektörü kapasitesi, 2003 yılına göre % 5,2 oranında artış kaydederek 271,6 milyon m²'ye, 2005 yılında ise bir önceki yıla göre % 7,8

oranında artarak 292,8 milyon m²'ye ulaşmıştır. Çizelge 2.1' de Türk seramik kaplama malzemeleri sektörü profili verilmektedir [9].

Çizelge 2.1. Türk SKM Sektörü Profili (Miktar: Bin m², Değer: Bin USD) [9]

	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Firma Sayısı	23	24	24	24	24	24
Kapasite	266.650	234.700	255.100	258.500	275.000	292.800
Üretim	175.000	150.500	162.500	188.500	216.000	*230.000
Yurtiçi Satış	112.000	93.000	89.000	102.350	120.000	135.000
İhracat (Miktar)	52.500	57.065	72.367	83.877	93.845	88.867
İhracat (Değer)	164.700	195.547	246.265	311.839	387.538	397.641
İhraç Fiyatı (\$/m ²)	3,71	3,44	3,40	3,72	4,13	4,47
İthalat Miktar	1.486	1.198	1.118	1.103	3.590	5.333
İthalat Değer	13.436	9.358	9.383	11.736	28.423	58.854

*:Tahmini

Ekonomik krizler ve depremlerin ardından ciddi oranda küçülme yaşanan emlak sektöründe 2004 yılından itibaren bir canlılık yaşanmış, 2005 yılının ilk çeyreğinden itibaren de önemli oranda büyüme gözlenmiştir [9].

2006 yılı ilk yarı Ocak-Haziran sonuçlarına göre Türkiye' nin seramik kaplama malzemeleri ihracatı metrekare olarak % 5 büyüme göstermiştir. Bu yıl haziran ayı sonunda ihracat miktarı 49.061.682 m² ye yükselmiştir [1].

3. YER KAROSU ÜRETİMİ

Seramik kaplama malzeme üretim sektöründe yer karosu üretiminden porselen karo üretimine hızlı bir geçiş yaşanmaktadır. Porselen karolar mükemmel mekanik, kimyasal ve dona dayanım özellikleri olan düşük poroziteli yapılardır. Porselen stoneware için ana standart çok düşük su emme (ISO 13006 ya göre $< \%0,5$) dir. Fakat kapalı poroziteleri $\% 2-8$ arasında değişebilmektedir. Bünye kompozisyonundaki ham madde oranları, ham madde özelliklerine ve son üründe istenen teknik özelliklere bağlı olarak belirlenir. Çizelge 3.1’ de geleneksel ve hızlı pişirme porselen karo kompozisyon örnek reçeteleri verilmiştir [3,12]. Değişen teknoloji ürünleri daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde pişirmeyi sağlamış, reçeteler de bu şartlara uygun olarak değiştirilmiştir.

Çizelge 3. 1. Geleneksel ve hızlı pişirme porselen karo kompozisyon örnek reçeteleri

	Geleneksel pişirim kompozisyonu (1200 – 1250°C’ de 30 – 50 saat)	Hızlı pişirim kompozisyonu (1200–1230°C’ de 60–70 dakika)
Kaolen	$\% 35 - 45$	$\% 12 - 18$
Kil	$\% 12 - 18$	$\% 27 - 32$
Feldspat	$\% 27 - 32$	$\% 42 - 48$
Kuvars	$\% 12 - 18$	$\% 5-10$
Talk	-	$\% 0-3$

Görüldüğü üzere hızlı pişirim kompozisyonunda kaolen miktarında önemli bir azalma olmuştur. Bunun sebebi kaolenin hızlı pişirim koşullarında refrakter özellik göstererek yapıda poroziteye neden olmasıdır. Yeni kompozisyonda feldspat ve plastik kil miktarları artış göstermiştir. Talk, vollastonit gibi ergiticiler küçük miktarlarda sisteme eklenmiştir. Bünyede kullanılan kuvars miktarı saflık derecesine bağlıdır. Feldspatik kuvars kumu kullanıldığında kullanım oranı $\% 25-30$ oranlarına yükselebilir. İki kompozisyonda da pişmiş ürün yapısı benzerdir. Yavaş pişirim şartlarında pişmiş üründeki müllit içeriği daha fazladır [12].

Ay ve Arıcı [13] nin yaptığı çalışmada karo reçetesinde 3 farklı saflıkta kuvars kullanılmış; saflığı en fazla olan silis kumu ile hazırlanan bünye 1220°C’ de pişirildiğinde minimum su emme, yüksek pişme küçülmesi ve maksimum hacimsel yoğunluk değerleri elde edilmiştir [13].

Bünyede plastik kil miktarının artması ile öğünme süresi, pres basıncı artarken; kullanılan deflokulant miktarı, değirmendeki su miktarı, kuru mukavemet ve pişmiş ürün yoğunluğunda düşme gerçekleşmektedir [13]. Bresciani’ nin [14] yaptığı bir çalışmada standart bir porselen karo reçetesindeki kaolinitik kil miktarı düşürülerek plastik kil yüzdesi artırılmıştır. Bunun sonucunda yaş bünye mukavemeti 0,67 MPa’ dan 0,99 MPa’ ya yükselmiştir.

İstenilen mekanik özellikte ve düşük maliyette beyaz pişen bünyelerin üretiminde her bir hammaddenin oluşturduğu fazları ve nihai ürünün mikroyapısını nasıl ve ne şekilde etkilediğini bilmek önemlidir. En önemli seçimlerden biri de ergitici seçimidir. Ergitici seçimi, sodyum ve potasyum iyonlarının miktarını ve oranını belirlediği gibi, mullit oluşumunu ve kuvarsın çözünmesini de kontrol eder [15].

Porselen karo üretim hızını artırmak ve/veya sinterleme sıcaklıklarını düşürmek amacı ile daha önce gerçekleştirilen çalışmalar literatürde mevcuttur [16]. Porselen karonun kimyasal kompozisyonları kullanılan ergiticilere (sodyum ya da potasyum feldspat) ve oranlarına göre değişir. Bünyelerde sinterleme yardımcıları (toprak alkali bileşenler-dolomit, talk, vollastonit gibi) kullanılmaktadır [3]. Bu katkıların yanı sıra yapılan çalışmalar sonucunda porselen bünyelerde uygun oranlarda borik asit kullanımının sıvı fazın viskozitesini düşürdüğü ve daha düşük sıcaklıklarda daha hızlı sinterleme sağladığı görülmüştür [16].

Porselen karo bünyeleri bünye formülasyonunda en yaygın kullanılan kombinasyonlardan biri $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$ üçlü sistemine bağlı olan kompozisyonlardır. M_2O ergitici alkali oksit olarak sodyum ve potasyum

feldispattan, düşük ergime sıcaklıklarını sağlayan ötektik kompozisyonların oluşturulması toprak alkali oksitlerin (CaO ve MgO gibi) kullanılmasıyla sağlanır [5].

3.1. Bünye Formülasyonunda Kullanılan Ergitici Hammaddeler

Seramik bünyelerdeki bazı bileşenlerin ergime sıcaklığını düşürme özelliğine sahiptirler. Böylece sinterleme sırasında oluşan reaksiyonların gelişmesine yardımcı olurlar. Bu bileşenler pişme sırasında viskoz sıvı fazın oluşmasını sağlarlar. Sisteme Na, K, Al, Li, B ve Si verirler [17].

3.1.1. Feldspat

Kil, kaolen ve kuvars bileşimini dengeleyip çamurda ergiticiliği sağlayan feldspatlardır. Doğada alüminyum oksit, silisyum dioksit ile birlikte bulunur. Periyodik tabloda alüminyum ve silisyum atomları yan yana olduğu için bu iki element kendi içlerinde yüksek değişim potansiyeline sahiptirler. Alüminyum atomu kristal yapıda silisyum atomunun yerine geçerek alüminosilikat ailesini oluşturur. Fakat, bu yer değiştirme elektriksel yüklenmede dengesizlik meydana getirmektedir. Her alüminyum atomu artı elektriksel yük ile dengelenmesi gereken eksi bir elektriksel yük oluşturur. Bu artı iyonlar periyodik cetvelin birinci ve ikinci sütunlarındaki alkali ve toprak alkali elementlerdir (sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum). Bu mineraller seramik karışımlarındaki sodyum feldspat (albit), potasyum feldspat (ortoklas) ve kalsiyum feldspat (anortit)'dir [17,18].

İyonik bağlar oluşturan bu alkali atomların varlığı ergime kabiliyetini artırmaktadır. Bu mineraller ergitici olarak adlandırılır ve seramik ürünlerin pişme sıcaklığının düşürülmesinde kullanılırlar. Feldspat oranının yüksek olması halinde pişmiş ürünlerde deformasyonun arttığı görülmektedir [18,19].

Feldspatlar içindeki zayıf iyonik bağlar minerallere değişik özellikler kazandırır. Kuvarstan farklı olarak, feldspatlarda alkali atomların bulunduğu bölgelerde bağ kuvvetleri daha zayıftır. Böylece mineralde bölünebilen tabakalar oluşur. Sonuç olarak düzgün ve parlak bir yüzey elde etmek için feldspat kristalini kırmak oldukça kolaydır. Feldspatlarda bölünebilen tabakaların olması sonucu feldspatlar kolaylıkla suda çözünebilir. Alkali metal atomları su içinde kolay çözünmektedirler. Atomların çözünebilme yetenekleri doğrudan bu atomların boyutu ve hareket kabiliyetleri ile ilgilidir. Sodyumun çözünlülüğü potasyumdan daha fazladır. Bunun nedeni, potasyum atomunun sodyum atomundan iki kat büyük olmasıdır. Feldspatın silika içeriği, ergiticilik özelliğine etki eder. Aynı zamanda alkali içerikleri de ergiticilik üzerinde etkindir. Alkaliler sayesinde pişme sıcaklığı düşürülür. Kullanılan feldspatın türü ve miktarı, pişme sırasında seramik bünyenin camlaşma derecesini kontrol eder ve ürünün fırında istenen çalışma sıcaklığını belirler. Ergitici özelliğe etki eden etmenler arasında bünye bileşimi, silika içeriği, toplam alkali içeriği, Na₂O, K₂O, Li₂O gibi alkali oksitlerin oranları yer almaktadır [17].

3.1.2. Pegmatit

Pegmatit; kuvars, feldspat ve mikadan oluşan granit kökenli magma ürünü yarı derinlik kayacı olup, çoğunlukla bir feldspat yatağı olarak değerlendirilebilir. Genelde, % 30 serbest kuvars, % 60-70 feldspat, % 5-10 mika grubu mineralleri içerir. Pegmatit içinde pişmiş ürünün rengini olumsuz etkileyecek demir ve titan olmamalıdır [19].

3.1.3. Talk

Talk, sulu bir magnezyum silikat olup, teorik formülü 3MgO·4SiO₂·H₂O'dur. İdeal bileşiminde % 63,5 SiO₂, % 31,7 MgO ve % 4,8 H₂O içerir [20]. Talk, yapısal özelliklerinden dolayı kil mineralleri grubuna girmektedir [21]. Beyaz, yeşilimsi şeffaf renklere olup kaygan ve yumuşaktır. Sertliği Mohs cetveline göre 1-1,5 arasında değişir. Yoğunluğu 2,6-2,8 g/cm³ arasındadır. DTA grafiği

incelendiğinde saf talk 900–1000 °C arasında bünyedeki su kaybından dolayı endotermik pik verir [21].

3.1.4. Spodümen

Spodümen $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ formülüne sahip bir lityum alüminasilikattir. Ergime sıcaklığı 1420 °C olup yoğunluğu $3,2 \text{ g/cm}^3$, sertliği Mohs skalasına göre 6,5-7 arasında değişmektedir. Spodümen yüksek refrakter özellik göstermesine rağmen genellikle cam, frit ve beyaz pişen bünyelerde genellikle ergitici olarak kullanılmaktadır [22]. Tucci ve ark. [23] çalışmasında spodümenin porselen karo bünyesinde ergitici olarak kullanılmasını araştırmışlardır. Spodümen, pişme sırasında sıvı fazın oluşumunu hızlandırmıştır. Bunun nedeninin ise lityumlu bileşiklerin ergime sıcaklığının düşük olmasından kaynaklandığı, lityum iyonunun hareket kabiliyetinin yüksek olmasından dolayı erken ötektik kompozisyon oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Spodümen kullanımı porselen karo üretiminde düşük viskoziteli sıvı oluşumunu sağlayarak sinterleme kinetiğini artırmakta pişme sıcaklığını ve çekmeyi düşürmektedir.

3.1.5. Nefelin Siyenit

Nefelin karo bünyelerinde kullanıldığında pişme sıcaklığını düşürür ve camsı fazın alkali seviyesini yükseltir. Ticari nefelinin formülü $\text{Na}_3\text{K}(\text{AlSiO}_4)_4$ şeklindedir. Saf nefelin, nefelin siyenit ile karıştırılmamalıdır. Nefelin siyenit ağırlıkça % 55 albit, % 25 potasyum feldispat ve % 20 nefelin içerir. Nefelin siyenitin saf feldispata göre avantajı potasyum + sodyum içeriğinin fazla olmasıdır. Feldispatlarda $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ toplamı yaklaşık % 9-12 iken bu toplam nefelin siyenitte % 14 ve daha fazladır [24].

3.1.6 Bor Türevleri

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numarası 10 ve 11 olan iki karalı izotopundan oluşur.

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır [25].

Bor oksijen ile kovalent bağ yapar. Yüksek iyonizasyon potansiyeline sahiptir ve kolay elektron kaybına uğrayarak iyon durumuna geçmez. Bu yüzden borun en önemli özelliği kovalent bağ yapması ve silika gibi diğer metal olmayan bileşiklerle benzerlik göstermesidir. SiO_2 ve B_2O_3 asidik karakterdedirler. Eriyiklerinde, metal oksitler kolayca çözünerek boratları ve silikatları oluşturur. Soğuma esnasında zor kristalleşen cam oluştururlar [26].

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek bor türevlerini oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. Dünyada üretilen bor cevherlerinin hemen hemen tamamı bir zenginleştirme işleminden sonra, ya parça ya da öğütülmüş konsantre halinde pazarlanır ve kullanılır. Bu tür ürünler ham bor olarak tanımlanabilmektedir. Ham bor ürünlerinin (konsantreler) mineral yapısı ve üretildikleri yerler Çizelge 3.2.'de verilmiştir [25].

Çizelge 3.2. Ham Bor Ürünleri

Ürün adı	Formülü	Bulunduğu yer
Tinkal konsantre	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD, Arjantin
Üleksit konsantre	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD, Arjantin
Kolemanit konsantre Öğütülmüş kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD, Arjantin, Şili
Hidroborasit konsantre	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, Arjantin
Szaybelit konsantre	$\text{MgBO}_2(\text{OH})$	Kazakistan, Çin

Ham bor ürünleri % 90 dolayında borik asit, boraks penta ve dekahidrat gibi rafine bor ürünleri üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, çeşitli amaçlara yönelik cam elyafı (fiberglas), borosilikat cam, nükleer uygulamalar ve metalürjide kullanılmaktadır. Rafine bor ürünlerinin temel kullanım alanları olarak, cam ve cam elyafı, sabun ve deterjan, seramik, yangın geciktirici gereçler, tarım, nükleer uygulamalar, metalürji, ilaç ve kozmetik, elektronik, bilgisayar sanayi dalları sayılabilir [25]. Rafine bor ürünleri Çizelge 3.3' te verilmektedir.

Çizelge 3.3. Ticari Boyutta Dünyada Üretilen Rafine Bor Ürünleri [23]

Ürün adı	Formülü	B ₂ O ₃ (%)
Boraks pentahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47,8
Boraks dekahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5
Susuz boraks	Na ₂ B ₄ O ₇	69,3
Borik asit	H ₃ BO ₃	56,3
Susuz borik asit	B ₂ O ₃	100,0
Sodyum perborat	NaBO ₃ .4H ₂ O	22,0
Sodyum metaborat	Na ₂ B ₂ O ₄ .4H ₂ O	64,2
Sodyum oksiborat	Na ₂ B ₈ O ₁₃	81,8

3.1.6.1 Borik Asit

Borik asit birçok ticari cam formülasyonunda büyük oranda halen kullanılmaktadır. Bor oksit alkali düzeyi sınırlandırıldığında düşük sıcaklık ergiticisi olarak anahtar rol oynar. Böylece bor oksit, ergime, dönüşüm ve vitrifikasyon sıcaklığını düşürür [27].

Borik asit (H₃BO₃), molekül ağırlığı 61,83 g/mol, B₂O₃ içeriği %56,5, ergime noktası 169 °C, özgül ağırlığı 1,44 olan kristal yapılu bir maddedir. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli ölçüde artmaktadır. Bu nedenle sanayide borik asidi kristallendirmek için genellikle doymuş çözeltiyi 80 °C'den 40 °C'ye soğutmak yeterli olmaktadır [25]. Borik asit 25 °C' de PK_a' sı 9,24 olan zayıf bir asittir. Çünkü borik asit molekülünde bağ yapmamış elektronlar bulunmaktadır ve hidroksil iyonunu bünyesine kabul etme eğilimindedir [26].

3.1.6.2 Bor Oksit (Susuz Borik Asit)

Ticari bor oksit B_2O_3 'tür ve genellikle % 1 su içerir. Genellikle borik asitten uygun sıcaklıkta su kaybettirilerek elde edilir. Renksiz cam görünüşlüdür.

Oda sıcaklığında higroskopiktir. Bor oksit ve susuz boraks cam sanayisinde çok kullanılır. Yüksek sıcaklıkta borik asitten su buharlaşırken B_2O_3 kaybı artmaktadır. Cam üretim sürecinde, borik asit yerine, bor oksit kullanılması enerji ve ham madde avantajı sağlamaktadır. Bor oksit porselen sırlarının hazırlanmasında, çeşitli camlarda, ergitme işlemlerinde, seramik kaplamalarda kullanılır. Ayrıca pek çok organik tepkimenin hızlandırıcısıdır. Pek çok bor bileşiminde başlangıç maddesidir [25].

3.1.6.3 Boraks Pentahidrat

Boraks penta hidrat, borik asitten sonra en çok üretilen rafine ürün olup, beyaz kokusuz kristalin bir katıdır [26,28]. Boraks pentahidratın ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) molekül ağırlığı 291,35 gr/mol, özgül ağırlığı 1,88, oluşum ısısı 1143,5 kcal/mol'dür [25]. Yanıcı değildir ve 200 °C ergime sıcaklığına sahiptir [28]. Mineral adı tinkalkonit olan boraks pentahidrat, doymuş boraks çözeltisinin 60 °C'nin üzerinde kristallenmesi ile oluşur [25].

Geleneksel seramiklerde B_2O_3 firit bazlı seramik sırlarında kullanılmaktadır. Bunun nedeni, bor bileşiklerinin suda çözünebilir olmasından dolayı istenmeyen etkilerin (süspansiyon viskozitesini yükseltme vs.) olmasını engellemek için yaş üretim sürecinde kullanılmamasıdır. Geleneksel seramiklerde B_2O_3 , son yıllarda pişme davranışını etkilemesi, camsı fazın oluşumuna ve viskozitesi düşürmesinden dolayı ergitici olarak kullanılmaktadır. Bor türevleri kullanıldığında çamur reolojik özelliklerinin kontrol edilmesi ve Na^+ , Ca^{++} ve Mg^{++} gibi katyonların topaklanmaya ve elektriksel çift tabakanın sıkışmasından dolayı kil süspansiyonunun viskozitesinin yükselmesine neden olur. Sadece borik asit süspansiyon reolojisine fazla etki etmez. Çünkü borik asitle birlikte herhangi bir katyon sisteme girmez. Endüstriyel üretimde bu yüzden daha yaygın olarak borik asit kullanılmaktadır [29].

Karolar için yaş ve kuru mukavemet 3nem taşımaktadır. Borik asit kullanıldığında yaş mukavemet etkilenmemekte fakat, kuru mukavemet değişmektedir. Borik asit kuru mukavemeti % 30-80 arasında arttırmaktadır. Mukavemetin artması presleme sırasında B_2O_3 ' in katı partik3llerin değme noktalarında yapışkanlaştırıcı etkisine bağlanmaktadır. Bu bağlayıcı etkinin sonucunda karo kalınlığında incelme, hammaddeden, enerjiden, paketlemeden tasarruf sağlar. Yapılan çalışmalarda kullanılan optimum borik asit miktarı % 1 olarak bulunmuştur. % 1 borik asit ilavesi pişme sıcaklığını ve zamanını d3ř3r3r [29].

3. PORSELEN KARO SİNERLEME MEKANİZMASI

Porselen karonun sinterlenmesi 60 dakikadan daha az sürede rulolu fırınlarda 1180–1240 °C arasında gerçekleştirilmektedir [30]. Yapıda pişme homojenliğinin sağlanması için difüzyon mesafeleri minimize edilmelidir. Farklı minerolojik bileşenler arasındaki kontak sayısını artırmak, istenilen tepkimenin oluşmasına yardım edecektir. Ortalama tane boyutunun ve dağılımının öneminden başka pişme sırasında oluşan kristal fazların büyüklüğü, şekli, kompozisyonu da başlangıç malzemelerinin karışımı tarafından kontrol edilmektedir. Ayrıca, maksimum sinterleme sıcaklığı ve tutma zamanı yoğunlaşma derecesini belirtirken uygulanması gereken değişkenlerdir [8].

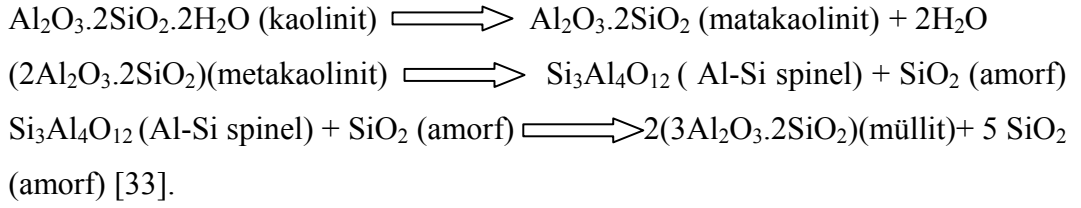
Pişme sırasındaki faz dönüşümleri şu şekildedir [3]:

- 1- Kil minerallerinin kristal suyunu kaybetmesi
- 2- Feldispat-kuvars ötektik kompozisyonunun kısmi ergimesi
- 3- Mullitin oluşumu, çözünmesi ve yeniden çökmesi
- 4- Kuvarsın kristal suyunu kaybetmesi. Bununla birlikte bozulan kil minerallerinin 1000 °C civarında amorf faz oluşturması (metakaolinit) ve metakaolinitin mullit + silikaya dönüşümü.

Kaolinitik kil ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) porselen kompozisyonunun ana hammaddesidir. 550 °C' de kristal suyunu kaybederek metakaolin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) oluşturur. Bu bir endotermik tepkimedir. Daha sonra 950-1000 °C arasında metakaolin kristal suyunu kaybederek dengede olmayan spinel tipinde bir faza dönüşür [31]. Bu faz bazı araştırmacılara göre amorf silika ile birlikte $\gamma-Al_2O_3$ fazı, bazılarına göre ise daha fazla Si içeren ve bileşimi mullite yakın tek bir fazdır. Bu aşamada mullit oluşumu başlar ve fazların oluşumu 1000 °C' ye kadar sürer [32]. Bu sıcaklık aralığında feldispat silika ile reaksiyona girerek ötektik oluşturur. Ötektik sıcaklığı feldispatın tipine bağlıdır (Na ya da K feldispat) 1000 °C' den sonra viskoz akış ile yoğunlaşma başlar ve spinel faz, mullite

(3Al₂O₃.2SiO₂) dönüşür. 1200 °C civarında mullit gelişir ve feldispat tanelerinin içinde kalır [31].

Brindley ve Nakahira' nın [33] çalışmalarına göre kaolinit örneği 1050 °C' ye ısıtıldığında kaolinit-mullit dönüşümü şu tepkimelerle gerçekleşmektedir [33].



Pişme davranışı ilk aşama, orta aşama ve son aşama olmak üzere 3 aşamada incelenmektedir [30].

4.1. İlk Aşama

Zanelli' nin yaptığı bir çalışmada ilk aşamadaki sinterleme mekanizması, spesifik yüzey alanı ve lineer çekme karşılaştırılarak bulunmuştur. Buna göre yüzey alanındaki en büyük düşüş en düşük sıcaklıkta ve en kısa zamanda görülmüştür. Yüzey alanındaki düşüş % 93'lere çıkarken doğrusal çekme % 1'in altındadır. Bu da göstermektedir ki 1000 °C' nin altındaki ana sinterleme mekanizması yüzey difüzyonudur. Daha yüksek sıcaklıklarda viskoz kütle akışı % 3,5 luk bir çekme ile başlar. Yüzey alanındaki düşüş % 96' ya çıkar. 900–1000 °C' ye kadarki ana dönüşüm, killerin kristal suyunu kaybetmesi ve bunun sonucunda amorf fazın ve birincil mullitin oluşumudur. Aslında büyük miktardaki sıvı faz meta kaolinit ve feldispat-kuvars ötektiği ile oluşur. 900 °C' de zamanın ilerlemesi ile faz kompozisyonunun stabilizasyonu sağlanır. 1000 °C' de sıvı fazda belirgin bir artış meydana gelerek mullit oluşumu görülür [30]. Literatüre göre mullit (3Al₂O₃.2SiO₂) iki biçimde oluşur; Birincil ve ikincil mullit. Birincil mullit genelde mullit tohumlarının birikmesiyle kendini gösterir. Bunlar

kil kümelerinin kalıntılarından, ikincil mullit ise feldispatça zengin eriyiğin çözünüp tekrar kristalleşmesi ile oluşur [8].

4.2. Orta Aşama

Orta aşamada kuvars çözünmesinde artma, mullit ve camsı faz miktarında küçük değişiklikler olur. Feldispat-kuvars ötektiğinin hızlı ilk ergimesinden sonra sıvı fazın kimyasındaki ana değişim silikaca zenginleşmedir. Bu olay Na/K oranında değişim olmadan meydana gelir [30].

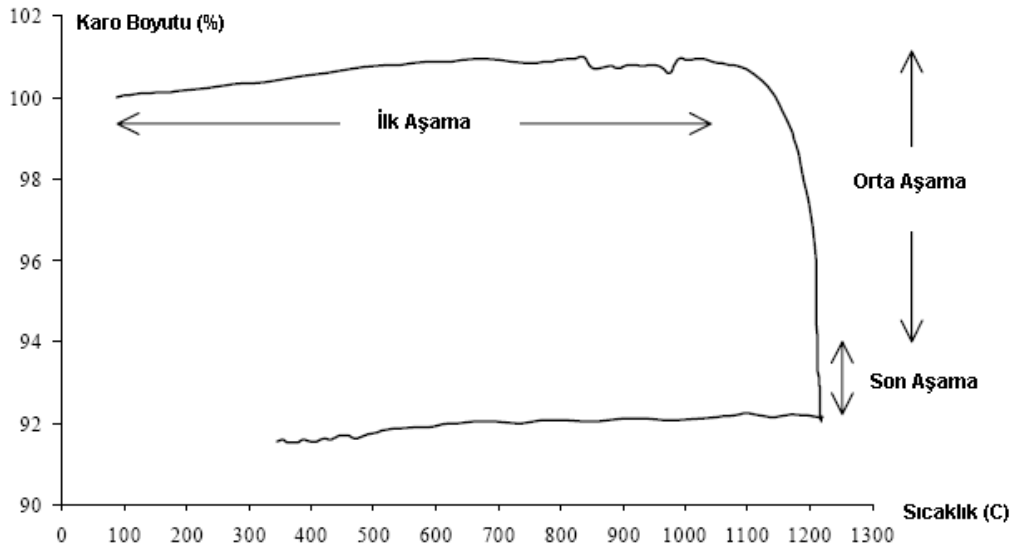
Sıvı fazın fiziksel özellikleri incelendiğinde sodyumlu ve potasyumlu bünyeler arasında viskozite farklılığının olduğu saptanmıştır. Potasyumlu eriyik viskozitesi sodyumlu ve Na-K karışımı bünyeye göre daha viskozdur. Sıcaklık arttıkça viskozite düşer, fakat bu etki potasyumlu bünyelerde daha çok göze çarpar [3].

Zanelli' nin [30] yaptığı çalışmada bütün numunelerde yoğunlaşma hızı 1200 °C'ye kadar artış göstermiştir. Çekme 1150 °C' ye yakın sıcaklıklarda maksimum değer vermesine karşın daha yüksek sıcaklıklarda çok fazla değişmez. Bu davranış faz dönüşümleri sonucu ortaya çıkan fazlardan etkilenir. Özellikle kuvars-feldispat ötektiğinin ergimesi sıvı fazın yoğunluğunun düşük olmasından dolayı hacimde % 10 artışa neden olur. Diğer yandan çalışmada her bir sinterleme sıcaklığı için aynı miktarda sıvı faz bulunmuştur. Bu da doğrusal çekmenin oluşan sıvı fazın miktarı ile orantılı olmadığını göstermektedir. Düşük viskozite değerleri yüksek çekmeye karşılık gelir. Bu sonuç viskoz akış ile gerçekleşen yoğunlaşma hızının viskozite değerinden çok süreç sırasında oluşan sıvı fazın miktarına bağlıdır. Orta aşamada ergime süreci çok hızlıdır. İlk beş dakikada sıvı fazın % 60-69' u oluşur, maksimum yoğunlaşmanın olduğu zaman da bu değer % 69-78'e çıkar. Feldispatların çoğu 5 dakika sonra ergir. Geriye kalan kısım (% 4-7) 15 dakika içinde tamamen çözünür. Kuvars ve mullitin dönüşüm hızları düşüktür. Kuvars miktarı düşme eğilimindedir. Mullit miktarı ise bekleme zamanına bağlı olarak artar. Bütün sistem hızla dengeye ulaşır ve sıvı faz

kompozisyonu değişmez. Sodyumca zengin bünyelerin viskoz akış aktivasyon enerjisi daha fazladır. Aktivasyon enerjisi Na/K oranına büyük ölçüde bağlıdır [30].

4.3. Son Aşama

Son aşama 1175 °C' nin üzerinde gerçekleşir. Bu aşama gözeneklerin kaybolduğu aşamadır. Faz kompozisyonu dengeye ulaşır. Dönüşümler sadece mullitin çözünme ve yeniden çökmesi, sıvı fazda kuvarın kısmi çözünürlüğüdür. Bu aşamada kabalaşma ve kapalı gözenekleri dolduran gazın çözünürlüğü karonun mikroyapısını etkileyen olaylar haline gelir [30]. Şekil 4.1' de sinterlemenin üç aşamasında sıcaklığa kaşı karo boyutu grafiği verilmiştir.



Şekil 4.1. Sinterlemenin üç aşamasında sıcaklığa kaşı karonun boyut değişim grafiği [28].

4.4. Sinterleme İle İlgili Daha Önce Yapılan alışmalar

Sinterleme sürecinde kullanılan feldispatın cinsine bağlı olarak pişmiş bünyenin çekme, su emme ve mukavemet gibi değerlerinde farklılıklar görölmektedir. Swapan ve Kausik sodyum feldispatlı ve potasyum feldispatlı iki

bünyenin yoğunlaşma davranışlarını incelemiştir. Bu bünyelerin DTA-TGA eğrileri incelendiğinde 113 °C' de fiziksel su kaybından dolayı egzotermik pik, 536 °C' de kilin kristal suyunu kaybetmesinden dolayı endotermik pik görülür. Bünyelerinin doğrusal çekme eğrisi incelendiğinde iki bünye arasındaki farklılık 530 °C civarında kilin metakaolinite dönüştüğünde ortaya çıkar. Bu sıcaklıktan sonra kil matriksi çekmeye başlar, ve 980 °C' den sonra spinel yapıya dönüşür. 980 °C' de feldispatın ergimesi ile oluşan sıvı fazdan dolayı hızlı bir çekme gözlenir. Potasyum feldispat içeren bünyenin maksimum yoğunlaşma sıcaklığı 1195 °C iken, sodyum feldispatça zengin bünyenin maksimum yoğunlaşma sıcaklığı 1171 °C' dir. Doğrusal çekme, hacimsel yoğunluk, eğme mukavemet değerleri sodyum feldispatlı bünye için potasyum feldispatlı bünyeden daha fazladır. Su emme değerleri ise sodyum feldispatlı bünyede % 0,16' lık değer 1180 °C' de elde edilirken, potasyum feldispatlı bünyede % 0,59' luk çekme 1200 °C' de elde edilmiştir. Bu sonuç sodyum içeren camsı fazın hareketliliğinin potasyumlu camsı faza göre daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır [31].

Kullanılan sodyum ve potasyum feldispat oranları da pişmiş bünyenin su emme, mukavemet gibi değerlerinde farklılıklar görülmektedir. Chatterjee [34]' nin yaptığı çalışmaya göre kil, kuvars ve feldispattan oluşan bünyede sadece potasyum feldispat kullanıldığında yüksek su emme ve düşük eğme mukavemeti görülmüştür. % 80 potasyum feldispat + % 20 sodyum feldispat içeren bünyede su emme değeri düşmüş, eğme mukavemeti ise 4 MPa artmış, aynı zamanda çekme değerlerinde de artış görülmüştür. 60:40 sodyum feldispat-potasyum feldispat oranının bünyeyi kötü etkilediği ve tepkimeye girmeyen fazların ortaya çıktığı görülmüştür. Bu oranın daha da artırılması bünyede düşük su emme, yüksek mukavemet ve daha kontrollü çekme sonuçları vereceği sonucuna varılmıştır [34].

Dondi ve ark porselen karo bünyelerinde soda kireç atık camının feldispat ile yer değiştirmesi (maksimum % 10) sonucu meydana gelen özelliklerini incelemiştir. Atık camın kullanılmasının pişme özelliklerini iyileştirdiği, kuvarsın çözünmesine yardımcı olarak mullitin çözünmesini

sağladığı, böylece viskozitesi daha düşük sıvı oluşumuna yardımcı olarak sinterleme kinetiğini hızlandırdığı sonucuna varılmıştır. Atık camdan gelen Na₂O ve CaO gibi oksitler kuvarsın daha fazla çözünmesini sağlamış, mullitin daha az kristallenmesini ve kısmi çözünmesine yardımcı olmuş, böylece sıvı fazın SiO₂, Al₂O₃, Na₂O ve CaO gibi yüksek sıcaklıkta feldispatın kararlılığına yardımcı olan oksitler tarafından doyurulmasını sağlamıştır [35].

Zauberas ve Boschi' nin çalışmasında farklı karo bünye reçeteleri oluşturulmuş, bünyelerin pişme sonrası su emme ve mukavemet değerleri ölçülmüştür. Sonuç olarak su emme değerlerindeki düşmenin bünyedeki toprak alkali oksit (CaO, MgO) yüzdesinin artması ile artış gösterdiği, 1200 °C' deki eğme mukavemetinin ise % Al₂O₃ / SiO₂ oranı ve toprak alkali oksit miktarı ile doğru orantılı olduğu sonucuna varılmıştır. En yüksek eğme mukavemeti değerleri ve düşük su emme (< % 0.4) alkali oksit miktarının azaltılması ve toprak alkali oksit miktarının artırılması sonucunda elde edilmiştir [36].

Mg⁺² ve / veya Ca⁺² iyonlarının bünye formülasyonuna sinterleme sıcaklığı, pişme süresi ve pişme küçülmesi gibi değişkenlere etkisinin araştırılması amacı ile Kara ve ark. [4] yaptığı çalışmada yüksek beyazlıktaki ürün eldesi için kalsit ve kaolen birlikte kullanılmış, ancak pişme sıcaklıklarının artması nedeni ile ince taneli yapıda olan manyezit sisteme ilave edilerek sinterleme sıcaklığının düşürülebildiği gözlenmiştir. Kalsit pişme küçülmesini düşürürken su emmede artışa neden olmuştur. Manyezit yüksek reaktiviteye sahip olmasından dolayı vitrifikasyon karakteristiklerini geliştirmiştir. Çalışmada uygun oranlarda manyezit/kalsit kullanımı ile pişme sıcaklıklarının 20-30 °C düşürülebildiği tespit edilmiştir [4].

Dondi ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada magnezyumca zengin olan bünyelerin sinterleme sırasında daha reaktif olduğu, magnezyumun sinterlemeyi hızlandırarak olgunlaşma sıcaklığını düşürdüğü ve gözenek miktarını azaltırken bünyenin pişme aralığını daralttığı belirlenmiştir. Yapılan çalışmada, 1160-1180 °C sıcaklık aralığında bünyenin gözenek miktarında bir azalma

gözlenmiş, bünye mukavemetinde sadece kapalı gözeneğin değil, aynı zamanda sinterleme sırasında oluşan sıvı faz miktarının ve gözenek boyutunun da etkili olduğu sonucuna varılmıştır [37].

Borun yer karosu bünyelerinde yardımcı ergitici olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Simon ve ark. yaptığı çalışmada, bünyeye borik asit eklenerek yapının reolojik ve pişme davranışları incelenmiştir. Borik asit ilavesinin iki etkisi olmuştur. Birincisi, çalışma sıcaklıkları düşmüş vitrifikasyon hızı artmıştır. İkincisi ise hacimsel yoğunluk değeri % 1 B₂O₃ ilavesi ile düşme göstermiştir. % 0,5 ve % 1 B₂O₃ içeren kompozisyonların çalışma sıcaklığının sırasıyla 15 °C ve 28 °C düştüğü gözlenmiştir. % 0,5 B₂O₃ ilavesi pişmiş ürünün gözenekliliği üzerinde bir etki yapmazken, % 1 B₂O₃ ilavesi ile kapalı gözenek miktarı artmış, buna bağlı olarak hacimsel yoğunluk düşmüştür. % 0,5 B₂O₃ ilavesi malzeme mikroyapısında gözle görülür bir değişiklik yapmazken, % 1 B₂O₃ ilavesi mikroyapıyı modifiye etmiştir. En önemli değişiklik ise gözenek büyüklüğünün ve kapladığı alanın artması, gözenek yuvarlaklığının artması, fazla miktarda sıvı faz oluşması ve düşük viskozitedir. Çalışmadaki sonuçlara göre borik asit kullanımı karonun diğer üretim süreçlerindeki davranışını etkilememiş, pişmiş ürün özelliklerine (mukavemet, su emme vs.) olumsuz etki etmemiştir [27].

Sabrina ve ark. bünyede ergitici olarak feldispat yerine bor türevleri kullanmışlardır. Sonuç olarak bor bileşiklerinin ilavesi düşük sıcaklıklarda yüksek çekme ve düşük su emme sağlamıştır. Borlu bileşiklerin yüksek miktarda kapalı gözeneğe, dolayısıyla kabarcıklenme problemine neden oldukları tespit edilmiştir. Bunun nedeni ise çoğu inorganik boratların yüksek sıcaklıkta yüksek buhar basıncına sahip olduklarından dolayı bünyedeki gaz çıkışının zor olmasıdır. Çalışma sonunda, borlu bileşiklerin % 1' den fazla kullanıldıklarında yüksek kapalı gözeneğe neden olduğu, bunun da dayanıklılık üzerinde kötü etki yaptığı sonucuna varılmıştır [38].

Menegazzo ve Silva [39]'nin çalışmasında, ağırlıkça % 0,8 borik asit içeren karo bünyesi 1200-1240 °C arasında farklı sıcaklıklarda pişirime tabi tutulmuş ve pişme sonrası mukavemet, su emme ve görünen gözenek değerleri ölçülmüştür. Ağırlıkça % 0,8 borik asit içeren bünyenin optimum pişme sıcaklığı 1220 °C olarak tespit edilmiş ve bu sıcaklıkta bünye maksimum mukavemet, minimum su emme ve görünen gözenek değerleri vermiştir [39].

Kara ve ark. yaptığı diğer bir çalışmada kırmızı pişen bir yer karosu reçetesinde konsantre tinkal minerali atığı kullanılmış farklı pişme rejimi uygulanan bünyenin su emme ve mukavemet değerleri ölçülmüştür. Bor atığının bütün sıcaklıklarda (1050 °C, 1100 °C, 1150 °C) sinterlemeyi hızlandırdığı, düşük su emme ve yüksek eğme mukavemeti sağladığı tespit edilmiştir. Atık içerisindeki bor ve yüksek toprak alkali oksit yüzdesi ve bu oksitlerin maksimum sinterleme sıcaklığında viskozitesi düşük sıvı fazın oluşmasına yardımcı olmuş ve sinterlemeyi hızlandırmıştır [40].

Kara ve ark. bir çalışmada standart bir porselen karo bünye kompozisyonuna değişen oranlarda borik asit ilavesinin bünyenin kuru mukavemeti, sinterleme sıcaklığı ve süresi üzerine olan etkilerini incelemiştir. Bünyeye sırasıyla % 0,3, 0,6 ve 0,9 oranlarında borik asit ilavesi yapılarak elde edilen çamurların reolojik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında bor bileşiklerinin sulu ortamlarda çözünmelerinden kaynaklanan reoloji probleminin farklı tür ve miktarlarda elektrolit ilaveleri kullanılarak veya ilave edilmiş şekline bağlı olarak çözülebildiği görülmüştür. Borik asit miktarındaki artışla sodyum silikat etkisinin azaldığı, bunun sonucunda sodyum silikati farklı elektrolitlerle karıştırılarak uygun akma sürelerinin elde edilebilirliğini göstermişlerdir. Ayrıca, borik asit ilavesinin miktarına bağlı olarak kuru mukavemet değerlerinde doğrusal olarak % 65'e varan artışlar sağlanmıştır. Borik asit kullanımının vitrifikasyon aralığına olumsuz bir etkisi olmadan sinterleme sıcaklıklarını yaklaşık 1225–1230 °C civarından 1195–1200 °C civarına düşürülebildiği görülmüştür [6].

Uwe ve ark.'nın [28] çalışmasında kuru presleme ve sinterleme yöntemiyle üretilen seramik ürün yapımında kullanılan toz haline getirilmiş benzin külünün sinterleme davranışına boratların ilavelerinin etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak 1200 °C' de maksimum sinterlenen toz benzin külü içeren seramik bünyenin öğütme sırasında % 4-8 oranında boraks penta hidrat ilavesinin optimum sinterleme sıcaklığını 70 °C düşürerek 1130 °C' ye düşmesini sağlamıştır [28].

Sinterleme sıcaklığını ve tutma zamanını düşürmek amacı ile kullanılan diğer malzemeler magnezyumlu bileşiklerdir. Literatürde MgO içeren ergiticilerin (talk, manyezit ve dolomit gibi) farklı formülasyonlarda vitrifikasyona etkileri üzerine çalışmalar bulunmaktadır. Bu bileşikler bünye içindeki alkali ve toprak alkaliler ile dengeli bir kompozisyon ve pişme rejimi sağlandığında yoğunlaşma kinetiğini artıran düşük viskoziteli sıvının oluşumunu sağlarlar [8].

Kara ve ark. bünyede K₂O ve Na₂O nun yanında MgO ergitici olarak kullanmışlardır. MgO, ince taneli lokal bir malzeme olan manyezitten sağlanmıştır. Ayrıca manyezit, ergitici özelliğinden dolayı vitrifikasyonu artırmakta ve mekanik mukavemetin artmasına yardımcı olmaktadır [8].

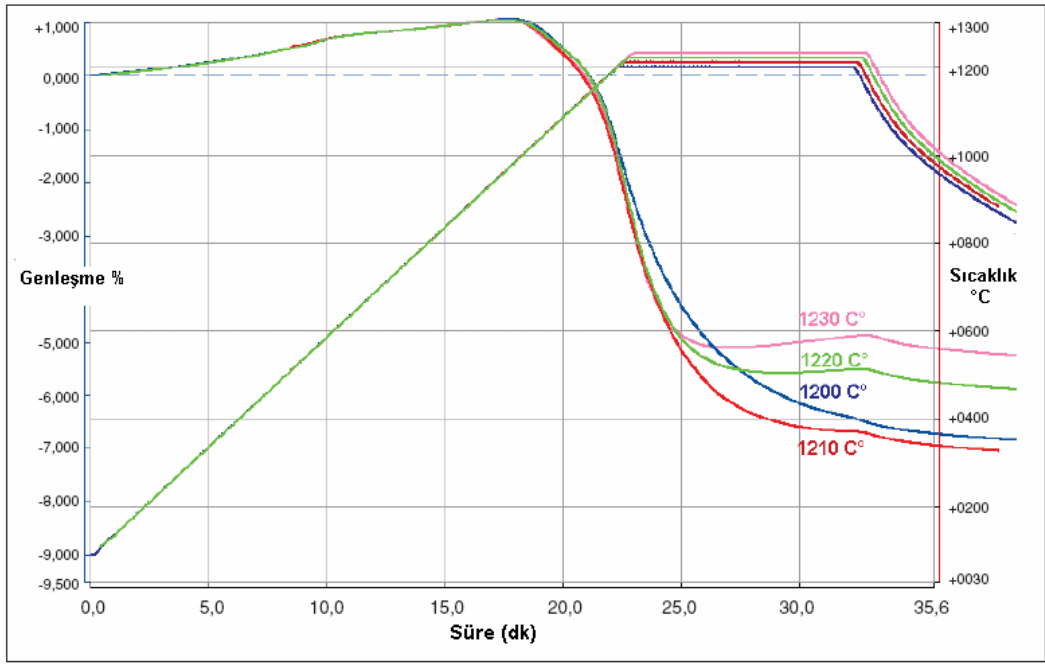
Yapılan bir çalışmaya göre talkın farklı miktarlarda porselen karo bünyesine eklenmesi farklı sonuçlara neden olmuştur. Das ve ark. çalışmaları sonucunda, bünyeye talk eklendiğinde bünye kuru çekme ve yaş mukavemet değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. 1200 °C'ye kadar olan pişme küçülmesi değerleri talk miktarı arttıkça artmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra talk içermeyen bünyede çekme artmakta, diğer bünyelerde ise çekme değerleri düşmektedir. Bunun nedeni talk içeren kompozisyonların 1200 °C' den sonra aşırı pişme göstermesidir. Çalışmaya göre % 3 talk ilavesi ile vitrifiye bünyenin eğme mukavemeti maksimuma ulaşır. Su emme değerleri 1200 °C' ye kadar artan talk oranı ile düşer. Bu sıcaklıktan sonra aşırı pişme görüldüğünden ters etki gözlenir. % 3 talkın feldispatla kombinasyonu vitrifikasyonu olumlu etkilemektedir [7].

Talkın bünyede bulunması camsı fazın erken oluşmasına neden olur. Talkın çözünmesi ile camsı faz Mg^{+2} , Ca^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarınca zenginleşir ve kuvars tanelerine saldırarak bu taneleri çözer. Eriyik silikaca zenginleşir ve viskoz hale gelerek mullitin kristalleşmesi engellenir. Serbest kuvars tanelerinin oranının düşmesi kuvars ve camsı fazın genleşme katsayılarının farklılığından kaynaklanan camsı kristal ara yüzeyi etrafındaki gerilmeyi düşürür. Bu da matristeki Griffith hata sayısını azaltarak mekanik mukavemet üzerinde olumlu etki yapar. Bu yüzden % 3 talk ilavesi ile maksimum eğme mukavemeti elde edilir. Talk miktarı % 3' ten fazla olduğunda MgO feldispatla birleşir, bunun sonucunda ergiticilik etkisi ile sisteme daha fazla serbest kuvars girer. Böylece erken vitrifikasyon sağlayarak daha düşük viskozitede daha fazla sıvı faz oluşturur. Sıvı faz miktarının artması ile partiküller arası gözenekler kapanır. Gerilme birikmesi düşerek matris boyunca çatlak ilerleme riski artar, bu da mekanik mukavemetin kötüleşmesine yol açar. Serbest kuvars miktarının düşmesi % 3 talk ilavesine kadar ısıl genleşme katsayısını düşürür. % 3'ten sonra camsı fazın α değeri artacağından ters etki gözlenir [7].

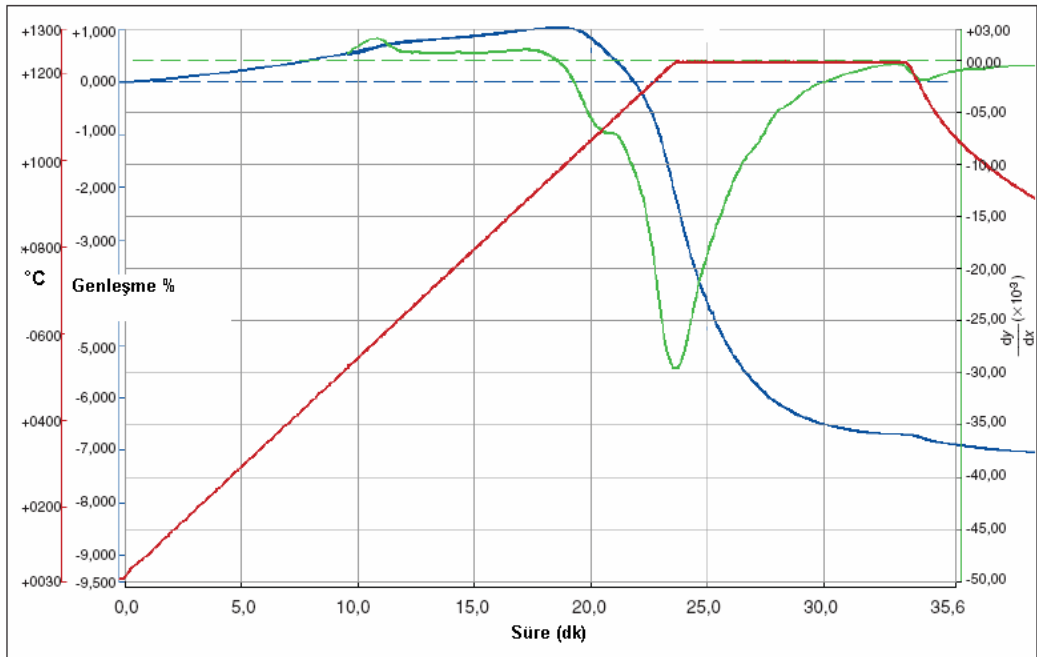
5. SİNERLEME PIŞME PROFİLİNİN BELİRLENMESİ

Optik dilatometre herhangi bir karo kompozisyonu için pişme profilini tespit eden cihazdır. Optik dilatometrede kalibrasyon eğrisine gerek olmadığı için ısıtma hızını değiştirmek ya da karmaşık ısıtma eğrileri elde etmek mümkündür. Dilatometre için 15×5×5 mm boyutlarında laboratuvar presiyle test örneği hazırlanmaktadır. Ölçüm, toz hazırlama, nem ve özgül basınçtan etkilendiği için örnek hazırlama işlemine özen gösterilmelidir. İlk deneyde genellikle sürekli bir ısıtma sağlanarak örneğin sinterleme ve akma davranışı hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Sinterleme hızının maksimum olduğu nokta, sinterleme eğrisinin türevi alınarak bulunmaktadır [41]. Sinterleme eğrisinin türevi (dy/dt) kritik sıcaklığı göstermek içindir. Kritik sıcaklık olan ‘flex’ noktası maksimum genleşmeyi, en hızlı sinterleme hızını ve sinterlemenin bitişine işaret etmektedir [8]. Bu nokta türev eğrisinde negatif pik olarak görülmektedir. Bu deneyden sonra maksimum sinterleme sıcaklığında 10 dakika beklenerek istenilen pişme profilleri elde edilmektedir. Uygun pişme sıcaklığı akma olmadan maksimum sinterlemenin olduğu sıcaklıktır. Optik dilatometrenin tercih edilmesinin nedeni bu cihazda geleneksel dilatometre cihazlarından farklı olarak numune üzerine herhangi bir mekanik yük etki etmemesidir. Yapılan ölçümler hassas ölçümlerdir [41].

Şekil 5.1’ de bir yer karosu bünyesinin farklı tepe sıcaklıklarında pişme davranışı görülmektedir. Küçük sıcaklık değişimleri sinterleme davranışını büyük ölçüde etkilemektedir. Bünye 1210 °C’ de 10 dakika sonunda aşırı pişme göstermeden kararlı boyutlarına ulaşmıştır. Şekil 5.2’ de optimum pişme sıcaklığında (1210 °C) sinterleme eğrisinin (yeşil eğri) türevinin 10 dakika bekleme süresi sonunda sıfır olduğu görülmektedir [41].



Şekil 5.1. Bir yer karosu bünyesinin farklı tepe sıcaklıklarında pişme eğrisi [39].



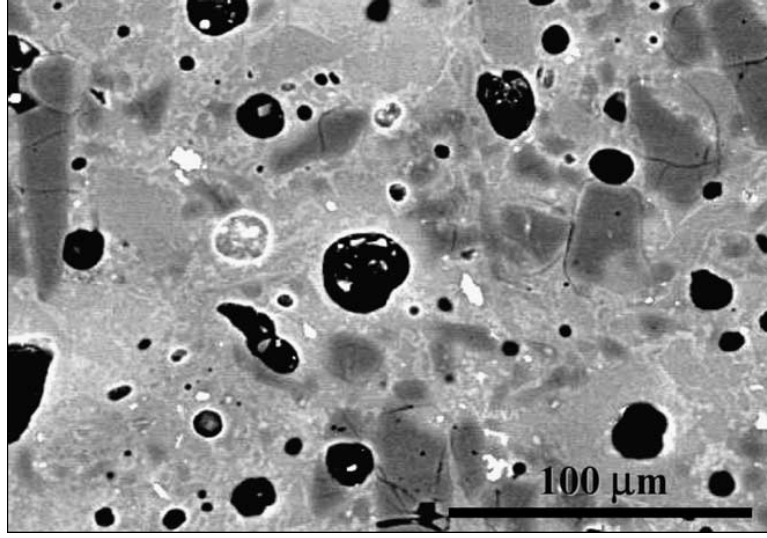
Şekil 5.2. Yer karosu bünyesinin optimum tepe sıcaklığında pişme davranışını gösteren eğri [39].

6. MİKROYAPI GELİŞİMİ

Porselen karo standart bünyeleri genellikle % 30-50 kaolen+kalolinitik-illitik kil ve aynı oranda sodyum / potasyum feldispat ve kuvars içermektedir [42].

Pişmiş standart bünye mikro yapısında mullit, kalıntı kuvars, camsı faz ve az miktarda kalıntı feldispat bulunmaktadır. Kuvarsın kısmi olarak çözünmesinden dolayı kuvars pik şiddeti pişmiş bünyede ham bünyeden daha düşüktür [42,43]. Kuvars çözünme hızı başlangıç kompozisyonuna bağlı değildir [42,44]. Sanchez ve Garcia' nın [42] yaptığı çalışmada, başlangıç kompozisyonu 800 °C' de kalsine edilmiş ve pişmiş bünyedeki kuvars oranı başlangıç kompozisyonu ile kıyaslanmış sonuç olarak doğrusal bir ilişki bulunmuştur. Kuvars çözünme hızı, kuvars tane boyutu ile orantılıdır. Küçük taneler geniş yüzey alanlarından dolayı büyük tanelere göre daha hızlı çözünürler [44,45].

Kara ve ark. [8] yaptıkları bir çalışmada 1220 °C' de pişen çok amaçlı yer karosu bünyesinin SEM sonuçlarına bakıldığında, sıcaklığın artması ile vitrifikasyonun da arttığı tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda sıvı faz daha az akışkan duruma geçerek büyük gözenekleri kapatabilir hale gelir. Küçük gözeneklerin sayısı azalırken büyük gözenekler daha çok izole olmaya başlar ve dairesel bir şekil alır. Düşük viskoziteli eriyiklerde, gaz kabarcıkları dairesel denge şekillerine yüksek viskoziteli eriyik içinden daha çabuk gelirler. Bu yüzden aynı ısı işleme tabi tutulan örneklerde gözenek geometrisi, aralarındaki eriyik viskozite oranlarına ve yoğunlaşma derecelerinin farklılıklarını gösteren bir kanıttır. Çalışmada elde edilen çok amaçlı bünyenin SEM sonuçları Şekil 6.12' de görülmektedir. Mikroyapıda kuvars tanelerinin keskin köşeleri, yüzey gerilme kuvvetleri ve tanenin pişme sırasında camsı faz içinde kısmi olarak çözünmesinden dolayı yuvarlak bir hal almıştır. Ayrıca kuvars tanelerinin etrafında ve içinde de mikro çatlaklar görülmektedir. Bu mikro çatlaklar soğutma sırasında kuvars taneleri ve bunları çevreleyen camsı faz arasında kuvarsın dönüşümü sırasında (β - α) diferansiyel gerilme farkından kaynaklanmaktadır [8].



Şekil 6.1. 1220°C’ de pişmiş çok amaçlı yer karosu bünyesinin parlatılmış yüzey SEM görüntüsü. (Kuars taneleri koyu gri ile gösterilmiştir) [8].

Başlangıç kompozisyonundaki kuvars miktarı ne kadar artarsa gözenek boyutu ve hacmi artar. Bunun sebebi maksimum sinterleme sıcaklığında camsı faz içerisinde çözünen kuvars miktarının başlangıç kompozisyonundaki kuvars miktarı ile doğru orantılı olmasıdır. Çözünmeyen kuvars miktarının artması bünyenin sinterlenme kabiliyetini olumsuz etkiler. Sonuç olarak kuvars tane boyutunun artması daha fazla çözünmemiş kuvars miktarına yol açacak, bu da bünyenin sinterlenebilirliğini olumsuz etkileyecektir. Sanchez ve ark. [44] çalışmasında optimum kuvars tane boyutu 30 μm olarak bulunmuş, bu tane boyutundan büyük tanelerin gözenekliliği etkilemediği sonucuna varılmıştır.

Pişmiş bünyede birincil ve ikincil mullit kristalleri görülebilmektedir. İkincil mullit kristallerinin oluşumu camsı fazın viskozitesine bağlıdır. Maksimum sinterleme sıcaklığında eriyik viskozitesi çok yüksek ise küçük olan birincil mullit tanelerinin çözünmesi ve yeniden çubuksu ikincil mullit taneleri şeklinde kristallenmeleri güçleşir. Başlangıç kompozisyonunda feldispatın artması camsı faz viskozitesini düşüreceğinden kütle akışı hızlanacak ve kristallenme artacaktır [42,45]. Sanchez ve Garcia’ nın [42] yaptığı çalışmada maksimum sinterleme sıcaklığından 20 °C yüksek sıcaklıkta pişirilen numunelerde aynı miktarda mullit oluşumu (ağırlıkça % 17) gözlenmiş fakat mikroyapısal farklılıklar görülmüştür. 1190 °C’ de eriyik viskozitesi yüksek olduğundan dolayı

ikincil mullit kristallerine rastlanmamış, 1210 °C’ de eriyik viskozitesi düştüğünden dolayı çözünüp tekrar kristalleşen ikincil mullit kristalleri görülmüştür [42].

Mullitin kristallenmesi iki şekilde olmaktadır. Mullitin oluşumu 980 °C’ de başlar. Öncelikle birincil müllit kristalleri iyi kristallenmiş kaolinden oluşur. 1200 °C’ de eriyik silika çözünmesinin sonlanmasıyla doymuş hale gelir. 1200 °C’ nin üzerinde ikincil müllit kristalleri kalan düzensiz kaolinitten oluşarak eriyik içinde prizmatik kristaller olarak büyür. Seramik bünyelerin mukavemeti artan müllit içeriği ile artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda iğnesel müllit taneleri büyüdüğü için az sayıda geniş müllit iğnelerinin oluşumuna neden olur. Büyük iğnesel taneler küçük olanlar kadar etkili şekilde birbirlerine bağlanamazlar ve bu da mukavemetin azalmasına neden olur. Bu nedenle pişirme sıcaklığı ve uygun boyuttaki iğnesel müllit tanelerinin doğru miktarda elde edilmesi istenilen mukavemet için çok önemlidir. Birincil müllit taneleri daha küçük iğnesel tane çapına sahip olması ve şekli nedeniyle ikincil müllite göre mukavemeti daha çok artırır [46].

Bir çalışmada standart bir porselen karo bünyesine farklı ergiticiler eklenerek nihai mikroyapıdaki değişiklikler gözlenmiştir. Standart karo reçetesi % 40 illitik kil, % 10 kaolinitik kil, % 15 potasyum feldispat ve % 35 kuvars ve sodyum feldispat içerikli feldispatik kumdan oluşmaktadır. Bünye 1180 °C, 1240 °C ve 1280 °C tepe sıcaklıklarında pişirime tabi tutulmuştur. XRD paterninde oluşan fazlara bakıldığında sıcaklığın 1180 °C’ den 1280 °C’ ye artması ile camı fazda ve mullit miktarında artış, kuvars miktarında ise azalma görülmüştür. Aynı standart bünyenin SEM analizine bakıldığında bir kısmı çözülmüş olmasına rağmen hala köşeli yapıda olan kuvars taneleri, camı faz, bünyedeki kilden oluşan birincil mullit ve kil içinde kalan ergiticilerden (feldispat) kaynaklanan ikincil mullit bulunmaktadır. Standart bünyedeki feldispatik kum % 15 soda kireç camı ile yer değiştirilmiş ve oluşan bünyenin XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. XRD paterninde sıcaklığın 1180 °C’ den 1280 °C’ ye artması ile mullit pik şiddeti düşmüştür. Küçük vollastonit pikleri

görülmüş, soda kireç camındaki fazla sodyum içeriğinden dolayı kuvars çözünürlüğü standart kompozisyona göre daha belirgin hale gelmiştir. Sıcaklık arttıkça albit pikleri düşme göstermiş, bunun yerine bünyedeki yüksek CaO ve Na₂O içeriğinden dolayı plajiolklas kristallenmesi meydana gelmiştir. Mullit miktarının azalması soda kireç camı ile feldspatik kumun yer değiştirmesi sonucu bünyedeki alümina içeriğinin azalmasına bağlanmaktadır [43,47]. 1240 °C’ de pişmiş nihai bünyenin SEM analizine bakıldığında köşeli kuvars taneleri, birincil mullit kristalleri 1 µm’ den küçük ikincil müllit kristalleri ve kalsiyumca zengin alanlar görülmektedir [43].

Ergiticilerin kullanılması ile oluşan camsı fazın miktarı ve yapısında da değişiklikler görülmektedir. Örneğin; soda kireç camı 700 °C’ de yumuşamaktadır. Soda kireç camının feldspatik kum ile kısmi yer değiştirmesi sonucu, yalnız feldspatik ergiticilerin kullanıldığı bünyeden daha düşük sıcaklıkta sıvı faz oluşumu gerçekleşir. Bu yüzden soda kireç camının kullanılması sadece son bünyedeki kuvars miktarının düşmesine neden olmamış, aynı zamanda yüksek miktarda sıvı fazın oluşumunu sağlamıştır. Sıvı fazın viskozitesi ise bünyedeki fazla Na miktarından dolayı daha az viskozdur. Sıvı fazın viskozitesi son mikroyapıdaki kristal fazların büyüme hızını kısmen de olsa kontrol etmektedir. Sıvı faz ne kadar yoğun ise kristallenme hızı da o kadar düşüktür [43].

Porselen karo bünyeleri su emme değerleri sıfıra çok yakın ($< 0,1$) bünyelerdir. Bu yüzden nihai mikroyapıdaki gözenekler ürünün fiziksel ve kimyasal özelliğini kötü yönde etkilemektedir. Gil ve ark. çalışmasında porselen karo mikro yapısında 3 farklı gözenek tanımlanmış ve bu gözeneklerin bünyeye etkisi araştırılmıştır. Küçük kapalı gözenekler, sinterleme prosesi sırasında oluşan sıvı fazın kapiler boşlukları doldurması sonucu kil matrisi içinde beliren ve hemen kaybolan gözeneklerdir. Orta büyüklükteki kapalı gözenekler ise bünye içinde hapsolan gazların etkisi ile genişleyen küçük gözeneklerin bir araya gelmesi ile oluşan gözeneklerdir. 10 µm’ yi geçen büyük kapalı gözeneklerin sebebi feldispatlardaki safsızlıkların sıcaklık ile yapılarının bozulup feldispat tanelerinin ergimesine yol açması, bunun sonucunda düşük sıcaklıkta oluşan düşük

viskoziteli ergimiş fazın gözenek genişlemesini hızlandırması ve daha büyük küresel gözenekleri oluşturmasıdır. Mikroyapıdaki taneler arası gözenekler ise düzensiz şekle sahip, kuvars ve feldispat tanelerinin tane sınırlarındaki gözeneklerdir. Bu tip gözenekler pişmiş bünyenin mekanik mukavemetini düşürürler. Oluşumları pişme sonrası ergimeyen fazlardan ve camsı faz ile taneler arasındaki ısı gemleşme katsayısı farkından kaynaklanmaktadır. Soğuma sırasında tane sınırı ve camsı faz arasında boşluk olmakta, bu da tane sınırı gözenek oluşumuna yol açmaktadır [48].

7. KOLLOİDAL SİSTEMLER

Katı, toz halindeki malzemeler sıvı ile karıştırılıp serbest bırakıldıklarında katı partiküller eğer sıvıdan daha yoğunlar ise konuldukları kap içerisinde dibe çökerler. Sabit koşullar altında, partiküllerin çökme hızı bu partiküllerin boyutuna bağlıdır. Partikül ne kadar büyükse dibe o kadar hızlı çöker. 1 μm ' den küçük partiküller için bu partiküllerin doğal hareketleri önem kazanır ki bu harekete 'Brownian Hareketi' adı verilir. Bu hareket sonucu, eğer partiküller yeterli küçüklükte ise çökme eğilimine karşı koyarak buldukları sıvı içerisinde yukarıya doğru çökmeden asılı kalırlar. Böyle bir ortam kolloidal ortam olarak adlandırılır. Kil partiküllerinin çoğunluğu 1 μm ' den küçük olduğu için tipik kolloidal özellik gösterirler [49].

7.1. Kolloidal Süspansiyonların Elektriksel Özellikleri

Kolloidal bir ortama iki adet elektrot yerleştirilip gerilim ölçüldüğünde partiküller bir elektrottan diğerine göç ederler. Bu onların elektriksel olarak yüklendiğini gösterir. Bu olaya 'elektroforesiz' adı verilir. Su-kil karışımı olan bir kolloidal ortamda partiküller eksi yüklenirler ve artı uca doğru göç ederler. Böylece ortam eksi yüklenir. Kil süspansiyonlarında elektriksel dengenin sağlanması eksi uca göç edip su ile tepkimeye girerek hidroksil oluşturan artı yüklü katyonlar ile sağlanır [49].

7.1.1 Yüzey yükü oluşum mekanizmaları

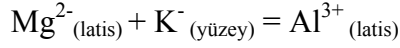
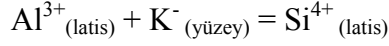
Bir tozun yüzeyi aşağıdaki prosesler vasıtası ile yüklenebilir.

1. Yüzeyden malzeme desorbsiyonu ile,
2. Sıvı ortam ve tane ile kimyasal tepkime sonucu yüzey kompozisyonun değişmesi ile,
3. Tane yüzeylerine yakın yerlerde olan spesifik ilavelerin ya da safsızlık iyonlarının yüzeye tercihli adsorbsiyonu ile.

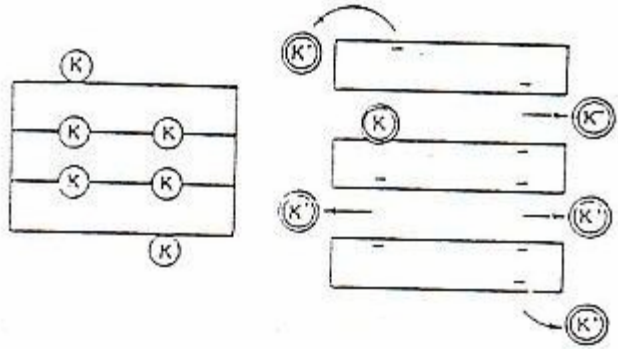
Bu süreçlerin detayları aşağıda verilmektedir:

7.1.1.1 Yüzeyden malzeme desorbsiyonu

Kil mineralinde yüzeydeki alkali (Na, K) elementlerin çözünmesi aşağıdaki gibidir [50].



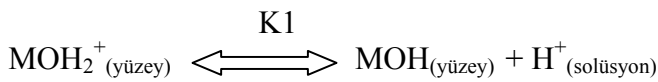
Yük dengesini sağlamak için bağlanan alkali ya da toprak alkali iyonları kristal kafesine zayıf bir şekilde bağlanmıştır ve geri dönüşümlü cinstendirler. Kil mineralinde değişebilen iyonlar birbiri üzerine birikmiş kil kümelerinin arasındaki kristalciklerin ara yüzeylerine absorbe olurlar. Eğer kil kümeleri su içinde dağıtılırsa alkaliler serbest kalıp suya geçeceklerdir. Bu da kil tanelerinin yüzeyini eksi olarak yükleyecektir [50]. Kil tabakalarının eksi yüklenmesi Şekil 7.1' de görülmektedir.



Şekil 7.1. Kil tabakalarının negatif yüklenmesi [48]

7.1.1.2. Sıvı bir ortam ile kimyasal tepkime

Yüzeyi hidrotasyona uğrayan kaolinitler için, sulu ortam içindeki yüzey kimyası aşağıdaki gibidir [48].



M = Metal iyonu (Ba^{+2} , Al^{+3} , Si^{+4} ,...) Her M iyonu oksijen iyonları ile bağlanmıştır. Bir yüzeyin izoelektrik noktası (IEP) molekülün ya da yüzeyin sıfır elektrik yükü taşıdığı PH değeridir [51]. IEP tepkimelerin pK' sı ile tanımlanabilir ve;

$$IEP = (pK1 + pK2) / 2 \quad (7-1)$$

şeklinde formüle edilir.

IEP yüzeyin ortalama asit ya da baz karakterini gösterir ve yüzeyde artı ya da eksi herhangi bir yük demektir. PH değeri IEP noktasının altında ise $M-OH^-$ baskındır. PH değeri IEP' nin üzerinde ise $M-O^-$ baskındır [50,51]

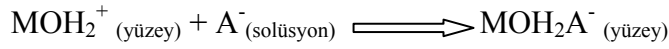
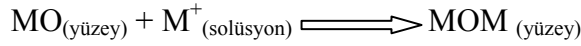
Su içinde dağıtılmış yüzeyi hidrolize olmuş oksit tanelerinin yüzeyindeki yük, yüzeyin H_3O^+ ve OH^- ile olan tepkimeleri sonucu saptanır. H_3O^+ iyonlarının ilavesi PH değerini azaltır ve yüksüz yüzeyin protonlaşmasına ve dolayısı ile artı olarak yüklenmesine sebep olur. OH^- iyonlarının ilavesi yüzeyden hidrojeni uzaklaştırır ve eksi yüzey yüküne neden olur. Genellikle bir tanenin çözülmesi izoelektrik noktasında minimumdur [50].

İzoelektrik noktası ve sıfır yük noktası (PZC) bazı durumlarda birbirlerinin yerine kullanılmaktadırlar. Önemli olan ikisi arasındaki farkın bilinmesidir. Sistemde artı ya da eksi yük yok ise yüzey sıfır yük noktası ile tanımlanır. Eğer artı ve eksi yükler sistemde olupta eşit miktarda ise bu nokta izoelektrik noktasıdır [51]. Yani, PZC noktası yüzey yükü olmadığı durumlarda, IE noktası ise net yüzey yükünde kullanılır. Bazı metal oksitlerin IE noktası aşağıdaki gibidir:

SiO_2	: 1-3
TiO_2	: 5-6
$\alpha-Al_2O_3$: 8-9
MgO	: 12-13 [51]

7.1.1.3 Spesifik iyon adsorbsiyonu

Sıvı ortama eşit olmayan ve çözeltide bulunan iyonlar da yüzey ile etkileşim gösterebilirler. Basit iyonlar zıt yüke sahip yüzeylere adsorbe olurlar. M^+ ve A^- gibi basit iyonların yüzeye adsorbsiyonu yüzey yükünü aşağıdaki gibi nötralize edebilir [50].



Kararlı bir çözelti hazırlamak için tanelerin çok iyi dağıtılması ve bu dağılan tanelerin tekrar bir araya gelip aglomerasyonunun ya da flokülasyonunun önlenmesi gerekir [50].

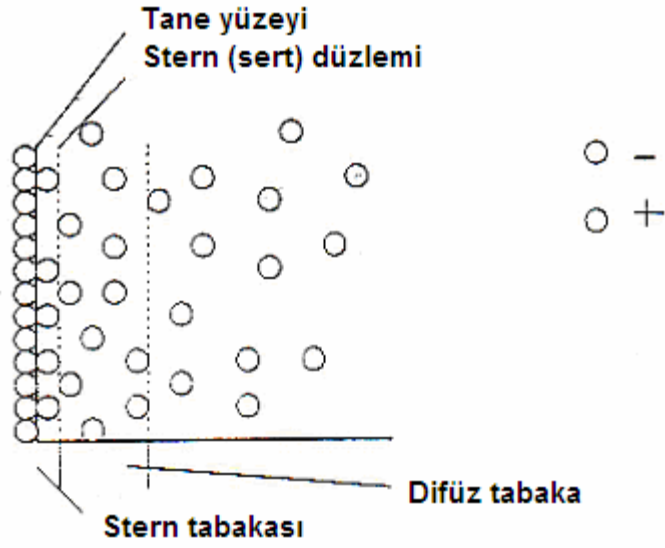
7.2 Elektriksel Çift Tabaka

Dengeleyici katyonlar genellikle eksi yüklenmiş partiküllerin etrafında tabaka meydana getirirler. Bu tabaka Stern tabakası olarak adlandırılır. Kil partikülleri etrafında 2 tabaka oluşur. Sistem iki yüklü tabakalı dairesel bir ortam olarak düşünülürse σ , partikül üzerindeki birim alan başına düşen elektriksel yük miktarı, d artı ve eksi tabaka arasındaki mesafe, D suyun dielektrik sabiti iç tabakadaki elektriksel yük miktarı ise,

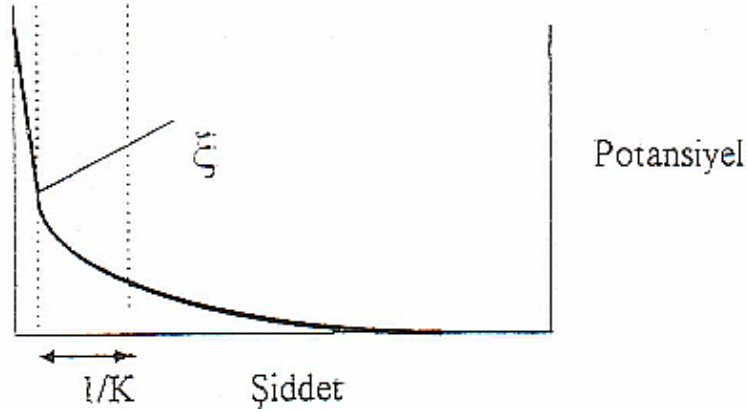
$$\zeta = (4\pi d \sigma) / D \quad (7-2)$$

şeklindedir. Bu elektriksel yük zeta potansiyeli olarak adlandırılır [49].

Her ne kadar sistem ortalama iyon konsantrasyonu açısından yüksüz ise de aşağıda görüldüğü gibi elektriksel potansiyel dağılımı söz konusudur. Şekil 7.2'de elektriksel çift tabakanın şekilsel olarak gösterimi, Şekil 7.3'de ise çift tabaka kalınlığı ve zeta potansiyeli gösterilmektedir [50].



Şekil 7.2. Elektriksel çift tabakanın şekilsel olarak gösterimi [50].

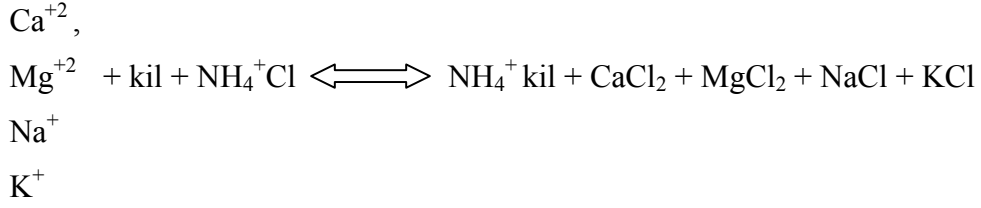


$1/K =$ Çift tabaka kalınlığı

Şekil 7.3. Çift tabaka kalınlığı ve zeta potansiyel [50].

7.3 Katyon Değişimi

Dengeleyici katyonlar Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} ve K^{+} iyonlarıdır. Bu katyonlar diğer iyonlar ile geri dönüşümlü ve hızlı bir tepkime ile yer değiştirebilirler. Örneğin kil partikülleri güçlü bir amonyum klorür çözeltisine atıldığında NH_4^{+} iyonları dış tabakadaki iyonlar ile yer değiştirme eğilimine girer ve dengeleyici katyonlar ortama dağılır. Bu tepkime şu şekilde gösterilebilir:



Bu tür tepkimelere ‘kasyon değişimi’ adı verilmektedir. Kasyon değişimi tepkimeleri çift yönlüdür [49].

7.4 Kolloidal Süspansiyonların Kararlılığı

Süspansiyonların kararlılığı kolay sinterlenebilen, yoğun eş dağılımlı yaş bünyenin elde edilmesi için istenmektedir. Kolloidal taneleri süspansiyon içinde dağıtmak için yüksek bir itme kuvveti yaratmak gerekmektedir. Bu itme kuvvetinin şiddeti en az Van der Waals çekim kuvvetinine eşit olmalıdır. Van der Waals çekim kuvvetini yenmek için çeşitli yöntemler vardır. Bunlar; elektrostatik, elektrosterik ve sterik stablizasyondur. Elektrostatik stablizasyonda süspansiyonun PH değeri ayarlanıp partikül yüzeyindeki yük dengesi değiştirilerek itme kuvveti yaratılır. Elektrosterik stablizasyon ise hem sterik (fiziksel bariyer), hem de partikül-partikül yüzeyindeki yüklenme ve/veya adsorblanan polimerdeki şarjlanma ile sisteme elektrostatik katkı sağlanır. Polimerik yüklenme polielektrolitin partikül yüzeyine adsorblanması ile gerçekteşir [52].

Kolloidal sistemlerin en önemli fiziksel özelliği partiküllerin aglomerasyon ya da flokülasyon eğilimidir. Sıvı ortamda dağılmış partiküller arasında her zaman var olan etkileşimler partiküller arasındaki itme ve çekme kuvvetlerinden kaynaklanır [53].

7.4.1 Çekici kuvvetler

Flokülasyonun ana sebebi Van der Waals çekici kuvvetleridir. Üç türlü çekici kuvvet vardır:

- a. Sürekli dipollere sahip moleküllerin yönlenmesinden doğan çekim kuvvetleri,
- b. Dipollere sahip moleküller dipol olmayan moleküller etrafındaki elektron bulutunu saptırarak bu molekülleri dipol hale getirebilirler. Böylece bir çekim kuvveti yaratılır.
- c. Polar olmayan moleküllerin yarattığı çekim kuvveti (H_2 ve He gazlarının sıvılaştırılması) [53].

7.4.2 İtici kuvvetler

İki partikül birbirine yaklaştığı zaman elektriksel çift tabaka etkileşiminden dolayı birbirlerini iterler. Zeta potansiyeli partiküllerin birbirini itme enerjisinin bir ölçüsü olarak tanımlanırsa, iki partikül arasındaki potansiyel farkı 50 mv ya da daha fazla ise bu iki partikül birbirlerini iterler ve sistemde topaklanma yaratmazlar. Zeta potansiyelinin 10 mV ve daha düşük olduğu durumlarda partiküller birbirine yaklaşır ve çekici kuvvetler ön plana çıkar. Sistemde büyük topaklanmalar meydana gelir ve sistem kararlılığı bozulur [53].

Zeta potansiyeli ölçümü ile ortamı dağıtmak için gerekli olan ve partikül yüzeyindeki yükü değiştiren elektrolit ilavelerinin etkileri etkin bir şekilde tespit edilebilir. Süspansiyondaki tanelerin elektroforetik hareketliliğinden hesaplanan zeta potansiyeli kayma düzlemindeki elektrik potansiyelinin (tane üzerindeki yük) göstergesidir [54].

Zeta potansiyeli stabilizasyonda baskın etmemdir ve kil yapısındaki yer değiştirebilen iyon çeşidiyle belirlenir. Zeta potansiyeli formülüne tekrar bakılacak olursa:

$$\zeta = (4\pi d \sigma) / D \quad (7-3)$$

Partiküller arası mesafe (d) yüksek olduğunda zeta potansiyeli de yüksek; bu mesafe küçük olduğunda zeta potansiyeli de düşük olmaktadır. H^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi çok değerlikli katyonlar Stern tabakası tarafından daha güçlü bir şekilde adsorbe edilirler. Bu yüzden partiküller arası mesafe kısa, sonuç olarak zeta potansiyel değeri düşüktür. Tek değerlikli alkali iyonlar difüzyon tabakasında kaldıklarından dolayı d mesafesi fazla, bunun sonucunda da zeta potansiyeli yüksektir. Sonuç olarak alkali katyonların sistemde bulunması ortamın topaklanmamasını sağlarken iki değerlikli katyonlar sistemin topaklanmasına yol açarlar. Fakat sistemdeki katyon konsantrasyonunun artması elektriksel çift tabakanın sıkışmasına ve d mesafesinin kısılmasına yol açar. Bunun sonucunda da sistem topaklanır [49].

8. DEFLOKÜLASYON

Bir sıvı içinde dağıtılmış tozların yüzeylerine adsorbe olan ve böylelikle tozlar arası itici kuvvetleri artıran ya da sterik etki ile tozların birbirine yaklaşmasını engelleyen, tanelerin yüklerini değiştirerek etkin bir şekilde tanelerin su içinde dağılmasını sağlayan ilavelere ‘deflokülant’ denir. Bu prosesin adı da deflokülasyon’ dur [55].

Sisteme deflokülant eklenmesi sistemdeki partikül etkileşimini azaltırken, katı konsantrasyonunu sabit tutar. Bu yüzden viskozitenin düşmesinin sebebi toprakların çapındaki küçülmedir. Deflokülantlar partikülleri aglomere eden kuvvetleri dengeleyen itme kuvveti yaratırlar. Partiküller arası mesafe arttıkça çekme kuvveti de azalır. Bu elektrostatik kararlılık, veya sterik kararlılık ile sağlanır. Taneler arasındaki elektrostatik itmenin derecesi zeta potansiyelinin ölçülmesi ile tahmin edilmektedir. Zeta potansiyeli ne kadar yüksekse itme kuvveti o kadar fazladır. Fakat elektriksel çift tabakanın kendiliğinden oluşması ile ortaya çıkan elektrostatik itme, Van der Waals çekici kuvvetlerin üstesinden gelmeye yetmez. Bunun sonucunda da topraklanmalar oluşur. Bu olayı minimize etmek için ya çekici kuvvetler azaltılmalı, ya da itici kuvvetlerin büyüklüğü artırılmalıdır. Çekme kuvvetlerin varlığı moleküllerin doğasından geldiği için bu kuvvetleri azaltmaya çalışmak daha zordur. İtme kuvvetlerini artırmak daha kolaydır. Deflokülantlar bu amaçla sisteme eklenirler. Böylece ya elektriksel çift tabaka kalınlığını artırarak elektrostatik itme meydana getirirler, ya da tane yüzeylerine adsorbe olup sterik engelleme yaparak tanelerin yaklaşmasını engellerler. Sulu ortamda elektrostatik kararlılık inorganik deflokülantlar (sodyum tuzları) ile gerçekleştirilirken sterik kararlılık partiküllerin yüzeyine adsorbe kabiliyeti olan büyük moleküller (sulu ortamda çözünebilen polimerler) ile gerçekleştirilir [56].

8.1 Killerin Deflokulasyonu

Kil mineralojisinde, kaolinit (1:1) bir tabaka silika tabakası ve bir tabaka alümina tabakasından oluşur [52].

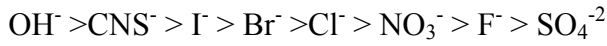
Kolloidal silika taneleri nötr PH değeri civarında silika yüzeylerinin asidik doğasından dolayı net negatif yükle yüklüdürler. Su ile temas halinde iken yüzeydeki oksit köprülemesi asidik silanol grupları oluşturur. Asidik silanol grupları silikat tanelerinde eksi yük ve serbest proton yaratırlar. Silika için IE noktası 2-3 PH' dir. Benzer olarak kaolenin silika yüzeyi nötr PH noktası civarındaki asit/baz tepkimelerinden dolayı eksi yükle yüklenecektir. Kaolenin alümina yüzeyi nötr PH değerinde artı yüklenecektir. Alümina için IE noktası 8-10 PH' tır. Böylece eksi silika ve artı alümina yüzeyleri kaolen yapısında birlikte bulunur. İki farklı tanenin bir araya gelmesi engellenmelidir. Bazal yüzeylerdeki yüklenme köşelerden daha önemli olduğu için bazal yüzeyler (-), köşeler ise (+) yüklenmelidir. Sodyum tuzları, fosfatlar ve poliakrilatlar ticari elektrolitlerdir. Kaolen bu elektrolitler ile eksi yüklenir. Bu poli anyonik elektrolitler, itmeden dolayı, eksi yüklü silika bazal yüzeyleri ile etkileşime girmezler. Bunlar, artı yüklü alümina bazal yüzeyi ya da köşeler ile etkileşime girerler. Eksi yüklü poli anyon artı yüklü yüzeye etki eder. (q-n) etkileşimi ile alümina yüzeyi fazlaca eksi yüklenir. Yeterli miktarda elektrolit ile kaolenin bütün yüzeyleri eksi yüklenerek deflokulasyon sağlanmış olur [57].

8.2 İnorganik Deflokülanlar

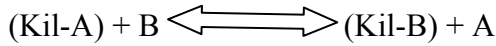
Kil partiküllerinin bütün yüzeyleri eksi yüklendiğinden dolayı birbirlerini iterler. Bu şartlara ulaşmak için sisteme OH⁻ iyonları bırakan tek değerlikli baz eklenir. Burada tek değerlikli bazlar inorganik deflokülan olarak adlandırılabilir. Tek değerlikli bazlar sistemi iki ya da üç değerlikli bazlardan daha çok kararlı hale getirdiklerinden dolayı daha çok tercih edilmektedir. Görüldüğü üzere kil süspansiyonun PH değeri bazik olduğunda partiküller eksi yüklenir. Yüzeylerindeki iyonize olmuş hidroksil grupları sulu ortamdaki katyonları

çekerler. Bu katyonlar, killer içindeki çözünebilir tuzlardan ya da sudan gelmektedir. İyon değeri ne kadar büyükse hidrasyon da o kadar çoktur. Aynı değeri için aynı olay için yarıçapı büyük olan için geçerlidir. İyonların hidrasyonunu belirlemede iki faktör kullanılmaktadır. Biri tek değeri ve iki değeri için artan çap ve hidrasyon kabiliyetine göre sıralanması diğeri sıralama ise çapı küçük katyonların elektriksel şarjının büyük olmasından dolayı ve katı partikül yüzeyine daha kolay adsorbe olmasına dayanmaktadır. Bu iki faktör göz önüne alınarak tercihi adsorblama serisi meydana gelmiştir [56]. (Hofmeister serisi)

Eğer koloidal sistemde anyonlar gereğinden fazla ise, kil taneleri bunları adsorbe etme eğiliminde olacaktır. Eksi iyonları adsorbe etme kapasitesinde olan taneler, anyonları tercihi olarak Hofmeister serisine göre seçerler [50].



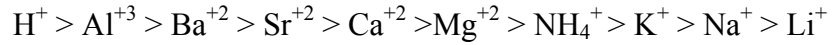
İyonik değişim bir denge prosesidir ve genel olarak;



Burada A ve B değişik herhangi iki anyondur. Eğer B sistemde fazla ise reaksiyon sağa doğru ilerleyecektir ve anyon yer değiştirecektir. Fakat yer değiştirme miktarı anyonun Hofmeister serisindeki yerine ve konsantrasyonuna bağlı olacaktır. Bu yüzden belli koşullar altında, diğeri anyonlar kil tanelerinin yüzeyindeki hidroksil ünitelerinin yerine tercihi olarak geçebilir. Bu tür bir yer değiştirmenin süspansiyona etkisi iyonik boyuta bağlıdır. Bu büyük ise, relatif olarak daha küçük miktarda anyon tane yüzeyini sarabilecektir. Sonuçta tane yüzeyindeki yük daha az olacak ve dolayısı ile ζ potansiyeli de azalacaktır. Kil süspansiyonlarına asidik radikal şeklinde anyon ilavesinin etkisi ζ potansiyelini azaltmak ve topaklanma miktar ve oranını artırmaktır. Yüzeylerinin eksi yüklü olması dolayısı ile kil taneleri çevresinde bulunan artı yüklü iyonları çekme ve adsorblama kapasitesine sahiptir. Çoğu katyonlar hidrojen iyonundan daha

büyüktür. Bu yüzden eğer kil yüzeyini katı olarak adsorbe olurlar ise hidrolize olmuş tabaka daha geniş olacak ve bunun sonucunda difüz çift tabaka kalınlığı artacaktır [53].

Genelde daha yüksek yüklü ve atomik numaraya sahip katyonlar daha kolay adsorbe olur. H^+ en tercihlisidir.

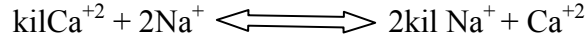


Yüksek elektrolit ya da katyon konsantrasyonlarında ζ potansiyeli azalır. Çünkü, eğer zıt yüklü iyonların miktarı fazla miktarda artarsa, difüz çift tabakaya yığılırlar ki bu da eksi yüzeyin etkisini yok eder. Difüz tabakanın kalınlığı azalır ve bazı sınırlı durumlarda katyonlar yüzey tabakasını istila edip yüzey yükünü azaltır. Böylelikle ζ potansiyeli azalır, bu da daha düşük derecede dispersiyona sebep olur. Sonuçta sistem topaklanır. Tek değerlikli K^+ ve Na^+ gibi iyonlar büyüktürler ve yüksek oranda hidrolize olmuşlardır. Adsorbe eden yüzeyde verilen bir yük miktarı için bu tür iyonlar örneğin Al^{+3} a kıyasla daha fazla yüzey tarafından çekilirler. Kilin ζ potansiyeli artar ve sonuçta taneler arası itme kuvveti artar ve taneler maksimum şekilde birbirinden ayrılarak deflokulasyon olur [53].

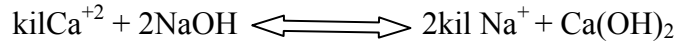
Her kil, kaolen ve çamurun elektrolitler ile akışkan hale gelmesi farklıdır. Elektrolitin türüne, katılma oranına bağlı olarak reolojik özellikler de değişmektedir [55].

Kil yüzeyindeki OH iyonları Ca^{2+} ve Mg^{+2} ile nötralize edilir. Sistemin kararlılığını artırmak için bu katyonlar, sisteme uygun tuzlar eklenerek daha büyük çapa sahip tek değerlikli iyonlar (Na^+) ile yer değiştirilir. Sodyum tuzları bu nedenle deflokulant olarak kullanılır [56].

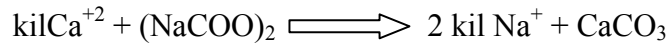
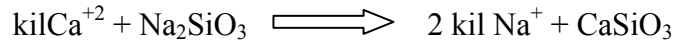
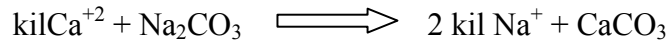
Tanelerin spesifik yüzey alanıyla doğru orantılı olan katyon değiştirme kapasitesi killer için şu şekilde yazılabilir



Hofmeister serisine göre sodyum kalsiyumdan daha zor adsorbe edilir. Bu yüzden kimyasal dengenin sağlanması için daha etkili bir yer değiştirme gerekmektedir. Bu da sisteme çözünmeyen sodyum tuzları ekleyip daha fazla sodyum girişi yapılarak sağlanabilir. Sisteme sodyum hidroksit eklenmesi ile kalsiyum hidroksit oluşur [55].



Kalsiyum hidroksit suda kısmi çözüldüğünden yukarıdaki tepkimeyi kısmi olarak sağa kaydırır. Tepkimeyi daha fazla sağa kaydırmak için sisteme daha fazla miktarda sodyum hidroksit eklenmelidir. Bu da elektriksel çift tabakayı sıkıştıracağından elektrostatik çekmenin düşmesine ve viskozite artışına neden olur. Bu yüzden iki değerlikli ya da üç değerlikli katyonlar tek değerlikli iyonlar ile yer değiştirerek çözünmez tuzlar halinde çöktürülerek sistemden elimine edilirler. Sodyum karbonat, sodyum silikat, sodyum oksalat bu amaçlar için kullanılır. Sonuçta suda çözünmeyen kalsiyum tuzları oluşur [55].

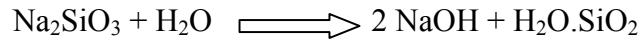


CaCO_3 ve CaSiO_3 suda çözünmediğinden bu tepkimeler tek yönlüdür. Sodyum iyonları, kil tanelerine yapışarak bir elektrik alanı meydana getirirler. Bu elektrik alanı etrafındaki OH^- iyonlarını ve su moleküllerini çeker ve her kil parçacığının etrafında bir su mantosu oluşur. Bu parçacıklar birbirini iter ve aynı zamanda da Van der Waals kuvvetleriyle birbirlerini çekerler. Bu itme ya da çekme kuvvetleri dengesine bağlı olarak sistem defloküle ya da koagüle olur. Killer farklı elektrolitlerle farklı tepkimeler verirler. Her biri için gereken elektrolit miktarı farklıdır. Her bir çözeltide belli bir elektrolit ilavesi ile başlayan akışkanlık, ilavenin artması ile birlikte hızlanır. Elektrolit ilavesinin artması ile

öyle bir noktaya ulaşılır ki, artık çamurun akma süresi uzamaya başlar ve viskozite yükselir. Bu nedenle uygun elektrolit miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Akma süresi ve elektrolit miktarı bir grafik üzerine çizilerek akma eğrisi oluşturulur. Eğrilerin karakteristiklerine ve karşılaştırmalarına göre yapılan yorumlar sonucu en uygun elektrolit miktarı ve akma süreleri belirlenir [55].

8.2.1 Sodyum silikat

Sodyum silikatın su ile tepkimesi sonucu silisik asit meydana gelir. Diğer adı kolloidal silikadır. Bu asit taneler üzerinde adsorbe olarak bu taneleri diğer iyonların adsorblanmasını engeller. Bunun sonucunda elektriksel çift tabaka kalınlığı ve zeta potansiyeli artar. Hidroliz sonucu bazik bir ortam meydana gelir [56].



Bernardin ve Riella farklı sodyum tuzları olan sodyum silikat ($\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ (2:1)) ve sodyum meta silikatın ($\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ (3:1)) porselen karo bünye reolojisine etkilerini incelemişlerdir. Sonuç olarak silikatlarda en iyi akma davranışının ve viskozitenin $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ oranına bağlı olduğu ve bünye için en iyi elektrolitin süspansiyon viskozitesini sabit bir hızla düşüren elektrolit olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışmada sodyum silikat bünye viskozitesini daha kararlı bir şekilde kontrollü olarak düşürmüştür [58].

8.2.2 Sodyum tuzları

Elektrolit olarak kullanılan sodyum tuzları fosforik asit türevlerini de içerir. Bunlar; sodyum hekza meta fosfat (NaPO_3)₆, sodyum poli fosfattır. ($\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$) En yaygın olarak kullanılanı sodyum tri poli fosfattır (n=3), $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

Bu tuzlar elektrolit özelliklerini fosfat iyonlarının kil taneleri üzerindeki tercihli adsorbsiyonuna borçludur. Fosfat anyonları kil yüzeyi tarafından adsorblanarak taneler üzerinde eksi yüklenme meydana getirirler. Sonuçta zeta potansiyeli artar ve Ca^{+2} Mg^{+2} ve Fe^{+3} gibi iyonları sistemden eliminasyonu ve Na^{+} katyonunun adsorblanmasına yardımcı olurlar [56,59].

Sonuç olarak killerin elektrostatik olarak kararlı hale gelmesi için beş mekanizma vardır:

- a. Sisteme sodyum hidroksit gibi tek değerlikli bazlar eklenerek PH değerini bazik değerlere kaydırmak,
- b. Sisteme sodyum karbonat ya da sodyum silikat gibi tuzlar ekleyerek iki ve üç değerlikli iyonları tek değerlikli iyonlar ile yer değiştirmek,
- c. Tercihli anyon adsorbsiyonu gerçekleştirerek tane yüzeyi üzerinde eksi elektriksel yükü artırmak,
- d. Koruyucu kolloidler ekleyerek (kolloidal silika) tane yüzeyinde eksi elektriksel yükü artırmak,
- e. Sistem kararlılığını kötü yönde etkileyecek iyonların eliminasyonu [56].

8.3 Organik Deflokülanlar

Sulu sistemde inorganik elektrolitleri kullanarak elektrostatik kararlılık bazen seramik süspansiyonları kararlı hale getirmeye yetmemekte ve sterik kararlılıktan daha az etkili olabilmektedir. Bu nedenle organik deflokülanlar kullanılmaktadır. Bu malzemeler sisteme tek başlarına eklenebildikleri gibi inorganik deflokülanlar ile karıştırılarak eklenebilir. Doğal (hümik asit) ya da sentetik (anyonik polielektrolitler) olabilirler. Sentetikleri daha yaygın olarak kullanılmaktadır. En çok kullanılan sentetik deflokülanlar zincirleri boyunca karboksil ya da sülfonik grubu gibi çözünmeyen fonksiyonel grupları barındıran polimerler ve poliakrilatların sodyum ya da amonyum tuzlarıdır [56]. (akrilik asitten türeyen polimerler) Organik deflokülanlar sterik kararlılık yaratarak tanelerin temas etmesini engellerler. Bu engelleme tane yüzeyinin deflokülanın

polimerik halkasını yüzeyine adsorbe etmesi ile gerçekleşir. Halkanın bir bölümü yüzey tarafından adsorbe edilir, bir bölümü sıvı içinde asılı kalır, diğer bölge ise iki çapa arasındaki bölgedir. İki çapa arasındaki bölge tanelerin birbirine yaklaşmasını engelleyici rol oynayan en önemli kısımdır. Sterik kararlılığın etkili olabilmesi için; polimerin yüzey tarafından iyi adsorblanması, yüzeyi tamamen kaplaması ve yeterli kalınlıkta polimerik tabaka oluşturması gerekmektedir. En iyi sterik stabilizatörler amfipatik (simetrik olmayan moleküler grup, bir ucu hidrofilik diğer ucu hidrofobik) blok ya da aşlanmış kopolimerlerdir. İlave edilen polimerlerin konsantrasyonu optimum miktarda olmalıdır. Çok düşük polimer konsantrasyonlarında polimer zincirleri koloidal partiküllerin etrafını tam olarak kaplayamaz. Bu durum Brownion hareketinden dolayı tanelerin etkileşimi sırasında bir taneye bağlanmış birkaç molekülün diğer bir tanenin boş olan yerlerine adsorbe edilerek topraklanmaya sebep olabilir. Buna köprüleme topraklanması denir. Optimum topraklanma konsantrasyonunun tanenin yüzeyinin yarısının kaplanması için gerekli olan konsantrasyondan daha az bir konsantrasyon olduğu görülmüştür. Optimum topraklanma konsantrasyonundan daha fazla konsantrasyonlarda polimer zincir segmenleri sadece bir taneyi tamamen kaplar (yani paylaşım olmaz) ki bu durumda sterik kararlılık sağlanmış olur [53].

8.4. Konu İle İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

Alüminanın farklı elektrolitlerle davranışının incelenmesi amacı ile Carty ve ark. [52] yaptığı bir çalışmada, sodyum ve magnezyum miktarı farklı olan iki alüminaya öncelikle HCl eklenmiş, aynı kayma oranında farklı PH ve viskozite değerleri elde edilmiştir. Bunun nedeni, tane yüzeyindeki Na^+ iyonları ile çözültideki H^+ iyonlarının yer değiştirmesi sonucu çözülti PH değerinin ve tane hareketliliğinin değişmesine bağlanmaktadır. MgO' nin suda çözünme eğilimi bazik ortam yaratmış, bu yüzden MgO içeriği fazla olan örneğin PH değeri daha yüksek çıkmıştır. Aynı çalışmada alümina örneklerine organik deflokulantlar eklenmiş, minimum miktarla minimum viskozite değeri sodyum poli akrilat ve sodyum poli metakrilat ile elde edilmiştir. Aynı örneklere inorganik elektrolit

eklendiğinde, inorganik elektrolitlerin PH değişiminde organik deflokulantlardan daha etkili olduğu gözlemlenmiştir [52].

Farklı elektrolitlerin reolojiye, PH değerine ve spesifik adsorbsiyon mekanizmasına etkilerini Carty ve arkadaşları araştırmışlardır. Koloidal bir sistemde zeta potansiyelinin büyüklüğü taneler arasındaki itmeyi ifade ettiği bilinmektedir. Çalışmada kullanılan kaolen süspansiyonu çekici kuvvetlerin üstesinden gelebilmek için 25 mV' un üzerinde zeta potansiyeli istemektedir. Sodyum silikat içeren kaolen çözeltisinin zeta potansiyel değeri, elektrolit içermeyen çözeltinin zeta potansiyel değerinden daha negatiftir. Bu sonuçlar anyonların kil taneleri üzerine adsorblandığını göstermektedir. Bu yüzden Na⁺ iyonlarının kil süspansiyonlarının dağıtılmasında etkili olmadığı sonucuna varılmıştır. Fakat anyonlar (SiO₃⁻²) dağıtıcılıkta etkilidir. Na⁺, deflokulasyona değil topaklanmaya neden olmaktadır. Aynı çalışmada elektrolit konsantrasyonu ve pH değerine göre zeta potansiyeli ölçülmüştür. Eklenen elektrolite göre pH değişmektedir. Sodyum karbonat ve sodyum silikat süspansiyonlarının pH a göre zeta potansiyel davranışları benzerdir ve pH' den etkilenmemektedir. Sodyum poliakrilat solüsyonunun ise en büyük zeta potansiyel değeri pH 8' de görülmektedir. Elektrolit konsantrasyonunun zeta potansiyel değeri üzerindeki etkisi araştırıldığında, sodyum silikat ve sodyum karbonat süspansiyonlarının elektrolit konsantrasyonuna göre zeta potansiyel değerleri benzerlik göstermektedir. Sodyum poliakrilat solüsyonunun zeta potansiyel değeri bu iki süspansiyondan daha büyüktür. Artan zeta potansiyel değeri artan kararlılık ve düşen viskoziteyle bağıntılıdır. Çalışmada, sodyum karbonatla hazırlanan çözeltinin zeta potansiyel değerinin sodyum silikat ile hazırlanan çözülden daha büyük olduğu fakat, sodyum silikat ile hazırlanan çözelti viskozitesinin sodyum karbonat ile hazırlanandan 100 kat daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Hatta sodyum poliakrilat ile hazırlanan çözelti ve sodyum silikat ile hazırlanan çözelti benzer reolojik özellikler gösterdikleri halde, sodyum poliakrilat içeren çözeltinin zeta potansiyel değeri sodyum silikat içeren çözülden fazladır. Bu sonuçlar, deflokulasyonun anyonların spesifik adsorbsiyon ile gerçekleştiğini, böylece zeta

potansiyelinin arttığını ve zeta potansiyelinin çözelti kararlılığı ile bağlantılı olmadığını göstermektedir [54].

Çözünebilen tuzların kil süspansiyonlarının reolojik kararlılığını araştırmak için Haber ve Parades' in yaptığı çalışmada aynı katı konsantrasyonunda yıkanmış ve yıkanmamış kilin farklı deflokulasyon davranışları gösterdiği tespit edilmiştir. Aynı kimyasal analize sahip oldukları halde yıkanmamış kil süspansiyonu kararlı hale gelmek için daha fazla deflokulant istemektedir. Bunun nedeni çözünebilen iki değerlikli katyon ve anyonların sistemde bulunmasıdır. Ancak, killerin yıkanması işletmeler için oldukça maliyetli olduğundan killerin reolojisini iyileştirmek için genellikle çözünebilen tuzlar kullanılır. Bu tuzlar katyon ve anyon içerirler. Yapılan çalışmada, sodyum klorür, sodyum sülfat ve sodyum karbonat kullanılmıştır. Anyonların etkisini incelemek amacıyla katyon konsantrasyonunu sabit tutmak amacıyla, bu tuzlar sisteme aynı miktarda sodyum verecek şekilde eklenmişlerdir. Çalışmada, kile tuz eklendikçe süspansiyonun kararlı olması için gereken deflokulant miktarının arttığı tespit edilmiştir. Karbonat iki değerlikli iyonları tutmakta ve deflokulasyona yardımcı olmaktadır. Klorür ve sülfatların da benzer davranış gösterdiği gözlemlenmiştir [60].

Carty ve Noiro' un [57] alkali metal katyonların kil reolojisine olan etkisini inceleyen çalışmasında, her bir alkali ile kaolen davranışının benzerlik gösterdiği aradaki tek farkın çözelti viskozitesinde olduğu gözlemlenmiştir. K^+ , Na^+ ve Li^+ gibi düşük molekül ağırlıklı metal tuzu içeren çözelti viskoziteleri Cs^+ ve Rb^+ gibi yüksek molekül ağırlıklı metal tuzu içeren çözelti viskozitelerinin yaklaşık yarısı kadardır. Bunun nedeni yüksek molekül ağırlıklı metallerin tane yüzeyi ile sağlam bağ kurmalarının olabileceği yorumu yapılmıştır. Metallerin iyonik çaplarına göre optimum topaklanma konsantrasyonları ölçüldüğünde (CCC_M^+) en yüksek değerin Li^+ metali için olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, tek değerlikli alkali iyonların kaolenin topaklanmasında oldukça etkili olduğu, alkali konsantrasyonu arttıkça çözelti viskozitesinin görünür bir şekilde arttığı, CCC noktasının iyonik çap ve atom numarası arttıkça düştüğü gözlemlenmiştir.

9. REOLOJİK DAVRANIŞ

Kolloidal süspansiyonların reolojik davranışları temelde aşağıdaki faktörlere bağlıdır.

- Dağıtıcı ortamın viskozitesi
- Partikül konsantrasyonu
- Partikül boyutu ve şekli
- Partikül-partikül ve partikül-dağıtıcı ortam etkileşimleri [61].

9.1 Zamandan Bağımsız Reolojik Özellikler

Süspansiyon ve çözeltiler için dengeli şartlarda ölçülen sabit kayma akış eğrileri farklı kayma oranlarında farklı davranışlar gösterebilirler. Buna ek olarak, bazı malzemeler aynı eğrideki farklı kayma oranı bölgelerinde birden fazla özellik gösterebilirler. Farklı davranışlar akış eğrilerinin karakteristik şekline göre sınıflandırılabilir [61].

9.1.1. Newtonumsu akış

Diferansiyel viskozite ve viskozite katsayısı kayma oranı arttıkça sabit kalır [61].

İdealde viskoz bünyelerin gerilim altındaki akışlarında, akış hızı uygulanan gerilime bağlıdır. İdeal viskoz bünyelerde de kayma geriliminin kayma hızına oranı viskozite katsayısıdır. İdeal viskoz bünyeler Newtonumsu akış özelliği gösterirler.

$$\tau = \mu(-dv/dr) \quad (9-1)$$

$$-dv/dr = \gamma \quad (9-2)$$

Burada;

F= Uygulanan kuvvet, dyn

r = sıvı tabakasının kalınlığı, cm

τ = kayma gerilimi, dyn / cm

γ = Kayma hızı, s⁻¹

μ = Viskozite katsayısı, dyn s / cm² [62].

9.1.2. Kayma ile kalınlaşan akış

Diferansiyel viskozite ve viskozite katsayısı kayma oranı arttıkça sürekli artar [63].

9.1.3 Kayma ile incelen akış

Büyük moleküllerden oluşan çözeltiler ve sıvılarda ve birbirini çekmeyen anizotropik taneler içeren süspansiyonlarda laminer akış, molekülleri ya da taneleri yönlendirir. Yönlenme sonucu kaymaya karşı direnç azalır, bunun sonucunda viskozite ve viskozite katsayısı düşer. Bu akış tipinde akma değeri yoktur. Bu davranış pseudoplastik olarak adlandırılır. Bu durum genelde aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir [61,62].

$$\tau = k (\dot{\gamma})^n \quad (9-3)$$

n deformasyon üssü olup Newton sıvısı davranışından sapmayı ifade eder. K sabittir. N=1 olduğunda sistem Newtonumsu akış özelliği gösterir [62].

9.1.4. Akma noktalı kayma ile incelen akış

Diferansiyel viskozite ve viskozite katsayısı akma noktasından sonra kayma oranı arttıkça sürekli azalır [63].

9.1.5. Bingham plastik akış (ideal)

Bingham eşitliğine ideal olarak uyan akıştır. Bingham akma noktasının üzerinde diferansiyel viskozite sabittir ve plastik viskozite olarak adlandırılır. Sonsuz kayma oranında viskozite katsayısı belli bir sabit değere kadar sürekli düşer [56].

$$\sigma = \sigma_B + \mu_{pl} \gamma \quad (9-4)$$

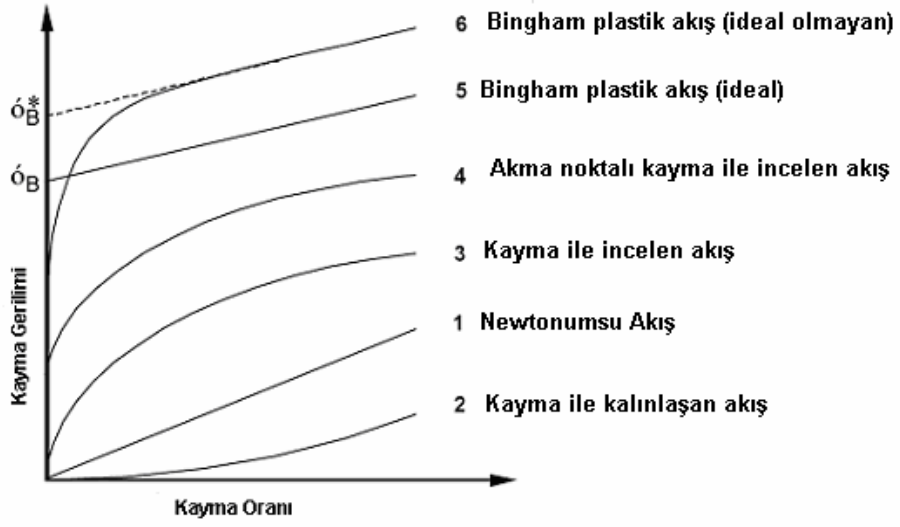
$\sigma < \sigma_B$ için $\gamma = 0$ dır.

Bingham eşitliği akma noktası gösteren viskoplastik malzemeler için bir modeldir. İdeal bir Bingham malzeme düşük kayma gerilimlerinde elastik, Bingham akma noktası (σ_B) üzerinde ise Newtonumsu akış davranışları gösterir. Plastik viskozite bölgesi plastik viskoziteye (τ_{pl}) eşit olan diferansiyel viskozite ile kayma gerilimi ve kayma oranı arasında lineer bir ilişki sergiler [63].

9.1.6 Bingham plastik akış (ideal olmayan)

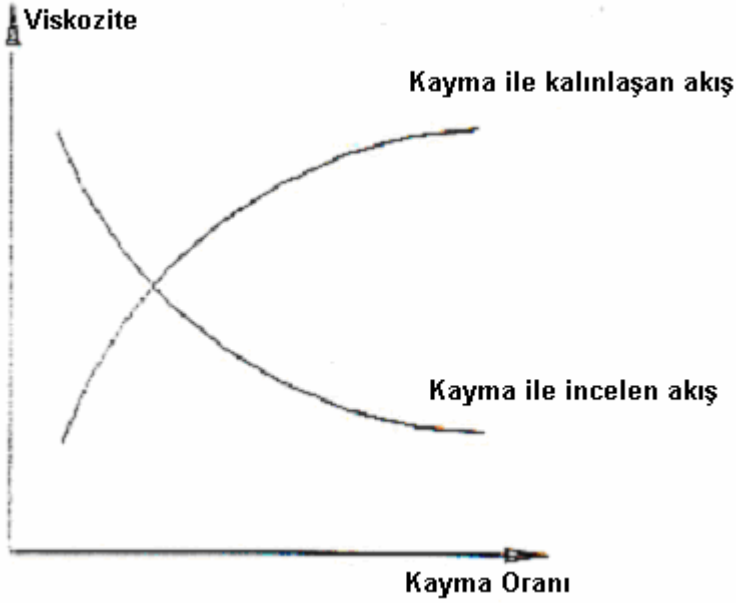
Viskozite katsayısı görünen akma stresinin üzerinde sürekli düşerken diferansiyel viskozite kayma oranının artması ile sabit değere yaklaşır. Eğri y eksenine lineer bir çizgi ile tamamlandığında gerilim eksenindeki değer Bingham akma noktasını verir. Lineer bölgedeki diferansiyel viskozite plastik viskozite olarak adlandırılır [61].

Bu farklı davranışların akış eğrileri Şekil 9.1' de görülmektedir.



Şekil 9.1. Farklı akış özelliklerinin farklı kayma oranında davranışları [62]

Kayma ile incelen akış ve kayma ile kalınlaşan akışın kayma oranı ile viskozite değişimleri Şekil 9.2’ de görülmektedir [61].



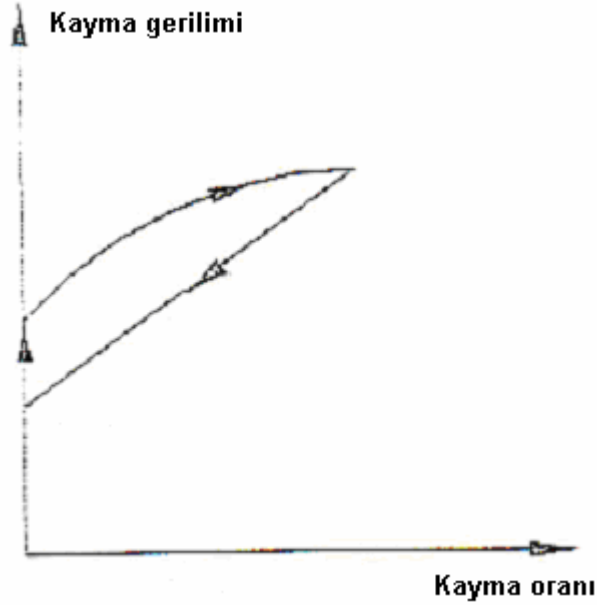
Şekil 9.2. Kayma ile incelen akış ve kayma ile kalınlaşan akışın kayma oranı ile viskozite değişim eğrisi [61].

9.2 Zamana Bağlı Reolojik Özellikler

Zamana bağlı reolojik özellikler genel olarak tiksotropi ve reopeksi olarak iki kısımda incelenir [61].

9.2.1 Tiksotropi

Tiksotropi sabit kayma oranında viskozitenin zamana bağlı olarak azalmasıdır. Bu tür davranış pseudoplastik ve Bingham malzemelerde yaygın olarak görülür. Bunun nedeni ise molekül ya da tanelerin yönlenmesi ve aralarındaki bağın zamana bağlı olarak değişmesidir. Seramik çamurlarında tiksotropik davranış genelde geri dönüşümlüdür [61].



Şekil 9.3. Tiksotropik davranışın kayma oranı ile değişen davranışı [61].

9.2.2 Reopeksi

Reopeksi tiksotropik davranışın tersidir. Akışkanın viskozitesi sabit kayma hızında artan zamana bağlı olarak artar. Reopektik davranış tiksotropi görülen bütün süspansiyonlarda görülmeyebilir. Ancak partikül şekli yönlenmiş ise titreşim sonucunda reopeksi görülebilir. Bu durum yavaş kuvvet

uygulandığında plaka şeklindeki kil partiküllerinin paralel şekilde yönlendiğinde görülür [61].

10. REOMETRİK ÖLÇÜM

10.1 Reometrik Ölçüm Cihazları

Reolojik özellikleri belirlemede kullanılan ölçüm cihazları şu şekilde sıralanabilir.

- Ford Cup Vizkozimetre
- Gallenkamp Vizkozimetre
- Engler Viskozimetre
- Burette Viskozimetre
- Brookfield Viskozimetre
- Döner viskozimetre ya da reometre

Ford Cup, Engler ve Burette viskozimetreler deneysel ölçüm cihazları grubuna girmekte ve viskozite ölçümü için kullanılmaktadırlar. Bu aletler viskozitesi bilinen bir sıvı ile kalibre edilmektedir. Akış şartları deneyi yapılan akışkanın viskozitesine bağlı olduğundan dolayı zamana bağlı özellikler bu aletler ile ölçülememektedir. Akma hızı değiştiğinden zamana bağlı özelliklerin ölçülememesi ölçümlerin daha ileriye gitmesini engellemektedir. Ayrıca karmaşık reolojik özellikler gösteren süspansiyonlar için akma hızı ve akma noktası ölçülememektedir [61].

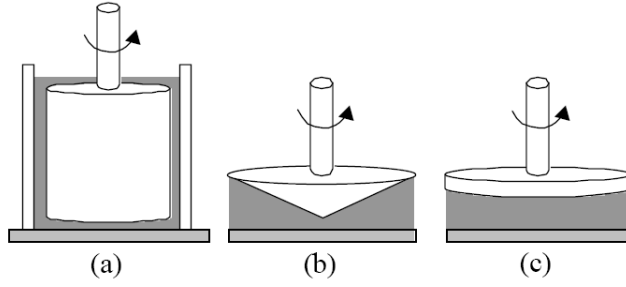
Bu aletlerin yaygın kullanılmasının nedeni ölçümlerin basit ve ekonomik olmasıdır.

10.2 Dönme Yöntemi

Dönme metodunda, test akışkanına biri ya da ikisi birden dönen iki yüzey arasında kayma uygulanır. Bu cihazların avantajı, sıvıya sürekli kayma uygulamak ve değişen davranışları monitöre yansıtılma ya da kontrol altındaki reometrik şartlarda denge durumunun elde edilmesini sağlamaktır. Dönme metodu

aynı zamanda test edilen sıvının viskoelastik özelliklerini karakterize etmek için titreşimli ve normal gerilme test metodlarını birleştirir.

Genel olarak dönme yöntemi jel ve pasta ölçümleri için idealdir. Fakat kapiler metotla karşılaştırıldığında genellikle doğruluğu daha düşüktür. Yüksek doğrulukta test akışkanı dönen silindir kon ya da plakalar arasında kontrollü gerilimde ve hızda dönmeye tabi tutulur. Basit dönen sistemler, ölçüm cihazı, sabit dönme hızı ve dönme momenti uygulayan cihaz, kayma gerilimine verilen tepkiyi ölçen cihaz, test sıvısının sıcaklığını kontrol altında tutan cihaz olmak üzere 4 kısımdan oluşurlar. Dönme momenti uygulayan başlıklar farklılık gösterebilir. Genelde eşmerkezli silindir, koni-plaka ve paralel tabaka olmak üzere 3 çeşit başlık kullanılmaktadır [61]. Kullanılan başlıklar Şekil 10.1’ de görülmektedir.



(a) Eşmerkezli silindir, (b) Koni-plaka (c) Paralel plaka

Şekil 10.1. Dönme momenti uygulayan eşmerkezli silindir, koni-plaka ve paralel plaka başlıkları [61]

Eş merkezli silindirde cihaz dizaynına göre iç ya da dış silindir bazen de iki silindir birden dönebilir. Test akışkanı yapısı bu silindir yüzeylerinin arasında bozulur. Koni-plaka reometrelerde ters koni şeklindeki başlık alt plaka ile kontak halindedir. Koni başlık genelde plaka ile 40 derecenin altında açı yapacak şekilde dizayn edilir. Cihaz dizaynına göre üst ya da alt yüzey hareket edebilir [61].

Paralel plaka reometre, koni-plaka reometrenin basitleştirilmiş versiyonudur. Kullanılan açı sıfır derecedir. Test akışkanı iki yüzey arasında

sıkıştırılır. Koni-plaka ve paralel plaka reometreler yüksek viskoziteli pastalarda, jellerde, konsantre süspansiyonlarda kullanılmaktadır [61].

10.3 Reometrik Ölçüm ile Akma Davranışının Belirlenmesi

Analitik reometrik ölçümlerde kayma ve akış hızı kontrollü reometrelerde şu özelliklerin ölçülmesi mümkündür:

- Hız ve kayma kontrol koşullarında akma eğrileri
- Kayma-zaman eğrisi
- Akma noktası tespiti
- Tiksotropik akışkanlarda histerisis eğrisi tespiti
- Viskoelastik tespitler
- Sürünme davranışı incelenmesi [56].

Shear ramp testinde akışkanın artan kayma oranı ile viskozitesindeki değişim tespit edilmektedir. Çamurlara 0,010 1/s - 100 1/s arasında kayma uygulanır. Çamurların artan kayma oranına gösterdiği direnç ölçülür ve akışkan davranışı hakkında bilgi edinilir. (kayma ile incelen akış, kayma ile kalınlaşan akış vs.) Çamurların her kayma oranında anlık viskoziteleri de ölçülebilmektedir.

Tiksotropi testinde çamurların artan zamanla gösterdikleri davranış tespit edilmektedir. Deney sırasında ilk 100 saniyede çamura kayma uygulanır. 100. saniyeden sonra kayma oranı ani bir şekilde artırılır. Bu kayma değeri 50 saniye süreyle uygulanır ve yapının tamamen bozulması sağlanır. 150. saniyeden sonra ilk uygulanan kayma oranına geri dönülür. Bu kayma oranı çamura test sonuna kadar sabit bir şekilde uygulanır. Süspansiyonun tiksotropisi 150. saniyede süspansiyona uygulanan ilk kayma değerine geri dönüldüğü andan itibaren, süspansiyonun ilk viskozite değerine ulaşmasına kadar geçen süre şeklinde bulunur.

Akma noktası tespitinde, yapının bozulması için gerekli olan gerilme değeri bulunmaktadır. Akma noktalı incelen davranış gösteren çamurlar öncelikle artan kayma oranına artan bir direnç göstermektedirler. Belirli bir noktadan sonra yapı bozulmaya başlar ve kaymaya karşı gösterilen direnç ve dolayısıyla viskozite düşmeye başlar. Bünyenin kaymaya gösterdiği maksimum direnç yani yapının bozulmaya başladığı nokta akma noktası olarak belirlenmektedir.

11. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma kapsamında, hammadde faz analizleri, reçete hazırlama ve masse oluşturma, oluşturulan masselerin şekillendirilmesi, reolojik özelliklerinin incelenmesi ve fiziko mekanik analizleri yapılmıştır.

Deneysel çalışmalar iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Model olarak alınan bir yer karosu reçetesine birinci aşamada talk ve manyezit eklenerek, alkali ve toprak alkali oksitlerin birbirlerine olan etkileri ve bu etkileşimlerin karonun fiziksel özelliklerine, sinterleme davranışına yansımaları incelenmiştir. İkinci aşamada aynı model reçeteye borik asit ve boraks penta hidrat gibi bor türevleri eklenerek oluşturulan reçetelerin fiziksel özellikleri, sinterleme ve farklı deflokülantlara karşı gösterdikleri reolojik davranışları incelenmiştir.

11.1. Kullanılan Hammaddeler

Yer karosu bünye çalışmalarında kullanılan hammaddelerin temini Altın Çini ve Seramik A.Ş.'den ve Kütahya Seramik fabrikasından sağlanmıştır. Her bir hammaddenin faz analizleri yapılmıştır. Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Çizelge 11.1' de verilmiştir.

Çizelge 11.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları (% ağı.)

HAMMADDE	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	B ₂ O ₃	A.Z.
KİL 1	63,9	23,6	0,39	2,36	0,25	0,5	0,9	1,26	-	-	6,7
KİL 2	57,59	25,04	1,20	2,21	0,21	0,72	3,53	1,09	0,75	-	8,22
KİL 3	59,66	22,34	0,47	2,24	0,20	0,60	2,30	1,15	0,26	-	6,66
KİL 4	60,66	22,50	1,08	3,02	0,14	0,49	1,21	0,95	0,21	-	4,59
ALBİT	68,06	19,54	10,31	0,64	0,93	0,14	-	-	-	-	0,8
PEGMATİT	63,56	23,66	2,04	2,74	0,63	0,45	1,11	1,28	-	-	4,63
TALK	56,55	1,92	0,88	0,01	0,95	25,42	4,61	0,01	-	-	8,72
MANYEZİT	14,9	2,38	0,36	0,26	2,15	37,1	1,29	0,17	-	-	41,3
BORİK ASİT	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	56,12	43,84
BORAKS PENTA HİDRAT	0,023	0,024	21,6	-	0,025	0,008	0,0035	-	0,14	48,5	29,81
KAOLEN	72,00	13,6	0,154	4,13	2,28	1,1	1,08	0,082	0,1	-	5,39
SİLİS KUMU	91,85	4,21	0,49	1,1	0,73	0,24	0,45	0,16	-	-	1,00

11.2. Reçete Hazırlama

Çalışmada 2 grup reçete hazırlanmıştır. Oluşturulan reçeteler Çizelge 11.2’de verilmiştir.

Çizelge 11.2. Oluşturulan Reçeteler (% ağı.)

Gruplar	Reçeteler	K1	K 2	K 3	K4	A	P	T	M	K	Si	Bo	BP
Standart	STD	20	15	10	10	30	12	-	-	-	-	-	-
1. Grup	R-1	20	15	10	10	30	12	3	-	-	-	-	-
	R-2	20	15	10	10	30	12	-	3	-	-	-	-
	R-3	16	16	-	-	45	-	-	-	13	7	-	-
	R-4	32	-	-	-	45	-	3	-	13	7	-	-
	R-5	32	-	-	-	45	-	-	3	13	7	-	-
2. Grup	R-6a	20	15	10	10	30	12	-	-	-	-	0.3	-
	R-6b	20	15	10	10	30	12	-	-	-	-	0.6	-
	R-6c	20	15	10	10	30	12	-	-	-	-	0.9	-
	R-7a	20	15	10	10	30	12	-	-	-	-	-	0.35
	R-7b	20	15	10	10	30	12	-	-	-	-	-	0.7
	R-7c	20	15	10	10	30	12	-	-	-	-	-	1.05
	R-8	29	4	-	-	50	-	-	-	17	-	0.9	-
	R-9	33	-	-	-	50	-	-	-	13	7	0.9	-
	R-10	34	-	-	-	45	-	-	-	13	7	0.9	-
	R-11	33	-	-	-	50	-	-	-	17	-	-	1.05

K1:Kil 1
K2: Kil 2
K3: Kil 3

K4:Kil 4
A: Albit
P: Pegmatit

T: Talk
M: Manyezit
K: Kaolen

Si: Silis Kumu
Bo: Borik Asit
BP: Boraks Penta Hidrat

11.3. Oluşturulan Reçetelerin Kimyasal Bileşimi

Oluşturulan her bir reçetenin kimyasal bileşimi hesaplanmış olup Çizelge 11.3.’de verilmektedir.

Çizelge 11.3. Oluşturulan Reçetelerin kimyasal bileşimleri

Gruplar	Reçeteler	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	B ₂ O ₃	A.Z.
Standart	STD	61,50	21,66	3,75	1,85	0,47	0,41	1,19	0,78	0,16	-	4,37
1. Grup	R-1	63,19	21,72	3,78	1,85	0,50	1,18	1,33	0,78	0,18	-	4,63
	R-2	61,94	61,94	3,76	1,86	0,53	1,53	1,23	0,78	0,16	-	5,61
	R-3	67,55	18,70	4,97	1,63	0,87	1,18	1,03	0,4	0,17	-	3,59
	R-4	68,56	18,48	4,85	1,66	0,87	1,15	0,6	0,43	0,05	-	3,35
	R-5	67,31	18,48	4,83	1,66	0,91	1,50	0,50	0,43	0,03	-	4,32
2. Grup	R-6a	61,50	21,66	3,75	1,85	0,47	0,41	1,19	0,78	0,16	0,17	4,50
	R-6b	61,50	21,66	3,75	1,85	0,47	0,41	1,19	0,78	0,16	0,34	4,63
	R-6c	61,50	21,66	3,75	1,85	0,47	0,41	1,19	0,78	0,16	0,51	4,76
	R-7a	61,50	21,66	3,83	1,85	0,47	0,41	1,19	0,78	0,16	0,17	4,47
	R-7b	61,50	21,66	3,90	1,85	0,47	0,41	1,19	0,78	0,16	0,34	4,58
	R-7c	61,50	21,66	3,98	1,85	0,47	0,41	1,19	0,78	0,16	0,51	4,68
	R-8	67,10	19,93	5,34	1,79	0,93	0,43	0,59	0,42	0,05	0,51	3,77
	R-9	67,36	19,87	5,31	1,80	0,94	0,42	0,48	0,43	0,02	0,51	3,71
	R-10	68,14	18,88	4,83	1,7	0,85	0,39	0,48	0,45	0,03	0,51	3,61
	R-11	67,36	19,87	5,54	1,8	0,94	0,42	0,48	0,43	0,02	0,51	3,63

11.4. Masse ve Bisküvi Hazırlama

Kullanılacak olan her bir hammaddenin nemine bakılarak kuru miktarları hesaplanmış ve tartımları yapılmıştır. Oluşturulan karışım % 65-35 katı su oranıyla double değirmene yüklenmiş ve 63 µm' luk elek bakiyesi % 2,00-3,00, yoğunluğu 1640-1670 gr/lt ve viskozitesi 25-30 sn (4 mm' lik Ford-Cup) arasına gelince 425 µm' lik elekten geçirilerek etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Kuruyan malzeme tekrar toz haline getirilerek % 5-6 oranında nemlendirilip granül haline getirmek amacıyla 500 µm' lik elekten geçirilerek granül masse elde edilmiştir.

Masseler 245 bar basınçla 8x10x0,5 cm ebadında karo haline getirilmiştir. Nemli olan karolar sabit ağırlığa gelinceye kadar etüvde kurutulmuştur. Kuruyan karolar 1210 °C' de hızlı pişirim fırınında 34 dk' da pişirilmiştir.

11.5. Çalışmada Uygulanan Testler

11.5.1. Litre ağırlığı tayini

Kuru ve temiz olan piknometre kabı, yoğunluğu ölçülecek homojen malzeme ile tamamen doldurulur. Delikli olan piknometre kapağından fazla malzeme atılır, piknometre temizlenir ve kurulanır. Dolu piknometre kabı tartılır. Ölçülen değerden piknometrenin 200 gr darası çıkarılarak numunenin litre ağırlığı hesaplanır.

11.5.2. Elek bakiyesi tayini

Kuru maddesi ve yoğunluğu tespit edilen piknometre içindeki malzeme elek üzerine alınır. Elek üzerindeki numune su yardımı ile elekten geçirilir. Elekten süzülen su berraklaşana kadar su ile eleme işlemine devam edilir. İşlem sonunda elek üstünde kalan bakiye piset yardımıyla alüminyum kaba alınır. Bakiye etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulur. Kuruyan bakiye miktarı hassas terazide tartılır. Tespit edilen tartım elek bakiye formülünde uygun yere konarak hesaplama yapılır.

$$EB \quad \% \quad = \quad \frac{E\ddot{U}M}{\frac{d \times KM}{1000}} \times 100 \quad (11-1)$$

EB: Elek Bakiye (%)

EÜM: Elek Üstü Miktar (gr)

d: Yoğunluk (gr/lt)

KM: Kuru Madde (%)

11.5.3 Optimum elektrolit miktarı tayini

Hazırlanan reçeteden iki kg alınarak bilyeli porselen değirmende sulu öğütme yapılır. Öğütme sonunda numune 425 mikronluk elekten süzülerek etüvde kurutulur. Kuruyan numune havanla dövülerek kırıcıdan geçirilerek 425 µm' lik elekten geçirilir. Hazırlanan numuneden 500 gr tartılır. Boş bir kap alınarak içine

65 gr kuru madde olacak şekilde su eklenerek mikserde karıştırma yapmak üzere uygun bir şekilde yerleştirilir. Karıştırmaya hazır haldeki kaba tartımı alınan numuneden kaşık yardımıyla azar azar ilave edilerek karıştırma işlemine başlanılır. İşlem sırasında oluşan karışımın viskozitesi gözle muayene edilerek viskozitede aşırı yükselme tespit edildiği anda miktarı belli olmak üzere elektrolit ilave edilerek viskozite düşürülmeye çalışılır. Bu işleme tartımı alınan numune tamamen karışıma ilave olana kadar devam edilir. İşlem sonunda karışımın viskozitesi ölçülür ve karışıma elektrolit ilavesi yapılır ve tekrar viskozite ölçülür.

Bu işleme son ölçülen viskozite değeri bir önceki viskozite değeri aynı oluncaya kadar ya da bir önceki değerden büyük oluncaya kadar devam edilir. İşlem sonunda karışıma ilave edilen toplam elektrolit miktarı tespit edilir ve yüzde olarak hesaplanır.

11.5.4. Viskozite tayini

Ölçümden önce numune iyice karıştırılır. Uygun bir şekilde hazırlanmış olan 4 mm çaplı fort-cup viskozimetre kabına ucu parmakla kapatılarak numune taşmayacak şekilde doldurulur. Viskozimetrenin ucu açılarak eş zamanlı olarak kronometre çalıştırılır. Kap tamamen boşaldığında kronometre durdurulur. Kronometrede okunan değer numunenin saniye cinsinden viskozitesini verir.

11.5.5. Reometrik ölçüm

Bohlin marka Gemini model reometre ile gerçekleştirilen reolojik ölçümlerde 3 ayrı test yapılmış ve bünyelerin belirli bir kayma oranındaki akış eğrileri, akma noktaları ve tiksotropileri belirlenmiştir.

11.5.6. Toplam küçülme tayini

Küçülmenin bilinmesi, kuruma ve pişme sırasında malzemenin istenen boyutlarda olabilmesi için kalıp boyutlarının bu küçülmelere göre ayarlanmasına imkan sağlar. Seramik mamullerin kurutulduklarında bünyelerinin küçülmesi,

şekillendirme suyunun bünyeden uzaklaşması ile açıklanabilir. Hammadde tanecikleri arasındaki su sıcaklık ile bünyeden uzaklaşınca taneler birbirine yaklaşarak küçülme olur. Küçülme genellikle yüzde olarak ifade edilirse de doğrusal, alansal veya hacimsel olarak ayrı ayrı belirlenebilir. Kuru küçülmenin tespiti için plakalar halindeki numuneler 0,1 mm hassasiyetindeki kumpas aleti ile her numuneden ölçülen değerlerin aritmetik ortalaması 0,1 mm'ye yuvarlatılarak ölçülür. Bir çubukta doğrusal çekme önemli iken, bir karoda alansal çekme daha önemli olmaktadır. Buna göre kuru küçülme, pişme küçülmesi ve toplam küçülme şu şekilde hesaplanır.

$$\% KK = \frac{IB - KB}{IB} \times 100 \quad (11-2)$$

KK: Kuru Küçülme (%)

IB: İlk Boyut (cm)

KB: Kuru Boyut (cm)

Ürünlerin sadece pişme sonrasında gösterdikleri küçülme miktarı ise pişme küçülmesi olarak tanımlanır ve şu şekilde tespit edilir:

$$\% PK = \frac{KB - PB}{KB} \times 100 \quad (11-3)$$

PK: Pişme Küçülmesi (%)

PB: Pişme Boyutu (cm)

KB: Kuru Boyut (cm)

Kurutulan ürün pişirmeye gider ve pişirmedeki küçülme de hesaplanıp, toplam küçülme olarak tespit edilir. Toplam küçülme de kuru küçülme gibi ölçülerek, ölçüm değerine göre toplam küçülme hesaplanır.

$$\%TK = \frac{\dot{I}B - PB}{\dot{I}B} \times 100 \quad (11-4)$$

TK: Toplam Küçülme (%)

PB: Pişme Boyutu (cm)

İB: İlk Boyut (cm)

11.5.7. Su emme tayini

Karoların su emme deneyi için ilk ağırlıkları alınır. (m_1). İşletme standartlarına göre karolar her biri birbirine değmeyecek şekilde su emme ızgarasının üzerine yerleştirilmiştir. Yerleştirilen karoların üzerine 1-2 parmak seviyesi geçecek şekilde su eklenir ve 4 saat boyunca kaynatılır. Karoların soğuması beklendikten sonra karoların üzerindeki kireç artıklarını temizlemek için yıkanmış ve nemli bir bezle silinir. Testi yapılacak her bir karonun ikinci nemli tartımları alınır (m_2) ve su emme değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\%SE = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (11-5)$$

SE: Su Emme (%)

m_1 : İlk Tartım (Kuru Tartım) (gr)

m_2 : İkinci Tartım (Yaş Tartım) (gr)

11.5.8. Kuru ve pişme mukavemet tayini

Şekillendirilen ve kurutulan ham karolar mukavemet cihazı üzerinde mesnetlere göre simetrik olacak şekilde ve mesnetler ile yükleme parçası numunenin her iki tarafından aynı miktarda taşacak şekilde yerleştirilir. Daha sonra cihaz çalıştırılarak numunenin kırılma anındaki en büyük kuvveti (F) tespit edilir. Aşağıdaki formüle göre mukavemet değeri hesaplanır. Test ham karoya uygulandığında kuru mukavemeti, pişmiş karoya uygulandığında ise pişme mukavemeti değerlerini verir.

$$Fe = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times h^2} \quad (11-6)$$

Fe: Eğilme Dayanımı (mukavemet) (kgf/cm²)

F:Uygulanan Kuvvet (kgf)

L:Mesnetler Arası mesafe (cm)

b: Numunenin Deneyden Önce Ölçülen Genişlik Ortalaması (cm)

h: Kırılmış Numunede Kırılma Kesitinde 0,1mm Duyarlılıkta Dört Yerden Ölçülen Kalınlıkların Ortalaması (cm)

11.5.9. Faz analizi

Hazırlanan ve pişirilen numunelerden 50 gr tartılmış ve porselen havanda öğütülmüştür. Öğünen malzemenin hepsi elek üstü kalmayacak şekilde 63µm'luk elekten geçirilmiştir. Hazırlanan numunelerin faz analizleri Rigaku Miniflex marka bir XRD cihazında 5°'den 50 °'e kadar 2θ aralığında dakikada 5° artacak şekilde yapılmıştır.

11.5.10. Sinterleme analizi

Şekillenen numuneler işletme rululu fırınlarda pişirilmiştir. Pişen karo numunelerinin termal genişleme katsayısı Linseis Dilatometer Evaluation Protocol marka dilatometre ile ölçülmüştür.

11.5.11. Pişirim profilinin belirlenmesi

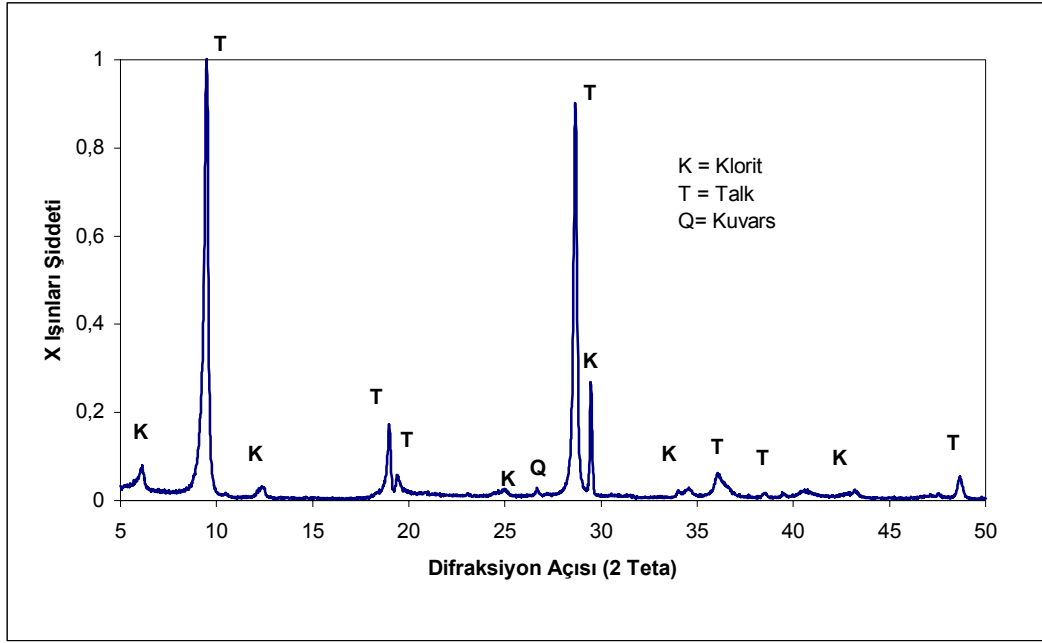
Optik dilatometre ile numunelerin pişme profillerinin belirlenmesi amacı ile 15×5×5 mm boyutlarında laboratuvar presiyle test örneği hazırlanmıştır. İlk deneyde genellikle sürekli bir ısıtma sağlanarak örneğin maksimum sinterleme sıcaklığı tespit edilmiştir. Daha sonra tespit edilen tepe sıcaklığında ya da bu sıcaklığın alt ve üst sıcaklıklarında numunelere pişme döngüsü uygulanarak her numune için çalışma sıcaklığı ve bekleme süresi tespiti yapılmıştır. Bünyelerin sinterleme davranışları Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka ve model optik dilatometre cihazı kullanılarak incelenmiştir.

12. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

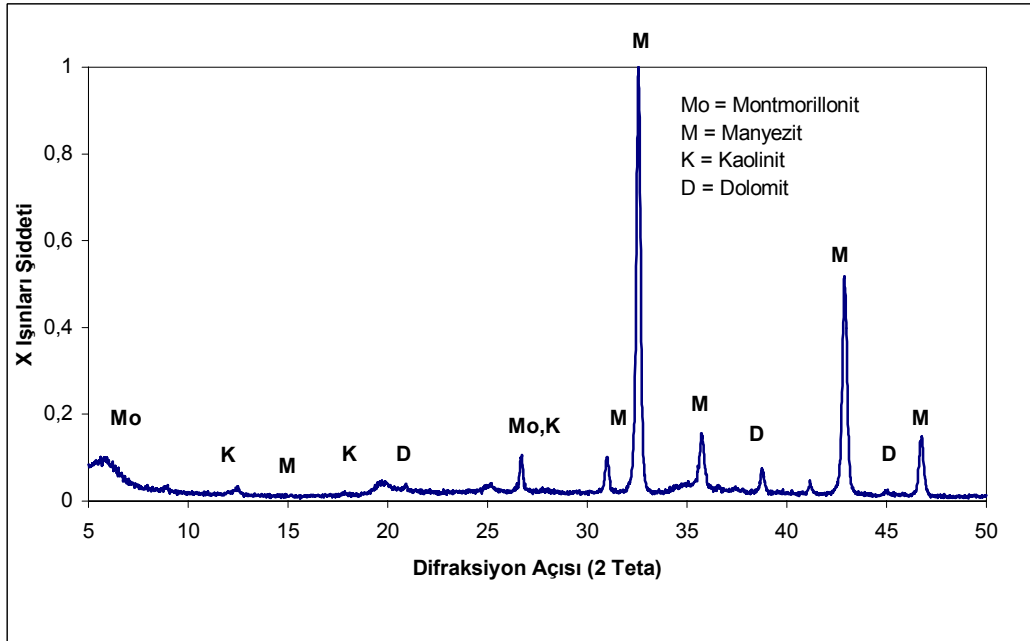
12.1. Birinci Aşama Reçeteleri Fizikomekaniksel Test Sonuçları

Magnezyum oksit içeren bileşiklerin yer karosu üzerine etkisinin araştırılması amacı ile talk ve manyezit olmak üzere iki hammadde model seçilen bir reçeteye eklenmiştir. Talk ile yapılmış daha önceki çalışma [7] ağırlıkça % 3 talkın porselen karo reçetesine eklenmesi ile minimum su emme (%0,28), 1200 °C’ de yüksek eğme mukavemeti (69,7 MPa) elde edilmiştir. Bu bilgilerden yola çıkılarak model reçeteye öncelikle ağırlıkça % 3 talk eklenmiş, daha sonra reçeteye aynı miktarda (ağırlıkça % 3) lokal bir malzeme olan manyezit eklenerek ikinci reçete geliştirilmiştir. Manyezit, Eskişehir kili olarak adlandırılan bir malzemedir. Yapısında manyezit, dolomit ve kil bulunmaktadır. Bu reçetelerin % çekme değerleri, su emme, kuru mukavemet, pişmiş mukavemet ve kromatik koordinat (L^*) ölçümleri yapılmıştır. Reçetelerin reolojik ve sinterleme davranışları incelenerek TS EN ISO 10545 standardına uygun teknik özelliklerde (su emme kütlece; mak. %3, eğilme dayanımı min. 27 N/mm²) yer karosu reçetelerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Kullanılan talk ve manyezitin kimyasal analizleri çizelge 11.1’ de verilmektedir. Kullanılan talkın faz analizi Şekil 12.1’ de, manyezitin faz analizi ise Şekil 12.2’ de verilmektedir.



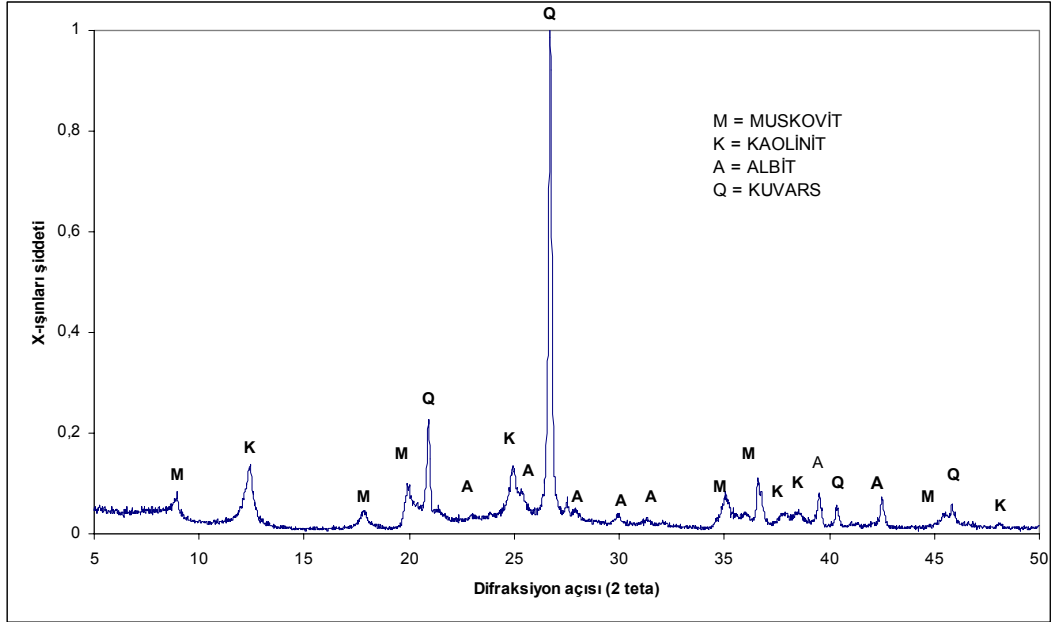
Şekil 12.1. Talka ait temsili XRD analizi



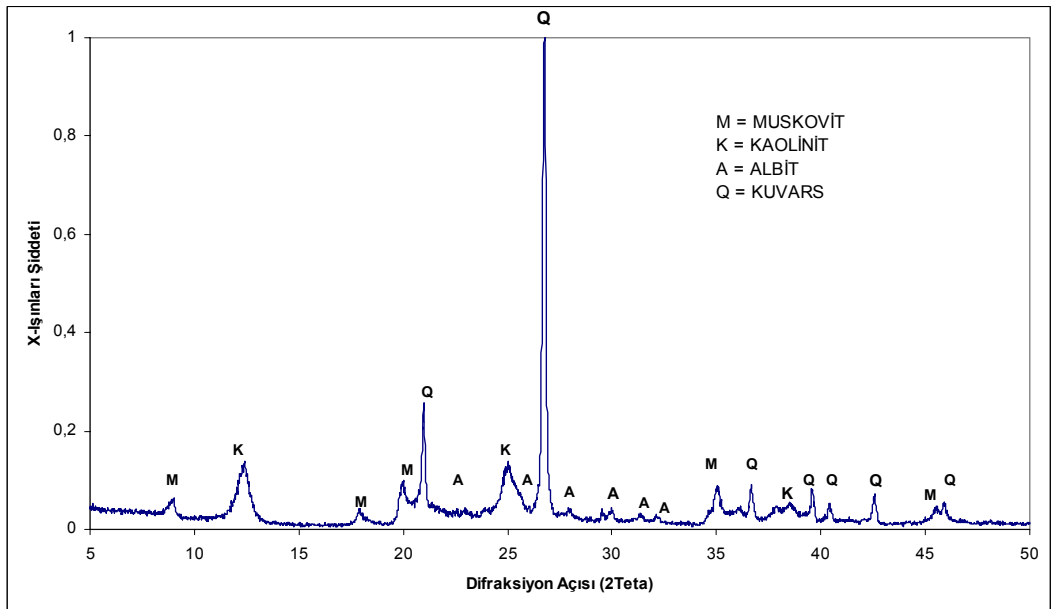
Şekil 12.2. Manyezite ait temsili XRD analizi

Manyezitin talk ile yer değiştirmesinin nedeni tane boyutunun küçük ($63\mu\text{m}$ üstü % 0,5) ve kuru mukavemetinin ($7,6 \text{ kg/cm}^2$) yüksek ve talktan daha ucuz olmasıdır. Talkın birim fiyatı 0,21 YTL iken manyezitin kg fiyatı 0, 12 YTL' dir.

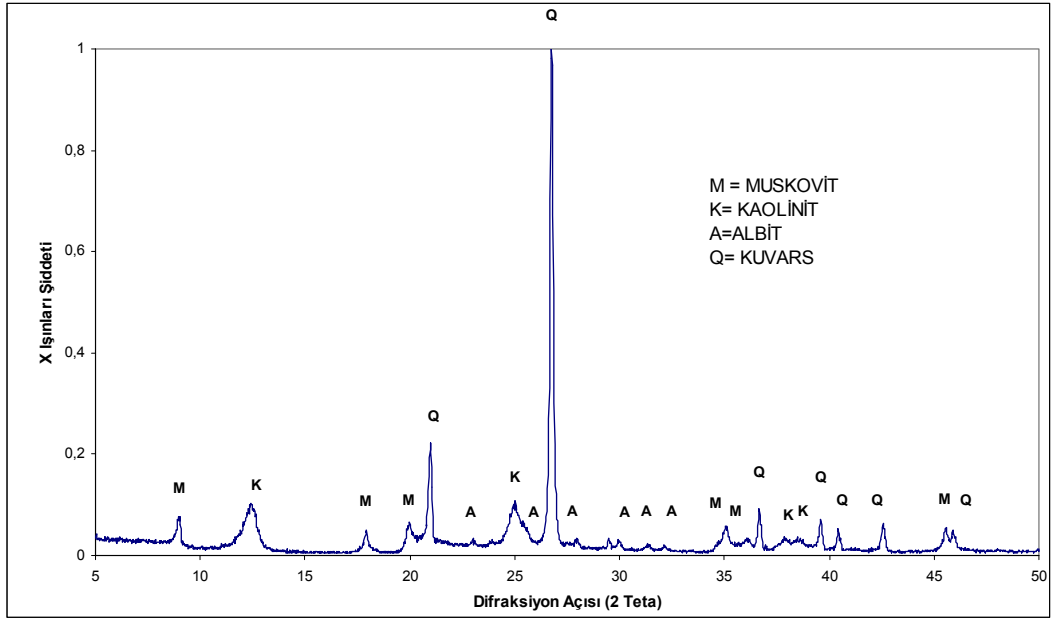
Reçetelerde kullanılan hammaddelerin temsili XRD analizleri aşağıda verilmektedir.



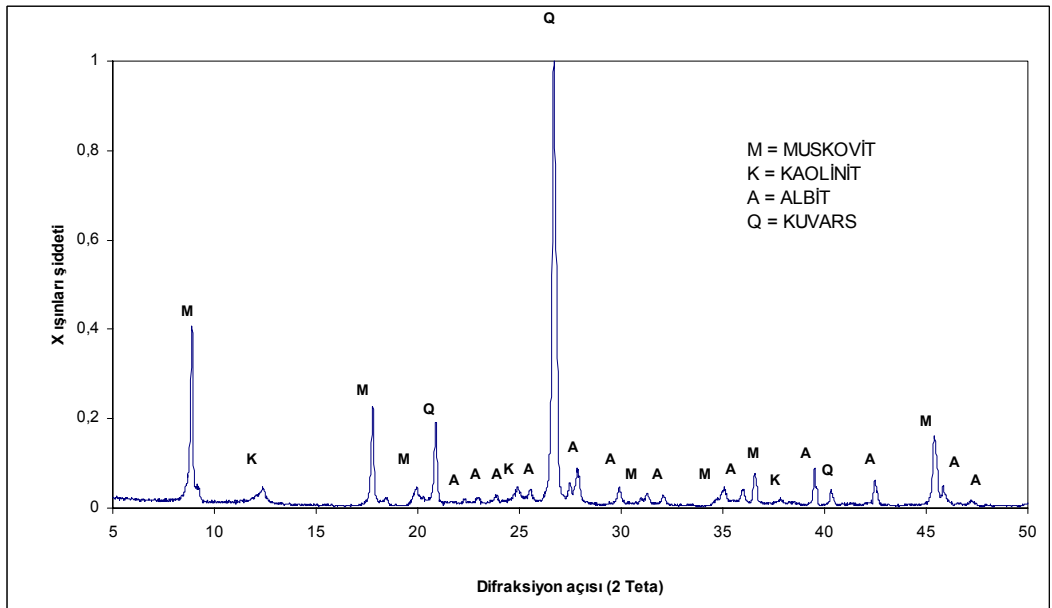
Şekil 12.3. Kil 1' e ait temsili XRD analizi



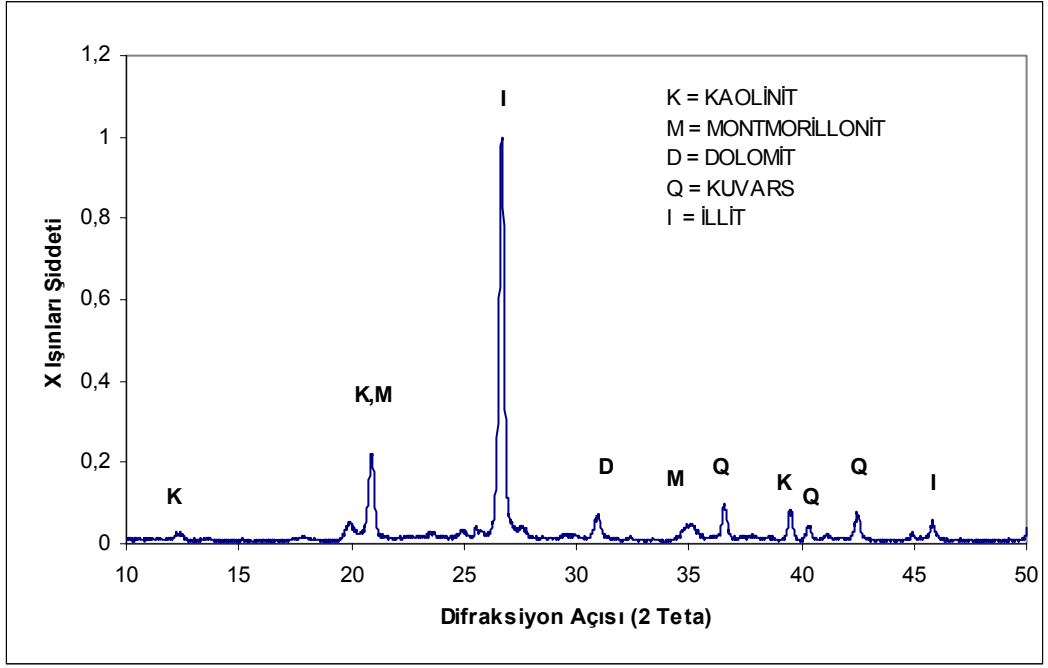
Şekil 12.4. Kil 2' ye ait temsili XRD analizi



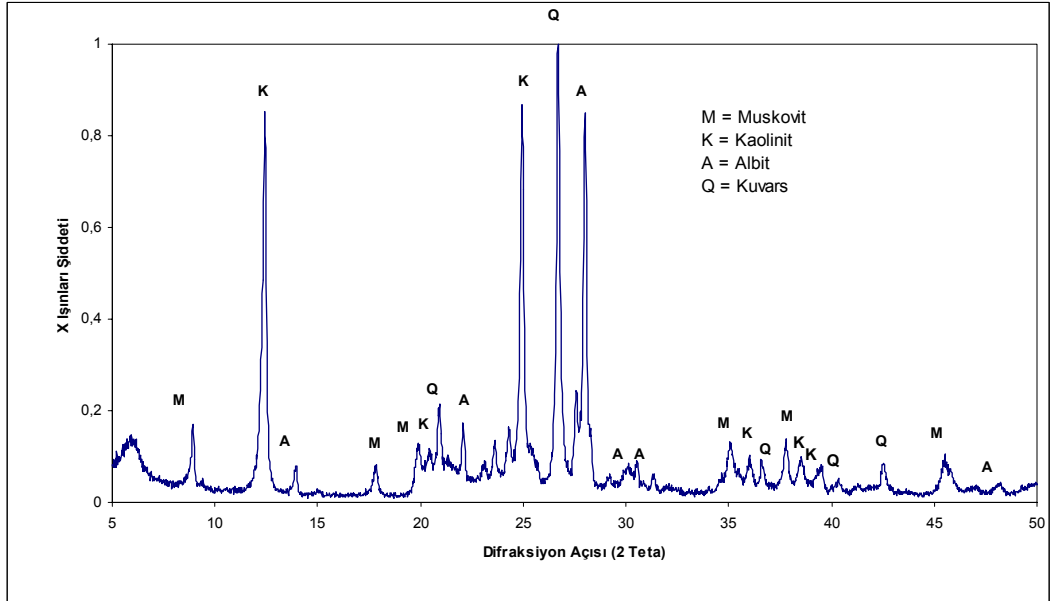
Şekil 12.5. Kil 3' e ait temsili XRD analizi



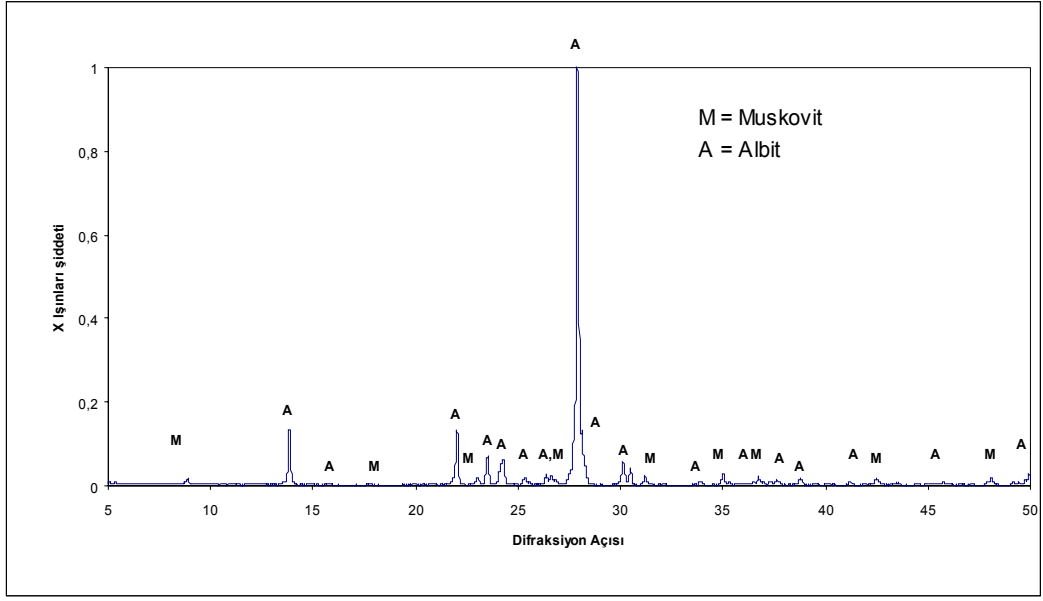
Şekil 12.6. Kil 4' e ait temsili XRD analizi



Şekil 12.7. Kaolen' e ait temsili XRD analizi



Şekil 12.8. Pegmatit' e ait temsili XRD analizi



Şekil 12.9. Albit' e ait temsili XRD analizi

İlk iki reçetenin gerek kuru ve pişmiş mukavemet gerekse (L^*) değerinin istenilen değerlerde olmaması nedeni ile reçetelerde modifikasyon yoluna gidilmiştir. Bünye beyazlığını artırmak için sisteme kaolen eklenmiş, su emme değerlerinin düşürülmesi ve hacimsel yoğunluğun artırılması amacı ile sisteme silis kumu eklenmiştir. Bu şekilde R-3 reçetesi oluşturulmuştur.

R-3 reçetesi baz reçete olarak alınmış, reçetenin su emme, pişme mukavemeti ve kromatik koordinat değerleri ölçülmüştür. Sistemdeki Kil 2 çıkartılmış sisteme % 3 talk girilerek R-4 reçetesi oluşturulmuştur. R-5 reçetesi ise baz reçeteye (R-3) % 3 manyezit girilerek oluşturulmuştur. Reçetelerin pişme sonrası fiziko mekaniksel özellikleri Çizelge 12.1' de verilmektedir. Reçetelerin oksit mol oranları belirlenmiştir.

Çizelge 12.1. 1.grup reçetelerin pişme sonrası fiziko mekaniksel özellikleri

	STD	R-1	R-2	R - 3	R - 4	R -5
EBAT	105,1	105,1	103,85	105	105,25	104,5
ÇEKME (%)	4,45	4,45	5,59	4,55	4,31	5,00
SU EMME (%)	4,30	3,04	1,80	2,37	1,77	0,91
KURU MUK (N/mm²)	3,05	4,01	3,87	2,99	5,54	5,82
P.MUK. (N/mm²)	14,997	14,519	18,804	36,997	42,866	44,283
L*	70,60	64,72	63,02	63,96	73,18	73,72
a*	3,60	2,86	1,68	2,49	1,80	1,68
b*	15,28	14,74	13,30	13,54	12,19	10,99
A . Z (%)	4,11	4,25	5,23	3,67	3,38	4,42

Çizelge 12.2. Model reçetenin oksit mol değerleri

0,285	K₂O				
0,543	Na₂O			9,057	SiO₂
0,065	CaO	Al₂O₃	1,793		
0,106	MgO				
		Si/Al	5,052		

Çizelge 12.3. R-1 reçetesinin oksit mol değerleri

0,243	K₂O				
0,466	Na₂O			7,923	SiO₂
0,059	CaO	Al₂O₃	1,531		
0,232	MgO				
		Si/Al	5,175		

Çizelge 12.4. R-2 reçetesinin oksit mol değerleri

0,228	K₂O				
0,434	Na₂O			7,267	SiO₂
0,060	CaO	Al₂O₃	1,433		
0,278	MgO				
		Si/Al	5,071		

Çizelge 12.5. R-3 reçetesinin oksit mol değerleri

0,204	K₂O				
0,607	Na₂O			8,157	SiO₂
0,099	CaO	Al₂O₃	1,269		
0,090	MgO				
		Si/Al	6,429		

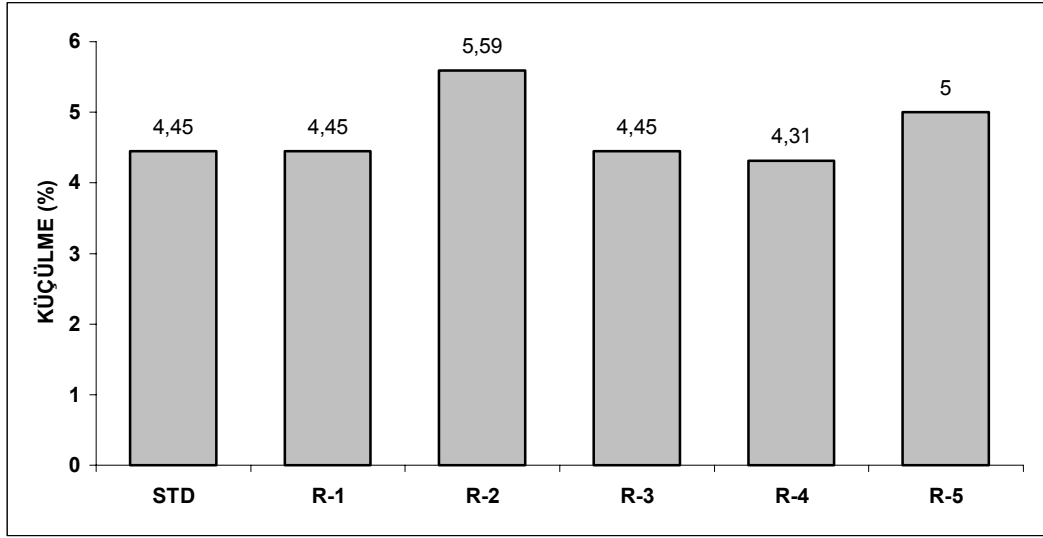
Çizelge 12.6. R-4 reçetesinin oksit mol değerleri

0,185	K₂O				
0,540	Na₂O			7,540	SiO₂
0,091	CaO	Al₂O₃	1,137		
0,185	MgO				
		Si/Al	6,630		

Çizelge 12.7. R-5 reçetesinin oksit mol değerleri

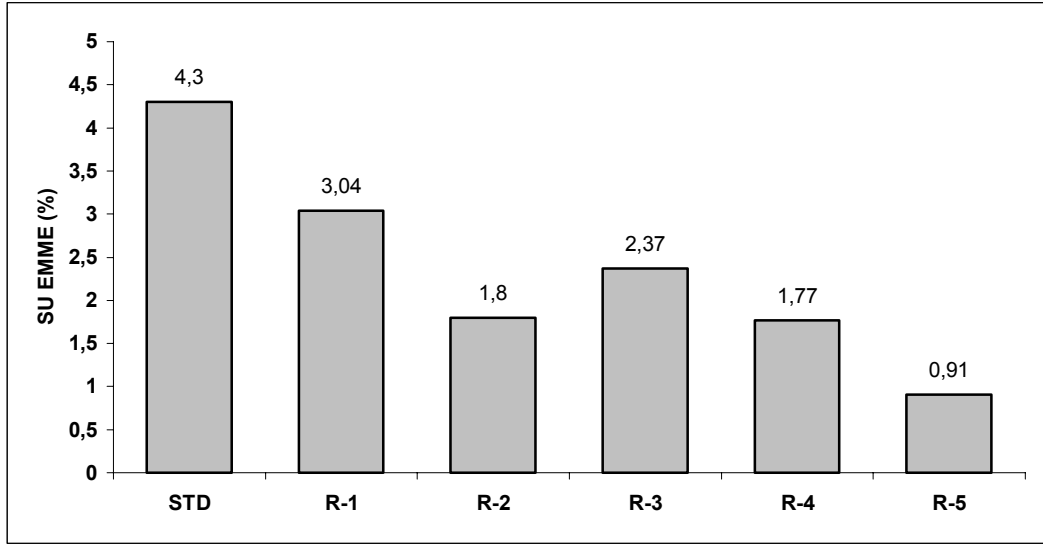
0,175	K₂O				
0,507	Na₂O			6,980	SiO₂
0,089	CaO	Al₂O₃	1,073		
0,228	MgO				
		Si/Al	6,506		

Birinci aşama reçetelerin fiziko mekaniksel sonuçlarına bakıldığında özelliklerde gittikçe artan bir iyileşme görülmektedir. Şekil 12.10' da reçetelerin % küçülme değerlerinin grafiksel gösterimi görülmektedir. Sonuçlara bakıldığında en yüksek çekme değerleri R-2 ve R-5 reçetelerinde göze çarpmaktadır. Bu reçetelerin diğerlerinden farkı manyezit içermeleridir. Bu reçetelerdeki MgO oranı diğerlerine göre fazladır. Küçülmenin fazla olması manyezitin ince taneli yapısından [8] kaynaklanmaktadır. Ergiticilik özelliğinin fazla olmasından dolayı camsı faz miktarı artmaktadır. Bu sonuçlar literatürde yapılan çalışmaları desteklemektedir. R-5 teki küçülme değerinin R-2 reçetesinden düşük olmasının nedeni küçülmeyi dengelemek için sisteme kuvars girilmesinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Talk içeren R-1 ve R-4 reçetelerinde de durum aynıdır. Kuvars içeren R-4 bünyesi R-1 bünyesine göre daha az küçülme göstermiştir.



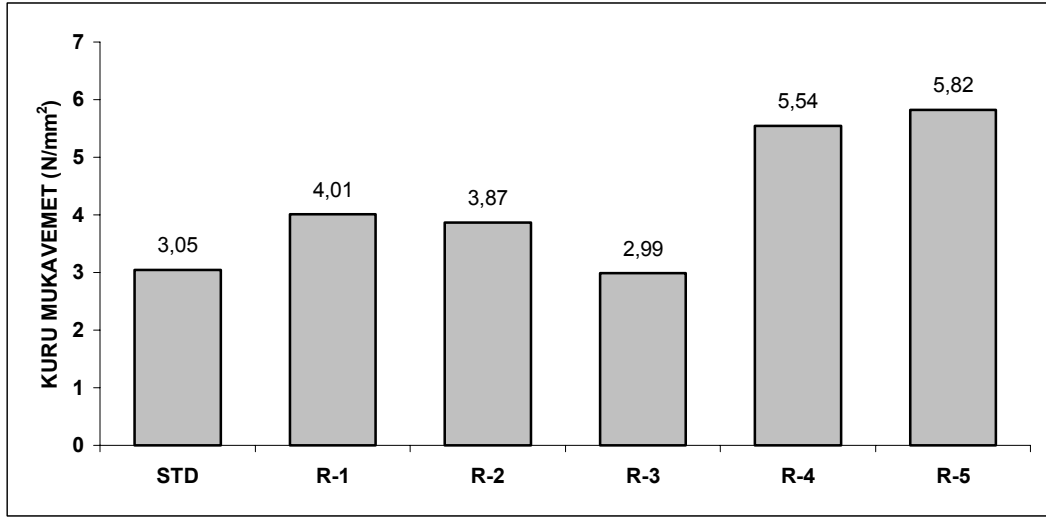
Şekil 12.10. Birinci aşamada hazırlanan bünyelerin % küçülme değerleri

Birinci aşamada çalışılan reçetelerde su emmenin minimum olması amaçlanmıştır. Bu yönde yapılan çalışmalar sonucunda reçeteler geliştirildikçe, su emme değerlerinin düştüğü görülmektedir. Su emme değerlerinin grafiksel gösterimi Şekil 12.11' de görülmektedir. En düşük su emme değerleri yine manyezit içeren reçetelerde görülmektedir. % çekme değerlerinin yine bu reçetelerde yüksek olduğunu göz önüne alırsak, su emme değeri sonuçları küçülme sonuçlarını doğrulamaktadır. Yüksek çekmeye uğrayan bünyeler düşük su emme değerleri vermektedir. Oluşturulan reçetelere bakıldığında R-3 reçetesi, R-4 ve R-5 reçetelerinin baz reçetesi olarak algılanabilir. Bundan yola çıkılarak, % 3 talk ilavesi su emme değerini % 2,37' den % 1,77 ye düşürürken aynı reçeteye eklenen % 3 manyezit ilavesi su emme değerini % 0,91' e düşürmüştür. Bünyedeki toprak alkali yüzdesi arttıkça su emme değerleri de düşmektedir.



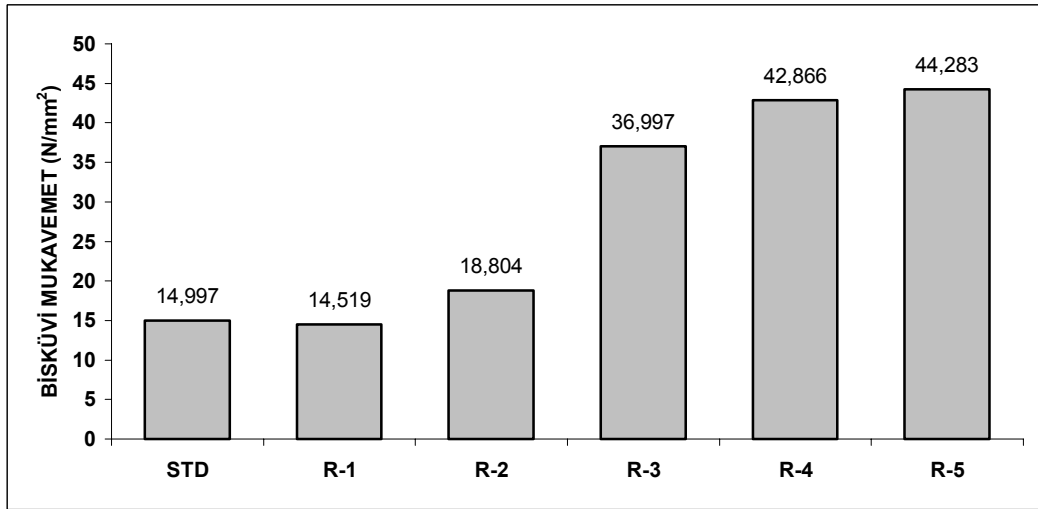
Şekil 12.11. Birinci aşamada hazırlanan bünyelerin % su emme değerleri

En yüksek kuru mukavemet değerleri R-4 ve R-5 bünyelerinde görülmüştür. Yapılan reçetelerde katı sıvı oranı sabit (35:65) tutulmuştur. Granül nemi (% 5-6) ve elek bakiyesi (2,5 – 3,5 63 µm altı) değerleri belli aralıkta tutulmaya çalışılmıştır. Buna göre reçetelerin kuru mukavemet değerleri kullanılan killerin mineralojisiyle bağlantılı olduğunu söylemek mümkündür. İlk üç reçetede montmorillonitik ve kaolinitik-illitik killer bir arada kullanılmış, son iki reçetede ise Kil 1 yüzdesi artırılmıştır. Kil 1' in montmorillonitik özellikte bir kil olduğu göz önüne alınırsa oldukça plastik özellik göstermektedir. Bu da, bünyeyi şekillendirme sırasında bünye kuru mukavemetini artırmaktadır. R-2 reçetesinde plastik kil yüzdesi düşük olduğu halde kuru mukavemet değeri yüksek çıkmıştır. Manyezitin (Eskişehir Kili) plastiklik özellik göstermesi bu bünyenin kuru mukavemetinin yüksek olmasına neden olmuştur [8]. Birinci aşamada hazırlanan bünyelerin kuru mukavemet değerleri Şekil 12.12' de görülmektedir.



Şekil 12.12. Birinci aşamada hazırlanan bünyelerin kuru mukavemet değerleri

Birinci aşama reçetelerin pişme sonrası mukavemet değerleri Şekil 12.13' de görülmektedir.

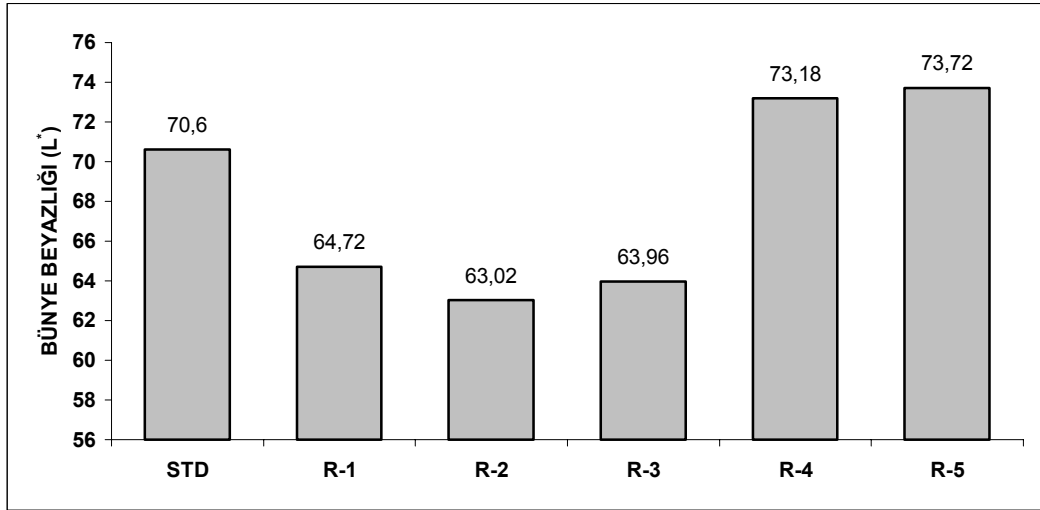


Şekil 12.13. Birinci aşamada hazırlanan bünyelerin bisküvi mukavemet değerleri

Buna göre STD, R-1 ve R-2 reçeteleri ile R-3, R-4 ve R-5 reçeteleri arasında büyük değer farklılıkları görülmektedir. İlk 3 reçetede kullanılan killer ve ergiticiler mukavemetin yeterli düzeye çıkmasını sağlayamamışlardır. Reçetelerin Seger formüllerine bakıldığında son üç reçetede toprak alkali yüzdesi artmıştır. % Al₂O₃ / SiO₂ oranı ise R-3, R-4 ve R-5 reçetelerinde gittikçe artan bir orandır. Eğme mukavemeti, bünyedeki toprak alkali oksitlerin ve Al₂O₃ / SiO₂ oranının artması ile doğru orantılıdır. Bu sonuçlar da literatürde yapılan çalışmaları

doğrulmaktadır. Eğme mukavemetinin fazla olması pişmiş mikroyapı ile de ilişkilidir. Nihai mikro yapıda mullit, kuvars ve camı faz görülmektedir. Mukavemetin artması artan kaolen miktarıyla da açıklanabilir. Kristallenen birincil mullit tanelerinin mukavemetin artmasına katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Çünkü birincil mullit taneleri küçük iğnesel çapa sahiptirler ve mekanik mukavemetin artmasında rol oynarlar [44]. Ayrıca, artan ergitici miktarıyla eriyik viskozitesinin azalmasının kuvarsın çözünmesinde etkisi olduğu ve kuvarsın çözünmesiyle, camı faz ile taneler arasında gerilme yaratan sert köşelerin kaybolmasının mikroçatlak miktarının azalmaya neden olduğu bunun da mekanik mukavemetin artmasında etkili olduğu düşünülmektedir.

Bünyelerin kromatik koordinat değerlerine bakıldığında R-5 reçetesinin en yüksek değere sahip olması literatürde yapılan çalışmaları doğrulamaktadır. Kaolenin bünye beyazlığı üzerindeki etkisi göz önüne alınırsa R-5 reçetesinin L değerinin yüksek çıkması oldukça doğaldır. Bünyelerin L* değerleri Şekil 12.14' de görülmektedir.

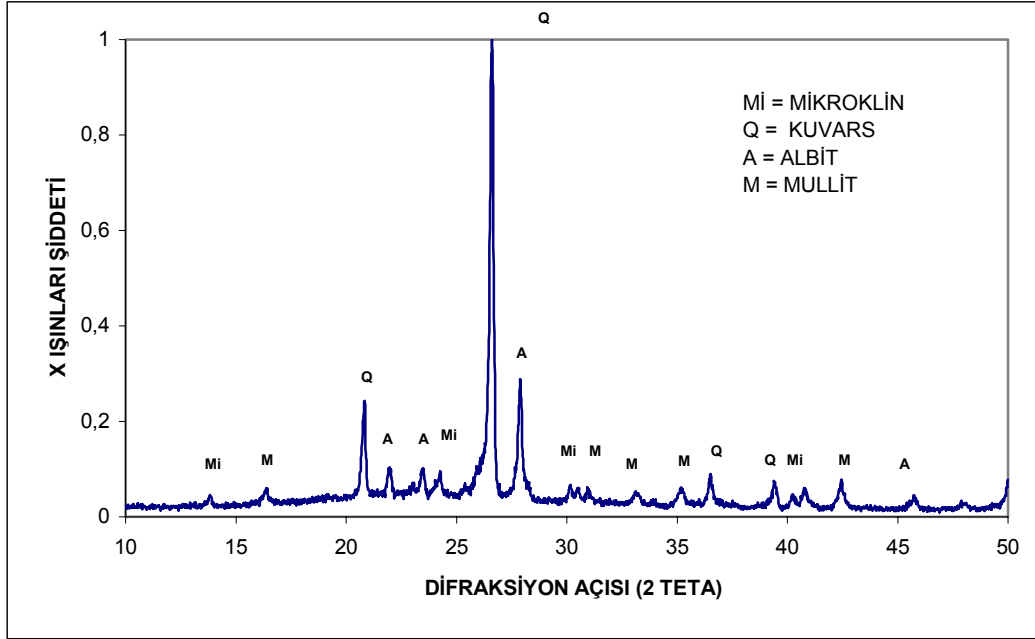


Şekil 12.14. Birinci aşamada hazırlanan bünyelerin L* değerleri

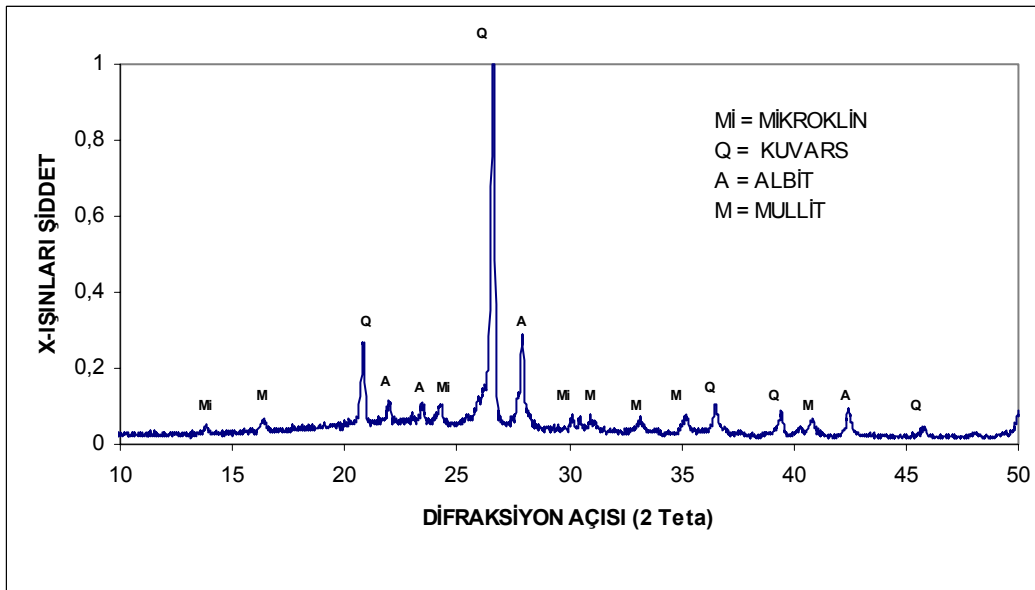
12.2 Birinci Aşama Reçeteleri XRD sonuçları

STD, R-1, R-2 ve R-3 reçetelerinin pişme sonrası faz analizleri yapılmıştır. Pişme sonrası oluşan fazlar her üç reçetede de benzerlik

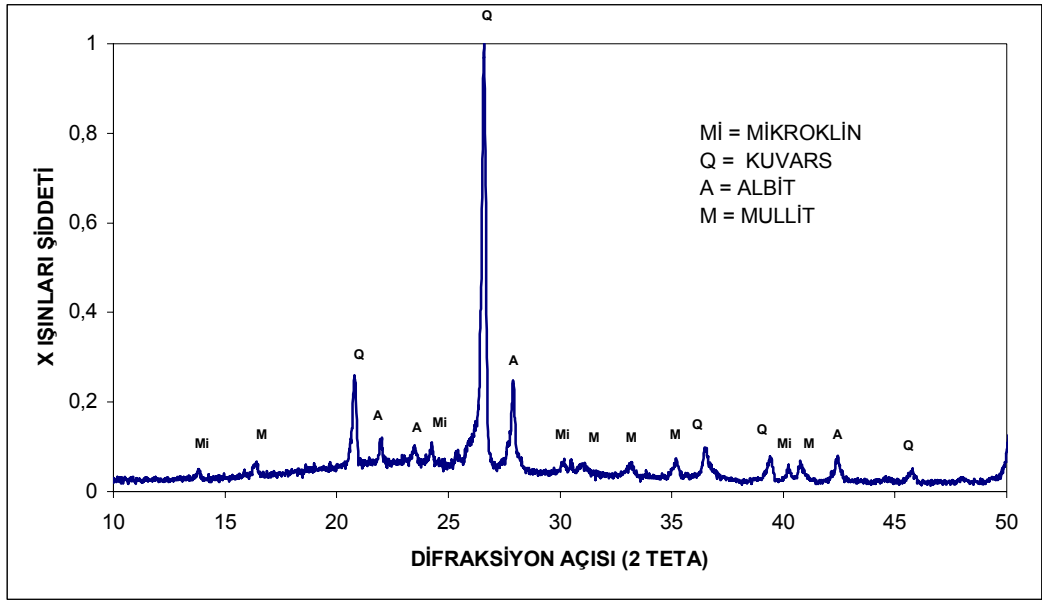
göstermektedir. Yalnızca oluşan camsı faz miktarında ve pik şiddetlerinde farklılıklar görülmektedir. Model reçetenin XRD difraktogramı Şekil 12.15’ de, R-1 reçetesinin XRD difraktogramı Şekil 12.16’ da, R-2 reçetesinin XRD difraktogramı Şekil 12.17’ de, R-3 reçetesinin XRD difraktogramı ise Şekil 12.18’ da görülmektedir. Oluşan fazlar mikroklin, albit, kuvars ve mullittir. Sadece R-3 reçetesinde albit, kuvars ve mullit görülmektedir.



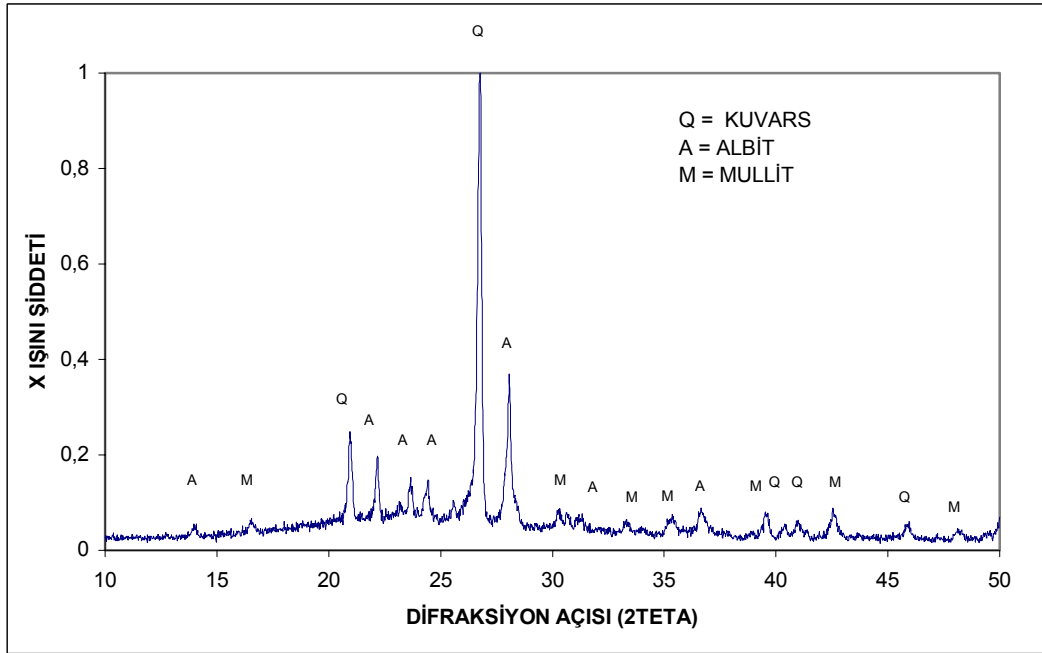
Şekil 12.15. Model reçeteye ait temsili XRD difraktogramı



Şekil 12.16. R-1 reçetesine ait temsili XRD difraktogramı



Şekil 12.17. R-2 reçetesine ait temsili XRD difraktogramı



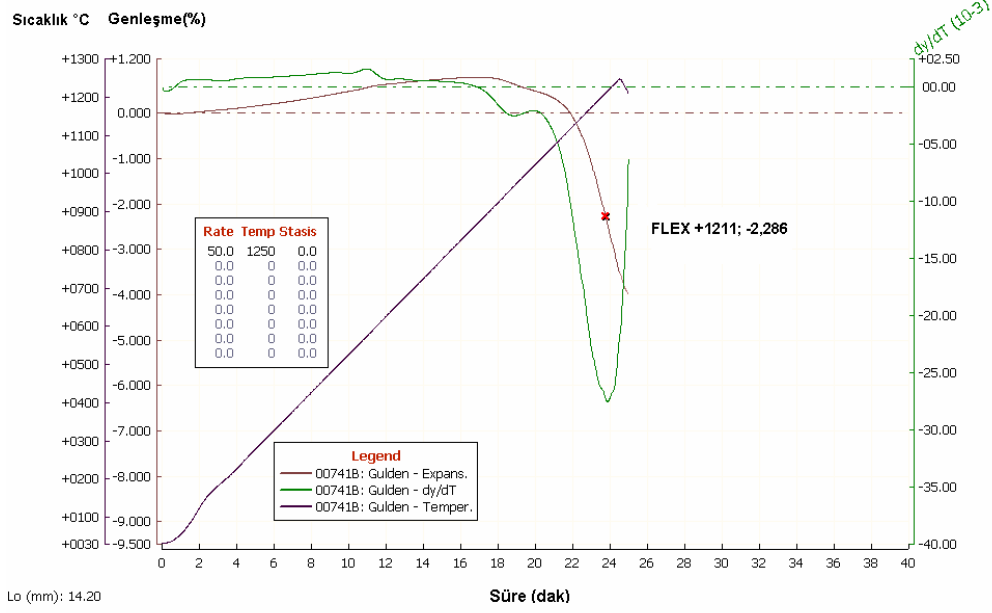
Şekil 12.18. R-3 reçetesine ait temsili XRD difraktogramı

Pişmiş yapıdaki camı faz miktarı ölçülmemiştir. Fakat R-2 ve R-3 reçetelerinin XRD verilerinden pişmiş bünyelerinde daha fazla camı faz miktarı görülmektedir. Bünyelerin seger formülleri incelendiğinde alkali ve toprak alkali oksit toplam miktarları hesaplanabilmektedir. Ayrıca model reçeteye talk ya da

manezit eklendiğinde kuvars pik şiddetinde düşme görülmüştür. Bunun nedeni magnezyumlu bileşiklerin ergidiğinde camı faza verdikleri Mg^{+2} , Ca^{+2} ve Fe^{+3} gibi iyonların kuvars tanelerini çözmesinden kaynaklanmaktadır. Bu da literatürde yapılan çalışmaları desteklemektedir [5]. Ayrıca ilk üç reçetenin (STD, R-1, R-2) XRD difraktogramında kuvars pik şiddetinin R-3 reçetesinden yüksek olması, bünyede serbest kuvars miktarının varlığına bunun sonucunda da mekaniksel özelliklerin kötü etkilenmesine neden olmuştur. Bisküvi mukavemet değerleri de bu sonuçları desteklemektedir.

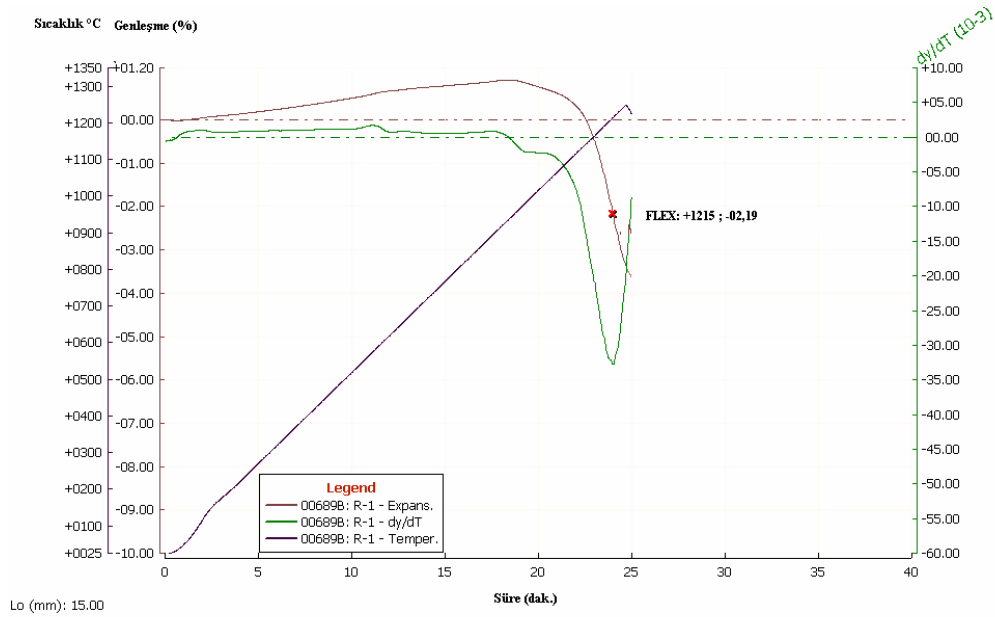
12.3 Birinci Aşama Reçeteleri Optik Dilatometre Analizleri

R-1, R-2 ve STD reçetelerinin optik dilatometre ile maksimum sinterlenme sıcaklıkları tespit edilmiştir. Birinci aşama reçetelerde amaçlanan, alkali ve toprak alkali oksitlerin birbirine olan etkisi ile düşük viskozitede, düşük sıcaklıkta camı faz oluşturarak sinterleme sıcaklığının düşürülmesini sağlamaktır. Optik dilatometre çalışmalarında $50\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{dk}$ hızı ile $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar sürekli ısıtma periyodu uygulanmıştır. Bünyelerin zamana ve sıcaklığa bağlı boyutsal değişimi incelenmiştir. Model reçetenin sürekli pişme periyodundaki sinterleme davranışını gösteren eğri Şekil 12.19' da görülmektedir. Buna göre 'flex' noktası olarak tanımlanan yani sinterleşme hızının maksimum olduğu sıcaklık değeri model bünye için $1211\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' dir. Bünye bu sıcaklıkta % 2,3 çekme göstermiştir.

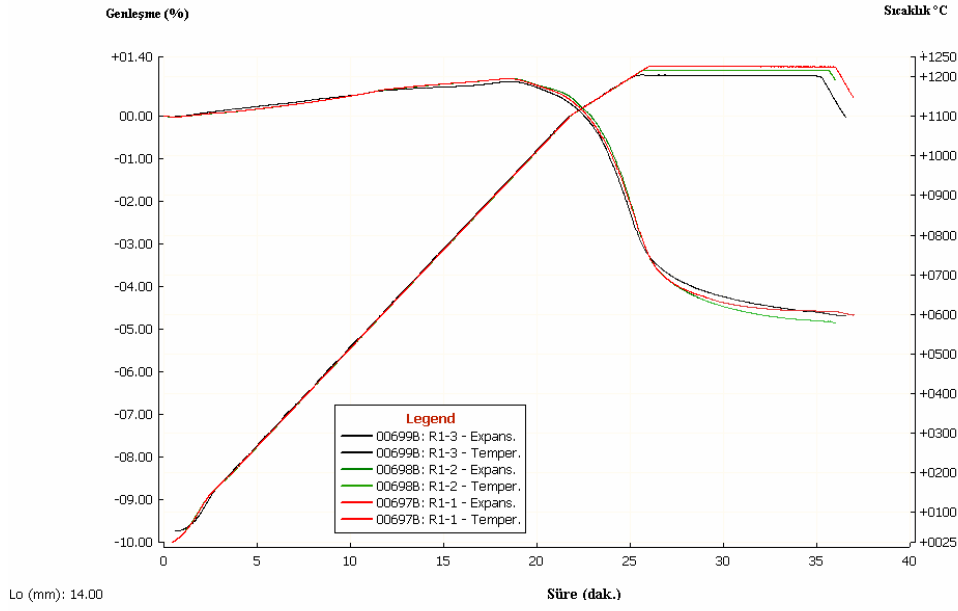


Şekil 12.19. Model bünyenin sürekli pişme periyodunda sinterleme davranışı

% 3 Talk içeren R-1 bünyesinin maksimum sinterleşme sıcaklığı 1215 °C olarak tespit edilmiştir. Daha sonra bünyeye, bu sıcaklığın 10 °C altında ve üstünde pişme rejimi uygulanmıştır. Şekil 12.20' de R-1 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterleme davranışı, Şekil 12.21' de ise bünyenin optimum tepe sıcaklığının 10 °C altında ve üstünde pişme periyodunu gösteren eğri görülmektedir.



Şekil 12.20. R-1 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterleme davranışı

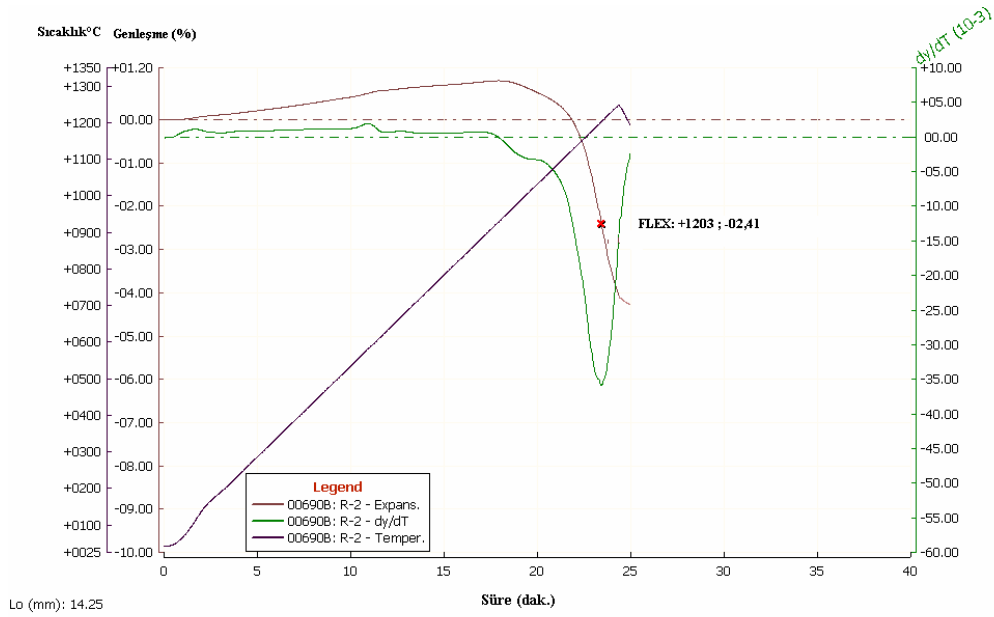


Şekil 12.21. R-1 bünyesinin optimum tepe sıcaklığının 10°C altında ve üstünde bekleme süresi ve % çekme eğrisi.

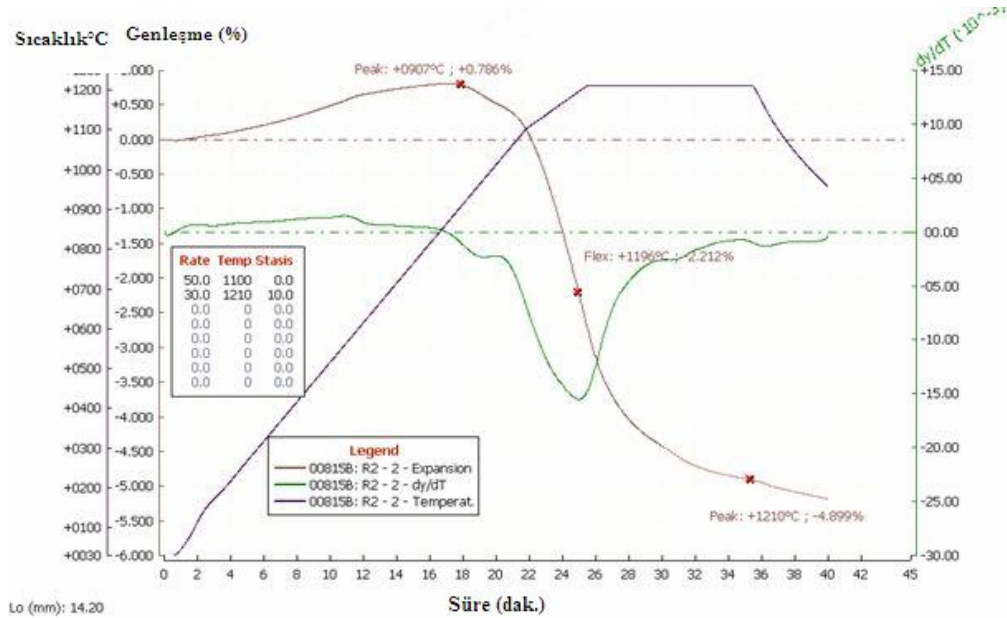
Buna göre Şekil 12.21’ de yeşil eğri optimum tepe sıcaklığındaki, mavi eğri 1205 °C’ deki, kırmızı eğri ise 1225 °C’ deki pişme rejimini göstermektedir. 35 dakikalık pişme periyodunda, bünye 1215 °C ve 1205 °C’ de 10 dakika bekleme süresi sonunda çekmeye devam etmektedir. Fakat 1225 °C’ de bünyenin az miktarda genleştiğini söylemek mümkündür. 1225 °C bünnyeye fazla gelmiş ve aşırı pişme görülmüştür. R-1 bünyesi için 1205 °C’ nin ve 10 dakika bekleme süresinin uygun olduğu tespit edilmiştir. Buna göre % 3 talk ilavesi tepe sıcaklığını yaklaşık 10 °C düşürmüştür.

% 3 manyezit içeren R-2 bünyesinin maksimum sinterleşme sıcaklığı 1205 °C olarak tespit edilmiştir. R-2 reçetesinin sürekli pişme periyodunda sinterleme davranışı Şekil 12.22’ de görülmektedir. Bünnyeye tepe sıcaklığının 10 °C altında (1195 °C) pişme rejimi uygulanmıştır. Bünyenin bu sıcaklıkta sürekli çekme göstermesi çalışma sıcaklığının 10 °C düştüğünü göstermektedir. Bu sıcaklıktaki 10 dakika bekleme süresi sonundaki çekme miktarı ise % 4,9 olarak tespit edilmiştir. Farklı tepe sıcaklıkları uygulanarak optimum pişme

sıcaklığı ve süresi tespit edilebilir. Bu sıcaklıktaki bekleme süresi 10 dakika olarak bulunmuştur.



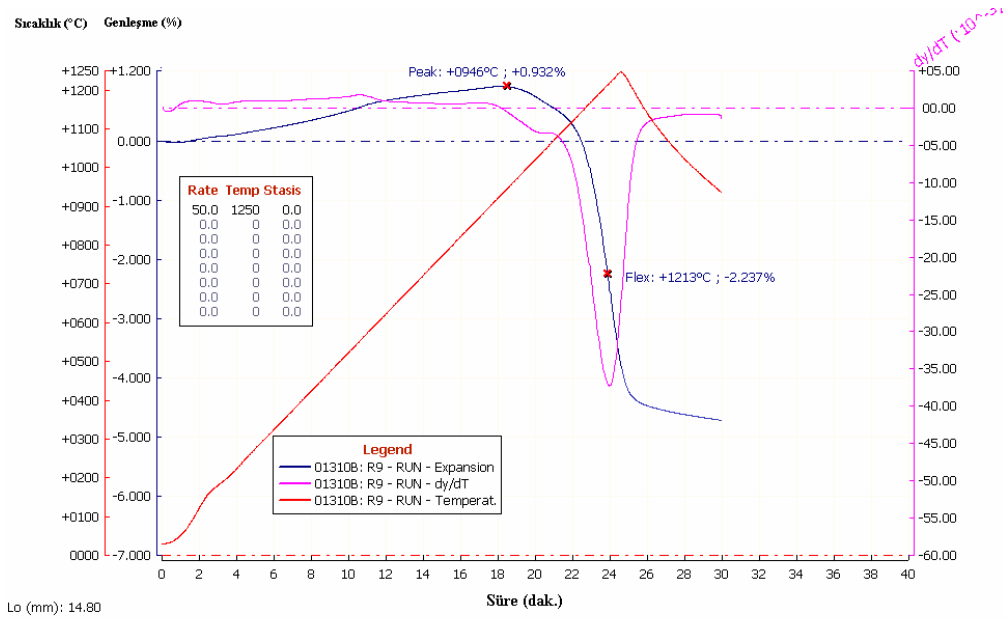
Şekil 12.22. R-2 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterleme davranışı



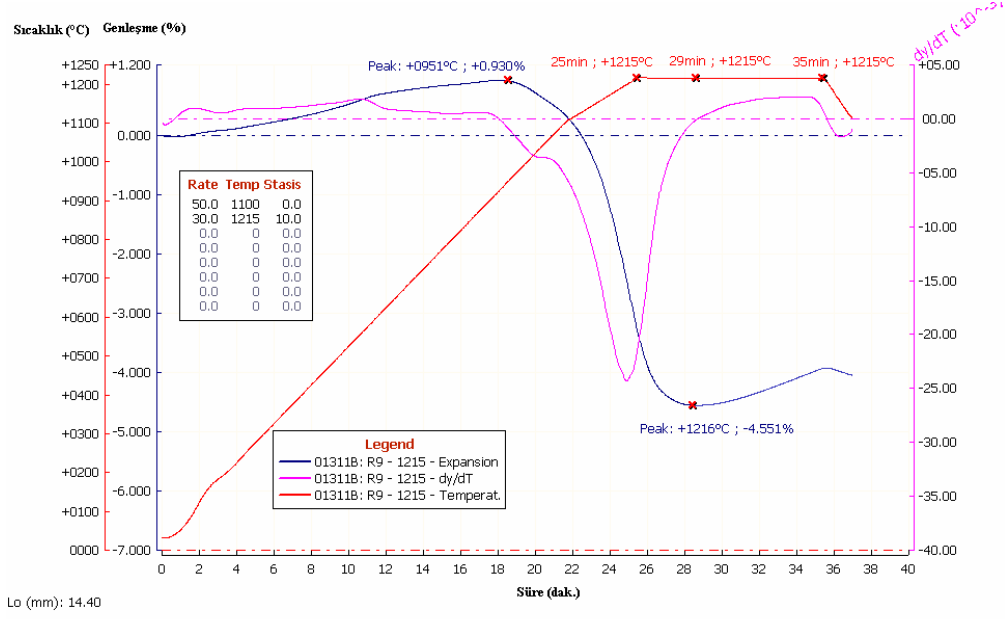
Şekil 12.23. R-2 bünyesinin optimum tepe sıcaklığının 10°C altında bekleme süresi ve % çekme eğrisi.

% 3 Talk ilaveli R-4 reçetesi için sinterlenme hızının maksimum olduğu 'flex' noktası 1215°C olarak tespit edilmiştir. Şekil 12.24' te R-4 reçetesinin

sürekli pişme periyodunda sinterleme davranışı görülmektedir. Aynı tepe sıcaklığında 10 dk bekletilmek suretiyle yapılan çalışmada bünyenin 4. dakikadan sonra genişlemeye başladığı görülmektedir. R-4 bünyesinin optimum tepe sıcaklığında bekleme süresi ve % çekme miktarını gösteren Şekil 12.25' de maksimum sinterleme sıcaklığında bekleme süresi 4 dakika, bu sıcaklıktaki çekme miktarı ise % 4,5 olarak tespit edilmiştir. Bünyenin 4. dakikadan sonra genişlemeye başlamasından dolayı uygulanan sıcaklığın bünyeye fazla geldiği söylenebilir. Bu süreden sonra bünyenin aşırı pişme gösterdiği görülmektedir. Kontrolsüz uygulamalarda kabarcıklanma problemine yol açacağı düşünülmektedir. Bu sıcaklıktan daha düşük tepe sıcaklıklarında pişme rejimi uygulayarak çekme değerleri göz önüne alınıp optimum pişme sıcaklığı ve pişme süresi tespit edilebilir.

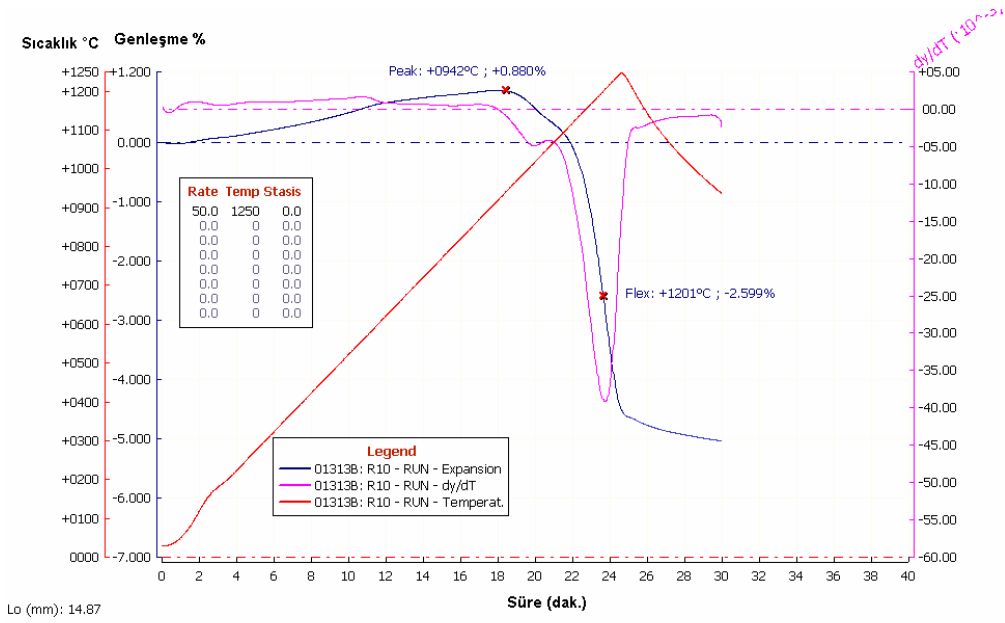


Şekil 12.24. R-4 reçetesinin sürekli pişme periyodunda sinterleme davranışı

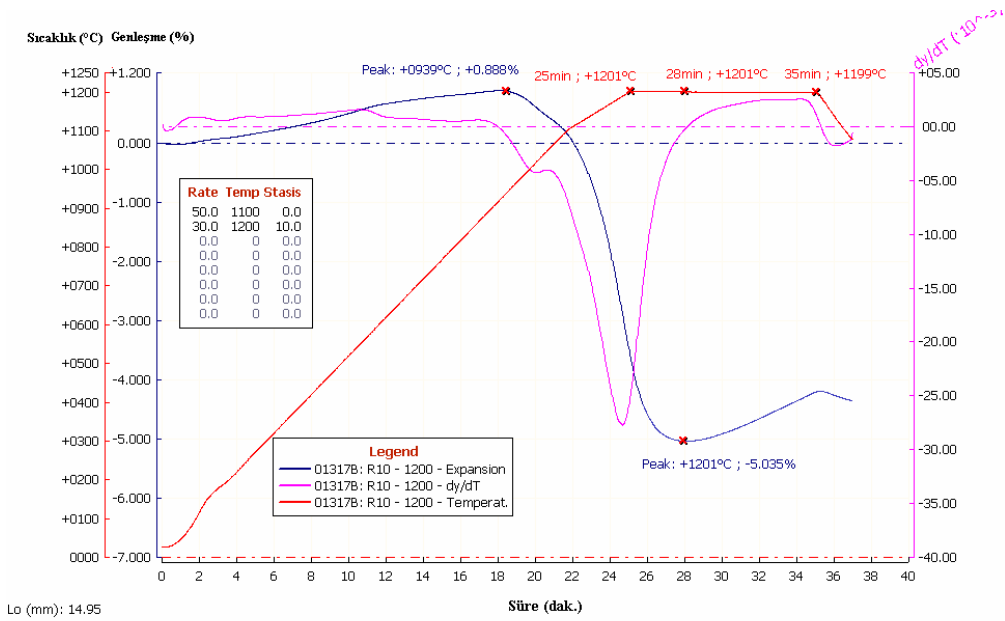


Şekil 12.25. R-4 bünyesinin optimum tepe sıcaklığında bekleme süresi ve % çekme miktarı.

Şekil 12.26' da % 3 manyezit içeren R-5 reçetesinin sürekli pişme periyodunda sinterleme davranışı görülmektedir. Bu bünye için sinterlenme hızının maksimum olduğu flex noktası 1200 °C olarak tespit edilmiştir. Aynı tepe sıcaklığında 10 dk bekletilmek suretiyle yapılan çalışmada bekleme süresi 3 dakika olarak bulunmuş, bu süreden sonra bünyenin aşırı pişme gösterdiği görülmektedir. Şekil 12.27' de maksimum sinterleme sıcaklığında çekme miktarı ise % 5 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 12.26. R-5 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterleme davranışı



Şekil 12.27. R-5 bünyesinin optimum tepe sıcaklığında bekleme süresi ve % çekme miktarı.

Manyezitli bünye ile talk içeren bünye karşılaştırılırsa, manyezitin maksimum sinterlemenin olduğu 'flex' sıcaklığını talktan daha fazla düşürdüğü açıktır. Fakat manyezit pişme aralığını talktan daha fazla daraltmıştır. Bünyelerin 'flex' noktasında çekme değerlerine bakıldığında manyezitli bünye % 5 lik çekme

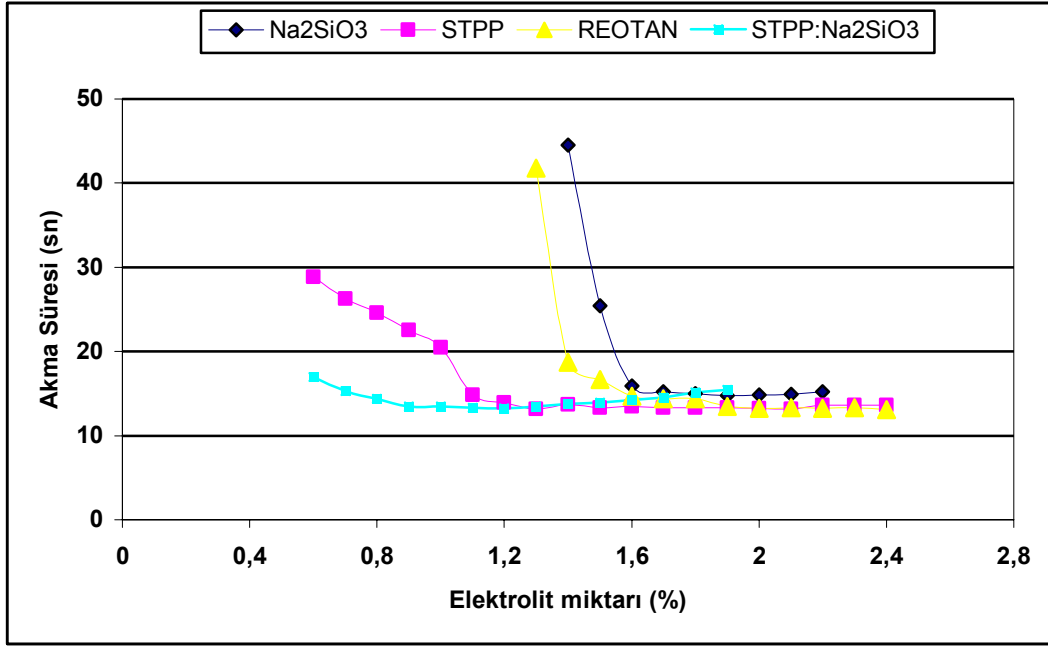
değeri ile talklı bünyeden daha fazla çekme göstermiştir. Çalışmada magnezyumlu bileşenlerin çalışma aralığını daralttığı fakat sinterleme sıcaklıklarını düşürdüğü tespit edilmiştir. Bu çalışmalar literatürdeki çalışmaları desteklemektedir. Maksimum sinterleme sıcaklığından daha düşük tepe sıcaklıkları uygulandığında optimum çalışma sıcaklıkları ve bekleme süreleri tespit edilecektir. Bu tür bünyelerde kabarcıklanma problemi görülebileceğinden pişme rejimlerinin önceden tespit edilmesi üretimde olası kayıpları önleyecektir.

12.4 Birinci Aşama Reçeteleri Reometrik Ölçüm Sonuçları

Birinci grup reçetelerin reolojik davranışlarını incelemek amacı ile reometre ile akma davranışları ve tiksotropileri incelenmiştir. Ayrıca, aynı reçetelerin farklı elektrolitler ile farklı davranışlar vereceği düşünülerek her bir reçetenin bu elektrolitlerle gösterdiği akma davranışları ve optimum elektrolit miktarları tespit edilmiştir.

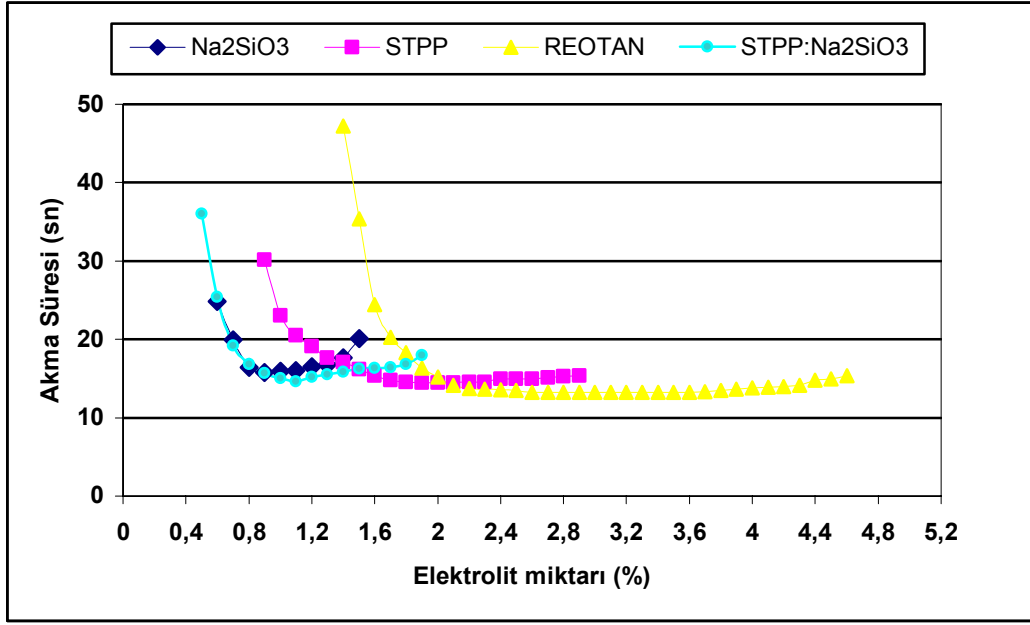
STD, R-1, R-2 ve R-3 reçetelerinin organik ve inorganik deflokulanlar kullanılarak deflokulasyon eğrileri belirlenmiş ve optimum elektrolit miktarları tespit edilmiştir. Bünyenin farklı elektrolitler ile gösterdiği minimum viskozite değerleri birbirine yakındır. Tiksotropi değerleri farklılık göstermektedir.

STD bünye, STPP ve STPP:Na₂SiO₃ karışımı ile daha erken akma göstermiştir. Akmaya başlamak için daha fazla reotan ve sodyum silikata gerek duymaktadır. Ayrıca sodyum silikat ve reotan, STD bünye viskozitesinde stabil bir düşme sağlayamamaktadırlar. Na₂SiO₃:STPP (3:1) karışımı viskoziteye çok çabuk etki etmekte fakat bünye reolojisini olumsuz yönde etkilemektedir. Model reçetenin deflokulasyon eğrisi Şekil 12.28' de görülmektedir.



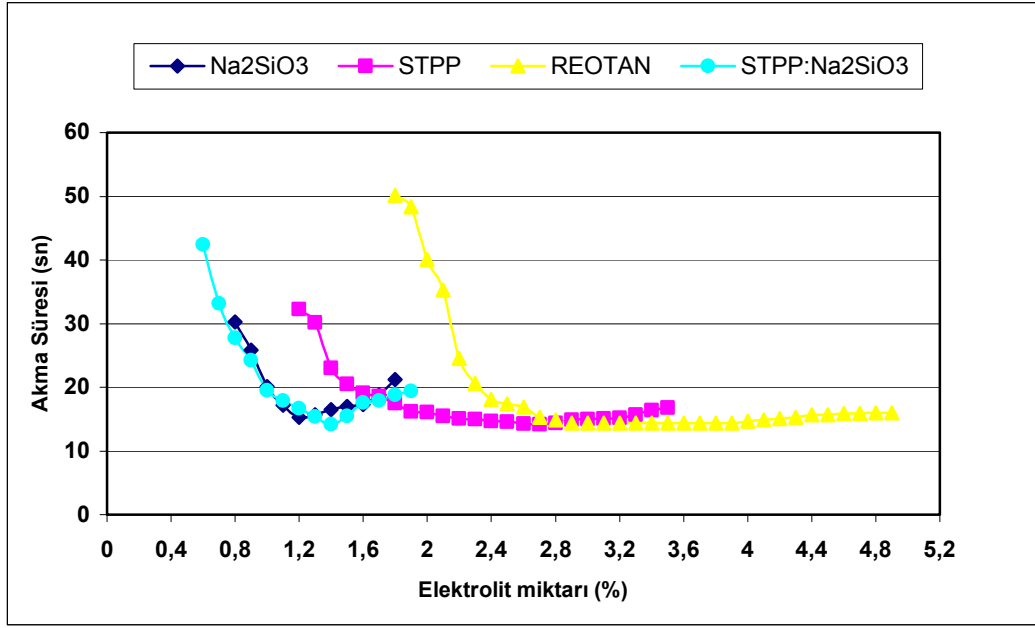
Şekil 12.28. Model reçetenin farklı elektrolit miktarı ile akma süresi değişimi

R-1 reçetesinin model reçeteden tek farkı % 3 oranında talk içermesidir. R-1 reçetesinin deflokulasyon eğrisine bakıldığında Na₂SiO₃' ün dar bir çalışma aralığına neden olduğu görülmektedir. Bu sonuç, bu bünye için işletme şartlarında sıkıntı yaratmaktadır. Bünyeler için en uygun deflokulantın, eklendiğinde bünye görünümünü ve akışını bozmayan, viskozitede kararlı bir düşme sağlayan ve ekonomik olan deflokulant olduğu bilinmektedir. Eğriye bakılacak olursa STPP, reotan ve Na₂SiO₃:STPP (3:1) karışımı geniş bir çalışma aralığı sağlamaktadır. Bu yüzden işletme şartlarına en uygun ve ekonomik elektrolit kullanılabilir. R-1 reçetesinin deflokulasyon eğrisi Şekil 12.29' da görülmektedir.



Şekil 12.29. R-1 reçetesinin farklı elektrolit miktarı ile akma süresi değişimi

R-2 reçetesinde % 3 talk yerine, % 3 manyezit kullanılmıştır. Reçetenin deflokulasyon eğrisine bakılacak olursa R-1 reçetesi ile hemen hemen benzer davranış gösterdiği görülebilir. Na₂SiO₃ ve Na₂SiO₃:STPP (3:1) dar bir çalışma aralığına neden olmuştur. Bunun nedeni sodyum silikatın bünyedeki fazla miktardaki +2 değerlikli magnezyumu defloküle etmeye yeterli olmamasıdır. Proses suyundan gelen diğer +2 değerlikli katyonların da varlığı düşünülürse stern tabakası bu katyonları adsorbe etme eğiliminde olacak ve sistem kolaylıkla topaklanmaya uğrayacaktır. Sodyum silikatın sağladığı itme etkisi Van der Waals çekim kuvvetlerinin üstesinden gelmeye uzun vadede yeterli olmamaktadır. STPP ve organik bir deflokulant olan reotan (sodyum poli akrilat) daha geniş bir çalışma aralığı sağlamaktadır. Reotan sterik etki sağlayarak partiküllerin temas etmesini engellemektedir. STD, R-1 ve R-2 bünyeleri için optimum organik deflokulasyon miktarı yani organik zincirlerin taneleri birbirinden uzaklaştırmak için tane yüzeyini kaplaması gereken miktar fazladır. Yani akış sağlamak için reotan diğer elektrolitlere göre daha fazla eklenmelidir. Fakat reotan hem viskozitede stabil bir düşüş sağlamakta hem de çalışma aralığını genişletmektedir. İşletme şartlarındaki olumsuzluğu ise maliyetinin yüksek olmasıdır. R-2 reçetesinin deflokulasyon eğrisi Şekil 12.30' da görülmektedir.



Şekil 12.30. R-2 reçetesinin farklı elektrolit miktarı ile akma süresi değişimi

Çizelge 12.8’ de reçetelerin farklı deflokulantlarla gösterdikleri ilk akma süreleri, ikinci akma süreleri ve tiksotropi değerleri görülmektedir. Çamurların viskozitelerinin ilk yükselmeye başladığı noktadaki akma süreleri V1, 30 dakika sonra beklendikten sonraki akma süreleri ise V2 olarak kaydedilmiş, bu iki akma süresi arasındaki fark ise çamurun tiksotropisi olarak ölçülmüştür. Üç bünyede de en düşük tiksotropi değeri reotan ile elde edilmiştir. Çamur kararlılığını bozmadan viskozitede kararlı bir düşme sağlanmıştır. Diğer elektrolitler kullanıldığında, işletme şartlarında etkin bir karıştırma ile herhangi bir sorunla karşılaşılacağı düşünülmemektedir.

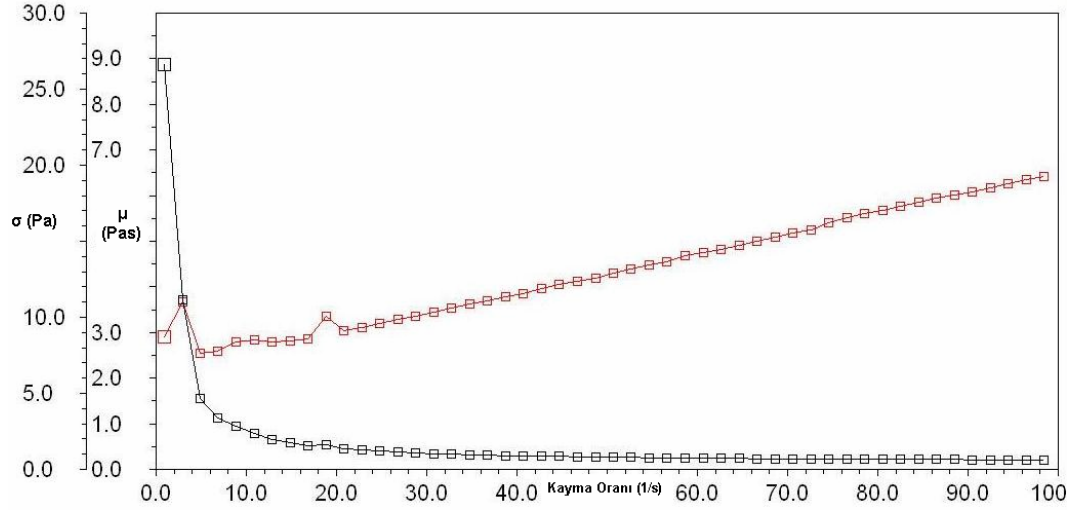
Çizelge 12.8. Bünyelerin farklı elektrolitler ile gösterdiği davranışlar

Reçete	Na ₂ SiO ₃			STPP			REOTAN			Na ₂ SiO ₃ : STPP		
	V1	V2	Tiks.	V1	V2	Tiks.	V1	V2	Tiks.	V1	V2	Tiks.
STD	14.89	26.25	11.36	13.64	26.30	12.66	13.35	16.21	2.86	13.78	22.61	8.83
R-1	15.96	25.13	9.17	14.45	26.28	11.83	13.34	15.79	2.45	14.61	27.83	13.2
R-2	15.24	26.12	10.88	14.20	27.32	13.12	14.35	17.10	2.75	14.16	28.14	13.9

1.aşama reçetelerinin reometrik ölçümleri koni plaka başlık kullanılarak Bohlin Gemini marka reometre ile yapılmıştır. Buna göre bütün reçeteler (STD,

R-1, R-2, R-3, R-4, R-5) kayma ile incelen (pseudoplastik) davranış göstermektedirler.

Model reçetenin artan kayma oranı ile gösterdiği davranış Şekil 12.31’ de görülmektedir.



Şekil 12.31. Model reçetenin artan kayma oranı ile gösterdiği davranış

Şekilde de görüldüğü üzere std reçete çamurunun viskozitesi doğrusal bir şekilde artan kayma oranı ile düşmektedir. 1.aşama reçetelerinin hepsi kayma oranı ile incelen davranış göstermektedir. Reçetelerdeki tek farklılık son viskozite değerleridir. Reçetelerin 100 (1/s) kayma oranındaki son viskozite değerleri Çizelge 12.9’ da görülmektedir.

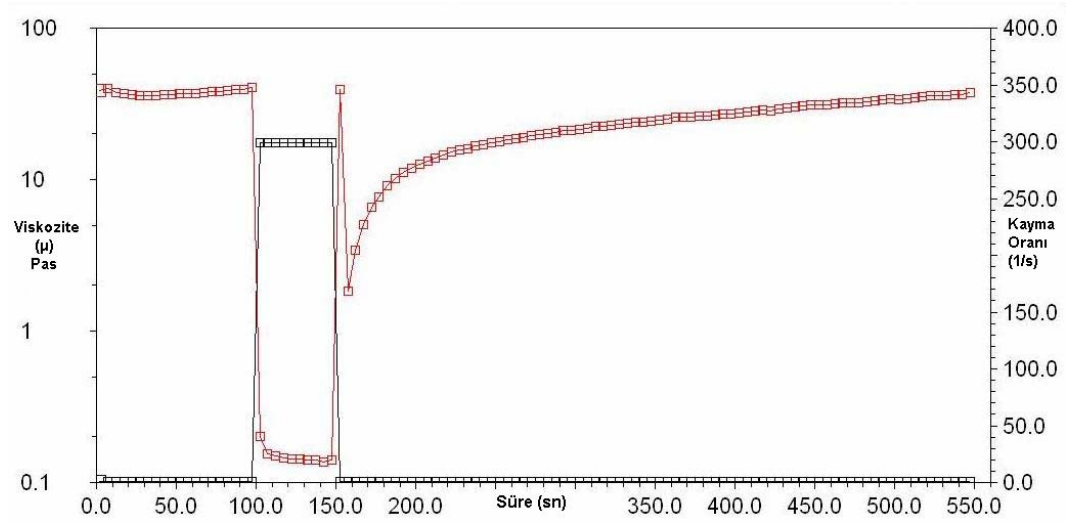
Çizelge 12.9. Bünyelerin 100 (1/sn) kayma oranındaki son viskozite değerleri

	STD	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
Son viskozite (Pa)	1.95×10^{-3}	1.24×10^{-3}	2.27×10^{-3}	2.69×10^{-3}	1.41×10^{-3}	2.28×10^{-3}

Ağırlıkça % 3 manyezit içeren R-2 ve R-5 çamurlarının, ağırlıkça % 3 talk içeren R-1 ve R-4 çamurlarına göre daha fazla olduğu görülmektedir. Artan toprak alkali yüzdesi sonucu ortama giren +2 değerlikli katyonların çift tabakanın sıkışmasına ve viskozitenin artmasına yol açtığı düşünülmektedir. Manyezit

içeren çamurların viskozitesinin düşürülmesi için daha fazla deflokülan istemesi, bu sonuçların son viskozite değer sonuçlarını doğrular nitelikte olduğunu göstermektedir. MgO' in suda çözünmesinden kaynaklanan ortamın PH değerinin yükselmesi aynı kayma oranında yüksek viskoziteye neden olduğu düşünülmektedir.

1. aşama reçetelerinin tiksotropi ölçümleri yapılmıştır. Model reçetenin tiksotropi ölçüm grafiği Şekil 12.32' de görülmektedir.



Şekil 12.32. Model reçetenin tiksotropi ölçüm grafiği

Reçeteler farklı tiksotropi değerleri göstermişlerdir. Değerler Çizelge 12.10' da görülmektedir.

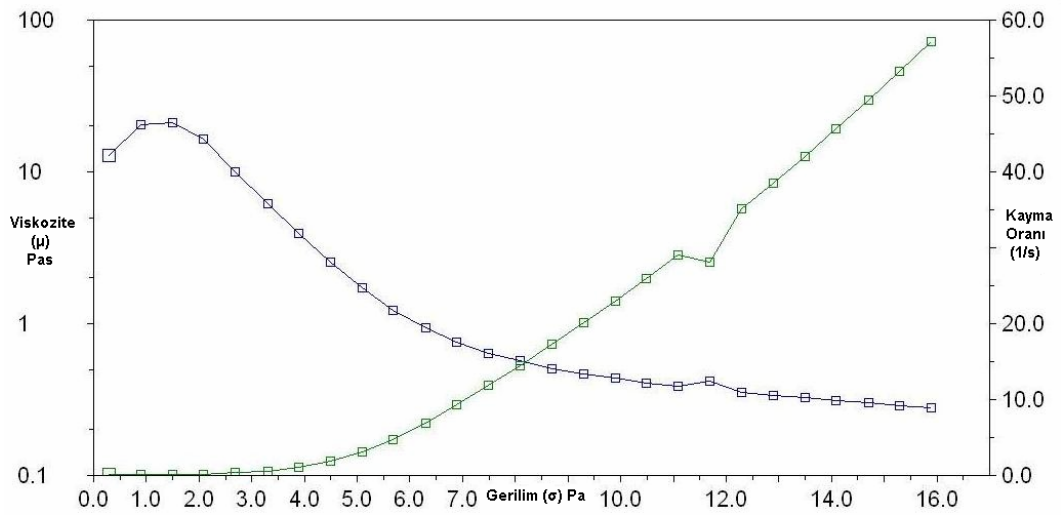
Çizelge 12.10. Bünyelerin tiksotropi değerleri (sn)

	STD	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
Tiksotropi Değeri (sn)	471,48	499,49	663,46	230,15	260,18	255,10

Tiksotropi ölçüm sonuçlarına göre, ilk üç reçetede tiksotropi değerlerinin giderek arttığı görülmektedir. Artan MgO' in ortamın PH' sini ve proses suyundaki kanyonlar ile birleşerek çamur reolojisini bozduğu düşünülmektedir. Son üç reçetede tiksotropi değerleri düşmüştür. Bunun nedeninin optimum elektrolit yüzdesinin fazla olan killerin reçeteden çıkartılması olduğu

düşünülmektedir. Kullanılan hammaddelerde kil 1 ile minimum viskozite % 0,25 miktarda deflokülan ile elde edilirken, kil 2 ile minimum viskozite değeri % 0,66 deflokülanla elde edilmektedir.

Reolojik ölçümlerde, reometre ile yapılan son ölçüm akma noktası tespitidir. Bünyenin kaymaya gösterdiği maksimum direnç yani yapının bozulmaya başladığı nokta akma noktası olarak belirlenmektedir. Model reçetenin artan gerilme değerine karşılık gösterdiği direnci gösteren eğri Şekil 12.33' de görülmektedir. Akma noktası her bir reçete için farklılık göstermektedir. Reçetelerin akma noktası viskozite değerleri ve bu değerlere karşılık gelen gerilme değerleri Çizelge 12.11'de verilmiştir.



Şekil 12.33. Model reçetenin artan stres değerine karşılık gösterdiği direnç

Çizelge 12.11. Bünyelerin akma noktası değerleri

	STD	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
Akma Noktası viskozite değeri (Pas)	20,43	6,90	206,80	-	7,28	143,75
Kayma Stres Değeri (Pa)	0,91	0,91	1,50	-	0,91	0,91

Akma noktası test sonuçları tiksotropi değerlerini doğrular niteliktedir. R-2 ve R-5 reçetelerinin akması için gereken kuvvet değeri diğer reçetelerden

oldukça yüksektir. Bunun nedeninin sistemdeki Mg^{+2} gibi yer değiştirebilen katyonların ortam suyu ile birleşerek çökmesi böylece çamur viskozitesinin önemli derecede arttığı düşünülmektedir. Bu katyonlar stern tabakası tarafından daha güçlü adsorbe edilmekte ve zeta potansiyelini düşürmektedirler. Belirli bir konsantrasyonun (kritik topaklanma konsantrasyonu) üzerinde topaklanmaya neden olmaktadır. Bu reçeteler akma noktalı incelen akış göstermektedirler.

Bu çalışmada, optimum elektrolit testinden de görüldüğü üzere talk ve manyezit içeren bünyeler için en etkili elektrolitler, sodyum silikat ve STPP' dir. Bu elektrolitler elektrostatik deflokulasyon sağlayarak, sodyumun taneler tarafından çekilmesini ve Mg^{+2} gibi sistem kararlılığını bozacak iyonları yer değiştirme sayesinde sistemden uzaklaşmasını sağlamaktadırlar.

Süspansiyon reolojisine ortamın PH değeri ve katyon konsantrasyonu etki etmektedir. İşletmelerde çalışma yapılırken suyun PH değeri ve içerdiği katyonlar tayin edilmelidir. Eğer kullanılabilirse katyonlarından mümkün olduğunca temizlenmiş su kullanılmayı ya da killer yıkama işlemine tabi tutulmalıdır. Bu iki işlemin işletmeler açısından oldukça maliyetli olduğu düşünülürse, en azından proses suyunun sertliği ve PH si bilinmelidir. En uygun deflokulant türü ve miktarı ancak sistem şartlarının doğru analizinden sonra mümkün olabilmektedir.

12.5. İkinci Aşama Reçeteleri Fizikomekaniksel Test Sonuçları

Standart reçeteye farklı bileşenlerin etkisini incelemek amacı ile çeşitli bor türevleri kullanılarak yeni reçeteler geliştirilmiştir. Standart reçeteye % 0,3, % 0,6, % 0,9 oranlarında borik asit eklenerek R-6a, R-6b ve R-6c reçete serileri geliştirilip borik asitin sinterleme ve bünye reolojisi üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Başka bir bor türevi olan boraks penta hidrat, R-6 reçete serisi ile aynı oranda borun bünyeye eklenmesi ile R-7 serisi oluşturulmuştur. Bor türevlerinin bünye reolojisi üzerindeki olumsuz etkisi bilindiğinden dolayı bu seri reçetelerin reolojik davranışları, reometre ve optimum elektrolit miktarı tespiti ile incelenmiştir.

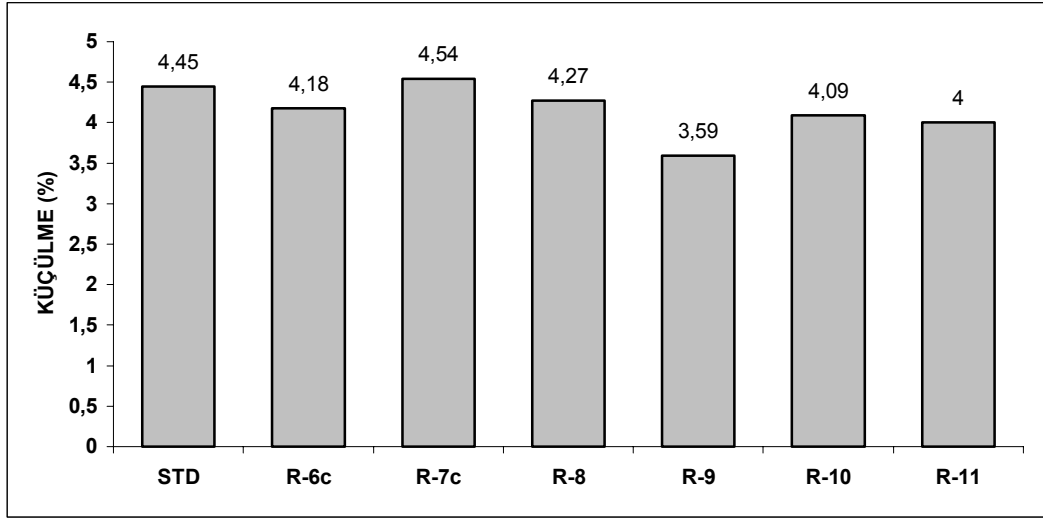
Yapılan fiziko mekaniksel testler sonucunda gerek (L^*) değerleri gerekse pişme mukavemeti değerleri istenilen sonucu vermediğinden dolayı reçetelerde modifikasyon yoluna gidilmiş, R-8, R-9, R-10 ve R-11 reçeteleri hazırlanmıştır. Reçetelerin fiziko mekaniksel test sonuçları Çizelge 12.12’ de görülmektedir.

Çizelge 12.12. 2.grup reçetelerin pişme sonrası fiziko mekaniksel özellikleri

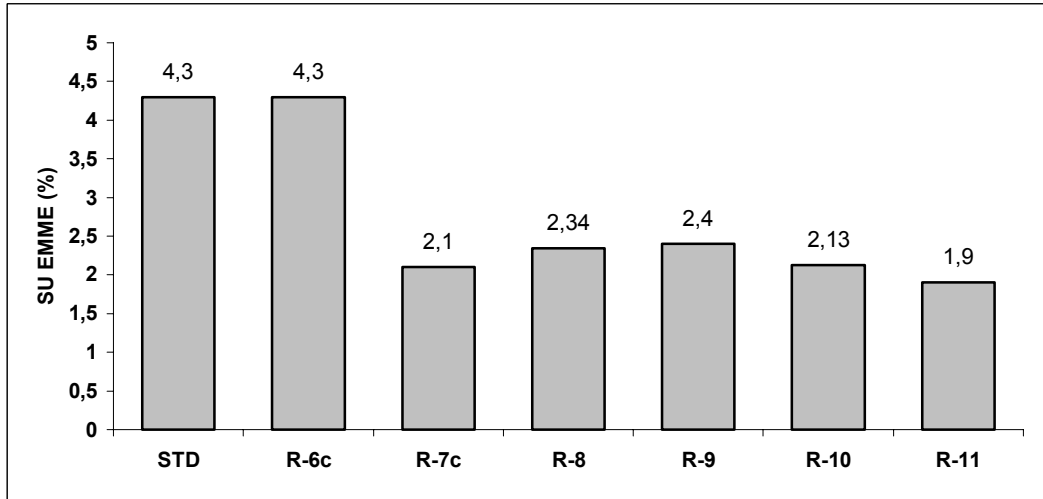
	STD	R-6c	R- 7c	R - 8	R - 9	R-10	R-11
EBAT	105,1	105,4	105	105,3	106,05	105,5	105,6
ÇEKME (%)	4,45	4,18	4,54	4,27	3,59	4,09	4,00
SU EMME (%)	4,30	4,30	2,10	2,34	2,40	2,13	1,9
KURU MUK (N/mm²)	3,05	3,46	5,40	3,27	7,05	4,18	4,11
P.MUK. (N/mm²)	14,99	12,64	20,59	36,35	36,85	41,80	48,88
L*	70,60	67,92	66,43	74,18	78,13	76,41	75,83
a*	3,60	2,73	2,30	1,27	1,06	1,40	1,10
b*	15,28	13,83	14,47	11,23	11,36	11,27	10,79
A . Z (%)	4,11	4,12	4,09	3,82	3,38	3,69	3,55

Ürün kalitesinden ödün vermeden sinterleme sıcaklığının düşürülmesi için kullanılan bor türevleri ile geliştirilen reçetelerde; R-6c, R-8, R-9 ve R-10 reçetelerinde % 0,9 oranında borik asit, R-7c ve R-11 reçetelerinde sisteme aynı oranda bor girecek miktarda (%1,05) boraks penta hidrat kullanılmıştır.

Bünyelerin küçülme değer sonuçları Şekil 12.34’ de görülmektedir. Normalde küçülme değerinin artması ile bisküvi mukavemetlerinde artış ve su emme değerlerinde düşme beklenir. Sonuçlara bakıldığında en yüksek su emme değeri STD ve R-6c reçetesinde görülmüştür. Bu iki reçetenin bisküvi mukavemet değeri diğer reçetelere göre en düşük değerdedir.



Şekil 12.34. İkinci aşamada hazırlanan bünyelerin % küçülme değerleri

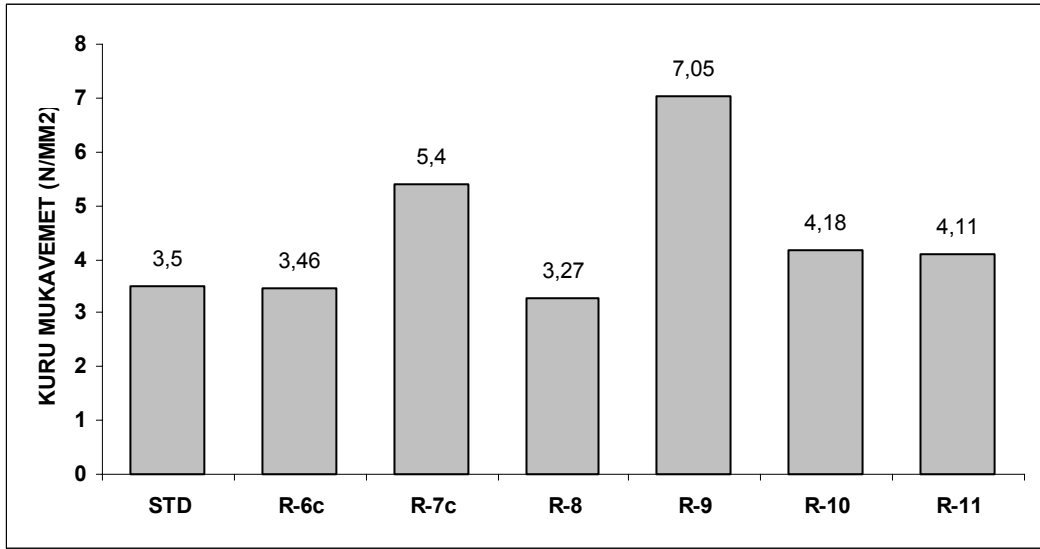


Şekil 12.35 İkinci aşamada hazırlanan bünyelerin % su emme değerleri

R-7c reçetesinde boraks penta hidratin eklenmesi ile artan sodyum oranı ile ergiticilik bir miktar daha artırılmış, su emme değeri % 2,1' e düşürülmüştür. Bisküvi mukavemet değeri de R-6c ve model reçeteye göre artmıştır. Bunun nedeninin bünyedeki sodyum oksit olduğu düşünülmektedir. R-7c bünyesinin toplam küçülme değerinin fazla olması da bu sonuçları doğrulamaktadır.

Bor türevlerinin (maksimum %1) bünye kuru mukavemetini artırdığı çalışmalar kanıtlanmış ve çalışmalar literatürde mevcuttur. STD, R-6c ve R-7c reçetelerinin kuru mukavemet sonuçlarına göre STD reçeteye eklenen % 0,9

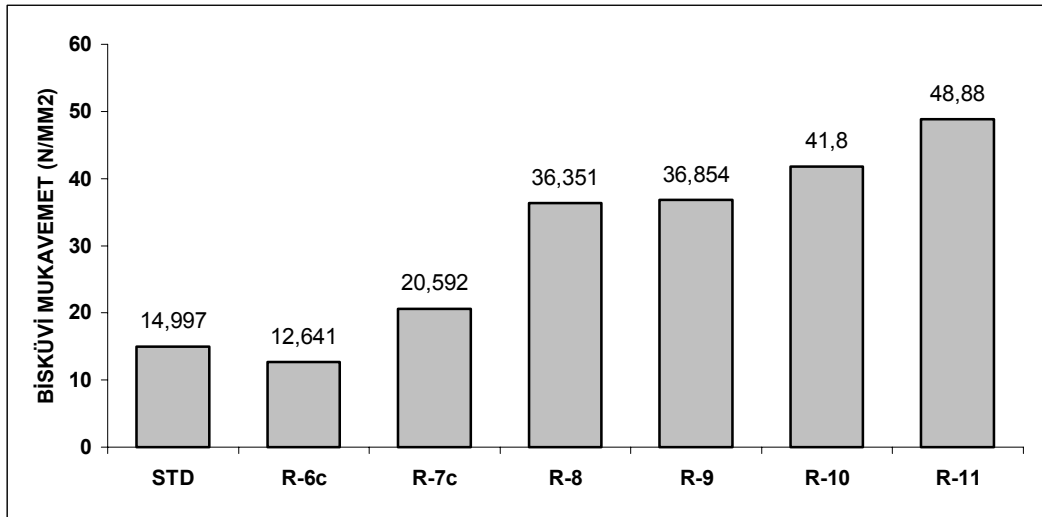
oranında borik asitin kuru mukavemette herhangi bir artışa neden olmadığı görülmektedir. Fakat R-7c reçetesindeki % 1,05 oranındaki boraks penta hidrat kuru mukavemeti STD reçeteye göre % 54 oranında artırmıştır. Kuru mukavemetlerin genelde düşük değerlerde olması, kullanılan killerin plastiklik özelliklerinin düşük olmasına bağlanmaktadır. İkinci aşamada çalışılan reçetelerin kuru mukavemet sonuçları Şekil 12.36' da görülmektedir.



Şekil 12.36 İkinci aşamada hazırlanan bünyelerin kuru mukavemet değerleri

Bu sonuçlardan yola çıkılarak, plastiklik özelliği düşük killer (kil 3 ve kil 4) ve pegmatit sistemden çıkartılarak R-8 ve R-9 reçeteleri hazırlanmıştır. Bu reçeteler hemen hemen benzer reçetelerdir. İki reçete de % 0,9 oranında borik asit içermektedir. Su emme ve bisküvi mukavemet değerleri değerleri yakın değerlerdedir. Göze çarpan tek fark kuru mukavemetlerdir. R-9 bünyesinin kuru mukavemeti, R-8 reçetesinden % 116 fazladır. İki reçetedeki tek farkın % 4' lük Kil-2 olduğu göz önüne alınırsa deneyler sırasındaki bazı hatalardan söz etmek mümkündür. Granül nemlerinin eşit olduğu (% 5-6) düşünülürse pres dolumundaki bir hatanın kuru mukavemetin düşük olmasına neden olabileceği düşünülmektedir. Havalı basım, kuru mukavemetin düşmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak R-9 reçetesi göz önüne alındığında borik asit, bünye kuru mukavemetinin göze çarpan miktarda yükselmesini sağlamıştır.

R-10 ve R-11 reçeteleri için su emme ve kuru mukavemet deney sonuçları yakın değerler vermektedir. Su emme değeri R-10 reçetesi ile % 2.13' e R-11 reçetesi ile % 1,9' a çekilmiştir. Reçeteler ile istenilen su emme değerine (mak. %3) ulaşılmıştır. Bu iki reçetede bor türevleri kullanılmasına rağmen kuru mukavemet deney sonuçları istenilen değeri ($5N/mm^2$) almaya yetmemiştir. Fakat pişme mukavemeti değerlerine bakıldığında, R-10 reçetesi ile $41,8 N/mm^2$ ve R-11 reçetesi ile $48,88 N/mm^2$ gibi istenilen değerler (min. $27 N/mm^2$) elde edilmiştir. R-11 reçetesinde mukavemetin daha yüksek çıkması boraks penta hidrattan gelen artan sodyumdan kaynaklandığı düşünülmektedir. En düşük su emme değeri (% 1,9) bu reçetede elde edilmiştir. Reçetelerin bisküvi mukavemet değerleri Şekil 12.37' de görülmektedir.

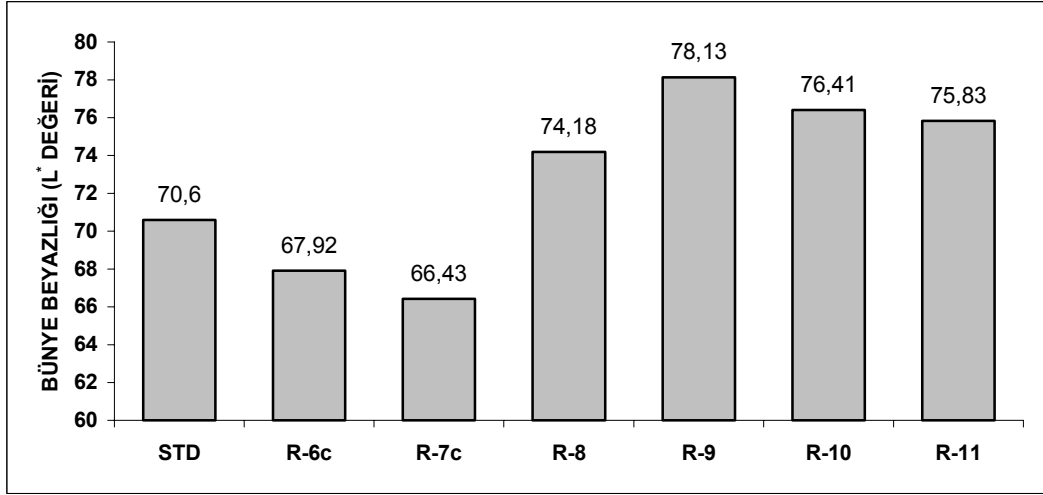


Şekil 12.37. İkinci aşamada hazırlanan bünyelerin bisküvi mukavemet değerleri

Reçetelerin işletmelerde kullanılabilirliği için en sağlıklı karar ancak reoloji ve optik dilatometre sonuçlarından sonra verilebilecektir.

İkinci aşama reçetelerini oluşturulmasındaki amaç, bünye özelliklerini bozmadan, yüksek beyazlıkta, düşük sıcaklıkta sinterlenebilen bünye geliştirmektir. Reçetelerin L^* değerlerine bakıldığında, kaolen oranının fazla olduğu R-9 bünyesi en yüksek L^* değeri vermektedir. R-8 reçetesinin L^* değerinin R-9 bünyesinden düşüktür. Yapılan çalışmalarda Kil 2' nin $1150\text{ }^\circ\text{C}$ ' de pişme

renginin koyu krem olduğu tespit edilmiştir. Kil 2' nin bu yüzden pişme rengini kötü etkilediği düşünölmektedir. STD, R-6c ve R-7c bünyelerinin L^* değerlerinin oldukça düşük çıkması kullanılan killerden kaynaklanmaktadır. Bu killerin yüksek beyazlık istenen bünyelerde kullanılabilir olduğunu söylemek mümkün değildir. Bünyelerin L^* değerleri Şekil 12.38' de görölmektedir.

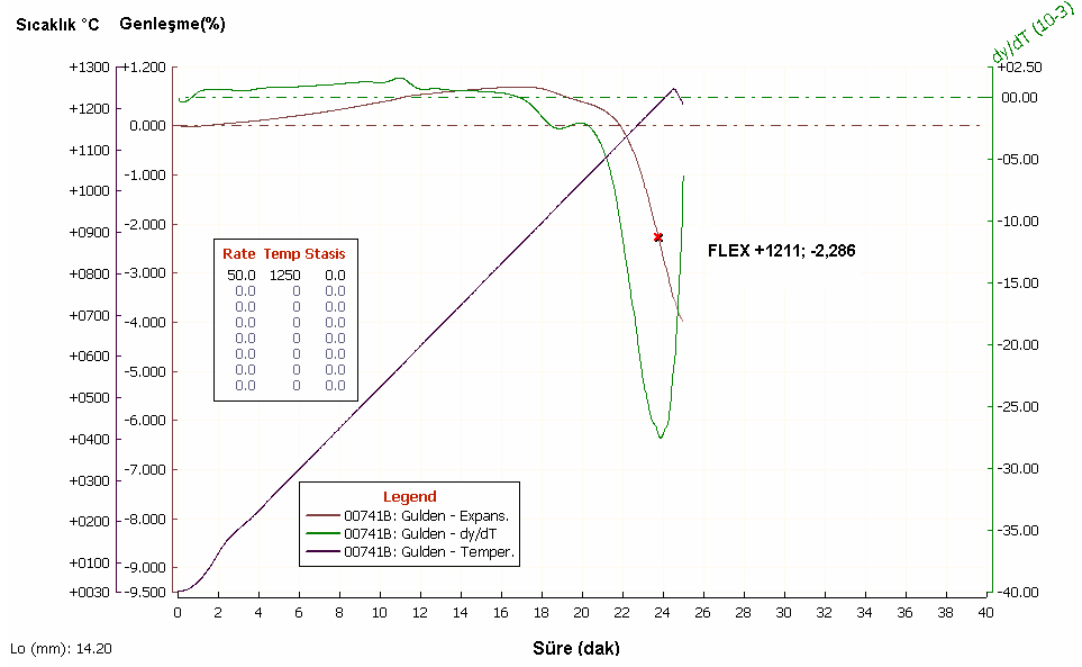


Şekil 12.38 İkinci aşamada hazırlanan reçetelerin L^* değerleri

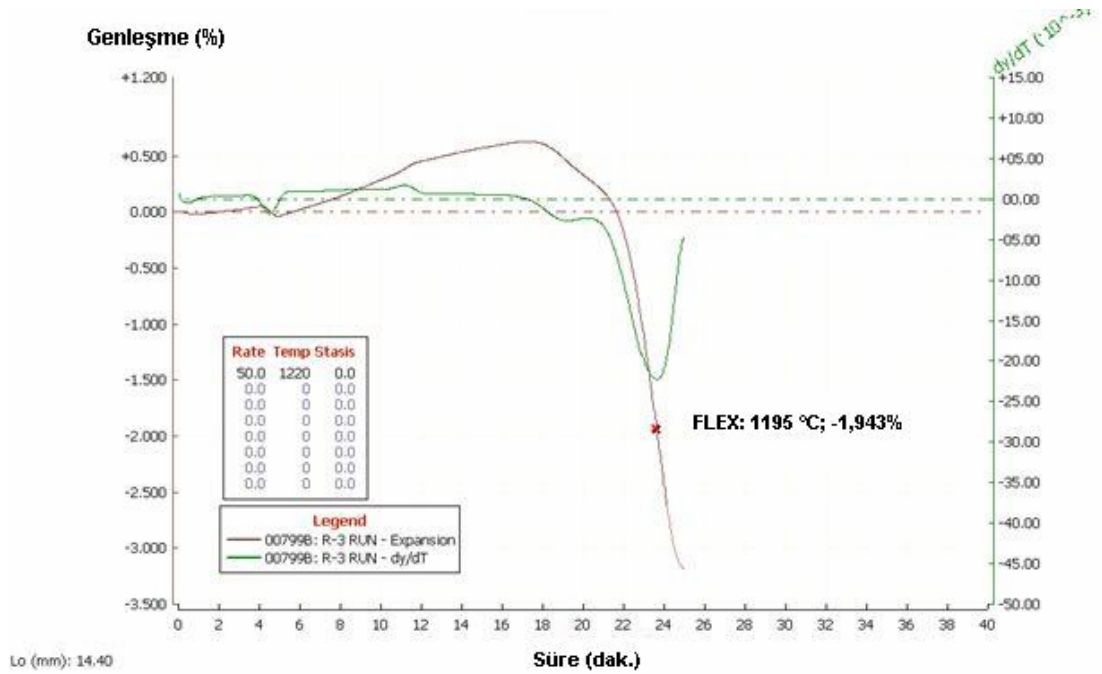
12.6. İkinci Aşama Reçeteleri Optik Dilatometre Analizleri

Bor türevlerinin sinterlemeye etkisinin tespiti amacı ile ağırlıkça % 0,9 borik asit içeren R-6c reçetesi ve ağırlıkça % 1,05 boraks penta hidrat içeren R-7c reçetesinin sinterlenme sıcaklıklar tespit edilmiş, sonuçlar standart reçeteninkilerle karşılaştırılmıştır. Standart reçetede sinterlemenin maksimum olduğu “flex” değeri 1211 °C olarak bulunmuştur. Model reçetenin sürekli pişme periyodundaki davranışı Şekil 12.39' da verilmektedir. % 0,9 borik asit içeren R-6c reçetesi için sinterlemenin maksimum olduğu sıcaklık 1195 °C olarak bulunmuş ve bünye, bu sıcaklık değerinden 10 °C altında pişirime tabi tutulmuştur. Şekil 12.40' da R-6c reçetesinin sürekli pişme periyodundaki davranışı, Şekil 12.41' de ise aynı reçetenin optimum tepe sıcaklığının 10 °C altında bekleme süresi ve % çekme miktarı görölmektedir. Şekil 12.41 incelenecek olursa 1185°C'de bünye deformasyona uğramadan çekmeye devam etmektedir. Buradan yola çıkılarak

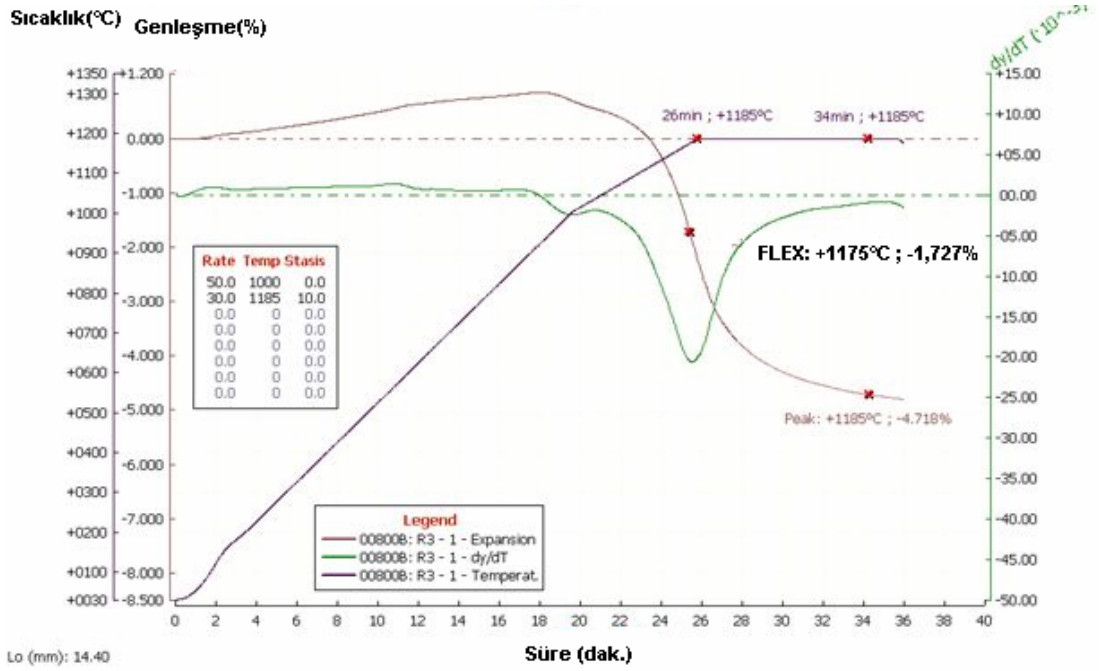
borik asitin maksimum sinterleme sıcaklığını yaklaşık 25 °C düşürdüğü görülmektedir.



Şekil 12.39. Model bünyenin sürekli pişme periyodunda sinterleme davranışı.

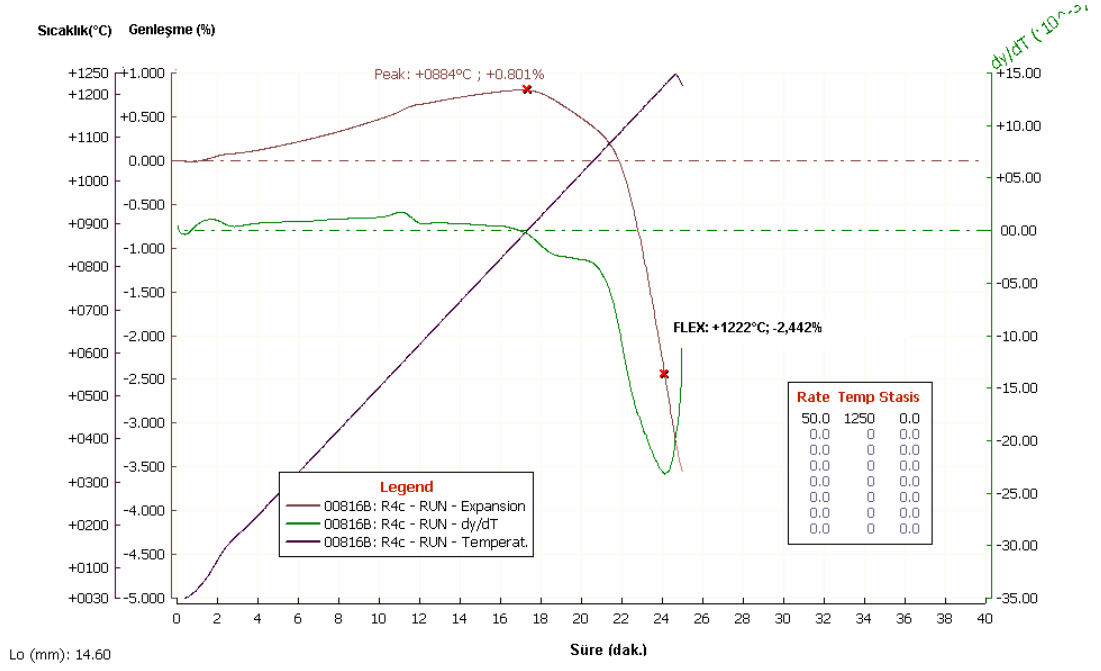


Şekil 12.40. R-6c bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterleme davranışı.



Şekil 12.41. R-6c bünyesinin optimum tepe sıcaklığının 10 °C altında bekleme süresi ve % çekme miktarı.

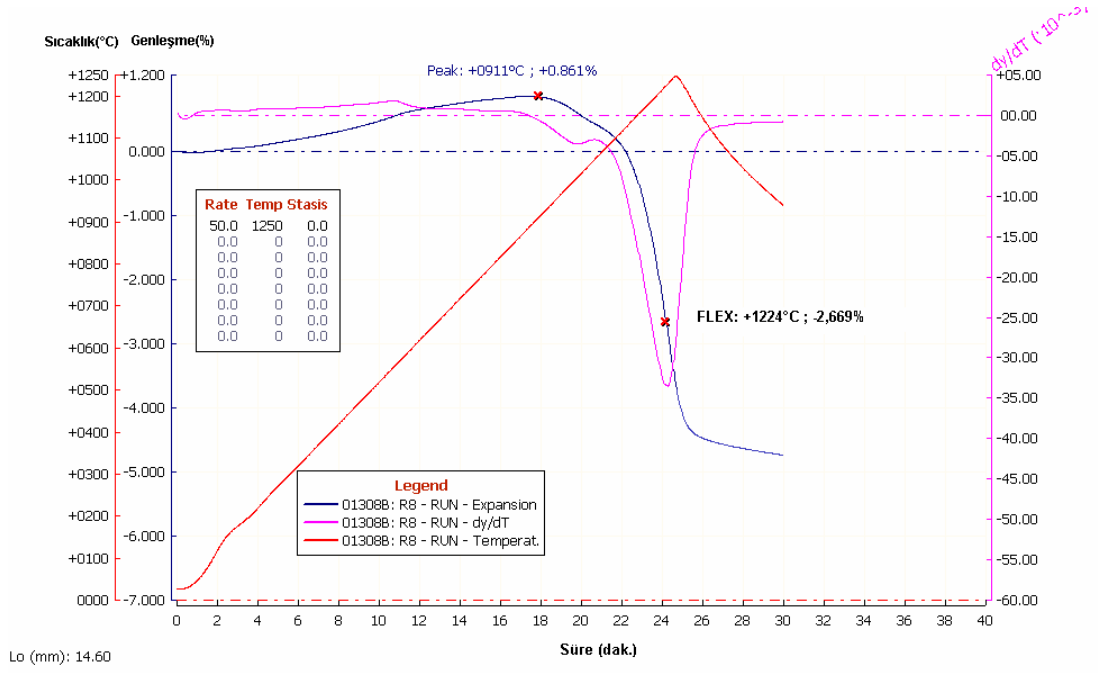
Şekil 12.41’ de genişleme eğrisi türevinin sıfır olduğu nokta sinterleşmenin tamamlandığı nokta olarak adlandırılır ve bu noktaya karşılık gelen zaman da tepe sıcaklığında bekleme süresidir. R-6c bünyesi için bekleme süresi 8 dakika olarak tespit edilmiştir. Boraks penta hidrat ise beklenenin aksine model reçeteye göre “flex” sıcaklığında herhangi bir düşme sağlamamıştır. R-7c reçetenin sürekli pişme periyodundaki davranışı Şekil 12.42’ de verilmektedir.



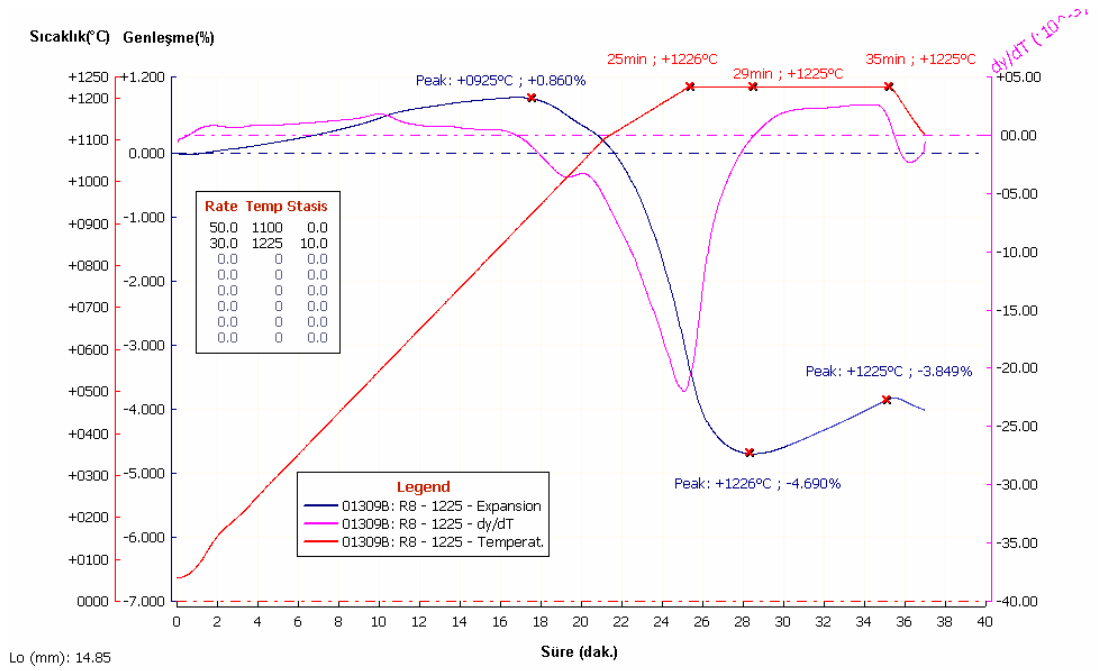
Şekil 12.42. R-7c bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterleme davranışı

Boraks penta hidratin etkisini tam olarak görmek amacı ile “flex” noktası sıcaklığının altında ve üstünde pişme rejimleri uygulanarak hem vitrifikasyon aralığı (bekleme süresi) hem de en uygun pişme sıcaklığı tespit edilebilir.

Şekil 12.43’ de R-9 reçetesi için 50 °C / dk ısıtma hızı ile 1250 °C’ye kadar sürekli pişme periyodu uygulanmıştır. Genleşme eğrisi üzerinde “flex” noktası olarak tanımlanan nokta 1225 °C olarak tespit edilmiştir. Şekil 12.37’ de ise Şekil 12.44 üzerinde tespit edilen tepe sıcaklığında (flex noktası) 10 dk bekletilmek suretiyle sinterleme davranışı incelenmiştir. Tepe sıcaklığında oldukça dar bir vitrifikasyon aralığı elde edilmektedir ki bu üretimde sorun yaratabilecek dar bir aralıktır. Bünye, 4. dakikadan sonra bünye aşırı pişme göstermiştir. Buradan yola çıkılarak uygulanan sıcaklığın bünyeye fazla geldiği söylenebilir. Sıcaklık eğrisi incelenecek olursa bünye 4. dakikadan sonra genişlemeye başlamış ve 6 dakikada % 0,841 genişlemiştir. Bu sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda pişme rejimi uygulayarak bekleme süresinin uzatılabilmesi mümkün olabilecektir.



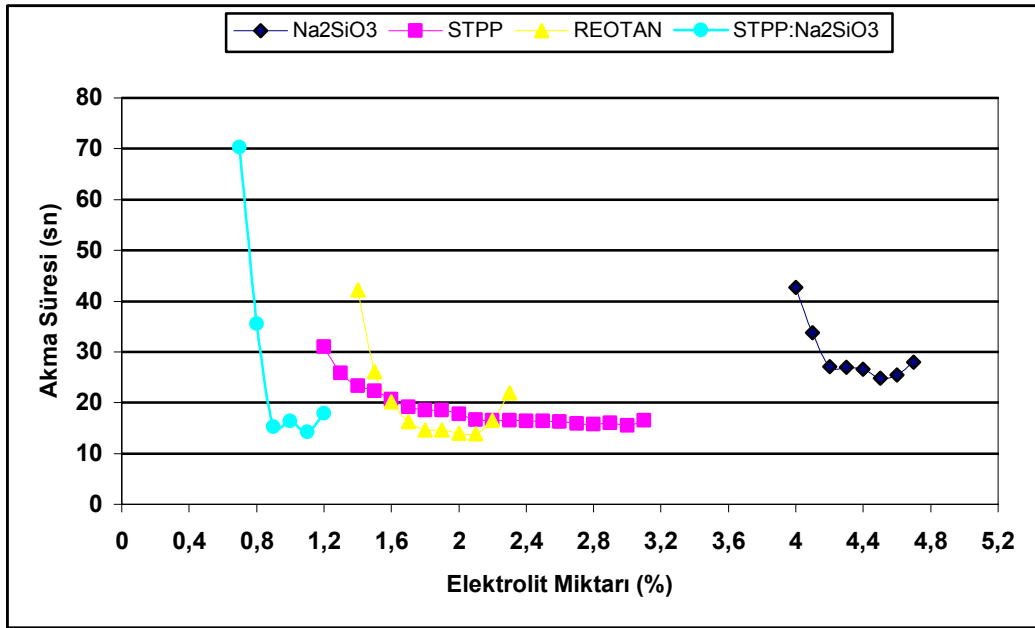
Şekil 12.43. R-9 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterleme davranışı.



Şekil 12.44. R-9 bünyesinin optimum tepe sıcaklığının 10°C altında bekleme süresi ve % çekme miktarı.

12.7. İkinci Aşama Reçeteleri Reometrik Ölçüm Sonuçları

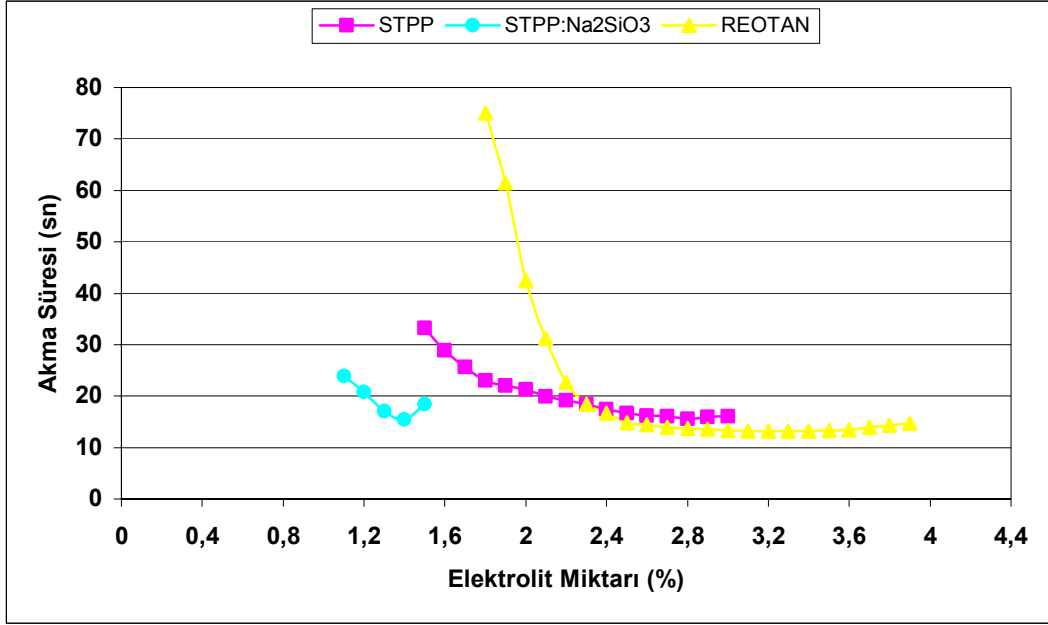
Bor türevlerinin bünye reolojisi üzerindeki kötü etkisi bilindiğinden, ikinci aşama reçetelerde reoloji çalışmaları daha da önem kazanmıştır. R-6 ve R-7 seri reçetelerin farklı tür ve miktardaki elektrolitler ile gösterdiği viskozite değerlerini gösteren grafikler aşağıda görülmektedir. Bor eklenen reçetelerde, bünyede akışkanlık sağlamak her elektrolit ile mümkün olmamıştır. Örneğin reçetelerde bor miktarı arttıkça sodyum silikatın etkisinin azaldığı görülmektedir. Sodyum silikat, sadece % 0,3 borik asit içeren reçetede ancak yüksek miktarda eklendiğinde, yüksek viskozite ve dar çalışma aralığı vermektedir. Yani çamur minimum viskoziteye sahipken ilave edilecek az miktarda deflokülan ile viskozite hemen yükselmeye başlamaktadır. Şekil 12.45’ de R-6a reçetesinin farklı elektrolit miktarı ile viskozite değişimi görülmektedir.



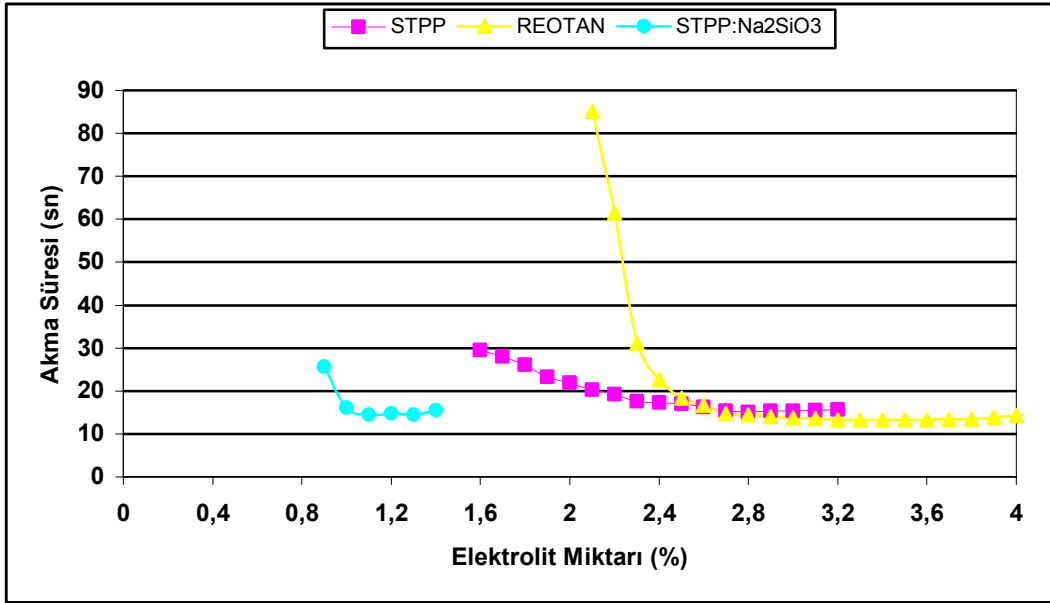
Şekil 12.45. R-6a reçetesinin farklı elektrolit miktarı ile akma süresi değişimi

Literatürde yapılan çalışmalardan yola çıkarak sodyum silikat:STPP (3:1) karışımı denenmiştir. Bu karışım, % 0,3 borik asit içeren reçetede viskozite düşmesine etkili olmuş, fakat % 0,6 ve % 0,9 borik asit içeren bünyelerde çok dar çalışma aralığına neden olmuştur. Şekil 12.46’ da R-6b reçetesinin farklı

elektrolit miktarı ile viskozite değişimi ve Şekil 12.47' de R-6c reçetesinin farklı elektrolit miktarı ile viskozite değişimi görülmektedir.



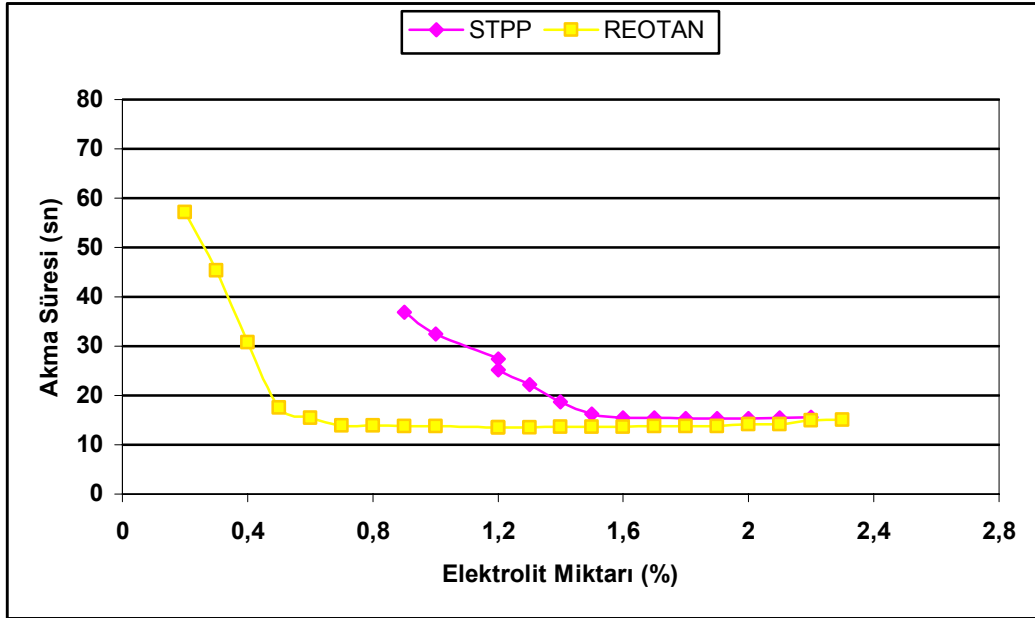
Şekil 12.46. R-6b reçetesinin farklı elektrolit miktarı ile akma süresi değişimi



Şekil 12.47. R-6c reçetesinin farklı elektrolit miktarı ile akma süresi değişimi

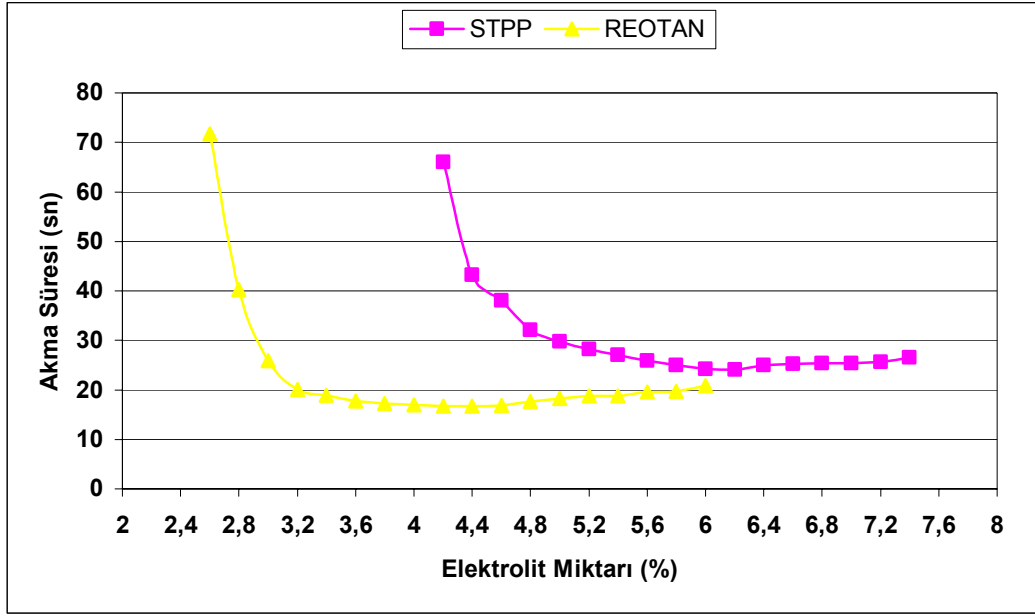
Boraks penta hidrat içeren çamurun (R-7c) viskozitesi sodyum silikat:STPP (3:1) ile düşürülemedi. Çamur oldukça tiksotropik özellik göstermiş ve topaklanmıştır. R-7c reçetesinde en uygun akma süreleri STPP ve

Reotan ile sağlanmıştır. Reotan çamur viskozitesini STPP' ye göre daha stabil bir şekilde düşürmüştür. Şekil 12.48' de R-7c reçetesinin farklı elektrolit miktarı ile viskozite değişimi görülmektedir.

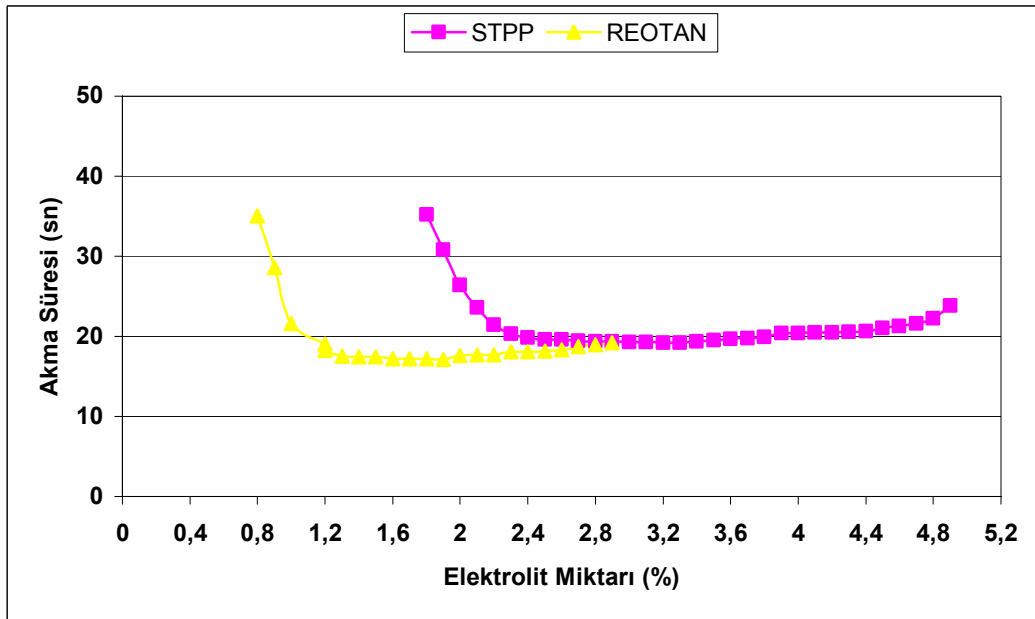


Şekil 12.48. R-7c reçetesinin farklı elektrolit miktarı ile akma süresi değişimi

R-8, R-9, R-10 ve R-11 reçetelerinde plastik kil yüzdesi artırılmış, bünyelere kaolen ve R-10 reçetesine silis kumu eklenmiştir. Bu çamurların viskoziteleri sodyum silikat:STPP (3:1) ile düşürülemedi. Bu reçeteler ile en uygun akma süreleri yine Reotan ve STPP ile sağlanmıştır. Şekil 12.49' da R-8 reçetesinin, Şekil 12.50' de R-9 reçetesinin, Şekil 12.51' de R-10 reçetesinin ve Şekil 12.52' de ise R-11 reçetesinin farklı elektrolit miktarı ile viskozite değişimleri görülmektedir.



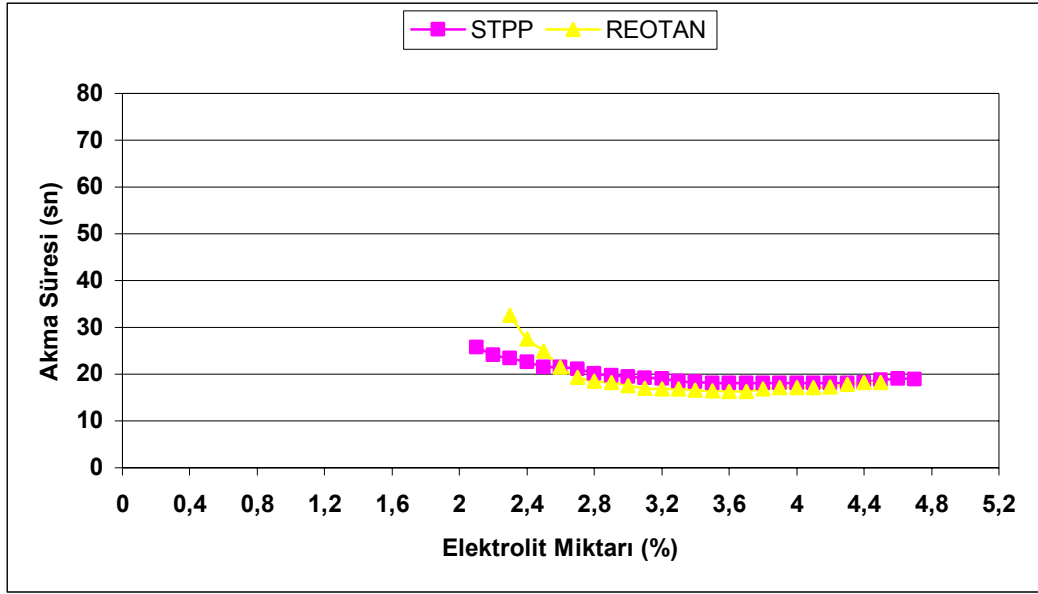
Şekil 12.49. R-8 reçetesinin farklı elektrolit miktarı ile akma süresi değişimi



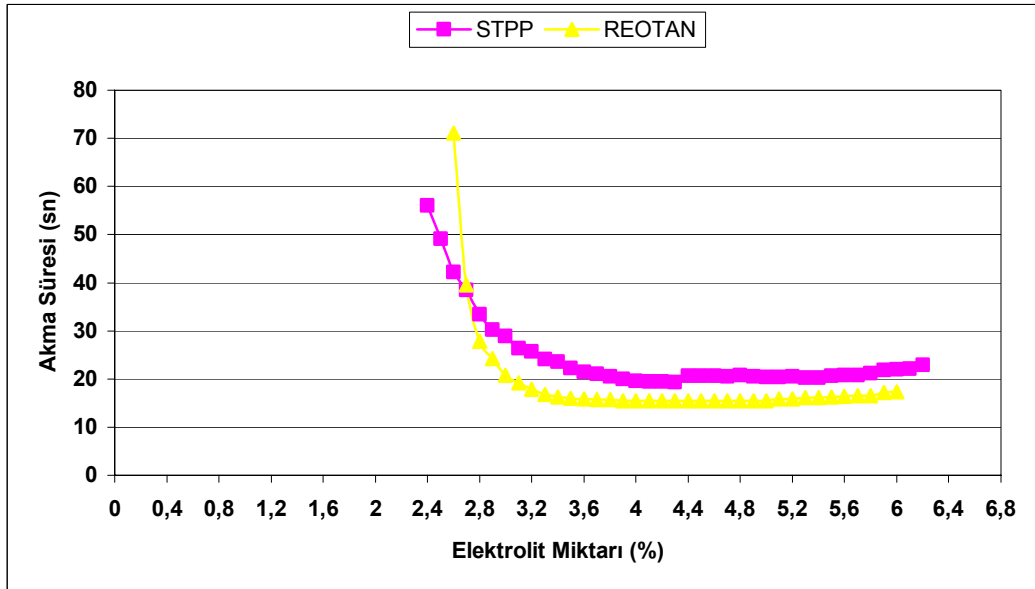
Şekil 12.50. R-9 reçetesinin farklı elektrolit miktarı ile akma süresi değişimi

R-8 ve R-9 reçeteleri birbirine çok yakın reçetelerdir. Deflokulan eğrileri incelendiğinde R-8 bünyesinin akma göstermek için oldukça yüksek miktarda elektrolit istediği görülmektedir. Deneylerin farklı zamanlarda yapıldığı düşünülürse kullanılan proses suyunun sertliğinin fazla olması +2 değerlikli

katyonların bünye viskozitesini artırdığı düşünülmektedir. Sodyum poliakrilatın sağladığı sterik etkinin STPP' nin sağladığı elektrostatik etkiden daha etkili olduğu görülmektedir. STPP sodyumun adsorblanmasına yardımcı olarak Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi katyonları sistemden uzaklaştırmıştır. Fakat proses suyunun içeriğinden kaynaklanan ortamdaki fazla $+2$ yüklü iyonlardan dolayı sistemi STPP ile stabilize etmek güçleşmektedir.



Şekil 12.51. R-10 reçetesinin farklı elektrolit miktarı ile akma süresi değişimi



Şekil 12.52. R-11 reçetesinin farklı elektrolit miktarı ile akma süresi değişimi

Optimum elektrolit testi sonuçlarına göre borik asit içeren çamurların viskoziteleri uygun deflokülanlar kullanılarak düşürülebilmektedir. Borik asitin bünye reolojisini bozduğu (akış bozuklukları, topaklanma vs) gözlenmemiştir. Bıraks pente hidrat içeren çamurların daha çabuk topaklandığı, akış bozuklukları gösterdiği gözlemlenmiştir.

2. aşama reçetelerin farklı elektrolitler ile gösterdikleri davranışlar Çizelge 12.13’ de görülmektedir.

Çizelge 12.13. Bünyenin farklı elektrolitler ile gösterdiği davranışlar

Reçete	Na ₂ SiO ₃			STPP			REOTAN			Na ₂ SiO ₃ : STPP		
	V1	V2	Tiks.	V1	V2	Tiks.	V1	V2	Tiks.	V1	V2	Tiks.
R6-a	25.48	-	-	16.3	51.97	35.63	14.63	30.13	15.50	15.34	30.18	8.83
R6-b	49.48	-	-	15.5	42.3	26.8	13.20	35.38	22.18	15.46	80.42	64.9
R6-c	-	-	-	15.0	38.21	23.17	13.20	35.43	22.23	14.57	71.20	56.6
R7-c	-	-	-	15.4	45.24	29.84	13.52	40.24	26.72	-	-	-
R-8	-	-	-	24.0	43.46	18.46	16.86	15.96	14.52	-	-	-
R-9	17.59	48.9	31.3	18.4	48.08	29.67	17.10	30.45	13.35	-	-	-
R-10	-	-	-	18.0	35.76	17.76	17.10	32.86	15.76	-	-	-
R-11	-	-	-	19.4	31.52	12.12	15.38	30.76	15.29	-	-	-

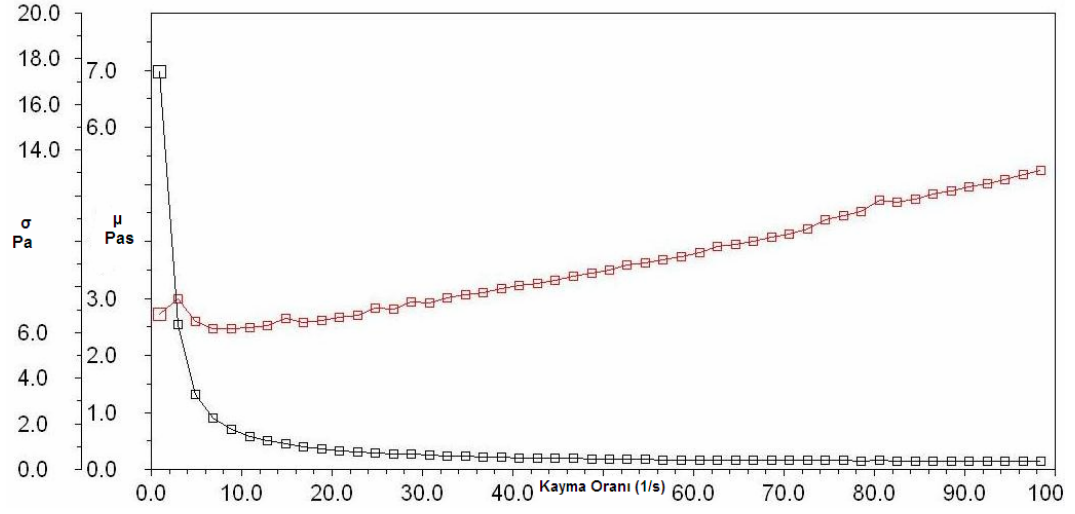
Sodyum silikat R-9 reçetesi dışında bor türevi içeren hiçbir reçetenin viskozitesinin düşürülmesinde etkili olmamıştır. R-9 reçetesinde ise yüksek tiksotropi değeri vermektedir. Sodyum borun bağlayıcı etkisini stabilize etmeye yeterli olmuştur. Bu çamurların viskoziteleri STPP ile düşürülebilmektedir. Sodyumla birlikte fosfat iyonlarında kil yüzeyi tarafından çekildiğinden dolayı stabilizasyonda daha etkili olduğu düşünülmektedir. Reotanın yarattığı sterik etki bor türevi içeren bütün çamurların viskozitelerinin düşmesinde etkili olmuştur. Reotanın kullanımı sonucu elde edilen 30 dakika sonraki tiksotropi değerlerinin düşük olması, reotanın, STPP kullanımına göre çamuru daha fazla stabilize ettiğini düşündürmektedir. Çamurun tiksotropik olması, çabuk topaklanması karo üretim sürecinde sorun yaratabilmektedir. Çamur havuzlarında etkin bir karıştırma sistemi olmalıdır. Çamurun havuzlardan spray dryer’ a pompalanması sırasında topaklanmaması, kesintisiz akış sağlanması, spray dryer nozullarını tıkamaması

gerekmektedir. İşletmeler için en uygun deflokülant bu şartları sağlayan ekonomik olan deflokülantlardır. STPP kg fiyatının (1,45 YTL/kg) reotan kg fiyatının (3,64 YTL/kg) olduğu göz önüne alınırsa işletmeler açısından STPP kullanımı daha uygun olacaktır.

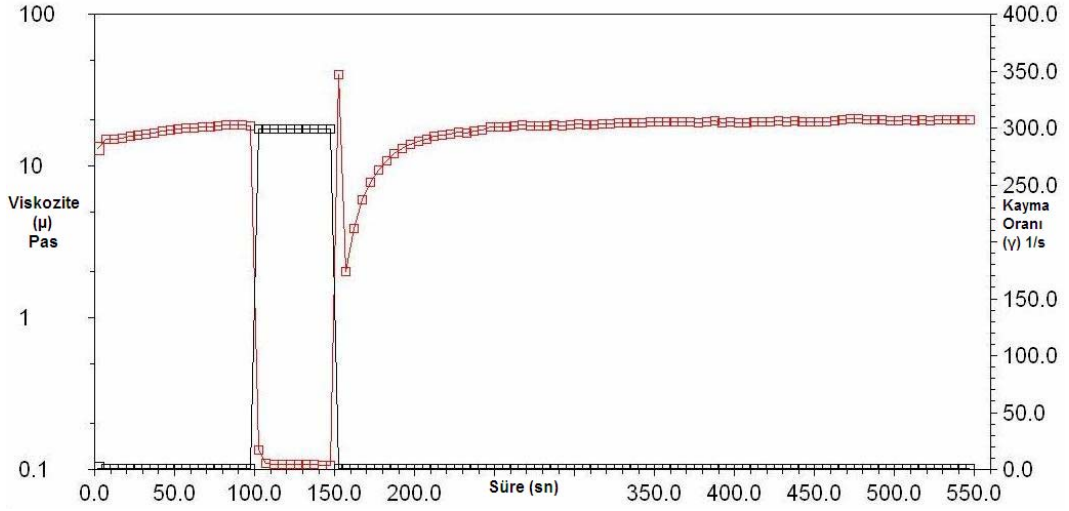
2.aşama reçetelerinin reometrik ölçümlerinde de 3 farklı test yapılmıştır. bor türevi içeren reçetelerde R-8 ve R-9 çamurları kayma ile incelen akış, diğer çamurlar ise akma noktalı kayma ile incelen davranış göstermektedirler. Reçetelerdeki farklılıklar son viskozite, tiksotropi ve akma noktası değerleridir.

R-6c reçetesinin artan kayma oranına karşılık gelen viskozite değerini gösteren eğri Şekil 12.53' de, tiksotropi eğrisi Şekil 12.54' de, akma noktası eğrisi ise Şekil 12.55' de görülmektedir. 2. aşama reçetelerinin reometrik ölçüm sonundaki bütün değerleri Çizelge 12.14' de gösterilmektedir.

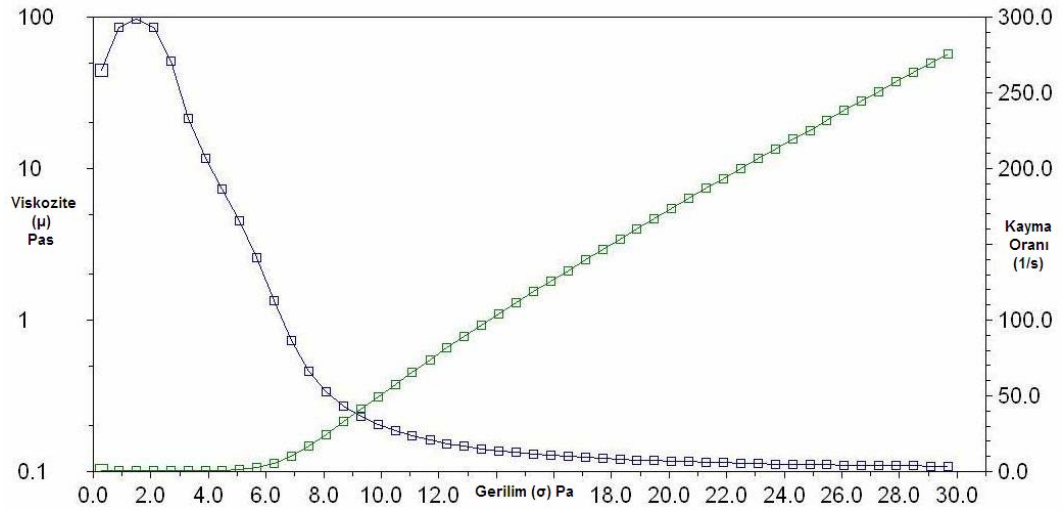
Bünyelerin kaymaya karşı gösterdikleri viskozite değerlerine bakılırsa boraks penta hidrat içeren reçetelerin son viskozite değerlerinin yüksek olduğu görülür. Boraks penta hidratın bünye reolojisine borik asitten daha olumsuz etki etmesinin sebebinin suda çözünürlüğünün borik asitten fazla olmasına bağlanmaktadır. Böylece sisteme fazladan katyon girişi olmakta ve sistem kararlığı bozulmaktadır. Deneyler sırasında da boraks penta hidrat içeren bünyelerde çabuk topaklanma ve akış bozuklukları tespit edilmiştir.



Şekil 12.53. R-6c reçetesinin artan kayma oranı ile gösterdiği davranış



Şekil 12.54. R-6c reçetesinin tiksotropi ölçüm grafiği



Şekil 12.55. R-6c reçetesinin artan gerilme değeri ile gösterdiği davranış

Çizelge 12.14. İkinci grup reçetelerin son viskozite, tiksotropi ve akma noktası ve gerilme değerleri.

	R-6c	R-7c	R-8	R-9	R-10	R-11
Son viskozite (Pas)	1.3296e-01	9.2156e-02	3.4103e-01	2.9887e-01	3.609e-01	4.106e-01
Tiksotropi Değeri	180.111	290.111	380.135	712.493	815.786	926.485
Akma noktası viskozite değeri (Pas)	85.059	129	-	-	56.9557	59.184
Kayma Stres Değeri (Pa)	0.905	0.905	-	-	1.50249	2.09974

Boraks penta hidrat içeren çamurların (R-7c ve R-11) son viskozite ve tiksotropi ve akma noktası değerleri borik asit içeren çamurlara göre daha fazladır. Boraks penta hidratın suda çözünmesiyle ortama giren + yüklü sodyum iyonunun çamur reolojisini kötü etkilediği düşünülmektedir.

13. GENEL SONUÇLAR

Yapılan çalışmada şu sonuçlara varılmıştır:

- Talk ve manyezitin aynı oranlarda kullanıldığı bünyelerde manyezit içeren reçetelerdeki toplam MgO yüzdesinin fazla olmasından dolayı daha fazla çekme gösterdiği, buna bağlı olarakta düşük su emme değerleri ve yüksek pişme mukavemeti verdiği tespit edilmiştir. Buna ek olarak manyezitin tane boyunun küçük olmasından dolayı kil etkisi yaparak bünyeye plastiklik kazandırdığı bunun sonucunda da kuru mukavemeti artırdığı sonucuna varılmıştır.
- Reoloji çalışmalarında manyezit içeren bünyelerin suda çözünmesi sonucu +2 değerlikli toprak alkali iyonların ortama dağılması nedeni ile çamurda viskozitenin yükseldiği ve zaman zaman akış problemlerinin yaşandığı tespit edilmiştir. Sodyum silikatın magnezyum oksit içeren reçetelerin viskozitesinde hemen yükselmeye neden olarak dar bir çalışma aralığına neden olduğu, STPP ve / veya sodyum poli metakrilatın magnezyum oksit içeren reçeteler için daha etkili deflokulanlar olduğu sonucuna varılmıştır.
- Sinterleme çalışmaları sonucunda manyezitin maksimum sinterlemenin olduğu 'flex' sıcaklığını talktan daha fazla düşürdüğü görülmüştür. Fakat manyezit pişme aralığını talktan daha fazla daraltmıştır. Manyezit içeren bünyeler 'flex' noktasında % 5 lik çekme değeri ile talklı bünyeden daha fazla çekme göstermiştir. Bu bünyelerde aşırı pişme (overfiring) problemi görülebileceğinden pişme rejimlerinin önceden tespit edilmesi üretimde olası kayıpları önleyecektir.
- Reçeteye artan oranlarda borik asit eklenmesi sonucunda çamurdaki borik asit miktarının artması ile çamur viskozitesinde artış tespit edilmiştir. Artan borik asit yüzdesi ile sodyum silikatın çamuru stabilize etmeye yetmediği, artan viskozite sorununun ve akış bozukluklarının sodyum silikat:STPP (3:1) karışımı ile ya da sadece STPP ve / veya sodyum poli metakrilat ile çözülebildiği görülmüştür. Buna ek olarak sodyum poli metakrilat ile stabilize edilen çamurların 30 dakika bekleme sonundaki

akma süreleri (tikotropi) STPP ile stabilize edildiklerindeki akma sürelerinden düşüktür. Bu da borik asit içeren çamurları stabilize etmede sodyum poli metakrilatın STPP' den daha etkili olduğunu göstermektedir.

- Ağırlıkça % 0,9 oranında kullanılan borik asitin bünye kuru mukavemetini önemli ölçüde artırdığı sonucuna varılmıştır. Ağırlıkça % 0,9 borik asit sinterleme sıcaklığını, kullanılmayan reçeteye göre önemli ölçüde düşmesini sağlamıştır. Borik asitli bünyelerin yüksek sıcaklıkta aşırı şişme (bloating) problemine neden oldukları ve vitrifikasyon aralığını daralttıkları tespit edilmiştir. Bu yüzden kontrollü şişme rejimi uygulayarak bekleme süresinin uzatılabilmesi ve aşırı şişmenin önlenmesi mümkün olabilecektir.
- Buna ek olarak boraks penta hidratin, suda çözünmesiyle çamur reolojisini borik asitten daha kötü etkilediği, zaman zaman akış bozuklukları yarattığı ve yüksek tiksotropiye neden olduğu tespit edilmiştir. Boraks penta içeren çamurların viskozitesi sadece sodyum silikat ve sodyum silikat:STPP (3:1) karışımı ile düşürülemediği bu çamurlar sadece STPP veya sodyum poli metakrilat ile stabilize edilebilmiştir.
- Sonuç olarak çeşitli ergiticiler kullanılarak sinterleme kinetiklerinin artırılması ve sinterleme sıcaklıklarının düşürülmesi ile standardın öngördüğü özelliklerde yer karosu bünyelerinin geliştirilebildiği sonucuna varılmıştır. Bor türevleri gibi bünye reolojisini olumsuz etkileyen ergiticilerin olumsuz etkileri, farklı türde ve karışımda ekonomik elektrolitler kullanılarak çözülebilmektedir.

14. ÖNERİLER

Bu çalışmaya ek olarak, kullanılan her hammaddenin fiziksel özellikleri daha detaylı şekilde incelenerek bu özelliklerin çamur reolojisi ve sinterleme davranışıyla ilişkilendirilmesi, hammaddelerin tane boyut analizlerinin yapılması ve tane boyutunun sinterleme kinetiğine olan etkileri incelenebilir. Sinterlenen bünyelerin mikroyapı (SEM) çalışmaları yapılarak farklı fazlar oluşturulup reçeteler geliştirilebilir.

Reoloji çalışmalarında ise, kullanılan proses suyunun içerdiği katyonların ve miktarlarının tespiti, süspansiyon PH değeri ve zeta potansiyeli ölçümleri yapılarak daha sağlıklı sonuçlara ulaşılabilir. En ekonomik ve etkili deflokülanların kullanılması amacı ile iki ya da daha fazla deflokülan karıştırılarak, süspansiyon üzerindeki etkileri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] *Seramik Türkiye*, Seramik Federasyonu Dergisi, Eylül-Ekim, 2006.
- [2] Aydın, E.F., *Asit Borik İlavesinin Porselen Karo Üzerine Olan Etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., Eskişehir, 2003.
- [3] Zanelli C., Dondi M., Raimondo M., *Phase Transformations During Liquid Phase Sintering: A Petrological Approach*, CNR-ISTEC, İtaly, 2003.
- [4] Çiğdemir G., Kara A., Kara F., *Porselen Karo Bünyelerinin Kompozisyon Sinterleme Davranışı İlişkilerin İncelenmesi*, SERES 2005 III. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye Sır ve Boya Semineri, 570-581, Eskişehir, 2005.
- [5] Bevker C. R., Carty W. M., Schillinger E., *The Effect of Sodium/Potassium Ratio on Melting in Triaxial Porcelains*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **20**(2) (1999)
- [6] Çiğdemir G., Kara A., Kara F., *Porselen Karo Bünyelerine Borik Asit İlavesinin Etkileri*, I. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı, 19-24, Ankara, 2005.
- [7] Mukhopadhyay. K., Ghosh S., Das M., Chakrabarti S., Ghatak S., *Microstructure and Thermo Mechanical Properties of a Talc Doped Stoneware Composition Containing Illitic Clay*, Ceram. Int., **29**(2003), 587-597.
- [8] Kara A., Özer F., Kayacı K., Özer P., *Development of a Multipurpose Tile Body: Phase and Microstructural Development*, J. Eur. Ceram. Soc., **26**, p. 3769, (2006).
- [9] Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri, *Seramik Kaplama Malzemeleri Değerlendirme Notu*, 2006.
- [10] Giacomini P., *World Production and Consumption of Ceramic Tiles*, Ceramic World Review, No 68, p. 56, July-September 2006
- [11] *Seramik Türkiye*, Seramik Federasyonu Dergisi, Mayıs-Haziran, 2006.
- [12] Biffi G., *Fine Porcelain Stoneware Tiles*, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.P.A, Faenza, 1994.

- [13] Ay N., Arıcı E., *Granit Seramiğin Özelliklerine Kuvarsın Etkileri*, IV. Seramik Kongresi, 41-46, Eskişehir, 1998.
- [14] Bresciani A., Dardi M., Federici M., Ricci C., *Porcelain Tile; Large – Size Ceramic Slabs*, Qualicer 2000, Spain, 299-315.
- [15] Becker C.R., Misture S.T., Carty W.M., *The Role of Flux Choice in Triaxial Whiteware Bodies*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **21**, (2) pp. 15-29, 2000.
- [16] Kara F., Kara A., Çiğdemir G., Çetin O., *Porselen Karo Bünyelerinin Sinterleme Davranışları ve Sinterleme Hızı Kompozisyon İlişkilerinin Belirlenmesi*, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Eskişehir, 2005
- [17] Vara A., (SALA), *Raw Material Preperation and Forming of Ceramic Tiles*
- [18] Önen S., *Kaolinit-Kuvars-Feldspat Üçlü Programında Porselen Tanımı Alanına Giren Bölgede Yumuşak Porselen Çamurlarının Araştırılması*, İstanbul Üniversitesi
- [19] Kibici Y., *The Ceramic Raw Materials and Their Technological Properties*, SERES 2005 III. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye Sır ve Boya Semineri, 17-27.
- [20] Devlet Planlama Teşkilatı, *Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayii Hammaddeleri (Seramik Killeri-Kaolen-Feldspat-Pirofillit-Wollastonit-Talk) Çalışma Grubu Raporu*, Ankara, 2001.
- [21] Sacmi, *Methods of Analysis and Production Control*, Sacmi Publication, Faenza, 1986.
- [22] Garcia-Ten J., Sanchez E., *Use os Spodumene as a Flux In Porcelain Tile Compositions*, Qualicer 2000, Spain, 139-141.
- [23] Tucci A., Esposito L., Malmusi L., Rambalde E., *New Body Mixes for Porcelain Stoneware Tiles with Improved Mechanical Characteristics*, Jour. Eur. Ceram. Soc., **27**, p.1875, 2007.
- [24] Esposito L., Salem A., Tucci A., Gualtieri A., Jazayeri S.H., *The Use of Nepheline – Syenite in a Body Mix for Porcelain Stoneware Tiles*, Ceram. Int., **31**, p.233, Elsevier, 2005.
- [25] <http://www.kimyamuhendisi.com>

- [26] Smith A., *Basic Geology and Chemistry of Borate*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **22**, (2) pp. 61-75, 2001.
- [27] Moreno A., Garcia-Ten J., Bou E., Gozalbo A., *Using Boron as an Auxiliary Flux in Porcelain Tile Compositions*, Qualicer 2000, Spain, 77-91.
- [28] Uwe E.A., Boccaccini A.R., Cook S.G., Cheeseman C.R., *Effect of Borate Addition on the Sintered Properties of Pulverised Fuel Ash*, Ceram. Int., **33**, (6) pp. 993-999, 2007.
- [29] Cook. S. G., *Borate Fluxes in Ceramic Bodies*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **23** (2) pp. 47-55, 2002.
- [30] Zanelli C., Raimondo M., Dondi M., Guarini G., Tenorio Cavalcante P.M., *Sintering Mechanisms of Porcelain Stoneware Tiles*, Qualicer 2004, 247-259.
- [31] Spawan D., Kausik D., *Differences in Densification Behaviour of K and Na-Feldspar-Containing Porcelain Bodies*, Thermochemica Acta, **406** (1-2), P.199, 2003.
- [32] Mcconville J., Lee W.E., *Microstructural Development On Firing Illite and Smectite Clays Compared With That in Kaolinite*, J. Am. Ceram. Soc., **88** (8), p.2267, 2005.
- [33] Chen Y., Wang M., Hon M., *Phase Transformation and Growth of Mullite in Kaolin Ceramic*, Jour. Eur. Ceram. Soc., **24**, p.2389, 2004.
- [34] Chatterjee A., Chitwadgi S., Kulkarni M., Kaviraj A.K., *Effect of Sodium and Potassium Feldspar Ratio on the Phase Development and Microstructure of Fired Porcelain Tiles*, Tile and Brick Int., **17** (2), p.104, 2001.
- [35] Matteucci F., Dondi M., Guarini G., *Effect of Soda-Lime Glass on Sintering and Technological Properties of Porcelain Stoneware Tiles*, Ceram. Int., **28**, p.873, 2002.
- [36] Zauberas T.R., Boschi A.O., *Studies on Formulations for Porcelain Stoneware Tiles*, Qualicer 2004, Spain, 213-215.
- [37] Dondi M., Biasini V., Guarini G., Raimondo M., Argnani A., Primio S., *The Influence of Magnesium Silicates on Technological Behaviour of Porcelain Stoneware Tiles*, Key Eng. Mat., **206**, p.1795, 2002.

- [38] Paula M. S., Albers A.P., *The Effects of Borates on the Vitrification Behaviour of a Porcelain Body*, Qualicer 2002, Spain, 133-137.
- [39] Menegazzo P.M., Quinteiro E., Carvalho J.C., Andrade A.M., Silva V., *Study of the Influence of Adding Calcined Aluminas to Porcelain Tile Compositions*, Qualicer 2004, Spain, 313-327.
- [40] Kurama S., Kara A., Kurama H., *The Effect of Boron Waste in Phase and Microstructural Development of a Terracotta Body During Firing*, Jour. Eur. Ceram. Soc., **26**, p.755, 2006.
- [41] Paganelli M., *Using the Optical Dilatometer*, Am. Cer. Soc. Bull., **81** (11), 2002.
- [42] Sanchez E., Orts E., Garcia-Ten J., Cantavella J., *Porcelain Tile Composition Effect on Phase Formation and End Products*, Am. Cer. Soc. Bull., **80** (6), 2001.
- [43] Souza G.P., Rambaldi E., Tucci A., Esposito L., Lee W.E., *Microstructural Variation in Porcelain Stoneware as a Function of Flux System*, J. Am. Ceram. Soc., **87** (10), p.1959, 2004.
- [44] Sanchez E., Ibanez M.J., Garcia-Ten J., Quereda M.F., Hutchings I.M., Xu Y.M., *Porcelain Tile Microstructure: Implications for Polished Tile Properties*, Jour. Eur. Ceram. Soc., p.2533, 2006.
- [45] Iqbal, Yaseen, Lee, Edward W., Grutzeck M., *Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain*, J. Am. Ceram. Soc., **83** (12), 2004.
- [46] Carty W.M., Senepati U., *Porcelain-raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behaviour*, J. Am. Ceram. Soc., **81** (1), p.3, 1998.
- [47] Luz A.P., Ribeiro S., *Use of Glass Waste as a Raw Material in Porcelain Stoneware Tile Mixtures*, Ceram. Int., **33** (5) pp. 761-765, 2007.
- [48] Gil C., Perio M.C., Gomez J.J., Chiva L., Cerisuelo E., Carda J.B., *Study of Porosity in Porcelain Tile Bodies*, Qualicer 2006, Spain, 43-47.
- [49] Worrall W.E., *Ceramic Raw Materials*, Pergamon Int. Library of Sci. Tech. Eng. and Social Studies, Second Revised Edition, Pergamon Pres, 1982.
- [50] Tosuner L., *Sıvılar, Islaticılar, Deflokulantlar ve Koagulantlar*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 1999.

- [51] http://en.wikipedia.org/wiki/isoelectric_point
- [52] Sundlof B., Carty W. M., *Organic and Inorganic Dispersion of Alumina*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **20** (2) pp. 151-166, 1999.
- [53] Reed J.S., *Principles of Ceramics Processing*, 2nd ed., New York, J. Wiley, 1995.
- [54] Rossington K.R., Senapati U., Carty W. M., *A Critical Evaluation of Dispersants: Effect on Rheology, pH and Specific Adsorption*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **20** (2) pp. 119-131, 1999.
- [55] Kara F., *Seramiklerin Reolojik Davranışları Ders Notları*, Yüksek Lisans Dersi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- [56] *Rheology Applied to Ceramics Theory and Practice*, Societa Ceramica Italiana, SALA, Modena, Italy, 2006
- [57] Noirot M. D., Carty W.M., *The effects of Alkali Metal Cations on Kaolin Rheology*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **22** (2) pp. 97-111, 2001.
- [58] Bernardin A.M., Casagrande M.C., Riella .G., *Rheological Behaviour of Porcelain Tile Slurries*, Qualicer 2006, Spain, 175-179.
- [59] Romagnoli M., Andreola F., *Mixture of Deflocculants: A Systematic Approach*, Jour. Eur. Ceram. Soc., **27**, p.1871, 2007.
- [60] Parades C.A., Haber R.A., *Effect of Soluble Ions on the Rheological Stability of Clay Slurries*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **22** (2) pp. 89-96, 2001.
- [61] Vincent A., Ferraris C.F., *Guide to Rheological Nomenclature: Measurements in Ceramic Particulate Systems*, Natl. Inst. Stand. Tech. Spec. Publ., pp. 946-977, Gaithersburg, 2001.
- [62] Özel E., *Sağlık Gereçleri Döküm Çamurlarının Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi ve Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, 1997.
- [63] <http://ciks.cpt.nist.gov/garbocz/SP946/node8.htm>