

**BOR BİLEŞİKLERİNİN SERAMİK
DÖKÜM ÇAMURLARINDA
KULLANIMI**

Savaş ELMAS

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık-2009

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Savaş Elmas'ın '**Bor Bileşiklerinin Seramik Döküm Çamurlarında Kullanımı**' başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 10.12.2009 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	: Prof. Dr. NURAN AY
Üye	: Doç. Dr. MÜNEVVER ÇAKI

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BOR BİLEŞİKLERİNİN SERAMİK DÖKÜM ÇAMURLARINDA KULLANIMI

Savaş ELMAS

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Alpagut KARA

2009, 56 sayfa

Dünya üzerinde rezerv olarak en fazla Türkiye’de bulunan bor bileşiklerinin sanayide kullanımı çoğunlukla cam endüstrisinde olup, seramik alanında da kullanımı giderek artmaktadır.

Bu çalışmada borik asit ve boraks pentahidrat gibi bor türevlerinin sofraya eşyası (tableware) bünyelerde çamur reolojisi ve sinterleme davranışına olan etkileri incelenmiştir. Bu amaçla standart bir reçeteye farklı oranlarda (% 0,3 ve % 0,9) borik asit ve boraks pentahidrat ilave edilmiştir. Literatürde bor üzerine yapılan çalışmalarda borlu bileşiklerin çamur reolojisine olumsuz etkilerinden bahsedilmiştir. Bu çalışmada da çamur reolojisi incelenmiş ve optimum elektrolit miktarları geleneksel yöntemlerle belirlenmiştir. Deneyler sonucunda borlu bileşiklerin suda çözünme kabiliyetlerine ve çözünme sonucunda ortama verdikleri iyonların cinsi ve miktarının reolojiye olan olumsuz etkileri gözlenmiştir. Ayrıca borlu reçetelerin sinterleme davranışları optik dilatometre ile incelenmiştir. Bor içeren bünyelerde sinterleme sürecinin daha erken başladığı görülmüştür.

AnahtarKelimeler:Seramik, bor, tableware (sofraya eşyası), reoloji,sinterleme

ABSTRACT

Master of Science Thesis

Savaş ELMAS

THE USE OF BORON COMPOUNDS IN CERAMIC CASTING SLURRIES

Anadolu University

Graduate School of Science

Ceramic Engineering Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Alpagut KARA

2009, 56 pages

Turkey is the first country in terms of boron reserves possession. The boron is used mainly in glass industry, however, recently the usage of boron in ceramic industry is also increasing.

In this study, the effect of boric acid and borax pentahydrate to the slip rheology and sintering behavior in tableware products were investigated. For this purpose, boric acid and borax pentahydrate were added at different rates (0,3% and 0,9%) to a standard recipe. Studies in the literature on boron mention that boron compounds have negative effects on the slip rheology. In this study, the mud rheology is examined and the optimum amount of electrolyte was determined by conventional methods. As a result of experiments with boron compounds, their solubility in water and the ion types and quantities' negative effects on the rheology are observed. The sintering behavior of boron prescriptions is examined by optical dilatometer. It is observed that; the sintering process starts earlier in the bodies that contain boron.

Keywords: Ceramics, boron, tableware, rheology, sintering

TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım süresince, bilgi ve tecrübesiyle her zaman beni destekleyen ve yön veren hocam Prof. Dr. Alpagut KARA'ya en derin şükranlarımı sunarım. Tez izleme jürisinde değerlendirme ve yönlendirme safhalarında yanımda bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Nuran Ay ve Doç. Dr. Münevver Çakı'ya teşekkür ederim.

Değerli SAM çalışanlarına tez çalışmalarım sırasında vermiş oldukları destekten dolayı şükranlarımı sunarım.

Bana her türlü desteği sağlayan anneme, babama ve ağabeyime saygı ve sevgilerimi sunarım.

Savaş ELMAS

Aralık 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. GELENEKSEL SERAMİKLER.....	2
2.1. Hammaddelerin Sınıflandırılması	2
2.1.1. Killer ve kaolenler	2
2.1.1.1. Tek tabaka grubu kil mineralleri.....	4
2.1.1.2. Çift tabaka grubu kil mineralleri.....	5
2.1.1.3. Karışık tabakalı kil mineralleri	6
2.1.1.4. Amorf kil mineralleri	6
2.1.1.5. Tabakalı kafes min. grubu arasındaki geç.	6
2.1.1.6. Killerde sıcaklık ile oluşan reaksiyonlar.....	7
2.1.1.7. Kil ve kaolen arasındaki farklar	7
2.1.2. Feldspat	8
2.1.3. Kuvars	11

3. REOLOJİ	14
3.1. Sıfır yük noktası (PZC) ve yüzeyde yük oluşum mekanizmaları	14
3.2. Elektriksel Çift Tabaka Teorisi	16
3.3. Çamurların Kararlılığı	19
3.4. Reolojik Modeller	23
3.4.1 Zamandan Bağımsız Reolojik Özellikle	23
3.4.1.1 Newtonumsu Akış	24
3.4.1.2 Doğal Vizkoz Akış	26
3.4.1.3 Psödoplastik Davranış	26
3.4.1.4 Dilatant Davranış	26
3.4.2 Zamana Bağlı Reolojik Özellikler	27
3.4.2.1 Tikotropi	27
3.4.2.2 Reopeksi	27
4. SERAMİK SOFRA EŞYASI ÖZELLİKLERİ	32
4.1. Seramik Sofra Eşyası ve Porselen Bünyeler Arasındaki Farklar	32
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
5.1. Amaç	35
5.2. Kullanılan Araç ve Malzemeler	35
5.3. Masse Numunesi Hazırlama Yöntemleri	35
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	37
6.1. Borik Asitin Çamur Reolojisi Üzerine Etkisi	37
6.2. Kayma Gerilimi İle Vizkozitedeki Değişim Grafikleri	40

6.3. Elektrolit ve Boraks penhahidrat İeriğine Göre Döküm	
Çamur. Boşalma ve Kalınlığı Alma Durumlarının Karşılaştırılması ...	44
6.4. Borik Asit Katkılı Reçetelerin Sinterleme Davranışları ve	
Teknolojik Özellikleri	50
7. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Tetrahedral yapı ve ağları	4
2.2. Oktahedral yapı ve ağları	4
2.3. Kuvarsın modifikasyonları.....	12
3.1. Absorplanmış alk. iyonların serbest kalmasıyla kil tane. yük.	15
3.2. Çift tabaka modeli ve zeta potansiyeli.....	16
3.3. Değişik elektrolit konsantrasyonlarında çift tabaka kanununa bağlı olarak yüzey potansiyelinin değişimi.....	18
3.4. İyon konsantrasyonunun çift tabaka üzerine etkisi.....	19
3.5. Aynı çekme kuvvetine V_A ve iki farklı itme ($V_R(1)$ ve $V_R(2)$) kuvvetine sahip süspansiyonlarda etkileşim enerjisinin değişimi	22
3.6. Gerilime bağlı olarak akış.....	25
3.7. Çeşitli süspansiyonların kayma hızı ve kayma gerilimi grafikleri.....	27
3.8. Stern modeline göre elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi	29
3.9. Zıt yüklü ve aynı yüklü iyonların absorb. ile yüzey şarjının değ.....	29
4.1. Stoneware üretim akış şeması.....	33
6.1. Na silikat miktarına bağlı olarak akma zamanı değişimi.....	38
6.2. Na silikat + STPP ilavesi ile akma zamanının değişimi	39
6.3. STPP miktarına bağlı olarak akma zamanı değişimi	39
6.4. Standart çamurunuru kayma gerilimi viskozite değişim grafiği.....	41
6.5. Standart çamurun tiksotropi grafiği	41
6.6. D.M.1'in kayma gerilimi viskozite değişim grafiği.....	42

6.7.	D.M.1'in tiksotropi grafiği	42
6.8.	D.M.2'nin kayma gerilimi vizkozite gerilimi grafiği	43
6.9.	D.M.2'nin tiksotropi grafiği.....	43
6.10.	S.M (% 0,3 STPP'li) döküm sonrası görüntüsü (a)	44
6.11.	S.M (% 0,3 STPP'li) döküm sonrası görüntüsü (b).....	45
6.12.	S.M (% 0,3 STPP'li) döküm sonrası görüntüsü (c)	45
6.13.	D.M (% 0,3 STPP) çamurun döküm sonrası görüntüsü (a)	46
6.14.	D.M (% 0,3 STPP) çamurun döküm sonrası görüntüsü (b).....	46
6.15.	D.M (% 0,3 STPP) döküm sonrası görüntüsü (c)	47
6.16.	D.M(% 0,3 Na silikat) döküm sonrası görüntüsü (a).....	47
6.17.	D.M (% 0,3 Na silikat) döküm sonrası görüntüsü (b).....	48
6.18.	D.M (% 0,3 Na silikat) döküm sonrası görüntüsü (c).....	48
6.19.	S.M (% 0,3 Na silikatlı) döküm sonrası görüntüsü (a)	49
6.20.	S.M (% 0,3 Na silikatlı) döküm sonrası görüntüsü (b)	49
6.21.	Standart bünyenin sinterleme davranışı	51
6.22.	D.M.2'nin çamurun sinterleme davranışı	52
6.23.	D.M.2 ile S.M'nin sinterleme davranışları	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Pirofillit ve talk yapılarının yük dengeleri	5
2.2. Feldspatik minerallerinin özellikleri	10
2.3. Dünya feldspat rezervlerinin kıtalara göre dağılımı.....	10
3.1. Kaolinit, silika ve alümina için efektif Hamaker sabitleri	20
4.1. Stoneware massesinin kimyasal analizi	34
4.2. İdeal bir stoneware kilinin fiziksel özellikleri.....	34
5.1. Hammaddelerin kimyasal analizleri (XRF)	36
5.2. Çalışılan bünye kompozisyonları (% Ağırlıkça).....	36
6.1. Na silikat ilavesi ile akma zamanının değişmesi.....	37
6.2. Na silikat +STPP ilavesi ile akma zamanının değişmesi	38
6.3. STPP ilavesi ile çamur akışkanlığındaki değişim	39
6.4. Pişme çekme değerleri	50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Avagadro Sayısı	: N_A
Elektron yükü	: e
Elektrolit konsantrasyonu	: C
Debye Hückel Parametresi	: ϵ
Sıcaklık	: T
Sodyum tripolifosfat	:STPP

1.GİRİŞ

Yapısal kullanımı alanı dışında seramiklerin evlerde de kullanım olanağı vardır. Tabak, fincan, vazo, mutfak ürünleri ve ev kullanım ürünleri olarak kendine yer bulmaktadır. Bu tip ürünler için çok geniş çamur formülasyon aralığı vardır. Yüksek oranda (en az % 50) feldspat içeren bir bünyeye borik asit ilavesi yapılarak yüksek sıcaklık karşısında oluşan sıvı fazın vizkozitesinin düştüğü gözlenmiş; sinterlemenin hızlı ve düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi sağlanmıştır. Proses kademelerinden olan döküm aşamasında oluşan reoloji problemlerinin uygun elektrolit ve elektrolit karışımları ile giderilebildiği gözlenmiştir.

Kara ve Aydın [1]'a göre % 2 borik asitin (H_3BO_3) elektroporselen bünyeye ilavesi ile sinterleme başlangıç sıcaklığında $40^\circ C$ 'lik bir azalma görülmüştür.

Moreno, Garcia-Ten, Bou ve Gozalbo [2]'ya göre % 0,9 borik asit ilavesi sinterleme sıcaklığını $40^\circ C$ kadar aşağıya çekmektedir. Artan borik asit miktarı ile vizkozitenin arttığı gözlenmiştir.

Kara ve Kara [3]'nin yaptığı çalışmalara göre standart porselen karo bünyesine % 0,3, 0,6 ve 0,9 oranlarında borik asit ilavesi yapılarak çamurların reolojik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan bor bileşiklerinin sulu ortamlarda çözünmelerinden kaynaklanan reoloji problemlerinin farklı tür ve miktarlardaki elektrolit ilaveleri kullanılarak çözülebildiği görülmüştür. Reoloji çalışmalarına ilave olarak optik dilatometre ile yapılan sinterleme çalışmaları sonucunda ise % 0,9 borik asit ilavesinin sinterleme sıcaklığını $25-30^\circ C$ kadar düşürdüğü belirlenmiştir.

Bu çalışmada sofraya eşyası bünyelerde borik asit ilavesinin yarattığı reoloji problemleri incelenmiş ve Na-silikat, STPP ve Na-silikat ve STPP karışımı kullanılarak bu reoloji problemleri giderilmeye çalışılmıştır. H_3BO_3 ilavesinin sinterleme sıcaklığını yaklaşık $40^\circ C$ düşürdüğü gözlenmiştir.

2. GELENEKSEL SERAMİKLER

Geleneksel seramikler metaller dışında diğer inorganik malzemelerin belli oranlarda karıştırılıp şekillendirildikten sonra yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile elde edilen ürünlerdir [4].

Seramikler genel olarak 5 ana bölüme ayrılır:

- **Yapısal Ürünler:** Tuğla, kiremit ve yer karosu gibi.
- **Refrakterler:** Fırın tuğlaları, destek elemanları gibi ateşe dayanıklı malzemelerdir.
- **İleri Teknoloji Seramikleri:** Saf bileşiklerden oluşan ileri teknoloji seramikleri oksitler, karbürler ve nitrürler olmak üzere 3 gruba ayrılır. Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 bunlara örnek olarak gösterilebilir. Genellikle toz halinde saf malzemeler yüksek sıcaklıkta preslenerek şekillendirilirler. Kesici takım, buji izolatörü, koruyucu zırh, motor parçaları, yapay kemik, entegre devre altlığı gibi değişik amaçlarla kullanılır.
- **Whitewares:** Dekoratif ürünler, duvar karoları, sağlık gereçleri
- **Stoneware:** 1280°C pişen, porozitesi % 10' a kadar olabilen süs eşyası olarak da bilinen genelde tek pişirim yapılan ürünlerdir [4].

2.1 Hammaddelerin Sınıflandırılması

Hammaddeler plastik olma durumlarına göre iki grupta sınıflandırılır;

1- Plastik Hammaddeler

2- Plastik Olmayan Hammaddeler

Plastik hammaddeler killeri ve kaolenlerdir.

2.1.1. Killeri ve kaolenler

İlkel çağlarda çanak çömlek için kullanılan tek hammadde doğal killeri olmuştur. Modern seramiklerin üretilmeye başlanması ile diğer hammaddeler de

kullanılmaya başlanmıştır. Ancak killer hala en önemli hammadde olma özelliğini korumaktadır Döküm çamurunu ve yarı mamülün kalitesini kullanılan killer ve kaolenler belirler [5].

Killer dünyanın birçok bölgesinde yataklarda, çok değişken özelliklerde oluşmuştur. Granit, feldispat, pegmatit gibi birincil volkanik kayaların jeolojik dönüşümler yoluyla bozunması sonucunda kil mineralleri oluşur. Suyun mekanik hareketleri, rüzgar, buzullar ve yer hareketleriyle birlikte, su, karbon dioksit, humik asit, nadiren sülfür ve flor gazlarının kimyasal etkileri bozunmayı gerçekleştirmiştir.

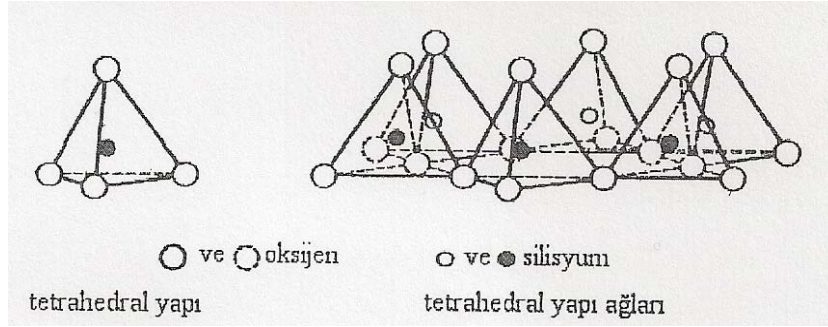
Killeri oluşturan temel ana kayalar karmaşık alümina silikatlardır. Alümina silikatlar bozunma sırasında hidrolize olurlar. Alkali ve toprak alkali iyonları çözünebilir tuzlar halinde uzaklaşırlar. Kalan yapı değişken kompozisyon ve yapılarda hidrate olmuş alümina silikatları ve serbest kuvarsı içerir. Feldispat ve mika gibi değişmemiş kayaç parçaları yanında kuvars da killerin bünyesinde kalır. Bunlar killerin elek bakiyeleri olarak ayrılır [5].

1876 yılında Lemberg tarafından, alkali silikat minerallerinin (leusit), baz değişimi ile kalsiyum silikat minerallerine (analsit) dönüşebildiği bulunmuştur. Aynı prensip killer için de geçerlidir. Killerdeki K^+ , Na^+ ve Ca^{++} başlıca yer değiştirebilen katyonlardır. Mg^{++} ise kolay yer değiştirmez. Bu fark elementin iyon çapına bağlanmıştır. K^+ , Na^+ ve Ca^{++} 'un iyon çapı Mg^{++} 'dan büyüktür. Aynı boyuttaki elementlerin yer değiştirmesi daha kolay olacağı için Mg^{++} 'nin yer değiştirme kapasitesinin düşük olduğu belirtilmiştir [6].

Killer ve kaolenlerin minerolojik yapıları birbirine çok yakındır. Killer daha ince tane boyutlu olmaları nedeniyle plastik özelliğe sahiptir. Ball clays terimi killerin madencilik metotlarında üretim şekliyle ilgilidir. Hammadde ocaklardan büyük küpler veya toprak şeklinde kesilerek alınır. Bu nedenle killere 'ball clays' denilmektedir. Killerdeki serbest kuvars miktarı ve organik safsızlık içeriği önemli ölçüde fazladır. Üretimde, şekillendirme aşamasında plastisiteyi ve ham mukavemeti sağlamak için killer kullanılır. Killer bünyenin pişmiş rengini de önemli ölçüde etkiler.

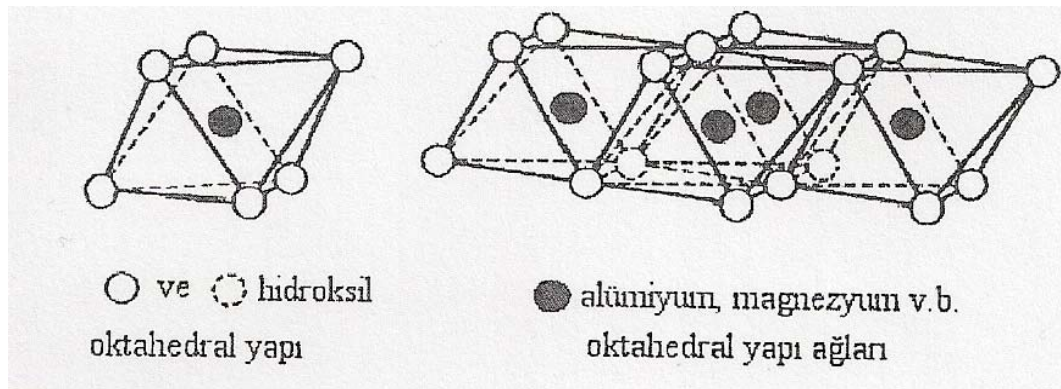
2.1.1.1. Tek tabaka grubu kil mineralleri

Grimshaw (1971)'e göre bu grupta yapı, tabakaların sıralanmasıyla oluşur. Silis tetrahedrasındaki valans oksijenleri oktahedra katyonları ile nötrlenir. Altı oksijenle simetrik bir dizilmeye sahip olabilecek katyon sayısı sınırlıdır. En yaygın olanları: Al^{+3} , Fe^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+2} dir. Şekil 2.1 tetrahedral ve şekil 2.2'de oktahedral yapı ve ağları şematik olarak gösterilmiştir [7].



Şekil 2.1. Tetrahedral yapı ve ağları [9]

Altı koordinasyonda dizilmiş olan 3 değerlikli katyonlar valanslarının yarısını anyonlarla paylaşır. 2 değerlikli katyonlar ise valanslarının üçte birini anyonlarla paylaşır. Buna göre divalent katyonlara sahip minerallerin kafes konfigürasyonu 3 değerlikli katyonlu minerallerden farklı olmalıdır. Diğer bir deyişle, tek tabakalı mineraller katyon yüklerine göre iki alt gruba ayrılır [8].



Şekil 2.2. Oktahedral yapı ve ağları [9]

2.1.1.2. Çift tabaka grubu kil mineralleri

Yapı iyonik/kovalent bağlanmalarla iki boyutlu sonsuz genişleme kapasitesine sahiptir. Alüminyum iyonu bulunduğu zaman oktahedraldeki üç pozisyondan sadece iki tanesi işgal edilir. Bunun sonucunda oktahedral çift tabaka yapısı oluşur ve bu temel yapıya ‘pirofillit tabakası’ denir. Bu birimin ideal kimyasal formülü $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ve yapısal formülü $Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_2$ olarak gösterilebilir [8].

Oktahedral tabakada alüminyum yerine Mg, Fe veya başka 2 değerlikli bir kation yer alabilir. Bu tabakaya ‘talk tabakası’ denir ve $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ kimyasal veya $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ yapısal formülüne sahiptir. Hem pirofillit, hem de talk tabakaları elektriksel olarak nötrdür.

Çizelge 2.1. Pirofillit ve talk yapılarının yük dengeleri [11]

	Pirofillit		Talk	
	Al_2^{+3}	+6	Mg_3^{+2}	+6
	Si_4^{+4}	+16	Si_4^{+4}	+16
Kasyon	Toplam	+22	Toplam	+22
	O_{10}^{-2}	-20	O_{10}^{-2}	-20
Anyon	$(OH)_2^-$	-2	$(OH)_2^-$	-2
	Toplam	-22	Toplam	-22

Seramik malzemelerin ham veya pişmiş durumlarında minerallerin çoğu bu temel yapıya dayanmaktadır. Montmorillonit, mika, illit, klorit ve vermiküllit bu temel yapıdan sadece küçük sapmalar nedeniyle farklıdır. Pirofillit ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) çini ve elektroporselen endüstrisinde kullanılmaktadır. Mineral kristalleri bu tabakaların üst üste dizilmeleri sonucu oluşur. Tabakaları bir arada tutan kuvvetlerin Van der Waals kuvvetleri olduğu düşünülmektedir.

Tabakalar rastgele dizilir ve c-boyutu 9.3 Å’tur. Talk tabakası pirofillit yapısına benzer. Tabakalar Van der Walls kuvvetleriyle bir arada tutulur ve dizilme rastgeledir. Tabakalar arası mesafe yaklaşık 9.6Å’tur [8].

2.1.1.3. Karışık tabakalı kil mineralleri

Tabakalı silikat minerallerin çoğu doğada birden fazla tipte karışık tabakalardan meydana gelir. Karışık tabakalı yapıların XRD ile minerolojik analizleri zordur (özellikle tabaka düzenlemesi karışık olduğu zaman). Farklı tetrahedral ve oktahedral yapılar arasındaki yakın benzerlikler, tabakaların düzenli ve düzensiz olarak karıştıkları karışık tabakalı minerallerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu yapıya sahip mineraller $Mg_2(OH)_4Si_{12}O_{30}$ kimyasal formülüne sahip sepiyolit ve $(Mg,Al)_5(OH)_2Si_8O_{20} \cdot 4H_2O + 4H_2O$ kimyasal formülüne sahip poligorskittir. Poligorskittin formülündeki son dört su molekülü kafesin boşluklu olması durumundaki serbest sudur [8].

2.1.1.4. Amorf kil mineralleri

En çok bilinen amorf kil minerali $Al_{2-4}SiO_{5-8}nH_2O$ kimyasal formülüne sahip allofandır. Bu aluminasilikat mineralleri volkanik kaynaklıdır ve bir kısmında az miktarda kil minerali bulunur. Diğer bir belirgin özelliği tane şeklindedir. Elektron mikroskobu altında dairesel bir şekle sahip olduğu görülebilir [8].

2.1.1.5. Tabakalı - kafes mineral grubu arasındaki geçişler

Kil minerali grupları arasında geçişler meydana gelebilir. Ancak geçişler doğrudan olabileceği gibi, bir çözelti veya jel fazı oluşuktan sonra da meydana gelebilir. Montmorillonitler $110^{\circ}C$ 'de potasyum içeren çözeltilere tabii tutulduğunda mika benzeri bir form gelişir. Aynı mineral magnezyum veya alüminyumla tabii tutulduğunda ise klorit oluşur. Asidik şartlarda ise kil minerallerinin çoğu kaolen formuna dönüşür (yeterli zaman olmalıdır) [8].

Kil minerallerinin hangi şartlar altında oluştuğu bilinmemektedir. Ayrıca değişik şartlarda ne tür değişikliklerin meydana gelebileceği tahmin edilebilir. Örneğin; muskovit; hidrate-mika veya illit fazlarından geçerek kaolen tipi minerale dönüşür (genellikle levisit). Diğer yandan, bu mekanizmanın son

basamağı tam olarak anlayamamıştır. Alkali iyonların sistemden ayrılması açıklanabilir. Ancak, iki tabakalı silikattan tek tabakalı silikata geçiş ve dış silika ağ yapısındaki yük eksikliklerinin giderilmesi çok daha karmaşıktır.

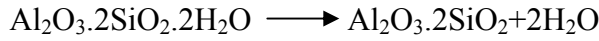
Sülfat veya klorit iyonlarının zengin olduğu mineral yataklarından kaolinit halloysite dönüşür. Çok sayıda tabakalı silikat bulunmasına rağmen bu gruplar çeşitli parametrelere göre sınıflandırılabilir. Tek tabakalı minerallerin tümü dioktahedral (kaolinit) veya trioktahedral olmasına rağmen yaklaşık 7 Å'luk bazal boşluğa sahiptir [8].

2.1.1.6. Killerde sıcaklık ile oluşan reaksiyonlar

Kaolinit için ısı ile oluşan fiziksel ve kimyasal değişiklikler şu şekilde özetlenebilir:

100 – 200°C: Serbest suyun uzaklaşması

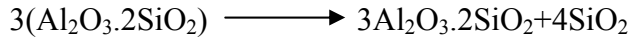
450 – 600°C: Kimyasal bağlı suyun uzaklaştırılması, kristal yapının bozulması, boyutsal çekmeler ve meta kaolin yapısının oluşması,



Metakaolin

980 °C: Spinel fazın oluşumu

1050 – 1100 °C: Spinel fazın müllite dönüşümü



1200 – 1400 °C: Daha fazla müllitin oluşumu [9].

2.1.1.7. Kil ve kaolen arasındaki farklar

1- Kaolen primer bir kildir. Daha beyaz pişer.

2- Kaolen kristalleri kil kristallerinden daha büyüktür. Bundan dolayı killer daha çok plastiktir ve killerin kuru mukavemeti çok daha fazladır.

3- Killer daha çabuk sinterleşir. Kaolen ise ateşe daha dayanıklıdır ve pişme çekmeleri de killere oranla daha azdır.

4- Kaolenlerde kristaller tam şekillidir. Killerde ise köşelerde kırılmalar meydana gelmiştir ve boyutları daha küçüktür [9].

2.1.2. Feldispat

Feldispatlar SiO_4 dört köşeli iskeletlerindeki dört oksijeni paylaşılması ile oluşmuş, üç boyutlu kafes yapısı gösteren silikatlardır. % 60 oranında dağılım frekansı ile magmatik kayaların içinde en fazla rastlanan mineral grubunu oluştururlar. Bu minerallerde silisin dörtte biri veya yarısı yerine alüminyum geçmiş olup, elektriksel denge bileşiğe sodyum, potasyum veya kalsiyum ilavesiyle sağlanmıştır.

Özsüz bir hammadde olmasına rağmen , belirli bir pişme aralığında bünyede sinterleşmeyi sağlayarak eriticilik özelliği gösterir. Feldispatlar aynı zamanda sırlarda da kullanılan çok önemli ergiticilerdir. Genel tanımlaması, içinde belirli sayıda alkali bulunduran alümina silikat olarak yapılabilir. Feldispat eruptif, diğer bir deyişle magmatik bir kayaç olup genelde kuvars ve yaygın olarak glimmer ile karışmış halde bulunur. Feldispatlarda Na, K, Ca, Li, Ba, Cs gibi elementlerin oksitleri farklı oranlarda yer alır.

Saf potasyum feldispatın (ortoklas) ergime başlangıç sıcaklığı 1150°C , sodyum feldispatın (albit) ise 1118°C 'dir. Ancak, ortoklasın tam olarak ergimesi yaklaşık 1280°C dolayına ulaşmaktadır. Bu da ortoklasın geniş bir ergime aralığına olduğunu gösterir. Bu nedenle özellikle sofraya eşyası bünyelerde ortoklas daha fazla kullanım alanı bulur. Albit ve spodumen ergiticilik özelliklerinin daha iyi olması nedeni ile öncelikle sır kompozisyonlarında önemli rol oynar.

Feldispatın doğadan çıkarılışında ilk aşamada feldispat içeren kayaların parçalanması gerekir. Belli irilikte kırılan feldispatlar, üretimin türüne göre bir ön yıkama işleminden geçirilebilir. Bu işlemden sonra çeneli kırıcılarda yaklaşık 0,5-2 cm boyutlarına kırılan feldispatlar daha ince öğütülmeleri için sır ve çamur değirmenlerine sert hammaddeler ile birlikte ilave edilir.

Kaba seramik endüstrisinde bünyeler için feldispatların çok saf ve temiz olması gerekmeyebilir. Diğer yandan, kaba veya ince seramik olsun, sırlarda ve ince seramik bünyelerinde kullanılan feldispatların çok temiz ve yeterince saf olması gerekir.

Amerika ve Kanada'da bazı bünye bileşimlerinde feldspatın yerine nefelin siyanit kullanılmaktadır. Granite benzeyen magmatik bir kayaç olan nefelin siyanit granitten serbest kuvars içermesi ile ayrılır. Esas yapısını nefelin, mikroklin ve albit oluşturur.

Nefelin siyanit yüksek ergiticilik etkisinden yararlanarak, pişme sıcaklığı düşük tutulabilen sağlık gereçleri bünyeleri, yer ve duvar karoları, elektroporselen bünyeler gibi bünyeler üretilebilmektedir. Kil-nefelin siyanit karışımı ile yarı vitrifiye bünyeler de üretilmekte olup, bünyelerin pişme sıcaklıkları 1160°C-1180°C aralığı gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir.

Türkiye'deki feldspat rezervleri konusunda kesin rakamlar vermek mümkün değildir. Bu konuda çalışma yapan MTA genel müdürlüğünce yapılan değerlendirmelerde granit, nefelinli siyanit ve feldspatik kum rezervleri verilmektedir. Ülkemizde Aydın-Çine, Kütahya-Simav, Manisa-Gürdeş, Ankara-Beypazarı, Kırklareli-Üsküp dolaylarında potasyum feldspat, Aydın-Çine ve Muğla-Milas dolaylarında sodyum feldspat, Bilecik-Söğüt, Balıkesir-Bandırma, Artvin-Şavşat dolaylarında albit-pegmatit rezervleri bulunmaktadır.

Çizelge 2.2. Feldspatik minerallerinin özellikleri [5]

Kimyasal ve Minerolojik Adı	Kimyasal Formül	Özgül Ağırlık	Sertlik (Mohs)
K-Feldispat/Ortoklas	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	2,56	6
Na-Feldispat/Albit	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	2,61	6-6,5
Ca-Feldispat/Anortit	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	2,70	6-6,5
K,Na-Feldispat/Plajjoklas	$(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$		
Ca/Na-Feldispat/Oligoklas	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	2,62	6-7
Ba-Feldispat/Selsian	$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	3,37	6
K,Ba-Feldispat/Halofan	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	2,84	6-6,5
Cs-Feldispat/Pollusit	$Cs_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	2,90	6,5
Li-Feldispat/Spodumen	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	2,64	5-6

Çizelge 2.3. Dünya feldispat rezervlerinin kıtalara göre dağılımı [7]

Kıta Adı	Rezerv (milyon ton)
Kuzey Amerika	350
Güney Amerika	200
Avrupa	250
Afrika	200
Asya	500
Türkiye	239

Seramik bünyenin alkali ihtiva etmesi düşük sıcaklıklarda ergimesine neden olur. Normal kil-kuvars-feldispat karışımında feldispat yumuşar ve camlaşır. Bu esnada kil ve kuvars partikülleri katı haldedir. Ergimiş feldispat bu partikülleri ıslatır, çözer ve kimyasal reaksiyona girer.

Feldispat seramik çamurunda şekillendirmeyi güçleştirir, kuru küçülmeyi düşürür, pişme küçülmesini büyütür. Yüksek oranlarda kullanımı ürünün teknik ebatlarında istenen kabul değerlerinin aşılmasına neden olur.

2.1.3. Kuvars

İlk kez Romalılar tarafından cam yapımında kullanılan kuvars yeryüzünün bilinen kısmının %25-28'ini oluşturur. Oksijenden sonra dünyada en çok bulunan elementi olan silisyumun bir bileşimidir. Doğada kristal olarak dağ kristali, ametist, kuvarsit, kuvars ve kristal kuvars kumu olarak, amorf olarak ise flint ve sileks taşları şeklinde bulunur.

Kuvars kristali granit, gibi ana kayaların içinde bulunabileceği gibi bazen de tek başına damarlar şeklinde diğer mineraller ile karışmış şeklinde bulunur. Ana kayalar içinde kuvars tek başına dış etkenlerden etkilenmediği halde ana kayanın doğa etkileri ile bozulması sonucu açıkta kalan kuvars sularla yıkanıp sürüklenerek başka bölgelerde tek başına çökebilir. Bu çökme işlemi çoğu zamanda ham kaolin ile birlikte olur ve bu olay kaolin içindeki serbest kuvarası oluşturur.

Flint çok az su ve organik madde içeren kuvarstır. Genel olarak üzeri talk ile kaplanmıştıdır. Kırığı karakteristik olarak midye kabuğı dokusunda ve siyah renklidir. Diyatomit olarak adlandırılan amorf silisyum dioksit, yüksek porozite ve düşük sıcaklık iletkenliğı gösterir. Bu özelliklerinden yararlanılarak diyatomitten özel seramik izolasyon bünyelerinin yapımında yararlanır. Silisyum dioksitin diğer formlarından olan kristobalit ve tridimit nadir olarak doğada bulunabilirler. Hammadde ekonomisi açısından önemli değillerdir.

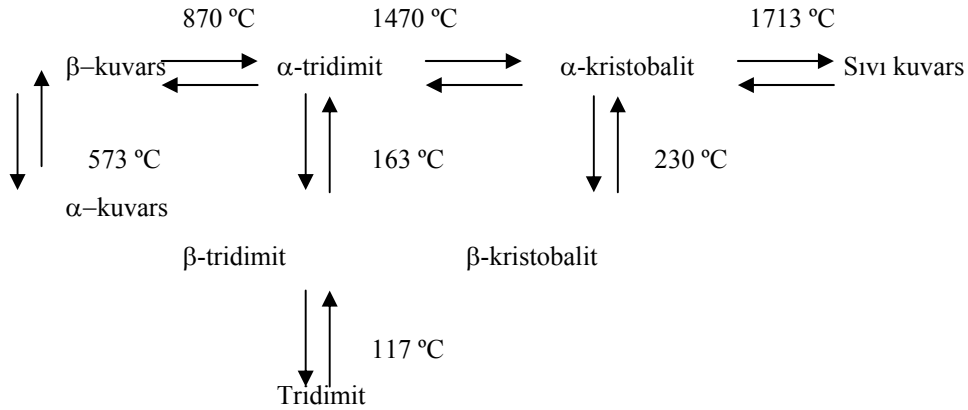
Doğadan ham kuvars çıkarılmasında bilinen taş kırma yöntemleri uygulanır. Belirli bir parça büyüklüğünde ön kırması yapılan kuvars, beraberinde yabancı maddelerden kurtulmak için yıkanır ve manyetik tutuculardan geçirilir. Bu işlemlerden sonra kuvars istenen partikül büyüklüğüne kadar öğütülür.

Flint taşlarının doğadan çıktıktan sonra öğütölmeleri sertlikleri nedeniyle güçtür. Bu nedenle flint taşları öncelikle 300-900⁰C'de kalsine edilir. Kalsine edilen flintin kalsinasyon sıcaklığı ve süresine bağılı olarak özgül ağırlığında da değışme olur. Flint taşlarının seramik endüstrisinde en yaygın bir diğer kullanım alanı ise bilyalı değırmenlerde öğütme bilyası olarak kullanılmalardır.

Silisyum dioksitin oda sıcaklığında değişmez formu beta kuvarstır. Beta kuvarsın 573⁰C’de ısıtılması ile alfa kuvars oluşur. Bu reaksiyon geri dönüşümlü olup bu durumda kuvars hacimce büyüme de gösterir. Isıtmanın yavaş sürdürülmesi durumunda alfa kuvars bu defa 870⁰C’de alfa tridimite ve 1470⁰C’de alfa kristobalite dönüşür. Bu dönüşümler dizisi 1713⁰C’de ergime ile son bulur (Şekil 2.3).

Silisyum dioksitin yüksek sıcaklık formlarından olan tridimit ve kristobalit soğuma sırasında aniden düşük sıcaklık formuna dönüşür. Bu formlardan olan beta tridimit 163⁰C’de, gama tridimit 117⁰C’de ve beta kristobalitte 230⁰C’de oluşur. Silisyum dioksitin dönüşümleri sonucu ortaya çıkan formlarının hepsi farklı özgül ağırlıklara sahiptir.

Dönüşümler dizisindeki reaksiyonların belirtilen özellikleri göstermesi ve her birinin geri dönüşlü olması çeşitli faktörlerden etkilenir. Örneğin; ısıtma hızı, silisyum dioksitin içindeki doğadan gelen yabancı maddelerin bulunup bulunmaması gibi.



Şekil 2.3. Kuvarsın modifikasyonları [9]

Kuvars kristali ayrıca elektroteknik alanda önemli sayılan bir özelliğe sahiptir. Kristale uygulanan basınç ve çekme gibi mekanik etkiler, elektriksel olarak yüklenmesine neden olur. Bu mekanik etkilerin ortadan kalkması ile elektrik yükü de ortadan kalkar. Bu olay piezoelektrik konusunun kapsamına girer. Piezoelektriğin seramik ile ilgisi yalnızca kuvarsa bağlı bir özellik değildir.

BaTiO₃ başlangıç maddesi olarak alınarak geliştirilen seramiğe 'piezoelektrik seramik' adı verilir. Silisyum dioksit seramik bünye ve sırlarında önemli görevler yüklenerek geniş kullanım alanı bulmaktadır. Seramik endüstrisinde en çok kuvars kumu ve kaya kuvarısı şeklinde olan türleri kullanılır. Doğada bol ve yaygın olarak bulunan ince taneli kumlar, demir ve diğer safsızlıklar içermiyorsa, büyük kırma ve öğütme masraflarına gerek olmaksızın seramik endüstrisinde öncelikli olarak kullanılır.

Kuvars katkısı seramik bünyelerde şu etkileri gösterir;

- a) Bünyenin ham mukavemeti kuvars miktarı artıka azalır.
- b) Pişmiş bünyede porozite ve su emme artar.
- c) Kuru ve pişme küçülme değerlerinde azalma ortaya çıkar.

Ülkemizde Ankara, İzmir, Aydın, Muğla, Çanakkale, Bitlis, Kütahya illeri başta olmak üzere 4-5 milyon ton civarında jeolojik kuvars rezervleri bulunmaktadır.

Dünyadaki en büyük kuvars rezervleri Brezilya'da bulunmaktadır. Buradaki kuvars rezervleri elektronik sanayinde kullanılabilir niteliktedir. Henüz dünyadaki kuvars rezervleri tam olarak saptanamamıştır. Ancak, kristal olmayan kuvars rezervleri açısından Arjantin, Avusturya, Lüksemburg, Macaristan, Güney Afrika Cumhuriyeti, İspanya, Norveç sayılabilir. Diğer taraftan, Namibya ve Madagaskar kaliteli kuvars kristalleri açısından Brezilya'dan sonra gelmektedir.

3. SERAMİK ÇAMURLARININ REOLOJİSİ

Seramik biliminde reoloji, kayma oranının bir fonksiyonu olarak viskoz davranışın incelenmesi şeklinde tanımlanır [7].

Basit sıvılar ile kolloidal süspansiyonlar arasındaki en önemli fark süspansiyonların partiküller içermesidir. Askıdaki partiküller;

- Belirli bir düzende yerleşir,
- Birbiriyle çarpışabilir,
- Pompa ve borularda aşınma yapabilir,
- Yığılma yaparak problemlere neden olabilir,
- Akış ve karıştırma işlemleri esnasında kırılabilir [8].

Kolloidal süspansiyonlar 1 nm -1 µm boyut aralığında partiküller içerir. Sahip oldukları yüksek yüzey enerjilerinden dolayı termodinamik olarak kararsızdırlar. Tüm kolloidal sistemlerin ayırt edici özelliği yüksek alan/hacim oranına sahip olmaları nedeniyle, partiküller ve dağıtıcı ortam arasındaki temas alanının büyük olmasıdır [7,8].

Dağıtılmış faz ile dağıtıcı ortam arasındaki ara yüzeylerde, adsorbsiyon ve elektriksel çift tabaka etkileri gibi karakteristik yüzey özellikleri mevcuttur ve sistemin bir bütün olarak fiziksel özellikleri üzerinde çok önemli rol oynarlar [9,10].

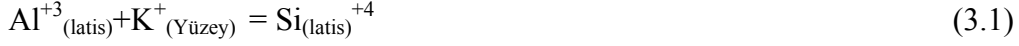
3.1. Sıfır Yük Noktası (PZC) Ve Yüzeyde Yük Oluşum Mekanizmaları

Dağıtıcı ortamla, partikül yüzeyi dengede olduğunda , partikül yüzeyindeki yük nötrdür. Bu nötrlüğün yakalandığı P_H değeri sıfır yük noktasıdır (PZC). PZC yüzeyin asit veya baz karakteristiğini gösterir ve her bir oksit için farklıdır [11].

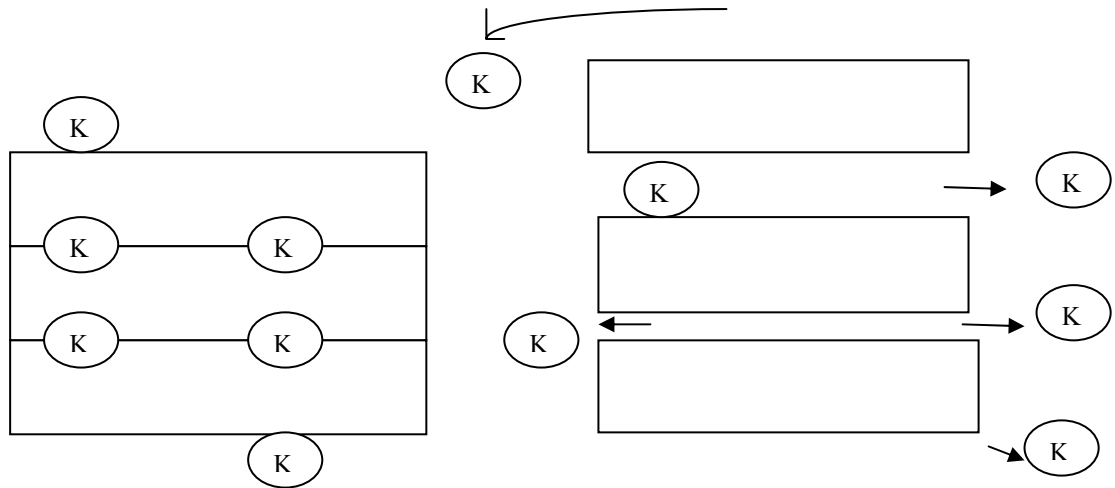
İzoelektrik noktası (IEP) ve PZC hemen hemen aynı olmasına rağmen aralarında bazı farklar vardır. PZC katı maddenin net yüzey yükünün sıfır olduğu noktayı gösterirken, IEP kayma alanındaki zeta potansiyalinin elektrokinetik ölçümlerde sıfırı gösterdiği nokta olarak tanımlanmaktadır. Spesifik adsorbsiyon olmadığı durumlarda IEP ve PZC aynıdır [11].

Malzemelerin çoğu su ile temas ettiklerinde, yüzeylerinde elektriksel yüzey yükü meydana gelir. Yüzeyde yük oluşumu 3 mekanizma ile gerçekleşir.

1- İyon Çözünmesi: Kil mineral yüzeyindeki alkalilerin serbest kalması sonucunda killerin eksi olarak yüklenmesi en tipik örnektir. Kaolinit oluşurken kristal hücrelerinde aşağıdaki gibi bir iyon değişimi olur.



Şarj dengesini sağlamak için bağlanan alkali veya toprak alkali iyonları kristal latisine zayıf bir şekilde ve geri dönüşümlü olarak bağlanır. Kil minerallerinde yer değiştirebilen bu iyonlar, birbirleri üzerine stoklanmış kil plakaları ara yüzeylerine emilirler. Kil su içinde dağılırsa alkaliler serbest kalıp su içine geçeceklerdir. Bu da Şekil 3.1.'de görüldüğü gibi kil tanelerinin yüzeyini eksi olarak yükler.



Şekil 3.1. Absorplanmış alkali iyonların serbest kalmasıyla kil tanelerinin yüklenmesi [13]

Bu tür şarjlanma davranışından dolayı, kil plakalarının ana yüzeyi daima pH'dan bağımsız olarak eksi yüklüdür. Kenar ise pH'a bağlı olarak artı yükle yüklenir. Kararlılık için kenar ve ana yüzeyin aynı yüke sahip olması gerekir. Bu da ortam pH'nın kilin 5-7 arasında olan IEP değeri üzerinde olması ile sağlanır.

2- Sulu ortam ile kimyasal reaksiyon: Yüzeyi hidrasyona uğrayan oksitlerin sulu ortam içinde yüzey kimyası oluşan reaksiyonlara bağlıdır. Bunlar H⁺ ve OH⁻ iyonları ile olan reaksiyonlardır. OH⁻ ve H⁺ partikül yüzeyindeki yükün cinsini

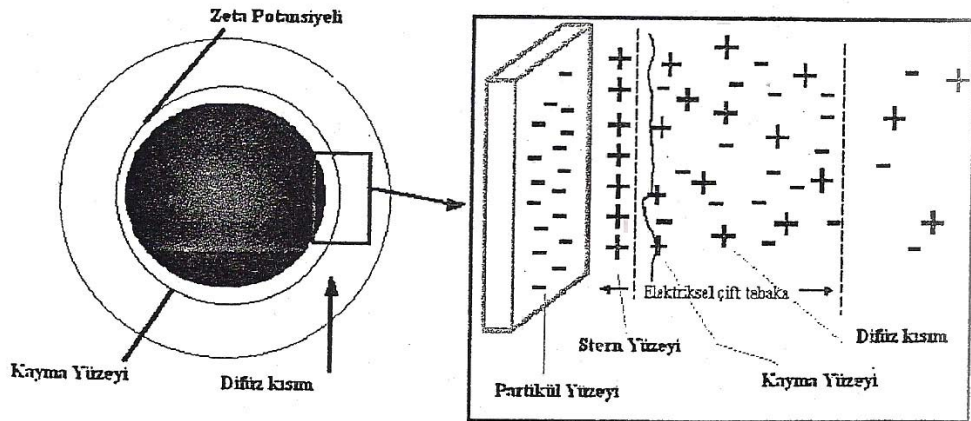
belirlediğinden, potansiyel saptayıcı iyonlar olarak adlandırılır. H iyonların ilavesi pH'ı azaltır ve nötr yüzeyin protonlaşmasına, dolayısıyla artı olarak yüklenmesine sebep olur. OH iyonlarının ilavesi yüzeyden hidrojen uzaklaştırılarak eksi yüzey yüküne sebep olur. Bu durumda, pH PZC noktasından daha küçüktür. Genellikle bir tanenin yüzey reaksiyonu PZC'de minimumdur.

3- Spesifik iyon adsorpsiyonu: Ortamda bulunan iyonlar, yüzey ile etkileşim gösterebilir. Basit iyonlar zıt yüke sahip yüzeylere adsorbe olur. İyonlar yüzey yükünü nötralize edebildikleri gibi tersine de çevirebilir.

Sıvı içinde katı-sıvı ara yüzeyi boyunca potansiyel farkını üretmede kritik rol oynayan ve partiküllerin yüzey yükünü oluşturan iyonlar potansiyel belirleyici iyonlar olarak adlandırılır [12].

3.2. Elektriksel Çift Tabaka Teorisi

Kolloidal teoriye göre partiküllerin yüzeyinde yük potansiyeli üreten elektriksel çift tabaka vardır. Seramik çamurlarında flokulasyon ve deflokulasyon derecesini kontrol etmek ve kararlılığı sağlamak elektriksel çift tabaka ile mümkün olur[13,14].



Şekil 3.2. Çift tabaka modeli ve zeta potansiyeli [13,14]

Yüzey yükü, polar ortamdaki yüzeye yakın olan iyonların dağılımını etkiler. Zıt yüke sahip iyonlar yüzeye doğru çekilirken, yüzeye aynı yüke sahip iyonlar

yüzeyden itilir. Bu durum elektriksel çift tabakanın oluşmasına sebep olur. Partikül tabakasına yakın ve güçlü tutunmuş iyonlar Stern tabakasını oluşturur. Stern tabakası ve dağılık tabaka arasındaki ara yüzey; kayma yüzeyi ve kayma yüzeyindeki zeta (ξ) potansiyeli olarak adlandırılır. Zeta potansiyelini ölçmek için elektrokinetik metotlar kullanılır. Bir elektrik alan içindeki yüklü partiküller zeta potansiyeline bağlı olarak hızla hareket ederler. Tanelerin seyreltik bir çözelti içinde elektroforetik hareketliliğinin bu şekilde ölçülmesiyle zeta potansiyeli ölçülür.

Elektriksel çift tabaka, partikül yüzeyi etrafında adsorbe olmuş iyonları içeren iç tabaka ve iyonların elektriksel kuvvetler ve termal hareketlerin etkisi ile yayıldığı difüz kısımdan oluşur. Elektriksel çift tabaka teorisi, iyonların bu dağılımı ve şarj olmuş yüzeyin etrafındaki elektriksel potansiyalin büyüklüğü ile ilgilidir. Yüzeyden itibaren şarj dağılımı eşitlik 3.1'deki gibi ifade edilir.

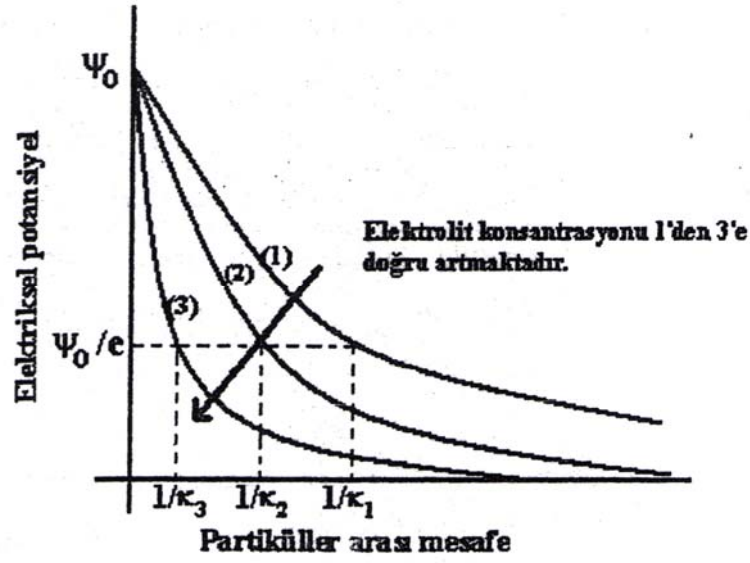
$$I\psi = \psi_0 \exp(-K.X) \quad (3.1)$$

şeklindedir. ψ_0 yüzeydeki potansiyeli, x mesafeyi, K ise çift tabaka kalınlığını ifade etmektedir. Burada K eşitlik 3.2 'deki gibi ifade edilir.

$$K = (2e^2 n_0 z^2 / \epsilon k T)^{1/2} = (2e^2 N_A c z^2 / \epsilon k T)^{1/2} \quad (3.2)$$

olarak verilirken, Avagadro sayısı (N_A), elektron yükü (e) (Coulomb), elektrolit konsantrasyonu; (C) (mol/lt), Debye Hückel parametresi; (ϵ) (m), elektrolitteki zıt iyon yükü; (NaCl için $z=1$, MgSO₄ $z=2$), sıcaklık; (T) ($^{\circ}C$) terimleri ile ifade edilir.

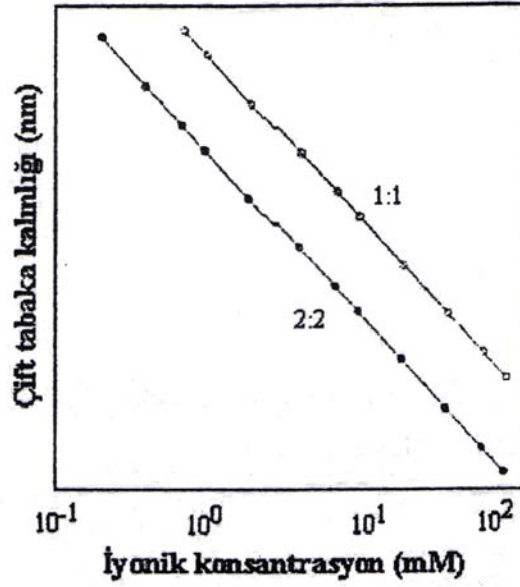
Yüzey potansiyeli yüzeyden uzaklaştıkça eksponansiyel olarak azalır. Şekil 3.3.'de görüldüğü gibi artan elektrolit konsantrasyonu K 'yı arttırmakta dolayısıyla $1/K$ 'yı azaltmaktadır. Difüz tabakanın kalınlığı $1/K$ 'ya eşittir ve yaklaşık olarak partikül etrafındaki şarj bulutunun boyutuna eşittir. $1/K$ 'nın azalması, çift tabakanın sıkışması anlamına gelir. Belirli elektriksel çift tabaka kalınlıklarında koagülasyon meydana gelir. Killerde aşırı elektrolit miktarlarında çamurun dönmesi, +2 değerlikli kationların vizkoziteyi arttırmaları ve Al⁺³'ün çok az miktarının bile koagülasyona neden olması bu yüzden [15].



Şekil 3.3. Değişik elektrolit konsantrasyonlarında çift tabaka kanununa bağlı olarak yüzey potansiyelinin değişimi [14]

Çift tabaka kalınlığı için Debye-Hückel yaklaşımı simetrik elektrolitlerin kullanımına dayanır. Bu nedenle asimetrik elektrolitlere uygulanmaz. Örneğin; NaCl veya MgSO₄ gibi tuzlar 1:1 veya 2:2 şeklinde simetriktir. Na₂SO₄ veya CaCl₂ gibi 1:2 ve 2:1 olan tuzlar asimetrik elektrolitlerdir.

Kolloidal teoriye göre, verilen bir süspansiyonun koagülasyonu, iyonik konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak spesifik bir çift tabaka kalınlığında ve etkisiz bir elektrolit yükünde olmalıdır. Şekil 3.4'de 1:1 elektrolit NaCl ve 2:2 elektrolit MgSO₄ için hesaplanan çift tabaka kalınlığı görülmektedir. Burada çift tabaka kalınlığı 1:1 elektrolitle karşılaştırıldığında 2:2 elektrolit için çok düşüktür. Bu nedenle çift tabaka kalınlığını sıkıştırmak için gerekli olan NaCl konsantrasyonu daha yüksektir.



Şekil 3.4. İyon konsantrasyonunun çift tabaka üzerine etkisi [14]

Çift tabakanın sıkışmasına ilave olarak, süspansiyon sıvısındaki iyonların spesifik adsorblanma sonucunda da koagülasyon oluşabilir. Spesifik adsorbsiyon partikül yüzeyindeki iyonlar ve solüsyondaki iyonlar arasındaki etkileşimi gerektirir. Spesifik adsorbsiyonu gösteren iki durum vardır. Bu durumlar, iyon konsantrasyonunun artmasıyla PZC'nin değişmesi ve yeterince yüksek iyon konsantrasyonlarındaki zeta potansiyeli yükünün değişmesidir.

Sonuç olarak, reolojik değişiklikler çift tabaka kalınlığını değiştirir ve zeta potansiyeli ölçümleriyle koagülasyon mekanizması anlaşılabilir. Çift tabaka kalınlığının genişlemesinin kuruma küçülmesinde istenmeyen sonuçlara neden olabileceği belirtilmiş, ancak bu konuda daha ayrıntılı bir açıklama yapılmamıştır [12].

3.3. Çamurların Kararlılığı

Seramik çamurları tüm kolloidal dispersiyonlarda olduğu gibi partiküller aglomerasyon eğilimindedir. Çekici (E_A) ve itici (E_R) güçlerin birleşmesi sonucunda ortaya çıkan toplam potansiyel enerji sistemin kararlılığını belirler [16].

Sıvı içinde askıda kalan bir partikülün efektif Hamaker sabiti (A_{eff}) partiküller arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerinin şiddetini belirler. Çekim enerjisi (E_A) eşitlik 3.2’de ifade edilir:

$$E_A = -A \cdot a / 12d \quad (3.2)$$

Burada, A_{eff} = Hamaker sabiti (10^{-19} – 10^{-20} J)

a = partikül yarıçapı (μm)

d = partiküller arası mesafe (μm)

Söz konusu kaolinit olduğunda A_{eff} silikadan büyük, alüminadan daha düşüktür. Çizelge 3.1’de Hamaker sabitleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kaolinit, silika ve alümina için efektif Hamaker sabitleri [14]

Malzeme	Efektif Hamaker Sabiti (J)
Kaolinit	1.8×10^{-20}
Fused Silika	0.83×10^{-20}
Kuvars	1.7×10^{-20}
α - Alumina	5.32×10^{-20}

A_{eff} değeri nedeniyle, kaolinit partikülleri doğal olarak ,alüminaya göre daha kolay dağılır. Kaolinit partikülleri geniş bir p_H aralığında eksi zeta potansiyeline sahiptir ve muhtemelen zeta potansiyali alümina ve silikanın arasında kalır.

İki partikül birbirine yaklaştığında elektriksel çift tabaka etkileşiminden dolayı birbirlerini iterler. İtme enerjisi E_R eşitlik 3.3’deki gibi ifade edilir:

$$E_R = 2\pi\epsilon\xi^2 \exp(-Kd) \quad (3.3)$$

Burada, ϵ = Dielektrik sabit

a = partikül yarıçapı (μm)

ξ = Yüzey potansiyali (mV)

K = Çift tabaka kalınlığı (μm)

d = partiküller arası mesafe (μm)

Bu durumda E_R 'yi etkileyen parametreler yüzey potansiyeli ve çift tabaka kalınlığıdır. Kolloidal kararlılık partiküller arası toplam potansiyel enerji ile tanımlanır.

$$V_{\text{toplam}} = V_{\text{vdw}} + V_{\text{elekt}} + V_{\text{sterik}} + V_{\text{yapısal}} \quad (3.4)$$

V_{toplam} = Toplam potansiyel enerji (j)

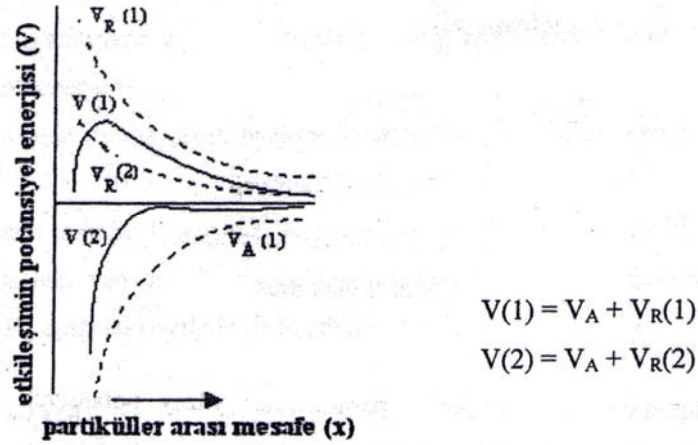
V_{vdw} = Partiküller arasındaki Van der Waals etkileşimine bağlı olan çekici potansiyel enerji

V_{elekt} = Partikül yüzeyindeki elektrostatik yükün sonucunda oluşan itici potansiyel enerji

V_{sterik} = Partikül yüzeyine adsorbe olmuş polimerik yapıların partiküller arasındaki sterik etkileri sonucu ortaya çıkan itici potansiyel enerji

$V_{\text{yapısal}}$ = Çamur kararlılığını arttırabilen veya düşürebilen, karışım içinde adsorbe olmamış türlerin varlığı sonucu oluşan potansiyel enerji

Bu eşitlikteki ilk iki terim DLVO teorisini oluşturur. Bu teori polar sıvı içindeki koloidal partiküllerin kararlılığını belirler. DLVO teorisi, süspansiyon içinde flokulasyona sebep olan Van der Waals çekici kuvvetleri ve elektriksel çift tabaka etkileşiminden meydana gelen itici kuvvetleri şekil görüldüğü gibi birleştirir.



Şekil 3.5. Aynı çekme kuvvetine V_A ve iki farklı itme ($V_R(1)$ ve $V_R(2)$) kuvvetine sahip süspansiyonlarda etkileşim enerjisinin değişimi $V(1)$ sistemi kararlı iken $V(2)$ 'de itme için herhangi bir kuvvet mevcut değildir [14].

Partiküller arası potansiyel enerji bariyeri, termal enerji bariyerinden daha büyük ise sistem kararlıdır. Aksi halde koagülasyon meydana gelir. Diğer bir deyişle elektriksel olarak stabilize olmuş çamurlar kinetik olarak durağan olan sistemlerdir. Pratikte yalnızca elektrostatik stabilizasyon ile kararlı süspansiyonlar yapmak zor olabilir. Partikül çözünürlüğü, çalışılan P_H aralığı ile sınırlıdır.

Çamurların kararlılığını etkileyen birinci ve en önemli özellik partikül boyutudur. Kolloidal partiküller çok uzun zaman bekletilse bile sıvı içinde askıda kararlıdır. Süspansiyon serbest bırakıldığında büyük partiküller daha çabuk yerleşik hale gelir ve akış hızı azalır. İkinci özellik ise sıvının akış özelliğidir.

Stokes yasasına göre sıvı içindeki partiküllerin çökme davranışı eşitlik 3.5 ile hesaplanabilir:

$$V = h/t = D^2 (\rho_p - \rho_L^2) g \mu / 18 \quad (3.5)$$

Burada;

V = çöken partiküllerin hızı (m/s)

H = t zamanında çöken partikül miktarı (g)

D = partikül çapı (μm)

ρ_p = partikül yoğunluğu (g/cm^3)

$\rho_L = \text{sıvı ortam yoğunluğu (g/cm}^3 \text{)}$

$t = \text{çökme zamanı (s)}$

$g = \text{yer çekimi katsayısı (m/s}^2 \text{)}$

$\mu = \text{sıvı ortam vizkozitesi (P) şeklindedir.}$

Stokes yasası, yüksek katı konsantrasyonlarında partiküller birbirlerini çökmesini engelliyorsa kullanılmaz. Ayrıca, koloidal partiküller için de kullanılmaz. Çünkü kolloidler Brownian hareketlerinin etkisi altındadır. Brownian hareketi yerçekimi etkisi ile çökme eğiliminde olan kolloidleri düzensiz olarak aşağı, yukarı ve yanlara doğru her yönde hareket ettirir [11].

3.4. Reolojik Modeller

3.4.1 Zamandan Bağımsız Reolojik Özellikler

3.4.1.1 Newtonumsu Akış

3.4.1.2 Doğal Viskoz Akış

3.4.1.3 Psödoplastik davranış

3.4.1 4 Dilatent Davranış

3.4.2 Zamana Bağlı Reolojik Özellikler

3.4.2.1 Tiksotropi

3.4.2.2 Reopoksi

3.4.2.1 Zamandan Bağımsız Özellikler

Newtonumsu akış ve doğal vizkoz akış sistemleri olmak üzere iki grupta incelenir.

3.4.1.1 Newtonumsu Akış

Süspansiyonların akış şartları altında reolojik davranışı kayma gerilimi ve kayma hız arasındaki ilişki ile tanımlanabilir. Kayma ve kayma hızı arasındaki oran newtonumsu malzemeler için sabittir. Oran sabiti η vizkozite katsayısı ya da vizkozite olarak adlandırılır [11].

$$\tau = \eta - dv/dr \quad (3.6)$$

$$-dv/dr = \gamma$$

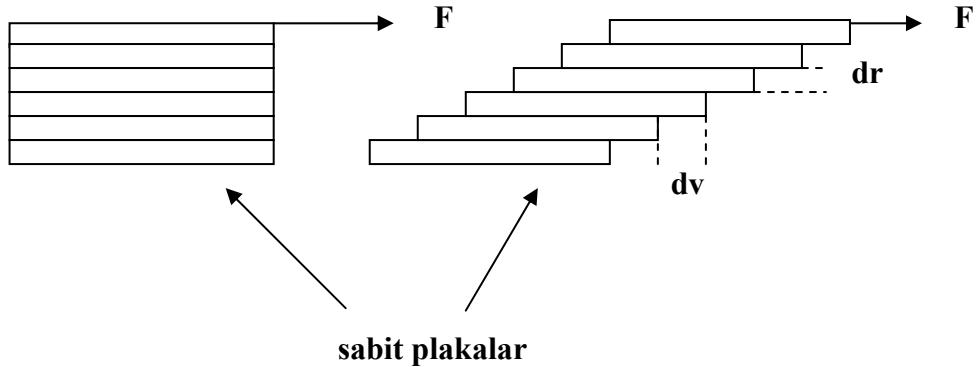
F: uygulanan kuvvet (dyn/cm)

r: sıvı tabakasının kalınlığı (cm)

τ : kayma gerilimi (dyn/cm)

η : vizkozite katsayısı (dyn.s/cm²)

γ : kayma hızı (1/s)



Şekil 3.6. Gerilime bağlı olarak akış [11]

Seramik malzemelerin şekillendirilmesinde çeşitli yöntemler vardır. Bunlar genel olarak presleme, plastik şekillendirme (ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama) ve döküm gibi yöntemlerdir. Şekillendirme yönteminin seçiminde seramik tozlarının bileşimi ve yapısı, ürünün kullanım amacı, üretim miktarı ve ürünün şekli etkilidir.

Döküm yöntemi genellikle plastik şekillendirme ve diğer yöntemler ile üretilemeyen karmaşık şekilli ve büyük hacimli ürünlerin eldesinde tercih edilir. Bu yöntem simetrik olmayan tabaklar, bazı özel ateş tuğlaları, sofa takımları,

klozet, duş teknesi gibi sağlık gereçlerinin şekillendirilmesi ve ileri teknoloji seramiklerinin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Döküm yoluyla şekillendirmede eşyanın biçimine bağlı olarak içi boş döküm ya da dolu döküm olmak üzere iki metot kullanılır. Boş dökümde kalıp içine çamur dökülür ve istenilen et kalınlığına ulaşıldığında fazla çamur boşaltılır. Dolu dökümde ise daha önceden hazırlanmış kalıplar içine yeterli miktarda çamur konularak şekillendirme yapılır.

Dökümde kullanılan kalıplar gözenekli yapıda ve su emme yeteneğine sahip alçı kalıplardır. Genellikle alçı kalıplar % 40–50 porozite içerir ve por boyutu 1–5µm civarındadır. Alçı kalıbın içine dökülen sulu çamurun suyu, oluşan kapiler kuvvetin etkisiyle kalıp tarafından emilir. Emilen su ile birlikte hammadde tanecikleri, kalıp yüzeyine doğru hareket eder. Suyun çekilmesi ile birlikte toz partiküller yüzey gerilim kuvvetleriyle sınıksız bir şekilde birbirine yapışır. Sulu çamurun, istenilen et kalınlığına ulaşmaya kadar kalıp içinde belli bir süre bekletilmesi gerekir. Döküm süresi ince dökümde bir kaç dakika iken kalın dökümde bir kaç saate kadar değişebilir.

Döküm hızını arttırmak için basınçlı döküm, kapiler döküm, vakum destekli döküm gibi değişik döküm teknikleri geliştirilmiştir. En yenisi yüksek basınçlı döküm tekniğidir.

Büyük moleküllerden oluşan çözelti ve sıvılar ile birbirini çekmeyen anizotropik partiküller içeren süspansiyonlarda laminar akış, molekülleri ya da partikülleri yönlendirir. Yönlenme sonucu akmaya karşı olan direnç azalır. Bunun sonucu olarak görünen viskozite değeri artan kayma oranı ile azalır.

Bu durum aşağıdaki eşitlik 3.7 ile ifade edilir:

$$\tau: k^*(\dot{\gamma}^a) \quad (3.7)$$

k sabit a deformasyon üssü olup Newton sıvısından sapmayı ifade eder. a = 1 olduğunda sistem Newtonumsu akış özelliği gösterir.

3.4.1.2. Doğal Vizkoz Akış

Doğal vizkoz akış sistemde hız farkından dolayı anizotropik moleküllerin yönlenmesinden kaynaklanır. Doğal vizkoz akış tipinde reolojik davranışlar kayma gerilimi ve kayma hızına bağlı olarak değişir.

3.4.1.3 Psödoplastik Davranış

Psödoplastik bir malzeme artan kayma ile azalır. Eğer kolloid bir sistemde partikül agregasyonu meydana gelirse kayma hızının artması bu agregaları kırma eğiliminde olacaktır. Bu durumda partiküller tarafından tutulmuş çözücü azalacaktır ve sistemin görünür viskozitesi düşecektir. Genelde kayma incelmesi asimetric partiküller içeren sistemlerde yaygındır. Asimetric partiküller tesadüfi olarak dağıtıldıklarında akış özelliklerini daha fazla etkilerler. Artan hız ile partiküller yönlenir ve akışa karşı direnç azalır.

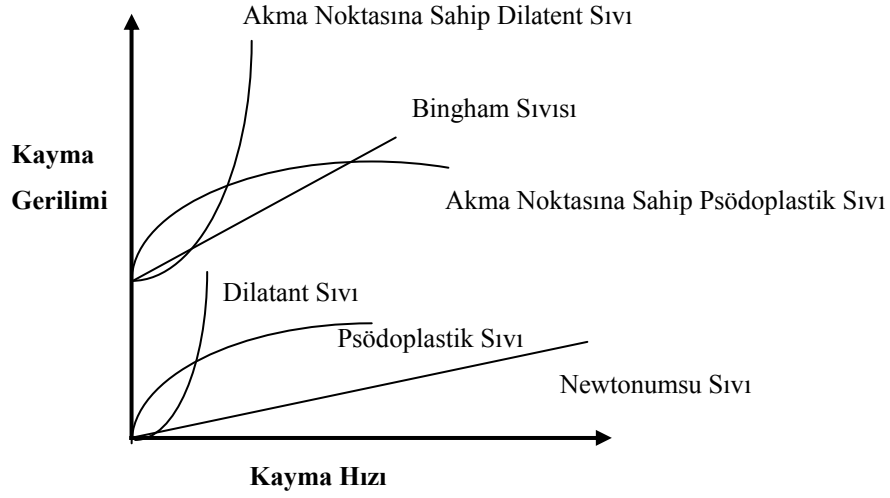
3.4.1.4. Dilatant Davranış

Artan kayma oranı ile birlikte viskozite de artar. Kayma kalınlaşması olarak ifade edilen bu olaya 'dilatant' denir. Bu durum genelde yüksek konsantrasyonlarda katı içeren defloke edilmiş sistemlerde gözlenir. Sistemde ancak partiküller arası boşlukları dolduracak kadar yeterli sıvı vardır. Artan kayma oranı ile yoğun paketlenme ve partiküllerin birbiri üzerine kaymalarına imkan vermek için sistemdeki mevcut sıvı yetersiz kalır.

Aralarında çekme kuvveti olan molekül veya partiküller içeren süspansiyonlarda akış belli bir gerilme üzerinde olur. Bu gerilmeye akma gerilmesi denir. Bu tür sistemler 'Bingham Plastik Sistemler' olarak adlandırılır. Bingham özellik gösteren malzemeler için akış davranışı eşitlik 3.8 ile ifade edilir [14].

$$\tau_{ty} = \eta_p^* \gamma \quad \eta_p = (\tau - \tau_y) / \gamma \quad \eta_a = \eta_p + \tau_y / \gamma \quad (3.8)$$

3.4.2 Zamana Bağlı Reolojik Özellikler



Şekil 3.7. Çeşitli süspansiyonların kayma hızı ve kayma gerilimi grafikleri [14]

3.4.2.1 Zamana Bağlı Reolojik Özellikler

Zamana bağlı reolojik özellikler genel olarak tiksotropi ve reopoksi olarak iki gruba ayrılmaktadır.

3.4.2.1. Tiksotropi

Akışkan çamurların hareketsiz durdukları zaman akışkanlıklarını kaybedip pıhtılaşmasına ve çamur karıştırıldığı zaman tekrar eski akışkanlığına dönmesi olayı tiksotropi olarak adlandırılır.

Tiksotropi sabit bir kayma oranında viskozitenin zaman bağlı olarak azalmasıdır. Bu tür davranış psödoplastik ve bingham malzemelerde görülür. Tiksotropik çamurlarda döküm çamurun tabakasının geçirgenliği yüksektir. Buna bağlı olarak tiksotropi, yüksek döküm hızına ve düşük yoğunluklu döküme neden olur.

3.4.2.2. Reopoksi

Reopoksi tiksotropik davranışın tam tersidir. Akışkanların viskozitesi sabit kayma hızında artan zamana bağlı olarak artar. Bazı süspansiyonlarda tiksotropik

jelleşmesi 0.03 μm 'den daha büyük moleküllerin varlığında çok daha yavaş olarak gerçekleşir [8]. Eğer süspansiyon çok yavaş olarak sarsılırsa ya da ritmik hareketler uygulanırsa jel oluşumu daha hızlı olur. Reolojik davranış tiksotropi görülen bütün süspansiyonlarda görülmeyebilir. Ancak partikül şekli yönlenmiş ise titreşim sonucunda reopoksi görülebilir.

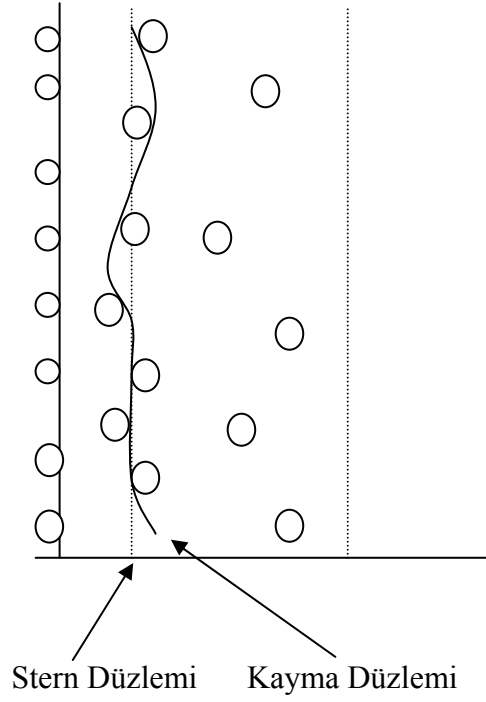
Seramik süspansiyonlarda reopoksinin önemi çamur döküm problemlerinin çözümünde tahmin edilenin daha üzerindedir. Bazı kil süspansiyonları normal koşullar altında tiksotropik davranış gösterirler. Fakat, bu süspansiyonlarda alçı kalıplara döküldüklerinde suyun atılmasıyla birlikte reopoksi görülür. Sonuç istenmeyen düşük yoğunluklu bünyeler oluşur.

Kolloidal partiküller su içerisinde dağıtıldıklarında yüzeylerinde elektriksel yüklenme olur. Bu yüklenme iyon çözünmesi, sulu ortam ile kimyasal reaksiyon ve spesifik iyon adsorbsiyonu mekanizmaları ile gerçekleşir.

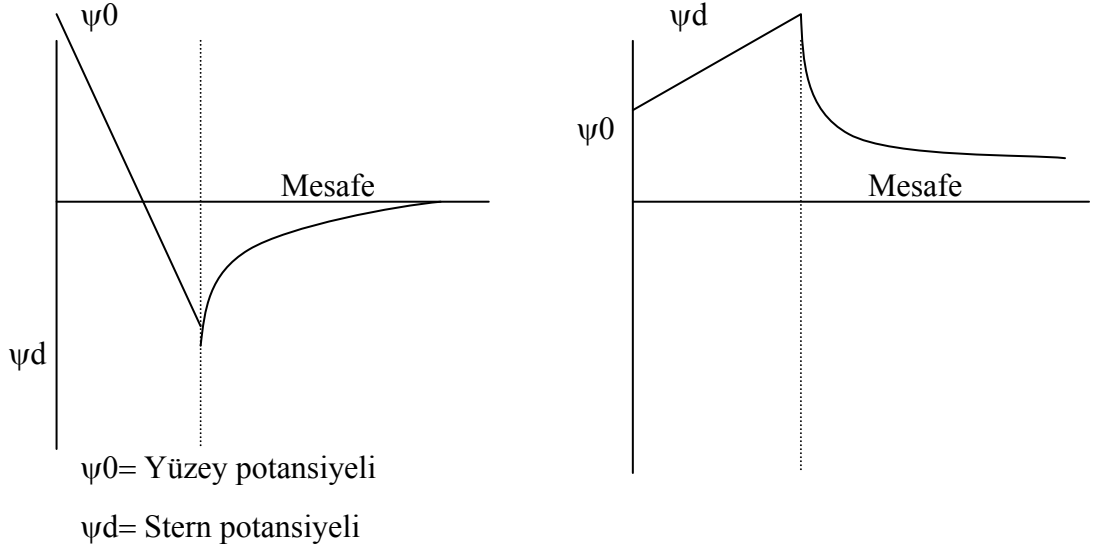
Yüzey şarjı polar ortamdaki yüzeye yakın olan iyonların dağılımını etkiler. Zıt yüke sahip olan iyonlar yüzeyden itilir. Bu durum elektriksel çift tabakanın oluşmasına sebep olur. Elektriksel çift tabak genelde 2 tabakadan oluşur. Bu tabakalar adsorblanmış iyonları içeren iç tabaka ve iyonların elektriksel kuvvetler ve termal hareketlerin etkisiyle yayıldığı difüz tabakadır.

Stern modeline göre çift tabaka bir düzlem (Stern düzlemi) tarafından ayrılmış iki kısımdan oluşur. Stern düzlemi yüzeyde hidrate olmuş iyon çapı kadar mesafededir. Zıt yüklü spesifik iyon adsorbsiyonu söz konusu olduğunda şematik yüzey ve şarj dağılımı aşağıdaki gibidir.

Difüz Tabaka



Şekil 3.8. Stern modeline göre elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi [13]



Şekil 3.9. Zıt Yüklü ve aynı yüklü iyonların absorpsiyonu ile yüzey şarjının değişimi [10]

Kayma düzlemindeki potansiyel ise elektronik zeta potansiyeli olarak adlandırılır. Çok değerlikli yüzey aktif zıt yüklü iyonların adsorpsiyonu yüzey şarjının ters yönde değişmesine neden olur.

Sıvı ortam içinde dağıtılmış partiküller arasında her zaman etkileşimler olmaktadır ve süspansiyonun kararlılığı bu etkileşimler arasında mevcut itici veya çekici kuvvetler tarafından belirlenir. Van der Waals çekici kuvvetleri flokulasyona neden olur. Çekici kuvvetler devamlı dipollere sahip moleküllerin yönlenmesi ile ve dipol moleküllerin dipol olmayan moleküllerin etrafındaki elektron bulutlarını saptırması ile ortaya çıkabilir. İtici kuvvetler ise iki partikül birbirine yaklaştığında elektriksel çift tabaka etkileşiminden dolayı birbirini itmesiyle oluşur.

Yüksek katı içeren süspansiyonlarda aglomerelerin oluşumu partikül – partikül etkileşimi sonucudur. Bu durumlarda bu aglomereler sert küresel partiküllere benzer etki göstererek viskoziteyi düşürürler. Bunun dışında özellikle yüksek katı içeren sistemlerde aglomereler birbirleri ile etkileşime girerek viskoziteyi arttırmaları. Aglomerasyon derecesi ilaveler ile kontrol edilebilir.

Bir sıvı içindeki seramik partiküllerin dağılması ve flokulasyonu partikül yüzeyindeki elektriksel potansiyel adsorbe olan iyonlar partiküle yapışmış iyonların dağıtılmasından önemli derecede etkilenir. Bunun için katının kimyasal ve elektronik yapısı, sıvının pH, safsızlıkların mevcudiyeti döküm çamurunun hazırlanmasında göz önünde tutulması gereken kritik kavramlardır.

İki partikül birbirine yaklaştığı zaman elektriksel çift tabak etkileşiminden dolayı birbirini iterler. Partiküller arası potansiyel enerji bariyeri, termal enerji bariyerinden büyükse sistem kararlıdır. Aksi halde koagülasyon meydana gelir. Brownian hareketinden dolayı partiküllerin kinetik enerjisi 10 kBT civarındadır ve 20°C’de kararlılık için 25 mV gereklidir.

Daha fazla itici kuvvet (daha yüksek zeta potansiyali) ya da başka stabilizasyon mekanizmaları, döküm ve karıştırma esnasında olabilecek partikül etkileşimlerini önlemek için gereklidir. Çünkü döküm ve karıştırma daha fazla kinetik enerji üretir.

Elektriksel çift tabaka etkileşiminden dolayı sağlanan kararlılık, Brownian hareketinden dolayı olan kinetik enerji ve aynı zamanda döküm ve karıştırmanın daha da fazla partiküllere kinetik enerji kazandırmasından dolayı yeterli olmayabilir. Bu durumda yüzeye absorbe olan iyonik olmayan sürfaktantlar veya polielektrolitler, süspansiyonların zeta potansiyali 25 mV’den az olduğu

durumlarda bile sistemi kararlı kılabilirler. Diğer bir deyişle yüzeye absorbe olmuş moleküler, partiküllerin bir araya gelmesini fiziksel olarak engellerler.

4. SERAMİK SOFRA EŞYALARININ ÖZELLİKLERİ

Seramik sofa eşyası bünyeleri genelde kil ve kaolen grubu hammaddeler ile yapılır. Keramik sofa eşyası bünyelerinde kullanılacak kil plastik, pişmiş rengi soluk sarı, 1280°C pişirildiğinde su emmesi %1'den az olmalıdır. Normal sofa eşyası bünyeler tek pişirim olur. Porozitesi % 10'lara kadar yükselebilir [3].

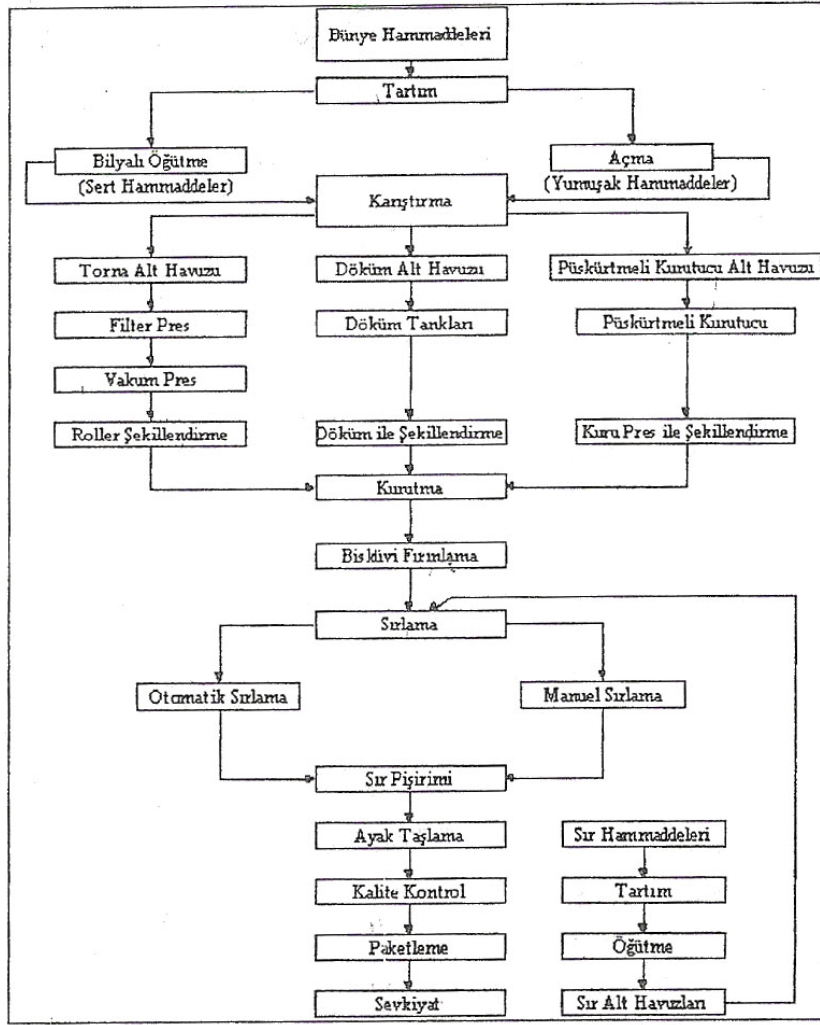
Fırın malzemesi olarak kullanılan seramik sofa eşyalarında şu özellikler aranır: 150°C'den soğuk suya daldırıldığında maruz kaldığı ısıl şoka dayanmalı, temizlik malzemelerinin yaratacağı aşınmaya ve çizilmeye dayanmalı, yarı mamul halinde dekorasyon için yeterli mukavemete sahip olmalı, pişme sonrası yeterli mekanik mukavemete sahip olması.

4.1. Seramik Sofa Eşyası ve Porselen Bünyeler Arasındaki Farklar

Seramik sofa eşyası bünyeler, vitrifikasyona uğrayarak camsı faza sahip olmaları ile porselen bünyelere yapısal olarak benzemektedir. Ancak üretimde kaolen yerine plastik killer kullanılır. Bir porselen ve seramik sofa eşyası bünye arasındaki en büyük fark transparanlıktır. Seramik sofa eşyası bünyeler ışığı çok az geçirirler veya geçirmezler. Porselen bünye rengi beyaz olmasına rağmen, seramik sofa eşyası bünyeler soluk sarıdan açık kahverengi renge kadar geniş renk dağılımına sahiptir. Porselen bünyelere göre daha poroz ve su emmesi yüksek bir yapıya sahiptir. Ayrıca seramik sofa eşyası bünyelerin ısıl şok dayanımı daha yüksektir. Porselen bünyelere göre diğer bazı avantajlar şu şekilde sıralanabilir;

- Kalıp ile üretimleri daha kolaydır.
- Üretim kayıpları daha azdır.
- Üretimlerinde daha ucuz hammaddeler kullanılır.
- Toplam maliyetleri daha ucuzdur.

Seramik sofa eşyası üretim akış şeması Şekil 7.1'de gösterilmiştir. Tipik bir seramik sofa eşyası bünyenin kimyasal analizi Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. İdeal bir sofa eşyası kilinin fiziksel özellikleri Çizelge 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Seramik sofraya eşyası üretim akış şeması [4]

Çizelge 4.1. Tipik bir seramik sofa eşyası bünyenin kimyasal analizi [4]

Bileşenler	% Ağ.
SiO ₂	61.9
Al ₂ O ₃	22.0
Fe ₂ O ₃	2.4
TiO ₂	1.2
CaO	0.5
MgO	0.6
	2.1
Na ₂ O	1.1
Li ₂ O	0.48
Kızdırma Kaybı	8.1

Çizelge 4.2. İdeal bir sofa eşyası kilinin fiziksel özellikleri [5]

Özellik	Miktar
Nem	% 22
Kuru Küçülme	% 8,2
Eğilme Dayanımı (Ham)	57 kg/cm ²
Eğilme Dayanımı (Pişmiş)	954 kg/cm ²
Isıl Genleşme 500°C de	% 0,282
Isıl Genleşme 600°C de	% 0,351
Su Emme	% 1

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Amaç

Bu çalışmada borik asitin model bir seramik sofraya eşyası reçetesinde çamur reolojisi ve sinterleme davranışı üzerine etkileri araştırılmıştır.

5.2. Kullanılan Araç ve Malzemeler

Deneysel çalışmalarda;

Laboratuvar presi (Gabrielli),

Fordcup(4 mm'lik): Vizkozite ölçmek için,

Etüv (Nüve-FN 500): Kurutma için,

0,01 hassas terazi: Tartım için,

Nem Ölçüm Cihazı (Precisa XBC20 M): % Katı madde miktarının tespiti için,

2 kg'lık bilyalı değirmen: Öğütme işlemi için,

63 ve 150 mikronluk elek: Elek üstü bakiye ve süzme için,

Kumpas: Hassas ebat ölçümü için (0.1mm),

Pişirme fırını (Nabertherm Type CU),

Bohlen Gemini Reometre Cihazı

Isı mikroskobu (Misure 3.32 ODHT HSM 1600/80 optik dilatometre cihazı)

5.3. Masse Numunesi Hazırlama Yöntemleri

Masse reçetesinde kompozisyonu oluşturan hammaddelerin önce rutubet tayinleri yapılmış ve kuru madde miktarlarına göre reçeteler hazırlanmıştır. Hazırlanan reçeteler 2 kg. kuru madde kapasiteli bilyeli değirmenlerde öğütülmüştür. Öğütme 63 mikron elek üstü bakiyesi % 1-1.5 arası olacak şekilde yapılmıştır. Öğütme işlemi tamamlandıktan sonra çamur 150 mikronluk elekten süzölmüştür. Çamurun ağırlığı 1580 gr/L ayarlanmıştır.

Değirmenden çıkan çamura gerekli kontroller (yoğunluk ve kaba kum) yapıldıktan sonra elektrolit testlerine tabii tutulmuştur. Çamur laboratuvar tipi

kurutucuda kurutulmuştur. Püskürtme ile nem değeri % 3-4'lere getirilmiştir. Daha sonra pişme davranışının incelenmesi amacıyla preste 150 kg/cm² kuvvet uygulanarak şekillendirilmiştir. Laboratuvar fırınına ısıtma hızı 25⁰C/dak ile 1230⁰C ye 6 saatte çıkılıp en yüksek sıcaklıkta 6 dakika beklenilmiş ve oda sıcaklığına serbest soğutulmuştur.

Standart Masse ağırlıkça % 40 kaolen, % 25 Kuvars, % 35 Na-feldspattan oluşmaktadır. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizi Çizelge 5.1'de verilmektedir. Hazırlanan reçeteler, reçete kodları ve hammadde yüzdeleri Çizelge 5.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 5.1. Hammaddelerin kimyasal analizleri (XRF)(% ağı.)

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	K.Z
Kuvars	94.21	3.06	0.035	0.145	0.11	0.05	0.3	1.58	0.51
Na-Feldspat	70.37	17.7	0.27	0.106	0.68	0.13	9.61	0.36	0.6
Kaolen (CC31)	49.75	35.2	0.07	0.77	0.1	0.36	2.28	2.28	11.47

Çizelge 5.2. Çalışılan bünye kompozisyonları(% ağı.)

Hammaddeler %	S.M (% ağı.)	D.M.1 (%ağı.)	D.M.2 (% ağı.)
Kaolen	40	40	40
Kuvars	25	25	25
Na-Feldspat	35	35	35
Borik Asit (H ₃ BO ₃)	-	0.3	0.9

Boraks pentahidrat içeren döküm çamurunun döküm özellikleri farklı elektrolitler kullanılarak incelenmiştir. Boraks pentahidratın çözünürlüğü borik asite göre daha fazla olduğunda reolojik özellikleri bozması daha yüksek olmaktadır [17].

Borik asitin sinterlemeye etkisini tespit etmek için % 0.9 borik asit ilave edilmiş reçetenin optik dilatometrede sinterleme davranışı incelenmiştir. Borik asitli numunenin su emme ve pişme çekmesi değerleri tespit edilmiştir.

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

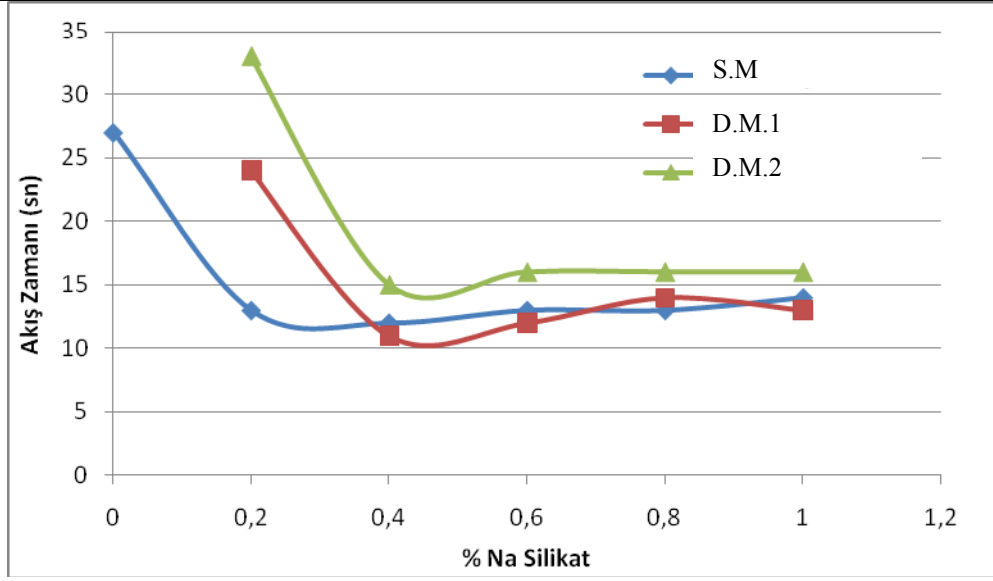
6.1. Borik Asitin (H₃BO₃) Çamur Reolojisi Üzerine Etkisi

Hazırlanan standart ve borik asitli numuneler vizkozite ölçümü öncesi iyice karıştırılmıştır. 4mm çaplı fordcup vizkozitemetre kabına ucu parmakla kapatılarak numune taşmayacak şekilde doldurulmuştur. Vizkozitemetrenin ucu açılarak eş zamanlı olarak kronometre çalıştırılmıştır. Kap tamamen boşaldığında kronometre durdurulup, kromometreden okunan değer okunmuştur. Bu değer vizkozitenin saniye cinsinden değerini verir.

S.M, D.M.1, D.M.2 reçetelerinin Na-silikat, STPP ve ağırlıkça 3/1 oranında Na-silikat ve STPP karışımı kullanılarak deflokulasyon eğrileri çizilmiş ve optimum elektrolit miktarları tespit edilmiştir. Elektrolit ilavesi ile ulaşılan vizkozite değerleri birbirine yakındır.

Çizelge 6.1. Na silikat ilavesi ile akma zamanının değişmesi (s)

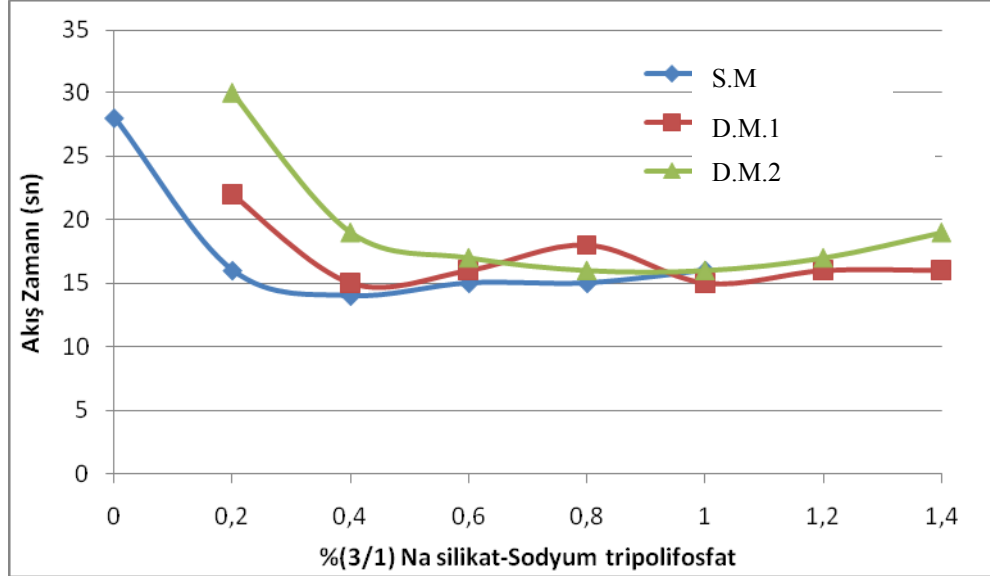
Na Silikat miktarı (% ağı.)	S.M(s)	D.M.1(s)	D.M.2(s)
0	27	Akma yok	Akma yok
0,2	13	24	33
0,4	12	11	15
0,6	13	12	16
0,8	13	14	16
1	14	13	16



Şekil 6.1. Na silikat miktarı bağlı olarak akma zamanı değişimi

Çizelge 6.2. Na silikat +STPP ilavesi ile akma zamanının (s) değişmesi

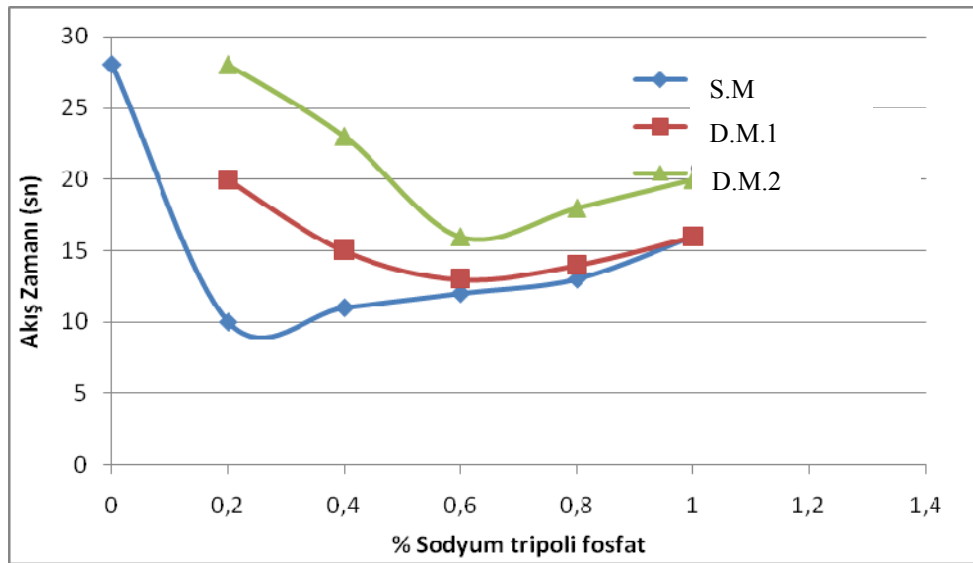
%(3/1) Na Silikat-STPP	S.M(s)	D.M.1(s)	D.M.2(s)
0	28	Akma yok	Akma yok
0,2	16	22	30
0,4	14	15	19
0,6	15	16	17
0,8	15	18	16
1	16	15	16
1,2	Akma yok	16	17
1,4	Akma yok	16	19



Şekil 6.2. Na silikat + STPP ilavesi ile akma zamanının değişimi (% Ağ.)

Çizelge 6.3. STPP ilavesi ile çamur akışkanlığındaki değişim (s)

STPP	S.M(s)	D.M.1(s)	D.M.2(s)
0	28	Akma yok	Akma yok
0,2	10	20	28
0,4	11	15	23
0,6	12	13	16
0,8	13	14	18
1	16	16	20
1,2	Akma yok	Akma yok	Akma yok



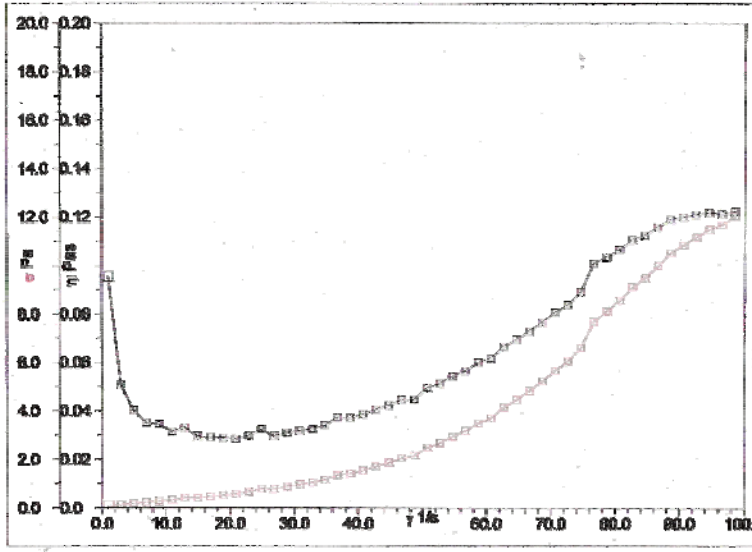
Şekil 6.3. STPP İlavesi ile akma zamanının değişimi

H₃BO₃ ilavesi ile vizkozitede belirgin bir artış gözlenmemiştir. Bunun sebebi boraks tuzlarının suda çözünmesi ve bunun sonucunda da vizkozitede artışa sebep olmasıdır. Elektrolit ilave edilmediğinde standart bünye akma özelliği gösterirken % 0,3 H₃BO₃ % 0,9 H₃BO₃'lü çamurlarda akma gözlenilmemektedir. Artan borik asit ilavesi ile çamurun vizkozitesinin arttığı gözlemiştir. Elektrolitler karışım halinde kullanıldığında borik asitli bünyede vizkozitedeki azalma daha fazla olmuştur. Na₂SO₃:STPP (3:1) karışımı vizkoziteye çok çabuk etki etmektedir. Sodyum tripolifosfat standart bünye için vizkoziteyi azaltma açısından en aktif elektrolit olduğu gözlenmiştir. Borikasit miktarı arttıkça Na silikatın etkinliği azalmaktadır. STPP ve Na silikat – STPP karışımları kullanılmasıyla elektrolit etkinliği artırılmıştır. Elektrolit ilaveleri sonucunda ulaşılan vizkozite değerleri birbirine yakın olduğu görülmüştür.

6.2 Kayma Gerilimi İle Vizkozitedeki Değişim Grafikleri

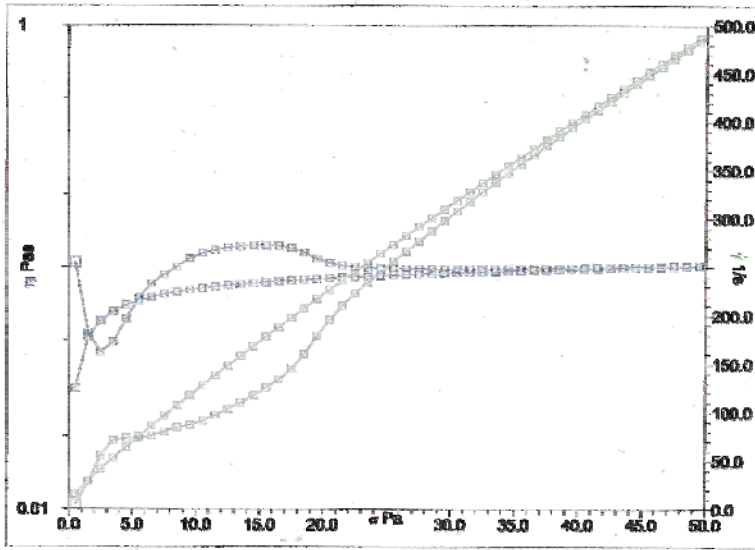
Reometrik ölçümler Bohlin Gemini reometre ile yapılmıştır. Buna göre % 0,4 Na-silikat içeren reçeteler (S.M, D.M.1, D.M.2) kayma ile incelen (pseudoplastik) davranış göstermektedir.

Standart çamurun artan kayma oranı ile gösterdiği davranış Şekil 7.6'da görülmektedir. 20 (1/s) kayma oranına kadar vizkozitede azalma görülmüş, sonrasında vizkozite artmaya başlamıştır. Bunun sebebi çözeltide bulunan çözünebilen tuz miktarının yüksek olduğu durumlarda çift tabaka kalınlığını azalması ve yüksek kayma oranlarında kil taneciklerinin eşik itici kuvveti aşır birbirlerine kenetlenmeleridir.

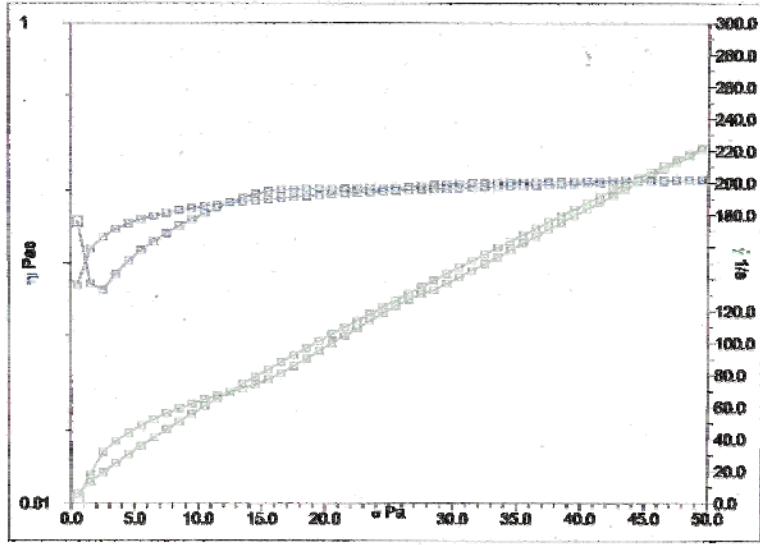


Şekil 6.4. Standart çamurun kayma gerilimi vizkozite değişim grafiği

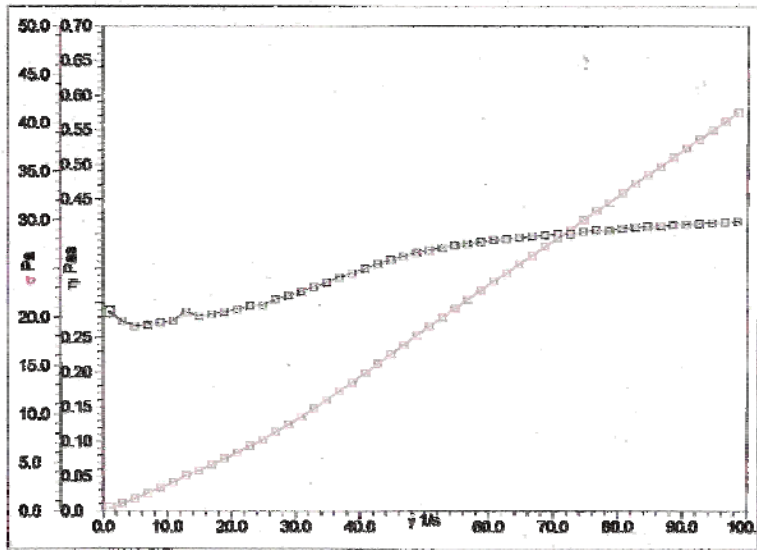
Şekilde de görüldüğü gibi standart reçete çamurun vizkozitesi artan kayma oranı ($\dot{\gamma}$) 10 1/s'ye kadar doğrusal bir şekilde düşmektedir. Standart reçete çamurunda tiksotropi değeri borik asitli çamurlara göre çok daha yüksektir.



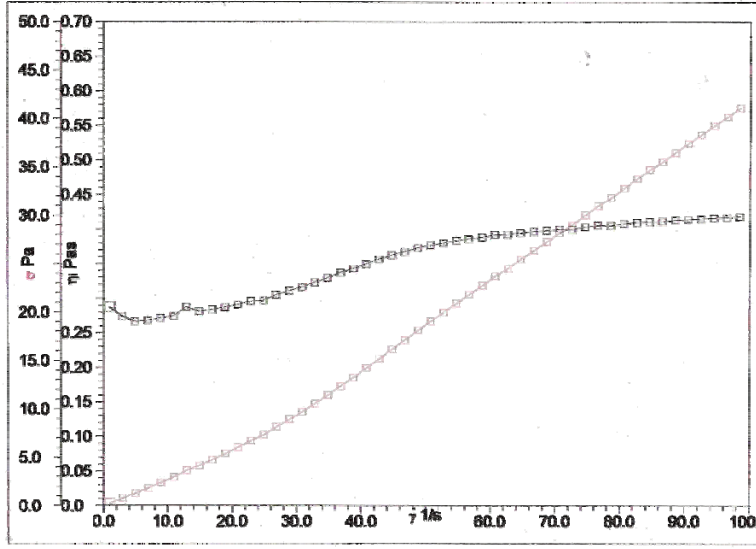
Şekil 6.5. Standart çamurun tiksotropi grafiği



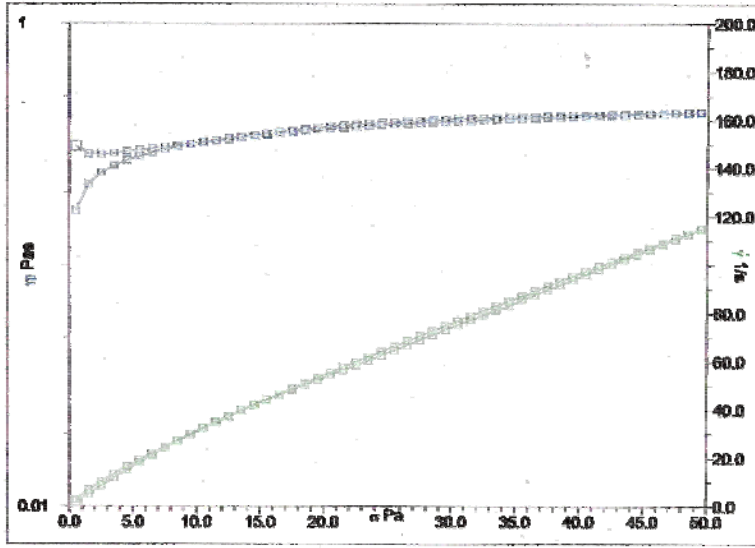
Şekil 6.6. D.M.1'in kayma gerilimi viskozite değişim grafiği



Şekil 6.7. D.M.1'in tiksotropi grafiği



Şekil 6.8. D.M.2'nin kayma gerilimi vizkozite gerilimi grafiği



Şekil 6.9. D.M.2'nin tiksotropi grafiği

% 0.4 Na-silikat içeren standart çamurun vizkozitesi 0,1 Pas iken aynı oranda Na-silikat içeren % 0,3 H_3BO_3 'de vizkozite 0,2 Pas'ye yükseldiği gözlenmiştir. % 0,9. H_3BO_3 ilavesi ile vizkozite 0,3 Pas'ye çıkmıştır. Artan borik asit ile vizkozitede belirgin bir artış gözlenmiştir. Aynı zamanda ilave edilen borik asit ilavesi ile çamurun tiksotropisini bozduğu görülmüştür. Bunun sebebi çözeltide bulunan katyonların yapıyı floke etmeleridir ve sonuç olarak ortaya çıkan vizkozite artışıdır.

6.3. Elektrolit ve Boraks Pentahidrat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) İçeriğine Göre Döküm Çamurunun Boşalma ve Et Kalınlığı Alma Durumlarının Karşılaştırılması

Hazırlanan döküm çamuru farklı tip elektrolitlerde farklı döküm özelliği göstermektedir. Sodyum tripolifosfat boraks pentahidratlı çamurda reolojiye olumlu etki göstermektedir. Bunun sebebi ortama daha fazla iyon vermesi ve çözünen boraks tuzlarını daha fazla oranda çöktürmesidir. Na-silikatın ise reolojiye etkisinin sodyumtripolifosfata göre az olduğu görülmektedir. % 0,9 boraks pentahidratta elektrolit etkisi azalmakta ve çamur döküm özelliğini kaybetmektedir.

S.M: Standart Masse

D.M: % 0,9 Boraks pentahidratlı çamur



Şekil 6.10. S.M (% 0,3 STPP'li) döküm sonrası görüntüsü (a)



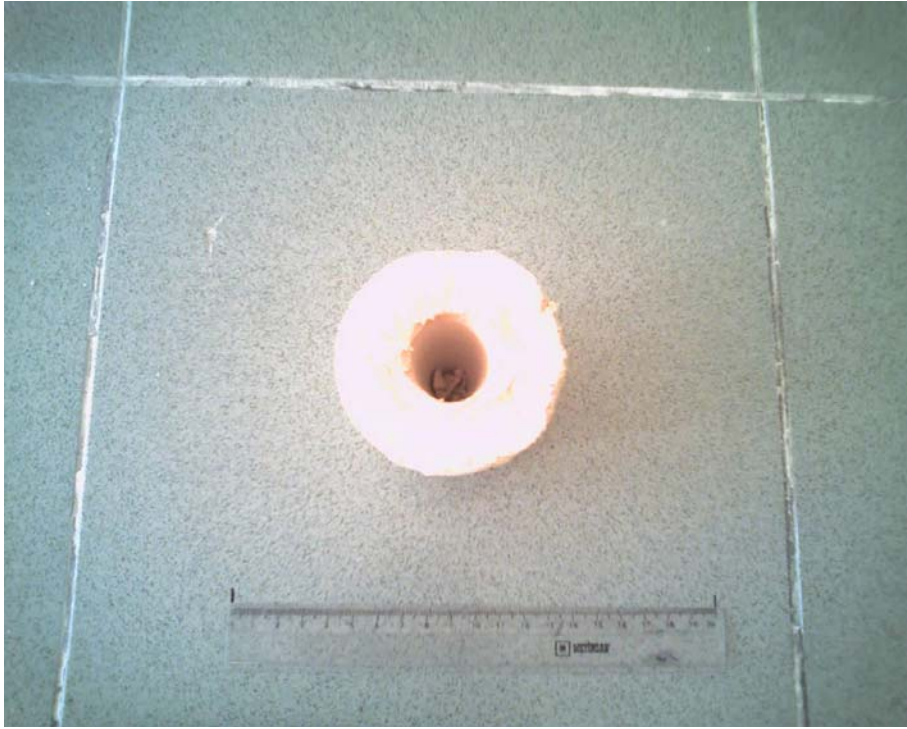
Şekil 6.11. S.M (% 0,3 STPP'li) çamurun döküm sonrası görüntüsü (b)



Şekil 6.12. S.M (% 0,3 STPP'li) döküm sonrası görüntüsü (c)



Şekil 6.13 D.M (% 0,3 STPP) çamurun döküm sonrası görüntüsü (a)



Şekil 6.14 D.M (% 0,3 STPP) çamurun döküm sonrası görüntüsü (b)



Şekil 6.15 D.M (% 0,3 STPP) döküm sonrası görüntüsü (c)



Şekil 6.16 D.M(% 0,3 Na silikat) döküm sonrası görüntüsü (a)



Şekil 6.17 D.M (% 0,3 Na silikat) döküm sonrası görüntüsü (b)



Şekil 6.18 D.M (% 0,3 Na silikat) döküm sonrası görüntüsü (c)



Şekil 6.19. S.M (% 0,3 Na silikatlı) çamurun döküm sonrası görüntüsü (a)



Şekil 6.20. S.M (% 0,3 Na silikatlı) döküm sonrası görüntüsü (b)

Na silikat tek başına döküm özelliğine olumlu etki yapmadığı görülmektedir. Bu hazırlanan alçı kalıpların şekli, kullanım ömrü ve kalıpta çamurun kalış süresiyle ilgili olduğu düşünülmektedir. Standart çamurda döküm sonrası boşaltma sorunu görülmektedir. Boraks pentahidratlı çamurda ise çamur tamamıyla bozulmuş, vizkozitesi artmış, tiksotropi özelliği yok olmuş ve döküm sonrası çamur boşaltılamamıştır.

Çamurların döküm sonrası aldıkları et kalınlıkları aşağıdaki gibidir:

Standart Çamur + % 0,3 STPP : 8 mm

% 0,9 Boraks Pentahidratlı +% 0,3 STPP'li: 9 mm

% 0,9 Boraks Pentahidratlı + % 0,3 Na silikatlı:Çamur dökülemedi.

Standart + % 0,3 Na silikatlı: Çamur dökülemedi.

6.4.Borik Asit Katkılı Reçetelerin Sinterleme Davranışları ve Teknolojik Özellikleri

Standart ve borik asitli çamur denemeleri laboratuvar fırınında 25 °C/dak hızla 1200 °C ve 1230 °C'de pişirildi.; bu derecelerde 6 dak. süre beklenildi. Sonrasında ölçülen % pişme çekme değerleri çizelge 6.4'deki gibidir. Borik asit fırında oluşan sıvı fazın daha düşük sıcaklıklarda oluşmasına olanak sağladığı ve oluşan sıvı fazın vizkozitesinin daha düşük olması sebebiyle daha aktif bir sinterleme mekanizmasını sağladığı görülmüştür. Borik asitli numunelerin % pişme değerleri standart masse numunelerine göre daha fazla olduğu görülmektedir. Aynı şekilde borik asitli numunelerin su emme değerleride daha düşüktür.

Standart Çamur : S.M

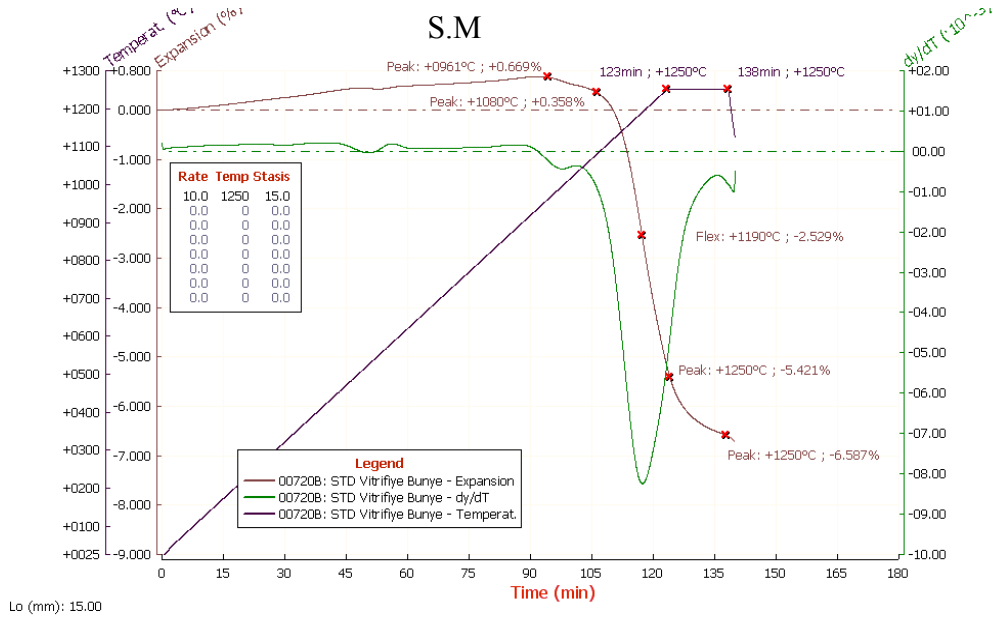
% 0,9 H₃BO₃'lü çamur: D.M.2

Çizelge6.4. Pişme Çekme Değerleri

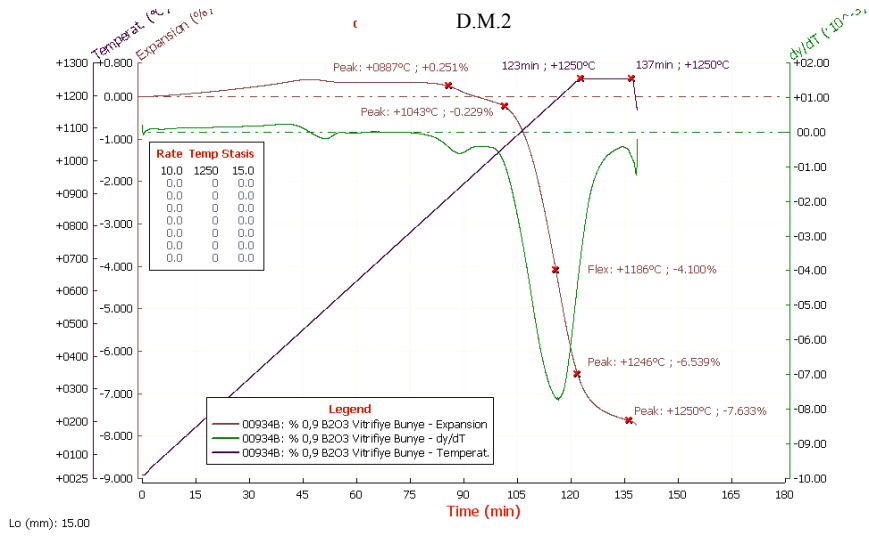
1200°C(% Pişme Küçülmesi)		1230°C(% Pişme Küçülmesi)	
S.Ç (cm)	D.M.2 (cm)	S.Ç (cm)	D.M.2 (cm)
4,65	4,67	4,67	4,70
4,65	4,65	4,67	4,70

Her iki numuneninde su emme değerleri % 0 olarak bulunmuştur.

Borik asitin sinterlemeye etkisini tespit amacıyla % 0.9 H₃BO₃ içeren D.M.2 ile S.M kodlu standart çamur numenelerinin sinterleme davranışları optik dilatometre ile 50 °C/dk hızı ve 1250 °C'ye sürekli ısıtma periyodu uygulanmıştır. Bünyelerin zamana ve sıcaklığa bağlı boyutsal değişimi incelenmiştir. Standart massenin sürekli pişme periyodundaki sinterleme davranışını gösteren eğri Şekil 7.35 de görülmektedir. Buna göre 'flex'noktası olarak bilinen yani sinterleşme hızının maksimum olduğu sıcaklık değeri standart bünye için 1190 °C'dir. Bünye bu sıcaklıkta % 2,6 çekme göstermiştir.

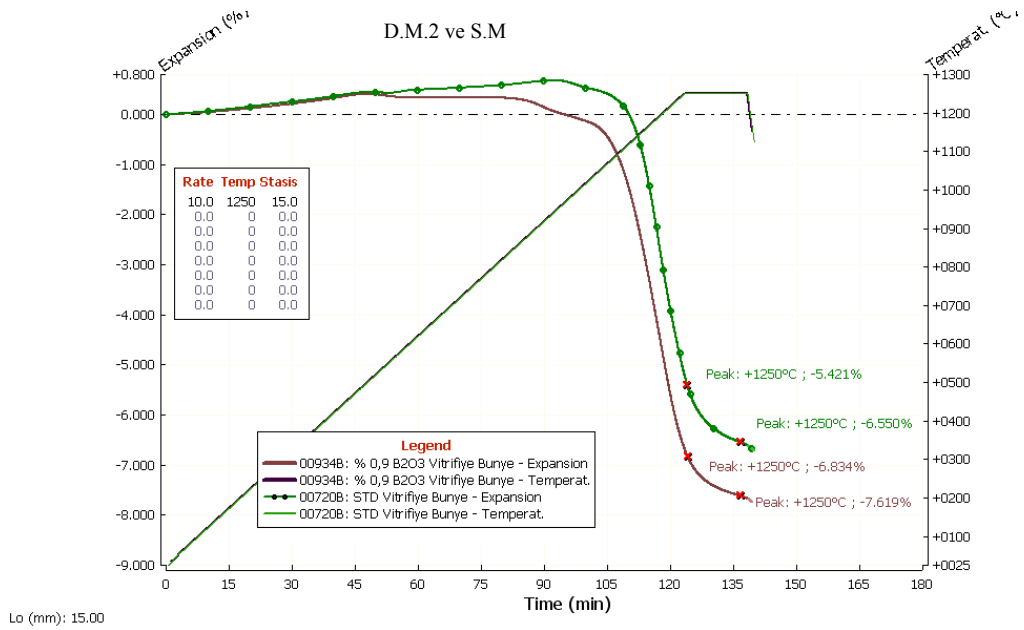


Şekil 6.21. Standart bünyenin sinterleme davranışı



Şekil 6.22. D.M.2'nin çamurun sinterleme davranışı

D.M.2 numunesinde flex noktası 1186°C olup, % 4,3 çekme göstermektedir. Bunun sebebi sıvı fazın düşen vizkozitesi sonucu yapıdaki diğer bileşenlerle kolay ve hızlı bir şekilde reaksiyona gir



Şekil 6.23. % D.M.2 ile S.M'nin sinterleme davranışları

D.M.2 bünye sinterleme standart bünyeye göre daha düşük sıcaklıklarda 1043 °C başlarken standart bünyede 1080 °C'de başladığı gözlenmiştir. Bunun

sebebi sıvı fazan düşen vizkozitesi sonucu yapıdaki diğer bileşenlerle daha kolay ve hızlı bir şekilde reaksiyona girmesidir.

7. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yüksek oranda sıvı faz varlığında sinterlenen sofr a eşyası bünyelerde borik asit miktarının artması ile ç amur vizkozitesinde artış tespit edilmiştir. Artan borik asit yüzdesi ile sodyum silikatın ç amuru stabilize etmeye yetmediği, artan vizkozite sorununun ve akış bozukluklarının sodyum silikat:(STPP) (3:1) karışımı ile ç özülebildiği görülmüştür. % 0.3 borik asit ilavesinin bünyenin reolojik özelliklerini fazla etkilemediği görülmüştür. Ayrıca, elektrolit cinsinin vizkoziteye ve tiksotropiye çok farklı düzeyde etkileri olduğu gözlenmiştir. Sofra eşyası bünyelerde vizkoziteyi azaltmada sodyum tripolifosfatın en etkili elektrolit olduğu gözlenmiştir. Yapılan ç alışma borik asit ve türevlerinin ç amur reolojisi üzerine etkilerini inceleyen diğer ç alışmaları destekler niteliktedir.

Borik asitli reçetenin sinterleme sıcaklığının , borik asit içermeyen reçeteye göre yaklaşık 40°C düşük olduğu gözlenmiştir. Borik asitli bünyelerde sıvı fazın oluşum sıcaklığı daha düşüktür. Düşük vizkoziteli sıvı faz daha hızlı bir sinterleme mekanizması sağlamaktadır..

KAYNAKLAR

- [1] AYDIN T., KARA A., Borik asit ilavesinin elektroporselen bünyelerin sinterleme davranışları üzerine etkisinin incelenmesi. VII.Seramik Kongresi, 2008.
- [2] MORENO A, GARCÍA-Ten J.,BOU E, GOZALBO A. Using boron as an auxiliary flux in porcelain tile compositions., Qualicer 2000.
- [3] KARA A.,KARA F. Porselen karo bünyelerinde borik asit ilavesinin etkileri.1.Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı, 2005.
- [4] RYAN W., RADFORD C. Whitewares production, testing and quality control .Pergaman Press England, (1987).
- [5] SINGER F ve SINGER S., Industrial ceramics, Chapman and Hall, (1979).
- [6] KERR P.F., A decade of research on the nature of clay, The Edward Orton, Jr., Memorial Lecture, American Ceramic Society, New Orleans La., March 30, (1938).
- [7] UZ V., İnorganik,organik ve biyolojik bazlı ilavelerin killerin seramik özellikleri üzerine etkisi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Cevher Hazırlama Bilim Dalı, Şubat, (2004).
- [8] WORRALL W.E., Clays and ceramic raw materials, Elsevier Applied Science Publishers London and New York, 1986.
- [9] RICHESON W.D., Modern ceramic engineering, Marcel Dekker Inc U.S.A.(1992)
- [10] DINGER R, ROSSINGTON K.R, CARTY W.M.,The effect of ionic concentration on the viscosity of clay based suspension, Science of Whitewares 2(2000).
- [11] DINGER D.R,Rheology of ceramist. (2002).
- [12] LEWIS J.A ,Colloidal processing of ceramics,Journal of the American Ceramic Society, **83** 2341-2359. (2000).
- [13] PHELPS G.F.,MAGUIRE S.G.,KELLY W.J. ,WOOD R.K., Rheology and rheometry of clay-water system,(1986).

- [14] REED J.S.,Introduction to the principle of ceramic processing,Alfred University,New York,382., (1988).
- [15] ÇELİK M.S ve ERSOY,B.,Mineral nanoparticles:elektrokinetics, Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 1991-2005, (2004).
- [16] Dictionary of scientific and technical terms, Third Ed, McGraw Hill Book Company.N.Y, (1984).
- [17] YET G.,Yer karosu bünyelerinde farklı ergiticilerin çamur reolojisi ve sinterleme üzerine etkileri., Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ağustos 2007.