

POMZANIN SIR BİLEŞENİ OLARAK
KULLANIMI VE İNCELENMESİ

Lale CİVAN

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos 2011

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Lale Civan'ın "Pomzanın Sır Bileşeni Olarak Kullanımı ve İncelenmesi" başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 06.07.2011 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yard. Doç. Dr. İRFAN TÖRE
Üye	: Doç. Dr. BAŞAK B. UZUN
Üye	: Doç. Dr. EMEL ÖZEL

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POMZANIN SIR BİLEŞENİ OLARAK KULLANIMI VE İNCELENMESİ

Lale CİVAN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. İrfan TÖRE

2011, 103 sayfa

Bu tez çalışmasının amacı feldispat ve fritin ergiticilik görevini sağlayacak alternatif hammadde olarak Nevşehir, Isparta pomzasının stoneware ve duvar karosu sırlarında kullanım imkanının araştırılmasıdır. Aynı zamanda bu tez ülkemizde var olan alternatif hammadde rezervlerinin değerlendirilerek ülke ekonomisine kazandırılması amacıyla yapılmıştır. Farklı kompozisyonlarda üretilen sırların; renk, parlaklık, vickers sertlik değerleri, tane boyut dağılımı analizi, ısı mikroskobu verileri, dilatometre ve XRD sonuçları değerlendirilmiş ve standart sır reçetesi belirlenmiştir. Belirlenmiş standart reçeteye çeşitli oranlarda Nevşehir ve Isparta pomzası ilave edilmiştir. Oluşturulan standart sır reçetesine feldispat yerine değişik oranlarda Nevşehir ve Isparta pomza ilavesiyle yeni faz oluşumu ve meydana gelen mikroyapısal değişiklikler: XRD ölçümleri, SEM ve EDX analiz teknikleri ile incelenmiştir. Pomza, amorf alüminyum silikat olarak tanımlanıp, boşluklu, süngerimsi, volkanik olaylar sonucu oluşmuş, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, gözenekli volkanik bir kayadır. XRD sonuçlarında Nevşehir pomzasının amorf kuvars olarak adlandırılan camsı faz yapısı çok açık bir şekilde görülmektedir.

Sonuçta, pomza kullanılarak istenilen teknolojik özelliklerde, düşük maliyette duvar karosu ve stoneware sırlarının geliştirilmesi mümkündür.

Anahtar kelimeler: Pomza, sır, ergitici, duvar karosu, stoneware.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

USES OF PUMICE AS A GLAZE COMPOSITION AND INVESTIGATIONS

Lale CİVAN

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

Advisor: Assist. Prof. Dr. İrfan TÖRE

2011, 103 pages

The aim of this thesis, as an alternatif raw material feldspar and frit fluxing of mission will provide Nevşehir, Isparta pumice's in stoneware and wall tile glazes investigate possibility of uses. At the same time this thesis was performed to provide a contribution to our country's economy by using alternative raw materials in our country. Glazes which are produced in different compositions, color, brightness, vickers hardness value, particle size distribution analysis, thermal microscopy data, dilatometer and X-ray diffraction (XRD) results were evaluated and standard glaze receipt was determined. Determinated standart receipt various amounts of Nevşehir and Isparta pumice were added. Instead of feldspar created standard glaze recipe by the addition of different proportions of Nevşehir and Isparta pumice the formation of new phase and microstructural changes that occur, with the XRD measurements, SEM and EDX analyse have been determined. Pumice, identified as amorphous aluminum silicate, occurred as a result of volcanic activities is a porous, spongy volcanic rock which resists to physical and chemical effects. In results of XRD Nevşehir pumice's called amorphous quartz the glassy phase structure is seen very clearly.

As a result, by using pomza it is possible to develop wall tile and stoneware glaze formulations with the required technological properties at low cost.

Key Words: Pumice, glaze, flux, wall tile, stone ware.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince benden desteğini, bilgisini ve tecrübesini esirgemeyen, yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Yard. Doç. Dr. İrfan TÖRE' ye sonsuz şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım sırasında beni destekleyen Eczacıbaşı Karo Seramik San. ve Tic. A.Ş. Sırlama Departmanı Ar-ge Şefi Sayın Yeşim BALTACI'ya derinden minnettarlığımı sunarım. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü ve Seramik Araştırma Merkezi bünyesinde yer alan ve bu çalışmada emeği geçen büyüklerime ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yardımlarını esirgemeyen ve maddi-manevi olarak her zaman yanımda olan, hayatım boyunca karşılaştığım tüm sıkıntılarında beni hiç yalnız bırakmayan babam, annem ve bir tanecik kardeşime yürek dolusu teşekkürlerimi sunarım.

Lale CİVAN

Ağustos 2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. POMZA HAKKINDA GENEL BİLGİ	6
2.1. Pomzanın Oluşumu	8
2.2. Pomza Oluşumunda Etkin Olan Önemli Minerolojik Bileşenler ve Oluşum Dinamiği	10
3. SERAMİK KARO SIRLARI	12
4. TEK PİŞİRİM DUVAR KAROSU SIRLARI	14
4.1. Hammaddelerin Seçimi	16
4.2. Monoporoz Bünyesi	16
5. TEK PİŞİRİM ÜRETİM PROSESİNİN TANIMLANMASI	22
5.1. Kuru Öğütme	22
5.2. Yaş Öğütme	22
5.3. Granül Hazırlama	25
5.4. Şekillendirme	26
5.4.1. Preslemenin Avantajları	27
5.4.2. Hidrolik Presler	28
5.4.3. Şekillendirme Bölümünde Yapılan Testler	29
5.4.4. Boyut ve Su Emmeye Etkin Eden Faktörler	29

	<u>Sayfa</u>
5.4.5. Preslerdeki Hata Kaynakları	30
5.5. Kurutma	30
5.6. Sır Hazırlama	32
5.6.1. Hammadde Baskları	32
5.6.2. Değirmenler	32
5.6.3. Sırlama İşlemi ve Sırlar	32
5.7. Pişirim Esnasında Sırların Davranışı	34
5.8. Renk	37
5.9. Parlaklık Ölçümü	39
5.10. Tane Boyut Dağılımı	40
5.11. Sertlik	43
5.11.1. Sırın Sertliği	44
5.11.2. İzin Ölçülmesi ve Sertlik Değerinin Hesaplanması	45
5.12. Isı Mikroskobu ile Ergime Davranışı Tayini	46
5.13. Dilatometre Testi	48
5.13.1. Dilatometrenin Genel Isıl Analizler Tekniğindeki Yeri	50
6. PORSELEN KARO	51
6.1. Kullanılan Hammaddeler	51
6.2. Porselen Karo Üretim Prosesi	53
6.3. Hammadde ve Çamur Hazırlama	53
6.4. Şekillendirme	54
6.5. Pişirim	54
6.6. Yüzey Parlatma	55
6.7. Porselen Karonun Dezavantajları	55
6.7.1. Renk Tonu	55
6.7.2. Boyut	56
6.7.3. Yüzey Lekelenmesi	57
6.8. Porselen Karonun Avantajları	57
6.8.1. Eğilme Mukavemeti	58
6.8.2. Kimyasallara Karşı Direnç	58

	<u>Sayfa</u>
6.8.3. Su Emme	58
6.8.4. Aşınmaya Karşı Direnç	59
6.8.5. Kayma Direnci	59
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	60
7.1. Sır Kontrol Testleri	63
7.1.1. Litre Ağırlığı	63
7.1.2. Viskozitesi	63
7.2. Mikro Sertlik Testi	64
7.2.1. Yükü Malzemeye Doğru Olarak Uygulama	66
7.3. Renk	68
7.4. Parlaklık Ölçümü	69
7.5. Tane Boyut Dağılımı Analizi	71
7.6. Isı Mikroskobu ile Ergime Davranışı Tayini	72
7.7. Dilatometre Testi (Isıl Genleşme Katsayısı Tayini).....	76
7.7.1. Dilatometre Testi İçin Numune Hazırlama	77
7.8. X-Işınları Difraktometresi ile Karakterizasyon	79
7.8.1. Numune Hazırlama	80
7.9. Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu ile Mikroyapı Karakterizasyonu	85
8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	99
9. KAYNAKLAR	101

ŞEKİLLER DİZİNİ

4.1. Duvar karosu üretim akış şeması	21
5.8. CIELAB modeli	38
5.9. Dağınık ve doğrudan yansımayı gösteren şematik çizim	39
5.11.1. Oluşan izin şematik olarak gösterilmesi	45
7.1. Numunelere sır uygulaması	62
7.2. Vickers mikro sertlik değerlerini ölçmede kullanılan Emcotest marka M1C 010 model mikro sertlik cihazı	65
7.6. L ₂ kodlu sır numunesinin tane boyut dağılımı eğrisi	71
7.7. L ₃ kodlu sır numunesinin tane boyut dağılımı eğrisi ve çizelgesi.....	72
7.8. Isı mikroskobu	73
7.9. L ₂ numunesine ait sinterleme eğrisi	74
7.10. L ₃ numunesine ait sinterleme eğrisi	74
7.11. Isparta pomzasına ait sinterleme eğrisi	75
7.12. Nevşehir pomzasına ait sinterleme eğrisi	75
7.13. Kullanılan Netzsch marka dilatometre cihazı	76
7.14. a) Otomatik presleme cihazı, b) Pişmemiş numuneler, c) L ₂ numunelerine ait pişmiş tablet	77
7.15. L ₂ ve L ₃ sır numunelerine ait dilatometre sonuçları	78
7.16. Bünye dilatometre sonuçları	78
7.17. Nevşehir ve Isparta pomzasının XRD analiz sonuçları	80
7.18. LC ₂ -1125 sırina uygulanan XRD analizi spektrometresi	81
7.19. Standart L ₂ sırina uygulanan XRD analizi spektrometresi	81
7.20. Süper beyaz stoneware bünyesine uygulanan sır reçetelerinin XRD sonuçları	82
7.21. Süper beyaz stoneware bünyesine uygulanan sır reçetelerinin XRD sonuçları	82
7.22. Duvar Karosu Bünyesine Uygulanan Sır Reçetelerinin XRD Sonuçları	83
7.23. Duvar Karosu Bünyesine Uygulanan Sır Reçetelerinin XRD Sonuçları	84

7.24. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünüşü ve elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim.....	85
7.25. Duvar karosu bünyesine uygulanan %5 Isparta pomza ilaveli L ₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin SEM ikincil elektron görüntüsü (500 büyütme)	86
7.26. Duvar karosu bünyesine uygulanan %20 Nevşehir pomza ilaveli L ₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin SEM geri yansıyan elektron görüntüsü (500 büyütme)	87
7.27. Duvar karosu bünyesine uygulanan % 25 Nevşehir pomza ilaveli L ₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü (1000 büyütme)	87
7.28. Duvar karosu bünyesine uygulanan % 5 Nevşehir pomza ilaveli L ₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü (1000 büyütme)	88
7.29. Duvar karosu bünyesine uygulanan %5 Isparta pomza ilaveli L ₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü (1000 büyütme)	89
7.30. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %15 Nevşehir pomza ilaveli L ₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü (1000 büyütme)	90
7.31. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %25 Isparta pomza ilaveli L ₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü (1000 büyütme)	91
7.32. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %15 Isparta pomza ilaveli L ₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü (1000 büyütme)	91
7.33. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %25 Nevşehir pomza ilaveli L ₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü (500 büyütme)	92
7.34. Duvar karosu bünyesine uygulanan %15 Isparta pomza ilaveli L ₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü	93

7.35. Duvar karosu bünyesine uygulanan %15 Isparta pomza ilaveli L ₂ sırrına ait EDX analizi	93
7.36. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %15 Nevşehir pomza ilaveli L ₂ sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu	94
7.37. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %25 Isparta pomza ilaveli L ₂ sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu	95
7.38. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %15 Isparta pomza ilaveli L ₂ sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu	96
7.39. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan standart L ₂ sıradaki işaretleli noktadan alınan EDX analizi	96
7.40. Duvar karosu bünyesine uygulanan % 20 Isparta pomza ilaveli L ₂ sırrına ait EDX analizi	97
7.41. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %15 Nevşehir pomza ilaveli L ₂ sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu	97
7.42. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan % 25 Nevşehir pomza ilaveli L ₂ sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu	98

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Isparta ve Nevşehir yörelerinde bulunan pomza oluşumlarına ait kimyasal analiz değerlendirmeleri	7
5.1. Tek pişirim karonun sinterlenmesi esnasında meydana gelen kimyasal ve fiziksel reaksiyonlar	35
7.1. Standart sır reçetesinin mol oranları	60
7.2. Çeşitli sıcaklıklarda pişirilen numunelerin sertlik değerleri	67
7.3. Süper beyaz stoneware bünyesine uygulanan sırların sertlik değerleri	67
7.4. Duvar karosuna uygulanan sırların sertlik değerleri	68
7.5. Duvar karosuna uygulanan sırların renk değerleri	68
7.6. Süper Beyaz Stoneware Bünyesine uygulanan sırların renk değerleri	68
7.7. Renk ölçümü testinde elde edilen sonuçlar	69
7.8. Süper Beyaz Stoneware Bünyesine Uygulanan Sırların Parlaklık Değerleri	69
7.9. Duvar karosuna uygulanan sırların parlaklık değerleri	70
7.10. Çeşitli sıcaklıklarda pişirilen numunelerin parlaklık değerleri	70
7.11. L ₂ ve L ₃ numunelerine ait Sinterleme, Yumuşama, Küre, Yarım Küre ve Akma Sıcaklık Değerleri	74
7.12. Isparta Ve Nevşehir Pomzasının ait Sinterleme, Yumuşama, Küre, Yarım Küre ve Akma Sıcaklık Değerleri	75
7.13. L ₂ ve L ₃ kodlu sır numunelerinin 400 °C'de ki ısıl genleşme katsayıları	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

XRD	: X-Işını Difraksiyonu
EDX	: Enerji dağılım X-Işını spektrometresi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SE	: İkincil elektron
cps	: Şiddet
2θ	: Kırınım açısı
μm	: Mikrometre
m^3	: Metreküp
T	: Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
kg	: Kilogram
cm	: Santimetre
mm	: Milimetre
λ	: Lamda
CMC	: Karboksi metil selüloz
STTP	: Sodyum Tripolifosfat
kV	: Kilovolt
Al_2O_3	: Alüminyum oksit
SiO_2	: Silisyum dioksit
K_2O	: Potasyum oksit
CaO	: Kalsiyum oksit
Fe_2O_3	: Demir oksit
MgO	: Magnezyum oksit
ZnO	: Çinko oksit
PbO	: Kurşun oksit
TiO_2	: Titanyum dioksit
SnO_2	: Kalay oksit
B_2O_3	: Bor oksit
MnO	: Manganez
P_2O_5	: Fosfor

1. GİRİŞ

Ülkemizde hızla gelişen seramik sanayi son yıllarda artan üretim kapasitesi ve ihracat ile dünya pazarında önemli bir konuma gelmiştir. Küreselleşme sürecinde dünya ve artan rekabet koşulları altında kaliteden ödün vermeksizin, yüksek müşteri memnuniyeti doğrultusunda düşük maliyette üretim yapan firmalar sektörde yol almaya devam etmektedir. Her geçen gün tükenen kaliteli hammadde kaynaklarına, alternatif kaynaklar araştırmak ve geliştirmek, yeni sahalar keşfetmek ve var olan kaynakları daha verimli kullanmak gerekmektedir. Ülkemizde hızlı bir gelişim gösteren seramik sektörü gerek yerel gerekse yurt dışından pek çok hammadde kullanmaktadır. Son yıllarda daralan rezervler nedeniyle seramik endüstrisinde kaliteli hammaddelerin temini giderek zorlaşmaktadır. Saflığı yüksek hammaddelerin her geçen gün rezervlerinin azalıyor olması alternatif malzeme arayışlarını da beraberinde getirmektedir.

Feldispat rezervlerindeki azalış ileri dönemlerde seramik üretimi için yeni hammadde arayışlarına gidileceğini göstermektedir. Dünya seramik sektörünün rekabet ortamında ön sıralardaki yerini geliştirmeye çalışan Türkiye Seramik Sektörü, hammadde yönünden mevcut şansını değerlendirmek zorundadır. Ayrıca Türkiye’de feldispat yatakları karo, sağlık gereçleri, sofr ürünleri gibi seramik ürünleri üreten tesislere uzak mesafededir. Ülkemizdeki seramik endüstrisinde kullanılan feldspatlar yurdumuzda Ege bölgesinden temin edilmekte olup, kullanıcı seramik endüstrisine bu bölgelerden taşınmaktadır. Özellikle Eskişehir-Bozüyük-Bilecik çevresinde yoğunlaşmış seramik sektörüne feldspatın taşınması esnasında ulaşım için yüksek miktarda maliyet ödenmektedir. Feldispatların ucuz denebilecek bir hammadde olmalarına karşın üretim yerlerine uzak mesafelerde olmaları sebebiyle nakliye giderleri ürün bedelinin birkaç katına çıkmakta, mesafe uzadıkça maliyet daha da artmaktadır. Yerli karo, sağlık gereçleri, sofr ürünleri üreten tesislerin Bilecik, Kütahya, Uşak, İzmir, Çanakkale’de olması nedeni ile İzmir, Uşak hariç Çine’nin en yakın seramik fabrikasına uzaklığı 500 km’dir. Dolayısıyla, nakliye bedeli ürün bedelinin en az iki katına çıkmakta ve mesafe uza-

dıkça maliyet daha da artmaktadır [1]. Nakliye giderlerinin yüksek, satış fiyatlarının düşük olması sebebi ile tüketime en uygun yatak yerine alternatif hammaddelerin kullanılması zorunluluğu ortaya çıkmaktadır.

Ülkemizdeki seramik fabrikalarına her geçen yıl yenilerinin eklenmesi üretim ve kalite sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Bunun sonucunda üretim yapılan ocaklara aşırı yüklenilmiş, mevcut rezervler tükenmiş ve özellikle birinci kalite potasyum feldspat bulmak zorlaşmıştır. Talebin artması sonucu, giderek artan bir potasyum feldspat ithalatı da gündeme gelmiştir. Seramik sektörüne her yıl katılmakta olan işletmeler bir yana, kurulu işletmelerin yapmakta oldukları ve önümüzdeki yıllarda yapacakları yeni yatırımlar ve kapasite artırımları da değerlendirildiğinde, potasyum feldspata olan ihtiyaç daha da artacaktır. Dünya ülkeleri, bu sorunu orta kalite veya ikinci kalite olarak adlandırabileceğimiz % 6-7 K₂O içerikli, granit, pegmatit, granit kumu türü kaynaklara bağlı büyük zenginleştirme tesisleri kurup, birinci kalite potasyum feldspat elde etmek suretiyle çözmüşlerdir.

Gelişmiş ülkelerde olduğu gibi, Türkiye'de de feldspatların bugüne kadar kalite ve miktar yönünden yeterli ve düzenli bir üretimi olmamıştır. Dünya'da zaman zaman ihtiyaç duyulan miktarın altında üretim yapılmış, bu durum fiyatların yükselmesine veya yerine ikame edilen başka bir hammaddenin kullanılmasına neden olmuştur. Böylece feldspat madenciliği yapan kuruluşların yatırım yapmaları güçleşmiştir. Genel olarak nakliye fiyatlarının artması da bu hammaddelere olan talebi azaltmaktadır. Bu nedenle 1.500 km.'den daha uzak mesafelere nakledilmeleri maliyet artışından dolayı mümkün olmamakta, böylece tüketici ikame hammaddelere yönelmektedir.

Dünya pomza rezervinin büyük çoğunluğunun Türkiye'de olmasına rağmen bu miktarın çok az bir kısmının işletildiği ve bu işletilen pomzanın da büyük çoğunluğunun inşaat sektöründe kullanıldığı bilinmektedir. 18 milyar m³ civarında olan dünya pomza rezervlerinin yaklaşık %40'ına (7,4 milyar m³'den fazla) sahip olan ülkemiz açısından, pomza madeni potansiyelimizde çok önemli bir yer tutmaktadır. Bugün ülkemizde işletilen pomza sahaları açısından İç Anadolu Bölgesi başı çekmekle birlikte, Akdeniz ve Doğu Anadolu Bölgeleri'nde de önemli miktarda üretim faaliyetleri yapılmaktadır. Şunu da belirtmek gerekir ki, dünya pomza rezervleri bakımından önemli bir yeri olan Türkiye'nin dokuzu aşkın renk

ve doku kalitesindeki pomza çeşitlerinin seramik sektöründe kullanılması ile oldukça yüksek bir pazar şansı doğacaktır. Ayrıca pomza yataklarının şu andaki seramik sektörüne ulaşım açısından yakınlığı oldukça ilginçtir. Ülkemizdeki başlıca pomza yatakları Nevşehir, Kayseri, Bitlis ve Isparta yörelerinde olup toplam rezervi yaklaşık 3 milyar m³ veya yoğunluğa bağlı olarak 1,5- 3 milyon tondur [2].

Elde edilen sonuçların endüstriyel boyuta aktarılması ile feldispat'ın Ege Bölgesinden taşınması için ödenen nakliye bedelleri, pomzanın kolay öğütülebilirliği gibi avantajları dikkate alındığında, seramik sektörüne ve dolayısıyla ülke ekonomisine önemli katkıda bulunacaktır. Ayrıca sert bir kayaç tipi olan feldispatın seramik bünyede kullanımı için öğütülmesi de maliyeti oldukça arttırmaktadır. Pomzanın feldspata göre daha kolay öğütülmesi ise ekstra bir avantajdır. Feldspata göre sertliği düşük olan bu malzeme feldispat yerine sisteme ilave edildiği takdirde öğütme süresinde de önemli sayılabilecek bir azalış sağlayacaktır.

Hızlı pişirim açısından bakıldığında frit kullanımı, kısa sürede düzgün yüzey oluşumu bakımından avantaj sağlamaktadır. Seramik sektöründe yer ve duvar karolarının üretiminde fritin bu özelliğinden faydalanılmaktadır. İşletmelerde duvar karosu sır reçetelerinde % 90-95 frit kullanılmaktadır. Ancak frit üretimi sırasında hammaddelerin yüksek sıcaklıklarda ergitilip tekrar soğutulması nedeniyle karo sektörü için ilave bir maliyet getirmektedir. Fritin üretimini kolaylaştırmak için kullanılan bazı hammaddelerin fiyatlarının da yüksek olması frit maliyetini daha da arttırmaktadır. Yatırım, işçilik ve enerji giderlerinin azalmasına duyulan gereksinim nedeniyle frit yerine alternatif hammadde arayışlarına gidilmektedir. Şirketler yatırım finansmanı sıkıntısı sebebiyle frit yatırımına gereken önemi vermemekte veya vermek isteseler bile kapasiteleri itibariyle mümkün olamamaktadır. Bütün bu nedenler göz önünde bulundurularak bu tez çalışmasında fritsiz duvar karosu sır reçetesi geniş bir literatür çalışması yapılarak bulunmuştur. Frit üretiminin işletmelerde bu derece küçük birimlere yayılmasının dezavantajları aşağıda maddeler halinde incelenmiştir.

a) Hammadde Temini : Frit üretim birimlerinin ihtiyacı olan spesifik hammaddeler, üretim miktarları küçük olduğundan iç ve dış tedarikçilerle yapılacak bir pazarlıkta sınırlı bir etki gücü oluşturmaktadır.

b) Üretim: Belirli bir üretim miktarının altındaki üretim ekonomik değildir. Özellikle sürekli fırınlarda belirli bir optimum miktarın altındaki üretim fırının çalışma ömrüne büyük zararlar vermektedir. Bu sebepten birçok firma, ellerinde sürekli frit fırınları olmasına rağmen üretim miktarlarının dalgalanması sebebiyle bunları çalıştırmayıp işletme maliyeti çok daha fazla olan döner fırınlarla üretim yapmaktadırlar. Böylece rekabetin arttığı, maliyetlerin düşürülmesi gereken bir ortamda maliyetler yükseltilmekte ve büyük kaynaklar ayrılan sürekli frit fırınları atıl vaziyette bekletilmektedir.

c) Kalite ve Proses Kontrol : Üretim birimleri küçük olduğu için, frit üretiminde hammadde, proses ve ürün kontrolleri için gerekli olan kontrol cihazlarının temini/kullanılması mümkün olmamakta, kontroller son derece yüzeysel ve yetersiz yapılmaktadır. Bu şekildeki kontroller sonucu üretimde sıkça kalite dalgalanmaları söz konusu olmakta, bedel kaliteden fedakarlıkla ödenmektedir.

d) AR-GE Faaliyetleri : Frit konusundaki AR-GE faaliyetleri oldukça pahalı laboratuvar ve tecrübeli eleman gerektirmektedir. Ünitelerin küçük birer birim şeklinde olduğu ve sadece mevcut üretimlerin yapılması hedeflendiği için herhangi bir AR-GE faaliyeti söz konusu olamamaktadır. Maliyeti ucuz, kalitesi kendi proseslerine daha uygun ve yeni ürünlerle desteklenemeyen seramik fabrikalarında, maliyet düşürmenin anlamı, tedarikçilerin fiyatlarını aşağı indirmesidir ki bu her zaman mümkün olmamakta veya hammadde kalitesindeki belirsizliği arttırmaktadır.

e) Personel : Frit esas itibariyle camdır. Bu sebepten frit üreticileri seramiğin yanında cam ve refrakter problemleriyle de uğraşmak durumundadır. Frit üretim sorumlularının bu konular ile ilgili bilgileri ve tecrübeleri olması gerekmektedir. Yeterli tecrübenin olmaması çok pahalı ve riskli denemelere sebep olabilme ihtimalini yükseltmektedir. Genel üretim içindeki ufak bir ünitenin böylesi uzman kadrolarla desteklenmesinin mümkün olmadığı Türkiye'deki gerçeklerden bilinmektedir. Seramik işletmelerinin durumları, frit üretiminde söz konusu kapasite-deki personeli istihdam edecek olanaklardan yoksundur. Dolayısıyla frit maliyetini minimuma indirmek işletmeler için endüstriyel açıdan oldukça önemli bir konudur ve endüstriyel fritlerin maliyetini düşürmek için çalışmalar devam etmektedir.

Yukarıda belirtilen avantajlar sayesinde kaliteli ve ekonomik ürünler üretmek daima rekabet ortamında bir adım önde olmak ticari firmaların her zaman tercih ettiği bir pozisyonudur. Bu yüzden bu çalışmada Nevşehir ve Isparta Pomzasının sır kompozisyonlarında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Pomza, amorf alüminyum silikat olarak tanımlanıp, volkanik faaliyetler sonucu oluşmuş, oldukça gözenekli ve camsı yapıda bir kayadır. Özellikle Nevşehir pomzası, kimyasal bileşimi ve amorf yapılı olması nedeniyle camsı yapıya büyük benzerlik gösterir. Pomzanın bu özelliklerinden faydalanılarak, bu çalışmada, duvar karosu sırlarında feldispat ve frite alternatif, olarak kullanılması araştırılmıştır. Geçtiğimiz son yıllarda, teknolojik özellikleri ve birçok endüstriyel hammadde türüne göre değişik avantajlara sahip olan pomza taşı, giderek artan bir eğilimle, farklı endüstri dallarında yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır. Pomzanın uzay teknolojisinde yüksek ısıya dayanıklı seramik ve kabin camı imalinde kullanımının araştırılması endüstriyel alanlarda yeni araştırmalardan en dikkat çekici olanlarıdır.

Daha önceden yapılmış çalışmalarda Isparta pomzasının Rigaku (Ragairing-2000) marka X-ışınları difraktometre cihazı ile yapılan XRD incelemelerinde Na-Feldispat hammaddesine benzer kristalin bir iç yapıya sahip olduğu görülmüştür [3]. Ayrıca yapılan diğer çalışmalarda pomzanın amorf kuvars olarak adlandırılan camsı faz yapısı da çok açık bir şekilde görülmektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı bu tez çalışmasında Nevşehir ve Isparta Pomzasının belirli oranlarda duvar karosu sır reçetesinde alternatif ergitici olarak feldispat ve frit yerine kullanımının son ürünün çeşitli özelliklerini nasıl etkileyeceği araştırılmış ve alınan sonuçların olumlu olduğu gözlenmiştir.

2. POMZA HAKKINDA GENEL BİLGİ

Pomza, gözenekli yapısı, hafifliği, yüksek izolasyon etkileri, atmosferik şartlara olağanüstü direnci ve yüksek puzolanik aktivesi nedeniyle insanoğlunun kullana geldiği en eski doğal ve volkanik kökenli yapı malzemelerinden biridir. Antik Yunan ve Roma dönemlerinde pomzanın, amfi tiyatrolar, tapınaklar, su kemerleri, hamamlar, mahzenler ve konut inşaatlarında yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bu yapılar geçmişten günümüze kadar, değişen ortam şartlarına rağmen bozunmaya uğramadan ayakta kalabilmiştir.

Pomza (ponza) terimi İtalyanca bir sözcüktür. Farklı dillerde değişik adlandırmaları vardır. Örneğin Fransızca'da Ponce, İngilizce'de (iri tanelisine) Pumice, (ince tanelisine) Pumicite, Almanca'da (iri tanelisine) Bims, (ince tanelisine) Bimstein denilmektedir. Dilimizde ise süngertaşı, köpüktaşı, nasırtası, hışırtası, küvek, kisir gibi pek çok adla anılmaktadır.

Pomza, boşluklu, süngerimsi, volkanik olaylar neticesinde oluşmuş, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, gözenekli camsı volkanik bir kayadır. Pomza gözenekli amorf bir yapıdadır. Gözeneklerinin birbiriyle bağlantılı olmalarından dolayı düşük geçirgenliğe sahiptirler. Oluşumu sırasında bünyedeki gazların ani olarak bünyeyi terk etmesi ve ani soğuması nedeniyle, makro ölçekten mikro ölçüğe kadar sayısız gözenek içermekte olup, her biri camsı bir zarla yalıtılmıştır. Bu yüzden hafif, suda uzun süre yüzebilen, izolasyonu yüksek bir kayadır. Sertliği Mohs skalasına göre 5-6'dır. Gözenekler arası genelde bağlantısız boşluklu olduğundan, permeabilitesi düşük, ısı ve ses yalıtımı oldukça yüksektir. Pomza kendi türünde sayılabilecek obsidyen, pekstayn ve perlit gibi volkanik kayalardan en çok perlit ile karşılaştırılır. Pomza ile perlit arasındaki en önemli fark, perlitlerin bünye suyu içermelerine karşın, pomzaların bunu içermemesidir. Soğuma ve katılaşmadan sonra, pomzanın gözeneklerine dolan atmosferik sular aktif bir değer taşımazlar. Bünyesindeki gazları kaybederek soğuyup katılaştıran pomzalarda, bazaltlarda olduğu gibi, gözenekler hep düşey konumda ve atmosfere bakan kısımları açıktır.

Gözenekli yapısı, kristal suyu ihtiva etmemesi ve hiç bir işlem görmeden doğal olarak kullanılabilmesi pomza taşına oldukça fazla avantaj kazandırır.

Pomza taşının doğal hafifliği diğer yabancı maddelerden arındırma işleminde çok büyük kolaylık sağlar. Bu işlem sadece su kullanılarak yapılabilir çünkü pomza su üzerinde kalabilir. Bu nedenle çevreyi kirletmez ve nihai ürünlere dönüşebilmesi için enerji kaynaklarını israf etmez.

% 2-3 gibi bir neme sahip olduklarında çok zor kırılmalarına karşın sıfır rutubette kolay kırılırlar. Sertlikleri esasen toz halinde önemlidir. Pomza, kayaç olarak sert olmasa da toz malzeme olarak çeliği aşındıracak sertliğe sahiptir.

Çizelge 2.1. Isparta ve Nevşehir yörelerinde bulunan pomza oluşumlarına ait kimyasal analiz değerlendirmeleri [4].

% Oksit	Nevşehir Pomzası	Isparta Pomzası
SiO ₂	71	61,28
Al ₂ O ₃	13,2	16,98
K ₂ O	4,3	5,52
Na ₂ O	2	4,99
CaO	1,2	5,84
BaO	0,16	-
MgO	0,6	1,25
TiO ₂	0,2	0,66
MnO	0,6	-
Fe ₂ O ₃	1,1	3,48
P ₂ O ₅	0,048	-
Cl ⁻	0,19	-
Kızdırma kaybı	5,402	-

Yapılan diğer çalışmalarda pomzanın kuvars mineraline benzer olarak pH 2 civarında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu araştırmada yapılan karakterizasyon çalışmasında pomzanın XRD grafiğinde 23⁰ ve 28⁰, de iki pik görülmektedir. Bu pikler dachiardite (Ca, Na₂, K₂)₅ Al₁₀Si₃₈O₉₆. 25H₂O mineraline aittir. Bundan başka 20⁰-30⁰ aralığında backgraound çizgisi yükselerek yayvan ve geniş bir pik sergilemekte ve bu bize amorf kuvars'ı işaret etmektedir. Çünkü kuvarsın 100'lük piki 2θ 20⁰-30⁰ aralığı haricinde pik olmaması da bu yargıyı desteklemektedir. Benzer durumun camsı faz yani (amorf kuvars) içeren sinterlenmiş uçucu kül numunelerinde de gerçekleştiği literatürden bilinmektedir. Yapılan bu çalışmada Pomzanın kimyasal analizinde en önemli iki bileşen olan SiO₂ ve Al₂O₃ miktarı sırasıyla %70,21 ve 13,63'dür. Silikanın yüzdesi ne kadar yüksekse pomzanın saflığı da o oranda yüksektir denebilir. Pomzanın kimyasal

kompozisyonunun en önemli iki temel bileşeni SiO_2 ve Al_2O_3 olup bundan başka Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O ve Na_2O ve diğer bazı metal oksitler de yapıda yer almaktadır.

Türkiye, pomza rezervleri açısından oldukça önemli bir potansiyele sahiptir. Araştırılmış alanlarda yaklaşık 3 milyar m^3 pomza rezervi olduğu tahmin edilmektedir. Pomza rezervlerinin İç Anadolu ve Doğu Anadolu bölgelerinde yoğunlaşmış olmasına karşılık, Akdeniz ve Ege bölgelerinde de pomza rezervlerine rastlanılmakta ve üretim faaliyetleri yapılmaktadır. Dünya pomza rezervleri bakımından önemli bir yere sahip olan Türkiye, 10'a varan birim hacim ağırlığı, renk ve doku kalitesine sahip pomza türleri ile oldukça yüksek dış pazar şansına sahiptir.

2.1. Pomzanın Oluşumu

Pomzanın oluşumu genelde aşağıdaki şekilde açıklanmaktadır. Dünya kabuğunun derinliklerinde, bazaltın kısmi erimesiyle oluşan magma cepleri bulunmaktadır. Çok yüksek basınçta bu magma normal koşullarda sıvı ya da gaz olabilecek tüm maddeleri emer. (H_2O , CO_2 , F) Zaman içerisinde, bu magma cepleri üzerindeki basınç, yer hareketlerinin etkisiyle azalır. Asidik magma, bazik magmaya oranla daha viskozdur ve yüksek miktarda silis içerir. Bazik magmanın sıvı olduğu sıcaklıklarda asidik magma katı halde bulunur. Bu nedenle volkanik aktivitenin durduğu zamanlarda magma akışı da durarak asidik kayaç ve kütleler oluşur. Volkanik baca içinde tıkanma sonucu doğal basınç birikimleri oluşur. Yer hareketleri meydana geldiğinde, volkanik bir patlama başlar ve bu gazlar magmanın içinden püskürür. Ani basınç sertleşmesi ani genleşmeleri oluşturur. Bu bünyedeki uçucu bileşiklerin ani olarak kaçmasına neden olur. Uçucuları takiben, arkada kalmış erimiş küresel parçalar, atmosferle temas eder etmez hızla soğurlar. Böylelikle pomza oluşur ve volkan aktivitesi sonrasında genellikle volkan krateri zamanla bir krater gölü şekline dönüşebilir. Püsküren kütle riyolit, riyodasit, dasit, trakit gibi silisçe zengin, yani asit bileşiminde ise, ortaya kirli beyaz renkli asidik pomza (beyaz pomza) çıkar. Dünyadaki pomzaların büyük bir kısmı bundandır. Şayet püskürüğün bileşimi bazik, yani andeziti veya bazaltı meydana getirecek türden ise bu defa siyah, sarımsı kahve veya kahverengi bazik pomza hasıl olur.

Asidik ve bazik volkanik faaliyetler neticesinde iki tür pomza oluşmuştur. Bunlar; asidik pomza ve bazik pomzadır. Asidik pomza silis oranı yüksek olup, inşaat sektöründe yaygın kullanım alanı bulabilmektedir. Diğer taraftan, bazik karakterli pomzalarda da alüminyum, demir, kalsiyum ve magnezyum bileşenlerinin daha yüksek oranlarda bulunması nedeniyle, diğer endüstri alanlarında kullanım alanı bulabilmektedir. Her iki tür de oluşum esnasında ani soğuma ve gazların bünyeyi ani olarak terk etmesi sonucu oldukça gözenekli bir yapı kazanmıştır. Pomza, volkanik cam olduğu için kolay öğütülür.

Pomzayı oluşturan materyal, karada, açık bir alanda yayılabileceği gibi, bir su kütlesi içine, bir göle de çökmüş olabilir. Ama genel kanı, pomza materyalinin volkan bacasından fazla uzaklaşmadığı, onun hemen yakınına dağıldığı şeklindedir.

Çok fazla miktarda gaz içerdiğinden dolayı, büyük basınç altında bulunan kütleler bazen bu basınç sebebiyle çok uzaklarla püskürebilmekte, hatta bu uzaklaşmayı rüzgar/fırtına şartları da teşvik etmekteyse, ortalığa yağıp dağılan materyal 4 mm çaplı veya daha küçük parçalar haline gelmektedir. Pomza ile kimyasal yönden aynı bileşimde olan bu kütleler pumisit diye adlandırılan oluşuklardır. Şu kadar ki, pumisiti birbirinden sadece tane boyutu ayırmakta olup, köken ve kimyasal farklılıkları yoktur.

Volkan camı olan obsidiyenler, aynı ortamda püsküren ve dağılan lavın yüksek basınç altında soğumasıyla meydana gelirler. Asidik kökenli olduklarından, bazik pomzanın yayıldığı alanda bulunmazlar. Amorf bir yapısı olan pomzaların içinde, çeşitli minerallerin küçük kristallerine rastlanır. En çok bulunanları feldispat, ojit, hornblend ve zirkondur.

Pomza oluşumunu kontrol eden faktörler:

- a) Püskürme süresi
- b) Ara süreler
- c) Magma sıcaklığı
- d) Magmadaki erimiş gaz miktarı
- e) Püsküren malzemenin soğuma zamanı

Oluşan pomza parçaları, volkan bacalarının yakınından itibaren uzaklara doğru hava akımının da etkisiyle, eski yüzey şekline uygun olarak depolanır. Böy-

lece pomza yatakları oluşur. Yataklar zamanla akarsular tarafından taşınarak uygun havzalarda depolanabilir.

Bu şekilde oluşan yataklar içinde %1-3 oranında andezit, traki-andezit, bazalt, obsidiyen gibi volkanik kayaç parçaları bulunur. İkincil durumda oluşan pomza yatakları da ise yabancı maddeler daha fazla olabilmektedir.

Pomzanın taşınma mekaniği, basitleştirilmiş olarak 3 ana grupta ele alınabilmektedir:

- a) Düşme (buluttan çökme) ile yığılma,
- b) Fırlatma ile yığılma,
- c) Akma ile yığılma.

Düşme ile yığılmada sınıflandırma iyi bir değişim sergilemekte, tane boyutu dar aralıklarda kalmaktadır. Pomza oluşum tabaka kalınlıkları çok ince olup, cm ve/veya dm mertebeleri ile simgelenmektedir. Ayrıca, tabaka kalınlıkları tepelere ve düzlüklerde aynı kalınlığı göstermektedir.

Fırlatma ile yığılma şeklinde oluşmuş pomza yataklarında, bazen düzgün ve yer yer birbiri içine itilmiş tabakalar ve arada bazaltik kayaç sokulumları ve patlama-çarpmanın etkisi ile yapıda parçalanma ve sıkışma görülür.

Akma ile yığılma şeklinde oluşmuş pomza yataklarında ise, genel olarak tabakalarda yoğun kötü bir ayrışma ve boyut sınıflandırması yok denilecek kadar az bir olgu izlenebilmektedir. Bu oluşumun en açık göstergesi ise, gang (yabancı taşların) minerallerin alt katmanda kaldığı, pomzanın ise serbest halde üst katmanda yer almasıdır.

2.2. Pomza Oluşumunda Etken Olan Önemli Minerolojik Bileşenler ve Oluşum Dinamiği

Belirtildiği üzere pomza oluşumları, volkanik aktiviteler süresince sıcak magmanın volkan bacasından belirli bir basınç püskürtmesi ve ani olarak soğuması ile meydana gelmektedir. Bu oluşum süresinde, ana kaynak olan magmanın özelliklerinin ve volkanik kayaç petrografik yapı oluşumunun bilinmesinde fayda vardır. Bu nedenle volkanik kayaç oluşumları ve minerolojik gelişimi özetle tanımlanmıştır. Toplam bileşimin %30-75'ini teşkil eden en önemli bileşen SiO₂

'dir. Yüksek silika yüzdesine sahip magmalar asidik; düşük silika yüzdesine sahip magmalar ise bazik magmalar olarak adlandırılır. SiO₂ 'den sonra ikinci önemli bileşen %10-22'lik oranıyla Al₂O₃'tür. Diğer elementleri oksitleri ise %10 üzerine nadiren çıkmaktadır.

Magma yeryüzüne ulaştığında, soğuma ve katılaşma sonucu volkanik kayaları oluşturur. Şayet soğuma yavaş bir şekilde gerçekleşirse, yapıdaki atomlar düzgün bir şekilde bir araya gelerek, düzenli kristal kafesleri oluştururlar. Sıcaklığın azalması yavaş bir şekilde sürerken, erimiş kütle tamamen kristalleşene kadar daha büyük tane boyutlarına yükseltgenirler. Diğer yandan hızlı soğuma, atomların düzensiz ve gelişmiş güzel bir şekilde sıralanmasına neden olarak camsı bir yapının oluşmasını sağlamaktadır.

Her iki durumdaki kimyasal kompozisyonun aynı olmasının yanında, oluşan farklılık, katılaşma sürecindeki farklılıktır. Çoğunlukla soğuma hızı değişkendir. Buna bağlı olarak, bazıları kristal şeklinde katılaşırken, bazıları da camsı bir yapı oluşturacak şekilde katılaşmaktadır. Değişik bileşenler, değişik sıcaklıklarda katılaşmakta ve bu da volkanik kayaların genel yapısını ve şeklini etkilemektedir.

3. SERAMİK KARO SIRLARI

Nihai ürünlere teknik ve estetik özellik sağlayan seramik sırlar seramik karo üretim prosesinde çok önemli bir rol oynar. Aynı zamanda seramik sırları çok kompleks malzemelerdir ve reolojik özelliklerinin detaylı olarak analiz edilmesi gerekir.

Isıtıldığında tamamen ya da kısmen camlaşan, yaklaşık 0,15-1,00 mm kalınlığında, uygulandığı altlığı kaplayan malzemelere sır denilir. Sırlar, kaplandıkları yüzeyleri kimyasal olarak temizlenebilir, sıvı ve gaz geçirmez, düzgün, aşınmaya ve çizilmeye karşı dayanıklı, mekanik olarak güçlü, dekoratif ve estetik kılar. Seramik karo endüstrisinde uygulanacak sırların bazı beklentileri karşılamaı gerekmektedir. Bunlar hazırlanmaya ve endüstriyel kullanıma yatkınlık ile ürünün diğer teknik ve estetik özellikleridir [5].

Seramik endüstrisinde pişmemiş frit esaslı sırlı karonun, tek bir ısıl işlem sürecine tabi tutulmasına ve nihai ürünün bu yöntemle elde edilmesi tek pişirim adı verilir. Hızlı tek pişirim duvar karosu üretimine üretim sektöründe monoporoz denilmektedir. Pişme aşamasında enerji tüketimini hemen hemen yarıya indirmesi monoporozun diğer yöntemlere tercih edilmesinin sebebidir. Bunun yanında ham karo bünyesi ile üzerindeki sır aynı anda pişirildiği için göz önünde bulundurulması gereken değişken sayısı artar. Bu süreçte sıcaklık yükseldiğinde, sırların viskozitesi azalır ve başlangıçta sert olan firit partikülleri yumuşar. Yüzeyi kaplayan sır, viskoz akış mekanizması ile sinterlenerek uygulandığı tabakanın yüzey pürüzlülüğünü azaltır.

Ham seramik bünyenin kullanıldığı tek pişirim sürecinde, 750-900 °C'de bünyedeki kilin ve kalsiyum karbonatın ayrıştığı, organik maddelerin yandığı bir dizi katı-gaz reaksiyonları meydana gelir. Bu reaksiyonlar, eriyen firit partikülleri bünyenin yüzeyini kaplamadan önce tamamlanmalıdır. Aksi takdirde, serbest kalan gaz ergimiş tabakadan geçerken iğne deliği (pinhole) hatasına yol açarak sırların yüzey kalitesini bozar [6].

Seramik endüstrisinde tek pişirim tekniğinin kullanılmasının pek çok sebebi vardır. Tek katlı rulolu fırınların kullanıldığı bu yöntemde ısı, hızlı ve homo-

jen bir şekilde ürüne iletilir. Bünye ve sır bir arada pişerek, zamandan ve enerjiden tasarruf edilmesini, verimin artırılmasını sağlar. Camsı veya cam-seramik karakterli olan seramik sırları, uygun bünye yüzeylerinin kaplanmasında kullanılırlar [7].

4. TEK PİŞİRİM DUVAR KAROSU SIRLARI

Duvar karosu sırlarının temel bileşeni firittir. Tek pişirim duvar karosu üretimi sürecinde, bünyedeki karbonat ayrışarak CO₂ gazı açığa çıkarır. Uygulanan firit tabakası ve bünye aynı zamanda piştiğinden firitin ergimesi, gaz çıkışına izin vermek için, bozunma ve ayrışma reaksiyonlarının tamamlandığı daha yüksek bir sıcaklıkta gerçekleşmelidir. Bu tip bir süreçte firitin ergimesi ve olgunlaşması daha kısa sürer. Bu nedenle, yüksek oranlarda toprak alkali oksitleri ve ZnO temel ergitici olarak kullanılır çünkü bu tip oksitlerin firit bileşiminde bulunmaları, yüzeye yayılma oranını artırmalarının yanı sıra, pişirim sıcaklığında olgunlaşmanın çabuk gerçekleşmesi için viskoziteyi de düşürür [8]. Böylesi firitlerin şeffaf sır eldesindeki en büyük dezavantajlarından biri, son üründe sorunlara yol açacak olan sıvı-faz ayrışım eğilimleridir.

Çinko oksit amfoteriktir, çevresine göre ya bazik olarak veya asidik olarak davranır. Bu nedenle çinko oksit, bir sırda veya firitte iki ayrı işlev görür. Normal sırlarda % 16'dan fazla çinko oksit kullanılmamalıdır, ortalaması % 10'dur. Çinko oksit, orta ve yüksek sıcaklık bölgelerinde yoğun olarak kullanılan bir ergiticidir. Büyük oranlarda ortama katıldığında matlık oluşturur. Çinko oksit sırlarda az miktarda ve Seger konisi 0,1'in altında kullanılır. Çünkü düşük sıcaklıklarda çok fazla ve etkili birer ergitme özelliği yoktur.

Yüksek sıcaklıklarda viskoziteyi düşürmede çok etkilidir. Öte yandan sır ve firit bünyesine girme oranı iyi hesaplanmalıdır. Aksi takdirde beklenmeyen yönleri de ortaya çıkacaktır. Çinko oksidin kullanımıyla yüksek sıcaklık sırlarının pişirilme aralığı da uzayacaktır. Genleşme katsayısını düşürürken bazı bileşimler kimyasal kararlılığını da sağlamaktadır. Ayrıca çinko oksidin kullanılması daha az sır hatalarının ortaya çıkmasını, sertliğin artmasını ve aşınmaya karşı direnci beraberinde getirir.

Çinko oksidin neden camsı ve yarı camsı sırlarda yer aldığı şöyle açıklanmaktadır. Çinko oksit renkleri daha iyi göstermekte, sıra parlaklık vermekte, yumurta kabuğu oluşumunu önlemekte, sırn çatlamasını engellemekte, sırda uzun

sıcaklık aralığı sağlamakta, ergiticilik bakımından mükemmel bir yardımcı olmakta, ayrıca sır altı dekorasyonunda renk eldesi içinde kullanılmaktadır.

Dekoratif yönden sağladıkları görsel efektler açısından kristal sırların seramikteki önemi yadsınamaz. Özellikle çinko içeren yumuşak porselen sırlarında sırnın bileşiminde bulunan renklendirici oksitler çinkonun absorpsiyonu sayesinde göz alıcı ebru efektleri sağlamaktadır. Porselen üretiminde dekoratif görünüm kadar, mukavemet, bünyenin geçirimsizliği, korozyon ve çizilme dayanımı, parlaklık ve sırnın mekanik dayanımı gibi sır ve bünyenin diğer özellikleri de oldukça önemlidir. Kristalli sırlar özellikle süs eşyası olarak kullanılacak olan porselenlerin çekiciliklerini arttırmak için sıklıkla tercih edilmektedirler. Bu sırlar ham veya firitleştirilmemiş olarak kullanılabilirler. Eğer sır bileşimi suda çözünebilen hammadde içermiyorsa ham olarak kullanılması, olgunlaşma süresinin daha kısa ve maliyetinin daha düşük olmasından dolayı firitleştirilmiş olarak kullanılmasından daha avantajlıdır. Aynı zamanda bunların oluşumu için uygun bir pişirim rejimi gerekmektedir. Bazı uygulamalarda sırların, ergime noktasından oldukça yavaş bir şekilde oda sıcaklığına düşürülmesi gerekmektedir. Sonuç olarak, sırnın kimyasal kompozisyonu ve uygulanacak ısıl işlem seçimi, sırda ne zaman, nasıl ve ne tür bir kristal oluşum istendiğine göre yapılmalıdır.

Farklı bileşimlerdeki sırların kromatik koordinatları üzerinde yapılan çalışmalar, renk değişimlerinin birbirine karışmayan fazların büyümesi ile ilgili olduğunu göstermiştir. Ayrıca, nihai sır renginin kullanılan ısıl işlem döngüsüne bağlı olduğu da belirtilmiştir.

Firit bileşiminin faz dönüşümün hızını ve sır rengindeki değişimi nasıl etkilediğini belirlemek için yapılan çalışmalarda, bileşimdeki ufak değişimlerin önemli etkileri olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, hızlı pişirime uygun sırlar elde etmek için, diğer pişirim süreçlerinden daha gelişmiş kontrol sistemlerinin kullanımı gerekmektedir. Bu sistemler yalnızca firitin hazırlanması ile değil, sırnın uygulanması ve pişirimi ile de ilgili olmalıdır [8].

Sır tabakası bileşimine bağlı olarak parlak, şeffaf, mat veya parlak opak özellik taşıyabilir. Seramik bünyenin tamamen örtülerek kapatılması arzu edildiğinde opak veya mat görüntüyü oluşturabilecek sır bileşimleri, alt bünye veya desenin görülmesi istendiğinde ise şeffaflık sağlayabilecek bileşimler seçilir. Bu

görüntüler yüzeye gelen ışınların sır tabakasının bileşiminden kaynaklanan etkilere bağlı olarak ortaya çıkar [9].

4.1. Hammaddelerin Seçimi

Monoporoz bünyesi üretimde hammaddelerin seçimi önemlidir. Hammadde seçimi yapılırken sonuç üründe arzu edilen özellikler ve üretim süreci göz önünde bulundurulmalıdır. Bütün bunlar dikkate alınarak hammadde kabul kriterleri belirlenir. Bu seçim yapılırken, hammaddenin bulunabilirliği, homojenlik, hammadde sağlayıcısına güvenilirlik, fiyat gibi hususlar da önemlidir. Her hammadde için kullanımına karar vermeden önce, bulunduğu yerdeki rezervi iyice taranarak, kabul kriterlerine ne derece uyduğu tespit edilir.

4.2. Monoporoz Bünyesi

Seramik hammaddelerinin pişme sıcaklığını düşürmek için cam fazını oluşturan feldispat, nefelin siyenit veya sentetik vollastonit ilave edilir. Bu ilaveler sinterleşme esnasında sıvı fazın miktarını hızla arttıırırlar. Ancak aşırı kullanımda oldukça dar bir pişme aralığı oluşturacaklarından malzemenin mekanik özelliklerinde önemli kayıplar meydana getirirler. Monoporoz üretiminde teknoloji gereksinmelerini yerine getirirken, kararlı fazın gelişimini sağlamak için yığın bileşenlerinin seçimine dikkat edilmelidir [10].

Bir monoporoz bünye kompozisyonu vitrifiye ürünündeki gibi yüksek sıcaklıkta pişirilemez. Çünkü monoporoz bünyesinde camsı faz oluşumu hızlıdır ve kontrol edilemez. Duvar karosu üretim akış şeması Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. Ayrıca vitrifiye bünyenin duvar karosunda kullanımı uygun değildir, çünkü pişirme işleminde farklı ebatlarda yüksek pişme küçülmesi ile sonuçlanmaktadır.

Bilindiği üzere hammadde ocaklarından gelen ve istenilen özelliklere haiz başlangıç maddeleri, hammadde stok sahasında üretim için hazırlanıp stoklanır.

Ar-ge'de hazırlanan masse reçetelerine uygun karışımlar hazırlamak amacıyla hammadde müdürlüğü tarafından temin edilip bir takım ön işlemlerden geçirilmiş olan hammaddeler hammadde bakslarında ayrı ayrı kodlarına göre sıralanmışlardır. Basklardaki bu hammaddelerin içerdikleri rutubet yüzdesi Ar-ge tarafından hesaplanır. Seramik karo üretiminin ana hammaddelerini kil, kaolen, feldispat ve kuvars oluşturmaktadır. Yardımcı madde olarak da; firit, pegmatit, korund, çinko oksit, mermer, kalsit, dolomit, bentonit, boraks, zirkon, asit borik, talk, vollastonit, renk verici metal oksitler ve sır boyası kullanılmaktadır.

Duvar karosu çamur hazırlanmasında kil, kaolen ve mermer ağırlıklı olarak kullanılır. Yer karosunda duvar karosu bünye reçetesinden farklı olarak sodyum ya da potasyum feldispat kullanılmaktadır. Bünye içinde oluşan porlar bu dolgu ile kapanacağından dolayı su emme düşürücü etki sağlamaktadır. Pahalı bir hammadde olduğu için kullanım miktarlarına dikkat edilmelidir. Sodyum ve kalsiyum feldispatın pişme esnasında yumuşama ve erime dereceleri birbirine yakındır. Potasyum feldispatta ise yumuşama ve ergime derecesi birbirinden daha uzaktır. Bu nedenle potasyum feldispat kullanımı, daha geniş sıcaklık aralığında daha kararlı çalışabilme imkanı yaratmaktadır. Basklardaki bu hammaddelerin yanında, değirmende yaş öğütme yapılması sebebiyle elektrolit olarak, sodyum silikat kullanılmaktadır. Katılan elektrolit viskoziteyi düşürüp, çamurun çökmesini engelleyerek yüzdürücü görevi görür. Ayrıca çamur reçetesine yaklaşık %12 oranında pişmiş bisküvi kırığı da ilave edilir. Talk ise duvar karolarının temel bileşeni olup yardımcı ergitici olarak kullanılır. $(OH)_2MgO_3(Si_2O_5)_2$ olarak bilinen Talk diğer minerallerin karışımından dolayı değişik yapılara sahiptir. Safsızlıklar, reaksiyon hızlandırıcı akışkan camsı yapıyı oluşturur.

DTA analiz sonuçları ise;

970 °C'de ; OH gruplarının uzaklaştırılmasından endotermik pik

1200 °C'de ; Clionstatite kristalleşmesinde küçük endotermik pik

1300 °C'de ; Silika camının uzaklaştırılmasından küçük ekzotermik pik şeklindedir.

Bilindiği üzere, duvar yer ve sırlı granit bünyeler kompozisyon olarak birbirlerinden oldukça farklıdır. Yer ve sırlı granit bünyeler oldukça sinter yapıda iken, duvar karosu bünyeler poroz yapıdadır. Duvar karoları su emmesi mini-

mum %10 olan, tek ve çift hızlı pişirim teknolojileri ile üretilen poroz yapılarıdır. Yer ve sırlı granit bünyelerde kil, kuvars ve alkalili hammaddeler yer alırken, duvar karosu bünyelerde farklı olarak mermer, vollastonit ve az miktarda dolomit kullanımı mevcuttur. Alternatif seramik hammaddesi olarak duvar karosu reçetesinde kullanılan dolomitlerin, özellikle kuru dayanımları arttırarak olumlu sonuç verdiği gözlenmiştir.

Mermer seramik bünyenin pişmesinde ötektik nokta oluşturup, alkalili hammadde gibi vitrifikasyon sıcaklığının düşmesini sağlamaktadır. Seramik sektöründe özellikle duvar karosu bünyelerinde kullanılmaktadır. Bilindiği üzere duvar karosu bünyelerinde su emme değeri yüksektir. Mermer'de pişme esnasında karbonat çıkışı sağlarken poroz bir bünye oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca düşük ergime sıcaklığından dolayı pişme sıcaklığının düşmesini sağlamaktadır. Duvar karosundaki serbest kuvarsla birleşerek kalsiyum silikat oluşturmaktadır.

Bünye içinde kullanılan mermerin iyi bir şekilde öğütülmesi şarttır. İri taneli ve bünye içersinde homojen olarak dağılmış mermer, nihai ürünün duvara döşenmesi sırasında kullanılan harcın içindeki suyu bünyesine alarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oluşturur ve hacmi yaklaşık %20 genişler. Böyle bir durumda duvara döşenen karo yüzeyinde sır çatlağı, sır patlaması ve ufalanması gibi hatalar görülür. Bundan dolayı serbest CaO miktarının pişmiş bünyede minimum seviyede tutulması gerekmektedir. İnce öğütülmüş kalsit, SiO_2 ile reaksiyona girerek kalsiyum silikat oluştuğunda artık su ile başka bir reaksiyon oluşturmaz.

Bu sebeple pişirim esnasında gaz çıkışına sebep olan bileşenlerin elenmesi veya oranlarının azaltılması kompozisyonlar için ek bir gerekliliktir. Vollastonit (CaSiO_4) alternatif bir CaCO_3 kaynağıdır. Vollastonit bünyede kullanıldığında bünyedeki CaO yapısı su ile reaksiyona giremeyeceğinden dolayı nihai üründe problem yaşanmaz.

Vollastonitin ana kullanım alanı seramik sanayidir. Seramik malzemeler üretimde feldspat, kalsit, kuvars, dolomit, talk gibi hammaddeler yerine veya seramik mamulün belirli özelliklerinin düzenlenebilmesinde vollastonit kullanılmaktadır. Bu sanayide vollastonit sıhhi tesisat ve çinilerde çatlamayı, sıkıştırmayı, kırılmayı ve mamuller üzerindeki ısı genişmesini önlemesi bakımından aranan bir katkı maddesidir.

Vollastonit başka madenlerin yerini alıcı olarak diğer malzemelere oranla daha büyük bir potansiyele sahiptir. Vollastonit kullanıldığında seramik ürünün gerek plastik halde, gerekse kurutulmuş halde iken dayanımı çok yüksektir. Vollastonit ayrıca kurumayı hızlandırır, nemlilik genişlemelerini asgariye indirir. Hamurdaki miktarı arttıkça fırınlama sürecinde kısıalma söz konusu olduğundan yakıtta da tasarruf sağlar.

Bünye reçetesi mevcut yerel hammaddelere göre değişir. Örneğin, Amerika'da düşük sıcaklıkta sinterleşmeyi sağlamak için yüksek Fe_2O_3 içerikli illitik kil kullanılarak kırmızı bünyeler yapılmıştır. Amerika'da gri beyaz bünye hammaddenin temelini profillit, talk ve vollastonit oluşturur. Bu hammaddeler monoporoz bünye için idealdir.

Monoporoz bünyesinde profillit ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) kullanıldığı zaman gerekli termal genişleme katsayısını, kuruma ve pişme küçülmesini sağlamak için kuvars ve feldispat ilave edilir. Feldispat içermeyen bünyelerde yaklaşık %6 CaO içeren talk kullanılır. Feldispatlı bünyelerde nispeten daha az talk kullanılır. Talk, magnezyum hidrosilikat olup $MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ formülündedir. Su miktarı kaolenden daha az olduğu için pişme küçülmesi de kaolenden daha azdır. Bu nedenle çekmesi az olan duvar karosu bünyesinde kullanılır.

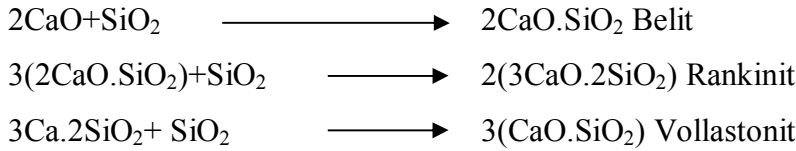
Vollastonit, bileşimi kalsiyum silikattır ($CaO \cdot SiO_2$). Seramik çamur ve sırlarında kullanılan vollastonit, çamurda eritici özellik göstererek çamurun pişme sıcaklığını düşürür. Pişme sırasında gaz çıkartmadığından tek pişirim çamurlarında düşük sıcaklıklarda kullanılır. Monoporoz bünyede kullanıldığında kararlı anortit fazının oluşumunu kolaylaştırdığı için pişmiş ürün özelliklerini olumlu olarak etkiler. Profillit ve vollastonit yüksek kızdırma kaybına sahip olduklarından kullanıldıkları bünyelerde boyutsal kararlılığı sağlamak için öğütülürler ve yüksek basınçta şekillendirilirler [11].

Almanya, Fransa ve İngiltere'de çok değişik monoporoz bünyeleri kullanılmaktadır. Düşük demirli beyaz pişen kil, kaolen, kireçtaşı ve feldispat başta kullanılan hammaddelerdir [12]. Bünye çalışmalarında en yüksek mekanik direnç değeri kil miktarının en fazla kullanıldığı yerde görülmüştür. Bunun nedeni olarak kil tabakaları kaba partiküllerin arasına yerleşerek birim hacimdeki partikül temasının arttırdığı düşünülür.

Fayansın porozitesi fazla olduğundan bünyede hidrate olabilen amorf ve cam fazlar pişmiş bünyenin genişlemesine neden olur. Bu da deformasyona ve sırt çatlmasına yol açar. Bunu önlemek için pişmiş ürünlerde maksimum kristalin faz, minimum amorf faz istenir.

Boyutsal kararlılık, yüksek porozite ve mevcut fazların kararlılığı normal olarak bünyeye kalsiyum ve magnezyum karbonatların girmesiyle sağlanır. Bünyeye giren karbonatların kile oranı %5'den büyük olmalıdır [13].

Bünyedeki karbonatlar 900 °C de bozunarak CO₂ açığa çıkarırlar. Bünye içinde oldukça reaktif faz haline gelirler. Bu sıcaklıkta ince kuvars partikülleri ve killerden gelen alümina silikatlar da oldukça reaktiftir ve bu oksitlerle katı halde reaksiyon gerçekleşir.

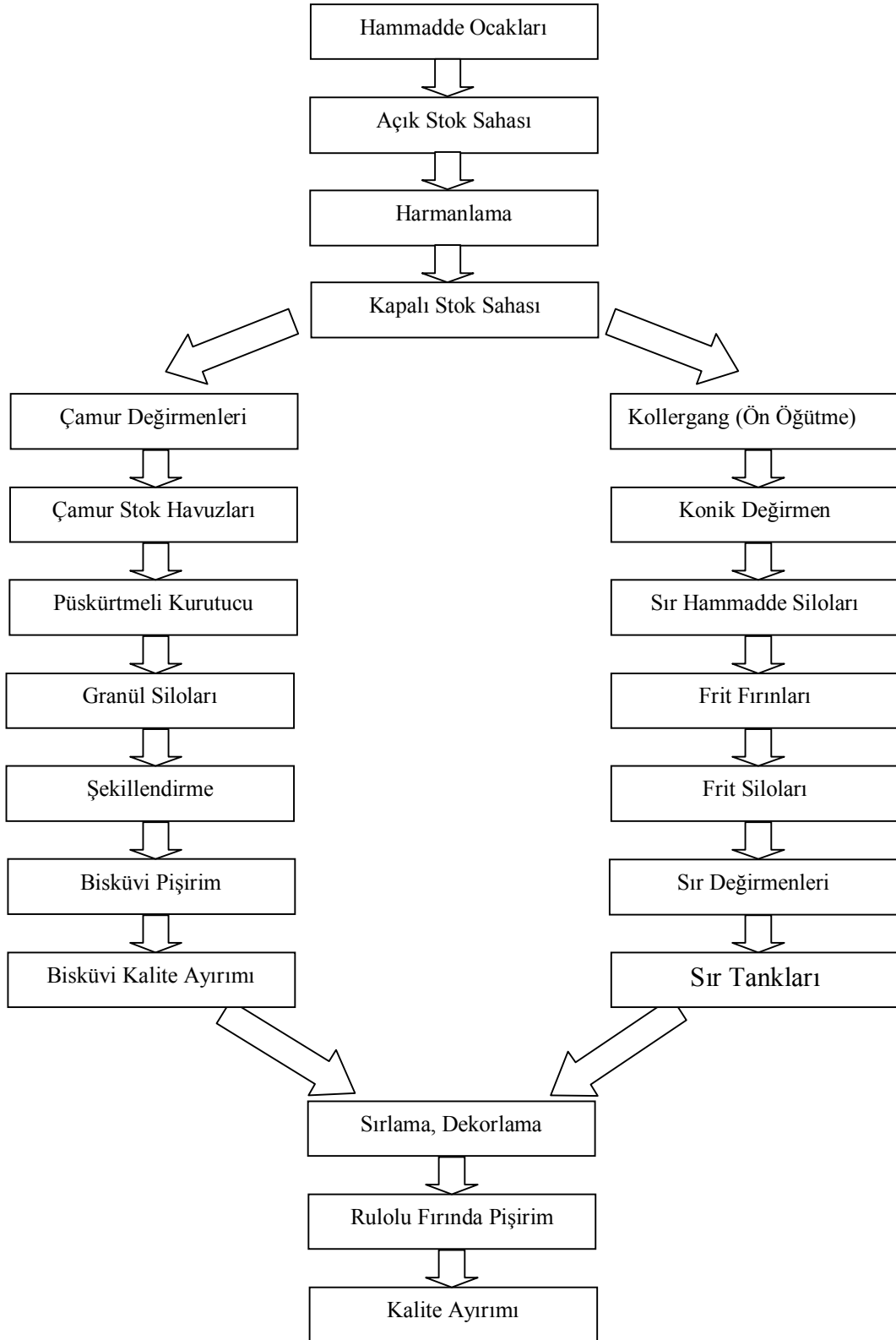


Yukarıda belirtilen mineral fazların bölgesel dağılımları CaO'un zengin olduğu bölgeden SiO₂'nin zengin olduğu bölgeye doğru azalan biçimdedir.

Ayrıca CaO, alümina silikatlarla reaksiyona girerek (2 CaO. Al₂O₃. SiO₂) gehlenite ve (CaO. Al₂O₃.2 SiO₂) anortiti oluşturur. Eğer CaO miktarı %10'un altında ise kararlı faz anortit, % 20 'nin üzerinde ise gehlenit olur.

Büyük CaO partiküllerinin olduğu yerde gehlenit konsantrasyonunun artması maksimum sıcaklığa kadar devam eder. Fakat bu kararlı bir gehlenit fazı değildir. Reaksiyon devam ettirilirse gehlenit fazı kararlı hale gelecektir. Fakat pişme çevriminin bu aşaması buna müsaade etmez [14].

Pişme çevrimi göz önünde bulundurulursa, monoporozda kullanılan karbonatların miktarı, çift pişirimdekinden daha azdır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta bozunmasından dolayı sülfat miktarının % 0,2 den fazla olmaması istenir. Pişmiş bünyenin beyazlığı demir oksit içeriğine bağlıdır. Demir oksit kil mineralinde kristal yapı içinde veya serbest olarak bulunabilir. Beyaz bünye için toplam demir içeriği %2'den düşük olmalıdır [13].



Şekil 4.1. Duvar karoşu üretim akış şeması [1].

5. TEK PİŞİRİM ÜRETİM PROSESİNİN TANIMLANMASI

Hızlı tek pişirim yöntemi ile üretilen tek pişirim duvar karosu üretiminde; belirlenmiş olan reçetedeki hammaddeler belirlenen miktarda tartıldıktan sonra, yaş veya kuru öğütme yapılır.

5.1. Kuru Öğütme

Kuru öğütme toz içinde %80'nin 60 µm altında ince tane ve %5'in 200 µm üzerinde kaba tane olacak şekilde yapılabilir. Öğütülen tozlar preslemede uygun şartları sağlamak için uygun tane boyut dağılımını yakalamak üzere hafifçe ıslatılır. Granüllere % 4-6 rutubet kazandırıldıktan sonra büyük aglomerelerin uzaklaştırılması için elenir ve preslemeye verilir.

5.2. Yaş Öğütme

Bu öğütme yöntemi en yaygın olarak kullanılandır. İşletmelerde Yer ve Duvar Karosu için gerekli olan massenin hazırlanmasında reçeteye uygun olarak tartım yapılması gerekir. Bu amaçla beşiger adı verilen otomatik tartım cihazları vardır. Hangi reçete uygulanacaksa reçeteye uygun miktarlardaki yükleme loderler ile yapılır. Yükleme işlemi bittikten sonra beşigerlerin altındaki çapalı bir sistemle beşigerdeki malzeme taşıyıcı bantlarla değirmene nakledilir.

İstenen tane boyut dağılımının daha kolay yakalanabilmesi, üretim sürecinin daha basit olması ve buna benzer nedenlerden dolayı üretim sektöründe çoğunlukla yaş öğütme tercih edilmektedir. Eğer yaş öğütme ile üretim yapılıyorsa öğütülmüş çamurun kurutulup granül hale getirilmesi için püskürtmeli kurutucu kullanılır. Çamur hazırlama, seramik üretiminin cinsine göre şekillendirme işleminden önce hammaddelerin son olarak göreceği işlemdir.

Çamur hazırlama İşlemleri;

- a) Hammaddelerin gerekli olan tane iriliğine getirilmesi.
- b) Hammaddelerin homojen bir şekilde birbirine karıştırılması.
- c) İstenmeyen iri taneler ve yabancı maddelerin uzaklaştırılması.

- d) İstenen fiziksel özelliklere getirme işlemi.
- e) Şekillendirme sevki.

Değirmende katı madde yüzdesi % 65-70 dır. Çamurun reolojik davranışına göre en uygun katı maddeyi sağlamak için kullanılacak deflokülant miktarı önceden belirlenmiştir. Bilyalı değirmen içinde çarpma ve kayma kuvvetleriyle öğütme sağlanır.

Genel olarak değirmenlerdeki öğütme işlemi, silindir değirmeni ekseni etrafında dönmeye başlaması ile serbest haldeki taşların değirmenin hızına uyarak silindirin yarıçapını aşana kadar üste çıkması, sonrada ağırlığı sebebiyle geri kayması ve bu kayma sırasında taşların ve bu taşlarla değirmenin sert duvarları arasında kalan iri parça hammaddelerin ezilmesi prensibine göre yapılır. Öğütmenin verimini etkileyen en önemli faktör değirmenin dönme hızıdır. Değirmen yavaş döndürülürse öğütücü elemanlar yer değiştirmeksizin değirmen çeperleri etrafında kayarlar ve öğütme gerçekleşmez. Değirmenin hızı çok fazla olursa bu seferde öğütücü elemanlar (flint taşları) değirmen çeperiyle hareket ederler ve öğütme gerçekleşmez. Öğütmenin olabilmesi için taşların birbiri üzerine düşerek hammaddelerin öğütülmesini sağlayacak darbeler meydana getirmesi sağlanmalıdır. Buda ancak kritik hız denen ne düşük, ne de yüksek olan ortam ve en iyi öğütmenin sağlayacağı hızdır.

Değirmenlerin içi 15 cm kalınlığında sileks denilen çok sert bir taşla örtülüdür. Bu örgüde siyah ve beyaz çimento-kuvars karışımı bir harç kullanılır. Her değirmen yaklaşık 15 ton sileks taşıyla örülüdür. Bu taşların ömrü en az 2 yıldır. Değirmenlerde öğütücü olarak flint taşları kullanılmaktadır. Bu taşların çapları 6-12 cm arasındadır. Bilya kütlesi yüksek ise kinetik enerjisi büyük olacağından yaratacağı çarpma gücü yüksek olur. Dolayısıyla hızlı öğütme sağlanır. Bunun yanında bilya boyutu küçük ise birim hacme düşen temas sayısı artacaktır. En doğru seçim farklı boyutlarda bilya kullanmaktır. Üç farklı boyuttaki flint taşları bir arada kullanılır. 4-6 cm % 25, 6-8 cm % 50, 8-10 cm % 25 olacak şekilde ayarlanır. Zamanla oluşan aşınmalara karşı belirli zaman aralıklarında flint taşı ilave edilir. İlaveler değirmene şarj edilirken beşigerlere doldurulur. Değirmenin % 25'lik kısmı boş bırakılmalıdır. Bu % 25'lik boşluk sayesinde taşların sıvı içer-

sinde yüzmeden düşmeleri sağlanır. Ayrıca sürtünme sırasında meydana gelen ısı ile değirmenin çatlaması önlenir.

Değirmenlerde öğütme işlemi tamamlandıktan sonra öğütmenin tam yapı-
lıp yapılmadığı değirmenlerden gelen numune alınarak Çamur-Sır Departmanı
laboratuarında çamurun litre ağırlığı ve elek bakiyesine bakılarak kontrol edilir.
Öğütme performansında önemli diğer parametre ise şarjın viskozitesidir. Eğer
viskozite çok yüksek olursa çarpma ve kayma hızı azalır, öğütme geç olur. Çok
düşük viskozite sprey kurutucuda büyük aglomere oluşumuna neden olabilir. Ge-
nelde öğütme sıcaklığında çamurun viskozitesi 500-2000 cp arasındadır [15]. Lit-
re ağırlığı ve Elek bakiyeyi bulabilmek için şu işlemler sırasıyla yapılır. Önce 100
ml'lik balon joje hassas terazi üzerine konarak yeniden sıfırlanır. Balon joje terazi
üzerinden alınarak numune ile doldurulur. Kenarına bulaşmışsa sünger ile temiz-
lenir ve tekrar terazi üzerine konarak 100 ml'nin ağırlığı tespit edilir. Okunan de-
ğeri 10 ile çarptığımızda bu bize litre ağırlığını verir. Çamurun litre ağırlığı mini-
mum 1680 olmalıdır. Balon jodedeki numune 63 mikronluk elekten tazikli su yar-
dımıyla geçirilir. Eleğin altına geçen su berraklaşınca su kesilir. Elek üstünde ka-
lan bakiye bir piset yardımıyla temizlenerek bir tabağa alınır. Tabak içindeki fazla
su bakiye dökülmeyecek şekilde akıtılır ve tabak etüve konur. Bakiye etüvde sıfır
rutubete kadar kurutulur ve hassas terazide tartılır. Böylece yüzde elek bakiye
hesaplanır. Çıkan bu sonucun standart elek bakiye değerine uygun olup olmadığı
kontrol edilir. Standartlara uygunsu istenen tane boyutu sağlanmış demektir. Bu
durumda değirmen boşaltılarak çamur aktarma havuzuna alınır. Öğütmede birincil
partiküllerin tane boyutu çok önemlidir. İyi partikül etkileşimi için 63 µm elekte
kaba kum % 3-5 olmalıdır. Bu durumda karbonatların ve kil minerallerindeki
alümina silikatların tamamen öğütüldüğünden emin olunur. Partikül boyutu kü-
çüldüğü zaman spesifik yüzey alanı artacağından komponentlerin etkinliği artar.
Bunun yanında eğer kaba kum yüzdesi belirli limit üzerinde tutulmayıp çok düşük
olursa uygun basınç ve nem içeriğinde preslemede yeterli sıkışma sağlanmaz. Bu
da pişme küçülmesini arttırır ve mukavemet düşer.

Eğer kaba kum yüzdesi çok büyük olursa, pişmiş üründe kusurlar oluşur.
Kaba partiküllerin özellikle CaCO_3 'ün reaksiyona girmesi zorlaşacağından
sinterleme gecikebilir. Sinterlemenin gecikmesi durumunda, sırnın ergime noktası-

nı geçtikten sonra hala gaz çıkışı devam ediyor demektir. Bu da sırda poroziteye ve kaynamaya yol açar.

175 µm elekteki kaba kum yüzdesinin % 0,8'in üzerinde olmaması tavsiye edilir. Aksi halde yine aynı sebepten karbonat partikülleri 125 µm üzerinde olduğu zaman iğne deliğine ve poroziteye yol açar. 125 µm tane boyutundaki karbonat partikülleri sır eridikten sonra bozunmaya başlar. Çamur 125 veya 200 µm elekten geçirilerek kaba tanelerinin uzaklaşması sağlanır.

İstenen tane boyutuna gelmiş çamur değirmenlerden boşaltılarak aktarma havuzlarına alınır. Hepsinde karıştırıcı vardır. Karıştırmadaki amaç homojenliği korumak ve çökelmeyi engellemektir. Aktarma havuzlarına çamur doldurulurken yukarıdan 35 cm boşluk olacak şekilde doldurulur.

Aktarma havuzlarında dinlendirilerek tam homojenliği sağlanan çamur titreşimli eleklerle pompalanır. Elekten geçen çamur karıştırıcılı stok havuzlarına alınarak homojen bir karışım elde edilir.

5.3. Granül Hazırlama

Stok havuzlarındaki çamur pompa aracılığıyla 25 bar basınçla püskürtmeli kurutucuya pompalanır. Burada presleme işleminin performansı için irili ufaklı granüller elde edilir [16]. Püskürtmeli kurutucu sıcak ortama spreylenen çamurun sıcak hava ile karşılaştığında ani kurutulması ve küresel granüller haline getirilmesi prosesidir. İnce bir kanal boyunca hızlandırılan çamur, nozulda basınçla fişkirarak çıkarken ince damlalar şeklinde dağılır.

Düşünülen buharlaşma, kurutma işleminin ilk birkaç saniyesinde olmak zorundadır. Aksi takdirde aglomere olmuş büyük granüller oluşur ve aglomereler kurutucu duvarlarına yapışır. Kurutucu ortamının 400-600 °C de tutulması ile bu ani kurutma sağlanabilir. Spreylenen çamur kurutma ortamında iyi dağıldığından ve yüksek spesifik yüzey alanına sahip olduğundan kurutma etkinliği oldukça fazladır. Kurutucu iyi kontrol edildiğinde 20 µm nın üzerinde granüller elde edilir. Bu da presleme işleminde akış ve sıkıştırmanın etkin olmasını sağlar [15].

Stok havuzundaki çamurun % 65'i kuru madde % 35'i ise sudur. Spray dryer'in kullanım amacı bu suyun % 30'unu buharlaştırmak ve % 5-6 rutubetinde belli tane boyutunda granül masse elde etmektir.

Her kulede 4 adet yıldız, her yıldızda da 5 adet enjektör başlığı vardır. Enjektör başlığı içersinde istavroz, düzdüze, sallangoz ve delikli düze olmak üzere toplam 4 ayrı parça mevcuttur. Spray dryer'in çalışma prensibi, çamurun 25 bar basınçla enjektör başlığındaki delikli düzeden püskürtülmesi ve püskürtülen bu çamurun üstten gelen sıcak havayla karşılaştırılması sonucu çamurun granül "masse" olarak banta düşmesidir. Spray dryer'e sıcak hava iç kısmı yüksek alüminalı tuğlayla kaplı cehennem adı verilen fırınlarda doğalgaz ve hava karışımının yakılmasıyla sağlanır. Spray dryer'den alınan granül masse taşıyıcı ve elevatör bantlarla silolara nakil edilir. Silolara stoklamanın amacı, massenin homojenliği koruması ve % 5-6'lık nemin her yerde aynı seviyede tutulmasını sağlamaktır.

5.4. Şekillendirme

Püskürtmeli kurutucudan çıkan malzeme belli aralıklarla yer ve duvar karesi silolarına bantlar aracılığıyla aktarılır. Silolardan preslere malzeme alımı esnasında rutubet, tane boyutu ve homojenlik açısından bazı silolardan aynı anda malzeme alınıp tek pres beslenir. Bu silolar içlerinde bulunan 2 adet seviye elektrodu vasıtasıyla Masse siloları tarafından otomatik olarak beslenmektedir. Preslenecek malzemenin ortaya çıkan ürünü etkileyebilecek özellikleri şunlardır. Çamur bileşimi; Hammadde türüne bağlıdır.

Masse rutubeti; Preslemede yapışma açısından oldukça önemlidir.

Masse granül dağılımı; Preslemede taneciklerin sıkı preslenerek üründe istenilen yoğunluğa ulaşması sağlanır.

Preslemede aynı anda 3 işlem yapılmaktadır. Bu işlemler;

- a) Maseye önceden tespit edilmiş şeklin verilmesi.
- b) Massenin maruz kalacağı bütün mekanik ve kimyasal etkilere karşın belirli bir tokluğun ve sertliğin verilmesi.
- c) Partiküller arası poroziteyi minimuma indirmek.

Genellikle malzemenin maruz bırakıldığı aşırı sıkıştırma karo yapısında güçlü sertleşmeye yol açar, bu çekmeyi sınırlar ve pişmiş ürünün porozitesini önemli şekilde düşürür. Preslenmiş karodaki tane sıklaşması organik maddelerin oksidasyonuna ve pişirme sırasında oluşan gazların çıkışına izin verecek şekilde olmalıdır.

Kalıbın doldurulması en önemli presleme basamağıdır. Yüzey nemi tarafından meydana getirilen Van der waals kuvvetleri ve adezyon granüllerinin yapışmasına yol açabilir.

Homojen yoğunluğa sahip karo elde etmek için kalıba granül beslemesi iyi bir şekilde kontrol edilmelidir. Homojen doldurma, besleme donanımının geometrisine ve granül akabilirliğine bağlıdır. En yaygın problem kalıp köşelerinde ve kenarlara yakın yerlerde doldurma yoğunluğunun düşük olmasıdır.

5.4.1. Preslemenin Avantajları

Diğer şekillendirme teknikleri ile karşılaştırıldığında preslemenin avantajları vardır.

- a) Yüksek yaş bükme dayanımı: Yaklaşık 250-500 kg/cm²'lik bir basıncın malzemeye uygulanması ile sağlanır.
- b) Yüksek verimlilik: Presleme tekniği kullanılmasından dolayı az işçilik ile fazla miktarda ürün elde edilmesi ve bu da ürün transferinin otomasyonunu kolaylaştırır.
- c) Kurutma kolaylığı: Kuru ve yarı kuru presleme sistemi kullanıldığı zaman sağlanır.
- d) İstedğimiz boyut ve şekildeki son ürünü kolayca elde edebiliriz.
- e) Kurutma, sırlama ve fırınlama esnasında minimum deformasyon elde edilir.
- f) Büzülmenin azalması

5.4.2. Hidrolik Presler

Karoların şekillendirilmesi hidrolik preslerde kuru presleme olarak yapılır. Şekillendirilen ürünlerin yoğunluğu ve boyutsal kararlılığı fazladır. Bu da şekillendirilen karonun her yerine homojen basınç dağılımı yapmakla sağlanır.

Hidrolik pres, hidrolik enerjiyi deformasyon kuvvetine dönüştürme prensibine göre çalışır. Bu tip makinelerde bir metal yapı, bir hidrolik sistem ve bir de elektronik kumanda bulunur. Mekanik olarak basit bir makinedir. Hareket ve itmenin temel yapısı, bir çift etkili pistonun bir silindir içinde kaymasıdır. Hidrolik preslerde önemli özellik pres kuvvetinin uzun süre her bir cycle'da aynı basma kuvvetinin sahip olmasıdır. Pres kuvveti ve ritmi ayarlanabilir ve uzun bir süre aynı şekilde devam eder.

Hidrolik preslerin çalışma prensibi;

- a) Pres silosundan ızgaralara masse dolduran sürgü ileri hareketine başlar.
- b) Sürgü kalıbın 2/3 'üne geldiğinde ait kalıp birinci düşüşünü yapar ve masse sürgü ızgaralarından kalıp gözlerini doldurur.
- c) Sürgü fazla masseyi sıyrıcı vasıtasıyla sıyırıp homojen dolmuş sağlayıp geri döndüğü anda kalıp ikinci düşüşünü yapar.
- d) Bu esnada pres baskıya geçer ve yaklaşık 20 bar ile ilk preslemeyi yapar.
- e) Travers çok az miktar yukarı kalkarak sıkıştırılan havanın dışarı atılmasını sağlar.
- f) İkinci preslemeyi (ana preslemeyi) yaparak masseye istenen temel özellikleri kazandırır.
- g) Massenin nem oranı düşük olduğu zaman veya mukavemetsiz olduğu durumlarda gerekirse ikinci hava atma ve üçüncü presleme yapılır.
- h) Travers yukarı kalkarken alt takım beraber hareket edip preslenmiş karoyu yukarı iter.
- i) Sürgü ikinci periyot için hareket ederken bu şekillenmiş malzemeleri ileri iter.

Sıkıştırma sırasında uygulanan basınç granülleri oluşturan partiküllerin birbiri üzerinde kaymasını, yeniden düzenlenmesini veya kırılmasını sağlar. Granül deformasyonu olarak adlandırılan bu süreç sonucunda granüllerin şekli değişir

ve por dağılımı düzenlenerek daha yoğun bir paketleme olur. Bu sayede porozite azalarak partiküller arası temas artar [15].

5.4.3. Şekillendirme Bölümünde Yapılan Testler

Boyut kontrolü: Kumpas ile yapılır.

Kalınlık kontrolü: Kalınlık ölçme cihazı ile yapılmaktadır. Kalınlık kontrolü karonun 4 köşesinden ölçülerek bakılır. Kalınlık farkı sürgünün masseyi homojen dağıtmamasından meydana gelir. Kalınlık kontrolü kurutma çıkışında yapılır.

Penatrometre Kontrolü: Penatrometre testi karonun sıkıştırılabilirliğini ölçmek amacıyla yapılmaktadır. Penatrometre değeri küçük ise masse daha iyi sıkışmıştır, eğer değer büyük ise masse iyi sıkışmamıştır. Penatrometre değeri ile su emme arasında doğru bir orantı vardır.

Mukavemet Kontrolü: Üç nokta testi yardımıyla yapılır.

Çatlak kontrolü: Presten çıkan karo gazın içine sokularak karodan kabarcık çıkıp çıkmadığına bakılır. Çatlak varsa hava kabarcıkları çıkar pres basıncı ile masse rutubeti kontrol edilir.

5.4.4. Boyut ve Su Emmeye Etki Eden Faktörler

Pres Basıncı: Karoların şekillendirilmelerinde presleme basıncının etkisi çok büyüktür. Fazla sıkıştırılan karolarda fazla basınçtan dolayı granüllerin arasındaki boşluklar azalmakta ve dolayısıyla pres basıncı arttırıldığı zaman sıkışma tam olup arada boşluklar kapandığı için su emme az olmaktadır. Buna karşın fazla basınç uygulanıp iyice sıkıştırılan karolarda ise pişmeden sonra boyut küçülmesi az olmaktadır.

Pişme Sıcaklığı: Pişme sıcaklığının karoların boy ve diğer teknik özellikleri üzerinde son derece önemli etkisi vardır. Karo boyutlarının belli bir sıcaklık derecesine kadar sıcaklık artışıyla küçülmeleri artar. Su emme ise pişme sıcaklığının artmasıyla azalır.

Masse Nem Oranı: Masse'nin nem oranı fazlaysa sıkışma iyi olur. Fazla sıkıştırılan karolar piştikten sonra az küçülmektedir. Ayrıca sıkışma iyi olduğunda su emme az olmaktadır.

Masse Granül Yapısı: Massenin tane iriliği arttığında sıkışma neticesinde arada boşluklar fazla olmakta ve dolayısıyla su emme artmaktadır. Boyut ise artmaktadır.

5.4.5. Preslerdeki Hata Kaynakları

Kalıpta Yapışma: Karoların yüzey kalitesini etkilediği gibi çalışmayı sık sık kesintiye uğratacağı için önemli bir sorun olarak ortaya çıkar. Günümüzde bu yapışmayı önlemek ve daha düzgün yüzey elde etmek için kalıplar lastik kaplanmaktadır.

Havalı Baskı: Preslerde granüller sıkıştırılarak içersinde bulunan hava atılır. Eğer sıkıştırma verimli yapılmazsa karo içinde hava kalır.

Pres Sürgüsünün Hatalı Yüzlemesi: Eğer karoların bir kenarı karşı kenardan daha farklı ölçülere sahipse, bunun kaynağı sürgünün hatalı montajı, aşınması ya da kalıba dengesiz dolduruşmuş olması denilebilir. Bu tür hataları kısa sürede tespit edebilmek için sık sık penetrometrik değerler alınarak gerekli kontrol ve değerlendirmeler yapılmalıdır.

Uygun Olmayan Basınç: Uygun olan basınçtan fazla uygulanan basınç, granüllerin gereğinden fazla sıkışmasını sağlayıp, organik maddelerin kolayca atılmasını zorlaştıracığından black core olayına neden olabilir. Fazla basınç büyük ebat ve düşük basınç porozite meydana getirir.

5.5. Kurutma

Preslenen karoların rutubeti % 5-7 civarındadır. Bu rutubetteki karonun mukavemetinin düşük olmasından dolayı sırlamadan önce bir kurutmaya tabi tutulmalıdır. Karo üretiminde yaygın olarak dikey kurutucular kullanılmaktadır. Bunlarda raflara dizilen karolar dikey kurutucu içinde bir tur dönerek ilk pozisyonuna gelir ve buradan sırlama hattına verilir. Seramikte pişirme işleminden önce

yapılacak en önemli işlem kurutmadır. Hızlı kurutucularla karoya mukavemet kazandırılır. Mukavemet kazanmasından başka, sırlama sırasında oluşan ham deformasyonun giderilmesi, sırn kurumasındaki problemlerden dolayı karo kuru- tulup, sırlama hattına 70-90 °C arasındaki sıcaklıkta verilmelidir. Kurutma fiziksel bir süreçtir ve rutubetli bir malzemedeki suyun uzaklaştırılmasıdır.

Kurutmanın yapılabilmesi için ürün içindeki suyun buhar şeklinde uzaklaş- tırılması gerekir. Buharlaşma miktarı kurutma havasının sıcaklığına, kurutma ha- vasının hızına, kurutma süresine, ürünün kurutma yüzeyinin büyüklüğüne bağlıdır. Buharlaşma yüzeyde olur. Hava, kurutma için gerekli sıcaklığı ve kurutmadan oluşan su buharını taşıma görevini gerçekleştirir. Kurutma havasının belirli bir sıcaklıkta olması gerekir. Eğer böyle olmazsa, kurutmayı gerçekleştirecek, şekilde, ürünün içinden yüzeye doğru bir su hareketi de olmaz.

Kurutma sırasında; yüzey buharlaşması, suyun içinden yüzeye doğru hare- keti, gövde içersinde iç buharlaşma ve yoğuşma oluşumu meydana gelir.

Yüzey buharlaşması aşamasında; su, normal su yüzeyinden olduğu gibi aynı yolla gözeneğin serbest ucundan buharlaşır. Buharlaşma, su buharı tabakası oluştuğuça uzaklaştırılan ventilasyon tarafından hızlandırılır. Suyun yüzeye doğru hareketi aşamasında; su yüzeyden buharlaştıkça, gözeneklerdeki su, kılcal etki nedeniyle dış kesimlere doğru hareket eder. Sonuç olarak, su karonun içinden dış yüzeye doğru hareket eder.

Gövde içersinde buharlaşma aşamasında; su buharlaştıkça, su buharının spesifik hacmi, suyun spesifik hacminden yaklaşık 1000 kat daha büyük olduğun- dan, hacmi çok büyük ölçüde artar. Eğer buharlaşma kil gövdesinin içersinde olu- şursa; gözenekler çok küçük çapa sahip olduklarından ve sıvı geçişi için yüksek bir direnç gösterdiklerinden, buhar yeterince hızlı bir şekilde kaçamaz. Dolayısıy- la buhar kabarcığı içerisinde basınç meydana gelir ve patlama hatasına sebep olur. Kurutma işlemi yavaş ve homojen olarak yapılmalıdır. Aksi takdirde yine karoda deformasyon ve çatlaklar oluşabilir [17].

5.6. Sır Hazırlama

5.6.1. Hammadde Baksları

Bu bölümde hammadde birimi tarafından temin edilen hammaddeler için bakslar vardır. Ayrıca silolar mevcuttur. Genellikle duvar karosunun % 95'i frit geri kalanı diğer yardımcı malzemelerden oluşur. Yer karosunda frit kullanımı daha az olup bu oran % 20-40 arasında değişmektedir. Daha sonra tartılan malzemeler değirmenlere sevk edilir.

5.6.2. Değirmenler

Değirmenlerde yaş öğütme ile sır hazırlanmaktadır. Öğütücü eleman olarak % 95 alümina (Al_2O_3) içerikli "alübit" bilyalar kullanılır. Bu değirmenlerin iç astarları 5 cm kalınlıktaki Al_2O_3 taşlarla kaplı olup, öğütücü eleman olarak alümina bilyalar kullanılmaktadır.

Katılacak olan bilya oranı değirmen hacmine göre değişir. 3 ayda bir bilyalar boşaltılır ve yeni bilyalar şarj edilir. Öğütmenin tam olup olmadığı devrini tamamlayan değirmenlerden numune alınarak elek bakiyesine bakmak suretiyle anlaşılır. Bakılan bu değerler standart değerlere uygun ise Ar-ge'ye numune gönderilir. Uygunsa sır manyetik elekten 2 bar basıncında sır tanklara pompalanır. Değirmenlerin temizliği önce suyla sonra da kaolen ile belirli bir devirde temizleme sağlanır.

5.6.3. Sırlama İşlemi ve Sırlar

Sırlama hattında fayans yüzeyi angop ve sır ile kaplanır. Monoporozda angop kullanılmasının başlıca nedeni ham karo bünyesi ile sırla reaksiyonunu önlemek ve bünyenin rengini kapatmaktır. Ayrıca angobun ısıl genleşme katsayısı, bünye ve sırla ısıl genleşme katsayıları arasında bir değer olduğundan bünye ve sır arasında gerekli uyumu sağlayacak bir tabaka oluşturur.

Uygulamada angop için disk veya kampana tercih edilirken, duvar karosunda sırlama çoğunlukla kampana ile yapılır. Kampana ile sırlama diske göre daha avantajlıdır. Disk ile yapılan uygulamada, düşük yoğunluktaki malzeme fayans yüzeyine damlacıklar şeklinde atıldığından yüzeyde portakal kabuğu şeklinde istenmeyen bir görüntü oluşur. Bunun yanında kampana ile sırlanan ürünlerde sır porozitesi daha düşüktür. Kampanada kullanılan sırın yoğunluğu 1800-1900 gr/lt arasındadır. Bu yoğunluk aralığında çalışıldığında uygulama sırasında oluşan hava kabarcıkları yok olur. Ayrıca fayans üzerine düşen sırdaki su içeriği az, kuru madde yüzdesi fazla olduğundan ham deformasyon azalır. Fakat yüksek yoğunlukta çalışmak sırda reolojik problemler doğuracağından sıra deflokülant ilavesi yapılır [16].

Akıştırıcı ve bağlayıcılar bir taraftan sırın reolojik özelliklerini düzenlerken, diğer taraftan sır tabakasının ham bünyeye bağlanmasını sağlarlar. Bağlayıcı olarak genellikle karboksi metil selüloz (CMC), akışkanlaştırıcı olarak STTP (Sodyum Tripolifosfat) kullanılır [17].

Toprak alkali oksitlerini fazla miktarda içeren fritlerde, suda çözünürlüğü sağlamak için daha az elektrolit ilave edilmelidir. Sulu karışımda bu katyonlar flokulant gibi davranarak viskoziteyi arttırırlar. Fakat çözünen bu katyonların bağlayıcılarla reaksiyona girmesiyle sırın viskozitesi ve bağlama gücü azalır. Bu iki etki birleştiğinde sırın reolojik davranışları değişir. Bundan dolayı sır yeni hazırlandığında çökmeden kullanılabilirken, kısa bir süre içinde çökmeye başlar ve bağlayıcılık özelliği de kaybolur [18].

Tek pişirim duvar karosu için sırları oluşturan ana bileşen firittir. Bazen sır hazırlanırken fritle beraber başka kristalin hammaddeler de ilave edilir. Örneğin kaolen yüzdürücü özelliğinden dolayı çökmeyi önler. Zirkonyum silikat opaklığı, Al_2O_3 matlığı arttırmak için kullanılır. Teknik özelliklerle ilgili düzenlemeler frit kompozisyonunda yapılır. Sır için en önemli teknik özellik, çatlama direnci (harkort, otoklav), asit ve baz dayanımıdır. İlk özellik sır ve masse arasındaki ısı genleşme katsayısının uyumu ile ilgilidir. Bu özellikler hammadde oranlarındaki değişikliklerle iyileştirilebilir [17].

Monoporoz sırnın diğer önemli özelliği de yüksek sıcaklıkta ($T > 950\text{ }^{\circ}\text{C}$) ergimeye başlamasıdır. Sır ergimeye başladığında bünye gaz çıkışını tamamlamış

olmalıdır. Aksi halde sır tabakası poroz olur. 950 °C de ergimeye başlayan sır 1100 °C civarında minimum viskoziteyi yakalamış olmalıdır. Maksimum sıcaklık 1150 °C olduğundan 1100-1150 °C arasında, sırlama işlemi esnasında oluşabilen özellikle iğne deliği gibi yüzey hatalarını kapatmaya vakti olması gerekir. Günümüzde duvar karosu pişirme sıcaklıkları ve rejimi 1125 °C / 30-60 dakika'dır.

5.7. Pişirim Esnasında Sırların Davranışı

Karolar pişirilirken, belli bir sıcaklığa kadar sır, çeşitli kil bileşenleri içindeki su kaybindan başka değişiklik göstermez. Daha sonra belli bir sıcaklıkta sırın camsı kısmı ergimeye başlar ve diğer camsı olmayan malzemelerle reaksiyona girer, onları da yapısına alarak homojen bir camsı tabaka oluşturur.

Pişirim aşamasında karo bünyesi özellikle tek pişirimde, organik malzemelerin yanması, karbonatların ayrışması vs. sonucu oluşan gazları serbest bırakabilir. Bu gazlar gözeneksiz sır tabakasından geçmek zorunda olduğu için, kabacıklar oluşacak ve sırın yüzeyine doğru nüfuz edeceklerdir.

Çizelge 5.1. tek pişirim karolarda sinterleme işleminde oluşan ana reaksiyonları göstermektedir. Her değişim basınca bağlı belirli bir sıcaklıkta meydana gelir.

Çizelgede tipik bir tek pişirim karo bünyesinden uzaklaşan gaz ve buharların tiplerini göstermektedir. Meydana geldiği sıcaklıklardaki gaz hacmi belli olmadığından, bu prosesler kontrol altında tutulmalıdır. Gazların uzaklaşmasını kolaylaştırmak için, gaz oluşturan reaksiyonların meydana geldiği sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklarda ergimeye başlayan sırlar kullanılır. Bu yöntemle sır hala gözenekli olduğundan gazlar seramik karonun yüzeyine daha kolay ulaşabilir ve fırın atmosferine uzaklaşır. Böylece gazların oluşması ile sır yüzeyinde oluşabilecek problemler önlenmiş olur.

Çizelge 5.1. Tek pişirim karonun sinterlenmesi esnasında meydana gelen kimyasal ve fiziksel reaksiyonlar [17].

Sıcaklık (°C)	Meydana gelen reaksiyonlar	Oluşan gaz
< 200	Kalan nemin buharlaşması	H ₂ O
350 – 650	Organik maddelerin yanması	CO ₂
350 – 550	Piritlerin oksidasyonu	SO ₂
450 – 650	Kristal yapının bozulması ve kimyasal suyun uzaklaşması	H ₂ O
500 – 600	Kuvars dönüşümü	
600 – 800	Demir sülfat oksidasyonu	SO ₂
800 – 900	Karbonatların Kalsinasyonu İllitik kildeki suyun uzaklaşması	CO ₂
900 – 1000	Silikatlar ve alümina arasındaki reaksiyonların başlaması Spinel oluşumu ve cam oluşumunun başlaması	
>1000	Ötektiklerin oluşumu ve cam oluşumunun artması	

Sır soğumaya başladığında, katı bir hal alana kadar viskozitesi hızla yükselir. Soğuma devam ederken, sır her katı malzeme gibi küçülür. Bu aşamada karo bünyesi de küçülür. Hem sır hem de bünye için bu küçülmenin büyüklüğü genleşme katsayısı ile belirlenir. Genleşme katsayısı sıcaklık değişimi karşısında lineer değişir. Bu parametre ile kompozisyon arasında ilişki vardır.

Pişirim prosesi direk olarak etkileyen sır parametrelerinden en önemlileri, sırnın yumuşama noktası ve aralığıdır. Yumuşama noktası cam partiküllerinin ilk erimeye başladığı nokta iken yumuşama aralığı bu nokta ile sırnın tamamen eridiği nokta arasındaki aralığın genişliğidir.

Yumuşama aralığı genellikle bir sıcaklık aralığı olarak değerlendirildiği gibi zaman koşullarında da değerlendirilebilir. Ancak yumuşama noktası bir sıcaklık ile belirlenir. Örneğin; hızlı pişirimde yumuşama aralığı sıcaklık aralığı olarak çok geniş olabilir fakat zaman aralığı olarak kısadır. Aksine, tünel fırında olduğu gibi yavaş pişirimde, yumuşama aralığı dar sıcaklık aralığı gösterebilir fakat zaman aralığı uzundur.

Bununla beraber, bu aşama esnasında sır karo bünyesinden ayrılan gazların serbest kalmasını engelleme eğilimindedir, bu nedenle hatalarda artışa sebep olur. Bu bakış açısından, ideal sır, bünyedeki gazların tamamı veya çoğu serbest kalırken mümkün olduğu kadar yüksek sıcaklıklarda yumuşamaya başlayan sırdır.

Diğer yandan, cam partikülleri ergimeye başlamalarından diğer sır bileşenleri ile reaksiyona girmeleri ve bu bileşenleri de nihai camsı tabakayı oluşturacak şekilde yapısına almasına kadar belli bir zaman periyodu gerektirmektedir. Bu nedenle geniş yumuşama aralığı gerekmektedir. Bu da sadece düşük ergime sıcaklıklı fritleri içeren sırlar kullanılarak veya çok yavaş pişirim yapılarak elde edilebilir.

Gerçekte sır kompozisyonunda, çeşitli gereklilikler arasında en iyi uyumu elde etmek için bünye tipi, pişirim çevrimi ve pik sıcaklığı dikkate alınmalıdır.

Pişirim esnasında bünyede oluşan gazlar sır içinden geçen ve bir sıvı gibi davranır. Kabarcıklar oluşur, yüzeye yükselir ve serbest kalır. Bu ergimiş sır kütlelerinde krater görünümlü deformasyonlara neden olur. Ancak sırnın daha düşük viskozitesi, bu deformasyonları düzeltme ve hızla orijinal şekline geri dönme eğilimi sağlar.

Pişirim esnasında düşük viskoziteli sır yüzeyi gaz kabarcık izi göstermez, ancak pişirim esnasında yüksek viskoziteye sahip sır yüzeyleri pişirim sonrasında kraterler veya çukurlar bırakır. Düşük yumuşama noktası ve geniş pişirim aralığına karşılık düşük viskoziteli ergimiş sır kütlesi çok yaygındır. En iyi sonuçlar düşük viskozite veya daha yüksek yumuşama noktası ile elde edilse bile gelişmenin önceden beklenmesi çok zordur.

Bununla beraber, pişirim esnasında düşük viskoziteli nispeten yüksek yumuşama noktası sağlayan hızlı pişirim duvar karosu sırları için kullanılan yukarıdaki özelliklere sahip ticari olarak elde edilebilen fritler mevcuttur.

Düşük viskozite sırnın bünye üzerinde etkili şekilde yayılmasına da izin verir. Sır soğuma sonrasında katı hale gelirken, bağlı olduğu bünye ile birlikte küçülmeye başlar. Sıcaklık düşerken artan sır küçülme seviyesi, bünyeninkinden büyük olmalıdır. Çünkü sırlar, çekme ile basmadan çok daha kolay zarar görür. Hem sır hem de bünyenin çekme seviyesi lineer genişleme katsayısı ile belirlenir. Gerçekte bu katsayı tüm soğuma prosesi boyunca sabit değildir, sıcaklık ile değişir. Seramik malzemeler için sıcaklığa karşı lineer çekme grafiği, hiçbir zaman düz bir çizgi şeklinde olmaz, her zaman eğri şeklinde olacaktır.

Sır bünyeye kıyasla basma durumunda çok aşırı olmadan olduğunda, genellikle büyük problemlere neden olmaz. Bu durumlarda, karolar ölçüsü bünye kalın-

lığına göre değişen bir konveks şekil alma eğilimindedir. Bu eğilim ince karolar genelde beklenen standartları aşan eğilme riski ile daha çok göze çarpar. Sırın çok yüksek basma durumu, teorik olarak yüzey çatlayabilir, ancak gerçekte bu karolarda çok nadir bir olaydır.

Diğer yandan, sır bünyeye kıyasla çekme durumunda olması çok ciddi problemlere neden olabilir. Öncelikle, karolar bir eğrilik türü olan konkav şeklini alma eğilimi gösterir ve bu nihai üründe çok daha az kabul edilebilir bir durumdur. Çekme durumu, kolayca camsı yüzeyde “crazing” olarak bilinen mikro çatlak oluşumuna da dönüşebilir. Bu durum, bazen estetik efekt olarak özellikle oluşturulsa bile, yer ve duvar karolarında istenmeyen bir durumdur.

5.8. Renk

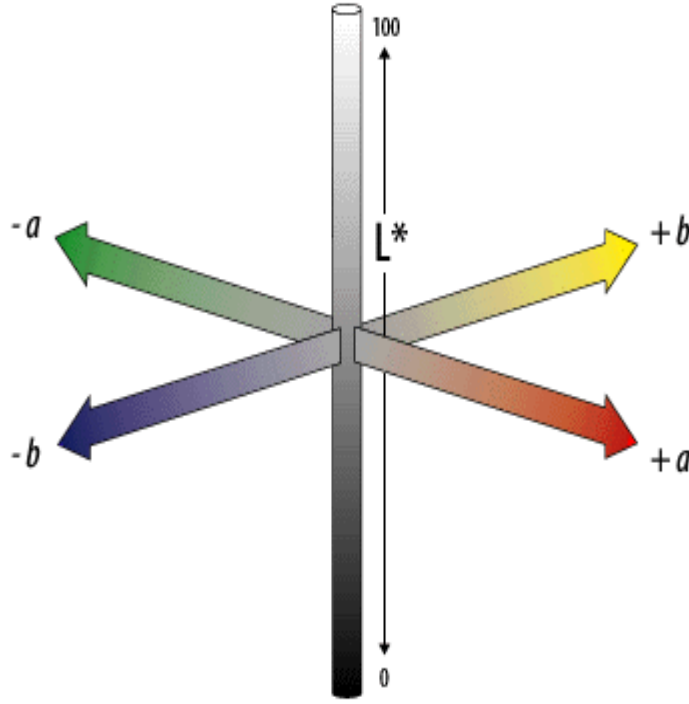
Renk, sır yüzeyinin görünümünü etkileyen bir parametredir. Endüstriyel uygulamalarda rengin referans noktaya göre yerinin belirlenmesi, sürekliliği ve farklı renklerle karıştırılması sonucu oluşturulacak yeni renklerin tahmini için renk ölçümüne ihtiyaç duyulmuştur.

Renkler üç boyutlu koordinat sistemi ile ifade edilmekte ve bu sistem renk uzayı olarak adlandırılmaktadır. Çok renkli renk sistemi mevcut ise de özellikle seramik kaplamalar için Munsell ve (Commission Internationale d’Eclairage) CIE sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Munsell sistemi renk ağacından oluşup çevresi renk tonunu, çapı ise renk doygunluğunu ifade eder. Bu sistemin rengi tam olarak ifade etmesinde eksiklikler görülmektedir. CIE gibi uluslar arası standardizasyon organizasyonları, rengi üç boyutlu vektör olarak ifade etmektedir.

CIE sisteminde ilk olarak 1946 yılında renk parametrelerinin yanı sıra gözleyici ve ışık da standart hale getirilmiştir. İlk geliştirilen sistemde renkler X ve Y koordinatlarında at nalı şeklindeki düzlemedir. Bu sistemde siyah ve beyazın kesin bir yeri yoktur ve daha sonraki yıllarda geliştirilmesi gerekmiştir. En son 1976 yılında cie tarafından geliştirilen CIELAB (CIE $L^*a^*b^*$) ve CIEL*C*H* sistemi, uluslararası renk ölçüm sistemi olarak kabul edilmiştir.

CIELAB renk sisteminde bütün renkler üç boyutlu uzay ortamında yer almaktadır. En önemli ışık kaynağı D65 ışımasıdır ve bu doğal gün ışığına en ya-

kın olanıdır. Gözleyici X, Y, Z algılayıcı spektral filtrelerinden geçer, algılayıcıda veriler toplanır ve bilgisayar ortamında renk eksenindeki yeri belirlenir. L^* açıklık eksenini olarak adlandırılır ve $L^*=0$ siyah, $L^*=100$ beyazdır. Yatay ekseninde a^* yeşil- kırmızı, dikey ekseninde b^* sarı-mavi değerlerini verir.



Şekil 5.8. CIELAB modeli [24].

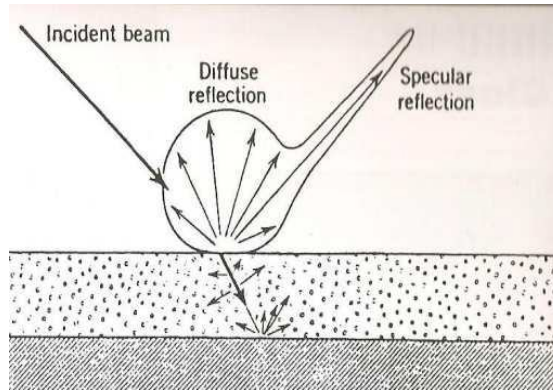
Renk ölçümünde L , a ve b olmak üzere üç parametre kullanılır. Bu renk ölçümü için parametre olarak kullanılan L , a ve b değerlerinde L parlaklığı (beyaz-siyah aralığı), a kırmızı-yeşil renk aralığını ($+a$ kırmızı, $-a$ yeşil), b ise sarı mavi renk aralığını ($+b$ sarı, $-b$ mavi) temsil etmektedir [24].

Renk ölçümü testi ham renkleri kullanımı etkileyen hammaddelerin (kalsit, talk, dolomit gibi) rengindeki farklılıkları tayin eder. Ayrıca seramik sanayinde pişirim sonrası renkteki değişimleri çok hassas düzeyde belirler.

5.9. Parlaklık Ölçümü

Bir yüzeyin parlaklığı, yüzeye gelen ışın yoğunluğunun, yüzeyden yansıyan ışın yoğunluğuna oranı olarak tanımlanmaktadır. Sırlı seramik ürünlerin parlaklıkları genellikle farklı numunelerin görsel olarak bir referansla karşılaştırılması yoluyla kıyaslanması ile değerlendirilir. Numuneler keskin ve belirgin bir yansımaya vermelerine göre derecelendirilir ve dolayısıyla yarı-nicel sonuçlar elde edilir. Parlaklık, yansıyan görüntünün keskinliği, kusursuzluğu ve yansımanın şiddeti ile yakından ilgilidir [25].

Gelen ışık demeti aynı zamanda kırılmaya uğramakta, yüzeye nüfuz ettiğinde içsel yansımalar ve dağılmalar meydana gelmektedir. Sırdaki kristallerden, kabarcıklardan ya da faz ayrışımından kaynaklanan iç yüzeylerin miktarı, sırnın kırınım indisi ve yüzey düzgünlüğü doğrudan yansımanın şiddetini etkileyen faktörlerdir. Parlaklık kantitatif olarak, bir ışık kaynağının sırt yüzeyinden doğrudan yansımasının parlaklık ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmesi ile belirlenir. Bu tür cihazlar genellikle ölçümleri 20° , 60° ve 85° lik geliş açıları ile yaparlar. Literatürdeki araştırma sonuçlarına göre, opak yada parlak sırlar ölçülürken en düşük standart sapma geliş açısı 60° olduğunda elde edilmektedir. Bu durum ASTM C 584-81 yönergesinde de kabul edilmiştir. Parlaklığın böyle belirlenebilmesi için numune yüzeyinin düz ve hatasız olması gerekmektedir. Toplanma, kavlama gibi hatalara sahip sırt yüzeylerinin ya da biçim olarak eğri ve hasarlı numunelerin parlaklıklarının bu tür cihazlarla ölçümü mümkün değildir.



Şekil 5.9. Dağınık ve doğrudan yansımayı gösteren şematik çizim [25].

Işığın yansımaya kabiliyeti yüzeyin özellikleriyle doğrudan ilgilidir. Yüzey pürüzlülüğü ve düzensizlikleri ışığın düzgün yansımalarını engeller, dolayısıyla bu da yüzeyin parlaklığını azaltır. Bunun yanı sıra, yine malzemenin özelliğine bağlı olarak, yüzeye gelen ışınlar cisim tarafından kısmen kırılmasından dolayı yansıtma kabiliyetini azaltır. Tam yansımada ise gelen ışın yönünü geldiği açıyla tamamen değiştirir ve maksimum parlaklık elde edilir. Yüzeydeki mikro ve makro seviyedeki pürüzlülükler gelen ışığı değişik açılarda yansıtarak dağılması, cismin yüzeyinin donuk gözükmesine sebep olmaktadır.

5.10. Tane Boyut Dağılımı

Sır bileşenleri öncelikle öğütme işlemine tabi tutulur. Kırma ve öğütme bir malzemenin ortalama tane büyüklüğünü düşürmek, safsızlıkları uzaklaştırmak, tane boyut dağılımını istenilen düzeye getirmek, aglomereleri dağıtmak ve tane şeklini geliştirmek için kullanılan en yaygın yöntemdir. Öğütmenin amacı, sır bileşenlerini mümkün olan en küçük parçalara kırmaktır. Böylece mümkün olan en büyük yüzey alanı elde edilir ve pişirim prosesi esnasında partiküller arasındaki reaksiyonlar kolaylaştırılır. Bu işlem sır bileşenleri ile birlikte, safsızlıkların da (hammaddeelerde mevcut kirlilikler gibi) partikül boyutunu azaltır, böylece bunların hatalara neden olma kapasiteleri azalır (ne kadar küçük olurlarsa, o kadar az görünür hale gelirler).

Teoride camlaşma prosesi koşullarında en iyi sonuçlar mümkün olan en ince öğütme ile elde edilse de, pratikte bu uygulanmaz. Bu kısmen enerji ihtiyacının belli limitlerden çok yüksek olmasından, kısmen bazı malzemeler aşırı ince tane boyutlarına indirildiğinde sırların reolojik karakteristiklerinde ters etkiye sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Ayrıca, aşırı ince öğütme sırların sıcaklığında artışa neden olur. Öğütmenin verimi öğütülen malzemenin sertliğine, öğütülecek partiküllerin hacim ve şekline, öğütülecek partikül ve su karışımının viskozitesine bağlıdır.

Farklı sertlik, boyut ve şekillere sahip çeşitli farklı malzemelerden oluşan öğütülecek sırda hemen her zaman aynı problem ortaya çıkar. Genelde, kil kaolen ve bentonit gibi kil grubu malzemeler yumuşak iken; kuvars, feldispat gibi mine-

raller sert malzemelerdir. Herhangi bir öğütme tekniği yumuşak malzemeler için aşırı olurken, sert malzemeler için yetersiz kalabilir.

Bu nedenle ve aynı zamanda tüm bileşenleri ayrı öğütmenin makul olmadığı gerçeğinden dolayı, kullanılacak hammaddeler genellikle bileşim aşamasında seçilir.

Bazen öğütme, bazı bileşenler işlemin son aşamasına kadar ilave edilmeden iki farklı aşamada yapılır. Öğütülmüş bir sırnın tane boyut dağılımı, uygun cihazlar kullanılarak belirlenebilir ve tipik Gauss eğrisi ile gösterilir. Rutin fabrika uygulamasında bu değerlendirme yerine öğütme kontrolü, standart elek kullanılarak, eleğin mesh boyutundan daha büyük partiküllerin elek üstünde kalan miktarı belirlenerek yapılır. İdeal seviyede sır öğütmesi elde etmek çok zordur.

Öğütme prosesinde; değirmen hacmi iyi dönme kapasitesi sağlamak için küresel veya küreye yakın şekilli öğütme malzemesi ile kısmen doldurulur. Dönme esnasında, bu bilyeler iç duvarda yükselir ve daha sonra aşağıya düşer. Bu işlem esnasında, bu malzemeler sırı darbe, sıkıştırma ve sürtme ile öğütür. Verimli öğütme için, dönme hızı bilyelerin duvarda yükselmesini sağlayacak uygun santrifüj kuvveti oluşturacak kadar yüksek olmalıdır. Bununla beraber, bilyelerin tekrar düşmesi için gerekli yer çekim kuvvetini aşacak kadar yüksek olmamalıdır. İdeal hız, değirmenin boyutuna bağlıdır.

Öğütme işleminin süresi, toplam devir sayısı veya öğütme saati olarak değerlendirilir. Bilyeler sert, yüksek özgül ağırlığa sahip yoğun malzemelerden oluşur. Bunlar silika veya sinterlenmiş alümina gibi bazı sentetik malzemelerdir. Değirmen kaplaması da aynı malzemelerden yapılır. Bilyelerin sır partiküllerine çarpma, sürtme ve basması esnasında serbest kalan enerji, sır partiküllerini kırmak için yeterli ve öğütme ortamında minimum etkiye sahip olmalıdır. Bu enerjinin bir kısmı ısı formunda dağıldığından, öğütme esnasında sır ısınır.

İşlemin verimliliği öğütücü bilyeler ve hammaddeler arasındaki sertlik farkına bağlıdır. Bu fark büyüdükçe sırı öğütmek için daha çok enerji kullanılır ve daha az toplam enerji gerekir.

Değirmenin bilyeden kalan yarısı sır ve su ile doldurulur. Sır ve su arasındaki oran %50-%70 arasında değişir. Üretim işleminin gereklerinden dolayı su kullanımı sınırlanmaktadır. Bununla beraber, malzemelerin doğasına bağlı olarak

aşırı derecede az su miktarı çamurun viskozitesini arttırır, böylece bilyelerin hareketi ciddi şekilde engellenir ve bu nedenle öğütme verimi çok düşer. Bazen su miktarı çok az olsa bile düşük çamur viskozitesini sağlamak için öğütme esnasında akışkanlaştırıcı ilaveler yapılır.

Öğütme işleminin sonunda sır, herhangi öğütülememiş büyük partikülleri uzaklaştırmak için elenir. Mesh seçimi sır tipine bağlıdır.

Öğütülmüş ve elenmiş sır, içinde bir karıştırıcı bulunan kap içinde saklanır. Süspansiyonda kalmayı sağlayan katkıları kullanılsa bile, karıştırma yapılmazsa çamurdaki sır-su sistemi ayrılma eğilimi gösterir ve katı partiküller dipte çökelir.

Çökme hızı sadece süspansiyon katkıları kullanılıp kullanılmadığına değil aynı zamanda partiküllerin boyutlarına ve özgül ağırlığına bağlıdır. Çökme olayları, öğütülmüş sıranın farklı tane boyut dağılımlı çeşitli malzemelerden oluştuğundan değişiklik gösterir. Çökmeyi önlemek için, sürekli olarak karıştırma ile sıranı koruyan bir mekanizma kullanılmalıdır.

Sır hazırlandıktan sonra, seramik altlığı uygulama esnasındaki karakteristikleri ve davranışları reolojik olarak adlandırılır. Sıvılarda akışa karşı bir iç sürtünme vardır. Bu sürtünme dinamik ve statik olabilir.

Seramik ürünlerinin bünye üretimi için kullanılan çamur, kil grubu mineraller, kuvars ve feldspat içermektedir. Üretilen çamurun fiziksel özelliklerini etkileyen başlıca faktörler; bu hammaddelerin tane boyutu, kimyasal özellikleri, reçete bileşimi ve pişme sıcaklığıdır. Seramik sektöründe kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımı seramik ürünlerinin kalitesini etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. Sağlık, kimyasal reaktiflik, opaklık, akışkanlık ve malzeme mukavemeti tane boyu karakteristiğine bağlıdır. Bundan dolayıdır ki işletmeler ürün kalitelerinin tane boyut dağılımından etkilenmemesi için kullandıkları hammaddelerin tane boyut dağılımını mümkün olduğu kadar dar aralıklarda kabul etmeye çalışırlar. Hammadde kabul kriterlerinin dar aralıklara sahip olması, kritik tane dağılımına sahip hammaddelerin red olmasına ve stok sahasında hammaddelerin birikmesine sebebiyet vermektedir. Seramik ürünlerinin iskeletini oluşturan çamurun ve çamuru oluşturan hammaddelerin tane dağılımları ürünün mekanik özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Seramik ürünlerinin mekanik özellikleri tane dağılımı haricinde kullanılan hammaddelerin

%'sel değişimine, pişirim süresi ve sıcaklığına göre farklı işletmelerde değişim gösterebilmektedir [26].

Bünyelerde açık gözeneklilik hem çok ince tane boylu kaolinitin topaklanmasından ve kuvarsın polimorf değişimi sonucunda kuvars taneleri içinde, matrix ile sınırlarında ve matrix içinde de olan mikro çatlaklardan oluşmaktadır [27]. Bu yüzden çok ince taneli hammadde kullanımından kaçınılmalıdır.

Öğütme mekanizması ve oluşmuş çatlak tabakaları tane boyutuyla fazlasıyla ilgilidir. Bu yüzden yer seramiklerinin sertliğinin düşmesi ve tane boyutu arasında ilişkinin varlığı dikkate alınır . Öte yandan yaklaşık 3 µm tane boyutunda seramikler için sertlik derecesi ve sertlik iyileştirmesi dikkate değer değildir [28].

Kuvars tanelerinin irileşmesiyle numunelerdeki termal genişlemenin daha düşük olduğu tesbit edilmiştir. Bunun sebebi, cam faz ve kristobalitte çözünmeyen kuvarsın miktarındaki farktır. Bu termal genişleme kuvarsın 573 °C ve 230 °C'deki faz dönüşümlerinden ileri gelir. 573 °C'de α-kuvars β-kuvarsa dönüşür. 230 °C'de ise kristobalitin α-β dönüşümü olur [29].

Nitekim kuvarsın bu dönüşümleri işletmelerde geçiş sıcaklıklarının ve pişirim sonrası soğutma hızını önemli ölçüde etkiler. Hızlı soğutma ve bünyedeki kuvarsın iri tanelere sahip olması pişirim sonrası ürünlerde soğutma çatlağı görülmesine sebebiyet verir.

Tane boyutunun incelmesi ile tanelerin yüzey alanları artmakta, bunun sonucu olarak da taneler arasında etkileşim olan yüzey miktarı da artmaktadır. Sürtünme yüzeylerde olduğundan yüzeyin artması dolayısıyla sürtünmenin de artmasıyla birlikte viskozite de artmaktadır. Çamurun viskozitesinin artması, istenilen sabit bir akışkanlık değerini yakalamak için kullanılan elektrolit miktarının artması anlamına gelmektedir.

5.11. Sertlik

Sertlik, malzeme yüzeyinin kalıcı şekil değiştirmeye gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Sert bir cisim, genellikle yumuşak olmayan ve başka bir cismin kuvvet altında o malzeme içine girmesine büyük direnç gösteren bir malzemedir. Sertlik izafî bir ölçü olup sürtünmeye, çizmeye, kesmeye ve plastik deformasyona

karşı direnç olarak tarif edilir. Sertlik, malzemelerin plastik deformasyona karşı gösterdiği dirençtir. Sertlik ölçme genellikle, konik veya küresel standart bir ucun malzemeye batırılmasına karşı malzemenin gösterdiği direnci ölçmekten ibarettir. Uygun olarak seçilen sert uç, uygulanan yük altında malzemeye batırıldığında malzeme üzerinde bir iz bırakacaktır. Malzemenin sertliği, bu izin büyüklüğüyle ters orantılıdır.

Bir cismin sertliğinin bilinmesinde şu yararlar vardır:

- a) Malzemenin kökeni hakkında bilgi verir.
- b) Malzemenin diğer özellikleri hakkında fikir verir. Örneğin, sertlik malzemenin işlenebilme özelliğini gösterebilir. Genellikle sertlik ile işlenebilme özelliği arasında ters bağıntı vardır. Diğer bir deyişle, sert malzemeleri işlemek zordur.
- c) Sertlik deneyleri basit ve tahribatsız deneyler olduğundan, malzemenin diğer özellikleri hakkında, malzemeyi elden çıkarmadan bir fikir edinilebilir. Daha sonra örnek üzerinde diğer deneyler yapılabilir.

5.11.1. Sırın Sertliği

Sırlarda tek bir sertlik kavramdan söz etmek güçtür. Sırların çok farklı olan sertlikleri yine çeşitli yöntemler ile belirlenebilir.

a) Çizilmeye karşı sertlik: Mohs'un sertlik skalasında yer alan maddeler veya elmas ile araştırılır. Belli bir ağırlık ile çizilen sırlı yüzeyde elmas ucun oluşturduğu izin genişliği ve derinliği, sırın çizilmeye karşı direnci hakkında bilgi verir.

Çizilmeye karşı sertliğin en çok gerektiği ürünler ise: sofr ürünleri (Örneğin: porselen, duvar karoları, teknik seramikler vb'dir.)

Sırın çizilmeye karşı gösterdiği direnç, şu oksitler ile sağa doğru gidildikçe arttırılabilir: MgO, CaO, SnO₂, ZnO, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, B₂O₃.

b) Aşınmaya karşı direnç: Kum, SiC, korund gibi maddeler ile yapılan aşındırma gibi yöntemlerle, sır yüzeyinde ortaya çıkan madde eksilmesi (ağırlık kaybı) ile araştırılabilen sertliktir.

Aşınmaya karşı sertliğin gerektiği seramik ürünler: Yer karoları, mekanik temizleme maddeleri ile temizlenen gereçler (örneğin sağlık gereçleri) vb'dir.

Aşınmaya karşı direncin arttırılmasında rol oynayan oksitler, artan etkilere göre şöyle sıralanabilirler: PbO, Al₂O₃, SnO₂, SrO, MgO, CaO, B₂O₃, SiO₂.

c) Darbeye karşı direnç: Sırlarda aranan sertliklerden darbe sertliği, yalnızca sırnın türü, inceliği ve kalınlığı ile bağlantılı olmayıp alttaki bünyeden de etkilenir. Bu sertliğin gelişmesinde pişme koşullarının da büyük etkisi vardır.

Darbe sertliğini arttırıcı oksitlerin tamamı henüz bilinmemekle birlikte ZrO₂, SnO₂, PbO, ZnO, B₂O₃, MnO dizilim sırasına göre sertliği arttırıcı rol oynarlar [9].

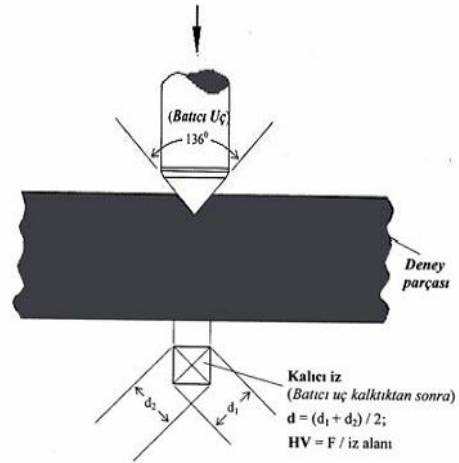
5.11.2. İzin Ölçülmesi ve Sertlik Değerinin Hesaplanması

Bu yöntemde metal yüzeyine batırıcı olarak kare kesitli ve tepe açısı 136° olan elmas piramit uç kullanılmıştır. Piramidin bıraktığı izin köşegeni (d), her iki köşegen uzunluğunun milimetrenin 1/1000'i duyarlılıkta mikroskopla ölçülmesi ve ortalamasının alınması ile tespit edilir [23].

Vickers sertliği (VSD) aşağıda verilen bağıntı ile hesaplanır.

$$VSD = \frac{P}{S} \quad VSD = \frac{2P \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2}$$

$$VSD = \frac{1.854 \times P}{d^2}$$



Şekil 5.11.1. Oluşan izin şematik olarak gösterilmesi [23].

Vickers deneyi mikro sertlik ölçümünde de kullanılır. Bu yöntemle en yumuşak malzemeden en sert malzemeye kadar geniş bir aralıkta sertlik ölçümü yapılabilir. Vickers sertliğinin birimi kgf/mm² dir. Vickers sertliğinin avantajı, oldukça doğru okumalar yapması ve tüm metal ve işlem görmüş yüzeyler için sade-

ce bir tip batırıcı ucun kullanılmasıdır. Vickers sertliği metallerin yanında seramik malzemelerin sertliğinin ölçümünde de güvenilir bir sertlik ölçüm metodudur. Vickers sertliği ölçüm yöntemi daha uzun zaman almakla beraber en duyarlı sertlik ölçüm yöntemidir. Malzeme sertliğini temsil edecek ortalama bir d değeri için çok sayıda izin ölçülmesi gerekir. Vickers sertlik ölçme yöntemi, sertliği ölçülecek malzeme parçasının yüzeyine, tabanı kare olan piramit şeklindeki bir ucun belirli bir yük altında daldırılması yaklaşık 10 saniye ve yük kaldırıldıktan sonra meydana gelen izin köşegenlerinin ölçülmesinden ibarettir. Ölçme ve değerlendirme kriterleri aynı Brinell yöntemindeki gibidir. Bu yöntemi Brinell'den ayıran özellik kullanılan ölçme ucunun farklı olmasıdır. Bu yöntem, daha sert malzemelerin ölçümlerinde veya daha hassas ölçümler için tercih edilir.

5.12. Isı Mikroskobu İle Ergime Davranışı Tayini

Seramik sektöründe, hammaddeler ısıtıldıklarında çeşitli ergime davranışları sergilerler ve bunlardan bünyeler ve sırlar üretilebilir. Farklı hammaddeler ve farklı yüzeylerin aralarındaki etkileşimi görmek için ısı mikroskobundan faydalanılmaktadır. Isı mikroskobu kullanılarak numunenin sıcaklık artışıyla gösterdiği fiziksel değişimler (sinterleme sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı, küre sıcaklığı, yarım küre sıcaklığı, akma sıcaklığı) kritik sıcaklıklar ve fazlar arasındaki temas açıları tespit edilebilmektedir. Isı mikroskobu farklı ısıtma hızlarında çalıştırılabilmekte, bunun sonucunda endüstriyel fırın şartlarına uygun çalışmalar yapılarak laboratuarda elde edilen sonuçların endüstriye aktarılması mümkün olmaktadır. Isı mikroskobu eğrilerinin karakteristikleri sırların pişirim esnasındaki davranışlarını betimler. Bir sırnın viskozitesi, ıslatma kapasitesi ve yüzey gerilimi ısı mikroskobu analizi ile belirlenebilir.

Isı mikroskobu elektrikle çalışan küçük bir fırın ve deney esnasında görüntü alınmasına uygun bir şekilde monte edilmiş bir kamera sisteminden oluşur.

Isı mikroskobu tekniğiyle ölçüm süresince numunenin şeklinde meydana gelen değişiklik gözlenir ve bir malzeme için karakteristik olan sinterleme , yumuşama , küre , yarım küre, akma sıcaklıkları tespit edilir.

Isı mikroskopunda frit ve sırların pişirim esnasındaki büzülme, sinterleme, yumuşama ve ergimeleri gözlemlenebilir. Firit ve sırların davranışı özellikle de hızlı pişirim uygulamalarında (seramik endüstrisinde monoporoza, hızlı tek ve çift pişirim) olmak üzere açık bir şekilde değişmektedir [29].

Pişirim çevrimi esnasında pişirilen karonun yüzey kalitesini etkileyen farklı olaylar vardır. En önemli etkiler aşağıdaki basamaklara ayrılabilir:

a) Geçiş noktasından sonra ince öğütülmüş olan sır taneleri birlikte sinterlenir. Sırların yüksek olan viskozitesi önemli ölçüde düşer. Isıtma hızına bağlı olarak sırlar daha düzenli bir yapıya (kristalizasyon) ya da viskoz sıvı durumuna (erimiş cam) geçebilir. Davranış değişiklikleri farklı ısıtma hızlarında ısı mikroskopuyla analizler yapıldığında gözlemlenebilir.

b) Sıcaklıktaki daha fazla artış beraberinde viskozitede daha fazla düşüşü de getirir, sır damlalar oluşturarak yüzey enerjisini düşürür. Cam yüksek yoğunluğa sahip bir sıvı gibi davranır ve yüzey gerilimiyle viskozitesi uygun olmaya başlar.

c) Maksimum pişirme sıcaklıklarında sırn belli bir viskozitesi vardır. Sır pürüzsüz bir yüzey oluşturarak hataları ve yüzeyi kapatma eğilimindedir.

d) Kristalizasyonunun gerçekleştiği bu frit ve sırlarda sırn davranışı açık bir şekilde değişir, ıslatma hızı bütün ilgili fiziksel parametreleri şiddetli bir şekilde etkiler [29].

Isı mikroskobu bir ısı çevrime maruz kalan malzemelerin davranışının araştırılmasında çok faydalı bir cihaz olmaya devam etmektedir. Şimdi kullanılmakta olan bilgisayarlı görüntü analiz teknikleri ısı mikroskopuyla elde edilen görüntülere ait tüm verileri hızlı bir şekilde değerli bilgilere dönüştürmektedir. Eskiden elle idare edilen cihazların sınırlamalarından bir tanesi de oldukça düşük ısıtma gradiyentlerinin kullanılmasının gerekiyor olmasıdır.

5.13. Dilatometre Testi

Sır belirli bir silikat karışımının, bu karışımın gerektirdiği sıcaklıkta eritilmesi sonucu elde edilir. Pişirme sırasında sırn erimesi tek bir noktada olmayıp, sırn oluşturan silikat karışımının sinterleşmesine bağlı olarak, kimyasal bir reaksi-

yon boyunca yavaş yavaş gerçekleşir. Artan sıcaklık ile birlikte sinterleşme giderek cama dönüşür ve bunun sonucunda sır akışkan hal alır.

Uygun silikat karışımının katı formundan akışkan duruma gelmesi pişme sıcaklığının artırılması ile elde edilirken, sıranın akışkan durumdan donmuş ve katı duruma gelmesi de soğutma işlemi ile gerçekleşir.

Camsı bir fazın artan sıcaklığın etkisi ile yumuşamaya başlaması, seramik dilinde “transformasyon noktası” veya “transformasyon sıcaklığı” olarak adlandırılır. Sıcaklık arttıkça, sonucu belirleyen bir nokta daha çıkar ki, bu noktada cam kendi ağırlığını taşıyamaz hale gelerek boyutsal kararlılığını koruyamaz. Bu nokta “deformasyon noktası” adını alır.

Her sırda bu noktalar farklı sıcaklıklarda ortaya çıkarlar. Bu noktaların saptanmasında en büyük yardımcı araç, “dilatometre” aygıtıdır [30].

Bir malzemenin sıcaklık karşısında bünyesinde meydana gelen boyutsal değişimlerin (genleşme ve büzülme) ölçümünde kullanılır. Dilatometre, sıcaklığın ya da zamanın bir fonksiyonu olarak boyut ölçülerindeki değişimi ölçer. Bu teknik malzemelerin doğrusal genleşme katsayılarının saptanmasında kullanılır.

Karo üretiminde masse, angop ve sırın birbirine uydurulması yapılan işlemlerin en önemlilerinden birisidir. Preslemeden gelen hataları önlemek yüzeyi daha düzgün hale getirmek ve beyazlık sağlamak için angop uygulaması yapıldığından reçete kompozisyonları hazırlanırken, masse, angop ve sır üçlüsünü ele almak bunların dilatasyonlarının birbiri ile uyumunu sağlamak gereklidir. Sır çatlama ve kopmalar genellikle masse ile sıranın ve angobun genleşme katsayılarının birbirine uygun olmamasından ileri gelir. Fırının ateş bölgesinde masse katı, angop yarı erimiş, sır ise sıvı haldedir. Bu nedenle çamurdan gelebilecek her türlü genleşme ve küçülme gerilimlerini karşılayacak durumdadır. Angop ve sır soğumaya başlayıp, transformasyon noktasının altına geldiğinde boyutları da küçülmeye başlar. Burada da massenin genleşme katsayısına uyum göstermesi gerekir, aksi takdirde sırda çatlama ve kopmalar meydana gelir. Sır soğumaya başlayıp transformasyon noktasının altına geldiğinde, en son noktaya kadar soğuyan bünyenin genleşme katsayısına uyum göstermesi gerekir [30]. Teorik olarak sır ile bünyenin uyum halinde olması için ısı genleşme katsayılarının eşit olması gerekmektedir, ama pratik ve uygulamalar sıranın ısı genleşme katsayısının bünyeden yaklaşık %5 daha

küçük olması gerektiğini göstermektedir. Bunun nedeni iki temel prensiple açıklanmaktadır; ince camı tabaka kalın bünyeye karşı daha çok gerilime maruz kalmakta ancak genişleme katsayısı daha düşük tutularak basınç gerilimi altında bırakılmakta ve böylece sıra dayanıklılık kazandırılmaktadır, zira bilindiği üzere camların basınç gerilimi dayanımı, çekme gerilimine göre yaklaşık 10 katı daha fazla değerdedir. İkincisi ise bünyenin rutubet genişmesi özelliğine dayanarak açıklanmaktadır. Seramik bünye içerisinde mikro gözenekler ve Ca iyonları ihtiva etmekte, bunlar zamanla su absorbe ederek ve hidratlaşarak bünyeyi genişletmekte (rutubet genişmesi) ve sır tabakasını çekme gerilimine maruz bırakarak kopma ve çatlamalara sebep vermektedir, ancak sırnın genişleme katsayısı düşük tutularak bünyede iler ki zamanlarda oluşacak genişmeleri karşılamak mümkün olmaktadır.

Sır soğuma sırasında alttaki çamurdan ve angoptan daha fazla küçülürse, sır çekme gerilimi altında demektir. Sırnın genişleme katsayısının çok büyük olduğu durumda sırda sır çatlağı hatası ortaya çıkar. Bu hatalar daha fırında iken (özellikle soğuma sırasında) ortaya çıkabileceği gibi, kullanım sırasında veya uzun süre bekletildikten sonra da ortaya çıkabilir.

Dilatometre cihazında malzemelerin ısıtılması sonucunda hacimlerinin artması veya azalması gibi bir değişime uğramalarından faydalanılır. Malzemedeki bu değişim genişleme veya daralma olarak tanımlanır.

Dilatometre, sıcaklığın fonksiyonu olarak numunenin boyutlarında meydana gelen değişimi ölçme tekniğidir. Dilatasyon eğrisinde sıcaklık artışına bağlı olarak numunenin ısıl uzama değişimi, faz değişimi, biçim bozulması, yeniden kristalleşme ve sinterleşme gözlemlenebilir [31].

Angop sır ve masse arasındaki dilatasyon uyumunun kontrolü pratik olarak harkort testi ile gerçeğe yakın olarak doğrulanabilir. Çamur (bünye) ya da sırnın ısıl genişleme açısından uyumunu sayısal verilerle belirlemek için yapılan bir analizdir. Sır çatlağı ve kavlama (kabuk atma) problemleri ile en az düzeyde karşılaşmak için yapılmalıdır.

Seramik sektöründe son yıllarda yapılan çalışmalar genel olarak bisküvi pişirim işlemini tamamen ortadan kaldırmaya ve pişirme işleminin çok daha kısa sürede (ısıtma ve soğutma dahil ~60 dakika) yapılmasına yöneliktir. Tek ve hızlı pişirim adı verilen bu teknoloji Türkiye’de birçok yer ve duvar karosu fabrikala-

rında uygulamaktadır. Bu fabrikalarda yer veya duvar karoları üretimi, presle şekillendirmeden sonra angop adı verilen özel olarak hazırlanmış süspansiyonla, sonra da sırla kaplanması ve sadece bir defa pişirilmesi ile gerçekleştirilmektedir.

Tek pişirime fırınlanan seramiklerde karşılaşılan en önemli sorun termal şok ve dilatasyondur. Birçok üretim kaybına sebep olan dilatasyon fazlalığı hazırlanan karışımlara uygun pişirme rejiminin saptanması ile önlenir. Bu yüzden seramiklerin fırına girmesinden sonra ne zaman hangi sıcaklıkta olması gerektiğini gösteren pişirme rejiminin belirlenmesi çok önemlidir.

5.13.1. Dilatometrenin Genel Isıl Analizler Tekniğindeki Yeri

Dilatometreyle ölçüm tekniği, sıcaklığı düzenli bir şekilde artırılan malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak boyutsal değişimlerini incelemekte kullanılır. Dilatometre ısı analiz tekniğine girmekte malzemenin tanınmasında önemli bir yer tutmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak malzemenin diğer fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişme gösterebilir. Bu değişiklikler çeşitli ısı analiz teknikleriyle ölçülür. Bu ölçüm teknikleri şöyle sıralanabilir.

- a) Isınan numunedeki ağırlık değişimini
- b) Enerji değişimini
- c) Boyutsal değişimini
- d) Kimyasal tepkimelerin sonucu oluşan ürünleri saptamakta kullanılan yöntemlerdir.

6. PORSELEN KARO

Porselen karo çok az mikro gözenekli, aşınma ve mekanik dayanımı yüksek, yüzey sertliği yer karolarına göre daha yüksek ve kimyasal maddelere karşı dirençlidir.

Porselen karo yeni bir ürün değildir. Geleneksel teknolojilerden gelerek onların geliştirilmiş daha modernize edilerek büyük boyutlarda hızlı pişirilmiş halidir. Ürün yapısı gereği gerçek tanımlama “stoneware” dir. Yani kompakt bir yapının olduğunu ki bu yapı bir veya birçok cam fazdan oluşmuştur. Ürünün geliş yerini hatırlatmak bakımından diğer bir tanımlama ise “porselen”dir.

Yer ve duvar karolarından farklı olarak porselen karolarda seramik bünye istenilen ürün hedefi doğrultusunda özel boyalarla boyanır ve tek renk veya farklı renkler karışım yapılarak preslenir. Porselen karolar üretim tekniğine göre sırlı ve sırsız olmak üzere ikiye ayrılır. Sırsız porselen karolar da kendi aralarında aynı teknik ve estetik yapıdan oluşanlar ve farklı estetik ve teknik yapı katmanlarının preslenmesi ile oluşanlar olmak üzere iki alt gruba ayrılır.

Yüksek Mukavemet, düşük su emme, kimyasallara karşı direnç, aşınma direnci özellikle altı çizilecek teknik üstünlüklerdir.

6.1. Kullanılan Hammaddeler

Porselen karo gibi yüksek performansa sahip bir ürünün üretimi için kaliteli hammaddelere ve son teknoloji üretim proseslerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Porselen bünyelerde kullanılan hammaddeler kil, kaolen, kuvars ve flaks özelliği olan sert malzemelerdir. Bunlar feldispatlar, pegmatit ve kuvarstır. İllitik-kaolenitik kil minerali içeren hammaddelerin plastiklik özelliği de çok yüksektir. Bu hammaddelerin plastikliği minerolojik yapı ve tane boyut dağılımına bağlıdır.

Kullanılan hammaddelerin ortak özelliği düşük oranda Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi renk veren oksitleri içermeleridir. Bunun sebebi ise renk oynamalarını elimine etmektir. Bünye kompozisyonunda ki hammadde oranları, hammadde özelliklerine ve son üründe istenen teknik özelliklere bağlı olarak belirlenir. Kil, plastik özelliği ile preslemeyi kolaylaştırıcı ve kurutma sonrası dayanımı artırıcıdır. Bu da

özellikle sırlı porselen karo üretiminde sırlama bant zaiyatının azaltılması için zorunluluktur. Kaolen, sistemin alüminyum sağlayıcısıdır. Feldispatlar ve hatta çok az oranda talk, flaks görevi yapar. Kuvars ise cam faz viskozitesinin dengelemesine yardımcı olur ve fazın ana matriksini oluşturur. Porselen karo geleneksel pişirim ve hızlı pişirim kompozisyonları farklıdır. Bu yüzden son üründe geleneksel ve hızlı pişirim kompozisyonları karşılaştırıldığında pişme sonrası yapı farklılığı olduğu görülecektir. Yavaş pişirimde malzeme büyük miktarda mullit faz içerir. Bunun sebebi de hızlı pişirime göre daha yüksek derecede vitrifikasyona sahip olmasıdır. Pişme sürecinde, kuvars kısmen sıvı faz içerisinde çözünür ve yeni faz olan mulliti oluşturur. Hızlı pişirimden dolayı \geq %75 kuvars çözünmeden kalır. Mullit oranı, kompozisyondaki kaolen oranına bağlıdır.

Porselen karolarda genellikle kaolinitik- illitik killer kullanılır. Plastikliği sağlamak için az miktarda bentonit kullanılır. Bentonit seramikte ek hammadde olarak yararlanılarak üretilecek seramik malzemelere plastiklik ve mukavemet kazandırır. Seramikte kullanılan killerde su emme, pişme rengi, kuruma ve pişme sonrası küçülme miktarı, camlaşma sıcaklık aralığı, kuru mukavemet gibi özellikler aranır. Bu özellikler kilin kimyasal bileşimine ve tane boyutuna bağlı olarak değişir.

Feldispatlar, seramik endüstrisinde ergitici olması nedeniyle kullanılırlar. Feldispat bünyesindeki alkaliler, ergime sıcaklığını düşürerek flaks görevi yaparlar. Alümina ise duyarlılık temin eder ve çarpma, bükülme ve termal şoklara karşı mukavemet kazandırır. Yeterince yüksek sıcaklıkta kendi başlarına veya diğer komponentler ile özellikle silis ile cam yapıyı oluştururlar. Pişirim sıcaklığını düşürerek enerji maliyetini de azaltırlar.

Kuvarsın dönüşümleri seramik pişiriminde çok önemlidir. Dönüşüm sıcaklıklarında hacimsel değişiklikler olacağından bu sıcaklıklardan ürünün yavaş geçmesi gereklidir. Aksi halde üründe çatlamlar meydana gelir. Seramik alanında silika bünyedeki temel bileşenlerdendir. Bünyede iskelet görevi görür ve bünyeye beyazlık verir.

6.2. Porselen Karo Üretim Prosesi

Porselen karo üretim süreci ile seramik üretimi arasındaki en önemli fark, çamurun sırlı gibi temiz hammaddelerle hazırlanması, granül hale getirilirken renklendirilmesi ve elde edilen granüllerin belirli oranlarda karıştırılarak, şekillendirildikten sonra pişirilmesidir. Pişirilen ürünlere isteğe bağlı olarak daha sonra parlatma işlemi yapılır. Sırlı porselen karoda ise çamur isteğe bağlı olarak renklendirilir. Daha sonra sırlı ve desen uygulaması yapılarak pişirilir.

6.3. Hammadde ve Çamur Hazırlama

Porselen karoda kullanılan hammaddeler, seramik karo üretiminde kullanılan hammaddelere oranla çok temiz ve tane boyutları ise daha incedir. Sırsız ürünlerde ürün rengi, ayrı bir sırlama işlemi yapılmadığından dolayı bünyenin pişme rengidir.

Ürün standartlarını sağlayacak hammaddeler reçetedeki orana göre karıştırıldıktan sonra değirmene su ve elektrolit ile beraber beslenir. Öğütme işlemi tamamlanan çamur stok havuzlarına alınır. Renklendirme işlemi fabrikanın kurulu sistemine bağlı olarak spreylili kurutucuya çamur pompalanırken boya dozajlaması ile veya tanklarda yapılır. Bu aşamada kontrol edilen en önemli parametreler elek bakiye, litre ağırlığı, akma zamanı ve kurutma sonrası renk ve granül dağılımıdır. Ürün yoğunluğunu doğrudan etkileyen tane boyutu en önemli parametredir. Hızlı pişirmede vitrifikasyonu sağlamak için çamur tane boyutunun 45 µ üstü max. %3 olması gerekmektedir. Özellikle renklendirme işlemi yapılan granüle tekrar renk ayarı yapılması mümkün değildir.

Çamur, spreylili kurutucunun mikron ölçekli deliklerinden püskürtülerek sıcak hava ile teması sağlanır. Böylece çamur, % 5-6 nem oranına sahip olacak şekilde granül hale getirilir. Şekillendirme esnasında maksimum kompaktlığı sağlamak için iyi bir sıkıştırma yapmak gereklidir. Bu sebeple pres basıncının, reçetede ki kil oranının ve masse nem oranının fonksiyonu çok önemlidir.

Elde edilen granüller konveyör bantlarla silolara taşınır. Bu süreçte granüllerin tane dağılımı ve rutubeti sürekli kontrol edilmelidir. Çünkü porselen karo,

diğer karolara oranla daha yüksek basınçla preslenir ve son üründe porozite istenmez. Bu sebeplerden dolayı granül dağılımlarının optimum düzeyde elde edilmesi ve bu dağılımların pres silolarına kadar korunmaları üretim sürecinin önemli aşamalarından birisidir.

Özellikle küçük taneler stok silolarında beklerken ve şekillendirme aşamasında, düzensiz dağılım gösterirler. Bu düzensiz granüller karo yüzeyinde farklı bölgelerde yoğunlaşarak homojen renkli görünümü bozarlar ve renk tonu oluşmasına sebep olurlar. Bu problemi ortadan kaldırmak için granül elek dağılımı 150 µ altı maksimum % 5 olmalıdır.

6.4. Şekillendirme

Sırsız ürünler için hazırlanan renkli granüller çelik silolara depolanır. Bu silolardan istenilen karışım oranlarına uygun olarak bilgisayarlı tartım üniteleri ile tartım yapılarak mikserde karıştırılarak homojenizasyon sağlanır. Karıştırma işlemi tamamlanan granüller pres silolarına beslenir. Seramik karolara göre daha yüksek basınçta preslenerek yatay veya dikey kurutucularda kurutularak pişirim için vagonlara alınırlar. Endüstride porselen karolar için şekillendirme yapılırken min. 450 kg /cm² spesifik basınç uygulanmaktadır.

Sırlı ürünlerde ise kurutma sonrası sır ve desen uygulaması yapıldıktan sonra pişirim yapılır.

6.5. Pişirim

Yarı mamuller otomatik transfer sistemi ile fırın girişine getirilerek fırına beslenirler. Diğer seramik karo üretimlerinde olduğu gibi porselen karo üretiminde de pişirim sıcaklık, basınç ve hız ayarları kontrol edilebilen rulolu fırınlarda yapılmaktadır. Porselen karo pişirim sıcaklığı 1200-1250 °C arasında değişmektedir. Yeterli vitrifikasyon sağlanması amacı ile yavaş bir fırın rejimi uygulanmaktadır. Pişirim süresi ürünün boyut ve kalınlığına bağlı olarak 50-70 dakika arasındadır. Pişirim sonrası sırlı ve sırsız mat karoların üretimi tamamlanmış olur. Parlak ürünler için üretim devam etmektedir.

6.6. Yüzey Parlatma

Yüzey parlatma işlemi aşındırıcı taşlar ve su ile karo parlaklığının artırılma işlemidir. Öncelikle karolar kalınlık ve deformasyon hatalarını kabaca gidermek için elmas kesici tamburlardan geçirilir. Daha sonra iri taneliden ince taneliye doğru sıralanmış ve üzerinde aşındırıcı malzeme bulunan döner kafaların altından konveyör bant ile belirli bir hızda taşınırken aşındırılarak parlatılırlar.

Aşındırma ve parlatma işlemi sırasında gerek malzemenin ısıtılıp bozunmaması gerekse tozmayı önlemek amacı ile su kullanılır. Dolayısıyla oluşan kirli suyun arıtılması için işletmenin iyi bir arıtma tesisine sahip olması gerekmektedir. Arıtılan su parlatma prosesinde tekrar kullanılmaktadır.

6.7. Porselen Karonun Dezavantajları

6.7.1. Renk Tonu

Porselen karo üretiminin en büyük problemi, karolar arasındaki renk ve ton farklılığıdır. Bu hata, seramik karo üretiminde olduğu gibi hammadde özellikleri, boya, tartım ve pişirim hatalarından kaynaklandığı gibi problemin asıl önemli kaynağı, karışım yapılmış granüllerin şekillendirme işlemi yapılmaya kadar homojenliğinin bozulmasıdır.

Renkli bir çamurda rengin değişmesinin iki önemli kaynağı, reçetedeki hammaddeler ve boyadır. Renksiz porselen karo çamuruna benzediği için kullanılan hammaddeleri ve reçetenin pişme renkleri sıkı bir şekilde takip edilmelidir. Pişme rengini değiştirecek hammaddelerdeki oksitlerin (TiO_2 , Fe_2O_3 vb.) belirli sınırlar içinde tutulması için homojen hammadde temini gerekmektedir. Renklendirilmiş çamur reçetesindeki oynamalar da renk tonu hatalarına sebebiyet vermektedir. Bu yüzden satın alınan boyaların ve hazırlanan renkli reçetelerin, pişme renginin kontrolü yapılmalı ve belirlenen renk standartlarına uygunluğu kontrol edilmelidir.

Ayrıca tüm kontroller yapılarak uygunluğu saptanan renkli granüller gerçekleştirilen granül üretiminin belirli tane boyutu sınırlarında sürdürülmesi ge-

rekmetedir. Farklı renklerdeki granüllerden oluşan karışımda renk ve ton özellikle küçük boyutlu tanecikler tarafından etkilenmektedir. Bu problem püskürtmeli kurutucuda, stok silolarında veya tartım bantlarında oluşan titreşimler sonucu tane boyutunun küçülmesinden kaynaklanmaktadır. Püskürtmeli kurutucularda belirli tane boyutu sınırlarında üretilen granüllerin elek üstü yüzde dağılımları ile, silolarda tartım ünitelerindeki tartım ünitelerindeki granüllerin iri ve ince tane elek üstü yüzde dağılımlarında büyük farklılıklar gözlenmektedir. Silolardan granüller önce ince tane miktarı artmış olarak kalıba dolmaktadır. Granül elek dağılımında, iri ve küçük tanelerin oluşturduğu 500 μ üstü ile 150 μ altındaki % 5'den daha fazla oynamalar karolar arasında renk, ton ve tanecik farkı görünümünü beraberinde getirmektedir.

Presleme esnasında granüller, son derece şiddetli titreşimlere maruz kalmaktadırlar. Dolayısıyla tanelerin ayrışması burada daha büyük boyutlarda olmaktadır. Özellikle pres sürgü ızgara aralarında bu titreşimler maksimum seviyeye ulaşmakta ve sürgü ızgara geometrik şekline göre ayrışan granüller aynen karo yüzeyinde görülmektedir. Bu problemin giderilmesi için amaca uygun değişik pres sürgü ve kalıp tipleri devamlı gelişmektedir.

6.7.2. Boyut

Porselen karo üretiminde hataların yoğun olarak kaynaklandığı proses şekillendirme prosesidir. Özellikle pişirim sonucunda ürün boyutlarının belirli sınırlar içerisinde tutulması için presleme işleminin son derece dikkatle yapılması ve parametrelerin sıkı gözden geçirilmesi gerekmektedir. Boyut probleminin en büyük kaynağı, pres gözleri arasında ya da aynı karo üzerinde oluşan farklı sıkıştırma oranlarıdır. Aynı problem sırlı seramik karo üretiminde de gerçekleşmesine rağmen, porselen karo bünyesinde daha fazla vitrifikasyon meydana geldiğinden, çok daha büyük boyut sapmaları oluşmaktadır. Farklı bölgesel sıkışmaların başlıca nedeni pres kalıp kalınlıklarındaki ölçü farklılıkları ve pres granül sürgüsünün pres kalıp gözlerini çeşitli sebeplerden dolayı homojen olarak doldurmamasıdır. Bu problemin giderilmesi izostatik preslerin kullanılması ile çözüm bulabilmektedir. İzostatik kalıplarda basınç, hem aynı kalıpta hem de farklı kalıplar arasında

homojen olarak yayılmaktadır. Çünkü kalıplar arasındaki geçişlerde, basınç uygulanan yağ serbestçe dolaşmaktadır.

6.7.3. Yüzey Lekelenmesi

Sırlı seramik ve porselen karolarda, karo yüzeyi cam gibi sıfır poroziteye sahip gözeneksiz sır ile kaplı olduğundan kaliteyi etkileyecek ölçüde kirlilik problemine rastlanmamaktadır. Ancak sırsız porselen karoların yüzeyi tam anlamıyla erimiş cam gibi sıfır poroziteli olmadığından, çok küçük miktarda da olsa gözenek bulunabilmektedir. Özellikle parlatılmış ürünlerde yüzeyin aşındırılmasından dolayı bu gözenekler daha da ortaya çıkmaktadır. Özellikle beyaza yakın açık renkli yüzeylerde, döşemede kullanılan renkli boya ve derz malzemelerinin veya kullanım sırasında dökülen renkli sıvıların (çay, kahve vb.) yüzeyde uzun süre kalıp kurumasıyla oluşan lekelerin çıkarılması çoğu zaman sorun olabilmektedir. Bu problem, doğal granit ve mermerlerde daha büyük boyutlardadır.

Bu sebeplerden dolayı sırlı seramik üretiminde büyük şekillendirme kolaylığı sağlayan plastik kaplı üst yüzey kalıbı, porselen karo şekillendirilmesinde plastik kalıbın karo yüzeyindeki tanecikleri iyi sıkıştırılamamasından dolayı kullanılması mümkün değildir. Çünkü iyi sıkıştırılmamış taneciklerin oluşturduğu pürüzlü yüzeyler, kir ve leke tutucu özellik göstermektedir. Bu problemin çözümü, şekillendirme zorluklarına yol açmasına rağmen metal yüzeyli kalıp kullanma zorunluluğudur.

6.8. Porselen Karonun Avantajları

Günümüzde iç ve dış mekanların döşemesinde çeşitli döşeme malzemeleri kullanılmaktadır. Bu malzemelerden en önemlileri yer ve duvar seramikleri, porselen karolar, doğal granitler, mermer, ahşap parke ve pvc tipi (marley) malzemelerdir. Bu malzemelerden porselen karolar mermer, yer ve duvar seramikleri ve doğal granitlerle karşılaştırılması gerekmektedir. Bu karşılaştırmayı en iyi şekilde yapabilmek için fiziksel özelliklerin ortaya konularak değerlendirme yapılması gerekmektedir. Bilindiği gibi bu tür malzemelerde eğilme mukavemeti, malzeme

boyutlarındaki dağılım, yüzey düzgünlüğü, asit ve bazlara karşı dayanım gibi özellikler değerlendirilmektedir.

6.8.1. Eğilme Mukavemeti

Sırlı seramik yer karolarında standart mukavemet değeri 270 kg/cm^2 olarak tespit edilmesine rağmen porselen karoların mukavemetleri $450-500 \text{ kg/cm}^2$ 'dir. Mukavemet yönünden doğal mermer ve granitler ise içerdiği karbonatlı bileşikler yüzünden çok küçük değerlere sahiptirler. Günümüzde tüm seramik karo üretim prosesleri arasında en yüksek yük taşıma kapasitesine sahip olan proses, eğilme mukavemetinin yüksek oluşu bakımından porselen karo üretim prosesidir.

6.8.2. Kimyasallara Karşı Direnç

Porselen karonun porozitesi yok denecek kadar az olması ve su emme değerlerinin % 0,5 'ten küçük olması nedeniyle bünyesine sıvıları emmesi mümkün olmamaktadır. Bundan dolayı porselen karolar leke tutmazlar. Asit ve bazlara karşı duyarsızdırlar. Dolayısıyla evlerde kullanılan çamaşır suyu, her türlü asidik ve bazik karakterli temizlik malzemesi porselen karo üzerine rahatça uygulanabilir. Bu özelliği sayesinde porselen seramikler, özellikle doğal granitler ve mermerler karşısında önemli bir avantaj sağlamaktadırlar. Porselen karoları etkileyen tek malzeme; cam asidi olarak da bilinen hidroflorik asittir. Diğer tarafta doğal granit ve mermerler, seramik karolar asitler ve bazlardan kesinlikle etkilenirler.

6.8.3. Su Emme

Porselen karoların su emme miktarı yüksek basınç, yüksek fırın sıcaklığı ve yeterli vitrifikasyon sağlaması için daha yavaş pişirmeden dolayı % 0,05 düzeyindedir. Yer seramiklerinin su emme miktarları, kullanılan hammadde kalitesine ve proses koşullarına bağlı olarak % 2.0-3.0 aralığındadır. Dolayısıyla bu malzemeler donmaya karşı çok emliyetli değillerdir. Porselen karolar, dona karşı olan

bu dirençleri sebebiyle diğer seramiklerden farklı olarak dış cephe kaplaması olarak da kullanılırlar.

6.8.4. Aşınmaya Karşı Direnç

Porselen karolar, seramik karo yüzeylerden, mermerlerden ve doğal granitlerden çok daha uygun ve sert bir malzeme olduğundan aşınmaya karşı da tüm bu malzemelere oranla çok daha dayanıklıdır. Bu nedenle döşedikleri yerlerde yüzey çizilmesi, bölgesel matlaşma gibi olaylar diğer seramiklere oranla daha uzun sürelerde oluşur veya hiç oluşmaz. Bu yüzden okul, hastane, fabrika gibi trafiği yoğun alanlarda kullanılacak en uygun malzemelerdir.

6.8.5. Kayma Direnci

Mat porselen karolar kayma tehlikesine karşı en uygun döşeme malzemeleridir. Ayrıca bazı porselen karo ürünler kayma dayanımı özelliklerinden dolayı havuz kenarı kaplaması olarak kullanılmaktadır. Parlak porselen karolar ise düz cam kadar parlak olmalarına karşın seramikler kadar kayma tehlikesi taşırlar. Ancak porselen karolar kayma tehlikesi sebebi ile ıslak zeminlerde kullanımı önerilmemektedir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında standart sır reçetesine pomzanın ilavesiyle sır oluşumuna olan etkiler araştırılmıştır. Bu amaçla Çanakkale Seramik ve Eczacıbaşı Karo Seramik San. ve Tic. A.Ş. 'den duvar karosu bünyeler temin edilmiştir. Temin edilen 20×25 cm ebatlarındaki karolar daha çok deneme yapabilmek için 5×5 cm ebatlarına küçültülmüştür. Bu bünyelere uygun olan standart sır reçetesini belirlemek amacıyla geniş bir literatür çalışması yapılarak çok sayıda reçete denenmiştir. Ayrıca dekoratif duvar ve yer döşemesi bünye reçetesi ve süper beyaz bünye reçetesine çeşitli sır denemeleri yapılmıştır. Toplamda 21 adet sır reçetesi ve iki adet bünye reçetesi denenmiştir. Bu reçetelerin sertlik değerlerine, rengine, parlaklığına, görünümüne, XRD sonuçlarına bakılarak standart reçetenin L₂ olmasına karar verilmiştir. Daha sonra standart reçetenin ısı mikroskobu sonucuna ve dilatometre sonucuna da bakılarak bu reçetenin standart reçete olması onanmıştır.

Çizelge 7.1. Standart sır reçetesinin mol oranları.

Na ₂ O	K ₂ O	CaO	ZnO	ZnO	SiO ₂
0,0297	0,0396	0,0693	0,0594	0,1089	0,6931

Seramik bünye üzerine uygulanan sırlar bünyenin kimyasallara karşı dayanım, mukavemet, aşınma gibi temel özelliklerini olumlu yönde geliştirir. Bu olumlu sonuçlara ulaşabilmek ve üretilen ürünün performansını artırabilmek amacıyla sırlanmış ürünün nerede, hangi şartlarda ve nasıl kullanılacağına tam olarak bilinmesi gerekir. Bu doğrultuda ilk olarak bünye, daha sonra bu bünyeye uygun sır geliştirilmesi gerekmektedir.

Sır ve bünye birbirine tamamen uyum sağlamalıdır ve sır belirli bir sıcaklıkta olgunlaştıktan sonra spesifik ama farklı özellikler gösterebilmelidir [19]. Sır, uygulandığı bünyeyi tam olarak örtebilecek şekilde optimum viskoziteye ve süreksizlik içermeyen bir yüzeye sahip olmalıdır [20]. Ancak bu sayede üretilen sırlı seramik ürünler istenilen kullanım performansına ve ömrüne ulaşabilmektedir. Sır ve üretilen sır ile sırlanacak olan ürünü oluşturan hammaddeler, benzer ancak birbirinden miktar ve çeşit yönünden farklı oksitleri bünyesinde bulundurur. Bünye ve sır reçetelerinin birbirine benzer hammadde içermelerinin istenilmesinin nedeni,

benzer hammaddelerin dolayısıyla, oksitlerin aynı şartlar altında aynı davranışları sergilemeleridir.

Sırların uygulandığı mamuller ve bu mamullerin pişirim sıcaklıkları farklılıklar arz etmektedir. Gerek bu nedenler gerekse kullanım koşullarında aranan özellikler ve aynı oksit için değişik hammaddelerin kullanılabilmesi, farklı sır reçetelerinin ortaya çıkmasını zorunlu kılmıştır [21].

Öncelikle hammaddeler SAM A.Ş. (Seramik Araştırma Merkezi) 'nden temin edilerek tartılmıştır. Önceden belirlenmiş oksit kompozisyonunu sağlayacak şekilde hammaddelerden tartımlar alınarak harman hazırlanmıştır. Reçeteye göre hazırlanan toplam 100 g kuru numune 300 g'lık porselen bilyalı değirmene şarj edilmiştir. Kuru madde miktarı kadar porselen bilya bulunan değirmene su ve elektrolit olarak 0,25 g CMC (Sodyum Karboksi Metil Selüloz) ve 0,25 g STTP (Sodyum Tripolifosfat) sır çamurunun akışkanlığını ve çökmesini engellemek amacıyla ilave edilmiştir. Katılan su oranı tüm reçetelerde farklılık göstermiştir. Çünkü hammaddelerin nemlilik oranı ve özlülükleri her reçete için değişiktir. Örneğin; kuru halde ki montmorillonit bünyesine su alarak ilk hacminin 16 katına kadar kristal iskeletini genişletebilir. Plastiklik ve su tutma özelliği kaolinit ve talka oranla çok yüksektir. Sonuç olarak ilave edilen su oranı litre ağırlığı kontrolü yapılarak ayarlanmıştır.

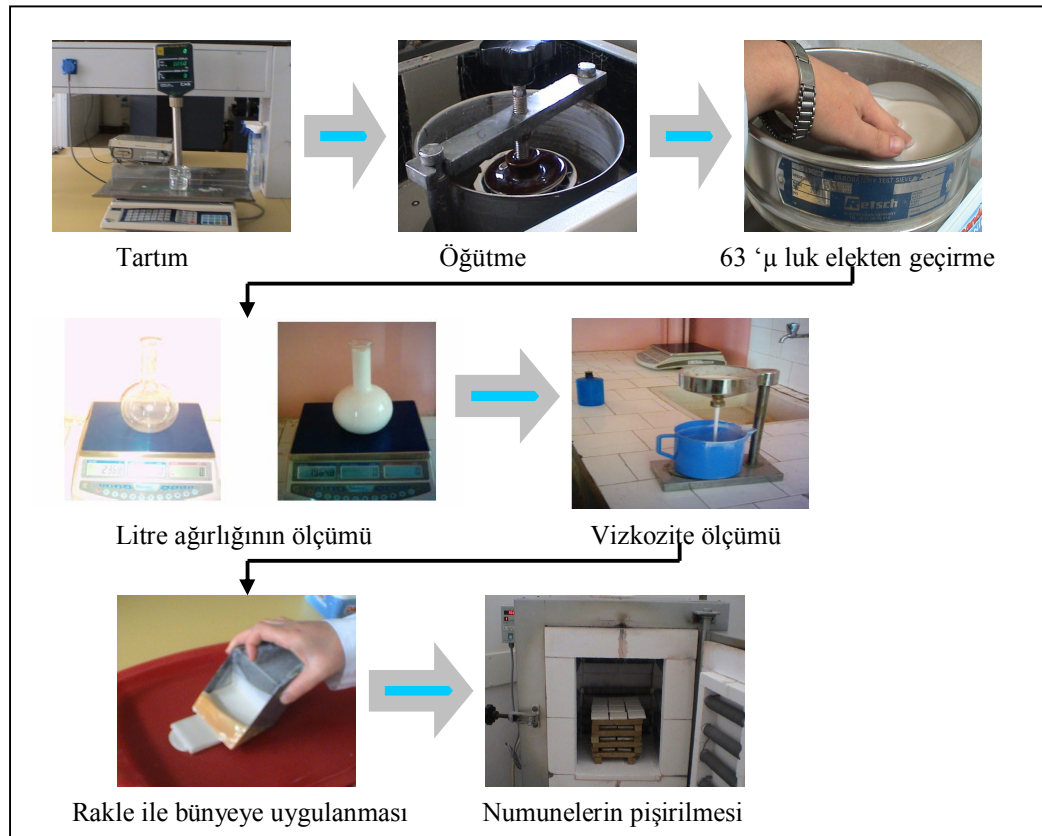
Sırların hazırlanmasında önemli koşullardan biri kullanılan suyun kalitesidir. Endüstride kullanılan suda; karbonatlar, klorürler, alkali sülfatları, toprak alkaliler, demir, alümina ve diğer bazikler bulunur. Sert suda karbonatlar, asit karbonatları, sülfatlar, toprak alkali klorürleri bulunmaktadır. Yumuşak suda bu hammaddeler bulunmamakla olup ancak serbest sülfürik asit, organik artıklar ve diğer maddeler bulunur. Bazı bölgelerde suda çok alkali tuzları olup bu da suyun çok alkalili olmasına neden olur.

Kirlenmiş bir suyun sır üzerindeki etkisi yıllar önce Amerika'da Ohio şehrinde tespit edildi. Bazı seramik fabrikaları yakından geçen ve Pittsburgh'da bulunan fabrikalarının atıklarını taşıyan Ohio nehri suyunu kullanmışlardır. Bu su seramik üretiminde sorunlara ve hatalara neden oldu. Bu yüzden fabrikalarda proses suyunun su tasfiye ünitesinden geçirilmesi önerilmiştir. Laboratuardaki deneysel çalışmalarda da saf su kullanılmıştır.

Hazırlanan harman homojen bir karışım elde etmek amacıyla bilyeli değirmende belirli bir süre karıştırılır. Böylece hem iri taneler öğütülmüş hem de homojen dağılım sağlanmış olur. Tartılan hammaddeler porselen alümina bilyeli değirmenlerde istenilen tane boyu elde edilinceye kadar yaş öğütülerek kullanıma hazırlanmıştır. Sır karışımlarının sulu öğütme işlemi değirmende 30 dakikada gerçekleştirilmiştir.

Sırlama öncesi çamurlar kaba tanelerinden ayırt edilmek üzere 63 μm 'lik elekten geçirilmiştir. Sırın 63 μm 'lik elekten geçirilmesinin amacı öğütülmemiş hammaddelerin ve yabancı maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Elde edilen karışım, 63 μm 'luk elekten geçirildikten sonra litre ağırlığı ve viskozitesi ölçülmüştür.

Öğütülen sırlar çeşitli litre ağırlıklarında rakle ile 5×5 cm boyutlu angoplu ve angopsuz duvar karosuna uygulanmıştır.



Şekil 7.1. Numunelere sır uygulaması.

Rakle ile sırlanan duvar karoları çeşitli sıcaklıklarda pişirilmişlerdir. Numunelere sır uygulanması Şekil 7.1.' de gösterilmiştir. Numuneler Reta marka laboratuvar tipi fırında 1125 °C, 1150 °C, 1200 °C ve 1250 °C'de pişirilmiştir. Reçeteleri daha yakından gözlemek için bu pişirim sıcaklıkları uygulanmıştır. 1200 °C ve 1250 °C'de numunelerin “over firing” olacağı zaten bilinmekteydi. Yapılan denemelerde 1125 °C pişirim sıcaklığının en uygun sıcaklık olduğu görülmüştür. Ayrıca denemelerde kullanılan ticari ürünlerinde duvar karolarının 1125 °C'de pişirildiği saptanmıştır.

7.1. Sır Kontrol Testleri

Öğütülen sırların, sırlama öncesi homojen sırlama yapmak amacıyla yapılan kontrol testleridir.

7.1.1. Litre Ağırlığı

Sırlama öncesi, sır tanelerinin su içerisindeki miktarını bulmak amacıyla yapılır. 1 lit-relik dereceli silindir veya balon joje ile sırnın ağırlığı ölçülür. Sır taneleri su içinde arttıkça sırnın litre ağırlığı artar. Sır taneleri su içinde azaldıkça sırnın litre ağırlığı düşer. Sırlama yön-temine bağlı olarak sırların litre ağırlığının belirli değerlerde olması gerekir.

Yapılışı: 1 litrelik dereceli silindir veya balon joje, kuru olarak hassas terazide tartılır. Darası alınır. Karıştırılmış olan sırdan alınarak, 1 litrelik dereceli silindir veya balon joje sırla doldurulur. Hassas terazide tartılır. Dara çıkarıldığında gram/litre olarak, litre ağırlığı bulunmuş olur.

7.1.2. Viskozitesi

Viskozite, sıvıların akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Öğütülen sırnın homojen bir şekilde sırlanması amacıyla, sırnın belirli bir akıcılık göstermesi gerekir. Akıcılık viskozite ile ters orantılıdır. Akıcılık artarsa viskozite düşer. Akıcılık azalırse viskozite artar.

Seramik sırlarında kesin bir erime noktası tanımlamak ve saptamak güçtür. Bunun nedeni sırnın eriyip tam akışkan duruma gelinceye dek uzun bir süre “az akışkan” veya “katı akışkan” aşamasında oyalanmasıdır. Bu katı akışkanlık, sırnı oluşturan maddelerin iç sürtünme güçleri ile açıklanmakta olup, sırnın eriyebilirliğini direkt olarak etkiler.

Bir seramik parça kalın olarak sırlanır ve dik olarak pişirilirse, sırnın katı akışkanlık aşamasını etkileyen güçlerin büyüklüğü ve küçüklüğü ile sırnın az veya çok akar. İç sürtünme güçlerinin büyük olması, iç hareketliliği etkiler ve azalmasına neden olur. Bu durum sırnın akışkanlığının az, viskozitesinin yüksek oluşu ile tanımlanır.

Sırnın kimyasal yapısı hiç değişmeksizin pişme sıcaklığı arttırılırsa, iç sürtünme güçleri küçülür, bu da iç hareketliliğin artması demektir. Dolayısıyla da sırnın akışkanlığı çok, viskozitesi yüksek demektir. Alkali metal oksitleri viskoziteyi azaltırlarken MgO, SiO₂ viskoziteyi artırır. Sulu sırların viskozitesi Lehman viskozimetresi ile ölçülür. Sırnın akma hızı, saniye olarak bulunur. Deneyin yapılışı şöyledir. Lehman viskozimetresinin tıpası yerleştirilir. Daha önceden karıştırılmış olan sırnın 100 mL olacak şekilde alınarak lehmanın haznesine boşaltılır. Kronometre sıfırlanır. Tıpa alındığında, kronometre başlatılır. Sırnın son damlası aktığında kronometre durdurulur. Sırnın viskozitesi saniye cinsinden ölçülmüş olur.

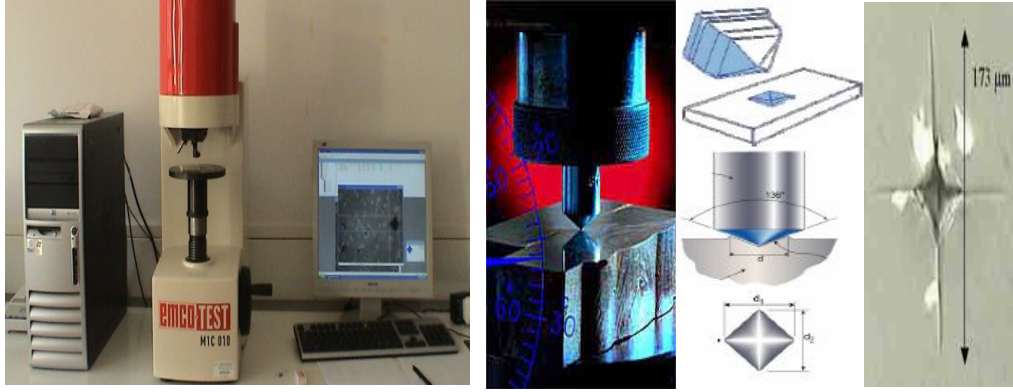
7.2. Mikro Sertlik Testi

Sırların aşınma direncinde en etkili parametre sırnın sertliğidir. Bilindiği gibi sırnın sertliğini ölçmek oldukça zor bir işlemdir. Sırların sertliğini belirlemek için iki değişik metot kullanılmaktadır. Bunlar Mohs sertliği ve Vickers mikro sertlik ölçümüdür.

Mohs sertliği testi için pişmiş sırnın yüzey değerleri 1’den 9’a kadar artan sertliklerdeki kalemlerle çizilir. Yüzeyin çizilip çizilmeme durumuna göre o numune için Mohs sertlik değeri belirlenir. Yapılan sırnın çalışmaları için bu skalada daha çok Mohs 7,8 ve 9 değerleri üzerinde durulmuştur. Çünkü aşınmaya dayanıklı bir sırdan Mohs sertlik değerinin 8 veya 9 olması beklenir. Mohs 9 değeri, sırnın elmas uç ile çizilme kriteridir.

Yapılan çalışmalar göstermektedir ki Mohs sertlik değerleri gerçeği tam olarak yansıtılmamaktadır. Bunun nedeni ise sırtın beyaz görünümünden dolayı çizikleri saklamasındandır. Bu sebeple Mohs sertlik değeri ölçümü testleri çok uygun bir yöntem olarak görülmemektedir.

Bir diğer sertlik ölçüm metodu da vickers mikro sertlik testidir. Bu testte paralel alt ve üst yüzeylere sahip karo numunesinin sırtlı yüzeyine baklava şekilli elmas uçla belli bir yük uygulanarak yüzeyde baklava şekilli bir iz oluşturulur. Oluşan şeklin köşegenlerinin boyutları ölçülmek sureti ile uygulanan yük altında ki sertliği belirlenir [22]. Elde edilen numunelerin Vickers mikro sertlik değerleri Şekil 7.2.'de görülen Emcotest marka M1C 010 model mikro sertlik cihazında belirlenmiştir.



Şekil 7.2. Vickers mikro sertlik değerlerini ölçmede kullanılan Emcotest marka M1C 010 model mikro sertlik cihazı.

Piramit şeklindeki elmas ucun 1 kg yük uygulanarak numuneye batırılması ve 10 s bekletilmesi sonucu oluşan izin ortalama köşegen uzunlukları ölçülmüştür. Deneyde dikkat edilen hususlar

a) Sertliği ölçülecek malzemenin yüzeyleri oksitlerden, girinti ve çıkıntılardan arındırılmış olmalıdır. En önemlisi yüzeyin pürüzsüz ve parlak olması istenir. Sertliği ölçülecek malzemenin yüzeyi parlak ve zımparalanmış olmalı ve yüzey tabana paralel olmalı, esnemeye imkan tanınmamalıdır. Ölçüm yapılacak tüm numunelerin alt yüzeyinde pres izleri olduğundan bu pres izleri zımpara ile yok edilmiştir. Böylece numunelerin yüzeyinin tabana paralel olması sağlanmıştır.

b) Deney izleri birbirinden ve parçanın kenarlarından en az d kadar uzak olmalıdır.

c) Homojen iç yapıya sahip olmayan malzemelerde Brinell sertlik deneyi uygulanmalıdır. Ayrıca bu tip malzemelerde 10 mm çapında bilye tercih edilmelidir

d) Bu yöntem çok sert malzemelerle, ince yüzey tabaka sertliklerinin ölçülmesinde uygun değildir.

e) Homojen olmayan bölgeler ve hatalı ölçümden doğan yanlışlıkları azaltmak amacıyla en az üç sertlik ölçümü yapıp bunların ortalaması alınmalıdır.

f) Bütün sertlik ölçme yöntemlerinde ilk ölçümdeki hata miktarı, toz ve pisliklerden dolayı daha fazladır. Bu göz ardı edilmemelidir.

7.2.1. Yükü Malzemeye Doğru Olarak Uygulama

Yükü malzemeye uygulama esnasında aşağıdaki işlem sırası takip edilir.

a) Çok küçük veya düzensiz şekle sahip parçalar iyi desteklenmeli veya bir yere sabitlenmelidir.

b) Ölçüm normal oda sıcaklığında (10-35 °C arasında) yapılmalıdır.

c) Deney parçası deney cihazı üzerine sağlam bir şekilde bağlanmalı, uç sıkıca yerine tutturulmalı ve deney cihazı ani titreşimlerden korunmalıdır.

d) Deney için uygulanacak yük ve uygulama süresi belirlendikten sonra, baskı ucu mengenede bağlı olan numune üzerine getirilir. Baskı ucu yavaş yavaş belirlenen süre kadar numune yüzeyine dik bir şekilde uygulanır. Bu uygulamadan sonra yük numune üzerinden kaldırılarak deney bitirilir.

Sistem hidrolik olduğu için baskı ucu yavaş yavaş aşağı iner. Baskı ucunun numune üzerine temas etmesinden itibaren deney başlamıştır. Yükün numune üzerinde kalma süresi 10 saniyedir. Bu süre sonunda baskı ucu numune üzerinden kaldırılır ve deney bitirilir. Ancak bu ölçümün sonucunun doğruluğu bakımından numunenin en az üç farklı noktasına uygulanması gerektiği unutulmamalıdır. İzin ölçülmesi için cihaza ilave edilmiş mikroskop kullanılır. Numune üzerinde meydana getirilen izin görüntüsü mikroskop yardımı ile ölçme ekranına aktarılır. Ölçme ekranındaki hareketli cetvel yardımıyla köşegen uzunluğu hassas bir şekilde ölçülür.

Yapılan literatür çalışması sonucunda 1 kg 'lık ön yükleme yapılmış, tam yük altında 10 saniye süre ile basma ucu malzemenin yüzeyine bastırılmış ve geri çekilmiştir. Yüzeyi parlak olmayan numunelere ölçüm yapılamamıştır. Çünkü cihaz sürekli derinlik hatası vermiştir. Her bir numuneye üç sertlik ölçümü yapıp bunların ortalaması alınmıştır. Böylece sertlik değerine ulaşılmıştır. Numunelerin sertlik değeri Çizelge 7.2., 7.3. ve 7.4.'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.2. Çeşitli sıcaklıklarda pişirilen numunelerin sertlik değerleri.

Piştirim Sıcaklığı (°C)	Numune Adı	Sertlik değeri (kgf/mm ²)
1200	L ₁ A	6,86
1150	L ₂	5,62
1125	L ₂ A	8,76
1150	L ₂ A	7,60
1125	L ₃	6,14
1150	L ₃	8,22
1200	L ₃	7,23
1125	L ₃ A	7,32
1150	L ₃ A	6,02
1200	L ₃ A	6,37
1150	L ₈	7,61
1200	L ₈	4,15
1150	L ₈ A	8,01
1200	L ₈ A	5,11
1200	L ₁₀	7,06
1200	L ₁₀ A	7,15
1200	L ₁₁	8,82
1200	L ₁₁ A	6,22
1200	L ₁₃	6,52
1200	L ₁₃ A	7,13
1200	L ₁₅	5,42

Çizelge7.3. Eczacıbaşı duvar karosuna uygulanan sırların sertlik değerleri

Numune Adı	Sertlik Değeri (kgf/mm ²)
Standart Sır Reçetesi	11,04
% 5 Nevşehir Pomzası Katkılı Sır	13,11
% 10 Nevşehir Pomzası Katkılı Sır	12,88
% 15 Nevşehir Pomzası Katkılı Sır	15,18
% 20 Nevşehir Pomzası Katkılı Sır	16,43
% 25 Nevşehir Pomzası Katkılı Sır	12,53
% 5 Isparta Pomzası Katkılı Sır	13,94
% 10 Isparta Pomzası Katkılı Sır	15,00
% 15 Isparta Pomzası Katkılı Sır	12,31
% 20 Isparta Pomzası Katkılı Sır	11,01
% 25 Isparta Pomzası Katkılı Sır	11,75

Çizelge 7.4. Süper beyaz stoneware bünyesine uygulanan sırların sertlik değerleri

Numune Adı	Sertlik Değeri (kgf/mm ²)
Süper Beyaz Stoneware Reçetesi	14,65
% 15 Nevşehir Pomzası Katkılı Sır Reçetesi	13,40
% 25 Nevşehir Pomzası Katkılı Sır Reçetesi	11,68
% 15 Isparta Pomzası Katkılı Sır Reçetesi	14,54
% 25 Isparta Pomzası Katkılı Sır Reçetesi	11,20

7.3.Renk

Numunelerin renk ölçümleri Minolta Spektrofotometre CM-3600d renk ölçüm cihazında yapılmıştır. Bünye duvar karosu olduğundan dolayı beyaz renk referans alınarak uygulanan rengin referansa yakınlığının ölçümü yapılmıştır. Bu cihazlar, her türlü ürünün renk ölçümünde kullanılabilir. Dolayısıyla plastik, seramik ve kağıt üretimi gibi renk ölçümlerinin bir kalite kontrol ögesi olarak var olduğu sektörlere hitap etmektedir. Çizelge 7.5., 7.6. ve 7.7.'de renk ölçümü testinde elde edilen sonuçlar verilmiştir. Bu cihazın kullanımı ile yapılan renk seçimi göz ile yapılan renk seçimine nazaran potansiyel bir avantaj sağlamaktadır. Çünkü bu ölçümler objektif, sayılabilir ve daha hızlı elde edilebilir.

Çizelge 7.5. Eczacıbaşı duvar karosuna uygulanan sırların renk değerleri

Numune Adı	L	a	b
Standart Sır Reçetesi	79,43	2,12	9,84
% 5 Nevşehir Pomzası Katkılı Sır Reçetesi	78,73	2,12	11,40
% 10 Nevşehir Pomzası Katkılı Sır Reçetesi	77,74	2,86	11,26
% 15 Nevşehir Pomzası Katkılı Sır Reçetesi	81,40	1,29	8,82
% 20 Nevşehir Pomzası Katkılı Sır Reçetesi	76,70	2,93	13,04
% 25 Nevşehir Pomzası Katkılı Sır Reçetesi	75,23	3,66	11,69
% 5 Isparta Pomzası Katkılı Sır Reçetesi	78,34	2,39	11,58
% 10 Isparta Pomzası Katkılı Sır Reçetesi	73,10	3,09	14,72
% 15 Isparta Pomzası Katkılı Sır Reçetesi	69,57	2,08	13,62
% 20 Isparta Pomzası Katkılı Sır Reçetesi	66,13	1,94	15,22
% 25 Isparta Pomzası katkılı Sır Reçetesi	61,84	4,14	18,02

Çizelge 7.6. Süper beyaz stoneware bünyesine uygulanan sırların renk değerleri

Numune Adı	L	a	b
Süper Beyaz Stoneware Reçetesi	83,19	- 0,92	10,54
% 15 Nevşehir Pomzası Katkılı Sır Reçetesi	83,26	0,16	9,36
% 25 Nevşehir Pomzası Katkılı Sır Reçetesi	82,39	- 0,01	12,87
% 15 Isparta Pomzası Katkılı Sır Reçetesi	73,07	1,18	21,70
% 25 Isparta Pomzası Katkılı Sır Reçetesi	68,43	2,67	27,82

Çizelge 7.7. Renk ölçümü testinde elde edilen sonuçlar.

Numune Adı	Piştirim Sıcaklığı (°C)	L	a	b
L ₂	1125	78,39	4,17	12,52
L ₂	1150	69,95	4,28	11,78
L ₂ A	1125	86,82	1,50	13,12
L ₂ A	1150	85,65	0,25	6,55
L ₃	1125	74,56	3,40	10,22
L ₃	1150	76,37	4,79	12,10
L ₃	1200	55,15	2,25	8,98
L ₃ A	1125	84,60	0,62	10,27
L ₃ A	1150	86,20	0,86	10,97
L ₃ A	1200	84,05	- 0,97	3,72
L ₈	1150	76,95	1,82	4,23
L ₈	1200	74,30	0,54	1,04
L ₈ A	1150	84,99	0,25	5,24
L ₈ A	1200	85,26	- 0,87	3,43
L ₁₀	1200	86,37	- 1,16	2,28
L ₁₀ A	1200	89,79	- 1,14	4,95
L ₁₁	1200	83,61	- 0,99	2,96
L ₁₁ A	1200	88,23	- 1,38	5,38
L ₁₃	1200	86,55	- 1,22	1,78
L ₁₃ A	1200	88,70	- 1,32	3,38
L ₁₅	1200	58,03	1,38	4,19
L ₁₅ A	1200	82,99	0,12	6,42

7.4. Parlaklık Ölçümü

Numunelerin parlaklık ölçümü için Minolta Multi Gloss 268 parlaklık ölçüm cihazı kullanılmıştır. Çizelge 7.8., 7.9. ve 7.10.'da süper beyaz stoneware bünyesine uygulanan sırların parlaklık değerleri verilmiştir. Ölçümlerde 20⁰, 60⁰ ve 85⁰ 'lik üç etkili ölçüm açısına sahip optik sistem kullanılmaktadır. Bu Gloss Metre ile ISO, ASTM, DIN, BS ve JIS normlarına uygun açılarda ölçme yapılır. Sadece iki operasyon tuşu vardır, kalibrasyon yapılabilir ve yapılan ölçümleri hafızasında tutabilme özelliği vardır.

Çizelge 7.8. Süper beyaz stoneware bünyesine uygulanan sırların parlaklık değerleri

Numunelerin Parlaklık Değerleri	20 ⁰	60 ⁰
Süper Beyaz Stoneware Reçetesi	88,6	98,4
% 15 Nevşehir Pomzası Katkılı Sırın Parlaklık Değeri	125,6	88,2
% 25 Nevşehir Pomzası Katkılı Sırın Parlaklık Değeri	170,3	116,6
% 15 Isparta Pomzası Katkılı Sırın Parlaklık Değeri	88,9	70,1
% 25 Isparta Pomzası Katkılı Sırın Parlaklık Değeri	117,4	70,4

Çizelge 7.9. Eczacıbaşı duvar karosuna uygulanan sırların parlaklık değerleri.

Numunelerin Parlaklık Değerleri	20⁰	60⁰
Standart Sır Reçetesinin Parlaklık Değeri	48,8	87,7
% 5 Nevşehir Pomzası Katkılı Sırın Parlaklık Değeri	26,2	68
% 10 Nevşehir Pomzası Katkılı Sırın Parlaklık Değeri	28,7	75,9
% 15 Nevşehir Pomzası Katkılı Sırın Parlaklık Değeri	27	72,1
% 20 Nevşehir Pomzası Katkılı Sırın Parlaklık Değeri	26,8	70,6
% 25 Nevşehir Pomzası Katkılı Sırın Parlaklık Değeri	41,4	79,7
% 5 Isparta Pomzası Katkılı Sırın Parlaklık Değeri	25,6	68,7
% 10 Isparta Pomzası Katkılı Sırın Parlaklık Değeri	41,4	83,8
% 15 Isparta Pomzası Katkılı Sırın Parlaklık Değeri	62,8	92,4
% 20 Isparta Pomzası Katkılı Sırın Parlaklık Değeri	51	88,5
% 25 Isparta Pomzası Katkılı Sırın Parlaklık Değeri	35,3	75,6

Çizelge 7.10. Çeşitli sıcaklıklarda pişirilen numunelerin parlaklık değerleri.

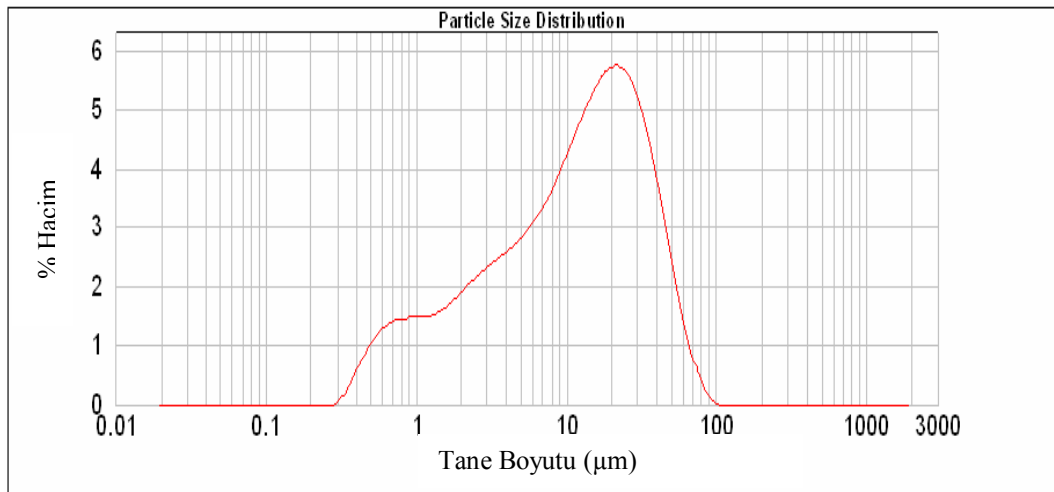
Numune Adı	Pişirim Sıcaklığı (°C)	60⁰	85⁰
L ₁ A	1200	24,9	27
L ₂	1125	61,8	56,0
L ₂	1150	98,7	76,9
L ₂ A	1125	55,9	53,8
L ₂ A	1150	99,2	81,4
L ₃	1125	70,5	68,1
L ₃	1150	76,7	63,2
L ₃	1200	90,3	78,6
L ₃ A	1125	67,8	65,8
L ₃ A	1150	80,2	67,6
L ₃ A	1200	92,5	87
L ₈	1150	86	72,7
L ₈	1200	91,1	86,2
L ₈ A	1150	66,8	68,4
L ₈ A	1200	92,6	82,9
L ₁₀	1200	59,8	65,8
L ₁₀ A	1200	43,3	48,8
L ₁₁	1200	45,7	52,5
L ₁₁ A	1200	37,5	36,7
L ₁₃	1200	41,4	44,7
L ₁₃ A	1200	35	34,3
L ₁₅	1200	63,8	64,3
L ₁₅ A	1200	80	76

7.5. Tane Boyut Dağılımı Analizi

Sırın tane boyut dağılımları lazer kırınımı prensibine göre çalışan, 20 nm - 2000 μm arasında ölçüm aralığına sahip Malvern marka Mastersizer 2000 model tane boyut dağılımı analiz cihazı ile belirlenmiştir. Belirlenen değerler Şekil 7.6. ve 7.7.'de gösterilmiştir. Mie saçılması prensibiyle ölçüm yapan cihaz sıvı içerisinde dağıtılmış katılar ve kolloidler, emülsiyonlar, kuru toz ve toz kütlelerinde ölçüm yapabilmekte ve kuru metot için yaklaşık 10 g örnek gerekmektedir. Yaş metot için ise 200 mg gereklidir.

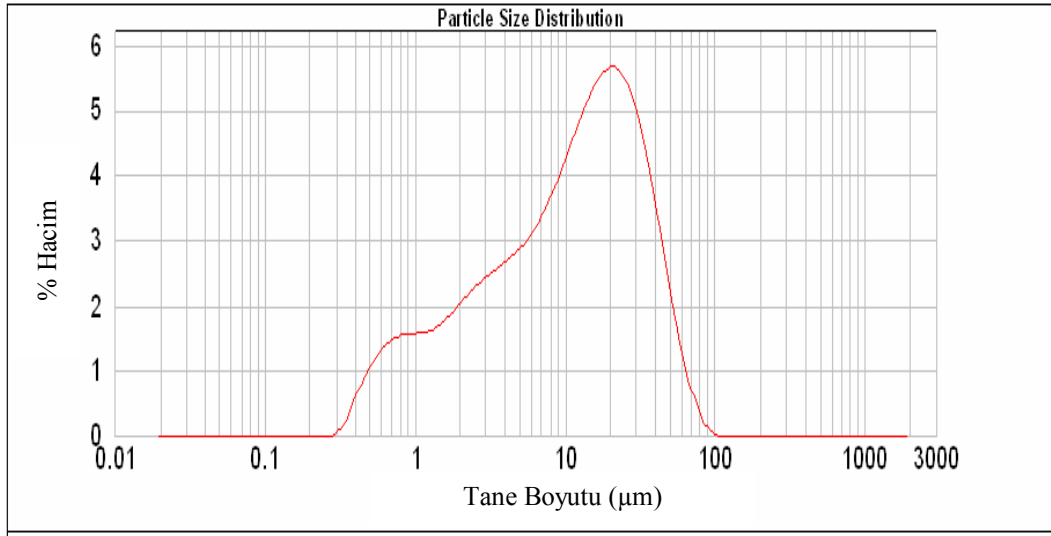
Hammadde, çamur ya da sırın tane boyut dağılımındaki değişimleri lazer yöntemiyle tayin eder. Pişirim öncesindeki, pişirim sırasındaki ve sonrasındaki özellikleri etkileyen faktörlerden biri tane iriliği dağılımıdır. Çamurda su emme, sırda ise ergime davranışına etkisi büyüktür. Öğütme koşullarının standart olup olmadığı konusunda da bilgi verir.

Toz özelliklerinin, seramik bünyeyi oluşturacak olan karakteristikleri üzerine çok büyük etkisi vardır. Toz karakteristikleri üzerine etkili olan toz özellikleri: Kimyasal bileşim, Partikül şekli ve boyut dağılımı, aglomera şekli ve dağılımı, partikül sertliği, aglomera sertliği, yüzey alanı, yüzey enerjisi, bulk yoğunluk, akış özellikleri (toz reolojisi)' dir.



Numune Adı	d10 (μm)	d50 (μm)	d90 (μm)
L ₂	1,27	12,12	38,65

Şekil 7.6. L₂ kodlu sır numunesinin tane boyut dağılımı eğrisi.



Numune Adı	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)
L ₃	1,223	11,513	37,426

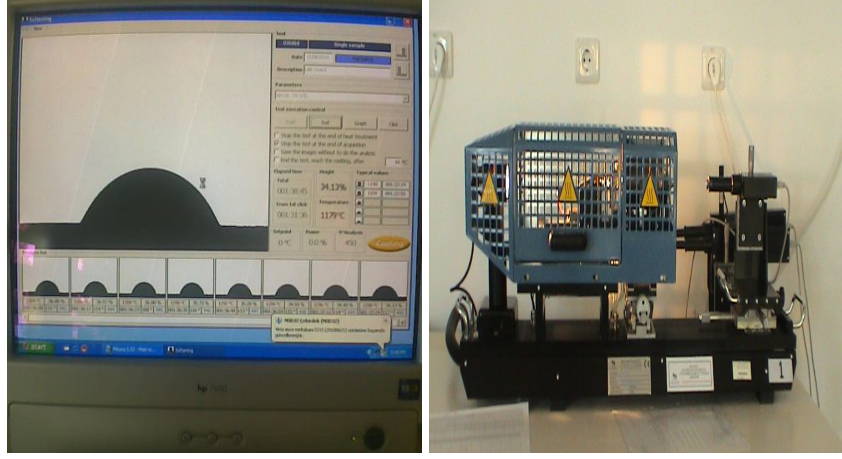
Şekil 7.7. L₃ kodlu sır numunesinin tane boyut dağılımı eğrisi.

7.6. Isı Mikroskobu İle Ergime Davranışı Tayini

Numunelerin ergime davranışları Şekil 7.8.'deki Misura Marka ısı mikroskobuyla belirlenmiştir. Isı mikroskobu bir numunenin sıcaklığa bağlı olarak deformasyon ve erime davranışlarını göstermektedir. Bu davranışlar esnasında taban açısı, köşe açısı, genişlik değişimi, yükseklik değişimi ve alan değişimi verileri elde edilmekte ve bunlar sıcaklığın fonksiyonu olarak grafik haline dönüştürülmektedir.

Seramik bünyelerin pişme periyodu esnasında, sinterleme davranışlarının incelenmesi ve transformasyon sıcaklıklarının belirlenmesi mümkündür. Aynı zamanda ısı mikroskobu olarak ta kullanılabilen optik dilatometre cihazı ile frit, sır ve cam seramiklerde dahil olmak üzere her türlü seramik bünyenin ısıl davranışını incelemek mümkündür.

Özellikle sır ve frit numuneleri için çok önemli bir analizdir. Sırın hangi sıcaklıkta nasıl davrandığını ortaya koyarak pinhole (iğne başı), kaynama, yüzeyde matlık problemlerinin çözümüne yardımcı olur.



Şekil 7.8. Isı mikroskobu.

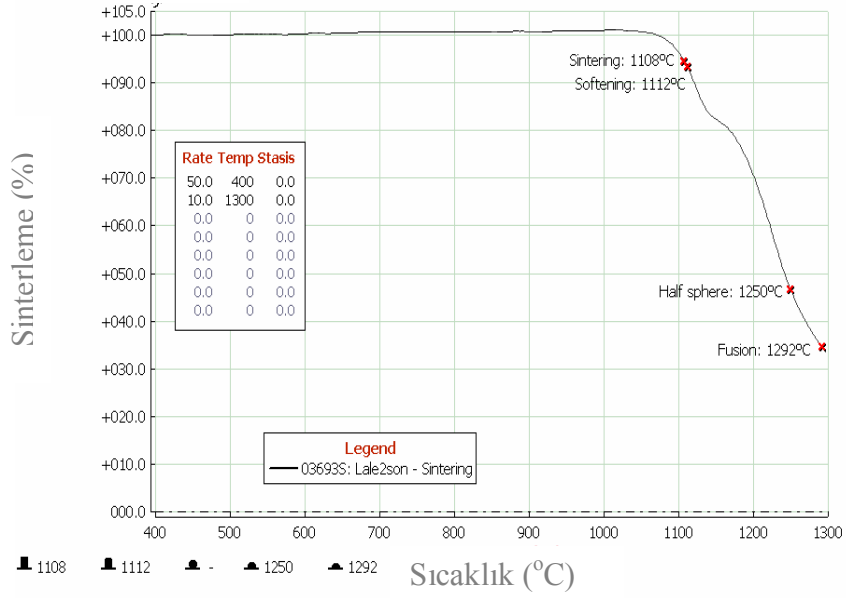
Isı mikroskobu analizi için iki adet sır reçetesi hazırlanmıştır. Sırlar, 300 gr kuru madde kapasiteli porselen sır değirmenlerinde alümina bilyeler ile 30 dakika süreyle sulu olarak öğütölmüşlerdir. Katı madde miktarının % 60 ' ı kadar su kullanılmıştır. Isı mikroskobu analizi için, sırlar porselen havanda öğütölerek 63 µm'luk elekten geçirilmiştir. Numune hazırlama aparatıyla yaklaşık 2×3 mm (çap×yükseklik) ebatlarında preslenen silindirik numuneler alümina altlık üzerinde cihaza yerleştirilmiş ve analizleri yapılmıştır.

Şekillendirilen numune alümina altlık üzerinde fırın haznesine yerleştirilmiştir. Isı mikroskobunda, standart sır seçeneği seçilerek 1300 °C'ye çıkılarak ölçüm yapılmıştır. L₂ ve L₃ numunelerine ait sinterleme, yumuşama, küre, yarım küre ve akma sıcaklık değerleri Çizelge 7.12.'de, Isparta ve Nevşehir pomzasının ait sinterleme, yumuşama, küre, yarım küre ve akma sıcaklık değerleri Çizelge 7.13.'de verilmiştir.

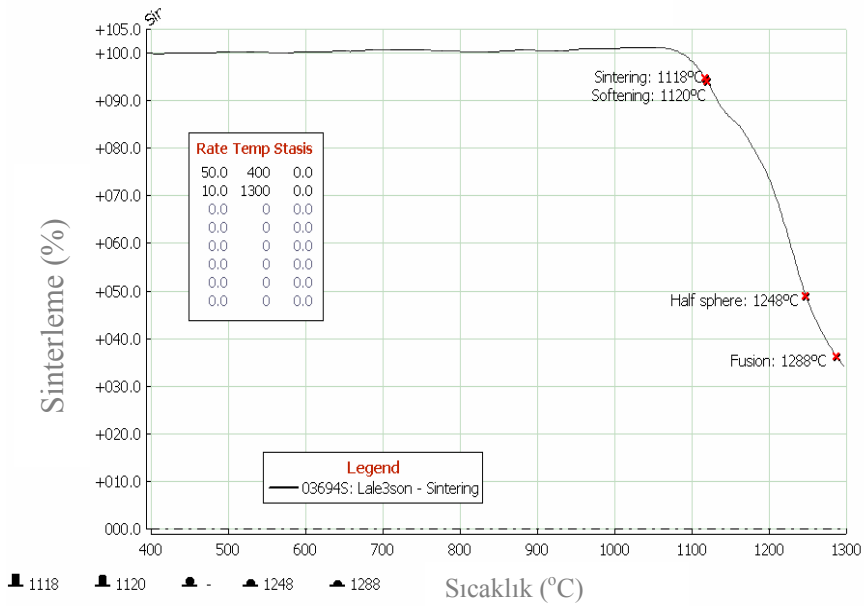
Ölçüm sonrasında sırların sinterleme sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı, yarım küre sıcaklığı, akma sıcaklığı belirlenmiştir. Fakat küre sıcaklığı, tespit edilemediği gözlemlenmiştir.

Çizelge 7.11. L₂ ve L₃ numunelerine ait sinterleme, yumuşama, küre, yarım küre ve akma sıcaklık değerleri.

Reçeteler	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Yumuşama Sıcaklığı (°C)	Küre Sıcaklığı (°C)	Yarım Küre Sıcaklığı (°C)	Akma Sıcaklığı (°C)
L ₂	1108	1112	-	1250	1292
L ₃	1118	1120	-	1248	1288



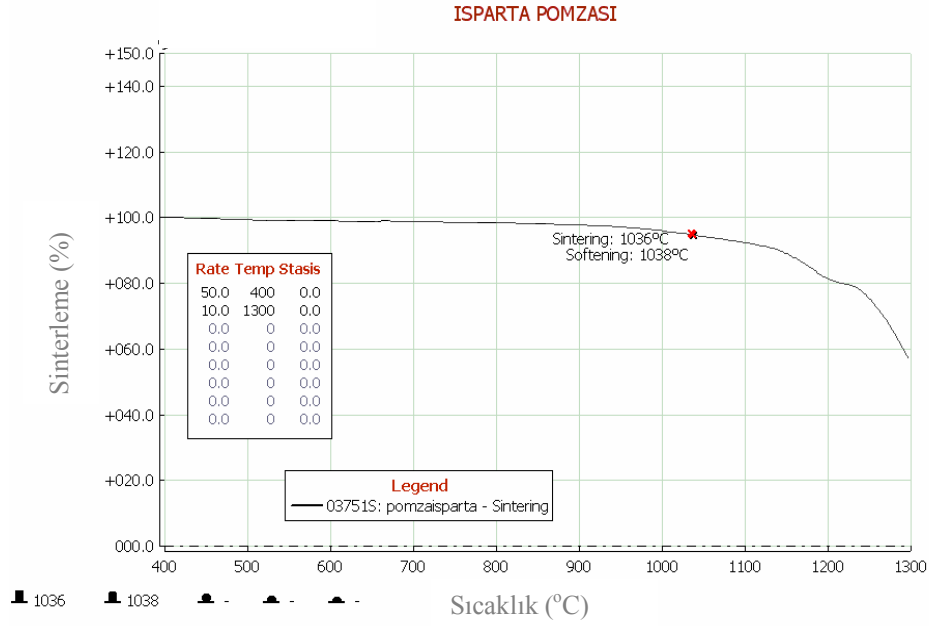
Şekil 7.9. L₂ numunesine ait sinterleme eğrisi.



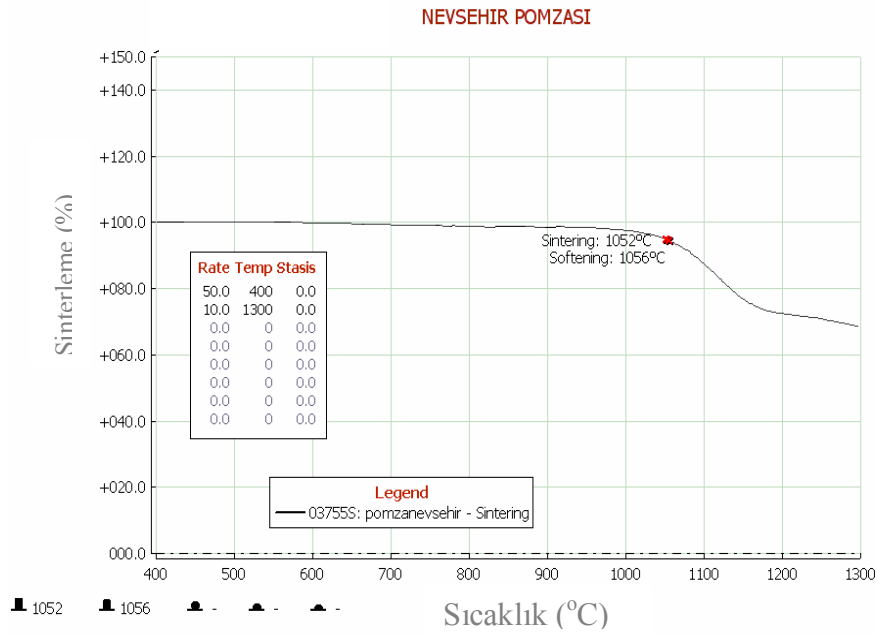
Şekil 7.10. L₃ numunesine ait sinterleme eğrisi.

Çizelge 7.12. Isparta ve Nevşehir pomzasının ait sinterleme, yumuşama, küre, yarım küre ve akma sıcaklık değerleri.

Numuneler	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Yumuşama Sıcaklığı (°C)	Küre Sıcaklığı (°C)	Yarım Küre Sıcaklığı (°C)	Akma Sıcaklığı (°C)
Isparta Pomzası	1036	1038	-	-	-
Nevşehir Pomzası	1052	1056	-	-	-



Şekil 7.11. Isparta pomzasına ait sinterleme eğrisi.



Şekil 7.12. Nevşehir pomzasına ait sinterleme eğrisi.

7.7. Dilatometre Testi (Isıl Genleşme Katsayısı Tayini)

Elde edilen sırların, ısıl genleşme katsayılarını belirlemek ve dolayısıyla kullanılacakları bünye ile olan uyumlarını tespit etmek için Şekil 7.13.'de görülen Netzsch marka dilatometre cihazı ile ısıl genleşme analizleri yapılmıştır. L₂ ve L₃ kodlu sır numunelerinin 400 °C'de ki ısıl genleşme katsayıları Çizelge 7.14.'de verilmiştir.

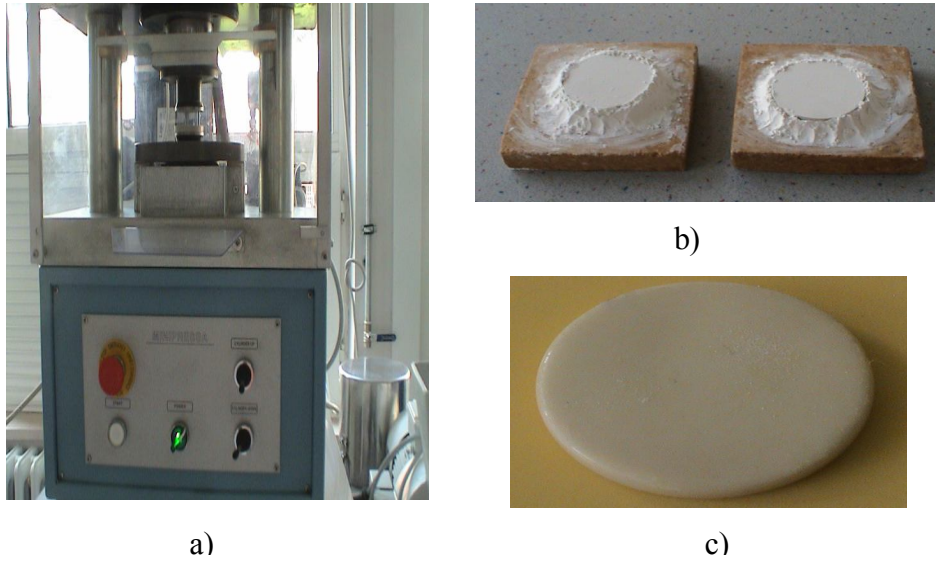
Aynı özelliğe sahip dilatometre cihazları ile, ihmal edilebilir yük altında ve kontrollü sıcaklık programına tabi tutulan bir maddenin boyutsal değişimleri sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülür. Ölçümler sonucunda; numunenin termal genleşme katsayısı, hacimsel genleşme, faz transformasyonları, cam geçiş sıcaklığı ve yumuşama noktası tespit edilebilir. Sistem yatay konumda oda sıcaklığı ile 1100 °C sıcaklık aralığında 5-10 °C/dk ısıtma/soğutma hızı ile ölçümler yapabilmekte fırın sıcaklığı 1200 °C'ye kadar çıkabilmektedir. Sistem, 5000 mikrona kadar olan uzunluk değişimlerini ölçebilmektedir. Cihaza 25-50 mm uzunluğunda ve 3-12 mm çapında numuneler koyulabilmektedir. Cihazın ergimiş silika (max. 1100 °C) ve alümina (max. 1400 °C) olmak üzere manuel olarak değiştirilebilir numune tutucuları mevcuttur. Oksidatif yada inert atmosferde ölçümler yapılabilmektedir.



Şekil 7.13. Kullanılan Netzsch marka dilatometre cihazı.

7.7.1. Dilatometre Testi İçin Numune Hazırlama

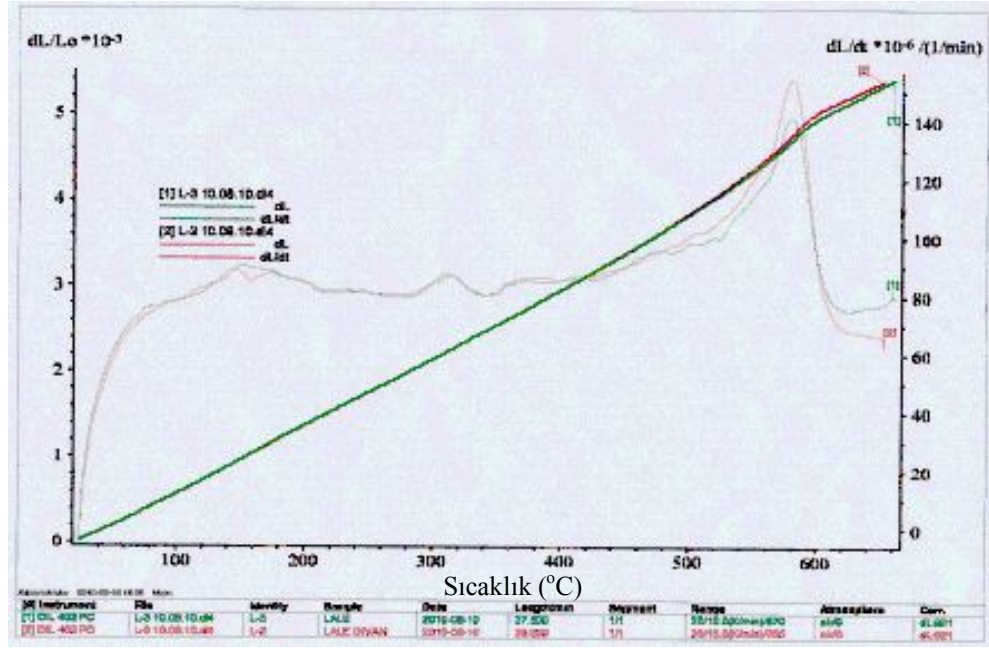
Hazırlanan 21 reçeteden standart reçete olması düşünülen iki reçete seçilmiştir. Seçilen iki standart reçetede faz oluşumu ve sinterleme davranışı XRD, diferansiyel dilatometre ve ısı mikroskobu ile incelenmiştir. Dilatometre analizi için L₂ ve L₃ reçeteleri sulu öğütme ile hazırlanmıştır. Hazırlanan sırlar kurutulup, havanda öğütülmüş ve nemlendirilmiştir. Daha sonra bu tozdan 5 cm çapında ve ~2 cm yüksekliğinde disk şeklinde peletler basılarak kurutulmuş ve ardından karo üretim çevrimine uygun olarak sinterlenmiştir. Elde edilen numunelerinin dilatometre analizi 10 °C/dk ısıtma hızı ile 650 °C’de yapılmıştır. L₂ ve L₃ kodlu sır numunelerine yapılan dilatometre sonucu Şekil 7.15.’de verilmiştir. Bünye dilatometre sonuçları ise Şekil 7.16.’da verilmiştir.



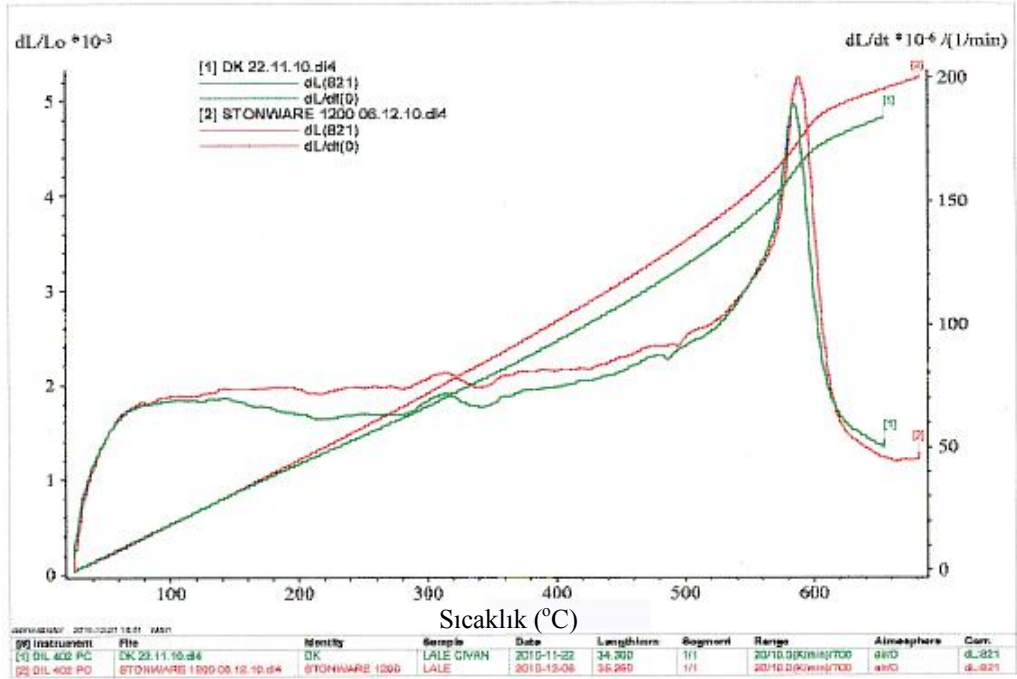
Şekil 7.14. a) Otomatik presleme cihazı, b) pişmemiş numuneler, c) L₂ numunelerine ait pişmiş tablet.

Çizelge 7.13. L₂ ve L₃ kodlu sır numunelerinin 400 °C’de ki ısı genleşme katsayıları

Ürün Kodu	Isıl Genleşme Katsayısı (α) (10 ⁻⁷ 1/K)
L ₂ Standart Sır	78,207
L ₃ Kodlu Sır	78,089
Duvar Karosu Bünye	64,607
Süper Beyaz Stoneware Bünye	70,381



Şekil 7.15. L₂ ve L₃ sır numunelerine ait dilatometre sonuçları.



Şekil 7.16. Bünye dilatometre sonuçları.

7.8. X-Işınları Difraktometresi İle Karakterizasyon

X-ışınları laboratuvarında XRD (X-Işınları Kırınım Cihazı) ve HT-XRD (Yüksek Sıcaklık X-Işınları Kırınım Cihazı) olmak üzere iki farklı XRD bulunmaktadır. Bu cihazlarda farklı özellikler tespit edilebilmekle birlikte, temel işlevleri ortaktır. X-ışınları kırınım yöntemi kütle veya toz halindeki malzemelerin, kristalin malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan temel tekniklerden biridir. Numune üzerine gönderilen dalga boyu bilinen x-ışınları farklı açılarda Bragg kanununa göre malzemedeki düzlemler tarafından kırınıma uğrattılır. Bu yöntemle elde edilen paternler her bir faz için parmak izi niteliğinde olup, malzeme içerisinde bulunan fazların tayinini sağlar. XRD ile analizde, malzeme yapısı (kristalin/amorf), kristalin malzemeler için kalitatif mineralojik analiz, latis parametresinin hesaplanması, kristal yapısının belirlenmesi, nano malzemelerde tane boyutu ölçümü belirlenebilecek özelliklerdir. Uygun paket programların kullanılmasıyla kantitatif olarak mineralojik analiz yapılabilmektedir. Bu tahribatsız analiz yöntemi malzeme bilimi, jeoloji gibi değişik alanlarda yaygın bir kullanıma sahiptir. HT-XRD cihazında farklı olarak yüksek sıcaklık XRD çekimleri yapılabilmektedir. XRF, TG-DTA veya EDX-WDX sonuçlarından XRD analizinin yorumlanmasında faydalanılabilir.

Hammaddelerin, pişmiş ve pişmemiş seramik bünyelerin, sırların ve diğer malzemelerin bünyesinde bulunan mineral bileşiklerinin kalitatif ve kantitatif analizi için kullanılmaktadır. Sistem 60000 fazın otomatik olarak tanımlanması, kalitatif ve kantitatif mineralojik analiz ve diğer programları içermektedir. Ayrıca mevcut difraktometreye 1500 °C'ye kadar çıkabilen fırın eklenebilmekte ve artan sıcaklıkta numunede meydana gelen faz dönüşümleri ve kimyasal reaksiyonlar dinamik olarak analiz edilebilmektedir.

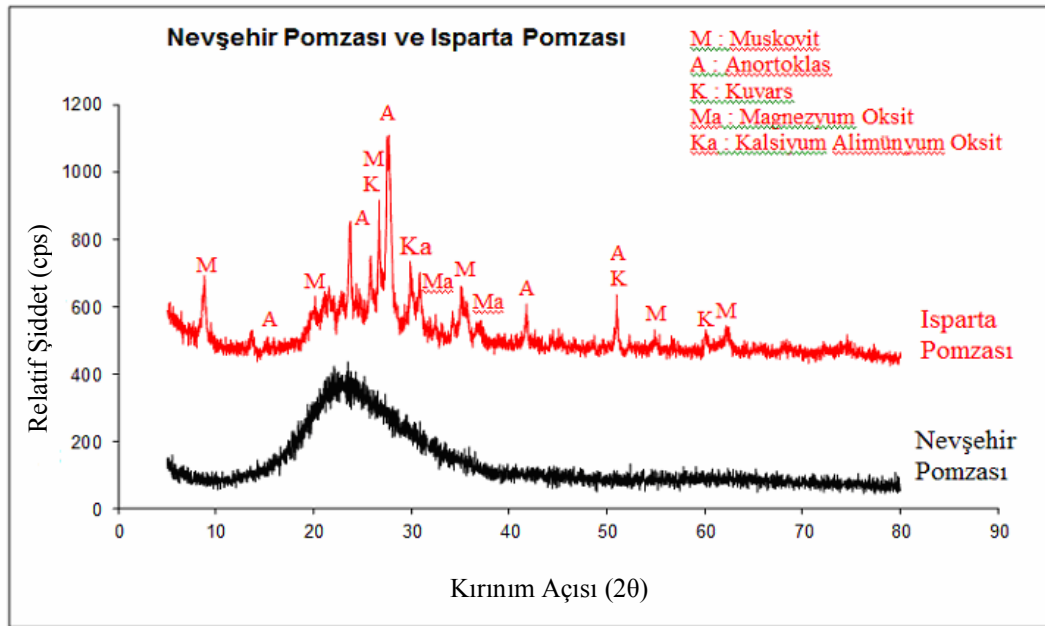
Sinterleme sonrasında sırda oluşan kristal fazların türünü tespit etmek, sırların farklı sıcaklıklarda ve aynı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda kristal gelişimini incelemek ve sırlardaki kristal miktarını relatif olarak (pik şiddetlerinden) karşılaştırmak için XRD ile kalitatif faz analizleri yapılmıştır. Bu analiz Rigaku Rint Series X-ışınları difraktometre cihazı ile, Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 30 mA akım uygulanarak elde edilen $CuK\alpha$ ışınımı ($\lambda=1.54046 \text{ \AA}$) kullanılarak gerçek-

leştirilmiştir. Numune yüzeyleri 50 ile 800 arasında 20/dk tarama hızı ile 2θ açıyla taranarak ölçümler tamamlanmıştır. Nevşehir ve Isparta Pomzasının XRD Analiz Sonuçları Şekil 7.17.'de gösterilmiştir.

Ölçümlerden elde edilen sonuçlardan sırlarda aynı sıcaklıklarda meydana gelen kristal fazlar ve pik şiddetlerinden de relatif olarak meydana gelen bu fazların miktarları karşılaştırılmıştır. Cihaz Cu kaynaklı X ışını tüpü ve tüpün ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna sahiptir.

7.8.1. Numune Hazırlama

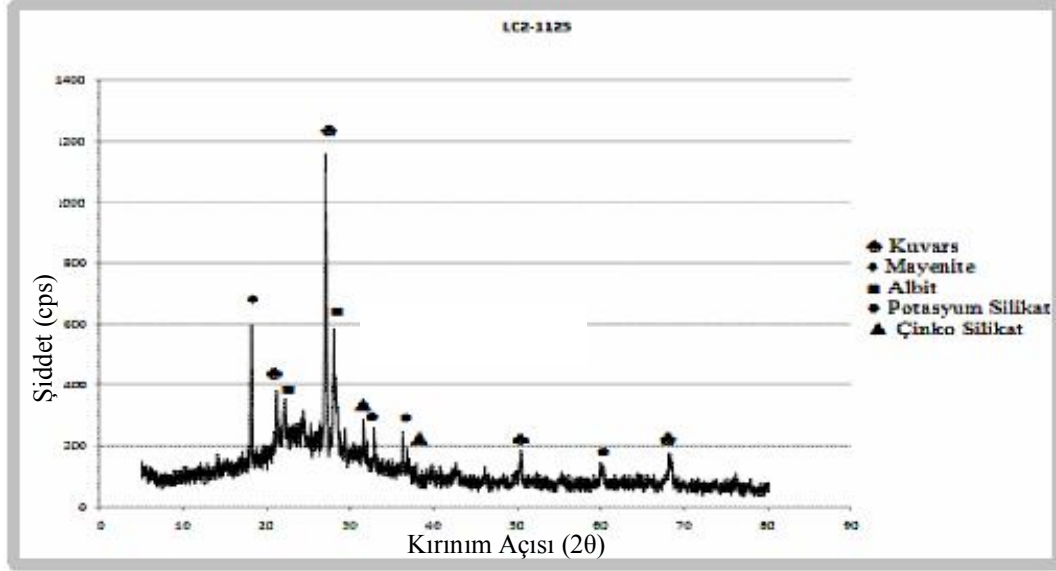
Toz numuneler, cam lamlara konularak XRD cihazlarının özel örnek localarına yerleştirilir ve analiz edilir. Toz tane boyutunun < 63 µm olması tavsiye edilmektedir. Kaba tozların tane boyutu agat havan içersinde öğütülerek düşürülebilir. Yığın numuneler için metal numune tutucular kullanılır. İncelenecek numune ile numune tutucusu aynı düzleme getirilmelidir.



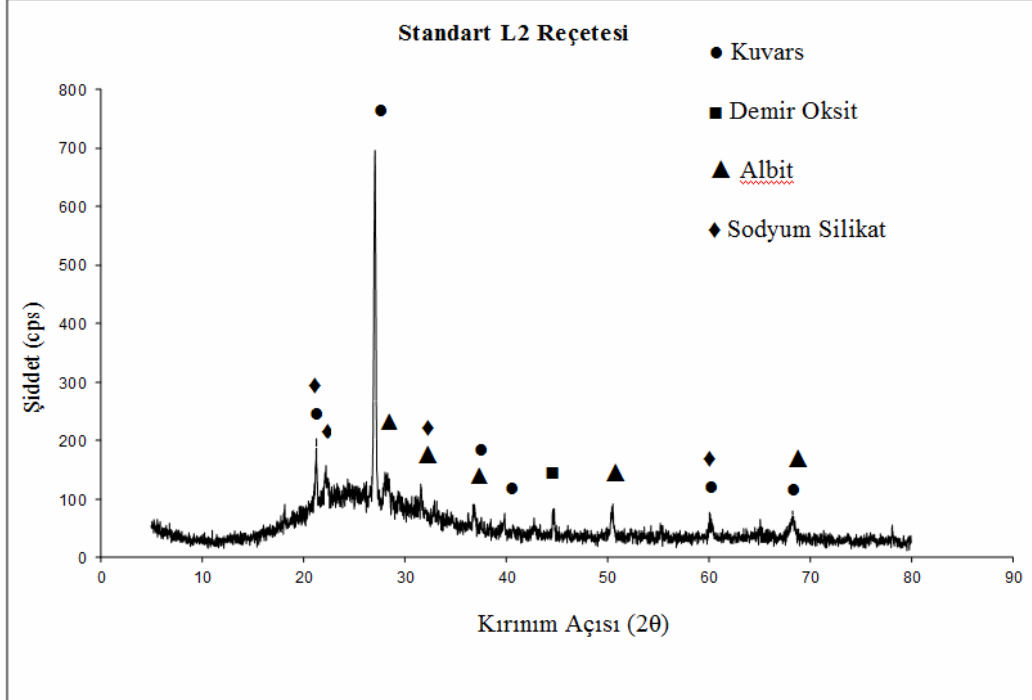
Şekil 7.17. Nevşehir ve Isparta pomzasının XRD analiz sonuçları.

Isparta ve nevşehir pomzasına yapılan X-ışını difraksiyonu sonuçlarıyla, Isparta pomzasının Muskovit ($KA_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$), Anortoklas ($(Na,K)Si_3AlO_8$), Kuvars (SiO_2), Magnezyum Oksit ($Mg(O_2)_2$), Kalsiyum Aliminyum Oksit

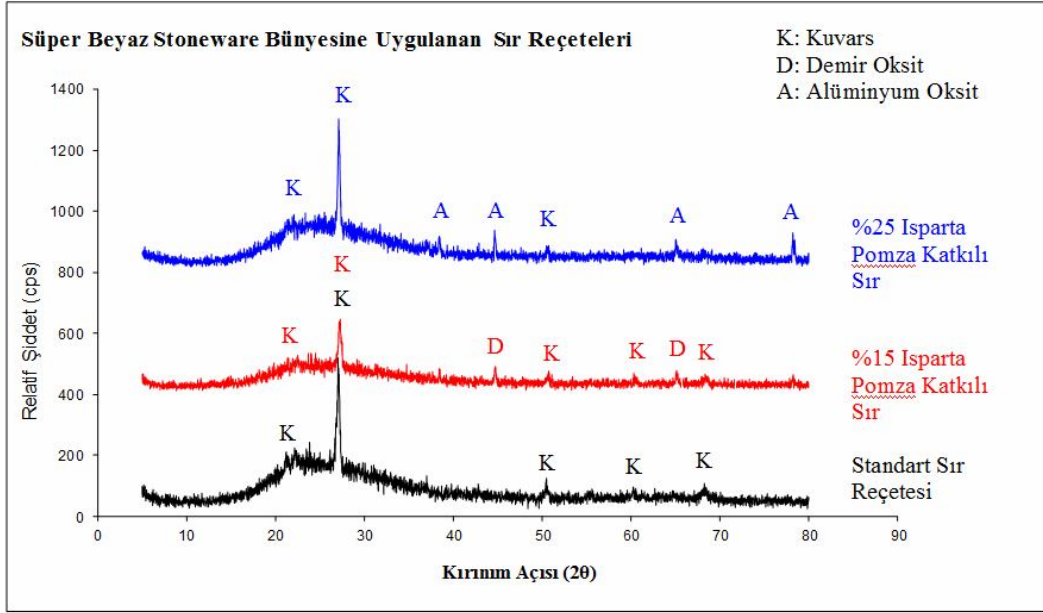
(CaAl₂O₄) fazlarına sahip olduğu belirlenmiştir. Nevşehir pomzasının ise amorf bir faza ve yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir.



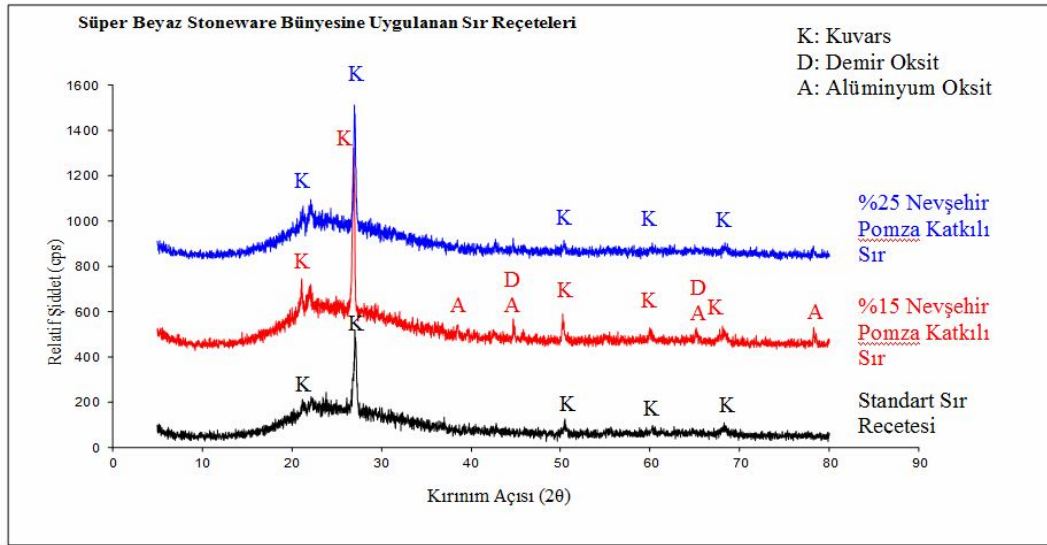
Şekil 7.18. LC₂-1125 sırina uygulanan XRD analiz sonucu.



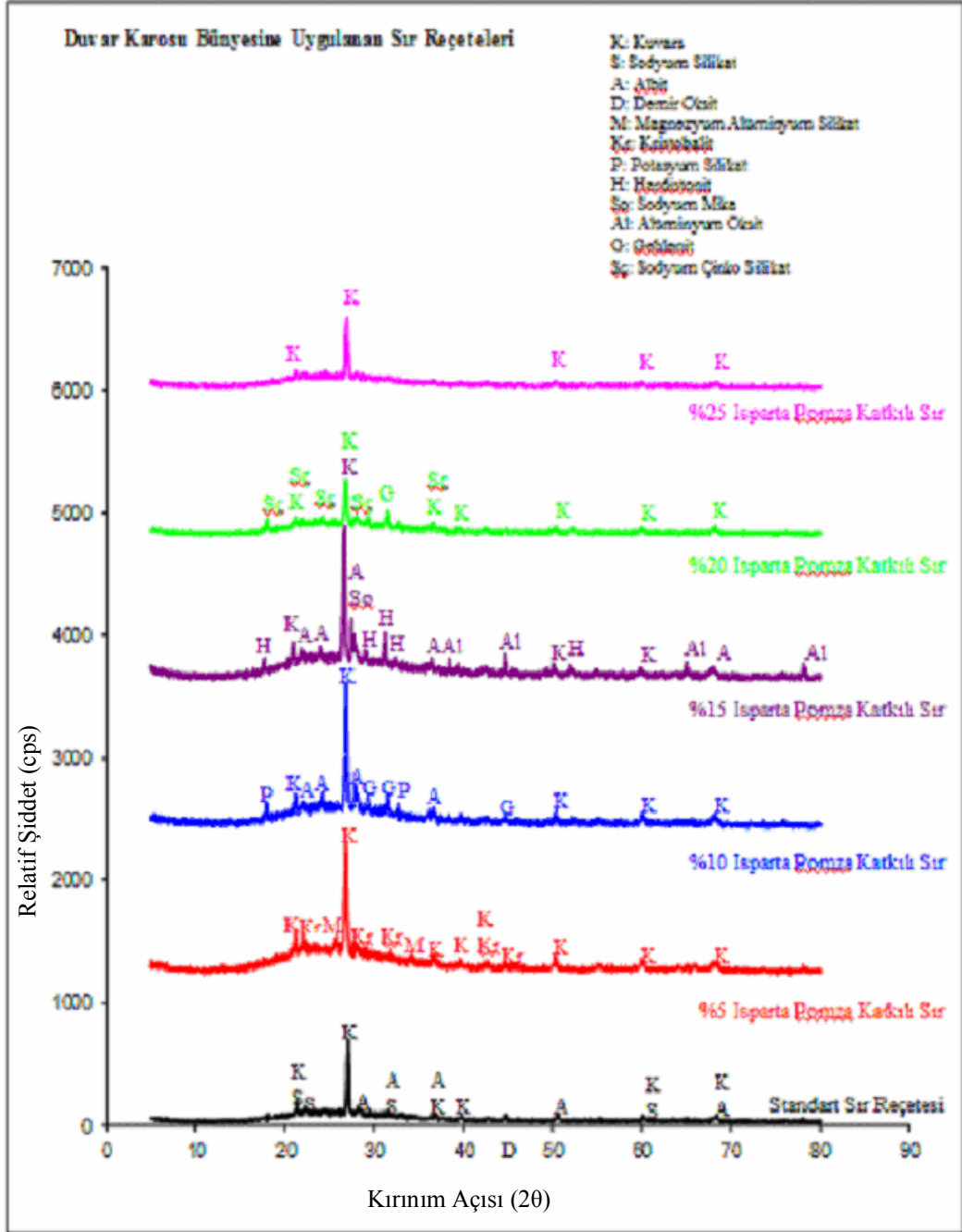
Şekil 7.19. Standart L₂ sırina uygulanan XRD analiz sonucu.



Şekil 7.20. Süper beyaz stoneware bünyesine uygulanan sır reçetelerinin XRD sonuçları.



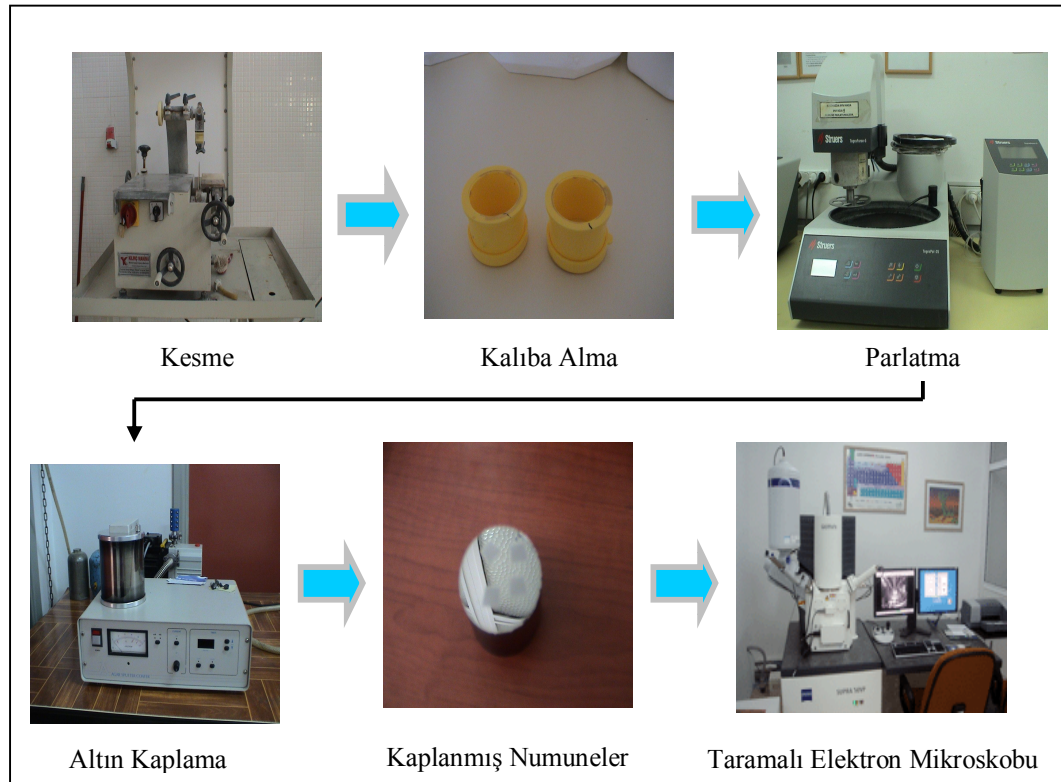
Şekil 7.21. Süper beyaz stoneware bünyesine uygulanan sır reçetelerinin XRD sonuçları.



Şekil 7.23. Duvar karosu bünyesine uygulanan sır reçetelerinin XRD sonuçları.

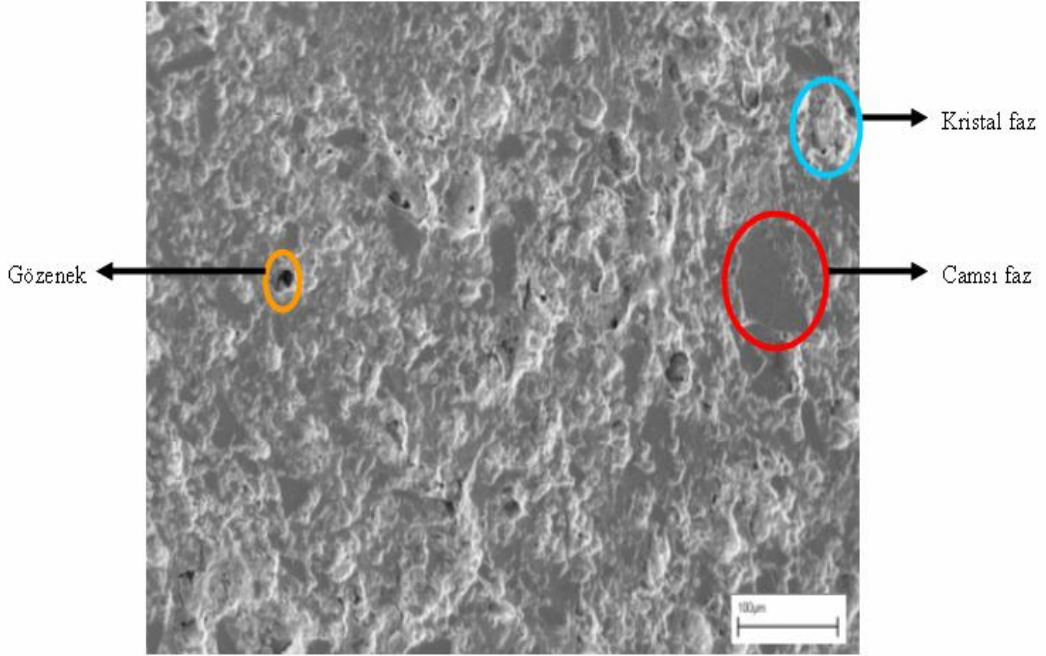
7.9. Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu İle Mikroyapı Karakterizasyonu

Numuneler pişirildikten sonra oluşan kristallerin morfolojisi ve kristal miktarını gözlemlemek için Zeiss Evo 50 marka taramalı elektron mikroskobu 15 kV 'da kullanılmıştır. Sırlarda meydana gelen kristallerin kimyasal analizleri için ise mikroskoba bağlı olarak çalışan enerji saçınımlı X-ışınları spektrometresinden (EDX) yararlanılmıştır. Üretim denemeleri sonunda oluşturulan duvar karo ve süper beyaz stoneware sırların ait numuneler dağlanarak parlatılmış yüzeylerinden alınan geri yansıyan elektron, ikincil elektron görüntüleri alınmıştır. Görüntü alma işlemine geçmeden öncelikle numuneler 20 gram polimer, 1 gram sertleştirici ve 1 gram hızlandırıcı karıştırılarak kalıba alınır. Otomatik parlatma cihazında parlatma işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra dağlama yapılır. Dağlama işlemi % 5 Hidro florik asit çözeltisi ile 30 saniyede gerçekleştirilmiştir. Dağlanan numuneler altın kaplama cihazında kaplanır. Numunelerde şarjlanma olmadan SEM görüntüsü alınmalıdır. Taramalı elektron mikroskop incelemesi için numune hazırlama aşamaları Şekil 7.24.'de gösterilmiştir.



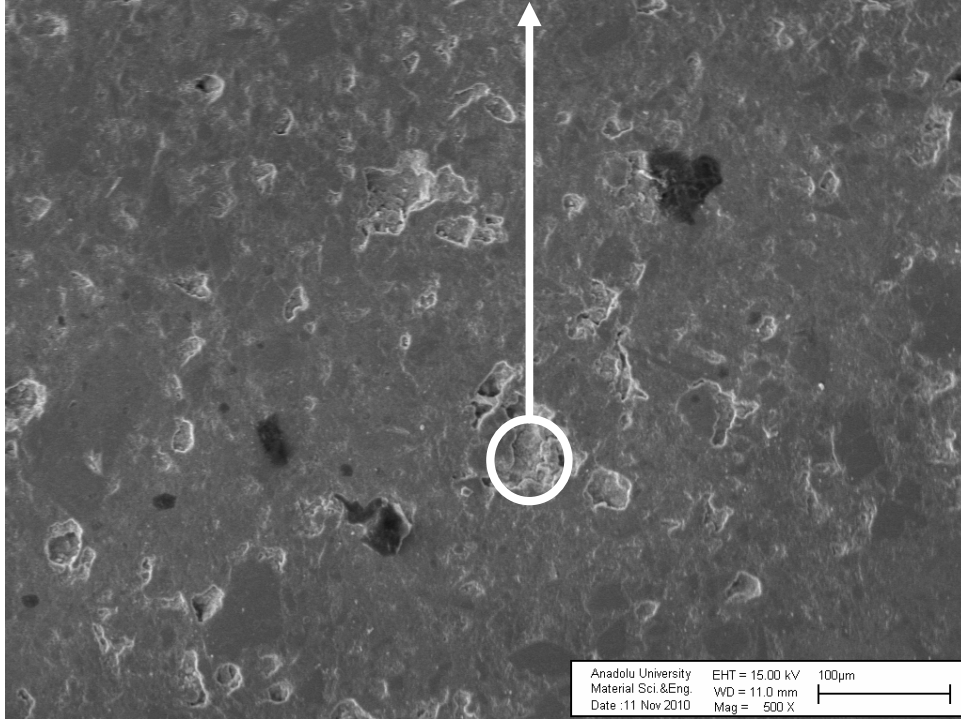
Şekil 7.24. Taramalı elektron mikroskop incelemesi için numune hazırlama aşamaları.

Sırların mikro yapısal incelemeleri parlatılmış kesitten yapılmış ve yüzeyleri SEM’de iletkenlik sağlamak amacıyla vakum ortamı altında çok ince bir altın tabakasıyla kaplanmıştır. Ayrıca hazırlanan sırlarda meydana gelen kristallerin kimyasal bileşimi ve camsı fazda kalan oksit bileşimini belirlemek üzere EDX ile kimyasal analiz yapılmıştır. X-Işınları çalışmalarına paralel olarak burada görülen kristal fazlarını teyit etmek, genel kristal dağılımını, kristal boyutlarını ve kristalleşme mekanizmasını belirlemek için de SEM ve EDX çalışmaları yapılmıştır. Şekil 7.25.’te duvar karosu bünyesine uygulanan %5 Isparta pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin SEM ikincil elektron görüntüsü gösterilmiştir.

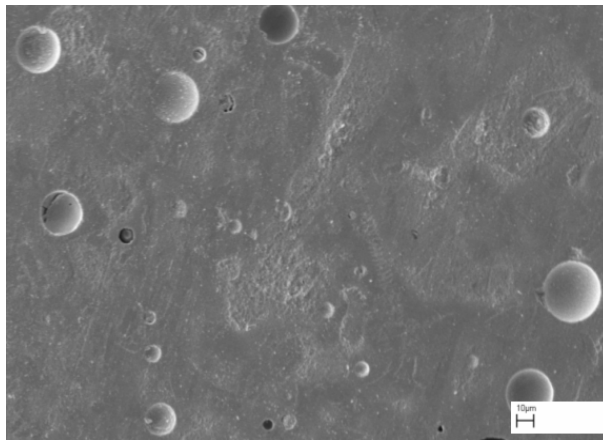


Şekil 7.25. Duvar karosu bünyesine uygulanan %5 Isparta pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin SEM ikincil elektron görüntüsü (500 büyütme).

Bu alandaki sır daha parlak görünüyor. Sırda kullanılanların atom ağırlığı yüksektir. Bu alandaki beyaz faz daha fazla geri saçınımlı elektronu ifade eder. Sır % 25 Isparta Pomza katkılı olduğundan demir oranı fazladır. Bu nedenle bu bölgede ortalama atom numarası daha yüksektir. Demirin varlığı kontrastın yüksek olmasına , daha fazla geri saçınımlı elektrona ve görüntünün parlak gözükmesine neden olur. Ayrıca XRD sonuçlarında %20 Nevşehir pomza katkılı sır reçetesinde demir görülmüştür.

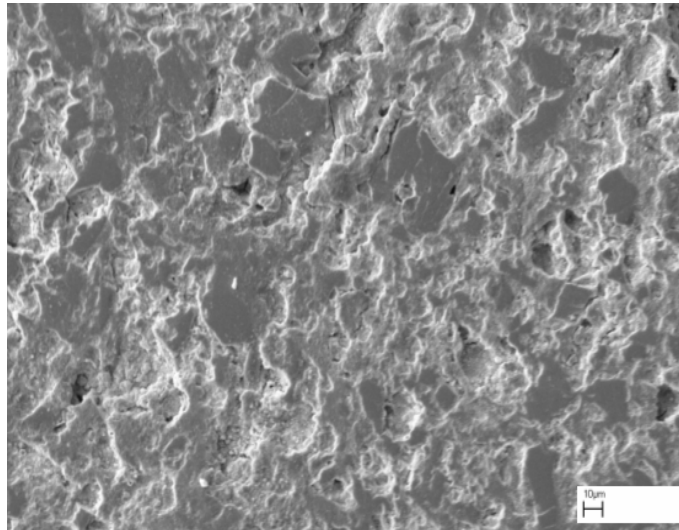


Şekil 7.26. Duvar karosu bünyesine uygulanan %20 Nevşehir pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağılmış yüzeyin SEM geri yansıyan elektron görüntüsü (500 büyütme).

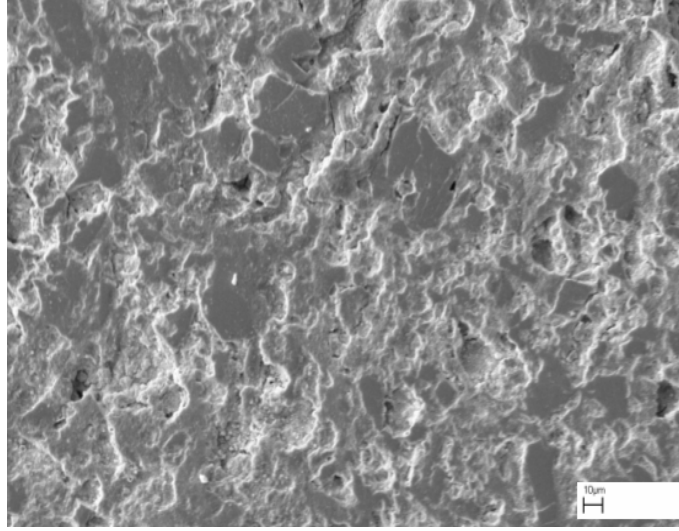


Şekil 7.27. Duvar karosu bünyesine uygulanan % 25 Nevşehir pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağılmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü (1000 büyütme).

Sırda fark edilir miktarda baloncuklar gözlenmiştir (Şekil 7.27.). Muhtemelen bu baloncuklar kalkerli kil kütlesinin ayrışmasından daha fazla karbondioksit salımının sonucu olarak üretilmiştir. Pişmemiş bünyeye uygulanan sır süspansiyonlar sonucu pişme ile kalsiyum karbonatın ayrışmasından dolayı serbest kalan karbon dioksit ile sonuçlanır. Bu sır tabakasında hapsedilmiş kabarcıkların oluşumuna neden olur. Sırda kabarcıkların varlığı sır süspansiyonlarının pişmiş bünye yerine pişmemiş bünyeye uygulandığını gösterir. Ayrıca bu kadar çok sayıda porozitenin olması %25 Nevşehir ve %25 Isparta pomza katkılı numunelerin over firing olduğunu göstermektedir. Pomza katkı oranı artıkça sırrın yumuşama sıcaklığı düştüğünden 1125 °C pişirim sıcaklığı fazla gelmiştir. Bu yüzden %25 pomza katkılı reçetelerin sinterleme sıcaklığını düşürmelidir. SEM görüntüsü daha ayrıntılı olarak incelendiğinde porozitenin kenarında halka şeklinde beyazlıklar dikkati çekmektedir. Altın kaplama cihazı ile kaplamadan önce %5 Hidro florik asit çözeltisi ile 30 saniye dağlanan numunelerde meydana gelen bu beyazlıklar etch effect olarak adlandırılmaktadır. Şekil 7.28. duvar karosu bünyesine uygulanan % 5 Nevşehir pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü, Şekil 7.29.'da duvar karosu bünyesine uygulanan %5 Isparta pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 7.28. Duvar karosu bünyesine uygulanan % 5 Nevşehir pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü (1000 büyütme).



Şekil 7.29. Duvar karosu bünyesine uygulanan %5 Isparta pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü (1000 büyütme).

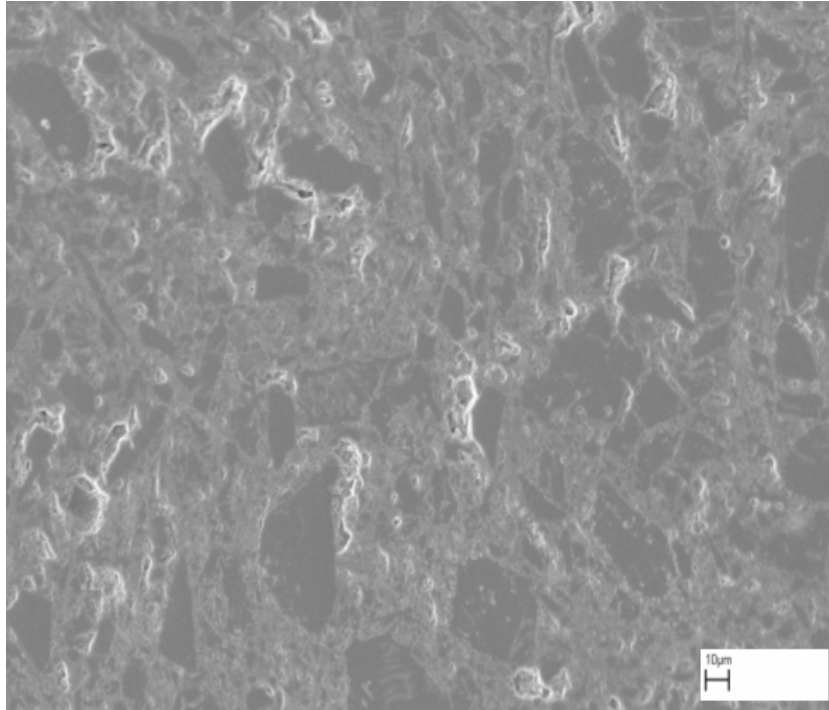
Cam Fazının Oluşumu: Silikattan oluşan erimelerin soğumaları sırasında viskozite o kadar çabuk azalır ki, iskelet oluşumunu sağlayan tanecik hareketleri gerçekleşemez. İskelet oluşturma düzenine girmişken aniden donan tanecikler, camsı oluşumlara dönüşürler. “ Cam fazı ” adı verilen bu oluşumlar, seramik çamurunun içindeki erimemiş mineralleri birbirine bağlayarak pekişmeyi sağlar. Cam fazı (amorf faz) oluşumunun artmasıyla orantılı olarak, porların azalması ve pekişme hızlanır.

Amorf Yapı: Bir katı madde gerçekte atomlarını belli bir düzende bir arada tutan bir yapıdadır. Fakat amorf katıların yapısında atomların yerleri uzun mesafede periyodik bir düzende değildir. Amorf yapılara cam ve bazı plastik türleri örnek olarak verilebilir.

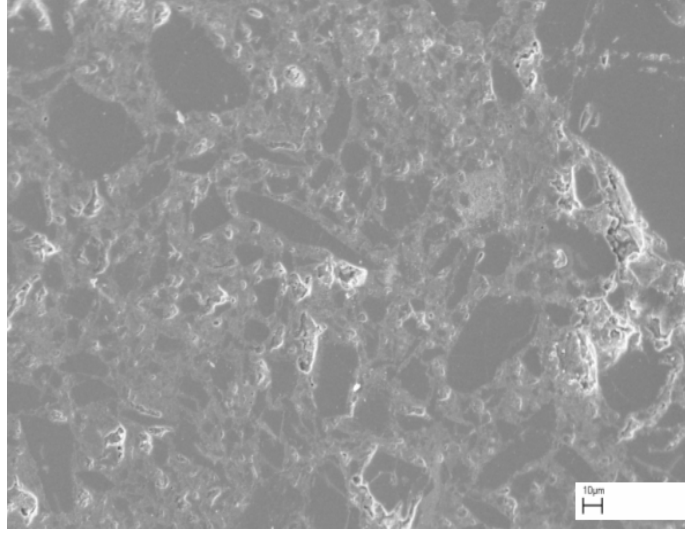
Amorf yapılar bazen mükemmel yapılar olarak tanımlanabilir. Bunun sebebi moleküllerinin tıpkı bazı sıvı yapılarıdaki gibi gelişmiş güzel biçimde düzenlenmiş olmasıdır. Örnek olarak camı ele alırsak, camın kristal yapıya sahip olan kuvars kumu, ya da silisyum dioksitten oluşan basit bir yapıya sahip olduğunu görürüz. Kum eritildiğinde, kristalleşmesi önlemek için çabucak soğutulur ve cam adı verilen amorf katı şeklini alır. Amorf katılar, katı halden sıvı hale geçerken belirli bir ergime noktasında keskin bir faz geçişi gösterirler. Bundan ziyade ısıtıl-

dıklarında yavaş yavaş, yumuşak bir faz geçişi gösterirler. Amorf yapıların fiziksel özelliklerini herhangi bir eksen boyunca bütün yönlerde aynıdır. Bu nedenle izotropik bir yapıya sahip oldukları söylenebilir.

Çeşitli oranlarda pomza katkılı sır numunelerinin XRD spektrometresi dikkatli bir şekilde incelendiğinde %5 Nevşehir, %5 Isparta Pomzası katkılı duvar karosu ve %15 Nevşehir, %25 Isparta pomza katkılı süper beyaz stoneware sır numunelerinde kuvars pik boyunun en yüksek değerde olduğu görülmüştür. Ayrıca çekilen SEM görüntülerinde de %5 Nevşehir ve %5 Isparta Pomzalı katkılı duvar karosu ve %15 Nevşehir, %25 Isparta pomza katkılı süper beyaz stoneware sır numunelerinde daha fazla cam faz oluştuğu açıkça belirlenmiştir. Sonuç olarak XRD spektrometresi ve SEM görüntüleri birbirini desteklemektedir. Şekil 7.30.'da süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %15 Nevşehir pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü, Şekil 7.31.'te süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %25 Isparta pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü gösterilmiştir.

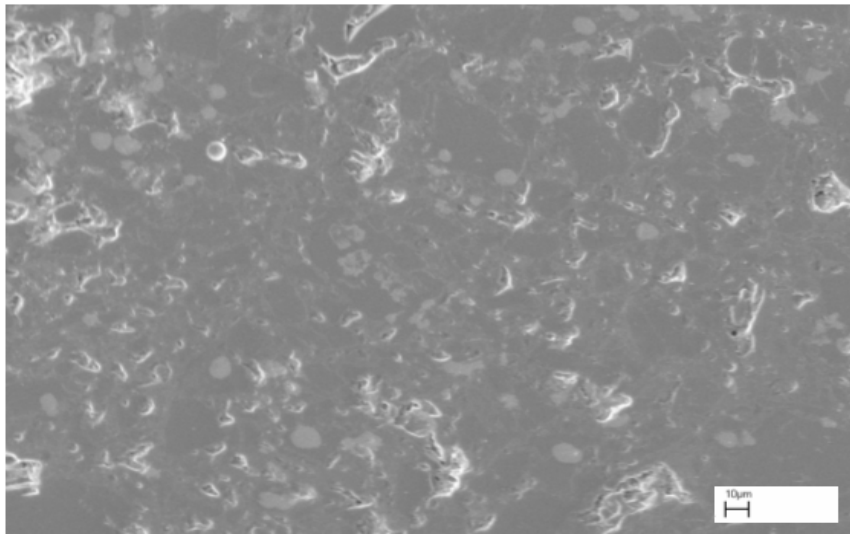


Şekil 7.30. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %15 Nevşehir pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü (1000 büyütme).

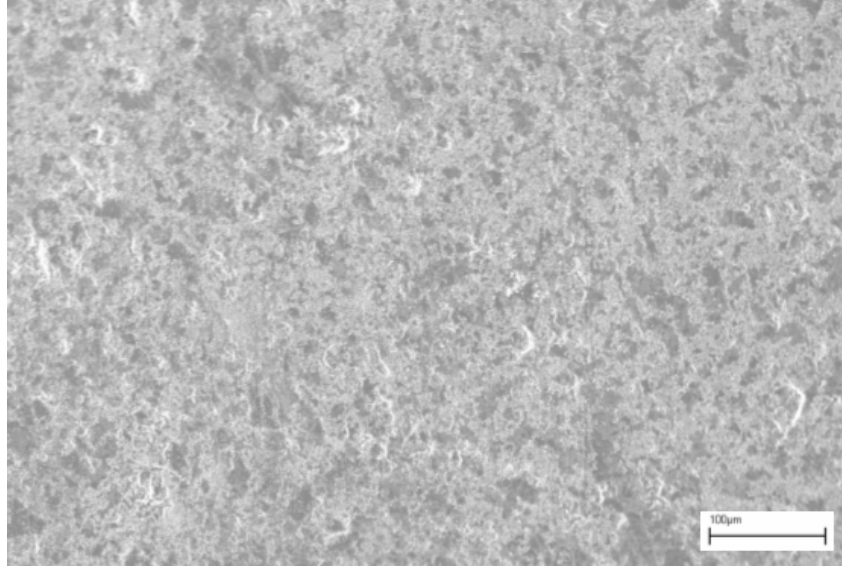


Şekil 7.31. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %25 Isparta pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü (1000 büyütme).

Mikro yapı görüntülerin koyu gri ile gözükten parçalar kuvars tanelerini, siyah renkli olanlar poroziteleri göstermektedir. Şekil 7.32.'de Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %15 Isparta pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü, Şekil 7.33.'te Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %25 Nevşehir pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü gösterilmiştir.

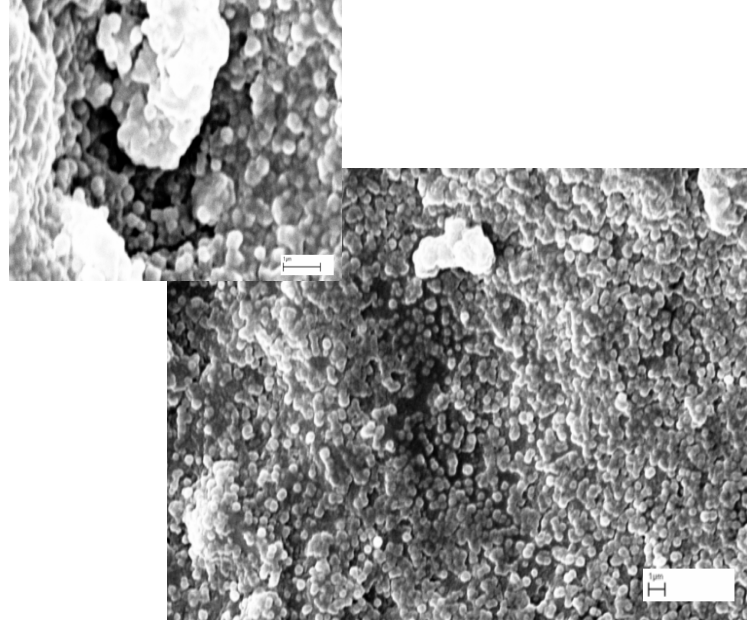


Şekil 7.32. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %15 Isparta pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü (1000 büyütme).

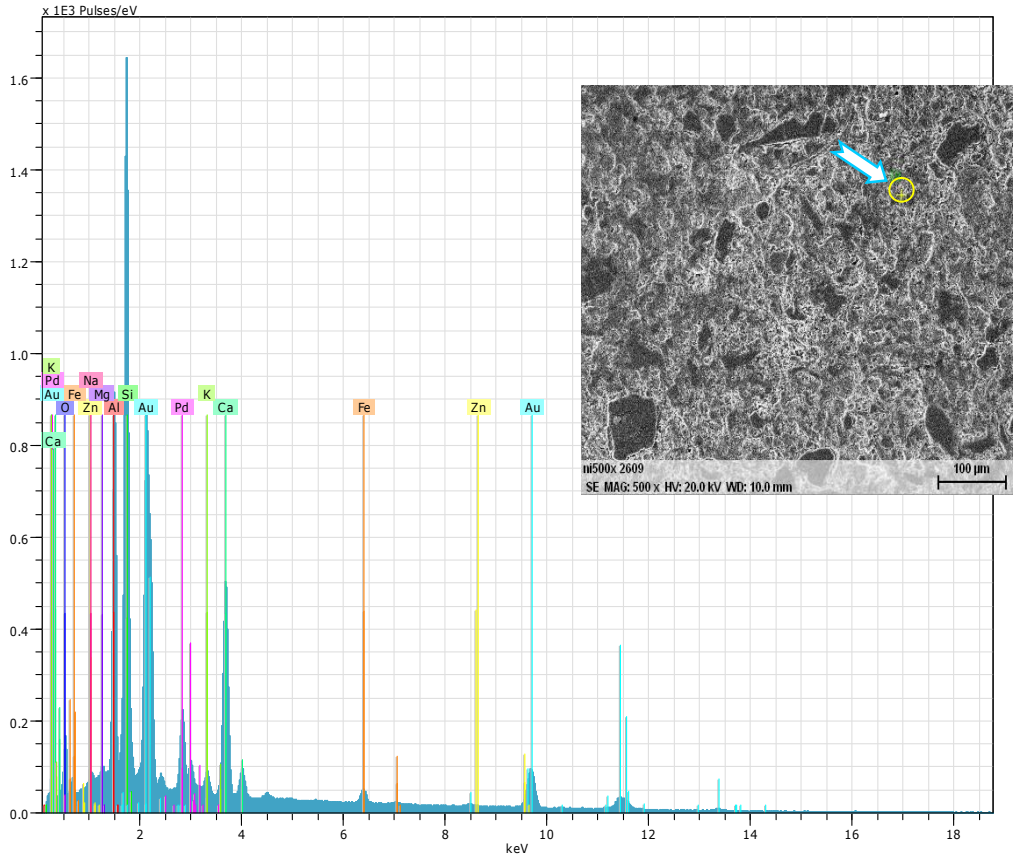


Şekil 7.33. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %25 Nevşehir pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü (500 büyütme).

Stoneware ve Duvar Karo bünyeleri karşılaştırıldığında iki ürün grubunun da, gerek hammaddeleri ve gerekse üretim şekilleri birbirinden tamamen farklı olduğu görülür. Bu farklılık, ürün özelliklerini yansıtmaktadır. Stoneware ürünler 1200 °C ve üzerinde pişirilerek pekişen, sert porozitesi düşük, sağlıklı ürünlerdir. Stoneware ürünler ise pekişmiş yapısı sayesinde mikrop barındırmaz. Duvar Karosu bünyelerin pişirim sıcaklıkları stoneware ürünlerden daha düşük olduğu için poroz (su geçirgen) ürünlerdir. Bunun sonucunda, seramik ürünlerde uzun süreli kullanımlarda, su emmesinden kaynaklanan sır çatlakları ortaya çıkabilir. Ayrıca pişirim sıcaklığının düşük olmasından dolayı, sır sert bir darbeyle çatlayabilir. Stoneware ürünler binlerce yıl rengini değiştirmeden kalabilmesi, su emmemesi, iç ve dış bükey deformasyona uğramaması, rüzgar yüklerine karşı (520 kg/cm²) eğilme mukavemetinin olması, asitlerden etkilenmemesi, yüksek kırılma mukavemetine sahip olması hijyenik olması ve bakteri barındırmaması gibi özellikleri nedeniyle dış cephe kaplama malzemeleri yerine tercih edilmektedir. Uygun şekilde pişirilmiş bünyeler sert, dayanıklı, su emmesiz, termal şok direnci yüksek ve sır ile çok sıkı bağlıdır. Şekil 7.34.'te duvar karosu bünyesine uygulanan %15 Isparta pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü gösterilmiştir.

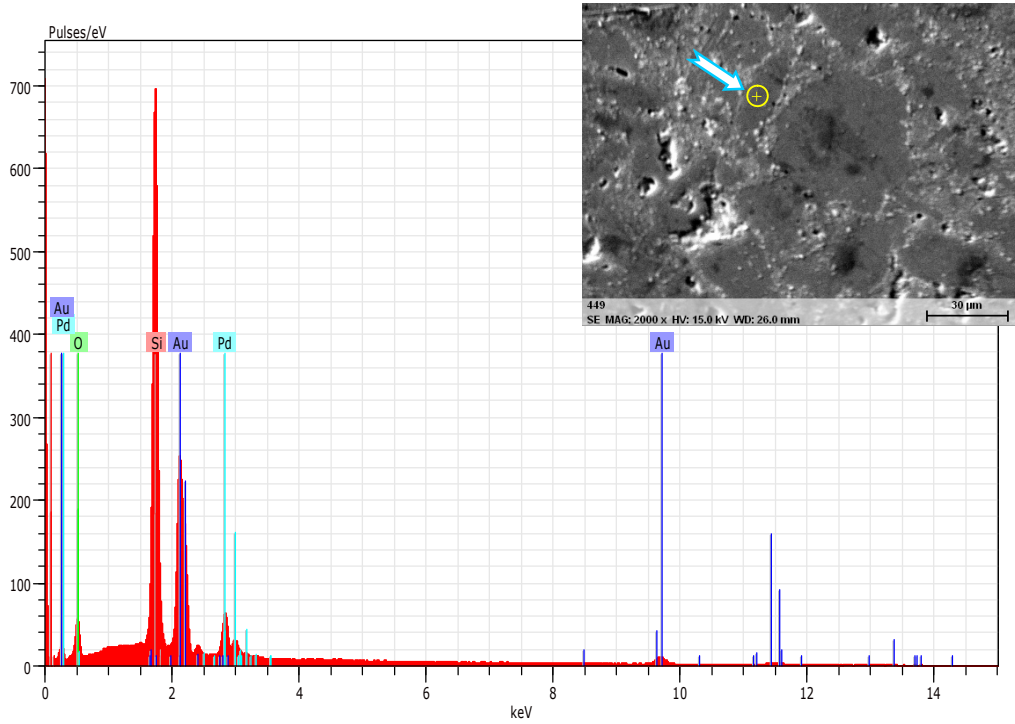


Şekil 7.34. Duvar karosu bünyesine uygulanan %15 Isparta pomza ilaveli L₂ sırrına ait dağlanmış yüzeyin ikincil elektron görüntüsü.



Şekil 7.35. Duvar karosu bünyesine uygulanan %15 Isparta pomza ilaveli L₂ sırrına ait EDX analizi.

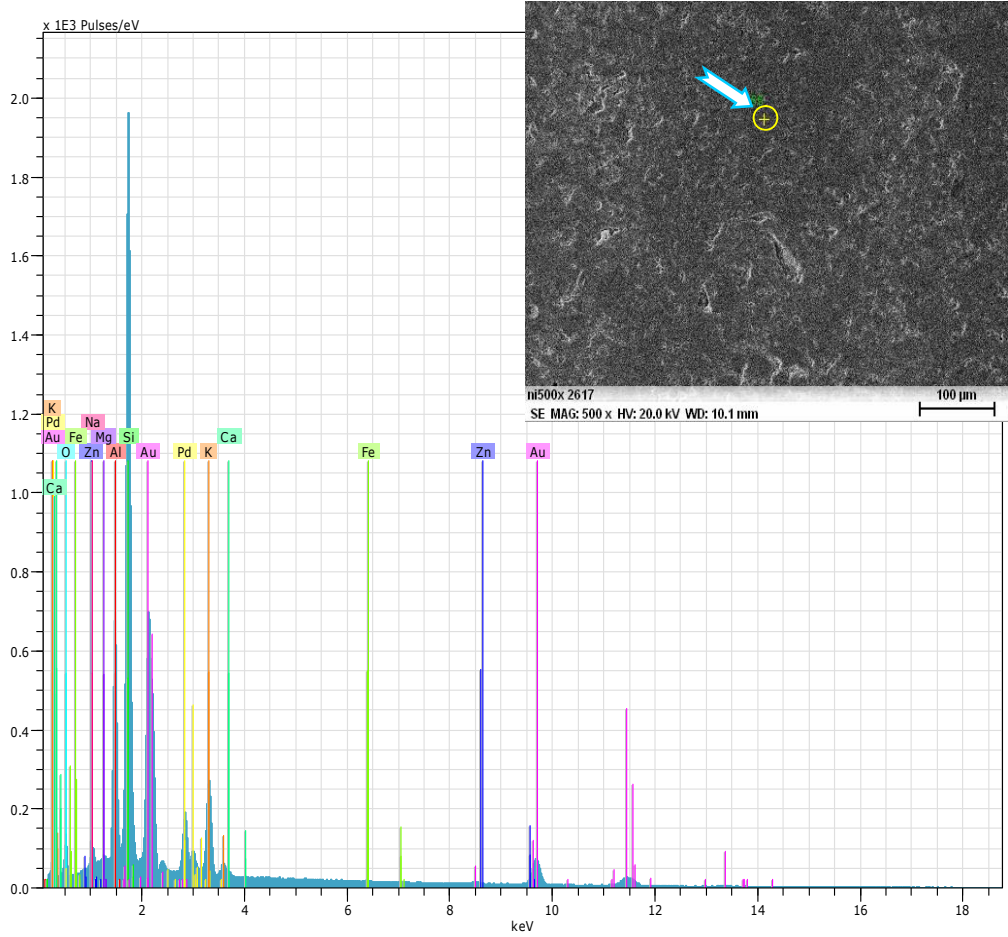
Alınan görüntüde nokta ile belirlenmiş bölüme EDX analizi yapılmıştır. Çıkan sonuç Şekil 7.35’de görülmektedir. Duvar karosu bünyesine uygulanan %15 Isparta pomza ilaveli L₂ sırrına ait EDX analizinde % 41,84 SiO₂, % 22,35 Al₂O₃, % 14,43 CaO, % 1,80 Fe₂O₃, % 0,53 MgO, % 0,29 Na₂O ve % 18,38 ZnO belirlenmiştir. Söz konusu sonuçlar XRD analizleri ile kombine bir şekilde incelendiğinde sistemdeki silisyum, kalsiyum ve çinko oksit oranı hardistonit’in varlığının kanıtıdır. Sistemdeki yüksek alüminyum oksit miktarı ise sır reçetesine katılan potasyum feldispat, kaolin ve Isparta pomzasından gelmektedir.



Şekil 7.36. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %15 Nevşehir pomza ilaveli L₂ sırrındaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.

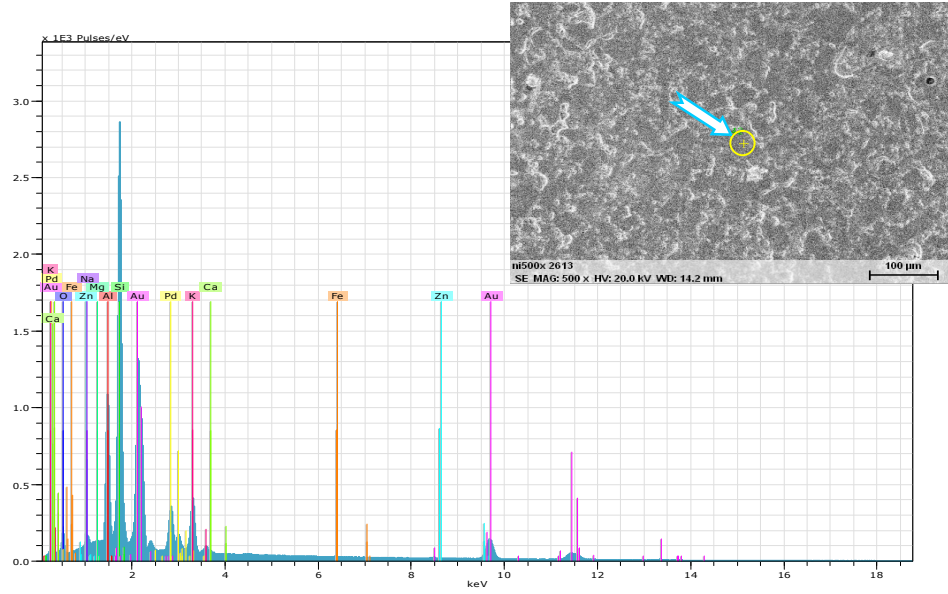
Alınan görüntüde Şekil 7.36’da nokta ile belirlenmiş bölüme EDX analizi yapılmıştır. İşaretli nokta bir kuvars tanesidir ve %100 silisyum dioksitten oluşmaktadır. Yapılan çok sayıda EDX çekiminde standart süperbeyaz L₂ reçetesi, %15 Isparta pomza katkılı L₂ reçetesi ve %25 Isparta pomza katkılı L₂ reçetesinde de kuvars taneleri belirlenmiştir. Böylece XRD çekimlerinde belirlenen kuvars pikleri EDX analizinde de doğrulanmıştır. Seramiklerde birçok faz devreye girer. Hammaddelerin katı fazı, ergimiş sır matrisinin sıvı fazıdır. Sinterlenmiş cam faz, soğutulmuş sırdır. Pişirim prosesi boyunca hem kimyasal hemde yapısal

değişikler gerçekleşir. Malzeme değişiklikleri faz anlamındadır. Örneğin kuvars silikanın kristal fazıdır. Tüm kuvars parçaları aynı kimyasal kompozisyon ve aynı hegzagonal kristal yapıya sahiptir. Ancak parlak sır sadece camsı fazdan oluşur. Kuvarsın kimyasal kompozisyonu hala SiO_2 'dir fakat artık kristalin değildir. Sırda pişirmeden sonra çok fazla kuvars üründe homojen olmayan cam parçalarına neden olur. Ayrıca bu bileşim alkali elementler açısından zengin olur. Buna karşılık, pişirmeden sonra sırda daha az kuvars üründe cam parçalarının homojenliğini sağlar ve silis açısından zengin kompozisyonu oluşturur. Sırda kalıntı kuvars miktarı sır çatlamasını etkiler.



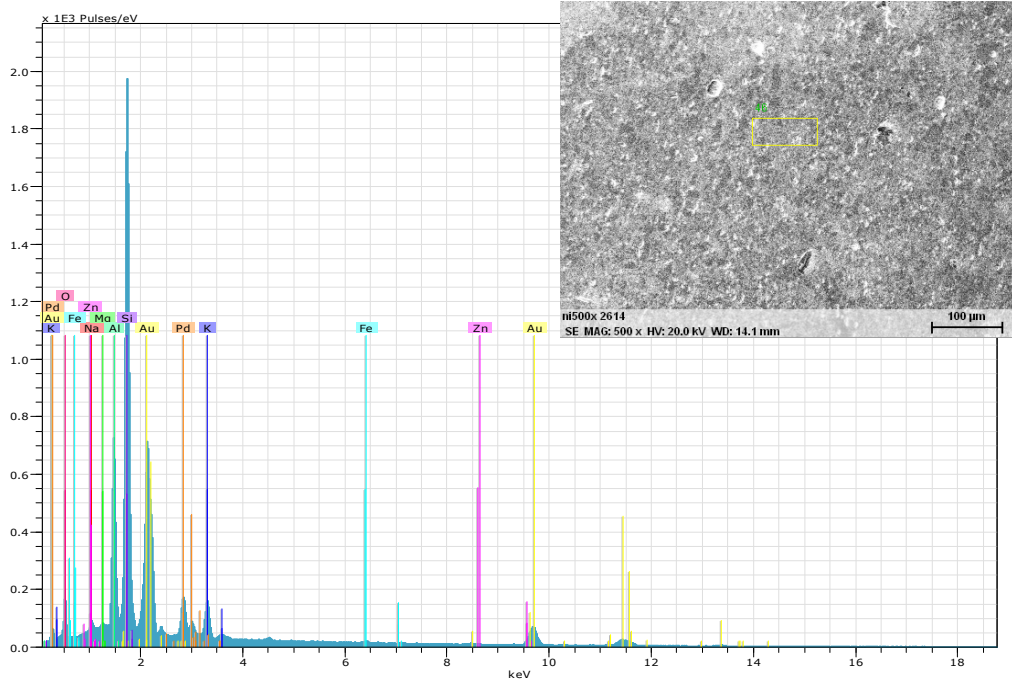
	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Fe_2O_3	ZnO
Analiz yapılan nokta	1,30	1,27	18,54	55,29	6,11	0,08	0,18	17,23

Şekil 7.37. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %25 Isparta pomza ilaveli L_2 sırdaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.



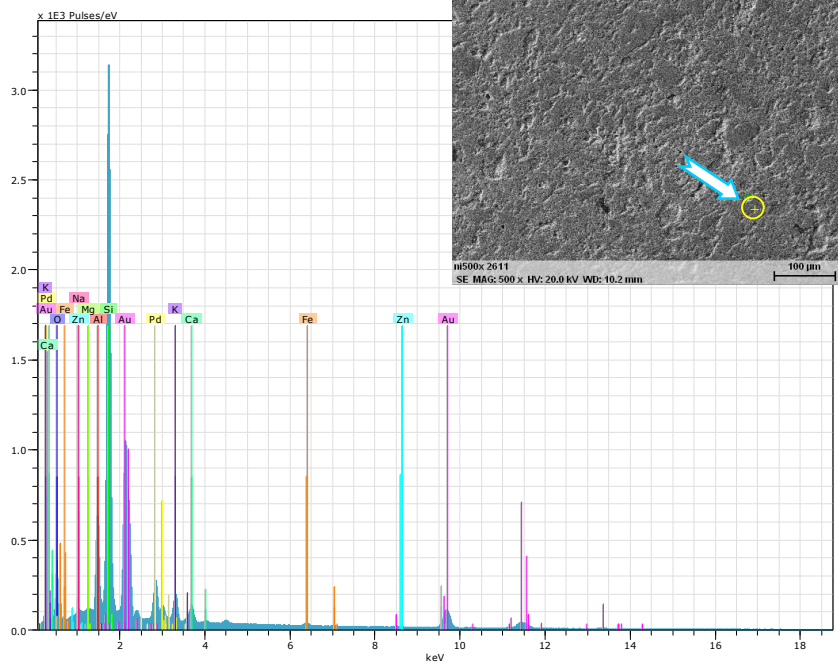
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	ZnO
Analiz yapılan nokta	1,40	1,63	19,49	51,49	5,39	0,02	0,08	20,48

Şekil 7.38. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %15 Isparta pomza ilaveli L₂ sırandaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.



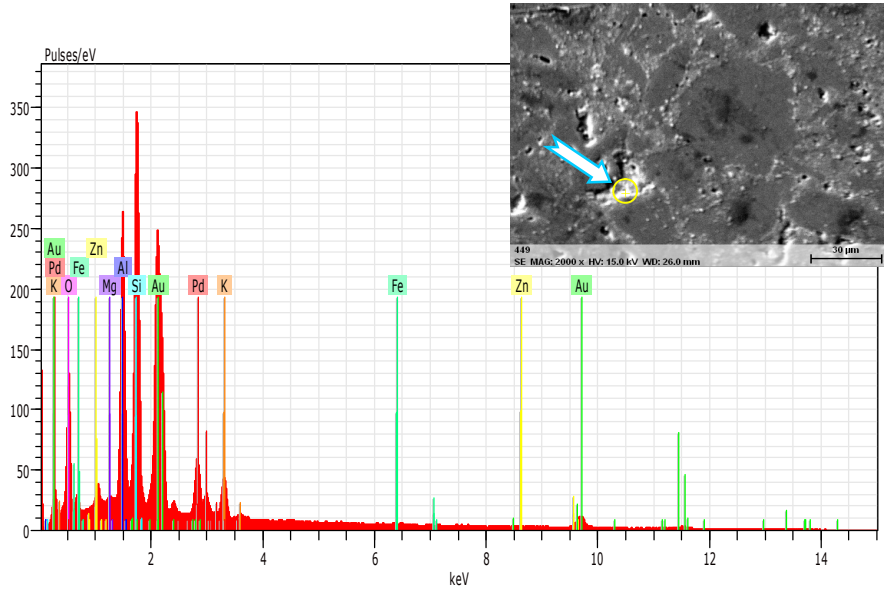
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	ZnO
Analiz yapılan bölge	0,92	1,35	20,30	57,56	2,99	-	0,30	16,57

Şekil 7.39. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan standart L₂ sırandaki işaretli noktadan alınan EDX analizi.



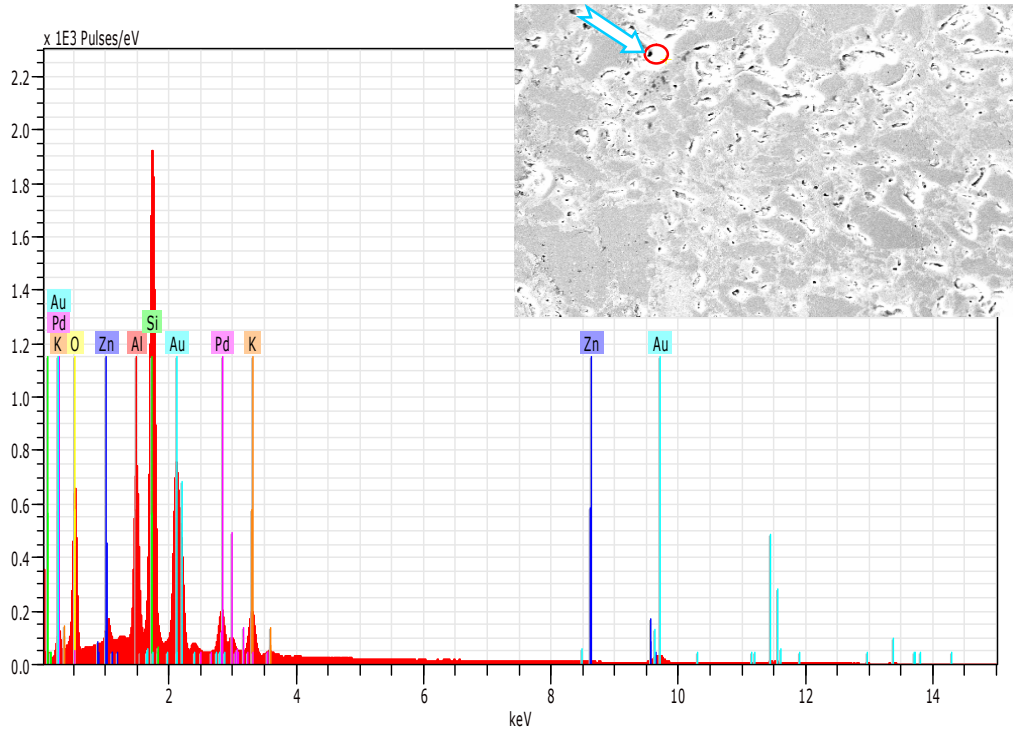
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	ZnO
Analiz yapılan bölge	0,57	1,23	12,24	63,17	2,35	1,61	0,52	18,31

Şekil 7.40. Duvar karosu bünyesine uygulanan % 20 Isparta pomza ilaveli L₂ sırrına ait EDX analizi.



	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	ZnO
Analiz yapılan bölge	-	0,64	24,39	41,11	2,69	-	1,52	29,65

Şekil 7.41. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan %15 Nevşehir pomza ilaveli L₂ sırrındaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu.



	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	ZnO
Analiz yapılan bölge	-	-	17,02	56,31	4,31	-	-	22,36

Şekil 7.42. Süperbeyaz stoneware bünyesine uygulanan % 25 Nevşehir pomza ilaveli L₂ sırdaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.

Sonuçların birbiriyle tutarlılığını daha iyi analiz edebilmek için çok sayıda EDX analizi yapılmıştır. Bu analizler sonucunda bütün numunelerdeki ZnO miktarı yüksek çıkmıştır.

8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Hazırlanan sırların tamamına endüstriyel şartlarda hızlı tek pişirim rejimi uygulanmıştır. Sırların renk ve parlaklık değerleri ile yüzey görünümü karşılaştırması referans sırların değerleri ve görünümüne göre yapılmıştır.

Monoporoz üretimin fırından gelebilecek en önemli hatalar sırların çatlaması ve deformasyondur. Bu hataların ikisinin de başlıca sebebi sırlar ve bünyenin ısıl genişleme katsayıları arasındaki farktan kaynaklanır. Bu yüzden kullanılan hammaddelerin termal davranışlarının çok iyi bilinmesi gerekir. Ayrıca bu hataların oluşumu ilk soğutma aşamasında 750 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştiğinden buradaki süreyle de ayarlanabilir. Getirilen duvar karosu bünyesinin genişleme katsayısı kuvars ve karbonat içeriğinin az olmasından dolayı düşüktür. Yapılan dilatometre testinin sonucunda Eczacıbaşı duvar karosu bünyesinin ısıl genişleme katsayısı $64,607 \cdot 10^{-7}$ 1/K olarak tespit edilmiştir. Angopsuz maselere L₂ standart sırların uygulanmasıyla herhangi bir sırlar çatlaması görülmemiştir. Bu değer hızlı tek pişirim duvar karosu için 70-80 10^{-7} 1/K arasında olmalıdır. Standart sırlar reçetesinin ısıl genişleme katsayısı $78,207 \cdot 10^{-7}$ 1/K olarak tespit edilmiştir. Teorik olarak sırlar ile bünyenin uyum halinde olması için ısıl genişleme katsayılarının eşit olması gerekmektedir. Elde edilen ısıl genişleme katsayısı deneysel sonuçları kuramsal sonuçları desteklememiştir.

Pratik ve uygulamalar sırların ısıl genişleme katsayısının bünyeden yaklaşık %5 daha küçük olması gerektiğini göstermektedir. Süper beyaz stoneware bünye reçetesinin ise ısıl genişleme katsayısı ise $70,381 \cdot 10^{-7}$ 1/K olarak tespit edilmiştir. Kuvars sinterleme sırasında 200-270 °C arasında, α kristobalit β kristobalite dönüşür ve % 2,83'lük bir hacim artışı yaratır, bu durum sırların ısıl genişleme katsayısını oldukça artırmaktadır. Bu yüzden sırlar ve bünye arasında ısıl genişleme katsayısı uyumsuzluğunu gidermek için her iki bünye reçetesine de kuvars ilavesi yapılmalıdır. Ya da bundan sonraki çalışmalarda L₂ sırlarına uyum sağlayacak angop geliştirilmesi araştırılabilir. Çünkü angobun ısıl genişleme katsayısı, bünye ve sırların ısıl genişleme katsayıları arasında bir değer olduğundan bünye ve sırlar arasında gerekli uyumu sağlayacak bir tabaka oluşturur. Diğer bir seramik fabrika-

sından getirilen angoplu masseler ile L_2 standart sınırın genişleme katsayılarının uygun olmamasından sır çatlama görülmüştür.

Duvar karosu sır reçeteleri sertlik değerleri karşılaştırıldığında Nevşehir pomzası oranı arttıkça sertlik değerinin %20 Nevşehir pomzası ilavesine kadar doğrusal olarak arttığı gözlemlenmiştir. %25 Nevşehir pomza ilavesiyle ise sertlik değerinin aniden düştüğü görülmüştür. Sertlik değeri açısından bakıldığında %20 Nevşehir pomzası katkılı sınırın en uygun reçete olduğu belirlenmiştir. Isparta pomza ilaveli surların sertlik ölçümleri incelendiğinde ise doğrusal bir artış gözlenmemiştir. %10 Isparta pomza katkılı sır reçetesi sertlik açısından bakıldığında en uygun reçetedir. Süper beyaz stoneware bünyesine uygulanan reçetelerde ise %15 Isparta pomza katkılı reçetenin yüksek sertlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Fırınlarda ve kurutma işlemlerindeki ısı enerjisi miktarı göz önünde bulundurulduğunda birim maliyetin oldukça önemli bir bölümü enerji maliyeti oluşturmaktadır. Bu nedenle sıra oluşturan hammaddelerden ergitici olarak kullanılan hammaddelerinden pişirim sıcaklığını düşüren hammaddeler kullanıldığında enerji maliyeti yönünden de oldukça avantajlı olduğu gözlenmiştir. Özellikle cam, sır gibi saf hammaddelerin kullanıldığı üretimlerde hammadde tedariki oldukça zor ve maliyeti yüksektir. Ayrıca daha az enerji tüketimi ile üretilen ürünler bugünün piyasasında bilinçli tüketici tarafından ilgi gören, pazar payı yüksek ürünler haline gelmiştir. Enerji tüketimindeki bu düşüş bu bağlamda da avantaj sağlamaktadır. Bilhassa enerji maliyetleri seramik üretimi yapan diğer ülkelere oranla daha yüksek olan ülkemizde enerji maliyetlerini düşürücü çalışmaların yapılması kaçınılmazdır. Üretim esnasında tüketilen enerjilerin azaltılması sadece maliyetleri düşürmekle kalmayıp bugün dünyanın problemi haline gelmiş olan küresel ısınmayla mücadeleye katkı sağlamaktadır. Bu nedenle araştırmacılar alternatif hammaddeler kullanarak üretim maliyetini düşürmeye çalışmaktadırlar. Bu çalışmada feldispat ve frit yerine pomza kullanılarak daha az maliyetli hızlı tek pişirim duvar karosu kompozisyonu geliştirilmesi amaçlanmıştır. Sonuç olarak pomza fiziksel-mekaniksel ve karakterizasyon teknikleri (XRD, SEM) incelendiğinde standart sıra göre daha ucuz ve daha iyi bir malzemedir.

9. KAYNAKLAR

- [1] Tanışan, H. H., Yer ve Duvar Karosu Üretiminde Yeni Alkali Kaynakları, 36, 1988.
- [2] Sarıışık, A., Ersoy, B. ve Sarıışık, G., Dikmen S., Pomzanın Karakterizasyonu ve Su İçerisinde Elektrokinetik Özelliklerinin Belirlenmesi, 7. Endüstriyel, Mineral Sempozyumu, 25-27, Şubat 2009.
- [3] Poyraz Bohaç H., Töre İ., Erginel N. ve Ay N., Sırlı Tuğla Kiremit Ürünlerinde Isparta Pomzasının Kullanımı, III. Uluslararası Pişmiş Toprak Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 244-250, Haziran 2003.
- [4] Tozanç, B., ve Yiğit, Y. Yalıtımlı Hafif Yapı Malzemesi Pomza, MTA Genel Müdürlüğü, Enerji Tasarrufunda Jeotermal Enerjinin Isı ve Yalıtımlı Hafif Yapı Malzemelerinin Önemi Sempozyumu, 1999.
- [5] Leonelli, C., Manfredini, T., ve Siligardi, C. (2002), "New Tile Glaze Families Based On Glass Ceramic Systems", International Ceramics Journal, 31-35, Nisan 2002.
- [6] Mingarro, C.F. "Invited Conferance", The Proceedings of the Congress Qualicer 1994, Castellon, İspanya, Mart 1994.
- [7] Henkes, E. V., Onodo, Y.G. ve Carty, M.W, Science of Whitewares, The American Ceramic Society, 358-359, 1996.
- [8] Shaw, K., Ceramic Glazes, Applied Science, Elsevier Pub., Londra, 1971.
- [9] Gönül, A., Albit Triyaj Atığının Yer Karosu Sırlarında Değerlendirilmesi, Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 2000.
- [10] Ibanez, A., Pena, P., Sandoval, F., Gonzalez, J: M., Modification of the İnert Component in Wall Tile Bodies, The American Ceramic Society Bülleten, 71, No.11, 1661-1668, 1992.
- [11] Fugmann, K: G., Reh., H., How to Produce Tiles, Interceram, 1-13, 1992.

- [12] Brusa, A., Bresciani, A., Using a Multipurpose Tile Body, The American Ceramic Society Bulletin, **74**, No.9, 1995.
- [13] Sanchez, E., Garcia, J., Sanz, V., Ochandio, E., Raw Material Selection Criteria for the Production of Floor and Wall Tile & Brick, **6**, No.4, 15-21, 1990.
- [14] Fuante, C.D., Sanfeliu, T., Mineralogical Transformation in Fring and Their Application in Quality Control, Tile & Brick, **6**, No. 4, 21-23, 1990.
- [15] Reed, J.S., Introduction to The Principles of Ceramic Processing, New York State College of Ceramics, Alfred University, New York, 1989.
- [16] Escardino, A., Single Fired Ceramic Wall Tile Manufacture, Tile & Brick, **9**, No.2, 73-77, 1993.
- [17] Fugmann, K: G., Reh., H., How to Produce Tiles, Interceram, 1-13, 1992.
- [18] Kara, F.,Seramik Proses Teknikleri Ders Notları, Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 1995.
- [19] Goleanu, A., Experiments with Decorative Glazes, Key Engineering Materials, 264-268, 2004.
- [20] Torres, F. J., Alarcon, J., Pyroxene based Glass Ceramics as Glazes for Floor Tiles, Journal of the European Ceramic Society, 349-355, 2005.
- [21] Kartal, A., Sır ve Sırlama Tekniği, Çizgi Matbaacılık, Ankara, 1998.
- [22] Alptekin K. “Cam Seramik Sırların Geliştirilmesi”, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2003.
- [23] http://hun.pamukkale.edu.tr/ders_notlari/malzeme_bilgisi/Malzeme_ders5_sertlik.pdf.
- [24] http://wwwdishekdergi.hacettepe.edu.tr/ht_dergi/makaleler/20063.sayi_makale_6.pdf.
- [25] Eppler R. A. ve Eppler, D.R., “Controlling the Gloss of Leadless Glazes”, Ceram. Eng. Sci. Proc., 16, 40-45, 1995.
- [26] Yılmaz M. “Vitrifiye Sektöründe Kullanılan Seramik Hammaddelerinin Tane Dağılımının Pişirme Öncesi ve Sonrasındaki Mekanik Etkilere Karşı Değişiminin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2003.

- [27] Aras, A., “Kaolinit-İllit-Kuvars Bünye Mikroyapılarının Taramalı Mikroskopta İncelenmesi” , 13 Uluslararası Elektron Mikroskopi Kongresi Bildiriler Kitabı 1-4 Eylül METU, Ankara, 535-543, 1997.
- [28] Meng Liu , Jun-Ichiro Takagi , Akira Tsukuda “Investigation of Strength Degradation and Strength Recovery Via Short Time Heating for Ground Alumina Ceramics with Different Grain Size”, Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Yokohama National University, 276-280, 2003.
- [29] Burzacchini, B., Paganelli, M., Christ, G. H.; Ceram. Eng. Sci. Proc. 17(1); “Examination of Fast- Fire Frits and Glazes Using a Hot Stage Microscope at Different Heating Rates”, Ferro Corporation; İtalya; 60-66, 1996.
- [30] Arcasoy A, “Seramik Teknolojisi”, Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Yayın no:2, 166-167, 196-198, 203-214, 226-229, Mart 1983.
- [31] Tanışan H., Tanışan M., “Hızlı Çift Pişirim Fayans Üretiminde Dilatasyon Sorunları” Seramik Sırları ve Boyaları Semineri Bildiriler Kitapçığı, 162-176, 1998.