

46408

**HIZLI PIŞIRIM YÖNTEMİYLE
SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Erol GÖRGÜLÜ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14-09-1995

Tezin Savunulduğu Tarih : 18-09-1995

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Serdar ÖZGEN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İsmail DUMAN

Doc. Dr. Süheyla AYDIN

**İ.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

EYLÜL 1995

ÖNSÖZ

Bu tezin seçiminde ve her aşamasında fikir, öneri ve desteğinden faydalandığım Hocam Sayın Prof. Dr. Serdar ÖZGEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında deneylerime ve araştırmalarım yardımcıları esirgemeyen ve bana yol gösteren Vitra Eczacıbaşı Yapı Gereçleri A.Ş. Araştırma-Geliştirme Şefi Sayın Metin KOÇ'a, Geliştirme Mühendisi Sayın Alper SAKA'ya ve tüm laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Tezin hazırlanması sırasındaki katkılarından dolayı Fabrika Müdürü Sayın Nihat YILDIRIM'a, Teknik Müdür Sayın İzzet ERTÜRK'e, Üretim Grup Şefi Sayın Haluk YETİŞ'e ve tüm fabrika çalışanlarına ayrıca teşekkür ederim.

Ürünlerin pişirilmesi sırasındaki yardımlarından dolayı Fırınlar Şefi Sayın Kerim KARA ile fırınlar bölümü çalışanlarına ve tezin yazılması sırasındaki katkılarından dolayı Sayın Oğuz ODABAŞI'na, Sayın Orhan Durmaz'a, Sayın Birol Topçu'ya ve Sayın İsmail Karacan'a teşekkür etmek isterim.

Son olarak tüm öğrenimim boyunca büyük gayret sarfeden ve maddi-manevi desteğini eksik etmeyen aileme, sevgi ve saygılarımı sunmayı kendime görev sayıyorum.

Eylül 1995

Met. Müh. Erol GÖRGÜLÜ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	ix
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. SAĞLIK GEREÇLERİ SERAMİKLERİ ÜRETİMİ	2
2.1. Sağlık Gereçlerinin Türkiye'deki Durumu.....	2
2.2. Üretim Teknolojisi.....	4
2.2.1. Seramik Bünyede Kullanılan Hammaddeler.....	4
2.2.1.1. Özlü Seramik Hammaddeleri.....	5
2.2.1.2. Özsüz Seramik Hammaddeleri.....	8
2.2.2. Seramik Sırlarında Kullanılan Hammaddeler....	10
2.2.2.1. Albit (Sodyum Feldispat).....	10
2.2.2.2. Ortoklas (Potasyum Feldispat).....	10
2.2.2.3. Kaolen.....	10
2.2.2.4. Kuvars.....	11
2.2.2.5. Mermer.....	11
2.2.2.6. Dolomit.....	11
2.2.2.7. Wollastonit.....	12
2.2.2.8. Alümina.....	12
2.2.2.9. Zirkonyum Silikat.....	12
2.2.2.10. Çinko Oksit.....	12
2.2.3. Çamur Hazırlama İşlemleri.....	13
2.2.3.1. Reçeteye Göre Hammaddelerin Karışımı.....	13
2.2.3.2. İstenilen Fiziki Özelliklere Getirilmesi.....	13
2.2.4. Şekillendirme.....	14
2.2.5. Sır Hazırlama İşlemleri.....	15
2.2.6. Sırlama.....	15
2.2.7. Pişirme ve Teknolojisi.....	16
2.2.7.1. Pişirme (Sinterleşme).....	16
2.2.7.2. Pişirme Teknolojisi.....	19
BÖLÜM 3. SAĞLIK GEREÇLERİ İÇİN HIZLI PİŞİRME.....	23
3.1. Sinterleme Teorisi.....	23
3.1.1. İtici Güç.....	23
3.1.2. Sinterleşme Mekanizmaları.....	24
3.1.2.1. Sıvı Faz Sinterleşmesi.....	25
3.1.2.2. Reaktif Sıvı Sinterleşmesi.....	28
3.1.3. Sinterleşme Aşamaları.....	28
3.1.3.1. Başlangıç Aşaması:Yeniden Düzenlenme.....	28
3.1.3.2. Orta Aşama : Çözeltinin Tekrar Çökmesi.....	29
3.1.3.3. Son Aşama : Birleşme.....	29
3.1.4. Sinterleşmeyi Etkileyen Faktörler.....	30

3.2. Hızlı Pişirme Teknolojisi.....	31
3.2.1. Avantajları Ve Dezavantajları.....	32
3.2.2. Hızlı Pişirim Fırınları (Roller Fırınlar).....	33
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	34
4.1. Kullanılan Hammaddeler.....	34
4.1.1. Bünyede Kullanılan Hammaddeler.....	34
4.1.1.1. Killer.....	34
4.1.1.2. Kaolenler.....	38
4.1.1.3. Feldispat.....	39
4.1.1.4. Kuvars.....	39
4.1.1.5. Iskarta Kırığı.....	39
4.1.1.6. Katkı Malzemeleri.....	40
4.1.2. Sırda kullanılan Hammaddeler.....	41
4.2. Hammadde ve Numune Hazırlama İşlemleri.....	41
4.2.1. Çamur Hazırlama İşlemleri.....	41
4.2.2. Sır Hazırlama İşlemleri.....	44
4.3. Numunelerin Pişirilmesi.....	45
4.4. Numuneler Üzerine Yapılan Deneyler.....	47
4.4.1. X-Işınları Difraksiyon Analizi.....	47
4.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi....	47
4.4.3. Kuru, Pişme ve Toplu Küçülme Tespiti.....	47
4.4.4. Su Emme Deneyi.....	48
4.4.5. Kuru Dayanım Testi.....	48
4.4.6. Deformasyon Testi.....	49
4.5. Deneylerde Kullanılan Bünye Reçeteleri.....	49
4.6. Deneylerde Kullanılan Sır Reçeteleri.....	51
BÖLÜM 5. DENEYLERİN SONUÇLARI.....	52
5.1. 22 Saat Pişirim Sonuçları.....	52
5.2. 12 Saat Pişirim Sonuçları.....	57
5.3. 8 Saat Pişirim Sonuçları.....	64
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	68
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	73

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. 1980-1993 dönemi sağlık gereçleri üretim-tüketim gelişimi [1].....	3
Şekil 2.2. $(\text{SiO}_4)^{-4}$ tetrahedri [5].....	6
Şekil 2.3. Şematik kaolinit strüktürü [5].....	6
Şekil 2.4. Kuvarsın ısı dönüşümleri [5].....	9
Şekil 2.5. Tünel fırın kesiti [3].....	20
Şekil 2.6. Kamaralı fırın kesiti [16].....	22
Şekil 3.1. Düz bir plaka üzerine düşmüş bir sıvının şematik görünüşü [17].....	26
Şekil 3.2. Roller fırın [19].....	33
Şekil 4.1. A Tünel Fırını pişirme rejimi.....	45
Şekil 4.2. B Tünel Fırını pişirme rejimi.....	46
Şekil 4.3. Kamaralı Fırın pişirme rejimi.....	46
Şekil 5.1-a Feldispat oranı ile kuru dayanım ve su emmenin değişimi.....	53
Şekil 5.1-b Feldispat oranı ile toplu küçülmenin ve deformasyonun değişimi.....	54
Şekil 5.2-a X500 büyütmeli Ç2 bileşimi (22 saat ve 1220°C)...	56
Şekil 5.2-b X1500 büyütmeli Ç2 bileşimi (22 saat ve 1220°C).	56
Şekil 5.3-a Feldispat oranının toplu küçülme ve su emme üzerine etkisi.....	57
Şekil 5.3-b Feldispat oranının deformasyon ve su emme üzerine etkisi.....	58

Şekil 5.4. X1500 büyütmeli Ç3 bileşimi (22 saat ve 1220°C)....	59
Şekil 5.5. X1500 büyütmeli Ç4 bileşimi (12 saat ve 1240°C)....	59
Şekil 5.6-a X750 büyütmeli Ç3 bileşimi (12 saat ve 1240°C)...	63
Şekil 5.6-b X1500 büyütmeli Ç3 bileşimi (12 saat ve 1240°C)..	63
Şekil 5.7-a Feldispat oranının toplu küçülme ve su emme üzerine etkisi.....	65
Şekil 5.7-b Feldispat oranının deformasyon ve su emme üzerine etkisi.....	65
Şekil 5.8-a X750 büyütmeli Ç4 bileşimi (8 saat ve 1250°C).....	67
Şekil 5.8-b X1500 büyütmeli Ç4 bileşimi (8 saat ve 1250°C)....	67



TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. 1992-1994 dönemi sağlık gereçleri ekonomik göstergesi (ton) [1].....	2
Tablo 3.1. Sinterleşme mekanizmaları [17].....	24
Tablo 4.1. Kil ve kaolen grubu hammaddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	35
Tablo 4.2. Hammaddelere yapılan pişirme işlemleri sonuçları..	36
Tablo 4.3. Özsüz hammaddelerin kimyasal analizleri.....	40
Tablo 4.4. Sır hammaddelerinin kimyasal analizleri.....	42
Tablo 4.5. Deneylerde kullanılan bünye reçeteleri.....	50
Tablo 4.6. Deneylerde kullanılan sır reçeteleri.....	51
Tablo 5.1. 22 saat pişirim sonuçları.....	52
Tablo 5.2. Ç2 bileşiminin X-ışınları difraksiyon analizi.....	55
Tablo 5.3. 12 saat pişirim sonuçları.....	60
Tablo 5.4. 8 saat pişirim sonuçları.....	60
Tablo 5.5. Ç3 bileşiminin X-ışınları difraksiyon analizi.....	62
Tablo 5.6. Ç4 bileşiminin X-ışınları difraksiyon analizi.....	66

ÖZET

Bu tezin ilk bölümünde sağlık gereçlerinin üretim teknolojisi teorik olarak incelenmiştir. Pişirme yöntemlerindeki farklılıklar nedenleriyle birlikte anlatılmıştır.

Sağlık gereçleri kil, kaolen, feldispat ve kuvarsdan oluştuğu için bu hammaddelerin ayrı ayrı karakterizasyonları yapılmıştır. Sonuçta ürünler bu hammaddelerin optimizasyonu şeklinde üretildiği için hammaddeleri tanımak hem üretim hatalarını gidermeye yardımcı olur hem de kaliteyi artırır.

Bu çalışmada amaç, pişirme hızını artırmaktır. Bu yüzden, hızlı pişirim için çeşitli bünye ve sır reçeteleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bünye ve sır reçeteleri, önce pişirme süresi 22 saat ve sıcaklığı 1220°C olan A Tünel Fırınında, sonra pişirme süresi 12 saat ve sıcaklığı 1240°C olan B Tünel Fırınında pişirilmiştir. Bu iki pişirim sonuçlarından yararlanarak kamaralı fırında 8 saat ve 1250°C'ta hızlı pişirim işlemi uygulanmıştır. Sonuçta, sağlık gereci standartlarına uygun pişirim sonuçları elde edilmiştir.

Tünel fırınlarda enerji tüketimi 1200 kcal/1kg ürün iken hızlı pişirim yapılan roller fırınlarda 750-1000 kcal/1 kg ürün'dür. Bu da hızlı pişirimin enerji tasarrufu açısından gerekliliğini ortaya koymaktadır. Bu çalışmada hızlı pişirim işlemi roller fırın imkanı bulunmadığı için kamaralı fırınlarda yapılmıştır. Kamaralı fırında elde edilmiş sonuçlar fırın koşulları göz önüne alınarak roller fırınlara uygulanabilir.

THE PRODUCTION OF SANITARYWARE WITH FAST FIRING PROCESS

SUMMARY

Fast firing of sanitaryware is a recent phenomenon with certain known advantages, the foremost of which is the increase in productivity. This study, carried out in cooperation with the prominent sanitaryware manufacturer of the country, aims to develop the principles for the successful application of the fast firing with emphasis on the use of domestic raw materials. The parameters to be investigated are body and glaze formulation and firing regime. The current body and glaze formulations applied in the production are modified in a systematically manner. The effects of certain additive raw materials in these formulations are investigated for their adaptability in the fast firing process. The properties of samples prepared from experimental body formulations, such as slip rheology, drying, firing and total shrinkage, water absorption, dry strength, deformation and glaze formulations, such as surface aspects are determined as quality assessment.

Fast firing process have been utilized very commonly for ceramic tiles in recent years with known certain advantages. In the case of ceramic sanitaryware also, fast firing have been developed relatively at a later state with the realization of following conditions:

- Advanced stage of development of firing technology through rapid combustion technique and new furnace design,
- Utilization of microprocessor-controlled regulation systems,
- Developments in furnace materials and kiln car systems.

The transitions from conventional to fast firing of sanitaryware have required, among other equipmental and operational aspects, necessary changes in raw material formulations of slips. Raw material recipes should be carefully manipulated in order to achieve product properties similar to that with conventional firing.

It is the subject of this study, carried out in cooperation with a prominent sanitaryware manufacturer, to investigate the effect of different firing regimes on properties of sanitaryware bodies and to

develop the body formulation to render it suitable for a fast firing regime. In the context, the effects of various additives were also studied to evaluate their contribution to the raw material recipe. The current industrial recipe has been taken as the basis of the study that was further developed by changing the contents of the present raw materials in the recipe.

Three different ball clays (Ball Clay A, Ball Clay B, Ball Clay C), two china clays (China Clay A, China Clay B), sodium feldspar, quartz and scrap (crushed rejects) were used in the present industrial sanitaryware body formulation. Wollastonite, alumina and talc additives were included the body formulation. Ball Clay A and China Clay B were imported from England. China Clay A was imported from Bulgaria. Other body raw materials were provided from Turkey.

Samples from these clays were fired at 22-hour and 12-hour cycles (two different tunnel kilns were available with maximum firing temperatures of about 1220°C and 1240°C respectively) to compare their shrinkage and water absorption properties.

Ball Clay A exhibited exceptionally high dry strength with low deformation, however contained high amount of organic matter that resulted in samples with black core after firing in both kilns. In order to prevent this problem, samples from this clay were prepared with 10% Alumina addition to facilitate removal of gases during sintering. As a result, black coring was completely eliminated in 22-hour firing cycle and considerably in 12-hour cycle. Black coring and rapid sintering of the surface resulted in samples with higher shrinkage and lower water absorption values for this ball clay.

Ball Clay B has lower dry strength than A, but on the other hand much less organic matter and hence black core is not observed after firing of this clay. Ball Clay B was also distinguished by its high sinterability that was exhibited by the higher shrinkage and much lower water absorption value's comparison with Ball Clay A. The higher temperature of 12-hour cycle caused a lower water absorption for this type of clay.

Ball Clay C exhibited higher L.O.I compared with Ball Clay A and B. Consequently, the total shrinkage of this clay is higher than the others. When the two different firing cycles were compared,

12-hour cycle resulted in higher shrinkage and lower water absorption values, again due to the higher firing temperature.

China Clay A exhibited very low deformation and a high strength compared with China Clay B. The shorter firing cycle produced samples with higher total shrinkage and lower water absorption similar to the Ball Clays B and C.

China Clay B had higher deformation than that of A and contained more total alkali oxides. Consequently, the higher liquid phase content during firing resulted in much lower water absorption value. Comparison of firing cycles again indicated higher total shrinkage and low water absorption for the shorter cycle. Black coring was not observed in the samples from both types of China Clays and firing color was white in both cases.

The sodium feldspar contains over 10% Na_2O , whereas quartz contains almost 4% Al_2O_3 , both having very low L.O.I. values. The scrap, which is from products rejected due to defects, was ground so that the amount of particles above 180 μ was maximum 4%.

Sodium feldspar (albite), potassium feldspar (orthoclase), quartz, calcium carbonate, dolomite, wollastonite, alumina, zinc oxide and zirconium silicate were used in the industrial sanitaryware glaze formulation. Wollastonite, quartz and zirconium were respectively imported from Finland, Belgium and Australia. Other glaze raw materials were provided from Turkey

Hard raw materials, feldspar, quartz and scrap, were ground in a ball mill for about 25000 revolutions. Ball clays and china clays were added to this slip with a mixer for a certain stirring period. The resulting mixtures were passed through a 180 μ sieve and water contents of the slips were adjusted. The final slips were required to have constant liter-weight values of 1800-1815 gr/lit and Brookfield viscosity values of 500-600 cP. The slips were also sieved through 90, 63 and 32 μ sieve such that total percentage above these sieves would be 9.5-11.0%. Samples were cast from these slips for shrinkage, water absorption, deformation and dry strength measurements.

Three different firing regimes were employed for these samples:

- 1- 22-hour firing with max temperature of 1220°C (tunnel kiln)
- 2- 12-hour firing with max temperature of 1240°C (tunnel kiln)
- 3- 8-hour firing with max temperature of 1250°C (shuttle kiln)

Properties drying, firing and total shrinkage, X-rays diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), water absorption, dry strength and deformation were evaluated.

Ten body and eight glaze recipes were prepared such that the raw materials contents were varied systematically and the effects of some additives could be investigated.

Recipes' 1-5 in the body formulations were prepared such that feldspar was continuously replaced by quartz. Ball clay contents were varied in Recipe 6-7. Wollastonite, alumina and talc additives, each of 4%, were included in the formulation by Recipes 8-10.

Alumina contents in the glaze formulations were increased because it is a refractive material. Recipes were prepared such that calcium carbonate and dolomite were continuously replaced by wollastonite.

According to firing regime of 22-hour, the decreasing feldspar resulted in a decrease in total shrinkage, dry strength and deformation, and an increase in water absorption. Feldspar can be transformed into liquid phase and then glass phase during sintering. The increasing feldspar resulted in an increase in liquid phase and glass phase. Moreover, vitrification rate could be high.

According to firing regime of 12-hour : As feldspar was continuously replaced by quartz, total shrinkage and deformation decreases, and water absorption increases. The increase of Ball Clay A resulted in a considerable increase of dry strength and also sharp decrease in water absorption, possibly partly due to increase of feldspar as well. When additions of 4% each of wollastonite, alumina and talc are compared, dry strength was observed to increase slightly in that order, same as total shrinkage values. Alumina addition caused a sharp increase of water absorption on one hand, and decrease of deformation on the other hand.

According to firing regime of 8-hour : When the feldspar was decreased in the formulations, total shrinkage, dry strength and deformation was decreased, but water absorption was increased. Wollastonite and talc additives resulted in a sharp increase in vitrification rate but alumina a slow increase. Because alumina is more refractive than wollastonite and talc.

Comparing 22-hour and 12-hour firing regimes : 12-hour firing regime's temperature is higher than 22-hour so sintering rate is high. The higher temperature the increasing liquid phase. Also, total shrinkage and deformation was increased, and water absorption was decreased.

Comparing 12-hour and 8-hour firing regimes : When the higher temperature resulted in an increase in total shrinkage and deformation, and a decrease in water absorption.

In this study, the body and glaze formulations were developed for 8-hour firing regime in the shuttle kiln. Properties required from a sanitaryware body should be, dry strength min. 28 kg/cm², total shrinkage 11.0±0.5%, water absorption max. 0.5%, deformation 40±2 mm. Taking these figures into consideration, for the 8-hour firing regime, this formulations is suitable for the optimum fast firing formulation. Sanitarywares are fired with the roller kiln in the ceramic industry, but this study was made shuttle kiln. Therefore, this formulations apply to roller kiln but kiln conditions must not forget.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Seramik sağlık gereçleri, kil, kaolen, feldispat ve kuvars gibi maddelerin su ile çeşitli oranlarda karıştırılması, döküm yoluyla şekillendirilmesi, sırlanması ve pişirilmesi suretiyle elde edilen sert seramik ürünler olarak tanımlanabilir. Hijyenik bir sağlık gerecinin su emmesinin %0.5'den az olması gerekmektedir.

Sağlık gereçlerinin döküm yöntemiyle şekillendirilmesinde en önemli aşamayı şekillendirmede kullanılacak olan döküm çamurunun hazırlanması oluşturur. İyi bir döküm çamuru hazırlamak için çamur özelliklerinin tespiti ve ayarlanması gerekir.

Sağlık gereçleri üretiminde en önemli aşama pişirmedir. Çünkü üretim prosesinin hızı pişirme hızı ile orantılıdır. Hızlı pişirim işlemi, sağlık gereçlerinde önemli bir teknolojik gelişme olarak nitelendirilebilir. Hızlı pişirim ile daha az enerji tüketimi ve hassas camlaşma işleminin kontrolü sonucunda optimum kalite elde edilir.

Bu çalışmanın amacı, sağlık gereçleri üretiminde üretim hızını kontrol eden pişirme süresini kısaltmaktır. Bunun için çeşitli bünye ve sır reçeteleri hazırlanmış ve kısa pişirim uygulamalarında denenmiştir.

BÖLÜM 2. SAĞLIK GEREÇLERİ SERAMİKLERİ ÜRETİMİ

2.1. Sağlık Gereçlerinin Türkiye'deki Durumu

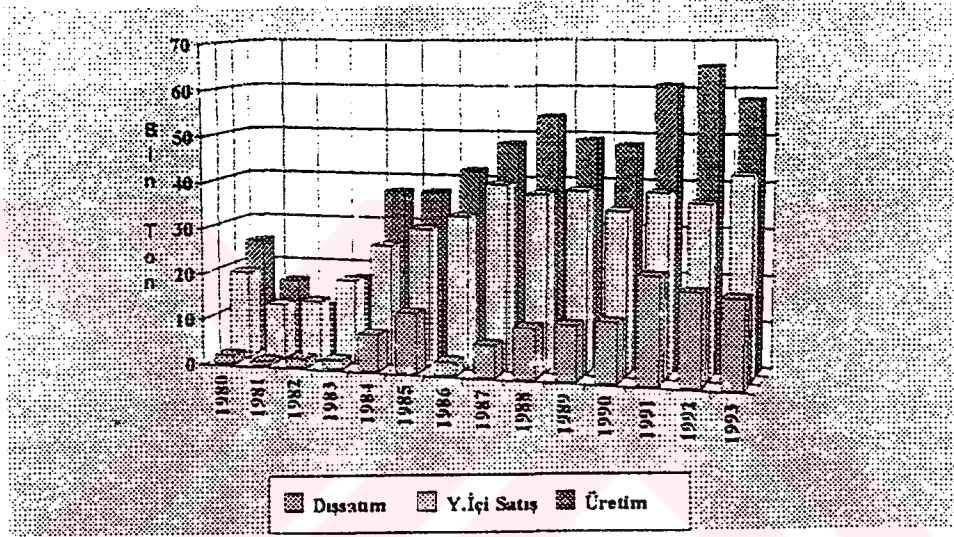
1960'a kadar tamamı ithal edilen Seramik Sağlık Gereçleri'nin yerli üretimi için, ilk olarak 1958 yılında Eczacıbaşı Seramik Tesisleri'nde araştırmalara başlanmış ve 1960 yılından itibaren 3000 ton/yıl kapasite ile üretime geçilmiştir. Aynı yıllarda kurulma çalışmalarına başlanan Yarımca Porselen Gereçleri Ünitesi, 1960 ihtilali nedeniyle gecikmeli olarak 1967 yılında üretime alınmıştır. 1980-1993 dönemi sağlık gereçleri üretim-tüketim gelişimi Şekil 2.1.'de, 1992-1994 dönemi ekonomik göstergesi Tablo 2.1.'de verilmiştir[1,2].

Tablo 2.1. 1992-1994 dönemi sağlık gereçleri ekonomik göstergesi (ton) [1]

	Gerçekleşen			Tahmin	Değişim (%)
	1992	1993	1994/9	1994	94/93
Kapasite	72.000	76.000	57.375	76.500	1
Üretim	65.302	58.155	45.950	65.000	12
Kapasite Kul. Or. (%)	91	77	80	85	8
Yurt İçi Satış	36.558	42.617	26.969	40.000	-6
Dışalım	1.851	3.578	1.087	2.500	-30
Yurt İçi Tüketim	38.409	46.195	28.056	42.500	-8
Dışsatım	19.905	18.875	20.747	25.000	32

Bu alt-sektörde altı üretici şirket bulunmaktadır. Bu şirketler Eczacıbaşı (Bozüyük) A.Ş., Serel Seramik A.Ş., Eczacıbaşı (Kartal) A.Ş., Toprak Seramik A.Ş., Yarımca Porselen T.A.Ş. ve Kalevit

A.Ş.'dir. Ancak alt-sektörde faaliyet gösteren altı büyük üreticinin yanı sıra 1980'li yılların ikinci yarısından sonra ülkemizin çeşitli coğrafik bölgelerinde 30'a yakın küçük ölçekli işletme üretime başlamıştır. Bu işletmeler genellikle büyük üreticilerin ürünlerini kopya ederek ucuz maliyet yapıları ile iç pazarda önemli oranlarda pay elde etmişlerdir. Hesaplanan toplam kapasiteleri 27 bin ton olup, alt-sektördeki toplam kapasitenin yaklaşık %25'ini oluşturmaktadır[1,2].



Şekil 2.1. 1980-1993 dönemi sağlık gereçleri üretim-tüketim gelişimi [1]

1993 yılında alt-sektördeki kapasite kullanım oranı ortalama %77.0'dır. Bu oran bazı şirketlerde %99.2'ye kadar yükselmiş, bazılarında ise %65.0'a kadar düşmüştür. Yurt içi satış miktarı 42.6 bin ton'dur. Dışsatım miktarı ise 18.8 bin ton'dur. Bu, toplam üretimin %32.5'ini teşkil etmektedir. Yıllık dışsatımın miktar olarak %80'i Avrupa Birliği (AB) ülkelerine yapılmaktadır. Dışsalım miktarı da 3.6 bin ton'dur. Dışsalım, çoğunlukla İtalya ve Almanya'dan lüks konutlar ve turistik tesisler için getirilen üst-kalite grubundaki gereçleri kapsamaktadır.

1970'li yılların başında yaşanan petrol krizi bu alt-sektörü de etkilemiştir. Üretim teknolojisinde uygulanan geleneksel döküm sistemi hızla artan yakıt ve işçilik maliyetleri, ayrıca geniş işletme alanı ihtiyacı nedeniyle karlı olmaktan çıkmıştır. Özellikle AB ülkelerinde yapılan teknolojik araştırmalar sonucu üretimin muhtelif proseslerinde önemli gelişmeler sağlanmıştır. Şimdilerde üreticiler kuvars feldispat gibi hammaddeleri nihai boyutlarda öğütülmüş vaziyette torbalı olarak, kil ve kaolenleri yıkanmış olarak temin etmekte. Turbo karıştırıcılarda önce kil ve kaolen açılmakta, daha sonra kuvars ve feldispat ilave edilerek bilyalı değirmene ihtiyaç olmadan çamur hazırlanmaktadır. Hızlı tünel fırın ve roller fırınlara bağlı olarak yardımcı pişirme malzemeleri de hafifletilmiş veya azaltılmıştır. Böylece birim yakıt sarfiyatları düşürülmüştür. Kamara ve mekik fırınlar sayesinde defolu mamüllerin tamiri geliştirilmiş ve toplam verim artırılmıştır. Hızlı pişirim, orta ve yüksek basınçlı şekillendirme, robotik sırlama ve şekillendirme, kurutma, sırlama, fırın arabalarına yükleme ve boşaltma işlemlerinde otomasyona geçiş bu alt-sektörde kalitenin iyileştirilmesi ve verimin yükseltilmesine çok olumlu etkisi olan önemli gelişmelerdir. Bu teknolojik gelişmelere paralel olarak, ülkemizde de orta ve büyük ölçekli üreticiler üretim hatlarını modernize etmişler, yeniler ise en modern teknolojileri uygulamışlardır.

1980'li yılların sonuna kadar alt-sektör satışları büyük ölçüde yurt içi tüketimine yönelik olup ihracatın toplam satışlar içindeki payı %10 civarında seyrederken, bu yıllardan itibaren ihracatın payı %20'nin üzerine çıkmış ve 1993 yılında %33'e ulaşmıştır. İhracat ilerisi için ümit vermektedir[2].

2.2. Üretim Teknolojisi

2.2.1. Seramik Bünyede Kullanılan Hammaddeler

Seramik bünyede kullanılan hammaddeler özlü ve özsüz hammaddeler olarak iki gruba ayrılır:

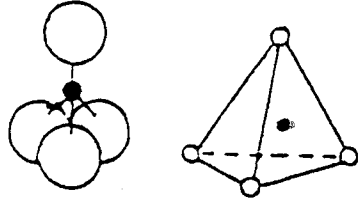
1.Özlü seramik hammaddeleri : Su ile yoğrulabilen, dağılmadan kolaylıkla şekillendirilebilen kurudukları zaman verildikleri şekli muhafaza eden hammaddeleri özlü seramik hammaddeleri olarak adlandırabiliriz.

2.Özsüz seramik hammaddeleri : Çok ince öğütölseler bile su ile kolayca şekil verilemeyen, şekil verilebilse dahi bir dış etken ile şeklini kaybedip dağılan maddeleri özsüz seramik hammaddeleri olarak tanımlayabiliriz.

2.2.1.1. Özlü Seramik Hammaddeleri

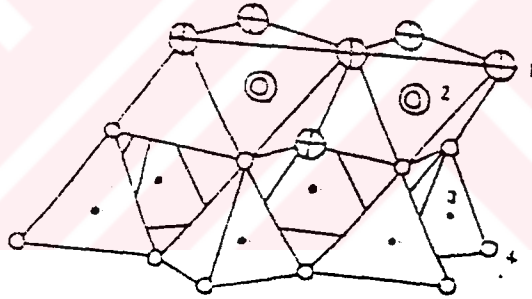
Özlü seramik hammaddelerinden kil ve kaolenin anaç kayası, jeolojik devirlerde oluşmuş olan feldispatlardır. Bu feldispat kayalar (porfir, granit vs.) çeşitli jeolojik devirlerde, jeolojik ve fiziki şartların etkisiyle yer yer değişime uğramışlardır[3]. Feldispatın sıcaklık, yüksek basınç ve CO₂ etkisiyle ayrışmasına kaolinizasyon adı verilir. K₂O ve Na₂O gibi bazik oksitlerin çözünerek ortamdan uzaklaştığı bu tepkimeler sonucu, geriye yabancı maddelerin yanında kaolinit kalır[4]. Kaolinit genelde çoğu plastik seramik hammaddesinin esas mineralidir. Su içeren bir alüminyum silikat olan kaolinit, mineral olarak Al₂(Si₂O₅).(OH)₄ grubundan oluşur. Si₂O₅ grubu tipik olup, yaprak veya kat dokulu silikatların belirtisidir.

Şekil 2.2.'de gösterildiği gibi silikatların esas yapı taşı, ortada silisyum iyonunun bulunduğu dört oksijen iyonlu bir tetrahedr (dört yüzlü) yapıdır. Merkezdeki Si iyonu (+4 değerlikli) -2 değerlikli dört komşu oksijen iyonlarının birer valansları ile birleşir. Oksijen iyonlarının arasına sızabilen Si iyonu bozulmaz bir özellik göstererek (SiO₄)⁻⁴ tetrahedronu oluşturur.



Şekil 2.2. $(\text{SiO}_4)^{-4}$ tetrahedri[5]

Kat dokulu silikalarda bu $(\text{SiO}_4)^{-4}$ tetrahedri sekizgen (oktahedr) dokulu ağda birleşir. Kaolinitin mineral yapısı Şekil 2.3.'de görüldüğü gibi iki tabakalı olup, bu tabakalar tetrahedr ve oktahedr tabakalarıdır[5].



Şekil 2.3. Şematik kaolinit strüktürü (1-OH, 2-Al, 3-Si, 4-O, iyonları)[5]

Kil : Kil, tane büyüklüğü 2 mikrondan küçük olanların çoğunlukta olduğu, ıslatıldığında plastik, ısıtıldığında sürekli sert kalan hidrate alüminyum silikat minerallerinden oluşan bir sistem olarak tanımlanır. Kaolen ile aynı kimyasal yapıya sahip bir kaolinitir. Kilin kaolene göre farkı, kaolenden ayrılan tanelerin su ile sürüklenip toplanması sırasında killerin incelmesi ile kilin plastiklik kazanmış olmasıdır. Kilin bu plastik özelliği, seramik ürünlerinin şekillendirilmesinde yararlanılan en önemli yanını oluşturur[3,4].

Taşıma sırasında geçtikleri yollar ve yataklardaki anorganik ve bitkisel maddeleri de birlikte sürükleyerek taşırlar. Böylece bünyelerine metaloksitler, karbonatlar (Ca, Mg), sülfatlar, kömür, humus gibi yabancı maddeler de karışır. Genelde karışan bu maddeler, kilin safsızlığını, kalitesini ve beyazlığını bozucu etkiler yaparlar.

Doğadaki killeri, değişik zaman ve yerlerde oluştuğundan birbirine göre çok farklılıklar arzeder. Çeşitli yabancı maddeler ile beraber çöktükleri için klasik kaolinit formülü olan $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ şeklinde kile rastlamak hemen hemen imkansızdır. Genelde kimyasal formülüne metaloksitlerin, alkalilerin ve SiO_2 'nin ilave edildiği görülür.

Kil mineralini meydana getiren zerreler ince altıgen plakalar şeklindedir. Sulandırılmış kilin çökmesi, plakaların yüzmesi ve negatif elektrik yüklü olması nedeniyle birbirlerini itme özelliklerinden dolayı çok yavaş olur. Killeri bu özellikleri ile sulu seramik çamurlarında süspansiyon görevi de görürler ve kendileri yavaş çökerken diğer kolay çöken ağır malzemeleri de taşıyarak karışımın çökmesini geciktirirler. Killerin ısıya dayanımı da bünyesine karışan organik, metaloksit ve diğer organiklerin miktarına bağlı olarak değişir. Kil bünyesinde; metaloksitler, karbonatlar, sülfatlar ve feldispatlar arttıkça ısıya dayanım azalır ve kil düşük derecelerde ergir, kaynar ve kabarır.

Kaolen : Kaolen, killere göre daha saf bir kaolinit olup, bünyesinde killerde olduğu kadar yabancı, organik ve anorganik maddeler bulunmaz. Bu nedenle daha yüksek ısıya dayanıklı ve pişme renkleri daha beyazdır. Kaolenler de killeri gibi suda açılmasına rağmen killeri kadar plastik olmayıp daha özsüzdürler. Kaolinit ihtiyacı daima ürünün özelliğine göre kil ve kaolenin çeşitli oranlarda karışımı ile elde edilir.

2.2.1.2. Özsüz Seramik Hammadeleri

Feldispat : Kil ve kaolenin anaç kayası olan feldispat, bünyesindeki alkaliler ile (Na_2O ve K_2O) kil ve kaolenlere göre ergime derecesi düşük olan bir seramik hammaddesidir. Seramik ürünleri oluşumunda, feldispat bünyedeki alkali oranına bağlı olarak sinterleşme ve camlaşmayı sağlar. Feldispatlar sert mineraller olup üretim prosesi içinde öğütölmeleri gerekmektedir. Feldispatlar kimyasal olarak alkali alümina silikatlarıdır[3].

Seramik sanayiinde en çok albit ve ortoklaslar kullanılır:

Potasyum Feldispat (Ortoklas)	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Sodyum Feldispat (Albit)	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

Feldispatlar, saf sodyum ve potasyum feldispatı olarak pek yok gibidir. Potasyum feldispatlarda bir miktar sodyum, sodyum feldispatlarda da bir miktar potasyum bulunur. Ayrıca feldispatlar içinde bir miktar kuvars ve kaolen de bulunmaktadır. Aynı şekilde kaolen ve killerin içinde de çeşitli oranlarda feldispat bulunur. Saf potasyum feldispatın (ortoklas) erime sıcaklığı 1170°C , sodyum feldispatın (albit) ise 1120°C 'dir. Sodyum feldispat, potasyum feldispattan daha fazla reaktiftir. Feldispatlar eridikten sonra bünyelerinde %90 cam faz, %10 serbest SiO_2 içerirler[6].

Kuvars : Yeryüzünün bilinebilen kısmının %25'ini oluşturur. Doğada kristal olarak dağ kristali, ametist, kuvarsit, topaz, nefes taşı ve kristal kuvars kumu şekilde, amorf olarak ise kieselgur (diatomit), flint ve silika taşları şekillerinde bulunur[5].

Bir seramik bünzenin, kil gibi plastik ve dolgu niteliği olan hammaddeler yanında, kuvars gibi plastik olmayan ve yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutacak bir maddeye de gereksinim vardır. Kuvars tabiatda ve ülkemizde en yaygın bulunan seramik hammaddelerindendir. Sert bir mineraldir. Öğütölerek kullanılması

gerekmektedir. Bu nedenle ekonomik olması dikkate alınarak en fazla kuvars kumu olan şekli kullanılır[3].

Kuvars katkısı çamurda şu etkileri gösterir:

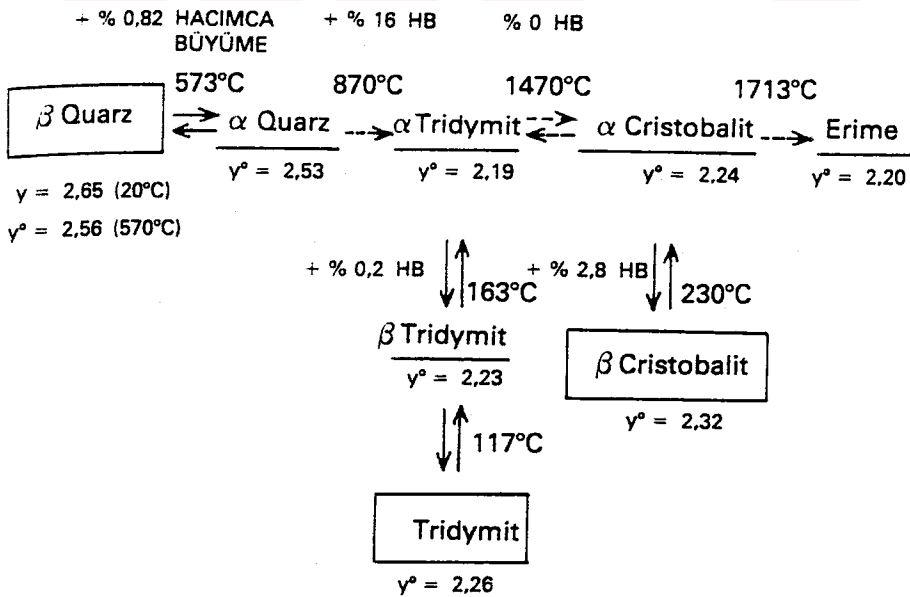
a) Çamurun bağlayıcı özelliği ve kuru direnci, katkı oranı arttıkça azalır.

b) Pişmiş çamurda gözeneklilik ve su emme artar.

c) Kuru ve pişme küçülmesi değerlerinde azalma ortaya çıkar. Katkı oranının çok artması ile birlikte küçülme yerine büyüme görülür.

d) Plastikliği düzenlemeye yardımcı olur ve pişme sırasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir.

Kuvars kristalleri tabiatta, kuvars, kristobalit, tridimit şeklinde bulunmaktadır. Şekil 2.4.'de görüldüğü gibi bu üç kristal şekli sıcaklık değişimlerinde birbirlerine ve yine kendi aralarında farklı olan kristal yapılarına dönüşürler[5].



Şekil 2.4. Kuvarsın ısı dönüşümleri[5]

Kuvarsın bu ısı dönüşümleri seramik pişiriminde çok önemlidirler. Seramik hammaddelerinin hepsi ısı karşısında hacmen küçülürler. Ama kuvars hacmen büyür. Dönüşüm sıcaklıklarında hacim değişiklikleri olacağından bu sahalarda ani sıcaklık değişmelerinden sakınmak ve bu noktalardan yavaş geçmek gerekir. Aksi halde çatlamalar meydana gelir[3].

2.2.2. Seramik Sırlarda Kullanılan Hammaddeler

2.2.2.1. Albit (Sodyum Feldispat)

Kimyasal formülü $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 'dir. Erime sıcaklığı 1120°C 'dir. Yapısındaki alkali (Na_2O) oranına göre, sırlarda eriticilik özelliği gösterir. Ancak alkaliler yüksek genleşme katsayısına sahip olmaları nedeni ile, sırlarda çatlama hatasına yol açmaya yatkındırlar. Alkaliler içinde bulunan Na_2O , bu hataya K_2O 'dan daha fazla yol açar. Alkaliler, renk veren oksitler için iyi bir çözücüdür. Sırın viskozitesini düşürür. Bu nedenle alkalice zengin sırların erime intervalinin dar olduğu söylenebilir. Sırlarda erime intervali olarak, yumuşamanın başladığı nokta ile, tam erimenin olduğu noktalar arasında kalan sıcaklık alınabilir.

2.2.2.2. Örtoklas (Potasyum Feldispat)

Kimyasal formülü $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 'dir. Sırlarda albit ile aynı özellikleri gösterir. Örtoklasın erime sıcaklığı (1170°C) albitten daha yüksek olduğu için erime intervalini biraz genişletir. Genleşme katsayısı albitten daha düşüktür.

2.2.2.3. Kaolen

Kimyasal formülü $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Sırlarda, sırlanacak yarı mamülün üzerine sırın iyi tutunmasını sağlamak ve sırın çökmesini önleyerek onu askıda tutmak için kullanılır.

2.2.2.4. Kuvars

Kimyasal formülü SiO_2 'dir. Sırlarda cam oluşturuıcı olarak tanımlanabilen SiO_2 , bu görevini ancak bazı oksitler ile uygun oranlarda birleştiiği zaman yapar. Sırda SiO_2 oranının artması ile orantılı olarak, sırn erime sıcaklığı da yükselir. Kuvars, düşük olan genleşme katsayısından yararlanılarak, sırlarda ortaya çıkan sır çatlaklarının giderilmesinde de kullanılır. Bu önlem alınırken kuvarsın sır içine en ince şekilde dağıtılması gerekir. Sırn kimyasal maddelere karşı direçli olması, SiO_2 'nin belirli orana yükseltilmesi ile sağlanır.

2.2.2.5. Mermer

Bu hammaddenin kimsayal formülü CaCO_3 , ortalama sertliği 3 ve erime sıcaklığı 2700°C 'dir. Pişme sırasında aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir:



Bu reaksiyondanda görülebileceği gibi ateş zaiyatı çok yüksektir. Pişme sırasında çok fazla gaz çıkarır ve sırda yüzey hatalarına sebep olabilir. Yapısında bulunan CaO sır ile çamur arasında bir ara tabakanın oluşmasını sağlar. Bu ara tabaka sır ile çamur arasındaki gerilimleri belli bir ölçüde karşılayarak, sır çatlaklığının önlenmesine yardım eder. Sırlardaki CaO oranı 0.25 molün üzerine çıkarsa, sırdaki parlaklık yerini matlığa bırakır.

2.2.2.6. Dolomit

Bu hammaddenin kimyasal formülü $\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$ 'dür. Ama pişme sonrası yapısında CaO ve MgO bulunur. Sıra katkı oranı arttıkça sırn matlaştırır. Düşük genleşme katsayısı nedeni ile sır çatlamasını önlemede yardımcı olur. Dolomit katkılı sırlarda büyük

ölçüde sert yüzeyler elde edilir. Bu sırlar, asit ve bazlara karşı direçlidirler.

2.2.2.7. Wollastonit

Lifli bir kalsiyum silikat olup formülü CaO.SiO_2 şeklindedir. Sertliği 4.5-5 dolayındadır. Sırlarda mermer ihtiyacının olduğu yerlerde kullanılır ve benzer özellikleri gösterir. Ateş zaiyatı mermerden çok düşüktür ve pişme sırasında gaz çıkartmaz. Mermerden farklı olarak yapısında SiO_2 içerdiği için daha iyi bir ara tabaka oluşmasına yol açar.

2.2.2.8. Alümina

Formülü Al_2O_3 ve erime noktası 2070°C 'dir. Sırlarda erime noktasını belirgin bir şekilde yükseltir. SiO_2 ile uygun oranda birleştiği zaman, sırn matlaşmasını ve kristal ayrışmasını engeller. Aynı zamanda sıra geniş bir erime intervali kazandırır. Al_2O_3 sırlarda viskoziteyi yükselttiği gibi, sırların kimyasal direnç kazanmasını da sağlar[5,7,8].

2.2.2.9. Zirkonyum Silikat

Kimyasal formülü $\text{ZrO}_2.\text{SiO}_2$ 'dir. Tabiatta kum hali ile bulunan zirkonyum silikat çok ince öğütülmesi halinde sırlarda örtücülük elde edilir[3].

2.2.2.10. Çinko Oksit

Kimyasal formülü ZnO 'dur. 0.3 mole kadar ZnO ilavesi parlaklığı artırıcı, 0.3 molün üzerinde ise matlaştırıcı ve erimeyi geciktirici bir etki yapar. Sırın esnekliğini de artıran ZnO , sahip olduğu düşük genleşme katsayısı nedeni ile, sırlarda çatlamayı önleyici rol oynar. ZnO sırn kimyasal etkilere karşı direncini de artırır[5].

2.2.3. Çamur Hazırlama İşlemleri

2.2.3.1. Reçeteye Göre Hammaddelerin Karışımı

Çamur reçetesi, özlü ve özsüz hammaddelerin çeşitli ürün tiplerine göre farklı oranlarla birbirine karışımı ile oluşur. Sert olan özsüzler sulu ortamlarda bilyalı değirmenlerde öğütülerek, özlü olan kil ve kaolenler de açıcılarda su ile açılarak yeteri kadar tane iriliğine getirildikten sonra birbirlerine karıştırılarak reçetenin tüm hammaddelerinin bir araya gelmesi sağlanır.

2.2.3.2. İstenilen Fiziki Özelliklere Getirilmesi

Litre Ağırlığı : Çamur hazırlama işlemi genellikle sulu sistemle yapılmaktadır. Sulu bir çamurun önemli özelliklerinden biri, 1 litre çamur içindeki kuru madde miktarının ne kadar olduğunun tesbiti ve olması gereken miktara ayarlanması için litre ağırlığının tesbiti gerekmektedir. Litre ağırlığı, 1000 cm³ hacmindeki çamurun ağırlığıdır.

Tiksotropi : Bekleyen sulu çamurun akıcılığındaki değişimin, çamurun döküm kalıplarından geri boşalmasını engellemeyecek sınırdaki kalmasını sağlamak için tesbit edilir. Tiksotropinin istenilen sınırdaki kalması da litre ağırlığı, elektrolit ve kullanılan suyun sertliği ile ayarlanabilmektedir[3].

Viskozite (Akıcılık) : Brookfield gibi aletler ile tesbit edilir. Döküm çamurunda istenilen akışkanlığı, fazla su kullanmaksızın elde etmek gerekir. Fazla sulu (%50'nin üzerinde) bir döküm çamuru kalıpları ıslatır, kalıptan çıkma süresini uzatır ve kalıp içinde çatlar. Bu nedenlerle döküm çamurunda su belli bir oranda kalmalı, bunun yerine elektrolit denilen ve taneciklerin elektrik yüklerine etki ederek, onları hareketlendiren kimyasal maddeler kullanılmalıdır. Elektrolitler kullanılarak viskozite istenilen değere ayarlanabilir.

Tane İriliği : Her üretim türünün kendine uygun olan bir tane iriliği ve dağılımı vardır. Öğütme şekli ve süresi ile ayarlanır. Öğütme sonunda yapılan elemelerde tane iriliği kontrol edilir. İri kalan taneler böylece ayrılabilir.

2.2.4. Şekillendirme (Slip Casting)

Bu yöntemde kullanılan çamur, döküm çamuru adı verilen akışkan bir çamurdur. Döküm yoluyla şekillendirme, çok kullanılan bir şekillendirme yöntemidir. Diğer şekillendirme yöntemleri ile üretilemeyen her türlü parça dökümle şekillendirilebilir. Kalıp olarak, alçıdan yapılan, tek ve çok parçalı kalıplar kullanılır. Kalıp şekline getirilmiş alçı malzemesinin gözenekli oluşu nedeniyle kalıpta oluşan su emme yeteneği, kalıbın içine dökülen döküm çamurunun suyunu emerek, şekillendirme işlemini herhangi bir yardımcı alet olmaksızın sürdürür. Kalıpta şekillendirme için gerekli kalınlık sağlandığı zaman, kalıp içindeki çamur geri boşaltılır. Böylece kalınlık alma işlemi durmuş olur. Kalıp içinde henüz yaş ve belli bir yumuşaklığa sahip olan çamurun, kalıp tarafından sürekli suyu emildiğinden, şekillendirilen parça bir süre sonra kalıptan alınacak kadar sertleşir. Alışılmış yöntemlerle döküm yapıldığı zaman, döküm çamuru alçı kalıba maça başı denen ağızdan dökülür. Şekillendirme sona erdikten sonra fazla çamurun boşaltılması, küçük kalıplarda kalıbın ters çevrilmesiyle, büyük kalıplarda ise alttan boşaltma deliği mantarının açılmasıyla olur.

Özellikle sağlık gereçleri endüstrisinde günümüzde dökümün elle yapılması giderek terk edilmektedir. Batarya şeklinde dizilen 25-50 kalıptan oluşan bloklara, bir baştan basınçla döküm çamuru verilmekte ve belli bir süre sonra çamurun fazlası geri boşaltılmaktadır.

2.2.5. Sır Hazırlama İşlemleri

Hazırlanması istenen sır, reçetede ki hammadde oranlarına göre tartılır. Bilyalı değirmenler ile öğütülür ve öğütme sulu olarak yapılır. Değirmenlerde öğütme sırn belli bir inceliğe gelmesine kadar sürer. Sırın istenilen incelikte öğütüldüğü elekler ile kontrol edilir. Sırın çok ince öğütülmesi, bazı önemli sır ve sırlama hatalarına yol açar. Bu hatalar şunlardır: Sırın parça üzerinde toplanması, sırn parça üzerinden yaprakçıklar şeklinde kalkması, sırn öğütme süresinin uzunluğu ile orantılı olarak değirmenin aşınan malzemeleri ile diğer maddelerin karışımı.

Sırın, litre ağırlığının ve viskozitesinin belli bir seviyede olması gerekir. Bunun için ölçümler yapılarak uygun standartlar yakalanır. Hazırlanan sırn kullanılmadan önce manyetik tutuculardan geçirilmesi gerekir. Tüm hazırlama aşamalarında sırn içine karışan serbest demir tanecikleri, sırn akışkanlığının elverişli olmasının da yardımı ile manyetik tutucu adı verilen özel elektromıknatıslarla sırdan ayrılarak tutulur[5,9].

2.2.6. Sırlama

Kullanılan sırlama yöntemi püskürtmeli sırlamadır. Önce sulu sır, basıçlı kazanlara alınır. Kazandaki basınç, sırn hortum vasıtası ile sırlama tabancasına (pistole) sevk eder. Pistoleye ayrı bir hortumla gelen daha yüksek basıçlı hava, sırn pistole memesinden püskürtülmesini sağlar. Ürünün boyutuna göre çeşitli çaplarda olan pistole memeleri ile püskürtülen sırn miktarı ve açısı ayarlanabilir.

Püskürtme de pistoleden sulu toz halindeki püsküren sır tanecikleri ıslak olmaları nedeni ile ürünün üzerine yapışarak kalırlar ve istenilen kalınlık elde edilinceye kadar ürünün üzerine sır püskürtülmeye devam edilir. Ancak ürünün her tarafını eşit kalınlıkta sırlanması ustalık işidir. Bu nedenle sırlamada insan faktörünün olumsuz etkisini azaltmak ve işçilik maliyetini düşürmek

amacı ile robot pistoleler yapılmıştır. Tecrübeli ve başarılı bir pistole işçisinin hareketleri, elektronik bantlar üzerine kayıt edilerek ve aynı hareketler hiç değişmeksizin robot tarafından tekrarlanarak hep aynı kalınlıkta sırlama imkanı yaratılmış olur.

2.2.7. Pişirme ve Teknolojisi

2.2.7.1. Pişirme (Sinterleme)

Şekillendirilmesi tamamlanmış, yeterince kurumuş ve sırlanmış seramik ürünlerin en son işlem kademesi pişirmedir. Seramiğin doğa şartlarına ve kimyasal maddelere dayanıklılık kazanılması çeşitli seramik ürün cinslerine göre tesbit edilmiş 700-2000°C arasında pişme sonucu ile mümkün kılınmaktadır. Pişirme, seramiğin özelliği ve kalitesini oluşturan en önemli prosestir. Pişme sırasında seramik ürünler bünyesinde oldukça karmaşık bazı kimyasal değişim ve gelişimler cereyan eder.

Suyun Uzaklaştırılması : Seramik ürünler bünyesine şekillendirme ve atmosferden giren serbest suların pişme öncesi bünyeden uzaklaştırması için 60-80°C'lik kurutmalardan yararlanılır. Üründeki kil minerallerinin bünyesinde bulunan ve kurutma ile tamamen giderilemeyen higroskopik suyun bünyeyi terk etmesi 200°C civarında başlar ve 300°C civarında son bulur. Higroskopik suyun uzaklaşması sırasında seramik bünyesinde gözenekler oluşur. Sıcaklığın yükselmesi ile 400°C'ye ulaşıldığında kil minerallerine bağlı olan kimyasal suların giderilmesi başlar. Bu olay 550°C'ye kadar devam eder.

Karbon : Seramik hammaddelerinden killerde, az da olsa bazı kaolenlerde ve seramik çamur ve sırlarına katkı maddesi olarak ilave edilen organik maddeler içerisinde karbon bulunmaktadır. Pişmiş seramik bünyede kalması istenmeyen karbon, pişme sırasında 400°C'de yanarak CO₂ ve CO haline bozularak bünyeden uzaklaşır[3].

Karbonun, bünyeden uzaklaşmaması halinde göbeklenme (black coring) oluşur. Göbeklenme bünyede bulunan karbonun yeterince oksitlenip yanmaması sonucunda oluşur ve bünyenin iç kısmında siyah veya kahverengi bölge olarak görülür. Göbeklenme oluşumu, seramik üründe deformasyonlara, su emmenin artmasına, şişmelere, iğne deliklerine, bünye ve sır renginde değişmelere sebep olur[10].

Prit (FeS₂) : Seramik hammaddeleri içinde arzu edilmesine rağmen, genellikle hammaddelerde rastlanan prit 425-510°C'de bozunarak Fe₂O₃ ve SO₂, SO₃ şekline dönüşür. Fe₂O₃, camlaşma tamamlanana kadar bünyeyi terk etmezse, bünyede siyah ve kırmızı lekeler oluşur. SO₂ ve SO₃ ise bünyede şişmelere ve sırnın yüzeyinde de çeşitli hatalara yolaçar.

Karbonatlar : Seramik hammaddeleri içinde MgCO₃ ve BaCO₃ gibi karbonatlar bulunmaktadır. Karbonatlarda, bağımlı olduğu metal oksit cinsine göre değişik ısılar karşısında bozünup metal oksitler ve CO₂'ye dönüşürler. Eğer bozunma bünyedeki camlaşma yani gözeneklerin tıkanması sonrasına kalırsa açığa çıkan CO₂ gazları bünyede şişmelere sebep olur.

Sülfatlar : Seramik hammaddelerinin içindeki MgSO₄, CaSO₄, K₂SO₄, Na₂SO₄ gibi sülfatlarda 500-1000°C arasında bozunurlar. Bozunma sonucu, metal oksit ve SO₃ oluşur. SO₃ fırın atmosferinde yoğunlaştığı zaman, sır yüzeyinde renk değişimlerine sebep olur. Bünyede ise camlaşma tamamlanana kadar bünyeyi terk etmezse, şişmelere yol açar.

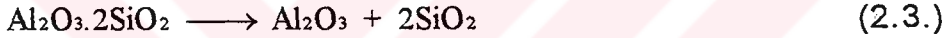
Demir Oksitler : Hammaddeden gelen demir oksitlerde fırın atmosferine göre çeşitli etkiler gösterir. 1000-1100°C'de renkli olan Fe₂O₃ redüksiyonlu atmosferde indirgenir ve oksijen vererek renksiz demir oksit haline dönüşür. Eğer indirgenemez ise bünye ve sırda siyah, kahverengi veya kırmızı lekeler oluşur. Bununla

birlikte demir oksit taneleri çok ince ve homojen dağılmış ise lekeler görülmez. Ancak yapının genel rengi, oksit yüzdesine bağımlı olarak kremden kahverengiye doğru bir gidiş gösterir.

Kristal Faz : Organik maddelerin yanışı ve karbonat ile sülfatların bozunumu egzotermik bir reaksiyondur. Bu sırada seramiği oluşturan kil ve kaolenlerin bünyesinde de çeşitli reaksiyonlar oluşmaktadır. Kaolen 550°C'de kimyasal suyunu kaybederek meta kaolen haline dönüşür.



Bu reaksiyon endotermik bir reaksiyondur. Fırın sıcaklığı 850°C'ye yükseldiğinde,



Meta kaolen Al_2O_3 'e dönüşür. Al_2O_3 asitlerde çözünebilir özelliktedir. Sıcaklık 900°C'ye yükselince Al_2O_3 tekrar SiO_2 ile birleşir ve silimanit oluşur.



Böylece artık Al_2O_3 asitler ile reaksiyona girmez hale gelir. Sıcaklığın yükselmesi ile 1000°C'ye ulaşıldığında mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) oluşur. Bu reaksiyon da yine bir egzotermik reaksiyondur. Ve 1000°C'de artık seramik bünyesinde kristal yapı oluşmaya başlar. Sıcaklık yükseldikçe kil ve kaolenden dolayı mullit yüzdesi giderek artar. Mullit kristalleri iğne şeklinde olup, birbirleri içine girerek seramik bünyeye mekanik sağlamlık kazandırır. 1200-1400°C'de ise kristal boyları uzar.

SiO_2 seramik içinde diğer oksitlere göre daha kararlı bir oksit olup, kolay kolay bozunmaz. Ancak SiO_2 karşılaştığı ısı değişimlerine bağlı olarak kuvars, kristobalit, tridimit kristallerine ve yine kendi aralarında daha farklı kristal yapılarına dönüşürler.

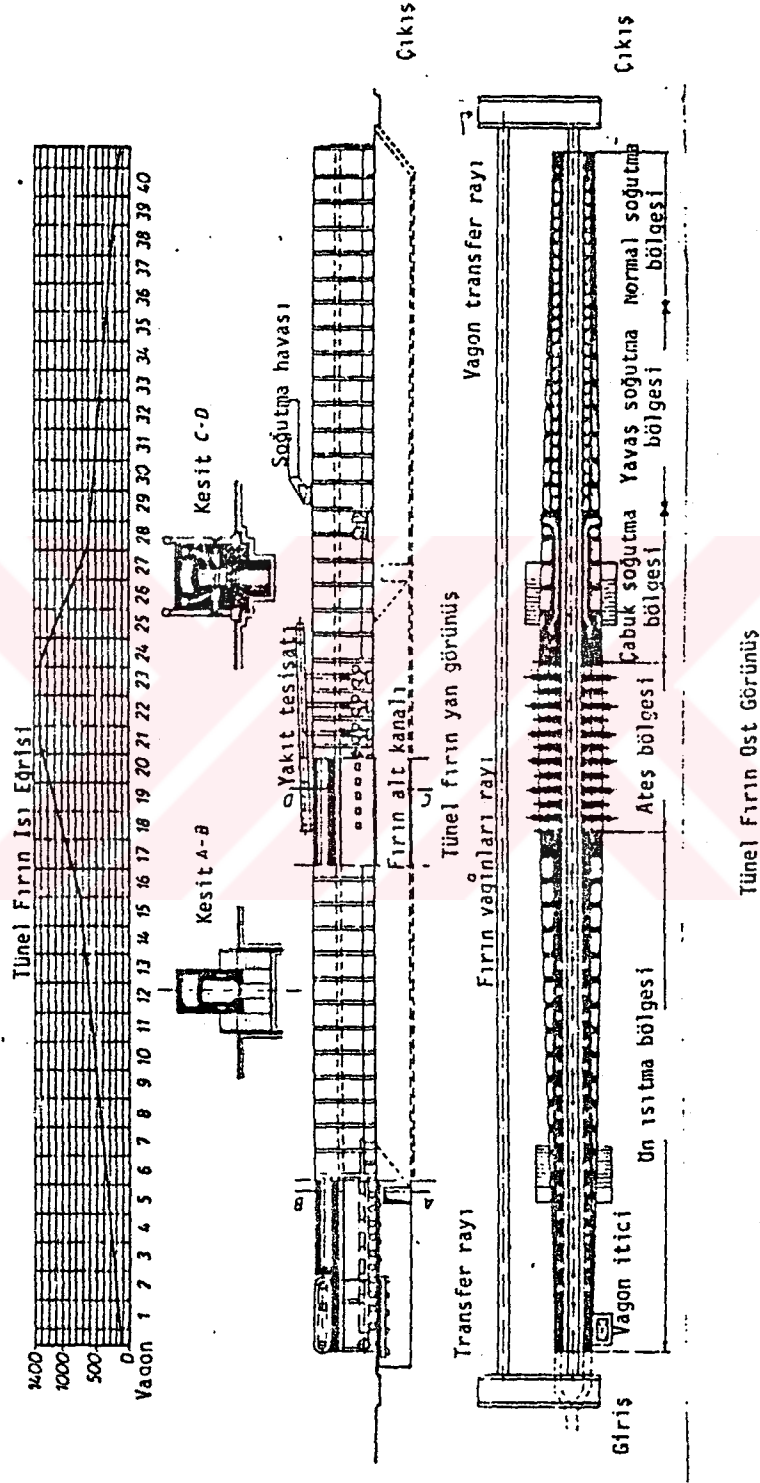
Bu dönüşümler ısınma ve soğuma sürecindeki hacim değişikliklerini de oluşturur.

Cam Fazı : Pişme sırasında bünye ve sırda bulunan feldispat 1100°C'den itibaren erimeye başlar. Eriyen feldispat cam fazı oluşturur. Camlaşan feldispat, kil, kaolen ve kuvars taneciklerinin etrafını çevreler ve kendi erirken eritmeye de başlar. Camsı faz feldispatla oluşurken, killerin bünyesindeki feldispatlar da kendi bünyesinde cam fazı oluştururlar. Sıcaklık yükseldikçe feldispat tamamen erir. Bu erime sırasında kuvars cam faza çok az karışır. Çözünmeden kalabilen kuvars seramik ürünlerde cam faza ulaşan bünyenin deformasyonunu önleyen iskelet görevini yüklenir. Pişme ile oluşan cam fazı arttıkça su emme özelliği de azalır[3].

2.2.7.2. Pişirme Teknolojisi

Tünel Fırınlr : Sağlık gereçlerinin pişirilmesinde Şekil 2.5.'de de gösterildiği gibi açık alevli tünel fırınlar kullanılır. Tünel fırınlar yaklaşık 60-150 m uzunluğa, 1.4-2.7 m genişliğe ve 0.7-0.8 m yüksekliğe sahiptirler. Pişirme süresi 12-22 saat arasında değişir. 1 kg ürün başına enerji tüketimi yaklaşık 1200 kcal'dir. Yakıt olarak sıvı yakıt, LPG veya doğal gaz kullanılır. Tünel fırınlarda, ön ısıtma yüksek hız brülörleri ile yapılır. Pişirme ise pişirme bölgesine yerleştirilmiş üst brülörlere ilaveten ön ısıtma ve pişirme bölgesine tamamen yayılmış yüksek hız brülörleri ile yapılır[11,13].

Tünel fırında ürünler, fırın içine özel arabalar ile sevk edilirler. Bu arabalar fırın boyunca uzanan bir ray üzerinde demir tekerleler ile hareket ederler. Fırın yüzüne bakan ısı altında yüke dayanıklı refrakter malzemeler ile kaplı olup, içleri ısı geçirgenliğine göre izole edilmişlerdir. Fırın arabaları kenarından ısının kaybolmaması için araba kenarları fırın boyunca uzanan bir kum oluğu içine saplanmışlardır. Arabalar fırın girişindeki güçlü bir hidrolik itici vasıtasıyla en öndeki arabanın itilmesi ile birbirini iterek hareket edebilirler.



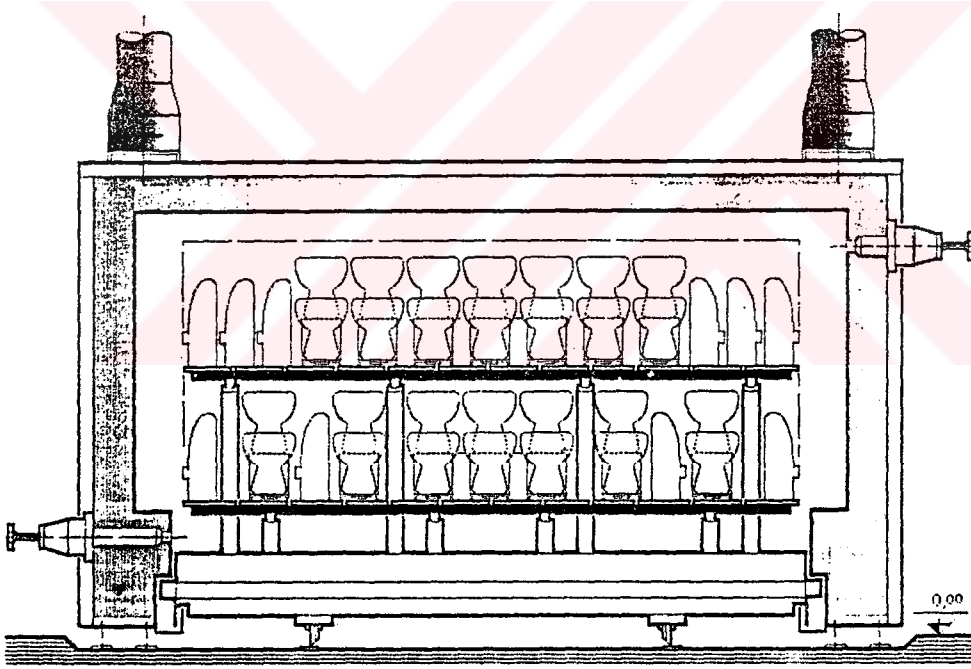
Şekil 2.5. Tünel fırın kesiti [3]

Tünel fırın ateş bölgesinde yakılan brülör ile elde edilen ısı, yaratılan emiş vasıtası ile fırın girişindeki ön ısıtma bölgesine doğru kaydırılır. Böylece ürün devamlı daha fazla ısı ile karşılaşarak ateş bölgesine ulaşır ve burada gerekli en yüksek ısıyı alarak pişmesi gerçekleşir. Pişmiş ürün hızlı soğutma bölgesine gelir. Burada ürün ve refrakter malzemelerin hızlı soğuması için gerek ürün üzerine gerekse fırın duvarı içindeki serpantinlere serin hava üflenir. Serin hava sıcaklığı kendi üzerine alır. Bu sıcak hava ya fırının kendinde primer hava olarak ya da enerji gereği olan başka yerlerde kullanılır. Bu hızlı soğutma 600°C'ye kadar sürer. 600-450°C arası çözünmemiş kuvarsın dönüşüm sıcaklığı olduğu için çok yavaşça soğutulur. Sonra yine normal hızda soğutmaya devam edilir. Ürünler 100-150°C arasında fırından çıkarılır[5].

Fırın içinde yanma ürünleri ile mamül kritik alanlarda temas etmemelidir. Genelde yanma ürünleri su buharı ve CO₂ içerir. Su buharının önemli bir kısmı kilden kaynaklanır. Artık çamurun eklenmesiyle bünyeye giren alçı yüksek sıcaklıkta SO₃ oluşturur. Sırın erime noktasını artıran CaSO₄'den ve sır bileşimindeki CaCO₃'ün çeşitli reaksiyonları sonucu oluşan SO₃ buharı sırı etkileyebileceği için uzaklaştırılması gerekir. Amonyak organik kil empürütelerinden yapıya girer ve amonyum sülfat oluşturmak için SO₃ ile birleşir. Amonyum sülfat 700°C'de fırın çatısında yoğunlaşır ve belirli bir zaman sonra damlar. Fakat 180°C'de fırın çatısında yoğunlaşan ve damlamaya başlayan amonyum bisülfat da oluşabilir. Bu nedenle bu buharlar kondenzasyon noktasına gelmeden önce fırından uzaklaştırılmalıdır[14].

Kamaralı Fırınlar : Bu fırınlara mekik fırınlar da denir. Fırın için hazırlanmış özel arabalar fırın içine alınır ve pişirme işlemi yapılır. Fırın içindeki araba çıktıktan sonra başka bir araba fırın içine alınarak aynı işlem tekrarlanır. Bu fırınlardaki duvar malzemeleri ısıyı fazla emmedikleri için hem ısı kayıpları azalmakta hem de kolaylıkla soğuduğu için pişirme istenildiği zaman ara verilebilmektedir. Isıtma, doğal gaz veya elektrik ile yapılır[15,16].

Bu fırınların diğer fırınlara göre avantajları, daha uniform kalite, fırında optimum bir sıcaklık dengesi, bakım giderlerinin düşük olması ve yüksek mekanizasyondur. Genellikle sağlık gereçlerinin tamir pişirimlerinde kullanılır. Şekil 2.6.'de gösterilen kamaralı fırın kesiti görülmektedir. Çeşitli boyutlarda kamaralı fırınlar vardır. Pişirme rejimi istenildiği şekilde ayarlanabilir. Genellikle kamaralı fırınlarda enerji tüketimi 1 kg ürün başına 1700 kcal'dir. Isıtma genellikle hava diffüzyon süpürmeli yüksek hız brülörü ile yapılır. Bu fırınlarda, fırın arabalarının yüklenmesi ve pişirme prosesi bilgisayar kontrollü olarak da yapılabilir[12,13,16].



Şekil 2.6. Kamaralı fırın kesiti [16]

BÖLÜM 3. SAĞLIK GEREÇLERİ İÇİN HIZLI PIŞIRME

3.1. Sinterleşme Teorisi

Partikül yapılı bir seramik malzemenin yoğunlaşmasına teknik olarak sinterleşme denir. Sinterleşme esasen başlangıç partikülleri arasındaki porların kaldırılmasıdır, bazen buna yapının büzülmesi de eşlik eder. Sinterleşme partiküller arasında büyüme ve güçlü bağlanmayı sağlar. Sinterleşme terimi, genellikle büzülme ve yoğunlaşmanın meydana geldiğini ima eder. Buna rağmen yoğunlaşma daima meydana gelmez. Yüksek porozlu refrakter yalıtım ürünleri sinterlendikten sonra genellikle az yoğunlaşabilir.

Sinterleşme bir ısı davranış süreci olarak da tanımlanır. Kompakt bir toz kütlesi, istenen özelliklere sahip yoğun bir malzemeye, ısı ile dönüşür. Aşağıdaki kriterler sinterleşme meydana gelmeden önce bilinmelidir:

- i) Malzeme taşınımı için bir mekanizma belirlenmelidir.
- ii) Bu malzemeyi desteklemek ve aktive etmek için bir enerji kaynağı belirlenmelidir.

3.1. İtici Güç

Bir toz kompaktının sinterleşmesi için itici güç, yüzey enerjisinin azalmasıdır. Sinterleşme denklem 3.1.'e göre gerçekleşir.

$$\Delta G_{sy} = \Delta G_{sv} + \Delta G_{ss} = \gamma_{sv} \Delta A_{sv} + \gamma_{ss} \Delta A_{ss} \quad (3.1.)$$

ΔG_{sy} , ΔG_{sv} ve ΔG_{ss} = Sırasıyla bütün sistemin, serbest yüzeyin ve tane sınırlarının serbest enerji değişimleri

γ_{sv} ve γ_{ss} = Sırasıyla yüzey enerjisi ve tane sınırı enerjisi

ΔA_{sv} ve ΔA_{ss} = Sırasıyla yüzey alanındaki ve tane sınırı alanındaki değişimler

Eğer $\Delta G_{sy} < 0$ ise sinterleşme meydana gelir. Genelde yüzey serbest enerjisindeki (ΔG_{sv}) azalma, sinterleşmenin ilk aşamalarında tane sınırı serbest enerjisindeki (ΔG_{ss}) artıştan daha büyüktür. Partikül yüzey alanı azalır ve tane sınırı alanı artar. Sinterleşmenin son aşamasında, G_{sv} 'nin daha fazla azalması zor olabilir ve G_{ss} , ortalama tane boyutunda bir artış (tane büyümesi) olarak azalacaktır.

3.1.2. Sinterleşme Mekanizmaları

Sinterleşme, Tablo 3.1.'de özetlendiği gibi mekanizmalardaki bir farklılık ile meydana gelir. Her mekanizma yoğunlaşmayı başarmak için tek başına veya diğer mekanizmalar ile bağlantılı olarak çalışabilir.

Tablo 3.1. Sinterleşme mekanizmaları [17]

Sinterleşme Çeşidi	Malzeme Taşınım Mekanizması	İtici Enerji
Buhar fazı	Buharlaşma-yoğunlaşma	Buhar basıncındaki farklılık
Katı hal	Diffüzyon	Serbest enerji veya kimyasal potansiyeldeki farklılık
Sıvı faz	Viskoz akma, diffüzyon	Kapiler basınç, yüzey gerilimi
Reaktif sıvı	Viskoz akma, çözelti-çökeltme	Kapiler basınç, yüzey gerilimi

3.1.2.1. Sıvı Faz Sinterleşmesi

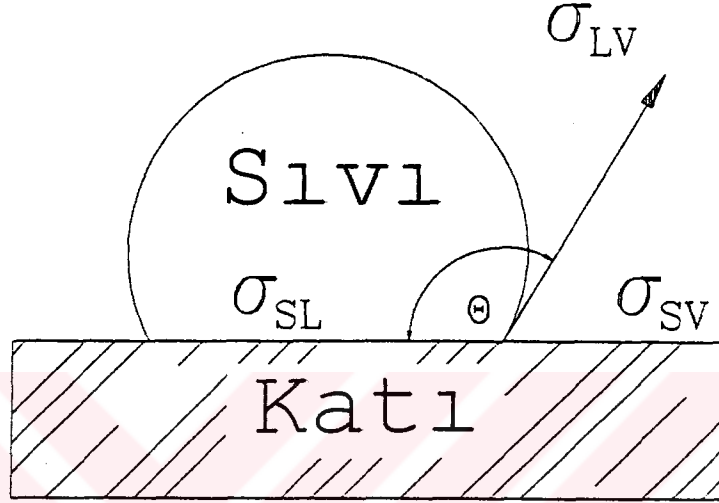
Sıvı faz sinterleşmesi yüksek yoğunluklu bir ürün elde etmek için, en ucuz ve en yaygın yoldur. Sıvı faz sinterleşmesi, kil yapılı seramiklerin pişirilmesindeki temel yoğunlaşma prosesidir. Tam yoğunlaşma elde etmek için gereken sıvı faz miktarı kritiktir. Sıvı faz sinterleşmesi, sinterleşme sıcaklığında viskoz bir sıvının varlığında oluşur ve çoğu silikat sistemleri için başlıca yoğunlaşma mekanizmasıdır. Sıvı, sinterleşme sıcaklığında katı partikülleri tamamen ıslattığı zaman sıvı faz sinterleşmesi kolayca meydana gelir. Partiküller arasındaki dar kanallardaki sıvının varlığı, birkaç mekanizma tarafından yoğunlaşmanın amaçlandığı, önemli kapiler basınca sebep olur:

- Daha iyi paketlenme için partikülleri yeniden düzenler.
- Çözelti çökmesi, sürünme ve plastik deformasyon, buhar taşınımı ve tane büyümesi tarafından malzeme transfer hızının arttığı partiküller arası temas basıncını artırır.

Silikat sıvıları ile oluşan kapiler basıncın büyüklüğü 0.71 kg/mm^2 (7 MPa)'den daha büyük olabilir. Partiküller küçüldükçe kapiler basınç yükselir ve küçük yarıçapa bağlı olarak daha yüksek bir yüzey enerjisine de sahip olur. Bu nedenle, bu küçük partiküller, büyük partiküllerden yoğunlaşma için daha fazla itici enerjiye sahiptir. Yüksek mukavemet ve minimum porozite istenen malzemeler genellikle 5 mm^2 'den daha az bir yüzey alanına ve 5μ 'dan daha az bir partikül boyutuna sahip partiküllerden üretilir.

Sıvı faz sinterleşme hızının sıcaklığa da büyük etkisi vardır. Çoğu bileşimler için sıcaklıkta küçük bir artış sıvı faz miktarında önemli bir artışla sonuçlanır. Bazı durumlarda bu yoğunlaşma hızının artışına da sebep olur. Bazı durumlarda da, mukavemetin azaldığı aşırı tane büyümesi sebebiyle veya çöken/deforme olan kısımların oluşmasıyla zararlı etkiler gösterebilir. Seçilmiş bir sıcaklıktaki sıvı faz, denge diyagramının kullanılması ile bulunabilir.

Katı hal sinterleşmesinde olduğu gibi sıvı faz sinterleşmesinde de itici güç, 10μ boyutundaki bir partikül için yaklaşık $1-10 \text{ Jmol}^{-1}$ olan yüzey enerjisinin azalmasıdır. Bununla birlikte çözünme ve tekrar çökme mekanizmaları, $10-100 \text{ Jmol}^{-1}$ civarında serbest enerjideki bir azalma ile oluşur. Bunun da yoğunlaşma üzerinde çok büyük bir etkisi vardır.



Şekil 3.1. Düz bir plaka üzerine düşmüş bir sıvının şematik görünüşü [17]

Wahlen ve Humenick sıvı faz sinterleşmesini şu şekilde açıklamıştır: Düz bir plaka üzerine düşen bir sıvı, sıvılar tarafından ıslatılan katıları incelemek için yaygın bir yöntemdir. Sıvının düz plaka ile bir temas açısı oluşturduğu bu konfigürasyon Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. Temas açısı, $\theta \geq 90^\circ$ olduğu zaman ıslatma olmaz. Bu durumda, sıvı faz sinterleşmesi normal olarak başarılamaz ve sıvı sinterlenmiş malzemeden sızar. Eğer $\theta < 90^\circ$ ise sıvı faz sinterleşmesi mümkün olur ve sıvı sinterlenmiş malzemedeki kalır. Bu yüzden, basit temas açısı ölçümlerinden sıvı faz sinterleşmesi olasılığı tahmin edilebilir.

Sistemin en düşük toplam serbest enerjisinin bir konfigürasyonunun oluşturulduğu herhangi bir sıvı-katı sistemi için ıslatma derecesi sistem üzerine etkiyen yüzey kuvvetleri tarafından belirlenir. Eğer bir düz plaka üzerine bir sıvı düştüğü düşünülürse,

yüzey kuvvetlerinin yatay bileşenlerinin dikey bir dengesi, temas açısı için aşağıdaki eşitliği verir:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (3.2.)$$

γ_{sv} , γ_{sl} ve γ_{lv} = Sırasıyla katı-buhar, katı-sıvı ve sıvı-buhar arayüzeylerinin yüzey enerjileri

Sıvı faz sinterleşmesi üç aşamaya bölünebilir:

1-Sıvı faz, partiküller arasında köprü kurduğu zaman sıvı akışı ve yeniden düzenlenme meydana gelir. Islatma açısı, θ , sıvı faz tarafından partiküllerin çekildiğini veya itildiğini tanımlar. Eğer düz bir yüzeyle ilgili ise $\theta < 90^\circ$ çekmeyi tanımlar. Küresel partiküllerde küre eğriliği de hesaba katılmalıdır ve $\theta \ll 90^\circ$ olmalıdır; iki küre arasına etkiyen kuvvet θ 'ya, küre çapına (D) ve eriyen köprü hacmine bağlıdır. Asimetrik boyunlar ve yeni temas noktaları oluştuğu zaman partiküllerin yeniden düzenlenmesi meydana gelir.

2-Eğer katı fazın çözünmesi meydana gelirse, sıvı faz, yeniden düzenlenme büzülmesinin artmasına yol açan katı partiküllerin tane sınırına nüfuz eder. Bu sırada normal tane büyümesi meydana gelir ve tane şekli düzeni ile ilişkilidir. Küçük partiküller, çözünür ve daha büyük taneler üzerine nonuniform olarak tekrar çöker. Eğer sıvı faz fazla miktarda katı partikül çözmezse, partiküller bir katı ağı oluşturduğu zaman, yeniden düzenlenme sona erer.

3-Eğer kimyasal dengeye ulaşılabilirse son aşama başlar. Partiküllerin bir katı faz iskeleti oluşturduğu yerdeki bu durumda daha fazla yoğunlaşmaya sadece katı hal sinterleşmesi ile ulaşılabilir. Sıvı faz sinterleşmesindeki tane büyümesi, sinterleşme zamanının küp kökü ile orantılı olarak ortalama partikül boyutunda

meydana gelen bir artış ile sonuçlanır. Bu büyümenin olgunlaşmadan mı kaynaklandığı yoksa bu sırada birleşik bir prosesin mi rol oynadığı henüz açığa çıkarılamamıştır.

Yukarıda açıklanmış üç aşamanın birbirine karıştığı ve kolayca ayrılamadığı burada belirtilmelidir.

3.1.2.2. Reaktif Sıvı Sinterleşmesi

Reaktif sıvı sinterleşmesi, geçici sıvı sinterleşmesi olarak da tanımlanabilir. Sıvı faz sinterleşmesinde olduğu gibi yoğunlaşmayı sağlamak için sinterleşme sırasında bir sıvı bulunur. Fakat sıvı ya bileşimi değiştirir ya da sinterleşme prosesinin ilerlemesi sırasında veya tamamlandıktan sonra gözükür. Sıvı faz, reaksiyonlar sırasında tüketildiği için, malzeme oldukça yüksek sıcaklık özelliklerine sahip olabilir ve hatta bazı durumlarda sinterleşme sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklara çıkabilir.

3.1.3. Sinterleşme Aşamaları

Sinterleşme genellikle üç aşamaya bölünebilir: Yeniden düzenlenme, çözültinin tekrar çökmesi ve birleşme.

3.1.3.1. Başlangıç Aşaması : Yeniden Düzenlenme

Tozlar birlikte sinterlenir ve boyunlar temas noktalarında oluşur. Tipik bir tozun yoğunluğu %50'den %60'a artabilir. Biraz yeniden düzenlenme meydana gelebilir.

Bir toz kompaktı, sıvı fazın ilk oluştuğu sıcaklığa ısıtıldığı zaman, geçerli mekanizmalar sıvı akışını ve partikülün yeniden düzenlenmesini sağlar. Bu aşamada, sıvı, partikülleri ıslatır ve ısınma esnasında oluşan partikül-partikül köprülerini çözmek için

partiküller arasında akar. Sinterleşmenin başlangıcında, yoğunlukta hızlı bir artış görülür. Bu artış yeniden düzenlenme aşamasında hızı kontrol eden bir proses olarak viskoz akmayı gösterir. Eğer sıvı hacmi yüzdesi %35'in üzerinde ise tam yoğunlaşma yeniden düzenlenme prosesi ile olur. Yeniden düzenlenme prosesinde önemli değişkenlerin bazıları, partikül şekli ve boyutudur ve bu değişkenler, bir sıvı ortamında partiküllerin hareketliliğini saptar. Yeniden düzenlenme prosesi esnasında büzülme miktarı, artan partikül boyutu ve partikül şekli kompleksliliği ile azalır.

3.1.3.2. Orta Aşama : Çözeltinin Tekrar Çökmesi

Sinterleşmenin ikinci aşaması, çözeltinin tekrar çökmesidir. Bu prosesde küçük partiküller sıvı içinde çözünür ve büyük partiküller üzerine çöker. Büyük ve küçük partiküller arasındaki kimyasal potansiyel farkı itici gücü sağlar. Bir toz kompaktının başlangıç partikül-boyut dağılımı, çözeltiye geçen partiküller tarafından değiştirildiği zaman diğer partiküller büyür. Partiküllerin büyümesi, eğer sıvı faz içinden olan diffüzyon ile kontrol edilirse hızlı olabilir. Çünkü sıvı faz içinden olan diffüzyon bir katı içinden olan diffüzyondan 100-1000 kere daha hızlıdır.

3.1.3.3. Son Aşama : Birleşme

Sinterleşmenin üçüncü aşaması olan birleşme, yoğunlaşma durduktan sonra temel mikroyapısal değişimleri içerir. Tanelerin ve partiküllerin daha büyük partiküller oluşturmak için sinterleme sırasında birlikte büyümesinden dolayı proses tanımlamada birleşme terimi kullanılır. Birleşmenin meydana gelmesi için gerekli kriter, bitişik taneler arasındaki ara açısının sıfırdan büyük olmasıdır. Mikroyapı içinde az miktarda sıvı faz bulunduğu zaman, partikül birleşimi daha fazla meydana gelebilir. Ara açısı sıfır olduğu zaman birleşme meydana gelmez ve sistem sıvı faz içine tamamen dağılmış olan katı partikülleri gösterir. Küçük ara açılı karışımlar, büyük ara açılı karışımlardan daha küçük yarıçaplı boyunları olan başlangıç partikül birleşim yerleri içerir. Boyun

alanındaki yarıçap küçüldükçe, düz veya konveks yüzeylerde maddenin çözünmesi ve konkav boyun alanlarına çökmesi için daha büyük bir itici güç oluşturur. Bununla birlikte, ara açının küçülmesi, verilen bir sıvı hacmi için daha geniş bir katı-sıvı arayüzey alanı sağlar. Porlar genellikle gaz içerebilen ayrılmış küreler olarak tanımlanır. Tane büyümesi meydana gelir. Eğer porlar tane sınırından ayrılırsa, anormal tane büyümesi gözlenir. Por birleşiminin sonucu olarak por büyümesi bu aşamada mümkündür.

3.1.4. Sinterleşmeyi Etkileyen Faktörler

Sinterleşmeyi etkileyen faktörler, aynı zamanda yoğunlaşma hızını ve yoğunluğu da artırabilirler. Sinterleşmeyi artıran faktörler ek katkılar, partikül boyutu, sıcaklık, pişirme rejimi ve atmosferdir.

Ek katkılar : Sinterleşme sıcaklığında sıvı faz oluştururlar. Bu sıvı faz da sinterleşmeye yardımcı olur ve yoğunlaşmayı artırır.

Partikül boyutu : Partikül boyutunu etkileyen faktörler, partikül dağılımı, aglomerasyon derecesi ve kimyasal homojenitedir. Bu faktörlerin kontroluyla yüksek yoğunlukta ürünler elde edilebilir. Genelde, küçük partikül boyutları, yüzey alanını artırır ve böylece yüksek bir itici güç sağlar. Sinterleme sırasında genellikle heterojenlik artacağı için dar bir boyut dağılımı aralığında daha fazla homojenite sağlanır. Eğer aglomerasyon derecesi kontrol edilmezse ince tozlar kullanışsız olur. Yüksek aglomere olmuş tozlar büyük porlar oluşturur ve yoğunluk düşer. İnce toz hazırlamanın dezavantajı dikkatli kontrol gerekliliği ve pahalı olmasıdır.

Pişirme rejimi ve sıcaklık : Pişirme rejimi, optimum sonuçlar başarılan kadar maksimum sıcaklığa sabit veya değişen hızlarda ısıtmayı ve bu aşamada belirli bir süre tutmayı kapsar. Bu sırada toz kompaktları ısıtma periyodu sırasında yüksek yoğunlaşma hızı

yoğunlaşma hızı gösterir. Gerçekte tünel fırınlardaki pişirme rejimi lineer olmayan bir sıcaklık-zaman ilişkisi şeklindedir.

Atmosfer : Pişirme oksidan bir atmosferde gerçekleştirilmelidir. Pişme sonrası fırında yanabilir yakıt artığı gazların bulunmadığı pişirimler oksitleyici pişirim adını alır. Bu yüzden doğal gaz kullanılır. Ortamda bulunan oksijen bünyede bulunan organik maddelerin yanmasını sağlar. Yeterli oksijen bulunmazsa, bünye için gereken oksijen sır bileşimindeki oksitlerden sağlanır. Bu da sır hatalarına sebep olur. Bünye içindeki organik maddelerin yanması sinterlemeyi artırıcı bir etki yapar[17].

3.2. Sağlık Gereçleri İçin Hızlı Pişirme Teknolojisi

Sağlık gereçleri üretiminde hızlı pişirim teknolojisini pratiğe geçirmek için ön şartlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- 1-Pişirme teknolojisinin ileri seviyede geliştirilmesi, çok hızlı yanma ve farklı fırın kesiti
- 2-Mikroproses kontrollü regülasyon sistemlerine giriş
- 3-1300°C'a kadar dayanıklı izole refrakter tuğlası ve yüksek ısıli fiber malzemesinin kullanılması. Ayrıca fırın donanımı ve fırın arabaları da önem taşır.
- 4-Fırın konstrüksiyonunun geliştirilmesi, prefabrikasyon, hafif ağırlıkta konstrüksiyon.

Klasik teknolojiden hızlı pişirim teknolojisine geçişte aşağıdaki hususların dikkate alınması gerekir:

- 1-Çamurun özelliklerinin muhtemel değişmesi
- 2-Fırınlara yapı dizaynları
- 3-Fırın donanımı kalitesi
- 4-Fırın donanımının miktarının azalması
- 5-Mekanizasyon ve otomasyon imkanlarının daha fazla kullanılması

6-Enerji tüketiminin azalması

7-Gerekli hammadde ve bağlayıcıların seçimi ile çevre kirliliğinin azalması

8-Atık gazların florid ve karbon içeriğini azaltmak için filtre ve florid emme tesislerinin düzenlenmesi[11,18]

3.2.1. Avantajları ve Dezavantajları

Hızlı pişirimin diğer pişirme yöntemlerine göre avantajları şunlardır:

-Tünel fırınlarda enerji tüketimi 1000-2200 kcal/1 kg ürün iken hızlı pişirim fırınlarında 750-1000 kcal/1 kg ürün'dür.

-Fırın malzemeleri için gerekli maliyet düşüktür.

-Fırın ısı kayıplarını kontrol etmek için daha iyi bir yalıtım yapılabilir.

-İşçilik maliyeti düşüktür.

-Refrakter ve bakım maliyeti düşüktür.

-Ötomasyona ve bilgisayar kontrollü sistemlere elverişlidir.

-Verimlilik artar ve üretim maliyeti azalır.

-Fırın duvarları içindeki ısı gradyanları $\pm 2^\circ\text{C}$ hata ile korunabilir. Böylece herhangi bir renk tonu ve boyut değişimi elimine edilir.

Dezavantajları :

-Proses kontrolü çok önemlidir. Bu proses hatanın oldukça dar bir alanda olmasına izin verir. Hammaddenin getirilmesinden pişirmeye kadar bütün proses değişkenleri çok yakın kontrol altında tutulmalıdır.

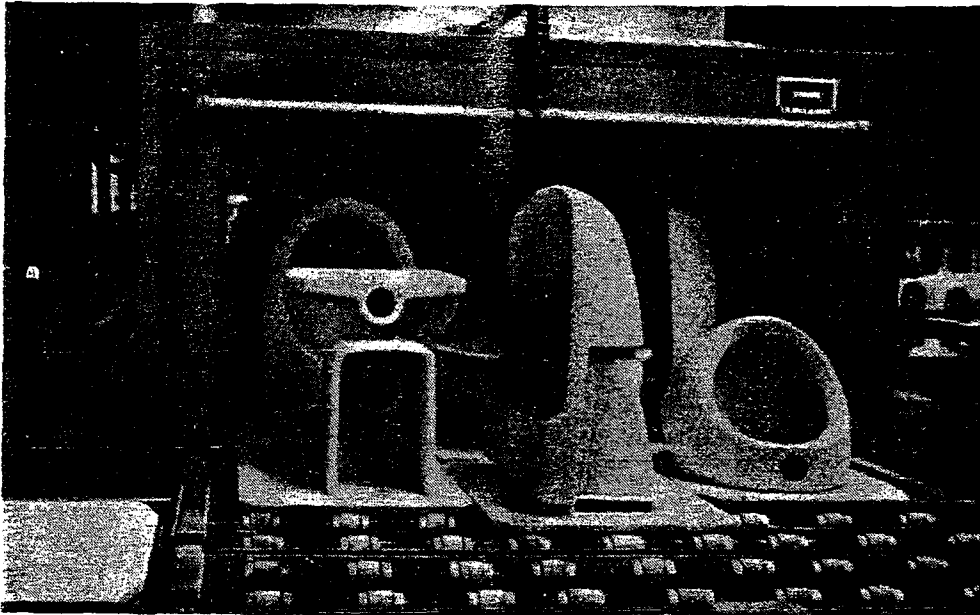
-Temiz yanan bir bünye bileşimi gereklidir. Bunun için düşük organik maddeler içeren hammaddelere ihtiyaç vardır. Genellikle bunlar da daha pahalıdır.

-Bu fırınlarda sadece temiz yanan yakıtlar (doğal gaz vb.) kullanılır[17].

3.2.2. Hızlı Pişirim Fırınları (Roller Fırınlr)

Sağlık gereçlerinde hızlı pişirim fırınları olarak tünel fırınların yanısıra roller fırınlar da kullanılmaya başlanmıştır. Roller fırınlar, tünel fırın şeklinde olup, ürünlerin fırın içinden geçişinin fırın tabanındaki dönen rulolar vasıtasıyla sağlandığı fırın tipleridir. Hızlı pişirim fırınlarında kesitler pişecek ürün tipine göre en düşük kesite indirilmiş ve bu kesitten hep aynı ağırlık ve boyda ürünlerin geçmesi ile ısıtma rejimi standart hale getirilmiştir. Ürünler mullit-kordierit taşıma plakaları üzerinde taşınır. Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi yanyana 3 sağlık gereci parçası taşınabilir[3,19].

Fırın duvarları ve tavanı en az ısı kaybı yaratacak malzemeler ile inşa edilmiştir. Fırın kesitinin ufak olması, hep aynı tip ürünlerin pişirilmesi ve ısı kayıplarının minimize edilmesi ile hızlı pişirmeye uygun çamur ve sır da geliştirilince pişme süresi 1250°C'de yaklaşık 6-10 saate indirilir. Roller fırınlar, 1.8 m genişliğe ve 50-100 m uzunluğa sahiptir. 1 kg ürün başına enerji tüketimi 750-1000 kcal arasındadır. Günlük verim 30-50 tondur. Tam otomatik taşıma sistemine sahiptir ve bilgisayar ile kontrol edilir. Hareketli rulolar ateş bölgesinde korund, diğer bölgelerde ise Ni-Cr alaşımı metal-den yapılmış ve dışardan dişliler vasıtası ile döndürülür. Dişliler özel bir değişkenli-hız sistemi ile kontrol edilir. Ruloların ısıya dayanabilmeleri için içlerinde hava sirküle edilmektedir[12,13,19].



Şekil 3.2. Roller fırın[19]

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Hammaddeler

4.1.1. Bünyede Kullanılan Hammaddeler

4.1.1.1. Killer

A Kili : İngiltere'den ithal edilen bu kilin kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Karbon içeriği yüksek olan bir kil çeşididir. Saf olarak pişirildiğinde, yüzeyi iç kısmından önce sinterleşmiştir. Çünkü yapısında camsı faz oluşturan bileşikler vardır ve yüzeyin sinterleşmesini sağlamıştır. Yüzey sinterleşince iç kısımlardaki karbon muhtemelen yanamaz. Çünkü sinterleşen yüzey, iç kısma oksijen iletilmesini önler. Bu yüzden plakanın iç kısmında göbeklenme (black coring) problemi oluşabilir. Göbeklenme, plakanın veya ürünün iç kısmında oluşan siyah veya kahverengi bölge olarak görülür ve sinterleşmeyi önleme, su emmeyi artırma, mukavemeti düşürme gibi zararlı etkiler yapar. Renkli ürünlerde göbeklenme ise karbonun yanması için gereken oksijeni, sır bileşimindeki oksitlerden sağlayacağı için renk uçmasına sebep olabilir. Bu dezavantajlarına rağmen bu kili kullanılmasının nedeni Tablo 4.1.'de görüldüğü gibi kuru dayanım değerinin yüksek olmasıdır. Kuru dayanım özelliği, yarı mamülün kurutmadan sırlama bölümüne taşınabilmesi için gerekli olan özelliktir. Bunun sağlanması için belli bir standartın üzerinde olması gerekmektedir. Bu yüzden bu kil çeşidi yapıda kullanılmıştır.

Bu kilden yapılmış plakalar A ve B Fırınlarında pişirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2.'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi A Fırını toplu küçülme değeri B Fırınından daha büyüktür.

Tablo 4.1. Kil ve kaolen grubu hammaddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri

KİMYASAL ANALİZ (%)		A KİLİ	B KİLİ	C KİLİ	A KAOLENİ	B KAOLENİ
Ateş Zaiyatı		10.06	11.06	11.61	12.02	11.84
SiO ₂		58.77	51.80	50.21	50.41	49.00
Al ₂ O ₃		25.81	30.94	32.43	34.41	34.54
Fe ₂ O ₃		0.93	1.84	1.70	0.91	0.94
TiO ₂		0.99	1.28	1.07	0.29	0.15
CaO		0.23	0.34	0.33	0.16	0.10
MgO		0.37	0.42	0.44	0.22	0.35
K ₂ O		2.22	1.78	1.73	0.98	2.54
Na ₂ O		0.31	0.33	0.31	0.30	0.26
SO ₃		0.31	0.20	0.16	0.31	0.28
PİŞİRİM ÖNCESİ ÖZELLİKLER						
Kuru Dayanım (kg/cm ²)		89.91	54.10	36.58	25.39	22.94
PİŞİRİM SONRASI ÖZELLİKLER						
Pişirme Sıcaklığı (°C)		1228	1232	1228	1227	1228
Deformasyon (mm)		17	16	19	9	32
Pişirme Rengi		Krem	Krem	Krem	Beyaz	Beyaz
DÖKÜM ÖZELLİKLERİ						
Max Katı Konsantrasyonu(%)		65.00	64.93	65.36	66.23	63.53
Optimum Elektrolit Miktarı/100 gr (5P)		0.72	0.58	0.44	0.64	0.41
(10P)		0.50	0.48	0.35	0.54	0.37
Döküm Hızı (mm ² /dak)		0.20	0.99	0.95	0.77	1.25
ELEK ANALİZİ (%)						
180 µ		0.04	0.03	0.07	0.21	0.01
90 µ		0.43	0.14	0.21	0.21	0.01
63 µ		0.64	0.27	0.32	0.08	0.02
32 µ		1.84	1.40	1.92	0.25	0.16

Bu, A Fırınında sinterleşmenin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni karbonun yanması için gereken sürenin daha fazla olmasıdır. B Fırınında ise sıcaklık yüksek olduğu için daha fazla camı faz oluşacak ve yüzey daha çabuk sinterleşecektir. Zaman da kısa olduğu için sinterleşme A Fırınına oranla daha az olacaktır. Yine bunlara paralel olarak A Fırını su emme değeri B Fırını değerinden daha az olacaktır. Çünkü A Fırınında sinterleşmenin yüksek olmasından dolayı daha kompakt bir yapı elde edilmiştir. Pişme sonrası her iki fırından çıkan plakalar kırıldığında içlerinde siyah göbeklenme bölgesi ve şişme görülmüştür. Plakaların pişme rengi kremdir.

Tablo 4.2. Hammaddelere yapılan pişirme işlemleri sonuçları

	% KURU KÜÇÜLME		% PİŞME KÜÇÜLMESİ		% TOPLU KÜÇÜLME		% SU EMME	
HAMMADELER	A Fır	B Fır	A Fır.	B Fır.	A Fır.	B Fır.	A Fır	B Fır
A Kili	3.68	3.20	6.03	5.70	9.79	8.72	6.24	8.11
A Kili + % 10 Alümina	3.78	3.74	6.30	6.22	9.84	9.73	0.65	7.94
B Kili	3.52	3.28	7.48	7.79	10.74	10.81	4.03	1.06
C Kili	3.23	3.27	8.14	8.64	11.11	11.63	6.19	3.37
A Kaoleni	2.35	3.01	8.67	10.30	10.82	13.00	10.3	8.26
B Kaoleni	2.15	2.03	11.87	12.09	13.76	13.87	5.68	2.64

Bu kilin yarattığı göbeklenme problemini gidermek için kile %10 oranında Alümina ilave edilmiştir. Bu karışımdan yapılmış plakalar yine her iki fırında pişirilmiştir ve sonuçları Tablo 4.2.'de verilmiştir. Toplu küçülme değerleri saf bileşime göre artış göstermiştir. Alümina refrakter bir malzeme olduğu için pişirme sırasında yüzeyin erken sinterleşmesini önlediği görülmüştür. Böylece organik maddelerin yanması biraz daha kolaylaşmış, sinterleşme artmış yani toplu küçülme artmıştır. Fırınlar arasında karşılaştırma yapıldığında A Fırını plakasının toplu küçülme değeri B Fırını plakasından daha yüksek olduğu görülmüştür. Yine

bunlara paralel olarak A Fırını plakasının su emme değeri diğer fırın plakasından daha düşüktür. Her iki plaka pişme sonrası kırıldığında B Fırını plakasında göbeklenme bölgesi ve şişme görülürken, A Fırını plakasında görülmemiştir ve kompakt bir yapı elde edilmiştir. Pişme renkleri ise kremdir.

B Kili : Bu kil Bozüyük'ten çıkarılmaktadır. Kimyasal ve fiziksel özellikleri de Tablo 4.1.'de verilmiştir. A kili ile karşılaştırıldığında bu kil çeşidinin organik madde (genellikle karbon) içeriği daha düşüktür. A kili ile benzer özellikleri göstermektedir. A kilinin yarattığı göbeklenme problemini gidermek için yapıya eklenmiştir. Kuru dayanım değeri ise A kilinden daha düşüktür.

Bu kilden yapılmış plakalar yine her iki fırında pişirilmiş ve sonuçlar Tablo 4.2.'de verilmiştir. Bu kilin toplu küçülme değeri A kiline göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu da sinterleşmenin A kiline göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. A kiline göre organik madde içeriği az ve ateş zaiyatı oranı daha fazla olduğu için sinterleşme oranı muhtemelen yüksektir. Fırınlarda pişirilen plakalar karşılaştırıldığında B Fırını plakasının toplu küçülme değeri diğer fırınlardan daha yüksektir. Bunun nedeni, B Fırınında sıcaklık yüksek olduğu için daha fazla sıvı faz oluşmasıdır. Sıvı faz oranı arttıkça üründe toplu küçülme değeri artmış, sinterleşme artmış ve su emme azalmıştır. Sıvı faz soğuma esnasında camsı faza dönüşmektedir. A Fırınında ise sıcaklık düşük olduğu için sıvı faz daha fazla oluşacaktır. Buna paralel olarak su emme değeri B Fırını plakasından daha yüksektir. Pişme sonrası her iki plaka kırıldığında içlerinde göbeklenme görülmemiştir ve pişme rengi kremdir.

C Kili : Bu kil de Bozüyük'teki ocaklardan çıkarılmaktadır. Kimyasal ve fiziksel özellikleri yine Tablo 4.1.'de verilmiştir. Bu kilin ateş zaiyatı A ve B kiline oranla daha yüksektir. Bu da, bu kilin toplu küçülmesinin daha yüksek olacağını gösterir. Fakat

yapısında sıvı faz oluşturunu bileşikler az olduğu için su emme değeri de yüksek olduğu görölmüştür.

Bu kilden yapılmış plakalar her iki fırında pişirilmiş ve sonuçları Tablo 4.2.'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi, B Fırını plakasının toplu küçülmesi, A Fırını plakasından daha yüksektir. Bunun sebebi sıcaklığın yüksek olmasıdır. B Fırını plakasının su emme değeri ise A Fırını plakasından daha düşüktür. Sıcaklık yüksek olduğı için sıvı faz fazla oluşacak, sinterleşme artacak ve su emme değeri azalacaktır. Pişme sonrası plakalarda göbeklenme bölgelerine rastlanmamıştır ve pişme rengi kremdir.

4.1.1.2. Kaolenler

A Kaoleni :

Bu kaolen çeşidi Bulgaristan'dan ithal edilmektedir. Kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Kaolenlerin organik madde içeriğı çok düşüktür. Ateş zaiyatları ise yüksektir.

Bu kaolen çeşidinden yapılmış plakalar her iki fırında pişirildiğinde elde edilen sonuçlar Tablo 4.2.'de verilmiştir. Buradan görülebileceğı gibi, B Fırını toplu küçülme değeri daha fazladır ve su emme değeri daha düşüktür. Sıcaklık bu fırında diğerine göre daha yüksek olduğı için ateş zaiyatı yüksektir ve sıvı faz daha fazla oluşmaktadır. Su emme değerinin killere nazaran yüksek olduğı görölmüştür. Bu da yapısında killere oranla daha az sıvı faz oluşturunu bileşik olduğunu gösterir. Pişme sonrası bu plakalarda göbeklenme görölmemiştir ve pişme renkleri beyazdır.

B Kaoleni : İngiltere'den ithal edilen bu kaolen çeşidinin kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Bu kaolenin ateş zaiyatı ve sıvı faz oluşturunu bileşik olan alkali oranı A kaolenine göre daha yüksektir. Bu yüzden toplu küçülme A

kaolenine göre artarken, sıvı faz fazla oluştuğu için su emme değeri düşmüştür. Sıvı fazın fazla oluştuğu, deformasyon değerlerinden de anlaşılabilir. B kaoleninin deformasyon değeri diğerlerine oranla daha yüksektir.

Bu kaolenden yapılmış plakaların sonuçları Tablo 4.2.'de verilmiştir. Yine B Fırınında sıcaklık yüksek olduğu için sıvı faz daha fazla oluşur ve sinterleşme oranı daha yüksektir. Bu yüzden bu fırın plakalarının diğer fırın plakalarına göre toplu küçülme değeri yüksek, su emme değeri ise düşüktür. Her iki fırın plakalarında göbeklenme görülmemiştir ve pişme renkleri beyazdır.

4.1.1.3. Feldispat

Yurt içinden temin edilen bu feldispatın kimyasal analizi Tablo 4.3.'de verilmiştir. Kimyasal analizinden görülebileceği gibi, bir çeşit sodyum feldispat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) yani albittir. Albitin erime sıcaklığı 1120°C 'dir. Potasyum feldispatın (ortoklas) erime sıcaklığı ise 1170°C 'dir. Albitin sinterleşme intervali ortoklası göre daha dardır. Hızlı pişirimde zaman kısa olduğu için sinterleşme intervalinin dar olması istenir.

4.1.1.4. Kuvars

Yurt içinden ithal edilen bu hammaddenin kimyasal analizi Tablo 4.3.'de verilmiştir. Buradan da görülebileceği gibi ateş zayıflığı çok düşüktür ve temel bileşimi SiO_2 'dir. Kuvars kumu olup kristal haldedir.

4.1.1.5. Iskarta Kırığı

Üretimde hatalı çıkan ürünlerin kırılıp öğütücüden geçirilip tekrar hammadde olarak kullanılan şeklidir. Çok sert yapıda olduğu için kullanım öncesi öğütülmelidir. Kimyasal analizi Tablo 4.3.'de

verilmiştir. Bu analizden de görüleceği gibi temelde yapısında SiO_2 ve Al_2O_3 vardır. Ateş zaiyatı çok düşüktür. Kullanım amacı, hatalı ürünlerin tekrar kullanılabilmesi içindir. Bütün reçete bileşimlerinde % 4 oranında kullanılır. Sinterleşmeye olumsuz etkisi olduğu için daha fazla oranlarda kullanılmaz.

Tablo 4.3. Özsüz hammaddelerin kimyasal analizleri

KİMYASAL ANALİZ (%)	FELDİSPAT	KUVARS	ISKARTA KIRIĞI
Ateş Zaiyatı	0.52	0.55	0.40
SiO_2	70.26	95.40	69.67
Al_2O_3	18.44	3.90	23.36
Fe_2O_3	0.06	0.14	0.69
TiO_2	0.33	----	0.61
CaO	----	----	0.79
MgO	----	----	0.59
K_2O	0.24	----	1.70
Na_2O	10.06	----	2.18
SO_3	0.09	----	----

4.1.1.6. Katkı Malzemeleri

Bünye bileşimlerine wollastonit alümina ve talk gibi katkı maddeleri ilave edilmiştir. Katkı maddeleri formülasyona uygun bir miktar olduğu için bünye bileşimlerine %4 oranında eklenmiştir.

Wollastonit : Tablo 4.4.'de kimyasal analizi verilmiş olan wollastonit, çamurda eritici özellik göstererek, onun pişme sıcaklığını düşürmektedir. Pişme sırasında gaz çıkartmadığından, hızlı pişirim çamurlarında kullanılabilir. Aynı zamanda wollastonit, çamurları sıcaklık değişikliklerine karşı korur.

Talk : Tablo 4.4.'de kimyasal analizi verilmiş olan talk, bünyede meydana gelen küçülmeyi azalmaktadır. Sinterleşme oranını da artırıcı etkide bulunmaktadır.

Alümina : Tablo 4.4.'deki kimyasal analizinden de görüldüğü gibi saf alüminadır. Alümina, refrakter özelliğe sahiptir. Bünyenin pişme sıcaklığını artırmaktadır. Yüzeyin erken sinterleşmesini önlemeye yardımcı olur. Böylece organik maddelerin yanmasını kolaylaştırıcı etkide bulunabilir. Ama bu arada su emme değerini de artırmaktadır.

4.1.2. Sırda Kullanılan Hammaddeler

Sırlarda, sodyum feldispat, potasyum feldispat, kaolen, kuvars, mermer, dolomit, çinko oksit, wollastonit, alümina ve zirkonyum silikat gibi hammaddeler kullanılır. Bu hammaddelerden wollastonit Finlandiya, kuvars Belçika ve zirkonyum silikat Avustralya'dan ithal edilir. Diğer hammaddeler yurt içinden temin edilmektedir. Bu hammaddelerin kimyasal analizleri Tablo 4.4.'de verilmiştir.

4.2. Hammadde ve Numune Hazırlama İşlemleri

4.2.1. Çamur Hazırlama İşlemleri

Reçetede bulunan kuvars, feldispat, katkıları ve C kili tartılır ve değirmene yüklenir. Bunlar sert hammaddeler olduğu için öğütülmesi gerekmektedir. Ayrıca değirmene %0.1 BaCO_3 , yaklaşık 1400 cc su ve bir miktar sodyum silikat verilir. BaCO_3 hammaddelerin içinde bulunan tuzların çöktürülmesini, sodyum silikat ise değirmenden çamurun kolay boşalmasını sağlamaktadır. Saatte 4000 devir yapan bilyalı değirmenlerde yaklaşık 22000-24000 devir döndürülür. Amaç sert hammaddeleri öğüterek istenilen tane boyutuna getirmektir. Öğütme işleminden sonra

çamur değirmenden boşaltılır. Reçetede kalan diğer hammaddeler (killer ve kaolenler) ve bir miktar soda bir pervaneli açıcı altında değirmen çamuruna ilave edilir. Pervaneli açıcıda bir süre karıştırılarak killerin açılması beklenir. Çamur yapısındaki yabancı maddelerin ve açılmamış hammaddelerin bünyeden uzaklaştırılması için 180 µ'luk elekten geçirilir ve elek altı tekrar açıcıda karıştırılmaya devam edilir.

Litre ağırlığının tespiti için 250 cc'lik balon joje kullanılır. Açıcıda karışan döküm çamuru balon jojeye doldurulur ve tartılır. Okunan değer 1 litreye oranlanarak litre ağırlığı tespit edilir. Eğer litre ağırlığı düşükse çamurdan alçı yardımıyla su çekilir, yüksekse çamura su ilave edilir. Hazırlanan çamurların litre ağırlıkları 1800-1815 gr/lt arasındadır.

Litre ağırlığı kontrolünden sonra viskozite kontrolü yapılır. Burada amaç çamuru elektrolit yardımıyla en uygun akıcılığa getirmektir. Kullanılan elektrolit sodyum silikattır. Bunun için karışmakta olan çamurdan biraz alınır ve Brookfield isimli viskozite aletinde çamurun viskozitesine bakılır. Çamurların istenilen viskozite değerleri 500-600 cP arasındadır. Aynı zamanda Gallenkamp (Torsion) isimli alette ise çamurun tiksotropisine bakılır. Alette birinci ölçüm ve 6 dakika sonra ikinci ölçüm yapılır. Aralarındaki fark tiksotropi farkıdır. İstenen tiksotropi değeri 90 ± 5 'dir. Bu şekilde çamur uygun tiksotropiye ve viskoziteye gelene kadar sodyum silikat ilave edilir.

Daha sonra çamurdan 100 ml alınır ve elek analizi yapılır. Çamur 90 µ, 63 µ ve 32 µ'luk eleklerden sulu olarak elenir. Elek üstü alınarak kurutulur. Kuruduktan sonra her elek üstü miktarı tartılarak yüzdesi bulunur. Optimum toplam elek üstü miktarı %9.5-11.0'dır.

Diğer bir işlem kalınlık alma işlemidir. Alınan çamur alçıdan yapılmış bir kaba doldurulur. 1 saat sonra kalıp ters çevrilerek boşaltılır ve kalıptan ürünün çıkması için kalıp ters şekilde 1 saat daha bekletilir. Sonra kalınlık almış çamur kalıptan çıkarılır. Kalıptan süzülme durumuna, oluşan şeklin kesit kalınlığına ve sertliğine bakılır. Optimum kalınlık alma değeri 7.0-8.5 mm'dir.

Bütün bu işlemler sonunda istenen özelliklere gelmiş olan çamurdan küçülme plakaları, deformasyon ve kuru dayanım çubukları ve sırlama plakaları dökülür.

4.2.2. Sır Hazırlama İşlemleri

Reçetedeki bütün hammaddeler tartılır, değirmene yüklenir, gerekli miktarda su ilave edilir ve bilyalı değirmenlerde öğütülür. Sırların çamurlardan daha ince boyutlu olması gerekir. Bu yüzden 50000-60000 devir döndürme işlemi uygulanır. Ayrıca bir miktar soda değirmene ilave edilir. Soda, sırn değirmenden kolay boşaltılmasını sağlamaktadır. Öğütülen sır 100 µ'luk elekten geçirilerek değirmenden boşaltılır.

Sonra sırn litre ağırlığı kontrolü yapılır. Sır uygun litre ağırlığına ayarlanır. Bir mıknatıs yardımıyla sır karıştırılır ve içindeki manyetik safsızlıklardan arındırılır. Ayrıca sırn içerisine bir bağlayıcı görevi gören, tilöz ilave edilir. Tilöz sırn çökmesini önlemekte ve sırlama esnasında sırn yarı mamüle iyi yapışmasını sağlamaktadır.

Elek analizi için sırdan 100 ml alınır ve 32 µ'luk elekten elenir. Optimum elek üstü miktarı %1.0-1.5'dur. Bu özellikleri sağlayan sır, sırlamada kullanılmak için hazırlanır. Sırlanacak plakalar püskürtmeli sırlama yöntemiyle pistole ile sırlanır.

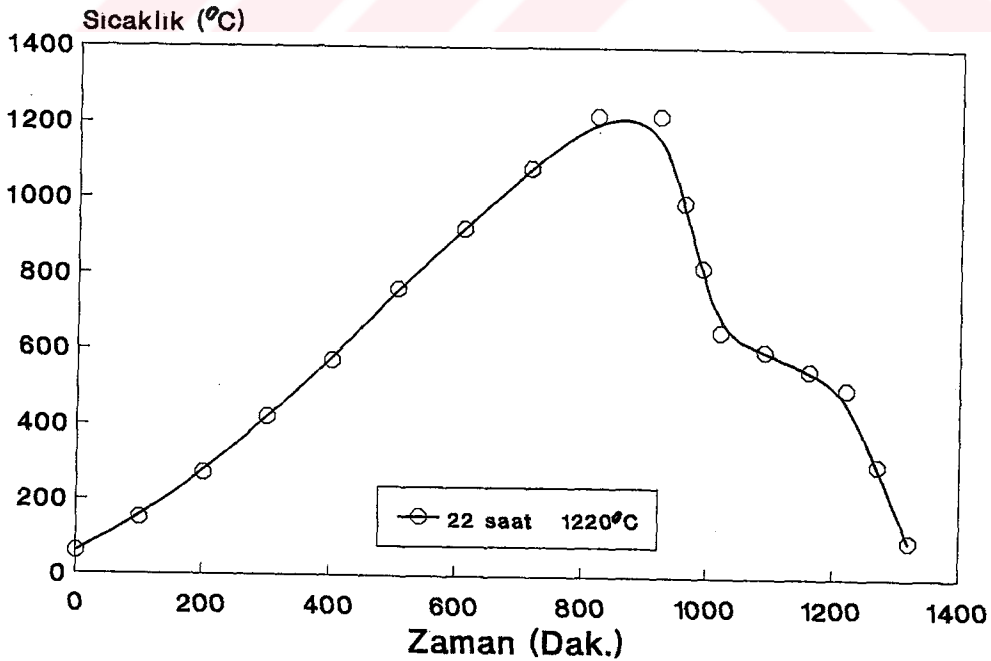
4.3. Numunelerin Pişirilmesi

Numuneleri pişirme işlemi üç ayrı fırında yapılır:

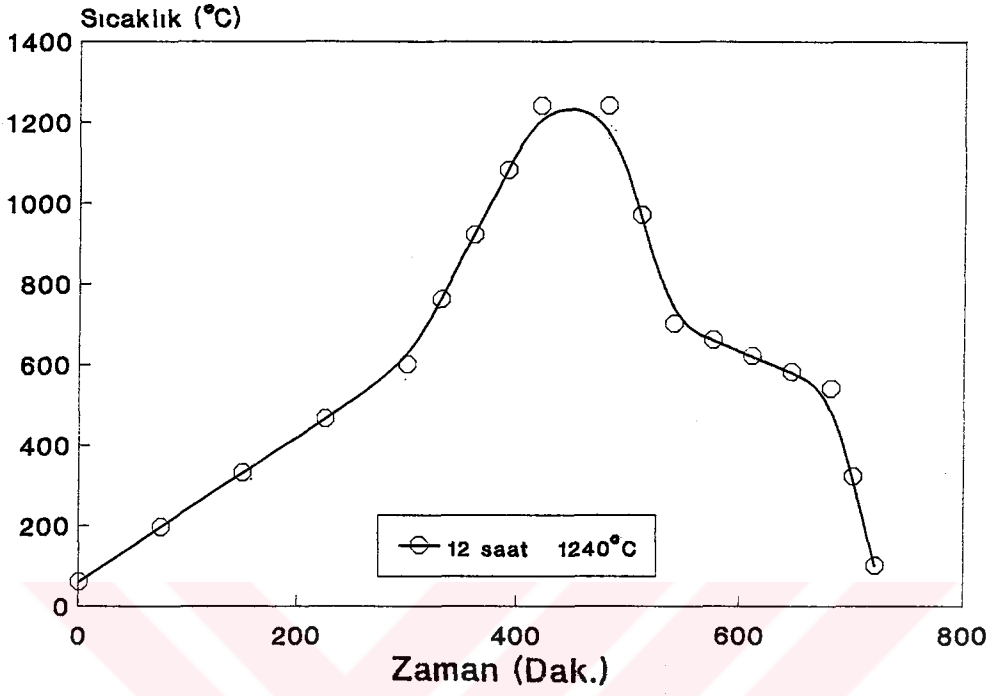
1- Tünel Fırın A : Pişirme süresi 22 saattir ve uygulanan maksimum pişirme sıcaklığı 1220°C olan tünel fırındır. Yakıt olarak sıvı yakıt kullanılır. Pişirme rejimi Şekil 4.1.'de verilmiştir.

2- Tünel Fırın B : Pişirme süresi 12 saat ve uygulanan maksimum pişirme sıcaklığı 1240°C olan tünel fırındır. Yakıt olarak doğal yakıt kullanılır. Pişirme rejimi Şekil 4.2.'de verilmiştir.

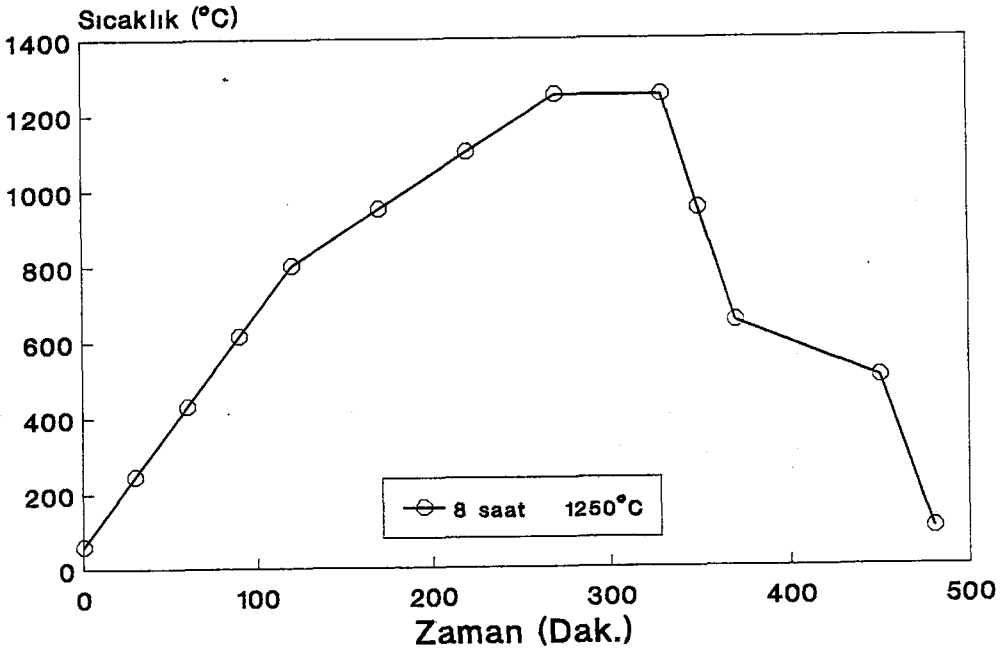
3- Kamaralı Fırın : Pişirme süresi 8 saat ve uygulanan maksimum pişirme sıcaklığı 1250°C olan kamaralı fırındır. Yakıt olarak doğal yakıt kullanılır. Pişirme rejimi Şekil 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. A Tünel Fırını pişirme rejimi



Şekil 4.2. B Tünel Fırını pişirme rejimi



Şekil 4.3. Kamaralı fırın pişirme rejimi

4.4. Numuneler Üzerine Yapılan Deneyler

4.4.1. X-Işınlari Difraksiyon Analizi

Seramik hammaddelerin incelenmesinde ve fazların tayininde çok yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri de X-ışınları difraksiyon analizidir. Analiz için Philips PN 1050/70 marka X-ışınları cihazı kullanılmıştır. Pişirilmiş numunelerin tane boyutu 100 µ'un altında olacak şekilde öğütüldükten sonra analizde kullanılmıştır.

4.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile numunelerin kırık yüzeylerinin mikroyapısı incelenmiştir. Böylece numunelerdeki vitrifikasyon, sıvı faz oluşumu, mullit kristalleri ve çözünmeyen taneler araştırılmıştır. Jeol JSM-T330 marka elektron mikroskobu kullanılmıştır.

4.4.3. Kuru, Pişme ve Toplu Küçülme Tespiti

Alçı kalıplara yaklaşık 10x50x100 mm'lik plaka elde edilecek şekilde döküm çamuru dökülür. Kalıp 2 saat sonra açılmış ve plaka üzerine kumpasla ve çaprazlama olarak 100 mm'lik ölçülendirme yapılır. Sonra plaka 105°C'de etüvde kurutulur ve tekrar kumpasla ölçüm yapılarak kuru küçülme değeri tespit edilir. Çıkan değerler şu formülde kullanılır:

$$\% \text{ Kuru Küçülme} = \frac{\text{Plastik Uzunluk} - \text{Kuru Uzunluk}}{\text{Plastik Uzunluk}} \times 100 \quad (4.1.)$$

Daha sonra aynı plaka fırınlarda pişirilir ve ölçüm yapılarak küçülme miktarı aşağıdaki formüle göre tespit edilir:

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = \frac{\text{Kuru Uzunluk} - \text{Pişmiş Uzunluk}}{\text{Kuru Uzunluk}} \times 100 \quad (4.2.)$$

En son olarak toplu küçülme yüzdesi ise kurutma başlangıcından pişirme sonuna kadar olan ölçüm değerlerine göre aşağıdaki şekilde bulunur:

$$\% \text{ Toplu Küçülme} = \frac{\text{Plastik Uzunluk} - \text{Pişmiş Uzunluk}}{\text{Plastik Uzunluk}} \times 100 \quad (4.3.)$$

Sağlık gereçlerinde standart olarak kullanılan kuru küçülme değeri $\%3.0 \pm 0.5$, pişme küçülmesi değeri $\%8.5 \pm 0.5$ ve toplu küçülme değeri $\%11.0 \pm 0.5$ 'dir[9].

4.4.4. Su Emme Deneyi

Su emme deneyi küçülme plakaları ile yapılır. Plaka tartılır ve 2 saat su içinde kaynatılır. 24 saat durgun su içinde bekletilir ve sudan çıkarılıp tekrar tartılır. Yaş tartımı ile kuru tartımı arasındaki fark parçanın emdiği su miktarını verir. Su emmenin nedeni yapıdaki gözeneklerdir. Sağlık gereçlerinde standart olarak kullanılan su emme değeri max $\%0.5$ 'dir[9]. Su emme yüzdesi aşağıdaki formülle bulunur:

$$\% \text{ Su Emme} = \frac{\text{Yaş Ağırlık} - \text{Kuru Ağırlık}}{\text{Kuru Ağırlık}} \times 100 \quad (4.4.)$$

4.4.5. Kuru Dayanım Testi

Alçı kalıplara yaklaşık 150x25x12 mm boyutlarında çubuk elde edilecek şekilde döküm çamuru dökülür. 2 saat sonra çubuklar kalıptan çıkarılır ve 105°C'ta etüvde kurutulur. Kuru çubuk iki sivri uç üzerine oturtularak ortadan giderek artan ağırlık uygulanır. Ağırlık bir noktaya ulaştığında çubuk kırılır. Bu noktadaki ağırlık ve çubuğun kırıldığı yüzey ve oturduğu uçlar arasındaki ilişkiden

çubuğun kuru dayanımı bulunur. Sağlık gereçlerinin standart kuru dayanım değeri min 28.0 kg/cm²'dir[9].

$$\text{Kuru Dayanım} = \frac{3PL}{2bh^2} \text{ (kg/cm}^2\text{)} \quad (4.5.)$$

P = Kırma yükü (kg)

L = Destek aralığı (cm)

b = Çubuk genişliği (cm)

h = Çubuk kalınlığı (cm)

4.4.6. Deformasyon Testi

Kuru dayanım testinde kullanılan çubuklar 105°C'de etüvde kurutulur. Deformasyon takozuna bir ucu sabit diğer ucu boşta kalacak ve yatayla 60° yapacak şekilde yerleştirilir. Sonra fırında pişirme işlemi yapılır. Boşta olan uç sıcaklık ve yerçekiminin etkisiyle deforme olur ve eğilerek yay şekline gelir. Fırından çıktıktan sonra yay şeklindeki çubuk yatay olarak milimetrik kağıt üzerine yerleştirilir ve yatay çizgi referans noktası alınarak yayın en bombeli yerine kadar olan mesafe ölçülür. Bu mesafe çubuğun mm cinsinden deformasyon değerini gösterir. Sağlık gereçlerinin standart deformasyon değeri 40±2 mm'dir[9].

4.5. Deneylerde Kullanılan Bünye Reçeteleri

Bu aşamada farklı bileşimlerdeki bünye bileşimleri hazırlanmış ve çeşitli katkı maddelerinin etkisi incelenmiştir. Bu reçeteler Tablo 4.5'de verilmiştir.

Reçete Ç1-Ç5'de feldispatın azalmasıyla kuvars artmaktadır. Ç6 ve Ç7 reçetelerinde kil içerikleri farklı bileşimler hazırlanmıştır. Reçete Ç8, Ç9 ve Ç10 wollastonit, alümina ve talk gibi katkı maddeleriyle hazırlanmıştır.

Tablo 4.5. Deneylerde kullanılan bünye reçeteleri (%)

Reçete No	Ç1	Ç2	Ç3	Ç4	Ç5	Ç6	Ç7	Ç8	Ç9	Ç10
A Kili	10	10	10	10	10	5	20	10	10	10
B Kili	10	10	10	10	10	15	---	10	10	10
C Kili	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
A Kaoleni	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
B Kaoleni	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Feldispat	33	28	21	16	11	16	21	14	14	14
Kuvars	12	17	24	29	34	29	24	27	27	27
Iskarta Kırığı	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Katkılar	---	---	---	---	---	---	---	4(Wollastonit)	4 (Alümina)	4 (Talk)

4.6. Deneylerde Kullanılan Sır Reçeteleri

Hızlı pişirim için uygun olduğu tahmin edilen sır reçeteleri hazırlanmıştır ve % bileşimleri Tablo 4.6.'da verilmiştir.

Tablo 4.6. Deneylerde kullanılan sır reçeteleri (%)

Reçete No	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Sodyum Feldispat	9.3	20.0	20.3	20.4	20.4	20.5	20.0	17.0
Potasyum Feldispat	22.1	12.0	13.4	13.3	13.3	14.0	14.9	12.4
Kaolen	6.2	10.0	10.0	8.4	8.4	8.5	10.0	10.0
Kuvars	32.8	22.4	22.3	23.9	23.9	19.8	17.7	21.2
Mermer	12.2	6.0	10.0	10.0	10.0	8.0	7.0	7.0
Dolomit	5.0	5.8	---	---	---	---	---	---
Çinko Oksit	3.2	1.3	1.3	1.3	1.3	1.2	1.4	1.4
Wollastonit	---	13	13.2	12.7	11.7	16.0	17.0	17.0
Zirkonyum Silikat	9.2	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
Alümina	---	---	---	0.5	1.5	2.5	2.5	4.5

Bu reçetelerde sıra refrakterlik özelliği veren alümina miktarları değiştirilmiştir. Bunun yanında sırdaki gaz çıkışlarını azaltmak için mermer ve dolomit yerine wollastonit ilavesi yapılmıştır. Sırdaki cam yapısını dengelemek için ise feldispat ve kuvars miktarları değiştirilmiştir.

BÖLÜM 5. DENEYLERİN SONUÇLARI

5.1. 22 Saat Pişirim Sonuçları

Bünye ve sır reçetelerinin her ikisi de 22 saat ve 1220°C'taki A tünel fırınında pişirildiğinde Tablo 5.1.'deki sonuçlar elde edilmiştir.

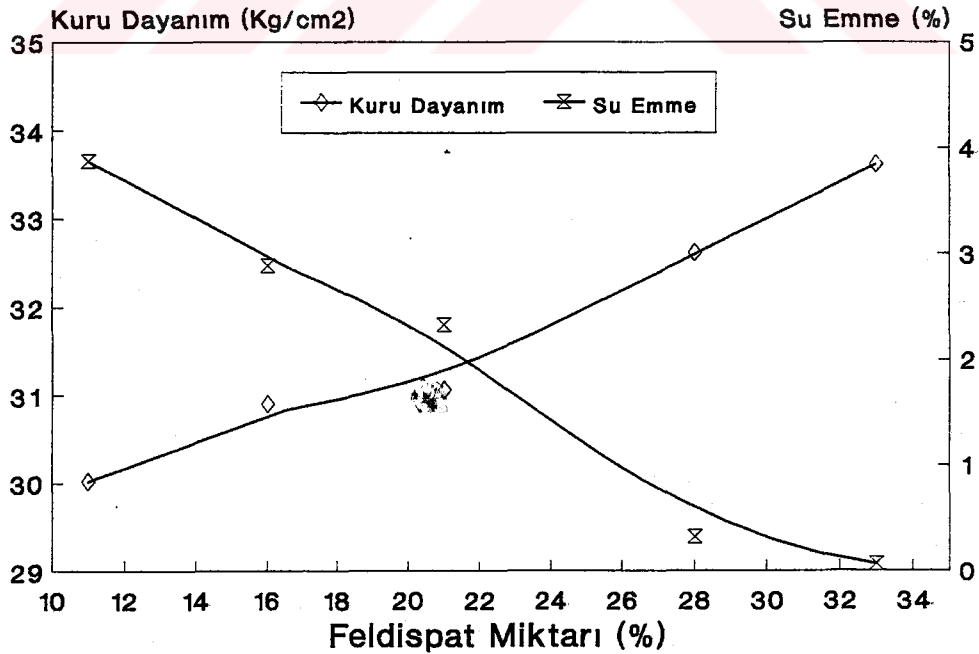
Tablo 4.5.'den de görülebileceği gibi bütün reçetelerdeki tek fark feldispat ve kuvars bileşimlerindedir. Ç1 reçetesinde feldispat miktarı yüksek iken diğer reçetelerde bunun yerini kuvars almıştır. Feldispat sinterleşme sırasında sıvı faz oluşturmaktadır. Sıvı fazda cam fazına dönüşür. Ç1 reçetesinde feldispat oranı ve dolayısıyla sıvı faz oranı yüksek olduğu için küçülme ve deformasyon değerleri yüksektir. Bu değerler arttıkça cam fazın miktarına bağlı olarak su emme değeri düşecektir. Bu yüzden Reçete Ç1'in su emme değeri düşüktür. Feldispat pişme sırasında yüzeyin erken sinterleşmesine sebep olduğundan iç kısımlardaki organik maddeler muhtemelen yanamaz. Bu bileşimdeki pişmiş plaka kırıldığında içerisinde siyah bir çizgi şeklinde göbekenme görülmüştür.

Tablo 5.1. 22 saat pişirim sonuçları

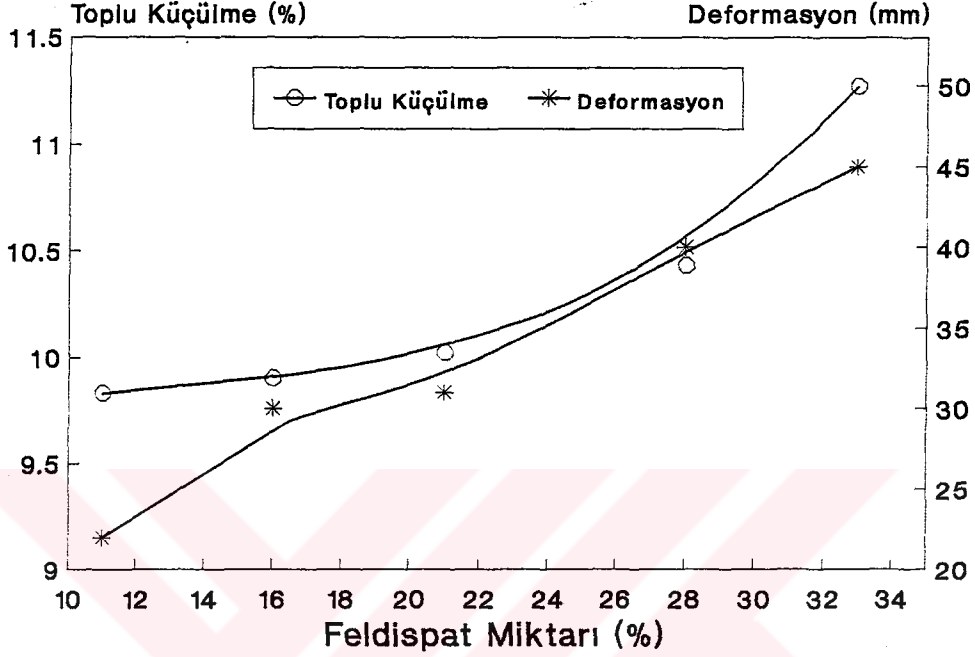
Reçete No	Ç1	Ç2	Ç3	Ç4	Ç5
Kuru Dayanım (kg/cm ²)	33.61	32.61	31.06	30.90	30.02
Kuru Küçülme (%)	2.79	2.45	2.77	2.29	2.79
Pişme Küçülmesi (%)	8.72	8.18	7.45	8.70	7.24
Toplu Küçülme (%)	11.27	10.43	10.02	9.90	9.83
Su Emme (%)	0.06	0.32	2.33	2.89	3.88
Deformasyon (mm)	45	40	31	30	23

Ç2 reçetesinde feldispat oranı daha düşük olduğu için daha az sıvı ve cam fazı oluşmaktadır. Bu yüzden küçülme ve deformasyon değerleri Reçete Ç1'e göre daha düşüktür, su emme değeri ise cam fazı azalttığı için biraz daha yüksektir. Feldispat miktarı fazla olmadığı için erken yüzey sinterleşmesi ve buna bağlı olarak plaka içinde göbeklenme oluşmaz.

Diğer Ç3, Ç4 ve Ç5 reçetelerinde feldispat miktarı sırasıyla daha da azaldığı için sıvı ve cam fazı miktarları da azalmıştır. Bunun sonucunda küçülme ve deformasyon değerlerinde düşme, su emme değerlerinde ise yükselme görülmektedir. Bu sonuçlar plakada pişme sırasında yeterince sıvı faz oluşmadığı için yeterli bir sinterleşme olmadığını gösterir. Feldispat oranının kuru dayanım ve su emme ile değişimi Şekil 5.1-a'da, toplu küçülme ve deformasyon ile değişimi Şekil 5.1-b'de verilmiştir.



Şekil 5.1-a Feldispat oranı ile kuru dayanım ve su emmenin değişimi



Şekil 5.1-b Feldispat oranı ile deformasyon ve toplu küçülmenin değişimi

Bu reçeteler içinde 22 saat ve 1220°C sıcaklıktaki A tünel fırını rejimi için en uygun reçete Ç2'dir. Reçete Ç2'nin kuru dayanım değeri 32.61 kg/cm², toplu küçülme değeri %10.43, su emme değeri % 0.32 ve deformasyon değeri 40 mm'dir. Bu değerler istenen standartlara uygundur. Ç2 reçetesi ile S1 ve S5 sırları denenmiştir. S1 sırları ile iyi bir yüzey elde edilirken S5 sırları ergimemiş ve refrakter kalmıştır. Çünkü S5 sırları S1 sırlarına göre daha fazla alümina içerdiği için daha refrakterdir.

Ç2 bileşiminin X-ışınları difraksiyon analizi Tablo 5.2.'de verilmiştir. Tablodanda görüldüğü gibi pişme sonrası ürün yapısında mullit kristal fazı, kuvarsın modifikasyonları olan kristobalit ve tridimit ile çözünmeden kalan kuvars bulunmaktadır.

Tablo 5.2. Ç2 bileşiminin X-ışınları difraksiyon analizi

d	I/I ₀	Fazlar
5.39	32	Mullit
4.33	24	Tridimit
4.26	32	Kuvars
4.11	21	Kristobalit + Tridimit
3.82	42	Tridimit
3.78	45	Mullit
3.46	50	Tridimit
3.43	47	Mullit
3.34	100	Kuvars + Mullit
3.23	29	Tridimit
3.05	34	Tridimit
2.69	21	Mullit
2.54	29	Mullit + Kristobalit
2.44	32	Mullit + Kuvars
2.31	29	Tridimit + Mullit
2.13	29	Kuvars + Mullit
2.05	42	Tridimit + Kristobalit
1.82	21	Kuvars
1.67	26	Kuvars
1.66	32	Kuvars
1.63	29	Kristobalit
1.58	26	Mullit
1.47	21	Kristobalit
1.26	18	Kuvars

Ç2 reçetesinin Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) yapılan mikroyapı incelemeleri Şekil 5.2-a'da ve Şekil 5.2-b'de verilmiştir. Şekil 5.2-a'da mullit kristalleri ve bağ yapısı görülmektedir. Mullit kristalleri seramik bünyeye mekanik sağlamlık kazandırır. Şekil 5.2-b'de sıvı faz sinterleşmesinin gelişimi ve vitrifikasyon oluşumu görülmektedir.

Sonuç olarak azalan feldispat ve artan kuvars miktarları yapıda kuru dayanımın, küçülmenin ve deformasyonun azalmasına, su emmenin ise artmasına sebep olmaktadır.



Şekil 5.2-a X500 büyütme Ç2 bileşimi (22saat ve 1220°C)

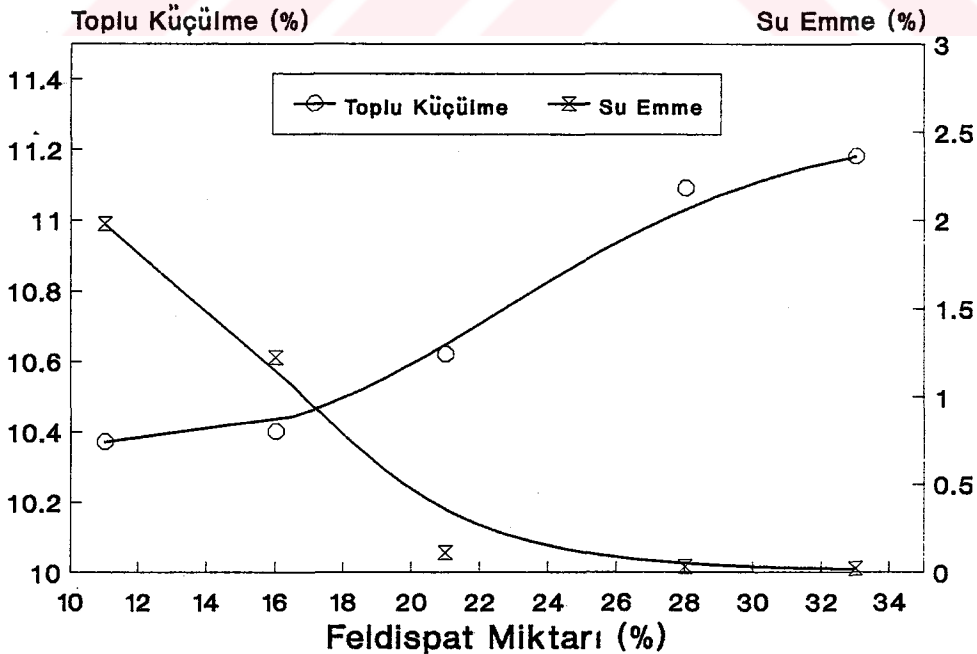


Şekil 5.2-b X1500 büyütme Ç2 bileşimi (22 saat ve 1220°C)

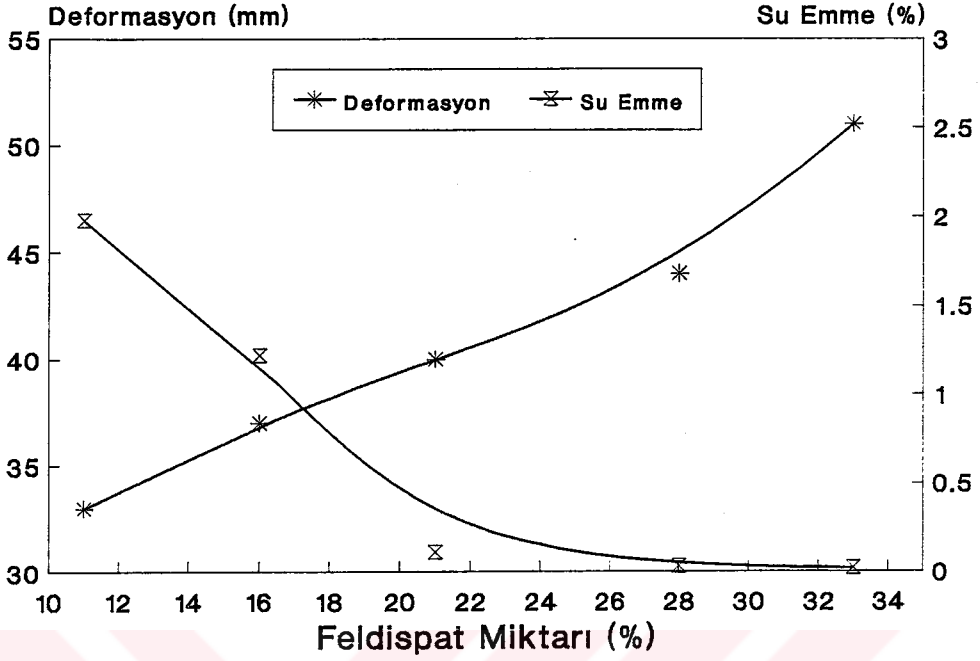
5.2. 12.Saat Pişirim Sonuçları

1240°C'deki B tünel fırınında bünye ve sır reçeteleri pişirilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.3.'de verilmiştir.

Ç1-Ç5 reçetelerinde azalan feldispat miktarı yerine yapıya kuvars ilave edilmiştir. Ç1 reçetesi en yüksek feldispat miktarına sahiptir. Kuru dayanım değeri de yüksektir. Feldispat sinterleşme sırasında fazla miktarda sıvı faz ürettiği için bu reçetenin küçülme ve deformasyon değerleri yüksektir, su emme değeri ise düşüktür. Ayrıca feldispat yüzeyin erken sinterleşmesine sebep olur ve plaka içinde göbeklenme oluşur. Diğer Ç2, Ç3, Ç4 ve Ç5 reçetelerinde feldispat miktarı düşürülmüş ve kuvars miktarları artırılmıştır. Azalan feldispat miktarına bağlı olarak da sıvı ve cam fazı miktarı azalmıştır. Dolayısıyla küçülme ve deformasyon değerlerinde azalma, su emme değerinde ise artma görülmüştür. Kuru dayanım miktarında da bir azalma görülmüştür. Şekil 5.3-a'da feldispat oranıyla toplu küçülme ve su emmenin, Şekil 5.3-b'de deformasyon ve su emmenin değişimi görülmektedir.



Şekil 5.3-a Feldispat oranının toplu küçülme ve su emme üzerine etkisi



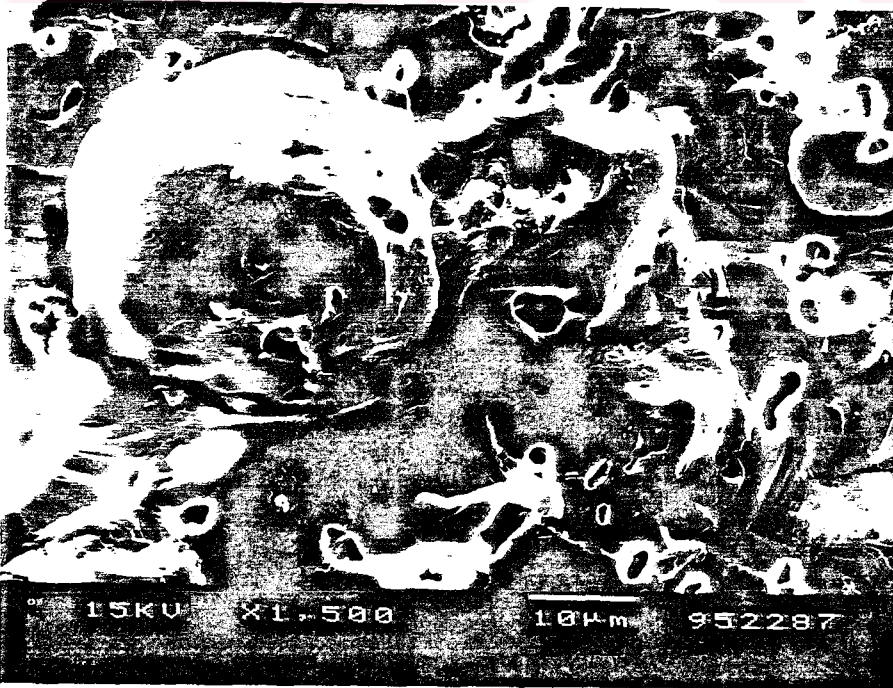
Şekil 5.3-b Feldispat oranının deformasyon ve su emme üzerine etkisi

Şekil 5.4.'de 22 saatlik rejime göre pişmiş Ç3 reçetesinin, Şekil 5.5.'de de 12 saatlik rejime göre pişmiş Ç4 reçetesinin mikroyapıları verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi yapıda çözünmemiş kuvars taneleri görülmektedir. Bundan da iyi bir sinterleşme olmadığı ve poroz bir yapı olduğu anlaşılmaktadır. Yapıda çözünmemiş kuvars taneleri artarsa deformasyon ve küçülme değerleri düşer ve su emme değerleri de artar.

Ç6 reçetelerinde A Kili azaltılmış yerine B Kili eklenmiştir. A Kili organik madde içeriği yüksek ama kuru dayanım değeri de yüksek olan bir kildir. Bu yüzden bu reçetenin kuru dayanım değeri düşüktür. Küçülme ve deformasyon değerleri ise biraz yüksektir. A Kili organik madde içeriği en yüksek olan kildir. Bu yüzden Reçete Ç7 plakası pişirildiğinde içerisinde aşırı bir göbeklenme bölgesi görülmüştür. Bu da istenmeyen bir durumdur.



Şekil 5.4. X1500 büyötmeli Ç3 bileşimi (22 saat ve 1220°C)



Şekil 5.5. X1500 büyötmeli Ç4 bileşimi (12 saat ve 1240°C)

Tablo 5.3. 12 saat pişirim sonuçları

Reçete No	Ç1	Ç2	Ç3	Ç4	Ç5	Ç6	Ç7	Ç8	Ç9	Ç10
Kuru Dayanım (kg/cm ²)	33.61	32.61	31.06	30.90	30.02	27.98	39.38	27.85	29.52	30.51
Kuru Küçülme (%)	2.03	2.76	2.43	2.45	2.53	2.53	2.59	2.71	2.54	2.60
Pişme Küçülmesi (%)	9.34	8.57	8.37	8.15	8.04	8.56	7.67	7.93	7.93	8.31
Toplu Küçülme (%)	11.18	11.09	10.60	10.40	10.37	10.87	10.06	10.43	10.27	10.69
Su Emme (%)	0.02	0.03	0.11	1.22	1.98	0.70	0.05	0.05	2.22	0.02
Deformasyon (mm)	51	44	40	37	33	42	48	51	33	51

Tablo 5.4. 8 saat pişirim sonuçları

Reçete No	Ç1	Ç2	Ç3	Ç4	Ç5	Ç6	Ç7	Ç8	Ç9	Ç10
Kuru Dayanım (kg/cm ²)	33.61	32.61	31.06	30.90	30.02	27.98	39.38	27.85	29.52	30.51
Kuru Küçülme (%)	2.48	2.60	2.78	2.66	2.28	2.43	2.76	2.42	2.57	2.53
Pişme Küçülmesi (%)	9.04	8.86	8.61	8.52	8.21	8.22	8.13	8.00	8.22	8.98
Toplu Küçülme (%)	11.30	11.23	11.15	10.95	10.30	10.45	10.57	10.23	10.86	11.28
Su Emme (%)	0.02	0.03	0.10	0.30	0.60	0.20	0.02	0.02	0.03	0.02
Deformasyon (mm)	48	48	42	40	38	42	53	51	47	52

Bünyeye katkıların etkisini incelemek için sırasıyla %4 wollastonit, alümina ve talk ilaveli Ç8, Ç9 ve Ç10 reçeteleri hazırlanmıştır. Wollastonit, çamurda eriticilik özellik göstererek çamurun pişme sıcaklığını düşürür. Ama bu arada deformasyon değeri artar ve su emme değeri ise azalır. Pişme sırasında gaz çıkarmaz. Organik maddelerin yanması ve gaz çıkışları erken olur. Ç8 reçetesi küçülme ve su emme değerleri standartlara yakinken deformasyon değeri çok yüksektir. Alümina refrakter özelliğe sahiptir. Pişme sırasında yüzeyin erken sinterleşmesini önler ve organik maddelerin daha iyi yanmasını sağlar. Poroz bir yapı oluşturur. Refrakter özelliğinden dolayı Ç9 reçetesinin küçülme ve deformasyon değerleri düşük, su emme değeri ise yüksektir. Talk ise sinterleşmeye yardımcı olur. Bu yüzden Ç10 reçetesinin deformasyon değeri yüksektir. Su emme değeri ise düşüktür. Çünkü sinterleşme oranı yüksektir.

Bu reçeteler arasında 12 saat ve 1240°C sıcaklıktaki B tünel fırını pişirimi için en optimum reçete Ç3 reçetesidir. Kuru dayanım değeri 31.06 kg/cm², toplu küçülme değeri % 10.60, su emme değeri %0.11 ve deformasyon değeri 40 mm'dir. Bu değerlerin hepsi standartlara uygundur. Ç3 reçetesi ile S1 ve S5 sırları denenmiştir. Sıcaklık bu rejimde yüksek olduğu için, S1 sırina göre daha refrakter olan S5 sıri daha iyi bir yüzey vermiştir. Refrakterlik S5 sırinde alümina ile sağlanır. S1 sıri ise sıcaklık yüksek olduğu için fazla ergimiş, kaynamış ve kabarcıklı bir yüzey vermiştir.

Ç3 bileşiminin Tablo 5.5.'de verilen X-ışınları difraksiyon analizine göre pişme sonrası ürün yapısında mullit, kristobalit, tridimit ve kuvars bulunmaktadır.

Tablo 5.5. Ç3 bileşiminin X-ışınları difraksiyon analizi

d	I/I ₀	Fazlar
5.39	18	Mullit
4.33	19	Tridimit
4.26	29	Kuvars
4.11	16	Kristobalit + Tridimit
3.82	23	Tridimit
3.78	22	Mullit
3.46	20	Tridimit
3.43	11	Mullit
3.34	100	Kuvars + Mullit
3.25	22	Tridimit
3.05	14	Tridimit
2.69	19	Mullit
2.52	20	Mullit + Kristobalit
2.44	14	Mullit + Kuvars
2.31	8	Tridimit + Mullit
2.28	9	Mullit + Kuvars
2.21	20	Mullit
2.13	19	Kuvars + Mullit
2.09	8	Tridimit
2.05	11	Tridimit + Kristobalit
1.98	14	Kuvars
1.82	16	Kuvars
1.70	14	Mullit + Tridimit
1.64	17	Kristobalit
1.58	8	Mullit
1.53	15	Mullit
1.47	11	Kristobalit
1.44	11	Mullit
1.40	15	Mullit
1.38	8	Kristobalit + Kuvars
1.22	9	Kuvars
1.21	9	Kristobalit

Ç3 reçetesinin SEM'de yapılan incelemelerinde, Şekil 5.6-a'da mullit kristalleri, bağ yapısı ve vitrifikasyon oluşumu, Şekil 5.6-b'de ise sıvı faz sinterleşmesi ve vitrifikasyon oluşumu daha açık görülmektedir.



Şekil 5.6-a X750 büyötmeli Ç3 bileşimi (12 saat ve 1240°C)



Şekil 5.6-b X1500 büyötmeli Ç3 bileşimi (12 saat ve 1240°C)

5.3. 8 Saat Pişirim Sonuçları

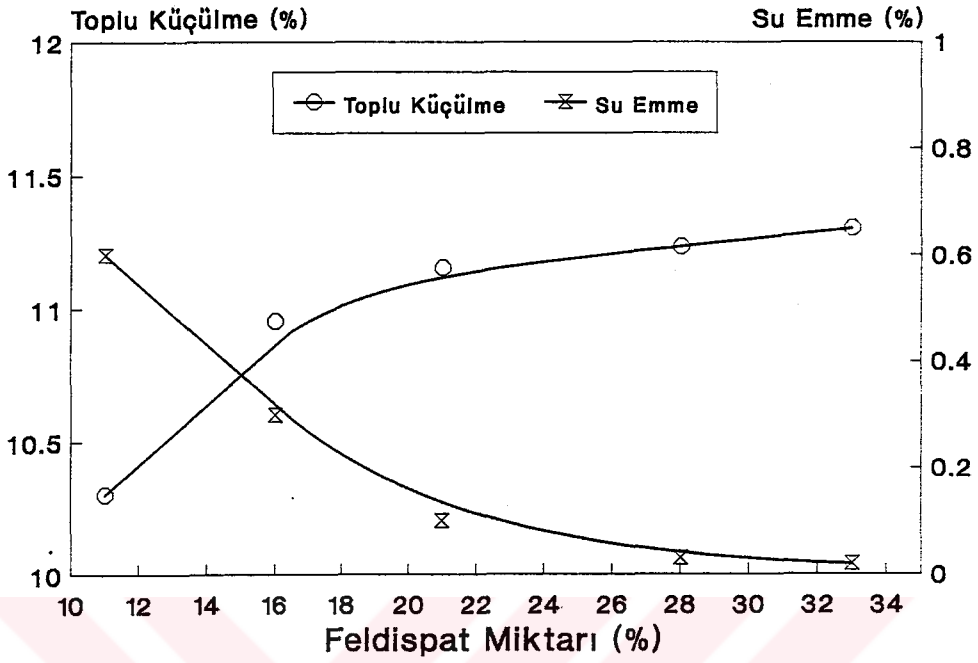
Bünye ve sır reçeteleri 8 saat 1250°C'taki kamaralı fırın rejiminde pişirildiğinde elde edilen sonuçlar Tablo 5.4.'de verilmiştir.

Reçete Ç1'den Ç5'e kadar olan reçetelere bakıldığında azalan feldispat miktarına bağlı olarak küçülme ve deformasyon değerlerinde azalma, su emme değerlerinde ise bir artma vardır. Sıcaklık diğer pişirime göre daha yüksek olduğu için sinterleşme sonucunda daha fazla camsı faz oluşur. Reçetelerin hepsinin su emme değerlerinin düşük olmasının sebebi budur. Feldispat oranıyla toplu küçülme ve su emmenin değişimi Şekil 5.7-a'da, deformasyon ve su emmenin değişimi Şekil 5.7-b'de verilmiştir.

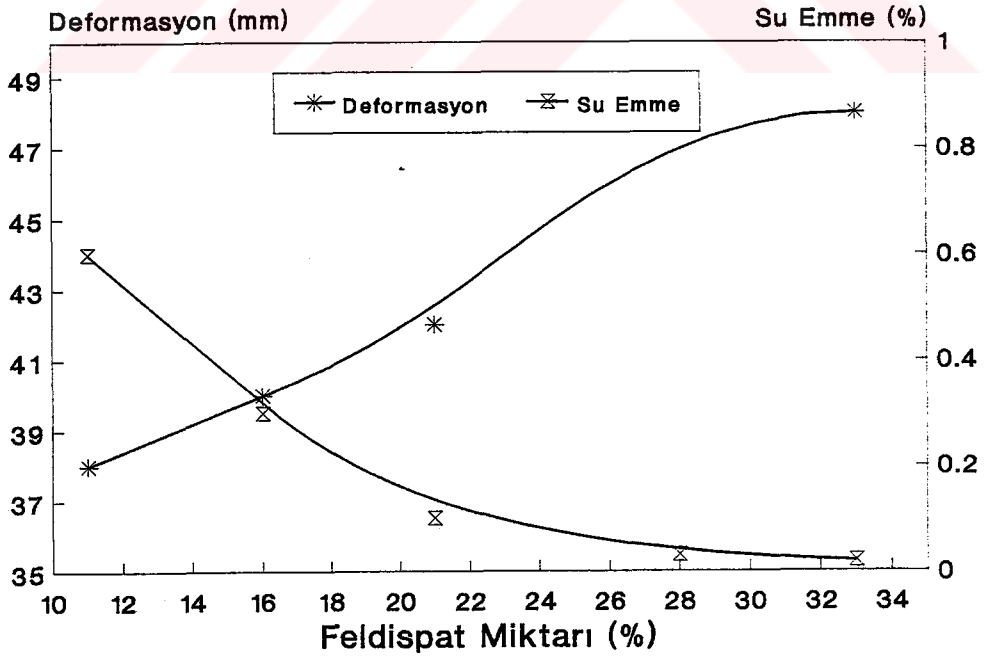
Ç6 reçetesinde su emme, küçülme ve deformasyon değerleri standartlara yakındır. Bu reçetenin dezavantajı kuru dayanım değerinin düşük olmasıdır. Ç7 reçetesi ise fazla miktarda A Kili içermesine rağmen çok fazla sinterleşmiş ve deforme olmuştur.

Ç8 reçetesinde wollastonit katkısı sinterleşme oranını artırmıştır. Sıcaklığın da yüksek olmasından dolayı sıvı faz fazla miktarda oluşmuştur. Bu yüzden su emme değeri düşüktür. Ç9 reçetesinde alümina katkısı yapıya biraz refrakterlik verdiği için su emme değeri biraz yükselmiş, deformasyon değeri de düşmüştür. Ç10 reçetesinde talk çok yüksek eritcilik özelliği göstermiştir. Bu nedenle küçülme, deformasyon ve su emme değerleri diğer katkılardan daha yüksektir.

Bu reçeteler arasında bu rejim için en optimum reçete Ç4'dür. Bu reçetenin kuru dayanım değeri 30.90 kg/cm², toplu küçülme değeri %10.95, su emme değeri %0.30 ve deformasyon değeri 40 mm'dir. Ç4 reçetesi ile Tablo 4.6.'da verilen bütün sır reçeteleri denenmiştir. Sıcaklık bu rejimde daha yüksek olduğu için daha



Şekil 5.7-a Feldispat oranının toplu küçülme ve su emme üzerine etkisi



Şekil 5.7-b Feldispat oranının deformasyon ve su emme üzerine etkisi

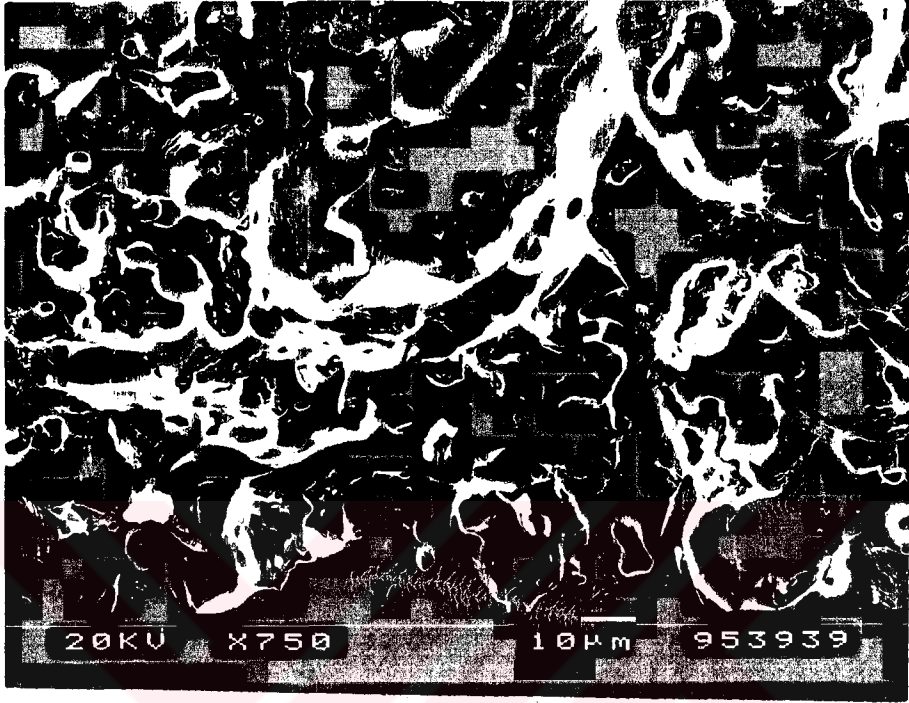
refrakter bir sır gerekmektedir. Bunun için alümina miktarları yükseltilmiştir. Gaz çıkışlarını da azaltmak için mermer ve dolomit yerine wollastonit eklenmiştir. Bu sonuçlara göre en iyi yüzey S7 sırası ile elde edilmiştir. S1-S6 arasındaki sırlarda fazla ergime problemiyle karşılaşılırken S8 sırası ise yeterince ergimemiştir.

Tablo 5.6.'da Ç4 bileşiminin X-ışınları difraksiyon analizi verilmiştir. Mullit, kil ve kaolenin yüksek sıcaklıkta oluşturduğu kristal alümina silikat yapısıdır. Kuvars, pişirme sırasında çözünmeden kalanmıştır. Kristobalit ve tridimit ise çözünen kuvarsın modifiye olmuş yapılarıdır.

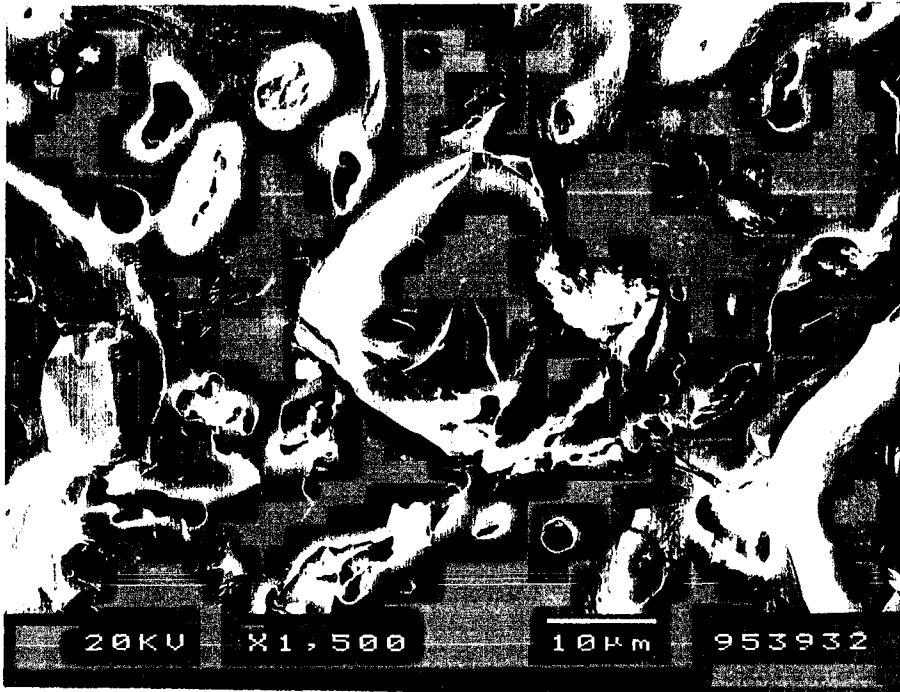
Tablo 5.6. Ç4 bileşiminin X-ışınları difraksiyon analizi

d	I/I ₀	Fazlar
5.39	25	Mullit
4.33	29	Tridimit
4.26	24	Kuvars
4.11	25	Kristobalit + Tridimit
3.82	27	Tridimit
3.78	27	Mullit
3.46	22	Tridimit
3.43	36	Mullit
3.34	100	Kuvars + Mullit
3.23	22	Tridimit
3.05	18	Tridimit
2.69	18	Mullit
2.54	31	Mullit + Kristobalit
2.44	24	Mullit + Kuvars
2.35	25	Tridimit + Mullit
2.28	15	Mullit + Kuvars
2.24	16	Kuvars
2.09	15	Tridimit
2.05	16	Tridimit + Kristobalit
1.92	15	Mullit
1.82	13	Kuvars
1.78	13	Kristobalit
1.63	16	Kristobalit
1.58	13	Mullit
1.53	15	Mullit
1.47	11	Kristobalit
1.44	13	Mullit
1.38	13	Kristobalit + Kuvars

Ç4 reçetesinin SEM'de yapılan mikroyapı analizlerinde, Şekil 5.8-a'da sıvı faz oluşumu ve vitrifikasyon bölgeleri görülürken, Şekil 5.8-b'de mullit kristalleri belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 5.8-a X750 büyütme Ç4 bileşimi (8 saat ve 1250°C)



Şekil 5.8-b X1500 büyütme Ç4 bileşimi (8 saat ve 1250°C)

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, 10 farklı bünye ve 8 farklı sır reçetesi hazırlanmıştır. Tablo 4.5.'de görüldüğü gibi ilk 5 reçetede sadece feldispat ile kuvars miktarları değişmektedir. Reçete Ç6 ve Ç7 kil içerikleri farklı bileşimlerdir. Ç8, Ç9 ve Ç10 reçetelerinde sırasıyla wollastonit, alümina ve talk gibi katkıları kullanılmıştır. Tablo 4.6.'daki sır reçetelerinde ise sıra refrakterlik özelliği veren alümina miktarları değiştirilmiştir. Ayrıca sırdaki gaz çıkışlarını azaltmak için mermer ve dolomit yerine wollastonit ilavesi yapılmıştır. Cam yapısını dengelemek için ise feldispat ve kuvars miktarları değiştirilmiştir.

Tablo 5.1.'de 22 saat ve 1220°C'taki A tünel fırınında Şekil 4.1.'deki rejime göre pişmiş bünye reçetelerinin sonuçları görülmektedir. Azalan feldispat ve artan kuvars miktarları yapıda kuru dayanımın, küçülmenin ve deformasyonun azalmasına, su emmenin ise artmasına sebep olur. Feldispat sinterleşme sırasında sıvı faz oluşturur ve sıvı faz da camsı faza dönüşmektedir. Feldispat miktarı arttıkça sıvı faz yani camsı faz oranı da artar ve sinterleşme yüksek olur. Bu da su emmenin azalmasına, deformasyonun ve küçülmenin ise artmasına sebep olur. Feldispat miktarının artması pişme sırasında yüzeyin erken sinterleşmesine de neden olduğundan ürünün iç kısmındaki organik maddeler yanmadığı için siyah bir çizgi şeklinde göbeklenme oluşabilir. Bu rejim için en uygun bünye bileşimi Ç2 ve bu bileşimle en iyi yüzey veren sır bileşimi S1'dir.

12 saat ve 1240°C'taki B tünel fırınında Şekil 4.2.'deki rejime göre pişmiş bünye reçetelerinin sonuçları Tablo 5.3.'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere ilk beş reçetede azalan feldispat ve artan kuvars miktarlarıyla ilişkili olarak kuru dayanım, küçülme ve deformasyon değerlerinde azalma, su emme değerlerinde ise artma

görülür. Göbeklenme probleminin ürünler üzerindeki etkisini incelemek için organik madde içeriği az olan Ç6 ve yüksek olan Ç7 reçeteleri hazırlanmıştır. Göbeklenme, karbon gibi organik maddelerin bünyeden yanarak atılmaması halinde ürün içindeki siyah veya kahverengi bölge olarak görülmesidir. Göbeklenme ürünlerde deformasyonlara ve şişmelere, pinhollere, bünye ve sır renginde değişmelere sebep olmaktadır. Reçete Ç6'da göbeklenme görülmezken Ç7 reçetesinde deformasyon ve şişme şeklinde ortaya çıkmıştır. Wollastonit katkısı bu rejimde sinterleşmeyi artırıcı bir etki yapmıştır. Deformasyonda ve küçülmede artma, su emmede ise bir azalma sağlamıştır. Alümina ise refrakter bir malzeme olduğu için sinterleşmeyi geciktirmiş yapıyı poroz hale getirmiştir. Bu da wollastonite göre ters etki göstererek su emmenin artmasına ve deformasyonun ise azalmasına sebep olmuştur. Talk yine wollastonit gibi sinterleşmeyi artırıcı bir etki yapmıştır. Bu rejim için de en uygun bünye bileşimi Ç3 ve bu bileşimle birlikte pişirildiğinde en iyi yüzeyi S5 reçetesi vermiştir.

Tablo 5.4.'de ise 8 saat ve 1250°C'taki kamaralı fırında Şekil 4.3.'deki rejime göre pişen bünye reçetelerinin sonuçları vardır. Yine ilk beş reçetede azalan feldispat miktarlarıyla birlikte kuru dayanım, küçülme ve deformasyon değerleri azalmış, su emme değerleri ise artmıştır. Ç7 reçetesinde ise göbeklenmeden kaynaklanan bir aşırı deformasyon oluşmuştur. Wollastonit ve talk katkıları yine sinterleşmeyi artırıcı bir etki göstermiştir. Alümina ise refrakter olmasına karşın zamanın kısa ve sıcaklığın yüksek olmasından dolayı küçülme ve deformasyon değerlerinde artma, su emme değerlerinde ise azalma şeklinde sonuçlar vermiştir. Bu rejim içinde en uygun bileşim Ç4'dür ve bu bileşimle en iyi yüzey veren sır reçetesi S7'dir.

22 saatlik ve 12 saatlik rejimler tünel fırınlarda pişirilmişlerdir. Azalan feldispat ve artan kuvars miktarları her iki rejimde de paralel sonuçlar vermişlerdir. 12 saatlik rejim sıcaklığı 22 saatlik rejime göre yüksek olduğu için aynı bünyelerde daha yüksek sinterleşme oranı görülmüştür. Sıcaklık arttıkça daha fazla sıvı faz

oluşur ve dolayısıyla sinterleşme oranı artar. Bu da küçülmenin ve deformasyonun artmasına, su emmenin ise azalmasına yol açar. 22 saatlik rejimdeki en uygun bileşimin kuvars içeriği % 17 ve feldispat içeriği %28 iken, bu rejime göre daha hızlı bir rejim olan 12 saatlik rejimdeki en uygun bileşimdeki kuvars içeriği % 24 ve feldispat içeriği %21'dir. Bu da hızlı pişirim için feldispatın azaltılıp kuvarsın artırılması gerektiğini gösterir. Feldispat sinterleşme sırasında camsı faz oluşturduğu için yüksek deformasyona ve yüzeyin erken sinterleşerek göbeklenme oluşmasına sebep olur. Bu yüzden hızlı pişirimde feldispat azaltılmış yerine kuvars artırılmıştır. Kuvars feldispatın tam tersi bir etki gösterdiği için uygun sinterleşmeyi sağlamak için sıcaklığı biraz yükseltmek gerekir. Kısaca 22 saat ve 1220°C rejiminde zamanın yaptığı işi 12 saat ve 1240°C rejiminde sıcaklık yapar. Bu iki tünel fırın rejimi sonuçları bize hızlı pişirim için nasıl reçeteler hazırlanması gerektiği konusunda ışık tutmuştur.

12 saatlik ve 8 saatlik rejimleri karşılaştıralım : İlk beş reçetede diğer rejimlere paralel sonuçlar elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça sinterleşme artacağından 8 saatlik rejimde, aynı bileşimler için 12 saatlik rejime göre küçülme ve deformasyon değerleri daha yüksek, su emme değerleri daha düşüktür. Kil içerikleri farklı reçeteler açısından karşılaştırıldığında yine sıcaklığa bağlı olarak küçülme ve deformasyon değerlerinde artma, su emme değerlerinde ise azalma görülmektedir. Katkıları açısından da yine bunlara paralel sonuçlar alınmıştır. 12 saatlik rejimdeki en uygun bileşimin kuvars içeriği % 24 ve feldispat içeriği %21 iken 8 saatlik rejimdeki en uygun bileşimin kuvars içeriği %29 ve feldispat içeriği %16'dır. Bu da sıcaklık arttıkça ve zaman kısaldıkça kuvarsın artırılması ve feldispatın azaltılması gerektiğini ortaya koymaktadır. Zamanın yaptığı işi sıcaklığa yaptırarak pişirme gerçekleştirilebilir.

Bu çalışma kapsamında 8 saatlik hızlı pişirime uygun bünye (Ç4) ve sır (S7) reçetesi geliştirilmiştir. Hızlı pişirim işlemi roller fırın imkanı olmadığı için kamaralı fırınlarda yapılmıştır. Kamaralı fırında elde edilmiş bu reçeteler, fırın koşulları göz önüne alınarak roller fırınlara uygulanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] ÖZBAY, S., Çimento-Seramik-Cam Sektöründe Gelişmeler ve Beklentiler, Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş., İktisadi Analiz Müdürlüğü, Temmuz 1994.
- [2] SEZER, B., Gümrük Birliğine Girerken Türk Seramik Sektörü, Seramik Refrakter ve Üreticileri Yayınları No.2, İstanbul, Ekim 1994.
- [3] GÜNER, Y., Seramik, İstanbul, 1987
- [4] Seramik, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, 1980.
- [5] ARCASOY, A., Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi, Yayın No.457, İstanbul, 1983.
- [6] BRUSA, A., DARBI, M., DRESCIANI, A., Monoporosa and Vitrified Single Fired Tiles, Sacmi, Imola, 1989.
- [7] RHODES, D., Clay and Glazes for the Potter, Chilton Books, Philadelphia and New York, January 1966.
- [8] TANIŞAN, H.H., METE, Z., Seramik Teknolojisi ve Uygulaması, Cilt I, Söğüt (Bilecik), 1988.
- [9] RYAN.W., RADFORD.C., Whitewares Production, Testing and Quality Control, Pergamon Press, 1987.
- [10] AKKURT, İ., Seramik Karo Üretiminde Göbeklenme (Black Coring) Problemi, 4. Uluslararası Seramik Kongre ve Sergisi, s.28-42, İstanbul, 1990.

- [11] SLADEK, R., Latest Findings Regarding the Firing Technology for Sanitaryware, Interceram, Vol.39, No.1, pp.26-28, 1990
- [12] SLADEK, R., The Fast Firing Process in the Ceramic Industry, Interceram, Vol.35, No.4, pp.35-40, 1986.
- [13] SLADEK, R., Relationship between Economy, Ecology and Quality Assurance in the Firing of Whitewares, Interceram, Vol.43, No.3, pp.146-148, 1985.
- [14] SLADEK, R., Possibilities and Limits of Faster Firing in the Sanitary Ceramics Sector, Interceram, Vol.34, No.1, pp.11-14, 1985.
- [15] BUSHMAN, J.D., Innovations in Firing Sanitary Ware, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol.14, No.1-2, pp.236-238, 1993.
- [16] Shuttle Kiln for Sanitaryware, Global Ceramic Review, No.2, Summer 1992
- [17] GHORRA, G.J., Theory of Fast Firing, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol.14, No.1-2, pp.77-115, 1993.
- [18] SLADEK, R., The Fast Firing Process a Pioneer Technique for Whiteware, Interceram, No.5/6, 1989.
- [19] SLADEK, R., Moderne Brennverfahren in der Baukeramischen Industrie, Sprechsaal, Vol.120, No.3, pp.179-184, 1987.

ÖZGEÇMİŞ

Erol Görgülü. 1971 yılında İnebolu-Kastamonu'da doğdu. İlk ve Orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. Yakacık Endüstri Meslek Lisesi Kimya Bölümü'nü bitirdi. 1988 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği'ne girdi ve 1992 Haziran döneminde mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Metalurjisi Programında Yüksek Lisans öğrenimine başladı.



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ