

339618

DÖKÜM ÇAMURU OPTİMİZASYONU

Beyhan ÖZDEMİR
Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Mart 2005

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

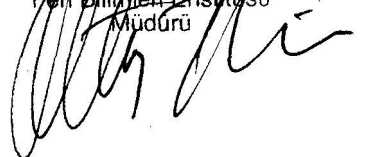
Beyhan Özdemir'in "Döküm Çamuru Optimizasyonu" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora tezi..16.03.2025 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

| | Adı-Soyadı | İmza |
|---------------------|--------------------------------|------|
| Üye (Tez Danışmanı) | : Prof. Dr. Ferhat KARA | |
| Üye | : Doç. Dr. Savaş KOPARAL | |
| Üye | : Yard. Doç. Dr. Alpagut KARA | |
| Üye | : Yard. Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU | |
| Üye | : Yard. Doç. Dr. Gürsoy ASLAN | |

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..13.04.2025 tarih ve ...13./1.. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Altuğ İFTAR
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü



ÖZET

Doktora Tezi

DÖKÜM ÇAMURU OPTİMİZASYONU

BEYHAN ÖZDEMİR

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA
2005, 206 sayfa

Seramik sağlık gereçleri üretiminde mekanizasyonların artması ve basınçlı döküm proseslerine geçişle birlikte çamur performansının geliştirme ihtiyacı atmaktadır. Seramik sağlık gereçleri bünyelerinde aranan en önemli özellikler, üretimde şekillendirme süresini belirleyen döküm hızı ve sertleştirme süresi ile ürünün çalışılabilirliğini ve üretim firelerini belirleyen plastisitedir. Ancak döküm hızını ve çamur geçirgenliğini artırmak amacıyla yapılan çalışmalar, genellikle plastisiteyi olumsuz etkiler.

Bu tezde, çamurun diğer fiziksel özelliklerini de koruyarak, hem geçirgenlik hem de plastisite özelliklerini geliştirmek amaçlanmıştır. Bu amaçla, suda çözünen tuzların ilavesi ve iri tane boyutuna sahip kaolenlerin kullanımı araştırılmıştır. Sonuç olarak, düşük yoğunluktaki çamura suda çözünen tuzların ilavesiyle boşaltma yüzeyi kalitesini ve çamur plastisitesini bozmadan, yüksek döküm hızları elde etmenin mümkün olduğu görülmüştür. Ayrıca boşaltma sonrası kalıpta bekleme süresi %20'ye varan oranlarında azaltılabilmektedir. İri tane boyutuna sahip kaolenlerin ilavesi sonucunda döküm hızının artmasına rağmen, elde edilen kekin plastisitesinin üretimde çalışılmayacak kadar kötü olduğu görülmüştür. İri tane boyutuna sahip hammaddelerin, suda çözünen tuzlar ile kombinasyonu yapıldığında da plastisitede gelişme gözlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Döküm hızı, plastisite, çözünür tuzlar, kaolin, tane boyutu

ABSTRACT

PhD Thesis

OPTIMIZING OF CASTING SLIP

BEYHAN ÖZDEMİR

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Ferhat KARA
2005, 206 pages

Improving the casting performance of sanitaryware slips becomes a necessity as the sanitaryware production becomes more mechanized and pressure casting system increases. Sanitaryware bodies follow a fairly predictable relationship between two desirable properties; casting rate which determines production output, and unfired strength and plasticity, which determine the product's ability to be finished and handled in the factory. However, plasticity is reduced when casting rate is increased.

The objective of this thesis is to improve either without compensation other physical characteristic and increasing performance characteristics of slips is studied by using soluble salt and coarse kaolin. The additions of soluble salts to low solid content slip were increased casting rate without any draining problem. Also the resting time of cake at the mold were decreased nearly 20 percent after draining. Coarse kaolin addition increased casting rate, but cake plasticity was decreased down to unacceptable levels for production environments. Plasticity was improved small amount when coarse kaolin addition and salt addition were combined. However it wasn't sufficient for production conditions.

Keywords: Casting rate, plastisity, soluble salt, clay, kaolin, particle size,

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim ve tez çalışmalarım süresince, bilgi ve tecrübesiyle daima beni destekleyen ve bana yön veren değerli hocam Prof. Dr. Ferhat KARA'ya en derin şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım boyunca tez izleme jürisinde değerlendirme ve yönlendirme safhalarında yanımda bulunduğum değerli hocalarım Doç. Dr. Savaş KOPARAL ve Yard. Doç. Dr. Alpagut KARA'ya teşekkür ederim.

İş yaşamımın içinde, doktora çalışmalarım için verdiğim çabayı büyük bir anlayışla destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen değerli yöneticilerim Sn. Erhan YÜCEL ve Sn. Burhan TECEN'e şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmaların yürütülmesi safhalarında emeği geçen bölüm arkadaşlarıma ve katkıları olan tüm mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Sevgisi ve varlığı ile hayatımı dolduran ve beni her alanda destekleyen değerli eşim Nafiz ÖZDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Beyhan ÖZDEMİR

Mart,2005

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|-------------------------------------------------------|------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| İÇİNDEKİLER..... | iv |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | xv |
| | |
| 1. GİRİŞ ve AMAÇ..... | 1 |
| | |
| 2. SERAMİK HAMMADDELERİ ve YARDIMCI MALZEMELER.... | 4 |
| 2.1. Kil ve Kaolenler..... | 4 |
| 2.2. Ergiticiler..... | 8 |
| 2.3. Dolgu Hammaddeleri | 8 |
| 2.4. Proses Suyu..... | 9 |
| 2.5. Seramik Hammaddelerinin Karakterizasyonu..... | 11 |
| 2.5.1. Kimyasal ve mineralojik özellikler..... | 11 |
| 2.5.2. Fiziksel özellikler..... | 13 |
| 2.5.2.1. Tane boyut dağılımı (PSD) ve tane şekli..... | 13 |
| 2.5.2.2. Spesifik yüzey alanı (SSA)..... | 19 |
| 2.5.2.3. Metilen mavisi indisi (MBI)..... | 20 |
| 2.5.2.4. Deflokulasyon davranışı..... | 23 |
| 2.5.2.5. Döküm (filtrasyon) hızı..... | 23 |
| 2.5.2.6. Ham ve pişmiş renk | 24 |
| 2.5.2.7. Kuru mukavemet (MOR)..... | 25 |
| 2.5.2.8. Kuruma küçülmesi..... | 25 |
| 2.5.2.9. pH..... | 25 |
| 2.5.2.10. Elek analizi..... | 25 |
| 2.5.2.11. Çözünür tuz- sülfat..... | 26 |
| 2.5.2.12. Plastiklik suyu..... | 26 |
| 2.6. Kullanılan yardımcı malzemeler | 26 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3. REOLOJİ..... | 27 |
| 3.1. Sıfır Yük Noktası (PZC) ve Yüzeyde Yük Oluşum Mekanizmaları..... | 27 |
| 3.2. Elektriksel Çift Tabaka Teorisi..... | 29 |
| 3.3. Çamurların Kararlılığı..... | 33 |
| 3.4. Yoğun Süspansiyonlarda Reolojik Özellikler..... | 37 |
| 3.4.1. Akma noktası (yield value)..... | 38 |
| 3.4.2. Newton sıvılar..... | 39 |
| 3.4.3. Pseudoplastiklik..... | 40 |
| 3.4.4. Dilatant davranış..... | 41 |
| 3.4.5. Zamana bağlı reolojiler..... | 43 |
| 3.4.6. Proseslerde kayma oranı..... | 43 |
| 3.5. Kil Karışımlarının Reolojisi..... | 44 |
| 3.5.1. Deflokulasyon..... | 45 |
| 3.5.2. Aşırı deflokulasyon..... | 49 |
| 3.5.3. Koagülasyon..... | 50 |
| 3.5.4. Kritik koagülasyon konsantrasyonu (CCC)..... | 57 |
| 3.6. Sağlık Gereçleri Üretiminde Kullanılan Vizkozite Ölçüm Metodları..... | 58 |
| 3.6.1. Gallenkamp (torsion) vizkometresi..... | 59 |
| 3.6.2. Brookfield vizkometresi..... | 60 |
| 3.6.3. Dönen silindir vizkometresi..... | 61 |
| 4. SAĞLIK GEREÇLERİ DÖKÜM ÇAMURU..... | 63 |
| 4.1. Sağlık Gereçleri Döküm Çamurunun Özellikleri..... | 63 |
| 4.2. Döküm Çamurunun Performansını Gösteren Fiziksel Özellikler..... | 64 |
| 4.3. Çamurların Hazırlanması..... | 66 |
| 4.4. Süspansiyon Kararlılığı ve Yaşlanma..... | 67 |
| 4.5. Döküm Çamuru Performansını Etkileyen Parametreler..... | 68 |
| 4.5.1. Katı konsantrasyonunu..... | 69 |
| 4.5.2. Deflokulant tipi..... | 71 |
| 4.5.3. Deflokulasyon seviyesi..... | 73 |
| 4.5.4. Çamur sıcaklığı..... | 75 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.5.5. 2 değerlikli kanyonlar ve suda çözünen tuzların varlığı..... | 75 |
| 4.5.6. Tane şekli ve boyut dağılımı..... | 81 |
| 4.5.6.1. Partikül şekil faktörü..... | 81 |
| 4.5.6.2. Tane boyut dağılımı ve tanelerin paketlenmesi..... | 82 |
| 4.6. Döküm Çamuru Performansını Geliştirmek İçin Kullanılan Ticari Kimyasallar..... | 91 |
| 5. DÖKÜM PROSESİ..... | 93 |
| 5.1. Döküm Prosesinde Kek Oluşumu..... | 93 |
| 5.2. Kek Rutubet Gradyanı..... | 97 |
| 5.3. Alçı Kalıbın Yapısı..... | 100 |
| 5.4. Alçı Kalıpta Su Hareketi..... | 101 |
| 5.5. Kurutma Prosesi..... | 103 |
| 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 106 |
| 6.1. Kullanılan Malzemeler..... | 106 |
| 6.1.1. Hammaddeler ve yardımcı malzemeler..... | 106 |
| 6.1.2. Proses suyu..... | 106 |
| 6.2. Çamur Numunelerinin Hazırlanışı..... | 107 |
| 6.3. Hammadde ve Çamurlara Uygulanan Testler..... | 109 |
| 6.3.1. Kullanılan cihazlar..... | 111 |
| 6.3.2. Maksimum katı konsantrasyonu ve optimum deflokulant ihtiyacı..... | 111 |
| 6.3.3. Döküm hızı katsayısı..... | 113 |
| 6.3.4. Mukavemet..... | 114 |
| 6.3.5. Kuru küçülme ve toplam küçülme..... | 114 |
| 6.3.6. Su emme..... | 114 |
| 6.3.7. Kanyon değişim kapasitesi (MBI veya CEC)..... | 115 |
| 6.3.8. Kalınlık alma sürecinin daldırma metodu ile izlenmesi..... | 115 |
| 6.3.9. Çanak kalınlığı yöntemi..... | 117 |
| 6.3.10. Basınç altında kalınlık aldırma..... | 117 |
| 6.3.11. Kek rutubeti..... | 119 |
| 6.3.12. Kek sertliği..... | 119 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.3.13. 20 dakika çamur jelleşme eğrisi..... | 120 |
| 7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... | 122 |
| 7.1. Hammaddelerin Karakterizasyonu..... | 122 |
| 7.1.1. Kimyasal ve mineralojik içeriği..... | 122 |
| 7.1.2. Tane yapısı ve tane boyutu..... | 125 |
| 7.1.2.1. Lazer difraksiyonu ve sedimentasyon yöntemlerinin karşılaştırılması..... | 125 |
| 7.1.2.2. Tane yapısı ve boyutunun incelenmesi..... | 128 |
| 7.1.3. Zeta potansiyeli ölçümü..... | 133 |
| 7.1.4. Döküm özellikleri..... | 135 |
| 7.1.4.1. Döküm hızı katsayısı..... | 135 |
| 7.1.4.2. Deflokulasyon davranışı..... | 138 |
| 7.1.4.3. Diğer döküm özellikleri..... | 141 |
| 7.2. Döküm Çamuru Özelliklerini Etkileyen Faktörlerin Araştırılması... | 146 |
| 7.2.1 Mevcut döküm çamurundan elde edilen kekin incelenmesi... | 147 |
| 7.2.1.1. Kalınlık alma süreci..... | 147 |
| 7.2.1.2. Üretimde boş döküm yüzeyinin incelenmesi..... | 152 |
| 7.2.2. +2 değerlikli katyonların etkilerinin incelenmesi..... | 154 |
| 7.2.2.1. Ca ⁺⁺ iyonu ilavesinin döküm özelliklerine etkileri. | 155 |
| 7.2.2.2. Farklı tuzların etkisi..... | 161 |
| 7.2.2.3. Ca ⁺⁺ konsantrasyonunun döküm çamuruna etkileri | 163 |
| 7.2.2.4. Üretim denemeleri..... | 179 |
| 7.2.3. Tane boyut dağılımının etkisinin incelenmesi..... | 183 |
| 7.2.3.1. İri kaolenlerin ilavesi..... | 183 |
| 7.2.3.2. İri kaolenlerin ilavesi durumunda kil içeriğinin etkileri..... | 194 |
| 7.2.4. Ca ⁺⁺ varlığında iri kaolenlerin ilavesi..... | 196 |
| 8. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER..... | 198 |
| KAYNAKLAR..... | 201 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

| | | |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. | Kaolenit, mika ve montmorillonitin tabaka yapılarının şematik olarak gösterimi..... | 6 |
| 2.2. | Kil ve kaolenlerin mineralojik yapısı..... | 7 |
| 2.3. | Partikül şekillerinin şematik olarak gösterimi..... | 14 |
| 2.4. | Plaka yapısındaki malzemelerin şematik gösterimi..... | 18 |
| 2.5. | Kaolen için yapılmış tane boyut dağılımı ölçüm mukayesesi..... | 18 |
| 2.6. | MBI ve döküm hızı arasındaki ilişki | 21 |
| 2.7. | MBI ve Na-Silikat ihtiyacı arasındaki ilişki | 21 |
| 2.8. | Döküm hızı ve Na-Silikat ihtiyacı arasındaki ilişki | 22 |
| 2.9. | MBI ve SSA'nın PSD ile mukayesesi | 22 |
| 2.10. | Sağlık gereçleri çamuru için döküm hızı katsayısı ölçümü..... | 24 |
| 3.1. | Adsorplanmış alkali iyonlarının serbest kalmasıyla kil partiküllerinin yüklenmesi..... | 28 |
| 3.2. | Çift tabaka modeli ve zeta potansiyeli..... | 29 |
| 3.3. | Değişik elektrolit konsantrasyonlarında çift tabaka kalınlığına bağlı olarak yüzey potansiyelinin değişimi..... | 31 |
| 3.4. | Debye-Hückel yasasına göre hesaplanan çift tabaka –vizkozite ilişkisi..... | 31 |
| 3.5. | İyonik konsantrasyonun çift tabaka üzerindeki etkisi | 32 |
| 3.6. | Aynı çekme kuvvetine (V_A) ve iki farklı itme ($V_R(1)$ ve $V_R(2)$) kuvvetine sahip süspansiyonlarda etkileşim enerjisinin değişimi..... | 35 |
| 3.7. | Partiküller arası toplam potansiyel enerji ve bunun sonucunda oluşan süspansiyon yapısının şematik olarak gösterimi | 36 |
| 3.8. | Zamandan bağımsız reolojiler..... | 38 |
| 3.9. | Akma noktasının şematik gösterimi | 39 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.10. Porselen bir bünyede kırılma yüzeyi | 39 |
| 3.11. Pseudoplastik bir çamurun kayma oranı-vizkozite değişimi | 40 |
| 3.12. Dilatant ve kayma incelmesi davranışının reometre mukayesesi | 42 |
| 3.13. Zamana bağlı reolojiler..... | 43 |
| 3.14. Prosesin çeşitli adımlarındaki kayma oranları..... | 44 |
| 3.15. Su içinde açılmış olan kil partiküllerinin şematik olarak gösterimi.... | 45 |
| 3.16. Kaolinit mineralinin tabaka yapısının şematik gösterimi..... | 46 |
| 3.17. Farklı deflokulantların çamur görünür vizkozitesine etkileri | 47 |
| 3.18. Farklı deflokulant için süspansiyon pH'ındaki değişim | 48 |
| 3.19. Dispersiyon derecesine bağlı olarak zeta potansiyelinin değişimi..... | 48 |
| 3.20. Geniş bir pH aralığında kaolinin zeta potansiyeli üzerine Na-silikat'ın etkisi | 49 |
| 3.21. Distile su ve hammaddelerden gelen katyonların konsantrasyonu..... | 51 |
| 3.22. 0,02 mg/m ² deflokulant seviyesinde tuz ilavesinin pH üzerine etkisi. | 52 |
| 3.23. CaCl ₂ ilavesinin görünür vizkoziteye etkisi..... | 52 |
| 3.24. Hacimce % 30 konsantrasyonda kaolen için, katyon konsantrasyonunun fonksiyonu olarak zeta potansiyeli ve görünür vizkozitenin değişimi | 53 |
| 3.25. Cl ⁻ tuzlarının vizkoziteye etkisi..... | 54 |
| 3.26. Sülfat tuzlarının vizkoziteye etkisi..... | 54 |
| 3.27. CaCl ₂ ve CaSO ₄ 'ün vizkoziteye etkisinin incelenmesi..... | 55 |
| 3.28. MgCl ₂ ve MgSO ₄ 'ün vizkoziteye etkisi..... | 55 |
| 3.29. Gallenkamp (torsion) vizkometresi..... | 59 |
| 3.30. Deflokulant ilavesine göre akışkanlık ve tiksotropinin değişimi..... | 60 |
| 3.31. İki farklı deflokulantla çalışılmış olan bünyenin zamana bağlı olarak vizkozite değişimi..... | 60 |
| 3.32. Brookfield vizkometresinde spindle'in yaş ve kuru kullanımı arasındaki fark..... | 61 |
| 3.33. Dönen silindir vizkometresi..... | 62 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1. İdeal döküm çamuru | 63 |
| 4.2. Tikotropi artışına bağlı olarak çamur özelliklerinin değişimi..... | 65 |
| 4.3. Katı konsantrasyonunun deflokulasyon davranışına etkisi..... | 69 |
| 4.4. Farklı yoğunluklardaki çamurlar için zamana bağlı vizkozite artışı.... | 70 |
| 4.5. Farklı deflokulasyon derecelerindeki çamurlar için zamana bağlı vizkozite artışı..... | 70 |
| 4.6. Sabit tikotropi değerinde Na-silikat/Na ₂ CO ₃ oranının döküm hızına etkisi | 72 |
| 4.7. Çamur için ideal vizkozite profili..... | 73 |
| 4.8. V60 değerleri ile bünyenin döküm özelliklerinin değişimi | 74 |
| 4.9. 1830 gr/lit'de sülfat ilavesinin etkisi | 76 |
| 4.10. 1780 gr/lit'de sülfat ilavesinin etkisi | 76 |
| 4.11. Çözünür tuz ilavesinin döküm hızına olan etkisi | 78 |
| 4.12. Farklı Na ₂ CO ₃ seviyelerinde hazırlanan çamurların döküm hızları..... | 79 |
| 4.13. Farklı Ca(OH) ₂ seviyelerinde hazırlanan çamurların döküm hızları... | 79 |
| 4.14. Partikül şekil faktörü | 82 |
| 4.15. Partikül boyut dağılımına bağlı olarak partiküllerin yoğun paketlenmesi | 83 |
| 4.16. Test edilen karışımlarda kayma oranına karşılık, kayma gerilmesi..... | 84 |
| 4.17. Karışımdaki iri partikül oranının artışına bağlı olarak, 3 ve 6 pH değerlerinde vizkozitenin değişimi | 85 |
| 4.18. Tane boyutlarının karşılaştırılması | 88 |
| 4.19. Tane boyutunun eğimi | 89 |
| 4.20. Döküm hızına tane boyut eğrisinin eğiminin etkisi | 89 |
| 4.21. Döküm çamurlarının performanslarının mukayesesi..... | 90 |
| 5.1. Boş döküm ve masif döküm prosesi..... | 93 |
| 5.2. Birikimli (Clogging) efekti açıklamak için Hampton ve arkadaşları tarafından oluşturulan model..... | 94 |
| 5.3. Farklı flokulasyon seviyelerinde çamurlar | 94 |

| | | |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.4. | Yekpare olarak ve üç ayrı parça şeklinde hazırlanan alçı kalıplar | 95 |
| 5.5. | Kek büyümesi | 96 |
| 5.6. | Kek büyümesinin bilgisayar similasyonu | 96 |
| 5.7. | Kek içinde su akış yönü..... | 96 |
| 5.8. | Döküm prosesinde rutubet gradyanı | 97 |
| 5.9. | Döküm prosesi ve kuruma için bir modelleme | 99 |
| 5.10. | Değişik kıvamlarda hazırlanan laboratuvar kalıplarının bünye rutubetine göre su emiş hızları | 101 |
| 5.11. | Kalıp iç basıncı ve zaman arasındaki ilişki | 102 |
| 5.12. | Su emme hızları farklı olan iki farklı alçının mukayesesi | 103 |
| 6.1. | Çamur numunelerinin hazırlandığı laboratuvar açıcısı..... | 108 |
| 6.2. | Laboratuvar açıcısında kullanılan 3 bıçaklı karıştırıcı..... | 108 |
| 6.3. | Çamur hazırlama süreci..... | 109 |
| 6.4. | Döküm hızı testinde fincanların görünümü..... | 113 |
| 6.5. | Daldırma kullanılan düzenek..... | 116 |
| 6.6. | Basınç altında kalınlık kaldırma yönteminde kullanılan cihaz..... | 118 |
| 6.7. | Sertlik ölçüm cihazı..... | 119 |
| 6.8. | 20 dakika çamur jelleşme eğrisi..... | 120 |
| 7.1. | Killere ait XRD analiz sonuçları..... | 123 |
| 7.2. | Kaolen 1 ve Kaolen 2'ye ait XRD analiz sonuçları..... | 123 |
| 7.3. | Kaolen 3, Kaolen 4, Kaolen 5 ve Kaolen 6'ya ait XRD analiz sonuçları..... | 124 |
| 7.4. | Kaolen 1 ve Kaolen 2'ye ait SEM fotoğrafları..... | 126 |
| 7.5. | Tane boyut ölçümü yöntemlerinin kaolen 1 ve kaolen 2 kullanılarak karşılaştırılması..... | 127 |
| 7.6. | Killere ait tane boyut dağılımı..... | 129 |
| 7.7. | Kaolenlere ait tane boyut dağılımı..... | 129 |
| 7.8. | Kil 1, Kil 2 ve Kil 3'ün tane yapıları..... | 130 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.9. Kaolen 1, Kaolen 2 ve Kaolen 3'ün tane yapıları..... | 131 |
| 7.10. Kaolen 4, Kaolen 5 ve Kaolen 6'nın tane yapıları..... | 132 |
| 7.11. Oksitler için zeta potansiyelinin pH ile değişimi | 135 |
| 7.12. Killerin döküm hızı katsayıları..... | 136 |
| 7.13. Kaolenlerin döküm hızı katsayıları..... | 136 |
| 7.14. Döküm hızı katsayısının, BET, MBI ve d50 değerleri ile ilişkisi..... | 138 |
| 7.15. Killerin deflokulasyon davranışları..... | 139 |
| 7.16. Kaolenlerin deflokulasyon davranışları..... | 139 |
| 7.17. Kil özelliklerinin ortalama tane boyutu değeri ile ilişkisi..... | 142 |
| 7.18. Kaolen özelliklerinin ortalama tane boyutu değeri ile ilişkisi..... | 143 |
| 7.19. Seramik bünyelerde kurumaya bağlı oluşan küçülme..... | 144 |
| 7.20. Kurutma esnasında, su uzaklaşmasına bağlı tanelerin davranışı..... | 145 |
| 7.21. Kalınlık alma ölçüm yöntemlerinin mukayesesi..... | 147 |
| 7.22. Zamana bağlı olarak kek kalınlığının değişimi..... | 148 |
| 7.23. Zamana bağlı olarak kek kalınlığının karesinin değişimi..... | 148 |
| 7.24. Döküm sürecinde zamana bağlı olarak kek ağırlığının değişimi..... | 149 |
| 7.25. Kek kalınlığı ve kek ağırlığındaki artışın mukayesesi..... | 149 |
| 7.26. Döküm sürecinde zamana bağlı olarak kek rutubetinin değişimi..... | 150 |
| 7.27. Döküm sürecinde zamana bağlı olarak birim zamanda birim alandan kalıba geçen su miktarının değişimi..... | 151 |
| 7.28. Döküm sonucunda iç ve dış yüzeyler arasındaki rutubet farkı..... | 151 |
| 7.29. Boş döküm yüzeyindeki yumuşaklık..... | 152 |
| 7.30. Dökümden sonra iç dış yüzeyler arasındaki sertlik farkı..... | 153 |
| 7.31. Ca ⁺⁺ ilavesinin çamur vizkozitesine etkisi..... | 154 |
| 7.32. 1810 gr/lt yoğunluktaki çamurların döküm hızları | 156 |
| 7.33. 1790 gr/lt yoğunluktaki çamurların döküm hızları | 157 |
| 7.34. Döküm hızı katsayıları | 157 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.35. 1810 gr/lt yoğunluktaki çamurların kek rutubetleri | 158 |
| 7.36. 1790 gr/lt yoğunluktaki çamurların kek rutubetleri..... | 159 |
| 7.37. 9 nolu deneyde gözlenen çamur oturması..... | 160 |
| 7.38. Çamurların çanak kalınlığı değerleri..... | 162 |
| 7.39. Çamurların silikat sarfiyatları..... | 162 |
| 7.40. Ca ⁺⁺ konsantrasyonuna bağlı kalınlık alma değerleri..... | 164 |
| 7.41. Ca ⁺⁺ konsantrasyonuna bağlı olarak toplam kek rutubetini değişimi... | 165 |
| 7.42. Ca ⁺⁺ konsantrasyonuna bağlı olarak kuru mukavemetin değişimi..... | 166 |
| 7.43. Ca ⁺⁺ konsantrasyonuna bağlı olarak toplam silikat sarfiyatının değişimi..... | 166 |
| 7.44. 1790 gr/lt'de Ca ⁺⁺ konsantrasyonuna bağlı olarak iç-dış kek rutubetinin değişimi..... | 167 |
| 7.45. 1790 gr/lt , Ca ⁺⁺ konsantrasyonuna bağlı olarak kek iç-dış sertlik farkının değişimi..... | 168 |
| 7.46. 1 ve 14 nolu çamurların zeta potansiyeli ölçüm grafikleri..... | 169 |
| 7.47. Çamur numunelerinin pH ölçüm sonuçları..... | 170 |
| 7.48. Çamur numunelerinin zeta potansiyeli ölçüm sonuçları..... | 171 |
| 7.49. 1810 gr/lt, 140 tiksotropideki çamurların 20 dakika çamur jelleşme eğrisi..... | 173 |
| 7.50. 1810 gr/lt, 115 tiksotropideki çamurların 20 dakika çamur jelleşme eğrisi..... | 174 |
| 7.51. 1790 gr/lt, 115 tiksotropideki çamurların 20 dakika çamur jelleşme eğrisi..... | 175 |
| 7.52. 1790 gr/lt, 90 tiksotropideki çamurların 20 dakika çamur jelleşme eğrisi..... | 176 |
| 7.53. Düşük katı konsantrasyonunda, Ca ⁺⁺ içeren döküm çamurunun üretim çamuru ile kek kalınlığının karşılaştırılması..... | 179 |
| 7.54. Düşük katı konsantrasyonunda, Ca ⁺⁺ içeren döküm çamurunun üretim çamuru ile kek rutubeti ve kek sertliğinin karşılaştırılması..... | 179 |
| 7.55. Düşük katı konsantrasyonunda, Ca ⁺⁺ içeren döküm çamurunun üretim çamuru ile görsel mukayesesi..... | 180 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.56. Şekillendirme süresinden elde edilen kazanç..... | 181 |
| 7.57. Üretim denemesi..... | 182 |
| 7.58. İri kaolenlerin ilavesiyle 1 µm'nin altındaki tanelerin yüzdesinin değişimi..... | 184 |
| 7.59. Çamur tane boyut dağılımı ile silikat sarfiyatının değişimi..... | 187 |
| 7.60. PSD eğrisinin log-log grafiği eğimi ve kalınlık almanın korelasyonu..... | 189 |
| 7.61. 1 µm altındaki tanelerin yüzdesi ile kalınlık almanın korelasyonu.... | 190 |
| 7.62. 7A nolu çamur basınç altında kek kalınlığı..... | 192 |
| 7.63. 7A nolu çamur basınç altında kek rutubeti ve yoğunluğu..... | 193 |
| 7.64. 7A nolu çamurun sertliği | 193 |
| 7.65. (a) İri tane boyutunda hammaddeler kullanılarak yapılan çamur (b) 1790 gr/lt'de, 1,5 mmol/lt Ca ⁺⁺ içeren, 108 tiksotropideki çamur. | 194 |
| 7.66. Boşaltılmadan 90 dakika sonra kesilen kek parçaları..... | 195 |
| 7.67 (a) Ca ⁺⁺ ilavesi ile hazırlanan, iri kaolenleri içeren çamur (b) Mevcut çamur..... | 197 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 2.1. Sağlık gereçleri bünyelerinde kullanılan hammaddeler | 4 |
| 2.2. Kil minerallerinin ideal kimyasal formülleri | 7 |
| 2.3. Çeşitli bölgelerden alınan proses sularının kimyasal analizleri | 10 |
| 2.4. Tane boyut ölçüm metotlarında yapılan varsayımlar | 19 |
| 3.1. Kaolinit, silika ve alümina için efektif Hamaker sabitleri..... | 33 |
| 3.2. Süspansiyonda değerlendirilen altı farklı sodyum içeren deflokulant | 47 |
| 3.3. Sülfat ve klorit tuzları için çözünebilirlik değerleri..... | 51 |
| 3.4. Eksi yüklü bir çamurda, farklı elektrolitler için CCC değerleri..... | 57 |
| 4.1. Çamur üretimi sırasında yapılması gereken müdahaleler | 65 |
| 4.2. Kuzey Amerika sağlık gereçleri sektöründe yapılan inceleme ve anket sonuçlarına göre dökümhane verileri | 66 |
| 4.3. Üretim koşullarında vizkozitede meydana gelen değişikliği tolere edebilmek için kullanılan polimerik ilaveler veya çözünür tuzlar..... | 68 |
| 4.4. Knotts ve arkadaşları tarafından yapılan genel bir inceleme ve anket sonucunda elde edilen | 77 |
| 4.5. Sağlık gereçleri üretiminde hammaddeler ve bünye için partikül boyut aralıkları | 84 |
| 4.6. Kaolinlerin fiziksel özelliklerinin mukayesesi [34] | 86 |
| 4.7. İnce kaolinin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması | 87 |
| 4.8. İnce kaolinin döküm hızı özelliklerinin karşılaştırılması | 87 |
| 4.9. Kek rutubetleri ve mukavemet değerleri | 90 |
| 4.10. Döküm çamurunda değişkenlerin döküm çamuru özellikleri ile ilişkisi | 92 |
| 6.1. Na-silikatın özellikleri..... | 106 |
| 6.2. Suyun özellikleri..... | 107 |
| 6.3. Kullanılan standart bünye reçetesi..... | 107 |

| | | |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.4. | Hammadde ve çamurlara uygulanan testler..... | 110 |
| 7.1. | Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri | 122 |
| 7.2. | Kullanılan hammaddelerin rasyonel analizleri..... | 124 |
| 7.3. | Kaolen 1 ve Kaolen 2'in diğer fiziksel özellikleri..... | 126 |
| 7.4. | Hammaddelerin d_{50} tane boyutu..... | 128 |
| 7.5. | Hammaddelerin BET ve MBI sonuçları..... | 133 |
| 7.6. | Hammaddelerin pH ve zeta potansiyelleri | 134 |
| 7.7. | Hammaddelerin döküm hızı katsayıları..... | 137 |
| 7.8. | Hammaddelerin suda çözünen sülfat miktarları..... | 140 |
| 7.9. | Hammaddelerin döküm özellikleri..... | 141 |
| 7.10. | Tane boyutu ile döküm özellikleri arasındaki ilişkinin R^2 değerleri.. | 144 |
| 7.11. | Ca^{++} ilavesi, tiksotropi ve yoğunluk etkilerini gözlemek için yürütülen deneyler..... | 155 |
| 7.12. | Üretim denemeleri yapılan döküm çamurlarının değerlendirilmesi... | 160 |
| 7.13. | Değişik tuzların etkilerini gözlemek için yürütülen deneyler..... | 161 |
| 7.14. | Ca^{++} konsantrasyonunun etkisini görmek için yürütülen deneyler.... | 163 |
| 7.15. | Çamur jelleşme eğrisinden hesaplanan katsayılar..... | 178 |
| 7.16. | Deneme reçetelerindeki kaolen yüzdeleri..... | 183 |
| 7.17. | İri kaolenlerin kullanıldığı çamurlarda reolojik ölçüm sonuçları..... | 185 |
| 7.18. | Çamur numunelerinden elde edilen keklerin özellikleri..... | 188 |
| 7.19. | Çamur numunelerinden elde edilen keklerin özellikleri..... | 191 |
| 7.20. | 4 çeşit kaolen kullanılarak yapılan 7A deneme reçetesi..... | 192 |
| 7.21. | İri kaolenler varlığında kil oranlarının değiştirildiği deneme reçeteleri.: | 194 |
| 7.22. | İri kaolenler varlığında kil oranlarının değiştirildiği deneme reçetelerinin reolojik özellikleri..... | 195 |
| 7.23. | İri kaolenler varlığında kil oranlarının değiştirildiği deneme reçetelerinden elde edilen keklerin özellikleri..... | 196 |

1.GİRİŞ ve AMAÇ

Ülkemizde seramik sağlık gereçleri üretimi 12,5 milyon adet/yıl ve 150.000 ton/yıllık kapasiteye sahip olup, son yıllarda kapasite artışlarına yönelik yatırımlar devam etmektedir. Ürün maliyeti firmalara göre büyük değişkenlik göstermesine rağmen, DPT raporuna göre 686 \$/ton – 1204 \$/ton arasındadır [1]. Rekabet ortamında üretim maliyetlerinin azaltılması ve verimin artırılması çok daha fazla önem kazanmıştır.

Sağlık gereçleri endüstrisindeki son gelişmelerle proses metotlarında yeni üretim sistemlerine geçildikçe, kompozisyonların yeniden gözden geçirilme ihtiyacı doğmuştur. Optimum performans veren bir sağlık gereçleri çamuru geliştirmek için, başlangıçta gereklilikler eksiksiz olarak tespit edilmelidir. Bu gereksinimler aşağıdaki gibi özetlenebilir.

Üretim kapasitesini verimli kullanmak ve işçilik maliyetlerinden kazanmak amacıyla, klasik döküm sistemlerinde bir vardiyada 2 veya 3 döküm yapmak hedeflenmektedir. Bunun için, plastisite özelliğinden ödün vermeden, daha hızlı kalınlık alma ve daha hızlı sertleşme özelliklerine sahip olan çamura ihtiyaç duyulmaktadır. Döküm hızının yüksek olması ihtiyacı, basınçlı döküm sistemlerinde de ön plana çıkar. Basınçlı döküm sistemlerinde, vardiyadaki döküm adedini 18'den 20'ye çıkartmak % 10'luk bir döküm kapasitesi artışı getirir. Bu döküm hızındaki %10-15'lik bir artışla karşılanabilir [2].

Son yıllarda, ürün tasarımlarında formlar daha büyük ve kompleks şekillere doğru yönelmektedir. Bu nedenle, çamur birleşim yeri izleri, çamur boşaltma hataları ve yarı ürün yumuşaklığına bağlı deformasyonlar üretimde sınırlayıcı olumsuz özellikler haline gelmektedir. Ayrıca, üretim şartlarındaki değişkenliklere adapte olabilecek, esnek çamur özelliklerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, zaman, işgücü ve enerji kayıplarının önlenmesi ve döküm prosesine bağlı olan firelerin azaltılması amacıyla döküm çamurunun plastisite, döküm hızı, geçirgenlik ve boşalma davranışlarını optimize etmek ve ideal üretim koşullarını sağlayacak döküm çamuru elde etmek amaçlanmıştır.

Üretimde çamurun katı konsantrasyonu ve deflokulasyon derecesi az miktarda değiştirilerek, günlük değişkenlikler tolere edilebilmektedir. Ancak, bünyenin döküm özelliklerine daha büyük katkılar sağlamak için alternatif

hammadeleri ve yardımcı malzemeleri araştırmak zorunludur. Daha iyi mukavemet ve plastisite vermesi için ince tane yapısına sahip hammaddelerin kullanımı gerekirken, daha yüksek döküm hızı vermesi için iri tane yapısına sahip hammaddeler gerekmektedir. Bu nedenle döküm hızı yüksek olan bünyeler, genellikle düşük plastisite ve düşük mukavemet verirler. Plastisite ve mukavemeti azaltmadan döküm hızını arttırmanın yolu, çamurdaki ince killeri flokule etme yoluyla geçirgenliği arttırmaktır [3,4].

Bu amaçla, suda çözünen tuzların döküm çamuruna ilavesi ile kolloidal tanelerin flokulasyonu sağlanmış ve bu durumda çalışması gereken ideal katı konsantrasyonu ve deflokulasyon derecesi araştırılmıştır.

Dökümde kekin geçirgenliği, kalıp geçirgenliğinden çok düşük olduğu için, filtrasyon prosesini kekin kalınlık ve geçirgenlik özellikleri belirler. Yapılan deneyler sonucunda, çok küçük partiküllerin kalıp yüzeyine taşınmasıyla kek geçirgenliğinin azaldığı görülmüştür [5]. Deflokule olmuş süspansiyonların davranışının tersine, flokule olmuş süspansiyonlardaki kolloidal taneler su ile birlikte akmazlar ve jel yapı tarafından hızla bağlanarak hareketsiz hale getirilirler [6]. Kolloidal tanelerin flokulasyonu sonucunda kekin geçirgenliği artarken, taneler arasındaki mesafelerin azalmasına bağlı olarak, viskozitede artış beklenmektedir. Bu nedenle ideal süzülme ve sertlik özelliklerinin elde edilebilmesi için katı konsantrasyonunu düşürme ihtiyacı doğmaktadır [7].

Diğer taraftan, üretimde mekanik taşımanın artmasına bağlı olarak oluşan verimsizliği azaltmak için, yüksek yarı mamül mukavemetleri istenmektedir.

Ayrıca geçirgenliği artırılan çamurlarda düşük kurutma kayıplarıyla daha hızlı kurutma yapabilme avantajı beklenmektedir. Kurutma işleminde küçülme farklılıklarına bağlı stres oluşumunun engellenmesi gerekir. Burada kuruma esnasında, kekin geçirgenliğine bağlı su transferi hızı önem kazanmaktadır. Ürünün yüzeyinden buharlaşma hızı, ürünün içinden yüzeyine olan su transferi hızından fazla olmamalıdır. Buharlaşma hızı yüksek olduğunda, yüzey erken kurur ve yüzey ile iç bölge arasında rutubet gradyanı oluşur. Bu durumda, iç bölgede kuruma küçülmesi devam ederek, ürün yüzeyinde çekme gerilmesi oluşturur. Bu stres ürünün deforme olma ve çatlama eğilimini artırır. Bu ürünler, yavaş kuruma işlemi gerektirir ve nispeten daha düşük pişme küçülmesine sahiptirler [8,9]. Kurutma sürecince oluşan gerilmelerin azaltılması durumunda, yarı ürün kurutma hızlarının artırılarak, proseslerin hızlanması ve enerjinin daha

verimli kullanılmasına katkı sağlanması ve kurutma sürecindeki gerilmelere bağlı oluşan üretim kayıplarının azalması beklenmektedir.

Ayrıca iri tane yapısına sahip olan hammaddelerin, geçirgenlik ve diğer döküm özelliklerine etkileri incelenmiştir. Partikül boyut dağılımı ve şekli paketlemede çok önemlidir. Klein'e [10] göre, döküm esnasındaki filtrasyon prosesi, Adcock ve McDowall eşitliği ile Carman-Kozeny eşitliklerinin kombinasyonu sonucunda ortaya çıkan aşağıdaki eşitlikle tanımlanmaktadır.

$$x^2 = \frac{2p \cdot C \cdot \varphi^3}{\eta \cdot k_0 \cdot k_t \cdot O_{sp}^2 - (1 - \varphi - C) \cdot (1 - \varphi)^2} \cdot t \quad (1.1)$$

Burada;

- x = Bünye kalınlığı (mm)
- p = Basınç (Pa)
- C = Çamurdaki katı madde konsantrasyonu
- φ = Kalıp duvarında oluşan bünyenin ortalama boşluk hacmi
- η = Dağıtıcı ortam sıvısının viskozitesi
- k_0 = Tane şekil faktörü
- k_t = Tane paketleme faktörü
- O_{sp}^2 = Tanelerin spesifik yüzey alanı (mm^2/mm^3)
- t = Süre

olarak tanımlanmaktadır. Bu eşitlik klasik ve basınçlı döküm sistemleri için geçerlidir. Klein'a [10] göre bünye oluşumunu baskın şekilde etkileyen parametreler; basınç doğru orantılı, viskozite, spesifik yüzey alanı dolayısıyla tane boyut dağılımı ve tane paketleme faktörü ters orantılı olmak üzere 4 adettir.

Çalışmaların tamamında, çamur denemeleri üretim koşullarını temsil eden pilot tesiste hazırlanmış ve üretim koşullarında değerlendirilmiştir.

2. SERAMİK HAMMADDELERİ ve YARDIMCI MALZEMELER

Seramik sağlık gereçlerinde bünyeler; kil, feldispat ve kuvars kullanılarak hazırlanan vitrifiye bünyelerdir. Bu nedenle üç bileşenli bünyeler olarak adlandırılır. Pişmiş üründe mekanik mukavemeti artırmak için kuvarsın bir kısmı alümina ile yer değiştirebilir. Ayrıca feldispatın yerine nefelin siyenit kullanılabilir. Birincil olarak kullanılan hammaddeler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Sağlık gereçleri bünyelerinde kullanılan hammaddeler [8]

| Hammadde Adı | Bileşimi | İçerdiği safsızlıklar |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------|
| Kil | $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ | *Kuvars, TiO_2 , Fe_2O_3 |
| Kaolen | $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ | Montmorillonit, kuvars |
| Sodyum feldispat | $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ | K_2O , CaO, MgO, kuvars |
| Potasyum feldispat | $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ | Na_2O , CaO, MgO, kuvars |
| Nefelin siyenit | $K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$ | CaO, MgO, kuvars |
| Alümina | Al_2O_3 | Na_2O |
| Kuvars | SiO_2 | TiO_2 , Fe_2O_3 |
| *Killerdeki kuvars içeriği % 35’e kadar çıkabilir. | | |

2.1. Kil ve Kaolenler

İlkel çağlarda çanak çömlek için kullanılan tek hammadde doğal killer olmuştur. Modern seramiklerin üretilmeye başlanması ile diğer hammaddeler de kullanılmaya başlanmıştır. Ancak killer hala en önemli hammadde olma özelliğini korumaktadır [11]. Döküm çamurunun ve yarı mamülün kalitesini kullanılan killer ve kaolenler belirler [12].

Killer dünyanın bir çok bölgesindeki yataklarda, çok değişken özelliklerde oluşmuştur. Granit, feldispat, pegmatit gibi birincil volkanik kayaçların jeolojik dönüşümler yoluyla bozunması sonucunda kil mineralleri oluşmuştur. Suyun mekanik hareketleri, rüzgar, buzullar ve yer hareketleriyle birlikte, su,

karbondioksit, humik asit, nadiren sülfür ve flor gazlarının kimyasal etkileri bozunmayı gerçekleştirmiştir.

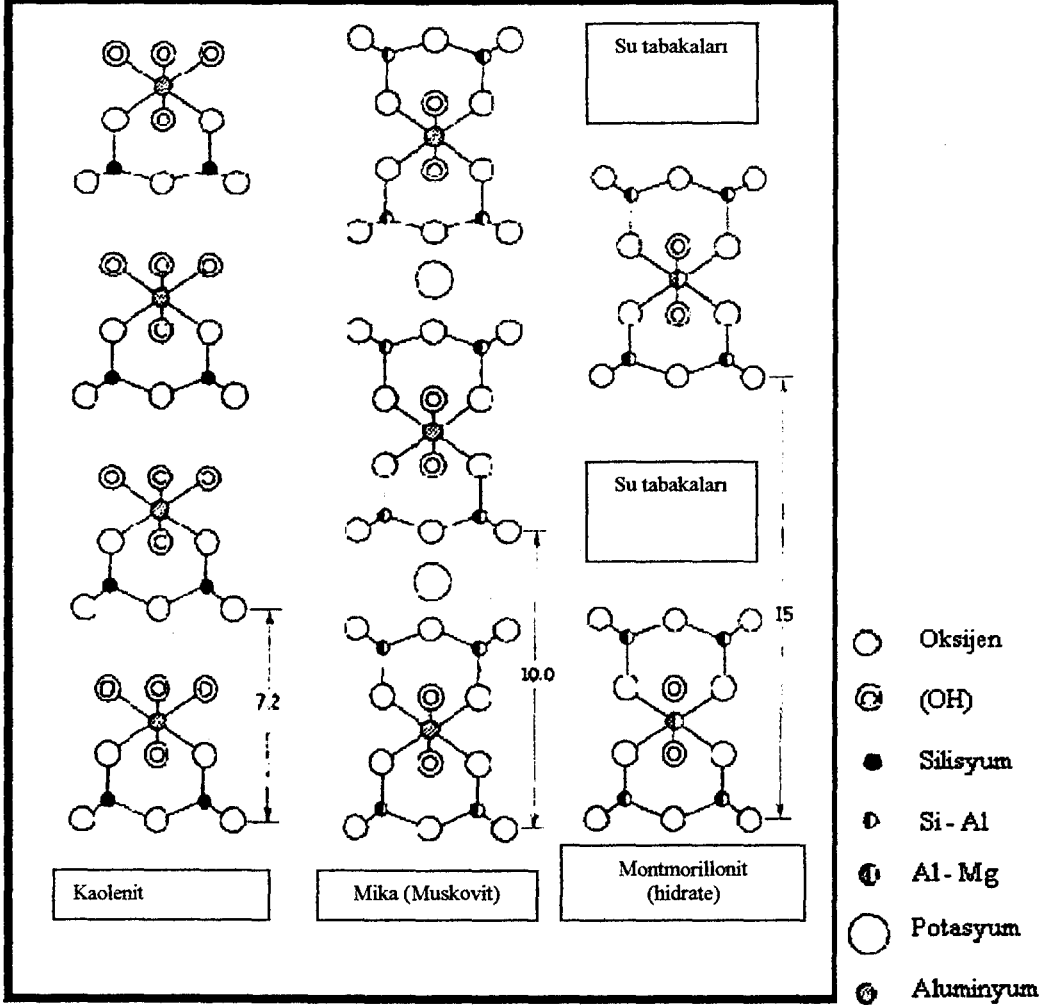
Killeri oluşturan temel ana kayaçlar kompleks alümina silikatlardır. Alümina silikatlar bozunma sırasında hidrolize olurlar. Alkali ve toprak alkali iyonları çözünebilir tuzlar halinde uzaklaşırlar. Kalan yapı değişken kompozisyon ve yapılarda hidrate olmuş alümina silikatları ve serbest kuvarsı içerir. Feldispat ve mika gibi değişmemiş kayaç parçaları yanında kuvars da killerin bünyesinde kalır. Bunlar killerin elek bakiyeleri olarak ayrılır [11]. Bozunma prosesi aşağıdaki kimyasal eşitliklerle gösterilebilir.

- 1- $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2 + 2H_2O \rightarrow Al_2O_3.6SiO_2.H_2O + 2KOH$ (hidroliz)
(feldispat)
- 2- $Al_2O_3.6SiO_2.H_2O \rightarrow Al_2O_3.4SiO_2.H_2O + 2SiO_2$ (silikasızlaşma)
(profilit)
- 3- $Al_2O_3.6SiO_2.H_2O \rightarrow Al_2O_3.2SiO_2.H_2O + 4SiO_2$ (silikasızlaşma)
- 4- $Al_2O_3.2SiO_2.H_2O + H_2O \rightarrow Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ (hidrasyon)
(kaolenit)
- 5- $Al_2O_3.2SiO_2.H_2O \rightarrow Al_2O_3.H_2O + 2SiO_2$ (silikasızlaşma)
(diaspor)
- 6- $Al_2O_3.H_2O + 2H_2O \rightarrow Al_2O_3.3H_2O$ (hidrasyon)
(gıbsit)

1876 yılında Lemberg tarafından, alkali silikat minerallerinin (Leucit), baz değişimi ile kalsiyum silikat mineraline (analcite) dönüştüğü bulunmuştur [13]. Aynı prensip killer için de geçerlidir. Killerdeki K^+ , Na^+ ve Ca^{++} başlıca yer değiştirebilen kanyonlardır. Mg ise kolay yer değiştiremez. Bu fark elementin iyon çapına bağlanmıştır. K^+ , Na^+ ve Ca^{++} 'un iyon çapı Mg^{++} 'dan büyüktür. Aynı boyuttaki elementlerin yer değiştirmesi daha kolay olacağı için Mg^{++} 'nın yer değiştirme kapasitesinin düşük olduğu belirtilmiştir [13].

Killer ve kaolenlerin mineralojik ve kimyasal yapıları birbirine çok yakındır. Killer daha ince tane boyutlu olmaları nedeniyle plastik özelliğe sahiptir. Ball clays terimi killerin madencilik metodlarından gelmektedir. Hammadde ocaklardan büyük küpler veya topaklar şeklinde kesilerek alınır. Bu nedenle killere 'ball clays' denilmektedir. Killerdeki serbest kuvars miktarı ve organik safsızlık içeriği önemli ölçüde fazladır.

Üretimde, şekillendirme aşamasındaki plastisiteyi ve ham mukavemeti sağlamak için killeri kullanılır. Killeri bünyenin pişmiş rengini de önemli ölçüde etkiler. Kaolenit en çok kullanılan kil mineralidir. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi bir kat $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ ve bir kat $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$ dizilmesiyle oluşan 1:1 tabakalı silikat yapısındadır.

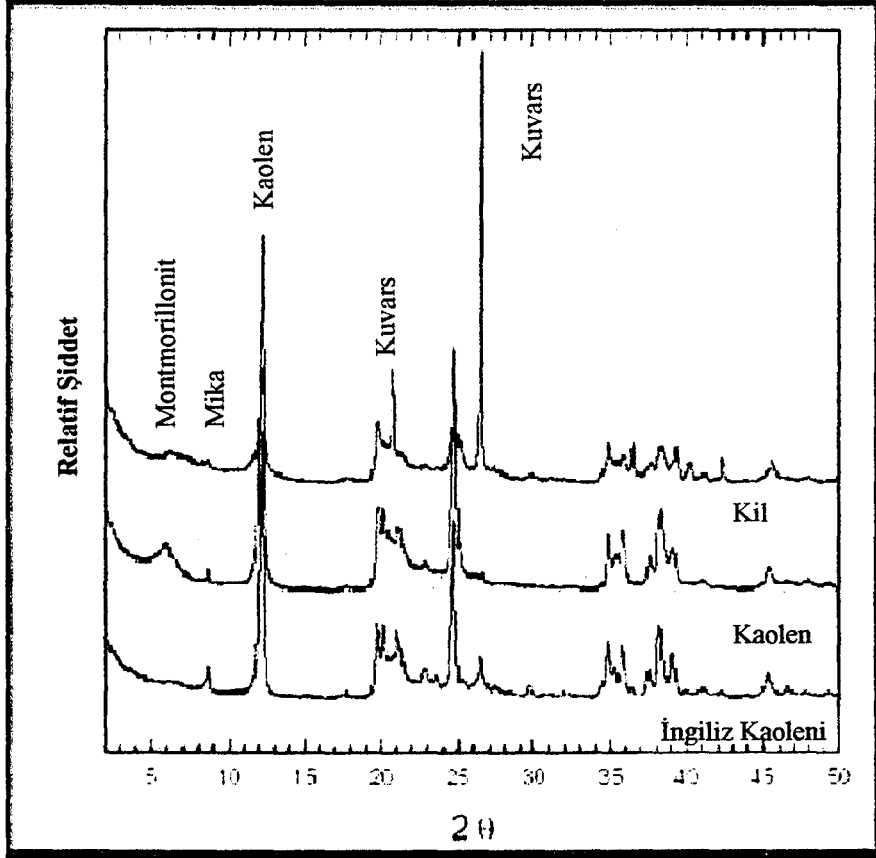


Şekil 2.1. Kaolenit, mika ve montmorillonitin tabaka yapılarının şematik olarak gösterimi [8]

Kaolenitin teorik formülü $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ diğer bir gösterimle $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Eğer dönüşüm prosesi esnasında alkali ve toprak alkali iyonları tam anlamıyla uzaklaşmazsa, kil tabakaları arasına yerleşerek farklı kil minerallerini oluştururlar. Örneğin kil tabakaları arasına potasyum iyonlarının yerleşmesi sonucunda, 2:1 tabakalı silikat yapısına sahip illitik killeri oluşur [8]. Çizelge 2.2’de yaygın olarak karşılaşılan kil minerallerinin ideal kimyasal formülleri ve Şekil 2.2’de mineralojik yapıları verilmiştir.

Çizelge 2.2. Kil minerallerinin ideal kimyasal formülleri [14]

| Mineral adı | Kimyasal formülü |
|----------------|----------------------------------------------------------|
| Kaolinit | $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ |
| Halloysit | $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 \cdot 2H_2O$ |
| Pirofillit | $Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_2$ |
| Montmorillonit | $Al_{1,67}^{Na_{0,33}Mg_{0,33}}(Si_2O_5)_2(OH)_2$ |
| Mika | $Al_2K(Si_{1,5}Al_{0,5}O_5)_2(OH)_2$ |
| İllit | $Al_{2-x}Mg_xK_{1-x-y}(Si_{1,5-y}Al_{0,5+y}O_5)_2(OH)_2$ |



Şekil 2.2. Kil ve kaolenlerin mineralojik yapısı [8]

Kaolenler genellikle değişen bileşimlerde 2:1 tabakalı silikat yapısına sahip olan montmorillonit ve simektit içerirler. Montmorillonitler, tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasındaki iyonik yer değiştirmeyi telafi etmek için tabakaları arasına çeşitli safsızlıkları ve suyu alarak şişer, bu şişme esnasında değişken boyutlarda ara boşluklar oluşur. Simektitin tabaka yapısı problemlidir, X-ışınları difraktometresi (XRD) ile tespit edilemeyen özel bir 2:1 tabakalı silikat yapısına sahiptir. Montmorillonit ve simektitin varlığı porselen bünyenin reolojisini ve plastikliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Ancak bunların net miktarlarının tespiti yapılamamaktadır. Üretimde kullanılan killerin mineralojik yapılarının tamamen anlaşıldığı durumlar nadirdir. Varlığı bilinmeyen safsızlıklar, yığımlar arasında değişkenlik gösterdiğinde problemler başlar [8].

2.2. Ergiticiler

Geçmiş yıllardan günümüze kadar porselen bünyelerde ergitici olarak kullanılan en yaygın hammadde potasyum feldispattır (mikrolin, ortaklaz). Potasyum feldispat nispeten saftır ve empürite olarak genellikle sodyum feldispat (albit) ve kalsiyum feldispat (anortit) içerir. Bir çok ticari bünyede, sert porselen dışında ergitici olarak albit kullanılmaktadır. Kalsiyum feldispat rezervi az olduğu için ticari bünyelerde kullanılmaz.

Nefelin siyenit bazı ticari bünyelerde feldispatın yerini almıştır. Bu bünyelerde pişirim sıcaklığını düşürdüğü ve cam faz içindeki alkali seviyesini artırdığı gözlenmiştir. Nefelin siyenit; nefelin minerali, albit ve mikrolinin birleşmesiyle oluşmuştur. Feldispattan daha yüksek alkali:silika oranına sahiptir. Alkali:alümina oranları ise eşdeğerdir [8].

| | | | |
|----------------------|-----------------|---|-----|
| Alkali:silika oranı; | Nefelin siyenit | → | 4:9 |
| | Feldispat | → | 1:6 |

2.3. Dolgu Hammaddeleri

Dolgu hammaddeleri genellikle bünyedeki en iri tane boyut dağılımına sahiptir. İri tane boyutu, kuruma esnasındaki çatlak oluşumuna karşı direnci artırır ve pişme esnasında deformasyon oluşumunu azaltmak için iskelet ağ yapısını oluşturur.

Kuvars (SiO₂) porselen bünyelerde en yaygın olarak kullanılan dolgu hammaddesidir. Pişme esnasında oluşan feldispatik cam içinde silikanın

çözünmesi sonucunda mikroyapı gelişir. Bünyenin oluşumunda kuvars tane boyutu çok önemlidir. Genellikle 63 µm altı (-325 mesh) tercih edilir. Pişirim prosesinin soğutma aşamasında α→β kuvars dönüşümünün sonucunda meydana gelen çatlakların nedeni kalıntı kuvarstır. Bazı bünyelerde mekanik mukavemeti geliştirmek ve kuvars dönüşümünden kaçınmak için kalsine alümina dolgu hammaddesi olarak tercih edilir.

Ergiticiler ve dolgu hammaddeleri özsüzdürler. Bu nedenle bünyenin plastisitesine hiç bir katkıları yoktur. Özsüz malzemeler killere göre önemli ölçüde daha büyük tane boyut dağılımına sahiptir. Bünyede destekleyici bir ağ yapısı sağlarlar. Ayrıca, çamurun vizkozitesini azaltırlar.

Özsüz malzemeler, muhtemelen yığın içindeki spesifik yüzey alanının azalmasına bağlı olarak, yüksek katı konsantrasyonunda yüksek plastisite yakalanabilmesine imkan verir. Ayrıca, daha büyük partikül boyutları yaş yarı mamülde paketleme yoğunluğunu artırarak, mukavemeti artırır ve küçülmeyi azaltır [8].

2.4. Proses Suyu

Saf su polar H₂O moleküllerini, H₃O⁺ ve OH⁻ iyonlarını içerir. 20⁰C'deki spesifik iletkenliği 0,055 µmho/cm ve pH'ı 7'dir. Suyun sertliği içindeki kalsiyum, magnezyum ve demir tuzlarından dolayıdır. Sudaki iyon konsantrasyonunun artması suyun spesifik iletkenliğini artırır. Suyun toplam çözünmüş katı miktarı (TÇK) spesifik iletkenlik kullanılarak hesaplanabilir.

$$TÇK = \frac{C (\mu\text{mho/cm}) - 0,055}{2,5} \quad (2.1)$$

Burada 2,5 değeri, su numunelerinde yaygın olarak bulunan iyonize katıların spesifik iletkenliğinin ortalamasıdır [15]. Proses suyu, geleneksel seramik sektöründe denetimi ve kontrolü az yapılan önemli bir hammaddedir. Üretim proseslerinde genellikle bol miktarda Ca⁺², Mg⁺², Na⁺ ve K⁺ içeren kuyu suyu veya şebeke suyu kullanılır. Çizelge 2.3'de çeşitli bölgelere ait sulardaki katyon seviyeleri verilmiştir. Her ne kadar kontrol edilse de, sudaki katyon seviyeleri değişkendir ve bu iyonların değişimi çamur reolojisi ve plastikliğini değiştirir.

Çizelge 2.3. Çeşitli bölgelerden alınan proses sularının kimyasal analizleri [8]

| Su Numunesi | Kasyon Konsantrasyonu (ppm) | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------|-----|-----|-----|
| | Ca | Mg | Na | K | Si |
| A | SLA | SLA | SLA | SLA | SLA |
| B | 52,3 | 20,2 | 28 | 4 | 5 |
| C | 28,7 | 9,1 | 12 | 6 | SLD |
| D | 40,2 | 9,4 | 14 | SLD | SLA |
| E | 41,5 | 12 | 21 | SLA | 1,5 |
| F | 7,5 | 1,6 | SLD | 4 | SLD |
| G | 28,2 | 7,3 | 21 | 2 | 1,9 |
| H | 21,3 | 6,2 | 9 | 7 | 2,5 |
| Saptanabilme limiti | 0,1 | 0,1 | 1,0 | 1,0 | 0,5 |
| <ul style="list-style-type: none">• Analizde 'induction coupled plasma spectroscopy' cihazı kullanılmıştır.• SLA kasyon seviyesinin saptanabilme limiti altında olduğunu• SLD kasyon seviyesinin saptanabilme limiti değerinde olduğunu göstermektedir. | | | | | |

Ayrıca iyon konsantrasyonu coğrafi bölgelere göre önemli farklılıklar gösterdiğinden su kimyasını genelleştirmek zordur. Su kalitesinin üretim prosesini ve çamur reolojisindeki kararlılığı etkileyen en önemli faktörlerden bir tanesi olduğunu anlamak önemlidir [8]. Suyun kullanıldığı prosese bağlı olarak istenilen kaliteye çıkarılması için rafine edilmesi gerekir.

Bougher[16] sağlık gereçleri çamurunun performansını gözden geçirdiği çalışmasında reoloji incelemesi yaparken öncelikle suyu incelemiştir. Bougher [16], bu çalışmada incelenen su için aşağıdaki iki müdahaleyi önermiştir.

- Suyun ve diğer hammaddelerin suda çözünür sülfatlarının düşük olduğu yerlerde, sistemin reolijisini ve tiksotropisini ayarlamak için yapay olarak sülfat ilavesi gerekir. Çözünür SO_4 'ün düşük olduğu durumda % 0,01-0,03 oranında $CaSO_4$ ilavesi önerilmiştir.
- NaOH organik kolloidlerin efektif bir şekilde gelişmesi için suyun alkalinitesini artırır ve suyun bikarbonat (HCO_3) seviyesini düşürür. Yüksek bikarbonat seviyesi sertlik ve dökümdeki rutubet gradyanı

kalitesini olumsuz yönde etkiler. Toplam alkalinite (HCO_3) ve toplam su sertliği değerine göre NaCO_3 ile yer değiştirmek üzere % 0,01-0,02 oranında NaOH ilavesi gerekir.

2.5. Seramik Hammaddelerinin Karakterizasyonu

Seramik sağlık gereçleri üretiminde pazarın yoğun taleplerini ve ihtiyaçlarını karşılamak için, hızla gelişen organizasyonlar kurulmakta ve üretim süresini ve stokları azaltma eğilimi sürmektedir. Tam zamanında üretim (just in time production) olarak adlandırılan bu sistemde hammaddelerin kontrolleri ve karakterizasyonu önemli yer tutar.

Bir malzeme kendisinin ana özellikleriyle tanımlanır. Seramik proseslerinde malzemenin davranışı, malzemenin farklı özelliklerinin birlikte değerlendirilmesiyle anlaşılır. Ayrıca hammaddelerin tek başına gösterdiği özellikler, çok bileşenli çamur reçetelerinde gösterdiği özelliklerle aynı olmayabilir. Ana özellikleri, kimyasal ve mineralojik özellikler ve fiziksel özellikler olarak iki ayrı kategoride inceleyebiliriz.

2.5.1. Kimyasal ve mineralojik özellikler

Kimyasal kompozisyonun belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi atomik absorpsiyon spektrofotometredir (AAS). Bu yöntem ile, aynı çözeltide birden fazla element bulunması durumunda kısa bir sürede analiz edebilir. Aynı zamanda ucuz bir yöntemdir. Bu yöntem, bir elementin atomlarının belirli dalga boylarındaki elektromanyetik radyasyonu absorbe edebilmesi esasına dayanır. Belli bir elementin atomları sadece kendi karakteristik dalga boylarının radyasyonunu absorbe edebilir. Ancak bunu yapabilmesi için atomların serbest ve iyonize olmamış halde bulunması gerekmektedir [17].

X ışınları flouresans spektrometrisi (XRF), kimyasal analiz için atomik absorpsiyon spektrofotometresine alternatif olarak geliştirilmiş ve yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bir atomun iç yörüngelerindeki elektron X ışınları bombardımanları ile daha aktif hale getirilebilir. Bunun sonucunda yörüngelerdeki elektronlardan biri komşu dış yörüngeye sıçrar. Fakat elektronlar bu kararsız durumda fazla kalmayıp kararlı alt yörüngelere inmek isterler. Bu iniş esnasında her atom elektronu kendisine özgü karakteristik ikincil X ışınları(flouresans) yayar. Bu ışınlar analizör ve kolimatörler ile ayrılır ve bu ayrılan ışınlarda

sintilizasyon veya gazlı sayaç yardımıyla ölçülebilir. Ölçülen bu ışın miktarı aynı zamanda elementin miktarı ile orantılı olduğu için elde edilen sonuç kantitatif bir sonuçtur [17,18].

Safsızlıkların belirlenmesinde en etkili yöntem de, analiz hassasiyeti ppb sevişinde olan endüktif eşleşmiş plazma spektrometrisidir [ICP]. Numunelerin yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya, genellikle Ar, gönderilerek moleküler bağların kırıldığı ve atomların iyonlaştırıldığı bir analitik tekniktir. İyonizasyon sonrası açığa çıkan ışmanın (emisyon) dalga boyuna göre kalitatif ve kantitatif analiz yapılır. Kantitatif analiz için derişimi bilinen standartlar kullanır. Numune genel olarak bir solüsyon halinde ve sisleştirici aracılığıyla cihaza gönderilir. Analizden önce numune ile ilgili beklenen derişimler, izin verilen sınırlar ve homojenlik özellikleri hakkında detaylı bilgi verilmelidir. Uygulama alanları, içme suları, atık sular, çevre çalışmaları, kriminoloji, ilaç, petrokimya, gıda sektörleri gibi sıralanabilir [19,20].

Mineralojik analizde birincil yöntem X ışınları difraksiyonu (XRD) yöntemidir. Bu yöntemde tanımlanamayan fazlar olması durumunda analiz sonuçları, termogravimetrik analiz (TG) ve değişken ısıl analiz (DTA) ile desteklenmelidir. Sonuçları birlikte değerlendirildiğinde mineralojik kompozisyonu net olarak tesbit etmek mümkün olur [21].

X-ışınları difraktometresi yönteminde kristalin fazlar difraksiyona uğratarılarak Bragg kanuna göre difraksiyon açıları tesbit edilir.

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

Burada,

n = katsayı

λ = x-ışınları dalga boyu

d = kristal düzlemleri arasındaki mesafe

θ = difraksiyon açısı olarak verilmektedir.

X-ışınları analizinde, toz halinde ya da yüzeyleri parlatılmış çok kristalli numuneler kullanılır. Analiz boyunca monokromatik x-ışınları numuneye gönderilerek yansımanın olduğu 2θ açıları kaydedilir. Bir fazın tanımlanması, numune malzemenin difraksiyona uğradığı 2θ ve buradan hesaplanan d değerleri ile referans malzemelerin verilerinin mukayese edilmesiyle gerçekleşir [18].

Termal analiz yöntemleri, sıcaklık değişimine maruz bırakılan malzemede meydana gelen termodinamik değişiklikleri ve ağırlık değişimlerini tesbit ederek malzemede meydana gelen reaksiyonları saptama yoluyla bilinmeyen mazlemeleri analiz etmeye yarar. TG tekniğinde analiz edilecek olan malzeme, inert bir malzeme ile dengede olacak şekilde analiz cihazı içindeki teraziye yerleştirildikten sonra kontrollü ısıtma veya soğutma yapılarak izlenir. Malzemedeki ağırlık değişimlerinin miktarı ve meydana geldiği sıcaklıklar bize malzemenin kimyasal yapısı hakkında bilgi verir [14]. DTA tekniğinde ise, analiz edilecek olan malzeme, inert bir malzeme ile eşzamanlı olarak incelenir. Numune ve referans malzeme arasındaki fiziksel ve kimyasal değişimler esnasında meydana gelen endotermik ve ekzotermik ısı akışları tespit edilir [22].

2.5.2. Fiziksel özellikler

Seramik hammaddeleri için partikül boyutu ve şekli en önemli bilgidir. Spesifik yüzey alanı (SSA) ve partikül şekil faktörü ilave edildiğinde killer daha iyi karakterize edilmiş olur.

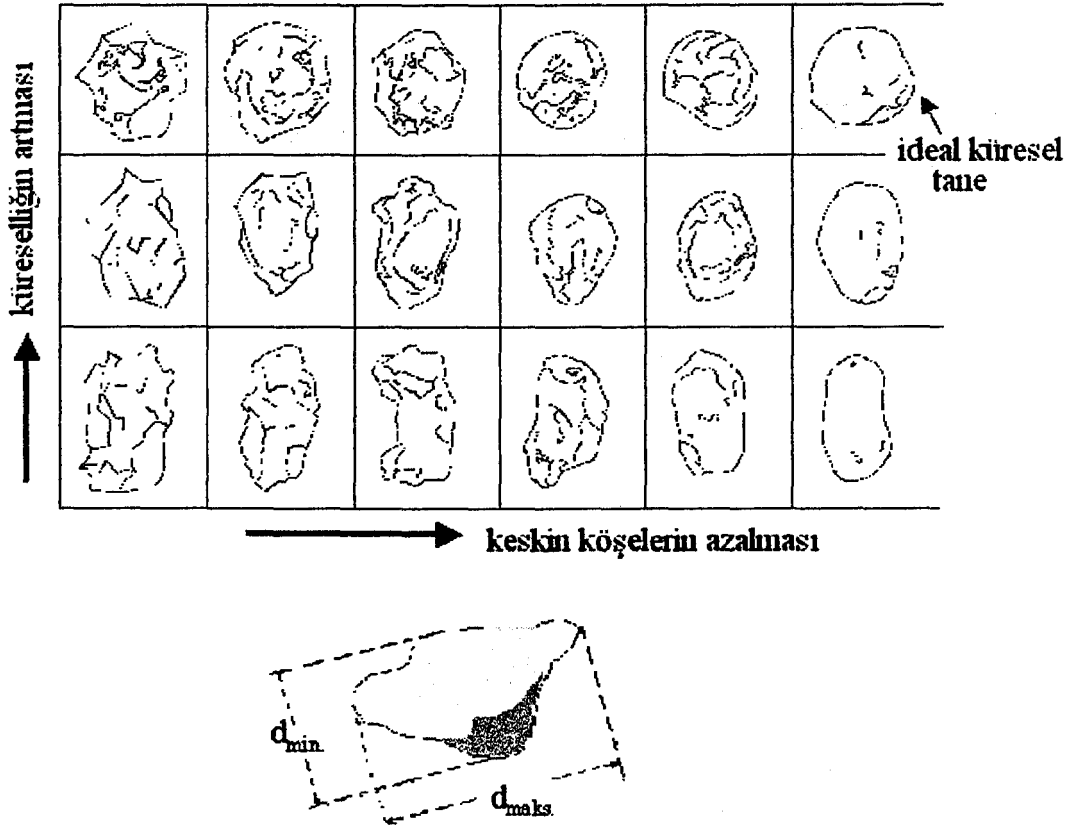
2.5.2.1. Tane boyut dağılımı (PSD) ve tane şekli

Tane boyutu ve tanelerin morfolojisi kimyasal reaksiyonların kinetiğinde başrolü oynar. McGraw Hill'in [23] bilimsel ve teknik terimler sözlüğünde, partikülleri bir kaç milimetreden, birkaç angstroma kadar değişebilen parçalar olarak tanımlanmıştır. Tane boyutu ölçülecek partiküllerin moleküler yapısı, homojenliği, hangi fazda bulunduğu, isotropisi, şekli ve kullanılan dağıtıcı ortam seçilecek teknikte ve elde edilecek sonuçta son derece önemlidir.

Partiküller, Şekil 2.3'de görüldüğü gibi genellikle temel bir geometrik şekille tanımlanması oldukça güç olan bir formda günlük kullanımda karşımıza çıktığı için en x boy x kalınlık şeklinde pratik olarak üç boyutlu tanımlama imkanı bulunmamaktadır.

Bu nedenle partiküller, ölçülebilen bir fiziksel özelliği kullanılarak eşdeğer kürecik modeliyle tanımlanmaktadır. Örneğin 100 x 20 μm boyutlarındaki silindir şeklindeki bir partikülün eşdeğer çapı aynı hacme denk gelen bir kürenin çapına eşit olacak şekilde 39.1 μm olarak hesaplanmaktadır. Değişik tekniklerle yapılan ölçümlerde partiküllerin eşdeğer çaplarının hesaplanmasında, değişik fiziksel boyutları baz alınarak hesap yapıldığı için, her sonuç kendine göre doğru olmasına

karşın, ölçüm ve hesaplama teknikleri arasında alınan sonuçlar itibariyle farklılık oluşmaktadır.



Şekil 2.3. Partikül şekillerinin şematik olarak gösterimi

Örneğin aynı partikül için; maksimum uzunluğuna eşdeğer küre (d_{max}), minimum uzunluğuna eşdeğer küre (d_{min}), aynı ağırlığa sahip küre (d_w), aynı hacme sahip küre (d_v), aynı yüzey alanına sahip küre (d_s), aynı elek aralığını geçen küre (d_{sieve}) veya aynı sedimentasyon sonucunu veren küre (d_{sed}) değişik değerler hesaplanabilmektedir. Bu nedenle partikül boyut ölçümlerinde daima aynı teknikle ölçülen değerlerin aynı hesaplama teknikleriyle hesaplanarak karşılaştırılması gerekmektedir.

Weeb [24] ve Rawle [25] farklı analitik tekniklerle tane boyut ölçümünü inceleyerek yorumlamıştır.

a) Elekten geçirme : Bu oldukça eski bir teknik olmasına karşın ucuz ve büyük partiküller için iyi sonuç verdiği için özellikle maden ve mineral endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tekniğin ucuz olma avantajına karşılık en önemli dezavantajları şöyle sıralanabilir :

- Spray veya emulsiyon halindeki numunelerin ölçümü mümkün değildir.
- 400 mesh (38 µm)'in altındaki kuru numunelerin ölçümü oldukça zordur. Yaş elemanın bu problemi çözdüğü iddia edilse de tekrarlanabilirliği oldukça düşük olup uygulaması zordur.
- Yapışkan ve topaklanan kil gibi maddelerin ölçümü zordur.
- Zaman içinde partiküller elekten geçecek şekilde kendilerini yönlendirdiklerinden, ölçüm zamanı uzadıkça daha düşük boyut dağılımı elde edilir. Yani ölçüm zamanına bağlı olarak çalıştırma metodu tam olarak standardize edilmelidir.
- Tam olarak doğru bir ağırlık dağılımı elde edilememektedir. Metod daha çok partikülün ikinci en büyük boyutuna dayanarak çalıştığı için özellikle parasetamol gibi çubuk şeklinde kristallerden oluşan maddelerde tuhaf sonuçlar elde edilmektedir.

b) Sedimentasyon : Bu teknik özellikle boya ve seramik sanayinde kullanılan bir tekniktir. Sedimentasyon metodu Stokes yasasını [24, 26] esas alan geleneksel bir yöntemdir.

$$v = \frac{a^2 (\rho_p - \rho_L) g}{18\eta_L} \quad (2.3)$$

Burada,

v = anlık hız

a = partikül çapı

ρ_p = partikül yoğunluğu

ρ_L = sıvının vizkozitesi

g = yer çekim ivmesi

η_L = sıvının yoğunluğu olarak verilmektedir.

Ölçüm çok basit olan Andresen pipeti veya daha kompleks olan santrifüjlü ve X ışınları ile çalışan cihazlarla yapılabilir. Partiküllerin yoğunluk homojenliği önemlidir. Ayrıca dağıtıcı ortamın vizkozitesine, dolayısıyla hareket eden partiküllerin hızına olan etkisinden dolayı ölçüm sıcaklığı net olarak kontrol edilmelidir. Bu tekniğin dezavantajları özet olarak şöyle sıralanabilir :

- Sıcaklığa bağılı olarak ölçüm yapılacak ortamın vizkozitesi önemli ölçüde değişeceğinden sıcaklık $\pm 1^{\circ}C$ kontrol altında tutulmalıdır.
- Değişik maddelerden oluşan karışımlar ölçülemez. Çoğu boya ve pigment maddesi karışım içinde değişik katkı maddeleri ihtiva ettiğinden bu numunelerin ölçümleri mümkün değildir.
- $2 \mu m$ 'nin altında Brownian hareket etkili olduğundan sistem hassasiyetini kaybedebilir.

c) Coulter Counter (Elektrozone Sensing) : Bu teknik temel olarak kan hücreleri gibi seyreltik elektrolitik ortamlarda bulunan monomodal süspansiyonlarda etkilidir. Gerçek endüstriyel uygulamalarda şu temel sorunlar ortaya çıkmaktadır;

- Emülsiyonların ölçümü zordur (sprey ölçümü imkansızdır). Kuru partiküllerin sıvı bir ortamda süspanse edilmesi gerekli olup doğrudan ölçülememektedir.
- Elektrolitik bir çözeltide ölçüm yapılması gerekmektedir. Organik tabanlı maddelerde bu zor olup ksilen, bütanol ve diğer zayıf iletkenliğe sahip çözücülerde imkansızdır.
- Method olarak pahalı ve boyutlarını distile suda ve elektrolit içinde değiştiren kalibrasyon standartlarına ihtiyaç bulunmaktadır.
- Boyut dağılım aralığı geniş olan numunelerde orifis değişimi veya tıkanma problemlerinden dolayı ölçüm zaman almaktadır.
- Metodun alt ölçüm limiti sağlanabilen en küçük orifisin çapına bağlıdır ve $2 \mu m$ 'nin altını ölçmek kolay değildir. Kesin olarak $0,2 \mu m$ 'lik bir TiO_2 numunesini ölçmek imkansızdır.
- Porozitesi fazla olan partiküllerin ölçümlerinde önemli hatalar ortaya çıkmaktadır.
- Yoğunluğu fazla olan veya çapı büyük olan partiküllerin orifisten geçmeden çökme olasılığı olduğu için ölçümleri zordur.

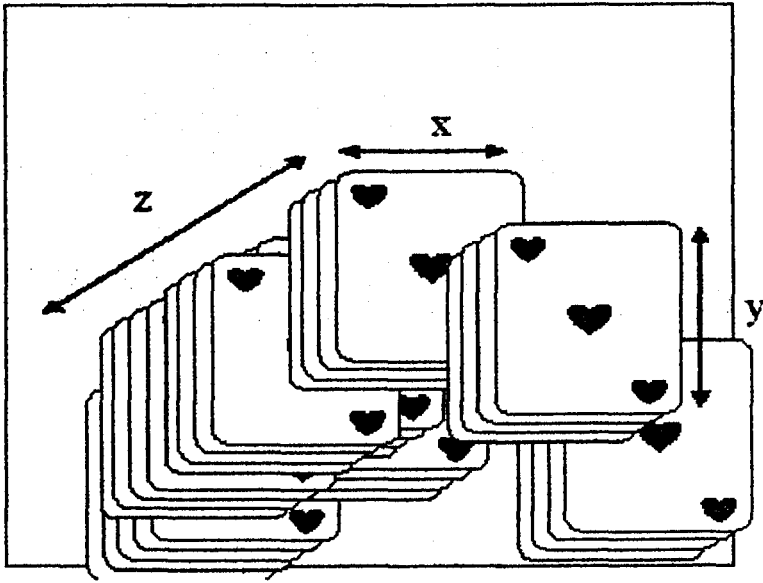
Sonuç olarak bu teknik kan hücrelerinin ölçülmesinde çok iyi olmakla birlikte diğer endüstriyel uygulamalarda oldukça zayıf kalmaktadır.

d) Mikroskopi : Bu teknikle sorgulanan partikül doğrudan gözlemlendiği için oldukça mükemmeldir. Partikülün şekli tam olarak görülebilir ve hakkında dağılımın iyi olup olmadığı ve topaklanma bulunup bulunmadığı şeklinde yargıda bulunulabilir. Teknik olarak oldukça ucuz olup bazı mikroskop modellerinde görüntü analizi programlarıyla 6 veya 8 haneli değerlere kadar bir çözünürlüğe inilebilmektedir.

Ancak 1 gr. 10 μm 'lik ($2,5 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluğundaki) madde yaklaşık 760×10^6 partikülden oluşmaktadır. En iyi yetişmiş bir mikroskop kullanıcısı günde ancak 2000 partikül tespit edebilir ve bu istatistiksel olarak kabul edilebilir değildir. Bunun yanında mikroskopi difraksiyon tekniğiyle birlikte kalite kontrolde mükemmel bir işlev görmektedir.

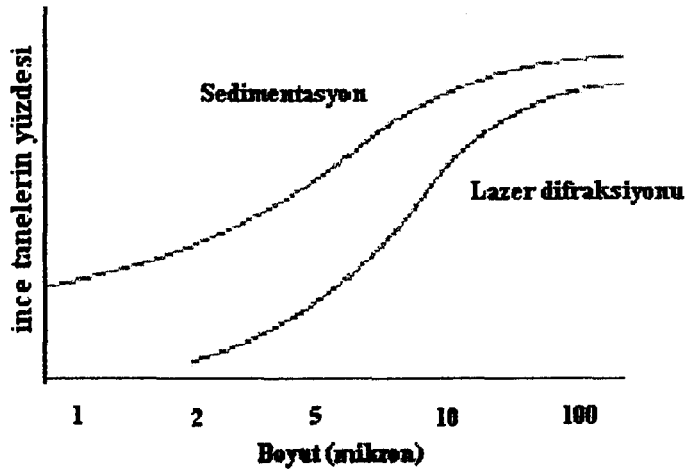
e) Lazer Difraksiyonu : Bu teknik daha çok düşük açılı lazer ışın saçılımı (Low Angle Laser Light Scattering) olarak adlandırılmaktadır. Bu teknik çoğu endüstride 0,02 ile 2000 μm boyut aralığındaki numunelerin karakterizasyonunda ve kalite kontrolünde tercih edilen standart metod halini almıştır. Metod, difraksiyon açısının partikül boyutuyla ters orantılı olduğu prensibine dayanmaktadır. Analiz süresi oldukça kısadır.

Bu yöntemde yaygın olarak hacim dağılımı fonksiyonu kullanılmaktadır. Bu fonksiyonda; killer, talk, mika gibi plaka yapısına ve yüksek apekt oranına sahip malzemelerin, küresel olduğu varsayıldığı için yanılma payı yüksektir. Şekil 2.4'de görüldüğü gibi plakalı yapıdaki partiküllerin kalınlığı z, x ve y boyutları ile mukayese edildiğinde oldukça küçüktür. Hacim dağılımı fonksiyonu (D^3) ile tanelerin küresel olduğu varsayıldığı için elde edilen veriler, diğer yöntemlere göre daha yüksek hacim konsantrasyonları verir. Ancak son yıllardaki gelişmelerle yüzey dağılımı fonksiyonu (D^2) kullanılarak daha doğru ölçümler yapılması mümkündür. Lazer difraksiyonunda analiz edilen partiküller, tüm yönleriyle ışına maruz kalırlar. Ancak saçılma paterninde x ve y boyutlarından gelen yansımalar z boyutuna göre daha baskın olur. Bilgisayar yazılımı sayesinde x ve y boyutlarından saçılan ışınlar dikkate alınarak, yüzey dağılımı fonksiyonu ile yeniden hesaplama yapılır. Bu fonksiyonla plaka yapısındaki taneler için daha doğru sonuçlar elde etmek mümkün olur.



Şekil 2.4. Plaka yapısındaki malzemelerin şematik gösterimi [27]

Şekil 2.5’de sedimentasyon ve lazer difraksiyonu metodunun mukayesesi için, kaolen ile yapılmış olan çalışma sonucu görülmektedir.



Şekil 2.5. Kaolen için yapılmış tane boyut dağılımı ölçüm mukayesesi [25]

Çizelge 2.4’de tane boyut ölçüm metotlarında yapılan varsayımlar ve diğer parametreler özetlenmektedir.

Otomatik cihazlar yardımıyla yapılan tane boyut ölçümlerinde, tüm geometrinin direkt ölçümü yapılarak, bazı parametreler yardımıyla dolaylı

sonuçlara çevrilir. Uygulamalarda doğru partikül boyut ölçüm metodunu seçmek önemlidir. En iyi sonucu elde edecek tek bir metot yoktur.

Çizelge 2.4. Tane boyut ölçüm metotlarında yapılan varsayımlar [24]

| Ölçüm tekniği | Model | Partikül sistemi hakkında yapılan varsayımlar | Modelin diğer parametreleri |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Görüntü tanımlama | Düzlem geometrisi verir | Partiküller küresel, kübik veya herhangi bir şekilde olabilir. | Partikül boyutu ve görüntü boyutu arasındaki ilişki bilgisi |
| Sedimentasyon | Sıvı ortamdaki küresel tanelerin çökme hızı Stoke yasasına göre hesaplanır | Partiküller küreseldir, çöken partikülleri saran sıvı laminar akış halindedir. Sistemdeki tüm partiküller aynı yoğunluktadır. | Partikül yoğunluğu, dağıtıcı ortamın yoğunluğu ve vizkozitesi, analiz sıcaklığı ve yerçekimi ivmesi |
| Statik ışık dağılması | partiküller, verilen ışığı dağıtır | Partiküller küreseldir, optik olarak isotropiktir, çoklu tarama olmaz, | Partiküllerin refraktif indeksi, dağıtıcı ortamın refraktif indeksi, ışığın dalga boyu, ışığın düştüğü paternin boyutu ve pozisyonu |

Uygulamada seçilecek cihaz, ölçülecek malzeme için ve cihazın kullanılacağı ortam için uygun olmalıdır. Tane boyut dağılımının fiziksel özelliklere olan etkilerinden daha sonra ayrıntılı olarak bahsedilecektir.

2.5.2.2. Spesifik yüzey alanı (SSA)

Spesifik yüzey alanını tane boyutu kontrol eder. SSA bize elek analizi, lazer difraksiyonu, sedigrafı gibi diğer yöntemlerle tam olarak ölçülemeyen mikron altı partiküller hakkında bilgi verir.

Partiküllerin yüzey alanı süspansiyona ilave edilen kimyasalların etkinliğini, partiküller arası reaksiyonların etkinliğini, karışımın flokulasyon/deflokulasyon derecesini belirler. Mevcut yüzey alanı tozların partikül boyut dağılımı, partiküllerin şekli, partiküllerin yüzey özellikleri ve partikülün aglomerasyon derecesinin fonksiyonudur [7]. SSA değeri azot gazı adsorpsiyonu (B.E.T) yöntemi kullanılarak ölçülür [28].

2.5.2.3. Metilen mavisi indisi (MBI)

Bu test bir anlamda spesifik yüzey alanının bir ölçümüdür. Daha açık ifadeyle MBI, kil minerallerinin plastiklik üreten yüzey alanı hakkında yaklaşım sunar [7].

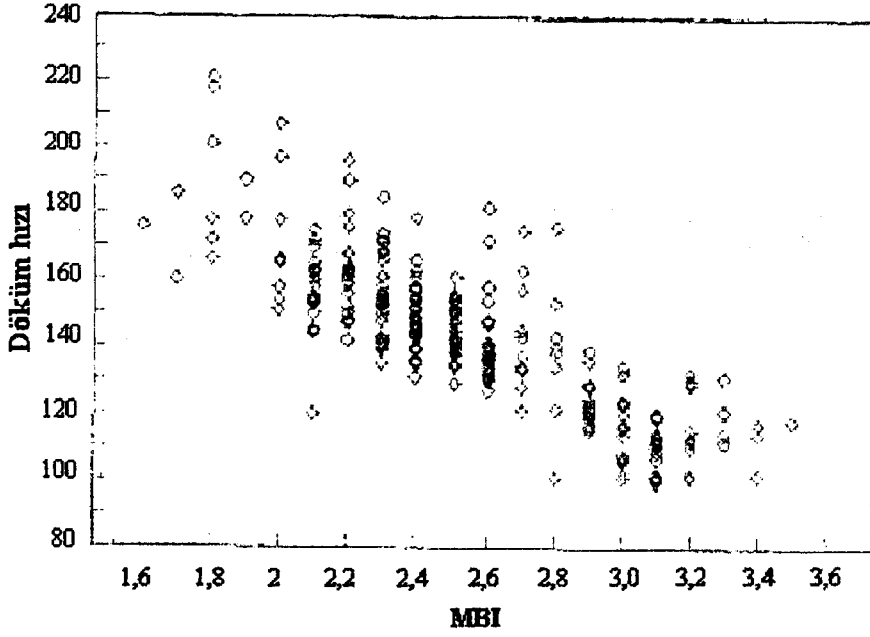
Bu testte metilen mavisi mürekkep, dağılmış kil solüsyonuna ilave edilir. Kil yüzeyi tamamen doyuncaya kadar mürekkebi adsorblar. 1 gr kuru kil için ilave edilen mürekkebin miktarı mg olarak kaydedilir [29].

Kil ve kaolenlerin MBI değeri varken, saf silika ve saf alüminanın MBI değeri yoktur. Bu da bize minerallerin kimyasal yapıları yanında, minerallerin içerdiği iyonların dizilimleri, hammaddenin mineralojik özellikleri ve bunun gibi başka özelliklerin ne kadar önemli olduğunu gösterir [7].

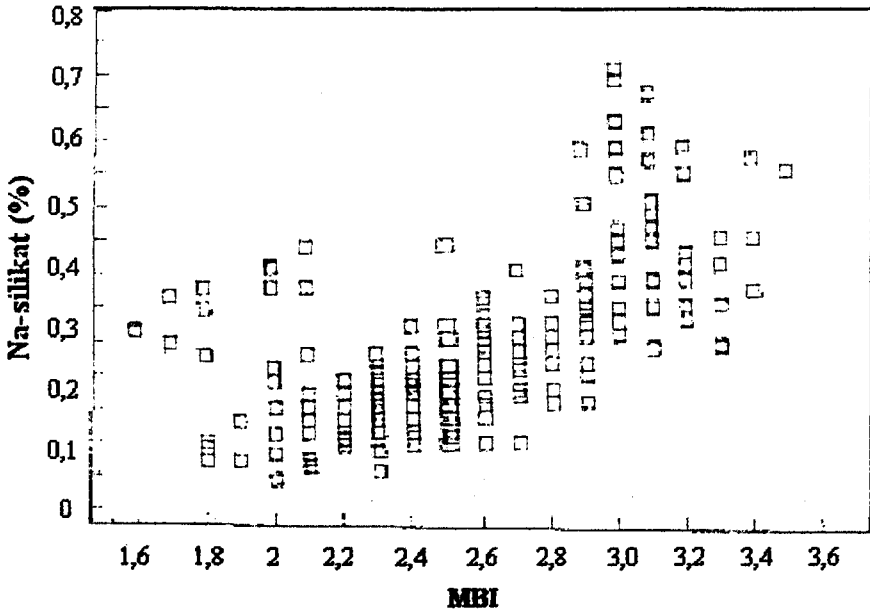
MBI testi düşük katı konsantrasyonlarında yürütülür. Göreceli bir testtir. SSA, MBI ve tane boyut dağılımı birbirine çok bağlı özelliklerdir. Partikül fiziğini anlamak için her biri ayrı ayrı kontrol edilmeli ve birlikte yorumlanmalıdır [7].

Kelly [30], seramik üretiminde kullanılan çeşitli killeri birbirleri ile mukayeseli olarak incelemiştir. Herbirinin mukavemeti, serbest silika içeriği, pişme rengi, döküm hızı, tane boyutu ve minimum vizkozitesi farklıdır. Seçilen 29 adet kil ve kaolenin MBI, TG-DTA, kimyasal, minerolojik, partikül boyut, spesifik yüzey alanı analizi, plastisitesi ve pişme özellikleri incelenmiştir. Doğal olarak en iri kaolenin en yüksek döküm hızı ve düşük yüzey alanı, MBI, vizkozite ve defloklant ihtiyacı olduğu gözlenmiştir.

Benzer şekilde değerlendirildiğinde montmorillonit içeren en ince malzeme tam zıttı özelliklere sahiptir. Bu çalışmada incelenen hammaddeler için MBI ve döküm hızı arasındaki ilişki Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Burada MBI arttıkça, tane boyutunun azalmasına bağlı spesifik yüzey alanının artması sonucunda döküm hızının azaldığı belirgin bir şekilde görülmektedir. Şekil 2.7 ise MBI ve defloklant ihtiyacı arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



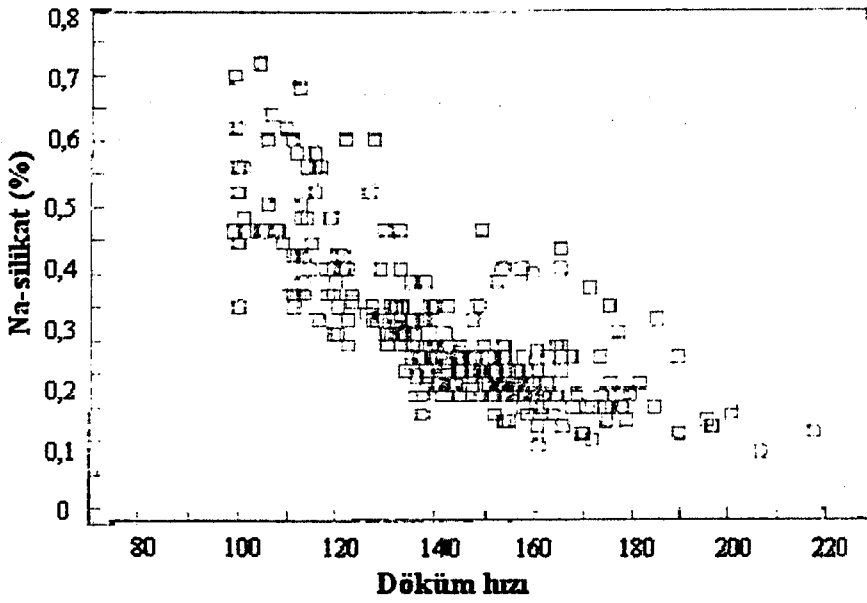
Şekil 2.6. MBI ve döküm hızı arasındaki ilişki (döküm hızının birimi belirtilmemiştir) [30]



Şekil 2.7. MBI ve Na-Silikat ihtiyacı arasındaki ilişki [30]

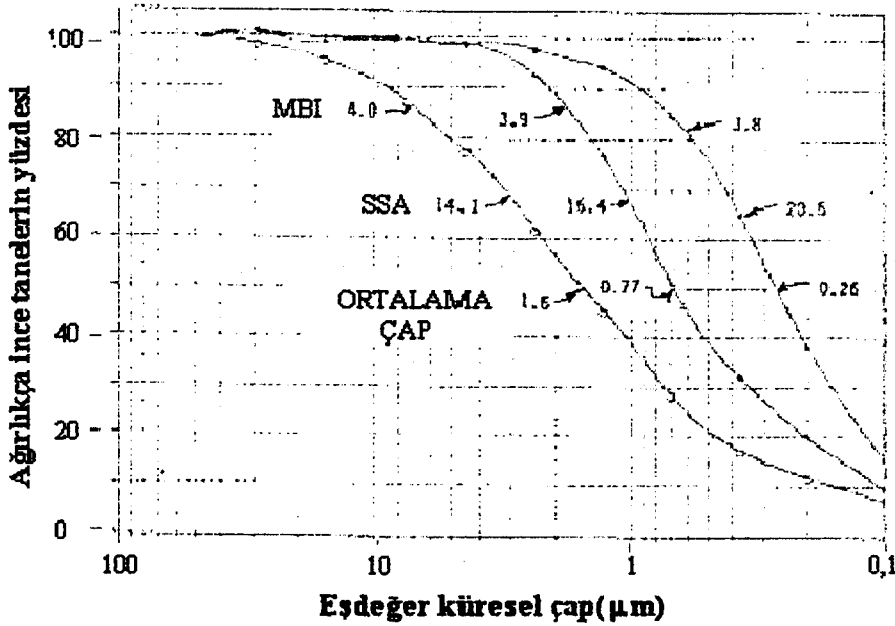
Burada korelasyonun çok düşük olduğu görülmektedir. Ancak yine de spesifik yüzey alanının artması nedeniyle deflokulant ihtiyacının attığı görülmektedir. Şekil 2.8 döküm hızı ve deflokulant ihtiyacı arasındaki ilişkiyi

göstermektedir. Burada yine çok güçlü bir korelasyon olmamakla birlikte, deflokulant ihtiyacı arttıkça döküm hızının azaldığı görülmektedir.



Şekil 2.8. Döküm hızı ve Na-Silikat ihtiyacı arasındaki ilişki (döküm hızının birimi belirtilmemiştir) [30]

Şekil 2.9 MBI, SSA ve PSD arasındaki kabul edilebilir bir ilişkiyi farzetmenin tehlikeli olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.9. MBI ve SSA'nın PSD ile mukayesesi [30]

Kelly [30] bu çalışmada partikül boyutu ve yüzey alanı arasındaki ilişkinin karışık olduğunu vurgulamıştır. İnce kaolenler, iri kaolenlere göre daha yüksek yüzey alanına sahiptirler. Burada 3 farklı numunenin MBI değeri aynı iken BET yüzey alanı % 50 ve eşdeğer küresel çap % 600 farklıdır. Eşit yüzey alanı veya partikül boyutuna sahip, farklı MBI değerleri gösteren kaolenler bulmak zor değildir [30].

2.5.2.4. Deflokulasyon davranışı

Deflokulant ihtiyacı; hammaddelerin suda tamamen açılabilmesi için gerekli deflokulant miktarıdır. Bu özellikler, tane boyut dağılımı, tane şekli, yüzey alanı, smektit ve mika gibi safsızlıklara bağlıdır.

Bir kilin tek başına gösterdiği deflokulasyon davranışı, çeşitli oranlarda bir çamura karıştırıldığında deflokulasyon davranışı ile aynı olmayabilir [21]. Ancak ince tane yapıları nedeniyle killer en yüksek SSA değerine sahip olduğu için temelde çamurun reolojisini, killerin reolojisi belirler.

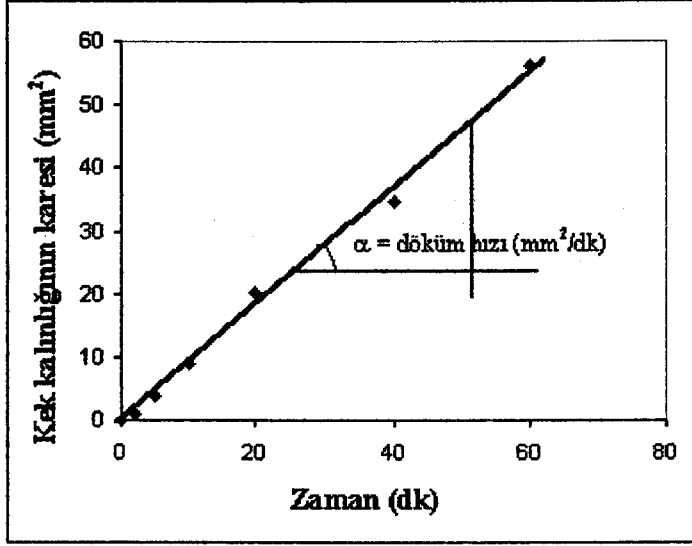
2.5.2.5. Döküm (filtrasyon) hızı

Döküm veya filtrasyon hızı; döküm çamurunun sabit basınç altında (kapilary emiş, orta veya yüksek basınç) kalıp duvarında oluşturduğu kekin oluşum hızını ifade eder.

Döküm hızını ölçmek için değişik ölçüm yöntemleri kullanılmaktadır. Kullanılan en pratik yöntemde, belirli bir süre (60 dk) alçı kalıpta bekletilen çamur boşaltılır ve 30 dakikalık süzülme süresinden sonra oluşan kekin kalınlığı çamurun 1 saatte aldığı kalınlık değeri olarak ifade edilir.

Diğer yaygın bir yöntem döküm hızı katsayısı ile ifade edilir [31]. Burada döküm hızı incelenecek olan çamur, 6 farklı alçı kalıp çanağına dökülür. Sırasıyla 2, 5, 10, 20, 40 ve 60 dakika süre ile kalınlık alması sağlanır. Elde edilen kekler kurutularak kalınlıkları ölçülür. Zamana karşılık kek kalınlığının karesi grafiğe geçirilir. Bu grafikten elde edilen doğrunun eğimi bize mm^2/dk cinsinden döküm hızı katsayısını verir. Şekil 2.10'da bir örnek gösterilmiştir.

Bazı çalışmalarda, döküm hızını ölçmek için filter pres kullanılmıştır. Bu yöntemde sabit basınç altında, sabit sürede oluşan kekin ağırlığı ölçülerek döküm hızı incelenmiştir. Benzer prensipte, Baroid filtre kullanılarak da döküm hızının incelendiği görülmüştür [32].



Şekil 2.10. Sağlık gereçleri çamuru için döküm hızı katsayısı ölçümü

Döküm hızı da, deflokulant ihtiyacında olduğu gibi, tane özelliklerine çok bağlıdır. Örneğin, ince taneli kaolenler düşük döküm hızı değerleri verirler. İnce partiküller kalıp yüzeyini kaplayarak, geçirgenliği düşük bir tabaka oluştururlar ve böylece filtrasyon hızı azalır. Yüksek yüzey alanları nedeniyle simektit ve bozunmuş mika varlığında, döküm hızı ve tane boyut dağılımı arasındaki ilişkiyi anlamak zorlaşır.

Döküm hızını aspect oranı da kontrol eder. Geniş ve ince plakalardan oluştuğu için yüksek aspect oranına sahip olan killer, tıpkı ince partiküller gibi kalıp yüzeyini kaplayarak filtrasyon hızını düşürürler [33]. Çamurun döküm hızı bu çalışmanın ana konusundan biridir, etkileyen parametreler ayrıntılı olarak 3. bölümde incelenmiştir.

2.5.2.6. Ham ve pişmiş renk

Hammaddelerin ham renkleri organik karbon, Fe^{+3} ve Ti^{+4} içeriği hakkında bilgi verir [28]. Elzea ve arkadaşlarına göre [33], organik karbon içeren killerin ham renkleri gridir ve pişme rengini de etkiler, organik malzemelerin ısıl bozunmasına bağlı olarak, yüksek organik karbon içeren killerin, az miktarda içerenlere göre daha beyaz piştiğini belirtmişlerdir. Bu konuda ayrıntılı bilgi yoktur ancak pratikte tam tersi durumla karşılaşmaktadır. Organik karbon

çamurun plastisitesini olumlu yönde etkilerken, pişme esnasında çeşitli hatalara yol açtığı için dikkatli olunmalıdır.

Fe^{+3} ve Ti^{+4} içeriği pişmiş rengi de etkiler. Hematit (Fe_2O_3), götit ($HFeO_2$) ve anatas (TiO_2) içeriği pişme rengini kontrol eder. Hammaddede bulunan mineral safsızlıkları için bazı genellemeler yapılmaktadır. Partikül boyutu artarken, genellikle mika ve kuvars seviyesi artar, demir ve titanyum safsızlıkları azalır. Bu nedenle beyaz pişen hammaddelerin tane dağılımları genelde yüksektir [34].

2.5.2.7. Kuru mukavemet (MOR)

Seramik sağlık gereçleri üretiminde büyük ve kompleks şekilli ürünlerin rötüş, sırlama ve aktarma işlemleri esnasında kırılmaya ve çatlamaya karşı dirençli olması açısından kuru mukavemet değeri önemlidir. Kuru mukavemet değeri ayrıca killerin ve bünyenin plastikliği hakkındada fikir verir. Killer bünyenin kuru mukavemetini geliştirmek için kullanılırlar. Bünye için gerekli mukavemet ihtiyacı görecelidir [28].

2.5.2.8. Kuruma küçülmesi

Nihai ürünün boyutlarını ayarlamak için önemlidir. Ancak daha da önemlisi, kuruma küçülmesi kurumaya ve mekanik gerilmelere duyarlı olduğu için bünye formülasyonunda göz önünde bulundurulmalıdır [28].

2.5.2.9. pH

Sıvının asitlik ve alkalinitesini gösterir. Genelde kil süspansiyonlarının pH'ı 4,2 ile 7 arasındadır. Zayıf asit olarak davranırlar. Bu bilgi bize kullanılacak ilavelerin cinsi, miktarı ve üretilen çamurun ideal vizkozitesi hakkında bilgi verir [28].

2.5.2.10. Elek analizi

Elek analizi, iri olan silika içeriği ve lignit miktarı hakkında bilgi verir. Geleneksel seramiklerin üretiminde pratik olarak elek bakiyenin gözle incelenmesi önemlidir. Bakiyenin kuvars, organik ve manyetik demir içeriği gözle inceleme ve bakiyenin tek başına pişirilmesi sonucu tecrübeye bağlı olarak anlaşılabilir. Elek analizi, ateş zaiyatı ve karbon içeriği birlikte düşünülmelidir [28].

2.5.2.11. Çözünür tuz- sülfat

Çözünür sülfatlar çamurun deflokulasyon derecesini etkilediği için miktarı ve değişkenliği iyi kontrol edilmelidir [21].

2.5.2.12. Plastiklik suyu

Kil tanelerinin tamamının yüzeyinin ıslanması için gerekli olan su miktarıdır. Göreceli bir analizdir. Bu değer yükseldikçe plastiklik artmaktadır. Ayrıca bu değer yüksek olması kilin daha ince taneli olduğunu da gösterir [28]. Plastisite bünye için çok kritik bir özellik olmasına rağmen, karakterize edilmesi en zor özelliktir [35].

2.6. Kullanılan yardımcı malzemeler

Çok fazla miktarda ticari kimyasal mevcuttur. En yaygın olarak kullanılan Na-silikattır. Na-silikat saklanırken donma noktası üzerinde tutulmalıdır. Aksi halde SiO_2 solüsyondan ayrılacak ve böylelikle $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ oranı değişecektir.

Na_2CO_3 'ın kullanımı ile ilgili yapılan çalışmalar daha ayrıntılı olarak bölüm 4.5.2'de verilmektedir.

Eğer killer, dolayısıyla da bünye, yeterince kolloidal organik madde içermiyorsa huminatlar ve tannatlar kullanılabilir.

Son yıllarda sodyum ve/veya amonyum poliakrilat tuzlarının kullanımı önemli şekilde artmıştır. Pahalı olmasına rağmen etkileri çok hızlıdır ve silikat/soda oranına göre kalıcılığı daha fazladır. Bu nedenle son ince ayarlarda oldukça kullanışlıdır. Birçok tüvenan hammaddeler, özellikle killer yüksek miktarlarda çözünen tuzlar içerebilir. Böyle çözünen tuzlar elektrolit gibi davranır ve çamur reolojisi üzerine etkileri büyüktür. Çözünür tuzların problem olması durumunda % 0,1'e kadar BaCO_3 ilavesi yapılarak, problemlerin en yaygın nedeni olan sülfat ve kloridlerin ayrışması ve çözünmeyen BaSO_4 veya BaCl_2 formunda çökmesi sağlanır [36].

3. REOLOJİ

Aşırı kayma oranlarında kalan sıvılar ve süspansiyonlar reolojinin konusunu oluşturur. Reoloji birçok bilim dalında önemli bir konudur.

Seramik biliminde reoloji, kayma oranının bir fonksiyonu olarak viskoz davranışın incelenmesi şeklinde tanımlanır. Bir atomizer, veya bir sır tabancasındaki nozül yüksek bir kayma aracı iken kahveyi karıştıran bir kaşık ise düşük bir kayma aracıdır [7].

Basit sıvılarla, kolloidal süspansiyonlar arasındaki en önemli fark süspansiyonların partiküller içermesidir. Askıdaki partiküller;

- Belli bir düzende yerleşir,
- Birbiriyle çarpışabilir,
- Pompa ve borularda aşınma yapabilir,
- Yığılma yaparak problemlere neden olabilir,
- Akış ve karıştırma işlemleri esnasında kırılabilir [37].

Kolloidal süspansiyonlar 1nm - 1µm boyut aralığında partiküller içerirler. Sahip oldukları yüksek yüzey enerjileri nedeniyle termodinamik olarak kararsızdırlar. Tüm kolloidal sistemlerin ayırt edici özelliği, yüksek alan/hacim oranına sahip olması nedeniyle, partiküller ve dağıtıcı ortam arasındaki temas alanının büyük olmasıdır. Kil -su sistemleri yoğun olarak çalışılan ilk kolloidal sistemlerdir [38].

Dağılmış faz ile dağıtıcı ortam arasındaki ara yüzeylerde, adsorpsiyon ve elektriksel çift tabaka etkileri gibi karakteristik yüzey özellikleri mevcuttur ve sistemin bir bütün olarak fiziksel özellikleri üzerinde çok önemli rol oynarlar. Partikül-partikül, partikül-dağıtıcı ortam etkileşimleri temelde ara yüzeyin bir kaç moleküler tabaka kalınlığındaki kısmında bulunan malzeme tarafından belirlenir [38,39].

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

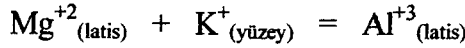
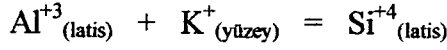
Dağıtıcı ortamla, partikül yüzeyi dengede olduğunda, partikül yüzeyindeki yük nötrdür. Bu nötrlüğün yakalandığı pH değeri sıfır yük noktasıdır (PZC). PZC yüzeyin asit veya baz karakterini gösterir ve her bir oksit için farklıdır [15].

Izoelektrik noktası (IEP) ve PZC hemen hemen aynı olmalarına rağmen aralarında bazı farklılıklar vardır. PZC katı maddenin net yüzey yükünün sıfır

olduğu noktayı gösterirken, IEP kayma alanındaki zeta potansiyelinin elektrokinetik ölçümlerde sıfırı gösterdiği nokta olarak tanımlanmaktadır. Spesifik adsorbsiyonun olmadığı durumlarda IEP ve PZC aynıdır [40].

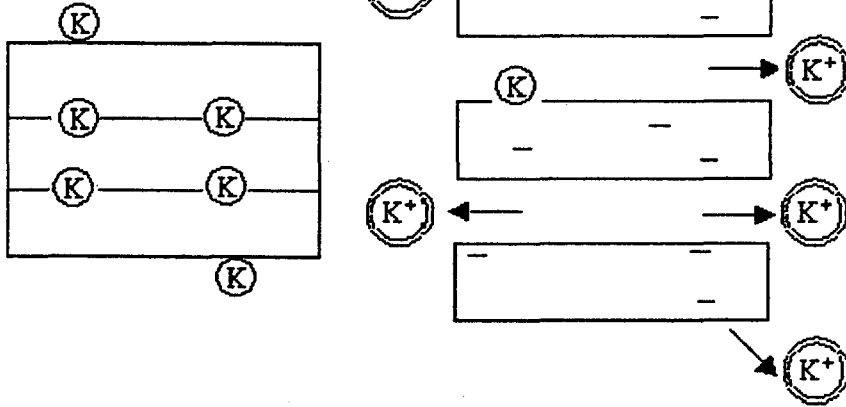
Malzemelerin çoğu su ile temas ettiklerinde, yüzeylerinde elektriksel yüzey yükü meydana gelir. Yüzeyde yük oluşumu 3 mekanizma ile olur.

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



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

Kil tabakaları



Şekil 3.1. Adsorplanmış alkali iyonlarının serbest kalmasıyla kil partiküllerinin yüklenmesi [15]

Bu tür şarjlanma davranışından dolayı, kil plakalarının ana yüzeyleri daima pH'dan bağımsız olarak eksi yüklüdür. Kenarlar ise pH'a bağlı olarak artı yükle yüklenir. Kararlılık için kenar ve ana yüzeylerin aynı yüke sahip olması gerekir. Bu da ortam pH'ının kilin 5-7 arasında olan IEP değeri üzerinde olması ile sağlanır [39].

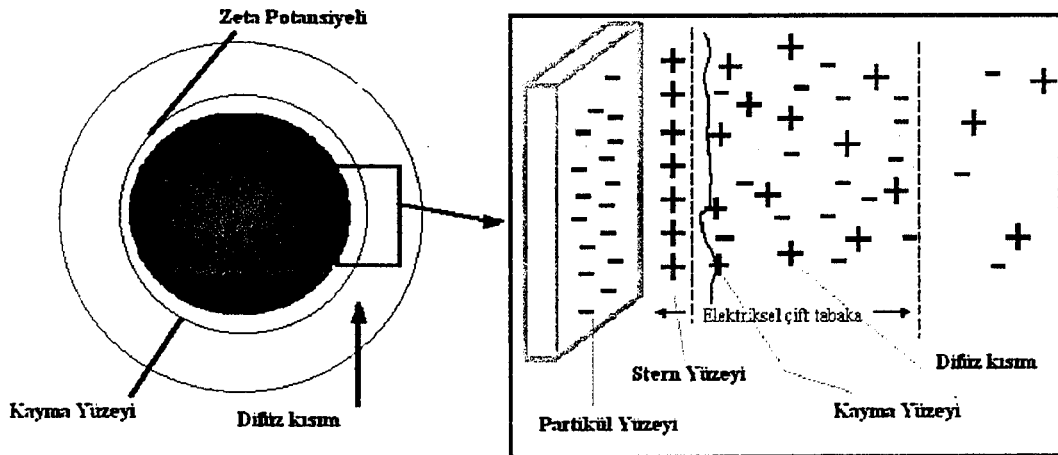
2- Sulu ortamla kimyasal reaksiyon: Yüzeysel hidrasyona uğrayan oksitlerin sulu ortam içinde yüzeysel kimyası oluşan reaksiyonlarla değişir. Bunlar, H^+ ve OH^- iyonları ile olan reaksiyonlardır. OH^- ve H^+ partikül yüzeyindeki yükün cinsini belirlediğinden, potansiyel saptayıcı iyonlar olarak adlandırılır. H^+ iyonlarının ilavesi pH'ı azaltır ve nötr yüzeyin protonlaşmasına, dolayısıyla artı olarak yüklenmesine sebep olur. OH^- iyonlarının ilavesi yüzeyden hidrojen uzaklaştırarak eksi yüzeysel yüküne sebep olur. Bu durumda, pH PZC noktasından daha büyüktür. Genellikle bir tanenin yüzey reaksiyonu PZC'de minimumdur.

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

Sıvı içinde katı-sıvı ara yüzeyi boyunca potansiyel farkını üretmede kritik rol oynayan ve partiküllerin yüzey yükünü oluşturan iyonlar potansiyel belirleyici iyonlar olarak adlandırılır [23].

3.2. Elektriksel Çift Tabaka Teorisi

Kolloidal teoriye göre partiküllerin yüzeyinde yük potansiyeli üreten elektriksel çift tabaka vardır. Seramik çamurlarının flokulasyon ve deflokulasyon derecesini kontrol etmek ve kararlılığını sağlamak elektriksel çift tabaka ile mümkün olur. Şekil 3.2'de çift tabaka modeli şematik olarak gösterilmiştir [41,42].



Şekil 3.2. Çift tabaka modeli ve zeta potansiyeli [41,42]

Yüzey yükü, polar ortamdaki yüzeye yakın olan iyonların dağılımını etkiler. Zıt yüke sahip iyonlar yüzeye doğru çekilirken, yüzeye aynı yükteki iyonlar yüzeyden itilir. Bu durum elektriksel çift tabakanın oluşmasına sebep olur. Partikül yüzeyine yakın ve güçlü tutunmuş olan iyonlar Stern tabakasını oluşturur. Stern tabakası ve dağılık tabaka arasındaki ara yüzey, kayma yüzeyi ve kayma yüzeyindeki potansiyel, zeta (ξ) potansiyeli olarak adlandırılır. Zeta potansiyelini ölçmek için, elektrokinetik metotlar kullanılır. Bir elektrik alan içindeki yüklü partiküller zeta potansiyeline bağlı olarak hızla hareket ederler. Tanelerin seyreltik bir çözelti içinde elektroforetik hareketliliğinin bu şekilde ölçülmesiyle zeta potansiyeli bulunur.

Elektriksel çift tabaka, partikül yüzeyi etrafında adsorbe olmuş iyonları içeren iç tabaka ve iyonların elektriksel kuvvetler ve termal hareketlerin etkisi ile yayıldığı difüz kısımdan oluşur. Elektriksel çift tabaka teorisi, iyonların bu dağılımı ve şarj olmuş yüzeyin etrafındaki elektriksel potansiyelin büyüklüğü ile ilgilidir. Yüzeyden itibaren şarj dağılımı (Ψ);

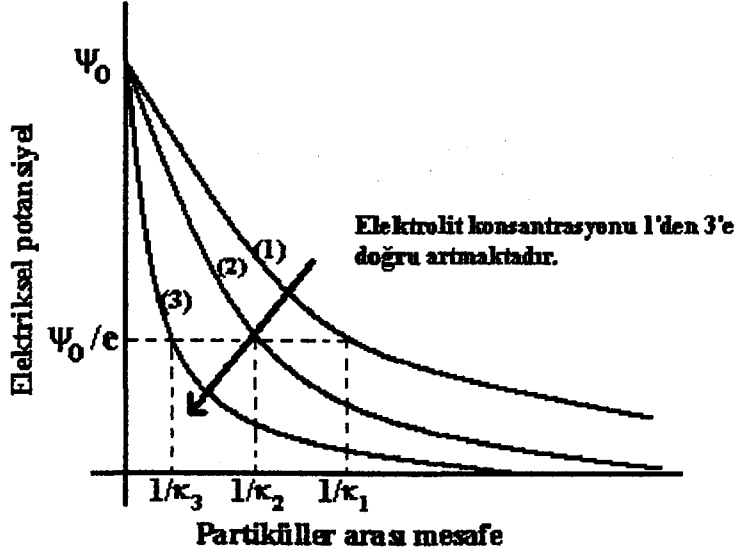
$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa \cdot \chi) \quad (3.1)$$

şeklinde. ψ_0 yüzeydeki potansiyeli, χ mesafeyi, κ ise çift tabaka kalınlığını ifade etmektedir. Burada;

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

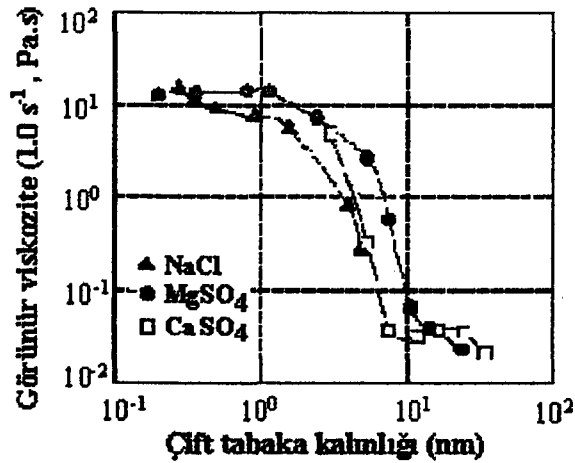
olarak verilirken, Avagadro sayısı (N_A), elektron yükü (e), elektrolit konsantrasyonu (c), Debye Hückel parametresi (ϵ), elektrolitteki zıt iyon yükü (NaCl için $z=1$, MgSO_4 için $z=2$), sıcaklık (T) terimleri ile ifade edilir.

Yüzey potansiyeli yüzeyden uzaklaştıkça eksponansiyel olarak azalır. Şekil 3.3'de görüldüğü gibi artan elektrolit konsantrasyonu κ 'yı artırmakta, dolayısıyla $1/\kappa$ 'yı azaltmaktadır. Difüz tabakanın kalınlığı $1/\kappa$ 'ya eşittir ve yaklaşık olarak partikül etrafındaki şarj bulutunun boyutuna eşittir. $1/\kappa$ 'nın azalması demek çift tabakanın sıkışması anlamına gelir. Belirli elektriksel çift tabaka kalınlıklarında koagülasyon meydana gelir. Killerde aşırı elektrolit miktarlarında çamurun dönmesi, +2 değerlikli katyonların vizkoziteyi artırmaları ve Al^{+3} 'ün çok az miktarının bile koagülasyona neden olması bu yüzdendir.



Şekil 3.3. Değişik elektrolit konsantrasyonlarında çift tabaka kalınlığına bağlı olarak yüzey potansiyelinin değişimi [42]

Şekil 3.4'de Debye-Hückel yasası ile hesaplanmış olan çift tabaka genişliğine bağlı olarak viskozite değerleri verilmiştir [43]. Burada spesifik katyon adsorpsiyonunun olmadığı varsayılmıştır.

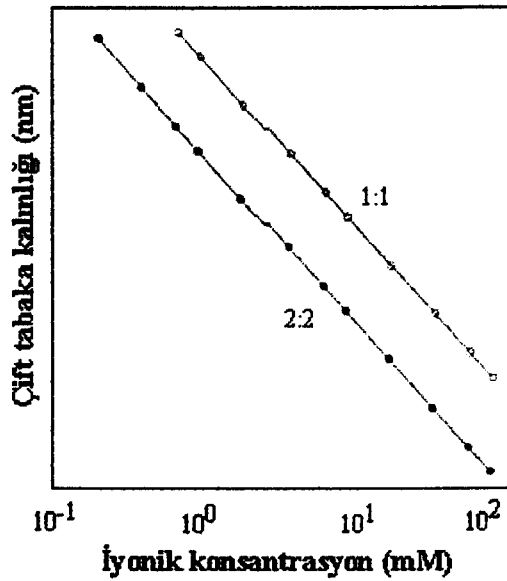


Şekil 3.4. Debye-Hückel yasasına göre hesaplanan çift tabaka -viskozite ilişkisi [43]

Çift tabaka kalınlığı için Debye Hückel yaklaşımı simetrik elektrolitlerin kullanımına dayanır. Bu nedenle asimetrik elektrolitlere uygulanamaz. Örneğin

NaCl veya MgSO₄ gibi tuzlar 1:1 veya 2:2 şeklinde simetriktir. Na₂SO₄ veya CaCl₂ gibi 1:2 ve 2:1 olan tuzlar asimetrik elektrolitlerdir.

Kolloidal teoriye göre, verilen bir süspansiyonun koagülasyonu, iyonik konsantrasyonunun bir fonksiyonu olan spesifik bir çift tabaka kalınlığında ve etkisiz bir elektrolit yükünde oluşmalıdır. Şekil 3.5'de 1:1 elektrolit NaCl ve 2:2 elektrolit MgSO₄ için hesaplanan çift tabaka kalınlığı görülmektedir. Burada çift tabaka kalınlığı 1:1 elektrolitle karşılaştırıldığında 2:2 elektrolit için çok düşüktür. Bu nedenle çift tabaka kalınlığını sıkıştırmak için gerekli olan NaCl konsantrasyonu daha yüksektir.



Şekil 3.5. İyonik konsantrasyonun çift tabaka üzerindeki etkisi [6]

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

Sonuç olarak, reolojideki değişiklikler çift tabaka kalınlığını değiştirir ve zeta potansiyeli ölçüleriyle koagülasyon mekanizması anlaşılabilir [6]. Çift tabaka kalınlığının genişlemesi kuruma küçülmesinde istenmeyen sonuçlara neden olabileceği belirtilmiş ancak bu konuda daha ayrıntılı açıklama yapılmamıştır [38].

3.3. Çamurların Kararlılığı

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

Sıvı içinde askıda kalan bir partikülün efektif Hamaker sabiti (A_{eff}) partiküller arasındaki van der Waals çekim kuvvetlerinin şiddetini belirler [8]. Çekim enerjisi E_A aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_A = -A a / 12d \quad (3.3)$$

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

a = Partikül yarıçapı

d = Partiküller arası mesafe

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

Çizelge 3.1. Kaolinit, silika ve alümina için efektif Hamaker sabitleri [8]

| Malzeme | Efektif Hamaker sabiti (J) |
|--------------------|----------------------------|
| Kaolinit | $1,8 \times 10^{20}$ |
| Ergimiş Silika | $0,83 \times 10^{20}$ |
| Kuvars | $1,7 \times 10^{20}$ |
| α - Alümina | $5,32 \times 10^{20}$ |

A_{eff} değeri nedeniyle, kaolinit partikülleri doğal olarak, alüminaya göre daha kolay dağılırlar. Süspansiyon kararlılığı için daha düşük zeta potansiyeli gerektirir ve süspansiyon kararlılığı için geniş bir pH aralığı mevcuttur. Kaolinit partikülleri geniş bir pH aralığında eksi zeta potansiyeline sahiptir ve muhtemelen zeta potansiyeli alümina ve silikanın arasında kalır [8].

İki partikül birbirine yaklaştığında elektriksel çift tabaka etkileşiminden dolayı birbirlerini iterler. İtme enerjisi E_R aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_R = 2\pi\epsilon a \xi^2 \exp(-\kappa d) \quad (3.4)$$

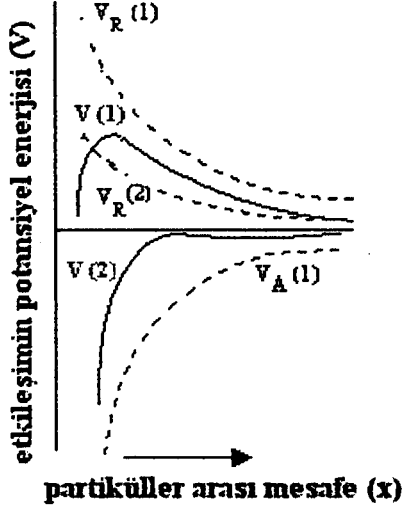
Burada, ϵ = Dielektrik sabiti
 a = Partikül yarıçapı
 ξ = Yüzey potansiyeli
 κ = Çift tabaka kalınlığı
 d = Partiküller arası mesafe

Bu durumda E_R 'yi etkileyen parametreler yüzey potansiyeli ve çift tabaka kalınlığı (κ)'dır. Kolloidal kararlılık partiküller arası toplam potansiyel enerji ile belirlenir.

$$V_{\text{toplam}} = V_{\text{vdW}} + V_{\text{elekt}} + V_{\text{sterik}} + V_{\text{yapısal}} \quad (3.5)$$

V_{toplam} = Toplam potansiyel enerji
 V_{vdW} = Partiküller arasındaki Van der Waals etkileşimine bağlı olan çekici potansiyel enerji
 V_{elect} = Partikül yüzeyindeki elektrostatik yükün sonucunda oluşan itici potansiyel enerji
 V_{steric} = Partikül yüzeyine adsorbe olmuş polimerik yapıların partiküller arasındaki sterik etkileri sonucu ortaya çıkan itici potansiyel enerji
 $V_{\text{yapısal}}$ = Çamur kararlılığını arttırabilen veya düşürebilen, karışım içinde adsorbe olmamış türlerin varlığı sonucu oluşan potansiyel enerji

Bu eşitlikteki ilk iki terim DLVO teorisini oluşturur [15]. Bu teori polar sıvı içindeki kolloidal partiküllerin kararlılığını belirler ve modern kolloid biliminin köşe taşıdır. DLVO teorisi, süspansiyon içinde flokulasyona sebep olan van der Waals çekici kuvvetleri ve elektrikselsel çift tabaka etkileşiminden meydana gelen itici kuvvetleri Şekil 3.6'da görüldüğü gibi birleştirir.



$$V(1) = V_A + V_R(1)$$

$$V(2) = V_A + V_R(2)$$

Şekil 3.6. Aynı çekme kuvvetine (V_A) ve iki farklı itme ($V_R(1)$ ve $V_R(2)$) kuvvetine sahip süspansiyonlarda etkileşim enerjisinin değişimi. $V(1)$ sistemi kararlı iken, $V(2)$ 'de itme için herhangi bir kuvvet mevcut değildir [15].

Partiküller arası potansiyel enerji bariyeri, termal enerji bariyerinden büyük ise sistem kararlıdır. Aksi halde koagülasyon meydana gelir [7]. Yani elektriksel olarak stabilize olmuş çamurlar kinetik olarak stabil olan sistemlerdir. Pratikte yalnızca elektrostatik stabilizasyon ile kararlı süspansiyonlar yapmak zor olabilir. Partikül çözünürlüğü, çalışılan pH aralığı ile sınırlıdır [38].

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

Stokes yasasına göre sıvı içindeki partiküllerin çökme davranışı aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir:

$$V = \frac{h}{t} = D^2 \frac{(\rho_p - \rho_L)g}{18\mu} \quad (3.6)$$

Burada,

V = çöken partiküllerin hızı

ρ_L = sıvı ortam yoğunluğu

h = t zamanında çöken partikül

t = çökme zamanı

D = partikül çapı

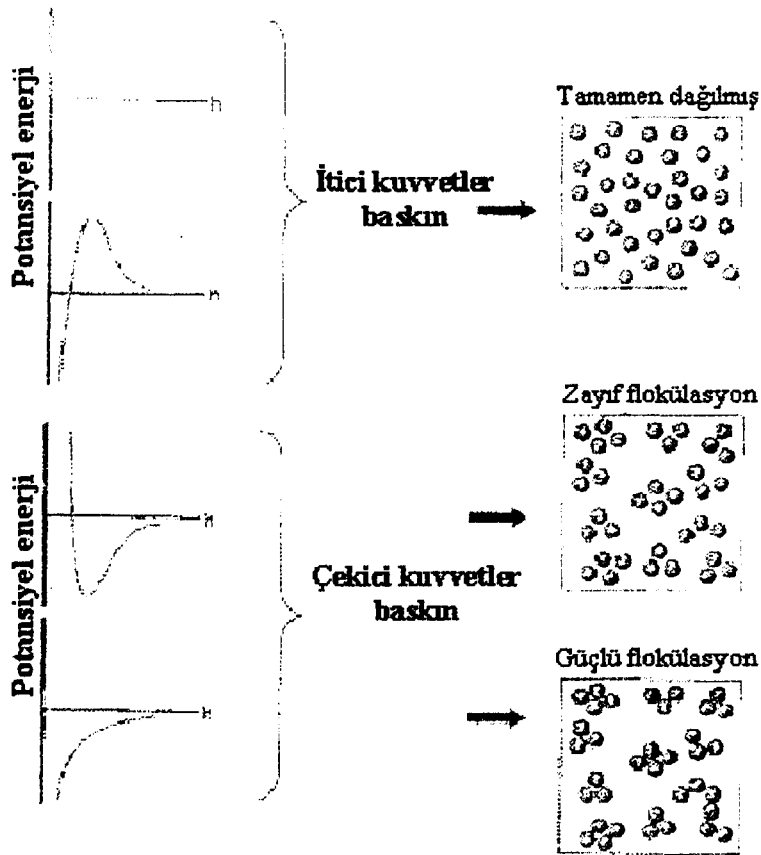
g = yer çekimi katsayısı

ρ_p = partikül yoğunluğu

μ = sıvı ortam vizkozitesidir.

Stokes yasası, yüksek katı konsantrasyonlarında partiküller birbirinin çökmesini engelliyorsa kullanılmaz. Ayrıca koloidal partiküller için de kullanılmaz. Çünkü kolloidler Brownian hareketlerinin etkisi altındadır. Brownian hareketi yerçekimi etkisi ile çökme eğiliminde olan kolloidleri düzensiz olarak aşağı, yukarı ve yanlara doğru her yönde hareket ettirir [37].

Şekil 3.7'de görüldüğü gibi koloidal süspansiyonlar tamamen dağılmış, zayıf floküle olmuş veya güçlü floküle olmuş durumda hazırlanabilir.



Şekil 3.7. Partiküller arası toplam potansiyel enerji ve bunun sonucunda oluşan süspansiyon yapısının şematik olarak gösterimi [38]

3.4. Yoğun Süspansiyonlarda Reolojik Özellikler

Vizkozite, kayma gerilmesi ve kayma oranı arasındaki ilişki olarak tanımlanır. Sıvı süspansiyonlarda akışkanlığın bir göstergesidir. Birimi mPa.s'dir. Görünür vizkozite ise spesifik bir kayma oranında ölçülen vizkozitedir. Düşük katı konsantrasyonundaki çamurların relatif vizkozitesi için Einstein eşitliği [37] kullanılabilir.

$$\mu_r = 1 + 2,5C \quad (3.7)$$

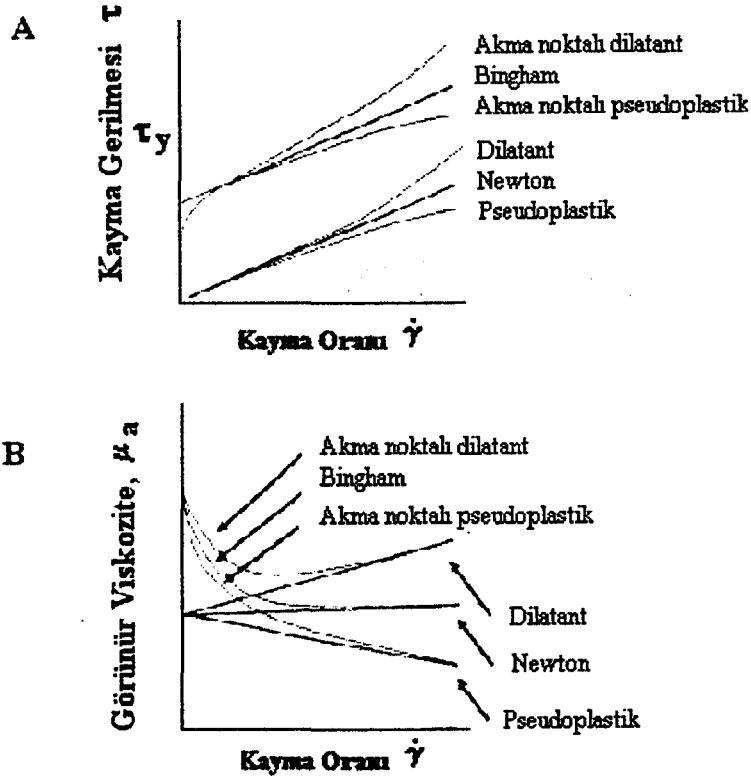
Burada, μ_r = relatif vizkozite (çamur vizkozitesinin, taşıyıcı sıvı vizkozitesine oranı)

C = partiküllerin hacim konsantrasyonudur.(%)

Partiküllerin hacim konsantrasyonu düşük olduğunda; süspansiyonun vizkozitesi, taşıyıcı sıvı vizkozitesine yakındır. Böyle bir durumda süspansiyonun vizkozitesini sıvı belirler. Yüksek katı konsantrasyonlarında, süspansiyonların vizkozitesini partikül fraksiyonu etkiler. Bu nedenle yüksek katı konsantrasyonlarında Einstein eşitliği uygulanmaz. Her süspansiyonun bir maksimum katı konsantrasyon değeri mevcuttur. Maksimum katı konsantrasyonunda, temas halindeki partiküller tekrar eden bir ağ yapısı oluşturur ve partiküller arasındaki mesafe azalır ve partiküller süspansiyonda hareket edemeyecek duruma gelir. Yüksek katı konsantrasyonlarında, çok fazla partikül ve çok az su varlığında akış sağlanır. Yüksek katı konsantrasyonlarında süspansiyon terimi kullanılmamaya başlanır.

Altı adet zamandan bağımsız ve iki adet zamana bağımlı reolojik davranış vardır. Şekil 3.8, altı adet zamandan bağımsız reolojiyi 2 farklı şekilde göstermektedir.

Şekil 3.8 a, altı adet reolojik özelliğin kayma oranı-kayma gerilmesi grafiğini göstermektedir. Şekil 3.8 b'de ise, altı adet reolojik özelliğin kayma oranı-görünür vizkozite grafiğini göstermektedir. Şekil 3.8 b'de, kayma oranının fonksiyonu olarak sabit vizkozite gösteren tek eğri Newton sıvısıdır. Diğer Newton olmayan beş adet sıvı kayma oranı değişikçe farklı vizkoziteler göstermektedir.

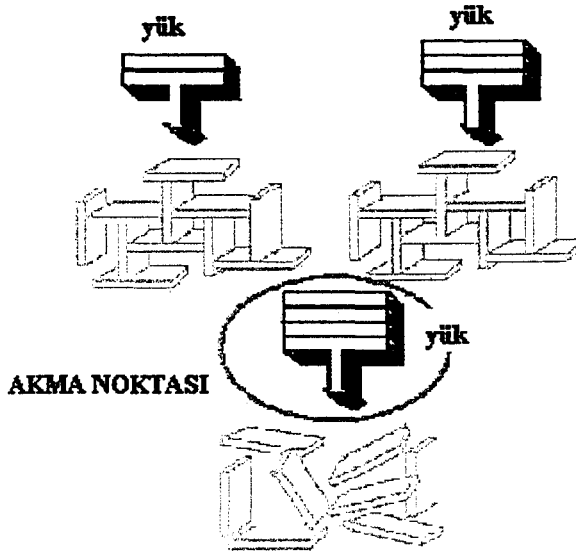


Şekil 3.8. Zamandan bağımsız reolojiler (A) kayma oranı ile kayma gerilmesinin değişimi , (B) kayma oranı ile görünür vizkozitenin değişimi [7]

Zamandan bağımsız sıvılar ve süspansiyonlar ilk kayma oranı uygulandığında gösterdikleri kayma gerilmesini 10 dakika sonra da gösterirler. Değişen kayma oranlarında farklı kayma gerilmeleri üretmelerine rağmen zamana bağlı olarak kayma gerilmesi değişmez. Zamana bağlı sıvılar ve süspansiyonlar ise zamanla ve değişen kayma oranlarıyla görünür vizkoziteleri değişir. Seramik süspansiyonların viskozitesi zamana bağlıdır [7].

3.4.1. Akma noktası (yield value)

Killerin kolloidal yapısı akma noktası olarak adlandırılan değeri sağlar. Şekil 3.9'da görüldüğü gibi, akma noktası çamur bekletildiğinde oluşan yapının kırılma direnci olarak ölçülür. Kolloidal malzemelerde bünye içindeki van der Waals kuvvetlerine bağlı olarak oluşan jelleşme sonucu akma gerilmesi oluşur. Kil bazlı seramik sistemlerinde çok yaygındır. Akma gerilmesi çökmeyi engelleyecek kadar büyük olmalıdır. Fakat çamurun transfer hatlarında akmasını engelleyecek kadar büyük olmamalıdır.



Şekil 3.9. Akma noktasının şematik gösterimi [44]

Şekillenmiş bünye yapısında düzenli bir çökme sağlamak yerine, eşmerkezli katmanlar içinde kısa aralıklarla çökme oluşabilir. Partiküller Şekil 3.10'daki gibi iç içe girerek uzayıp kısalan tabakalar oluşturur. Bu tip davranış, uygulanan gerilmeler akma noktasının hemen üzerindeyken ve düşük kayma oranlarında oluşur.



Şekil 3.10. Porselen bir bünyede kırılma yüzeyi [7]

3.4.2. Newton sıvılar

Sıvılarda Newton olarak adlandırılan kategori su ve diğer basit sıvıları içerir. Newton sıvılarda kayma gerilmesi her zaman kayma oranı ile doğru orantılıdır. Bu oran vizkoziteyi verir.

$$\mu = \tau / \gamma \quad (3.8)$$

Burada, μ = Newton vizkozitesi
 τ = Kayma gerilmesi
 γ = Kayma oranı

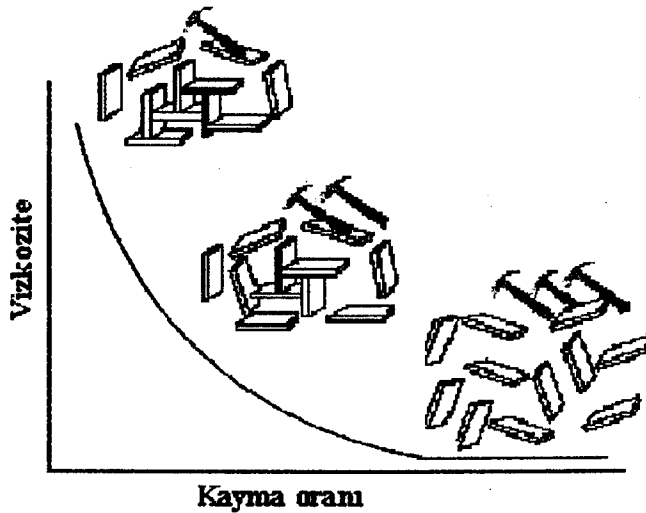
Yoğun süspansiyonlar Newton davranışı göstermezler, kayma gerilmesi, her zaman kayma oranı ile doğru orantılı değildir. Böyle sıvılara Newton olmayan sıvılar denir. Newton olmayan sıvıların vizkoziteleri genellikle görünür vizkozite olarak ifade edilir.

$$\mu_a = \tau_i / \gamma_i \quad (3.9)$$

Burada, μ_a = Görünür vizkozite
 τ_i = Sabit bir zamandaki kayma gerilmesi
 γ_i = Sabit bir zamandaki kayma oranı

3.4.3. Pseudoplastiklik

Pseudoplastiklik veya kayma incelmesi davranışı; artan kayma oranlarıyla görünür vizkozitenin azalmasıdır. Şekil 3.11'de görüldüğü gibi kayma oranı yeterince artırıldığında, görünür vizkozite sonsuz küçük bir değere kadar düşmeye devam etmektedir.



Şekil 3.11. Pseudoplastik bir çamurun kayma oranı-vizkozite değişimi [44]

Seramik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan katı konsantrasyonunda bünyeler pseudoplastik (kayma incelmesi) davranırlar ve genelde tiksotropik davranış gösterirler. Ancak her pseudoplastik çamur tiksotropik değildir. Eğer akış eğrisinin şekli biliniyorsa, spesifik hız gradyentlerinde görünür vizkozitenin tanımlanmasıyla farklı süspansiyonlar birbiriyle karşılaştırılabilir [44]. Tiksotropik çamurlar serbest bırakıldığında tabakalar arasında bağ yapmaya eğilimlidir. Bu bağ yapısı, düşük gerilmelerde, çamurun elastik davranışını sağlayacak yeterli gücü verirler.

Genelde kayma incelmesi, asimetrik partikülleri içeren sistemlerde yaygındır. Asimetrik partiküller tesadüfi olarak dağıtıldıklarında, akış hatlarını düşük hızlarda daha fazla engeller. Artan hız ile partiküller yönlenir ve akışa karşı direnç azalır [39].

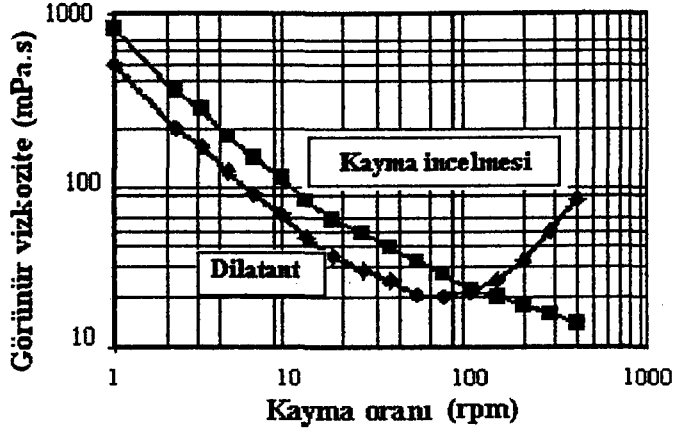
3.4.4. Dilatant davranış

Dilatant davranış, kayma kalınlaşması davranışdır. Kayma kalınlaşması davranışı veya dilatantlık pseudoplastikliğin tam tersidir ve seramik proseslerinde hiç tercih edilmez.

Bu durum genelde yüksek konsantrasyonlarda katı içeren, iyi defokule edilmiş sistemlerde gözlenir. Bu tür sistemlerde ancak partiküller arası boşlukları dolduracak kadar yeterli sıvı vardır. Artan kayma oranı ile yoğun paketlenme, partiküllerin birbiri üzerinde kaymalarına imkan vermek için dağılmak zorundadır. Bu durumda bir genişleme olur ve boşlukları doldurmak için sistemdeki su yetersiz kaldığı için yüksek kayma oranlarında akışkanlık azalır. Kumsaldaki ıslak kumun üzerine basıldığında kurur gibi görünmesi dilatant davranışa bir örnek olarak verilebilir [7].

Düşük kayma oranlarında bazı seramik süspansiyonlar kayma incelmesi gösterirken, bazıları dilatant davranırlar. Fakat yüksek kayma oranlarında tüm seramik süspansiyonlar dilatanttır [45].

Dilatant süspansiyonlarda, Şekil 3.12'de görüldüğü gibi düşük kayma oranlarında vizkozite tipik olarak düşer. Fakat kayma oranı arttıkça, vizkozite minimumu yakalar ve yükselmeye başlar. Aşırı yüksek kayma oranları uygulandığında akış durduktan sonra bile vizkozite çok yüksek olabilir.



Şekil 3.12. Dilatant ve kayma incelmesi davranışının reometre mukayesesi [46].

Dilatant davranış ve dilatant blokajlar partikül-partikül çarpışmaları ve akış esnasında süspansiyonda etkin olur. Meydana geldiğinde dilatantlık problemini azaltmak için PSD ayarlanarak daha iyi paketleme üretilebilir, katı konsantrasyonu düşürülebilir, partiküller arasındaki yüzey kimyası ayarlanarak daha flokule olmuş sistemler yaratılabilir. Eğer tamamı başarısız olursa proses hızları (kayma oranı) azaltılabilir. Sistemde partiküller var olduğu sürece dilatant problem hiçbir zaman tamamen yok edilemez. Güç kanunu eşitlikleri zamandan bağımsız reolojileri açıklar [7].

$$\text{Akma noktalı dilatant ;} \quad \tau = \tau_y + K \cdot \gamma^n \quad n > 1 \quad (3.10)$$

$$\text{Bingham ;} \quad \tau = \tau_y + K_p \cdot \gamma^n \quad n = 1 \quad (3.119)$$

$$\text{Akma noktalı pseudoplastik ;} \quad \tau = \tau_y + K \cdot \gamma^n \quad n < 1 \quad (3.12)$$

$$\text{Dilatant;} \quad \tau = K \cdot \gamma^n \quad n > 1 \quad (3.13)$$

$$\text{Newton davranış;} \quad \tau = \mu \cdot \gamma^n \quad n = 1 \quad (3.14)$$

$$\text{Pseudoplastik davranış ;} \quad \tau = K \cdot \gamma^n \quad n < 1 \quad (3.15)$$

Burada,

τ = Kayma gerilmesi

τ_y = Akma gerilmesi

γ = Kayma oranı

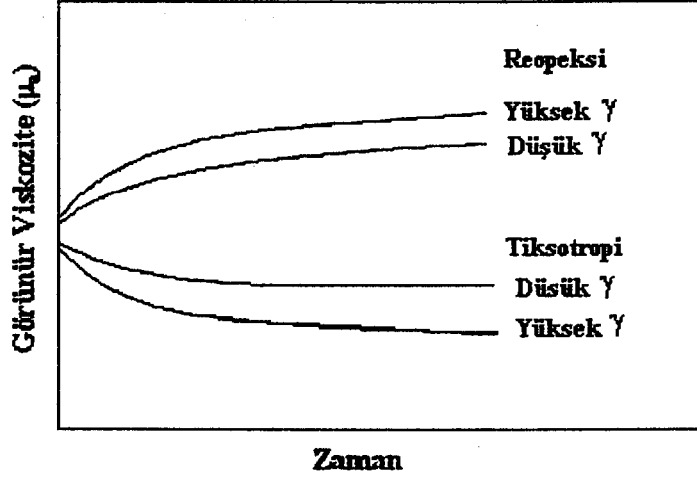
K, n = Sabit

μ = Newton viskozitesi

K_p = Plastik (veya Bingham)viskozite

3.4.5. Zamana bağı reolojiler

Zamana bağı olan iki tane reoloji Şekil 3.13'de gösterildiği gibi, tiksotropi ve reopeksidir. Tiksotropik süspansiyonların sabit kayma oranında ölçülen vizkozitesi zamanla azalır. Reopektik süspansiyonlarda ise sabit kayma oranında zamanla artar.



Şekil 3.13. Zamana bağı reolojiler [7]

Tiksotropi kayma incelmeleri davranışıyla yakından ilgilidir, reopeksi kayma koyulaşması davranışı ile ilgilidir. Kayma incelmeleri gösteren süspansiyonlar jelleşme davranışı gösterirler. Sabit kayma oranlarında jel yapısı kırılmaya başlayarak daha düşük vizkoziteler ölçülür. Daha yüksek kayma oranlarında, daha fazla jel kırılarak daha düşük vizkozite ölçülmesini sağlar. Kayma etkisiyle kırılan jeller, kayma durduğunda zamanla tekrar oluşur. Süspansiyon özellikleri, partiküllerin şekli ve partiküllerin yüzey kimyası ile çok ilgilidir.

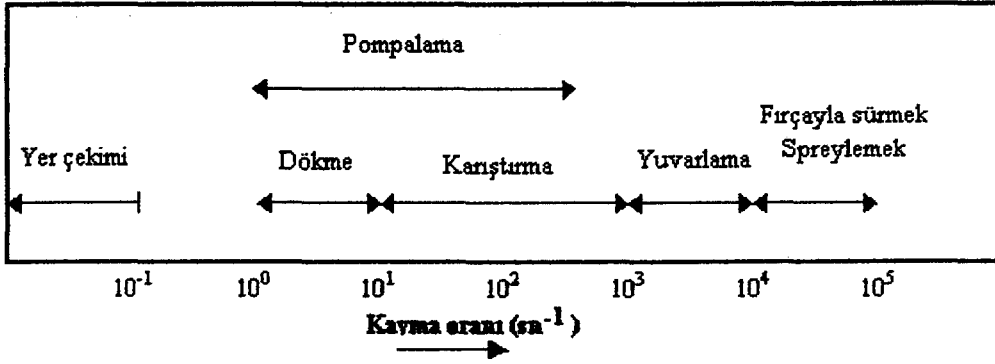
3.4.6. Proseslerde kayma oranı

Newton olmayan sıvılarda vizkozite davranışı kayma oranı ile değiştiğinden, kayma oranına dikkat etmek önemlidir. Bu durumda iki tane sorun çıkar;

- (1) Prosesin çeşitli noktalarında meydana gelen kayma oranı büyüklüğü,
- (2) Bu kayma oranlarında karışımların görünür vizkozitelerin ne olduğu

Birçok durumda kayma oranı tahmin edilebilir veya hesaplanabilir. Reolojik özelliklerin proses kayma oranı değerlerinde ölçülmesi arzu edilse de, bu

her zaman mümkün olmayabilir. Çünkü birçok vizkometre yalnızca 10^2 s^{-1} kayma oranlarına kadar ölçebilmektedir. Prosesteki mevcut kayma oranları 10^5 s^{-1} 'e kadar çıkabilmektedir. Şekil 3.14'de proseslerdeki yaklaşık kayma oranlarını göstermektedir.



Şekil 3.14. Prosesin çeşitli adımlarındaki kayma oranları [15]

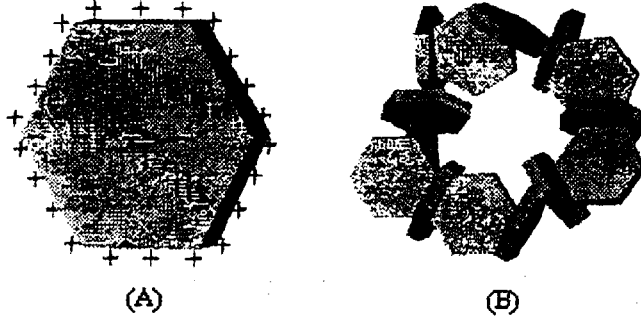
3.5. Kil Karışımlarının Reolojisi

Tipik bir döküm çamurunda spesifik yüzey alanının % 95'ini killer ürettiği için çamur reolojisini killer belirler. Kaolinitin koloidal yapısı ve süspansiyon kararlılığının mekanizmasının anlaşılması porselen biliminin ilerlemesi için en önemli sorudur. Kuvars ve feldispat partikülleri $10 \mu\text{m}$ 'nin üzerinde bir tane boyutuna sahip oldukları için karışımların koloidal özelliklerine hissedilebilir bir katkısı yoktur [47].

Charty ve Rossington'a göre [35], kil karışımlarında çamur reolojisini ve çamur plastisitesini beş faktör kontrol eder :

- 1- Partikül-partikül etkileşimleri, koloidal davranışlar
- 2- Partikül konsantrasyonu (su içeriği)
- 3- Partikül boyutu ve dağılımı
- 4- Partikül morfolojisi
- 5- Dağıtıcı ortamın reolojisi

Kütlece % 1'in altında yapılan ilaveler ara yüzey özelliklerini ve partikül-partikül, partikül-sıvı etkileşimlerini, dolayısıyla süspansiyonun reolojisini ayarlar ve kontrol eder. Kil süspansiyonlarının plastik olmalarının nedeni plakalı yapıya sahip olmalarıdır. Bu yapı Şekil 3.15'de görülmektedir.



Şekil 3.15. Su içinde açılmış olan kil partiküllerinin şematik olarak gösterimi (A) bireysel partikül (B) kenar ve taban yüzeylerinin zıt yükle yüklenmesine bağlı olan agregasyon [38]

Şekilde görüldüğü gibi agrega olmuş partiküller farkedilir bir akma gerilmesi oluşturan ağ yapısını verir. Killer çok tabakalı minerallerdir. Su içinde nötr pH değerinde yüzeyleri eksi yükle yüklenir ve doğal olarak defloküle olurlar. $\text{PH} > 7$ olduğunda aşırı OH^- iyonları bulunur ve eksi yüklü olma durumu devam eder. $\text{PH} < 7$ olduğunda H_3O^+ konsantrasyonu OH^- dan fazla hale gelir. Aşırı H_3O^+ kil yüzeyine absorbe olarak yüzeyi nötralize eder ve kil floküle olur. Eğer sadece H_3O^+ veya OH^- ilave edilirse sadece pH ölçülerek kimyasal paketleme kontrol edilebilir. Ancak bu durumda yüksek katı konsantrasyonunda çalışamaz. Bu nedenle deflokülantlar kullanılır [7].

3.5.1. Deflokulasyon

Geleneksel teoriye göre , killer geniş bir pH aralığında eksi olarak yüklenir [11]. Johnson ve Norton [8] kil sistemlerine uygulanan dispersiyon bilimini incelemişlerdir. Kaolinitin dispersiyonu üzerine değişik tuzların etkilerini incelemek amacıyla, LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, Na_2SiO_3 ve Na_2CO_3 'ı içeren bir seri çalışma yapmışlardır. Çalışmanın sonucunda özetle :

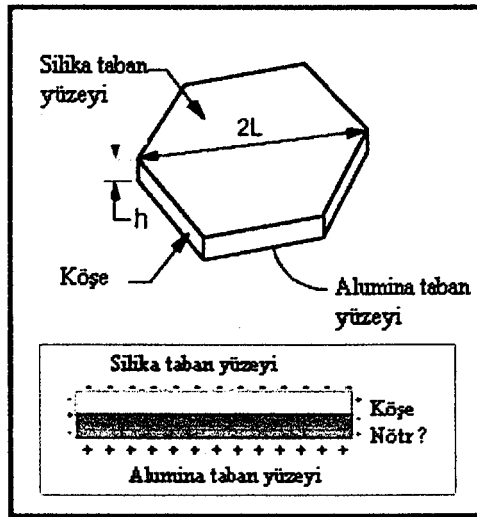
- (a) kaolinit partiküllerinin üzerindeki yük deflokulasyonun derecesini kontrol eder ve kationun tipi ile değiştirilir
- (b) sistemin kararlılığı ortamdaki anyonla kontrol edilir ve tercihli adsorplanmış anyonun tipine bağlıdır.

Carty'e göre [48] bu ifade yanlış anlaşılmaya çok müsaittir. Burada kaolinit partikülleri üzerindeki yükü kationun kontrol ettiği belirtilmektedir. Carty [48] , killerin deflokulasyonunu açıklarken, uzun yıllardan beri kullanılan geleneksel teoriye ilave olarak, modern kolloidal teoriyi geliştirmiştir. Buna göre,

katyon, partikül üzerindeki yükü kontrol etmez, aksine katyon, spesifik adsorpsiyonun olmadığı durumlarda, zıt iyon şeklinde davranıp çift tabakayı sıkıştırarak deflokulasyondan çok flokulasyona neden olur.

Bir deflokulant olarak sodyumda büyük bir karışıklık vardır. Modern kolloidal teoriye göre; Na^+ tek değerlikli bir katyon olarak eksi olan net yüzey şarjını ters çevirir, böylece koagulant gibi davranır. Ancak, katyonun tek değerlikli olmasının, iki değerlikli olmasından iyi olduğu anlaşılmıştır [6, 48, 49].

Dispersiyon etkisini yorumlarken kaolinitin kolloidal yapısı ilave problemler getirir. Bu nedenle partikül yüzey özellikleri iyi anlaşılmalıdır. Modern kolloidal teoriye göre, kaolin 1:1 tabakalı silikat yapısındadır. Bir 1:1 silikat tabakasının, bir taban yüzeyi silika gibi, diğer yüzeyi alümina gibi davranırken, kenar yüzeyi değişkendir. Silika yüzeyinin IEP değeri 2-3,5 ve alüminyum hidroksit benzeri yüzeyin IEP değeri 8,5-10,4 olduğu için 3,5 –8,5 gibi geniş bir pH aralığında, silika benzeri yüzey eksi yükü ve alümina benzeri yüzey artı yükü yüklenmek zorundadır. Partikül kenarları ortam pH'nın fonksiyonu olarak artı veya eksi yükü net bir şekilde yüklenir [50]. Şekil 3.16'da kaolinit mineralinin tabaka yapısı şematik olarak gösterilmiştir. Geniş bir pH aralığında plaka taban yüzeyi tamamen zıt yükü yüklenirken, net yüzey yükü genellikle eksi dir.



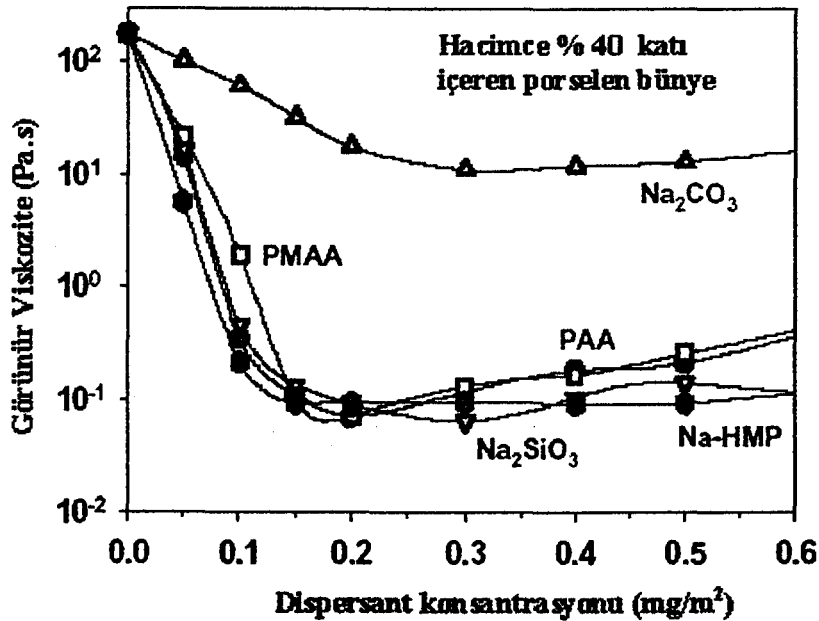
Şekil 3.16. Kaolinit mineralinin tabaka yapısının şematik gösterimi [43].

Carty ve arkadaşları [48] yaptıkları çalışmada, kaolen süspansiyonu ve porselen bünyede yaygın olan Na^+ kationunu içeren 6 farklı deflokulant sistemi kullanılarak anyonun ve kationun etkisi açıklanmaya çalışılmış ve Na^+ kationunun deflokulant olarak görev yapmadığını göstermişlerdir. Çalışmada kullanılan deflokulantlar Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Süspansiyonda değerlendirilen altı farklı sodyum içeren deflokulant [48].

| Deflokulant | Kimyasal formül | Sembolü |
|---------------------------|----------------------------------------------------------|------------|
| Na-polyacrylic Acid | $\text{H}-(\text{NaC}_3\text{O}_2\text{H}_3)_n-\text{H}$ | Na-PAA |
| Na-polymethacrylic Acid | $\text{H}-(\text{NaC}_4\text{O}_2\text{H}_5)_n-\text{H}$ | Na-PMMA |
| Na-Hexametaphosphate | $(\text{NaPO}_3)_6$ | SHMP |
| Na-Silicate (x=0,22) | $x \text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x) \text{SiO}_2$ | Na-silikat |
| Na-Carbonate | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ | Na-ash |
| Na-ash: Na-silicate blend | Kütlece eşit miktarda | 1:1 |

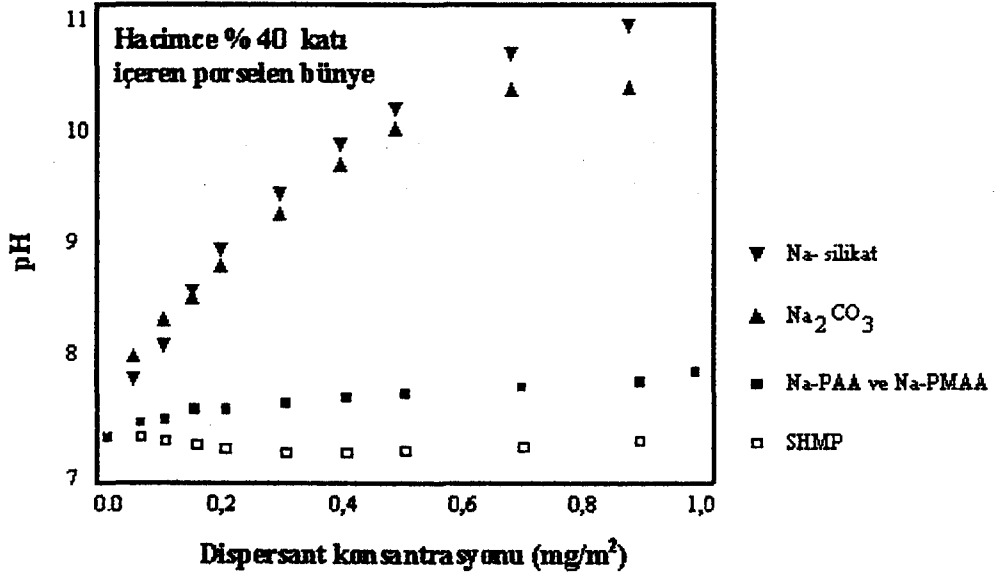
Deflokulantların etkinliği, süspansiyonların görünür viskoziteleri 1 s^{-1} kayma oranında ölçülerek takip edilmiştir. Şekil 3.17’de sonuçlar görülmektedir.



Şekil 3.17. Farklı deflokulantların çamur görünür viskozitesine etkileri [48]

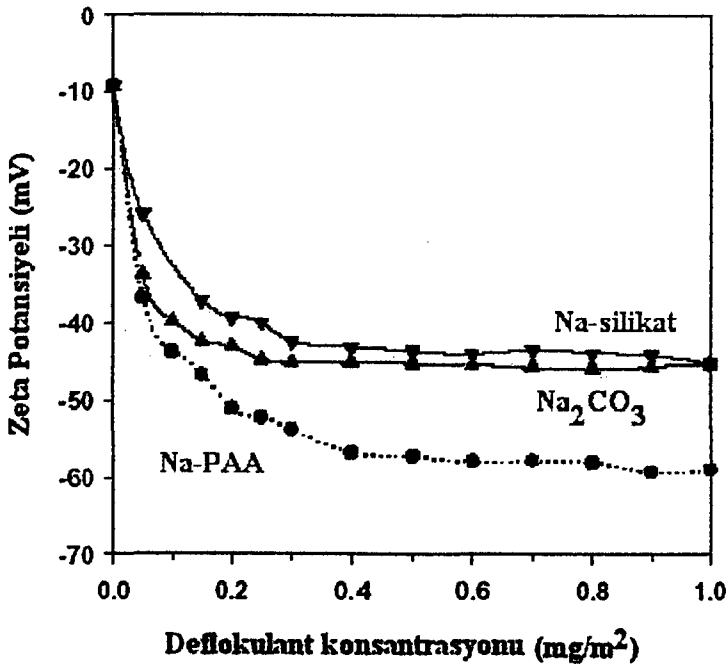
Deflokulantlar etkinliklerine göre çok etkili (Na-PAA, Na-PMMA, SHMP, Na-silikat ve 1:1 Na-silikat ve Na_2CO_3 karışımı) ve etkisiz (Na_2CO_3)

olarak kategorize edilmiştir. Aynı deflokulantların süspansiyon pH'larındaki değişimi Şekil 3.18'de verilmiştir.



Şekil 3.18. Farklı deflokulant için süspansiyon pH'ındaki değişim [48]

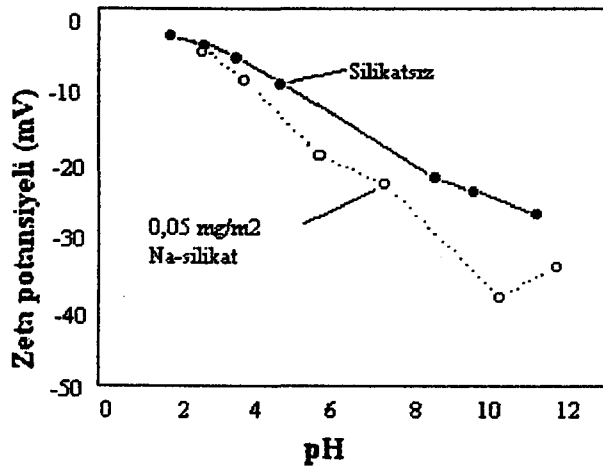
Vizkozitelerinde benzer özellikler gösteren çok etkili deflokulantlar grubu, süspansiyonların pH değerlerinde önemli farklılıklar yaratmıştır. Killer için deflokulant çeşidine bağlı olarak zeta potansiyeli değişimi incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 3.19'da verilmektedir.



Şekil 3.19. Dispersiyon derecesine bağlı olarak zeta potansiyelinin değişimi [48]

Şekilde görüldüğü gibi elektrolit ilavesi (anyonlar) arttıkça eksi zeta potansiyeli artmaktadır. Bu çalışmanın sonucunda dispersiyonun, Na^+ iyonundan değil anyonik polielektrotların spesifik adsorpsiyonu sonucunda meydana geldiği ve Na^+ kationunun deflokulant olarak görev yapmadığı gösterilmiştir [48]. Burada açıklanamayan, CO_3^{-2} anyonunun neden etkisiz olduğudur. Bu konuda yapılmış çalışma bulunamamıştır.

CO_3^{-2} veya SiO_3^{-2} iyonunun adsorplanması tanımlanmamış ve tartışılmamıştır. Yük üretiminin tek sorumlusunun OH^- iyonu olduğu ve CO_3^{-2} veya SiO_3^{-2} iyonlarının süspansiyonda zayıf asit oluşturduğu varsayılmıştır. Kaolinit partikülleri üzerine SiO_3^{-2} iyonlarının tercihli adsorblandığı ve partiküller üzerinde net eksi yükü etkili bir şekilde arttırdığı Şekil 3.20’de görülmektedir.



Şekil 3.20. Geniş bir pH aralığında kaolinin zeta potansiyeli üzerine Na-silikat'ın etkisi [8]

Eksi zeta potansiyelindeki artış, kil partiküllerinin yüzeyine SiO_3^{-2} iyonlarının spesifik adsorpsiyonunu gösterir. Na-silikat $0,05 \text{ mg/m}^2$ (kaolinin spesifik yüzey alanı başına) seviyesinde ilave edilmiştir. pH ayarı için HCl ve NaOH kullanılmıştır. Yüksek değerlikli kationlar deflokulasyon sistemlerinde istenmez, düşük değerlikli kationlar sistemi deflokule etmese de, yüksek değerlikli kationlar çift tabakayı tamamen sıkıştırarak ve kritik koagulasyon konsantrasyonuna göre flokulasyona neden olur.

3.5.2. Aşırı deflokulasyon

Fazla deflokule olmuş çamurlar dilatant olmaya eğilimli iken, fazla flokule olmuş çamurlar kayma incelmeye eğilimlidir. Aşırı deflokule olmuş sistemlerde

tüm partiküller birbirlerinden güçlü bir şekilde ayrılmıştır. Tanelerin yüzeyleri elektrostatik olarak güçlü bir şekilde ya tamamen artı veya tamamen eksi olarak yüklenir. Zeta potansiyeli 60 mV'un üzerindedir. Aynı yükler birbirlerini ittiği için partiküller birbirlerinden ayrı şekilde çamur içerisinde kalırlar.

Aşırı deflokule olmuş süspansiyonlarda partiküller birbirlerinden bağımsız olarak hareket ederler. İnce partiküller sıvı ile birlikte hareket ederler. İnce taneler sıvı tarafından sürüklenme eğilimindedir. İri taneler sıvının akışından etkilenmeyen büyük kütle ve momente sahiptirler. Jelleşme en az seviyede olacağı için jel bir yapı oluşmaz.

Aşırı deflokule olmuş süspansiyonlar susuzlaştığında sıvı içinde serbestçe hareket eden ince taneler filtrasyon ara yüzeyine akma eğilimindedir. Eğer ilk susuzlaşma oranı fazla ise filtrasyon kekindeki film tabakası ince tanelerden oluşur. Bu tabakayı takip eden taneler daha iridir. İlk katman kolloidal partiküllerden oluştuğundan, katmandaki porların boyutu çok küçüktür.

Kekin ilk tabakası kolloidal partiküllerden oluştuğunda susuzlaşma hızı düşük olacaktır; çünkü sıvı porozitesi düşük olan ilk film tabakasından geçmek zorundadır. İlk tabaka küçük porlara sahipse filter presleme, döküm, kurutma ve bunun gibi diğer susuzlaştırma işlemleri yavaş ilerler.

Ürün aşırı deflokule olmuş çamurdan üretilirken, partiküller mümkün olduğunca uzun süre hareketli kalır. Partiküller arasındaki yapılar yavaş oluşur. Sonunda partiküller birbiri ile temas haline geldiğinde yapı içerisinde oluşan por boyutları genellikle çok küçüktür. Bu nedenle deflokule olmuş bünyelerden üretilen ürünler yüksek paketleme yoğunluğuna sahiptir. Bu ürünler, por boyutu küçük olduğu için yavaş kuruma işlemine ve nispeten daha düşük pişme küçülmesine sahiptirler.

3.5.3. Koagülasyon

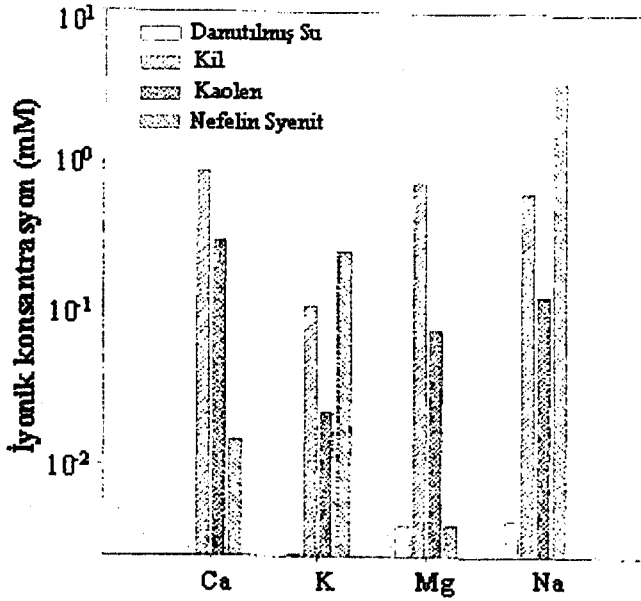
Koagülasyon, süspansiyonun deflokülasyon prosesinin tersine iyonların ilavesiyle kolloidal partikülleri çevreleyen elektriksel çift tabakanın sıkışması olarak tanımlanır. Rossington ve Carty [6,51] yaptıkları çalışmalar ile çamura anyonların ve katyonların etkilerini sistematik olarak araştırmışlardır.

Çalışmada her bir tuzun çözünübilirlik limitinde tuz çözeltileri hazırlanmış ve doygun çözeltiler şeklinde ilave edilmiştir. Çizelge 3.3 sülfat ve klorit tuzları için çözünübilirlik değerlerini göstermektedir.

Çizelge 3.3. Sülfat ve klorit tuzları için çözünebilirlik değerleri [6]

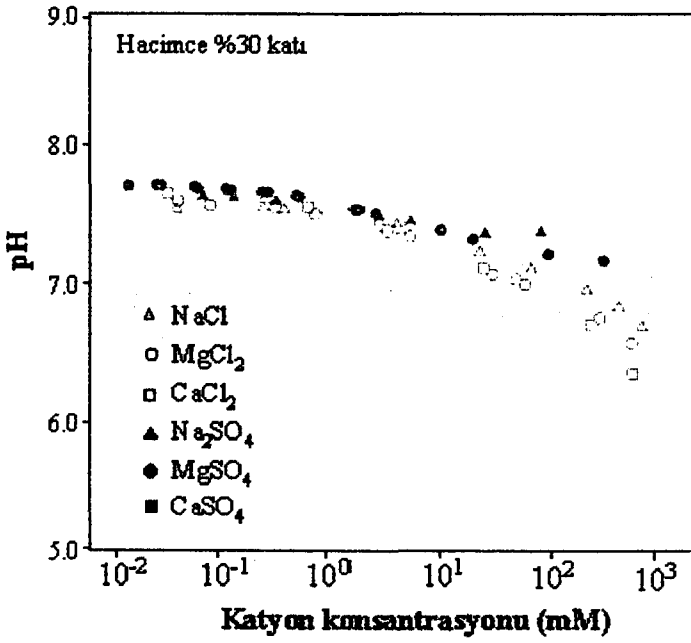
| Kimyasal Formül | Çözünürlük (g/100 cm ³) | Çözünürlük (mM) | ICP ile Ölçülen Çözünürlük (mM)* |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| NaCl | 35,7 | 6,16x10 ³ [Na ⁺] | 6,09x10 ³ [Na ⁺] |
| ½ Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O | 5,5 | 3,41x10 ² [Na ⁺] | 2,90x10 ² [Na ⁺] |
| MgCl ₂ .6H ₂ O | 167 | 8,21x10 ³ [Mg ⁺⁺] | 5,23x10 ³ [Mg ⁺⁺] |
| MgSO ₄ .7H ₂ O | 71 | 2,88x10 ³ [Mg ⁺⁺] | 2,86x10 ³ [Mg ⁺⁺] |
| CaCl ₂ .2H ₂ O | 97,7 | 6,71x10 ³ [Ca ⁺⁺] | 5,88x10 ³ [Ca ⁺⁺] |
| CaSO ₄ .2H ₂ O | 0,241 | 1,40x10 ¹ [Ca ⁺⁺] | 1,42x10 ¹ [Ca ⁺⁺] |

Çizelgede verilen çözelti halindeki altı farklı tuz çamura ilave edilmiş ve görünür vizkozitede yaptığı değişim mukayeseli olarak incelenmiştir. Şekil 3.21’de çalışmalarda kullanılan distile suyun ve hammaddelerin iyon konsantrasyonları gösterilmiştir.



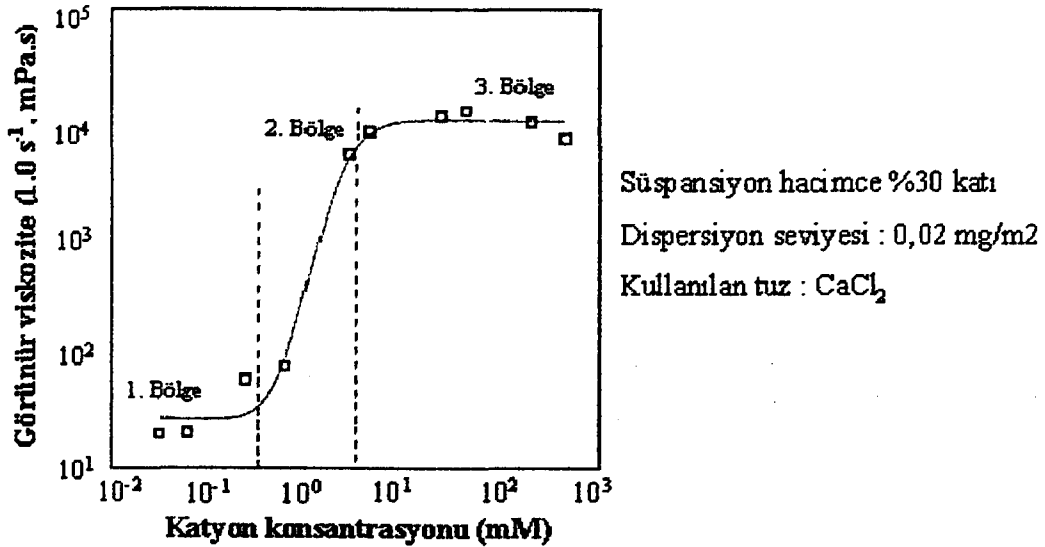
Şekil 3.21. Distile su ve hammaddelerden gelen katyonların konsantrasyonu [51]

Buradan da görüldüğü gibi sudan gelen katyonlar ihmal edilecek kadar azdır. Şekil 3.22’de katyon konsantrasyonuna bağlı olarak pH ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 3.22. 0,02 mg/m² deflokulant seviyesinde tuz ilavesinin pH üzerine etkisi [51]

Burada yüksek tuz konsantrasyonlarında pH'nın hafifçe düştüğü görülmektedir. Şekil 3.23'de CaCl₂ kullanımıyla iyonik mukavemetin artmasına bağlı görünür viskozitedeki değişim görülmektedir.

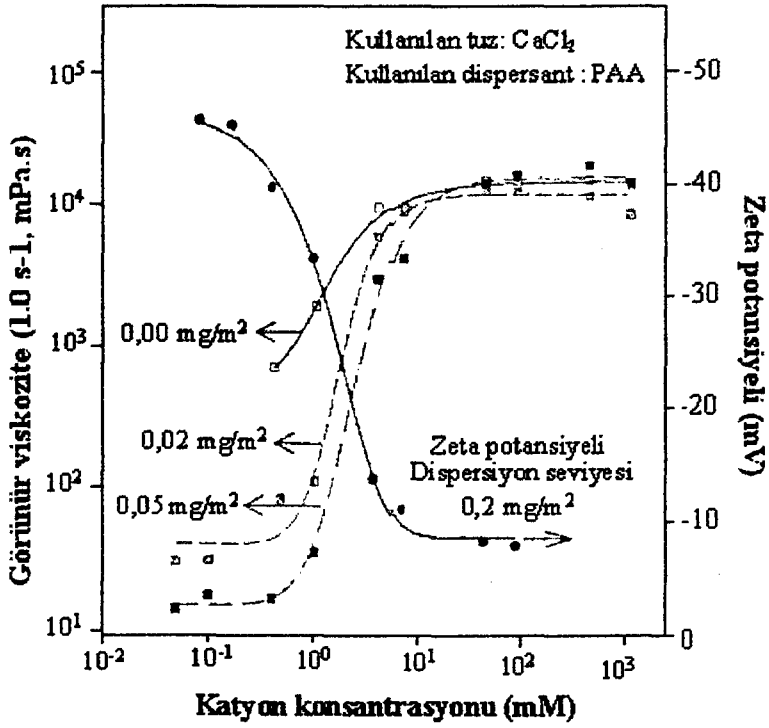


Şekil 3.23. CaCl₂ ilavesinin görünür viskoziteye etkisi [6]

Burada 3 ayrı bölge tanımlanmıştır. Düşük tuz içeriklerindeki 1. bölgede iyonik güç viskoziteyi etkilememiştir. Kritik koagülasyon konsantrasyonuna denk

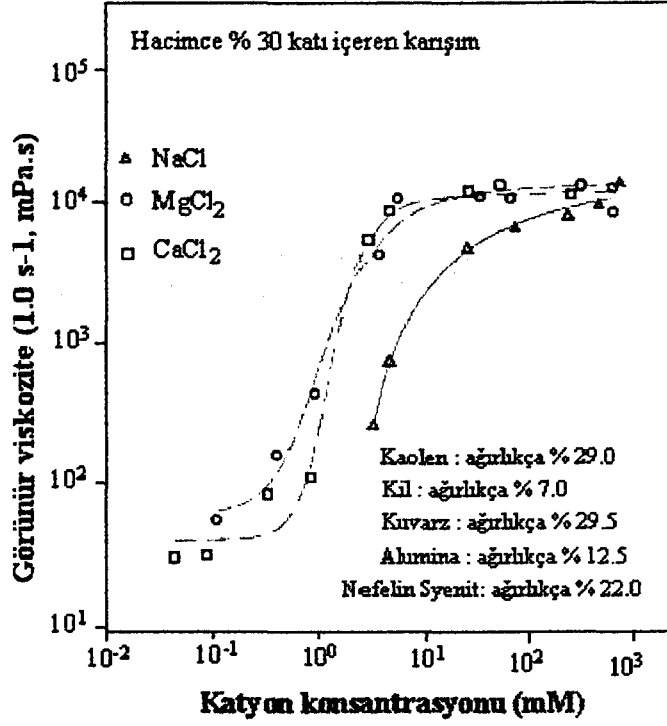
gelen 2. bölgede tuz konsantrasyonundaki, küçük bir artışla görünür vizkozite belirgin bir şekilde değişir. Yüksek tuz konsantrasyonlarının gözlendiği 3. bölgede vizkozite yine iyonik güçten bağımsız hale gelir.

Şekil 3.24'de artan iyon konsantrasyonlarında killerin zeta potansiyelleri gösterilmiştir. CCC'de çift tabakanın sıkışması sonucunda, zeta potansiyeli önemli ölçüde düşer.

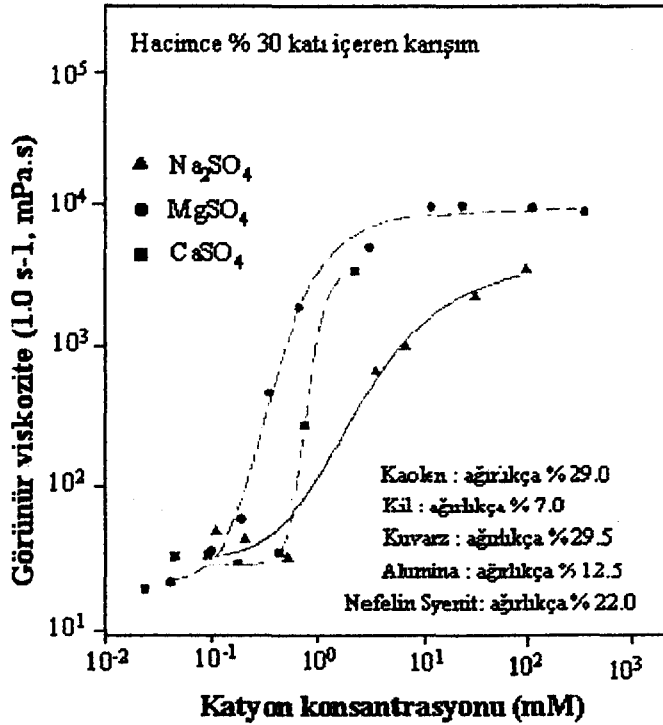


Şekil 3.24. Hacimce % 30 konsantrasyonda kaolen için, katyon konsantrasyonunun fonksiyonu olarak zeta potansiyeli ve görünür vizkozitenin değişimi [6]

Şekil 3.25 ve 3.26'da diğer tuzların da CaCl_2 gibi davrandığı görülmektedir. Altı tuz için de CCC'ye ulaşmaya kadar çamurun görünür vizkozitesi pek fazla değişmemiştir. CCC'de görünür vizkozite 100 – 10.000 kat artmıştır. CCC'ye ulaşmak için gerekli olan tuz konsantrasyonu tek değerlikli katyon için 2 değerlikli katyonun tuz konsantrasyonuna göre yaklaşık 10 kat daha fazladır. Bu hem klor hem de sülfat tuzu için geçerlidir. Spesifik oran zeta potansiyeline bağlıdır.

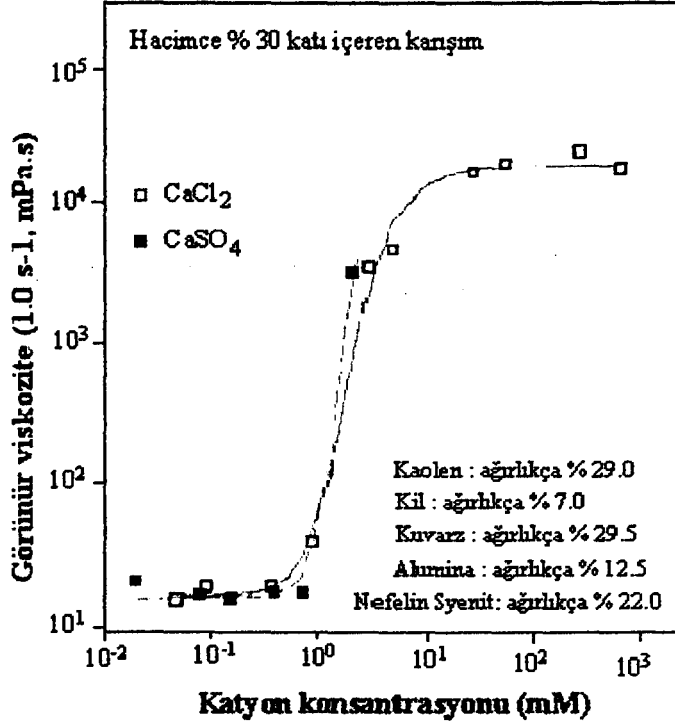


Şekil 3.25. Cl⁻ tuzlarının viskoziteye etkisi [51]

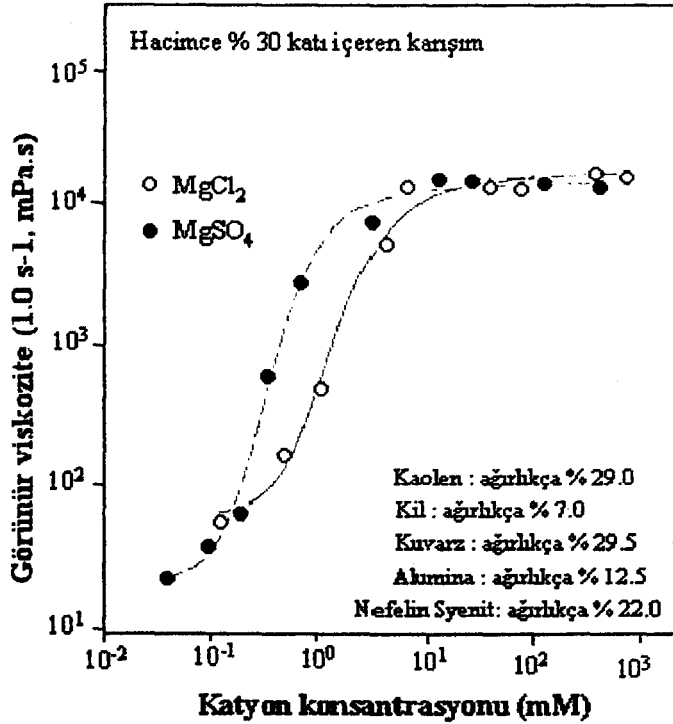


Şekil 3.26. Sülfat tuzlarının viskoziteye etkisi

CCC'ye ulaşmak için gerekli olan katyon konsantrasyonu tuz solüsyonunun anyon tipinden bağımsızdır. Elde edilen sonuçlar Ca⁺² iyonu için Şekil 3.27'de ve Mg⁺² iyonu için Şekil 3.28'de verilmiştir.



Şekil 3.27. CaCl₂ ve CaSO₄'ün viskoziteye etkisinin incelenmesi



Şekil 3.28. MgCl₂ ve MgSO₄'ün viskoziteye etkisi [51]

CaSO₄'ün çözünürlük limiti maksimum konsantrasyonun görülmesini engellemiştir. Ancak eğilimin her iki Ca⁺² tuzu için aynı olduğu görülmüştür. Magnezyum tuzları kullanıldığında CCC'ye ulaşmak için gerekli olan miktar

MgSO₄ ve MgCl₂ için farklılık gösterdiği görülmüş, fakat nedeni açıklanamamıştır [51].

Sonuç olarak Rossington ve Carty'e [6] göre, kil partikülleri sulu süspansiyon içinde eksi yüzey yüküne sahiptir ve çamur içinde dispersiyondan anyonlar sorumludur. Ancak bu noktada Carty'nin [48] önceki çalışması ile çelişki vardır. Daha önce, modern kolloidal teoriye göre, kaolinit mineralinin bir yüzeyi eksi diğer yüzeyinin artı yüküyle yüklendiği ifade edilmiştir.

Rossington ve Carty'nin [6,51] yürüttüğü çalışmalar sonucunda, katyon veya anyon konsantrasyonlarının artmasıyla görünür vizkozite incelendiğinde, vizkozite artışının katyonun artmasına bağlı olduğu gözlemlenmiştir.

Zıt iyon konsantrasyonunun artması ile kil partikülleri etrafındaki çift tabaka kalınlığı ve zeta potansiyeli azalır. Böylece Van der Waals çekici kuvvetleri itici kuvvetlere baskın çıkarak sistemin floküle olmasına neden olur. Kil partiküllerinin eksi olduğu düşünüldüğünde katyonlar koagülasyona neden olan zıt iyonlar haline gelir. Eğer partiküller artı yüklü olursa bu defa anyonlar koagülasyona neden olacaktır. Bu nedenle klor ve sülfat anyonları vizkozite değişiminde çok az rol oynar. Sonuç olarak, kil bazlı çamurlara çözünebilir iyonik tuzların ilavesi zıt iyon konsantrasyonunu (Na⁺, Ca⁺², Mg⁺²) arttırarak partiküllerin koagülasyonuna sebep olur.

Çekici güçler, özellikle küçük taneler üzerinde baskındır. Flokülasyona bağlı olarak jel formunda yapılar oluştururlar. Bu nedenle defloküle olmuş süspansiyonların davranışının tersine, floküle olmuş süspansiyonlardaki kolloidal taneler su ile birlikte akmazlar ve jel yapı tarafından hızla bağlanarak hareketsiz hale getirilirler.

Floküle olmuş sistemdeki partiküller arasındaki boşluklar, göreceli olarak geniş ve birbirine açıktır. Bu durum sıvıların jel yapıya doğru akmasını kolaylaştırır. Floküle olmuş sistemlerde filter presleme, döküm ve kurutma prosesleri daha hızlı ve kolayca gerçekleşir. Fazla floküle olmuş süspansiyonlarda akma gerilmesi de büyüktür. Süspansiyon karıştırılmadan uzun bir süre kalırsa, güçlü jelleşme oluşması nedeniyle kullanımı güçleşir. Bazı inorganik tuzlar su içerisinde kısmi olarak çözünebildiği için katyonlar süspansiyonlara uzun bir süre önce eklenmelidir.

İdeal döküm çamurunda tam deflokülasyon ile tam flokülasyon arasında bir noktada çalışılması tercih edilir. İyi bir reoloji için aşağıdaki prensiplere uyulmalıdır.

1. Dilatant etkisini minimize etmek ve kabul edilebilir jel yapısını sağlayabilmek için tam deflokülasyondan kaçınılmalıdır.
2. Aşırı jelleşmeyi önlemek için tam flokülasyondan kaçınılmalıdır [37].

3.5.4. Kritik koagülasyon konsantrasyonu (CCC)

Koagülasyonun meydana geldiği elektrolit konsantrasyonu kritik koagülasyon konsantrasyonu (CCC) olarak bilinir. 19. yüzyılın sonundan beri bilinmekte olan Schulze – Hardy kuralına göre [52] kritik koagülasyon konsantrasyonu değeri zıt iyon değerliği ile hesaplanır. Çizelge 3.4’de CCC değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.4. Eksi yüklü bir çamurda, farklı elektrolitler için CCC değerleri

| Zıt iyon yükü | Elektrolit | C.C.C mmol/dm ³ |
|---------------|----------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1 | LiCl | 58 |
| 1 | NaCl | 51 |
| 1 | KNO ₃ | 50 |
| 2 | MgCl ₂ | 0,72 |
| 2 | MgSO ₄ | 0,81 |
| 2 | ZnCl ₂ | 0,69 |
| 3 | AlCl ₃ | 0,093 |
| 3 | 1/2Al ₂ (SO ₄) ₃ | 0,096 |
| 3 | Cl(NO ₃) ₃ | 0,08 |

Zıt iyon yükü 1’den 3’e çıkarken CCC değeri yaklaşık 700 kat azalmaktadır. Benzer elektrolitler benzer CCC değerine sahiptir. Çok değerlikli, zıt yüklü iyonların varlığında, elektrolitlerin dispersiyonun koagülasyonu üzerindeki etkisi artar [52].

Aggregasyon prosesi iki şekilde gerçekleşir. Koagülasyon, süspansiyonun deflokülasyon prosesinin tersine, iyonların ilavesiyle kolloidal partikülleri

çevreleyen elektriksel çift tabakanın sıkışması olarak tanımlanır. Koagülasyon olarak bilinen prosede floklar yoğun olarak paketlenir ve geri dönmüşümsüzdür.

Flokülasyon ise süspansiyon kararlılığını geliştirmek için hiç bir etkinin olmaması durumudur. Flokülasyonda floklar daha gevşektir ve geri dönüşümlü bir prosedir [52]. Flokülasyonun ilk aşamasında ağaç bir zemin üzerindeki tozlara benzeyen floklar üretilir. Bu floklar büyümeye devam ederken, üç boyutlu ağ yapısını oluşturarak tüm yapıyı kaplar.

Katyonların koagülasyon gücü Hofmeister serisindeki sıralanışa bağlıdır [15]. Hofmeister serisi zıt iyonların yükü ve iyon çapına göre oluşturulmuştur ve $H^+ > Al^{+3} > Mg^{+2} > Ca^{+2} > Sr^{+2} > Ba^{+2} > Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > NH_4^+$ şeklindedir. Zıt iyonun eksi olması durumunda sıralama; $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$ şeklinde olur.

Kolloidal sistemde bulunan anyonlar, anyonun konsantrasyonuna ve Hofmeister serisindeki sıralanışına bağlı olarak kil partiküllerinin yüzeyindeki hidroksil ünitelerinin yerine geçebilir. Bu tür bir yer değiştirimin süspansiyona etkisi, iyonik boyuta bağlıdır. Büyük iyonik boyutlarda, relatif olarak daha küçük miktarda anyon partikül yüzeyini sarar. Sonuçta partikül yüzeyine yaklaşabilen zıt yüklü iyonların sayısı daha az olur ve zeta potansiyeli azalır.

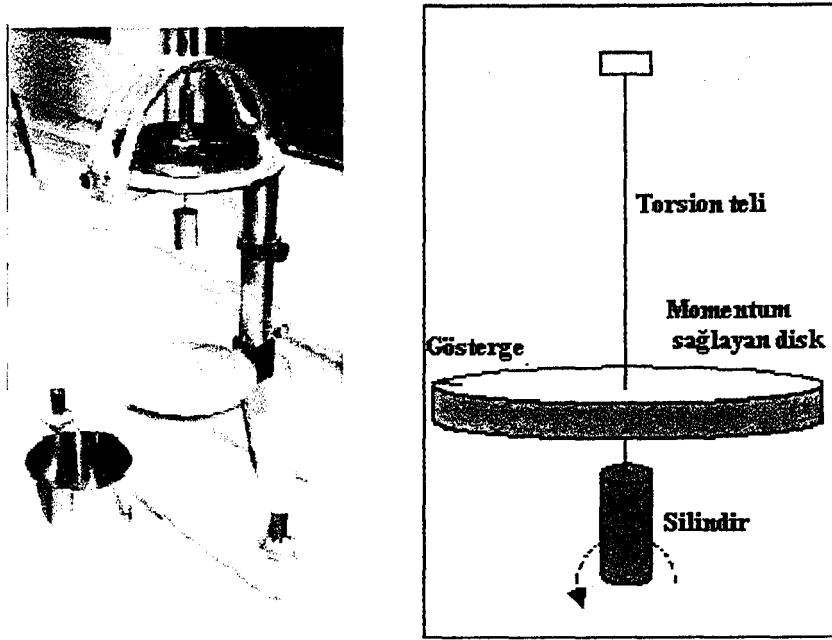
Katyonlar için de benzer durum geçerlidir. Zeta potansiyelini ve kolloid stabilitesini artırması açısından istenen katyonlar, kile daha az adsorbe olma eğilimi olan katyonlardır. Na^+ ve K^+ zıt iyonlarını içeren partiküllerin hidrosferi çok daha büyüktür. Bu halde zeta potansiyeli daha fazladır. Eksi potansiyele sahip sulu ortamdaki oksit partiküllerinin, $CaCl_2$, $CaCO_3$, $MgCl_2$ ve $MgSO_4$ gibi ilaveler kullanılarak koagülasyonu sağlanabilir. Yüksek değerlikli bu katyonların yüzeye adsorplanması zeta potansiyelini azaltır. Yüksek elektrolit veya katyon konsantrasyonlarında zeta potansiyeli azalır. Zıt yüklü iyonların miktarı arttığında difuz çift tabakaya yığılırlar ve yüzeyin eksiliğini yok ederler. Difuz tabakanın kalınlığı azalarak sistem flokülasyona uğrar.

3.6. Sağlık Gereçleri Üretiminde Kullanılan Vizkozite Ölçüm Metodları

Sağlık gereçleri üretim proseslerinde çeşitli vizkozite ölçüm yöntemlerinden üç tanesi yaygın halde kullanılmaktadır. Bunlar aşağıda açıklanmıştır.

3.6.1. Gallenkamp (torsion) vizkometresi

Şekil 3.29'da gösterilen gallenkamp vizkometresinde sıvı içindeki silindirin saat yönünün tersine 360^0 döndürülmesi esasına dayanır.



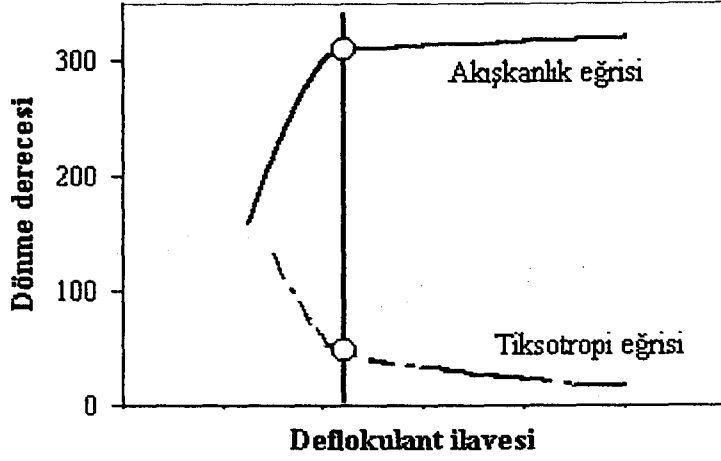
Şekil 3.29. Gallenkamp (torsion) vizkometresi [21]

Akışkanlık, göstergenin bir tur (360^0) döndükten sonra durduğu pozisyondaki derecenin ölçüsüdür. Vizkozite arttıkça dönmeye karşı direnç artacak ve dönme daha az olacağından okunan değer azalacaktır. Dolayısıyla vizkozite ile gallenkamp değeri ters orantılı olarak değişir.

Torsion tiksotropisi ise aynı çamurun belli bir süre bekletilerek yeniden ölçülmesi sonucunda elde edilen ikinci değer ile ilk okunan değer arasındaki farktır.

Şekil 3.30'da gösterilen kontrol eğrileri, belirli bir bünyede optimum döküm performansını yakalamak için uygun çamur yoğunluğu ve deflokulant miktarını belirlemek için kullanılır.

Genellikle döküm çamurunda maksimum deflokulasyon yakalandığında akışkanlık 300^0 'dir. Bu noktada tiksotropi 1 dakika için 25^0 'dir. Optimum katı konsantrasyonu bünye içeriğine göre değişir.

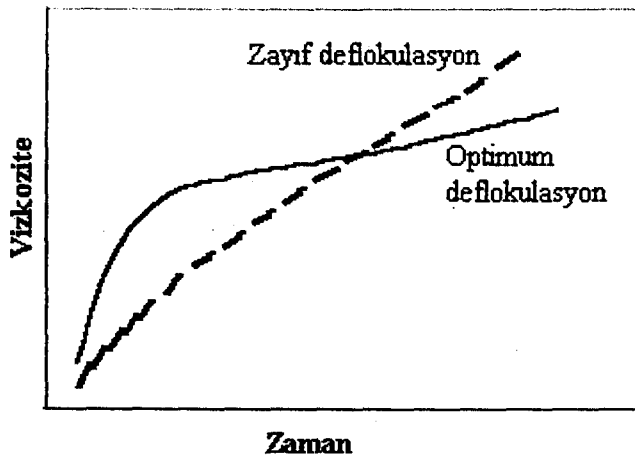


Şekil 3.30. Deflokulant ilavesine göre akışkanlık ve tiksotropinin değişimi [21]

3.6.2 Brookfield vizkometresi

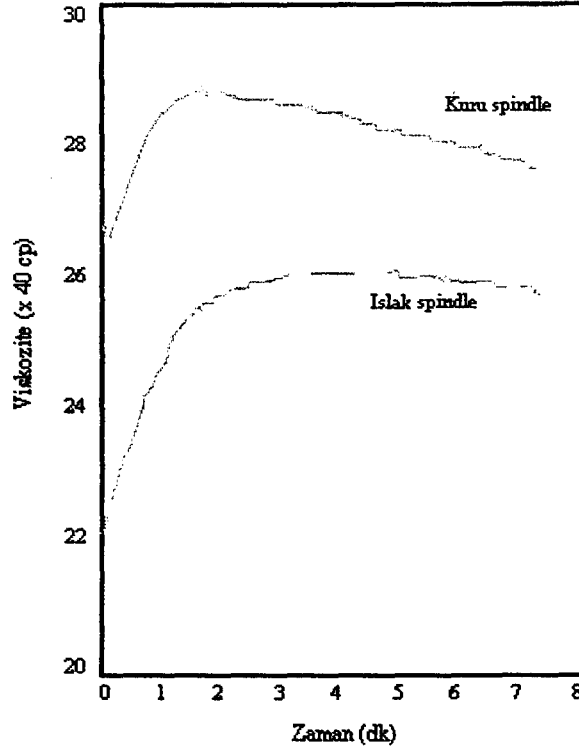
Brookfield vizkometresi, çamur içine daldırılan diskin dönmeye karşı direncini ölçer. Dönme hızı değişken olabilir. Brookfield vizkometresi ile elde edilen ölçüm sonucu centiPoise cinsinden gerçek vizkozite değerini verir. Şekil 3.31'de iki farklı sistemle deflokule edilmiş olan bünyenin jelleşme eğrileri bulunmaktadır.

Her iki çamurda 1 dakika sonraki erken tiksotropi değerleri benzer olmasına rağmen birbirinden oldukça farklı boşaltma özelliği gösterir. Tiksotropi verilen bir zaman periyodunda vizkozitedeki artış olarak ölçülür.



Şekil 3.31. İki farklı deflokulantla çalışılmış olan bünyenin zamana bağlı olarak vizkozite değişimi [21]

Vizkometre mekanizmasına göre Brookfield viskozimetresi kullanımında diskin önemi açıklanamamaktadır. Fakat üretim ortamındaki günlük pratiklerde diskin yüzeyinin yaş veya kuru olmasına bağlı olarak farklı ölçümler elde edilmiştir. Şekil 3.32’de aynı çamur için kuru ve yaş spindle ile yapılmış olan ölçümler görülmektedir.

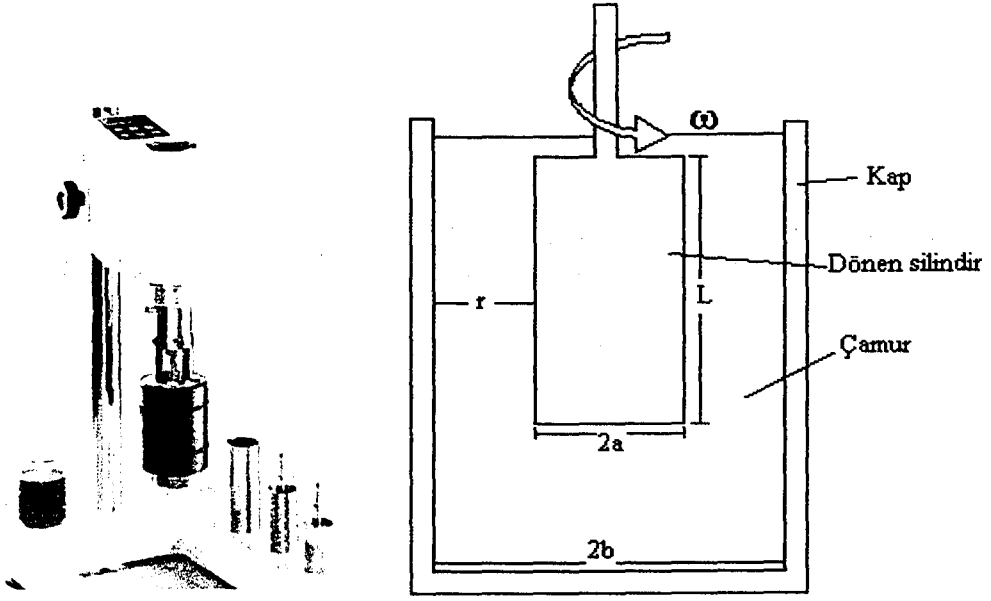


Şekil 3.32. Brookfield vizkometresinde spindle'in yaş ve kuru kullanımı arasındaki fark [53]

Eğer yaş disk kullanılırsa daha düşük ve daha kararlı ölçümler gözlenir. Disk ve çamur arasındaki ara yüzey çamurun viskozite ölçümünü etkiler. Tekrar edebilir ölçümler almak için her zaman aynı koşullarda ölçülmelidir. Fakat yaş diskin kullanımı önerilmektedir [53].

3.6.3. Dönen silindir vizkometresi

Şekil 3.33’de görülen dönen silindir vizkometresi seramik çamurlarında yaygın olarak kullanılan vizkometredir. Değişik dönme hızları kullanılarak kayma oranını değiştirmek mümkündür.



Şekil 3. 33. Dönen silindir vizkometresi [54]

Dizayna bağlı olarak, L uzunluğundaki iç ya da dış silindir ω açısal frekansta döner ve vizkoz ortam tarafından üretilen tork okunur. Görünen vizkozite;

$$\eta_a = \frac{T}{\omega_a} \frac{b^2 - a^2}{a^2 b^2 4\pi L} \quad (3.16)$$

Laminar akışta,

$$\text{Dönen iç silindirde tork; } T = T_a = \tau_y (2\pi a^2 L)$$

$$\text{Dış silindirde tork; } T = T_b = \tau_y (2\pi b^2 L)$$

formülüyle tanımlanır. Bingham malzemesi için akış başlamadan önce iç silindir duvarlarında kayma görülebilir. Sabit bir hızda sürekli dönme, reolojik özelliklere bağlı olarak tork'un artmasına sebep olur. Dönen silindir vizkometresinin avantajı, geniş vizkozite, sıcaklık ve kayma oranı aralığında çalışmasıdır [54,55].

4. SAĞLIK GEREÇLERİ DÖKÜM ÇAMURU

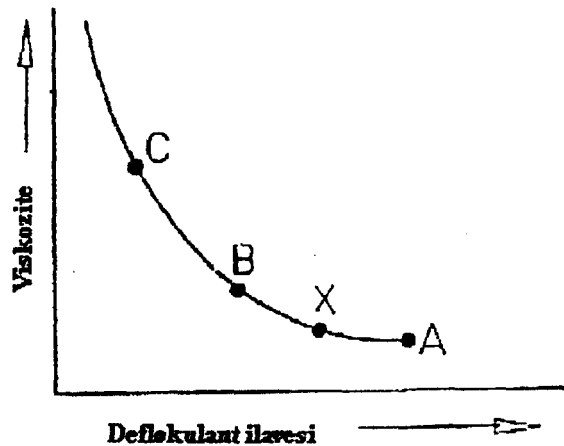
Ürünlerin döküm yöntemi ile şekillendirilmesi diğer seramik şekillendirme yöntemlerinde yaşanmayan çok çeşitli problemler getirir. Bu nedenle çamurun reolojik özelliklerini etkileyen mekanizmaların anlaşılması ve kontrol edilmesi kaliteli ürün üretmek ve firelerin azaltılması için oldukça önemlidir.

4.1. Sağlık Gereçleri Döküm Çamurunun Özellikleri

Döküm prosesinde kullanılan çamur, düşük akma noktasına sahip, pseudoplastik ve tiksotropik bir karışımdır. Tiksotropik çamurların serbest bırakıldığında tabakalar arasında yaptığı bağ yapısı, düşük gerilmelerde çamurun elastik davranışını sağlayacak yeterli gücü verir [53].

Çamur, pompalama sırasında problem çıkartmayacak kadar akıcı, partiküllerin çökmesini önleyecek kadar koyu olmalıdır. Genellikle $1-10 \text{ s}^{-1}$ kayma oranlarında 2000 mPa'dan düşük vizkoziteli çamurlar tercih edilir. Döküm çamurunun, kayma durduğunda jel yapısını oluşturması çökme problemini çözer. Jelleşmenin derecesi önemlidir ve deflokulasyon eğrisi ile kontrol edilir [15].

Şekil 4.1'deki grafik tipik bir döküm çamuru deflokulasyon eğrisidir. Pratik uygulamada, X ile gösterilen noktada, maksimum deflokulasyon seviyesinin hemen altında olan çamurun kullanımı yaygındır.



Şekil 4.1. İdeal döküm çamuru [36]

Elektrolit ilavesinin artmasıyla çamurun vizkozitesi azalır. Minimum vizkozite yakalandıktan sonra vizkozitede artış gözlenmeye başlar. Eğer çamur

flokulasyonun hemen altında ise, döküm hızı yüksek, ancak iri flok yapısı nedeniyle yüksek rutubetli ve oldukça yumuşak bir kek elde edilmiş olur. Hızlı jelleşme nedeniyle boşaltma sırasında süzülme hataları oluşur. Eğer çamur aşırı defloküle olursa, düşük döküm hızı ile düşük nem içerikli oldukça sert bir kek oluşur [56]. Jelleşme derecesi nicel değerlendirme ile tiksotropi olarak ifade edilir.

4.2. Döküm Çamurunun Performansını Gösteren Fiziksel Özellikler

Reoloji seramik sağlık gereçleri dökümü sırasında çamurun performansını çok güçlü bir şekilde etkiler [57]. Reolojisi iyi olan bir çamur yapmak için önce iyi hammaddeler seçmek, hammaddeleri ve kimyasalları tanımak, bazı fiziksel ölçümleri ve kontrol yöntemlerini yapmayı öğrenmek ve anlamak ve çamur üretiminin dinamik bir proses olduğunu anlamak gerekir [8].

Döküm çamurunun başlıca girdi özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

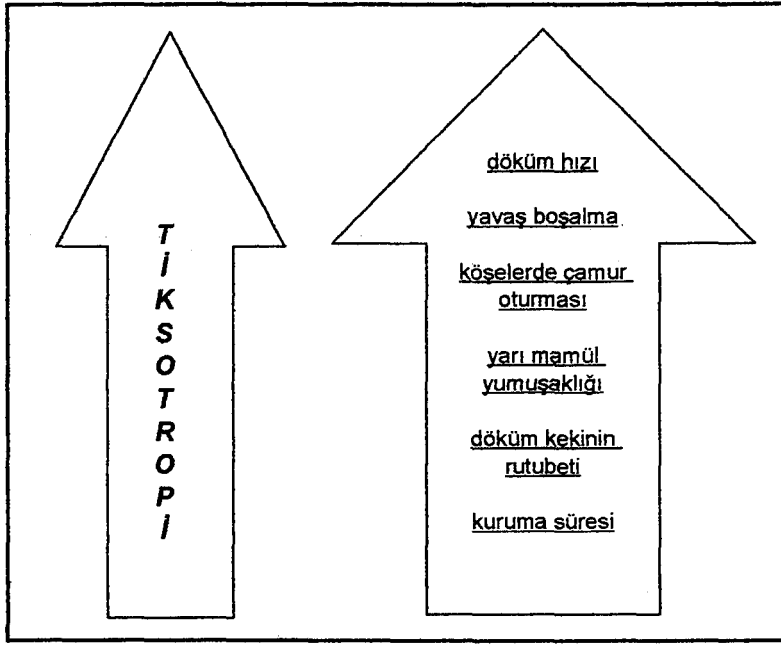
- Spesifik Gravite
- Vizkozite
- Tiksotropi
- Çamur sıcaklığı

Bu girdi özelliklere sahip çamurla üretilen yarı ürünün çıktı özellikleri ise:

- Döküm hızı
- Boş döküm süzülme kalitesi
- Dokunarak gözlemlenebilirlik (rutubet homojenliği)
- Sertleşme zamanı
- Plastisitedir.

Üretimde çamur reolojisi karakterize edilebilir, ancak plastisite ölçümü zordur ve 30'dan fazla metod önerilmiştir. Pratik uygulamalarda plastisite iyi, orta, zayıf gibi nitel terimler ile ifade edilir [8]. Gerçekte en başarılı döküm prosesi vizkozite ve tiksotropinin doğru ayarlanması ile olur. Bu değerler, fabrikadan fabrikaya ve bünyeden bünyeye değişir. Bu nedenle, pratik deneyimler ve gözlemler yardımcı rehberdir.

Şekil 4.2'de tiksotropi artışına bağlı olarak çamur özelliklerinin değişimi özetlenmektedir.



Şekil 4.2. Tiksotropi artışına bağlı olarak çamur özelliklerinin değişimi

Döküm problemlerinin bir çoğunu saptamak, vizkozite ve tiksotropi değişkenlerini ortak ayarlamakla mümkündür. Çizelge 4.1’de üretimde istenen özelliklerde çamur üretmek için pratik müdahale yöntemleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çamur üretimi sırasında yapılması gereken müdahaleler [36]

| | VİZKOZİTE | TİKSORTOPİ | DEFLOKULANT İLAVESİ | YOĞUNLUK |
|----------|------------|------------|---------------------|----------|
| A | Çok Yüksek | Çok Yüksek | Arttır | - |
| | | Doğru | - | Azalt |
| | | Çok Düşük | Azalt | Azalt |
| B | Doğru | Çok Yüksek | Arttır | Arttır |
| | | Doğru | - | - |
| | | Çok Düşük | Azalt | Azalt |
| C | Çok Düşük | Çok Yüksek | Arttır | Arttır |
| | | Doğru | - | Arttır |
| | | Çok Düşük | Azalt | - |

Knotts ve arkadaşları [58] tarafından, 1990 – 1991 yıllarında, Kuzey Amerika sağlık gereçleri sektöründe genel bir inceleme ve anket yapılarak, elde edilen bilgiler sunulmuştur.

İncelenen firmalarda birden fazla farklı kil ve kaolenin kombinasyonunun kullanıldığı görülmüştür. Bunun avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1. Her bir kil farklı tane boyut dağılımları nedeni ile bünyeye farklı özellikler sağlar. İri taneli killer döküm hızını arttırırken ince taneli killer mukavemeti arttırırlar.
2. Kolloidal organik içeren killer kullanılarak bünyeye avantajlar sağlanır.
3. Killerin kendi içerisindeki değişkenlikleri minimize eder.

Aynı anketteki dökümhane verilerinin değerlendirmesi Çizelge 4.2'de verilmektedir. Günde 2 döküm firmalarca verilen ortak cevaptır. İşçilik ve donanım maliyetlerinin artması ile günlük döküm sayısını arttırma ihtiyacı vardır ve çalışmalar, günde 3 ve daha fazla döküm için yapılmaktadır. Kalınlık alma süresi ortalama 1 saattir. Fakat kalınlık alma süresi günlük döküm sayısını arttırmak için birinci faktör değildir. Kalınlık alma süresi izin verse bile kalıpların kuruması için gerekli zaman günde 2'den fazla döküm yapmayı güçleştirmektedir [58]. Bu anket sonucunda elde edilen diğer veriler sonraki bölümlerde de yer almıştır.

Çizelge 4.2. Kuzey Amerika sağlık gereçleri sektöründe yapılan inceleme ve anket sonuçlarına göre dökümhane verileri [58]

| | Ankete cevap veren firma sayısı | Minimum | Ortalama | Maksimum |
|--------------------------|---------------------------------|---------|----------|----------|
| Günlük döküm sayısı | 17 | 1 | 2 | 6 |
| Boş döküm süresi (dk.) | 22 | 40 | 55 | 75 |
| Masif döküm süresi (dk.) | 22 | 35 | 53 | 65 |
| Çamur Sıcaklığı (°C) | 22 | 26 | 35 | 41 |

4.3. Çamurların Hazırlanması

Tüm seramik proseslerinde ilk adım seramik çamurunun hazırlanmasıdır. Hazırlama yöntemi ve kullanılan su, aglomerelerin tamamen dağılmasında

etkilidir. Hammaddelerin homojen karışması ve aglomerelerin dağılması üretilen seramik bünyenin pişirme ve sinterleme aşamalarındaki mikroyapı gelişmelerini etkiler. Homojen mikroyapı bitmiş ürünün performansını yakalayabilmek için en temel gerekliliktir. Genellikle en iyi çamur hazırlama yöntemi, hammaddelerin bireysel olarak ayrı ayrı açılması ve yaşlandıktan sonra birbiri ile karıştırıldığı yöntemidir. Diğer faktörler, seramik çamuru hazırlama sırasındaki çamurun sıcaklığı, pH değeri, karıştırma hızı ve zamanı, spesifik gravitesi ve vizkozitesidir. Sıcaklık yükseldikçe, Van der Waals kuvvetlerine karşı gelen Brownian hareketleri arttığından seramik tozlarının dağılması kolaylaşır [53].

Organik içeriği yüksek olan killerde çamur sıcaklığının yüksek olması durumunda çözünerek süspansiyona geçen organiklerin oranı da artar. Çamurda homojenliği yakalayabilmek için mekanik karıştırma gereklidir. Yüksek kayma oranları ile türbülant karıştırma killerin açılmasında en iyi çözümdür. Killerin açılması sırasında ilk olarak su, tozların arasına ve boşluklara dolar. İkinci aşamada bazı tozlar hidrasyon veya diğer kimyasal etkilere bağlı olarak hacim değişikliğine uğrar. Üçüncü aşamada aglomereler dağılır.

4.4. Süspansiyon Kararlılığı ve Yaşlanma

Çamur üretimi; süspansiyonların partikülleri içermesi nedeniyle dinamik bir prosestir ve çamur vizkozitesi ve tiksotropisinde zamana bağlı değişiklik olarak karşımıza çıkan bu durum yaşlanma olarak adlandırılır.

Önceleri, yaşlanma, organik seviyelerindeki değişkenliklere, özellikle de bakteri oluşumuna bağlanmıştır. Daha sonra partikül-partikül etkileşimindeki değişikliklere bağlanmıştır. Bir çok değişik bakteri bu amaçla incelenmiştir. Bakterilerin yaşlanmaya olan etkisi kesindir. Fakat günümüzde modern endüstriyel üretim proseslerinde işlenmiş su kullanılarak bakteri büyümesi potansiyeli azaltılmaktadır [8].

Bazı durumlarda, feldispat, nefelin siyenit, kuvars veya alümina gibi özsüz hammaddeleri ilave etmeden önce, killer açılarak en az 24 saat yaşlanmaya bırakılır. Bazı durumlarda da özsüz hammaddelerin ilavesinden sonra ikinci kez yaşlanmaya bırakılır. Bu esnada vizkozitede meydana gelen değişikliği tolere edebilmek için polimerik ilaveler veya çözünür tuz ilaveleri yapılır. Çizelge 4.3'de bu amaçla en yaygın olarak kullanılan ilaveler görülmektedir.

Çizelge 4.3. Üretim koşullarında vizkozitede meydana gelen değişikliği tolere edebilmek için kullanılan polimerik ilaveler veya çözünen tuzlar

| İlave Adı | Yaklaşık Kompozisyonu | Rolü |
|-------------------------|---------------------------|-------------|
| Na-PAA | Poliakrilik asit | Deflokulant |
| Na-polymethacrylic Acid | Polimetakrilik asit | Deflokulant |
| Sodyum Silikat | Na_2SiO_3 | Deflokulant |
| Sodyum klorür | NaCl | Flokulant |
| Kalsiyum klorür | CaCl_2 | Flokulant |
| Magnezyum klorür | MgCl_2 | Flokulant |
| Magnezyum sülfat | MgSO_4 | Flokulant |

Kasyon seviyesini artıran killer ve ergiticilerin çözünmesine bağlı olarak, süspansiyon ortamının kimyası zaman içinde değişikliğe yol açar. Spesifik olarak, kaolinit partikülleri çözünmez. Bu kasyonların varlığı killerde var olan iyon safsızlıklarına bağlıdır. İyonik etkinin artması sonucunda plastik bünyedeki partikül-partikül etkileşimleri ve plastiklik değişir [8].

Çamur yaşlanması nedeniyle proses dizaynı yapılırken süspansiyonların kararlılığı mutlaka dikkate alınmalıdır. Kararlılığın sağlanması için proses depolama tanklarında karıştırma yapılmalıdır. Bazı karıştırıcılar tank içersinde yukarı akışı sağlarken, diğerleri sağlamamaktadır. Örneğin, göreceli olarak uzun, ancak küçük çaplı bir proses tankında süspansiyonun depolandığını düşünelim. Bu tank tam anlamıyla karıştırılmayacaktır. Belli bir süre sonra, tankın tabanındaki spesifik yoğunluk, tanktaki ortalama spesifik yoğunluğun üzerine çıkacak, tankın üst kısmındaki spesifik yoğunluk ise ortalamanın altına düşecektir.

4.5. Döküm Çamuru Performansını Etkileyen Parametreler

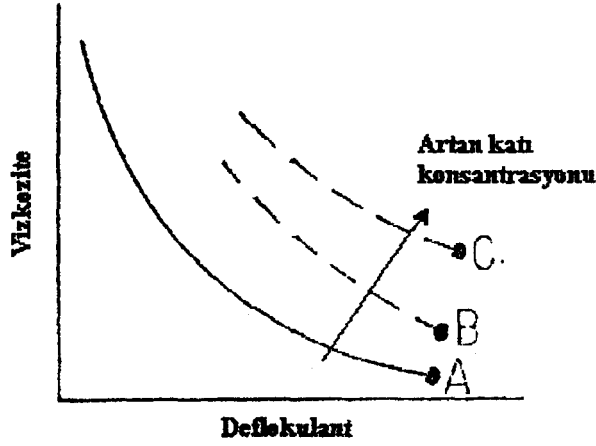
Çamurun döküm performansını etkileyen başlıca parametreler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Katı konsantrasyonu
- Deflokulant tipi
- Deflokulasyon seviyesi
- Çamur sıcaklığı
- 2 değerlikli kasyonlar ve suda çözünen tuzların varlığı
- Tane boyut dağılımı

4.5.1. Katı konsantrasyonunu

Çamurun su içeriği çamur içindeki katı maddelerin hareket kabiliyetini belirler ve süspansiyonun tiksotropisini etkiler [57,59]. Aynı zamanda yüksek katı konsantrasyonlarındaki çamurlar kuruma ve pişme esnasındaki küçülmeyi azaltırken, yaş ve kuru bağlama dayanımını artırırlar [60].

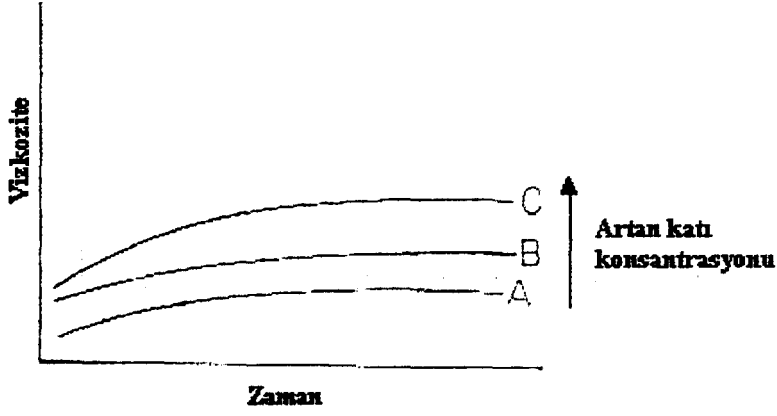
Şekil 4.3'de farklı yoğunluklardaki çamurların deflokulant eğrileri verilmiştir. Çamur katı konsantrasyonunun azalması, dönüm noktasındaki minimum vizkoziteyi ve minimum vizkoziteyi yakalamak için gerekli olan deflokulant ihtiyacını azaltır.



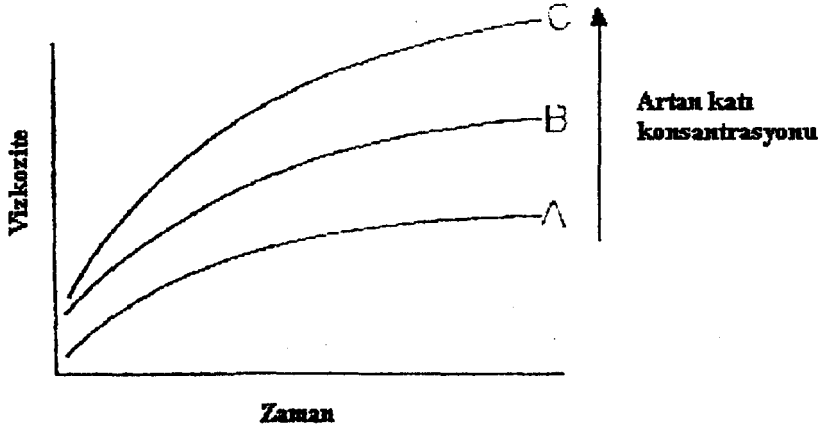
Şekil 4.3. Katı konsantrasyonunun deflokulasyon davranışına etkisi [36]

Çamur yoğunluğunun artması durumunda, deflokulasyon eğrisinin eğimi değişerek deflokulant ihtiyacına daha az duyarlı hale gelir. Böylece genişlemiş bir deflokulasyon aralığı elde edilir [57].

Şekil 4.4'de 60 dakikalık periyotta farklı yoğunluklara sahip çamurlar için tiksotropi değişimi gösterilmiştir. Şekil 4.5'de ise farklı deflokulasyon derecelerine sahip çamurlar için 60 dakikalık periyotta tiksotropi değişimi verilmiştir. Maksimum deflokulasyon noktasında tiksotropi düşüktür. Deflokulasyon altındaki B ve C noktalarında daha yüksek tiksotropiler gözlenmektedir. Şekil 4.4 ve 4.5'de yoğunluğun tiksotropiye etkisinin deflokulasyon derecesinden çok daha az olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4. Farklı yoğunluklardaki çamurlar için zamana bağlı vizkozite artışı [36]



Şekil 4.5. Farklı deflokulasyon derecelerindeki çamurlar için zamana bağlı vizkozite artışı [36]

Birçok seramikçi çamurun katı konsantrasyonunun yani yoğunluğunun asla değişmemesi gerektiğini düşünür ve onu kutsal olarak görür. Dinger [37] bunun dikkatlice yeniden düşünülmesi gerektiğini vurgulamıştır. Çamurun reolojisini etkileyen ana özelliklerden birisi olan partiküller arasındaki ortalama mesafeyi (IPS) katı konsantrasyonu belirler.

Eğer çamurların özelliklerini sabit tutmak gerekirse, sıvıyı değil, çamurdaki IPS'yi sabit tutmak gerekir. Prosesin tane boyut dağılımı (PSD) yığımdan yığına değişebilir. Bu durumda eğer katı konsantrasyonu sabit tutulursa IPS değişecektir. PSD değiştiği durumlarda, eğer katı konsantrasyonu PSD'nin paketlenme kabiliyetini sabit tutacak şekilde değiştirilirse IPS sabit kalır. IPS'nin sabit kalması partiküller arasındaki etkileşimi benzer kılmak için önemlidir. Eğer IPS sabit kalırsa, partiküller arasındaki ortalama uzaklığın elektrostatik ve diğer

taneler arası güçlere etkisi sabit kalır. Bu durumda tane-tane etkileşimi ve çekici- itici güçler yığından yığına aynı kalır. Eğer IPS bir gün yüksek bir gün düşük olursa, vizkozite buna bağlı olarak bir gün yüksek bir gün düşük olur ve seramikçiler bunu ayarlamak için deflokulant içeriğini değiştirirler. IPS bir partikül fiziği problemi olduğu için bunu ayarlama kimyasal katkıları kullanılır ancak bu bazı durumlarda soruna çözüm olurken bazı durumlarda çözüm olamaz. Kimyasal katkıları ayarlamanın aşırı olduğu durumlarda, sabit görünür vizkozite sağlansa da çamurun deflokulasyon derecesi aynı olmayabilir [37].

Seramik sağlık gereçleri döküm çamurunun performansının geliştirilmesi amacıyla yürütülen çalışmada, döküm hızı ve kek rutubet homojenliğinin, yoğunluk arttıkça azalacağı belirtilmiştir [16]. Zschimmer&Schwarz firması tarafından yapılan yayında [61], yoğunluğun düşmesiyle birlikte, aynı deflokulasyon seviyesi için gerekli deflokulant içeriğinin azalması sonucunda döküm hızını arttırabileceği belirtilmiştir.

Dinger [7] bu gözlemlerin teorisini açıklamıştır. Dinger'a göre, çamur yoğunluğunun azalması döküm hızını arttırabilir. Burada kalıba geçmesi gereken su miktarı artacağı için döküm hızının azalmasının beklendiği düşünülebilir. Ancak diğer faktörler göz önünde bulundurulmalıdır.

Sulu bir çamurda IPS ve partiküller arasındaki porozite SSA'dan daha kritik parametredir. Çamura su ilave edildiğinde partiküller arası boşluklar artar, vizkozite azalır. Vizkozite azalmasını önlemek için flokulant konsantrasyonu arttırılmalı veya deflokulant konsantrasyonu düşürülmelidir. Her ikisinin de etkisi çamurun flokulasyon derecesini arttıracığı için döküm hızı ve parça içinde kalan rutubet artar. Düşük yoğunluktaki çamura +2 değerlikli katyonların ilavesi sonucunda boşaltma yüzeyi kalitesini bozmadan yüksek döküm hızları elde etmek mümkündür [37].

4.5.2. Deflokulant tipi

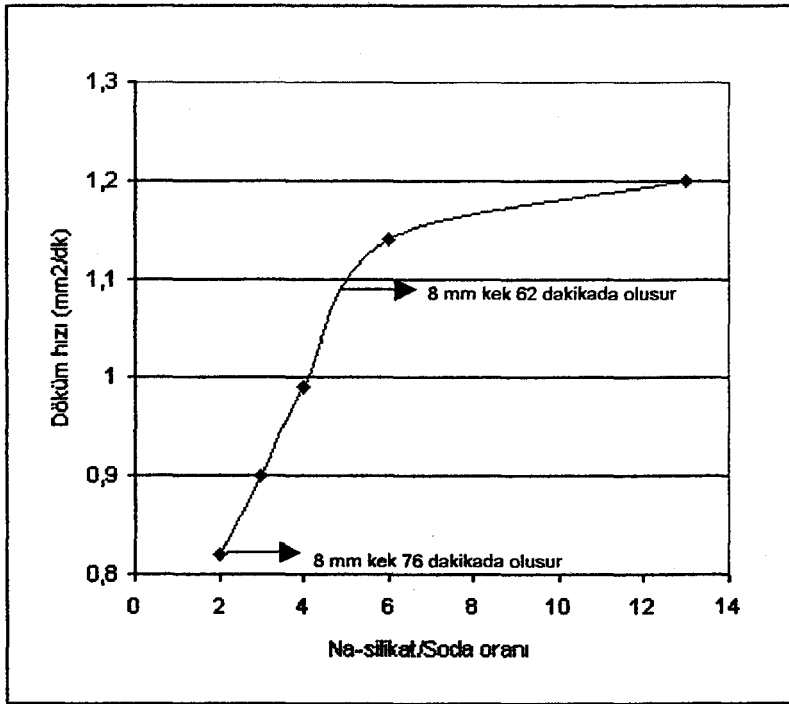
Vizkoziteyi modifiye etmek için kullanılan kimyasal defloklantlar tiksotropinin derecesini de değiştirir. Bu da çamurun plastikliğini ve diğer performans parametrelerini etkiler [57].

Knotts ve arkadaşları [43] tarafından Amerika'da yapılan anket sonucunda firmaların % 85'inin deflokulant olarak Na-silikat kullanırken, % 15'inin Na-

poliakrilat kullandığı görülmüştür. Firmaların %13'ünde Na-silikat ve Na-poliakrilat kombine edilerek kullanılmakta, % 35'inde Na_2CO_3 kullanılmaktadır.

Glasson ve Stockley [29] Batı Avrupa'da da Na-silikat ve Na_2CO_3 'ın birlikte kullanımının yaygın olduğunu belirtmiştir. Na-silikat, Na_2CO_3 'a göre 2-3 kat daha etkili bir defloklandırıcıdır, fakat alkalitesi yüksek olduğu için Na-silikat miktarını azalarak yüksek katı konsantrasyonlarında çamur hazırlanmasını sağlar.

Na_2CO_3 'ın bünyenin filtrasyon özelliklerini de olumlu etkilediği belirtilmektedir. ECC'de yapılan çalışmada [60] döküm çamuru 0,02-0,04-0,06-0,08 ve 0,1 oranlarında Na_2CO_3 ile hazırlanmıştır. Daha sonra Na-silikat kullanılarak aynı tiksotropi değerine ayarlanmıştır. Bu durumda değişken Na-silikat/ Na_2CO_3 oranlarında hazırlanan sonuçlar Şekil 4.6'da verilmiştir. Burada görüldüğü gibi etki çok belirgindir. Na-silikat/ Na_2CO_3 oranı 2:1'den 4:1'e geçerken, $0,2 \text{ mm}^2/\text{dk}$ döküm hızı artışı gerçekleşmiştir. Bu da 8 mm'lik bir kalınlık için 14 dk zaman kazancı demektir.



Şekil 4.6. Sabit tiksotropi değerinde Na-silikat/ Na_2CO_3 oranının döküm hızına etkisi [62]

Na_2CO_3 sağlık gereçleri kullanan bulunduran koloidal karbonu harekete geçirerek, bünyede sertlik üreten Na-silikata göre plastikliğini artıran bir defloklandırıcıdır. Pratik uygulamalarda Na_2CO_3 oranı arttıkça daha yumuşak

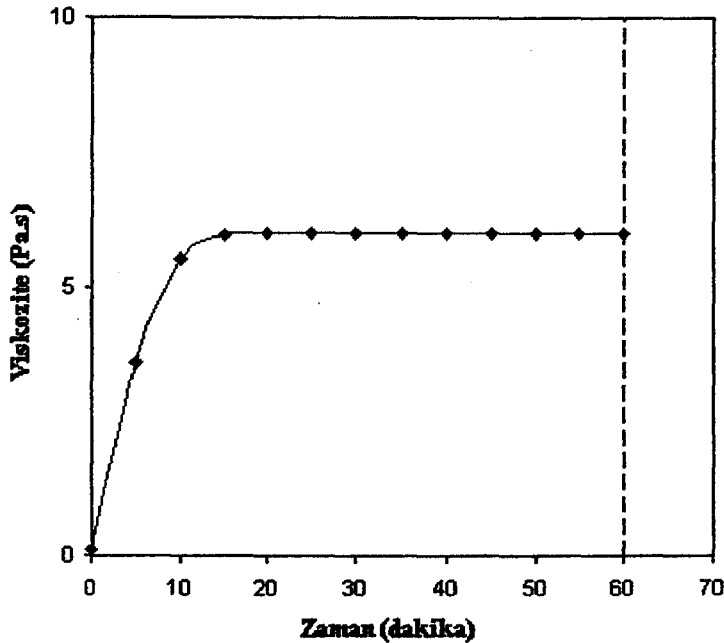
bünyeler elde edilmektedir. Doğru Na-silikat/ Na_2CO_3 oranının ne olması gerektiği konusunda çok çeşitli zıt fikirler mevcuttur. Bazı firmalar silikatu tek başına kullanırken, diğerleri yarı yarıya Na_2CO_3 ve Na-silikat kullanmaktadır. WBB firmasına ait yüksek koloidal karbon içeren killerde 3:1 Na-silikat: Na_2CO_3 oranı önerilir. Böyle killeri içeren bünye formülasyonları % 0,1-0,2 oranında deflokulant gerektirir [36,63].

Bir çok üretici firma, Na-silikat/ Na_2CO_3 oranının önem derecesini bildiği halde sabit miktarda sodyum karbonat kullanmakta ve hedeflenen tiksotropiyi ayarlayacak kadar değişken miktarda sodyum silikat kullanmaktadır. Bu durum, çamurun döküm özelliklerinde değişkenliklere yol açmaktadır [62].

Doğal organikler çamurun reolojisi üzerinde çok önemli etkiye sahiptir, deflokulant ve kararlılığı sağlayıcı ilaveler olarak kullanılırlar. Na-hüminat böyle bir nihai üründür.

4.5.3. Deflokulasyon seviyesi

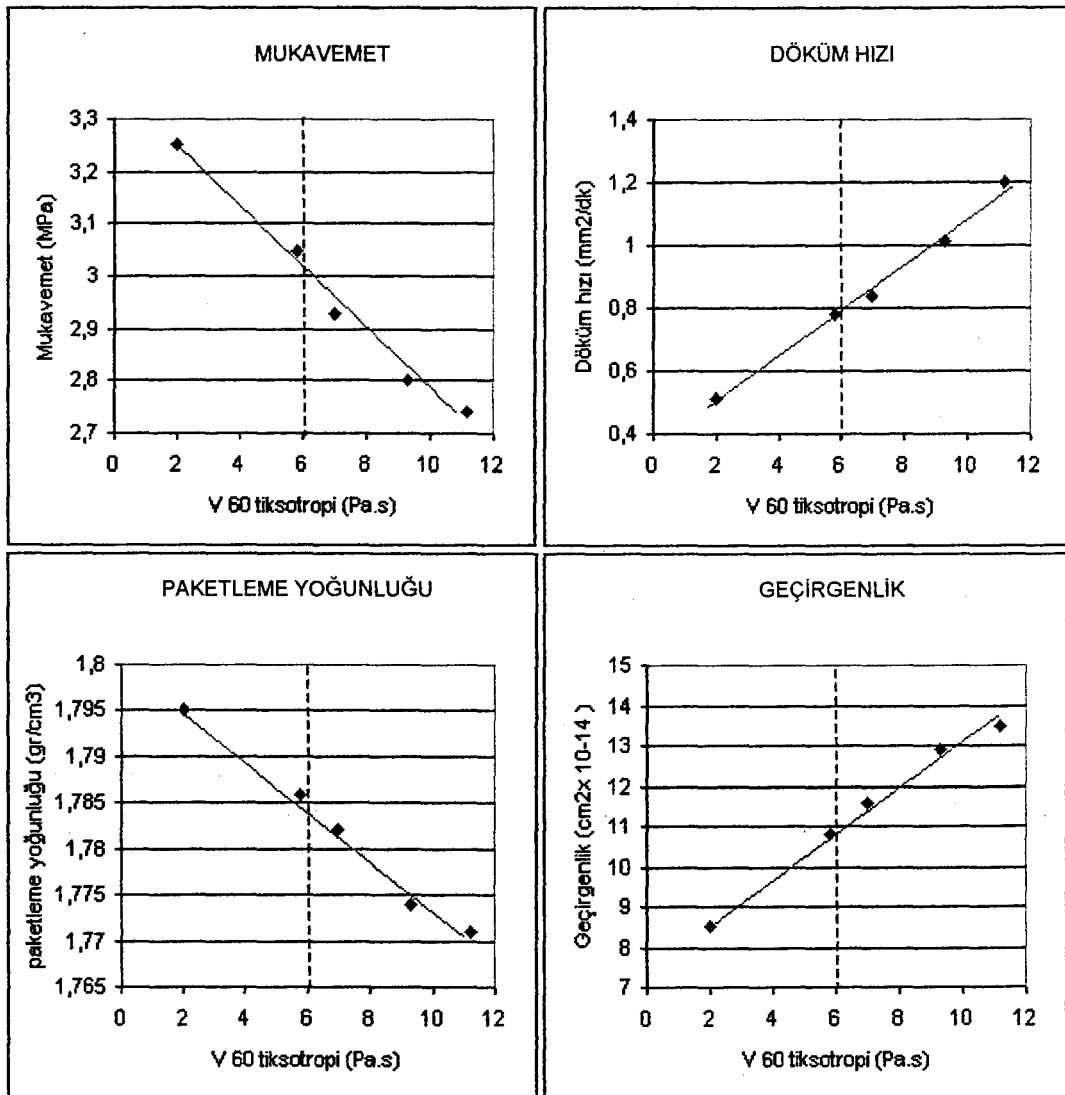
ECC'de yapılan çalışmanın [62] devamında, belirli tiksotropi değerinde döküm özellikleri incelenmiştir. Tiksotopi, 60 dakika bekleyen çamurda vizkozite değişimi olarak ölçülmüş ve V_{60} olarak ifade edilmiştir. Başlangıç olarak, seramik sağlık gereçleri döküm çamuru için ideal tiksotropinin tanımı yapılmıştır. Şekil 4.7'de çamur için ideal vizkozite profili gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Çamur için ideal vizkozite profili

İdeal durumda, çamur alçı kalıba girdikten sonra, hızla kalınlaşmalıdır. Bu sayede kalıp yüzeyinde geçirgen bir kek yapısı oluşabilir. Ayrıca bundan sonraki aşamada döküm periyodu boyunca vizkozite değişmeden kararlı kalır. Eğer döküm periyodu boyunca vizkozite değişken olursa, çamur kalınlaşmaya devam ederek yumuşak ve boşaltma problemleri olan bir döküm verir. Bu nedenle geniş zaman aralığında vizkozitenin gözlenebildiği V_{60} değeri ölçülmelidir [62].

Bu çalışmada deflokulant olarak 3:1 oranında Na-silikat / Na_2CO_3 kullanımı tercih edilmiştir. Na-silikat ihtiyacı bünyenin hedeflenen tiksotropisine göre belirlenmiştir. Her bir çamur için döküm hızı, geçirgenlik, mukavemet ve paketlenme yoğunluğu gibi özellikler ölçülmüş ve V_{60} değerine karşılık grafiğe geçirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8. V_{60} değerleri ile bünyenin döküm özelliklerinin değişimi (üretim koşullarında V_{60} değeri 6 Pa.s. civarındadır) [29, 62]

Bu sonuçlarda tiksotropinin döküm özelliklerine etkisi açık olarak görülmektedir [62].

4.5.4. Çamur sıcaklığı

Zeta potansiyeli sıcaklığın artmasıyla artar. Bu nedenle sıcaklığın artmasıyla kil partiküllerinin kararlılığının artacağı düşünülmektedir. Ancak, çamur kararlılığına sıcaklığın etkisi, diğer fizikokimyasal faktörlerin etkisinden daha azdır. Bu etki kil partiküllerinin mineralojisine, çamurun iyonik gücüne ve doğal olarak sıcaklık aralığına bağlıdır. Örneğin, çamurun iyonik gücünün artması, koagülasyon prosesine sıcaklığın etkisini azaltır [64].

Phelps ve arkadaşlarının [49] belirttiğine göre, çamur sıcaklığı, döküm çamurunun performansını etkiler. Sıcaklığın artmasına bağlı olarak çamurun viskozitesi düşer, döküm hızı ve mukavemeti artar. Aynı zamanda çamur sıcaklığının artmasıyla deflokülasyon aralığı artar. Çamur ısıtıldığında meydana gelen döküm hızı artışı, çamurun içerdiği suyun ısınmasıyla viskozitesinin azalması ve suyun kaliba doğru daha hızlı hareket etmesiyle açıklanmıştır.

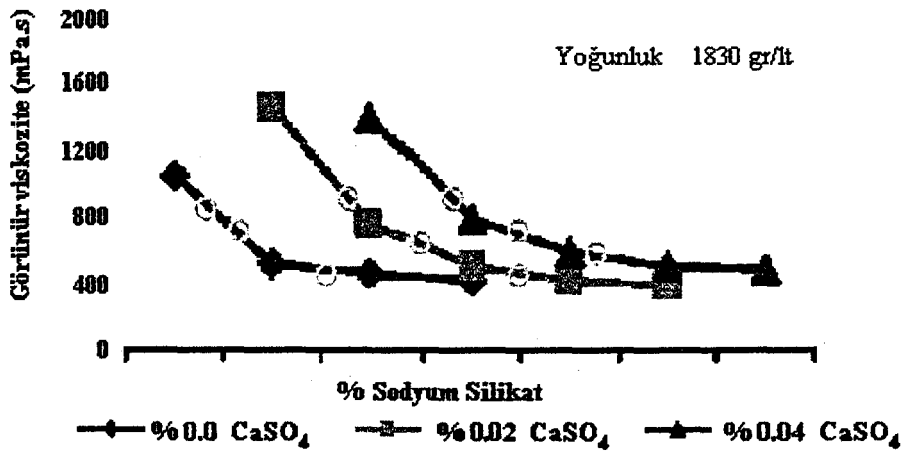
4.5.5. 2 değerlikli katyonlar ve suda çözünen tuzların varlığı

Suda çözünen tuzlar sağlık gereçleri döküm çamurunda kaçınılmazdır. Tuzlar alçı kalıptan çamura karışabildiği gibi, killerden ve kullanılan sudan da gelir. Ancak, bunun her zaman aynı seviyede olmaması problem kaynağı olabilir [62]. Sistemde tuzların var olduğu ve kontrol edilmediği durumlarda, zayıf paketlenme, yüksek döküm hızı ve düşük mukavemet görülür [29].

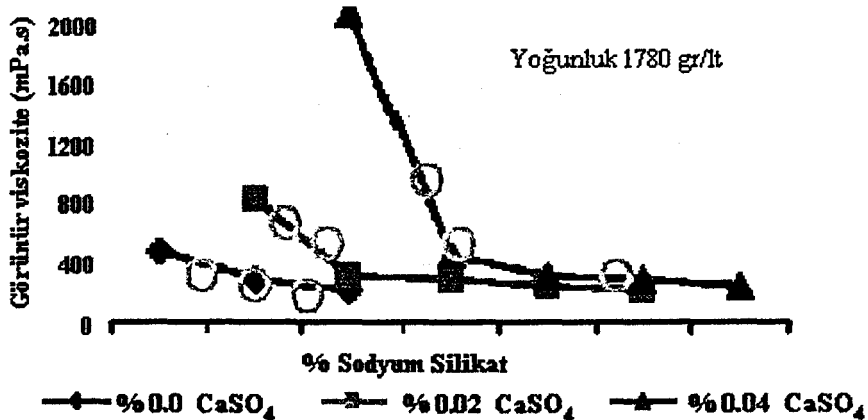
Carty ve arkadaşları [35] çamur plastisitesini incelediği çalışmasında, doğrudan tuz ilavesi yoluyla bünyede iki değerlikli katyon konsantrasyonunun artması sonucunda; bünyenin plastisitesinin önemli şekilde değiştiğini ve kohezyon gerilmelerinin azaldığını tesbit etmişlerdir. Kohezyon gerilmesinin azalması, kuruma performansını geliştirerek porselen bünye üretiminde önemli gelişmeler sağlayabilir. Plastik bünyede kohezyon gerilmesini azaltmak için gerekli katyon seviyesi çamurun ölçülen kritik koagülasyon konsantrasyonu (CCC) değeri ile ilgilidir.

Vanderbilt firmasının yaptığı ticari sunumlarda [41], suda çözünen tuzların reolojiiyi olumlu yönde etkilediği ve değiştirdiği belirtilmektedir. Bu ilavelerin vizkoziteyi ve akma noktasını artırırken tiksotropiyi düşüreceği belirtilmektedir.

Bougher'in [57,59] belirttiğine göre, sülfat bileşikleri uzun yıllardan beri deflokasyon aralığını arttırmak için kullanılmaktadır. Vanderbilt firmasının ticari sunumunda [41] belirtilenin aksine, sülfatların tiksotropiyi artırdığı ve yüksek vizkozite koşulları sağladığı, bu sayede döküm hızını arttırdığı belirtilmektedir. Bu reolojik özellik döküm kekinin geçirgenliğini arttırır. Böylece çamurdan kalıba suyun geçişine izin verilir. Bu tip kimyasal modifiye ediciler özellikle killer kullanıldığında önem kazanır. Şekil 4.9 ve 4.10'da iki farklı yoğunluktaki çamura belirli oranlarda alçı ilavesinin etkisi görülmektedir.



Şekil 4.9. 1830 gr/lt'de sülfat ilavesinin etkisi [57]



Şekil 4.10. 1780 gr/lt'de sülfat ilavesinin etkisi [57]

Sülfat oranı arttığında eğri sağa doğru kayar ve eğri daha yatık hale gelir. Bu etki, çamurun deflokulasyon aralığını genişleterek, çamurun döküm kalitesini etkiler. Eğri sağa gittikçe döküm hızı artar ve muhtemelen daha plastik davranır. Alçı ilavesi daha düşük yoğunluktaki çamura yapıldığında, sülfat ilavesinin etkilerinin benzer olduğu görülmüştür. Bougher'in [57] yorumuna göre düşük yoğunlukta çamur, kalıba geçen suyun hızlı hareket etmesine izin verecek şekilde partikül paketlemesine sahip olduğu için, döküm hızında önemli bir artış olması beklenmektedir.

Knotts ve arkadaşları [58] tarafından 1992 yılında yapılan genel inceleme ve anket sonucunda elde edilen bilgilere göre firmalarda kullanılan çamur katkıları Çizelge 4.4'de verilmektedir. Bu çizelgede çamur bünyesine +2 değerlikli katyonları kazandırmak amacıyla üretimde çeşitli katkıların kullanıldığı görülmüştür.

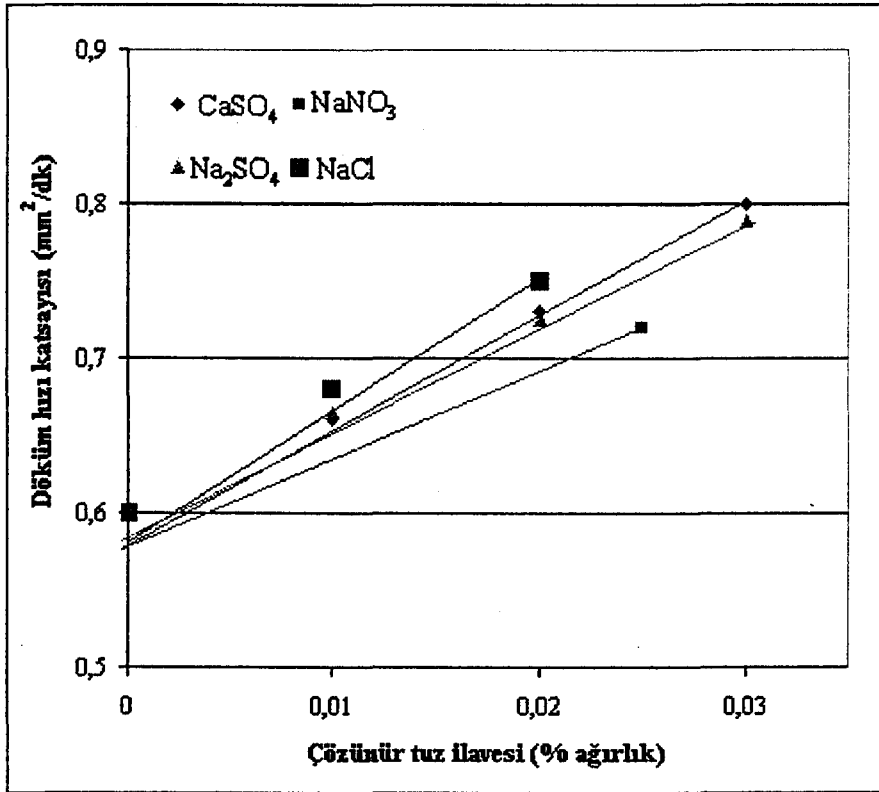
Çizelge 4.4. Knotts ve arkadaşları tarafından yapılan genel bir inceleme ve anket sonucunda elde edilen bilgilere göre firmalarda kullanılan katkıları [58]

| Malzemeler | Ankete cevap veren firma sayısı | Kullanan Firma Sayısı | Minimum (%) | Ortalama (%) | Maksimum (%) |
|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------|-------------|--------------|--------------|
| Na-silikat | 20 | 17 | 0,0002 | 0,145 | 0,4 |
| Na ₂ CO ₃ | 23 | 8 | 0,006 | 0,039 | 0,1 |
| Polyakrilat | 22 | 6 | 0,007 | 0,039 | 0,09 |
| CaSO ₄ | 23 | 13 | 0,006 | 0,043 | 0,21 |
| MgSO ₄ | 23 | 8 | 0,0004 | 0,02 | 0,06 |
| CaCO ₃ | 23 | 5 | 0,0002 | 0,007 | 0,01 |
| Diğer | 23 | 6 | - | - | - |

Anket sonuçlarına göre, çamur içinde flokulant kullanım miktarı düşüktür. Kullanım oranı % 0,004'ten % 0,21'e kadar değişirken, ortalama da % 0,037'dir. Kullanıcı firmaların yaklaşık % 57'si alçı veya hidrate olmuş CaSO₄ kullanırken, % 35'i MgSO₄ kullanmaktadır. +2 değerlikli sülfat kaynağının her 2 şekli

kombine edildiğinde ankete cevap verenlerin % 73'ü çamurlarını floküle etmek için çözünür sülfat veren malzemeler kullanmaktadır. Ankete cevap veren kullanıcı firmaların Meksika dışında tamamının çamurlarına 2 değerlikli kation kaynağı ilave ettiği görülmüştür. Aslında Meksika'daki firmalarda kullandıkları suyun yüksek çözünür sülfat ve karbonat varlığı nedeniyle doğal olarak 2 değerlikli kationları ilave etmektedir. Bu durumda, flokülasyonda etkili olan parametrenin anyonlar değil, 2 değerlikli kationlar olduğu düşünülmüştür [58].

Killer doğal mineraller olduğu için bünyesinde bir miktar suda çözünen sülfat vardır. Nitrat, klorit gibi diğer anyonlar prosese su yolu ile de girebilirler. Glasson [62] bu anyonların döküm çamurunun özelliklerine etkilerini belirlemek için yaptığı araştırma sonucunu Şekil 4.11'de özetlemiştir. Na_2SO_4 , CaSO_4 , NaNO_3 ve NaCl ilave edilerek döküm çamuru incelenmiştir. Bu ilaveler ağırlıkça % 0,03 (300 ppm) mertebesindedir.

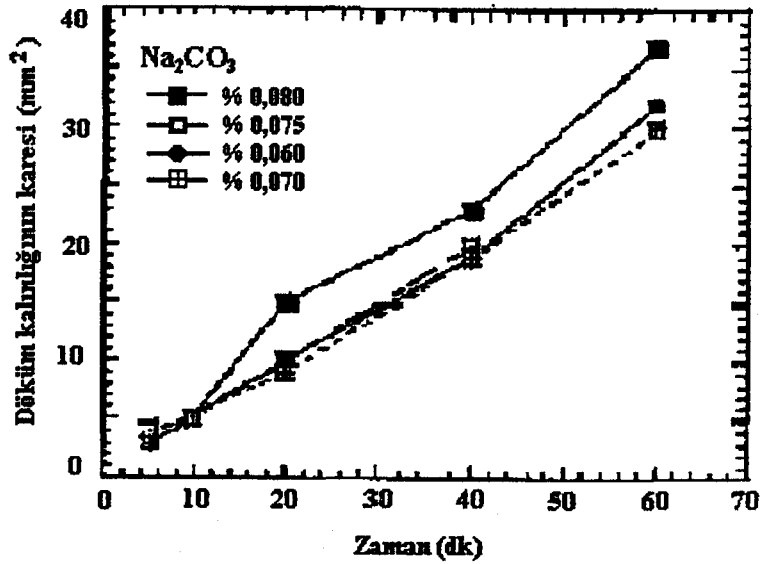


Şekil 4.11. Çözünür tuz ilavesinin döküm hızına olan etkisi [62]

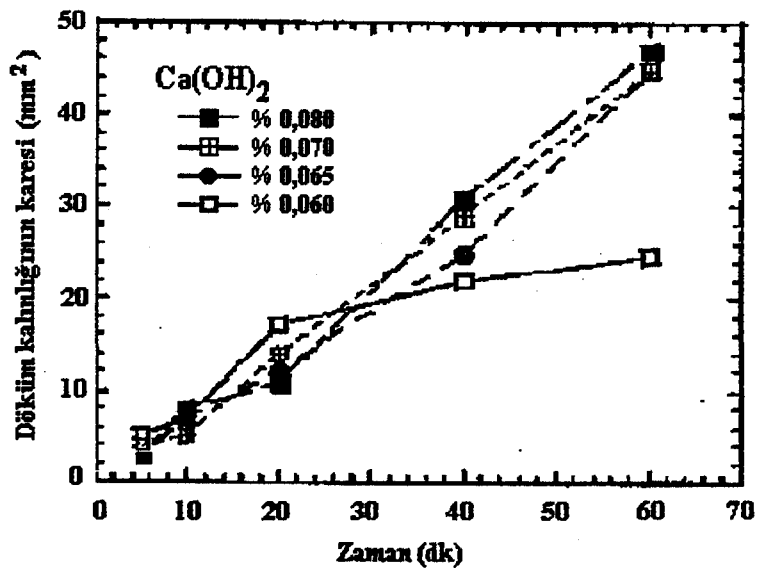
Bu çalışmada, suda çözünen tuzların döküm çamurunun döküm hızı özelliğine olumlu katkısı doğrulanmıştır. Ancak bu katkının nedeni olarak, Knotts ve arkadaşları [58] ve Bougher'in [57,59] ifadelerinin tersine tuzlardan gelen

kanyonların değil, anyonların etkisinin olduğu belirtilmiştir. Glassonun bu yorumu, Knotts ve arkadaşları [58] ve Bougher'in [57,59] ifadeleri ile çelişmektedir.

Deliormanlı ve arkadaşları [31] $\text{Ca}(\text{OH})_2$ veya Na_2CO_3 varlığında Na-silikat kullanılarak defloküle edilmiş çamurları mukayeseli olarak incelemişlerdir. (Şekil 4.12 ve 4.13)



Şekil 4.12. Farklı Na_2CO_3 seviyelerinde hazırlanan çamurların döküm hızları [31]



Şekil 4.13. Farklı $\text{Ca}(\text{OH})_2$ seviyelerinde hazırlanan çamurların döküm hızları

Na_2CO_3 kullanılarak üretilen çamur ile karşılaştırıldığında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ varlığında üretilen çamurun döküm hızının attığı görülmüştür [31]. Ancak, çalışmada deflokulant olarak davranan Na_2CO_3 ile flokulant olarak davranan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nin hangi amaçla mukayese edildiği belirtilmemiştir.

Krause ve arkadaşları [44], seramik bünyenin plastisitesini artırmak amacıyla çamura katyonların ilavesini incelemiştir. Krause ve arkadaşlarına göre çamur bünyesindeki kaolen taneleri kalsiyum ve magnezyum katyonları ile kaplandığında iyi plastisite sağlar. Çalışmada çamur vizkozitesi ve Pfefferkorn plastisite değerleri ölçülmüştür. Kütlece % 0,1 'in altında katyon ilavesinde bile, hammaddelerin ve bünyelerin Pfefferkorn değerlerinde net artışların yakalandığı gözlenmiştir. Seramik bünyenin plastisitesini artırmak için proses suyuna katyonların ilavesi ile pH aralığı nötr kalmıştır.

1946 yılında yapılan çalışmalarda da katyonların olumlu etkilerinden bahsedilmektedir. Kil partiküllerine ilave edilen pozitif iyonların tipi ve miktarının önemli olduğu vurgulanmıştır [65].

Dinger [7] çamura tuz ilavesinin pratik uygulamalardaki etkilerini özetlemiştir. Düşük plastisitedeki bir bünye güçlü ve dayanıklı gözükebilir. Ancak düşük mukavemeti nedeniyle kolayca kırılır. Plastik mukavemet yeterli olmadığı durumlarda alçı ve döküm ara yüzeyinde çatlaklar oluşabilir. Mukavemeti artırmak için ince taneli killer ilave edildiğinde spesifik yüzey alanı artar. Belirli bir spesifik yüzey alanında +2 değerlikli katyonlar vizkoziteyi, döküm hızını, su tutulmasını, bünye yumuşaklığını artırır ve rötüş işlemlerini kolaylaştırır. Dökümün boşaltılmasından sonra susuzlaşma devam ettiği için parça küçülmeye başlar.

Dinger [7] çeşitli seramik üreticilerinin bünyelerinde farklı çözünebilir inorganik tuzları kullandığını belirtmiş ve bir örnek vermiştir. 1950 yıllarında elektriksel porselen bünyesine flokülasyon amacıyla AlCl_3 ilave edilmiştir. Daha sonra AlCl_3 'ün asidik korozyonu nedeniyle CaCl_2 kullanılmaya başlanmıştır. Başlangıçta AlCl_3 'ün bünyeyi daha fazla plastik yaptığı ve bünyede çalışmasını daha kolaylaştırdığı düşünülmüştür. Floküle olmuş bünyenin oldukça yumuşak ve plastik olduğu görülmüştür. Ancak aşırı flokülasyona bağlı olarak mukavemeti fazlaca düşmüş, buna bağlı olarak bünyede çatlaklar oluşmuştur. Bu nedenle acilen CaCl_2 kullanımına geçilmiştir [7].

4.5.6. Tane şekli ve boyut dağılımı

Partikül boyut dağılımı ve şekli paketlemede çok önemlidir. Klein'e [10] göre, döküm esnasındaki filtrasyon prosesi, Adcock ve McDowall eşitliği ile Carman-Kozeny eşitliklerinin kombinasyonu sonucunda ortaya çıkan aşağıdaki eşitlikle tanımlanmaktadır.

$$x^2 = \frac{2p \cdot C \cdot \varphi^3}{\eta \cdot k_0 \cdot k_t \cdot O_{sp}^2 - (1 - \varphi - C) \cdot (1 - \varphi)^2} \cdot t \quad (4.1)$$

Burada;

- x = Bünye kalınlığı (mm)
- p = Basınç (Pa)
- C = Çamurdaki katı madde konsantrasyonu
- φ = Kalıp duvarında oluşan bünyenin ortalama boşluk hacmi
- η = Dağıtıcı ortam sıvısının viskozitesi
- k_0 = Tane şekil faktörü
- k_t = Tane paketleme faktörü
- O_{sp}^2 = Tanelerin spesifik yüzey alanı (mm^2/mm^3)
- t = Süre olarak tanımlanmaktadır.

Bu eşitlik klasik ve basınçlı döküm sistemleri için geçerlidir. Klein'a [10] göre bünye oluşumunu baskın şekilde etkileyen parametreler; basınç doğru orantılı, viskozite, spesifik yüzey alanı dolayısıyla tane boyut dağılımı ve tane paketleme faktörü ters orantılı olmak üzere 4 adettir.

4.5.6.1. Partikül şekil faktörü

Süspansiyon viskozitesi (η_s), suyun viskozitesinden (η_L) büyüktür. İkisinin oranı relatif viskoziteyi (η_r) verir. Aşağıdaki eşitlik, düzensiz küresel partikülleri içeren çamurların reolojisi için kullanılan Dougherty-Kreiger eşitliğidir [15].

$$\eta_r = \left[1 - \frac{f_p^v}{f_{cr}^v} \right]^{-K_H f_{cr}^v} \quad (4.2)$$

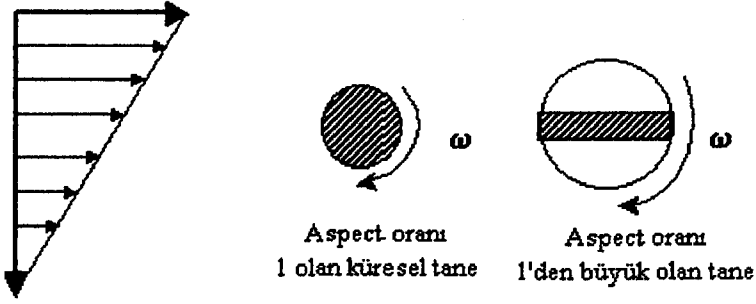
Burada,

K_H = Partiküllerin görünen hidrodinamik şekil faktörü

f_{cr}^v = Akışın bloke olduğu paketleme faktörü

f_p^v = Partikül hacim fraksiyonu

Aspekt oranı 1'den büyük olan partiküller, süspansiyonda akış esnasındaki dönme hareketinde daha efektif hidrodinamik hacim üretirler ve bu durumda K_H 2,5'den büyüktür. Bu şematik olarak Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



Şekil 4.14. Partikül şekil faktörü [15]

Bu durumda belli bir kayma oranının üzerinde dilatant davranış gözlenir. Çamurdaki katı oranı arttıkça, dilatant davranışın başlangıç noktası olan kayma oranı azalır. Partikül şekil faktörüne bağlı dilatant davranış, iri partikülleri içeren çamurlarda daha belirgindir. Dilatantlığın var olması ile şekillenen bünyede çatlaklar gözlenir [66].

Tozların doğası ve onların yüzey özellikleri de süspansiyon reolojisini etkiler. Bu durum özellikle yüksek katı konsantrasyonlarında geçerlidir. Eğer yüzey nispeten düzgünse partiküller kolayca kayabilir. Partiküller organik ve polimerik ilaveler ile kaplanarak partiküller arasındaki sürtünme azaltılır. Eğer sürtünme yüksek ise akış engellenir ve vizkozite yüksek olur.

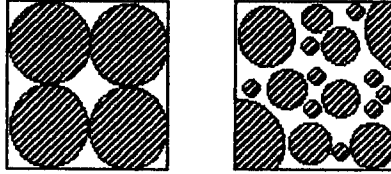
4.5.6.2. Tane boyut dağılımı ve tanelerin paketlenmesi

Tane boyut dağılımı adından da anlaşılacağı gibi sadece ortalama boyut değil tüm dağılımı kapsar ve sistemin reolojisinde ana etkiye sahiptir. Tane boyut

dağılımı tanelerin iyi paketlenmesine müsait ise çok yüksek katı konsantrasyonlarında bile akış sağlanabilir. Eğer paketleme iyi değilse % 30 katı konsantrasyon aşıldığında bile akışkanlık azalır.

Yüksek katı konsantrasyonlarında reolojik özellikleri kontrol eden birincil olay partiküller arası etkileşimlerdir. Eğer iyi paketlenme yok ise, partiküller arasındaki boşluklar fazla olacak, sıvının büyük bir kısmı boşlukları dolduracak ve boşlukların dışında kalan su hacmi az olacaktır. Böyle bir durumda, partiküller arası ayrışma mesafeleri küçük olacak, partikül-partikül etkileşimi çok yoğun ve görünümü00r vizkozite göreceli olarak yüksek olacaktır.

Şekil 4.15’de görüldüğü gibi efektif partikül paketlemesi partiküller arası boşlukların boyut dağılımını azaltır. Bu boşluklarda da düşük hacimde su bulunur. Boşlukların dışında kalan su hacmi kısmen büyük, partiküller arası ayrışma mesafeleri büyük, partikül-partikül etkileşimleri ve yoğunlukları düşük olacaktır.



Şekil 4.15. Partikül boyut dağılımına bağlı olarak partiküllerin yoğun paketlenmesi (Partiküllerin hacim fraksiyonu her iki resimde eşittir.)

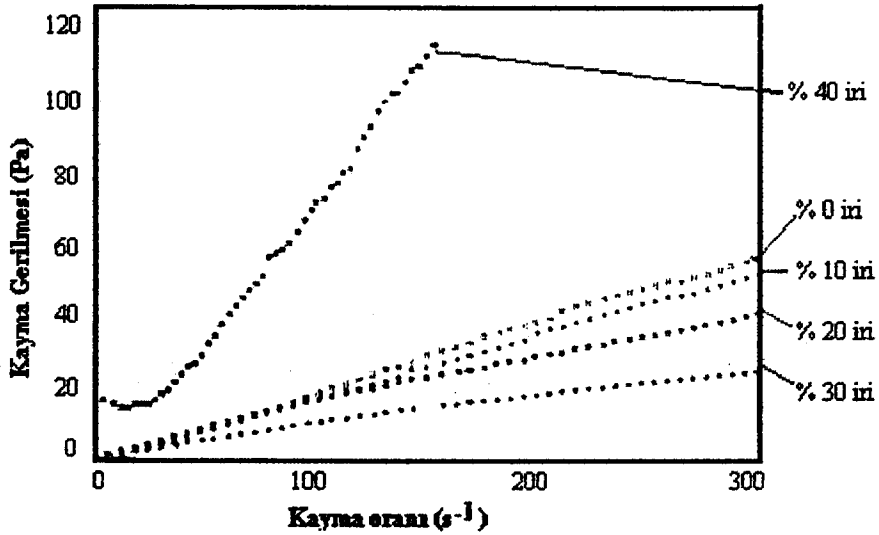
Daha az kilitlemiş sıvıya sahip ve kolloid partikülleri içeren çamurlar, relatif olarak daha akışkan olabilir. Geniş bir kayma aralığında, pseudoplastik davranış gösterebilir. Daha geniş tane boyut dağılımı ve yüksek f_{cr}^v 'si olan çamurların vizkozitesi artan katı oranı ile daha yavaş artar. Aglomerelerin dağıtılması veya daha fazla ince taneler içererek, yüksek f_{cr}^v 'ye sahip olan çamurlarda dilatant davranışın meydana geldiği kayma oranı yükselir. Bu da çamur pompalama ve püskürtülmesinde çok önemlidir.

Çizelge 4.5’de sağlık gereçleri üretiminde yaygın olarak kullanılan hammaddelerin tane boyutları verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi, sağlık gereçleri bünyesi için dünyada yaygın olarak kullanılan tane boyutu ortalama 4-5 μm 'dir. Partikül boyutu ve şekli, özellikle 0,5 μm 'nin altındaki parçalar bünyenin paketlemesini etkiler.

Çizelge 4.5. Sağlık gereçleri üretiminde hammaddeler ve bünye için partikül boyut aralıkları (sedimantometri metodu) [29]

| | - 5 Mikron (ağırlıkça %) | - 2 Mikron (ağırlıkça %) | - 0,5 Mikron (ağırlıkça %) | d_{50} (μm) |
|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Kaolenler | 60 – 70 | 35 – 45 | 15 – 25 | 3 – 4 |
| Killer | 80 – 90 | 70 – 80 | 45 – 55 | 0 – 5 |
| Özsüz hammaddeler | 20 – 25 | 8 – 12 | 0 – 5 | 10 – 15 |
| Bünye | 50 – 60 | 35 – 40 | 20 – 25 | 4 – 5 |

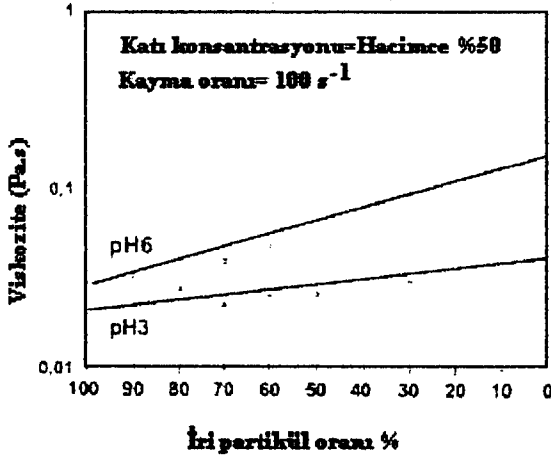
Yapılan çalışmalarda partikül boyut dağılımının reolojiyi ve döküm davranışını etkilediği saptanmıştır. Şekil 4.16'da iri tanelerin yüzdesi arttıkça vizkozitenin azaldığı görülmüştür. Bu ideal paketleme eşitliğine bağlı olarak, partiküllerin daha iyi paketlenmesine bağlanmıştır. Burada %40 iri içeren bünye dilatant davranış göstermiştir.



Şekil 4.16. Test edilen karışımlarda kayma oranına karşılık, kayma gerilmesi [66]

Oberacker ve arkadaşları [67] da çamur vizkozitesine iri/ince tane oranının etkisini incelemiştir. Sonuçlar Şekil 4.17'de görülmektedir.

İki ayrı pH değerinde de sabit kayma oranında inceleme yapılmış ve burada da iri partiküllerin miktarının azalmasıyla vizkozitenin arttığı görülmüştür. Yüksek kayma oranlarında eğilimin tersine döndüğü ifade edilmektedir. Bu durum, yüksek kayma oranlarında ince taneli süspansiyonların vizkozitesinin iri taneli süspansiyonların vizkozitesinin altına düşmesi ile açıklanabilir.



Şekil 4.17. Karışımdaki iri partikül oranının artışına bağlı olarak, 3 ve 6 pH değerlerinde vizkozitenin değişimi [67]

Partikül boyut dağılımının çamur reolojisine etkisinin incelendiği diğer bir çalışmada 16 farklı hammadde tedarik edilerek değişken PSD ve MBI değerlerinde ve sabit minerolojik bileşimlerde çamurlar hazırlanarak incelenmiştir. Tane boyutu azaldıkça görünür vizkozite azalmıştır. Çünkü kolloidler ve ilave kimyasal katkıların etkisi ile porozitede hafif bir artış gözlenir. Bu da demektir ki partikül tane boyutu incelendiğinde istenen proses vizkozitesini yakalamak için katı konsantrasyonu arttırılmalıdır [68].

Adkins ve arkadaşları [34] kaolenin özelliklerini belirlemede toplam tane dağılımının yanında, ince tanelerin daha çok etkili olduğunu göstermek amacıyla çalışma yapmışlardır. Partikül boyutu artarken tane şeklinde de plaka yapısından blok yapısına doğru bir değişiklik vardır. Partikül boyutu arttıkça, yüzey alanı, deflokulant ihtiyacı, deflokule olmuş durumdaki vizkozitesi, metilen mavisi indisi olarak hesaplanan, katyon değiştirme kapasitesi (CEC) özellikleri azalır. Sonuç olarak tane boyutu artarken geçirgenlik hissedilir bir şekilde artar. Çizelge 4.6 'da farklı kaolenler için birbirine bağlı bu özellikler verilmiştir.

Çizelgede görüldüğü gibi, plastik olmayan iki kaolen için partikül boyutu azaldığında, BET yüzey alanının artmasına rağmen, CEC değerinin önemli ölçüde

etkilenmediği görülmüştür. Burada BET değişirken, CEC sabit kalma nedeni açıklanmamıştır. BET'in tüm yüzey alanını, CEC'in ise yalnızca taban alanlarını vermesinden kaynaklanabilir. Baroid filtre ile ölçülen döküm hızı sonuçlarında ince partiküller flokule edilmiş olmalarına rağmen düşük değerler göstermiştir.

Çizelge 4.6. Kaolinlerin fiziksel özelliklerinin mukayesesi [34]

| Kaolin tipi | Sedigrifi metodu | | BET (m ² /gr) | CEC (MBI) (meq/100g) | Döküm hızı (baroid) ¹ Filtrat hacmi, ml | | |
|----------------------------------------------------------|------------------|--------|--------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------|------------------|------------------|
| | %<2 µm | %<1 µm | | | 10 min | 50 min | 100 min |
| Yıkanmış, tane boyutu sınıflandırılmış, iri partiküller | 35 | 24 | 8,9 | 2,6 | 54 | 'B' ² | |
| Yıkanmış, tane boyutu sınıflandırılmış, ince partiküller | 97 | 91 | 19,9 | 3,9 | 7 | 22 | 'B' ³ |
| 1- %55 katı içeren, pH =3,5 da flokule olmuş çamur | | | | | | | |
| 2- 26. dakikada lastik patlaması | | | | | | | |
| 3- 99. dakikada lastik patlaması | | | | | | | |

Bünye özellikleri açısından da benzer genellemeler yapmak mümkündür. Partikül boyutu arttıkça plastiklik suyu ve küçülme azalır. Bu genellemeler normal veya geleneksel kaolen tane boyut dağılımı için yapılmıştır. Yıkanmış ürünlerde çeşitli proses seçenekleri mevcuttur. Eğer bu seçenekler kullanılarak dağılım modifiye edilirse, önemli değişiklikler elde edilebilir. Çizelge 4.7'de %90'ı 2 µm'nin altında olan ancak 1 µm'nin altındaki tane dağılımında değişiklik gösteren iki adet kaolen özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.7. İnce kaolinin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması [34]

| Kaolin tipi | Sedigrafı metodu | | | BET (m ² /gr) | CEC (MBI) (meq/100g) |
|--------------------------------------------|------------------|--------|----------|-----------------------------|-------------------------|
| | %<2 µm | %<1 µm | %<0,5 µm | | |
| Yıkanmış, normal dağılımdaki kaolen | 91 | 80 | 62 | 17,6 | 3,4 |
| Yıkanmış, ince partikülleri az olan kaolen | 91 | 76 | 42 | 10,9 | 2,9 |

Çizelgede MBI ve yüzey alanı farkı özetlenmiştir. Yüzey alanı farkı aşırı bir şekilde gözlenmektedir. Bu kaolenlerin döküm hızı özellikleri Çizelge 4.8’de verilmektedir. Tane dağılımda 1 µm’nin altında tanelerin yüzdesi dışında başka farkı olmayan iki kaolen arasındaki belirgin döküm hızı farkı Çizelge’de görülmektedir.

Çizelge 4.8. İnce kaolinin döküm hızı özelliklerinin karşılaştırılması [34]

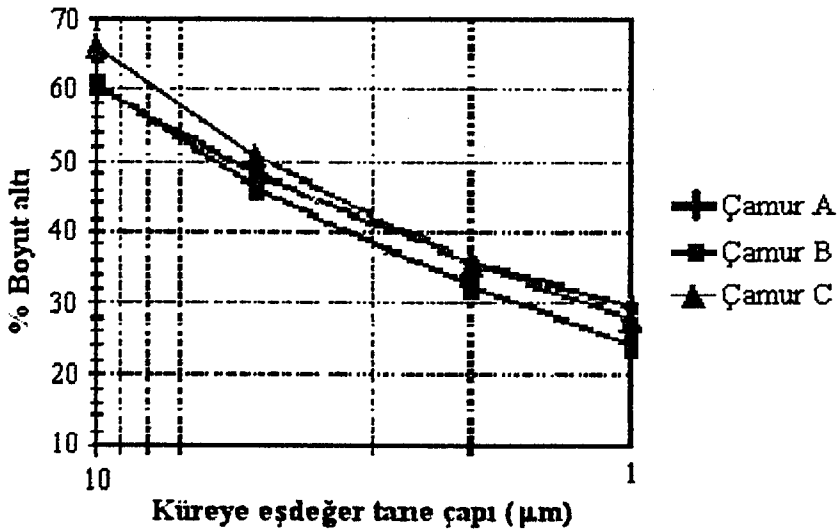
| Zaman (dk) | Filtrat hacmi (ml) | |
|------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| | Normal dağılımdaki kaolen | İnce partikülleri az olan kaolen |
| 10 | 7 | 28 |
| 25 | 14 | 39 |
| 50 | 22 | 59 |
| 75 | 28 | 74 |
| 100 | 34 | ‘B’ ¹ |
| 200 | 50 | |
| 300 | 63 | |
| 1- 100. dakikada lastik patlaması | | |

İnce fraksiyonu az olan kaolenin döküm hızı yaklaşık 2 kat daha fazladır. Bu tane dağılımının geçirgenlik üzerine etkisini göstermektedir.

Karşılaştırılabilir tane dağılımlarında, plastikliği yüksek olan kaolenler yüksek yüzey alanı, deflokulant ihtiyacı, vizkoziteye sahipken, düşük döküm hızları verirler. Görüldüğü gibi yüksek plastikliğe sahip kaolenlerin yüzey alanları yüksektir.

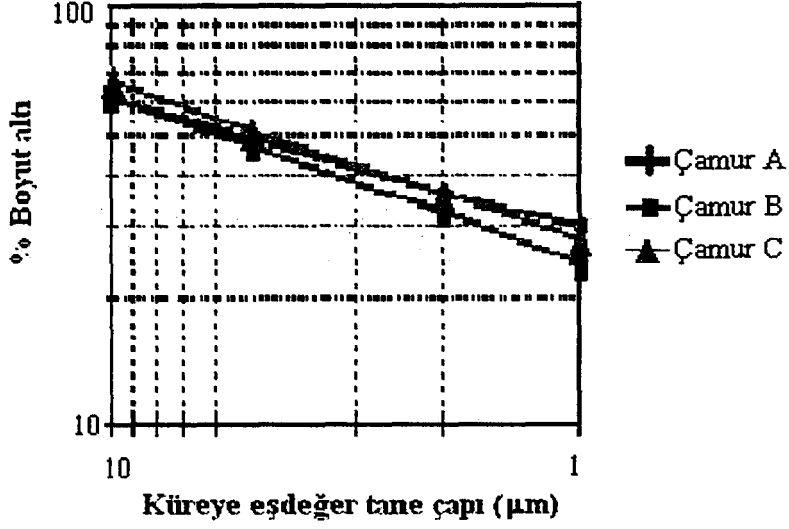
Ticari döküm çamurlarında performansı geliştirmek için yapılan diğer bir çalışmada döküm çamuru fiziksel olarak incelenmiş, 9 ay gibi uzun bir periyotta çamurdaki değişkenlikler izlenmiştir [32]. Sedimentasyon tekniği ile yapılan tane boyut dağılımı ölçümleri (PSD), filter preste kalınlık alan kekin ağırlığı tartılarak ölçülen döküm hızları, kek rutubeti ve mukavemeti incelenmiştir [32].

Üç ayrı çamurun tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Bu dağılımda eğrilerin birbiriyle çakıştığı gözlenmektedir. Fakat tipik olarak döküm hızını en çok etkileyen özelliğin 1 μm 'dan daha ince olan tanelerin yüzdesi olduğu belirtilmiştir. Buna göre döküm hızı sırayla B, C ve A şeklinde azalmaktadır.



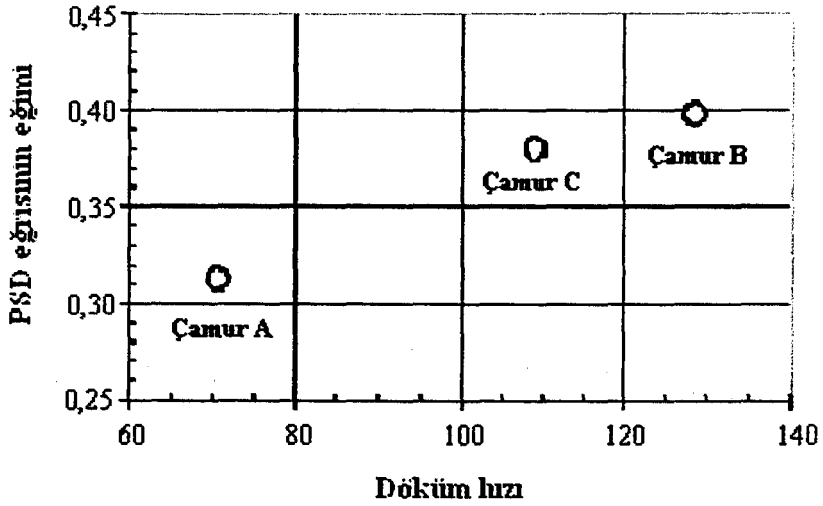
Şekil 4.18. Tane boyutlarının karşılaştırılması [32]

Şekil 4.19'da tane boyut dağılımı değerleri log-log olarak grafiğe geçirilmiş ve buradan elde edilen doğruların eğimleri döküm hızına karşı grafiğe geçirilerek değerlendirilmiştir. Bu grafik Şekil 4.20'de görülmektedir. Burada B çamurunun 1 μm altı % 24 iken A çamurununki % 29 olarak bulunmuştur. Tane boyutundaki bu küçük değişikliğin döküm hızını önemli ölçüde etkilediği gözlenmiştir.



Şekil 4.19. Tane boyutunun eğimi [32]

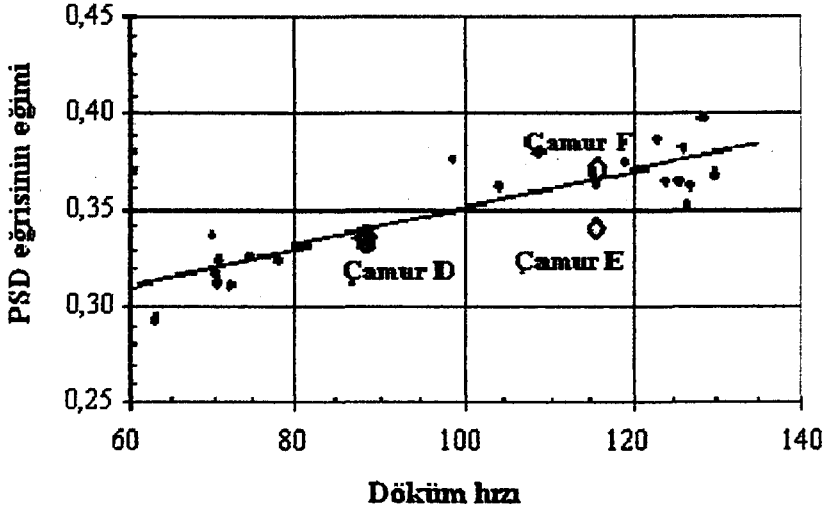
Gerçekte döküm hızı ve 1 µm altındaki tanelerin yüzdesi grafiğe geçirildiğinde korelasyonun R^2 değeri 0,6 olarak bulunmuştur. Bunun yerine döküm hızı ve tane boyut dağılımının eğimine bakılırsa korelasyonun R^2 değeri 0,74'e yükselmiştir.



Şekil 4.20. Döküm hızına tane boyut eğrisinin eğiminin etkisi [32]

Şekil 4.21'de farklı döküm hızları ve farklı tane boyut dağılımı eğrilerine sahip çamurlar incelenmiştir. Burada D ve E çamurları için tane boyut dağılımı

eğrisinin eğimleri benzer olmasına rağmen döküm hızlarının farklı olduğu görülmüştür.



Şekil 4.21. Döküm çamurlarının performanslarının mukayesesi [32]

Çizelge 4.9'daki döküm rutubetlerine bakıldığında E çamuru için yüksek değer olduğu için, bu çamurun yeterince deflokule olmadığını göstermektedir. Dolayısıyla kıyaslama yapılırken dikkatli olunması gerekir. D çamurunun mukavemeti F'den daha yüksektir. PSD eğrisinin eğiminin düşük olması daha fazla kil ve ince taneli malzeme içerdiğini göstermektedir.

Çizelge 4.9. Kek rutubetleri ve mukavemet değerleri [32]

| | Kek rutubeti (%) | MOR (kg/cm ²) |
|---------|------------------|---------------------------|
| Çamur D | 20,5 | 48,2 |
| Çamur E | 23 | - |
| Çamur F | 21,3 | 32,7 |

Bu çalışmada tane boyut dağılımı ve döküm hızı arasındaki ilişki farklı şekilde incelenerek daha güçlü bir korelasyon katsayısı elde edilmiştir [32].

Bougher [16] tarafından seramik sağlık gereçleri döküm çamurunun performansının geliştirilmesi amacıyla yürütülen çalışmada, koloidal kil içeriği artırıldığında plastisite ve nem gradyanında iyileşme gözlemlendiği, düşük organik içerikli olan çamurların deformasyona karşı daha dirençli olduğu gözlemlenmiştir [16]. Burada önceki belirtilen ifadelerle çelişki vardır. Adkins ve arkadaşlarının

[34] yürüttüğü çalışmada koloidal boyutun azalması sonucunda geçirgenliğin arttığı belirtilmiştir. Koloidal kil ilavesi sonucunda geçirgenliğin azalması muhtemelen nem gradyanını olumsuz etkileyecektir.

Seramik proseslerindeki tane dağılım aralıkları çok geniştir. İdeal paketlemeyi sağlamak amacıyla monomodal partikül kullanımı tercih edilmez. İdeal partikül paketleme modeli doğal proseslerdeki gibi sürekli bir partikül boyut dağılımı kullanılarak düşünülmelidir. Polimodal taneler paketlemeyi belirgin şekilde geliştirir [69].

4.6. Döküm Çamuru Performansını Geliştirmek İçin Kullanılan Ticari Kimyasallar

Döküm özelliklerini geliştirmek için kullanılan çeşitli ticari kimyasallar vizkozite, reoloji ve jelleşme kontrolü filtrasyon hızını, mukavemeti ve bazen de kuruma hızını arttırmak amacıyla kullanılır. Bu ilaveler CaSO_4 , MgSO_4 , CaCO_3 , lignosülfanatlar, polyakrilatlar, Na-Silikat ve karboksi metil selülozlardır. Castmate ticari ismi ile bilinen malzeme polyalkylene polyamines grubudur [70]. Castmate filtrasyon hızını artıran, susuzlaşmaya yardımcı ilave olarak çalışmaktadır. Castmate killer ve plastik olmayan malzemeler ilave edilmeden önce proses suyuna ilave edilerek kullanılır. Ticari sunumlarda castmate kullanılarak döküm çamuru geçirgenliğini artırarak döküm hızını %40 oranında artırdığı belirtilmektedir [71].

Döküm özelliklerini optimize etmek için Zschimmer&Schwarz firması tarafından sunulan çalışmalarda geçirgenliği ayarlamak için bazı ticari katkıları sunulmuştur [61]. İçerikleri açık verilmemektedir, ancak bunlar filtrasyon ilaveleri ve geçici bağlayıcılardır. Geçici bağlayıcılar mukavemeti arttırabilir. Filtrasyon ilaveleri geçirgenliği arttırır. Geleneksel bünyeler fazla miktarda ince tane içerir bu nedenle iyi mukavemet gösterirler. Diğer taraftan ince tanelerin oranının fazla olması geçirgenliği düşürür çünkü ince partiküller, kalıp yüzeyine doğru daha hızlı hareket ederek kalıp yüzeyinde ince bir film tabakası oluşturur. Bu film tabakası döküm hızını azaltır. Bu nedenle ince partiküllerin fazla olduğu bünyeler bu partikülleri aglomere etmeye yardımcı olacak ilaveleri gerektirirler ve böylece su geçirgenliği kolaylaşır. Çamur vizkozitesinin aşırı artması veya kalıptan çıktıktan sonra bünyenin kararsızlığı gibi istenmeyen etkileri önlemek için filtrasyon ilaveleri kullanılır. Gerektiğinde bu ilaveler deflokulantlar ve/veya

geçici bağlayıcılarla kombine edilebilir. İnce partiküllerin aglomerasyonu onların kalıbın porlarına sızmasını önlediği gibi kalıp yüzeyindeki partikül bariyerinin oluşmasını da önler. Böylece bünyenin döküm hızı artar.

Sonuç olarak, kullanılan hammaddelerdeki ve sudaki değişkenlikler üretilen çamurun döküm özelliklerine yansır. Çizelge 4.10'da kolloidal tane boyutunun, sülfat içeriğinin ve elektrolit miktarının ölçülebildiği ve/veya kontrol edilebildiği durumlarda döküm çamuru özelliklerinin hangi yönde değişeceği özetlenmiştir.

Çizelge 4.10. Döküm çamurunda değişkenlerin döküm çamuru özellikleri ile ilişkisi [72]

| | KOLLOİDLERİN ARTMASI | SULFATLARIN ARTMASI | ELEKTROLİTİN ARTMASI |
|---------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| AKIŞKANLIK | ↓ | ↓ | ↑ |
| DÖKÜM HIZI | ↓ | ↑ | ↓ |
| PLASTİSİTE | ↑ | ↑ | ↓ |
| SERTLİK * | ↓ | ↓ | ↑ |
| TİKSOTROPİ | ↑ | ↑ | ↓ |
| KURUMA SÜRESİ | ↑ | ↑ | ↓ |
| KİMYASAL KARARLILIK | | ↕ | |

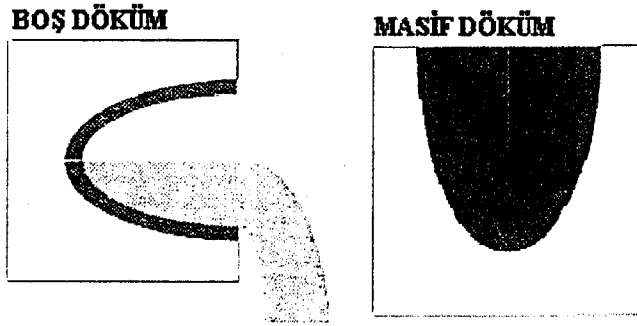
* ↑ $\frac{\text{Sodyum silikat}}{\text{Sodyum karbonat}}$ → SERTLİK ↑

5. DÖKÜM PROSESİ

Kompleks şekilli, içi boş ve büyük formların şekillendirilmesi için döküm yöntemi kullanılır. Bu sınıfa giren seramik sağlık gereçleri üretiminde, işgücü verimliliği, düşük fireli üretim, hatasız hızlı kurutabilme ihtiyacı ve pişirim koşulları ön plana çıkar [72].

Döküm yöntemi, sofa ve süs eşyası sağlık gereçleri üretimi için geleneksel seramik endüstrisinde uzun yıllardan beri kullanılır. Aynı zamanda bu yöntem teknik seramiklerin üretiminde de kullanılmaktadır [73].

Şekil 5.1'de görüldüğü gibi arzu edilen kalınlık elde edilinceye kadar bekletilip artan çamurun boşaltıldığı sistem boş döküm (drain casting) , döküm prosesinin tamamen içi dolu kütle elde edilinceye kadar sürdürüldüğü proses de masif döküm (solid casting) olarak adlandırılır.



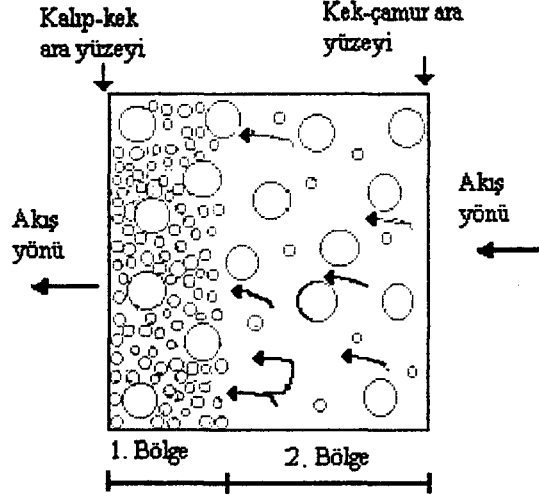
Şekil 5.1. Boş döküm ve masif döküm prosesi

5.1. Döküm Prosesinde Kek Oluşumu

Döküm, seramik tozlarını içeren süspansiyonlarda filtrasyon süreci ile gerçekleşir. Döküm prosesinde alçı kalıbın kapiler su emmesi yolu ile süspansiyondaki su uzaklaşarak kalıba geçer. Sıvı alçı kalıp tarafından emildiğinde partiküller kalıp duvarında birikerek döküm kekini oluşturur. Bu şematik olarak Şekil 5.2'de gösterilmiştir [73]. Jiao ve arkadaşları [5] filtrasyon prosesinde kek oluşum mekanizmasını incelemişlerdir. Belirtildiğine göre, bilinenin aksine, filtrasyon basıncının artması ile filtrasyon hızı artmaz, çünkü yüksek basınçlarda kek geçirgenliği azalır.

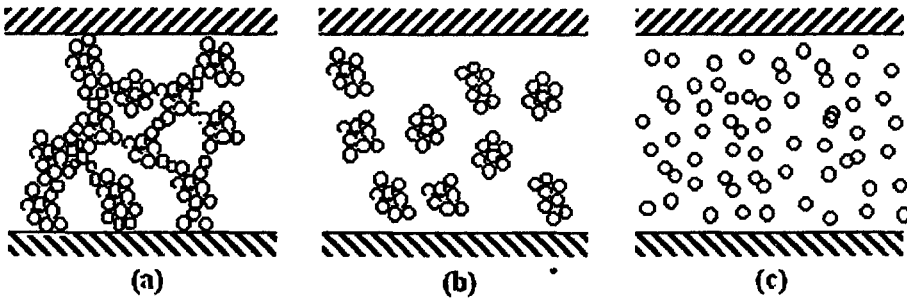
Kekin geçirgenliği, kalıp geçirgenliğinden çok düşük olduğu için, filtrasyon prosesini kekin kalınlık ve geçirgenlik gibi özellikleri belirler. Yapılan deneyler sonucunda, filtrasyonun ilk aşamalarında küçük ve büyük partiküller

kek yüzeyine birikir, çünkü partiküllerin kek yüzeyine sürüklenme kuvveti yüksektir. Sonunda çok küçük partiküller yüzeyde kalır. Kek büyüme hızı gittikçe azalır. Filtrasyonun sonunda tane boyutu açısından homojen olmayan bir kek elde edilir. Bu çalışmada yüzeyde kek oluşumunun hiç olmadığı bir kritik geçirgenlik değeri olduğu düşünülmüştür ancak verilere dayandırılmamıştır.



Şekil 5.2. Birikimli (Clogging) efekti açıklamak için Hampton ve arkadaşları tarafından oluşturulan model [74]

Filtrasyon direkt olarak, kekin geçirgenliğine bağlıdır. Çamurun deflokulasyon derecesi, çamur yapısını ve kek geçirgenliğini etkiler. Flokule olmuş sistemdeki partiküller arasındaki boşluklar, göreceli olarak geniş ve birbirine açıktır. Bu durumda flokule olmuş sistemlerde geçirgenlik daha yüksek olur [70]. Şekil 5.3'de farklı flokulasyon seviyelerinde çamurlar şematik olarak gösterilmiştir. İri flok yapısına sahip olan çamurlar, floklar arasında su tutmanın fazla olması nedeniyle, daha yüksek rutubet verirler [49].



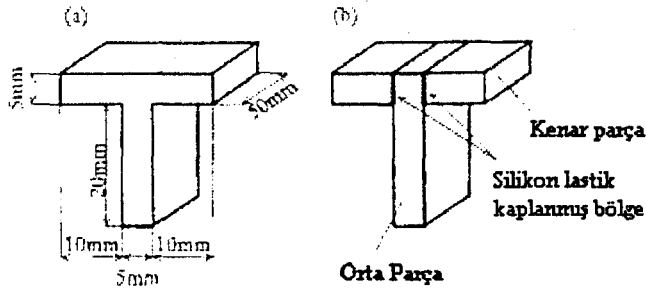
Şekil 5.3. Farklı flokulasyon seviyelerinde çamurlar [49]

Döküm kinetiğindeki filtrasyon prosesi Darcy eşitliğine dayanır [75,76]. Darcy 1856 yılında geçirgenliği bir kum filtre boyunca açıklamış, partiküllerin paketlenildiği bir yatakta geçirgenliği modellemiştir. Tek eksende akış hızı Q , L kalınlığına ve A kesit alanına sahip filtrasyon keki boyunca oluşan ΔP basınç farkı ile orantılıdır. Darcy eşitliği ;

$$Q = \frac{K_D A \Delta P}{L} \quad (5.1)$$

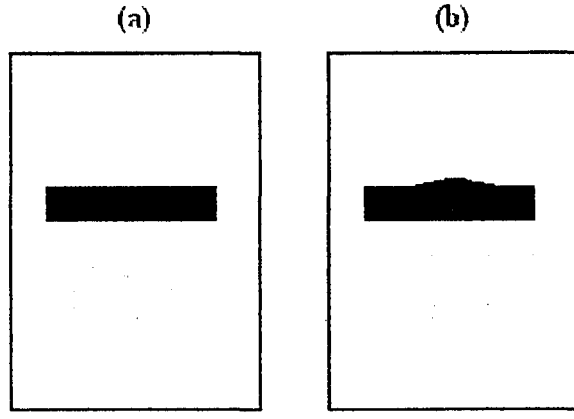
Burada; K_D , Darcy geçirgenlik katsayısıdır [15]. Kekin büyümesi suyun akış yönüne ve hızına bağlıdır. Darcy kuralına göre su akışı, geçirgenliğin değişmesi alçı kalıbın kapiler basıncı ile kontrol edilir.

Arzu edilen özelliklerde kapilariteyi veren alçı kalıp yapmak zordur. Diğer taraftan suyun akışı alçı kalıbın geometrik özellikleri ile de kontrol edilir. Banno ve arkadaşları [77] Şekil 5.4'de görülen iki ayrı alçı kalıp hazırlayarak döküm prosesindeki kek büyümesini incelemişlerdir.

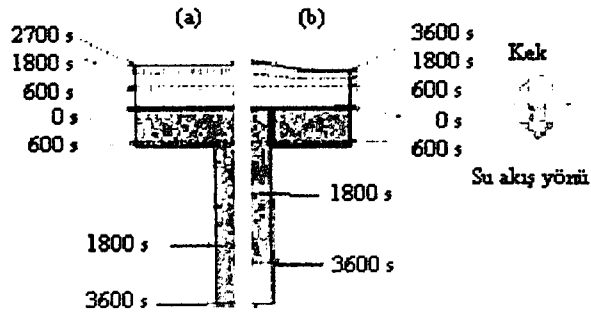


Şekil 5.4. Yekpare olarak ve üç ayrı parça şeklinde hazırlanan alçı kalıplar [77]

Birinci alçı kalıp tek parça olarak hazırlanmıştır. İkinci alçı kalıp ise 3 ayrı parçadan hazırlanıp silikon kauçuk ile birbirine bağlanarak T şekli verilmiştir. Şekil 5.5'de bu kalıplardaki kek büyümesi görülmektedir. Tek parçalı ve üç parçalı olan T şekline sahip kalıplara 3600 saniyelik periyotta döküm yapılmıştır. Tek parçalı , T şeklindeki kalıbın yüzeyinde düz bir kek elde edilmiştir. Burada 800. saniyeden sonra su akışı yönünü değiştirmiştir. 3 parçadan meydana gelen alçı kalıpta kek kalınlığı ortada kenarlara göre daha fazla olmuştur çünkü bu kalıpta parçalar arası su geçirgenliği engellenmiştir. Şekil 5.6'da her iki alçı kalıp için döküm prosesindeki kek büyümesi bilgisayar simülasyonu ile hesaplama sonucu görülmektedir.

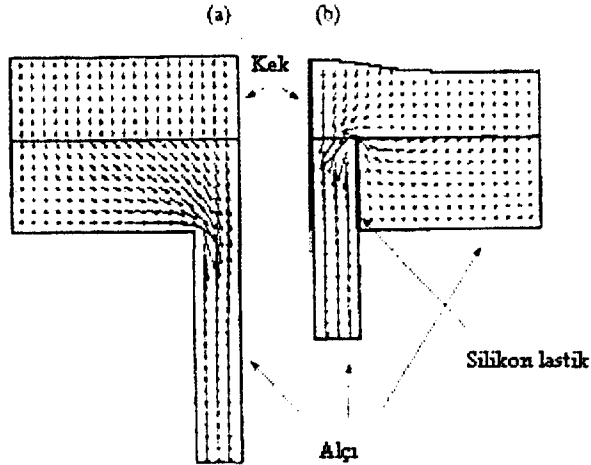


Şekil 5.5. Kek büyümesi [77]



Şekil 5.6. Kek büyümesinin bilgisayar simülasyonu [77]

Şekil 5.7'de kek içinde su akışının yönü görülmektedir. Alçının geçirgenliği kekin geçirgenliğinden daha büyük olduğu için kek içindeki basınç düşüşü alçı kalıptakinden daha büyüktür.



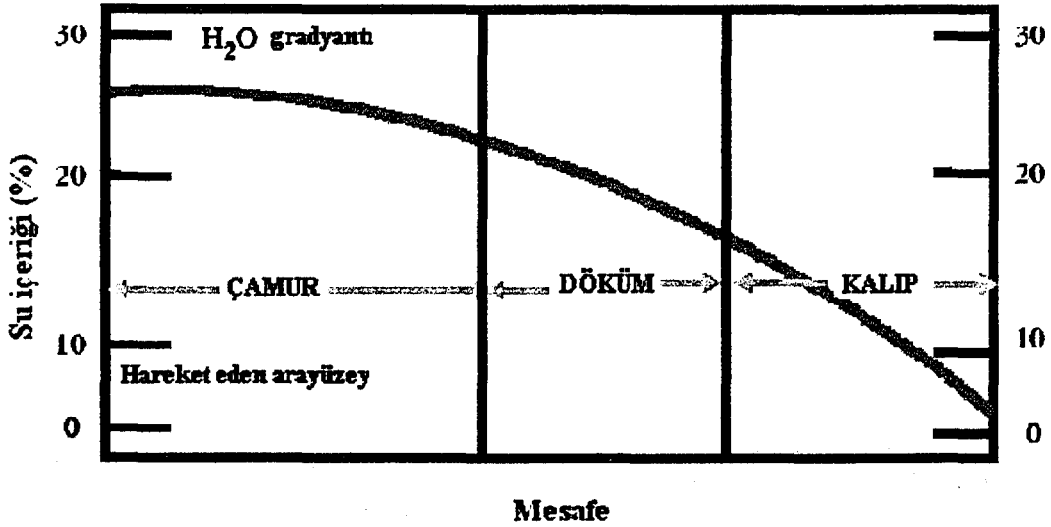
Şekil 5.7. Kek içinde su akış yönü [77]

Kek ve alçı kalıp sınırındaki basınç, kek ve çamur sınırındaki basınç ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir. Sonuç olarak su kek içinde dikey olarak hareket eder ve kek yukarıya doğru büyür. Kısaca, kalıp ve kek arasındaki yüzey düz olduğunda, ve kalıp uzunsa, kalıbın şekli kekin şekillenmesini önemli ölçüde etkiler.

Yerçekimi kuvveti ve alçı kalıbın kapiler basıncı döküm prosesinde partikül segregasyonuna neden olur. Segregasyon, yüksek katı konsantrasyonun ve/veya daha az kararlı süspansiyonların kullanılmasıyla veya dökümde ilave basınç kullanılmasıyla önlenir. İlave basınç döküm prosesinde itici güç yaparak yüksek homojenliğin sağlanmasında önemli bir faktördür [74].

5.2. Kek Rutubet Gradyanı

Spesifik reoloji değerleri, kullanılan üretim sistemlerine bağlı olarak değişir. Döküm proseslerinde amaç; döküm kekinin kesiti boyunca nem gradyanını en aza indirmektir. Bu kalıp ve çamur arasında kalan alandır. Nem gradyanı Şekil 5.8’de gösterilmektedir.



Şekil 5.8. Döküm prosesinde rutubet gradyanı [62]

Şeklin merkezindeki boşalma yüzeyi ile kalıp yüzeyi arasında kalan alanı birleştiren doğrunun eğimi mümkün olduğunca düşük olmalıdır. Uygun reolojiler bu doğrunun eğimini etkileyerek döküm yapısını etkiler. Hatta mamul kalıptan

alındıktan sonra bile reolojik özellikler parçanın yüzeyine su hareketini hızlandırarak kuruma performansını etkiler [62].

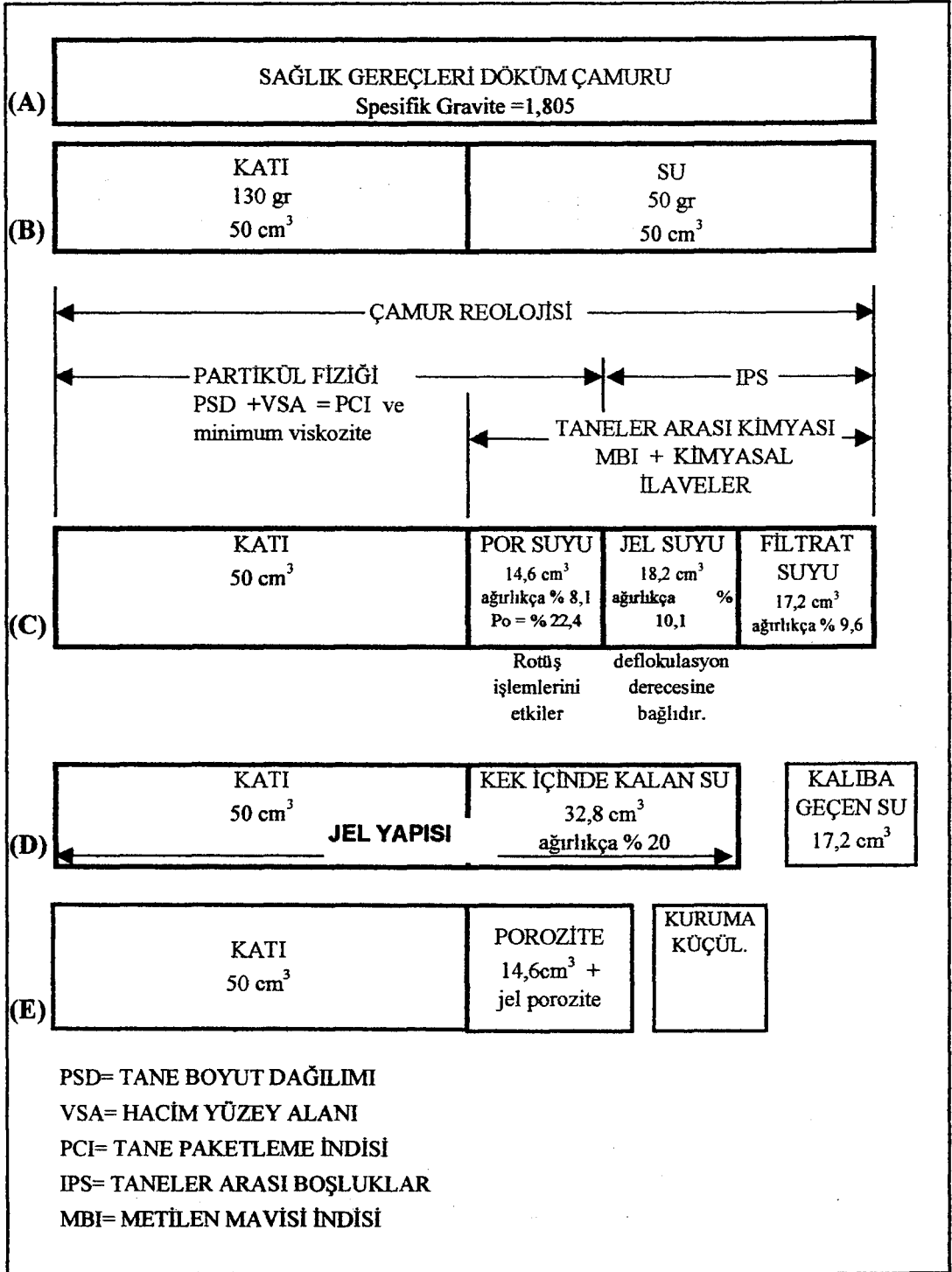
Dinger'in [7,72], döküm ve kuruma sırasında çamurdaki su hareketini incelediği çalışma Şekil 5.9'da şematik olarak gösterilmiştir. Bu modelin amacı partikül fiziğinin dağılımı ve partiküller arası kimyasal etkileşimin çamur performansı üzerine etkisini göstermektir.

A kutucuğu; Döküm çamurunun partikül yoğunluğu $2,6 \text{ g/cm}^3$ olarak alınmıştır. Bu durumda hacimce % 50 , ağırlıkça % 72,2 katı konsantrasyonunda çamurun spesifik gravitesi 1,805'dir.

B kutucuğu; 100 cm^3 çamur, 50 cm^3 su ve 50 cm^3 katı içerir. Proses süresince 50 cm^3 katı ve tanelerin fiziksel özelliği aynı kalırken suyun miktarı ve yapısı prosesin her adımında önemli bir şekilde değişir. Burada kilin MBI değerinin bünyeye iyi plastiklik özelliği sağlayacak kadar yeterli olduğu varsayılmaktadır.

C kutucuğu; üç aşamada açıklanmıştır.

- i- Por suyu; paketlenmiş tanelerin arasındaki porları doldurmak için gerekli olan sudur. Bu suyun miktarı proses boyunca sabittir. Reolojiye hiçbir etkisi yoktur.
- ii- Jel suyu; plastik özelliği sağlayan yapıyı oluşturmak için kullanılan kimyasal katkılarla, koloidal taneleri birbirine bağlayan sudur. Bu yapılanmış su killerin plastikliğini üreten birinci etkidir. MBI killerin yüzey alanını ölçerek plastiklik hakkında fikir verir. Bazı killer düzensiz oldukları için sadece küçük bir fraksiyonun ince tane yapısına sahip olduğu ve yüzey alanı ürettiği bilinmektedir. Böyle killer düşük plastisite ve yüksek yüzey alanına sahiptirler. Plastik olmayan tozlar yapısal suyu adsorbe etmedikleri için plastiklik üretmezler. Plastiklik üretmek için; polyetilenglikol, polyvinilalkol, CMC vb. gibi organik ilaveler gerekmektedir.
- iii- Filtrat suyu; döküm sırasında çamurdan kalıba geçen suyun hacmidir. Döküm prosesinin susuzlaştırma ve jelleşmenin bir kombinasyonu olduğu unutulmamalıdır. Susuzlaşma sırasında; flokülasyon veya jelleşmenin artışıyla partiküller birbirlerine daha yaklaşırlar. Çamurun akışkanlığı sağlanırken, partikülleri biririnden ayıran seyreltik suyu, jel suyu ve filtrat suyu birlikte oluşturur.



Şekil 5.9. Döküm prosesi ve kuruma için bir modelleme [7,72]

- iii- (Devam) Dökümden sonra tüm partiküller birbirlerine yaklaşır. Elektrostatik itme ve Van der Waals çekim kuvvetleri kısa mesafelerde etkili olur. Partiküller paralel yönlenmeye eğilimlidir. Jel suyu; tüm sistemde varolmasına rağmen birincil olarak kil minerallerinin

koloidal fraksiyonuna bağlıdır. Plakalı yapıdaki kil partiküllerin sürekli bir zincir yapısı şeklinde birbirlerine bağlanır. Bu yapı 3 boyutlu bir balık ağına benzetilebilir. Killerin daha büyük MBI'leri ve daha düşük bünye poroziteleri plastik bünyede daha fazla suyun bağlanmasını sağlar. Aynı zamanda PCI değeri de büyük ise daha fazla partikül jel yapısını oluşturur. MBI büyük ve PCI göreceli olarak küçük olduğunda döküm hızı yüksektir. Döküm kekinin rutubeti artar, rötüş işlemlerindeki plastisite gelişir ve kuruma daha hızlı olur. Artan yapı porozitesi, dökümdeki nem farklılıklarının düşürülmesine yol açarak kuruma gerilmeleri ve çatlama azalmasını sağlar. Çünkü zincir yapısında daha fazla partikül olması nedeniyle kuruma küçülmeleri azalır.

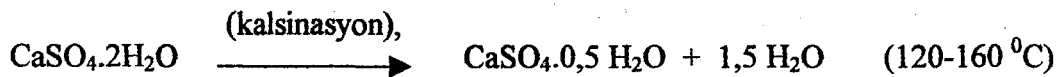
D kutucuğu; döküm sırasında kalıba gelen suyun sadece filtrat suyu olduğunu göstermektedir. Kalan rutubet, partiküller arasındaki por suyu ve jel yapısındaki sudur.

E kutucuğu; kuruma küçülmesinin jel yapısına ve burada hapsolmuş suyun miktarına bağlı olduğu görülmektedir.

Pişme küçülmesi kuruma küçülmesine ve bünyenin porozitesine bağlıdır. Pişme sırasında koloidal jel yapısı ve bünyenin por hacmi ısı yoluyla kompakt hale gelir.

5.3. Alçı Kalıbın Yapısı

Madenden çıkartılarak öğütülen ve serbest nemi uzaklaştırmak için kurutulan jips minerali, kalsine edilip 1,5 mol suyu uzaklaştırılarak "plaster of paris" olarak bilinen yarı hidrat haline dönüştürülür.



Daha sonra yarı hidrat su ile karıştırılarak şekillendirilir. Kalsinasyon sırasında kaybettiği 1,5 mol kristal suyunu tekrar bünyesine alarak sert ve poroz alçı özelliğini kazanır.



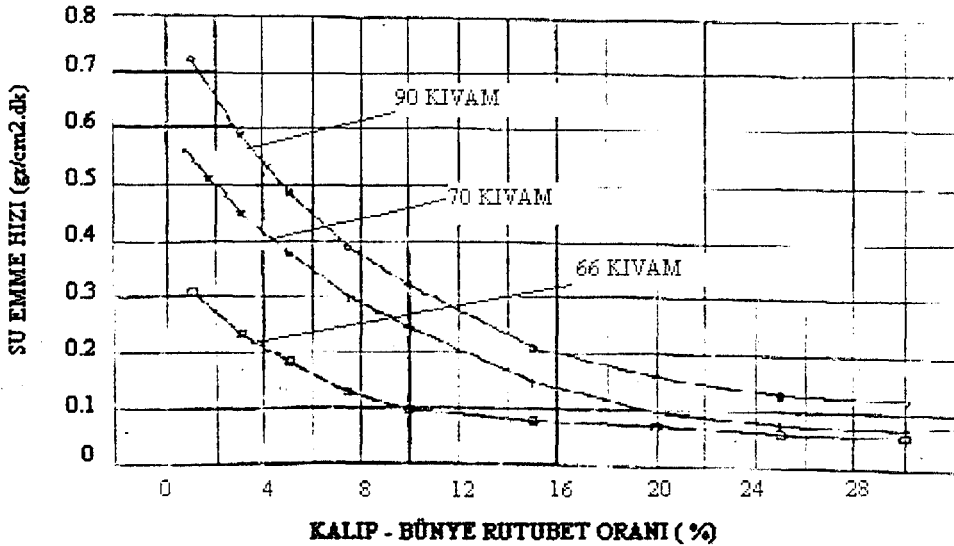
Oluşan alçı kalıplar, porlar arasındaki serbest suyun uzaklaştırılması için kurutulduktan sonra döküm prosesinde kullanılmak için hazır olur.

5.4. Alçı Kalıpta Su Hareketi

Alçıdaki kapiler basıncı sağlayan porların büyüklüğü 0,5 – 2 mikron arasındadır. Toplam por miktarı % 40-45 civarındadır. Bir alçı iş kalıbının kullanıldığı süre boyunca porlar içine sürekli su girmekte ve kurutma yoluyla çıkmaktadır. Kapilarite sırasındaki yüzey gerilme kuvvetleri önce porların duvarlarını ıslatmakta ve ardından ıslaklık diğer porlarla da birleşerek kolon halinde su transferini sağlamaktadır [15].

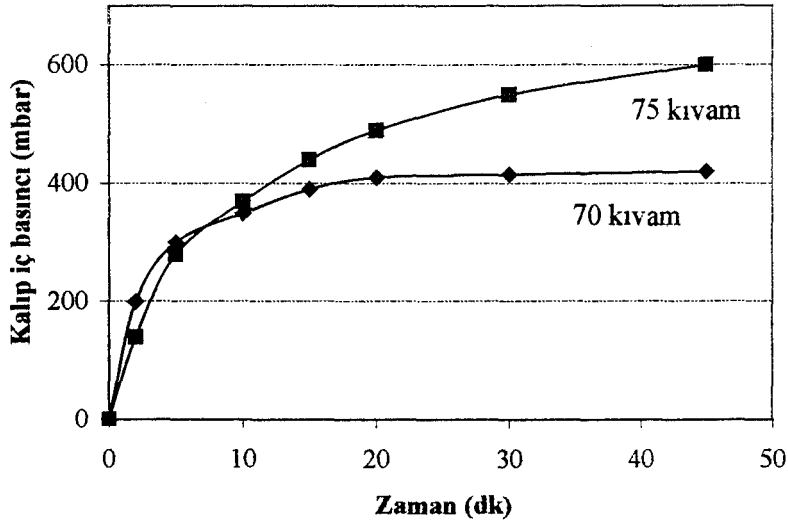
Kalıpların döküm sırasında su emme hızı, mikroyapı ve por boyutu tarafından kontrol edilir. Reed [15,78] kapileri su emmeyi incelediği çalışmasında, 2 mikron çapında por boyutuna sahip olan bir alçı kalıpta kapiler emme basıncını 120-180 kPa olarak hesaplamıştır.

Belirtildiğine göre normal şartlar altında seramik çamurları alçı kalıba 0,2 gr/(cm² x dk)'dan daha hızlı su verememekteler [79]. Şekil 5.10'da değişik kıvamlarda hazırlanan laboratuvar kalıplarının bünye rutubetine göre su emiş hızları gösterilmiştir .



Şekil 5.10. Değişik kıvamlarda hazırlanan laboratuvar kalıplarının bünye rutubetine göre su emiş hızları [79]

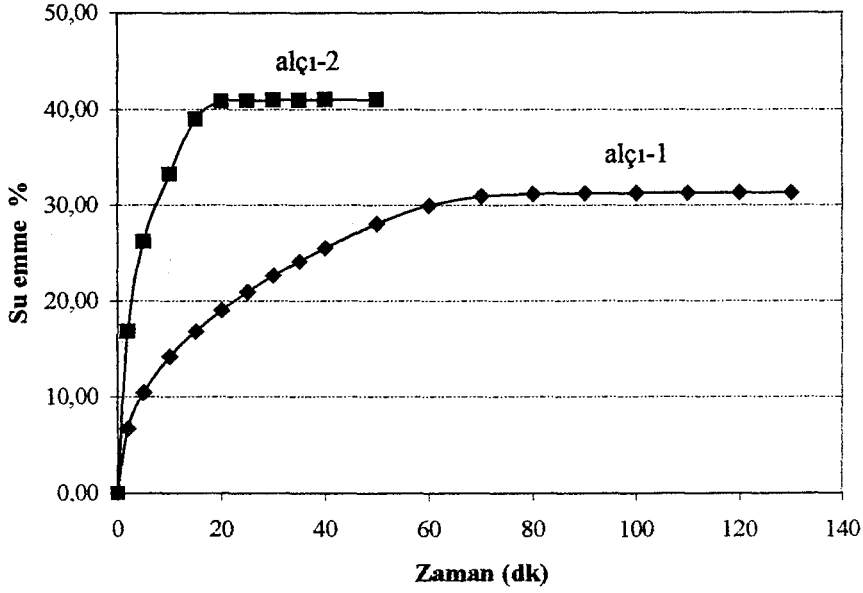
Dalsan firması tarafından yapılan çalışmayla [79] alçı kalıptaki kapiler basınç ölçülmeye çalışılmıştır. Taban yüzeyi haricinde tüm yüzeyler parafinlenerek sızdırmaz hale getirilen laboratuvar kalıplarına üstten uygun basınç saati yerleştirilerek suya daldırılmıştır. Suyu daldırılan kalıpların kapiler iç basınçları zamana bağlı olarak ölçülerek Şekil 5.11'deki sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 5.11. Kalıp iç basıncı ve zaman arasındaki ilişki [79]

Şekil 5.10 ve 5.11'de kapileri basıncın ve su emme hızının kıvama bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Yapılan çalışmalarla [79] karıştırma süresi, kıvam, mukavemet, ilave edilen katkıları ve su emme arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Buradaki en önemli bulgu, donma başlangıcı ile donma bitişi arasındaki farkın azaltılması sonucunda su emme eğrisinin eğiminin azaldığı görülmektedir. Şekil 5.12'de su emme hızları oldukça farklı olan iki ticari alçının, su emme hızı eğrileri görülmektedir.

Su emme hızı azalarak eğrinin eğiminin azaldığı durumlarda kalıp daha dengeli çalışmaktadır. Su emme hızı çok yüksek olan alçı kalıplarda kalıp yüzeyinin hemen önündeki çamur film tabakasının hızla oluşması sonucu geçirgenlik azalmakta ve döküm hızı düşmektedir. Bununla birlikte aynı nedenden dolayı, döküm kekinde rutubet gradyanı da yüksek olur [79].



Şekil 5.12. Su emme hızları farklı olan iki farklı alçının mukayesesi [79]

5.5. Kurutma Prosesi

Isıtılan havanın malzeme yüzeyine çarptırılmasıyla malzeme yüzeyinde oluşan film tabakasından sürtünme vasıtasıyla nem alma işlemine kurutma prosesi adı verilir. Kurutma prosesinde havanın ısıtılmasıyla beraber havadaki nem değeri düşmekte, havanın taşıyabileceği ısı ve malzemeden nem alma oranı artmaktadır. Kuruma, kolloidal proseslerle oluşan film veya kütle şeklindeki seramikler için kritik bir adımdır. Sıvının uzaklaşması esnasında boyutsal değişiklik, segregasyon ve çatlama problemlerine neden olur [15].

Kolloidal malzemelerde, kuruma 3 aşamada gerçekleşir.

1. kurutma fazında ilk olarak yüzeyde bulunan su uzaklaştırılır. Bunun gerçekleşebilmesi için yüzeyde bulunan nem tabakası içindeki buhar basıncının kurutma içinde bulunan havanın buhar basıncından yüksek olması gerekmektedir. Eğer bunun tersi gerçekleşirse ortamda bulunan nem ürüne geçer. Malzemenin üzerine çarpan hava, taşıdığı ısı enerjisini mamule bırakmakta ve ürün üzerindeki film tabakasından doyma noktasına kadar nem almaktadır. Doyma noktasına ulaşan hava egsoz edilerek yerine taze hava alınır. Alınan taze hava- nem oranı ne kadar düşük olursa üründen nem alma kapasitesi o kadar artar.

Bununla beraber malzeme yapısındaki tanecik büyüklüğü ne kadar artarsa birbirine temas yüzeyleri o kadar azalmakta dolayısıyla bu bölgelerden nem akışı o kadar artmaktadır. Mamulden alınan nem oranı kadar mamul üzerinde fiziksel küçülme meydana gelmektedir. Yüzeyde kuruma gerçekleştikçe merkezden yüzeye doğru bir sıvı hareketi (por yapısı sayesinde kapiler etki ve basınç farklılığı nedeniyle) oluşacaktır. İlk kurutma fazında yüzeyden atılan su miktarı arttıkça nem dağılımı homojenlikten uzaklaşacaktır. Bu nedenle merkezden yüzeye doğru nem içeriği azalacak, mamul homojen yapıya geçmek için iç yüzeyinden dışa doğru sıvı akışını gerçekleştirecektir.

Kil tabakaları arasında bulunan serbest su uzaklaştıkça tabakalar birbirine yaklaşacak ve bu da yüzeyde küçülmeye neden olacaktır. Bu küçülmeye kuru küçülme adı verilir. Kuru küçülme ilk kurutma fazında gerçekleşmektedir. İlk küçülme fazında gerçekleşen hacimsel küçülme atılan suyun hacmine eşittir. Kil tabakaları birleştiğinde ilk küçülme fazı tamamlanmış olur.

2. kurutma fazı sonrası yaş yarı ürün kurutmadan alınır ve kuru yarı ürün halini alır. Kil tabakalarına bağlı olan su ile ilk kurutma fazından kalan bir miktar su (% 2 civarında) bu fazda uzaklaştırılır. Bu faz sonrasında atılan suyun hacimsel küçülmeye etkisi çok daha azdır. Bunun nedeni yarı ürün içinde bulunan partiküllerin geometrik dizilişlerinin tamamlanmış olmasıdır. Bu noktada yarı ürün plastikliğini tamamen kaybetmiştir.

3.kurutma fazında ise kil tabakaları arasındaki kristalize su uzaklaştırılır. Bu faz fırında gerçekleştirilir. 3.küçülme fazında hacimsel küçülme yoktur.

Killerin tane yapıları ne kadar küçük ise plastikliği ve absorblama kapasiteleri o kadar fazla olacaktır. Bu da kuruma küçülmelerinin o oranda artacağı anlamını taşımaktadır. Proseste killer; kuvars gibi plastik olmayan hammaddeler ile karıştırıldığında ortalama partikül boyutu artacaktır. Bu da absorbe edilen su miktarını azaltacağından kuruma çatlağı riski de azalacaktır. Proseste yapılan bu işleme "leaning" adı verilir. Killerin boyutunu büyütme için yapılan leaning işleminin artırılması kurumayı azaltacağı gibi kapiler su hareketini de arttıracaktır [80].

Kurutma işleminde küçülme farklılıklarına bağlı stres oluşumunun engellenmesi gerekir. Burada kuruma esnasında, kekin geçirgenliğine bağlı su transferi hızı önem kazanmaktadır. Ürünün yüzeyinden buharlaşma hızı, ürünün içinden yüzeyine olan su transferi hızından fazla olmamalıdır. Buharlaşma hızı

yüksek olduğunda, yüzey erken kurur ve yüzey ile iç bölge arasında rutubet gradyanı oluşur. Bu durumda, iç bölgede kuruma küçülmesi devam ederek, ürün yüzeyinde çekme gerilmesi oluşur. Bu stres ürünün deforme olma ve çatlama eğilimini artırır [2].

Ürünün iç bölgesinden yüzeyine kapileri akış hızı;

$$v = \frac{K_p}{\eta_L} \quad (5.2)$$

eşitliği ile tanımlanır. Burada K_p , ürünün geçirgenliği, η_L ise suyun viskozitesidir. Ürün aşırı deflokule olmuş çamurdan üretilirken, partiküller mümkün olduğunca uzun süre hareketli kalır. Partiküller arasındaki yapılar yavaş oluşur. Sonunda partiküller birbiri ile temas haline geldiğinde yapı içerisinde oluşan por boyutları genellikle çok küçüktür. Bu nedenle deflokule olmuş bünyelerden üretilen ürünler yüksek paketleme yoğunluğuna sahiptir. Bu ürünler, por boyutu küçük olduğu için yavaş kuruma işlemine ve nispeten daha düşük pişme küçülmesine sahiptirler [8,9]. Bu nedenle çamurun flok yapısı, kurutma prosesinde oldukça etkili bir parametredir.

Sonuç olarak, geçirgenliği düşük olan bünyelerde, ürünün iç bölgesinden yüzeyine kapileri akış hızı düşük olacağı için, iç ve dış bölge arasındaki rutubet farklılığına bağlı gerilmeler daha yüksek olur. Kurutma prosesinde nispeten daha kritik olmaları nedeniyle, yavaş ve kontrollü kurutma gerekir [9].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Kullanılan Malzemeler

6.1.1. Hammaddeler ve yardımcı malzemeler

Özsüz malzemeler olarak, lokal kaynaklardan elde edilen silis kumu ve sodyum feldispat kullanılmıştır. Özlü malzeme olarak, lokal kaynaklardan elde edilen ve ithal olarak tedarik edilen 3 ayrı kil ve 2 ayrı kaolen numunesi kullanılmış, kil 1, kil 2, kil 3, kaolen 1 ve kaolen 2 olarak adlandırılmıştır.

Bunlara ilave olarak, tane boyut dağılımının döküm çamuru özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla, yaygın olarak kullanılan kaolenlere göre oldukça iri olan 4 ayrı kaolen numunesi ile çalışılmıştır. Bunlar da kaolen 3, kaolen 4, kaolen 5 ve kaolen 6 olarak adlandırılmıştır. Kullanılan hammaddelerin tamamı zenginleştirilmek amacıyla süzölmüş olan malzemelerdir.

Seramik sağlık gereçleri döküm çamurunda yaygın kullanımı nedeniyle dispersant olarak Na-silikat ve Na_2CO_3 kullanılmıştır. Dispersant olarak kullanılan Na-silikatın özellikleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Na-silikatın özellikleri

| Özellik adı | Değerleri |
|------------------|-----------|
| Bome | 41 |
| Yoğunluk (gr/lt) | 1390 |

Döküm çamuruna 2 değerlikli katyon ilavesinin etkilerinin incelenmesi aşamasında CaCl_2 tuzu kullanılmıştır.

6.1.2. Proses suyu

Çalışmalarda, sentetik reçine yardımıyla yumuşatılmış proses suyu kullanılmıştır. Sertlik, sudaki kalsiyum ve magnezyum iyonlarının iyon konsantrasyonlarına eşit olan bir parametredir. Bu iyonlar, suyun tabiatta doğal döngüsü içerisinde toprak ve kayalar ile temasında, akış veya depolandığı rezervuarlarda, temas ettiği tuz minerallerinin suda çözünmesi sonucunda su kaynaklarına geçerler.

Su yumuşatma, suda sertliğe sebebiyet veren kalsiyum (Ca^{+2}) ve magnezyum (Mg^{+2}) iyonlarının sudan uzaklaştırılması işlemidir. Yumuşatma işlemi, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının katyonik reçine yatağından geçirilerek sodyum iyonları ile yer değiştirmesi esasına dayanan su yumuşatma cihazında yapılır. Bۆylece iyon değiştirme yۆntemi ile sistemden çıkan suyun sertliği giderilmiş olur. Kapasitesi dolan sodyum bazlı katyonik reğineler zaman, debi ve çıkış suyu sertlik değerine bağlı olarak tuzlu su ile tazelenirler [81].

Kullanılan yumuşatılmış proses suyunun ۆzellikleri izelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Suyun ۆzellikleri

| Özellik adı | Değeri |
|------------------------------------|---------------|
| Toplam sertlik (Fransız) | 0,8 |
| pH | 7,88 |
| Cl ⁻ (ppm) | 23,47 |
| SO ₄ ⁼ (ppm) | 79,54 |
| Askıda katı madde (mg/l) | 2,5 |

6.2. Çamur Numunelerinin Hazırlanışı

Çalışma boyunca izelge 6.3'de verilen temel bir sağlık gereçleri bünyesi ۆzerinde çalışılmıştır.

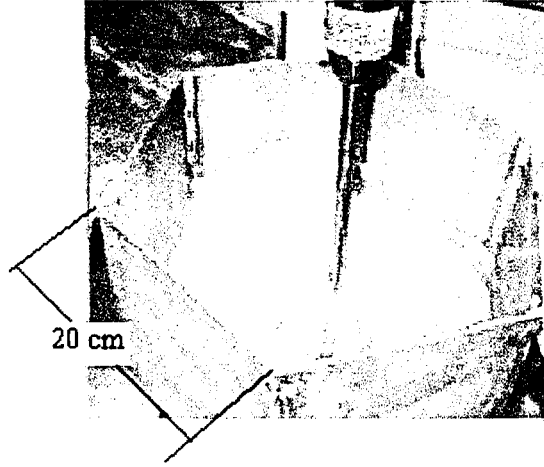
Çizelge 6.3. Kullanılan standart bünye reçetesi

| Hammadde Adı | Ağırlıkça, % |
|---------------------|---------------------|
| Na-feldispat | 30 |
| Kuvars | 20 |
| Kil | 30 |
| Kaolen | 20 |
| TOPLAM | 100 |

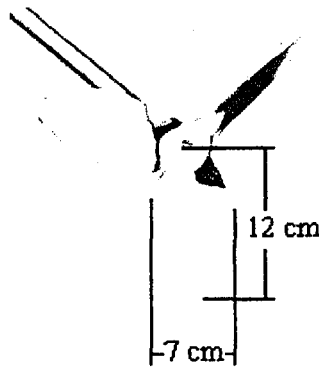
Deflokulant olarak % 0,02 Na_2CO_3 varlığında Na-silikat kullanılarak hedeflenen vizkozite ve tiksotropi değerlerinde ayar yapılmıştır. Na-silikat miktarı, hedef ayar değerlerine, hazırlanan çamurların içerdiği tuz ve tane boyut dağılımına göre değişkenlik göstermiştir.

Tuz ilavesi, Çizelge 3.3'de verilen çözünürlük değerlerinde hazırlanan çözeltiler halinde, plastik hammaddelerden önce ilave edilmiştir. İlave miktarları toplam çamurun hacmine göre mmol/lit cinsinden hesaplanmıştır.

Çamur denemeleri 15 kg kapasiteye sahip olan, laboratuvar açıcılarında hazırlanmıştır. Bu açıcıda karıştırma 250 devir/dk olarak uygulanmıştır. Kullanılan pilot düzenek Şekil 6.1'de, bu düzende kullanılan 3 bıçaklı karıştırıcı boyutları Şekil 6.2'de görülmektedir.

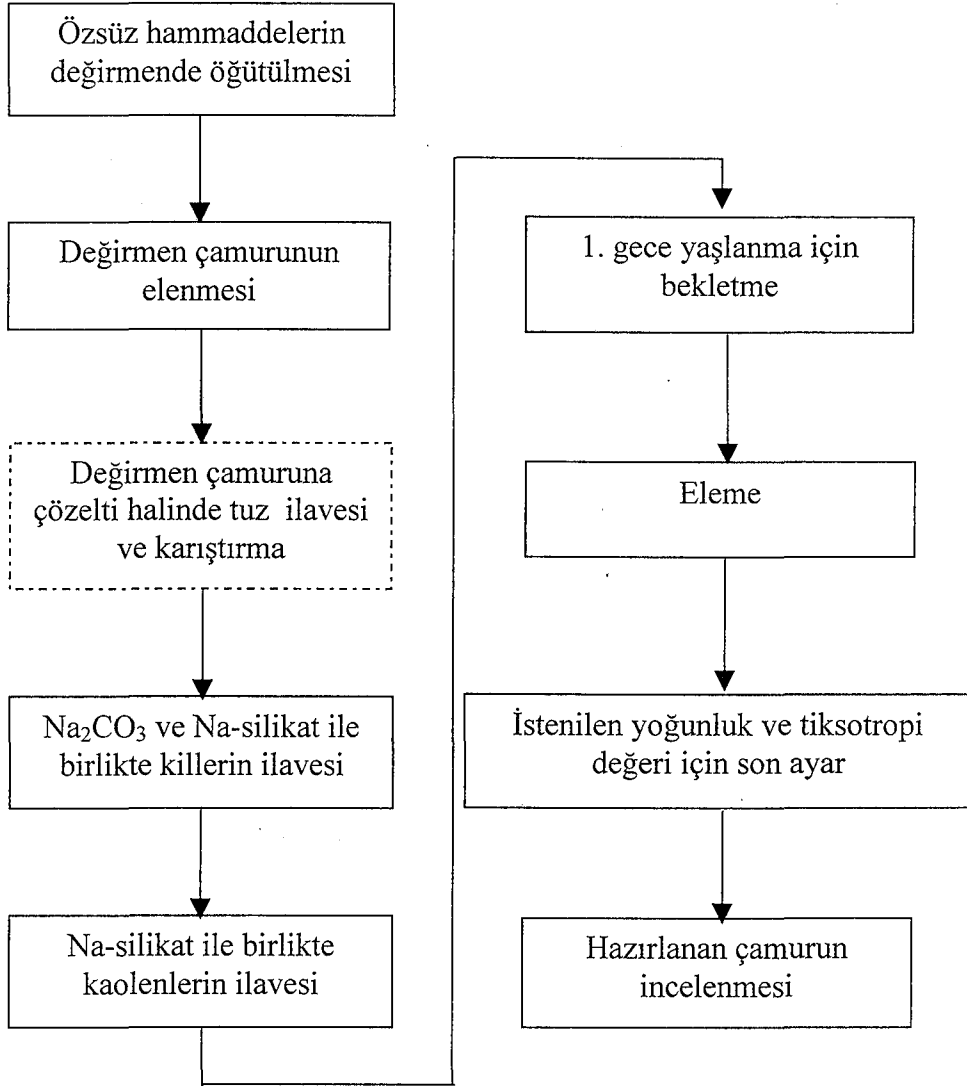


Şekil 6.1. Çamur numunelerinin hazırlandığı laboratuvar açıcısı



Şekil 6.2. Laboratuvar açıcısında kullanılan 3 bıçaklı karıştırıcı

Çamur hazırlama süreci Şekil 6.3’de verilmiştir.



Şekil 6.3. Çamur hazırlama süreci

Hazırlanan tüm çamur numuneleri bölüm 6.3’de belirtilen yöntemlere göre incelenmiştir.

6.3. Hammadde ve Çamurlara Uygulanan Testler

Başlangıçta, çalışma boyunca kullanılacak olan hammaddeler tespit edilmiş ve özellikleri incelenmiş, daha sonra özellikleri bilinen bu hammaddelerle çamur numuneleri hazırlanarak performansları değerlendirilmiştir. Bu aşamalarda uygulanan testler Çizelge 6. 4’de görülmektedir.

Çizelge 6.4. Hammadde ve çamurlara uygulanan testler

| HAMMADELERE UYGULANAN TESTLER | |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1 | Kimyasal analiz - XRF (ağırlıkça %) |
| 2 | Mineralojik analiz - XRD (ağırlıkça %) |
| 3 | Karbon tayini (ağırlıkça %) |
| 4 | Tane şekli inceleme (SEM) |
| 5 | Zeta potansiyeli (mV) |
| 6 | Spesifik yüzey alanı ölçümü – BET(m ² /gr) |
| 7 | Katyon değişim kapasitesi – MBI (meq/100 gr) |
| 8 | Tane boyut dağılımı ölçümü (PSD) |
| 9 | Maksimum katı konsantrasyonu (ağırlıkça %) |
| 10 | Optimum deflokulant miktarı (%) |
| 11 | Deflokulasyon davranışı |
| 12 | Döküm hızı katsayısı (mm ² /dk) |
| 13 | Mukavemet (kg/cm ²) |
| 14 | Kuru küçülme (%) |
| 15 | Toplam küçülme (%) |
| ÇAMUR NUMUNELERİNE UYGULANAN TESTLER | |
| 1 | Tane boyut dağılımı ölçümü - PSD |
| 2 | Döküm hızı katsayısı (mm ² /dk) |
| 3 | Mukavemet (kg/cm ²) |
| 4 | Kuru küçülme (%) |
| 5 | Toplam küçülme (%) |
| 6 | Su emme (%) |
| 7 | Gallenkamp vizkozite (°) |
| 8 | Gallenkamp tiksotropi (°) |
| 9 | Jelleşme eğrisi |
| 10 | Zeta potansiyeli ölçümü (mV) |
| 11 | pH |
| 12 | Kalınlık alma (mm/saat) |
| 13 | Kek rutubeti (%) |
| 14 | Kek sertliği |

Kimyasal analizler X-ışınları spektrometresi (Rigaku) ile yapılmıştır.

Mineralojik analizler X-ışınları Difraktometresi (Rigaku) yardımıyla $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) ışıması kullanılarak, geleneksel X-ışınları yöntemi ile yapılmıştır. Analiz toz numunelere uygulanmıştır.

Hammaddelerin karbon miktarlarının tayininde, Karbon-Kükürt analiz cihazı (Multilab-CS) kullanılmış ve Karbon miktarı ağırlıkça % olarak tespit edilmiştir. Cihaz yüksek sıcaklıkta ($1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de) meydana gelen yanma sonucunda oluşan gazların Infrared (IR) adsorpsiyon tekniğine göre tespiti esasına dayanmaktadır. Bu yolla elementer karbon oranları tespit edilmiştir.

Tane şekli taramalı elektron mikroskobu (CamScan S4) kullanılarak incelenmiştir.

Spesifik yüzey alanı ölçümlerinde BET yüzey alanı ölçüm cihazı (Micromeritics FlowSorb II-2300) yardımıyla, N_2 gazı ortamında 160°C 'de ölçülmüştür.

Hammadde tane boyut dağılımı incelemelerinde sedimentasyon (SediGraph 5100) ve lazer difraksiyonu yöntemleri (Malvern Mastersizer 2000) kullanılarak ölçüm yöntemleri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmanın sonucunda, çalışmalarda sedimentasyon yönteminden elde edilen veriler kullanılmıştır. Bu tercihin yapılmasının nedeni Bölüm 7.1.2.1'de verilmektedir.

Hammaddelerin ve hazırlanan çamurların zeta potansiyelleri, zeta potansiyometre (Malvern Nano ZS) kullanılarak 25°C 'de ölçülmüştür.

Vizkozite ölçümlerinde Brookfield RVF(3 nolu disk ve 20 rpm) ve Gallenkamp (30S/SWG tel ve 11/6 silindir) viskometreleri kullanılmıştır. Her bir ölçümden önce çamurlar yüksek devirde 3 dakika karıştırılmıştır. Gallenkamp vizkozitesinin ilk ölçümü ile 6 dakika bekletildikten sonraki ölçümü arasındaki fark tiksotropi değeri olarak kaydedilmiştir.

6.3.2 Maksimum katı konsantrasyonu ve optimum deflokulant ihtiyacı

Maksimum katı konsantrasyonu, karışımın deflokulasyon eğrisinde dönüm noktasını 500 cP olarak veren katı konsantrasyonudur.

Hammaddelerin maksimum katı konsantrasyonları belirlenirken, öncelikle incelenecek olan hammadde $60-70^{\circ}\text{C}$ 'de 1 gece bekletilerek tamamen kurutulmuş, havanda ezilip 1,0 mm'lik elekten geçirilerek teste hazırlanmıştır.

Hazırlanmış numuneden 500 gram hammadde ve başlangıç olarak ağırlıkça %67 katı konsantrasyona karşılık gelen miktarda su alınmıştır. Hammadde, karıştırıcı altında 700 devir/dk karıştırılmakta olan suya yavaş yavaş ilave edilmiştir. Hammadde ilavesi devam ederken vizkozite değerinin artmasının gözlemlendiği her noktada kademeli olarak 0,2 ml silikat ilaveleri yapılmıştır. Bütün hammadde süspansiyona katıldıktan sonra, silikat ilavesi akışkanlığı yeterince azaltmıyor ise, 1 ml'lik su ilaveleri ile % katı konsantrasyonu düşürülmüş, süspansiyon vizkozitesi 1000-1500 cP'e düşüncüye kadar silikat ilavesine devam edilmiş ve ağzı kapalı olarak 1 gece dinlendirilmeye bırakılmıştır.

Dinlendirilmiş süspansiyon karıştırılarak, dönüm noktasına kadar 0,2 ml'lik sodyum silikat ilavesi yapılmıştır. Sonuçta;

- a) Dönüm noktasındaki minimum vizkozite değeri 500 ± 30 cP değerinde ise, maksimum katı konsantrasyonu testi tamamlanmıştır.
- b) Minimum vizkozite değeri 500 cP değerinin üzerinde ise, elektrolit yerine 1'er ml'lik su ilaveleri yapılarak 500 ± 30 cP değerine getirilmiştir. Bu aşamadan sonra doğrulama için, tekrar 500 gr. numune alınarak ilave edilen su baştan alınan suya katılarak deney tekrarlanmıştır.
- c) Minimum vizkozite değeri 500 cP değerinin altında ise elektrolit yerine 1'er gr'lık hammadde ilaveleri yapılarak 500 ± 30 cP değerine getirilmiştir. Bundan sonra ilave edilen katı miktarına göre 500 gr. hammadde baz alınarak yeni su miktarı hesaplanmış ve deney tekrarlanmıştır.

Son yapılan deneyde ilave edilen silikat miktarları x eksenine, ölçülen vizkozite değerleri y eksenine olacak şekilde grafiğe geçirilerek hammaddelerin deflokulasyon davranışları gözlenmiştir.

Maksimum döküm konsantrasyonunun hesaplanması;

$$\text{Toplam katı miktarı (gr) (A)} = (\text{Başlangıçta alınan katı miktarı}) + (\text{deney sırasında ilave edilen katı miktarı})$$

$$\text{Toplam su miktarı (gr) (B)} = (\text{Başlangıçta alınan su miktarı}) + (\text{Kaolendeki nem miktarı}) +$$

(Varsa deney sırasında ilave edilen su miktarı)

Silikat Miktarı (gr) (C) = Minimum vizkozite 500 cP değerine karşılık gelen silikat miktarı

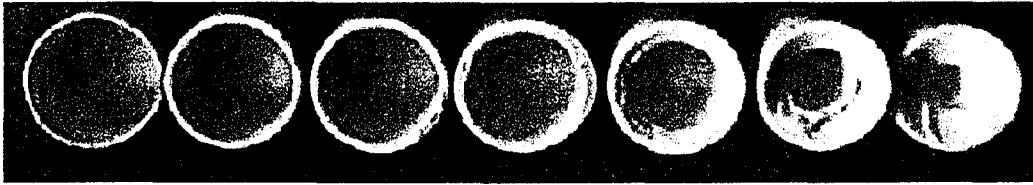
$$\% \text{ Katı} = \frac{A}{A + B} \times 100 \quad (6.1)$$

$$\% \text{ Deflokulant} = \frac{C}{A} \times 100 \quad (6.2)$$

Döküm hızı, mukavemet, kuru küçülme ve toplam küçülme testleri için, maksimum katı konsantrasyonundaki katı hammadde miktarı ve su miktarı değerleri kullanarak 1000 cP'de hazırlanan çamurlar kullanılmıştır.

6.3.3. Döküm hızı katsayısı

Döküm hızı katsayısı tespiti için, incelenecek olan hammadde kendi maksimum katı konsantrasyonunda açılarak 1000 cP'e ayarlanmış ve 7 farklı alçı kalıba dökülmüştür. Her biri sırasıyla 2, 5, 7, 10, 20, 40 ve 60. dakikalarda boşaltılmış, oluşan döküm 1 saat bekleme süresinden sonra kalıplardan çıkartılmıştır (Şekil 6.4).



Şekil 6.4. Döküm hızı testinde fincanların görünümü

Kurutulan dökümler kırılarak, 5 farklı yerinden kumpas yardımıyla kalınlıkları ölçülerek aritmetik ortalaması alınmıştır. Ölçülen bu kalınlık değerlerinin karesi zamana karşılık grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi, mm^2/dk cinsinden döküm hızı katsayısı olarak kaydedilmiştir.

6.3.4. Mukavemet

Hammaddelerin ve çamurların kuru mukavemetleri 3 nokta eğme yöntemi ile ölçülmüştür. Testte 250x20x10mm³ boyutlarında döküm yöntemi ile şekillendirilerek kurutulmuş olan parçalar kullanılmıştır. Şekillendirilen numuneler ölçümden önce 60⁰C'de kurutularak sabit tartıma getirilmiş ve desikatörde 2 saat süreyle soğutulmuştur. Netzsch marka mukavemet cihazına yerleştirilen numuneye basma kuvveti uygulanarak kırıldığı kuvvet tespit edilmiş ve mukavemet değeri aşağıdaki formülden hesaplanmıştır [11]:

$$\text{Kuru Mukavemet} = \frac{3Pl}{2bh^2 \times 9,81} \quad (\text{kg/cm}^2) \quad (6.3)$$

P: Ortalama kırma kuvveti (N) (kgm/s²)

h: Çubuk kalınlığı (cm)

l: Destek aralığı (cm)

9,81: Yerçekim ivmesi (m/sn²)

b: Çubuk genişliği (cm)

6.3.5. Kuru küçülme ve toplam küçülme

Hammaddelere ve çamurlara uygulanan kuru ve toplu küçülme testlerinde alçı kalıpta döküm yöntemi ile 120x50x8mm³ boyutlarında parçalar şekillendirilerek, kalıptan çıkarıldıktan sonra yaş uzunluğu (l₁) ölçülmüştür. Parçalar 60⁰C'de kurutularak sabit tartıma getirilmiştir ve kuru uzunluğu (l₂) ölçülmüştür. Aynı parçalar endüstriyel tünel fırında pişirilmiş ve pişirildikten sonraki uzunluğu (l₃) ölçülmüştür. Sonuçlar % kuru ve % toplu küçülme olarak hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Kuru küçülme} = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \times 100 \quad (6.4)$$

$$\% \text{ Toplu küçülme} = \frac{l_1 - l_3}{l_1} \times 100 \quad (6.5)$$

6.3.6. Su emme

TS 605 'e göre, test edilecek olan parçalar tartılmış (m₁), su emme kazanına konularak yüzeyinde 2 cm'den fazla olacak şekilde su ile doldurulmuş

ve 2 saat kaynatılmıştır. Kaynama süresinin bitiminden sonrada 20 saat kazan içinde soğumaya bırakılmıştır. Süre bitiminde çıkartılan parçaların yüzeyindeki su temiz ve nemli bir bez ile kurulanmış ve tartılmıştır (m_2) ve % su emme değeri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su emme} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (6.6)$$

6.3.7. Katyon değişim kapasitesi (MBI veya CEC)

Hammaddelerin katyon değişim kapasite değerleri (MBI veya CEC) tesbit edilirken kurutulmuş ve 100 μm elekten geçirilmiş olan hammadde numuneleri kullanılmıştır. Bir erlende, saf su kullanılarak % 3 katı konsantrasyonunda hammadde ile 20 cc'lik solüsyon hazırlanmış, tamamen açılması için 1,5 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Açılma tamamlandıktan sonra 5 Normal H_2SO_4 çözeltilisinden 1cc ilave edilip yarım saat daha karıştırılarak ön numune hazırlanmıştır.

Testin ikinci aşamasında, daha önceden hazırlanmış olan, erlendeki 20cc'lik solüsyona % 0,32 metilen mavisi çözeltilisinden 2 cc ilave edilerek karıştırılmış ve karışımdan cam çubuk vasıtasıyla bir damla Walt 540 kağıdı üzerine damlatılmıştır. Bu damlanın etrafında açık mavi renkte bir harelenme görülmesi beklenmiştir. Eğer harelenme olmadı ise solüsyona % 0,32 metilen mavisi çözeltilisinden 2'şer cc ilave edilmeye devam edilmiş ve her aşamada harelenme olup olmadığı kontrol edilmiştir. Testin sonunda harelenmenin görüldüğü aşamaya kadar kullanılmış olan toplam metilen mavisi çözeltilisi miktarı A değeri olarak kaydedilmiştir. MBI değeri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

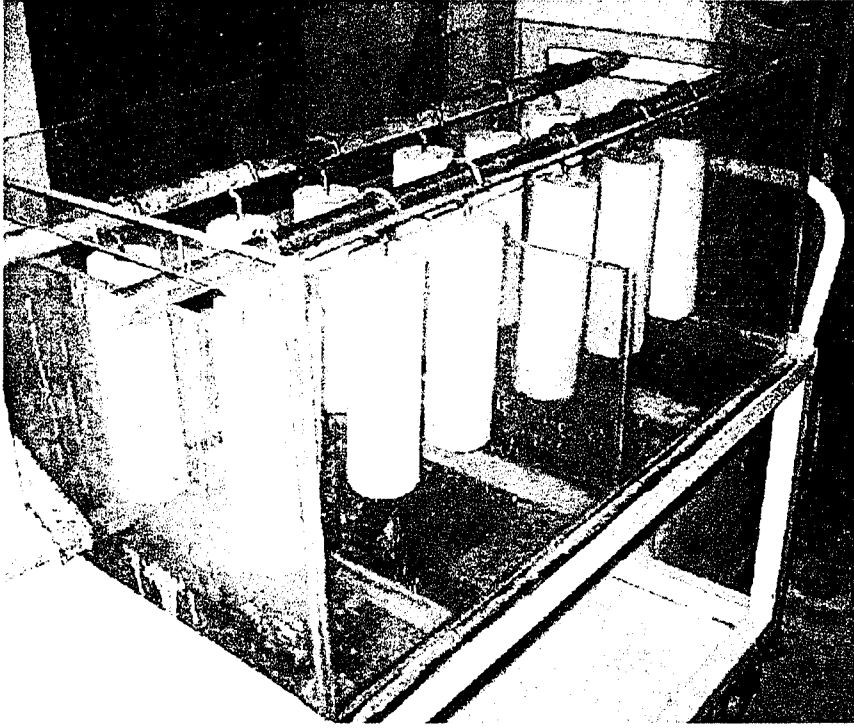
$$\text{MBI} = \frac{\text{Harcanan metilen mavisi çözeltilisi (cc)}}{\text{Kullanılan net hammadde miktarı (gr)}} \times 0,795 \quad (6.7)$$

6.3.8. Kalınlık alma sürecinin daldırma metodu ile izlenmesi

Çamur performansını geliştirmek amacıyla yürütülen bu çalışmada öncelikle mevcut döküm çamurunda kalınlık alma süreci incelenmiştir. Bir

mamulün şekillendirilmesi esnasında, çamurun kalınlık alması için gerekli süre üretilen ürün formuna göre 90-120 dakikadır. Kalınlık alma süresini kısaltmak için, toplam süre içerisinde kalınlık alma sürecinin nasıl geliştiği ve nerede yavaşladığı anlaşılmalıdır. Bu amaçla aşağıda açıklanan daldırma metodu geliştirilmeye çalışılmıştır. Kullanılan sistem Şekil 6.5’de gösterilmektedir.

Çalışılan bu sistemde 70 mm çapında, 200 mm yüksekliğinde silindir şeklindeki alçı bloklar belirli bir seviyeye kadar havuz içindeki çamurun içine daldırılmıştır.



Şekil 6.5. Daldırma metodunda kullanılan düzenek

Her bir bloğun emdiği su miktarının anlaşılması için çamura daldırmadan önce ağırlıkları ölçülmüştür. Bloklar sırasıyla 2, 4, 10, 15, 20, 40, 60, 100 ve 150 dakikalarda çıkartılarak incelenmiştir. İncelenmeden önce her bir bloktaki fazla çamurun süzülmesi için 5 dakika beklenmiştir.

Bu, daha önce anlatılan hammadde döküm hızı ölçüm yöntemine benzemektedir. Ancak iki temel farklılığı vardır. Birincisi, kek rutubeti ölçümünü olumsuz etkileyen yer çekimi etkisiyle dibe doğru çamur oturması engellenmiştir. İkincisi; döküm hızı ölçüm yönteminde kalıplarda oluşan dökümleri kalıp dışına alabilmek için 1 saat beklenmesi gerekmektedir. Bu sürede kekin bir miktar

kuruması nedeniyle anlık rutubet ölçümleri sağlıksız hale gelmektedir. Bu yöntemde silindirin etrafında oluşan kek, istenilen sürelerde anlık rutubetleri ölçmek için deforme olmadan kolaylıkla kesilip alınabilmektedir. Bu numuneler etüvde kurutulularak kek rutubetleri hesaplanmıştır. Çamurun alçı kalıpla temas alanı 192 cm². Ölçülebilen değişkenler aşağıdadır.

- Kalınlık verme süresi (dk) t
- Dökümden önce alçı kalıp ağırlığı (gr) m₁
- Dökümden sonra alçı kalıp ağırlığı (gr) m₂
- Her bir kekin kalınlığı (mm) d₁
- Yaş kek ağırlığı (gr) m₃
- Kuru kek ağırlığı (gr) m₄
- Kek rutubeti (gr) r₁

$$\text{Kek rutubeti (\%)} = \frac{\text{Yaş kek ağırlığı} - \text{kuru kek ağırlığı}}{\text{Yaş kek ağırlığı}} \quad (6.8)$$

Bu verilerden birim zamanda birim alandan, çamurdan kalıba geçen su miktarı da hesaplanmıştır;

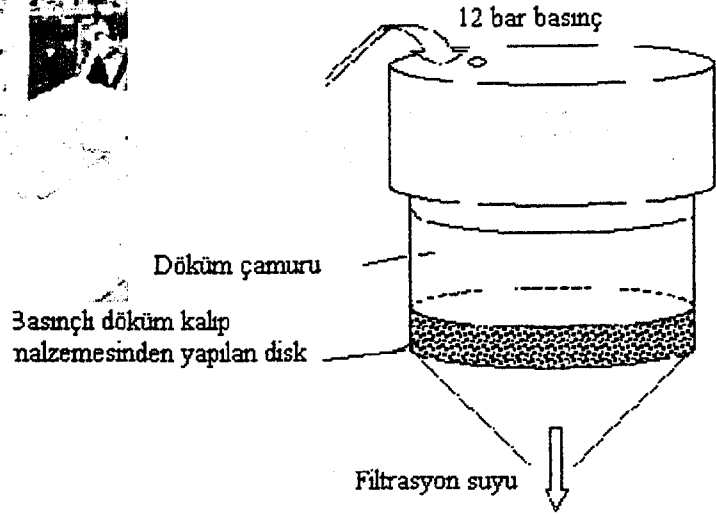
$$\text{Kalıba geçen su (gr / cm}^2 \cdot \text{sn)} = \frac{m_2 - m_1}{192 \times t \times 60} \quad (6.9)$$

6.3.9. Çanak kalınlığı yöntemi

Bu yöntemde döküm çamuru alçı kalıba dökülmüş ve 1 saat içinde aldığı kalınlık mm/saat olarak tespit edilmiştir. Kek rutubeti ve sertliği elde edilen kekin incelenmesiyle bulunmuştur. Pratikliği ve hızlı sonuç vermesi nedeniyle seramik sağlık gereçleri üretim prosesinde kullanılan en yaygın yöntemdir. Diğer yandan, ölçülen kalınlık değerlerinin alçı kalıbın ömrüne ve ıslaklığına bağlı olarak değişkenliğinin yüksek olması bu yöntemin dezavantajları olarak sıralanabilir. Çözünür +2 değerlikli katyonların etkilerinin incelenmesi aşamasında bu metod kullanılmıştır.

6.3.10. Basınç altında kalınlık aldırma

Kullanılan sistem Şekil 6.6'da görülmektedir.



Şekil 6.6. Basınç altında kalınlık aldırma yönteminde kullanılan cihaz

Bu yöntemde, bilinen baroid filtre prensibi ve basınçlı döküm kalınlık alma sürecindeki bilgiler birleştirilerek yeni bir düzenek tasarlanmış ve yapılmıştır. Cihazın içine polimer basınçlı kalıp malzemesinden 100 mm çapında 20 mm yükseklikte bir disk hazırlanarak yerleştirilmiştir.

Test yapılırken 250 ml çamur numunesi cihazın içine konulup kapağı kapatıldıktan sonra, 10 dakika süre ile 12 bar basınç uygulanmıştır. Bu süre içinde her bir çamur numunesi kendi geçirgenlik özelliklerine göre, polimer kalıp üzerinde farklı kalınlıklarda kek oluşturmuştur. Sürenin bitiminde cihazın kapağı açılarak fazla çamur boşaltılmış ve 2 dakika süzülmesi için beklenmiştir.

Bu yöntemle silindir şeklinde, sabit çapta bir kek oluşturulmuştur. Elde edilen veriler aşağıdadır.

- Kek kalınlığı (mm) d₁
- Yaş kek ağırlığı (gr) m₃
- Kuru kek ağırlığı (gr) m₄
- Kek hacmi (cm³)

Elde edilen bu veriler yardımıyla,

$$\text{Kek yoğunluğu (gr/cm}^3\text{)} = \frac{\text{kek ağırlığı}}{\text{kek hacmi}} \quad (6.10)$$

olarak hesaplanmıştır.

6.3.11. Kek rutubeti

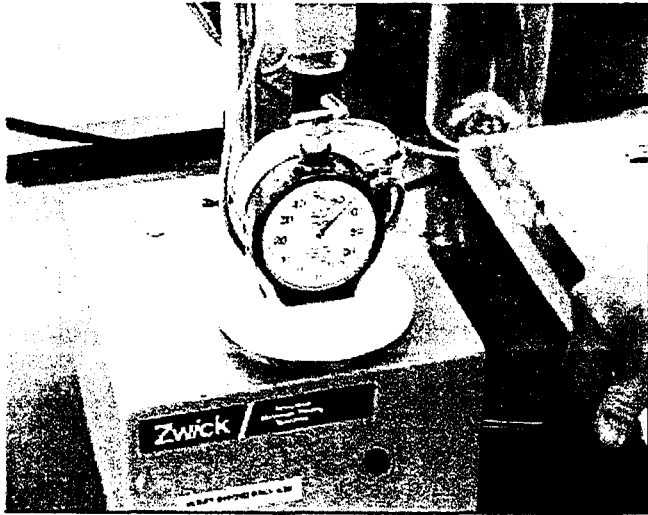
Çamur kalınlık alma testlerinden elde edilen keklerden parçalar alınarak rutubetleri ölçülmüştür. Her bir ölçüm değeri için, 3 ayrı parçanın ölçüm sonucunun ortlaması alınmıştır.

Test yapılırken 4-10 cm² genişliğinde numune alınarak tartılmış (m₁), etüvde 100-110°C'de en az 16 - 20 saat bekletilmiştir. Süre bitiminde etüvden çıkarılan numuneler tekrar tartılmış (m₂), ilk ve son tartım arasındaki farktan % rutubeti hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Rutubet} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (6.11)$$

6.3.12. Kek sertliği

Elde edilen dökümlerin sertliklerini belirleyebilmek amacıyla, Zwick Shore sertliği ölçüm cihazı kullanılmıştır. Şekil 6.7'de gösterilmiş olan cihaz, yumuşak malzemelerin ölçümünde kullanılan özel bir ucun, ölçülecek olan parçaya girebilme derecesine göre rölatif değerler vermektedir.



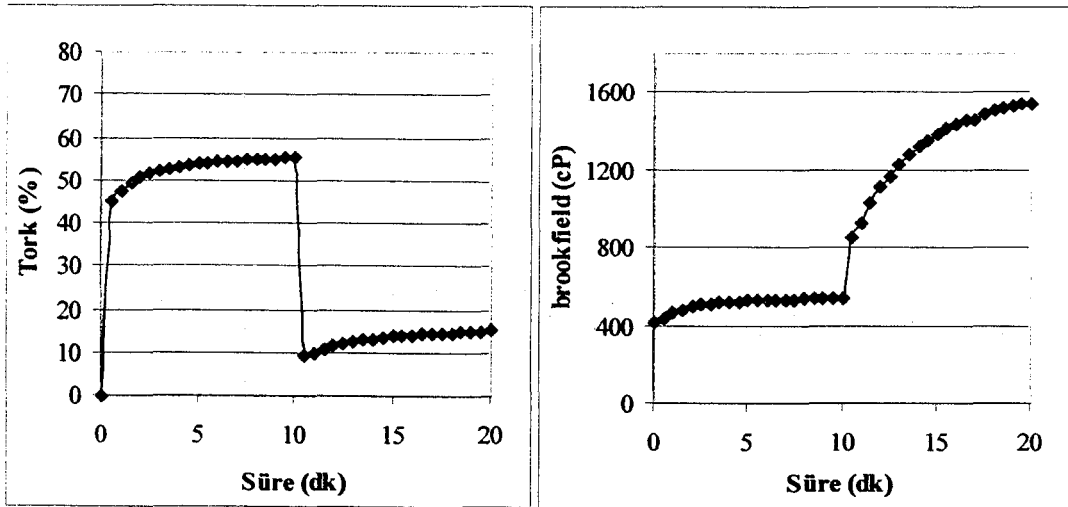
Şekil 6.7. Sertlik ölçüm cihazı

6.3.13. 20 dakika çamur jelleşme eğrisi

Bu test, çamur bekletildiğinde meydana gelen jel yapısının oluşma hızını gözleyebilmek amacıyla yürütülmüştür. Testte, jel yapısının oluşmasına izin vermek ve bunun hızını ölçmek amaçlanmıştır.

Dinger [82] bu testin kullanılmasıyla, tek noktalı vizkometre ile yapılan tiksotropi ölçümüne göre daha fazla bilgi elde edilebileceğine değinmiş ve detaylı olarak testin yapılışını açıklamıştır. Çalışmada Dinger'in [82] önerdiği metot kullanılmıştır.

Ölçümde Brookfield RVF vizkometre (3 nolu ayak) kullanılmıştır. Ölçüme başlamadan önce, çamur numunesi 1 dakika süreyle, 1500 devir/dk hızla karıştırılmıştır. Bu sayede mevcut olan jel yapısının tamamının dağıtılması sağlanmıştır. Ölçüme 100 rpm'de başlanmış ve 10 dakika boyunca 30 saniyede bir cihazdan okunan vizkozite ve tork değerleri kaydedilmiştir. 10 dakikanın bitiminde ölçüme kesintisiz olarak devam edilirken, cihaz 10 rpm'e düşürülmüş ve yine 10 dakika boyunca 30 saniyede bir vizkozite ve tork değerleri kaydedilmeye devam edilmiştir. Toplam 20 dakikalık sürenin bitiminde teste son verilmiştir. Elde edilen eğrilerin eğimleri çamurların deflokulasyon ve flokulasyon derecelerine bağlı olarak farklı olmuştur. Şekil 6.8'de örnek bir test sonucu görülmektedir.



Şekil 6.8. 20 dakika çamur jelleşme eğrisi

6-10 ve 16-20 dakikaları arasında vizkozitenin değişmeden kaldığı çamurlar, ideal çamurlar olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen sonuçlardan aşağıdaki parametreler hesaplanmıştır [82].

$\tau_{RH,10}$ = Yüksek rpm'de 10. dakikadaki tork değeri

$\tau_{RL,20}$ = Düşük rpm'de 20. dakikadaki tork değeri

$\mu_{RH,10}$ = Yüksek rpm'de 10. dakikadaki vizkozite değeri

$\mu_{RH,12}$ = Düşük rpm'de 12. dakikadaki vizkozite değeri

$\mu_{RL,20}$ = Düşük rpm'de 20. dakikadaki vizkozite değeri

RH = Kullanılan yüksek devir (100 rpm)

RL = Kullanılan düşük devir (10 rpm)

Hesaplanan parametreler;

$$\text{Jelleşme (Build Up) Hızı (RBU)} = (\mu_{RL,12} - \mu_{RH,10}) / (\mu_{RL,20} - \mu_{RH,10}) \quad (6.12)$$

$$\text{Bingham Vizkozitesi } (\mu_B) = (\tau_{RH,10} - \tau_{RL,20}) / (RH - RL) \quad (6.13)$$

$$\text{Akma Gerilmesi Katsayısı } (\tau_y) = \tau_{RH,10} - \mu_B \cdot RH \quad (6.14)$$

$$\text{Plastisite İndisi (PI)} = \tau_y / \mu_B \quad (6.15)$$

$$\text{Pseudoplastiklik İndisi (m)} = (\log \mu_{RL,20} - \log \mu_{RH,10}) / (\log RL - \log RH) \quad (6.16)$$

20. ve 10. dakika aralıklarında vizkozitede oluşan değişikliğin yüksek olması jelleşme davranışının güçlü olduğunu gösterir. Jelleşme hızı (RBU), % olarak ifade edilir. En ideal jelleşme davranışı RBU'nun 0,6-0,7 olması durumunda gerçekleşmektedir.

Bingham vizkozitesi (μ_B), değeri akma gerilmesi katsayısının hesaplanması için gerekmektedir. Kayma incilmesi gösteren bir çamurda yüksek kayma oranında yakalanabilecek minimum vizkoziteyi gösterir.

Akma gerilmesi katsayısı (τ_y), değeri akma gerilmesinin bir göstergesidir.

Yüksek plastisite veren çamurlar, yüksek akma gerilmesi ve düşük bingham vizkozitesi verirler[82]. Düşük bingham vizkozitesi olan çamur, akışın başlamasıyla kolayca akacaktır. Yüksek akma gerilmesi ile kayma durduktan sonra ürün şeklini koruyacaktır. Akma gerilmesinin bingham vizkozitesine oranı, çamur plastisite derecesini gösteren bir orandır. Akma gerilmesinin yükselmesi ve Bingham vizkozitesinin düşmesi plastisite indisi (PI) değerini artırır.

Pseudoplastiklik indisi (m), çamurun flokulasyonu veya deflokulasyonunun derecesini gösterir. En yüksek plastisite pseudoplastiklik indisi yaklaşık -0,9 iken gerçekleşir. Değer pozitif olduğunda çamurun dilatantlığını gösterir.

7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Hammaddelerin Karakterizasyonu

Öncelikle, çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal ve mineralojik bileşimleri incelenmiştir.

İkinci aşamada, taramalı elektron mikroskobu (SEM), tane boyut dağılımı (PSD), yüzey alanı (BET), katyon değişim kapasitesi (MBI) ölçüm yöntemlerinden faydalanılarak, tüm hammaddelerin tane yapısı ve boyutu incelenmiştir. Hammaddelere yapılan zeta potansiyeli ölçümleri ile sonuçlar desteklenmiştir. Ancak, bu analizlerden önce tane boyut dağılımı ölçüm yöntemleri kendi içinde mukayese edilerek, plakalı yapıdaki kil ve kaolen ölçümleri için en doğru tercih yapılmaya çalışılmıştır.

Üçüncü aşamada ise hammaddelerin döküm özellikleri incelenmiş, tane boyutu özellikleri, döküm özellikleri ile birlikte değerlendirilmiştir.

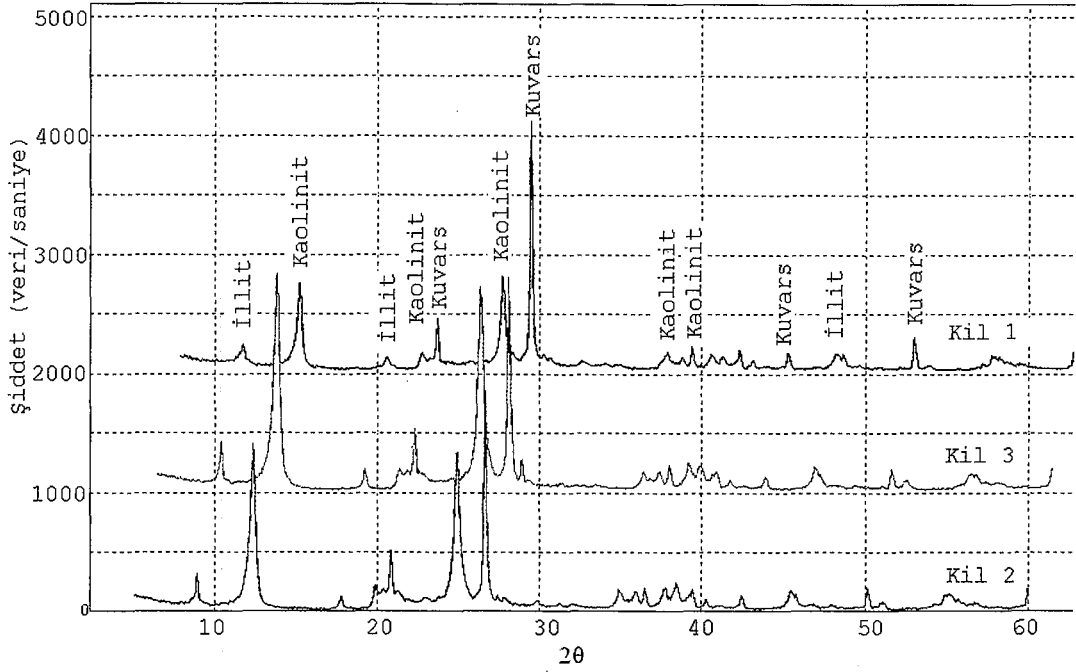
7.1.1. Kimyasal ve mineralojik içeriği

Çizelge 7.1'de tüm hammaddelere ait kimyasal analiz sonuçları görülmektedir.

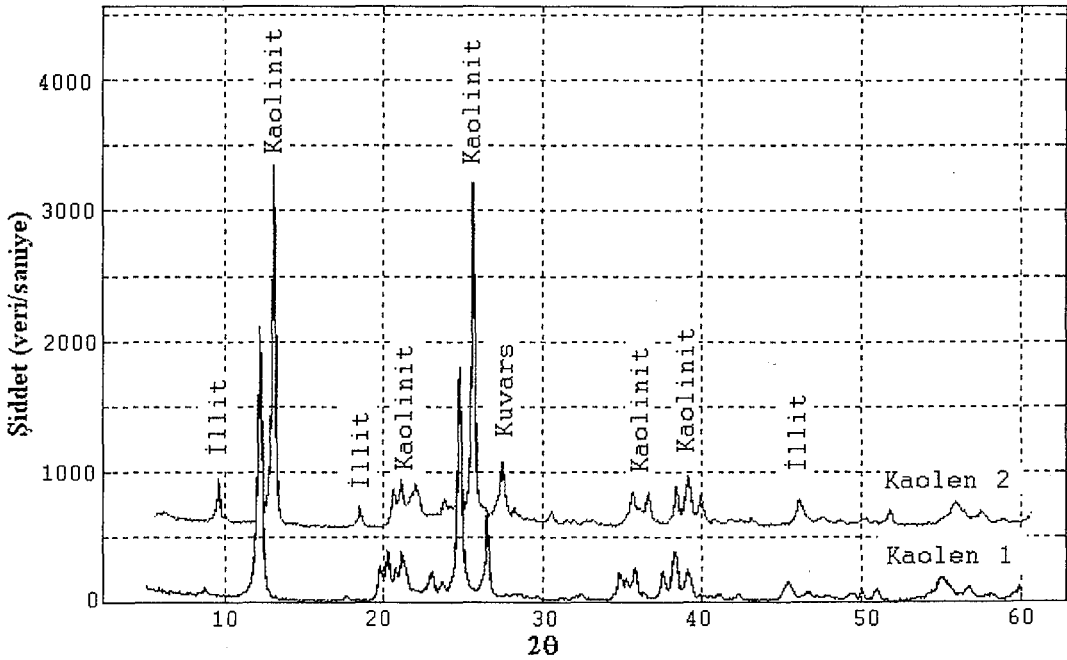
Çizelge 7.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri (%)

| | A.Z. | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O |
|-----------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-------------------|------------------|
| KİL 1 | 10,18 | 58,01 | 27,4 | 0,97 | 1,24 | 0,13 | 0,27 | 0,03 | 1,67 |
| KİL 2 | 11,3 | 54,49 | 29,5 | 1,54 | 1,2 | 0,28 | 0,39 | - | 1,37 |
| KİL 3 | 11,95 | 52,12 | 31,5 | 1,54 | 1,09 | 0,28 | 0,37 | - | 1,14 |
| KAOLEN 1 | 12,47 | 49,24 | 36,4 | 0,77 | 0,29 | 0,08 | 0,07 | - | 0,67 |
| KAOLEN 2 | 11,05 | 49,07 | 36,03 | 0,8 | 0,08 | 0,07 | 0,36 | - | 2,27 |
| KAOLEN 3 | 9,86 | 55 | 32,3 | 0,38 | 0,54 | 0,04 | 0,03 | - | 1,85 |
| KAOLEN 4 | 11,39 | 49,83 | 36,3 | 0,99 | 0,09 | 0,04 | 0,14 | - | 1,22 |
| KAOLEN 5 | 11,4 | 52,3 | 33,5 | 0,34 | 0,34 | 0,07 | 0,09 | 0,05 | 1,6 |
| KAOLEN 6 | 12,4 | 48,2 | 35,8 | 0,98 | 0,4 | - | - | 0,1 | 1,4 |
| FELDİSPAT | 0,36 | 70,74 | 17,5 | 0,08 | 0,31 | 0,63 | 0,11 | 9,9 | 0,22 |
| KUVARS | 0,51 | 91,21 | 3,06 | 0,14 | 0,035 | 0,11 | 0,05 | 0,3 | 1,58 |

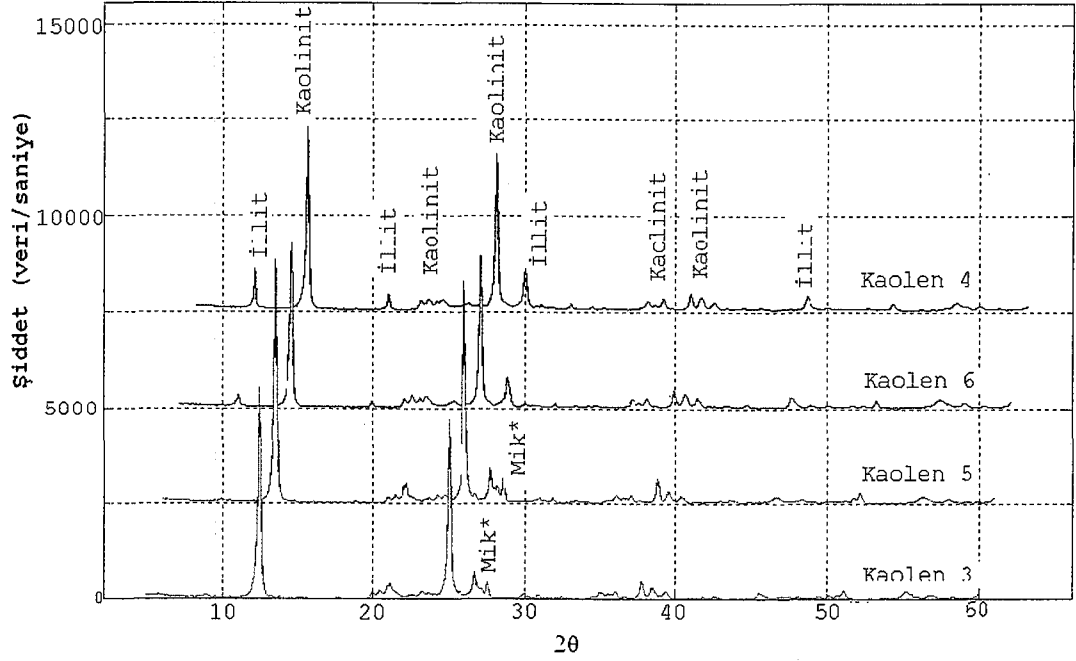
Plastik hammaddelere yapılan XRD analizi sonuçları Şekil 7.1, 7.2 ve 7.3'de, kimyasal analiz bilgileri kullanılarak, XRD analizinde tespit edilen minerallerin miktarlarının hesaplanması yoluyla bulunan rasyonel analiz sonuçları Çizelge 7.2'de görülmektedir.



Şekil 7.1. Killere ait XRD analiz sonuçları



Şekil 7.2. Kaolen 1 ve Kaolen 2'ye ait XRD analiz sonuçları



*Mik = Mikrolin

Şekil 7.3. Kaolen 3, Kaolen 4, Kaolen 5 ve Kaolen 6'ya ait XRD analiz sonuçları

Çizelge 7.2. Kullanılan hammaddelerin rasyonel analizleri

| | Kaolinit | İllit | Mikrolin | Kuvars | K-feld. | Na-feld. | Karbon | Diğer |
|--------|----------|-------|----------|--------|---------|----------|--------|-------|
| KİL 1 | 55,6 | 14,1 | - | 25,8 | - | - | 1,53 | 3,0 |
| KİL 2 | 63,3 | 11,6 | - | 19,8 | - | - | 0,57 | 4,7 |
| KİL 3 | 70,3 | 9,7 | - | 15,1 | - | - | 0,50 | 4,5 |
| KAO. 1 | 86,6 | 5,7 | - | 6,4 | - | - | 0,04 | 1,3 |
| KAO. 2 | 72,4 | 19,2 | - | 6,7 | - | - | - | 1,7 |
| KAO. 3 | 76,6 | - | 10,9 | 12,3 | - | - | - | 0,2 |
| KAO. 4 | 81,8 | 10,3 | - | 7,1 | - | - | - | 0,8 |
| KAO. 5 | 80,3 | - | 9,5 | 8,8 | - | - | - | 1,4 |
| KAO. 6 | 79,0 | 11,9 | - | 6,1 | - | - | 0,02 | 3,0 |
| FELD. | 2,5 | - | - | 11,3 | 1,3 | 83,7 | - | 1,2 |
| KUVARS | 2,2 | - | - | 82,4 | 9,3 | 2,5 | - | 3,6 |

Görüldüğü gibi hammaddelerin yüksek potasyum ve kuvars içeriği mevcuttur. Tüm analiz sonuçları değerlendirildiğinde, Kaolen 3 ve Kaolen 5 dışındaki plastik hammaddelerde potasyum içeriğinin illit mineraline bağlı olduğu görülmüştür. Kaolen 3 ve Kaolen 5'de ise potasyum içeriğinin feldispat minerali olan mikroline bağlı olduğu görülmüştür.

Ayrıca Kil 1'in yüksek oranda organik içerdiği tespit edilmiştir. Kil bünyesindeki organik karbonun çamur plastisitesine olumlu yöndeki etkilerinden 4.2 bölümünde bahsedilmiş ve bölüm 4.5.2'de deflokulant olarak belli oranda Na_2CO_3 kullanımının sağlık gereçleri killerinde bulunan koloidal karbonu harekete geçirilebileceğine değinilmiştir. İlerleyen aşamalarda hazırlanan çamur bünyelerinde, yüksek organik içeriğine sahip kil 1'in ve bununla birlikte bünyede Na_2CO_3 'ün kullanımıyla bu avantaj sağlanmaya çalışılmıştır.

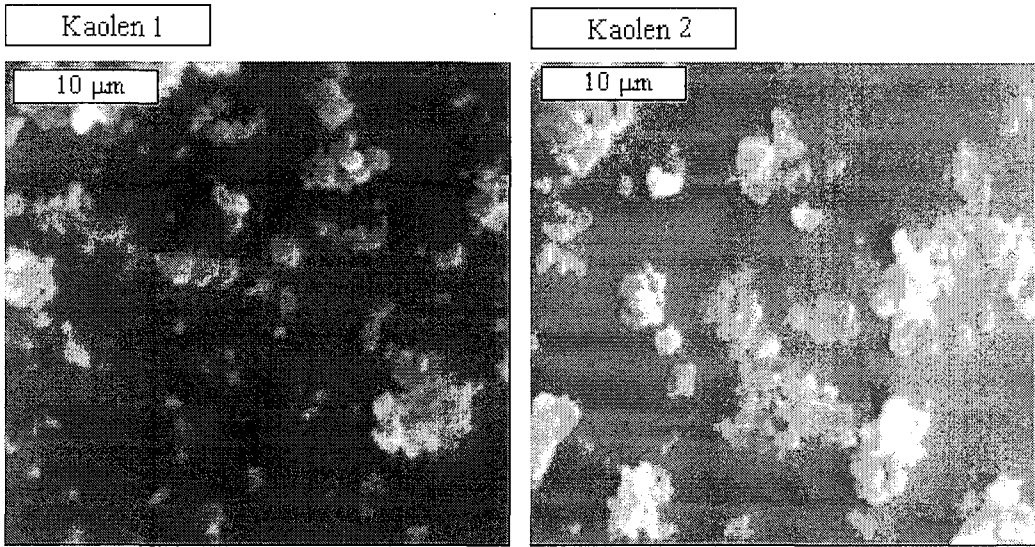
7.1.2. Tane yapısı ve tane boyutu

7.1.2.1. Lazer difraksiyonu ve sedimentasyon yöntemlerinin karşılaştırılması

2.5.2.1 bölümünde, her iki yöntemde farklı tekniklerin kullanılması nedeniyle her sonucun kendine göre doğru olmasına karşın, ölçüm ve hesaplama teknikleri arasında alınan sonuçlar itibariyle farklılık olduğu, bu nedenle partikül boyut ölçümlerinde daima aynı teknikle ölçülen değerlerin aynı hesaplama teknikleriyle hesaplanarak karşılaştırılması gerektiği belirtilmektedir. Tane boyut ölçümünden beklenen temel özelliklerden birisi aynı hammadde için farklı zamanlarda yapılan ölçümlerin kararlı olmasıdır. Diğer önemli özellik ise farklı hammaddeleri birbirinden ayırt edebilmesidir.

Bu çalışmada, yukarıda belirtilen ikinci özellik ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle yöntemler mukayese edilirken, döküm özelliklerinin farklı olduğu gözlenen Kaolen 1 ve Kaolen 2 numuneleri kullanılmıştır. Her ölçümden önce taneler Na-silikat kullanılarak açılmıştır.

Şekil 7.4'de Kaolen 1 ve Kaolen 2'ye ait taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları, Çizelge 7.3'de aynı kaolenler için, tane boyut dağılımdan etkilenen diğer fiziksel özellikleri ve Şekil 7.5'de bu kaolenlere ait tane boyut ölçümleri görülmektedir.



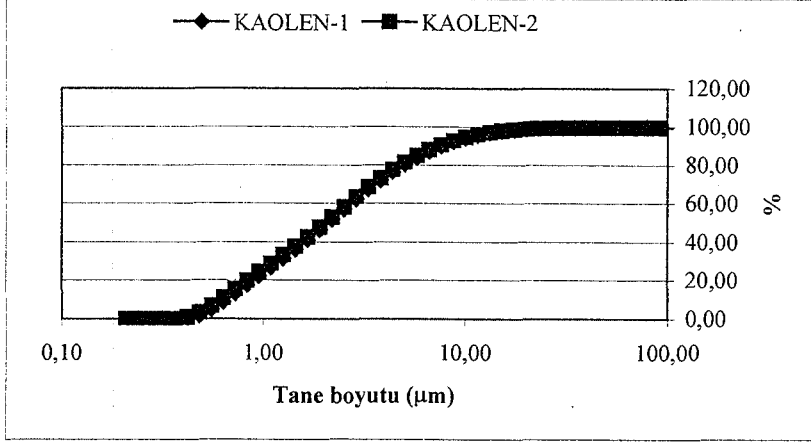
Şekil 7.4. Kaolen 1 ve Kaolen 2'ye ait SEM fotoğrafları

Çizelge 7.3. Kaolen 1 ve Kaolen 2'in diğer fiziksel özellikleri

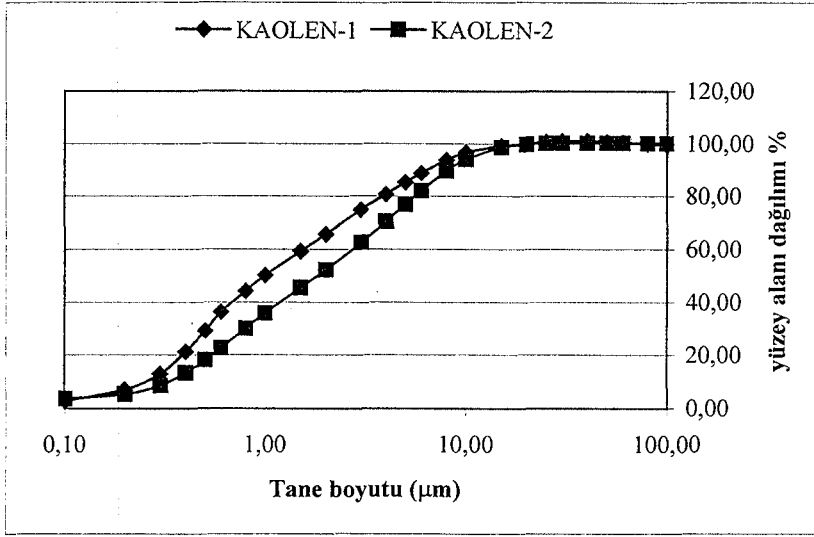
| | KAOLEN 1 | KAOLEN 2 |
|--------------------------------------------|-----------------|-----------------|
| BET (m ² /gr) | 16,39 | 11,43 |
| MBI meq/100 gr | 6,30 | 6,20 |
| Deflokulant ihtiyacı (%) | 1,12 | 0,62 |
| Döküm hızı katsayısı (mm ² /dk) | 0,45 | 1,21 |
| Mukavemet (kg/cm ²) | 25,10 | 13,70 |

SEM fotoğraflarında kaolen tanelerinin plaka yapıları görülmektedir. Bu görüntüler değerlendirildiğinde kaolen 2 plakalarının daha iri tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir. BET yüzey alanı ölçümleri, döküm hızı, deflokulant ihtiyacı, mukavemet değerleri kaolen 1'in kaolen 2'ye göre daha ince tane yapısına sahip olduğunu doğrulamaktadır. BET yüzey alanları arasındaki fark MBI ölçüm değerlerine yansımamıştır. 4.5.5.2 bölümünde verilen, Adkins ve arkadaşları [34] tarafından yürütülen çalışmada da, burada olduğu gibi tane boyutları ve döküm hızları farklı olan iki kaolenin BET yüzey alanı ölçümlerinde farklılık görülmesine rağmen MBI değerleri yakın ölçülmüştür. Adkins ve arkadaşları [34] bunun nedenini açıklamamıştır, ancak bu çalışmada BET değişirken, MBI'nın sabit kalma nedeni olarak, BET'in tüm yüzey alanını, MBI'in ise yalnızca taban alanlarını vermesinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

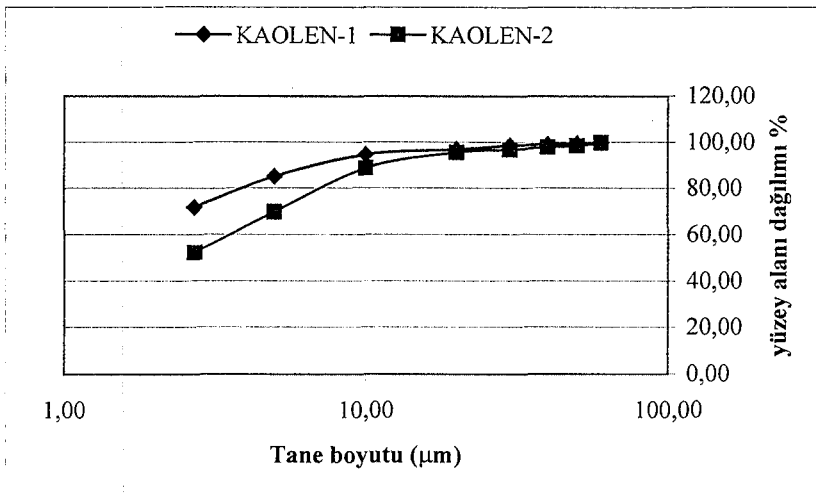
A-Lazer difraksiyonu - Malvern yüzey dağılımı fonksiyonu



B-Sedimentasyon - Sedigraph 5100



C-Sedimentasyon - Andresan pipeti



Şekil 7.5. Tane boyut ölçümü yöntemlerinin kaolen 1 ve kaolen 2 kullanılarak karşılaştırılması

Lazer difraksiyonu ile sedimentasyon yöntemine göre daha sık aralıklı veriler elde edilmiş ve 1 mikron altı tane boyutunda daha düzenli bir eğri görülmüştür. Ancak kaolen 2 tane boyutu, kaolen 1'e göre iri gözlenmesine ve döküm hızı daha yüksek olmasına rağmen, lazer difraksiyonu yönteminde kaolen 1 ile benzer, kısmen daha ince ölçülmüştür. Bu durumun hammaddelerin tabaka kalınlıklarının farklılığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Toplam yüzey alanının hesaplanmasının esas alındığı lazer difraksiyonu yöntemi ile, yüzey alanları aynı, ancak tabaka kalınlığı fazla ve taban alanı küçük olan tane ile tabaka kalınlığı daha az ve taban alanı daha geniş olan tanelerin boyutu aynı ölçülebilmektedir.

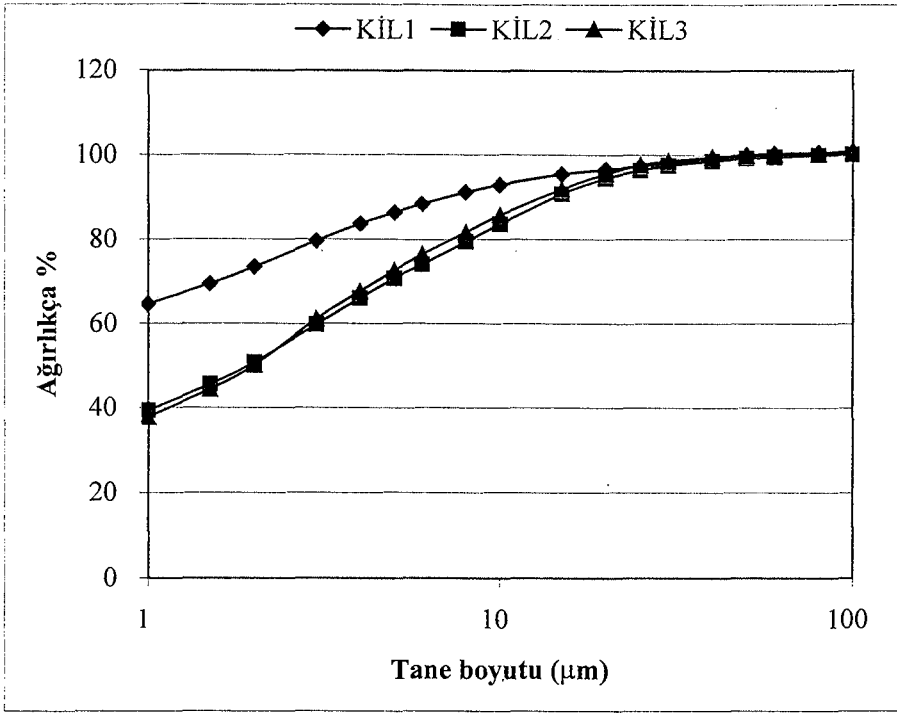
Hammaddelerin tane boyutları arasındaki farkı, diğer fiziksel özelliklere göre beklendiği yönde yansıtması nedeniyle, çalışma boyunca tüm hammadde ve çamur numunelerinin tane boyut dağılımı ölçümlerinde sedimentasyon yöntemi ile ölçüm yapan SediGraph 5100 V3.07 cihazı tercih edilmiştir.

7.1.2.2. Tane yapısı ve boyutunun incelenmesi

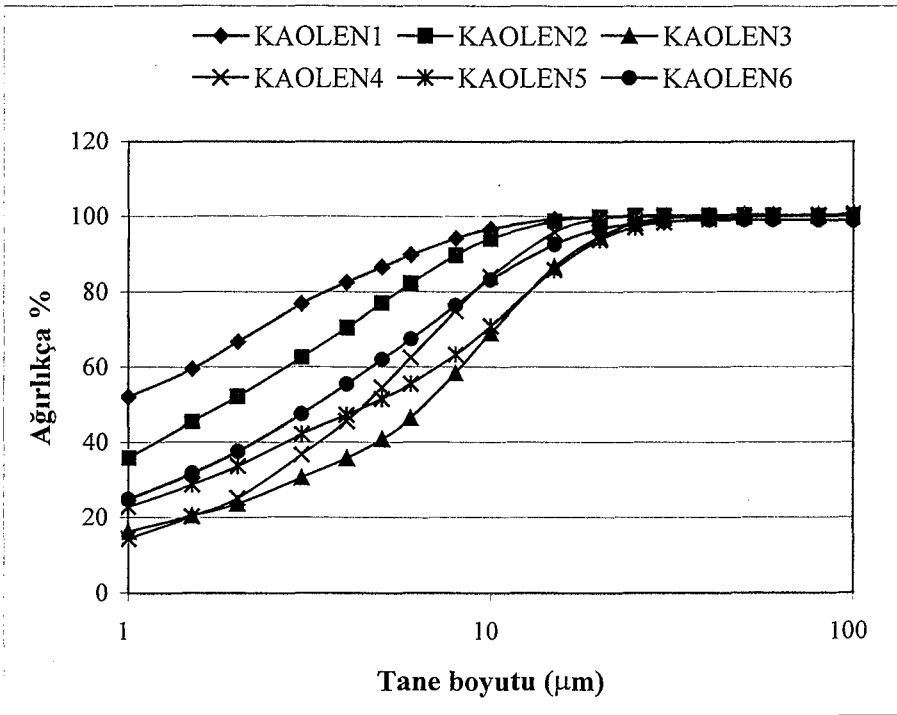
Sedimentasyon yöntemi ile ölçülen tane boyutu d_{50} değerleri Çizelge 7.4'de görülmektedir. Tane boyut dağılımı sonuçları killer için Şekil 7.6'da, kaolenler için Şekil 7.7'de görülmektedir. Sedimentasyon yönteminde 1 mikronun altındaki taneler, Brownian hareketlerinden etkilendiği için sağlıklı sonuç vermemektedir [24]. Bu nedenle ölçümler 1 mikron ile 100 mikron arasında yapılmıştır.

Çizelge 7.4. Hammaddelerin d_{50} tane boyutu

| HAMMADDE | d_{50} (μm) |
|--------------------------|----------------------------|
| Kil 1 | 0,42 |
| Kil 2 | 1,92 |
| Kil 3 | 1,99 |
| Kaolen 1 | 0,9 |
| Kaolen 2 | 1,8 |
| Kaolen 3 | 6,60 |
| Kaolen 4 | 4,48 |
| Kaolen 5 | 4,56 |
| Kaolen 6 | 3,28 |
| Öğünmüş özsüz malzemeler | 9,72 |

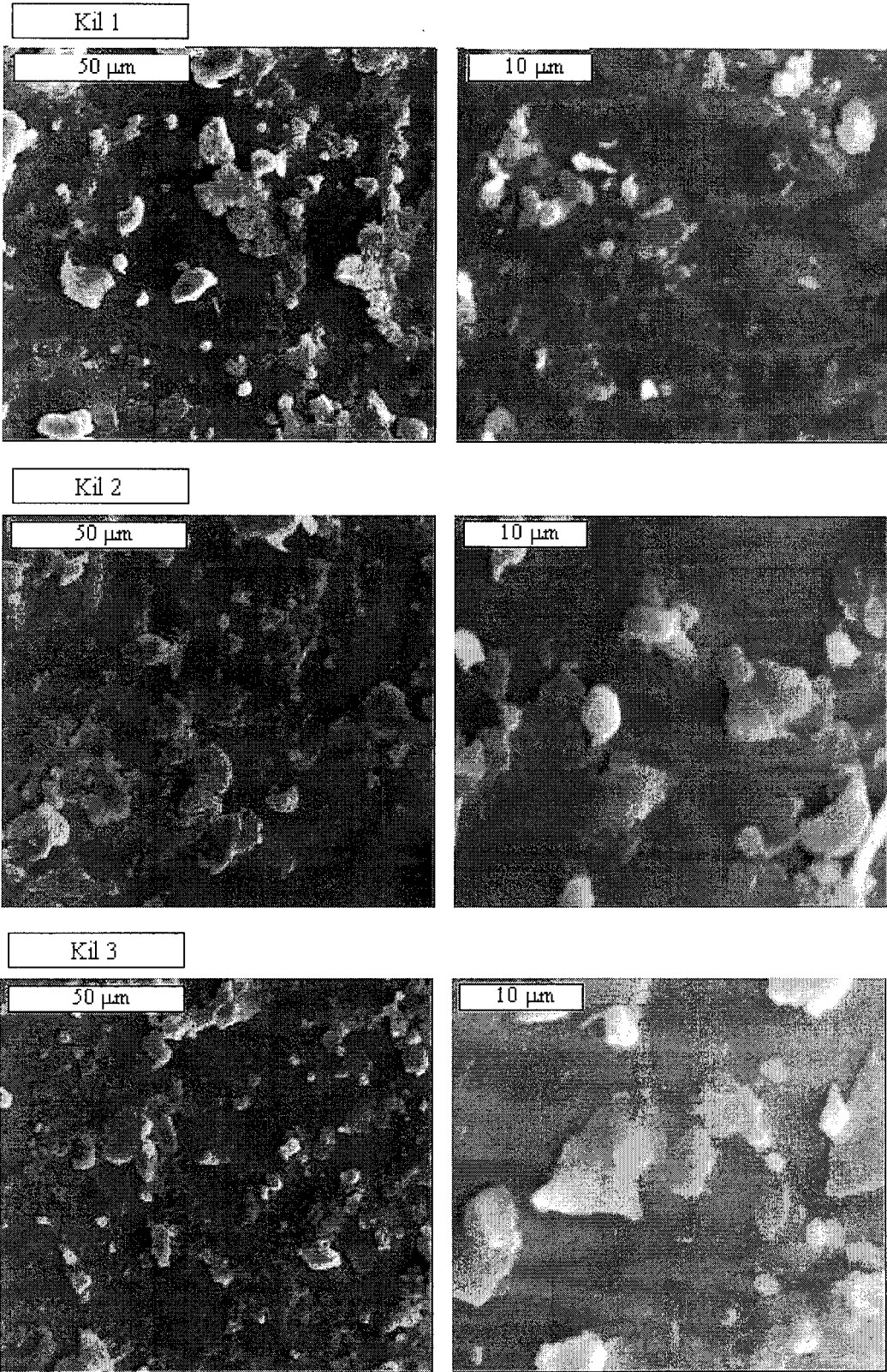


Şekil 7.6. Killere ait tane boyut dağılımı



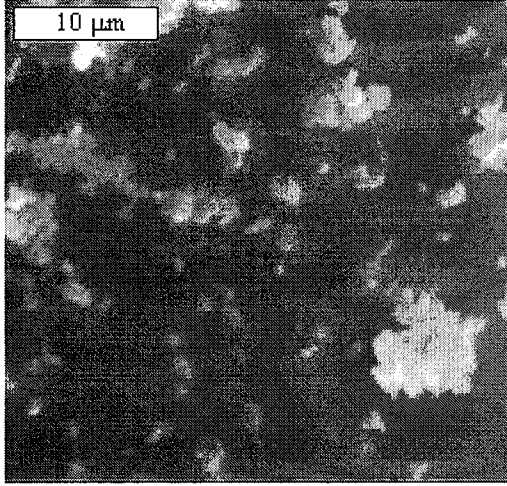
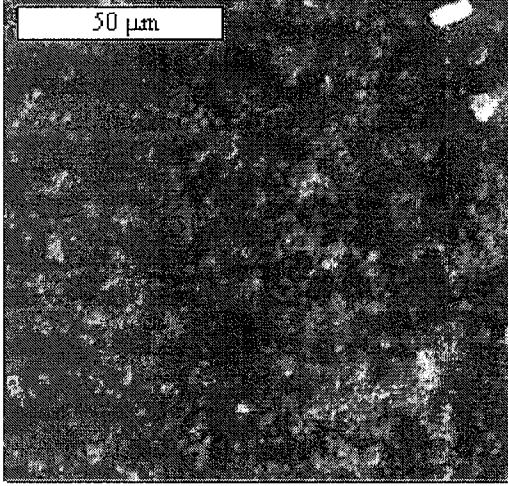
Şekil 7.7. Kaolenlere ait tane boyut dağılımı

Hammaddelere ait SEM fotoğrafları Şekil 7.8, 7.9 ve 7.10'da, BET ve MBI sonuçları ise Çizelge 7.5'de görülmektedir.

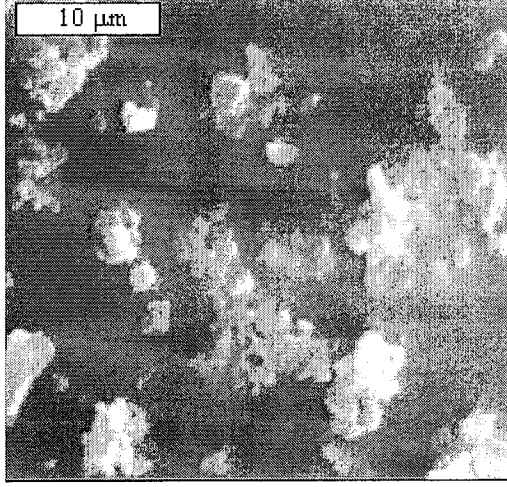
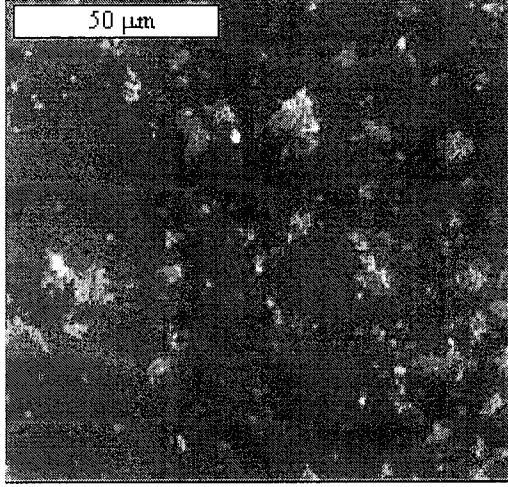


Şekil 7.8. Kil 1, Kil 2 ve Kil 3'ün tane yapıları

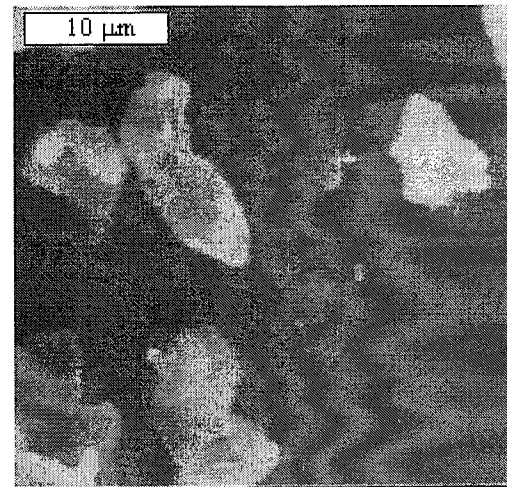
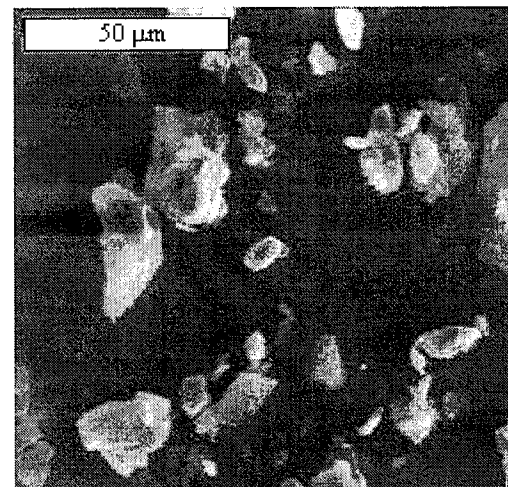
Kaolen 1



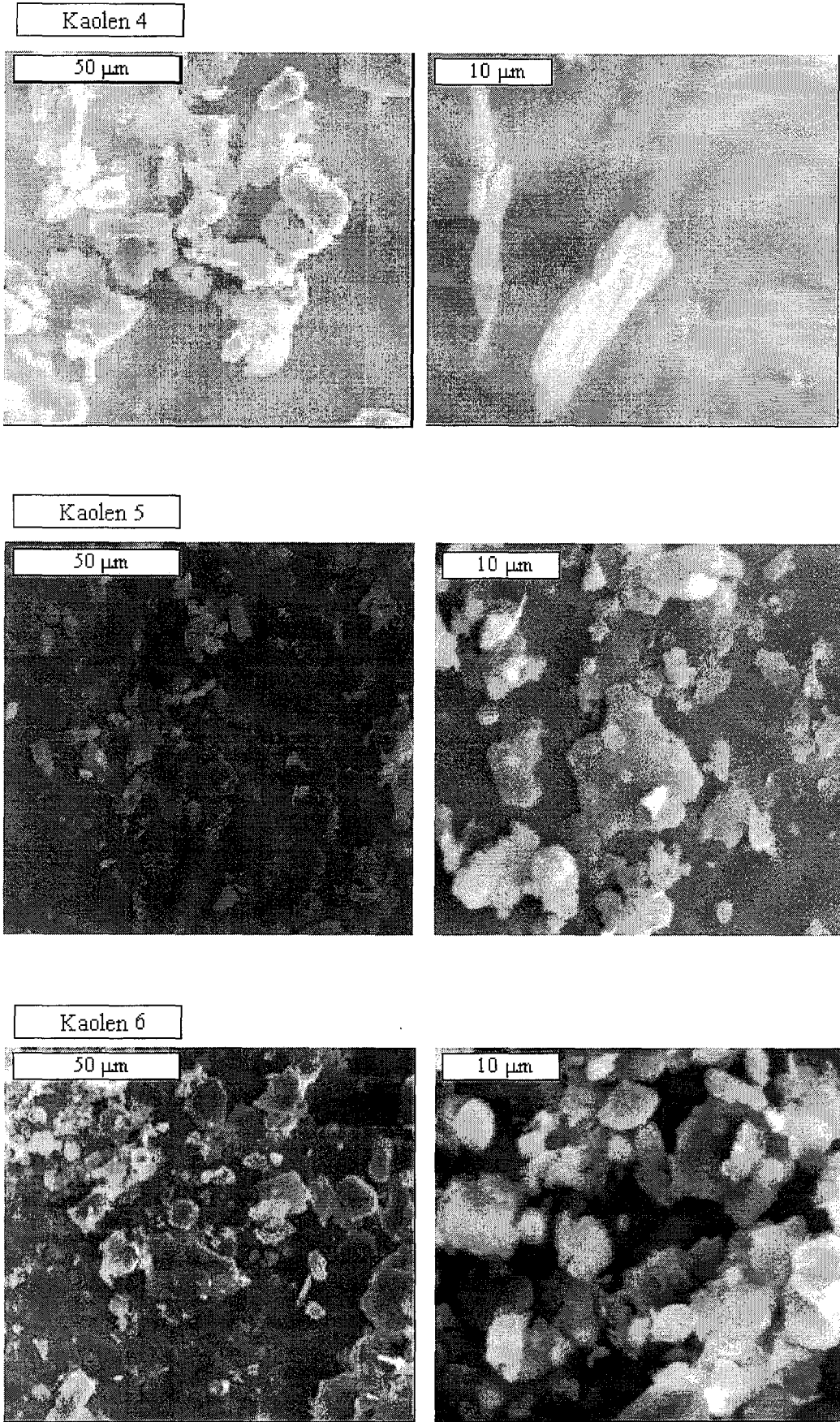
Kaolen 2



Kaolen 3



Şekil 7.9. Kaolen 1, Kaolen 2 ve Kaolen 3'ün tane yapıları



Şekil 7.10. Kaolen 4, Kaolen 5 ve Kaolen 6'nın tane yapıları

Çizelge 7.5. Hammaddelerin BET ve MBI sonuçları

| | BET (m²/gr) | MBI meq/100 gr |
|----------|-------------------------------|-----------------------|
| KİL 1 | 21,97 | 16 |
| KİL 2 | 17,66 | 10,73 |
| KİL 3 | 16,83 | 10,73 |
| KAOLEN 1 | 16,39 | 6,3 |
| KAOLEN 2 | 11,43 | 6,3 |
| KAOLEN 3 | 4,88 | 4 |
| KAOLEN 4 | 7,96 | 5,34 |
| KAOLEN 5 | 6,65 | 5,32 |
| KAOLEN 6 | 6,66 | 5,25 |

Hammaddelerden Kil 1 diğer killere göre belirgin olarak farklıdır. Kaolenlerde ise, incelenen 6 adet numune birbirinden farklı olmasına rağmen temel olarak iri kaolenler (kaolen 3, 4, 5,6) ile ince kaolenler (kaolen 1 ve 2) olmak üzere iki grupta incelenebilir.

Hammadde tane şekli, boyut dağılımı ve yüzey alanı ölçüm sonuçları, hammaddelerin döküm özellikleri ile birlikte değerlendirilerek yorumlanmıştır.

7.1.3. Zeta potansiyeli ölçümü

Hammaddelerde tane yüzey yüklerini belirleyebilmek amacıyla zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır. Numuneler hazırlanırken, proses suyuna ağırlıkça %1 katı konsantrasyonunda hammadde ilave edilerek açılma sağlanmıştır. Hammadde plakalarının komple açılması ve yaşlanma sürecinin tamamlanması ile tam dağılımın gerçekleşmesi için, hazırlanan çözeltiler 2 gün ortamda bekletilmiştir. Hammaddelerin bireysel zeta potansiyellerinin gözlenmesi amaçlandığı için, dispersiyona katkıda bulunacak defolüklañt ilavesi veya pH'ı değiştirecek bir ilave yapılmamıştır. süspansiyonların pH ve zeta potansiyeli değerleri Çizelge 7.6'da görülmektedir.

Çizelge 7.6. Hammaddelerin pH ve zeta potansiyelleri

| | pH | Zeta potansiyeli (mV) |
|-----------------|------|-----------------------|
| Kil 1 | 6,55 | -31,90 |
| Kil 2 | 7,73 | -25,17 |
| Kil 3 | 8,41 | -26,46 |
| Kaolen 1 | 8,02 | -26,62 |
| Kaolen 2 | 7,41 | -38,80 |
| Kaolen 3 | 8,05 | -39,64 |
| Kaolen 4 | 7,05 | -53,33 |
| Kaolen 5 | 8,19 | -39,03 |
| Kaolen 6 | 6,5 | -31,07 |

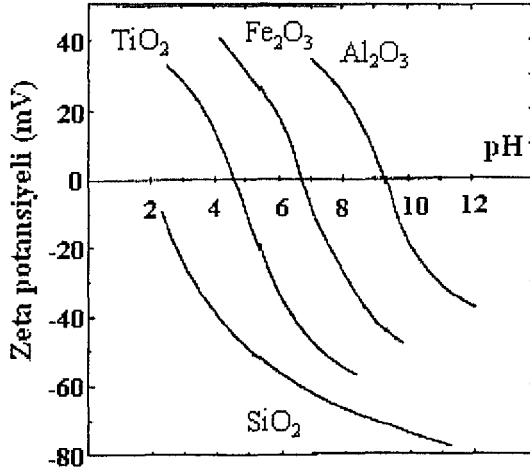
Hammaddelerin su ile temas etmesi sonucunda meydana gelen elektriksel yüzey yükü oluşumunda, Bölüm 3.1’de anlatılan yüzeyde yük oluşum mekanizmaları; iyon çözünmesi, sulu ortamla kimyasal reaksiyon ve spesifik iyon adsorpsiyonu etkili olur. Tüm ölçümlerde hammaddelerin aynı ortamda dağıtımları nedeniyle yüzeyde yük oluşumu esnasında, en baskın mekanizmanın iyon çözünmesi olduğu ve spesifik iyon adsorpsiyonundun eşit derecede etkilendikleri düşünülmüştür.

Bu çalışmada kullanılan killerin zeta potansiyeli değerleri incelendiğinde, en büyük yüzey yükü, en çok K^+ içeriğine sahip olan Kil 1’de gözlenmiştir. İyon çözünmesi mekanizmasında, kil plakaları ara yüzeylerine adsorbe olan alkalilerin serbest kalıp su içine geçmeleri sonucunda kil tanelerinin yüzeyi eksi olarak yüklendiği için, Kil-1’in yüzey yükünün yüksek olduğu düşünülmüştür. Ayrıca Kil 1’in yüksek organik içeriğinin sterik etki yapması sonucunda yüzey yükünü artırdığı düşünülmüştür. Kil-1 üretimi esnasında kullanıldığı belirtilen deflokulantların da ölçülen zeta potansiyelinin yüksek olmasında etkisi olabileceği düşünülmektedir. Kil 2 ve Kil 3’ün kimyasal analiz, tane boyutu ve yüzey alanındaki benzerlikleri zeta potansiyeli değerinde de kendisini göstermiştir. Zeta potansiyeli $-30mV$ ’un üzerinde olan sistemlerin kararlı olduğu belirtilmektedir [83].

Kaolenler değerlendirildiğinde, Kaolen 1'in düşük, Kaolen 4'ün ise yüksek olan yüzey yükü dikkati çekmektedir. Kaolen 4 ve Kaolen 6'nın mineralojik yapıları aynı olduğu için, Kaolen 4'ün yüksek zeta potansiyelinin nedeni, mineralojik yapısına bağlanamamıştır.

Kaolenler arasındaki bu farkın, hidrasyon dereceleri ile ilgili olduğu düşünülmüştür. Sulu ortamda bulunan killerde, kil tabaka yüzeyi ve değişebilir katyonlar arasındaki bağların kuvveti hidrasyonu azaltır. Katyonların bazıları kil yüzeyinde adsorplanmış katyonlar olarak kalırken, diğerleri kil yüzeyinden difüz iyonik tabakaya geçer. Difüz tabakaya geçebilen katyonların oranı yüzey potansiyelini oluşturur [64].

Ayrıca, bu farkın, kaolenlerin sıfır yük noktalarının farklı olmasından da kaynaklanabileceği düşünülmüştür. IEP değeri düşük olan kaolende zeta potansiyeli yüksek olacaktır. Zeta potansiyelini etkileyen en önemli faktör pH'dır. Şekil 7.11'de görüldüğü gibi, zeta potansiyeli pH arttıkça önce azalır, sonra zıt yönde artar. Her bir malzeme spesifik pH değerlerinde farklı sıfır yük noktası değerine sahiptir. Bu nedenle eşit pH değerlerinde olan malzemeler farklı kararlılık özellikleri gösterebilirler [84].

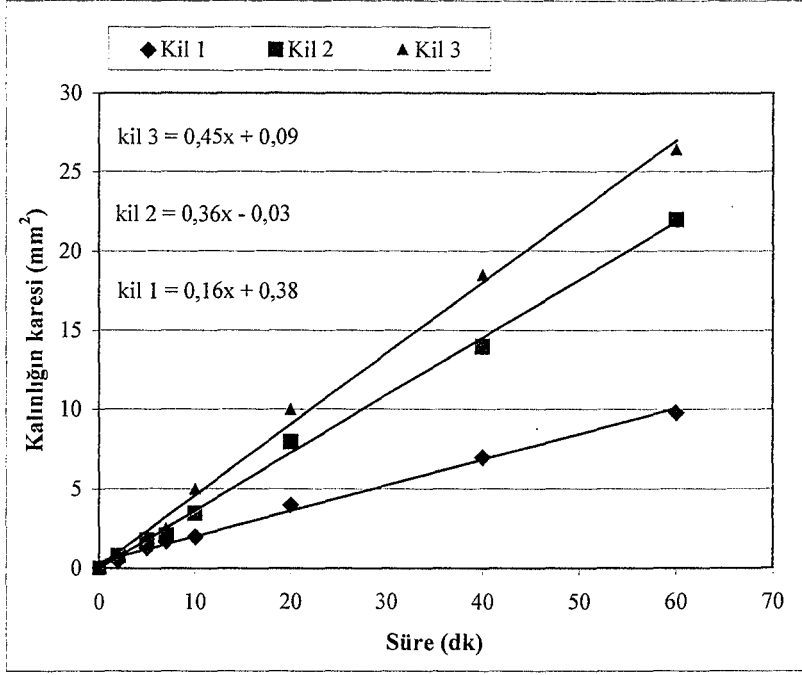


Şekil 7.11. Oksitler için zeta potansiyelinin pH ile değişimi [85]

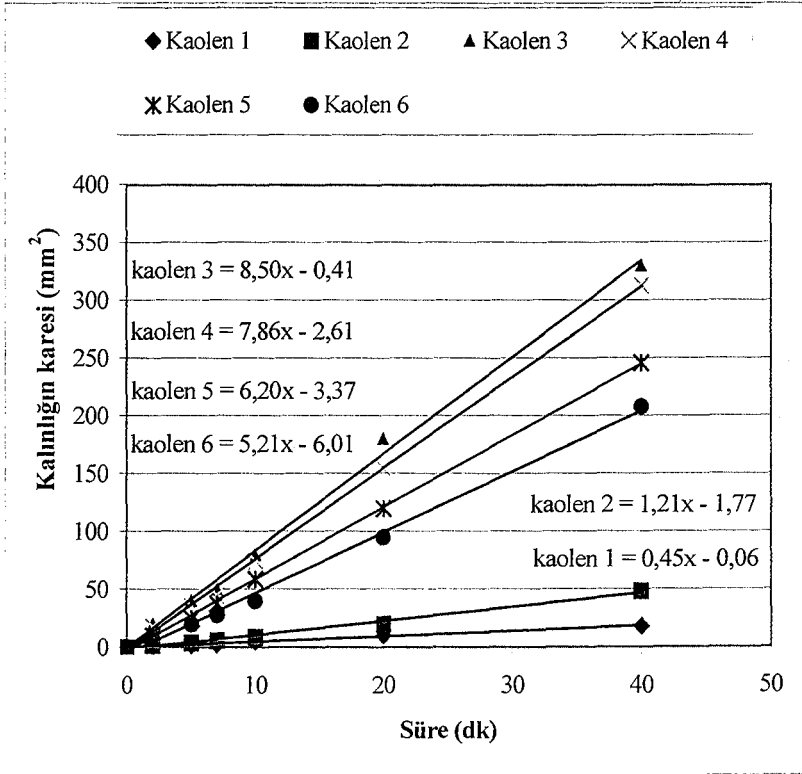
7.1.4. Döküm özellikleri

7.1.4.1. Döküm hızı katsayısı

Döküm hızı katsayısı ölçüm sonuçları Şekil 7.12 ve 7.13'de verilmiş ve Çizelge 7.7'de özetlenmiştir. Beklendiği gibi tane boyutu attıkça geçirgenliğin artmasıyla, döküm özelliklerinin etkilendiği görülmektedir.



Şekil 7.12. Killerin döküm hızı katsayıları



Şekil 7.13. Kaolenlerin döküm hızı katsayıları

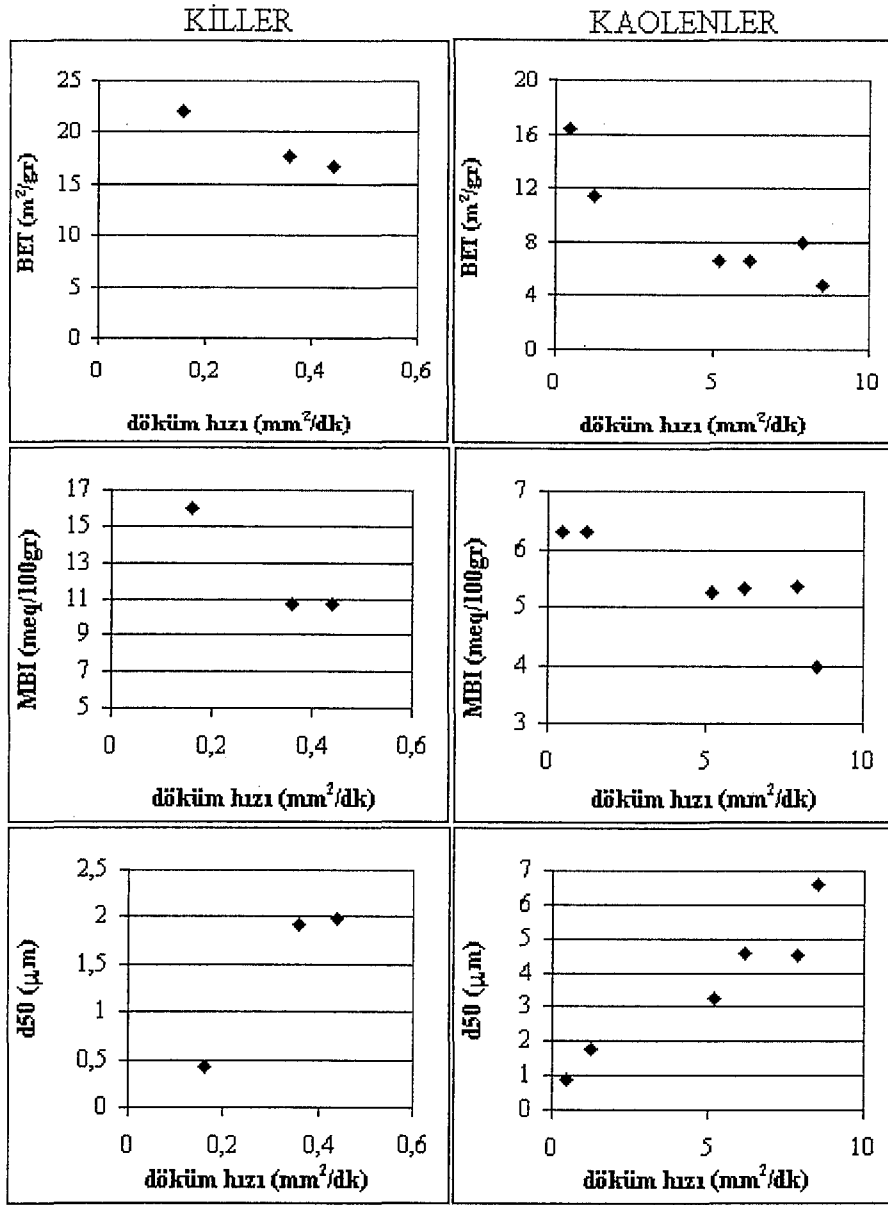
Çizelge 7.7. Hammaddelerin döküm hızı katsayıları

| | Döküm hızı katsayısı (mm²/dk) |
|----------|-------------------------------------------------|
| Kil 1 | 0,16 |
| Kil 2 | 0,36 |
| Kil 3 | 0,44 |
| Kaolen 1 | 0,45 |
| Kaolen 2 | 1,21 |
| Kaolen 3 | 8,50 |
| Kaolen 4 | 7,86 |
| Kaolen 5 | 6,20 |
| Kaolen 6 | 5,21 |

Tane boyut ölçüm sonuçları, SEM fotoğrafları, BET ve MBI sonuçları incelendiğinde Kil 1'in oldukça ince tane yapısına sahip olduğu görülmektedir. Kil 2 ve Kil 3 benzer tane boyutu ve tane şekline sahiptir. Killerin bu özellikleri döküm hızı özelliğinde de kendini göstermektedir. Kil 1'in tek başına döküm hızının düşük olması, hazırlandığı çamurları da etkileyecektir. Ancak çamurlarda plastikliği geliştirmek için çalışma boyunca kullanılmıştır. Aynı zamanda Kil 1'in organik içeriğinin de yüksek olması özelliği ile çamur plastisitesine katkı sağlanması beklenmiştir.

İncelenen kaolenler oldukça farklı tane boyutu ve şekline sahiptir. Kaolen 1 ve Kaolen 2, diğer kaolenlere göre birbirine daha yakın olmasına rağmen Kaolen 1 nispeten daha ince tane yapısına, daha yüksek spesifik yüzey alanına ve daha düşük döküm hızına sahiptir. Tane boyutunun etkilerini incelemek amacıyla kullanılan iri kaolenlerin SEM fotoğraflarında Kaolen 3 ve Kaolen 4'ün yüksek aspekt oranına sahip olduğu görülmüştür. Hammaddelerin sahip olduğu farklı partikül şekil faktörü döküm hızını da etkilemiştir. Kaolen 4 ve Kaolen 5'in ortalama tane boyutları benzer ölçülmesine rağmen Kaolen 4'ün döküm hızı katsayısı daha yüksektir. Hammaddelerin döküm hızı katsayısını en orantılı olarak

gösteren parametrenin tespit edilmesi için, Şekil 7.14'de görüldüğü gibi BET, MBI ve d50 değerleri ile ilişki kurularak değerlendirilmiştir.



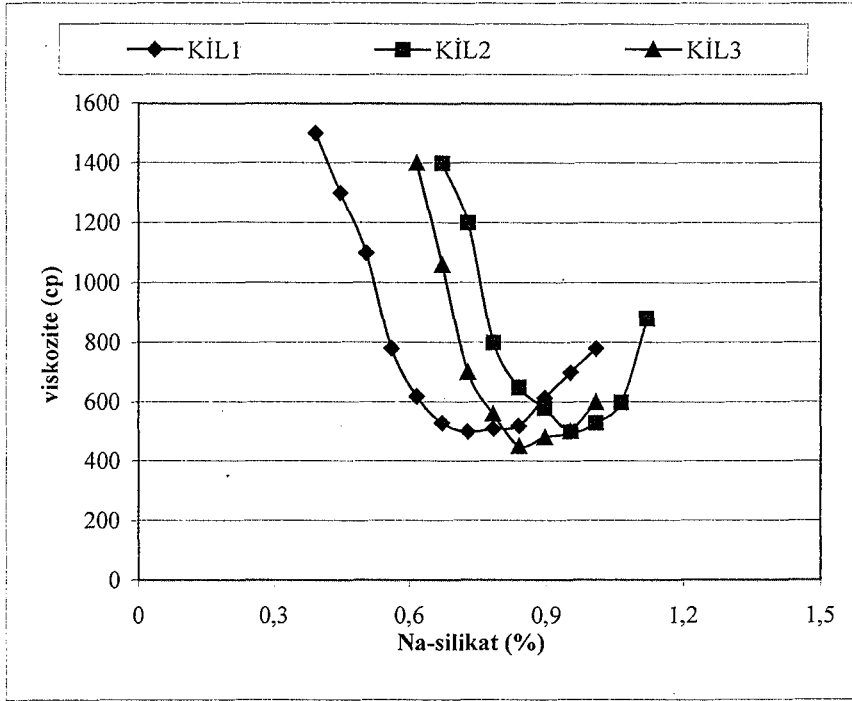
Şekil 7.14. Döküm hızı katsayısının, BET, MBI ve d50 değerleri ile ilişkisi

Burada hammaddelerin döküm hızını en belirgin gösteren parametrenin ortalama tane boyutu ve BET yüzey alanı olduğu görülmektedir.

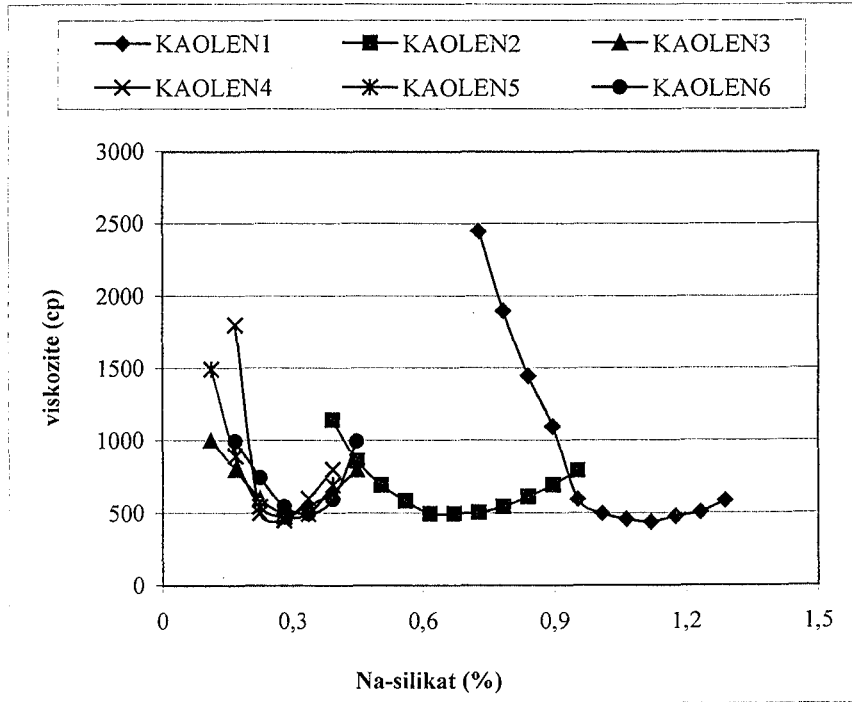
7.1.4.2. Deflokulasyon davranışı

Hammaddelerin deflokulasyon eğrileri ve optimum deflokulant ihtiyaçları Şekil 7.15 ve 7.16'da, suda çözünen sülfat miktarları ise Çizelge 7.8'de verilmektedir. Deflokulasyon eğrilerinin eğimi ve optimum deflokulant

ihtiyaçları, tane yapısına, hammaddenin bünyesinde bulunan organik ve sülfat miktarlarına, içerdikleri özsüz hammadde fraksiyonuna bağlıdır. Ancak en etkili parametrenin tane boyut dağılımı ve tane şekli olduğu gözlenmiştir.



Şekil 7.15. Killerin deflokulasyon davranışları



Şekil 7.16. Kaolenlerin deflokulasyon davranışları

Çizelge 7.8. Hammaddelerin suda çözünen sülfat miktarları

| | Suda çözünen sülfat (%) |
|----------|-------------------------|
| Kil 1 | 0,017 |
| Kil 2 | 0,027 |
| Kil 3 | 0,019 |
| Kaolen 1 | 0,018 |
| Kaolen 2 | 0,019 |
| Kaolen 3 | 0,015 |
| Kaolen 4 | 0,021 |
| Kaolen 5 | 0,018 |
| Kaolen 6 | 0,014 |

Kil 1'in en ince kil olması dolayısıyla en yüksek spesifik yüzey alanına sahip olduğu için yüksek silikat ihtiyacı göstermesi beklenmiştir. Ancak, killerin silikat ihtiyaçları incelendiğinde Kil 1'in en düşük değeri verdiği görülmektedir. Bunun, hammaddenin yüksek organik içeriğine bağlı olduğu düşünülebilir. Ancak, hammadde üreticisinin, kil zenginleştirme prosesinde yüksek oranda deflokulant kullanması nedeniyle, hammaddenin zaten bir miktar deflokulant içerdiği öğrenilmiş ve düşük silikat ihtiyacı buna bağlanmıştır. Kil 2 ve Kil 3'ün deflokulasyon eğrileri benzer olmasına rağmen Kil 2'nin silikat ihtiyacı az miktarda daha yüksektir. Tane boyutları ve mineralojik içerikleri aynı olmasına rağmen Kil 2'nin daha fazla silikat ihtiyacı göstermesinin nedeni daha yüksek oranda suda çözünen sülfat içermesine bağlanmıştır.

Kaolenlere ait deflokulasyon eğrileri incelendiğinde belirgin farklar görülmektedir. Tane yapılarının farklılığı döküm hızı özelliğinde olduğu gibi, deflokulasyon eğrilerinde de önemli ölçüde kendini göstermiştir. Beklendiği gibi kaolenler irileştikçe daha az deflokulant ihtiyacı göstermişlerdir. İri kaolenlerin içinde en incisi olan Kaolen 6 en yüksek deflokulant ihtiyacı göstermiştir.

7.1.4.3. Diğer döküm özellikleri

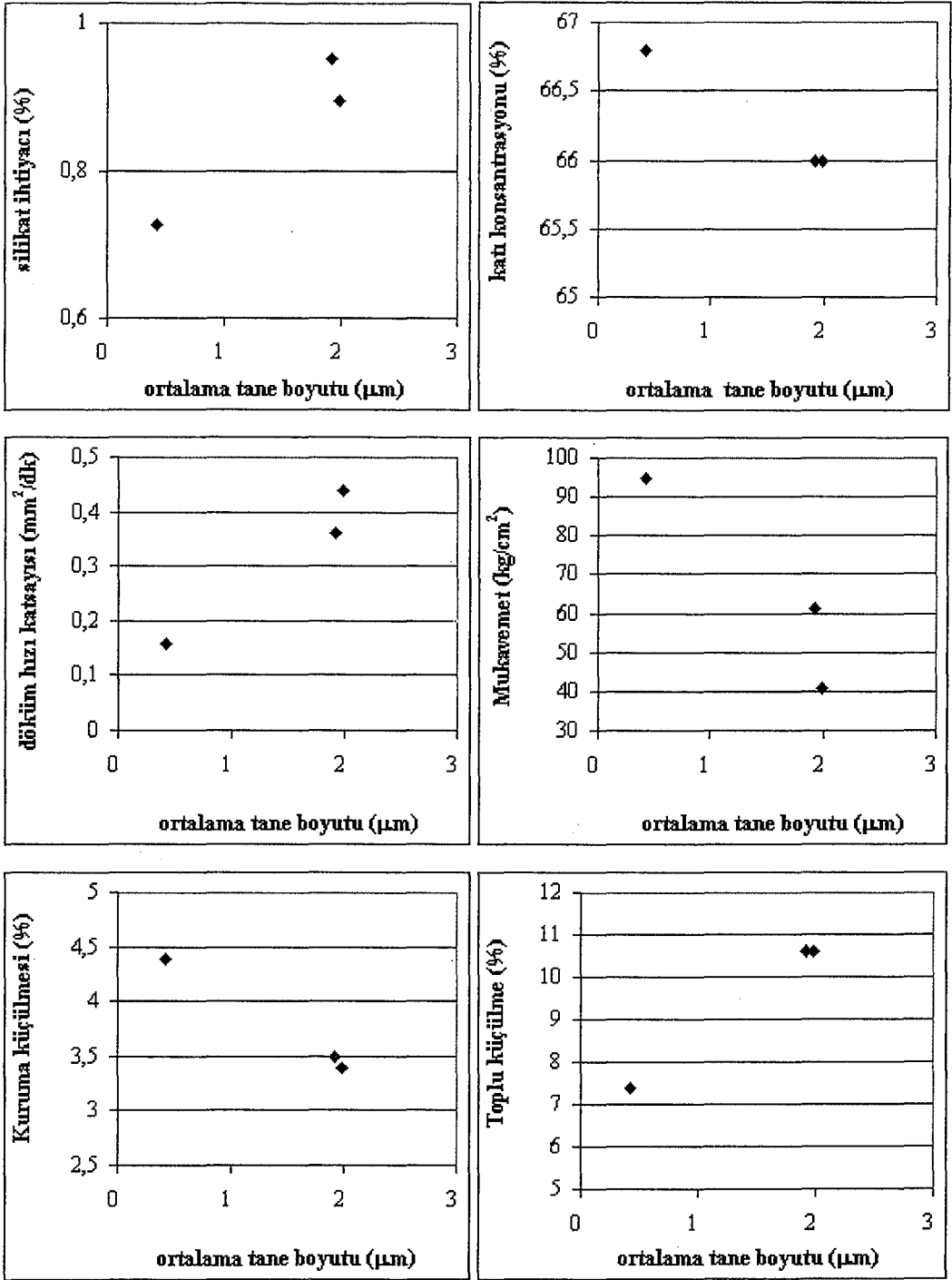
Tüm hammaddelerin diğer döküm özellikleri incelenmiş ve Çizelge 7.9'da verilmiştir.

Çizelge 7.9. Hammaddelerin döküm özellikleri

| | KİL1 | KİL2 | KİL3 | KAOLEN 1 | KAOLEN 2 | KAOLEN 3 | KAOLEN 4 | KAOLEN 6 |
|--------------------------------------------|------|-------|------|----------|----------|----------------------------------------|----------|----------|
| Ortalama tane boyutu (mikron) | 0,42 | 1,92 | 1,99 | 0,90 | 1,80 | 6,60 | 4,48 | 3,28 |
| Optimum deflokulant miktarı (%) | 0,73 | 0,95 | 0,90 | 1,12 | 0,62 | 0,28 | 0,28 | 0,34 |
| Maksimum katı konsantrasyonu (% ağırlıkça) | 66,8 | 66 | 66 | 68,5 | 64,1 | 56,8 | 65,78 | 65,3 |
| Mukavemet (kg/cm ²) | 94,7 | 61,15 | 41 | 25,1 | 13,7 | | 10,8 | 14,18 |
| Kuruma küçülmesi (%) | 4,4 | 3,5 | 3,4 | 2,2 | 2,2 | dilatantlığa bağlı olarak çalışılmadı. | 1,5 | 1,6 |
| Toplam küçülme (%) | 7,4 | 10,6 | 10,6 | 10,3 | 10,8 | | 6,8 | 7,5 |

Çizelge 7.9'da oldukça değişken özellikler gözlenmiş ve bu özellikler hammadde tane boyutu ile ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. Killer ve kaolenler için ayrı ayrı SediGraph ölçümlerindeki ortalama tane boyutu ile ilişki kurulmuş ve R² değerleri gözlenmiştir. Sonuçlar Şekil 7.17, 7.18 ve Çizelge 7.10'da verilmiştir.

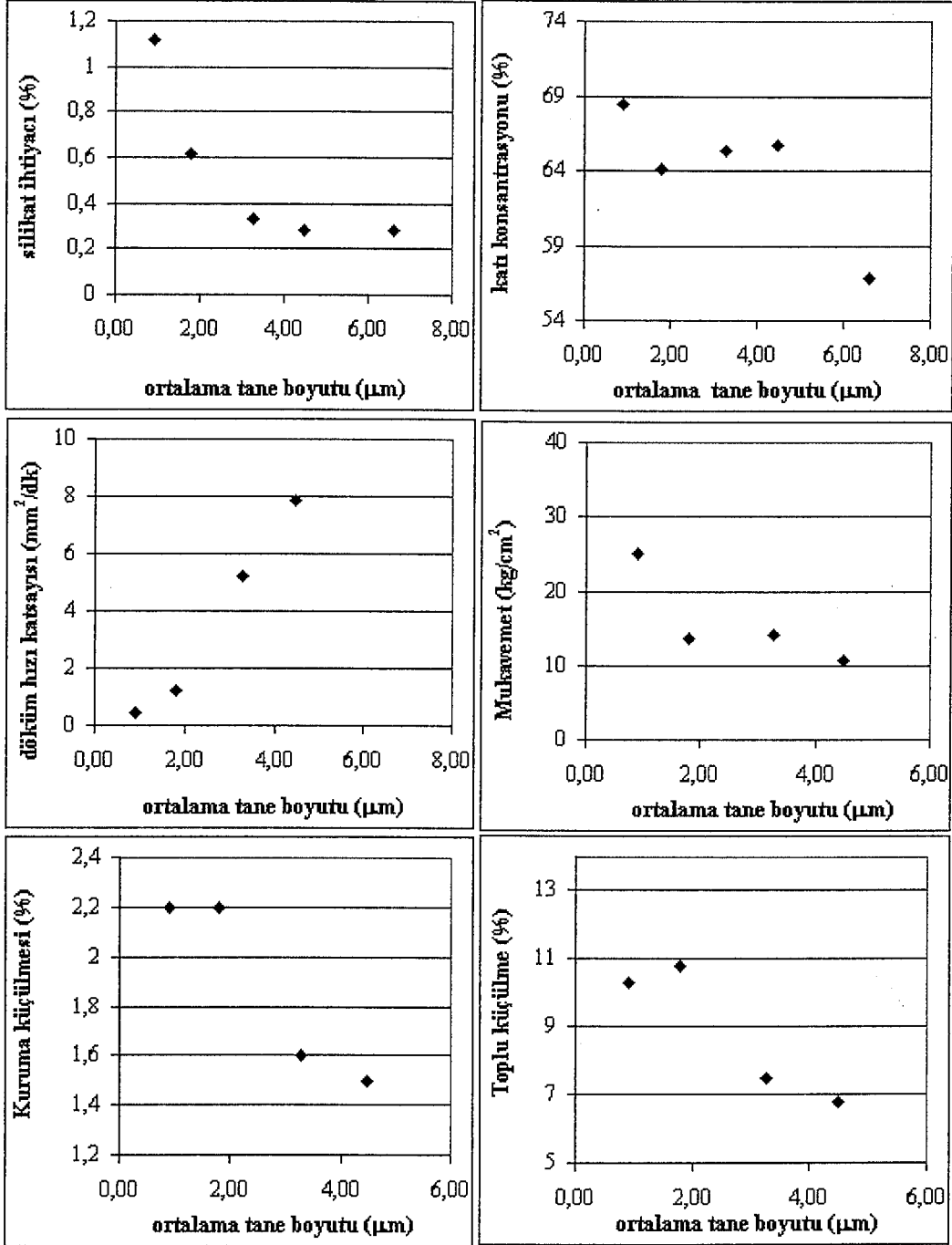
Killer için sonuçlar değerlendirildiğinde, tane boyutu özelliğine, maksimum katı konsantrasyonu, döküm hızı, mukavemet, kuruma küçülmesi, toplam küçülme gibi döküm özelliklerinin oldukça yüksek korelasyon katsayısıyla bağlı olduğu görülmektedir. Yine tane boyutunun artmasına bağlı olarak paketlemenin zayıflaması nedeniyle, mukavemet düşmüştür.



Şekil 7.17. Kil özelliklerinin ortalama tane boyutu değeri ile ilişkisi

Kaolenler de durum benzer olmasına rağmen partikül şekil faktörünün dahil olmasıyla ilave bilgiler elde edilmiştir. Kaolenlerin maksimum katı konsantrasyonları, tane boyutunun artmasına paralel olarak azalmıştır. Farklı partikül şekil faktörleri nedeniyle maksimum katı konsantrasyonu ile ortalama tane boyutunun korelasyon katsayısı kaolenlerde, killere göre daha düşüktür. SEM

fotoğraflarına göre aspekt oranının en yüksek olduğu gözlenen Kaolen 3, partikül şekil faktörüne bağlı olarak dilatant özellik göstermiş, maksimum katı konsantrasyonu % 56,8'e kadar düşmüştür. Partikül şekil faktörünün çamur reolojisine etkisi Bölüm 4.5.5.1'de ayrıntılı olarak anlatılmıştır.



Şekil 7.18. Kaolen özelliklerinin ortalama tane boyutu değeri ile ilişkisi

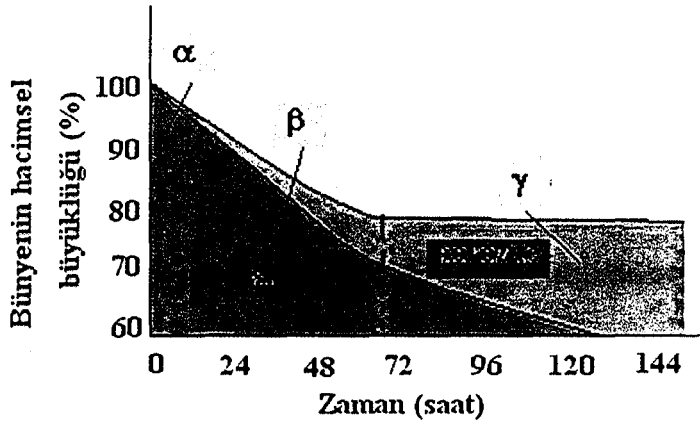
Artan aspekt oranı ile hidrodinamik şekil faktörü artmaktadır. Eğer süspansiyonun partikül konsantrasyonu kayma sonucu partiküllerin dönmesinin engelliyor ise bu durumda belli bir kayma oranının üzerinde dilatant davranış

görünür ve dilatant davranışın başladığı kayma oranı, çamurdaki katı konsantrasyonu arttıkça azalır.

Çizelge 7.10. Tane boyutu ile döküm özellikleri arasındaki ilişkinin R^2 değerleri

| ÖZELLİK | KİLLER | KAOLENLER |
|--------------------------------------|--------|-----------|
| Dönüm noktasında silikat miktarı (%) | 0,92 | 0,67 |
| Maksimum katı konsantrasyonu (%) | 0,99 | 0,68 |
| Döküm hızı (mm ² /min) | 0,94 | 0,98 |
| Mukavemet (kg/cm ²) | 0,88 | 0,68 |
| Kuruma küçülmesi (%) | 0,99 | 0,9 |
| Toplam küçülme (%) | 0,99 | 0,86 |

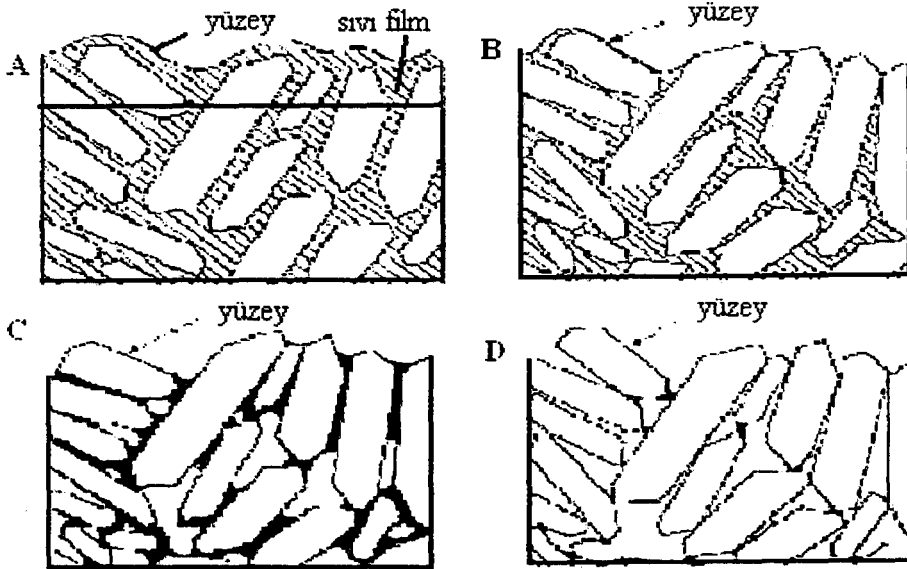
Mukavemet ve kuruma küçülme sonuçları değerlendirildiğinde, her bir hammadde eşit deflokulasyon seviyelerinde hazırlanarak incelendiği için kuruma küçülmesi ve mukavemeti oluşturan paketlemede flok yapısından daha çok, tane boyutunun etkili olduğu düşünülmüştür. Kurumaya bağlı oluşan küçülme şematik olarak Şekil 7.19'da gösterilmiştir.



Şekil 7.19. Seramik bünyelerde kurumaya bağlı oluşan küçülme

Kuruma prosesinde Şekil 7.20'de görüldüğü gibi ilk aşamada taneler arasındaki suyun uzaklaşması yoluyla, taneler birbirine yaklaşarak kuruma küçülmesini oluştururlar. Kurutmanın sonraki safhalarında taneler arasında hapsolan su uzaklaşır, ancak taneler birbirine daha fazla yaklaşmadığı için

kuruma küçülmesi devam etmez [86]. Bu proses bölüm 5.5’de detaylı olarak anlatılmıştır.



Şekil 7.20. Kurutma esnasında, su uzaklaşmasına bağlı tanelerin davranışı [86]

İri olan hammaddelerde kuruma küçülmeleri daha düşük ölçülmüştür. Kuruma küçülmesi nem miktarına ve tane boyutuna bağlıdır. Şekil 7.20 A’da kurutma sürecinin başlangıcında partiküller arasındaki sıvı film görülmektedir. Bünyedeki tane boyutu arttığında, mevcut sıvı film sayısı azalır. Bu durumda sabit nem miktarında kuruma küçülmesi azalır.

Carty ve arkadaşları [8], hammaddede veya bünyedeki özsüz malzeme içeriğinin artmasıyla, nispeten daha iri tane boyutları nedeniyle kuruma küçülmesini azaltacağını ifade etmektedir. Ancak kuruma küçülmesi değerleri incelendiğinde, ince fraksiyonun daha etkili olduğu görülmüştür. Kuvars içeriği yüksek olduğu halde, aynı zamanda en ince tane boyutuna sahip olan kil 1’de kuruma küçülmesi en yüksek ölçülmüştür. Tane boyutu arttıkça, taneler arasındaki boşlukların artmasına ve dolayısıyla paketleme yoğunluğunun azalmasına bağlı olarak mukavemet ve kuruma küçülmesi azalmıştır.

Şekil 7.17 ve 7.18’de tane boyutu ve pişme küçülmesi arasındaki ilişkinin kaolenlerde düzgün olduğu ancak killerde ters bir ilişki olduğu görülmektedir.

Pişme küçülmesi özelliği, tane boyutunun yanında, hammaddelerin alkali ve toprak alkali oksit içeriğine ve serbest kuvars miktarına bağlıdır. Alkali ve toprak alkali elementler, buldukları silikat bünyelerde düşük ötektik

sıcaklıkları nedeniyle, pişirim esnasında sinterleme kinetiğini etkiler. Oluşturdukları cam faz sayesinde sıvı faz sinterlemesi gerçekleştirirler [87]. Sinterleşme prosesi süresince, seramik bağların gelişmesi sonucu hacim küçülmesi ve yoğunlaşma oluşur [88]. Bu nedenle alkali ve toprak alkali içeriğinin yüksek olmasının, pişme küçülmesini etkilemesi beklenmiştir.

Ayrıca serbest kuvarsın fazla olduğu durumda yoğunlaşma azalır. Kil 1’de serbest kuvarsın yüksek olması nedeniyle toplu küçülmesi düşük ölçülmüş, killerdeki ilişkinin ters görünmesine yol açmıştır.

Dinger [8] döküm çamurunun kalitesini kullanılan kil ve kaolenlerin özelliklerinin belirlediğini, hammadde tane boyut dağılımı ve suda çözünen sülfat içeriğinin çamur reolojisini ve döküm çamuru özelliklerini belirleyen en önemli faktörler olduğunu vurgulamıştır. Bu çalışmada incelenen hammaddelerde sülfat içeriklerinin benzer olması nedeniyle, döküm özelliklerinde tane boyutunun baskın olduğu görülmüştür.

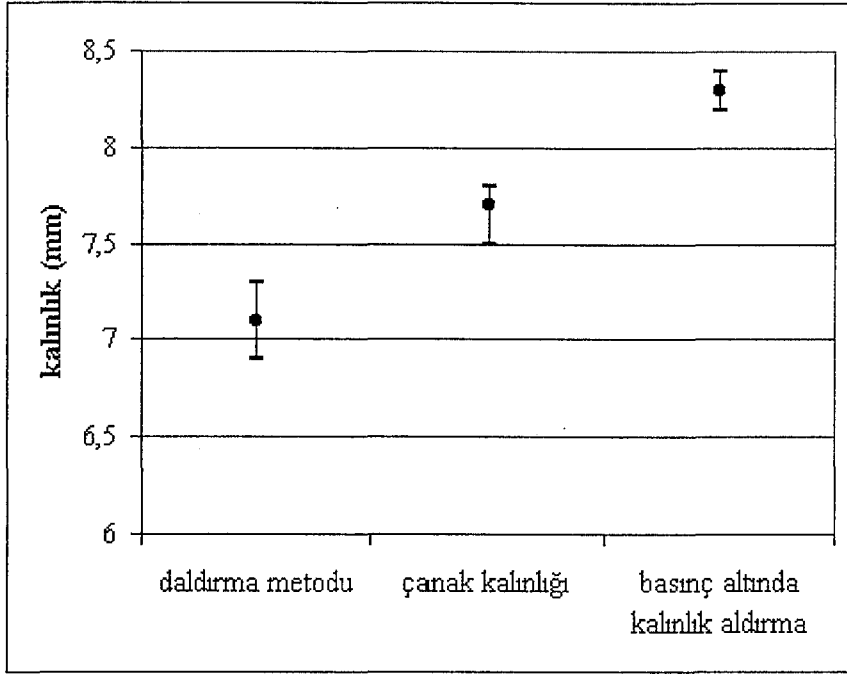
Çalışmada, Knotts ve arkadaşları [58] tarafından da önerildiği gibi, farklı tane boyut dağılımlarına sahip birden fazla farklı kil ve kaolenin kombinasyonunun kullanılması yoluyla bünyeye her birinden farklı özellik kazanımı sağlanmaya çalışılmış, iri taneli hammaddeler döküm hızını arttırırken ince taneli killerin mukavemeti arttırması beklenmiştir. Kil 1 gibi kolloidal organik içeren ve ince tane yapısına sahip olan killer kullanılarak bünyeye plastiklik avantajı sağlamak hedeflenmiş, buna bağlı olarak çamur geçirgenliğindeki azalmanın tolere edebilmesine çalışılmıştır.

7.2. Döküm Çamuru Özelliklerini Etkileyen Faktörlerin Araştırılması

Öncelikle çalışmada kullanılan kek kalınlığı ölçüm yöntemleri, birbiriyle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Kullanılan üç yöntemin mukayesesi yapılırken, aynı çamur 5’er defa ölçülmüştür. Şekil 7.21’de verilen bu sonuçlarda ortalama değer ile birlikte en düşük ve en yüksek ölçüm değerleri görülmektedir.

Başlangıçta, mevcut çamurda kalınlık alma sürecinin değerlendirilmesi ve anlık kek rutubeti ölçümlerinin izlenebilmesi amacıyla daldırma metodu kullanılmıştır.

Çanak kalınlığı ölçümü, seramik sağlık gereçleri üretiminde en yaygın yöntemdir. Tuz ilavesinin çamur döküm özelliklerine etkileri incelenirken bu yöntemden faydalanılmıştır.



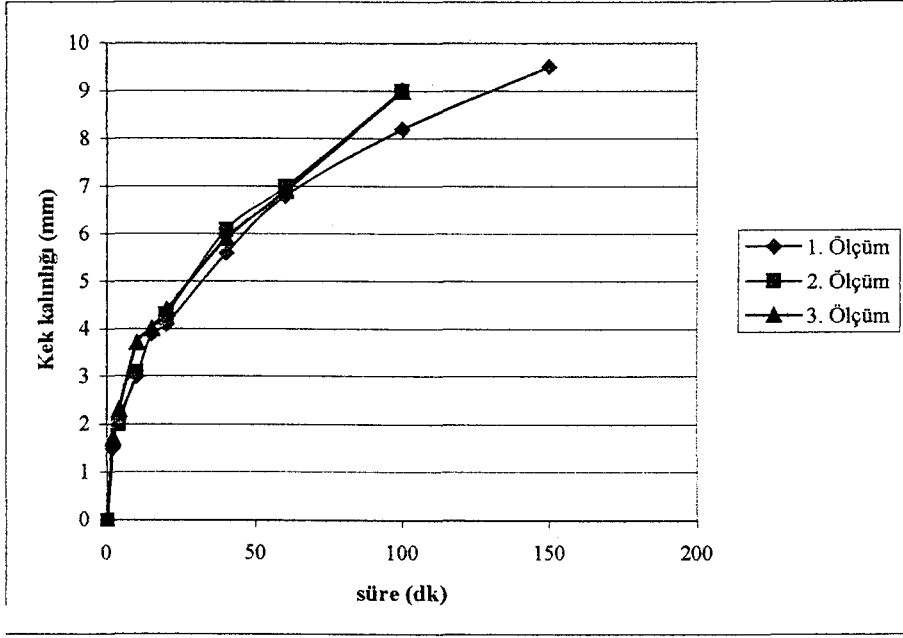
Şekil 7.21. Kalınlık alma ölçüm yöntemlerinin mukayesesi

İri taneli kaolenlerin, çamur döküm özelliklerine etkileri incelenirken çanak kalınlığı yönteminin kullanılmasına devam edilmiştir. İri kaolenlerin ilavesiyle döküm hızında kazanç sağlanırken, mukavemetin düşmesi nedeniyle klasik döküm yöntemlerine elverişli olmayan çamurlar elde edilmesi beklenmektedir. Bu nedenle bu tip çamurlar, daha sıkı paketlenme yapılarak mukavemetin yüksek elde edildiği, yüksek basınçlı döküm sistemlerinde tercih edilmektedirler [3]. Bu nedenle, burada ilave olarak basınç altında çamur filtrasyon özellikleri incelenmiştir.

7.2.1. Mevcut döküm çamurundan elde edilen kekin incelenmesi

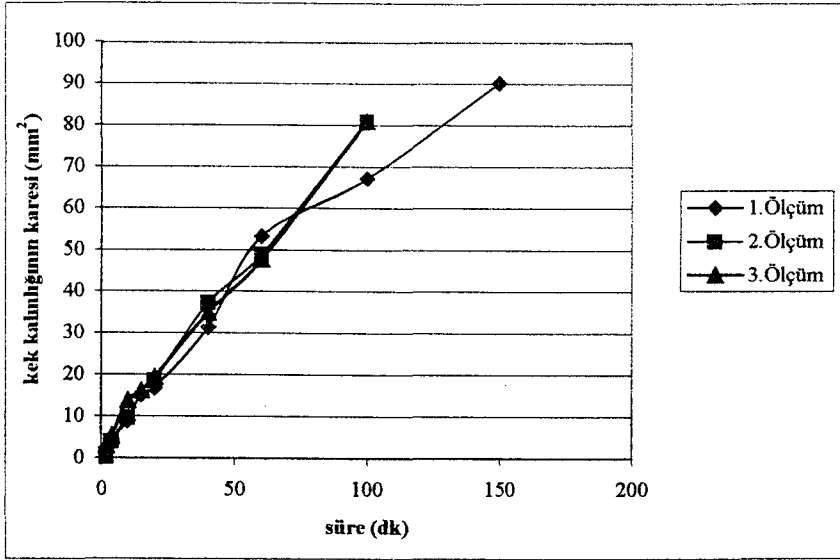
7.2.1.1. Kalınlık alma süreci

Mevcut çamur, daldırma metodu ile incelenmiş ve dökümde kek oluşum süreci anlaşılmaya çalışılmıştır. Tekrar edilebilirliği görmek üzere, deney üç kez tekrarlanmıştır. Zamana bağlı kek kalınlığının parabolik şekilde artışı Şekil 7.22'de, zamana bağlı kek kalınlığının karesinin grafiği Şekil 7.23'de ve kek ağırlığının artışı Şekil 7.24'de görülmektedir.

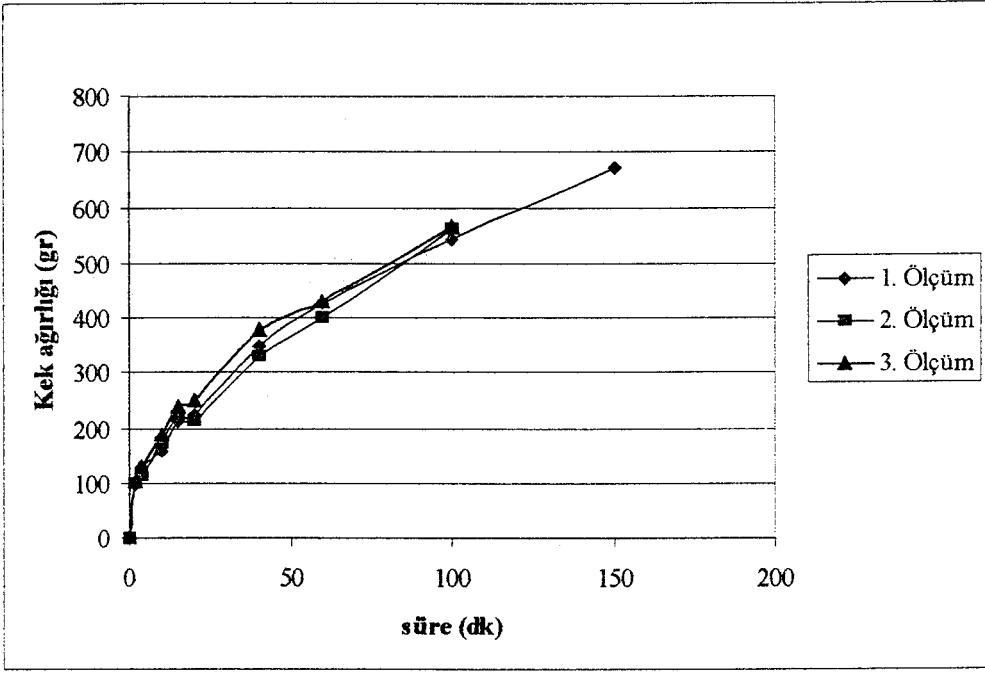


Şekil 7.22. Zamana bağlı olarak kek kalınlığının değişimi

Kalınlık alma sürecinin parabolik olması nedeniyle, lineer eğilimi görebilmek için zamana bağlı olarak kek kalınlığının karesinin değişimi incelenmiştir.

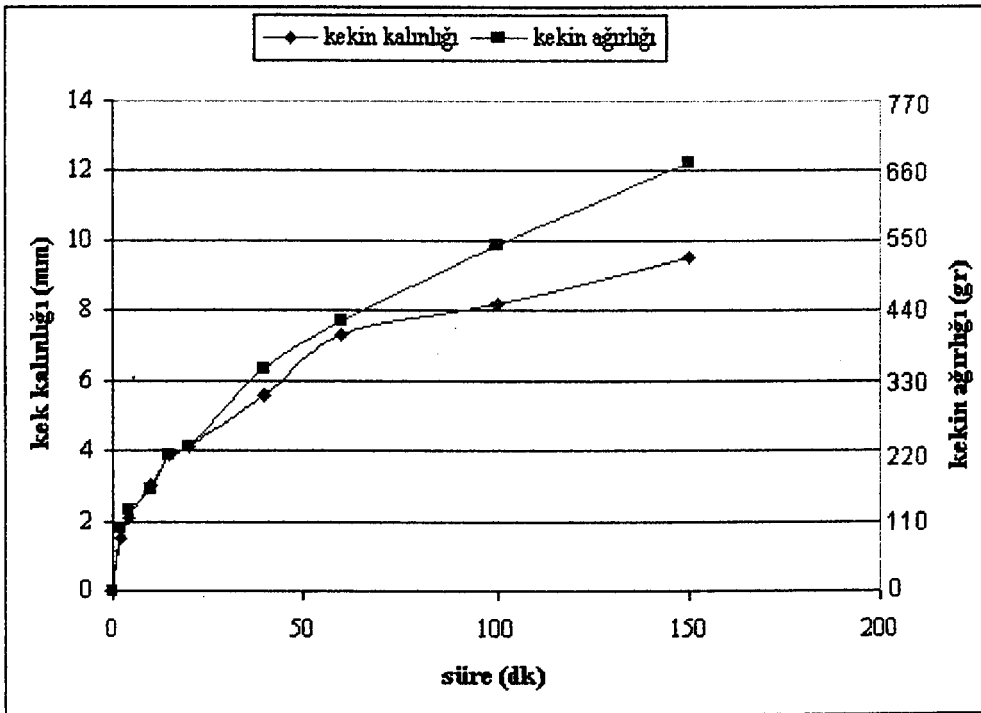


Şekil 7.23. Zamana bağlı olarak kek kalınlığının karesinin değişimi



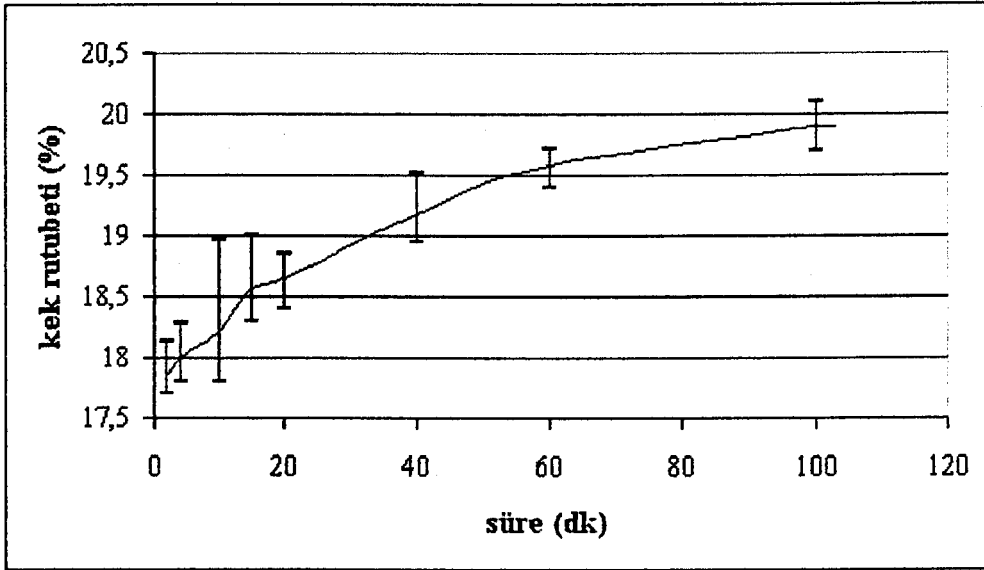
Şekil 7.24. Döküm sürecinde zamana bağlı olarak kek ağırlığının değişimi

Şekil 7.22 ve Şekil 7.24 karşılaştırıldığında kek ağırlığının artışı, kek kalınlık artışı ile benzer eğilim gösterdiği, ancak artış hızlarının aynı olmadığı gözlenmiştir. Bunun sebebini anlamak için iki özellik aynı grafiğe çizilmiştir. Bu grafik Şekil 7.25’de verilmektedir.



Şekil 7.25. Kek kalınlığı ve kek ağırlığındaki artışın mukayesesi

Şekil 7.26'da belirli zaman dilimlerinde alınan keklerden ölçülen rutubetler görülmektedir.

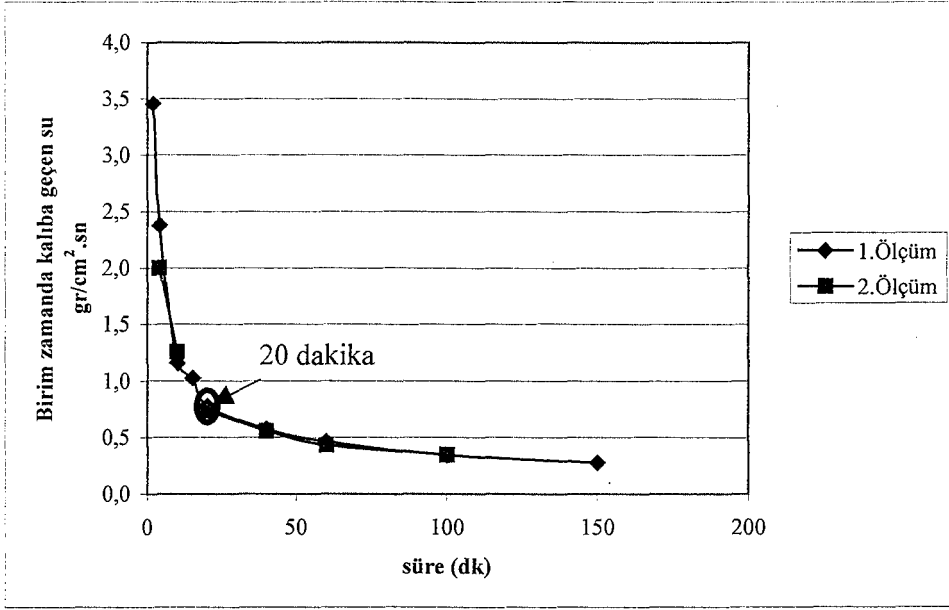


Şekil 7.26. Döküm sürecinde zamana bağlı olarak kek rutubetinin değişimi

Zaman içinde jelleşmenin artışına bağlı olarak su tutmanın fazla olması nedeniyle, döküm sürecinde 20. dakikaya kadar kalınlık ve ağırlık artışı paralel gitmektedir. 20. dakikadan sonra kek rutubetinin artışına bağlı olarak kekin ağırlığı daha fazla artmaktadır. Örneğin, 60. ve 100. dakikalar arasında kek kalınlığı % 12 oranında artarken, kek rutubeti % 28 oranında artmıştır.

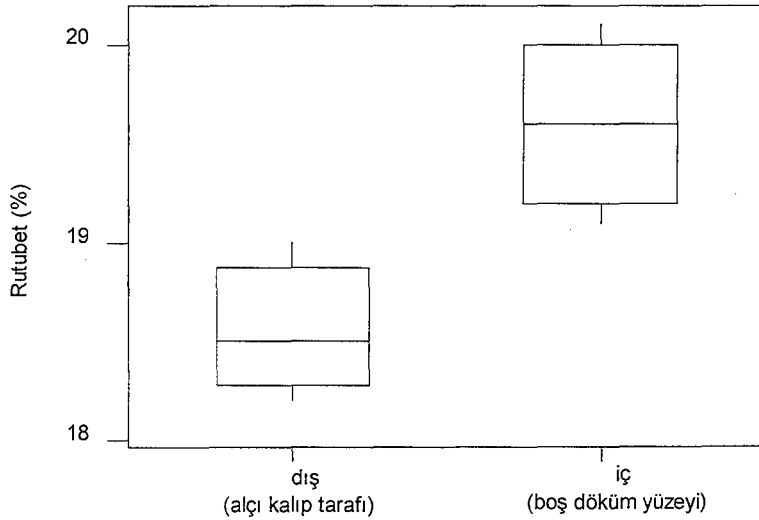
Buradan görülmektedir ki; kek oluşumunda ilerleyen sürelerde rutubet gradyanı belirgin bir şekilde artmaktadır. Bu grafik 20. dakikadan sonra kek ağırlık artışının hızının rutubete bağlı olduğunu desteklemektedir.

Çamurdan alçıya suyun geçiş hızı hesaplanmış ve Şekil 7.27'de gösterilmiştir. Su geçiş hızının 20. dakikadan sonra belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bir saatteki kalınlık 7,3 mm'dir. Bu süre içinde 1 saatteki kalınlığın %56'sını oluşturarak 4,1 mm kalınlık almıştır. Bu süreden sonra çamurdan kalıba su geçişi çok az olmasına rağmen, kalan 40 dk içinde 3,2 mm daha kalınlık alacaktır. Bu durumda, oluşan kek kalıp gibi davranarak su emmeye devam etmektedir. Eğer bu hipotez doğru ise kek oluşumu bittikten sonra kekin dış yüzeyinin rutubeti, ilk oluştuğu zamana göre daha yüksek olacaktır.



Şekil 7.27. Döküm sürecinde zamana bağlı olarak birim zamanda birim alandan kalıba geçen su miktarının değişimi

Bunu açıklamak için döküm sürecinin sonunda oluşan kekin, dış yüzeyinden ve iç yüzeyinden yaklaşık 2 mm'lik kesitler alınarak rutubeti incelenmiştir (Şekil 7.28).

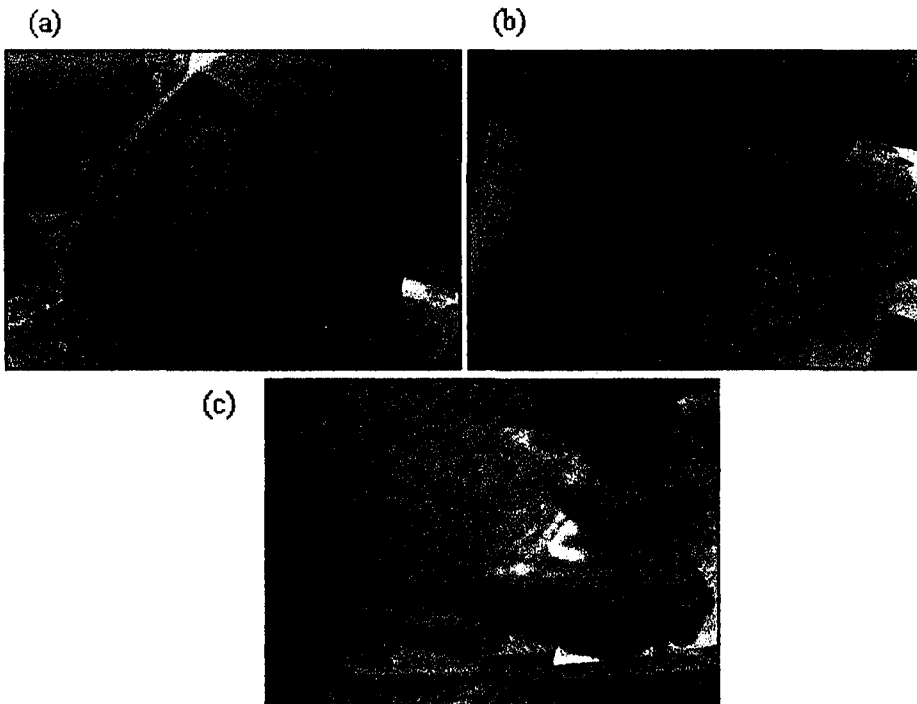


Şekil 7.28. Döküm sonucunda iç ve dış yüzeyler arasındaki rutubet farkı

Burada alınan iki kesitin rutubetleri arasında farkın devam etmekte olduğu ancak dış yüzeydeki rutubetin, anlık ölçümlerde ortalama % 18 iken, döküm süreci sonunda ortalama % 18,5'a yükseldiği görülmüştür. Bu sonuçlar, döküm kekinin aynı zamanda kalıp gibi davrandığını göstermektedir. Boş döküm yüzeyindeki yumuşaklığın azaltılması için oluşan kekin geçirgenliğinin artması gerekmektedir.

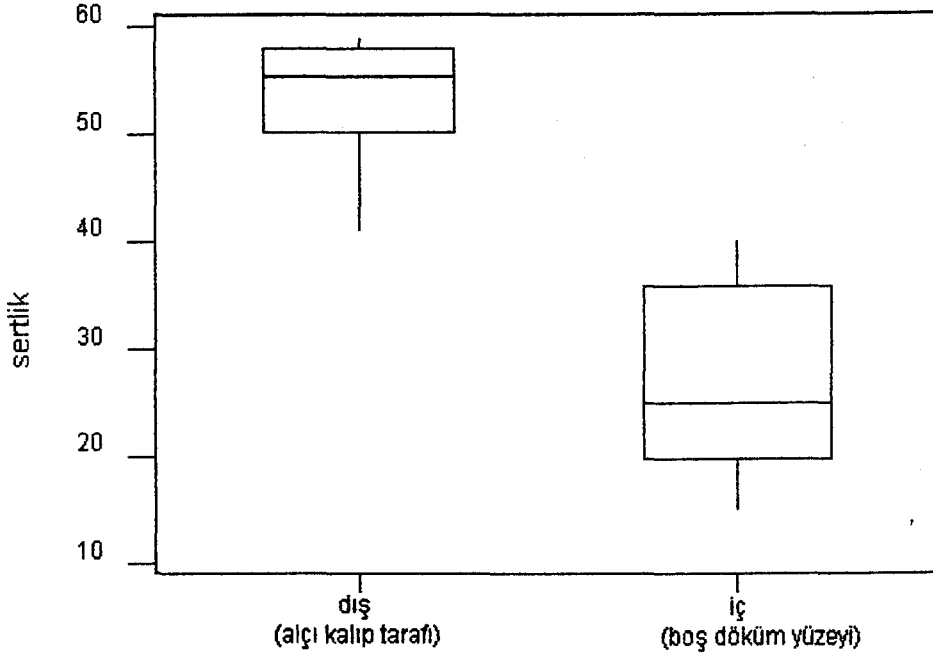
7.2.1.2. Üretimde Boş Döküm Yüzeyinin İncelenmesi

Şekil 7.29'da boş döküm yüzeyindeki yumuşaklık gösterilmiştir. Şekil 7.29-a'da dökümden hemen sonra kalıptan çıkartılmış bir lavabo, 7.29-b'de bu lavabodan alınan parça, 7.29-c'de ise bu parçanın hareket gördükten sonra boş döküm yüzeyinde meydana gelen yumuşama görülmektedir. Bu yüzeyde rutubet yüksektir. Çamurda kayma incilmesi nedeniyle vizkozitenin düşmesinde olduğu gibi, burada da hareket gördüğünde yüzeyde bir yumuşama ve ıslaklık olmaktadır. Tikotropik çamurun kayma etkisi altında tutulduğunda flokların dağılması ve floklar arasındaki suyun serbest kalması sonucunda yüzeydeki vizkozitenin düşmesi bunun nedenidir.



Şekil 7.29. Boş döküm yüzeyindeki yumuşaklık

Şekil 7.30'da dökümden sonra iç-dış yüzeyler arasındaki sertlik farkı görülmektedir.



Şekil 7.30. Dökümden sonra iç dış yüzeyler arasındaki sertlik farkı

Boş döküm yüzeylerinin yumuşak olması ve rutubet gradyanının yüksek olması, büyük formların ayakta durmasını güçleştirmektedir. Üretim proseslerinde buna bağlı olan fireleri azaltmak amacıyla boşaltma yüzeyine basınçlı hava verilerek sertleştirmeye çalışılır ve hava verme süresi bittikten sonra tezgahta kalıplar açılmadan 20-60 dakika bekletilir. Bu sürecin sonunda ürünler daha dayanıklı yarı mamül halini alırlar.

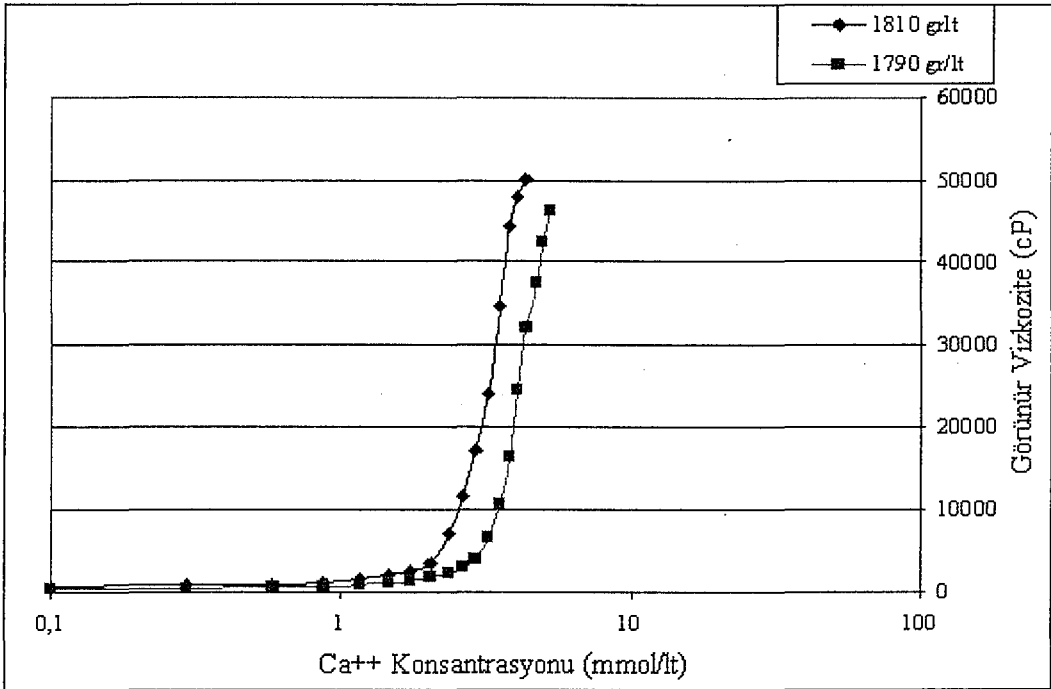
Bu aşamada boş döküm yüzeyine verilen havanın iki etkisi olabilir. Birincisi, yüzeyde yüksek olan rutubeti kek boyunca dağıtarak kek rutubet homojenliği sağlanıyor olabilir. İkincisi, yüzeydeki süzilemeyen çamurları sürüklemekte, bununla birlikte yüzeyde yüksek olan rutubeti buharlaştırma yoluyla azaltıyor olabilir.

Buradan görülmektedir ki; döküm hızının artırılması ve boşaltma yüzeyinin yumuşaklığının azaltılması durumunda şekillendirme süresine ve firelere olumlu katkı sağlanacaktır.

7.2.2. +2 değerlikli katyonların etkilerinin incelenmesi

Çalışmanın bu aşamasında, kek geçirgenliğini azaltarak döküm hızını ve kek homojenliğini olumsuz etkileyen kolloidal tanelerin aglomerasyonunu sağlamak, bu sayede mukavemeti düşürmeden döküm hızını artırmak amacıyla değişik katı konsantrasyonu ve tiksotropi değerlerinde, +2 değerlikli katyon ilavelerinin etkileri incelenmiştir.

Çalışmada, öncelikle +2 değerlikli katyon ilavesinin, görünür viskoziteye etkisini görmek amacıyla Ca^{++} iyonları çamura ilave edilerek izlenmiştir. 5 mmol/lit Ca^{++} ilavesinden sonra çamur viskozitesi ölçülememiştir (Şekil 7.31).



Şekil 7.31. Ca^{++} ilavesinin çamur viskozitesine etkisi

Ortama Ca^{++} iyonu sağlamak için, öncelikle yüksek çözünürlüğü nedeniyle $CaCl_2$ tuzu tercih edilmiştir. Elde edilen eğri, Carty ve Rossington [51] tarafından yürütülen benzer çalışmada elde edilen Şekil 3.23 ile benzerlik göstermiştir. Ca^{++} konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak, katyonların çift tabakayı sıkıştırması sonucunda viskozite artmaya başlamış ve kritik koagülasyon konsantrasyonundan (CCC) sonra daha ani bir artış gözlenmiştir. Benzer etki düşük katı konsantrasyonundaki çamurda da kendisini göstermiştir. Katı konsantrasyonunun düşmesi CCC'yi artırmıştır.

7.2.2.1. Ca⁺⁺ iyonu ilavesinin döküm özelliklerine etkileri

Ca⁺⁺ iyonu ilavesinin, farklı katı konsantrasyonu ve tiksotropilerde çamurun kalınlık alma ve kek özelliklerine etkisinin gözlenmesi için Çizelge 7.11'de verilen çamurlar hazırlanmıştır.

Çizelge 7.11. Ca⁺⁺ ilavesi, tiksotropi ve yoğunluk etkilerini gözlemek için yürütülen deneyler

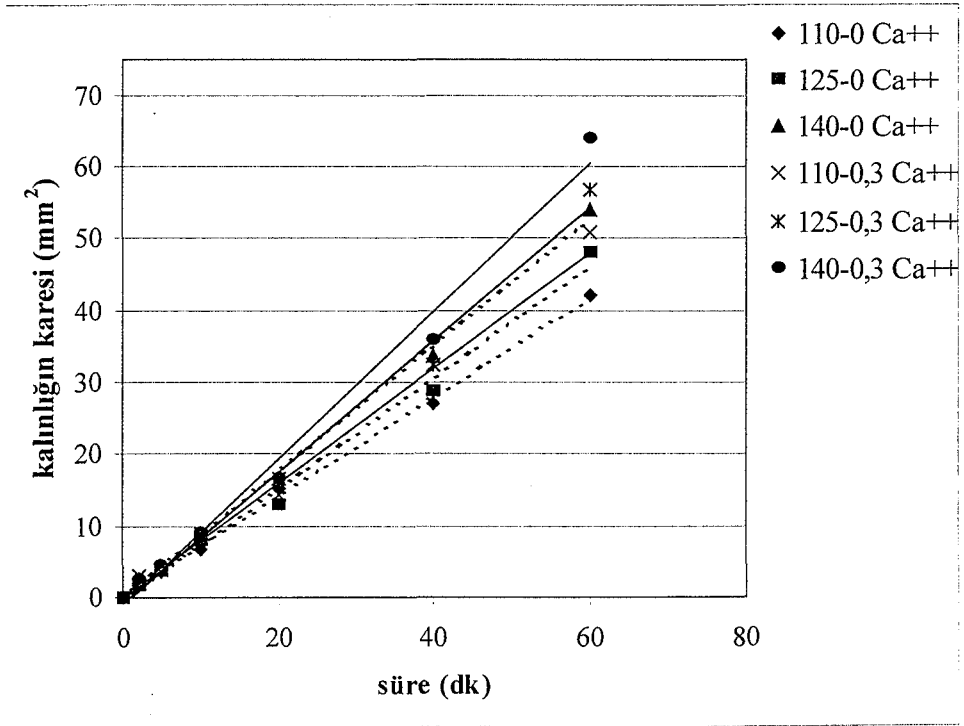
| Deney No | Yoğunluk (gr/lt) | Ca ⁺⁺ (mmol/lt) | Tiksotropi (°) |
|----------|------------------|----------------------------|----------------|
| 1 | 1790 | 0 | 110 |
| 2 | 1810 | 0 | 110 |
| 3 | 1790 | 0 | 125 |
| 4 | 1810 | 0 | 125 |
| 5 | 1790 | 0 | 140 |
| 6 | 1810 | 0 | 140 |
| 7 | 1790 | 0,3 | 110 |
| 8 | 1810 | 0,3 | 110 |
| 9 | 1790 | 0,3 | 125 |
| 10 | 1810 | 0,3 | 125 |
| 11 | 1790 | 0,3 | 140 |
| 12 | 1810 | 0,3 | 140 |

Seramik sağlık gereçleri üretiminde yaygın olarak kullanılması nedeniyle başlangıç olarak, 1810 gr/lt (ağırlıkça %72 katı) çamur yoğunluğu tercih edilmiştir. Dinger [8] ve Carty [35]'nin çalışmalarında, Ca⁺⁺ ilavesiyle meydana gelecek flokulasyon sonucunda, tiksotropinin ve süzülme kalitesinin bozulduğu görüldüğü için, katı konsantrasyonu düşürmek ihtiyacı doğacağı öngörülmüş, bu yüzden çalışmalar aynı zamanda 1790 gr/lt (ağırlıkça %70 katı) çamur yoğunluğunda yürütülmüştür.

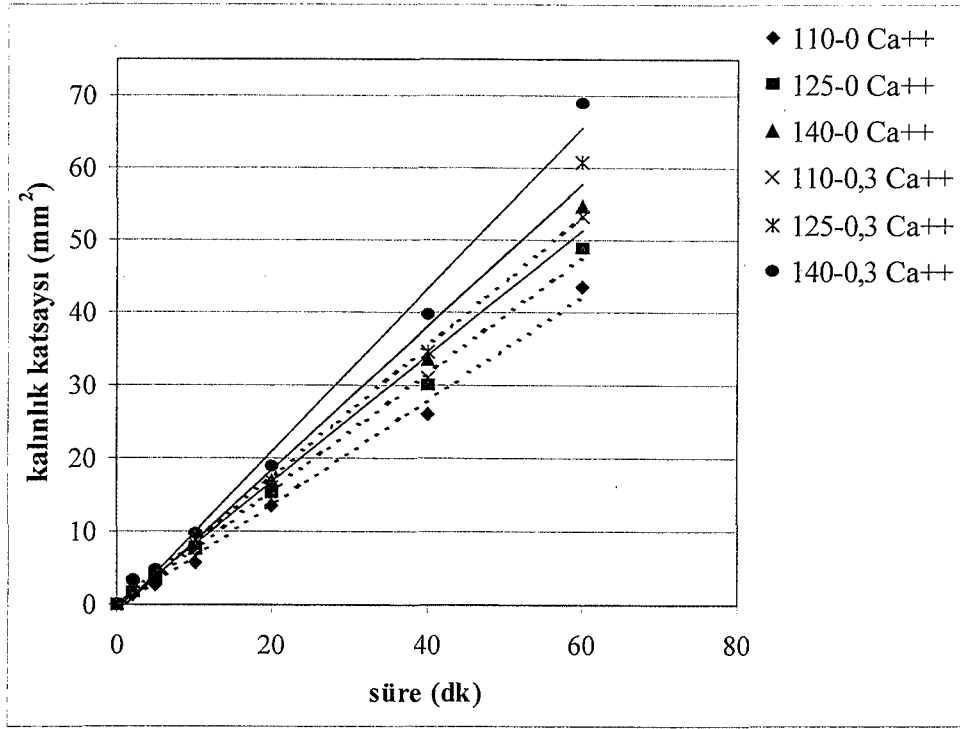
Ca^{++} ilavesi yapılırken yine başlangıç olarak 0,3 mmol/l tercih edilmiştir. Bu miktar 110 tiksotropideki bir çamura Ca^{++} ilavesi yapıldığında, çamuru 140 tiksotropiye çıkararak miktarıdır. 140 tiksotropi değeri çalışmada seçilen 3 ayrı tiksotropi seviyesinin en büyüğüdür. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.32, 7.33 ve 7.34'de verilmektedir.

Ca^{++} ilavesinin ve tiksotropinin belirgin bir şekilde, yoğunluğun ise az miktarda ters orantılı olarak döküm hızını etkilediği görülmüştür. Burada 2 değerlikli katyon ilavesi yoluyla geçirgenliği önleyen koloidal taneler flok haline getirilerek kek geçirgenliği artırılmıştır.

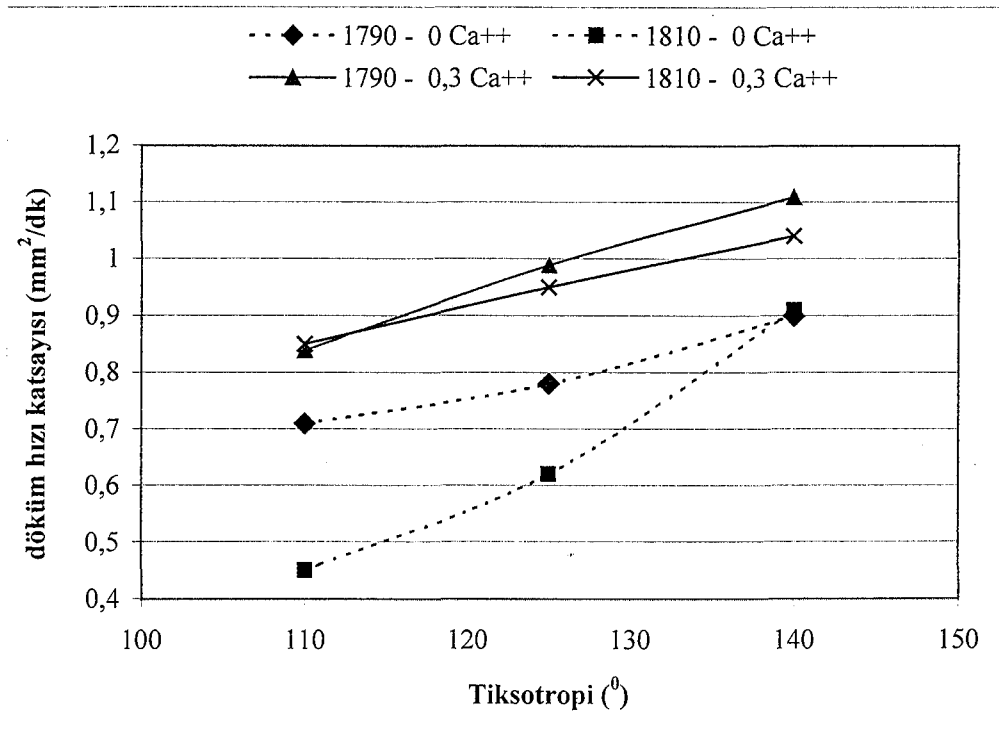
2 değerlikli katyon ilavesinin döküm hızına etkisi ile ilgili Knotts ve arkadaşları [58] ve Bougher'in [57,59] ifadeleri doğrulanmıştır. Tiksotropiyi artırma yoluyla filtrasyonu geliştirmenin mümkün olduğu görülmektedir. Ancak bu durumda viskozitenin artmasına bağlı olarak, süzülme ve çamur boşaltma hataları başlamaktadır.



Şekil 7.32. 1810 gr/lit yoğunluktaki çamurların döküm hızları (Kesikli çizgi ilavesiz, sürekli çizgiler ilaveli çamurları temsil etmektedir)



Şekil 7.33. 1790 gr/lt yoğunluktaki çamurların döküm hızları (Kesikli çizgi ilavesiz, sürekli çizgiler ilaveli çamurları temsil etmektedir)

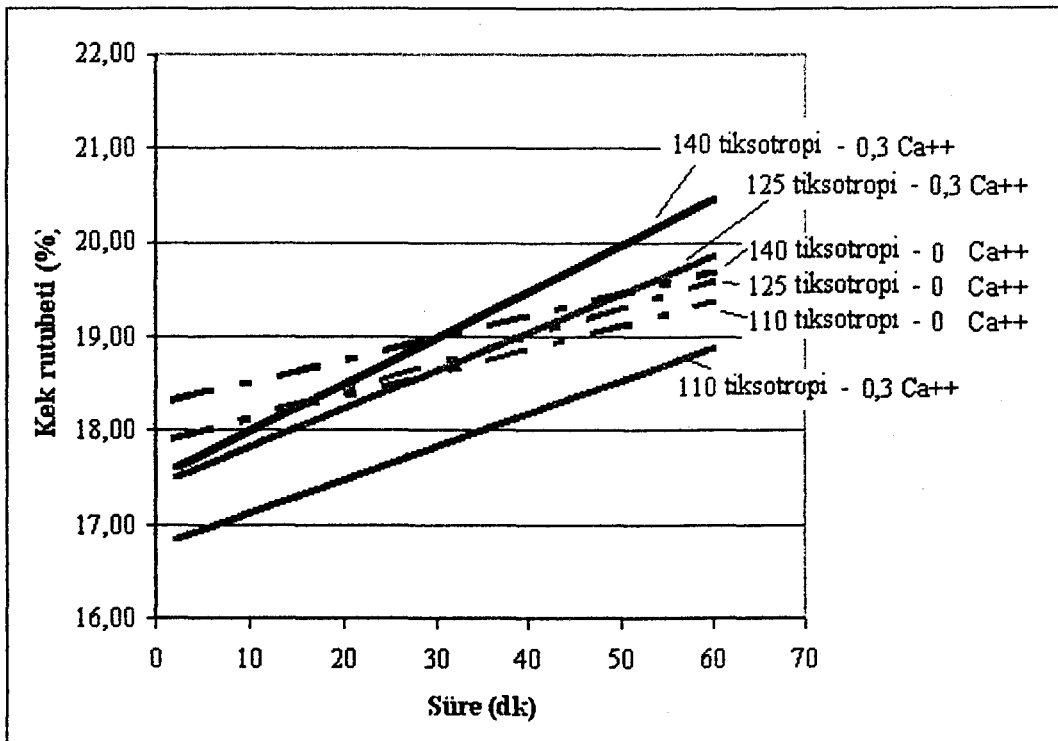


Şekil 7.34. Döküm hızı katsayıları (Kesikli çizgi ilavesiz, sürekli çizgiler ilaveli çamurları temsil etmektedir)

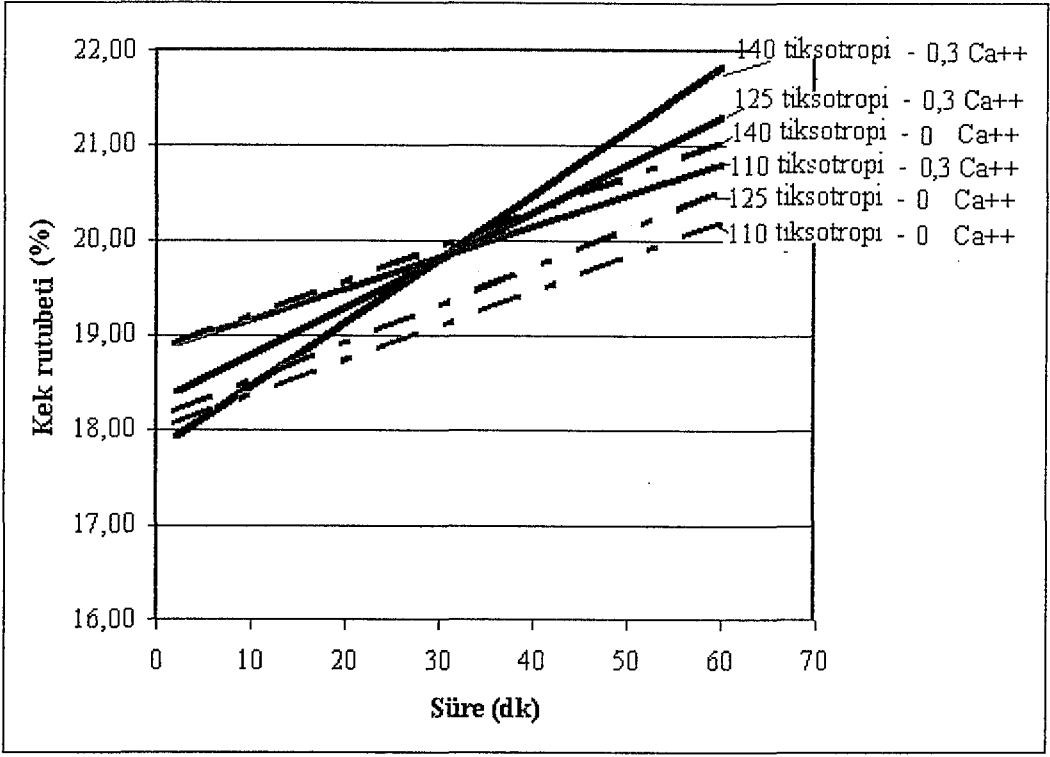
Jiao ve arkadaşlarının [5] belirttiğine göre; dökümde kekin geçirgenliği, kalıp geçirgenliğinden çok düşük olduğu için, filtrasyon prosesini kekin kalınlık ve geçirgenlik özellikleri belirler. Yapılan deneyler sonucunda, çok küçük partiküllerin kalıp yüzeyine taşınmasıyla kek geçirgenliğinin azaldığı görülmüştür.

Rossington ve Carty [6,51] +2 değerlikli katyon ilavesi sonucunda oluşan çekici güçlerin, özellikle koloidal taneler üzerinde baskın olduğunu belirtmişlerdir. Koloidal taneler, flokulasyona bağlı olarak jel formunda yapılar oluştururlar. Bu nedenle deflokule olmuş süspansiyonların davranışının tersine, flokule olmuş süspansiyonlardaki koloidal taneler su ile birlikte akmazlar ve jel yapı tarafından hızla bağlanarak hareketsiz hale getirilirler.

Kek rutubeti ölçüm sonuçları Şekil 7.35 ve 7.36'da verilmektedir. Şekil 7.35'de verilen yüksek katı konsantrasyonundaki çamurlarda Ca^{++} ilavesi yapılmayan üç farklı tiksotropideki çamurların rutubet gradyanlarının birbirine oldukça yakın olduğu gözlenirken, Ca^{++} ilavesi yapılan çamurlarda tiksotropiye bağlı olarak kek rutubeti belirgin bir şekilde değişmiştir. Yüksek katı konsantrasyonlarında tanelerin birbirine daha yakın olması nedeniyle Ca^{++} ilavesine bağlı flokulasyonun daha etkili olduğu düşünülmüştür.



Şekil 7.35. 1810 gr/lt yoğunluktaki çamurların kek rutubetleri (Kesikli çizgi ilavesiz, sürekli çizgiler ilaveli çamurları temsil etmektedir)



Şekil 7.36. 1790 gr/lit yoğunluktaki çamurların kek rutubetleri (Kesikli çizgi ilavesiz, sürekli çizgiler ilaveli çamurları temsil etmektedir)

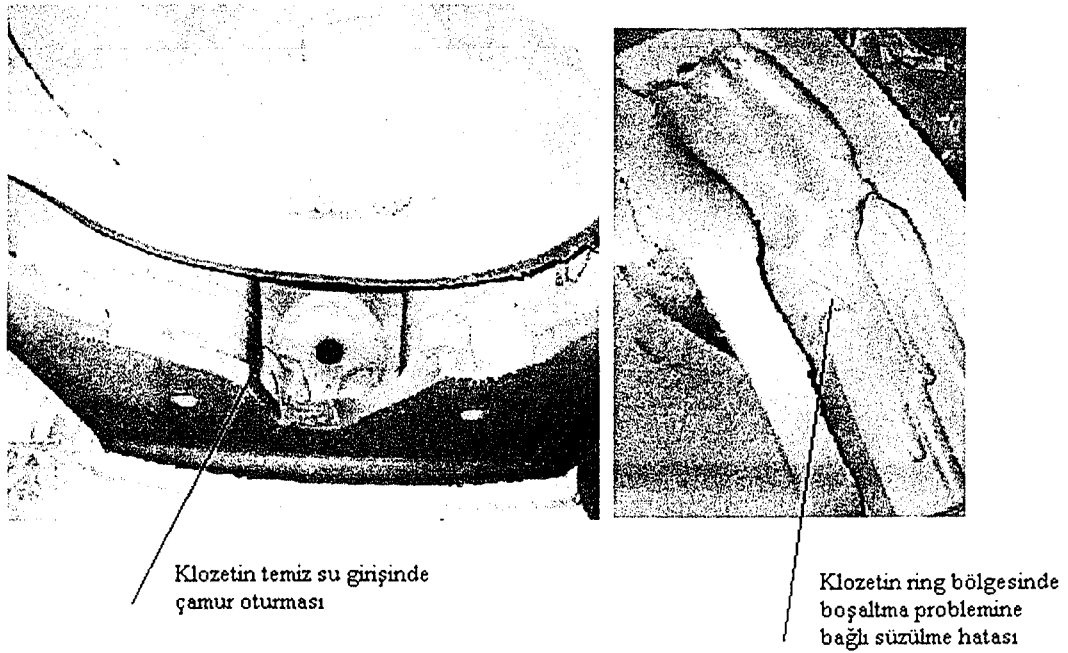
Şekil 7.35 ve 7.36 karşılaştırıldığında düşük katı konsantrasyonunda, daha yüksek kek rutubetleri ölçüldüğü görülmektedir. 1810 gr/lit, 125 tiksotropideki çamur ve 1790 gr/lit 125 tiksotropideki iki çamur karşılaştırıldığında, düşük katı konsantrasyonundaki çamurlar, partiküller arası boşlukların fazla olması nedeniyle daha az miktarda deflokulant içermektedir. Bu durumda daha iri flok yapısına sahiptir. Bu sebeple, düşük katı konsantrasyonlarında daha yüksek kek rutubetleri gözlenmektedir. Ayrıca düşük katı konsantrasyonunda, Ca^{++} ilavesi yapılan çamurlarda tiksotropinin artmasına bağlı olarak, rutubet gradyanının arttığı görülmektedir.

Döküm çamurunun kalitesini belirleyen döküm keki sertliği ve boşaltma yüzeyi kalitesi nicel olarak ölçülememiştir. Gözlem sonuçlarına göre seçilen 5 adet deneyden üretim denemesi planlanarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 7.12'de verilmiştir.

Çizelge 7.12. Üretim denemeleri yapılan döküm çamurlarının değerlendirilmesi

| Deney No | CaCl ₂ (mmol/l) | Tiksotropi (°) | Yoğunluk (gr/l) | Yarı mamül sertliği | Boşalma yüzeyi kalitesi |
|----------|----------------------------|----------------|-----------------|---------------------|-------------------------|
| 2 | 0 | 110 | 1810 | iyi | iyi |
| 7 | 0,3 | 125 | 1790 | yumuşak | iyi |
| 9 | 0,3 | 140 | 1790 | çok yumuşak | kötü |
| 8 | 0,3 | 110 | 1810 | sert | iyi |
| 10 | 0,3 | 125 | 1810 | iyi | iyi |
| 12 | 0,3 | 140 | 1810 | yumuşak | kötü |

Boşalma yüzeyi kalitesi kötü olan çamurlarda, boşalma yüzeyinde süzülme izleri olmaktadır. Problem büyüdüğünde çamur oturması hataları görülür. Şekil 7.37'de 9 nolu deneyden elde edilen döküm sonucunda gözlenen çamur oturması görülmektedir.



Şekil 7.37. 9 nolu deneyde gözlenen çamur oturması

1790 gr/lit yoğunluk-125 tiksotropi ve 1810 gr/lit yoğunluk-140 tiksotropideki çamurlardan, flokulasyonu yüksek olduğu için, döküm hızı yüksek, ancak iri flok yapısı nedeniyle yüksek rutubetli, oldukça yumuşak ve boşaltma problemi olan kekler elde edilmiştir.

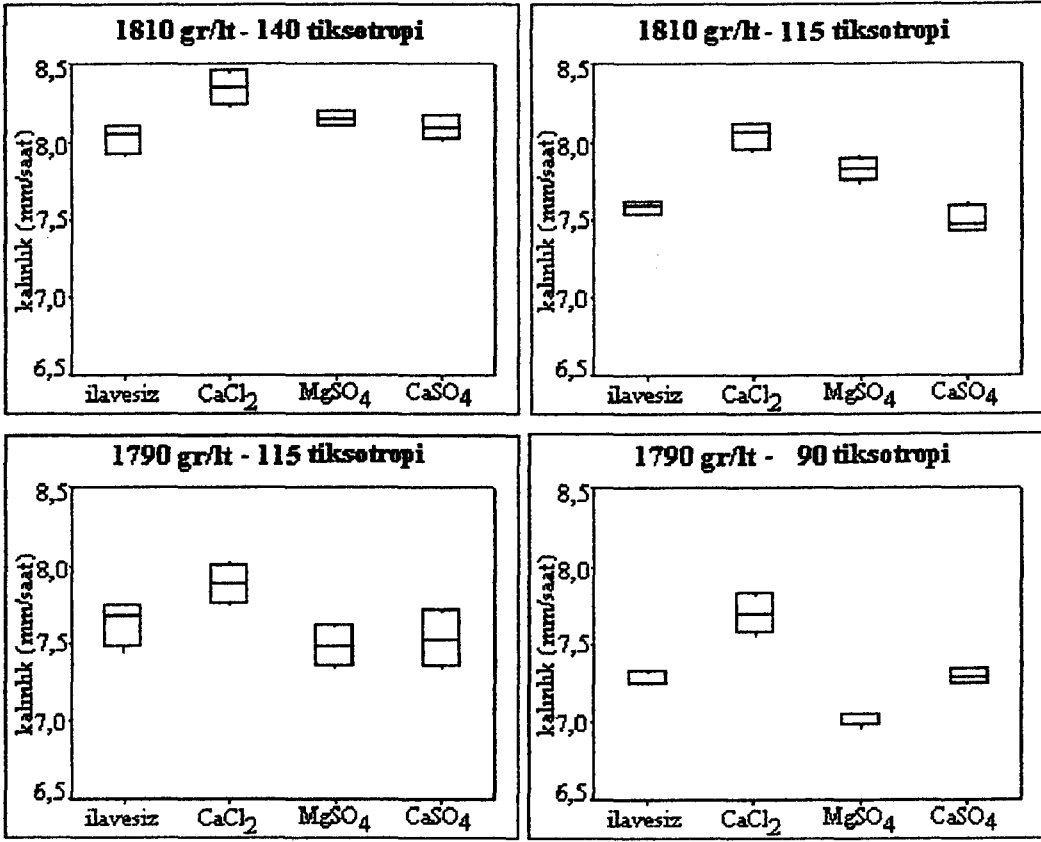
10 nolu deneyin olumlu gözlenmesi sonucunda büyük çapta üretim denemeleri yapılmıştır. Bu üretim denemesinde 95 dakika olan kalınlık verme süresi 80-85 dakikaya indirilmiştir. Denemelerde % 15 oranında kalınlık verme süresinden kazanılmış, ancak hava verme ve bekletme süreleri değiştirilmemiştir. Çalışmanın devamında farklı tuzların incelenmesine ve daha yüksek seviyelerde Ca^{++} 'un etkilerinin gözlenmesine karar verilmiştir.

7.2.2.2. Farklı tuzların etkisi

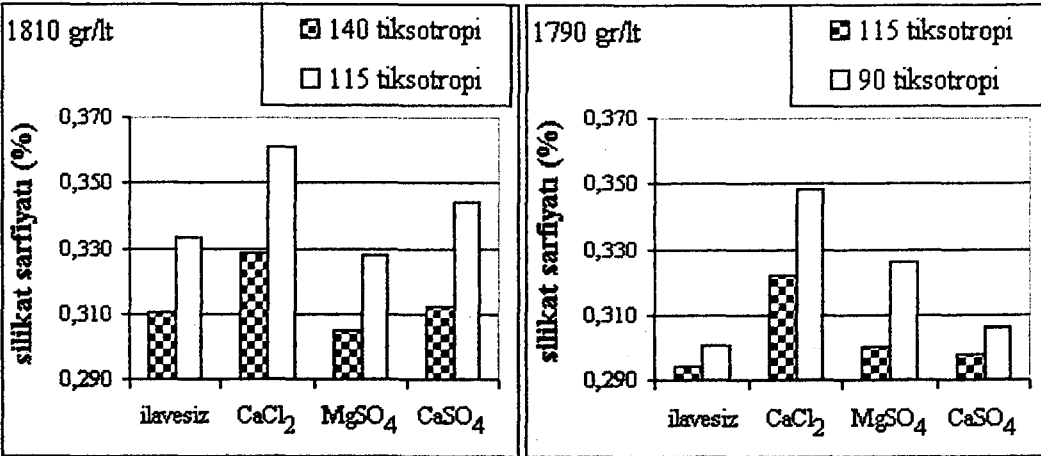
$CaCl_2$ ilavesinin olumlu etkilerinin gözlenmesi üzerine, aynı katyon konsantrasyonunda $CaSO_4$ ve $MgSO_4$ ilaveleri yapılmıştır. Bu seçimlerin nedeni $CaCl_2$ ve $CaSO_4$ mukayese ederek anyonların farkını incelemek ve $CaSO_4$ ve $MgSO_4$ mukayese ederek katyonların farkını incelemektir. İlave miktarı 0,3 mmol/lit'dür. Yürütülen deneyler Çizelge 7.13'de, sonuçlar ise Şekil 7.38 – 7.39'da verilmektedir.

Çizelge 7.13. Değişik tuzların etkilerini gözlemek için yürütülen deneyler

| Deney No | İlave edilen tuz | Yoğunluk (gr/lit) | Tiksotropi (°) |
|----------|------------------|-------------------|----------------|
| 1 | | 1810 | 140 |
| 2 | | | 115 |
| 3 | | 1790 | 115 |
| 4 | | | 90 |
| 5 | $CaCl_2$ | 1810 | 140 |
| 6 | | | 115 |
| 7 | | 1790 | 115 |
| 8 | | | 90 |
| 9 | $MgSO_4$ | 1810 | 140 |
| 10 | | | 115 |
| 11 | | 1790 | 115 |
| 12 | | | 90 |
| 13 | $CaSO_4$ | 1810 | 140 |
| 14 | | | 115 |
| 15 | | 1790 | 115 |
| 16 | | | 90 |



Şekil 7.38. Çamurların çanak kalınlığı değerleri



Şekil 7.39. Çamurların silikat sarfiyatları

CaCl₂ varlığında en yüksek kalınlık alma değeri görülmektedir. MgSO₄ ve CaSO₄ kalınlık almayı pek değiştirmemiştir. CaCl₂ kullanıldığında döküm hızı artarken, MgSO₄ ve CaSO₄ kullanıldığında katkı sağlanmamasının nedeni, bu

tuzların sınırlı çözünürlüğe sahip olmasıdır. Şekil 7.39'da CaCl_2 kullanıldığında flok oluşumuna bağlı olarak, beklendiği gibi deflokulant sarfiyatı artarken, diğer tuzların ilavesinde bu artış görülmemiştir. Bu da MgSO_4 ve CaSO_4 ilavesinin ortamda flok oluşturmadığını göstermiştir.

Döküm çamuruna 2 değerlikli kationların etkilerinin incelendiği diğer çalışmalarda, Mg^{++} tuzlarının döküm özelliklerine olan etkilerine rastlanmazken, Ca^{++} 'un kek geçirkenliği ve plastisite üzerine olumlu etkilerinden bahsedilmektedir [6]. Bu çalışmalar Bölüm 4.5.5'de verilmektedir.

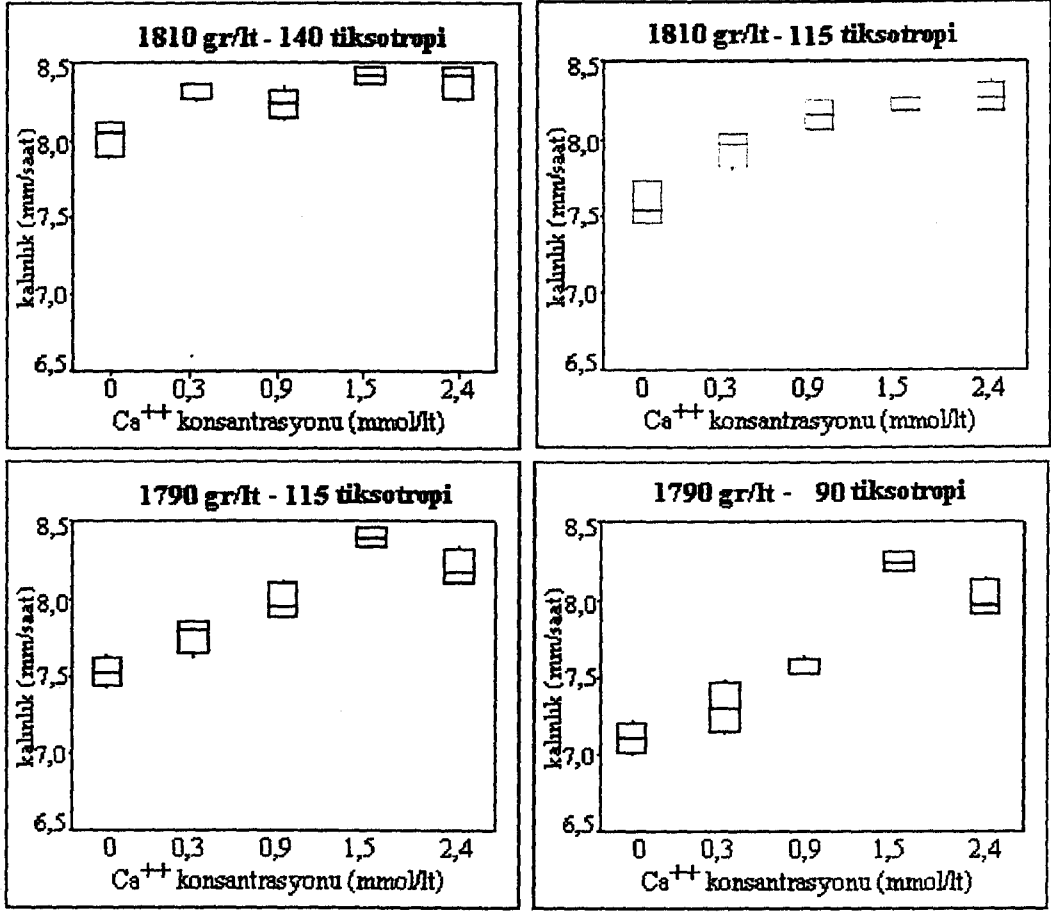
Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında CaCl_2 tuzu ile devam edilmesine ve farklı çamur yoğunluklarında, daha yüksek Ca^{++} konsantrasyonlarında döküm çamurunun incelenmesine karar verilmiştir.

7.2.2.3. Ca^{++} konsantrasyonunun döküm çamuruna etkileri

Optimum Ca^{++} miktarının belirlenmesi ve Ca^{++} varlığında optimum yoğunluk ve tiksotropinin tespit edilmesi amacıyla Çizelge 7.14'de verilen deneyler yürütülmüştür. Döküm özelliklerine ait sonuçlar Şekil 7.40-7.45'de görülmektedir.

Çizelge 7.14. Ca^{++} konsantrasyonunun etkisini görmek için yürütülen deneyler

| 1810 gr/lt (ağırlıkça % 72 katı) | | | 1790 gr/lt (ağırlıkça % 70 katı) | | |
|----------------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Deney no | Tiksotropi ($^{\circ}$) | Ca^{++} (mmol/lt) | Deney no | Tiksotropi ($^{\circ}$) | Ca^{++} (mmol/lt) |
| 1 | 140 | 0 | 11 | 115 | 0 |
| 2 | 140 | 0,3 | 12 | 115 | 0,3 |
| 3 | 140 | 0,9 | 13 | 115 | 0,9 |
| 4 | 140 | 1,5 | 14 | 115 | 1,5 |
| 5 | 140 | 2,4 | 15 | 115 | 2,4 |
| 6 | 115 | 0 | 16 | 90 | 0 |
| 7 | 115 | 0,3 | 17 | 90 | 0,3 |
| 8 | 115 | 0,9 | 18 | 90 | 0,9 |
| 9 | 115 | 1,5 | 19 | 90 | 1,5 |
| 10 | 115 | 2,4 | 20 | 90 | 2,4 |

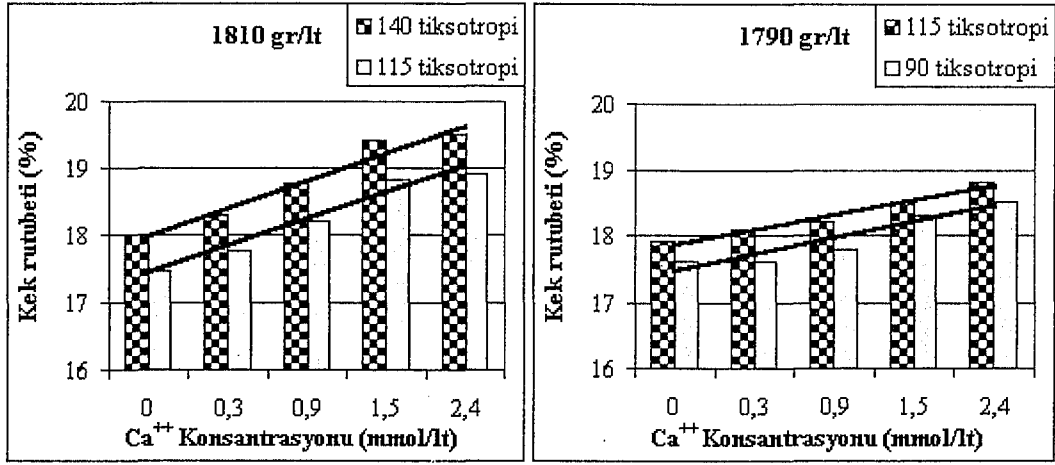


Şekil 7.40. Ca⁺⁺ konsantrasyonuna bağlı kalınlık alma değerleri

Bu çalışmada Ca⁺⁺ konsantrasyonu arttıkça, kek kalınlığı artmış, 1,5 mmol/lt ve 2,4 mmol/lt arasında fark görülmemiştir. Ancak 2,4 mmol/lt Ca⁺⁺ içeren çamurlardan elde edilen kekler aşırı yumuşak olmuştur.

Düşük yoğunlukta Ca⁺⁺ ilavesinde elde edilen sonuçlar, Dinger'in [7] açıkladığı teori ile desteklenmektedir. Dinger'a göre, çamur yoğunluğunun azalması döküm hızını arttırabilir. Burada kalıba geçmesi gereken su miktarı artacağı için döküm hızının azalmasının beklendiği düşünülebilir. Ancak diğer faktörler göz önünde bulundurulmalıdır. Sulu bir çamurda partiküller arası mesafe (IPS), spesifik yüzey alanı (SSA)'dan daha kritik parametredir. Çamura su ilave edildiğinde partiküller arası boşluklar artar, vizkozite azalır. Vizkozite azalmasını önlemek için flokülant konsantrasyonu arttırılmalı veya deflokülant konsantrasyonu düşürülmelidir. Her ikisinin de etkisi çamurun flokülasyon derecesini arttıracacağı için döküm hızı ve parça içinde kalan rutubet artar.

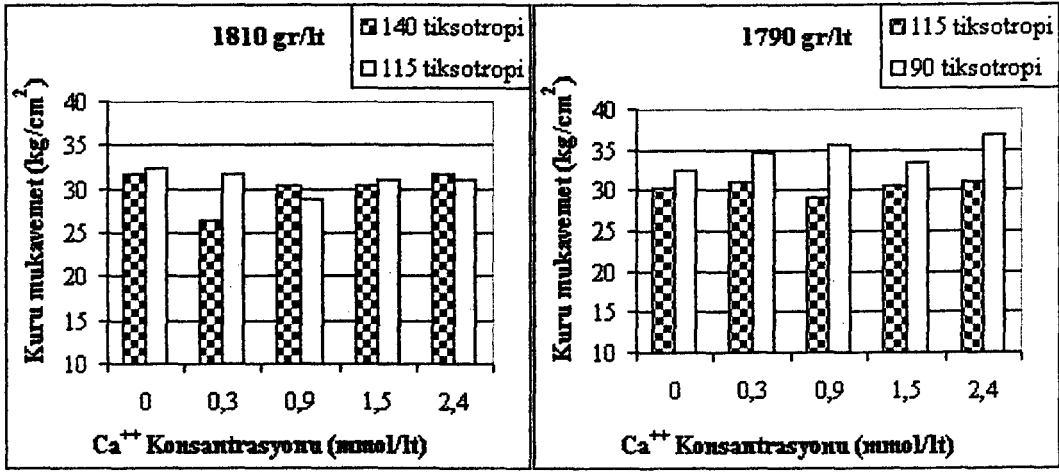
arasındaki mesafenin azalması ile meydana gelir. Düşük yoğunluktaki çamura +2 değerlikli katyonların ilavesi sonucunda boşaltma yüzeyi kalitesini bozmadan yüksek döküm hızları elde etmek mümkündür.



Şekil 7.41. Ca⁺⁺ konsantrasyonuna bağlı olarak toplam kek rutubetini değişimi

Kek rutubetleri flok yapısına bağlı olarak, her iki katı konsantrasyonu için de, aynı yoğunluktaki çamurlarda, tiksotropi azaldığında daha düşük ölçülmüştür. 115 tiksotropideki çamurlarda 1790 gr/Lt, 1810 gr/Lt'ye göre daha yüksek rutubet elde edilmiştir. Bu daha önce belirtildiği gibi, farklı katı konsantrasyonlarında aynı tiksotropi elde edildiğinde, flok yapısı aynı olmamaktadır. Düşük katı konsantrasyonundaki çamurda partiküller arası boşlukların fazla olması nedeniyle daha az miktarda deflokulant içermektedir. Bu durumda çamur daha iri flok yapısına sahiptir. Bu sebeple, düşük katı konsantrasyonlarında daha yüksek kek rutubetleri gözlenmektedir. Ancak bu farklılık düşük Ca⁺⁺ seviyelerinde kendini göstermektedir. Ca⁺⁺ seviyesi attıkça bu farkın kapandığı gözlenmiştir.

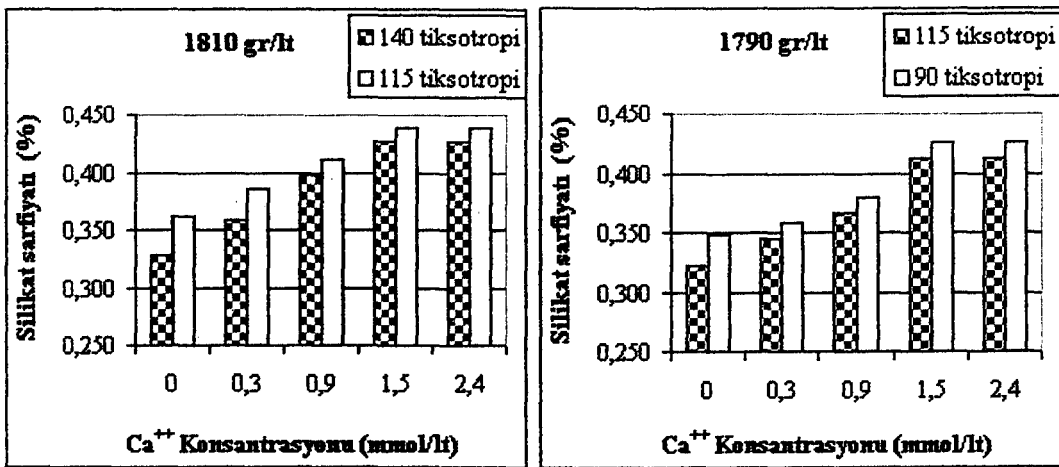
Şekil 7.42'de verilen mukavemet değerleri, kurutulmuş olan döküm kekinin mukavemetidir. Son yıllarda seramik sağlık gereçleri üretiminde, ürün tasarımlarında boyutların büyümesi ve proseslerde mekanizasyonların artmasıyla mukavemet değeri daha da önem kazanmaktadır [7].



Şekil 7.42. Ca⁺⁺ konsantrasyonuna bağlı olarak kuru mukavemetin değişimi

Mukavemet için standart bir değer yoktur. Ancak pratik uygulama sonuçlarına göre, mukavemet değerinin 28 kg/cm²'nin altına düşürülmemesi esas alınmaktadır. Yürütülen deneylerde, flok yapısındaki değişkenliğin partikül paketlemesini etkilemesine bağlı olarak, mukavemet değerlerinde de bir miktar değişkenlik gözlenmiştir. Daha sıkı paketlemenin sağlandığı düşük katı konsantrasyonlarında ve düşük tiksotropilerde, nispeten daha yüksek mukavemetler ölçülmüştür. Ca⁺⁺ seviyesine bağlı belirgin bir eğilim gözlenmemiştir.

Silikat sarfiyatlarına bakıldığında, beklendiği gibi düşük katı konsantrasyonu ve yüksek tiksotropi değerlerinde, daha az silikat kullanımını görülmektedir.

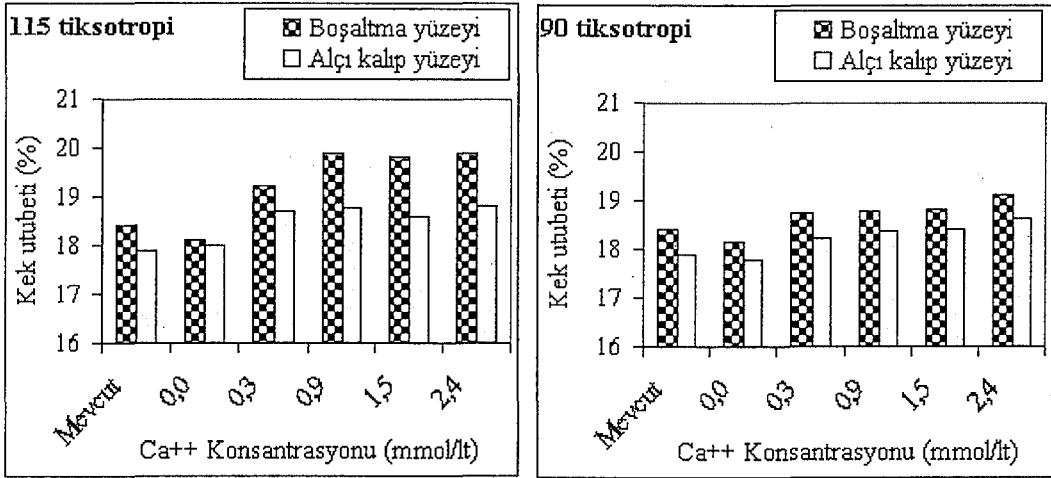


Şekil 7.43. Ca⁺⁺ konsantrasyonuna bağlı olarak toplam silikat sarfiyatının değişimi

Burada 1810 gr/lt, 115 tiksotropi standart koşullardaki silikat sarfiyatı, yoğunluğun düşürüldüğü çamurlarda 0,9-1,5 mmol/lt Ca^{++} konsantrasyonu arasında yakalanmaktadır.

Her iki çamur yoğunluğunda da tuz miktarı arttıkça kalınlık almanın artmasına rağmen, 1810 gr/lt yoğunlukta oldukça yumuşak dökümler ve boşalma problemleri gözlenmiştir. Bu nedenle, deneylere düşük katı konsantrasyonlarında devam edilmiştir.

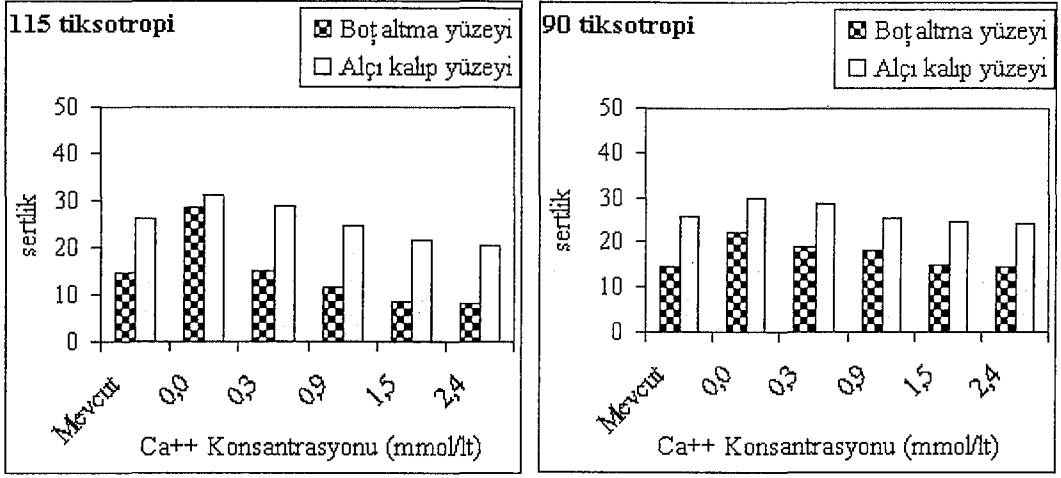
Düşük katı konsantrasyonundaki deneylerde, boşaltma yüzeyi ve alçı kalıp yüzeyi arasındaki rutubet farkı inceleme sonuçları Şekil 7.44'de görülmektedir. Ca^{++} konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak rutubet içeriğinin arttığı gözlenirken, flok yapısının küçülmesine bağlı olarak, aynı yoğunluktaki düşük tiksotropi değerlerinde daha düşük rutubet farkı gözlenmiştir.



Şekil 7.44 1790 gr/lt'de Ca^{++} konsantrasyonuna bağlı olarak iç-dış kek rutubetinin değişimi

Şekil 5,3'de farklı flokulasyon seviyelerinde çamurlar şematik olarak gösterilmiştir. İri flok yapısına sahip olan çamurlar, floklar arasında su tutmanın fazla olması nedeniyle, daha yüksek rutubet verirler [49].

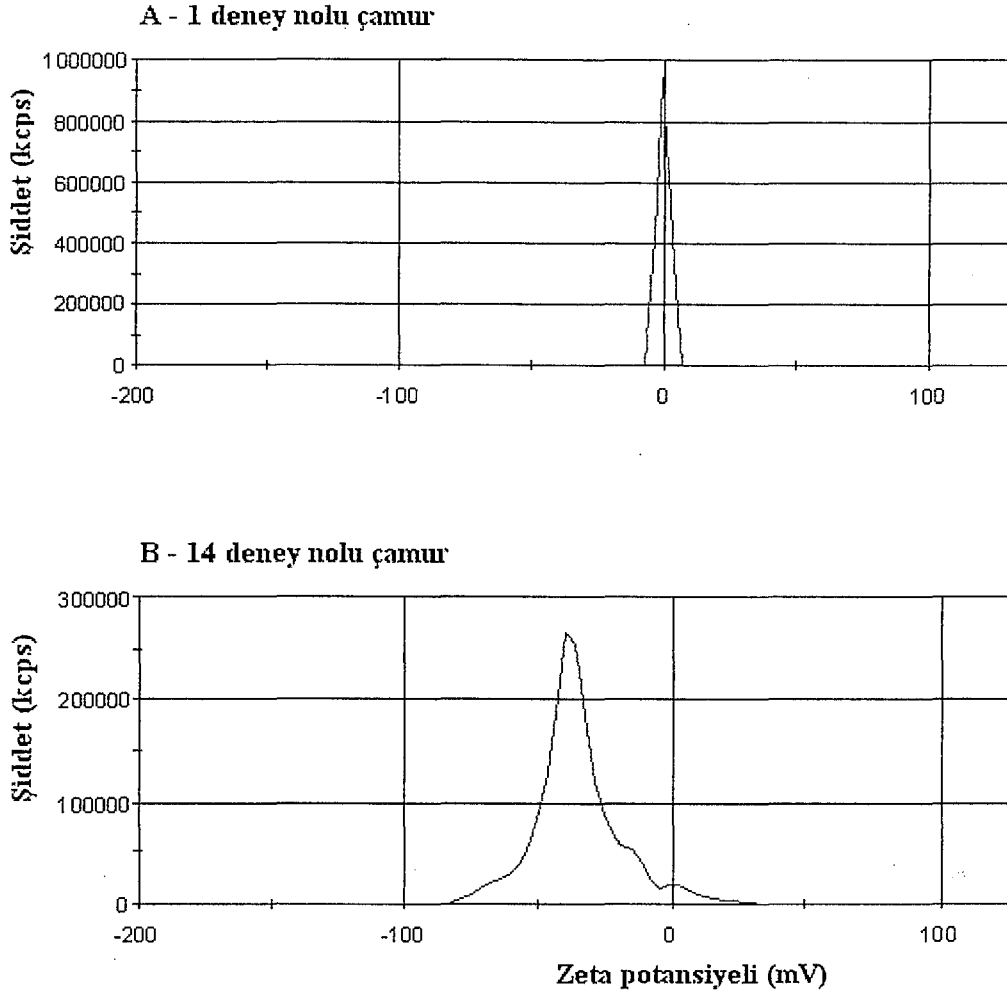
Düşük katı konsantrasyonundaki deneylerde, boşaltma yüzeyi ve alçı kalıp yüzeyi arasındaki sertlik farkı inceleme sonuçlarında da benzer eğilim vardır. Yine flok yapısına ve floklar arasındaki su tutmaya bağlı olarak, yüksek tiksotropi değerlerinde daha fazla sertlik farkı görülmektedir.



Şekil 7.45. 1790 gr/lt , Ca⁺⁺ konsantrasyonuna bağlı olarak kek iç-dış sertlik farkının değişimi

Boşaltma yüzeyi ve alçı kalıp yüzeyi arasındaki rutubet farkı, anizotropik çekmeye yol açarak kuruma çatlakları oluşturacak kadar büyük değildir. Üretimde büyük ürünlerin kalıptan çıktıktan sonra ayakta durabilmesini ve oluşacak deformasyonları etkilediği için sertlik farkı daha önemlidir. Üretim proseslerinde bu farkın minimum olması tercih edilir.

Çalışılan çamurlarda Ca⁺⁺ ilavesinin yüzey şarjı üzerine etkisini gözlemlemek ve ideal Ca⁺⁺ miktarının belirlenmesine katkı sağlamak amacıyla zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır. Çizelge 7.14'de verilen ayar değerlerine göre hazırlanmış olan çamur numuneleri, zeta potansiyometrede ölçmek için fazla yoğun olması nedeniyle, ölçümden önce ön işleme tabi tutulmuştur. Yüzey şarjını etkileyebileceği düşünüldüğü için ve saf sudan gelebilecek muhtemel safsızlıklardan etkilenmemek için saf su ile seyreltme yoluna gidilmemiştir. Ölçümlerden önce her bir çamur numunesi siyah bant süzgeç kağıdından süzülmuş ve elde edilen filtrat teste tabi tutulmuştur. Şekil 7.46'da örnek olarak verilen zeta potansiyeli ölçüm grafikleri elde edilmiştir.

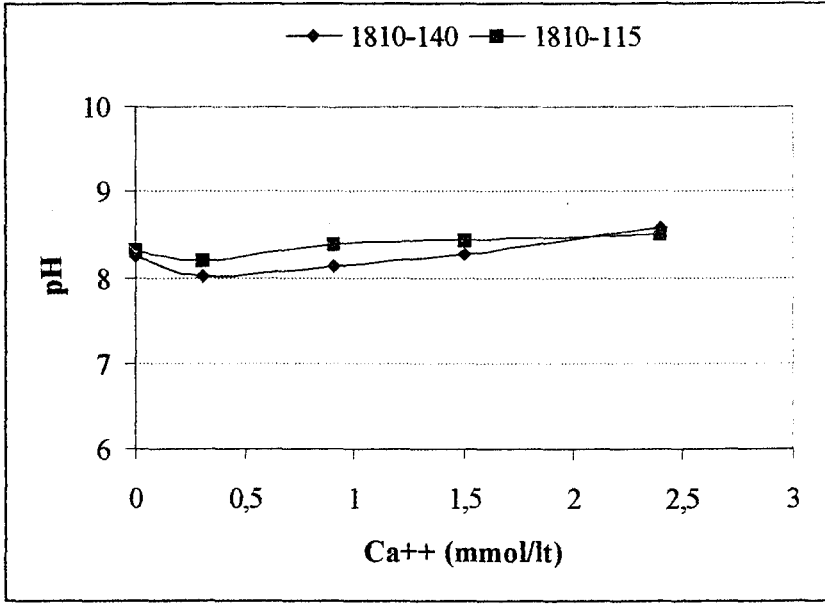


Şekil 7.46. 1 ve 14 nolu çamurların zeta potansiyeli ölçüm grafikleri

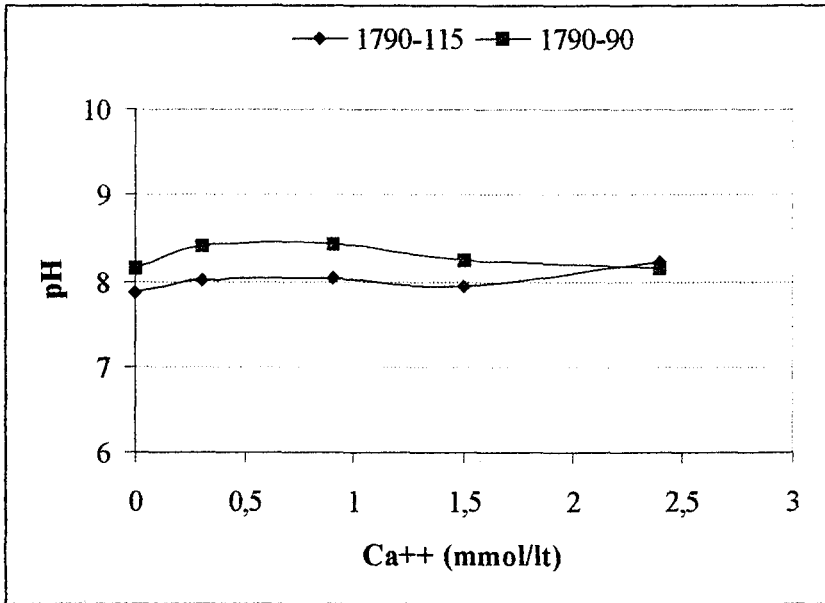
Şekil 7.47’de pH değerleri görülmektedir. Ölçülen pH değerlerinin tamamı, kaolinitin 5- 7 arasındaki sıfır yük noktasının üzerindedir [15]. Ancak pH değerlerinde az miktarda da olsa, değişkenlik gözlenmiştir. Her iki katı konsantrasyonu için, daha fazla Na-silikat içeren düşük tiksotropideki çamurlarda pH daha yüksek ölçülmüştür. Aynı şekilde, Şekil 3.18’de dispersant olarak Na-silikat kullanıldığı durumlarda, dispersant konsantrasyonu arttıkça pH’ın arttığı görülmektedir.

Ayrıca, 2,5 mmol/lit katyon konsantrasyonuna kadar çıkıldığı için, katyon konsantrasyonuna bağlı olarak, pH değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Şekil 3.22’de katyon konsantrasyonuna bağlı olarak pH’ın değişimi verilmektedir. Verilen bu grafikte 10 mmol/lit katyon ilavesine kadar pek bir değişiklik olmazken, 10 mmol/lit’den sonra ani bir azalma gözlenmektedir.

(A - 1810 gr/lt)



(B - 1790 gr/lt)

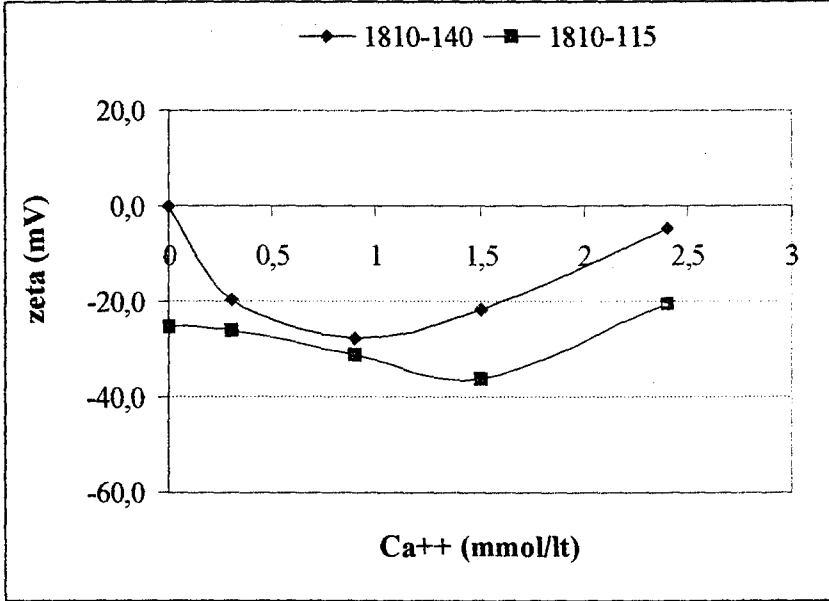


Şekil 7.47. Çamur numunelerinin pH ölçüm sonuçları

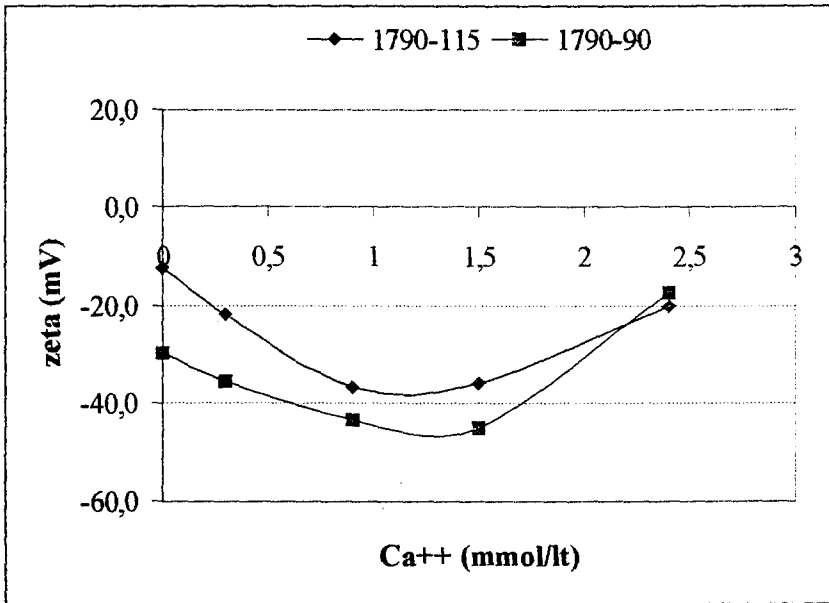
Zeta potansiyeli ölçüm sonuçları Şekil 7.48'de verilmektedir. Her iki katı konsantrasyonu için, daha fazla Na-silikat içeren düşük tiksotropideki çamurlarda negatif zeta potansiyeli daha yüksek ölçülmüştür. Şekil 3.19'da dispersant miktarına bağlı olarak zeta potansiyelinin değişimi verilmektedir. Beklendiği gibi, dispersant ilavesi arttıkça, çift tabakanın genişlemesi ve tane

yüzeyinde negatif yükün artmasına bağlı olarak negatif zeta potansiyelinin arttığı görülmektedir.

(A - 1810 gr/lt)



(B - 1790 gr/lt)



Şekil 7.48. Çamur numunelerinin zeta potansiyeli ölçüm sonuçları

İlave edilen Ca⁺⁺ ve kil tabakalarından çözünen katyonlar Bölüm 3.5.4'de verilen Hofmeister serisindeki sıralanışa bağlı olarak kil tabakalarına adsorbe olma eğilimindedir. Na⁺ ve K⁺ zıt iyonlarını içeren partiküllerin hidrosferi çok

daha büyüktür. Bu halde zeta potansiyeli daha fazladır. Eksi potansiyele sahip sulu ortamdaki oksit partiküllerine, CaCl_2 ilavesi yapıldığında koagülasyon sağlanır ve yüksek değerlikli bu zıt iyonların yüzeye adsorplanması kil partikülleri etrafındaki çift tabaka kalınlığını ve zeta potansiyelini azaltır. Şekil 3.24'de katyon konsantrasyonuna bağlı olarak zeta potansiyelinin değişimi görülmektedir. Ancak bu çalışmada benzer sonuç elde edilmemiştir. Bunun nedeni burada, katyon konsantrasyonunu artırırken, dispersant konsantrasyonu da artırılarak çamurların hedeflenen tiksotropi değerlerinde tutulması sağlanmasındandır. Ayrıca Şekil 3.24'de çalışılan çamurların %30 katı konsantrasyonunda olması dolayısıyla, taneler arası boşlukların fazla olması, katyon ilavesinin etkilerini değiştirmiştir.

Zeta potansiyelinin -25 ile -30 mV değerlerinde çamurların kararlı olduğu düşünüldüğünde, bu çalışmada 1810 gr /lt ve 140 tiksotropideki çamurların, kararlı çamurlar olmadığı görülmektedir. Bu değerlerdeki çamur numunelerinde aşırı flokulasyona bağlı olarak yumuşak dökümler ve boşaltma problemleri gözlemlendiği daha önce belirtilmiştir. 1810 gr/lt 115 tiksotropideki çamurlarda daha yüksek zeta potansiyelleri ve daha kararlı çamurlar elde edilmiştir. Ancak görünür viskozitelerinin yüksek olması nedeniyle boşaltma problemleri gözlenmiştir.

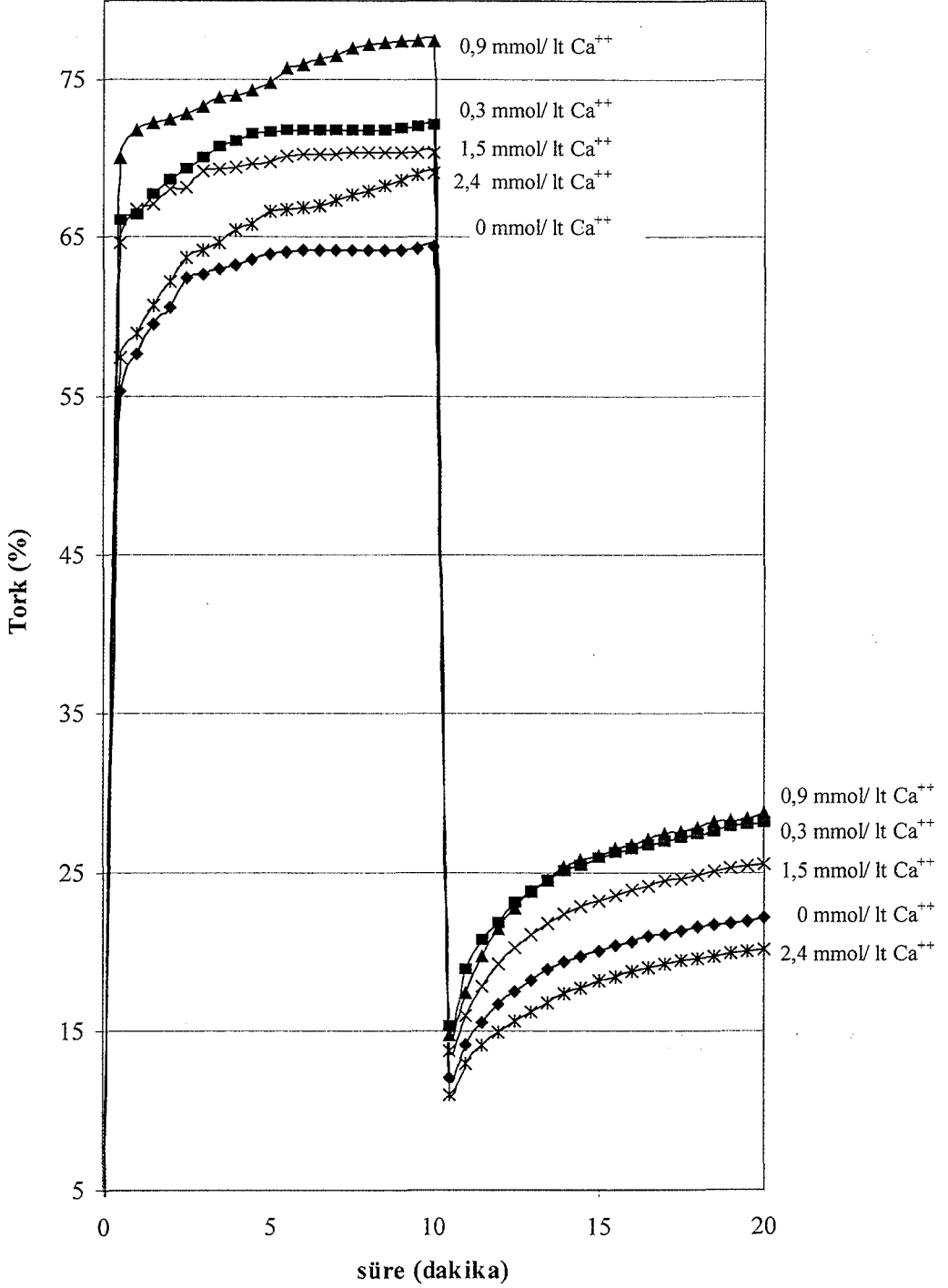
Taneler arası mesafelerin yüksek tutulması yoluyla, görünür viskozitelerin azaltılması için yapılan düşük katı konsantrasyonundaki çamur numunelerinde daha yüksek negatif zeta potansiyelleri gözlenmiştir.

1,5 mmol/lt Ca^{++} ilavesinden sonra zeta potansiyelinin -20 mV'un altına düştüğü görülmektedir. Burada hem yüksek zeta potansiyeli hem de flok yapısı yaratması açısından tuzların olumlu etkileri görülmektedir. 1,5 mmol/lt'den sonra CCC'nin başladığı düşünülmüştür. Bu değer Şekil 7.31'de elde edilen eğri ile uyumludur. Şekil 7.49 – 7.52'de 20 dakika jelleşme eğrileri görülmektedir.

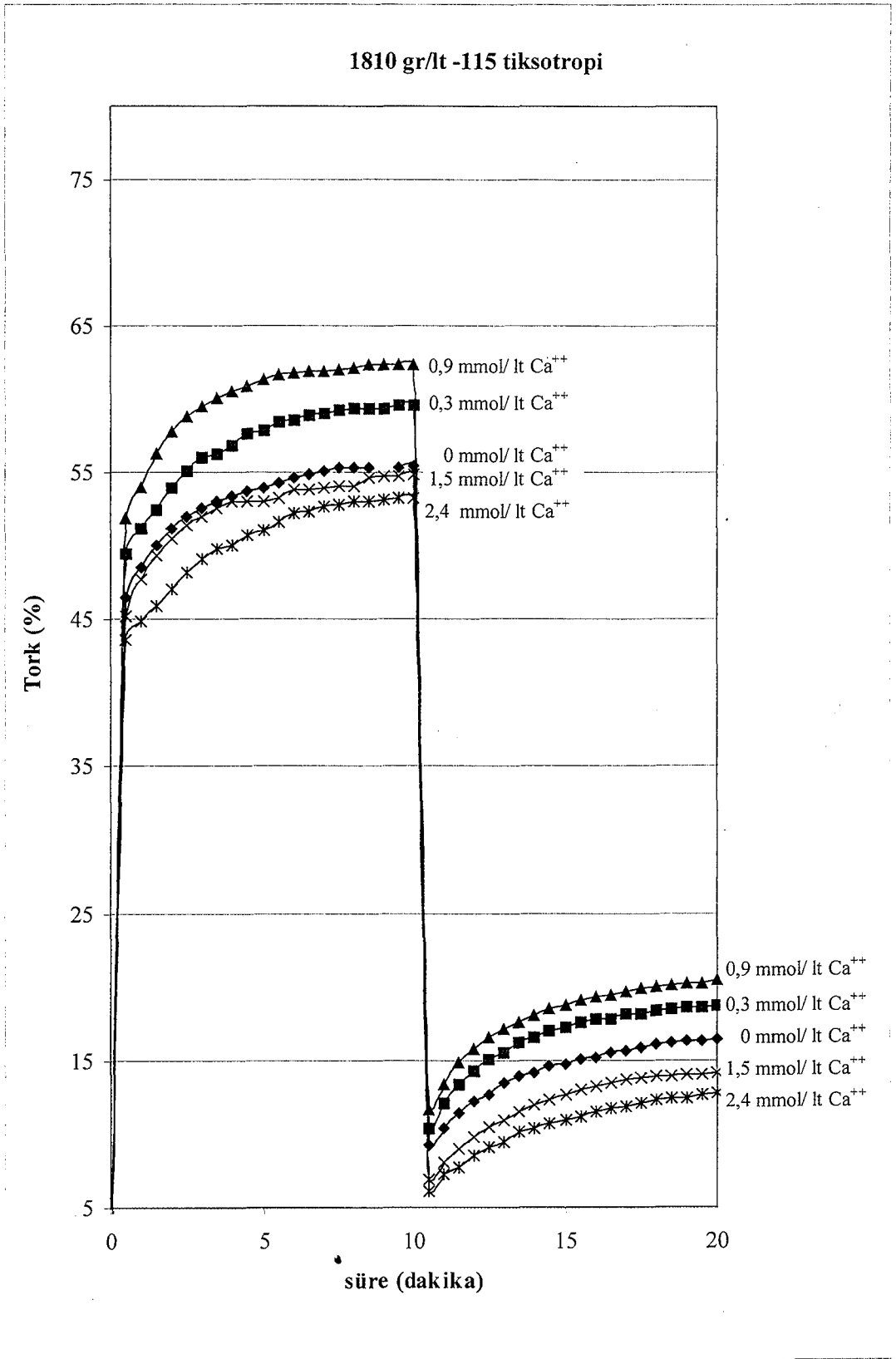
Ca^{++} ilavesi ile CCC'nun geçildiği durumda, aşırı koagülasyonun meydana geldiği zeta potansiyeli ölçümlerinde görülmüştür. CCC'nin 1,5-2,4 mmol/lt arasında olduğu ancak, çamur katı konsantrasyonu ve silikat içeriğine göre değiştiği düşünülmüştür.

Jelleşme eğrilerinde en ideal durum, düşük rpm'de çalışılan testin ikinci yarısında, viskozite artışının hızlı olması ve sabit kalmasıdır. Aksi durumda döküm esnasında jelleşme devam ederek kek homojensizliklerine neden olur.

1810 gr/lt -140 tiksotropi

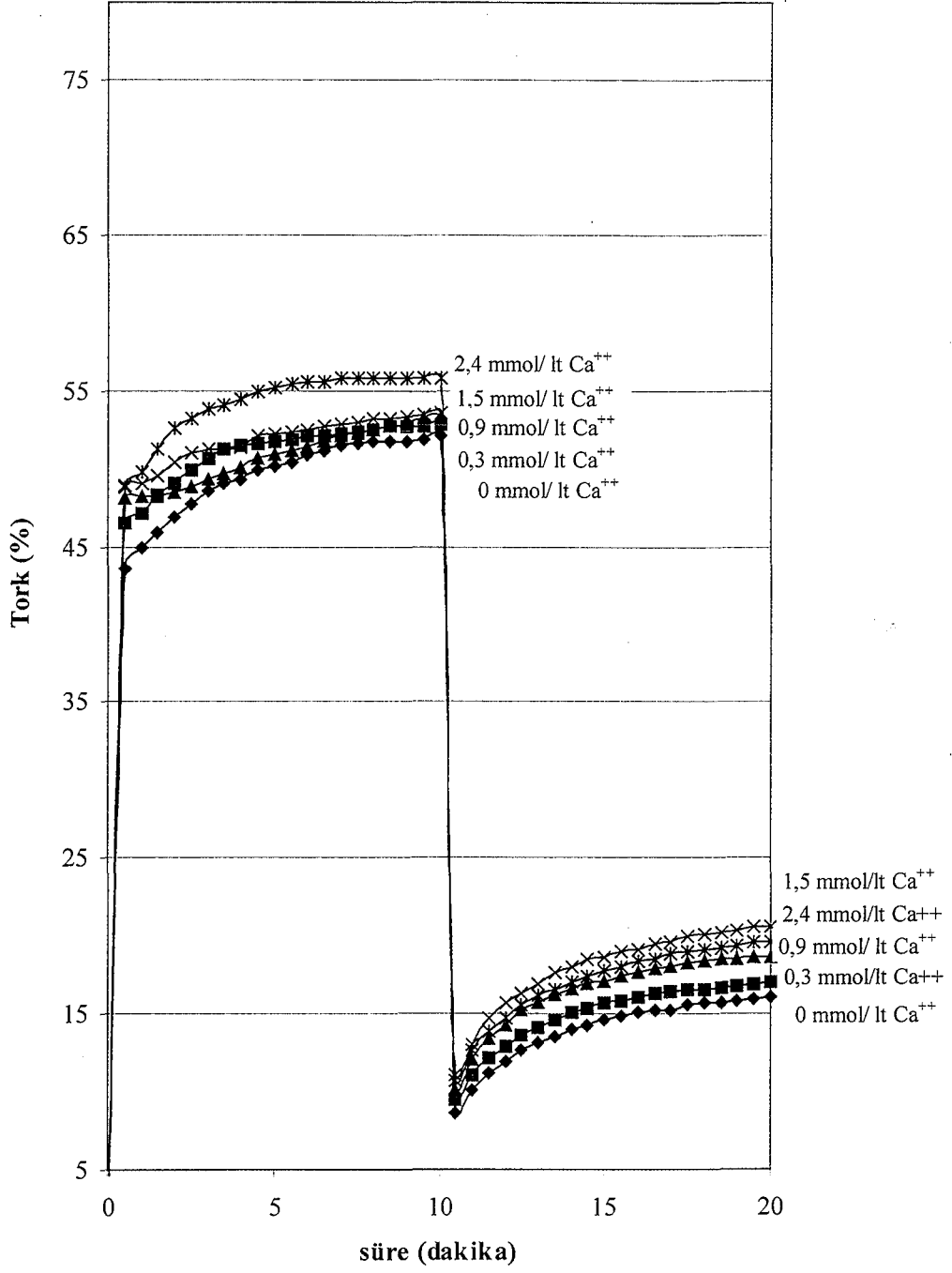


Şekil 7.49. 1810 gr/lt, 140 tiksotropideki çamurların 20 dakika çamur jelleşme eğrisi



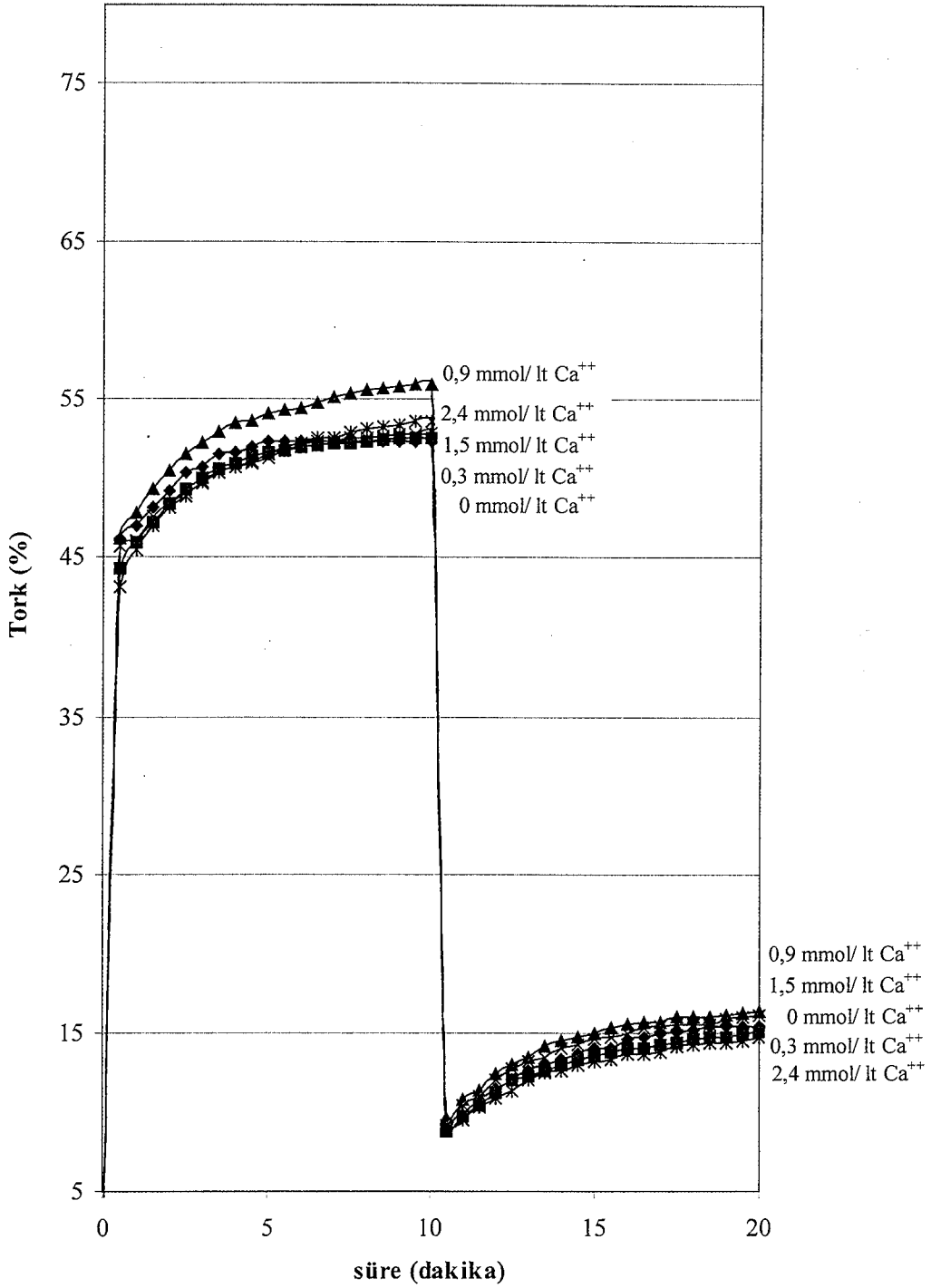
Şekil 7.50. 1810 gr/lt, 115 tiksotropideki çamurların 20 dakika çamur jelleşme eğrisi

1790 gr/lt -115 tiksotropi



Şekil 7.51. 1790 gr/lt, 115 tiksotropideki çamurların 20 dakika çamur jelleşme eğrisi

1790 gr/lt -90 tiksotropi



Şekil 7.52. 1790 gr/lt, 90 tiksotropideki çamurların 20 dakika çamur jelleşme eğrisi

Elde edilen jelleşme eğrilerinde aşırı koagülasyona bağlı olarak zayıf jelleşme davranışı gösteren çamurlar olmuştur. Şekil 7.49 ve Şekil 7.50’de 1,5 ve 2,4 mmol/lit Ca^{++} ilavesi yapılan çamur eğrilerinde bu görülmektedir. Bu iki grafiğe göre, Ca^{++} ilavesi 1810 gr/lit yoğunluktaki bir çamura yapıldığında 0,9 mmol/lit’yi geçmemesi gerektiği söylenebilir.

Düşük katı konsantrasyonunda da benzer eğilim vardır. Bu grafikler değerlendirildiğinde, düşük katı konsantrasyonlarında 1,5 mmol/lit’ye kadar çıkılabileceği düşünülmüştür.

Çizelge 7.15’de bu eğrilerden hesaplanarak elde edilen katsayılar görülmektedir.

Bölüm 6.3.13’de açıklandığı gibi, RBU değeri jelleşme davranışı hakkında bilgi verir. İdeal jelleşme davranışı beklenen bir çamurda RBU değerinin % 0,6-0,7 arasında olması beklenir. Burada elde edilen çamurlarda aşırı koagülasyonun meydana geldiği ve zayıf jelleşmenin gözlemlendiği çamurlarda %0,6’nın altında değerler gözlenmiştir.

μ_B (bingham vizkozitesi) ve τ_y (akma gerilmesi) değerleri, plastisite indisini hesaplamak için kullanılmıştır. Plastisite indisinin (PI), olabildiğince yüksek olması beklenmektedir. Çamurların yüksek plastisite indisini vermesi için, yüksek akma gerilmesi ve düşük bingham vizkozitesine sahip olması gerekir. Düşük bingham vizkozitesi olan çamur, akışın başlamasıyla kolayca akacaktır. Yüksek akma gerilmesi ile kayma durduktan sonra ürün şeklini koruyacaktır. Akma gerilmesinin bingham vizkozitesine oranı, çamur plastisite derecesini gösteren bir orandır. Akma gerilmesinin yükselmesi ve bingham vizkozitesinin düşmesi plastisite indisini (PI) değerini artırır. En yüksek PI değeri 1790 gr/lit ve 1,5 mmol/lit Ca^{++} ilavesinde gözlenmiştir.

Pseudoplastiklik indisini m değerinin pozitif olması durumu, dilatantlığı göstermektedir. Çalışmada pozitif m değerleri görülmemiştir.

Jelleşme eğrilerinin ikinci yarısını incelendiğinde, katı konsantrasyonu ve tiksotropi düştükçe düşük kayma oranlarında Ca^{++} ilavesine bağlı jelleşme farkının azaldığı görülmektedir. Bu durumda üretimde daha esnek bir çamur ile çalışmak mümkün olabilecektir.

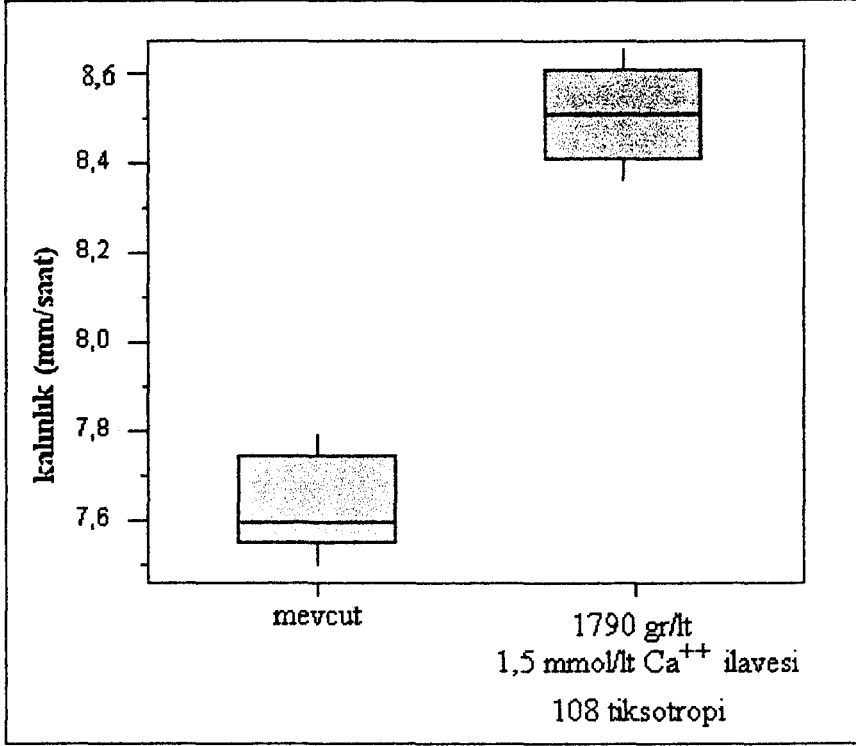
Çizelge 7.15. Çamur jelleşme eğrisinden hesaplanan katsayılar

| Ca ⁺⁺ mmol/lit | Tiksotropi (°) | Brookfield (cP) | RBU | μB | τy | PI | m |
|-----------------------------------------------|-------------------|--------------------|------|------|-------|-------|-------|
| 1810 gr/ lt yoğunluktaki çamurlar için | | | | | | | |
| 0 | 140 | 690 | 0,66 | 0,47 | 17,51 | 37,35 | -0,54 |
| 0,3 | 140 | 650 | 0,70 | 0,49 | 23,21 | 47,48 | -0,59 |
| 0,9 | 140 | 630 | 0,66 | 0,54 | 23,29 | 43,04 | -0,57 |
| 1,5 | 140 | 600 | 0,66 | 0,50 | 20,62 | 41,43 | -0,56 |
| 2,4 | 140 | 750 | 0,61 | 0,54 | 14,77 | 27,18 | -0,47 |
| 0 | 115 | 540 | 0,61 | 0,43 | 12,17 | 28,08 | -0,47 |
| 0,3 | 115 | 550 | 0,65 | 0,45 | 14,27 | 31,47 | -0,50 |
| 0,9 | 115 | 540 | 0,67 | 0,46 | 15,86 | 34,14 | -0,52 |
| 1,5 | 115 | 525 | 0,49 | 0,45 | 9,68 | 21,40 | -0,41 |
| 2,4 | 115 | 530 | 0,42 | 0,45 | 8,30 | 18,44 | -0,38 |
| 1790 gr/ lt yoğunluktaki çamurlar için | | | | | | | |
| 0 | 115 | 475 | 0,62 | 0,40 | 12,10 | 30,25 | -0,49 |
| 0,3 | 115 | 460 | 0,65 | 0,40 | 13,12 | 32,99 | -0,51 |
| 0,9 | 115 | 460 | 0,67 | 0,38 | 14,86 | 38,64 | -0,55 |
| 1,5 | 115 | 450 | 0,68 | 0,37 | 16,93 | 46,18 | -0,58 |
| 2,4 | 115 | 450 | 0,66 | 0,40 | 15,58 | 38,73 | -0,55 |
| 0 | 90 | 420 | 0,61 | 0,41 | 11,40 | 27,80 | -0,47 |
| 0,3 | 90 | 410 | 0,61 | 0,42 | 10,93 | 26,24 | -0,46 |
| 0,9 | 90 | 400 | 0,63 | 0,44 | 12,00 | 27,27 | -0,47 |
| 1,5 | 90 | 400 | 0,63 | 0,41 | 12,01 | 29,38 | -0,48 |
| 2,4 | 90 | 400 | 0,59 | 0,43 | 10,38 | 24,01 | -0,44 |

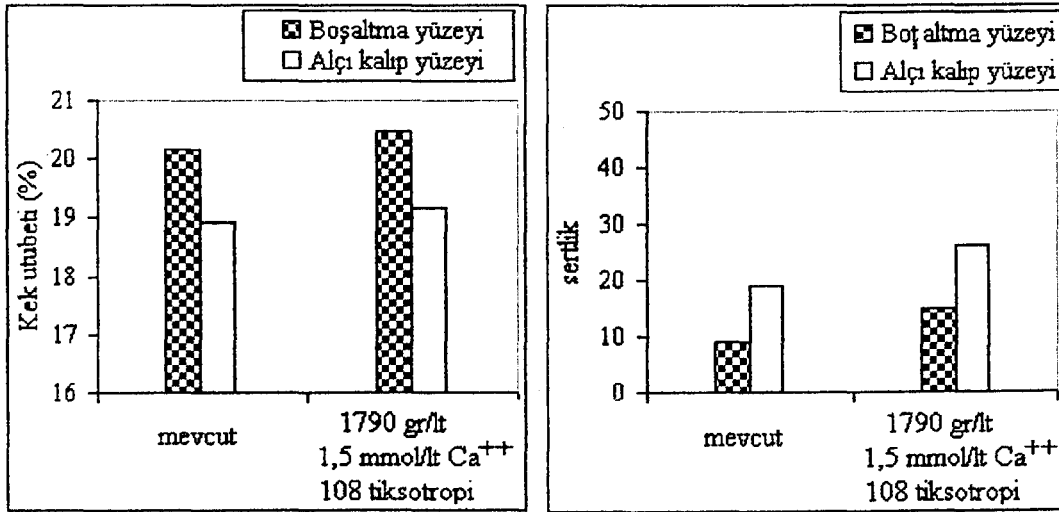
Elde edilen tüm sonuçların değerlendirilmesi sonucunda, düşük katı konsantrasyonunda, 1,5 mmol/lit Ca⁺⁺ içeren, 105-100 tiksotropi aralığında çamur hazırlanarak daha ayrıntılı olarak gözlenmesine ve üretim denemesi yapılmasına karar verilmiştir.

7.2.2.4. Üretim denemeleri

1790 gr/lt de, 1,5 mmol/lt Ca^{++} içeren, 105-100 tiksotropi aralığında çamur hazırlanarak üretim denemeleri yapılmış ve mevcut üretim çamuru ile mukayeseli olarak incelenmiştir. Çanak kalınlığı ölçüm sonuçları ve döküm kekinin özellikleri Şekil 7.53 - 7.54'de görülmektedir.



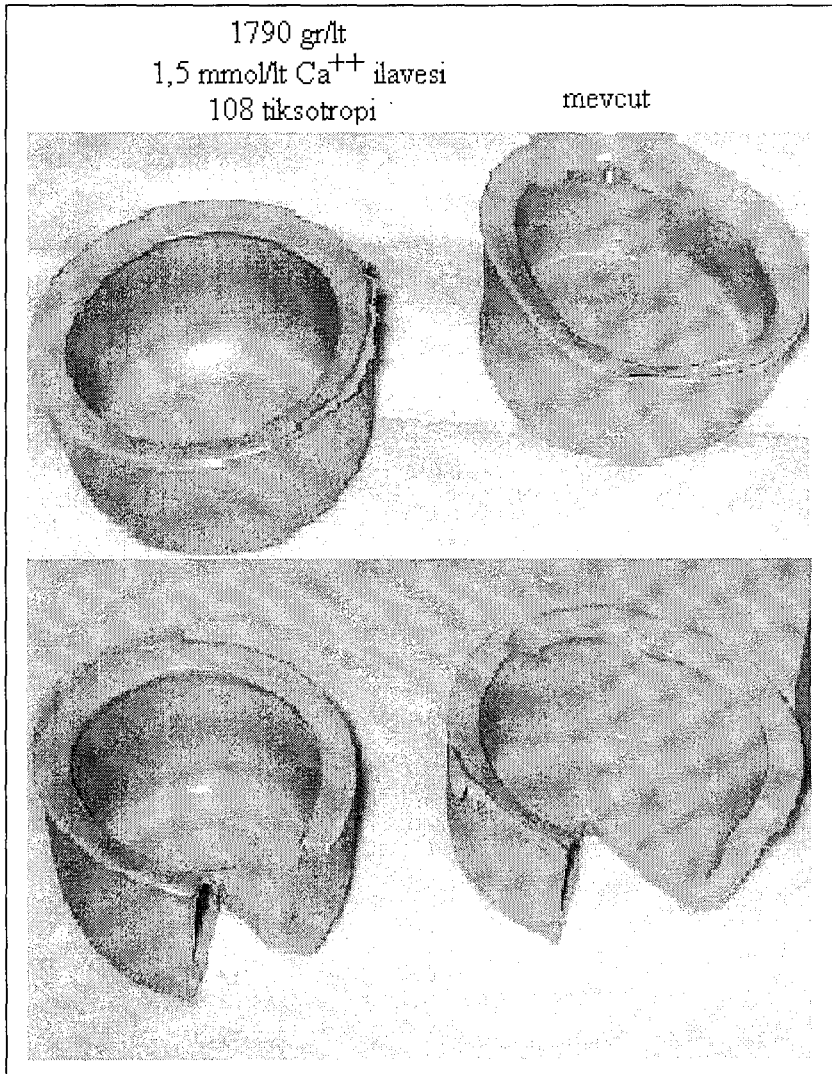
Şekil 7.53. Düşük katı konsantrasyonunda, Ca^{++} içeren döküm çamurunun üretim çamuru ile kek kalınlığının karşılaştırılması



Şekil 7.54. Düşük katı konsantrasyonunda, Ca^{++} içeren döküm çamurunun üretim çamuru ile kek rutubeti ve kek sertliğinin karşılaştırılması

Burada, 1 saatteki çanak kalınlığı ortalama 0,7-0,9 mm daha fazla ölçülmüştür. Pratik gözlemlere göre 0,8 mm'lik bir çanak kalınlığı farkı 100 dk kalınlık verme süresi olan bir döküm tezgahında kalınlık almayı 75-80 dakikaya düşürmektedir. Bu da kalınlık verme süresinden % 20'lik bir kazanç sağlamaktadır. Çamurların kek rutubetleri arasında belirgin bir fark gözlenmezken, sertlikleri daha yüksek ölçülmüştür.

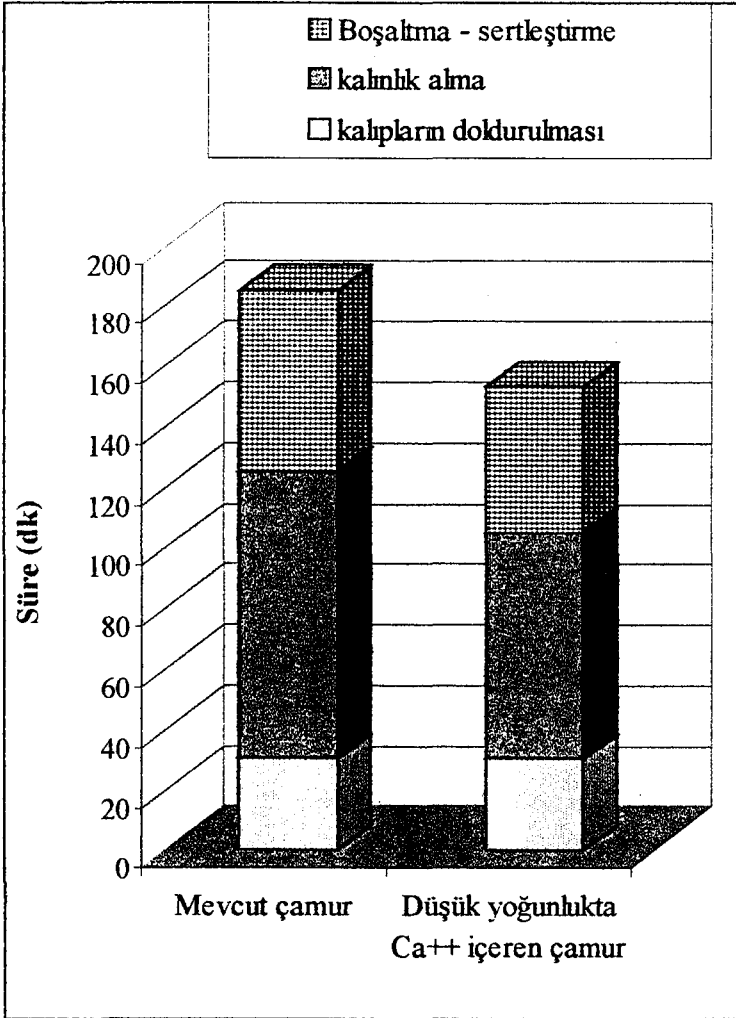
Şekil 7.55'de mevcut çamur ile yapılan mukayese sonucu görülmektedir. Döküm esnasında, kalınlık verme süresi bitiminde, hava verme ve bekletme süresinde kazanç sağlanıp sağlanamayacağı incelenmeye çalışılmıştır.



Şekil 7.55. Düşük katı konsantrasyonunda, Ca⁺⁺ içeren döküm çamurunun üretim çamuru ile görsel mukayesesi

Normalde kalınlık çanaklarında elde edilen kekler boşaltıldıktan 60 dakika sonra çıkartılırken, son çalışmada 30 dk sonra çıkartılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi mevcut çamur, kalıptan çıkartma sırasında kolayca deforme olup dağılırken, 1790 gr/lt'de 1,5 mmol/lt Ca⁺⁺ içeren döküm çamurunun daha dayanıklı olduğu görülmüştür.

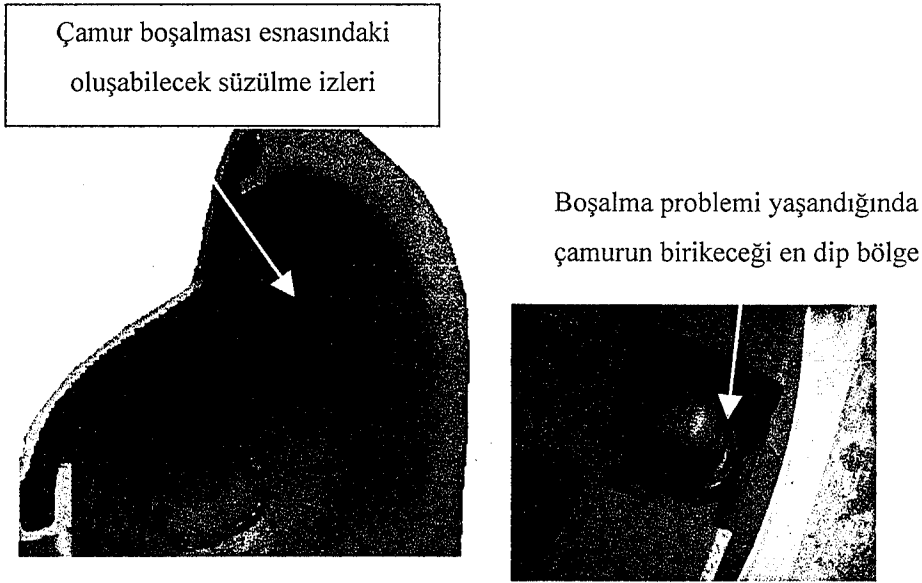
Yapılan üretim denemesi sonucunda da benzer özellikler gözlenmiştir. Üretim denemesinde kalınlık alma süresi % 18, sertleştirme süresi %20 oranında azaltılmıştır. Bu koşullarda şekillenen ürünlerde, daha kısa sürede istenilen kek kalınlığına ulaşılmıştır. Şekillendirme süresindeki kazanç Şekil 7.56'da görülmektedir.



Şekil 7.56. Şekillendirme süresinden elde edilen kazanç

Kazanılan bu sürenin anlamı, klasik döküm sitemlerinde vardiyada 2 kez dökülemeyen kodların dökülebilmesini ve 2 kez dökülebilenlerin kodlardan elverişli olanların vardiyada 3 kez dökülebilmesini sağlamasıdır. Klasik döküm sistemlerinde vardiyadaki döküm sayısının artırılmadığı durumlardaki avantajı ise, ürünlerin rötüş işlemleri için işçiliğe daha fazla süre ayrılması ve işçiliğe bağlı üretim hatalarının azalmasıdır.

Şekil 7.57'de üretim denemesinde, ürünün boşaltma problemlerine ve çamur oturmasına elverişli olan bölgeleri verilmiştir. Görüldüğü gibi bu bölgelerde herhangi bir çamur birikmesi ve iz olmamıştır.



Şekil 7.57. Üretim denemesi

Bu avantajlar sağlanırken, çamur plastisitesinden taviz verilmemesi hedeflenmiştir. Üretim denemelerinde plastisiteden taviz verilmediği, hatta geliştiği gözlenmiştir.

Bu çalışmada, ince tanelerin flokulasyonu sağlanarak, kek geçirgenliği artırılmıştır. Bu çamurun kullanıldığı proseslerde, yarı ürün kurutma hızlarının artırılarak, proseslerin hızlanmasına ve enerjinin daha verimli kullanılması katkıda bulunması beklenmektedir. Bölüm 5.5'de kurutma prosesi anlatıldığı gibi, bünyedeki geçirgenliğin artırılması sonucunda, iç bölgeden yüzeye su transferi hızı artacak, bu sayede iç ve dış bölge arasındaki küçülme farklılıklarına bağlı stres oluşumu engellenecektir.

7.2.3. Tane boyut dağılımının etkisinin incelenmesi

7.2.3.1. İri kaolenlerin ilavesi

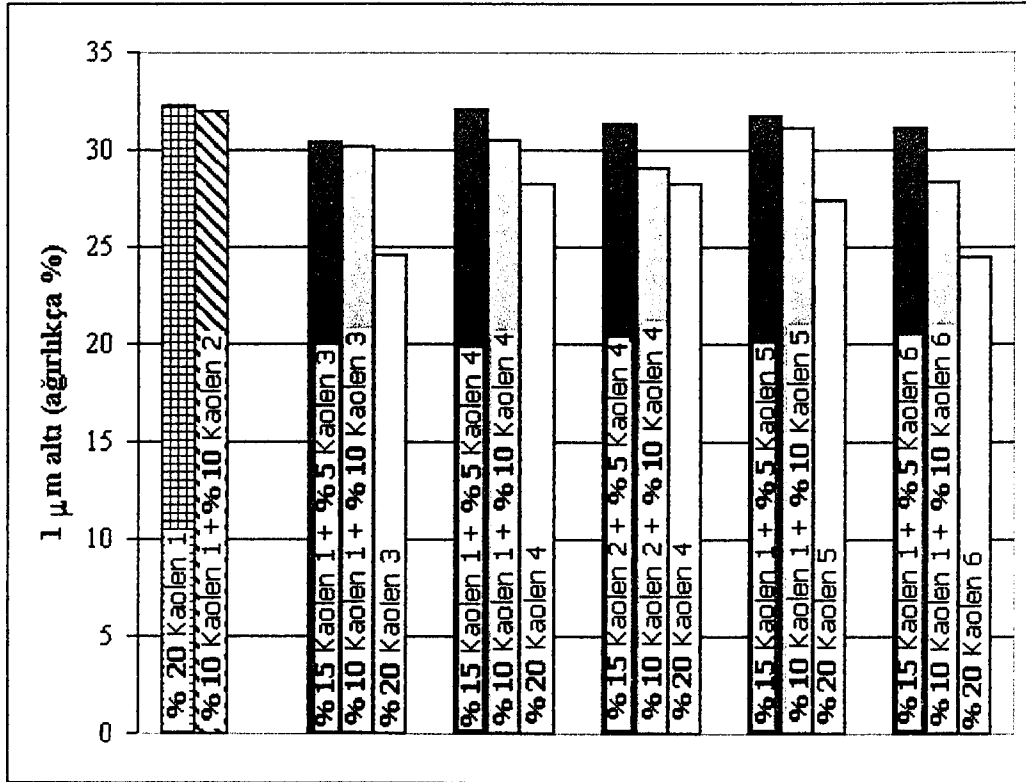
Çalışmanın bu aşamasında farklı kaynaklardan elde edilen ve farklı tane boyut dağılımı, tane şekli ve yüzey özelliklerine sahip olan kaolenler kullanılarak, döküm çamuruna etkileri incelenmiştir.

Çizelge 6.3'de verilen standart bünye reçetesi kullanılarak, alternatif kaolenlerin farklı oranlarda ince kaolenlerle karıştırıldığı ve tek başına bünyeye katıldığı deneme reçeteleri hazırlanmıştır. Reçetelerde kullanılan kaolen oranları Çizelge 7.16'da görülmektedir. Bu reçetelerde, özsüz malzemeler ve killer sabit tutulurken, kaolenlerin toplam miktarı % 20 olarak sabit tutulmuştur.

Çizelge 7.16. Deneme reçetelerindeki kaolen yüzdeleri

| Reçete Adı | Kaolen 1 | Kaolen 2 | Kaolen 3 | Kaolen 4 | Kaolen 5 | Kaolen 6 |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1A | 20 | - | - | - | - | - |
| 2B | 10 | 10 | - | - | - | - |
| 3A | 15 | - | 5 | - | - | - |
| 3B | 10 | - | 10 | - | - | - |
| 3C | - | - | 20 | - | - | - |
| 4A | 15 | - | - | 5 | - | - |
| 4B | 10 | - | - | 10 | - | - |
| 4C | - | - | - | 20 | - | - |
| 4AA | - | 15 | - | 5 | - | - |
| 4BB | - | 10 | - | 10 | - | - |
| 5A | 15 | - | - | - | 5 | - |
| 5B | 10 | - | - | - | 10 | - |
| 5C | - | - | - | - | 20 | - |
| 6A | 15 | - | - | - | - | 5 |
| 6B | 10 | - | - | - | - | 10 |
| 6C | - | - | - | - | - | 20 |

Hazırlanan çamurlar 1810 gr/lt yoğunluk, 110⁰ gallenkamp tiksotropi değerine ayarlanmıştır. Çamur numuneleri basınç altında kalınlık aldırma metodu ile incelenmiştir. Hammaddelerin bireysel özellikleri Bölüm 7.1’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu özellikler, kullanıldıkları bünyelerde de kendisini göstermiştir. Öncelikle hazırlanan çamur numunelerinin tane boyutları incelenmiştir. 1 µm’nin altındaki tanelerin yüzdesi Şekil 7.58’de görülmektedir.



Şekil 7.58. İri kaolenlerin ilavesiyle 1 µm’nin altındaki tanelerin yüzdesinin değişimi

Burada beklendiği gibi iri taneli kaolenlerin ilavesiyle 1 µm’nin altındaki tanelerin yüzdesi belirgin bir şekilde azalmıştır. İri kaolenler içinde, tane boyut ölçüm sonuçlarına göre, en iri tane boyutuna sahip olan Kaolen 3 ve en ince tane boyutuna sahip olan ise Kaolen 6’dır. Ancak sonuçlar incelendiğinde Kaolen 6 ilavesinin, Kaolen 3 ilavesi kadar 1 µm’nin altındaki tanelerin yüzdesini etkilediği görülmüştür. Bunun nedeni tek başına hammaddeler için çalışılan özellikler kullanılarak incelendiğinde, Kaolen 6 ve Kaolen 3’ün d₅₀ tane boyutları farklı olmasına rağmen, BET yüzey alanı ölçüm sonuçlarına göre, spesifik yüzey alanlarının yakın olduğu görülmüştür. Bu iki kaolenin en belirgin farkı, partikül şeklindedir. Şekil 7.9’da görüldüğü gibi, Kaolen 3 yüksek aspekt oranına sahipken,

Kaolen 6'nın aspekt oranı düşüktür. Bu nedenle, tek başına hammaddelerin sedimentasyon yöntemi ile tane boyutunun ölçümü esnasında, partikül şekil faktörüne bağlı olarak çökme davranışında değişiklik yaşandığı düşünülmüştür.

Çamur numunelerinin reolojik özellikleri ve döküm özellikleri incelendiğinde de Kaolen 6 ve Kaolen 3'ün benzer bazı özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Çamur numunelerine ait reolojik ölçüm sonuçları Çizelge 7.17'de görülmektedir.

Çizelge 7.17. İri kaolenlerin kullanıldığı çamurlarda reolojik ölçüm sonuçları

| Reçete Adı | Brookfield (cp) | Yoğunluk (gr/lt) | Gallenkamp Tikotropisi (°) | pH | Silikat sarfiyatı (%) |
|------------|-----------------|------------------|----------------------------|------|-----------------------|
| 1A | 525 | 1810 | 110 | 8,64 | 0,27 |
| 2B | 635 | 1810 | 110 | 8,4 | 0,26 |
| 3A | 600 | 1810 | 110 | 8,17 | 0,24 |
| 3B | 870 | 1810 | 110 | 8,37 | 0,24 |
| 3C | 1150* | 1810 | 185 | 8,05 | 0,18 |
| 3C" | 710 | 1762 | 110 | 8,03 | 0,18 |
| 4A | 520 | 1810 | 110 | 8,39 | 0,21 |
| 4B | 530 | 1810 | 110 | 8,28 | 0,21 |
| 4C | 750 | 1810 | 110 | 8,14 | 0,20 |
| 4AA | 650 | 1810 | 110 | 8,16 | 0,20 |
| 4BB | 625 | 1810 | 110 | 8,11 | 0,14 |
| 5A | 550 | 1810 | 110 | 8,38 | 0,18 |
| 5B | 615 | 1810 | 110 | 8,31 | 0,14 |
| 5C | 875 | 1810 | 110 | 8,12 | 0,14 |
| 6A | 525 | 1810 | 110 | 8,4 | 0,191 |
| 6B | 600 | 1810 | 110 | 8 | 0,157 |
| 6C | 800* | 1810 | 170 | 7,8 | 0,077 |
| 6C" | 525 | 1778 | 110 | 7,8 | 0,077 |

*Deflokulant ilavesi tiksotropiyi düşüremediği için, bir sonraki adımda çamurun yoğunluğu azaltılmıştır.

Elde edilen sonuçlarda yoğunluk ve tiksotropinin sabit kaldığı koşullarda tane boyutu arttıkça, Brookfield viskozitenin arttığı gözlenmiştir.

Önceki bölümlerde çamurların tane boyutu arttıkça, yüksek kayma oranlarında dilatantlığa doğru kaydığı ve viskozitelerinin artması nedeniyle, katı konsantrasyonlarını düşürme ihtiyacı doğduğu tartışılmıştır. Dinger'a [7], göre iri tane boyutuna sahip sistemlerde partiküller arasındaki boşluklar daha büyük olduğu için, sistemdeki suyun çoğunluğu bu partiküller arası boşlukları doldurmak için kullanılır. Bu durumda, yüksek kayma oranlarında, genleşme ve boşlukları doldurmak için sistemdeki su yetersiz kaldığından akışkanlık azalır. Yoğun paketleme dağılamadığı için, partiküller birbiri üzerinde kaymaya imkan bulamaz. Bu nedenle tane boyutu arttıkça su ilavesi ihtiyacı doğmaktadır.

Lopez ve arkadaşlarına [68] göre, kolloidlerin var olduğu ince taneli sistemlerde, ilave kimyasal katkıların etkisi ile porozitede hafif bir artış gözlenir. Bu da demektir ki partikül tane boyutu incelendiğinde istenen proses vizkozitesini yakalamak için katı konsantrasyonu artırılmalıdır. Ancak, diğer çalışmalarda tane boyutu arttıkça tanelerin birbirine yaklaşmasının zorlaşması nedeniyle daha yüksek porozite içerdiği belirtildiği için, bu yorum diğerleriyle çelişmektedir.

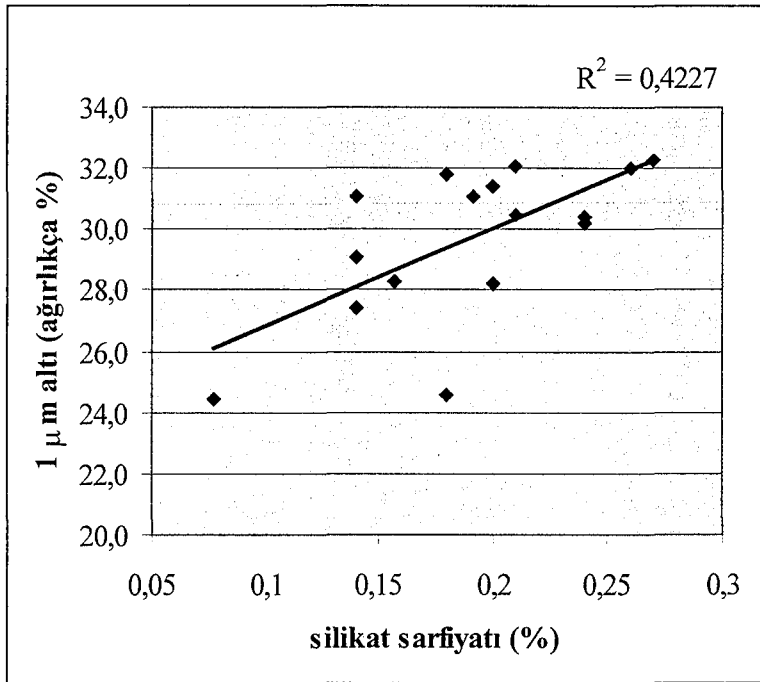
Reed'e [15] göre eğer iyi paketlenme yok ise, partiküller arasındaki boşluklar fazla olacak, sıvının büyük bir kısmı boşlukları dolduracak ve boşlukların dışında kalan su hacmi az olacaktır. Böyle bir durumda, partiküller arası ayrışma mesafeleri küçük olacak, partikül-partikül etkileşimi çok yoğun ve görünür vizkozite göreceli olarak yüksek olacaktır. Bu nedenle daha az kilitlenmiş sıvıya sahip ve kolloid partikülleri içeren çamurlar, relatif olarak daha akışkan olabilir. Bu çalışmadaki bulgular Dinger [7] ve Reed'in [15] ifadeleri ile örtüşmüştür.

İri kaolenlerden olan Kaolen 4, ince kaolenlerden hem Kaolen 1 hem de Kaolen 2 ile birlikte kullanılarak incelenmiştir. Burada Kaolen 1'e göre daha iri olan Kaolen 2 ile kullanıldığında viskozitesindeki artışın daha fazla olduğu görülmektedir. Reed [15] daha geniş tane boyut dağılımı ve yüksek f_{cr}^v 'si olan çamurların vizkozitesi artan katı oranı ile daha yavaş artar. Burada Kaolen 4, ve Kaolen 1 karışımı ile Kaolen 4 ve Kaolen 2 karışımı karşılaştırıldığında Kaolen 1'in daha ince olması nedeniyle daha geniş bir tane boyut dağılımı verecektir.

Kaolen 3 ve Kaolen 6 dışındaki kaolenlerde sistemin viskozitesi artmış olsa da, 1810 gr/lt'de istenilen tiksotropi değerini veren çamurlar yapmak

mümkün olmuştur. Ancak en düşük BET spesifik yüzey alanına sahip olan Kaolen 3 ve Kaolen 6'da 1810 gr/lt'de deflokulant ilavesi çamuru yeterince akışkanlaştıramadan döndürmüştür. Bu nedenle, Bu kaolenlerin % 20 oranında tek başlarına kullanıldığı çamur bünyelerinde katı konsantrasyonları azaltılmıştır.

Ayrıca çizelgede tane boyutu arttıkça spesifik yüzey alanının azalmasına bağlı olarak silikat sarfının azaldığı gözlenmiştir. İri hammaddeler kendi içinde değerlendirildiğinde düzenli bir eğilim vardır. Ancak tüm çamurlar bir arada düşünülüp tane boyut dağılımı ve silikat sarfiyatı arasında ilişki kurulduğunda düşük korelasyon katsayısı vermektedir (Şekil 7.59). Bunun nedeni yukarıda da belirtildiği gibi, hammaddelerin tane şekli, tane boyutu ve boyut dağılımının genişliğinin etkisidir.



Şekil 7.59. Çamur tane boyut dağılımı ile silikat sarfiyatının değişimi

Çizelge 7. 18'de çamur numunelerinin döküm esnasında geçirgenlik ve paketlenme özellikleri verilmiştir.

Çizelge 7.18. Çamur numunelerinden elde edilen keklerin özellikleri

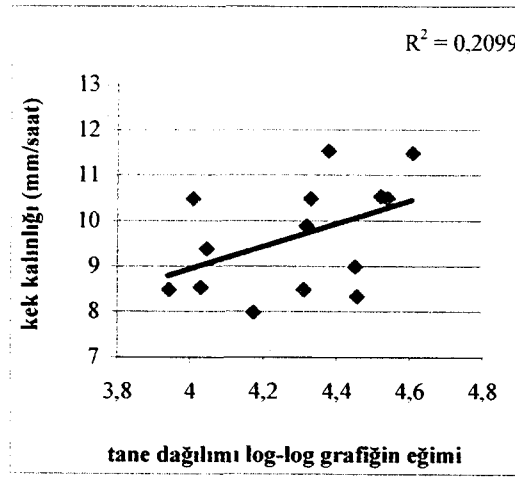
| Reçete Adı | Kek kalınlığı (mm/saat) | Yaş kek ağırlığı (gr) | Kuru kek ağırlığı (gr) | Kek rutubeti (gr) | Kek yoğunluğu (gr/cm ³) |
|------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| 1A | 8,5 | 81,05 | 66,11 | 18,43 | 1,9 |
| 2A | 8,35 | 73,94 | 60,52 | 18,14 | 1,76 |
| 3A | 8,55 | 94,99 | 76,34 | 18,95 | 2,21 |
| 3B | 10,5 | 92,08 | 74,27 | 19,34 | 1,75 |
| 3C" | 11,55 | 109,54 | 87,32 | 20,3 | 1,89 |
| 4A | 8 | 84,49 | 68,08 | 19,42 | 2,1 |
| 4B | 10,5 | 99,03 | 80,11 | 19,11 | 1,88 |
| 4C | 11,5 | 109,23 | 87,03 | 20,32 | 1,89 |
| 4AA | 9 | 87,81 | 71,9 | 18,11 | 1,94 |
| 4BB | 10,55 | 92,85 | 75,39 | 18,8 | 1,75 |
| 5A | 8,4 | 81,78 | 69,23 | 18,1 | 2,01 |
| 5B | 8,5 | 90,14 | 73,37 | 18,6 | 2,11 |
| 5C | 9,9 | 94,86 | 76,6 | 19,24 | 1,91 |
| 6A | 10,5 | 85,6 | 69,9 | 18,34 | 1,62 |
| 6B | 9,4 | 89,75 | 72,77 | 18,9 | 1,9 |
| 6C" | 11,4 | 107,3 | 85,67 | 20,2 | 1,83 |

Burada Kaolen 1 ve Kaolen 2 diğer kaolenlere göre birbirlerine daha yakın oldukları için, birlikte kullanımları da çamur geçirgenliğinde önemli bir değişiklik yapmamıştır.

Daha önce de belirtildiği gibi, Kaolen 3 en iri kaolendir. Bu kaolenin kullanımında ilginç bir sonuçla karşılaşmıştır. % 5 oranında iri olan Kaolen 3 ve %15 oranında ince olan Kaolen 1'in kombinasyonu olan 3A reçetesinde, 1 saatte

%15 oranında ince olan Kaolen 1'in kombinasyonu olan 3A reçetesinde, 1 saatte aldığı kalınlığın artmamasına rağmen, kek ağırlığının dolayısıyla paketleme yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. Benzer sonuç az miktarda da olsa, Kaolen 4 ve Kaolen 5 ilavelerinde de kendisini göstermiştir. İri kaolenlerin ilavesi % 10'a ve % 20 olduğunda partiküller arasındaki boşluklarda kilitli kalan suyun artması sonucunda, kek rutubetlerinin artma eğiliminde olduğu gözlenmiştir.

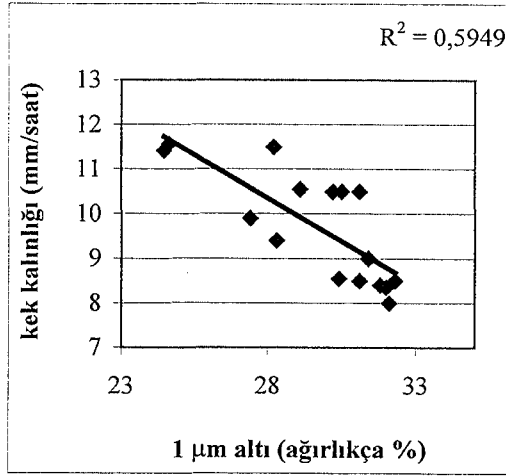
Thomas [32] hammaddelerin tane dağılımının çamur reolojisine etkisini incelerken tane boyut dağılımlarında 10 µm ve 1 µm aralığındaki değerleri log-log olarak grafiğe geçirmiş ve grafiğin eğimi ile kek kalınlığı değerleri arasında yüksek korelasyon olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmada da benzer bir değerlendirme yapılmış ancak aynı sonuç elde edilmemiştir. Thomas'ın önerdiği değerlendirme yöntemi ile sonuçlar incelendiğinde Şekil 7.60'da görülen grafik elde edilmiştir.



Şekil 7.60. PSD eğrisinin log-log grafiği eğimi ve kalınlık almanın korelasyonu

Burada Thomas'ın çalışmasının aksine, kek kalınlığı ve tane dağılımı log-log grafiği eğimi korelasyonunda oldukça düşük R^2 değeri ile elde edilmiş ve ilişki kurulamamıştır.

Bunun ardından ortalama tane boyutu ve 1 µm'nin altındaki tanelerin yüzdesi ile ilişki kurulmuştur. Sonuçlar 7.61'de görülmektedir.



Şekil 7.61. 1 µm altındaki tanelerin yüzdesi ile kalınlık almanın korelasyonu

Adkins ve arkadaşlarının da [34] belirttiği gibi tane boyutu artarken geçirgenlik hissedilir bir şekilde artmış ve kek kalınlığı da artmıştır. Ancak ideal paketleme ve geçirgenlik özelliklerini bulmak yalnızca tane boyutuna bağlı değildir. Burada diğer önemli iki özelliğin tane şekli ve tane boyut dağılımının genişliği olduğu görülmüştür.

Çizelge 7. 19'da diğer döküm özellikleri verilmiştir. İri kaolenlerin ilavesi % 20 olduğunda mukavemet değeri azalmıştır. Bölüm 7.2.2.2'de de belirtildiği gibi son yıllarda büyük ve kompleks şekilli ürünlerin üretimi artmakta ve mukavemet özelliği önemli hale gelmektedir. Mukavemet için standart bir değer bulunmazken, pratik uygulama sonuçlarına göre, mukavemet değerinin 28 kg/cm²'nin altına düşürülmemesi esas alınmaktadır.

Paketleme davranışına bağlı olarak, kuruma küçülmesinin de azaldığı gözlenmiştir. Adkins ve arkadaşlarının [34] da belirttiği gibi partikül boyutu arttıkça plastiklik suyu ve küçülme azalır.

Toplam küçülme değerleri, kuruma küçülmesindeki azalmadan etkilenmiş, iri kaolenlerin kullanımında azalmıştır.

Sonuç olarak, iri kaolenlerin ilavesi ile kalınlık değeri % 40-50 artmasına rağmen, döküm kekinin özellikleri olumsuz etkilenmiştir. Dinger [7] geçirgenliği artırmak için yapılan iri partiküllerin ilavesi plastikliği geliştirmediğini hatta dilatantlığı arttırdığını, aynı spesifik yoğunlukta PSD'nın artması IPS'yi düşürdüğünü belirtmiştir.

Çizelge 7.19. Çamur numunelerinden elde edilen keklerin özellikleri

| Reçete Adı | Mukav. (kg/cm ²) | Kuru küç. (%) | Toplam küç. (%) |
|------------|---------------------------------|------------------|--------------------|
| 1A | 30,3 | 2,7 | 10,9 |
| 2A | 31,2 | 2,9 | 10,9 |
| | | | |
| 3A | 31,1 | 2,7 | 10,6 |
| 3B | 31,3 | 2,5 | 10,8 |
| 3C" | 27,4 | 2 | 10,4 |
| | | | |
| 4A | 30 | 2,7 | 10,9 |
| 4B | 27,2 | 2,4 | 10,9 |
| 4C | 28,9 | 2,4 | 11,1 |
| | | | |
| 4AA | 31,9 | 2,4 | 11,1 |
| 4BB | 30,6 | 2,8 | 11,1 |
| | | | |
| 5A | 30,1 | 2,8 | 10,9 |
| 5B | 31,2 | 2,8 | 10,8 |
| 5C | 31 | 2,6 | 10,6 |
| | | | |
| 6A | 30 | 2,6 | 10,8 |
| 6B | 31,4 | 2,6 | 10,8 |
| 6C" | 27,6 | 2,1 | 10,3 |

Sonuçta,

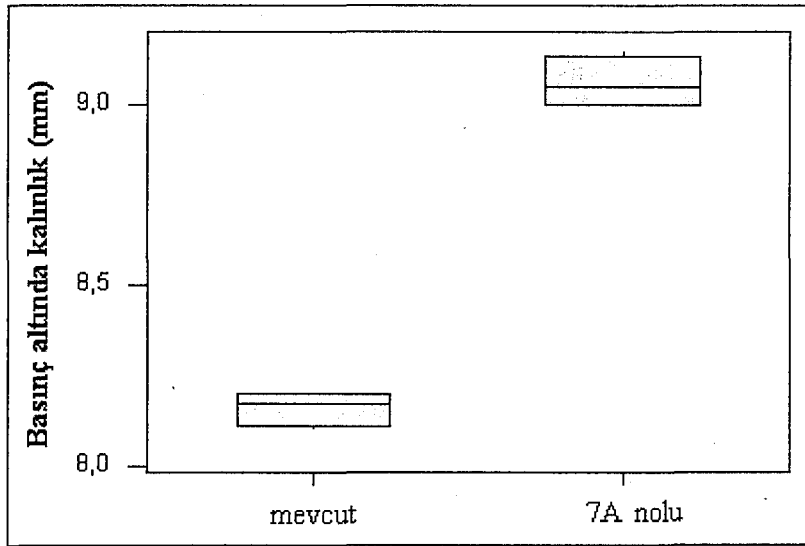
- Yüzey alanı azaldığı için silikat sarfiyatları azalmıştır.
- Partiküller birbirlerine çok yaklaşmadığı için, paketleme yoğunlukları düşmüş, oluşan boşluklarda suyun hapsolmesi nedeniyle döküm rutubeti artmıştır. Yine aynı sebeple dökümden sonra ele alınan kekin kolay dağıldığı ve deforme olduğu görülmüştür.

- Bunlara bağı olarak, iri kaolenlerle yapılan çamurlardan elde edilen dökümler mukavemetsiz ve özsüzdür.
- Aynı zamanda da mukavemet değerlerinde bir miktar azalma gözlenmiştir.

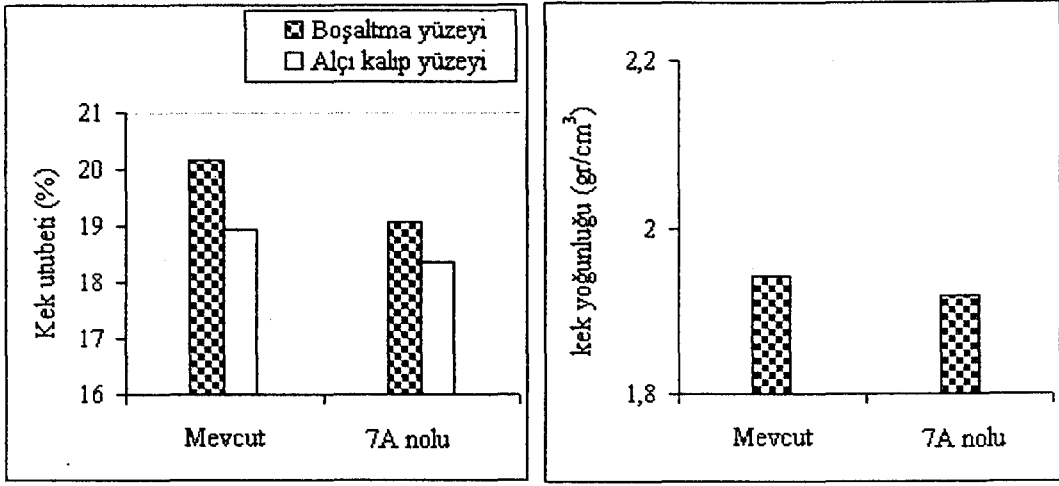
Bu gözlemlerin ardından, paketlemeyi güçlendirmek amacıyla, farklı tane boyutu özelliklerine sahip 4 kaolenden, en ince olan en fazla kullanılarak Çizelge 7.20’de verilen reçete hazırlanarak incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 7.62, 7.63 ve 7.64’de görülmektedir.

Çizelge 7.20. 4 çeşit kaolen kullanılarak yapılan 7A deneme reçetesi

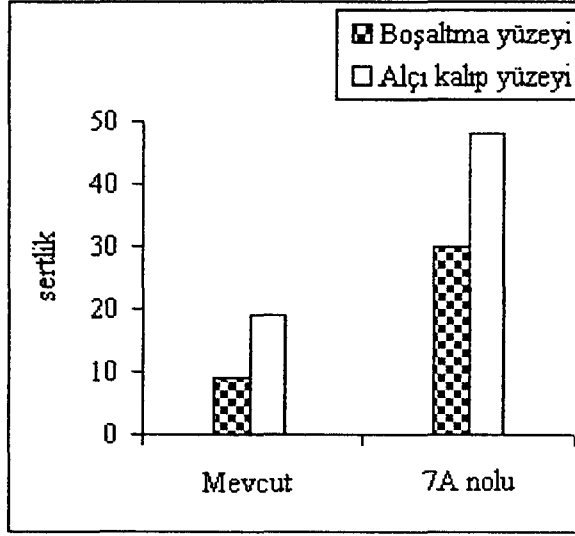
| Reçete adı | Kaolen 1 | Kaolen 2 | Kaolen 3 | Kaolen 4 | Kaolen 5 | Kaolen 6 | Toplam kaolen |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------------|
| 7A | - | 8 | 3 | 4 | - | 5 | 20 |



Şekil 7.62. 7A nolu çamur basınç altında kek kalınlığı

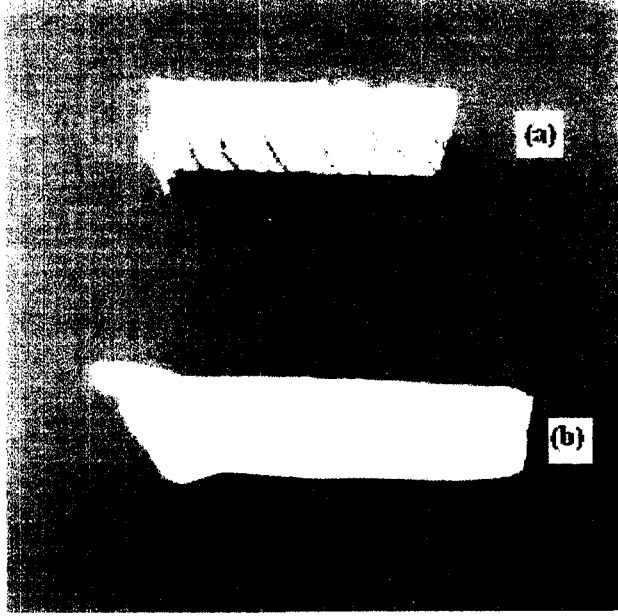


Şekil 7.63. 7A nolu çamur basınç altında kek rutubeti ve yoğunluğu



Şekil 7.64. 7A nolu çamurun sertliği (kek sertliği, çanak kalınlığı yöntemi ile elde edilen kekten ölçülmüştür.)

Farklı tane boyutlarının kombine edilerek hazırlandığı 14 nolu çamur önceki çalışmalara göre oldukça farklı kek yapısı vermiştir. Döküm kek kalınlığının ve sertliğinin yüksek, iç-dış rutubet farkının düşük olması nedeniyle çamur ideal gibi görünebilir. Ancak sisteme ilave edilen iri hammaddeler plastikliği oldukça olumsuz etkilemiş ve özsüz bir çamur haline getirmiştir. Şekil 7.65'de, dökümün boşaltılmasından 90 dakika sonra kesilen kek parçaları görülmektedir.



Şekil 7.65. (a) İri tane boyutunda hammaddeler kullanılarak yapılan çamur
(b) 1790 gr/lt'de, 1,5 mmol/lt Ca^{++} içeren, 108 tiksotropideki çamur

Şekillendirme prosesinde, dökümden sonra yapılan rötüş, kesme ve delme işlemleri, üretilen koda bağlı olarak 120-150 dakika sürmektedir. Çamurda plastikliğin kaybolması sonucunda döküm firelerinin kontrolsüz bir biçimde artması kaçınılmazdır.

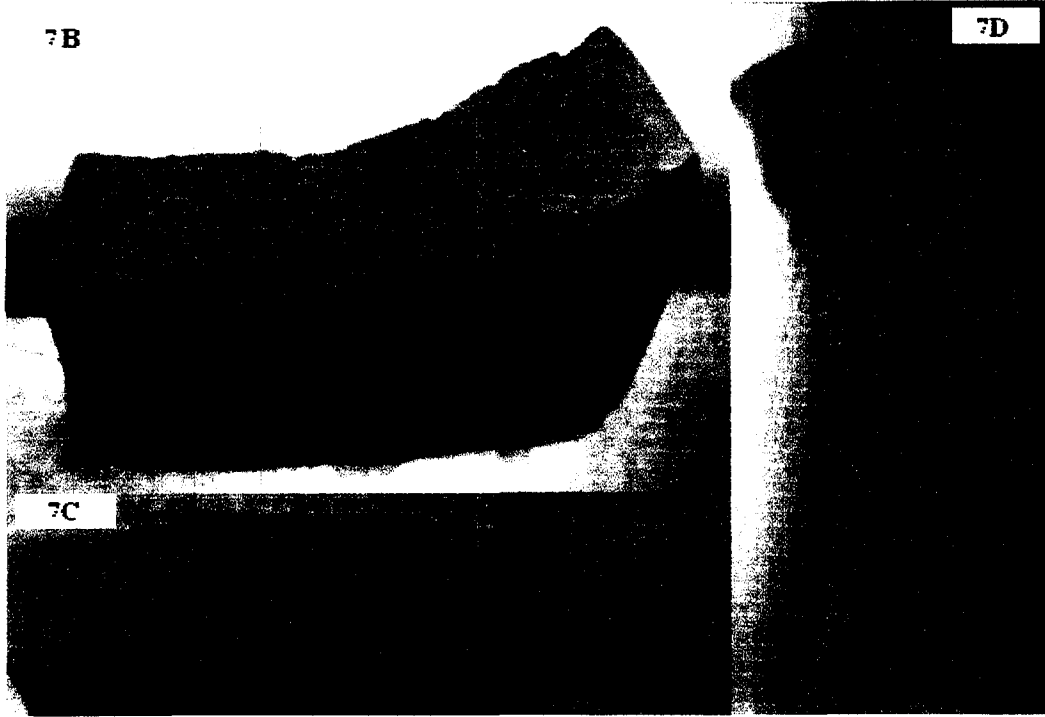
7.2.3.2. İri kaolenlerin ilavesi durumunda kil içeriğinin etkileri

Çalışmanın bu aşamasında tane boyutunun artması sonucunda, geçirgenlikteki artış avantajını değerlendirebilmek amacıyla, en ince tane boyutuna ve yüksek organik içeriğine sahip olması nedeniyle 7A reçetesinde Kil 1 kullanımının artırıldığı reçeteler denenmiştir (Çizelge 7. 21).

Çizelge 7.21. İri kaolenler varlığında kil oranlarının değiştirildiği deneme reçeteleri

| Reçete adı | Kil 1 | Kil 2 | Kil 3 | Kaolen 2 | Kaolen 3 | Kaolen 4 | Kaolen 6 |
|------------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|
| 7A | 10 | 10 | 10 | 8 | 3 | 4 | 5 |
| 7B | 20 | 5 | 5 | 8 | 3 | 4 | 5 |
| 7C | 30 | - | - | 8 | 3 | 4 | 5 |
| 7D | 15 | 10 | 10 | 8 | 3 | 4 | - |

Şekil 7.66'de bu çamurlardan elde edilen dökümlerin boşaltılmadan 90 dakika sonra kesilen kek parçaları görülmektedir. Burada Şekil 7.65'de görülen 7A ile mukayese edildiğinde özlülüğün bir miktar artmasına rağmen, Kil'in %30 oranında kullanıldığı 7C reçetesinde hala gevrekliğin devam ettiği gözlenmektedir.



Şekil 7.66. Boşaltılmadan 90 dakika sonra kesilen kek parçaları

Çamurlara ait diğer özellikler Çizelge 7.22 ve 7.23 'de görülmektedir.

Çizelge 7.22. İri kaolenler varlığında kil oranlarının değiştirildiği deneme reçetelerinin reolojik özellikleri

| Reçete Adı | Brookfield (cp) | Yoğunluk (gr/lt) | Gallenkamp Tikotropisi (°) | pH | Silikat sarfiyatı (%) |
|------------|-----------------|------------------|----------------------------|------|-----------------------|
| 7A | 625 | 1810 | 110 | 8,31 | 0,19 |
| 7B | 590 | 1810 | 110 | 8,25 | 0,19 |
| 7C | 525 | 1810 | 110 | 8,34 | 0,2 |
| 7D | 530 | 1810 | 110 | 8,1 | 0,22 |

Çizelge 7.23. İri kaolenler varlığında kil oranlarının değiştirildiği deneme reçetelerinden elde edilen keklerin özellikleri

| Reçete Adı | Kek kalınlığı (mm) | Yaş kek ağırlığı (gr) | Kuru kek ağırlığı (gr) | Kek rutubeti (gr) | Kek yoğunluğu (gr/cm ³) |
|------------|--------------------|-----------------------|------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| 7A | 9,05 | 87,52 | 70,84 | 19,02 | 1,91 |
| 7B | 8,42 | 85,53 | 69,71 | 18,50 | 2,02 |
| 7C | 8,25 | 92,18 | 75,40 | 18,20 | 2,23 |
| 7D | 8,45 | 82,41 | 67,53 | 18,06 | 1,95 |

Çamur özellikleri incelendiğinde viskozite, kek rutubeti ve kek yoğunluğu özellikleri Bölüm 7.2.3.1'deki gibi sonuçlandığı görülmüştür. Burada tane boyutu incelidikçe silikat sarfiyatının artmamasının nedeni Kil 1'in kendi içinde mevcut olan yüksek deflokulant içeriği nedeniyledir.

Kek özellikleri incelendiğinde, plastisitenin 7A'ya göre daha iyi olmasına rağmen, yeterli plastisiteye sahip olamayan 7C reçetesinin kek kalınlığı iri kaolen ilavesi yapılmayan mevcut reçetenin kek kalınlığına düşmüştür. 7C reçetesinde paketleme davranışının gelişmiş ve kek yoğunluğunun artmış olduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak, iri kaolenlerin ilavesi plastisiteyi olumsuz etkilemekte, koloidal killerin ilavesi bu etkiyi azaltmakta ancak yeterli olmamaktadır. Aynı zamanda geçirgenlik azalarak kek kalınlığı da azalmaktadır.

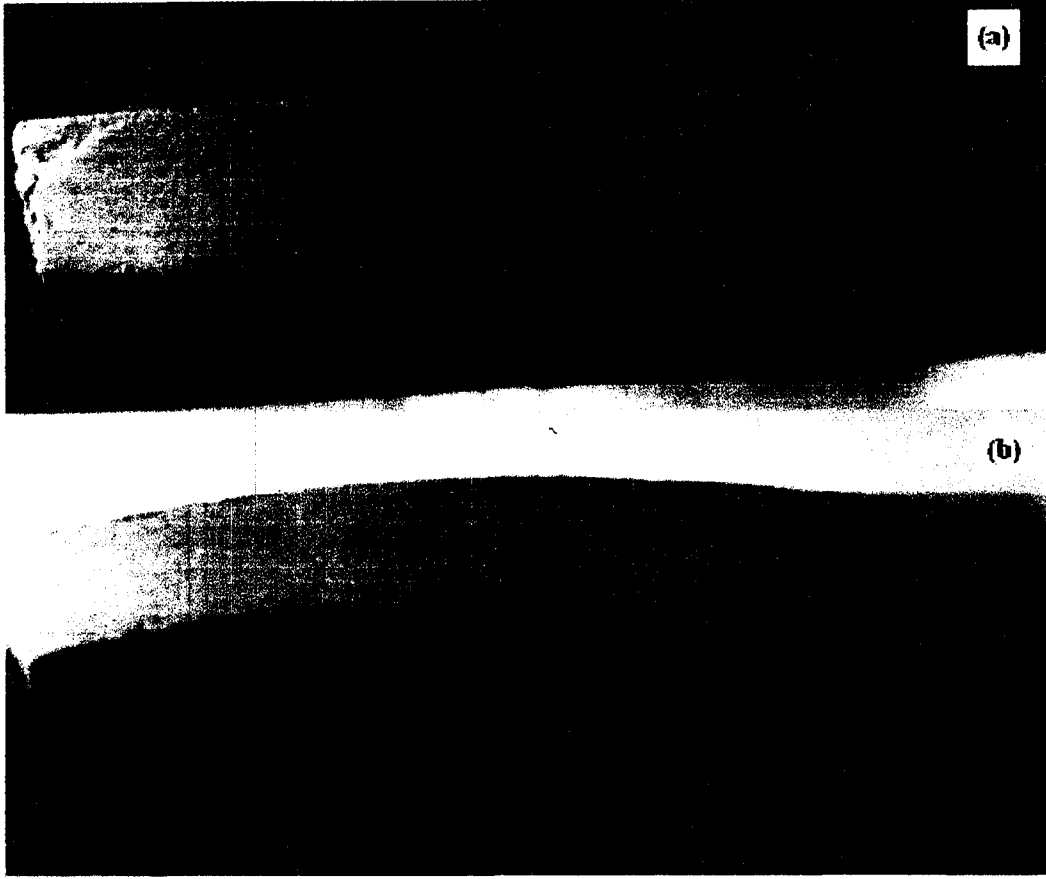
7.2.4. Ca⁺⁺ varlığında iri kaolenlerin ilavesi

Daha önceki bölümlerde ayrı ayrı incelenen +2 değerlikli katyon ilavesi ve iri kaolenlerin ilavesi bu bölümde birleştirilmiş, her ikisinin avantajını birlikte kullanarak daha iyi sonuç elde etmek amaçlanmıştır.

Çizelge 7.20'de görülen, döküm ve geçirgenlik özellikleri iyi olan ancak özsüz olduğu gözlenen 7A reçetesi esas alınmıştır.

7.2.2.3 bölümünde üretim denemelerinde olumlu sonuçların gözlemlendiği koşullarda, 1,5 mmol/ lt Ca⁺⁺ ilavesi ile 1790 gr/lt, 108 tiksotropi değerlerinde çamur hazırlanarak plastisite özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 7.67'de

görülmektedir. Burada Ca^{++} ilavesi yapılan çamur Şekil 7.65’de görülen ilavesiz 7A nolu çamur görüntüsü ile mukayese edildiğinde bir miktar yol kat ettiği görülmektedir. Ancak bu gevreklik hala çamurun üretilebilirliğini engellemektedir.



Şekil 7.67. (a) Ca^{++} ilavesi ile hazırlanan, iri kaolenleri içeren çamur
(b) Mevcut çamur

Görüldüğü gibi Ca^{++} ilavesi, iri kaolenlerin az miktarda ancak yeterli olmayan bir katkı sağlamaktadır. Rossington ve Carty [6, 51] +2 değerlikli katyon ilavesi sonucunda oluşan çekici güçlerin, özellikle kolloidal taneler üzerinde baskın olduğunu belirtmişlerdir. Kolloidal taneler, flokulasyona bağlı olarak jel formunda yapılar oluştururlar. Bu nedenle deflokule olmuş süspansiyonların davranışının tersine, flokule olmuş süspansiyonlardaki kolloidal taneler su ile birlikte akmazlar ve jel yapı tarafından hızla bağlanarak hareketsiz hale getirilirler.

Aynı zaman da Dinger [7] Ca^{++} ilavelerinin, ince veya kolloidal tanelerin yoğun olduğu sistemlerde daha etkin olduğunu belirtmiştir.

8. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Seramik sağlık gereçleri üretiminde kullanılan döküm çamurunun plastisite, döküm hızı ve boşalma davranışlarını optimize etmek ve ideal üretim koşullarını sağlayacak döküm çamuru elde etmek amacıyla yürütülen bu çalışmada öncelikle mevcut ve alternatif hammaddeler incelenerek karakterize edilmiştir.

Kullanılan toplam 9 adet hammaddenin temelde en belirgin farklılıkları tane boyut dağılımları ve tane şekilleridir. Tane yapısına bağlı olarak, reolojik özellikleri ve döküm özelliklerinin de farklı olduğu görülmüştür. Hammaddelerden Kil 1 diğer killere göre, çok daha ince tane boyutu ve yüksek organik içeriği nedeniyle düşük kek geçirgenliği ve yüksek plastisiteye sahiptir. İncelenen 6 adet kaolenin özellikleri farklı olmasına rağmen, ince (Kaolen 1 ve 2) ve iri (Kaolen 3, 4, 5 ve 6) kaolenler olmak üzere iki gruptur. İri kaolenlerin sahip oldukları hidrodinamik şekil faktörleri reolojik özelliklerini etkilemiş ve dilatant yapılar gözlenmiştir.

Çamur geliştirme çalışmalarının başında mevcut döküm çamurunda döküm süreci incelenmiştir. Deflokulasyon Na_2CO_3 varlığında, Na-silikat kullanılarak yapılmakta, flokulant veya farklı filtrasyon malzemeleri kullanılmamaktadır. Çamurun, alçı kalıpta saatte 7-7,8 mm kalınlık alma özelliğine sahip olduğu görülmüştür. Döküm süreci incelendiğinde ise 50-55. dakikalarda çamurdan alçı kalıba su geçişinin yok denecek kadar azaldığı görülmüştür. Bu süreden sonra devam eden kalınlık alma sürecinde, kekin önceki oluşan kısmı kalıp gibi davranarak su emmekte ve rutubetini başlangıca göre artırmaktadır. Döküm süreci sonunda kekin boşaltma yüzeyi ve alçı kalıp yüzeyi arasında % 0,6-1 arasında rutubet farklılıkları olduğu gözlenmiştir.

+2 değerlikli katyonların döküm çamuruna ilavesi yoluyla, ince killerin flokülasyonu sağlanarak, geçirgenlik özelliği geliştirilmeye çalışılmıştır. Ortama 2 değerlikli katyon sağlamak amacıyla kullanılan, çözünür tuzlardan, Ca^{++} iyonunun daha iyi sonuçlar vermesi ve yüksek çözünürlüğü nedeniyle CaCl_2 kullanımının daha uygun olduğu görülmüştür. Ca^{++} ilavesi yüksek katı konsantrasyonunda kullanıldığında, döküm hızını artırmasına rağmen, yüksek viskozitesi nedeniyle boşaltma problemlerine yol açmıştır. Düşük katı konsantrasyonunda Ca^{++} ilavesi, döküm hızı üzerinde daha etkili olmuş, ideal tiksotropisi yakalandığında boşalma problemi olmayan, üretim çamuruna göre daha homojen yapıda döküm kekleri

elde edilmiştir. Artan katyon konsantrasyonuna bağlı olarak, döküm hızının artmaya devam ettiği ve 1,5 mmol/l'te sabit kaldığı görülmüştür. Zeta potansiyeli ve jelleşme eğrileri ölçüm sonuçlarına göre ideal Ca^{++} miktarının 1,5 mmol/l olduğu, bundan sonraki ilavelerde kritik koagülasyon konsantrasyonunun aşıldığı tespit edilmiştir.

Düşük yoğunluktaki çamura 2 değerlikli katyonların ilavesiyle boşaltma yüzeyi kalitesini bozmadan yüksek döküm hızları elde etmenin mümkün olduğu görülmüştür. Ayrıca boşaltma sonrası kalıpta bekleme süresi %50'ye varan oranlarda azaltılabilmektedir. Döküm tezgahında yapılan üretim denemelerinde kalınlık alma süresinin % 18, sertleştirme süresinin %20 oranında azaltıldığı görülmüştür. Buradaki en önemli avantaj plastiklikten ödün vermeden, hatta daha fazla geliştirilerek döküm hızı artışının sağlanabilmesidir.

Sonuç olarak, klasik döküm sistemlerinde vardiyada 2 kez dökülemeyen kodların dökülebilmesini ve 2 kez dökülebilenlerin kodlardan elverişli olanların vardiyada 3 kez dökülebilmesini sağlamasıdır. Klasik döküm sistemlerinde vardiyadaki döküm sayısının artırılmadığı durumlardaki avantajı ise, ürünlerin rötüş işlemleri için işçiliğe daha fazla süre ayrılması ve işçiliğe bağlı üretim hatalarının azalmasıdır.

İri tane boyutuna sahip kaolenlerin ilavesi ile kalınlık değeri % 40-50 artmasına rağmen, döküm keki özellikleri olumsuz etkilenmiştir. Geçirgenliği artırmak için yapılan iri partiküllerin ilavesi plastikliği azaltmıştır. İri tane boyutu ve yüksek aspekt oranlarıyla sahip oldukları hidrodinamik şekil faktörü nedeniyle reolojik özellikler üzerinde etkili olmuş, bazı deneylerde dilatantlığı artırarak katı konsantrasyonu düşürme ihtiyacı doğurmuştur. İri kaolenlerle yapılan çamurlardan elde edilen dökümlerde paketlemenin kolay dağıldığı, dökümden sonra ele alınan keklerin deforme olduğu görülmüştür. İri kaolenlerin kullanımından elde edilen keklerin plastisitesindeki azalmayı tolere etmek ve geçirgenlik artışını avantaj haline getirebilmek için, kil fraksiyonunda ince taneli ve plastik özelliğe sahip Kil 1'in miktarı artırılarak denenmiştir. Ancak hem geçirgenliğin azalması sonucunda döküm hızı eski haline dönmüş hem de plastisite yeterince gelişmemiştir. İri kaolenlerin miktarı aynı olmasına rağmen, Kil 1 kullanım oranının artmasıyla geçirgenliğin azalması, 1 mikron altındaki tanelerin geçirgenlik üzerinde ne kadar önemli rol oynadığını göstermiştir.

Aynı amaçla iri kaolenlerin kullanımı ile birlikte Ca^{++} ilavesi denenmiştir. Burada da plastisitenin bir miktar artmasına rağmen, hala üretim prosesinde kullanılmaya elverişli olabilecek ölçüde olmadığı görülmüştür.

Burada, döküm çamurunda mevcut ilave sistemleriyle iri kaolenlerin kullanımının mümkün olmadığı görülmüştür. Bu kaolenlerin kullanılabilmesi için, geçirgenlik özelliğini koruyarak, iri taneler üzerinde etkili olabilen ve bu yolla plastisiteyi artıran kimyasal katkıları geliştirilmelidir.

Bu çalışmada Ca^{++} ilavesiyle ince tanelerin flokulasyonu sağlanarak, kek geçirgenliği artırılmıştır. Bu çamurun kullanıldığı proseslerde, yarı ürün kurutma hızlarının artırılarak, proseslerin hızlanması ve enerjinin daha verimli kullanılmasına katkıda bulunması beklenmektedir. Bünyedeki geçirgenliğin artırılması sonucunda, iç bölgeden yüzeye su transferi hızı artacak, bu sayede iç ve dış bölge arasındaki küçülme farklılıklarına bağlı stres oluşumu engellenecektir.

Plastisite ve diğer döküm özellikleri değişmeden geçirgenliğin artırılması, basınçlı döküm sistemlerinde büyük avantajlar sağlayacağı için, bu alanda çalışma yapılmalıdır.

Çalışmada, plastisite özelliği görsel olarak incelenmiştir. Plastisite özelliğinin ölçülebilmesi için uygun bir yöntem geliştirilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] DPT: 2552 – öik: 568, *Sekizinci beş yıllık kalkınma planı*, taş ve toprağa dayalı ürünler sanayii özel ihtisas komisyonu raporu (seramik kaplama malzemeleri, seramik sağlık gereçleri, teknik seramik (2001).
- [2] *Castling slip control*, WBB, Technical advice note (1991).
- [3] HANCOCK, P., *The use of special slips in the sanitaryware industry*, Ceram, England
- [4] BOUGHER, A.K., ETHERIDGE, M.D. ve LOMBARDO, C.A., *A preliminary investigation of sanitary ware slip and influencing factors for a pressure cast system*, Ceram. Eng. Sci. Proc. **17 (1)**, 40-46 (1996).
- [5] JIAO, D. ve SHARMA, M.M., *Mechanism of cake buildup in crossflow filtration of colloidal suspensions*, Journal of colloid and interface science, 162, 454-462 (1994).
- [6] KATHERINE, R., ROSSINGTON, K.R. ve CARTY, W.M., *The effects of ionic concentration on the viscosity of clay based suspension*, Science of Whitewares II, 199-211 (2000).
- [7] DINGER, D.R. ve FUNK, J.E., *Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing*, Kluwer Academic Publishers (1994).
- [8] CARTY, W.M. ve SENAPATI, U., *Porcelain-raw materials processing, phase evolution and mechanical behavior*, J.Am.Ceram.Soc., **81 (1)**, 3-20 (1998).
- [9] CIAUSEN, J. ve FISH, R., *Successfully drying sanitaryware: important considerations*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **16 (3)**, 55-60, (1995).
- [10] KLEIN, G., *Pressure casting of ceramics*, Supplement to interceram, 46, (1997).
- [11] SINGER, F. ve SINGER, S., *Industrial Ceramics*, Chapman and Hall, (1979).
- [12] ECC ürün kataloğu.
- [13] KERR, P.F., *A decade of research on the nature of clay*, The Edward Orton, Jr., Memorial Lecture, American Ceramic Society, New Orleans La., March 30 (1938).
- [14] KINGERY, W.D., BOWEN, H.K. ve UHLMANN, D.R., "Introduction to Ceramics", Wiley-Interscience Publication, Second Edition, Canada, (1976).
- [15] REED, J.S., *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, Alfred University, New York, 382 (1988).

- [16] BOUGHER, A.K., *Redeveloping a sanitaryware formula for optimum performance*, Ceram.Eng.Sci.Proc., **15 (1)**, 69-76 (1994).
- [17] <http://science.ankara.edu.tr/~sozeri/analiz-metodlari.doc>
- [18] CULLITY, B.D., "X- ışınlarının difraksiyonu", Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul, Gümüşsuyu, (1966).
- [19] <http://sozluk.sourtimes.org/show.asp?t=icp>
- [20] <http://www.merkeziLab.metu.edu.tr/rd/trk/anasayfa/cihazlar/s/eepk.php>
- [21] VOUILLEMET, M., *The characterization of raw materials for the sanitaryware industry*, Ceramicaacta **13**, N.1-2, 26-40 (2001).
- [22] www.linseis.com
- [23] Dictionary of Scientific and Technical Terms, Third Ed., McGraw Hill Book Company, N.Y., (1984).
- [24] WEBB, P., *Interpretation of particle size reported by different analytical techniques*, <http://www.micromeritics.com/products/article/interpretation.aspx>
- [25] RAWLE, A., *Basic principles of particle size analysis*, <http://www.malvern.co.uk>
- [26] DINGER, R.D., Ceramic processing e-zine, **3 (2)**, 2004. www.DingerCeramics.com ,
- [27] WARD-SMITH, R.S. ve WEDD, M.W., *Obtaining particulate shape information using low angle laser light scattering*, <http://www.malvern.co.uk>
- [28] Old Hickory, Clay Company, ürün kataloğu.
- [29] GLASSON, N.P. ve STOCKLEY, D.J., *The impact of NSC kaolin on traditional and pressure casting vitreous sanitaryware*, ECC International.
- [30] KELLY, J.W., *Corralation of physical properties of casting kaolins*, Ceram. Eng. Sci. Proc. **15 (1)**, 53-68 (1994).
- [31] ŞAKAR-DELIÖRMANLI, A. ve YAYLA, Z., *Effect of calcium hydroxide on slip casting behaviour*, Applied Caly Science, **24**, 237-243 (2004).
- [32] LANDON, T.E. ve THOMAS, R.J., *Physical properties of commercial casting slips*, H.C. Spinks Clay Company.
- [33] ELZEA, J., BRUNS, J. ve RICE, S., *Mineralogy of Ceramic Grade Kaolins from the Southeastern United States*, Science of Whitewares II, 77-91 (2000).

- [34] ADKINS, T., DAVIS, J., MANNING, C., PHILLIPS, M. ve SARE, J., *Kaolin particle size distribution effects on whitewares related performance properties*, Science of Whitewares II, 121-130 (2000).
- [35] CHARTY, W.M. ve ROSSINGTON, K.R., *Plasticity revisited*, Science of Whitewares II, 228-229 (2000).
- [36] WBB firması çalışma raporları, *Notes on rheology of sanitaryware casting slips*, (2000).
- [37] DINGER, D.R., *Rheology for ceramist*, (2002).
- [38] LEWIS, J.A., *Colloidal processing of ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, **83 (10)**, 2341-2359 (2000)
- [39] KARA, F., *Reoloji ders notları*
- [40] ÇELİK, M.S. ve ERSOY, B., *Mineral nanoparticles: electrokinetics*, Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, 1991-2005 (2004)
- [41] <http://www.rtvanderbilt.com/VEEGUM%20Presentation%20Pt1.pdf>
- [42] HACKLEY, V., *Ceramic Manufacturing Program*, NIST Particle Characterization Laboratories, (2003).
- [43] CHARTY, W.M., *Rheology of Aqueous Clay Suspensions*, May (2001).
- [44] KRAUSE, W., BECK, H.P. ve WAGNER, H., *Increasing the plasticity of ceramic bodies with organic cations*, Ceramic Forum International, Ber. DKG **76 (12)**, 33-43 (1999).
- [45] DINGER, R.D., *Ceramic Processing E-zine*, **2 (1)** (2003). www.DingerCeramics.com
- [46] DINGER, R.D., *Ceramic Processing E-zine*, **1 (1)** (2003). www.DingerCeramics.com
- [47] GALASSI, C., COSTA, A.L. ve POZZI, P., *Influence of ionic environment and pH on the electrokinetic properties of ball calys*, Clays and Clay minerals, **49 (3)**, 263-269 (2001).
- [48] CARTY, W., ROSSINGTON, K.R. ve SENEPATI, U., *A critical review of dispersant for whiteware applications*, Science of Whitewares II, 155-167 (2000).
- [49] PHELPS, G.W., MAGUIRE, S.G., KELLY, W.J. ve WOOD, R.K., *Rheology and Rheometry of Clay-Water System*, (1986).

- [50] CHARTY, W.M., *The colloidal nature of kaolinit*, Science of Whitewares II, (2000).
- [51] CARTY, W.M. ve ROSSINGTON, K.R., *Viscosity of a clay-based system*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **19 (2)** (1998).
- [52] Schulze-Hardy Rule.
<http://www.dur.ac.uk/sharon.cooper/lectures/colloids/interfacesweb1.html>
- [53] WU, K., *Ceramic slurry control in manufacturing*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **14 (1-2)** (1993).
- [54] <http://www.thermo.com>
- [55] Thermo Haake, Reoloji seminer notları (2001)
- [56] *Factors influencing slip properties*, Vanderbilt
- [57] BOUGHER, K.A., *Understanding Rheology*, Old Hickory Clay Company.
- [58] KNOTTS, W., LEACH, B., KELLY W. ve YARBOROUGH, M., *Preliminary Review of the 1990-1991 Sanitary Ware Survey*, Ceram. Eng. Proc., **13 (1-2)**, 395-404 (1992).
- [59] BOUGHER, K.A., *Introduction to rheology behavior and it's impact on the production process*, Old hickory clay company.
- [60] JANNEY, M.A., *Attaining high solids in ceramic slurries*, Advances in process measurements for the ceramic industry, 179-203 (1999).
- [61] HASS, S. ve BOHLMANN, C., *Additives for the optimization pressure casting process*, Zschimmer & Schwarz, April (2000).
- [62] GLASSON, N.P., ECC International United Kingdom, *Benefits of non chemical refined ball clay*, International Ceramic Journal, February (1998).
- [63] GÜLER, Ç. ve BALCI, E., *Effect of some salt on the viscosity of slip casting*, Applied Caly Science ,**13**, 213-218 (1998).
- [64] TCHİSTİAKOV, A.A., Physico-chemical aspects of clay migration and injecivity decrease of geothermal clastic reservoirs, Proceedings world geothermal congress 2000
- [65] KOCATOPÇU, Ş., *Fundamental study of Clay: VII, effect of particle size on properties of casting slip*, Journal of American Ceramic Society, **29 (4)**, 99-107
- [66] SMITH, P.A., LEONARD, M.L. ve HABER, R.A., *Slip response to size distribution extension via coarse particle additions*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **14 (1-2)** , 34-40 (1993).

- [67] OBERACKER, R., REINSHAGEN, J., VON BOTH, H. ve HOFFMANN, M.J., *Ceramic slurries with bimodal particle size distributions: Rheology suspension structure and behaviour during pressure filtration.*
- [68] LOPEZ-BEGUE, L.A., DINGER, D.R. ve FUNK, J. E., *PSD affects rheology of triaxial porcelains*, American Ceramic Society Bulletin, **76 (9)**, September (1997).
- [69] FUNK, J.E. ve DINGER, D.R., *Particle packing part 1 – fundamentals of particle packing monodispersed spheres*, Interceram, **41 (1)**, (1992).
- [70] BREZINA, M., *Improving slip systems through the use of specialty additives*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **20 (2)**, (1999).
- [71] *CASTMATE Ceramic processing additive: Advanced additive technology for casting whiteware*, Technical data, Dow U.S.A.
- [72] FISH, R., *Rheology for slip production and slip casting*, Old Hickory clay company.
- [73] *Slip Casting and pressure slip casting – forming of complex shapes*, Swedish Ceramic Institute, <http://www.keram.se>
- [74] FERRIERA, J.M.F., *Role of the Clogging effect in the slip casting process*, Journal of the European Ceramic Society, **18**, 1161-1169 (1998).
- [75] NIETO, M.I., MORENO, R., SALOMONI, A. ve STAMENKOVIĆ, I. *Aqueous Pressure Casting Improves Manufacturing of SiC Parts” Centro Ceramico*, Bologna, Italy
- [76] BIESHEUVEL, P.M. ve VERWEIJ, H., *Influence of suspension concentration on cast formation time in pressure filtration” Journal of the European Ceramic Society* **20** (2000) 835±842
- [77] BANNO, T., HOTTA, Y., SANO, S., TSUZIKI, A. ve ODA, K., *Cake growth control in slip casting*, Journal of the European Ceramic Society, **21**, 879-882 (2001).
- [78] Seramik Araştırma Merkezi, *1999 yılı Ar-Ge projeleri nihai raporu*, SAM yayınları-1.
- [79] *Alçı kalıpta su Hareketi*, Dalsan Alçı Sanayi ve Ticaret A.Ş., Ekim (1993).
- [80] KÖNIG, R., *Ceramic drying*, Novokeram (1998).
- [81] <http://www.etcaritma.com>
- [82] DINGER, R.D., *Ceramic processing e-zine*, Volume 1, Number 7 (2003)
<http://www.DingerCeramics.com>

- [83] KASZUBA, M., *Zetasizer nano series training cours*, Malvern instruments, (2002).
- [84] RAWLE, A., *The importance of particle size and zeta potential in the mining and minerals industry*, Malvern instruments.
- [85] *Surface chemistry of disperse system*, www.km.luth.se/agricola/news/pdfs/apdf
- [86] PENNER, D. ve LAGALY, G., *Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions*, *Applied Clay Science*, **19**, 131-142 (2001).
- [87] FUENTE, C.D.L., QUEERALT, I. ve SANFELIU, T., *Mineralogical Transformations in firing and their application in quality control*, *Qualicer*, **6 (4)**, (1990).
- [88] KLEIN, G., *Application of feldspar raw materials in the silicate ceramic industry*, Supplement to *interceram*, **50**, (2001).