

**PORSELEN KARO ÜRETİMİNDE ÖĞÜTME
VERİMLİLİĞİ VE ÜRETİM
SÜREÇLERİNE ETKİLERİ**

Aytaç Samet KÜÇÜKER

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs-2009

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Aytaç Samet KÜÇÜKER'in “Porselen Karo Üretiminde Öğütme Verimliliği ve Üretim Süreçlerine Etkileri” başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 28.04.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. ALPAGUT KARA	
Üye	: Prof. Dr. FERHAT KARA	
Üye	: Prof. Dr. SAVAŞ KOPARAL	
Üye	: Prof. Dr. YAŞAR UÇBAŞ	
Üye	: Yard. Doç. Dr. TANER KAVAS	

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

PORSELEN KARO ÜRETİMİNDE ÖĞÜTME VERİMLİLİĞİ VE ÜRETİM SÜREÇLERİNE ETKİLERİ

Aytaç Samet KÜÇÜKER

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

**Danışman: Doç. Dr. Alpagut KARA
2009, 183 sayfa**

Seramik karo (duvar, yer ve porselen) üretiminin çamur hazırlama sürecinde yaygın olarak yaş öğütme sistemleri kullanılmaktadır ve genellikle süreksiz ve sürekli bilyeli değirmenler tercih edilmektedir. Bilyeli değirmenlerde öğütme malzemenin, öğütücü ortam arasında kalarak kırılması sonucu gerçekleşmektedir. Özellikle porselen karo üretiminde istenilen teknik özelliklerin kazanılması için daha ince tane boyut ve dağılımına/yüksek yüzey alanına gereksinim duyulmaktadır. Bu açıdan bakıldığında bilyeli değirmenlerde, gerekli tane boyut ve dağılımı elde edilmesi uzun süreler almakta ve enerji maliyetleri de artmaktadır. Yaş öğütmede verimlilik artırmak üzere tasarlanan atritör değirmenler son yıllarda daha ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmada, porselen karo üretiminde atritör değirmenlerin mevcut öğütme sistemlerine (süreksiz bilyeli değirmen) uyarlamasını yaparak öğütme maliyetlerinin ve sürelerinin düşürülmesi amaç edinilmiştir. Çalışmalar endüstriyel koşullarda Termal Seramik San. ve Tic. A. Ş. karo fabrikasında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan öğütme sistemleri, öğütme etkinlikleri ve enerji tüketimleri açısından karşılaştırılmıştır. Ayrıca farklı öğütme sistemlerinin porselen karo bünyelerinin sinterleme davranışları ve nihai ürün özellikleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. Sonuçlara göre öğütme aşamasında tüketilen elektrik enerjisi % 40 düşürülmüştür. Bünyelerin sinterleme hızları artmış ve özellikle kırılma mukavemetleri olmak üzere teknolojik özelliklerinde iyileşme sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bilyeli değirmen, atritör değirmen, porselen karo, teknolojik özellikler.

ABSTRACT

PhD Dissertation

MILLING EFFICIENCY IN PORCELAIN TILE PRODUCTION AND EFFECTS ON PRODUCTION PROCESS

Aytaç Samet KÜÇÜKER

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

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Alpagut KARA
2009, 183 pages**

During ceramic tile production (wall, floor and porcelain stoneware), wet milling process for the preparation of ceramic slurries is widely used. The currently preferred wet grinding machines are discontinuous and/or continuous ball mills, where grinding occurs when a particle is crushed between two pieces of grinding media. Ball milling is, however, not a cost effective method, especially in preparation of porcelain tile slurries since finer particle size/higher surface area is required. In order to improve grinding efficiency in wet milling, new milling machines such as “agitated/stirred media mills” have already been designed and employed. In this particular study, a combination of discontinuous ball mill and agitated media mill was utilized as a cost effective way of slip preparation for porcelain tile production. Experimental trials were performed under industrial conditions in Termal Seramik San. ve Tic. A. Ş. tile company. The results were compared in terms of milling efficiency and energy requirements. Furthermore, the sintering behaviour and its effects on technological properties of the final product were further investigated. According to results, it was possible to achieve up to 40 % energy saving from classical discontinuous ball milling. Further benefits were also realized in sintering kinetics and technological properties, mainly in breaking strength.

Keywords: Ball mill, agitated media mill, porcelain tile and technological properties.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm; bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasında büyük emeği geçen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Alpagut KARA'ya en derin şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım sırasında beni maddi açıdan destekleyen; her türlü altyapı oluşumuna olanak sağlayan Termal Seramik San. ve Tic. A. Ş. Yönetim Kurulu Başkanı Sayın Mehmet OĞUZMAN'a derinden minnettarlığımı sunarım.

Çalışmalarımın yönlendirilmesinde ve değerlendirilmesinde değerli görüşleriyle bana yol gösteren tez izleme jürimdeki hocalarım Prof. Dr. Ferhat KARA, Prof. Dr. Savaş KOPARAL ve çalışmalarım süresince endüstriyel danışmanlığımı yapan Termal Seramik San. ve Tic. A. Ş. Ar. Ge. Müdürü Sayın Dr. Kağan KAYACI'ya teşekkür ederim.

Bilgi ve tecrübeleriyle çalışmalarım süresince sonuçları değerlendiren ve beni yönlendiren, iş hayatına alışmamı sağlayan değerli büyüklerim Termal Seramik San. ve Tic. A. Ş. Genel Müdürü Sayın Nevruz KARTAL'a ve Hammadde Müdürü Sayın Hayrullah KAŞIKÇI'ya teşekkür ederim. Çalışmam süresince ürettikleri atritör değirmeni ücretsiz kiralayak destek veren Almanya'da yer alan Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG firmasına, bilgileriyle beni yönlendiren firma çalışanı Sayın Dr. Stefan Gerl'e ve firma ile iletişimi sağlayan Sayın İhsan KARAKULAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Termal Seramik San. ve Tic. A. Ş., Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü ve Seramik Araştırma Merkezi bünyesinde yer alan ve bu çalışmada emeği geçen büyüklerime ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bütün eğitim ve öğretim hayatım boyunca bana her anlamda destek olan annem, babam ve kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bana her bakımdan yardımcı olan eşime sonsuz teşekkürler.

Aytaç Samet KÜÇÜKER

Mayıs –2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. PORSELEN KAROLAR HAKKINDA GENEL BİLGİ	4
2.1. Porselen Karo Tanımı ve Üretim Süreci	4
2.2. Sinterleme Davranışı	9
2.3. Mikroyapı Gelişimleri	14
2.4. Mekanik Özellikleri	17
3. ÖĞÜTME	24
3.1. Öğütmenin Amacı ve Prensipleri	24
3.2. Öğütme Sistemleri	28
3.2.1. Kuru öğütme	28
3.2.1.1. Sarkaçlı değirmen	30
3.2.1.2. Dikey silindir değirmen	31
3.2.1.3. Çekiçli değirmen	32
3.2.2. Yaş öğütme	33
3.2.2.1. Süreksiz bilyeli değirmenler	34
3.2.2.2. Sürekli bilyeli değirmen	40
3.2.2.3. Sürekli modüler değirmenler	42
3.3. Öğütmedeki Gelişmeler	43
3.3.1. Atritör değirmenler	43

3.3.1.1. Yığın atritörler	48
3.3.1.2. Sirkülasyon atritörler	49
3.3.1.3. Sürekli atritörler	49
3.4. Tane Boyut ve Dağılımı Ölçüm Yöntemleri	51
3.4.1. Lazer difraksiyon yöntemi	51
3.4.2. Sedimentasyon yöntemi	52
3.4.3. Lazer difraksiyon yöntemi ve sedimentasyon yönteminin karşılaştırılması	54
4. MATERYAL VE YÖNTEM	57
4.1. Reçete ve Kullanılan Hammaddeler	57
4.2. Çamur Hazırlama	58
4.3 Enerji Tüketiminin Belirlenmesi	63
4.4. Hazırlanan Çamurlara Uygulanan Testler	64
4.4.1. Litre ağırlığı ölçümü	64
4.4.2. Akma zamanı ölçümü	64
4.4.3. Elek bakiye ölçümü	64
4.4.4. Tane boyut ve dağılımı ölçümü	65
4.4.5. Yüzey alanı ölçümü	65
4.5. Granül Hazırlama	65
4.6. Hazırlanan Granüllere Uygulanan Testler	67
4.6.1. Nem ölçümü	67
4.6.2. Boyut dağılımı ölçümü	68
4.6.3. Sarsılmamış yoğunluk ölçümü	68
4.6.4. Sarsılmış yoğunluk ölçümü	68
4.6.5. Granüllerin akma davranışı ölçümü	69
4.6.6. Granüllerin mikroyapılarının incelenmesi	69
4.7. Şekillendirme ve Kurutma	69
4.8. Şekillendirme Sonrası Uygulanan Testler	71
4.8.1 Kuru mukavemet ölçümü	71
4.8.2. Ham yoğunluk ölçümü	71

4.9. Pişirme	72
4.10. Pişirme Sonrası Uygulanan Testler	73
4.10.1. Pişme küçülmesi ölçümü	73
4.10.2. Su emme, bulk yoğunluk ve açık porozite ölçümü	73
4.10.3. Teorik yoğunluk ve kapalı porozite ölçümü	74
4.10.4. Kırılma mukavemeti ölçümü	74
4.10.5. Elastik modülü ölçümü	75
4.10.6. Renk değerleri ölçümü	76
4.11. Sinterleme Davranışları	76
4.12. Mineralojik Faz Analizi	77
4.13. Isıl Genleşme Davranışı	78
4.14. Mikroyapı Karakterizasyonu	78
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	79
5.1. Mevcut Öğütme Sisteminin İncelenmesi	79
5.2. Atritör Değirmen İçin Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi	82
5.2.1. Değirmenin dönme hızı	82
5.2.2. Besleme hızının etkisi	84
5.2.3. Karıştırıcı hızının etkisi	88
5.3. Süreksiz Bilyeli Değirmen + Atritör Değirmen Sistemiyle Yapılan Laboratuar Ölçekli Denemeler 1	92
5.3.1. Tane boyut ve dağılımı	92
5.3.2. Çamur özellikleri	98
5.3.3. Teknolojik özellikler	100
5.3.4 Sinterleme davranışı	105
5.3.5. Enerji tüketimi	109
5.4. Süreksiz Bilyeli Değirmen + Atritör Değirmen Sistemiyle Yapılan Laboratuar Ölçekli Denemeler 2	112
5.4.1. Tane boyut ve dağılımı	112
5.4.2. Çamur özellikleri	114
5.4.3. Teknolojik özellikler	116

5.4.4 Sinterleme davranışı	119
5.4.5. Enerji tüketimi	121
5.5. Üretim Denemeleri	123
5.5.1. Tane boyut ve dağılımı	123
5.5.2. Çamur Özellikleri	129
5.5.3. Granül özellikleri	131
5.5.4. Teknolojik özellikler	136
5.5.4.1. Ham yoğunluk	138
5.5.4.2. Kuru mukavemet	138
5.5.4.3. Pişme küçülmesi ve su emme	139
5.5.4.4. Yoğunluk ve porozite	140
5.5.4.5. Kırılma mukavemeti	141
5.5.4.6. Elastik modülü	141
5.5.4.7. Renk Değerleri	142
5.5.5. Sinterleme davranışları	143
5.5.6. Mineralojik faz analizi	149
5.5.7. Isıl genleşme davranışları	150
5.5.8. Mikroyapı analizi	152
5.5.9. Farklı pişirim rejimleri	163
5.5.10. Enerji tüketimi ve maliyet analizi	165
6. GENEL SONUÇLAR	168
7. ÖNERİLER	169
KAYNAKLAR	171

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	Sırlı porselen karo üretimi akış şeması	6
2.2.	Presleme aşamasında granüllerin şekil değiştirmesinin şematik gösterimi; (a): kalıbı dolduran granüllerin paketlenmesi, (b): basınç altında granüllerin deformasyonu, (c): preslenmiş parça	8
2.3.	İki tane modeli. h: viskoz partiküller arası mesafe, r: partikül yarıçapı..	10
2.4.	Porselen bünyenin sinterlenmesi sırasında oluşan por kabalaşmasına örnek	13
2.5.	Endüstriyel porselen karo numunesinin sabit hızda sinterleme eğrisi	13
2.6.	Geleneksel porselen bünyeye ait mikroyapı görüntüsü.....	15
2.7.	Porselen bünyede oluşan porları gösteren SEM görüntüsü.....	16
2.8.	Kuvars tanesi etrafında oluşan çevresel çatlak görüntüsü	21
2.9.	Kuvars tanesi içinde oluşan çatlak görüntüsü	22
3.1.	Kuru öğütme süreci akım şeması.....	29
3.2.	Sarkaçlı değirmenin şematik gösterimi (1); besleyici, (2); öğütme hücresi, (3); ana shaft, (4); fan, (5); dinamik ayırıcı ve (6); baca	30
3.3.	Dikey silindir değirmen şematik gösterimi.....	31
3.4.	Çekiçli değirmen.....	32
3.5.	Hammadde hazırlamada kullanılan yaş öğütme prosesi akış şeması.....	33
3.6.	Süreksiz bilyeli değirmenin şematik gösterimi.....	35
3.7.	Farklı dönme hızlarında öğütücü ortamın davranışları.....	36
3.8.	Dönme hızına karşılık arzu edilen öğütmenin gerçekleşmesi için gerekli zaman.....	37
3.9.	Elek üstünde kalan miktar ile öğütme zamanı arasındaki ilişki	38
3.10.	Farklı yoğunluğa sahip bilyelerin öğütme davranışları ($c > b > a$)	39
3.11.	Değirmen doluluk oranının öğütmeye etkisi	39
3.12.	Sürekli değirmenin şematik gösterimi	41
3.13.	Modüler öğütme sistemi şematik gösterimi	42
3.14.	Disk ve kol tipi atritör değirmenlerin şematik gösterimi (a) disk tipi, (b) kol tipi	44

3.15.	Çeşitli öğütme cihazlarının etkinliğinin karşılaştırılması	45
3.16.	Öğütücü ortam hareketleri	45
3.17.	Atritör değirmende meydana gelen öğütücü hareketler	46
3.18.	Efektif bir öğütme için gerekli darbe ve kayma kuvvetleri	46
3.19.	Yığın atritörlerinin şematik gösterimi	49
3.20.	Sirkülasyon atritörlerinin şematik gösterimi	50
3.21.	Sürekli atritörlerinin şematik gösterimi	50
3.22.	Lazer difraksiyon yöntemiyle tane boyut analizi şematik gösterimi.....	51
3.23.	Kaolin süspansiyonuna ait tane boyut ve dağılım eğrileri	55
3.24.	Kuvars süspansiyonuna ait tane boyut ve dağılım eğrileri	56
4.1.	Çamur hazırlama sürecinde kullanılan süreksiz bilyeli değirmen.....	59
4.2.	Çamur hazırlama sürecinde kullanılan atritör değirmen	59
4.3.	Çalışmada kullanılan atritör değirmenin karıştırıcı kol ve haznesinin görüntüsü	60
4.4.	Çalışmada kullanılan atritör değirmenin şematik gösterimi	60
4.5.	Atritör değirmenin süreksiz bilyeli değirmene uyarlamasının şematik gösterimi	62
4.6.	Çamurların granül haline getirilmesinde izlenen yöntemin akış şeması	66
4.7.	Çalışmada kullanılan endüstriyel püskürtmeli kurutucu	67
4.8.	Çalışmada kullanılan endüstriyel hidrolik pres	70
4.9.	Çalışmada kullanılan endüstriyel rulolu fırın	72
5.1.	Süreksiz bilyeli değirmende öğütme zamanına karşılık 45 µm üzeri yüzde elek bakiye değerindeki değişme	79
5.2.	Elde edilen nihai tane boyutuna karşılık süreksiz bilyeli değirmenin tüketmiş olduğu enerji miktarı	80
5.3.	Süreksiz bilyeli değirmende 14 saat öğütme sonunda elde edilen standart porselen karo bünye çamuruna ait tane boyut dağılımı eğrisi	81
5.4.	Süreksiz bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamura ve bu çamurun atritör değirmende farklı dönme hızlarında öğütülmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait tane boyut ve dağılım eğrileri.....	83

5.5.	Atritör değirmenin kendi eksenı etrafında dönme hızına bağılı olarak enerji tüketimindeki ve çamurun $d(0.5)$ değeriindeki değışim	84
5.6.	Sürekli bilyeli değirmende 6 saat öğütölmüş çamur ve bu çamurun 4-5 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende farklı besleme hızlarında öğütölmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait tane boyut ve dağılım eğırleri	85
5.7.	Sürekli bilyeli değirmende 6 saat öğütölmüş çamur ve bu çamurun 5-7 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende farklı besleme hızlarında öğütölmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait tane boyut ve dağılım eğırleri	85
5.8.	Atritör değirmende çamur besleme hızına karşılık tüketilen enerji miktarında ve çamurun 45 μ m üzeri elek bakiye değeriinde meydana gelen değışim	87
5.9.	Sürekli bilyeli değirmende 6 saat öğütölmüş çamur ve bu çamurun 4-5 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende farklı karıştırıcı hızlarında öğütölmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait tane boyut ve dağılım eğırleri.....	88
5.10.	Sürekli bilyeli değirmende 6 saat öğütölmüş çamur ve bu çamurun 5-7 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende farklı karıştırıcı hızlarında öğütölmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait tane boyut ve dağılım eğırleri.....	89
5.11.	Karıştırıcının dönme hızına karşılık tüketilen enerji miktarında ve çamurun 45 μ m üzeri elek bakiye değeriinde meydana gelen değışim	90
5.12.	Sürekli bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınıp atritör değirmende değışik besleme hızlarında öğütölen porselen karo bünye ve standart porselen karo bünye çamuruna ait tane boyut ve dağılımı eğırleri. (a) 6'ncı saat, (b) 7'nci saat ve (c) 8'nci saat.....	93
5.13.	Sürekli bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınıp atritör değirmende değışik besleme hızlarında öğütölen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait tane boyut ve dağılımı eğırleri. (a) 6'ncı saat, (b) 7'nci saat ve (c) 8'nci saat	95

5.14.	İki farklı öğütücü ortam için besleme hızına karşılık elek bakiye değerindeki değişim	97
5.15.	45 µm üzeri elek bakiye değerine karşılık pişme sonrası % küçülme değerleri	104
5.16.	45 µm elek bakiye değerine karşılık % su emme değerleri	104
5.17.	45 µm elek bakiye değerine karşılık kırılma mukavemeti değerleri.....	105
5.18.	Bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınan çamurun farklı besleme hızlarında, 4–5 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünye tabletlerine ve standart porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrileri. (a) 6'nci saat, (b) 7'nci saat, (c) 8'nci saat	106
5.19.	Bilyeli değirmenden 6'nci, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınan çamurun farklı besleme hızlarında, 5–7 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünye tabletlerine ve standart porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrileri. (a) 6'nci saat, (b) 7'nci saat, (c) 8'nci saat	108
5.20.	Nihai elek bakiye değerine karşılık yeni sistemin (bilyeli değirmen + atritör değirmen) tüketmiş olduğu spesifik enerji miktarı	110
5.21.	Süresiz bilyeli değirmenden 5'nci ve 11'nci saatlerde alınıp atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait tane boyut ve dağılımı eğrileri. (a) 5'nci saat ve (b) 11'nci saat	113
5.22.	Farklı ön öğütme süresine sahip çamurların atritör değirmende besleme hızına karşılık elek bakiye değerlerindeki değişim	116
5.23.	45 µm üzeri elek bakiye değerine karşılık pişme sonrası % küçülme değerleri	118
5.24.	45 µm elek bakiye değerine karşılık % su emme değerleri	118
5.25.	45 µm elek bakiye değerine kırılma mukavemeti değerleri	119

5.26.	Bilyeli değirmenden 5'nci ve 11'nci saatlerde alınan çamurun farklı besleme hızlarında, 4–5 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünye tabletlerine ve standart porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrileri. (a) 5'nci saat ve (b) 11'nci saat	120
5.27.	Nihai elek bakiye değerine karşılık yeni sistemin (bilyeli değirmen + atritör değirmen) tüketmiş olduğu spesifik enerji miktarı	121
5.28.	Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait tane boyut ve dağılımı eğrileri	124
5.29.	Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait tane boyut ve dağılımı eğrileri	125
5.30.	Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo çamurlarının ve standart porselen karo çamurunun seyreltilmesi ile oluşturulan çamurlara ait tane boyut ve dağılımı eğrileri	127
5.31.	Standart porselen karo bünye çamuruna ait temsili XRD analizi (I; illit, Q; kuvars, A; albit, K; kaolin).....	128
5.32.	Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo bünye çamurlarının ve standart porselen karo bünye çamurunun seyreltilmesi ile oluşturulan çamurlara ait temsili XRD analizi (I; illit, Q; kuvars, A; albit,K; kaolin).....	128
5.33.	Bilyeli değirmende 14 saat öğütme sonucu elde edilen standart çamurdan oluşturulmuş granüllere ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a): 350 büyütme ve (b): 700 büyütme	133

5.34.	Bilyeli değirmenden 6'ncı saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda elde edilen çamurdan oluşturulmuş granüllere ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a): 500 büyütme ve (b): 600 büyütme	134
5.35.	Bilyeli değirmenden 14'ncü saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda elde edilen çamurdan oluşturulmuş granüllere ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a): 300 büyütme ve (b): 700 büyütme	135
5.36.	Granüllerin yapısında yer alan lifli (tabakalı) kristallere ait temsili EDX analizi	136
5.37.	Bün-yeleri oluşturan çamurların d(0.9) değerine karşılık bu bün-yelerin kırılma mukavemeti ve elastik modülü değerlerindeki değişim	142
5.38.	Bilyeli değirmende 14 saat öğütme sonucu elde edilen çamurdan oluşturulmuş standart porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrisi.....	144
5.39.	Bilyeli değirmenden 5,5'nci saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrisi	145
5.40.	Bilyeli değirmenden 6'ncı saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrisi	145
5.41.	Bilyeli değirmenden 14'ncü saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrisi	146
5.42.	Bilyeli değirmende 14 saat öğütme sonucu elde edilen çamurdan oluşturulmuş standart porselen karo bünyesine ait TMA analizi ile elde edilmiş zamana karşı küçülme eğrisi.....	147
5.43.	Bilyeli değirmenden 6'ncı saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait TMA analizi ile elde edilmiş zamana karşı küçülme eğrisi	147

5.44.	Bilyeli değirmenden 14'ncü saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait TMA analizi ile elde edilmiş zamana karşı küçülme eğrisi.....	148
5.45.	Bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyelerine ve standart porselen karo bünyesine ait XRD analizleri (M; müllit, Q; kuvars, A; albit).....	149
5.46.	Bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyelerine ve standart porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrileri	151
5.47.	Bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyelerine ve standart porselen karo bünyesine ait diferansiyel ısı genleşme eğrileri	152
5.48.	Bilyeli değirmende 14 saat öğütme sonucu elde edilen çamurdan oluşturulmuş standart porselen karo bünyesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b)	153
5.49.	Bilyeli değirmenden 5,5'nci saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b).....	154
5.50.	Bilyeli değirmenden 6'ncı saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b).....	155
5.51.	Bilyeli değirmenden 14'ncü saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b).....	156

- 5.52. Standart porselen karo bünyesine ait dağlanmış, kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü. (a): 5000 büyütme (C: camısı faz, K: kuvars, P: por) ve (b): 20000 büyütme 159
- 5.53. Bilyeli değirmenden 5,5'nci saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait dağlanmış, kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü. (a): 5000 büyütme (C: camısı faz, K: kuvars, P: por) ve (b): 20000 büyütme 160
- 5.54. Bilyeli değirmenden 6'ncı saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi ile oluşturulan porselen karo bünyesine ait dağlanmış, kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü. (a): 5000 büyütme ve (b): 20000 büyütme 161
- 5.55. Bilyeli değirmenden 14'ncü saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait dağlanmış, kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü. (a): 5000 büyütme (C: camısı faz, K: kuvars, P: por) ve (b): 20000 büyütme 162
- 5.56. Bilyeli değirmenden 14'ncü saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesinde yer alan kristallere ait temsili EDX analizi. (a): Birincil müllit (BM) ve (b): İkincil müllit (İM) 163
- 5.57. Nihai elek bakiye değerine karşılık yeni sistemin (bilyeli değirmen + atritör değirmen) tüketmiş olduğu spesifik enerji miktarı 166

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	ISO 10545 standartlarına göre porselen karo bünyelerin sahip olması gereken özellikler	4
4.1.	Çalışmada kullanılan sırlı porselen karo bünye kompozisyonu.....	58
4.2.	Hammaddelerin kimyasal analizleri (ağırlıkça %)	58
4.3.	Eirich marka MaxxMill MM3 tipi atritör değirmenin teknik özellikleri	61
4.4.	Çalışmada kullanılan değirmen şarj kartı	61
4.5.	Sürekli bilyeli değirmende 14 saat öğütme sonunda elde edilen standart porselen karo bünye çamuruna ait d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri	81
5.2.	Sürekli bilyeli değirmende 14 saat öğütme sonunda elde edilen standart porselen karo bünye çamuruna ait litre ağırlığı, akma zamanı, 45 µm üzeri elek bakiye değerleri	81
5.3.	Sürekli bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamura ve bu çamurun atritör değirmende farklı dönme hızlarında öğütülmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait 45 µm üzeri elek bakiye, d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri	83
5.4.	Sürekli bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamura ve bu çamurun 4-5 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende farklı besleme hızlarında öğütülmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri	86
5.5.	Sürekli bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamura ve bu çamurun 5-7 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende farklı besleme hızlarında öğütülmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri	86
5.6.	Sürekli bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamura ve bu çamurun 4-5 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende farklı karıştırıcı hızlarında öğütülmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri	89

5.7.	Süreksiz bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamura ve bu çamurun 5-7 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende farklı karıştırıcı hızlarında öğütülmesiyle oluşturulan nihai çamlara ait $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleri	90
5.8.	Süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınıp atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleri. (a) 6'nci saat, (b) 7'nci saat ve (c) 8'nci saat	94
5.9.	Süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınıp atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleri. (a) 6'nci saat, (b) 7'nci saat ve (c) 8'nci saat	96
5.10.	Standart ve süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınıp atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ait litre ağırlığı, akma zamanı ve 45 mikron üzeri elek bakiye değerleri. (a) 6'nci saat, (b) 7'nci saat ve (c) 8'nci saat	98
5.11.	Standart ve süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınıp atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ait litre ağırlığı, akma zamanı ve 45 mikron üzeri elek bakiye değerleri. (a) 6'nci saat, (b) 7'nci saat ve (c) 8'nci saat	99
5.12.	Süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınıp, 4-5 mm boyutlarda öğütücü ortam içeren atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülerek hazırlanan çamlardan oluşturulan porselen karo tabletlerine ve standart porselen karo bünye tabletlerine ait teknolojik özellikler. (a) 6'nci saat, (b) 7'nci saat ve (c) 8'nci saat	100

5.13.	Süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınıp, 5–7 mm boyutlarda öğütücü ortam içeren atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülerek hazırlanan çamurlardan oluşturulan porselen karo tabletlerine ve standart porselen karo bünye tabletlerine ait teknolojik özellikler. (a) 6'nci saat, (b) 7'nci saat ve (c) 8'nci saat	102
5.14.	Yeni sistemin kullanımıyla tasarruf edilen enerji miktarları (%)	111
5.15.	Süreksiz bilyeli değirmenden 5'nci ve 11'nci saatlerde alınıp atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri. (a) 5'nci saat ve (b) 11'nci saat	114
5.16.	Standart ve süreksiz bilyeli değirmenden 5'nci ve 11'nci saatlerde alınıp atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ait litre ağırlığı, akma zamanı, 45 mikron üzeri elek bakiye değerleri. (a) 5'nci saat ve (b) 11'nci saat ..	115
5.17.	Süreksiz bilyeli değirmenden 5'nci ve 11'nci saatlerde alınıp, 4–5 mm boyutlarda öğütücü ortam içeren atritör değirmende, değişik besleme hızlarında öğütülerek hazırlanan çamurlardan oluşturulan porselen karo tabletlerine ve standart porselen karo bünye tabletlerine ait teknolojik özellikler (a) 5'nci saat ve (b) 11'nci saat ...	117
5.18.	Yeni sistemin kullanımıyla tasarruf edilen enerji miktarları (%)	122
5.19.	Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'nci ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait hacimce d(0.1), d(0.5), d(0.9) ve d(0.97) değerleri	124
5.20.	Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'nci ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait kütlece d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri	125

5.21.	Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo bünye çamurlarının ve standart porselen karo bünye çamurunun seyreltilmesi ile oluşturulan çamurlara ait hacimce d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri ..	127
5.22.	Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait litre ağırlığı, akma zamanı, yüzey alanı ve 45 mikron üzeri elek bakiye değerleri	130
5.23.	Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo bünye çamurlarından ve standart porselen karo bünye çamurundan oluşturulan granüllerin önemli olan özellikleri.....	131
5.24.	Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülerek hazırlanan çamurlardan oluşturulan porselen karo bünyelerine ve standart porselen karo bünyesine ait teknolojik özellikler	137
5.25.	Bilyeli değirmenden 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda hazırlanan porselen karo bünyelerine ve standart porselen karo bünyesine ait 1200°C' deki viskozite değerleri	149
5.26.	Bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda hazırlanan porselen karo bünyelerine ve standart porselen karo bünyesine ait ısı genleşme katsayı değerleri	151
5.27.	Üretim denemeleri sonrasında elde edilen bünyelere ait parlatılmış yüzeylerden yapılan görüntü analizlerine göre bünyelerin sahip oldukları faz miktarları	157
5.27.	Farklı sıcaklık ve sürelerde pişirilen standart ve 6'ncı saat kodlu porselen karo bünyelerine ait bazı önemli teknolojik özellikler. (a): standart bünye ve (b): 6'ncı saat kodlu bünye	164

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Türkiye, kaplama malzemeleri (yer karosu, duvar karosu, porselen karo ve dekor ürünleri) üretimi açısından değerlendirildiğinde aktif halde bulunan 24 firması ile ve bunların yaklaşık 350 milyon m²/yıl'lık üretim kapasitesiyle dünyada beşinci Avrupa'da üçüncü sırada yer almaktadır [1, 2]. Dünya genelinde seramik karo üretimi hızla artmaktadır. Bu artış, diğer ürünlere oranla daha yüksek teknik ve estetik özelliklerinden dolayı porselen karo üretiminde gerçekleşmektedir ve porselen karo üretiminin önümüzdeki yıllarda daha da artması beklenmektedir [3–5]. Dünya çapında porselen karo üretim kapasitesinin sürekli artışı ve rekabetçi ortamın oluşması gerek üreticileri gerek araştırmacıları üretim teknolojilerinin geliştirilmesi ve maliyet düşürücü çalışmalara sevk etmektedir. Son yıllarda seramik karo üretiminde daha ucuz maliyetlere sahip alternatif hammadde kaynaklarının kullanımına yönelik çalışmaların sayısı artmıştır [6, 7]. Bunların yanı sıra atık malzemelerin kullanımı ve özellikle enerji maliyetlerinin düşürülmesi amaçlı yapılan çalışmalar ile daha çevreci ürünler oluşturulmaktadır [8–15]. Bu sayede günümüz dünyasının büyük bir problemi olan küresel ısınmaya karşı da mücadele verilmektedir.

Seramik karo üretim sürecinde iki önemli kontrol edilir parametre vardır; bunlar tozların tane boyut dağılımı ve partiküller arası kimyasal reaksiyonlardır. Öğütme aşamasında hazırlanan çamurların tane boyut ve dağılımları nihai ürünün özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir. Tane boyut dağılımındaki ayarlamalar şekillendirme özelliklerini ve istenilen pişirme davranışını sağlamak amacıyla yapılır. Bu sayede pişirilen üründe meydana gelebilecek değişiklik miktarları kontrol edilebilir [16]. Tane boyut ve dağılımının derecesi, pişirme sırasında kompozisyondaki bileşenlerin reaktifliğini dolayısıyla oluşacak yeni fazların (camsı ve kristal) miktarını etkilemektedir. İnce tane boyutuna sahip partiküller daha geniş yüzey alanına sahip olduklarından dolayı pişirme sırasında daha reaktiftirler [17]. Palacio-Villegas ve Dinger [18] yaptıkları çalışmalarda tane boyut dağılımının bünyelerin sinterleme davranışları ve mukavemet değerleri üzerine olan etkilerini araştırmışlardır. Tane boyutunun paketleme sonundaki poroziteyi ve por boyut dağılımını etkilediğini belirlemişlerdir. Minerallerin

homojen dağılımının farklı türlerin reaksiyonları açısından önemli olduğunu, homojenlik zayıf olduğunda tekil bileşenlerin diğerleri ile birleşme fırsatı bulamadan kendi başlarına sinterlendiğini, farklı mineralojiye sahip partiküllerin temas noktalarının arttırılmasıyla istenilen reaksiyonların oluşturulabilirliğini incelemişlerdir.

Özellikle porselen karo üretiminde istenilen teknik özelliklerin kazanılması için daha ince tane boyut ve dağılımına gereksinim duyulmaktadır. Bilyeli değirmenlerde öğütme sırasında partikül boyutunun zamanla küçülmesi sonucu sabit boyuttaki öğütücü ortam ile ince partiküller arasında gerçekleşen öğütücü mekanizmaların (darbe, basma, kayma ve yuvarlanma vb.) etkisi azalır. Bundan dolayı porselen karo üretimi için gerekli tane boyut ve dağılımı elde edilmesi uzun süreler almaktadır. Bunun yanı sıra enerji maliyetleri de artmaktadır [19–24]. Seramik karo üretiminde maliyetlerin yaklaşık olarak % 30'unu elektrik enerjisi oluşturur ve elektrik enerjisinin birçok kısmı da öğütme sürecinde tüketilmektedir [25, 26].

Kaplama malzemesi üretiminde bilyeli öğütme tekniğinin etkinliğini artırmak için şimdiye kadar farklı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar;

- a) Yüksek yoğunluğa sahip öğütücü malzeme kullanımı; öğütücü olarak silis yerine yüksek alümina içerikli bilye kullanılması,
- b) Ön öğütmeden geçirilmiş sert hammaddelerin (feldspat) kompozisyona daha sonra karıştırılması,
- c) Öğütme işlemini hızlandırıcı teknolojik gelişmelerin ve yeni değirmen tasarımlarının kullanımı; süreksiz değirmenlerin öğütme hızlarının artırılması, sürekli değirmenlerin kullanılması ve sürekli değirmenlerde çeşitli değirmen astarlarının denenmesidir.

Yüksek yoğunluğa sahip alümina bilyelerin kullanılmasıyla çarpma şiddeti arttırılmış, dolayısıyla öğütme etkinliği artmıştır. Buna ilave olarak yüksek ağırlığa sahip bilyelerin kullanılması daha küçük boyutlarda bilye kullanımına izin vermektedir. Böylece öğütücü ortam ile öğütülen ortam arasındaki temas yüzeyi arttırılarak öğütme hızında artış sağlanmıştır. Yüksek yoğunluğa sahip bilyelerin kullanımının avantajlarının yanı sıra dezavantajları da göz önünde bulundurulmalıdır. Alümina bilyeler silika bilyelere oranla maliyet açısından on

kat daha fazla pahalıdır ve servis ömürleri silika bilyelere oranla üç kat fazladır. Buna göre aynı servis ömrü temel alındığında alümina bilyeler silika bilyelere oranla üç kat daha pahalıdır. Maliyetleri düşürmek için süreksiz bilyeli değirmenlerde alümina ve silika bilyelerin karışık kullanımı, sürekli değirmenlerin son bölümlerinde alümina bilyelerin kullanımı ya da son iki bölümünde alümina ve silika bilyelerin karışık kullanımı önerilmektedir. Kuru öğütme ile boyutları 125 µm altına düşürülen sert hammaddelerin yaş öğütme sistemine beslenmesi ile aynı enerji sarfiyatında değirmenin öğütme kapasitesi arttırılmıştır. Bu avantajının yanında sert hammaddelerin kuru öğütülmesi kaba halde (1-5 mm) beslenmesine göre hammadde maliyetinde % 50 artışa neden olmuştur. Bu sebepten dolayı sert hammaddelerin tamamının yerine % 30-50 sinin boyutlarının küçültülüp sisteme ilavesi daha uygun görülmüştür. Öğütme sürecinde elde edilen bu olumlu gelişmeler enerji tüketimini etkilemektedir. Öğütme etkinliği arttıkça enerji tüketimi düşmektedir [19–23].

Bu çalışma, porselen karo üretiminde atritör değirmenlerin mevcut öğütme sistemlerine (süreksiz bilyeli değirmen) uyarlamasını yaparak öğütme maliyetlerinin ve sürelerinin düşürülmesini, üretim sürecinin hızlandırılmasını ve ürün standartlarının artırılmasını amaç edinerek yapılmıştır. Çalışmada süreksiz bilyeli değirmen ve süreksiz bilyeli değirmen + atritör değirmen sistemleri kullanılarak farklı tane boyut ve dağılımına sahip porselen karo bünye çamurları hazırlanmıştır. Farklı tane boyut ve dağılımlarının porselen karo üretim sürecine ve nihai ürün özellikleri üzerine olan etkileri incelenmiştir.

2. PORSELEN KAROLAR HAKKINDA GENEL BİLGİ

2.1. Porselen Karo Tanımı ve Üretim Süreci

Porselen karolar genellikle yer ve duvar gibi açık alanların kaplamasında kullanılan düşük su emme (ISO 13006 standardına göre % 0,5 ten düşük) ve mükemmel teknik özelliklere (yüksek kırılma mukavemeti, yüksek dona dayanım, yüksek aşınma dayanımı ve yüksek kimyasal dayanım v.b. gibi) sahip kaplama malzemeleri olarak tanımlanmaktadır [27, 28]. ISO 10545 standartlarına göre nihai ürünün sahip olması gereken teknik özellikler ve değerleri Çizelge 2.1’de verilmiştir [29].

Çizelge 2.1. ISO 10545 standartlarına göre porselen karo bünyelerin sahip olması gereken özellikler [29]

İlgili Standart	Teknik Özellikler	Standart Değerleri
ISO 10545-3	Su emme (Kütlece %)	$\leq \%0,5$
ISO 10545-4	Eğilmede çekme gerilmesi	$\geq 27 \text{ N/mm}^2$
ISO 10545-6	Aşınma Direnci (Aşınma miktarı mm^3)	<205
ISO 10545-8	Oda sıcaklığından 100°C ' ye doğrusal ısı genleşme katsayısı	$\leq \% 9 \times 10^{-6}$
ISO 10545-11	Sırlı karolarda çatlama mukavemeti	Gereklidir
ISO 10545-12	Dona dayanım	Gereklidir
ISO 10545-13	Sırsız karoların kimyasallara dayanıklılığı	Gereklidir

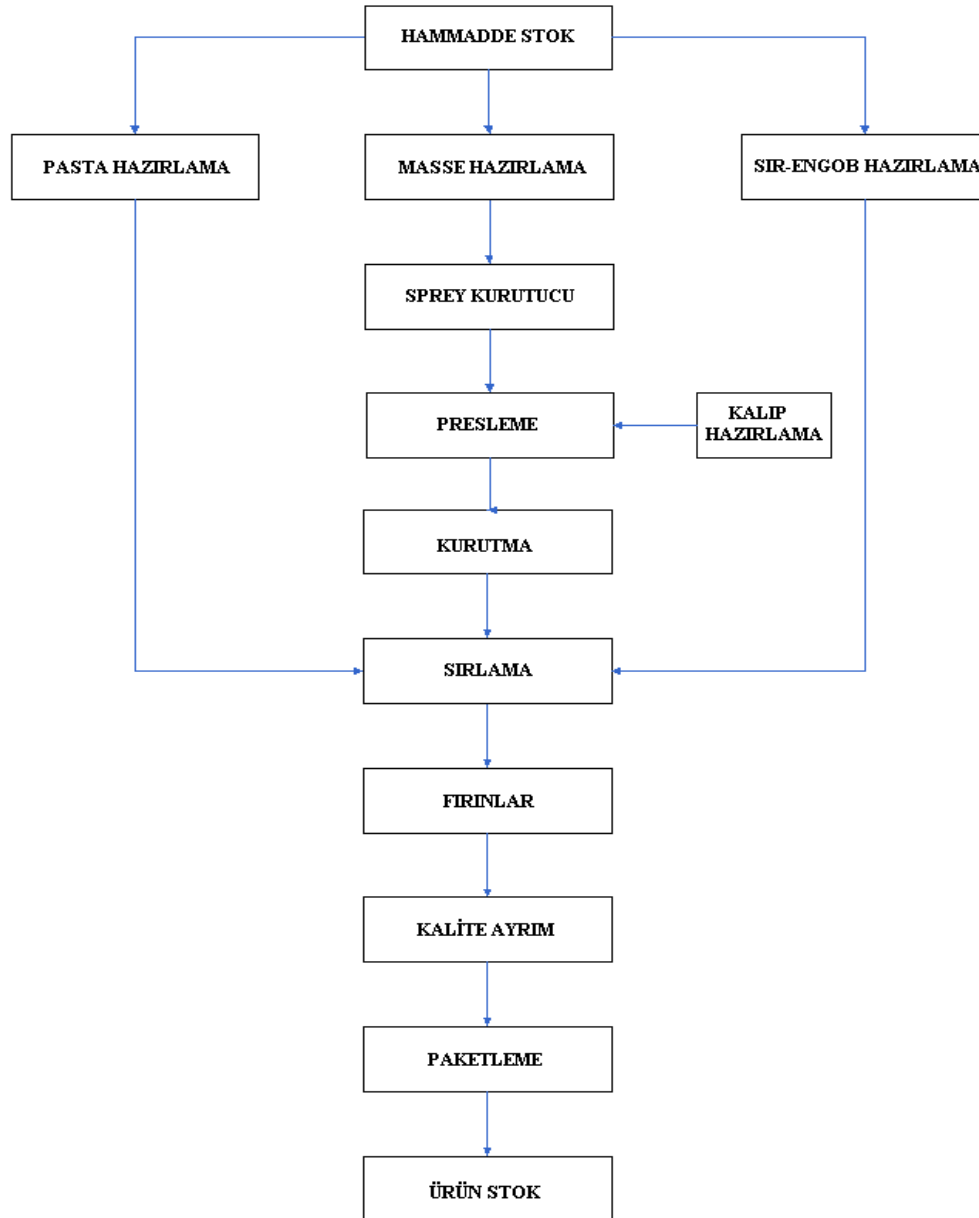
Porselen bünyeler kompozisyonlarında kil (ağırlıkça % 30–40), kuvars (ağırlıkça % 10–15) ve feldspat (ağırlıkça % 40–50) hammaddelerini içerdiklerinden üç eksenli (triaksiyal) geleneksel seramikler olarak adlandırılırlar

[28, 30–32]. Porselen bünyelerde kullanılan hammaddelerin her biri üretim süreci, son ürünün mikroyapısı ve özelliklerine ayrı ayrı etkide bulunmaktadır. Bu yüzden hammadde seçimi seramik karoların üretiminde önemli bir yere sahiptir. Karoların şekillendirme sırasında bünyelere plastiklik ve kuru mukavemet kazandırılır. Ham bünyede bulunan diğer bileşenler üzerinde bağlayıcı role sahiptirler. Ergiticilik özelliği olan feldspatlar diğer bileşenler ile tepkimeye girerek düşük sıcaklıkta sıvı faz oluştururlar. Böylece porselen bünyelerde yoğunluğun artmasını ve porozitenin azalmasını sağlarlar. Doldurucu malzeme olarak kullanılan ve refrakter özelliği yüksek olan kuvars ise pişirme sırasında bünyelerin deformasyonun engellenmesi, pişme küçülmelerinin ayarlanması ve mekanik performanslarının artırılması açısından önemlidir [17, 33–36].

Porselen karo bünyelerinden istenilen özelliklerinin kazanılması temel olarak pişmiş karonun mikroyapısıyla ilgilidir. Camsı matrisle temas halinde bulunan kristal fazların (müllit ve anortit gibi) miktarı matrisin mekanik özelliklerini iyileştirecek yeterlilikte olmalıdır. Ayrıca ürün mikroyapısı açık poroziteden özgür olmalı ve minimum miktarda izole olmuş kapalı porozite içermelidir. Porselen karo mikroyapısında genellikle hacimce % 50–65 camsı matris, % 10–25 kuvars, % 10'dan az miktarda müllit, % 3–7 kapalı porozite ve % 0–10 ergimemiş kalıntı feldspat bulunmaktadır. Pişmiş üründen istenilen bu mikroyapının elde edilmesi ancak uygun hazırlama koşullarının ve üretim sürecinin (şekillendirme ve pişirme) uygulanması ile sağlanabilir [37–40]. Seramik kaplama malzemesi üretimi birbirini izleyen süreçlerden oluşmaktadır. Genel olarak sırlı porselen karo üretiminin akış şeması Şekil 2.1' de verilmiştir [29].

Seramik karo üretimi için kullanılan ve doğada bulunan hammaddeler, son ürünün oluşumunda gerekli olan fiziksel ve estetik özellikleri sağlayacak, kimyasal ve boyutsal karakteristiklere her zaman sahip değildirler. İstenilen özellikleri sağlayabilmek için hammaddelerin ön hazırlama işleminden geçmesi gerekmektedir [16, 41]. Üretim için uygun, bölgeden bölgeye değişen mineral aileleri karıştırılır. Karışımın hazırlanması bir seri operasyon içermektedir. Bu operasyonlar uygun tane boyut dağılımına sahip homojen bir kompozisyon elde etmek için uygulanır. Hammadde hazırlama aşamasında değişik öğütme teknikleri

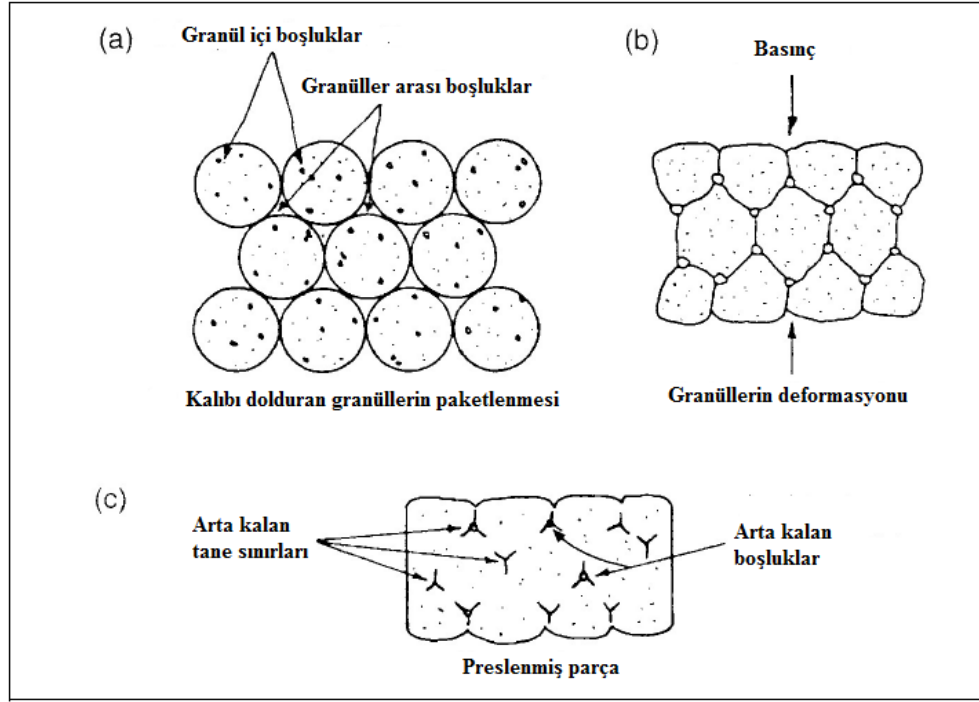
kullanılmaktadır. Bu teknikler sadece kullanılan teçhizat olarak değil, oluşan ürünün karakteristikleri ve sarf ettikleri enerjiler açısından da farklılık gösterirler. Seramik karo üretiminde yaygın olarak sürekli ve süreksiz yaş öğütme sistemleri (bilyeli değirmenler) kullanılmaktadır [42, 43].



Şekil 2.1. Sırlı porselen karo üretimi akış şeması [29]

Seramik karo üretiminde şekillendirme işlemi kuru olarak hidrolik presler yardımıyla yapılmaktadır. Kullanılan şekillendirme yöntemi gereğince hazırlanan çamurlar püskürtmeli kurutucular ile granül haline getirilir. Püskürtmeli kurutma işlemi sulu çamuru istenilen özelliklerde granül haline getirmek ve buradan da preslere besleyebilmek için kullanılan en yaygın yöntemdir. Homojen bir mikroyapıya ve pres sonrası işlemlerde kırılmaması için yeterli ham mukavemete sahip bir karo üretebilmek için oluşturulacak granüllerin yoğunluğu, şekli, boyut dağılımı, nem oranı ve granüllerin pres kalıplarını homojen bir biçimde doldurması gibi parametreler çok iyi kontrol altında tutulmalıdır. Seramik karoda homojen bir biçimde preslenmiş yoğunluk elde edebilmek için pres kalıbına beslenecek granüllerin akışı çok homojen olmalıdır. Granüllerin kalıba akışı doğrudan granüllerin şekli, nem miktarı, yoğunluğu ve boyut dağılımına bağlıdır. Van der Waals kuvvetleri ve yüzey nemi ile oluşan yapışma kuvveti granüllerin birbirine tutunmasına yol açmaktadır. Dinamik granül akışında granüller yuvarlanır, birbiri ile çarpışır. İri, küre şeklinde, yoğun ve düzgün pürüzsüz yüzeye sahip olan granüllerin daha iyi akış özelliği gösterdiği görülmüştür. Akış için kütle/zaman oranı düşünüldüğünde, geniş boyut dağılımına sahip ve daha iyi paketlenen granül boyut dağılımı istenmektedir. Aynı zamanda, nem oranı dar bir limit aralığında kontrol altında tutulmalıdır. Granül halindeki malzemenin pres kalıbında yüksek yoğunluğa sahip olması (dolum yoğunluğu), iyi bir presleme yapabilmek için gereklidir. Daha yüksek bir dolum yoğunluğu daha yüksek bir kütle akış hızını işaret etmektedir. Daha yüksek bir dolum yoğunluğu (pres kalıbındaki granüllerin paketlenme yoğunluğu) daha iyi paketlenmeyi ve daha küçük gözenek boyutunu işaret etmektedir. Granüllerin pres kalıbına beslenmesini iyi kontrol altında tutmak, her yerinde eşit yoğunluğa sahip homojen preslenmiş bir karo elde etmek için gereklidir [17].

Presleme aşamasında granüller şekil değiştirerek deforme olurlar (Şekil 2.2). Pres kalıbını dolduran granüller basınç etkisiyle sıkışır ve daha az boşluk içeren ham bünyeyi oluştururlar [44].



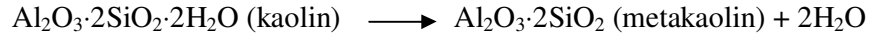
Şekil 2.2. Presleme aşamasında granüllerin şekil değiştirmesinin şematik gösterimi; (a): kalıbı dolduran granüllerin paketlenmesi, (b): basınç altında granüllerin deformasyonu, (c): preslenmiş parça [44]

Hazırlama ve şekillendirme işlemleri sonrasında oluşturulan ham bünyeler kurutma işlemine tabi tutulurlar. Preslenen karoların rutubeti % 5-6 civarındadır. Bu rutubetteki karonun mukavemetinin düşük olmasından dolayı sırlamadan önce mukavemet arttırılması amacıyla kurutulurlar. Karo üretiminde yaygın olarak dikey kurutucular kullanılmaktadır. Kurutma işlemi yavaş ve homojen olarak yapılmalıdır. Aksi takdirde yine karoda deformasyon ve çatlaklar oluşabilir. Kurutma sonrası karolar angop, sır ve dekoratif uygulamalar için sırlama bantlarına gönderilir. Sırlama işlemini takiben karolar, yaygın olarak kullanılan rulolu fırınlarda 1200-1240°C arasında 40-60 dk. sürelerde pişirilirler. Pişirme işleminden sonra seramik karolar kalite ayırma ve ambalajlama bölümüne alınırlar. Bu bölümde karolar yüzey kusurlarına ve diğer boyut-deforme hatası gibi fiziksel kusurlarına göre birinci, ikinci ve ıskarta olmak üzere kalite sınıflarına ayrılırlar [29].

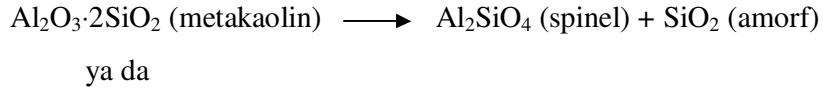
2.2. Sinterleme Davranışı

Porselen bünyelerde pişirme sırasında birçok kimyasal reaksiyon ve fiziksel dönüşüm gerçekleşmektedir. Gerçekleşen reaksiyonlar kompozisyonadaki hammaddelere bağlıdır. Kuvars, kil ve feldspat içeren tipik bir porselen bünyede pişirme sırasında su ve organiklerin uzaklaşması dışında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [32, 45–48].

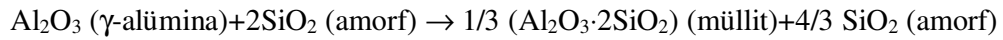
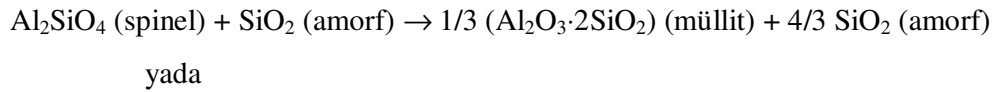
- Kaolin mineralinin yaklaşık 550°C’ de dehidratasyona uğramasıyla metakaolin oluşumu.



- 573°C’ de $\alpha \rightarrow \beta$ kuvars dönüşümü.
- Metakaolenin yaklaşık 950–1000°C arasında γ -alümina tipi faza, alümina silikat spinel yapıya ve amorf serbest silikaya dönüşümü.

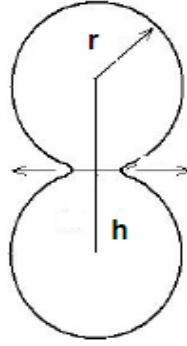


- Sıcaklığın yaklaşık 1075°C üzerine çıkması ile müllit kristallerinin oluşumu.



Porselen bünyelerinin sinterlenmesi viskoz akış sinterleme mekanizması ile gerçekleşmektedir. Viskoz sinterleme işlemi genel olarak fazla miktarda silikat içeren klasik seramik sistemlerinde gözlenir. Viskoz akış sinterleme mekanizmasında itici güç oluşan sıvı fazın yüzey gerilimidir ve sürecin hızı camsı fazın viskozitesinin kontrolü ile sağlanmaktadır [49–53]. Bu yüzden kompozisyonadaki bileşenlerin düşük ergime sıcaklığına sahip olması önemlidir [33]. Viskoz akış ile sinterleme için geliştirilen modelde, viskoz partiküllerin

(Şekil 2.3) birbirlerine yaklaşma davranışları Denklem (2.1) ile ifade edilmektedir [54]. Denklemden de anlaşılacağı üzere, viskoz akış sinterlemesinde partikül merkezleri zamana bağlı olarak birbirine yaklaşmaktadır. Partiküllerin birbirine yaklaşma hızlarını etkileyen en önemli parametreler yüzey gerilimi, viskozite ve tane boyutudur. Sinterleme sırasında partiküllerin bir araya gelmesi sonucu bünyede oluşan küçülme Denklem (2.2) ile ifade edilmektedir [51].



Şekil 2.3. İki tane modeli. h: viskoz partiküller arası mesafe, r: partikül yarıçapı [54]

$$\frac{h}{r} = \frac{3\gamma_{sg}t}{8\pi\eta} \quad (2.1)$$

Burada h : damlalar arası mesafe, r : damla yarıçapı, γ_{sg} : sıvı-gaz yüzey enerjisi, t : süre, η : viskozitedir [54].

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta L}{L_0} = \frac{9\gamma}{4\eta r}t \quad (2.2)$$

Burada r : partikül yarıçapı, γ : yüzey gerilimi, t : süre, η : viskozitedir. Bünyelerin küçülme değerleri yüzey gerilimi ile doğru orantılı, viskozite ve tane boyutu ile ters orantılı olarak değişmektedir. Tane boyutunun düşürülmesi ile bünyelerde daha fazla yoğunlaşma sağlanır. Oluşan sıvı fazın miktarı ve kompozisyonu öğütme derecesine ve hammaddelerin kimyasal kompozisyonlarına bağlıdır. İnce öğütme ve iyi karıştırma cımsı fazın oluşum

sıcaklığını da düşürmektedir [51]. Porselen bünyelerde açık porozite sıcaklık arttıkça camsı fazın artmasından dolayı düşmektedir. Pişirme sırasında oluşan camsı faz miktarı ve pişirme rejimi (sıcaklık ve süre) bünyelerin çekme davranışlarını etkilemektedir. Oluşan sıvı faz bünye içerisindeki katı partiküllerin etrafını sarar ve kapiler etki ile birlikte bünye içerisindeki boşlukları doldurur. Bunun sonucunda bünyede çekme ve yoğunlaşma olmaktadır [28, 50, 55].

Ürünlerin çekme özelliklerine birçok faktör etki etmektedir. Bunlardan en önemli olanlar kompozisyonu oluşturan hammaddelerin kimyasal ve minerolojik yapıları ve bunların karışım oranları, tane boyut dağılımları, presleme koşulları ve pişirme rejimidir. Kompozisyon ve öğütme koşullarını sabit tutarak presleme ve pişirme koşullarının bünyelerin çekme davranışına olan etkileri incelenmiştir. Farklı pres basınçlarında şekillendirilen, aynı fırın rejiminde pişirilen seramik karolarda pres basıncının artması ile birlikte pişme küçülmesinin azaldığı, aynı pres basıncında şekillendirilen farklı sıcaklıklarda pişirilen bünyelerde ise sıcaklık ve sürenin artmasıyla pişme küçülmesinin arttığı gözlemlenmiştir [56, 57]. Pişirme sırasında oluşan sıvı fazın miktarı ve kompozisyonu öğütme derecesine ve hammaddelerin kimyasal kompozisyonlarına bağlıdır. İnce öğütme ve iyi karıştırma camsı fazın oluşum sıcaklığını düşürmektedir [51]. Dondi ve ark. [36] ince tane boyutuna sahip killerin bünye kompozisyonunda kullanarak yaptıkları çalışmalarında, bünyelerin pişme küçülmesi değerlerinin arttığını ve su emme değerlerinin düştüğünü belirlemişlerdir.

Sıcaklığın artışı camsı faz miktarındaki artışa ve camsı fazın viskozitesinde düşüşe neden olmaktadır. Bu sayede camsı faz bünyedeki porların elimine edilmesini sağlar [28, 50, 55]. Sinterlemenin ara evresinde başlangıçtaki por miktarının büyük bir çoğunluğu elimine edilir. Elimine edilemeyen porlar bünyede kapalı porozite olarak kalırlar. Porların elimine olması ham bünyedeki por boyutuna bağlıdır. Eğer ham bünyedeki por boyutları küçük ise porların elimine edilmesi daha kolay olur. Sıcaklık daha da artacak olursa kapalı por içerisindeki hava basıncı artar ve por kabalaşması gözlenir. Por kabalaşmasından dolayı bünyeler genişler ve yoğunluk değerleri düşer [3, 52, 58, 59]. Yoğunlaşması bu şekilde olan poroz malzemelerin sinterleme hızı Denklem (2.3)'te verilmiştir [3].

$$-\frac{d\varepsilon}{\varepsilon dt} = \frac{3}{4\eta_s} (P_c - P_g) \quad (2.3)$$

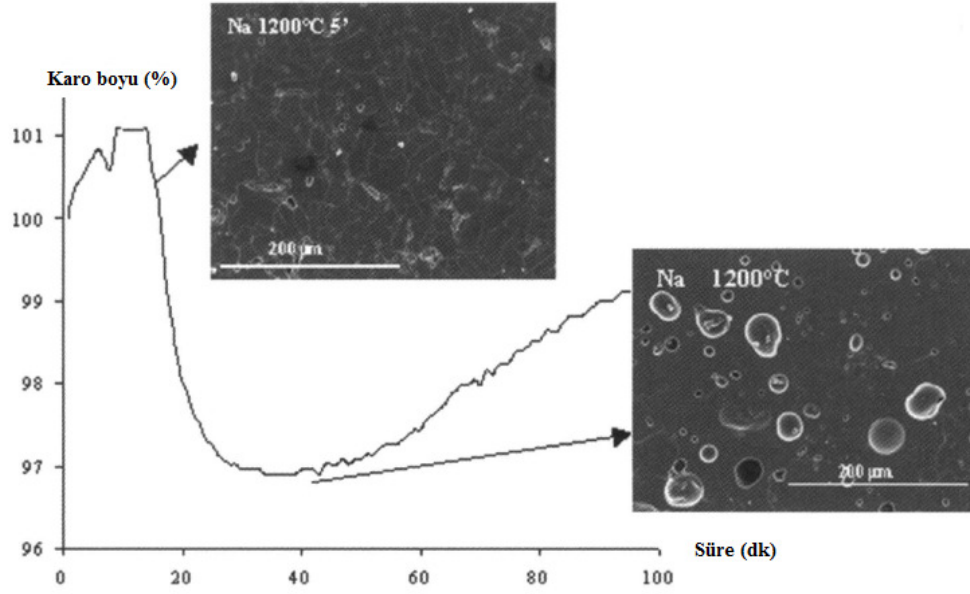
Burada ε : porozite, η_s : sistemin viskozitesi, P_g : por içindeki gaz basıncı, P_c : kapiler basınç ve $P_c = 2\gamma/r$ olarak tanımlanır. Burada γ : yüzey gerilimi ve r : por çapıdır.

Bünyelerin pişirilmesi sırasında meydana gelebilecek por kabalaşması nihai mikroyapı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir [27]. Zanelli ve ark. [60] yaptıkları çalışmada porselen karo bünyelerinin sinterlenmesi sırasında oluşan por kabalaşmasından dolayı mikroyapıda meydana gelen değişimi göstermişlerdir (Şekil 2.4). Porselen karoların pişirme davranışı kısaca üç ana aşama ile karakterize edilebilir (Şekil 2.5) [60].

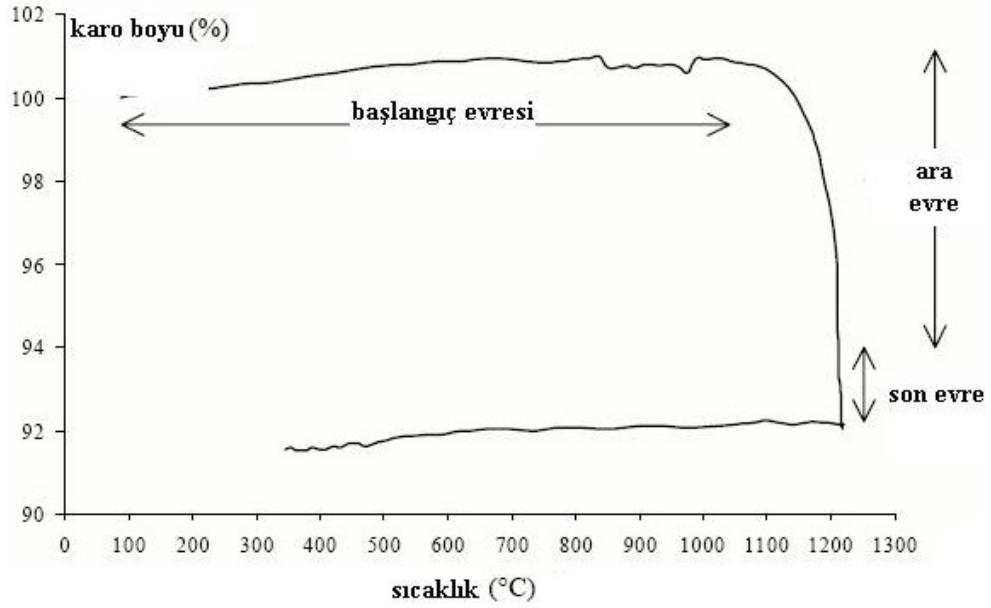
- Başlangıç evresi; düşük boyutta değişiklikler gözlenir, 1050-1100°C'ye kadar oluşur. Buradaki temel dönüşüm kil minerallerinin ayrışması ile amorf bileşenlerinin oluşumunu kapsar. Bu amorf bileşenlerin oluşumu yaklaşık 1000°C civarında başlar ve müllit ile viskoz sıvı fazın oluşumunu sağlar.
- Ara evre; kompozisyondaki kuvars–feldspat ötektiği ile camsı fazın oluşması ile birlikte yoğunlaşmanın en yüksek olduğu evredir, genellikle 1100-1200°C arasında gerçekleşir.
- Son evre; bu evrede kabalaşma etkisinden dolayı karo boyutlarında belirgin bir şekilde çok ya da az miktarda genişleme meydana gelebilir.

Bunun yanı sıra sıvı fazın viskozitesinin düşürülmesi ile pişirme sırasında mukavemet kaybından dolayı deformasyon başlaması gibi bazı problemler yaşanmaktadır. Porselen karolarda pişirme rejimi belirlenirken piroplastik deformasyon olmadan yeterli yoğunlaşmanın sağlanması dikkate alınır [28, 49, 52, 61]. Deformasyonlar ürünün pişirim sırasında asıl şeklini kaybetmesi olarak tanımlanır ve ısıtma işlemi sırasında oluşan camsı faz ile birlikte malzemenin yer çekiminden etkilenerek eğilmesiyle oluşur. Özellikle seramik karo üretiminde, rulolu fırınlarda ürün ilerlerken yerçekimi kuvvetinden dolayı üründe eğilmeler gözlemlenir. Karolar fırın içerisinde rulolar tarafından taşınmaktadır ve rulolar

dönme esnasında karoların ağırlıklarına karşı dikey bir kuvvet uygularlar. Bu dikey kuvvet camsı fazın oluşumu ile bünyelerin bükülmesine neden olur [61].



Şekil 2.4. Porselen bünyenin sinterlenmesi sırasında oluşan por kabalaşmasına örnek [60]



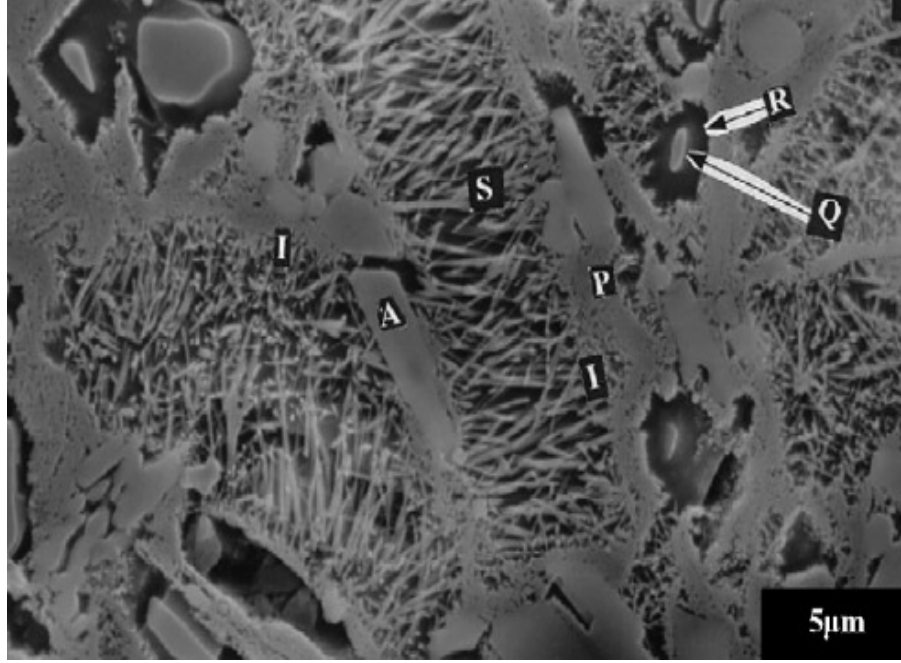
Şekil 2.5. Endüstriyel porselen karo numunesinin sabit hızda sinterleme eğrisi [60]

2.3. Mikroyapı Gelişimleri

Pişmiş seramik ürünlerin mikroyapısı bünye kompozisyonuna ve pişme koşullarına bağlıdır. Ürünlerin sahip oldukları mikroyapılar bünyelerin mekanik performanslarını etkilemektedir. Kil, feldspat ve kuvars içeren kompozisyona sahip bir porselen bünyenin pişme sonrası mikroyapılarında heterojen camsı matris, arta kalan kuvars kristalleri, gaz kabarcıklarından dolayı kapalı porozite ve müllit kristalleri bulunmaktadır [5, 51, 62–65].

Bünyelerin mikroyapılarında yer alan müllit fazı kristalleri oldukça kararlı bir fazdır. Yüksek ısı şok direnci, mukavemet, kimyasal dayanımı ve refrakter özelliği müllitleri seramik, cam, çelik, alüminyum ve petrokimya endüstrisinde tercih edilir malzeme haline getirmiştir. Porselen bünyelerin mekanik mukavemeti üzerinde büyük etkiye sahiptir. Porselen bünyelerde müllit oluşumu başlangıçtaki hammadde karışıma bağlıdır [45, 62, 66].

Kil içerikli seramik bünyelerde müllit oluşumu doğal hammaddelerde bulunan safsızlıklardan dolayı oldukça karışıktır. Müllit orthorombik kristal yapıya sahiptir ve kompozisyonu $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ den $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$ ye değişebilir ve sırasıyla 3:2 ve 2:1 müllitleri olarak adlandırılırlar Seramik bünyelerde kil minerallerinin pişirilmesi ile bu minerallerden oluşan müllitlere birincil müllit (2:1), kil bileşenleri ve ergitici malzemenin (genellikle alkalice zengin feldspatlar) reaksiyonu sonucu oluşan müllitlere ikincil müllit (3:2) denilmektedir [30, 67]. Pişirme sırasında müllit kristallerinin oluşumu şu reaksiyonlar ile meydana gelir; 500–600 °C arasında killerin dehidratasyonu sonucunda metakaolen oluşur yani kaolinit–metakaolen dönüşümü gerçekleşir. Isıtma ilerledikçe 950–1000 °C arasında metakaolen spinel tipi yapıya ve silikaca fakir amorf yapıya dönüşür. Yaklaşık 1075°C de spinel birincil müllitlere dönüşür. Metakaolenden oluşan silisyumca zengin amorf faz bu sıcaklıkta bulunmaya devam eder. 1100–1200 °C arasında spinel faz kaybolur, müllit kristalleri çubuksu şekilde uzar ve ikincil müllitlere dönüşür [63, 67]. Iqbal ve Lee'nin [63] yaptıkları çalışmadan alınan porselen bünyeye ait mikro yapı görüntüsünde (Şekil 2.6) birincil ve ikincil müllit kristalleri görülmektedir.



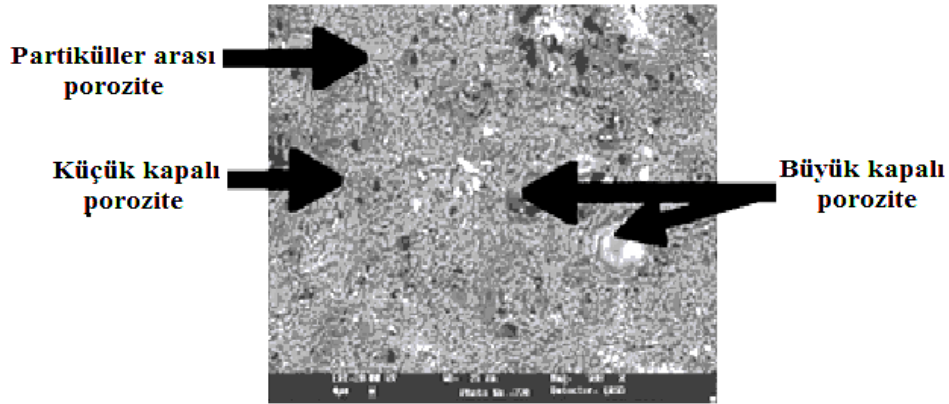
Şekil 2.6. Geleneksel porselen bünyeye ait mikroyapı görüntüsü [63]

Şekilde A; alümina, Q; kuvars, R; çözünmeye başlamış kuvars çevresindeki silisyumca zengin sıvı faz, P; birincil müllit ve S; ikincil müllit yerine kullanılmıştır.

Killerin bozunumu sonucu oluşan birincil müllitler küresel, ergimiş feldspat ve killerin reaksiyonu sonucu oluşan ikincil müllitler ise çubuksu şekle sahiptir [67]. Yapılan araştırmalar sonucunda bu iki yapı arasında boyut farkından başka hiçbir fark bulunamamıştır. Silikaca zengin camsı faz (örneğin; feldspat eriyiği) içerisinde oluşan müllitler heterojen dağılıma sahipken, sıvı faz oluşmadan (örneğin kil partiküllerinden) oluşan müllitler ise homojen dağılıma sahiptirler. 1400°C gibi yüksek sıcaklıklarda kuvars ve oluşan ikincil müllit kristalleri camsı faz içerisinde çözünürken birincil müllit kristalleri çözünmez ve boyutlarında büyüme gözlemlenir [63]. Müllit kristallerinin oluşma hızı ısıtma hızı arttıkça artmaktadır. Müllit kristallerinin şekilleri ısıtma hızına bağlıdır, düşük hızlarda iki boyutlu büyüme yüksek hızlarda üç boyutlu büyüme gözlenmiştir [28, 62].

Porselen bünyelerin pişirilmesi sırasında değişik şekillerde porlar oluşmaktadır (Şekil 2.7). Bunlar;

- Pişirme sırasında kil minerallerinin dehidratasyonu ile ortaya çıkan, karoların yüzeyinde bulunan ve boyutları 5 μm 'den küçük olan açık porlar.
- Pişirme sırasında oluşan camsı faz kapiler etkiyle boşlukları doldurur. Bu sırada bünye içerisinde kalan gazların sıvı fazca etrafının sarılması sonucunda oluşan, boyutları 10 μm 'den küçük olan kapalı porlar.
- Kapalı porların bir araya gelmesi ve sıcaklığın artması sonucu içlerindeki gaz basıncının artması ile birlikte oluşan, boyutları 20 μm üzerinde olan daha büyük kapalı porlar.
- Arta kalan kuvars ve feldspat taneleri etrafında oluşan boşluklar vardır. Bu tip boşluklar partiküller ve camsı faz arasındaki ısı genleşme katsayısı farkından dolayı soğutma esnasında oluşur ve bünyelerin mekanik özelliklerini etkiler [68, 69].



Şekil 2.7. Porselen bünyede oluşan porları gösteren SEM görüntüsü [68]

Seramik bünyelerde oluşan kapalı por miktarı genelde açık poroziteden fazladır fakat açık porozite miktarı kapalı porozite miktarı hakkında bilgi vermektedir. Diğer bir deyişle açık porozitesi fazla olan bünyenin kapalı porozitesi de daha fazladır [70].

2.4. Mekanik Özellikleri

Porselen bünyelerin eğilme mukavemeti ve mekanik özellikleri daha önceki çalışmalarda geniş bir şekilde çalışılmıştır. Bu süreç içerisinde porselen bünyelerin mukavemetlerini açıklamada üç teori ortaya konulmuştur. Bunlar;

Müllit hipotezi: Bu teorilerin en eski olanı, Zoellner tarafından ortaya konulan müllit hipotezidir. Porselen bünyelerin mukavemetinin çubuksu müllit kristallerinin birbiri içerisinde yapmış olduğu dizilime bağlı olduğunu öne sürer. Bu teorinin sonraki versiyonlarında mukavemetin artan müllit miktarıyla arttığını belirtir. Yüksek sıcaklıklarda müllit kristalleri büyür ve bu durumda az sayıda kalın kristaller oluşur. Kaba kristaller ince olanlar kadar sıkışık bir paket oluşturmaz ve mukavemet değerleri düşer. Bu yüzden arzu edilen mukavemet değerini yakalamak için yeterli sayıda ve boyutta müllit kristallerinin oluşması sağlanmalıdır. Çubuksu yapılarından dolayı ikincil müllitler birincil müllitlere oranla daha fazla mukavemet kazandırır.

Matris güçlendirme hipotezi: Porselen bünyelerdeki matris faz olan camı faz ile camı faz içerisinde dağılmış olan kuvars ve alümina gibi partiküller ya da pişirme sırasında oluşan müllit gibi kristaller arasındaki ısı genleşme katsayısı farkından dolayı camı faz üzerinde basma gerilmeleri oluşur. Isı genleşme katsayısı farkından dolayı oluşan basma gerilmeleri porselen bünyelerin mukavemetini artırır. Matris kuvvetlendirilmesi teorisi literatürde porselen mukavemetini artıran pre-gerilmeler olarak bilinir. İzotropik bir ortamda küresel bir partikül için ısı genleşme katsayısından dolayı yarı çapsal ve çevresel gerilmeler oluşur. Partikül üzerindeki toplam gerilim P aşağıdaki Denklem (2.4)'te verilmiştir.

$$P = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{1+\nu_m}{2E_m} + \frac{1-2\nu_p}{E_p}} \quad (2.4)$$

Burada $\Delta\alpha$ camı faz ile partikül arasındaki ısı genleşme katsayısı farkı, ΔT matris-partikül soğutma aralığı, ν_m ve ν_p poizyon oranları, E_m ve E_p elastik

modüllerini temsil etmektedir. Porselen bünyelerde çatlak oluşumu matris ve partikülün genleşme katsayısına bağlıdır. Eğer partikül matristen daha fazla küçülürse, P negatif olur ve partikülün etrafında çevresel çatlak meydana gelir. Bu durum porselen bünyelerde camı faz içerisindeki kuvars için geçerlidir. Soğutma sırasında kuvarsın ani dönüşümü çatlak oluşumuna ve gerilim gelişimine neden olmaktadır. Eğer matris partikülden daha fazla küçülürse P olumlu olur partikülden doğan yarıçapsal çatlaklar oluşur, bu çatlaklar kolaylıkla birleşir ve mukavemeti kötüleştirir. Bu durum porselen bünyelerde gözlenmediğinden göz ardı edilebilir. Yapılan çalışmalarda porselen bünyelerde çatlak oluşumunda tane boyutunun etkili bir parametre olduğu gözlenmiştir. 50–150 μm arasındaki kuvars tanelerinin bulunduğu bünyelerde tane sınırlarında devamlı çevresel çatlaklar oluşmuş, matriste geniş çatlaklara rastlanmıştır kırılma kolay hale gelmiştir. 25–50 μm arasındaki kuvarslar daha az sayıda çevresel çatlak oluşturmuştur ve matris çatlakları azalmıştır. 10 μm den daha ince kuvarslar kullanıldığında bünyede sadece çevresel çatlaklara rastlanmıştır. Fakat çok ince kuvarsların kullanılması sonucunda kuvarslar camı faz içerisinde çözünmüş pre-gerilimler azalmış ve mukavemette düşüş gözlenmiştir. Kaba tanelerin oluşturduğu çatlaklar matriste birleşmiş radial çatlak etkisi gözlenmiş ve mukavemetler yine düşmüştür. Porselen bünyelerde alümina partikülleri mukavemeti kuvarsa göre daha fazla artırmaktadır buradaki mekanizma matris kuvvetlendirme değil de dağılan faz ile mukavemet mekanizmasıdır. Porselen bünyelerin mukavemetini artırmada kullanılan diğer bir yöntemde feldspat yerine nefelin siyanit kullanımıdır. Nefelin feldspata göre daha az kuvars içerir ve ısı genleşmesi kuvars kristalinin ısı genleşme katsayısına yakındır.

Dağılan faz ile mukavemet hipotezi: Camı faz içinde dağılmış partiküller kırılımı engelleyerek mukavemeti artırır. Burada önemli olan matris içerisine dağılmış partikül miktarı ve partikül boyutudur. Yapılan çalışmalarda alümina ve müllit kristalleri kuvarsa göre daha iyi sonuç vermiştir [4, 5, 32, 35, 71].

Çoğu çalışma soğuma esnasında kuvarsın yaklaşık 573 °C’ de β -kuvars α -kuvars polimorfik dönüşümünden dolayı azalan mukavemet değerlerinden ötürü müllit ve dağılan faz ile mukavemet hipotezini desteklemektedir. Kuvars

miktarının azaltılması ve pulverize edilmiş kuvars kullanarak mukavemetlerde iyileşme sağlanmıştır. Ayrıca kuvars yerine daha düşük ısı genleşme katsayısına sahip malzemeler (alümina, kyanit, silimanit kum) kullanılarak da mukavemetler artırılmıştır. Ayrıca matris güçlendirme teorisini kullanarak yapılan çalışmalarda arta kalan kuvars partiküllerinin bünye mukavemetinde artış sağladığı çalışmalar da vardır. Maksimum kırılma mukavemeti arta kalan kuvars boyutunun 10–30 µm arasında tutularak miktarı artırılarak sağlanmıştır. Araştırmacıların ortak noktası bünyede arta kalan kuvars partiküllerinin olumlu ve olumsuz etkileri bulunmaktadır ve bu etkiler birçok parametreye bağlıdır. Kuvars tane ve boyutu, pişirme sıcaklığı ve süresi gibi parametreler porselen bünyelerin mukavemet değerlerini etkilemektedir [72, 73].

Sahip olduğu yüksek ergime sıcaklığından dolayı kuvars seramik bünyelerde iskelet yapıyı oluşturan malzeme olarak kullanılmaktadır. Nihai ürünün mukavemetini ve ısı genleşme katsayısını kontrol edici role sahiptir. Kuvars tane boyutunun kırılma mukavemeti üzerine etkisi oldukça yüksektir. Ayrıca ince tane boyutunda daha fazla kuvars ilavesi de mukavemeti artırmaktadır. Kuvars tane boyutu mukavemeti iki şekilde etkilemektedir: doğrudan sıvı faz üzerinde oluşturduğu basma gerilimleri ile ve dolaylı olarak istenilen mikroyapıyı oluşturarak [58, 72, 74]. Bünye içerisinde kuvars boyut dağılımı incelidikçe mukavemet ve tokluk değerleri artmaktadır hatta maksimum değerine ulaşmaktadır. Seramiklerin mekanik özellikleri mikroyapılarıyla kontrol edilmektedir. Porselen bünyelerde son ürünün mukavemeti kompozisyonu oluşturan malzemelere, bu malzemelerin karıştırılması ve şekillendirilmesine ve fırın rejimi gibi sinterleme sürecinin detaylarına bağlıdır. Bu faktörler bünyenin mikroyapısını ve sinterleme sırasında oluşacak yeni fazların miktarını ve boyutunu belirlemektedir. Bu zamana kadar yapılan çalışmalarda belirtilen porselen bünyelerin mukavemetini birinci derecede etkileyen parametre bünye içerisinde kullanılan kuvars tane boyutudur. 1920 yılında Griffith tarafından ortaya konulan Denklem (2.5) seramiklerin kırılma mukavemetini gösterir.

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \left[\frac{2\gamma_i E}{c} \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

Burada σ_f kırılma mukavemeti, γ_i çatlak başlangıcı için gerekli olan enerji, E elastik modülü, c çatlak boyutu, Y kırılma mekaniği faktörünü temsil etmektedir. Kırılma mekaniğine göre bir malzeme için kritik enerji şiddetini gösteren Denklem (2.6) aşağıda verilmiştir.

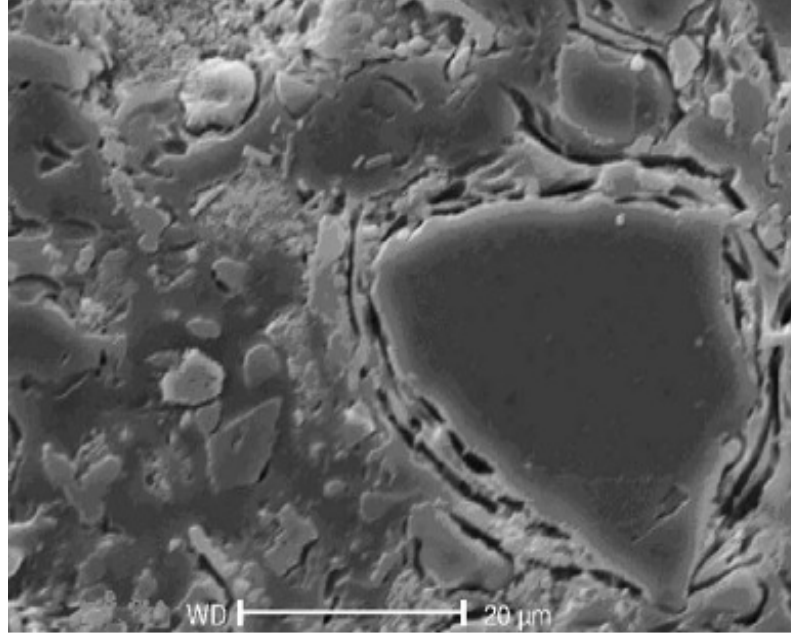
$$K_{Ic} = Y\sigma_f c^{1/2} \quad (2.6)$$

Kalibrasyon faktörü olan Y ölçümü yapılan malzemenin geometrisine bağlıdır. Denklem (2.5) ve (2.6)' ın birleşiminden oluşan yeni Denklem (2.7) aşağıda verilmiştir.

$$K_{Ic} = (2\gamma_i E)^{1/2} \quad (2.7)$$

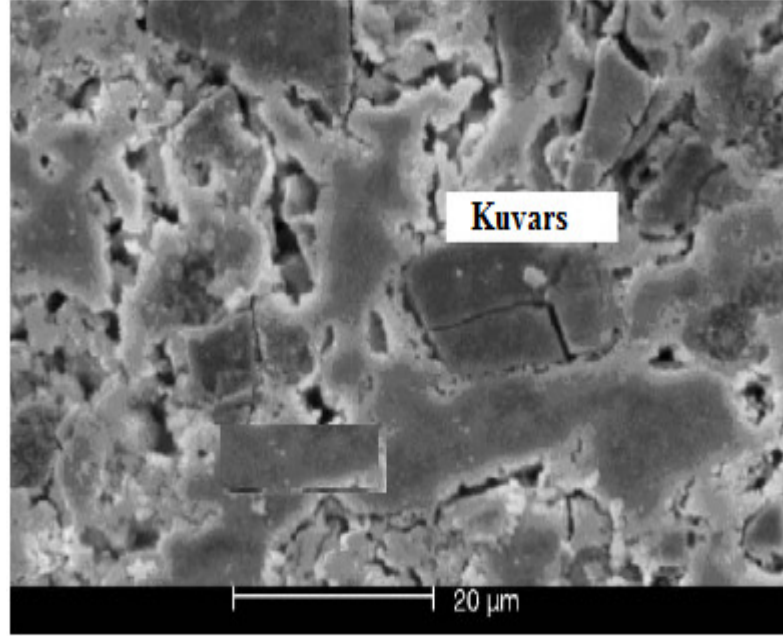
Yukarıda verilen denklemlerden anlaşılacağı üzere seramik bünyelerin mukavemetleri iki parametre ile kontrol edilmektedir. Bunlardan biri çatlak boyutu c diğeri de kritik gerilim şiddet faktörü (kırılma tokluğu) K_{Ic} dir. Kırılgan malzemeler için kırılma tokluğu değeri malzemenin yük altında çatlak başlamasına ve ilerlemesine karşı gösterdiği direnci temsil etmektedir. Mikroyapıdaki arta kalan porlar, kaba taneler, mikroskobik yüzey hataları, kırılmış tane sınırları ve küçük impüriteler çatlak başlangıcını kolaylaştırır. Bu hatalar önlenabilirse malzemelerin mukavemeti daha da artırılabilir. Sinterleme sırasında küçük kuvars taneleri camsı faz içerisinde çözünür ve özellikle kısa sinterleme sürelerinde camsı faz iri kuvars tanelerine daha az etkide bulunur. Kuvars tane boyut dağılımı düştükçe porselen bünyelerin kırılma tokluğu ve kırılma mukavemeti değerlerinin her ikisi de artmaktadır. Kuvarsın bir kısmı sinterleme sırasında camsı faz içerisinde belirli bir doygunluğa ulaşınca kadar çözünür, çözünmeyen kuvarslar bünyede kalıntı kuvars olarak kalır. Kuvars tanelerinin çözülmesi ve etrafındaki bileşenlerle reaksiyona girmesi bünye kompozisyonuna ve kuvarsın tane boyutuna bağlıdır. Pişirme sırasında kuvarsın fazlaca çözünmesi kuvars kaynaklı çatlakların (Şekil 2.8 ve 2.9) azalmasına yardımcı olur. İri taneli kuvarsların kullanıldığı bünyelerde daha geniş

mikroçatlaklar oluşmuştur. Oluşan çatlaklar yük altında büyürler ve birbirlerine birleşerek malzemenin kırılmasına neden olmaktadır. Porselen karoların mekanik özellikleri pişirme sürecinde uygulanan soğutma hızı arttıkça düşmektedir. Kuvars tane boyutunun artması ile soğutma esnasında yüzeyinde oluşan gerilimler daha da artmaktadır ve mukavemet daha fazla düşmektedir [40, 58, 59, 75–77].



Şekil 2.8. Kuvars tanesi etrafında oluşan çevresel çatlak görüntüsü [75]

Seramik bünyelerin kırılma özelliklerine etki eden bir diğer önemli parametre mikroyapılarında bulunan porozitedir. Porselen bünyelerin mukavemeti porozite düştükçe ve yoğunluk arttıkça yükselmektedir. Birbirine bağlanmış porlar mukavemeti düşürürken bağımsız oluşmuş küresel porlar mukavemeti artırmaktadır [68, 72]. Bünyelerde oluşan camsı fazın artması ve/veya camsı fazın viskozitesinin düşürülmesi ile bünyelerin mukavemet değerlerinde artış gözlenmiştir [59, 78, 79].



Şekil 2.9. Kuvars tanesi içinde oluşan çatlak görüntüsü [75]

Teorik olarak porselen bünyelerin maksimum kırılma mukavemeti tüm porların elimine edilmesiyle sağlanmaktadır [31]. Porselen bünyelerde kullanılan kuvarsın tane boyutu düştükçe bünyelerde daha az sayıda kapalı porozite oluşmaktadır [72, 80]. Porlar yükün uygulandığı noktada kesit alanının azalmasına ve gerilim birikimine neden olmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda porozitenin mukavemete olan etkisi Denklem (2.8)' da verilmiştir.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-nP) \quad (2.8)$$

Burada σ , mukavemet, σ_0 ; bünyenin por içermiyorken sahip olduğu mukavemet değeri, n ; 4–7 arasında değişen bir değer ve P ; hacimsel olarak por miktarı. Denklemden de hesaplanabileceği gibi % 10 porozite içeren bünyenin mukavemeti yarisına düşmektedir [51]. Seramik bünyelerin elastik modülü bünyelerin içerdikleri por miktarından etkilenmektedir. Porozite içeren bünyelerin elastik modülü hesaplanması Denklem (2.9)' de verilmiştir.

$$E = E_0 (1 - 1,9 P + 0,9 P^2) \quad (2.9)$$

Burada E ; elastik modülü değerini, E_0 ; porozite içermeyen bünyenin elastik modülü ve P ; bünyedeki porozite miktarını temsil etmektedir. Denklem (2.9)'dan da anlaşılacağı üzere bünyedeki porozite miktarı arttıkça elastik modülü değeri düşmektedir [5, 51, 81].

Seramik malzemenin mekanik özelliklerinde yapılarında yer alan kusurlar çok önemli etkiye sahiptir. Büyük bir kusur seramiğin dayanımını etkileyen ana etmen olabilmektedir. Büyük gözenekleri olmayan, tamamen yoğun seramik malzemelerde, kusur büyüklüğü genellikle tane büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneksiz seramiklerde, saf bir seramik malzemenin dayanımı tane büyüklüğünün fonksiyonudur, daha ince taneli seramik tane sınırlarında daha küçük boyutta kusura sahip olacağından iri taneliye göre dayanımı daha yüksektir. Çok kristalli seramik malzemenin dayanımını kimyasal bileşim, mikroyapı, yüzey koşulları gibi çeşitli etmenler belirlerler. Sıcaklık, çevre, gerilimin türü ve nasıl uygulandığı kadar önemlidir [70].

3. ÖĞÜTME

3.1. Öğütmenin Amacı ve Prensipleri

Tabii mineraller tabiattan çıkarıldıkları gibi kullanılamazlar, mutlaka boyutlarının küçültülmesi gerekir. Bu maksatla öğütme işlemi gerçekleştirilir. Öğütme işlemi tane boyutunun azaltılması olayıdır. Öğütme işleminin temel amacı az enerji kullanarak tane boyut dağılımının maksimum olmasını sağlamaktır [82, 83]. Tane boyutunun düşürülmesi ve kontrolü bugün yiyecek, sağlık, maden, kimya ve seramik endüstrisi gibi alanlarda önemli hale gelmiştir [84]. Seramik sistemlerde öğütme ortalama tane boyutunu azaltmak, partiküllerdeki safsızlıkları ve poroziteyi serbest hale getirmek, uygun tane boyut ve dağılımı oluşturmak, aglomereleri ve agregaları dağıtmak, tanelerin şekillerini düzenlemek, maksimum partikül boyutunu düşürmek ve süspansiyonların katı konsantrasyonunu artırmak için yapılır [43, 82, 85, 86].

Öğütme işlemi seramik sistemlerin reolojik davranışları, sinterleme davranışları ve sonuç mikroyapı üzerinde etkin olan bir prosestir [85]. Partikül boyutu ve dağılımı kullanılacak üretim yöntemine göre önem kazanır. Seramik karo üretiminde nihai ürünlerdeki partiküllerin boyutu şekillendirme işlemi sonrası ürünlerdeki partiküllerin boyutuna ve buda öğütmenin derecesine bağlıdır [43, 86]. Öğütme ile üretilen tozların spesifik yüzey alanları, pişirme sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar açısından çok önemlidir. Yüksek yüzey alanına sahip tozlar, yani tane boyutu düşük tozlar yüksek reaksiyon kabiliyetine sahiptirler. Bu nedenden dolayı öğütme işlemi ile tane boyutu küçültülerek yüksek reaksiyon kabiliyetine sahip seramik tozlar elde edilir [18, 43, 82, 85].

Sanchez ve ark. [87] feldspat (anortoklas) mineralini, laboratuvar ölçekli bilyeli değirmenlerde değişik sürelerde öğütmüşlerdir. Öğütme süresinin artışıyla birlikte hazırladıkları tozların yüzey alanlarında artış belirlemişlerdir. Buna bağlı olarak tozların sinterleme davranışları gelişmiş ve daha fazla camlaşma gözlenmiştir. Kayacı [88] yaptığı doktora çalışmasında porselen karo bünye reçetesinde ergitici olarak kullandığı Karaköy migrogranitinin tane boyutunun düşürülmesi sonucunda yüzey alanının arttığını, buna bağlı olarak ergiticilik

özelliğinin yükseldiğini belirlemiştir. Yine Kayacı ve ark. [89] çift pişirim duvar karosu bünyelerinde kullandıkları kalsitin tane boyutunu düşürerek nihai ürün özelliklerinde artış gözlemlemişlerdir. Kuvars tane boyutunun porselen bünye mukavemetleri üzerine olan etkilerinin incelendiği çalışmalarda kuvars tane boyutunun azalmasıyla birlikte bünyelerin mukavemet değerleri yükselmiştir [72, 75]. Taşkıran ve ark. [90] geliştirdikleri anaortit bazlı porselen karo bünyelerinde karıştırma ve öğütmenin teknolojik özelliklere olan etkilerini incelemişlerdir. Hazırladıkları bünye kompozisyonunun tane boyutunun düşürülmesi sonucunda nihai üründeki kapalı porozitenin azaldığını, buna bağlı olarak bünyelerin yığinsel yoğunluk ve kırılma mukavemeti değerlerinin arttığını tespit etmişlerdir. Okada ve ark. [91] kaolinit ve CaCO_3 katı hal reaksiyonu sonucu $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ faz oluşumunda öğütmenin ve sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Çalışmalarında tane boyutunun düşürülmesiyle kaolinitin dehidratasyon hızının, CaCO_3 ın bozunum hızının ve $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ oluşum hızının arttığını belirlemişlerdir. Pontikes ve ark. [92] hazırladıkları tuğla ve kiremit bünye kompozisyonlarında kullandıkları soda-kireç-silika cam atığının tane boyut dağılımını düşürerek nihai ürünlerin yoğunluklarında artış sağlamışlardır.

Sanchez-Soto ve ark. [93] kuru öğütmenin kaolinit yapısındaki etkilerini inceledikleri araştırmalarında öğütme süresinin artmasıyla birlikte tozların yüzey alanı değerlerinin arttığını ve kaolinitin dehidratasyon sıcaklığının düştüğünü gözlemlemişlerdir. Kara ve ark. [94] hem duvar, hem yer karosu olarak çok amaçlı bünye geliştirilmesi için yaptıkları çalışmada tane boyut ve dağılımının nihai ürün özellikleri üzerine olan etkisini göstermişlerdir. Tane boyut ve dağılımının etkilerini gösteren bu çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda seramik malzeme üretimi için öğütme önemli bir aşamadır.

Öğütme işlemi seramik karo üretim sürecinin başlangıç aşamasını oluşturmaktadır ve arzu edilen nihai ürün için gerekli olan tane boyut dağılımı ve yüzey alanı elde etmeyi amaçlamaktadır. Öğütülmesi istenen malzemenin şekli ve boyutu, özgül ağırlığı, nem içeriği, aglomerasyon eğilimi, malzemenin yapısı ve mekanik mukavemeti öğütme sürecini etkileyen parametreler arasında yer almaktadır [29, 41].

Katı maddelerin çoğu topak haldeki kristallerden oluşan büyük partiküllere sahiptir. Amorf maddelerin içindeki ince kristallerin oluşturduğu aglomereler çıplak gözle görülemezler. Çeşitli kristaller arasındaki temas yüzeyleri düşük mekanik mukavemete sahiptir, bu özellik o yüzeyleri öğütme sırasında tercihli kırılma yüzeyi kılar. Bu bağları kırmak için enerjiye ihtiyaç vardır ve kırılan yüzeyin genişliği ile orantılı olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Harcanan enerji malzemenin birim yüzey alanında kırılmayı sağlamak için gereklidir ve laboratuvar testleri ile kolayca saptanabilir. Kristallerin birleşme noktalarındaki safsızlıklar öğütme için gerekli enerji miktarını etkilemektedir. Bu deneysel olarak belirlenen bir parametre olduğundan sadece öğütme için gerekli olan enerjinin kabaca hesabında kullanılır [24].

Denklem (3.1) malzemenin kırılma mukavemeti değerinin (S_f), malzemede bulunan hataların (çatlakların) boyutuna (c) bağlı olduğunu göstermektedir.

$$S_f \approx \frac{K_{Ic}}{y\sqrt{c}} \quad (3.1)$$

Burada y hata geometrisine bağlı sabit, K_{Ic} ise malzemenin kırılma tokluğu değerini göstermektedir. Malzemede bulunan mikro hatalar, yüzey ve köşe hataları, porozite ve mikro çatlaklar c değerinin artmasını dolayısıyla malzemenin kırılmaya karşı mukavemetinin düşmesini sağlar. Küçük boyutlara sahip, kırılma tokluğu yüksek ve yüksek yoğunluktaki malzemeler kırılmaya karşı yüksek direnç gösterirler. Öğütme sırasında öğünen malzemenin yapısında atomik seviyede hatalar oluşturur örneğin dislokasyon yoğunluğunun artması gibi [85].

Öğütme mekaniğini matematiksel olarak ifade eden çeşitli teoremler bulunmaktadır. Bunların en önemlileri Kick, Rittinger ve Bond yasalarıdır. Kick yasasına göre bir partikülün kırılmasını sağlayan gerilimlerin oluşması için enerji gereklidir ve bu enerji belirli miktardaki bir katı maddenin orijinal boyutu ne olursa olsun malzemenin boyutunun belirli oranda düşürülmesi için aynıdır. Gerekli olan enerji miktarı malzemenin başlangıç ve son boyutunun birbirine oranısının logaritmasıyla doğru orantılı değişmektedir. Bu kanun matematiksel olarak ifadesi Denklem (3.2)'de verilmiştir [29, 41, 95].

$$W = K_k \log(D/d) \quad (3.2)$$

Burada W ; öğütme için gerekli enerji, K_k ; malzemeye bağlı sabit, D ; malzemenin öğütmeden önceki boyutu, d ; malzemenin öğütmeden sonraki boyutunu temsil etmektedir.

Rittinger yasasına göre bir partikülün boyutunu düşürmek için gerekli olan enerji miktarı partikülün öğütme sonunda sahip olduğu yüzey alanı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu kanun matematiksel olarak ifadesi Denklem (3.3)' de verilmiştir [29, 41, 95].

$$W = K_r(1/d - 1/D) \quad (3.3)$$

Burada W ; öğünme için gerekli enerji, K_r ; malzemenin şekline ve birim yüzey enerjisine bağlı sabit, D ; malzemenin öğünmeden önceki boyutu, d ; malzemenin öğütmeden sonraki boyutunu temsil etmektedir.

Bond yasasına göre ise bir malzemenin boyutunun d_0 gibi bir boyuttan d_1 gibi bir boyuta düşürülmesi için gerekli olan enerji, o malzemenin sınırsız boyuttan d_0 ve d_1 boyutlarına düşürülmesi için harcanan toplam enerjilerin farkına eşittir [41, 43].

Pratikte öğütme için harcanan enerji teorik olarak hesaplanan enerjiden daha fazladır çünkü sistemde enerji kayıpları oluşur. Isı enerjisi, titreşim enerjisi, öğütücü ortamın çalkalanması için tüketilen enerji, plastik ve elastik deformasyon için tüketilen enerji ve öğütme başlangıcında partiküller arasındaki kohezyon bağlarını kırmak için tüketilen enerji bu enerji kayıplarına örnek olarak verilebilir [26, 29, 95]. Öğütme sırasında malzemenin kırılmasını sağlayan efektif mekanik etkiler basma, kayma ve darbe kuvvetleridir. Kayma kuvvetleri malzeme üzerinde bulunan çatlakların ilerlemesini sağlar. Kayma gerilimi oluşturulmasında kullanılan en yaygın metot iki yüzey arasında kayma oluşturulmasıdır. Oluşturulan bu kayma hareketleri sürtünme kuvveti oluşturur ve öğütmeye neden olmaktadır. Basma kuvvetleri partiküller içinde gerilimlerin oluşmasına neden olmaktadır. Birbirlerine basma kuvveti uygulayan partiküller yeterli seviyeye ulaşıncaya kadar kırılırlar ve daha küçük parçalara ayrılırlar. Darbe kuvveti direkt olarak

öğütücü bünye ile partiküller arasında sert temas ile ya da partiküllerinin birbiri ile teması sonucunda oluşur. Efektif bir öğütme sağlamak için öğütücü ortamın arasında hammadde bulunmadan direkt çarpışmaları engellenmelidir [16, 29, 43, 84, 95]. Genel olarak öğütme işlemi laboratuvar bazında küçük kaplar içerisinde gerçekleştirilirken, büyük çaplı sistemlerde bir sürekli proses akımı içerisinde oluşur. Öğütme için kullanılacak sistem sermaye, kapasite, istenilen tane boyut dağılımı, öğütülecek malzeme, öğütme periyodu, sisteminin aşınması ve bakımı göz önünde bulundurularak yapılır [29, 43, 82, 85, 86].

3.2. Öğütme Sistemleri

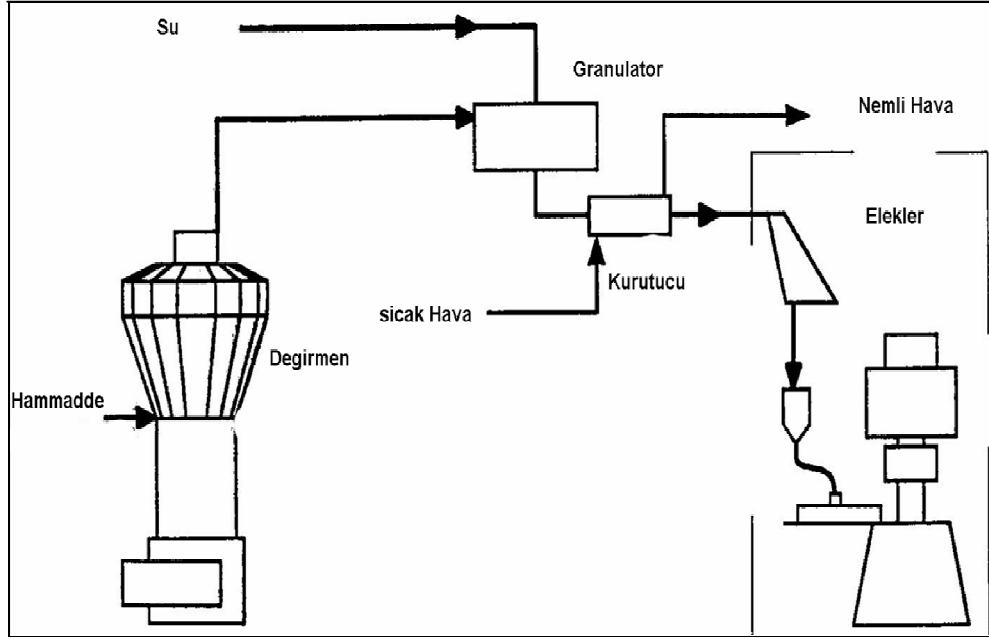
Seramik karo üretiminde kullanılan hammaddeler kuru ve yaş öğütme teknolojileri kullanılarak öğütülebilirler. Her iki teknoloji için çeşitli tiplerde değirmenler geliştirilmiştir ve her birinin kendine has çalışma prensibi vardır.

3.2.1. Kuru öğütme

Geleneksel kuru öğütme süreci, hammaddelerin kuru olarak öğütülmesini ve nemlendirme makinelerinde tozların nem içeriğinin ayarlanmasını kapsar (Şekil 3.1). Kuru öğütmede önemli olan nokta, nemin karışımının içinde eşit bir biçimde dağılmasını sağlamak, granüllerin tane boyutunu, şeklini ve yoğunluğunu kontrol altında tutabilmektir [17, 43]. Kuru öğütme için kullanılan tozların nem içeriği % 2-3 den fazla olmamaktadır. Kuru öğütme sistemleri ile elde edilen tozların genellikle keskin kenarlara, düzensiz yüzeylere ve çubuksu şekillere sahip olduğu görülmüştür. Bu karakteristiklerinden dolayı tozların, seramik karo üretimi şekillendirme sürecinde sahip olması istenen akma davranışlarının zayıf olduğu belirlenmiştir [43, 86].

Kuru öğütme sistemlerinde hammaddelerin homojen dağılımını sağlamak zor olduğundan, mineralojik ve fiziksel özellikler açısından birbirine benzeyen maksimum iki ya da üç hammadde karışımının öğütülmesinde kullanılır. Kuru öğütme ile ince tane boyutu ve yüksek yüzey enerjisi eldesi ve safsızlıkların uzaklaştırılması oldukça zordur. Bu yüzden ki yüksek derecede vitrifiye

olmasını istediğimiz ürünlerin (porselen karo gibi) üretiminde kullanılması uygun değildir. Tek ve çift pişirim karoların üretiminde kullanılabilirliği daha yüksektir [29, 41, 96, 97].



Şekil 3.1. Kuru öğütme süreci akım şeması [43]

Kuru öğütme sistemlerinin genel prensibi sıkıştırma ile malzeme üzerinde kayma gerilmeleri oluşturma temeline dayanır. Kuru öğütme sistemlerinde sürekli bir öğütme söz konusudur. Öğütülmüş malzeme yeterince küçükse (istenilen tane boyutuna ulaşmış ise) değirmenden çıkar yeterince küçük değil ise eleklerden tekrar değirmene dönerek öğütme işlemi devam eder. Bazı durumlarda (sert malzemelerin öğütülmesinde) tekrar dönen malzemelerden dolayı kompozisyonda değişiklikler meydana gelebilir [43].

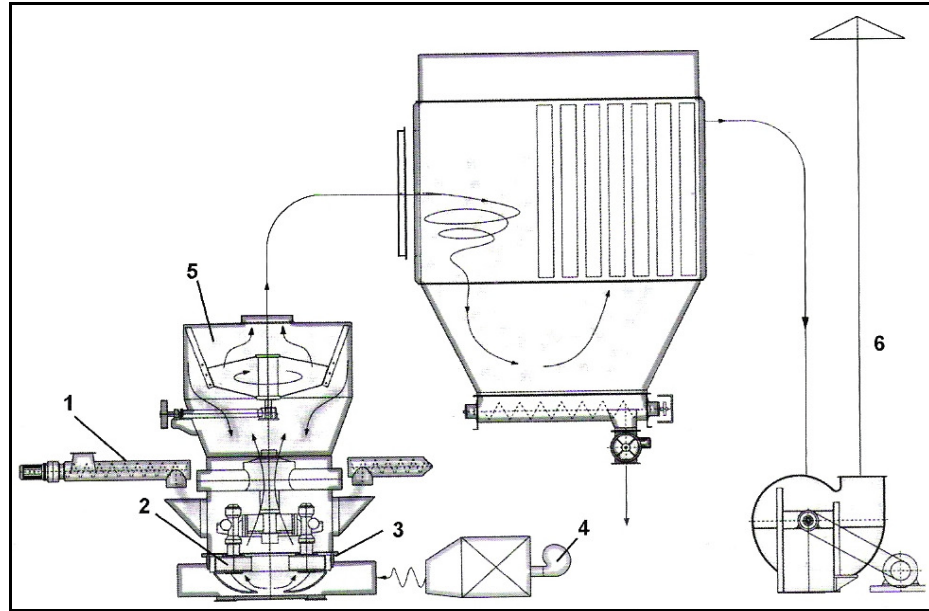
Birçok değirmen yapısı olmakla birlikte, hemen hemen hepsinin temeli pan değirmen çalışma prensibine dayanır. Pan değirmende; bir çift öğütme tekerleği tam karşı karşıya gelecek şekilde yerleştirilir. Bu iki tekerlek dikey olarak yerleştirilmiş ve merkezlerinden geçen ve ortada birleşen merkez şafta tutturulmuş olarak bulunurlar. Merkez şaft kendi dikey ekseninde dönerken öğütme tekerlekleri de kendi eksenlerinde dönerler. Öğütücü tekerlekler alt tarafta

bulunan ana plaka üzerindedir. Öğütücü tekerler ve ana plaka veya öğütücü tekerler ve hammaddeler arasında sürtünme oluşturur ve öğütme gerçekleşir [43].

Temel olarak kuru öğütme değirmenleri; öğütme prensiplerine göre ve istenilen tane boyut dağılımına gelmiş malzemenin ayrılmasına göre iki gruba ayrılabilir. Bazı değirmenlerde öğütmeden sonraki ayırma işlemi yer çekimi ile gerçekleştirilirken (çekiçli değirmen vs.) diğerleri ise hava akımı kullanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilmektedir (sarkaçlı değirmen, dikey silindirik değirmen).

3.2.1.1. Sarkaçlı değirmen

Sarkaçlı değirmen, seramik endüstrisinde tek pişim ve çift pişirim duvar karosu, çatı kiremitleri üretiminde kullanılabilmektedir [43].



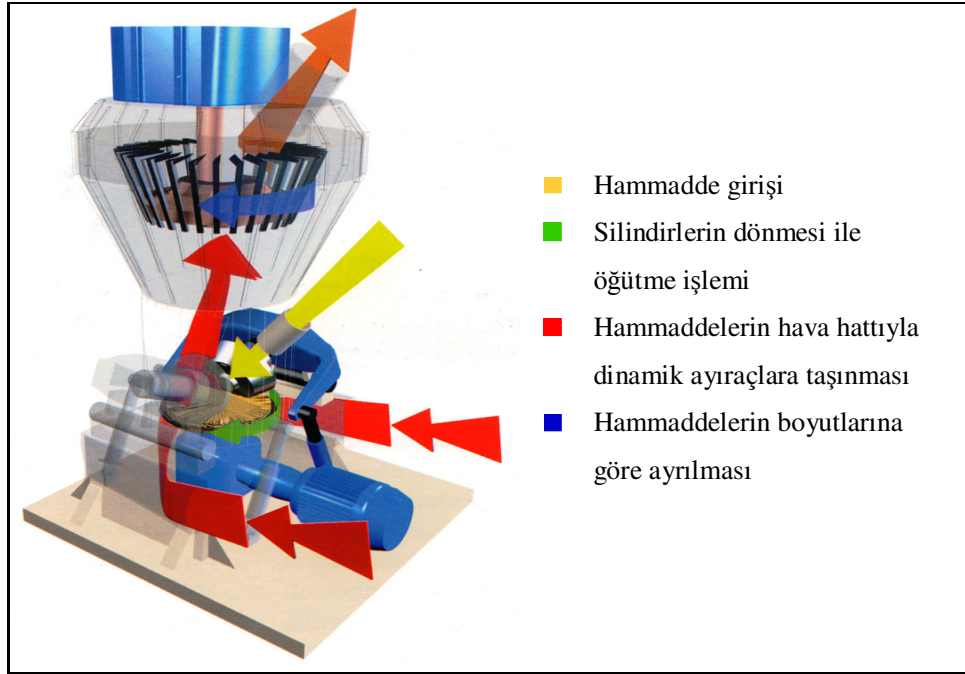
Şekil 3.2. Sarkaçlı değirmenin şematik gösterimi (1); besleyici, (2); öğütme hücresi, (3); ana şaft, (4); fan, (5); dinamik ayırıcı ve (6); baca [43]

Sistemin çalışma prensibi şöyledir; hammaddeler sisteme bir besleyici yardımıyla beslenirler (1). Silindirler ile basma kuvveti uygulanır (2). Öğütme ana plaka ile silindirler arasında gerçekleşir. Basma kuvveti içteki şaftın dönmesi

sonucu merkezkaç kuvveti ile olur (3). Öğütülmüş ürün fanlar yardımıyla yukarı çekilir (4). Öğütücü hücrenin üzerinde bir sınıflandırıcı ve ayırıcı bulunur (5). Bu ayırıcı ile yeterli öğütülmemiş parçalar tekrar öğütme hücresine düşerler. Öğünmüş malzeme toplanır ve temiz hava bacadan dışarı atılır [43].

3.2.1.2. Dikey silindir değirmen

Sarkaçlı değirmende olduğu gibi; duvar karosu, tek pişim ve çift pişirim karolarda, çatı kiremitlerinde kullanılabilmektedir.

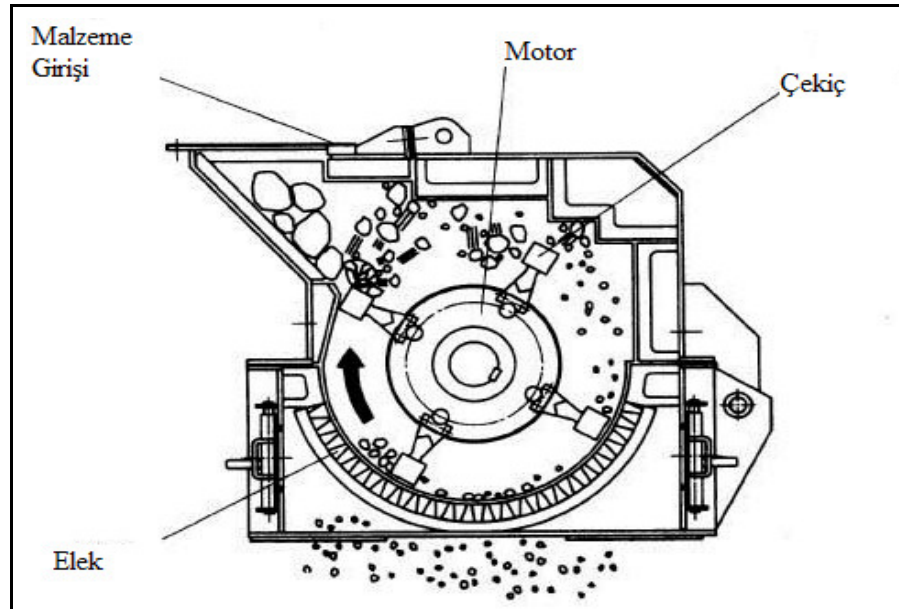


Şekil 3.3. Dikey silindir değirmen şematik gösterimi [43]

Sistemin şematik gösterimi Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Hammaddeler tartılır ve sürekli olarak öğütme hücresine girerler. Hammaddeler içeri girdikten sonra plakanın üzerinde toplanırlar ve silindirlerin dönmesi ile öğütme işlemi gerçekleşir. Hiçbir zaman öğütücü silindir ile alt plaka birbirlerine temas etmezler. Böylece hem malzeme öğütülmüş olur hem de aşınma azaltılmış olur. Öğütülmüş ürün fan yardımıyla yukarı çekilir. Dönen dinamik ayraç ile öğütülmüş hammaddelerin ağırlıkları sebebiyle boyutlarına göre ayrılır [43].

3.2.1.3. Çekiçli değirmen

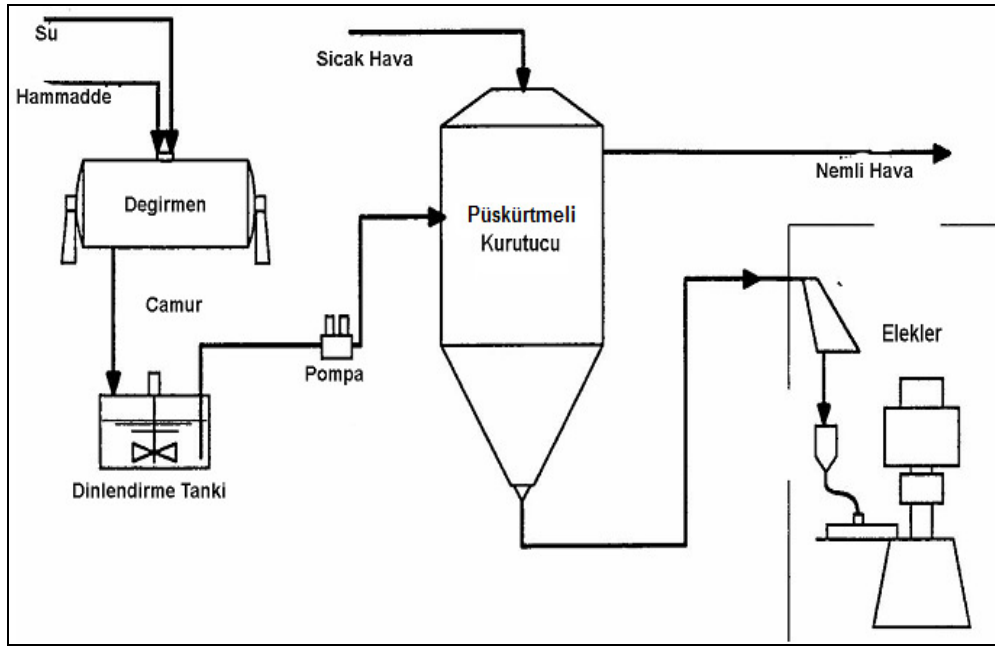
Öğütücü hücrenin içinde engebeli bir kabuk vardır ve içinde dönen bir şaft vardır (Şekil 3.4). Bu şafta bağlı çekiçler ile öğütme işlemi gerçekleştirilmektedir. Sistemin iç çeperi vurmanın etkisini arttıracak biçimde tasarlanmıştır. Sistemin en alt bölümünde elek vardır. Elek açıklıkları istenilen tane boyutuna göre değişir. Genellikle 1 mm elek açıklığına sahip elekler kullanılmaktadır. İstenilen tane boyutuna ulaşmış malzeme eleklerden geçer öğütülmemiş daha büyük taneler tekrar çekiçler yardımıyla öğütülmeye devam eder. Hammaddeler yerçekimi etkisiyle sisteme beslenirler. Sadece partiküller büyükse öğütme kayma gerilimi ile olur (malzeme duvar ve çekiçler arasında kalırsa) veya iç duvara çarpma etkisiyle olur. Partikül çekiç kafası ve iç duvar arasından daha küçük ise öğütme sadece çarpma şeklinde olur. Buradaki en önemli nokta dönen şaftın çevresel hızdır. Gerçekte partikül dönen şaftın çevresel hızına eşit olan bir hızla teğetsel bir yönde fırlatılır hareket eder. Eğer tane boyutu daha küçük isteniyorsa dönme hızı artırılır, böylece meydana gelen çarpma sayısı artar ve öğütme süresi kısılır [43].



Şekil 3.4. Çekiçli değirmen [43]

3.2.2. Yaş öğütme

Yaş öğütme sisteminde (Şekil 3.5) öğütülecek olan çamur, malzemeye bağlı olarak % 30-50 arasında su içerir. Malzeme, su, öğütücü bilyeler ve gerekli ilaveler (dağıtıcı organikler veya elektrolitler) değirmen içine yüklendikten sonra öğütme işlemi başlar. Öğütme tamamlandıktan sonra tekrar aynı işlemler uygulanır. Oluşturulan çamurun su içeriği püskürtmeli kurutucu ile ayarlanır [43, 86].



Şekil 3.5. Hammadde hazırlamada kullanılan yaş öğütme prosesinin akış şeması [43]

Yaş öğütme prosesi ile kuru öğütmeye oranla daha düşük tane boyutuna ve daha dar tane boyut dağılımına sahip tozlar elde edilebilir, çünkü sulu ortam daha efektif bir öğütme sağlamaktadır. Yaş öğütmede kullanılan su ve kimyasallar malzemede oluşan çatlaklara nüfuz eder malzemenin mukavemetini düşürür. Partiküllerin ince olmaları pişirme sırasında daha fazla reaktif olmalarına neden olur. İnce öğütülmüş partiküller yüzey hatalarının oluşumunu engellerler [85, 95, 98, 99].

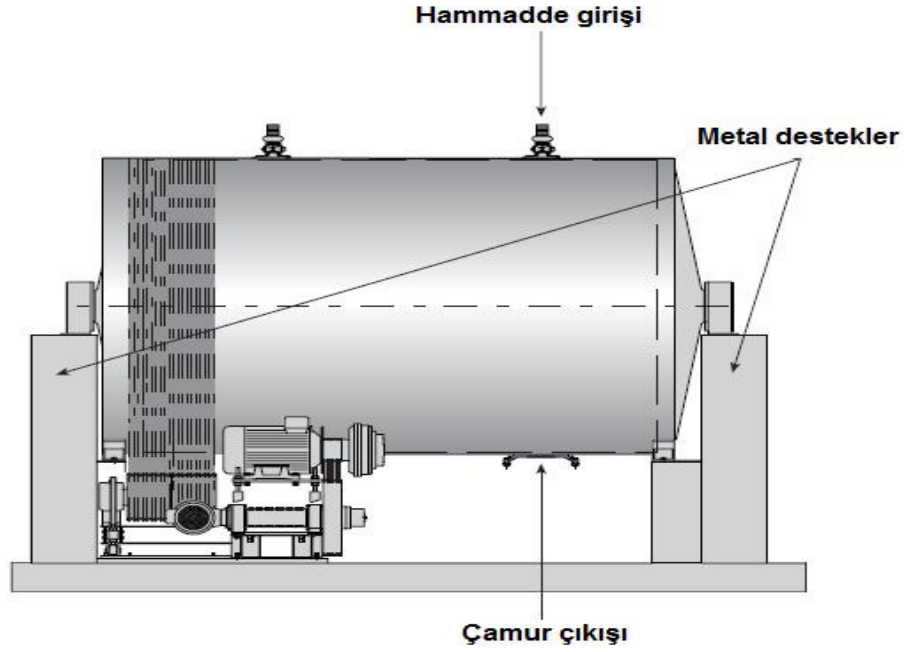
Emilia [100] elektrik enerjisi, su ve doğalgaz tüketiminin az olduğu kuru öğütme sürecini kullanarak ürettikleri porselen karo bünnyeleri ile yaş öğütme süreci kullanılarak üretilen porselen karo bünnyelerini yaptıkları çalışmada karşılaştırmışlardır. Kuru öğütme sistemiyle yaş öğütme sistemine göre daha geniş tane boyut ve dağılımı elde edilmiştir. Kuru öğütme ile daha köşegen şekillere sahip tozlar oluşturulmuştur. Kuru öğütme sisteminin kullanılmasıyla oluşturulan bünnyelerde daha az camsı faz yani daha az sinterleşme elde edilmiş ve bu nedenle kuru öğütme ile oluşturulacak porselen karo bünnyelerinde daha fazla ergitici hammadde kullanılmasına karar vermişlerdir.

Yaş öğütme kuru öğütmeye oranla daha fazla homejenizasyon sağlamaktadır. Tane boyut dağılımı ve püskürtmeli kurutucu ile oluşturulan granüller daha iyi akma ve kalıbı doldurma özelliklerine sahiptir. Buda daha iyi preslemeye imkan tanımaktadır. Bu nedenlerden dolayı seramik karo üretiminde yaygın olarak yaş öğütme sistemleri kullanılmaktadır. Sürekli ve süreksiz bilyeli değirmenler seramik karo üretiminde kullanılan yaş öğütme sistemleridir [42, 43, 86, 101].

3.2.2.1. Süreksiz bilyeli değirmenler

Seramik bünnyelerin öğütülmesinde kullanılan süreksiz bilyeli değirmenlerin (Şekil 3.6) kapasiteleri 10000 ile 38000 litre, çapları 2 ile 3 metre arasında değişir. Değirmen içerisine öğütücü ortam (bilyeler), kırıcıdan geçmiş uygun boyuttaki hammaddeler, su ve özel ilaveler (dağıtıcı organikler veya elektrolitler) beslenir. Beslenen bu malzemelerin hepsine birden şarj denir. Değirmen kendi eksenini etrafında yatay olarak döndürülür ve öğütücü ortamın düşme hareketi gerçekleştirilmesiyle öğütme sağlanır. Seramik partiküller kendisinden daha iri olan öğütücü ortam arasında ve öğütücü ortam ile değirmen çeperi arasında hareket ederken öğünür. İstenilen tane boyutu sağlandığında değirmen boşaltılır. Değirmenden boşaltılan süspansiyona çamur adı verilir. [29, 43, 82].

Bilyeli değirmenlerde tane boyutunun düşürülmesi öğütücü ortam ile malzeme arasındaki darbe ve sürtünme kuvvetleriyle, malzeme ve değirmen çeperleri arasındaki sürtünme kuvvetleriyle sağlanır [99].

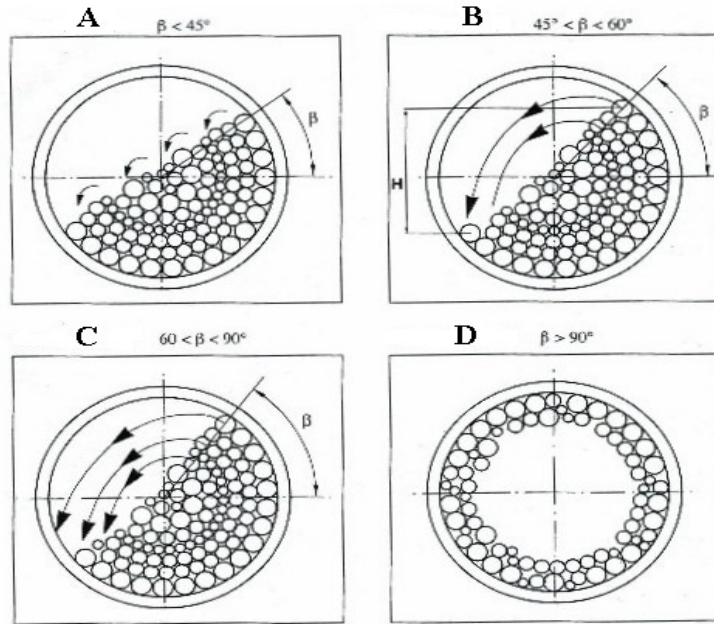


Şekil 3.6. Süreksiz bilyeli değirmenin şematik gösterimi [102]

Bilyeli değirmenlerin etkinliği birim zamanda elde edilen ürün ile kıyaslanmaktadır. Öğütme etkinliğini önemli derecede değiştiren bir takım parametreler vardır. Bu parametreler;

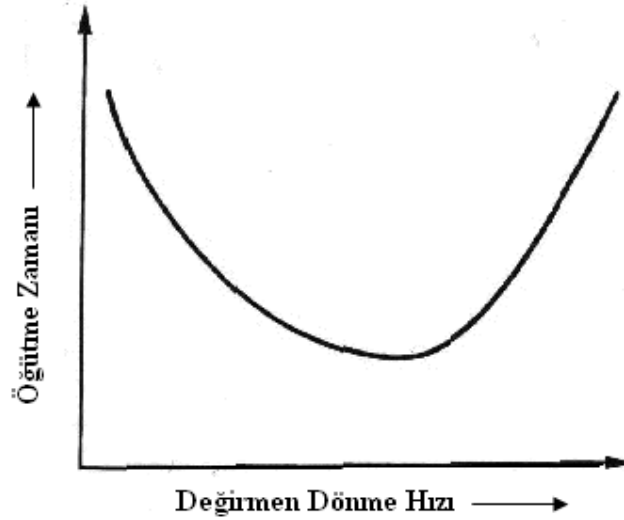
- Değirmenin şekli ve boyutu,
- Değirmen içi kaplama malzemesinin türü, şekli ve kalınlığı,
- Öğütücü malzemenin türü, şekli, boyutu ve yoğunluğu,
- Değirmenin dönme hızı,
- Değirmenin doluluk oranı,
- Çamurun viskozitesi ve
- Beslenen malzemenin sertliği, besleme boyutu, aglomerasyon derecesi gibi fiziksel özellikleridir [101].

Değirmenin dönme hızı kısa sürede değirmene hasar vermeden iyi ürün elde etmek için oldukça önemlidir. Değirmenin dönme hızının değişimi ile değirmen içindeki bilyelerin davranışları Şekil 3.7' de incelenmiştir. Değirmen dönerken öğütücü ortamın yatayla yapmış olduğu açı (β) değirmen hızını belirlemede kullanılan bir ölçüttür. Eğer değirmen düşük hızlarda dönerse (Durum A) bilyeler birbiri üzerinden aşağı doğru akma eğilimindedir. Bu koşulda öğütme etkisi düşüktür, çünkü uygulanan kuvvet sadece bilyenin ağırlığı ile sınırlıdır. Değirmenin dönme hızı arttıkça merkezkaç kuvveti artmaktadır. Bilyeler diğerlerinden ayrılırlar ve düşerler böylece bilyelerin oluşturduğu darbe kuvveti artar. Bazen bilyeler diğer bilyelerin olmadığı alanlara düşerler, böylece astarlarda aşınma meydana gelir ve astarların kullanım süreleri düşer (Durum C). Kritik hıza ulaşıncaya bilyeler artık düşmezler ve değirmen astarına yapışırlar (Durum D). Optimum dönme hızı öğütücü ortamın düşüşünde şarja en etkili şekilde temas etmesi göz önünde bulundurularak hesaplanır. Hız yüksek olduğunda astar bilyeler tarafından aşındırılır. Hız çok düşük olduğunda ise öğütme düşük darbe etkisinden dolayı gerçekleşmez. Bu durumda öğütmenin en iyi gerçekleştiği durum B şeklindeki durumdur. Bilyeler maksimum yükseklikten maksimum enerji ile düşer ve astar aşınmaya maruz kalmaz.



Şekil 3.7. Farklı dönme hızlarında öğütücü ortamın davranışları [43]

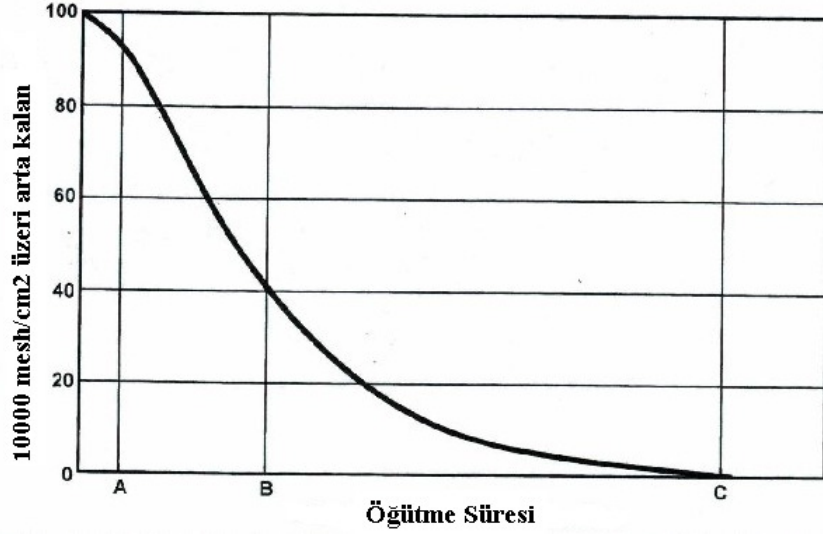
Dönme hızı ayrıca astar malzemenin şeklinden de etkilenmektedir. Üreticiler uygun dönme hızını belirlerken bu etkiyi göz önünde bulundururlar. Dönme hızına karşılık istenilen öğütmenin gerçekleşmesi için gerekli zaman grafiği Şekil 3.8’ de verilmiştir. Grafik azalan ve artan olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Çok düşük ve çok yüksek hızlarda öğütmenin tamamlanması için daha yüksek zamana ihtiyaç vardır [29, 43].



Şekil 3.8. Dönme hızına karşılık arzu edilen öğütmenin gerçekleşmesi için gerekli zaman [43].

Öğütme zamanı tane boyutu küçüldükçe artmaktadır. Şekil 3.9’ da elek üstünde kalan miktar ile öğütme zamanı arasındaki ilişki verilmiştir. Başlangıçta tozların tamamı elek üstündedir. Birinci aşama (0-A): değirmenin dönmesi sonucu oluşan ilk etki karıştırmaadır. Öğütme düşüktür, çünkü öğütülecek malzeme ve öğütücü ortam öğütme işlemi için henüz uygun dağılıma sahip değildir. İkinci aşama (A-B): hammadde büyük partiküllere sahiptir ve öğütme öncelikle darbe etkisi ile gerçekleşmektedir. Başlangıçta öğütülecek partiküller büyük olduğundan büyük olan öğütücü ortam etkili olacaktır. Partiküller küçüldükçe küçük boyuttaki öğütücü ortam etkili hale gelecektir. Üçüncü aşama (B-C): öğütülen malzeme artık ince partiküllere sahiptir ve öğütmede etkili parametre sürtünmedir. Şekilden anlaşılacağı üzere son aşamaya doğru öğütme zorlaşmaktadır ve bu maliyeti artırır. Bunun nedeni öğütmenin ilerlemesi ile öğütülecek partikül sayısı artarken

öğütücü ortamın sabit miktarda olması ve değirmenin her dönüşünde sabit sayıda bilye-partikül etkileşiminin gerçekleşmesidir [29, 43].

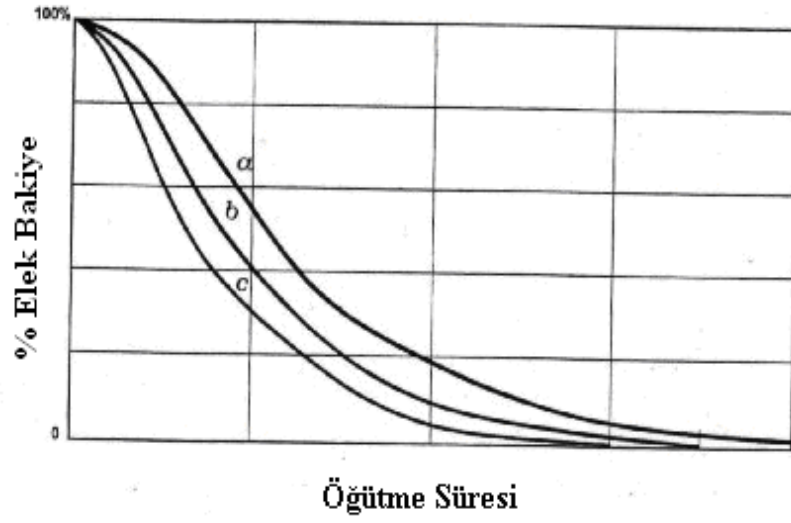


Şekil 3.9. Elek üstünde kalan miktar ile öğütme zamanı arasındaki ilişki [43].

Öğütme süresine kullanılan öğütücü ortamın yoğunluğu ve boyutu da etki etmektedir. Bilye boyutu arttıkça etkide bulunan çarpışma kuvveti artarken öğütücü ortam ile öğütülen malzeme arasındaki çarpışma sayısı düşer [24, 29, 43].

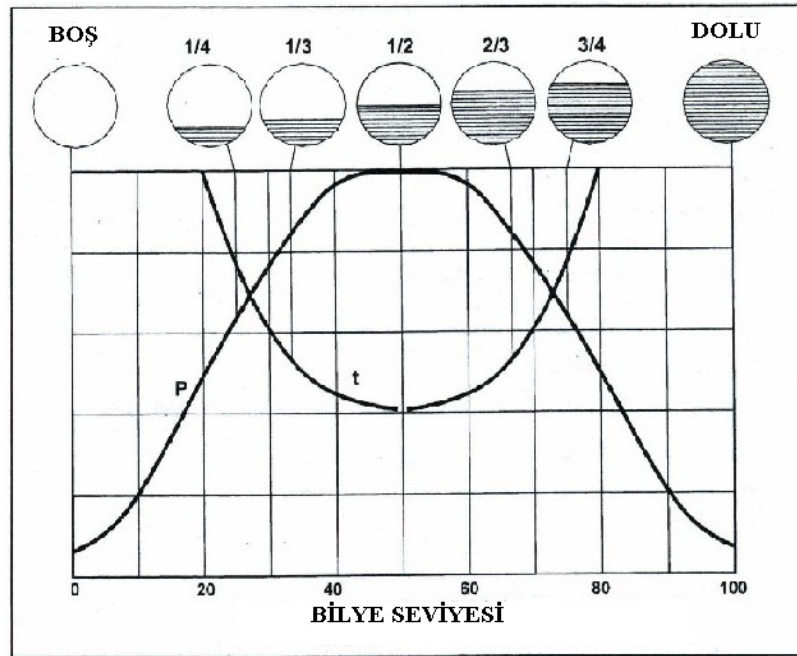
Şekil 3.10' da gösterilen daha yüksek yoğunluğa sahip olan öğütücü ortam (eğri c) düşük yoğunluğa sahip olan diğer öğütücü ortamlardan daha etkin öğütme sağlamaktadır [43]. Yüksek yoğunluklu bilyelerin yuvarlanmalarına ve birbirlerine karşı kaymalarına olumlu etki yapar. Yüksek yoğunluğa sahip öğütücü ortam kullanımı sonucunda öğütme etkinliği artar, ayrıca yüksek katı konsantrasyonuna sahip ortamların öğütülmesi daha kolaylaşır [22, 24, 101].

Öğütmenin etkinliği ayrıca değirmenin doluluk oranına da bağlıdır. Doluluk oranı öğütücü ortamın ve hammaddenin kapladığı hacimle tanımlanmaktadır. Bilyeli öğütmede daha efektif bir öğütme sağlanması için beslenen malzemenin miktarı öğütücü ortamın kaplanması kadar yeterli olması gerekir. Bu oranda yaklaşık olarak kullanılabilir hacmin % 25–35'ine tekabül eder. Eğer bu değer aşılsa değirmende aşınmaya ve öğütme sürelerinin uzamasına neden olur [99].



Şekil 3.10. Farklı yoğunluğa sahip bilyelerin öğütme davranışları ($c > b > a$) [43]

Öğütme süresi ve doluluk oranı arasındaki ilişki Şekil 3.11’ de verilmiştir. Değirmenin doluluk oranına karşılık motor tarafından emilen güç (p) ve öğütme süresindeki (t) değişim gösterilmiştir [43].



Şekil 3.11. Değirmen doluluk oranının öğütmeye etkisi [43].

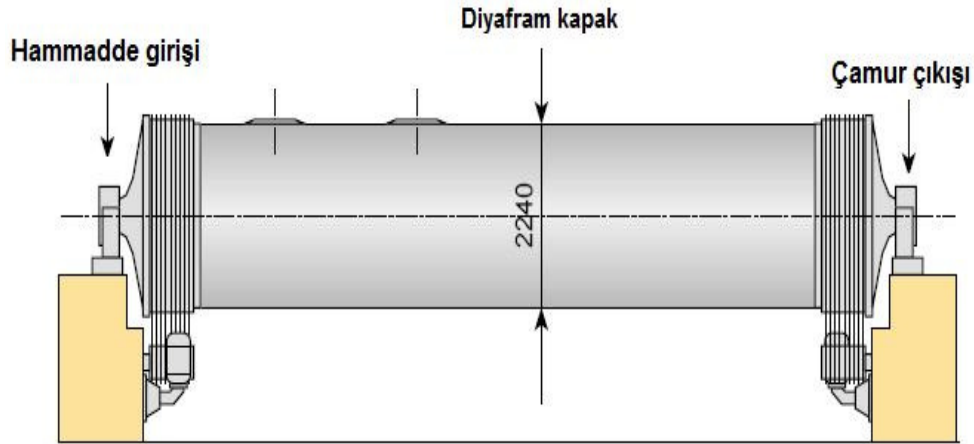
Değirmenin boş olduğu durumda herhangi bir öğütme işlemi gerçekleşmemektedir. Öğütücü ortam ve sıvı ilavesi ile çarpma sayısı dolayısı ile öğütme kapasitesi artmaktadır. Bu artış bilyelerin değirmen haznesinin yaklaşık olarak % 50'sini doldurana kadar sürmektedir, bu seviyeden sonra önemli bir değişiklik göstermemektedir. Yüksek şiddetteki çarpmaların sayısı yüzeyde yer alan bilyelerin sayısına bağlıdır. Bilyeler değirmenin % 60'dan fazlasını doldurduğunda bilyelerin düşüş yüksekliği azalır böylece çarpma kuvveti düşer ve öğütmenin etkinliği aniden azalır. Bu değirmen tamamen dolduğunda sıfıra ulaşır [24, 43].

Değirmenlerin içinde ortalama % 45–50 küçük boyutlu bilyeler (2–4 cm), % 25–30 orta boyutlu bilyeler (4–6 cm) ve % 25–30 büyük boyutlu bilyeler (6–8 cm) bulunmaktadır. Pratikte her gün değirmenlere belirli bir miktar en büyük boyutta bilyeler eklenir (gün boyu aşınan bilyelerin boyutları küçüldüğü için) böylece ortalama bilye boyutu sabit tutulur [29].

3.2.2.2. Sürekli bilyeli değirmen

Sürekli değirmenler süreksiz değirmenler gibi silindirik şekle sahiptir, ancak süreksiz değirmenlerden daha uzun eksenel uzunlukları vardır (Şekil 3.12). Genelde çamurun geçmesine izin veren, diğer yandan bilyelerin geçmesine izin vermeyen açıklıklara sahip özel diyafram kapakçıklar içerir ve 8 derecelik bir eğime sahiptir. Girişin yanındaki birinci kısım geniş partiküllerin öğütülmesi için büyük bilyeler içerir. Diğer kısımlar daha küçük bilyelerden oluşmaktadır [43]. Sürekli değirmenlerin kullanılmasıyla değirmen içinde ortam farklı boyutlara sahip bölümlere ayrılmış ve bu bölümlerde farklı boyut dağılımına sahip öğütücü ortam kullanılarak öğütme hızı artırılmıştır [22, 42].

Sürekli ve süreksiz değirmenler çalışma prensipleri aynı olmasına rağmen elde edilen ürün ve mekanik açıdan farklılıklar gösterirler. Sürekli değirmen ve püskürtmeli kurutucuyla hazırlanan tozlar süreksiz değirmenlere oranla daha iyi preslenme davranışı göstermektedirler. Bunun nedeni sürekli değirmenlerde daha yüksek katı konsantrasyonlarında çamur hazırlanabilmesidir. Diğer taraftan harcanan elektrik ve yakıt sürekli değirmen ile öğütmede daha azdır [86].



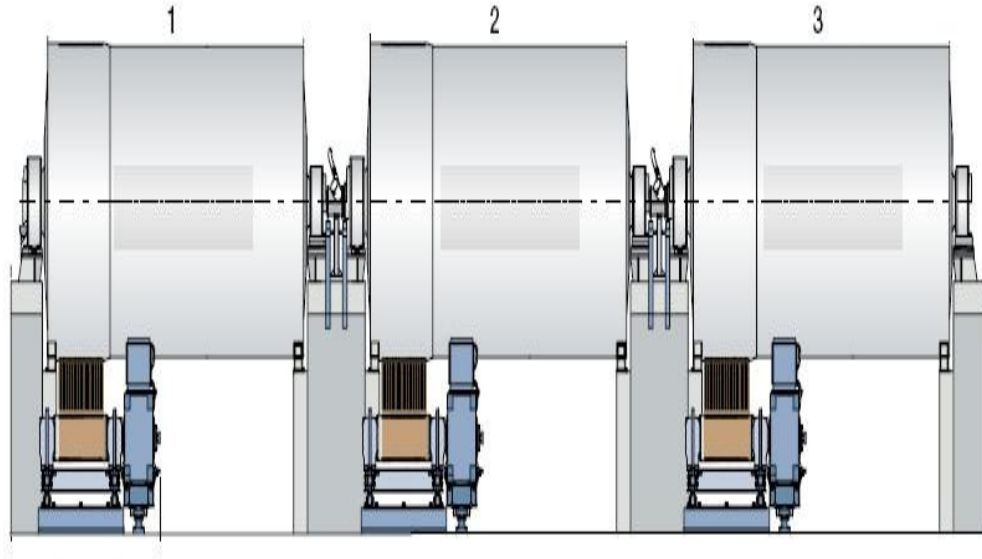
Şekil 3.12. Sürekli değirmenin şematik gösterimi [103]

Sürekli değirmenlerde besleme ve boşaltma işlemi devamlı olarak yapılmaktadır. Bunun anlamı öğütme devam ederken sabit hızda öğütülmüş ürün boşaltılmaktadır. Diğer yandan süreksiz değirmenlerde yeterli öğütme sağlanınca değirmen durdurulur ve boşaltım yapılır. Seramik çamurların genellikle tiksotropik olduğunu düşünülürse aynı koşullar altında (aynı kompozisyon, aynı su içeriği) sürekli değirmenden çamur düşük viskozitede çıkarken süreksiz değirmenden daha yüksek viskozitede çıkar. Sürekli değirmen ile öğütmede yüksek hareketten dolayı daha düşük viskoziteli çamur elde edilebilmektedir. Bundan dolayı sürekli öğütme ile süreksiz öğütmeye oranla yüksek katı konsantrasyonuna sahip çamur elde edilebilmektedir. Böylece püskürtmeli kurutucuda daha az su uzaklaştırılmış olur ve enerji sarfıyatı düşer [42, 86].

Sürekli değirmenler ile öğütme bilgisayar kontrollü bir prosestir, buda tekrar edilebilirliği ve kontrolü artırmaktadır. Hammadde doldurma ve boşaltma için süre kaybı yoktur [42]. Sürekli değirmenlerde sert ve yumuşak malzemelerin ayrı ayrı öğütülmesi ile seramik bünyedeki homojensizliğin giderilmesi düşünülmüştür. Kuvars ve feldispat gibi sert malzemeler kuvvetli bir öğütme gerektirirken kil gibi yumuşak malzemeler su içinde açılmaktadırlar. Farklı yoğunluktaki ve sertlikteki malzemelerin sürekli değirmenlerde ayrı öğütülmeleri ile değirmenin üretim kapasitesi artırılmaktadır [43].

3.2.2.3. Sürekli modüler değirmenler

Sürekli değirmenlerin süreksiz değirmenlere göre sağladığı avantajlar göz önünde bulundurularak yapılan araştırmalar sonucunda fiziksel olarak ayrılmış öğütücü değirmenler içeren sürekli modüler öğütme sistemi geliştirilmiştir. Modüler öğütme sistemi birbirinden bağımsız seri olarak bağlanmış bilyeli değirmenleri içermektedir (Şekil 3.13). Sistemde öğütme aşamalarına bağlı olarak değirmenlere farklı hızlar verilerek % 15 elektrik enerjisi tasarrufu sağlanmaktadır.



Şekil 3.13. Modüler öğütme sistemi şematik gösterimi [104]

Sistemi oluşturan değirmenlerde farklı boyutlarda ve malzemede öğütücü ortam kullanılarak arzu edilen tane boyut ve dağılımı oluşturulabilmektedir. Değirmenler arasında malzeme geçişi değirmenlerin birleşim noktalarına yerleştirilen özel olarak tasarlanan diyafram kapaklar sayesinde gerçekleştirilmektedir [104].

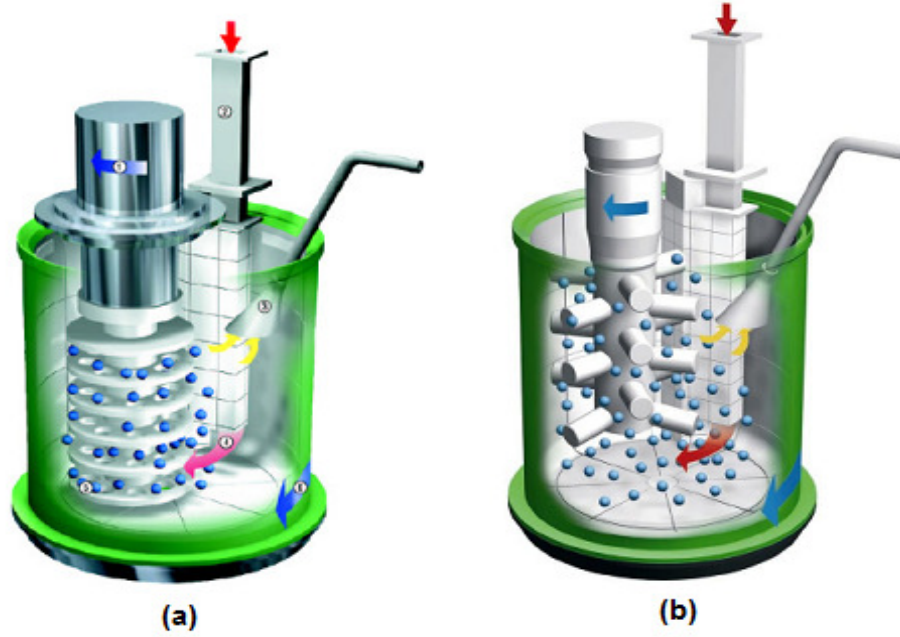
3.3. Öğütmedeki Gelişmeler

Seramik malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bilyeli değirmenlerde öğütme partiküllerin öğütücü ortam arasında kalarak kırılması ile gerçekleşir. Bu yüzden öğütmenin etkin olması öğütücü ortamın ağırlığına, öğütücü ortamın miktarına ve öğünen malzemenin öğütücü ortam ile çarpışma sayısına bağlıdır. Bilyeli değirmenlerde partiküller ve bilyelerin çarpışma sayısını arttırmak için daha küçük bilyeler kullanılabilir, fakat bu durumda kullanılan bilyelerin ağırlıkları azaldığından öğütme yine etkin duruma gelmemektedir. Çarpışma etkisini arttırmak için kullanılan diğer bir yöntem ise değirmen hızlarının arttırılmasıdır. Ancak, değirmen hızlarının belirli bir değerden yukarıda tutulması öğütücü ortamın merkezkaç kuvvetinden dolayı değirmen çeperlerine yapışmasına ve böylece öğütmenin etkinliği düşürmektedir. Bu sebepten dolayı geleneksel bilyeli değirmenlerde ince öğütme uzun süreler almakta, enerji tüketimini ve değirmenlerin aşınma miktarını arttırmaktadır. Öğütme sırasında enerji tüketimi ve aşınma mümkün olduğu kadar aşağı çekilmelidir. Bu problemleri minimize etmek için öğütme alanında çalışmalar yapılmıştır. Diğer öğütme sistemleri ile karşılaştırıldığında atritör değirmenler son yıllarda ince öğütmede sağladıkları enerji tasarrufundan dolayı daha ön plana çıkmaktadır [105–107].

3.3.1. Atritör değirmenler

Atritör, çalkalanma etkisine sahip öğütücü ortamdan oluşan bir çeşit değirmendir. Genellikle “karıştırıcı bilyeli değirmen” olarak bilinirler [98, 108]. Yatay ve dikey atritör değirmenler bulunmakla beraber genel olarak kuru sistem atritörler ve yaş sistem atritörler olarak sınıflandırılabilirler [21, 108, 109]. Atritörlerin en önemli özelliği, sisteme verilen gücün geniş ve ağır olan öğütme tanklarının döndürülmesi veya titreştirilmesi yerine tamamının doğrudan öğütücü ortamın karıştırılmasında kullanılmasıdır [21, 43]. Atritör değirmenler mineral, metalürji, seramik, elektronik, pigment, boya, kimya, biyoteknoloji ve ilaç endüstrilerinde ince tane boyut dağılımı oluşturmada kullanılmaktadır [110].

Atritör değirmenlerde öğütücü ortamı çalkamaya yarayan üzerinde kollar ya da diskler bulunan bir şaft içermektedir (Şekil 3.14). Bu şaftın dönmesi sonucu öğütücü ortamın hareketi sağlanır ve öğütme etkisi yaratılır [20, 82, 85, 99].

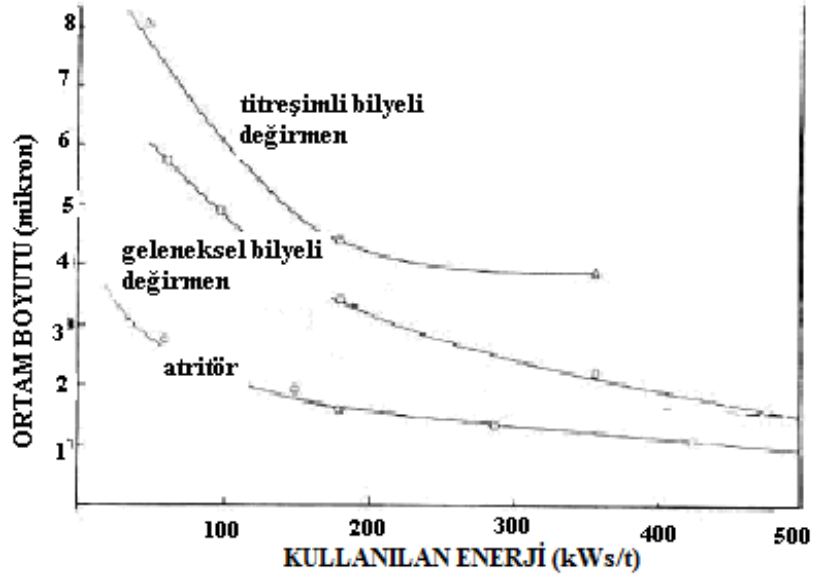


Şekil 3.14. Disk ve kol tipi atritör değirmenlerin şematik gösterimi (a); disk tipi, (b) kol tipi [20]

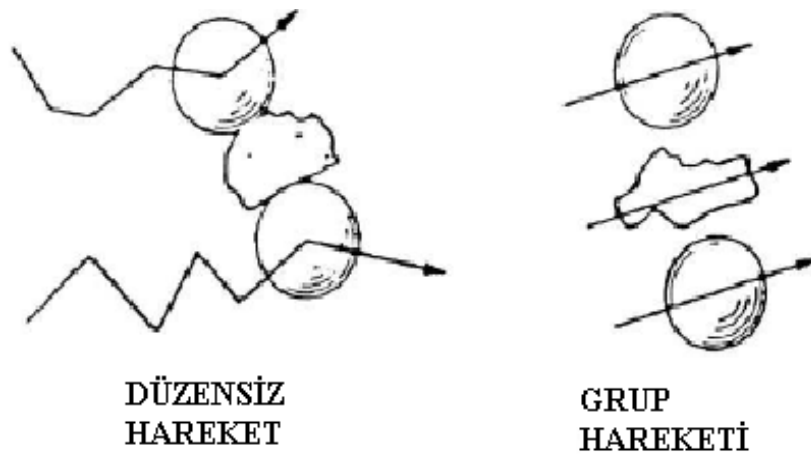
Atritör değirmenlerde bulunan karıştırıcı kol öğütücü ortamın şiddetli bir şekilde hareket etmesini sağlar. Öğütücü ortam arasında yer alan partiküller öğütücü ortamın hareketinden kaynaklanan gerilimlere maruz kalarak hızlı bir şekilde öğünür. Bunun yanı sıra değirmenin çeperi ve öğütücü malzemeler arasında kalan partiküller de öğütücü gerilimlere maruz kalır. Atritör değirmenlerde birim hacimde meydana gelen öğütücü gerilim sayısı diğer değirmenlere oranla daha çok olduğundan, daha az enerji tüketerek daha düşük tane boyutları elde edilebilmektedir [83, 106, 110, 111].

Şekil 3.15’ te çeşitli öğütme cihazlarının etkinliğini karşılaştırılmaktadır. Görüldüğü gibi aynı enerji tüketiminde atritör değirmenler ile diğer değirmenlere göre daha düşük tane boyutu elde edilebilmektedir [108]. Öğütülecek olan malzeme öğütücü ortam ile birlikte sabit ya da hareketli olan tanka doldurulur, daha sonra malzeme ve öğütücü ortam yatay kollara sahip merkezci bir şaft ile

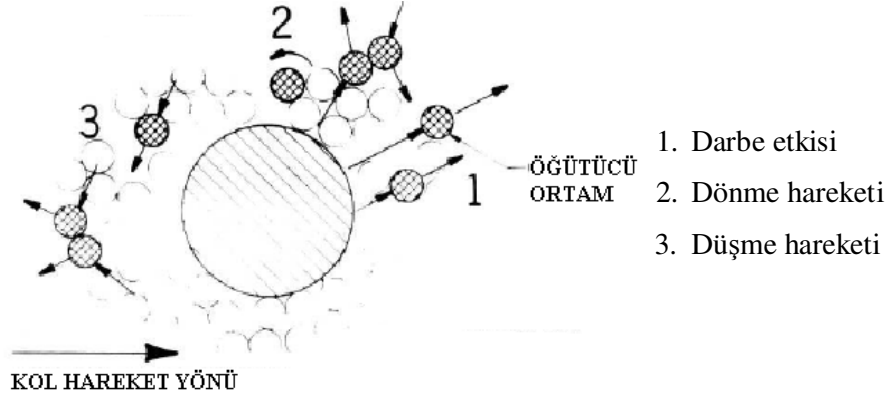
çalkalanır. Yatay kollar öğütücü ortamın grup hareketinden ziyade düzensiz hareket etmesini sağlar (Şekil 3.16). Düzensiz hareketler ortamda darbe, dönme ve düşme etkisi yaratır (Şekil 3.17) [101, 108].



Şekil 3.15. Çeşitli öğütme cihazlarının etkinliğinin karşılaştırılması [108].

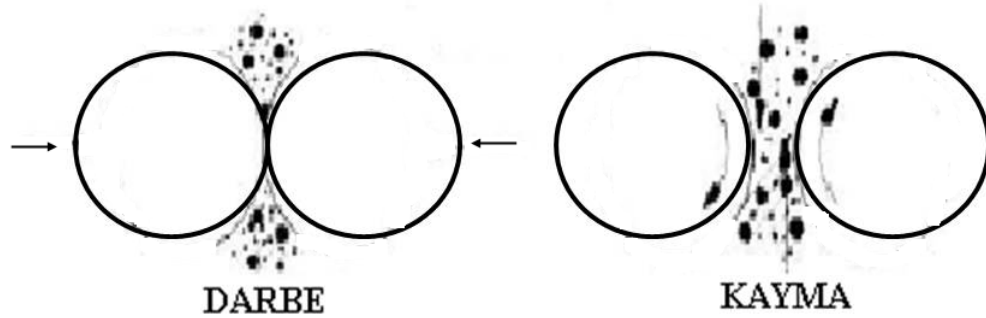


Şekil 3.16. Öğütücü ortam hareketleri [108].



Şekil 3.17. Atritör değirmende meydana gelen öğütücü hareketler [108].

Efektif bir öğütme gerçekleşmesi için darbe ve kayma kuvvetleri mutlaka olmalıdır (Şekil 3.18). Atritör değirmende darbe etkisi öğütücü ortamın malzemeye çarpması sonucu oluşmaktadır. Kayma kuvveti ise bilyelerin düzensiz hareketleri sonucunda farklı yönlerde dönmeleri ile oluşur. Kayma ve darbe kuvvetlerinin birleşmesi ile efektif bir şekilde boyut küçültme ve dağılımı sağlanır [42, 108].



Şekil 3.18. Efektif bir öğütme için gerekli darbe ve kayma kuvvetleri [108].

Atritör değirmenlerde öğütmenin kontrolü öğütücü ortamın oluşturduğu gerilimlerle kontrol edilir. Oluşan bu gerilimlerin şiddeti öğütücü ortamın boyutu, yoğunluğu ve miktarı, karıştırıcı hızı ve çamur yoğunluğu değerlerinden önemli derecede etkilenmektedir. En önemlisi bu parametrelerin birbiri ile ilişkili olmasıdır [105–107, 112].

Oluşturulan gerilimin şiddeti (SI) öğütücü ortamın partiküllere çarptığı andaki kinetik enerjisi ile tanımlanmaktadır. Oluşan gerilimin şiddeti öğütücü ortamın yarıçapının (d_{GM}) küpü ile öğütücü ortamın yoğunluğu (ρ_{GM}) ile ve karıştırıcı hızının (v_i) karesiyle doğru orantılıdır (Denklem 3.4).

$$SI \propto \frac{I}{2} \bullet m_{GM} \bullet v_o^2 \propto d_{GM}^3 \bullet \rho_{GM} \bullet v_i^2 \quad (3.4)$$

Burada, m_{GM} öğütücü bilyelerin kütlesini, v_o çarpışma öncesi bilyelerin hızını temsil etmektedir [105].

Eğer partiküller iki bilye arasında gerilime maruz kalırsa, bu gerilim partikülde ve bilyelerde elastik deformasyona neden olur. Partiküller bilyelere oranla daha düşük elastik modülüne sahip ise kırılırlar. Bu sebepten dolayı kullanılan öğütücü ortamın yüksek elastik modülüne sahip olması istenir. Öğütücü ortam ile çarpışma anında partikülün kırılmasına neden olan gerçek gerilim şiddeti SE_p Denklem (3.5)'te verilmiştir.

$$SI \propto SE_p = \left(1 + \frac{Y_p}{Y_{GM}} \right)^{-1} \bullet d_{GM}^3 \bullet \rho_{GM} \bullet v_i^2 \quad (3.5)$$

Burada, Y_p partikülün elastik modülü değerini, Y_{GM} öğütücü ortamın elastik modülü değerini temsil etmektedir [105].

Atritör değirmenlerde genel olarak yüksek yoğunluktaki öğütücü ortamlar daha iyi sonuç vermektedir. Öğütücü ortam öğütülecek olan malzemeden daha yoğun olmalıdır. Ayrıca yüksek viskoziteli malzemelerinin öğütülmesinde çamur içinde kabarcıklaşmanın önlenmesi için yüksek yoğunluklu öğütücü ortam kullanılmalıdır. Beslenen malzeme boyutuna bağlı olarak öğütücü ortam boyutu seçilmelidir. Küçük tane boyutundaki öğütücü ortam büyük taneleri kolayca kıramaz. Nihai tane boyutu ultra ince tane boyutu istenildiğinde daha küçük öğütücü ortam kullanılmalıdır. Öğütücü ortamın sert olması kirliliği azaltır ve sonuç olarak daha fazla aşındırma sağlar [98, 109].

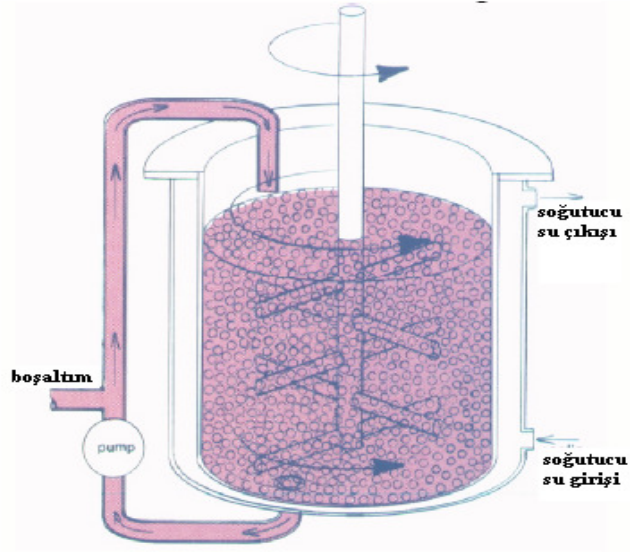
Öğütme sırasında değirmen çeperi ve karıştırıcı kol şiddetli hareketten dolayı yüksek derecede aşındırıcı etkiye maruz kalır, bu yüzden değirmen iç yüzeyi ve karıştırıcı kolun dış yüzeyi alümina, zirkon, silisyum karbür, silisyum nitrid, tungsten karbür, kauçuk ve poliüretan gibi malzemeler ile kaplanır [105, 108, 109]. Geniş uygulama koşullarında kullanılır olmaları atritörlere çok yönlülük kazandırmaktadır. Tane boyutunun düşürülmesinin yanı sıra atritörler farklı malzemelerin en etkili şekilde karıştırılmasını sağlarlar [109]. Nasseti [21] atritör değirmenlerin seramik karo üretiminde kullanılabilirliğini incelemiştir. Atritör değirmenler ile bilyeli değirmenlere oranla daha ince tane boyut ve dağılımında çamur elde etmişler ve daha yüksek katı konsantrasyonunda çamur hazırlamışlardır.

Sır hazırlama sürecinde yatay atritör değirmenler daha hızlı ve efektif olduklarından bilyeli değirmenlerin yerini almıştır. Hızlı pişirim sürecine uygun daha kaliteli sırlar daha ekonomik bir şekilde hazırlanabilmektedir [99]. İnce tane boyutunun gerekli olduğu çalışmalarda daha efektif öğütme sağladığı için atritör değirmenler tercih edilmiştir [113–117].

Atritör değirmenlerde kuru ve yaş öğütme gerçekleştirilebilmektedir. Özellikle kuru sistemlerde metal kirlenmesini önleyecek makineler tasarlanmıştır. Çeşitli seramik ve polimerik malzemeler makinenin iç parçalarının kaplanması için kullanılmıştır [98]. Günümüzde yığın, sirkülasyon ve sürekli olmak üzere farklı çalışma prensiplerinde atritör değirmenler kullanılmaktadır.

3.3.1.1. Yığın atritörler

Yığın atritörlerin kullanımı son derece basittir. Bir ön karıştırma ya da dağıtma gereksizdir bütün malzemeler doğrudan doğruya öğütücü tanka yüklenebilir. Öğütme süreci görsel olarak izlenebilir ve sürecin herhangi bir zamanında müdahaleler ve ilaveler yapılabilir. Maksimum beslenen malzeme boyutu 10 mm'ye kadar çıkabilmektedir. Bütün yığın atritörlerde sirkülasyonu sağlamak amacıyla bir pompa sistemi bulunmaktadır. Pompa aynı zamanda boşaltmada kullanılmaktadır [108, 109].



Şekil 3.19. Yığın atritörlerinin şematik gösterimi [109]

3.3.1.2. Sirkülasyon atritörler

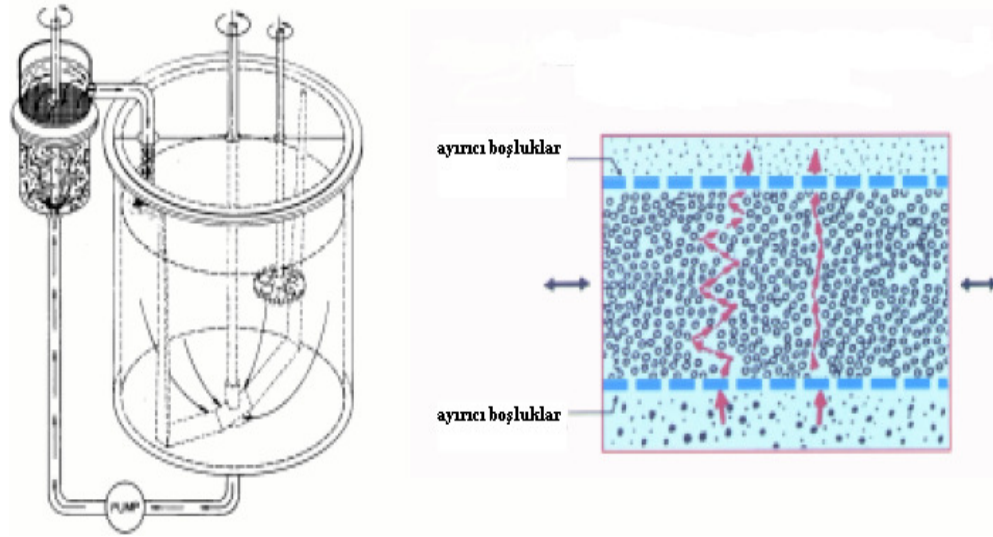
Sistem bir atritör değirmeni ve ondan genel olarak 10 kat daha büyük bir tankın kombinasyonundan oluşmaktadır. Sirkülasyon atritör sistemlerinin esas gereksinimlerinden bir tanesi yüksek sirkülasyon (yada pompa) hızıdır. Tankın içerdiği malzeme sürekli bir şekilde atritör içerisinden geçmektedir.

Yüksek hızlarda bir ön karıştırma yapılmış olan çamur öğütücü ortam içeren atritör değirmene pompalanır. Öğütücü ortam ince tanelerin çok çabuk bir şekilde geçmesine izin verip daha büyük olan tanelerin daha küçük boyutlara indirgenmesini sağlayarak bir elek gibi davranır (Şekil 3.20). Çamur sürekli olarak yakından takip edilip, sonradan ilave edilebilecek katkı malzemeleri tankın içerisine eklenebilir [108, 109].

3.3.1.3. Sürekli atritörler

Sürekli atritörler büyük miktarlardaki malzemelerin sürekli üretimi için en uygun ekipmanlardır. Bu süreç için oldukça iyi bir şekilde karıştırılmış çamur gerekmektedir. Çamur öğütücü haznenin tabanından sisteme pompalanır, öğütücü

haznede boyutu indirgenir ve haznenin üzerinden boşaltılır. Belirli oranda bir tane boyutu elde edebilmek için gerekli olan öğütme süresi pompa hızı ile kontrol edilmektedir [108, 109].



Şekil 3.20. Sirkülasyon atritörlerinin şematik gösterimi [109]



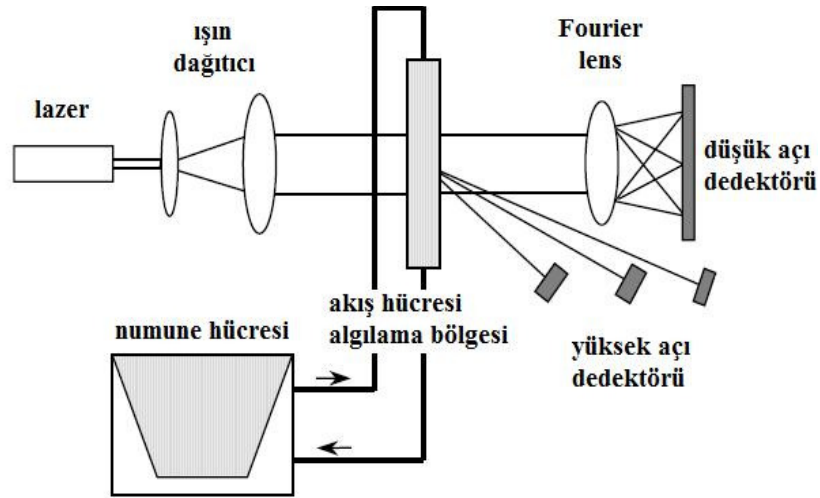
Şekil 3.21. Sürekli atritörlerinin şematik gösterimi [109]

3.4. Tane Boyut ve Dağılımı Ölçüm Yöntemleri

Tane boyutu ve şekli tozlar ve doğal hammaddeler için oldukça önemlidir, çünkü nihai ürün özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir. Genellikle partiküllerin boyut ölçümleri ve şekil belirlemeleri birbirinden ayrılırlar. Günümüzde tane boyut ve dağılımını belirlemede lazer difraksiyon ve sedimentasyon yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır [118].

3.4.1. Lazer difraksiyon yöntemi

Lazer difraksiyon yönteminde, optik sistemden geçen süspansiyon içerisinde askıda bulunan partiküllerden yansıyan ışığın açısı ölçülmektedir (Şekil 3.22). Yansıyan ışığın açısı partikülün tane boyutu ile ters orantılı değişmektedir. Kaba partiküller ışığı küçük açılarda ince partiküller ise büyük açılarda yansıtır [119–121].



Şekil 3.22. Lazer difraksiyon yöntemiyle tane boyut analizi şematik gösterimi [120]

Yöntemde lazer sabit dalga boyuna sahip ışın kaynağı oluşturmak için kullanılır. Sıcaklık karşısında değişiklik göstermeyen He ve Ne gaz lazerleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Saptanan sinyallerin şiddeti saçınım, kırınım ve emilim olmak üzere üç yolla belirlenir. Saçınım ile oluşan ışık partiküllerin şekil, boyut ve kompozisyonundan etkilenmektedir. Kırınım ile oluşan ışık partiküllerin köşelerinden geldiği için partikülün kompozisyon ve refraktifliğinden etkilenmez. Emilim ile oluşan ışık, partikülle reaksiyona girmesi sonucunda diğer enerji formlarına dönüşmesiyle oluşur. Partikülün şekli ve kompozisyonundan etkilenir.

Malzemenin boyutu ve şekli dışındaki diğer önemli özelliği sahip olduğu kırınım indisidir ki bu özellik lazer difraksiyon yöntemiyle tane boyut ölçümünü önemli derecede etkilemektedir. Ölçüm sırasında malzemenin kırınım indisi cihaza tanıtılmalıdır. Lazer difraksiyon yöntemiyle analiz için Mie ve Fraunhofer olmak üzere iki temel optik model vardır. Mie teorisi küresel ve küresele yakın boyutlardan saçılımı açıklamaktadır. Küresel olmayan partiküller için Mie hacme bağlı olarak şekilleri küresele eşitlemektedir. Mie saçılımına göre doğru tane boyut ölçümü malzemenin refraktif indeksine bağlıdır. Bundan dolayı malzemenin ve süspansiyonun kırınım indisleri bilinmelidir. Mie teorisiyle yaklaşık olarak 100 nm ye kadar partiküllerin boyutları ölçülebilmektedir. Işığın dalda boyundan daha geniş partiküller için Fraunhofer yaklaşımı uygulanır. Bu yaklaşım sadece kırınım ile ilgilendiğinden refraktif indeksi bilmeye gerek yoktur ve 25 μ m kadar boyutlar ölçülebilmektedir. Fraunhofer modelinin avantajı emilim ve kırınım indisinden etkilenmemesidir. Mie teorisi partikülün boyutunu hacimden yola çıkarak, Fraunhofer teorisi ise alandan yola çıkarak belirlemektedir [120, 121].

3.4.2. Sedimentasyon yöntemi

Sedimentasyon yöntemi, farklı kütle ve hacimdeki partiküllerin viskoz ortamda çökmeleri sırasında farklı nihai hızlara ulaşmalarını göz önünde bulundurarak uygulanan bir metottur. Çoğu durumda ölçümler, tanelerin birbiri ile olan ve ölçüm haznesi ile olan etkileşimi azaltmak amacıyla seyreltilmiş çözeltilerle yapılmaktadır. Çökme işlemi için gerekli yükseklik sağlandığı takdirde çökme yüksekliği (h) ve çökme süresi (t) kullanılarak partiküllerin nihai hızları

hesaplanabilmektedir. Bu değerlendirme Stokes yasası ile uygulanmaktadır. Bu yasaya göre küresel bir tanenin Stokes boyutu D_0 Denklem (3.6)'da verilmiştir. Stokes yasasına göre tane boyutu arttıkça çökme süresi kısalmaktadır.

$$D_0 = \sqrt{\frac{18\eta h}{(\rho_s - \rho_L)gt}} \quad (3.6)$$

Burada, η ; partikül içermeyen sıvının viskozitesini, ρ_s ; katının yoğunluğunu, ρ_L ; sıvının yoğunluğunu ve g ; yerçekimiyle oluşan hızlanmayı temsil etmektedir. Bilindiği üzere bu denklemden daha sade olan kuvvet eşitliği türetilir. Buna göre viskoz sıvı içindeki partikülün üzerinde oluşan karşı kuvvet F_R Denklem (3.7)'te verilmiştir.

$$F_R = 6\pi\eta Rv \quad (3.7)$$

Burada, v ; sıvı içinde partikülün nihai hızını, $R = D_0/2$; partikülün yarıçap uzunluğunu temsil etmektedir. Laminer akış ve kararlı akış kabullenmeleri yapıldığında Denklem (3.7) küresel partiküller için geçerlidir. Gerçek sistemlerde bu durum oldukça zordur. Bu yüzden, bu denklemden hesaplanan küresel partiküle ait D_0 değeri aynı çökme davranışına sahip olan düzensiz şekle sahip partiküllerin boyutlarına uyarlanabilmektedir. Sedimentasyon yöntemi ile tane boyut dağılımı ölçümünde hesaplanan Stokes boyutu partikül boyutunu göstermektedir. Sedimentasyon tekniği ile daha önceden şekli bilinen partiküllerin boyutlarının ölçülmesi de yapılabilmektedir. Örneğin; kaolen ve kil partiküllerinin şekilleri disk şeklindeki plakalara benzemektedir. Disk şeklindeki partiküllerin boyutlarının belirlenmesi partiküllerin akış yönünde yönlenmesine bağlıdır. Disklerin akış yönüne paralel ya da normal olması durumuna bağlı olarak partikül boyutu hesaplanmaktadır (Denklem (3.8) ve (3.9)).

$$D_{normal} = \sqrt{\frac{32\eta h \psi}{\pi(\rho_s - \rho_L)gt}} \quad (3.8)$$

$$D_{paralel} = \sqrt{\frac{64\eta h \psi}{3\pi(\rho_s - \rho_L)gt}} \quad (3.9)$$

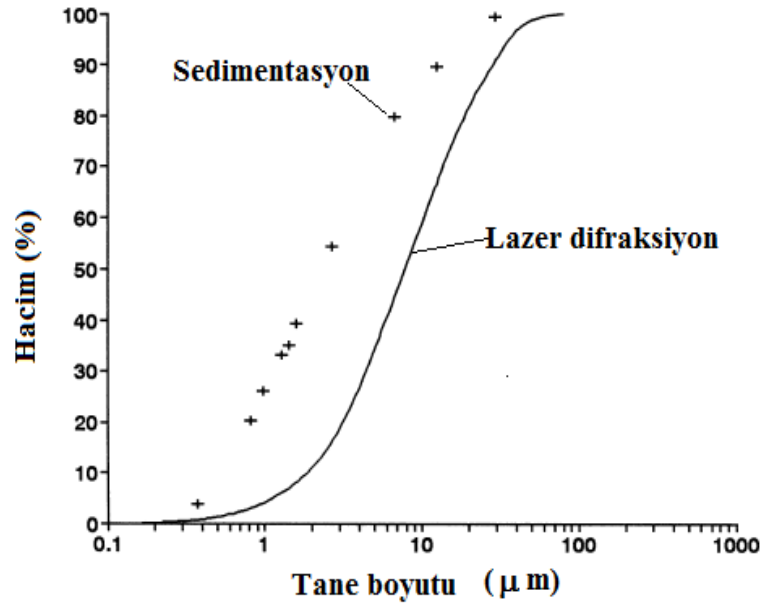
Burada, $\psi = D/H$ (şekil faktörü), disk çapının (D) yüksekliğine (H) olan oranını temsil etmektedir. Bu denklemlerden hesaplanan boyutlar kaolin ve killere ait eşdeğer boyutlar olarak alınır. Eşdeğer alınmasının sebebi kaolin ve kil tanelerinin tamamen dairesel olmamalarından kaynaklanmaktadır. Bu şekilde boyutların hesaplanmasında şekil faktörünün (ψ) bilinmesi gerekmektedir. En azından yaklaşık bir değer verilmesi zorunludur. Tabakalı yapıya sahip olan kil ve kaolin taneleri için bu değer 10 ile 30 arasında değişmektedir. Kil ve kaolin partiküllerinin tane boyut ölçümünde sedimentasyon yöntemi en çok tercih edilen metottur [122].

3.4.3. Lazer difraksiyon yöntemi ve sedimentasyon yönteminin karşılaştırılması

Lazer difraksiyon yöntemiyle kuru ve süspansiyon içerisinde yer alan tozların tane boyut dağılımları ölçülebilmektedir. Ölçüm süresi 1-2 dakika gibi oldukça kısa sürmektedir ve kolaydır. Tekrar edilebilirlik açısından oldukça güvenilirdir. Sedimentasyon yöntemi ile ölçüm de oldukça kolaydır fakat uzun süreler almaktadır. Taneler arasında meydana gelebilecek etkileşimler (topaklanma) yanlış sonuçlara neden olabilmektedir. Bu yüzden partiküllerin iyi bir şekilde dağıtılması gerekmektedir. Farklı yoğunluğa sahip partiküllerden oluşan numunelerin tane boyut ölçümlerinde kullanılmamaktadır [120–122].

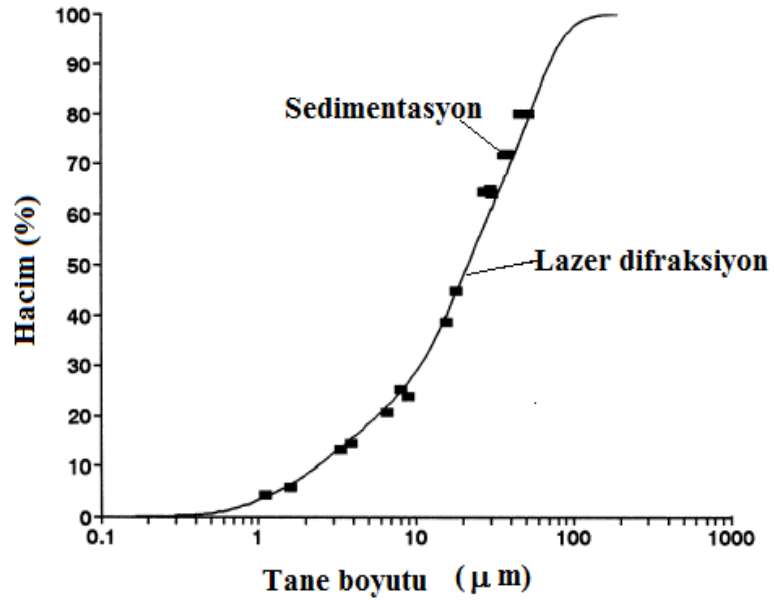
İki sistemi kullanarak elde edilen sonuçların bazı durumlarda birbiri ile uyuşmaması karşılaştırma aşamasında probleme neden olmaktadır. Sedimentasyon yöntemi genellikle kil gibi ince malzemelerin boyut ölçümünde kullanılırken lazer difraksiyon yöntemi daha kaba malzemelerin boyut ölçümünde kullanılmaktadır. Ölçüm sonuçlarının farklılık göstermesi partiküllerin izotropisinden kaynaklanmaktadır. Lazer difraksiyon yönteminde kil gibi plakalı yapıya sahip yüksek aspekt oranına sahip malzemelerin küresel olduğu varsayılır. Bu nedenle yanlışma payı yüksektir. Kil partiküllerinin şekilleri küresel

varsayıldığı için bu partiküller olduğundan daha fazla hacim fraksiyonu vermektedir. Pabst ve ark. [122] sedimentasyon ve lazer difraksiyon yöntemiyle aynı kaolin süspansiyonunun tane boyut ve dağılımını ölçmüşlerdir. İki sistemle alınan sonuçların farklı olduğunu gözlemlemişlerdir (Şekil 3.23). Kaolin partiküllerinin sahip oldukları yüksek aspekt oranı lazer difraksiyon yönteminde olduklarından daha yüksek hacimlerde ölçülmüştür. Aynı çalışmada öğütülmüş kuvars tanelerinin her iki yöntemle boyutları ölçülmüştür. Kuvars taneleri kaolin tanelerine oranla daha düşük aspekt oranına sahip olduklarından iki sistemle elde edilen sonuçlar birbirine yakın çıkmıştır (Şekil 3.24).



Şekil 3.23. Kaolin süspansiyonuna ait tane boyut ve dağılım eğrileri [122]

Bahsedilen çalışmalardan da anlaşılacağı üzere elde edilen sonuçların sistemlerin ölçüm yöntemlerine göre doğru olmasına rağmen, farklılık gösterebilmektedir. Bu nedenle farklı yöntemlerden alınan sonuçlar kendi içlerinde değerlendirilmelidir.



Şekil 3.24. Kuvars süspansiyonuna ait tane boyut ve dağılım eğrileri [122]

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde yürütülen Devlet Planlama Teşkilatı destekli "Sanayinin Ar-Ge yeteneğinin arttırılmasına yönelik lisansüstü eğitim-araştırma programı" projesi kapsamında Termal Seramik San. ve Tic. A. Ş. bünyesinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada yer alan denemelerde kullanılan hammadde ve süreç ekipmanları Termal Seramik San. ve Tic. A. Ş. firması tarafından sağlanmıştır. Çalışma süresince firma bünyesinde gerçekleştirilemeyen test ve analizler Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü ve Seramik Araştırma Merkezi A. Ş. bünyesine ait laboratuvar şartlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışma süresince kullanılan Eirich marka MaxxMill MM3 tipi atritör değirmen Almanya'da yer alan Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG firmasından ücretsiz olarak kiralanmıştır.

Çalışma, atritör değirmenin süreksiz bilyeli değirmene uyarlanması ve uygun çalışma koşullarının belirlenmesi, süreksiz bilyeli değirmen + atritör değirmenden oluşan kombine öğütme sistemi ile yapılan laboratuvar ölçekli denemeleri ve üretim denemeleri olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Süreksiz bilyeli değirmen ve süreksiz bilyeli değirmen + atritör değirmen birleşiminden oluşan yeni öğütme sistemi çalışma mekanizmaları ve etkinlikleri açısından karşılaştırılmıştır. Oluşturulan yeni sistem ve standart olarak kabul edilen süreksiz bilyeli değirmen ile hazırlanan çamurlara ve bu çamurlardan oluşturulan sırlı porselen karo bünyelerine ait test ve analiz sonuçları birbiri arasında karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

4.1. Reçete ve Kullanılan Hammaddeler

Çalışma sırasında kullanılan sırlı porselen karo bünye reçetesi Çizelge 4.1'de verilmiştir. Reçeteyi oluşturan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.2' de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan sırlı porselen karo bünye kompozisyonu

Hammaddeler	Ağırlıkça %
Albit	30
Pegmatit A	35
Ukrayna Kili	10
Kil A	23
Dolomitik Kil	2

Çizelge 4.2. Hammaddelerin kimyasal analizleri (ağırlıkça %)

Hammaddeler	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	A.Z.*
Albit	72.30	15.94	0.22	0.20	1.55	0.85	6.80	0.85	1.05
Pegmatit A	72.41	15.94	1.09	0.59	0.45	0.31	2.18	2.97	4.02
Ukrayna Kili	61.85	24.75	0.98	1.31	0.63	0.43	-	2.36	7.66
Kil A	60.32	24.09	2.58	1.11	0.28	0.51	-	2.30	8.81
Dolomitik Kil	20.18	4.73	1.32	0.253	1.92	33.87	-	0.549	37.05

A.Z.: Ateş ziyatı

4.2. Çamur Hazırlama

Çalışmada kullanılan sırlı porselen karo bünye reçetesinden çamur hazırlama işleminde iki farklı öğütme sistemi kullanılmıştır. Bu sistemler standart olarak kabul edilen geleneksel süreksiz bilyeli değirmen ve süreksiz bilyeli değirmen + atritör değirmen birleşiminden oluşan yeni öğütme sistemidir. Çalışma sırasında Remas marka, 34000 l hacminde, iç yüzeyi 15 cm kalınlığında sileks taşı ile örülmüş süreksiz bilyeli değirmen (Şekil 4.1) ve Eirch marka MM3 tipi dikey atritör değirmen (Şekil 4.2–4.4) kullanılmıştır. Kullanılan atritör değirmene ait özellikler Çizelge 4.3’ te verilmiştir.



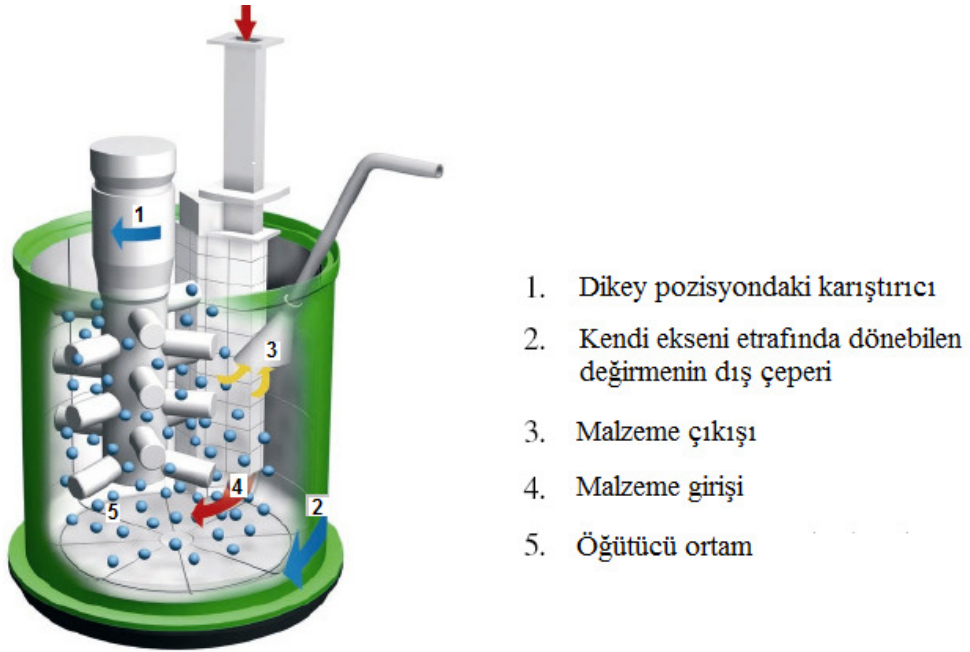
Şekil 4.1. Çamur hazırlama sürecinde kullanılan süreksiz bilyeli değirmen



Şekil 4.2. Çamur hazırlama sürecinde kullanılan atritör değirmen



Şekil 4.3. Çalışmada kullanılan atritör değirmenin karıştırıcı kol ve iç haznesinin görüntüsü



Şekil 4.4. Çalışmada kullanılan atritör değirmenin şematik gösterimi [20]

Çizelge 4.3. Eirich marka MaxxMill MM3 tipi atritör değirmenin teknik özellikleri

Tank Hacmi	190 lt
Karıştırıcı Kol Gücü	37 kW
Tank Gücü	7,5 kW
Bilye Miktarı	300 kg
Karıştırıcı Kol Sayısı	1
Maksimum Güç	50 kW

Yukarıda bahsedilmiş olan öğütme sistemlerini kullanarak iki farklı yolla sırlı porselen karo bünye çamurları oluşturulmuştur. Bu yöntemlerden ilki standart olarak kabul edilen bünye çamurunun sadece süreksiz bilyeli değirmen kullanılarak oluşturulmasıdır. Daha önce belirlenmiş olan reçeteye göre değirmen içerisine hammaddeler, su ve elektrolit (cam suyu) doldurulur. Değirmen içerisine beslenen bu malzemelere şarj adı verilmektedir. Çalışma süresince kullanılan şarj kartı Çizelge 4.4’ te verilmiştir. Süreksiz bilyeli değirmende öğütücü ortam olarak % 25 2-4 cm, % 50 4-6 cm ve % 25 6-8 cm boyutlarında flint taşı kullanılmaktadır. Kullanılan öğütücü ortamın miktarı yaklaşık 20 tondur.

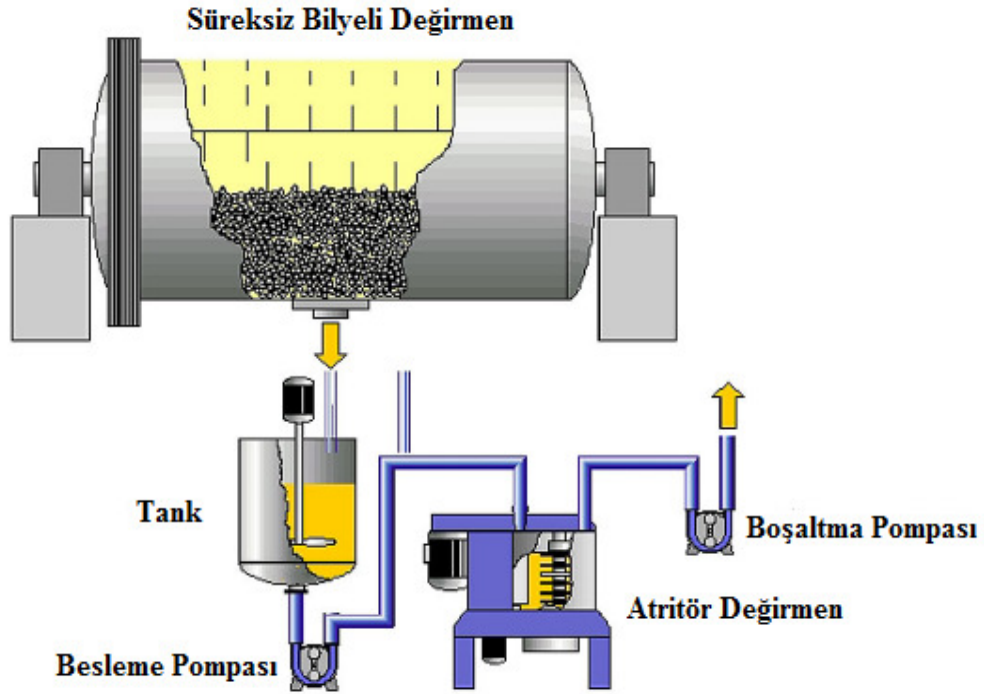
Çizelge 4.4. Çalışmada kullanılan değirmen şarj kartı

Şarj	Ağırlık (kg)
Hammadde	14000
Su	7500
Cam suyu (Sodyum silikat)	150
Toplam	21650

İçerisine şarj ilavesi yapılmış olan süreksiz bilyeli değirmen çamurun sahip olması gereken elek bakiye değeri (45 µm üzeri % 5,2-5,4) sağlanıncaya kadar 13 devir/dk hızla döndürülmektedir. Çalışmada kullanılan standart porselen

karo bünye çamurunun hazırlanması süreksiz bilyeli değirmen ile yaklaşık 14 saat sürmektedir.

Sırlı porselen karo bünye çamurunun hazırlanmasında kullanılan diğer yöntem ise süreksiz bilyeli değirmen + atritör değirmen kombine sisteminin kullanılmasını içermektedir. Kullanılan süreksiz bilyeli değirmen + atritör değirmen kombine sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.5' te verilmiştir.



Şekil 4.5. Atritör değirmenin süreksiz bilyeli değirmene uyarlamasının şematik gösterimi

Bu yöntemde standart süreçte olduğu gibi şarj kartına uygun bir şekilde hammaddeler, su ve elektrolit (cam suyu) süreksiz bilyeli değirmene doldurulur. Değirmen çalışma sürecinde belirlenmiş olan sürelerce çalıştırılır, yani çamur belirli bir ön öğütmeye tabi tutulur. Ön öğütmesi yapılmış olan çamur süreksiz bilyeli değirmenden alınarak çamurun çökmesini engellemek amacıyla karıştırıcı tanka alınır. Çamur nihai öğütmesi yapılmak üzere bu tanktan peristaltik pompa kullanılarak atritör değirmene alt kısımdan beslenmektedir. Çamurun atritör değirmene alt kısımdan beslenmesiyle birlikte dönme hareketi yardımıyla çamur ve öğütücü ortam karışmaya başlar. Değirmen içerisindeki öğütücü ortam

ağırlığından dolayı beslenen çamura bir basınç uygular ve daha etkili öğütmenin gerçekleşmesini sağlar. Çalışmada atritör değirmen için 4-5 mm ve 5-7 mm boyut dağılımına sahip % 92 alümina içerikli bilyeler kullanılmıştır. Bilyeler atritör değirmene öğütme haznesinin yaklaşık % 80'nini kaplayacak şekilde doldurulmuştur. Bu oran 300 kg bilye kullanılarak sağlanmıştır.

Nihai öğütmesi gerçekleştirilen çamur öğütücü ortamın üst kısmından çamurun geçebileceği ama öğütücü ortamın geçemeyeceği aralığa sahip elek kullanılarak peristaltik pompa yardımıyla değirmenden boşaltılmaktadır. Bu yöntemde çamurun besleme ve boşaltım işlemi sürekli olarak devam etmektedir. Çamurun atritör değirmende nihai öğütme süresi pompaların besleme ve boşaltma hız ayarları ile sağlanmaktadır.

Anlatılan bu yöntemi kullanarak değişik tane boyut ve dağılımına sahip sırlı porselen karo bünye çamurları hazırlanmıştır. Çalışmada laboratuvar ölçekli denemeleri gerçekleştirmek üzere her bir deneme için yaklaşık 1 ton, üretim denemelerini gerçekleştirmek için ise yaklaşık 21 ton çamur hazırlanmıştır.

4.3 Enerji Tüketiminin Belirlenmesi

Çalışmada kullanılan öğütme sistemlerinin tükettikleri enerji miktarlarının belirlenmesi aşamasında sistemlerin harcadıkları akım değerleri dijital ampermetre kullanılarak belirlenmiştir. Sistemlerin çalıştırılmasında 380 Voltluk sanayi elektriği kullanılmıştır. Sistemlerin çalışma süreleri boyunca oluşturdıkları ürün miktarı da saptanarak tüketilen enerji miktarları kWsa/ton cinsinden Denklem (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = I \times V / \text{üretilen çamur miktarı} \quad (4.1)$$

Burada, P; enerji, I; akım, V; voltaj değerlerini temsil etmektedir.

4.4. Hazırlanan Çamurlara Uygulanan Testler

Bir önceki bölümde belirtilen iki farklı yöntem kullanılarak hazırlanan sırlı porselen karo bünye çamurlarının litre ağırlığı, akma zamanı, 45 µm üzeri % elek bakiye ve tane boyut dağılımları ölçülmüştür.

4.4.1. Litre ağırlığı ölçümü

Hazırlanan çamurların litre ağırlığı TSE tarafından kalibrasyonu yapılmış darası 200 g olan 100 cm³'lük metal piknometre kullanılarak ölçülmüştür. Kuru ve temiz olan piknometre içerisine çamur doldurulur, piknometrenin delikli kapağı kapatılır. Kapakta bulunan delikten taşan çamur temizlendikten sonra piknometre tartılır. Tartım sonucundan piknometrenin darası çıkarılır ve kalan sonuç g/l cinsinden ifade edilmek üzere 10 ile çarpılır.

4.4.2. Akma zamanı ölçümü

Hazırlanan çamurların akma zamanı ölçümü TSE tarafından kalibre edilmiş 4 mm çaplı deliğe sahip fort-cup kullanılarak yapılmıştır. Deliği kapalı tutulan fort-cup içerisine iyice karıştırılmış çamur doldurulur. Fort-cup'ın deliği açıldığında eş zamanlı olarak kronometre çalıştırılır. Kap içerisindeki çamur boşalır boşalmaz kronometre durdurulur. Kronometreden okunan değer çamurun saniye cinsinden akma zamanını verir.

4.4.3. Elek bakiye ölçümü

100 g çamur içerisindeki kuru malzeme miktarı etüvde kurutularak belirlenir. 100 g çamur 45 µm'lik elek üzerine dökülür, elek üzerindeki çamur su ile iyice yıkanır. Elek üzerindeki malzeme pipet yardımı ile alüminyum folyo üzerine alınır ve etüvde kurutulur. Elde edilen bu değerler Denklem (4.2)'de yerine koyularak % elek bakiye değeri bulunur.

$$\% \text{ Elek Bakiye Değeri} = (B/M) * 100 \quad (4.2)$$

Burada B; 100 g çamurun 45 µm üzeri elek bakiye değerini M; 100 g çamurun içerisindeki kuru malzeme miktarını temsil etmektedir.

4.4.4. Tane boyut ve dağılımı ölçümü

Hazırlanan çamurların tane boyut ve dağılımları Malvern Mastersizer 2000 G marka cihazında lazer difraksiyon yöntemiyle ve SediGraph 5100 marka cihazda sedimentasyon yöntemiyle ölçülmüştür.

Lazer difraksiyon yöntemiyle tane boyut ve dağılımı ölçülen çamurların d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri belirlenmiştir. Burada, d(0.1); çamur içerisindeki partiküllerin hacimce % 10'unun küçük olduğu boyut değerini, d(0.5); çamur içerisindeki partiküllerin hacimce % 50'sinin küçük olduğu boyut değerini ve d(0.9); çamur içerisindeki partiküllerin % 90'ının küçük olduğu boyut değeri temsil etmektedir. Aynı değerler sedigraf yöntemi için kütlece dağılımını göstermektedir.

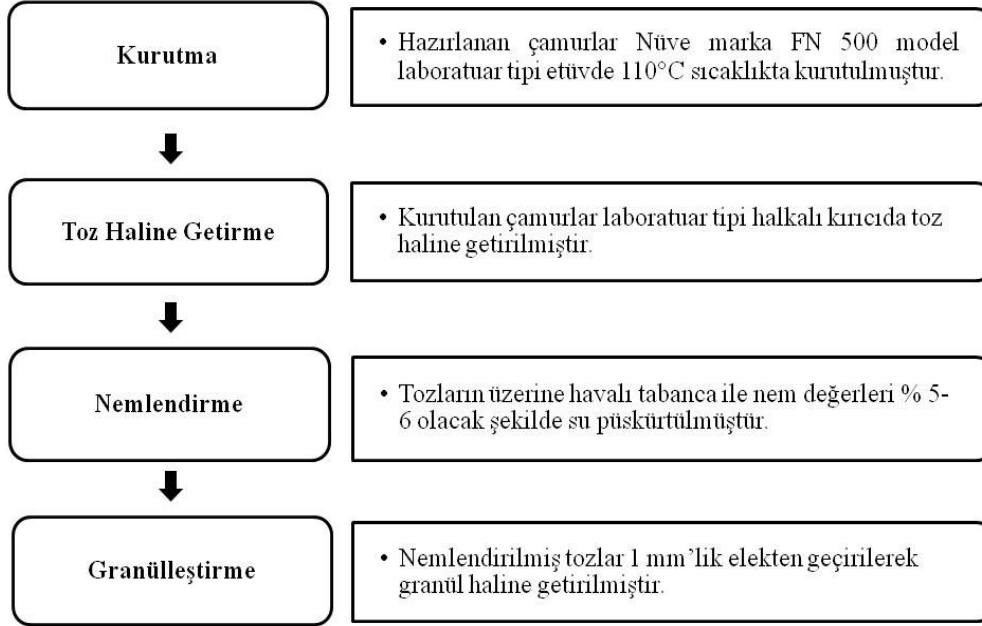
4.4.5. Yüzey alanı ölçümü

Hazırlanan çamurlar kurutulduktan sonra tekrar toz haline getirilerek yüzey alanları ölçülmüştür. Ölçümler Quantachrome - Autosorb-1- Surface Area, Chemisorption marka BET cihazı kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar azot ve helyum gazları kullanılarak, 3 noktalı yüzey alanı analizi yapılarak elde edilmiştir.

4.5. Granül Hazırlama

Çalışmada yer alan laboratuvar ölçekli denemeler ve üretim denemeleri aşamalarında hazırlanan sırlı porselen karo bünye çamurlarının granül haline getirilmesinde iki farklı yöntem kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekli denemeler için hazırlanan çamurların granül haline getirilmesinde izlenen yöntemin akış şeması

Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Granül haline getirilen tozlarda nem homojenliğini sağlamak amacıyla ağzı kapalı poşetlerde 24 saat bekletilmiştir.



Şekil 4.6. Çamurların granül haline getirilmesinde izlenen yöntemin akış şeması

Üretim denemeleri sürecinde oluşturulan çamurlar, 1,8–2,5 mm çapında 14 nozula, 425°C giriş 96°C çıkış sıcaklığına ve 23 bar püskürtme basıncına sahip SITI marka endüstriyel püskürtmeli kurutucuda (Şekil 4.7) % 6 nem içerecek şekilde granül haline getirilmiştir. Püskürtmeli kurutma işlemi çamurun nozullara (püskürtücü) pompalanması ile başlar. Nozullar çamurun yüzey alanını arttırarak ince sis bulutu haline getirir. Bu şekildeki çamur suyun buharlaşma sıcaklığından yüksek sıcaklığa sahip kurutucu çemberine püskürtülür. Sıcaklıkla çamur temas edince su buharlaşır.

Çamur içerisindeki suyun buharlaşma hızı ve miktarı çamurun püskürtülme hızına, çamurun sıcaklığına, kurutucu içerisindeki sıcak hava akış hızına, sıcak havanın derecesine, püskürtülen çamur damlalarının boyutuna ve çamurun katı konsantrasyonuna bağlıdır. Son olarak kurutulmuş taneler kurutma çemberinden alınır. Püskürtmeli kurutucunun çalışma koşulları oluşan granüllerin şekil ve boyutunu etkilediğinden dolayı bütün denemelerde kurutucunun ayarları

sabit tutulmuştur. Granüllerin nem homojenliğini sağlamak amacıyla şekillendirme işlemi öncesinde 24 saat silolarda bekletilmiştir.



Şekil 4.7. Çalışmada kullanılan endüstriyel püskürtmeli kurutucu

4.6. Hazırlanan Granüllere Uygulanan Testler

Üretim denemeleri sürecinde hazırlanan granüllerin nem değerleri, sarsılmış ve sarsılmamış yoğunlukları, boyut dağılımları ve akma davranışları ölçülmüştür. Ayrıca granüllerin mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

4.6.1. Nem ölçümü

Hazırlanan granüllerin nem içerikleri Sortorious marka elektronik nem tayin cihazı ile ölçülmüştür.

4.6.2. Boyut dağılımı ölçümü

100 g kurutulmuş granül 600, 500, 400, 315, 180 ve 106 μm 'lik 6 elekten oluşan titreşimli elek setinde elenmiştir. Elekler üzerinde kalan granüller fırça yardımıyla eleklerden alınarak tartılmıştır. Böylece granüllerin boyut dağılımları belirlenmiştir.

4.6.3. Sarsılmamış yoğunluk ölçümü

Hazırlanmış granüllerin sarsılmamış yoğunlukları TSE tarafından kalibrasyonu yapılmış 200 g ağırlığında, 100 cm^3 'lük hacme sahip piknometre kullanılarak yapılmıştır. İçi kuru ve temizlenmiş piknometre ağzına kadar granül ile doldurulmuştur. Granüllerin fazlası cetvel yardımıyla piknometre üzerinden temizlenmiştir. İçi dolu piknometre hassas terazide tartılarak ağırlığı belirlenmiştir. Bu değerden piknometrenin darası çıkarılmıştır. Elde edilen sonuç 10 ile çarpılarak granüllerin sarsılmamış yoğunluk değeri g/l cinsinden ifade edilmiştir.

4.6.4. Sarsılmış yoğunluk ölçümü

Hazırlanmış granüllerin sarsılmış yoğunlukları TSE tarafından kalibrasyonu yapılmış 200 g ağırlığında, 100 cm^3 'lük hacme sahip piknometre kullanılarak yapılmıştır. İçi kuru ve temizlenmiş piknometre ağzına kadar granül ile doldurulmuştur. Granüllerin fazlası cetvel yardımıyla piknometre üzerinden temizlenmiştir. Piknometre içindeki granülleri sıkıştırmak amacıyla hafifçe 10 defa sarsılmıştır. Tekrar piknometrenin üzerine granül ilave edilmiştir. Bu işleme sarma sonrası piknometrede boşluk kalmayana kadar devam edilmiştir. İçi dolu piknometre hassas terazide tartılarak ağırlığı belirlenmiştir. Bu değerden piknometrenin darası çıkarılmıştır. Elde edilen sonuç 10 ile çarpılarak granüllerin sarsılmamış yoğunluk değeri g/l cinsinden ifade edilmiştir.

4.6.5. Granüllerin akma davranışı ölçümü

Üretim denemeleri sürecinde hazırlanan granüllerin akma davranışları belirli bir aralıktan akış hızları ölçülerek belirlenmiştir. Hazırlanan granüllerin akma davranışı ölçümü TSE tarafından kalibre edilmiş 8 mm çaplı deliğe sahip fort-cup kullanılarak yapılmıştır. Deliği kapalı tutulan fort-cup içerisine 100 g granül doldurulur. Fort-cup'ın deliği açıldığında eş zamanlı olarak kronometre de çalıştırılır. Kap içerisindeki granül boşalır boşalmaz kronometre durdurulur. Kronometreden okunan değer Denklem (4.3)' de yerine konularak granüllerin g/sn cinsinden akma davranışı belirlenir.

$$\text{Akış hızı} = \frac{100}{\text{Zaman}} \text{ g/sn} \quad (4.3)$$

4.6.6. Granüllerin mikroyapılarının incelenmesi

800°C de 1 saat süreyle kalsine edilerek mukavemet kazandırılan granüller düşük viskoziteli polimer reçine kullanarak vakum altında kalıba alınmıştır. Kalıba alınan numuneler standart seramografik prosedüre göre parlatılmıştır. Parlatılan numunelerin mikroyapıları Zeiss Supra 50 VP marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Numunelerin parlatılmış yüzeylerinden atom ağırlığına bağlı olarak faz ayırımı yapan geri yansıyan elektronlarla (BE) görüntü alınmıştır.

4.7. Şekillendirme ve Kurutma

Çalışmanın laboratuvar ölçekli denemeleri aşamasında oluşturulan granüller Nannetti marka laboratuvar tipi tek yönlü preste, 380 kg/cm³ spesifik basınçta, 55 mm x 100 mm x 8mm boyutlarında tabletler haline getirilmiştir. Üretim denemeleri aşamasında oluşturulan granüller ise endüstriyel koşullarda, SITI marka hidrolik preste (Şekil 4.8), 270 bar basınç altında 33 cm x 33 cm boyutlarında karolar haline getirilmiştir.

İşletmede çalışan hidrolik preslerde presleme işlemi şöyle olmaktadır; sürgü ızgarasına gelen granüller, sürgünün ileri hareketiyle kalıp içerisine dolmaktadır. Sürgü kalıp matrisinin 2/3'üne ulaştığında alt kalıp aşağı doğru birinci düşüşünü yapmaktadır. Sürgü ileri doğru hareketini tamamladığında kalıp ikinci düşüşünü yaparken sürgü fazla granülü sıyrarak geri dönüş hareketini gerçekleştirir. Daha sonra üst kalıp alt matris içerisine girerek granülleri sıkıştırmaya (25-30 bar) başlar. Üst kalıp ilk sıkıştırmayı tamamladıktan sonra granüller arasındaki havanın çıkışını sağlamak amacıyla yukarı doğru çok az bir hareket yapar. Bu hareketten sonra nihai basıncı uygulayarak sıkıştırmayı tamamlar. Sıkıştırma işlemi tamamlanıp üst kalıp yukarı konumuna dönerken alt kalıp yukarı hareket ederek bisküvileri çıkarır.

Şekillendirme sonrası oluşturulan tabletler Nüve marka laboratuvar tipi etüvde 110°C sıcaklıkta, karolar ise endüstriyel koşullarda 2 m genişliğinde 25 m uzunluğunda, SITI marka kurutucularda, 220°C' de 15 dakika süreyle kurutulmuştur.



Şekil 4.8. Çalışmada kullanılan endüstriyel hidrolik pres

4.8. Şekillendirme Sonrası Uygulanan Testler

Şekillendirme ve kurutma sonrası bütün ham bünyelerin kuru mukavemet ve yoğunluk değerleri ölçülmüştür.

4.8.1 Kuru mukavemet ölçümü

Kurutulan bünyelerin kuru mukavemet değerleri Gabrielli CR5 marka cihazda üç noktalı eğme testine tabi tutularak ölçülmüştür. Bünyeler cihazdaki alt mesnetler üzerine iki tarafta eşit pay kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Kırılma esnasında üst mesnedin uygulamış olduğu kuvvet değeri (P) tespit edilmiştir. Bu değer ve gerekli olan diğer değerler Denklem (4.4)'te yerine konularak bünyelerin kuru mukavemet değerleri hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (4.4)$$

σ : Kırılma mukavemeti (N/mm²)

P : Kırılma kuvveti (N)

L : Mesnetler arası mesafe (mm)

b : Numunenin kırılan yüzeyini uzunluğu (mm)

d : Numunenin kırılan bölgesini kalınlığı (mm)

4.8.2. Ham yoğunluk ölçümü

Hazırlana ham bünyelerin yoğunluk değerleri cıvalı porozimetre kullanılarak ölçülmüştür. Karoların 9 ayrı kısmından alınan 2 cm x 2 cm boyutlarındaki numunelerin ilk olarak cıva üstünde ağırlığı (C_u) ölçülür. Daha sonra aparat yardımıyla numunenin cıva içerisinde askıda ağırlığı (C_i) ölçülür. Aparatın cıva içerisindeki ağırlığı (M_a) da ölçüldükten sonra bulunan değerler Denklem (4.5)'te yerine konularak bünyelerin ham yoğunlukları (ρ_{ham}) g/cm³ cinsinden elde edilir.

$$\rho_{ham} = \frac{C_u}{C_a - M_a} \times \rho_{civa} \quad (4.5)$$

Burada, ρ_{civa} ; civanın özgül ağırlık değerini temsil etmektedir.

4.9. Pişirme

Şekillendirme ve kurutma süreci tamamlandıktan sonra bütün bünyeler 1212°C tepe sıcaklığına 32 dakika pişirim süresine sahip olan fırın rejimiyle, endüstriyel koşullarda, 2 m genişliğe ve 90,4 m uzunluğa sahip SITI marka rulolu fırında (Şekil 4.9) pişirilmiştir. Üretim denemeleri aşamasında elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak farklı rejimlerde de pişirme işlemi yapılmıştır.



Şekil 4.9. Çalışmada kullanılan endüstriyel rulolu fırın

4.10. Pişirme Sonrası Uygulanan Testler

Piştirme işlemi sonrasında bünyelerin pişme küçülmesi, su emme, bulk yoğunluk, teorik yoğunluk, açık porozite, kapalı porozite, kırılma mukavemeti, elastik modülü ve renk değerleri ölçülmüştür.

4.10.1. Pişme küçülmesi ölçümü

Bünyelerin pişme küçülme değerleri pişirim öncesi ve pişirim sonrası boyutlarının kumpas yardımıyla ölçülerek, elde edilen değerlerin Denklem (4.6)'da yerine koyulmasıyla hesaplanmıştır.

$$\%PK = \frac{PÖ - PS}{PÖ} \times 100 \quad (4.6)$$

PK: Pişme küçülmesi

PÖ: Pişirim öncesi boyut

PS: Pişirim sonrası boyut

4.10.2. Su emme, bulk yoğunluk ve açık porozite ölçümü

Piştirme sonrası bünyelerden kesilen numunelerin su emme, bulk yoğunluk ve açık porozite değerleri Archimedes prensibine göre ölçülmüştür. Buna göre numuneler tartımları yapıldıktan sonra bir beher içerisinde 4 saat kaynatılmış ve beherde soğuyana kadar bekletilmiştir. Numuneler beherden çıkarıldıktan sonra su içerisinde askıda tartımları alınmıştır. Daha sonra bir güderi yardımıyla yüzey suyu silinmiştir. Yüzey suyu silinen numunelerin tekrar tartımı yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Denklem (4.7)–(4.9)' de yerine konularak numunelerin % su emme, bulk yoğunluk ve % açık porozite değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{Bulk yoğunluk} = \frac{W_{kuru}}{W_{yaş} - W_a} \times \rho_{su} \quad (4.7)$$

$$\% \text{ Açık porozite} = \frac{W_{yaş} - W_{kuru}}{W_{yaş} - W_a} \times 100 \quad (4.8)$$

$$\% \text{ Su emme} = \frac{W_{yaş} - W_{kuru}}{W_{kuru}} \times 100 \quad (4.9)$$

W_{kuru} : Numunelerin kaynatma öncesi kuru ağırlığı

$W_{yaş}$: Numunelerin kaynatma sonrası yaş ağırlığı

W_a : Numunelerin su içerisinde (askıda) ağırlığı

ρ_{su} : Suyun özgül ağırlığı

4.10.3. Teorik yoğunluk ve kapalı porozite ölçümü

Piştirilen bünyelerin teorik yoğunlukları Quantochrome Multi Pycnometer marka Helyum piknometre cihazı kullanılarak saptanmıştır. Elde edilen teorik yoğunluk değerleri (D_{teorik}) ve daha önce belirlenmiş olan bulk yoğunluk değerleri (D_{bulk}) Denklem (4.10)'da yerine konularak bünyelerin sahip olduğu toplam porozite ($\mathcal{E}_T$) miktarları belirlenmiştir. Toplam porozite değerleri ve yine daha önce hesaplanmış olan açık porozite ($\mathcal{E}_a$) değerleri Denklem (4.11)'de yerine konularak bünyelerin kapalı porozite ($\mathcal{E}_k$) miktarları hesaplanmıştır.

$$\mathcal{E}_T = \left(1 - \frac{D_{bulk}}{D_{teorik}} \right) \times 100 \quad (4.10)$$

$$\mathcal{E}_k = \mathcal{E}_T - \mathcal{E}_a \quad (4.11)$$

4.10.4. Kırılma mukavemeti ölçümü

Piştirilen bünyelerin kırılma mukavemet değerleri Gabrielli CR5 marka cihazda üç noktalı eğme testine tabi tutularak ölçülmüştür. Bünyeler cihazdaki alt mesnetler üzerine iki tarafta eşit pay kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Kırılma

esnasında üst mesnedin uygulamış olduğu kuvvet değeri (P) tespit edilmiştir. Bu değer ve gerekli olan diğer değerler Denklem (4.12)'da yerine konularak pişmiş bünyelerin kırılma mukavemet değerleri hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (4.12)$$

σ : Kırılma mukavemeti (N/mm²)

P: Kırılma kuvveti (N)

L: Mesnetler arası mesafe (mm)

b: Numunenin kırılan yüzeyini uzunluğu (mm)

d: Numunenin kırılan bölgesini kalınlığı (mm)

4.10.5. Elastik modülü ölçümü

Pişmiş bünyelerin elastik modüllerinin ölçülmesinde tahribatsız ultrasonik yöntem kullanılmıştır. Bu yöntem ile malzemelerin elastik özellikleri boyuna ve enine dalgaların yayılma hızları ölçülerek belirlenebilmektedir. Doğrusal elastik olan ve tüm yönlerde eşit özellik gösteren (izotropik) katılarda, bu iki hız değeri belirlendiğinde Denklem (4.13)–(4.15) yardımlarıyla elastik modülü hesaplanabilmektedir. Malzemeye etkiyen dış gerilmeler veya malzemede var olan kalıntı gerilmeler dalgaların yayılma hızlarını etkilemektedir. İlerleme hızındaki değişmelerin gerilme değeri ile doğru orantılı olduğu saptanmıştır.

$$E = v_l^2 \rho(1+\sigma)(1-2\sigma)/(1-\sigma) \quad (4.13)$$

$$\sigma = (1-2b^2)/(2-2b^2) \quad (4.14)$$

$$b = v_s/v_l \quad (4.15)$$

Burada E: Young's modülü (Pascal), v_l : boyuna dalgaların ilerleme hızı (m/sn), σ : Poisson oranı ve v_s : Enine dalgaların ilerleme hızı (m/sn) değerlerini temsil etmektedir.

Ultrasonik dalgaların ilerleme süresini ölçmek amacıyla Olympus Panametrics Model 5800 Computer Controlled Pulser/Receiver (darbe-yankı yöntemi) kullanılmıştır. Transduser ile karolar arasında kuplaj malzeme olarak silikon yağı seçilmiştir.

Dalgaların ilerleme hızı Denklem (4.6) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$V=2xd/t \quad (4.16)$$

Burada d: karonun kalınlığı (m), t: dalga ilerleme süresi (sn) ve V: dalgaların ilerleme süresini (sn) temsil etmektedir. Karo kalınlıkları dijital kumpasla ölçülmüştür.

4.10.6. Renk değerleri ölçümü

Pişmiş bünyelerin renk ölçümleri Minolta CR 300 Colormeter marka cihaz ile yapılmıştır. Tüm pişmiş bünyelerin üzerinde yapılan renk ölçümleri sonucunda L, a ve b değerleri belirlenmiştir. Burada ölçülen L, a ve b değerleri aşağıdaki renkleri ifade etmektedir. Burada L beyazlık, +a kırmızılık, -a yeşillik, + b sarılık, -b mavilik değerlerini ifade etmektedir.

4.11. Sinterleme Davranışları

Bünyelerin sinterleme davranışları Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka çift kameralı non contact optik dilatometre cihazı kullanılarak incelenmiştir. Cihaz yüksek ısıtma hızlarına çıkabilmekte endüstriyel pişirim rejimlerinde analiz yapmaya olanak tanımaktadır. Endüstriyel uygulamalar öncesi numunenin sinterleme davranışlarını incelemeye son derece kolaylık sağlamaktadır. Cihazda numuneye temas eden bir aksamın bulunmaması geleneksel dilatometrelere oranla ölçümlerde daha doğru sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır. Cihazda bulunan kameralardan bir tanesi numunenin üst yüzeyine diğeri alt yüzeyine odaklanmaktadır. Bu sayede sıcaklıkla birlikte numunede meydana gelen boyutsal değişimler incelenebilmektedir [49, 123].

Sinterleme davranışlarını incelemek üzere ham bünyelerden 15 x 5 x 5 mm boyutlarında numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin sinterleme davranışları endüstriyel pişirim rejimi uygulanarak incelenmiştir.

Bünyelerde pişirim sırasında oluşan camsı fazın viskozite değerini belirlemede TMA-60-H Shimadzu marka termomekanik analiz cihazı kullanılmıştır. Termomekanik analiz cihazı (TMA) yük uygulama yeteneğine sahip bir çeşit dilatometredir. Sinterlenen bir kompaktın, elastisite modülü ve viskozitesi gibi özelliklerinin ölçülmesi açısından TMA oldukça önemlidir. Bu cihazın avantajı; tek bir deneyle deneyi bölmeksizin, verilen bir ısıtma programında ve sıcaklığında sinterlenen malzemenin viskoz ve elastik özelliklerinin ölçülebilmesidir. Ölçümler hava ortamında, 20°C/dk hız ile 1200°C'ye çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Numune üzerine birinci aşamada hiç yük uygulanmamıştır ve ikinci aşamada ise 1N'luk yük uygulanmıştır, numune üzerine yük uygulayan rod/çubuk 3 mm çapındadır.

4.12. Mineralojik Faz Analizi

Pişmiş bünyelerdeki kristal fazların analizinde X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi kullanılmıştır. X-ışınları kırınım yönteminde numunede bulunan kristal fazlar X-ışınını Bragg kanununa göre kırarlar. Bragg kanununa göre kırılım açılarının belirlenmesi ile kristal fazlar tanımlanır.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (4.17)$$

Burada, n = katsayı
 λ = x-ışınları dalga boyu
 d = kristal düzlemleri arasındaki mesafe
 θ = difraksiyon açısı olarak verilmektedir.

Pişirilmiş bünyelerden alınan numuneler 63 µm altına öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz numunelerin mineralojik faz analizleri Rigaku Rint 2000-H serisi XRD cihazında 2°/dk hızda $2\theta = 10^\circ$ 'den 50° ye tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

4.13. Isıl Genleşme Davranışı

Pişmiş bünyelerin ısı genleşme davranışları Netzsch morka 402 EP model dilatometre kullanılarak belirlenmiştir. Dilatometre ile kontrollü sıcaklık programına tabi tutulan bir maddenin boyutları sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülür. Bir diğer deyişle dilatometre ortalama doğrusal ısı genleşme katsayısının (α_{av}) ölçülmesini sağlar Denklem (4.18).

$$\alpha_{av} = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \quad (4.18)$$

Burada, L_0 ; numunenin ilk uzunluğu, ΔL ise ΔT sıcaklık değişiminde uzunlukta meydana gelen değişimdir.

Dilatometre özellikle hacim ve özellik değişimine yol açacak bileşiklerin yapısında meydana gelecek değişimleri saptamak için oldukça uygun bir tekniktir. Çalışmada pişmiş bünyelerin ısı genleşmeleri 10° C/dk hızla 650°C'ye çıkılarak ölçülmüştür.

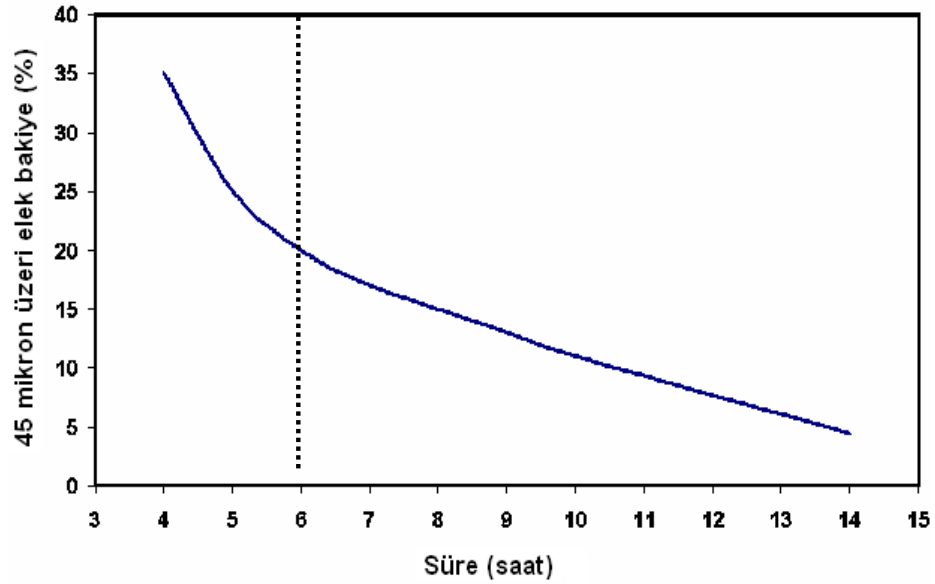
4.14. Mikroyapı Karakterizasyonu

Pişmiş bünyelerden hazırlanan numunelerin mikroyapı analizleri Zeiss Supra 50 VP marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin parlatılmış yüzeylerinden atom ağırlığına bağlı olarak faz ayırımı yapan geri yansıyan elektronlarla (BE) görüntü alınmıştır. Numunelerin parlatma işlemi standart seramografik prosedüre göre yapılmıştır. Numunelerin dağlanmış kırık yüzeylerinden geri yansıyan elektronlarla (SE) görüntü alınmıştır. Kırık yüzeylerin kimyasal dağlama işlemi % 5' lik hidroflorik asit (HF) çözeltisinde oda sıcaklığında 30 sn bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Bütün numunelerin yüzeyleri iletkenliği sağlamak ve böylece elektronların yüzeye şarj olmasını engellemek amacıyla Sputter Coater marka kaplama cihazında altın-paladyum kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerin parlatılmış yüzeylerinden alınan geri yansıyan elektron görüntülerin görüntü analizleri Scandium versiyon 5.0 görüntü işleme programı kullanılarak yapılmıştır.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Mevcut Öğütme Sisteminin İncelenmesi

Termal Seramik San. ve Tic. A. Ş. firmasında sırlı porselen karo bünye çamuru hazırlamada kullanılan süreksiz bilyeli değirmenin öğütme davranışı; öğütme işlemi başladıktan sonra, dördüncü saatten itibaren her saat başı değirmenden çamur alınarak, 45 μ m üzeri elek bakiye ölçümü yapılarak belirlendi. Değirmenin çalışma süresine karşılık çamurun tane boyutunda meydana gelen değişim Şekil 5.1’ de verilmiştir.

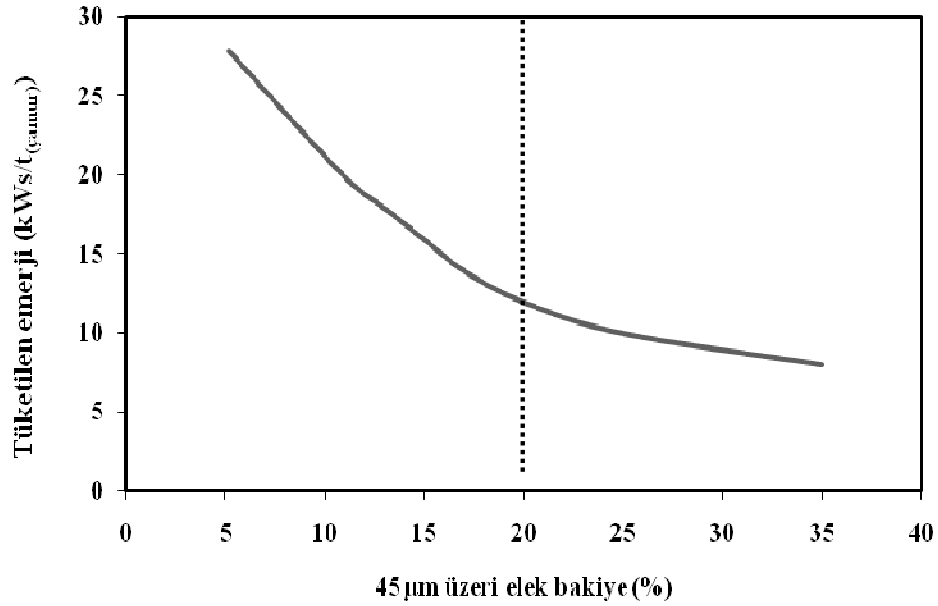


Şekil 5.1. Süreksiz bilyeli değirmende öğütme zamanına karşılık 45 μ m üzeri yüzde elek bakiye değerindeki değişim

Şekilden de görüldüğü üzere süreksiz bilyeli değirmende ilk 6 saatte hızlı, daha sonra yavaş bir öğütme gerçekleşmektedir. Bunun nedeni bilyeli değirmenlerde öğütme gerçekleşirken partikül boyutunun zamanla küçülmesi sonucunda sabit boyuttaki öğütücü ortam ile ince partiküller arasında gerçekleşen öğütücü mekanizmaların (darbe, basma, kayma ve yuvarlanma vb.) etkisinin azalmasıdır [19–24]. Bundan dolayı partiküllerin belirli boyut altına düşürülmesi,

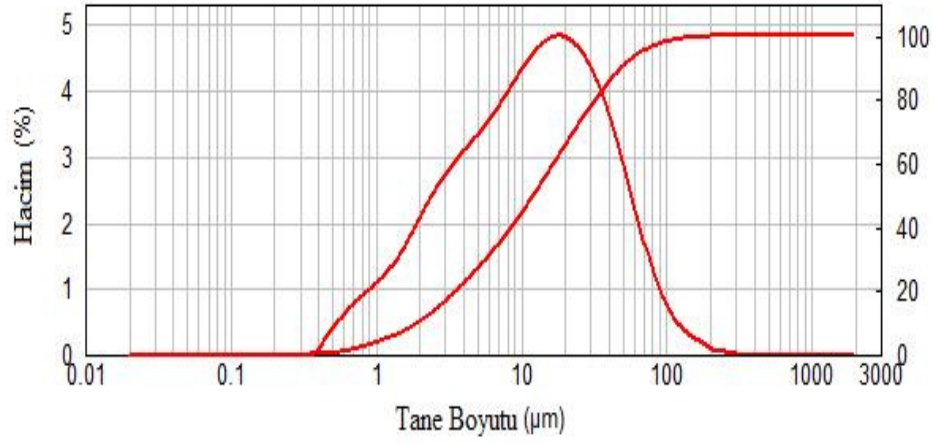
daha ince tane boyut ve dağılımı elde edilmesi mevcut işletme koşullarında uzun süreler (14 saat) almaktadır.

Yapılan ölçümler sonucunda 45 µm üzeri yüzde elek bakiye değeri 5,2 olan standart porselen karo bünye çamuru üretmek için süreksiz bilyeli değirmenin tüketmiş olduğu enerji miktarı 27.86 kWs/t_(çamur) olarak belirlenmiştir. Oluşturulan çamurun 45 µm üzeri yüzde elek bakiye değerine karşılık süreksiz bilyeli değirmenin tükettiği enerji miktarı Şekil 5.2’ de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere arzu edilen nihai tane boyutu küçüldükçe değirmenin tüketmiş olduğu enerji miktarı artmaktadır. Özellikle 45 µm üzeri elek bakiye değeri % 20’nin altına düşmeye başladığında enerji tüketimindeki artış daha da hızlı olmaktadır.



Şekil 5.2. Elde edilen nihai tane boyutuna karşılık süreksiz bilyeli değirmenin tüketmiş olduğu enerji miktarı

Öğütme işlemi sonrasında elde edilen standart sırlı porselen karo bünye çamuruna ait tane boyut dağılımı Şekil 5.3’te, d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri Çizelge 5.1’ de verilmiştir. Çamurun 45 µm üzeri yüzde elek bakiye, akma zamanı ve litre ağırlığı değerleri ise Çizelge 5.2’ de görülmektedir.



Şekil 5.3. Süreksiz bilyeli değirmende 14 saat öğütme sonunda elde edilen standart porselen karo bünye çamuruna ait tane boyut dağılımı eğrisi

Çizelge 5.1. Süreksiz bilyeli değirmende 14 saat öğütme sonunda elde edilen standart porselen karo bünye çamuruna ait d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri

	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)
Std	1,92	12,16	49,15

Çizelge 5.2. Süreksiz bilyeli değirmende 14 saat öğütme sonunda elde edilen standart porselen karo bünye çamuruna ait litre ağırlığı, akma zamanı, 45 µm üzeri elek bakiye değerleri

Çamur Özellikleri	STD
Litre Ağırlığı (g/l)	1681
Akma Zamanı (s)	23
45 µm Üzeri Elek Bakiye (%)	5,2

5.2. Atritör Değirmen İçin Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Atritör değirmen için uygun çalışma koşullarını belirlemek amacıyla; atritör değirmende farklı boyutlarda öğütücü ortam kullanarak, farklı karıştırıcı hızlarında ve farklı besleme hızlarında öğütme gerçekleştirilmiştir. Ayrıca atritör değirmenin öğütme haznesinin kendi eksenine etrafında dönme hızının öğütmeye olan etkileri incelenmiştir. Her bir parametrenin elde edilen nihai tane boyut dağılımı ve tüketilen enerji miktarı üzerine olan etkileri belirlenmiştir. İnceleme sırasında süreksiz bilyeli değirmende altı saat ön öğütmesi yapılmış çamur bir karıştırıcılı tanka alınarak buradan atritör değirmene beslenmiştir.

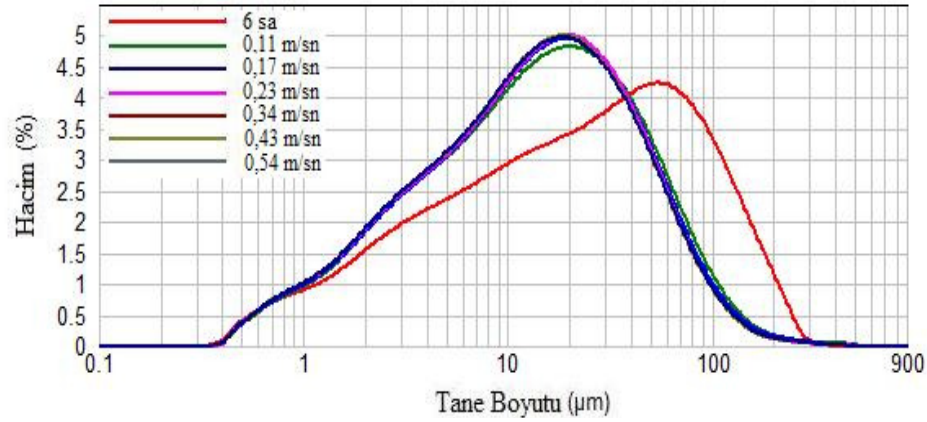
5.2.1. Değirmenin dönme hızı

Öğütme sırasında karıştırıcının öğütücü ortamda yarattığı hareketten etkilenmeyen bölge kalmaması için değirmen kendi eksenine etrafında döndürülmektedir. Atritör değirmenin dönme hızının öğütme sürecindeki etkilerini incelemek amacıyla, karıştırıcı ve besleme hızları sabit tutularak değirmen farklı hızlarda (0,11 m/sn, 0,17 m/sn, 0,23 m/sn, 0,34 m/sn, 0,43 m/sn ve 0,54 m/sn) döndürülerek öğütme yapılmıştır. Süreksiz bilyeli değirmende 6 saat ön öğütmesi yapılmış porselen karo bünye çamuru 1,6 ton_(çamur)/saat besleme hızında atritör değirmene beslenmiştir.

Değirmendeki karıştırıcı kolun hızı 7,1 m/sn olarak ayarlanmıştır. Değirmende öğütücü ortam olarak 4–5 mm boyutlarında alümina bilyeler kullanılmıştır. Süreksiz bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamura ve bu çamurun atritör değirmende farklı dönme hızlarında öğütülmesiyle elde edilen çamurlara ait tane boyut dağılım eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.4'te gösterilmiştir. Çamurların 45 µm üzeri elek bakiye, d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Atritör değirmenin kendi eksenine etrafında dönme hızının nihai tane boyut dağılımına olan etkisi Şekil 5.4'te verilen eğrilerin üst üste çakışmalarından fark edilmese de Çizelge 5.3'te verilen değerler bu etkiyi göstermektedir. Değirmenin kendi eksenine etrafında dönme hızı arttıkça oluşturulan çamurların özellikle d(0.5)

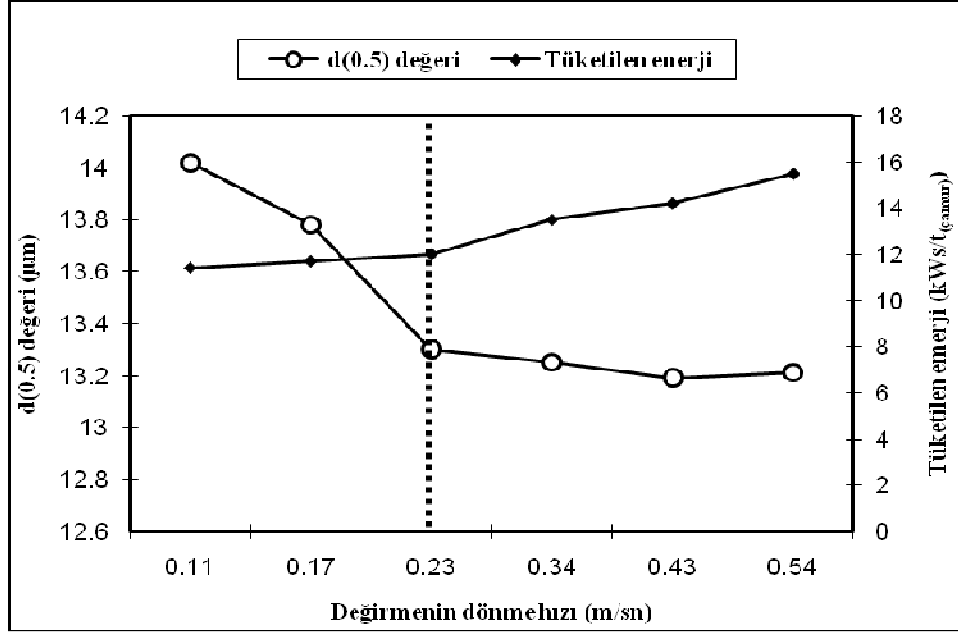
ve $d(0.9)$ değerlerinin bir noktaya kadar düştüğü ve daha sonra bu düşüşün durduğu belirlenmiştir. Değirmenin kendi eksenine etrafında dönme hızına bağlı olarak tüketilen enerji miktarındaki ve elde edilen çamurun ortalama tane boyutundaki değişim Şekil 5.5’ te verilmiştir.



Şekil 5.4. Süreksiz bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamur ve bu çamurun atritör değirmende farklı dönme hızlarında öğütülmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait tane boyut ve dağılım eğrileri

Çizelge 5.3. Süreksiz bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamur ve bu çamurun atritör değirmende farklı dönme hızlarında öğütülmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait 45 µm üzeri elek bakiye, $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleri

	$d(0.1)$ (µm)	$d(0.5)$ (µm)	$d(0.9)$ (µm)	45 µm Üzeri Elek Bakiye (%)
6 saat	2,23	22,7	112,61	22
0,11 m/sn	2,09	14,02	57,88	5,43
0,17 m/sn	2,06	13,78	55,15	5,42
0,23 m/sn	2,01	13,3	52,69	5,4
0,34 m/sn	2	13,25	52,74	5,4
0,43 m/sn	2	13,19	52,26	5,41
0,54 m/sn	2	13,21	52,74	5,4



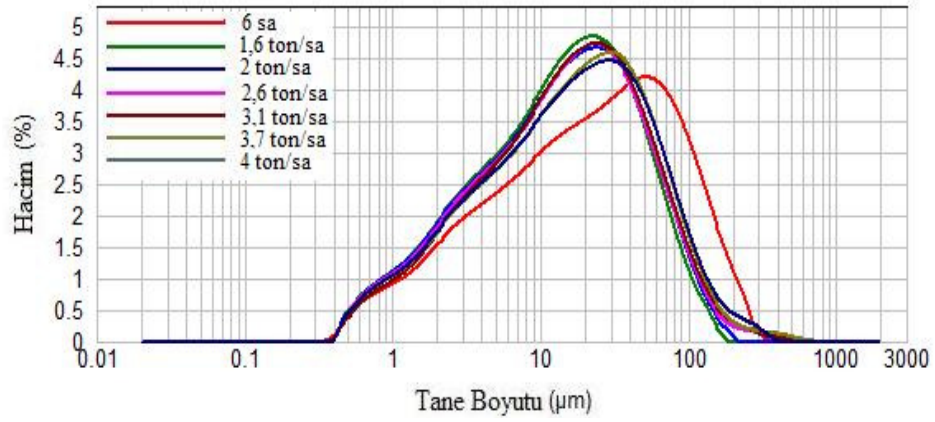
Şekil 5.5. Atritör değirmenin kendi ekseninde dönme hızına bağlı olarak enerji tüketimindeki ve çamurun d(0.5) değerindeki değişim

Şekil 5.5'ten de görüldüğü üzere değirmenin dönme hızının en uygun olduğu değer 0,23 m/sn' dir. Minimum enerji tüketimi ile en düşük tane boyutu bu dönme hızında yakalanmıştır. Dönme hızının bu değerden yukarılara çıkarılması oluşturulan çamurların d(0.5) değerini çok fazla etkilemezken, öğütme sırasında tüketilen enerji miktarında artışa neden olmaktadır. Dönme hızının bu değerden aşağıda tutulması d(0.5) değerinde artışa neden olurken tüketilen enerji değerini pek fazla etkilememektedir. Buradan çıkarılan sonuçlar doğrultusunda öğütme işlemlerinde atritör değirmenin dönme hızı 0,23 m/sn olarak ayarlanmıştır.

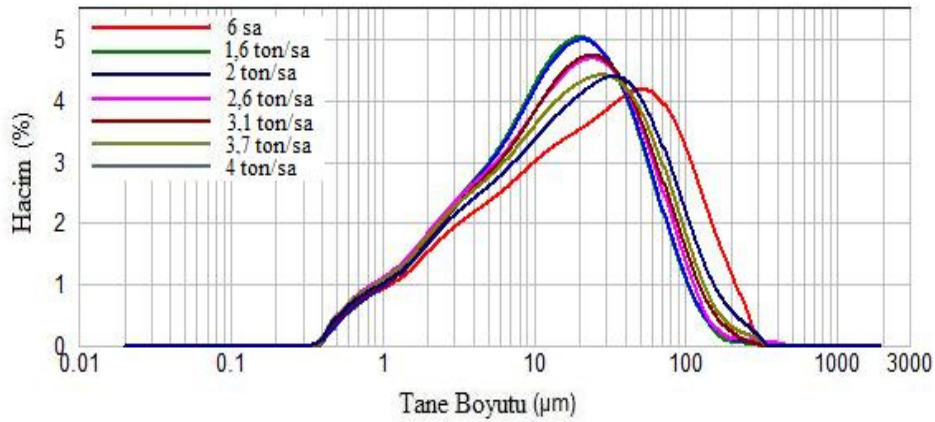
5.2.2. Besleme hızının etkisi

Sürekli bilyeli değirmenden altıncı saatte alınan çamur karıştırıcının dönme hızı sabit tutularak (7,1 m/sn) değişik besleme hızlarında (1,6, 2, 2,6, 3,1, 3,7 ve 4 ton_(çamur)/sa) atritör değirmende öğütülmüştür. İşlem 4–5 mm ve 5–7 mm boyut dağılımına sahip iki farklı öğütücü ortam kullanılarak yapılmıştır. Değirmenin kendi ekseninde dönme hızı 0,23 m/sn olarak ayarlanmıştır.

Sürekli bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamur ve bu çamurun farklı besleme hızlarında atritör değirmende öğütülmesiyle elde edilen çamurların tane boyut dağılım eğrileri Şekil 5.6 ve 5.7’ de, $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleri Çizelge 5.4 ve 5.5’ te gösterilmektedir.



Şekil 5.6. Sürekli bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamur ve bu çamurun 4-5 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende farklı besleme hızlarında öğütülmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait tane boyut ve dağılım eğrileri



Şekil 5.7. Sürekli bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamur ve bu çamurun 5-7 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende farklı besleme hızlarında öğütülmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait tane boyut ve dağılım eğrileri

Çizelge 5.4. Süreksiz bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamur ve bu çamurun 4-5 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende farklı besleme hızlarında öğütülmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri

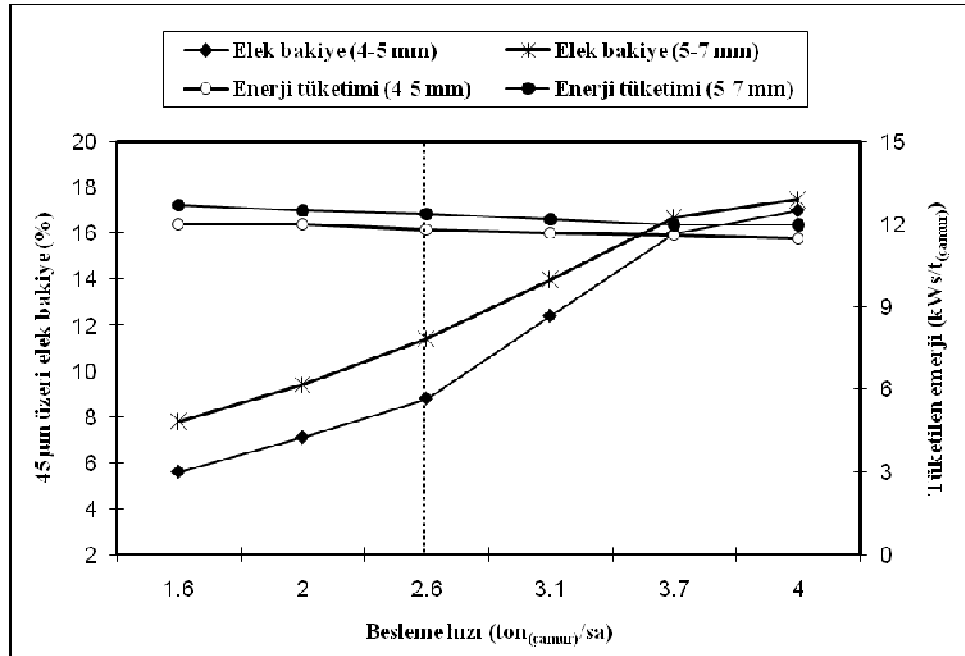
	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)
6 saat	2,23	22,7	112,61
1,6 ton_(çamur)/sa	1,99	13,98	56,08
2 ton_(çamur)/sa	2,04	14,52	60,91
2,6 ton_(çamur)/sa	2,05	14,90	63,81
3,1 ton_(çamur)/sa	2,11	15,59	66,59
3,7 ton_(çamur)/sa	2,18	16,42	71,39
4 ton_(çamur)/sa	2,19	16,50	73,68

Çizelge 5.5. Süreksiz bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamura ve bu çamurun 5-7 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende farklı besleme hızlarında öğütülmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri

	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)
6 saat	2,23	22,7	112,61
1,6 ton_(çamur)/sa	2,01	14,29	59,08
2 ton_(çamur)/sa	2,08	14,5	61,13
2,6 ton_(çamur)/sa	2,13	14,8	65,33
3,1 ton_(çamur)/sa	2,16	15,68	71,26
3,7 ton_(çamur)/sa	2,19	16,12	74,59
4 ton_(çamur)/sa	2,21	17,83	81,75

Besleme hızına bağlı olarak oluşturulan çamurun 45 µm üzeri elek bakiye değerinde ve sistemin tüketmiş olduğu enerji değerindeki değişim Şekil 5.8’de verilmiştir. Her iki öğütücü ortam içinde atritör değirmene çamur besleme hızı düştükçe öğütme etkinliği artmaktadır. Bunun nedeni besleme hızının düşmesiyle

daha az çamurun öğütücü ortamla daha çok temasta bulunmasıdır. Diğer bir değişle besleme hızının düşürülmesi sonucunda çamurun değirmen içerisinde daha uzun kalması sağlanmakta ve daha fazla öğütme gerçekleştirilmektedir. Özellikle besleme hızının 2,6 ton_(çamur)/sa ve altındaki değerlerde olduğu koşullarda daha dar tane boyut dağılımı elde edilmiştir (Şekil 5.6 ve 5.7). Diğer taraftan düşük besleme hızlarında atritör değirmenin üretim kapasitesi düşmektedir.



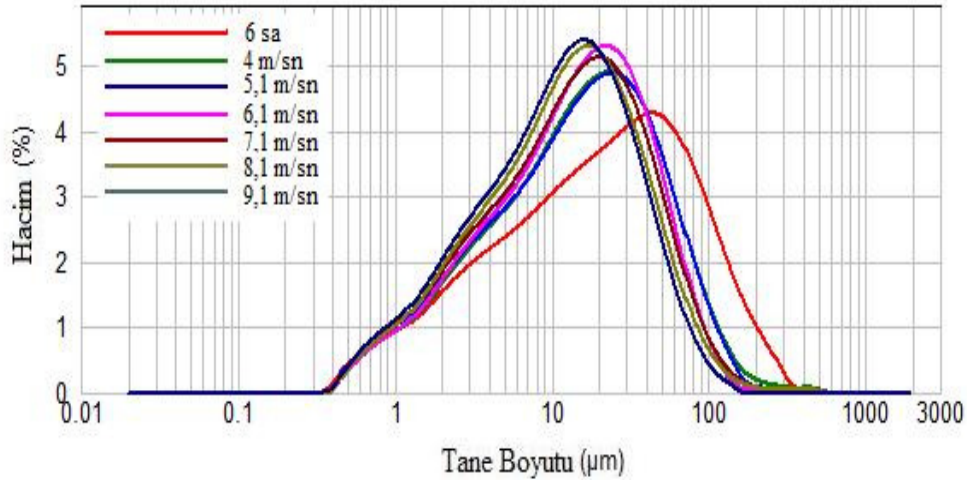
Şekil 5.8. Atritor değirmende çamur besleme hızına karşılık tüketilen enerji miktarında ve çamurun 45 µm üzeri elek bakiye değerinde meydana gelen değişim

Tüketilen enerji miktarı besleme hızının düşmesiyle az miktarda olsa artmaktadır. Bunun nedeni ise beslenen çamur miktarının azalmasıyla değirmen içindeki çamur miktarının azalması ve öğütücü ortam içindeki kaymanın zorlaşmasıdır. 5–7 mm boyut dağılımına sahip öğütücü ortam 4–5 mm boyut dağılımına sahip öğütücü ortama göre daha zayıf öğütme davranışı sergilemektedir. Enerji tüketimi ve öğütme etkinliği göz önünde bulundurulduğunda, atritör değirmenin etkili çalışması için 2,6 ton_(çamur)/sa ve altındaki besleme hızları uygun görülmüştür.

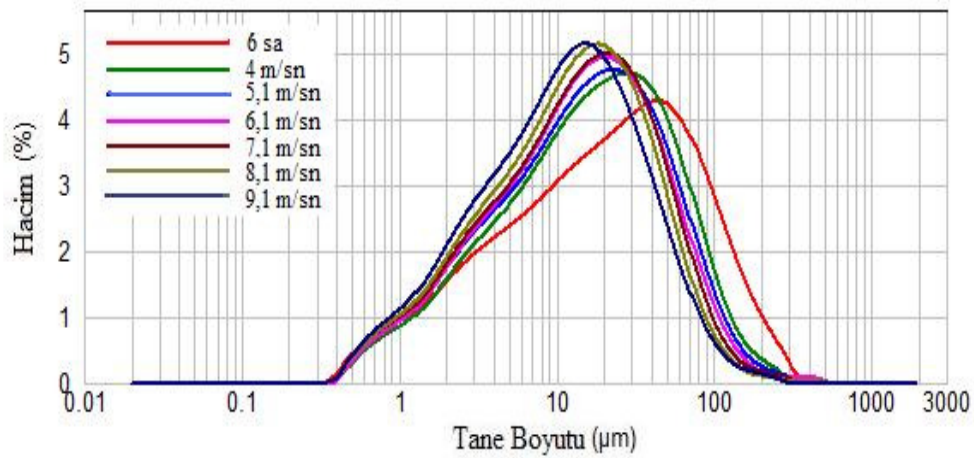
5.2.3. Karıştırıcı hızının etkisi

Sürekli bilyeli değirmende altı saat ön öğütmesi yapılmış çamur besleme hızı ($1,6 \text{ ton}_{\text{çamur}}/\text{saat}$) sabit tutularak değişik karıştırıcı hızlarında (4 m/sn , $5,1 \text{ m/sn}$, $6,1 \text{ m/sn}$, $7,1 \text{ m/sn}$, $8,1 \text{ m/sn}$, $9,1 \text{ m/sn}$) atritör değirmende öğütülmüştür. İşlemler $4\text{--}5 \text{ mm}$ ve $5\text{--}7 \text{ mm}$ boyut dağılımına sahip iki farklı öğütücü ortam kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sürekli bilyeli değirmende 6 saat ön öğütme sonrası elde edilen çamurun ve bu çamurun değişik karıştırıcı hızlarında atritör değirmende nihai öğütmeye tabi tutulması sonrasında elde edilen çamurların tane boyut dağılım eğrileri Şekil 5.9 ve 5.10' da, $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleri Çizelge 5.6 ve 5.7' de gösterilmektedir.

Her iki şekilde de görüldüğü üzere karıştırıcının dönme hızı arttıkça eğriler sola doğru kaymakta, diğer bir deyişle elde edilen çamurların tane boyut ve dağılımları düşmektedir. Bunun yanı sıra karıştırıcı kol $8,1 \text{ m/sn}$ ve $9,1 \text{ m/sn}$ hızlarda dönerken elde edilen çamurlar diğerlerine oranla daha dar bir tane boyut ve dağılımı eğrisine sahiptirler.



Şekil 5.9. Sürekli bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamur ve bu çamurun $4\text{--}5 \text{ mm}$ boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende farklı karıştırıcı hızlarında öğütülmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait tane boyut ve dağılım eğrileri



Şekil 5.10. Süreksiz bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamur ve bu çamurun 5-7 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende farklı karıştırıcı hızlarında öğütülmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait tane boyut ve dağılım eğrileri

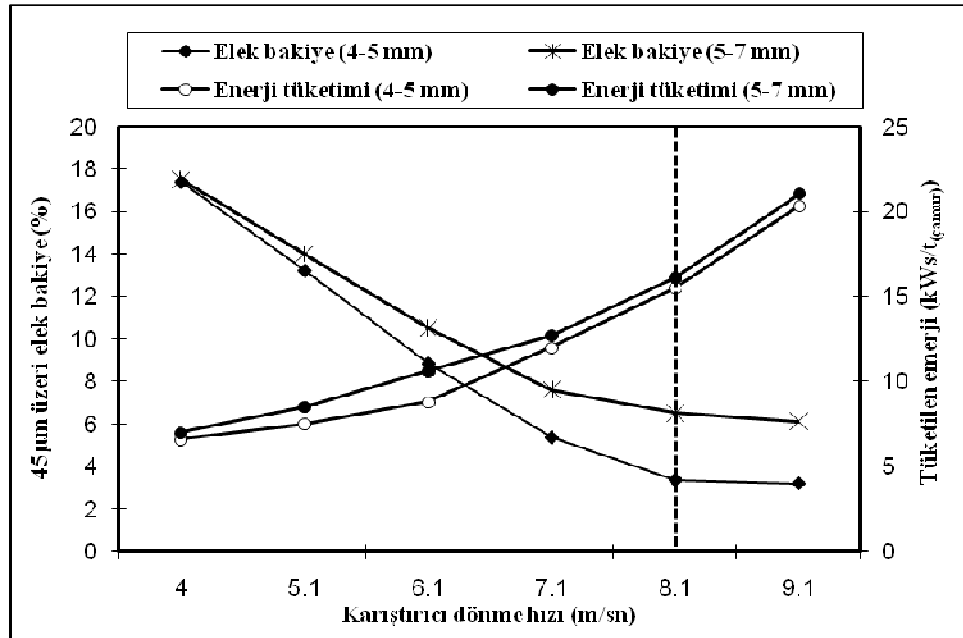
Çizelge 5.6. Süreksiz bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamur ve bu çamurun 4-5 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende farklı karıştırıcı hızlarında öğütülmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleri

	$d(0.1)$ (µm)	$d(0.5)$ (µm)	$d(0.9)$ (µm)
6 saat	2,23	22,7	112,61
4 m/sn	2,19	15,67	62,57
5,1 m/sn	2,19	15,22	60,23
6,1 m/sn	2,16	14,46	51,32
7,1 m/sn	2	13,48	50,81
8,1 m/sn	2	11,67	45,48
9,1 m/sn	1,98	11,45	43,16

Çizelge 5.7. Süreksiz bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüş çamur ve bu çamurun 5-7 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende farklı karıştırıcı hızlarında öğütülmesiyle oluşturulan nihai çamurlara ait d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri

	d(0.1) (μm)	d(0.5) (μm)	d(0.9) (μm)
6 saat	2,23	22,7	112,61
4 m/sn	2,23	16,99	70,1
5,1 m/sn	2,21	15,8	64,43
6,1 m/sn	2,17	14,75	58,33
7,1 m/sn	2,1	13,92	53,9
8,1 m/sn	2	12,79	50,1
9,1 m/sn	1,99	12,01	48,63

Karıştırıcının dönme hızına bağlı olarak oluşturulan çamurun 45 μm üzeri elek bakiye değerinde ve sistemin tüketmiş olduğu enerji değerindeki değişim Şekil 5.11’ de verilmiştir.



Şekil 5.11. Karıştırıcının dönme hızına karşılık tüketilen enerji miktarında ve çamurun 45 μm üzeri elek bakiye değerinde meydana gelen değişim

Şekilden de görüldüğü üzere karıştırıcının dönme hızı arttıkça oluşturulan çamurların elek bakiye değerleri düşmekte, öğütmenin etkinliği artmaktadır. Tüketilen enerji miktarı karıştırıcının dönme hızının artmasıyla birlikte artmaktadır. 5–7 mm boyut dağılımına sahip öğütücü ortam 4–5 mm boyut dağılımına sahip öğütücü ortama oranla daha zayıf öğütme etkisine sahip olmakla birlikte az miktarda da olsa enerji tüketimini artırmaktadır.

Öğünme için gerekli olan gerilimlerin şiddeti öğütücü ortamın kinetik enerjiyle açıklanmaktadır. Atritör değirmenlerde öğütücü ortama kinetik enerji karıştırıcı kol tarafından kazandırılır. Bu sebepten dolayı karıştırıcının dönme hızı arttıkça öğütme daha fazla gerçekleşmektedir. Oluşturulan gerilimlerin şiddeti uygun bir değerde olmalıdır. Gerilimler partiküllerin kırılması için gerekenden az olursa öğünme gerçekleşmez. Eğer gerilimler partiküllerin kırılması için gerekenden fazla olursa bu durumda öğütücü bilyeler üzerinde kalıntı gerilimler bilyelerde deformasyona ve aşınmaya neden olmaktadır. Ayrıca, gereksiz enerji tüketiminden dolayı da öğütme maliyetlerini arttırmaktadır [19, 105]. Bu bilgileri göz önünde bulundurarak yapılan denemeler sonucunda karıştırıcı için en uygun dönme hızı 8,1 m/sn olarak belirlenmiştir. Karıştırıcı hızının bu değerden düşük olduğu koşullarda öğütme etkinliği düşerken, bu değerden yukarı olduğu durumlarda pek fazla etkilenmemektedir. Ayrıca, karıştırıcı hızının 8,1 m/sn den yüksek olması durumunda enerji tüketimindeki artış daha hızlı gerçekleşmektedir (Şekil 5.11).

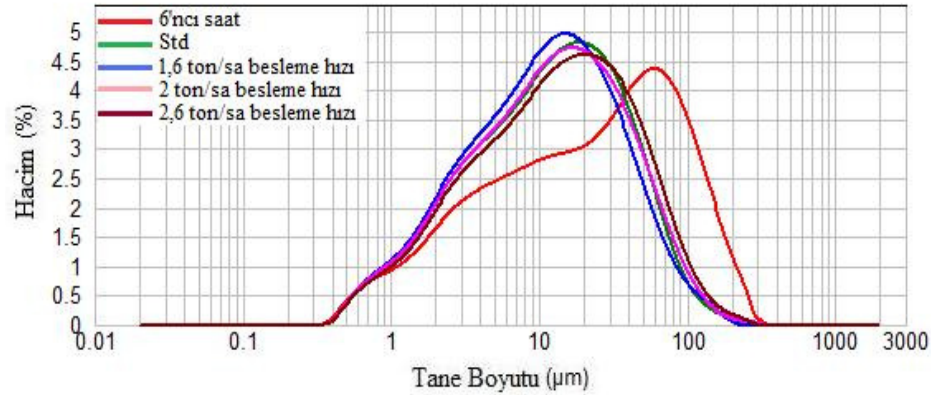
Atritör değirmenin için uygun çalışma koşullarının belirlenmesi amacıyla yapılan denemeler ve incelemeler sonucunda; atritör değirmenin kendi eksenine etrafında dönme hızının 0,23 m/sn, karıştırıcı hızının 8,1 m/sn ve çamurun atritöre besleme hızlarının 1,6, 2, 2,6 ton_(çamur)/sa uygunluğu belirlenmiştir. Atritör değirmende kullanılan öğütücü ortamlardan 4–5 mm boyut dağılımına sahip öğütücü ortamın 5–7 mm boyut dağılımına sahip öğütücü ortama göre daha efektif bir öğütme sağladığı gözlemlenmiştir. Bu etkiye rağmen bir sonraki adımda her iki öğütücü ortamı da kullanarak, yukarıda bahsedilen uygun çalışma koşullarında kombine sistem ile laboratuvar ölçekli denemeler yapılmıştır.

5.3. Süreksiz Bilyeli Değirmen + Atritör Değirmen Sistemiyle Yapılan Laboratuvar Ölçekli Denemeler 1

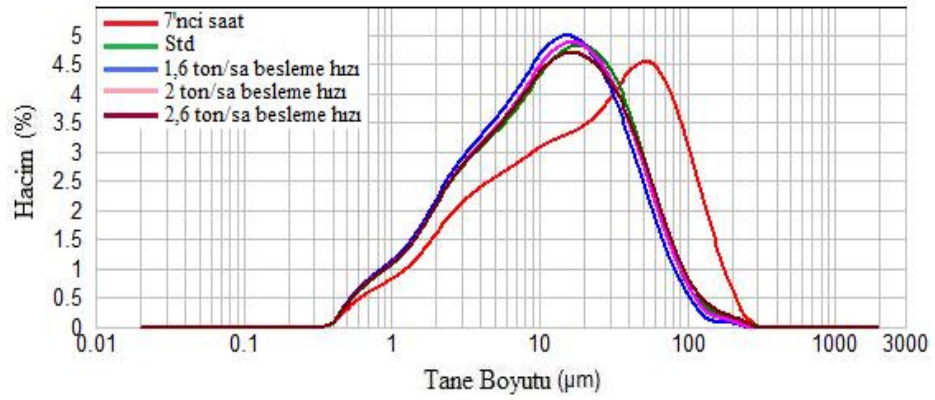
Süreksiz bilyeli değirmenin öğütme davranışı incelendiğinde ilk 6 saatlik süre içerisinde öğütme hızlı daha sonra yavaş gerçekleşmektedir (Şekil 5.1). Bu nedenle kombine sistemin (süreksiz bilyeli değirmen + atritör değirmen) etkili çalışması için, süreksiz bilyeli değirmende altı, yedi ve sekiz saat ön öğütmesi yapılmış porselen karo bünye çamurları daha hızlı öğütmenin gerçekleştiği atritör değirmende nihai öğütmeye tabi tutulmuştur. Ön öğütmesi yapılmış çamurlar atritör değirmene 1,6, 2 ve 2,6 ton_(çamur)/sa besleme hızlarında beslenmiştir. Atritör değirmenin karıştırıcı hızı 8,1 m/sn, kendi ekseninde dönme hızı 0,23 m/sn olarak ayarlanmıştır. Bütün denemeler atritör değirmende 4–5 mm ve 5–7 mm boyut dağılımına sahip iki farklı öğütücü ortam kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda oluşturulan çamurların tane boyut ve dağılımı ve çamur özellikleri, bu çamurlardan oluşturulan tabletlerin teknolojik özellikleri, sinterleme davranışları incelenmiştir. Ayrıca, kullanılan öğütme sistemlerinin tüketmiş oldukları enerji değerleri hesaplanmıştır. Süreksiz bilyeli değirmen ve kombine sistem (süreksiz bilyeli değirmen + atritör değirmen) ile elde edilen sonuçlar birbiri arasında karşılaştırılmıştır.

5.3.1. Tane boyut ve dağılımı

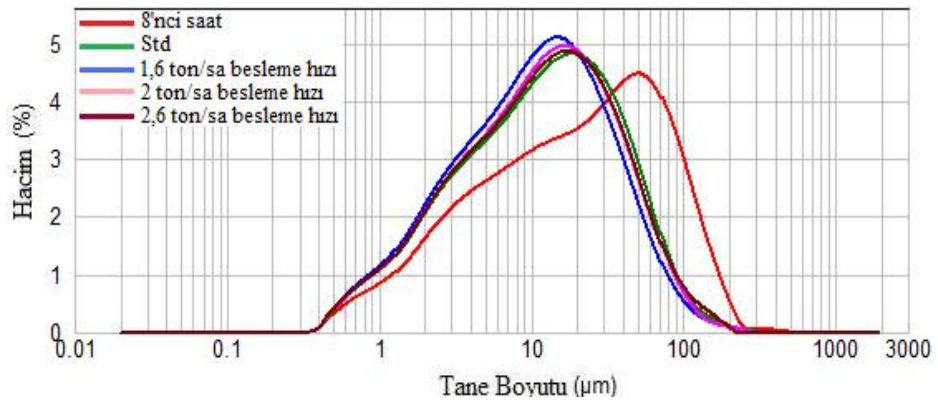
Süreksiz bilyeli değirmende 6, 7 ve 8 saat ön öğütmesi yapılmış çamur 4–5 mm boyut dağılımına sahip bilye içeren atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülmüştür. Bu şekilde hazırlanan çamurlara ve sadece süreksiz bilyeli değirmen kullanarak hazırlanan standart porselen karo bünye çamurlarına ait tane boyut ve dağılım eğrileri Şekil 5.12’ de, d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri Çizelge 5.8’ de verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.12. Süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınıp atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait tane boyut ve dağılımı eğrileri. (a) 6'ncı saat, (b) 7'nci saat ve (c) 8'nci saat

Çizelge 5.8. Süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınıp atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri.
(a) 6'ncı saat, (b) 7'nci saat ve (c) 8'nci saat

(a)

	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)
6'nci saat	2,14	23,25	112,69
Std	1,91	12,16	49,14
1,6 ton_(çamur)/sa	1,87	11,12	45,62
2 ton_(çamur)/sa	1,91	12,14	51,74
2,6 ton_(çamur)/sa	2,02	13,48	57,52

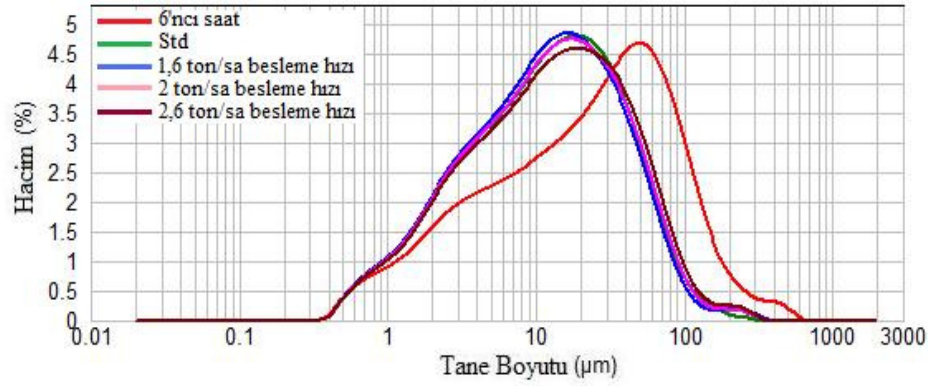
(b)

	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)
7'nci saat	2,36	21,50	96,10
Std	1,91	12,16	49,14
1,6 ton_(çamur)/sa	1,84	11,03	43,88
2 ton_(çamur)/sa	1,90	11,86	48,1
2,6 ton_(çamur)/sa	1,91	12,05	51,53

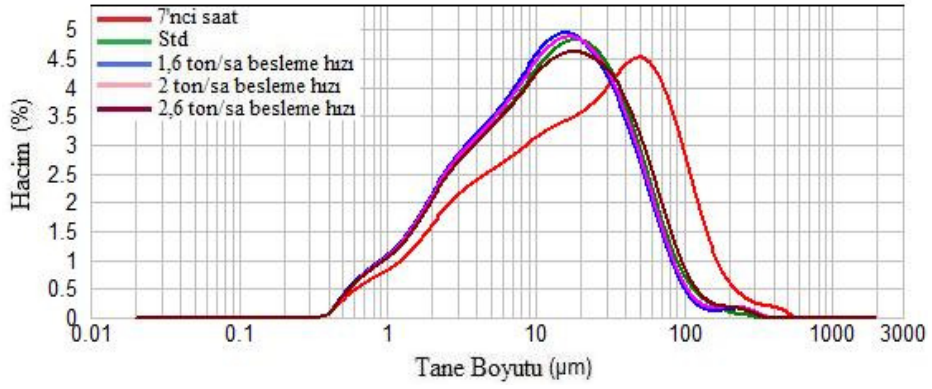
(c)

	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)
8'nci saat	2,31	20,36	92,16
Std	1,91	12,16	49,14
1,6 ton_(çamur)/sa	1,83	10,74	42,35
2 ton_(çamur)/sa	1,90	11,67	46,62
2,6 ton_(çamur)/sa	1,89	11,84	48,25

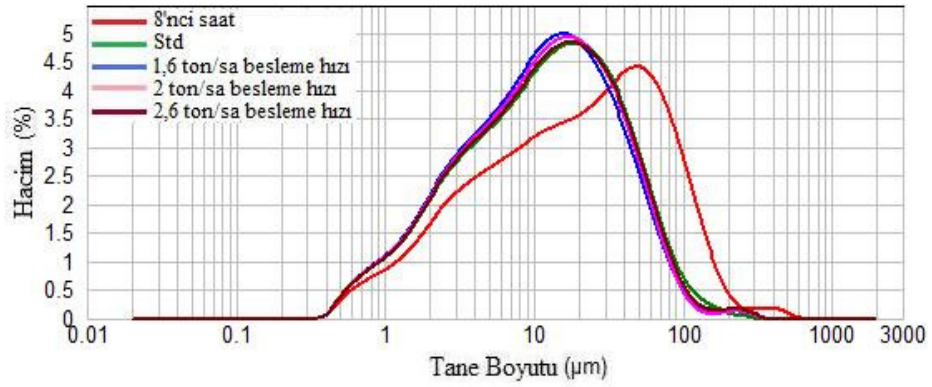
Süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerden alınarak değişik besleme hızlarında, 5–7 mm boyut dağılımına sahip bilye içeren atritör değirmende öğütülen ve süreksiz değirmenden elde edilen porselen karo bünye çamurlarının tane boyut ve dağılım eğrileri Şekil 5.13'te, d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri Çizelge 5.9'da verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.13. Süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınıp atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait tane boyut ve dağılımı eğrileri. (a) 6'nci saat, (b) 7'nci saat ve (c) 8'nci saat

Çizelge 5.9. Süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınıp atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri.
(a) 6'ncı saat, (b) 7'nci saat ve (c) 8'nci saat

(a)

	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)
6'nci saat	2,21	24,08	103,99
Std	1,91	12,16	49,14
1,6 ton_(çamur)/sa	1,91	11,79	48,06
2 ton_(çamur)/sa	1,94	12,31	50,99
2,6 ton_(çamur)/sa	1,97	12,99	55,33

(b)

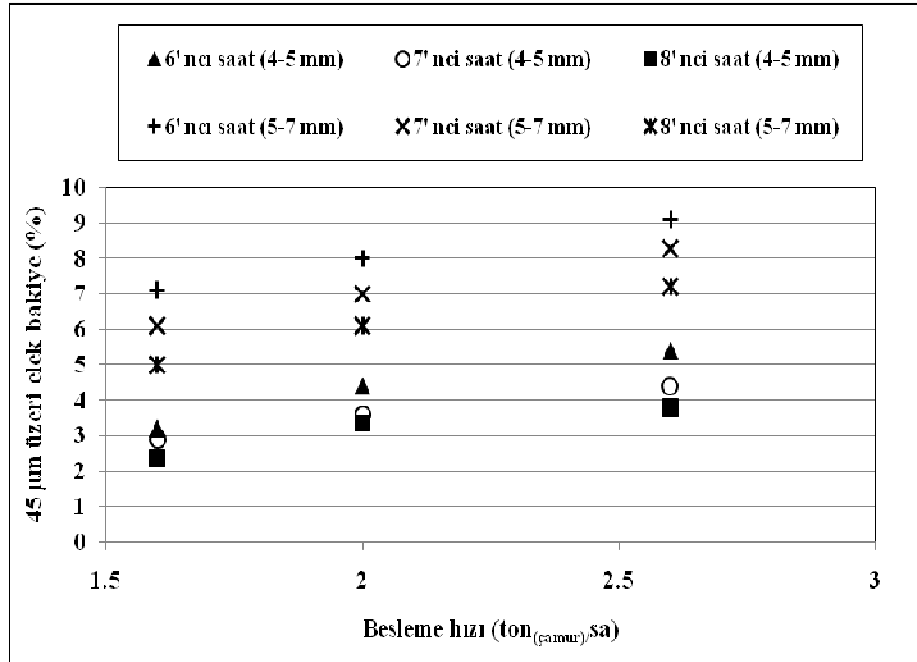
	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)
7'nci saat	2,36	21,04	94,86
Std	1,91	12,16	49,14
1,6 ton_(çamur)/sa	1,89	11,50	45,91
2 ton_(çamur)/sa	1,92	11,86	47,78
2,6 ton_(çamur)/sa	1,96	12,61	53,52

(c)

	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)
8'nci saat	2,27	19,85	91,46
Std	1,91	12,16	49,14
1,6 ton_(çamur)/sa	1,91	12,01	48,23
2 ton_(çamur)/sa	1,89	11,62	45,54
2,6 ton_(çamur)/sa	1,87	11,27	44,81

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, yapılan denemelerde standart porselen karo bünye çamurunun tane boyut ve dağılımına benzer eğriler elde edilmiştir. Atritör değirmenlerde elde edilen nihai tane boyutu birçok parametreye bağlıdır. Öğünecek malzemenin besleme boyutu, öğünecek malzemenin besleme hızı, öğütücü ortamın boyutu ve yoğunluğu, karıştırıcının dönme hızı ve

süspansiyonun katı konsantrasyonu bu parametreler arasında yer almaktadır [19, 105–107, 112]. Süreksiz bilyeli değirmenden 7’nci ve 8’nci saatlerde alınan çamurların düşük hızlarda (1,6 ve 2 ton_{(çamur)/sa}) atritör değirmene beslenmesi ile standart porselen karo bünye çamuruna oranla daha ince tane boyut ve dağılımına sahip porselen karo bünye çamurları elde edilmiştir. Besleme hızının düşürülmesi sonucunda çamurun değirmen içerisinde daha uzun kalması sağlanmakta ve daha fazla öğütme gerçekleştirilmektedir (Bölüm 5.2.2). Atritör değirmene beslenen çamurun tane boyutu düştükçe, diğer bir deyişle bilyeli değirmenden çamur alma süresi arttıkça elde edilen çamurun nihai tane boyutu düşmektedir. Ayrıca küçük boyutta (4–5 mm) öğütücü ortam kullanarak daha ince tane boyut ve dağılımına sahip porselen karo bünye çamurları elde edilmiştir (Şekil 5.14). Bunun nedeni küçük boyutlardaki öğütücü ortam ile partiküller arasında daha fazla temas noktasının oluşması, daha fazla çarpışmanın gerçekleşmesi ve öğütücü gerilimlerin sayısının artmasıdır.



Şekil 5.14. İki farklı öğütücü ortam için besleme hızına karşılık elek bakiye değerindeki değişim

5.3.2. Çamur özellikleri

Süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerden alınarak değişik besleme hızlarında, 4–5 mm boyut dağılımına sahip bilye içeren atritör değirmende öğütülen ve süreksiz değirmenden elde edilen standart porselen karo bünye çamurlarının litre ağırlığı, akma zamanı ve 45 mikron üzeri elek bakiye değerleri Çizelge 5.10' da verilmiştir.

Çizelge 5.10. Standart ve süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınıp atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ait litre ağırlığı, akma zamanı ve 45 mikron üzeri elek bakiye değerleri. (a) 6'nci saat, (b) 7'nci saat ve (c) 8'nci saat

(a)

Çamur Özellikleri	Std	1,6 ton _{(çamur)/sa}	2 ton _{(çamur)/sa}	2,6 ton _{(çamur)/sa}
Litre Ağırlığı (g/l)	1681	1680	1678	1677
Akma Zamanı (sn)	23	21	23	22
45 µm Üzeri Elek Bakiye (%)	5,2	3,2	4,4	5,4

(b)

Çamur Özellikleri	Std	1,6 ton _{(çamur)/sa}	2 ton _{(çamur)/sa}	2,6 ton _{(çamur)/sa}
Litre Ağırlığı (g/l)	1681	1684	1679	1680
Akma Zamanı (sn)	23	22	22	21
45 µm Üzeri Elek Bakiye (%)	5,2	2,9	3,6	4,4

(c)

Çamur Özellikleri	Std	1,6 ton _{(çamur)/sa}	2 ton _{(çamur)/sa}	2,6 ton _{(çamur)/sa}
Litre Ağırlığı (g/l)	1681	1678	1674	1682
Akma Zamanı (sn)	23	21	22	23
45 µm Üzeri Elek Bakiye (%)	5,2	2,35	3,35	3,8

Süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerden alınarak değişik besleme hızlarında, 5–7 mm boyut dağılımına sahip bilye içeren atritör değirmende öğütülen ve süreksiz değirmenden elde edilen standart porselen karo bünye çamurlarının litre ağırlığı, akma zamanı ve 45 mikron üzeri elek bakiye değerleri Çizelge 5.11' de verilmiştir.

Çizelge 5.11. Standart ve süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınıp atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ait litre ağırlığı, akma zamanı ve 45 mikron üzeri elek bakiye değerleri. (a) 6'nci saat, (b) 7'nci saat ve (c) 8'nci saat

(a)

Çamur Özellikleri	Std	1,6 ton _{(çamur)/sa}	2 ton _{(çamur)/sa}	2,6 ton _{(çamur)/sa}
Litre Ağırlığı (g/l)	1681	1679	1678	1672
Akma Zamanı (sn)	23	22	22	22
45 µm Üzeri Elek Bakiye (%)	5,2	7,1	8	9,1

(b)

Çamur Özellikleri	Std	1,6 ton _{(çamur)/sa}	2 ton _{(çamur)/sa}	2,6 ton _{(çamur)/sa}
Litre Ağırlığı (g/l)	1681	1682	1679	1681
Akma Zamanı (sn)	23	22	23	22
45 µm Üzeri Elek Bakiye (%)	5,2	6,1	7	8,3

(c)

Çamur Özellikleri	Std	1,6 ton _{(çamur)/sa}	2 ton _{(çamur)/sa}	2,6 ton _{(çamur)/sa}
Litre Ağırlığı (g/l)	1681	1682	1680	1680
Akma Zamanı (sn)	23	22	23	22
45 µm Üzeri Elek Bakiye (%)	5,2	5	6,1	7,2

Standart ve yeni sistemle üretilen porselen karo bünye çamurları litre ağırlığı ve akma zamanı açısından benzer değerlere sahiptirler. Elek bakiye değerlerindeki değişim ve nedenleri Bölüm 5.3.1’de incelenmiştir.

5.3.3. Teknolojik özellikler

Süreksiz bilyeli değirmen ve kombine sistem (süreksiz bilyeli değirmen + atritör değirmen) kullanılarak hazırlanan çamurlardan 55 mm x 100 mm x 8mm boyutlarında ham porselen karo tabletleri oluşturulmuştur. Bu tabletler 1212°C/32dk fırın rejiminde, endüstriyel rulolu fırında pişirilmiştir. Elde edilen ham ve pişmiş porselen karo tabletlerine ait önemli olan teknolojik özellikler Çizelge 5.12 ve 5.13’te verilmiştir.

Çizelge 5.12. Süreksiz bilyeli değirmenden 6’ncı, 7’nci ve 8’nci saatlerde alınıp, 4–5 mm boyutlarda öğütücü ortam içeren atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülerek hazırlanan çamurlardan oluşturulan porselen karo tabletlerine ve standart porselen karo bünye tabletlerine ait teknolojik özellikler. (a) 6’ncı saat, (b) 7’nci saat ve (c) 8’nci saat

(a)

Özellik		Standard	1,6 ton _{(çamur)/sa}	2 ton _{(çamur)/sa}	2,6 ton _{(çamur)/sa}
Kuru Mukavemet (N/mm ²)		3,93 ± 0,26	3,83 ± 0,23	3,99 ± 0,18	4,04 ± 0,09
Ateş Zayılatı (%)		4,75	4,82	4,78	4,75
Pişme Küçülmesi (%)		6 ± 0,1	6,54 ± 0,21	6,21 ± 0,03	5,78 ± 0,06
Su Emme (%)		0,41 ± 0,06	0,25 ± 0,08	0,54 ± 0,03	0,6 ± 0,11
Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)		2,37 ± 0,01	2,39 ± 0,01	2,38	2,35 ± 0,01
Kırılma Mukavemeti (N/mm ²)		52,7 ± 2,54	57,4 ± 2,2	49,57 ± 1,69	46,52 ± 1,31
Renk Özellikleri	L* (Beyazlık)	60,83	57,79	58,34	59,13
	a* (+ kırmızı, - yeşil)	4,09	4,05	4,01	3,43
	b*(+ sarı, - mavi)	10,46	10,54	9,88	10,13

Çizelge 5.12. (Devam) Süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınıp, 4–5 mm boyutlarda öğütücü ortam içeren atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülerek hazırlanan çamurlardan oluşturulan porselen karo tabletlerine ve standart porselen karo bünye tabletlerine ait teknolojik özellikler. (a) 6'ncı saat, (b) 7'nci saat ve (c) 8'nci saat

(b)

Özellik		Standard	1,6 ton _{(çamur)/sa}	2 ton _{(çamur)/sa}	2,6 ton _{(çamur)/sa}
Kuru Mukavemet (N/mm ²)		3,93 ± 0,26	3,92 ± 0,23	4,03 ± 0,18	3,95 ± 0,09
Ateş Zayıatı (%)		4,75	4,86	4,82	4,86
Pişme Küçülmesi (%)		6 ± 0,1	6,87 ± 0,15	6,54 ± 0,09	6,42 ± 0,15
Su Emme (%)		0,41 ± 0,06	0,16 ± 0,03	0,29 ± 0,03	0,45 ± 0,03
Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)		2,37 ± 0,01	2,4 ± 0,01	2,38 ± 0,01	2,39 ± 0,01
Kırılma Mukavemeti (N/mm ²)		52,7 ± 2,54	63,62 ± 1,7	55,61 ± 0,48	53,49 ± 2,08
Renk Özellikleri	<i>L</i> * (Beyazlık)	60,83	57,06	59,11	59,56
	<i>a</i> * (+ kırmızı, - yeşil)	4,09	3,92	3,57	4,24
	<i>b</i> * (+ sarı, - mavi)	10,46	10,3	10,06	11,07

(c)

Özellik		Standard	1,6 ton _{(çamur)/sa}	2 ton _{(çamur)/sa}	2,6 ton _{(çamur)/sa}
Kuru Mukavemet (N/mm ²)		3,93 ± 0,26	3,93 ± 0,04	3,9 ± 0,07	4,02 ± 0,2
Ateş Zayıatı (%)		4,75	4,86	4,84	4,85
Pişme Küçülmesi (%)		6 ± 0,1	6,84 ± 0,03	6,6 ± 0,24	6,45 ± 0,09
Su Emme (%)		0,41 ± 0,06	0,13 ± 0,04	0,29 ± 0,04	0,36 ± 0,05
Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)		2,37 ± 0,01	2,39 ± 0,01	2,39 ± 0,01	2,38 ± 0,01
Kırılma Mukavemeti (N/mm ²)		52,7 ± 2,54	60,27 ± 0,78	60,13 ± 1,49	53,92 ± 4,69
Renk Özellikleri	<i>L</i> * (Beyazlık)	60,83	58,42	58,84	59,77
	<i>a</i> * (+ kırmızı, - yeşil)	4,09	4,78	4,31	4,21
	<i>b</i> * (+ sarı, - mavi)	10,46	11,26	11,01	10,89

Çizelge 5.13. Süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınıp, 5–7 mm boyutlarda öğütücü ortam içeren atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülerek hazırlanan çamurlardan oluşturulan porselen karo tabletlerine ve standart porselen karo bünye tabletlerine ait teknolojik özellikler. (a) 6'nci saat, (b) 7'nci saat ve (c) 8'nci saat

(a)

Özellik		Standard	1,6 ton _{(çamur)/sa}	2 ton _{(çamur)/sa}	2,6 ton _{(çamur)/sa}
Kuru Mukavemet (N/mm ²)		3,93 ± 0,26	3,93 ± 0,06	3,85 ± 0,11	3,86 ± 0,1
Ateş Zayıatı (%)		4,75	4,78	4,79	4,78
Pişme Küçülmesi (%)		6 ± 0,1	6,47 ± 0,11	6,12 ± 0,12	5,78 ± 0,15
Su Emme (%)		0,41 ± 0,06	0,36 ± 0,04	0,66 ± 0,03	0,86 ± 0,33
Yığinsal Yoğunluk (g/cm ³)		2,37 ± 0,01	2,39	2,39 ± 0,01	2,37
Kırılma Mukavemeti (N/mm ²)		52,7 ± 2,54	55,29 ± 2,84	47,26 ± 0,94	43,91 ± 1,84
Renk Özellikleri	<i>L</i> * (Beyazlık)	60,83	61,08	61,77	61,12
	<i>a</i> * (+ kırmızı, - yeşil)	4,09	3,89	4,47	3,72
	<i>b</i> * (+ sarı, - mavi)	10,46	10,61	11,36	10,75

(b)

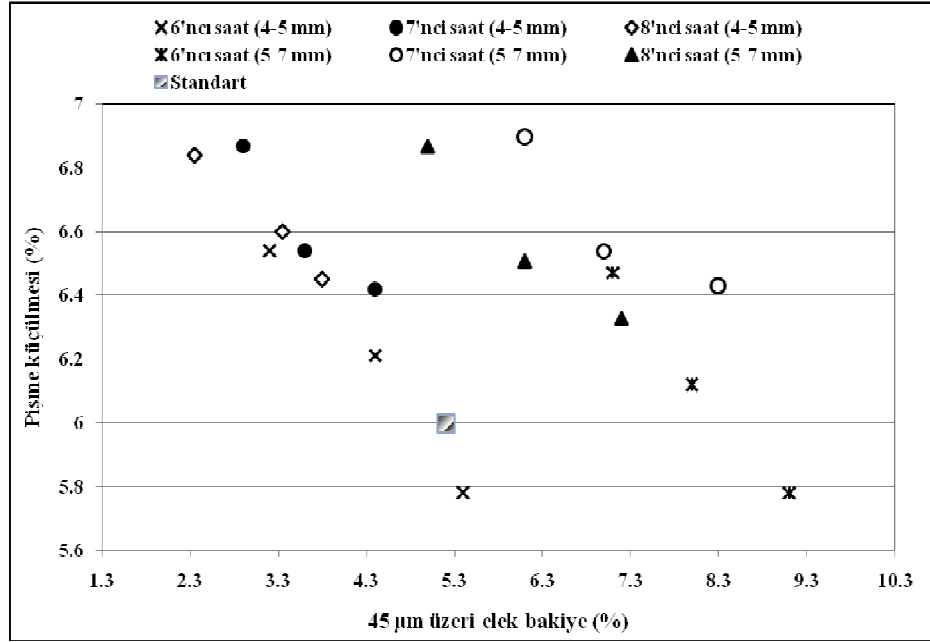
Özellik		Standart	1,6 ton _{(çamur)/sa}	2 ton _{(çamur)/sa}	2,6 ton _{(çamur)/sa}
Kuru Mukavemet (N/mm ²)		3,93 ± 0,26	3,89 ± 0,08	3,79 ± 0,11	3,97 ± 0,09
Ateş Zayıatı (%)		4,75	4,79	0,45	4,74
Pişme Küçülmesi (%)		6 ± 0,1	6,9 ± 0,18	6,54	6,43 ± 0,16
Su Emme (%)		0,41 ± 0,06	0,28 ± 0,03	0,36 ± 0,04	0,52 ± 0,15
Yığinsal Yoğunluk (g/cm ³)		2,37 ± 0,01	2,41 ± 0,01	2,38 ± 0,01	2,38 ± 0,01
Kırılma Mukavemeti (N/mm ²)		52,7 ± 2,54	59,73 ± 0,28	51,93 ± 6,28	55,47 ± 1,23
Renk Özellikleri	<i>L</i> * (Beyazlık)	60,83	60,16	59,31	59,49
	<i>a</i> * (+ kırmızı, - yeşil)	4,09	4,63	3,88	3,45
	<i>b</i> * (+ sarı, - mavi)	10,46	11,32	10,92	10,04

Çizelge 5.13. (Devam) Süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınıp, 5–7 mm boyutlarda öğütücü ortam içeren atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülerek hazırlanan çamurlardan oluşturulan porselen karo tabletlerine ve standart porselen karo bünye tabletlerine ait teknolojik özellikler. (a) 6'ncı saat, (b) 7'nci saat ve (c) 8'nci saat

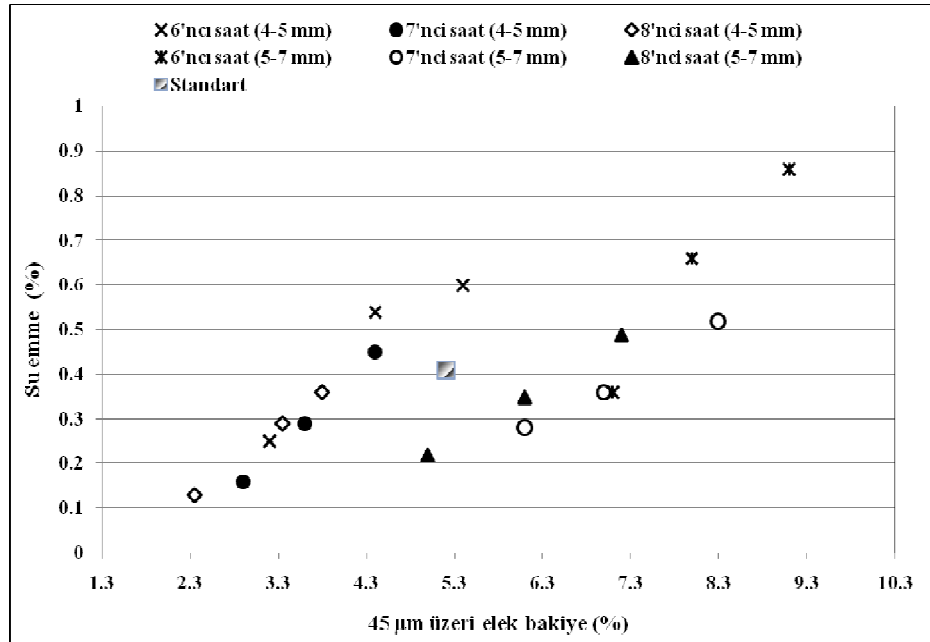
(c)

Özellik		Standard	1,6 ton _(çamur) /sa	2 ton _(çamur) /sa	2,6 ton _(çamur) /sa
Kuru Mukavemet (N/mm ²)		3,93 ± 0,26	3,84 ± 0,11	3,92 ± 0,07	4,13 ± 0,05
Ateş Zayıatı (%)		4,75	4,82	4,79	4,76
Pişme Küçülmesi (%)		6 ± 0,1	6,87 ± 0,06	6,51 ± 0,06	6,33 ± 0,15
Su Emme (%)		0,41 ± 0,06	0,22 ± 0,03	0,35 ± 0,15	0,49 ± 0,12
Yığinsal Yoğunluk (g/cm ³)		2,37 ± 0,01	2,4	2,39 ± 0,01	2,38
Kırılma Mukavemeti (N/mm ²)		52,7 ± 2,54	63,89 ± 3,23	55,96 ± 0,26	53,08 ± 4,95
Renk Özellikleri	<i>L</i> * (Beyazlık)	60,83	59,34	61,26	60,01
	<i>a</i> * (+ kırmızı, - yeşil)	4,09	4,46	4,37	3,54
	<i>b</i> * (+ sarı, - mavi)	10,46	11,23	10,68	9,93

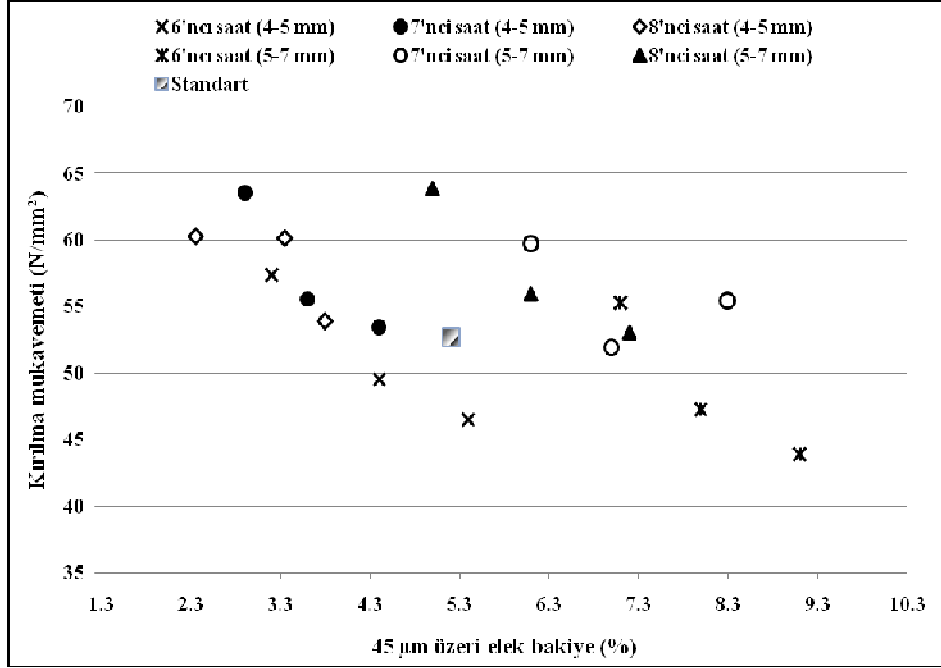
Elde edilen sonuçlara göre tane boyutu incelidikçe oluşturulan tabletlerin pişme sonrası küçülme değerleri artmış (Şekil 5.15), su emme değerleri düşmüş (Şekil 5.16), kırılma mukavemeti değerleri artmış (Şekil 5.17) ve yığinsal yoğunluk değerleri artmıştır. Ham mukavemet ve ateş zayıatı değerleri birbiri içinde çok farklılık göstermemektedir. Tane boyutunun incelmesi ile *L** değerlerinde meydana gelen düşüş vitrifikasyon derecesindeki artışa bağlanabilir. Değişen tane boyutuna bağlı olarak teknolojik özelliklerde meydana gelen değişimler ve teknolojik özelliklerin birbirleri ile olan ilişkileri Bölüm 5.5.4'te daha detaylı bir şekilde incelenmiştir.



  kil 5.15. 45 µm üzeri elek bakiye değerine karşılık pişme sonrası % k    lme değerleri



  kil 5.16. 45 µm elek bakiye değerine karşılık % su emme değerleri



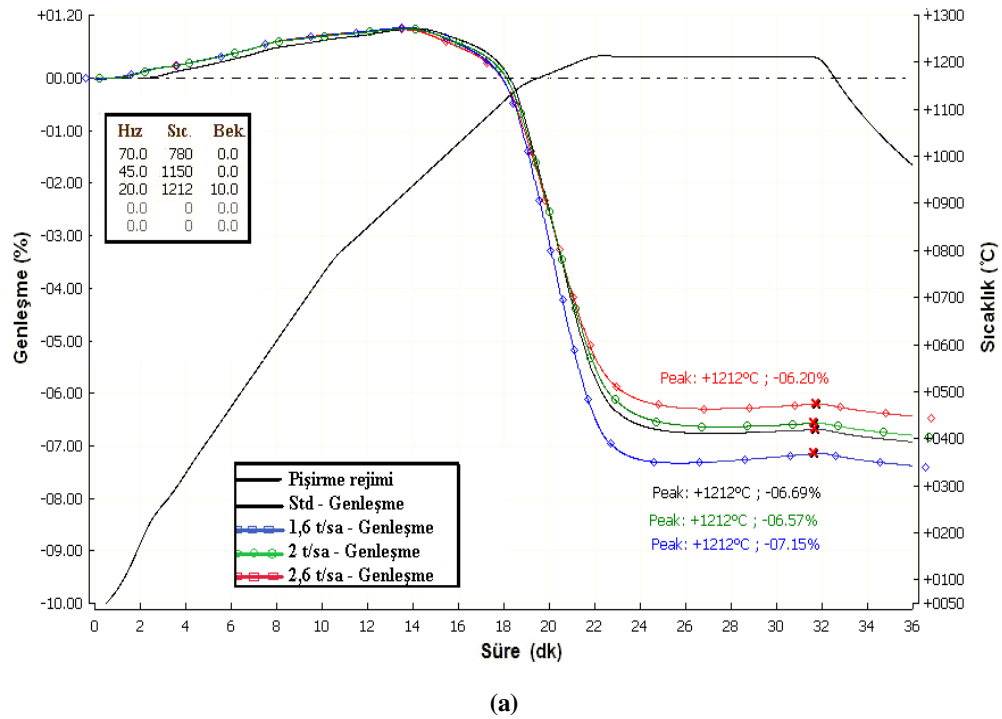
Şekil 5.17. 45 µm elek bakiye değerine karşılık kırılma mukavemeti değerleri

5.3.4 Sinterleme davranışı

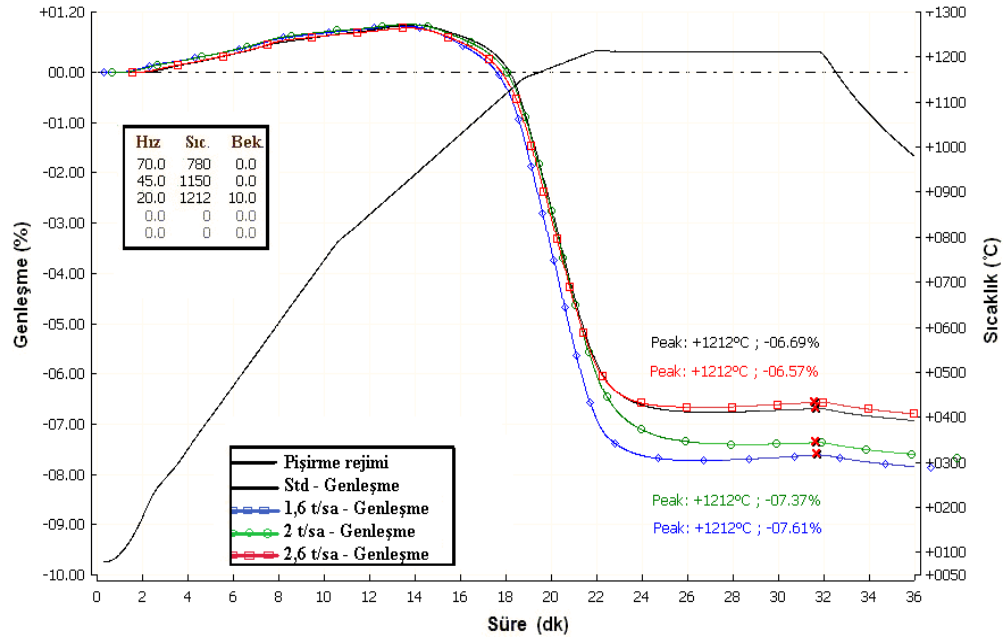
Hazırlanmış olan porselen karo tabletlerinden 15 mm x 5mm x 5 mm boyutlarında temsili numuneler alınarak çift kameralı optik mikroskopta sinterleme davranışları incelenmiştir (Şekil 5.18 ve 5.19). Ölçümler tepe sıcaklığı 1212°C olan ve bu sıcaklıkta da 10 dakika bekleyerek, toplam pişirim süresi 32 dakika olan fırın rejimi uygulanarak yapılmıştır. Uygulanan pişirme rejiminin endüstriyel fırın rejiminden farkı tepe sıcaklığında bekleme süresinin 6 dakika daha fazla tutulmasıdır. Bu uygulamadaki amaç bünyelerin tepe sıcaklığında daha uzun tutularak sinterleme davranışlarındaki değişimi görmektir.

Elde edilen dilatometre eğrilerinden de görüldüğü üzere yeni öğütme sistemi (bilyeli değirmen + atritör değirmen) ile oluşturulan porselen karo bünyeleri süreksiz bilyeli değirmenle oluşturulan standart porselen karo bünyesi ile benzer sinterleme davranışları sergilemektedirler. Bünyelerin genleşmesi yaklaşık 900°C' ye kadar artmakta ve en yüksek değerine ulaşmaktadır. Sıcaklık artışı ile birlikte hacimde meydana gelen artma atomların titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [51]. Yaklaşık 575°C'deki keskin artış ise α - β kuvars

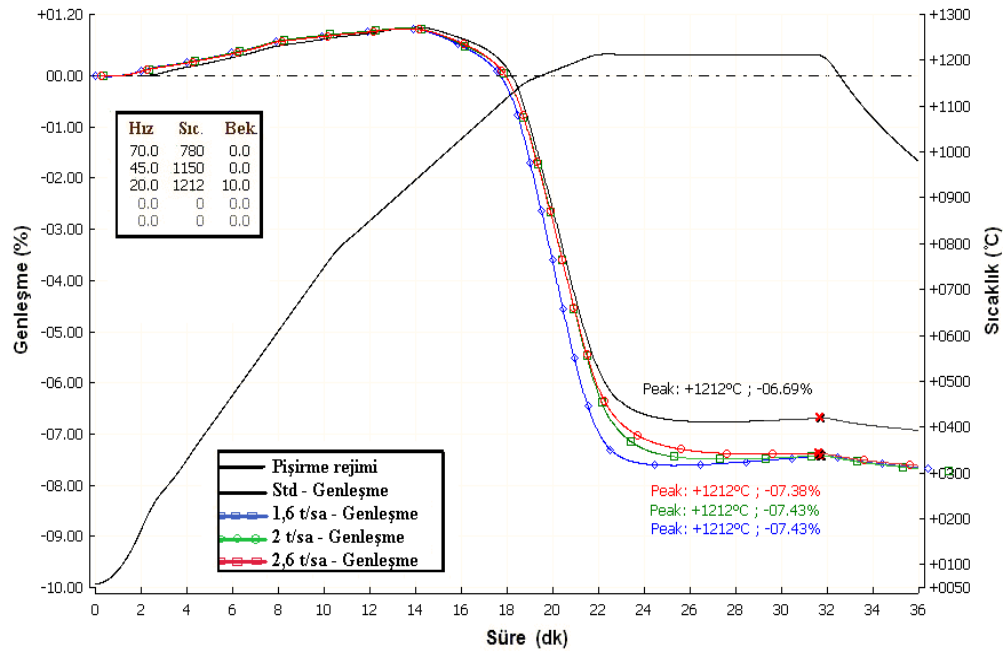
dönüşümünden dolayı gerçekleşmektedir. 950°C'den sonra çekme aynı zamanda sinterleme (yoğunlaşma) başlamıştır. Standart bünyeye oranla daha ince tane boyutuna sahip bünyeler daha fazla çekme davranışı göstermişlerdir. Tane boyutunun azalması sonucunda bünyelerde daha fazla yoğunlaşma gözlenmektedir. Porselen karo bünyelerinin sinterlenmesi viskoz akış sinterleme mekanizması ile gerçekleşmektedir. Viskoz akış sinterleme mekanizmasında bünyelerin yoğunlaşmasını etkileyen önemli parametreler yüzey gerilimi, viskozite ve tane boyutudur. Bünyelerin küçülme değerleri yüzey gerilimi ile doğru orantılı, viskozite ve tane boyutu ile ters orantılı olarak değişmektedir [51]. Tane boyutunun düşürülmesi ile bünyelerde daha fazla yoğunlaşma sağlanır. Oluşan sıvı fazın miktarı ve kompozisyonu öğütme derecesine ve hammaddelerin kimyasal kompozisyonlarına bağlıdır. İnce öğütme ve iyi karıştırma camsı fazın oluşum sıcaklığını da düşürmektedir [49, 50–52].



Şekil 5.18. Bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınan çamurun farklı besleme hızlarında, 4–5 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünye tabletlerine ve standart porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrileri. (a) 6'nci saat, (b) 7'nci saat, (c) 8'nci saat

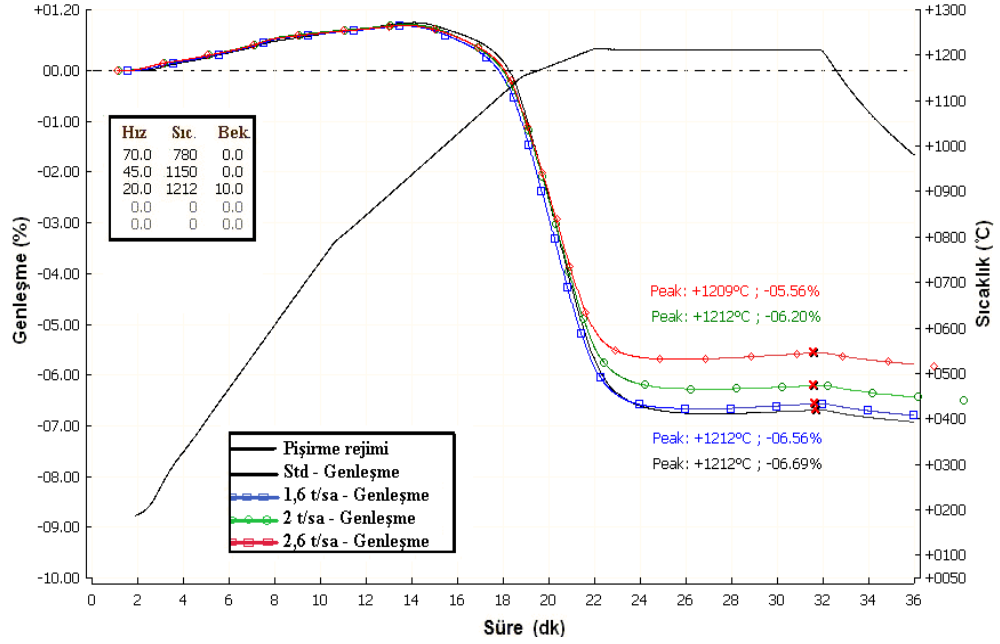


(b)

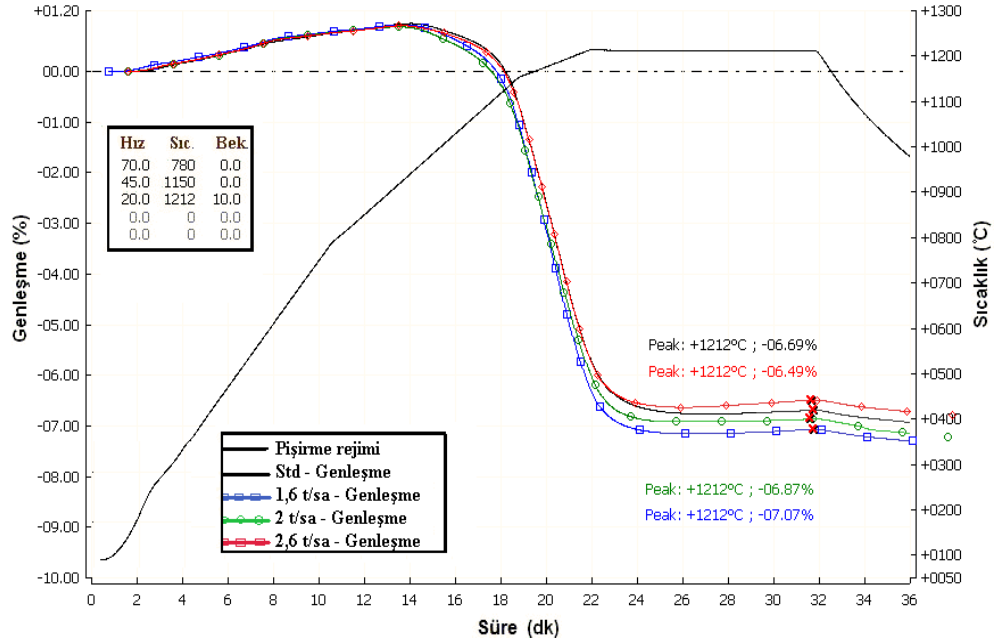


(c)

Şekil 5.18. (Devam) Bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınan çamurun farklı besleme hızlarında, 4–5 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünye tabletlerine ve standart porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrileri. (a) 6'nci saat, (b) 7'nci saat, (c) 8'nci saat

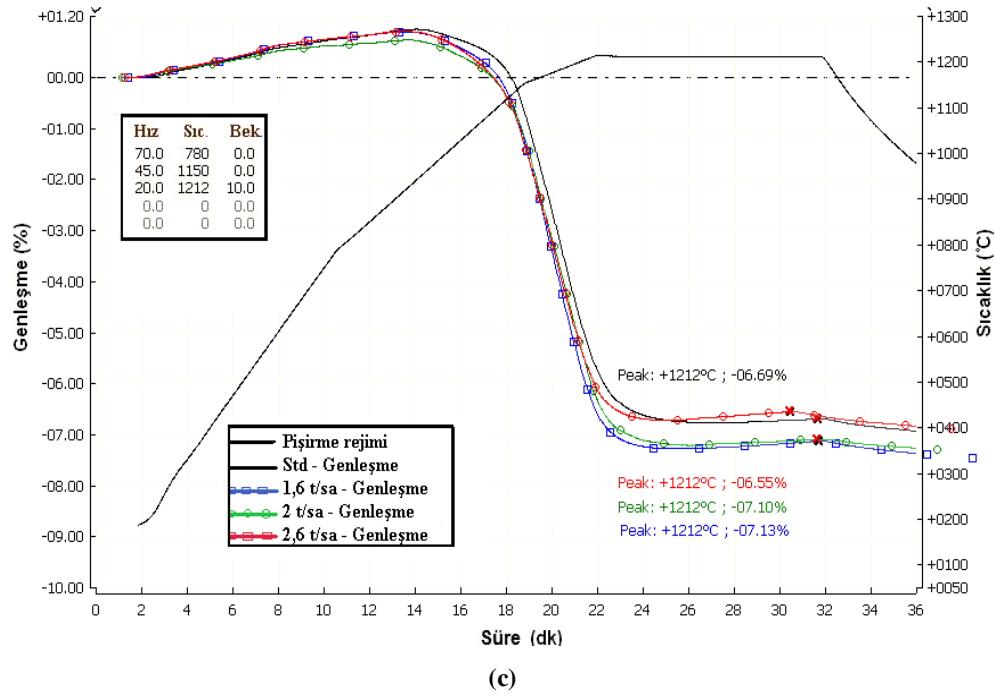


(a)



(b)

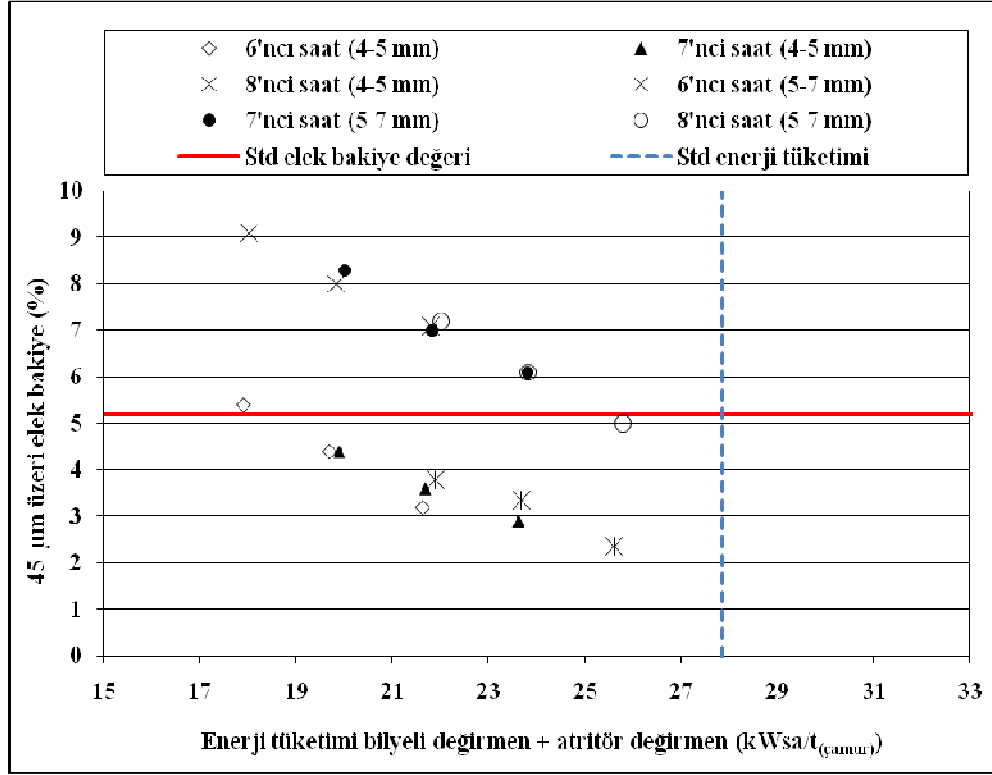
Şekil 5.19. Bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınan çamurun farklı besleme hızlarında, 5–7 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünye tabletlerine ve standart porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrileri. (a) 6'ncı saat, (b) 7'nci saat, (c) 8'nci saat



Şekil 5.19. (Devam) Bilyeli değirmenden 6'ncı, 7'nci ve 8'nci saatlerde alınan çamurun farklı besleme hızlarında, 5–7 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünye tabletlerine ve standart porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrileri. (a) 6'nci saat, (b) 7'nci saat, (c) 8'nci saat

5.3.5. Enerji tüketimi

Yeni sistemle yapılan bütün denemelerde elde edilen elek bakiye değerlerine karşılık tüketilen spesifik enerji miktarları Şekil 5.20'de verilmiştir. Yeni sistemin çalıştırıldığı her koşulda tüketmiş olduğu enerji miktarı geleneksel süreksiz bilyeli değirmenin tüketmiş olduğu enerji miktarından düşüktür. Şekilden de görüldüğü üzere aynı enerji sarfiyatında 4–5 mm boyut dağılımına sahip öğütücü ortam kullanılarak daha düşük elek bakiyeye sahip çamurlar elde edilmiştir.



Şekil 5.20. Nihai elek bakiye değerine karşılık yeni sistemin (bilyeli değirmen + atritör değirmen) tüketmiş olduğu spesifik enerji miktarı

Elde edilen verilere göre yeni sistemin süreksiz bilyeli değirmene oranla sağlamış olduğu enerji tasarruf değerleri Çizelge 5.14'te verilmiştir. Standart porselen karo çamuruna benzerliği açısından 4–5 mm boyut dağılımı ile 6'nci saatte alınıp 2,6 ton_(çamur)/sa besleme hızında ve 5–7 mm boyut dağılımı ile 8'nci saatte alınıp 1,6 ton_(çamur)/sa besleme hızında öğütülen çamurlar dikkati çekmektedir (Şekil 5.20). Bu iki çalışma enerji tasarrufu açısından değerlendirildiğinde ise 4–5 mm boyut dağılımı ile 6'nci saatte çamur alınıp 2,6 ton_(çamur)/sa besleme hızlarında öğütmenin yapıldığı deneme enerji tüketimi bakımından daha iyi sonuç vermektedir (Çizelge 5.14).

Çizelge 5.14. Yeni sistemin kullanımıyla tasarruf edilen enerji miktarları (%)

	1,6 ton_(çamur)/sa	2 ton_(çamur)/sa	2,6 ton_(çamur)/sa
6'nci saat	22,3	29,3	35,8
7'nci saat	15,2	22,2	28,6
8'nci saat	8	15	21,5

Verilere bakıldığında süreksiz bilyeli değirmenden çamur alma süresi ne kadar kısa olursa ve atritör değirmene besleme hızı ne kadar yüksek olursa tasarruf edilen enerji miktarı o kadar artmaktadır. Bilyeli değirmenden 6'nci saatte çamur alınıp 2,6 ton_(çamur)/sa besleme hızıyla atritör değirmene beslenip öğütmenin yapıldığı denemelerde en fazla enerji tasarrufu (% 35,8) sağlanmıştır. Elde edilen nihai tane boyutu ve enerji tasarrufu birlikte değerlendirildiğinde 4–5 mm boyut dağılımına sahip öğütücü ortam kullanılarak yapılan denemeler olumlu sonuçlar vermiştir.

Bilyeli değirmenden çamur alma süresinin kısılmasıyla artan enerji tasarrufu göz önünde bulundurularak, süreksiz bilyeli değirmenden 5'nci saatte çamur alarak denemelerin yapılmıştır. Ayrıca, porselen karoların sinterleme davranışlarının ve teknolojik özelliklerinin incelen tane boyutu ile birlikte iyileşmesinden dolayı süreksiz bilyeli değirmenden 11'nci saatte çamur alarak denemeler yapılmıştır. Bundan sonraki aşamalarda daha efektif bir öğütme sağladığı için atritör değirmende sadece 4–5 mm boyut dağılımına sahip öğütücü ortam kullanılmıştır. Aynı miktarda (300 kg) bilye kullanılmasına rağmen, 4–5 mm boyut dağılımında sistemde daha fazla bilye olması, bilyeler ile çamur arasındaki çarpışma sayısının artmasına ve daha etkili bir öğütmeye neden olmaktadır.

5.4. Süreksiz Bilyeli Değirmen + Atritör Değirmen Sistemiyle Yapılan Laboratuvar Ölçekli Denemeler 2

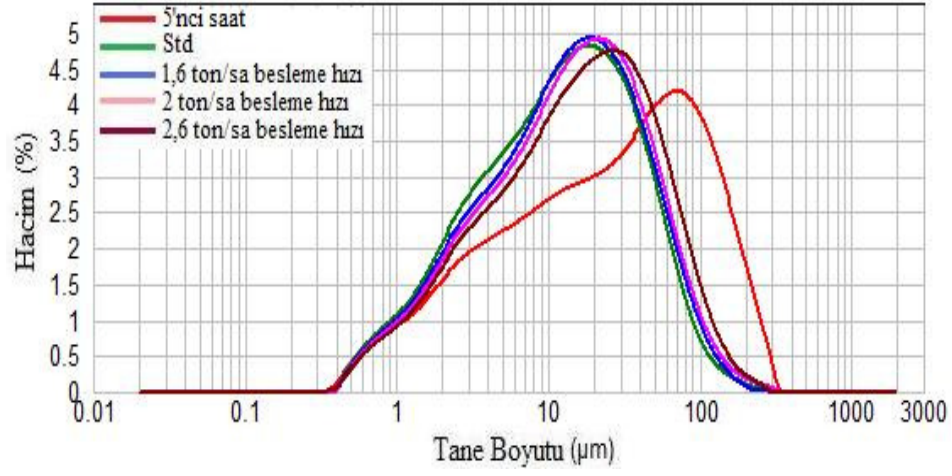
Çalışmanın bu bölümünde süreksiz bilyeli değirmende beş ve onbir saat ön öğütmesi yapılmış porselen karo bünye çamurları atritör değirmende nihai öğütmeye tabi tutulmuştur. Çamurlar atritör değirmene 1,6, 2 ve 2,6 ton_(çamur)/sa besleme hızlarında beslenmiştir. Değirmenin karıştırıcı hızı 8,1 m/sn, kendi ekseninde etrafında dönme hızı 0,23 m/sn olarak ayarlanmıştır. Denemeler 4–5 mm boyut dağılımına sahip öğütücü ortam kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda oluşturulan çamurların tane boyut ve dağılımı ve çamur özellikleri, bu çamurlardan oluşturulan tabletlerin teknolojik özellikleri, sinterleme davranışları incelenmiştir. Ayrıca, kullanılan öğütme sistemlerinin tüketmiş oldukları enerji değerleri hesaplanmıştır. Süreksiz bilyeli değirmen ve kombine sistem (süreksiz bilyeli değirmen + atritör değirmen) ile elde edilen sonuçlar birbiri arasında karşılaştırılmıştır.

5.4.1. Tane boyut ve dağılımı

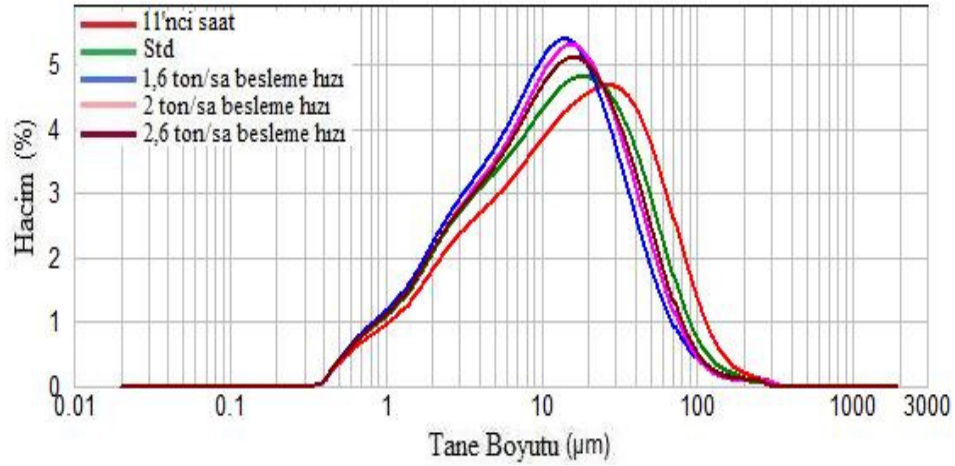
Süreksiz bilyeli değirmenden 5'nci ve 11'nci saatlerde alınarak değişik besleme hızlarında, 4–5 mm boyut dağılımına sahip bilye içeren atritör değirmende öğütülen ve süreksiz değirmenden elde edilen porselen karo bünye çamurlarının tane boyut ve dağılım eğrileri Şekil 5.21'de, d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri Çizelge 5.15'te verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre yapılan denemelerde standart porselen karo bünye çamurunun tane boyut ve dağılımına benzer eğriler elde edilmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi (Bölüm 5.3.1) atritör değirmenden elde edilen çamurun nihai boyutu besleme boyutuna ve hızına bağlı olarak değişmektedir. Atritör değirmene beslenen çamurun tane boyutu ve besleme hızı attıkça elde edilen nihai tane boyutu da artmaktadır. Süreksiz bilyeli değirmende ön öğütme süresi kısaldıkça atritör değirmene beslenen çamurun tane boyutu artmaktadır. Bu nedenle süreksiz bilyeli değirmenden 5'nci saatte alınan çamurların atritör değirmene beslenmesi ile standart porselen karo bünye çamuruna oranla daha iri tane boyut ve dağılımına sahip porselen karo bünye çamurları elde edilmiştir.

Atritör değirmene beslenen çamurun tane boyutu düştükçe, diğer bir deyişle bilyeli değirmenden çamur alma süresi arttıkça (11'nci saat) elde edilen çamurun nihai tane boyutu düşmektedir.



(a)



(b)

Şekil 5.21. Süreksiz bilyeli değirmenden 5'nci ve 11'nci saatlerde alınıp atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait tane boyut ve dağılımı eğrileri. (a) 5'nci saat ve (b) 11'nci saat

Çizelge 5.15. Süreksiz bilyeli değirmenden 5’nci ve 11’nci saatlerde alınıp atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri. (a) 5’nci saat ve (b) 11’nci saat

(a)

	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)
5’nci saat	2,21	26,21	132,54
Std	1,92	12,16	49,15
1,6 ton_(çamur)/sa	2,2	15,97	65,11
2 ton_(çamur)/sa	2,1	14,3	56,99
2,6 ton_(çamur)/sa	2,01	13,28	53,01

(b)

	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)
11’nci saat	2,12	15,17	62,42
Std	1,92	12,16	49,15
1,6 ton_(çamur)/sa	1,89	11,44	43,98
2 ton_(çamur)/sa	1,89	11,21	41,60
2,6 ton_(çamur)/sa	1,82	10,33	38,41

5.4.2. Çamur özellikleri

Süreksiz bilyeli değirmenden 5’nci ve 11’nci saatlerden alınarak değişik besleme hızlarında, 4–5 mm boyut dağılımına sahip bilye içeren atritör değirmende öğütülen ve süreksiz değirmenden elde edilen standart porselen karo bünye çamurlarının litre ağırlığı, akma zamanı ve 45 mikron üzeri elek bakiye değerleri Çizelge 5.16’ da verilmiştir.

Çizelge 5.16. Standart ve süreksiz bilyeli değirmenden 5'nci ve 11'nci saatlerde alınıp atritör değirmende değişik besleme hızlarında öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ait litre ağırlığı, akma zamanı, 45 mikron üzeri elek bakiye değerleri. (a) 5'nci saat ve (b) 11'nci saat

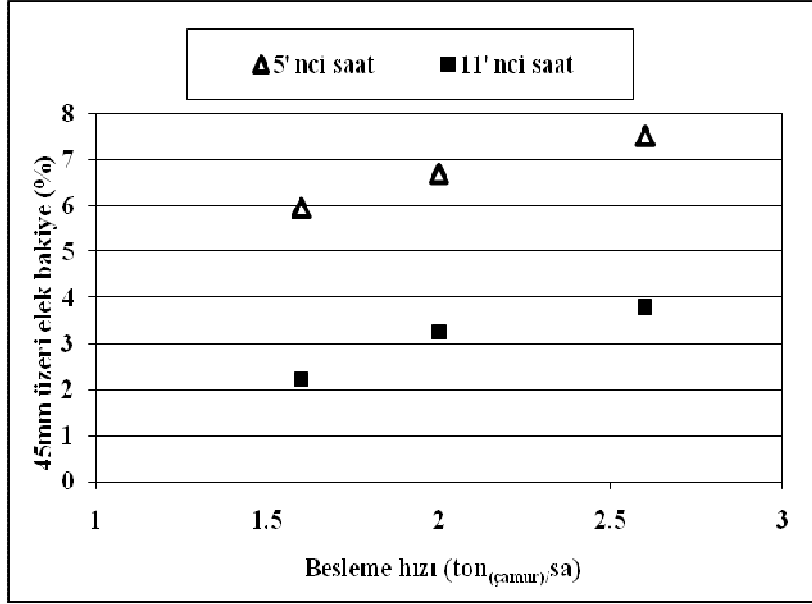
(a)

Çamur Özellikleri	Std	1,6 ton _{(çamur)/sa}	2 ton _{(çamur)/sa}	2,6 ton _{(çamur)/sa}
Litre Ağırlığı (g/l)	1681	1678	1680	1681
Akma Zamanı (sn)	23	21	20	21
45 µm Üzeri Elek Bakiye (%)	5,2	5,95	6,7	7,5

(b)

Çamur Özellikleri	Std	1,6 ton _{(çamur)/sa}	2 ton _{(çamur)/sa}	2,6 ton _{(çamur)/sa}
Litre Ağırlığı (g/l)	1681	1681	1681	1681
Akma Zamanı (sn)	23	23	23	23
45 µm Üzeri Elek Bakiye (%)	5,2	2,22	3,25	3,8

Standart ve yeni sistemle üretilen porselen karo bünye çamurları litre ağırlığı ve akma zamanı açısından benzer değerlere sahiptirler. 5 ve 11 saatlik ön öğütme işlemine tabi tutulmuş porselen karo bünye çamurlarının atritör değirmende farklı besleme hızlarında öğütülmesiyle elek bakiye değerlerinde meydana gelen değişim Şekil 5.22'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere süreksiz bilyeli değirmende ön öğütme süresi kısaldıkça ve atritör değirmene besleme hızı arttıkça yeni sistemle üretilen çamurların elek bakiye değerleri yükselmektedir. Elde edilen sonuçlar verilen tane boyut dağılımı sonuçlarını desteklemektedir.



Şekil 5.22. Farklı ön öğütme süresine sahip çamurların atritör değirmende besleme hızına karşılık elek bakiye değerlerindeki değişim

5.4.3. Teknolojik özellikler

Süreksiz bilyeli değirmen ve yeni sistem kullanılarak hazırlanan çamurlardan 55 mm x 100 mm x 8 mm boyutlarında ham porselen karo tabletleri oluşturulmuştur. Bu tabletler 1212°C/32 dk fırın rejiminde, endüstriyel rulolu fırında pişirilmiştir. Elde edilen ham ve pişmiş porselen karo tabletlerine ait önemli olan teknolojik özellikleri Çizelge 5.17’ de verilmiştir.

Sonuçlara göre tane boyutu inceldikçe oluşturulan tabletlerin pişme sonrası küçülme değerleri artmış (Şekil 5.23), su emme değerleri düşmüş (Şekil 5.24), kırılma mukavemeti değerleri artmış (Şekil 5.25) ve yığinsal yoğunluk değerleri artmıştır. Ham mukavemet ve ateş zayılatı değerleri birbiri içinde çok farklılık göstermemektedir. Tane boyutunun incelmesi ile L^* değerlerinde meydana gelen düşüş vitrifikasyon derecesindeki artışa bağlanabilir. Değişen tane boyutuna bağlı olarak teknolojik özelliklerde meydana gelen değişimler ve teknolojik özelliklerin birbirleri ile olan ilişkileri Bölüm 5.5.4’te daha detaylı bir şekilde incelenmiştir.

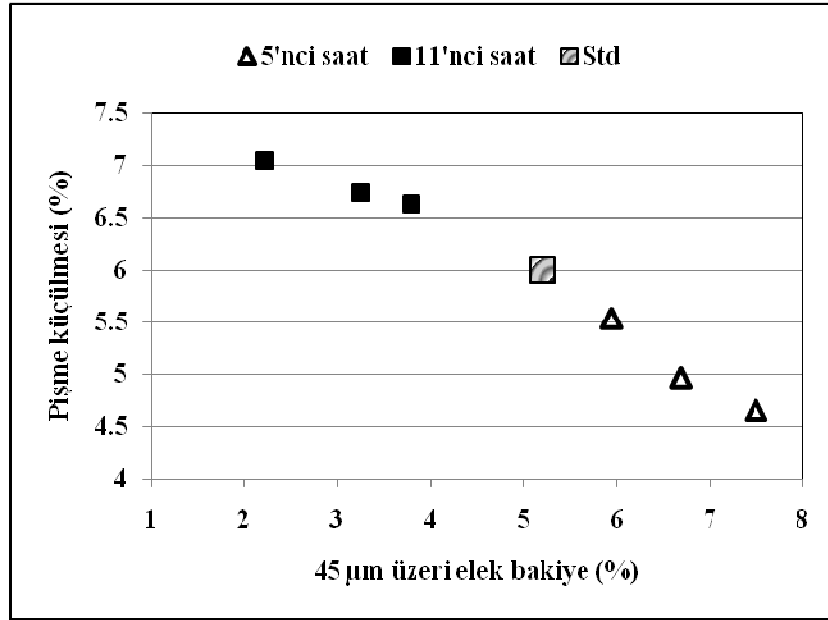
Çizelge 5.17. Süreksiz bilyeli değirmenden 5'nci ve 11'nci saatlerde alınıp, 4–5 mm boyutlarda öğütücü ortam içeren atritör değirmende, değişik besleme hızlarında öğütülerek hazırlanan çamurlardan oluşturulan porselen karo tabletlerine ve standart porselen karo bünye tabletlerine ait teknolojik özellikler (a) 5'nci saat ve (b) 11'nci saat

(a)

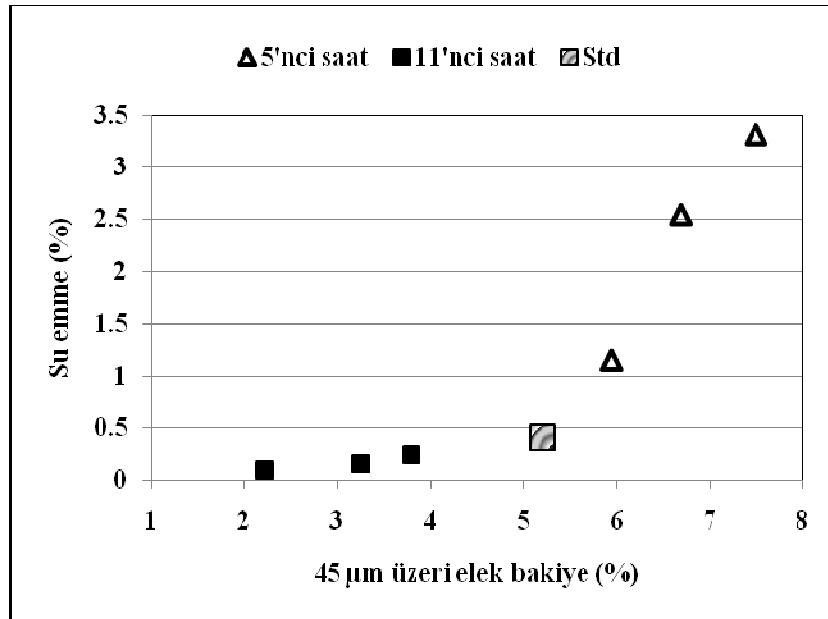
Özellik		Standard	1,6 ton _(çamur) /sa	2 ton _(çamur) /sa	2,6 ton _(çamur) /sa
Kuru Mukavemet (N/mm ²)		3,93 ± 0,26	3,80 ± 0,13	3,92 ± 0,28	3,94 ± 0,19
Ateş Zayıatı (%)		4,75	4,79	4,76	4,72
Pişme Küçülmesi (%)		6 ± 0,1	5,54 ± 0,11	4,97 ± 0,08	4,66 ± 0,16
Su Emme (%)		0,41 ± 0,06	1,15 ± 0,12	2,54 ± 0,08	3,32 ± 0,10
Yığinsal Yoğunluk (g/cm ³)		2,37 ± 0,01	2,36 ± 0,01	2,35 ± 0,01	2,34 ± 0,01
Kırılma Mukavemeti (N/mm ²)		52,7 ± 2,54	47,4 ± 1,2	42,57 ± 1,2	36,52 ± 1,1
Renk Özellikleri	<i>L</i> * (Beyazlık)	60,83	60,79	60,64	60,83
	<i>a</i> * (+ kırmızı, - yeşil)	4,09	4,25	4,21	3,93
	<i>b</i> * (+ sarı, - mavi)	10,46	11,54	10,58	10,63

(b)

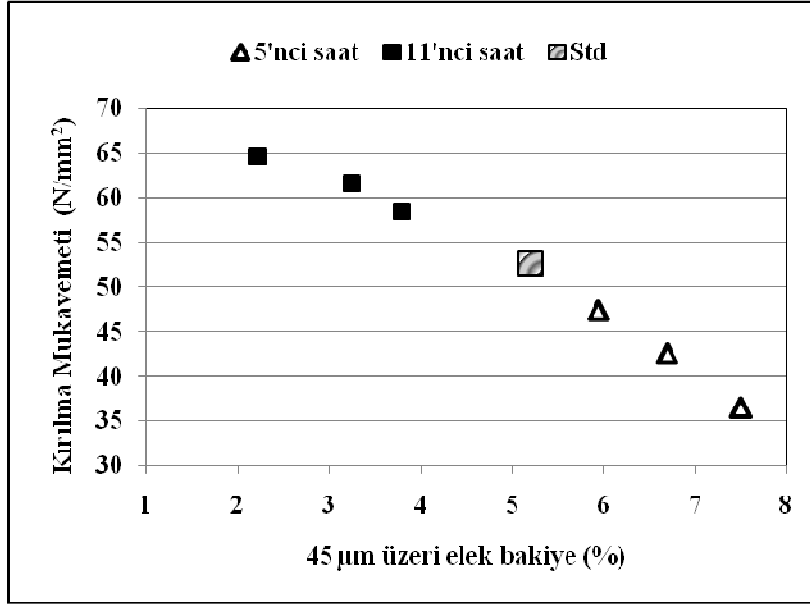
Özellik		Standard	1,6 ton _(çamur) /sa	2 ton _(çamur) /sa	2,6 ton _(çamur) /sa
Kuru Mukavemet (N/mm ²)		3,93 ± 0,26	4,02 ± 0,13	4,13 ± 0,2	4,05 ± 0,16
Ateş Zayıatı (%)		4,75	4,86	4,82	4,86
Pişme Küçülmesi (%)		6 ± 0,1	7,05 ± 0,12	6,74 ± 0,19	6,63 ± 0,11
Su Emme (%)		0,41 ± 0,06	0,09 ± 0,03	0,15 ± 0,02	0,24 ± 0,03
Yığinsal Yoğunluk (g/cm ³)		2,37 ± 0,01	2,4 ± 0,01	2,39 ± 0,01	2,39 ± 0,01
Kırılma Mukavemeti (N/mm ²)		52,7 ± 2,54	64,62 ± 0,72	61,61 ± 1,18	58,49 ± 1,58
Renk Özellikleri	<i>L</i> * (Beyazlık)	60,83	57,36	57,91	58,46
	<i>a</i> * (+ kırmızı, - yeşil)	4,09	3,98	3,77	4,04
	<i>b</i> * (+ sarı, - mavi)	10,46	10,32	10,16	11,02



Şekil 5.23. 45 µm üzeri elek bakiye değerine karşılık pişme sonrası % küçülme değerleri



Şekil 5.24. 45 µm elek bakiye değerine karşılık % su emme değerleri



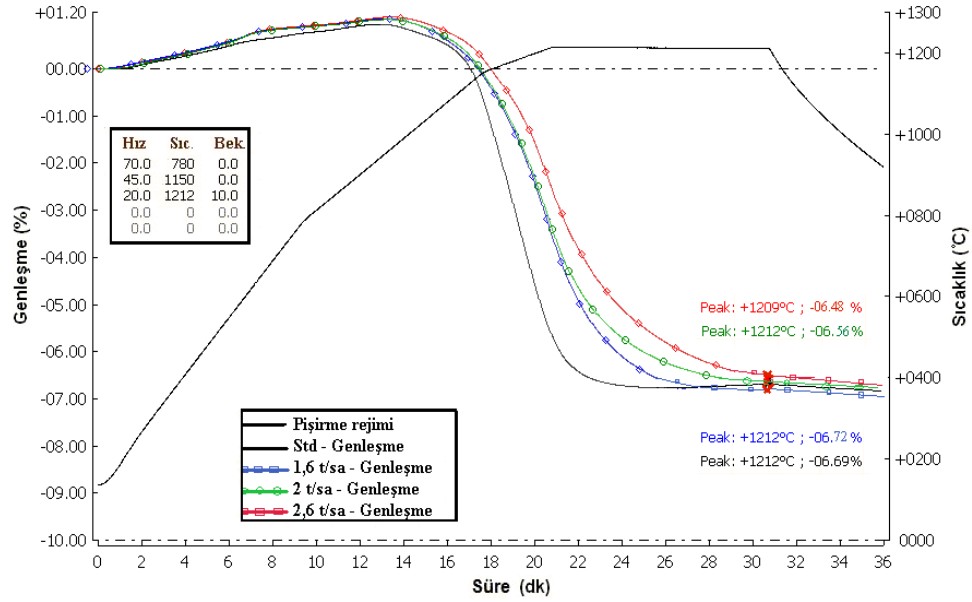
Şekil 5.25. 45 µm elek bakiye değerine kırılma mukavemeti değerleri

Standart bünyeye oranla daha iri tane boyutuna sahip olan, 5 saat ön öğütme yapılmış bünyede teknolojik özellikler zayıflamıştır. Hazırlanan bünyelerde tane boyutu dışında tüm üretim süreç parametreleri sabit tutulmuştur. Bu koşullar altında tane boyutunun nihai ürün özellikleri üzerine etkisi bu bölümde ve Bölüm 5.3.3' te elde edilen sonuçlarla gösterilmektedir.

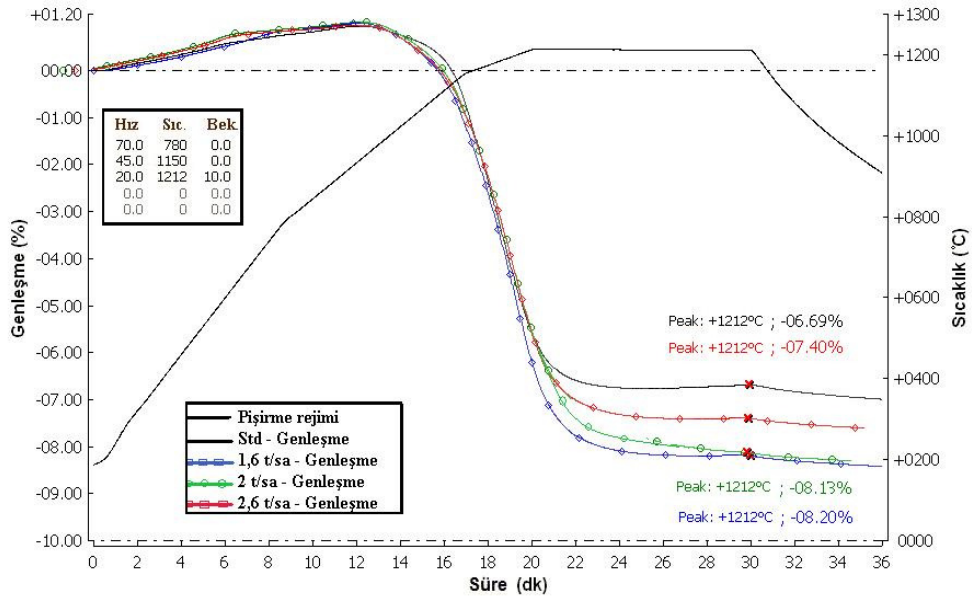
5.4.4 Sinterleme davranışı

Hazırlanmış olan porselen karo tabletlerinin sinterleme davranışları incelenmiştir (Şekil 5.26). Ölçümler tepe sıcaklığı 1212°C olan ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekleyerek, toplam pişirim süresi 32 dakika olan fırın rejimi uygulanarak yapılmıştır. Standart bünyeye oranla daha ince tane boyutuna sahip bünyeler (11'nci saat) daha fazla çekme davranışı göstermişlerdir. Tane boyutunun azalması sonucunda bünyelerde daha fazla yoğunlaşma gözlenmektedir. Aynı zamanda ince tane boyutuna sahip bünyeler daha önce çekmeye, diğer bir deyişle yoğunlaşmaya başlamışlardır. Standart bünyeye oranla daha kaba tane boyutuna sahip bünyeler (5'nci saat) daha düşük çekme davranışı göstermişlerdir. Daha geç

sinterlenmeye başlamışlardır. Tane boyutunun yükselmesi ile birlikte yoğunlaşma için bünyeler daha fazla pişirme süresine ihtiyaç duymaktadır.



(a)



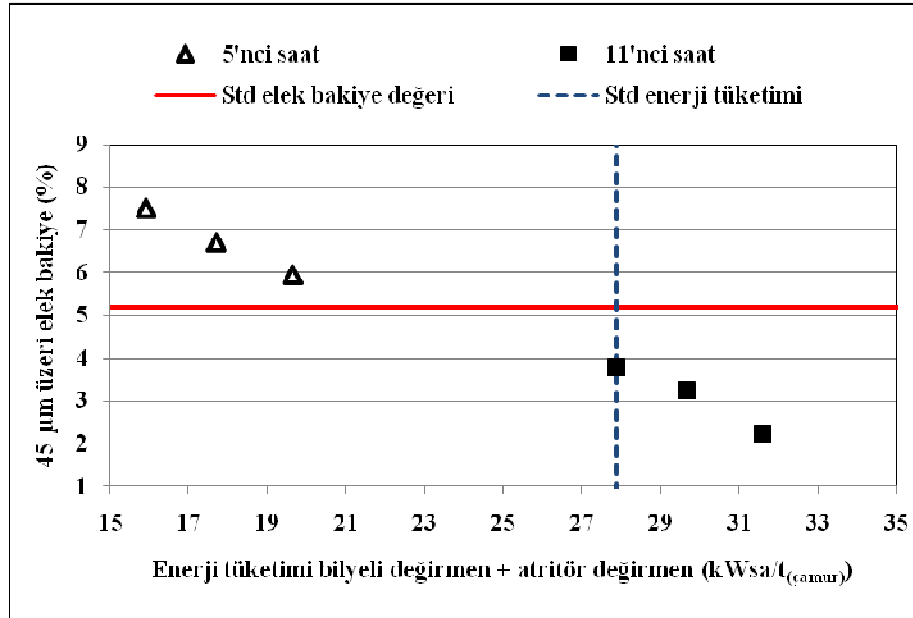
(b)

Şekil 5.26. Bilyeli değirmenden 5'nci ve 11'nci saatlerde alınan çamurun farklı besleme hızlarında, 4–5 mm boyutlarında öğütücü ortam içeren atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünje tabletlerine ve standart porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrileri. (a) 5'nci saat ve (b) 11'nci saat

5.4.5. Enerji tüketimi

Yeni sistemle yapılan bütün denemelerde elde edilen elek bakiye değerlerine karşılık tüketilen spesifik enerji miktarları Şekil 5.27’de verilmiştir. Kombine sistem ile yapılan çalışmalarda süreksiz bilyeli değirmende ön öğütme süresi kısa tutulduğunda tüketilen enerji miktarı azalmaktadır. Ön öğütme süresinin 5 saat tutulmasıyla, kombine sistemin tüketmiş olduğu enerji miktarı süreksiz bilyeli değirmenin tüketmiş olduğu enerji miktarından yaklaşık % 43 daha düşüktür (Çizelge 5.18). Ön öğütme süresinin kısa olması enerji değerlerini düşürürken nihai tane boyutu değerlerinin artmasına neden olmaktadır. Tane boyutu değerlerinin yükselmesi ise bünyelerin nihai özelliklerini kötüleştirmektedir (Çizelge 5.17).

Tüketilen enerji değerinin göz ardı edilerek sadece tane boyutunun üretim sürecine etkilerini incelemek amacıyla yapılan 11 saatlik denemede tüketilen enerji değerleri artmıştır. Buna rağmen besleme hızının 1,6 ton_(çamur)/sa tutulduğu denemede süreksiz bilyeli değirmen ile aynı miktarda enerji tüketilmiştir. Nihai ürün özellikleri daha da iyileşmiştir (Çizelge 4.17).



Şekil 5.27. Nihai elek bakiye değerine karşılık yeni sistemin (bilyeli değirmen + atritör değirmen) tüketmiş olduğu spesifik enerji miktarı

Çizelge 5.18. Yeni sistemin kullanımıyla tasarruf edilen enerji miktarları (%)

	1,6 ton_(çamur)/sa	2 ton_(çamur)/sa	2,6 ton_(çamur)/sa
5'nci saat	29,5	36,4	42,9
11'nci saat	* -13,38	* -6,4	-

*(standart değerlere göre tüketilen fazla enerji)

Yapılan laboratuvar ölçekli denemeler sonrasında atritör değirmenin porselen karo üretiminde çamur hazırlama sürecinde kullanılabilirliği hakkında bilgi edinilmiştir. Kombine öğütme sisteminin kullanılmasıyla süreksiz bilyeli değirmene oranla daha az enerji tüketerek daha düşük tane boyut dağılımına sahip porselen karo bünye çamurları hazırlanmıştır. Süreksiz bilyeli değirmenden 5'nci saatte çamur alınıp 2,6 ton_(çamur)/sa besleme hızıyla atritör değirmene beslenip öğütmenin yapıldığı denemede en fazla enerji tasarrufu (% 42,9) sağlanmıştır. Fakat tabletlerin nihai özellikleri standart tabletlere göre kötüleşmiştir. Gerek tüketilen enerji, gerekse ürünlerin nihai özellikleri değerlendirildiğinde en iyi sonuç süreksiz bilyeli değirmenden 6'ncı saatte çamur alınıp 2,6 ton_(çamur)/sa besleme hızıyla atritör değirmene beslenip öğütmenin yapıldığı denemede elde edilmiştir.

Çamur hazırlama sürecinde tüketilen elektrik enerjisinin düşürülmesi amaç edinilerek ve yapılan denemeler göz önünde bulundurularak kombine sistemle ön öğütme sürelerinin 5,5 ve 6 saat tutularak üretim denemeleri yapılmıştır. Laboratuvar ölçekli denemeler sürecinde ön öğütme süresinin uzun tutulmasıyla kombine sistemiyle daha düşük tane boyut ve dağılımında çamurlar oluşturulmuştur. Bu çamurlar ile üretilen tabletlerin standart tabletlere oranla daha yüksek kırılma mukavemeti, yığınsal yoğunluk değerleri ve daha düşük su emme değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Özellikle ön öğütme süresinin 11 saat tutularak yapılan denemelerde bu değerler dikkati çekmektedir. Tane boyutunun düşmesine bağlı olarak iyileşen bu özellikleri göz önünde bulundurularak kombine sistemle öğütme süresinin 14 saat tutularak üretim denemesi yapılmıştır. Yapılan bu üretim denemesinde çamur

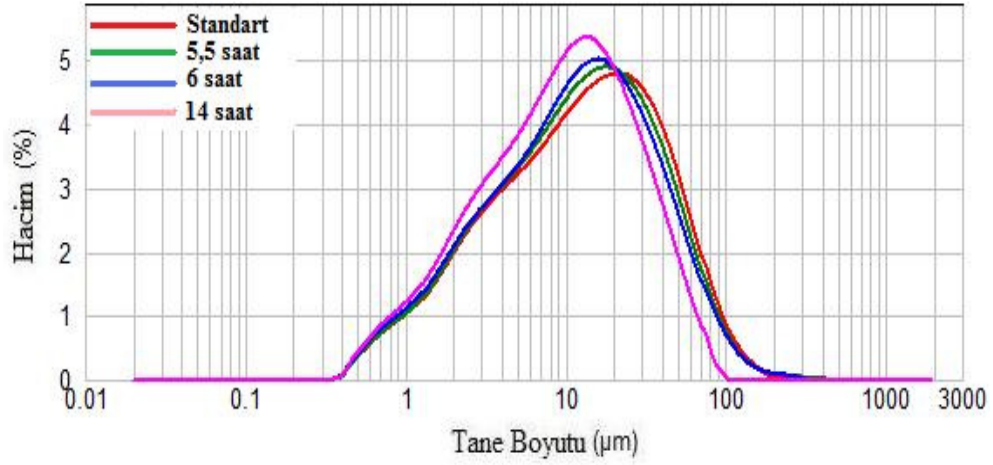
hazırlama sürecinde tüketilen enerji göz ardı edilerek tane boyutuna bağlı olarak üretilen porselen karo bünyelerin nihai özelliklerinin incelenmesi amaç edinilmiştir.

5.5. Üretim Denemeleri

Süreksiz bilyeli değirmende beş buçuk, altı ve on dört saat ön öğütme işlemine tabi tutulan porselen karo bünye çamurlarının atritör değirmende nihai öğütmesi yapılmıştır. Gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli denemelerde kombine sistemde atritör değirmene besleme hızı arttıkça tasarruf edilen enerjinin de arttığı belirlenmiştir. Bu yüzden üretim denemelerinde çamurun atritör değirmene besleme hızı 2,6 ton_(çamur)/sa olarak ayarlanmıştır. Atritör değirmenin karıştırıcı hızı 8,1 m/sn, kendi eksenini etrafında dönme hızı 0,23 m/sn olarak ayarlanmıştır. Bütün denemeler 4–5 mm boyut dağılımına sahip öğütücü ortam kullanılarak yapılmıştır. Her bir deneme sürecinde bir süreksiz değirmen şarjı kadar (yaklaşık 21 ton) çamur üretilmiştir. Yapılan çalışmalarda her bir deneme aşamasında oluşturulan çamurların tane boyut ve dağılımı, çamur özellikleri, bu çamurlardan hazırlanan granüllerin yapıları ve özellikleri, bu granüllerden hazırlanan bünyelerin sinterleme davranışları ve nihai ürün özellikleri incelenmiştir. Çamur hazırlama sürecinde kullanılan öğütme sistemlerinin tükettikleri enerji miktarları belirlenmiştir. İki farklı sistem ile elde edilen sonuçlar birbiri arasında ve standart değerlerle karşılaştırılmıştır.

5.5.1. Tane boyut ve dağılımı

Süreksiz bilyeli değirmende 5,5, 6 ve 14 saat ön öğütmeye tabi tutulmuş porselen karo bünye çamurlarına ve süreksiz bilyeli değirmenden elde edilen standart porselen karo bünye çamurlarına ait lazer difraksiyon yöntemiyle ölçülmüş tane boyut ve dağılım eğrileri Şekil 5.28’de gösterilmiştir. Çamurlara ait $d(0.1)$, $d(0.5)$, $d(0.9)$ ve $d(0.97)$ değerleri Çizelge 5.19’da verilmiştir.

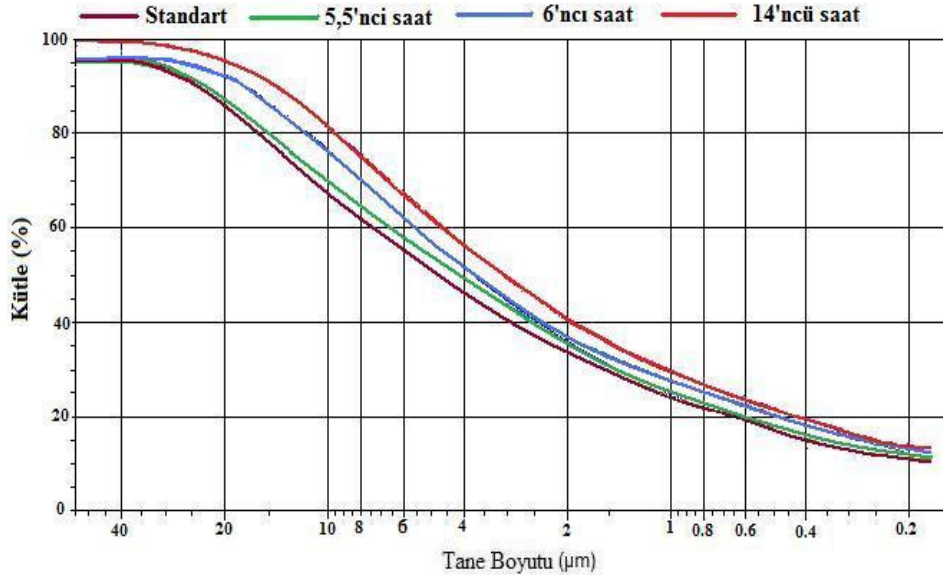


Şekil 5.28. Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait tane boyut ve dağılımı eğrileri

Çizelge 5.19. Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait hacimce $d(0.1)$, $d(0.5)$, $d(0.9)$ ve $d(0.97)$ değerleri

	$d(0.1)$ (µm)	$d(0.5)$ (µm)	$d(0.9)$ (µm)	$d(0.97)$ (µm)
Std	1,993	12,998	51,800	83,25
5.5'nci saat	1,975	12,324	49,129	81,18
6'nci saat	1,875	11,692	46,711	78.51
14'ncü saat	1,759	9,781	35,495	55,21

Süreksiz bilyeli değirmende 5,5, 6 ve 14 saat ön öğütmeye tabi tutulmuş porselen karo bünye çamurlarına ve süreksiz bilyeli değirmenden elde edilen standart porselen karo bünye çamurlarına ait sedigraf yöntemiyle ölçülmüş tane boyut ve dağılım eğrileri Şekil 5.29'da gösterilmiştir. Çamurlara ait $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleri Çizelge 5.20'de verilmiştir.



Şekil 5.29. Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait tane boyut ve dağılımı eğrileri

Çizelge 5.20. Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait kütlece $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleri

	$d(0.1)$ (µm)	$d(0.5)$ (µm)	$d(0.9)$ (µm)
Std	0,14	5,42	25,39
5.5'nci saat	0,19	4,18	26,12
6'ncı saat	0,18	3,78	17,26
14'ncü saat	0,18	3,1	14,38

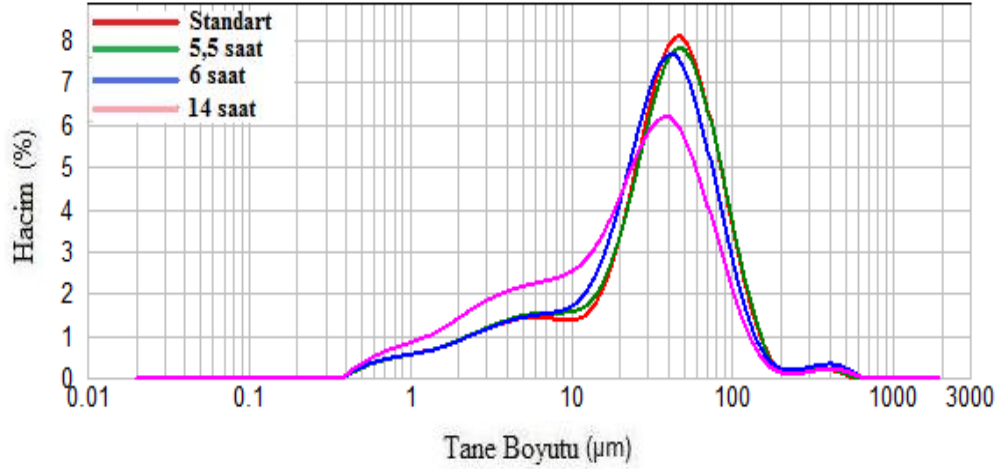
İki ayrı sistem kullanarak elde edilen tane boyut ve dağılımları beklenildiği üzere birbirlerinden değer olarak farklı çıkmıştır. Bu farklılık iki sistemin sahip oldukları ölçüm yöntemlerinden kaynaklanmaktadır. Sistemlerin çalışma prensipleri Bölüm 3.4.'te açıklanmıştır. Sedimentasyon yöntemi ile alınan sonuçlar kütlece dağılımı gösterirken, lazer difraksiyon yöntemi ile alınan sonuçlar hacimce dağılımı göstermektedir. Öncelikle sonuçların farklı

olmasındaki temel sebep budur. Bunun yanı sıra lazer difraksiyon yönteminde kil gibi plakalı yapıya ve yüksek aspekt oranına sahip malzemelerin küresel olduğu varsayılır. Bu nedenle yanılma payı yüksektir. Kil partiküllerinin şekilleri küresel varsayıldığı için bu partiküller olduğundan daha fazla hacim fraksiyonu vermektedir [122].

Tane boyut ve dağılımı ölçülen porselen karo bünye çamurlarında ağırlıkça % 33 kil hammaddeleri bulunmaktadır. Bu nedenle lazer difraksiyon yöntemiyle yapılan ölçümlerde partiküllerin hacimlerinin fazla çıktığı düşünülebilir. Çalışmada elde edilen sonuçların sistemlerin ölçüm yöntemlerine göre doğru olmasına rağmen, farklılık gösterebilmektedir. Bu nedenle farklı yöntemlerden alınan sonuçlar kendi içlerinde değerlendirilmelidir. Her iki tane boyut ölçüm yönteminden alınan sonuçlar; yapılan üretim denemelerinde kombine sistemle oluşturulan çamurların, sadece bilyeli değirmen kullanarak oluşturulan standart çamura oranla daha dar tane boyut ve dağılımına sahip olduklarını göstermektedir. Kombine öğütme sisteminde, atritör değirmene beslenen çamurun tane boyutu düştükçe, diğer bir deyişle bilyeli değirmende ön öğütme süresi arttıkça oluşturulan çamurların tane boyut dağılımları düşmektedir.

Bilindiği gibi killer 2 µm ve daha küçük tane boyutuna sahip partiküllerden oluşmaktadır. Bu bilgi ve hazırlanan porselen karo bünye çamurlarına uygulanan tane boyut ve dağılımı ölçüm sonuçları göz önünde bulundurulduğunda öğütme daha kaba tanelerden oluşan kuvars ve feldspatlar üzerinde gerçekleşmektedir. Bundan dolayı seramik sektöründe çoğu zaman kil hammaddeleri öğütme işlemine tabi tutulmadan özel açıcılarda açılarak kompozisyona daha sonradan ilave edilmektedir. Hazırlanmış olan porselen karo bünye çamurlarında ince tane boyutuna sahip partiküllerin (killerin) çökme hızlarının yavaş olduğu göz önünde bulundurularak çamurlardan alınan numuneler kısa sürelerde (1 dakika ve 30 saniye) çökmeye bırakılmış ve çökmeyen kısım süspansiyondan uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde hazırlanan çamur numuneleri seyreltilerek kil partiküllerinin çamur kompozisyonundan uzaklaştırılması ve çamur içerisinde yer alan daha iri tane boyutuna sahip olan kuvars ve feldspat partiküllerinin tane boyut ve dağılımı ölçülmeye çalışılmıştır. Seyreltilmiş numunelere ait lazer difraksiyon yöntemiyle ölçülen tane boyut

dağılım eğrileri Şekil 5.30'da verilmiştir. Çamurlara ait $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleri Çizelge 5.21'de verilmiştir.



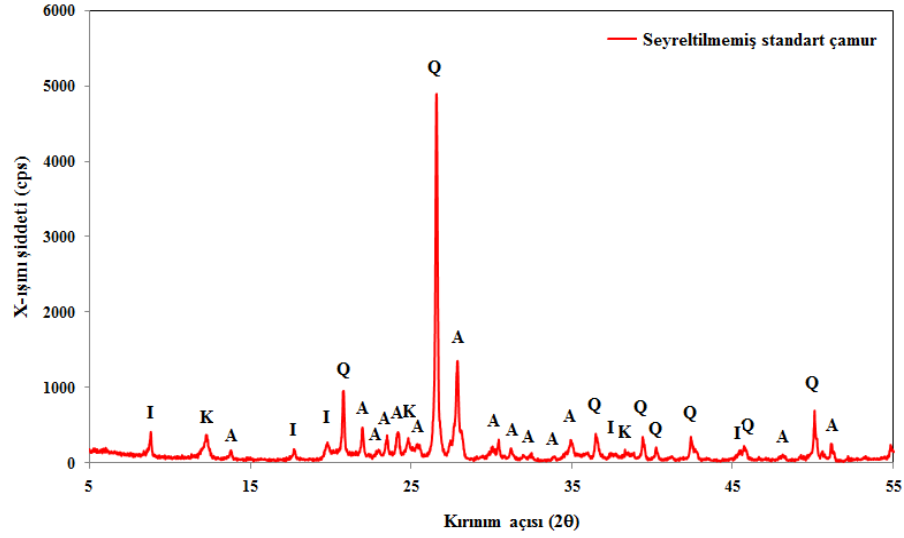
Şekil 5.30. Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo bünye çamurlarının ve standart porselen karo bünye çamurunun seyreltilmesi ile oluşturulan çamurlara ait tane boyut ve dağılımı eğrileri

Çizelge 5.21. Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo bünye çamurlarının ve standart porselen karo bünye çamurunun seyreltilmesi ile oluşturulan çamurlara ait hacimce $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleri

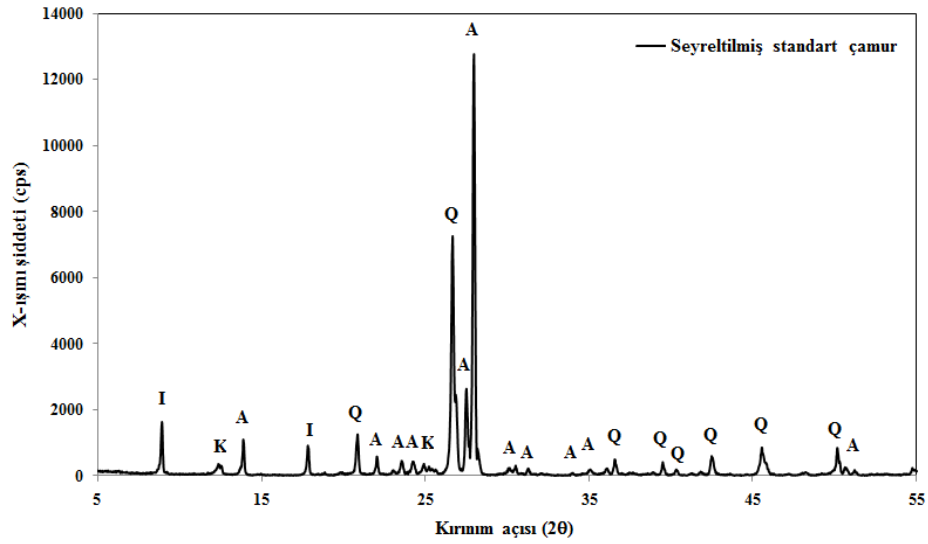
	$d(0.1)$ (µm)	$d(0.5)$ (µm)	$d(0.9)$ (µm)
Std	3,99	38,02	90,82
5.5'nci saat	3,94	37,49	91,45
6'nci saat	3,96	33,86	85,69
14'ncü saat	2,49	24,76	75,19

Seyreltilmiş çamur içerisinde bulunan minerallerin tespiti için numuneler XRD yöntemi kullanarak faz analizine tutulmuştur. Seyreltilmiş ve seyreltilmemiş

çamurların kurutulması sonucu oluşturulan tozların XRD analiz sonuçları Şekil 5.31 ve 5.32’de gösterilmiştir.



Şekil 5.31. Standart porselen karo bünye çamuruna ait temsili XRD analizi (I; illit, Q; kuvars, A; albit, K; kaolin).



Şekil 5.32. Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5’nci, 6’ncı ve 14’ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo bünye çamurlarının ve standart porselen karo bünye çamurunun seyreltilmesi ile oluşturulan çamurlara ait temsili XRD analizi (I; illit, Q; kuvars, A; albit, K; kaolin).

XRD analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi çöktürme ile çamurların seyreltilerek kil minerallerinin tamamen uzaklaştırılması gerçekleştirilememiştir. Bunun sebeplerinden biri olarak kil partiküllerinin daha iri olan partiküller üzerine yapışması ve süspansiyondan uzaklaştırılamaması olarak düşünülmektedir. Ancak, seyreltilmiş çamurlar içerisindeki kuvars ve feldspat pik şiddetlerinin oldukça arttığı görülmektedir (Şekil 5.32). Bu sonuç seyreltilmiş çamurlar içerisinde kuvars ve albit miktarının daha fazla olduğunu desteklemektedir.

Seyreltilmiş çamurların tane boyut ölçümleri (Şekil 5.30 ve Çizelge 5.21) değerlendirildiğinde süreksiz bilyeli değirmen ve atritör değirmenden oluşan kombine sistemin kullanılması ile hazırlanan çamurlardaki kuvars ve feldspat partiküllerinin boyutlarının sadece süreksiz bilyeli değirmen kullanarak hazırlanan çamurdaki kuvars ve feldspat partiküllerinin boyutlarından daha küçük olduğu söylenebilmektedir. Ayrıca, bu sonuçlarla öğütmenin asıl olarak kuvars ve feldspat partikülleri üzerinde gerçekleştiği de desteklenmektedir. Lazer difraksiyon yöntemiyle elde edilen seyreltilmiş çamurların tane boyut ve dağılımlarının (Şekil 5.30 ve Çizelge 5.21) yine lazer difraksiyon yöntemiyle elde edilen seyreltilmemiş çamurların tane boyut ve dağılımlarından (Şekil 5.28 ve Çizelge 5.19) yüksek çıkması kil minerallerinin çamur içerisinden uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Daha önce belirtildiği gibi lazer difraksiyon yöntemi hacimce dağılım vermektedir ve ince tane boyutuna sahip killer bu yöntemde daha yüksek hacimde ölçülmesine rağmen yine de boyut dağılımını daha aşağılara çekmektedir. Ayrıca, iri tane boyutuna sahip partiküllerin seyreltilmiş çamur içerisinde daha fazla hacim oranına sahip olması da tane boyut ve dağılımındaki bu artışa neden olmaktadır.

5.5.2. Çamur Özellikleri

Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerden alınarak atritör değirmende öğütülen ve süreksiz değirmenden elde edilen standart porselen karo bünye çamurlarının litre ağırlığı, akma zamanı, 45 µm üzeri elek bakiye ve yüzey alanı değerleri Çizelge 5.22'de verilmiştir. Standart ve kombine sistemle üretilen porselen karo bünye çamurları litre ağırlığı ve akma zamanı açısından

benzer değerlere sahiptirler. Süreksiz değirmenden çamur alma süresi arttıkça yeni sistemle üretilen çamurların elek bakiye değerleri giderek düşmüştür.

Çizelge 5.22. Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo bünye çamurlarına ve standart porselen karo bünye çamuruna ait litre ağırlığı, akma zamanı, yüzey alanı ve 45 mikron üzeri elek bakiye değerleri

Çamur Özellikleri	Std	5.5'nci saat	6'nci saat	14'ncü saat
Litre Ağırlığı (g/l)	1651	1650	1652	1658
Akma Zamanı (s)	23	23	23	23
45 µm Üzeri Elek Bakiye (%)	5,2	6,4	5,5	1,85
(Sedigraf) 45 µm > (%)	3,7	4	3,9	0,7
(Lazer) 45 µm > (%)	11,63	12,93	11,54	5,45
Spesifik Yüzey Alanı (m²/g)	13,24	13,18	13,57	15,54

5,5'nci ve 6'nci saat denemelerinde oluşturulan çamurlar standart çamura göre yüksek elek bakiye değerlerine sahiptir. Aynı şekilde lazer difraksiyon ve sedigraf yöntemi kullanarak yapılan tane boyut ölçümlerinde de 5,5'nci saat ve 6'nci saat kodlu çamurların sahip olduğu 45 µm üzeri partikül miktarları standart çamura göre yüksek çıkmıştır. Bu çamurlar standart çamura oranla daha yüksek 45 µm üzeri partikül miktarına sahip iken daha dar tane boyut dağılımına sahiptirler (Çizelge 5.19, 5.20). Buna bağlı olarak da çamurların spesifik yüzey alanı değerleri standart çamura göre daha yüksek çıkmıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre kombine sistem ile 45 µm boyutun altında daha dar bir boyut dağılımı oluşturulduğu düşünülmektedir. Diğer çamurlara göre en düşük elek bakiye ve en dar tane boyut dağılımı eğrisine sahip 14'ncü saat kodlu çamurun spesifik yüzey alanı değeri diğerlerine oranla daha yüksek çıkmıştır. Tane boyutunun azalmasına karşılık yüzey alanının arttığını gösteren çalışmalar literatürde yer almaktadır [87, 88, 93].

5.5.3. Granül özellikleri

Süreksiz bilyeli değirmen ve kombine sistem kullanılarak hazırlanan çamurlar endüstriyel püskürtmeli kurutucuda granül haline getirilmiştir. Çamurların granül haline getirilme sürecinde püskürtmeli kurutucunun çalışma koşulları tüm denemeler için aynı tutulmuştur. Homojen bir mikroyapıya ve pres sonrası işlemlerde kırılmaması için yeterli ham mukavemete sahip bir karo üretebilmek için oluşturulacak granüllerin yoğunluğu, şekli, boyut dağılımı, nem oranı ve granüllerin pres kalıplarını homojen bir biçimde doldurması gibi parametreler çok iyi kontrol altında tutulmalıdır.

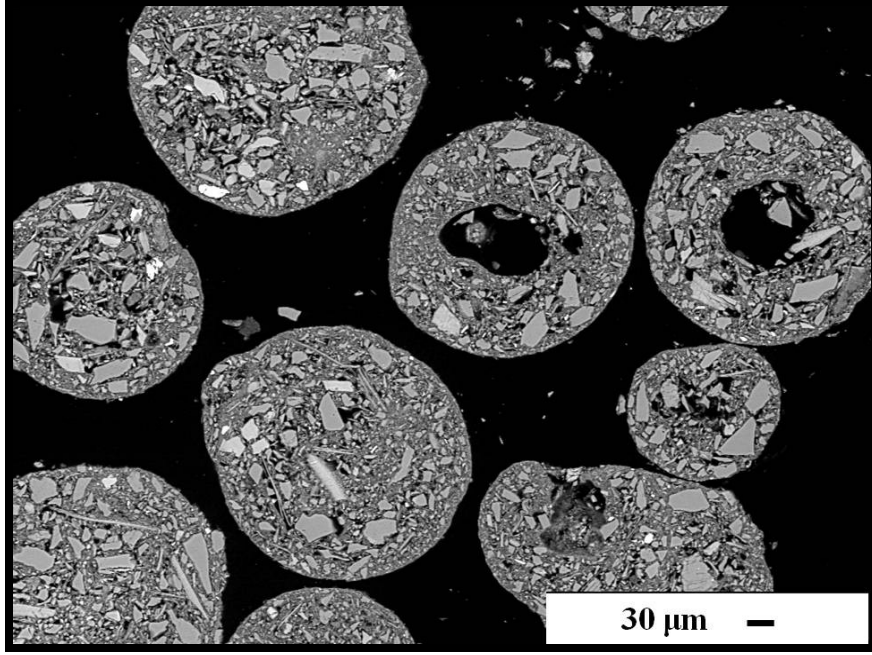
Çizelge 5.23. Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülen porselen karo bünye çamurlarından ve standart porselen karo bünye çamurundan oluşturulan granüllerin önemli olan özellikleri

Granül Özellikleri		STD	5.5'nci saat	6'ncı saat	14'ncü saat
Tane Boyut Dağılımı	+ 600 μm (gr)	3,92	3,44	4,92	1,9
	+ 500 μm (gr)	8,15	7,29	8	4,2
	+ 400 μm (gr)	19,42	17,49	18,54	15,57
	+ 315 μm (gr)	27,25	29,78	28,06	30,86
	+ 180 μm (gr)	31,87	34,11	32,93	36,98
	+ 106 μm (gr)	6,43	5,89	5,64	6,78
	- 106 μm (gr)	2,96	2	1,91	3,71
Nem miktarı (%)		5,92	5,8	5,85	6,01
Sarsılmamış Yoğunluk (gr/l)		937,4	954,2	952	941
Sarsılmış Yoğunluk (gr/l)		1045,3	1051,4	1053,6	1050,4
Akma Hızı (gr/sn)		7,7	8	7,7	7,8

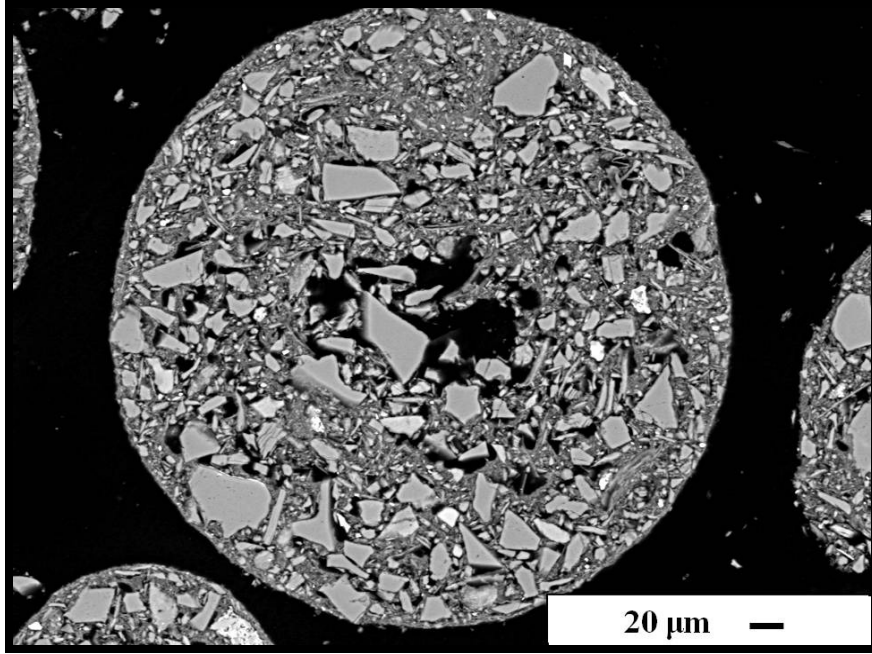
Üretim denemeleri aşamasında oluşturulan granüllere ait önemli özellikler Çizelge 5.23’de verilmiştir. Granüllerin sahip oldukları nem, yoğunluk, boyut dağılımı ve akma hızı değerleri birbirine yakındır. Çamurların sahip oldukları tane boyut ve dağılımına bağlı olarak granüllerin özelliklerinde 14’ncü saat kodlu denemenin az da olsa daha ince granül boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Az miktarda olan bu değişiklik dışında tane boyutunun granül özelliklerine olan etkisi gözlenmemiştir.

Standart, 6’ncı saat ve 14’ncü saat kodlu granüllere ait geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 5.33–5.35’de gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü üzere bütün granüller keskin köşelere ve iri partikül boyutuna sahip plastik olmayan mineraller (kuvars ve feldspat) içermektedir. Bu partiküller daha gri görünen ve matrisi oluşturan kil mineralleri arasında dağılmıştır. Beyaz renkte olan partiküller ise kompozisyonda bulunan demir ve titanyum partiküllerini temsil etmektedir. Bunun yanı sıra granüllerin yüzey kısımları kil minerallerinden oluşan ince bir tabakaya sahiptir. Bu durum granülün iç kısmı ile yüzey kısmı arasında konsantrasyon farkına neden olmaktadır. Bu oluşumun nedeni ince partiküllerin kurutma sırasında yüzeye olan göçlerinden dolayıdır. Bazı granüllerin orta kısımlarında boşlukların olduğu görülmektedir, bu boşluklar çamur damlası içerisindeki katı konsantrasyonun miktarına bağlıdır. Yüksek katı konsantrasyonuna sahip çamur damlalarından oluşan granüller daha küçük boşluğa sahiptir. Bu boşluklar yine damlaların sıcaklıkla karşılaşması ile birlikte damla içerisindeki katı partiküllerin yüzeye doğru göçlerinden kaynaklanmaktadır. Granüllerin düzensiz şekle sahip olması suyun buharlaşması sırasında meydana gelen çekmeler ve gerilimlerden kaynaklanmaktadır. Benzer görüntüler daha önceki çalışmalarda yer almaktadır [124].

Özellikle standart ve 14’ncü saat kodlu bünyelere ait düşük büyütme fotoğraflar karşılaştırıldığında, 14’ncü saat kodlu granüller içerisinde yer alan iri tane boyutuna sahip partiküllerin (kuvars ve feldspat partiküllerinin) boyutları standart granüllerdekine oranla daha küçüktür. Bu sonuç daha önce verilen tane boyut ve dağılım ölçümlerinde elde edilen sonuçları desteklemektedir.

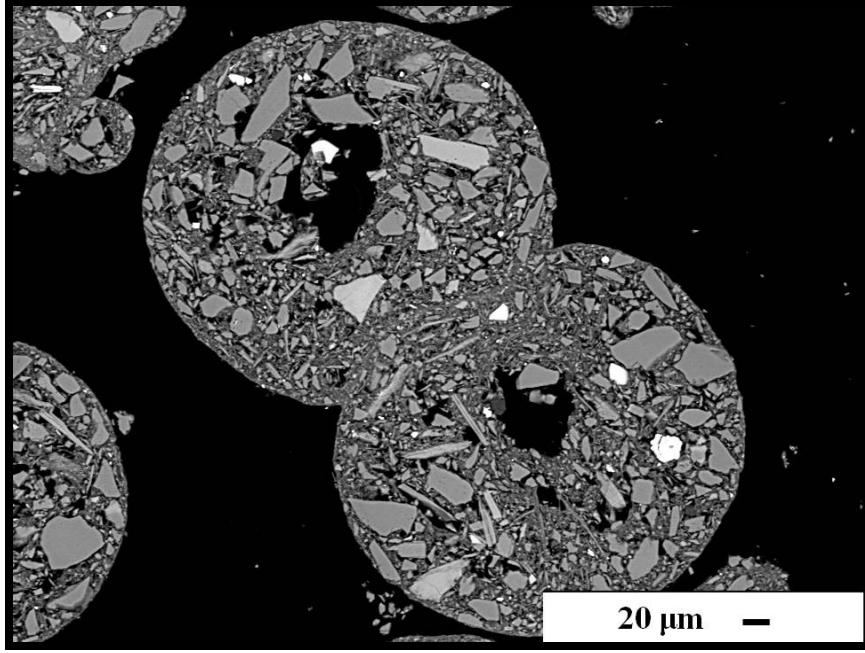


(a)

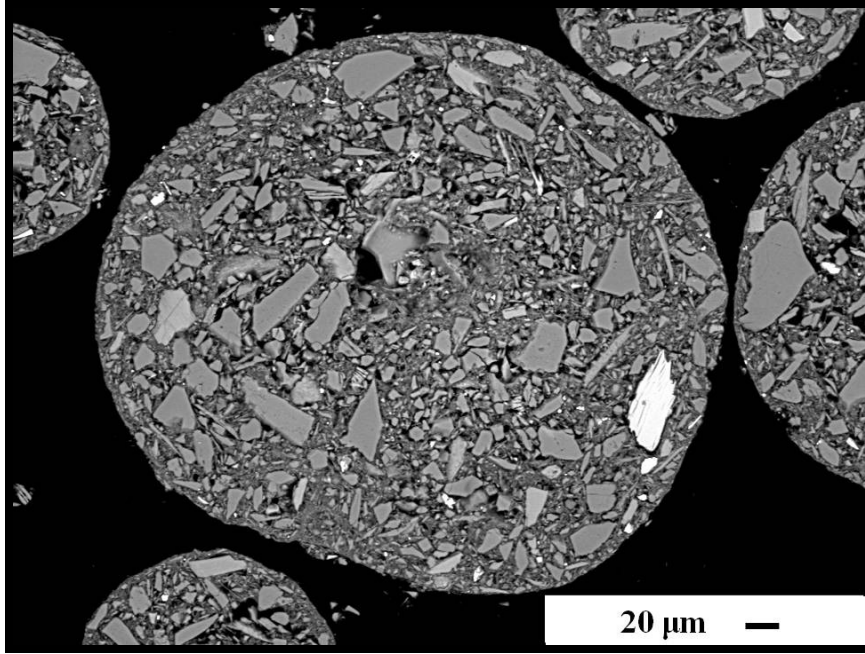


(b)

Şekil 5.33. Bilyeli değirmende 14 saat öğütme sonucu elde edilen çamurdan oluşturulmuş granüllere ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a): 350 büyütme ve (b): 700 büyütme

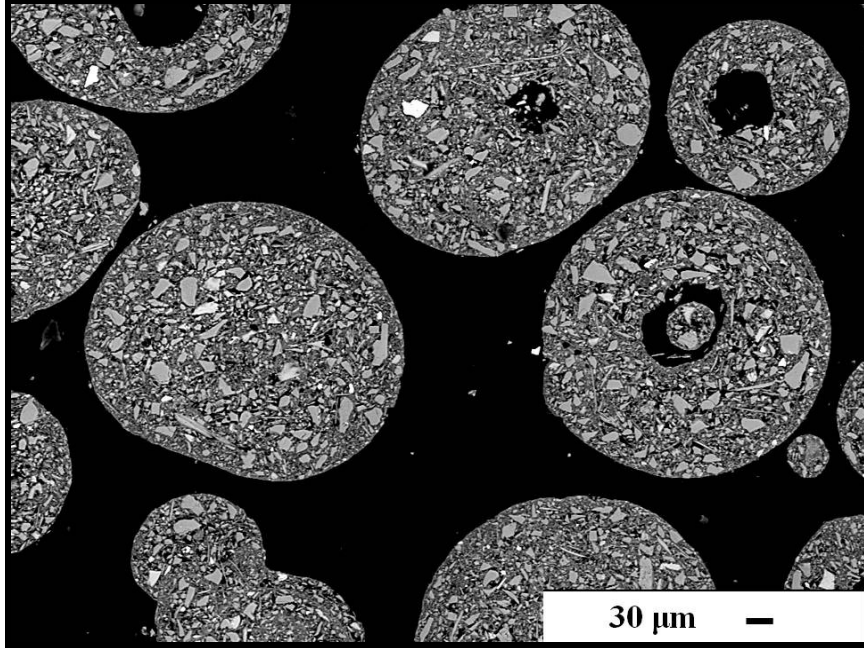


(a)

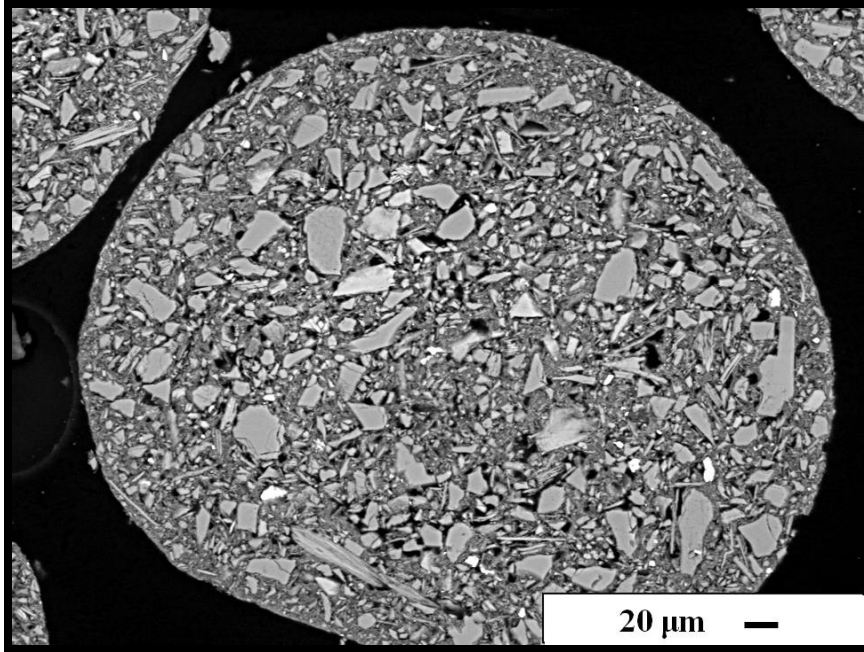


(b)

Şekil 5.34. Bilyeli değirmenden 6'ncı saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda elde edilen çamurdan oluşturulmuş granüllere ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a): 500 büyütme ve (b): 600 büyütme



(a)



(b)

Şekil 5.35. Bilyeli değirmenden 14'ncü saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda elde edilen çamurdan oluşturulmuş granüllere ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a): 300 büyütme ve (b): 700 büyütme

verilen değerlendirildiğinde, kombine öğütme sistemi (süreksiz bilyeli değirmen + atritör değirmen) kullanılarak oluşturulan porselen karo bünyelerinin standart bünye olarak kabul edilen süreksiz bilyeli değirmen kullanılarak oluşturulan bünyelere oranla daha iyi teknolojik özelliklere sahip olduğu görülmektedir. Kombine sistem ile oluşturulan bünyeler standart bünyeye oranla daha yüksek pişme küçülmesi, yığınsal yoğunluk, kırılma mukavemeti ve elastik modülü, daha düşük su emme ve porozite değerlerine sahiptir.

Çizelge 5.24. Süreksiz bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınıp atritör değirmende öğütülerek hazırlanan çamurlardan oluşturulan porselen karo bünyelerine ve standart porselen karo bünyesine ait teknolojik özellikler

Özellik		Standart	5.5'nci saat	6'ncı saat	14'ncü saat
Ham Yoğunluk (g/cm ³)		2,15	2,16	2,16	2,15
Kuru Mukavemet (N/mm ²)		1,6 ± 0,06	1,58 ± 0,13	1,62 ± 0,08	1,62 ± 0,09
Pişme Küçülmesi (%)		7,4 ± 0,18	7,6 ± 0,03	7,9 ± 0,06	8,5 ± 0,16
Su Emme (%)		0,30 ± 0,02	0,22 ± 0,04	0,16 ± 0,02	0,09 ± 0,01
Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)		2,38 ± 0,01	2,38	2,39 ± 0,01	2,40 ± 0,01
Teorik Yoğunluk (g/cm ³)		2,53 ± 0,01	2,53 ± 0,01	2,53 ± 0,01	2,54 ± 0,01
Açık Porozite (%)		0,45 ±0,02	0,39 ±0,03	0,21 ±0,09	0,13 ±0,03
Kapalı Porozite (%)		5,47 ±0,01	5,53 ±0,01	5,32 ±0,01	5,38 ±0,01
Kırılma Mukavemeti (N/mm ²)		52,22 ± 2,34	57,34 ± 1,28	64,19 ± 2,59	72,66 ± 2,11
Elastik Modülü (GPa)		63,7 ±1,55	64,97 ±2,03	74,36 ±2,7	82,45 ±3,02
Renk Özellikleri	<i>L</i> * (Beyazlık)	55,10	52,87	52,63	52,13
	<i>a</i> * (+ kırmızı, - yeşil)	3,42	3,57	4,12	4,43
	<i>b</i> *(+ sarı, - mavi)	9,96	9,26	9,16	9,03

5.5.4.1. Ham yoğunluk

Seramik karo üretiminde ham bünye yoğunluğu ürünlerin şekillendirme sonrası kuru mukavemet, pişme sonrası mekanik mukavemet ve pişme küçülmesi değerlerini doğrudan etkilemektedir [126, 127]. Karo üretiminde hazırlanan granüllerin nem miktarı, boyut dağılımları ve şekillendirme yöntemi şekillendirme sonrası ham bünyenin porozite, dolayısıyla yoğunluk değerini etkilemektedir [36, 51, 52, 128]. Artan pres basıncı ve granüllerin nem miktarı ile bünyelerin ham yoğunluk değerleri artmaktadır [128, 129]. Nemli granüllerin daha kuru granüllere oranla presleme sırasında elasto-plastik davranışı artırmasından dolayı partiküller ve/veya aglomeralar arasında temas yüzeyi artmakta ve bünyelerin ham yoğunluk değerleri yükselmektedir. İnce boyut dağılımına sahip olan granüllerden oluşturulan bünyelerde de paketlemenin daha yüksek olduğu görülmüştür [130]. Yüksek ham yoğunluğa sahip bünyelerin su emme ve pişme küçülmesi değerleri daha düşüktür [126, 127].

Verilen bilgilerden anlaşılaçağı üzere bünyelerin ham yoğunlukları granül özelliklerinden ve presleme basıncından etkilenmektedir. Üretim denemeleri sürecinde hazırlanan, farklı tane boyut ve dağılımına sahip çamurlardan oluşturulan, granüllerin tane boyut dağılımları ve nem değerleri arasında dikkat çekici bir fark bulunmamaktadır (Çizelge 5.23). Bunun yanı sıra bünyeler aynı pres ve pres basıncında şekillendirildiklerinden dolayı bünyelerin ham yoğunluk değerleri birbirine yakın çıkmıştır (Çizelge 5.24).

5.5.4.2. Kuru mukavemet

Seramik karo üretiminde bünyelerin sahip olması gereken önemli özelliklerden bir tanesi ham, kuru mukavemet değeridir. Bünyeler pişirme işlemi öncesinde bantlarda taşınırken, sır ve dekor hatlarında maruz kaldıkları gerilimlere karşı dayanıklı olmalıdır. Ham bünyelerde pişirme öncesinde meydana gelen ve gözle görülmeyen hatalar pişirme sonrası bünyelerin mekanik mukavemetini kötü yönde etkileyerek kendini gösterebilmektedir. Bu yüzden şekillendirme süreci sonrasında belirlenen kuru mukavemet değeri ham

bünyelerin preslenme davranışının yanında sırlama ve dekor hattında bünyelerin sahip olmaları gereken performanslarını ölçme açısından da çok önemlidir. Ayrıca, kuru mukavemet ölçümü presleme aşaması da dahil o noktaya kadar sürecin çalışmasını da kontrol etmektedir [29, 129–132]. Bir önceki bölüm de bahsedildiği üzere bünyelerin ham yoğunlukları kuru mukavemet değerlerini etkilemektedir. Üretim denemeleri aşamasında oluşturulan porselen karo bünyeleri ham yoğunluk değerlerine bağlı olarak benzer kuru mukavemet değerlerine sahiptir (Çizelge 5.24).

5.5.4.3. Pişme küçülmesi ve su emme

Pişme küçülmesi ve su emme değerleri sabit üretim koşulları altında seramik üretimi için kontrol parametrelerini oluşturmaktadır. Çekme kontrolü nihai ürünün boyut kontrolünde kullanılan en yaygın yöntemdir. Nihai ürünlerin su emme ve teknik özellikleri çekme davranışları ile ilişkilendirilebilmektedir. Sinterleme sırasında ürünlerin başarılı bir şekilde pişirilmesi ürünün su emme ve çekme değerlerinin kontrol edilmesiyle sağlanmaktadır [34, 56].

Ürünlerin çekme özelliklerine birçok faktör etki etmektedir. Bunlardan en önemli olanlar kompozisyonu oluşturan hammaddelerin kimyasal ve minerolojik yapıları ve bunların karışım oranları, tane boyut dağılımları, presleme koşulları ve pişirme rejimidir. Literatürde bu parametrelerin etkilerini inceleyen çalışmalar bulunmaktadır [56, 57]. Pişirme sırasında oluşan camsı faz miktarı ve pişirme rejimi (sıcaklık ve süre) bünyelerin çekme davranışlarını etkilemektedir. Oluşan sıvı faz bünye içindeki katı partiküllerin etrafını sarar ve kapiler etki ile birlikte bünye içindeki boşlukları doldurur. Bunun sonucunda bünyede çekme ve yoğunlaşma olmaktadır [50, 56].

Bünyelerin pişirme sonrası çekme ve su emme davranışları etkileyen parametrelerden bünye kompozisyonu, presleme koşulları ve pişirme rejimleri yapılmış olan denemelerde sabit tutulmuştur. Ürünlerin granül özellikleri ve ham yoğunlukları da yakın değerlere sahiptir. Farklılık gösteren tek parametre bünyeleri oluşturan çamurların tane boyut ve dağılımlarıdır. Tane boyut dağılımının incelenmesi ile birlikte oluşturulan bünyelerin pişme sonrası küçülme

değerleri artmış ve su emme değerleri düşmüştür (Çizelge 5.24). Kompozisyonu oluşturan partiküllerin tane boyutları düşürülerek tanelerin daha reaktif olmaları sağlanmıştır. Buna bağlı olarak bünyelerin sinterleme davranışları gelişmiş ve daha fazla yoğunlaşmışlardır. Benzer davranışlar daha önceki çalışmalarda gözlenmiştir [87, 88]. Bünyelerin ham yoğunluk değerleri birbirine yakın iken pişme küçülmesi değerleri farklı çıkmıştır. Aynı kompozisyona sahip, aynı fırın rejiminde pişirilmiş bu bünyelerin pişme küçülmesi değerlerindeki farkın temel sebebi tane boyutudur. İnce tane boyut ve dağılımına sahip çamurlardan oluşturulan ham bünyelerde bulunan porların daha küçük boyutlarda olduğu ve bunların pişirim sırasında bünyeden daha kolay uzaklaştırıldığı düşünülmektedir. Literatürde bunu destekleyen çalışmalar yer almaktadır [3, 52, 134].

5.5.4.4. Yoğunluk ve porozite

Kombine öğütme sistemi kullanılarak oluşturulan farklı tane boyut ve dağılımına sahip bünyelerin yığinsal yoğunluk değerleri tane boyutunun düşük olduğu bünyelerde artmış porozite değerleri düşmüştür (Çizelge 5.24). Yoğunluk bünyelerin yoğunlaşma davranışını belirlemede yardımcı olan önemli bir fiziksel özelliktir. Porozite düştükçe bünyelerin çekmeleri ve yoğunlukları artmıştır. Bünyelerin çekme miktarlarına bağlı olarak porozite ve yoğunluk değerlerindeki değişimi gösteren çalışmalar literatürde yer almaktadır [38, 135]. Bir önceki bölümde bahsedilen bünyelere ait pişme küçülmesi davranışları bu bölümde yoğunluk değerlerindeki değişimi desteklemektedir. Bünyelerin kapalı porozite miktarları açık porozite miktarlarından fazladır. Bunun nedeni bünyelerde oluşan kapalı porozitelerin pişirim sırasında elimine edilememesidir. İnce tane boyutuna sahip porselen karo bünyelerinde porozite değerinin azaldığı literatürde bulunan çalışmalarda yer almaktadır [3, 52, 134]. Ayrıca, tane boyutunun düşmesi ile bünyelerin açık porozite değerlerindeki düşüş bünyelerin su emme değerlerindeki düşüşün bir nedenidir. Bünyelerin su emme davranışları açık porozite miktarlarına bağlı olarak değişmektedir. Su emmenin azalması ve sıfıra ulaşması açık porozitenin azaldığını ve sıfıra ulaştığını göstermektedir [8, 56].

5.5.4.5. Kırılma mukavemeti

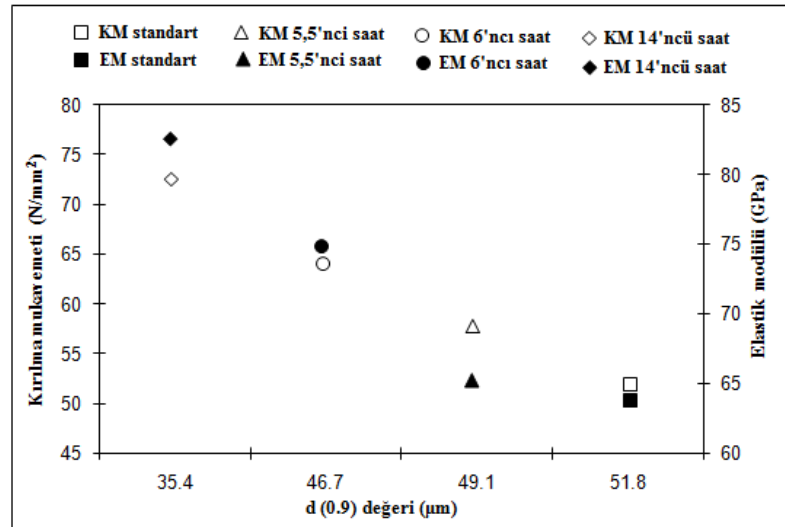
Bölüm 2.4'te belirtildiği üzere porselen bünyelerin kırılma mukavemeti değerleri bünye mikroyapısında bulunan kalıntı kuvars miktarı ve boyutu, porozite miktarı, şekli ve boyutu ve müllit kristallerinin boyut ve miktarından etkilenmektedir. Çizelge 5.24'te verilen sonuçları değerlendirdiğimizde ince tane boyut ve dağılımına sahip olan bünyelerde porozite azalmış, yığınsal yoğunluk değerleri artmıştır. Bu değerlere bağlı olarak bünyelerin kırılma mukavemeti değerleri de artmıştır. Özellikle tane boyut ve dağılımı en düşük olan 14'ncü saat kodlu bünye standart bünyeye oranla yaklaşık % 40 daha fazla kırılma mukavemeti göstermektedir. Bu bünyelerin kapalı porozite değerlerine bakıldığında ise bu etkiyi yaratacak değişikliğin olmadığı görülmektedir. Dolayısıyla tane boyutunun düşürülmesi ile bünyedeki kalıntı kuvars tanelerinin boyutlarının ve/veya miktarının düşürüldüğü ve buna bağlı olarak kırılma mukavemeti değerlerinde artış sağlandığı düşünülmektedir. Bunun nedeni soğutma esnasında daha küçük tane boyutuna sahip kuvars içeren bünyelerde β -kuvars α -kuvars polimorfik dönüşümü kaynaklı mikroçatlakların daha küçük ve az miktarda olmasıdır. Literatürde kompozisyonda yer alan kuvars tane boyutunun başlangıç boyutunun düşürülmesi ile bünyelerin mekanik özelliklerinin arttığını gösteren çalışmalar bulunmaktadır [40, 58, 59, 72, 73, 75–77]. Aynı şekilde standart bünye ile hemen hemen aynı kapalı porozite değerine sahip 6'ncı saat kodlu bünyede standart bünyeden daha yüksek kırılma mukavemeti değerine sahiptir.

5.5.4.6. Elastik modülü

Çalışma sırasında bünyelerin elastik modülleri tahribatsız ultrasonik yöntem kullanılarak ölçülmüştür. Bu yöntem ile malzemelerin elastik özellikleri boyuna ve enine dalgaların yayılma hızları ölçülerek belirlenebilmektedir. Malzemede yer alan hatalar boşluklar, kalıntı gerilmeler ve bunların malzeme içerisindeki dağılımı dalgaların yayılma hızlarını etkilemektedir. İlerleme hızındaki değişmelerin gerilme değerleri ile doğru orantılı olduğu saptanmıştır

[136]. Porselen bünyelerde yer alan porozite, kuvars kaynaklı çatlak ve kalıntı gerilimlerin oluşumu ve bunların elastik modülü üzerine etkileri daha önceki bölümlerde (Bölüm 2.3 ve 2.4) açıklanmıştır.

Çizelge 5.24’ te verilen elastik modülü değerleri tıpkı kırılma mukavemeti değerleri gibi tane boyutunun düşük olduğu bünyelerde yüksek çıkmıştır. Tane boyutunun azalması ile birlikte kırılma mukavemeti ve elastik modülü değerleri doğrusal bir artış sergilemektedir (Şekil 5.37). Bünyelerin mukavemet değerleri de bünye içerisinde yer alan bu tür hata ve boşluklardan etkilenmektedir. Bu sebepten dolayı daha önceki çalışmalarda da mukavemet değerleri yüksek olan bünyelerin elastik modülü değerleri de yüksek çıkmıştır [35, 137].



Şekil 5.37. Bünyeleri oluşturan çamurların d(0.9) değerine karşılık bu bünyelerin kırılma mukavemeti ve elastik modülü değerlerindeki değişim (KM: kırılma mukavemeti, EM: elastik modülü)

5.5.4.7. Renk Değerleri

Pişmiş bünyelerin beyazlığı temel olarak hammadde kompozisyonuna bağlıdır. Kompozisyonda Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi renklendirici oksitlerin yer alması pişme sonrasında bünyelerin beyazlık (L^*) değerlerini düşürür, sarılık (b^*) değerlerini artırır. FeO ’ in pişme sürecinde camsı faz içerisine girmesi bünyelerin

L^* değerlerini önemli ölçüde düşürmektedir. Bünyelerin renk değerlerine bu safsızlıkların yanı sıra pişirme sırasında oluşan kristallerin de miktarına bağlı olarak değişmektedir. Bünyede yer alan müllit ve kuvars kristal fazlarının miktarının artmasıyla birlikte bünyelerin beyazlık değerleri artmakta sarılık değerleri düşmektedir. Çünkü kristal fazlar bünyelere opaklık kazandırmaktadır. Müllit kristallerinin boyutları kalıntı kuvars tanelerinden daha küçük olduğu için beyazlığa (opaklığa) etkisi daha fazladır [52]. Daha önce yapılan çalışmalarda, pişirme sıcaklıklarının artması sonucu vitrifikasyon artmış ve kompozisyonu oluşturan hammaddelerde bulunan Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi rengi etkileyen oksitlerin etkileri yükselmiştir. Buna bağlı olarak bünyelerin L^* değerleri düşmüştür [31].

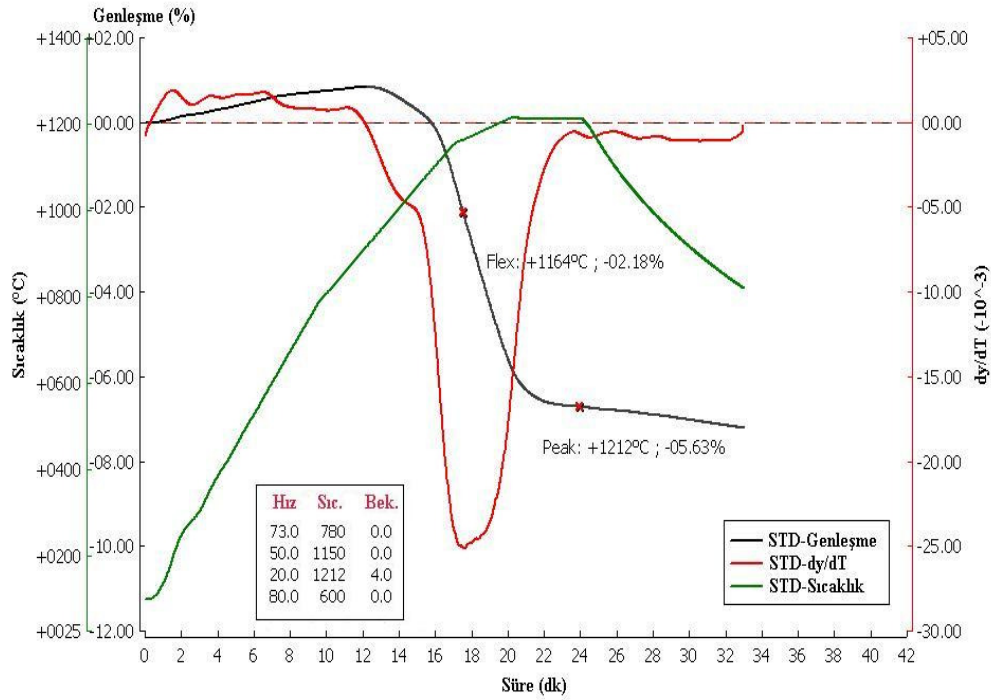
Aynı kompozisyona sahip ve aynı fırın rejiminde pişirilmiş olan bünyelerin L^* değerleri azalan tane boyutuyla birlikte düşmektedir. Bunun nedeni olarak, tane boyutunun azalması ile bünyelerin vitrifikasyon derecesindeki artış ve kompozisyonda yer alan Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi rengi etkileyen oksitlerin etkileri verilebilir.

5.5.5. Sinterleme davranışları

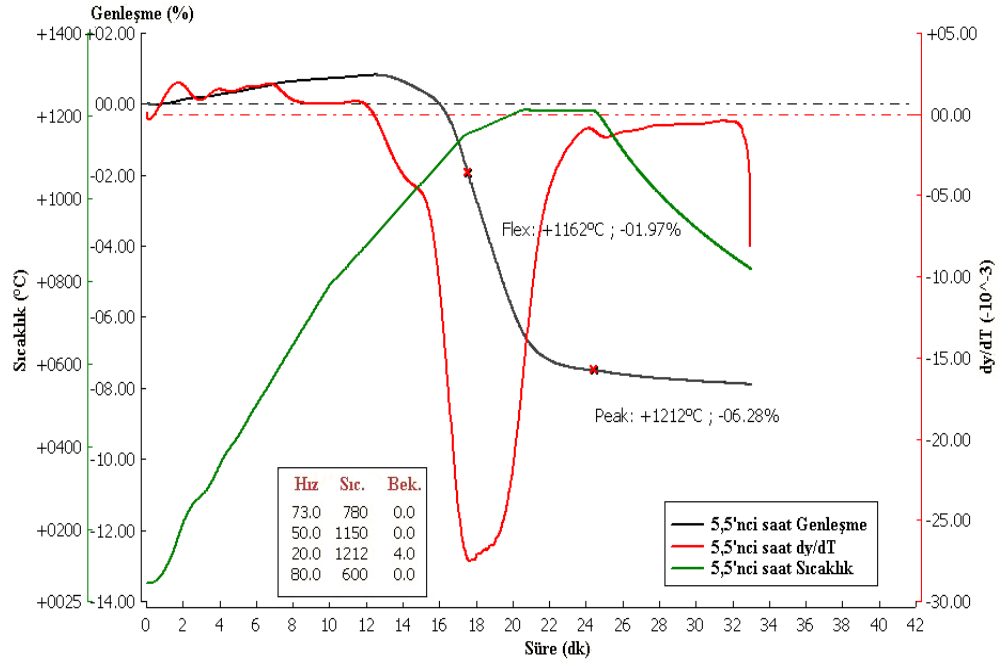
Üretim denemeleri sürecinde hazırlanan bünyelerin sinterleme davranışları çift kameralı optik mikroskopta incelenmiştir (Şekil 5.38–5.41). Ölçümler tepe sıcaklığı 1212°C , tepe sıcaklığında 4 dakika bekleyerek, toplam pişirim süresi 32 dakika olan fırın rejimi uygulanarak yapılmıştır.

Porselen bünyelerin sinterleme davranışları ile ilgili Bölüm 2.2’de detaylı bilgi verilmiştir. Elde edilen dilatometre eğrilerinden de görüldüğü üzere kombine öğütme sistemi ile oluşturulan porselen karo bünyeleri süreksiz bilyeli değirmenle oluşturulan standart porselen karo bünyesine göre daha fazla çekme davranışı göstermişlerdir. Bünyelerin göstermiş oldukları çekme davranışları Çizelge 5.24’te verilen pişme küçülmesi davranışlarını desteklemektedir. Laboratuvar ölçekli denemelerde olduğu gibi sıcaklık artışı ile birlikte bünyelerin genleşmesi yaklaşık 900°C ’ye kadar artmakta ve en yüksek değerine ulaşmaktadır. Yaklaşık 575°C ’deki ani artış ise α – β kuvars dönüşümünden kaynaklanmaktadır. 950°C ’den sonra bünyelerde sıvı faz oluşumu ile birlikte çekme aynı zamanda sinterleme

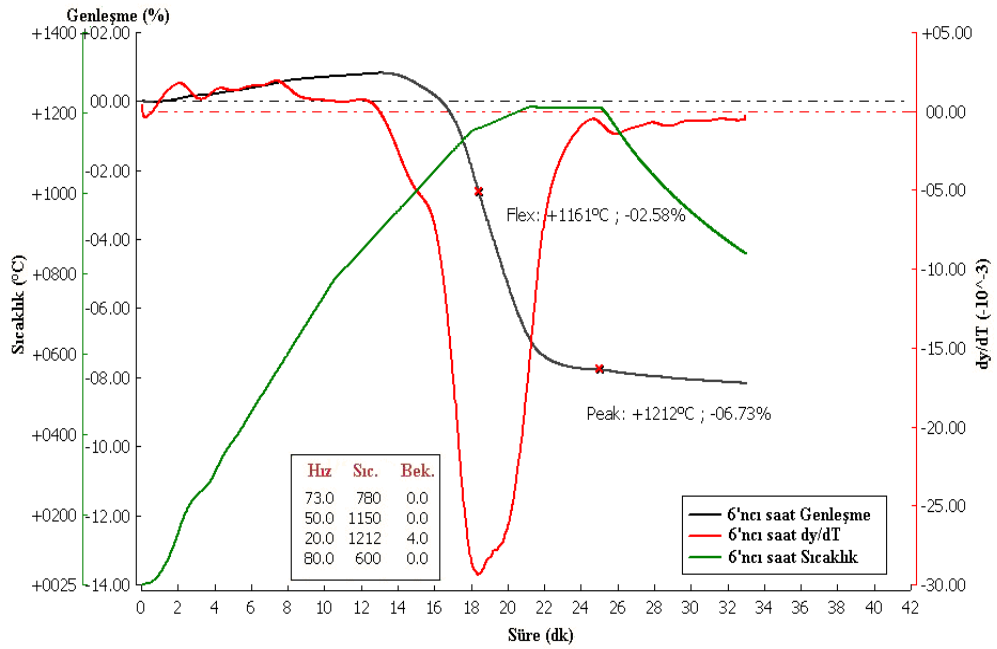
başlamıştır. Bünyeler tepe sıcaklığında beklerken yoğunlaşmalarını tamamlamışlardır. Bünyelerin hiç birinde por kabalaşmasını ifade eden tekrar genleşme olayı (bloating) olmamıştır. Literatürde yer alan çalışmalarda benzer davranışlar gözlemlenmiştir [56,135]. Genleşme eğrilerinin türevleri bünyelerin sinterleme hızları hakkında bilgi vermektedir. Standart bünyeye oranla daha ince tane boyutuna sahip bünyeler (kombine sistemle oluşturulan) daha düşük sıcaklıklarda en yüksek yoğunlaşma hızına ulaşmışlardır. Tane boyutunun azalması sonucunda bünyelerin sinterleme hızları artmış ve daha fazla küçülme gerçekleşmiştir. Bunun yanı sıra özellikle 14'ncü saat kodlu bünye ince tane boyut dağılımının etkisiyle diğer bünyelere oranla daha önce yoğunlaşmaya başlamıştır. Sinterleme sırasında oluşan sıvı fazın miktarı ve kompozisyonu öğütme derecesine ve hammaddelerin kimyasal kompozisyonlarına bağlıdır. İnce öğütme ve iyi karıştırma camsı fazın oluşum sıcaklığını düşürmektedir [51].



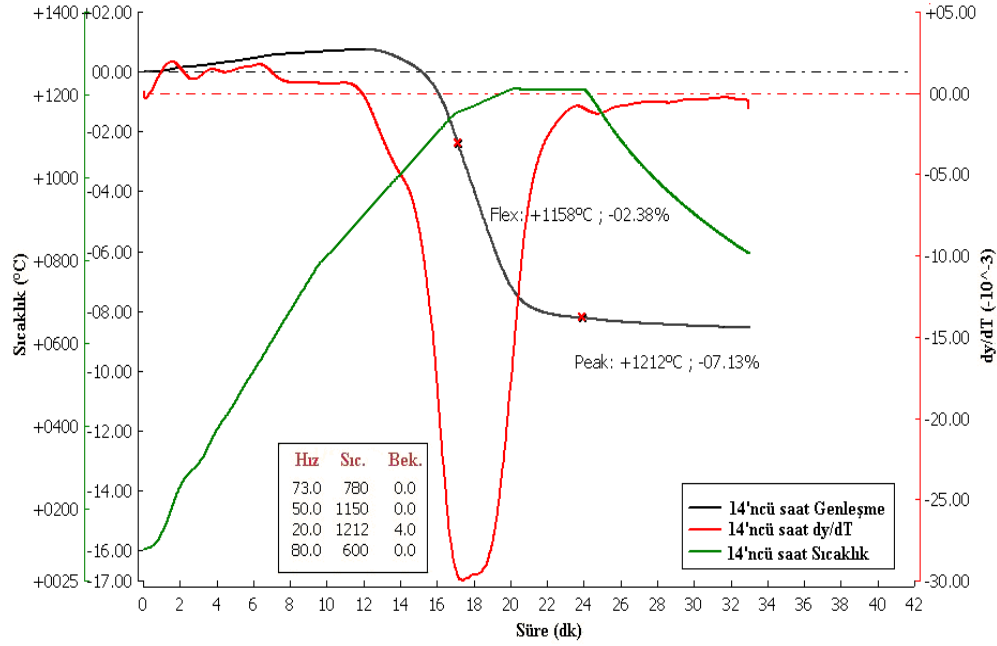
Şekil 5.38. Bilyeli değirmende 14 saat öğütme sonucu elde edilen çamurdan oluşturulmuş standart porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrisi



Şekil 5.39. Bilyeli değirmenden 5,5'nci saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrisi



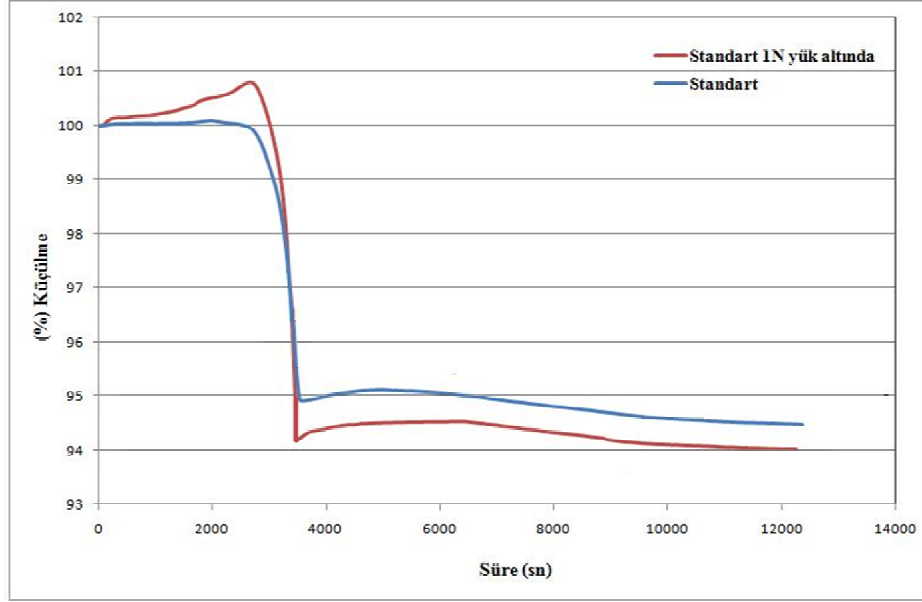
Şekil 5.40. Bilyeli değirmenden 6'nci saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrisi



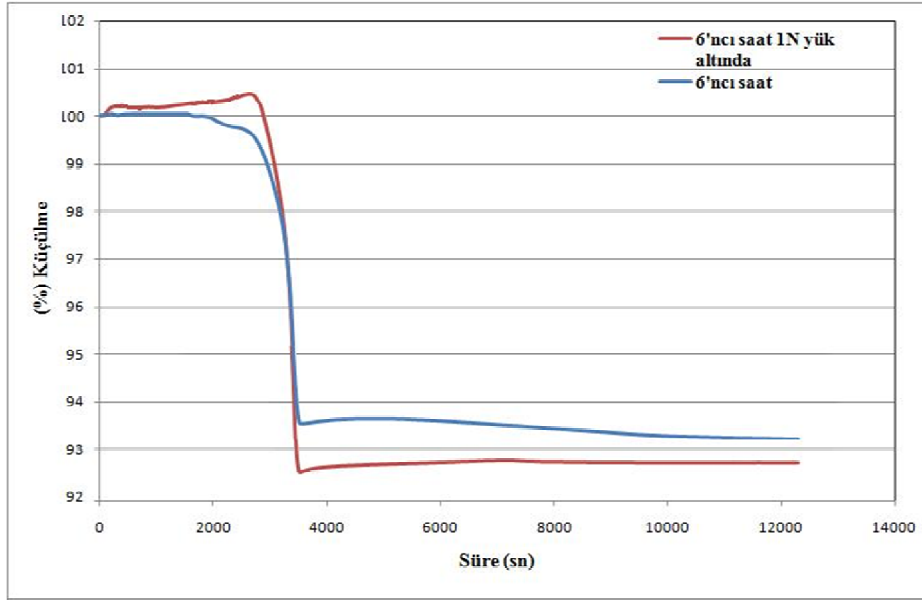
Şekil 5.41. Bilyeli değirmenden 14'ncü saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrisi

Üretim denemeleri sürecinde hazırlanan STD, 6'ncı saat ve 14'ncü saat kodlu bünyelerin pişirme sırasındaki boyutsal değişimleri termomekanik analiz (TMA) cihazı kullanarak incelenmiştir (Şekil 5.42–5.44). Ölçümler 20°C/dk hız ile 1200°C'ye çıkılarak gerçekleştirilmiştir.

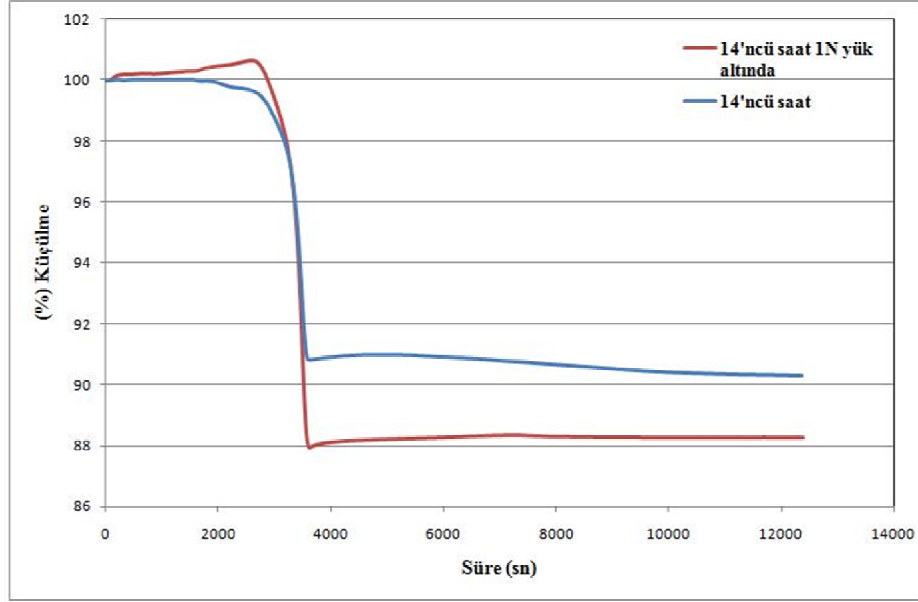
TMA eğrilerinden de görüldüğü üzere tane boyutu düştükçe bünyelerin pişme küçülmesi değerleri artmaktadır. Bünyelerin sıcaklık karşısında göstermiş oldukları küçülme davranışlarını destekleyen benzer sonuçlar optik dilatometre sonuçlarında da (Şekil 5.38–5.41) elde edilmiştir. TMA analizlerinden elde edilmiş olan diğer önemli bir veride bünyelerin yük altında göstermiş oldukları küçülme değerleridir. Tane boyutunun incilmesi ile bünyeler aynı yük altında daha fazla küçülmüşlerdir. Bünyelerin yük altında gösterdikleri boyutsal değişim ile yük uygulanmadan gösterdikleri boyutsal değişim arasındaki fark düşük tane boyutuna sahip bünyelerde daha fazladır. Tane boyutuna bağlı olarak pişirim sırasında oluşan sıvı fazın miktarındaki ve viskozite değerindeki değişimin bahsedilen boyutsal değişimdeki farka neden olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5.42. Bilyeli değirmende 14 saat öğütme sonucu elde edilen çamurdan oluşturulmuş standart porselen karo bünyesine ait TMA analizi ile elde edilmiş zamana karşı küçülme eğrisi



Şekil 5.43. Bilyeli değirmenden 6'nci saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait TMA analizi ile elde edilmiş zamana karşı küçülme eğrisi



Şekil 5.44. Bilyeli değirmenden 14'ncü saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait TMA analizi ile elde edilmiş zamana karşı küçülme eğrisi

TMA analizleri sonucunda bünyelerin 1200°C'deki uygulanan yük karşısında göstermiş oldukları boyutsal değişim hızlarının belirlenmesi ile hesaplanan viskozite değerleri Çizelge 5.25'te verilmiştir. Bünyelerin 1200°C'deki viskozite değerleri tane boyutunun incilmesi ile birlikte azalmaktadır.

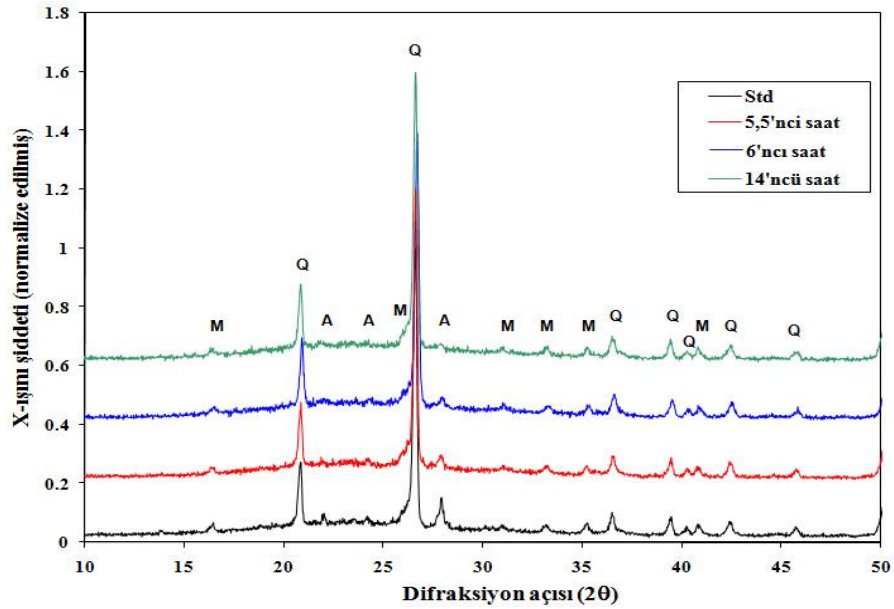
Düşük tane boyutuna sahip bünyelerin yük altında göstermiş oldukları boyutsal değişimdeki artışın nedeni viskozitede meydana gelen azalmadır. Bunun yanı sıra tane boyutunun incilmesi ile bünyelerdeki camsı faz miktarının arttığını gösteren sonuçlar Bölüm 5.5.8'de bulunmuştur. Pişirim sırasında tane boyutuna bağlı olarak bünyelerde oluşan sıvı faz miktarının artması ve sıvı fazın viskozite değerinin düşmesi yük altında bünyelerin daha iyi paketlenmesine neden olmaktadır. Böylece bünyeler tane boyutunun incilmesi ile birlikte yük altında daha fazla küçülme davranışına sahip olmaktadır. Bünyelerin küçülme değerlerine karşılık sahip oldukları viskozite değerleri daha önce yapılmış olan ve literatürde yer alan çalışmalarda bulunan sonuçlar ile benzerlik taşımaktadır [60].

Çizelge 5.25. Bilyeli değirmenden 6'ncı ve 14'ncü saatlerde alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda hazırlanan porselen karo bünyelerine ve standart porselen karo bünyesine ait 1200°C' deki viskozite değerleri

Numune	Viskozite (MPasn)
Std	5,23
6'ncı saat	4,45
14'ncü saat	2,56

5.5.6. Mineralojik faz analizi

Süreksiz bilyeli değirmen ve kombine sistem kullanılarak hazırlanan, 1212°C/32 dk fırın rejiminde pişirilen porselen karo bünyelerine ait XRD analiz sonuçları Şekil 5.45'te verilmiştir.



Şekil 5.45. Bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'nci ve 14'ncü saatlerde alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyelerine ve standart porselen karo bünyesine ait XRD analizleri (M; müllit, Q; kuvars, A; albit).

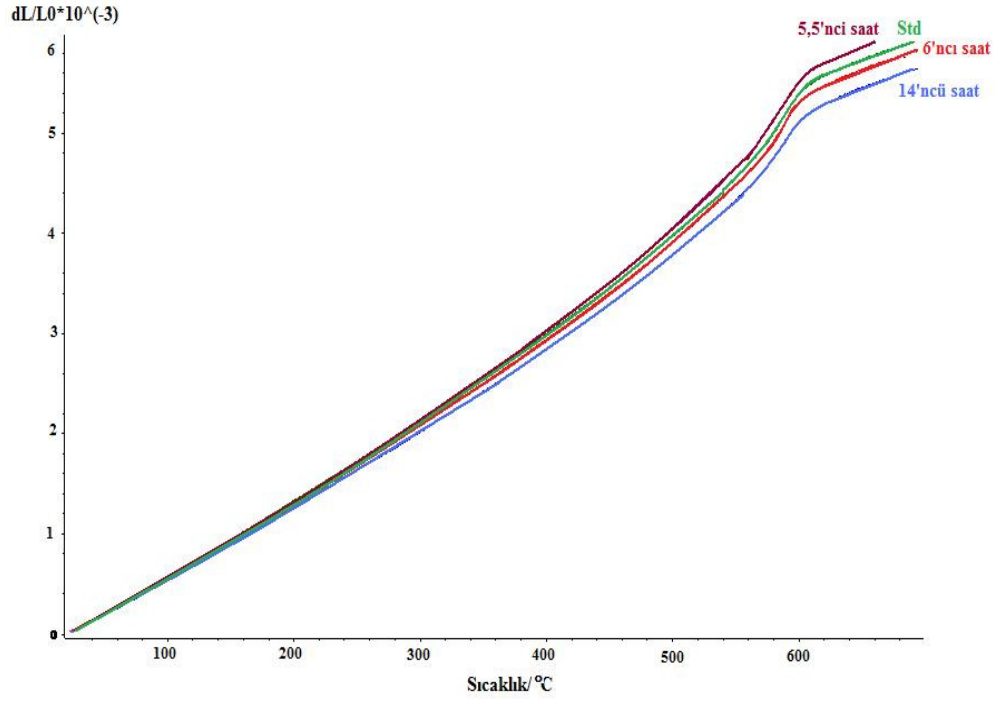
Sonuçlara göre oluşturulan bünyelerdeki temel fazlar kuvars, müllit ve albittir. Başlangıç kompozisyonunda bulunan kil mineralleri (illit ve kaolin) (Şekil 5.31) pişirme sırasında müllit kristalleri ve camı faza dönüşmüştür. Bünyeler hızlı pişirme rejiminde pişirildiklerinden dolayı yapılarında arta kalan kuvars ve albit kristalleri bulunmaktadır. Daha ince tane boyut ve dağılımına sahip çamurlarla hazırlanan bünyelerde tane boyutunun incelmeye paralel olarak albit piklerindeki azalma dikkati çekmektedir. Tane boyutunun incelmeye ile albit minerallerinin daha fazla çözünmüş, bu sebepten dolayı pik şiddetlerinde düşüş olmuştur. Dolayısı ile tane boyutunun azalması pişirme sonrası bünyede kalıntı albit miktarını etkilemektedir. Tane boyutunun düşürülmesi bünyelerde oluşan müllit kristallerinin miktarını (pik şiddetlerini) değiştirmemiştir.

5.5.7. Isıl genleşme davranışları

Süreksiz bilyeli değirmen ve kombine sistem kullanarak hazırlanan çamurlardan oluşturulan, 1212°C/32 dk fırın rejiminde pişirilen porselen karo bünyelerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ısı genleşme davranışları Şekil 5.46'da, 400°C deki ısı genleşme katsayısı değerleri Çizelge 5.26'da verilmiştir.

Bütün bünyeler kuvarsın allotropik dönüşüme uğradığı sıcaklığa kadar sıcaklık artışından dolayı genleşme davranışı göstermektedir. Bünyelerin ısı genleşme değerleri tane boyutu inceldikçe düşmektedir (Çizelge 5.26). Bünye kompozisyonunu oluşturan partiküllerin tane boyut ve dağılımı inceldikçe bünyelerdeki kuvars partiküllerinin çözünürlüğü artmakta ve kalıntı kuvars miktarına bağlı olarak değişen pik şiddeti düşmektedir (Şekil 5.47).

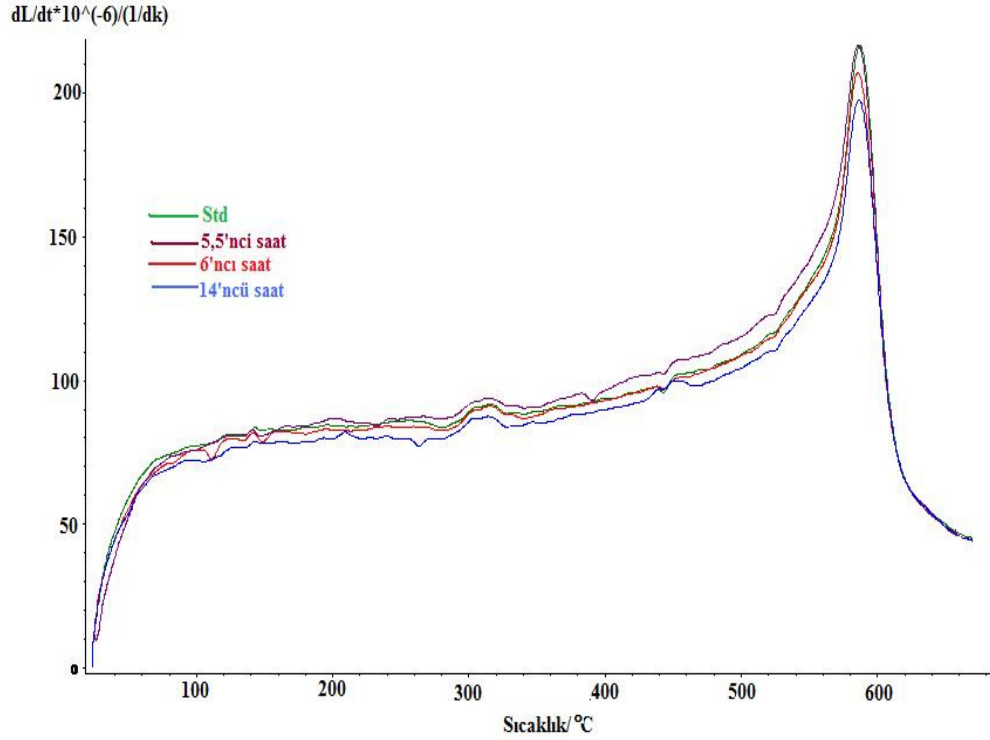
Bünye kompozisyonunda kullanılan hammaddelerin ısı genleşme katsayılarına bakıldığında en yüksek ısı genleşme katsayısına sahip olan kuvarstır. Kuvarsın kristal halindeki ısı genleşme katsayısı amorf halinden oldukça yüksektir. Bu yüzden kuvarsın çözünerek camı faz içerisine dahil olması ile bünyelerin ısı genleşme katsayıları düşmektedir [138]. Bünyelerde kullanılan kuvars tane boyutunun düşürülmesi ile pişirme sırasında kuvarsın çözünürlüğünün arttığını ve buna bağlı olarak bünyelerin ısı genleşme katsayılarında düşüş olduğunu gösteren çalışmalar literatürde yer almaktadır [40, 59, 77, 139].



Şekil 5.46. Bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'nci ve 14'ncü saatlerde alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyelerine ve standart porselen karo bünyesine ait dilatometre eğrileri

Çizelge 5.26. Bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'nci ve 14'ncü saatlerde alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda hazırlanan porselen karo bünyelerine ve standart porselen karo bünyesine ait ısı genleşme katsayı değerleri

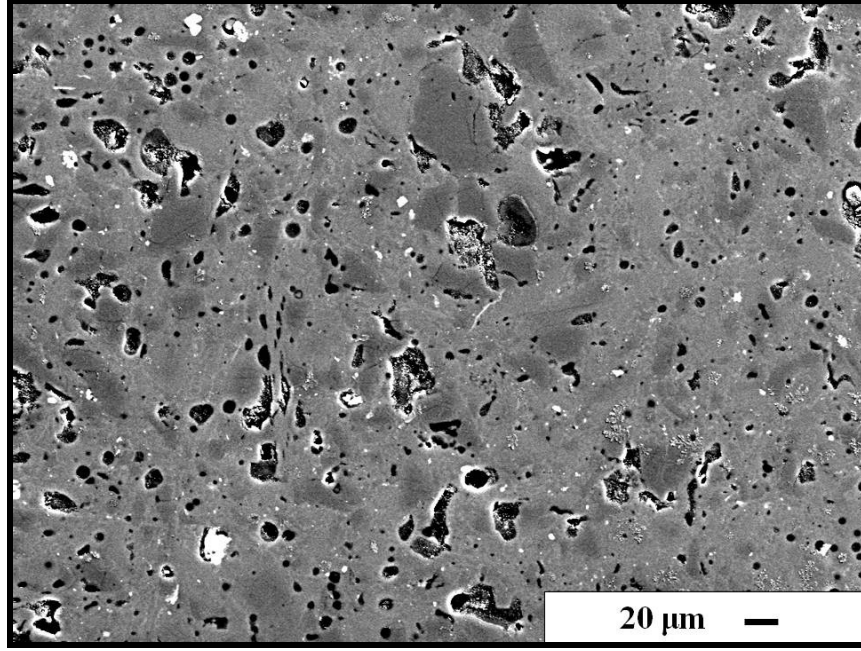
Numune	CTE, $10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (20-400 $^{\circ}\text{C}$)
Std	79
5,5'nci saat	79
6'nci saat	77.5
14'ncü saat	75



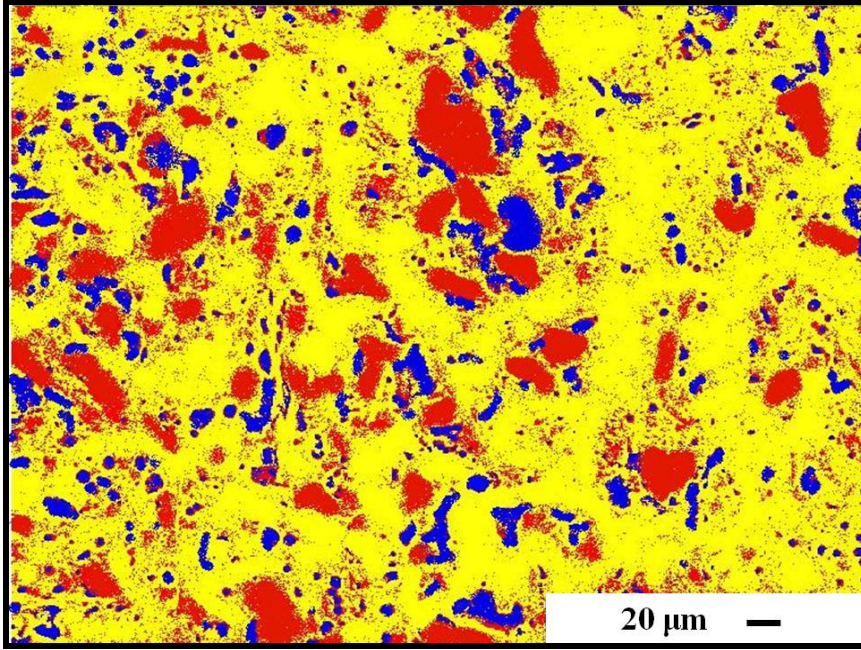
Şekil 5.47. Bilyeli değirmenden 5,5'nci, 6'nci ve 14'ncü saatlerde alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyelerine ve standart porselen karo bünyesine ait diferansiyel ısı genleşme eğrileri

5.5.8. Mikroyapı analizi

Üretim denemeleri sonunda oluşturulan porselen karo bünyelerine ait numunelerin parlatılmış yüzeylerinden alınan geri yansıyan elektron görüntüleri ve görüntü analizleri Şekil 5.48–5.51’te verilmiştir. Geri yansıyan elektron görüntülerinde ağır elementler diğer elementlere göre daha beyaz görünmektedir. Mikroyapı görüntülerinde koyu gri ton ile gözüken parçalar kuvars tanelerini, siyah renkli olanlar poroziteleri göstermektedir. Yapılan görüntü analizlerinde mavi alanlar poroziteleri, kırmızı alanlar kalıntı kuvars tanelerini ve sarı alan camsı matrisi temsil etmektedir.

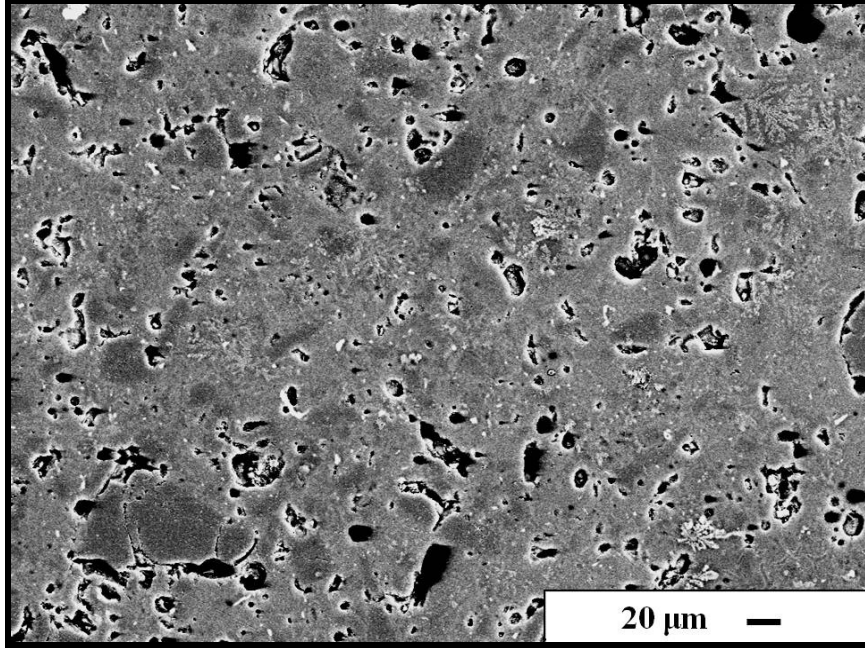


(a)

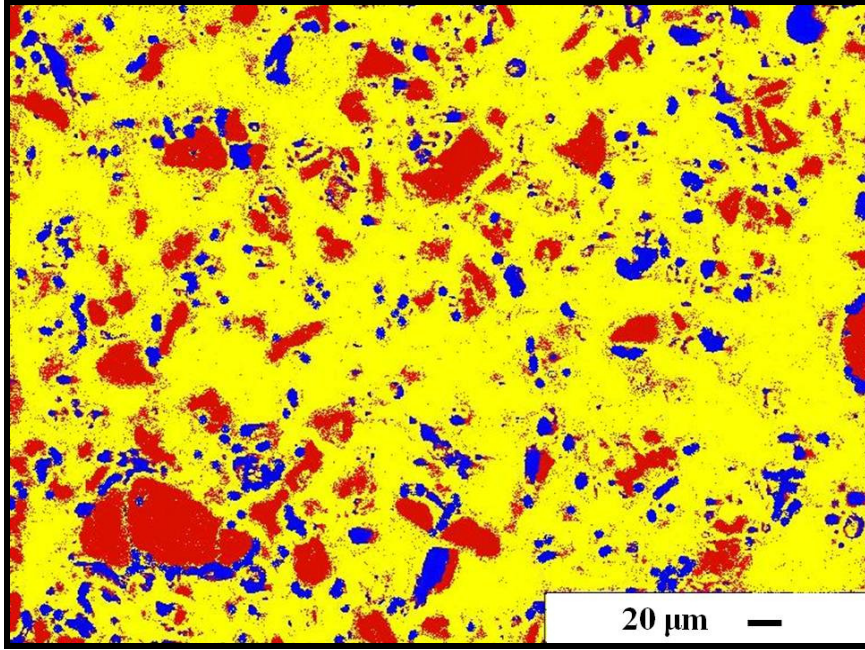


(b)

Şekil 5.48. Bilyeli değirmende 14 saat öğütme sonucu elde edilen çamurdan oluşturulmuş standart porselen karo bünyesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b)

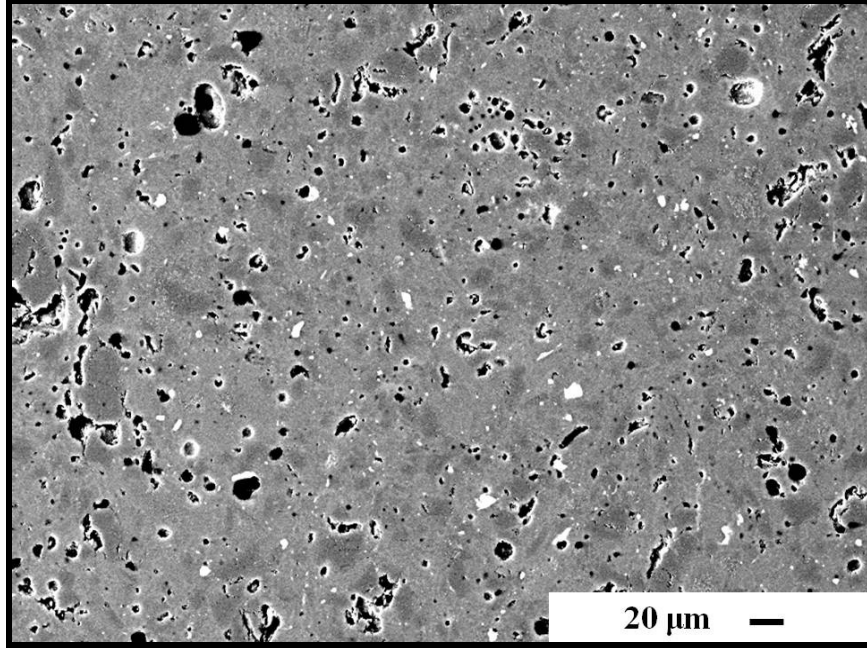


(a)

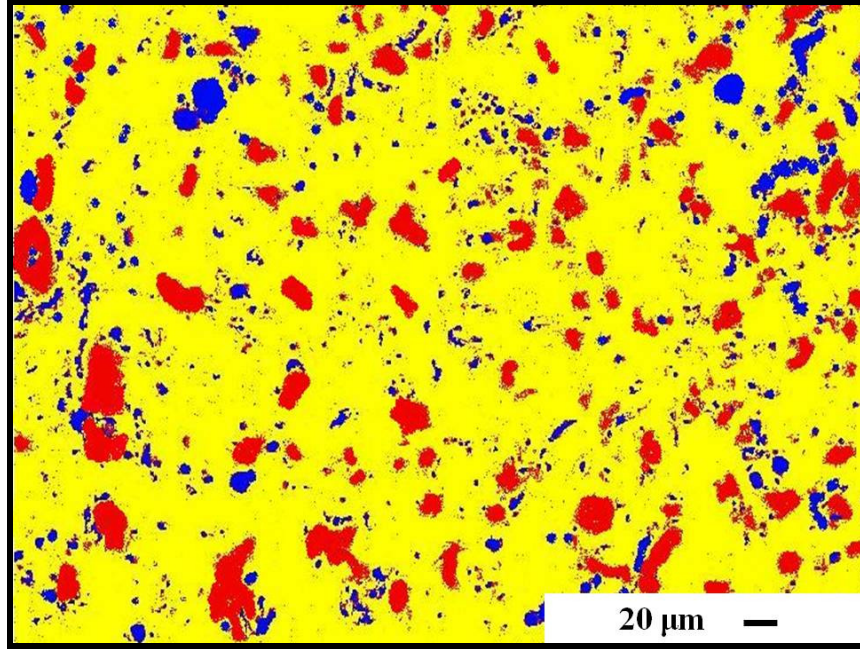


(b)

Şekil 5.49. Bilyeli değirmenden 5,5'nci saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b)

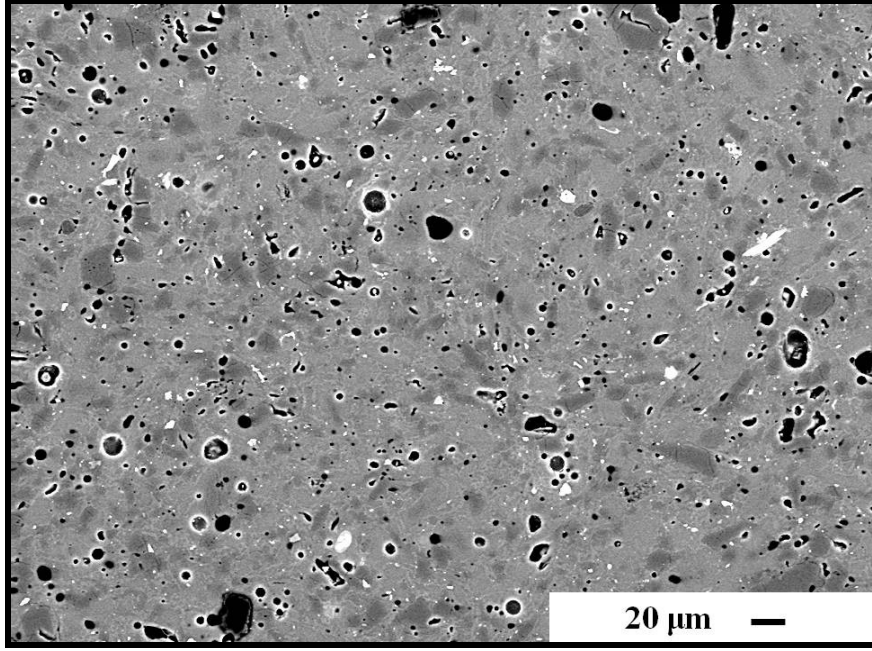


(a)

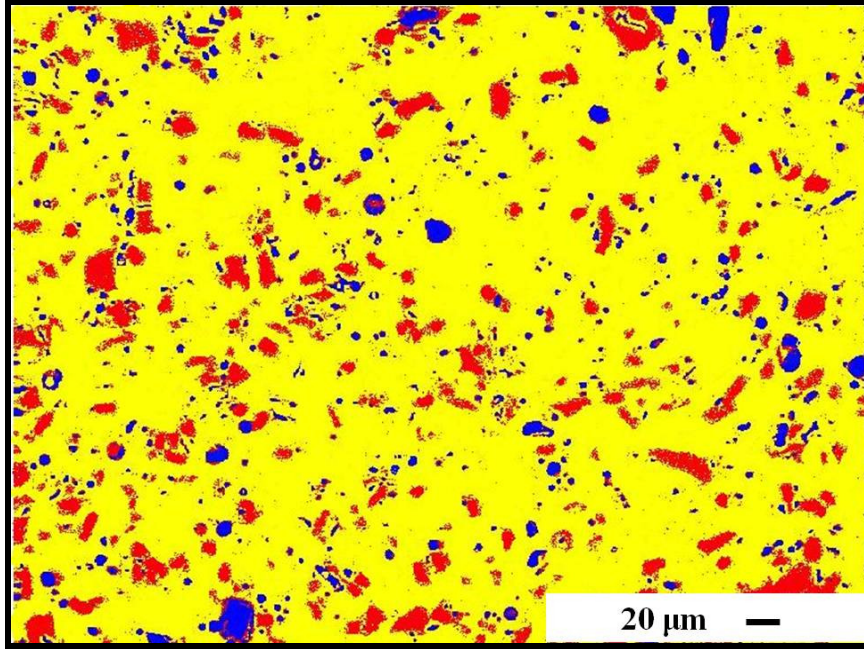


(b)

Şekil 5.50. Bilyeli değirmenden 6'ncı saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b)



(a)



(b)

Şekil 5.51. Bilyeli değirmenden 14'ncü saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b)

Pişmiş bünyelere ait mikroyapı görüntülerinde yer alan porların şekilleri, boyutları, miktarları ve kalıntı kuvars tanelerinin boyutları dikkati çeken farklar olarak göze çarpmaktadır. Bünyeleri oluşturan çamurların tane boyutları düştükçe mikroyapılarındaki por sayısı azalmış, boyutları düşmüş, şekilleri daha küresel hale gelmiştir. Bunun yanı sıra bünyelerdeki kalıntı kuvars tanelerinin boyutları da oldukça küçülmüştür. Buna bağlı olarak kuvars taneleri içerisinde ve etrafında oluşan mikroçatlakların sayısı azalmıştır. Bünyelerde yer alan kalıntı kuvars tanelerinden kaynaklı bu çatlakların oluşumuna dair bilgiler Bölüm 2.4’te verilmiştir. Tane boyutunun azalması sonucu bünyelerin nihai yapıları daha homojen hale gelmiştir. Başka bir deyişle bünyelerin mikroyapılarında yer alan kalıntı kuvars ve porozite dağılımları homojenleşmiştir. Özellikle standart ve 14’ncü saat kodlu bünyelerin mikroyapıları kıyaslandığında standart bünyede yer alan kalıntı kuvars taneleri daha iri ve az sayıda iken 14’ncü saat kodlu bünyede daha küçük ve çok sayıda kuvars tanesi bulunmaktadır. Bu sonuçlar da Çizelge 5.22’de verilen yüzey alanı ölçümlerini desteklemektedir. Yapılan görüntü analizlerinde renklerin kapladığı alan miktarına göre bünyelerde bulunan fazların ortalama miktarları Çizelge 5.27’de verilmiştir. Bu değerler alınan mikroyapı görüntülerine bağlı olarak değişiklik gösterse de mikroyapı görüntülerini karşılaştırmada bilgi vermektedir. Verilerden de anlaşılacağı üzere bünyeleri oluşturan çamurların tane boyutu düştükçe bünyelerin mikroyapılarındaki camsı faz miktarı artmakta, kapalı porozite ve kalıntı kuvars boyutu ve miktarı düşmektedir.

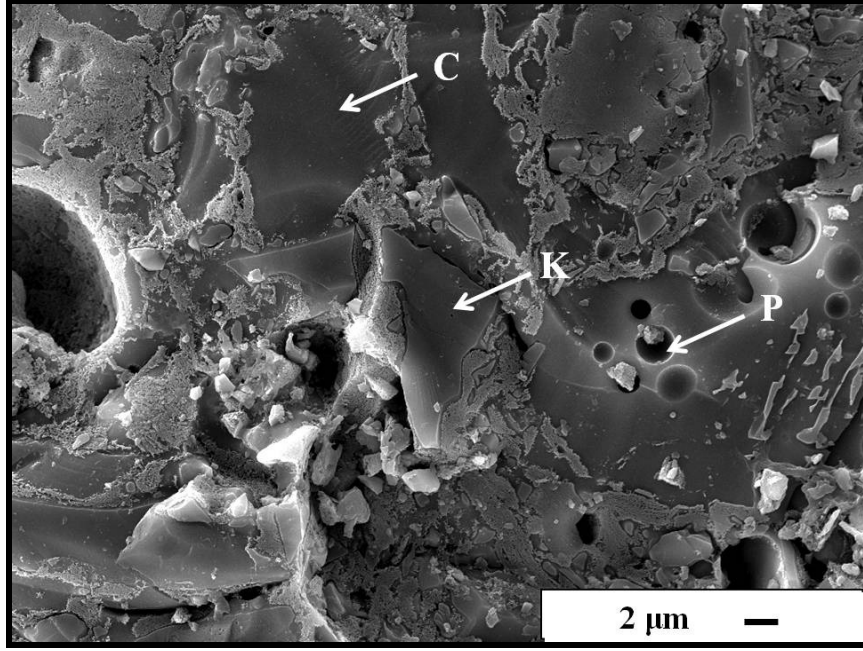
Çizelge 5.27. Üretim denemeleri sonrasında elde edilen bünyelere ait parlatılmış yüzeylerden yapılan görüntü analizlerine göre bünyelerin sahip oldukları faz miktarları

	Standart	5,5’nci saat	6’ncı saat	14’ncü saat
Porozite (% alan)	5,82 ± 0,58	5,61 ± 0,49	4,95 ± 0,47	4,3 ± 0,36
Kalıntı kuvars (% alan)	24,35 ± 2,47	23,2 ± 3,56	21,35 ± 1,94	19 ± 2,2
Camsı matris (% alan)	69,83 ± 3,5	71,19 ± 4,75	73,7 ± 3,87	76,7 ± 2,97

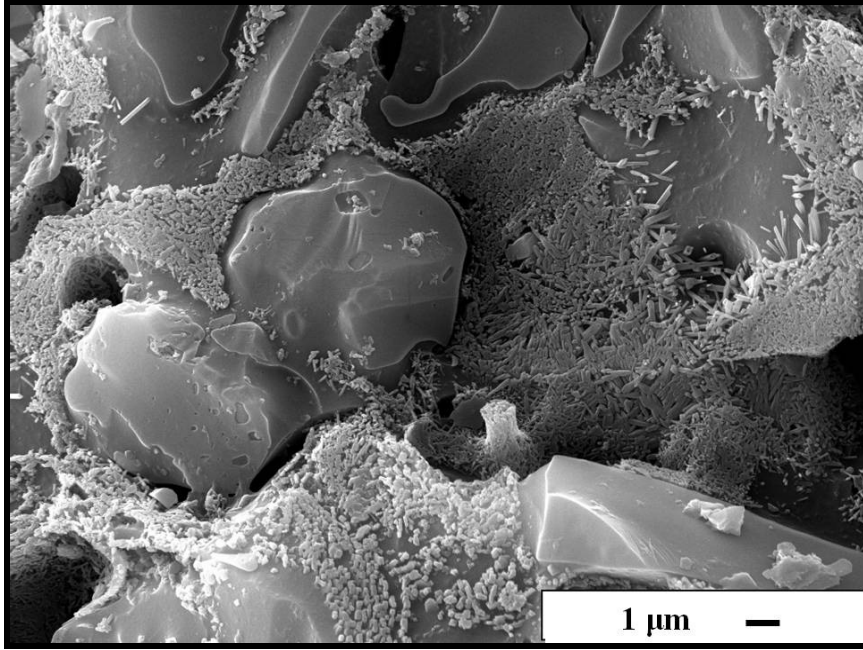
Başlangıç kompozisyonunda kullanılan kuvars tanelerinin boyutlarının düşürülmesi ile bünye mikroyapılarında por boyutlarının, kalıntı kuvars boyutlarının ve mikroçatlakların azaldığını, camı faz miktarının arttığını gösteren çalışmalar literatürde yer almaktadır [40, 65, 76]. Bünyelerde oluşan camı faz miktarının artması bünyelerin mekanik özelliklerini iyileştirmektedir [4]. Bu veriler, bünyelerin su emme, pişme küçülmesi, yığınsal yoğunluk, kırılma mukavemeti ve elastisite modülü değerleri üzerine daha önceki bölümlerde yapılan yorumları desteklemektedir.

Süreksiz bilyeli değirmen ve kombine sistemi kullanarak hazırlanan çamurlardan oluşturulan, 1212°C/32 dk fırın rejiminde pişirilen porselen karo bünyelerine ait dağlanmış, kırık yüzeylerden alınan ikincil elektron görüntüleri Şekil 5.52–5.55’de verilmiştir. Oluşturulan bünyelerin mikroyapıları tipik bir porselen bünyede bulunan matris fazı oluşturan camı faz, düzensiz şekilde kuvars taneleri ve gaz kabarcığı şeklindeki porları içermektedir. Bu görüntülerde de daha önceki mikroyapı görüntülerinde olduğu gibi tane boyut dağılımının incelenmesi ile birlikte bünyelerdeki kalıntı kuvars tanelerinin boyutları küçülmektedir. Bünyelerin mikroyapılarında bulunan diğer bir faz da eş eksenli ve çubuksu kristallerdir. Bu kristaller düşük boyutlarından dolayı yüksek büyütmelemlerde alınan mikroyapı görüntülerinde daha belirgin olarak görünmektedir. Bu kristallerin yapılan EDX analizi (Şekil 5.56) sonucunda alüminyum ve silisyumca zengin müllit kristalleri olduğu tespit edilmiştir.

Eş eksenli ve çubuksu kristallerin EDX analizlerinde bulunan Al pik şiddetleri farklılık göstermektedir. Eş eksenli kristallerde bulunan Al miktarı çubuksu kristallerde bulunan Al miktarından daha fazladır. Benzer sonuçlar literatürdeki çalışmalarda yer almaktadır. Yapılan çalışmalara göre Al pik şiddeti düşük, silikaca zengin camı faz içerisinde gelişen çubuksu müllitler ikincil müllit, Al pik şiddeti yüksek, eş eksenli şekle sahip müllitler birincil müllit olarak ifade edilmiştir [67]. Özellikle birbirine kenetlenmiş şekilde bulunan ve bir ağ yapısı oluşturan çubuksu müllitler bünyelerin mukavemetlerini iyileştirme yönünde daha etkilidir.

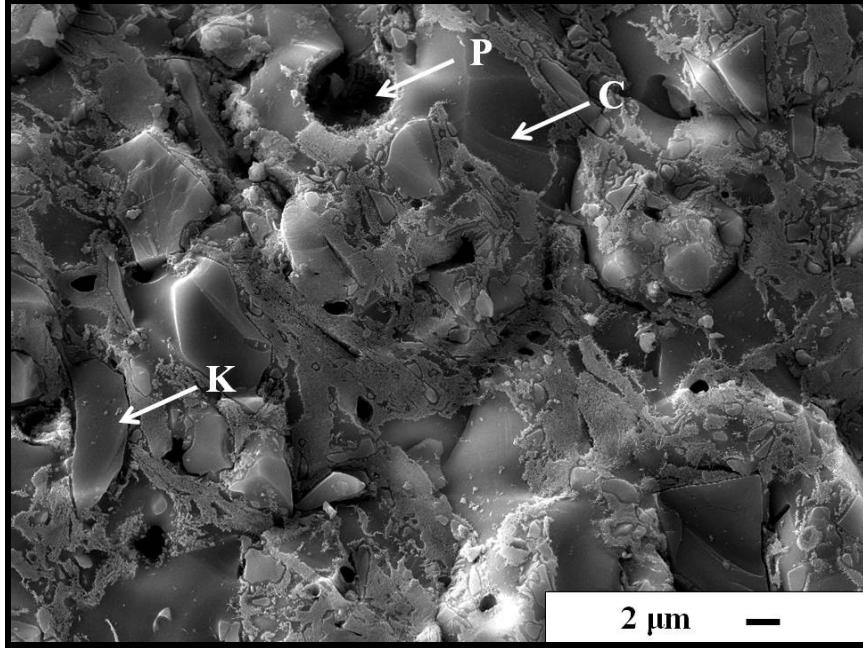


(a)

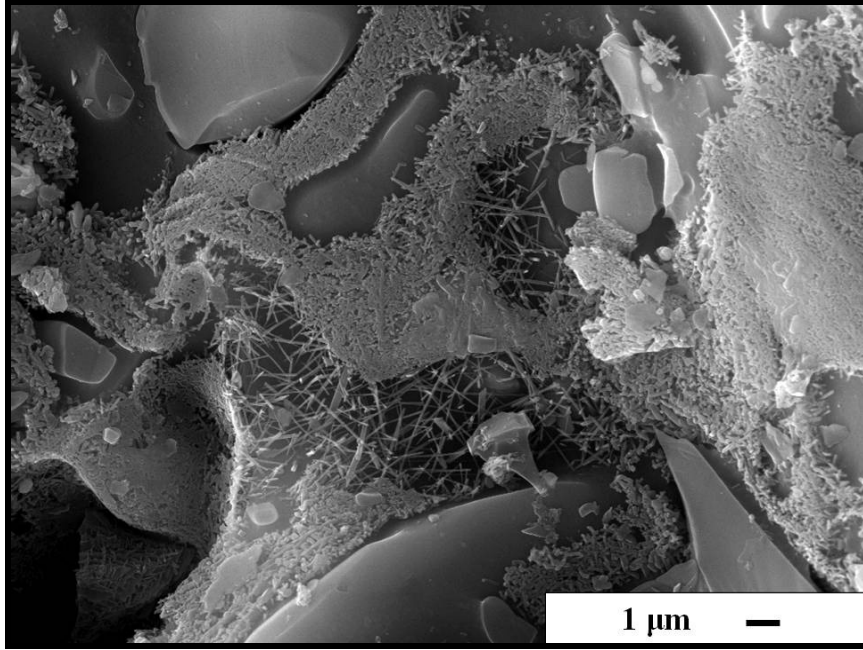


(b)

Şekil 5.52. Bilyeli değirmende 14 saat öğütme sonucu elde edilen çamurdan oluşturulmuş standart porselen karo bünyesine ait dağlanmış, kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü. (a): 5000 büyütme (C: camsı faz, K: kuvars, P: por) ve (b): 20000 büyütme

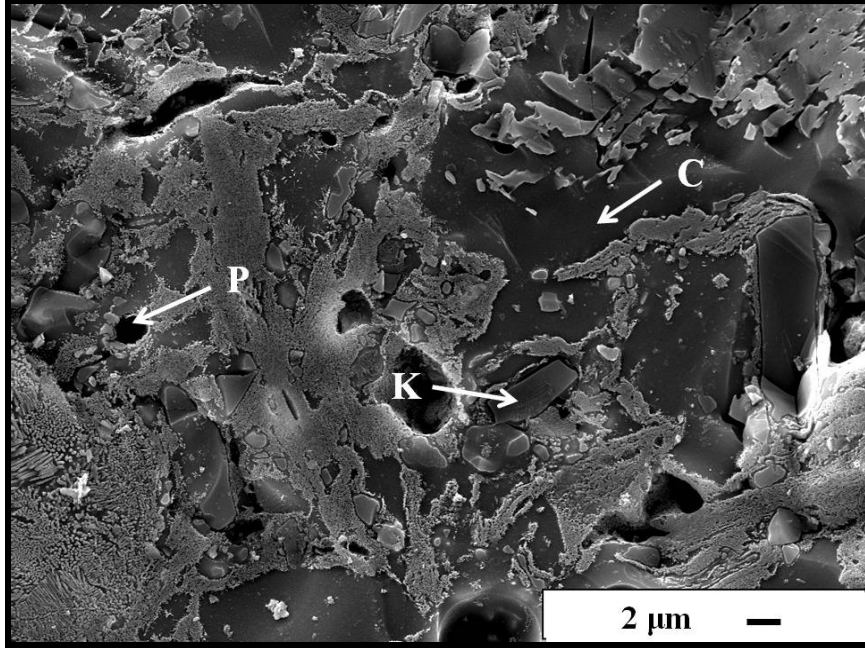


(a)

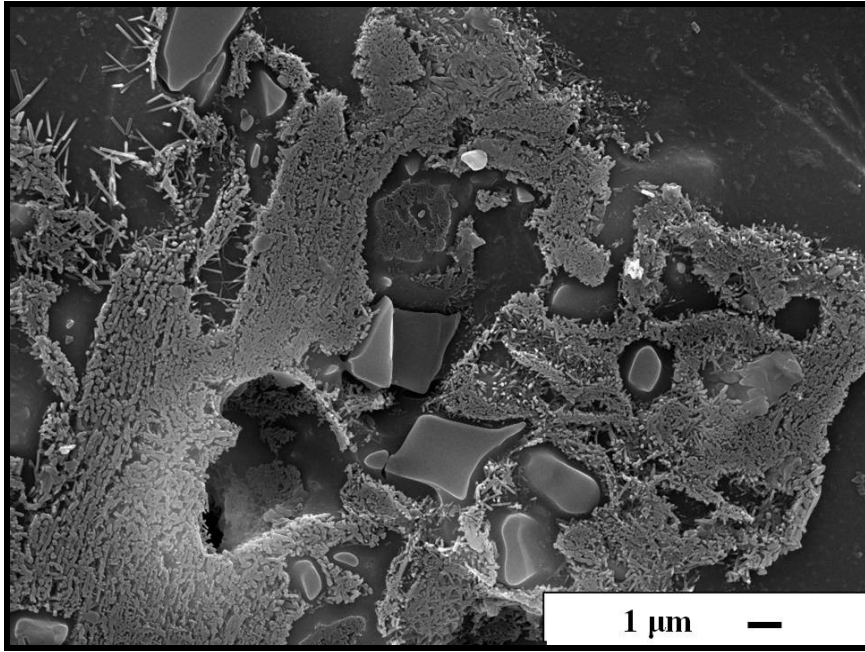


(b)

Şekil 5.53. Bilyeli değirmenden 5,5'nci saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait dağlanmış, kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü. (a): 5000 büyütme (C: camı faz, K: kuvars, P: por) ve (b): 20000 büyütme

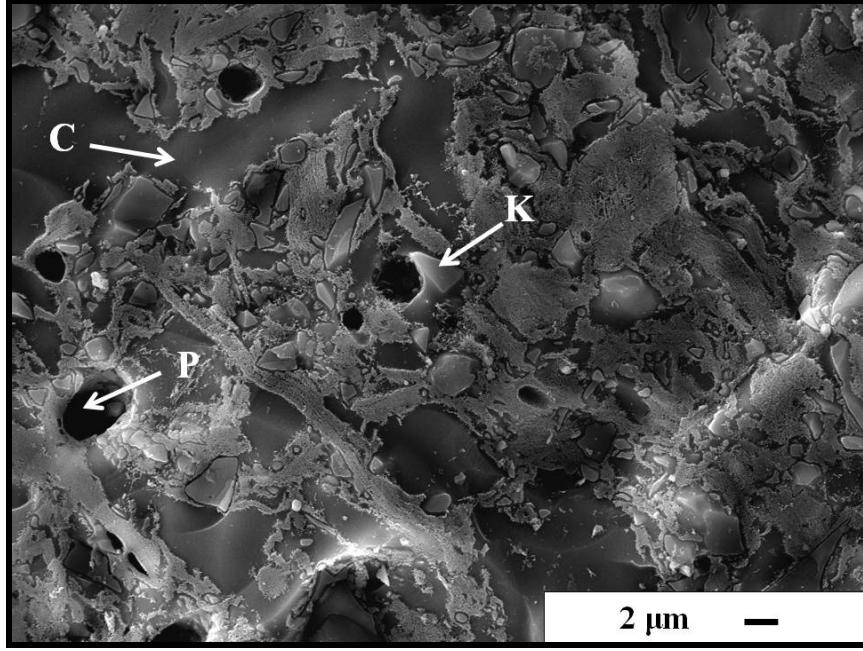


(a)

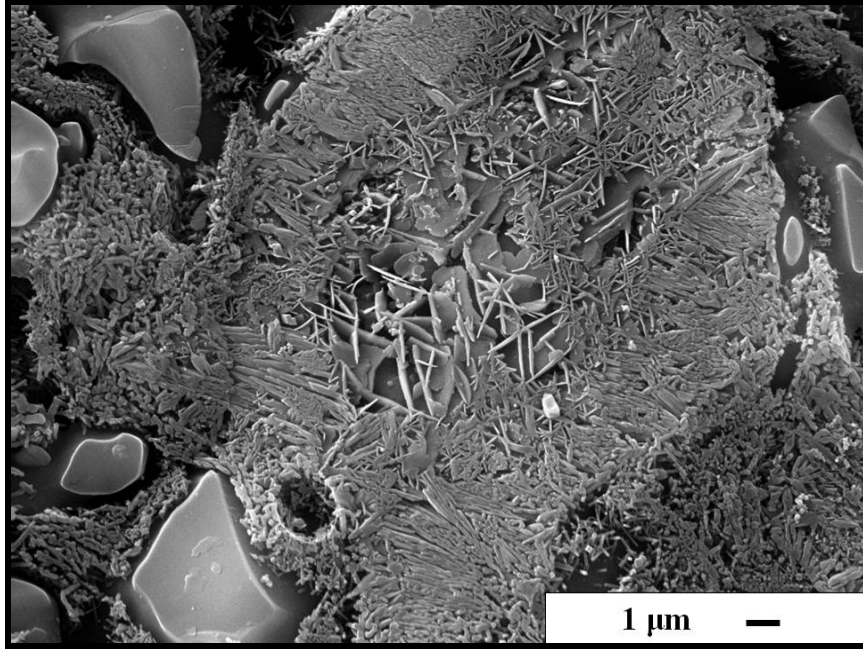


(b)

Şekil 5.54. Bilyeli değirmenden 6'ncı saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait dağılanmış, kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü. (a): 5000 büyütme (C: camsı faz, K: kuvars, P: por) ve (b): 20000 büyütme

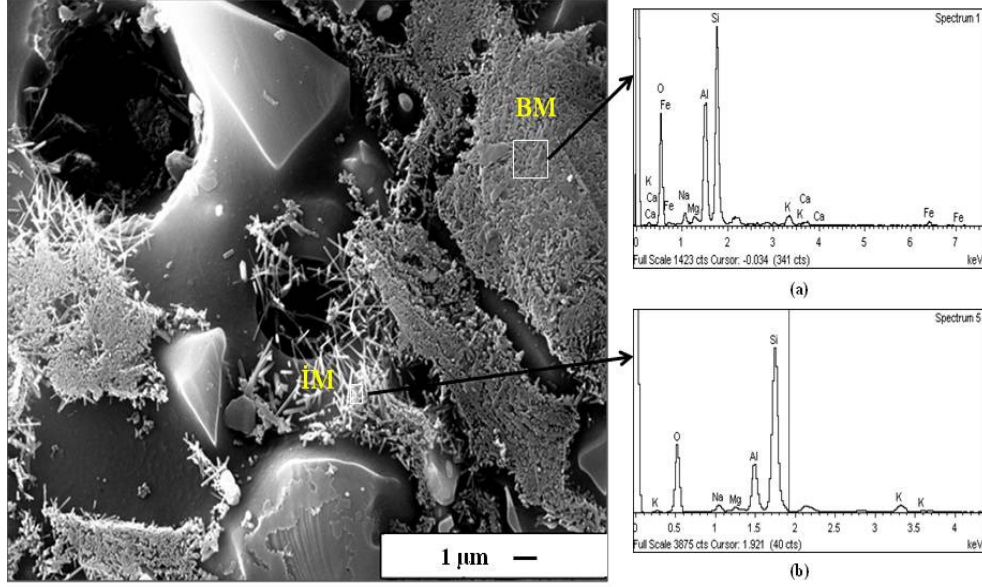


(a)



(b)

Şekil 5.55. Bilyeli değirmenden 14'ncü saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesine ait dağlanmış, kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü. (a): 5000 büyütme (C: camı faz, K: kuvars, P: por) ve (b): 20000 büyütme



Şekil 5.56. Bilyeli değirmenden 14'ncü saatte alınan çamurun atritör değirmende öğütülmesi sonucunda oluşturulan porselen karo bünyesinde yer alan kristallere ait temsili EDX analizi. (a): Birincil müllit (BM) ve (b): İkincil müllit (İM)

5.5.9. Farklı pişirim rejimleri

Üretim denemeleri sürecinde kombine öğütme sistemi oluşturulan porselen karo bünye çamurlarından elde edilen porselen karo bünyeleri standart porselen karo bünyesine oranla daha yüksek nihai ürün özelliklerine sahiptir. Daha önce de belirtildiği gibi bu özellikler bünye kompozisyonuna ait çamurların tane boyut ve dağılımına bağlı olarak değişmektedir. Üretim denemelerinde özellikle öğütme sürecinde tüketilen enerji maliyetlerini düşürmek amacıyla yapılan denemelerden, 6'ncı saat kodlu bünye aynı pişirim rejiminde standart bünyeye göre daha fazla yoğunlaşmaktadır. Bu nedenle standart bünyenin sahip olduğu özelliklere daha düşük pişirim sıcaklığında ve/veya sürelerinde ulaşabileceği düşünülmekle farklı fırın rejimlerinde pişirilmiştir. Farklı fırın rejimlerinde pişirilen 6'ncı saat kodlu bünye ve standart bünyeye ait bazı nihai özellikler Çizelge 5.28'de verilmiştir.

Çizelge 5.28 Farklı sıcaklık ve sürelerde pişirilen standart ve 6'ncı saat kodlu porselen karo bünyelerine ait bazı önemli teknolojik özellikler. (a): standart bünye ve (b): 6'ncı saat kodlu bünye

(a)

Özellik	1210°C/34 dk	1210°C/30 dk	1212°C/28 dk
Kuru Mukavemet (N/mm²)	1,6 ± 0,04	1,6 ± 0,2	1,6 ± 0,2
Pişme Küçülmesi (%)	7,4	7,3 ± 0,1	7,3 ± 0,1
Su Emme (%)	0,22 ± 0,03	0,98 ± 0,06	1,16 ± 0,02
Kırılma Mukavemeti (N/mm²)	50,21 ± 3,32	48,25 ± 2,56	45,86 ± 2,12

(b)

Özellik	1210°C/34 dk	1210°C/30 dk	1212°C/28 dk
Kuru Mukavemet (N/mm²)	1,62 ± 0,15	1,62 ± 0,18	1,62 ± 0,14
Pişme Küçülmesi (%)	7,79 ± 0,03	7,6	7,6 ± 0,1
Su Emme (%)	0,1 ± 0,02	0,19 ± 0,04	0,26 ± 0,02
Kırılma Mukavemeti (N/mm²)	65,43 ± 1,18	58,51 ± 2,96	58,08 ± 3,02

Seramik bünyelerin pişirilmesinde yüksek sıcaklık kısa süre uygulamasının yarattığı etki düşük sıcaklık uzun süre uygulaması ile yaratılabilir. Ayrıca, ince öğütme reaksiyon kabiliyetini arttırdığından sıcaklık ve/veya sürenin azaltılmasına yardımcı olmaktadır [51]. Çizelge de verilen sonuçlar değerlendirildiğinde, standart pişirim rejimine (1212°C/32 dk) göre tepe sıcaklığının 2°C düşürülmesi ve pişirim süresinin 2 dakika artırılması ile oluşturulan fırın rejiminde (1210°C/34 dk) pişirilen bünyelerin sahip oldukları özellikler teknolojik Çizelge 5.24'te verilen değerlere oranla daha iyidir. Bu da pişirim sırasında pişirim süresinin pişirim sıcaklığına göre daha etkili olduğunu göstermektedir. Standart rejime göre tepe sıcaklığının 2°C düşürüldüğü ve pişirim

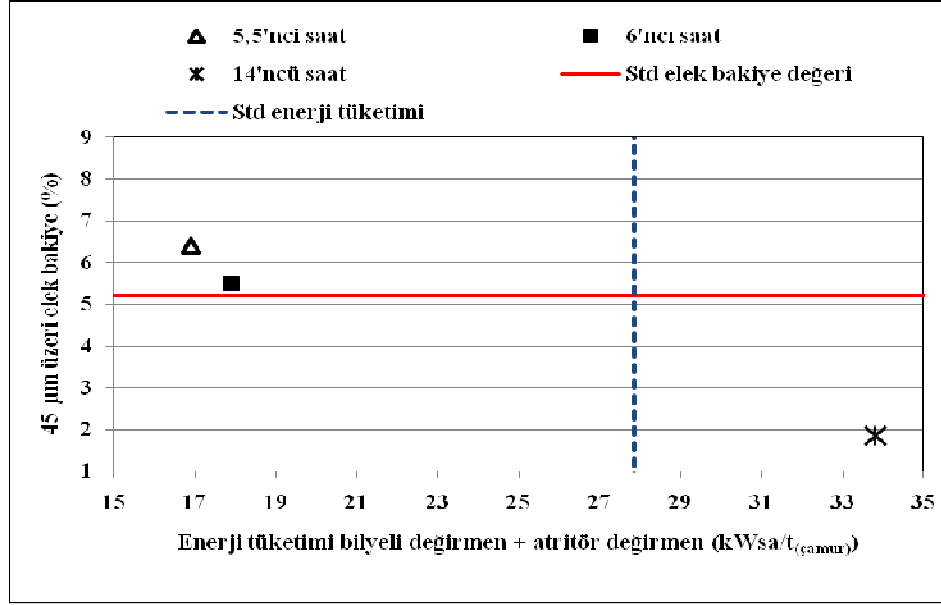
süresinin 2 dakika düşürüldüğü fırın rejiminde (1210°C/30 dk) pişirilen bünyelerin teknolojik özellikleri zayıflamıştır. Standart bünye sahip olması gereken su emme değerinin ($< \% 0,5$) dışına çıkarken, 6'cı saat kodlu bünyenin sahip olduğu değerler standart değerlerin içinde, hatta daha da iyidir. Tepe sıcaklığının sabit tutulup, pişirme süresinin 4 dakika düşürülmesi ile oluşturulan fırın rejiminde (1212°C/28 dk) pişirilen bünyelerden 6'ncı saat kodlu bünye uygun değerlere sahip iken standart bünyenin su emme değeri kabul edilebilir değerin dışına çıkmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda ince tane boyut dağılımının pişirme sıcaklık ve/veya sürelerinin düşürülmesinde önemli bir etkisinin olduğu gözlemlenmiştir.

5.5.10. Enerji tüketimi ve maliyet analizi

Kombine öğütme sistemi yapılan üretim denemelerinde çamur hazırlama sürecinde elde edilen elek bakiye değerlerine karşılık tüketilen spesifik enerji miktarları Şekil 5.57'de verilmiştir. Öğütme maliyetlerini düşürmek amacıyla yapılan 5,5'nci saat ve 6'ncı saat kodlu denemelerde şekilden de görüldüğü üzere süreksiz bilyeli değirmene oranla daha düşük enerji tüketimi sağlanmıştır. Bu denemelerde oluşturulan çamurların elek bakiye değerleri standart çamura göre fazla olmasına rağmen, daha dar tane boyut dağılımına sahip olmaları dolayısı ile bu çamurlardan oluşturulan bünyelerin nihai özellikleri standart bünneye göre daha iyi çıkmıştır (Bölüm 5.5.4).

Süreksiz bilyeli değirmen ile bir ton porselen karo bünye çamuru oluşturmak için tüketilen elektrik enerjisi miktarı 27,86 kWsa olarak ölçülmüştür. Kombine sistemi kullanarak yapılan 5,5'nci ve 6'ncı saat kodlu denemelerde bir ton porselen karo bünye çamuru oluşturmak için tüketilen enerji miktarı sırasıyla 16,9 kWsa ve 17,9 kWsa olarak ölçülmüştür. Bu değerler kıyaslandığında süreksiz bilyeli değirmende 5,5 saat ön öğütme yapıp çamurun daha sonra atritör değirmende nihai öğütme yapılması ile tüketilen enerji miktarında % 39,4 tasarruf sağlanmıştır. Ön öğütme süresi 6 saat olduğunda ise tasarruf edilen elektrik enerjisi % 35,7 dir. Daha önceki bölümlerde yapılan laboratuvar ölçekli

denemelerde de olduğu gibi süreksiz bilyeli değirmende yapılan ön öğütme süresi uzadıkça kombine sistemin tüketmiş olduğu enerji miktarı artmaktadır.



Şekil 5.57. Nihai elek bakiye değerine karşılık yeni sistemin (bilyeli değirmen + atritör değirmen) tüketmiş olduğu spesifik enerji miktarı

33 cm x 33 cm ebatlarında porselen karo üretim kapasitesi yıllık 5 milyon m² olan bir firma için hazırlanması gereken granül miktarı yaklaşık olarak 85000 ton dur. Bu hesaplamada 33 cm x 33 cm ebatlarında bir m² ham karonun ağırlığı 17 kg olarak alınmıştır. Granüllerin sahip olduğu nem miktarının % 6 olduğunu düşünürsek, % 65 katı konsantrasyonuna sahip 123000 ton çamura ihtiyaç vardır. Bu miktarda porselen karo çamuru oluşturmak için süreksiz bilyeli değirmen ile harcanan tutar 590000 TL'dir. Aynı miktardaki çamur ön öğütme süresi 5,5 saat tutularak kombine sistemle 355000 TL' ye, ön öğütme süresi 6 saat tutularak 380000 TL' ye hazırlanabilmektedir. Hesaplamalarda 1 kWsa'lık sanayi elektriğinin tutarı 17,216 kuruş olarak alınmıştır. Bu hesaplamalar sadece porselen karo bünye çamurunun hazırlanması üzerine yapılmıştır. Porselen bünyeye oranla daha kolay öğünebilen hammadde kompozisyonuna sahip yer ve duvar karosu bünye çamurlarının hazırlanmasında kombine sistemin daha etkili çalışacağı ve tasarruf edilecek tutarların daha da artacağı göz önünde bulundurulmalıdır.

Diğer bir taraftan 6'ncı saat kodlu bünyenin 1212°C/28 dakika fırın rejiminde piştiğini ve nihai özelliklerinin standart değerler içerisinde olduğu daha önce gösterilmiştir. Bünyelerin 28 dakika da pişmeleri fırın kapasitesinin yaklaşık olarak % 13,5 artmasını sağlamaktadır. Buda her hangi bir yatırım yapmadan firmanın üretim kapasitesinde artış sağlayacaktır. Bu esnada metrekare başına fırın tarafından tüketilen doğal gaz miktarı sabit olarak kabul edilmiştir. Sırlı porselen bünyelerinin 28 dakika gibi kısa bir sürede pişirilmesi çalışmanın ayrı bir başarısıdır. İnce tane boyutunun porselen karo nihai ürün özelliklerine olan etkilerini incelemek amacıyla yapılan 14'ncü saat kodlu denemede tüketilen enerji değeri (33,82 kWsa/ton_(çamur)) oldukça yüksek çıkmıştır. Bu bünyenin sahip olduğu elek bakiye değerinin yakalanmasında sadece süreksiz bilyeli değirmenin kullanılması ile bu enerji değerinin daha da yüksek çıkacağı göz ardı edilmemelidir.

Günümüz seramik sektöründe yaşanan büyümeler ve gelişmeler sonucunda rekabetçi bir ortam oluşmuştur. Özellikle piyasaya sunulan düşük maliyetli, yüksek kaliteli ürünler firmaların rekabet gücünü olumsuz yönde etkilemektedir. Böyle bir ortamda maliyetleri düşüren ve kaliteleri yükselten çalışmaların önemi oldukça açıktır. Bilhassa enerji maliyetleri seramik üretimi yapan diğer ülkelere oranla daha yüksek olan ülkemizde enerji maliyetlerini düşürücü çalışmaların yapılması kaçınılmazdır. Yapılan bu çalışma ile çamur hazırlama sürecinde tüketilen enerji maliyetlerinin düşürülmesi ile bu konuda bir adım atılmıştır. Üretim esnasında tüketilen enerjilerin azaltılması sadece maliyetleri düşürmekle kalmayıp bugün dünyanın problemi haline gelmiş olan küresel ısınmayla mücadeleye katkı sağlamaktadır. Başta karbondioksit olmak üzere, sera gazları olarak tanımlanan gazların atmosferde doğal dengeyi bozacak şekilde birikmesi, küresel ısınmaya neden olmakta ve iklim değişikliği sonucunu yaratmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda enerji-ilişkin sektörler arasında, emisyonlardan en fazla sorumlu olan sektörün elektrik enerjisi sektörü olduğu saptanmıştır [140]. Ayrıca daha az enerji tüketimi ile üretilen ürünler bugünün piyasasında bilinçli tüketici tarafından ilgi gören, pazar payı yüksek ürünler haline gelmiştir. Enerji tüketimindeki bu düşüş bu bağlamda da avantaj sağlamaktadır.

6. GENEL SONUÇLAR

Hızlı ve etkili öğütmenin gerçekleştiği atritör öğütme sisteminin porselen karo üretiminde mevcut öğütme sistemlerine adaptasyonu sağlanarak, öğütme maliyetlerinin düşürülmesi ve atritör değirmenlerin kullanımıyla daha kısa sürede daha ince partikül boyut ve dağılımları oluşturarak tane boyut ve dağılımının porselen karo üretim sürecine ve nihai ürün özelliklerine olan etkilerinin belirlenmesi amaçlanarak yapılan bu çalışmada aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir.

1. Porselen karo bünye çamuru hazırlama sürecinde süreksiz bilyeli değirmen + atritör değirmen kombine sistemi kullanılarak öğütme aşamasında tüketilen elektrik enerjisi düşürülmüştür. Enerji tüketimindeki azalmanın yanı sıra ürünlerin daha hızlı pişirilmesi ile üretim kapasiteleri arttırılmıştır.
2. Enerji tüketiminde sağlanan bu düşüşler daha çevreci üretim yapmaya olanak vermektedir. Bu sayede günümüz dünyasının problemi olan küresel ısınmaya karşı mücadelede küçükte olsa bir katkıda bulunulmuştur.
3. Kombine öğütme sistemi kullanılarak hazırlanan porselen karo bünye çamurlarının sadece süreksiz bilyeli değirmen kullanılarak hazırlanan çamurlara göre daha dar tane boyut dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir.
4. Yapılan denemelerde tane boyut ve dağılımının incelenmesine bağlı olarak oluşturulan bünyeler pişme sırasında daha fazla yoğunlaşmıştır. Bunun sonucu olarak bünyelerin pişme sonrası küçülme, yoğunluk değerleri artmış, su emme ve porozite değerleri düşmüştür.
5. Tane boyut ve dağılımının ince olduğu bünyelerin mikroyapılarında porozite miktarı ve boyutu, kalıntı kuvars miktarı ve boyutu düşmüştür. Bu sebepten dolayı ince tane boyutuna sahip bünyelerin kırılma mukavemeti ve elastisite modülü değerleri daha yüksek çıkmıştır.
6. Yapılan üretim denemeleri sonrasında standart bünyeye oranla daha yüksek nihai özelliklere sahip bünyeler oluşturulmuştur.

7. ÖNERİLER

Yapılan bu doktora çalışmasında oluşturulan kombine öğütme sistemi porselen karo bünye çamuru hazırlamada kullanılmıştır. Kombine sistemle öğütme aşamasında enerji tüketimi düşürülmüştür. Porselen bünye kompozisyonuna göre daha az miktarda öğünmesi zor olan hammadde (feldspat ve kuvars gibi) içeren yer ve duvar karosu bünye çamurlarının hazırlanmasında kombine sistemin daha etkili çalışacağı düşünülmektedir. Kombine sistemin sürekli değirmen + atritör değirmen kullanarak hazırlanması ile sağlanan enerji tasarrufunun daha fazla olacağı beklenmektedir.

Çalışmada tane boyutunun inceltilmesi ile porselen karo bünyelerinin nihai ürün özelliklerinde iyileşme gözlenmiştir. Özellikle bünyelerin mikroyapı gelişimlerine bağlı olarak standart bünyeye oranla mukavemet değerleri oldukça yükselmiştir. Bu durum göz önünde bulundurularak standart bünyenin sahip olduğu kırılma mukavemetini sağlayacak şekilde bünyelerin kalınlık değerlerinin düşürülmesi gerçekleştirilebilir. Üretim aşamasında 33 cm x 33 cm ebatlarında sırlı porselen karo bünyeler yaklaşık olarak 8 mm kalınlığında preslenmektedir. Pişmiş ürünün sahip olduğu mukavemet değeri ve pişme sırasında meydana gelebilecek deformasyonlar bünyelerin kalınlıklarını belirlemede önemli etkiye sahiptir. Deformasyonlar ürününün pişirim sırasında asıl şeklini kaybetmesi olarak tanımlanır ve ısı işlem sırasında malzemenin yer çekiminden etkilenerek eğilmesiyle oluşur. Özellikle seramik karo üretiminde, rulolu fırınlarda ürün ilerlerken rulolara karşı yerçekimi kuvvetinden dolayı üründe eğilmeler gözlemlenir [61]. Bünyelerin deformasyon davranışlarını inceleyerek kalınlık değerlerinin düşürülmesi kullanılan hammadde miktarının düşürülmesi, nihai ürünlerin nakliye maliyetlerini düşürmesi ve kullanıldıkları alanlarda daha az yüke neden olmaları gibi avantajlar sağlayacaktır. Ayrıca, ince karoların pişirilmesi kalın olanlara göre daha düşük maliyetlerde gerçekleştirilebilecektir.

Yapılan analizlerine göre tane boyutu ince olan bünyelerde camsı faz miktarının arttığı, kalıntı kuvars miktarının azaldığı görülmüştür. Pişmiş bünyelerde oluşan fazların (özellikle müllit) XRD yöntemi kullanarak kantitatif

olarak hesaplanması mukavemet artışı yönünde bulunan sonuçları daha da destekleyecektir.

Çalışmada elde edilen sonuçların değerlendirilmesiyle ileride çalışılabilecek bir diğer konuda sırsız porselen karo üretiminde bünyelerin parlatılabilirliğinin geliştirilmesidir. Porselen karolara parlatma işlemi estetik açıdan görünümü arttırmak üzere uygulanır [69, 141]. Porselen karoların parlatma işlemi mikroyapıya ve kullanılan teknolojiye bağlı olarak değişen pahalı bir işlemdir [142]. Parlatma işlemi toplam sırsız porselen karo üretim maliyetlerinin yaklaşık % 40' nı oluşturmaktadır. Parlatma işlemi kabadan inceye doğru aşamalar şeklinde oluşmaktadır ve 20 nin üzerinde aşaması vardır [80]. Uygulama esnasında karoların yüzeylerinden 0,4–0,8 mm kalınlığında (yaklaşık % 10) bir aşınma meydana gelir [65, 69, 143]. Bu sırada karo yüzeyinde çatlaklar, kopmalar gibi mikroyapı kaynaklı yada uygulama kaynaklı hatalar oluşabilir. Ayrıca, bünye içerisinde yer alan kapalı poroziteler ve kuvars taneleri etrafında yer alan boşluklar işlem sonrasında açık poroziteye dönüşür. Sonuç olarak bu hatalar ve açık porlar porselen karoların lekelenme direncini ve mekanik özelliklerini düşürür. Kirler bu porlar ve hatalara nüfuz ettiklerinde tekrar temizlenmeleri zor olmakta ve karonun görüntüsü bozulmaktadır. Porselen bünyelerin parlatma sonrası lekelenme dirençleri doğrudan yüzey mikroyapılarına bağlıdır. Porselen karoların lekelenme dirençleri bünyelerin yüzeyinde yer alan por sayısına, şekline ve bağlıdır [5, 69, 142, 142]. Verilen bilgilerden de anlaşılacağı üzere porselen karoların mikroyapıları bünyelerin parlatma sonrası yüzey kalitesini oldukça etkilemektedir. Yapılan bu çalışmada tane boyutunun inceltilmesi ile bünyelerin mikroyapılarında yer alan porozite miktarı azalmıştır. Ayrıca, kalıntı kuvars tanelerinin boyutu ve miktarı azalmış, buna bağlı olarak kuvars kaynaklı mikro çatlaklar ve boşluklar azalmıştır. Kuvars tane boyutunun azalması ile parlatma sonrası oluşan hataların miktarının düştüğünü gösteren çalışmalar literatürde yer almaktadır [65]. Buradan yola çıkarak kombine öğütme sistemini kullanarak hazırlanan sırsız porselen karo bünye çamurlarının ve bu çamurlardan oluşturulacak bünyelerin parlatma sonrası yüzey kalitesinin ve lekelenme direncinin yüksek olması öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Giacomini, P., “World production and consumption of ceramic tiles,” *Ceramic World Review*, **78**, 56–74, 2008.
- [2] Fiori, M., “Turkey continues its rapid growth,” *Ceramic World Review*, **63**, 140–142, 2005.
- [3] Amoros, J.L., Orts, M.J., Garcia-Ten, J., Gozalbo, A. ve Sanchez, E., “Effect of the green porous texture on porcelain tile properties,” *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, **27**, 2295–2301, 2007.
- [4] Carbajal, L., Rubio-Marcos, F., Bengochea, M. A. ve Fernandez, J. F., “Properties related phase evolution in porcelain ceramics,” *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, **27**, 4065–4069, 2007.
- [5] Tenorio Cavalcante, P. M., Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C., Raimondob, M. ve Rocha e Almendra, E., “The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware,” *Ceram. Int.*, **30**, 953–963, 2004.
- [6] Bozkurt, V., Kara, A., Ucbas, Y., Kayacı, K. ve Ciftci, M., “Possible use of trachyte as a flux in floor tile production,” *Industrial Ceramics*, **26**, 87–94, 2006.
- [7] Kara, A., Kayacı, K., Küçüker, A.S., Bozkurt, V., Uçbaşı, Y. ve Özdamar, Ş., “Use of rhyolite as flux in porcelain tile production,” *Industrial Ceramics*, basımda.
- [8] Andreola, F., Barbieri, L., Karamanova, E., Lancellotti, I. ve Pelino, M., “Recycling of CRT panel glass as fluxing agent in the porcelain stoneware tile production,” *Ceram. Int.*, **34**, 1289–1295, 2008.
- [9] Tucci, A., . Esposito, L., Rastelli, E., Palmonari, C. ve Rambaldi, E., “Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix,” *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, **24**, 83–92, 2004.
- [10] Correia, S. L., Dienstmann, G., Folgueras, M. V. ve Segadaes, A. M., “Effect of quartz sand replacement by agate rejects in triaxial porcelain,” *J. Hazard. Mater.*, basımda.

- [11] Küçüker, A.S., Kara, A., Kayacı, K. ve Gerl, S., "Cost Effective Slurry Preparation in Porcelain Tile Production," *Ceram. Forum Int.*, **86**, E 50–54, 2009.
- [12] Kayacı, K., Küçüker, A.S., Köstebekçi, N., Uzun, M. ve Kara, A., "Mermer Kesim ve Frit Atıklarının Porselen Karo Bünyelerinde Beraber Kullanımı," *Uluslararası Katılımlı VII. Seramik Kongresi*, Afyon, 2008.
- [13] Kayacı, K., Kaya, G., Küçüker, A.S. ve Kara, A., "Mermer Kesim Atığının Yer Karosu Yarı Mat Sırlarında Kullanımı," *IV. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri*, Eskişehir, 965–972, 2007.
- [14] Segadaes, A. M., Carvalho, M. A. ve Acchar, W., "Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products," *Appl. Clay Sci.*, **30**, 42– 52, 2005.
- [15] Rambaldi, E., Tucci, A. ve Timellini, G., "Recycling of polishing porcelain stoneware residues in ceramic tiles," *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, **27**, 3509–3515, 2007.
- [16] Henkes, V. E., Onoda, G. Y. ve Carty, W. M., "Science of Whitewares," 1995.
- [17] Reed, J.S., "From batch to pressed tile: mechanics and system microstructural changes," *Qualicer 2000*, Castellon, Spain, Vol. I, con- 23–42, 2000.
- [18] Villegas-Palacio, S., Dinger, D. R., "PSD effects on firing properties of porcelains, I-II," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **75**, 71-83 1996.
- [19] Klein, G., Schulze, G., Gerl, S. ve Sachweh, J., "Optimization of the Maxxmill for wet grinding of ceramic slips," *Interceram*, **54**, 320–327, 2005.
- [20] Gerl, S. ve Weiden-hammer, P., "Optimized fine grinding of ceramic slip with the agitated media mill Maxxmill," *Ceram. Forum Int.*, **83**, E 19–24, 2006.
- [21] Nasseti, G., "Application of the Maxxmill for the final grinding of Unglazed porcelanato tile mixes," *Ceram. Forum Int.*, **80**, E 12–18, 2003.

- [22] Nassetti, G. ve Hessling, G., “New developments in porcelain tile body grinding,” *Ceramic World Review*, **50**, 124–134, 2003.
- [23] Nassetti, G. ve Hessling, G., “Application of the Maxxmill for the final grinding of porcelain tile mixes: technological and energy aspects,” *Cer. Acta*, **3-4**, 123–134, 2003.
- [24] Hogg, R. ve Cho, H., “A review of breakage behavior in fine grinding by stirred media milling,” *Powder Science and Technology in Japan*, KONA, **18**, 9–19, 2000.
- [25] Tangram Technology, “Energy Efficiency in Ceramics Processing,” *Practical Worksheets for Industry*, 1 – 8.
- [26] Ipek, H., Ucbas, Y., Yekeler, M. ve Hoşten, Ç., “Dry grinding kinetics of binary mixture of ceramic raw materials by Bond milling,” *Ceram. Int.*, **31**, 1065–1071, 2005.
- [27] Zanelli, C., Baldi, G., Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G. ve Raimondo, M., “Glass–ceramic frits for porcelain stoneware bodies: Effects on sintering, phase composition and technological properties,” *Ceram. Int.*, **34**, 455–465, 2008.
- [28] Martin-Marquez, J., Ma. Rincon, J. Ma. ve Romero, M., “Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles,” *Ceram. Int.*, **34**, 1867–1873, 2008.
- [29] Sacmi, “*Applied Ceramic Technology*,” Volume 1–2, Editrice La Mondragora S.R.L., Imola, Italy, 2002.
- [30] Souza, G. P., Rambaldi, E., Tucci, A., Esposito, L. ve Lee, W. E., “Microstructural variation in porcelain stoneware as a function of flux system,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 1959–1966, 2004.
- [31] Das, S. Kr., Dana, K., “Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar containing porcelain bodies,” *Thermochimica Acta*, **406**, 199–206, 2003.
- [32] Carty, W. M. ve Senapati, U., “Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 3–20, 1998.

- [33] Alcantara, A.C.S., Beltrao, M.S.S., Oliveira, H.A., Gimenez, I.F. ve Barreto, L.S., "Characterization of ceramic tiles prepared from two clays from Sergipe–Brazil," *Appl. Clay Sci.*, **39**, 160–165, 2008.
- [34] Correia, S.L., Hotza, D. ve Segadaes, A.M., "Simultaneous optimization of linear firing shrinkage and water absorption of triaxial ceramic bodies using experiments design," *Ceram. Int.*, **30**, 917–922, 2004.
- [35] Junior, A. D. N., Hotza, D., Soler, V. C. ve Vilches, E. S., "Influence of macroscopic residual stresses on the mechanical behavior and microstructure of porcelain tile," *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, **28**, 2463–2469, 2008.
- [36] Dondi, M., Guarini, G., Raimando, M. ve Salucci, F., "Innfluence of mineralogy and particle size on the technological properties of ball clays for porcelainized stoneware tiles," *Tile & Brick Int.*, **19**, 76–85, 2003.
- [37] Becker, C., Carty, W. M. ve Schillinger, E. "The effect of sodium/potassium ratio on melting in triaxial porcelains," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **20**, 1999.
- [38] Lee, V. G. ve Yeh, T. H., "Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics," *Materials Science and Engineering*, **485**, 5–13, 2008.
- [39] Carretero, M.I., Dondi, M., Fabbri, B. ve Raimondo, M., "The influence of shaping and firing technology on ceramic properties of calcareous and non-calcareous illitic–chloritic clays," *Appl. Clay Sci.*, **20**, 301– 306, 2002.
- [40] Junior, A. D. N., Hotza, D., Soler, V. C. ve Vilches, E. S., "Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile," *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, **28**, 2629–2637, 2008.
- [41] Brusa, A., "Continuous grinding – a process applicable to tile productio," *Tile & Brick Int.*, **10**, 252–257, 1994.
- [42] Lorici, L. ve Contoli, L., "Raw materials preparation: new developments in wet grinding," *Cer. Acta*, **7**, 5–14, 1995.
- [43] Vari, A., "Raw Materials Preparation and Forming of Ceramic Tiles," Sala, Modena, Italy, 2004.

- [44] Somiya, S., “*Handbook of Advanced Ceramic*,” Volume 1, Elsevier Inc., 2003.
- [45] Chen, C.Y., Lan, G.S. ve Tuan, W.H., “Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts,” *Ceram. Int.*, **26**, 715–720, 2000.
- [46] Chakraborty, A. K., “DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region,” *Thermochimica Acta*, **398**, 203–209, 2003.
- [47] Chen, Y. F., Wang, M. C. ve Hon, M. H., “Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics,” *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, **24**, 2389–2397, 2004.
- [48] Romero, M., Andres, A., Alonso, R., Viguri, J. ve Rincon J. Ma., “Phase evolution and microstructural characterization of sintered ceramic bodies from contaminated marine sediments,” *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, **29**, 15–22, 2009.
- [49] Paganelli, M., “Using the optical dilatometer,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **81**, 25-30, 2002.
- [50] Sallam, E. M. H. ve Chaklader, A. C. D., “Sintering characteristics of porcelain,” *Ceram. Int.*, **11**, 151–161, 1985.
- [51] Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R., *Introduction to Ceramics*, Wiley Series of Science and Technology of Materials, 1975.
- [52] Vilches, E.S., “Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process,” *Qualicer 2002*, Castellon, Spain, con-57–83, 2002.
- [53] Wattanasiriwech, D., Srijan, K. ve Wattanasiriwech, S., “Vitrification of illitic clay from Malaysia,” *Appl. Clay Sci.*, **43**, 57–62, 2009.
- [54] Kang, S.L., “Sintering Densification, Grain Growth & Microstructure”, Elsevier Butterworth-Heinemann, Burlington, England., 39-55, 2005.
- [55] Lu, P., Xu, X., Yi, W. ve German, R. M., “Porosity effect on densification and shape distortion in liquid phase sintering,” *Materials Science and Engineering*, **318**, 111–121, 2001.

- [56] Salem, A., Jazayeri, S. H., Rastelli, E. ve Timellini, G., "Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite," *J. Mat. Process. Tech.*, **209**, 1240–1246, 2009.
- [57] Bondioli, F., Ferrari, A. M. ve Romagnoli, M., "The effect os sintering conditions om linear shrinkage in porcelainized stoneware tiles as studied in a two-level full factorial experimental design," *Interceram*, **56**, 108–110, 2007.
- [58] Ece, O. I. ve Nakagawa, Z., "Bending strength of porcelains," *Ceram. Int.*, **28**, 131–140, 2002.
- [59] Mukhopadhyay, T.K., Ghosh, S., Ghatak, S. ve Maiti, H. S., "Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain," *Ceram. Int.*, **32**, 871–876, 2006.
- [60] Zanelli, C., Raimodo, M., Dondi, M., Guarini, G. ve Cavalcante, P. M. T., "Sintering Mechanisms of Porcelain Stoneware Tiles," *Qualicer 2004*, Castellon, Spain, 247-259, 2004.
- [61] Bernardin, A. M., Medeiros, D. S. ve Riella H. G., "Pyroplasticity in porcelain tiles," *Materials Science and Engineering*, **427**, 316-319, 2006.
- [62] Romero, M., Martin-Marquez, J. ve Rincon, J. M., "Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 1647–1652, 2006.
- [63] Iqbal, Y. ve Lee, W. E., "Fired porcelain microstructures revisited," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3584–3590, 1999.
- [64] Dondi, M., Fabbri, B., Manfredini, T. ve Pellacani, G. C., "Microstructural and mechanical properties of porcelainized stoneware tiles," *Fourth Euro Ceramics*, Italy, 11, 319–326.
- [65] Hutchings, I. M., Xu, Y., Sanchez, E., Ibanez, M. J. ve Quereda, M. F., "Porcelain tile microstructure: implications for polishability," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 1035–1042, 2006.
- [66] Yamuna, A., Devanarayanan, S. ve Lalithambika, M., "Phase-pure mullite from kaolinite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1409–1413, 2002.

- [67] Lee, W.E., Souza, G.P., McConville, C.J., Tarvornpanich, T. ve Iqbal, Y., “Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 465–471, 2008.
- [68] Gil, C., Peiro, M. C., Gomez, J. J., Chiva, L., Cersueleo, E. ve Carda, J. B., “Study of porosity in porcelain tile bodies,” *Qualicer 2006*, Castellon, Spain, Pos-43–48, 2006.
- [69] Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C. ve Raimondo, M., “The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 357–365, 2005.
- [70] Sivaldo, L. C., Hotza, D. ve Segadaes, A. M., “Predicting porosity content in triaxial porcelain bodies as a function of raw materials contents,” *J. Mater. Sci.*, **43**, 696–701, 2008.
- [71] Leonelli, C., Bondioli, F., Veronesi, P., Romagnoli, M., Manfredini, T., Pellacani, G. C. ve Cannillo, V., “Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: as a microstructural approach,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 785–793, 2001.
- [72] Stathis, G., Ekonomakou, A., Stournaras, C. J. ve Ftikosa, C., “Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain,” *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, **24**, 2357–2366, 2004.
- [73] Souza, G. P., Messer, P. F. ve Lee, W. E., “Effect of varying quartz particle size and firing Atmosphere on densification of Brazilian clay-based Stoneware,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1993–2002, 2006.
- [74] Ohya, Y. ve Takahashi, Y., “Acoustic emission from a porcelain body during cooling,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 445–448, 1999.
- [75] Bragança, S. R., Bergmann, C. P. ve Hübner, H., “Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain,” *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, **26**, 3761–3768, 2006.
- [76] Stubna, I., Trnik, A. ve Vozar, L., “Thermomechanical analysis of quartz porcelain in temperature cycles,” *Ceram. Int.*, **33**, 1287–1291, 2007.

- [77] Zeuberas, R. T. ve Riella, H. G., “Effect of quartz on wall tile properties and microstructure,” *Acta Microscopica*, **11**, 23–26, 2002.
- [78] Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L. ve Rambaldi, E., “New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 1875–1881, 2007.
- [79] Esposito, L., Salem, A., Tucci, A., Gualtieri, A. ve Jazayeri, S. H., “The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles,” *Ceram. Int.*, **31**, 233–240, 2005.
- [80] Hutchings, I. M., Xu, Y., Sanchez, E., Ibanez, M. J. ve Quereda, M. F., “Development of surface finish during the polishing of porcelain ceramic tiles,” *Journal of Materials Science*, **40**, 37– 42, 2005.
- [81] Cannillo, V., Esposito, L., Rambaldi, E., Sola, A. ve Tucci, A., “Effect of porosity on the elastic properties of porcelainized stoneware tiles by a multi-layered model,” *Ceram. Int.*, **35**, 205–211, 2009.
- [82] Richerson, D. W., “*Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use In Design*,” New York, 1982.
- [83] Dinger, D.R. ve Funk, J.E., “*Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing*,” Kluwer Academic Publishers (1994).
- [84] Clement, S. ve Prutyan, H., “Narrowing Down Equipment Choices for Particle Size Reduction,” *Chemical Engineering Progress*, , **98**, 50–54, 2002.
- [85] Reed, J., “*Principles of ceramic processing*,” United States of America, 1994.
- [86] Nasseti, G. ve Timellini, G., “*Continious Wet Grinding in The Ceramic Floor and Wall Tile Industry*,” Bologna, Italy, 1988.
- [87] Sanchez, E. C., Torres, E. M., Diaz, C. ve Saito, F., “Effects of grinding of the feldspar in the sintering using a planetary ball mill,” *J. Mat. Process. Tech.*, **152**, 284–290, 2004.

- [88] Kayacı, K., *Karaköy (Bilecik) yöresi mikrogranitinin jeolojisi ve seramik bünyelerde kullanım olanaklarının araştırılması*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [89] Kayacı, K., Uzun, M., Küçüker, A.S, Ateş, O. ve Kara, A., "Kalsit Tane Boyutunun Duvar Karosu Bünye Özelliklerine Olan Etkileri," *IV. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri*, Eskişehir, 241-251, 2007.
- [90] Taskiran, M.U., Demirkol, N. ve Çapoğlu, A., "Influence of mixing/milling on sintering and technological properties of anorthite based porcelainised stoneware," *Ceram. Int.*, **32**, 325–330, 2006.
- [91] Okada, K., Watanabe, N., Jha, K. V., Kameshima, Y., Yasumori, A. ve MacKenzie, K. J. D., "Effects of grinding and firing conditions on $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ phase formation by solid-state reaction of kaolinite with CaCO_3 ," *Appl. Clay Sci.*, **23**, 329– 336, 2003.
- [92] Pontikes, Y., Esposito, L., Tucci, A., ve Angelopoulos, G. N., "Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda–lime–silica waste glass admixture," *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, **27**, 1657–1663, 2007.
- [93] Sanchez-Soto, P. J., Jimenez de Haro, M.C., Perez-Maqueda, L. A., Varona, I., ve Perez-Rodriguez J. L., "Effects of Dry Grinding on the Structural Changes of Kaolinite Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1649–1657, 2000.
- [94] Kara, A., Ozer, F., Kayacı, K. ve Ozer, P., "Development of a Multipurpose Body: Phase and Microstructural Development", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 3769-3782, 2006.
- [95] Fuerstenau, D. W., Abouzeid, A. Z. M., "The energy efficiency of ball milling in comminution," *Int. J. Miner. Process.*, **67**, 161– 185, 2002.
- [96] Quinteiro, E., Menegazzo, A. P. M., Paschoal, J. O. A., Silva, N. G., Caridade, M. D., Deyuri, T. A. ve Coutinho Jr, T. A., "Study of bodies for ceramic tile manufacture by dry milling in the ceramic pole of Santa Gertrudes/Brasil," *Qualicer 2006*, Castellon, Spain, pos-289–292, 2006.

- [97] Sousa, S.J.G. ve Holanda, J.N.F., “Development of red wall tiles by the dry process using Brazilian raw materials,” *Ceram. Int.*, **31**, 215–222, 2005.
- [98] Hassibi, M., Rogers, K. J. ve Yang, M., “Advances in Fine Grinding & Mill System Application in the FGD Industry,” EPRI-DOE-EPA Combined Utility Air Pollutant Control Symposium, Atlanta, Georgia USA, 16–20, 1999.
- [99] Sheppard, L. M., “Optimizing grinding media & milling performance,” *Ceramic Industry*, 149, 51–64, 1999.
- [100] Emilia, R., “Achievement of low porosity ceramic porcelain Stoneware Tiles From Mixtures Ground & Dry Processed with the Technology of Manfredini Schianchi”
- [101] Hoppert, H., “Do all grinding balls have the same quality,” *Interceram*, **45**, 166–173, 1996.
- [102] Sacmi, “Drum milss,” MTD–Catalogue.
- [103] Sacmi, “Cöntinuos drum milss,” MTC–Catalogue.
- [104] Sacmi, “Cöntinuos modular milss,” MMC–Catalogue.
- [105] Kwade, A., “Ultrafine comminution of ceramic raw materials,” *Ceram. Forum Int.*, **78**, E 37–45, 2001.
- [106] Hessling, G., “Improving slip preparation efficiency,” *Ceramic Industry*, **154**, 18–24, 2004.
- [107] Orumwense, A. O., “Effect of media type on regrinding with stirred mills,” *Minerals & Metallurgical Processing*, **23**, 40–44, 2006.
- [108] Schilling, R. E. ve Yang, M., “Attritor Grinding Mills and New Developments,” *Union Process Inc.*, 2000.
- [109] Szegvari, A., Yang, M., “Attritor Grinding and Dispersing Equipment,” *Union Process Inc.*, 1999.
- [110] Zheng, J., *Stirred media mills: dynamics, performance and physico-chemical aspects*, Ph. D. Thesis, Columbia University, United States, 1997.

- [111] Jimenez, J. L. S., *A detailed study on stirred ball mill grinding*, Ph.D. Thesis, Department of Metallurgy and Metallurgical Engineering, University of Utah, 1981.
- [112] Jankovic, A., "Variables affecting the fine grinding of minerals using stirred mills," *Minerals Engineering*, **16**, 337–345, 2003.
- [113] Bilgili, E., Hamey, R. ve Scarlett, B., "Nano-milling of pigment agglomerates using a wet stirred media mill: Elucidation of the kinetics and breakage mechanisms," *Chemical Engineering Science*, **61**, 149 – 157, 2006.
- [114] Dabhade, V. V., Panigrahi, B. B., Godkhindi, M. M., Mohan, T. R. R. ve Ramakrishnan, P., "Dilatometry of attrition milled nanocrystalline titanium powders," *Materials Research Bulletin*, **41**, 2111–2122, 2006.
- [115] Mercury, J. M. R., De Aza, A. H. ve Pena, P., "Synthesis of CaAl_2O_4 from powders: Particle size effect," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 3269–3279, 2005.
- [116] Tusseau-Nenez, S., Ganne, J. P., Maglione, M., Morell, A., Niepce, J. C. ve Pate, M., "BST ceramics: Effect of attrition milling on dielectric properties," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 3003–3011, 2004.
- [117] Jia, L., Hughes, R., Lu, D., Anthony, E. J. ve Lau, I., "Attrition of calcining limestones in circulating fluidized-bed systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 5199-5209, 2007.
- [118] Lehmann, M., Berthold, C., Pabst, W., Gregorova, E. ve Nickel, K. G., "Particle size and shape characterization of kaolins comparison of settling and laser diffraction," *Key. Eng. Mater.*, **264–268**, 1387–1390, 2004.
- [119] Goossens, D., "Techniques to measure grain-size distributions of loamy sediments: a comparative study of ten instruments for wet analysis," *Sedimentology*, **55**, 65–96, 2008.
- [120] Hackley, V. A., Lum, L. S., Gintautas, V. ve Ferraris, C. F., "Particle size analysis by laser diffraction spectrometry: application to cementitious powders," *National Institute of Standards and Technology*, Department of Commerce, USA, 2004.
- [121] Rawle, A., "Basic principles of particle size analysis," Technical Paper, Malvern Instruments.

- [122] Pabst, W., Kunes, K., Havrda, J. ve Gregorov, E., “A note on particle size analyses of kaolins and clays,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 1429–1437, 2000.
- [123] Paganelli, M., “Optical non contact dilatometer,” *Ceramic World Review*, **38**, 234–239, 2003.
- [124] Garcia-Ten, J., Sanchez, E., Mallol, G., Jarque, J. C. ve Arroyo, A., “Influence of operating variables on spray-dried granule and resulting tile characteristics,” *Key. Eng. Mater.*, **264–268**, 1499–1502, 2004.
- [125] Cultrone, G., Navarro, R. C., Sebastian, E., Cazalla, O. ve Torre, M. J., “Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing,” *Eur. J. Mineral.*, **13**, 621–634, 2001.
- [126] Marchetti, B. ve Revel, G. M., “On line density measurement on green ceramic tiles uncertainty analysis,” *Qualicer 2002*, Castellon, Spain, P. GI-11–23, 2002.
- [127] Portales, J., Sanchez, J., Soler, C. ve Ballester, E., “Automation of the semi-dry pressing cycle in the ceramic tile compaction process on implementing a control loop in an industrial hydraulic press,” *Qualicer 94*, Castellon, Spain, 651–653, 1994.
- [128] Blasco, A., Llorens, D., Mallol, G. ve Jarque, J.C., “Experimental study of the determination of dry compaction of ware shaped by unidirectional pressing, in continuous operation and in true time,” *Qualicer 92*, Castellon, Spain, 317–334, 1992.
- [129] Novaes de Oliveira, A. P. ve Manfredini, T., “A model to predict the mechanical strength of a green ceramic body,” *Qualicer 96*, Castellon, Spain, 427–436, 1996.
- [130] Amoros J. L., Feliu, C., Gines, F. ve Agramunt J. V., “Mechanical strength and microstructure of green ceramic bodies,” *Qualicer 96*, Castellon, Spain, 149–168, 1996.
- [131] Diedel, R. ve Link, S., “Modulus of rupture of unfired clays and bodies: sample preparation and testing method practical results of an inter-laboratory test,” *Qualicer 2006*, Castellon, Spain, Pos-157-162, 2006.

- [132] Amoros, J. L., Cantavella, V., Jarque, J. C. ve Feliu, C., “Fracture properties of spray-dried powder compacts: effect of granule size,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 2823–2834, 2008.
- [134] Arantes, F. J. S., Galesi, D. F., Quinteiro, E. ve Boschi, A., “Closed porosity in porcelain tile,” *Qualicer 2002*, Castellon, Spain, Pos-139–142, 2002.
- [135] Orts, M.J., Escardino, A., Amoros, J.L. ve Negre, F., “Microstructural changes during the firing of stoneware floor tiles,” *Appl. Clay Sci.*, **8**, 193–205, 1998.
- [136] Gür, C.H., “Tahribatsız Tekniklerin Malzeme Özelliklerinin Belirlenmesindeki Yeri,” *1. Uluslararası Tahribatsız Muayene Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı*, Türkiye Mühendis ve Mimarlar Odaları Birliği Metalurji Mühendisleri Odası, Ankara, 357-372, 1999.
- [137] Stubna, I., Slavikova, J. ve Vozar, L., “Relationship between mechanical strength and young’s modulus of porcelain,” *Industrial Ceramics*, **28**, 153–154, 2008.
- [138] Billi, F., Zani, Z., Di Primo, S., Fabbroni, A. ve Ravagli, P., “Influence of raw materials on the thermal expansion coefficient,” *Fourth Euro Ceramics*, Italy, 11, 3–18.
- [139] Amoros, J.L., Garcia, J., Orts, M.J., Mestre, S. ve Bachero, L., “Effect of quartz particle size on the thermal expansion of porous whiteware bodies,” *Qualicer 2000*, Castellon, Spain, Pos-35–37, 2000.
- [140] Tüzüner, S. “İklim Değişikliği ve Enerji”, *Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi*, Sayı 3, 2007.
- [141] Esposito, L., Tucci, Rastelli, E. ve Palmonari, C., “ Stain resistance of porcelain stoneware tiles,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **81**, 62-68, 2002.
- [142] Esposito, L., Tucci, A. ve Naldi, D., “The reliability of polished porcelain stoneware tiles,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 1487–1498, 2005.
- [143] Sanchez, E., Garcia-Ten, J., Ibanez, M. J., Orts, M. J. ve Cantavella, V., “Polishing porcelain tile,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **81**, 50-54, 2002.