

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SANİTER SERAMİK SEKTÖRÜNDE**  
**KULLANILAN REFRAKTER MALZEMELERİN**  
**GELİŞTİRİLMESİ**

**Vacide Selin KAYA**

**Ekim, 2010**

**İZMİR**

# **SANİTER SERAMİK SEKTÖRÜNDE KULLANILAN REFRAKTER MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Metalurji ve Malzeme**

**Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Vacide Selin KAYA**

**Ekim, 2010**

**İZMİR**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

**VACİDE SELİN KAYA**, tarafından **PROF. DR. İ. AKIN ALTUN** yönetiminde hazırlanan **“SANİTER SERAMİK SEKTÖRÜNDE KULLANILAN REFRAKTER MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

---

Prof. Dr. İ. Akın ALTUN

---

Danışman

---

Doç. Dr. Mustafa TOPARLI

---

Jüri Üyesi

---

Doç. Dr. Selçuk TÜRKEL

---

Jüri Üyesi

---

Prof.Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

D.E.Ü. Rektörlüğü BAP ‘ın desteklemiş olduğu 2009.KB.FEN.052 nolu projenin konusu olan bu tez çalışmasında danışmanlığımı yürüten, çalışmanın her aşamasında yönlendiren ve destekleyen sayın hocam Prof. Dr. İ. Akın ALTUN'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım boyunca yardım ve desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım sayın Arş. Gör. Osman ÇULHA, Arş. Gör. Esra DOKUMACI ve Arş. Gör. Murat KUŞOĞLU ' na teşekkür ediyorum.

Son olarak, her zaman yanımda olan ve manevi desteğini esirgemeyen aileme ve eşime teşekkürlerimi sunarım.

Vacide Selin KAYA

# SANİTER SERAMİK SEKTÖRÜNDE KULLANILAN REFRAKTER MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

## ÖZ

Bu tez çalışmasında, seramik sağlık gereçleri üretiminde, fırın arabalarında yer alan kordiyerit refrakter malzemeler kullanılmıştır. Kullanım süresi dolmuş kordiyerit refrakterler kırılıp fraksiyonlarına ayrılarak karışımda %68,5 oranında kullanılmıştır. Günümüzde, refrakter malzeme üretiminde kullanım oranı %15-20 arasındadır. Oluşturulan karışım sinterlenme sonrası bu sektörde kullanılan kordiyerit refrakter malzemelerin mekanik ve fiziksel özellikleriyle karşılaştırılmıştır.

Oluşturulacak karışımın hammaddeleri, yüzdeleri ve tane fraksiyonları belirlenmiştir. Kullanılan hammaddelerin XRF, XRD ve tane dağılım analizleri yapılmıştır. Farklı pres basıncında şekillendirilen örneklerle fırın eğrisi çalışması yapılmıştır.

Elde edilen nihai ürünlerin mekanik ve fiziksel özellikleri karakterize edilmiştir. Sonuçlara göre ısıtma rejimiyle optimizasyon yapılmıştır ve K2-b nihai ürünü referans değerlere en yakın olandır. Oluşturulan karışımların sinterlenmesi sonrası her bir nihai ürünün XRD ve SEM analizleri incelenmiştir.

En iyi sonuca ulaştığımız K2-b nihai ürününe eğme mukavemeti ve termal şok dayanımı testleri yapılmıştır. Eğme mukavemeti değeri 12 MPa 'dır ve termal şok dayanımı testi olumludur.

**Anahtar Kelimeler:** Saniteri, Refrakter, Kordiyerit, Seramik, Sinterleme

# **DEVELOPMENT OF REFRACTORY MATERIALS USED IN SANITARYWARE INDUSTRY**

## **ABSTRACT**

In this study, refractory materials which take place in kiln cars in sanitaryware production, were used. Cordierite refractories which were expired, were broken and separated fractions. They were used 68,5 % in the mixture. They are currently used 15-20% in production of refractory materials. Mixture was formed and sintered, then compared to mechanical and physical properties of cordierite refractories which are used in this sector.

The percentages and the fractions of the raw materials composed in the system, were determined. XRF, XRD and particle size distribution analysis of raw materials were performed. The samples which were pressed in different pressure were fired in different firing cycles.

Mechanical and physical properties of conclusive products were characterized. According to results, optimization was done by firing cycle and K2-b conclusive product was the closest to reference. After sintering mixtures, XRD and SEM analysis of whole products were done.

Bending strength and thermal shock resistance tests of K2-b conclusive product were done. The bending strength value of K2-b was 12 MPa and thermal shock resistance test of K2-b was positive.

**Keywords:** Sanitaryware, Refractory, Cordierite, Ceramic, Sintering

## İÇİNDEKİLER

## Sayfa

|                                            |     |
|--------------------------------------------|-----|
| YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU ..... | ii  |
| TEŞEKKÜR .....                             | iii |
| ÖZ .....                                   | iv  |
| ABSTRACT .....                             | v   |

### **BÖLÜM BİR – GİRİŞ.....1**

### **BÖLÜM İKİ – SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ .....3**

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 Sektörün Tanımı ve Sınıflandırılması.....              | 3  |
| 2.2 Seramik Sağlık Gereçlerinde Kalite ve Standartlar..... | 5  |
| 2.3 Dünya'da Seramik Sağlık Gereçleri .....                | 7  |
| 2.4 Seramik Sağlık Gereçleri Üretimi .....                 | 8  |
| 2.4.1 Model Tasarımı ve Model Kalıp Yapımı .....           | 9  |
| 2.4.2 Alçı Kalıp Hazırlama.....                            | 10 |
| 2.4.3 Çamur Hazırlama.....                                 | 11 |
| 2.4.4 Sır Hazırlama .....                                  | 19 |
| 2.4.5 Döküm.....                                           | 24 |
| 2.4.6 Kurutma.....                                         | 25 |
| 2.4.7 Sırlama .....                                        | 25 |
| 2.4.8 Pişirim .....                                        | 25 |

### **BÖLÜM ÜÇ – KORDİYERİT REFRAKTER MALZEMELER.....33**

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| 3.1 Kordiyerit Seramiklerin Kullanım Alanları.....   | 33 |
| 3.2 Kordiyerit Seramikler Hakkında Genel Bilgi ..... | 34 |
| 3.2.1 Kordiyeritin Reaksiyon Dizilimi .....          | 37 |
| 3.2.2 Kordiyeritin Sinterleme Davranışı.....         | 37 |
| 3.2.3 Mekanik Özellikler .....                       | 38 |
| 3.2.4 Isıl Özellikler .....                          | 39 |

|                                                                           |           |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.5 Elektriksel Özellikler .....                                        | 39        |
| 3.2.6 Kordiyerit Üretiminde Kullanılan Hammaddeler .....                  | 40        |
| 3.2.7 Kordiyerit Seramiklerin Üretimi.....                                | 41        |
| <b>BÖLÜM DÖRT DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>                                | <b>43</b> |
| 4.1 Başlangıç Hammaddelerinin Karakterizasyonu .....                      | 43        |
| 4.1.1 XRF Analiz Sonuçları .....                                          | 43        |
| 4.1.2 Tane Dağılımı Analiz Sonuçları.....                                 | 44        |
| 4.1.3 XRD Analiz Sonuçları.....                                           | 46        |
| 4.2 Reçete Oluşturma .....                                                | 49        |
| 4.3 Şekillendirme .....                                                   | 49        |
| 4.4 Sinterleme .....                                                      | 50        |
| 4.5 Basma Mukavemeti Tayini .....                                         | 52        |
| 4.6 Su Emme, Gözeneklilik ve Yoğunluk Tayini .....                        | 53        |
| <b>BÖLÜM BEŞ – SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR .....</b>                          | <b>54</b> |
| 5.1 Nihai Ürünlerin Mekanik ve Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi ..... | 54        |
| 5.2 Nihai Ürünlerin SEM İnceleme Sonuçları.....                           | 55        |
| 5.3 Nihai Ürünlerin XRD Sonuçları.....                                    | 58        |
| 5.4 Eğme Mukavemeti Testi .....                                           | 60        |
| 5.5 Termal Şok Dayanım Testi.....                                         | 62        |
| <b>BÖLÜM ALTI – GENEL SONUÇLAR ÖNERİLER.....</b>                          | <b>63</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                    | <b>64</b> |

## BÖLÜM BİR

### GİRİŞ

Seramik malzemeler kimyasal olarak birbirine bağlı metalik ve metal olmayan elementlerden oluşan, organik olmayan malzemelerdir. Seramik malzemeler kristalli veya kristalsiz ya da bunların karışımı olabilirler.

Seramik malzemelerin özellikleri atomlar arası bağlarına göre değişir. Seramik malzemeler genel olarak, yüksek sıcaklık dayanımına sahip olmakla birlikte, düşük tokluk ve süneklikte olup sert ve kırılgandır. Seramikler, iletim elektronları olmadığından, elektrik ve ısıyı iyi yalıtır. Güçlü atom bağları nedeniyle çok ağır ortamlarda bile kimyasal olarak kararludur ve yüksek erime sıcaklığına sahiptir. Bu özellikleri seramik malzemeleri birçok mühendislik tasarımı için vazgeçilmez kılar.

Mühendislik uygulamalarında kullanılan seramik malzemeler genellikle iki grupta toplanır: Geleneksel seramik malzemeler ve mühendislik seramik malzemeleri. Geleneksel seramikler üç temel bileşenden oluşur: kil, silika ve feldispat. Geleneksel seramiklere örnek olarak, yapı endüstrisinde kullanılan tuğlayı, fayansı ve elektrik endüstrisinde kullanılan elektro porseleni gösterebiliriz. Mühendislik seramikleri saf veya safa çok yakın olan, alüminyum oksit, silisyum karbür ve silisyum nitrit gibi bileşiklerden oluşur. (Smith, 2001)

Geleneksel Seramiklerin içinde seramik sağlık gereçleri de yer almaktadır. Üretimin son aşaması olan fırınlarda izolasyon malzemeleri ve refrakter malzemeler kullanılmaktadır. Refrakter malzeme; aşındırıcı katıların, sıvıların ve gazların etkisine göğüs geren bir malzeme olarak tanımlanır. Fırın arabalarında taşıyıcı refrakterler bulunmaktadır. Bunlar; SiC çubuk ve kordiyerit refrakter olan çubuk yatağı, vagon dikme, plakadır. Bu malzemeler çoğunlukla ithal edilmektedir.

Bu tez çalışmasında, kullanılmış olan kordiyerit-mullit refrakterlerin belli bir yüzdede kil, alumina, kuvars ile birlikte sinterlenmesiyle oluşturulan yapının

özellikleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda ilk olarak; kullanılmış olan vagon dikme ve plaka kordiyerit refrakterler, kırıcıdan geçirilmiş ve sonrasında elek sistemiyle fraksiyonlara ayrılmıştır. Her bir hammaddenin karakterizasyon testleri yapılmıştır. XRD ile içerdikleri fazlar, XRF ile kimyasal kompozisyonları belirlenmiştir. Yüzdeleri belirlenmiş karışım kuru sistemde karıştırılıp preslenmiştir. Kurutma sonrasında pişirim yapılmıştır. Farklı reçete, pres basıncı ve pişirim eğrisiyle oluşturulan nihai ürünlerin fiziksel ve mekanik testleri ile XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda K2-b nihai ürününün SEM görüntülerinde en iyi sinterlenme ve en sıkı paketlenme görülmüştür. Ayrıca ulaşılan mekanik ve fiziksel özelliklerde, ticari ürünlerin özelliklerine yakınlık elde edilmiştir.

## BÖLÜM İKİ

### SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ

#### 2.1 Sektörün Tanımı ve Sınıflandırılması

Seramik sağlık gereçleri; kil, kaolen, kuvars ve feldspat gibi inorganik maddelerin belirli oranlarda karıştırılarak akışkan bir çamur haline getirilmesi ve daha sonra bu çamurun uygun yöntemlerle şekillendirilip 1200-1250°C 'de pişirilerek sertleştirilmesi suretiyle elde edilen ve su emme değeri %0,5'in altında olan ürünlerdir (Türkiye Kalkınma Ajansı Araştırma Müdürlüğü, 2005).

UNI-EN(4542) standartlarına göre, seramik sağlık gereçleri uygulamaları kullanılan seramik malzemelere, onları karakterize eden ve şekillerinin geliştirilmesini ayarlayan fonksiyonlarına, üretim özelliklerine bağlı olarak sınıflandırılır (Fortuna, 2000).

Seramik sağlık gereçleri banyo, tuvalet, mutfak gibi alanlarda kullanılan lavabo, eviye, klozet, rezervuar, bide, helatası, pisuar, duş teknesi, ayak, aksesuar vb. beyaz-renkli sırlı ürünlerin genel adıdır.

Bu ürünler ticari anlamda üç grupta toplanmaktadır.

1. Tek Parça Ürünler: Fiyatı göreceli olarak daha ucuz olup, gelir düzeyi düşük olan tüketicilere hitap eden ürünler.
2. Takım Parça Ürünler: Fiyatı daha yüksek olup, orta ve üst gelir gruplarına hitap eden ürünler.
3. Aksesuar Parça Ürünler: Takımları tamamlayan etajer, sabunluk, askı, tuvalet kağıtlığı, vb. ürünlerdir.

Seramik sağlık gereçleri “Ekonomik Faaliyetlerin Uluslararası Standart Sanayii Sınıflamasına dayalı İmalat Sanayii Madde Sınıflaması” Revize 2'ye göre Taş ve

Toprağa Dayalı Diğer Sanayii, Revize 3'e göre, Metal Dışı Diğer Mineral Ürünlerin İmalatı, Avrupa Topluluğunda Ekonomik Faaliyetlerin İstatistiki sınıflaması PRODTR (Türkiye Sanayi Ürünleri Listesi) Rev. 1'e göre ise Metalik Olmayan Diğer Mineral Ürünler İmalatı ana sektörünün içinde yer almaktadır (TKAAM, 2005).

Kullanılan seramik malzemelere göre yapılan sınıflandırma ile seramik sağlık gereçleri birbirinden ayrılmaktadır. Genellikle seramik sağlık gereçleri aşağıda belirtilmiş olan üç malzemedenden biri ile üretilir.

- Vitroz China
- Fine Fire Clay
- Fire Clay

Bu malzemeler UNI-EN standartlarına göre şu şekilde tanımlanmaktadır:

- Vitroz China

Seramik sağlık gereci uygulamasının bünyesini oluşturmak için beyaz kil, kaolin, kuvars, feldispat karışımı işleme tabi tutulur. Fırınlamadan önce bünyeye, içerdiği zirkonium silikat veya kalay oksit ile pişirim sonrası opaklaşan renkli veya beyaz opak sır uygulanır. 8/9 seger konisinin eğrilmesine imkan verecek tek pişirim ısı döngüsüyle, fırınlama sonrası seramik parçada, su emme değeri % 0,5 değeri geçmeyecek şekilde bir yapı oluşmuştur.

- İnce Ateş Kili (Fine Fire Clay)

Ateş kili veya şamot, kaolin, beyaz bünye kili, kuvars ve sinterleme malzemeleri karışımının, işleme tabi tutulmasıyla oluşturulan bünyedir. Fırınlamadan önce bünyeye, içerdiği zirkonium silikat veya kalay oksit ile pişirim sonrası opaklaşan renkli veya beyaz sır (veya engop artı sır) uygulanır. 8/9 seger konisinin eğrilmesine imkan verecek tek pişirim ısı döngüsüyle, fırınlama sonrası seramik parçada, su emme değeri % 9 u geçmeyecek, orta incelikte taneli yığın elde edilir.

- Ateş Kili (Fire Clay)

Ateş kili, ateşe dayanıklı kil ve kuvars karışımının işleme tabi tutulmasıyla oluşturulan bünyedir. Daha sonra engop ve içerdiği zirkonium silikat veya kalay oksit ile pişirim sonrası opaklaşan renkli veya beyaz sır uygulanır. 8/9 Seger konisinin eğrilmesine imkan verecek tek pişirim ısı döngüsüyle, fırınlama sonrası seramik parçada, su emme değeri % 13 ü geçmeyecek, orta büyüklükte taneli yığın elde edilir.

Yukarıda belirtilmiş olan üç malzeme, farklı kullanım alanlarını ortaya çıkaran ayrı teknolojik özellikleriyle karakterize olmuştur. Düşük su emme oranı sayesinde, yüksek mekanik dayanımı ve bununla birlikte mükemmel sır -bünye uyumu, seramik sağlık gereçlerinde hijyen ve uzun süre kullanım garantisi verir. Yüksek oranda çekme ve pişirim süresince ulaştığı yükseltilmiş vitrifikasyon dereceleriyle; pişirim sonrası ortaya çıkan önemli deformasyonlar, büyük boyuttaki parçaların üretiminde olumsuz durum yaratabilir. Bu nedenle duş teknesi, lavabo gibi seramik sağlık gereçleri uygulamalarının üretiminde genel olarak ince ateş kili ya da ateş kili malzemeleri kullanılır (Fortuna, 2000).

## 2.2 Seramik Sağlık Gereçlerinde Kalite ve Standartlar

Sözlük anlamı “ bir şeyin iyi ya da kötü olma özelliği, nitelik olan kalite”; bir ürünün amaçladığı müşterinin taleplerini, tasarım ve üretimde karşılama derecesi olarak tanımlanmaktadır. Son yıllarda, bu tanıma “en düşük maliyetle üretim” yönü de eklenmiştir. Fiyat, talep çerçevesinde kalitenin kontrol altında tutulması, ürünün nitelik ve özelliklerinin belirlenmesi için her türlü analiz ve denetimin yapılması yani kalite kontrol önem kazanmaktadır.

Standart; bir fikir birliği sonucunda oluşturulmuş olan, bir ürün, hizmet ya da yönteme ilişkin gereklilikleri tanımlayan ve yetkili bir organ tarafından verilmesi mümkün olan bir dökümandır. İşletme açısından standardizasyonun temel amacı işletmenin karlılığını artırmaktır. Uluslararası ticaret açısından temel amaç ülkeler

arasındaki ticareti geliştirmek, ticaretteki engelleri ortadan kaldırmak, sağlık, güvenlik ve evre açısından koruma sağlamaktır. Standart iki anlamda kullanılmaktadır.

rn Standardı; bir ürünün ilgili olduğu standartta belirtilen özelliklere ve parametrelere uygunluğunu belirtir. Bir ürüne standart belgesi verilmesindeki temel amaç, üreticinin ürününde standartla ilgili işareti kullanmaya yetkili kılınmasıdır. Yetkili bir belge kuruluşu tarafından belge verilmiş ürün ya da hizmetin gereklilikleri yerine getirdiği, periyodik gzetimlerle teyid edilir.

Kalite Sistem Standardı; bir firmanın ürünlerinin standartlara uygunluğunu sağlamak için izlediği kalite yönetimini tanımlar. Kalite sistem standardı, firmaların standartlarda belirlenmiş kalite düzeyini elde etmesi için gerekli olan kalite sistemi yönetimini izlemesine yardımcı olur. ISO 9000 gibi sözleşmeye dayalı sistemlerin uygulanması firmaların müşteri taleplerini daha net bir şekilde görmelerine yardımcı olacak, farklı departmanların çalışmaları sözleşmedeki gerekliliklere uygun nihai ürün ya da hizmetin sağlanacağı şekilde olacaktır.

Seramik sağlık gereçleri üretimi, teknolojiadaki yeni gelişmelerle birlikte büyük sıçramalar göstermektedir. Ülkemizde de seramik sağlık gereçleri alanında üretim ve kapasitelerde önemli artışlar gözlenmekte ve dünya pazarındaki payımız artmaktadır. Bunda da ülkemizde kurulan seramik sağlık gereçleri firmalarının standartlara uygun üretim yapmada gösterdikleri özenin önemli bir payı vardır. Ülkemizdeki firmaların bir çoğu TSE ve ISO belgesine sahip olup, ürünlerinde kaliteye önem vermektedirler.

Lavabo, alafranga hela tası, rezervuar, pisuar, klozet, eviye, bide, küvet, vb. seramikten ürünlerin standartlara uygunluk testlerinden bir kısmı aşağıda belirtilmektedir (TKAAM, 2005).

- Görünüş zelliklerinin Muayenesi
- Yüzey Sertliği Testi
- arpmaya Dayanıklılık Testi

- Deterjana Dayanıklılık Testi
- Seyreltik Aside Dayanıklılık Testi
- Seyreltik Alkaliye Dayanıklılık Testi
- Su Emme Oranının Tayini Testi
- Sırın Zamanla Çatlamaya Dayanıklılık Testi
- Yükleme Testi
- Kağıdın Su ile Temizlenmesi Testi
- Katı Maddelerin Su ile Temizlenmesi Testi
- Hazne Yüzeyinin Su ile Temizlenmesi Testi
- Sırlı Yüzeylerin Aşınmaya Karşı Dayanıklılığı Testi
- Boyutların Muayenesi

### **2.3 Dünya' da Seramik Sağlık Gereçleri**

Belirtilmiş olan ürün tipleri çeşitli şekil ve boyutlarda dünyanın bir çok yerinde üretilmektedir. Dünya seramik sağlık gereçleri üretimi yılda yaklaşık 200 milyon adet civarındadır. 2000 yılında, Avrupa (Dogu Avrupa ülkeleri hariç) 51 milyon adetlik üretimi ile, Çin'den sonra dünyadaki en büyük üretici bölge olup, tüketim ise 52 milyon adettir.

Dünya genelinde, çeşitli ülkelerde fabrikaları bulunan az sayıda büyük üretici sektöre hakim durumdadır. Dünyadaki en büyük üreticilerden iki tanesi ABD menşelidir. Bunlardan birisi ABD'nin ve dünyanın en büyük üreticisi olup, ABD, Meksika, Kanada, Avrupa, Güney Amerika ve Uzak Dogu'da olmak üzere 21 ayrı ülkede fabrikaya sahiptir.

Türkiye seramik sağlık gereçleri sektörü Avrupa'nın ikinci üretici ve ihracatçısı konumundadır. Sektörün kapasite artışı büyük oranlarda gerçekleşmektedir. Avrupa'da en önemli üretici ülkeler, İtalya, İspanya, Türkiye, Fransa, İngiltere ve Almanya'dır.

AB ülkeleri, özellikle İtalya ve İspanya üst kalite ürünler üretiminde başı çekerken, Asya ülkeleri özellikle Çin'in yapmış olduğu büyük hamle sonucu, miktar olarak en fazla üretimi gerçekleştirmektedirler. Çin'deki üretim artışının başlıca nedeni, ABD'nin ve dünyanın en büyük üreticisi olan ABD'deki bir firma ile Çinli üreticiler arasında gerçekleşen ortak girişim (joint-venture) türü ortaklıklardır.

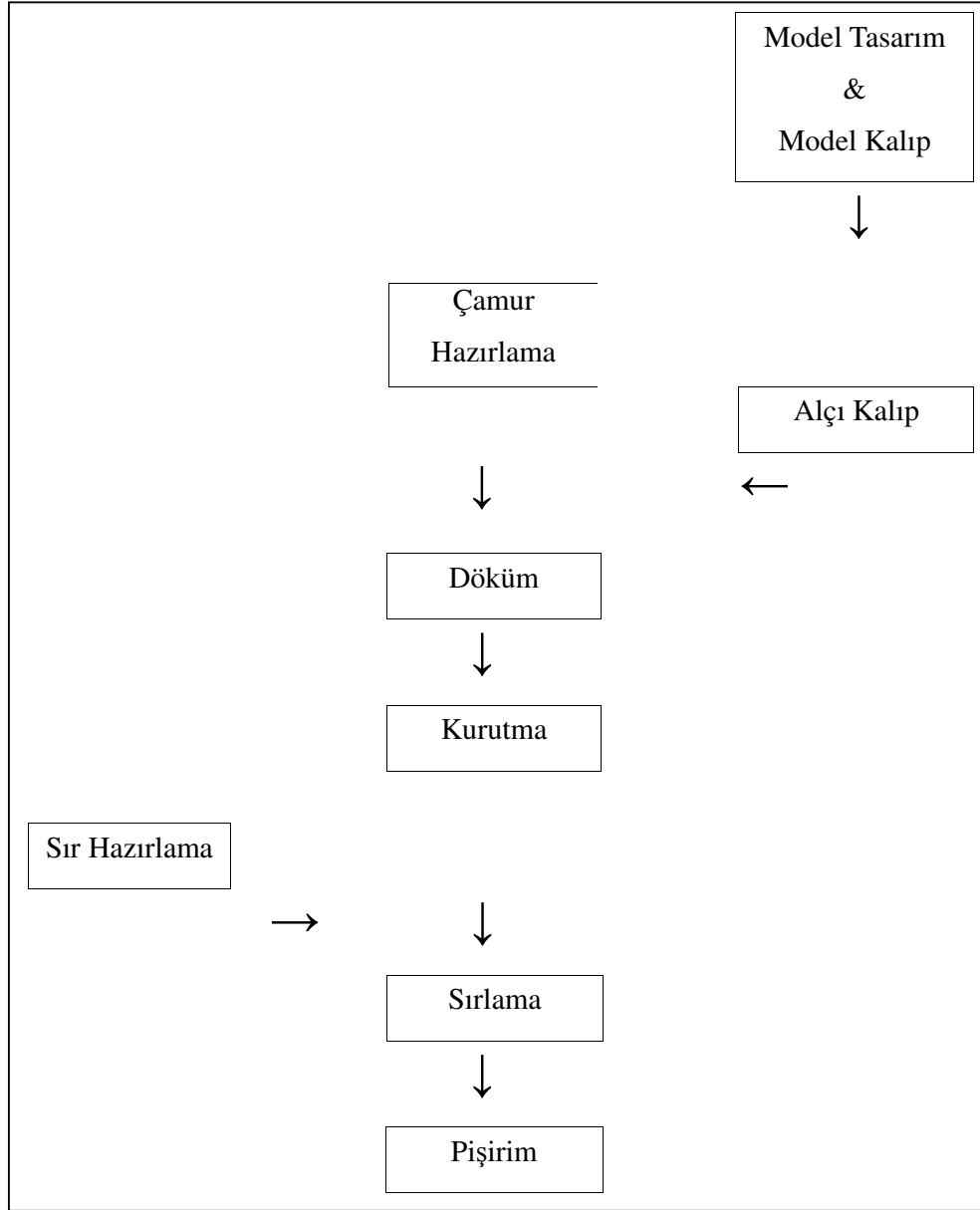
Seramik sağlık gereçleri seramik sektörü içinde kaplama malzemeleri alt sektöründen sonra en fazla gelişen alt sektördür. 2004 yılında yaklaşık 200 milyon parçaya ulaşan dünya seramik sağlık gereçleri pazarı yaklaşık 6 milyar dolarlık bir büyüklüğe ulaşmıştır.

2004 yılında dünya seramik sağlık gereçleri sektöründe en hızlı büyüyen ülkeler sırasıyla Türkiye, Hindistan, Romanya, Çin ve Ukrayna olmuştur. Üretim içinde ülkelerin payları değerlendirildiğinde; 1998-2003 döneminde İtalya ilk sıradaki yerini korumuş, Türkiye 1998 yılında %12,55 payla beşinci sırada iken 2003 yılında %17,22 payla ikinci sıraya gelmiştir (TKAAM, 2005).

## **2.4 Seramik Sağlık Gereçleri Üretimi**

Seramik üretiminde ana hammaddeleri kil, kaolin, feldispat ve kuvars oluşturmaktadır. Seramik sağlık gereçleri üretiminde geleneksel üretim yöntemi döküm sistemidir. Bu sistemde sulu çamur alçı kalıplar içine dökülür, belirli bir süre içinde sulu çamurun suyu alçı tarafından emilerek çamur dış cidardan içe doğru kalınlık alır. Sürenin bitiminde emilmemiş sulu çamur geri boşaltılarak şekillendirme gerçekleştirilir (TKAAM, 2005).

Üretim süreci; çamur hazırlama, sır hazırlama, alçı kalıp hazırlama, kurutma, sırlama ve pişirme aşamalarından oluşmaktadır. Seramik sağlık gereçleri üretim akış şeması Şekil 2.1 'de belirtilmiştir.



Şekil 2.1 Seramik sağlık gereçleri üretim akış şeması.

#### 2.4.1 Model Tasarımı ve Model Kalıp Yapımı

Sağlık gereçleri endüstrisinde, üretilecek olan yeni bir şeklin imal edilmesi hassas ve aynı zamanda karmaşık bir operasyondur. Model tasarımı tasarım süresini kısaltmak için CAD/CAE teknikleri kullanılmaktadır. CAD/CAE teknikleri, taslağı yapılmış parçanın aslını anlamak, bilgisayara uyarlanmış teknolojik davranışının simülasyonunun ve grafiklerin hızlı üretimi için izin verir. Tasarım yapılmış olan

modelin ilk model kalıbının üretimi için CAD/CAE de hazırlanmış olan proje CAM tekniğinde tamamlanır. Projenin CAM'e transferi ve bilgisayara uyarlanmış mekanik kol yardımıyla üretilir (Fortuna, 2000).

Alçı model, tasarım aşaması bitmiş, teknik resmi çizilmiş bir seramik formunun alçı işlenmesine denir. Seramik model ve kalıpların oluşturulmasında kullanılan temel malzeme alçıdır. Ayrıca model ağaç, epoksi, kilden hazırlanabilir. Modelin teknik resmi çizilmeden önce deformasyon hesapları ve toplam küçülme hesapları yapılır (Yılmazer, 2008).

Model kalıp üretiminin bir amacı da, ürünün birkaç örneğini yaparak tasarımın kontrol edilmesidir. Teksir kalıp, model kalıbın parçalarını üretmek için yapılır ve bundan da alçı kalıpları üretilir. Orjinal modelin bir kopyasıdır ve orijinal modelin hasara uğraması önlenir (Sayan, 2002).

#### **2.4.2 Alçı Kalıp Hazırlama**

Alçı kalıpların kullanıldığı tesislerde alçı ve diğer sağlamlaştırıcı, dondurucu malzemeler karıştırılarak ürüne şekil verecek kalıp parçalarının oluşturulması işlemidir (TKAAM, 2005).

Slip döküm ile şekillendirmede kullanılan kalıplar alçıdan ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) hazırlanır. Su ile karılan alçı su alarak ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) bileşimindeki alçı taşıyı oluşturur ve sertleşir. Su ile karılan alçının sertleştiğinde edindiği özellikler katılan su oranına göre değişir. En önemli özellik ; su soğurma miktarı şeklinde ifade edilen porozite ve basmaya karşı dayanıklılığıdır (Acun, 2002).

Alçı kalıp dökümde önemli bir öğedir çünkü çamurdan suyu uzaklaştırmada poroz malzemenin kapiler etkisi önemli bir rol oynamaktadır. Kalıp malzemesi olarak alçının üretimde sağladığı avantajlar; geniş bir çeşitlilikte şekil üretebilme, malzemenin düşük maliyeti, iyi boyutlarda incelik elde edebilme, tekrarlanabilir su emme özellikleridir (Samuel, 1991).

Alçı kalıp hazırlamada önemli bir özellik olan donma noktasını öngörmedeki zorlukların temel sebepleri aşağıda belirtilen özelliklerdeki değişkenliklerdir (Fortuna, 2000).

- Alçının Su İhtiyacı
- Alçı /Su Oranı
- Karıştırıcı Hızı
- Karıştırıcının Pala Şekli
- Yığın Hacmi
- Su Kalitesi

#### **2.4.3 Çamur Hazırlama**

Kil, kaolen, feldispat, kuvars gibi seramik ana hammaddeleri belirli bir reçeteye göre karıştırılıp, sulu bir şekilde değirmende öğütülerek seramik çamuru elde edilmesidir (TKAAM, 2005).

İyi bir döküm çamurunda şu özellikler aranır:

- Alçı kalıp içine kolayca yayılabilmesi için düşük viskoziteli olmalıdır.
- Katı maddeler çökmemelidir.
- Dökümden sonra kolaylıkla çıkarılabilmelidir.
- Çok hızlı veya yavaş olmayan bir et kalınlığı sağlanmalıdır.
- Kururken küçülme az olmalıdır.
- Döküm sonrası mukavemeti yüksek olmalıdır.
- Optimum elektrolit miktarının biraz altında elektrolit kullanılmalıdır. Aksi takdirde kalıp yüzeyinde tuz oluşumları artar.
- Çamurda hava kabarcıkları olmamalıdır.
- Kalıp yüzeyinde oluşan tabaka ile diğer çamur arasında keskin bir sınır olmalı ve geri kalan çamur rahatlıkla boşaltılmalıdır.
- Kalıptan çıkarılırken deformasyon meydana gelmemeli, kuru küçülme kalıptan çıkarılmaya elverişli fakat çatlak oluşumuna sebebiyet vermemelidir (Acun, 2002)

### Kullanılan Hammaddeler

- Kaolin

Kaolin hammaddesini oluşturan en önemli mineral kaolinit hidro silikat bileşimli bir kil mineralidir. Kristal yapılarına göre kil sınıflandırmalarında, eş boyutlu ve bir yönde uzamış olanlar kaolinit grubu olarak diğerlerinden ayrılmaktadır.

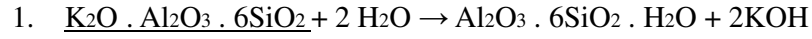
Oluşum itibariyle, feldispat içeren volkanik kayaların feldispatlarının değişime uğrayarak kaolinit mineraline dönüşmesi sonucu kaolinler oluşmaktadır. Ana kayaç içindeki alkali ve toprak alkali iyonların, çözünür tuzlar şeklinde ortamdan uzaklaşması sonucu Al içerikli sulu silikatça zenginleşen kayaç kaoliniti oluşturur (Sümer, 2005).

#### Kaolinin Mineralojik Oluşumu

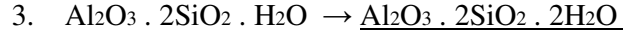
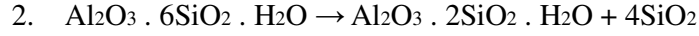
Kaolinit yatakları feldispatik kristal kayaların değişimi sonucu oluşur ve bu da aynı zamanda alkali elementlerin (sodyum ve potasyum) serbest kalmasına neden olur. Nadir durumlarda yeterli saf kaolin oluşumu mümkündür (genellikle feldispatik bağlantı bölgelerinde). Süt beyazı renkli, düşük plastik özelliğine sahip, yüzeyi yağlı hissi veren ve dokunulduğunda deride beyazımsı toz film bırakan malzeme özelliği gösterirler (Sacmi, 2002).

Kaolinin olduğu ana kayaç, kompleks alumina silikatlardan oluşmaktadır. Bu alumina silikatlar ise aşınma sırasında hidrolize olmaktadır, hidrolize olayı şöyle gelişmektedir: Alkali ve toprak alkali iyonlar çözünür tuzlar oluşturarak çözünüp uzaklaşırlar. Geriye kalan madde, alüminyum silikat ve değişken bileşik ve silisyum dioksittir. Feldispat, kuvars gibi henüz ayrılmamış olan kayaç artıkları da kaolinin bünyesinde kalırlar.

### Kaolinit Oluşum Aşamaları



Feldispat



Kaolinit

### Kaolin Grubu

1. Nakrit, Dickit, Kaolinit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )
2. Anoksit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )
3. Halloysit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )
4. Allofan ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )

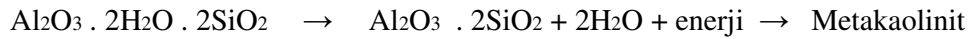
Kaolinit genellikle çoğu plastik seramik hammaddelerinin esas mineralidir. Su içeren bir alüminyum silikat olan kaolinit, minerolojik olarak  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$  grubundan oluşur.  $\text{Si}_2\text{O}_5$  grubu tipik olup, yaprak veya kat dokulu silikatların belirtisidir.

### Kaolin Sınıflandırması

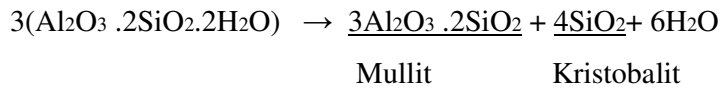
Kaolin bir kil minerali olup, 2 tabakalı ve eş boyutlu özelliğinden dolayı diğer kil minerallerinden ayrılmaktadır. Bir kaolin yatağını bir kil yatağından ayıran en önemli fiziksel faktör, cevherleşme ile orijinal kayacın aynı yerde olmasıdır. Kil yatakları ise taşınarak depolanmış yataklardır. İster kaolin ister kil yatağında ana mineral kaolinit olması halinde, kaolin olarak sınıflandırılır. Kil yatağında orijinal mineralin başka mineral olması halinde kaolinden ayrılarak halloysit, illitik kil gibi isimlerle orijinal kaynaktan itibaren ayrılmaktadır. Depolanma farkından dolayı, kaolinleşme ile orijinal mineralleri kaolinitten oluşan kil yatağı arasında kaolinit minerallerinde de bazı küçük farklılıklar olmaktadır.

Kaolinlerdeki mineraller primer olduğu için içindeki yabancı maddelerin kil yatağından daha az olmaları nedeni ile görünüşleri ve pişme renkleri daha beyazdır. Primer kaolin yatağı içindeki kaolinit kristalleri kil yatağına göre daha büyük olup, bu farktan dolayı kaolinitik killer daha plastik ve kuru mukavemetleri daha yüksektir.

Kaolinit minerali, seramik yapımında ısıtıldığında 200°C 'nin altında higroskopik suyunu bırakır. 500- 600°C 'de kimyasal formülündeki bağlı suyunu bırakarak metakaolinite dönüşür. Seramik yapılmasında 1000°C 'de oluşan mullit kristali, kaolinitin tabaka yapısından iğnemsî forma dönüşmesi halidir. Bu hali çok sert, kimyasal tesirlere dayanıklı, mekanik mukavemeti fazla ve elektriği iletmeyen halidir. Mullit oluşumundan açığa çıkan SiO<sub>2</sub> 'nin bir kısmı birleşerek başka minerallere dönüşür. Bir kısmı da orijinal bünyesinde silis olarak kalmaktadır (Sümer, 2005).



1000°C'de metakaolinit mullit ve silise dönüşür.



- Killer

Kil minerallerinin bileşimleri çoğunlukla sulu alüminyum silikatlarıdır. Bu arada SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tetrahedralleri tabaka meydana getirmek üzere muhtelif şekillerde birleşirler ve çeşitli özelliklerde çeşitli kil ve minerallerini oluştururlar. Kil minerallerinin oluşumu üç grupta toplanır.

1. Dış Etkenlerle Oluşanlar: Karbondioksit ve humus asitli yüzey sularının feldispat, kireçtaşı ve dolomitlere etkisiyle kil mineralleri oluşurlar. Bu şekilde bir kilitleşme, örneğin kaolenleşme çok derinlere kadar gitmez, çatlak ve faylar boyunca gelişir.

2. İç Etkenlerle Oluşanlar: Bileşiminde karbondioksit bulunan yer altı sularının etkisi belirgindir. Hidrotermal faaliyetlerinin sonucunda da hidrotermal kökenli kil

mineralleri oluşur. Bu tip yataklar sıcak kaynak ve gayzerlerin civarında, hidrotermal maden yataklarıyla ilgili olarak bulunurlar.

3. İki etkenin bir arada olduğu hallerde görülen killeşmenin büyüklüğü bölgeye göre değişir.

### Kil Mineralleri

Kil mineralleri iki esas üiteden meydana gelmişlerdir. Tetrahedral silis ile oktahedral alumina ikilisi bir araya gelerek çeşitli kil minerallerini oluştururlar. İki mikrondan küçük tane büyüklüğünün çoğunlukla olduğu, suyla karıştırıldığında rahatlıkla şekil verebilen (plastik) alüminyum silikat mineralleri dört grupta incelenebilir.

#### 1- Kaolinit Grubu

Kaolinit ile beraber  $Fe_2O_3$ ,  $CaCO_3$ , mika gibi yabancı maddeler içerirler. Bu gruba giren kil mineralleri nakrit, dikrit, kaolinit, levisit, anoksit, ve halloysit' tir.

#### 2- Montmorillonit Grubu

Bu grubun kil mineralleri oldukça plastik olmalarına karşın, pişme renkleri taşıdıkları safsızlıklar nedeni ile koyu olduğundan seramik sanayinde az kullanılırlar. İçlerinde kaolinit ile beraber Fe, Ca, Zn, Mg, Ti gibi mineraller girer.

Kuru haldeki montmorillonit bünyesine su alarak ilk hacminin 16 katına kadar kristal iskeletini genişletebilir. Plastizitesi ve absorpsiyon özelliği kaolinit, pyrophyllit ve talka oranla çok yüksektir. Yapısındaki Al, Fe ile yer değiştirdiği zaman da hektorit, saponit ile saukonit adları ile anılır. Kaolinitin iki tabakalı mineral yapısına karşın, montmorillonit kil minerallerinin özelliği, üç tabakalı mineral yapısında oluşlarıdır. Montmorillonitin bileşiminde %28,2  $Al_2O_3$  , %66,8  $SiO_2$  ve %5  $H_2O$  bulunmaktadır. Montmorillonitin yüksek oranla  $Al_2O_3$  ve MgO ile oluşan formuna

beidellit ve yüksek oranda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  içeren formuna da montronit denir.

Elektron mikroskopla yapılan gözlemlerde, kaolinitin iyi oluşmuş kristallerine karşın, montmorillonitin kristallerinin çok küçük, ince belirsiz şekiller ve zengin yüzeyler şeklinde olduğu izlenir. Ayrıca montmorillonit çok kuvvetli tiksotropi özelliği gösterirler.

Montmorillonit grubu kil minerallerinin %40'ı 0,06 mikrondan daha küçüktür. Bu nedenle çok fazla su ile plastik hale gelebilir. Akıcı kıvama gelmesi için kendi hacminin 5-6 katı su koymak gerekir. Genellikle killerde 0,06 mikrondan küçük taneciklerin oranı %5 civarında, kaolenlerde ise %0,5-1,5 civarındadır.

### 3- İllit Grubu

Yüksek oranlı kil minerallerinin yer aldığı illitler, muskovit ve biotit olarak çok tanınan,  $\text{K}_2\text{O}$  içeren mika kökenli oldukça plastik killerdir. İllitler dörtgen-sekizgen-dörtgen oluşan üç tabakalı kil minerallerinin sınıfına girerler.

### 4- Kalorit Grubu

İnce taneli ve yeşil renklilerdir. Kil minerali pennittir (Sümer, 2005).

- Feldispatlar

Yeryüzünü oluşturan minerallerden en önemlilerinden biri olan feldispatlar, bir mineral grubunun genel adıdır. Özsüz bir hammadde olmasına karşın, çamurlarda belli bir pişme sıcaklığına çıkıldığı zaman, çamurları pekiştirerek, eriticilik özelliği gösterir. Aynı şekilde sırlarda da kullanılan çok önemli bir eriticidir.

### Potasyum Feldispatlar

Bu mineraller arasında kristolografik yapı değişiklikleri vardır. Büyük çaplı bir kation olan  $K^+$  un bulunduğu veya çok bulunduğu yapılar monoklinik,  $Na^+$  bakımından zengin olanlar triklinik.

Alkali feldispatlarda K ile Na feldispatlar arasında katı çözelti oluşum alanları çok dar olup, K yerine belirli ölçülerde ve bazı fiziki şartlarda Na alabilir. Tabiatta, K- feldispatlar çoğunlukla Na birlikte ve ikincil olarak da Ca – feldispatlarla birlikte bulunur. Bu grup içerisinde gerek oluşum gerekse seramik sektörü için en önemli olan ortoklastır( $KAlSi_3O_8$ ).

### Sodyumlu Feldispatlar

Sodyumlu feldispatlardan, plajiolas grubunun kalsiyum içermeyen üyesi albit olup, formülü  $NaAlSi_3O_8$  dir. Doğada albit, K- feldispat ile katı çözelti oluşturmayıp ancak bir miktar K- feldispat ile birlikte bulunur. Albitlerin seramik ve cam hammaddesi yönünden önemi çok fazladır.

Seramik ve cam sektörü için feldispatların erime derecelerinin büyük önemi olup, büyüklükleri ve erime dereceleri büyük rol oynamaktadır.

Potasyum feldispat: 1200-1250°C Sodyum Feldispat: 1150-1225°C

Saf feldispatların kimyasal analizleri Tablo 2.1 ' de belirtilmiştir.

Tablo 2.1 Saf feldispatların kimyasal analizleri.

|          | $Na_2O$ | $K_2O$ | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ |
|----------|---------|--------|-----------|---------|
| Albit    | 11      | 0      | 19,4      | 68,8    |
| Ortoklas | 0       | 10,9   | 18,4      | 69,7    |

Ticari feldispatlar; potasyum feldispat ve albit, birkaç cins feldispat mineralini içinde bulundurur. Bu nedenlerle teorik formüllere ulaşmak mümkün değildir. Ayrıca

bu sektörde hiç istenmeyen mika, granat vb. mineraller kaliteyi etkileyen en önemli unsurlar olup, ekonomik bir şekilde flotasyon ve manyetik ayırma suretiyle bunları azaltmak mümkündür.

#### Kalsiyumlu Feldispatlar

Kalsiyumlu feldispatların Na ve Ca miktarlarına göre oluşturdukları izomorf serisi Tablo 2.2 'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2 Feldispatların Ca ve Na içeriklerine göre izomorf serisi.

|                  | <b>% Anortit miktarı</b> |
|------------------|--------------------------|
| <b>Albit</b>     | 0-10                     |
| <b>Oligoklas</b> | 01/10/30                 |
| <b>Andezin</b>   | 30-50                    |
| <b>Labrador</b>  | 50-70                    |
| <b>Bitovnit</b>  | 70-90                    |
| <b>Anortit</b>   | 90-100                   |

Ca- feldispatın erime derecesi 1500-1550°C dir. Anortitin kimyasal bileşimi; %20,1 CaO, %28 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , %43,3 SiO<sub>2</sub> dir.

- Kuvars

Yeryüzünün bilinebilen %25'ini oluşturur. Kimyasal formülü SiO<sub>2</sub> olup, mol ağırlığı 60'dır. Sertlik derecesi mohs' a göre 7' dir. Doğada kristal olarak dağ kristali, amethyst, kvartzit, kuvars, ve kristal kuvars olarak bulunur.

Silisyum dioksitin oda sıcaklığında değişmez formu beta kuvarsdır. Beta kuvarsın 573°C ye kadar ısıtılması ile, bu sıcaklıkla alfa kuvars oluşur. Bu reaksiyon geriye dönüşlü olup, bu sırada kuvars hacimce büyüme de gösterir. Isıtmanın yavaş sürdürülmesi ile alfa kuvars bu kez 873°C de alfa tridimite ve 1470 °C de alfa

kristobalite dönüşür. Bu dönüşümler dizisi, 1713 °C de erime ile son bulur.

Silisyum dioksitin yüksek sıcaklıktaki formlarından olan tridimit ve kristobalit, soğuma sırasında birden düşük sıcaklık formlarına dönüşürler. Bu formlardan olan beta tridimit 117°C de beta kristobalit de 230°C de oluşur. Silisyum dioksitin dönüşümleri sonucu ortaya çıkan formlarının hepsi farklı özgül ağırlıklara sahiptirler.

Silisyum dioksit seramik çamur ve sırlarında önemli görevler yüklenerek geniş kullanma alanı bulur. Seramik endüstrisinde SiO<sub>2</sub> in en çok kuvars kumu ve kaya kuvarısı şeklinde olan türleri kullanılır. Doğada bol ve yaygın olarak bulunan ince taneli kumlar, demir ve diğer zararlı katkıları içermiyorlarsa, büyük kırma ve öğütme masraflarına gerek olmaksızın seramik endüstrisinde öncelikle kullanılırlar.

Kuvars çamurlarda şu etkileri gösterir:

- Çamurun bağlayıcı özelliği ve kuru direnci katkı oranı arttıkça azalır.
- Pişmiş çamurda gözeneklilik ve su emme artar.

Kuru ve pişme küçülmesi değerlerinde azalma ortaya çıkar. Katkı oranının çok artması ile birlikte küçülme yerine büyüme görünür (Sümer, 2005).

#### ***2.4.4 Sır Hazırlama***

Kaplama seramiğini oluşturacak kaolen, kuvars, zirkonyum gibi seramik mineralleri yine belli bir reçeteye göre kırılıp öğütüldükten sonra seramik sıırı elde edilir. Renkli ürünler için sıra boya ilave edilerek sır renklendirilir (TKAAM, 2005).

#### **Sır Hammaddeleri**

Seramikte sır olarak adlandırılan madde, seramik çamurunu ince bir tabaka şeklinde kaplayarak onun üzerinde eriyen cam ve camsı bir oluşumdur. Seramik sır olarak adlandırdığımız bu camların erime noktaları daima üzerine çekildiği çamur

ile, normal koşullarda fiziksel ve kimyasal bağlar kurmasıdır.

Sırın çeşitli görevlerinden en önemlileri şunlardır:

- Üzerine çekildiği çamuru sıvılardan ve gazlardan yalıtma
- Çamura etki eden çeşitli mekanik güçlere çamurun karşı koyma gücünü artırmak
- Çamur üzerinde parlak ve kaygan bir yüzey oluşturmak
- Renkli pişme gösteren çamurların üzerinde örtücü bir tabaka oluşturmak
- Sır altına uygulanan dekorasyonu koruyup, dış etkilerden yalıtma

Seramik endüstrisinde Yapılan sırlarda kullanılan başlıca hammadde grupları şunlar olmaktadır:

- Kaolin Grubu
- Mermer Grubu
- Dolomit Grubu
- Kuvars Grubu
- Feldispat Grubu
- Kimyevi Maddeler(Soda, boraks, opaklaştırıcılar, kurşun bileşikleri)
- Kaolin Grubu

Kaolin kimyasal formülü  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  'dur. Rengi beyaz, sarı olup sertliği 1 ve özgül ağırlığı  $2,1\text{g/cm}^3$  dür. Bünyesinde alüminyum silikatlar ve oksitler bulunmaktadır. Beyazlığı nedeniyle fayans ve porselen üretiminde kullanılır.

- Mermer Grubu

$\text{CaCO}_3$  formülünde olup  $1700^\circ\text{C}$  de erir.  $900^\circ\text{C}$  de  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  şeklinde ayrışır.

- Dolomit Grubu

Kalsiyum karbonat ile magnezyum karbonatın doğadaki yaklaşık aynı molekül oranlarındaki şekli dolomit adını alır.  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  bileşimindeki dolomit  $\text{CaCO}_3$  %56,  $\text{MgCO}_3$  'da %44 oranında yer alır (Sümer, 2002).

Doğada büyük kayalar şeklinde bulunan bir mineral olan dolomit, birincil oluşum alanlarında çökerek oluşmuştur. Buna karşın ikincil alanlarda oluşan dolomitler de vardır. Bunlar birincillerden saf, poröz ve yumuşak olmayışları ile ayrılırlar (Sümer, 2005).

- Kuvars Grubu

Kuvarın kimyasal formülü  $\text{SiO}_2$  'dir. Doğada muhtelif olarak bulunur. Bunlar; kuvars kumu, kuvarsız, sileks, flint taşı ve diatomittir.

- Feldispat Grubu

Feldispat grubunu, ortoklas, albit, anortit, pegmatit ve nefelin syanit oluşturur. Pegmatit, % 70' e kadar  $\text{SiO}_2$  ihtiva eden ortoklas feldispatıdır. Nefelin syanit ise esas maddesini nefelin( $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ ) ile potasyum feldispatı ve albit teşkil eder (Sümer, 2002).

Tüm camı kütleler, değişik bileşenlerin ergimesinden oluşur. Ergimiş kütlelerin ana bileşenleri Tabo 2.3 'de belirtilmiştir.

- Camlaştırıcı Ajanlar
- Ergiticiler
- Stabilleştiriciler
- Opaklaştırıcılar
- De-vitrifiye Ajanları

Tablo 2.3 Ergimiş kütlelerin ana bileşenleri.

| ERGİMİŞ KÜTLELERİN ANA BİLEŞENLERİ |                   |                               |                  |                               |                                |     |
|------------------------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----|
| Camlaştırıcı ajanlar               | SiO <sub>2</sub>  | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                  |                               |                                |     |
| Ergiticiler                        | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O              | PbO              | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Li <sub>2</sub> O              |     |
| Stabilleştiriciler                 | CaO               | BaO                           | MgO              | PbO                           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZnO |
| Opaklaştırıcılar                   | ZrO <sub>2</sub>  | SnO <sub>2</sub>              | TiO <sub>2</sub> |                               |                                |     |
| De-vitrifiye ajanları              | ZnO               | CaO                           | BaO              | MgO                           | TiO <sub>2</sub>               |     |

- Silika (SiO<sub>2</sub>)

Kuvars, kuvars kumları, feldispatik kumlar ve feldispatlardan alınır. Silika, çok geniş sıcaklık aralığı içinde ergiticilerin etkisi altında camlaşma özelliğine sahiptir, camsı kompozisyonların temel bileşenidir. Silika içeriği olarak zengin olan sırlar kimyasal ajanlara karşı oldukça dirençlidir ve son derece serttirler. Sırdaki silika içeriği arttıkça fırınlama sıcaklığı da artmaktadır.

- Alkaliler (K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O)

Nitratlar, klorürler, karbonatlar ve feldispatlardan alınır. Alkaliler latis geliştiricilerdir: katılımları ergime noktasını düşürerek camın latis yapısını zayıflatır. Alkaliler, çok iyi derecede ergiyebilen düşük oranlarda kullanıldığında (sodyum ve potasyuma göre çok düşük oranlarda) aynı sonuçlar elde edilen lityum hariç, genellikle camın genleşme katsayısını artırırlar.

- Kalsiyum Oksit (CaO)

Kalsiyum karbonat, dolomit, wollastonit ve anortit formlarından alınır. Kalsiyum oksit stabilleştiricidir: alkali silikata eklendiği zaman camın değişkenliğini engeller. Yüksek ergime noktalı (1400<sup>0</sup>C üzerinde) silikatlar oluşturabilir, diğer silikatlarla karıştırıldığında camlaşmış bünyelerin oluşumuna neden olur.

- Alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Kalsine alümina veya alümina hidrat, feldispatlar, kaolen ve korunddan alınır. Sırlarda uygun oranlarda kullanıldığında (%4-8), düşük dereceli sırlarda şu özellikleri verir:

- Viskozitede artma
- Devitrifiye (kristalizasyon) olmaya eğilimde azalma
- Eğme mukavemetinde artma
- Genleşme katsayısında azalma
- Asitlere karşı dirençte artma
- Gelişmiş opaklık (sırın fırınlama derecesi ile uyumlu olarak yüksek yüzdelerde kullanımda)
- Magnezyum Oksit ( $\text{MgO}$ )

Dolomit, magnezyum karbonat ve talktan alınır. Magnezyum oksit sırlarda kalsiyum oksit gibi davranır. Tek farkı daha viskoz camların yapımına neden olur. Çok yüksek yüzdelerde kullanılamaz, aksi takdirde camın fırınlama sıcaklığını artırır. Magnezyum genleşme katsayısını düşürür, camların yüzey gerilimini yükseltir.

- Çinko Oksit ( $\text{ZnO}$ )

Asit sırlarda yüksek alümina içeriği ile ergitici görevi görür. Kullanım yüzdelerine göre, bu oksit bir etki aralığına sahiptir.

- Düşük yüzdelerde; sırın parlaklığını artırır ve yeşil ve maviler haricinde renklendirir; alümina ile birlikte sırların opaklığını ve beyazlığını ( $\text{CaO}$  oranı düşükse) geliştirir.
- Yüksek yüzdelerde; camsı kütleden devitrifiye olurlar, sırlı yüzeye karakteristik bir matlık kazandırır.

- Çok yüksek yüzdelerde; kristalleşir ve tek kristaller ayrı olarak ZnO kristallerini oluştururlar.
- Zirkonyum Dioksit ( $ZrO_2$ )

Değişen tane boyut dağılımındaki zirkonyum silikat formlarından kullanılır. Çok iyi bir opaklaştırıcıdır (kalay oksit kadar etkili değildir ama çok daha ekonomiktir) ve endüstride çok tercih edilir. Camın içerisine yüksek yüzdelerde ilave edildiğinde, camın fırınlama sıcaklığını yükseltir. Zirkonyumun ayrıca renk stabilleştirici özelliği de vardır (Sacmi, 2002).

#### **2.4.5 Döküm**

Masse hazırlama aşamasında istenilen kıvama getirilen çamurun, farklı döküm teknolojileri kullanılarak alçı veya sentetik reçine kalıplara dökülmek suretiyle şekilli gövdenin oluşturulması işlemidir. Kalıplarda yeterli et kalınlığına ulaşan gövdenin kalıbı sökülür ve kurumaya bırakılır (TKAAM, 2005).

Döküm yöntemiyle şekillendirmede kullanılan kalıplar gözenekli yapıda ve su emme yeteneğine sahip alçı kalıplardır. Genellikle alçı kalıplar, %40-50 porozite içerir ve por boyutu 1-5 mikron arasında değişir. Alçı kalıbın içine doldurulan sulu çamurun suyu, oluşan kapiler kuvvetle kalıp tarafından emilir. Emilen su ile birlikte hammadde tanecikleri kalıbın yüzeyine doğru hareket eder. Suyun çekilmesiyle birlikte toz partiküller yüzey gerilim kuvvetleri ile sınıksız şekilde birbirine yapışır. Sulu çamurun, istenilen et kalınlığına ulaşıncaya kadar kalıp içerisinde belirli bir süre bekletilmesi gerekmektedir. Boş dökümde kalıpta şekillendirme için gerekli kalınlık sağlandığında, kalıp içindeki çamur geri boşaltılır. Böylelikle kalınlık alma işlemi durdurulur. Dolu dökümde ise daha önceden hazırlanmış kalıplar içine yeterli miktarda çamur konularak döküm yapılır. Kalıp içinde henüz yaş ve belli bir yumuşaklığa sahip olan çamurun kalıp tarafından sürekli suyu emildiğinden, parça bir süre sonra kalıptan alınacak şekilde sertleşir (Örencik, 2002).

#### **2.4.6 Kurutma**

Seramik şekillendirmede proseslerinin çoğunda su az veya çok önemli rol oynamaktadır. Ancak bünyede şekillendirme olduktan sonra pişirme öncesi mümkün olduğu kadar seramikten atılmalıdır. Bu prosese kurutma prosesi denilir (Sümer, 1992).

#### **2.4.7 Sırlama**

Kalıpta şekillendirilerek kurutulan yarı mamül gövde, sırlama bölümünde robot veya el ile sırlanır ve tekrar kurumaya bırakılır. Sırlamada robot kullanımı ve otomatik çalkalama yöntemleri geliştirilmiştir (TKAAM, 2005)

#### **2.4.8 Pişirim**

Kuruyan sırlı yarı mamüller yaklaşık 1230-1250° C civarında pişirilir. Fırınlardan pişmiş olarak çıkarılan ürünler kontrol edilir ve tamir edilebilir hatası olan ürünler tamir edilerek yaklaşık 1200° C sıcaklıkta ikinci kez pisirilir. Daha sonra isteğe bağlı olarak dekorlanması gereken ürünler dekorlama işleminden geçirilir ve kalite kontrole gönderilir. Kalite kontrol bölümünde sınıflandırılan ürünler mamül stok ambarlarında stoklanır (TKAAM, 2005).

Bünye için en iyi pişirim döngüsü, birbirini izleyen değişimlerde meydana gelen farklı tiplerde reaksiyonlar tarafından yönetilir. Bunlar sırayla diğer faktörlerden etkilenmiştir (Singer, 1963).

- Bünye kompozisyonlarından ötürü faktörler
  - Boşlukları ve birleşmiş suyu uzaklaştırma
  - Organik safsızlıkları yakma ve uzaklaştırma
  - Kükürtlü safsızlıkları yakma ve uzaklaştırma
  - Bünye birleşenlerinin oksidasyonu ve redüksiyonu

- Isıtma ve soğutmadaki tersinir ani hacim değişimleri
- Olgunlaşma sıcaklığı
- Bünye hazırlamadan ötürü faktörler
  - Bileşenlerin tane boyutu
  - Ürün geometrisi
  - Farklı sıcaklıklarda gaz çıkışına izin verme, ısı iletkenlik, esneklik
- Pişirim metodlarından ötürü faktörler
  - Fırının yapısını ve malzemelerini ısıtmak için gerekli zaman ve ısı
  - Isıtma programının kontrol edilebilmesi
  - Belirlenmiş sıcaklığa ulaşmak için ilk ve son parçaların arasındaki zaman aralığının ayarlanması

### Seramiklerin Sinterlenmesi

Sinterleme, yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında taneciklerin birbiriyle bağlanmasıdır. Mikroyapısal ölçekte bu bağ kurma, taneciklerin birbirleriyle temas ettiği noktalarda gelişen koherent boyunların meydana gelmesiyle oluşur (Samuel, 1991).

Sinterleme meydana gelmeden önce önemli ölçütler karşılanmalıdır:

- Malzeme taşınması için mekanizma hazır bulunmalı
- Bir enerji kaynağı, bu malzeme taşınımını harekete geçirmek ve destek olmak için hazır bulunmalı

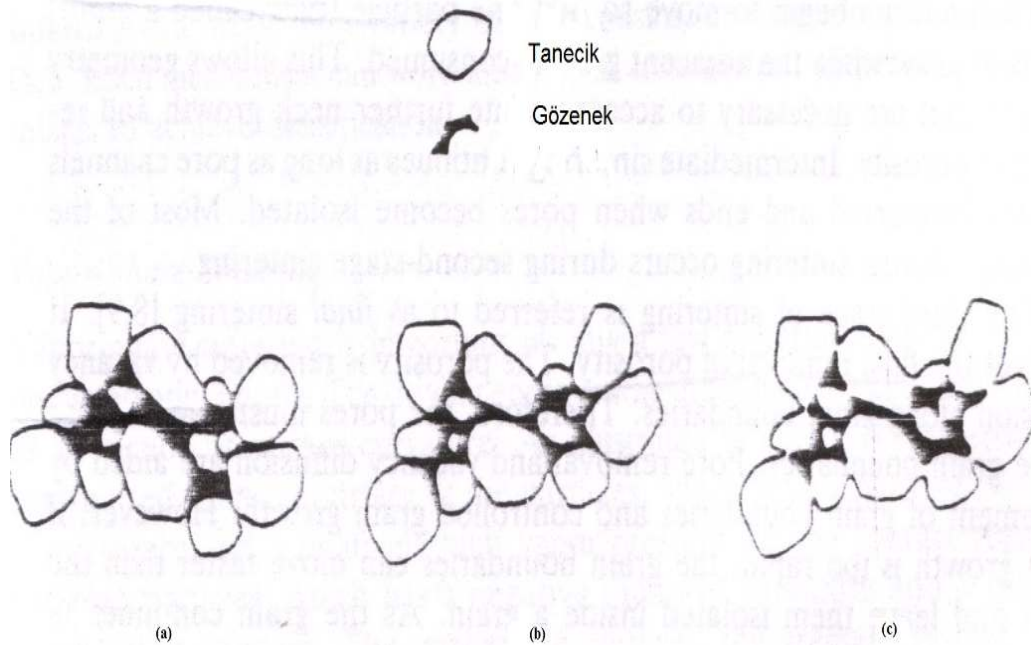
Taşınım için birincil mekanizmalar difüzyon ve vizkoz akıştır. Tanecik-tanecik teması ve yüzey geriliminden dolayı enerji yüksekliğiyle birleşmede, ısı birincil enerji kaynağıdır.

## Sinterleme Aşamaları

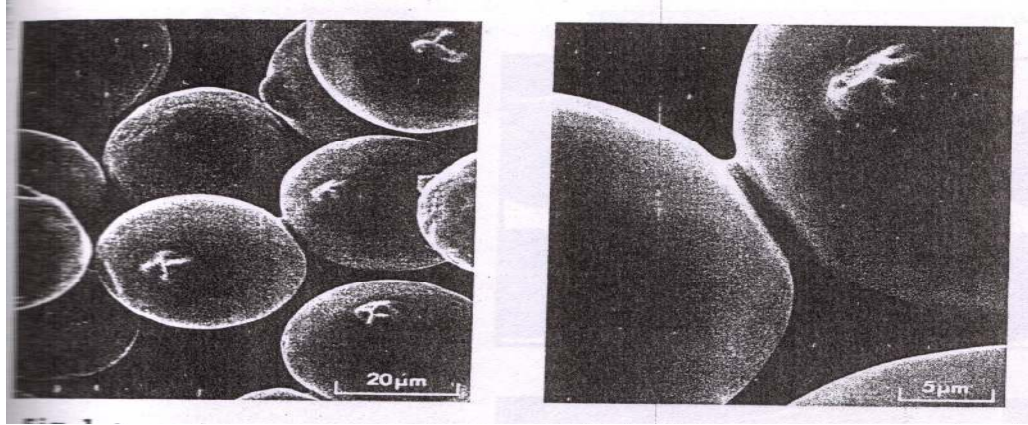
Sinterleme fiziksel değişimlerdeki sıraya göre, aşamalarla oluşur. Bu aşamalar taneciklerin birbirleriyle bağ kurması ve gözeneklerin yok olmasıdır. Sinterleme üç aşamadan oluşmaktadır ve sırasıyla aşağıda belirtilmiştir.

- Başlangıç Aşaması

Bu aşama, yeniden düzenleme ve boyun oluşumu olarak iki adımdan oluşur. Her bir parçacık arasındaki temas noktasındaki başlangıç boyun oluşumu ve taneciklerin yeniden düzenlemesini içerir. Yeniden düzenleme, taneciklerin temas nokta sayısını yükseltmek için bitişik taneciklerin rotasyonu veya zayıf hareketini içerir. Bağ kurma, malzeme taşınımının meydana geldiği ve yüzey enerjisinin en yüksek olduğu yerde, temas noktalarında meydana gelir. Başlangıç aşamasında meydana gelen değişimler Şekil 2.2 'de verilmiştir.



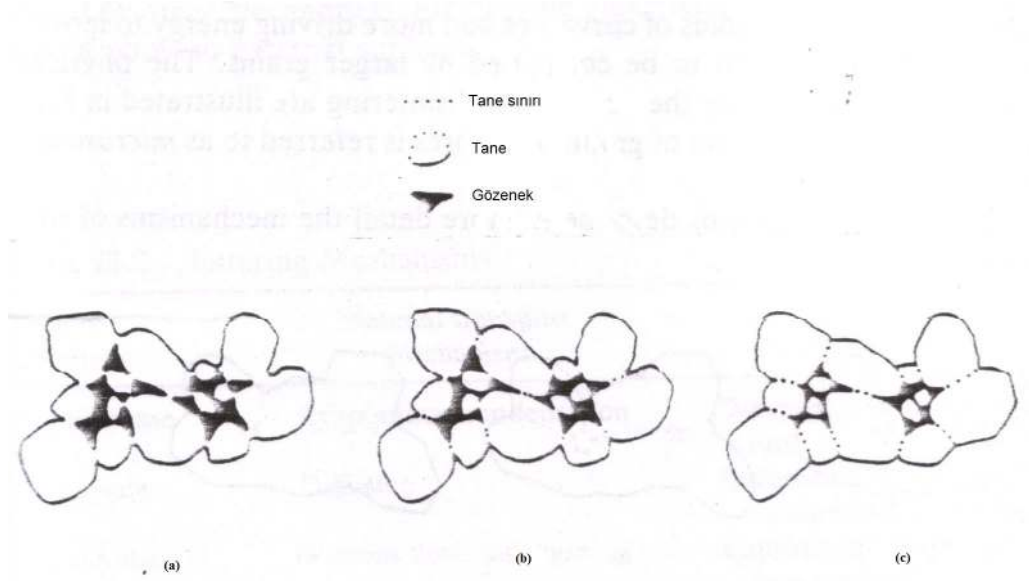
Şekil 2.2 a) Başlangıç parçacıkları b) Yeniden düzenleme c) Boyun oluşumu



Şekil 2.3 Boyun oluşumu

- Ara Aşama

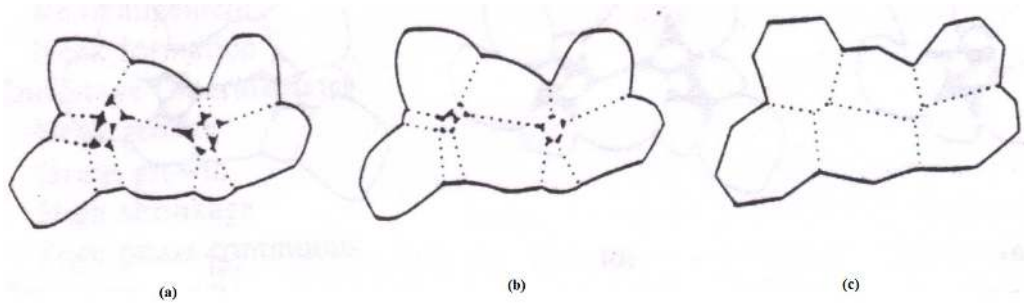
Bu aşama, boyun büyümesi, tane büyümesi, yüksek oranda çekme ve devamlı gözenek fazı adımlarından oluşur. Tanecikler arasındaki boyunların boyutları büyür. Gözenekler azalır ve başlangıç taneciklerin merkezleri birbirlerine yaklaşır. Bu, gözeneklerin miktarının azalmasıyla oluşan çekmeyle meydana gelir. Tane sınırları hareket etmeye başlar ve bitişik tane biterken bir tanecik büyümeye başlar. Bu, gözeneklerin yok olması ve boyun oluşumunun uyum içerisinde olması için geometrik değişimlere izin verir. Bu sinterleme, gözenek kanalları birbirine bağlı olana ve gözeneklerin izole olması sonlanana kadar devam eder. Sinterleme süresince çoğu çekme ikinci aşamasında gerçekleşir. Ara aşamada meydana gelen değişimler Şekil 2.4 'te görülmektedir.



Şekil 2.4 a) Boyun gelişmesi ve hacimce çekilme b) Tane sınırlarının sünmesi c) Devam eden boyun büyümeye ve tane sınırı sünmesi, hacimce çekme ve tane büyümesi

- Son Aşama

Bu son aşama daha fazla tane büyümesini, süresiz gözenek fazını ve tane sınırlarının gözeneklerin ortadan kalkmasını içerir. Sinterlemenin üçüncü aşamasında gözeneklerin son olarak ortadan kalktığı gözlenir. Gözenek, tane sınırları boyunca boşluk difüzyonu ile uzaklaştırılır. Bu yüzden, gözenekler tane sınırlarına yakın durmalıdır. Gözenegın ortadan kaldırılması ve boşluk difüzyonu, tane sınırlarının hareketi ve kontrollü tane büyümesi ile desteklenir. Buna rağmen, eğer tane büyümesi çok hızlı olursa, tane sınırları gözeneklere göre daha hızlı hareket edebilirler. Tane büyümeye devam ettiği sürece, gözenek tane sınırından ayrılmış olur ve ortadan kaldırılma şansı azalmış olur. Bu yüzden, gözeneklerin maksimumda ortadan kaldırılmasını sağlamak için tane büyümesi kontrol edilmelidir. Tane büyümesi yüzey enerjisiyle yürütülmektedir. Doğal kuvvetler serbest yüzey enerjisini azaltmak için yüzey alanını minimuma indirir. Sinterlemenin son aşamasında meydana gelen değişimler Şekil 2.5 'de verilmiştir (Richerson, 1992).



Şekil 2.5 a) Tane büyümesi ve süreksiz gözenek fazı b) Gözenekliliğin azalmasıyla tane büyümesi c) Gözenekliliğin ortadan kalkmasıyla tane büyümesi.

### Fırınlarda Kullanılan Refrakterler

Saniter seramik sektöründe, tünel fırınlar 3 ana bölümden oluşur. Bunlar; ısıtma , pişirme soğutma bölümleridir. Isıtma bölümü, ön ısıtma ve kızdırma bölümlerinden oluşur. Ani soğutma ve soğutma, soğutma ana bölümünün aşamalarını oluşturmaktadır. Fırın arabaları bir şase üzerine yerleştirilmiş izolasyon malzemeleri ile taşıyıcı görevi yapan dikme ve ayaklar üzerine oturulmuş plakalardan oluşturulmaktadır. Fırın arabalarının izolasyonu fırının izolasyonu ile aynı olur (Fortuna, 2000).

Refrakter; aşındırıcı katıların, sıvıların ve gazların etkisine göğüs geren bir malzeme olarak tanımlanır. Refrakter malzemeler; fırın, kurutucu, jet motorlarının kritik parçalarında, uçak ve füze parçalarının yapımında kullanılır (Shaw,1972).

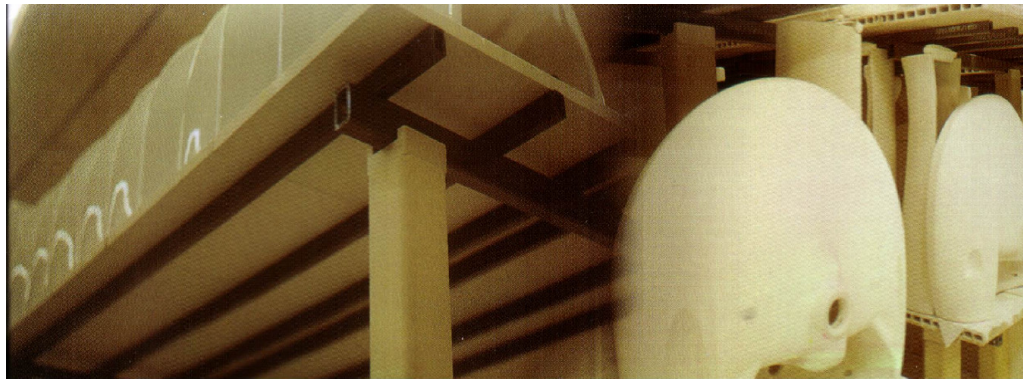
Saniter seramik sektöründe, fırın arabalarında taşıyıcı olarak kullanılan refrakterler şu şekildedir:

- Vagon Dikme
- Taban Plaka
- SiC Çubuk
- Çubuk Yatağı

Vagon dikme, taban, plaka ve çubuk yatağı kordiyerit refrakterlerdir.(Şekil 2.6, 2.7, 2.8) Fırın malzemeleri bünyeleri içinde, ısısal genişmesi en küçük olduğundan ani sıcaklık değişimlerine karşı kırılma, çatlama mukavemeti yüksektir. Bu nedenle ani sıcaklık değişimleri gösteren mozaik, duvar ve yer karasu fırınlarında kaset ve plaka olarak kullanılması en ekonomik olan bünye kordiyerit ürünlerdir (Sümer, 2005).

Estiva refrakter üreticisinin bir ürünü olan kordiyerit vagon dikmenin özellikleri şu şekildedir; yoğunluğu  $1,95 \text{ g/cm}^3$ , su emme oranı %13,5, gözeneklilik oranı %24,5 ve eğme mukavemeti  $>12 \text{ MPa}$  'dır.

Silisyum karbür son derece sert, çok yüksek bir mukavemete sahip, ısısal geçirgenliği yüksek olan bir materyaldir. Aşınma ve korozyona karşı mukavemeti mükemmel denilecek seviyededir. Yüksek sıcaklıklarda SiC, oksit ve erimiş metaller tarafından etkilenir (Sümer, 2005). İndirgemeye, asidik curuflara, curuflara katılmaya ve yayılmaya karşı dayanımı olan SiC aynı zamanda yüksek refrakterliğe sahiptir. Belirli bir sıcaklık aralığında oksidasyona dayanımı mevcuttur. Bu sıcaklık aralığı  $800-1200^\circ\text{C}$  dir. Fakat yüksek sıcaklıklarda elektriksel dayanımı çok düşüktür. Kullanım yerleri, fırınların iç ve dış kaplaması, yanma odalarında köprü ve destekleri, kazan fırınlarının köprü duvarları ve curuf yolu, su gaz jeneratörlerinin astarlanması, çömlek fırını malzemesi, ocak fırını astarlanması, curuf deliğinin blokları, roket motorun astarı, yakıcı blok ve meme uçlarıdır (Singer, 1963).



Şekil 2.6 Seramik sağlık gereçleri üretiminde fırın arabalarında kullanılan refrakterlere genel bakış



Şekil 2.7 Vagon dikme, beam yatağı kordiyerit refrakterler



Şekil 2.8 Taban plaka kordiyerit refrakter

## BÖLÜM ÜÇ

### KORDİYERİT REFRAKTER MALZEMELER

Kordiyerit refrakter malzemelerin genel özellikleri şu şekildedir:

- Düşük dielektrik sabitesi
- Düşük termal genleşme katsayısı
- Yüksek termal şok direnci
- Yüksek kimyasal kararlılık
- Yüksek mekanik dayanım
- Üstün refrakterlik

Bu özelliklerden dolayı pek çok uygulamalar için aday malzemelerdir (Akpınar,2009).

#### 3.1 Kordiyerit Seramiklerin Kullanım Alanları

Kordiyerit seramikleri, sahip oldukları düşük ısı genleşme katsayısı ve dielektrik sabiti nedeniyle yapısal ve elektrik-elektronik alanda tercih edilen malzemelerdendir.

- Yapısal kullanımı
- Elektrik-elektronik alanda kullanımı

##### Yapısal Kullanımı

Otomobillerin egsoz sistemlerinde bulunan bal peteği şeklindeki malzemeler egsoz gazından zararlı gazları ayrıştırarak atmosfere verilmesini engeller. Termik santrallerde çevreye yayılan katı partiküllerin tutulmasında filtreler kullanılır. Metal üretiminde; ergimiş metaldeki katı tanelerin uzaklaştırılmasında kullanılan filtreler, ve metal şekillendirme uçları, seramik ürünlerin pişirildiği fırınlarda destekleyiciler, raflar , arabalar kordiyerit esaslı seramiklerden üretilebilir.

## Elektrik-Elektronik Alanda Kullanım

Kordiyerit sahip olduğu düşük ısı genleşme katsayısı ve dielektrik sabiti nedeniyle elektrik-elektronik alanda tercih edilen malzemelerdendir. Elektrik yalıtımında kordiyerit porselenler yaygın olarak kullanılır.

Kullanılan çeşitli elektronik aksamı (genellikle çipleri) nem, darbe gibi çeşitli dış etkilerden koruyabilmek için altlık veya paketleme malzemeleri kullanılmaktadır. Bu tür malzemelerin seçiminde üç önemli nokta bulunmaktadır. Altlık, kullanılan metal çipin ergime noktası altında sinterlenmeli, düşük dielektrik sabitine ve ısı genleşme katsayısına sahip olmalıdır. Yüksek frekans entegre devrelerinde kordiyerit, yukarıda belirtilen özellikleri sağlaması nedeniyle  $Al_2O_3$  yerine kullanılmaktadır. Ayrıca bilgisayarların hafıza disklerinde altlık olarak ve televizyonlarda bulunan tel veya C esaslı dirençlerde çekirdek malzeme ve elektromanyetik dalga absorblayıcısı olarak kullanılır (Topateş, 2002).

### 3.2 Kordiyerit Seramikler Hakkında Genel Bilgi

$MgO-Al_2O_3-SiO_2$  sisteminde kordiyerit ve mullitin birlikte oluşturduğu alanda yer alan malzemeler; izolasyon malzemeleri üretiminde ilgi çeken, yüksek termal şok dayanımı ve elverişli mekanik mukavemete sahip malzemelerdir (Khalil, Bakr ve Othman, 2008).

Bu sistem birkaç ikili bileşimle kordiyerit ve safirin gibi iki tane üçlü bileşimden oluşmaktadır. Tridimit( $SiO_2$ )-proenstatit( $MgO.SiO_2$ )-kordiyerit( $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ ) ötektiğinde en düşük sıvılaşma  $1345\text{ }^{\circ}C$  olmaktadır. Fakat  $1360\text{ }^{\circ}C$  de enstatit ( $MgO.SiO_2$ )-fosterit ( $2MgO.SiO_2$ ) ötektiği daha az ergir.



Tablo 3.1 Kordiyeritin polimorfları ve özellikleri

| Polimorf | Bilimsel Adlandırmalar      | Kristal Yapısı | Latis Parametreleri (nm)               |
|----------|-----------------------------|----------------|----------------------------------------|
| $\alpha$ | Yüksek Kordierit (İndialit) | Hegzagonal     | $a=0.9770$<br>$c=0.9352$               |
| $\beta$  | Düşük Kordierit             | Ortorombik     | $a=0.9721$<br>$b=1.7062$<br>$c=0.9339$ |
| $\mu$    | $\beta$ kuvars çözeltisi    | Hegzagonal     | $a=0.5200$<br>$c=0.5345$               |

Alfa-kordiyerit 1050-1460°C arasında camsı fazdan kristallşerek veya karışımındaki oksitlerin katı hal reaksiyonu sonrasında oluşur. 1460°C'den sonra düzensiz olarak ergiyerek önce mullite sonra da sıvı faza dönüşür.  $\mu$  kordiyerit 830 ve 900°C'de camsı fazın kristalleşmesi ile meydana gelir. Artan sıcaklık ile tamamen alfa kordiyerite dönüşür. 1450°C'nin altında alfa-kordiyerit düşük bir hızla  $\beta$ -kordiyerite dönüşüm gösterir (Glendenning ve Lee, 1997).

Kil, talk ve aluminadan oluşan bir kordiyerit karışımında 1250 °C den daha yüksek sıcaklıklarda kil ve talk, mullit ve protoenstatite ( $MgO.SiO_2$ ) dönüşür. Daha sonra müllit ve protoenstatitin aluminayla kombinasyonundan 1250-1430°C arasında kordiyerit fazı oluşur. Kordiyerit fazı oluşumunda yapıdaki  $SiO_2$  hem mullit hem de protoenstatitin açığa çıkar. Bununla birlikte alumina ve  $MgO$  yalnızca mullit ve protoenstatitten açığa çıkarken burada mullit, kordiyerit oluşumunda ana rolü oynamaktadır. Çünkü  $Al_2O_3$  , kordiyerit oluşumunda  $MgO$ 'ya kıyasla ana bileşendir. Termal genleşme katsayısı,  $MgO$  değişimine diğer içeriklere kıyasla daha hassastır (Saha ve Johnson, 2001).



Bununla birlikte sıvı içeriği pişirme esnasında eğrilik ve çökme olaylarından kaçınmak için düşük tutulmalıdır. Sıvı limiti %20-50 arasında değişen oranlarda gereklidir. Pişirme sıcaklığının uygun bir aralıkta olması, sıvı içeriğinde sıcaklıkla bir değişiklik olmaması arzu edilir. Kordiyeritin kimyasal kompozisyonundan yola çıkılarak yalnızca hammaddeler kullanılarak seramik bir malzeme olarak kordiyerit gelişimi çok zordur. Bunun temel iki nedeni vardır. Ötektik noktaların çokluğu ve dengeye yaklaşmanın güç olmasıdır. Ötektik noktalar birbirine çok yakın olduğu için gerçek kompozisyonlardan en küçük bir sapma bile erimeye veya istenmeyen fazların oluşmasına neden olur. Pişirme sırasında kordiyerit kompozisyonları kısa pişirme aralıkları gösterirler. Yani çeşitli ötektik noktaların yakınlığı nedeniyle sıvı miktarı hızlıca artar ve yapının camsı hale dönüşmesi zordur. Bünyeye bazı ergitici katkıları ilave edilerek pişirme aralığı arttırılabilir.

### 3.2.3 Mekanik Özellikler

Kordiyeritin mekaniksel özellikleri genelde zayıftır. Bu nedenle kordiyerit matris içine mullit, alumina, zirkonya ve AlN gibi mekaniksel özellikleri iyi olan malzemelerle mekaniksel özellikleri arttırılmaya çalışılmaktadır. Genel mekanik özellikleri şu şekildedir:

- Çok iyi sertlik
- Yüksek mekaniksel dayanım
- Yüksek boyutsal kararlılık
- Aşınmaya karşı direnç

Tablo 3.2 Kordiyeritin genel mekanik özellikleri

| Özellikler       | Test      | Değer   |
|------------------|-----------|---------|
| Basma Dayanımı   | ASTM C773 | 350 Mpa |
| Elastik Modülü   | ASTM C848 | 70 GPa  |
| Bükülme Dayanımı | ASTM F417 | 117 Mpa |
| Poisson Oranı    | ASTM C818 | 0,21    |

### 3.2.4 Isıl Özellikler

Kordiyeritin ısı özellikleri şu şekildedir:

- Düşük termal genleşme katsayısı
- Yüksek termal şok dayanımı
- İyi ısı yalıtım
- Sıcaklıkta boyutsal kararlılık

Tablo 3.3 Kordiyeritin ısı özellikleri

| Özellikler                                | Birim                                                                                 | Test         | değer |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------|
| Maks. kullanım Sıcaklığı                  | °C                                                                                    | Yük olmadan. | 1371  |
| Isıl şok dayanımı                         | $\Delta T$ (°C)                                                                       | Su verilmiş  | 500   |
| Isıl iletkenliği                          | W/m-K .                                                                               | ASTM C408    | 3.0   |
| Lineer ısı genleşme katsayısı, $\alpha_l$ | $\mu\text{m/m-}^\circ\text{C}$ ( $\sim 25^\circ\text{C}$ - $\pm 1000^\circ\text{C}$ ) | ASTM C372    | 1.7   |
| Özel ısı, $c_p$                           | cal/g-°C @ R.T.                                                                       | ASTM C351    | 0.35  |

Kordiyerit malzemeler, çok düşük termal genleşme katsayısına sahiptirler 1250-1380 °C aralığında sinterlenmiş kil ve talkın ticari kombinasyonları, oda sıcaklığından 1000 °C ye kadar  $2-4 \cdot 10^{-6}$  l/°C arasında lineer termal genleşme katsayıları elde edilmiştir.

### 3.2.5 Elektriksel Özellikler

Kordiyeritin elektriksel özellikleri; çok iyi yalıtım kullanımı, yüksek voltajlarda patlama dayanımı ve düşük dielektrik kaybıdır (Gökçe, 2002). Tablo 3.4 'de kordiyeritin elektriksel özellikleri belirtilmiştir.

Tablo 3.4 Kordiyeritin elektriksel özellikleri

| Özellikler          | Test      | Değer      |
|---------------------|-----------|------------|
| Dielektrik Sabiti   | ASTM D150 | 4,7 MHz    |
| Dielektrik Dayanımı | ASTM D116 | 5,11 Kv/mm |

### 3.2.6 Kordiyerit Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Kordiyerit seramiklerin ilgili özellikleri kompozisyona, başlangıç hammaddelerine, ilavelere, safsızlıklara ve üretim tekniğine bağlıdır (Tulyaganov, Tukhtaev, Escalante, Ribeiro ve Labrincha, 2001). Kordiyerit üretiminde kullanılan hammaddeler şu şekildedir:

- Kaolen
- Talk
- Pirofillit
- Sinter Manyezit
- Alumina
- Kaolen( $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH}_4)$ )

Beyaz pişen killeri olup, kordiyerit üretiminde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  kaynağı olarak kullanılmaktadır. Genelde düşük plastikliğe sahiptirler. Hammadde mukavemetleri yüksektir. Kaolin; şamot, suni kordiyerit, suni mullit, kordiyerit üretiminde kullanılır.

- Talk( $3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

Kordiyerit üretiminde  $\text{MgO}$  ve  $\text{SiO}_2$  kaynağı olarak kullanılmaktadır. Kordiyerit üretiminde manyezit yerine magnezyum kaynağı olarak talk kullanıldığında sinterleme sıcaklığı  $40^\circ\text{C}$  kadar düşürülmüş, daha yoğun ve üstün özelliklere sahip ürün elde edilmiştir. Yapıda tamamen kristalleşme sağlanmış, camsı faza ve serbest silikaya rastlanmamıştır.

- Pirofillit

$H_2Al_2(SiO_3)_4$  teorik formülüne sahip hidrate olmuş bir alüminyum silikattır. Termal genişleme katsayısı düşüktür bu nedenle kordiyerit bünyelerin termal özelliklerine olumlu katkılar sağlayabilir. Mekaniksel özellikleri iyi olduğu için ilave edildiğinde malzemenin mekaniksel özelliklerine olumlu etki yapabilir.

- Sinter Manyezit (%92-98MgO)

Sahip olduğu yüksek orandaki periklaz kristalleri nedeniyle kordiyerit seramiklerinin üretiminde kullanılabilecek iyi bir MgO kaynağıdır.

- Alumina

Kordiyerit üretiminde alumina, doğal hammaddelerden eksik kalan  $Al_2O_3$  ü tamamlamak için kullanılmaktadır. Genellikle kordiyerit bileşimine saf alumina ilave edilmektedir (Sümer, 2005).

### **3.2.7 Kordiyerit Seramiklerin Üretimi**

Kordiyerit seramiklerin üretimi, dar sinterleme aralığı ve bu aralığın yüksek viskozitesi nedeniyle yüksek sinterleme sıcaklığına ihtiyaç duyulur. Kordiyeritin ergime noktasının hemen altında bulunan sinterleme aralığı oldukça dardır, kompozisyonu kontrol etmek için sinterleme kontrollü yapılmalıdır (Einarsrud, Pedersen, Larsen ve Grande, 1999).

#### **Kordiyerit Üretim Yöntemleri**

Kordiyerit üretim yöntemleri aşağıda belirtildiği gibidir (Topateş, 2002).

- Sol-gel yöntemi
- Toz metalurjisi yöntemi
- Cam-Seramik Yöntemi

Kordiyerit şekillendirme yöntemleri aşağıda belirtildiği gibidir.

- Döküm
- Kuru presleme
- İzostatik presleme
- Enjeksiyonla kalıpta şekillendirme
- Ekstrüzyon

## BÖLÜM DÖRT

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, kullanılmış olan kordiyerit-mullit refrakterlerin belli bir yüzdede kil, alumina, kuvars ile birlikte sinterlenmesiyle oluşturulan yapının özellikleri incelenmiştir.

Deneysel çalışmaların ilk bölümünde; kullanılmış olan vagon dikme ve plaka kordiyerit refrakterler, çeşitli fraksiyonlara ayrılması için D.E.Ü. Maden Mühendisliği bölümündeki laboratuvarında kırıcıdan geçirilmiş ve sonrasında elek sistemiyle fraksiyonlara ayrılmıştır. Yüzdeleri belirlenmiş karışım kuru sistemde karıştırılıp preslenmiştir. Kurutma sonrasında pişirim yapılmıştır.

Farklı reçete, pres basıncı ve pişirim eğrisiyle oluşturulan nihai ürünlerin fiziksel ve mekanik testleri ile XRD ve SEM analizleri yapılmıştır.

#### 4.1 Başlangıç Hammaddelerinin Karakterizasyonu

Karışımında kullanılmış olan kuvars, alumina, kil ve kullanılmış refrakter malzemenin karakterizasyonu yapılmıştır. İlk olarak XRF analiziyle kimyasal analizleri yapılmıştır. Sonrasında belirli fraksiyonlara ayrılmamış olan alumina ve kuvars için tane dağılım analizi yapılmıştır. Hammaddelerin her birinin XRD analizi ile fazları belirlenmiştir.

##### 4.1.1 XRF Analiz Sonuçları

Başlangıç hammaddelerinin XRF analiz sonucu elde edilen kimyasal kompozisyon analizleri Tablo 4.1 'de verilmiştir.

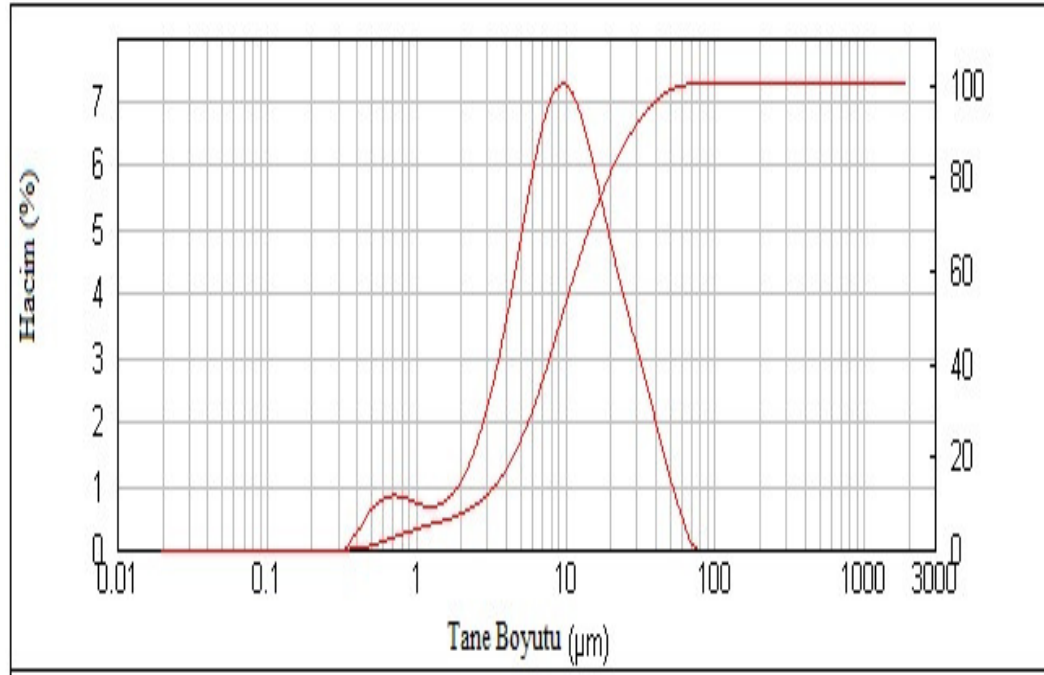
Tablo 4.1 Başlangıç hammaddelerinin XRF analizi sonuçları

| % Oksit           | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | A.Z.* |
|-------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|
| <b>Alümina</b>    | 0,230            | 99,19                          | ---              | 0,06                           | 0,018 | ---   | 0,35              | ---              | ----                          | 0,144 |
| <b>Kil</b>        | 57,15            | 25,81                          | 1,38             | 1,13                           | 0,144 | 0,28  | 0,3               | 2,31             | 0,06                          | 11,3  |
| <b>Kuvars</b>     | 97,16            | 0,784                          | ---              | 0,051                          | 0,099 | 0,11  | 0,87              | 0,04             | ---                           | 0,86  |
| <b>Kordiyerit</b> | 47               | 42,6                           | 0,99             | 1,682                          | 0,328 | 6,311 | 0,128             | 0,882            | 0,129                         | ---   |

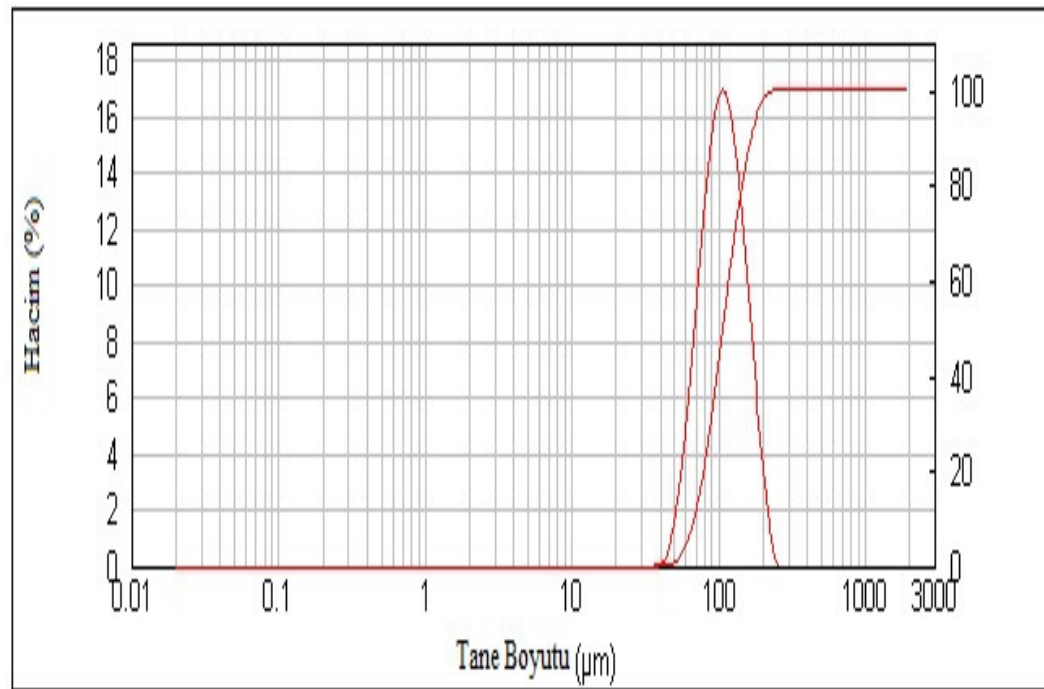
Kullanılacak hammaddelerin kimyasal kompozisyonunda TiO<sub>2</sub> , Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve alkali oksitlerin yüzdelерinin düşük olmasına dikkat edilmiştir.

#### 4.1.2 Tane Boyutu Dağılımı Analiz Sonuçları

Kullanılmış kordiyerit plaka ve dikmeler Maden Mühendisliği laboratuvarında kırılmış ve öğütülmüştür. Reçetede kullanılması düşünülen fraksiyonlara ayrılmıştır. İngiliz kili ise porselen kapta dövülerek belirli boyutlarda elek altı alınmıştır. Alumina ve kuvars başlangıç hammaddelerinin ise tane dağılım analizi yapılmıştır. Tane boyutu dağılımı analizinde kuvars için; d(0,1):2,604µm, d(0,5):9,581µm, d(0,9): 28,466 µm sonucu elde edilmiştir. Alumina hammaddesinin analizinde çıkan sonuç ise d(0,1): 68,875 µm, d(0,5): 107,418µm, d(0,9): 167,305 µm 'dir. Tane boyutu dağılımı analiz sonuçları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 ' de görölmektedir.



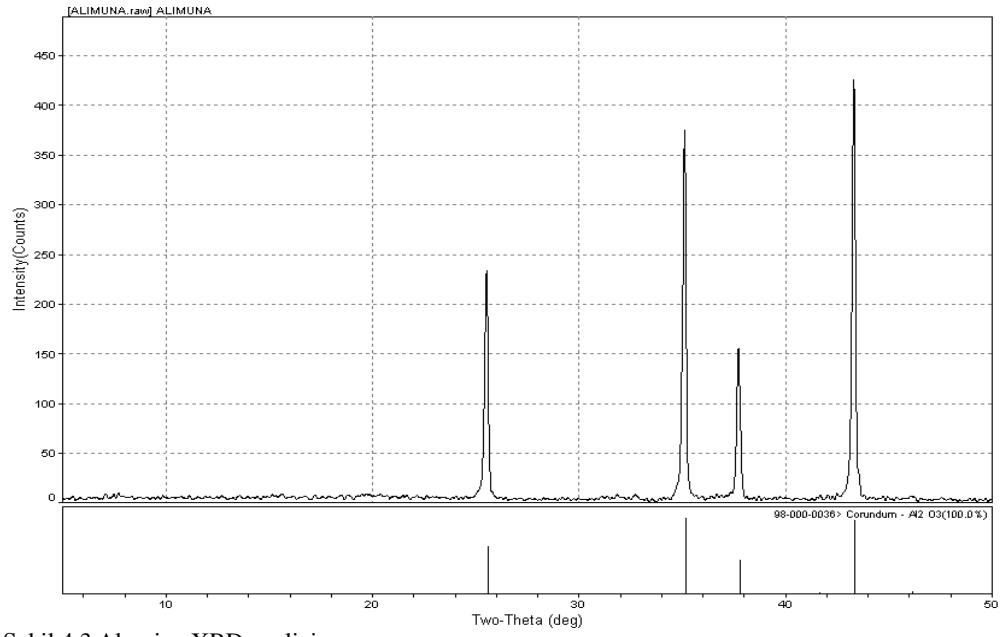
Şekil 4.1 Kuvars hammaddesinin tane boyutu dağılımı analiz sonucu



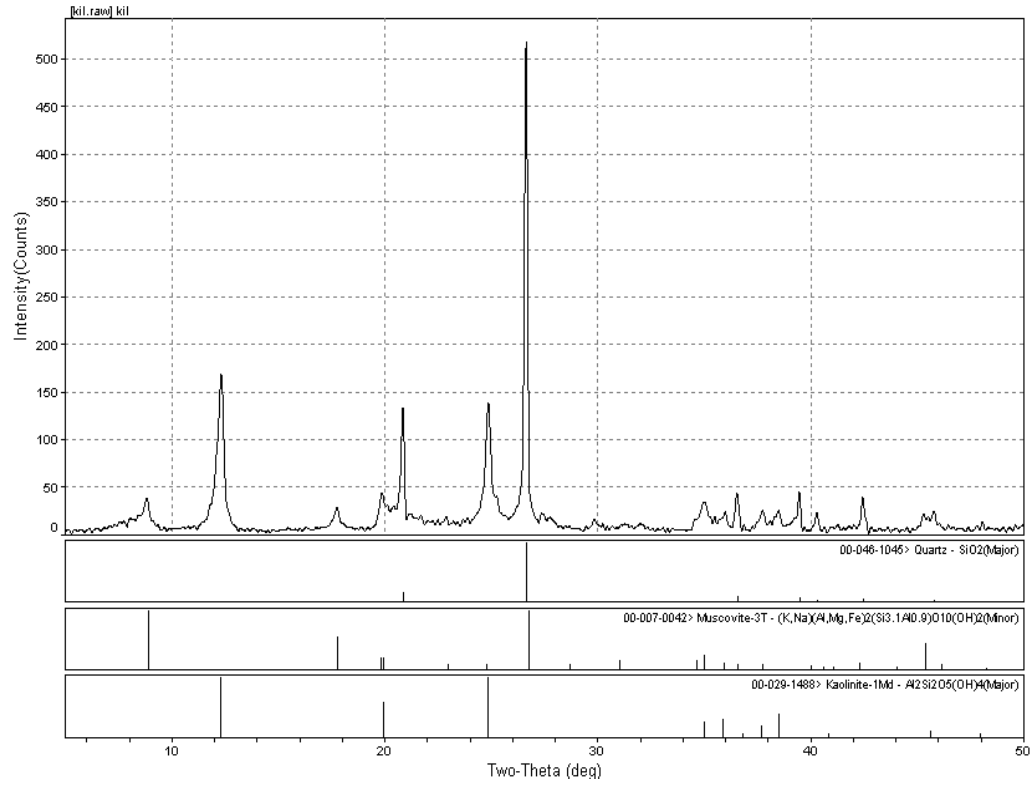
Şekil 4.2 Alumina hammaddesinin tane boyutu dağılımı analiz sonucu

### 4.1.3 XRD Analiz Sonuçları

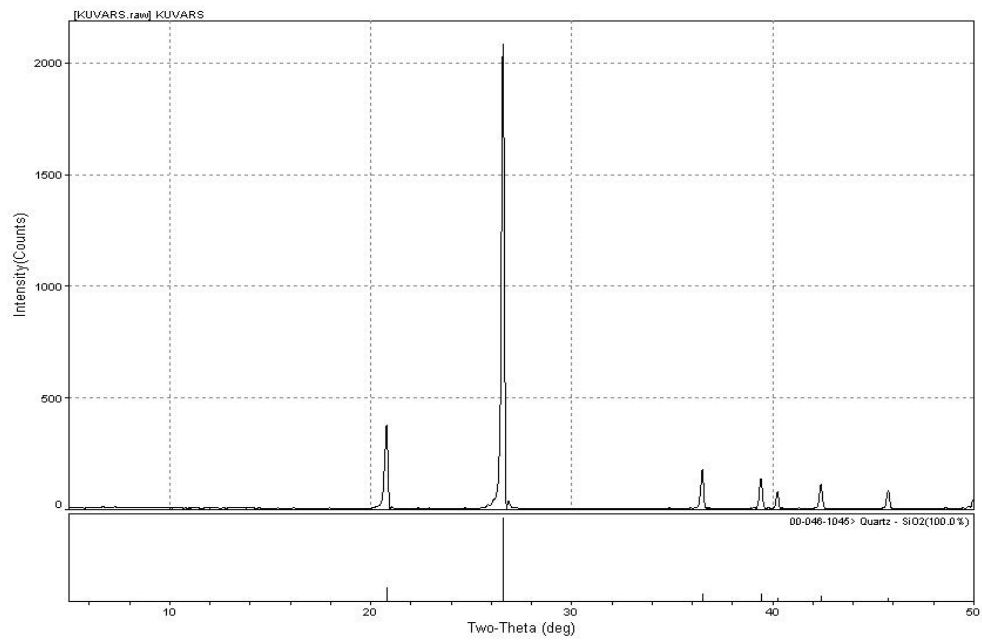
Kullanılacak olan hammadde ve refrakter malzemenin XRD analiz sonuçları Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6 'da görülmektedir.



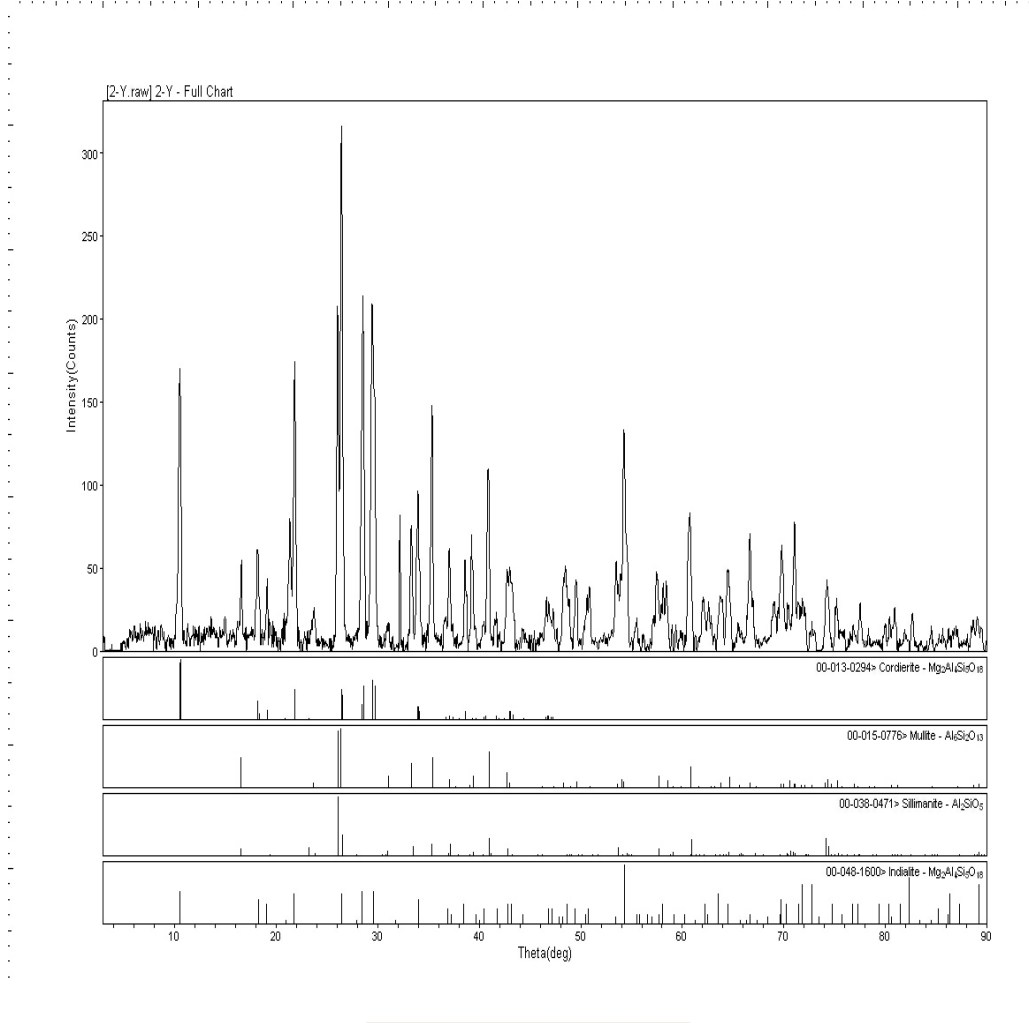
Şekil 4.3 Alumina XRD analizi



Şekil 4.4 Kıl XRD analiz sonucu



Şekil 4.5 Kuvvars XRD analiz sonucu



Şekil 4.6 Kullanılmış kordiyerit- mullit refrakterin XRD analizi

Yapılan XRD analiz sonuçlarında, şekillerde görüldüğü gibi; kuvars hammaddesinde kuvars fazı, kordiyeritte; kordiyerit, mullite, silimanit, indialit fazı, aluminada alumina fazı ve kilde ise kaolinit, kuvars ile muskovit fazları bulunmuştur.

## 4.2 Reçete Oluşturma

Çalışmada iki ana reçete mevcuttur ve bu iki reçetede farklı basınç ve sıcaklık rejimi çalışılmıştır. Kullanılmış kordiyerit refrakterlerin farklı fraksiyonlarda reçetede ilk olarak toplamda % 75 kullanılmasına karar verilmiştir. K1 reçetesinin sinterlenmesiyle ulaşılan fiziksel ve mekaniksel özelliklerin değerleri yeterli bulunmamıştır. Bu sebeple, kil yüzde oranı ve kordiyerit refrakter malzemelerin ince taneli yüzde oranı arttırılarak ve kalın tanelerin yüzde oranları azaltılarak K2 reçetesi oluşturulmuştur. K1 ve K2 reçetelerinin hammadde ve yüzde oranları Tablo 4.2 'de belirtilmiştir.

Tablo 4.2 Oluşturulan reçeteler

| K1 REÇETESİ                      |    | K2 REÇETESİ                      |      |
|----------------------------------|----|----------------------------------|------|
| HAMMADDELER                      | %  | HAMMADDELER                      | %    |
| KİL - 850 $\mu$                  | 15 | KİL-212 $\mu$                    | 21,5 |
| ALUMİNA                          | 5  | ALUMİNA                          | 5    |
| KUVARS 45 $\mu$                  | 5  | KUVARS 45 $\mu$                  | 5    |
| KORDİYERİT <63 $\mu$             | 10 | KORDİYERİT <63 $\mu$             | 16   |
| KORDİYERİT 106 $\mu$ -63 $\mu$   | 13 | KORDİYERİT 106 $\mu$ -63 $\mu$   | 10,5 |
| KORDİYERİT 250 $\mu$ -106 $\mu$  | 13 | KORDİYERİT 250 $\mu$ -106 $\mu$  | 10,5 |
| KORDİYERİT 500 $\mu$ -250 $\mu$  | 13 | KORDİYERİT 500 $\mu$ -250 $\mu$  | 10,5 |
| KORDİYERİT 710 $\mu$ -500 $\mu$  | 13 | KORDİYERİT 710 $\mu$ -500 $\mu$  | 10,5 |
| KORDİYERİT 710 $\mu$ -1000 $\mu$ | 13 | KORDİYERİT 710 $\mu$ -1000 $\mu$ | 10,5 |

## 4.3 Şekillendirme

Reçetede verilen karışım oranlarına göre hammaddeler kuru olarak tartılmıştır. Toz başlangıç hammaddeleri homojen ve toz olarak karıştırılmış, presleme öncesinde %8 rutubetlendirilmiştir. Numune boyutları R:13mm h:11mm olarak 10 bar ve 15 bar uygulanarak preslenmiştir. Preslenmiş numuneler 2 gün ortam sıcaklığında ve devamında 105°C de 24 saat etüvde bekletilmiştir.

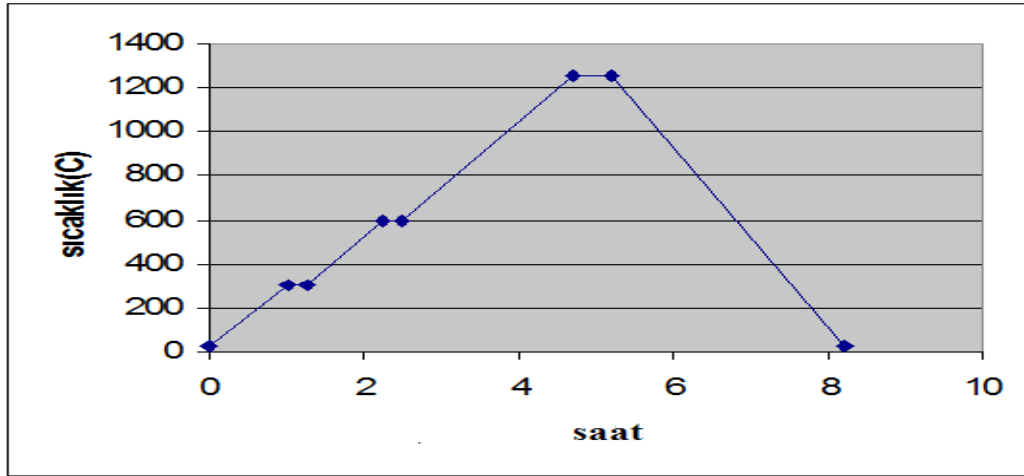
#### 4.4. Sinterleme

Tablo 4.3 'de belirtildiği değerlerde numuneler preslenmiş ve sinterlenmiştir. DeneySEL çalışma süresince optimizasyon yapılarak farklı reçeteler farklı pres basıncı ile preslenmiş ve farklı fırın eğrisiyle sinterlenmiştir. Bu optimizasyon ulaşılan fiziksel ve mekaniksel özelliklerin değerlerine göre yapılmıştır.

Tablo 4.3 Hazırlanan numune özellikleri

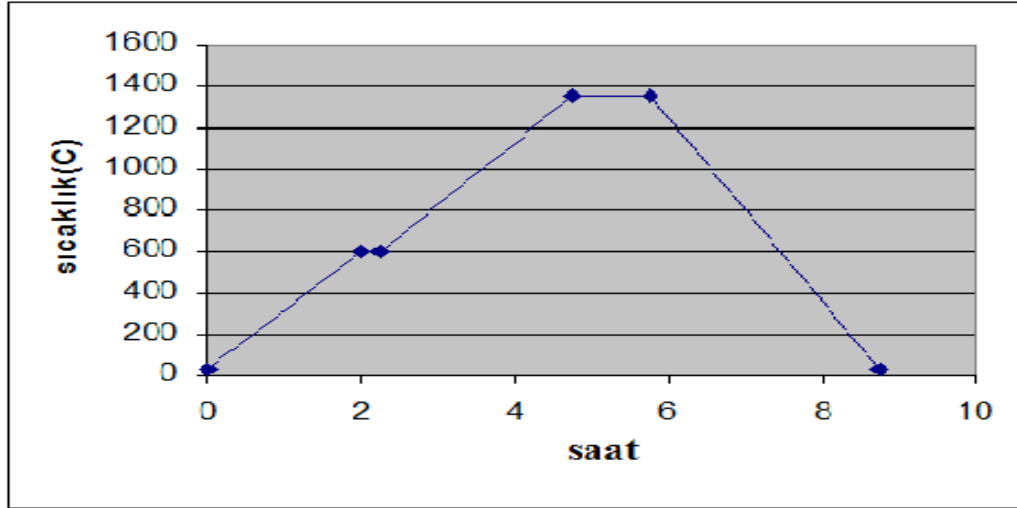
| Numune | Reçete | Pres Basıncı | Fırın Eğrisi | Tepe Sıcaklığı (°C) | Tepe Sıcaklığında Sinterleme Süresi |
|--------|--------|--------------|--------------|---------------------|-------------------------------------|
| K1-a   | K1     | 10 bar       | 1            | 1250                | 30 dk                               |
| K1-b   | K1     | 10 bar       | 2            | 1350                | 60 dk                               |
| K2-a   | K2     | 15 bar       | 3            | 1350                | 120 dk                              |
| K2-b   | K2     | 15 bar       | 4            | 1350                | 180 dk                              |

Bu çalışmada uygulanan pişirim eğrileri Şekil 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 'da belirtildiği gibidir.



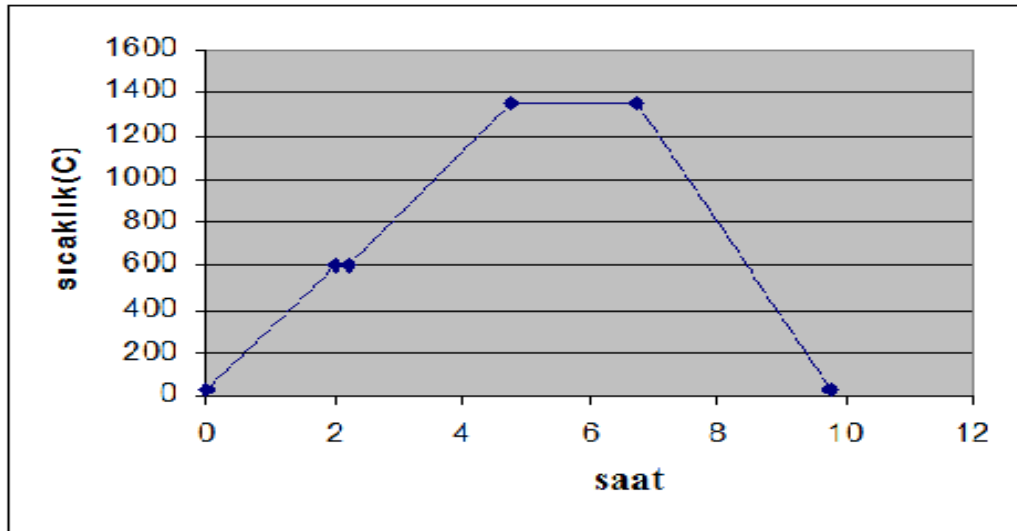
Şekil 4.7 K1-a için 1 nolu pişirim eğrisi

1 nolu pişirim eğrisinde, sıcaklık 8°C/dk hızla yükseltilmiştir. 300°C ve 600°C 'de 15 dakikalık bekleme vardır. Tepe sıcaklığı 1250°C ve tepe sıcaklığında bekleme süresi 30 dakikadır.



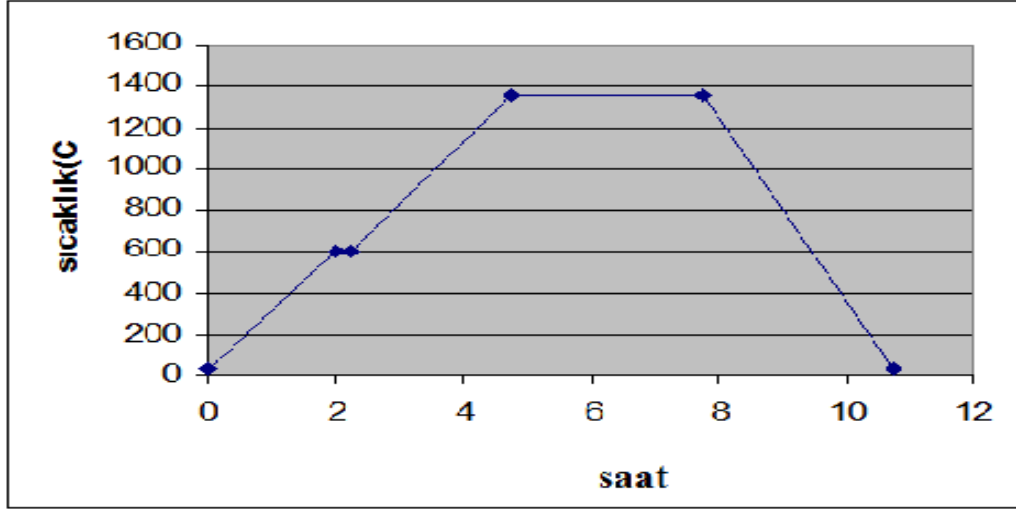
Şekil 4.8 K1-b için 2 nolu pişirim eğrisi

2 nolu pişirim eğrisinde, sıcaklık 8C/dk hızla yükseltilmiştir. 600°C de 15 dakikalık bekleme vardır. Tepe sıcaklığı 1350°C ve tepe sıcaklığında bekleme süresi 60 dakikadır.



Şekil 4.9 K2-a için 3 nolu pişirim eğrisi

3 nolu pişirim eğrisinde, sıcaklık 8C/dk hızla yükseltilmiştir. 600°C de 15 dakikalık bekleme vardır. Tepe sıcaklığı 1350°C ve tepe sıcaklığında bekleme süresi 120 dakikadır.



Şekil 4.10 K2-b için 4 nolu pişirim eğrisi

4 nolu pişirim eğrisinde, sıcaklık 8C/dk hızla yükseltilmiştir. 600°C de 15 dakikalık bekleme vardır. Tepe sıcaklığı 1350°C ve tepe sıcaklığında bekleme süresi 180 dakikadır.

Sinterlenme sonrasında nihai ürünlere mekanik ve fiziksel test uygulanmıştır. Ayrıca nihai ürünlerin karakterizasyonu ve termal şok testi yapılmıştır.

#### 4.5 Basma Mukavemeti Tayini

Seramik bir malzemenin basınca mukavemeti yük altında ezilmeye karşı gösterdiği mukavemetin bir ölçüsüdür. Çünkü mukavemet azaldıkça kırılabilirlik artmaktadır.

K1 ve K2 reçetelerini oluşturan karışım, R:13mm h:11mm boyutlarında sırasıyla 10 bar ve 15 barda preslenmiştir. Bu numuneler farklı fırın eğrilerine göre sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası yük altında dayanımı ölçülmüştür.

$$\sigma_h = P/A \quad P: \text{Uygulanan Yük}$$

$$A: \text{Numunenin Kesit Alanı } (\pi r^2)$$

#### 4.6 Su Emme, Gözeneklilik ve Yoğunluk Tayini

Suda kaynatılmış ve soğuması için bekletilmiş numuneler, arşimed prensibine göre suda dengeli olan hassas terazide tartılmıştır(M3). Sonrasında numuneler sudan çıkartılıp kurulanmış ve tekrar terazide tartılmıştır(M4).

M1: Kaynatma Öncesi Kuru Ağırlık

M2: Kaynatma Sonrası Ağırlık

M3: Su İçindeki Numune Ağırlığı

M4: Yaş Haldeki (silinmiş) Numune Ağırlığı

Su Emme (%) :  $((M2 - M1) / M1) * 100$

Gözeneklilik (%) :  $((M4 - M1) / (M4 - M3)) * 100$

Yoğunluk :  $((M1 / (M4 - M3))$

## BÖLÜM BEŞ

### DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

#### 5.1 Nihai Ürünün Mekanik ve Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Sinterlenmiş numunelerin mekanik ve fiziksel özellikleri kontrol edilmiştir. İlk olarak kontrol edilen özellikler; basma mukavemeti, su emme, gözeneklilik ve yoğunluk değerleridir. Sonuçlar Tablo 5.1 'de belirtilmiştir. K1-a numunesi sinterlenmediği için fiziksel özellikleri ölçülememiştir. Sonuçlara bakıldığında en iyi sonuç K2-b numunesinde elde edilmiştir.

Tablo 5.1 Numunelerin sinterlenme sonrası mekanik ve fiziksel özellikleri

| Numune Adı | Basma Mukavemeti (MPa) | Su Emme (%) | Gözeneklilik (%) | Yoğunluk ( $\text{g/cm}^3$ ) |
|------------|------------------------|-------------|------------------|------------------------------|
| Referans   | 70                     | 10,23       | 21,53            | 2,1                          |
| K1-a       | 15                     |             |                  |                              |
| K1-b       | 26                     | 16          | 30,2             | 1,89                         |
| K2-a       | 63                     | 13,23       | 26,4             | 2                            |
| K2-b       | 70                     | 12,6        | 25,2             | 2,01                         |

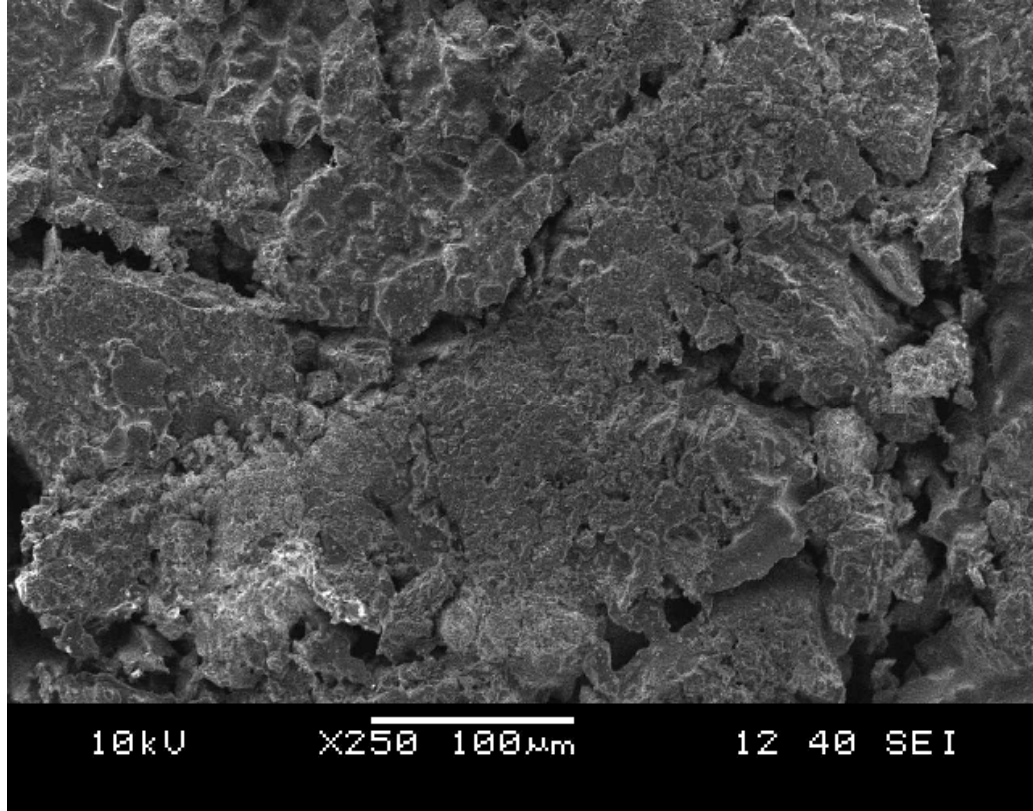
K1-a numunesi, K1 reçetesinin karışımın oluşturulması ve 10 barda preslenmesiyle ve devamında 1 nolu fırın eğrisinde sinterlenmesiyle oluşturulmuştur. Bu nihai üründe tam bir sinterlenme gerçekleştirilememiştir. Fiziksel özelliklerine bakılamamış ve basma mukavemeti değeri oldukça düşük çıkmıştır. Bu yüzden, K1 reçetesini oluşturan karışım, 10 barda preslenmesi sonrasında fırın eğrisinde değişiklik yapılarak, 2 nolu fırın eğrisine göre sinterlenmiştir. Bu K1-b numunesinin basma mukavemeti değerinde bir artış görünmüştür fakat hem bu özelliğin değerinde hem de fiziksel özelliklerde iyileştirme yapılması için K2 reçetesi oluşturulmuştur. Bu iyileştirmede kil yüzdesi artırılmış ve kullanılmış kordiyerit refrakterin farklı fraksiyonlarından oluşan reçetede daha ince taneli fraksiyonların yüzdeleri artırılmıştır. Ayrıca pres basıncı 10 bardan 15 bara çıkarılmıştır. Fırın eğrisiyle ilgili olarak da 3 nolu fırın eğrisi uygulanmıştır.

Sonuç olarak, sinterlenen K2-a nihai ürününde hem basma mukavemetinde hem de fiziksel özelliklerde iyileşme ve referans değerlere yaklaştığı gözlenmiştir. K2-a nihai üründe su emme, gözeneklilik ve yoğunluk değerlerinin referans değerlerine yakınlaştırmak için son olarak 4 nolu fırın eğrisi uygulanmış ve elde edilen K2-b nihai üründe en iyi sonuca ulaşılmıştır.

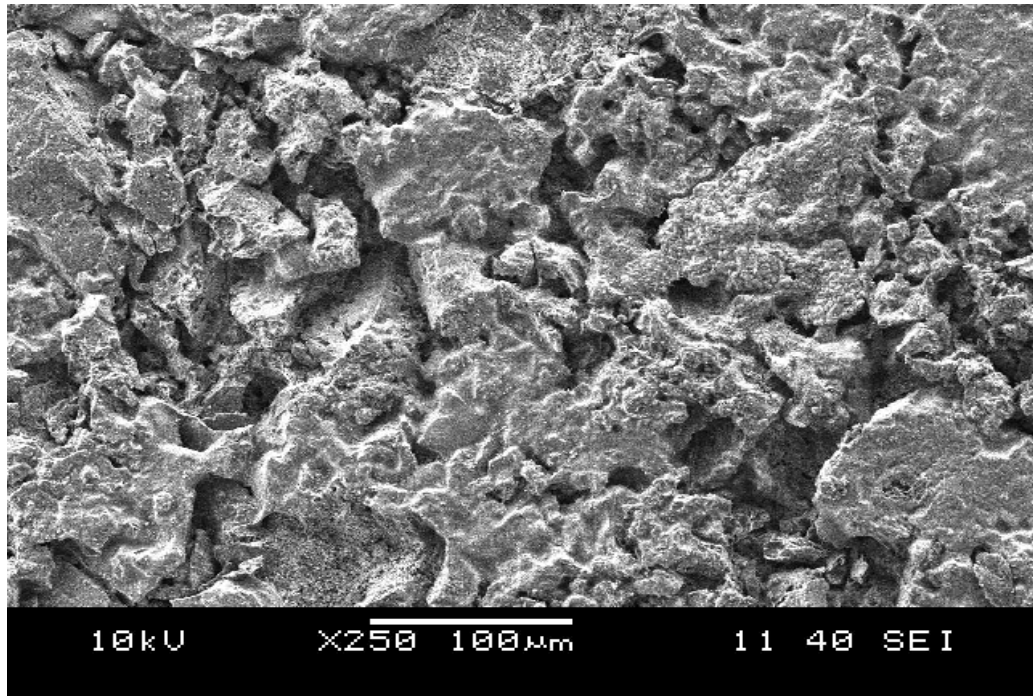
## 5.2 Nihai Ürünlerin SEM İnceleme Sonuçları

Mekaniksel ve fiziksel özellikleri kontrol edilen K1-b, K2-a, K2-b nihai ürünlerinin X250 büyütme SEM görüntüleri Şekil 5.1, 5.2, 5.3 'de verilmiştir.

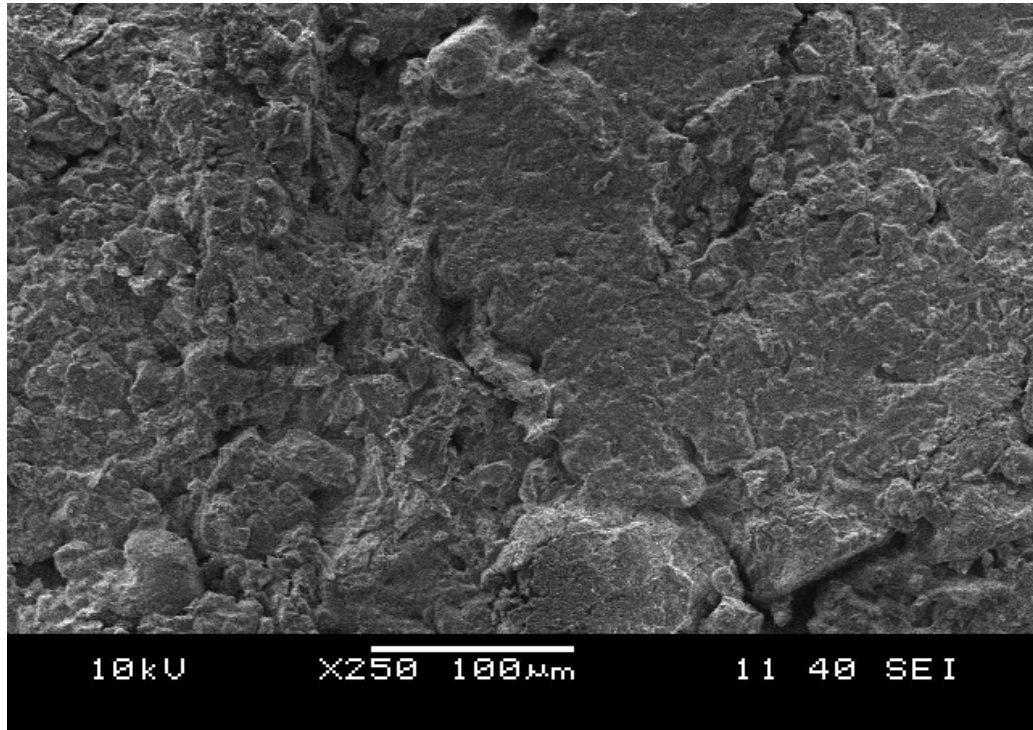
Ulaşılan sonuçlara göre pres basıncının ve sinterlemede tepe sıcaklığında tutulan sürenin arttırılmasıyla K2-b numunesinde en iyi paketlenme görünmektedir. K2-a ürününde paketlenmenin ve bağlanmanın K1-b ürününe göre daha iyi olduğu görünmektedir. Bunun sebepleri şu şekildedir; K2 reçetesinde K1 reçetesine göre daha ince taneli kil ve daha yüksek oranda kil kullanımı, K2 reçetesinde kordiyerit refrakter malzemenin 63 mikron altının yüzde oranının arttırılması, pres basıncının arttırılması ve sinterlemede tepe sıcaklığının bekletilme süresinin K2-a ürününde daha fazla olmasıdır. K2-b ürününde K2-a ya göre daha yoğun bir yapı gözlenmesinin nedeni ise sinterlemede tepe sıcaklığında bekletme süresinin daha uzun olmasıdır. SEM görüntülerinden çıkarılan sonuçlar, fiziksel ve mekaniksel özelliklerin değerlerini de desteklemektedir.



Şekil 5.1 K1-b nihai ürünün X250 görüntüsü

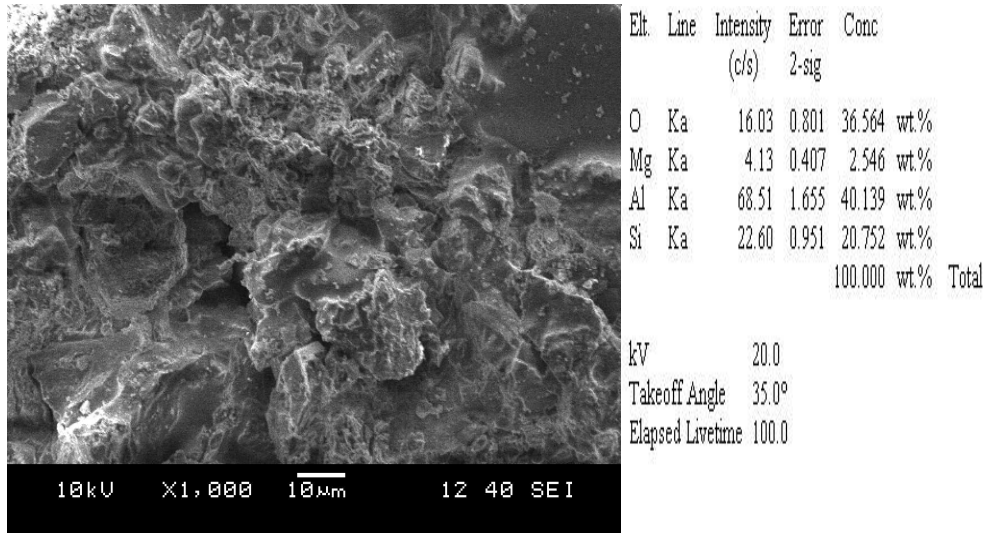


Şekil 5.2 K2-a nihai ürünün X250 görüntüsü

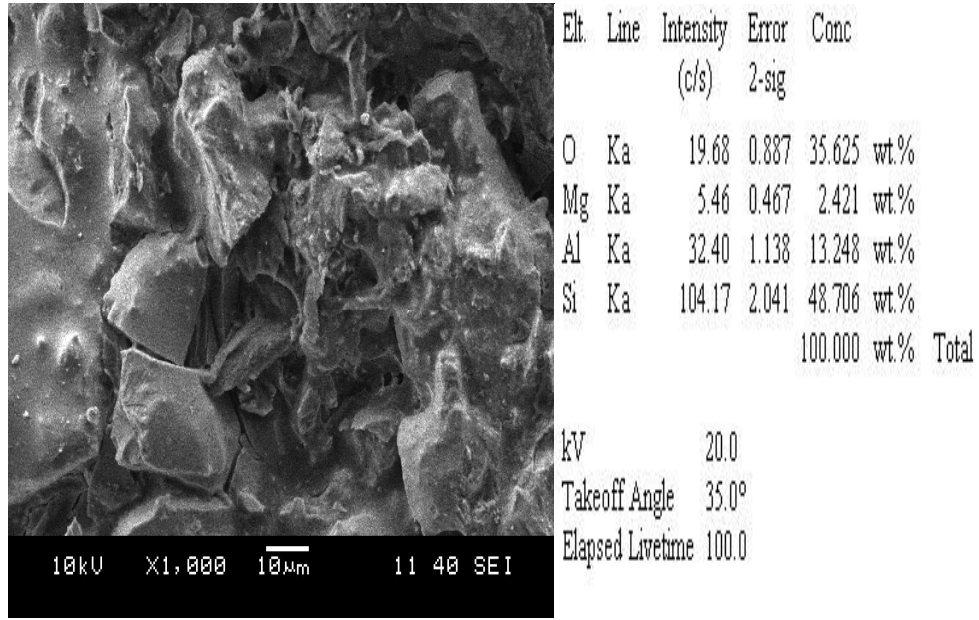


Şekil 5.3 K2-b nihai ürünün X250 görüntüsü

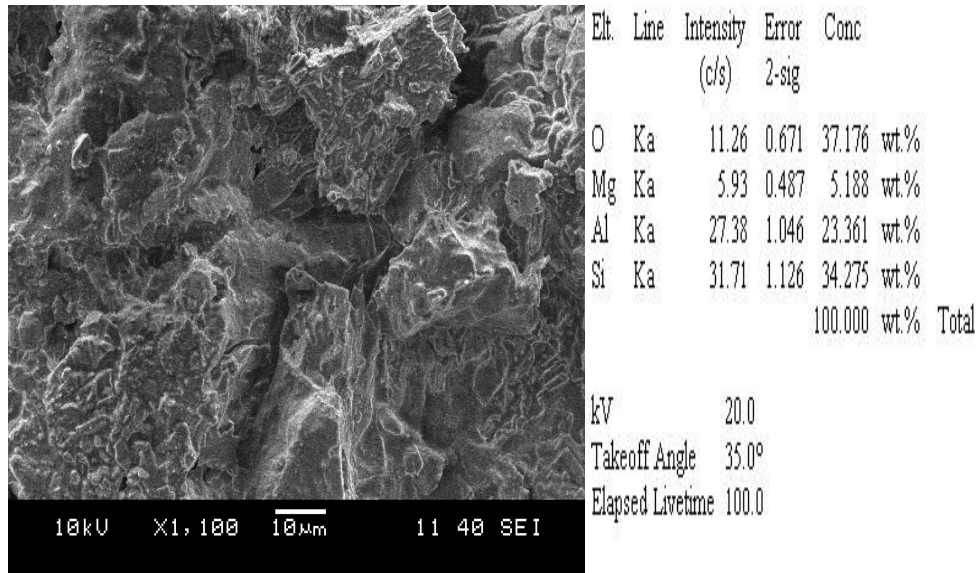
Bu üç nihai ürünün EDS sonuçları Şekil 5.4, 5.5, 5.6 da belirtilmiştir.



Şekil 5.4 K1-b nihai ürünün X1000 görüntüsü ve EDS sonucu



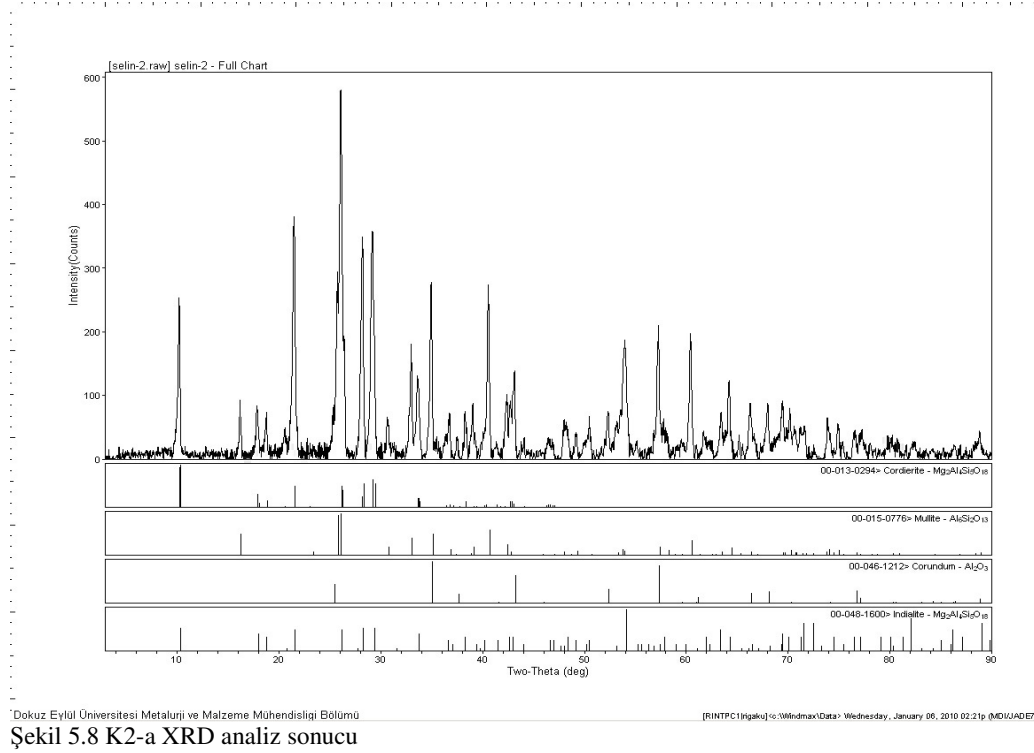
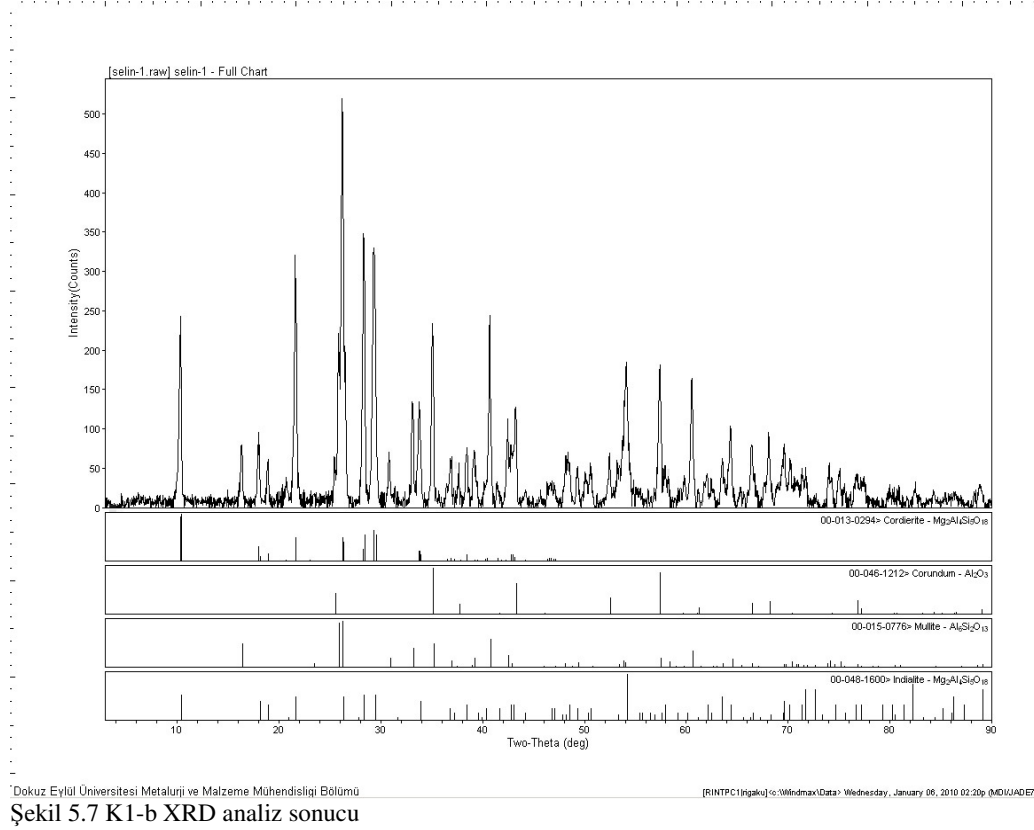
Şekil 5.5 K2-a nihai ürünün X1000 görüntüsü ve EDS sonucu

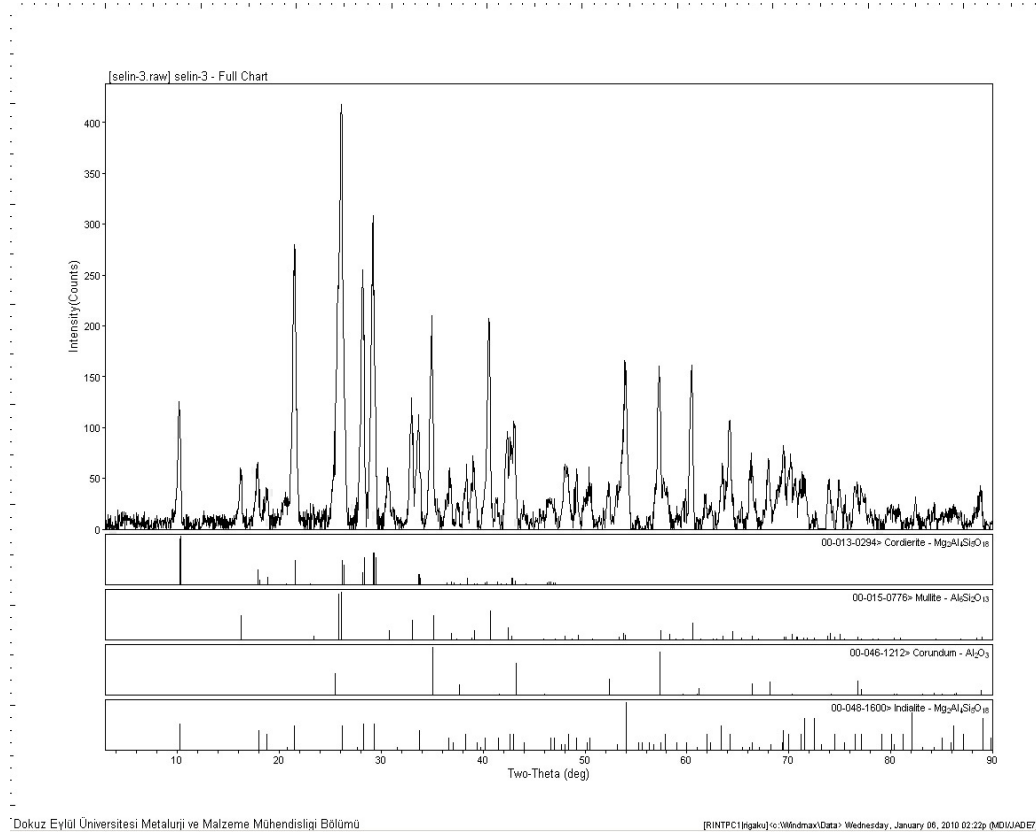


Şekil 5.6 K2-b nihai ürünün X1100 görüntüsü ve EDS Sonucu

### 5.3 Nihai Ürünlerin XRD Analiz Sonuçları

K1-b, K2-a, K2-b sinterlenmiş numuneler için XRD analiz sonuçları Şekil 5.7, 5.8, 5.9 'da belirtilmiştir. Üç örnekte de kordiyerit, korund, mullit ve indialit fazları bulunmuştur.





Şekil 5.9 K2-b XRD analiz sonucu

#### 5.4 Eğme Mukavemeti Testi

K2 reçetesinin 4.fırın eğrisinde (K2-b) sinterlenmesi sonucunda basma mukavemeti, yoğunluk, gözeneklilik, su emme değerleri referans değerlere yakın değerler elde edildi. Eğme mukavemeti değerinin belirlenmesi için K2 reçetesi hazırlandı. 50\*100\*7 mm ölçülerinde 300 barda plaka preslenmiştir. 24 saat ortamda bekletildikten sonra 24 saat 100°C de etüvde bekletilmiştir. 4.fırın eğrisine uygun olarak plakalar sinterlenmiştir (Şekil 5.10).



Şekil 5.10 (a) Preslenmiş ve kurutulmuş K2-b numunesi (b) Sinterlenmiş K2-b numunesi

Sinterleme sonrası üç nokta eğme deneyi yapılarak plakaların eğme mukavemeti değerleri belirlenmiştir (Şekil 5.11). 7 adet plakanın yük altında eğme mukavemeti sonuçları ortalama 12Mpa'dır. Ticari ürünlerin eğme mukavemeti değerlerine yaklaşılmıştır.



Şekil 5.11 Üç nokta eğme deneyi

### **5.5 Termal Şok Dayanım Testi**

K2-b reçetesinde hazırlanmış ve sinterlenmiş olan plakalara termal şok dayanım testi yapılmıştır.

Plakalar 900°C ye ısıtılmış fırında 15 dakika bekletilmiş ve sonrasında soğuk suya atılmıştır. Bu işlem üç kez tekrarlanır ve bir döngü oluşturur. Bu deneyde üç döngü sonunda çatlak oluşmamıştır.

## BÖLÜM ALTI

### GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; kullanılmış olan refrakterlerin, kordiyerit refrakter üretiminde % 15 olan kullanım miktarı, K2 reçetesiyle % 68,5 'e yükseltilerek oluşturulan yeni yapının mekanik ve fiziksel özellikleri araştırılmıştır.

İlk olarak oluşturulan K1 reçetesinde uygulanan pres basıncı ve sinterleme sıcaklığı yetersiz gelmiştir. Bu değerlerde artış yapılarak ve K2 reçetesiyle ince taneli yüzde oranını arttırarak istenilen değerlere yaklaşılmıştır. Karakterize edilen nihai ürünlerde faz olarak bir farklılık görülmemiştir. Pres basıncının, sinterleme sıcaklığının ve sinterleme tepe sıcaklığında bekletme süresinin artışı ürünlerin bağlanmasında ve paketlenmesinde etkilidir. Bu etki nihai ürünlerin SEM görüntülerinde de görülmektedir. K2-b numunesinde en iyi sinterlenme ve en sıkı paketlenme görülmektedir ve termal şok dayanımı test sonucu olumludur.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda ulaşılan mekanik ve fiziksel özelliklerde, ticari ürünlerin özelliklerine yakınlık elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonrasında mekanik özellikleri iyileştirmek için kullanılmış refrakter malzemesinin reçetedeki yüzdesi düşürülebilir, kil oranı arttırılabilir, SiC toz ilave katkı olarak kullanılabilir.

SiC toz ilavesiyle basma mukavemeti ve eğme mukavemeti gibi mekanik özellikleri belirleyen değerlerde artış sağlanabilir. Bu durumda ürün inceltiler ve sinterleme süresince harcanan enerjide tasarruf yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- Acun, S. (2002). *Döküm Çamurunun Sıcaklığının Döküme Olan Etkisi*. Afyon Kocatepe Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü Lisans Tezi, 21-29
- Akpınar, S. (2009). *Kordiyerit Mullit Esaslı Karbür Katkılı Sıvı Metal Filtreleri*. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 38
- Camerucci, M.A., Urretavizcaya, G. ve Cavalieri, A.L. (2003). Sintering of cordierite based materials. *Ceramics International, Elsevier*, 29, 159-168
- Einarsrud, M., Pedersen, S., Larsen, E., ve Grande, T. (1999). Characterization and sintering of gels in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . *J.Eur. Ceram. Soc.*, 19, 389-97
- Fortuna, D. (2000). *Ceramic Technology Sanitaryware* (1.Baskı). Italy: Litografica Faenza S.r.l.
- Glendenning, M. ve Lee, E. (1997). Microstructural development on crystallizing hot-pressed pellets of cordierite melt-derived glass containing  $B_2O_3$  and  $P_2O_5$ . *Jr. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1259
- Gökçe, H. (2002). *Doğal Hammaddelerden Sentetik Kordiyerit Seramiklerinin Geliştirilmesi*. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 24-38
- Kafalı, A. (2005). *Sektörel Araştırmalar Seramik Sağlık Gereçleri*. Türkiye Kalkınma Ajansı Araştırma Müdürlüğü, Ankara.
- Khalil, N.M., Bakr, I.M. ve Othman, A.G.M. (2008). Physico-mechanical, refractory properties and microstructure of in-situ mullite-cordierite composites. *Ceramic Monographs – Handbook of Ceramics*, 57

- Örencik, S. (2002). *Döküm Çamurunun Reolojik Özelliklerine İnorganik Tuzların Etkisi*. Afyon Kocatepe Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü Lisans Tezi, 1-3
- Richerson, D.W. (1992). *Modern Ceramic Engineering* (2.Baskı). USA: MARCEL DEKKER. INC.
- Sacmi, I. (2002). *Applied Ceramic Technology* (1.Baskı). Italy: La Mandragora s.r.l.
- Saha, B.P. ve Johnson, R. (2001). Thermal anisotropy in sintered cordierite monoliths. *Materials chemistry and Physics, Elsevier, V.67*, pp. 140-145
- Samuel, J.S., (1991). *Ceramics and Glasses* (4. Baskı). USA: ASM International.
- Sayan, E. (2002). *Alçı/Su Oranının Alçı Kalıba ve Döküme Olan Etkisinin Araştırılması*. Afyon Kocatepe Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü Lisans Tezi, 8-20.
- Shaw, K. (1972). *Refractories and Their Uses* (1. Baskı). England: Galliard Limited.
- Singer S. ve Singer F. (1963). *Industrial Ceramics* (1.Baskı). Great Britain: The University Press, Cambridge.
- Smith, W. (2001). *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği* (3.Baskı). (N.G. Kınıkoğlu, Çev.). İstanbul: Literatür Yayıncılık. (Orijinal çalışma basım tarihi 1996)
- Sümer, G. (1992). *Endüstriyel Seramikler* (1.Baskı). Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Basımevi.

- Sümer, G. (2005). *Seramik Hammaddeleri* (1. Baskı). Eskişehir: Ak Ofset Matbaacılar Sitesi.
- Sümer, G. (2002). *Seramik Sırları* (1. Baskı). Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Basımevi.
- Topateş, G. (2002). *Farklı Magnezyum Kaynaklarından kordiyerit Üretimi*. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 5-15
- Tulyaganov, D.U., Tukhtaev, M.E., Escalante, J.I., Ribeiro, M.J. ve Labrincha, J.A. (2002). Processing of cordierite based ceramics from alkaline-earth-aluminosilicate glass, kaolin, alumina and magnesite. *Journal of the European Ceramic Soc.*, 22, 1775-1782
- Yılmaz, Y. (2008). *Alçı Şekillendirme* (1.Baskı). İstanbul: Ada Pazarlama Reklam Turizm San. Tic. A.Ş.