

**YER KAROSU OPAK MAT
SIRLARINDA KARIŞTIRICILI
BİLYALI DEĞİRMEN(ATRİTÖR)
ÖĞÜTME PARAMETRELERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Yeşim BALTACI
Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliğı Anabilim Dalı
Eylöl - 2013

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yeşim BALTACI'nın “**Yer Karosu Opak Mat Sırlarında Karıştırıcı Bilyalı Değirmen (Atritör) Öğütme Parametrelerinin Araştırılması**” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 29.07.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı		İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. ALPAGUT KARA		
Üye : Prof. Dr. SERVET TURAN		
Üye : Doç. Dr. MÜNEVVER ÇAKI		

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YER KAROSU OPAK MAT SIRLARINDA KARIŞTIRICILI BİLYALI DEĞİRMEN (ATRİTÖR) ÖĞÜTME PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI

Yeşim BALTACI

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Alpagut KARA

2013, 134 sayfa

Seramik karo üretimi kurutma ve pişirim aşamalarında yoğun enerji tüketen bir sektördür. Bu nedenle daha az hammadde, su, elektrik ve doğalgaz kullanılan sürdürülebilir proseslerin yer aldığı karo üretim süreci her geçen gün önem kazanmaktadır. Üretim prosesinde elektrik enerjisi özellikle sır kompozisyonunun çeşitine göre değişen sürelerde gerçekleşen öğütme alt sürecinde kullanılmaktadır. Düşük maliyet ve verimli öğütmenin istendiği ince tane boyutuna sahip öğütme prosesleri için alumina bilyalı değirmen uygun değildir. Bu tür ince tanelerin eldesi için Atritör (Karıştırıcılı bilyalı) Değirmenler gibi diğer öğütme sistem alternatifleri gerekmektedir. Bu çalışmada kaba öğütme bilyalı değirmende; ince öğütme ise Atritör değirmende gerçekleştirilerek; düşük tane boyutuna ve yüksek yüzey kalitesine sahip sırlar kombine öğütme sistemi kullanılarak elde edilmiştir. Ayrıca besleme hızı, karıştırıcı çeşiti ve öğütücü taş boyutu gibi çeşitli Atritör Değirmeni çalıştırma parametrelerinin öğütme performansı ve sır özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

Süreksiz Bilyalı Değirmen + Sürekli Atritör Değirmen kombinasyonunun sır öğütme sürecinde sorunsuz kullanılabileceği ve çıktılarının üretim sürecine uygun olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra yapılan denemeler sonucunda 30% elektrik enerjisi tasarruf edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atritör ve Bilyalı Değirmen, Sır, Karakterizasyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF MILLING PARAMETERS FOR FLOOR TILE OPAQUE MATT GLAZES AT STIRRED MEDIA MILL(ATTRITOR)

Yeşim BALTACI

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Ceramics Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Alpagut KARA

2013, 134 pages

Ceramic tile industry is an energy intensive sector in which high level of gas and electric energy are consumed mainly at drying and firing stages. Thus, sustainable tile production has gained importance by employing sustainable processes which use less raw material, water, electric and natural gas. In the production process; electric energy is used in all sub- operations, especially in milling of glazes depending on type of glaze compositions. In alumina ball mills, milling process are occurred between two alumina balls where glaze raw materials are ground by impact and crushing movements of balls. When finest particle sizes are required, alumina ball milling can not be sufficient for efficiency at a low cost. Therefore, other milling systems such as Attritor stirred media mills may be required. In this study, alumina ball mill and stirred media mill was used in combination to have high quality glazes with the lower particle size and lower milling time by grinding coarse particles with ball mill then Attritor stirred media mill used for finest particles to be ground. Furthermore, various stirred media mill parameters such as feed speed, stirrer type and grinding media sizes were investigated in order to see their effects on milling performance and finished glaze quality.

It was determined that combined use of Alumina ball mill+Attritor stirred media mill are used at milling process of glazes without any problem. Besides, 30 % electricity saving was maintained.

Keywords: Attritor Mill, Ball Mill, Glaze, Characterization

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında her anlamda desteklerini hep yanımda bulduğum, kendisi ile çalışmaktan büyük onur duyduğum değerli danışmanım Prof. Dr. Alpagut KARA'ya en derin şükranlarımı sunarım. VitrA Karo bünyesinde bu tür akademik çalışmaları sürekli destekleyen ve inovatif yaklaşımla elde edilecek bilginin çağımız insanının katma değer yaratırken kullanması gereken en önemli güç olduğuna inanan Eczacıbaşı Yapı Grubu Başkan Yardımcısı Sn.Zeki Şafak OZAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yıllar sonra yüksek lisans yapmam konusunda beni cesaretlendiren, çalışmalarımda desteklerini esirgemeyen ve hem akademik çalışmalarımda hem de iş hayatımda derin tecrübeleri ile bana mentorluk yapan VitrA Karo Fabrikalar Direktörü Sayın Osman GÖÇEN'e ve Eczacıbaşı Yapı Grubu Ar-Ge Direktörü Sayın Hidayet ÖZDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım ve işletme denemelerim süresince bana her türlü desteği veren VitrA Karo Sır Ar-Ge ve Sır Hazırlama Departmanı çalışanlarına; VitrA İnovasyon Merkezi ve Seramik Araştırma Merkezi çalışanlarına gönülden teşekkür ederim. Çalışmalarımın gerçekleştirilmesi aşamasında Atritör Değirmeni ücretsiz hizmetimize sunulmasında katkıda bulunan Dr.Jens Sachweh nezdinde Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG firmasına ve Türkiye Temsilcisi Sayın İhsan KARAKULAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Sevinçlerimi, sıkıntılarımı kısacası hayatımı paylaştığım çok sevgili eşim Celal BALTACI'ya sürekli yanımda olduğu ve her anlamda beni büyük bir sabırla desteklediği için sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Hayatımın anlamı ve yaşama sevincim sevgili kızlarım Öykü ve Ekin BALTACI'ya tezim süresince anne ilgisinden mahrum kalma pahasına bana sabırla destek verdikleri için teşekkür eder; ne kadar şanslı bir insan olduğumu burada birkez daha belirtmek isterim. Ayrıca çok sevgili annem ve babama hayatımda varoldukları ve bana kazandırdıkları onlarca güzel şey için sonsuz teşekkürler.

Yeşim BALTACI

2013 - Eskişehir

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii

1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
------------------------	---

2. SERAMİK KARO ÜRETİM SÜRECİ	6
-------------------------------------	---

2.1. Sır Tanımı ve Sır Hazırlama Süreci	7
---	---

3. ÖĞÜTME	12
-----------------	----

3.1. Öğütme Neden Gereklidir?	12
-------------------------------------	----

3.2. Öğütülecek Katı Malzemelerin Öğütme Prosesini Etkileyen Özellikleri ..	14
---	----

3.2.1. Öğütülecek malzeme tanelerinin doğrusal boyutu.....	14
--	----

3.2.2. Öğütülecek tanenin dış yüzey boyutu	14
--	----

3.2.3. Sertlik	14
----------------------	----

3.2.4. Malzemenin yapısı	15
--------------------------------	----

3.2.5. Özgül ağırlık	15
----------------------------	----

3.2.6. Nem içeriği ve higroskopik karakteri.....	15
--	----

3.2.7. Aglomerasyon ve flokulasyon oluşumuna eğilimi.....	15
---	----

3.2.8. Malzemenin morfolojik ve fiziksel özellikleri.....	15
---	----

3.3. Öğütmenin Prensipleri	15
----------------------------------	----

3.3.1. Darbe	16
--------------------	----

3.3.2. Basma	17
--------------------	----

3.3.3. Kayma şiddeti.....	17
---------------------------	----

3.3.4. Fizikokimyasal etki	17
----------------------------------	----

3.4. Öğütme İşinin Matematiksel İfadeleri	18
---	----

3.5. Öğütme Sistemleri.....	19
-----------------------------	----

3.5.1. Bilyalı değirmenler.....	19
3.5.1.1 Sürekli bilyalı değirmenler.....	20
3.5.1.2 Süreksiz bilyalı değirmenler	21
3.5.2. Atritör (Karıştırıcılı bilyalı) değirmenler	30
3.5.2.1 Atritör değirmenlerde öğütmeyi etkileyen parametreler	37
3.5.2.2 Atritör değirmen çeşitleri	41
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
4.1. Başlangıç Sır Reçetesinin Belirlenmesi	45
4.2. Süreksiz Bilyalı Değirmen ve Atritör Değirmen ile Sır Üretimi	48
4.3. Sır Uygulama Süreci	55
4.3.1. Litre ağırlığı ölçümü	55
4.3.2. Akma zamanı ölçümü	56
4.3.4. Elek bakiye ölçümü.....	56
4.4. Kullanılan Analiz Yöntemleri	56
4.4.1. Tane boyut ve dağılımı ölçümü.....	56
4.4.2. Diferansiyel ısı analiz (DTA).....	56
4.4.3. Erime davranışı analizi.....	57
4.4.4. Isıl genleşme katsayısı analizi	58
4.4.5. Renk ve parlaklık ölçümü	58
4.4.6. Faz analizi	58
4.4.7. Mikroyapı analizi ve elementel analiz	59
4.4.8. Standart Testler	59
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	62
5.1. Endüstriyel Süreksiz Bilyalı Değirmen ile Üretilmiş Standart Yer Karosu Opak Mat Sırın Özellikleri.....	62
5.2. Laboratuar Tipi Atritör Değirmeni ile Yapılan Denemeler	70
5.3. Endüstriyel Atritör Değirmeni ile Yapılan Denemeler	82

5.3.1. Karıştırıcı hız değişiminin etkisi	85
5.3.2. Besleme miktarı değişiminin etkisi	88
5.3.3. Öğütücü bilya çapının değişiminin ve karıştırıcı tipinin etkisi	91
5.3.4. Öğütücü hazne hız değişiminin etkisi	102
5.3.5. Öğütücü bilya miktarının etkisi.....	108
5.3.6. Öğütücü hazne dönme yönünün etkisi	115
 6. GENEL SONUÇLAR	 127
 KAYNAKLAR	 130

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Seramik karo üretim süreci	6
2.2. Sır üretim ve uygulama süreci.....	9
3.1. Bilyalı değirmenin şematik şekli.....	20
3.2. Sürekli bilyalı değirmenin şematik şekli.....	21
3.3. Değirmenin dönme hızının değişimi ile değirmen içindeki bilyelerin davranışları.....	23
3.4. Değirmen hızının öğütme süresine etkisi.....	24
3.5. Değirmen hızının elek bakiyesine etkisi	25
3.6. Bilya yoğunluğunun öğütme süresine etkisi	26
3.7. Bilya şeklinin ve öğütme verimliliği.....	27
3.8. Doluluk oranı ve öğütme süresi ilişkisi.....	28
3.9. Yüklenen hammadde ve bilya miktarları	29
3.10. Yüklenen hammadde miktarının öğütme süresine etkisi	29
3.11. Karıştırılmalı ve bilyalı değirmenlerde tane boyu ile enerji tüketiminin değişimi.	32
3.12. Öğütücü ortam hareketleri.	34
3.13. Atritör değirmende öğütücü hareketler.	34
3.14. Darbe ve kayma kuvvetleri.....	35
3.15. Farklı karıştırıcı ve öğütme odası geometrileri	38
3.16. Yığın atritör değirmen.....	41
3.17. Sürekli atritör değirmen	42
3.18. Sirkülasyonlu atritör değirmen.....	43
4.1. Yer karosu üretimlerinde sarfedilen sırların dağılımı.	46
4.2. Sır hazırlama süreci iş akışı.....	48
4.3. Laboratuvar tipi atritör değirmeni.....	49
4.4. Maxmill MM3 atritör değirmeni.....	50
4.5. Alumina bilyalı süreksiz değirmen	50
4.6. Süreksiz bilyalı değirmen + Atritör değirmen kombine öğütme sistemi	52
4.7. Sır hazırlama süreci iş akışı	55
4.8. Sırlı karoların kimyasal dayanımlarına göre sınıflandırılması.....	61

5.1. Yer karosu opak mat sırnın pişmiş yüzeyinden yapılan XRD analizine ait grafik	62
5.2. Yer karosu opak mat sırnın toz haline ait DTA eğrisi	63
5.3. Yer karosu opak mat sırnın sinterleme eğrisi	64
5.4. Yer karosu bünye, angop ve opak mat sırnının genel mikroyapısı	64
5.5. Yer karosu opak mat sırnının BE-SEM genel mikroyapısı	65
5.6. Yer karosu opak mat sırında belirtilen noktadan alınan EDX analizi	66
5.7. Yer karosu opak mat sırında belirtilen noktadan alınan EDX analizi	66
5.8. Yer karosu opak mat sırında belirtilen noktadan alınan EDX analizi	67
5.9. Yer karosu opak mat sırında belirtilen noktadan alınan EDX analizi	68
5.10. Yer karosu opak mat sırında belirtilen noktadan alınan EDX analizi	68
5.11. Yer karosu opak mat sırnının yüzey mikroyapısı	69
5.12. Yer karosu opak mat sırnının yüzey mikroyapısı	69
5.13. Yer karosu opak mat sırn geleneksel alümina bilyalı değirmende zamana bağlı olarak elek bakiyesindeki değişimi	71
5.14. Yer karosu opak mat sırn geleneksel alümina bilyalı değirmende 10 saat sonunda öğütülmesi sonucu tane boyut dağılımı (Numune Kodu: X1 (Standart))	71
5.15. Yer karosu opak mat sırn geleneksel alümina bilyalı değirmende 6 saat sonunda öğütülmesi sonucu tane boyut dağılımı (Numune Kodu: X2)	72
5.16. Atritör değirmen öğütücü palet tasarımları: (a) 2 nolu, (b) 1 nolu	73
5.17. 1 nolu palet kullanılmış atritör değirmenle yapılan denemelerin zamana bağlı elek bakiyesindeki değişim ve geleneksel bilyalı değirmen ile karşılaştırılması	74
5.18. 1 nolu palet kullanılmış atritör değirmenle yapılan denemelerin zamana bağlı ortalama tane boyut dağılımdaki değişim ve geleneksel bilyalı değirmen ile karşılaştırılması	74
5.19. Atritör değirmende yapılan çalışmalarda farklı tasarımlara sahip öğütücü paletlerin (1 ve 2 nolu) zamana bağlı elek bakiyesindeki değişimi	76

5.20.	Atritör değirmende yapılan çalışmalarda farklı tasarımlara sahip öğütücü paletlerin (1 ve 2 nolu) zamana bağlı ortalama tane boyutundaki değişimi	76
5.21.	Standart yer karosu opak mat sır (X1) ve atritör değirmenle yapılan denemelerinin tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması	77
5.22.	Standart yer karosu opak mat sır (X1) ve atritör değirmenle yapılan denemelerinin XRD faz dağılımları (Z: Zirkon, K: Korundum, A: Anortit).....	78
5.23.	Geleneksel alümina bilyalı değirmen (A: yüzey, B: kesit) ile hazırlanan yer karosu opak mat sır ve atritör değirmen ile hazırlanan sır/bilya oranı 7/10 olan (C: yüzey, D: kesit) ve sır/bilya oranı 5/13 olan (E: yüzey, F: kesit) yer karosu opak mat sırların SEM görüntüleri	79
5.24.	Geleneksel alümina bilyalı değirmen ve atritör değirmenlerle üretilen yer karosu opak mat sırların sinterleme eğrileri.....	80
5.25.	Geleneksel alümina bilyalı değirmen ve atritör değirmenle hazırlanmış yer karosu opak mat sırlarına ait DTA eğrileri	80
5.26.	Endüstriyel atritör değirmen	84
5.27.	Atritör değirmende kullanılan karıştırıcı tipleri (A) DISK, (B) PIN	84
5.28.	Karıştırıcı hızının sır elek bakiyesine etkisi	86
5.29.	Karıştırıcı hızının sır ortalama tane boyutuna etkisi	87
5.30.	Karıştırıcı hızının sır tane boyut dağılımına etkisi.....	87
5.31.	Karıştırıcı hızının sürecin tükettiği enerjiye etkisi	88
5.32.	Sır elek bakiyesinin besleme miktarı ile değişimi	89
5.33.	Sır ortalama tane boyutunun besleme miktarı ile değişimi	89
5.34.	Sır tane boyut dağılımının besleme miktarı ile değişimi	90
5.35.	Besleme miktarının sürecin tükettiği enerjiye etkisi.....	90
5.36.	Karıştırıcı tipi ve bilya çapının sır elek bakiyesi değişimine etkisi	92
5.37.	Karıştırıcı tipi ve bilya çapının sır ortalama tane boyutuna etkisi.	93
5.38.	Karıştırıcı tipi ve bilya çapının sır tane boyut dağılımına etkisi	94
5.39.	. Karıştırıcı tipi ve bilya çapının sürecin enerji tüketimine etkisinin gösterimi.....	94

5.40.	Farklı karıştırıcı tipleri ve bilya çapları ile yapılan atritör öğütmelemlerden elde edilen yer karosu opak mat sır XRD analizleri (Z: Zirkon, K: Korundum, A: Anortit)	95
5.41.	Farklı bilya çaplarında (4-5, 5-7 mm) DISK tipi karıştırıcı ile öğütülen yer karosu opak mat sır yüzeyden alınan (geri saçınımlı) SEM görüntüleri: (A), (C) 4-5 mm bilya çapı; (B), (D) 5-7 mm bilya çapı	96
5.42.	Farklı karıştırıcı tipleri (PIN-DISK) ile öğütülen yer karosu opak mat sır SEM görüntüleri: (A), (C) PIN; (B), (D) DISK	97
5.43.	Farklı bilya çapları ve farklı karıştırıcı tipleri ile öğütülen yer karosu opak mat sırlara ait DTA eğrileri: (A) DISK karıştırıcı tipi için 4-5 ve 5-7 mm çapındaki bilyalarla yapılan öğütme, (B) 5-7 mm çapındaki bilyalar ve farklı karıştırıcı tipleri ile (PIN-DISK) yapılan öğütme	98
5.44.	Farklı bilya çapları (4-5, 5-7 mm) ve farklı karıştırıcı tipleriyle öğütülen yer karosu opak mat sırların sinterleme eğrileri	99
5.45.	Farklı besleme miktarlarının sır elek bakiyesine etkisi	100
5.46.	Farklı sır besleme miktarlarının sürecin tükettiği enerji ile değişimi	102
5.47.	Öğütücü hazne dönme hızının sır elek bakiyesine etkisi	103
5.48.	Öğütücü hazne dönme hızının sır ortalama tane boyutuna etkisi	103
5.49.	Farklı öğütücü hazne dönme hızları ile öğütülen sırların tane boyut dağılımları	104
5.50.	Öğütücü hazne dönme hızının süreç enerji tüketimine etkisi	105
5.51.	Farklı öğütücü hazne dönme hızlarında yapılan atritör öğütmelemlerden elde edilen yer karosu opak mat sır XRD analizleri (Z: Zirkon, K: Korundum, A: Anortit)	105
5.52.	Farklı öğütücü hazne dönme hızlarında elde edilen yer karosu opak mat sır pışırım sonrası geri saçınımlı SEM görüntüleri: (A), (D) 12.25 rpm; (B), (E) 8.75 rpm; (C), (F) 15.75 rpm	106
5.53.	Farklı öğütücü hazne dönme hızlarıyla öğütülen sırların DTA eğrileri ..	107
5.54.	Farklı öğütücü hazne dönme hızlarıyla öğütülen sırların sinterleme eğrileri	108

5.55.	Farklı bilya oranları ile yapılan öğütmede sır elek bakiyesi değişimi	109
5.56.	Farklı bilya oranları ile yapılan öğütmede sır ortalama tane boyutu değişimi.....	110
5.57.	Farklı bilya oranları ile yapılan öğütmede sır tane boyut dağılımı değişimi.....	110
5.58.	Bilya miktarının öğütme süreç enerjisi tüketimine etkisi	111
5.59.	Farklı bilya miktarları ile yapılan atritör öğütmelerden elde edilen yer karosu opak mat sır XRD analizleri (Z: Zirkon, K: Korundum, A: Anortit).....	112
5.60.	Farklı bilya miktarları ile yapılan atritör öğütmelerden elde edilen yer karosu opak mat sır SEM görüntüleri: Bilya miktarı (A), (C) 330 kg; (B), (D) 400 kg.....	113
5.61.	Farklı bilya miktarları ile hazırlanmış sırların DTA eğrisi	114
5.62.	Farklı bilya miktarları ile hazırlanmış sırların sinterleme eğrisi.....	114
5.63.	Öğütücü hazne dönme yönüne bağlı sır elek bakiyesi değişimi	115
5.64.	Öğütücü hazne dönme yönünün sır ortalama tane boyutuna etkisi.....	116
5.65.	Öğütücü hazne dönme yönünün sır ortalama tane boyutuna etkisi.....	116
5.66.	Öğütücü hazne dönme yönünün süreç enerjisi tüketimine etkisi	117
5.67.	Farklı öğütücü hazne dönme yönlerinde atritör değirmen ile yapılan öğütmelerde elde edilen yer karosu opak mat sır pişirim sonrası XRD grafikleri (Z: Zirkon, K: Korundum, A: Anortit)	118
5.68.	Farklı öğütücü hazne dönme yönlerinde öğütülen yer karosu opak mat sır SEM görüntüleri: (A), (C) düz çevirme; (B), (D) ters çevirme	119
5.69.	Farklı öğütücü hazne dönme yönlerinde öğütülen sırların DTA eğrileri..	120
5.70.	Farklı öğütücü hazne dönme yönlerinde öğütülen sırların sinterleme eğrileri	120
5.71.	Geleneksel alümina bilyalı değirmen ve atritör değirmende öğütülen yer karosu opak mat sırların tane boyut dağılımları.....	123
5.72.	Geleneksel alümina bilyalı değirmen ve atritör değirmenle öğütülen yer karosu opak mat sırların pişirim sonrası XRD analizleri.....	124

5.73.	Farklı öğütme tipleriyle öğütülen yer karosu opak mat sırların SEM görüntüleri: (A), (C) geleneksel alümina bilyalı değirmen ile; (B), (D) atritör değirmen ile	125
5.74.	Geleneksel alümina bilyalı değirmen ve atritör değirmenle öğütülen yer karosu opak mat sırların DTA eğrileri	126
5.75.	Geleneksel alümina bilyalı değirmen ve atritör değirmenle öğütülen yer karosu opak mat sırların sinterleme eğrileri.....	126

ÇİZELGELER DİZİNİ

4.1. Çalışmada kullanılan YK Opak Mat sır kompozisyonu	46
4.2. Hammaddelerin kimyasal analizleri (ağırlıkça %).	47
4.3. Eirich marka MaxxMill MM3 atritör değirmenin teknik özellikleri	53
4.4. Laboratuvar batch tipi atritör değirmenin teknik özellikleri	53
4.5. Öğütücü hazne hız ayarı	53
4.6. Karıştırıcı hız ayarı	54
4.7. Besleme pompası ayarı	54
5.1. Laboratuvar ölçekli öğütme denemelerinin toplu gösterimi	70
5.2. Farklı parametrelerde atritör değirmende üretilen sırların, öğütme süreleri, elek bakiyeleri ve tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması	73
5.3. Geleneksel alümina bilyalı değirmen ve farklı parametrelerde atritör değirmende üretilen sırların kromatik koordinatları	81
5.4. Endüstriyel ölçekli öğütme denemelerinin toplu gösterimi	82
5.5. Farklı parametrelerde atritör değirmende üretilen sırların elek bakiyeleri ve tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması	85
5.6. ATT 50 ve 51 kodlu atritör öğütme süreç parametreleri, tüketilen enerji ve sır özellikleri	121
5.7. Geleneksel alümina bilyalı değirmen ve atritör değirmenle öğütülen yer karosu opak mat sırların özelliklerinin karşılaştırılması	122

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Modern teknoloji yatırımları ve artan tasarım gücü ile ülkemizin yüksek kalitedeki hammadde rezervlerini işleyerek değere dönüştüren, yıllık 2,6 milyar dolardan fazla üretim değeri ve 1 milyar dolara yakın ihracatı ile Türk seramik sektörü, ülkemizin önde gelen sektörlerinden ve dünya pazarında rekabet gücümüzün en yüksek olduğu alanlardan birisidir.

Seramik kaplama malzemeleri pazarın en büyük bölümünü teşkil etmekte ve 66 milyar dolarlık hacmi ile başta İtalya, İspanya, Türkiye, Brezilya ve Çin'in egemenliği altında bulunmaktadır. Bu ülkeler toplam üretimin % 65'ini gerçekleştirmektedir (Anonim, a).

Yer karosu, duvar karosu ve Porselen gibi Seramik Kaplama malzemeleri Türkiye ekonomisine kattığı 487 milyon dolar değer ile katma değeri en yüksek sektördür. 2010 verilerine göre seramik sektörü % 63 ile katma değeri en yüksek sanayi dalıdır. (Katma Değer = İhracat Değeri - İthal Girdiler) Türkiye ekonomisi 2011 yılının 3. çeyreğinde %8.2 büyürken, inşaat sektörü Türkiye ortalamasını geride bırakarak %10.6 büyümüştür. Hem inşaat hem de seramik sektörlerinin lokomotifleri olan seramik kaplama malzemelerinde 406 milyon m² kapasitesi ile dünyanın 6. ve Avrupa'nın 3. büyük üreticisi konumundadır. Kaplama malzemelerinde üretimin %40'ını, seramik sağlık gereçlerinde ise %46'sını ihraç eden sektör kaplama malzemeleri ihracatında Çin, İspanya ve İtalya'nın ardından dördüncülüğe, sağlık gereçlerinde dünya beşinciliğine ve Avrupa'nın en büyük ihracatçısı konumuna ulaşmıştır (Anonim, 2011).

Türkiye seramik karo üretim kapasitesi sürekli artış eğiliminde seyretmektedir. Özellikle İspanya ve İtalya'daki ekonomik kriz nedeni ile karo üretiminin daralması sonucu son yıllarda hem satış hem de kullanılan kapasite anlamında 2008 krizi sonrası hareketlenme olmuştur. Türkiye seramik karo üretim kilometre taşlarına baktığımızda kurulu kapasite 1990 yılında 61 milyon m² iken 2010 yılında 406 milyon m²'ye; kapasite kullanımı 52 milyon m²'den 245 milyon m²'ye ulaşmıştır.

Türkiye Seramik Kaplama malzemeleri kapasite kullanımlarına baktığımızda üretimin %43,2 Bilecik-Eskişehir-Kütahya bölgesi, % 27'si İzmir-

Manisa-Aydın, % 18,7'i Çanakkale, % 10,6 Uşak bölgesi ve % 0,5'i Yozgat'ta gerçekleştirilmektedir (Anonim, a).

İhracat yapılan ülkelere baktığımızda 2010 rakamlarına göre ilk 10 ülke sırası ile; İsrail (%11.65), Almanya (%8,55), İngiltere (%8.22), Kanada (%6.64), Azerbaycan (%4,80), Fransa (%4,25), Gürcistan (%4,19), Irak (%3,68), Yunanistan (%3,50), Romanya (%3,27) ve diğer ülkeler (Belçika, Amerika, Finlandiya, Hollanda, İsveç vs.) dikkat çekmektedir. 1990 ve 2010 yıllarını karşılaştırdığımızda ihracat oranı %15.4'ten 34,3'e yükselmiş ve özellikle 2006 yılında gerçekleşen en yüksek seviyeye yani %44.5 gibi bir değere ulaşmıştır. Yoğun enerji tüketen ve 2009 yılına kadar üretiminin yarısına yakınına ihraç eden Türk Seramik sektöründe, Batı Avrupa ve ABD'deki krizin yarattığı talep daralması ile birlikte artan enerji maliyeti nedeniyle, yükselen hammadde fiyatları ve TL'nin döviz karşısında değer kazanması ihracatta sıkıntı yaşanmış ve pek çok firma kapasite düşürmek başta olmak üzere çeşitli tasarruf tedbirlerini uygulamaya almak zorunda kalmıştır (Anonim, a).

Sanayide kullanılan gazın %15'ini kullanan seramik sektörü, enerji maliyetinin birim üretim maliyeti içindeki payı %25-30 olan enerji yoğun bir sektör olarak yer almakta ve enerji maliyetleri rekabet gücünü doğrudan etkilemektedir. Türkiye'de sanayide kullanılan doğalgaz fiyatları OECD ülkelerinde sanayide kullanılan doğalgaz fiyatından ortalama %26 daha pahalıdır. 2009 yılının 2. çeyreğinin rakamlarına bakıldığında doğalgaz fiyatlarında İspanya'dan %15 elektrik fiyatlarında da %13 daha pahalı bulunmaktadır (Anonim, 2009). Türkiye'nin en büyük dezavantajlarından ve sektörün en büyük sorunlarından biri; ithalatın çok önemli bir kısmı olan doğalgazı dolar ile; ihracatı da euro ile yapmaktır (Anonim, 2010).

Yaşanan son gelişmeler sonucunda bilhassa enerji maliyetleri yüksek olan Türkiye gibi ülkelerde enerji maliyetlerini düşürücü çalışmaların yapılması kaçınılmazdır. Dünyadaki kaynakların giderek azalması ile birlikte sürdürülebilirlik kavramı ön plana çıkmaya başlamıştır. Sürdürülebilir proseslerle, sürdürülebilir seramik karoların üretilmesi ile birlikte hem üretim maliyetlerinde düşüş hem de zararlı çevresel etkilerin azaltılması söz konusu olmaktadır. Böylece

daha az su, elektirik, doğal gaz gibi kaynaklar minimum seviyede kullanılmakta ve sürdürülebilirlik çalışmalarına katkıda bulunmaktadır. Seramik sektörü, proses içindeki yoğun kurutma ve pişirme işlemlerinden dolayı, oldukça yoğun enerji ve hammadde tüketen bir sektördür. Seramik karo üretim sürecine baktığımızda üretim sürecinin birçok alt sürecinde doğalgaz ve elektirik enerjisi yoğun bir şekilde kullanılmakta ve son yaşanan fiyat artışı sebebi ile maliyetleri ciddi oranlarda artırmaktadır.

Özellikle sır hazırlama sürecinde öğütme prosesi nedeni ile yoğun bir şekilde elektrik enerjisi kullanılmaktadır. Kullanılan süreksiz bilyalı değirmenlerde öğütme sürecinin uzun olması ve çıktıları olan yarı mamullerde kararlılık sorunu yaratması nedeni ile bu teknolojiye alternatif olabilecek ve/veya kombine bir şekilde kullanımını sağlayacak öğütme sistemlerinin araştırılması her zamankinden daha çok önem arz etmiştir.

En önemli temel işlemlerden biri olan öğütme işlemi çok fazla enerji tüketilmesi sebebiyle en pahalı işlemlerden biridir. Özellikle ince ve mikronize öğütmelerde bu enerji tüketimi çok yüksek boyutlara ulaşmaktadır. A.B.D’de boyut küçültmek için harcanan enerji elektrik tüketiminin %1,5’ ine karşılık gelmektedir. Endüstrileşmiş ülkelerde ise üretilen elektriğin yaklaşık %3’ ü boyut küçültme amacıyla kullanılmaktadır. A.B.D Enerji Bakanlığı tarafından yayımlanmış “Öğütme ve Enerji Konferansı” raporunda yapılacak iyileştirmeler ile; öğütme makineleri tasarımı ile %3-6, sınıflandırıcıların tasarımı ile %9-13, proses kontrolü ile %9, öğütme katkı maddesi kullanımı ile %3-6, diğer makine tasarımı ile %3 oranında enerji tasarrufu sağlanabileceği belirtilmiştir. Bu değerler dikkate alındığında, öğütmenin araştırılmasının çok önemli olduğu ortaya çıkmaktadır. Enerji tasarrufunun yanı sıra öğütme sürecinin incelenmesinin başka sebepleri de vardır. Seramik kaplama malzemesi üretim sürecinde iki önemli kontrol edilir parametre vardır; bunlar tozların tane boyut dağılımı ve partiküller arası kimyasal reaksiyonlardır (Akçiçek, 2007).

Öğütme aşamasında hazırlanan çamurların tane boyut ve dağılımları nihai ürünün özellikleri üzerinde önemli bir 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 (Henkes ve ark. 1995). 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 pişirme sırasında daha reaktiftirler (Reed, 2000). Palacio-Villegas ve Dinger yaptıkları çalışmalarda tane boyut dağılımının bünyelerin sinterlenme davranışları ve mukavemet değerleri üzerine olan etkilerini araştırmışlardır. Tane boyutunun, 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 (Villegas-Palacio and Dinger 1996; Klein ve ark. 2005; Hogg ve Cho 2000).

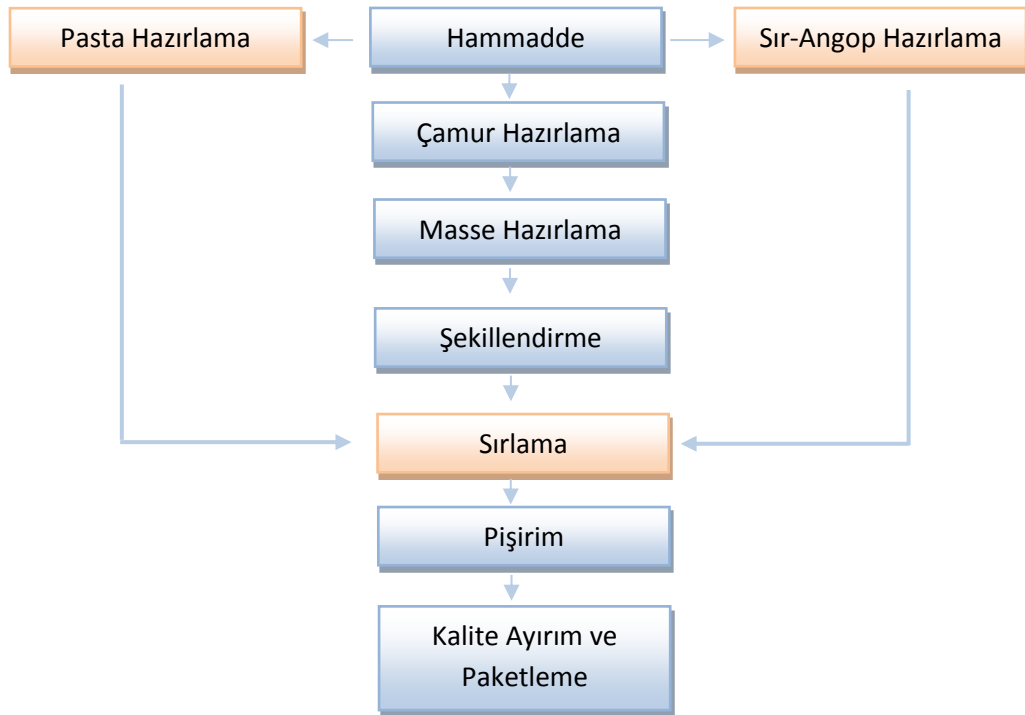
Sırların tane boyut dağılımı; pişirim sonrası yüzeyin görünümünü etkileyen en önemli özelliklerdendir. Tane dağılımındaki değişiklikler; yüzey geriliminin eriyiğin viskozitesinin değişmesi sonucu farklılaşmasına, dolayısı ile pişirim sonrası yüzey parlaklığının değişerek daha pürüzlü olmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı nihai ürünün yüzey karakterinin değişmesini önlemek için tane boyutu ve dağılımının kontrol edilmesi önem arz etmektedir (Montañés, 2010). Sır öğütme sürecinde sıranın tane boyutu ve dağılımı direkt olarak bünye üzerine uygulanan camsı tabakanın pişme tavrı, yüzey karakteri, optik özellikleri ve kimyasallara karşı dayanımı gibi birçok özelliklerini etkilemektedir. Geleneksel sır öğütme süreci sulu öğütme olarak gerçekleşmekte ve değirmen olarak da alumina bilyalı süresiz değirmenler kullanılmaktadır. Alumina bilyalı değirmenlerde öğütme; bilyaların serbest düşmesi esnasında malzemelerin bilyalar arasında kırılması ile gerçekleşmektedir. Bu da ince tane boyutunun arandığı durumlarda öğütme süresinin artmasına ve enerji maliyetinin yükselmesine sebep olmaktadır. Tek başına alumina bilyalı değirmenlerin daha ince tane boyutunun istendiği öğütme işleminde kullanılması değirmenin çalışma prensibi nedeni ile dezavantaja dönüşmektedir (Sachweh, 2006). Atritör

değirmenler farklı malzemelerin daha ince öğütölme işleminde kullanılmaktadır. Bu tip değirmenlerin öğütücü medya bazlı sıkıştırma-kayma ile öğütmenin gerçekleştirildiğı en verimli değirmenler olduğı bildirilmiştir (Shinohara ve ark. 1999).

Yapılan literatüre araştırmasında atritör değirmenin sır öğütme sürecinde kullanıldığına ve hangi sonuçların elde edildiğine yönelik herhangi bir bulguya rastlanmamıştır. Yapılan atritör değirmen ile öğütme çalışmaları daha çok bünye çamurunun sulu ve kuru öğütölmesi üzerine gerçekleştirilmiştir (Küçüker, 2009; Gerl ve ark. 2006; Klein ve ark. 2005) Bu nedenle sözkonusu tez çalışmasında; süreksiz bilyalı değirmenlere göre öğütme mekanizmasının tamamen farklı olduğı atritör değirmenler kullanılarak, sır öğütme süreleri, enerji sarfıyatı, yarı mamulün tane boyutu ve elde edilen tane boyutu farklılığının yer karosu (YK) mat sır kompozisyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda süreksiz alumina bilyalı değirmen ve sürekli atritör değirmen birbirini tamamlar şekilde uygun maliyetli öğütme süreci incelenmiştir.

2. SERAMİK KARO ÜRETİM SÜRECİ

Seramik karo üretim süreci (Şekil 2.1) doğada bulunan hammaddelerin nihai üründe istenilen özellikleri sağlayabilmesi için ön hazırlama işleminden geçirilmesi ile başlamaktadır. Karo üretiminde kullanılan kil, kaolen, feldspat, kuvars ve kalsit gibi hammaddeler Türkiye'nin ve dünyanın çeşitli bölgelerinden tedarik edilerek, bünyenin çeşidine göre otomatik tartım bantlarında tartılarak karışım halinde hazırlanır. İçinde farklı büyüklükte alumina (Al_2O_3) bilyalar bulunan batch tipi (süreksiz) değirmenlerde su ile beraber öğütülür. Hazırlanan çamurlar püskürtmeli kurutucular ile granül haline getirilir ve taşıyıcı bantlar vasıtası ile silolara aktarılır. Şekillendirilmeye hazır olan masse buradan press üstü silolara aktarılır.



Şekil 2.1. Seramik Karo Üretim Süreci

Şekillendirme kuru presleme tekniği ile 300 ile 450 kg/cm² basınç uygulanarak yapılır. Presleme aşamasında granüller şekil değiştirerek deforme olurlar. Pres kalıbını dolduran granüller basınç etkisiyle sıkışır ve daha az boşluk içeren ham bünyeyi oluştururlar. Preslenen karoların rutubeti %5-6

civarındadır. Bu rutubetteki karonun mukavemetinin düşük olmasından dolayı sırlamadan önce mukavemet artırılması amacıyla kurutulurlar. 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 işlemi takiben karolar, yaygın olarak kullanılan rulolu fırınlarda duvar karosu 1120°C, yer karosu 1190°C ve porselen ise 1220°C civarlarında pişirilmektedir. Pişirme işleminden sonra seramik karolar kalite ayırma ve ambalajlama bölümüne alınırlar.

2.1. Sır Tanımı ve Sır Hazırlama Süreci

Seramik ürünlerin kimi zaman estetik, kimi zaman da teknik amaçlarla üzerlerine kaplanan sert ve genellikle parlak, camsı, ince tabaka sır olarak tanımlanır.

Isıtıldığında camsı veya kısmen camsı ince bir tabaka oluşturarak masseyi örten (0.15–1.00 mm.); yüzeyi kimyasal olarak kararlı, sıvılara ve gazlara karşı dayanıklı, aşınmaya ve çizilmeye karşı dirençli ve mekaniksel olarak güçlü kılan; yüzeyin kolayca temizlenmesini sağlayan; yüzeye estetik ve dekoratif özellikler kazandıran; camlaştırılmış çeşitli oksitlerin (fritlerin) ve inorganik ilavelerin karışımıdır (Leonelli ve ark. 2002).

Sır kavramı, hem toz haldeki, çoğu zaman birden fazla sır hammaddesinin genelde suyla karıştırılarak elde edilen süspansiyonunu, hem de bitmiş mamül üzerinde oluşturulan cam tabakasını kapsamaktadır. Seramik ürünlerde sırlamanın amacı, gözenekli veya mikro seviyede gözenekliliğe sahip pürüzlü yüzeylerin sır tabakasıyla kaplanması ile pişme sonrası camsı bir yüzey elde edilmesidir. Böylece pürüzsüz, hijyenik, rahat temizlenebilir bir yüzey elde edilir. Estetik olarak güzel bir görünüm oluşturmak, dekorlama kolaylığı sağlamak ana hedeftir. (Sümer, 2005).

Sır bünyesinde camlaştırıcı ana mineral olarak bulunan silis yanında, pişme sıcaklığına ve özelliklerine göre aşağıda verilen oksitler kullanılmaktadır.

- Camlaştırıcı olarak : Bor bileşikleri
- Ergitici olarak : Alkali metal oksitleri (Na_2O , K_2O , Li_2O),
PbO ve B_2O_3
- Kararlılık sağlayıcı olarak: Toprak alkali metal oksitleri (CaO , BaO , MgO),
- Opaklaştırıcı olarak : Zirkon silikat, zirkon oksit, kalay oksit, titan oksit
- Kristallendirici olarak : Çinko oksit, toprak alkali metal oksitleri, titan oksit

Bunların dışında renk verici oksitler ve boyalar da önemli hammaddelerdir. Suda çözünebilen hammaddeleri içeren sırların fritleştirilmeleri gerekmektedir. Frit ve sır hammaddeleri genellikle seçimli madencilik yöntemiyle veya cevher zenginleştirme yöntemleriyle üretilen hammaddeler ve kimya sanayi ürünleridir. Bu hammaddelerde aranılan özellikler kısaca aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Kalite sürekliliği, kimyasal yapısı,
- İçerdiği safsızlıklar,
- Tane büyüklüğü,
- Hammaddenin ambalaj şekli,
- Dış etkenlere karşı davranışı,
- Fritleştirme sırasında hammaddelerin davranışı,
- Hammadde fiyatları,

Bu özelliklere birçok madde eklenebilir. Bunlar arasında en önemlileri; hammaddenin kimyasal yapısı, içerdiği safsızlıklar ve hammadde fiyatıdır.

Sırların sınıflandırılması, sırların ortak özellikleri göz önüne alınarak yapılmaktadır. En çok şu özellikler göz önüne alınarak sınıflandırma yapılmıştır:

- Bileşimlerine göre sır çeşitleri:
 - Fritsiz (ham) sırlar
 - Porselen sırlar
 - Bristol (çinko oksit içerikli) sırlar
 - Kurşunlu sırlar

- Fritli sırlar
 - Kurşunlu sırlar
 - Kurşunsuz sırlar
- Yüzey özelliklerine göre sır çeşitleri:
 - Parlak sırlar
 - Mat sırlar
 - Krakle (çatlaklı) sırlar
 - Toplanmalı sırlar
 - Akıcı sırlar
 - Kristal sırlar
 - Aventurin sırlar
 - Redüksiyon sırları:
 - Lüsterli sırlar
 - Çin kırmızısı
 - Seladon sırları
- Optik özelliklerine göre sır çeşitleri:
 - Saydam (transparant) sırlar
 - Örtücü (opak) sırlar
 - Kristal sırlar

Sır hazırlama süreci Şekil 2.2’de görülmektedir. Değirmen şarjlarının hazırlanması aşamasında hammaddeler, su ve reolojik katkıları değirmene yüklenir. Öğütme aşamasından sonra elek bakiyesi kontrolü yapılır ve sır uygun elek bakiyesinde ise elde edilen sır boşaltılarak stoklanır.



Şekil 2.2. Sır Üretim ve Uygulama Süreci

Karışım şarj hazırlama aşamasında değirmen yükleme sistemleri hazır karışmış çuvallar haricinde, diğer tüm kompozisyonlarda, çuvalları veya konteynırları kaldırma ve taşıma işlemlerini içeren birçok manuel yönetilmesi gereken aşamalara ihtiyaç duymaktadır. Hazırlanması istenilen sır, reçetedeki hammadde oranlarına göre işçiler tarafından tartılır ve paletlere yüklenir, bu paletler değirmen besleme seviyesine elevatörler veya forkliftler yardımıyla kaldırılır (Sacmi, 2002).

Sır öğütmede genellikle süreksiz bilyalı değirmenler kullanılır ve yaş öğütme yapılır. Bu bilyalı değirmenler alümina astar ile kaplanır ve öğütücü ortam olarak alümina bilyalar kullanılır. Değirmenlerde öğütme, sır belirli bir tane boyutuna gelene kadar sürer. Sırın istenilen incelikte öğütölüp öğütölmediğı yüzde elek bakiyesine bakılarak kontrol edilir. Bu kontrol oldukça önemlidir, sırın gerektiğinden fazla ya da az öğütölmesi birtakım sır hatalarına yol açar (Arcasoy, 1983).

Su ve öğütölün hammadde ilişkisinin önemi göz önünde bulundurularak, hazırlanan sırın yoğunluğuna dikkat edilmelidir. Sırın yoğunluğunun kontrol ve saptanmasında en çok kullanılan yöntem ise sırın litre ağırlığı kontrolüdür (Arcasoy, 1983).

Uygun elek bakiyesine ulaşılmasının ardından değirmen boşaltılır ve sır stoklanmak üzere stok tanklarına aktarılır. Bu tanklar çökmeyi önlemek için karıştırıcı donanımına sahip ve kapalı olmalıdır. Bu karıştırıcıların kolları mümkün olduğunca tabana ve yan kenarlara yakın olmalıdır. Karıştırıcıların kolları uygun hızlarda çalıştırılmalıdır. Yüksek hızlarda sır gereğinden fazla ısınabilir veya içerisinde sırın reolojik özelliklerini etkileyebilecek hava kabarcıkları oluşabilir (Reinosa ve ark. 2006).

Hazırlanan sırların sürekli olarak aynı özellikleri taşımasını sağlamak sır hazırlama prosesinin en önemli gerekliliğidir. Bunu sağlamak için hazırlamanın her aşamasında uyulması gereken kurallar vardır. Bu kuralların başında, sır reçetesinin eksiksiz ve doğru tartılması gelir. Ancak tartılan bu sır hammaddelerinin özelliklerinin de sürekli sabit tutulmaya çalışılması, değişmeyen

hammadde türlerine, kalitelerine ve aynı tane büyüklüğünü sahip olmaları sağlanmalıdır.

Sırın öğütüldüğü değirmenin seçimi ve özellikleri de sır tane boyutunu etkileyeceğinden dolayı sır hazırlamadaki başarıyı etkiler (Arcasoy, 1983).

2. ÖĞÜTME

Öğütme tane boyutunu küçültmek ve bünye karışımlarını harmanlayarak homojen bir şekilde farklı komponentlerin dağılmasını sağlamak amacı ile gerçekleştirilir. Malzemenin boyutunu küçülterek kurutma ve pişirme süreçlerine uygun yeni yüzeyler yaratılmaktadır. Öğütme prosesi hammaddenin küçük topaklar halinde küçültülmesi ve sonrasında daha ince tane boyutuna getirilmesi için birçok kompleks işlemi içerir. Temel amaç; elde edilmesi planlanan son ürüne uygun tane boyutunda ve tane dağılımında malzemenin üretilmesidir (Vari, 2004).

Özellikle hızlı pişirim teknolojisinin kullanıldığı seramik endüstrisinde hammaddelerin hazırlanması yüksek standartları sağlamalıdır. İnce tane boyutunda yüklenen malzemeler; daha iyi homojenliğininin sağlanması ile pişirim prosesinde reaksiyon aktivitesinin artırılması sonucu ürün kalitesini iyileştirmektedir. Pişirme davranışı için diğer bir avantaj da tanelerin büyütülmüş yüzeylerdir. Sonuç itibari ile; seramik bünyelerdeki sinterleme mekanizmasının iyileştirilmesi ile daha düşük su emme ve yüksek dayanım elde edilebilmektedir. Ayrıca pişirim sıcaklığının düşürülmesi de mümkün olabilecektir. Böylece enerji tasarrufu kaynaklı maliyette de düşüş gözlemlenebilecektir (Richerson, 1982).

Seramik Karo üretiminde kullanılan öğütme işlemleri iki ana gruba ayrılmaktadır. Bunlar kuru öğütme ve yaş öğütme'dir. İstenen öğütme sonuçlarının elde edilmesi için enerji ve yeterli miktarda zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Farklı çeşitlerdeki öğütücü değirmenler bu prosesin optimizasyonu için geliştirilmiştir. Herbiri spesifik öğütme prensibine sahiptir ve belli şartlar altında çok etkilidir (Vari, 2004).

3.1. Öğütme Neden Gereklidir?

Öğütme işlemi temel olarak tanenin yüzey alanının artırılması amacıyla yapılmaktadır. Bunun yanı sıra aynı derecede önemli olan başka nedenler de bulunmaktadır. Seramik üretiminde farklı bileşenlerin kompozisyon içerisinde bulunması sebebi ile mikroskopik seviyede homojen değildirler. Eğer parça büyük ise, ürün sadece büyük boyutlar için homojendir. Buna rağmen, tane küçük ise; ürün daha küçük boyutlarda homojen olarak düşünülebilir. Nihai ürün içerisindeki

herbir tanenin boyutu, o ürünün yarımamul halindeki boyutuna bağlıdır. Bu da öğütmenin derecesi ile alakalıdır. Daha ince öğütücü sistem, daha küçük tane boyutu ve küçük ebatlardaki ölçülerde daha homojen bitmiş ürünün eldesine imkan vermektedir. Aynı şekilde tüm eksenleri boyunca aynı özelliklere sahip olmak hem seramik üretim sürecinde hem de bitmiş üründe temel ve önemli bir karakteristiktir. Eğer karo her yönde aynı özelliklere sahip değil ise, pişmiş ürünün boyut gerekliliklerini karşılamamakta ve kullanımında ciddi sorunlar ortaya çıkmaktadır (Vari, 2004).

Her bir malzeme üretim sürecinde ve özellikle pişirme prosesi süresince öncelikli fonksiyonunun gerçekleştirilmesi için öğütme boyunca optimum bir tane büyüklüğüne indirilmelidir. Bazı bileşenler ürünün boyut kararlılığını sağlayabilmek amacıyla iskelet görevini yerine getirmek durumundadır. Bu gibi bileşenlerin yeterince büyük boyutlu olması ve bünye içerisindeki diğer malzemelerle olan kimyasal etkileşiminin minimum olması istenir.

Diğer malzemeler örneğin; ergiticiler ve vitrifikasyon ajanlarının görevlerini yerine getirmeleri için diğer malzemelerle etkileşim içinde olması istenir. Dolayısı ile bu malzemelerin daha ince öğütülmeleri ve mümkün olduğunca yüzey alanlarının artırılması önerilir. Böylece yüksek yüzey alanına sahip tanelerden oluşan karışımlar yüksek reaksiyon yeteneğine sahip olacaklardır (Vari, 2004).

Bünye kompozisyonları içindeki malzemeler yeterince saf değildirler. Bu safsızlıkların bir kısmı seramik üretim sürecini etkilemezken, diğer bir kısmı da prosesin sonuçlarını gözle görülebilir şekilde etkilemektedir. Bu etkilerin derecesine baktığımızda, safsızlıkların kimyasal içeriği, konsantrasyonu ve tane boyutu ile doğrudan alakalıdır. Eğer bu tür malzemeler daha küçük boyutlara indirgenebilirlerse, bitmiş üründe hataları gözükmemesine veya çok az gözükmesine imkan vermektedir. Herbir malzeme için bir eşik boyut değeri vardır ki bu değerlerin altına inmek fazladan fayda sağlamaz. Bileşenler içindeki safsızlıkların boyutu 100 mikronun altında ise genelde seramik üretiminde hatalara sebep olmamaktadır (Vari, 2004).

Genel olarak seramik sistemlerde öğütme ortalama tane boyutunu azaltmak, partiküllerdeki safsızlıkları ve poroziteyi serbest hale getirmek, uygun tane boyut dağılımı oluşturmak, aglomereleri ve agregaları dağıtmak, süspansiyonun katı konsantrasyonunu artırmak için gerçekleştirilir (Vari 2004; Reed 1994; Nassetti ve Timellini 1988; Brusa, 1994).

Öğütülmek istenen malzemenin şekli ve boyutu, özgül ağırlığı, nem içeriği, topaklanma eğilimi, malzemenin yapısı ve mekanik mukavemeti öğütme sürecini etkileyen parametrelerdir (Sacmi 2002; Reed 1994).

3.2. Öğütülecek Katı Malzemelerin Öğütme Prosesini Etkileyen Özellikleri

Katı malzemeler öğütme işleminin önemli derecede verimliliğini etkileyen belli özelliklere sahiptirler. Bunların en önemlileri:

3.2.1. Öğütülecek malzeme tanelerinin doğrusal boyutu:

- Tane küre şeklinde ise; çapı
- Taneler küp şekilli ise kenar uzunluğu

Killer genelde 10-20 cm'den büyük topaklar olmayacak şekilde temin edilmektedir.

3.2.2. Öğütülecek tanenin dış yüzey boyutu:

Yüzey alanı tanenin küre, küp veya hatta düzensiz şekilli olması halinde bile kolayca hesaplanır. Ocaktan alınan kil topakları çoğunlukla yuvarlak veya tabaka şeklinde bulunmaktadır. Tabaka şeklinde elde edilen killer çok daha serttir. Diğer malzemeler ise kübik, küresel ve dikdörtgen şekle sahip daha sert malzemelerdir. Örneğin: Dolomit, kalsit, feldspat ve silis.

3.2.3. Sertlik:

Sertlik öğütmedeki en önemli parametredir. Basma, darbe ve aşınma dayanımının anlaşılması açısından çok önemlidir.

3.2.4. Malzemenin yapısı:

Malzemenin yapısı yoğun veya heterojen olabilir. Bu yapı kırık düzlemler ve yarık şeklinde kırıklı yapıda olabilir. Killer genelde kompakt yapıya sahiptir fakat aynı zamanda yapıda kırık düzlemler de bulunur. Sert malzemeler genelde yoğun, sıkı bir yapıya sahiptir. Örn: Quarzitler, feldspatlar vs.

3.2.5. Özgöl ağırlık:

Yoğun katı malzemelerin öğütülmesinde bilhassa önemli bir faktör değildir. Ancak çeşitli minerolojik yapıya sahip farklı tanelerin karıştırılarak harmanlaması durumunda, fabrika içinde malzemenin transferi işlemin sırasında olası segregasyon probleminin oluşması açısından özgöl ağırlık önem arz etmektedir.

3.2.6. Nem içeriği ve higroskopik karakteri:

Her ikisi de öğütme makinasının verimliliğini düşüren etkenlerdir. Malzemenin nem miktarı arttıkça öğütme kapasitesi düşmektedir.

3.2.7. Aglomerasyon ve flokulasyon oluşumuna eğilimi:

Bu özellikler de öğütme verimliliğini düşüren etkenlerdir (Sacmi, 2002).

3.2.8. Malzemenin morfolojik ve fiziksel özellikleri

Killerin ve diğer malzemelerin öğütme prosesini etkileyen özellikleri mineralojik yapıları, plastisiteleri ve su ile etkileşimleridir. Ayrıca, boyut ve boyut dağılımıda önemlidir (Sacmi, 2002).

3.3. Öğütmenin Prensipleri

Hammadde hazırlama işleminin en önemli aşaması öğütmedir. Öğütme işlemi de kuru ve yaş öğütme gibi farklı proseslerle gerçekleştirilmektedir. Her iki proseste de eşik boyutuna ulaşılmalı ve hammadde tamamı ile ince öğütülerek amacına uygun hazırlanmalıdır. Mevcut teknolojiler ile aşağıda verilen bir ya da birden fazla prensip kullanılarak öğütme işlemi gerçekleşir. Birçok katı

malzemeler büyük boyutlu taneler oluşturmak için farklı boyutlardaki çeşitli kristallerin birbirlerine bağlanmasıyla oluşan aglomerasyon sonucu oluşur. Hatta bu malzemeler, gözle görülemeyen ince kristal aglomereleridir. Eğer bu malzemelerin bir kısmı mekanik gerilime maruz bırakılırlarsa, çeşitli kristallerin temas yüzeylerinin düşük mekanik dayanımı sebebi ile kırılırlar. Bu da öğütme için önemlidir. Bu bağların kırılması için belli bir enerji gerekmektedir (Vari, 2004).

$$E=K.S \quad (3.1)$$

K: Bir birim yüzey alanında kırılmayı gerçekleştirmek için gereken enerji

Tekli kristallerin bağlantı noktaları arasında impuritelerin olması durumunda K ciddi anlamda etkilenir. Öğütme mekaniksel (darbe, basma ve kayma stresi) veya fizikokimyasal olarak gerçekleşmektedir. Öğünme sırasında malzemenin kırılmasını sağlayan efektif mekanik etkiler basma, darbe ve kayma kuvvetleridir (Vari, 2004).

3.3.1 Darbe

Darbe kuvveti doğrudan olarak öğütücü bünye ile partiküller arası sert temas ile ya da partiküllerin birbiri ile teması sonucu oluşur. İki farklı şekilde öğütme gerçekleşir. Öğütücü ortam ve partiküller arasındaki çarpışma ile partiküller arasındaki çarpışma sonucu oluşur. Birinci öğütme şeklinde öğütücü ortam tarafından taneye verilen enerji kırılmaya sebep olur. Verilen enerji ne kadar büyük ise kırılma da o kadar geniştir. Eğer öğütücü medyayı küresel şekilde farz edersek;

$$E=k.d^2 \quad (3.2)$$

E: Kırılmayı gerçekleştirmek için gereken enerji

d: Kürenin çapı

k: Malzemeye özel ölçülülük sabiti

Çarpışma doğrudan veya dolaylı olabilir. Hammaddenin yeterince ve etkili bir şekilde öğütülmesi için öğütücü medyanın arasına hammadde bulunmaksızın gerçekleşen birbiri ile olan doğrudan çarpışmasının minimize edilmesi gerekmektedir (Vari, 2004).

3.3.2 Basma

Ezici etki ile oluşan öğütme, tanelerin sıkıştırma etkisine maruz bırakılarak oluşan gerilim dağılımı sonucudur. Sıkıştırma sonucu tanelerin içinde oluşan gerilim tanenin parçalanarak ince boyuta ulaşmasına neden olur. Birbirine basma kuvveti uygulayan partiküller yeterli seviyeye ulaşınca kırılırlar ve daha küçük parçalara ayrılırlar. Çarpışma etkisi çok küçük alanlarda yoğun olmasına rağmen, sıkıştırma birçok tane arasında gerçekleşir ve geniş bir dağılım gösterir. Bu nedenle sıkıştırma hem pürüzlü hem de ince tanelerin öğütülmesine uygundur (Vari, 2004).

3.3.3 Kayma şiddeti

Öğütme taneler arasında oluşan kayma şiddetinden dolayı meydana gelen mekaniksel iş sonucu oluşur. Kayma kuvvetleri malzemenin üzerinde bulunan çatlakların ilerlemesini sağlar. Kayma gerilimi oluşturulmasında kullanılan en yaygın iki method iki yüzey arasında kayma oluşturulmasıdır. Oluşturulan bu kayma hareketleri sürtünme kuvveti oluşturur ve öğünmeye neden olmaktadır.

Elastiklik teorisine göre yüksek değerdeki enerji büyük miktarda kayma gerilimi yaratır. Bu da malzemenin öğütülmesi için en önemli etkilerden biridir (Vari, 2004).

3.3.4 Fizikokimyasal etki

Hammadde tanelerinin çözünme etkisi sonucu tane boyutlarında küçülme gerçekleşir. Bu çözelti şeklinde, submoleküler seviyede veya moleküllerin oluşturduğu aglomerasyon şeklindeki büyük parçaların çözünmesi sonucu oluşabilir. Bu kil için tipik bir özelliktir. Bu method özellikle kil malzemelerin öğütülmesi için en iyi yöntemdir. Enerji ve zaman kazandırır. Küçük tanelerin elde edilmesinde oldukça da etkilidir (Vari, 2004).

3.4. Öğütme İşinin Matematiksel İfadeleri

Öğütme işlemlerini matematiksel olarak ifade eden teoriler mevcuttur. Bunların en önemlilerinden biri de Rittinger yasasıdır. Bir malzemeyi kırmak-öğütmek için enerji gerekmektedir. Bu yasaya göre, bir malzemeyi öğütmek için gereken enerji (E) tanenin yüzey alanının artırılması ile doğru orantılıdır (Vari, 2004).

Formülü ise:

$$E=k.M.[(1/d)-(1/D)] \quad (3.3)$$

M: Öğütülen malzemenin kütlesi (kg)

D: Öğütülecek tanenin ortalama çapı (mm)

d: Öğütme işlemi sonrası tanenin ortalama çapı (mm)

k: Malzemenin katsayısı

k'nın belirlenmesinde Rittinger katsayısı R kullanılır. R ise üretilen yüzey ve bunu üretmek için gereken enerjinin birbirine oranı olarak tanımlanabilir. Malzeme ne kadar sert ise Rittinger katsayısı da o kadar küçüktür. Aslında malzemeyi öğütmek için gereken enerji miktarı hesaplanandan daha fazladır. Çünkü enerji kaybı; öğütücü taşların (medya/bilya) ve öğütülen malzemenin ısıtılmasından dolayı yüksektir. Bu teoride malzemeyi öğütmek için gerekli enerji malzemenin spesifik yüzey alanındaki artışla doğru orantılıdır ve bütün kırılan yüzeyler aynı mukavemete sahiptir. Gerçekte malzemenin taneleri uniform değildir ve safsızlık içerirler. Fakat hepsi çeşitli büyüklüklerde çoklu kristallere sahiptirler. Kristaller arasındaki bağlar kristalin kendisinden farklı kırılma mukavemetine sahiptir. Kırılma sıralaması ilk önce zayıf daha sonra ise kuvvetli bağların koparılması ile gerçekleşir. Kırılma-parçalama ilerledikçe, gereken enerji Rittinger formülü ile hesaplanandan daha fazla olacaktır. Ayrıca tek kristalin kırılması düşünüldüğünde, malzemenin anisotrop özelliği dikkate alınmalıdır ki bu teoride bu durum ihmal edilmiştir. Tüm bu gözlemler göstermiştir ki Rittinger teorisi gerçek endüstriyel şartları yansıtmaz. Rittinger teorisi öğütme için gereken enerji

ile ilgili tek yasa değildir. Bundan başka öğütme teorisini anlatan başka yasalar da vardır (Vari, 2004).

Kick'in yasasına göre 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 orantısının logaritmasıyla doğru orantılı değişmektedir.

$$W=K \cdot \log(D/d) \quad (3.4)$$

W: Gereken iş (joule/kg)

K: Malzemenin durumuna ve doğasına bağlı bir sabit (joule/kg)

D: İlk tane boyutu (mm)

d: Son tane boyutu (mm)

Bond'un 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.

$$W=K \cdot [(1/D^{1/2}) - (1/d^{1/2})] \quad (3.5)$$

K: Malzemenin durumuna ve doğasına bağlı sabit (Vari, 2004).

3.5. Öğütme Sistemleri

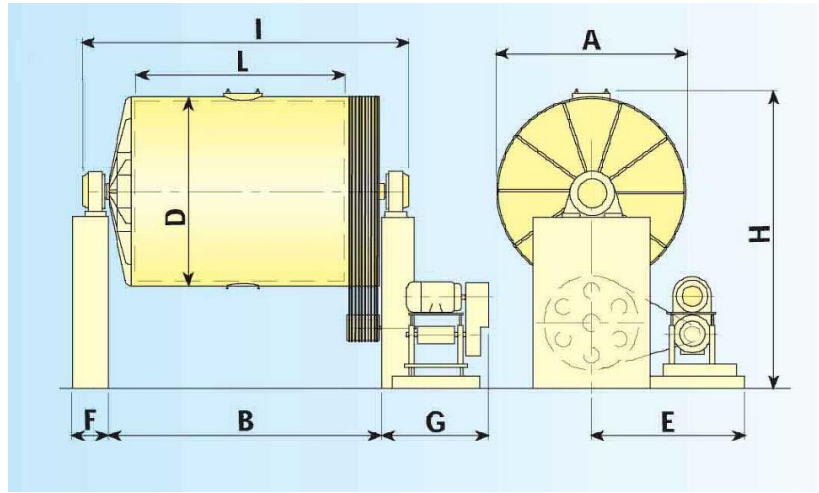
3.5.1. Bilyalı değirmenler

Bir çeşit öğütücü olan bilyalı değirmenler; cevher, kimyasallar, seramik hammaddelerce boyaların öğütülmesinde-karıştırılmasında kullanılan silindirik şekilli öğütücülerdir. Öğütücü ortam ve öğütülecek malzemelerin bulunduğu Bilyalı değirmenler yatay eksen etrafında rotatif hareket etmektedirler. Öğütücü ortam olarak seramik bilyalar, flint taşları ve paslanmaz çelik bilyalar kullanılırlar. Bu değirmenlerde oluşan doğal düşüş hareketi malzemenin daha ince toz şeklinde öğütülmesini engeller. Silindir yuva bir motor vasıtası ile döndürüldüğünde,

bilyalar yuvarlanarak tozlar üzerine düşmekte ve arada sıkışan tozlar ezilerek partikül çapları küçülmektedir. Bilyalı değirmenler özellikle kırılmış malzemelerin öğütülmesi için kullanılmakta ve birçok parametre bu işlemin performansını olumlu ya da olumsuz yönde etkilemektedir. Bu parametrelerin birkaçı aşağıda verilmiştir;

1. Değirmenin hızı
2. Öğütücü ortamın miktarı
3. Yüklenen malzeme miktarı
4. Sulu öğütmede viskozite veya kararlılık (Anonim 2002b; Paul; Swarbrick ve Boylan 1992; Parrott 1970).

Şekil 3.1’ de bilyalı değirmenin şematik şekli görülmektedir.



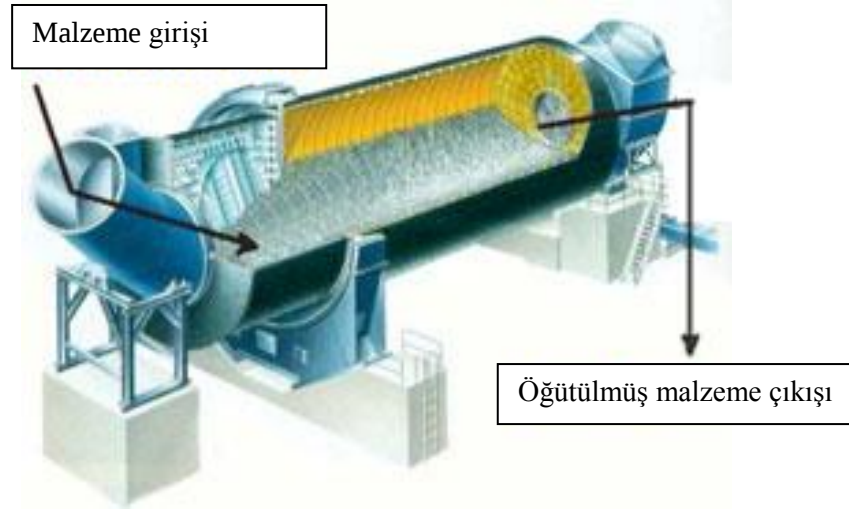
Şekil 3.1. Bilyalı değirmenin şematik şekli (Sacmi Kataloğu)

İki tip bilyalı değirmen vardır. Bunlar sürekli bilyalı değirmen ve süreksiz bilyalı değirmenlerdir.

3.5.1.1 Sürekli bilyalı değirmenler

Sürekli değirmenler (Şekil 3.2) süreksiz değirmenler gibi silindirik şekle sahiptir, ancak süreksiz değirmenlerden daha uzun aksel uzunlukları vardır. Genelde çamurun geçmesine izin veren, diğer yandan bilyaların geçmesine izin vermeyen açıklıklara sahip özel diyafram kapakçıklar içerir ve 8 derecelik bir eğime sahiptir. Girişin yanındaki birinci kısım büyük partiküllerin öğütülmesi için

büyük bilyalar içerir. Diğer kısımlar daha küçük bilyalardan oluşmaktadır (Anonim, 2002a). Sürekli değirmenlerin kullanılmasıyla değirmen içinde ortam farklı boyutlara sahip bölümlere ayrılmış ve bu bölümlerde farklı boyut dağılımına sahip öğütücü ortam kullanılarak öğütme hızı artırılmıştır (Nassetti ve Hessling 2003; Lorici ve Contoli 1995). 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.



Şekil 3.2. Sürekli bilyalı değirmenin şematik şekli (Anonim, 2002a)

Bunun nedeni sürekli değirmenlerde daha yüksek katı konsantrasyonlarında çamur hazırlanabilmesidir. Diğer taraftan harcanan elektrik; sürekli değirmen ile öğütmede daha azdır (Nassetti ve Timellini 1988).

3.5.1.2 Süreksiz bilyalı değirmenler

Yaş öğütmenin amacı sadece hammaddelerin boyutlarına birkaç mikron boyutuna indirmek değil, aynı zamanda farklı bileşenlerin karışım içerisinde mükemmel homojenleşmesini ve dağılmasını sağlamaktır (Anonim, 2002a). Değirmen içerisine öğütücü ortam (bilyalar), kırıcıdan geçmiş uygun boyuttaki hammaddeler, su ve özel ilaveler (dağıtıcı organikler veya elektrolitler) beslenir.

Beslenen bu malzemelerin hepsine birden “şarj” denir. Değirmen kendi ekseninde etrafında yatay olarak döndürülür ve öğütücü ortamın düşme hareketi gerçekleştirmesi ile 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 (Anonim, 2002a; Vari 2004; Richerson, 1982).

Bilyalı değirmenlerde tane boyutunun düşürülmesi öğütücü ortam ile malzeme arasındaki darbe ve sürtünme kuvvetleriyle, malzeme ve değirmen çeperleri arasındaki sürtünme kuvvetleriyle sağlanır (Sheppard, 1999). Bilyalı değirmenlerde öğünmenin ilk kısmında; tanelerin oldukça büyük olması durumunda; bilyaların birbiri üzerindeki kuvvetleri bilya boyutuna ve değirmenin dönme hızına bağlıdır. Öğütmenin ikinci kısmında; öğütülen malzemenin oldukça küçük olması durumunda; bilya sayısının etkisi ve dolayısı ile öğütülen malzeme taneleri arasındaki öğütücü ortamın temas noktası sayısı çok daha belirgin hale gelir (Heim ve ark. 2004).

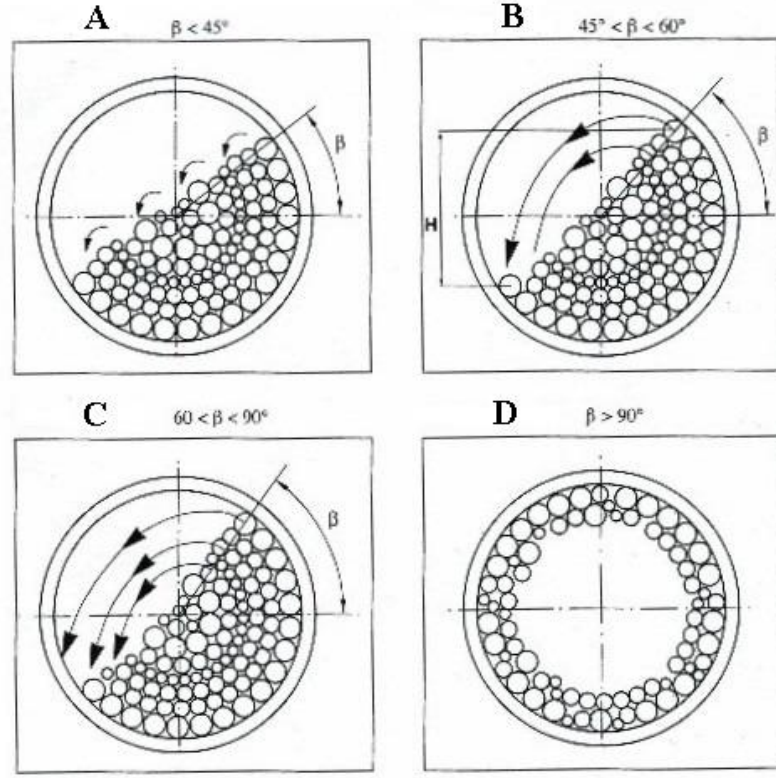
Bilyalı değirmenlerin etkinliği birim zamanda elde edilen ürün ile kıyaslanmaktadır. Öğütme etkinliğini önemli derecede değiştiren bir takım parametreler vardır.

Bu parametreler;

- Değirmenin dönme hızı,
- Değirmen içi kaplama malzemesinin türü ve kalınlığı,
- Öğütücü malzemenin cinsi, boyutu, yoğunluğu ve dağılımı
- Değirmenin doluluk oranı ve boyutu
- Karışımın öğütme viskozitesi
- Beslenen malzemenin fiziksel özellikleri (Hoppert, 1996)

Değirmenin dönme hızı kısa sürede değirmene hasar vermeden iyi ürün elde etmek için oldukça önemlidir. Değirmenin dönme hızının değişimi ile değirmen içindeki bilyaların davranışları Şekil 3.3’te incelenmiştir. Değirmen

dönerken öğütücü ortamın yatayla yapmış olduğu açı (β) değirmen hızını belirlemede kullanılan bir ölçüttür.

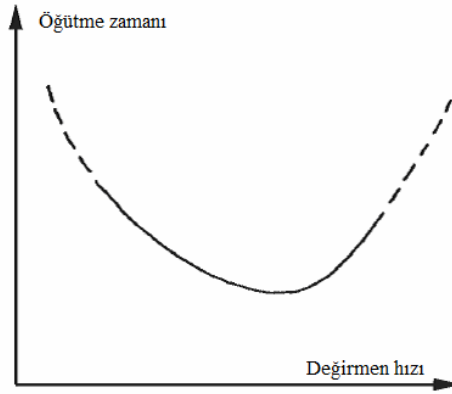


Şekil 3.3. Değirmenin dönme hızının değişimi ile değirmen içindeki bilyaların davranışları
(Vari, 2004)

Eğer değirmen düşük hızlarda dönerse (Durum A) bilyalar birbiri üzerinden aşağı doğru akma eğilimindedir. Bu koşulda öğütme etkisi düşüktür, çünkü uygulanan kuvvet sadece bilyanın ağırlığı ile sınırlıdır. Değirmenin dönme hızı arttıkça merkezkaç kuvveti artmaktadır. Bilyalar diğerlerinden ayrılırlar ve düşerler böylece bilyaların oluşturduğu darbe kuvveti artar. Bazen bilyalar diğer bilyaların olmadığı alanlara düşerler, böylece astarlarda aşınma meydana gelir ve astarların kullanım süreleri düşer (Durum C). Kritik hıza ulaşıncı bilyalar 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 bilyalar tarafından aşındırılır. Hız çok düşük olduğunda ise öğütme düşük darbe etkisinden dolayı

gerçekleşmez. Bu durumda öğütmenin en iyi gerçekleştiği durum B şeklindeki durumdur. Bilyalar maksimum yükseklikten maksimum enerji ile düşer ve astar aşınmaya maruz kalmaz (Küçüker, 2009). Yani öğütmenin maksimum kaplama malzemesini aşınmasının minimum olduğu dereceler 45-60 dereceleri arasındır. Bu açılara denk gelen hız ise kritik hızın 0,6-0,7 katıdır.

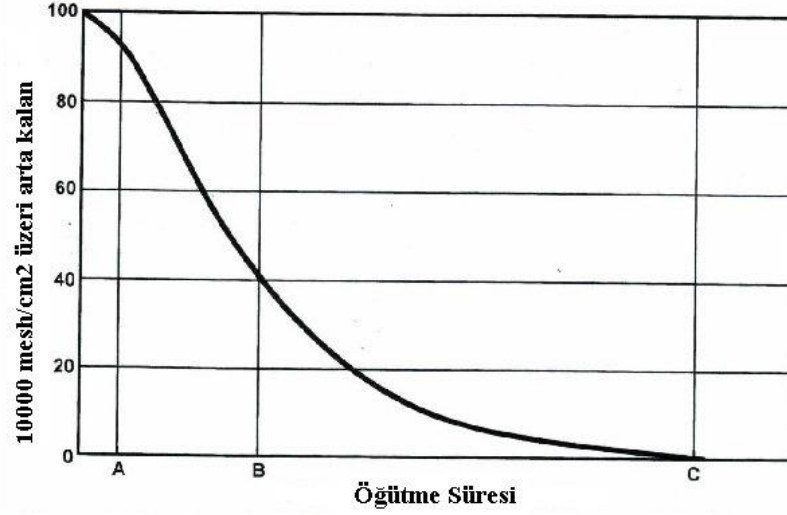
Yukarıda anlatılanlardan yola çıkarak, değirmen hızı arttıkça ilk önce öğütme verimliliği artmaktadır; daha sonra santrifüj kuvveti devreye girmektedir ve ilerideki artışlarda değirmen hızı öğütme verimliliğini düşmektedir. Şekil 3.4'te görüldüğü gibi öğütme zamanının minimize edildiği bir optimum değirmen hızı bulunmaktadır (Anonim, 2002a).



Şekil 3.4. Değirmen hızının öğütme süresine etkisi (Vari, 2004)

Öğütme zamanı tane boyutu küçüldükçe artmaktadır. Şekil 3.5'te 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 bilya-partikül etkileşiminin gerçekleşmesidir (Anonim 2002a; Vari 2004).



Şekil 3.5. Değirmen hızının elek bakiyesine etkisi (Vari, 2004)

Değirmenin iç malzemesinin görevi bilyaların oluşturduğu darbe kuvvetinin aşındırıcı etkisine karşı değirmeni korumaktır. Fakat bu sırada öğütülen malzemeye karışmayacak, sert ve aşınma dayanımı yüksek bir malzeme olmalıdır. Değirmenin dönme hızı da kaplama cinsinden ve kalınlığından etkilenmektedir. Kaplama malzemesi seçilirken öğütücü ortamın cinsi de önemli bir rol oynar. Sektörde kullanılan kaplamalar kauçuk, alumina ve silikadır. Kauçuk, alumina ve silikaya göre yumuşak olduğu için fritli sır üretiminde pek tercih edilmez. Alumina bilyaların kullanıldığı bir değirmende alumina yüzey kaplaması doğru bir tercih olur. Astar malzemesinin şekli de uygun değirmen dönme hızı hesaplanırken göz önünde bulundurulmalıdır.

Öğütme ortamındaki en önemli konu spesifik ağırlığıdır (yoğunluk olarak söylenir).

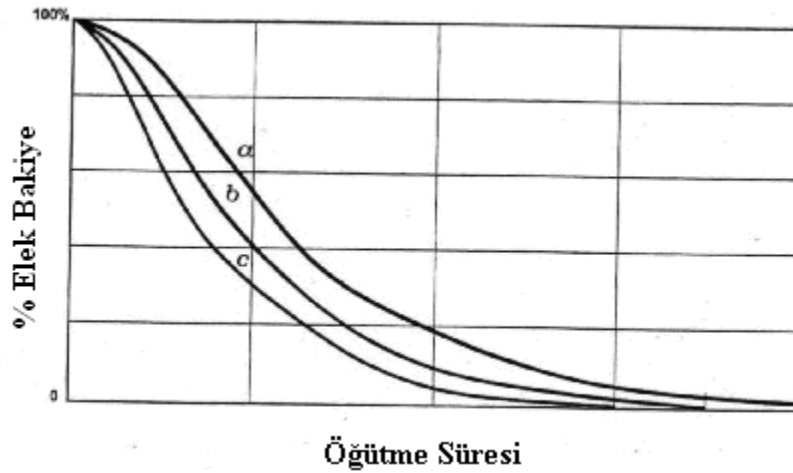
Sınıflandırma aşağıdaki gibidir:

a) *düşük yoğunluklu* (spesifik ağırlık=2.4-2.7 g/cm³), standart porselen veya silika gibi.

b) *orta yoğunluklu* (spesifik ağırlık=2.7-3.0 g/cm³), steatit, yüksek alümina içerikli porselen gibi.

c) *yüksek yoğunluklu* (spesifik ağırlık=3.4-3.6 g/cm³), sinter alümina, alubit gibi (Anonim, 2002a).

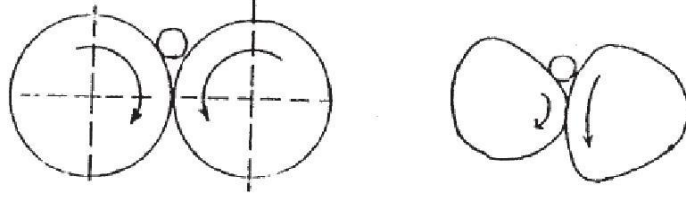
Bilya boyutu arttıkça etkide bulunan çarpışma kuvveti artarken öğütücü ortam ile öğütülen malzeme arasındaki çarpışma sayısı düşer (Hogg ve Cho 2000; Anonim 2002a; Vari 2004). Şekil 3.6'da gösterilen daha yüksek yoğunluğa sahip olan öğütücü ortam (eğri c) düşük yoğunluğa sahip olan diğer öğütücü ortamlardan daha etkin öğütme sağlamaktadır (Vari, 2004). Yüksek yoğunluklu bilyaların 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 (Nassetti ve Hessling 2003; Hogg ve Cho 2000; Hoppert, 1996).



Şekil 3.6. Bilya yoğunluğunun öğütme süresine (saat) etkisi (Vari, 2004)

Değirmenin dönmesi sadece bilyaların doğal düşüş hareketini değil aynı zamanda aralarında karşılıklı dönmesini de sağlar. Bu dönme, öğütme ortamı küresel veya silindir şekilli bilyalardan oluştuğunda özellikle yüksek öğütme

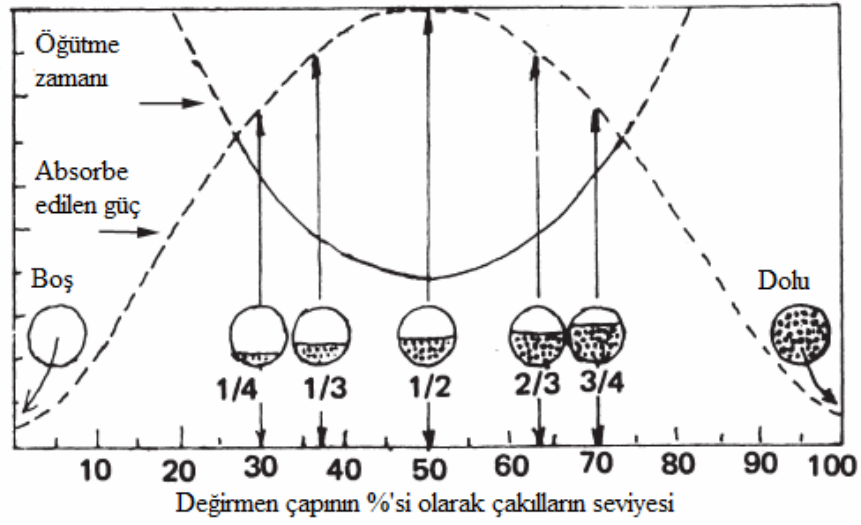
verimliliğine sahiptir. Daha az verimli olanlar düzensiz şekillerinden dolayı silika bilyalardır. Değirmen dönüşünü, heterojen ve süreksiz hale getirir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Bilya şekli ve öğütme verimliliği (Vari, 2004)

Değirmenlerin içinde ortalama %45–50 küçük boyutlu bilyalar, %25–30 orta boyutlu bilyalar ve %25–30 büyük boyutlu bilyalar bulunmaktadır. Pratikte her gün değirmenlere belirli bir miktar en büyük boyutta bilyalar eklenir (gün boyu aşınan bilyaların boyutları küçüldüğü için) böylece ortalama bilya boyutu sabit tutulur (Anonim, 2002a).

Öğütme süresi ve doluluk oranı arasındaki ilişki Şekil 3.8’de verilmiştir. Değirmenin boş olduğu durumda herhangi bir öğütme işlemi gerçekleşmemektedir. Öğütücü ortam ve sıvı ilavesi ile çarpma sayısı, dolayısı ile öğütme kapasitesi artmaktadır. Bu artış bilyaların değirmen haznesinin yaklaşık olarak %50’sini doldurana kadar sürmektedir, bu seviyeden sonra önemli bir değişiklik göstermemektedir. Yüksek şiddetteki çarpmaların sayısı yüzeyde yer alan bilyaların sayısına bağlıdır. Bilyalar değirmenin %60’dan fazlasını doldurduğunda bilyaların düşüş yüksekliği azalır böylece çarpma kuvveti düşer ve öğütmenin etkinliği aniden azalır. Bu değirmen tamamen dolduğunda sıfıra ulaşır (Hogg ve Cho 2000; Vari, 2004).



Şekil 3.8. Doluluk oranı ve öğütme süresi ilişkisi (Anonim, 2b)

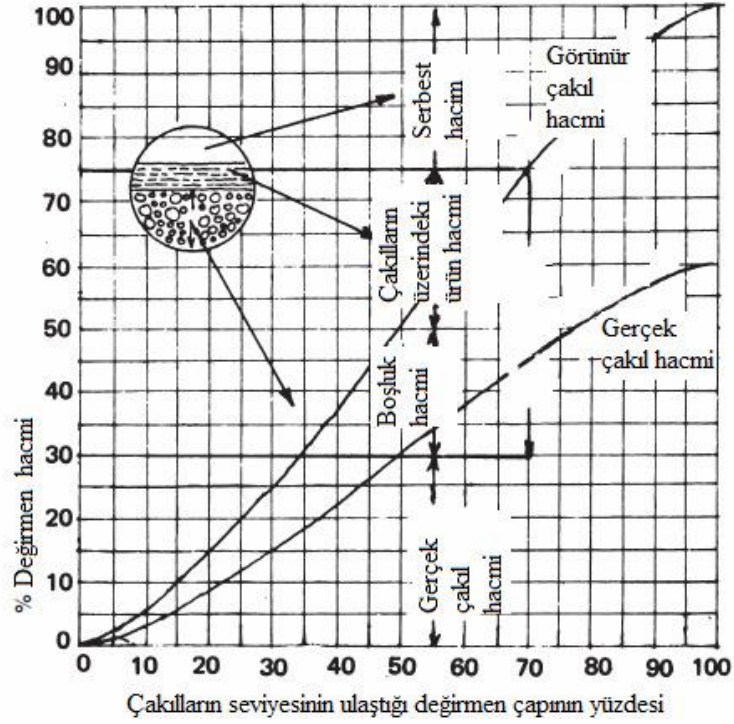
Gerçek hacim kübik istif= %52.4 (minimum yoğunlukla yığılma) ve gerçek hacim tetragonal istif= %74 (maksimum yoğunlukla yığılma) (aynı çapa sahip tüm bilyalar için) değerleri arasında değirmen hacminin %50'sini dolduracak şekilde bilya dolumunda, bilyaların gerçek hacmi yaklaşık $50 \times 0.6 = \%30$ 'dur ve bilyaların arasındaki boşlukların hacmi değirmen hacminin yaklaşık $50 \times 0.4 = \%20$ 'sidir (Anonim, 2002a).

Endüstride bu ölçümü uygulanabilir ve pratik hale getirmek için hesaplamalar değirmen yarıçapının yüzdesi üzerinden bilyaların seviyesine bakılarak yapılır (Şekil 3.9).

Bilyalar tarafından doldurulan hacim bilindiğinde birim hacim başına düşen ağırlığı hesaplamak kolaydır ve bu oran yük oranı olarak da bilinir. Yük oranı= Gerçek hacim % x spesifik ağırlık (g/cm^3) (Anonim, 2002a).

Hammadde yüklemesinde ise bilya yüklemede olduğu gibi, sert kuralları yoktur, sadece genel ana noktalar mevcuttur. Ürün (yaş veya kuru) en azından bilyaların etrafını tamamen kaplamalıdır. Bundan daha az miktarlarda öğütme çok hızlı gerçekleşir ve aşırı ısınma olur. Ayrıca bilyalarda ve astardaki aşınma çok yüksek olur. Daha düşük ürün yükleme hacim limiti, bilyalar arasındaki boşlukların hacmi ile verilir. Örneğin bilya yükü değirmen hacminin %50'si olduğunda ürün en azından değirmen hacminin %20'si kadar olmalıdır. Bununla

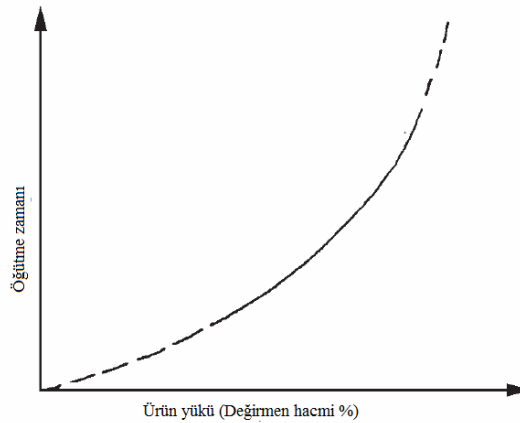
birlikte, değirmen içine kaskad şeklinde düşen bilyaları rahatlatmak için daha fazla ürün bulunmalıdır (Anonim, 2002a).



Şekil 3.9. Yüklenen hammadde ve bilya miktarları (Anonim, 2b)

Daha fazla ürün yüklendiğinde öğütme süresinin uzayacağını unutmamak gereklidir (Anonim, 2002a).

Şekil 3.10'da öğütme zamanının ürün yükü P tarafından nasıl etkilendiğini göstermektedir, değirmen hacminin yüzdesi olarak ifade edilir.



Şekil 3.10. Yüklenen hammadde miktarının öğütme süresine etkisi (Vari, 2004)

Üst ürün yükleme limiti değirmende bırakılması gereken minimum boşluk olarak verilir. Bu boşluk tambur hacminin yaklaşık %25'i olarak verilir ve üst ürün yükleme limiti değirmen hacminin yaklaşık %45'idir.

Alümina bilya alümina astar için kullanılacak yükleme formülü:

$$\text{Yüklenecek kuru sır kg} = 0.445 \times V_u \times d \times y/100 \quad (3.6)$$

V_u = değirmenin çalışma hacmi (astar dahil) -litre

d = çıkıştaki sır yoğunluğu- kg/l (genellikle 1.7 kg/l)

y = sırdaki % kuru madde (genellikle %67)

Şarjın viskozitesi yaş öğütme için önemlidir. Düşük viskoziteli besleme öğütücü ortamın gereğinden hızlı ve kolayca dönmesini sağlar. Buda öğütücü ortamın etrafında ince bir tabaka oluşturur ve gereksiz aşınmaya, ısınmaya ve kirlenmeye sebep olur. Yüksek viskozitede ise öğütücü ortamın hareketi engellenir öğütme zamanları uzar ve boşaltma çok zor gerçekleşir.

3.5.2. Atritör (Karıştırıcılı bilyalı) değirmenler

İstenen özelliklere sahip son ürün için gerekli olan uygun tane boyutundaki malzemelerin eldesi için gereken ultra ince öğütme prosesi enerji yoğun bir prosestir. Öğütmedeki en temel sorun mikron boyutundaki taneleri elde etmek için çok fazla enerjinin gerektiğidir. Geleneksel değirmenler (bilyalı değirmenler) uzun yıllardır kullanılmaktadır. Fakat bu uygulamadaki temel sorun; bilya boyutunun çok küçük olmaması ve kritik hızı aştığı durumlarda oluşan merkezkaç kuvveti sonucunda oluşan enerji tüketimidir. Bilyaların çarpışma enerjileri bu durumda anlamsız olacaktır. Düşük hızlı ve büyük bilyalı değirmenler çoğunlukla çarpışma ve aşındırma kuvveti yaratmaktadır. Tane boyutlarının mikron mertebesinde olduğu durumlarda bu kuvvetler olması gerektiği gibi çalışmayacaktır. Öğütücü değirmen araştırmaları daima enerji, tüketimini düşürmek, çıktı kapasitesini artırmak ve birçok öğütücü sorununa yönelik dünya çapında makine elde etmeyi amaçlamıştır. Bu amaca yönelik son yıllarda birçok

üniversite/şirket araştırmalar yaparak çeşitli değirmenler geliştirmiştir (Yanmin ve Forssberg, 2000).

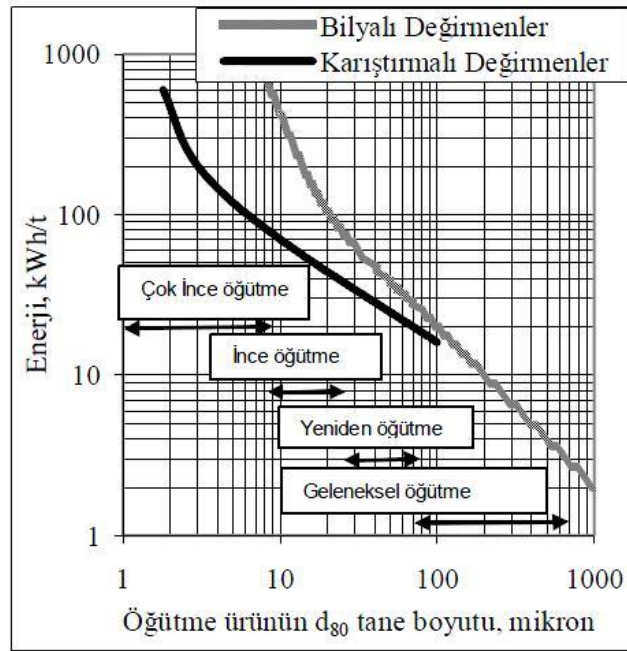
Öğütme sistemlerinin temel amaçlarına baktıldığında; optimum enerji ile minimum ince boyut eldesi olduğu görülmektedir. Seramik üretiminde kullanılan geleneksel bilyalı öğütme sisteminin bu prosese en uygun olduğu bilinmekle beraber son yıllardaki enerji fiyatlarındaki artış göz önüne alındığında eski cazibesini yitirmeye başlamış ve yeni arayışlara gidilmiştir. Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere, özellikle tane boyutu küçülmeye başladığı andan itibaren partiküllerin istenen ince boyuta getirilmesi için daha fazla zamana ve enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Yapılan araştırmalar son yıllarda geliştirilen atritör tipi öğütücülerden elde edilen avantajların bilyalı öğütücülere göre daha fazla olduğunu göstermiştir. Araştırmalar atritör değirmenlerin şu andaki en verimli öğütücüler olduğunu göstermektedir. Atritör değirmenler “karıştırıcı bilyalı değirmen” olarak tanımlanabilirler (Schilling ve Yang 2000). Öğütücü haznenin içinde öğütücü bilyalar ve rotatif yönde hareket eden mil üzerinde karıştırıcının bulunduğu değirmen olarak da bilinirler. Öğütme miktarını anlatan basit ve kullanışlı denklem atritör değirmenlerin değirmenler ailesi içinde nasıl önemli bir yer tuttuğunu göstermektedir.

$$\text{Öğütme momentumu} = M \times V (\text{kütle} \times \text{hız}) \quad (3.7)$$

Örneğin; bilyalı değirmenlerde büyük boyutlu bilyalar ½ inch veya daha büyük boyutlu olanları kullanılmakta ve düşük devirlerde (10-50 rpm) dönmektedir. Diğer değirmenler de küçük bilyalar ile hızlı devirlerde dönmektedirler (1/8 inch - 800-1200 rpm). Atritör değirmenler ise bunların orta seviyelerinde 1/8 inch’ten 3/8 inch’e kadar olan küçük bilyalar ve ortalama 60 rpm devirle öğütme yapmaktadır. Son zamanlarda geliştirilen yüksek hızlı atritör değirmenler de bulunmaktadır (600-1000 rpm). Atritörlerde sisteme verilen enerji doğrudan olarak öğütücü bilyaların karıştırılmasında kullanılır.

Cevher hazırlama işlemlerinde kullanılan mevcut değirmenler ile malzemelerin ekonomik olarak çok ince boyutlara öğütülmesinin fiziksel olarak mümkün olmaması nedeniyle karıştırmalı ve titreşimli bilyalı değirmenler

kullanılmaktadır. Bu ekipmanların her biri kendine özgü avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Karıştırılmalı bilyalı değirmen içerisinde birim zaman ve hacimde açığa çıkan enerji miktarının çok yüksek olması nedeniyle bu tip ekipmanlarda özgül enerji tüketiminin tamburlu ve titreşimli bilyalı değirmenlerle karşılaştırıldığında oldukça düşük seviyede kalmaktadır. Böylece artan enerji tüketimiyle birlikte bilyalı değirmenlerde elde edilen tane boyutu $>10\mu\text{m}$ iken (Şekil 3.11) karıştırılmalı değirmenler ile $<10\mu\text{m}$ ürün boyutuna ulaşabilmektedir (Celep ve ark. 2009).



Şekil 3.11. Karıştırılmalı ve bilyalı değirmenlerde tane boyu ile enerji tüketiminin değişimi

(Celep ve ark. 2009)

Öğütülecek malzemenin besleme boyutu da birkaç mikronla bir kaç milimetre arasında değişebilmektedir. Ancak, genellikle $100\mu\text{m}$ 'nin altındaki öğütmelerde enerji tüketiminin geleneksel değirmenlere göre daha az olduğu belirtilmektedir (Hacıhafızoğlu, 2009). Gustav Eirich'in geliştirdiği Maxxmill karıştırıcılı öğütücüde ise 5 mm'ye kadar olan besleme boyutunda daha etkilidir. Son ürün bu durumda 150-300 mikron altı olacaktır (Yanmin ve Forssberg, 2000).

Temel tasarımı 1920'li yıllara kadar uzanan karıştırılmalı değirmenler, ilk kez 1960'lı yıllarda kaolenin öğütülmesi için kullanılmıştır (Hacıhafızoğlu,

2009). Zamanla çeşitli ekipmanları değiştirerek farklı tiplerde değirmenler tasarlanmıştır (Celep ve ark. 2009).

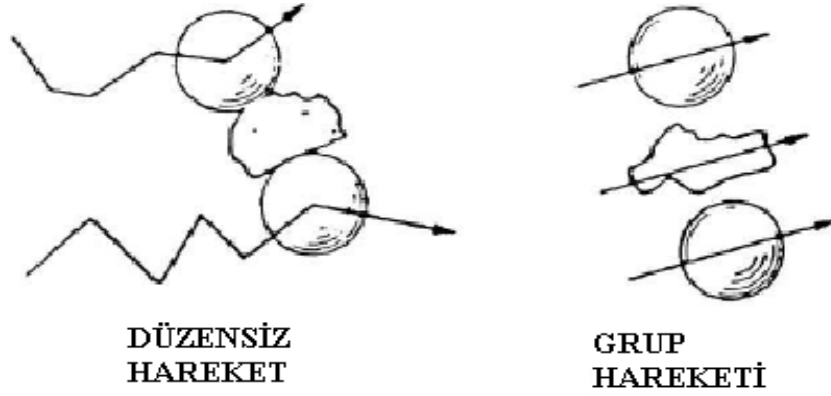
Bu tip değirmenlerden bazıları; Tower mill, Isa mill, Svedala detritör, Sala agitated mill, ANI-Metsoprotech SVM mill, MaxxMill, Pitt Mill ve DraisMill'dir. Karıştırmalı değirmenler, karıştırıcı geometrisine göre de adlandırılmaktadır. Karıştırıcılar; diskli, pinli ve boşluklu (annular) olmak üzere temelde üç şekilden oluşur. Karıştırmalı değirmenler yatay veya dikey olarak kullanılabildikleri gibi, yaş ya da kuru öğütme de yapabilmektedirler (Hacıhafızoğlu, 2009).

Karıştırmalı değirmen, temelde sabit bir silindirik yapı içerisinde silindir gövde içinde dönen bir rotordan oluşmaktadır. Rotor üzerine belli aralıklarla yerleştirilmiş çubuk (pin) veya diskler yardımıyla silindiri dolduran ortamı hareket ettirerek öğütme yapılmaktadır. Öğütücü ortam olarak çapı birkaç yüz mikrondan birkaç milimetreye kadar değişebilen bilyalar kullanılmaktadır. Uygulama alanına bağlı olarak değirmenin öğütücü ortam bilyalar; çelik, zirkon, cam (silis), zirkonya, alumina, silisyum nitrür gibi olabilmektedir (Hacıhafızoğlu, 2009).

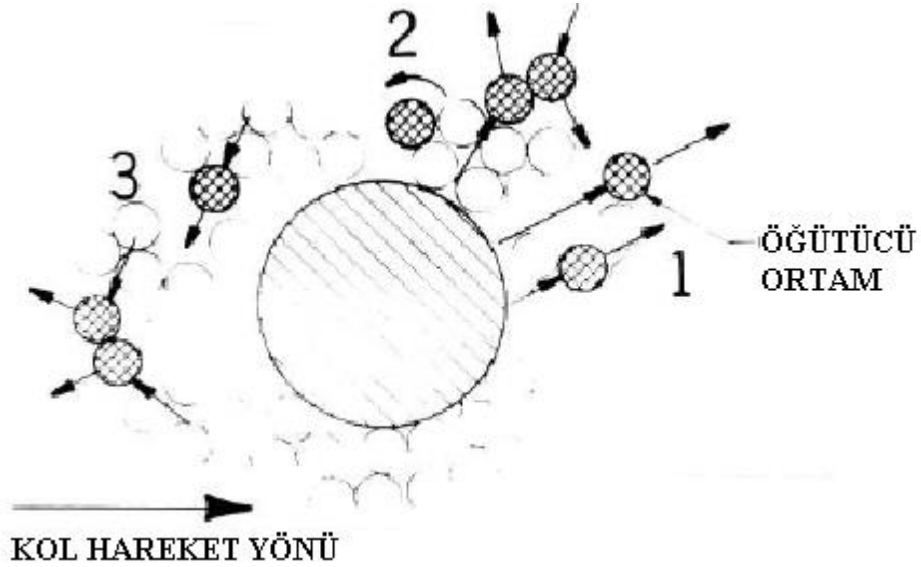
Atritör değirmenler olarak tanımlanan karıştırıcılı bilyalı değirmenler genellikle 200 mikron altındaki malzemelerin sulu öğütmesinde kullanılırlar. Bu makinaların tasarımı kaba taneli malzemelerin yüklenmesine uygun değildir. Ancak Eirich firması tarafından geliştirilen MaxMill atritör değirmeni ile milimetre boyutundaki malzemelerin karıştırmalı değirmenlerde öğütülmesi sağlanmıştır (Yanmin ve Forssberg, 2000).

Çalışma prensibinden ötürü karıştırmalı değirmenlerde kullanılan kuvvetler, bilyalı ortamlarla çalışan değirmenlerden farklıdır. Aktarılan ortamlarla çalışan değirmenlerde öğütme, büyük ölçüde çarpma ve basınçla, kısmen de aşındırma kuvvetleri ile olurken, bu değirmenlerde aşındırma ve kesme kuvvetleri çarpmayla birlikte ağırlıklı olarak yer almaktadır. Bilyalı değirmenlerde tambur hareket ettirilirken, karıştırmalı bilyalı değirmenlerde yalnızca bir karıştırıcı yardımı ile ortam (küçük bilya) hareket ettirilmektedir. Bu sayede değirmen

içerisinde birim zaman ve hacimde açığa çıkan enerji miktarı tambur değirmenlerle karşılaştırıldığında oldukça yüksek olmaktadır. Çünkü tambur değirmenlerde enerjinin büyük bir bölümü tamburu hareket ettirmek için kullanılmaktadır (Hacıhafızoğlu, 2009). Ayrıca yatay kollar öğütücü ortamın grup hareketinden ziyade düzensiz hareket (Şekil 3.12) etmesini sağlar. Düzensiz hareketler ortamda darbe, dönme ve düşme etkisi yaratır (Şekil 3.13) (Hoppert 1996; Lorici ve Contoli 1995).



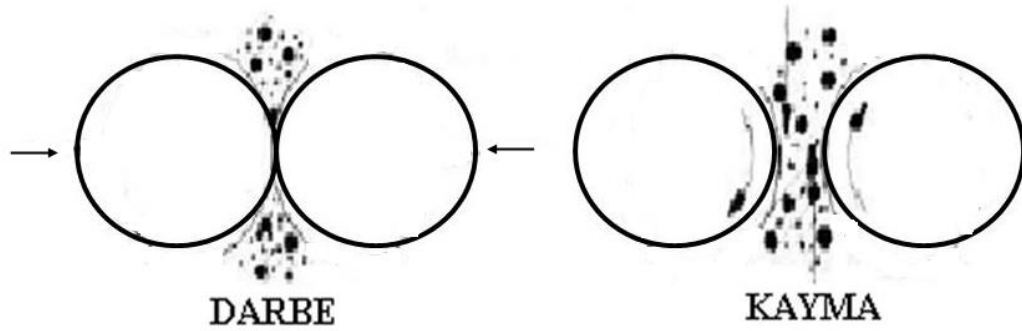
Şekil 3.12. Öğütücü ortam hareketleri (Anonim, 2011)



Şekil 3.13. Atritör değirmende öğütücü hareketler (Schilling ve Yang 2000)

Efektif bir öğütme gerçekleşmesi için darbe ve kayma kuvvetleri gereklidir (Şekil 3.14). Atritör değirmende darbe etkisi öğütücü ortamın malzemeye çarpması sonucu oluşmaktadır. Kayma kuvveti ise bilyaların düzensiz hareketleri

sonucunda farklı yönlerde dönmeleri ile oluşur. Kayma ve darbe kuvvetlerinin birleşmesi ile efektif bir şekilde boyut küçültme ve dağılımı sağlanır (Schilling ve Yang 2000; Lorici ve Contoli 1995).



Şekil 3.14. Darbe ve kayma kuvvetleri (Schilling ve Yang 2000)

Atritör değirmenlerde öğütme, 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 ve bu parametreler birbirleri ile yakından ilişkilidir (Kwade 2001; Orumwense 2006; Jankovic, 2003).

Karıştırmalı değirmenlerde öğütmenin gerçekleşmesi iki koşula bağlıdır. Bu koşullar, değirmen içinde birim zamanda meydana gelen çarpışma sayısı (stres sayısı=SN) ve her çarpışmada açığa çıkan enerji miktarıdır (stres yoğunluğu=SI). Değirmen içinde oluşacak olan stres şiddeti ve sayısı aşağıda verilen formüller yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$SI_m = R_b^3(\rho_m - \rho)V_1^2 \quad (3.8)$$

Burada; R_b : öğütme ortam boyutu (m); ρ_b : öğütme ortam yoğunluğu (kg/m³); ρ : pülp yoğunluğu (kg/m³); V_1 : karıştırıcı çevresel hızı (m/s); SI_m : öğütme ortamının stres şiddeti (Nm)'dir (Dikmen ve Ergün 2004).

Öğütme işlemi özgül enerji ve stres yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Özgül enerji, değirmen içinde meydana gelen çarpışmalarda açığa çıkan toplam enerji miktarı ile orantılı olduğundan öğütme işlemi stres sayısı yani çarpışma sayısı ile de ilişkilendirilebilir (Celep ve ark. 2009).

$$E \propto SI.SN \quad (3.9)$$

Kesikli bir öğütme işleminde birim zamanda meydana gelen stres sayısı (SN), bilyaların temas sayısı (Nc), tanelerin yakalanma ve kırılma olasılığı (Ps) ve değirmen içindeki tane sayısı (NP) ile orantılıdır (Dikmen ve Ergün 2004).

$$SN = \frac{N_c.P_s}{N_p} \quad (3.10)$$

Bilyaların temas sayısı karıştırıcı devri ve değirmendeki bilya sayısı ile orantılı olduğu varsayılırsa aşağıdaki eşitlik yazılabilir (Celep ve ark. 2009).

$$N_c \propto n.t. \frac{V_D.\varphi_b.(1-\varepsilon)}{\frac{\pi}{6}.R_b^3} \quad (3.11)$$

Burada; V_D : değirmen hacmi (m³); φ_b : dolum oranı (%); ε : bilyalar arası boşluk oranı (%); n: karıştırıcı devri (rpm), R_b : bilya çapı (m); t öğütme süresi (dk)'dir.

Tanelerin yakalanma ve kırılma olasılığı değirmen içinde baskın olan öğütme mekanizmasına bağlıdır. Değirmen içinde kristal kafes yapısına sahip bir malzemenin öğütülmesi durumunda bu oran iki bilya arasındaki aktif hacim dolayısı ile bilya çapı ile orantılıdır (Dikmen ve Ergün 2004).

$$P_s \propto R_b$$

Değirmen içindeki tane sayısı tüm tanelerin hacmi ile orantılıdır (Celep ve ark. 2009).

$$N_p \propto \frac{V_d.(1-\varphi_b).(1-\varepsilon)}{\frac{\pi}{6}.x^3} \quad (3.12)$$

Eşitlikler birbirleri yerine yazıldığında stres sayısı şöyle tanımlanabilir;

$$SN \propto n \cdot t \cdot \frac{\varphi_b \cdot (1-\varepsilon)}{(1-\varphi_b(1-\varepsilon)) \cdot C_v} \cdot \frac{x^3}{R_b^2} \quad (3.13)$$

Burada; C_v katı konsantrasyonu (%hacimce), x : ortalama tane boyu (m) dir.

3.5.2.1 Atritör Değirmenlerde Öğütmeyi Etkileyen Parametreler

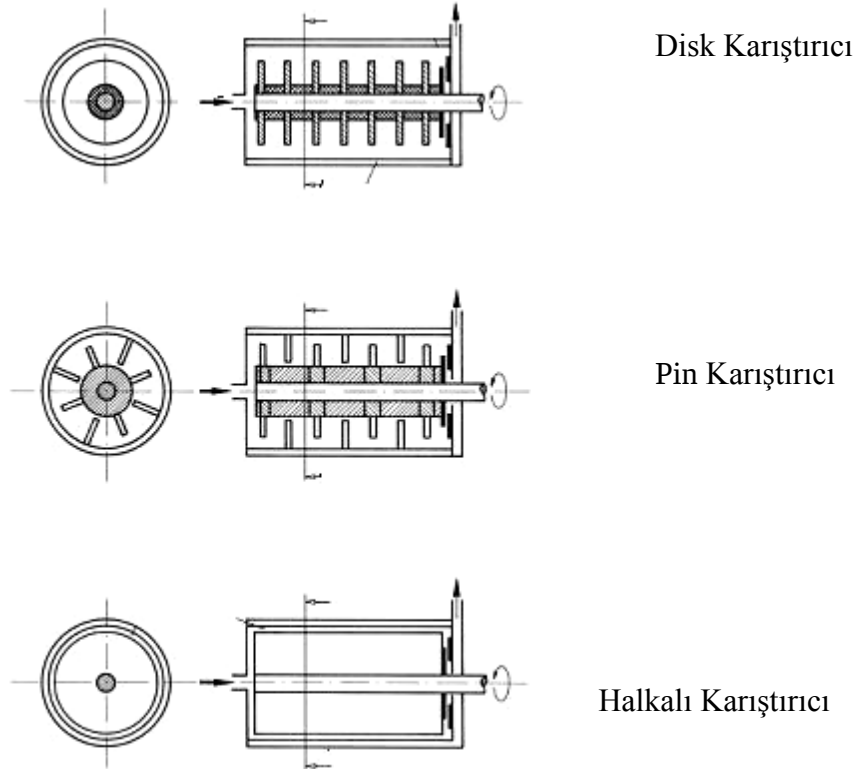
Atritör karıştırıcılı bilyalı değirmenlerin performansı üzerinde etki eden pek çok parametre vardır. Bu parametreler minimum enerji tüketimiyle istenen ürün inceliğine ulaşmak için optimize edilmelidir. Bu değişkenler tasarım ve işlem değişkenleri olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır (Dikmen ve Ergün 2004). Burada temel prensip enerji yoğunluğunun homojen bir şekilde dağıtılarak ince öğütmenin etkin bir şekilde sağlanmasıdır.

Tasarım Değişkenleri

Tasarım değişkenleri grubunda değirmenin boy/çap oranı, karıştırıcı tipi, konumu ve sayısı, karıştırıcı şaft üzerinde bulunan disk veya çubukların boyutları ve şaft üzerindeki konumları gibi değişkenler bulunmaktadır. Ayrıca, bazı ekipmanlarda öğütme performansını iyileştirdiği öne sürülen ek parçalar da bulunmaktadır. Örneğin, Maxxmill olarak adlandırılan ekipmanda değirmen gövdesinin de dönmesi sağlanırken değirmen gövdesi içinde malzeme akışını değiştiren sabit bir plaka bulunmaktadır. Benzer şekilde, Draismill olarak adlandırılan ekipmanın değirmen duvarı üzerinde duvara dik olarak yerleştirilen sabit çubuklar bulunmaktadır. Tasarımlardaki bu farklılıklar değirmen içinde oluşan akış profillerini dolayısıyla bilya hareketlerini optimize etmeyi amaçlamaktadır. Buna karşın, farklı tasarımları karşılaştıran bir çalışma bulunmamaktadır (Dikmen ve Ergün 2004).

Karıştırmalı değirmenlerin öğütme odası ve karıştırıcı geometrisine göre disk karıştırıcılı değirmen, pin karıştırıcılı değirmen ve halkalı karıştırıcılı değirmen olmak üzere üç farklı tasarımı vardır (Şekil 3.15). Öğütücü elementlerin şekli öğütücü hazne içindeki enerji dağılımını etkilemektedir. Pin tipi öğütücü elementler genellikle kuru öğütme işlemlerinde; disk tipi öğütücüler ise sulu

öğütme işlemlerinde kullanılmaktadır (Dikmen ve Ergün 2004; Kwade 2001; Orumwense 2006). Klein ve ark. (2005) yaptığı çalışmalarda pin tipi karıştırıcıların daha ince tane boyutunda ve hatta sabit tane boyutunda daha yüksek kapasitede ürün eldesinde disk tipine göre avantajlı olduğunu gözlemlemişlerdir.



Şekil 3.15. Farklı karıştırıcı ve öğütme odası geometrileri (Celep ve ark. 2009)

En basit karıştırıcı geometrisi disk tipi karıştırıcıdır. Bunlarda enerji karıştırıcıdan öğütme ortam ya da ürün üzerine diskli ve halkalı karıştırıcılarda çekme kuvveti (adhezyon) ile, pinli karıştırıcıda ise yer değiştirme kuvvetleri ile aktarılır. Pinli karıştırıcıda oluşan güç yoğunluğu disk karıştırıcıdan daha fazla iken en büyük güç yoğunluğu halkalı karıştırıcıda elde edilmektedir (Celep ve ark. 2009).

İşlem Değişkenleri

Karıştırma Hızının Etkisi

Diğer değişkenler sabit tutulup farklı karıştırma hızlarının öğütme üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalarda, hızın artmasının elde edilen ürünün tane boyutu dağılımını inceletirdiği görölmektedir. Aynı zamanda, değirmenin çektiği güç de çalışmanın yapıldığı karıştırma hızları için doğrusal olarak artmaktadır. Bunun sonucunda, değirmenin birim hacminde harcanan özgül enerji miktarında bir artış olmaktadır. Bu da, istenen ürün tane boyutuna ulaşmak için gerekli öğütme süresinde belirgin bir azalmanın olmasını sağlamaktadır. Böylece değirmen kapasitesinde bir artış gerçekleşmektedir (Dikmen ve Ergün 2004).

Bilya boyutu, yoğunluğu ve Şarj Oranının Etkisi

Kullanılan öğütücü ortam boyutu karıştırmalı değirmenlerde en önemli faktördür. 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 içindeki hava kabarcıklarının önlenbilmesi için yüksek yoğunluklu öğütücü ortam örneğin zirkon veya alumina bilyalar 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 (Celep ve ark. 2009).

Tüzün'ün yaptığı çalışmada bilya şarjının ürün inceliği üzerindeki etkisini de incelemiştir. Deneyleri gerçekleştirdiği koşullarda aynı enerji tüketimi için bilya şarjının ürün inceliğini değıştirmediğini fakat değirmenin çektiği gücün doğrusal olarak arttığını belirlemiştir. Bununla beraber, Jankovic özellikle dik karıştırmalı bilyalı değirmenlerde bilya şarjı ile orantılı olarak artan yerçekimi etkisinin stres yoğunluğunun hesaplandığı eşitliğe dahil edilmesi gerektiğini belirtmektedir.

Öğütme Ortamı Katkıları

Karıştırmalı değirmenlerde öğütme esnasında oluşan ince taneler çamur viskozitesinin daha da yükselmesine neden olmakta ve öğütme performansını azaltmaktadırlar. Bu olumsuzluğu gidermek için öğütme ortamına çeşitli öğütme yardımcıları ilave edilmektedir. Bu reaktifler tane yüzeylerine absorplanarak tanelerin yüzey yüklerini (zeta potansiyellerini) artırmakta ve viskozitenin düşmesini sağlamaktadırlar. Bu reaktifler özellikle yüksek katı konsantrasyonuna sahip çamurların akıcılığını artırarak değirmenin yüksek kapasitede çalışmasına yardımcı olmaktadır (Celep ve ark. 2009).

Kullanılan Öğütücü Hazne/Karıştırma Ekipmanının Cinsi

Karıştırmalı değirmenlerde önemli özelliklerden biri kullanılan doğal öğütme ortamıdır (Celep ve ark. 2009). 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, zirkonya (ZrO_2), silisyum karbür (SiC), silisyum nitrür (Si_3N_4), tungsten karbür (WC), kauçuk ve poliüretan gibi malzemeler ile kaplanır (Küçüker, 2009).

Çamur Yoğunluğu

Karıştırmalı değirmenlerde çamur yoğunluğunun artmasıyla elde edilen ürün inceliğinin arttığı gözlenmektedir. Çamur katı oranının ağırlıkça %75'in üzerine çıkması tanelerin kırılma hızlarını düşürmektedir. İnce besleme tane boyutu çamurun viskozitesini artırmakta ve öğütme performansını azaltmaktadır (Celep ve ark. 2009).

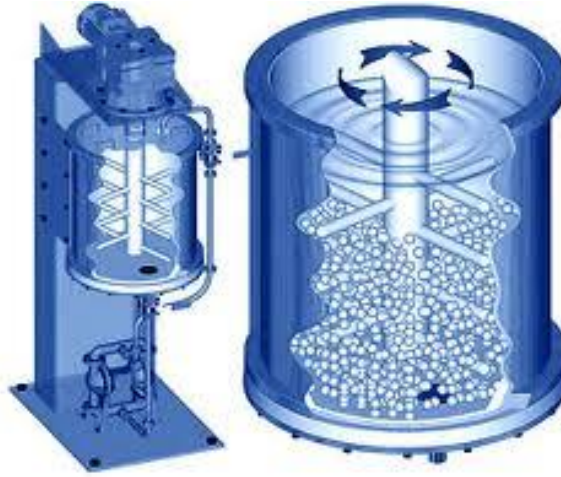
Atritör değirmenlerde kuru ve yaş öğütme gerçekleştirilebilmektedir. Özellikle kuru sistemlerde metal kirlenmesini önleyecek makineler tasarlanmıştır. Çeşitli seramik ve polimerik malzemeler makinenin iç parçalarının kaplanması kullanılmıştır.

3.5.2.2 Atritör değirmen çeşitleri

Günümüzde yığın, sirkülasyon ve sürekli olmak üzere farklı çalışma prensiplerinde atritör değirmenler kullanılmaktadır (Küçüker, 2009)

Yığın atritörler

Yığın (batch) atritörlerin kullanımı son derece basittir. Bir ön karıştırmaya gerek yoktur. Malzeme doğrudan ceketli öğütme tankına beslenebilir (Şekil 3.16). Kesikli atritörlerde öğütme döngüsünün her anında öğütülen malzemenin kontrol edilmesi mümkündür. Bu, üretici için büyük skalada önemli bir avantajdır. Ayrıca yeni düzenlemeler ve yeni formülasyon eklemeleri makineyi durdurmadan yapılabilir. Değirmenler özel olarak tasarlanmış yüksek torklu çift hızlı elektrik motorları kullanılmıştır. Yüksek devirli motorlar nedeniyle değirmeni sabitlemek için ayrı ekipmanlara gerek yoktur. Düşük hız doldurma ve boşaltmalar , yüksek hızlar ise öğütme için kullanılır. Öğütme işlemi tamamlanmış malzemeyi boşaltmak için çeşitli uygun pompalar kullanılabilir. Pompa seçimi yüklenen malzemenin tane boyutuna ve öğütülmüş malzemenin partikül boyutuna bağlı olarak yapılmaktadır.



Şekil 3.16. Yığın Atritör Değirmen (Szegvari ve Yang, 1999)

Bu tür değirmenler mantolanmış kanallı tank ve içine doldurulmuş öğütücü bilyaları içerir. Sıcak, soğuk su ve hatta düşük basınçlı buhar özel

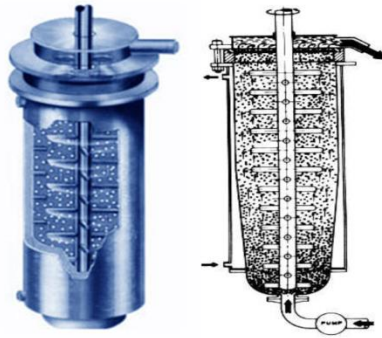
tasarlanmış kanallardan geçirilerek ısı kontrolü sağlanır. Sıcaklık kontrolü ceketli tankların kullanımına bağlı olarak sağlanır. Öğütülecek malzeme doğrudan yüklenebilir ve beslenen malzeme boyutu maksimum 10 mm'ye kadar çıkabilmektedir. Gerekirse öğütme sürecine müdahale edilerek, malzeme ilavesi yapılabilir. Yığın atritörlerde devri daimi sağlamak için bir pompa bulunur ve bu pompa aynı zamanda boşaltma işleminde de kullanılmaktadır.

Avantajları:

- Bilyalı değirmenlerden 10 kat daha fazla hız
- Kullanım kolaylığı
- Enerji tasarrufu
- Ön karıştırmaya ihtiyaç duymaz
- Minimum seviyede bakım
- Sağlamlık (Küçüker 2009; Anonim, 1984; Da Silva ve ark. 2001; Santaş 1996; Jones 1960; Rose and Sauivan 1958; Robert 2000; Robert 2005).

Sürekli atritörler

Sürekli atritörler büyük miktarlardaki malzemelerin sürekli üretimi için en uygun ekipmanlardır. Sürekli atritör dar, uzun, ceketli bir tanka sahiptir. Sürekli atritörler seriler halinde kurulabilir. Fakat bu atritörlerde kullanılacak besleme iyi karışmış, bir örnek ve homojen bir yapıya sahip olmalıdır. Bu yüzden ön karıştırma gerektirir. Çamur öğütücü haznenin tabanından sisteme pompalanır (Şekil 3.17) öğütücü haznede boyutu indirgenir ve haznenin üzerinden boşaltılır.



Şekil 3.17. Sürekli Atritör Değirmen (Szegvari ve Yang, 1999)

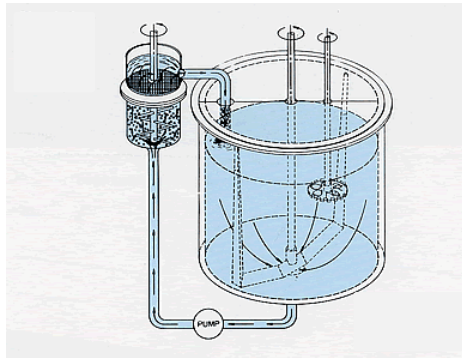
Belirli oranda bir tane boyutu elde edebilmek için gerekli olan öğütme süresi pompa hızı ile kontrol edilmektedir. Bu tür değirmenler büyük miktarlardaki malzemelerin durmadan sürekli öğütülmesi amacıyla kullanılırlar. Bu tip değirmenlerde kullanılacak olan malzemenin çok iyi karışmış olması gerekmektedir. Uzun, ince mantolanmış kanaldan oluşur ve çok iyi karışmış çamur alttan sisteme beslenerek, öğütülen çamur üst kısımdan alınır. Öğütülmüş malzemenin inceliği çamurun atritör içinde kalma süresine bağlıdır. Öğütme süresi pompa hızı ile kontrol edilmektedir.

Avantajları:

- Sürekli yüksek kapasiteli üretim
- Hızlı öğütme
- Mükemmel sıcaklık kontrolü
- Basit ve emniyetli kullanım
- Düşük bakım maliyeti
- Düşük enerji tüketimi (Küçüker 2009; Anonim, 1984; Da Silva ve ark. 2001; Santaş 1996; Jones 1960; Rose and Sauivan 1958; Robert 2000; Robert 2005).

Sirkülasyon atritörler

Sirkülasyonlu atritörler değirmenler son 3-4 yılda geliştirilen yeni sistemlerdir. Bir atritör ve bir tanktan oluşur. Tank boyutu normal bir atritörün 10 katı büyüklüğündedir (Şekil 3.18). Çalışma prensibi sürekliye benzer fakat yüksek sirküle hızı elde edebilmek için daha fazla enerji kullanılır.



Şekil 3.18. Sirkülasyonlu atritör değirmen (Szegvari ve Yang, 1999)

Atritör bilya ile doldurulur ve içinde sürekli değirmenlerde olduğu gibi bilyaların geçmesini engelleyen ama çamurun geçmesine mücadele eden bir ızgara bulunur. Bu tür sistemlerin gereksinimi yüksek pompa hızıdır. Yüksek hızda pompalanan çamur atritör değirmen içine alınır ve bilyalar küçük olan partiküllerin çabuk bir şekilde geçmesini, büyük olanların ise ızgaralardan geçerek, daha küçük boyutlara indirgenmesini sağlar.

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.

Bir çok endüstri tek seferde çok miktarda malzemeyi öğütmek için sirküle sistemleri kullanmaktadır. Ayrıca sirküle sistemler diğerlerine göre daha iyi bir sıcaklık kontrol sistemine sahiptir. Bu yüzden sıcaklığa duyarlı örneğin; polymer, termokromik pigmentler gibi malzemelerin işlenmesinde sıkça kullanılmaktadır.

Avantajları:

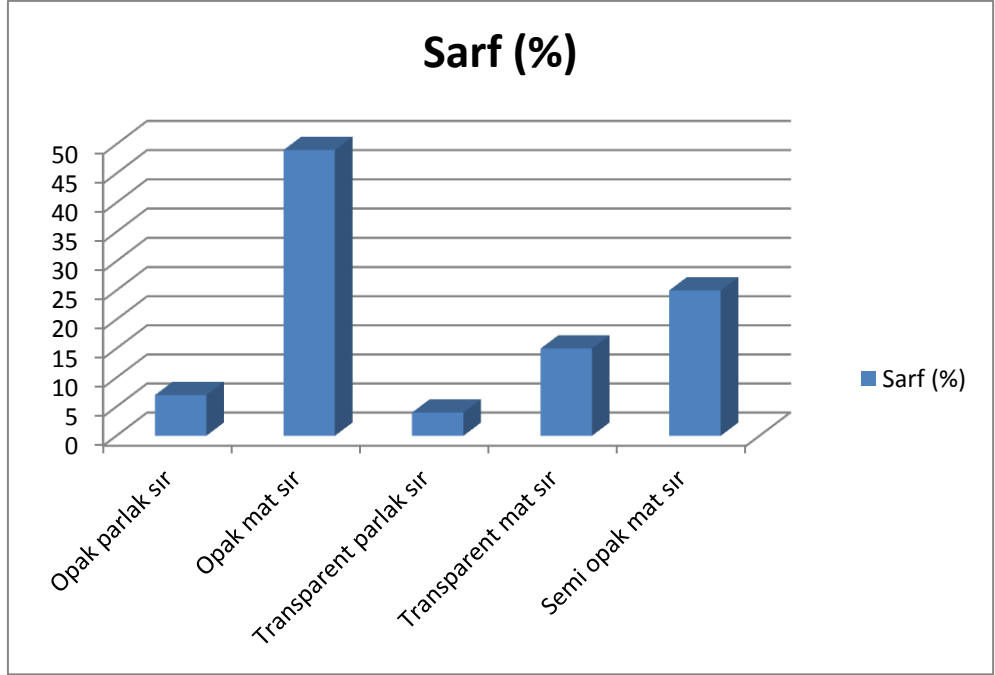
- Dar boyut dağılımlı hızlı öğütme
- Kesiksiz, büyük hacimli üretim
- Mükemmel sıcaklık kontrolü
- Basit ve emniyetli kullanım
- Düşük bakım maliyeti
- Düşük enerji tüketimi (Küçüker 2009; Anonim, 1984; Da Silva ve ark. 2001; Santaş 1996; Jones 1960; Rose and Sauivan 1958; Robert 2000; Robert, 2005).

4.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Başlangıç Sır Reçetesinin Belirlenmesi

Üretimde kullanılan sır çeşitliliğine bakıldığında yer karosu (YK) opak mat sıranın en fazla tüketilen sır olduğu tespit edilmiştir. Bu sır hem çalışmalardan elde edilecek sonuçların işletmeye uyarlanması açısından hem de elde edilen sonuçların sıranın yapısındaki kristal fazların öğütme ile değişiminin en rahat gözlemlenebileceği kompozisyon olduğundan dolayı tercih edilmiştir. Öğütme sonucunda elde edilecek olan sıranın kristal yapısı, sinterleme sıcaklıkları, kimyasallara dayanımı, colormetrik renk sonuçları değişmediği takdirde işletmede rahatlıkla kullanılabileceğinden dolayı özellikle opak mat sır tercih edilmiştir. Bu sır; sır hazırlama departmanında en çok üretilen sırdır ve elde edilecek olan olası öğütme süresindeki düşüş maliyetlere olumlu yansıtacağından dolayı çalışmalara bu sır ile devam etme kararı verilmiştir.

VitrA Karo’da yer karosu, duvar karosu ve porselen olmak üzere 3 ayrı cinsten karo üretimi yapılmaktadır. Kullanılan sırların alt kırınımına bakıldığında opak mat sır, transparent mat sır, semi opak mat sır, opak parlak sır ve transparent parlak sır olduğu görülmektedir. Kullanım analizlerine göre en yüksek miktarda hazırlanan ve kullanılan sıranın yer karosu opak mat sır olduğu ; öğütme süresinin de 10 saatin üzerinde olması nedeni ile hem laboratuvar hem de endüstriyel anlamda bu sıranın çalışmalarda kullanılması; elde edilecek katma değer yaratılmasına kolaylıkla imkan verecektir. Bu amaçla ilk önce opak mat sıranın özellikleri incelenmiş; sonrasında da laboratuvar tipi atritör değirmende bilya-sır oranları değiştirilerek atritör değirmenlerin kullanılabilirliği incelenmiştir. Son olarak da elde edilen başarılı laboratuvar sonuçlarından yola çıkarak endüstriyel tip atritör değirmen ile uyumlu bir şekilde çalışacak yeni sistemin denemeleri gerçekleştirilmiştir. YK üretimlerinde kullanılan sırların tüketim analizleri Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Denemelerde kullanılan sır kompozisyonunun reçetesi Çizelge 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. YK üretimlerinde sarfedilen sırların dağılımı

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan YK Opak Mat sır kompozisyonu

Hammaddeler	Ağırlıkça %
Frit A	15
Frit B	15
Frit C	10
Kuvars	8
Dolomit	12
Zirkon	9
Na-Feldspat	10
Korund 220	3
Aluminyum Oksit	5
Çinko Oksit	2
Kaolen	6
Kil	5

Çalışmalarda kullanılan sır kompozisyonu içerisinde birbirinden farklı 11 malzeme kullanılarak YK opak mat sır elde edilmektedir. İlgili kompozisyonda yer alan hammaddelerin analizleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

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	ZnO	A.Z.*
Frit A	70.67	9.63	-	-	10.38	1.06	7.44	-	-	-
Frit B	74.29	6.52	-	-	3.32	0.24	4.78	2.62	-	-
Frit C	54.19	15.72	-	-	10.29	2.20	4.77	6.15	-	-
Kuvars	98.8	0.82	0.19	-	-	-	-	-	-	0.19
Dolomit	0.27	-	0.2	-	37.20	17.82	-	-	-	44.52
Na-Feldspat	70.14	18.65	0.06	0.03	0.52	-	10.3	0.21	-	0.18
Korund	1.12	98.61	0.18	-	-	-	-	-	-	0.08
Aluminyum Oksit	0.22	98.39	0.18	-	-	-	0.30	-	-	0.92
Çinko Oksit	0.49	-	0.21	-	-	-	-	-	90.06	0.25
Kaolen	47.17	37.28	1.06	0.16	-	0.26	0.24	1.14	-	12.7
Kil	47.37	14.05	0.63	0.86	9.85	7.07	0.41	1.92	-	17.84
Zirkon	34	-	-	-	-	-	-	-	ZrO₂ 63	-

* A.Z.: Ateş zayıatı

4.2. Süreksiz Bilyalı Değirmen ve Atritör Değirmeni ile Sır Üretimi



Şekil 4.2. Sır Hazırlama Süreci İş Akışı

Geleneksel sır hazırlama sürecinde ilk aşama, sır kompozisyonu doğrultusunda ilgili hammaddelerin tartılarak şarjların hazırlanma işlemidir. Hazırlanan karışım değirmene alınarak su ve elektrolit ilaveleri yapılır. Öğütülecek olan sır kompozisyonunun cinsine göre daha önceden belirlenen standart öğütme süreleri tablosuna göre değirmen ayarlanarak; karışım öğütme işlemine tabi tutulur. Belirli sürelerde elek bakiyesi ve viskozite kontrolü için numune alınarak öğütme performansını olumsuz etkileyecek herhangi bir durumun olması halinde su ve elektrolit katkısı ile viskoziteye müdahale edilir. 6 saatin sonunda kaba öğütmesi yapılmış olan sır (12.7 µm) karıştırıcılı stok tankına alınır. Stok tankından servis tankına alınarak Atritör değirmene ince öğütme işlemi için beslenir. Ön öğütmesi tamamlanmış sıranın atritör değirmene alt kısımdan beslenmesiyle birlikte öğütücü haznenin içinde bulunan karıştırıcı yardımı ile dönme hareketi gerçekleşir ve sır ile öğütücü ortam karışmaya başlar. Değirmen içerisindeki öğütücü ortamın yarattığı çarpışma etkisi artar ve daha etkili öğütmenin gerçekleşmesini sağlar.

Öğütmesi gerçekleştirilen sır atritör değirmenin öğütme haznesinin üst kısmından alümina bilyaların geçemeyeceği aralığa sahip elek kullanılarak değirmenden boşaltılmaktadır. Kullanılan atritör değirmen sürekli olduğu için besleme ve boşaltma işlemi devamlı bir şekilde gerçekleşmektedir.

Yapılan tüm çalışmaların gerçekleştirilmesi için MTD 12000 (10660 lt) değirmende 6 şarj hazırlanmış (6600 kg x6 adet) ve elde edilen sırlar atritör Değirmene beslenerek öğütme süreleri ile atritörlü öğütme sisteminin sır yapısı üzerine etkileri gözlenmiştir.

Laboratuvar çaplı ve Endüstriyel denemeler Vitra Karo üretim tesislerinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan tüm hammadde, ekipman Vitra Karo Seramik San. ve Tic. A.Ş imkanlarından yararlanılarak temin edilmiştir. Çalışmaların ilk kısmını oluşturan laboratuvar tipi atritör değirmeni Seramik Araştırma Merkezinde bulunan yerli imalat değirmen temin edilerek ilk çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Denemelerin ikinci kısmını oluşturan atritör değirmen ise Seramik Araştırma Merkezi desteği ile Eirich marka MaxxMill MM3 tipi atritör değirmen Almanya’da yer alan Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG firmasından ücretsiz olarak getirtirilmiş ve çalışmalarda kullanılmıştır. Çalışma süresince elde edilen numunelerin analizleri Vitra Karo laboratuvarlarında ve firma bünyesinde gerçekleştirilemeyen test ve analizler Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü ve Seramik Araştırma Merkezi A. Ş. bünyesine ait laboratuvar şartlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3. Laboratuvar Tipi Atritör Değirmeni



Şekil 4.4. Maxmill MM3 Atritör Değirmen



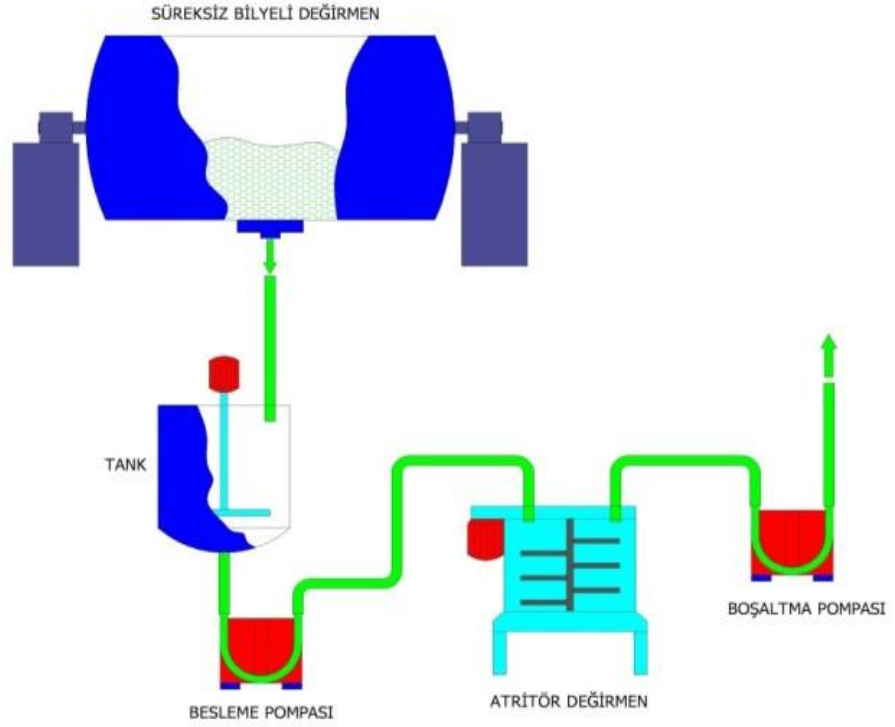
Şekil 4.5. Alumina Bilyalı Süreksiz Değirmen

Çalışmaların ilk bölümünde alümina bilyalı süreksiz değirmen + sürekli atritör değirmen ile laboratuvar ortamında uygun çalışma koşullarının belirlenmesi ve belirlenen koşulların sırn öğütme süresine, termal özelliklerine, kromatik koordinatlarına etkisi araştırılmıştır.

Çıkan sonuçlardan yola çıkarak atritör değirmenin öğütme üzerine olumlu katkılarından dolayı çalışmalar endüstriyel ortama taşınarak aynı şekilde alümina bilyalı süreksiz değirmen + sürekli atritör değirmen kombinasyonu ile gerçekleştirilecek olan kombine öğütme için çalışma mekanizmaları ve etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Tüm bu çalışmalarda öğütme süresi, öğütme performansı, çalışma koşullarının sıra ve öğütmeye etkisi; elektrik tasarrufu, kapasite artırımı gibi birçok parametre göz önünde bulundurularak ilgili tüm analizler ve incelemeler yapılmıştır.

Kombine öğütme sistemi ve geleneksel süreksiz bilyalı değirmen ile hazırlanan sırlara ait test ve analiz sonuçları birbiri arasında karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Hem Laboratuvar ölçeğinde hem de endüstriyel anlamda yapılan çalışmalarda kullanılan yer karosu opak mat sır ilk olarak standart öğütme şartlarında MTD12000 ticari kodlu; 10660 lt hacminde ve 50.8 mm kalınlığında içi alümina kaplı bilyalı süreksiz değirmenlerde hazırlanmış ve bu sır standart sır olarak tüm analiz ve karşılaştırmalarda kullanılmak üzere stoklanmıştır. Sonrasında ise atritör değirmende kullanılacak olan sır hazırlanarak stoklanmıştır. Alümina bilyalı süreksiz değirmende kaba öğütmenin bittiği süre tespit edilerek ki bu değer 6 saattir; 6 saat sonunda süreksiz değirmenden sır boşaltılarak denemelerde kullanılmak üzere stoklanmıştır. Yarı mamul sır girdileri bu şekilde hazırlandıktan sonra süreksiz bilyalı + atritör değirmeni kombinasyonu ile gerçekleştirilecek denemelere geçilmiştir. Sacmi marka süreksiz bilyalı değirmende 6 saat öğütülen sır daha sonra Laboratuvar tipi batch/ Eirich marka Maxmill MM3 tipi sürekli dikey atritör değirmene transfer edilerek, öğütme üzerine etkisi bulunan tüm parametreler örneğin: karıştırıcı hızı, besleme hızı, taş miktarı, sır miktarı vb. tek tek test edilerek elde edilen sonuçlar irdelenmiştir.



Şekil 4.6. Süreksiz Bilyalı Değirmen + Atritör Değirmen Kombine Öğütme Sistemi

Endüstriyel denemelerde kullanılan Maxmill MM3 atritör değirmenin teknik özellikleri Çizelge 4.3'te verilmiştir. Bu değirmenlerde iki farklı öğütücü ortam/bilya boyutu kullanılmıştır. 4-5 mm ve 5-7 mm çapında alümina bilya ile öğütme gerçekleştirilmiştir. Öğütücü ortamın yani bilyaların miktarı 330 kg olup, bilyalar atritör değirmene öğütme haznesinin yaklaşık % 80'nini kaplayacak şekilde doldurulmuştur. Sırın atritör değirmende nihai kalma ve öğünme süresi pompaların besleme ve boşaltma hız ayarları ile sağlanmaktadır.

Laboratuvar tipi yerli imalat batch atritör değirmende ise 6 mm çapında alumina bilya kullanılmıştır. Bu değirmenin teknik özellikleri Çizelge 4.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Eirich marka MaxxMill MM3 atritör değirmenin teknik özellikleri (Expert Makine)

Tank Hacmi	190 lt
Karıştırıcı Kol Gücü	37 kW
Karıştırıcı Kol Sayısı	1
Maksimum Güç	50 kW
Bilya Miktarı	330 kg
Tank Gücü	7,5 kW

Çizelge 4.4. Laboratuvar batch tipi atritör değirmenin teknik özellikleri

Tank Hacmi	15 lt
Karıştırıcı Kol Gücü	1.5 kW
Karıştırıcı Kol Sayısı	1
Bilya Miktarı	10 kg

Maxmill MM3 çalışmalarında öğütme koşullarının ve makine çalışma kriterlerinin tespitinde kullanılan tablolar Çizelge 4.5 - 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Öğütücü Hazne Hız Ayarı (Expert Makine)

Öğütme Haznesi Hız Ayarı		
% Ayar	Rpm-hazne 1/dakika	Hız m/saniye
10 %	3.5	0.12
15 %	5.25	0.17
20 %	7.00	0.23
25 %	8.75	0.29

Çizelge 4.5. (Devam) Öğütücü Hazne Hız Ayarı (Expert Makine)

30 %	10.50	0.35
35 %	12.25	0.41
40 %	14.00	0.46
45 %	15.75	0.52
50 %	17.50	0.58
55 %	19.25	0.64

Çizelge 4.6. Karıştırıcı Hız Ayarı (Expert Makine)

Karıştırıcı Hız Ayarı		
% Ayar	Rpm-karıştırıcı 1/dakika	Hız m/saniye
45 %	265	4.57
50 %	294	5.08
55 %	323	5.59
60 %	353	6.10
65 %	382	6.60
70 %	412	7.11
75 %	441	7.62
80 %	470	8.13
85%	500	8.64
90 %	529	9.14

Çizelge 4.7. Besleme Pompası Ayarı (Expert Makine)

Besleme Pompası Ayarı	
Hız Hz	Akış Hızı l/saat
5.0	300
10.0	600
15.0	900
20.0	1200

Çizelge 4.7. (Devam) Besleme Pompası Ayarı (Expert Makine)

25.0	1500
30.0	1800
35.0	2100
40.0	2400
45.0	2700

4.3. Sır Uygulama Süreci

Atritör değirmeninin öğütme performansına etki eden parametrelerin değiştirilmesi ile öğütülen sırların litre ağırlığı, akma zamanı, 45 µm üzeri % elek bakiye ve tane boyut dağılımları ölçülmüştür. İstenen çalışma şartlarını sağladığı tespit edilen sırlar 20x20 YK bisküvi üzerine dikdörtgen şekilli sırn karo üzerine uygulanmasını sağlayan çekme cihazı ile 1850 g/l'de 40 g çekilerek; YK fırınlarında 30 dakika ve 1190°C'lik fırın rejiminde pişirilmiştir.



Şekil 4.7. Sır Uygulama Süreci İş Akışı

4.3.1. Litre ağırlığı ölçümü

Sırların litre ağırlığı darası 200 g olan 100 cm³'lük metal piknometre kullanılarak ölçülmüştür. Kuru ve temiz olan piknometre içerisine tam dolu olacak şekilde sır doldurulur ve piknometrenin delikli kapağı kapatılır. Kapakta bulunan delikten taşan sır temizlendikten sonra piknometre tartılır. Tartım

sonucundan piknometrenin darası çıkarılır ve kalan sonuç g/l cinsinden ifade edilmek üzere 10 ile çarpılır.

4.3.2. Akma zamanı ölçümü

Hazırlanan sırların viskozite başka bir deyimle akma zamanı ölçümü ; 4 mm çaplı deliğe sahip fort-cup kullanılarak yapılmıştır. Deligi kapalı tutulan fort-cup içerisine iyice karıştırılmış sır doldurulur. Fort-cup'ın deliği açıldığında eş zamanlı olarak süreölçer çalıştırılır. Kap içerisindeki tüm sır boşalır boşalmaz süreölçer durdurulur. Kronometreden okunan değer sırn saniye cinsinden akma zamanını yani günlük kullanım dili ile viskozite değerini verir.

4.3.4. Elek bakiye ölçümü

100 g sır 45 µm'lik titreşimli elek üzerine dökülür, elek üzerindeki sır su ile iyice yıkanır. Elek üzerindeki malzeme pipet yardımı ile alüminyum folyo üzerine alınır ve etüvde kurutulur. Kurutulan malzeme tartılır ve elde edilen değer 10 ile çarpılarak g/l cinsinden elek bakiye değeri bulunur.

4.4. Kullanılan Analiz Yöntemleri

4.4.1. Tane boyut ve dağılımı ölçümü

Hazırlanan sırların tane boyut ve dağılımları Malvern Mastersizer 2000 G marka cihazında lazer difraksiyon yöntemiyle ölçülmüştür. Lazer difraksiyon yöntemiyle tane boyut ve dağılımı ölçülen sırların d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri belirlenmiştir. Burada, d(0.1); sır içerisindeki partiküllerin hacimce % 10'unun küçük olduğu boyut değerini, d(0.5); sır içerisindeki partiküllerin hacimce % 50'sinin küçük olduğu boyut değerini ve d(0.9); sır içerisindeki partiküllerin % 90'ının küçük olduğu boyut değeri temsil etmektedir.

4.4.2. Diferansiyel ısı analiz (DTA)

Sırların kristalleşme kapasiteleri, cam geçiş (T_g), kristalizasyon ve ergime sıcaklıkları DTA analizi ile tespit edilmiştir. 45 µm altına öğütülen sırların ısı analiz için Netzsch STA 409 PC marka DTA cihazı kullanılmıştır. Numuneler 10 °C/dak ısıtma hızı ile 1300°C'ye çıkarılarak analiz edilmiştir.

4.4.3. Erime davranışı analizi

Isı mikroskobu için 45 µm altı sır tozundan 2 mm çapında 3 mm yüksekliğinde silindirik numuneler hazırlanmıştır. 50°C/dak ile 700 °C'ye ve 10 °C/dak ile 1300°C'ye çıkılarak numunelerin sinterlenme, yumuşama, küre, yarı küre ve erime sıcaklıkları aşağıda açıklanan prosedüre göre belirlenmiştir.

Sinterleme sıcaklığı: Sinterleme fazında örneğin boyutu azalır, ancak gerçek şeklinde değişme olmaz. Sinterleme prosesinin nedeni granüllerin camsı faz oluşturmaya başlayan yüzey gerilimidir. Granüller erirken bir taraftan da yüzey geriliminin etkisi ile birbirlerine yaklaşırlar. Sinterleme aşaması numune maksimum yoğunluğa ulaştığında sona erer, sistem belirgin bir akışkan camsı faza sahip olana kadar örneğin boyutunun değişmediği bir sıcaklık aralığı vardır. Sinterleme sıcaklığının değeri numunenin belirli oranda (genelde %5) boyut değiştirdiği nokta olarak belirlenir. Sinterleme yükseklikteki azalma ve toplam şeklin çekmesi düşünülerek hesaplanır (Anonim 2004).

Yumuşama sıcaklığı: Yumuşama noktası sıvı fazın numune yüzeyinde görüldüğü noktadır. Bu noktadan itibaren sıvı fazın yüzey geriliminden dolayı numunenin şekli belirgin bir şekilde değişir. Bu noktayı belirlemek için köşelerin yuvarlaklığı ve örneğin üst kısımlarının duvarları göz önünde bulundurulur (Anonim 2004).

Küre sıcaklığı: Küre sıcaklığında numune tamamen sıvı fazdan oluşur ve numunenin şekli yüzey gerilimi tarafından kontrol edilir. Yüzey gerilimi yüzeyi küresel hale getirmeye çalışırken, sıvı fazın yoğunluğuna bağlı olarak oluşan hidrostatik basınç şekli düzleştirmeye çalışır, bu nedenle numune çok küçük olmalıdır, çünkü büyük numuneler küre şeklini oluşturamazlar. Yüksek yoğunluğa ve düşük yüzey gerilimine sahip camlar asla küre noktasına ulaşamazlar. Bütün numuneler teorik küre ile karşılaştırılırlar (Anonim 2004).

Yarı küre sıcaklığı: Numunenin yüksekliği genişliğin yarısı olduğu durumdur. Eğer cam normal davranırsa yarı küre sıcaklığında temas açısı 90° olur. Ancak genelde bu sıcaklıkta temas açısı 90°'den yüksek olur ve bazı durumlarda numunenin şekli çan şekli gibi olur. Bu anormallik örnek içerisinde kristallenme ya da cam-cam faz ayrışımı gibi homojen olmayan bir faz oluşumunu gösterir (Anonim 2004).

Erime sıcaklığı: Numune ilk yüksekliğinin üçte birinin altına düştüğündeki noktadır (Anonim 2004).

4.4.4. Isıl genleşme katsayısı analizi

Elde edilen sırların, termal genleşme katsayılarını belirlemek ve dolayısıyla kullanılacakları bünye ile uyumunu kontrol etmek için dilatometre cihazı (Netzsch DIN 402 PC) ile ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Dilatometre analizi için sulu olarak öğütülen sırlar, alçı kalıplarda kurutularak karo çevrimine uygun olarak sinterlenmişlerdir. Sinterlenen kütleden uygun boyutlarda (yaklaşık 25 mm) dilatometre çubuğu hazırlanarak ölçüm yönüne paralel olan numune tutucuya yerleştirilmiştir. Elde edilen sır numunelerinin dilatometre analizi 10°C/dk ısıtma hızı ile 600°C'ye çıkılarak yapılmıştır.

4.4.5. Renk ve parlaklık ölçümü

Hazırlanan sırlar yer karosu bünyesine uygulanıp hızlı pişirildikten sonra renk ve parlaklık gibi estetik özellikleri değerlendirilmiştir. Kromatik koordinatlar L* (beyazlık), a* (kırmızı-yeşil), b*(sarı-mavi) renk değerleri X-rite SP 62 model renk ölçüm cihazı ile, 60°'deki parlaklık değerleri Konica Minolta Multi-Gloss 268Plus model parlaklık ölçüm cihazı ile belirlenmiştir.

4.4.6. Faz analizi

Toz haline getirilen (45µm altı) sırlara ve yer karosu yüzeyine uygulanarak endüstriyel şartlarda sinterlenmiş sır yüzeylerinde mevcut ve pişirim sonrası oluşan oluşan fazları belirlemek üzere (cam-seramik ürün) XRD (Rigaku Rint 2000) tekniği kullanılmıştır. Analizler Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 30 mA akım uygulanarak elde edilen Cu_{Kα} ışınımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler 2θ, 10°'den 70°'ye 2°/dakika tarama hızıyla incelenmiştir.

4.4.7. Mikroyapı analizi ve elementel analiz

Numunelerin pişirim işleminden sonra ayrıca kalıntı fazlar (zirkon, kuvars gibi) bu süreçle ortaya çıkmış kristallerin morfolojisi ve kristal miktarlarının gözlemlenmesi enerji dispersif x-ışını (EDX) bağlantılı Zeiss EVO 50 EP ve Zeiss SUPRA 50 VP taramalı elektron mikroskoplarıyla 20 kV'da sağlanmıştır. Sırların mikro yapısal incelemeleri parlatma işlemi uygulamaksızın doğrudan sırların üst yüzeyinden ve parlatılmış kesitlerinden yapılmıştır. Parlatma işlemi Struers marka TegraPoll-25 bir model otomatik numune parlatma cihazında gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı çalışmalarında atom ağırlığına bağlı olarak faz ayrışımını sağlayan geri yansıyan elektronlarla (BEI) görüntü alınmıştır. Ayrıca, oluşan kristallerin kimyasal bileşimini belirlemek için EDX analizi uygulanmıştır.

4.4.8. Standart Testler

Standart testler sırlı duvar karoları için Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından günümüzdeki teknik ve uygulamaya dayanılarak hazırlanmış standartlara göre yapılmıştır (TS EN ISO 10545).

EN ISO 10545-8: Doğrusal ısı genleşmenin belirlenmesi:

Daha önce 4.4.4 'de açıklandığı gibi doğrusal ısı genleşme katsayısı α , eşitlik 4.1 ile Celsius derecesi başına 10^{-6} olarak ($10^{-6} / ^\circ\text{C}$) hesaplanır ve virgülden sonra birinci ondalık olarak belirtilir.

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \times \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (4.1)$$

Burada;

L_0 = Deney numunesinin ortam sıcaklığındaki uzunluğu,

ΔL =Ortam sıcaklığı ile 100°C arasında deney numunesinin uzunluk değişimi,

ΔT = Sıcaklık değişimidir.

EN ISO 10545-13: Kimyasal maddelere dayanıklılığın belirlenmesi:

Bu test kapsamında numuneler deney çözeltilerinin etkisine maruz bırakılarak belirli bir süre sonunda oluşabilecek hasar gözle incelenmiştir.

Sulu Deney Çözeltileri

1. Ev Kimyasalları

Amonyum klorür çözeltisi, 100 g/l.

2. Yüzme Havuzu Tuzları

Sodyum hipoklorit çözeltisi, 20 mg/l, yaklaşık % 13 (m/m) aktif klor içeren teknik saflıkta sodyum hipokloritten hazırlanır.

3. Asit ve Alkaliler

Düşük Konsantrasyonlar (L)

- a) Hidroklorik asit çözeltisi % 3 (v/v), konsantre hidroklorik asitten (1,19 g/ml) hazırlanır.
- b) Sitrik asit çözeltisi, 100 g/l,
- c) Potasyum hidroksit çözeltisi, 30 g/l.

Yüksek Konsantrasyonlar (H)

- a) Hidroklorik asit çözeltisi % 18 (v/v), konsantre hidroklorik asitten (1,19 g/ml) hazırlanır.
- b) Laktik asit çözeltisi, % 5 (v/v),
- c) Potasyum hidroksit çözeltisi, 100 g/l.

Deney numunelerinin hazırlanması aşamasında uygun bir çözücü ile (metanol) yüzey iyice temizlenmiştir.

Deney Çözeltilerinin Uygulanması

Silindirin kenarına 3 mm kalınlığında sızdırmazlık malzemesi muntazam bir tabaka halinde uygulanır. Silindir, sırlı yüzeyin yeni hazırlanmış kısmı üzerine baş aşağı çevrilerek konulmuş ve kenar çevresi sızdırmazlık malzemesi ile kapatılmıştır.

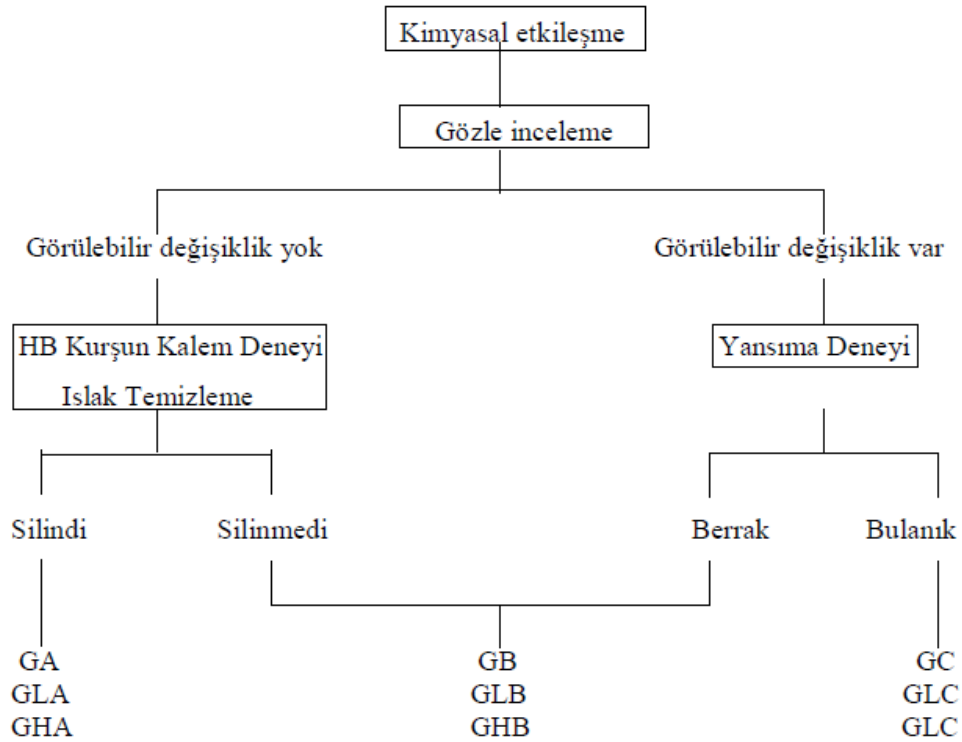
Deney çözeltisi 20 mm yüksekliğe kadar doldurulmuştur. Ev kimyasallarına, yüzme havuzu tuzlarına ve sitrik aside dayanımın belirlenmesi için, deney çözeltisi deney numunesi ile 24 saat temasta bırakılmıştır. Daha sonra silindir

kaldırılmış ve sızdırmazlık maddesi tamamen uzaklaştırılıncaya kadar, uygun bir çözücü ile sırlı yüzey temizlenmiştir.

Hidroklorik asit ve potasyum hidroksite dayanım deneyi için, deney numunesi deney çözeltisi ile 4 gün temas halinde bırakılmıştır. Günde bir defa deney düzeneği hafifçe çalkalanmış ve deney çözeltisi seviyesinin değişmemesi sağlanmıştır. İki gün sonra deney çözeltisi değiştirilmiş ve iki gün daha geçtikten sonra silindir kaldırılarak sızdırmazlık maddesi tamamen uzaklaştırılıncaya kadar, uygun bir çözücü ile sırlı yüzey temizlenmiştir.

Sınıf Tayini

Denenen numuneler değerlendirilmeden önce yüzeyleri tamamen kurulanmış ve kurşun kalem incelemesi yapılmıştır. İşlemi geçen karolar gözle inceleme, kurşun kalem deneyi ve yansıma deneyine tabi tutulmuş ve Şekil 4.8'deki sınıflandırma sistemi uygulanmıştır.

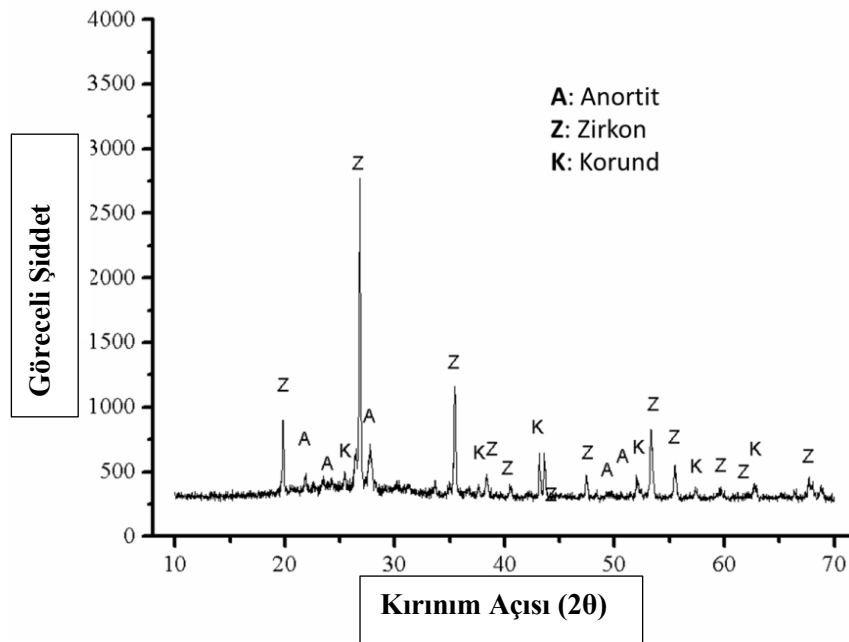


Şekil 4.8. Sırlı karoların kimyasal dayanıklılıklarına göre sınıflandırılması

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Endüstriyel Süreksiz Bilyalı Değirmen ile Üretilmiş Standart Yer Karosu Opak Mat Sırın Özellikleri

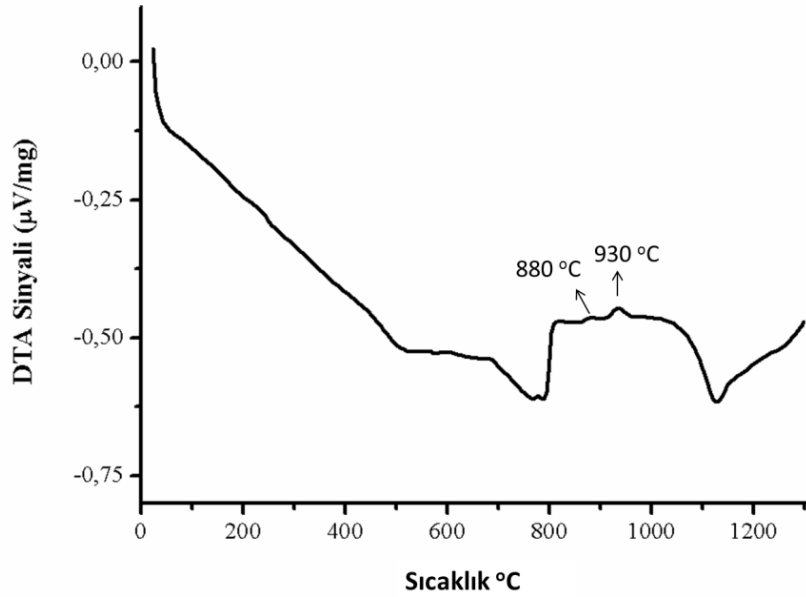
Mevcut endüstriyel şartlarda üretilen yer karosu opak mat sır, yer karosu yüzeyine uygulanarak pişirildikten sonra pişmiş yüzeyden faz analizi incelemesi yapılmıştır. Şekil 5.1’de görülen analiz sonucuna göre opak mat sır içerisinde camsı faza ilave olarak anortit, zirkon ve korund kristalleri bulunmaktadır.



Şekil 5.1. Yer karosu opak mat sırının pişmiş yüzeyinden yapılan XRD analizine ait grafik

Şekil 5.2’de sırın kristalizasyon davranışı görülmektedir. 890°C civarında görülen ekzotermik pikin anortit kristalizasyonuna 950°C civarında görülen ekzotermik pikin ise zirkon kristalizasyonuna ait olduğu düşünülmektedir. Anortit kristal fazı fritten gelen ve sıra ham olarak ilave edilen hammaddelerin (sıra CaO, Al₂O₃ ve SiO₂ kazandıran) camsı faz oluşumu ile camsı faz içerisinde bir araya gelerek kristal oluşturduğu sanılmaktadır. Sıra dışarıdan ilave olarak katılan zirkonların bir kısmının ve fritten gelen zirkonların camsı faz içerisinde eriyerek tekrar kristallendiği düşünülmektedir. Al₂O₃-SiO₂-CaO üçlü faz diyagramında anortit kristalizasyonu için gerekli kompozisyon ve sıcaklık aralığında hazırlanan

cam kompozisyonlarında anortit kristallenmektedir. Fakat sistemde kristalizasyon için gerekli kendiliğinden çekirdeklenme oluşumu zordur. Benzer kompozisyonların fritleştirilerek uygulanması ile anortit esaslı cam seramiklerin daha düşük sıcaklık ve sürelerde oluşması sağlanmaktadır. (Casasola ve ark., 2012)

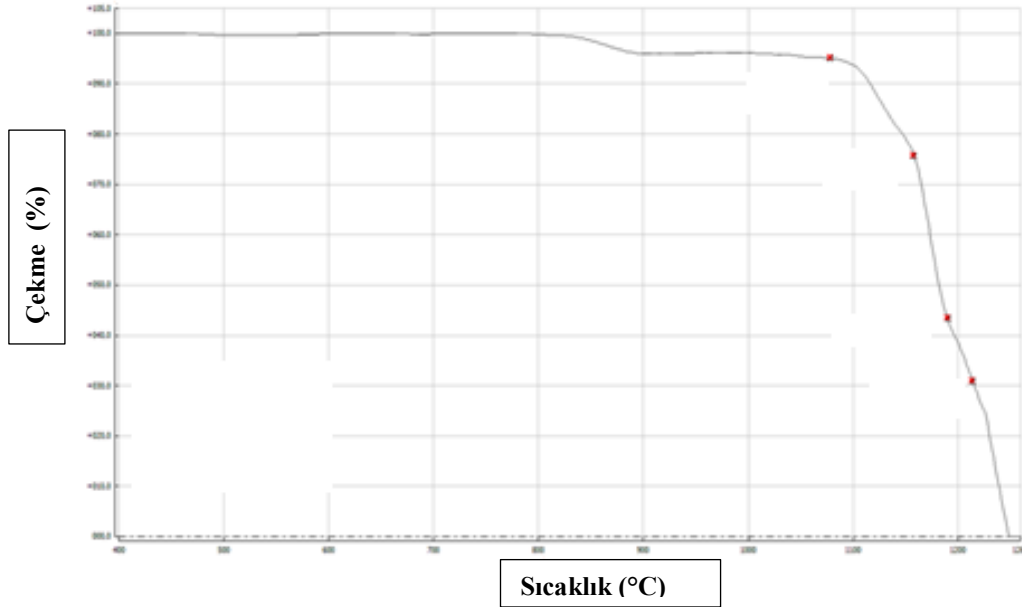


Şekil 5.2. Yer karosu opak mat sırnın toz haline ait DTA eğrisi

Şekil 5.3'te görülen sinterleme eğrisi 5.2'de gösterilen kristalizasyon eğrisi ile tutarlı sonuçlar vermiştir. 830°C'de sırda küçülme başlamış ancak 890°C civarında sistemin küçülmesi durmuştur. Çünkü DTA eğrisinde de görüldüğü gibi bu sıcaklıklarda sistem içerisinde kristal oluşumu başlamıştır. Sistem 1070°C civarında tekrar sinterleme için gerekli viskoziteye ulaşarak küçülmeye devam etmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda, anortit fazı kristalizasyon sıcaklık aralığının kompozisyon, CaO tane boyutu, sinterlenme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak 850-900°C arasında değiştiği belirtilmiştir. (Lo ve ark., 2003)

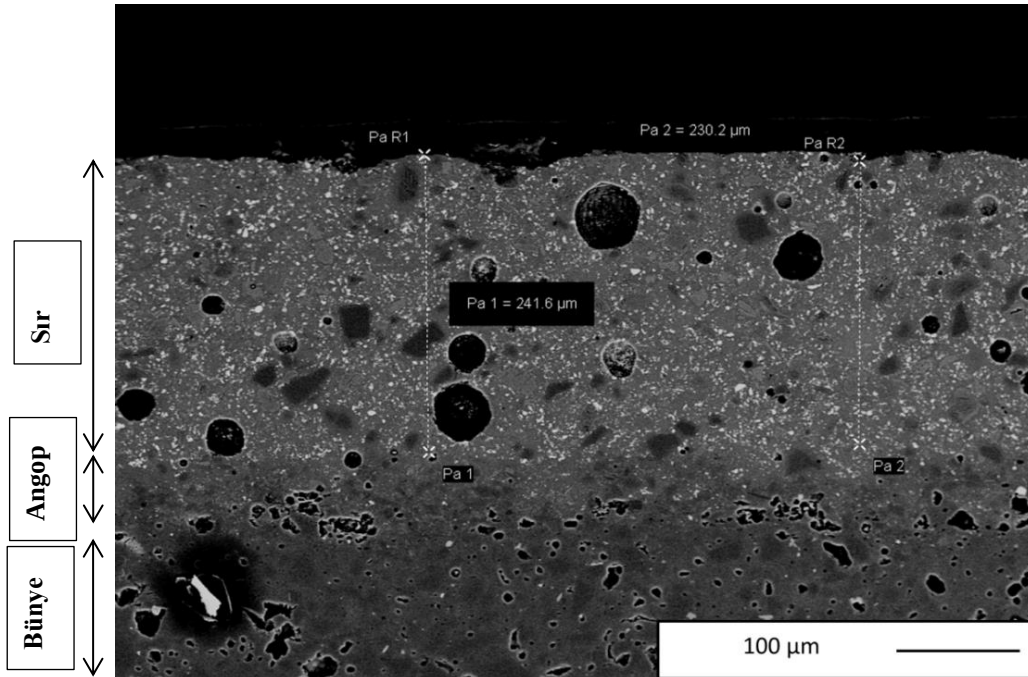
Tez kapsamında yapılan denemelerde standart sinterlenme sıcaklık ve sürelerinde anortit kristalizasyonunun 880°C'de gerçekleştiği yapılan DTA analizlerinde tespit edilmiştir (Şekil 5.2). 780-800°C'lerde görülen pikin kompozisyon içerisindeki dolomitin bozunması; 1000°C'den sonra görülen pikin

ise eriyik oluşumundan dolayı DTA eğrisinde endotermik pik verdiği gözlenmiştir.



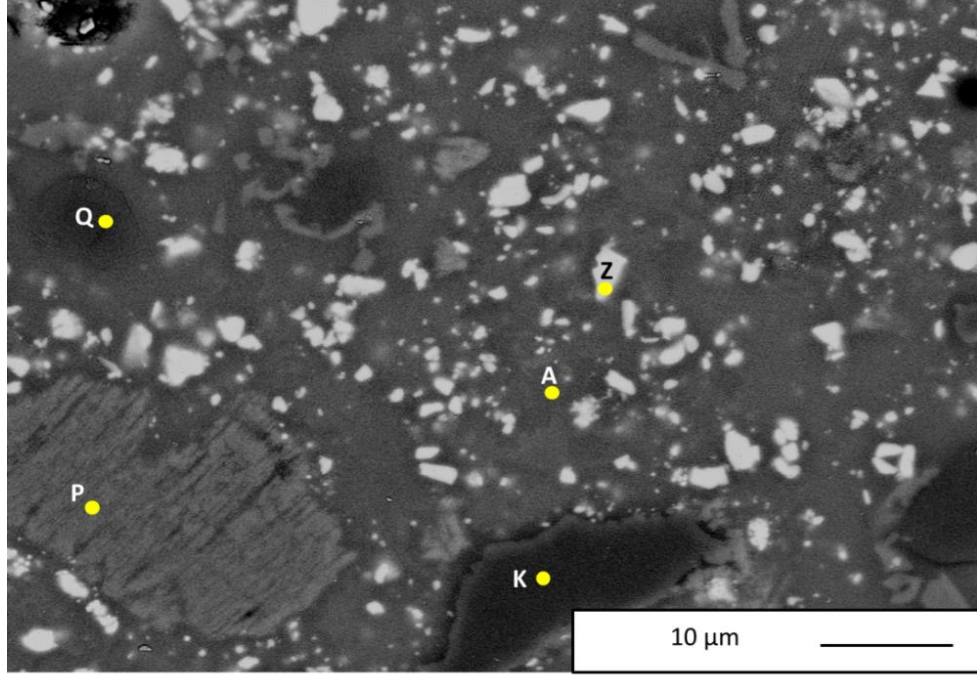
Şekil 5.3. Yer karosu opak mat sınırının sinterleme eğrisi

Yer karosu opak mat sınırının kesitinden alınan SEM görüntüleri Şekil 5.4 ve 5.5’de verilmektedir. Şekil 5.4’te aşağıdan yukarıya doğru yer karosu bünyesi, angop ve sır tabakalar halinde ayırt edilebilmektedir.



Şekil 5.4. Yer karosu bünye, angop ve opak mat sınırının genel mikroyapısı

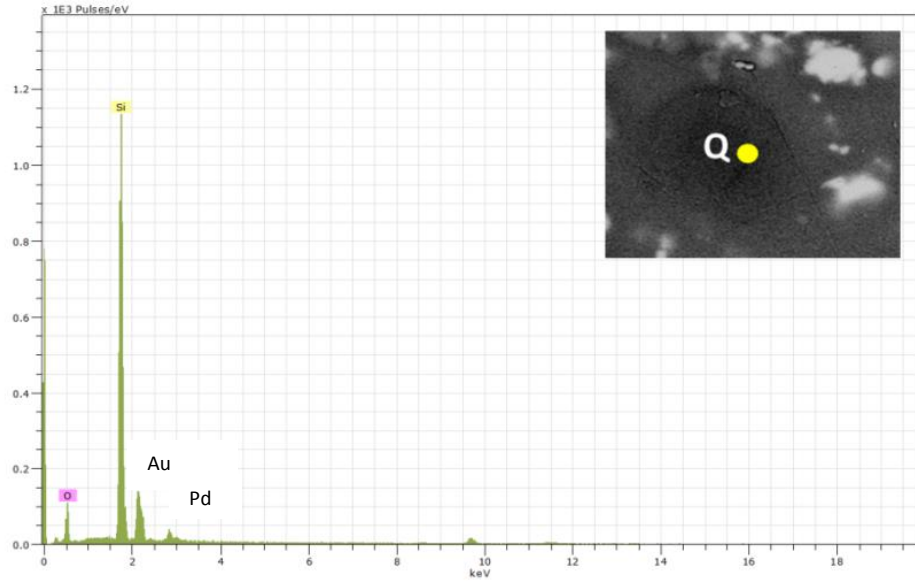
Sır kesiti daha yüksek büyütme altında incelendiğinde ise (Şekil 5.5) camsı faz içerisinde dağılmış kristaller daha net ayırt edilebilmektedir.



Şekil 5.5. Yer karosu opak mat sınırının BE-SEM genel mikroyapısı

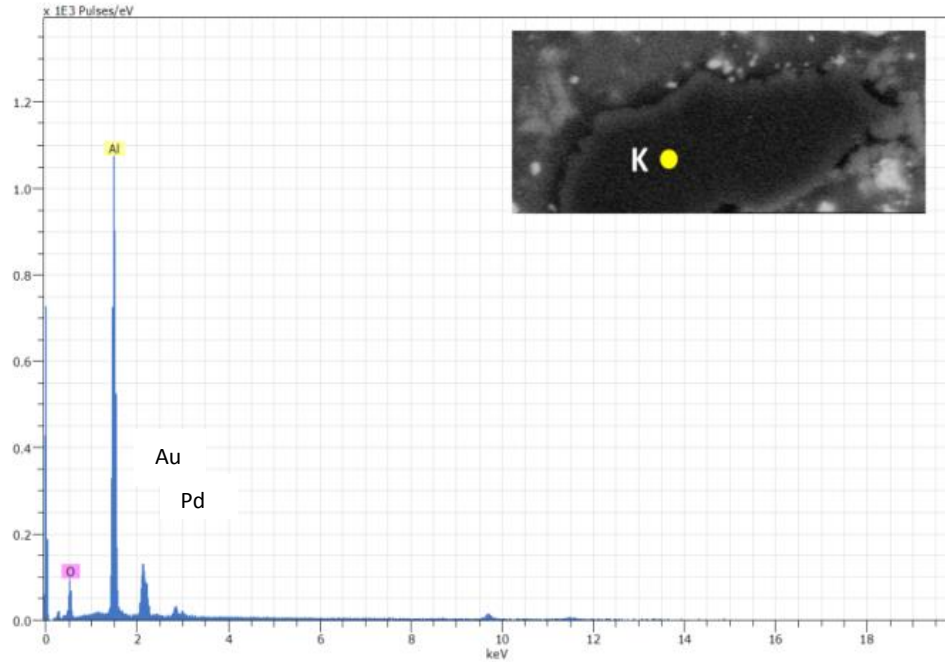
Şekil 5.5’te görülen geri yansıyan elektron görüntüsünde farklı kontrastlara sahip kristal fazlar üzerinde belirtilen noktalardan EDX analizi yapılmıştır. Analiz sonuçları sırası ile aşağıda verilmiştir.

“Q” olarak belirtilen noktadan yapılan EDX analizinde sadece “Si” ve “O” tespit edilmiştir (Şekil 5.6). Sır harmanına katılan fritlere ilave olarak çeşitli hammaddeler ilave edilmektedir. Kuvars hammaddesi de harmana ilave olarak katılmaktadır. Az miktarda ilave edilen kuvarsın sır kesitinde kaldığı, bu nedenle yüzeyden yapılan XRD analizinde tespit edilemediği düşünülmektedir (Şekil 5.5).



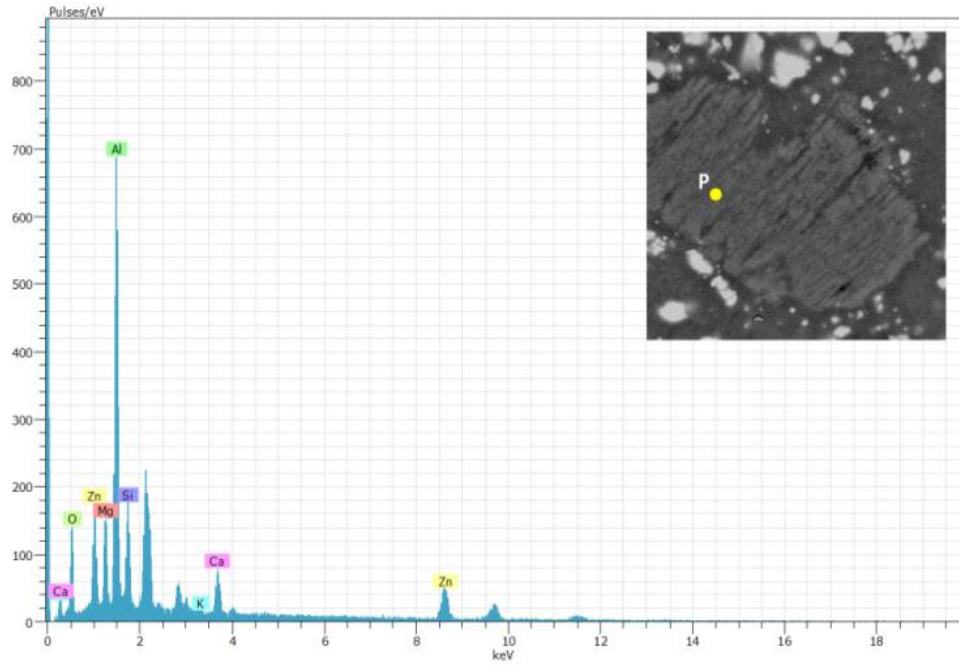
Şekil 5.6. Yer karosu opak mat sırında belirtilen noktadan alınan EDX analizi

Şekil 5.7’de görülen EDX analizinde sadece “Al” ve “O” tespit edilmiştir. Sır mikroyapısı içerisinde “K” olarak belirtilen kristalin sır harmanına katılan korund olduğu görülmüştür. XRD’de tespit edilen faz EDX analizi ile de doğrulanmıştır (Şekil 5.7).

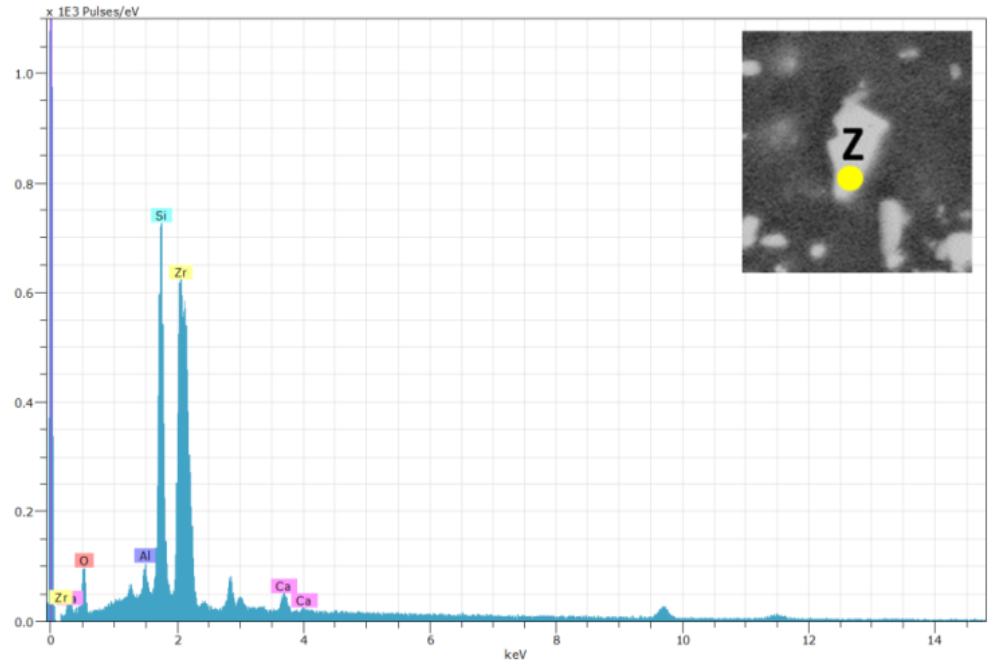


Şekil 5.7. Yer karosu opak mat sırında belirtilen noktadan alınan EDX analizi

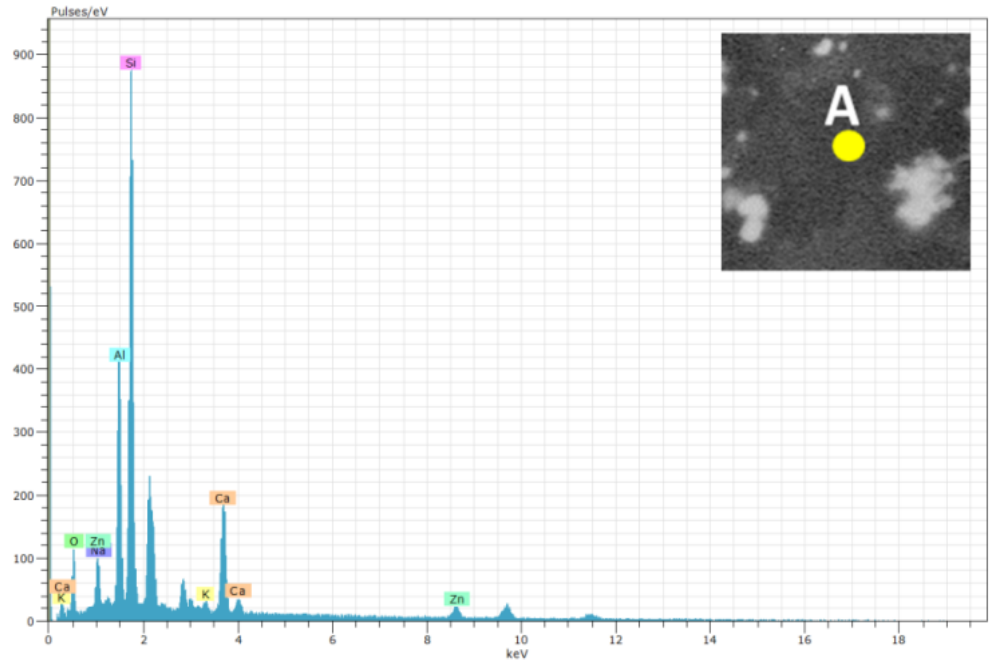
Şekil 5.8’de görülen EDX analizi yapıda plajiyoklaz (plagioclase) katı eriyik fazının oluştuğunu göstermiştir. Bu faz anortite tamamen dönüşmeyen ve yapısında albit oranının yüksek olduğu bir katı eriyiktir. Tamamen anortite dönüşmemesinde pişirim şartlarının etkisi olduğu bilinmektedir. Mevcut seger formulünde CaO miktarının yetersiz kalması ve bundan dolayı camsı faza geçen CaO’nin anortite dönüşmesi için gereken miktardan düşük olması durumunda yapıda anortit ve plajiyoklaz fazı ile birlikte oluştuğu düşünülmektedir. XRD analizinde de gördüğümüz zirkon ve anortit sırası ile Şekil 5.9’da ve Şekil 5.10’da doğrulanmıştır.



Şekil 5.8. Yer karosu opak mat sırında belirtilen noktadan alınan EDX analizi

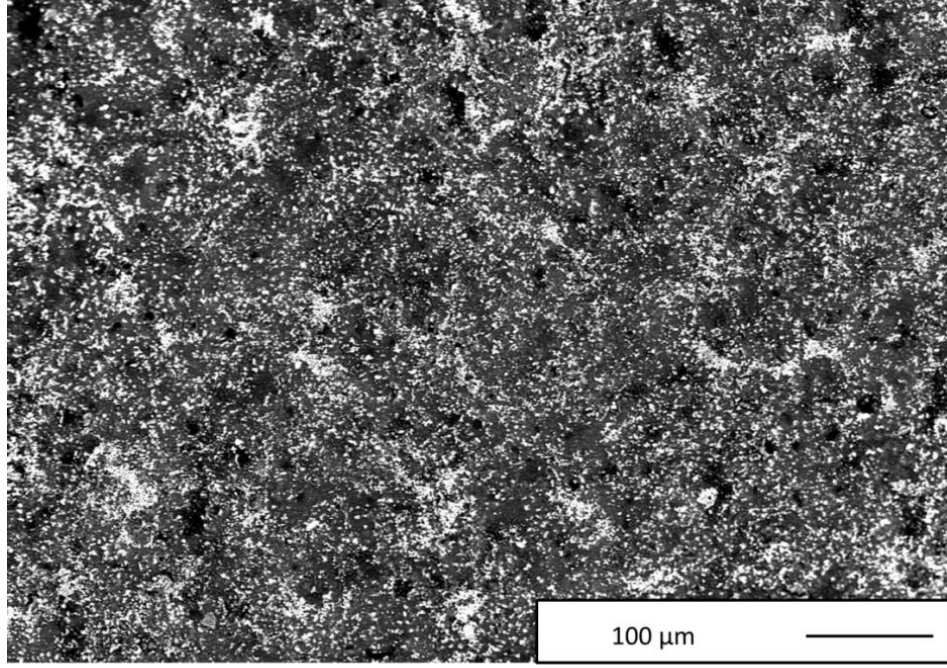


Şekil 5.9. Yer karosu opak mat sırasında belirtilen noktadan alınan EDX analizi



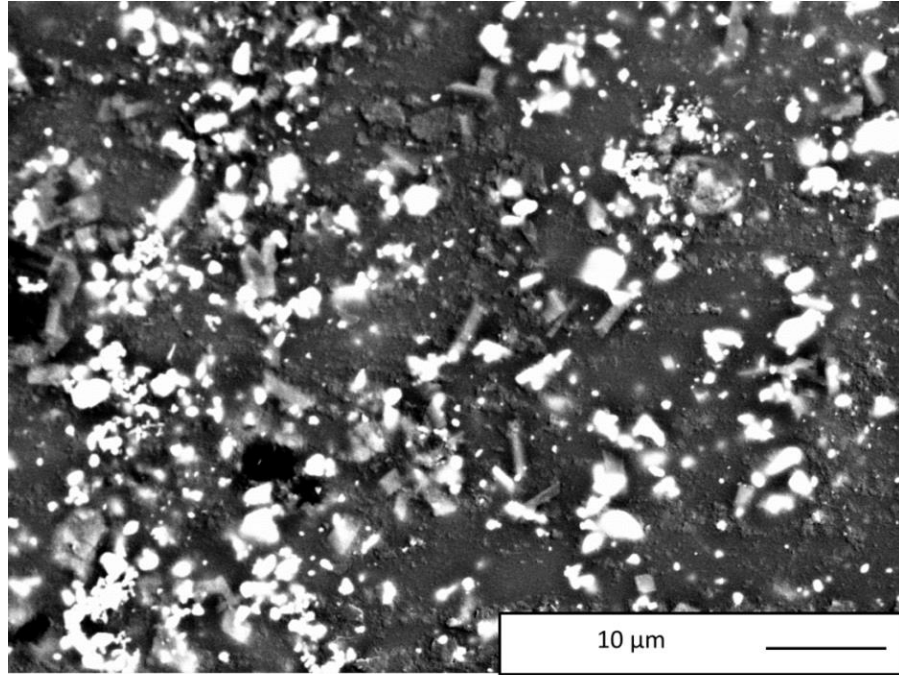
Şekil 5.10. Yer karosu opak mat sırasında belirtilen noktadan alınan EDX analizi

Referans yer karosu opak sınırının geri saçınımlı elektron görüntüleri ile yüzey mikroyapısı incelendiğinde ise (Şekil 5.11 ve 5.12) yüzeyde yoğun kristal oluşumu ve zirkon kristallerinin baskın olduğu dikkati çekmektedir.



Şekil 5.11. Yer karosu opak mat sırımının yüzey mikroyapısı

Kristaller Şekil 5.12’de daha yakından incelendiğinde zirkon kristallerinin sır kesitinde olduğu gibi sır yüzeyinde de eş eksenli olarak bulundukları görülmüştür.



Şekil 5.12. Yer karosu opak mat sırımının yüzey mikroyapısı

5.2. Laboratuvar Tipi Atritör Değirmen ile Yapılan Denemeler

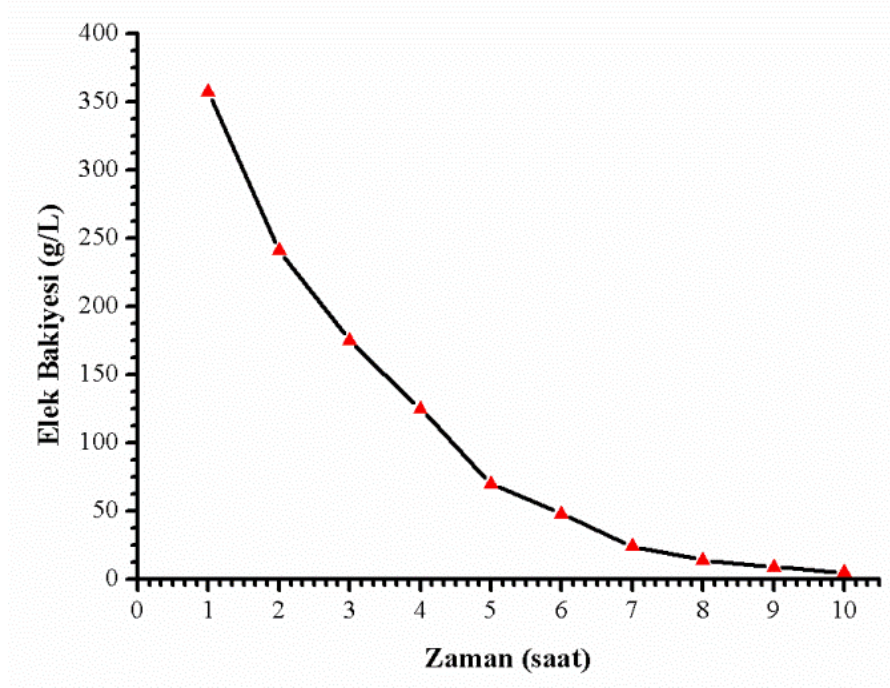
Çizelge 5.1’de laboratuvar ölçekli yer karosu opak mat sırn öğütme parametreleri belirtilmiştir. X1 süresiz alumina bilyalı değirmende 10 saat öğütülmüş ve hedef elek bakiyesine getirilmiş standart sırı temsil etmektedir. X2 ise 6 saat süresince kaba öğütmesi yapılmış ve elek bakiyesi 45 gr/lt (d50:12.7 μ m) olan sırı, X2.1, X2.2, X2.3, X2.4 ise X2 sırnın atritör değirmene alınarak farklı bilya/sır oranları ile yapılan denemeleri ifade etmektedir. Bu çalışmalarda kullanılan sır, Eczacıbaşı Vitra Karo Fabrikasında bulunan geleneksel alumina bilyalı değirmen ile 6 saat boyunca öğütülmüştür. Şekil 5.13’te geleneksel alumina bilyalı değirmende öğütülen yer karosu opak mat sırn öğütme süresine bağlı olarak elek bakiyesindeki değişimi verilmiştir.

Çizelge 5.1. Laboratuvar Ölçekli Öğütme Denemelerinin Toplu Gösterimi

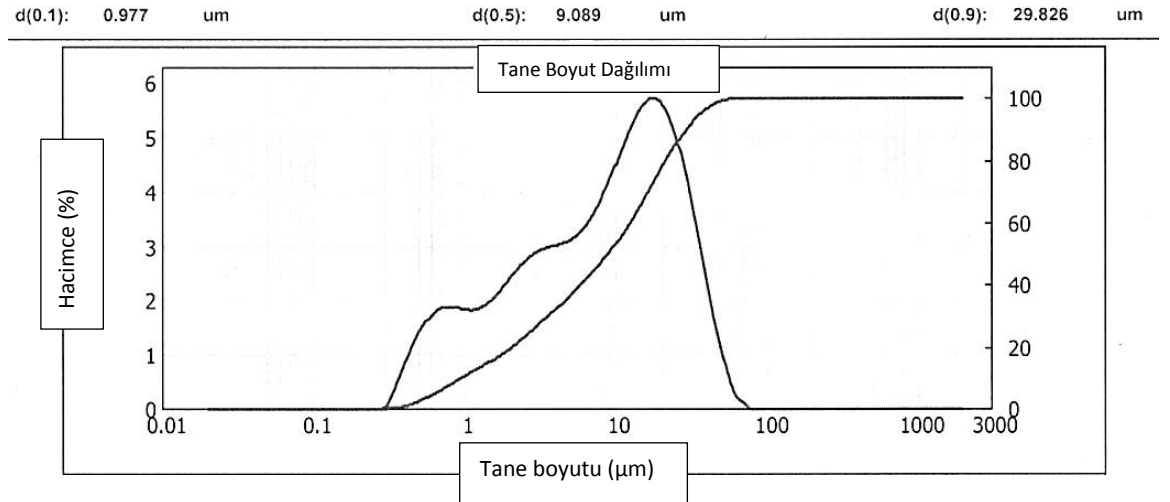
Numune Kodu	Kuru Sır Miktarı (kg)	Alümina Bilya Miktarı (kg)	Palet Tasarım Numarası
X 2.1	5	10	1
X 2.2	7	10	1
X 2.3	5	13	1
X 2.4	7	13	1
X 2.10	5	10	2
X 2.11	5	13	2

Şekil 5.13’teki grafik incelendiğinde, 6 saat öğütmeye kadar geçen sürede sır elek bakiyesi sabit eğimde azaldığı ancak 6 saat sonrasında geçen zamanda grafiğin eğimi standarttan (ilk 6 saat) saptığı ve daha yavaş şekilde düştüğü görülmektedir. Şekil 5.13’te gösterilen bu grafik ortalama tane boyut dağılımına göre de çizildiğinde aynı eğri elde edilecektir (Rahamann, 2008). Sonuç olarak, elek bakiyesi 6 saate kadar artarak azalmakta, 6 saatten sonra ise bu azalma hızı düşmektedir. Bu sebeple geleneksel alumina bilyalı değirmende yer karosu opak mat sır 6 saat öğütülmüş, daha sonra buradan alınan sır laboratuvar ölçekli atritör değirmene beslenmiştir. Şekil 5.14 ve 5.15’te sırasıyla 6 saat ve 10 saat sonunda,

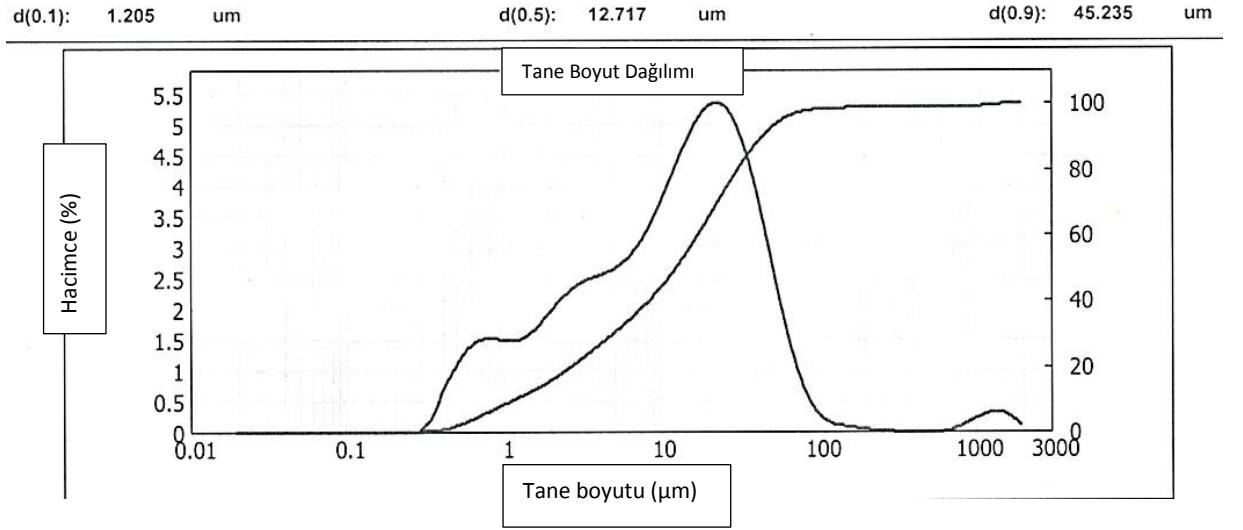
geleneksel alümina bilyalı değirmenle öğütülen yer karosu opak mat sırn tane boyut dağılım eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 5.13. Yer karosu opak mat sırn geleneksel alümina bilyalı değirmende zamana bağı olarak elek bakiyesindeki değışimi



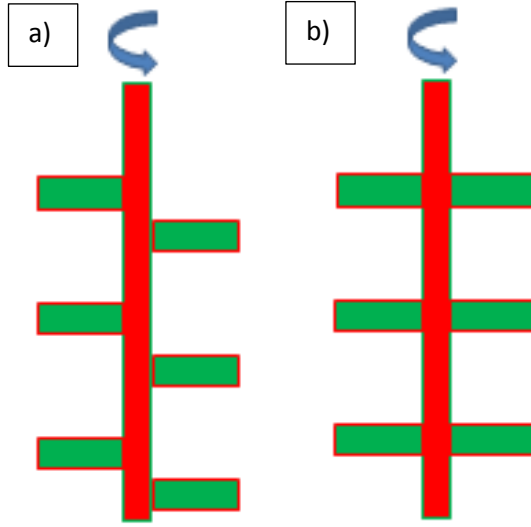
Şekil 5.14. Yer karosu opak mat sırn geleneksel alümina bilyalı değirmende 10 saat sonunda öğütülmesi sonucu tane boyut dağılımı (Numune Kodu: X1 (Standart))



Şekil 5.15. Yer karosu opak mat sırn geleneksel alümina bilyalı değirmende 6 saat sonunda öğütülmesi sonucu tane boyut dağılımı (Numune Kodu: X2)

Şekil 5.14'te 1000 mikron civarında kaba tanelerin bulunduğu ancak hacimce düşük olduğu görülmektedir. Bu da kalan iri tanelerin öğütülmesi için fazladan bir öğütme sürecine tabii tutulması gereğini ortaya koymaktadır. 6 saat sonundaki sırn ortalama tane boyutu (d_{50}) 12.7 μm iken, 10 saat öğütülen sırn ortalama tane boyutu 9.1 μm 'dir. (Şekil 5.14 ve 5.15)

Çizelge 5.1'de de gösterildiği gibi, atritör değirmen ile yapılan öğütmelerde, kütlece sır miktarı, alümina bilya miktarı ve öğütücü palet tasarımı parametreleri değiştirilmiş ve bu parametrelerin sır özelliklerine etkileri incelenmiştir. Bunun dışındaki öğütme parametreleri (değirmen hızı; 350 devir/dk, öğütücü hazne tipi ve hacmi, öğütücü bilya tipi (alümina) ve çapı) sabit tutulmuştur. Şekil 5.16'da atritör değirmen ile yapılan öğütmelerde kullanılan öğütücü paletlerin şematik şekli gösterilmiştir. 1 nolu palette öğütücü kollar birbirlerine karşılık gelecek, 2 nolu palet de ise kollar birbirine karşılık gelmeyecek şekilde belirli mesafeler ile ayrılarak tasarlanmıştır.

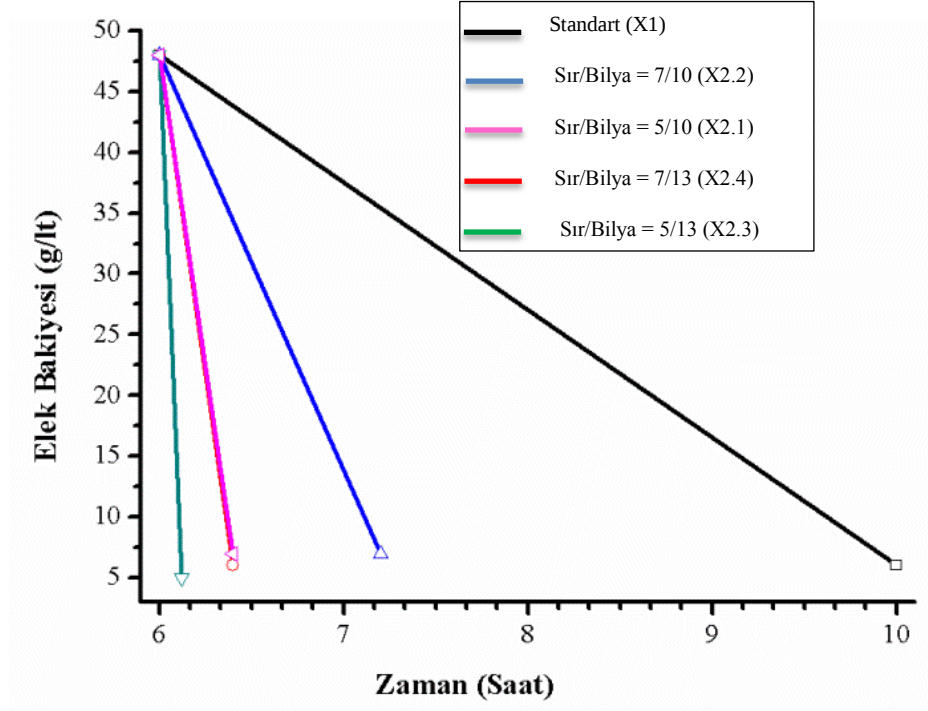


Şekil 5.16. Atritör değirmen öğütücü palet tasarımları: (a) 2 nolu, (b) 1 nolu

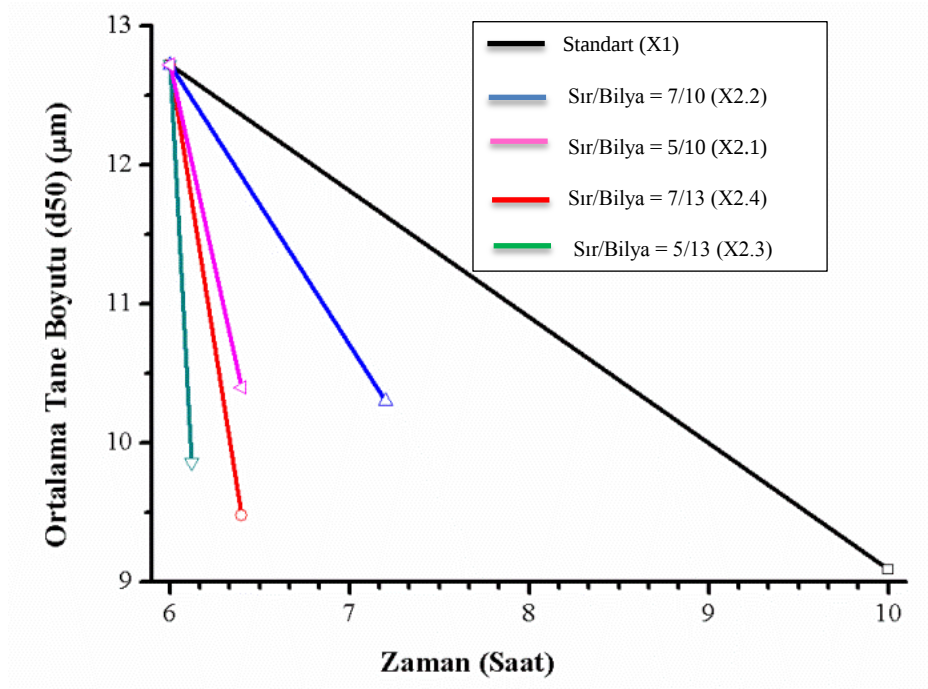
Çizelge 5.2. Farklı parametrelerde atritör değirmende üretilen sırların, öğütme süreleri, elek bakiyeleri ve tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması

Numune Kodu	Öğütme Süresi (dakika)	Elek Bakiyesi (g/l)	d10 (μm)	d50 (μm)	d90 (μm)
X 2.1	40	6	1.0	9.5	31.7
X 2.2	80	7	1.0	10.3	34.1
X 2.3	12	5	1.1	9.9	32.1
X 2.4	40	7	1.1	10.4	33.9
X 2.10	20	7	1.1	10.0	32.7
X 2.11	10	5	1.0	9.7	32.1

Çizelge 5.2’ de 6 saat öğütme sonrası geleneksel alümina değirmenden alınan numunelerin laboratuvar ölçekli atritör değirmene beslenen; ideal ortalama tane boyut (9-10 μm) ve elek bakiyesi (5-7 g/l) aralığına ulaşana kadar öğütülmüş yer karosu opak mat sırn öğütme süreleri, tane boyut dağılımları ve elek bakiyeleri verilmektedir.



Şekil 5.17. 1 nolu palet kullanılmış atritör değirmenle yapılan denemelerin zamana bağlı elek bakiyesindeki değişim ve geleneksel bilyalı değirmen ile karşılaştırılması

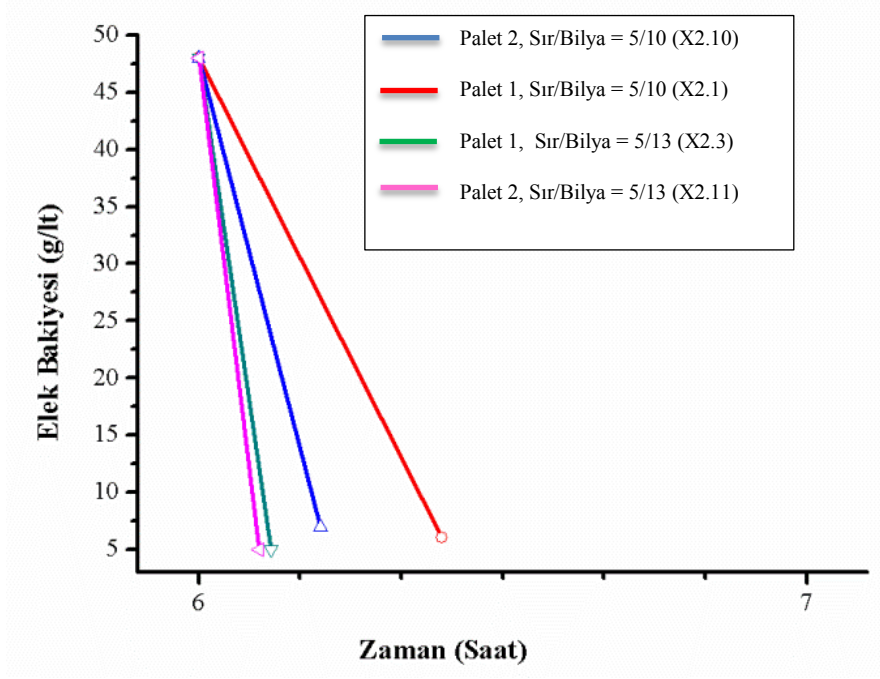


Şekil 5.18. 1 nolu palet kullanılmış atritör değirmenle yapılan denemelerin zamana bağlı ortalama tane boyut dağılımındaki değişim ve geleneksel bilyalı değirmen ile karşılaştırılması

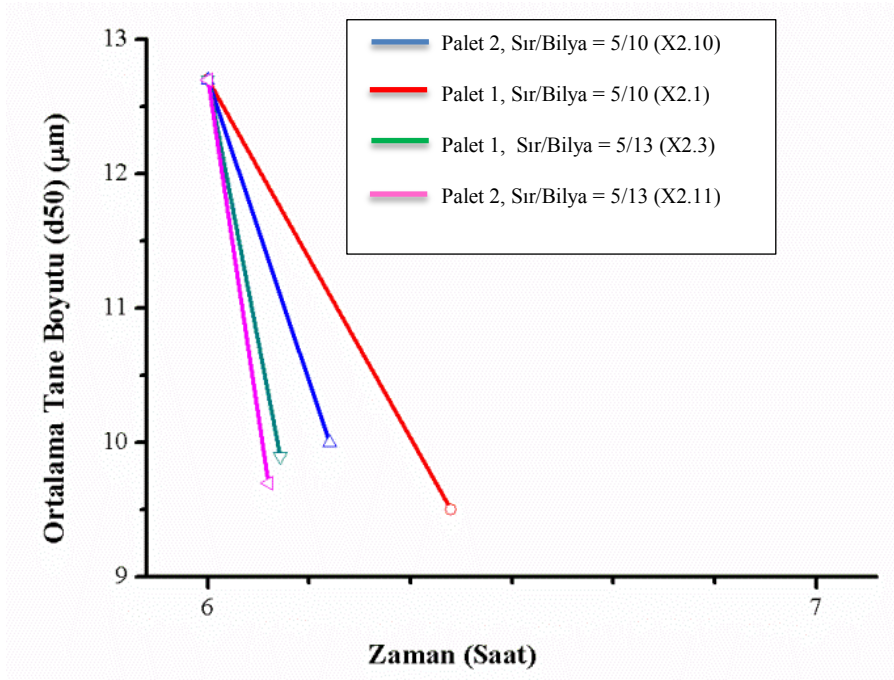
Şekil 5.17 ve 5.18’de sırasıyla atritör değirmende farklı sır ve alümina bilya miktarlarında hazırlanmış sırn zamana bağlı elek bakiyelerindeki ve ortalama tane boyut dağılımlarındaki değişimler gösterilmiştir. Geleneksel alümina bilyalı değirmende 10 saat sonunda istenilen tane boyutu (9-10 μm) ve elek bakiyesi (5-7 g/l) seviyelerine gelindiği, atritör değirmenle yapılan çalışmalarda belirlenen tane boyutu ve elek bakiyesi değerlerine 6-7 saat aralığında ulaşıldığı görülmektedir. Şekil 5.17 ve 5.18’de görüldüğü gibi kütlece sır/bilya oranının öğütme süresine etkisi öğütme süresinin düşürülmesi ve kapasitenin artırılması açısından oldukça önemlidir. Alümina bilya miktarı 10 kg olarak sabit tutulup sır miktarı 5 kg’dan 7 kg’a çıkarıldığında öğütme süresinin istenilen tane boyut ve elek bakiyesi aralığında 6 saat 40 dakikadan 7 saat 20 dakikaya çıktığı belirlenmiştir. Bu denemelere ilave olarak; belirlenen tane boyut ve elek bakiyesi aralığı için, sır miktarı 5 kg olarak sabit tutulup alümina bilya miktarı 10 kg’dan 13 kg’a arttırıldığında öğütme süresinin 6 saat 40 dakikadan 6 saat 12 dakikaya düştüğü görülmektedir. Öğütme sürecinde, sırn bilyaların etrafını homojen olarak kapladığı kabul edildiğinde, bilya miktarı kütlece dolayısıyla da hacimce arttığında bilya çevresine kaplanan sırn daha az olacağı ve bilya çamur etkileşimin daha fazla olacağı bilinmektedir (Anonim, 2002a). Bu veriler göz önüne alındığında öğütmenin sır miktarı sabit tutulup, bilya miktarı arttırıldığında aynı tane boyut dağılımı ve elek bakiyesine daha kısa sürelerde ulaşıldığı görülmektedir. Sır miktarı ve alümina bilya miktarları yakın oranlarda arttırıldığında, sır miktarı 5 kg’dan 7 kg’a bilya miktarı da 10 kg’dan 13 kg’a, öğütme süresinde önemli bir değişim olmadığı da Şekil 5 ve 6’da tespit edilmiştir.

Şekil 5.19 ve 5.20’de sırasıyla atritör değirmende farklı pozisyonlarda yerleştirilmiş, ayrı iki tasarıma sahip paletlerle yapılmış öğütme denemelerinin zamana bağlı sır elek bakiyesinde ve ortalama tane boyutundaki değişimi verilmiştir. Kütlece Sır/Bilya oranı 5/10 iken belirlenen elek bakiyesi ve tane boyutu aralıklarında 1 nolu palet tasarımı ile yapılan öğütme çalışmalarında öğütme süresi 6 saat 40 dakika iken, 2 nolu palet tasarımı ile yapılan çalışmalarda öğütme süresi 6 saat 20 dakikaya düşmüştür. 2 nolu palet, Şekil 5.16’da gösterildiği gibi, sırn alümina bilyalarla etkileşimin daha fazla olmasını

sağlamıştır. Sır/Bilya oranı 5/13'e çıktığında, 1 nolu palet ile 2 nolu palet ile yapılan öğütme sürelerinin pek değişmediği Şekil 5.19 ve 5.20'de görülmektedir.



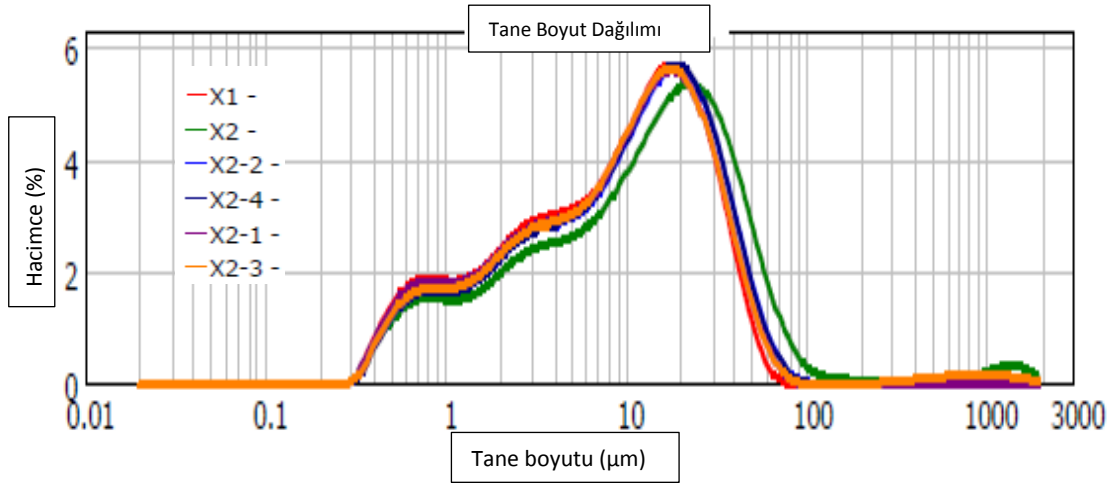
Şekil 5.19. Atritor değirmende yapılan çalışmalarda farklı tasarımlara sahip öğütücü paletlerin (1 ve 2 nolu) zamana bağlı elek bakiyesindeki değişimi



Şekil 5.20. Atritor değirmende yapılan çalışmalarda farklı tasarımlara sahip öğütücü paletlerin (1 ve 2 nolu) zamana bağlı ortalama tane boyutundaki değişimi

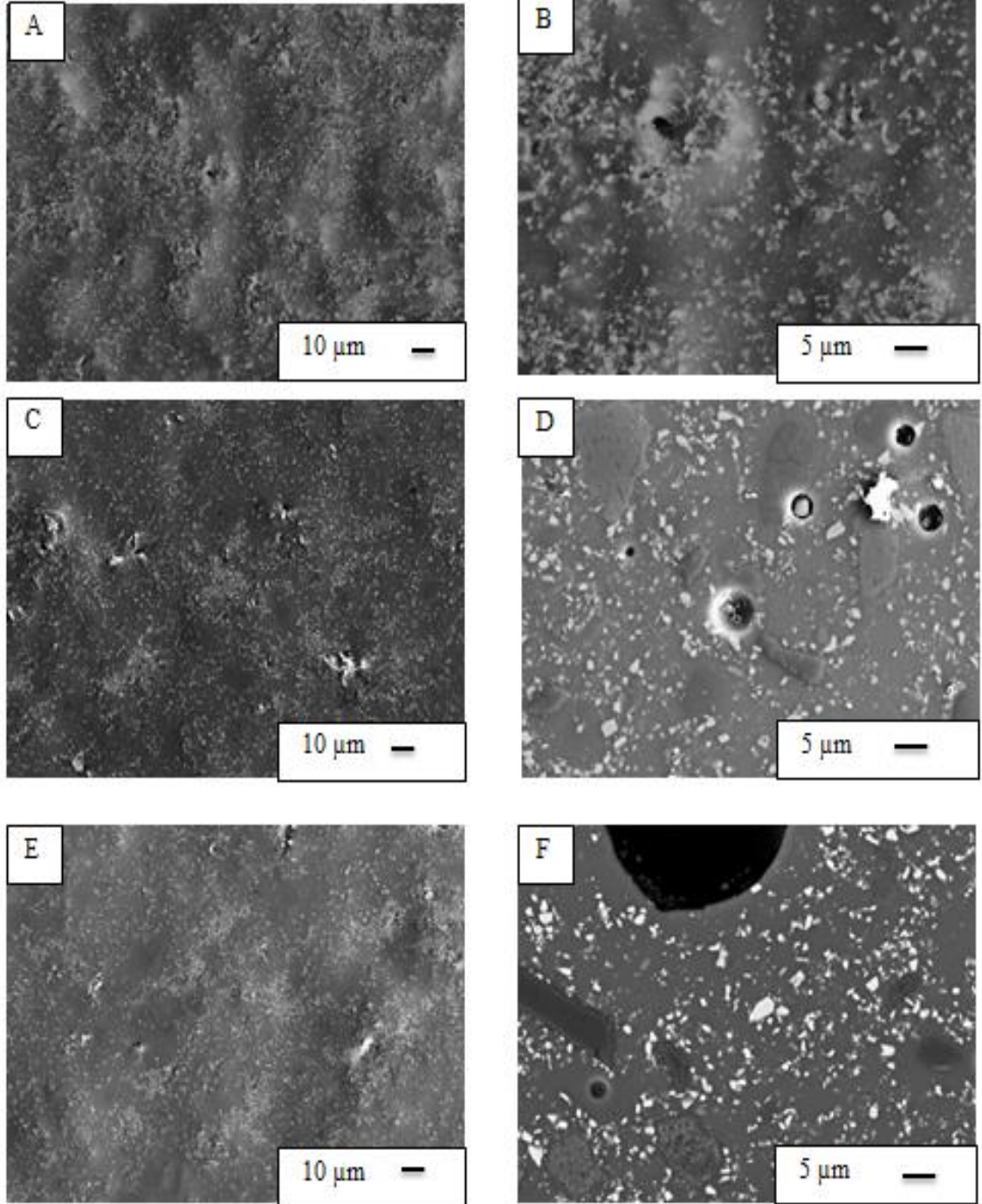
2 süresinden nolu palet t ile yapılan öğütme süresi, 1 nolu palet tasarımı ile yapılan denemeden 2 dakika daha kısadır. Sır, bilya yüzeyini tamamen kapladığında, yani sır/bilya oranı limitler dahilinde arttırıldığında, palet dizaynının öğütmeye etkisinin pek olmadığı yapılan çalışmalarda görülmektedir. Burada öğütme süresine dolayısıyla verimine, sır/bilya oranının daha etkili olduğu açıkça görülmektedir.

Şekil 5.21’de geleneksel alümina bilyalı değirmenle yapılan yer karosu opak mat sırın (Standart: X1) ve 6 saat alümina bilyalı değirmenden alınan sırların farklı sır/bilya oranlarında atritör değirmene beslenmesi ile elde edilen sırların tane boyut dağılımları karşılaştırılmıştır. Şekil5.21’den de anlaşıldığı gibi alümina bilyalı değirmenden 6 saat sonrasında atritör değirmene beslenmek koşuluyla alınan numune (X2) hariç diğer çalışmalarda sır tane boyut dağılımlarında önemli farklar oluşmamıştır.

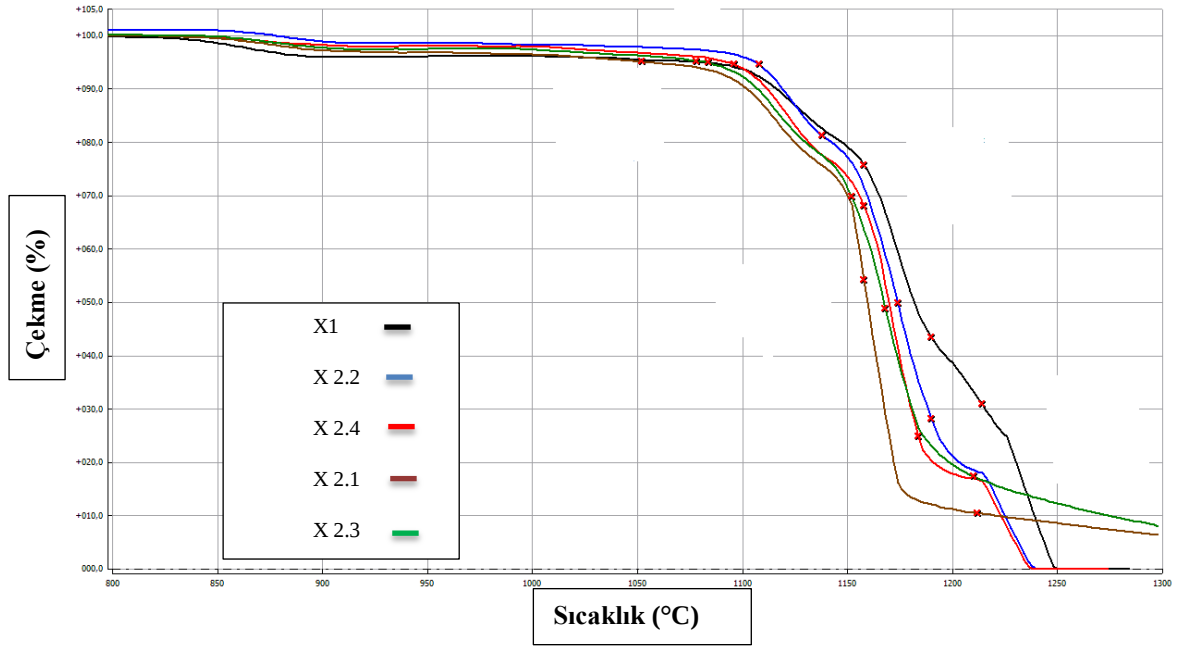


Şekil 5.21. Standart yer karosu opak mat sır (X1) ve atritör değirmenle yapılan denemelerinin tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması

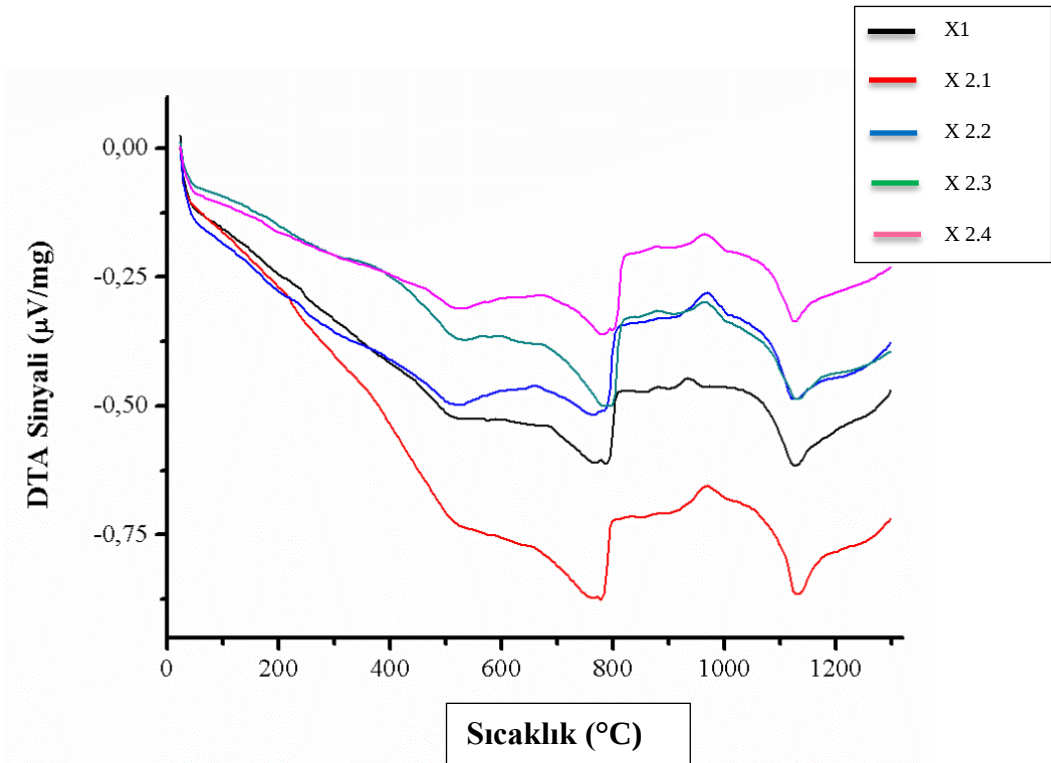
koşulları gerektirmeden işletmede mevcut koşullarda pişirilebileceğini göstermektedir.



Şekil 5.23. Geleneksel alümina bilyalı değirmen (A: yüzey, B: kesit) ile hazırlanan yer karosu opak mat sır ve atritör değirmen ile hazırlanan sır/bilya oranı 7/10 olan (C: yüzey, D: kesit) ve sır/bilya oranı 5/13 olan (E: yüzey, F: kesit) yer karosu opak mat sırların SEM görüntüleri



Şekil 5.24. Geleneksel alümina bilyalı değirmen ve atritör değirmenlerle üretilen yer karosu opak mat sırların sinterleme eğrileri



Şekil 5.25. Geleneksel alümina bilyalı değirmen ve atritör değirmenle hazırlanmış yer karosu opak mat sırlarına ait DTA eğrileri

Şekil 5.24 ve 5.25'te sırasıyla geleneksel alümina bilyalı değirmen ve farklı parametrelerde atritör değirmen ile öğütülen yer karosu opak mat sırn ısı mikroskobu ve DTA eğrileri gösterilmiştir. Her iki öğütme sisteminin kombinasyonu ile üretilen sırların kompozisyonlarında, tane boyut ve dağılımlarında herhangi bir farklılık görülmediğinden bu sırların sinterlenme davranışlarında (Şekil 5.24) ve kristalizasyon eğrilerinde de (Şekil 5.25) belirgin değişiklikler gözlenmemiştir. Dolayısı ile sinterleme ve kristalizasyon davranışı değişmeyen sırlarda oluşan nihai kristal fazlar (Şekil 5.22) ve mikroyapı (Şekil 5.23) değişiklik gözlenmemiştir.

Çizelge 5.3. Geleneksel alümina bilyalı değirmen ve farklı parametrelerde atritör değirmende üretilen sırların kromatik koordinatları

Numune Kodu	L*	a*	b*
X 1	90.32	-0.41	0.81
X 2.1	90.21	-0.36	0.81
X 2.2	90.8	-0.46	0.7
X 2.3	90.8	-0.47	0.71
X 2.4	90.7	-0.52	0.74
X 2.10	90.38	-0.49	0.68
X 2.11	90.76	-0.49	0.68

Çizelge 5.3'te geleneksel alümina bilyalı değirmen (X1) ve atritör değirmenle üretilen sırların renk değerleri verilmiştir. Burada L değeri sırn beyazlık derecesi hakkında bilgi vermektedir. Geleneksel öğütme ile üretilen sırn L değeri 90.3 iken atritör değirmenle üretilen sırların L değerleri birbirine oldukça yakındır ve ortalama olarak 90.6 civarındadır. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen sırların tane boyutları ve dağılımlarının birbirine yakın olmasından dolayı sırların optik özelliklerinde de herhangi bir farklılık gözlenmemiştir.

5.3. Endüstriyel Atritör Değirmen ile Yapılan Denemelere Ait Sonuçlar

Atritör değirmenlerin endüstriyel öğütme sistemi ile birlikte uyumlu çalışacak şekilde kullanılıp kullanılamayacağı sır özellikleri (tane boyut ve dağılımı, mikroyapı, sinterlenme ve kristalizasyon davranışları) üzerine etkisi kontrol edilerek laboratuvar ölçeğinde test edilmiştir. Laboratuvar denemelerinde elde edilen sonuçlar incelendiğinde görülmektedir ki, atritör değirmenler seramik sır üretiminde belirgin şekilde zaman tasarrufu sağlamaktadır. Sonuç olarak, yapılan çalışmalar sonrasında atritör değirmenlerin süreksiz bilyalı değirmenlerle kombine edilmiş öğütme uygulamaları için kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir. Bu başlık altındaki çalışmalarda, yer karosu opak mat sır için öğütme verimliliğinin endüstriyel boyutlu atritör değirmenlerde hangi parametrelerle nasıl değiştiği incelenmiştir. Aynı zamanda atritör değirmen parametrelerinin nihai sır özelliklerine etkileri araştırılmıştır.

Çizelge 5.4'te endüstriyel ölçekli yer karosu opak mat sıran öğütme parametreleri belirtilmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan sır, Eczacıbaşı Vitra Karo Fabrikasında bulunan geleneksel alümina bilyalı değirmen ile 6 saat boyunca öğütülmüştür. 6 saat sonrası alınan sır, Şekil 5.13'te süreye bağlı olarak elek bakiyesindeki değişim gösterilmiştir, MaxxMill marka endüstriyel ölçekli atritör değirmene beslenmiştir.

Çizelge 5.4. Endüstriyel Ölçekli Öğütme Denemelerinin Toplu Gösterimi

Numune Kodu	Besleme Miktarı (kg)	Öğütücü Hazne Hızı (rpm)	Karıştırıcı Tipi	Karıştırıcı Hızı (rpm)	Öğütücü Bilya Çapı (mm)	Öğütücü Bilya Miktarı (kg)	Ters Karıştırma (Haznenin Dönme Yönü)
ATT 10	600	12.25	PIN	323	4-5	330	YOK
ATT 11	600	12.25	PIN	382	4-5	330	YOK
ATT 12	600	12.25	PIN	441	4-5	330	YOK
ATT 22	900	12.25	PIN	441	4-5	330	YOK
ATT 25	1200	12.25	PIN	441	4-5	330	YOK
ATT 30	1500	12.25	PIN	500	4-5	330	YOK
ATT 31	1500	12.25	DISK	500	4-5	330	YOK

Çizelge 5.4. (Devam) Endüstriyel Ölçekli Öğütme Denemelerinin Toplu Gösterimi

ATT 40	1500	12.25	PIN	500	5-7	330	YOK
ATT 50	1500	12.25	DISK	500	5-7	330	YOK
ATT 50/1	1500	12.25	DISK	441	5-7	330	YOK
ATT 50/2	1500	8.75	DISK	441	5-7	330	YOK
ATT 50/4.1	1800	12.25	DISK	500	5-7	330	YOK
ATT 50/4.2	2100	12.25	DISK	500	5-7	330	YOK
ATT 51	1500	8.75	DISK	500	5-7	330	YOK
ATT 52	1500	15.75	DISK	500	5-7	330	YOK
ATT 60	1500	12.25	DISK	500	5-7	400	YOK
ATT 70	1500	12.25	DISK	500	5-7	330	VAR

Çizelge 5.4'te gösterilen denemelerde laboratuvar ölçekli öğütme çalışmalarda olduğu gibi 6 saat boyunca geleneksel alümina bilyalı değirmende öğütülen yer karosu opak mat sırn doğrudan atritör değirmene beslenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Geleneksel alümina bilyalı değirmenden alınan sırlar atritör değirmende 1 saat süre ile öğütülmüştür. Çalışma süresince kullanılan atritör değirmenin öğütme süreci parametreleri sırasıyla aşağıdaki gibidir:

- Kütlece sır besleme miktarı,
- Öğütücü haznenin hızı,
- Öğütmeyi sağlayan karıştırıcının tasarımı ve hızı,
- Öğütücü bilya çapı ve miktarı,
- Öğütücü haznenin dönme yönü

Şekil 5.26 ve 5.27'de denemeler boyunca kullanılan laboratuvar tipi ve endüstriyel tip atritör değirmenlerin benzerleri ile farklı tasarımıdaki karıştırıcılar (A: DISK, B: PIN) sırasıyla gösterilmiştir. Atritör değirmen içerisinde öğütücü ortamın hareketlendirilmesini sağlayan saftın üzerinde disk tipinde dairesel karıştırıcılar; pin tipinde ise silindirik kollar yer almaktadır. Yapılan çalışmalarda süreç parametrelerin sır özelliklerine ve bu sürecin uygulanabilirliğine etkileri ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve ilişkilendirilmiştir. Sır özellikleri olarak sırn tane boyut ve dağılımı, sır mikroyapısı ve faz gelişimi, sinterlenme davranışları

v.b. incelenmiş, geleneksel süreç ile üretilen sır için harcanan enerji karşılaştırılarak incelenmiştir.



Şekil 5.26. Endüstriyel atritör değirmen (Expert Makine, 2013)

(A)



(B)



Şekil 5.27. Atritör değirmende kullanılan karıştırıcı tipleri (A) DISK, (B) PIN

(Expert Makine, 2013)

Çizelge 5.5'te endüstriyel boyutlu atritör değirmenle yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sırların tane boyut dağılımları ve elek bakiyeleri gösterilmiştir. Bu süreçte yapılan çalışmalarda, MaxxMill atritör değirmen için firmanın daha önce hazırladığı bilgiler referans alınmıştır. Bu bilgiler arasında yukarıda belirtilen süreç parametreleri (öğütücü hazne karıştırma hızı, karıştırıcı

hızı, öğütücü bilya çapı ve miktarı v.b.) için önerilen değer aralıkları (Çizelge 4.5-4.7) yer almaktadır.

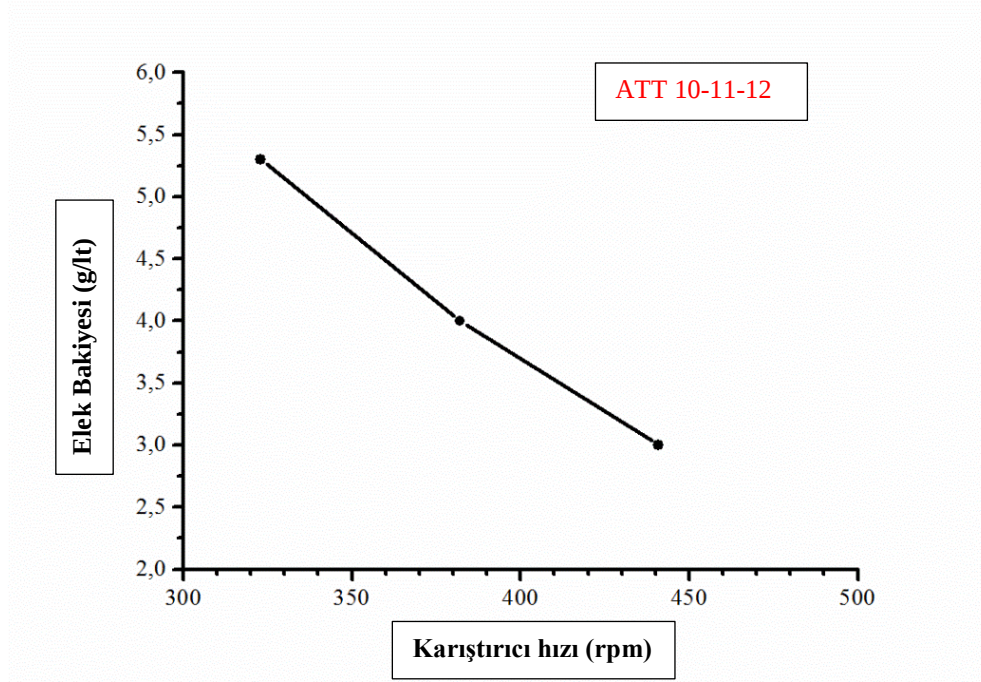
Çizelge 5.5. Farklı parametrelerde atritör değirmende üretilen sırların elek bakiyeleri ve tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması

Numune Kodu	Elek Bakiyesi (g/lt)	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)
ATT 10	5.3	0.9	6.2	21.6
ATT 11	4.0	0.9	6.3	22.0
ATT 12	3.0	0.9	6.0	20.6
ATT 22	5.0	1.0	7.0	24.3
ATT 25	7.5	1.0	7.3	25.9
ATT 30	8.5	1.0	7.5	27.6
ATT 31	12.0	1.0	8.8	30.5
ATT 40	7.0	1.0	7.1	25.4
ATT 50	5.6	0.9	6.6	24.4
ATT 50/1	19.7	1.1	10.3	34.8
ATT 50/2	11.9	1.0	10.0	34.8
ATT 50/4.1	20	-	-	-
ATT 50/4.2	25	-	-	-
ATT 51	3.7	0.9	5.9	21.1
ATT 52	5.4	0.9	6.6	23.9
ATT 60	4.0	0.9	6.5	22.6
ATT 70	5.0	0.9	6.7	23.4

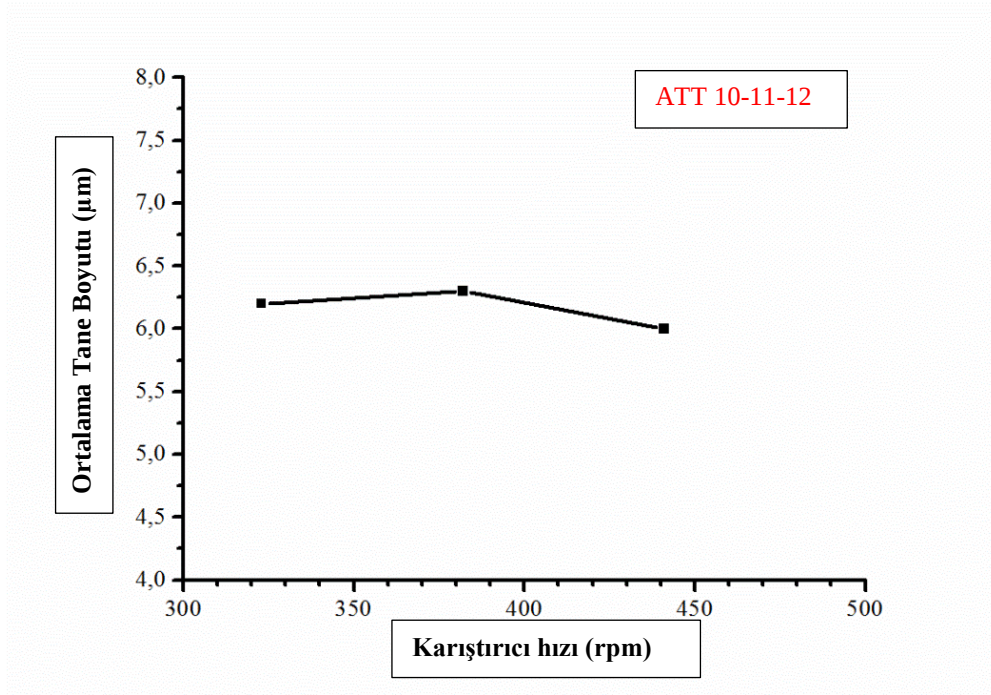
5.3.1. Karıştırıcı hız değişiminin etkisi

6 saat sonrası geleneksel alümina bilyalı değirmenden alınan yer karosu opak mat sıranın atritör değirmen ile uyumlu çalışabildiğini tespit etmek için değirmene 600 kg sır beslemesi yapılmıştır. Yapılan bütün çalışmalarda öğütme süresi 1 saatte sabit tutulmuştur. 600 kg'lık sır için öğütücü hazne ve karıştırıcı tipi, öğütücü bilya çapı ve miktarı sabit tutulup, karıştırıcı hızı 323-382-441 rpm olarak değiştirilmiştir. Şekil 5.28'de 600 kg'lık besleme miktarında, karıştırıcı

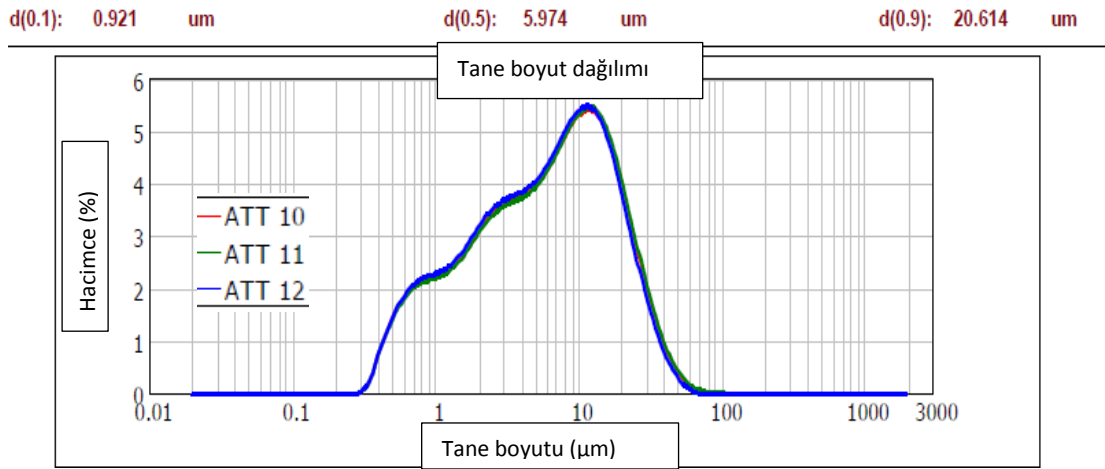
hızına bağlı olarak sırnın elek bakiyesindeki değişimi gösterilmektedir. Karıştırıcı hızı 323 rpm iken sırnın elek bakiyesi 5.3 g/lt olarak ölçülmüştür. Karıştırıcı hızı 441 rpm'e çıktığında elek bakiyesinin 3.0 g/lt'ye düştüğü gözlenmektedir. Şekil 5.29 ve 5.30'da ise sabit besleme oranında (600 kg) karıştırıcı hızının sırnın ortalama tane boyutuna etkisi gösterilmiştir. Şekil 5.29'da görüldüğü gibi karıştırıcı hızı 323 rpm, sırnın ortalama tane boyutunun 6.2 μm iken karıştırıcı hızı 441 rpm'e çıkarıldığında ortalama tane boyutunun 6.0 μm 'ye düştüğü gözlenmektedir. Şekil 5.30'da da sırnın tane boyut dağılımında da herhangi bir değişim olmadığı açıkça görülmektedir. Şekil 5.28'deki elek bakiyesindeki değişim de önemli ölçüde değildir. Buradan anlaşıldığı gibi 600 kg'lık sırnın besleme miktarı için karıştırıcı hızının sırnın tane boyut ve dağılımına etkisi bulunmamaktadır.



Şekil 5.28. Karıştırıcı hızının sırnın elek bakiyesine etkisi



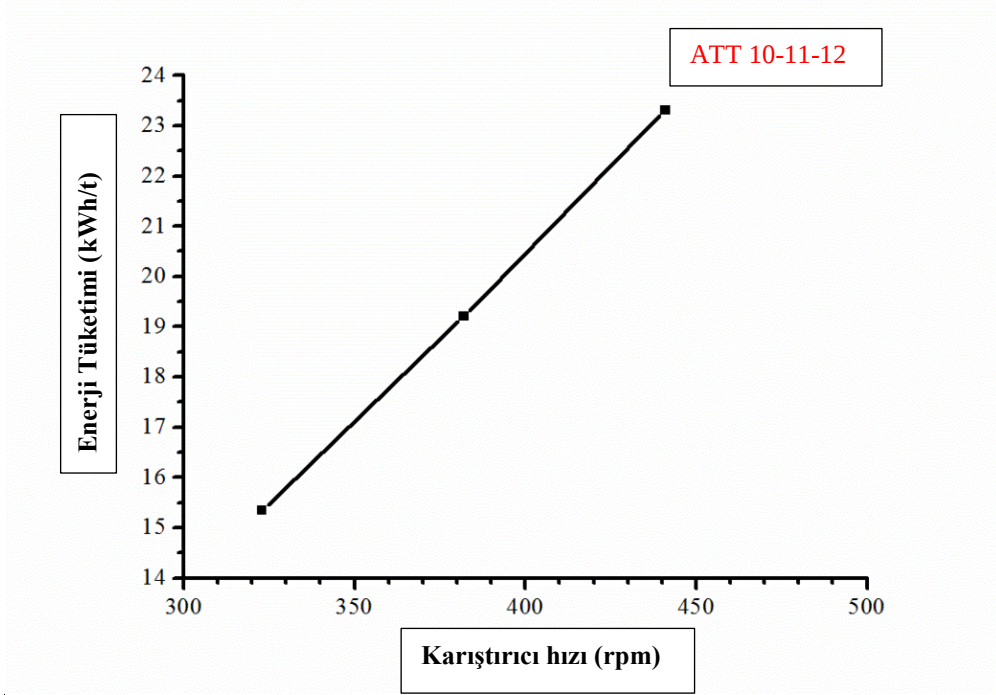
Şekil 5.29. Karıştırıcı hızının sırt ortalama tane boyutuna etkisi



Şekil 5.30. Karıştırıcı hızının sırt tane boyut dağılımına etkisi

Şekil 5.31’de verilen besleme miktarında, karıştırıcı hızının değirmenin tükettiği enerjiye etkisi gösterilmektedir. Karıştırıcı hızı 323 rpm iken sürecin tükettiği enerji 15 kWh/t, karıştırıcı hızı 441 rpm’e çıkarıldığında tüketilen enerji 23 kWh/t’tır. Karıştırıcı hızı arttığında sürecin tükettiği enerji artmaktadır. 600 kg’lık besleme için sırt tane boyutu ve dağılımı önemli ölçüde değişmeyeceğinden

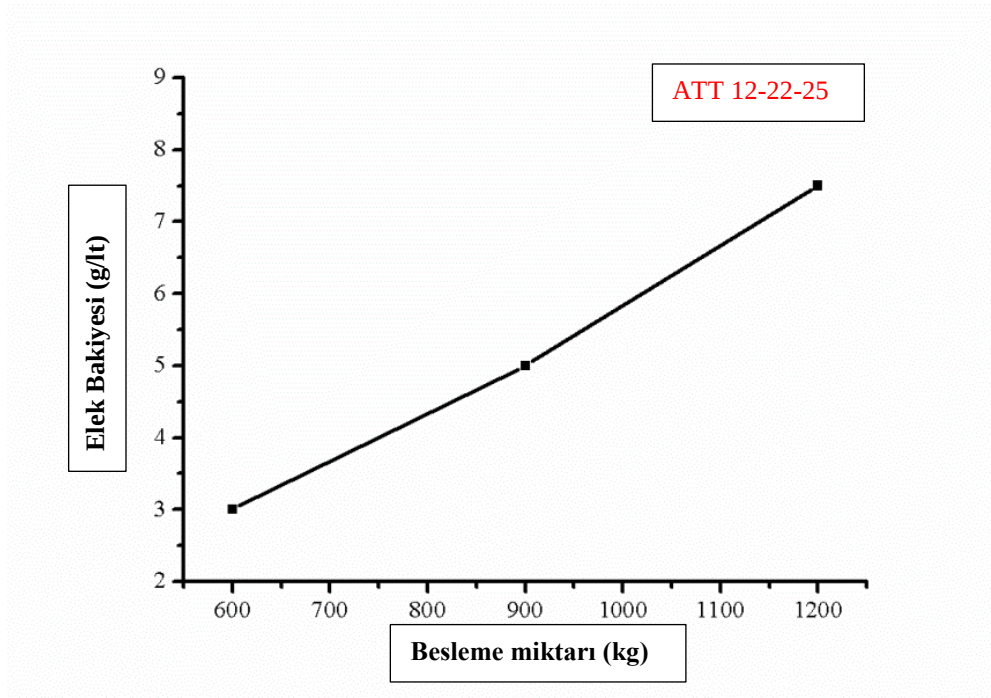
323 rpm karıştırıcı hızında çalışmak enerji tüketimi de göz önüne alındığında en uygun durumdur.



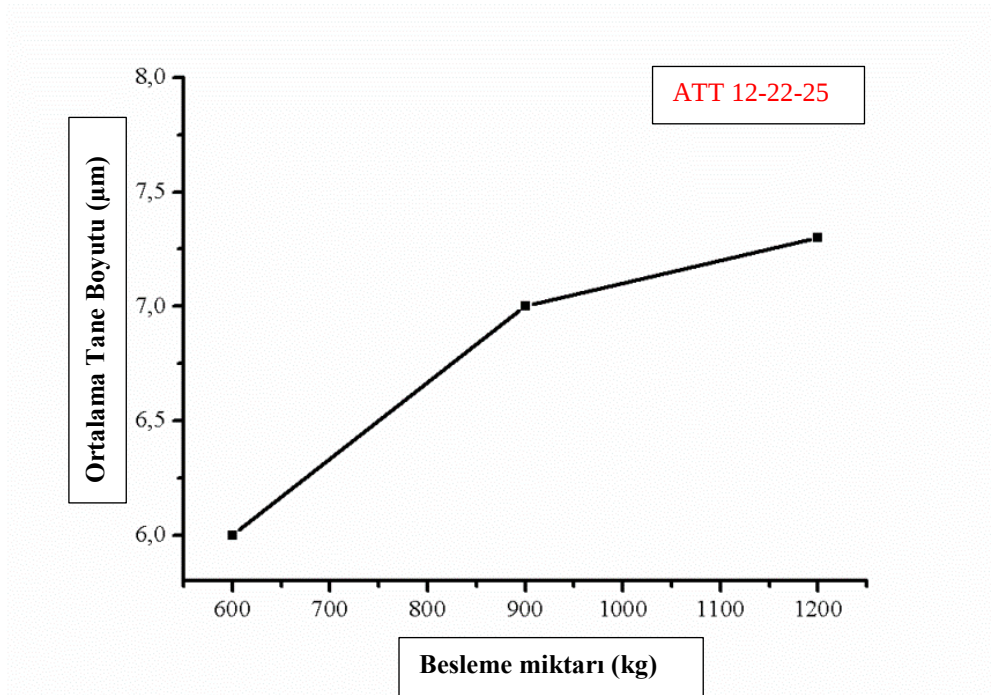
Şekil 5.31. Karıştırıcı hızının sürecin tükettiği enerjiye etkisi

5.3.2. Besleme miktarı değişiminin etkisi

441 rpm karıştırıcı hızında ve diğer sabit parametrelerde (öğütücü hazne karıştırma hızı, karıştırıcı tipi, öğütücü bilya çapı ve miktarı) yer karosu opak mat sıranın besleme miktarının 600 kg'dan 1200 kg'a çıkarılması üzerine olmuştur. 600 kg ile yapılan çalışmalarda günlük sır üretiminin çok altında kalınmaktadır. Şekil 5.32'de besleme miktarı ve sır elek bakiyesindeki değişim gösterilmektedir. Besleme miktarı 600 kg için sır elek bakiyesi 3 g/lt, 900 kg iken 5 g/lt ve 1200 kg iken ise 8 g/lt'dir. Besleme miktarı arttıkça sır elek bakiyesi de artmaktadır. Laboratuvar çalışmalarında da gösterildiği gibi kütlece sır/bilya miktarı arttığında bununla birlikte bilyanın çevresini kaplayan sır miktarı daha fazla olmakta ve öğütme verimi azalmaktadır.

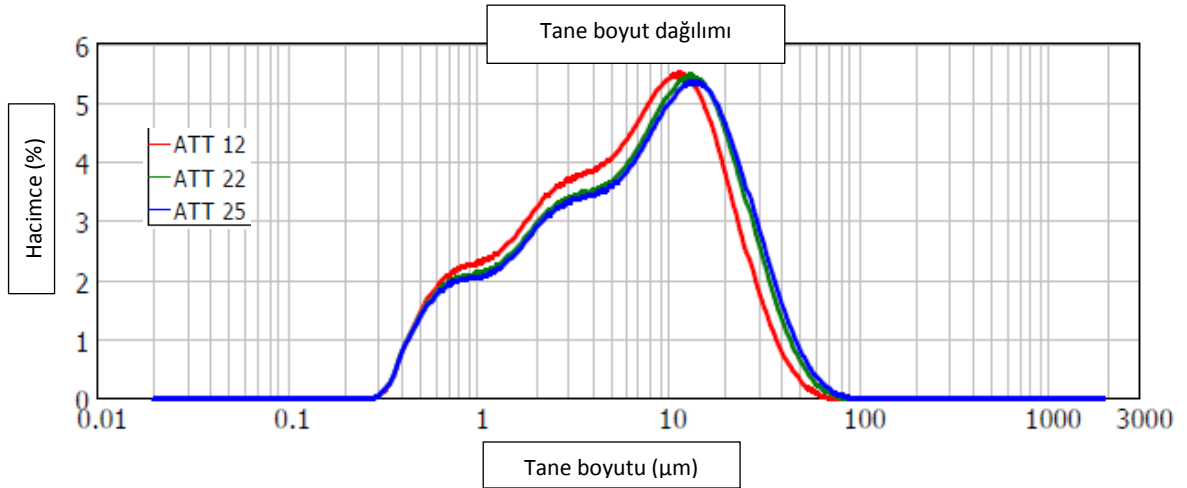


Şekil 5.32. Sır elekt bakiyesinin besleme miktarı ile değişimi

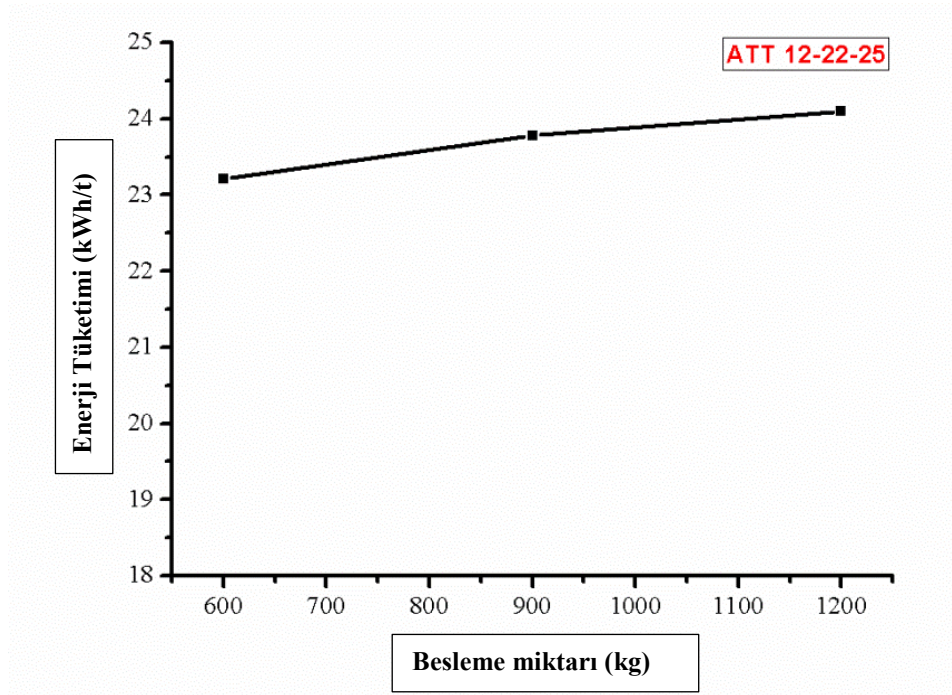


Şekil 5.33. Sır ortalama tane boyutunun besleme miktarı ile değişimi

Şekil 5.33 ve 5.34'te besleme miktarının sır tane boyut dağılımı ve ortalama tane boyutundaki değişimi gösterilmektedir. Besleme miktarı 600, 900 ve 1200 kg iken sıranın ortalama tane boyutu sırasıyla 6, 7 ve 7.5 μm 'dir. Besleme miktarı arttıkça sıranın ortalama tane boyutu artmaktadır. Sırların tane boyut dağılımı da besleme miktarı yükseldikçe artmaktadır. Şekil 5.35'te besleme miktarı ile sürecin tükettiği enerji miktarı gösterilmiştir. Besleme miktarına bağlı olarak enerji tüketiminde ciddi bir fark gözlenmemektedir.



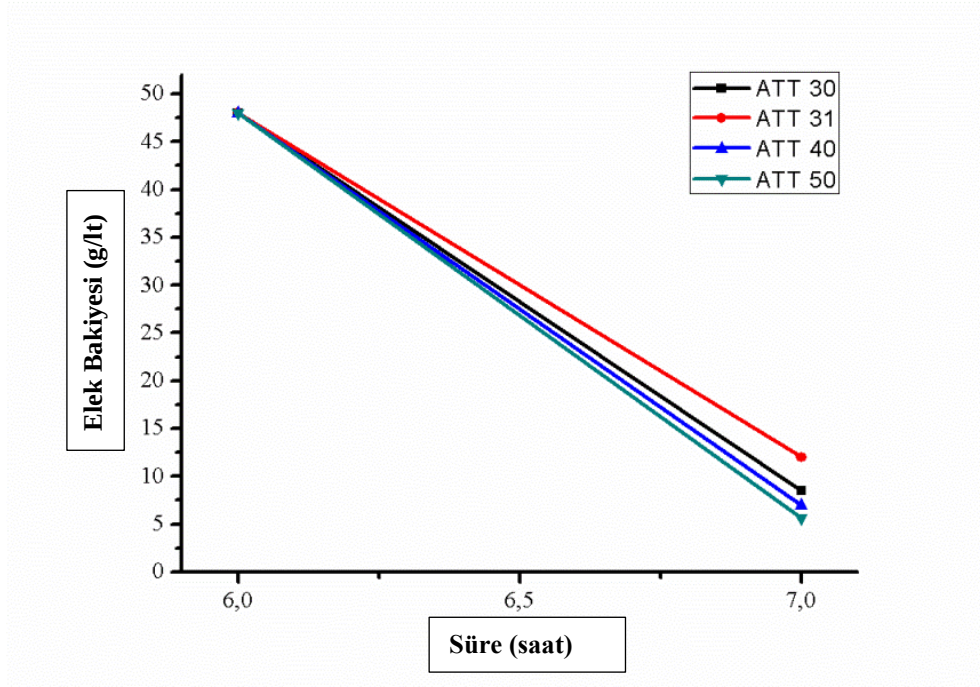
Şekil 5.34. Sır tane boyut dağılımının besleme miktarı ile değişimi



Şekil 5.35. Besleme miktarının sürecin tükettiği enerjiye etkisi

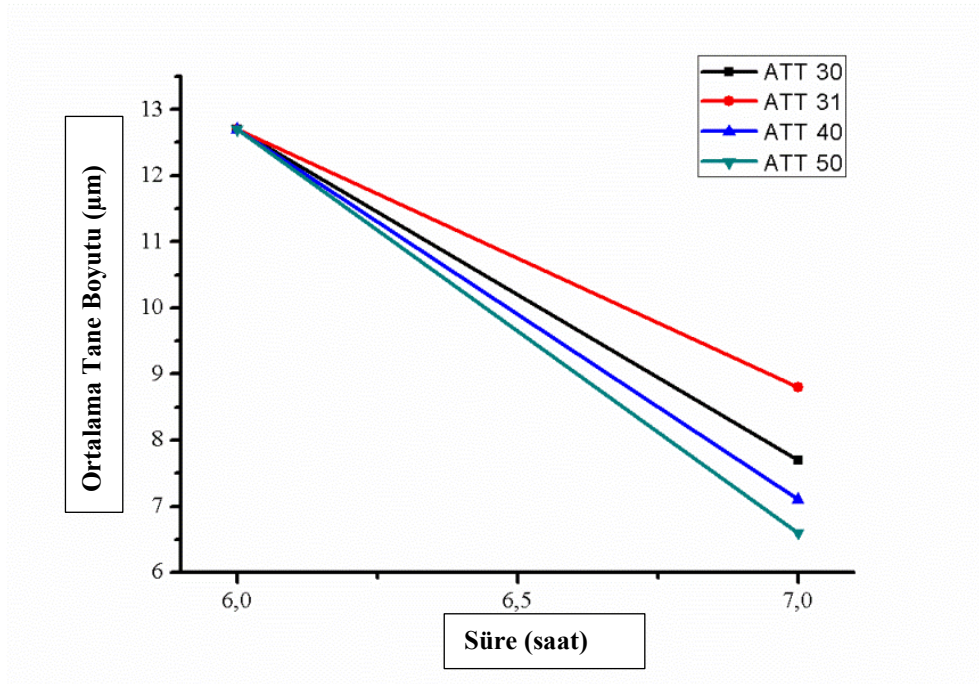
5.3.3. Öğütücü bilya çapının değişiminin ve karıştırıcı tipinin etkisi

Geleneksel alümina bilyalı değirmen ile günlük 55-65 ton sır üretilmektedir. Bu seviyelerde sır üretimi için 1200 kg'lık besleme miktarı yetersiz kalmaktadır. Bundan dolayı devam eden çalışmalarda sır miktarı 1500 kg seviyesine çıkarılmış ve karıştırma hızı da 500 rpm'e yükseltilmiştir. Şekil 5.32 ve 5.33'te görüldüğü gibi besleme miktarı arttıkça sır elek bakiyesi ve ortalama tane boyutu artmakta, besleme miktarı 1500 kg'a çıkarıldığında elek bakiyesinin istenilen değer aralığının üst limitine yani 7g/lt'ye çıktığı görülmektedir. Buraya kadar yapılan çalışmalarda Şekil 5.27'de gösterildiği gibi PIN tip karıştırıcı dizaynı ve 4-5 mm çapındaki öğütücü bilyalar kullanılmıştır. Minimum besleme miktarının 1500 kg ve bu miktar için karıştırıcı hızının 500 rpm olması gerektiği anlaşıldıktan sonra, devam eden çalışmalarda karıştırıcı dizaynının ve öğütücü bilya çapının sır özelliklerine ve üretim sürecine etkisi gözlemlenmiştir. Şekil 5.36'da 1500 kg besleme miktarında 4-5 mm ve 5-7 mm çapındaki öğütücü bilyalarla yapılan öğütmede PIN ve DISK tip karıştırıcıların zamana bağlı olarak sır elek bakiyesine etkisi gösterilmiştir. Yapılan denemelerden de görüleceği üzere; 1 saat boyunca yapılan atritör öğütmede, her 2 farklı bilya çapları için, PIN tip karıştırıcının öğütmede daha etkili olduğu tespit edilmiştir. (ATT 30-31 ve ATT 40-50). Karıştırıcı tipi sabit tutulduğunda, örneğin DISK tip, bilya çapı 4-5 mm'den 5-7 mm'ye yükseltildiğinde, öğütme veriminin arttığı gözlenmektedir. 1500 kg besleme miktarı için bilya çapı 4-5 mm olduğunda elek bakiyesinin PIN tip karıştırıcıda yapılan öğütmede 9 g/lt, DISK tip karıştırıcı da ise 12 g/lt olduğu görülmektedir. Bu da standart elek bakiyesi seviyesinin üzerinde bir değerdir. İstenilen elek bakiyesi seviyesi için, maksimum 7 g/lt, bilya çapı 5-7 mm'ye çıkarılmıştır.



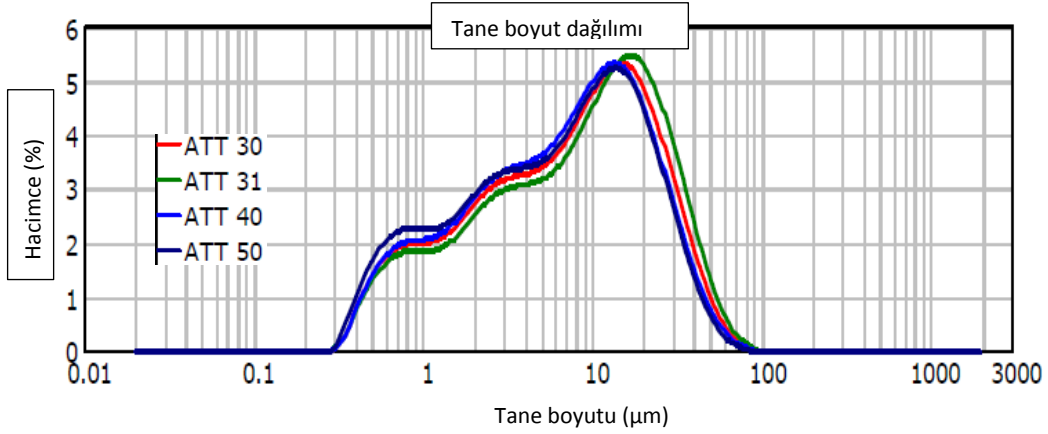
Şekil 5.36. Karıştırıcı tipi ve bilya çapının sır elek bakiyesi değişimine etkisi

Şekil 5.37’de 1500 kg besleme miktarında 4-5 mm ve 5-7 mm çapındaki öğütücü bilyalarla yapılan öğütmede, PIN ve DISK tip karıştırıcıların zamana bağlı sırn ortalama tane boyutundaki değişimi gösterilmiştir. 4-5 mm çapındaki bilyalarla yapılan çalışmalarda, PIN tip karıştırıcı kullanıldığında sır ortalama tane boyutunun 7.5 μm , DISK tip karıştırıcı da ise ortalama tane boyutunun 9.0 μm olduğu görülmüştür. 4-5 mm çapındaki bilyalar için PIN tipi karıştırıcının öğütme verimine etkisinin daha fazla olduğu görülmektedir. Fakat sır elek bakiyesinin 4-5 mm çapındaki bilyalar için farklı karıştırıcı tiplerinde yapılan öğütmelerde istenilen değer aralığında olmamasından dolayı, 5-7 mm çapındaki bilyalar yardımıyla yapılan PIN tip karıştırıcı kullanılan öğütmede sır ortalama tane boyutu 7.1 μm olduğu DISK tip karıştırıcı kullanılan öğütmede ise 6.6 μm olduğunda görülmektedir.

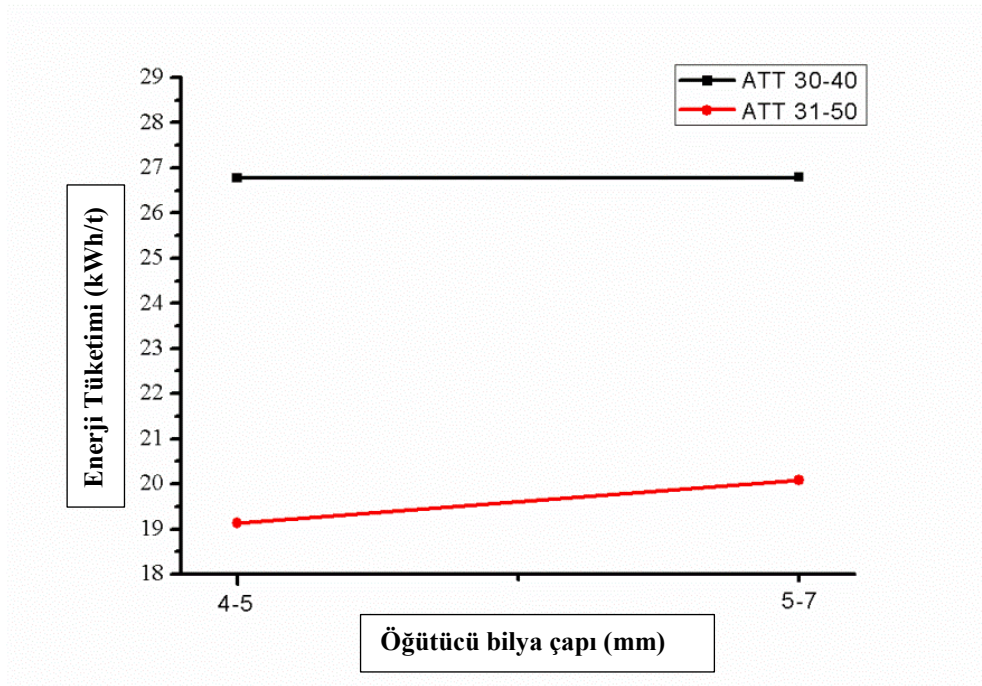


Şekil 5.37. Karıştırıcı tipi ve bilya çapının sır ortalama tane boyutuna etkisi

Bilya çapı arttırıldığında hem DISK hem de PIN tip karıştırıcılar için öğütme verimi artmaktadır. 1500 kg'lık besleme miktarında 5-7 mm çapındaki bilyaların öğütme verime etkisinin DISK tip karıştırıcıyla birlikte daha çok olduğu görülmekte, bu da herhangi bir bilyanın etrafını saran sıran hacimsel olarak daha fazla olması ile öğütme verimindeki artış olarak açıklanabilir. Şekil 5.38'de hem bilya çaplarının hem de farklı karıştırıcı tiplerinin sır tane boyut dağılımına etkisi gösterilmektedir. Buradan da görüldüğü gibi, 5-7 mm'lik bilyalarla yapılan öğütmelerde öğütmenin daha verimli olduğu ve bu çaptaki bilyalarla yapılan çalışmada DISK tipi karıştırıcının da sır tane boyut dağılımını daralttığı görülmektedir.



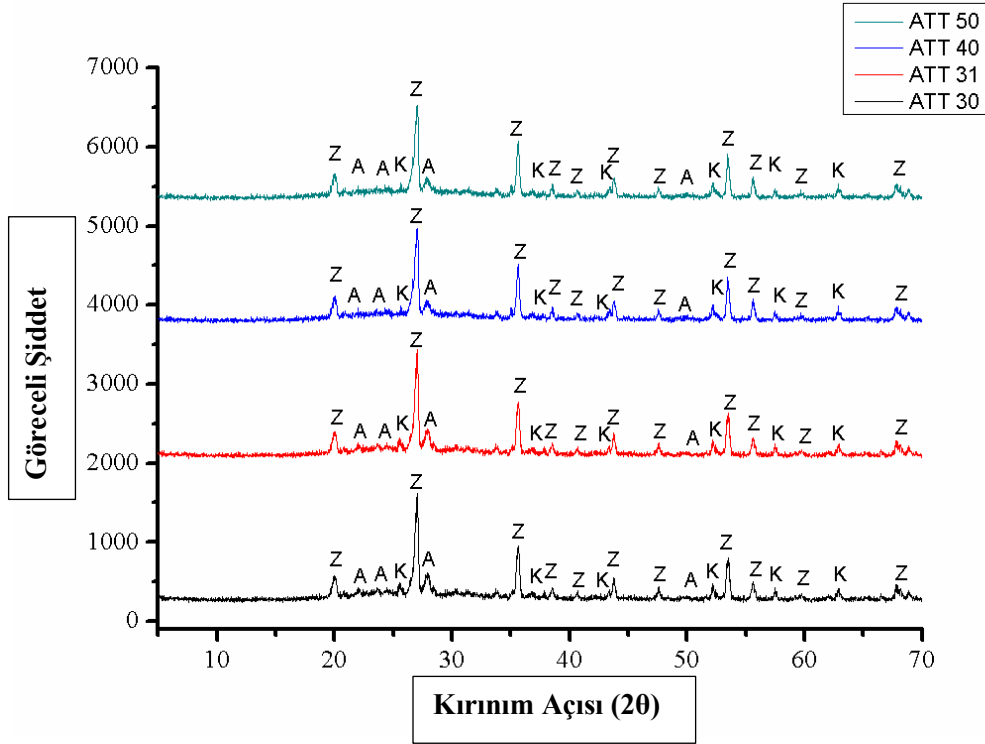
Şekil 5.38. Karıştırıcı tipi ve bilya çapının sırt tane boyut dağılımına etkisi



Şekil 5.39. Karıştırıcı tipi ve bilya çapının sürecin enerji tüketimine etkisinin gösterimi

Şekil 5.39'da bu dört farklı süreç için enerji tüketimleri grafik şeklinde karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Her iki farklı karıştırıcı tipi içinde bilya çapı değiştiğinde sürecin tükettiği enerji miktarı değişmemektedir. DISK tip karıştırıcı ile yapılan öğütmelerde bilya çapı 4-5 mm iken sürecin enerji tüketimi 19 kWh/t, bilya çapı 5-7 mm'ye çıkarıldığında sürecin enerji tüketimi 20 kWh/t olarak

ölçülmüştür. Fakat bilya çapı 5-7 mm için karıştırıcı tiplerinin süreç enerji tüketimine etkisi incelendiğinde, DISK tipi karıştırıcı daha az enerji çektiği görülmektedir. DISK tipi karıştırıcı ile yapılan öğütmede harcanan enerji miktarı 20 kWh/t iken PIN tip karıştırıcı ile yapılan çalışmada harcanan enerji miktarı 27 kWh/t'tir.

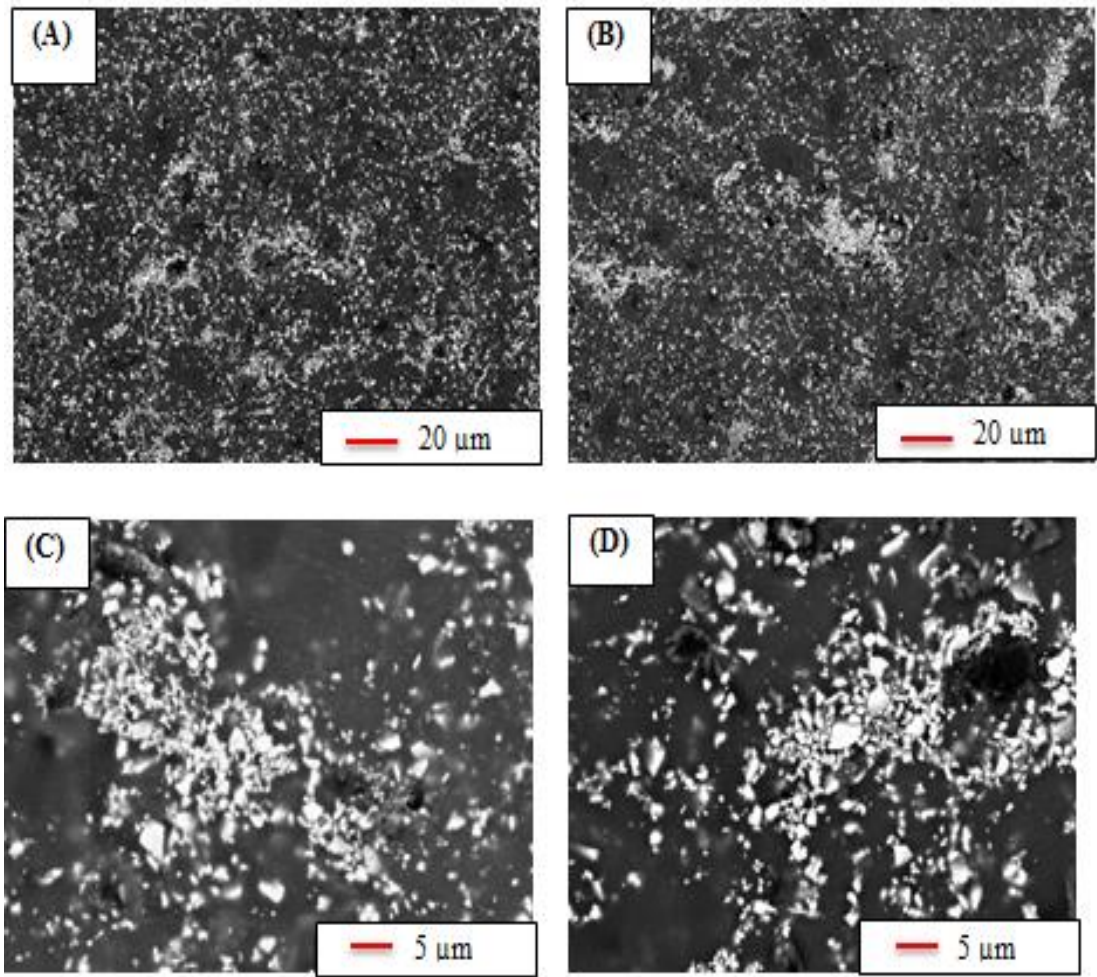


Şekil 5.40. Farklı karıştırıcı tipleri ve bilya çapları ile yapılan atritör öğütmelerden elde edilen yer karosu opak mat sırt XRD analizleri (Z: Zirkon, K: Korundum, A: Anortit)

Bu çalışmada hedeflenen kapasite ve sürecin uygulanabilirliği için besleme miktarına 1500 kg, karıştırıcı tipine DISK, karıştırıcı hızına 500 rpm, bilya çapına 5-7 mm olarak karar verilmiştir. Hedeflenen günlük üretime ulaşılabilceği ve harcanan enerji geleneksel alümina bilyalı değirmen ile karşılaştırılabilir seviyelerde olacağından, bu çalışmalarla birlikte farklı öğütme parametrelerinin nihai sırt özelliklerine etkisi de incelenmeye başlanmıştır. Şekil 5.40'da 1500 kg besleme miktarında 500 rpm karıştırıcı hızında farklı bilya çaplarında (4-5, 5-7 mm) ve farklı karıştırıcı tiplerinde (PIN-DISK) öğütülen yer karosu opak mat

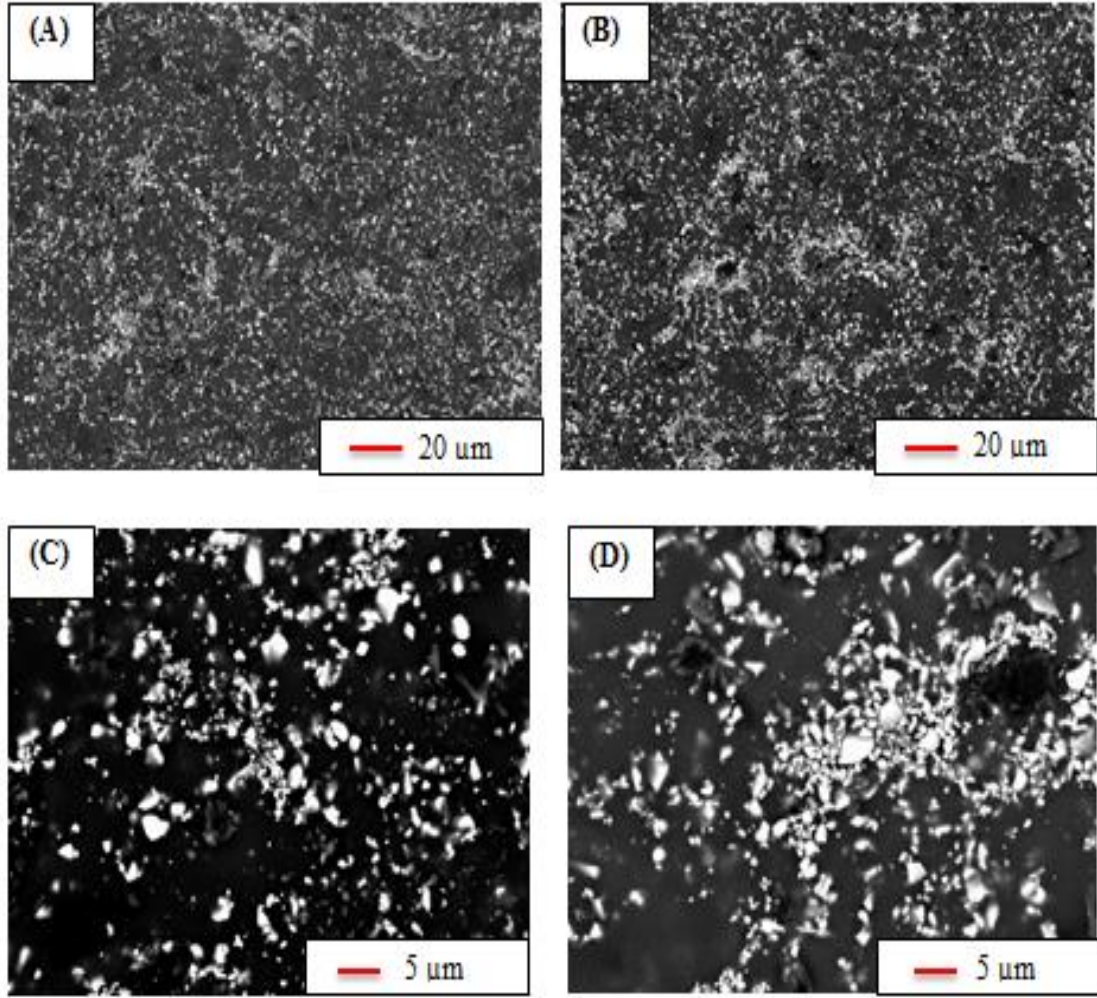
sırların faz gelişimleri XRD grafikleriyle gösterilmiştir. XRD grafiklerinde sır içerisinde oluşan fazlarda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.

Şekil 5.41’de 1500 kg besleme miktarında 500 rpm karıştırıcı hızında farklı bilya çaplarında (4-5, 5-7 mm) DISK tipi karıştırıcı ile öğütülen yer karosu opak mat sırların mikroyapısal gelişimleri yüzeyden alınan SEM görüntüleri ile verilmiştir. Şekil 5.38’de verilen tane dağılımından; farklı bilya çapları ile öğütülen sırların mikroyapılarında kristal dağılımı ve büyüklükleri açısından ciddi farklılıklar gözlenmemektedir.

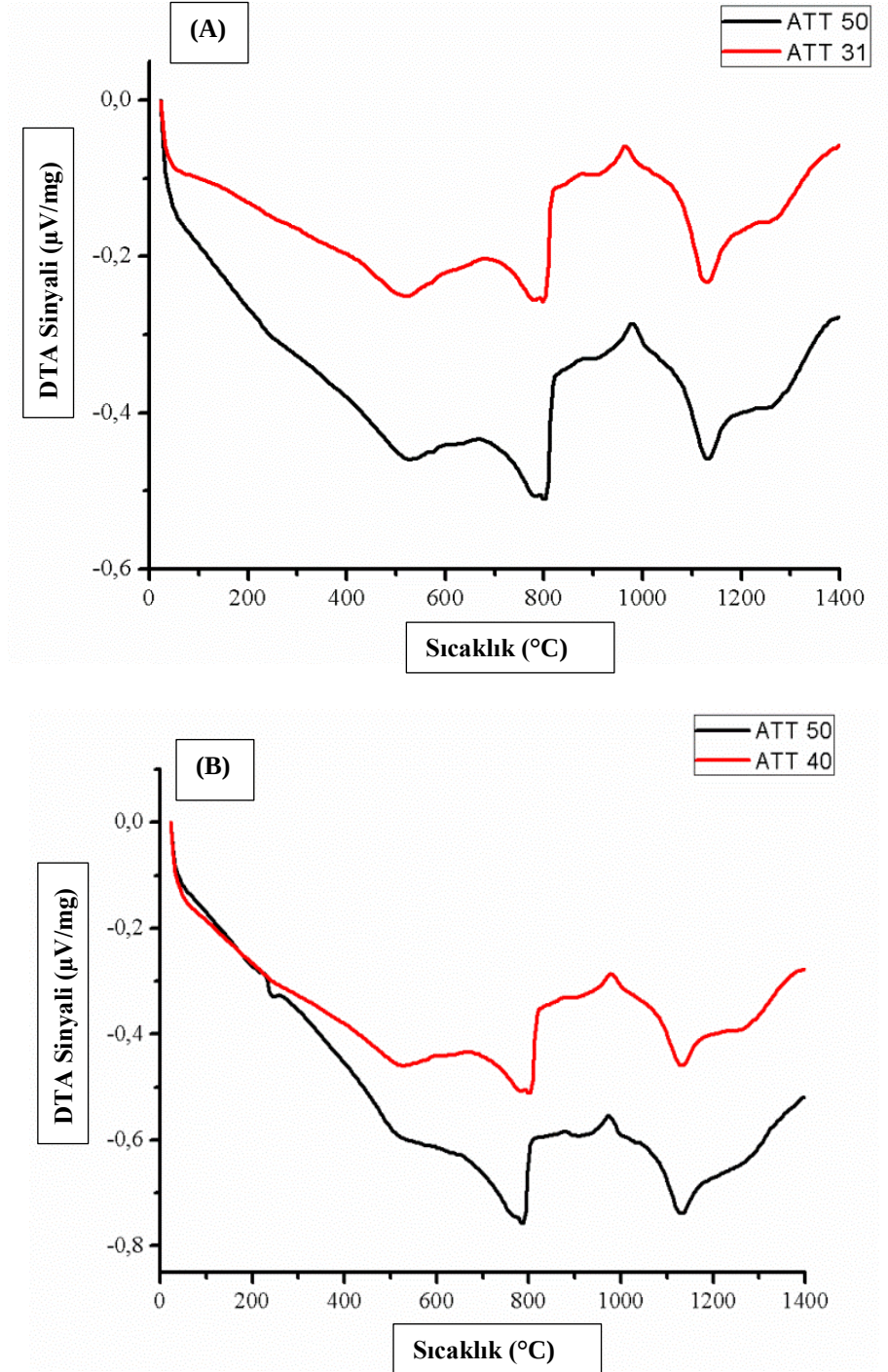


Şekil 5.41. Farklı bilya çaplarında (4-5, 5-7 mm) DISK tipi karıştırıcı ile öğütülen yer karosu opak mat sır yüzeyden alınan (geri saçınımlı) SEM görüntüleri: (A), (C) 4-5 mm bilya çapı; (B), (D) 5-7 mm bilya çapı

Şekil 5.42' de ise 1500 kg besleme miktarında 500 rpm karıştırıcı hızında 5-7 mm bilya çapı ve farklı karıştırıcı tipleri ile öğütülen sırların mikroyapısal gelişimleri SEM görüntüleri ile gösterilmiştir. Şekil 5.42'de aynı bilya çapında, farklı karıştırıcı tipleri ile öğütülen sırların mikroyapılarında önemli değişiklikler gözlenmemektedir.



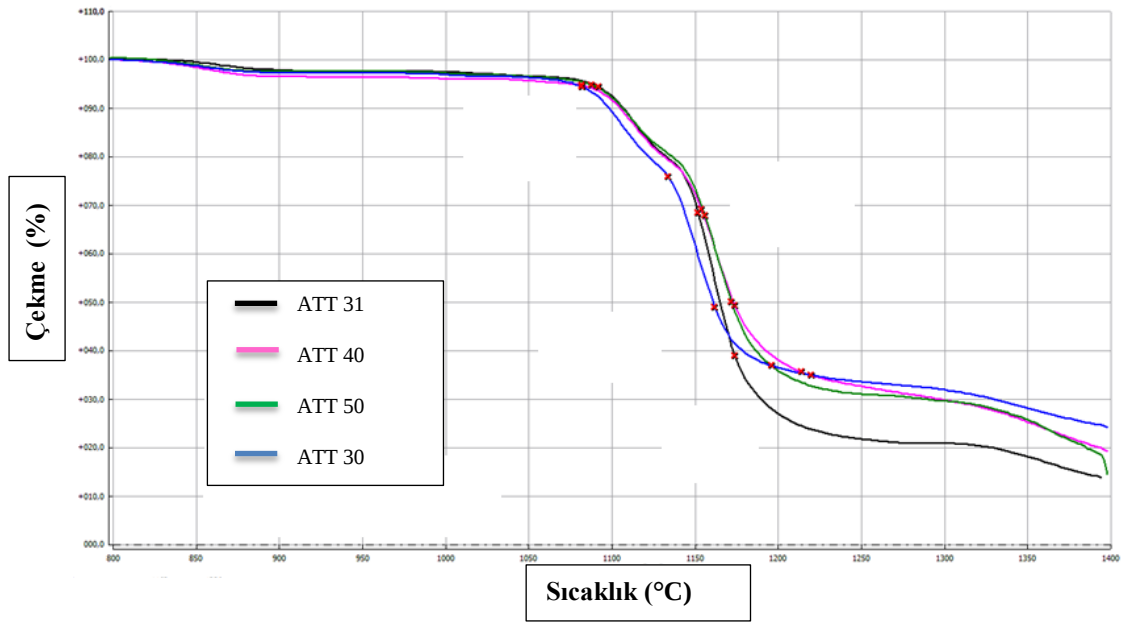
Şekil 5.42. Farklı karıştırıcı tipleri (PIN-DISK) ile öğütülen yer karosu opak mat sır SEM görüntüleri: (A), (C) PIN; (B), (D) DISK



Şekil 5.43. Farklı bilya çapları ve farklı karıştırıcı tipleri ile öğütülen yer karoşu opak mat sırlara ait DTA eğrileri: (A) DISK karıştırıcı tipi için 4-5 ve 5-7 mm çapındaki bilyalarla yapılan öğütme, (B) 5-7 mm çapındaki bilyalar ve farklı karıştırıcı tipleri ile (PIN-DISK) yapılan öğütme

Şekil 5.43 (a)'te aynı karıştırıcı tipi ile (DISK) farklı bilya çaplarında (4-5, 5-7 mm) yapılan öğütmelerde elde edilen sırların, (b)'de ise aynı bilya çapında (5-7 mm) fakat farklı karıştırıcı tipleri (PIN-DISK) ile öğütülen sırların DTA eğrileri

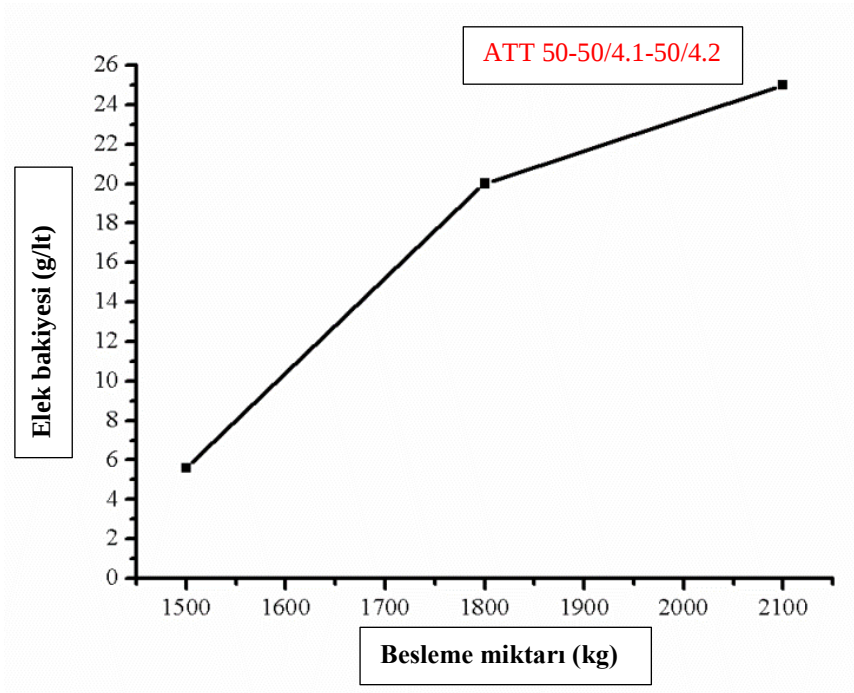
gösterilmiştir. 4-5 mm'lik bilyalar ile yapılan öğütmede sırn ortalama tane boyutu 9 μm iken, 5-7 mm'lik bilyalar ile yapılan öğütmede sırn ortalama tane boyutu 6.6 μm 'dir. Bu iki sırn DTA eğrileri incelendiğinde, tane boyutu daha küçük olan sırn kristalizasyon sıcaklığının daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sıcaklık farkı yaklaşık 25°C'dir. Yapıda bulunan zirkon kristallerinin tane boyutunun düşürülmesi ile zirkon kristalleri camsı faz içerisinde çözünerek eriyiğe geçmesi ve tekrar krsitallenmesi daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmiştir. V.M.F Marques ve ark. yaptıkları çalışmada tane boyutunun artması ile kristalizasyon pikinin yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği ve pik yüksekliğinin azaldığını tespit etmişlerdir. Bir başka deyişle; DTA grafiklerinde 2 μm boyutundaki numunenin kristallenme sıcaklığı daha düşük sıcaklıkta (850°C) gerçekleşirken; 10 μm 'lik numunenin kristallenme sıcaklığı 900°C gibi daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Tane boyutunun X-ray piklerinin pozisyonunu etkilemediği ancak pik yoğunluğunda artan tane boyutu ile birlikte hafif arttığı gözlenmiştir. (V.M.F.Marques ve ark., 2005)



Şekil 5.44. Farklı bilya çapları (4-5, 5-7 mm) ve farklı karıştırıcı tipleriyle öğütülen yer karosu opak mat sırların sinterleme eğrileri

Şekil 5.44'te farklı bilya çapları ve farklı karıştırıcı tipleriyle Maxmill atritöe değirmende öğütülen yer karosu opak mat sırların sinterleme eğrileri

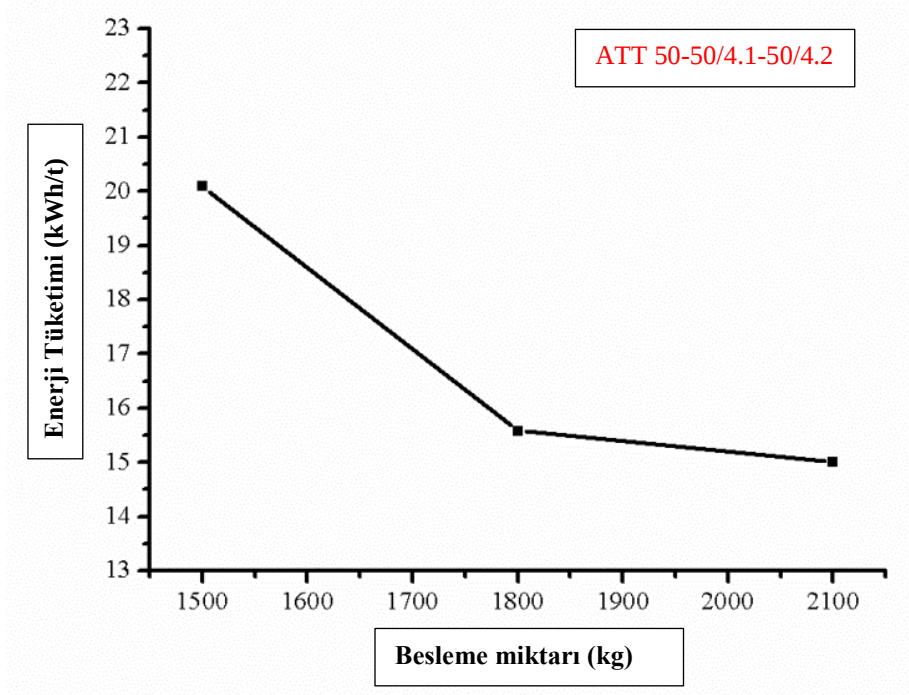
gösterilmiştir. Şekil 5.44'ten de görüldüğü gibi, ortalama tane boyutu en büyük ve tane boyut dağılımı en geniş olan sır (ATT 31) yüzdece daha fazla sinterlenmiştir. Şekil 5.43'teki DTA eğrisinde de kristalizasyon sıcaklığının diğer sırlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Sır kompozisyonlarında camsı fazı oluşturacak malzemeler, frit, kuvars v.b., ve sır opaklığını sağlayacak zirkon, alümina gibi malzemeler kullanılmaktadır. Opaklık sağlayacak bu kristaller camsı faz içerisinde frit hammaddesinden gelecek kristallere (anortit, zirkon vb.) göre sır pişirimi esnasında katı-katı reaksiyonlar sonucu veya eriyikten kristallenen fazlar daha geç eriyeceğinden camsı fazın viskozitesini küçük tane boyutuna sahip kristallere göre daha az yükseltirler. Viskoziteye etki eden önemli bir faz kuvars fazıdır. Camsı faz , kuvars fazının çözünmesi sonrası silikaca zenginleşeceği için viskozite de artacaktır. Böylece düşük viskoziteye sahip sırlarda, ortalama tane boyutu daha büyük, sinterlenme daha fazla olacaktır. Şekil 5.44'te de ortalama tane boyutu diğer sırlara göre daha büyük olan sırnın, 9 µm, daha fazla sinterlendiği açıkça görülmektedir.



Şekil 5.45. Farklı besleme miktarlarının sır elekt bakiyesine etkisi

Besleme miktarının artırılması üzerine yapılan çalışmalarda; bu değerler 1500-1800 ve 2100 kg olarak seçilmiş ve diğer parametreler sabit tutulmuştur

(Öğütücü hazne hızı:12.25 rpm, karıştırıcı tipi: DISK, karıştırıcı hızı: 500 rpm, öğütücü bilya çapı: 5-7 mm, öğütücü bilya miktarı: 330 kg). Şekil 5.45'te yer karosu opak mat sır besleme miktarına bağlı olarak sırn elek bakiyesindeki değişim gösterilmiştir. Besleme miktarı 1500 kg iken sır elek bakiyesi 6 g/lt, 1800 kg iken 20 g/lt, 2100 kg iken ise de 25 g/lt'dir. İstenilen elek bakiyesi değeri 7 g/lt'den az olması beklendiğinden bu süreç için en uygun besleme miktarı 1500 kg'dır. Ayrıca, besleme miktarı arttırıldığında MaxxMill atritör değirmen parçalarının aşırı ısınma sebebi ile zarar görme olasılığından dolayı; bakım maliyetini artırmamak adına yüksek besleme hızları tercih edilmemiştir. Şekil 5.46'da besleme miktarına bağlı olarak sürecin harcadığı enerji değişimi gösterilmiştir. Besleme miktarı 1500 kg olduğunda sürecin tükettiği enerji 20 kWh/t iken, miktar 1800 kg olduğunda 16 kWh/t, 2100 kg olduğunda ise 15 kWh/t'a düştüğü gözlenmektedir. Bir başka deyişle, besleme miktarı arttıkça sürecin tükettiği enerji azalmaktadır. Fakat, sırn istenilen elek bakiyesi seviyesinden oldukça yüksek olması ve cihaz parçalarının (motor, karıştırıcı mili gibi) zarar görme olasılığının artmasından dolayı, besleme miktarının 1500 kg'ın üzerine çıkarılmaması gerektiği anlaşılmıştır. Ayrıca beklenti 1500 kg besleme hızındaki uygun elek bakiyesine ulaşmak için 2100 kg'da sarf edilen enerjinin artması yönündedir. Bu nedenle 1500 kg'lık besleme hızı endüstriyel anlamda da kullanılabilir bir değer olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.46. Farklı sır besleme miktarlarının sürecin tükettiği enerji ile değişimi

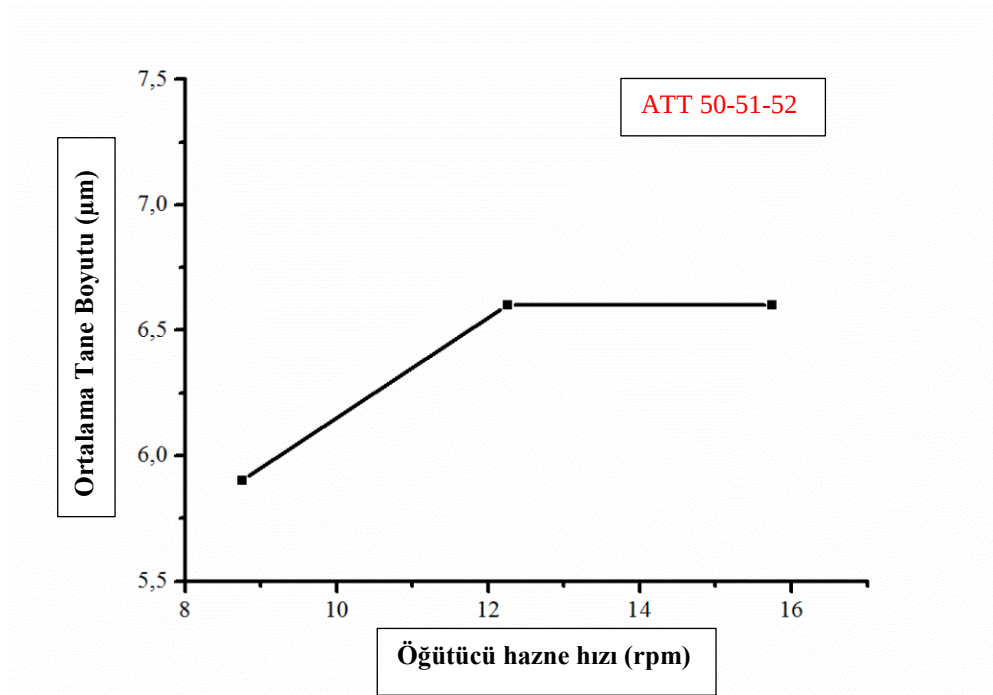
5.3.4. Öğütücü hazne hız değişiminin etkisi

Öğütmeye etki edeceği düşünülen bir diğer parametre ise öğütücü haznenin dönme hızıdır. Bu çalışmada besleme miktarı 1500 kg, karıştırıcı tipi DISK, karıştırıcı hızı 500 rpm, öğütücü bilya çapı 5-7 mm, miktarı ise 330 kg olarak sabit tutulmuştur. Şekil 5.47’de öğütücü hazne dönme hızının sır elek bakiyesine etkisi gösterilmiştir. Öğütücü hazne dönme hızı 8.75 rpm iken sır elek bakiyesi 4 g/lt, 12.25 rpm iken 5.5 g/lt, 15.75 rpm iken ise de 5.3 g/lt olarak değişmektedir. Öğütücü hazne ile öğütmeyi sağlayan karıştırıcı aynı yönde dönmektedir ve bu 2 karıştırıcının öğütmeye etkisi birbirine uyumlu bir şekilde gerçekleşmektedir. Öğütücü hazne dönme hızı 8.75 rpm karıştırıcı ile birlikte en iyi öğütmeyi yaptıkları görülmektedir. Fakat bu elek bakiyesi değeri sır için istenilen değerin altındadır. Öğütücü hazne dönme hızı azaldıkça öğütme verimi artmakta olduğu ancak elek bakiyesinin de istenilen sır elek bakiyesi limitlerinin, 5-7 g/lt, altında kaldığı görülmektedir. Şekil 5.48’de öğütücü hazne dönme

hızının sır ortalama tane boyutuna etkisi gösterilmiştir. Sır kompozisyonu için 12.25 rpm öğütücü hazne dönme hızı kritik hızdır ve istenilen sır elek bakiyesi ve ortalama tane boyutu değer aralıkları da düşünüldüğünde en uygun değerdir.

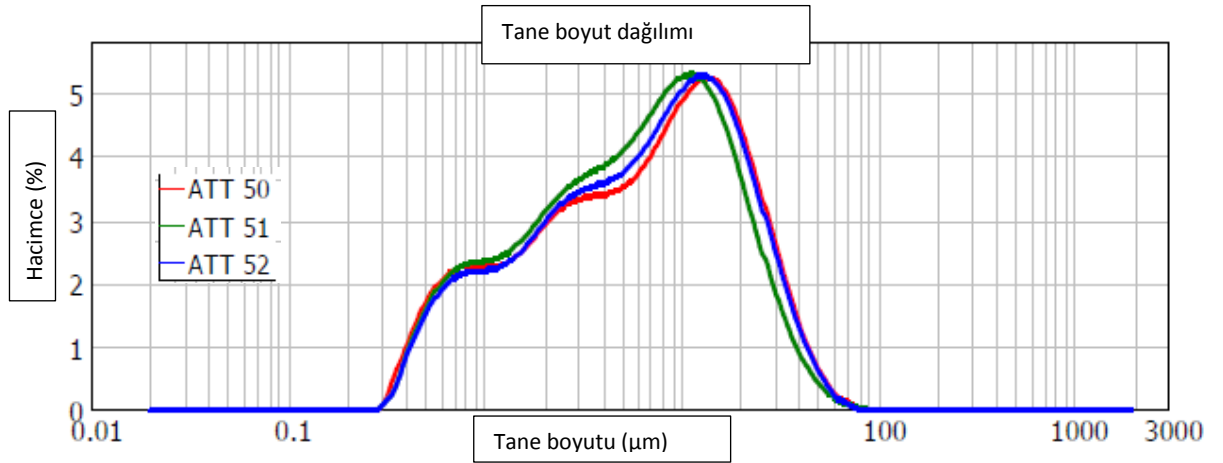


Şekil 5.47. Öğütücü hazne dönme hızının sır elek bakiyesine etkisi



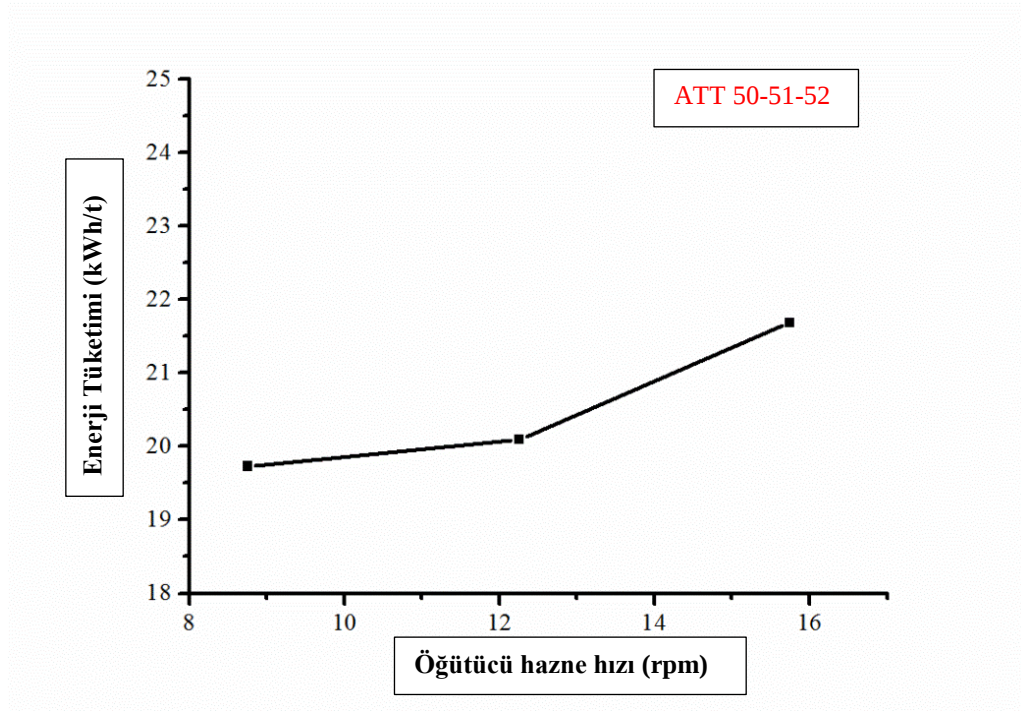
Şekil 5.48. Öğütücü hazne dönme hızının sır ortalama tane boyutuna etkisi

Şekil 5. 49’da farklı öğütücü hazne dönme hızları ile öğütülen sırların tane boyut dağılımları gösterilmektedir. Öğütücü hazne dönme hızı 8.75 rpm olduğunda, elde edilen sırların tane boyut dağılımlarının daha dar olduğu, 12.25 ve 15.75 rpm dönme hızlarında ise sır tane boyut dağılımlarının benzer oldukları görülmektedir.

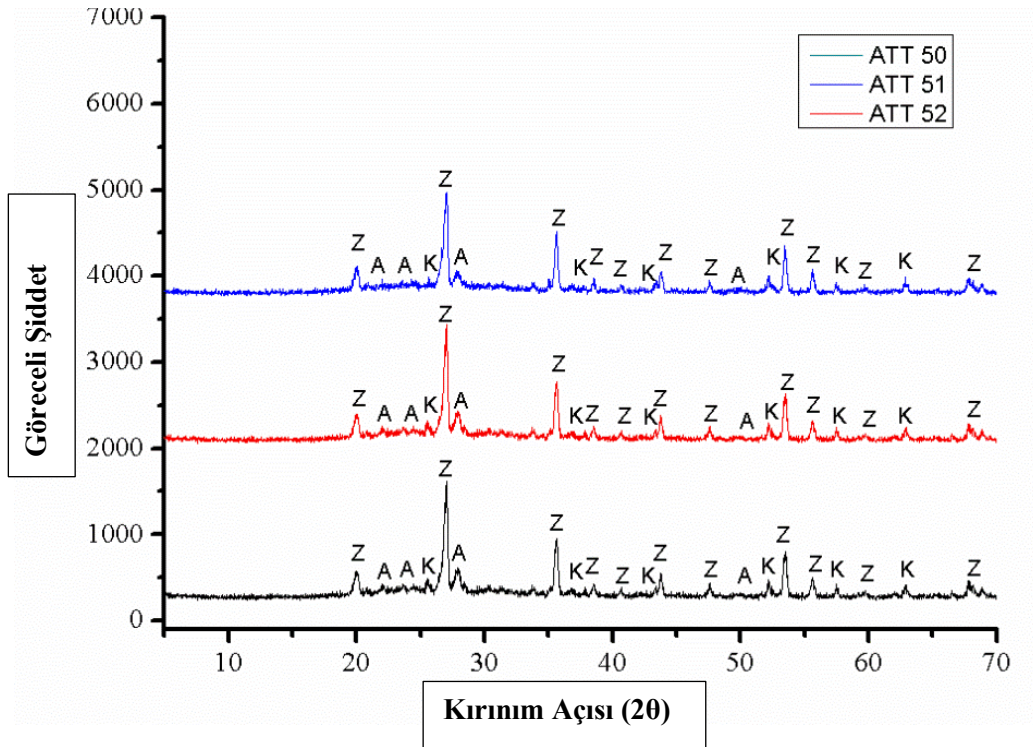


Şekil 5.49. Farklı öğütücü hazne dönme hızları ile öğütülen sırların tane boyut dağılımları

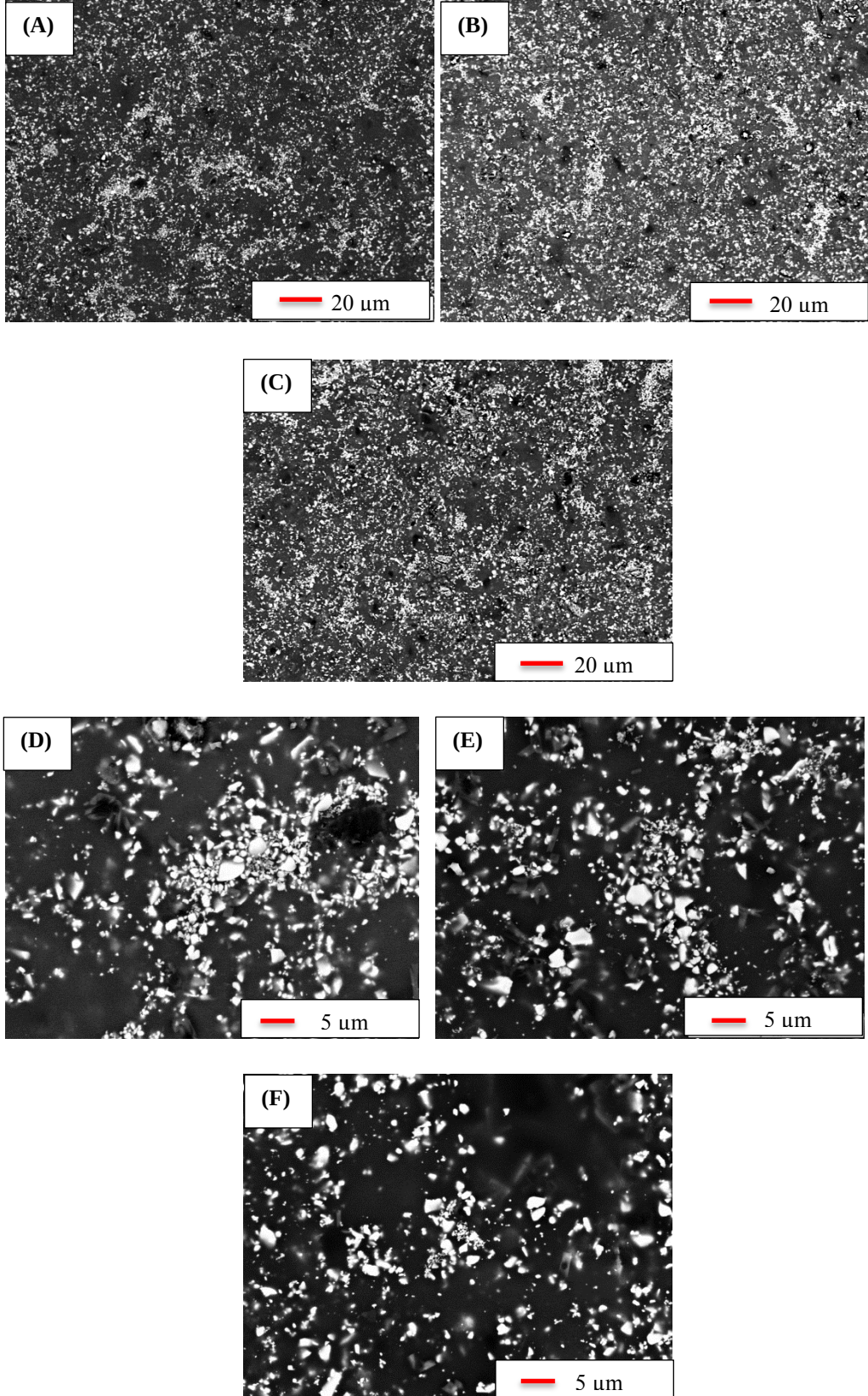
Şekil 5.50’de öğütücü hazne dönme hızının sürecin tükettiği enerji miktarına etkisi gösterilmiştir. Öğütücü hazne dönme hızı 8.75 ve 12.25 rpm iken sürecin tükettiği enerji 20 kWh/t civarlarındadır. Öğütücü hazne dönme hızı 15.75 rpm çıktığında sürecin tükettiği enerjinin de 22 kWh/t’a yükseldiği görülmektedir. Sır özellikleri, ortalama tane boyutu ve elek bakiyesi ve süreç özellikleri, tüketilen enerji, birlikte düşünüldüğünde atritör öğütme için en uygun hazne dönme hızının 12.25 rpm olduğu görülmektedir.



Şekil 5.50. Öğütücü hazne dönme hızının süreç enerji tüketimine etkisi

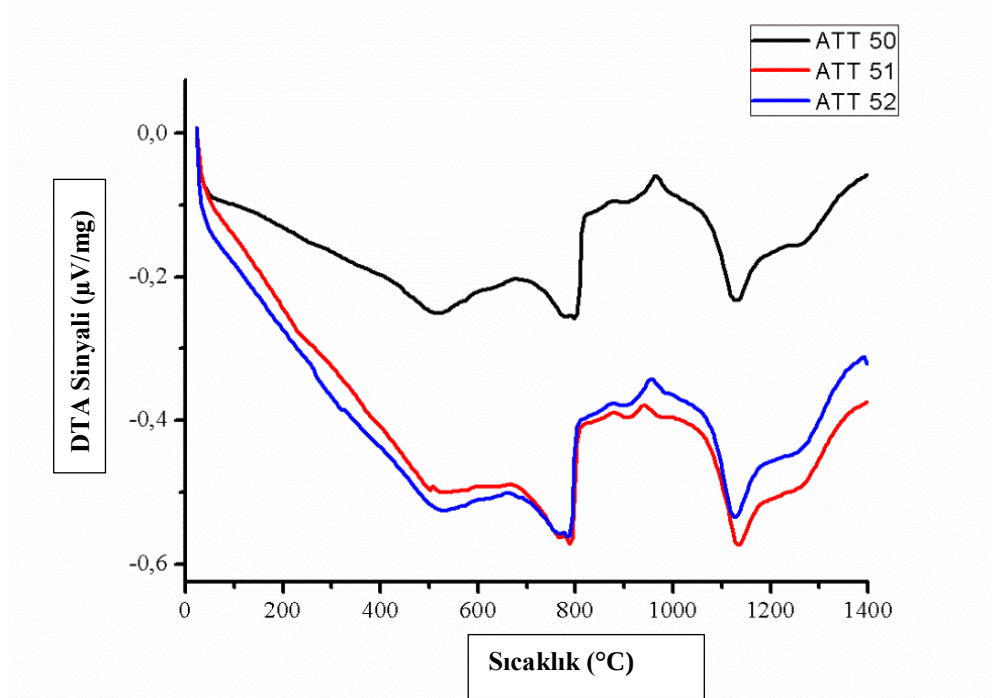


Şekil 5.51. Farklı öğütücü hazne dönme hızlarında yapılan atritör öğütmelerden elde edilen yer karosu opak mat sırt XRD analizleri (Z: Zirkon, K: Korundum, A: Anortit)

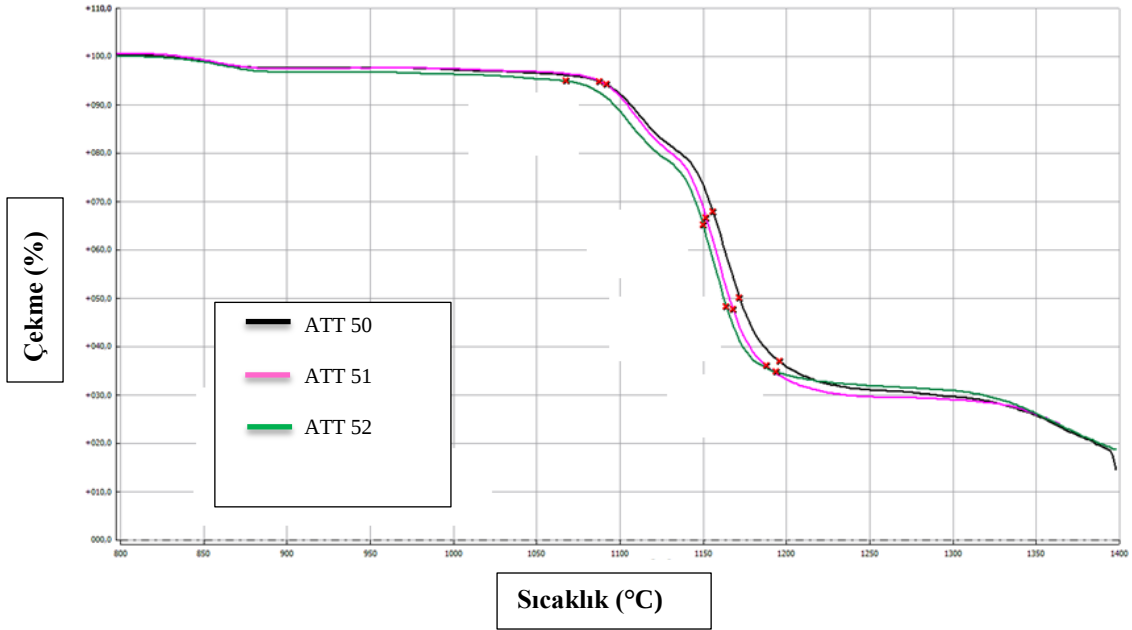


Şekil 5.52. Farklı öğütücü hazne dönme hızlarında elde edilen yer karosu opak mat sır pişirim sonrası geri saçınımlı SEM görüntüleri: (A), (D) 12.25 rpm; (B), (E) 8.75 rpm; (C), (F) 15.75 rpm

Şekil 5.51’ de 1500 kg besleme miktarında, karıştırıcı hızı 500 rpm, karıştırıcı tipi DISK, öğütücü bilya çapı 5-7 mm, öğütücü bilya miktarı 330 kg olan parametrelerde farklı öğütücü hazne dönme hızlarında öğütülen yer karosu opak mat sırn endüstriyel koşullarda pişirim sonrası faz gelişimleri XRD grafikleri ile gösterilmiştir. Bu grafiklerinden de görüldüğü üzere, sır içerisinde oluşan fazlarda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Şekil 5.52’de farklı öğütücü hazne dönme hızlarında yapılan atritör öğütmelerden elde edilen sırların mikroyapısal gelişimleri SEM fotoğrafları ile gösterilmiştir. Şekil 52’deki görüntülerden anlaşıldığı üzere farklı öğütücü hazne dönme hızlarında hazırlanan sırların pişirim sonrasında mikroyapısal gelişimlerinde herhangi bir farklılık görülmemektedir. Şekil 5.53 ve 5.54’te sırasıyla farklı öğütücü hazne dönme hızlarıyla öğütülen sırların DTA ve sinterleme eğrileri gösterilmiştir. Şekil 5.53’te görüldüğü gibi sırların kristalizasyon sıcaklıklarında herhangi bir değişiklik olmamıştır. Şekil 5.54’te de görüldüğü gibi farklı dönme hızlarında öğütülen sırların sinterlenme davranışları da aynıdır. Bu da sır davranışlarının ve özelliklerinin aynı olmasının yanı sıra sırların tane boyut ve dağılımlarının birbirlerine yakın olması ile açıklanmaktadır.



Şekil 5.53. Farklı öğütücü hazne dönme hızlarıyla öğütülen sırların DTA eğrileri



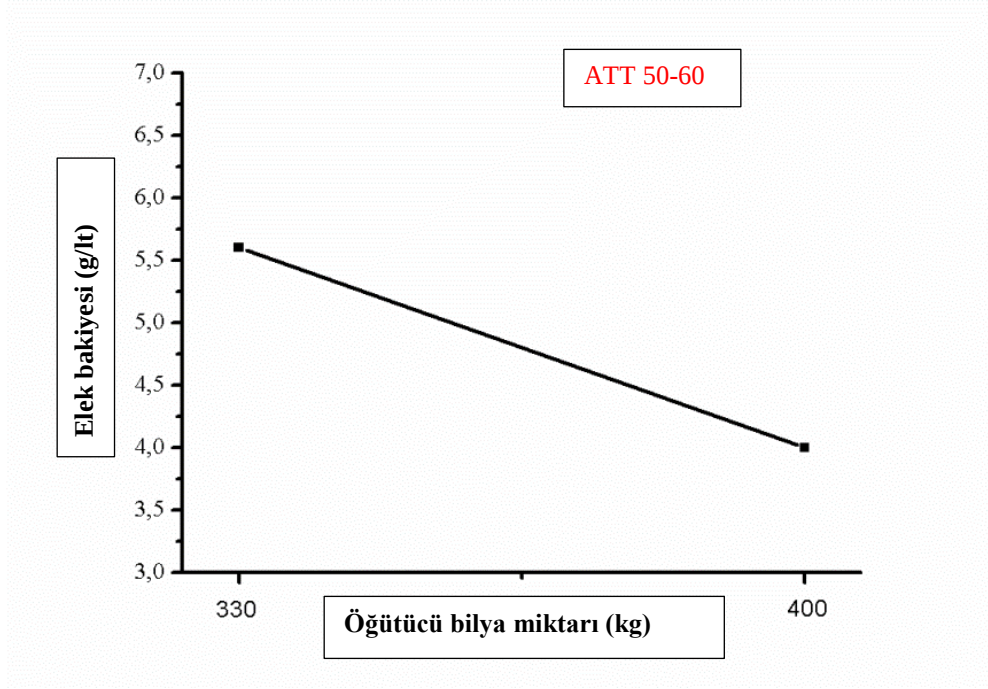
Şekil 5.54. Farklı öğütücü hazne dönme hızlarıyla öğütülen sırların sinterleme eğrileri

5.3.5. Öğütücü bilya miktarının etkisi

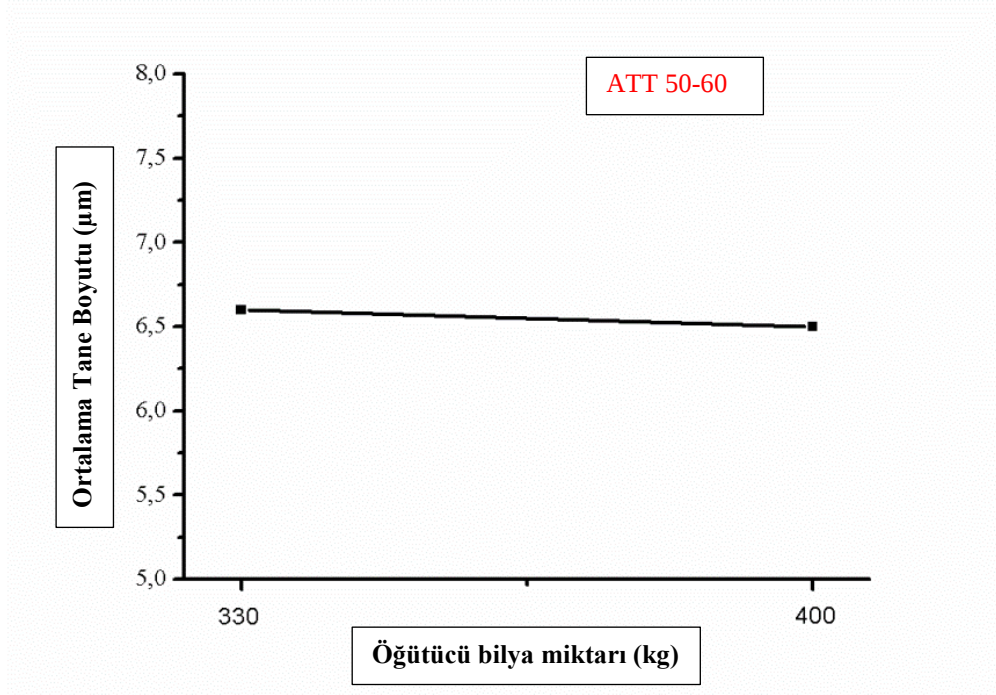
Takip eden çalışmada, besleme miktarı 1500 kg olan sır süspansiyonu 12.25 rpm öğütücü hazne dönme hızında, DISK tipi karıştırıcıyla 500 rpm karıştırma hızında, 5-7 mm çapındaki bilyalarla bilya miktarı 330 kg'dan 400 kg'a çıkartılarak atritör değirmende öğütülmüştür. Şekil 5.55'te öğütücü bilya miktarına bağlı olarak sır elek bakiyesindeki değişim gösterilmiştir. 330 kg bilya ile yapılan öğütmede elek bakiyesi 5.5 g/lit iken 400 kg bilya ile yapılan çalışmada elek bakiyesi 4.0 g/lit olmuştur. Artan bilya miktarı ile sır elek bakiyesinde bir miktar azalma gözlenmiştir. Şekil 5.56 ve 5.57'de sırasıyla öğütücü bilya miktarına bağlı olarak sır ortalama tane boyutu ve tane boyut dağılımı gösterilmiştir.

Şekil 5.56'da sır ortalama tane boyutunun öğütücü bilya miktarı ile fazla değişmediği görülmektedir. Şekil 5.57'de ise yine öğütücü bilya miktarı artmasına

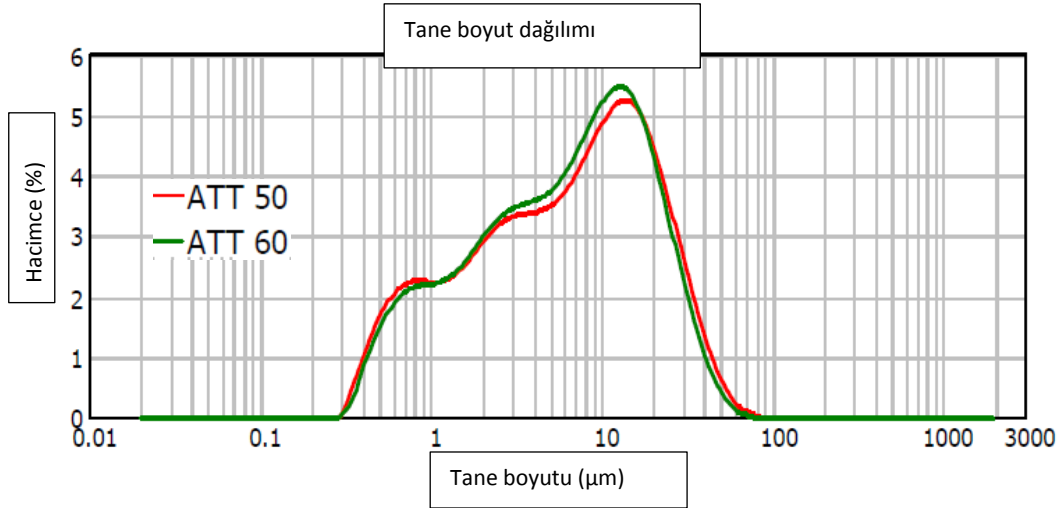
rağmen sır tane boyut dağılımının değişmediği gözlenmektedir. 1500 kg sır için öğütmenin en verimli olduğu bilya miktarı 330 kg'dır. Bilya miktarı arttıkça fazlalık gelen bilyaların birbiriyle ve öğütücü hazne çeperiyle etkileşimi artmakta ve öğütmeye olumlu katkısı gözlemlenmektedir.



Şekil 5.55. Farklı bilya oranlarıyla yapılan öğütmede sır elek bakiyesi değişimi

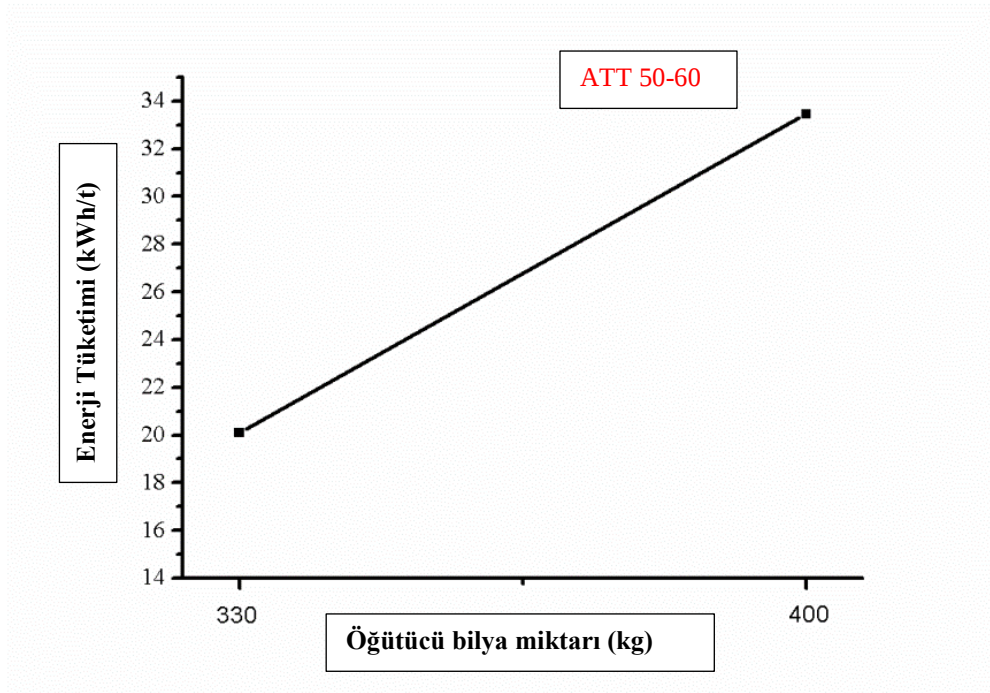


Şekil 5.56. Farklı bilya oranlarıyla yapılan öğütmede sır ortalama tane boyutu değişimi



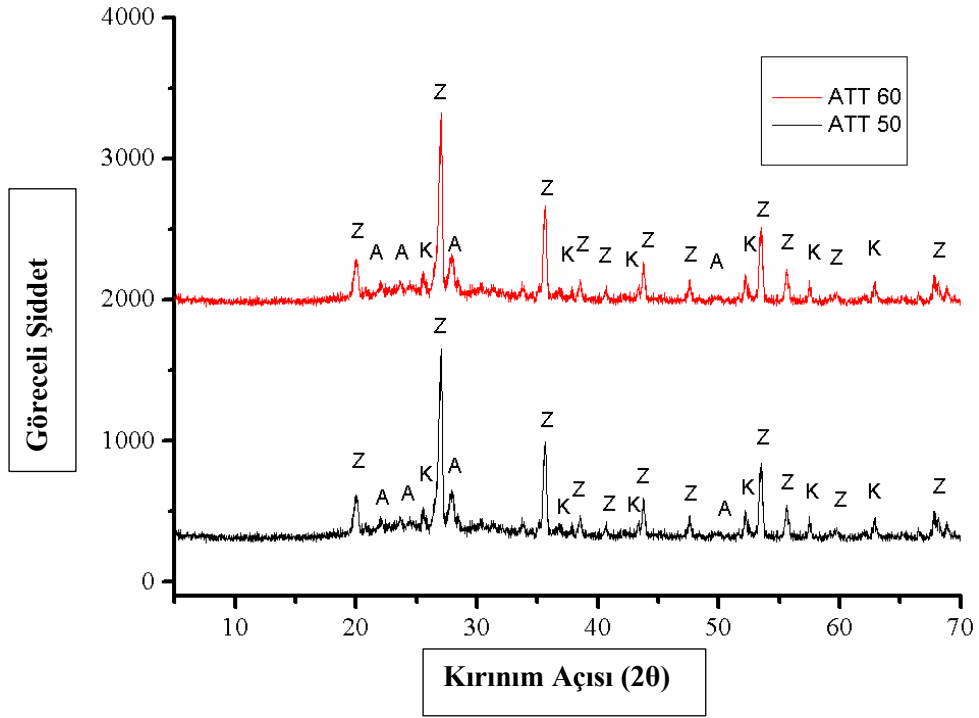
Şekil 5.57. Farklı bilya oranlarıyla yapılan öğütmede sır tane boyut dağılımı değişimi

Şekil 5.58’de farklı bilya miktarının süreç enerji tüketimi üzerine etkisi gösterilmiştir. Görüldüğü gibi bilya miktarı 330 kg olduğunda sürecin tükettiği enerji 20 kWh/t iken, bilya miktarı 400 kg’a çıktığında tüketilen enerji 34 kWh/t’a çıkmıştır. Diğer bir deyişle, bilya miktarı arttıkça tüketilen enerjide artış maksimum seviyede olmaktadır. Dolayısıyla, uygun olan bilya miktarı 330 kg’dır.

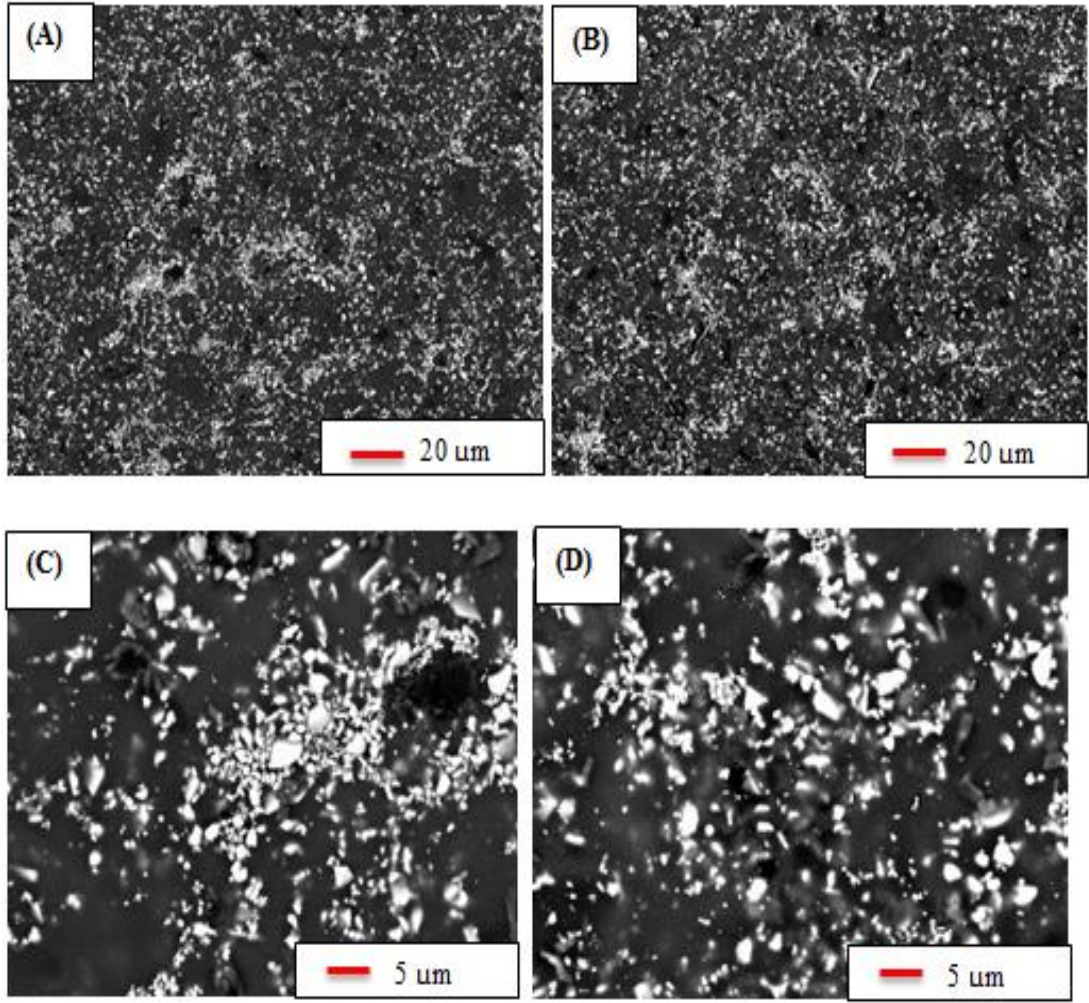


Şekil 5.58. Bilya miktarının öğütme süreç enerji tüketimine etkisi

Şekil 5.59’da farklı bilya miktarı ile yapılan öğütmelerle elde edilen sırların faz gelişimleri XRD grafikleri ile gösterilmiştir. Şekil 5.59’da elde edilen sırların kristal fazlarda kalıntı ve oluşan herhangi bir farklılık görülmemektedir. Şekil 5.60’da yer alan SEM görüntüleri incelendiğinde, farklı bilya miktarı ile hazırlanan sırlar arasında mikroyapısal olarak herhangi bir farklılık görülmemektedir. Bu da benzer tane boyutu ve tane boyut dağılımına sahip olan sır kompozisyonlarından elde edilen sırların benzer faz gelişimlerine ve mikroyapıya sahip olmasıyla açıklanabilir.

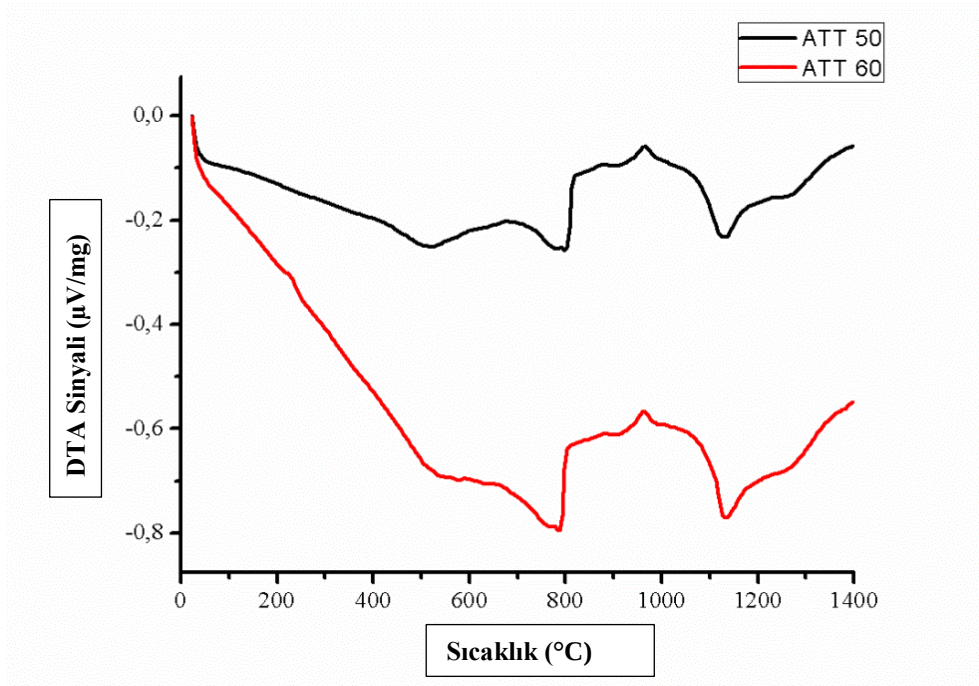


Şekil 5.59. Farklı bilya miktarları ile yapılan atritör öğütmelerden elde edilen yer karosu opak mat
sır XRD analizleri (Z: Zirkon, K: Korundum, A: Anortit)

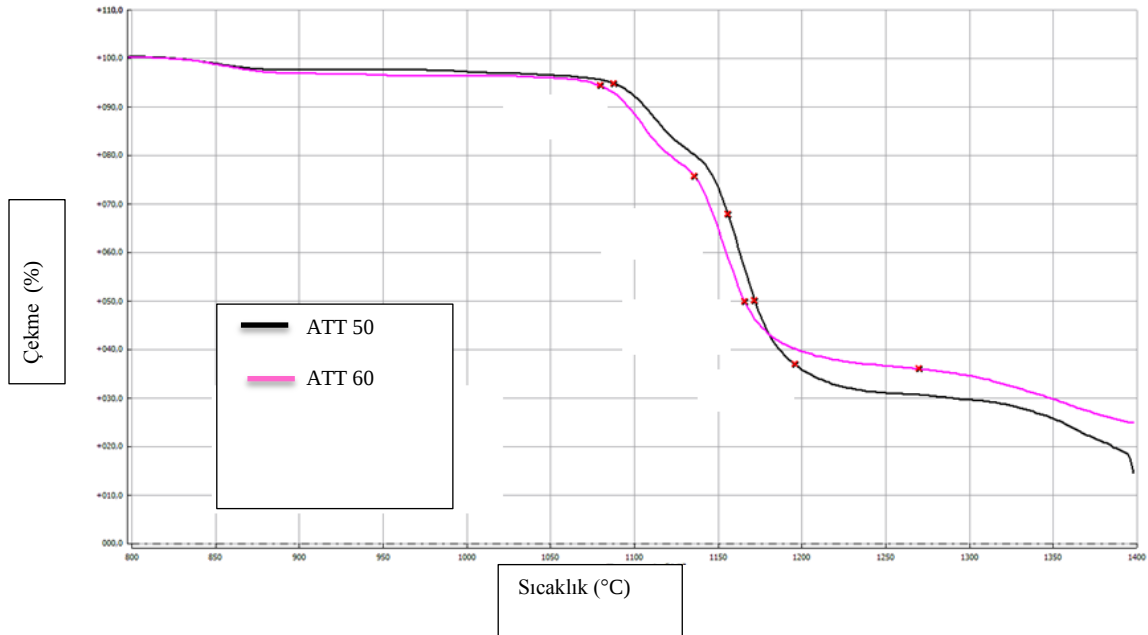


Şekil 5.60. Farklı bilya miktarları ile yapılan atritör öğütmelerden elde edilen yer karosu opak mat sırs SEM görüntüleri: bilya miktarı (A), (C) 330 kg; (B), (D) 400 kg

Şekil 5.61 ve 5.62’de sırasıyla farklı bilya miktarlarıyla öğütülen sırların termomekanik özelliklerinden DTA ve ısı mikroskobu sonuçları verilmektedir. Şekil 5.61’deki DTA eğrilerine göre sırların kristalizasyon sıcaklıkları arasında herhangi belirgin bir fark görülmemektedir. Şekil 5.62’de ise sırların ısı mikroskobu eğrilerine farklı bilya miktarı ile öğütülen sırların sinterlenme davranışlarının aynı olduğu görülmüştür. Bu durumda yine öğütülen sırların ortalama tane boyutu ve tane boyut dağılımlarının yakın olması, sırların kristalizasyon ve sinterlenme davranışlarının da uyumlu olması olarak açıklanabilir.



Şekil 5.61. Farklı bilya miktarları ile hazırlanmış sırların DTA eğrisi

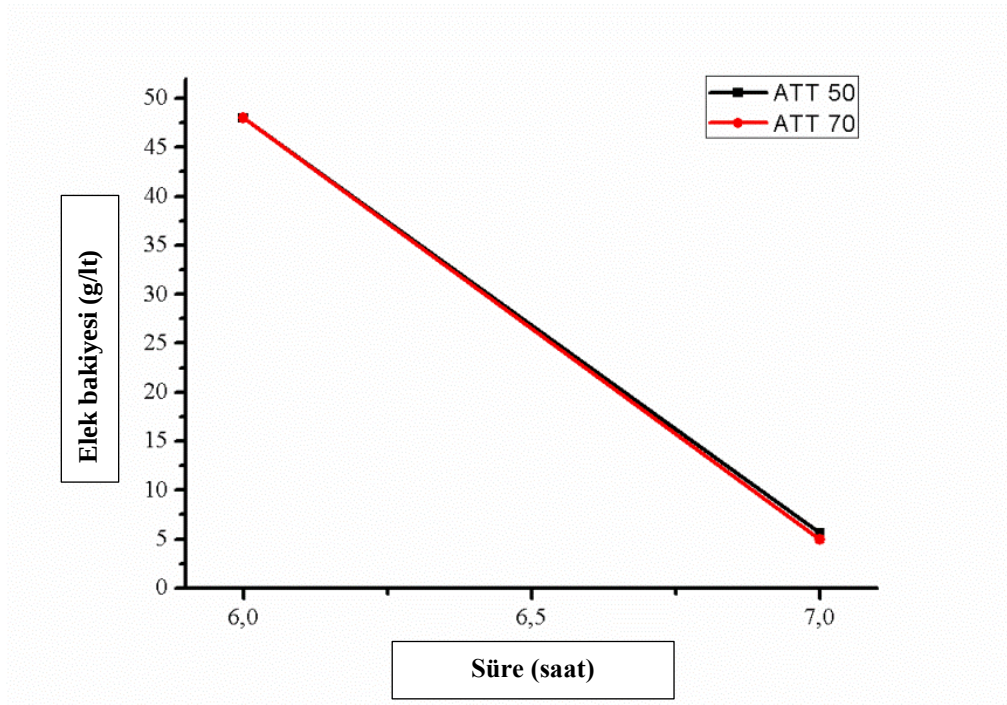


Şekil 5.62. Farklı bilya miktarları ile hazırlanmış sırların sinterleme eğrisi

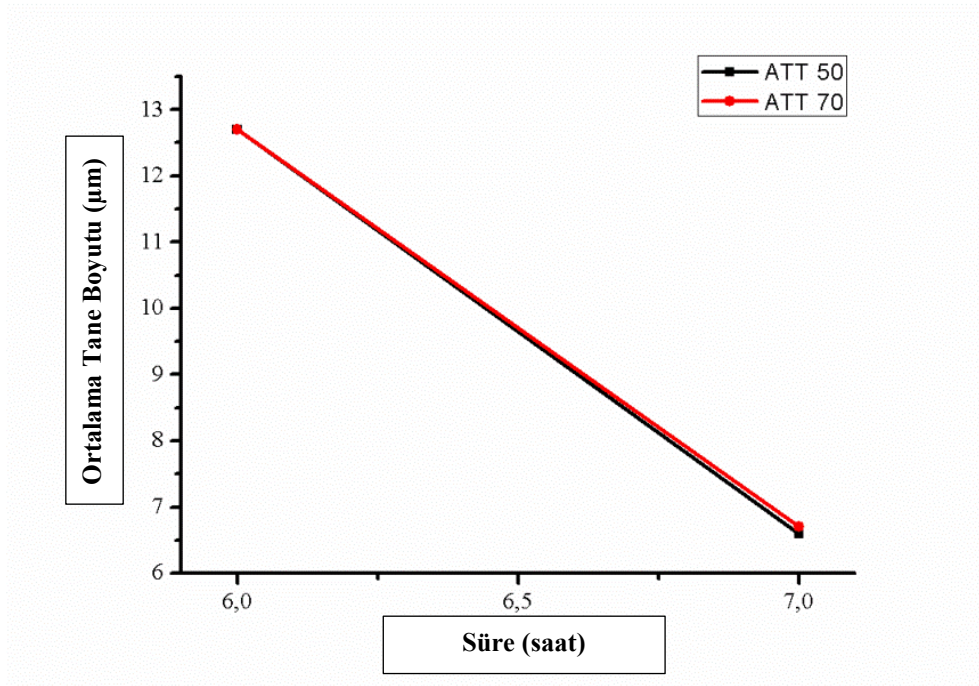
5.3.6. Öğütücü hazne dönme yönünün etkisi

Atritör öğütme süreci için incelenen son parametre, öğütücü haznenin ters yönde dönmesidir. Sabit tutulan diğer parametreler, 1500 kg besleme miktarı, 12.25 rpm öğütücü hazne karıştırma hızı, 500 rpm karıştırıcı hızı ve DISK tip karıştırıcı ile öğütücü bilya çapı 5-7 mm, bilya miktarı 330 kg'dır. Şekil 5.63'te öğütücü hazne dönme yönüne bağlı olarak sır elek bakiyesindeki değişim gösterilmiştir.

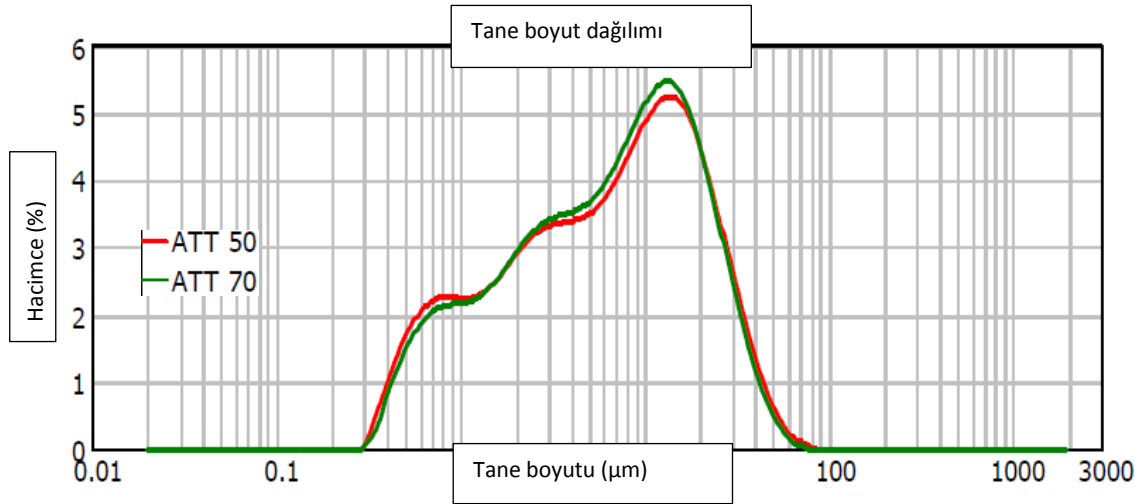
Öğütücü hazne dönme yönünün, karıştırıcı dönme yönü ile aynı ve ya ters yönde olması sır elek bakiyesinden herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır. Şekil 5.64 ve 5.65'te sırasıyla öğütücü dönme yönünün sır ortalama tane boyutuna ve tane boyut dağılımına etkisi gösterilmiştir. Öğütücü hazne dönme yönüne bağlı olarak öğütülen sıranın ortalama tane boyutu ve tane boyut dağılımında herhangi bir değişiklik olmadığı Şekil 5.64 ve 5.65'te gösterilmiştir. Elde edilen ortalama tane boyutu ve elek bakiyesi değerleri istenilen sınırlar içerisindeydir.



Şekil 5.63. Öğütücü hazne dönme yönüne bağlı sır elek bakiyesi değişimi



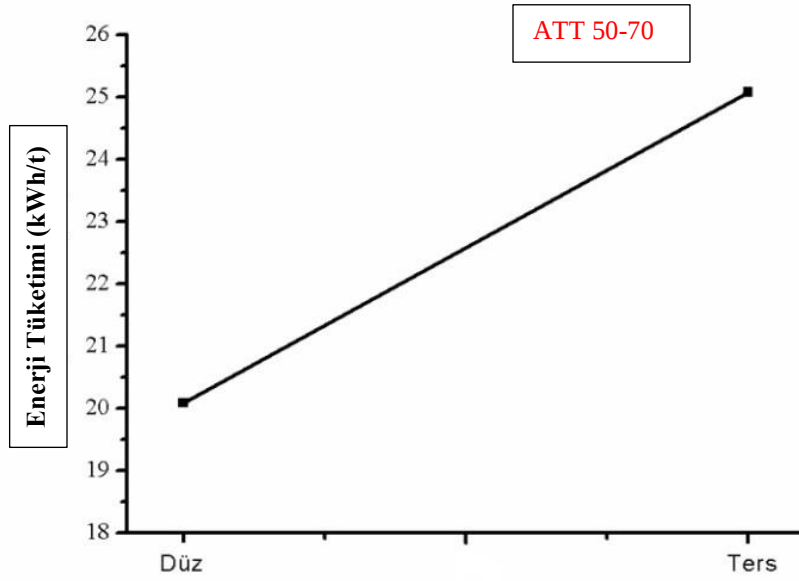
Şekil 5.64. Öğütücü hazne dönme yönünün sır ortalama tane boyutuna etkisi



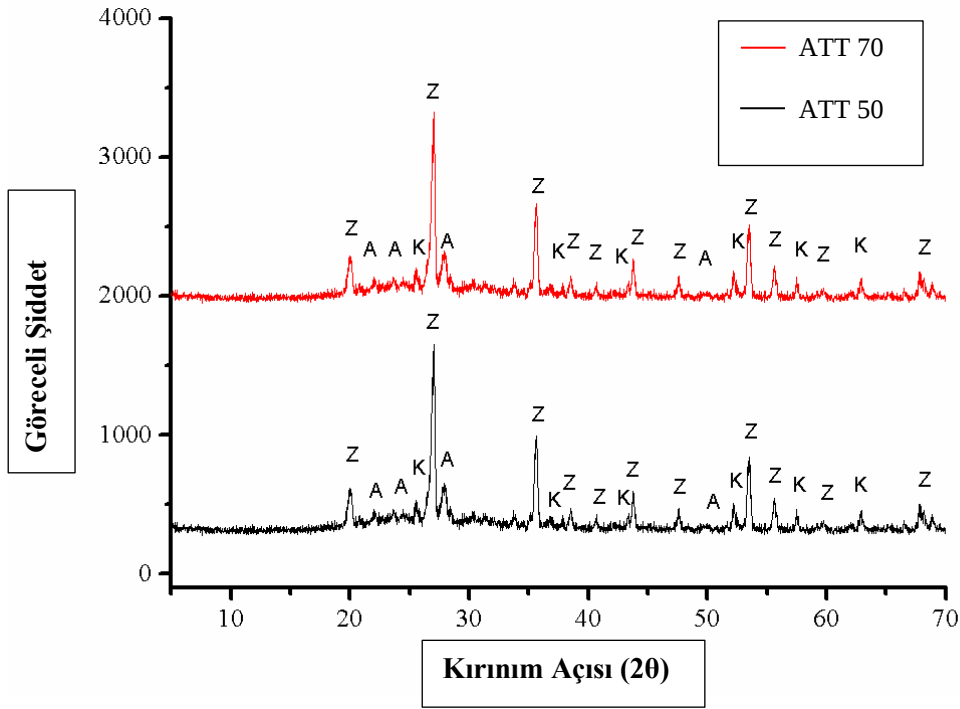
Şekil 5.65. Öğütücü hazne dönme yönünün sır ortalama tane boyutuna etkisi

Şekil 5.66'da öğütücü hazne dönme hızının öğütme sürecinin enerji tüketimine etkisi gösterilmiştir. Şekil 5.66'dan da anlaşıldığı üzere, öğütücü dönme yönü, karıştırıcı yönünün tersine çevrildiğinde öğütme süreci enerji tüketimi 25 kW/t'a kadar çıkmıştır. Öğütücü hazne ve karıştırıcı aynı yönde döndürüldüğünde ise süreç enerji tüketimi 20 kWh/t civarlarındadır. Öğütücü

hazne dönme yönünün sır elek bakiyesi, ortalama tane boyutu ve tane boyutu dağılımına bir etkisinin olmadığı fakat öğütücü dönme yönü ve karıştırıcı dönme yönü birbirlerine ters çalıştığında sürecin enerji tüketimini önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir. Haznenin içerisinde sır hazne yönünde dönmeye çalışırken; karıştırıcının dönme yönü de çevresindeki sırı ters yönde dönmeye zorlamaktadır. Bu da karşı direnç oluşturduğu için daha yüksek enerji tüketimine neden olmaktadır.

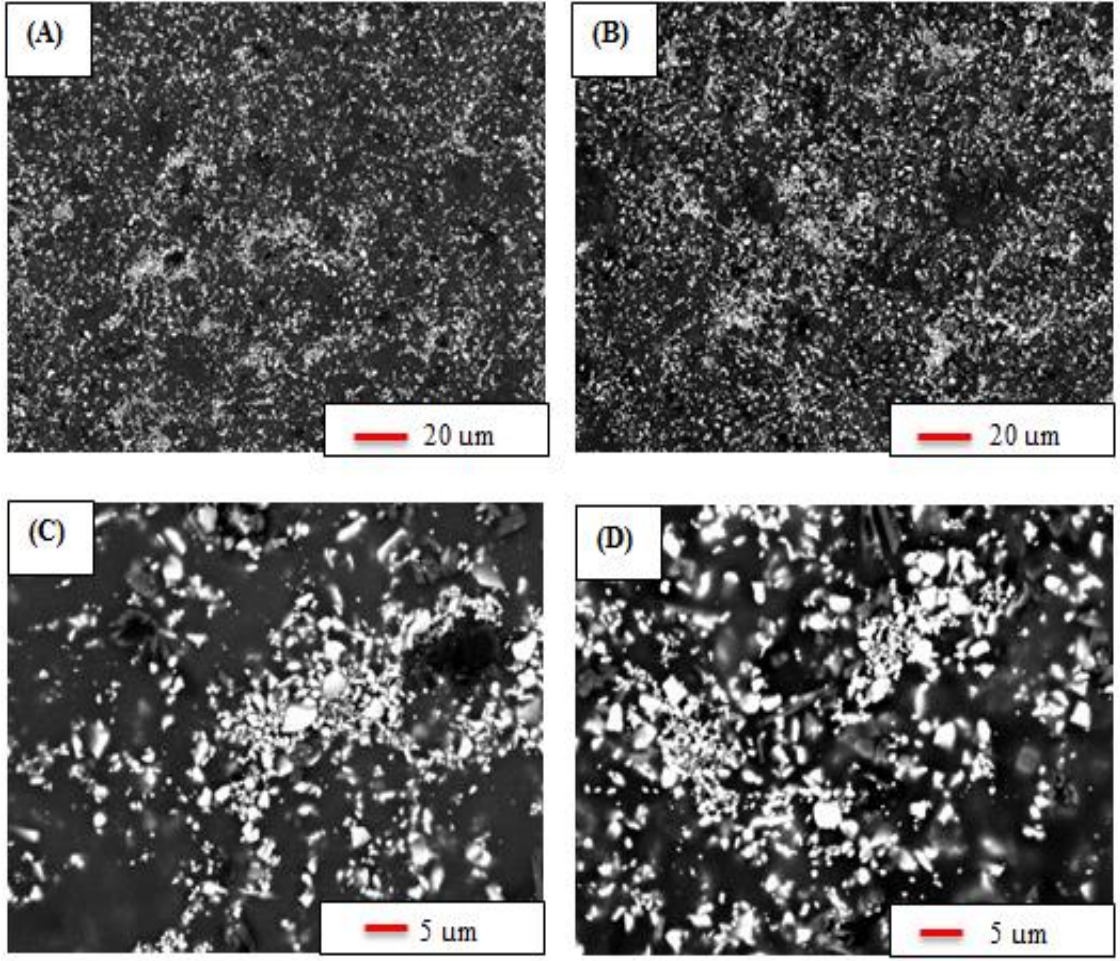


Şekil 5.66. Öğütücü hazne dönme yönünün süreç enerji tüketimine etkisi



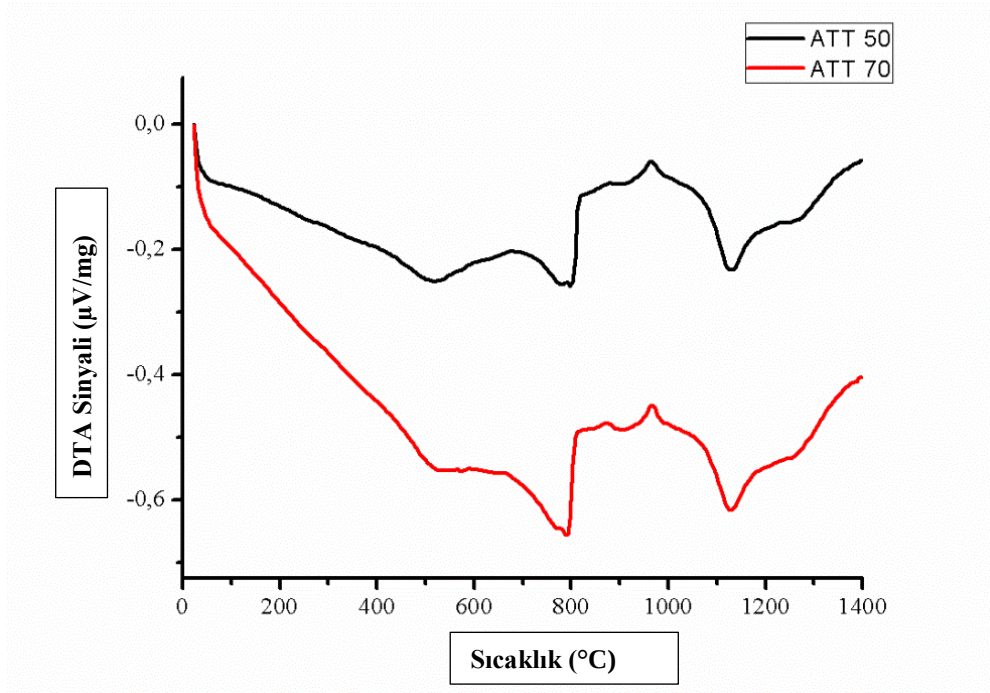
Şekil 5.67. Farklı öğütücü hazne dönme yönlerinde atritör değirmen ile yapılan öğütmelerde elde edilen yer karosu opak mat sır pişirim sonrası XRD grafikleri (Z: Zirkon, K: Korundum, A: Anortit)

Şekil 5.67’de farklı öğütücü hazne dönme yönleri ile yapılan öğütmelerle elde edilen sırların pişirim sonrası faz gelişimleri XRD grafikleri ile gösterilmiştir. Şekil 5.67’de elde edilen sırların faz gelişimlerinde herhangi bir farklılık görülmemektedir. Şekil 5.68’de farklı öğütücü hazne dönme yönleri ile yapılan öğütmeler sonucu elde edilen yer karosu opak mat sırların mikroyapısal gelişimleri SEM görüntüleri ile gösterilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde, farklı öğütücü hazne dönme hızları ile hazırlanan sırlar arasında mikroyapısal olarak herhangi bir farklılık görülmemektedir. Bu da yakın tane boyutu ve tane boyut dağılımına sahip olan sır çamurlarından elde edilen sırların benzer faz gelişimlerine ve mikroyapıya sahip olmasıyla açıklanabilir.

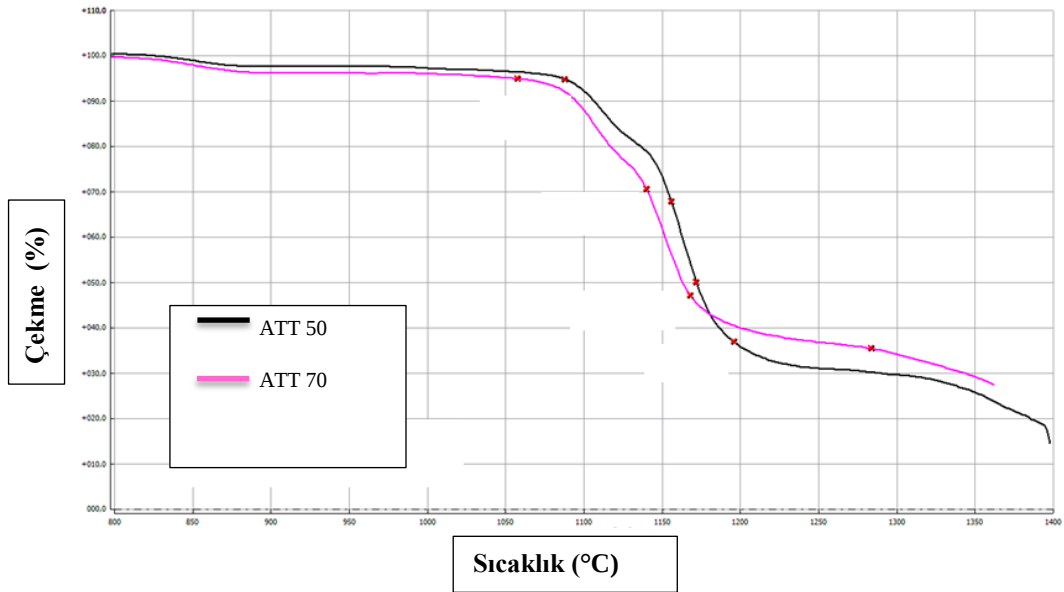


Şekil 5.68. Farklı öğütücü hazne dönme yönlerinde öğütülen yer karosu opak mat sır SEM görüntüleri: (A), (C) düz çevirme; (B), (D) ters çevirme

Şekil 5.69 ve 5.70’de sırasıyla farklı öğütücü hazne dönme yönleriyle öğütülen sırların termomekanik özelliklerinden DTA ve ısı mikroskobu eğrileri gösterilmektedir. Şekil 5.69’daki DTA eğrilerine göre sırların kristalizasyon sıcaklıkları arasında herhangi belirgin bir fark görülmemektedir. Şekil 5.70’de ise sırların ısı mikroskobu eğrilerine farklı öğütücü hazne dönme hızları ile öğütülen sırların sinterlenme davranışlarının aynı olduğu görülmüştür. Bu durum da yine öğütülen sırların ortalama tane boyutu ve tane boyut dağılımlarının benzer olması ile açıklanabilir.



Şekil 5.69. Farklı öğütücü hazne dönme yönlerinde öğütülen sırların DTA eğrileri



Şekil 5.70. Farklı öğütücü hazne dönme yönlerinde öğütülen sırların sinterleme eğrileri

Yukarıda gösterilen çalışmalar sonucunda atritör değirmenin sır öğütme sürecinde kullanılabileceği ispatlanmıştır. Alümina bilyalı değirmen ile

kombinasyonu araştırılmış ve aynı sürelerde benzer miktarlarda sır üretiminin mümkün olabileceği görülmüştür. Bir adet alümina bilyalı değirmene 6600 kg sır yüklenmektedir ve istenilen sır özellikleri için (ortalama tane boyutu 9-11 μm , elek bakiyesi 5-7 g/lt) öğütme süresi de 10 saat civarlarındadır. ATT 50 kodlu denemelerde 6 saat sonrası alümina bilyalı değirmenden alınan sırlar atritör değirmene beslenmiş ve 1 saat öğütülmüştür. Geleneksel öğütme sistemi ile neredeyse aynı sürede aynı miktarda sır, ATT 50 kodlu atritör öğütmede de sağlanabilmektedir. Bu çalışmada da 1500 kg sır 1'er saatte öğütülmüştür. Diğer bir deyişle, 10 saatlik kombine öğütme sürecinde 6000 kg sır öğütülebilmektedir. Atritör değirmen (ATT 50) ile öğütülen sırn ortalama tane boyutu 6.6 μm , elek bakiyesi ise 5.6 g/lt'dir.

ATT 50 kodlu atritör öğütme ile üretilen sırn hem ortalama tane boyutu hem de elek bakiyesi değeri üretim için istenilen limitler arasındadır. Çizelge 5.6'da ATT 50 kodlu atritör öğütme süreç parametreleri, sürecin tükettiği enerji ve sır özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 5.6. ATT 50 ve 51 kodlu atritör öğütme süreç parametreleri, tüketilen enerji ve sır özellikleri

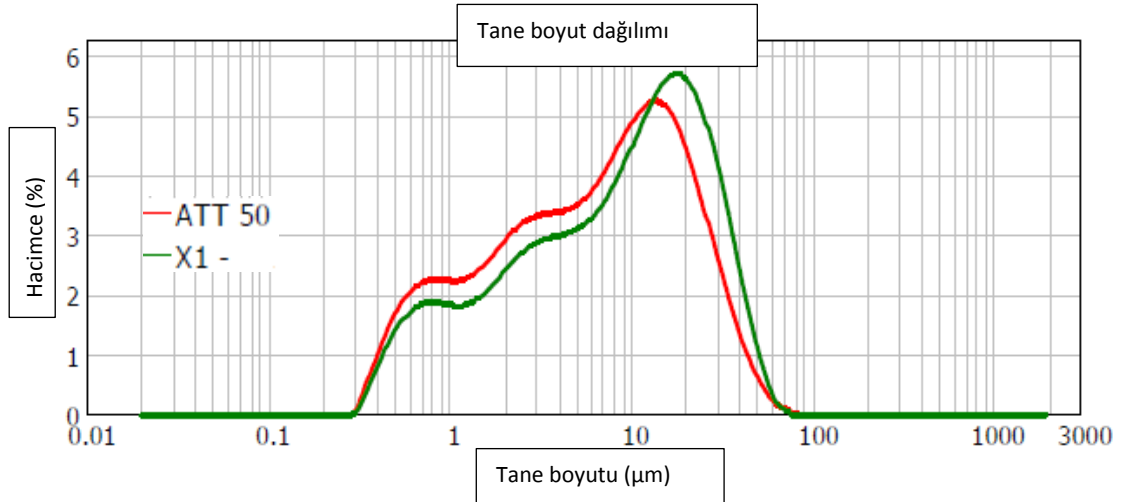
Süreç parametreleri	ATT 50
Besleme miktarı (kg)	1500
Öğütücü hazne dönme hızı (rpm)	12.25
Karıştırıcı tipi	DISK
Karıştırıcı hızı (rpm)	500
Öğütücü bilya çapı (mm)	5-7
Öğütücü bilya miktarı (kg)	330
Ters karıştırma	YOK
Tüketilen enerji (kWh)	20
Elek bakiyesi	5.6
d10 tane boyutu (μm)	0.9
d50 tane boyutu (μm)	6.6
d90 tane boyutu (μm)	24.4

Çizelge 5.7’de geleneksel alümina bilyalı değirmen ile öğütülen yer karosu opak mat sır, X1, ve 6 saat sonrası atritör değirmenle öğütülen, ATT 50 kodlu, yer karosu opak mat sıranın TS EN ISO 10545 standartlarına uygunlukları, sır özellikleri ile birlikte verilmektedir. Çizelge 5.7 ve Şekil 5.71 incelendiğinde, geleneksel alümina bilyalı değirmen ile öğütülen sırların ortalama tane boyutunun atritör değirmen ile öğütülen sıra göre daha büyük, geleneksel alümina bilyalı değirmen 9 µm iken atritör değirme 6-7 µm, tane boyut dağılımlarının da daha geniş aralıkta olduğu görülmektedir. Geleneksel alümina bilyalı değirmenle öğütülen sırların yüzey pürüzlülüğü 8 µm iken atritör değirmen ile öğütülen sır ise 7-7.5 µm aralığındadır. Geleneksel alümina bilyalı değirmen ile öğütülen sırların beyazlık değeri (L) 90.3 iken atritör değirmen ile öğütülen sıranki 91-91.5 civarındadır.

Çizelge 5.7. Geleneksel alümina bilyalı değirmen ve atritör değirmenle öğütülen yer karosu opak mat sırların özelliklerinin karşılaştırılması

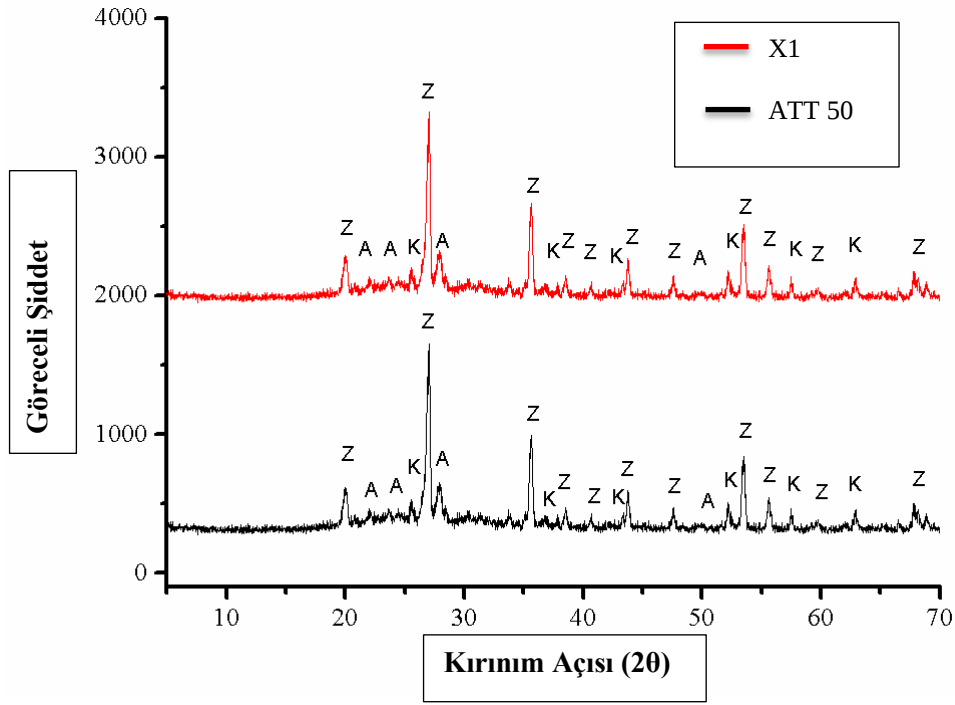
	X1	ATT 50
Yüzey Pürüzlülüğü (µm)	7.97	7.49
Renk		
L	90.30	91.46
a	-0.41	-0.58
b	0.81	0.95
Parlaklık		
20°	4.0	3.5
60°	21.4	20.7
85°	28.2	27.3
Isıl Genleşme Katsayısı (1/K)	74.21×10^{-7}	74.67×10^{-7}
Kimyasallara Dayanım		
HCl (3%- 4 gün)	GLB	GLB
Sitrik asit (100gr/lt- 1 gün)	GLA	GLA
HCl (18%-4 gün)	GHB	GHB
Laktik asit (5%- 4 gün)	GHB	GHA
Tüketilen Enerji (kWh/ton)	73.3	52.1

Atritör değirmen ile öğütülen sırların tane boyutunun 2-3 μm kadar daha ince olması bu sırların yüzey pürüzlülüğünün daha az ve beyazlık değerinin daha fazla olmasına neden olmuştur. Tane boyut değişiminin yüzey kristalizasyonuna etkisini görmek açısından yüzey pürüzlülüğünü ölçmek, yüzey karakterizasyonu açısından anlamlıdır. Ancak standart sır X1 ile ATT50 arasındaki ortalama tane boyutundaki 2.5 μm 'luk düşüş; yüzey pürüzlülük değerinde sadece 0.48 μm fark yaratarak yüzey kristalizasyonu açısından kayda değer bir değişiklik oluşmadığını göstermiştir. Geleneksel alümina bilyalı ve atritör değirmenle öğütülen sırların ısıl genişleme katsayıları ve kimyasallara dayanımları birbirine yakındır ve çalışma standartlarına uygundur. Geleneksel alümina bilyalı değirmen ile üretilen yer karosu opak mat sır öğütme sürecinde ton başına tüketilen enerji 73 kWh/t iken, atritör değirmenle kombine şekilde yapılan öğütme sürecinde 52 kWh/t civarında olduğu tespit edilmiştir. Atritör değirmen ile yapılan öğütmede 1 ton yer karosu opak mat sır üretiminde geleneksel sürece kıyasla yaklaşık % 30 enerji tasarrufu sağlanmaktadır.



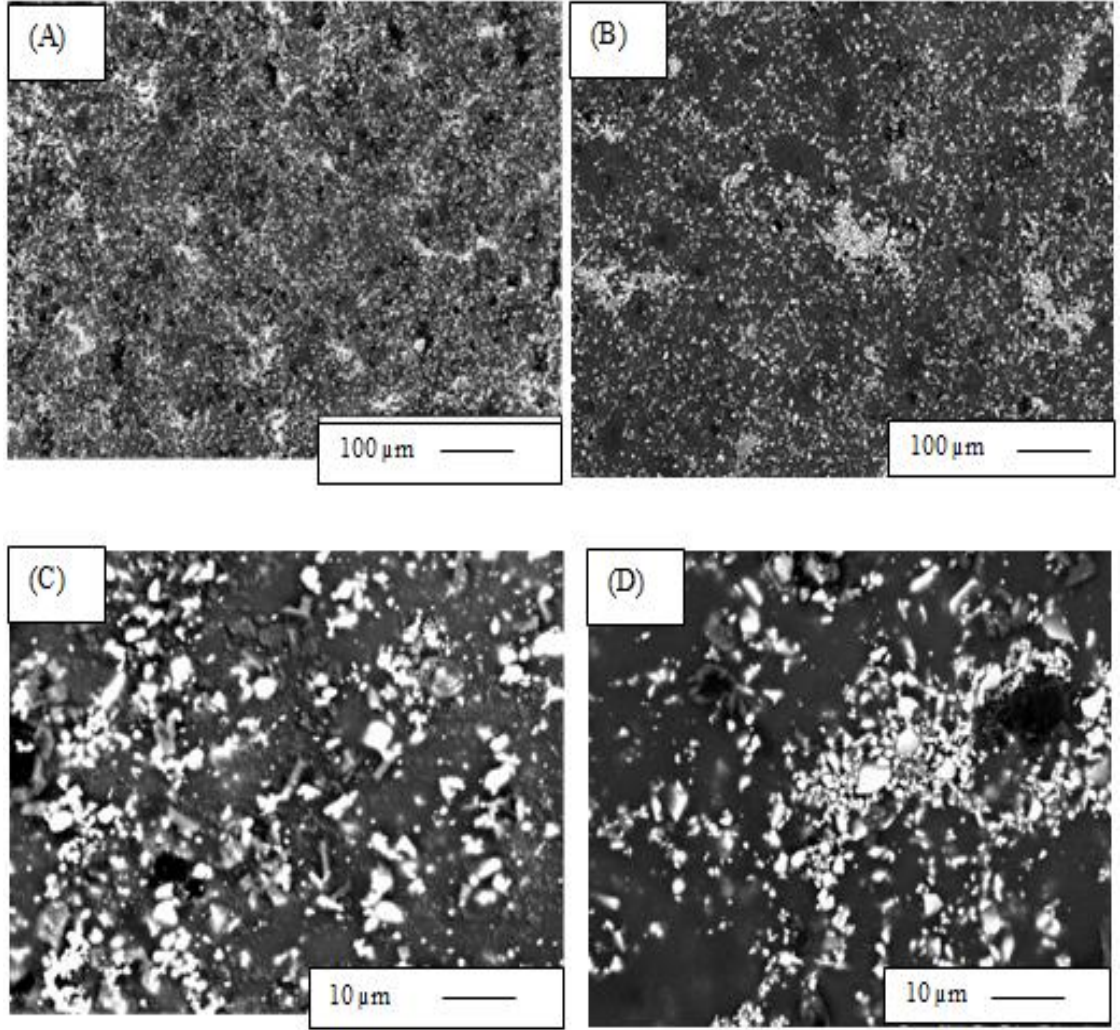
Şekil 5.71. Geleneksel alümina bilyalı değirmen ve atritör değirmende öğütülen yer karosu opak mat sırların tane boyut dağılımları

Şekil 5.72’de geleneksel alümina bilyalı değirmen ve atritör değirmenle öğütülen yer karosu opak mat sırların faz gelişimleri XRD grafikleriyle gösterilmiştir. Geleneksel alümina bilyalı değirmen ve atritör değirmenle öğütülen sırlarda oluşan fazlarda herhangi bir farklılık gözlenmemiştir. XRD grafiklerinden, her iki yapıda da zirkon, korundum ve anortit kristallerinin mevcudiyeti tespit edilmiştir.

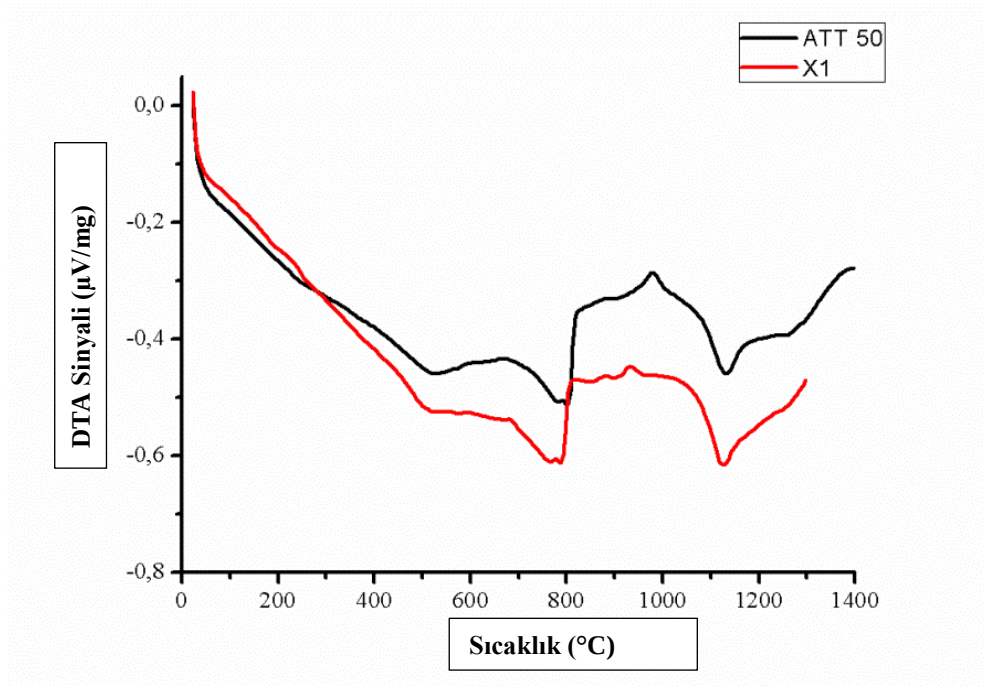


Şekil 5.72. Geleneksel alümina bilyalı değirmen ve atritör değirmenle öğütülen yer karosu opak mat sırların pişirim sonrası XRD analizleri

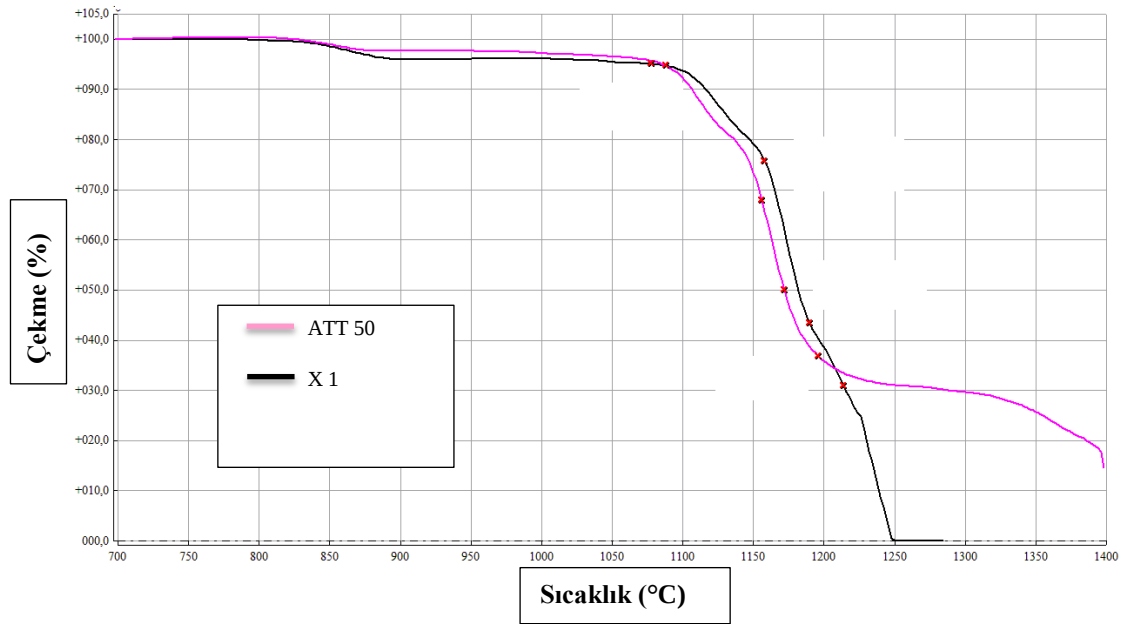
Daha önce de belirtildiği gibi sır kompozisyonlarında camsı fazı oluşturacak malzemeler, frit v.b., ve sır opaklığını sağlayacak zirkon kırınım indisi oldukça yüksek malzemeler kullanılmaktadır. Opaklık sağlayacak bu kristaller ne kadar küçük boyutta olursa camsı faz içerisinde daha erken eriyerek camsı fazın viskozitesini daha erken yükselteceklerdir. Bu kristaller daha iri boyutta kaldığında ise camsı faz içerisinde daha uzun sürede eriyecek ve camsı fazın viskozitesini daha uzun sürelerde yükseltebileceklerdir. Bu nedenle Şekil 5.74'te görüldüğü gibi tane boyutu daha düşük olan ATT 50 sırında kristalizasyon yüksek viskozite dolayısı ile daha geç başlamıştır. Tane boyut dağılımları arasındaki fark çok yüksek olmadığından kristalizasyon sıcaklıkları arasındaki fark çok belirgin olmamıştır. Sonuç olarak Şekil 5.75'ge görüleceği üzere sinterleme davranışları değişmemiş sadece ATT 50'de kristalizasyon biraz daha geç başladığı için ATT 50 başlangıçta daha hızlı sinterlenme şansı elde etmiştir. Kristalizasyon ve sinterleme davranışları arasında belirgin bir fark görülmeyen ATT 50 ve X1 sırlarının beklenildiği şekilde mikroyapıları arasında da fark gözlenmemiştir (Şekil 5.73).



Şekil 5.73. Farklı öğütme tipleriyle öğütülen yer karosu opak mat sırların SEM görüntüleri: (A), (C) geleneksel alümina bilyalı değirmen ile; (B), (D) atritör değirmen ile



Şekil 5.74. Geleneksel alümina bilyalı değirmen ve atritör değirmenle öğütülen yer karosu opak mat sırların DTA eğrileri



Şekil 5.75. Geleneksel alümina bilyalı değirmen ve atritör değirmenle öğütülen yer karosu opak mat sırların sinterleme eğrileri

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Hızlı ve etkili öğütme sağlayan atritör değirmenlerin yer karosu opak mat sır öğütme sürecinde geleneksel alümina bilyalı değirmen ile birlikte uyumlu şekilde kullanımının amaçlandığı bu çalışmada elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- 1) Laboratuvar ölçeğinde yapılan denemelerde kütlece sır/bilya oranının öğütme süresine etkisi oldukça önemlidir. Öğütmenin sır miktarı sabit tutulup, bilya miktarı arttırıldığında aynı tane boyut dağılımı ve elek bakiyesine daha kısa sürelerde ulaşıldığı görülmektedir.
- 2) Laboratuvar ölçeğinde yapılan denemelerden elde edilen deneyim ve sonuçlar, endüstriyel ölçekli öğütmeye kontrollü geçişi sağlamıştır.
- 3) Beklenen nihai sır özelliklerine göre en uygun atritör değirmen öğütme parametleri; yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki gibi belirlenmiştir:
 - Besleme miktarı 1500 kg
 - Öğütücü hazne dönme hızı 12.25 rpm
 - Karıştırıcı tipi DISK
 - Öğütücü bilya çapı 5-7 mm
 - Karıştırıcı hızı 500 rpm
 - Öğütücü bilya miktarı 330 kg
 - Öğütücü hazne yönü; karıştırıcı yönü ile aynı olacak şekilde saat yönünde çalıştırılmalıdır.
- 4) MaxxMill MM3 tipi atritör öğütmede mevcut işletme şartlarına göre aylık üretim kapasitesinin karşılanmasında en uygun besleme miktarı 1500 kg'dır. Besleme miktarı arttıkça, öğütme verimi azalmakta, öğütme maliyeti cihazda oluşan problemlerden dolayı (aşınma, aşırı ısınma, bakım süresinin kısalması v.b.) artmaktadır. Besleme miktarının 1500 kg'dan az olması durumunda ise aylık üretim kapasitesi karşılanmamaktadır.
- 5) Sır özellikleri (elek bakiyesi, ortalama tane boyutu ve tane boyut dağılımı) ve sürecin uygulanabilirliği (tüketilen enerji) incelendiğinde,

atritör değirmende en uygun öğütücü hazne dönme hızının 12.25 rpm olduğu görülmektedir. Öğütücü dönme hızı bu değerin üzerine çıktığında sır özellikleri (ortalama tane boyut, tane boyut dağılımı) değişmemekte, fakat sürecin tükettiği enerjide önemli bir artış olmaktadır.

- 6) Sır özellikleri (elek bakiyesi, ortalama tane boyutu ve tane boyut dağılımı) ve enerji tüketimi incelendiğinde, atritör değirmende kullanılacak en uygun karıştırıcı tipinin DISK olduğu görülmektedir. Bu tip karıştırıcı ile yapılan öğütmelerde aynı öğütme süresinde hem daha düşük tane boyutuna sahip sırlar üretilmekte hem de sürecin tükettiği enerji daha düşük gerçekleşmektedir. PIN tipi karıştırıcı dönme hareketini gerçekleştirilebilmesi için daha fazla elektrik enerjisi çekmektedir.
- 7) Sır özellikleri (elek bakiyesi, ortalama tane boyutu ve tane boyut dağılımı) ve tüketilen enerji incelendiğinde, 1500 kg lık besleme miktarında, 5-7 mm'lik öğütücü bilya kullanıldığında karıştırma hızının 500 rpm olması gerekmektedir. Karıştırma hızı azaldıkça, sır tane boyutu artmakta ve istenilen elek bakiyesi limitlerin dışına çıkmaktadır. Hızın artırılması durumunda ayrıca değirmende aşırı ısınma gözlenmektedir.
- 8) Sır özellikleri (elek bakiyesi, ortalama tane boyutu ve tane boyut dağılımı) ve tüketilen enerji incelendiğinde, 1500 kg besleme miktarında öğütücü bilya çapının 5-7 mm aralığında olması, bu bilyaların miktarının 330 kg'ı geçmemesi gerekmektedir. Öğütücü bilya çapı azaldığında, sır tane boyutu artmaktadır. Öğütücü bilya miktarı arttığında ise, sürecin tükettiği enerji oldukça artmaktadır. Bu nedenle, en uygun bilya çapı 5-7 mm ve bilya miktarı 330 kg olarak belirlenmiştir.
- 9) Sır özellikleri (elek bakiyesi, ortalama tane boyutu ve tane boyut dağılımı) ve tüketilen enerji incelendiğinde, öğütücü hazne ve karıştırıcının aynı yönde (saat yönünde) dönmesinin sürecin tükettiği enerjide daha fazla tasarruf sağladığı gözlenmiştir. Bu sebeble,

denemelerde ağırlıklı olarak düz karıştırma (saat yönünde) tercih edilmiştir.

- 10) Geleneksel süreksiz alümina bilyalı değirmen ile atritör değirmen, yer karosu opak mat sır öğütme sürecince benzer elek bakiyesi seviyesinde karşılaştırıldığında, atritör değirmen ile yapılan öğütmelerde elde edilen sırların tane boyutlarının daha ince, tane boyut dağılımlarının da daha dar olduğu tespit edilmiştir.
- 11) Geleneksel alümina bilyalı değirmen ile atritör değirmen yer karosu opak mat sır öğütme süreci enerji tüketimi açısından karşılaştırıldığında, atritör değirmende ton başına % 30 enerji tasarrufu sağlandığı görülmektedir.
- 12) Atritör değirmen ile öğütülen yer karosu opak mat sırn nihai özelliklerinin standartlar dahilinde olduğu ve bu nedenden dolayı üretim prosesinde rahatlıkla kullanılabileceği tespit edilmiştir.
- 13) Atritör değirmenin ısınma sorununun çözülmesi halinde gerektiğinde daha yüksek öğütme kapasitelerine; karıştırıcı hızı artırılarak ulaşılabilir. Ancak, bu durumda kullanılacak taş boyutu ve öğütücü hazne hızının tespiti için yeni denemeler yapılmalıdır.
- 14) Daha yüksek öğütme kapasitesi istendiği durumlarda, besleme miktarı arttırılarak, öğütücü hazne dönme hızı 8.75 rpm ve daha düşük değerlerde olacak şekilde ayarlanmalı ve bu konuda yeni denemeler yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Achuthan, A.T, Maiti, K.N (2006), “*Influence of grinding on the properties of ceramic glazes,*” Industrial Ceramics. 26 (3). pp. 181-189. ISSN 1121-7588
- Akçiçek, N. (2007), *Bilyalı değirmende bazı öğütme parametrelerinin modellenmesi ve optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Amorós, J.L., Escardino, A., Orts, M.J. ve Moreno, A. (1994), “*Zirconium glazes used in fast single fired wall tile manufacture. Part I. Crystallization Mechanism,*” Br. Cerzm. Trans., **93** (6), 224-228.
- Amorós, J.L., Escardino, A., Gozalbo, A., ve Orts, M.J. (2002) “*Effect of devitrification on frit particle sintering during firing,*” Key Engineering Materials, 206–213, 2053–2056.
- Anonim (a), Türkiye Seramik Federasyonu web sayfası;
http://www.serfed.com/tr/content.php?content_id=98
- Anonim, (1984) “*Milling of brittle and ductile Materials*”, Metals Handbook, 9lhed., Vol. 7, Powder Metallurgy, Ohio.
- Anonim (2002a), *Applied ceramic technology*, Volume I, SACMI IMOLA s.c. a r.l., Italy.
- Anonim (2002b), *Applied ceramic technology*, Volume II, SACMI IMOLA s.c. a r.l., Italy.
- Anonim (2009), TİM FED Dergisi 03. Sayı, 2009/01
<http://www.timder.org.tr/dergi/liste/katid/2/sirala/1/sayi/8/>
- Anonim (2010), TİM FED Dergisi 08. Sayı, 2010/01
<http://www.timder.org.tr/dergi/liste/katid/2/sirala/1/sayi/8/>
- Anonim (2011), TİM FED Dergisi 07.Sayı, 2011/1
<http://www.timder.org.tr/assets/magazine/timfed-07/index.html?pageNumber=60>
- Arcasoy, A. (1983), “*Seramik Teknolojisi*”, Marmara Ü. Yayınları, İstanbul.
- Brusa, A., (1994) “*Continuous grinding – a process applicable to tile production*” Tile & Brick Int., **10**, 252–257.

- Casasola, R., Rincon, J., Romero, M. (2012), “ *Glass-ceramic glazes for ceramic tiles – a review*”, Journal of Material Science, 47 (2012) 553-582; doi: 10.1007/s10853-011-5981-y
- Celep, O., Alp, İ. ve Türk, T. (2009), “*İnce öğütme teknolojisinde karıştırmalı ortam değirmenleri ve cevher hazırlamadaki uygulamaları*” İstanbul Yerbilimleri Dergisi, C. 21, S. 2, SS. 61-73, Y. 2008
- Da Silva, A. G. P., Da Suva, N.F. and Gomes, U.U. (2001), “*Effects of milling technique on the dispersion, sintering and hardness of WC-Co hard metals*”, Int. J. Powder Metallurgy, Vol. 37, no.6, pp 57-66.
- Dikmen, S. ve Ergün, Ş.L. (2004), “*Karıştırmalı bilyalı değirmenler,*” Madencilik Dergisi, 43, (4), 3-15.
- Expert Makine, “*Öğütme teknolojisi MaxxMill karıştırıcılı bilyalı değirmen kataloğu*”, Broşür no. ZM 1420-0-İng.
- 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.
- Hacıhafizoğlu, H. (2009), “*İnce ve çok ince öğütme için alternatif değirmen tiplerinin Tanıtılması*”, AKÜ Fen Bilimleri Dergisi, 01, 17-30.
- Henkes, V. E., Onoda, G. Y. ve Carty, W. M. (1995), “*Science of whitewares*”, American Seramic Society, c1996
- Hogg, R. ve Cho, H. (2000), “*A review of breakage behavior in fine grinding by stirred media milling,*” Powder Science and Technology in Japan, KONA, 18, 9–19.
- Hoppert, H. (1996), “*Do all grinding balls have the same quality,*” Interceram, 45, 166-173.
- Heim, A., Olejnik, P., Pawlak, A. (2004) *The effect of the number of contact points between Grinding Elements on the rate of Grinding in Ball Mills*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 38 (2004) 147-155
- Jankovic, A. (2003) “*Variables affecting the fine grinding of minerals using stirred mills,*” Minerals Engineering, 16, 337–345.

- Jones, W. D. (1960), “*Manufacture of flake powders, fundamental principles of powder metallurgy*”, Edward Arnold Ltd., London.
- Klein, G., Schulze, G., Gerl, S. ve Sachweh, J. (2005) “*Optimization of the Maxxmill for wet grinding of ceramic slips*,” *Interceram*, **54**, 320–327.
- Küçüker, A.S. (2009), *Porselen karo üretiminde öğütme verimliliği ve üretim süreçlerine etkileri*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Kwade, A. (2001) “*Ultrafine comminution of ceramic raw materials*,” *Ceram. Forum Int.*, **78**, E 37–45.
- Leonelli, C., Manfredini, T. ve Siligardi, C. (2002), “*New tile glaze families based on glass ceramic systems*,” *International Ceramics Journal*, 31-35.
- Lorici, L. ve Contoli, L. (1995) “*Raw materials preparation: new developments in wet grinding*,” *Ceramica Acta*, **7**, 5-14.
- Lo, C. L., Duh, J. G., Chiou, B. S. (2003), “*Low temperature sintering and crystallisation behavior of low loss anorthite-based glass-ceramics*”, *Journal of Materials Science* **38** (2003) 693– 698
- Marques, V.M.F., Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Gataullin, V.Kh., Kothiyal, G.P., Ferreira, J.M.F. (2006), “*Low temperature synthesis of anorthite based-ceramics via sintering and crystallization of glass-powder compacts*”, *Journal of European Ceramic Society* **26** (2006) 2503-2510.
- Montañés, R. (2010), *Application of statistical techniques to control particle size distribution in glazes*, Coloronda, Spain.
- Nassetti, G. ve Timellini, G. (1988), *Continuous wet grinding in the ceramic floor and wall tile industry*, Bologna, Italy.
- Nassetti, G. ve Hessling, G. (2003), “*New developments in porcelain tile body grinding*,” *Ceramic World Review*, **50**, 124–134.
- Orumwense, A. O. (2006), “*Effect of media type on regrinding with stirred mills*,” *Minerals & Metallurgical Processing*, **23**, 40–44.
- Rahamann, M. N. (2005), *Ceramic processing and sintering*, 2nd Edition, Marcel Dekker, INC.

- Parrott, E.L. (1970), "*Milling, the theory and practice of industrial pharmacy*", 3rd ed; (Ed: L Lachman, HA Lieberman, JL Kanig), Lea & Febiger, Philadelphia, , s. 100-111.
- Paul,O.Abbe. "*Principles of grinding*", Anonim (<http://www.pauloabbe.com/size-reduction>)
- Reed, J. (1994), *Principles of ceramic processing*, United States of America.
- Reed, J.S. (2000), "*From batch to pressed tile: mechanics and system microstructural changes*" Qualicer, Vol. I, 23–42.
- Reinosa, J., Rubio Marcos, F., Solera, E., Bengochea, M., Fernandez, Jose. (2010), "*Sintering behaviour of nanostructured glass-ceramic glazes,*" Ceramic International, **36**,1845-1850.
- Richerson, D.W. (1982), "*Modern ceramic engineering, properties, processing, and use in design*", Hard Cover Publisher, USA.
- Robert E. Schilling, M. Yang (2000), *UNION PROCESS INC.* Akron, Ohio.
- Robert, E. Schilling, M. Yang. (2005), *Advances in small media milling*, Western Coatings Federation Monthly Dinner Meetings Winter 2005
- Rose, E. and SaUivan, R.M.E. (1958)" *A Treatise on the internal mechanics of ball, tube and rod mills*", Chemical Pub. Co, New York.
- Sachweh, J. (2006), "*Maxmill: taking advantage of a new technology for the production of fillers*",18th Industrial Minerals International Congress, Germany.
- Sacmi, "*Drum mill* " MTD□Catalogue.
- Santaş, S., (1996) "*Bir titreşimli öğütücü imalatı ve metal tozlarının öğütmeye bağlı özelliklerinin araştırılması*", I. Ulusal Toz Metalürjisi Konferansı, Türk Toz Metalürjisi Derneği, s. 387-396.
- Schilling, R. E. ve Yang, M. (2000), "*Attritor grinding mills and new developments,*" Union Process Inc.
- Sheppard, L. M., (1999) "*Optimizing grinding media & milling performance,*" Ceramic Industry, 149, 51–64.
- Shinohara, K., Golman, B., Uchiyama, T. ve Otani, M. (1999), *Fine-grinding characteristics of hard materials by attrition mill*, Powder Technology 103 _1999. 292–296.

- Sümer, G. (2005), "*Seramik Hammaddeleri*", Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Bölümü.
- Swarbrick, J., Boylan, J.C. (1992) "*Comminution*", Encyclopedia of Pharmaceutical Technology, Vol.3 (Ed: J Swarbrick, JC Boylan), Marcel Dekker, New York and Basel, 01-118.
- Szegvari, A., Yang, M., "*Attritor grinding and dispersing equipment*," Union Process Inc., 1999.
- Torres, F.J., Ruiz de Sola, E. ve Alarcón, J. (2005), "*Effect of some additives on the development of spinel-based glass-ceramic glazes for floor tiles*," Journal of Non Crystalline Solids, **351**, 2453-461.
- Vari, A. (2004), "*Raw materials preparation and forming of ceramic tiles*", Sala, Modena, Italy.
- Villegas-Palacio, S., Dinger, D.R. (1996), "*PSD effects on firing properties of porcelains*", I-II," Am. Ceram. Soc. Bull., **75**, 71-83.
- Yanmin, W. ve Forssberg, E. (2003), "*International overview and outlook on comminution technology*" Swedish Mineral Processing Research Association.