



**AKMA NOKTALI SAĞLIK GEREÇLERİ ÇAMURLARI VE REOLOJİK  
KARAKTERİZASYONU**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Ertuğ İhsan TANIŞAN**

**Eskişehir 2018**

**AKMA NOKTALI SAĞLIK GEREÇLERİ ÇAMURLARI VE  
REOLOJİK KARAKTERİZASYONU**

**Ertuğ İhsan TANIŞAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA**

**Eskişehir**

**Anadolu Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Ağustos 2018**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ertuğ İhsan TANIŞAN'ın "Akma Noktalı Sağlık Gereçleri Çamurları ve Reolojik Karakterizasyonu" başlıklı tezi 08/08/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği" nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	<b>Ad- Soyad</b>	<b>İmza</b>
Üye (Tez Danışmanı):	Prof. Dr. Ferhat KARA	.....
Üye	: Prof. Dr. Servet TURAN	.....
Üye	: Doç. Dr. Veli UZ	.....

Enstitü Müdürü  
Prof. Dr. Ersin YÜCEL

## ÖZET

### AKMA NOKTALI SAĞLIK GEREÇLERİ ÇAMURLARI VE REOLOJİK KARAKTERİZASYONU

Ertuğ İhsan TANIŞAN

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**  
**Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağustos 2018**  
**Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA**

3 Boyutlu yazım için kullanılan malzemelerin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Özellikle polimer ve metal tabanlı malzemeler üzerinde çalışmalar yoğunlukta olurken, seramik alanında yeterli çalışmanın olmadığı görülmektedir. Seramik alanındaki çalışmaların genellikle teknik seramikler hakkında olduğu gözlemlenirken geleneksel seramikler ve özellikle sağlık gereçleri ile ilgili çalışmalar yeterli düzeyde değildir. Seramik malzemelerin 3 Boyutlu yazım teknikleriyle üretimi ile ilgili literatür taraması yapılmış olup incelemeler sonucunda hazırlanan çamurların akma noktası değerlerinin yazım için önemli bir parametre olduğu gözlemlenmiştir. Akma noktası değerlerinin düşük olması sonucunda yazılan çamurların kendi ağırlığını desteklememesi, küçülme ve yoğunluk gibi sorunları olduğu gözlemlenirken, yüksek akma noktalı çamurların ise yazım sırasında yığılma, şekil ve tabakalar arası kaynaşma sorunları olduğu görülmüştür. Kullanılan malzemeler ve eklentiler akma noktası değerlerinin farklılığında önemli rol oynamaktadır. Bu sebeplerden ötürü tez çalışmalarında hazırlanan çamurların öncelikle akma noktaları incelenmiş olup kil tabanlı geleneksel sağlık gereçleri çamurlarına floküle edici (topaklanma) kalsiyum klorür tuzu ( $\text{CaCl}_2$ ) ve jelleştirici Peptapon 52 eklentisi ilave edilip katı oranı çalışmaları yapılarak reolojik açıdan uygun akma noktası değerleri elde edilmiştir. Hazırlanan çamurların 3B yazıcıyla ve şırınga ile yığılma davranışları, mikroskop görüntüleri ile tabakalar arası kaynaşmaları, kuruma ve sinterleme davranışları incelenmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** 3B yazıcı, Eklemeli imalat, Sağlık gereçleri, Reoloji.

## **ABSTRACT**

### **SANITARYWARE SLURRIES WITH YIELD POINTS AND THEIR RHEOLOGICAL CHARACTERISATION**

**Ertuğ İhsan TANIŞAN**

**Material Science and Engineering Department  
Anadolu University, Graduate School of Sciences, August 2018  
Supervisor: Prof. Dr. Ferhat KARA**

The works to develop the materials used for 3D printing have gained speed in recent years. Especially, the studies on polymer and metal base materials are intense, while it is seen that there is no adequate work on ceramic area. While it is observed that the works in ceramic area are mostly about technical ceramics, works on traditional and especially sanitaryware are inadequate. The literature review about the 3D printing techniques of ceramic materials has been made and it has been observed that yield point value of slurries after the reviews is a significant parameter for 3D printing. As a result of low yield point, it has been observed that printed slurries do not support their own weight and have such problems as shrinkage and density, on the other hand; slurries with high yield point have different problems such as accumulation during the printing, connection between shape and layers. Materials and additions used play significant role in the differentiation between yield point values. Consequently, yield points of the slurries prepared in the thesis studies were examined, flocculent calcium chloride salt ( $\text{CaCl}_2$ ) and gelling agent Peptapon 52 additions were added on clay base traditional sanitaryware slurries and solid content studies were made. As a result, rheologically proper yield point values were obtained. Prepared slurries' accumulation behaviours via 3D printing and syringe, connection between layers, drying and sintering behaviours were examined.

**Keywords:** 3D printer, Additive manufacturing, Sanitaryware ceramics, Rheology.

## TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarımnda ve hayatın her alanında, tecrübe ve bilgi birikimiyle bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Ferhat KARA'ya teŐekkürlerimi sunarım.

Gerek staj gerekse tez çalıŐmalarım boyunca hiçbir desteği esirgemeyen Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik SAN. A.Ő. ailesine teşekkür ederim.

Deneysel çalıŐmalarım süresince her türlü desteği ve imkanı sunan Seramik Araştırma Merkezi ve Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü çalıŐanlarına teşekkür ederim.

Hayatın her döneminde desteklerini bir an olsun esirgemeyen, çalıŐmalarım süresince maddi ve manevi destek sunan aileme sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Ertuğ İhsan TANIŞAN

## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı” yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Ertuğ İhsan TANIŞAN

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ .....	2
2.1. Seramik Sağlık Gereçleri Hammaddeleri.....	2
2.1.1. Kil ve kaolenler.....	2
2.1.2. Ergiticiler .....	3
2.1.3. Dolgu hammaddeleri.....	4
2.2. Seramik Sağlık Gereçleri Geleneksel Üretim Süreci .....	4
2.2.1. Çamur hazırlama.....	4
2.2.2. Döküm ve şekillendirme.....	5
2.2.3. Kurutma.....	6
2.2.4. Pişirim.....	7
2.2.4.1. Pişirim sırasında gerçekleşen reaksiyonlar.....	7
2.3. Seramik Sağlık Gereçleri Bünyelerinde Sinterleme Mekanizması .....	10
2.3.1. Viskoz sinterleme modeli .....	10
3. SIVI SÜSPANSİYONLARDA TANE ŞARJLANMASI.....	13
3.1. Elektriksel Çift Tabaka Oluşumu .....	15

3.2. Zeta Potansiyeli ve DLVO Teorisi .....	16
4. REOLOJİK DAVRANIŞLAR.....	18
4.1. Newtonumsu Akış Davranışı.....	18
4.2. Newtonumsu Olmayan Akış Davranışları .....	19
4.2.1. İncelen (psödoplastik) akış davranışı .....	20
4.2.2. Bingham plastik akış davranışı.....	20
4.2.3. Yoğunlaşan (dilatant) akış davranışı.....	21
4.2.4. Tikotropik davranış.....	22
5. 3 BOYUTLU YAZICILAR.....	23
5.1. 3 Boyutlu Yazıcıların Tarihsel Gelişimi ve Kullanım Alanları.....	23
5.1.1. Seçmeli lazer sinterleme (selective laser sintering -SLS).....	23
5.1.2. Stereolitografi (SLA).....	24
5.1.3. Tabaka halinde çamur biriktirme (layer-wise slurry deposition)....	25
5.1.4. Eriyik yığıma modellemesi (fused deposition modelling-FDM).....	25
5.1.5. Direkt mürekkeple yazma (direct ink writing, robocasting-DIW). 26	
6. AMAÇ .....	27
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	28
7.1. Kullanılan Hammaddeler ve Reçete Hazırlama.....	28
7.2. Hammaddelerin Tane Boyut Dağılımları .....	29
7.3. Hammaddelerin Kimyasal Analizleri.....	29
7.4. Çamur Deflokülasyon Çalışması .....	30
7.5. Optimum Katı Oranının Belirlenmesi .....	30
7.5.1. Tuz ilavesi çalışmaları .....	30
7.5.2. Peptapon 52 ilavesi çalışmaları.....	31
7.6. Sağlık Gereçleri Çamurlarının Reolojik Karakterizasyonu .....	31
7.7. 3 Boyutlu Yazım Çalışmaları .....	32
7.7.1. Çamurların şırınga ile yığılmasıyla yapılan ön deneme çalışmaları 32	

7.7.2. Laboratuvar Tipi Yazıcı Denemeleri .....	33
7.7.3. Endüstriyel Denemeler .....	36
7.8. Sağlık Gereçleri Çamurlarının Özelliklerinin Belirlenmesi.....	37
7.8.1. Pişmiş yoğunluk ve su emme değerlerinin hesaplanması.....	37
7.8.2. Kuru ve pişme küçülmelerinin hesaplanması .....	39
7.9. Mikroyapı Analizleri.....	39
7.10. Minerolojik Analizler .....	40
8. SONUÇLAR.....	41
8.1. Hammaddelerin Tane Boyut Dağılımları .....	41
8.2. Silikat Eğrisi Sonuçları.....	41
8.3. Eklenmiş Araştırma ve Katı Oranı Sonuçları .....	43
8.4. Sağlık Gereçleri Çamurlarının Reolojik Karakterizasyon Sonuçları.....	44
8.5. Çamurların Yığılma Davranışları .....	57
8.5.1. Şırınga ile yığılma.....	57
8.5.2. Laboratuvar tipi yazıcı denemeleri sonuçları .....	60
8.5.3. Endüstriyel yazıcı denemeleri sonuçları .....	64
8.6. Sağlık Gereçleri Çamurlarının Özelliklerinin Sonuçları .....	67
8.6.1. Su emme ve pişmiş yoğunluk değerleri.....	67
8.6.1.1. Şırınga ile yığılan çamurların sonuçları.....	67
8.6.1.2. Laboratuvar tipi yazıcı denemeleri sonuçları.....	69
8.6.2. Kuru ve pişme küçülmesi değerleri.....	71
8.6.2.1. Şırınga ile yığılan çamurların sonuçları.....	71
8.6.2.2. Laboratuvar tipi yazıcı denemeleri sonuçları.....	72
8.6.3. Mikroyapı Analizleri.....	74
9. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER .....	76
KAYNAKÇA.....	78
ÖZGEÇMİŞ	

## ÇİZELGE DİZİNİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1.</b> Standart seramik sağlık gereçleri hammaddelerinin yüzey alanları.....	5
<b>Çizelge 7.1.</b> Belirlenen reçetelerin hammadde oranları.....	28
<b>Çizelge 7.2.</b> Numune hazırlamada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri.....	29
<b>Çizelge 8.1.</b> Hammaddelerin D <sub>10</sub> , D <sub>50</sub> ve D <sub>90</sub> değerlerinde tane boyut dağılımları.....	41
<b>Çizelge 8.2.</b> Reçetelerin çıkılabilen en yüksek katı oranları ve bu oranlarda çamurlara eklenen tuz miktarları.....	44
<b>Çizelge 8.3.</b> Reçetelerin çıkılabilen en yüksek katı oranları ve bu oranlarda çamurlara eklenen Peptapon 52 miktarları .....	44
<b>Çizelge 8.4.</b> 3 Boyutlu yazım için çamurların belirlenen katı, tuz ve akma noktası değerleri.....	46
<b>Çizelge 8.5.</b> Hazırlanan tuz ilaveli çamurların 100 1/s kayma oranındaki viskozite değerleri.....	48
<b>Çizelge 8.6.</b> 3 Boyutlu yazım için çamurların belirlenen katı, Peptapon 52 ve akma noktası değerleri.....	50
<b>Çizelge 8.7.</b> Çamurların 100 1/s kayma oranındaki viskozite değerleri.....	52
<b>Çizelge 8.8.</b> Kalsiyum klorür tuzu eklentili çamurların su emme ve pişmiş yoğunluk değerlerinin standart değerlerle kıyaslanması.....	68
<b>Çizelge 8.9.</b> Peptapon 52 eklentili çamurların su emme ve pişmiş yoğunluk değerlerinin standart değerlerle kıyaslanması.....	69
<b>Çizelge 8.10.</b> %75 katı oranında kütlece %0,07 kalsiyum klorür ilaveli V9-2 reçetesinin su emme ve pişmiş yoğunluk değerlerinin standart değerlerle kıyaslanması.....	70
<b>Çizelge 8.11.</b> %80 ve %78 katı oranlarında kütlece %0,07 kalsiyum klorür ilaveli FFFC-322 reçetesinin su emme ve pişmiş yoğunluk değerlerinin standart değerlerle kıyaslanması.....	70
<b>Çizelge 8.12.</b> Kalsiyum klorür tuzu eklentili çamurların kuruma ve pişme küçülmesi değerlerinin standart değerlerle kıyaslanması.....	71

- Çizelge 8.13.** Peptapon 52 eklentili çamurların kuruma ve pişme küçülmesi değerlerinin standart değerlerle kıyaslanması.....72
- Çizelge 8.14.** %75 katı oranında kütlece %0,07 kalsiyum klorür ilaveli İnce Kesit reçetesinin kuruma ve pişme küçülmesi değerlerinin standart değerlerle kıyaslanması.....73
- Çizelge 8.15.** %80 ve %78 katı oranındaki kütlece %0,07 kalsiyum klorür ilaveli FFC-322 reçetesinin kuruma ve pişme küçülmesi değerlerinin standart değerlerle kıyaslanması.....73



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Eğriliğin konkav ve konveks yüzeylerde değişimi.....	11
Şekil 2.2. Amorf yapıdaki partiküllerin viskoz akış sistemi ile yoğunlaşmasının gösterimi.....	11
Şekil 3.1. Alkali iyonlarının uzaklaşmasıyla kaolinin şarjlanması.....	13
Şekil 3.2. Alüminanın ıslak yüzeyinin asit ve bazla reaksiyonu.....	14
Şekil 3.3. Kolloidin çevresindeki pozitif ve negatif iyon dağılımı.....	15
Şekil 3.4. Zeta potansiyelinin pH ile değişimi.....	16
Şekil 3.5. Zeta potansiyelinin değişimleri .....	17
Şekil 4.1. Newtonumsu akış davranışının (a) kayma gerilimi-kayma hızı, (b) viskozite-kayma hızı reogramları.....	19
Şekil 4.2. Newtonumsu olmayan akışların kayma gerilimi-kayma hızı grafiği .....	19
Şekil 4.3. Dilatant akış davranışı sistemi.....	21
Şekil 4.4. Tikotropik değişim reogramı.....	22
Şekil 5.1. Seçmeli Lazer Sinterleme (Selective Laser Sintering -SLS) yöntemi uygulaması ve elde edilen ürünler.....	24
Şekil 5.2. Stereolitografi (SLA) yöntemi uygulaması ve elde edilen ürünler.....	25
Şekil 5.3. Tabaka Halinde Çamur Biriktirme (Layer-Wise Slurry Deposition-LSD) yöntemi ile elde edilen ürünler.....	25
Şekil 5.4. Eriyik Yığılma Modelleme (Fused Deposition Modelling-FDM) yöntemi ile elde edilen ürünler.....	26
Şekil 5.5. Direk Mürekkeple Yazma (Direct Ink Writing, Robocasting–DIW) yöntemi ile elde edilen ürünler.....	26
Şekil 7.1. Reolojik karakterizasyonda kullanılan Anton Paar reometre cihazı.....	32
Şekil 7.2. Çamurların şırınga yardımı ile yığılması.....	32
Şekil 7.3. 3 boyutlu yazımda kullanılan WASP 2040 model yazıcı.....	33
Şekil 7.4. 3 boyutlu yazımda kullanılan 0,8 mm genişliğinde plastik nozüller.....	33
Şekil 7.5. 3 boyutlu yazımda kullanılan 55 ml hacme sahip plastik tüp.....	34
Şekil 7.6. 3 boyutlu yazımda kullanılan 45° konik tasarım.....	34
Şekil 7.7. 3 boyutlu yazımda kullanılan 60° konik tasarım.....	35

<b>Şekil 7.8.</b> 3 boyutlu yazımda kullanılan silindirik (90° konik) tasarım.....	35
<b>Şekil 7.9.</b> 3 boyutlu yazımda kullanılan monoblok tasarım.....	36
<b>Şekil 7.10.</b> 3 boyutlu yazımda kullanılan oval tasarım.....	37
<b>Şekil 8.1.</b> VTİ-283 reçetesinin değişik kayma oranlarında silikat miktarına bağlı olarak viskozite değişimi (katı oranı ağırlıkça %72).....	42
<b>Şekil 8.2.</b> V9-2 reçetesinin değişik kayma oranlarında silikat miktarına bağlı olarak viskozite değişimi (katı oranı ağırlıkça %72).....	42
<b>Şekil 8.3.</b> FFC 322 reçetesinin değişik kayma oranlarında silikat miktarına bağlı olarak viskozite değişimi (katı oranı ağırlıkça %80).....	43
<b>Şekil 8.4.</b> Tuz ilaveli %77 katı oranındaki Vitrikiye (VTİ 283) reçetesinin akma noktası grafiği.....	45
<b>Şekil 8.5.</b> Tuz ilaveli %77 katı oranındaki İnce Kesit (V9-2) reçetesinin akma noktası grafiği.....	45
<b>Şekil 8.6.</b> Tuz ilaveli %82 katı oranındaki Fireclay 322 reçetesinin akma noktası grafiği.....	46
<b>Şekil 8.7.</b> Tuz ilaveli % 77 katı oranındaki Vitrikiye (VTİ 283) reçetesinin kayma hızının artışıyla viskozite değerlerinin değişim grafiği .....	47
<b>Şekil 8.8.</b> Tuz ilaveli % 77 katı oranındaki İnce Kesit (V9-2) reçetesinin kayma oranının artışıyla viskozite değerlerinin değişim grafiği.....	47
<b>Şekil 8.9.</b> Tuz ilaveli %82 katı oranındaki Fireclay (FC-322) reçetesinin kayma oranının artışıyla viskozite değerlerinin değişim grafiği.....	48
<b>Şekil 8.10.</b> %77 katı oranındaki Peptapon 52 ilaveli Vitrikiye (VTİ 283) reçetesinin akma noktası grafiği.....	49
<b>Şekil 8.11.</b> %77 katı oranındaki Peptapon 52 ilaveli İnce Kesit (V9-2) reçetesinin akma noktası grafiği.....	49
<b>Şekil 8.12.</b> %82 katı oranındaki Peptapon 52 ilaveli Fireclay 322 reçetesinin akma noktası grafiği.....	50
<b>Şekil 8.13.</b> Peptapon 52 ilaveli %77 katı oranındaki Vitrikiye (VTİ 283) reçetesinin kayma hızının artışıyla viskozite değerlerinin değişim grafiği.....	51

<b>Şekil 8.14.</b> Peptapon 52 ilaveli İnce Kesit (V9-2) reçetesinin kayma hızının artışıyla viskozite değerlerinin değişim grafiği.....	51
<b>Şekil 8.15.</b> Peptapon 52 ilaveli %82 katı oranındaki Fireclay (FFC-322) reçetesinin kayma oranını artışıyla viskozite değerlerinin değişim grafiği.....	52
<b>Şekil 8.16.</b> %77 katı oranı ve kütlece %0,09 CaCl <sub>2</sub> tuzu içeren İnce Kesit (V9-2) reçetesinin salınım testi grafiği.....	53
<b>Şekil 8.17.</b> %77 katı oranı ve kütlece %0,05 CaCl <sub>2</sub> tuzu içeren İnce Kesit (V9-2) reçetesinin salınım testi grafiği.....	53
<b>Şekil 8.18.</b> %82 katı oranı ve kütlece %0,11 CaCl <sub>2</sub> tuzu içeren Fireclay (FFC 322) reçetesinin salınım testi grafiği.....	54
<b>Şekil 8.19.</b> %77 katı oranı ve kütlece %0,45 Peptapon 52 içeren Vitrikiye (283) reçetesinin salınım testi grafiği.....	54
<b>Şekil 8.20.</b> %77 katı oranı ve kütlece %0,45 Peptapon 52 içeren İnce Kesit (V9-2) reçetesinin salınım testi grafiği.....	55
<b>Şekil 8.21.</b> %82 katı oranı ve kütlece %0,30 Peptapon 52 içeren Fireclay (FFC 322) reçetesinin salınım testi grafiği.....	55
<b>Şekil 8.22.</b> Farklı katı oranlarındaki tuz ilaveli reçetelerin viskozite grafiği.....	56
<b>Şekil 8.23.</b> Farklı katı oranlarındaki tuz ilaveli reçetelerin akma noktası grafiği.....	57
<b>Şekil 8.24.</b> VTİ 283 reçetesi çamurlarının sırasıyla tuz ilavesiz, %0,07 CaCl <sub>2</sub> , %0,09 CaCl <sub>2</sub> ve %0,11 CaCl <sub>2</sub> ilaveli yığılma görüntüleri.....	58
<b>Şekil 8.25.</b> V9-2 reçetesi çamurlarının sırasıyla tuz ilavesiz, %0,03 CaCl <sub>2</sub> , %0,05 CaCl <sub>2</sub> ve %0,07 CaCl <sub>2</sub> ilaveli yığılma görüntüleri.....	58
<b>Şekil 8.26.</b> Fireclay 322 reçetesi çamurlarının sırasıyla tuz ilavesiz, %0,07 CaCl <sub>2</sub> , %0,09 CaCl <sub>2</sub> ve %0,11 CaCl <sub>2</sub> ilaveli yığılma görüntüleri.....	59
<b>Şekil 8.27.</b> VTİ-283 reçetesi çamurlarının sırasıyla Peptapon 52 ilavesiz, %0,15Peptapon 52 ve %0,30 Peptapon 52 ve %0,45 Peptapon 52 ilaveli yığılma görüntüleri....	59
<b>Şekil 8.28.</b> V9-2 reçetesi çamurlarının sırasıyla Peptapon 52 ilavesiz, %0,15 Peptapon 52 ve %0,30 Peptapon 52 ve %0,45 Peptapon 52.ilaveli yığılma görüntüleri.....	59

- Şekil 8.29.** FFC 322 reçetesi çamurlarının sırasıyla Peptapon 52 ilavesiz, %0,15 Peptapon 52, %0,30 Peptapon 52 ve %0,45 Peptapon 52 ilaveli yığılma görüntüleri.....59
- Şekil 8.30.** %75 katı oranı ve kütlece %0,07 CaCl<sub>2</sub> tuzu içeren V9-2 reçetesinin silindirik şekilde (90°) WASP 2040 modeli 3B yazıcıda yazım sonrası yaş halde görünümü.....61
- Şekil 8.31.** %75 katı oranı ve kütlece %0,07 CaCl<sub>2</sub> tuzu içeren V9-2 reçetesinin silindirik şekilde (90°) WASP 2040 modeli 3B yazıcıda yazım sonrası pişmiş görünümü.....61
- Şekil 8.32.** %75 katı oranı ve kütlece %0,07 CaCl<sub>2</sub> tuzu içeren V9-2 reçetesinin 45° konik şekilde WASP 2040 modeli 3B yazıcıda yazım sonrası yaş halde görünümü.....61
- Şekil 8.33.** %75 katı oranı ve kütlece %0,07 CaCl<sub>2</sub> tuzu içeren V9-2 reçetesinin 45° konik şekilde WASP 2040 modeli 3B yazıcıda yazım sonrası pişmiş görünümü.....62
- Şekil 8.34.** %75 katı oranı ve kütlece %0,07 CaCl<sub>2</sub> tuzu içeren V9-2 reçetesinin 60° konik şekilde WASP 2040 modeli 3B yazıcıda yazım sonrası yaş halde görünümü.....62
- Şekil 8.35.** %75 katı oranı ve kütlece %0,07 CaCl<sub>2</sub> tuzu içeren V9-2 reçetesinin 60° konik şekilde WASP 2040 modeli 3B yazıcıda yazımı sonrası pişmiş görünümü.....62
- Şekil 8.36.** %78 katı oranı ve kütlece %0,07 CaCl<sub>2</sub> tuzu içeren FFC-322 reçetesinin silindirik (90°) ve 60° konik şekilde WASP 2040 modeli 3B yazıcıda yazımı sonrası yaş halde görünümü.....63
- Şekil 8.37.** %80 katı oranı ve kütlece %0,07 CaCl<sub>2</sub> tuzu içeren FFC-322 reçetesinin silindirik (90°) ve 60° konik şekilde WASP 2040 modeli 3B yazıcıda yazımı sonrası yaş halde görünümü.....64
- Şekil 8.38.** %79 katı oranı ve kütlece %0,04 CaCl<sub>2</sub> tuzu içeren ince kesit reçetesinin oval şekilde WASP 3MT modeli 3B yazıcıda yazımı sonrası kuru görünümü.....65

- Şekil 8.39.** %79 katı oranı ve kütlece %0,04 CaCl<sub>2</sub> tuzu içeren ince kesit reçetesinin oval şekilde WASP 3MT modeli 3B yazıcıda yazımı sırasındaki görünümü.....65
- Şekil 8.40.** %77 katı oranı ve kütlece %0,07 CaCl<sub>2</sub> tuzu içeren ince kesit reçetesinin oval şekilde WASP 3MT modeli 3B yazıcıda yazımı sonrası kuru görünümleri.....65
- Şekil 8.41.** %77 katı oranı ve kütlece %0,07 CaCl<sub>2</sub> tuzu içeren V9-2 reçetesinin monoblok şekilde WASP 3MT modeli 3B yazıcıda yazımı sonrası yaş ve kuru görünümleri.....66
- Şekil 8.42.** %81 katı oranı ve kütlece %0,50 Peptapon 52 içeren FFC-322 reçetesinin oval şekilde WASP 3MT modeli 3B yazıcıda yazımı sonrası kuru görünümleri.....66
- Şekil 8.43.** %81 katı oranı ve kütlece %0,07 CaCl<sub>2</sub> tuzu içeren FFC-322 reçetesinin oval şekilde WASP 3MT modeli 3B yazıcıda yazımı sonrası kuru görünümleri.....66
- Şekil 8.44.** VTİ-283 reçetesiyle hazırlanan %0,09 CaCl<sub>2</sub> tuzu eklentili çamurun ışık ve taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....74
- Şekil 8.45.** V9-2 reçetesiyle hazırlanan %0,05 CaCl<sub>2</sub> tuzu eklentili çamurun ışık ve taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....74
- Şekil 8.46.** FFC-322 reçetesiyle hazırlanan %0,07 CaCl<sub>2</sub> tuzu eklentili çamurun ışık ve taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....75
- Şekil 8.47.** a) VTİ-283 b) V9-2 c) FFC-322 reçeteleriyle hazırlanan ve %0,45 Peptapon 52 eklentili çamurların ışık mikroskobu görüntüleri.....75

## 1. GİRİŞ

3B yazım yöntemi günümüzde genellikle metal ve polimer malzemeler üzerinde gerek endüstri gerekse sanatsal çalışmalar anlamında oldukça önemli bir konuma gelmiştir. Gelişen teknolojinin bir yansıması olan bu yöntem ile günümüzde seramik üzerine çalışmalar çoğunlukla atölyelerle sınırlı kalıp, akademik araştırmalar oldukça azdır.

Geleneksel sağlık gereçleri seramikleri üretiminde şekillendirme işlemi için uzun yıllardır alçı kalıp kullanılmaktadır. Bu yöntem her ne kadar süre ve maliyet açısından avantaj sağlasa dahi, gelişen teknoloji takibi ve Endüstri 4.0'a geçiş süreci yeni yöntemler arayışını hızlandırmaktadır. Müşterilerin kişiye özel tasarım isteği ve seramik alanında çalışmalar yapan kesimin alçı kalıp yöntemi ile elde edilen tek düze ve tasarımlarda detaya elverişli olmayan sade ürünlerin üretimi nedeniyle bu durum, grupları 3B yazım gibi farklı uygulama arayışlarına itmiştir. Hazırlanan çamurların uygun reolojik davranışa sahip olmaları durumunda, kişisel olarak istenilen tasarımın çok kısa bir sürede elde edilebilmesi ve bu nedenle kişiye özel tasarıma olanak sağlaması, bu yöntemi geleceğin üretim yöntemlerinden biri olarak ön plana çıkarmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; geleneksel sağlık gereçleri çamurlarının akma davranışlarını eklentiler ve katı oranı değişiklikleri yardımıyla değiştirip, akma noktası kazandırarak 3B yazım yöntemlerinden olan direk mürekkeple yazma yöntemine uygun reolojide çamurlar geliştirilmesidir. Böylelikle polimer ve metal malzemeler ağırlıklı 3B yazım çalışmalarına farklılık ve seramik sektörüne yeni bir soluk kazandırılacaktır. Bu amaçla, standart seramik sağlık gereçleri reçetelerine farklı eklenti ilaveleri ve katı oranı değişikliğiyle reolojik açıdan uygun yığılma davranışına sahip, fiziksel özellikleri standart değerlere yakın 3B yazım yöntemi için kullanıma uygun çamurlar geliştirilmiştir.

## 2. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ

### 2.1. Seramik Sağlık Gereçleri Hammaddeleri

Seramik sağlık gereçleri bünyeleri için kullanılan hammaddeler farklı mineral gruplarına ayrılırlar ve kendi spesifik özellikleri vardır. Kullanılan hammaddeler, özlü hammaddeler (kil ve kaolen) ve özsüz hammaddeler (feldspat ve kuvars grubu) olmak üzere iki grupta toplanır [1]. Seramik sağlık gereçleri bünyeleri temel olarak %45-55 kil karışımı, %20-30 kuvars, %15-20 feldspat hammaddelerinden oluşmaktadır. Ergitici minerallerin yapısı, killerin tane boyut dağılımı ve mineralojik yapısı bu hammaddelerin reçetede ki oranlarını etkilemektedir [2].

#### 2.1.1. 2.1.1. Kil ve kaolenler

Killer, yapıya plastiklik kazandırmak ve mukavemet sağlamak amacıyla kullanılırlar. Safsızlık miktarlarına göre pişen ürüne rengini verirler [2]. Kaolenler de kil minerali olarak sınıflandırılırlar ve bakıldığında killere arasındaki kimyasal ve mineralojik olarak fark azdır. Kaolenlerin birincil oluşması sebebiyle yapılarındaki yabancı maddeler killere göre daha az olduğundan görünüşleri gibi pişme sonrası renkleri de beyazdır. Kil kristallerinin kaolen kristallerine göre daha küçük olması sebebiyle killere daha plastiklerdir ve su sebebiyle kuru mukavemetleri daha fazladır. Ateşe dayanım açısından bakıldığında, kaolenlerin kristallerinin killere göre büyük ve saf olması onların ateşe dayanım kabiliyetini artırır. Bu sebeple de pişme küçülmeleri daha düşük değerlerdedir [3].

Killeri diğer seramik tozlarından ayıran özelliği ise tabakalı yapıda olmalarıdır. Tabakalı yapı ve yüksek spesifik yüzey alanı birleşimi kil-su sistemlerinde plastikliği sağlar. Killerin plastiklik değerleri killere stabil, işlenebilir bir çamur haline gelmesi için eklenmesi gereken su miktarıyla tanımlanır. Ayrıca su kaybı yaşayan killere gittikçe sertleşir. Sertleşen killere gittikçe mukavemet ve kırılabilirlikleri artar [4]. Killere plastik ve koloidal yapıda olması, bünye için;

- Yaş mukavemet sağlamak
- Şekillendirme kolaylığı
- Şeklin kendini taşıyabilmesi
- Sırlama sırasında bünyede su tutma gibi özellikler kazandırır.

Killer doğada siyah, kahverengi, beyaz, gri ve kırmızı gibi çeşitli renklerde olabilirler. Killer yüksek oranda safsızlık içerdiğinden koyu renkli olanları pişme sonrasında içerisindeki organiklerin yanmasıyla beyaz renge dönebilirler. Killerin doğal rengi çok önemli değildir. Piştikten sonra killer genelde kırmızı, kahverengi veya gri renk alırlar. Pişme sırasında killere renk veren genelde demir bileşikleri gibi yabancı maddelerdir. Ayrıca killerin pişirilme sıcaklıkları da pişme rengini belirleyen önemli faktörlerdendir.

### **2.1.2. Ergiticiler**

Feldispatlar, killerden sonra seramik üretim sektöründe kullanılan en önemli hammaddelerdir. Düşük sıcaklıklarda reaksiyon oluşturarak sinterlenme sıcaklıklarını düşürmeleri sebebiyle ergitici olarak kullanılırlar. Kullanılan feldispatın oranı ve miktarı, pişme sırasında seramik bünyenin sinterlenme oranını kontrol eder. Ergiticiler, seramik reçetesinde bünye pişerken sıvı faz oluşumunun sağlanması ve sıcaklığın düşürülmesi amacıyla kullanılır. Kil, kuvars ve feldispattan oluşan seramik reçetesinde feldispatın yumuşaması sebebiyle camsı faz haline geçer, kil ve kuvarsı katı olarak ıslatır. Islanmanın etkisiyle feldispat gözenekler arasında dağıldıkça yüzey gerilimi sayesinde taneler birbirine doğru çekilir ve sinterlenme gerçekleşir. Silikanın yapısı, toplam alkali yapısı, alkali oksitlerin içeriği gibi faktörler ergitici özelliğe etki etmektedirler [4].

Sodyum feldispat (Na-feldispat –  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) ve potasyum feldispat (K-feldispat –  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) kullanılan en yaygın feldispatlardır. K-feldispat genelde albit ve anortit ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) içerdiğinden nadiren saf olarak gözlemlenirler. Na-feldispatın ergiticiliği K-feldispata göre daha yüksektir fakat K-feldispat seramik bünyelerde vitrifikasyon aralığını genişletmesi sebebiyle daha çok tercih edilmektedir[4].

Feldispat türleri seramik bünyelerin pişirilmesi sırasında ergiticilerin silika ile oluşturduğu peritektik ya da ötektik sıcaklıkları belirler. Na- feldispat kullanımında ötektik 1050 °C de oluşurken, K-feldispat için peritektik eriyik 990 °C de gözlemlenir. K-feldispat kullanımında düşük sıcaklıklarda eriyik oluşması avantaj gibi gözükürken eriyiğin viskoz oluşu K-feldispat kullanılan bünyelerin sinterlenmesini zorlaştırmakta ve sinterlenme aralığını genişletmektedir [5].

### 2.1.3. Dolgu hammaddeleri

Seramiklerde, bünyeye plastiklik özelliği kazandıran ve ergitici olarak kullanılan hammaddelerin yanı sıra bünyeyi yüksek sıcaklıkta taşıyacak, plastik olmayan ve dolgu görevi görecek hammaddelere de ihtiyaç vardır. Bu dolgu görevini kuvars üstlenir ve bünyeye harici bileşen olarak ya da feldispat ve kilden gelerek eklenir. Kuvarsın tane boyutunun geniş olması kurutma esnasında çatlakları önlemeye yardımcı olur ve pişirim sırasında iskelet ağı oluşturarak deformasyonu engeller. Deformasyonu engellemesinin yanı sıra pişme sırasında gaz çıkışına olanak verir. Yüksek sıcaklıklardaki eriyiğin viskozitesinin kontrolüne yardımcı olur ve bünyenin kuru çekmesini azaltması sayesinde ısıl genişmesini düzenler [2].

Silika, oda sıcaklığında  $\alpha$ -kuvars formundadır. 573 °C'ye kadar ısıtılan  $\alpha$ -kuvars  $\beta$ -kuvarsa dönüşümü gerçekleşir. Bu reaksiyon geri dönüşümlüdür ve bu dönüşüm sonucunda kuvarsta hacimce büyüme gerçekleşir. Yavaş bir şekilde ısıtılmaya devam edildiğinde  $\beta$ -kuvars 870 °C'de tridimite ve 1470 °C'de kristobalite dönüşür. Bu dönüşümler sonucunda 1713 °C'de erime gözlemlenir [6].

Kuvarsın tane boyutu bünye oluşumu sırasında büyük bir öneme sahiptir. Pişme sırasında bazı kuvars taneleri camsı fazın içinde çözünürken, bazıları da çözünmeden sistemde kalır. Pişirim tamamlandıktan sonra soğuma kısmında  $\alpha$ -  $\beta$  kuvars dönüşümü sebebiyle çatlaklar meydana gelir ve bu çatlakların sebebi kalıntı kuvarslardır. Soğuma aşamasında kuvars hacmi azalır ve bu durum da camsı yapı ve kuvars taneleri etrafında çevresel çatlakların oluşmasına sebep olan gerilmeleri yaratabilir. Bu çevresel çatlakların şiddetini kuvars tane boyutu ve soğutma hızı belirler.

## 2.2. Seramik Sağlık Gereçleri Geleneksel Üretim Süreci

### 2.2.1. Çamur hazırlama

Öğütme, çamur hazırlama prosesinin temelini oluşturur. Tane boyutunu küçültmek amacıyla yaş öğütme yapılır. Tane boyutu küçülen tanelerin şekillerinden ayrı olarak özgül yüzey alanları artar. Bu sebeple kurutma ve pişirim aşamaları için gerekli yeni yüzeyler oluşur. Ayrıca birçok malzemeden oluşan seramik çamurunun stabilitesi ve homojenliği sağlanır. Sonuç olarak tane boyutu küçülen parçacıklar, mikro seviyede daha homojen bir ürün oluştururlar. Bu sebeple öğütme aşaması üretim sürecinin en önemli kısımlarından birisidir [7].

Öğütme, yatay ekseninde dönen değirmen olarak adlandırılan silindirik haznelere gerçekleştirilir. İç yüzeyleri astarla kaplı olan değirmenlerin içerisinde öğütme elemanları bulunur. Değirmendeki öğütme işlemi, malzemenin boyutuna, yüzey alanına, sertliğine, öğütücü malzeme boyutuna, şekline, miktarına; değirmenin şekline, boyutuna, doluluk miktarına, dönüş hızına ve kullanılan çamurun viskozitesine bağlıdır [8].

Öğütme sürecinde değirmenin yapısına sadece feldispat ve kuvars gibi özsüz hammaddeler girer. Özlü hammaddelerin (kil ve kaolen) tane boyutu özsüzlere göre çok küçüktür ve çizelge 2.1’de gösterildiği üzere standart sağlık gereçleri ürünlerinin yapısında yüzey alanı toplamının %95’ini oluştururlar [9]. Çamurun reolojisi ve stabilizasyonu açısından daha fazla etkiye sahip olduklarından yüzey alanlarının artırılması çok fazla tercih edilmez. Açıcılarda açıldıktan sonra değirmende öğütülen hammaddelerle karıştırılarak çamur oluşturulur. Çamuru döküme hazır hale getirmek için, viskozitesi, tiksotropisi, litre ağırlığı ve kalınlık alma zamanı kontrol edilir.

**Çizelge 2.1.** Standart seramik sağlık gereçleri hammaddelerinin yüzey alanları [9]

Hammadde	Özgül yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Karışımındaki oran (kuru %)	Yüzey alanı (bileşen başına %)	Bileşen (%)
Kil	25	25	6,25	51,2
Kaolen	27	20	5,40	44,2
Kuvars	0,9	25	0,23	1,9
Feldispat	1,1	30	0,33	2,7
Karışım	-	-	12,2 m <sup>2</sup> /g	% 95,4 kil

Çamurun hazırlanmasında kullanılan hammadde miktarları, nihai ürünün özelliklerine ve hammaddelerin kimyasal içeriklerine göre değişiklik gösterir. Kullanılan hammaddelerin fonksiyonlarının bilinmesi ve buna bağlı olarak miktarlarının belirlenmesi gerekir.

### 2.2.2. Döküm ve şekillendirme

Seramik çamurunun şekillendirilmesinde çeşitli yöntemler uygulanır. Çamurun bileşeni, yapısı, kullanım amacı, kullanım alanı, ürünlerin şekilleri ve üretimin verimliliği gibi parametreler şekillendirmede önemli rol oynar. Döküm, yaş yöntem ile şekillendirme

metodudur ve yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Seramik sağlık gereçleri ürünlerinin şekillerinin karmaşık olması, cidarların ince ve boşluklu olması gibi nedenlerle diğer yöntemlerle şekillendirilmeleri zordur. Bu sebeple döküm yöntemi tercih edilmektedir [10].

Şekillendirme için kullanılan döküm çamurundan istenilen özellikler aşağıda sıralanmıştır;

- Yaş ürünün mukavemeti iyi olmalıdır.
- Döküm hızı kontrol edilebilmelidir.
- Olabildiğince az su içermelidir.
- Akıcı olmalı ve kalıbın en ince boşluğuna kadar doldurabilmelidir.
- Dökümü yapılan ürün kalıptan kolayca alınabilmelidir.
- Çamurda kabarcıklar olmamalıdır.

Bu özellikleri sağlayabilmek için dökümde kullanılan çamurun reolojik özellikleri önemli olup, kısmı defloküle çamur kullanılır [11]. Sonuç olarak reolojik olarak uygun çamur ve kalıptan elde edilen yarı mamullerin kalitesi son ürünün kalitesini belirler [12].

### **2.2.3. Kurutma**

Dökümle şekillendirilen çamurların sahip oldukları nem kontrollü bir şekilde kurutulurken giderilir. Kalıptan alınan yarı mamul 33-36 °C ve %40-60 oranında nem içeren ortamda 1 gün süre ile bekletilir. %17 civarında neme ulaşan ürün 80-100 °C sıcaklıktaki kurutma fırınlarında 11-13 saat kurutulur. Kurutma sırasındaki ısı yarı ürünün yüzey kısmında konveksiyon ile, iç kısımlarında ise temas ile yayılmaktadır. Kurutucudaki hava sıcaklığı ve akış hızı ile ısı iletim hızı ayarlanmaktadır. İyi bir kurutma işlemi için suyun kapiler kanallar içindeki difüzyon hızı ve buharlaşma hızı önemlidir. Difüzyon hızı; ürünün minerolojik içeriğine, sıcaklığına, şekline ve tane boyutuna, kurutma havası ile malzeme arasındaki nem farkına bağlı olarak değişirken, buharlaşma hızı; akış hızı ve hava sıcaklığına, ürünün yüzeyinin alanına ve ürünün difüzyon hızına bağlı olarak değişiklik gösterir [13].

Kurutma işlemi öncesinde taneler birbirinden ayrıdır ve aralarında bir su tabakası vardır. Ürüne çarpan hava, taşıdığı ısı enerjisini mamule bırakmakta ayrıca yüzeyindeki su tabakasından doyanaya kadar nem almaktadır. Doyma noktasına ulaşan hava boşaltılarak yerine taze hava alınır. Nem miktarının azalmasıyla üründe küçülme meydana gelir. Kuruma yüzeyde başladıktan sonra kapiler etkiyle iç kısımlardan yüzeye doğru bir sıvı

hareketi oluşur. Bu sebeple taneler hareket etmeye başlar ve birbirlerine dokunma noktasına gelene kadar yaklaşır. Yüksek oranda su tanelerin arasında ve porlarda kalmıştır. Kurutmanın son aşamasında sıcaklık kalan suyu uzaklaştırmak için kaynama noktasının üzerine çıkartılır. Bu aşamada taneler birbirlerinin üstüne binmiş durumdadırlar.

Kurutma işleminin kademeli bir şekilde uygulanması küçülme farklılıklarına bağlı stres oluşumunun engellenmesi açısından önem arz eder. Kurutma sırasında, kekin geçirgenliğine bağlı su transferinin hızı önem kazanır. Ürün yüzeyindeki buharlaşma hızı, ürünün içinden yüzey bölgesine doğru olan difüzyon hızından yüksek olmamalıdır. Buharlaşma hızının yüksek olması yüzeyin erken kurumasına ve yüzey ile iç kısım arasında nem kalmasına sebep olur. Böylece iç kısımda kurulma küçülmesi devam eder ve yüzeyde çekme gerilmesi oluşturur [14]. Sonuç olarak ürünün deformasyona uğrama ve çatlak oluşumu eğilimi artar.

#### **2.2.4. Pişirim**

Sağlık gereçleri birkaç farklı bileşenin birleşmesiyle oluştuğu için sinterleme işlemi karmaşık yapıdadır. Hammaddelerin aynı zamanda çözünmesi ve aralarında reaksiyona girmesiyle oluşan kristal ve cam fazlar sistemin yoğunlaşmasına yardımcı olurlar. Ürüne istenilen özelliklerin kazandırılabilmesi için sinterlenme mekanizmasının, mekanizmayı etkileyen parametrelerin ve hammaddelerin birbirleriyle olan reaksiyonlarının iyi bilinmesi gerekir. Bütün bunların bileşiminde fırın rejimi belirlenir ve hedeflenen mikroyapıya ulaşılmak amaçlanır [13]. Malzemelerin özellikleri genellikle mikroyapı tarafından, mikroyapı da genel üretim sürecinin tamamıyla kontrol edilir. Sinterleme işleminin gerçekleştiği pişirim, üretim aşamalarının sonuncusudur ve tüm sürecin kontrolünde önemli bir yeri vardır.

##### **2.2.4.1. Pişirim sırasında gerçekleşen reaksiyonlar**

Pişirme süreci, fırın içerisinde ön ısıtma, pişirme ve soğutma olmak üzere üç bölümde meydana gelir. Bu süreçte bünyede gerçekleşen dönüşümler ve dönüşümlerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları için aşağıdaki parametreler etkilidir [7];

- Yapının kimyasal ve mineralojik içeriği
- Yapıyı oluşturan hammaddelerin tane boyut dağılımı
- Isıtma hızı

Seramik sağlık gereçlerinde ısıl işlem sırasında geręekleřen dđnüşümler belirli sıcaklık aralıklarında verilmiştir;

**30-150 °C:** Pişirim işlemi öncesinde kütlece %1-1,5'i aşmayan nem oranları bu kısımda yapıdan atılır. Ürünlerde suyun hızlı buharlaşması nedeniyle oluşabilecek çatlakları engellemek için ısıtma işlemi yavaş bir şekilde geręekleştirilir. 1,8-2,3 °C/dak ısıtma hızı kullanılarak ürünlerin nem miktarları kütlece %1'in altına indirilir [7].

**150-500 °C:** Killerin içerdđđi organik bileşikler bu dereceler arasında yanmaya başlar. Pişirim süreci, organik bileşiklerin partikül boyut dağılımına, pişirim süresine, pişirim hızına, bünyenin kalınlığına ve fırın içi atmosfere bağlıdır. Elde edilmek istenen ürünün kalınlığı ve kullanılan hammaddelerin safsızlık oranları bu bölümün hızlı ya da yavaş geçilmesini belirler. Organik maddelerin yanması 750-800 °C'ye kadar sürebilir. Kömür ihtiva eden safsızlıkların yanması ise 1100 °C'ye kadar devam eder. 1000 °C üstündeki organik maddelerin yanması sonucunda CO<sub>2</sub> gazı çıkışı görülür. Pişirim rejimi düzgün bir şekilde belirlenmezse bünyede bulunan organik maddelerin yüksek sıcaklıklarda yanmasıyla siyah küre hatası gözlemlenebilirken, organiklerin normalden geç sürede yanmasıyla sır yüzeyinde gaz kabarcıklarının patlamasıyla iğne deliği hatası gözlemlenebilir [7].

**500-700 °C:** Pişirim sırasında bu sıcaklık aralığında birçok dđnüşüm meydana gelmektedir. 520-650 °C aralığında kaolinitin bozunmasıyla kimyasal içerikli su bünyeden atılır. Bu uzaklaştırma işlemi hammadde ve sıcaklık farkına bağlıdır. 573 °C'de  $\alpha$ -kuvars,  $\beta$ -kuvars formuna geçer. Bu dđnüşümden sonra geręekleřen hacim artışı kaolinitin dehidratasyonla hacminin küçülmesiyle birbirini dengeler.

**700-1050 °C:** 800-1000 °C aralığında magnezyum karbonat ve kalsiyum karbonat sırayla bozunurlar.

Ön ısıtma bölgesinde meydana gelen reaksiyonların bitmesiyle amorf ve kristal fazların oluştuğu pişirim aşamasında geçilmektedir.

**950-1100 °C:** Sinterleme reaksiyonları ilk olarak bu sıcaklık aralığında geręekleşmeye başlar. Kristal ve amorf fazların oluşmasıyla yapıda küçülme meydana gelir. 950 °C civarında metakaolinden spinel tipinde faz kristalleşir ve 1000 °C'ye kadar bu fazın gelişmesi devam eder. Ayrıca 10-35 nm boyutlarında birincil (primer) müllit kristalleri

bu sıcaklık aralığında görülür. 2-3 °C/dk bu sıcaklık değerleri arasında optimum ısıtma hızıdır.

**1100-1250 °C:** 1200 °C' ye kadar spinel faz yok olur. En yüksek pişirim sıcaklığına ulaşıldıktan sonra bütün vitrifikasyon ve bünye çekme süreçleri biter. Feldispatların eriyik oluşturmasıyla meydana gelen amorf faz ve bu fazın çevrelediği ve çözdüğü kristal faz ile son mikroyapı oluşur. Bünyede kalan kuvars miktarı ısıl genleşme katsayısı üzerinde etkilidir. Kalıntı kuvars miktarının fazla olmasıyla ısıl genleşme katsayısı artar. Ayrıca bünyedeki müllit fazı da mekanik mukavemeti etkiler. Bu aralıkta bünye-sır arasındaki bağ oluşumu gerçekleşirken 2-3 °C/dk ısıtma hızı uygulanır.

Pişirim sırasında tepe noktasına ulaşıldıktan (son mikroyapı oluşuktan) sonra soğuma sürecine geçilir. Soğutma prosesi yavaş, normal ve hızlı olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilir [13].

**1250-1200 °C:** Sır içinde kalan gazların hepsinin uzaklaştırılması için bu kısım 0,18-0,28 °C/dak civarında oldukça yavaş hızlarda gerçekleştirilir [13].

**1200-800 °C:** Hızlı soğutma bu kısımda gerçekleşir. Sırın görünüş açısından parlaklığı ve bünyede piropplastik deformasyon bu aralıkta gözlemlenir. Hızlı soğutma işlemi yapılarak uzun süre yüksek sıcaklık değerlerine maruz kalan sır bünyesinde oluşabilecek devitrifikasyonun önlenmesi sağlanır. Soğutma işlemi, 15 °C/dk civarında hızlara ulaşabilir.

**800-600 °C:** Bu kısımda, bir önceki kısma göre soğutma hızında yavaşlama sağlanır. 2 °C/dk civarında soğutma hızı uygulanarak amorf fazın katı hale geçmesi sağlanır.

**600-500 °C:** 573 °C'de beta kuvarsın alfa kuvarsa dönüşmesi nedeniyle ani hacimsel küçülmeler gerçekleşir. Bünye yeterli derecede esnek olmadığı için bu değişimler yapıda çatlak oluşumuna neden olabilir. Bu sebeple bu aralık 0,7 °C/dk gibi düşük soğutma hızlarında geçilmektedir.

**500-50 °C:** Geleneksel sağlık gereçlerinde kristobalit fazı genellikle gözlenmediği için (şamot hammaddesi içeren fireclay bünyelerinde %8-10 arası kristobalit gözlemlenebilir) bu bölümde soğutma açısından önlem alınmasına gerek yoktur. Optimum soğutma hızı aralığı 3,2-5 °C/dk'dır. Kristobalit içeren fireclay bünyelerinde soğutma hızı 0,8 °C/dk'ya düşürülerek 250-180 °C aralığı yavaş geçilmelidir.

### 2.3. Seramik Sağlık Gereçleri Bünyelerinde Sinterleme Mekanizması

Viskoz akış sistemi ve kimyasal difüzyon pişirim sırasında gerçekleşen reaksiyonların tamamını kontrol eder. Silikatça zengin seramik yapılarında viskoz sinterleme işlemi gözlenirken, bu tip yapılarda camlaşma olarak adlandırılan bir aşama gerçekleşir. Camsı faz, viskoz olması sebebiyle bünyedeki boşluklar ya da gözenekler arasını doldurarak yoğunlaşmayı sağlar. Ayrıca ergime noktalarının yüksek olduğu ve bünyede katı halde bulunan bileşenlerle de reaksiyona girer [14]. Toprak alkali ve alkali oksitlerin birleşimiyle oluşan silikat içerikli bileşenler viskoz sinterleme mekanizmasından sorumludur.

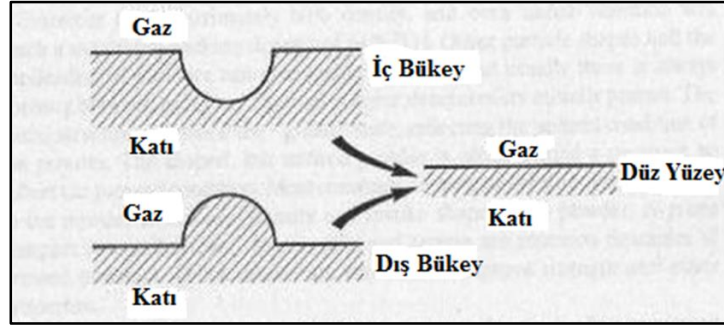
#### 2.3.1. Viskoz sinterleme modeli

Bu modelde, sinterlenme işlemi gerçekleşmiş partiküllerin ölçüme uygun değerlerde viskozite ( $\eta$ ) davranışı göstermesi gerekir. Bu işlem genel olarak kristal olmayan katı yapılarda yüksek sıcaklık değerlerinde uygulanarak en belirgin örnekleri ise nano parçacıklar, küresel cam yapılar ve porselenlerdir. Viskoz yapıdaki damlaların birleşim hareketleri model olarak sunulduğunda Eşitlik 2.1 elde edilir [15].

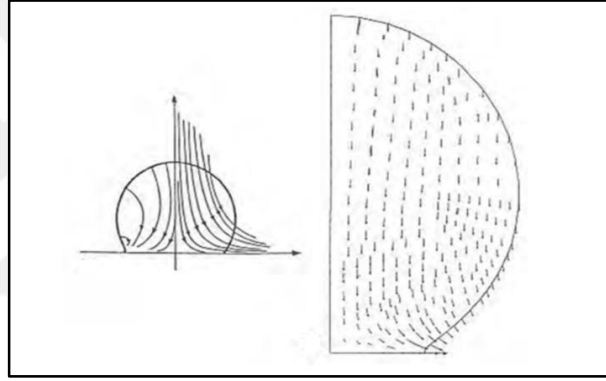
$$y^2 = \frac{3r\Gamma_{sv}t}{2\eta} \text{ ya da } y^2 = \alpha_1 t \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1'de görüleceği üzere,  $y$  boyun bölgesinin pozitif yarıçapını ( $m$ ),  $\eta$  viskozite değerinin katsayısını ( $Ns/m^2$ ),  $a_1$  sabiti,  $t$  geçen zamanı ( $s$ ),  $\Gamma_{sv}$  katı-buhar arasındaki yüzey enerjisini ( $J/m^2$ ) gösterir. Boyun bölgesinin eğriliği  $y > 0$  olduğu durumlarda konveks yüzey şeklini belirtirken,  $y < 0$  ise konkav yüzey şeklini ifade eder [16] Düz yüzeylerde ise  $y = \infty$  eşitliği sağlanır. Bu durumda, sinterleme kısmında yüzeydeki eğrilikler giderilerek düz yüzeyler elde edilmesi sağlanır. Konveks ve konkav yüzeyler eğilim olarak düz bir yüzey olma isteği gösterirler. Viskoz akış sistemi ise tanelerin birbiriyle temas etmesiyle oluşan negatif (-) basınç etkisiyle tetiklenir. Şekil 2.1'de gösterildiği üzere iç bükey ve dış bükey yüzey şekilleri için eğrilik değişimleri verilmiştir. Viskoz akış sistemiyle yapının yoğunlaşması ise Şekil 2.2'de şematik olarak verilmiştir. Amorf yapı malzemelerde tane sınırları gözlenmez ve bu nedenle yapı içerisinde boyun oluşumu, yapıda yoğunlaşma gibi oluşumlar parçacıkların deformasyona uğramasıyla gerçekleşen viskoz akışla sağlanır. Bu akış sistemindeki

malzeme taşınımının yönü ve şeklinin özellikleri günümüzde hala belirgin bir şekilde açıklanamamakla birlikte, genel olarak akışın kütsel olduğundan bahsedilebilir [16].



Şekil 2.1. Eğriliğin konkav ve konveks yüzelerde değişimi [16]



Şekil 2.2. Amorf yapıdaki partiküllerin viskoz akış sistemi ile yoğunlaşmasını gösterimi [16]

Viskoz akış ile sinterleme sisteminde zamanla kürelerin merkezleri birbirlerine yaklaşarak iki tane arasındaki alanın zamanla birlikte doğru orantılı olarak artmasına sebep olur. Parçacıkların tane boyutu, viskozite değeri ve yüzeyler arasındaki gerilim viskoz sinterleme prosesini belirleyen parametrelerdir [17]. Merkezlerin birbirleriyle yaklaşmasıyla birlikte çekme meydana gelir ve bu kısımda yoğunlaşma oluşur. Eşitlik 2.2 ile işlem sırasındaki küçülme miktarı görülmektedir.  $\Delta V$  ve  $\Delta L$  hacim ve kütledeki değişimleri ifade eder.

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

Kingery'nin sıvı faz sinterleme modeline göre sıvı faz yardımıyla sinterlenen yapının çekme mekanizması 3 bölüme ayrılır. İlk bölümde, parçacıkların sıvı fazın

oluşumundan sonra yeniden düzenli bir yapıya geçmesiyle paketlemenin daha yüksek bir yoğunluğa ulaşması ve çekmenin görüldüğü kısımdır. İkinci bölümde de çekme davranışı gözlemlenir ancak bu davranışın sebebi faz sınırlarındaki reaksiyonlardan ve gerçekleşen çözünme ve çökmelerden kaynaklanır. En son bölümde ise tanelerin büyümesi ve kristallenmelerin yeniden gerçekleşmesi ile çekmeler gerçekleşir [17]. Çekme değerleri, iki farklı sistem için Eşitlik 2.3 ve 2.4'te verilmiştir.

$$\frac{\Delta L}{L_0} \propto t^{1/3} \text{ (çözünme çökelme için)} \quad (2.3)$$

$$\frac{\Delta L}{L_0} \propto t^{1/2} \text{ (faz sınırı reaksiyonu için)} \quad (2.4)$$

Bünyenin viskoz sinterleme mekanizmasıyla tam yoğunluğa ulaştığı süre  $t_d$  gösterimiyle ifade edilir. Bu sürenin denklem olarak gösterimi Eşitlik 2.5'te gösterilmiştir. Denklem incelendiğinde yoğunlaşma hızını üç önemli parametre belirler. Bu parametreler viskozite değeri ( $\eta$ ), parçacıkların boyutu ( $r$ ) ve yüzeyde oluşan gerilimdir.

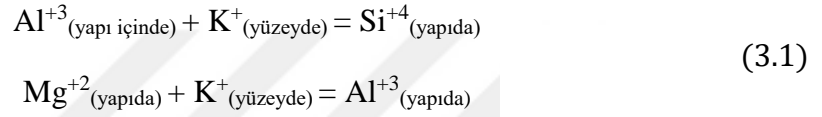
$$t_d = \frac{1.5r\eta}{\Gamma_{sv}} \quad (2.5)$$

### 3. SIVI SÜSPANSİYONLARDA TANE ŞARJLANMASI

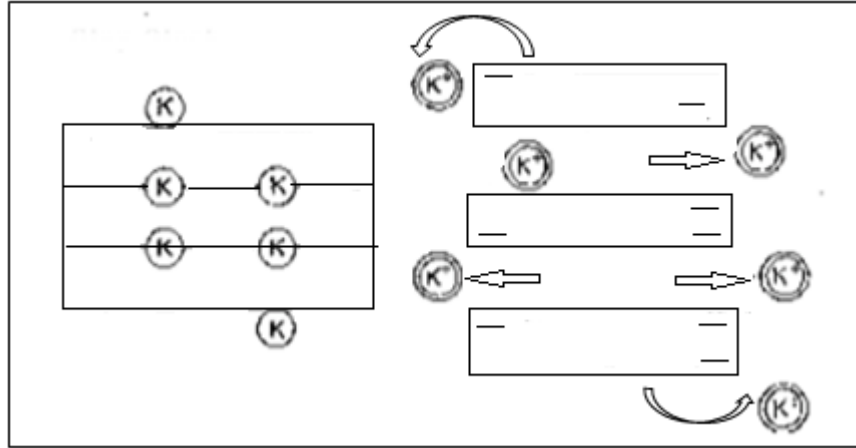
Seramik tozları yüksek yüzey alanına ve görece düşük çözünürlüğe sahiptirler. Tozların yüzey kimyası şarjlanma davranışlarını kontrol eder. Tane yüzeyleri, malzemenin yüzeyindeki iyonların desorpsiyonu ve çözünmesi, sıvı ortamındaki reaksiyonlar ve sıvı içerisindeki yabancı veya özel iyonların emilimiyle şarjlanabilirler [13].

#### Desorpsiyon ve Çözünme

Bu şarjlanma yöntemine en belirgin örnek, kaolinit gibi kil mineralinden alkalilerin uzaklaşmasıdır. Kaolinit minerali oluştuğunda;



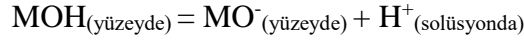
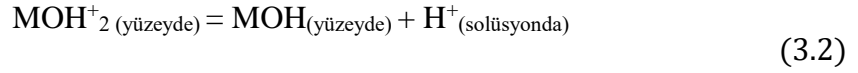
Eşitlik 3.1’de gösterilen dönüşümler bir dereceye kadar oluşur. Yüzeğe emilmiş alkali ve büyük alkalik iyonlara şarjlanma için ihtiyaç duyulur. Ayrıca bu iyonlar yapıya zayıf bir şekilde bağlanmış olup, değişebilen iyonlardır. Şekil 3.1’de alkali iyonların yapıdan uzaklaşmasıyla meydana gelen şarjlanma gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Alkali iyonlarının uzaklaşmasıyla kaolinitin şarjlanması [13]

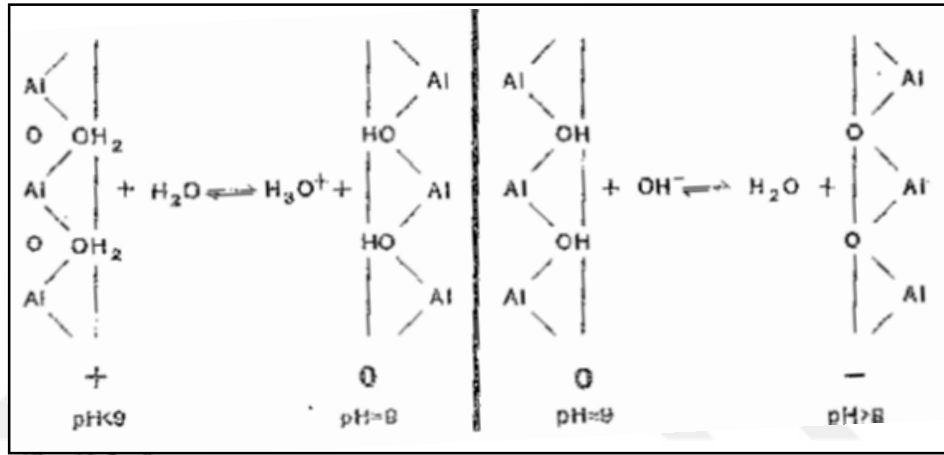
#### Sıvı Ortamdaki Reaksiyonlar

Su içindeki taneciğin yüzey kimyası, sulu yüzeydeki oksitlerle kimyasal reaksiyonlar sayesinde değişikliğe uğrar.



Eşitlik 3.2’de M yüzeydeki metal iyonunu gösterir. Ayrıca her metal iyonu oksijen iyonlarıyla bağ yaparak bağ yapma ihtiyacını giderir.

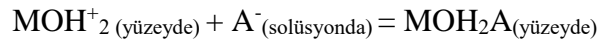
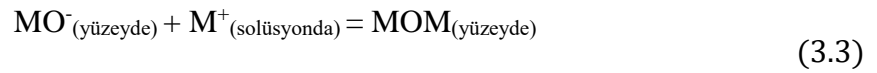
Killerde değişim işlemi genellikle kristallerin köşelerinde meydana gelir. Yüzey kısımları kopmuş bağların olduğu yüzeyler değildir. Bu sebeple yüzey kısımlarında iyon değişimi sınırlıdır. Kaolinit minerallerinin yüzey kısımları genellikle negatif şarjlı kabul edilir. Şekil 3.2’de alüminanın asit ve bazla reaksiyonu verilmiştir [13].



Şekil 3.2. Alüminanın ıslak yüzeyinin asit ve bazla reaksiyonu [13]

### Özel İyon Emilimi

Saf içerikler içermeyen sıvı ortamındaki iyonlar tanecik yüzeyiyle etkileşime geçebilirler. Zıt yüklü yüzeylerden iyon Emilimi gerçekleşir. İyonların tamamen Emilimi aşağıdaki reaksiyonlarda gösterilmiştir.

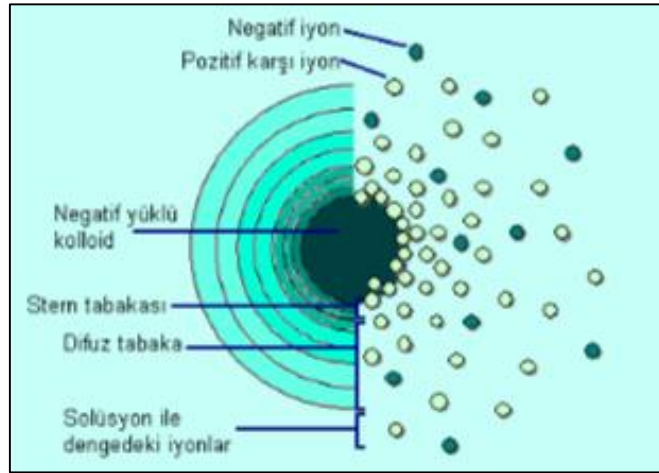


Eşitlik 3.3’te gösterilen M<sup>+</sup> ve A<sup>-</sup> reaksiyonlarda zıt yüklü iyonları temsil eder. İyonlar reaksiyona girerek yapıda şarjlanmayı sağlarlar.

### 3.1. Elektriksel Çift Tabaka Oluşumu

Solüsyondaki negatif değerlikli kolloid yapı değerlendirildiğinde, bu yapının etrafını saran pozitif değerlikli zıt iyonlar (counter-ion) kolloid yapının yüzey bölgesine tutunurlar. Zıt iyonların yüzey tabakasında oluşturdukları tabakaya Stern tabakası denir. Negatif iyonlarla yüklü kolloid yapıya yaklaşmaya çalışan diğer pozitif iyonlar, Stern tabakasındaki zıt değerlikli iyonlar tarafından itilirler. Bu sebeple iyonların hem itme hem de çekme kuvvetlerine maruz kalmasıyla difuz tabaka oluşur. Kolloid yapının yüzeyinde bulunan pozitif yüklü iyon miktarı uzaklık arttıkça yavaş bir şekilde zıt yüklü iyon miktarıyla denge durumuna geçene kadar azalmaktadır. Yapı içerisinde bulunan negatif değerlikli iyonlar ise zıt değerlikli iyonlar tarafından çekilirken aynı zamanda kolloidal yapı tarafından itilirler. Kolloidal yapının yüzeyinin herhangi bir bölgesindeki yük yoğunluğu, o bölgedeki pozitif ve negatif yüklerin arasındaki farka eşdeğerdir. Kolloidal yapıya yapışmış Stern tabakasındaki zıt değerlikli iyonlar ile difuz tabakasında bulunan çevreden gelen yükler elektriksel çift tabakanın oluşmasını sağlarlar [16].

Kil+su yapılarında ise kilin yüzeyinde bulunan negatif yüklerle dengeyi sağlayan katyon yükleri çift tabakanın oluşumunu sağlarlar. Zıt yüklü kil yüzeyi iyonları elektrostatik çekme kuvvetiyle çeker. Ayrıca konsantrasyonun daha az olduğu bölgeye difuze olurlar. Bu nedenle iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Şekil 3.3'te negatif değerlikli yüke sahip kolloidin çevresindeki negatif ve pozitif yüklü iyon dağılımı verilmiştir [16].



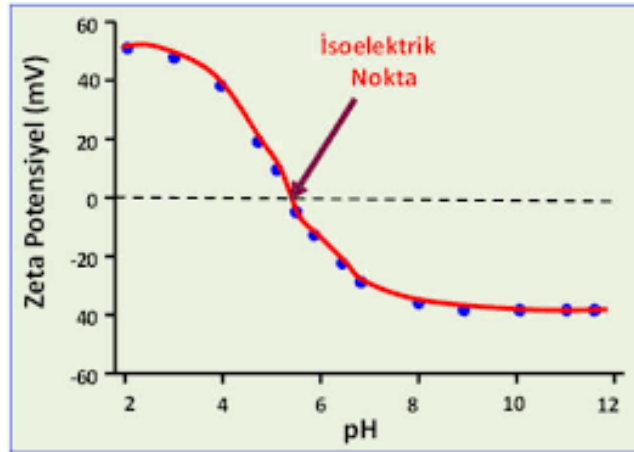
Şekil 3.3. Kolloidin çevresindeki pozitif ve negatif iyon dağılımı [16]

### 3.2. Zeta Potansiyeli ve DLVO Teorisi

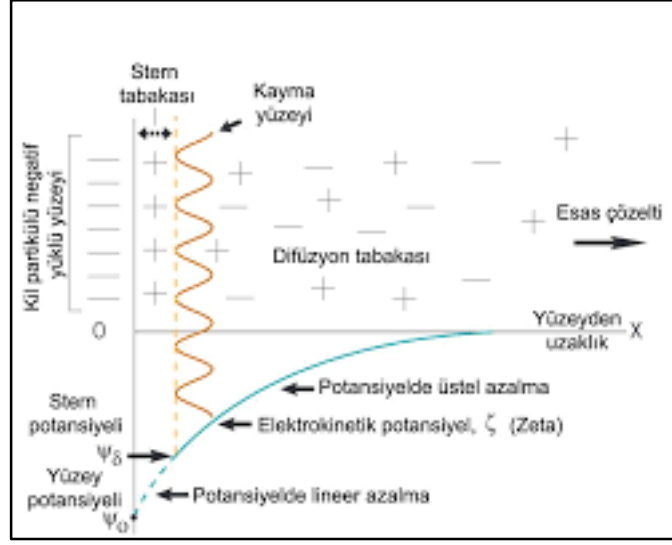
Yüke sahip kolloid yapının nötralize hale gelmesini elektriksel çift tabaka sağlar. Bu durum, kolloid yapıyı çevreleyen katmanların birbiri arasında elektriksel potansiyel oluşumuna neden olur. Elektriksel çift tabakanın kalınlığı ve yüzeydeki yük, yüzey potansiyelinin büyüklüğünü belirler. Potansiyel yüzeyden uzaklaştığında, Stern tabakasının olduğu bölgede lineer olarak, sonrasında ise difuz olan tabakada exponansiyel biçimde azalır ve çift tabakanın sınırında sıfır değerini alır. Bu ifadelerin şematik gösterimi Şekil 3.5'te verilmiştir.

Potansiyelin büyüklüğünü Stern ve difuz tabakaları arasında gözlemlenen kayma düzlemindeki elektriksel potansiyel de belirler. Zeta potansiyeli ( $\zeta$ ), parçacığın bulunduğu ortam ile hareket halindeki parçacığın arasındaki sınırlarda oluşan elektriksel potansiyele denir. Zeta potansiyeli, elektrik alan (E) içerisinde hareketli parçacığın hızının (v) ölçümüyle bulunur. Birim olarak mV kullanılır. Ortamın pH değerinin değişmesiyle birlikte zeta potansiyelinde de değişiklik görülür. pH değerinin artmasıyla Şekil 3.4'te görüldüğü üzere zeta potansiyeli düşer.

Kil yüzeyinin negatif yüklü olduğu kabul edildiğinden geleneksel seramik çamurlarına  $\text{CaCl}_2$  tuzu ilave edilmesiyle birlikte  $\text{Ca}^{+2}$  iyonlarıyla kil yüzeyindeki negatif yüklü iyonlar birbirini elektrostatik olarak çekme eğilimine girerler. Bu eğilimle birlikte ortamdaki pozitif değerlikli iyon konsantrasyonu artınca ortamın pH değeri düşer. pH değerinin düşmesiyle birlikte zeta potansiyeli değeri artar ve yapı topaklanma eğilimine girerek floküle olur. Bu yöntem, tez çalışmasında seramik sağlık gereçleri çamurlarına akma noktası kazandırmak için uygulanmıştır [16].



Şekil 3.4. Zeta potansiyelinin pH ile değişimi [16]



Şekil 3.5. Zeta potansiyelinin değişimleri [16]

DLVO teorisi, Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek isimindeki bilim insanları tarafından ortaya atılmıştır. Bu teori kolloid sistemlerin stabilitesini açıklamaktadır. Kolloid sistemlerdeki kuvvetler, van der Waals çekme kuvvetlerinden ve elektrostatik itme kuvvetlerinden oluşmaktadır. Şekil 3.5'te görüldüğü üzere, partiküller arası uzaklık arttıkça elektrostatik itme enerjisi, van der Waals çekme enerjisinden daha seri şekilde düşer ve çekme enerjisi net etkileşim van der Waals çekme enerjisi olarak görülür. Orta bölgede ise, elektrostatik itme kuvveti çekme kuvvetine göre baskındır. Bu durumda da etkileşim maksimum itme potansiyelidir. Partiküllerin birbiri arasındaki çekme kuvvetini, partikülün cinsi ve büyüklüğü belirler. Elektrostatik itme kuvvetinde ise, yüzeyin yük yoğunluğu, potansiyeli ve çift tabakanın kalınlığı belirler [13]. Bu parametreler ayrıca zeta potansiyelin değerini de değiştirirler [Şekil 3.5].

## 4. REOLOJİK DAVRANIŞLAR

Reoloji malzemelerin belirli bir gerilimle zamana bağlı olarak deformasyonla şekil değişimini inceleyen bilim dalıdır. Genellikle sıvıların akış ve katıların deformasyon davranış özelliklerini belirlemek için kullanılır. Reoloji kelimesinin kökeni Latince'den gelmekte olup ‘‘rheo’’; akmak ve ‘‘logos’’ bilim kelimelerinin birleşmesinden türemiştir.

Katı ya da sıvı olsun bütün malzemeler belirli bir kuvvet (gerilme) altında şekil değiştirir. Malzemelerin kendi ağırlığı da kuvvet olarak etki ettiğinden deformasyon yaratır. Bu etki katılarda düşük değerlerdedir. Sıvılar ise kayma gerilmesiyle birlikte akma eğilimi gösterirler. Sıvıların akış davranışlarının belirlenmesinde viskozite en önemli parametredir [18].

Viskozite akışkan malzemelerin şekil değişikliğine ya da katmanların birbiriyle olan hareketine karşı gösterdiği dirençtir. Bu direncin etkisi ve davranışı akışkan malzemelerde değişik oranlarda görülür. Akışkan malzemelerin partiküllerinin birbirini çekmesiyle birbirlerinden farklı olan bağıl hızlar kazanmalarını engellemeye çalışırlar. Bu partiküllerin birbirine olan çekimleri güçlüyse viskozite yüksek, düşük ise viskozite düşük değerler gösterir. Ayrıca genelde sıcaklık artışıyla sıvıların viskozitesi azalır [18].

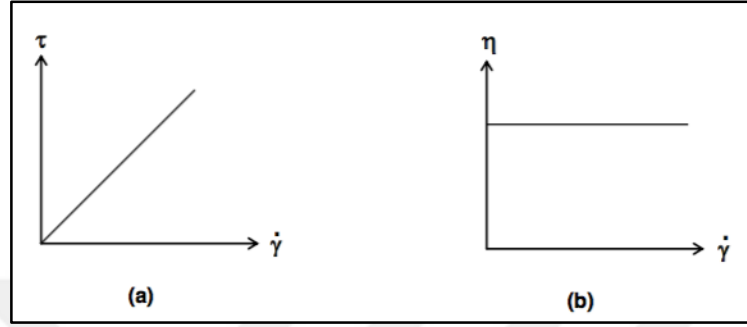
### 4.1. Newtonumsu Akış Davranışı

Newtonumsu akış gösteren yapılarda kayma deformasyonunun değişim hızı (shear rate) ile kayma gerilimi (shear stress) doğru orantılı bir şekilde artmaktadır. Bu akış modelinde kayma gerilimi ve kayma hızı grafiği basıncın ve sıcaklığın sabit olduğu ortamda sıfır noktasından başlayan doğrusal eğridir. Newtonumsu akış davranışının belirlenmesinde kullanılan Eşitlik 4.1’de verilmiştir.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1’de,  $\tau$ , kayma gerilimini ve  $\dot{\gamma}$ , kayma hızını gösterir. Akış davranışını gösteren eğrilere reogram denir ve Newtonian akış davranışının eğrisi, kayma hızının ( $\dot{\gamma}$ ), kayma gerilimiyle ( $\tau$ ) değişimini gösteren grafiğe geçirilerek elde edilir. Bu sistemlerin akış reogramı orijinden geçen doğru şeklindedir [19]. Viskozite değeri grafiğin eğimi ile bulunur ve bu malzemelerin akma davranışlarını gözlemlemek için viskozite değerinin

bilinmesi yeterlidir. Viskozitenin değişimini kayma hızı etkilemez. Malzemedeki kayma devam ederken bu durum viskozitenin değerini değiştirmez. Kayma durumu kesilmesiyle malzemedeki gerilim sıfır değerine düşer. Su ve bazı yağlar bu akış davranışına örnek gösterilebilir. Şekil 4.1’de Newtonumsu akış sisteminin reogramı verilmiştir.

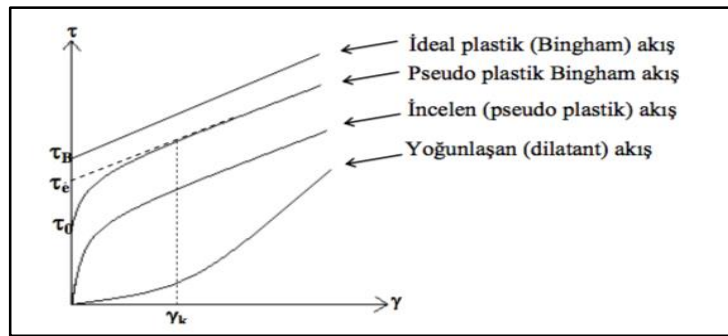


Şekil 4.1. Newtonumsu akış davranışının (a) kayma gerilimi-kayma hızı, (b) viskozite-kayma hızı reogramları [19]

#### 4.2. Newtonumsu Olmayan Akış Davranışları

Bu akış davranışını gösteren sistemler genel olarak Newtonian akış denkleminde uymazlar. Newtonian olmayan sıvıların akış özellikleri çok geniş aralıklarda olabilir. Basit bir şekilde genel özellikleri, viskozitenin kayma hızı ile doğrudan orantı göstermemesidir. Viskozite kayma hızının değişimiyle değişir ve bu akış davranışını gösteren bazı sıvıların viskozitesi zamana bağlı olarak da değişiklik gösterebilirler [19].

Newtonumsu olmayan akışlar incelen (psödoplastik), Bingham plastik ve yoğunlaşan (dilatant) akış olarak sınıflandırılırlar. Bu akış davranışlarının reogramları Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Newtonumsu olmayan akışların kayma gerilimi-kayma hızı grafiği [19]

#### 4.2.1. İncelen (psödoplastik) akış davranışı

Sıvıya uygulanan kayma gerilmesinin arttırılmasıyla birlikte sıvının viskozitesi düşmektedir. Düşük gerilmelere maruz kalınmasıyla plastik, yüksek gerilme kuvvetleri uygulanmasıyla viskoz davranış gösterirler. Ketçap, boya ve çözücüler bu akış davranışını gösterirler. Psödoplastik akış davranışı gösteren akışkanların viskozitesi tek bir nokta üzerinden tanımlanamaz. Psödoplastik akış davranışı Eşitlik 4.2 ile tanımlanır.

$$\tau^N = \eta \gamma \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.2’de,  $\tau$ , kayma gerilimini;  $\gamma$ , kayma hızını ve  $\eta$ , viskozite katsayısını temsil eder. Eşitlikteki N değerinin 1’e yaklaşmasıyla sistem Newtonumsu davranış gösterme eğilimine girer. N değeri 1’den daha yüksek değerlere çıktıkça akış profili Newtonumsu olmayan davranışa geçer [19]. Şekil 4.2.’de görüldüğü üzere akış reogramı orijinden başlayan bir eğridir.

#### 4.2.2. Bingham plastik akış davranışı

Plastik akış davranışı, modern reolojinin araştırmacılarından Bingham’ın yaptığı çalışmalar nedeniyle kendi ismiyle adlandırılmaktadır. Şekil 4.2’de görüldüğü üzere bu akış tipinin eğrisi orijinden geçmez. Bu türde ki akışkanlar hemen akma eğilimi göstermezler ve belirli bir kayma gerilimi değerine ulaştıklarında akış başlar. Bu değere de akma noktası denir. Akma noktası değerinin altında uygulanan gerilimlerde akışkan elastik bir madde gibi davranır. Akma noktası değerinden sonra kayma gerilimindeki artış, kayma hızı ile orantılı olacak şekilde artış göstererek Newtonian akış sistemindeki gibi davranış sergilerler [19]. Bingham plastik akış davranışı Eşitlik 4.3 ile tanımlanır.

$$U = \frac{(\tau - f)}{\gamma} \quad (4.3)$$

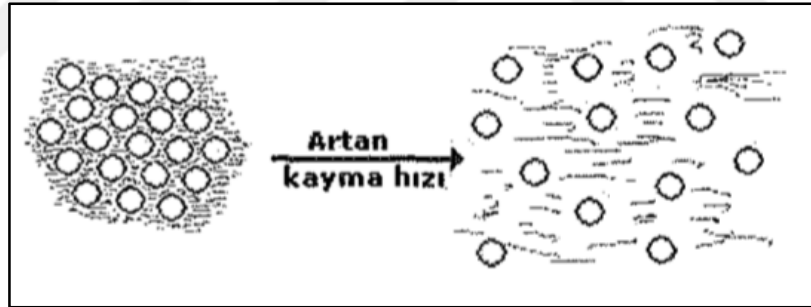
Eşitlik 4.3’te, U, Bingham plastik akışı; f, akma noktası değerini; F, kayma gerilimini ve  $\gamma$ , kayma hızını gösterir.

Bingham plastik akış davranışı genellikle süspansiyonlarda ve floküle hale getirilmiş yapılarda görülür. Flokülasyon kuvveti, yapıya belirli bir akma noktası

kazandırarak bu noktanın üstündeki kuvvetlerde yapıdaki partiküller arasında Van der Waals kuvvetinden doğan bağlar koparak kayma gerilimi görülür [20].

#### 4.2.3. Yoğunlaşan (dilatant) akış davranışı

Dilatant akışkanlarda, psödoplastik akışın tersi olarak kayma geriliminin artmasıyla birlikte viskozite de artış gözlemlenir. Hız gradyanının artması ile yapıdaki plakaların sıkışmasıyla akma eğilimine karşı direnç oluşur. Akışkana kuvvet uygulandıkça koyulaşır ve viskozitesi artar. Partiküller, yapı içerisine çok sıkı bir şekilde yerleşmişlerdir. Kayma hızının artmasıyla birlikte partiküller arasındaki hacimce düşük seviyede olan boşluklar artmaya başlar. Akışkanlarda bu boşlukları doldurmak için gerekli olan taşıyıcı miktarları yeterli değilse ve süspansiyon ajanı partikülleri ıslatamıyorsa, süspansiyon sert bir şekilde katı kıvamını alır. Örnek olarak emülsiyonlar, süspansiyonlar ve konsantre partiküller verilebilir. Ayrıca %50'den daha fazla deflokülant içeren yapılarda da bu akış davranışı gözlemlenebilir [20]. Şekil 4.3'te dilatant akış sistemi verilmiştir.



Şekil 4.3. Dilatant akış davranışı sistemi [20]

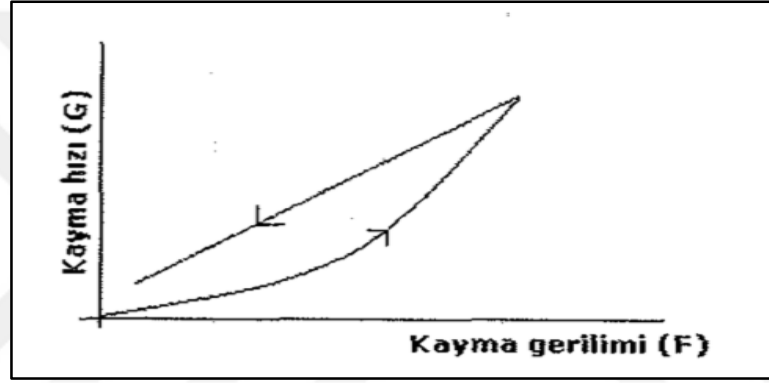
Dilatant akış davranışını tanımlamada Eşitlik 4.4 kullanılabilir. Bu eşitlikte N değeri her zaman 1'den azdır. N değeri ile dilatant davranış arasında ters orantı vardır [20].

$$\tau = N \eta \dot{\gamma} \quad (4.4)$$

#### 4.2.4. Tikotropik davranış

Akış özelliği fonksiyonunda zamanın da etkili olduğu davranış türüdür. Genellikle dispersiyon sistemlerde meydana gelir. Tikotropik davranışta uygulanan gerilim ile viskoz yapının geri dönüşümlü bir şekilde azaldığı gözlemlenir. Sisteme uygulanan gerilim kaldırılınca yapı zamanın etkisiyle önceki haline geri döner. Tikotropik davranış gösteren yapıların tanecikleri çubuk, halkalı ve silindirik şekillerde olabilir.

Tikotropik davranış ayrı bir akış tipi olarak değerlendirilmez fakat; akış davranışlarının zamana bağlı olarak yapılarındaki değişim olarak görülür [20]. Tikotropinin yapısal değişimi Şekil 4.4'te görülmektedir.



Şekil 4.4. Tikotropik değişim reogramı [20]

Tikotropik yapıların en spesifik özellikleri, yükselen ve alçalan eğrilerden oluşan grafiklerdir. Şekil 4.4'teki reogramdan yola çıkarak tikotropi yükselen ve alçalan eğrilerin altında kalan alan (histeresis alanı) ile hesaplanabilir. Plastik akışta tikotropinin hesaplanabilmesi için iki farklı yöntem bulunmaktadır. İlki, kayma hızının sabit olduğu, ikincisi ise kayma hızının artmasıyla zamanla yapıdaki bozunmanın belirlenmesidir. Yapıdaki değişim grafiğine göre tikotropi katsayısı  $B$ , Eşitlik 4.5'teki yöntemle hesaplanabilir.

$$B = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\ln \frac{t_2}{t_1}} \quad (4.5)$$

Eşitlik 4.5'te,  $\eta_1$  ve  $\eta_2$  aşağı doğru inen iki eğrinin  $t_1$  ve  $t_2$  zamanları içindeki viskoplastik viskoziteleridir. Bu metotla, değişik hız gradyanlarındaki gerilimlerin zamana bağlı olarak düşüşleri ölçülmektedir.

## 5. 3 BOYUTLU YAZICILAR

### 5.1. 3 Boyutlu Yazıcıların Tarihsel Gelişimi ve Kullanım Alanları

1986 yılında üç boyutlu yazıcı üretimi için ilk şirket kurulmuştur. 1988 yılında bu şirket tarafından SLA-25 adında ilk üç boyutlu yazıcı geliştirilmiştir. Aynı yıl içerisinde, Seçimli Lazer Sinterleme (SLS) ve Eriyik Yığıma Modelleme (FDM) teknolojileri keşfedilmiştir. 1993 yılında Massachusetts Institute of Technology (MIT) iki boyutlu yazıcılarda kullanılan inkjet teknolojisinden yola çıkarak yeni bir teknoloji geliştirdi ve buna 3 Boyutlu Yazım ismi verildi. İlk renkli üç boyutlu baskılar bu yazıcılarda üretildi. 1995 yılında üç boyutlu yazıcıların satışı yapılmaya başlandı. 1996 yılında Z Corporation firması yüksek çözünürlüğe sahip ürünler üreten ilk üç boyutlu yazıcıyı tasarladı. Bu yazıcı aynı zamanda renkli basım yapabilme yeteneğine de sahipti. 2007 yılında Reprap adıyla ilk açık kaynak kodlu yazıcılar piyasaya çıkmaya başladı. Dolayısıyla üç boyutlu yazıcıları geliştirme imkânı hızla arttı. 2008 yılında Object Geometries şirketi, Connex500 ile aynı anda farklı malzemeler kullanarak ürün üretebildi. 2009 yılından itibaren Makerbot ve 3D Systems'in geliştirmiş olduğu Cubify gibi modeller sayesinde ev tipi üç boyutlu yazıcıların satışları giderek artmıştır [21].

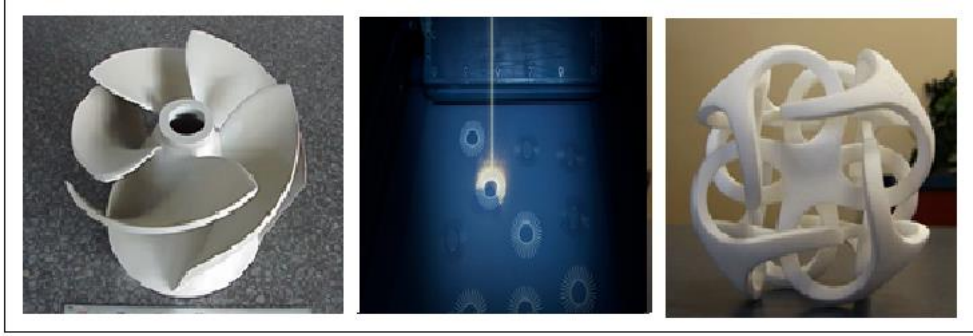
Yazıcı teknolojisinin yıllar içinde gelişmesi ve çalışmalar sonucunda birçok 3 boyutlu yazıcı çeşidi kullanıma sunuldu. Genel özellikler olarak bu yazıcılar şu şekilde sıralanabilir;

- Seçmeli Lazer Sinterleme (Selective Laser Sintering -SLS)
- Stereolitografi (SLA)
- Tabaka Halinde Çamur Biriktirme (Layer-Wise Slurry Deposition -LSD)
- Eriyik Yığıma Modelleme (Fused Deposition Modelling -FDM)
- Direk Mürekkeple Yazma (Direct Ink Writing, Robocasting -DIW)

#### 5.1.1. Seçmeli lazer sinterleme (selective laser sintering -SLS)

Lazer tabanlı, toz malzemeler ile çalışan katmanlı imalat tekniğidir. Toz malzeme sıkı bir şekilde toz yatağına serilir ve lazer 3B tasarıma bağlı olarak toz yatağında izlenir. Lazer sayesinde toz sinterlenir ve kaynaşır. Kaynaşan partiküller katı bir şekil alır ve yazım sonrası arta kalan toz temizlenir. Küçük ebatlı tasarımların üretilebilmesi, sinterlenme için yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyması, toz kullanımının getirdiği her

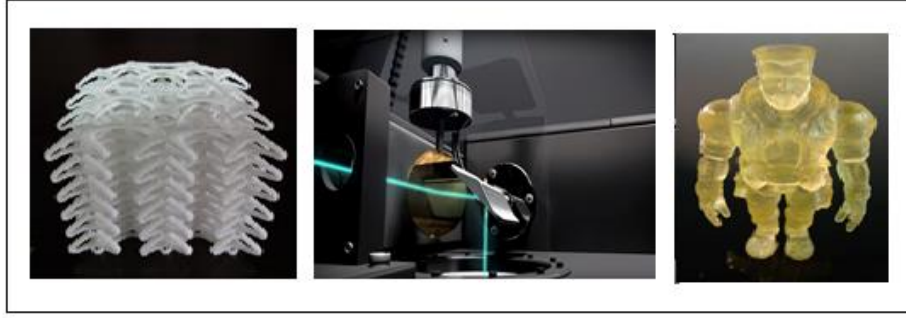
üretimden sonra toz temizleme gereksinimi, ürünlerin yüzey pütürlülüğü ve işlem sonrası paketleme sorunu nedeniyle düşük yoğunluklu ürün üretimi dezavantajları arasındadır. Bu yöntem, fonksiyonel testlere yönelik prototip üretimlerinde küçük serilerde parça üretimine kadar ürün geliştirme prosesinin her bölümünde kullanılabilir [22].



**Şekil 5.1.** Seçmeli Lazer Sinterleme (*Selective Laser Sintering -SLS*) yöntemi uygulaması ve elde edilen ürünler [22]

### 5.1.2. Stereolitografi (SLA)

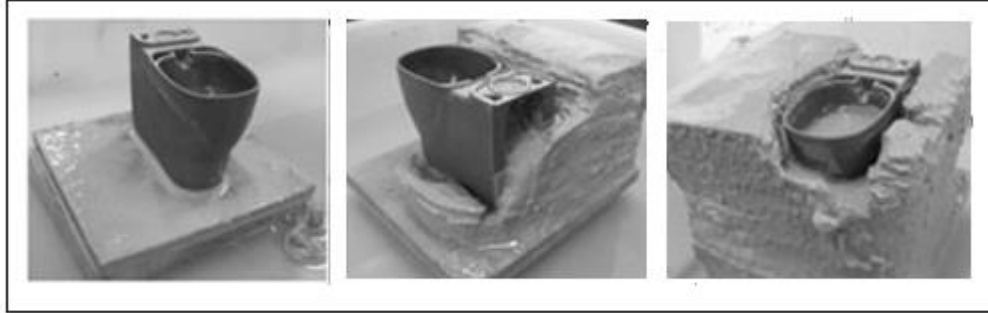
3 boyutlu objelerin lazer yardımıyla fotopolimerlerden (UV ışık altında katı özellik gösteren malzemeler) üretilmesi metodudur. Lazer, fotopolimer reçinenin içinden geçerek belirlenen tasarım doğrultusunda katmanlı bir şekilde tabakanın üzerine yazılmasıyla yazım işlemi gerçekleştirilir. Yazım işlemi tamamlandıktan sonra tasarımın etrafında kalan reçine temizlenir. Katman kalınlığının küçük olması ve lazer kullanılması bu üretim yönteminin yavaş bir şekilde ilerlemesine sebep olur. Bu yöntemde nihai ürünü elde etmek için yazım sırasında destek sistemine ihtiyaç duyulur. Malzeme olarak kullanılan reçinelerin litresi 30-210 dolar/kg aralığında değişmektedir. Kullanılan reçinenin fiyatının pahalı olması ve yazım işleminin uzun sürmesi bu metodun dezavantajları arasındadır. Yüksek yüzey kalitesi ve hassasiyet değerleri bu tekniği özellikle görsel uygulamalar için uygun kılmaktadır [23]. Yüzey kalitesi ve yazım işleminin hassasiyeti sayesinde yazılan tasarımların detay kalitesi oldukça yüksektir.



Şekil 5.2. Stereolitografi (SLA) yöntemi uygulanişı ve elde edilen ürünler [anonim]

### 5.1.3. Tabaka halinde çamur biriktirme (layer-wise slurry deposition-LSD)

Bağlayıcı püskürtme yönteminin çamur biriktirme yöntemiyle birleştirilmesinden elde edilen ve gelişmeye başlayan bir yöntemdir. Bağlayıcı biriktirme yönteminde toz kullanılması sebebiyle paketleme sorunundan ötürü düşük yoğunluklu ürünler elde edilmektedir (< %50 teorik yoğunluk). Bu sebeple bağlayıcı uygulanan alanlardaki tozun çamurla desteklenmesiyle birlikte yüksek yoğunluklu ürünler elde edilebilmektedir. Bu yöntemle birlikte ürünlerin kalınlıkları 500 µm'ye kadar düşürülebilir. Elde edilen ürünün kırılgan yapıda olması ve büyük parçaların üretiminin zorluğu dezavantajları arasındadır [23].



Şekil 5.3. Tabaka Halinde Çamur Biriktirme (Layer-Wise Slurry Deposition-LSD) yöntemi ile elde edilen ürünler [anonim]

### 5.1.4. Eriyik yığma modellemesi (fused deposition modelling-FDM)

Sıcaklık kontrollü bir nozül vasıtası ile kısmı eriyik termoplastik veya metalik malzeme katman katman üretim tablasına serilir. Model tamamlandıktan sonra destek yapıları ile ve kimyasal-su karışımıyla sökülür. Bu yöntemde termoplastik (filament) ya da metal çubuklar malzeme olarak kullanılır. Kullanılan bu malzemelerin geri dönüşümü

mümkündür ve insana, doğaya tehlikesi yoktur. Filamentlerin fiyat aralığı 50-500 dolar/kg arasında değişmektedir. Yavaş üretim ve düşük yüzey kalitesi dezavantajları arasındadır [24].



**Şekil 5.4.** Eriyik Yığılma Modelleme (*Fused Deposition Modelling-FDM*) yöntemi ile elde edilen ürünler [anonim]

### 5.1.5. Direkt mürekkeple yazma (direct ink writing, robocasting-DIW)

Nozülден belli bir kayma oranıyla akan mürekkebin (akma noktasına sahip seramik çamuru) üst üste yığılarak şekil verilmesi prensibine dayanır. Büyük parçaların yüksek yoğunlukta yazılmasına olanak tanır. Üretim amacına bağlı hazırlanan mürekkepler nispeten düşük maliyetlidir. Yazım sırasında ürünün istenmeyen kısımlarına (tabakaların çıkıntıları) müdahale edilmesi kolaydır [21].

Literatür araştırmaları doğrultusunda, ileri teknoloji seramikleri alanındaki çalışmalar ön plana çıkarken geleneksel seramikler ile ilgili çok fazla çalışma bulunamamaktadır. İleri teknoloji seramikleri alanında, 150 Pa değerinde akma noktasına sahip bor karbür ( $B_4C$ ) süspansiyonunun ve 340 Pa akma noktasına sahip alüminanın direk mürekkeple yazma yöntemiyle yazılmış ve yığılma davranışları incelenmiştir [25, 26]. Ayrıca geleneksel seramikler alanında, 200 Pa ve üzeri değerlerdeki kil tabanlı süspansiyonların yine bu yöntemle yığılma davranışları araştırılmıştır [21].



**Şekil 5.5.** Direk Mürekkeple Yazma (*Direct Ink Writing, Robocasting-DIW*) yöntemi ile elde edilen ürünler [21]

## 6. AMAÇ

Bu çalışmanın amacı; standart geleneksel sağlık gereçleri seramik çamurlarına eklenti ilaveleri ve katı oranı değişiklikleriyle akma davranışını Bingham plastik yapıya getirerek akma noktasına sahip çamurlar elde etmektir. Ayrıca elde edilen bu çamurları günümüzde teknolojisi anlamında oldukça gelişmekte olan 3B yazım yönteminde kullanmaktır.

Bu amaç doğrultusunda, öncelikle standart sağlık gereçleri çamurlarının katı oranları modifiye edilerek eklenti ilaveleriyle birlikte uygun reolojik yapı karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra modifikasyonları yapılan çamurların yığılma davranışları, kuru ve pişmiş özellikleri ve tabakalar arası yüzey morfolojileri incelenerek gerek bu çamurların kendi içinde gerekse standart geleneksel çamurlarla kıyaslamaları yapılmıştır.

## 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 7.1. Kullanılan Hammaddeler ve Reçete Hazırlama

Tez kapsamında eklemeli imalat yöntemiyle seramik sağlık gereçlerinin üretimi için 3 farklı reçete belirlenmiştir. Belirlenen bu reçetelerde ise sağlık gereçleri üretiminde kullanılan kil, kaolen, feldispat, kuvars, alümina, vollastonit ve şamot gibi hammaddelerle çalışılmıştır. Bu hammaddelerden kil ve kaolenler, yapıya plastiklik kazandırırken, diğer hammaddeler ise plastik yapıda olmamakla birlikte pişirim sıcaklığını ve deformasyon dirençlerini belirlemektedirler. Deneysel çalışmalarda sırasıyla:

- Vitrifiye 283 (VTİ-283)
- İnce Kesit (V9-2)
- Fireclay 322 (FFC-322) reçeteleri kullanılmıştır.

Standart üretim koşullarında, pişirim sonrası VTİ-283 reçetesinin su emme değeri %0,5 iken, V9-2 ve FFC-322 reçetelerinin su emme değerleri sırasıyla %1.6 ve %13'dür. Ayrıca bu reçetelerin piroplastik deformasyon değerleri ise sırasıyla VTİ-283 reçetesi için 32 mm, V9-2 ve FFC-322 reçeteleri için ise 11,5 mm ve 4,5 mm'dir. Çizelge 7.1'de hazırlanan reçetelerin yüzdece hammadde oranları verilmiştir.

**Çizelge 7.1.** Belirlenen reçetelerin hammadde oranları

Hammaddeler	Vitrifiye (VTİ 283) (%)	İnce Kesit (V9-2) (%)	Fireclay (FFC-322) (%)
Plastik Hammaddeler	53	66	48,7
Plastik Olmayan Hammaddeler	47	34	51,3

Çamur hazırlamada öncelikle 5 dakika süreyle özlü (kil+kaolen) hammaddeler birbirleriyle kuru olarak karıştırılmıştır. Daha sonra kuru karıştırılan özlü hammaddelere, özsüz (kuvars+feldispat) hammaddelerin ilave edilmesiyle birlikte karıştırma işlemi 5 dakika boyunca devam etmiştir. En son olarak, hammaddelerin birbiriyle karıştırılarak istenilen katı oranına gelmesi için su ilavesi ve homojen bir şekilde karışabilmeleri için

sodyum silikat ilavesi uygulanmıştır. Sodyum silikat ilavesinden sonra ise çamurun homojen bir şekilde karışabilmesi için 13 dakika boyunca karıştırma işlemi devam etmiştir.

## 7.2. Hammaddelerin Tane Boyut Dağılımları

VTİ-283, V9-2 ve FFC-322 reçetelerinde kullanılan, reolojik açıdan tane boyutlarının akma ve yığılma davranışına etkisi olduğu düşünülen alümina, vollastonit, şamot ve feldspat gibi hammaddelerin Malvern Mastersizer Microplus markalı tane boyut ölçüm cihazında analizleri yapılmıştır. D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub> ve D<sub>90</sub> değerleri incelenerek elde edilen sonuçların reolojik davranışa olan etkisi yorumlanmıştır.

## 7.3. Hammaddelerin Kimyasal Analizleri

Kimyasal analizleri yapılacak hammaddeler, öğütülüp 63µm'lik eleklerden geçirildikten sonra XRF ölçümü için 0,7 gram hammadde ile 7 gram lityumtetraborat 1/10 oranında karıştırılmıştır. Karışımı işlemi yapıldıktan sonra 1000°C'nin üzerine çıkılarak kızdırma kaybına bakılmış ve numuneler ergidikten sonra cam olarak dökülmüştür. Çizelge 7.2'de çalışmalar sırasında kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri verilmiştir.

**Çizelge 7.2.** Numune hazırlamada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri

	Vollastonit	Kaolen	Kuvars	Feldspat	Şamot	Kil	Alümina
K.K.	1,80	12,10	1,51	0,34	0,24	10,40	0,08
SiO <sub>2</sub>	52,00	50,78	91,07	72,26	57,97	57,76	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	34,67	4,87	16,78	38,39	26,64	99,75
TiO <sub>2</sub>	0,31	0,34	0,29	0,52	0,35	1,51	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,26	0,92	0,22	0,09	1,36	0,91	-
CaO	43,60	0,16	0,56	0,72	0,17	0,14	-
MgO	1,75	0,18	0,07	0,22	0,37	0,32	-
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,08	0,96	8,69	0,01	0,27	0,17
K <sub>2</sub> O	0,02	0,70	0,40	0,36	1,15	1,92	-

#### **7.4. Çamur Deflokülasyon Çalışması**

Sağlık gereçleri çamurlarının hazırlanmasında deflokulant olarak kullanılan sodyum silikatın (cam suyu), her üç reçetede de eğrileri reometre cihazında (Anton Paar MCR) 0-100 1/s kayma oranları aralığında 20 mm'lik paralel plaka yardımıyla ölçülerek inilebilecek en düşük viskozite değerini belirleyen sodyum silikat oranları saptanmıştır. Bu işlem için hazırlanan standart katı oranındaki (%72) çamurlara kütlece %0,2'den %0,7 değerine kadar cam suyu kademeli olarak %0,1'lik artışlarla eklendi. Her ekleden sonra reometre cihazında farklı kayma hızlarındaki ölçümleri alınmış ve viskozite değerlerinin en düşük olduğu sodyum silikat oranı belirlenerek, deneylerde kullanılan çamurların hazırlanması esnasında bu oranda sodyum silikat kullanılmıştır.

#### **7.5. Optimum Katı Oranının Belirlenmesi**

VTİ-283, V9-2 ve FFC-322 reçeteleri eklenti ilaveleri olmadan kütlece farklı katı oranlarında (%72-%82 arasında) ve belirlenen silikat değerinde (kütlece %0,50) hazırlanarak, tüm reçete bileşenlerinin tuz ve reolojik modifiye ediciler eklenmesiyle yüksek tork altında rahatlıkla karıştırılabileceği bir katı oranı belirlenmiştir.

##### **7.5.1. Tuz ilavesi çalışmaları**

Kalsiyum klorür ( $\text{CaCl}_2$ ) tuzundan gelen pozitif iyonların, killerin tabakalarındaki negatif iyonlarla etkileşime girerek çamur yapısının floküle (topaklanma) olması nedeniyle sağlık gereçleri çamurlarında kullanılacak eklentilerden birinin tuz olmasına karar verilmiştir. Ayrıca floküle olan yapının belirli bir kuvvet uygulanınca dağılması ve o kuvvetin çekilmesiyle tekrardan toparlanması sebebiyle, yalancı plastik (pseudoplastik) akma davranışını Bingham plastik davranışa çevirerek yapıya akma noktası kazandıracığı düşünülmüştür.

Kalsiyum klorür ( $\text{CaCl}_2$ ) tuzu, çamur hazırlama işleminin en son kısmında (özlü ve özsüz hammaddelerin karışımından sonra) suda çözülerek çamurlara eklendi. Tuz çamura eklendikten sonra Eirich marka karıştırıcıyla 2000 rpm hız oranıyla karıştırma işlemine devam edildi. Yapılan çalışmalar doğrultusunda farklı katı oranları (kütlece %72'den %82'ye kadar) ve farklı tuz oranları (kütlece %0,03'den %0,09'a kadar) denenerek reolojik olarak uygun yığılma davranışı ve akma noktası tayin çalışmaları yapılmıştır.

### **7.5.2. Peptapon 52 ilavesi çalışmaları**

Peptapon 52 (Zimmer and Schwarz ürünü), genellikler sırlarda yüzey tutucusu ve kıvamlaştırıcı olarak kullanılan hidrokolloid bir bileşiktir. Hidrokolloid yapıda olması sebebiyle jelleştirici özelliği ön plana çıkmaktadır. Tez kapsamında, Peptapon 52'nin jelleştirici özelliği sayesinde sağlık gereçleri çamurlarına akma noktası kazandıracağı düşünülmüştür.

Peptapon 52 ilavesi, sağlık gereçleri çamurlarının hazırlanması sırasında her üç reçetede de özlü hammaddelerin karışımından sonra sıcak su içinde çözünerek yapıya ilave edildi. Bu ilave işlemi sırasında Eirich marka karıştırıcıyla 2000 rpm hızda karıştırma işlemine devam edildi. Tuz ilavesi çalışmalarında olduğu gibi farklı eklenti oranlarında (kütlece %0,15'den %0,50'ye kadar) ve farklı katı oranlarında (kütlece %72'den %82'ye kadar) yığılma ve akma davranışı deneyleri yapılmıştır.

Yapılan bu deneyler doğrultusunda, reçetelerin silikat eğrileri çıkartıldıktan sonra çamurların yapısında kuruma sonrası çatlama, deformasyon gibi sorunlar ortaya çıkmaması için geleneksel sağlık gereçleri üretim yönteminde alçı kalıptan çıkan çamurun katı oranına (yaklaşık olarak %83) yaklaşma çalışmaları yapılmıştır. Kalsiyum klorür ( $\text{CaCl}_2$ ) ve Peptapon 52 eklentileriyle hazırlanmış çamurların 3B yazım için uygun ve homojen bir şekilde karışabilmeleri için çıkılabilecek en yüksek katı oranları ve eklenti miktarları belirlenmiştir.

### **7.6. Sağlık Gereçleri Çamurlarının Reolojik Karakterizasyonu**

Katı oranları ve eklenti miktarları belirlenen çamurların reometre cihazı yardımıyla (0-100 1/s kayma hızı aralığında) 20 mm çapa sahip paralel plaka kullanılarak akma noktası ve viskozite değerleri Anton Paar marka MCR model reometre cihazında reolojik olarak karakterize edilmiştir (Şekil 7.1).

Çamurların akma noktası değerleri, kayma gerilimi-kayma hızı grafikleriyle ve osilasyon (salınım) testleriyle analiz edilmiştir. Kayma gerilimi-kayma hızı grafiklerinde 0-100 1/s kayma hızı aralığında ölçüm yapılmıştır. Osilasyon testinde ise 10 rad/s açısız dönme hareketiyle çamurlar, 20 mm'lik paralel plakayla karakterize edilmiştir.

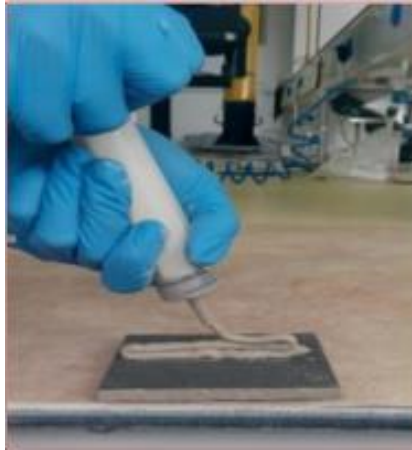


*Şekil 7.1. Reolojik karakterizasyonda kullanılan Anton Paar reometre cihazı*

## **7.7. 3 Boyutlu Yazım Çalışmaları**

### **7.7.1. Çamurların Şırınga ile Yığılmasıyla Yapılan Ön Deneme Çalışmaları**

Farklı katı ve eklenti miktarlarında her üç reçetede de hazırlanarak 6 mm genişliğinde uca sahip şırınga yardımıyla üst üste yığılarak çamurların akma, yığılma ve tabakaların birbirini taşıma davranışlarının kalitatif olarak simülasyonu yapılmıştır. Gözlemler sonucunda elde edilen deneyimler 3 Boyutlu yazıcı denemeleri için kullanılmıştır. Şırınga ile yığılma işlemi görsel olarak Şekil 7.2’de verilmiştir.



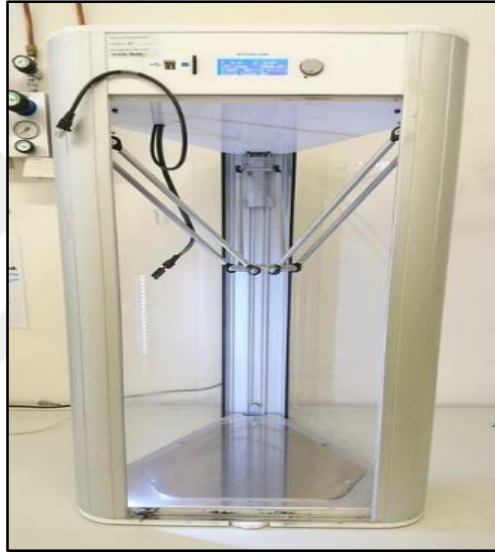
*Şekil 7.2. Çamurların şırınga yardımı ile yığılması*

Şırınga ile yığılan çamurlar oda sıcaklığında kurutularak kuruma davranışları incelenmiştir. Ayrıca kuruyan çamurların 5 °C/dk ile 1200 °C’de 15 dakika beklenilerek pişirilmesiyle pişme davranışları incelenmiştir. Pişirilen çamurların ışık ve taramalı

elektron (SEM) mikroskobunda yüzey morfolojilerine bakılarak tabakalar arası kaynaşmalar gözlemlenmiştir.

### 7.7.2. Laboratuvar Tipi Yazıcı Denemeleri

FFC-322 ve V9-2 reçetelerine kalsiyum klorür tuzu, Peptapon 52 ilavesi ve reçetelerde katı oranı değişikliğiyle reolojik açıdan modifiye edilip hazırlanan çamurlar, 55 ml'lik tüplere doldurulup basınç yardımıyla itilerek WASP 2040 model 3 Boyutlu yazıcıyla 0,8mm'lik nozül kullanılarak yazılmışlardır. Yazım işlemi sırasında kullanılan yazıcı, nozül ve tüpler sırasıyla Şekil 7.3, 7.4 ve 7.5'te verilmiştir.



Şekil 7.3. 3 boyutlu yazımda kullanılan WASP 2040 model yazıcı

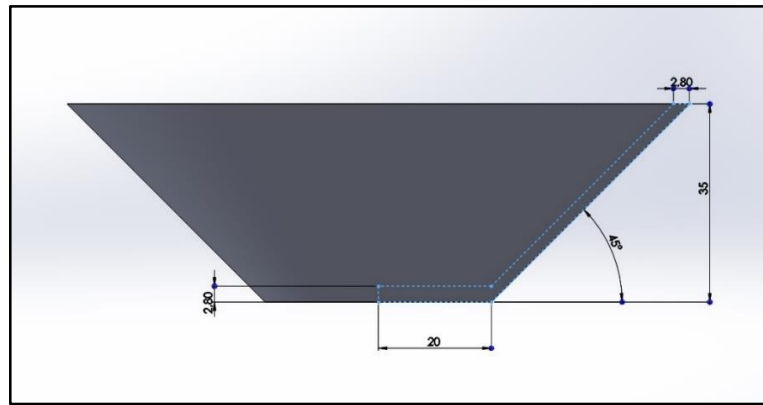


Şekil 7.4. 3 boyutlu yazımda kullanılan 0,8 mm genişliğinde plastik nozüller

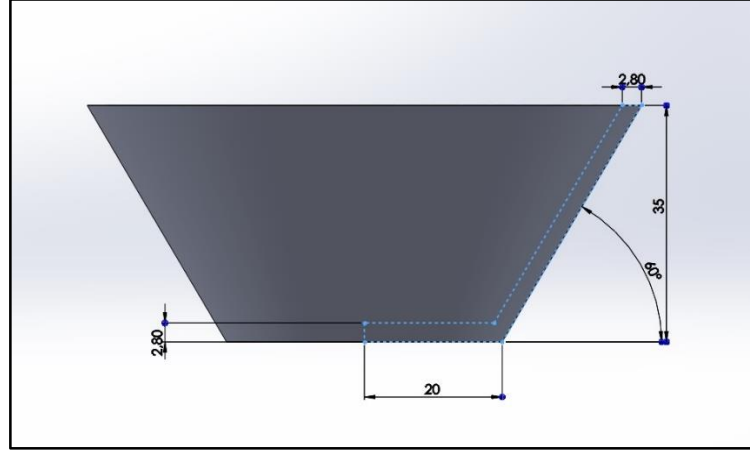


Şekil 7.5. 3 boyutlu yazımda kullanılan 55 ml hacme sahip plastik tüp

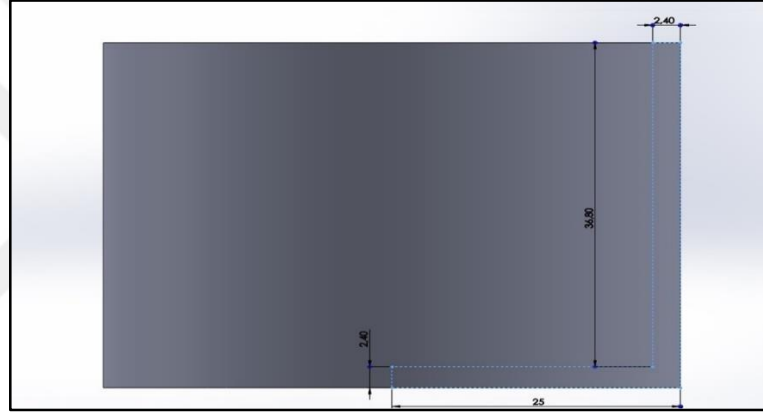
Yazım işlemi sırasında, çamurların gerek kendini taşıma davranışları gerekse kuru ve pişmiş özelliklerinin kıyası açısından 3 farklı tasarım kullanılmıştır. Bu tasarımlar, zeminle yaptıkları açı farklılıkları nedeniyle sırasıyla 45° konik, 60° konik ve silindir (90° açığa sahip) olarak adlandırılmışlardır. Autocad isimli bilgisayar dizayn programıyla çizilen tasarımların, daha sonrasında yazıcıyla kalibrasyonunu sağlamak için Cura ve Simplify3D isimli bilgisayar programlarıyla CAD olan dosya formatları STL (3B yazım için kullanılan evrensel dosya formatı) formatına dönüştürülmüştür. Kullanılan tasarımların şekilleri milimetre cinsinden ölçüleriyle birlikte Şekil 7.6, 7.7 ve 7.8'de verilmiştir.



Şekil 7.6. 3 boyutlu yazımda kullanılan 45° konik tasarım



Şekil 7.7. 3 boyutlu yazımda kullanılan 60° konik tasarım



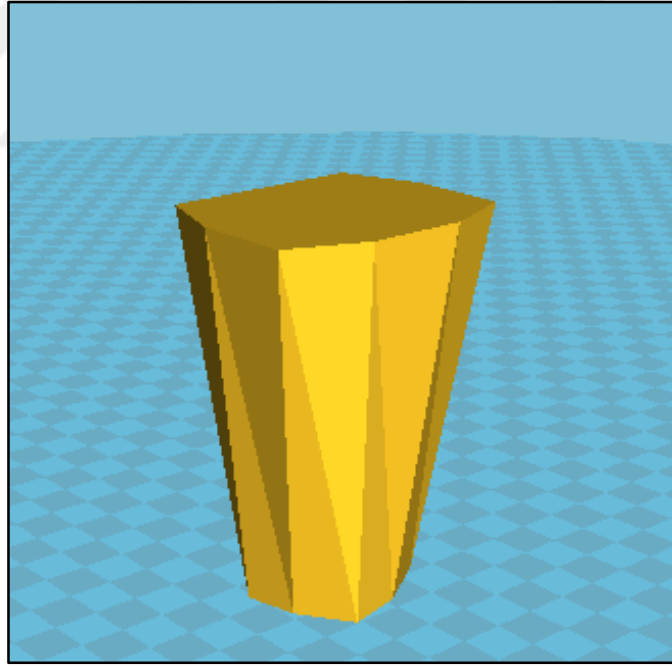
Şekil 7.8. 3 boyutlu yazımda kullanılan silindirik (90° konik) tasarımı

Çamurlar Şekil 7.6, 7.7, 7.8’de belirtilen tasarımlarla yazıldıktan sonra, su emme, yoğunluk, kütle kaybı, kuruma ve pişme küçülmesi gibi özellikleri geleneksel alçı döküm yöntemiyle hazırlanan standart numuneyle kıyaslanmıştır. 3B yazım sonrası kuru ve pişmiş numunelerin tabakalarının görünümü, birbiriyle kaynaşması ve düzenleri ışık mikroskobu yardımıyla incelenmiştir. Ayrıca hazırlanan çamurlardan örnekler alınarak, reometre cihazında salınım (osilasyon), viskozite ve akma noktası tayini testleri yapılarak değerleri ölçülmüştür. Bulunan değerler kendi içlerinde ve standart numune değerleriyle kıyaslanmıştır. Reolojik karakterizasyonu yapılan çamurların elde edilen değerlerle yazım sırasındaki akma davranışı ilişkilendirilmiştir.

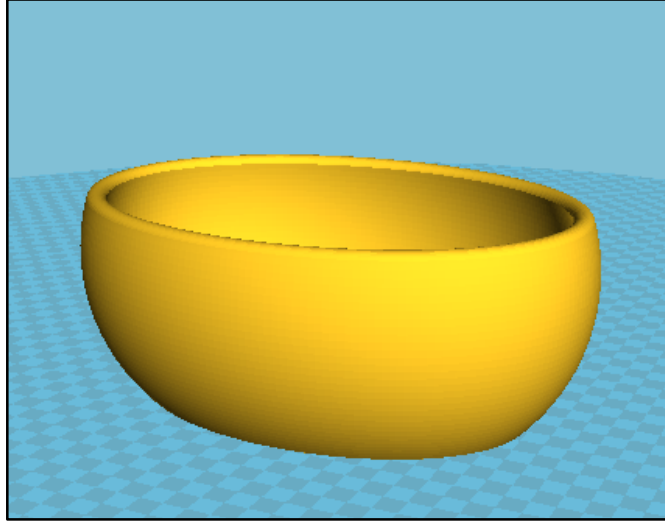
### 7.7.3. Endüstriyel Denemeler

Kaleseramik Ar-Ge Merkezi laboratuvarında WASP 3MT modeli 3B yazıcı yardımıyla FFC-322 ve V9-2 reçetelerinden %77, %79 ve %80 katı oranlarıyla hazırlanan çamurlara ayrı ayrı %0,05, %0,07 oranlarında kalsiyum klorür tuzu ve %0,50 oranında Peptapon 52 eklentisi ilave edilerek denemeler yapılmıştır. Denemeler sırasında 6 mm genişliğinde plastik nozül kullanılmıştır. Çamurların bulunduğu haznedan yazıcıya iletimini basınç sağlamaktadır. Çalışmalarda çamurların iletimi için 4-6 bar arası basınç kullanılmıştır.

Yazım işlemi için Autocad programında çizilen tasarımlar, küçük boyutlu yazıcı (WASP 2040) ile yapılan laboratuvar çalışmalarında olduğu gibi Cura ve Simplify3D isimli bilgisayar programlarında CAD formatı STL formatına çevrilmiştir. Tasarımlarda lavabonun üst kısmını oluşturan oval alan ve lavaboyu taşıyan alt kalıp dizaynları öne çıkmıştır. Bu tasarımların görünümleri Şekil 7.9 ve 7.10'da verilmiştir.



Şekil 7.9. 3 boyutlu yazımda kullanılan monoblok tasarım



Şekil 7.10. 3 boyutlu yazımda kullanılan oval tasarım

## 7.8. Sağlık Gereçleri Çamurlarının Kuru ve Pişmiş Özelliklerinin Belirlenmesi

VTİ-283, V9-2 ve FFC-322 sağlık gereçleri reçeteleriyle hazırlanan çamurlardan şırınga ve 3B yazıcı ile yığıldıktan sonra elde edilen numuneler, yaş ölçümleri yapıldıktan sonra üçer gün oda koşullarında yavaş bir şekilde kurutulmuşlardır. Üç gün oda koşullarında bekletildikten sonra numuneler, 100°C'lik etüvde içindeki nemi tamamen kaybetmesi için 1 gün bekletilmişlerdir. Numunelerin kuru ölçümleri yapıldıktan sonra 5°C/dk ile 1200°C'ye çıkılıp bu sıcaklıkta 15 dakika beklenilerek ve sonrasında da hızlı soğutma uygulanmasıyla pişme davranışları incelenmiştir.

### 7.8.1. Pişmiş yoğunluk ve su emme değerlerinin hesaplanması

Deneysel çalışmalar kapsamında üç farklı reçeteden hazırlanan pişmiş numuneler, 100°C'lik etüvde 1 gün kuruması için bekletildikten sonra kuru ağırlıkları tartılmıştır ( $M_k$ ). Daha sonra numuneler su içerisinde su emme ölçümünde olduğu gibi seramik sağlık gereçleri standardı baz alınarak 2 saat kaynatılmış ve kaynatma işlemi bittikten sonra su ( $D_{su}=1 \text{ g/cm}^3$ ) içerisinde 20 saat bekletilmiştir. Suda bekletilen numunelerin su içindeki askıda ağırlıkları ölçülmüştür ( $M_a$ ). Sudan çıkartılan numuneler en son işlem olarak yüzeyleri kağıt havluyla silinip hızlı bir şekilde terazide ağırlıkları tartılmıştır ( $M_s$ ). Deneysel çalışmalardaki pişmiş yoğunluk hesabı Eşitlik 7.1'de verilen formülle hesaplanmıştır. Elde edilen değerler her reçeteden dörder adet alınan numunelerin reçetelere göre ayrı ayrı ortalamaları alınıp standart sapma değerleriyle birlikte

hesaplanmıştır. Sonuçlar geleneksel yöntemle üretilen standart numune ile kıyaslanmıştır.

$$\text{Yoğunluk}(\text{g/cm}^3) = \frac{M_k}{M_s - M_a} \times D_{\text{SIVI}} \quad (7.1)$$

Reçetelerden hazırlanan tamamen kuru pişmiş numunelerden, her birinden dörder parça örnek alınarak tartımları yapılmıştır. Ölçülen kuru tartım değerleri, kuru ağırlık olarak kaydedilmiştir ( $M_k$ ). Sonrasında numuneler su içerisinde seramik sağlık gereçleri standardı baz alınarak 2 saat kaynatılmış ve kaynatma işlemi bittikten sonra su içerisinde 20 saat bekletilmiştir. Suda bekletilen numuneler sudan çıkarıldıktan sonra yaş ağırlıklarının ölçülmesi için tekrardan tartılmışlardır ( $M_n$ ). Tartımları alınan numunelerin Eşitlik 7.2’de verilen formüle göre yüzde su emme değerleri her reçeteden dört numunenin ortalaması alınarak standart sapmalarıyla birlikte su emme değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen değerler geleneksel alçı kalıp yöntemiyle üretilen standart numunenin su emme değerleriyle kıyaslanmıştır.

$$\% \text{ Su Emme} = \frac{M_n - M_k}{M_k} \times 100 \quad (7.2)$$

Ayrıca çamurların pişmiş yoğunlukları ve su emme değerleri ölçümü sırasında kurumaya ve pişirime bağlı kütle kaybı değerleri de hesaplanmıştır. 3B yazım sonrası sırasıyla yaş, kuru ve pişmiş ağırlıkları hesaplandı. Yazımı yapılan çamurların yaş halde tartımları alındıktan sonra 3 gün oda koşullarında kuruması için bekletildi. Kuru numunelerin de tartımı alındı ve pişirildi. Pişirim sonrası da numunelerin pişmiş tartımları alınarak Eşitlik 7.3 ve 7.4’te verilen formülle yüzde kütle kayıpları hesaplandı.

$$\% \text{ Kuru kütle kaybı} = \frac{M_y - M_k}{M_y} \times 100 \quad (7.3)$$

$$\% \text{ Pişmiş kütle kaybı} = \frac{M_k - M_p}{M_k} \times 100 \quad (7.4)$$

Denklemlerde  $M_y$  numunenin yaş ağırlığını,  $M_k$  numunenin kurutulmuş ağırlığını ve  $M_p$  numunenin piştikten sonraki ağırlığını göstermektedir.

### 7.8.2. Kuru ve pişme küçülmelerinin hesaplanması

3B yazım sonrası yaş olan çamurların elektronik kumpas yardımıyla belirli uzunluk aralığında çentik atılarak ölçüleri alınmıştır. Yaş ölçümleri alınan numuneler, oda sıcaklığında 3 gün boyunca bekletilerek tamamen kurumaları sağlanmıştır. Kuruyan numunelerden, yaş uzunluk ölçümü sırasında atılan çentik aralığında kuru uzunluk değerleri ölçülmüştür. Kuruma sonrası pişirilen numunelerden de yine önceden belirlenen çentik aralığından pişmiş uzunluk değerleri alınmıştır. Kuru ve pişme küçülmesi değerlerinin hesaplanması için kullanılan formüller Eşitlik 7.5 ve 7.6'da verilmiştir.

$$\% \text{ Kuru küçülme} = \frac{l_y - l_k}{l_y} \times 100 \quad (7.5)$$

$$\% \text{ Pişme küçülmesi} = \frac{l_k - l_p}{l_p} \times 100 \quad (7.6)$$

Denklemlerde numuneye çentik atılarak belirli bir uzunluktan hesaplanan değerlerden,  $l_y$  numunenin yaş uzunluğunu,  $l_k$  numunenin kuru uzunluğunu ve  $l_p$  numunenin piştikten sonraki uzunluğunu göstermektedir.

### 7.9. Mikroyapı Analizleri

Numunelerin SEM incelemelerinde ZEISS EVO 50 EP ve PHENOM PRO markalı taramalı elektron mikroskopları kullanılmıştır. Pişmiş numuneler dikey doğrultuda kesilerek inceleme için bakalit kalıplara alınmıştır. Ayrıca inceleme sırasında numunelerin şarjlanmasını engellemek amacıyla 25 saniye Au-Pd kaplama uygulanmıştır. SEM analizleri esnasında 15kV hızlandırma voltajı uygulanmıştır. Yığılan çamurların tabakalarının birbiriyle kaynaşması ve çatlak oluşumları incelenmiştir.

Optik mikroskop ile numunelerin kuruduktan ve pişirildikten sonraki tabaka yapılarının incelenmesinde Carl ZEISS Primo Star marka cihaz kullanılmıştır.

### 7.10. Minerolojik Analizler

XRD analizleri, Rigaku marka Miniflex 600 modeli XRD cihazında cam lamel içine koyulan toz numuneler ile yapılmıştır. Analizler 40kV ve 15mA ile 5°-70° 2 $\Theta$  tarama aralığında ve 2°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



## 8. SONUÇLAR

### 8.1. Hammaddelerin Tane Boyut Dağılımları

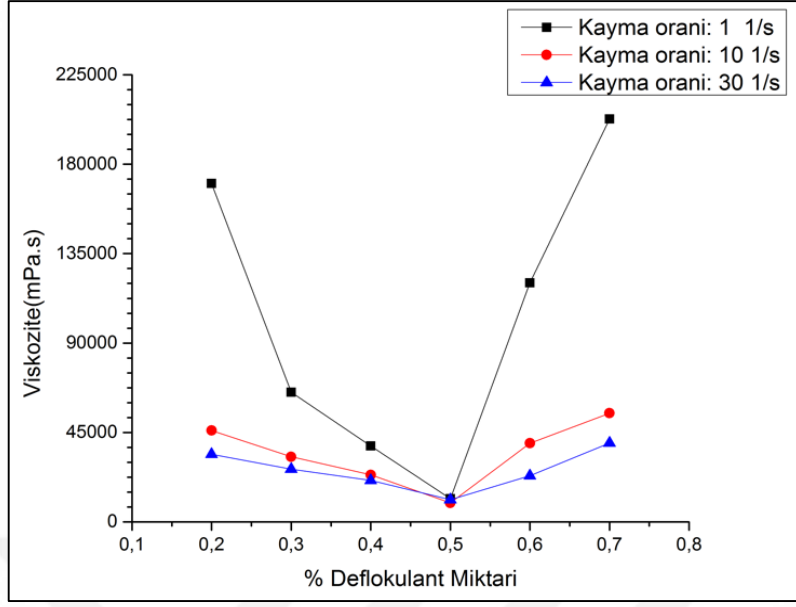
Çamurların reolojik özelliklerini etkileyeceği düşünülen alümina, şamot, feldspat ve kuvars gibi hammaddelerin tane boyut dağılımlarının mikron mertebesinde analizi yapılmıştır.  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  ve  $D_{90}$  değerlerinin incelenmesi sonucunda şamot hammaddesinin tane boyut değerleri görece diğer hammaddelere göre daha yüksek çıkmıştır. Şamotun tane boyut değerlerinin yüksek olması çamurların reolojik davranışlarına etki eden bir faktördür. Çünkü şamotun tane boyutunun büyük olması ve kendi içine su çekme özelliği, 3B yazım sırasında küçük çapa sahip nozül kullanıldığında (0,8 mm ve aşağısı) nozülü tıkayarak akma ve yığılma sorunlarına sebep olmaktadır. Çizelge 8.1’de hammaddelerin tane boyut dağılım değerleri verilmiştir.

**Çizelge 8.1.** Hammaddelerin  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  ve  $D_{90}$  değerlerinde tane boyut dağılımları

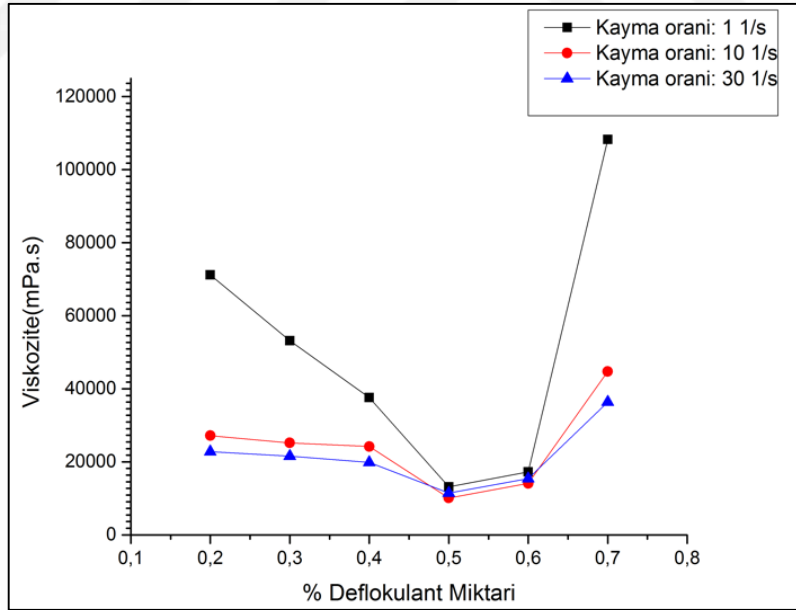
Hammadde	Alümina	Şamot	Kuvars	Feldspat	Kil	Kaolen
$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	0,21	0,34	1,34	0,33	0,53	0,20
$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	6,03	33,89	12,23	8,78	6,01	2,78
$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	21,44	142,64	48,77	54,58	40,90	23,14

### 8.2. Silikat Eğrisi Sonuçları

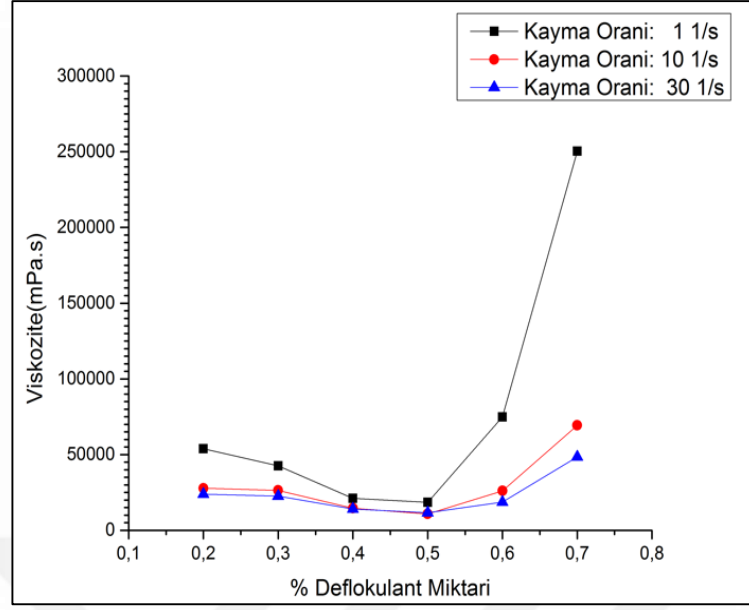
Yapılan çalışmalar sonucunda çamurların homojen olarak yüksek katı oranlarında karışabilmeleri için inilebilecek en düşük viskozite değerlerinin, Şekil 8.1, 8.2 ve 8.3’te görüleceği üzere her üç reçetede de, %0,5 sodyum silikat miktarı ile sağlandığı görülmüştür. Bu değere gelene kadar, zeta potansiyelinin artmasının elektrostatik itme oluşturması nedeniyle çamur partikülleri birbirinden uzaklaşarak yapı daha stabil hale gelmiştir. %0,5 değerinden sonra ise sodyumdan gelen pozitif iyonlar yapıya etki ederek zeta potansiyelini düşürdüğü ve partiküllerin elektrostatik olarak birbirini çekme eğilimine girdikleri gözlemlenmiştir.



Şekil 8.1. VTİ-283 reçetesinin değişik kayma oranlarında silikat miktarına bağlı olarak viskozite değişimi (katı oranı ağırlıkça %72)



Şekil 8.2. V9-2 reçetesinin değişik kayma oranlarında silikat miktarına bağlı olarak viskozite değişimi (katı oranı ağırlıkça %72)



**Şekil 8.3.** FFC 322 reçetesinin değişik kayma oranlarında silikat miktarına bağlı olarak viskozite değişimi (katı oranı ağırlıkça %80)

### 8.3. Eklenti Aralığı ve Katı Oranı Sonuçları

Katı oranlarının %72'den başlayarak artan miktarlarda hazırlanması sonucunda V9-2 ve VTİ-283 reçetelerinin karıştırılabilir olarak çıkılabilecek en yüksek katı oranının %79 olduğu görülmüştür. Daha yüksek oranlarda çamurlar yüksek viskoziteden dolayı homojen bir şekilde karışamamaktadır. FFC-322 reçetesinde ise diğer reçetelerden farklı olarak iri boyutlu şamot hammaddesi içermesi sebebiyle %82 katı oranına kadar homojen bir şekilde karıştırılabilmektedir.

Belirlenen katı oranlarında sırasıyla kalsiyum klorür tuzu ve Peptapon 52 eklentisi ilave edilmesi sonucunda eklentilerin çamurlara 3B yazım için uygulanabilir aralıkları belirlenmiştir. İnce kesit reçetesindeki diğer reçetelere göre yüksek kil+kaolen oranı (%66) nedeniyle eklenti aralığı %0,03 tuz oranından başlanması kararlaştırılmıştır. Belirlenen katı oranları ve eklenti aralıkları sonuçları sırasıyla çizelge 8.2 ve 8.3'te verilmiştir.

**Çizelge 8.2.** Reçetelerin çıkılabilen en yüksek katı oranları ve bu oranlarda çamurlara eklenen tuz miktarları

Reçete	Katı Miktarı (%)	CaCl <sub>2</sub> Eklenti Miktarı (%)
Vitrifiye 283	79	0,07-0,09-0,11
İnce Kesit V9-2	79	0,03-0,05-0,07
Fireclay 322	82	0,07-0,09-0,11

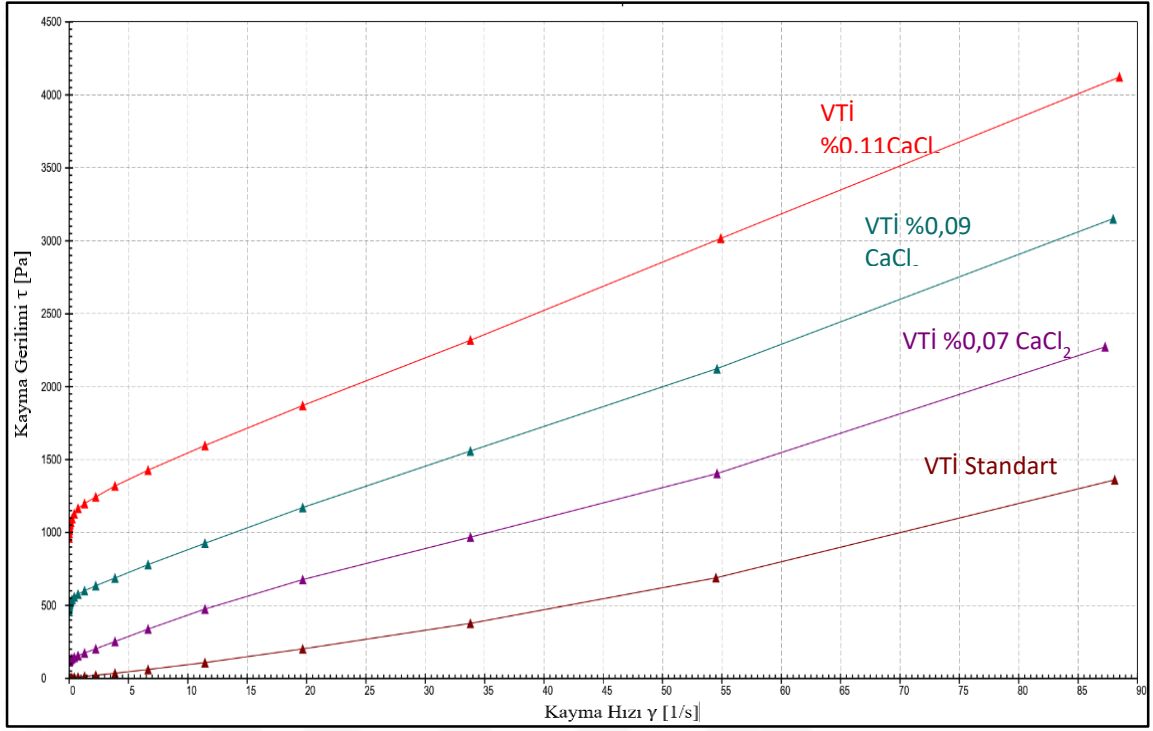
**Çizelge 8.3.** Reçetelerin çıkılabilen en yüksek katı oranları ve bu oranlarda çamurlara eklenen Peptapon 52 miktarları

Reçete	Katı Miktarı (%)	Peptapon 52 Eklenti Aralığı (%)
Vitrifiye 283	79	0,15-0,30-0,45
İnce Kesit V9-2	79	0,15-0,30-0,45
Fireclay 322	82	0,15-0,30-0,45

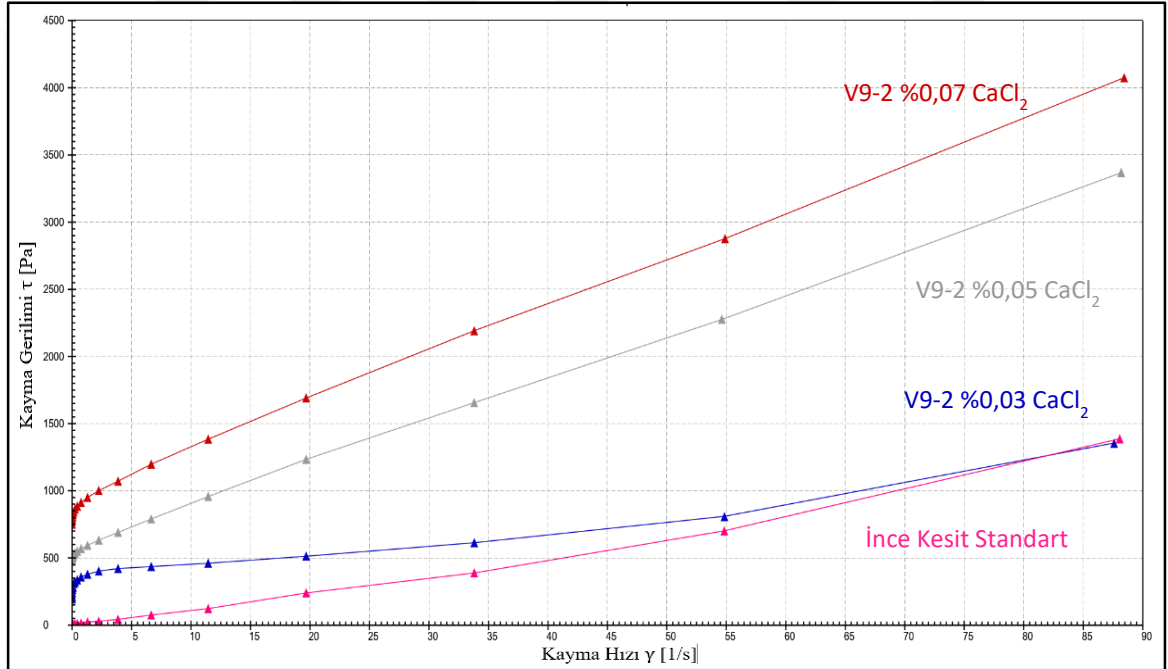
Çizelge 8.2 ve 8.3'te verilen eklenti değerlerinin altındaki değerler incelendiğinde yapıda yeterli derecede viskozite artışı görülememiştir. Aralıklardan daha yüksek değerlerde ise çamurlar yüksek viskozite değerlerine sahip oldukları için akma ve yığılma davranışları açısından elverişli bulunmamıştır.

#### **8.4. Sağlık Gereçleri Çamurlarının Reolojik Karakterizasyon Sonuçları**

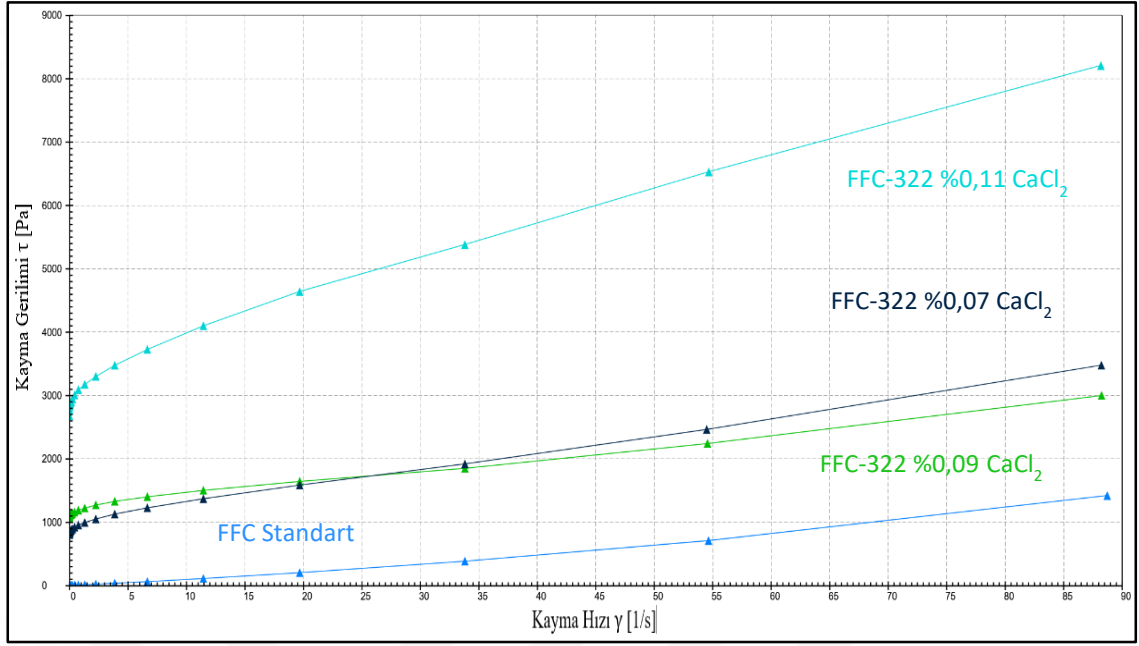
Kalsiyum klorür ilavesi ile Ca<sup>+2</sup> iyonlarının kil tabakalarındaki negatif yüklerle elektrostatik çekme etkileşimi sonucunda yapıda kontrollü flokülasyon sağlanarak akma noktası kazandırılmıştır. Şekil 8.4, 8.5 ve 8.6'daki grafiklerde akma noktaları kayma hızının (shear rate 1/s) 0 olduğu noktalarda açıkça görülmektedir. Tuz oranının artmasıyla birlikte yapıdan oluşan flokülasyon arttığından akma noktası değerleri artmaktadır. Standart çamur akma noktasına sahip değilken (pseudo plastik yapı), tuz ilavesi yapılan çamurların Bingham plastik (akma noktasına sahip çamur) yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 8.4. Tuz ilaveli % 77 katı oranındaki Vitrifiye (VTİ 283) reçetesinin akma noktası grafiği



Şekil 8.5. Tuz ilaveli % 77 katı oranındaki İnce Kesit (V9-2) reçetesinin akma noktası grafiği

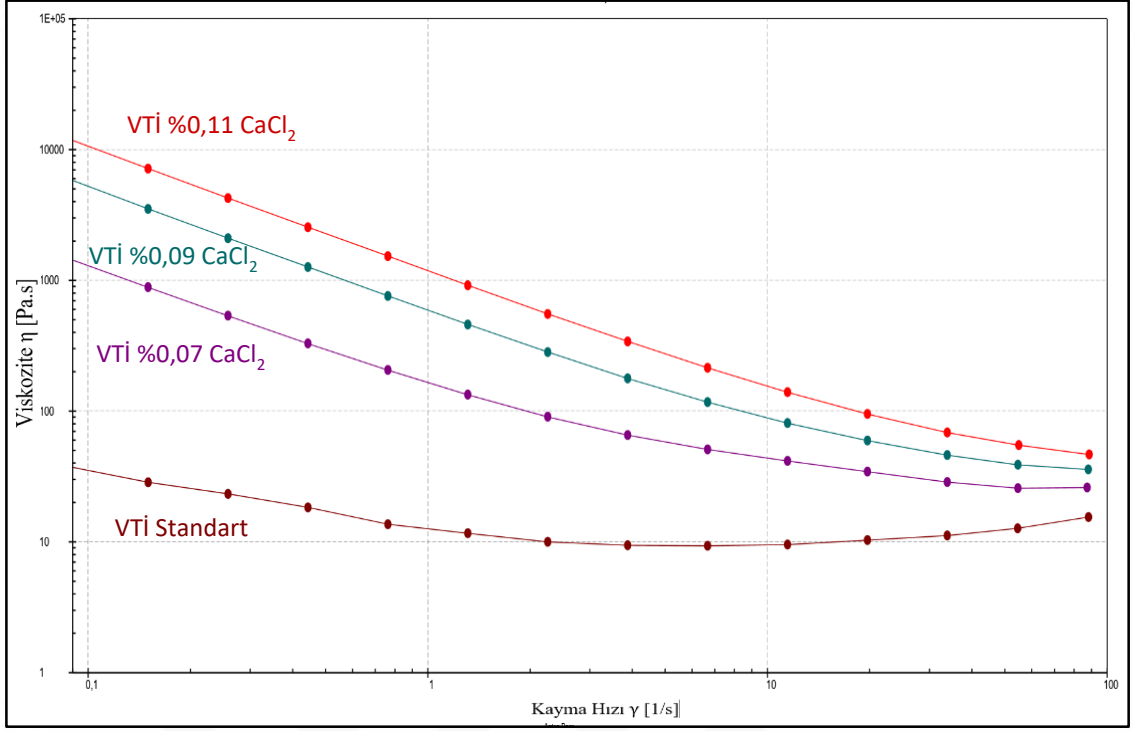


Şekil 8.6. Tuz ilaveli % 82 katı oranındaki Fireclay 322 reçetesinin akma noktası grafiği

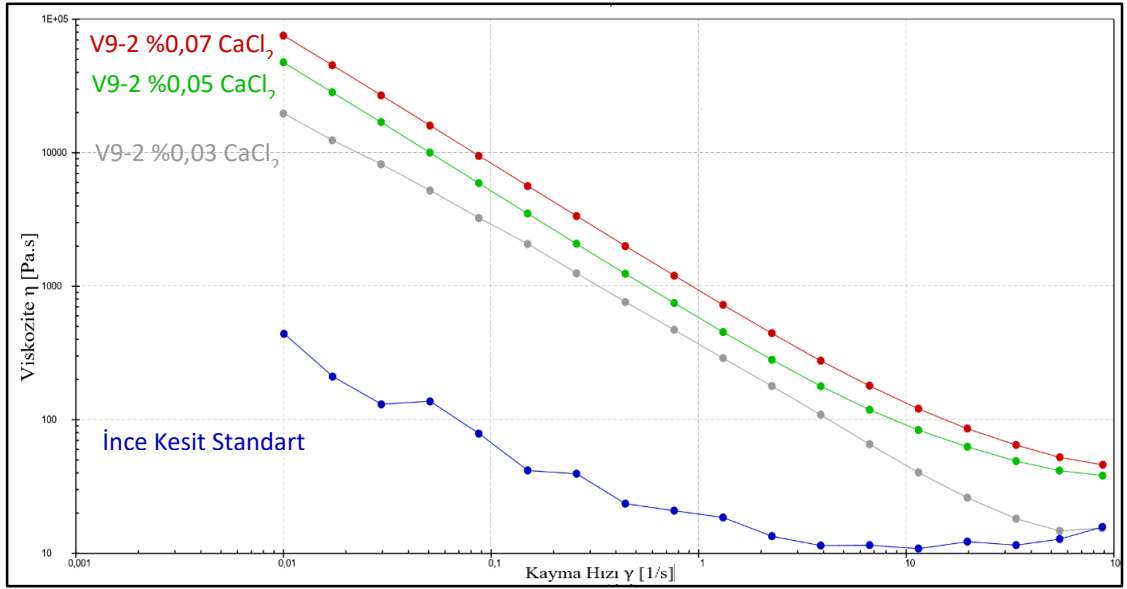
Çizelge 8.4. 3 Boyutlu yazım için çamurların belirlenen katı, tuz ve akma noktası değerleri

Reçete	Katı Oranı (%)	$\text{CaCl}_2$ ilavesi (% kütlece)	Akma Noktası (Pa)
Vitrifiye 283	77	0,09	489
İnce Kesit V9-2	77	0,05	478
Fireclay 322	82	0,07	725

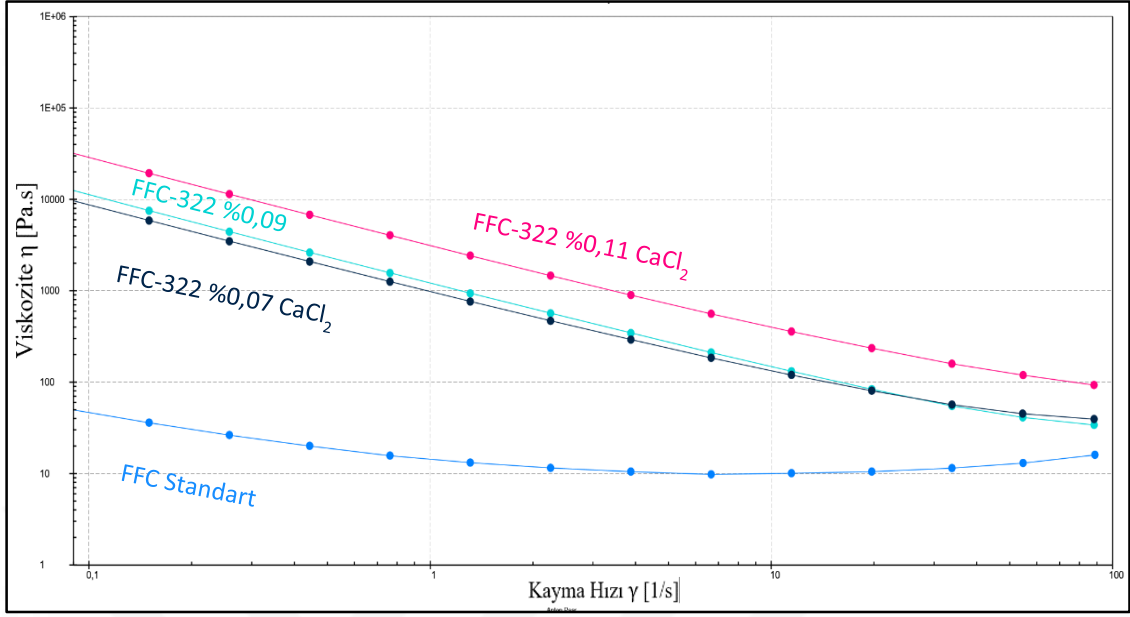
Tuz ilavesi sonucunda flokülasyonun etkisiyle çamurlardaki viskozite artışı Şekil 8.7, 8.8 ve 8.9'da görülmektedir. Ayrıca, 3 Boyutlu yazma sırasındaki kayma oranının 100 1/s olduğu tahminiyle bu kayma oranında şırınga ile yığılan çamurların viskozite değerleri Çizelge 8.5'te verilmiştir.



Şekil 8.7. Tuz ilaveli % 77 katı oranındaki Vitrikiye (VTİ 283) reçetesinin kayma hızının artışıyla viskozite değerlerinin değişim grafiği



Şekil 8.8. Tuz ilaveli % 77 katı oranındaki İnce Kesit (V9-2) reçetesinin kayma oranının artışıyla viskozite değerlerinin değişim grafiği

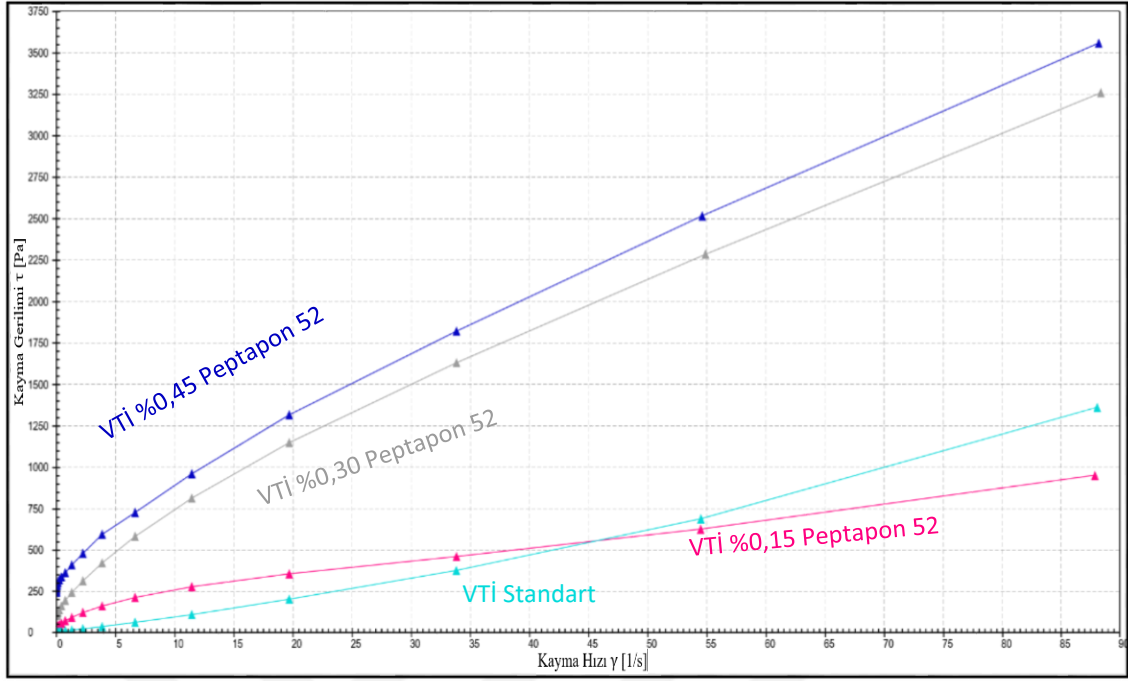


**Şekil 8.9.** Tuz ilaveli % 82 katt oranındaki Fireclay (FFC-322) reçetesinin kayma oranının artışıyla viskozite değerlerinin değişim grafiği

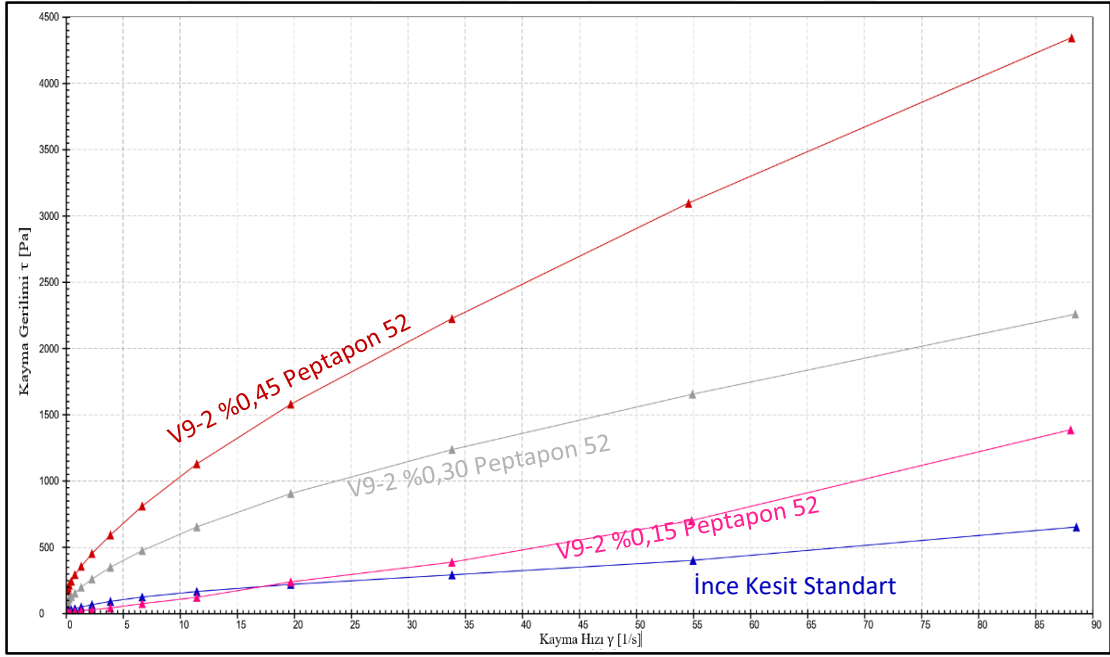
**Çizelge 8.5.** Tuz ilaveli çamurların 100 l/s kayma oranındaki viskozite değerleri

Reçete	Standart Reçete (tuz yok)	CaCl <sub>2</sub> (%0,03)	CaCl <sub>2</sub> (%0,05)	CaCl <sub>2</sub> (%0,07)	CaCl <sub>2</sub> (%0,09)	CaCl <sub>2</sub> (%0,11)
Vitrifiye 283	21 Pa.s	-	-	31 pa.s	42 Pa.s	65 Pa.s
İnce Kesit V9-2	18 Pa.s	19 Pa.s	40 Pa.s	52 Pa.s	-	-
Fireclay 322	20 Pa.s	-	-	30 Pa.s	38 Pa.s	90 Pa.s

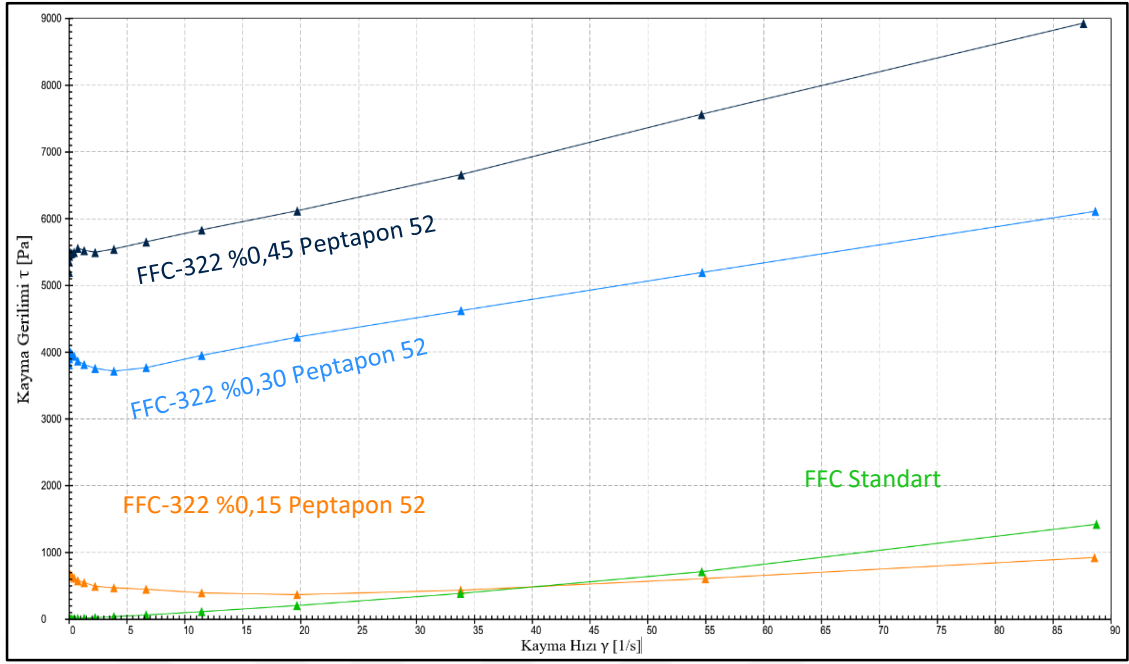
Kalsiyum klorürün, çamurlara flokülasyon sonucunda yapının kitlenmesiyle akma noktasının kazandırmasının yanında Peptapon 52 eklentisinin hidrokolloid bir bileşik olmasından kaynaklanan jelleştirici etkisiyle yapıyı kitlemek yerine yapıdaki suyu çekerek akma noktası kazandırdığı ve viskoziteyi arttırdığı görülmüştür. Bu durum da yapının Bingham plastik davranışı kazanmasını sağlamıştır. Artan Peptapon 52 ilavesi ile akma noktası değerlerinin arttığı görülmüş olup standart çamurla kıyaslanması Şekil 8.10, 8.11 ve 8.12'de verilmiştir.



Şekil 8.10. % 77 katı oranındaki Peptapon 52 ilaveli Vitrifiye (VTİ 283) reçetesinin akma noktası grafiği



Şekil 8.11. % 77 katı oranındaki Peptapon 52 ilaveli İnce Kesit (V9-2) reçetesinin akma noktası grafiği



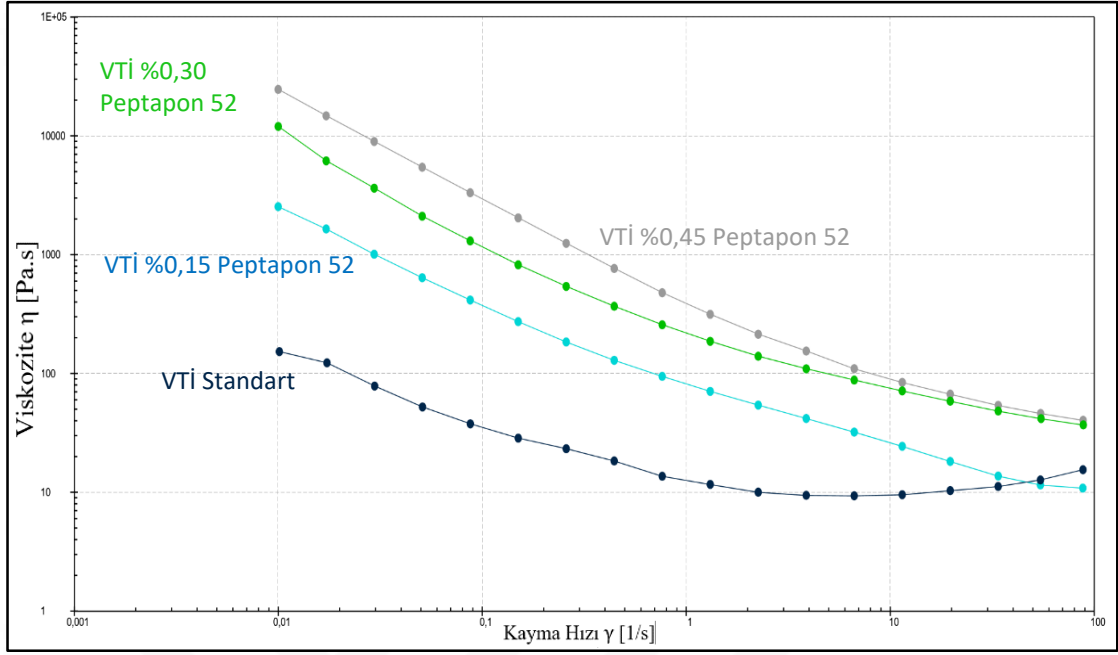
Şekil 8.12. Peptapon 52 ilaveli % 82 katı oranındaki Fireclay 322 reçetesinin akma noktası grafiği

Peptapon 52 ilavesi ile birlikte çamurların ölçülen akma noktası değerleri Çizelge 8.6'da verilmiştir.

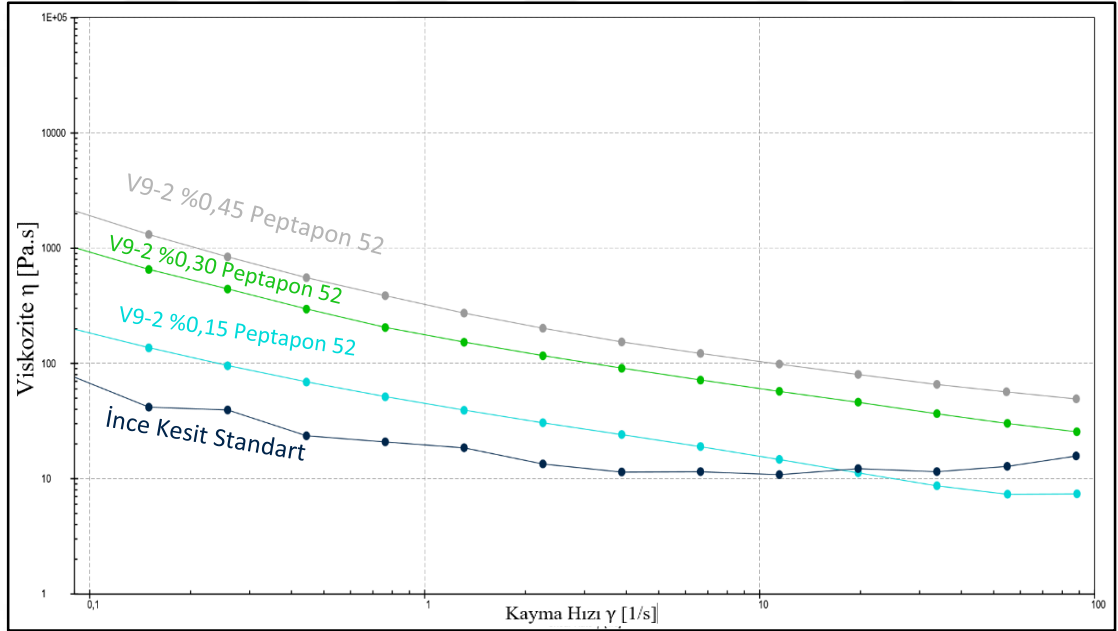
Çizelge 8.6. 3 Boyutlu yazım için çamurların belirlenen katı, Peptapon 52 ve akma noktası değerleri

Reçete	Katı Oranı (%)	Peptapon 52 ilavesi (% kütlece)	Akma Noktası (Pa)
Vitrifiye 283	77	0,45	235
İnce Kesit V9-2	77	0,45	175
Fireclay 322	82	0,30	3750

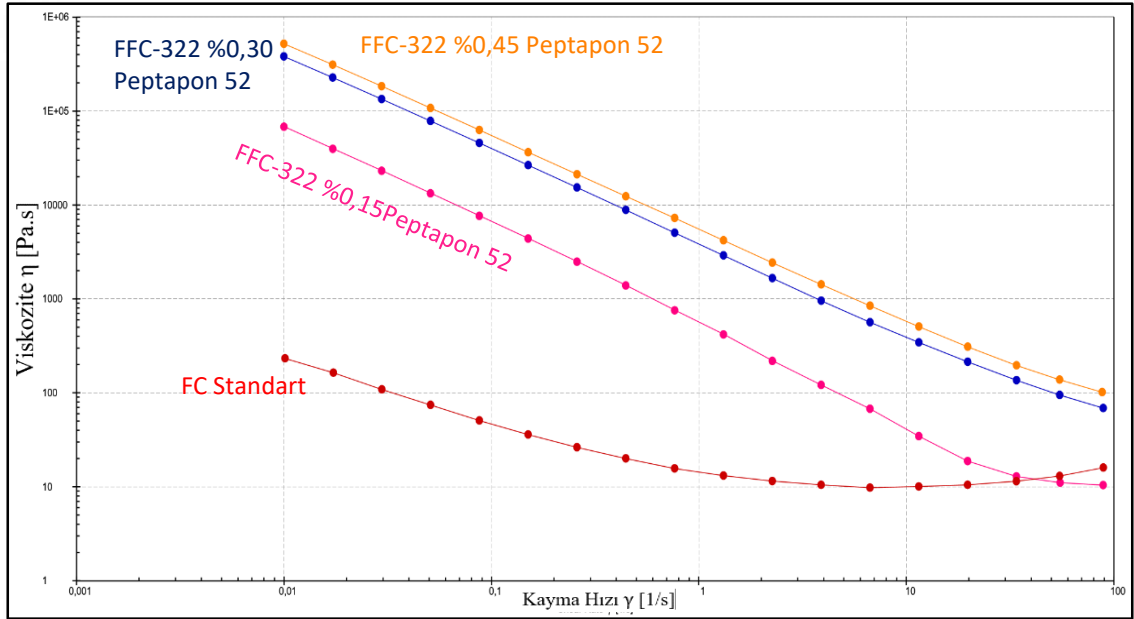
Peptapon 52 ilavesi ile çamurların standart çamura göre viskozitelerinin artışı Şekil 8.13, 8.14 ve 8.15'te gösterilmiştir. 100 1/s kayma hızındaki viskozite değerleri ise çizelge 8.7'de verilmiştir.



Şekil 8.13. Peptapon 52 ilaveli % 77 katı oranındaki Vitrikiye (VTİ 283) reçetesinin kayma hızının artışıyla viskozite değerlerinin değişim grafiği



Şekil 8.14. Peptapon 52 ilaveli %77 katı oranındaki İnce Kesit (V9-2) reçetesinin kayma hızının artışıyla viskozite değerlerinin değişim grafiği



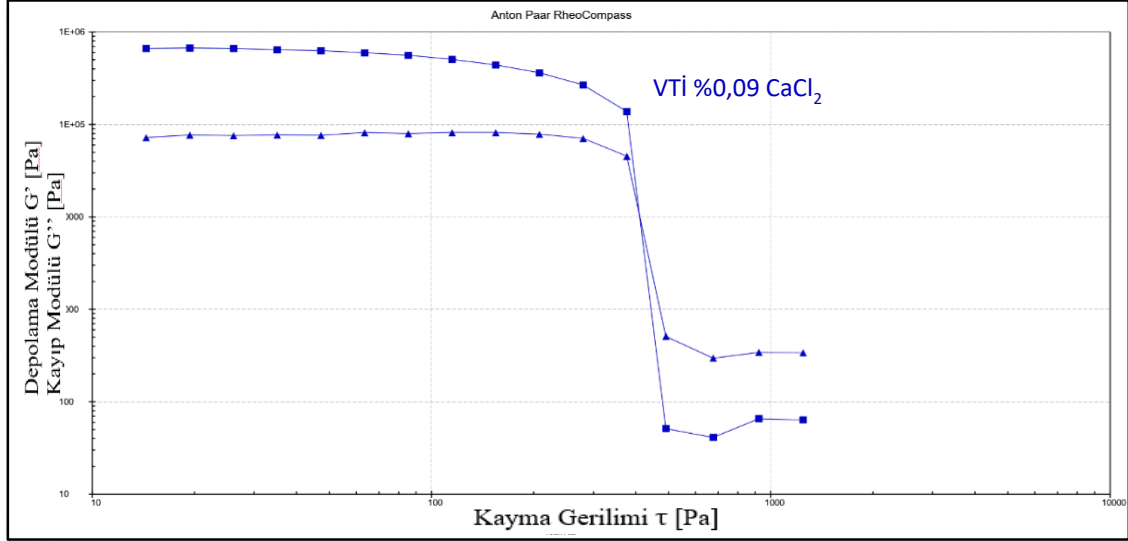
**Şekil 8.15.** Peptapon 52 ilaveli % 82 katı oranındaki Fireclay (FFC-322) reçetesinin kayma oranının artışıyla viskozite değerlerinin değişim grafiği

**Çizelge 8.7.** Çamurların 100 1/s kayma oranındaki viskozite değerleri

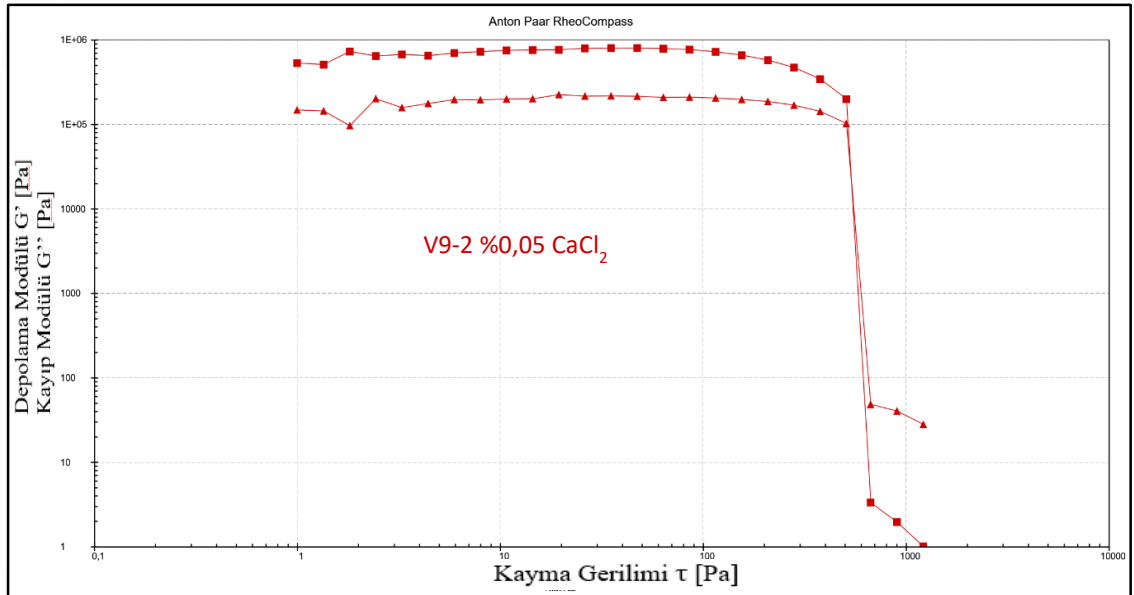
Reçete	Standart reçete (Peptapon 52 ilavesiz)	Peptapon 52 (%0,15)	Peptapon 52 (%0,30)	Peptapon 52 (%0,45)
Vitrifiye 283	18 Pa.s	10 Pa.s	45 Pa.s	62 Pa.s
İnce Kesit V9-2	23 Pa.s	8 Pa.s	41 Pa.s	58 Pa.s
Fireclay 322	19 Pa.s	10 Pa.s	73 Pa.s	30 Pa.s

Akma noktaları ve viskozite değerleri belirlenen Peptapon 52 ve  $\text{CaCl}_2$  tuzu eklenmiş Vitrifiye, FFC-322 ve İnce Kesit reçetelerinden şırınga ile uygun yığılma davranışı gösteren çamurlara açısız dönme tabanlı osilasyon (salınım) testi uygulanmıştır. Bu test sonucunda grafiklerden Depolama Modülü (Storage Modulus - $G'$ ) ve Kayıp Modülü (Loss Modulus - $G''$ ) eğrilerinin kesiştiği nokta yani çamurun viskoelastik katıdan viskoelastik sıvıya geçtiği nokta olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu kesişim noktası Bingham plastik yapıdaki çamurların akma noktalarını vermekte olup, kayma gerilimi-kayma hızı grafiklerinden elde edilen akma noktası değerleriyle karşılaştırılınca birbirlerine yakın değerler verdiği gözlemlenmiştir. Peptapon 52 ve  $\text{CaCl}_2$  tuzu ilaveli

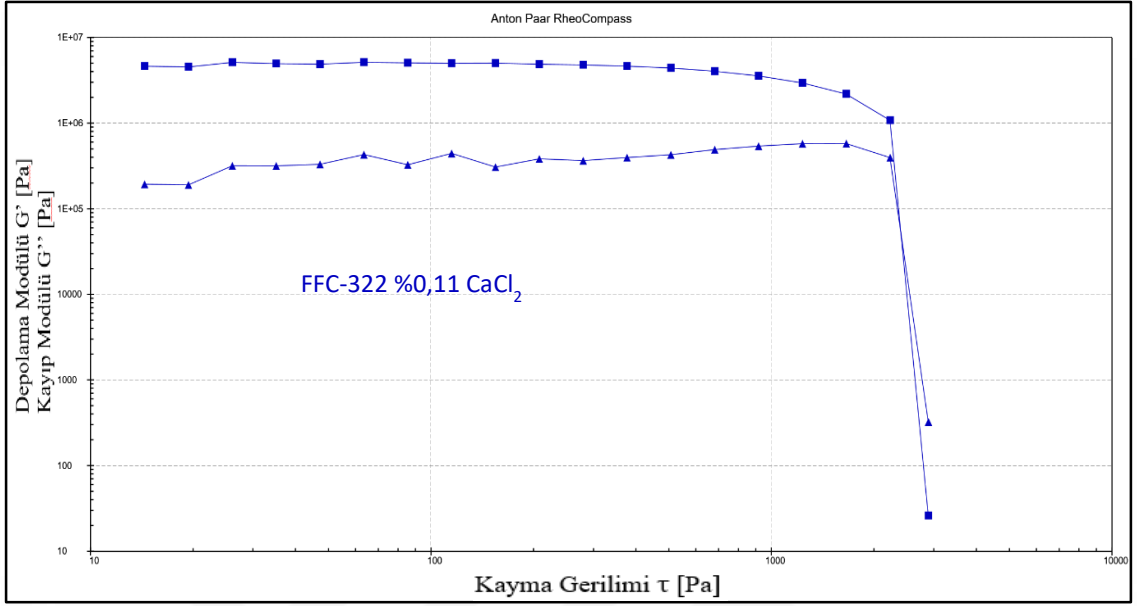
%82 katı oranına sahip FFC-322 reçetesi ile %77 katı oranına sahip V9-2 ve VTİ-283 reçetelerinin salınım testi grafikleri Şekil 8.16, 8.17, 8.18, 8.19, 8.20 ve 8.21’de verilmiştir.



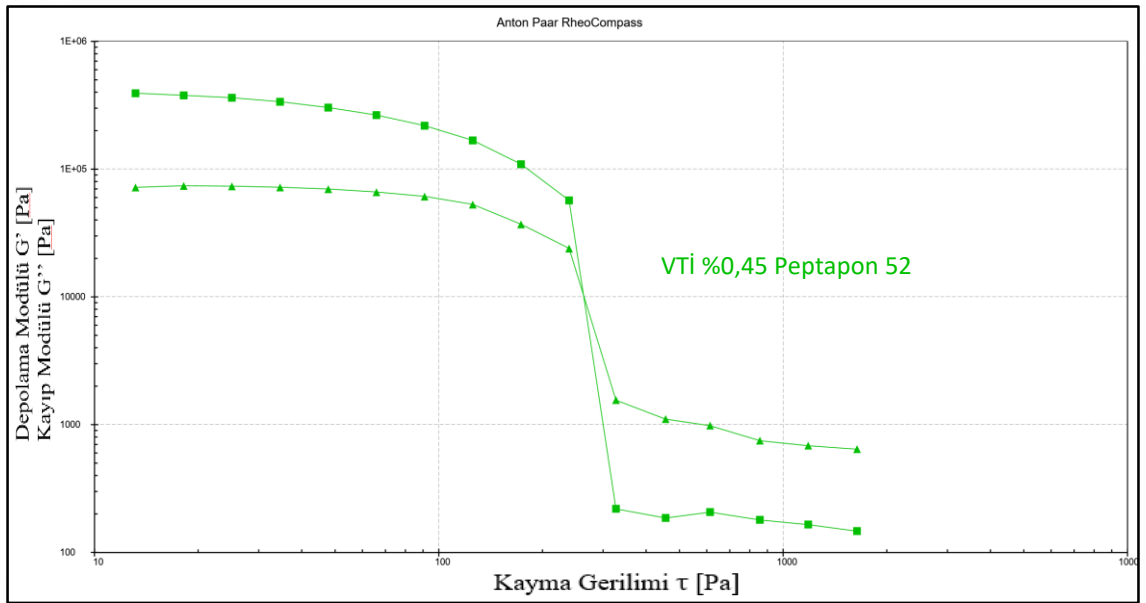
Şekil 8.16. %77 katı oranı ve kütlece %0,09 CaCl<sub>2</sub> tuzu içeren Vitrifiye (283) reçetesinin salınım testi grafiği



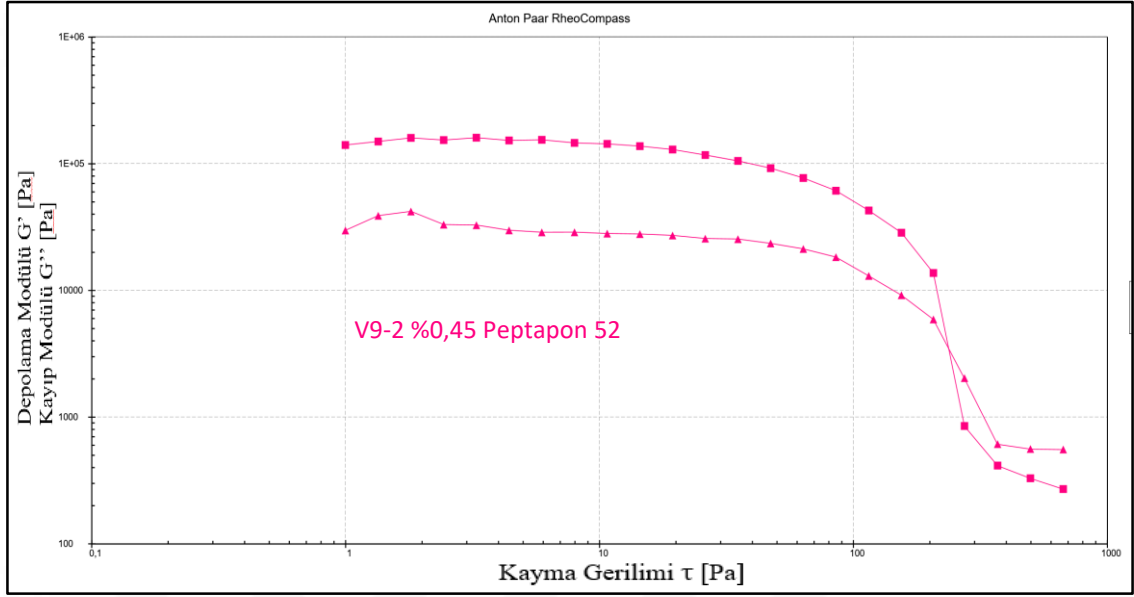
Şekil 8.17. %77 katı oranı ve kütlece %0,05 CaCl<sub>2</sub> tuzu içeren İnce Kesit (V9-2) reçetesinin salınım testi grafiği



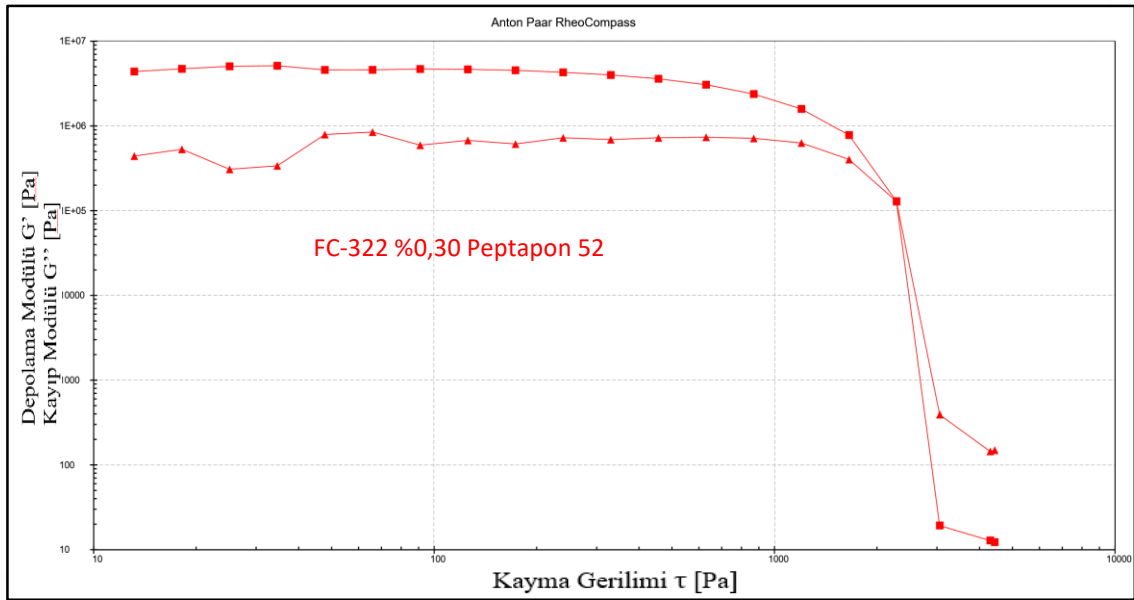
Şekil 8.18. %82 katı oranı ve kütlece %0,11  $\text{CaCl}_2$  tuzu içeren Fireclay (FFC 322) reçetesinin salınım testi grafiği



Şekil 8.19. %77 katı oranı ve kütlece %0,45 Peptapon 52 içeren Vitrifiye (283) reçetesinin salınım testi grafiği

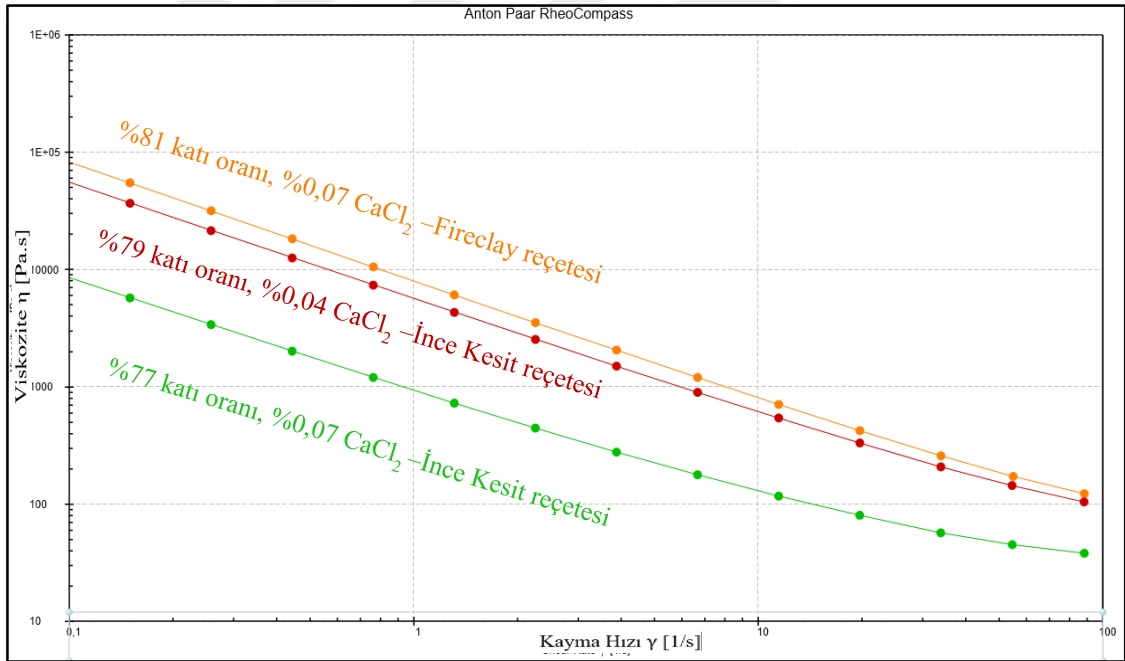


Şekil 8.20. %77 katı oranı ve kütlece %0,45 Peptapon 52 içeren İnce Kesit (V9-2) reçetesinin salınım testi grafiği

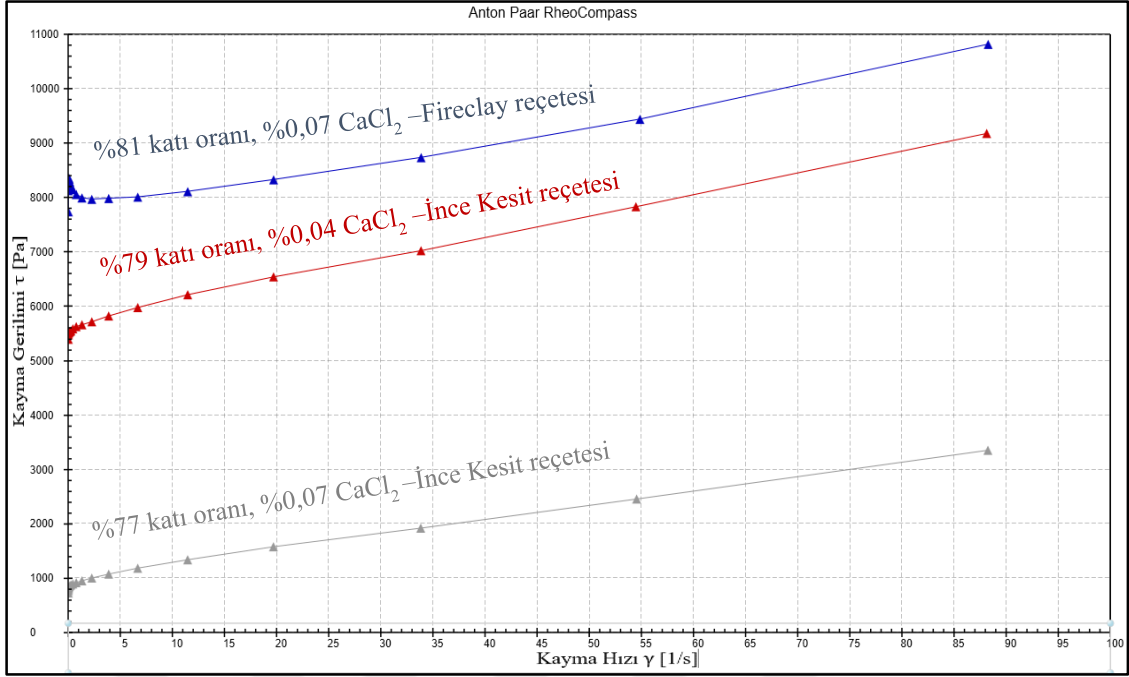


Şekil 8.21. %82 katı oranı ve kütlece %0,30 Peptapon 52 içeren Fireclay (FFC 322) reçetesinin salınım testi grafiği

Endüstriyel denemeler kapsamında WASP 3MT model 3B yazıcıda yazılan, %81 katı oranı kütlece %0,07 CaCl<sub>2</sub> tuzu ilaveli FFC-322 reçetesi, %79 katı oranı kütlece %0,04 CaCl<sub>2</sub> tuzu ve %77 katı oranı kütlece %0,07 CaCl<sub>2</sub> tuzu ilaveli İnce Kesit reçetesinin çamurlarının viskozite ve akma noktası değerleri açısından reolojik karakterizasyonları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, katı oranlarının artması ile viskozitelerinin artışı, eklenti ilavesine göre daha belirgin bir şekilde gerçekleşmektedir (Şekil 8.22). Ayrıca akma noktası değerlerindeki değişimin de katı oranları ve eklenti miktarlarının artmasıyla yükseldiği %81 katı oranına sahip FFC-322 reçetesinde görüleceği üzere diğer katı oranına sahip çamurlardan yüksek değerdedir (Şekil 8.23). Karakterizasyonu yapılan bu çamurlar, 6 mm genişliğe sahip nozül yardımıyla yazılabilmektedir.



Şekil 8.22. Farklı katı oranlarındaki tuz ilaveli reçetelerin viskozite grafiği



Şekil 8.23. Farklı katı oranlarındaki tuz ilaveli reçetelerin akma noktası grafiği

Reolojik karakterizasyon sonucunda elde edilen akma noktası değerlerine bakıldığında, belirlenen kalsiyum klorür tuzu ( %0,03, %0,05, %0,07, %0,09 ve %0,11) miktarlarında hazırlanan çamurların akma noktalarının Peptapon 52 (%0,15, %0,30 ve %0,45) eklentisi ile hazırlanan çamurların akma noktalarından yüksek çıktığı gözlemlenmiştir. Ancak FFC-322 reçetesinin yüksek katı oranına (%82) sahip olması nedeniyle, Peptapon 52 eklentisi, bu reçetenin akma noktası değerini kalsiyum klorür tuzuna göre daha yüksek değerlere çıkarmıştır.

## 8.5. Çamurların Yığılma Davranışları

### 8.5.1. Şırınga ile yığılma

Hazırlanan ve optimize edilen çamurların şırıngayla yığılıp reolojilerinin Şekil 8.24, 8.25, 8.26, 8.27, 8.28, 8.29'da görsel olarak incelenmesi sonucunda, kalsiyum klorür eklentili çamurlarda tuz oranının artmasıyla birlikte standart çamura göre tabakaların birbirlerinin desteklemesinin arttığı görülmüştür.

VTİ-283 reçetesi için, %0,07 oranında tuz ilavesi yığılmaya destekleyemezken, %0,09 ve %0,11 tuz oranlarına çıkıldığında tabakaların birbirlerini desteklediği ve yığılma zorluğu yaşanmadığı görülmüştür.

V9-2 reçetesi için, %0,03 oranında tuz ilavesi yığılmaya destekleyemezken, %0,05 ve %0,07 tuz oranlarına çıkıldığında şırıngayla yığılan çamur tabakalarının birbirlerini desteklediği ve yığılma sırasında zorluk yaşanmadığı gözlemlenmiştir.

FFC-322 reçetesinde, %0,07, %0,09 ve %0,11 tuz eklenti değerlerinde de yığılmada sorun gözlemlenmez iken, %0,09 ve %0,11 tuz miktarlarında çamurun viskozitesinin çok yüksek olmasından dolayı şırıngada çamurun itilerek iletilmesi zor gerçekleşmiştir.

Peptapon 52 ilave edilmiş çamurların yığılma davranışları incelendiğinde, VTİ-283 reçetesi için %0,15 ve %0,30 Peptapon 52 ilaveleri çamurların yığılmasını desteklemez iken, %0,45 Peptapon 52 ilavesi gerek yığılma davranışı gerekse tabakaların birbirini kapatması gibi sonuçları nedeniyle iyi yığılma davranışı göstermiştir. Diğer taraftan, V9-2 reçetesinde %0,30 Peptapon 52 ilavesi yığılma için yeterli bulunmuştur. FFC-322 reçetesinde ise, %0,15 Peptapon 52 ilavesi bile yığılma için gerekli olan miktarın üzerinde görülmektedir. Bu değer üzerinde, bünye hem rijit kalmakta hem de kopmalar olmaktadır.



**Şekil 8.24.** VTİ 283 reçetesi çamurlarının sırasıyla tuz ilavesiz, %0,07  $CaCl_2$ , %0,09  $CaCl_2$  ve %0,11  $CaCl_2$  ilaveli yığılma görüntüleri



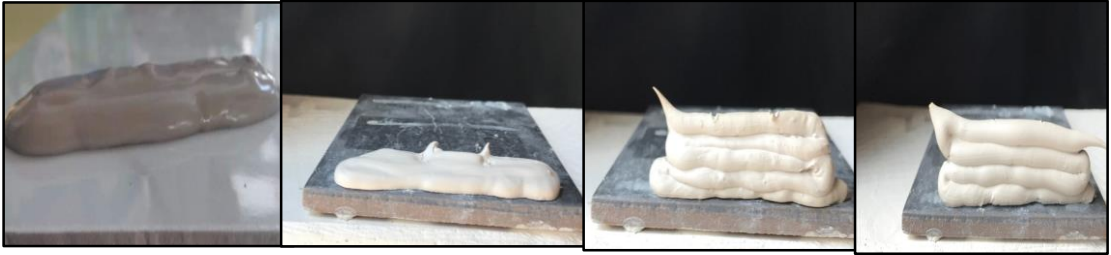
**Şekil 8.25.** V9-2 reçetesi çamurlarının sırasıyla tuz ilavesiz, %0,03  $CaCl_2$ , %0,05  $CaCl_2$  ve %0,07  $CaCl_2$  ilaveli yığılma görüntüleri



**Şekil 8.26.** Fireclay 322 reçetesi çamurlarının sırasıyla tuz ilavesiz, %0,07 CaCl<sub>2</sub>, %0,09 CaCl<sub>2</sub> ve %0,11 CaCl<sub>2</sub> ilaveli yığılma görüntüleri



**Şekil 8.27.** VTİ-283 reçetesi çamurlarının sırasıyla Peptapon 52 ilavesiz, %0,15 Peptapon 52 %0,30 Peptapon 52 ve %0,45 Peptapon 52 ilaveli yığılma görüntüleri



**Şekil 8.28.** V9-2 reçetesi çamurlarının sırasıyla Peptapon 52 ilavesiz, %0,15 Peptapon 52, %0,30 Peptapon 52 ve %0,45 Peptapon 52 ilaveli yığılma görüntüleri



**Şekil 8.29.** FFC 322 reçetesi çamurlarının sırasıyla Peptapon 52 ilavesiz, %0,15 Peptapon 52, %0,30 Peptapon 52 ve %0,45 Peptapon 52 ilaveli yığılma görüntüleri

### 8.5.2. Laboratuvar tipi yazıcı denemeleri sonuçları

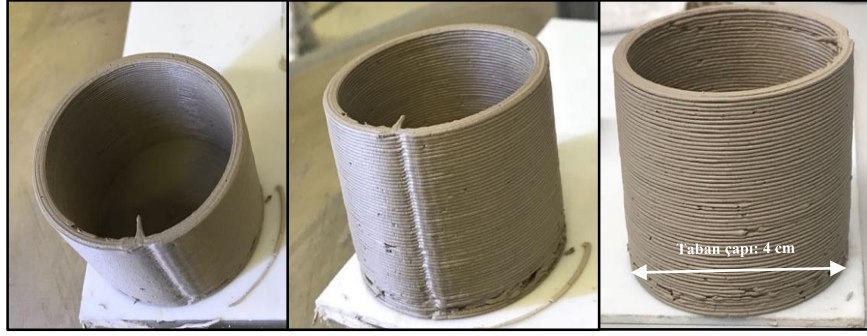
V9-2 reçetesinde farklı katı oranlarında denemeleri yapılması sonucunda (%77 ve %75 katı oranı aralığı), %75 katı oranı içeren ve kütlece %0,07 oranında kalsiyum klorür ( $\text{CaCl}_2$ ) tuzu ilave edilmiş çamur, WASP 2040 model 3B yazıcıda yazılmıştır. %77 katı oranı içeren çamurun yazılması sırasında filament kopması sorunları olduğundan dolayı başarılı bir yazım işlemi yapılamamıştır. %77 katı oranına sahip V9-2 çamurunun katı oranı %75'e düşürülerek yazım işlemi yapılmıştır. Yazım sırasında çamurun haznedeki ekstrüdere iletimi için 1,5-3 atm aralığında hava basıncı kullanılmıştır. 0,8 mm açıklığa sahip nozül yardımıyla yazılan  $45^\circ$ ,  $60^\circ$  ve silindirik ( $90^\circ$ ) yüzeye eğime sahip tasarımların yazım sonrası yaş ve pişmiş görünümleri Şekil 8.30, 8.31, 8.32, 8.33, 8.34 ve 8.35'te verilmiştir.

Her biri ağırlıkça %75 katı oranı içeren çamurların yazım işlemi gerek yığılma davranışı açısından gerekse tabakaların birbiriyle yapışması açısından başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir.

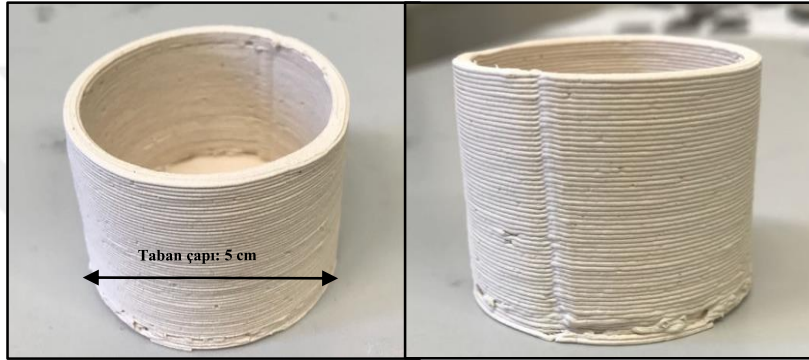
Silindirik ( $90^\circ$ ) şekle sahip tasarımda, yazım işleminin başlangıcında basıncın 1 atm değerinden 2 atm değerine çıkartılması sonucunda oluşan bekleme nedeniyle taban bölgesinde boşluklu yapı oluşmuştur. Basınç değerinin sabit tutulmasından sonra kuruma ve kopma gibi sorunlar gözlemlenmeyerek tasarım yazılmıştır. Kurutulan ve pişirilen tasarım, normal küçülme değerleri doğrultusunda bütünselliğini korumuştur (Şekil 8.30 ve 8.31).

$45^\circ$  konik şekle sahip tasarım diğer tasarımlarla kıyaslandığında yan bölgesinin eğimi zemine en yakın olan tasarımdır. Buna rağmen yazım sırasında çamurun kendi ağırlığını taşıyamaması ya da kopması gibi bir sorunla karşılaşılmamıştır. Ancak, tabakaları birbiriyle yeterli derecede kaynaşmış ve yığılma sorunu gözlemlenmemiş numunenin, kuruma sırasında yan bölgesinin çamurun kendi ağırlığını taşımakta zorlanması ve kuruma küçülmesi nedeniyle zemine yaklaştığı gözlemlenmiştir. Pişirim sonrası da bir miktar daha küçülen numune, bütünselliğini korumakla birlikte yan bölgesinin zemine yaklaştığı gözlemlenmiştir (Şekil 82 ve 8.33).

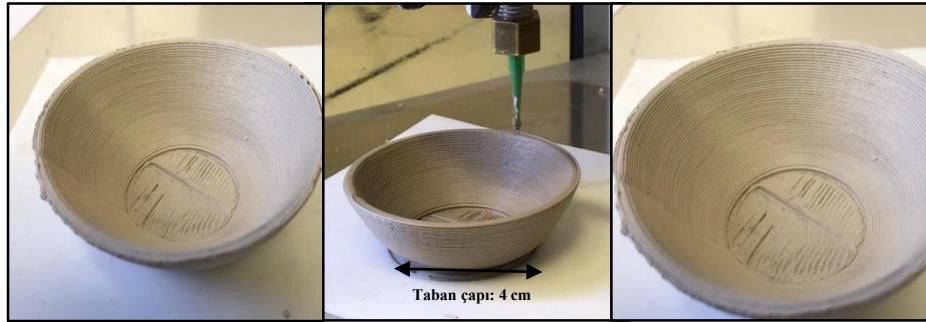
$60^\circ$  konik şekle sahip tasarımın yazım ve yazım sonrası işlemleri sırasında herhangi bir sorun yaşanmamıştır. Yazım esnasında çamurların iyi yığılma davranışı sergilediği ve tabakaların birbirlerini doldurup kaynaştığı gözlemlenmiştir (Şekil 8.34 ve 8.35).



**Şekil 8.30.** %75 katı oranı ve kütlece %0,07  $\text{CaCl}_2$  tuzu içeren V9-2 reçetesinin silindirik şekilde ( $90^\circ$ ) WASP 2040 modelli 3B yazıcıda yazım sonrası yaş halde görüntümü



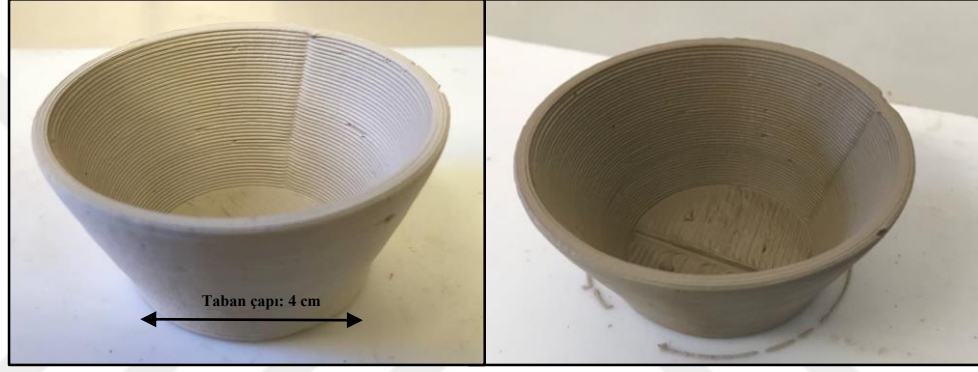
**Şekil 8.31.** %75 katı oranı ve kütlece %0,07  $\text{CaCl}_2$  tuzu içeren V9-2 reçetesinin silindirik şekilde ( $90^\circ$ ) WASP 2040 modelli 3B yazıcıda yazım sonrası pişmiş görünümü



**Şekil 8.32.** %75 katı oranı ve kütlece %0,07  $\text{CaCl}_2$  tuzu içeren V9-2 reçetesinin  $45^\circ$  konik şekilde WASP 2040 modelli 3B yazıcıda yazım sonrası yaş halde görünümü



**Şekil 8.33.** %75 katı oranı ve kütlece %0,07  $\text{CaCl}_2$  tuzu içeren V9-2 reçetesinin  $45^\circ$  konik şekilde WASP 2040 modelli 3B yazıcıda yazım sonrası pişmiş görünümü (taban çapı: 4 cm)

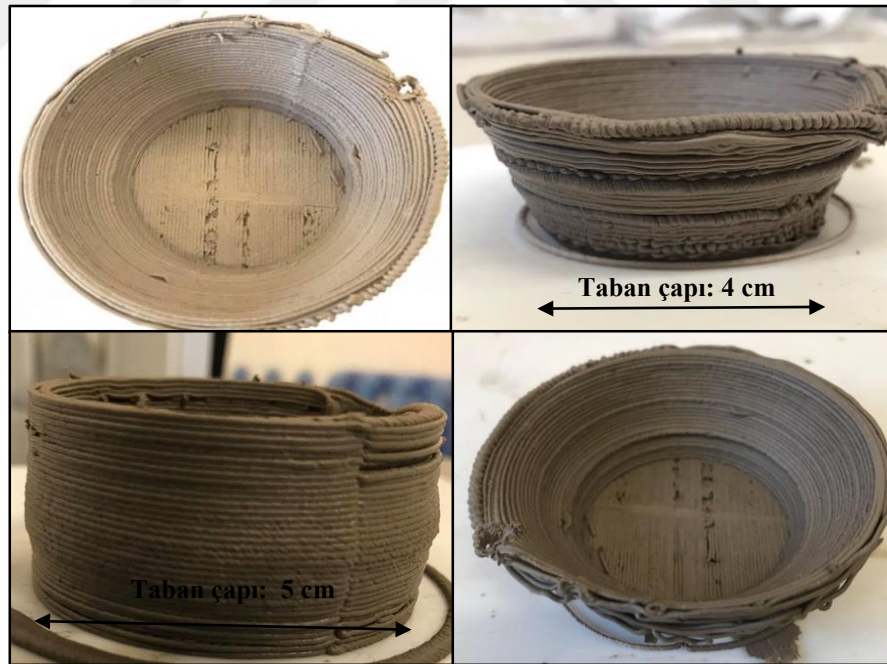


**Şekil 8.34.** %75 katı oranı ve kütlece %0,07  $\text{CaCl}_2$  tuzu içeren V9-2 reçetesinin  $60^\circ$  konik şekilde WASP 2040 modelli 3B yazıcıda yazım sonrası yaş halde görünümü

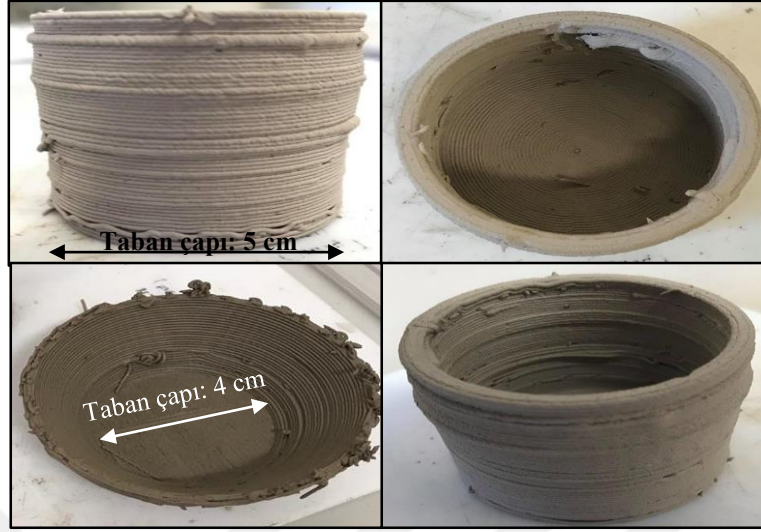


**Şekil 8.35.** %75 katı oranı ve kütlece %0,07  $\text{CaCl}_2$  tuzu içeren V9-2 reçetesinin  $60^\circ$  konik şekilde WASP 2040 modelli 3B yazıcıda yazımı sonrası pişmiş görünümü (taban çapı: 4 cm)

FFC-322 reçetesinde ise %78 ve %80 katı oranlarında her iki reçetede de kütlece %0,07 oranında kalsiyum klorür tuzu ilave edilmiş çamurlarla 3B yazım denemeleri yapılmıştır. FFC-322 reçetesinin iri taneli şamot hammaddesi içermesi, bu hammaddenin iri tanelere sahip olmasıyla birlikte suyu içine çekerek hızlı kuruma davranışı göstermesi nedeniyle yazım sırasında 0,8 mm açıklığındaki nozülde çamurun geçişinde kurumalar ve kopmalar gözlemlenmiştir. İlk aşamada yaşanan bu sorunların yüksek katı oranı (%80) nedeniyle oluşabileceği düşünüldüğünden, katı oranı %78 değerine düşürülmüştür. Ancak şamotun iri tane boyutu ve kurumayı hızlandırıcı özelliği nedeniyle yaşanan kuruma ve kopma sorunlarının katı oranından çok hammadde kaynaklı olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca çamurun kurumasının engellenmesi için 1,5-3 atm arasındaki hava basıncı değeri kademeli olarak 4-5 atm'ye kadar çıkartılmıştır. Her ne kadar tasarımların yazımı tamamlansa da yaşanan sorunlar nedeniyle yazılan numunelerde bütünsellik sağlanamamıştır. FFC-322 reçetesiyle yazılan tasarımların yaş görünümleri Şekil 8.36 ve 8.37'de verilmiştir.



**Şekil 8.36.** %78 katı oranı ve kütlece %0,07  $\text{CaCl}_2$  tuzu içeren FFC-322 reçetesinin silindirik ( $90^\circ$ ) ve  $60^\circ$  konik şekilde WASP 2040 modelli 3B yazıcıda yazımı sonrası yaş halde görünümü



**Şekil 8.37.** %80 katı oranı ve kütlece %0,07  $\text{CaCl}_2$  tuzu içeren FFC-322 reçetesinin silindirik ( $90^\circ$ ) ve  $60^\circ$  konik şekilde WASP 2040 modelli 3B yazıcıda yazımı sonrası yaş halde görünümü

### 8.5.3. Endüstriyel yazıcı denemeleri sonuçları

V9-2 reçetesi için, %79 katı oranında kütlece %0,04 kalsiyum klorür tuzu içeren çamurun yığılma davranışının stabil olduğu (tabakalar arası kaynaşma ve oryantasyon açısından) görülmektedir (Şekil 6.18 ve 6.19). Hava basıncı değeri ise çamurun katı oranını yüksek olması sebebiyle 6 atm'ye çıkarılmıştır. Ayrıca yüksek katı oranı nedeniyle kütlece %0,04 değerinde tuz kullanılmıştır (Şekil 8.38 ve 8.39).

%77 katı oranında kütlece %0,07 kalsiyum klorür tuzu eklentisi ilavesiyle hazırlanan V9-2 reçetesinde ise katı oranının yüksek olmaması nedeniyle 4 atm hava basıncı kullanılmıştır. Çamurun görsel olarak yığılma davranışı incelendiğinde, tabakalar arası kaynaşmanın yeterli seviyede olduğu ve yazılan tasarımın bütünselliğinin korunduğu görülmüştür (Şekil 8.40 ve 8.41).

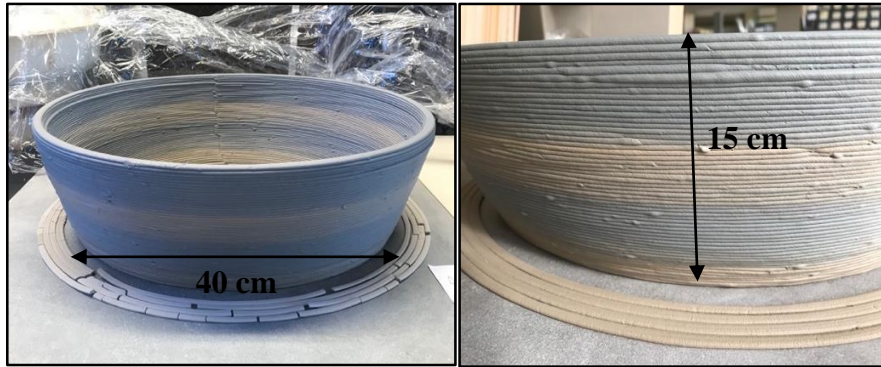
FFC-322 reçetesinde, %81 katı oranında ayrı ayrı kütlece %0,50 Peptapon 52 ve %0,07 kalsiyum klorür tuzu ilave edilmiş çamurların yazımı sırasında kopmalar ve kurumalar meydana gelmiştir. Basınç değeri her ne kadar 4 atm'den 6 atm'ye çıkarılsa da çamurların yığılma davranışı basıncın yükselmesi durumunda normale dönmüş fakat bir süre sonra yaşanan sorunlar tekrardan meydana gelmiştir. Bu sebeple de tasarımlarda yazım sonrası bütünsellik (boşluklu yapı ve tabakaların düzensizliği nedeniyle) görülememiştir (Şekil 8.42 ve 8.43).



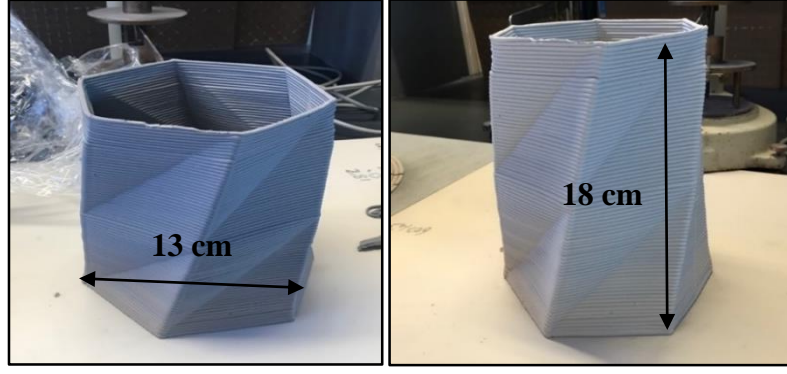
**Şekil 8.38.** %79 katı oranı ve kütlece %0,04  $\text{CaCl}_2$  tuzu içeren ince kesit reçetesinin oval şekilde WASP 2040 modelli 3B yazıcıda yazımı sonrası kuru görünümü



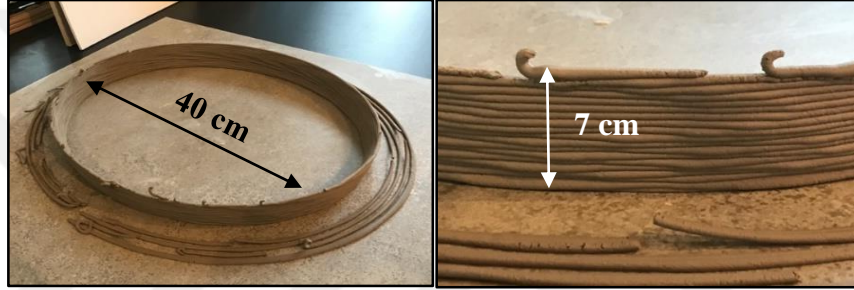
**Şekil 8.39.** %79 katı oranı ve kütlece %0,04  $\text{CaCl}_2$  tuzu içeren ince kesit reçetesinin oval şekilde WASP 3MT modelli 3B yazıcıda yazımı sırasındaki görünümü



**Şekil 8.40.** %77 katı oranı ve kütlece %0,07  $\text{CaCl}_2$  tuzu içeren ince kesit reçetesinin oval şekilde WASP 3MT modelli 3B yazıcıda yazımı sonrası kuru görünümleri



**Şekil 8.41.** %77 katı oranı ve kütlece %0,07  $\text{CaCl}_2$  tuzu içeren V9-2 reçetesinin monoblok şekilde WASP 3MT modeli 3B yazıcıda yazımı sonrası yaş ve kuru görünümleri



**Şekil 8.42.** %81 katı oranı ve kütlece %0,50 Peptapon 52 içeren FFC-322 reçetesinin oval şekilde WASP 3MT modeli 3B yazıcıda yazımı sonrası kuru görünümleri



**Şekil 8.43.** %81 katı oranı ve kütlece %0,07  $\text{CaCl}_2$  tuzu içeren FFC-322 reçetesinin oval şekilde WASP 3MT modeli 3B yazıcıda yazımı sonrası kuru görünümleri

## 8.6. Sağlık Gereçleri Çamurlarının Kuru ve Pişmiş Özelliklerinin Sonuçları

### 8.6.1. Su emme ve pişmiş yoğunluk değerleri

#### 8.6.1.1. Şırıngayla yığılan çamurların sonuçları

Çizelge 8.8 ve 8.9’da görüleceği üzere, kuruma sonrası su kaybeden çamurların katı oranlarının yükselmesi nedeniyle yoğunluk değerlerinin standart değerlere yakın olduğu görülmüştür.

FFC-322 reçetesinde, geleneksel sağlık gereçleri üretiminde alçı kalıptan çıkan çamurun yaklaşık %83 olan katı oranına yakın %82 katı oranı değerine sahip çamurun yığılması sağlandığı ve FFC-322 reçetesi pişirimiinde yoğunlaşma olmadığı için su emme değerleri tuz ilaveli çamurlarda standart değere göre düşük çıkmıştır (Çizelge 8.8). Peptapon 52 ilaveli FFC-322 reçetesinde ise, yığma işlemi sırasında yüzeyle şırınga ucu arasındaki mesafe bastırılarak en düşük seviyeye getirilmiştir. Bu işlem sonucunda, yüksek kayma gerilimi altında daha sıkı paketlenme gerçekleşmesi nedeniyle, çamurların su emme değerlerinin standart değerlere göre düşük olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 8.8).

Çamurların şırınga ile yığılması sırasında tüpte kalan hava ve tabakalar arası boşluklar nedeniyle, su emme değerleri ayrı ayrı tuz ve Peptapon 52 ilaveli VTİ-283 reçetelerinde standart değerlerin genel olarak üstünde çıkmıştır. Ayrıca bu reçetenin, Çizelge 8.8 ve 8.9’da görüleceği üzere standart numuneye göre düşük yoğunluk ve yüksek su emme değerlerine sahip olması yeterince paketlenme olmadığını göstermiştir.

Tuz ve Peptapon 52 ilaveli V9-2 reçetesinin diğer reçetelere göre özsüz hammadde ilaveleri nedeniyle mukavemetinin yüksek olması, çamurların yığılma davranışlarını geliştirmiş ve yığılan tabakaların birbiriyle kaynaşmasını arttırmıştır. Bu sebeple V9-2 reçetesinde, pişmiş yoğunluk ve su emme değerlerinin standart değerlere yakın olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 8.8 ve 8.9).

Çizelgelerden reçetelere eklenen kalsiyum klorür tuzu ve Peptapon 52 eklentileri kıyaslandığında ise, kalsiyum klorür tuzunun topaklanma (flokülasyon) oluşturması sonucunda daha kötü bir paketleme olduğu gözlemlenirken, Peptapon 52 eklentisinin yapıyı jelleştirici özelliğinin kalsiyum klorür ilavesine göre yapıda daha homojen bir paketleme oluşturduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 8.8 ve 8.9).

**Çizelge 8.8.** Kalsiyum klorür tuzu eklentili çamurların su emme ve pişmiş yoğunluk değerlerinin standart değerlerle kıyaslanması

Reçete	Oran		Pişmiş Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )		% Su Emme			
Fireclay (FFC 322)	%0,07	1	2,01	Standart	11,79	Standart		
		2	1,98		11,75			
	%0,09	3	1,98	1,93	11,69	12		
		4	1,97		12,23			
	%0,11	5	1,98		11,95			
		6	2,3		12,04			
Vitrifiye (VTİ 283)	%0,07	7	2,3		2,38		2,23	0,02
		8	2,3				2,39	
	%0,09	9	2,25	2,93				
		10	2,25	3,05				
	%0,11	11	2,29	2,59				
		12	2,27	2,39				
İnce Kesit (V9-2)	%0,03	13	2,32	2,43	4,98	4		
		14	2,35		4,51			
	%0,05	15	2,36		4,27			
		16	2,39		3,88			
	%0,07	17	2,39		3,82			
		18	2,35		4,55			

**Çizelge 8.9.** Peptapon 52 eklentili çamurların su emme ve pişmiş yoğunluk değerlerinin standart değerlerle kıyaslanması

Reçete	Oran		Pişmiş Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )		% Su Emme		
Fireclay (FFC 322)	%0,15	1	2,10	Standart	6,73	Standart	
		2	2,08		6,99		
	%0,30	3	2,09		1,93		7,07
		4	2,09				7,04
	%0,45	5	2,06				8,26
		6	2,08				7,96
Vitrifiye (VTİ 283)	%0,15	7	2,28	2,38		2,57	0,02
		8	2,24			2,68	
	%00,30	9	2,30		2,00		
		10	2,32		1,70		
	%0,45	11	2,33		1,54		
		12	2,32		1,63		
İnce Kesit (V9-2)	%0,15	13	2,32	2,43	5,48	4	
		14	2,31		4,65		
	%0,30	15	2,36		4,75		
		16	2,37		4,63		
	%0,45	17	2,35		3,68		
		18	2,34		3,73		

#### 8.6.1.2. Laboratuvar tipi yazıcı denemeleri sonuçları

%75 katı oranındaki İnce Kesit reçetesine kütlece %0,07 oranında kalsiyum klorür tuzu ilavesiyle hazırlanan çamurla, silindirik, 45° ve 60° yüzeyle eğimli konik tasarımların yazılması sonucunda elde edilen değerlerin standart numunenin değerleriyle su emme ve pişmiş yoğunluklar açısından kıyaslamaları yapılmıştır. Numunelerin pişmiş yoğunluk değerlerinin standart numune değerlerine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca numunelerin su emme değerleri de yazım sırasında tabaklar arasında oluşan

boşluklar ve tüpte hava kalması sebebiyle standart değerlere yakın olarak biraz daha yüksek çıkmıştır (Çizelge 8.10).

**Çizelge 8.10.** %75 katı oranında kütlece %0,07 kalsiyum klorür ilaveli V9-2 reçetesinin su emme ve pişmiş yoğunluk değerlerinin standart değerlerle kıyaslanması

Numune	% Su Emme (Ortalama)	Pişmiş Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
Silindirik (90°)	7,09±0,72	2,28±0,04
45° Konik	7,75 ±1,57	2,28±0,06
60° Konik	6,79±0,35	2,29±0,01
Standart Numune	4	2,43

%78 ve %80 katı oranlarında kütlece %0,07 kalsiyum klorür tuzu ilavesiyle hazırlanan FFC-322 reçetelerinin pişmiş yoğunluk ve su emme değerleri incelendiğinde, reçetenin içerdiği şamot hammaddesinin iri tane boyutu ve suyu emme özelliği nedeniyle çamurların yazılması sırasında kopmalar ve kurumalar meydana gelmiştir. Bu durum yazılan tasarımların poroz ve tabakların arasının boşluklu yapıda olmasına sebep olmuştur. Numunelerin tasarımında bütünselliğin sağlanamaması su emme değerlerinin standart değerlere göre yüksek çıkmasına neden olmuştur. Ayrıca yüksek su emme değeri nedeniyle numunelerin pişmiş yoğunluk değerleri de standart değere göre düşük olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 8.10).

**Çizelge 8.11.** %80 ve %78 katı oranlarında kütlece %0,07 kalsiyum klorür ilaveli FFC-322 reçetesinin su emme ve pişmiş yoğunluk değerlerinin standart değerlerle kıyaslanması

Numune	% Su Emme (Ortalama)	Pişmiş Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
%80 katı %0,07 CaCl <sub>2</sub>	15,68±1,55	1,87±0,05
%78 katı %0,07 CaCl <sub>2</sub>	16,65±1,67	1,84±0,06
Standart Numune	12	1,93

## 8.6.2. Kuru ve pişme küçülmesi değerleri

### 8.6.2.1. Şırınga ile yığılan çamurların sonuçları

Peptapon 52 ve kalsiyum klorür tuzu eklentilerinin ayrı ayrı ilave edilmesiyle hazırlanan çamurların kuruma ve pişme küçülmeleri incelendiğinde, şırınga ile yığılan çamurların yığılma esnasında tüpte kalan hava ve yığılma işleminde oluşabilecek boşluklar nedeniyle kuruma küçülmesi değerleri standart değerlerden yüksek çıkmıştır. Ayrıca geleneksel seramik üretim yönteminde alçı kalıptan çıkan çamurun katı oranının %83 civarında yüksek değerlerde olması ve şırınga yardımıyla yığılarak optimize edilen çamurların düşük katı oranına (%77) ve bu sebeple yüksek nem oranına sahip olması, yapının daha fazla küçülme eğilimi göstermesine neden olarak değerlerin standart değere göre yüksek çıkmasına sebep olmuştur. Pişme küçülmesi değerleri incelendiğinde, optimize edilen çamurların düşük katı oranlarına sahip olmasına rağmen kuruduktan sonra katı oranının artması nedeniyle pişme küçülmesi değerleri standart değere yakındır (Çizelge 8.12 ve 8.13).

**Çizelge 8.12.** Kalsiyum klorür tuzu eklentili çamurların kuruma ve pişme küçülmesi değerlerinin standart değerlerle kıyaslanması

Reçete	Oran	%Kuru Küçülme	% Kuru Küçülme (Standart)	%Pişme Küçülme	%Pişme Küçülme (Standart)
İnce Kesit (V9-2)	%0,03	5	2,5	7,55	8,5
	%0,05	4,52		7,41	
	%0,07	4,61		8,11	
Fireclay (FFC 322)	%0,07	6,9	1,8	4,23	4,2
	%0,09	5,59		4,05	
	%0,11	7,4		4,13	
Vitrifiye (VTİ 283)	%0,07	2,42	2,5	8,55	8
	%0,09	3,55		8,83	
	%0,11	4,73		8,09	

**Çizelge 8.13.** Peptapon 52 eklentili çamurların kuruma ve pişme küçülmesi değerlerinin standart değerlerle kıyaslanması

Reçete	Oran	%Kuru Küçülme	% Kuru Küçülme (Standart)	%Pişme Küçülme	% Pişme Küçülme (Standart)
İnce Kesit (V9-2)	%0,15	6,22	2,5	6,55	8,5
	%0,30	6,83		6,80	
	%0,45	4,54		7,44	
Fireclay (FFC 322)	%0,15	3,46	1,8	4,62	4,2
	%0,30	3,49		4,75	
	%0,45	3,22		4,81	
Vitrifiye (VTİ 283)	%0,15	4,55	2,5	8,30	8
	%0,30	4,96		9,07	
	%0,45	4,52		8,81	

#### 8.6.2.2. Laboratuvar tipi yazıcı denemeleri sonuçları

%75 katı oranındaki V9-2 reçetesine kütlece %0,07 oranında kalsiyum klorür tuzu ilavesiyle hazırlanan çamurla, silindirik, 45° ve 60° yüzeyle eğimli konik tasarımların yazılması sonucunda elde edilen değerlerin, standart numunenin değerleriyle su emme ve pişmiş yoğunluklar açısından kıyaslamaları yapılmıştır. Yazılan numunelerin tabanından ve yan bölgenin kalınlığından ölçümler alınmıştır. Tabandan alınan ölçümler sonucunda numunelerin kuruma küçülmesi değerleri, standart numunenin değerlerine göre eşit ya da yüksek çıkmıştır. Yazım sırasındaki tabakalar arası boşluklar, homojen yığılmanın sağlanamaması ve düşük katı oranı gibi faktörler bu duruma sebep olmuştur. Ayrıca numunelerin yan parçalarının kalınlık bazında kuruma küçülmesi değerlerine bakıldığında, standart numuneye göre taban bölgesindeki küçülme değerlerinde olduğu gibi eşit ya da yüksek çıktığı gözlemlenmiştir (Çizelge 8.14)

Çizelge 8.14'te verilen V9-2 reçetesinin pişme küçülmesi değerleri incelendiğinde ise, numunelerin küçülme değerlerinin standart numuneye göre taban bölgesi açısından yakın olduğu gözlemlenmiştir. Yan bölge olarak bakıldığında ise, numunelerin pişme küçülmesi değerlerinin standart değere göre düşük çıkmasının sebebi, numunelerin üst tabakalarının basma kuvveti oluşturması nedeniyle pişme küçülmesini baskılaması ya da yığılma sırasında kaolinit plakalarının yönlenmelerinden olabilir.

%78 ve %80 katı oranlarındaki FFC-322 reçetesine ayrı ayrı kütlece %0,07 CaCl<sub>2</sub> ilave edilip hazırlanan çamurların kuruma küçülmesi değerleri, yazım sonrası yaş numunelerde yapı olarak bütünsellik sağlamamasından dolayı sadece numunelerin taban bölgesinden ölçüm alınabilmektedir. Yapılan ölçümler sonucunda, kütlece %0,07 CaCl<sub>2</sub> ilaveli %80 ve %78 katı oranlarına sahip yazılan numunelerin kuru küçülme değerlerinin standart numuneye göre yüksek çıktığı gözlemlenmiştir. Bu durum, çamurda kalan hava nedeniyle oluşan boşluklar, şamot hammaddesinin iri tane boyutu ve şamotun kendi bünyesine su çekmesiyle oluşturduğu kuruma etkisiyle açıklanabilir. Ayrıca %80 katı oranına sahip çamurun %78 katı oranına sahip çamurdan daha yüksek katı oranına sahip olması nedeniyle kuruma küçülme değerinin düşük katı oranlı çamura göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. FFC-322 reçetesinin pişme küçülmesi değerlerinde ise, yığılma sırasında yaşanan sorunlar nedeniyle yan bölgeden veri alınamamıştır. Taban bölgesindeki pişme küçülmesi değerleri ise şeklin bütünselliğini koruyamaması ve yığılma sorunları nedeniyle standart değerlerden yüksek çıkmıştır (Çizelge 8.15).

**Çizelge 8.14.** %75 katı oranında kütlece %0,07 kalsiyum klorür ilaveli İnce Kesit reçetesinin kuruma ve pişme küçülmesi değerlerinin standart değerlerle kıyaslanması

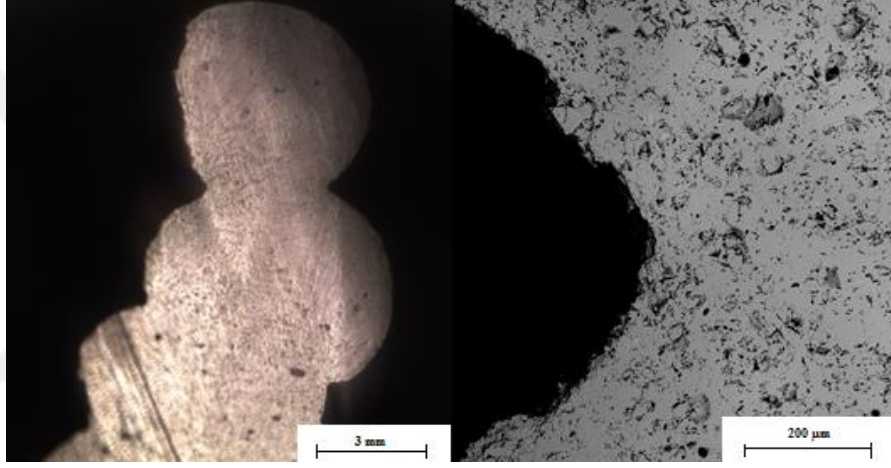
Numune	Tabanın Kuruma Küçülmesi (%)	Yan Bölgenin Kuruma Küçülmesi (Ortalama) (%)	Tabanın Pişme Küçülmesi (%)	Yan Bölgenin Pişme Küçülmesi (Ortalama)(%)
Silindirik(90°)	2,50	2,92±0,62	7,72	8,15±0,81
45° Konik	2,65	2,86±0,57	8,89	8,80±0,77
60° Konik	2,75	2,50±0,59	8,79	9,90±0,55
Standart Numune	2,50	-	8,50	8,62

**Çizelge 8.15.** %80 ve %78 katı oranındaki kütlece %0,07 kalsiyum klorür ilaveli FFC-322 reçetesinin kuruma ve pişme küçülmesi değerlerinin standart değerlerle kıyaslanması

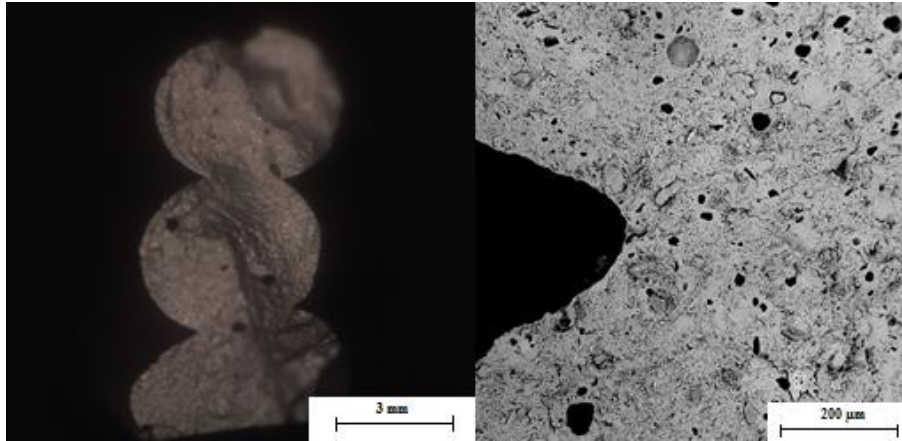
Numune	Kuruma Küçülmesi (%)	Pişme Küçülmesi (%)
%80 katı %0,07 CaCl <sub>2</sub>	3,95	4,64
%78 katı %0,07 CaCl <sub>2</sub>	7,94	8,93
Standart Numune	1,80	4,20

### 8.6.3. Mikroyapı Analizleri

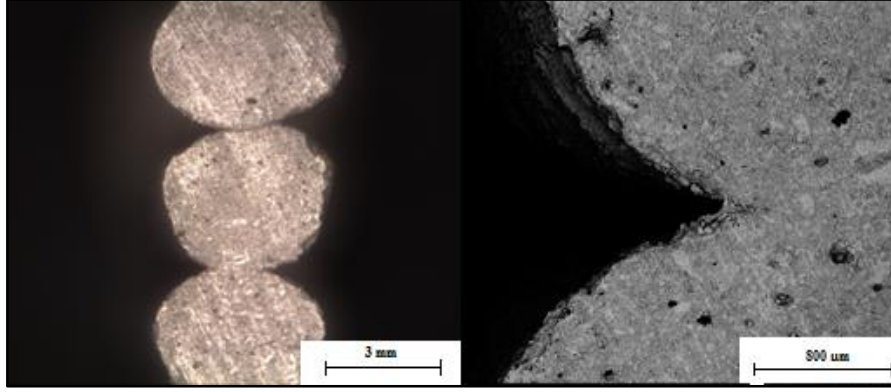
Pişirimi yapılan çamurların ışık ve taramalı elektron (SEM) mikroskoplarında yan kesitleri alınarak morfolojik analizleri yapılması sonucunda, kalsiyum klorür eklentili çamurlarda Şekil 8.44 ve 8.45’de görüleceği üzere VTİ-283 ve V9-2 reçetelerinde tabakaların arasının kaynaştığı gözlemlenmektedir. Ancak Şekil 8.46’da, FFC-322 reçetesiyle yığılan çamurun tabakaları arasında daha önce bahsedildiği gibi sadece bu reçetede kullanılan şamot tane boyutunun yüksek olması ve yüksek katı oranı nedeniyle yığılma sırasında yaşanan sıkıntılar nedeniyle tabakaların yeterli seviyede kaynaşmadığı gözlemlenmektedir.



Şekil 8.44. VTİ-283 reçetesiyle hazırlanan %0,09 CaCl<sub>2</sub> tuzu eklentili çamurun ışık ve taramalı elektron mikroskobu

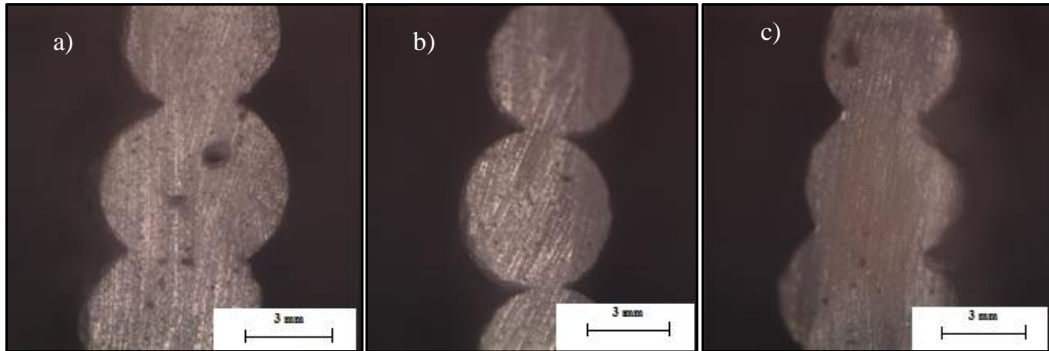


Şekil 8.45. V9-2 reçetesiyle hazırlanan %0,05 CaCl<sub>2</sub> tuzu eklentili çamurun ışık ve taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



**Şekil 8.46.** FFC-322 reçetesiyle hazırlanan %0,07  $\text{CaCl}_2$  tuzu eklentili çamurun ışık ve taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Peptapon 52 ilaveli çamurlarda ışık mikroskobunda yapılan incelemeler sonucunda, Şekil 8.47’de görüldüğü üzere VTİ-283 ve V9-2 reçetelerinin tabakaları arasındaki kaynaşmaları açıkça görülmektedir. Bu reçetelerdeki hammaddelerin tane boyutlarının FFC-322 reçetesinde kullanılan şamota göre düşük olması (30-40 mikron), ayrıca katı oranlarının da FFC-322 reçetesine göre az olması tabakalar arası kaynaşmaların istenilen görünümde olmasına sebep olmuştur. FFC-322 reçetesindeki tabakaların kaynaşma sorunu kalsiyum klorür eklentili reçetede olduğu gibi görülmektedir.



**Şekil 8.47.** a) VTİ-283 b) V9-2 c) FFC-322 reçeteleriyle hazırlanan ve %0,45 Peptapon 52 eklentili çamurların ışık mikroskobu görüntüleri

## 9. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Vitrifiye (VTİ-283), İnce Kesit (V9-2) ve Fireclay (FFC-322) reçeteleriyle yapılan çalışmalarda, standart çamurların katı oranları değiştirilip kalsiyum klorür tuzu ve Peptapon 52 eklentisi ilave edilmiştir. Flokülasyon ve jelleşme yöntemleriyle Pseudoplastik akma davranışı gösteren standart sağlık gereçleri çamurlarının akma davranışları, eklenti ilaveleri ve katı oranı değişiklikleriyle Bingham plastik akma davranışına çevrilerek çamurlara akma noktası kazandırılabilmiştir.

Vitrifiye (VTİ-283) ve İnce Kesit (V9-2) reçeteleri düzgün ve tahmin edilebilir reolojik özellikler gösterirken, Fireclay (FFC-322) reçetesi ise kararlı bir reolojik davranış göstermemiştir. Fireclay reçetelerinin mevcut tane boyutu ile 3B yazımda kullanımı sıkıntılı görülmektedir. Gerek reolojik özelliği gerekse içerisinde yüksek alümina içeriği ve bu kapsamda yüksek mukavemetinden dolayı ince kesit reçetesi ile yapılan denemelerde yazılan tasarımların bütünsellikleri korunarak daha olumlu sonuçlar alınmıştır.

3 boyutlu yazıcının nozül boyutu küçüldükçe (0,8 mm), 3B yazım için viskozitesi daha düşük (katı oranı %75 ve kütlece %0,07 CaCl<sub>2</sub> eklentisi) çamurlar gerektiği ve büyük nozül boyutlarında (6 mm), viskozitesi daha yüksek, katı oranı %77-81 aralığında ve kütlece %0,04-0,07 CaCl<sub>2</sub> eklentisi ilave edilerek hazırlanan çamurlarla yazma işleminin yapılabildiği gözlemlenmiştir.

Nozül çapı arttıkça, çamurların 3B yazıcı ile tasarımların bütünselliğinin korunarak yazılabilmesi için viskozite, akma noktası gibi değerlerinin yükselmesi gerektiği gözlemlenmiştir. Ayrıca uygulanan basınç değerinin de yazım sırasındaki yığılma davranışına göre artması gerekmektedir.

Çamurlara homojen bir şekilde akma noktası kazandırılması açısından, Peptapon 52 eklentisinin jelleştirici özelliği, kalsiyum klorür (CaCl<sub>2</sub>) tuzunun flokülasyon (topaklanma) özelliğine göre çamur yapısına daha homojen bir şekilde etki ettiği görülmüştür. Flokülasyon işlemi bölgesel etki gösterdiği için (tuz-su çözeltisinin uygulandığı çamur bölgesi), gelecek çalışmalarda tuz-su çözeltisinin çamurlara eklendikten sonra uzun süreli ve bu bölgesel etkiyi kırarak şekilde ilave edilmesi önerilmektedir. Ayrıca Peptapon 52 ilavesinin, çamur yapısına daha homojen bir şekilde etki ettiği görülmesine rağmen, çamurların yığılma davranışı, tabakaların birbirini desteklemesi ve numunelerin fiziksel özellikleri açısından kalsiyum klorür tuzu eklenmiş çamur çalışmalarından daha olumlu sonuçlar alındığı görülmüştür.

Fireclay reçetesindeki şamot hammaddesinin tane boyutunun çok iri (143 mikrona kadar) olmasından ve hammaddenin su çekme özelliğinden dolayı, bu reçeteye hazırlanan çamurun yazımı sırasında kopmalar ve kurumalar gözlemlenmiştir. Şamotun su çekme özelliği, 3B yazım sırasında nozül içinde kuruma ve kopmalara neden olmuştur. Reçetelerin düşük şamot boyutu içerecek şekilde modifikasyonu iyileşme sağlayabilir.

3B yazıma uygun çamurların su emme değerleri, alçı kalıptan çıkan standart reçeteye hazırlanmış çamurlara göre daha yüksek çıkmıştır. Aynı zamanda düşük su emme değeri, pişmiş yoğunluk değerlerinin de standart değerlere göre düşük çıkmasına sebep olmuştur.

Hazırlanan çamurların kuruma küçülmesi değerlerinin, standart çamura göre düşük katı oranına sahip olması nedeniyle yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Ancak oda koşullarında çamurlara yavaş kurutma uygulanması nedeniyle, çamurlar su kaybederek standart katı oranı değerlerine yaklaşmıştır. Bu durum da çamurların pişme küçülmesi değerlerinin, standart değerlere yakın olmasına sebep olmuştur. Yüksek torklu karıştırıcılar (4000 rpm ve üzeri) kullanılarak yüksek katı oranlarına çıkılabilmesi, çamurların su emme, pişmiş yoğunluk ve küçülme değerlerinin standart değerlere yakın olmasını sağlayabilir.

## KAYNAKÇA

- [1] Parmelee, C.W. and Harman, C.G. (1973). *Ceramic Glazes*. Cahners Books.
- [2] Villegas-Palacio, S., & Dinger, D. R. (1996). PSD effects on firing properties of porcelains, *I American Ceramic Society Bulletin*, 75(7), 71-76.
- [3] Worrall, W.E. (1982). *Ceramic raw materials*. Pergamon Press.
- [4] Vari, A. (2004). Raw Materials Preparation and Forming of Ceramic Tiles. *Sala, Modena*.
- [5] Imola, S. (2002). Applied ceramic technology. *Tipografia Moderna di Ravenna for Editrice La Mandragora of Imola, Imola, Italy*
- [6] Uhlmann, D. R., Bowen, H. K., & Kingery, W. D. (1976). Introduction to Ceramics.
- [7] Fortuna, D. (2000), Ceramic Technology Sanitaryware, Gruppo Editoriale Feanza Editrice S.P.A, Feanza, İtalya, 55-64.
- [8] Carty, W. M., & Senapati, U. (1998). *Porcelain and raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior*. Journal of the American Ceramic Society, 81(1), 3-20.
- [9] Singer, F. (2013). *Industrial ceramics*. Springer.
- [10] Jackson, P. R. (2004). Novel casting techniques for whitewares. *Whitewares and Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 25, Issue 2*, 43-48.
- [11] İPEKÇİ, C. A., & AKÖZ, F. (2010). Ceramic and Mould Gypsum Properties Used for Forming Ceramics. *Sigma*, 28, 249-258.
- [12] Borodai, F. Y., Lipovtsev, Y. V., Rusin, M. Y., & Khamitsaev, A. S. (2006). Aqueous slip casting of complex-shaped ceramic components. *Refractories and Industrial Ceramics*, 47(3), 192-197..
- [13] Reed, J. S. (1995). Principles of Ceramics Processing, John Wiley& Sons. Inc., New York, 152.
- [14] Slevin, R. (2002). CHARACTERISING CERAMICS DURING THE DRYING PROCESS. *Ceramic Industry*, 152, 56-62..
- [15] Rahaman, M. N. (2003). *Ceramic processing and sintering*. CRC press.

- [16] Smith, W. F. (1986). Principles of Materials Science and Engineering.
- [17] Frenkel, J. (1945). Viscous Flow of Crystalline Bodies Under the Action of Surface Tension. *J. Phys (USS R)*, 9(5), 385.
- [18] MUTSUDDY, B. C. (1983). Influence of powder characteristics on the rheology of ceramic injection moulding mixtures. In *Proc. Br. Ceram. Soc.* (No. 33, p. 117).
- [19] Goodwin, J. W. (1990). Rheology of ceramic materials. *American Ceramic Society Bulletin*, 69(10), 1694-1698.
- [20] Edirisinghe, M. J., & Evans, J. R. G. (1987). Rheology of Ceramic Injection-Molding Formulations. *BRIT CERAM TRANS J*, 86(1), 18-22.
- [21] Revelo, C. F., & Colorado, H. A. (2017). 3D printing of kaolinite clay ceramics using the Direct Ink Writing (DIW) technique. *Ceramics International*.
- [22] Zocca, A., Colombo, P., Gomes, C. M., & Günster, J. (2015). Additive manufacturing of ceramics: issues, potentialities, and opportunities. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(7), 1983-2001.
- [23] Gahler, A., Heinrich, J. G., & Guenster, J. (2006). Direct Laser Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> Dental Ceramic Components by Layer-Wise Slurry Deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(10), 3076-3080.
- [24] Bellini, A. (2002). *Fused deposition of ceramics: a comprehensive experimental, analytical and computational study of material behavior, fabrication process and equipment design*.
- [25] Costakis Jr, W. J., Rueschhoff, L. M., Diaz-Cano, A. I., Youngblood, J. P., & Trice, R. W. (2016). Additive manufacturing of boron carbide via continuous filament direct ink writing of aqueous ceramic suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(14), 3249-3256.
- [26] Fu, Z., Freihart, M., Wahl, L., Fey, T., Greil, P., & Travitzky, N. (2017). Micro-and macroscopic design of alumina ceramics by robocasting. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(9), 3115-3124.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Ertuğ İhsan TANIŞAN  
Yabancı Dil : İngilizce  
Doğum Yeri ve Yılı : ESKİŞEHİR/1990  
E-Posta : eitanisan@anadolu.edu.tr

### Eğitim ve Mesleki Geçmiş :

- 2015, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği.
- 2009, Kılıçoğlu Anadolu Lisesi, ESKİŞEHİR.