

SAĞLIK GEREÇLERİ BÜNYESİNİN PIŞME
SICAKLIĞINA TALK VE SPODÜMEN
KATKILARININ ETKİSİ

Ertan EFEOĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz - 2009

**SAĞLIK GEREÇLERİ BÜNYESİNİN PIŞME SICAKLIĞINA
TALK VE SPODÜMEN KATKILARININ ETKİSİ**

Ertan EFEOĞLU

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Doç. Dr. Remzi GÖREN

Temmuz - 2009

KABUL ve ONAY SAYFASI

Ertan EFEOĞLU'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Sağlık Gereçleri Bünyesinin Pişme Sıcaklığına Talk ve Spodümen Katkılarının Etkisi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...../...../2009

Üye : Prof. Dr. İskender IŞIK

Üye : Doç. Dr. Remzi GÖREN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Gürsel YANIK

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun/...../2009 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

SAĞLIK GEREÇLERİ BÜNYESİNİN PİŞME SICAKLIĞINA TALK VE SPODÜMEN KATKILARIN ETKİSİ

Ertan EFEOĞLU

Seramik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2009

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Remzi GÖREN

ÖZET

Bu çalışmada sağlık gereçleri bünyesinin fiziksel ve teknik özelliklerini bozmadan talk ve spodümen ilavesi yapılarak, pişirim sıcaklığının düşürülmesi hedeflenmiştir. Standart sağlık gereçleri massesine % 1, % 3, % 5, % 7 ve % 9 oranında talk ve spodümen ayrı deney reçeteleri oluşturularak ilave edilmiş masse süspansiyonları hazırlanmıştır. Talk ve spodümen ilaveli masse süspansiyonları alçı kalıp yöntemi ile şekillendirilmiş ve etüvde kurutulmuştur.

Hazırlanan deney numuneleri laboratuvar tipi seramik fırında 1100 °C, 1150 °C ve 1200°C’de pişirilmiştir. Pişirilen deney numunelerinde küçülme, su emme, deformasyon, mukavemet değerleri ölçülmüş standart (katkısız) numune ile karşılaştırılmıştır. Pişirilen deney numunelerinde meydana gelen fazların saptanması için XRD analizleri ve mikroyapı analizleri için SEM incelemeleri yapılmıştır. Ayrıca enerji tüketimine yönelik analizler yapılmıştır.

Talk ve Spodümen ilavesi ile su emme oranlarında azalma görülürken deformasyon ve mukavemet değerlerinde artış gözlenmiştir. Sonuç olarak talk ve spodümen katkısının 1150°C’da istenilen özellikleri sağladığı ve 1200 °C’da pişirilmiş işletme massesi numunelerine eşdeğer teknik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. İşletme koşullarında da buna benzer sonuçların elde edilmesi durumunda %10’ a yakın enerji tasarrufu sağlanabileceği tahmin edilmektedir.

Anahtar Kelimeler : Pişirim Sıcaklığı, Sağlık Gereçleri, Spodümen, Talk.

EFFECTS OF TALC AND SPODUMENE ADDITIONS ON FIRING TEMPERATURE OF SANITARYWARE STRUCTURES

Ertan EFEOĞLU

Ceramic Engineering, M.S.Thesis, 2009

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Remzi GÖREN

SUMMARY

This study aims decreasing in firing temperature of the sanitaryware manufacturing without causing a negativness in their physical and technical properties. Talc and spodumene were added with (wt. %), % 3, % 5, % 7 and 9 ratios to the standard sanitaryware masse recipe as extra. The suspensions added talc and spodumene were shaped by slip casting and then dried in oven. The shaped samples were sintered at 1100 °C, 1150 °C and 1200 °C. The effects of the additives were investigated by applying several tests, such as shrinkage percents, water absorption percents, deformation and bending strengths. The results were compared with the standard sanitaryware material.

Keywords: Firing, Sanitaryware, Spodumene, Talc.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılması sırasında göstermiş olduğu ilgi, hoşgörü ve yönlendirici yardımlarından dolayı tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Remzi GÖREN'e, çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Ege Vitrifiye A.Ş. yönetici ve çalışanlarına, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ SEKTÖRÜ	3
2.1. Dünya Üretimi ve Tüketimi	3
2.1.1. Dünya Üretimi	3
2.1.2. Dünya Tüketimi (İthalatı ve İhracatı).....	3
2.2. Ülkemizin Üretimi ve Ticareti (İthalatı ve İhracatı).....	5
2.2.1. Ülkemizdeki Üretim.....	5
2.2.2. Ülkemiz Ticareti (İthalatı ve İhracatı).....	6
3. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRETİMİ.....	7
3.1. Üretim Akışı	7
3.2. Üretim Süreci.....	8
3.2.1. Tasarım ve Kalıp Hazırlama	8
3.2.2. Hammadde, Çamur ve Sır Hazırlama	8
3.2.2.1. Çamur Hazırlama	8
3.2.2.2. Sır Hazırlama.....	9
3.2.3. Şekillendirme	9
3.2.4. Kurutma	9
3.2.5. Rötüş	10
3.2.6. Sırlama	10
3.2.7. Pişirme	10
4. SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER	12
4.1. Killer	12
4.2. Kuvars.....	14
4.3. Feldsapat	16

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devamı)

	<u>Sayfa</u>
5. TALK	18
5.1. Talkın Tanımı ve Sınıflandırılması.....	18
5.2. Talkın Fiziksel Özellikleri	18
5.3. Tüketim Alanları ve Özellikleri	19
5.4. Ülkemizde Talk Tüketim Alanları.....	19
5.5. Türkiye’de Durum	22
5.6. Üretim.....	23
6. SPODÜMEN.....	24
6.1. Spodümenin Tanımı	24
6.2. Spodümenin Fiziksel Özellikleri	25
6.3. Sağlık Gereçleri Bünye Formülasyonunda Spodümen Kullanımı.....	26
7. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİNDE PİŞİRİM SÜRECİ	27
7.1. Kimyasal ve Fiziksel Dönüşümler.....	27
7.2. Hızlı Pişirim.....	32
7.2.1. Hızlı Pişirim Bünyeleri	32
8. MALZEME VE YÖNTEM.....	34
8.1. Kullanılan Hammaddelerin Kimyasal Analizleri	35
8.2. Deneme Reçeteleri	35
8.3. Numunelerin Hazırlanması	36
8.3.1. Döküm Çamurunun Hazırlanması	36
8.3.2. Şekillendirme ve Kurutma	36
8.3.3. Kurutma	36
8.3.4. Pişirme	36
8.4. Deneylerin Yapılışı	36
8.4.1. Litre Ağırlığı (yoğunluk) Testi	36
8.4.2. Viskozite Ölçümü	37
8.4.3. Tiksotropi Ölçümü	37
8.4.4. Baroid Ölçümü	37
8.4.5. Küçülme Ölçümü	37
8.4.6. Mukavemet Ölçümü	37
8.4.7. Su Emme Ölçümü	38
8.4.8. Deformasyon Ölçümü	38

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devamı)

	<u>Sayfa</u>
8.4.9. Yoğunluk Ölçümü.....	39
8.4.10. Faz Analizi.....	39
8.4.11. SEM Analizi.....	39
9. DENEYSEL SONUÇLAR.....	40
9.1. Viskozite ve Tikotropi Ölçüm Sonuçları.....	40
9.2. Baroid Deneş Sonuçları.....	42
9.3. Kuru ve Pişme Küçülmesi Deneş Sonuçları.....	42
9.4. Kuru ve Pişmiş Mukavemet Deneş Sonuçları.....	45
9.5. Su Emme Deneş Sonuçları.....	48
9.6. Deformasyon Deneş Sonuçları.....	50
9.7. Enerji Tüketimi Deneş Sonuçları.....	52
9.8. Yoğunluk Sonuçları.....	53
9.9. Faz Analizi Sonuçları.....	53
9.9.1. Talk İlaveli Sinterlenmiş Ürün Faz Analizi.....	54
9.9.1.1. 1150° ve 1200 °C’de Pişirilmiş Talk Katkısız Numunelerin XRD Paternleri.....	54
9.9.1.2. 1150° ve 1200 °C’de Pişirilmiş % 3 Talk Katkılı (T2) Numunelerin XRD Paternleri.....	55
9.9.1.3. 1150° ve 1200 °C’de Pişirilmiş % 5 Talk Katkılı (T3) Numunelerin XRD Paternleri.....	56
9.9.2. Spodümen İlaveli Sinterlenmiş Ürün Faz Analizi.....	57
9.9.2.1. 1150° ve 1200 °C’de Pişirilmiş Spodümen Katkısız Numunelerin XRD Paternleri.....	58
9.9.2.2. 1150° ve 1200 °C’de Pişirilmiş % 3 Spodümen Katkılı (S2) Numunelerin XRD Paternleri.....	58
9.9.2.3. 1150° ve 1200 °C’de Pişirilmiş % 5 Spodümen Katkılı (S3) Numunelerin XRD Paternleri.....	59
9.10. SEM Analiz Sonuçları.....	60
9.11. Sağlık Gereçlerinin Kil-Kuvars-Feldispat Üçgenindeki Konumu.....	62
10. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	64
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Seramik sağlık gereçleri üretim akış diyagramı.....	7
4.1. Saf silikanın (yeniden yapılanma içeren) faz dönüşümleri	15
4.2. Saf silikanın yarı kararlı faz (yer değişimli) dönüşümleri	16
4.3. Geleneksel oksitlerden alınan kil ürünleri.....	17
8.1. Deformasyon çubugunun pişirim öncesi (a), pişirim sonrası (b) ve her iki durumun karşılaştırılması (c).....	39
9.1. Standart ve %1,%3,%5,%7 ve %9 oranındaki talk ilaveli deney numunelerinin reolojik özelliklerinin grafiksel gösterimi	41
9.2. Standart ve %1, %3, %5, %7 ve %9 oranındaki spodümen ilaveli deney numunelerinin reolojik özelliklerinin grafiksel gösterimi.....	41
9.3. Baroid deney sonuçlarının grafiksel gösterimi.....	42
9.4. Numunelerin %Kuru küçülme grafiği.....	44
9.5. Talk katkılı numunelerin % Pişme küçülmesi grafiği	44
9.6. Spodümen katkılı numunelerin % Pişme küçülmesi grafiği	45
9.7. Numunelerin %Kuru Mukavemet grafiği kg/cm ²	46
9.8. Talk Katkılı numunelerin pişmiş mukavemet grafiği kg/cm ²	47
9.9. Spodümen katkılı numunelerin pişmiş mukavemet grafiği kg/cm ²	47
9.10. 1100, 1150 ve 1200 °C’de pişen talk katkılı numunelerin % su emme grafiği	49
9.11. 1100, 1150 ve 1200 °C’de pişen spodümen katkılı numunelerin %su emme grafiği.....	49
9.12. Talk katkılı deney numunelerinin deformasyon değerleri grafiği (mm)	51
9.13. Spodümen katkılı deney numunelerinin deformasyon değerleri grafiği (mm)	51
9.14. 1100, 1150 ve 1200 °C’deki enerji tüketimi grafiği (kw/h)	52
9.15. 1150° ve 1200 °C’de pişirilmiş talk katkısız numunelerin xrd paternleri	55
9.16. 1150° ve 1200 °C’de pişirilmiş % 3 talk katkılı (T2) numunelerin xrd paternleri	56
9.17. 1150° ve 1200 °C’de pişirilmiş % 5 talk katkılı (T3) numunelerin xrd paternleri	57
9.18. 1150° ve 1200 °C’de pişirilmiş spodümen katkısız numunelerin xrd paternleri	58
9.19. 1150° ve 1200 °C’de pişirilmiş % 3 spodümen katkılı (S2) numunelerin xrd paternleri	59
9.20. 1150° ve 1200 °C’de pişirilmiş % 5 spodümen katkılı (S3) numunelerin xrd paternleri	60
9.21. %5 talk katkılı örneklerin SEM görüntüleri.....	61
9.22. %5 spodümen katkılı örneklerin SEM görüntüleri.....	62
9.23. Sağlık Gereçlerinin Kil – Kuvars – Feldispat Üçgenindeki Konumu	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. 2006 yılı Avrupa seramik sağlık gereçleri sektörü üretim-tüketim- ihracat- ithalat miktarları (adet)	4
2.2. Dünya seramik sağlık gereçleri ithalatı (milyon \$)	4
2.3. Dünya seramik sağlık gereçleri ihracatı (milyon \$)	5
2.4. Türkiye seramik sağlık gereçleri sektörü üretim miktarları (2006).....	6
2.5. Seramik sağlık gereçleri sektörü ithalat ve ihracatımız.....	6
5.1. Saf talk ve talk içerisinde bulunabilecek bazı minerallerin kimyasal kompozisyonu	18
5.2. Sanayide kullanılan (genel amaçlı) talk için standartlar, TS.5456	20
5.3. Seramik sanayinde kullanılan talk standartları, TS. 10043	21
5.4. Türkiye’de bilinen talk yatakları ve rezerv durumu (ton)	22
8.1. Deneylerde kullanılan katkı oranları (% ağırlıkça)	34
8.2. Deney numunelerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri (% ağırlık)	35
8.3. Talk ve spodümenin kimyasal analizleri (% ağırlık).....	35
8.4. Talk ve spodümen ilaveli deneme reçeteleri (%ağırlık).....	35
9.1. Standart ve %1, %3, %5, %7 ve %9 oranındaki talk ve spodümen ilaveli deney numunelerinin reolojik özellikleri	40
9.2. Baroid deney sonuçları kalınlık (mm).....	42
9.3. Katkılı ve std. deney numunelerinin % kuru ve % pişme küçülmeleri	43
9.4. Deney numunelerinin % kuru ve % pişme mukavemeti kg/cm ²	46
9.5. Spodümen ilaveli deney numunelerinin % su emme	48
9.6. Deney numunelerinin deformasyon değerleri	50
9.7. 1100, 1150 ve 1200 °C’deki enerji tüketimi (kw/h)	52
9.8. 1150° ve 1200 °C’de pişirilmiş talk ve spodümen katkılı numunelerin katı yoğunlukları	53
9.9. 1150° ve 1200 °C’de pişirilmiş talk ve spodümen katkılı numunelerin XRD analizi sonucu görülen fazlar	54
9.10. Deneme reçetelerinin pişmiş ürünlerinde ağırlıkça % oksit bileşimler	63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
α	Alfa
β	Beta
%	Yüzde
μm	mikrometre
mm	milimetre
cm^2	santimetre kare
g	gram
kg	kilogram
kw/h	kilowatt saat
ml	mililitre
l	litre
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad derece

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
XRD	X-Işını Difraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
A.Z.	Ateş Zaiyatı
M.T.A.	Maden Tetkik Arama Enstitüsü
O.A.İ.B.	Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri
SERHAM	Seramik, Cam ve Çimento Hammaddeleri Üreticileri Derneği

1. GİRİŞ

Seramik sektöründe, kaplama malzemelerinden sonra en önemli ürün grubu seramik sağlık gereçleridir [1]. Ülkemizde seramik sağlık gereçleri 1960 yılında Eczacıbaşı Seramik Tesislerinde 3000 ton/yıl kapasiteyle üretime başlamıştır. İthal ikamesi politikası ile ithali yasaklanan malzemenin, artan ülke ihtiyacına paralel olarak kapasitesi genişletilmiş, birçok yeni tesis kurulmuş ve bugünkü duruma ulaşmıştır [2].

Bugün seramik sağlık gereçlerinde, Batı Avrupa üretimi 38 milyon adedi aşmış durumdadır. Türkiye'nin üretim miktarı da göz önünde bulundurulduğunda, toplam üretim 53 milyon adet seviyesine ulaşmıştır. 2005 yılında 51,6 milyon adet olan Avrupa seramik sağlık gereçleri üretimi 2006 yılında % 2,6 oranında artış kaydederek 53 milyon adet olmuştur. Türkiye, 2006 yılında 14,6 milyon adet üretim rakamı ve toplam üretimden aldığı % 27,57'lik pay ile Avrupa'nın birinci üreticisi konumundadır [1].

Ancak son küresel mali ve ekonomik krizin tüm dünyayı kasıp kavurması, Türkiye'deki birçok sektörü olumsuz etkilediği gibi seramik sağlık gereçleri sektörünü de olumsuz etkilemiştir.

Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri (OAİB) kayıtlarına göre 2008 yılında seramik sağlık gereçleri ihracat kaydı miktar ve değer bazında %15'er oranda azalarak 97 bin ton ve 165 milyon \$ seviyesinde gerçekleşmiştir. Türkiye geneli seramik sağlık gereçleri ihracat kaydı ise %12 azalarak 180 milyon \$ olmuştur. OAİB kayıtlarına göre, 2007 yılında 7,7 milyon adet sağlık gereci ihracat kaydı yapılmıştır. 2008 Aralık ayında seramik sağlık gereçleri sektörü ihracatında %29'luk düşüş yaşanmıştır. İhracatta yaşanan düşüş, küresel mali ve ekonomik kriz sonrası ihraç pazarlarımızdaki durgunluğun bir sonucu olmuştur. Söz konusu durumun 2009 yılının ilk aylarında hatta tüm yıl süresince devam edeceği beklenmektedir [4].

Seramik Sağlık Gereçleri Sektöründe, üretim maliyetleri içinde, enerji maliyetlerinin büyük bir payı olması, bu konuyu çok yakından takip edilmesini gerektirmektedir. Özellikle, ihracatta rekabet gücümüzün olması, enerji girdisinin fiyatına büyük ölçüde bağlıdır [5].

Birim üretim girdileri son yıllarda otomasyondaki artış ve pişirim sürelerinin kısalmasıyla enerji giderlerinde göreceli azalmaya neden olmuşsa da seramik sağlık gereçleri üretim maliyetinde enerji girdisinin önemli bir payı bulunmaktadır [3].

Seramik sektörü, süreç içindeki yoğun kurutma ve pişirme işlemlerinden dolayı, oldukça fazla enerji tüketen bir sektördür. Bir başka deyişle, seramik üreticilerinin maliyetleri içinde enerjinin payı diğer sektörlerle oranla oldukça yüksektir. Sektör fabrikaları arasında yapılan bir değerlendirmede yakıt tüketimimizin % 55'inin pişirme fırınlarında gerçekleştiği ifade edilmiştir [6].

Ülkemizde güncelliğini sürekli koruyan en önemli sorunlardan birisi enerji tasarrufudur. Endüstri kaynakları yönünden zengin sayılabilen ülkemiz için petrol ve doğalgaz gibi enerji kaynakları için aynı şeyi söylemek mümkün değildir. Bu açıdan seramik sağlık gereçleri üretiminde özellikle yakıttan tasarruf sağlamak büyük önem kazanmaktadır [7].

Pek çok sağlık gereçleri üreticisi verimlilik artışı ve kalitenin geliştirilmesini hedeflemektedirler. Bununla birlikte geleneksel feldispatik ergiticiler bu hedef doğrultusunda sınırlı bir başarıya sahiptirler. Spodümen, feldispat veya nefelin siyenite göre daha etkili bir ergitici olmasından dolayı uygun koşullar altında üretim verimliliğini arttırmaktadır [8].

Bu çalışmada sağlık gereçleri bünyesinin fiziksel ve teknik özelliklerini bozmadan spodümen ve talk ilavesi ile pişirim sıcaklığının düşürülmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, sağlık gereci üretiminde kullanılan “*standart sağlık gereci massesine*” ağırlıkça % 1, % 3, % 5, % 7 ve % 9 oranında spodümen ve talk ilaveleri yapılarak deneysel çalışmalar için masse karışımları (*deneme reçeteleri*) hazırlanmıştır. Sağlık gereci üretimi amacıyla hazırlanan deneme reçeteleri alçı kalıp yöntemi ile şekillendirilmiş ve etüvde kurutulmuştur. Deneme reçetelerinden hazırlanan *deney numuneleri* laboratuvar tipi seramik fırında 1100 °C, 1150 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda pişirilmiştir. Pişirilen deney numunelerinde *küçülme, su emme, deformasyon, mukavemet değerleri ölçülmüş standart (katkısız) numune ile karşılaştırılmıştır*. Pişirilen deney numunelerinde meydana gelen fazların saptanması için *XRD analizleri* ve mikroyapı analizleri için *SEM incelemeleri* yapılmıştır. Ayrıca enerji tüketimine yönelik analizler yapılmıştır.

Çalışmanın son bölümünde, elde edilen deneysel bulgu ve sonuçlar tartışılmıştır.

2. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ SEKTÖRÜ

2.1. Dünya Üretimi ve Tüketimi

2.1.1. Dünya Üretimi

Seramik sektörünün, kaplama malzemelerinden sonra en önemli ürün grubu olan seramik sağlık gereçlerinde, 2006 yılı Batı Avrupa üretimi 38 milyon adedi aşmış durumdadır. Türkiye'nin üretim miktarı da göz önünde bulundurulduğunda, toplam üretim 53 milyon adet seviyesine ulaşmıştır. 2005 yılında 51,6 milyon adet olan Avrupa seramik sağlık gereçleri üretimi 2006 yılında % 2,6 oranında artış kaydederek 53 milyon adet olmuştur.

2006 yılı Avrupa seramik sağlık gereçleri sektörünün “üretim - tüketim - ithalat – ihracat” miktarları milyon adet olarak Çizelge 2.1’de verilmiştir. Çizelge verilerine göre, sağlık gereci üretiminde Türkiye, tüketimde ise Fransa ve İtalya ilk sıradadır. Türkiye, 2006 yılında 14,6 milyon adet üretim (toplam üretim içinde yaklaşık % 27,6) ile Avrupa'nın birinci üreticisi konumundadır. Aynı yıl için, Avrupa seramik sağlık gereçleri tüketiminde, Fransa 8,7 milyon adet ile birinci sırada yer almaktadır. Fransa'yı 8,2 milyon adet tüketim ile İtalya ve 7,4 milyon adet tüketim ile İngiltere takip etmektedir. 2006 yılında Avrupa seramik sağlık gereçleri tüketimi bir önceki yıla göre % 0,92 artış kaydederek toplam 50,4 milyon adet olarak gerçekleşmiştir [9].

2.1.2. Dünya Tüketimi (İthalatı ve İhracatı)

2006 yılında dünya seramik sağlık gereçleri ithalatı ise % 11,4 oranında artarak 3,9 milyar \$ olmuştur. ABD, 2006 yılı dünya seramik sağlık gereçleri ithalatından aldığı % 24,8 pay ile birinci konumdadır. İkinci sırada 319 milyon \$ ithalat ile İngiltere, 3. sırada ise 305 milyon \$ ithalat ile İspanya yer almıştır [9]. Dünya seramik sağlık gereçleri ithalatı 2005 ve 2006 yılı verileri Çizelge 2,2’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. 2006 yılı Avrupa seramik sağlık gereçleri sektörü “üretim-tüketim-ithalat-ihracat” miktarları (adet) [9, 10].

ÜLKELER	ÜRETİM	TÜKETİM	İHRACAT	İTHALAT
Türkiye	14.600.000	3.913.000	8.959.571	130.615
İtalya	9.123.316	8.209.011	2.964.336	2.323.730
Portekiz	8.040.316	1.734.858	6.694.142	388.684
İspanya	6.232.750	6.775.430	3.596.551	4.139.231
Avusturya-İsviçre Benelüks-İskandinavya	4.201.852	5.249.817	1.600.312	2.302.105
Fransa	3.816.082	8.713.687	2.203.687	3.509.575
Almanya	3.585.000	6.480.045	3.361.600	3.063.486
İngiltere	2.600.000	7.400.000	1.150.000	1.520.000
Yunanistan	750.000	1.950.000	150.000	1.250.000
2006 TOPLAM	52.949.316	50.425.848	30.680.199	18.627.426
2005 TOPLAM	51.585.909	49.965.171	28.936.860	17.819.913
2006/2005 Değişim Oranı	% 2,64	% 0,92	% 6,02	% 4,53

Çizelge 2.2. Dünya seramik sağlık gereçleri ithalatı (milyon \$) [11]

ÜLKELER	2005	2006	(%) Değişim 2006/2005
ABD	874	962	10,1
İngiltere	288	319	10,8
İspanya	257	305	18,7
Almanya	210	235	11,9
Fransa	202	218	7,9
Kanada	132	148	12,1
İtalya	90	107	18,9
Rusya Fed.	66	92	39,4
Belçika	76	86	13,2
Danimarka	65	76	16,9
Diğerleri	1.216	1.324	8,9
TOPLAM	3.476	3.872	11,4

2006 yılında dünya seramik sağlık gereçleri ihracatı ise bir önceki yıla oranla % 15 artış kaydederek 3,9 milyar \$ seviyesinde gerçekleşmiştir. Çin, 2006 yılında bir önceki yıla göre % 34 artışla ve toplam ihracattan aldığı % 16'lık payla sektörde lider konumunu sürdürmektedir. Çin'i sırasıyla Meksika, İtalya ve Almanya izlemektedir. 2005 yılında 179 milyon \$ olan Türkiye'nin seramik sağlık gereçleri ihracatı 2006 yılına gelindiğinde, % 6'lık bir artışla 190 milyon \$ olarak gerçekleşmiştir [9]. Dünya seramik sağlık gereçleri ihracatı 2005 ve 2006 yılı verileri Çizelge 2,3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Dünya seramik sağlık gereçleri ihracatı (milyon \$) [12]

ÜLKELER	2005	2006	(%) Değişim 2006/2005
Çin	474	635	34,0
Meksika	334	374	12,0
İtalya	287	337	17,4
Almanya	256	303	18,4
Türkiye	179	190	6,1
Portekiz	141	173	22,7
Fransa	147	168	14,3
Filipinler	24	167	595,8
İspanya	141	144	2,1
Polonya	93	125	34,4
ABD	109	122	11,9
Tayland	110	122	10,9
Diğerleri	1.114	1.130	1,4
TOPLAM	3.409	3.907	14,6

2.2. Ülkemizin Üretimi ve Ticareti (İthalatı ve İhracatı)

2.2.1. Ülkemizdeki Üretim

Seramik sektörü Türkiye'nin en eski ve en hızlı ilerleyen sektörlerinden biridir. Sektör her yıl ürünlerini geliştirmekte ve çeşitliliğini artırmaktadır. Seramikten üretilen ürünler, genellikle sofraya ve süs eşyası, yer ve duvar kaplama malzemeleri ile sağlık gereçleridir. Seramik sektörü içinde en fazla gelişen seramik kaplama malzemeleri ve sağlık gereçleri

sanayisidir. 2006 yılı Türkiye seramik sağlık gereçleri sektörü üretim miktarları Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Türkiye seramik sağlık gereçleri sektörü üretim miktarları (2006) [13]

Üretici Firma	Kapasite (Adet)
Eczacıbaşı	6.200.000
Kalevit Roca	1.600.000
Ece Banyo	1.500.000
Ege	1.400.000
Serel	1.300.000
Çanakçılar	1.200.000
Doğvit	854.000
Esvit	840.000
İdeser	800.000
Toprak	730.000
TOPLAM	164.254.000

2.2.2. Ülkemiz Ticareti (İthalatı ve İhracatı)

Seramik kaplama malzemeleri sektöründen sonra en fazla ihracatı gerçekleştirilen ürün grubu seramik sağlık gereçleri olmuştur. Seramik sağlık gereçleri ihracatı 2007 yılında bir önceki yıla göre % 5 oranında artarak 199 milyon \$ seviyesinde gerçekleşmiştir. Söz konusu ürün grubunda en fazla ihracat yapılan başlıca ülkeler İngiltere, Almanya, ABD, Fransa ve İspanya'dır [9]. 2005, 2006 ve 2007 yılına ait seramik sağlık gereçleri sektörü ithalat ve ihracatını Çizelge 2.5'te verilmiştir.

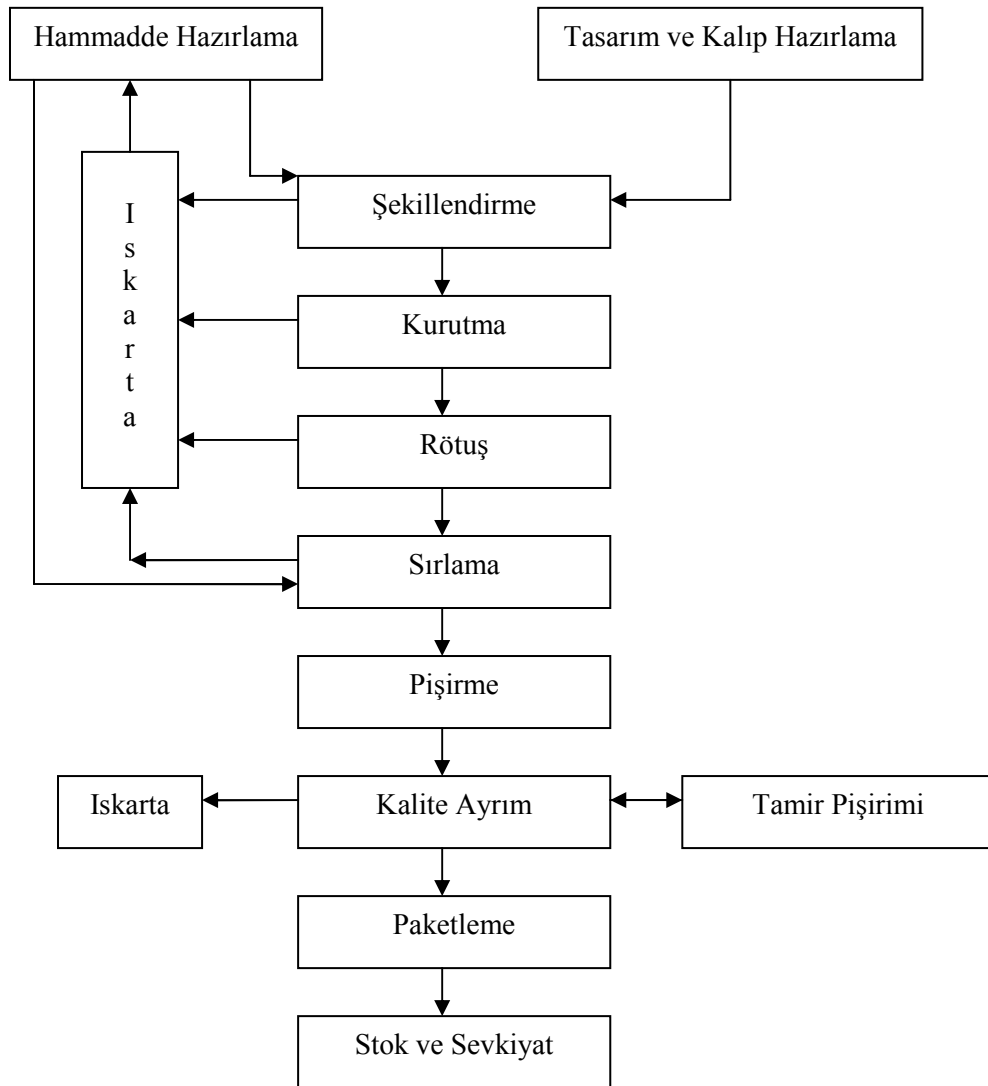
Çizelge 2.5. Seramik sağlık gereçleri sektörü ithalat ve ihracatımız [14]

	2005		2006		2007	
	Miktar (kg)	Birim Fiyat (\$/kg)	Miktar (kg)	Birim Fiyat (\$/kg)	Miktar (kg)	Birim Fiyat (\$/kg)
İthalat	655.911	5,7	1.999.131	3,6	2.524.120	3,4
İhracat	119.969.270	1,5	124.045.426	1,5	120.308.075	1,7

3. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRETİMİ

3.1. Üretim Akışı

Seramik sağlık gereçleri üretiminde diğer seramik dallarına kıyasla farklı teknolojiler kullanılmasına karşın üretim süreci temelde aynıdır. Şekil 3.1’de seramik sağlık gereçleri üretim süreci şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.1 Seramik sağlık gereçleri üretim akışı diyagramı

Seramik sağlık gereçleri üretiminde şekillendirmede alçı kalıplar yaygın olarak kullanılmakla beraber yüksek basınçlı tezgâhlarla da yüksek verimde ürün şekillendirmesi yapılmaktadır. Sırlamada sır tabancaları ile yaygın olarak yapılan sırlama işlemi robotlar

vasıtası ile otomatik olarak da yapılabilmektedir. Aynı şekilde birçok fırın çeşidi bulunmakla birlikte en çok tercih edilen fırınlar tünel fırınlar olup, dekor ve tamir pişirimi için kamara tip fırınlar kullanılmaktadır [15].

3.2. Üretim Süreci

3.2.1. Tasarım ve Kalıp Hazırlama

Üretimde devreye alınması planlanan ürünlerin form, fonksiyon ve estetik olarak müşteri isteklerine uygun ölçütlerde hazırlanması, üretim projesinde kullanılacak olan model kalıpların yapımı ve üretimde uygun hale getirilmesi, yeni model araştırmalarının planlanması ve tasarımının yapıldığı bölüm tasarım ve kalıp hazırlama bölümüdür. Bu bölümün görevi temelde farklı modeller üretmektir. Modelin % 11 büyütülmüş halinin teknik resmi çizilir. Teknik resme göre model yapılır. Bu işlemlerden sonra kalıba alma işlemine geçilir. Modelin çeşidine ve uygun döküm sistemine göre kalıp yapılır. Deneme dökümleri yapılır. Kurutma, sırlama ve pişirimden sonra kalite denetime gönderilir. Ürün üzerinde birtakım testler uygulanır. Olumlu sonuç verirse model kalıbın “teksir kalıbı” üretilir.

Teksir kalıp; model kalıp üzerinden, iş kalıbı üretmek amacı ile çeşitli kimyasal maddelerin karışımından oluşan, darbelere, basınca ve çarpmalara dayanıklı maddelerden yapılan kalıba denir. Teksir kalıp iş kalıbı üretmek için alçı kalıp bölümüne alınır. İş kalıbı ile model kalıbı tamamıyla aynıdır. İş kalıbı; döküm yolu ile yarı ürün üretmek için kullanılan kalıptır [15].

3.2.2. Hammadde, Çamur ve Sır Hazırlama

3.2.2.1. Çamur Hazırlama

Hammaddeler kırma ve yıkama işlemi uygulandıktan sonra açık stoklara oradan da silolara alınır. Tartı bantlarında tartılan hammaddeler taşıma bantları ile taşınarak değirmene doldurulur. Değirmenden sulu çamur pompalar vasıtasıyla açıcılara aktarılır. Açıcılardan alınan çamur tampon elekten geçirilir. Çamur tampon elekten sonra 160 µm ve 180 µm büyüklüğündeki iki elekten daha elenir ve stok havuzuna alınır. Bir süre dinlendirilen çamur pompa ile manyetik tutucuya gönderilir.

Dökümhaneden geri dönen çamur elekten geçirilerek açıcılara boşaltılır. Ayrıca dökümhaneden ıskartaya ayrılan yarı ürünler bu bölümde su ilavesi yapılarak mikserde açılır. Mikserde açılan ıskarta ürün yeni üretilen çamurla karıştırılarak litre ağırlığı ve viskozite kontrolleri yapılarak bir süre dinlendirilir. Pompa ile tekrar eleklerden geçirilir. Burada geri

dönüş ve artık çamurdaki yabancı maddelerden temizlenmiş olur. Mıknatis tutuculardan geçen çamur ana stokta 1 gün bekletilir. Dinlendirme esnasında çamur karıştırılmaya devam eder. Bu işlemten sonra çamur dökümhaneye gönderilir.

3.2.2.2. Sır Hazırlama

Sır hazırlama, reçetede yer alan hammaddelerin istenilen oranlarda tartılması ile başlar. Tartılan hammaddeler su ve yardımcı katkıları ile birlikte, bilyeli değirmenlere doldurulur. Bu karışım öğütülerek belirli bir tane boyutunun altına düşürülür. Pişirme sıcaklığına bağlı olarak sırları sadece hammaddelerden (*ham sırlar*) veya fritten (*firit sırları*) oluşturmak mümkün olduğu gibi hammadde ve frit karışımından (*firitli sırlar*) oluşturmak da mümkündür. Öğütme sırasında sır karışımının içine kirlilik girmemesine dikkat edilmelidir. İstenilen seviyeye kadar öğütülen sır, değirmenden boşaltılarak eleklerden ve manyetik ayırıcıdan geçirilerek sır tanklarına alınır ve çökmeyi önlemek için sürekli karıştırılır. İşletmeye verilmeden önce kontrol edilir [7].

3.2.3. Şekillendirme

Gözenekli kalıba döküm çamuru dökerek şekillendirme yöntemi 150 yıl öncesine kadar gitmektedir. Gerek geleneksel kil bünyelerin ve gerekse kilsiz yeni bünyelerin üretiminde döküm metodu çok kullanılmaktadır. Esas olarak dökümle şekillendirme süreci bünyeye bazı kimyasal maddelerin ilavesi olup asgari su seviyesi ile süreç alçı kalıbına kadar uzamaktadır. Bu safhada istenilen akışkanlığa sahip çamur kalıpların içine doldurulur. Alçının su emme özelliği nedeniyle çamurun kalıpla temas ettiği cidarda kalıbın formunda sert bir çamur tabakası oluşur. Bu tabaka belli bir kalınlığa ulaştıktan sonra kalıp içinde kalan akışkan çamur geri boşaltılır, sonra kalıplar açılır ve yaş yarı ürün çıkartılarak kurutulması sağlanır [15].

3.2.4. Kurutma

Seramikte pişirme işleminden önce yapılacak olan en önemli işlem kurutmadır. Kurutmayı yalnızca teknolojik açıdan değil, aynı zamanda ekonomik açıdan da incelemek gerekir. Büyük sorunlar çıkmasına olanak vermeyecek şekilde, suyun çabuk, en ekonomik yola, en iyi şekilde üründen uzaklaşması sağlanmalıdır. Kurutma fiziksel bir süreçtir ve rutubetli bir malzemedeki şekillendirme suyunun uzaklaştırılıp kurutulması işlemidir. Kurutmanın yapılabilmesi için, yaş ürünün içindeki suyun buhar halinde uzaklaştırılması gerekir. Çamurdaki gözeneklerden su uzaklaştıkça küçülme sürer. Küçülmenin nedeni, kil taneciklerinin birbirlerine yaklaşmalarındandır. Gözeneklerden suyun uzaklaşmasını, tanecik yüzey ve emme suyunun uzaklaşması izler [15].

3.2.5. Rötüş

Kalıplardan çıkartılan yarı ürünler ön rötüşü dökümhanede yapılır. Delinecek veya kesilecek yerleri varsa yarı ürün yaş iken yapılır. Rötüş işleminde keçe, sünger, su, sistire gibi aletler kullanılır. Yüzey suyunu atması beklenir ve rötüşlanır. Yarı ürün üzerindeki toz, çapak, form bozuklukları, pudra kalıntıları, kalıp izleri gibi hatalar giderilmediğinde kaliteyi doğrudan etkileyeceğinden rötüş işlemi büyük önem taşır. Kabinlere alınan ürünler burada döner bir tablanın üzerine yerleştirilerek keçe ile rötüş yapılır. Islak sünger ile silinerek pudra kalıntıları yüzeyden alınır. Yarı ürünün keskin köşe ve oturma yüzeylerine gaz yağı sürülerek çatlak olup olmadığına bakılır. Eğer var ise keçe ile zımparalanarak bu giderilmeye çalışılır. Sorun bu şekilde de giderilemezse ürün parçalanarak çamur için hammadde oluşturulmak üzere ıskartaya ayrılır. Rötüşü yapılan ürün basınçlı hava ile tozlardan arındırılarak sırlamaya gönderilir.

3.2.6. Sırlama

Sırlama işçiler tarafından pistole yardımıyla püskürtülerek yada otomatik kontrollü robotlar ile yapılır. Kabinlere alınan ürünler döner tablalar üzerine yerleştirilerek bir yandan sırlanarak bir yandan da döndürülürler. Sırın ürün yüzeyini tamamen kaplaması gerekmektedir. İşlem yatay yönde hareketlerle yapılır. Fırına pişme esnasında plakalara yapışmaması için atık su borusu birleşim yerleri ve taban bölgeleri ıslak sünger ile silinerek sırdan temizlenir.

3.2.7. Pişirme

Pişirme, şekillendirilmiş ve kurutulmuş yarı ürünün, tasarlanmış ve kontrolü bir programla ısıtılması ve soğutulması işlemidir. Standart sağlık gereçleri genellikle 1200 - 1250°C sıcaklıklar arasında pişirilmektedir. Alevin veya yanma gazlarının ürün üzerinde olumsuz etkilerinin önüne geçmek için, ürünlerin brülörden gelen ısıyla pişmesi sağlanmaktadır. Pişirme sırasında gerçekleşen olağan reaksiyonlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 55 - 200°C: Ön ısıtma sıcaklığıdır ve fiziksel su (nem) uzaklaşır (~1 saat).
- 200 - 400°C: Bileşimden gelen kimyasal su uzaklaşır (~1 saat).
- 400 - 650°C : $\alpha \rightarrow \beta$ – kuvars ve kaolinit \rightarrow metakaolen dönüşümü gerçekleşir (~2 - 2,5 saat).
- 650 - 1200°C: Sinterleşme (~4 - 4,5 saat).

Faz dönüşümlerinden ileri gelen hacimsel genişlemenin bünyeye zarar vermemesi için 400°C sıcaklıktan 650°C sıcaklığa kadar olan ısıtma yavaş yapılmalıdır. Pişme sırasında seramik, bazı geçici ve kalıcı değişimler gösterir. Geçici değişikliklerin başında hacimsel büyüme gelir. Kalıcı değişiklikleri, dolayısıyla esas pişmiş seramik çamurunu oluşturan nedenler çoktur. Bunların en önemlileri, kristal değişikliği, cam fazı oluşumu, yer değiştirme reaksiyonlarıdır. Bu olayların sonucunda seramik çamurunun pekişmesi gerçekleşir [16].

Soğutma işlemi kabaca 3 kademede yapılmaktadır.

- Ani/hızlı Soğutma (1200 – 650 °C sıcaklık aralığı) (~ 2,5 – 3 saat)
- Yavaş Soğutma (650 – 400 °C sıcaklık aralığı) (~ 2 – 2,5 saat)
- Normal Soğutma (400 – 100 °C sıcaklık aralığı) (~ 2 saat)

Pişme işlemi tamamlanan ürün 1200 – 650°C sıcaklığa kadar mümkün olan en hızlı şekilde soğutulabilmektedir. 650 – 400°C arasında kuvars kristali değişimi nedeniyle yavaş bir soğutma gereklidir (573°C). Normal soğutmada ise ürün fırından çıkabilecek sıcaklığa (150 – 100°C) düşürülmelidir.

4. SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER

4.1. Killer

Kayıtlı tarihin başlangıcından beri, kendilerine ait üstün kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı insanoğluna çok yönlü yararlı bir malzeme olan killer, doğada yaygın olarak bulunan ve önemli endüstri kollarının ana hammaddesini oluşturan bir malzemedir. Bunların yanı sıra, çeşitli mühendislik uygulamalarında temel zemini, yapı malzemesi veya yer üstü ve yeraltı kazılarında sorunlar yaratabilen bir malzeme olarak da mühendislerin karşısına çıkmaktadır. Fizikokimyasal özellikleriyle de ilgi çeken killer, ayrıca ziraat açısından da büyük önem taşımakta ve tarım sektörünün temel taşıını oluşturmaktadır. Killer doğal olarak oluşmuş inorganik malzemelerdir. Bununla beraber killer, safsızlık veya kirleticiler olarak organik maddeler içerebilirler. "Kil minerali" tanımı, tabakalı silikat grubu mineraller ile killere plastiklik veren kuruma veya pişmeyle sertleşen mineraller için kullanılır. [17]

Killerin en önemli özelliklerinden biri suyla karıştırıldıklarında şekillendirilebilen çamurların üretilmesidir. Bu özellik killerin "plastiklik" özelliği olarak bilinmektedir. Her hangi bir doğrultuda malzemenin baskı altında bırakılmadan geçirdiği geçici deformasyon miktarı plastiklik olarak tanımlanmıştır [18]. Killerin plastiklik ve kaplayıcılık özelliği kristallerinin ince levhacıklar şeklinde olmasından ileri gelir. Kil içerisindeki bu levhacıklar üst üste dizilmiş paketler şeklinde olup su ile çamur oluşturulurken, su bu levhalar arasına yerleşir. Çamura basınç uygulandığında levhalar birbiri üzerine kayarak verilen şekli alır.

Plastik kilin 105°C sıcaklıkta kurutulunca oluşan ağırlık kaybına ise "plastiklik suyu" oranı adı verilir. Killi maddelerin plastiklik suyu miktarı ihtiva ettiği kil minerali ve kil olmayan maddelerin miktarına, kil mineralleri cinslerine, kil minerallerinin tane boyutuna ve kristalleşme derecesine, iyon değiştirme kapasitesine, değişebilir iyonların cinsine, tuz ve organik madde miktarına göre değişir. Plastik haldeki killer sıkıştırıldığında veya titreştirildiğinde içerdiği suyun bir kısmı (plastik) bünyeyi terk edebilir. Sıkıştırma veya titreştirme etkileri kaldırıldığında bünye kaybettiği suyu tekrar alabilir.

Killerin plastikliğini etkileyen çok sayıda faktör vardır. Murray'a [18] göre bu faktörlerden bazılarını *kil minerallerinin tipi, tane boyutu, tane şekli, organik madde içeriği, çözünür tuz içerikleri, yüzeylere yapışmış (safsızlık şeklindeki) iyonların varlığı, içerdikleri kil dışı minerallerin türü ve miktarı* şeklinde sıralamıştır. "Plastiklik" ve "ham/yaş dayanım" yakın kavramlardır. Kuru dayanım mevcut ince tane oranına, tanelerin şekline, kil yüzdesinin sulanma derecesine, ürün üretim metoduna ve kurutma oranına bağlıdır. Killerin bir diğer özelliği

kurutma ve pişirme sırasında meydana gelen kayıplardır. Kurutma kaybı, su içeriğine, kil mineralinin türüne ve parça boyutuna bağlıdır. Çoğu plastik mineraller kurutma ile küçülür; kuruma küçülmeleri üründe çatlak ve çarpıklığa yol açar. Ateş kaybı (pişirme kaybı) kilin yoğunluğuna, uçucu malzeme miktarına, fırınlama boyunca kristal faz değişimlerinin tipine, kil minerallerinden kristal/bağlı suların uzaklaşma (dehidratasyon) karakterine bağlıdır.

Camlaşma (vitrifikasyon) kademeli ergitme işlemidir. Bazı killer düşük vitrifikasyon sınırına sahiptir. Bu tür killerin pişirilmesi sürecinde fırın ısısı çok hassas ayarlanmalıdır. Bünyesinde yüksek oranlarda illit, smektit ve klorit içeren killer, kaolinit içeriği yüksek killere göre daha düşük vitrifikasyon sıcaklığına sahiptir. Kil bileşiminde bulunacak kalsit - feldspat gibi bazı safsızlıklar vitrifikasyon sıcaklığını düşürmektedir.

Killer 400 – 700°C sıcaklık aralığında ısıtıldıklarında kimyasal formüllerde (OH) şeklinde gösterilen kristal sularını kaybederler ve kristal yapılarında bazı değişiklikler meydana gelir. 900°C ve daha yüksek sıcaklıklarda kil minerallerin kristal yapıları tamamen kaybolur, XRD analizlerine göre amorf yapıya dönüşürler. Isı karşısında su kaybı ile birlikte killerde yoğunluk azalması ve hacim küçülmesi meydana gelir. Kuruma esnasında meydana gelen küçülmeye kuruma küçülmesi denir [19].

Kil levhaları sağlam şekilde bağlanır ve ayrılmaları çok güçtür. Kilin plastikliği çamur oluşturmak için gerekli su miktarı ile tayin edilir ve ne kadar az su ile çamur oluşturulursa o kil o kadar plastiktir denilir. Plastiklik özelliği irili, ufaklı tanelerin yan yana gelmesine de bağlı olup aşırı öğütülmüş kil (tüm tanelerin küçültüp hemen hemen aynı boya getirildiği durumda) plastikliğini kaybeder. Kil plastikliği bentonit, dekstrin, humik asidi gibi kolloid çözelti vermeye yatkın katkı maddeleri ile artırılabilir [20].

Plastiklik sınırının üzerine su ilave edilen killer kendi ağırlıkları ile akabilir hale gelirler. Killerin süspansiyon meydana getirmesi kil minerallerinin cinsine, büyüklüğüne, değişebilir katyon içeriğine ve değişebilir katyonların cinsine göre değişir. Kaolen grubu kil minerallerine göre montmorillonit grubu kil minerallerinin süspansiyon meydana getirme eğilimi daha fazladır. Montmorillonit grubu içinde en yüksek süspansiyon meydana getirme özelliğine sodyum montmorillonit sahiptir. Killerin kolloid özelliklerinden seramik sanayinde döküm yolu ile şekillendirme, boyalarda dolgu malzemesi olarak faydalanılır [15].

Killerde aranılan bir diğer teknolojik özellik ateşe dayanıklılığıdır. Bu özelliğin nitelik ve niceliği bünyeye katılan organik, metal oksit ve diğer anorganiklerin miktarına bağlı olarak değişir. Kil bünyesinde metal oksitler, karbonatlar, sülfatlar ve feldspatlar arttıkça ısıya

dayanım azalır, düşük sıcaklıklarda erir, kaynar ve kabarır. Tersine yüksek oranda Al_2O_3 ve SiO_2 içeren killerin ateşe dayanımları daha yüksektir. Bu tip killerin pişme rengi daha beyaz olup siferton killer olarak bilinirler. İçinde bol miktarda Fe_2O_3 , MnO_2 bulunan ince taneli killere çömlekçi kili (kaba seramik killeri) denilir. Bu killerde sinterleme düşük sıcaklıklarda gerçekleşir [21].

4.2. Kuvars

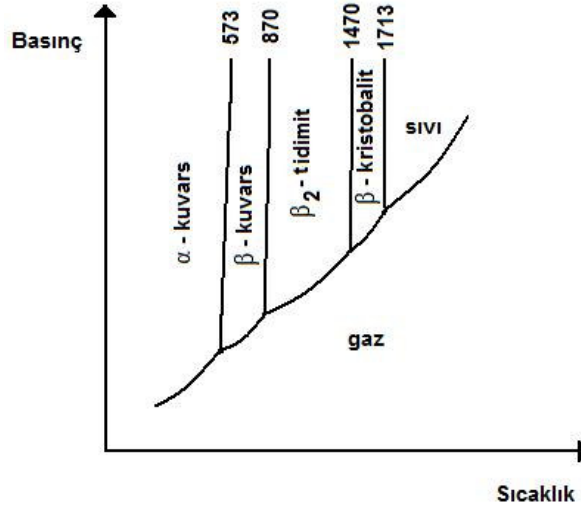
Kuvarsın kimyasal formülü SiO_2 şeklindedir. Oksijen ve silisyum dünyada en çok bulunan iki atomdur ve bu çokluğun bir sonucu olarak kuvars yeryüzünün yaklaşık % 25'ini oluşturur. Diğer seramik hammaddelere göre tabiatta daha saf bulunur. Kuvarsın sertliği Mohs' ölçeğinde 7 şeklinde sıralanmıştır. Saf kuvars atomik ağırlıkça % olarak 46,7 Si ve 53,3 O içerir [15].

Geleneksel seramik ürünlerde kuvars kille beraber yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir seramik yapının kil gibi plastik ve dolgu özelliği olan hammaddeler yanında kuvars gibi plastik olmayan ve yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutacak hammaddeye de gereksinim vardır. Kuvars, yapının kuruma küçülmesini azaltır, plastikliği düzenlemeye yardımcı olur ve pişme sırasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir [20].

Bazik oksitlerle beraber karıştırıldıklarında düşük sıcaklıklarda camsı faz oluştururlar. Bu neden sır reçetelerinde kuvars temel bileşenlerden biridir. Sırda SiO_2 oranı artması ile orantılı olarak sırrın ergime sıcaklığı yükselir. Kuvarsın düşük olan genleşme katsayısından yararlanarak sırda ortaya çıkan çatlaklarının giderilmesinde de kullanılır. SiO_2 içeriği, sırrın kimyasal maddelere karşı direncini artırır. Yüksek oranda kullanıldığında çamurun bağlayıcı özelliğini ve kuru mukavemetini azaltan kuvars, aynı zamanda pişmiş bünyenin gözenekliliğini, dolayısıyla su emmesini de artırır. Bu olumsuz özelliklerinin yanında, kuru ve pişme küçülmesini azaltır ve özellikle büyük boyutlu malzemelerin ayakta kalmasını sağlar. Ayrıca yapı içerisinde homojen olarak dağılmış kuvars tanecikleri mekanik mukavemeti artırır. Kuvarsın tane iriliği büyükse genleşme sıcaklığını yükseltir, ince ise kılcal çatlamlar ve mukavemet azaltıcı rol oynar.

Seramik hammaddesi olarak kullanılan kuvarsın ısıl davranışının üretim aşamalarında önemle takip edilmesi gerekmektedir. Çünkü saf kuvars ısıtıldığında çeşitli yapısal değişimler meydana gelir. Oda sıcaklığında kuvars α – kuvars şeklindeyken, $\geq 573^\circ C$ sıcaklıkta β – kuvarsa dönüşür. Bu dönüşüm tersinir bir dönüşümdür. Bu nedenle yüksek oranda ve özellikle iri taneli kuvars içeren bünyelerin ısıtılması ve soğutulması önemlidir. Şekil 4.1'de, 1 atmosfer

basınçta saf silikanın sıcaklığa bağlı yapısal dönüşümü görülmektedir. Şekil 4.1’de, saf silikanın 1 atmosfer basınçta yapısal dönüşüm sıcaklıkları polimorfik dönüşüm eğrilerinin üzerinde 573, 870 ve 1470°C şeklinde verilmiştir. Dönüşümler (kristal) yapısal dönüşümler şeklinde gerçekleştiğinde, bu sıcaklıklarda önemli hacimsel değişimler meydana gelir. Seramik hammaddelerinin hepsi ısı karşısında hacimce küçülürler. Oysa kuvarsta bu ısıl dönüşümler sonucunda hacimce büyüme olur. Kuvarsin bu özelliğinden dolayı seramik ürünlerin pişiriminde dönüşüm sıcaklıklarındaki kritik noktalarda ısıtma ve soğutma hızlarına dikkat edilmelidir [15].

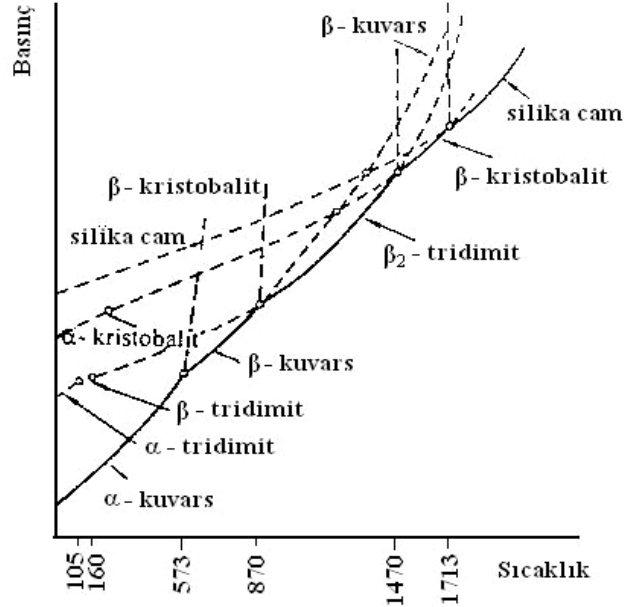


Şekil 4.1. Saf silikanın (yeniden yapılanma içeren) faz dönüşümleri [22].

Oda sıcaklığında kararlı bir yapıda olan alfa kuvars 573 °C de beta kuvarsa dönüşür. Yer değiştirme mekanizması ile ilerleyen bu dönüşümün gerçekleşmesi için ilave malzeme ve uzun zamana gerek yoktur. Dolayısı ile ısıtma ve soğutma aşamasında bu dönüşümün gerçekleşmesi engellenmez. Meydana gelen iç gerilmeden en az etkilenmek için fırında bu sıcaklık oldukça yavaş geçilir. Kuvars 870°C’de çok yavaş bir şekilde kararlı tridimit fazına dönüşür. Bu dönüşüm yeniden yapılanma mekanizması ile geliştiğinden yüksek aktivasyon enerjisi gerektirir. Dolayısı ile seramik ürünlerin pişiriminde bu dönüşüm gerçekleşmediğinden bu ve diğer dönüşümler sorun oluşturmaz [15].

Silikanın bir başka dönüşümü “yarı kararlı dönüşümlerdir”. Bu dönüşümler, genellikle sıcaklığa bağlı olarak kontrol edilmektedir. Örneğin, sıvı silika hızla soğutulursa kristobalit, tridimit veya kuvars gibi fazlar oluşmazken, silika cam adı verilen amorf silika katılarına

dönüşür. Şekil 4.2’de saf silikanın yarı kararlı faz (yer değişimli dönüşümler) dönüşümlerini gösteren P – T eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.2. Saf silikanın yarı kararlı faz (yer değişimli) dönüşümler) [22].

4.3. Feldispat

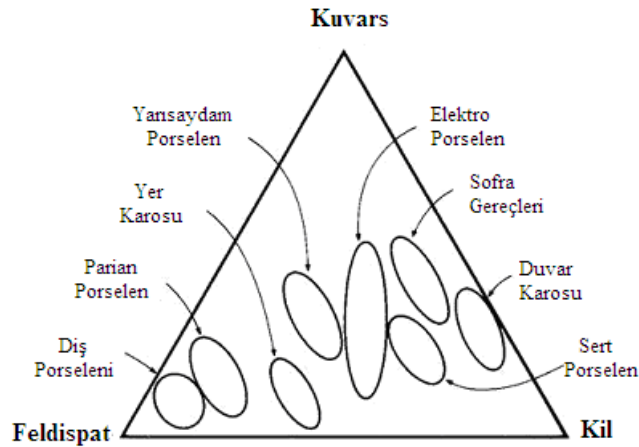
Feldispat, potasyum, sodyum ve kalsiyum içeren alüminosilikat bileşimli minerallerdir. Geleneksel seramiklerde “flux” olarak kullanılırlar. Geleneksel seramik bünyelerde flux, “düşük sıcaklıklarda akıcı camsı” fazın oluşmasını sağlayan katkıları olarak tanımlanır. Seramik çamuruna feldispat bünyesinden Na_2O , K_2O , CaO girmesiyle yapıda cam fazın oluşması sağlanır. Çamurlarda sinterleme sonucu cam fazı oluşturduğu gibi sırlarda eriticilik özelliği gösterirler [23].

Seramik reçetesine eriticiler, bünye pişirildiğinde sıvı oluşumunu sağlayacak sıcaklığın düşürülmesi amacıyla katılır. Kil, feldispat ve kuvarstan oluşan tipik seramik reçetesinde feldispat yumuşar, camsı veya sıvı hale geçer, katı kil ve kuvars taneleri ıslatır (sarılar) ve kapiller kuvvetler oluşturup taneleri birbirine çeker. Belirli bir mineralojik bileşime sahip her seramik çamuru, bu mukavemet kazanma ve yoğunlaşma işlemlerinin gerçekleştiği sabit bir pişme sıcaklığına sahiptir ve bu sıcaklık genellikle 1100 - 1300°C sıcaklıklar arasında bulunur. Eritici

(flux), pişirme sırasında seramik bünyenin camlaşma derecesini kontrol eder ve ürün fırından istenen camlaşma derecesinde çıkar [23].

Sodyum ve potasyum feldispat, veya nefelin siyenit gibi flux'lerden hangisinin ne miktarda kullanılacağına, çok sayıda ölçüt etki eder ve bu ölçütler belirli bir flux'ın ilavesiyle kazanılacak özellikleri de kapsar. Bunlara örnek olarak, nihai üründe aranan beyazlık derecesi, kopma mukavemeti, sır tutma veya reddetme, sır dekorasyonları üzerine metal işleme etkisi ve imalatçının geleneksel alışkanlığı gösterilebilir. Eritici özelliğine etki eden faktörler arasında silika içeriği, bünye bileşimi ve daha önemli olarak toplam alkali içeriği ile Na_2O , K_2O ve Li_2O gibi alkali oksitlerin oranları sayılabilir. Alkali içeriği yükseldikçe, eritici özellik de artar ve buna bağlı olarak erime noktası düşer.

Beyaz ürün, fayans, sıhhi tesisat ve diğer seramik ürünlerde feldispat, bünye malzemelerinin % 15-35'ini sır malzemelerinin % 30-50'sini oluşturur. Feldispat gibi seramik kalitesinde ergiticiler, diğer bünye bileşenleri ile daha iyi karışabilmeleri için 49 - 74 mikron civarına öğütülürler. Kural olarak, seramik sanayinde potasyum feldispat daha yaygındır. Potasyum feldispatın avantajı, yüksek viskoziteye sahip bir eriyik oluşturmasıdır ve bu eriyiğin sonucu olarak, pişirme sırasında seramiğin şekil bozulmalarına karşı mukavemet temin etmesidir [23]. Şekil 4.3'te, kil – kuvars – feldispat'ın uygun karışımlarıyla ne tür geleneksel seramiklerin elde edilebileceği görülmektedir.



Şekil 4.3 Geleneksel oksitlerden alınan kil ürünleri [22].

5. TALK

5.1. Talkın Tanımı ve Sınıflandırılması

Talk, sulu magnezyum silikat olup, teorik formülü $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dur. İdeal bileşimi % 63,5 SiO_2 , % 31,7 MgO ve %4,8 H_2O ihtiva eder. Beyaz, yeşilimsi şeffaf renklerde, kaygan, masif görümlü ve yumuşaktır. Sertliği Mohs cetveline göre 1-1,5 arasında değişir. Yoğunluğu $2,6-2,8 \text{ gr/cm}^3$ arasındadır. Kristal şekli monoklinikdir. Talkın ısı ve elektrik iletkenliği zayıftır fakat ateşe dayanıklıdır. Yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında sertleşir, katılaşır. Asitlerle bozulmaz [24]. Saf talk ve talk içerisinde bulunabilecek bazı minerallerin kimyasal kompozisyonu (% olarak) Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Saf talk ve talk içerisinde bulunabilecek bazı minerallerin kimyasal kompozisyonu (% olarak)

	SiO_2	MgO	CaO	CO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	H_2O
Talk	63	32	-	-	-	-	-	3 – 7
Serpantin	44	43	-	-	-	-	-	8 – 13
Klorit	33	36	-	-	-	-	-	5 – 14
Antofillit	58	30	2	-	-	-	-	15 - 2.2
Tremolit	57	28	13	-	-	-	-	15 - 2.3
Aktinolit	52	5	9	-	34	-	-	3
Diyopsit	56	18	26	-	-	-	-	-
Feldispat	65	-	-	-	-	18	17	-
Magnezit	-	48	-	52	-	-	-	-
Dolomit	-	22	30	48	-	-	-	-
Kalsit	-	-	56	44	-	-	-	-

5.2. Talkın Fiziksel Özellikleri

Renk : Yeşil, gri ve gümüşe yakın beyaz.

Parlaklık : Buzlu veya yağlı gibi donuktur.

Saydamlık : Kristalleri yarı şeffaftır, kütle opaktır.

Kristal Sistemi : Monoklinikdir (2/m).

- Yarılım : Bir yönde mükemmeldir.
- Sertlik : 1-1.5 arasındadır. (Mohs cetveline göre)
- Özgül Ağırlık : 2.6-2.8 ' dir. (Ortalama)
- Damar : Beyazdır.

Diğer Özellikleri :Yarılım parçaları hafif eğilebilirdir, fakat elastik değildir. Talk dokunulduğunda sabun gibi hissedilir.

En iyi belirleyici özellikler: Yumuşaklık, renk, sabunluk hissi, parlaklık ve yarılımdır [7].

5.3. Tüketim Alanları ve Özellikleri

Talk; seramikte, boya yapımında, çatı kaplamasında, haşarat ilacı üretiminde, kauçuk ve kâğıt sanayinde, kozmetik ve ilaçbilimde (farmakolojide), asfalt dolgu maddesi yapımında, hayvan yemi ve gübre üretiminde kullanılır. Kullanım amacına göre, yumuşaklığı, yağ absorpsiyonu, nem oranı, erime noktası, özgül ağırlığı, ısı ve elektrik iletkenliği ve kimyasal analiz önemlidir. Sanayide genel amaçlı kullanılan talk için standartlar Çizelge 5.2' de verilmiştir.

Talkın kullanım alanları, rengine, saflığına ve diğer yapısal özelliklerine göre çok farklılık gösterir. Uzun vadeli kestirimlerde (projeksiyonlarda) talkın elektronik ekipmanlar ve uzay araçlarının imalinde stratejik öneminin artacağını, zirai kimyasallardaki tüketiminin de hızla yükseleceğini göstermektedir [24].

5.4. Ülkemizde Talk Tüketim Alanları

Lastik	% 25
Seramik	% 21
Tarım İlaçları	% 17
Boya	% 15
Pudra	% 5
Diğerleri (Döküm, plastik)	% 17

Çizelge 5.2. Sanayide kullanılan (genel amaçlı) talk için standartlar; TS.5456

SiO ₂ (en az)	% 52
MgO (en az)	% 25
CaO (en çok)	% 4
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ (maks.)	% 4
Nem ve Uçucu Madde (maks.)	% 1
Kızdırma Kaybı (maks.)	% 7
Suda Çözünen Madde (maks.)	% 1
Suda Süspansiyon pH' ı	6.5-9.5
Yoğunluk (gr/cm ³)	2.7-2.8

Tanelerin % 95' i 10-20 µm arasındır.

Boya Sektörü: Lif ve yaprak özelliğine sahip talklar, yağ absorblama özelliğinden dolayı boya ve benzeri yağ yapımında kullanılmaktadır. Talkın boya sektöründe kuvvetlendirici bir etkisi vardır. Ayrıca vizkoziteyi kontrol eder, film boyalarının akmasını önler, askıda kalma karakteristiğini iyileştirir ve geniş yüzey alanı sayesinde parlaklık sağlar. Boya sanayinde kullanılan talk öğütüldüğünde son derece beyaz ve tenörü yüksek olmalı (% 98.5). Ayrıca 45 µm'lik elekten geçebilmelidir. Talk lifi boya tabakacıklarının birbirine ve yüzeye kenetlenmesini sağlar. Ağır boya materyallerinin çökmesini önleyip, boyanın daha homojen olmasını sağlar.

Plastik Sektörü: Plastik sektöründe, talkın kuvvetlendirici etkisi sayesinde ısıya karşı koruma sağlanır ve kalıp çekmesi azalır. Talkın ayrıca bozuk film yüzeylerindeki bloklaşmanın önlenmesi amacıyla, soğuk kaynak yapılarak yüzeyin sertleşmesini sağlamaktadır. Yüzey alanı min 12 m²/g, parlaklık, düşük aşınma, ortalama tane boyutu 25 µm.

Kâğıt Sektörü: Talk, yumuşaklığı, tane boyu, mürekkep emme özelliği ve suda erimeme özelliği nedeni ile kâğıt sanayiinde rahatça kullanılabilir. Ancak kullanılacak talkın CaCO₃ oranı % 2-5' ten fazla olamamalı ve başka mineral içermemelidir. Dolgu maddesi olarak kullanılır. Talk kâğıdın mürekkep tutuculuğunun, saydam olmama özelliğini ve parlaklığını, kâğıda minimum düzeyde zarar verecek şekilde artırır.

İlaç ve Kozmetik Sektörü: Talkın istenilen tane boyut gruplarında üretilebilmesi sayesinde ilaç ve kozmetik sektöründe kullanılabilir. Ayrıca bu sektörde kullanılabilmesi için saflık ve kayganlık parametrelerinin de istenilen sınırlarda olması

gerekmektedir. Yağlama ve süzülme özelliği ve güzel koku tutma özelliği (talk pudrası, terleme önleyiciler, sabunlar, kremler ve losyonlar) sayesinde kozmetik sektöründe kullanılmaktadır. Bu sanayiide kullanılan talkta aranan özellikler, içerdiği lifsi ve sert minerallerin azlığı, arsenik ve demir miktarlarının düşük olmasıdır. Suda eriyebilen maddeler maksimum %0.1, asitte çözünebilen maddeler % 6, kızdırma kaybı 1000 °C' de % 6, Kuvars % 0.1-1.0, tremolit % 0.1, As 3ppm, Pb, 20 ppm, ağır metaller 40 ppm, nötr pH, lifsiz maddeler, kumtaşı, bakteriler, koku, kayganlık ve yağlılık, güzel koku muhafazası ve tüketici özelliklerine göre beyazlık, tane boyutu 74µm ve ortalama tane boyutu 7µm.

Seramik Sektörü: Talkın ısı ile genleşme özelliğinin çok az olması nedeniyle banyo ve mutfak seramiklerinde ve elektrik sobalarının plakalarında kullanılmasını sağlamıştır. Seramik sanayiinde kullanılacak talkta fiziksel ve kimyasal yapı bakımından homojenlik istenir. Ayrıca, tane iriliği ve dağılımı ile pişirme rengi de önemlidir. Bileşiminde manganez ve demir istenmeyen safsızlıklardır. CaO % 0.5, demir oksit % 1.5 ve Al₂O₃ % 4' ten fazla olmamalıdır. Seramik sanayinde kullanılan talk standartları Çizelge 5.3' te verilmiştir. Elektroseramik ve sırlamada kullanılan talk saf magnezyum silikattır. Ayrıca kloritsiz kompakt talk (steatit) kullanılabilir. Seramik sanayiinde talk ve pirofillit ayrı ayrı ve birlikte kullanılmaktadır. Bu alanda kullanılan talk homojen bir kimyasal yapıya ve pişme esnasında sabit bir küçülme değerine sahip olmalıdır. Pişme rengi, tane iriliği ve dağılımı da çok önemlidir [24].

Çizelge 5.3. Seramik sanayinde kullanılan talk standartları, TS. 10043

	1. SINIF	2. SINIF
SiO ₂ (en az)	% 60	% 55
MgO (en az)	% 30	% 27
CaO (en çok)	% 1	% 1.5
Alkali Oksitler (maks.)	% 0.5	% 0.5
Kızdırma Kaybı (maks.)	% 6	% 8
Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ (maks.)	% 2.5	% 5.5
Fe ₂ O ₃ (maks.)	% 0.5	% 1.5

Beyazlık ; % 70-% 80

Rutubet, maksimum ; % 2

Tane Boyu ; % 98' i 45 µm'nin altında

Çatı Kaplamasında: Bu iş için genellikle kalitesiz talklar kullanılır. Bu yüzden hammaddede beyazlık ve saflık aranmamaktadır. Aranılan özellikler tane boyu ve dağılımı ile yağ emme özelliğidir. Talk, çatı yapımında erimiş asfaltı stabil duruma getirdiği için yangın ve hava koşullarına karşı yüksek bir koruma sağlar. Talk ayrıca, yapım ve yerleştirme sırasında çakılların veya çatı kollarının birbirlerine yapışmasını önler.

Talk bunlardan başka hayvan yemi üretiminde, gübre üretiminde, heykeltıraşlıkta (Sabuntaş için ilgi çekici renk, kırıklardan bağımsız olma ve kıvamlılık gerekir). Kaplama sektöründe, sabun yapımında, elektrik anahtarlarında izolatör olarak kullanılmaktadır [24].

5.5. Türkiye’de Durum

Ülkemizde bilinen talk yatakları Aydın, Balıkesir, Bolu, Eskişehir, Sakarya ve Sivas illerinde bulunmaktadır. 106 000 tonu görünür olmakla üzere toplam rezerv 1 158 000 ton dur. Kütahya ve Afyon’da da bazı zuhurların işletildiği bilinmektedir. Sivas’ta Gürlevik Dağı’nın güney yamaçlarındaki neojen yaşlı kırmızı killer içindeki yumru talk yataklarının rezervlerinin önemli ölçüde artma imkânı vardır. Türkiye’deki talk yatakları ve rezerv durumu Çizelge 5.4’ te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Türkiye’de bilinen talk yatakları ve rezerv durumu (ton)

Bölgeler	Görünür Rezerv	Muhtemel Rezerv	Mümkün Rezerv	Toplam Rezerv
Aydın/Bozdoğan	50.000	200.000	250.000	500.000
Eskişehir/Mihalıççık	-	-	400.000	400.000
Sivas/Zara, Örencik	44.296	150.310	-	194.606
Balıkesir/Kepsut, Örenli	-	-	20.250	20.250
Balıkesir/Erdek, Kızaklı köyü	5.000	15.000	-	20.000
Eskişehir/Biçer	-	10.000	-	10.000
Sakarya/Sapanca, Nailiye	6.200	-	-	6.200
Balıkesir/Erdek, Yanuçiftliği	800	5.000	-	5.800
Balıkesir/Erdek, Rahmi merası	-	1.000	-	1.000
Bolu/Mudurnu, Dereköy, Gözlübaşı	250	250	-	500
Toplam	106.546	381.560	670.250	1.158.356

5.6. Üretim

Dünya’ da ve yurdumuzda talk üretimi hem açık hem de kapalı işletmeler şeklinde yürütülmekte ancak kaliteli talk yataklarında damar boyunca galeri açılarak talk üretimi yapıldığı da bilinmektedir. Geleneksel patlatma metotları da kullanılarak yapılan kazı işlemleri ile çıkarılan hammadde, kalifiye işçiler tarafından kaba bir ayırma tabi tutularak stoklanıp parça cevher olarak satılır. Ya da ileri talk ürünler (mikronize veya ultra mikronize) eldesi yoluna gidilir.

Dünya’da parça cevherin işlenerek ileri talk ürünleri elde edilmesinde; köpük flotasyonu, sedimantasyon, hidrosiklondan geçirme, hava ve yağ manyetik ayırma, santrifüj boylaması, spreyci kurutma ve yağ öğütme teknikleri uygulanmaktadır. Talkta aranan özellik beyazlık olduğundan hiçbir şekilde rengi bozulmamalıdır. Özel isteklere karşı bazı kırıcı ve öğütücüler kullanıldığı bilinmektedir. Örneğin kağıt dolgusu ve kaplama sanayii 5 µm’den daha ince tane boyu istendiğinde mikronize öğütme usulü kullanılmalıdır.

Kozmetik sanayinde kullanıma uygun tenörlü talklar, öğütmeden sonra kumaştan elenerek boyutlanmaktadır. Talklar genellikle kuru öğütme metodu ile ayıklanır. Fakat kuru ve yağ metodu da beraber uygulanabilir [24].

6. SPODÜMEN

6.1. Spodümenin Tanımı

Spodümen $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ formülüne sahip lityum alüminasilikattır. İsim kökeni olarak spodümen Yunanca spodoumenos tan gelmektedir. Eski örneklerde spodoumenosun “yanmış kül” külümsü renkte olduğu anlamını taşıdığı düşünülmektedir [26]. Spodümen ergime sıcaklığı 1420°C olup yoğunluğu $3,2 \text{ g/cm}^3$, sertliği Mohs skalasına göre 6,5-7 arasında değişmektedir. Spodümen yüksek refrakter özellik göstermesine rağmen genellikle cam, frit ve beyaz pişen bünyelerde genellikle ergitici olarak kullanılmaktadır. Genel olarak, herhangi cam yada seramik tek pişirim formülasyonunda, spodümen, feldispat, nefelin yada diğer ergiticilerin kısmi yenilenmesi gibi tanıtılmaktadır. Buradaki amaç Na_2O yada K_2O 'ın Li_2O ile kısmi olarak kütle yada molar prensiplere göre yenilenmesidir [8, 25].

Cam ve Seramiklere spodümen ilavesinin yararları :

Seramik

- Düşük pişirim sıcaklığı
- Düşük pişirim dönüş zamanı
- Düşük sıvı ergime viskozitesi, akışkanlık
- Düşük frit pişirim sıcaklığı
- Düşük ısı genleşme katsayısı
- Düşük pişme küçülmesi
- Yüksek mekanik direnç artışı
- Düşük ısı plastik deformasyonu
- Daha parlak sıvı ve bünye rengi
- Pişirim aralığını düzeltmekte ve iyileştirmektedir.

Dünya seramik üretiminde kullanılmasının en önemli nedenleri;

- Frit içinde düşük ısı genleşme katsayısı, (emaye ve ısıya dayanıklı eşyalarda)
- Düşük pişirim sıcaklığı

- Düşük pişme küçülmesi
- Yüksek camlaşma, düşük su emme
- Düşük ısı plastik deformasyon

Spodümen kullanılan diğer uygulamalar :

- Refrakterler - yüksek termal şok direnci
- Çimento - betondaki asr nin önüne geçmek
- Metalurji - akışkan tozlara şekil vermek
- Yatırım döküm ve döküm kalıplarına

6.2. Spodümenin Fiziksel Özellikleri

Formül	: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (teorik %8 Li_2O)
Kimyasal Formülü	: $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$
Molekül Ağırlığı	: 186.09 gr
Ergime Sıcaklığı	: 1420 C
Özgül Ağırlık	: 3.2
Moh's sertliği	: 6.5 -7
Kristal Sistem	: Monoklinik-Prizmatik
Eksen Oranı	: a: b: c = 1.1442: 1 : 0.631
Kompozisyon	: Lityum 3.73 % Li 8.03 % Li_2O
Alüminyum	14.50 % Al 27.40 % Al_2O_3
Silisyum	30.18 % Si 64.58 % SiO_2
Oksijen	<u>51.59 %</u> O _____
	100.00 % 100.00% Toplam Oksit

Yapı (Bünye) : $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{3-}$ zincirleri lityum ve alüminyum iyonları ile bağlıdır. Monoklinik piroksen uzun düz prizmatik kristaller şeklindedir.

6.3. Sağlık Gereçleri Bünye Formülasyonunda Spodümen Kullanımı

Pek çok sağlık gereçleri üreticisi verimlilik artışı ve kalitenin geliştirilmesini hedeflemektedirler. Bununla birlikte geleneksel feldispatik ergiticiler bu hedef doğrultusunda sınırlı bir başarıya sahiptirler. Spodümen feldispat yada nefelin siyenite göre daha etkili bir ergitici dir. Sonuç olarak spodümen uygun koşullar altında üretim verimliliğini arttırmaktadır.

Avrupa'daki birçok araştırma projesi ortaya koymaktadır ki spodümen katkısı sağlık gereçleri bünyesinde önemli avantajlar sağlamıştır:

- Yeni ve karmaşık tasarımların geliştirilmesi.
- Isıl plastik deformasyonun azaltılması.
- Deformasyondaki düşüş den dolayı üretimde düşük ıskarta ve kayıplar.
- En uygun pişirim sıcaklığında yani kısa pişirim devirlerinde tamamen ıslatmanın oluşum zamanını düşürerek yüksek bir verimlilik sağlanmaktadır.

Veya;

- Vitrifikasyon sıcaklığının düşürülmesi ile düşük enerji maliyeti.
- Daha az ergitici kullanılarak bünye içinde kullanılan ergitici maliyetlerinin düşürülmesi
- Yüksek pişmemiş direnç sayesinde düşük ergitici ve yüksek kil içeriği
- Yüksek pişirim direncine eşit değerler elde edilmesi.
- Sır yüzeyinde görünür çatlak belirlenememesi ve standart referans bünyeden ayırt edilememesi [8].

7. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİNDE PİŞİRİM SÜRECİ

Pişirim, tüm üretim sürecinin en hassas aşamasıdır. Burada, fiziksel (masse vitrifikasyonunun tamamı veya bir kısmı, sır erimesi) ve kimyasal proseslerin kombinasyonları yer alır. Ürüne teknik, fonksiyonel ve estetik özelliklerini verir. Pişirim, aynı zamanda üretim sürecinin son aşamasıdır. İmalatçılar, burada oluşabilecek olumsuz etkilerden kaçınırlar, çünkü burada oluşabilecek olan olumsuz etkilerin maliyetleri, fabrikanın herhangi bir diğer masraflarından daha yüksek bir meblağa neden olabilir. Bu nedenle, mümkün olduğunca, en iyi sır kalitesi, düzenli ve kontrollü pişirim yapılmaya çalışılır. Buna rağmen pişirim süreci, çamurun ve sıranın dönüşümünden kaynaklanan fiziksel ve kimyasal özelliklerdeki değişimler, ancak sıcaklık eğrisine ince bir ayarın yapılmasıyla değiştirilebilir veya kontrol edilebilmesiyle ayarlanabilir [27].

7.1. Kimyasal ve Fiziksel Dönüşümler

Pişirim süresince, massenin ve sıranın içinde yer alan kimyasal ve fiziksel süreçler ve aynı zamanda başlangıç ve sondaki dönüşümlere ait sıcaklıklar, aşağıdaki faktörlere bağlıdır;

- Massenin ve sıranın kimyasal ve mineralojik bileşimine bağlıdır. Örneğin, düzensiz kaolinit yapı, daha yüksek derecede kristalinit yapıya sahip benzer minerallerden daha düşük sıcaklıklarda bünyedeki suyunu kaybetmeye başlayacaktır; yada diğer koşullar aynı olmak şartıyla bir sır için küçülme başlangıç sıcaklığı, daha az çinko oksit içeren başka bir sırdan daha düşük olabilir.
- Sırları ve bünyeleri oluşturan hammaddelerin tanecik dağılımına bağlıdır. Tanecik boyu küçüldükçe, masse camlaşacak, sırlar da daha düşük sıcaklıkta eriyecektir.
- Farklı sıcaklık seviyelerinde ve ısı hızında kalma zamanına bağlı olarak, en yüksek sıcaklık elde edilebilir.

Bununla beraber, uygun hızlı pişirim eğrilerinin tanımlanması yada incelenmesi de oldukça önemlidir. Şu genel bir kuraldır; Arttırılmış ısı hızı, yüksek sıcaklıklara doğru termal enerji ihtiyacına dayalı başlangıç ve son dönüşümü değiştirecektir [27].

Sağlık gereçleriyle çalışırken, ısıtma ve soğutma limit değerlerini oluşturmak için, ürünlerin kalınlıkları ve şekilleri hesaba katılması gerekmektedir. Özellikle, “fireclay” ürünlerde, bu durum daha çok göz önünde bulundurulmalıdır. Sağlık gereçlerinde, radyasyon ve konveksiyonla ısı sağlanan bölgelerin yanında, sadece konveksiyondan etkilenen boş döküm

bölgeleri de bulunmaktadır. Diğer bölgelerde, ısı iletimi kontrol edici faktör haline gelir. Isıtma ve/veya soğutma hız limiti, ürünün şekline, bünyenin kalınlığına ve fırının tasarımına bağlı olarak, ısı değişim mekanizmalarına dayanan üründe oluşan sıcaklık değişimleri artışına göre ayarlanır. Çeşitli sıcaklık değerlerine bağlı olan sağlık gereçleri bünyeleri ve sırlarının ana dönüşümlerini takip etmek için:

30-150 °C:

Ağırlıkça % 1-1.5 'tan fazla olmayan bünyede kalan nem uzaklaştırılır. Bünye içinde şiddetli buharlaşmadan önemle kaçınılmalı, ürünün parçalanmaması için, ısıtma maksimum 100-130 °C/h arasında olmalıdır. Bu başlangıç ısıtma fazı, fırın ön pişirim (kurutma) bölümüne sahipse, atlanabilir. % 1'den daha düşük neme sahip oluncaya kadar ürünler tamamıyla kurutulur [26].

150-500 °C:

Killerden gelen organik bileşenler parçalanır ve yanar. Bu sürecin kinetiği şöyle belirlenir ;

- Organik bileşenlerin doğası ve taneciklerin boyut yapısı.
- Isıtma hızı.
- Seramik bünyenin kalınlığı: Kalınlık arttıkça, daha yavaş ısıtma olmalı ve daha uzun sürmeli.
- Fırın atmosferinin tipi (oksidasyon veya indirgeme).

İnce tanecik boyutuna sahip, bazı organik bileşenler içeren hammaddelerin dökümü de uygun olacak şekilde seçilmesi önemlidir (< % 2).

Fırın atmosferi kesinlikle oksijenle beslenmelidir. Isıtma hızı kritik bir rol oynar, yaklaşık 300°C/h değişim ile organik bileşenlerin yanması devam eder, bunun ötesinde, organik bileşenlerindeki karbon türevlerinin yanması, 1100°C'ye kadar devam etmektedir.

Deneyler; saatte 300 °C ısıtılan elektrik fırının içindeki karbondioksit varlığının, standart sağlık gereçleri bünyesi pişirildiğinde gözlemlendiğini gösterir. 1000°C'ye yakın sıcaklıklarda bile karbondioksitin varlığı, sadece organik malzemelerin yanması sonucu olmalıdır.

Sıcaklık değişimi boyunca, yanlış pişirim eğrisi uygulanması, bünyede gözenekli yapı oluşmasına neden olur. Buna ek olarak, gecikmiş karbon yanması, sır yüzeyinde pinhol etkisi yaratır. Karbon yanması sonucu oluşan gaz, sır tabakası geçirgenliğini yitirdiğinde ve bu sebeple sırda oluşan gaz baloncukları veya yüzeydeki patlamalarla küçük kraterler oluşturur. Bu sebeple, eğer bünye az miktarlarda organik bileşenler içeriyorsa, ısıtma hızı 180-200 °C/h’i geçmesi önerilmez [27].

500-700 °C:

Bu sıcaklık aralığında birçok dönüşümler yer alır:

- A) 520-650 °C arasında kaolinit kimyasal bağ suyunun serbest kalması sonucu ayrışır. Bu suyun çıkmasıyla hala geçirgen olan sır tabakasına doğru zarar vermeyen ciddi bir buhar akışı oluşur.
- B) 573 °C’de kuvars aniden alfa allotropik yapıdan beta forma dönüşür. Bu dönüşüm sırasında bünye hacminde oluşan artış kaolinit dehidratasyonuna bağlı küçülme ile karşılanır. Bu genleşme gözenekler ve camlaşmamış bünye tarafından kolayca absorbe edilir.
- C) Bu sıcaklık aralığı boyunca killerdeki mika içeriği ve bünyedeki herhangi karbonatlar bozulmaya ve sır ayrışmaya başlar. Bu aralıkta tipik dönüşümler yüksek hızlı ısıtma (300-400 °C/h) uygulanmasına müsaade eder.

700-1050 °C:

Karbonatlar bozunma süreçlerini tamamlar. Magnezyum karbonat bozunmasını 800 °C civarında ve kalsiyum karbonat 950 °C civarında tamamlar. Normalde sağlık gereçleri bünyesinde karbonatlar bulunmaz. İstenmeyen safsızlık olarak az miktarda (Ağırlıkça % 18’e kadar) sır formülasyonunda bulunabilir.

Hızlı pişirim döngülerinde yaygın olan 500 °C/h üzerindeki yüksek ısıtma hızı, dekarbonizasyonun, yaklaşık olarak 1000 °C sıcaklığa gelene kadar sonlanmasını geciktirebilir ve “Sır”a doğru gaz akışı meydana gelir. Bu “Sır” zaten erken erimeden dolayı geçirgen değildir. Nitekim, ürünün yüzey görünümü zarar görür. Ve bundan dolayı da ürünün kalitesi bozulmuştur. Kalsiyum taşıyıcısı olarak, hızlı döngü sırlarında, karbonat yerine wollastonit kullanılması bunun ana sebeplerinden biridir. Bu sıcaklık aralığının içerisinde, talk suyunu kaybeder ve flor bileşiklerinin bozulması meydana gelir [27].

950-1100 °C:

Killerin içerisindeki sülfatlar bozulur, bu durum, gaz oluşumunun artmasına neden olur. Sodyum, potasyum ve demir oksitlerin sayesinde, bu sıcaklıklarda başlangıç sinterleşme reaksiyonları meydana gelir. Bu reaksiyonlar sonucu önemli ölçüde bünyede küçülme oluşur. Nihai ürüne onarılamaz zarar vermemek için düşük bir ısıtma hızı uygulanması gerekmektedir (120-150 °C). Ayrıca, 1100 °C civarında sağlık gereçleri üretiminde kullanılan sırların çoğunluğu erimeye başlar. Hızlı pişirmede, bu aralık boyunca bünyenin gazdan arınma prosesi tamamlanır. Ürün kalitesini geliştirmek amacıyla yavaşça ilerlemek en iyisidir.

1100-1230/1250 °C:

Maksimum pişirim sıcaklığına ulaşıldığında, küçülme, sağlık gereçleri porselen bünyelerinin camlaşması ve fireclay bünyelerin kısmi camlaşması tamamlanır. Camlaşma seramik bünyenin kalınlaşmasını sağlar. Cam faz feldspatın erimesi sayesinde oluşur. Bazı tipik camsı bünyeler (sadece nadiren görülen yüksek feldspat içeren ince fireclay bünyeler), pişirim sonrası: bir camsı faz, mikrokristal mullit (pişirim sıcaklığını yükselttikçe daha çok gelişir) ve kalıntı kuvarstan meydana gelir. Cam fazın gelişmesi ile kristal fazın dezavantajı, özellikle cam faz sodyum tipinde ise pişmiş bünyenin mekanik özelliklerinde düşüş ve son üründe deformasyon göze batar. Na-Feldspat aşırı pişirilirse bünyede kolayca şişmeye neden olabilir.

Mullit oluşumu, az miktarlarda magnezyum ve lityum oksit içeren minerallerin kullanılmasıyla hızlandırılabilir. Aynı zamanda maksimum pişirim sıcaklığının 40-50 °C'ye kadar düşürülmesine imkan sağlar.

Pişmiş bünyede kalıntı miktardaki kuvars aşağıdaki nedenlere bağlıdır:

- Pişmemiş bünyedeki başlangıç kuvars miktarına;
- Kuvarsın tanecik yapısına; ince tanecikli kuvarsa müdahale edip bozmak kalın tanecikliye oranla daha kolaydır;
- Bünyede kullanılan eritici tipi;
- Maksimum pişirim sıcaklığı ve bu sıcaklıktaki süreklilik; sıcaklığın yükselmesi ve pişirim zamanının uzaması ile kalıntı kuvars miktarı düşer.

Aynı başlangıç bünye bileşiminde, kalıntı kuvars miktarı bünyenin genişleme katsayısını belirler. Eğer az kalıntı kuvars varsa genişleme katsayısı düşük olacaktır. Bunun tam tersi de geçerlidir. 35-800 °C sıcaklık aralığında, camsı bünyelerin kalıntı kuvars içeriği

minimum % 5 maksimum % 15-18 arası ve genleşme katsayısı $5,9.10^{-6}/K$ ile $6,9.10^{-6}/K$ arasındadır.

Bu sıcaklık aralığında sırlar ergin durumdadır. Maksimum pişirim sıcaklığındaki süreklilik, bünye ile sır bileşenleri arasında oluşan reaksiyonlar için zirve durumdur. Eğer maksimum pişirim sıcaklığında bekletme süresi azaltılırsa, maksimum sıcaklık arttırılmalı yada bünye ve sır bileşimleri değiştirilmelidir. Bu süre, 120-150 °C/h olan bir ısıtma hızı ile tanımlanır. Son olarak 5-10 °C ile 10-15 °C/h arasında yavaş yavaş düşer. Maksimum sıcaklıkta bekletme 40-60 dakikada sonlanabilir [27].

1230/1250-1200 °C:

Sır tabakasında sıkışan gaz kabarcıklarının maksimum uzaklaştırılmasına müsaade edecek şekilde soğutma işlemi yavaşça gerçekleştirilmelidir. Sıcaklık 10-15 °C/h olacak şekilde düşürülmelidir.

1200-800 °C:

Başlangıçta (950 °C'ye kadar) bünye pyroplastic davranış karakterindedir. Aynı zamanda düşük sıcaklıklarda anormal hacim değişiklikleriyle karşı karşıya kalmaz. Bu nedenle 800 °C'ye kadar aşırı hızlı soğutma uygulanabilir. Ayrıca hızlı soğutma sırların parlaklık kazanmasına fayda sağlar. Hızlı soğutma, sırnın uzun süre yüksek sıcaklıkta kalıp matlaşmasını önler. Hızlı döngülerde soğutma hızı 1000 °C/h üzerine kadar ulaşabilir.

800-600 °C:

Soğutma çok daha yavaş yapılmalıdır (100-130 °C/h). Çünkü 750-800 °C arasında, bünyenin cam fazına ulaşıldığı nokta dönüşüm noktasıdır. Kalıntı beta kuvars dan alfaya aniden bir dönüşüm görülürse, 100-130 °C üzerinde sıcaklıklarda soğutma gerçekleştirilirse, ürünün herhangi bir bölgesinde ve boş döküm bölgeleri kalınlığı içerisinde düzensiz bir yapı oluşabilir.

600-500 °C:

573 °C'de kalıntı kuvars hızlı şekilde beta formdan alfa forma dönüşür. Pişmiş bünye kırılmalıdır. Bu nedenle, eğer bünyede düzensiz sıcaklık olayları ve küçülme değişimleri olursa mekanik dayanım değerini aşacak gerilimden dolayı kırılacaktır. Mümkün olduğunca ince tanecik boyutlu az kalıntı kuvars olmasına karşın, eğer tanecik boyutu büyükse, kalıntı kuvars miktarı makul değerlerde olsa bile, soğuma boyunca bünyede çatlamalara neden olabilir. Düşük sıcaklıklarda pişirilmiş sağlık gereçlerinde sıkça görülebilen bu durumun nedeni, ince tanecikli

kuvarsın ayrışırken, daha büyük boyutlu kuvarsın tamamen ayrışmadan kalmasından dolayıdır. Klasik tip bünyelerle çalışırken, soğutma evresi boyunca 50 °C 'yi geçmemesi tavsiye edilir. Yavaş soğutma aynı zamanda, yeniden pişirim süreçlerinde, sırnın, genleşme katsayısının değişmesini engeller. Böylelikle, 750-800 °C civarında aşırı hızlı soğutmalarda, sırnın genleşme katsayısında oluşabilecek değişim engellenebilir. Bu durum, makul değerlerde kalıntı kuvars içeren fireclay için geçerlidir [27].

500-50 °C:

Sağlık gereçleri bünyeleri, yüksek oranda kristobalit içermiyorsa, herhangi bir kısmi önlem alınmadan da soğutma yapılabilir. Ancak, % 8-10 oranında kristobalit içeren şamotlu ince fireclay bünyeler bu durum için geçerli değildir. Bu durumda, 250-180 °C arasında, soğutma işlemi 50 °C/h yavaşlatılmalıdır. Diğer durumlarda, soğutma hızı 200-300 °C/h olarak uygulanabilir.

7.2. Hızlı Pişirim

Pişirim döngülerini (hızlı pişirim) azaltmak için, şunlar gereklidir:

- a) uygun bünye ve sır formülaysonu ile çalışmak
- b) optimal pişirim eğrilerini uygulamak
- c) uygun dizayn edilmiş fırınları kullanmak

7.2.1. Hızlı Pişirim Bünyeleri

Birinci basamak, aşağıdaki gereksinimleri karşılayan uygun hammaddeleri seçmek:

- % 2' den az organik bileşik içeren ve mümkün olan en düşük safsızlık (sülfatlar, karbonatlar vb...) içeren killer;
- Serbest kuvars içeriği düşük ve mümkünse ince tanecik boyutlu killer ve kaolenler;
- İnce tanecikli alkalice zengin eriticiler. (45 µm tanecik boyutunda maksimum % 1 kalıntı içeren)
- 74 µm ile elendiğinde kuvars maksimum % 0.5 kalıntı içermelidir.

Çamur reçetesindeki eritici miktarı ve seçimini, tüm diğer koşullar aynı kalmak şartıyla, bünyenin doğru camlaşması için gerekli ısı seviyesi belirler. Genelde, eritici olarak

nepfelin-siyenit veya feldispat (sodyum veya potasyum sodyum) ve az miktarlarda (% 1-2) talk kullanılır.

Eriticinin tanecik boyutu önemli bir rol oynar: Eğer bünyede sadece feldispatın tanecik boyutu değiştirilirse, aynı bünye camlaşması ve aynı pişirim zamanı için maksimum sıcaklık 120°C'a kadar düşürülür. Ek olarak, pişirim süresince, bünyenin deformasyon ihtimali, bünye içindeki cam fazın daha fazla homojen dağılmasına bağlı olarak azaltılır. Feldispatlar, ne kadar çok daha fazla ince tanecik içerirlerse, o kadar çok avantajlıdır. Fakat tanecik boyutu 5 µm'den daha küçük % 50 içerikli malzemedden oluşuyorsa, döküme bağlı problemler daha fazla görülür.

Bünyede kalıntı kuvars miktarı % 5'i geçmemelidir ve soğutma boyunca çatlak riskini azaltmak için, pişmiş bünyenin genleşme katsayısı $< 6.10^{-6} /K$ olmalıdır [27].

8. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada Ege Vitrikiye A.Ş.'de kullanılan döküm çamuru referans/standart olarak alınmış, fabrika kullanılan bu döküm çamuru bileşimine talk ve spodümen ilaveleri yapılarak, talk ve spodümenin vitrikiye seramik üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar olarak, ilerleyen sayfalarda ayrıntılı olarak anlatılacak olan;

- Çamurların litre ağırlıkları, viskoziteleri, tiksotropileri
- Pişmiş ürünlerin mukavemetleri, küçülmeleri, deformasyonları, yoğunluk ve su emme değerleri
- XRD ve SEM analizleri yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan döküm çamuru ile talk ve spodümen katkı (% ağırlıkça) miktarları Çizelge 8.1'de verilmiştir. Çizelgede;

Std; Talk ve spodümen katılmamış, işletmede kullanılan *standart sağlık gereci reçetesini*,

T; Standart işletme reçetelerine talk katkıları yapılan *deneme reçetelerini*

S; Standart işletme reçetelerine spodümen katkıları yapılan *deneme reçetelerini* temsil etmektedir.

Çizelge 8.1. Deneylerde kullanılan katkı oranları (% ağırlıkça)

Talk Katkılı Deney Reçetesi	% Döküm Çamuru	% Katkı Oranı
Std	%100	% 0
T1	%99	% 1
T2	%97	% 3
T3	%95	% 5
T4	%93	% 7
T5	%91	% 9
Spodümen Katkılı Deney Reçetesi	% Döküm Çamuru	% Katkı Oranı
Std	%100	% 0
S1	%99	% 1
S2	%97	% 3
S3	%95	% 5
S4	%93	% 7
S5	%91	% 9

8.3. Numunelerin Hazırlanması

8.3.1. Döküm Çamurunun Hazırlanması

Ege Vitrifiye stoklarından temin edilen hammaddeler nem tayinleri yapıldıktan sonra reçetelerdeki oranlarına göre tartılmıştır. Katı su oranı 73,46 □ 26,54 olacak şekilde yani masse süspansiyonunun yoğunluğu 1825 gr/l olacak şekilde ayarlanmıştır. Elektrolit katkısı olarak %0,1 oranında Giesfix katkısı yapılmıştır. Mikserde karıştırılan hammaddeler 150 µm delik çapına sahip elekten geçirilerek homojen bir döküm çamuru elde edilmeye çalışılmıştır. Her biri bu şekilde hazırlanan döküm çamurları reçete oranlarına göre talk ve spodümen katkısı yapılarak 11 farklı döküm çamuru elde edilmiştir

8.3.2. Şekillendirme ve Kurutma

Hazırlanan döküm çamurları alçı kalıplara dökülerek 1saat sonra kalıplar açılmıştır. 15 dakika beklenmiş ve numuneler kalıptan çıkarılmıştır. Deneylerde kullanılmak üzere iki farklı alçı kalıp kullanılmıştır. Alçı kalıplardan ilki deney numunelerinin mukavemet, küçülme ve su emme deneylerinde diğeri ise deney numunelerinin deformasyon ölçümlerinde kullanılmak üzere şekillendirilmişlerdir. İlk kalıptan çıkan numuneler kurutmaya koyulmadan önce kuru ve pişme küçülmesinin hesaplanabilmesi için kumpas 100 mm'ye ayarlanmış ve numuneye çaprazlama iki adet 100 mm uzunluğunda işaretlenmiştir.

8.3.3. Kurutma

Alçı kalıp yöntemi ile şekillendirilen deney numuneleri 105°C 'de 24 saat süre ile etüvde kurumaya tabi tutulmuştur.

8.3.4 Pişirme

Deney numuneleri ve işletme çamurundan hazırlanan referans numuneler Nabertherm marka laboratuvar tipi seramik fırınında 16 saat (soğutma dâhil) süre ile işletme rejiminde 1100°C, 1150°C ve 1200°C sıcaklıklarda pişirilmiştir.

8.4. Deneylerin Yapılışı

8.4.1. Litre Ağırlığı (yoğunluk) Testi

Hazırlanan döküm çamurları darası bilinen 1 litrelik kaba doldurulup hassas terazi ile tartılmış tartım sonucu elde edilen gram değeri kabın hacmine bölünerek yoğunluk değeri hesaplanmıştır. Bağlıtıda ρ : yoğunluğu (g/l), m: kütleyi (g) ve V: hacmi (l) simgelemektedir.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

8.4.2. Viskozite Ölçümü

Hazırlanan döküm çamurları Gallenkamp vizkozimetresinin haznesine konular ve daha önceden sıfırlanıp kurulan viskozimetreye konularak çamurların vizkozite değerleri ölçülür.

8.4.3. Tikotropi Ölçümü

Tikotropi ölçümü iki aşamada yapılır. Birinci aşamada aynı viskozite ölçümünde olduğu gibi viskozite ölçülür. İkinci aşamada aynı çamur viskozimetreden alınmadan viskozimetre tekrar kurulur ve 5 dakika çamur dinlendirilir. 5 dakika sonunda 2. viskozite değeri ölçülerek yapılan iki ölçüm sonuçları aşağıdaki formülde yerine yazılır ve tiksotropi değeri hesaplanır. Bağıntıda T: Tiksiotropiyi, V_1 : 1. ölçümü ve V_2 : (5 dakika dinlendirilerek yapılan) 2. ölçümü simgelemektedir.

$$T = V_1 - V_2$$

8.4.4. Baroid Ölçümü

Baroid ölçümü sağlık gereçleri üretimi için ölçülmesi gerekli parametrelerden biri olan kalınlık oluşumunun tespiti için kullanılmaktadır. Baroid deneyinde; hazırlanan süspansiyon 30 °C sıcaklıkta ve 1825 gr/l' lik yoğunluğa sahip olmalıdır. Uygun şartlardaki süspansiyon 30 dakika boyunca 100 psi basınç altında susuzlaştırma yapılarak elde edilen veriler ışığında hesaplanır.

8.4.5. Küçülme Ölçümü

Alçı kalıptan çıkarıldıktan sonra kum pasla çaprazlama işaretlenen noktalar fırın çıkışı tekrar ölçülmüş, her numunenin ortalama değerleri hesaplanarak aşağıdaki formül yardımı ile pişme küçülmesi hesaplanmıştır. Bağıntıda %K: % küçülmeyi, L_1 : ürünün pişme öncesi uzunluğunu (mm) ve L_2 : pişmiş ürünün uzunluğunu (mm) simgelemektedir.

$$\%K = \left[\frac{L_1 - L_2}{L_1} \right] \times 100$$

8.4.6. Mukavemet Ölçümü

Mukavemet testi Ege Vitrikiye A.Ş. laboratuvarında bulunan mukavemet ölçüm cihazında yapılmıştır. Hesaplama aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır. Bağıntıda, M:

(üç nokta) kırma mukavemetini (kgf/cm^2), p: malzemenin kırılma anındaki (kırmaya neden olan) yükü (kgf), L: destek ayakları arası mesafeyi (cm), b: kırılan numunenin genişliği (cm) ve h: kırılan numunenin yüksekliğini (cm) simgelemektedir.

$$M = \frac{3pL}{2bh^2}$$

8.4.7. Su Emme Ölçümü

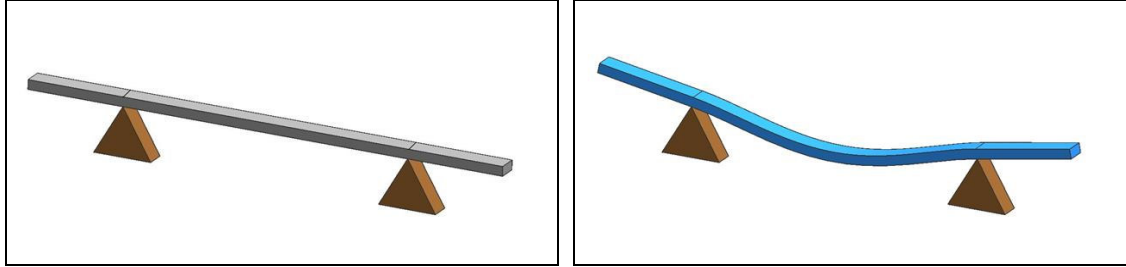
Su emme değeri, pişen ürünün açık gözeneklerine alabildiği su olarak tanımlanabilir. Ortamda nem olmayacak şekilde soğutulan pişmiş deney numuneleri tartılarak kuru ağırlıkları tespit edilmiştir. Bu işlem sonrası bu numuneler tüm yüzeyleri su ile temas edecek şekilde bir kaba konmuş ve 2 saat kaynatıldıktan sonra 20 saat soğumaya bırakılmıştır. Bu işlemler sonrası da numuneler bir bezle kurulanıp suya doymuş ağırlıkları tartılır ve bu veriler ışığında % su emme tespit edilir. % su emme değeri aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanmıştır. Bağlantıda, %SE: ürünün % su emme değerini, S_1 : ürünün kuru ağırlığını (gr), S_2 : ürünün yaş ağırlığını (gr) simgelemektedir.

$$\%SE = \left[\frac{S_2 - S_1}{S_1} \right] \times 100$$

8.4.8. Deformasyon Ölçümü

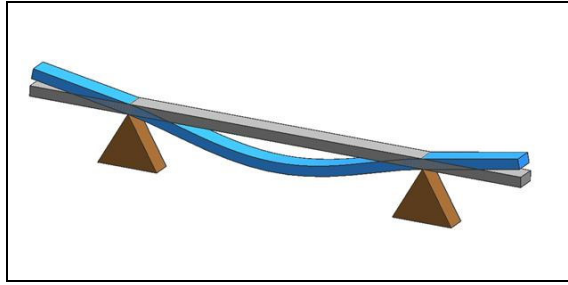
Deformasyon çubukları pişirmeden önce üçgen prizma şeklindeki refrakter plakalar üzerine plakalar arası 15cm olacak şekilde her iki uç ortalanarak yerleştirilerek deformasyon çubuğu pişirilir. Deformasyon çubuğunun pişirim öncesi ve sonrası Şekil 8.1'deki gibidir.

Pişme esnasında yumuşama eğilimi gösteren deformasyon çubuğu yeni aldığı formu soğuma esnasında korur ve pişirme işlemi sonunda ölçüm yapılacak hale gelir. Ölçüm milimetrik kâğıt kullanılarak yapılır. Milimetrik kâğıt üzerine eğimi kopya edilir ve sapma (eğim) mm cinsinden ölçülür.



(a)

(b)



(c)

Şekil 8.1. Deformasyon çubuğunun pişirim öncesi (a), pişirim sonrası (b) ve her iki durumun karşılaştırılması (c)

8.4.9. Yoğunluk Ölçümü

Pişirilen numunelerden birer parça alınarak, önce katı parçacık şeklinde ve daha sonra halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiş iki ayrı numune hazırlanmış, hazırlanan örneklerin yoğunlukları (DPÜ Seramik Mühendisliği laboratuvarında bulunan Ultrapycnometer marka) helyum piknometresiyle ölçülmüştür.

8.4.10. Faz Analizleri

Hazırlanan ve pişirilen numuneler halkalı değirmende öğütülmüştür. Öğütülen tozlar kullanılarak (DPÜ Seramik Mühendisliği laboratuvarında bulunan Rigaku Miniflex marka) XRD cihazıyla ($\text{Cu K}\alpha$, 2θ 10 - 70°, 5°/dak) faz analizleri yapılmıştır.

8.4.11. SEM Analizleri

Mikroyapı detaylarını görebilmek amacıyla SEM görüntü analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM Deneysel Araştırmalar Laboratuvarında Leo – 1430 VP marka cihazla yapılmıştır.

9. DENEYSEL SONUÇLAR

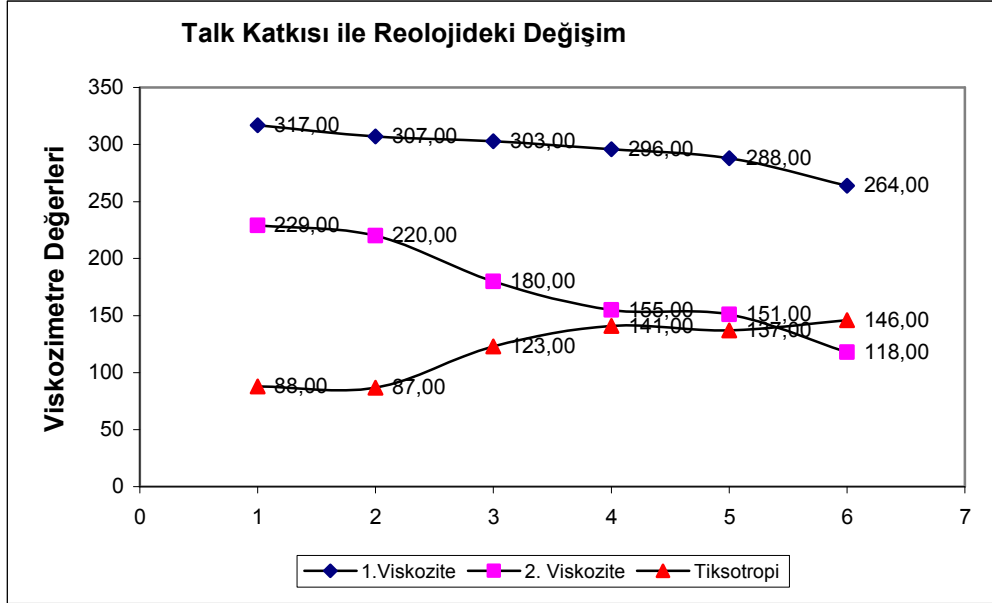
9.1. Viskozite ve Tiksotropi Ölçüm Sonuçları

Standart sağlık gereçleri masse süspansiyonuna katılan % 1, % 3, % 5, % 7, % 9 talk ve spodümen katkısı sağlık gereçleri çamur özelliklerine etki ederek değişikliğe sebep olmaktadır. Viskozite ve tiksotropi üzerindeki değişimler Çizelge 9.1.'de gösterilmiştir.

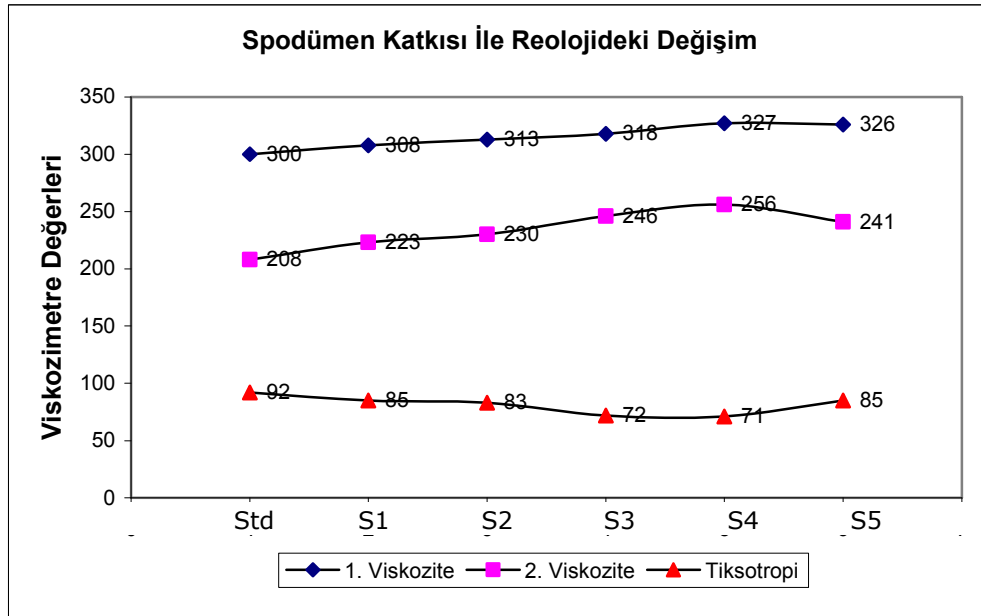
Çizelge 9.1. Standart ve % 1, % 3, % 5, % 7 ve % 9 oranındaki talk ve spodümen ilaveli deney numunelerinin reolojik özellikleri

Deney Numuneleri	% Katkı Oranı	1.Viskozite	2. Viskozite	Tiksotropi
Std	% 0	317,00	229,00	88,00
T1	% 1	307,00	220,00	87,00
T2	% 3	303,00	180,00	123,00
T3	% 5	296,00	155,00	141,00
T4	% 7	288,00	151,00	137,00
T5	% 9	264,00	118,00	146,00
Deney Numuneleri	% Katkı Oranı	1.Viskozite	2. Viskozite	Tiksotropi
Std	% 0	300	208	92
S1	% 1	308	223	85
S2	% 3	313	230	83
S3	% 5	318	246	72
S4	% 7	327	256	71
S5	% 9	326	241	85

Talk katkısındaki artış ile birlikte 1. ve 2. viskozite değerlerinde düşüş gözlenirken, tiksotropi değerlerinde artış tespit edilmiştir. Şekil 9.1 'de standart ve talk ilaveli deney numunelerinin reolojik özelliklerinin grafiksel gösterimi verilmiştir. Spodümen katkılı numunelerde ise 1. ve 2. viskozite değerlerinde katkı miktarındaki artış ile birlikte artma gözlenirken tiksotropi değerleri düşmektedir. Şekil 9.2 'de standart ve spodümen ilaveli deney numunelerinin reolojik özelliklerinin grafiksel gösterimi verilmiştir.



Şekil 9.1. Standart ve % 1, % 3, % 5, % 7 ve % 9 oranındaki talk ilaveli deney numunelerinin reolojik özelliklerinin grafiksel gösterimi



Şekil 9.2. Standart ve % 1, % 3, % 5, % 7 ve % 9 oranındaki spodümen ilaveli deney numunelerinin reolojik özelliklerinin grafiksel gösterimi

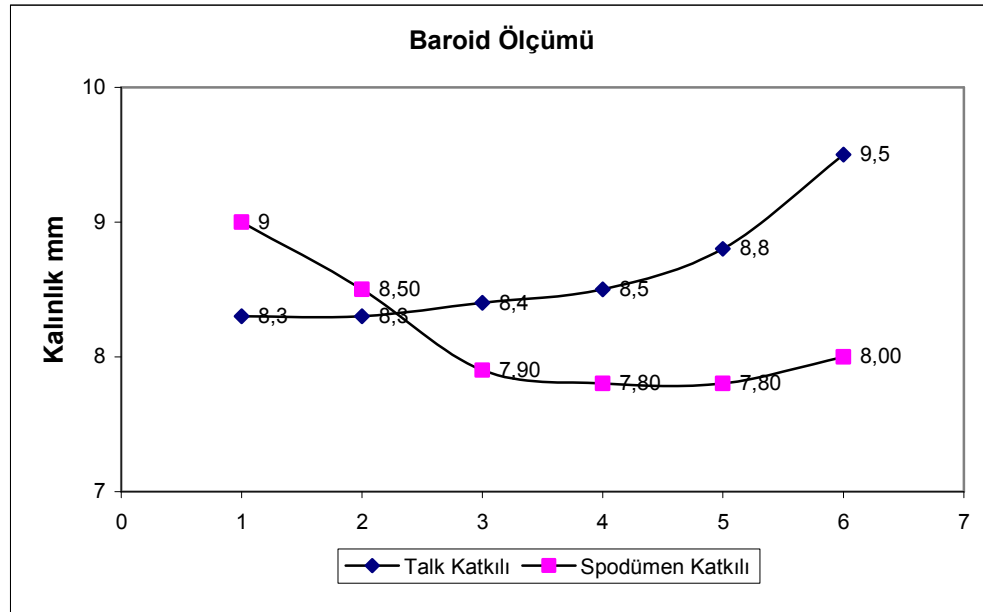
9.2. Baroid Deney Sonuçları

Reçetede ki yüzde değerlerine göre hazırlanan talk ve spodümen katkılı masse süspansiyonlarının basınç altında susuzlaştırılması ile elde edilen veriler ışığında hesaplanan baroid deney sonuçları Çizelge 9.2. ve Şekil 9.3.'de verilmiştir.

Çizelge 9.2. Baroid deney sonuçları kalınlık (mm)

Deney Numuneleri	Std	T1	T2	T3	T4	T5
Kalınlık (mm)	8,3	8,3	8,4	8,5	8,8	9,5
Deney Numuneleri	Std	S1	S2	S3	S4	S5
Kalınlık (mm)	9,00	8,50	7,90	7,80	7,80	8,00

Ölçüm sonuçlarından da anlaşılacağı gibi talk katkısındaki artış ile birlikte kalınlık oluşumunda artış gözlemlenirken spodümen artışı ile birlikte düşüş gözlenmektedir.



Şekil 9.3. Baroid deney sonuçlarının grafiksel gösterimi

9.3. Kuru ve Pişme Küçülmesi Deney Sonuçları

Kuru küçülme değerlerine bakıldığında talk katkılı deney numunelerinin artan talk oranı ile birlikte kuru küçülme değerlerinde artış gözlenmiştir. Buna karşın spodümen katkılı

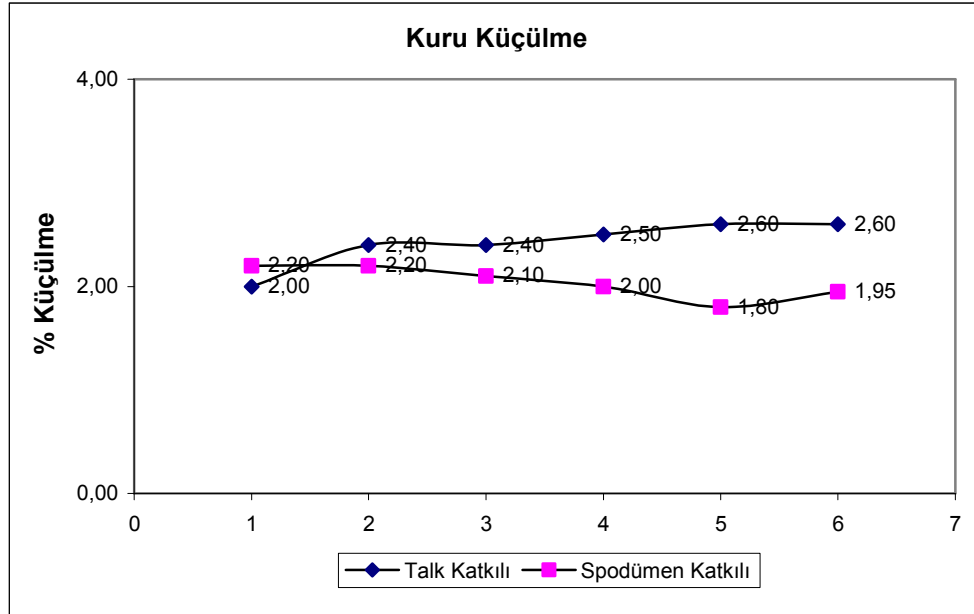
numunelerin kuru küçülme değerlerine baktığımızda düşüş görülmektedir. Kuru küçülmelerin grafiksel gösterimi Şekil 9.4'te verilmiştir. 1100 °C, 1150 °C ve 1200 °C'de pişirilmiş standart (std) deney numuneleri talk ile spodümen katkılı deney numunelerinin pişme küçülmeleri Çizelge 9.3'te verilmiştir.

Talk katkılı deney numunelerinin pişirim yapılan her üç sıcaklık değerinde de küçülme değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Şekil 9.5'te Talk katkılı numunelerin %Pişme küçülmesi grafiği verilmiştir

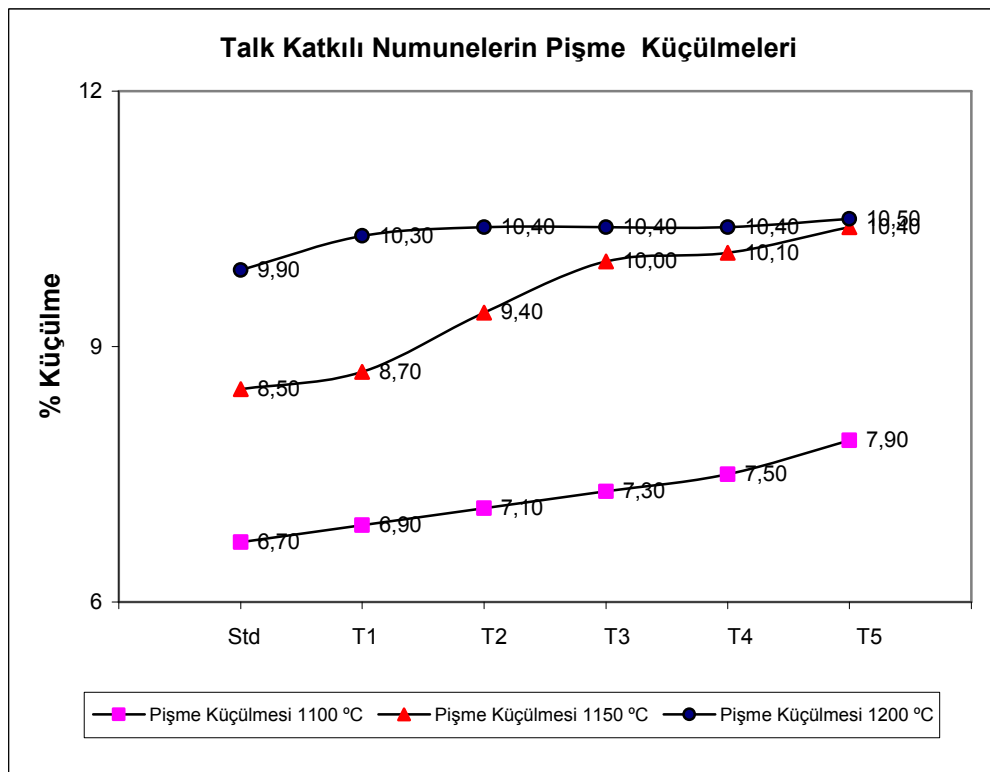
Spodümen katkılı deney numuneleri ise 1100 °C ve 1150 °C'daki pişirim sıcaklıklarında pişme küçülmesinde artış görülürken 1200 °C'daki pişirim sıcaklığında pişme küçülmesinde düşüş görülmüştür. Pişme küçülme değeri % 10,20 den (std için) % 9,50 ye (S5 için) gerilemiştir. Spodümen katkılı deney numunelerinin pişme küçülmesi grafiği Şekil 9.6'da verilmiştir.

Çizelge 9.3. Katkılı ve std. deney numunelerinin % kuru ve % pişme küçülmeleri

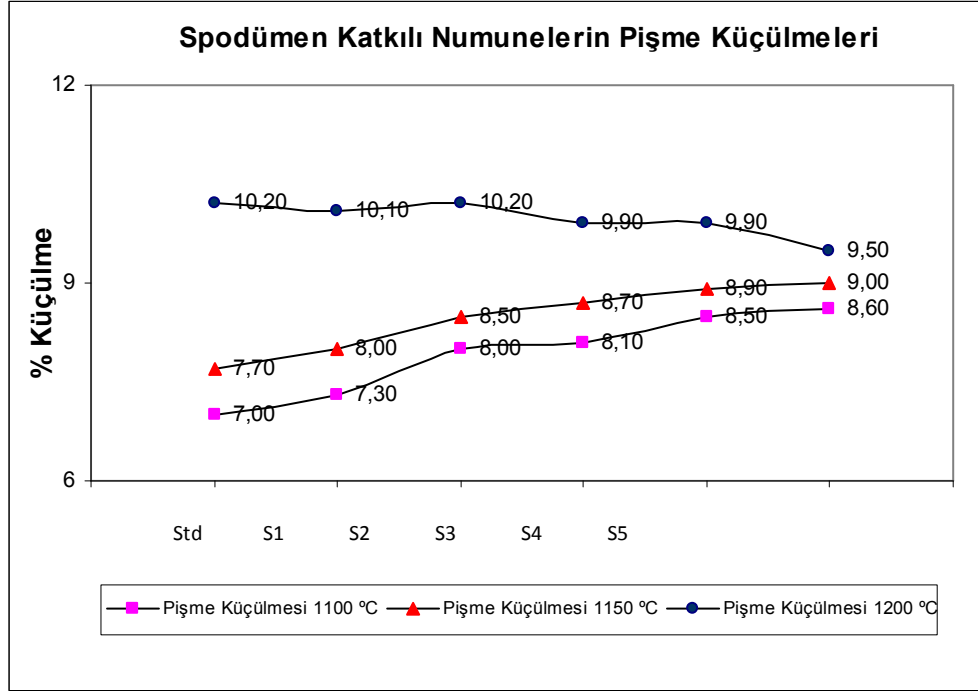
Deney Numuneleri	% Katkı Oranı	Kuru Küçülme	Pişme Küçülmesi		
			1100 °C	1150 °C	1200 °C
Std	% 0	2,00	6,70	8,50	9,90
T1	% 1	2,40	6,90	8,70	10,30
T2	% 3	2,40	7,10	9,40	10,40
T3	% 5	2,50	7,30	10,00	10,40
T4	% 7	2,60	7,50	10,10	10,40
T5	% 9	2,60	7,90	10,40	10,50
Deney Numuneleri	% Katkı Oranı	Kuru Küçülme	Pişme Küçülmesi		
			1100 °C	1150 °C	1200 °C
Std	% 0	2,20	7,00	7,70	10,20
S1	% 1	2,20	7,30	8,00	10,10
S2	% 3	2,10	8,00	8,50	10,20
S3	% 5	2,00	8,10	8,70	9,90
S4	% 7	1,80	8,50	8,90	9,90
S5	% 9	1,95	8,60	9,00	9,50



Şekil 9.4. Numunelerin % kuru küçülme grafiği



Şekil 9.5. Talk katkılı numunelerin % pişme küçülmesi grafiği



Şekil 9.6. Spodümen katkılı numunelerin % pişme küçülmesi grafiği

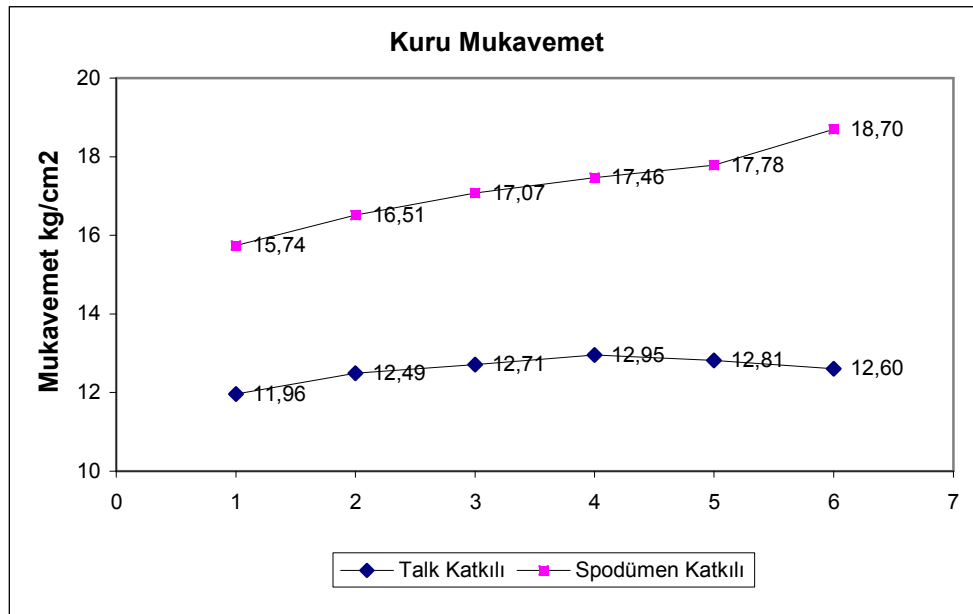
9.4. Kuru ve Pişmiş Mukavemet Deney Sonuçları

Hazırlanan deney numuneleri kurutma sonrası ve 1100°, 1150° ve 1200°C'deki pişirim sonrası üç nokta eğme mukavemet cihazında mukavemet testine tabi tutulmuşlardır. Numunelerin test sonuçları Çizelge 9.4.'de verilmiştir.

Deney numunelerinin kuru mukavemet değerlerine bakıldığında hem talk katkılı hem de spodümen katkılı deney numunelerinin katkı miktarındaki artış oranı ile birlikte artış gözlenmektedir. Kuru mukavemet değerlerinin grafiksel gösterimi Şekil 9.7.'de verilmiştir.

Çizelge 9.4. Deney numunelerinin % kuru ve % pişme mukavemeti kg/cm^2

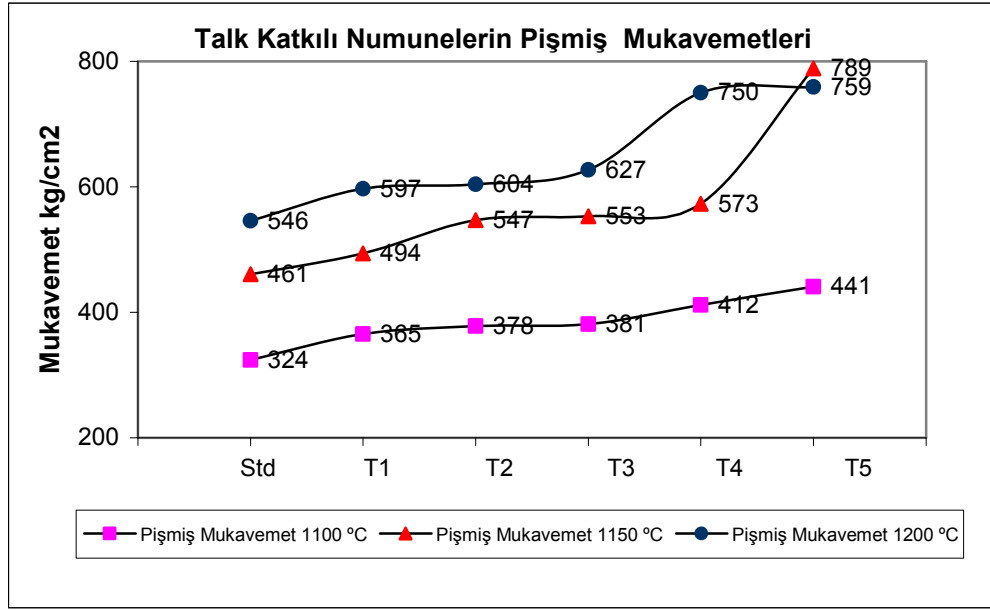
Deney Numuneleri	% Katkı Oranı	Kuru Mukavemet	Pişmiş Mukavemet		
			1100 °C	1150 °C	1200 °C
Std	% 0	11,96	324	461	546
T1	% 1	12,49	365	494	597
T2	% 3	12,71	378	547	604
T3	% 5	12,95	381	553	627
T4	% 7	12,81	412	573	750
T5	% 9	12,60	441	789	759
Deney Numuneleri	% Katkı Oranı	Kuru Mukavemet	Pişmiş Mukavemet		
			1100 °C	1150 °C	1200 °C
Std	% 0	15,74	383,53	421,41	682,53
S1	% 1	16,51	389,39	499,92	692,31
S2	% 3	17,07	414,87	502,51	735,51
S3	% 5	17,46	433,57	534,01	742,13
S4	% 7	17,78	474,68	637,78	770,64
S5	% 9	18,70	545,80	671,11	795,54



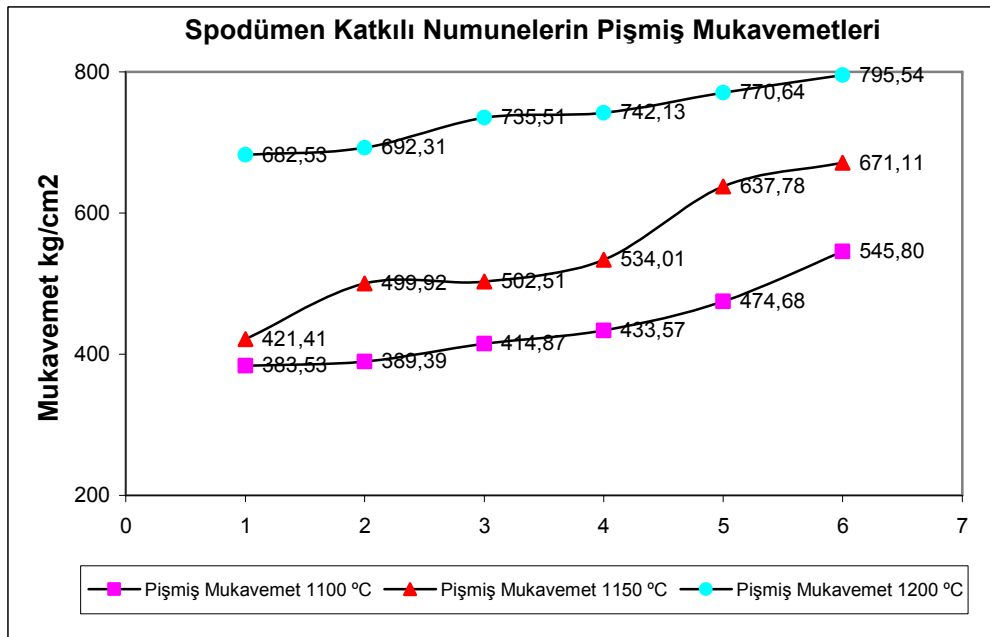
Şekil 9.7. Numunelerin % kuru mukavemet grafiği kg/cm^2

Pişmiş mukavemet değerlerindeki değişim incelendiğinde artan sıcaklık değeri ile birlikte artış görülmektedir. Bunun yanı sıra her iki katkının da yüzde oranlarındaki artışın mukavemet değerinde artışa neden olduğu görülmektedir. Ancak talk katkılı numunelerin

özellikle 1200°C'de % 5 ile % 7 arasında 1150°C'da ise % 7 ile % 9 arasında mukavemet değerinde ani bir artış gözlenmiştir. Talk ve spodümen katkılı numunelerin pişmiş mukavemet grafikleri Şekil 9.8 ve Şekil 9.9'da verilmiştir.



Şekil 9.8. Talk katkılı numunelerin pişmiş mukavemet grafiği kg/cm^2



Şekil 9.9. Spodümen katkılı numunelerin pişmiş mukavemet grafiği kg/cm^2

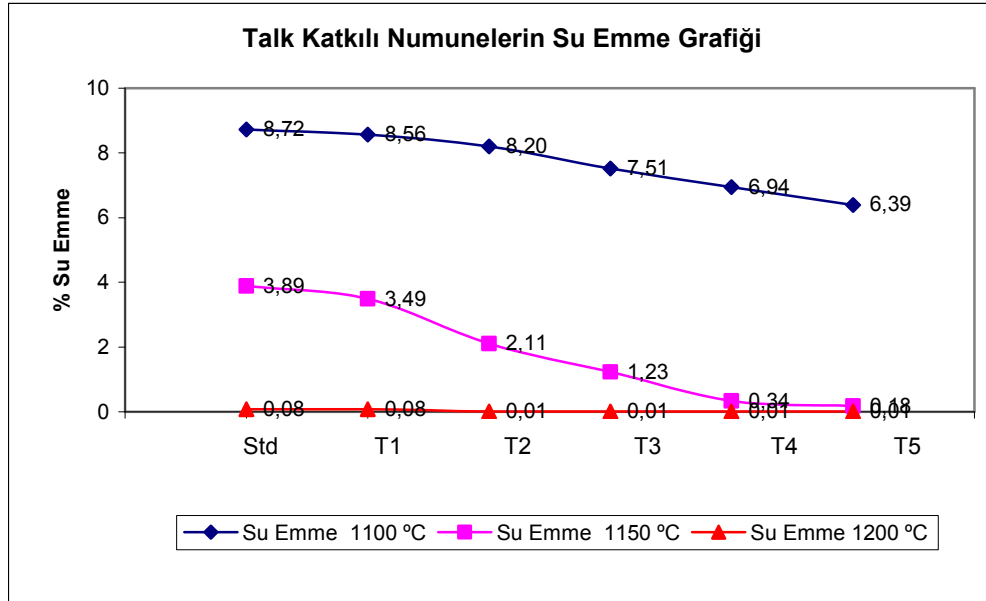
9.5. Su Emme Deney Sonuçları

Çizelge 9.5'te görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile birlikte talk ve spodümen katkısındaki artış su emme miktarında azalmaya sebep olmaktadır. Aynı ayrı pişirim sıcaklıklarındaki su emme değerleri incelendiğinde 1100 °C'de spodümen katkılı numunelerin 1150 °C'de ise talk katkılı numunelerin su emme değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak 1200°C'daki sıcaklıkta talk katkılı numunelerin çok düşük değerlerde su emdiği görülürken spodümen katkılı numunelerin su emme değeri sıfıra yakın ($\leq 0,01$) olduğu görülmüştür.

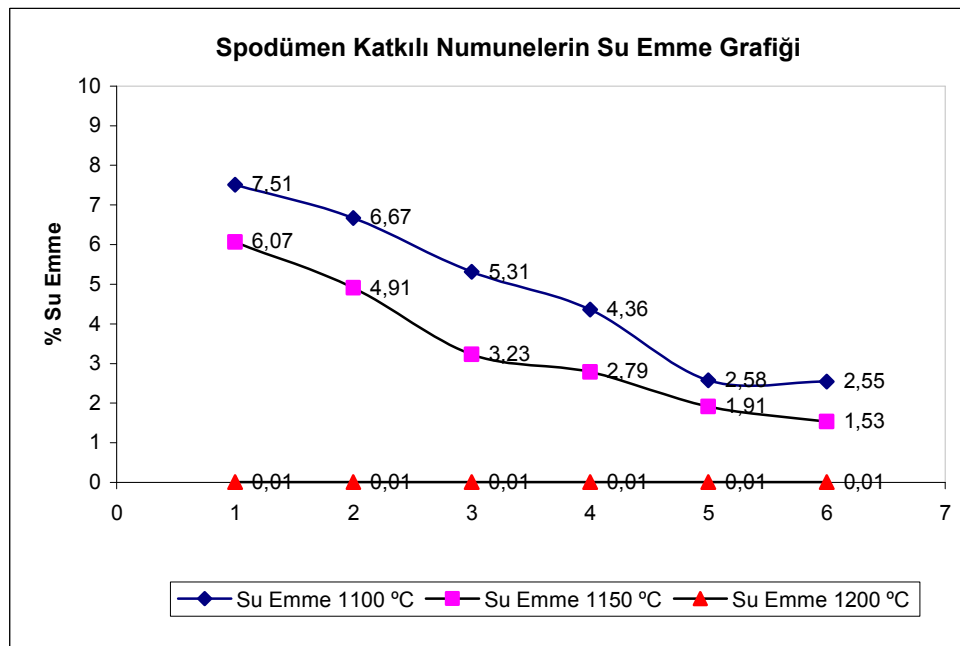
Talk katkılı deney numunelerinin su emme değerinin grafiksel gösterimi Şekil 9.10'da, spodümen katkılı numunelerin su emme değeri ise Şekil 9.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 9.5. Spodümen ilaveli deney numunelerinin %su emme

Deney Numuneleri	% Katkı Oranı	Su Emme		
		1100 °C	1150 °C	1200 °C
Std	% 0	8,72	3,89	0,08
T1	% 1	8,56	3,49	0,08
T2	% 3	8,20	2,11	0,01
T3	% 5	7,51	1,23	0,01
T4	% 7	6,94	0,34	0,01
T5	% 9	6,39	0,18	0,01
Deney Numuneleri	% Katkı Oranı	Su Emme		
		1100 °C	1150 °C	1200 °C
Std	% 0	7,51	6,07	$\leq 0,01$
S1	% 1	6,67	4,91	$\leq 0,01$
S2	% 3	5,31	3,23	$\leq 0,01$
S3	% 5	4,36	2,79	$\leq 0,01$
S4	% 7	2,58	1,91	$\leq 0,01$
S5	% 9	2,55	1,53	$\leq 0,01$



Şekil 9.10. 1100°, 1150° ve 1200 °C’de pişen talk katkılı numunelerin % su emme grafiği



Şekil 9.11. 1100°, 1150° ve 1200 °C’de pişen spodümen katkılı numunelerin % su emme grafiği

9.6 Deformasyon Deney Sonuçları

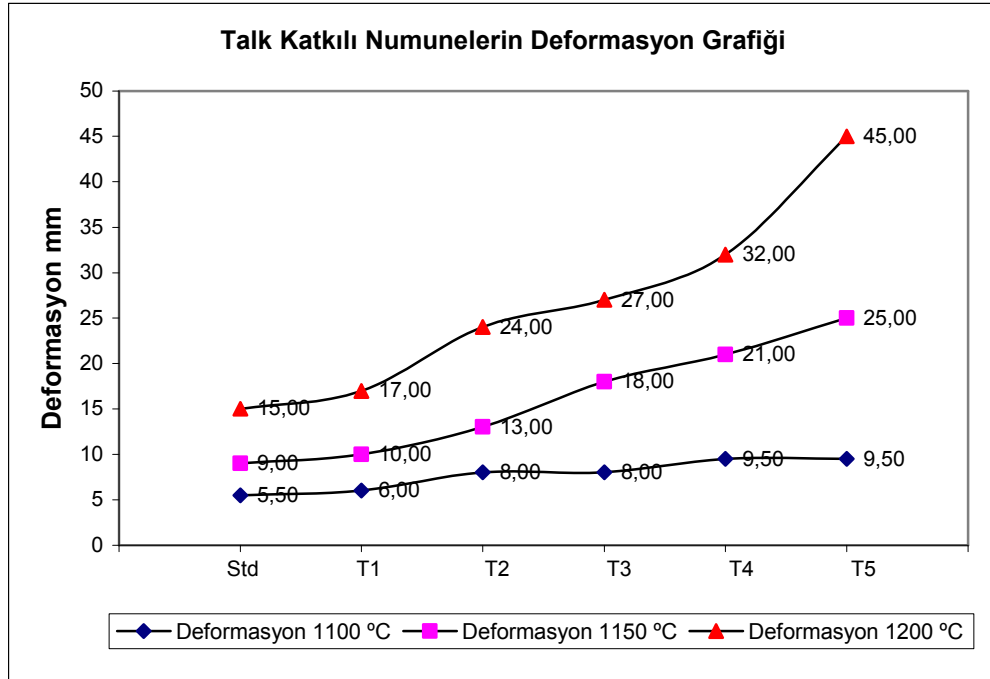
Standartlara göre hazırlanan deformasyon çubukları 1100°, 1150° ve 1200 °C ‘de ayak destekler üzerinde pişirilmiştir. Pişirilen deney numunelerinin deformasyon değerleri Çizelge 9.6.’da tablo olarak verilmiştir.

Çizelge 9.6. Deney numunelerinin deformasyon değerleri

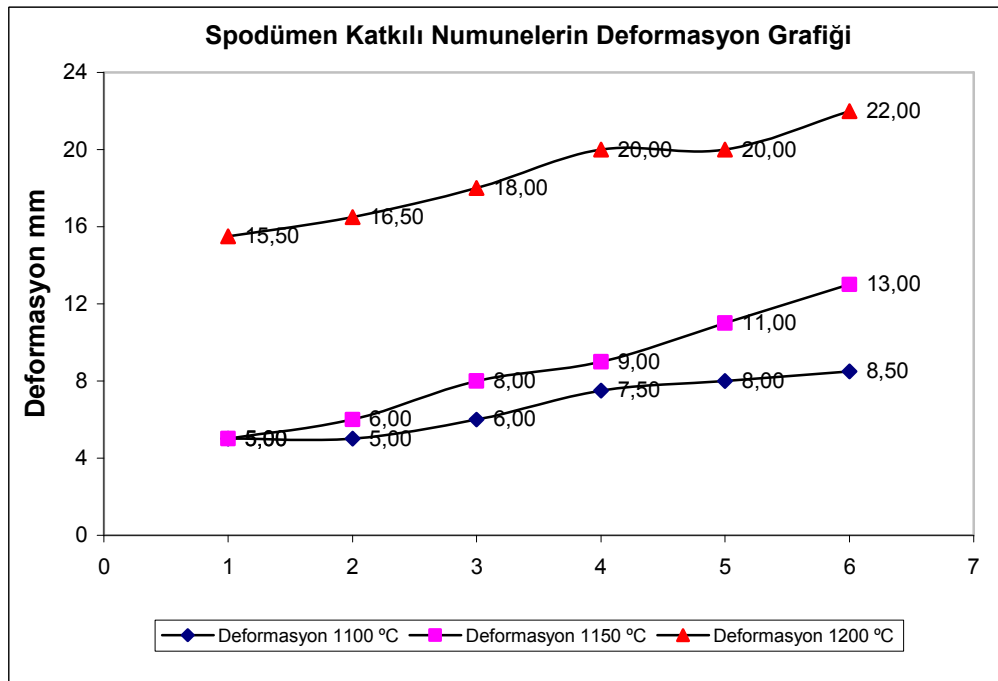
Deney Numuneleri	% Katkı Oranı	Deformasyon		
		1100 °C	1150 °C	1200 °C
Std	% 0	5,50	9,00	15,00
T1	% 1	6,00	10,00	17,00
T2	% 3	8,00	13,00	24,00
T3	% 5	8,00	18,00	27,00
T4	% 7	9,50	21,00	32,00
T5	% 9	9,50	25,00	45,00
Deney Numuneleri	% Katkı Oranı	Deformasyon		
		1100 °C	1150 °C	1200 °C
Std	% 0	5,0	5,0	15,5
S1	% 1	5,0	6,0	16,5
S2	% 3	6,0	8,0	18,0
S3	% 5	7,5	9,0	20,0
S4	% 7	8,0	11,0	20,0
S5	% 9	8,5	13,0	22,0

Deformasyon deneyinin sonuçları incelendiğinde talk katkılı numunelerin deformasyon değerinin spodümen katkılı numunelere oranla çok daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle T5 (% 9 talk katkılı) numunesinin 45mm gibi yüksek bir deformasyona uğradığı görülmüştür. Buna karşın spodümen katkılı numunelerdeki en yüksek deformasyon değeri S5 (% 9 spodümen katkılı) numunesinde 22 mm olarak ölçülmüştür.

Deformasyon değerlerine ait grafikler talk için Şekil 9.12’de, spodümen için ise Şekil 9.13’te gösterilmiştir.



Şekil 9.12. Talk katkılı deney numunelerinin deformasyon değerleri grafiği (mm)



Şekil 9.13. Spodümen katkılı deney numunelerinin deformasyon değerleri grafiği (mm)

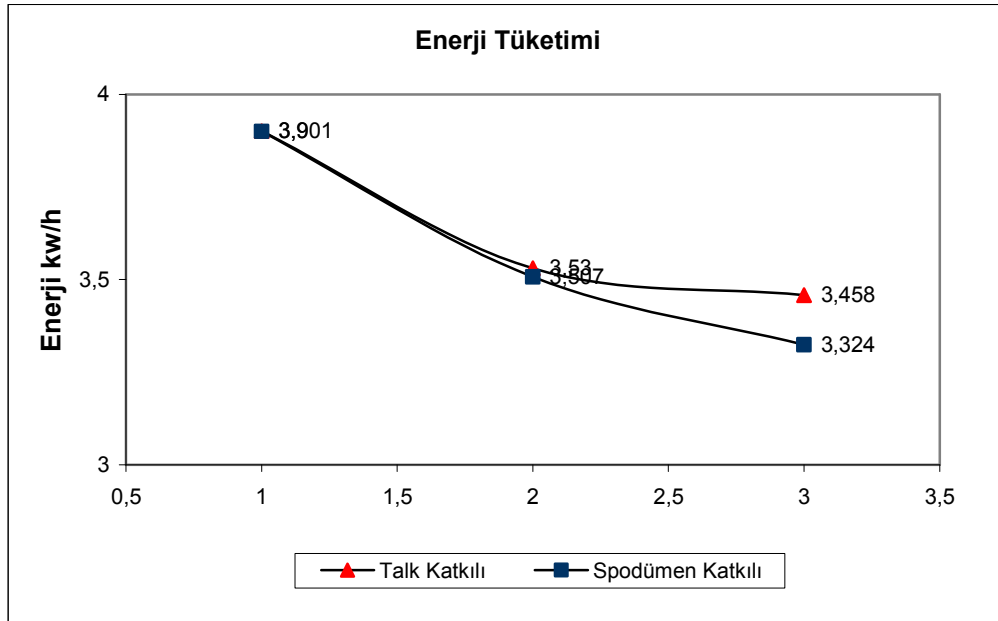
9.7. Enerji Tüketimi Deney Sonuçları

Deney numuneleri 1100°, 1150° ve 1200 °C'de laboratuvar tipi fırında pişirilmiştir. Pişirim öncesi ve pişirim sonrası fırın enerji tüketiminin belirlenmesi için fırın sayaç değerleri alınmış ve Çizelge 9.7'de verilmiştir. Sonuç olarak fırın sıcaklığının düşürülmesiyle Şekil 9.14'de görüldüğü gibi enerji tüketiminde de düşüş gözlenmektedir.

Pişirim sıcaklığının 1150 °C olması durumunda da enerji tüketiminde yaklaşık % 10'luk bir enerji tasarrufu yapılabileceği öngörülmektedir.

Çizelge 9.7. 1100°, 1150° ve 1200 °C'deki enerji tüketimi (kw/h)

Deney Numuneleri	Fırın Değerleri								
	1100 °C			1150 °C			1200 °C		
	Başlangıç	Bitiş	Fark	Başlangıç	Bitiş	Fark	Başlangıç	Bitiş	Fark
Talk Katkılı	285,303	288,761	3,458	288,761	292,291	3,530	292,291	296,192	3,901
Spodümen Katkılı	414,655	417,979	3,324	417,979	421,486	3,507	421,486	425,386	3,900



Şekil 9.14. 1100°, 1150° ve 1200 °C'deki enerji tüketim grafiği (kw/h)

9.8. Yoğunluk Sonuçları

Bu çalışmada yapılan deneysel sonuçlar ışığında 1200°C’de pişirilen standart numuneye yakın sonuçların 1150°C’de pişirilen, % 3 ve % 5 katkılı numunelerden elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu veriler ışığında standart (std), % 3 (T2 - S2) ve % 5 (T3 - S3) katkılı numunelerden her iki katkı ve her iki sıcaklık değeri için piknometre ile yoğunluk değerleri incelenmiştir. Yoğunluk değerleri Çizelge 9.8’de verilmiştir.

Çizelge 9.8. 1150° ve 1200 °C’de pişirilmiş talk ve spodümen katkılı numunelerin katı yoğunlukları

Spodümen Katkısı ile Yoğunluk Değişimi						
Yoğunluk	1150° C			1200° C		
	% 0 (std)	% 3 (S2)	% 5 (S3)	% 0 (std)	% 3 (S2)	% 5 (S3)
Kaba Yoğunluğu	2,5588	2,5128	2,5211	2,4003	2,4185	2,4143
Toz Yoğunluğu	2,5743	2,5314	2,5342	2,5011	2,4847	2,5217
Talk Katkısı ile Yoğunluk Değişimi						
Yoğunluk	1150° C			1200° C		
	% 0 (std)	% 3 (T2)	% 5 (T3)	% 0 (std)	% 3 (T2)	% 5 (T3)
Kaba Yoğunluğu	2,5317	2,4989	2,4705	2,4016	2,4139	2,4082
Toz Yoğunluğu	2,5513	2,5175	2,5045	2,5088	2,5212	2,5253

9.9. Faz Analizi Sonuçları

Çalışma kapsamında yapılan deneysel sonuçlar ışığında 1200°C’de pişirilen standart numuneye yakın sonuçların 1150°C’de pişirilen, % 3 ve % 5 katkılı numunelerden elde edildiği görülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda standart (std), % 3 (T2 - S2) ve % 5 (T3 - S3) katkılı numunelerden, her iki katkı ve her iki sıcaklık değeri için içerdiği fazlar X- ışınları difraksiyonu (XRD) metodu ile belirlenmiştir. Çizelge 9.9’da bulunan ana kristal fazlar özetlenerek verilmiştir.

Çizelge 9.9. 1150° ve 1200 °C’de pişirilmiş talk ve spodümen katkılı numunelerin XRD analizi sonucu görülen fazlar

Katkı	1150° C			1200° C		
	% 0 (std)	% 3	% 5	% 0 (std)	% 3	% 5
Spodümen	Kuvars	Kuvars	Kuvars	Kuvars	Kuvars	Kuvars
	Mullit	Mullit	Mullit	Mullit	Mullit	Mullit
	Plajioklas	Plajioklas	Plajioklas	-	-	-
Talk	Kuvars	Kuvars	Kuvars	Kuvars	Kuvars	Kuvars
	Mullit	Mullit	Mullit	Mullit	Mullit	Mullit
	Plajioklas	Plajioklas	Plajioklas	-	-	-

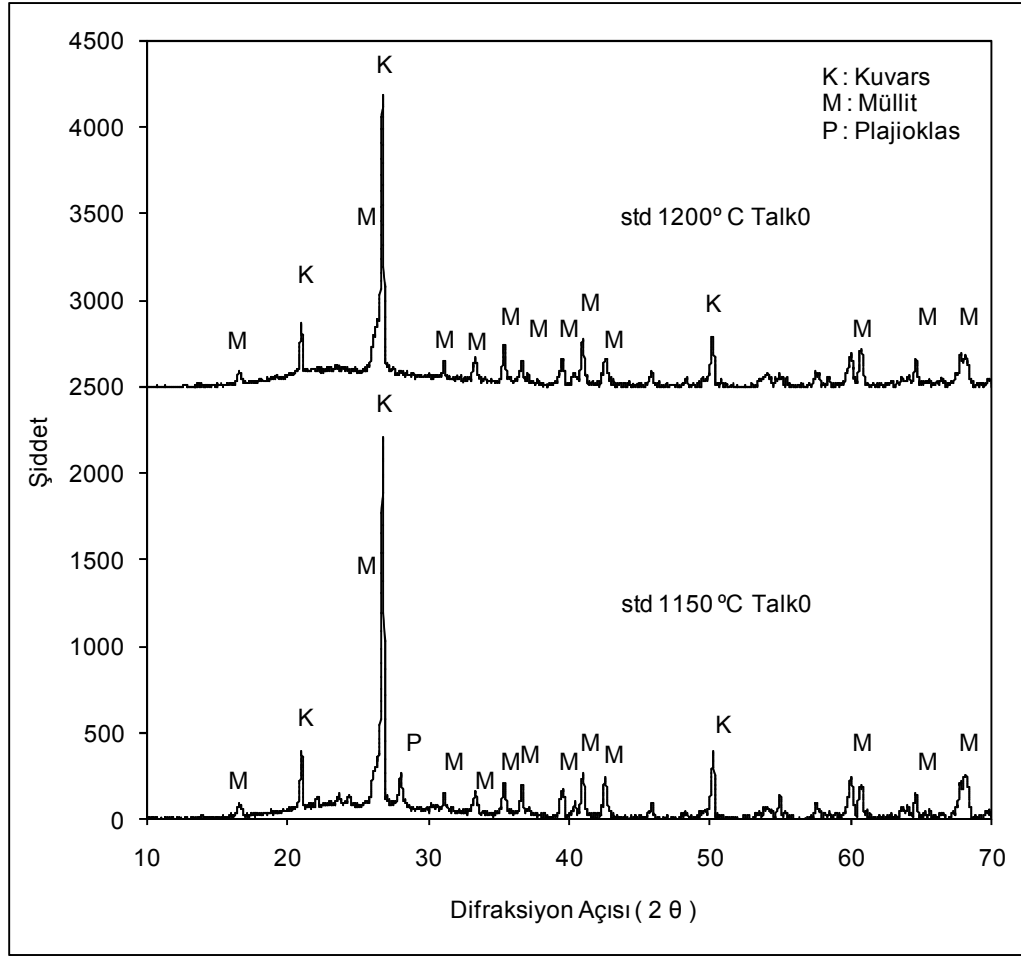
Çizelge 9.9 incelendiğinde 1150°C’de pişirilen talk ve spodümen katkılı numunelerde plajioklas fazı görülürken 1200°C’de pişirilen numunelerde bu fazın kaybolduğu tespit edilmiştir. Kuvars ve mullit fazları ise tüm numunelerde görülmektedir.

9.9.1. Talk İlaveli Sinterlenmiş Ürün Faz Analizi

Farklı sıcaklıklarda pişirilmiş talk katkılı numunelerin, sıcaklık ve katkı miktarındaki değişimin ürün içyapısındaki fazları nasıl etkilediğinin gözlenebilmesi için XRD analizleri yapılmıştır.

9.9.1.1. 1150° ve 1200°C Sıcaklıkta Pişirilmiş Talk Katkısız Numunelerin XRD Paternleri

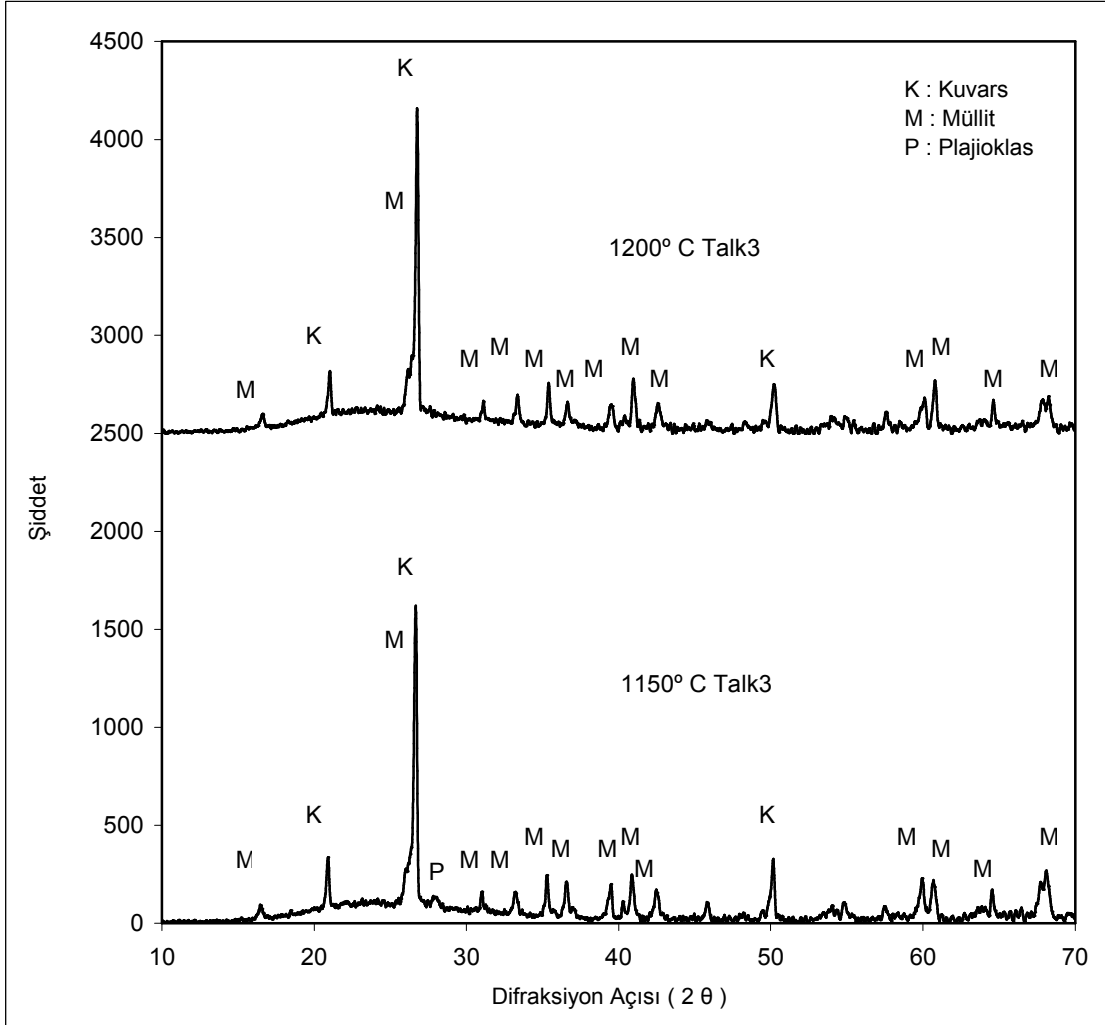
1200°C sıcaklıkta pişirilmiş standart sağlık gereçleri bünyesinin 1150C’de pişirilmiş standart bünye ile karşılaştırılması için talk katkısız numunelerin XRD analizi sonucu Şekil 9.15’te verilmiştir.



Şekil 9.15. 1150° ve 1200 °C’de pişirilmiş talk katkısız numunelerin XRD paternleri

9.9.1.2. 1150° ve 1200°C Sıcaklıkta Pişirilmiş % 3 Talk Katkılı (T2) Numunelerin XRD Paternleri

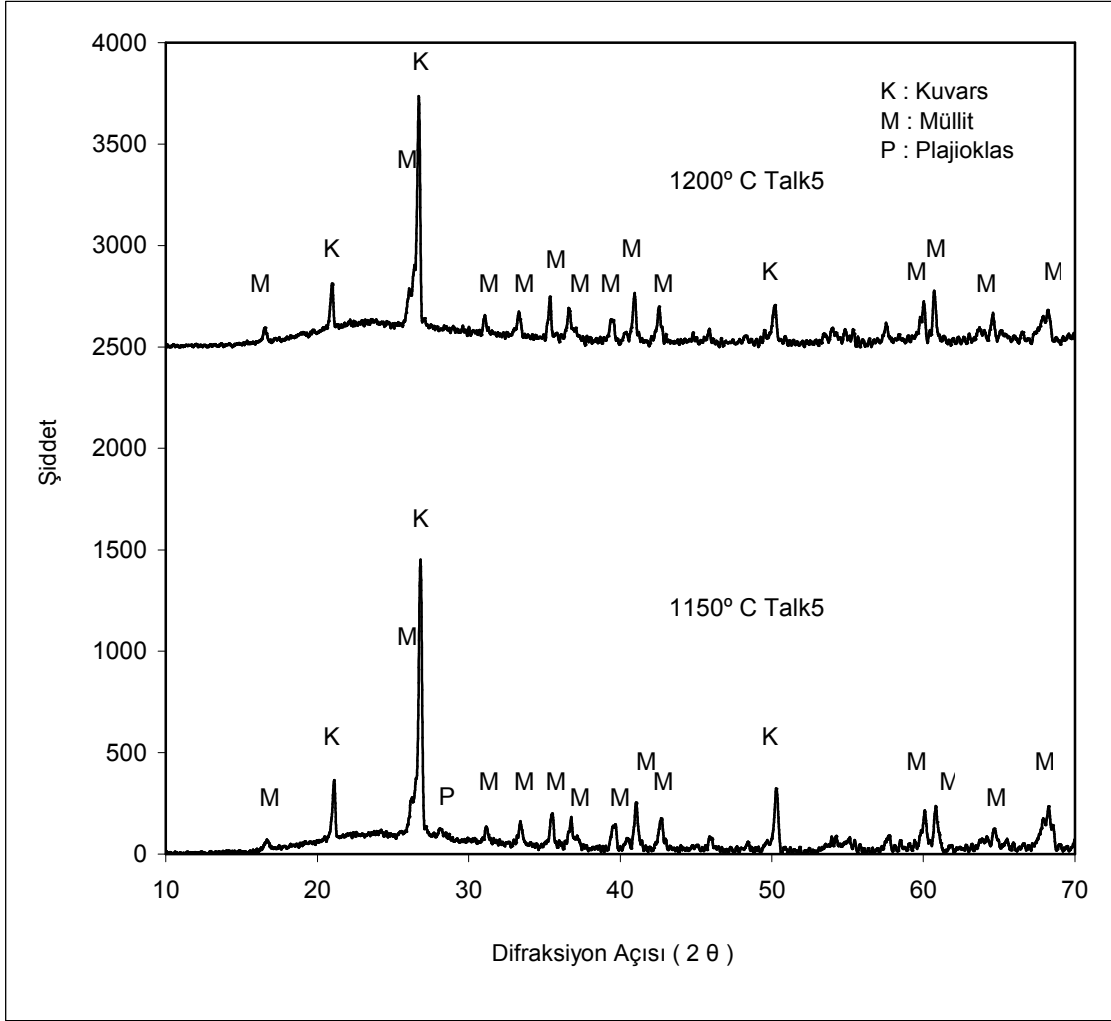
1150° ve 1200 °C’de pişirilmiş % 3 talk katkılı (T2) numunelerin XRD paternleri incelendiğinde kuvars ve mullit fazları her iki sıcaklıkta da gözlenmiştir. Plajiyoklas fazının ise sadece 1150°C bulunduğu ve 1150°C sıcaklıkta pişirilen talk katkısız numuneye oranla daha düşük şiddette pik verdiği görülmektedir. 1150° ve 1200°C sıcaklıkta pişirilmiş % 3 talk katkılı (T2) numunelerin XRD paternleri Şekil 9.16’da verilmiştir.



Şekil 9.16. 1150° ve 1200°C sıcaklıkta pişirilmiş % 3 talk katkılı (T2) numunelerin XRD paternleri

9.9.1.3. 1150° ve 1200 °C Sıcaklıkta Pişirilmiş % 5 Talk Katkılı (T3) Numunelerin XRD Paternleri

1150° ve 1200°C sıcaklıkta pişirilmiş % 5 talk katkılı (T3) numunelerin XRD paternleri incelendiğinde kuvars ve müllit fazları her iki sıcaklıkta da gözlenmiştir. Plajiyoklas fazı ise 1150 °C bulunmasına rağmen 1150°C sıcaklıkta pişirilen talk katkısız ve % 3 katkılı numuneye oranla daha düşük şiddette pik verdiği görülmektedir. 1150° ve 1200 °C sıcaklıkta pişirilmiş % 5 talk katkılı (T3) numunelerin XRD paternleri Şekil 9.17’de verilmiştir.



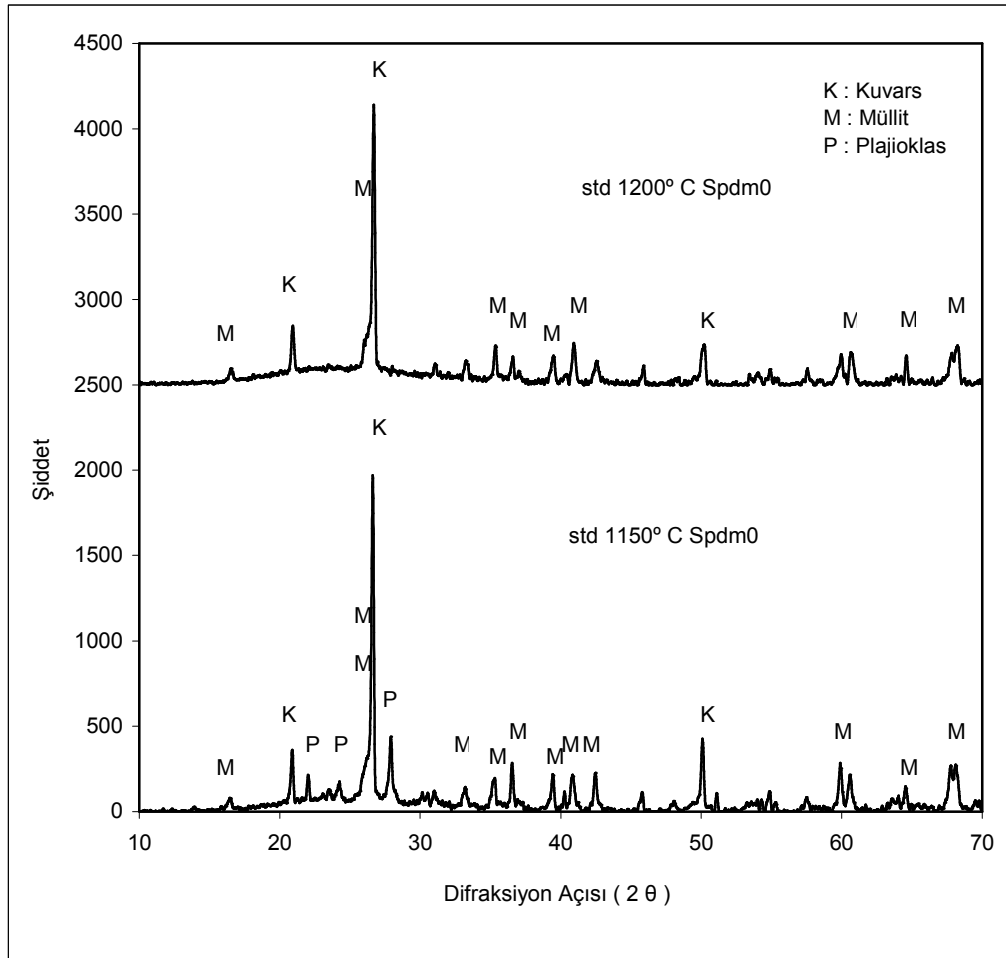
Şekil 9.17. 1150° ve 1200 °C sıcaklıkta pişirilmiş % 5 talk katkılı (T3) numunelerin XRD paternleri

9.9.2. Spodümen İlaveli Sinterlenmiş Ürün Faz Analizi

Farklı sıcaklıklarda pişirilmiş spodümen katkılı numunelerin, sıcaklık ve katkı miktarındaki değişimin ürün iç yapısındaki fazları nasıl etkilediğinin gözlenebilmesi için XRD analizleri yapılmıştır.

9.9.2.1. 1150° ve 1200°C Sıcaklıkta Pişirilmiş Spodümen Katkısız Numunelerin XRD Paternleri

1200C’de pişirilmiş standart sağlık gereçleri bünyesinin 1150C’de pişirilmiş standart bünye ile karşılaştırılması için spodümen katkısız numunelerin XRD analizi sonucu Şekil 9.18’te verilmiştir.

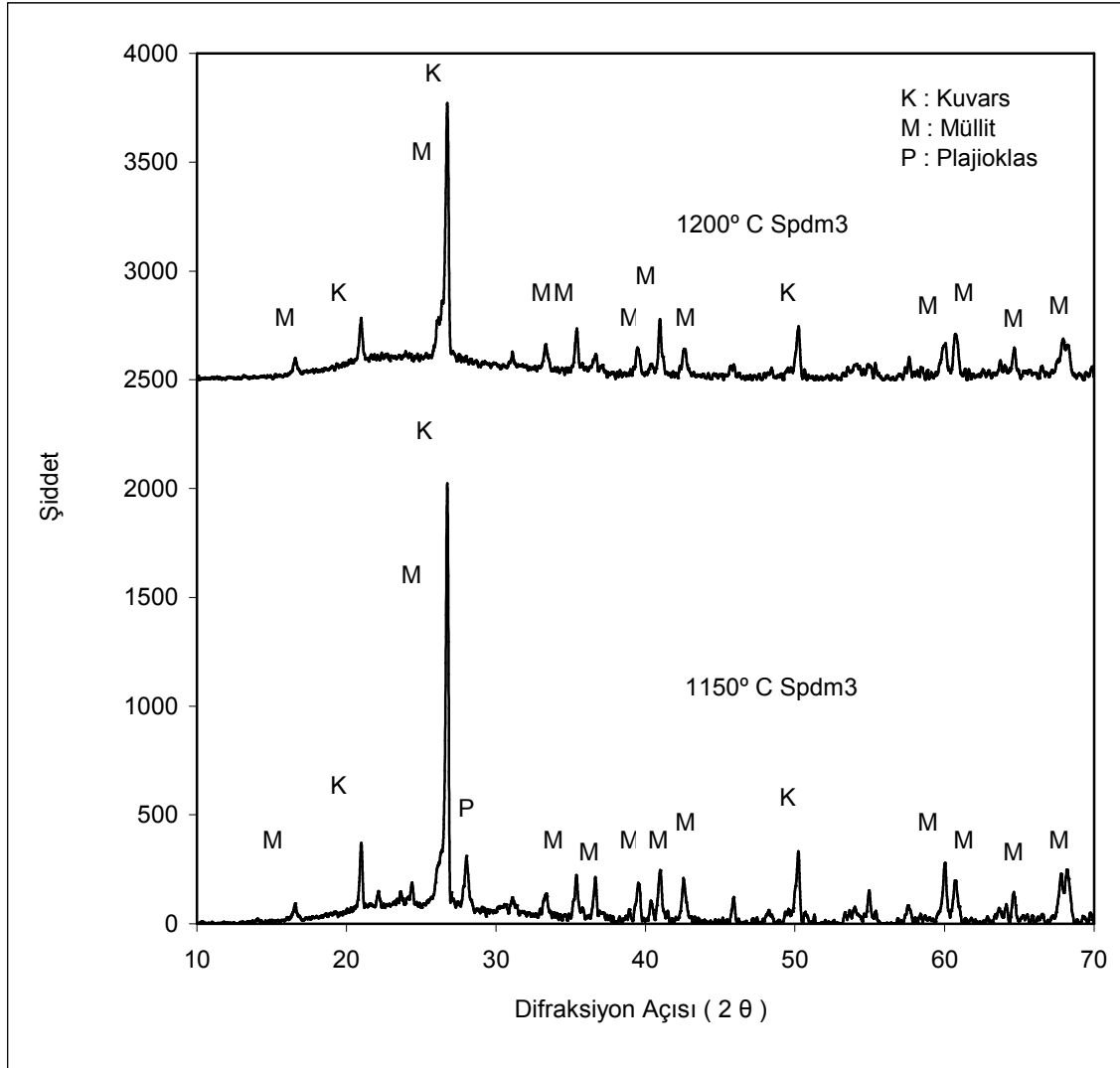


Şekil 9.18. 1150° ve 1200 °C sıcaklıkta pişirilmiş spodümen katkısız numunelerin XRD paternleri

9.9.2.2. 1150° ve 1200°C Sıcaklıkta Pişirilmiş % 3 Spodümen Katkılı (S2) Numunelerin XRD Paternleri

1150° ve 1200 °C sıcaklıkta pişirilmiş % 3 spodümen katkılı (S2) numunelerin XRD paternleri Şekil 9.19’da verilmiştir. 1150°C sıcaklıkta pişirilmiş % 3 spodümen katkılı

numunede kuvars, mullit ve plajiolklas fazları gözlenmiştir. 1200°C sıcaklıkta pişirilmiş numuneye baktığımızda ise plajiolklas fazının olmadığı görülmektedir.

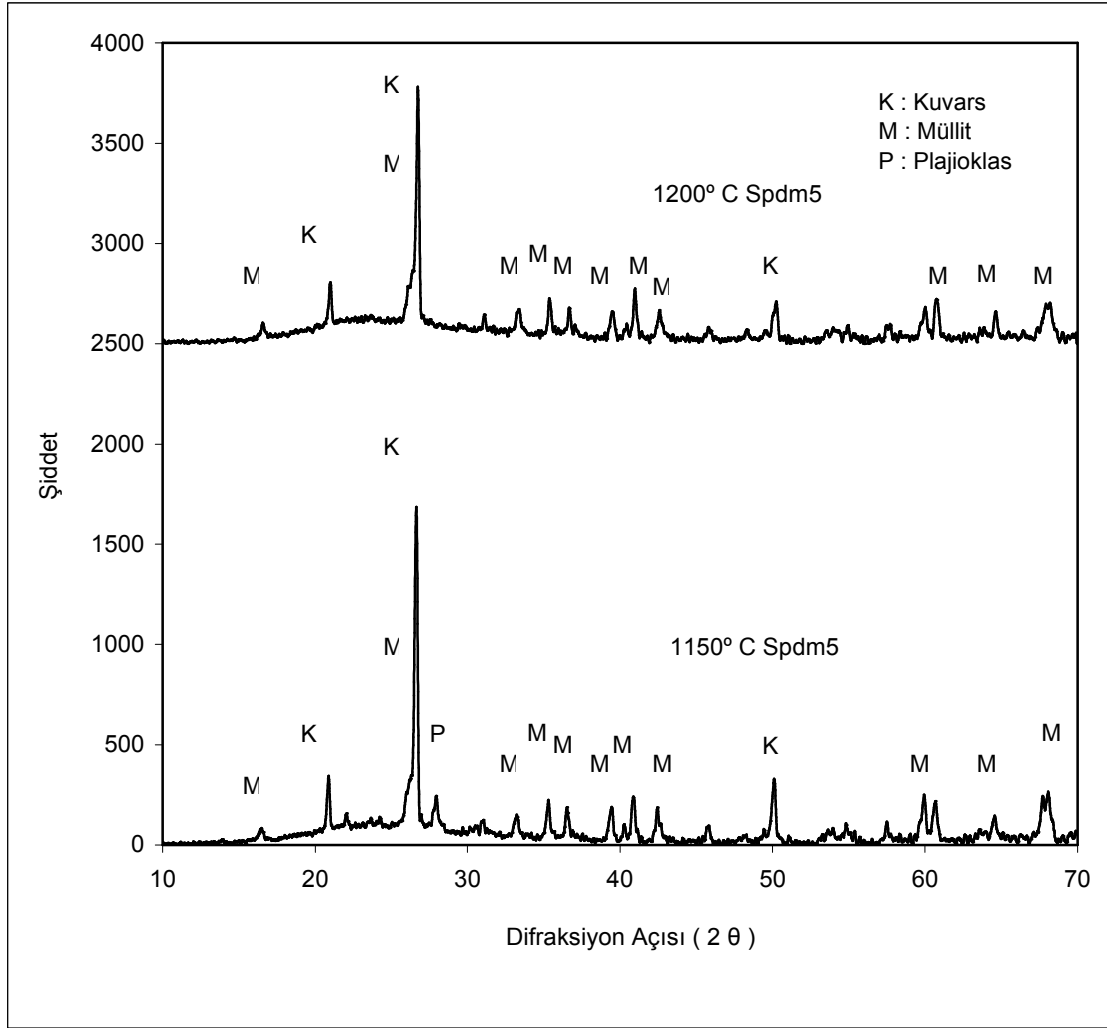


Şekil 9.19. 1150° ve 1200 °C’de pişirilmiş % 3 spodümen katkılı (S2) numunelerin XRD paternleri

9.9.2.3. 1150° ve 1200°C Sıcaklıkta Pişirilmiş % 5 Spodümen Katkılı (S3) Numunelerin XRD Paternleri

1150° ve 1200°C sıcaklıkta pişirilmiş % 5 spodümen katkılı (S3) numunelerin XRD paternleri incelendiğinde kuvars ve mullit fazları her iki sıcaklıkta da gözlenmiştir. Plajiolklas fazı ise 1150°C sıcaklıkta bulunmasına rağmen 1150°C sıcaklıkta pişirilen spodümen, katkısız ve % 3 katkılı numuneye oranla daha düşük şiddette pik verdiği görülmektedir. 1150° ve 1200

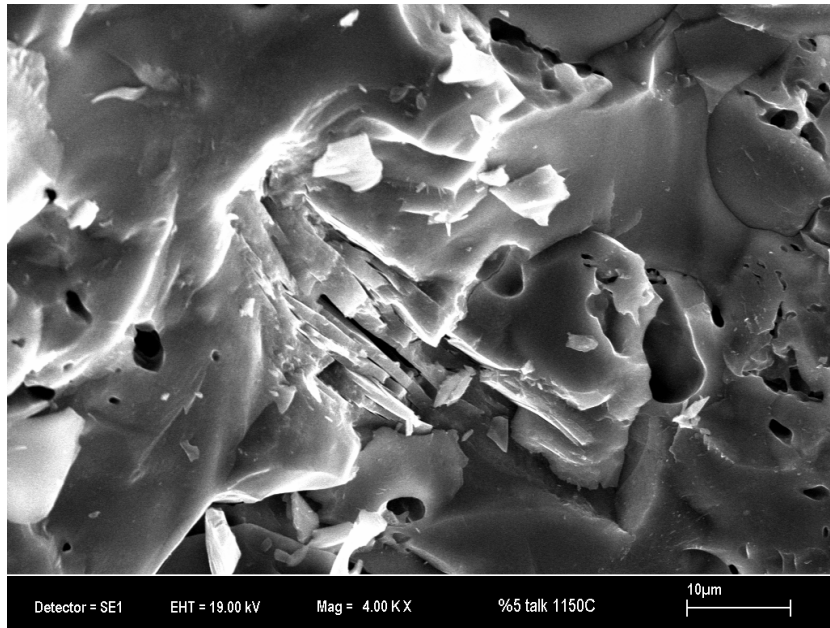
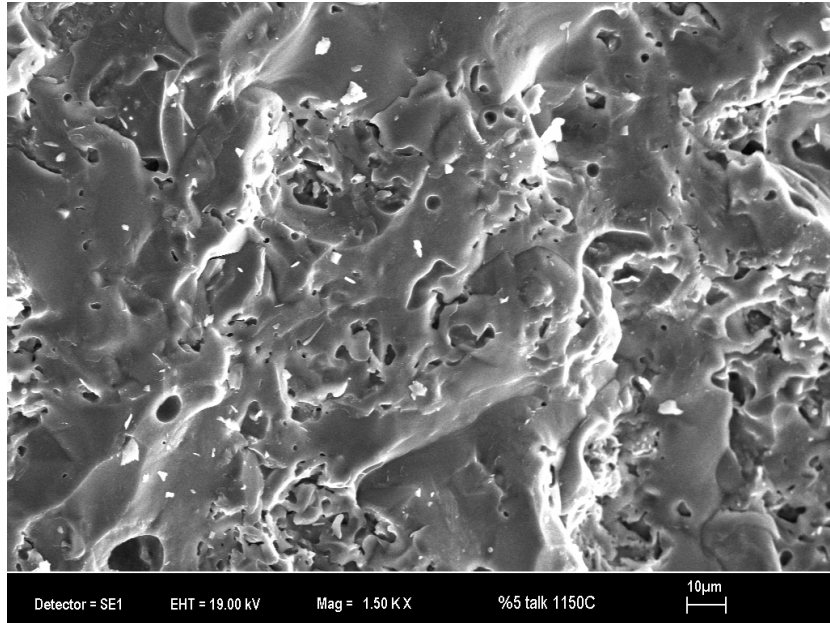
$^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta pişirilmiş % 5 spodümen katkılı (S3) numunelerin XRD paternleri Şekil 9.20’de verilmiştir.



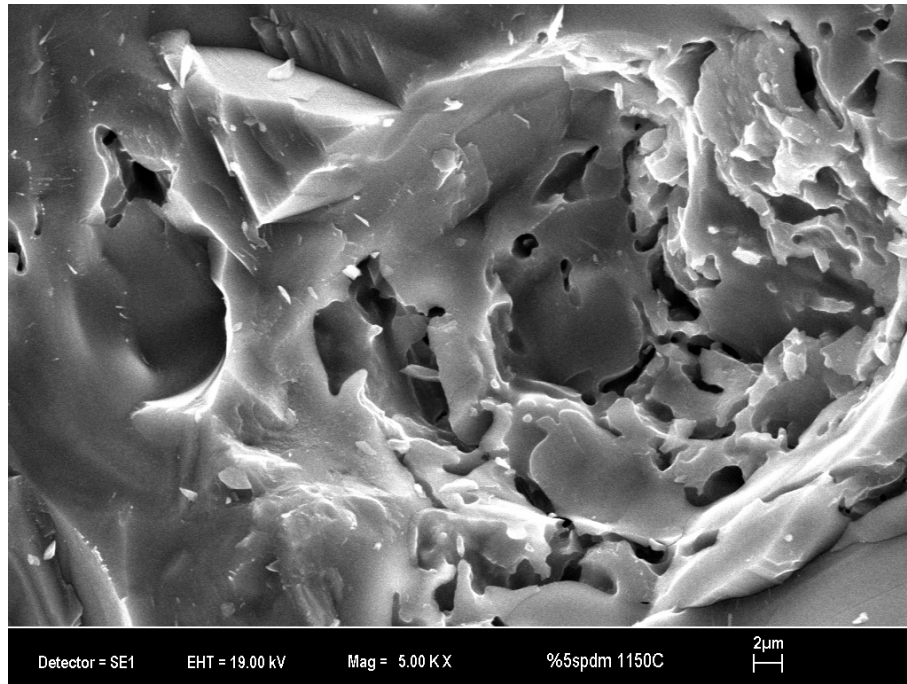
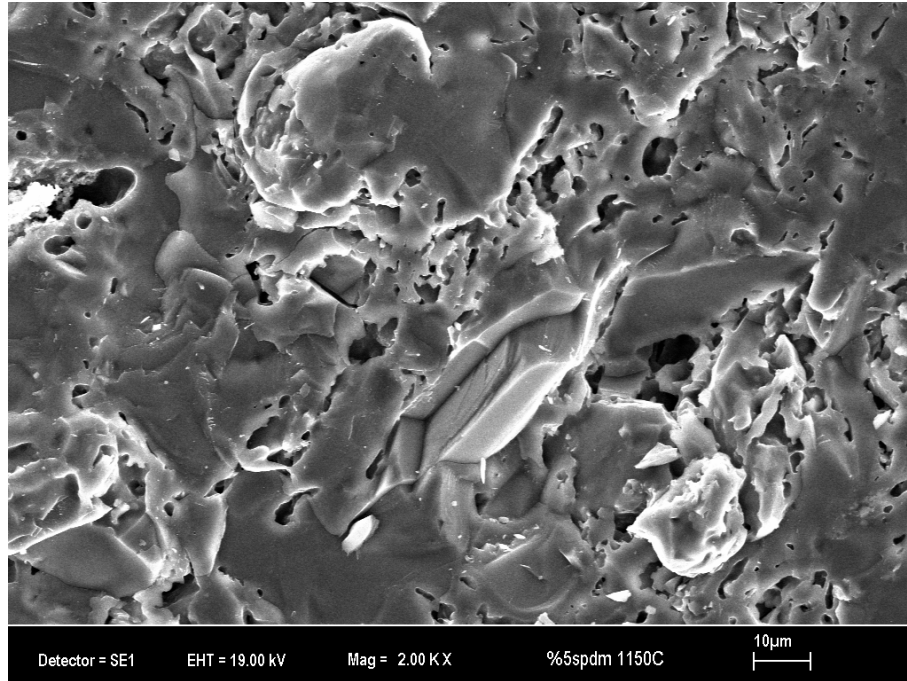
Şekil 9.20. 1150° ve 1200 °C’de pişirilmiş % 5 spodümen katkılı (S3) numunelerin XRD paternleri

9. 10 SEM Analiz Sonuçları

1150°C sıcaklıkta pişirilmiş %5 talk ve spodümen katkılı örneklerin SEM (Leo – 1430 VP) görüntüleri Şekil 9.21 ve 9.22’de görülmektedir. SEM görüntülerinde önemli miktarda gözeneklerin olduğu, buna rağmen sinterlemenin gerçekleşmiş olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 9.21. %5 talk katkılı örneklerin SEM görüntüleri



Şekil 9.22. %5 spodümen katkılı örneklerin SEM görüntüleri

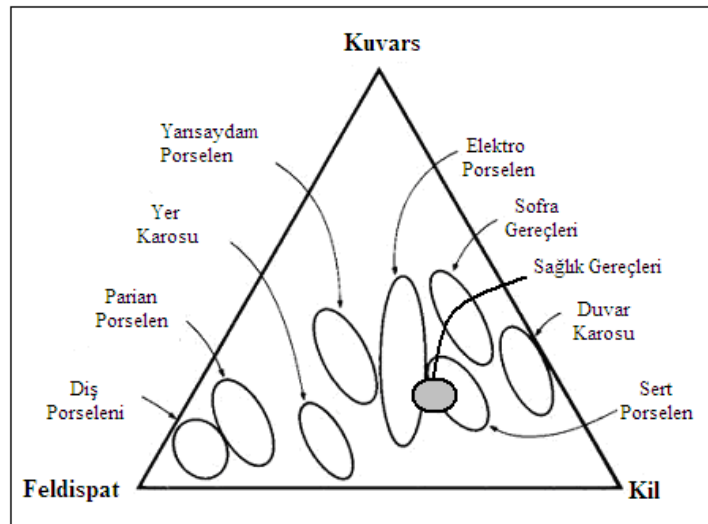
9. 11. Sağlık Gereçlerinin Kil – Kuvars – Feldispat Üçgenindeki Konumu

Deneme reçetelerinin pişmiş seramik hammadde yüzdeleri Çizelge 9.10'da verilmiştir. Deneme reçetelerinin ağırlıkça % oksit içerikler cinsinden değerlendirildiğinde, yaklaşık olarak

Kil - Kuvars - Feldispat Üçgenin “elektroporselen ve sert porselen bölgeleri” arasında olduğu sonucuna varılmıştır. Sağlık gereçleri deneme örneklerin Kil - Kuvars - Feldispat Üçgenindeki yaklaşık konumu Şekil 9.23’te gösterilmiştir.

Çizelge 9.10. Deneme reçetelerinin pişmiş ürünlerinde ağırlıkça % oksit bileşimler

%	Deneme Reçeteleri										
	Std.	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
SiO₂	67.30	67.30	67.27	67.06	67.00	66.90	67.30	67.40	67.50	67.50	67.80
Al₂O₃	26.30	26.30	26.10	25.00	24.80	24.40	26.30	26.20	26.10	26.05	25.98
MgO	0.32	0.32	0.63	1.85	2.46	3.07	0.31	0.31	0.30	0.29	0.29
Fe₂O₃	0.71	0.71	0.72	0.77	0.79	0.81	0.71	0.70	0.69	0.67	0.66
CaO	0.53	0.53	0.53	0.51	0.50	0.49	0.53	0.52	0.51	0.49	0.48
TiO₂	0.32	0.32	0.32	0.31	0.31	0.30	0.32	0.31	0.30	0.30	0.29
K₂O	1.38	1.38	1.37	1.31	1.28	1.26	1.37	1.34	1.32	1.29	1.27
Na₂O	3.09	3.09	3.06	2.93	2.87	2.81	3.06	3.00	2.90	2.89	2.83
LiO₂	-	-	-	-	-	-	0.07	0.21	0.34	0.49	0.63
Toplam	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0



9.23. Sağlık Gereçlerinin Kil – Kuvars – Feldispat Üçgenindeki Konumu

10. SONUÇ ve ÖNERİLER

Viskozite ve Tiksotropi Sonuçları

Viskozite ve tiksotropi ölçüm sonuçlarına bakıldığında artan talk katkı oranı ile birlikte 1. ve 2. viskozite değerleri düşerken tiksotropi değerleri artmaktadır. Buna karşın artan spodümen katkı oranı ile birlikte 1.ve 2. viskozite değerleri artarken tiksotropi değerleri düşmektedir.

Baroid Sonuçları

Baroid ölçüm sonuçlarında talk katkısındaki artış ile birlikte kalınlık oluşumunda artış gözlemlenirken spodümen artışı ile birlikte düşüş gözlenmektedir.

Kuru ve Pişmiş Küçülme Sonuçları

Kuru küçülme değerlerine baktığımızda talk katkılı numunelerinin artan talk katkı oranı ile birlikte kuru küçülme değerlerinde artış gözlenmiştir. Buna karşın spodümen katkılı numunelerin kuru küçülme değerlerine baktığımızda düşüş görülmektedir.

Talk katkılı deney numunelerinin pişirim yapılan her üç sıcaklık değerinde de küçülme değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Spodümen katkılı deney numuneleri ise 1100 °C ve 1150°C sıcaklıktaki pişirimlerde pişme küçülmesinde artış görülürken, 1200°C sıcaklık pişiriminde pişme küçülmesinde düşüş görülmüştür. Pişme küçülme değeri % 10,20'den (std için) % 9,50'ye (S5 için) düşmüştür.

Kuru ve Pişmiş Mukavemet Sonuçları

Deney numunelerinin kuru mukavemet değerlerine baktığımızda hem talk katkılı hem de spodümen katkılı deney numunelerinin katkı miktarındaki artış oranı ile birlikte artış gözlenmektedir.

Pişmiş mukavemet değerlerindeki değişim incelendiğinde sıcaklık değeri ile birlikte artış görülmektedir. Bunun yanı sıra her iki katkının da yüzde oranlarındaki artışın mukavemet değerinde artışa neden olduğu görülmektedir. Ancak talk katkılı numunelerin özellikle 1200°C sıcaklıkta % 5 ile % 7 arasında 1150 °C sıcaklıkta ise % 7 ile % 9 arasında mukavemet değerinde ani bir artış gözlenmiştir.

Su Emme Sonuçları

Sıcaklık artışı ile birlikte talk ve spodümen katkısındaki artış su emme miktarında azalmaya sebep olmaktadır. Ayrı ayrı pişirim sıcaklıklarındaki su emme değerleri incelendiğinde 1100 °C’de spodümen katkılı numunelerin 1150 °C sıcaklıkta ise talk katkılı numunelerin su emme değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak 1200°C sıcaklıkta talk katkılı numunelerin çok düşük değerlerde su emdiği görülürken, spodümen katkılı numunelerin su emme değerinin 0,01’den daha düşük olduğu ($\leq 0,01$) görülmüştür.

Deformasyon (çarpılma) Sonuçları

Deformasyon deneyinin sonuçları incelendiğinde talk katkılı numunelerin deformasyon değerinin spodümen katkılı numunelere oranla çok daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle T5 (% 9 talk katkılı) numunesinin 45 mm gibi yüksek bir deformasyona uğradığı görülmüştür. Buna karşın spodümen katkılı numunelerdeki en yüksek deformasyon değeri S5 (% 9 spodümen katkılı) numunesinde 22 mm olarak ölçülmüştür.

Enerji Tüketimi Sonuçları

Standart sağlık gereçleri pişirim sıcaklığının 1200°C sıcaklıktan, yapılan katkı ile birlikte fiziksel özelliklerin bozulmadan pişirim sıcaklığının 1150°C sıcaklığa düşürülmesi durumunda enerji tüketiminde yaklaşık %10’luk bir enerji tasarrufu yapılabileceği öngörülmektedir.

Yoğunluk Sonuçları

Pişmiş örneklerde yoğunluk ölçüm sonuçlarına göre kaba yoğunluk değerlerinin toz yoğunluğa göre daha düşük olduğu görülmektedir. Talk ve Spodümen katkılı örneklerde, kaba yoğunluk toz yoğunluktan daha düşüktür. Pişmiş örnek bünyesinde önemli oranda “kapalı” gözeneklerin olduğunu göstermektedir.

Faz Analizi Sonuçları

1150°C sıcaklıkta pişirilen talk ve spodümen katkılı numunelerde plajyoklas fazı görülürken 1200°C sıcaklıkta pişirilen numunelerde bu fazın kaybolduğu tespit edilmiştir. Kuvars ve mullit fazları ise tüm numunelerde görülmektedir.

1150° ve 1200°C sıcaklıkta pişirilmiş % 3 ve % 5 talk ve spodümen katkılı (T2, T3 - S2, S3) numunelerin XRD paternleri incelendiğinde kuvars ve mullit fazları her iki sıcaklıkta

da gözlenmiştir. 1150°C sıcaklıkta pişirilen numunelerde plajiolklas fazı bulunmasına rağmen katkı miktarındaki artış ile birlikte daha düşük şiddette pik verdiği görülmektedir.

SEM Analiz Sonuçları

1150°C sıcaklıkta pişirilmiş %5 talk ve spodümen katkılı örneklerin SEM görüntülerinde önemli miktarda gözeneklerin olduğu, buna rağmen sinterlemenin gerçekleşmiş olduğu anlaşılmaktadır.

ÖNERİLER

- Katkı maddesi olarak talk veya spodümenin tek başına kullanılması durumunda % 3 veya % 5 katkı oranının kullanılması önerilebilir.
- Talk ve spodümen katkıların beraberce kullanılması denenebilir.
- Bu çalışmanın pratik bir sonuç ifade etmesi için, laboratuvar çalışmalarına ek olarak fabrika ortamında pilot çapta denemeler yapılmalıdır.
- Bu çalışma sadece bünye üzerinde gerçekleştirilmiş bir çalışmadır ve sır uyumu yapıldıktan sonra yeniden değerlendirilmelidir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği, Seramik Sektör Raporu, Hazırlayan; Zehra Neslihan ÖZBİLGİN, Nisan 2008
- [2] T.C. Başbakanlık, Devlet Planlama Teşkilatı Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu, (Seramik Kaplama Malzemeleri, Seramik Sağlık Gereçleri, Teknik Seramik), Ankara 2001
- [3] T.C. Başbakanlık, Devlet Planlama Teşkilatı Dokuzuncu Kalkınma Planı, Taş ve Toprağa Dayalı Sanayiler Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Cilt 2 , Ankara 2008 (Seramik Sağlık Gereçleri Sanayi Alt Özel İhtisas Komisyonu)
- [4] OAİB (Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri) 2008 yılı Ocak-Aralık dönemi ihracat değerlendirmesi, OAİB Genel Sekreterliği / Ar-Ge Şubesi
- [5] SERHAM Seramik, Cam ve Çimento Hammaddeleri Üreticileri Derneği Olağan Genel Kurul Toplantısı, 27 Mart 2008, 2005-2008 Dönemi Faaliyet Raporu
- [6] Hasan Basri Pekin, Seramik Sektörü, Sanayide Enerji Verimliliği Formu, 21. Enerji Tasarrufu Haftası Etkinlikleri, 06 Şubat 2002, Ankara
- [7] Karabay D. , Ağustos 2006, Değişik oranlarda pomza, talk ve serpantin ilavelerinin fayans mase üzerine etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, 1-2 s.
- [8] <http://www.spodumene.com>
- [9] T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği, Seramik Sektör Raporu, Hazırlayan; Zehra Neslihan ÖZBİLGİN, Nisan 2008
- [10] Ceramic World Review Sayı 74, Ekim-Aralık 2007
- [11] Birleşmiş Milletler İstatistik Bölümü (Comtrade)
- [12] Birleşmiş Milletler İstatistik Bölümü (Comtrade) *Türkiye'ye ait veriler TÜİK verileridir.
- [13] SERFED (Seramik Federasyonu) Verileri
- [14] TÜİK (Türkiye İstatistik Kurumu) Verileri
- [15] Özmen K., Şubat 2007, Pomzanın vitrikiye seramik üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, 15-16 s.
- [16] Sümer, G., 1990, Endüstriyel Seramikler, Anadolu Üniversitesi Yayınları, S. 10-35.
- [17] Işık, İ., 1996 Mineraloji ders notları Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi ders notları, Kütahya.(Yayınlanmamış)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [18] Murray, H.H., 1996 Common Clay: Industrial Minerals and Rocks, 6. Edition (Senior Editor Carr, D.D.), p.247-248 USA
- [19] Kaya, M., Seramik malzemelerin fiziksel özellikleri dersi, döküm ve pişirme prosesleri ders notları, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Eskişehir, 1998.
- [20] Tanısan, H. H., 1988 Mete, Z., Seramik teknolojisi ve uygulaması, Birlik Matbaası Söğüt, s.7-22.
- [21] Güner, Y., Seramik, s. 10-21, 1987.
- [22] S.J.Lee and C.H.Lee., 2000, "Critical size effect for chemically doped β -cristobalite transformation" materials letter 45, 175-179p.
- [23] M.T.A. Enstitüsü Teknoloji Dairesi Endüstriyel Hammaddeler Servisi, 1980
- [24] T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu Cilt 1, mart 1996 s:133-175 (talk)
- [25] Yet G., Ağustos-2007, Yer karosu bünyelerinde farklı ergiticilerin çamur reolojisi ve sinterleme üzerine etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
- [26] <http://webmineral.com/data/Spodumene.shtml>
- [27] Domenico Fortuna, Ceramic Technology, Sanitaryware, Chapter 10, Firing s.125- 132 , Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.P.A.