



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SERAMİK ÜRETİMİNDE ALTERNATİF
HAMMADDELERİN KULLANILMA OLANAKLARININ
ARAŞTIRILMASI VE MALİYET AZALTMA
ÇALIŞMALARININ YAPILMASI**

Resul İhsan ÇAKICI

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Maden Mühendisliği Programı

Danışman

Yard. Doç. Dr. Orhan ÖZDEMİR

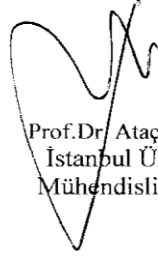
Temmuz, 2014

İSTANBUL

Bu çalışma 09/07/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Maden Mühendisliği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:

Yard.Doç.Dr. Orhan ÖZDEMİR (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. Ataç BAŞÇETİN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. Safak Gökhan ÖZKAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. Alaettin KILIÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç.Dr. Murat Olgaç KANGAL
İstanbul Teknik Üniversitesi
Maden Fakültesi

ÖNSÖZ

Lisansüstü öğrenimim ve tez çalışmam sırasında verdiği destek ve yardımlardan dolayı, tez danışmanım ve çok değerli hocam **Yrd. Doç. Dr. Orhan ÖZDEMİR**'e, başta bölüm başkanımız **Prof. Dr. Ataç BAŞÇETİN** ve Cevher Hazırlama Anabilim Dalı Başkanımız **Prof. Dr. Şafak G. ÖZKAN** olmak üzere Yüksek Lisans öğrenimim sırasında emeği geçen Maden Mühendisliği Bölümü'ndeki kıymetli ve saygıdeğer hocalarıma, jürilerim **Prof. Dr. Alaettin KILIÇ** ve **Doç. Dr. Murat Olgaç KANGAL**'a, seramik konusunda paylaştığı bilgi ve tecrübelerinden dolayı Maden Mühendisi **Atıf ÖZOĞUZ**'a, tez çalışmalarımda yardımını esirgemeyen **Yrd. Doç. Dr. Abdulkadir KARADOĞAN**'a, deneysel çalışmalarda vermiş olduğu destekten dolayı Seramik Yüksek Mühendisi **Muharrem UZUN**'a, bilgi ve uygulama imkanı sağladığı için başta yöneticileri olmak üzere tüm **YURT BAY SERAMİK** camiasına teşekkür ederim.

Ayrıca Lisans üstü eğitimim boyunca bana destek veren başta eşim **Seval Çakıcı** ve çocuklarım **Eren Çakıcı** ile **İrem Çakıcı**'ya teşekkür ederim.

Temmuz, 2014

Resul İhsan ÇAKICI

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	vii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. GENEL BİLGİLER	3
2.1.1. Seramik Tanımı.....	3
2.1.2. Seramik Tarihi	4
2.2. SERAMİK SEKTÖRÜ	5
2.2.1. Türkiye Seramik Sektörü	6
2.2.2. Türkiye Seramik Üretimi	8
2.2.3. Dünya Seramik Sektörü	10
2.3. SERAMİK HAMMADDELERİ	14
2.3.1. Masse Hammaddeleri.....	14
2.3.1.1 Kil-Kaolin Grubu	14
2.3.1.2 Kuvars Grubu	18
2.3.1.3 Feldspat Grubu	20
2.3.2. Yardımcı Malzemeler (Sır Hammaddeleri)	23
2.3.3. Zirkon.....	24
2.4. SERAMİK ÜRETİMİ.....	26
2.4.1. Akım Şeması.....	27
2.4.2. Masse Hazırlama.....	28
2.4.3. Şekillendirme	31
2.4.4. Sırlama Bantları	32

2.4.5. Pişirme (Fırınlr).....	33
2.4.6. Kalite Ayrım ve Paketleme	34
1. MALZEME VE YÖNTEM	35
3.1. ÇALIŞMA SAHASI.....	35
3.1.1. Yurtbay Seramik	35
3.1.2. Laboratuvar	36
3.1.3. Seramik Araştırma Merkezi (SAM).....	36
3.2. MALZEME.....	37
3.2.1. Zirkon.....	37
3.2.2. Kullanılan Alternatif Malzemeler	37
3.3. YÖNTEM	39
3.3.1. XRF Analizleri.....	39
3.3.2. XRD Analizleri	41
3.3.3. Tane Boyut Dağılımı Analizleri.....	42
3.3.4. Reçete Çalışmaları (Su Emme ve L, a, b).....	42
2. BULGULAR	47
4.1. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	47
4.1.1. Kimyasal Analizler	47
4.1.2. XRD Analizleri	48
4.1.3. Tane Boyut Dağılımı.....	59
4.2. ALTERNATİFLERLE YAPILAN REÇETE ÇALIŞMALARI	65
4.2.1. Duvar Karosu Engop Reçetesi Denemeleri	65
4.2.1.1 Duvar Karosu 4+4 denemesi	66
4.2.1.2 Duvar Karosu 6+2 denemesi	70
4.2.1.3 Isıl Genleşme Sonuçları	72
4.2.2. Yer Karosu Engop Reçetesi Denemeleri	74
4.3. TEKNİK ANALİZLER	75
4.4. MALİYET ANALİZLERİ.....	76
4.4.1. Zirkon Fiyatları	76
4.4.2. Alternatiflerin Fiyatları	77
3. TARTIŞMA VE SONUÇ	78
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ.....	83

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Seramik Eşya	4
Şekil 2.2: Kadın Formunda Seramik Eşya.....	5
Şekil 2.3: Dijital Baskı.....	6
Şekil 2.4: Çanakkale Seramiğin Kuruluşu.	7
Şekil 2.5: Eczacıbaşı'nın Açılışı	7
Şekil 2.6: Seramik Kaplama Malzemeleri Dünya Üretimi (2011).....	11
Şekil 2.7: Seramik Kaplama Malzemeleri Dünya Tüketimi.	11
Şekil 2.8: Seramik Kaplama Malzemeleri Dünya İhracat Rakamları	12
Şekil 2.9: 2011 Yılı Dünya Seramik Kaplama Malzemesi İhracatı Ülke Payları (%).....	13
Şekil 2.10: Yurtbay Seramik Fabrikasının Akım Şeması.	27
Şekil 2.11: Sürekli Değirmen.....	28
Şekil 2.12: Spray Drier (Püskürtmeli Kurutucu).	29
Şekil 2.13: Spray Drier Akım Şeması.....	30
Şekil 2.14: Pres.	31
Şekil 2.15: Kurutucu.....	32
Şekil 2.16: Sırlama Bantları.....	33
Şekil 3.1: Yurtbay Seramik Fabrikası.....	35
Şekil 3.2: XRF Cihazı.....	40
Şekil 3.3: XRD Cihazı	41
Şekil 3.4: Porselen Değirmen Haznesi.	43
Şekil 3.5: Laboratuvar Değirmeni.	43
Şekil 3.6: Çekme Aparatı.....	44
Şekil 3.7: Etüv.	44

Şekil 3.8: Pres.	45
Şekil 3.9: Dilatometre.	45
Şekil 4.1: Guzman ZA 17 Numunesinin XRD Sonuçları.	49
Şekil 4.2: Sevilla 05 Numunesinin XRD Sonuçları	50
Şekil 4.3: Zirquoux Medium FG Numunesinin XRD Sonuçları	51
Şekil 4.4: Zirquoux SM FG Numunesinin XRD Sonuçları.	51
Şekil 4.5: A-537 Numunesinin XRD Sonuçları.....	52
Şekil 4.6: BYK28 V2 Numunesinin XRD Sonuçları.....	53
Şekil 4.7: Whitening Agent Numunesinin XRD Sonuçları.	53
Şekil 4.8: CMO-SW Numunesinin XRD Sonuçları.	54
Şekil 4.9: CMO-G Numunesinin XRD Sonuçları.	54
Şekil 4.10: Blanc Frit Numunesinin XRD Sonuçları.....	55
Şekil 4.11: WG 73 Numunesinin XRD Sonuçları.	56
Şekil 4.12: M14S Numunesinin XRD Sonuçları.	56
Şekil 4.13: WG47 Numunesinin XRD Sonuçları.	57
Şekil 4.14: M13N Numunesinin XRD Sonuçları.	57
Şekil 4.15: KZ1 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı	59
Şekil 4.16: K7 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.....	60
Şekil 4.17: KZ4 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.	60
Şekil 4.18: Z2 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.	60
Şekil 4.19: K3 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.....	61
Şekil 4.20: KZ2 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.	61
Şekil 4.21: Z1 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.	61
Şekil 4.22: K1 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.....	62
Şekil 4.23: K2 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.....	62
Şekil 4.24: K6 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.....	62
Şekil 4.25: KZ3 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.	63
Şekil 4.26: ZK1 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.	63

Şekil 4.27: K5 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.....	63
Şekil 4.28: K4 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.....	64
Şekil 4.29: d_{50} Tane Boyutu-Su Emme Grafiği	69
Şekil 4.30: d_{90} Tane Boyutu-Su Emme Grafiği	69
Şekil 4.31: K1 Numunesinin SEM Analizi $\times 200$	73
Şekil 4.32: K1 Numunesinin SEM Analizi $\times 1000$	73
Şekil 4.33: Zirkon Fiyatları (2011-2013).....	76

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: 2011 Yılı Dünya Seramik Kaplama Malzemesi İhracatı Ülke Payları.	13
Tablo 2.2: 2011 Yılı Dünya Feldspat Üretimi.	21
Tablo 2.3: Feldspat Çeşitleri.	22
Tablo 2.4: Dünya Zirkon Rezervleri.	24
Tablo 2.5: Güney Afrika Zirkon-5 Kimyasal Analizi.	26
Tablo 3.1: Beyazlatıcılar.	39
Tablo 4.1: Beyazlatıcıların Kimyasal Analizleri.	48
Tablo 4.2: Numunelerin Kodları.	58
Tablo 4.3: Beyazlatıcıların Tane Boyut Dağılımları.	64
Tablo 4.4: Duvar Karosu Engop Reçetesi.	65
Tablo 4.5: Renk Ölçüm Değerleri (4+4).	66
Tablo 4.6: Su Emme Değerleri (4+4).	67
Tablo 4.7: Tane Boyut Dağılımı-Su Emme Değerleri Tablosu.	68
Tablo 4.8: Renk Ölçüm Değerleri (6+2).	70
Tablo 4.9: Su Emme Değerleri (6+2).	71
Tablo 4.10: Isıl Genleşme Değerleri.	72
Tablo 4.11: Yer Karosu Engop Reçetesi.	74
Tablo 4.12: Renk Ölçüm Değerleri (6+3).	74
Tablo 4.13: Su Emme Değerleri (6+3).	75
Tablo 4.14: Beyazlatıcıların Fiyatları.	77
Tablo 5.1: Duvar Karosu Maliyet Analizi.	79

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
μm	: Mikronmetre
a	: Malzemenin içerdği kırmızı-yeşil değeri
b	: Malzemenin içerdği mavi-sarı değeri
L	: Malzemenin içerdği beyazlık değeri
d₅₀	: %50 elek altı tane boyutu
d₉₀	: %90 elek altı tane boyutu
d₉₅	: %95 elek altı tane boyutu
°C	: Santigrat derece
€	: Avrupa Para Birimi Euro
\$	: Amerikan Doları
2θ	: Kırınım Açısı

Kısaltmalar	Açıklama
M.Ö.	: Milattan Önce
M.S.	: Milattan Sonra
A.Ş.	: Anonim Şirketi
Ar-Ge	: Araştırma Geliştirme
Ür-Ge	: Ürün Geliştirme
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
XRF	: X-Ray Fluorescence
XRD	: X-Ray Diffraction
SAM	: Seramik Araştırma Merkezi
MNP	: Monoporoza – Tek Pişirim
DK	: Duvar Karosu
YK	: Yer Karosu
STD	: Standart

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SERAMİK ÜRETİMİNDE ALTERNATİF HAMMADDELERİN KULLANILMA OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI VE MALİYET AZALTMA ÇALIŞMALARININ YAPILMASI

Resul İhsan ÇAKICI

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Yard. Doç. Dr. Orhan ÖZDEMİR

Türkiye'nin sanayi ve ekonomisinde önemli bir yere sahip olan Seramik sektörünün Dünya piyasasında söz sahibi olabilmesi için rekabetçi fiyatlara ve dolayısıyla düşük maliyetlere ihtiyacı vardır. Seramik üretiminde maliyeti oluşturan girdiler; enerji, işgücü ve hammaddedir. Enerji tüketimi seramik üretiminde özellikle seramiğin pişirilmesi aşamasında kullanılan doğalgaz olarak gerçekleşmektedir. Doğalgaz ülkemizin ithal ettiği bir enerji kaynağı olup daha ucuz bir alternatifi şu an için yoktur. İşgücü maliyetlerinde ise zaten Avrupa ortalamasının altında olan ülkemizde daha fazla tasarrufa gidilebilmesi pek mümkün görülmemektedir. Geriye kalan ve üzerinde çalışılabilecek tek maliyet girdisi hammaddelerdir. Bu bakımdan maliyetleri düşürebilmek için seramik üretiminde kullanılan hammaddelerin seçiminin önemi büyüktür.

Bu çalışmada genel olarak seramik hammaddeleri incelenmiş ve maliyet azaltma çalışmaları kapsamında seramik üretiminde fiyat ve miktar açısından önemli bir girdi olan Zirkonla ilgili çalışmalar yapılmıştır. Zirkon fiyatları arz talep dengesinin yanı sıra zirkon üreticilerinin piyasa şartlarının kendileri tarafından belirlenebilmesi için uyguladıkları politikalar sebebiyle zaman zaman çok yüksek seviyelere çıkmaktadır.

Zirkon fiyatlarındaki bu spekülatif dalgalanmalar kullanıcıları alternatif arayışlarına yönlendirmiştir. Bu doğrultuda yaptığımız çalışmalarda zirkon alternatifleri olarak adlandırılan “Beyazlatıcılar” ele alınmıştır. 14 ayrı beyazlatıcı numunesi ile yapılan çalışmalarda öncelikle malzemelerin XRF ve XRD ile kimyasal, minerolojik ve tane boyut dağılım analizleri yapılmış ve malzemeler belli oranlarda reçetelere katılarak

sonuçları incelenmiştir. Yapılan reçete çalışmalarında numunelerle hazırlanan engoplar standartlarla karşılaştırılmış ve kullanılabilir malzemeler tespit edilmiştir. Yurtbay Seramik fabrikasında yapılan bu çalışmaların sonuçları son bölümde ele alınarak teknolojik ve ekonomik değerlendirmeler yapılmıştır.

Temmuz 2014, 83 Sayfa

Anahtar kelimeler: SERAMİK, ZİRKON

SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF ALTERNATIVE RAW MATERIALS USED IN CERAMIC PRODUCTION AND COST REDUCTION STUDIES

Resul İhsan ÇAKICI

Istanbul University

Graduate School of Science and Engineering

Department of Mining Engineering

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Orhan ÖZDEMİR

Ceramic industry, which has an important place in Turkey's industry and economy, needs competitive rates and a low cost in order to have a say on the world market. Costs of inputs in the production of ceramic are energy, labor, and raw material. Energy consumption in the production of ceramic takes place as natural gas which is especially used in the step of firing the ceramic. Since natural gas is an energy source which our country has imported, there is no cheaper alternative to natural gas so far. Meanwhile, labor costs are already below the average Europe in our country therefore it does not seem possible to get more savings on the cost. Raw materials are the only remaining and to be studied in the terms of reducing cost. For this reason, selection of raw materials used in the production of ceramics is of great importance in order to reduce costs.

In this study, first, ceramic raw materials used in literature are summarized in detail, and then several raw materials alternative to zirconium which is an important input of ceramic industry in terms of its price and amount are evaluated in order to reduce the cost of ceramic. The zircon prices rises to very high levels from time to time due to a supply-demand balance of zircon prices, and zircon producers' policies to determine the market conditions.

This speculative fluctuation in zircon prices has led to the users to search for alternative raw materials. In this respect, "whitening agents" called as alternatives to zircon are discussed in our study. In the studies conducted with 14 different whitening materials, first of all, XRF, XRD, the chemical, mineralogical, and particle size distribution

analyses of the materials were performed, and then these materials are mixed at a certain amounts depending on the recipe, and finally the results were examined in detail. Engop samples prepared according to the recipe were compared with the standard materials, and the optimum materials were determined. The results of this study performed at “Yurtbay Seramik” factory are discussed in the last section of this thesis, and technological and economic assessments are considered.

July 2014, 83 Pages

Keywords: Ceramic, Zirkonium

1. GİRİŞ

Tarihi yaklaşık 8000 yıl öncesine dayanan ve ilk kalıntıları Anadolu’da bulunan seramik bugün geçmişinden aldığı birikim ve insanından aldığı güçle yine bu topraklarda önemli bir sektörü oluşturmaktadır. Yaşadığımız çağ, hızlı değişimlerin çağıdır. Dünyamızda yaşanan bu değişimin ve gelişmelerin hızına ayak uydurarak gerekli adımları zamanında atabilmek çok önemlidir. Ülkemiz gelişen, buna bağlı olarak ihtiyaçları artan bir ülke konumundadır. Diğer ülkelerde olduğu gibi, gelişimin ana eksenini ise kaçınılmaz olarak yapı sektörü oluşturmaktadır. Tüm yaşamsal mekânlar ile o mekânları yaşanılır kılabilen tüm altyapının ilk adımı inşaat sektörü ile atılmaktadır. İnşaat sektörü ile eşdeğer seyreden seramik sektörü bu gelişime ve hızlı değişime ayak uydurmak durumundadır (Anon, 2013).

Türk seramik kaplama malzemeleri sektörü özellikle 1990 yılından sonra yaptığı yatırımlar ile bugün dünya seramik karo üretiminde söz sahibi olmayı başarmıştır. Türkiye 220 milyon m²’yi aşan üretimi ile dünyanın dokuzuncu, Avrupa’nın ise üçüncü büyük seramik karo üreticisidir (Anon, 2013).

Günümüzde Dünya seramik üretimi çok ileri bir düzeye ulaşmış ve büyük hacimli endüstriyel ve ticari bir boyut kazanmıştır.

Ülkemizde seramik sektörü dünya üreticileri ile hem teknolojik, hem kalite, hem tasarım, hem de ekonomik olarak yarışır hale gelmiştir. Ülkemiz büyümek için sanayileşmeye devam etmeli ve mevcut sanayi yatırımlarını korumalıdır. Dış ticarete ülkemize katkısı yüksek olan seramik sektörü, uygun sanayi politikaları ile korunmalı, kapasite kullanım oranlarını yükseltmek için teşviklerden yararlandırılmalıdır (Anon, 2013).

Dünya ile rekabete girebilmiş olan Türkiye seramik sektörü bu durumunu muhafaza edebilmek için bir yandan tüm teknolojik ve tasarım gelişmelerini takip etmek bir yandan da ekonomik olarak tercih edilen bir ülke olmak için çaba sarf etmek zorundadır.

Bu doğrultuda maliyetleri düşürmek için birçok çalışmalar yapılmaktadır. Seramik üretiminde maliyet girdisi 3 kalemden oluşmaktadır;

- Enerji (%35-40)
- İş Gücü (%30)
- Hammadde (%30-35)

Bu girdiler 2000’li yıllara kadar yaklaşık üçte bir oranında eşit dağılım gösterirken, 2000’li yıllarda enerji maliyetinin tüm maliyet içerisindeki payı %33’ten %40’a kadar yükselmiştir. Enerjide dışa bağımlı bir ülke olan Türkiye için bu durum Dünya piyasasında rekabet gücünü azaltan bir hal almıştır. Gelişen otomasyon teknolojisi nedeniyle Seramik üretiminde iş gücü göreceli olarak azalmıştır. Ancak gelişen teknoloji ile birlikte artan kalifiye iş gücü ihtiyacı nedeniyle işgücü maliyetinde bir azalma olmamıştır. Bu durumda maliyeti aşağı çekebilmek için üzerinde çalışılabilecek tek kalemin hammadde olduğu görülmektedir.

Teknolojik gelişmeler ve büyüyen pazar ile birlikte hammadde maliyetlerini aşağı çekebilmek için sektörel kümelenmeler, büyük hacimli alımlar, reçete çalışmaları, alternatif hammadde arayışları vb. çalışmalar önem ve hız kazanmıştır.

Bu çalışmada genel olarak seramik hammaddeleri incelenmiş ve maliyet azaltmak için yapılan çalışmalara değinilmiştir. Özellikle zirkon üzerinde durulmuş ve maliyeti düşürmek için zirkon muadili malzemelerle yapılan çalışmalar değerlendirilmiştir. Yurtbay Seramik fabrikasında yapılan bu çalışmaların teknolojik ve ekonomik değerlendirmeleri son bölümde yapılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. GENEL BİLGİLER

2.1.1. Seramik Tanımı

Seramik bir veya birden fazla metalin, metal olmayan element ile birleşmesi ve sinterlenmesi sonucu oluşan inorganik bileşiktir. Genellikle kayaların dış etkiler altında parçalanması ile oluşan kil, kaolin ve benzeri maddelerin yüksek sıcaklıkta pişirilmesi ile meydana gelirler. Bu açıdan halk arasında pişmiş toprak esaslı malzeme olarak bilinir (Ağaçayak, 2009).

Başka bir tanım ise; seramik inorganik (yanmayan) hammaddelerin karıştırılması ve pişirilmesi ile elde edilen estetik, dayanıklı, sağlıklı ve kolay temizlenebilen malzemedir. Metal ve metal olmayan minerallerin karıştırılıp öğütülerek toz haline getirilmesi ve bu karışımın belli bir şekil verildikten sonra pişirilmesiyle elde edilen yarı camsı malzemeler seramik olarak tanımlanabilir (Anon, 2003).

Seramik ürünler; geleneksel seramikler ve ileri teknoloji seramikleri olarak iki ana gruba ayrılmaktadır.

Geleneksel seramikler; cam, çimento, porselen, seramik sağlık gereçleri, fayans, tuğla-kiremit, çanak, çömlek gibi seramiklerden oluşmaktadır.

Geleneksel seramikler yapılış amacına göre “Kaba”, “İnce” ve “Teknik” seramikler olmak üzere 3 gruba ayrılırlar. Esas kütlesi renkli olan seramiklere kaba seramik denir. Örneğin inşaat tuğlaları, kiremitler, ateş tuğlaları, çömlekçilik mamulleri bu gruba girer. Genellikle kütlesi beyaz olan ürünlere ise ince seramik denir. Örneğin; fayans, karo seramik, porselen eşya, seramik sağlık gereçleri, elektroporselen ve çinicilik bu gruba girmektedir. Kütlesi renkli veya beyaz olabilen daha çok teknikte kullanılmak üzere geliştirilmiş ürünler teknik seramiklerdir (Ağaçayak, 2009).

2.1.2. Seramik Tarihi

M.Ö. 7000 yılında kurutulmuş kil ile yapılmış olan ilk tuğlalar seramik üretiminin başlangıcı olarak kabul edilmektedir. Daha sonra M.Ö. 4000 yılına ait pişirilmiş ilk tuğla örnekleri bulunmuştur. M.Ö. 2600 yılında çivi yazısı ile yazılmış tuğlalar bulunmuştur. İlk porselen üretimi M.S. 800 yılında Çin’de yapılmıştır. M.S. 1600 yıllarında Avrupa’da ilk seramik fabrikası kurulmuştur. 1986 yılında süper iletken seramik keşfedilmiştir (Bevilacqua, 2013a).

Seramik tarihi insanlık tarihi ile paralellik göstermektedir. Anadolu’daki en eski seramik kalıntıları Çatalhöyük’teki 8000 yıl öncesine ait kalıntılardır (Anon, 2003).



Şekil 2.1: Seramik Eşya.

En eski seramik kalıntılardan biri olan antik eser M.Ö. 6000 yılına ait neolitik çağdan kalma seramik eşya (Şekil 2.1) Tekirdağ Toptepe’deki Arkeoloji Müzesinde sergilenmektedir (Anon, 2003).



Şekil 2.2: Kadın Formunda Seramik Eşya.

Yine M.Ö. 6000 yılına ait bir kadın formunda eşya (Şekil 2.2) bulunmuş olup bugün İstanbul Sadberk Hanım Müzesinde sergilenmektedir (Anon, 2003).

2.2. SERAMİK SEKTÖRÜ

Seramik sektörü, seramik yer ve duvar karoları, banyolarda ve mutfaklarda kullanılan lavabolar, klozetler, rezervuarlar, tuğla ve kiremit gibi inşaat sektörünün girdisi olan malzemeleri, refrakter harç ve tuğla malzemeleri, günlük hayatımızda kullanılan süs, sofras ve mutfak eşyaları ve modern bilim ve teknolojinin ürünlerini ve teknolojilerini üreten;

- Seramik Kaplama Malzemeleri,
- Seramik Sağlık Gereçleri,
- Refrakter,
- Seramik Sofra ve Süs Eşyaları,
- Teknik Seramikler,
- Tuğla ve Kiremit alt sektörlerinden oluşmaktadır (Bevilacqua, 2013a).

2.2.1. Türkiye Seramik Sektörü

Geçmiş binyıllar öncesine dayanan Anadolu'daki seramik üretimi 20.yüzyılın ikinci yarısında sanayileşme boyutuna taşınmış ve seramik karo üretimi konusunda 40 yıl gibi kısa bir sürede dünyada söz sahibi olma konumuna gelmiştir.

Sektörün bu kadar kısa zamanda bu denli büyük bir gelişme göstermesinin başında seramik hammaddeleri açısından ülkemizin sahip olduğu kaynaklardır. Seramik sektöründeki yatırımlar hammaddelerin çıkarıldığı bölgelerde yoğunluk göstermektedir. Bir başka avantaj ise iş gücünün seramik sektöründeki öncü ülkeler olan İtalya ve İspanya'ya göre daha ucuz olmasıdır. Ayrıca ülkemizde sanayileşme alanında devletin verdiği teşvikler de büyümekte önemli rol oynamıştır. Günümüzde bu teşvikler seramik sektöründe çok cazip olmamakla beraber sektörün geliştiği ve atılım yaptığı dönemlerde teşviklerin sektöre büyük katkısı olmuştur. Türk seramik sektörü yapılan yatırımlarla hacmini büyütürken çağın getirdiği yeniliklere de ayak uydurmayı başarmıştır.

Teknolojik gelişmelerle birlikte dijital baskı tekniği ortaya çıkmış ve granit, mermer, diğer doğal taşlar ve ahşap görünümlü seramiklerin üretilmesi sağlanmıştır (Kara, 2013a).



Şekil 2.3: Dijital Baskı.

Dijital baskı tekniğiyle herhangi bir desen veya resim artık seramik üzerine kolayca aktarılabilmektedir. Şekil 2.3'te resimlerin dijital teknolojiyle seramik üzerine baskı örnekleri görülmektedir.

Türkiye seramik sektörü dünyadaki buna benzer tüm teknolojik gelişmeleri yakından takip etmekte ve güncel bir şekilde üretimlerine yansıtılmaktadır.

Bugün geldiği konum itibariyle dünya seramik camiasında önemli bir yeri olan Türkiye’de seramik üretimi bundan yaklaşık yarım yüzyıl önce başlamıştır.



Şekil 2.4: Çanakkale Seramiğın Kuruluşu.



Şekil 2.5: Eczacıbaşı’nın Açılışı.

Seramik karo üretimi konusunda ilk adım 1957 yılında Çanakkale’de atılmış ve Cumhuriyet tarihinin ilk modern seramik fabrikası kurulmuştur. Çanakkale Seramiğin kuruluşundan bir yıl sonra 1958 yılında Eczacıbaşı Grubu İstanbul Kartal’da seramik karo üretim fabrikasını kurmuştur (Anon, 2003).

Seramik karo üretim fabrikalarının açılmasında ikinci dalga 1970’li yıllarda gelmiştir. 1972 yılında Ege Seramik ve Uşak Seramik üretime başlamış ve bunları 1973 yılında üretime başlayan Söğüt Seramik ve Heriş Seramik takip etmiştir. 1977 yılında Kütahya Porselen, 1978 yılında Toprak Seramik ve Serel Seramik, 1978 yılında da Çanakçılar Seramik kurulmuştur (Anon, 2003).

1990’lı yıllarda seramik sektöründe üçüncü büyük atılım gerçekleşmiş ve yeni birçok fabrika üretime başlayarak sektörün ülkemizde büyük bir sanayi haline gelmesinde önemli rol oynamışlardır. 1990 yılında Sinter Seramik ve Seramiksan, 1992 yılında Kılınç Seramik, 1993 yılında Anatolia, Çenesizler, Seranit, Seren ve Termal Seramik, 1994 yılında İdeser ve Tamsa, 1995 yılında Prima, Seladon ve Yurtbay Seramik, 1996 yılında Pera, 1997 yılında Ercan Seramik, 1998 yılında Yüksel Seramik, 1999 yılında Granist ve 2000 yılında Umpaş sektöre katılan üreticiler olmuşlardır (Anon, 2003).

Birçok üretim ve kullanım alanı olan seramik sektöründe lokomotif üretim alanı; fayans ve yer kaplama seramiği, sırlı granit (porselen) ve teknik granit üretimlerini içeren ve seramik kaplama malzemeleri veya karo üretimi diye adlandırılan kısımdır.

Bu alanda Türkiye dünya çapında bir marka olmayı başarmıştır. Bu gün hem üretim kapasitesi hem de ihracatı ile dünyanın sayılı seramik üreticilerinden biridir.

2.2.2. Türkiye Seramik Üretimi

Dünyadaki büyüme rakamları ile karşılaştırıldığında, Türk kaplama malzemeleri sektörü dünya ortalamasının üzerinde büyümektedir. Modern teknoloji yatırımları ve yüksek kalitedeki hammadde rezervleri ile yaklaşık 2,6 milyar ABD Doları’na ulaşan üretim kapasitesi ve yaklaşık 1,3 milyar ABD Doları’na ulaşan ihracatı, Türk seramik sektörünün dünya pazarlarındaki rekabet gücünü artırmaktadır. Yurt içi talebin ise neredeyse tamamı yerel üretimden karşılanmaktadır. Türk seramik kaplama malzemeleri sektörü ülkemizin önde gelen sektörlerinden birisidir (Anon, 2013).

Türkiye'deki kurulu kapasite 450 milyon m²'nin üzerindedir. Türkiye kurulu kapasitenin tamamını kullanmamaktadır. 2013 yılı üretimi yaklaşık 280 milyon m² olarak gerçekleşmiştir. Bu üretimin yaklaşık 100 milyon m²'si ihraç edilmiştir. Bu ihracat rakamıyla Avrupa'da 3. dünyada 4. büyük ihracata sahip ülke konumuna gelmiştir (Kara, 2013a).

Türkiye dünyadaki üretimden %3,2 pay almaktadır. Yıllara göre üretimin %35-45'ini, ihraç eden sektör, üretimde, Çin, Brezilya, Hindistan, İran, İtalya, İspanya, Vietnam ve Endonezya'dan sonra dünyadaki en büyük 9'uncu üretici konumundadır. Dünya seramik ihracatında %5,4 paya ulaşmıştır (Anon, 2013).

Seramik kaplama malzemeleri sektörü kurulu kapasitesini Türk Seramik Federasyonu kayıtlarına göre 2002 yılındaki 255,1 milyon m²' den 2012 yılında 432 milyon m²'ye artırmıştır. Üretim miktarı 2002 yılındaki 162,5 milyon m²'den 2007 yılında 260 milyon m²'ye yükselirken 2008 yılında 2007 ekonomik krizinin olumsuz etkileri sonucunda 225 milyon m² olarak gerçekleşmiştir. 2010 yılında toparlanarak 245 milyon m²'ye ve 2011 yılında tekrar 260 milyon m²'ye çıkmıştır. 2012 yılında üretim 280 milyon m²'ye ulaşmıştır. Üretimden iç piyasa satışları 2002 yılındaki 89 milyon m²'den 2006 yılında 165 milyon m²'ye yükselmiş, 2007 yılında ise 156 milyon m² gerçekleşmiştir. 2008 yılında 125 milyon m²'ye düşmüştür. 2010 yılında toparlanarak 150 milyon m²'ye, 2011 yılında 165 milyon m²'ye ve 2012 yılında ise 180 milyon m²'ye çıkmıştır (Anon, 2013).

Türkiye'nin seramik sektöründe göstermiş olduğu bu yükselişin ana nedenlerinden biri kuşkusuz hammadde kaynakları açısından zengin bir ülke oluşudur. Ancak Türkiye seramik sektöründe bu atılımı gerçekleştirirken sektöre hammadde sağlama alanında yan hizmet veren sanayide bu atılıma paralel gelişme tam gerçekleşmemiştir. Bazı büyük seramik firmaları üretim şartlarına bağlı olarak belirledikleri hammadde özelliklerine uygun hammadde temini konusunda yaşadıkları sorunları kendi bünyelerinde veya birkaç firmayla birlikte çalışarak aşmaya çalışmaktadırlar (Şahin, 1997).

Seramik sektöründe çeşitli endüstriyel mineraller kullanılmaktadır. Seramik ve porselende kil, kaolin, feldspat ve kuvars, sır imalinde bor tuzları ve zirkon kullanılmaktadır. Ülkemiz seramik sektörü Çanakkale, Kütahya, Bozüyük, İzmir ve

İstanbul yörelerinde toplanmıştır. Sektörde Balıkesir Düvertepe kaolinleri, İstanbul ve Söğüt killeri, Milas, Yatağan ve Çine bölgesi feldspatları kullanılmaktadır (Zorlubaş, 1995).

2.2.3. Dünya Seramik Sektörü

Dünyada 1960'lı yıllardan itibaren yapı sektörünün gelişmesi ile birlikte seramiğin kullanım alanlarının artması, seramik sektörünü özellikle gelişmiş ülkelerde hızla büyütürken tüketim ve üretimde önemli bir hacime ulaştırmıştır. 1980 yılından sonra gelişmiş Avrupa ülkeleri ve Amerika Birleşik Devletleri'ne ek olarak, gelişmekte olan ülkeler de kendi seramik sanayilerini yaratmaya başlamıştır. Tasarım, kalite ve markalaşma ile öne çıkan İtalya ve teknoloji odaklı üretim ile öne çıkan İspanya'dan sonra, geleneksel seramik ürünlerinde Çin ve Brezilya ön plana çıkmıştır. İngiltere, Almanya, Kuzey Avrupa ve Amerika Birleşik Devletleri ise seramiğin kullanım alanlarını geliştirerek teknik seramik alanında liderliklerini sürdürmektedir (Anon, 2013).

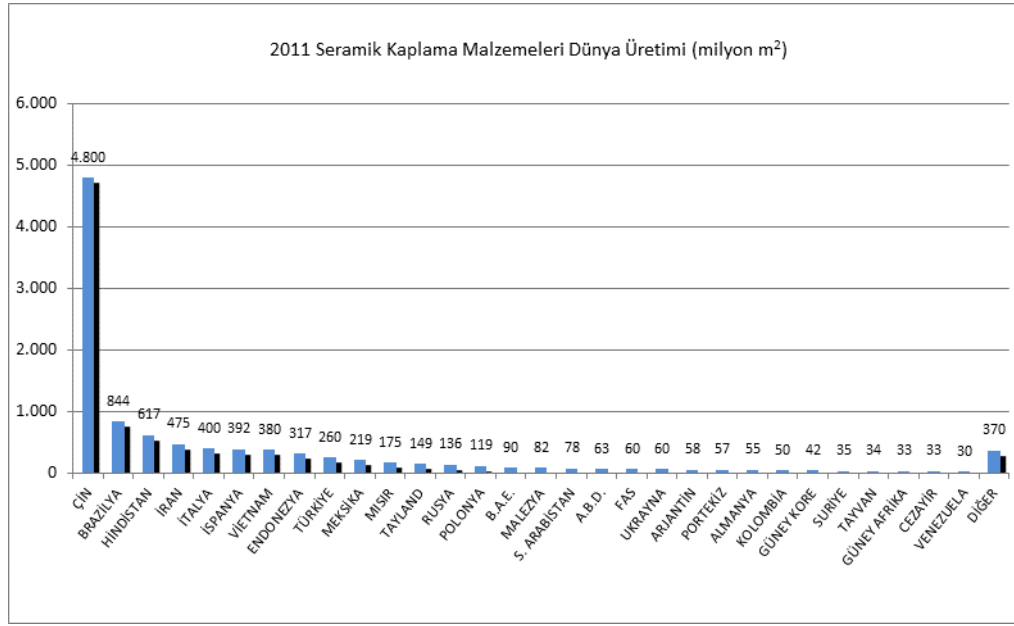
Dünya seramik kaplama malzemeleri üretimi, 2010 yılında 9,546 milyar m² olarak gerçekleşmiş. 2011 yılında bu rakam %10,1 artışla 10.512 milyar m²'ye ulaşmıştır. Hemen hemen tüm kıtalarda da üretim artışı yaşanmıştır.

Asya, 2010 yılına göre 820 milyon m² fazla üretim yaparak üretimini %12,9 artışla 7,2 milyar m²'ye çıkartarak dünya üretiminden %68,3 pay almıştır. Asya kıtasında üretim artışının büyük bölümü Çin, İran ve Hindistan tarafından gerçekleştirilmiştir.

Avrupa kıtasında üretim 2011 yılında %5,2 artarak 1,67 milyar m²'ye ulaşmıştır. Avrupa kıtasındaki üretim, toplam dünya üretiminin yaklaşık %16'sını oluşturmaktadır (Anon, 2013).

Türkiye 2010 yılında 245 milyon m² olan üretimini % 6,1'lik artışla 2011 yılında 260 milyon m²'ye yükselterek Avrupa ortalamasının üzerine çıkmıştır (Bevilacqua, 2013a).

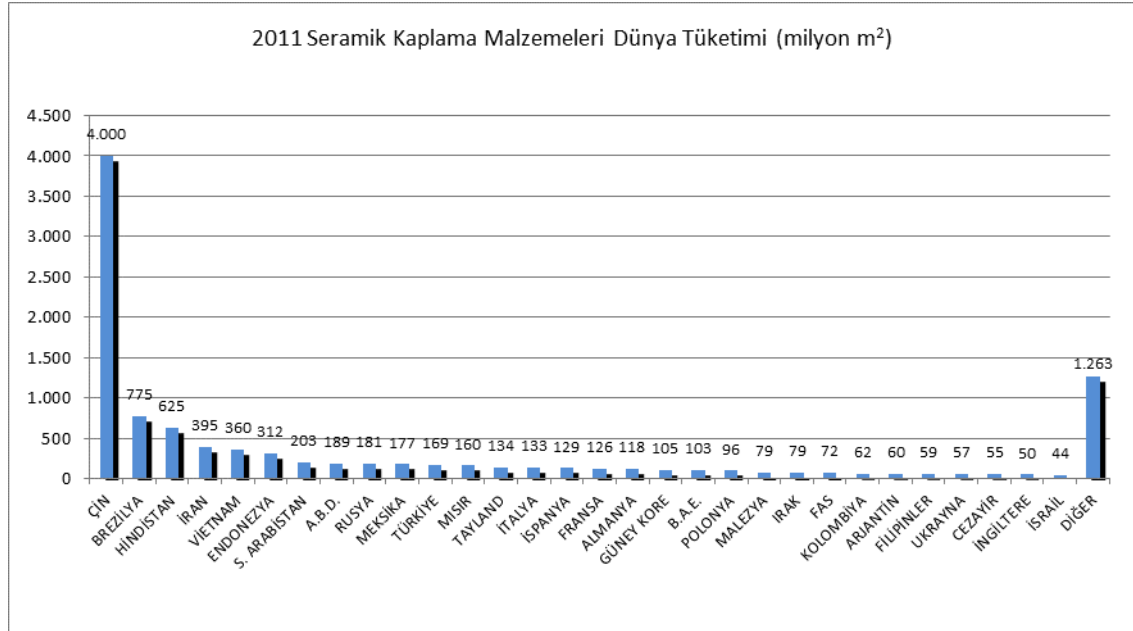
Şekil 2.6'da Dünya seramik üretiminin ülkelere göre dağılımının 2011 yılı verileri bulunmaktadır (Anon, 2013).



Şekil 2.6: Seramik Kaplama Malzemeleri Dünya Üretimi (2011).

Şekil 2.7’de Dünya seramik tüketiminin ülkelere göre dağılımının 2011 yılı verileri bulunmaktadır (Anon, 2013).

2010 yılında 1.960 milyon m² olan ithalat 2011 yılında %8,7 artarak 2.130 milyon m² olarak gerçekleşmiştir (Anon, 2013).

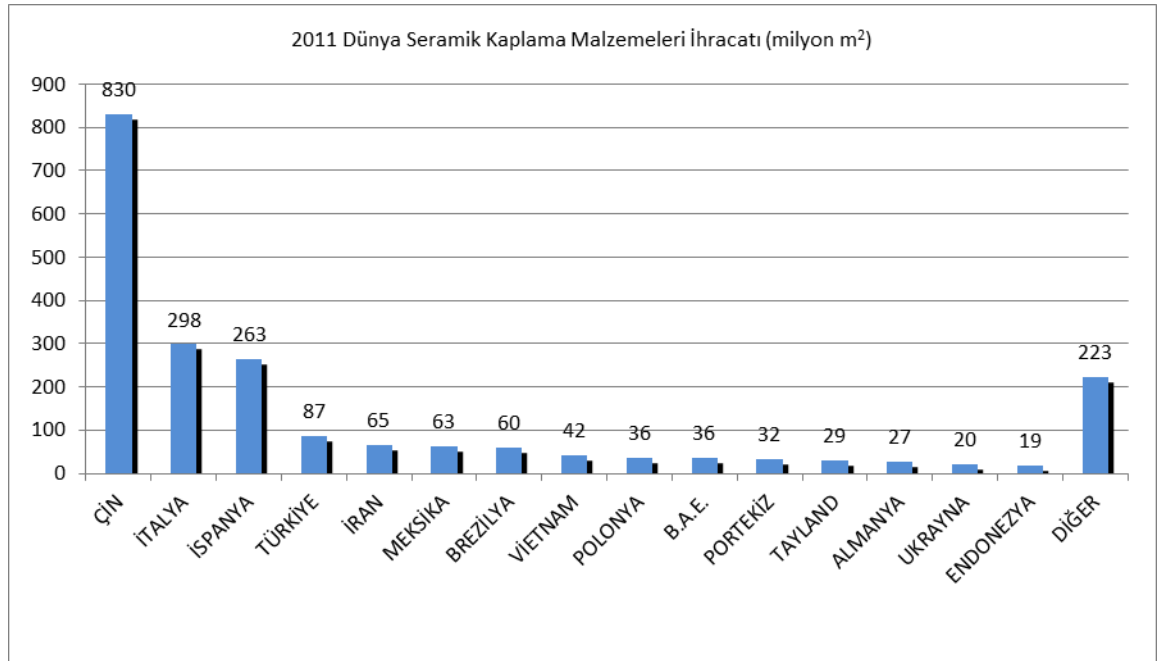


Şekil 2.7: Seramik Kaplama Malzemeleri Dünya Tüketimi.

Dünya üretiminde en çok payı olan ülke Çin'dir ve aynı zamanda en büyük ihracatçı ülke konumundadır. 2012 yılında 915 milyon m² ihracat yapan Çin, üretiminin sadece %17,6'sını ihraç etmiştir. İspanya üretiminin %73,3'ünü ihraç ederek 296 milyon m² ile ikinci sıraya yerleşmiştir. İtalya ise 289 milyon m² ile 3.sırada yer almaktadır. İtalya üretiminin %78,7'sini ihraç etmektedir. Türkiye ise üretiminin 32,8'ini ihraç ederek yaklaşık 92 milyon m² ile İran'ın ardından 5. sıraya yerleşmiştir (Bevilacqua,2013A).

Şekil 2.8'de seramik ihraç eden ülkelerin 2011 yılında yaptıkları ihracatlar miktar bazında yer almaktadır (Anon, 2013).

Çin hacim olarak ihracatta açık ara önde olmasına rağmen birim fiyattaki kaliteye bağlı ucuzluktan dolayı satış değeri olarak bu farka paralel bir üstünlük yakalayamamıştır. İtalya ve İspanya'nın ihracat hacmi dünyanın yaklaşık dörtte biri olmasına rağmen satış rakamı tüm dünya ihracatının neredeyse yarısını oluşturmaktadır. Türkiye ise satış rakamı açısından dünyada 4. sıradadır (Bevilacqua, 2013a).

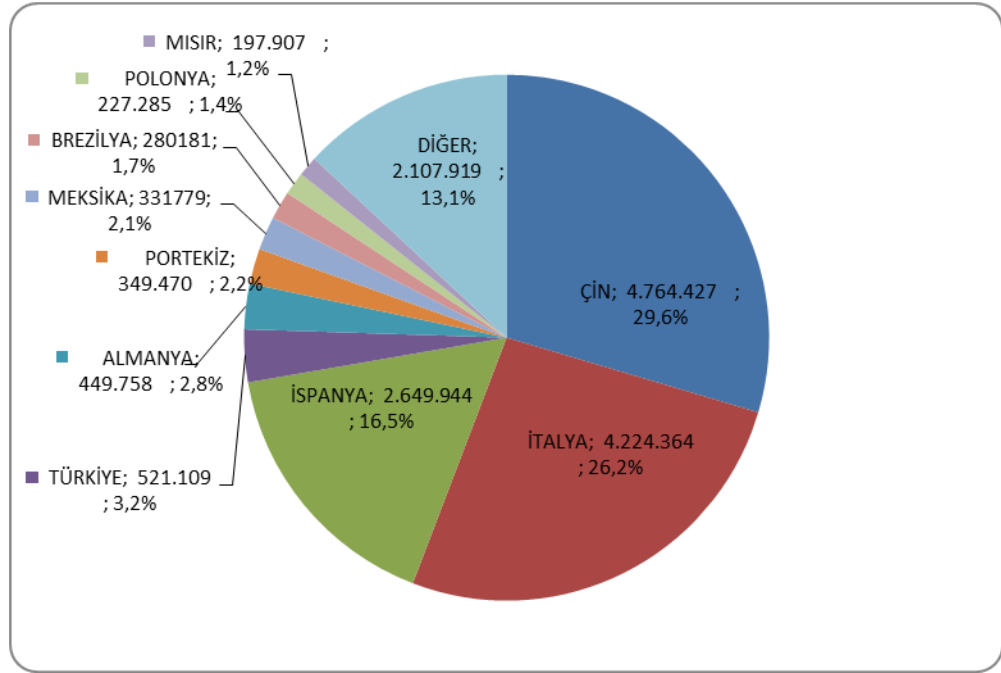


Şekil 2.8: Seramik Kaplama Malzemeleri Dünya İhracat Rakamları.

Tablo 2.1 ve Şekil 2.9'da seramik ihraç eden ülkelerin 2011 yılında yaptıkları ihracatlar dolar ve yüzde bazında verilmektedir (Anon, 2013).

Tablo 2.1: 2011 Yılı Dünya Seramik Kaplama Malzemesi İhracatı Ülke Payları.

Ülke	Değer (\$ Bin)	Dünya İhracatında % Payı
ÇİN	4.764.427	29,59
İTALYA	4.224.364	26,23
İSPANYA	2.649.944	16,46
TÜRKİYE	521.109	3,24
ALMANYA	449.758	2,79
PORTEKİZ	349.470	2,17
MEKSİKA	331.779	2,06
BREZİLYA	280.181	1,74
POLONYA	227.285	1,41
MISIR	197.907	1,23
BAE	153.749	0,95
ÇEK CUMHURİYETİ	140.572	0,87
UKRAYNA	136.720	0,85
MALEZYA	136.434	0,85
TOPLAM	16.104.143	100

**Şekil 2.9:** 2011 Yılı Dünya Seramik Kaplama Malzemesi İhracatı Ülke Payları (%).

2012 yılında dünya seramik üretimi 10,8 milyar m² olarak gerçekleşmiştir. Bu üretimin %78,4'ü iç pazarda satılmış ve %21,6'sı ihraç edilmiştir (Bevilacqua, 2013a).

Türkiye iç pazar seramik ihtiyacının nerdeyse tamamını yurtiçi üretimden karşılamaktadır. Sektör bu bakımdan da ekonomi için önemli bir sektördür.

2.3. SERAMİK HAMMADDELERİ

Türkiye seramik hammaddeleri açısından zengin bir ülkedir. Ancak seramik yapımında kullanılan tüm hammaddeler Türkiye topraklarından çıkarılmamaktadır. Masse (çamur) hammaddeleri büyük ölçüde yurtiçinden temin edilirken, yardımcı malzemeler olarak adlandırılan (boya, kimyasal malzemeler, katkı malzemeleri vb.) ve özellikle karonun üzerine atılan sır yapımında kullanılan malzemelerin bir bölümü yurtdışından temin edilmektedir.

2.3.1. Masse Hammaddeleri

Seramik başlıca 3 ana hammaddeden meydana gelir

- Kil – Kaolen Grubu
- Kuvars
- Feldspatlar

Seramik çamurunda kullanılan diğer hammaddeler arasında mermer, wollastonit, manyezit, dolomit, talk, flint taşı ve sileks, alçı taşı, disten, volkanik tüfler, perlit vb. sayılabilir (Ağaçayak, 2009).

2.3.1.1 Kil-Kaolin Grubu

Yeryüzündeki feldspatik kayaçların doğa olayları etkisiyle (sıcaklık-soğukluk, sel, volkanik patlamalar, rüzgâr gibi) zaman içinde bozunuma uğraması, aşınması, sürüklenip ufalanarak başka yerlere taşınması sonucu oluşan hammaddelerdir. Taşınma ve sürüklenme esnasında tane boyutu ufalanarak incelmış ve içerlerine çok fazla organik ve inorganik safsızlık dâhil olmuştur.

Değişik kullanım alanlarına hitap etmek üzere üretilen seramik hammaddeleri önemli endüstriyel ürünleri teşkil etmektedir. Seramik sanayinde kullanılabilecek kalitedeki killerin en az %35-36 Al_2O_3 ve en çok %1 Fe_2O_3 olması tercih edilmektedir (Yıldırım ve diğ., 1995)

Kaolinler yakın yerlere taşınarak çökelip kalan oluşumlardır. Bu nedenle daha kalın taneli ve daha temiz kalmışlardır (primer=birincil oluşumlar).

Kaolin; ilk olarak yüksek tepelerden çıkarıldığı için Çince'de yüksek tepe anlamına gelen kau-ling sözcüklerinden oluşmuştur. Ana minerali kaolinittir. Kimyasal formülü $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ teorik olarak kompozisyonu;

SiO_2 : % 45,54

Al_2O_3 : % 39,5

H_2O : % 13,96

Mohs sertliği 2-3'tür. kaolin yataklarınca zengin olan ülkeler İngiltere, Almanya, Fransa, Çek Cumhuriyeti, Amerika, Çin ve Bulgaristan'dır. Kâğıt sektöründe %40, seramik sektöründe %25 diğer sektörlerde (kauçuk, plastik, boya, sağlık vb.) %35 kullanım alanı vardır. Kaolinin kullanım amaçları;

- Beyazlığı yüksek bir malzeme olduğu için,
- İyi bir yüzdürücü olmasından dolayı,
- Pişme esnasında özellikle 1000°C üzerinde yapıya kararlılık kazandırdığı için.

Türkiye'de özellikle Balıkesir tarafında yaygınca bulunur. Bunun yanı sıra Çanakkale, Uşak, Bilecik ve Kütahya taraflarında da kaolin yatakları mevcuttur. Masselik kaolin tüvanan olarak kullanılmaktadır. Sırlık kaolinler ise zenginleştirme işleminden geçirilerek kullanılır. Kaolin kırılıp suda çözündükten sonra süzülür ve çöken kaolince zengin yığın filter preslerden geçirilerek makarna şekline getirilir ve kurutularak big-bag'lere alınır. Böylece yapısında bulunan safsızlıklardan arındırılmış olur.

Killer; daha uzaklara taşındıkları için daha çok ufalanmışlar, çeşitli organik-inorganik safsızlıklar ve renk veren oksitlerle karışmışlardır (sekonder = ikincil oluşum). Dünyada üretilen killerin %75'i seramik sektöründe %25'i ise refrakter sanayisi, temizlik endüstrisinde, gıda ve ilaç sektörlerinde kullanılmaktadır.

Genel olarak kil, tanecik büyüklüğü 2 μm 'dan küçük olan tanelerin çoğunlukta olduğu, ıslatıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan hidrate alüminyum silikat minerallerinden oluşan bir sistem olarak tanımlanabilir. Kil mineralleri temelde silika, alümina ve suyun oluşturduğu sulu silikatlardır. Ayrıca demir, alkali ve toprak alkalileri fark edilebilir derecede içerirler (Aksoy, 1995).

Killer genelde altı gruba ayrılırlar. Bunlar;

1. Kaolin,
2. Bağlama kili,
3. Ateş killeri (şamot); ateş tuğlası ve yüksek derece sıcaklıklara dayanıklı diğer eşyaların yapımında kullanılan bir kil türü. Fırında kaldığı sürece koruduğu dayanıklılık nedeniyle, çömlek parçaların üretiminde kullanılır. Geleneksel tuğla kiline nazaran, taş halinde derin madenlerden elde edilir (Vikipedi – Şamot).
4. Bentonit; alüminyum ve magnezyumca zengin volkanik kül, tuf ve lavların kimyasal ayrışması ile veya bozulmasıyla oluşmuş çok küçük kristallere sahip kil minerallerinden (başlıca montmorillonit) oluşan ve ağırlıklı olarak kolloidal silis yapıda, yumuşak, gözenekli ve kolayca şekil verilebilir açık bir kayadır. Bilimsel olarak yumuşak, plastik, poroz, açık renkli özellikte ana mineral olarak smektit grubu minerallerden oluşan içinde kolloidal silis bulunan ve camsı magmatik kayaçların, genellikle volkanik kül ve küflerin kimyasal ayrışmasına bağlı olarak devitrifikasyonu sonucu oluşmuştur (Vikipedi – Bentonit).
5. Fuller Toprağı; kalsiyum, montmorillonit, magnezyum ve demir içeren saf olamayan kaolin (Vikipedi – Fuller Toprağı).

6. Diğer killeri ve şeyl.

Kil Mineralleri Grupları: Kil mineralleri genellikle 4 grupta incelenir.

1. Kaolinit grubu killeri,
2. Smektit grubu killeri,

3. İllit grubu killer,

4. Klorit grubu killer.

Kaolinit Grubu Killer: Ana mineral olarak kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) içerirler. Doğada saf kaolinit yatakları bulunmaz. Genellikle demiroksit, silisyum oksit, silika türünde mika gibi yabancı maddeler içerirler.

Smektit Grubu Killer: Bu gruba giren killerin mineral yapıları kaolinit gibi alüminyum silikat olmalarına karşılık çok farklı bir görünüm içerisinde dirler. Yapılarında magnezyum, kalsiyum, demir, sodyum gibi elementler içerirler. Montmorillonit, saponit, stevensit vb. bu grupta yer alır.

İllit Grubu Killer: Smektit grubu killerden farklı olarak potasyum içermeleridir. Killerin bu grubuna mika grubu da denir. ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Muskovit}$)

Klorit Grubu Killer: Bu grup killeri ince taneli ve yeşil renklidirler. Bu grup killer bol miktarda magnezyum, demir (II), demir (III) ve alümina içermektedirler (Aksoy, 1995).

Kaolinin kullanım amaçları;

Masse için;

- Öğütmeyi kolaylaştırmak,
- Çamur havuzlarında yüzdürücülüğü sağlayarak çökmeyi engellemek,
- Ham ve kuru mukavemeti arttırmak,
- Pişme esnasında ($900-1000^\circ\text{C}$ 'de) karonun deforme olmadan pişmesi için gerekli bağ mukavemetini sağlamak,
- Massenin rutubet kararlılığını korur ve rutubetini hemen kaybetmemesini sağlamak.

Sır-engob için;

- Öğütmeyi kolaylaştırmak,

- Bağlayıcılığı artırmak,
- Kurumayı geciktirmek,
- Çökmeyi azaltmak.

Killer seramik sektörünün ana hammaddesidir. Seramik için pek çok olumlu katkı sağlamasının yanında fazla kullandıkları zaman;

- Black-core oluşumunu artırır,
- Isı karşısında değişkenlik gösterdikleri için karoda deformasyona sebep olabilir,
- Pişme küçülmesini artırır,
- Öğütme esnasında sarma problemine sebep olurlar,
- Masse fazla plastik olduğu zaman kurutma esnasında bünye suyunu atmakta zorlanır (çatlak ve yırtılma görülür),
- Sır ve engobta kuruma gereğinden fazla uzarsa pişme sonrası yüzeyin bozulmasına sebep olurlar (göçük, delik vb.).

2.3.1.2 Kuvars Grubu

Kuvars kelimesi; latince sert taş anlamına gelen ‘silex’ ten gelmektedir. Kimyasal formülü SiO_2 , Mohs sertliği 7, Ergime derecesi 1790°C ’dir. Bir seramik yapıda kil gibi plastik ve dolgu özelliği olan hammaddeler yanında yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutacak hammaddelere de ihtiyaç vardır. Kuvars yüksek sıcaklıklara dayanımı nedeniyle seramik yapılarda iskelet görevini görür. Pişme esnasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir. Yer kabuğunun %22 kuvarstan meydana gelmektedir. %70’i ‘Si’ elementinden oluşmuştur.

Seramikte Kullanılan Kuvars Çeşitleri;

1-Kuvars Kumu: Geniş yataklar halinde doğada bol miktarda bulunur. Genellikle Fe_2O_3 bileşikleri içerir. Bu nedenle pişme rengi diğer kuvarslara göre daha pembemsi-beyazdır.

2-Kuvarsit: Oldukça temiz kuvars taşıdır. Büyük kayalar halinde bulunurlar. Seramikte en yaygın kullanılan kuvars türüdür.

3-Sileks: Çok küçük taneli kuvarsit taşıdır. Değirmen içi kaplamalarında kullanılır.

4-Filint Taşı: Değirmenlerde öğütme taşı olarak kullanılır.

5-Diyatomit: Gözenekli yapıya sahip olup, kuvarsın amorf yani kristal olmayan türüdür. Silikatlı kabukları olan canlıların fosilleşmesi sonucu oluşur. Fırınlarda izolasyon tuğlası olarak kullanılmaktadır.

Kuvarsın ısı davranışları: Doğada büyük kayaçlar halinde bulunan kuvars önce kırılarak belli bir boyuta indirgenir. Kayanın içerisinde ve etrafında bulunan yabancı maddelerden arındırmak için yıkanır manyetik tutuculardan geçirilerek saflaştırma işlemi yapılır. Daha sonra istenen tane boyutuna öğütülür.

Kuvars, fırın içinde ısıtma ve soğutma işlemi esnasında farklı ısısal davranışlar ve farklı modifikasyonlar sergiler. Modifikasyon bir maddenin çeşitli kristal yapılarda bulunması demektir. Kuvarsta farklı sıcaklıklarda farklı yapılarda bulunur.

Kuvarsın kullanım amaçları;

Masse için;

- Pişme esnasında bünyenin çökmeden dayanımını sağlar,
- Gaz çıkışını kolaylaştırır,
- Pişme sonrası mukavemeti artırır kuvars içeriği arttıkça çamurun ham-kuru mukavemeti azalır.

Duvar karosu çift pişiriminde maksimum %10-15 arasında kullanılır. Bünyedeki CaO ile birleşerek çözünmez bir bileşik halini alır. Yer karosu ve sırlı granit bünyelerde, su emmeyi artırdığı ve boyutu büyüttüğü için çok fazla miktarlarda kullanılmaz. Aynı etki kil-feldspat ve kaolenize hammaddelerin yapısında yer alan SiO₂ ile sağlanır.

Sır için;

- Yüzeyin kimyasallara karşı dayanımını artırır,
- Cam yapıcı rol oynar,
- Sırın ergime sıcaklık derecesini artırır.

Sır ve frit'te ısısal genleşme katsayısını düşürür, engob ve massede yükseltir

2.3.1.3 Feldspat Grubu

Feldspat sözcüğü almanca 'field-spar' sözcüklerinden türemiştir. 'field' alan, 'spar' kaba kristallerin kırılarak boyutlarının küçültülmesi demektir. İçerisinde alkali oksitler bulunduğu ergime dereceleri düşüktür. Mohs sertliği 6'dır. Feldspat seramik, porselen ve cam endüstrisinde kullanılan önemli bir endüstriyel mineraldir. Türkiye'deki talep iç üretimle sağlanmaktadır (Geredeli ve Özbayoğlu, 1995).

Feldspatlar, volkanik kayalar içerisinde bolca bulunurlar ve içerdikleri feldspat oranına göre sınıflandırılırlar. Doğada kuvars, mika, biotit, muskovit, zirkon, kalsit, garnet ve korund ile birlikte bulunurlar (Anastasakis, 2013).

Feldspat doğada yaygın olup üretimin %60'ı cam, %35'i porselen yapımı ve sır hammaddesi olarak seramik sanayinde ve %5'i de kauçuk, plastik ve boya sanayinde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Feldspat seramik sanayinde ergitici olarak kullanılır. Porselenlerde %25-40, sofrasında %18-30, elektroporselende %20-28, kimyasal teknik porselende %17-30, fayanda %13-35 ve sır malzemelerinde %30-50 oranında feldspat kullanılır. Seramik sanayinde yüksek tenörlü K-Feldspat kullanılır K-Feldspat yüksek viskoziteye sahip eriyik oluşturur ve yükselen sıcaklıklarda seramiğin şekil bozulmalarına karşı mukavemet temin eder. Flotasyonla zenginleştirilmiş ve yüksek beyazlık değeri olan Flote Albit granit reçetesinde kullanılmaktadır (Sümer ve Kaya, 1995).

Ülkemizde feldspat üretimi büyük ölçüde Aydın-Muğla bölgesinde gerçekleştirilmektedir. Bu bölgede üretim yapan firmalar ihracat ağırlıklı çalışmakta ve özellikle zenginleştirilmiş malzeme üretimi yaparak katma değeri yüksek ihracat gerçekleştirmektedirler.

Türkiye dünya feldspat üretimin önemli bir yere sahiptir. Dünya feldspat üretimi 1990 yılından 2011 yılına kadar yaklaşık 4 kat artmıştır. 1990 yılında dünyada gerçekleştirilen feldspat üretimi 5.990.000 ton iken bu rakam 2011 yılında 20.875.000 ton'a çıkmıştır. Türkiye 2011 yılı itibariyle dünyanın en büyük ikinci feldspat üreticisidir ve toplam üretimdeki payı yaklaşık %21,5'tur. Tablo 2.2'de 2011 rakamlarına göre dünyanın ilk üç ülkesi üretim miktarlarıyla birlikte verilmiştir (Bevilacqua, 2013b).

Tablo 2.2: 2011 Yılı Dünya Feldspat Üretimi.

Ülke	Miktar (Ton)	% Payı
İtalya	4.700.000	22,5
Türkiye	4.480.000	21,5
Çin	2.400.000	11,5
Diğer	9.295.000	44,5
Toplam	20.875.000	100

Feldspat çeşitleri;

1- Albit (Sodyum Feldspat) $\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

2- Ortoklas (Potasyum Feldspat) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

3- Anortit (Kalsiyum Feldspat) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

4- Celsian (Baryum Feldspat) $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

5- Pegmatit : İçerisinde %70 kadar SiO_2 ve %4-9 arasında $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ içeren feldspatik bir kayadır.

Tablo 2.3'te feldspat çeşitlerine göre içerdikleri alkali oranları verilmektedir. Seramik sanayinde K-Feldspat çoğunlukla Frit üretiminde, Sodyum Feldspat daha çok sır üretiminde, Albit Granit reçetelerinde ve Pegmatitlerde Masse reçetelerinde ağırlıklı kullanıma sahiptirler.

Tablo 2.3: Feldspat Çeşitleri.

Feldspat	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Na-feldspat	68,85	19,81	0,1	10,5	0,17
K-feldspat	68,3	18,4	0,08	2,2	9,56
Albit	71,1	17,5	0,22	9,5	0,35
Potasyumlu Albit	70,3	16,4	0,57	7,5	2,7
Pegmatit-1	69,5	17,5	1,3	6,00	1,7
Pegmatit-2	73,4	15,3	1,58	3,01	3,85

Kullanım amaçları;

- Erime noktası düşük hammaddelerdir. Albit 1120°C, K-Feldspat 1170°C’de tam olarak erir ve camsı bir görünüm alır. Bu camsı üründe %90 cam faz, %10 kuvars bulunur,
- Feldspatların erime sıcaklıkları düşük olduğu için bünye ya da sırn mevcut ergime derecesini düşürürler. Yapı içerisinde ki gözenekleri doldururlar.

Masse için;

- Su emmeyi düşürürler,
- Daha düşük sıcaklıklarda sinterleşme sağlarlar,
- Bünyenin ısısal genleşme katsayısını arttırırlar.

Sır-engob için;

- Genel olarak ergimeyi kolaylaştırmak için kullanılır,
- Isısal genleşme katsayısını arttırırlar,

- Sodyum ve Potasyum oksitinin tüm tuzları suda çözündüğü için çok fazla kullanımları yüzey bozukluğuna sebep olur. Bu nedenle fritte daha çok kullanılırlar. Böylece çözünebilir tuzlar çözünmez hale gelir.

2.3.2. Yardımcı Malzemeler (Sır Hammaddeleri)

Seramikte kullanılan yardımcı malzemeler karonun üzerine atılan sır'ın bileşenleridir. Sır; pasta bazı malzemeler, frit, kimyasal malzemeler, katkı malzemeleri ve boyalardan oluşan camsı malzemedir.

Sır hazırlamada kullanılan hammaddeler, manyezit, kaolen, feldispat, dolomit, mermer, opak ve transparant fritler, boyalar, kimyevi malzemeler (zirkon serileri, alüminyum oksit, çinko oksit) ve kuvarstır.

Alümina, bütün sırlarda yer alan temel bir hammaddedir. Sıra kalınlık verir. Kristal büyümesini ve camlaşmayı azaltır. Ergimiş haldeki viskoziteyi artırır. Kimyasal maddelere karşı mukavemet sağlar.

Zirkon bileşikleri, sıranın erime derecesini yükseltir. Dayanım gücünü artırır. Çatlama engeller ve çok ince öğütülürse örtücülük sağlar.

Kuvars, sır içine saf kuvars olarak katıldığı gibi kaolinler, killeri ve feldspatlardan da girer. Bazı oksitlerle birleşerek cam oluşturur. Erime sıcaklığını yükseltir. Bünye ile sıranın birbirine uyumunu sağlar. Sıranın ve bünyenin sertliğini ve basıncını artırır. Fazla girildiğinde matlık, opaklık ve sır çatlamlarına neden olur.

Kaolin, sıranın bünyeye tatbikini kolaylaştırır. Sıranın akışkanlığını belirler. Fazla girildiğinde kirliliğe neden olur. Kil, engob üretiminde kullanılan bir maddedir.

Frit, hammaddelerin eritilerek camlaştırılmış haline denir. Sırda %94–92 oranında kullanılır.

Boyalar; seramik üretiminde kullanılan 3 çeşit boya bulunmaktadır. Bunlar; Sır Boyaları, Bünye boyaları ve Mürekkeplerdir. Sır Boyaları; sır içine katılan ve sır ile birlikte desen uygulaması yapılan ürünlerde kullanılan toz boyalardır. Bünye Boyaları; özellikler teknik porselen yapımında çamura katılan ve sır tılmadan üretilen ürünlerde doğal renk vermek için kullanılan boyalardır. Masse içine katıldığından seramiğin

sadece üst yüzeyinde değil karonun tüm yüzeyinde bulunmaktadır. Mürekkepler; dijital baskı yapılan ürünlerde kullanılan ve sırn içine veya yüzeyine püskürtülerek desen oluşturan boyalardır.

2.3.3. Zirkon

$ZrSiO_4$ bileşimindeki Zirkon minerali ile ZrO_2 bileşimindeki Baddeleyit minerali Zr elementinin doğada bulunan ve ekonomik değeri olan kaynaklarıdır. Adi zirkon minerali olan zirkon silikattan suni olarak elde edilen ZrO_2 piyasada, tıpkı alümina ve magnezyada olduğu gibi, Zirkonya olarak adlandırılır. Elementer zirkon metaline ise Zirkonyum adı verilir. Ancak günlük konuşma lisanında zirkon dendiğinde bütün bu hammaddelerin herhangi biri kastedilmiş olabilir. Rezerv, üretim, tüketim ve fiyat tablolarında kullanılan birim ise genellikle ZrO_2 'dir.

Zirkon Dünyadaki bütün Hafniyum elementinin de pirimer kaynağıdır. Zirkon genellikle Rutil, İlmenit ve Kalay gibi ağır minerallerin elde edildiği sahil kumlarındaki plaser işletmelerinin bir yan ürünüdür. Özgül ağırlığı 4.2-4.6 sertliği ise 7.5'dir. Zirkon genellikle Toryum muhtevası nedeniyle radyoaktif özellik gösterir (Seyhan, 2001) .

Tablo 2.4: Dünya Zirkon Rezervleri.

ÜLKE	Görünür+İşletilebilir Rezerv(Milyon ton ZrO_2)	Muhtemel+Mümkün Rezerv(Milyon ton ZrO_2)
ABD	3.4	5.3
Avustralya	9.1	29.8
Brezilya	0.4	0.4
Çin	0.5	0.5
Hindistan	3.4	3.8
G.Afrika	14.3	14.3
Ukranya	4.0	6.0
Diğerleri	0.9	4.1
Dünya	36.0	65.0

Baddeleyit minerali Brezilya'da ve Rusya'da granit, siyenit ve pegmatitlerde bulunmaktadır. Zirkonca zengin ağır mineral kumlarının en büyük yatakları ise Avustralya, Güney Afrika, Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Ukrayna ve Hindistan'da işletilmektedir. Dünya zirkon rezervleri ülkeler bazında Tablo 2.4'te gösterilmiştir (Seyhan, 2001).

Türkiye sahil kumları içinde yer yer önemli miktarlarda konsantre olmuş zirkona rastlanmaktadır. Burada zirkon çoğunlukla manyetit, ilmenit, rutil gibi ağır minerallerle beraber bulunmaktadır. İnce boyutta zenginleşme yatkınlığı Türkiye sahil kumlarında oldukça belirgin bir özelliktir. Ancak bugünkü zirkon fiyatları göz önüne alındığında bu zirkon yataklarının madenciliğinin ekonomik önem taşımadığı görülmektedir. Bu yüzden ülkemizde üretim yapılmamakta ihtiyacın tamamı dış alım olarak gerçekleştirilmektedir (İpekoğlu, 1999)

Avustralya zirkon rezervi bakımından dünyada birinci sıradadır. İkinciliği Güney Afrika Cumhuriyeti, üçüncülüğü ise A.B.D. almaktadır. Zirkonun uluslararası ticaretinin büyük bölümü Avustralya ve Güney Afrika Cumhuriyeti'nden, Batı Avrupa, Japonya ve Kuzey Amerika'daki işleyici şirketlere doğrudur.

Zirkon seramik sektöründe karo üretimi, vitrifiye üretimi, sofr seramikleri ve seramik sağlık gereçleri üretiminde kullanıldığı gibi, seramik üretiminde kullanılan sır, frit ve boyaların üretiminde de kullanılmaktadır (Zucca, 2013)

Seramik karo üretimindeki kullanılan sırlarda düzgün yüzey yapısı, yüksek parlaklık ve beyazlık için temel olarak zirkon içerikli fritler kullanılmaktadır. Ancak zirkon içerikli fritlerin yüksek maliyetli olması sebebiyle maliyeti düşürmek için bu sırlar cam-seramik sırlarla karıştırılarak kullanılmaktadır (Karaveli ve diğ., 2008)

Hızlı pişirim duvar karosu beyaz opak sırları, kullanılan fritlerin zirkonya (ZrO_2) içerikleri sayesinde opaklaştırılmaktadır. Yer ve duvar karosu sırlarına servis koşullarında sergilemeleri beklenen özelliklerin kazandırılmasında önemli rol oynayan zirkonun ($ZrSiO_4$) gerek yüksek maliyeti, gerekse rezervlerinin hızla tükeniyor olması yüzünden günümüzde yavaş yavaş kullanım miktarları azaltılmakta, hatta alternatif sır sistemleriyle kendisinden tamamen uzaklaşma yolları aranmaktadır (Pekkan, Karasu, 2009).

Tablo 2.5: Güney Afrika Zirkon-5 Kimyasal Analizi.

ÜLKE	%
ZrO ₂ (+HfO ₂)	66,2
SiO ₂	32,6
TiO ₂	0,11
Fe ₂ O ₃	0,05
Al ₂ O ₃	1,20
Cr ₂ O ₃	<0,01
MgO	0,01
CaO	<0,05
P ₂ O ₅	0,11

Seramikte kullanılan zirkon, öğütme boyutuna göre çeşitli üretimlerde yer almaktadır. 325 mesh zirkon ($d_{95}=45\ \mu\text{m}$) firit üretiminde, 9 μm zirkon ($d_{50}=1,5-2\ \mu\text{m}$) sır hazırlamada, 5-6 μm zirkon ($d_{50}=1,2-1,5\ \mu\text{m}$) yer ve duvar karosu sırlarında, 5 μm zirkon ($d_{50}=0,8-1,2\ \mu\text{m}$) yüksek kalite sırlarda, vitrifiyede ve sırsız karo (teknik granit) üretimlerinde kullanılmaktadır. Tablo 2.5'te Güney Afrika kaynaklı üst kalite 5 μm zirkon kimyasal analizi verilmiştir (Synders, Potgieter, Nel, 2005)

2.4. SERAMİK ÜRETİMİ

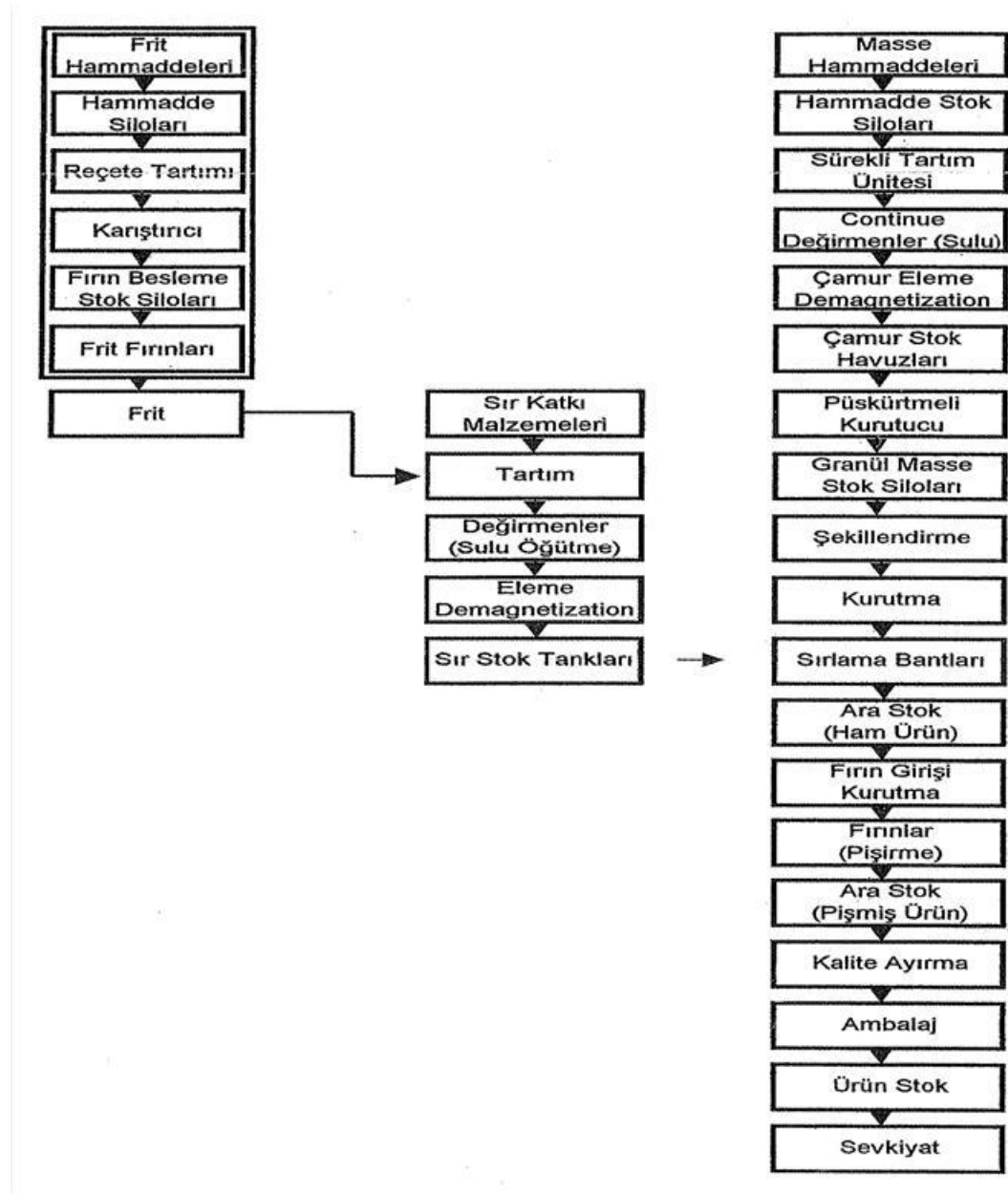
Seramik üretimi, masse hammaddelerinin stok sahasında hazırlanması ile başlar ve fırın çıkışında sona erer. Geleneksel olarak seramik üretimi;

- Hammadde hazırlama
- Öğütme
- Granüleştirme (Spray Drying)
- Şekillendirme
- Sırlama
- Kurutma
- Pişirme (1100-1150°C)

şeklinde özetlenebilir (Kara, 2013b). Ancak hammadde, ürün, ebat ve çalışma şartlarına göre değişiklik gösteren kısımları mevcuttur.

2.4.1. Akım Şeması

Seramik üretiminde genel ilkeler korunarak üretici firmalar kendi üretim şartları ve sahip oldukları imkânlar doğrultusunda çalışma biçimlerini belirlemektedirler. Şekil 2.10'da Yurtbay Seramik fabrikasının akım şeması verilmiştir. Yurbay Seramik kendi kullandığı friti kendi tesisinde ürettiği için akım şeması içerisinde genel akım şemasına ek olarak frit üretim akım şeması da bulunmaktadır. Seramik üretimi hammaddelerin hazırlanması, şekillendirilmesi, sırlanması, pişirilmesi şeklinde özetlenebilir.



Şekil 2.10: Yurtbay Seramik Fabrikasının Akım Şeması.

2.4.2. Masse Hazırlama

Masse, çeşitli hammaddelerin karo reçete bileşimine göre stok sahasından alınarak bilyalı değirmenlerde öğütülmesi ve elde edilen çamurun spray dryer (püskürtmeli kurutucu) da kurutulması ile üretilen granüle denir. Masse üretimi sırasında her aşamada kontrol yapılarak uygunsuz yarı mamulün bir sonraki aşamaya gitmesi engellenmektedir.

Stok sahasındaki masse hammaddeleri fabrikalardaki tartım bantları ve manyetik ayırıcıdan geçirilerek çamur değirmenlerine beslenir. Değirmenler şarjlı ve sürekli olmak üzere ikiye ayrılır. Şarjlı değirmenler içerisine hammaddeler koyulduktan sonra 10-12 saat kadar çalıştırılır ve hammadde istenilen boyuta geldiğinde değirmenin içi boşaltılır, hammadde alınır ve yeni besleme yapılır. Sürekli değirmenlerde (Şekil 2.11) ise değirmenin bir ucundan besleme yapılır ve hammadde öğütüldükçe değirmenin çıkışına doğru gider ve buradan çıkarak çamur havuzlarına gider. Değirmenlere yaklaşık %34-38 oranında su verilmektedir. 40 ton kapasiteli bir sürekli değirmen saatte 3,5 ton malzeme öğütürken 38 ton'luk bir şarjlı değirmen 10 saatte yaklaşık 19 ton malzeme öğütebilmektedir. Kapasite ve enerji verimliliği açısından sürekli değirmenler daha avantajlıdır (Anon, 2002).



Şekil 2.11: Sürekli Değirmen.

Seramik karo (duvar, yer ve porselen) üretiminin çamur hazırlama sürecinde yaygın olarak yaş öğütme sistemleri kullanılmaktadır ve genellikle süreksiz ve sürekli bilyeli değirmenler tercih edilmektedir. Bilyeli değirmenlerde öğütme malzemenin, öğütücü ortam arasında kalarak kırılması sonucu gerçekleşmektedir. Özellikle porselen karo üretiminde istenilen teknik özelliklerin kazanılması için daha ince tane boyut ve dağılımına/yüksek yüzey alanına gereksinim duyulmaktadır. Bu açıdan bakıldığında bilyeli değirmenlerde, gerekli tane boyut ve dağılımı elde edilmesi uzun süreler almakta ve enerji maliyetleri de artmaktadır. Yaş öğütmede verimlilik artırmak üzere tasarlanan atritör değirmenler son yıllarda daha ön plana çıkmaktadır (Küçükler, 2009) .

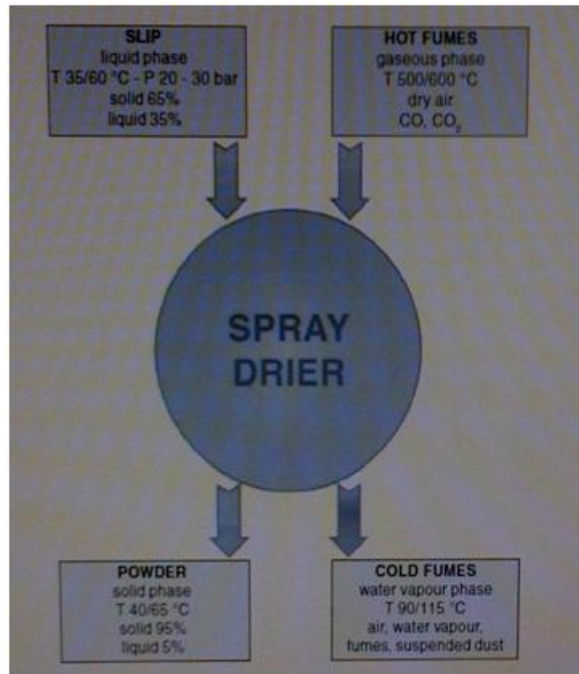
Değirmenden çıkan çamur havuza gönderilir. Havuzdan alınan numune çamurun elek bakiyesi kontrolü yapılır. Değirmenden çıkan öğütülmüş malzemenin boyutunun duvar karosu için %3-4 elek bakiyeli 63 μm , yer karosu için %2-3 elek bakiyeli 45 μm olması istenmektedir (Ergin, 2013).



Şekil 2.12: Spray Drier (Püskürtmeli Kurutucu).

Değirmenden çıkan öğütülmüş malzeme çamur havuzlarına aktarılır ve buradan Spray Drier'a (Şekil 2.12) beslenir. Spraye tesis içerisinden gelen sıcak hava brülör ile ısıtarak 550-600°C sıcaklığına yükseltir. Sprayin üstünden merkezi ivme ile dairesel Sprayin çevresini dolandır. Bu arada büyük bir basınçla nozzleden çıkan çamuru kurutur. Granül masse yer çekimi ile Sprayin altından konveyör banda dökülürken ortamdaki sıcak hava ve su buharı fan yardımıyla çekilir. Spray Drier'a giren çamurun rutubeti %35 iken Spray Drier'den çıkan granülün rutubeti %5'tir (Anon, 2002)

Massenin ve havanın Spray Drier'daki dolaşımı Şekil 2.13'te verilmiştir. Granül masse buradan preslere gönderilir.



Şekil 2.13: Spray Drier Akım Şeması.

Preslere gönderilen granül massede aranan özellikler

- Kolay akabilmeli
- Yüksek bulk yoğunluğa sahip olmalı
- Kolayca deforme olabilmeli ve çevredeki koşullara karşı dayanıklı olmalı
- Kalıba yapışmamalı

- Belirli bir nem oranına sahip olmalı

2.4.3. Şekillendirme

Preslere gelen granül masse burada çeşitli ebat ve desenlerdeki kalıplara basılır. Presler karonun büyüklüğüne göre farklı güçlerdedir. Genel olarak seramik üretimlerinde ürüne göre 3 farklı pres kullanıldığı söylenebilir (Anon, 2002).

- Birinci tip presler küçük ebatlı seramikler ve bordürler için kullanılan 500 ton altındaki preslerdir.
- İkinci tip presler standart olarak adlandırılan ve 40×40 cm ebatlarında olan karoların şekillendirilmesinde kullanılan 600-4000 ton'luk preslerdir. Bu presler 30×60 ve hatta 60×60 ebadındaki ürünlerde de kullanılmaktadır.
- Üçüncü tip presler ise büyük ebat karolarda 120×180 cm'ye kadar kullanılan ve 4000-7000 tonluk preslerdir. Bu preslerde uygulanan güç 400-650 kg/cm²'dir. Şekil 2.14'te büyük ebat karolar için kullanılan 7000 ton'luk pres bulunmaktadır.



Şekil 2.14: Pres.

Preslerden çıkan şekillendirilmiş karolar sırlama öncesi kurutulur. Bu kurutma Şekil 2.15'te verilen dikey kurutucularda gerçekleştirilmektedir. Ürünün sırlama esnasında belli bir mukavemete ihtiyacı vardır. Bu mukavemet karo kurutularak sağlanır. Karolar dikey kurutuculara aktarılır ve burada 150°C'de ebadına göre 1,5 ila 2 saat kalır (Anon, 2002).

Ebat büyüdükçe koroların dikey kurutucuda kalma sürelerinin uzun olması gerekmektedir.



Şekil 2.15: Kurutucu.

Kurutucudan çıkan karolar sırlama bantlarına gönderilir.

2.4.4. Sırlama Bantları

Kurutucudan çıkan karolar otomatik olarak sırlama bantlarına gelir. Burada karonun desen özelliğine göre engoplama, sırlama, pasta aplikasyonu işlemlerinin tümüne veya bir kısmı uygulanır.

Sır ve engop hazırlama için gerekli hammaddeler (Frit, kimyasal malzemeler, katkı malzemeleri ve boyalar) yine diğer hazırlama aşamalarında olduğu gibi reçete bileşimine göre hazırlanır ve bilyeli değirmenlerde su ile öğütülür. Belli bir inceliğe

gelmiş malzeme sır veya engoptur. Hazırlanan sırlar baskı için sırlama bantlarındaki tanklara gönderilir (Şekil 2.16).

Seramiğin üzerinde oluşacak desen için baskı elekleri hazırlanır ve üzerinde desen işlenmiş olan elekler uygulama şekline göre gerekli olan baskı makinelerine takılmak üzere sırlama bantlarına gönderilir.

Seramik üzerine uygulanan desenler Tambur Elek Baskısı, Rotocolor Makineleri ile yapılan Baskı ve Dijital Baskı olarak çeşitli şekillerde yapılır. Yeni nesil baskı sistemi olarak bilinen Dijital baskıda mürekkep, diğer baskılarda Toz Seramik Boyaları kullanılmaktadır.

Sırlama bantlarına gelen karo üzerine hazırlanmış olan sırlar elekler yardımıyla aplike edilir ve desen verilmiş olan bu karolar pişirme işlemi için bantlarla fırınlara gönderilir.



Şekil 2.16: Sırlama Bantları.

2.4.5. Pişirme (Fırınlr)

Seramik karo üretiminin son aşaması pişirmedir. Pişirme, bu aşamaya kadar titizlikle yapılan çalışmaların sonucunu verir. Gözden kaçan hataların ortaya çıktığı ve bir daha geri dönüşü olmayan bir aşamadır. Ateşle yapılan her işlemde olduğu gibi seramik üretiminde de ateşin az veya çok olmaması ve pişirme süresinin iyi ayarlanması gerekmektedir. Isı miktarının gerekenden az olması istenilen reaksiyonun gerçekleşmemesi ve seramik bünyede camlaşmasının sağlanmaması anlamına gelir. Isı miktarının gereken seviyenin üzerine çıkması durumunda istenmeyen reaksiyonların gerçekleşmesi ve malzemenin deforme olması sonucunu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca pişirme süresinin kısa olması yeterli oluşumun sağlanmaması anlamına gelmekle

birlikte uzun pişirme süreleri de enerji sarfiyatının artması ve maliyetin yükselmesi anlamına gelmektedir. Dolayısıyla pişirme sıcaklıkları ve fırın sürelerinin iyi ayarlanması ve sürekli kontrol edilmesi seramik üretiminin önemli aşamalarından biridir.

Fırınlr genel olarak 5 bölümden oluşmaktadır. Bu bölümler:

1-Ön Kurutma Bölgesi: Karolar bu bölgede bünyelerinde kalan rutubeti atarlar. Ön kurutma bölgesinin en yüksek sıcaklığı 600°C’dir.

2-Ön Isıtma Bölgesi: Maksimum sıcaklığın 900°C olduğu, sır ve karo içerisinde bağlı olarak bulunan kimyasal suyun atıldığı bölgedir. 900°C’den sonra karonun içerisinde bulunan gaz çıkışları başlar. Sır pişmeye başlamadan önce bünyenin tüm gaz çıkışının gerçekleşmesi gerekir.

3-Ateş Bölgesi: 900°C’den sonra ateş bölgesi başlar. Kilin yapısından dolayı 900°C ile 1000°C arasında bir genleşme yani uzama olur. 1000°C’den sonra tekrar karoda küçülme başlar. Cehennem bölgesi denilen yerde karo sıcaklığı kademeli olarak pişirildiği ürüne göre 1250°C’ye kadar çıkarılır. Sırın ergidiği bölgedir.

4-Kritik Soğutma Bölgesi: Bu bölgede sıcaklık tepe sıcaklığından 600°C’ye kadar düşürülür ve bu aşamada camlaşma meydana gelir.

5-Son Soğutma Bölgesi: Kritik soğutmadan itibaren karoya uygulanan tüm işlemler biter. Son soğutmada ortam havası kullanılarak ve sıcak hava içeriden çekilerek soğutma uygulanır.

2.4.6. Kalite Ayrım ve Paketleme

Karo üretimi bittikten sonra üretimin müşteriye sunulmadan önce tek tek gözle kontrol edilerek yüzey hatalarına göre sınıflandırıldığı aşamadır. Ayrıca bu aşamada boyut ve deformasyon kontrolü otomatik olarak yapılmaktadır. Kalite sınıflarına göre ayrı ayrı paketlenen karolar palete istiflenir. Paketlenen seramik karolar müşteri siparişlerine göre kamyonlara yüklenerek sevk edilir.

1. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. ÇALIŞMA SAHASI

3.1.1. Yurtbay Seramik

Yurtbay Seramik 1995 yılında 3.75 milyon m²/yıl kapasite yer ve duvar korusu üretimi yapacak şekilde Eskişehir-İnönü’de kurulmuştur (Şekil 3.1).



Şekil 1.1: Yurtbay Seramik Fabrikası.

Bugün için; 8.000.000 m²/yıl duvar, 6.000.000 m²/yıl yer, 5.000.000 m²/yıl sırlı granit ve teknik granit, 1.000.000 m²/yıl küçük ve özel ebat karo, 6.500 ton/yıl frit üretimi yapılmaktadır.

650.000 m² açık alan, 75.000 m² kapalı alan içinde faaliyet göstermekte olan tesislerde 670 kişi çalışmaktadır. Yurtiçi seramik satışı İstanbul, Ankara, İzmir, Antalya, Adana, Samsun bölge müdürlükleri olarak 6 bölgede yapılmaktadır. Bu bölgelerde yıllık toplam 11 milyon m² seramik satışı ve pazarlama faaliyetleri gerçekleştirilmektedir. ABD,

Kanada, İngiltere, Yunanistan, İsrail, Romanya, Hollanda başta olmak üzere Azerbaycan, Suriye, Gürcistan, Rusya, Ukrayna, Libya gibi birçok ülkeye ihracat gerçekleştirilmektedir. Yıllık ihracat miktarı yaklaşık 7 milyon m²'dir.

Temel İlke ve Değerleri; Kalite, Güvenilirlik ve dürüstlük, Sürekli iyileşme, İnsana saygı, Katılımcılık, Doğal çevreyi korumak olan Yurtbay Seramik gelişen teknoloji ve model değişimlerini takip edebilmek ve piyasa şartlarına uygun hareket edebilmek için Ar-Ge ve Ür-Ge bölümlerine uzun zamandır yatırım yapmakta ve son yıllarda bunun karşılığını almaktadır.

3.1.2. Laboratuvar

Yurtbay Seramik gelişen teknoloji ve model değişimlerini takip ederek piyasa şartlarına uygun hareket edebilmek için Ar-Ge ve Ür-Ge bölümlerine uzun zamandır yatırım yapmakta ve bu doğrultuda laboratuvarlarını geliştirmektedir. Yurtbay Fabrikasındaki hammadde laboratuvarında çalışan 8 kişi ile birlikte Ar-Ge, Ür-Ge ve Tasarım birimlerinde toplam 38 kişi çalışmaktadır. Testlerde ve araştırmalarda kullanılan toplam 9 adet cihaz (dilatometre, mukavemet cihazı, seramik laboratuvar değirmeni, etüv, renk ölçüm cihazı, laboratuvar tipi fırın, su emme ölçüm cihazı, deformasyon ölçüm cihazı) bulunmaktadır.

3.1.3. Seramik Araştırma Merkezi (SAM)

Avrupa'da ve Dünya'da büyük üreticilerden olan Türk seramik sektörünün, artan rekabet ortamında araştırma, teknoloji geliştirme ve inovasyon ihtiyacı da artmaktadır. Bu ihtiyaçlar paralelinde Seramik Araştırma Merkezi A.Ş. (SAM A.Ş.), seramik sektörü ve Anadolu Üniversitesi işbirliğiyle ve Tübitak şemsiyesi altında Anadolu Üniversitesi içinde 1998 yılında kurulmuştur. 2007 yılında şirketleşerek, üniversite-sanayi ortak araştırma merkezi faaliyetlerine Eskişehir Teknoloji Geliştirme Bölgesi'nde devam etmektedir.

SAM A.Ş.'nin şirketleşmesi sektördeki (Yurtbay Seramik'in de aralarında bulunduğu) 19 firmanın ortaklığında gerçekleşmiştir.

Kuruluş sonrasında tüm ortakların hisselerinin %50'sini Anadolu Üniversitesi'ne devretmeleri ve Anadolu Üniversitesi ile protokol yapılması sonucunda üniversite-sanayi işbirliğinin devamlılığı sağlanmıştır.

SAM A.Ş.'nin kurumsal üniversite-sanayi işbirliği kapsamında verdiği sektörel hizmetlerde, kendi imkânları ve Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nün Ar-Ge altyapısı kullanılmaktadır. Kuruluşundan bu yana gerçekleştirdiği başarılı faaliyetlerle ülkemizde kurumsal üniversite-sanayi işbirliğinin en iyi örneği olarak gösterilen SAM A.Ş., seramik sektörünün teknoloji platformu ve çözüm ortağı konumuna gelmiştir.

Ülkemizde seramik üretiminin %85'inden fazlasını gerçekleştiren firmaların işbirliği ortağı olduğu SAM A.Ş.'nin ana faaliyet alanı ve temel gelir kaynağını, proje sözleşmeleri kapsamında işbirliği ortağı firmalara sağlanan Ar-Ge hizmetleri oluşturmaktadır.

İşbirliği ortakları ile çok yakın ilişkiler içinde olan SAM A.Ş.'nin imkânları gelişen teknolojiler, işbirliği ortaklarının ihtiyaçları ve öncelikleri doğrultusunda sürekli olarak genişletilmektedir. İşbirliği ortağı şirketler, ortak yarar proje çalışmalarına katılma ve sonuçlarından ücretsiz yararlanma, acil üretim problemlerinde öncelik ve hizmetlerden önemli oranda indirim hakkına da sahiptir (SAM).

3.2. MALZEME

3.2.1. Zirkon

Seramik karo üretimindeki kullanılan sırlarda düzgün yüzey yapısı, yüksek parlaklık ve beyazlık için temel olarak zirkon içerikli fritler kullanılmaktadır. Ancak zirkon içerikli fritlerin yüksek maliyetli olması sebebiyle maliyeti düşürmek için bu sırlar cam-seramik sırlarla karıştırılarak kullanılmaktadır (Karaveli ve diğ., 2008)

Gerek yüksek maliyeti, gerekse rezervlerinin hızla tükeniyor olması yüzünden günümüzde yavaş yavaş kullanım miktarları azaltılmakta, hatta alternatif sır sistemleriyle kendisinden tamamen uzaklaşma yolları aranmaktadır (Pekkan, Karasu, 2009).

3.2.2. Kullanılan Alternatif Malzemeler

Zirkon fiyatlarındaki büyük artışlar çeşitli sektörlerdeki kullanıcıları alternatif ucuz malzeme arayışına itmiştir. Kullanıldığı yere ve miktara göre üreticiler ikame malzemeler geliştirerek maliyetlerini düşürmeye çalışmaktadırlar.

Döküm sanayinde, zirkon fiyatlarının artmasıyla kromit kumu, olivin, boksit, alümina, kaolin, perlit, profillit, silikakumu ve vermikülit zirkon yerine kullanılmaktadır.

Titan dioksit ve kalay oksit seramik sırlamasında ve emayelerde opaklaştırıcı olarak zirkonyum oksit yerine kullanılabilir. Reaktör dizaynına bağlı olarak nükleer reaktör yapımında kullanılmaktadır. Paslanmaz çelik, titanyum ve tantalum korozyon direnci gerektiren endüstriyel uygulamalarda zirkonyum yerine geçebilmektedir.

Demirli metal uygulamalarında zirkon kullanımı, diğer birçok metalle rekabet halindedir. Vanadyum, manganez ve diğer birçok element deoksiant olarak, alüminyum ve titanyum tane büyüme önleyicisi olarak, titanyum çok az farklı kalitede denitrifikatör olarak ve vanadyum ile krom düşük ısı darbe mukavemet sağlayıcısı olarak zirkon yerine kullanılabilir. Abrasif amaçlı uygulamalarda; alüminyum oksit, korund, elmas, diatomit, feldspat, garnet, manyetit, nefelin siyenit, sünger taşı, silis kumu, staurolit, tripoli, ilmenit ve silikon karbid; zirkon yerine kullanılabilir.

Refrakter uygulamaları için andalusit, boksit, kromit, kyanit, dolomit, grafit, manyezit, olivin, profillit, refrakter killeri, silika ve sillimanit zirkon yerine kullanılabilir.

Dökümhane uygulamalarında kullanılan zirkonun bir kısmı tekrar kazanılarak kullanılabilir. Kazanılan miktar belli olmamakla beraber her bir dökümhane tarafından kullanılan zirkon miktarına bağlı olduğu varsayılabilir. Büyük miktarların tüketildiği anlarda %75 kadar bir miktar yeniden kazanılabilir (İpekoğlu, 1999).

Seramik sektöründe de zirkonun kullanıldığı birçok alan mevcut olup maliyet azaltma çalışmaları kapsamında zirkon yerine çeşitli malzemeler denenmektedir.

Bu çalışmada zirkonun kullanıldığı yerlerde ikame edilmesi düşünülen ve bu doğrultuda zirkon yerine reçeteye katılarak denemeleri yapılan malzemelerine genel olarak “Beyazlatıcılar” adı verilmiştir. Bu malzemeler yurt dışından, direk veya temsilci firmalar kanalıyla getirilmiş ve numune bazında alımları yapılmıştır. Bazı firmalardan birden fazla numune getirilmiş olup bazı firmaların alternatif olarak sunmuş oldukları malzemeler fiyatlarının yüksek olması sebebiyle deneme çalışmalarına katılmamıştır. Söz konusu bu malzemeler alındığı firma ve malzeme kodları ile birlikte Tablo 3.1’de verilmektedir.

Tablo 1.1: Beyazlatıcılar.

Firma	Malzeme
ECZACIBAŞI	GUZMAN ZA17
AMC	SEVILLA
AMC	ZIRQUOUX MEDIUM FG
AMC	ZIRQUOUX SM FG
ITACA	A-537
BAYKARA	BYK28-V2-(V5)
TEKNODIECI	WHITENING AGENT
ERPA	CMO-SW
ERPA	CMO-G
ŞERMET	BLANC FRIT
REMIX	WG 73
REMIX	M14 S
REMIX	WG 41
REMIX	M13 N

3.3. YÖNTEM

Alternatif olarak getirilen malzemeler öncelikle bazı testlere tabi tutularak malzemeler tanımlanmaya çalışılmıştır. Yapılan fiziksel ve kimyasal testler bize malzeme hakkında bilgi verirken, reçete çalışmalarında kullanılarak üretimde nasıl bir sonuç verdikleri tespit edilmiştir.

3.3.1. XRF Analizleri

X-Işını Floresans (XRF) spektrometresi elemental ve kimyasal kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli cihazlardan biridir (Şekil 3.2). Hızlı ve duyarlı olması, kullanım kolaylığı ve malzemeye zarar vermeme özellikleri göz önüne alındığında teknolojik ve bilimsel araştırmalardaki önemi daha da artmaktadır.

XRF cihazının çalışma prensibi özet olarak şu şekildedir: Atom X ışınları gibi yüksek enerjili bir radyasyonla uyarılırsa, bu yüksek enerji girişi yakın yörüngelerdeki elektronları daha yüksek enerji düzeyine çıkarır. Uyarılan elektronlar ilk enerji düzeylerine döndüklerinde kazanmış oldukları fazla enerjiyi dalga boyu 0,1-50 Å olan X ışınları şeklinde geri verirler. Bu ikincil X ışınları yayımına floresans ışımaya adı verilir. Elementlerin verdiği bu ışımaların dalga boyu her element için farklı ve ayırtmandır. Diğer bir ifadeyle bu ışımalar o elementin parmak izi gibidir. Işımanın

dalga boyunun saptanmasıyla elementin cinsi (nitel), saptanan bu ışının yoğunluğunun ölçülmesiyle element konsantrasyonu (nicel) belirlenmektedir.



Şekil 1.2: XRF Cihazı.

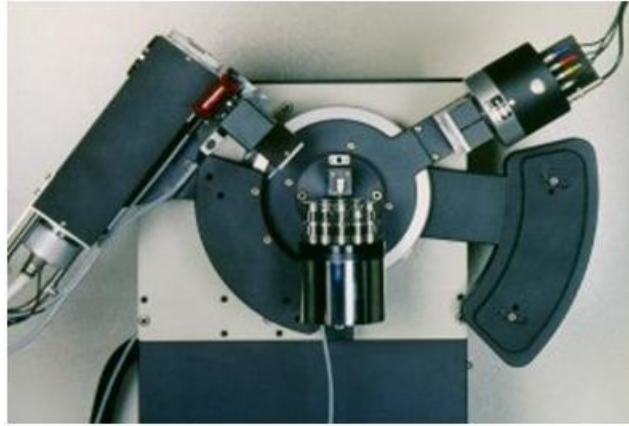
Dalga boyu dağılımlı XRF cihazı ile yarı niceliksel olarak Bor'dan Uranyum'a kadar element taraması yapmak mümkündür. Bu yöntem kesin niceliksel sonuç vermemekle birlikte örneğin yapısını anlamak ve ileri aşama analizler için yol göstericiliği açısından çok faydalıdır. Uygun standart malzemeler kullanılarak tam niceliksel analiz ppm mertebesinde % seviyesine kadar gerçekleştirilebilir. Örnek hazırlığı örneğin yapısına, analizi yapılacak elementlerin niteliğine ve niceliğine göre farklılık gösterir. Katı örnekler doğrudan analiz edilebileceği gibi uygun parçacık boyutuna getirildikten sonra gerekli görülürse bağlayıcı maddeler kullanılarak preslenir veya eritiş ünitesinde akı halinde hazırlanabilirler. Örnek çeşitliliği sayesinde XRF'in uygulama alanları da çok geniş bir yelpazeye yayılmıştır

Çalışmamızda öncelikli olarak beyazlatıcıların XRF cihazıyla kimyasal analizleri yapılmıştır. Yapılmış olduğumuz bu kimyasal analizler bize malzeme içeriği hakkında bilgi vermiş ve malzemeleri tanımamıza yardımcı olmuştur. Malzemeleri tanımamız bize sonraki aşamalarda elde edilen sonuçların yorumlanmasında yardımcı olmuştur. Analizlerde kullanılan XRF cihazı Rigaku ZSX Primus'dur.

3.3.2. XRD Analizleri

X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi olarak bilinen X-Işını Difraksiyon spektroskopisi isminden anlaşılacağı üzere X-ışını denilen Ultraviyole ışıktan daha kuvvetli fakat Gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır. X-Ray Diffractometer denilen aletler ile yapılan bu karakterizasyonda örnek türüne göre değişik uygulamalar görülmektedir. Ayrıca dedektör ve ışın doğası da önemli etkenlerdir.

Çalışma prensibi olarak örneğe X-Işını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplaması söylenebilir. Benzetme yapmak gerekirse üniversite hazırlık sınavlarındaki klasikleşmiş fizik sorularından kırılma indisi-açı soruları uygun olacaktır. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde analizlenebilmektedir.



Şekil 1.3: XRD Cihazı.

Şekil 3.3'te ışını üreten sol üst başlık ile dedektör (sağ üst) birbirine V şeklinde bir açıyla bağlanmıştır. Bu açı değişebilmekte olup orta hazne örnek yüklemesi için kullanılmaktadır.

XRD'yi çok kullanışlı yapan şey kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasında yatmaktadır. XRD, malzeme ile ilgili birçok konunun belirlenmesinde kullanılır. Bunlar;

- Malzemenin içerdiği fazları belirlemekte,
- Nicel faz analizinde,

- Sıcaklık, basınç v.s. fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde,
- Tanecik boyutu belirlemede,
- Tanecik yönelimi belirlemede,
- Kimyasal kompozisyonu belirlemede,
- Örgü sabitlerini bulmakta.

Analizlerde kullanılan XRD cihazı Rigaku Rint 2000 Cu K α radyasyon 40 kV ve 30 mA tarama hızı 2°/dk.

3.3.3. Tane Boyut Dağılımı Analizleri

Kullanılacak malzemelerin tane boyut dağılımının belirlenmesi, malzemelerin reçeteye girilmesi ve üretimde denenmesi sırasında önem arz etmektedir. Alternatif olarak kullanılan beyazlatıcıların tane boyut dağılımının, kullanılan zirkonun tane boyut dağılımına yakın olması gerekmektedir. Malzemelerin tane boyut dağılımının Su Emme ve L, a, b değerleriyle olan ilişkileri ayrıca incelenmiştir.

Analizlerde kullanılan Tane Boyut Analiz cihazı Malvern Mastersizer 2000 Ver. 5.60.

3.3.4. Reçete Çalışmaları (Su Emme ve L, a, b)

Alternatif olarak kullanılması düşünülen malzemelerin işletme şartlarında kullanımından önce laboratuvar ortamında denemeleri yapılır. Bu denemeler mevcut reçetelere uygun olarak hazırlanan laboratuvar çaplı örnekler üzerinden yapılmaktadır. Laboratuvar çalışmaları üretim aşamaları birebir örneklendirilerek yapılır ve üretim esnasında ortaya çıkabilecek sorunlar önceden izlenerek bu aşamada önlem alınması sağlanır. Yapılan analizler sonucunda uygun görülen beyazlatıcılar kullanılan reçetelerde denenmek üzere laboratuvar şartlarında hazırlanırlar.

Beyazlatıcılar önceden belirlenen oranda reçetelere katılır ve reçete tartımı yapıldıktan sonra porselen değirmen (Şekil 3.4) haznesine doldurulur.

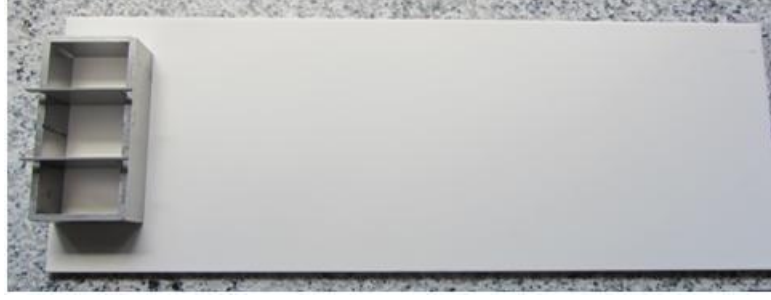


Şekil 1.4: Porselen Değirmen Haznesi.



Şekil 1.5: Laboratuvar Değirmeni.

Daha sonra su ve elektrolit ilavesi ile Laboratuvar Değirmeninde (Şekil 3.5) öğütülür ve uygun elek bakiyesine getirilmiş olan süspansiyon çekme aparatı (Şekil 3.6) ile karo üzerine uygulanır.



Şekil 1.6: Çekme Aparatı.



Şekil 1.7: Etüv.



Şekil 1.8: Pres.



Şekil 1.9: Dilatometre.

Karo etüvde (Şekil 3.7) kurutulduktan sonra işletme fırınında pişirilerek engop numunesi elde edilir. Tablet yapımı için de bir kısım süspansiyon etüvde kurutulur, kuru olarak öğütülür ve rutubetlendirilerek pres (Şekil 3.8) ile şekillendirilir. Şekillendirilmiş numuneler kurutulduktan sonra refrakter plaka üzerinde işletme fırınında pişirilir. Dilatometre (Şekil 3.9) ısı genleşme katsayısı ve su emme testleri bu numuneler ile yapılır. Elde edilen tabletlerin L, a, b değerleri renk ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

L= Siyah(-) – Beyaz(+)

a= Yeşil(-) – Kırmızı(+)

b= Mavi(-) – Sarı(+)

Analizlerde kullanılan dilatometre: Netzsch DIL 402 PC

Analizlerde kullanılan Renk Ölçüm Cihazı: Minolta CR-300 series chromo-meter

2. BULGULAR

4.1. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Duvar karosu monoporoz (tek pişirim), yer karosu ve sırlı granit engoplarında pişirim şartlarının ve kullanılan bünyelerin farklı olması sebebiyle farklı oranlarda (%4-12) zirkon kullanılmaktadır. Bu çalışmada zirkonun kullanıldığı yerlerde ikame edilmesi düşünülen ve bu doğrultuda zirkon yerine reçeteye katılarak denemeleri yapılan malzemelerine genel olarak “Beyazlatıcılar” adı verilmiştir. 8 ayrı firmadan gelen 14 farklı beyazlatıcı numunesi reçetelere katılarak denemeler yapılmış ve elde edilen sonuçlar değerlendirilerek en iyi sonucu veren beyazlatıcılar üzerinde durularak sonraki aşamalar tercih edilen bu beyazlatıcılar ile devam ettirilmiştir.

Öncelikle beyazlatıcıların kimyasal analizleri, tane boyut dağılımları, su emme değerleri ve renk ölçüm değerleri elde edilmiş ve sonrasında seçilen malzemelerin ayrıntılı analizine geçilmiştir. Analizleri yapılan numuneler duvar karosu ve yer karosu engoplarında zirkon yerine belli oranlarda ikame edilerek sonuçlar incelenmiş ve elde edilen değerler yorumlanarak kullanılabilecek alternatif malzemeler belirlenmiştir.

4.1.1. Kimyasal Analizler

Bu çalışmada kullanılan numunelerin kimyasal analizleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında 14 beyazlatıcıdan 6 tanesinde zirkona hiç rastlanmamış, 3 tanesinde %0,7-8,7 arası ZrO_2 tespit edilmiş ve 5 tanesinde %23-61 arası ZrO_2 olduğu tespit edilmiştir. 14 beyazlatıcının 9 tanesinin Al_2O_3 ağırlıklı olduğu, 4 tanesinde $Al_2O_3+ZrSiO_4$ oranının yüksek olduğu ve 3 tanesinin de ağırlıklı olarak ZrO_2 ’den oluştuğu görülmüştür.

Ağırlıklı olarak ZrO_2 ’den oluştuğu tespit edilen Whitening Agent numunesinin $ZrSiO_4+HfO_2$ oranı %96,95’dir. Bu malzeme bize Çin’den gönderilmiş olup malzeme zirkon muadili beyazlatıcılar kapsamında değildir. Malzemenin düşük kalite zirkon olduğu düşünülmektedir. Çin ile yapılan ticarete yaşanan sorunlar düşünüldüğünde malzemenin devamının aynı şekilde gelmeyeceği anlaşılmaktadır.

Diğer beyazlatıcılarda Al_2O_3 ağırlıklı olanların fiyatlarının da uygun olması açısından daha çok tercih edilebileceği düşünülmektedir. Nihai karar yapılan reçete çalışmalarından sonra verilecektir.

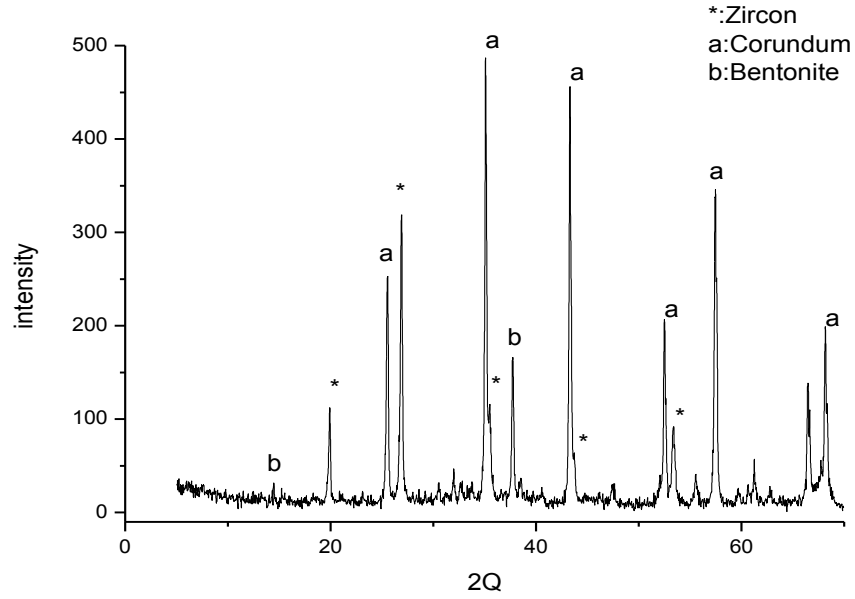
Tablo 2.1: Beyazlatıcıların Kimyasal Analizleri.

Malzeme	% Na_2O	% MgO	% Al_2O_3	% SiO_2	% CaO	% Fe_2O_3	% HfO_2	% ZrO_2
GUZMAN ZA17	0,3	0,14	85,5	5,35	0,22	0,06	0,13	6,17
SEVILLA	0,35	2,77	89,9	4,92	0,18	0,09	-	-
ZIRQUOUX MED. FG	0,3	-	50,9	16,9	0,09	0,13	0,68	30,2
ZIRQUOUX SM FG	-	0,21	0,67	38,1	10,1	0,14	1,11	48,6
A-537	0,45	-	97,7	0,2	-	0,09	-	-
BYK28-V2-(V5)	0,32	1,1	78,7	9,39	0,12	0,19	0,21	8,69
WHITENING AGENT	-	-	1,57	34,3	0,10	0,09	1,38	61,2
CMO-SW	0,32	-	98,8	0,17	-	0,06	-	-
CMO-G	0,62	-	98,6	0,18	0,07	0,08	-	-
BLANC FRIT	0,37	-	90,9	0,27	0,06	0,08	-	-
WG 73	1,14	-	23,1	30,1	0,26	0,34	0,95	43,1
M14 S	0,58	0,10	93,1	1,55	0,38	2,25	-	0,65
WG 41	1,63	0,13	59,5	13,4	0,40	0,36	0,61	22,7
M13 N	0,61	0,14	97,3	0,79	0,21	0,23	-	-

Beyazlatıcılar firmalar tarafından zirkon muadili malzemeler olarak piyasaya sürüldüğü için fiyatları zirkon fiyatlarının aşağısında olduğu sürece tercih edilebileceklerdir. Bu durum firmaların zirkondan ucuz olan malzemeleri kullanarak beyazlatıcı üretmelerini sağlamaktadır. Ancak bununla birlikte beyazlatıcı olarak kullanılabilmelerini sağlamak için de bazı firmalar beyazlatıcılar içerisine zirkon katmak zorunda kalmışlardır. Doğal olarak beyazlatıcılar içerisinde zirkon bulunanların fiyatları diğerlerine göre yüksek kalmaktadır. Bunun yanı sıra zirkon fiyatlarındaki değişiklikler ve özellikle artışlar zirkon içeriği fazla olan beyazlatıcılara daha çok etki edecektir.

4.1.2. XRD Analizleri

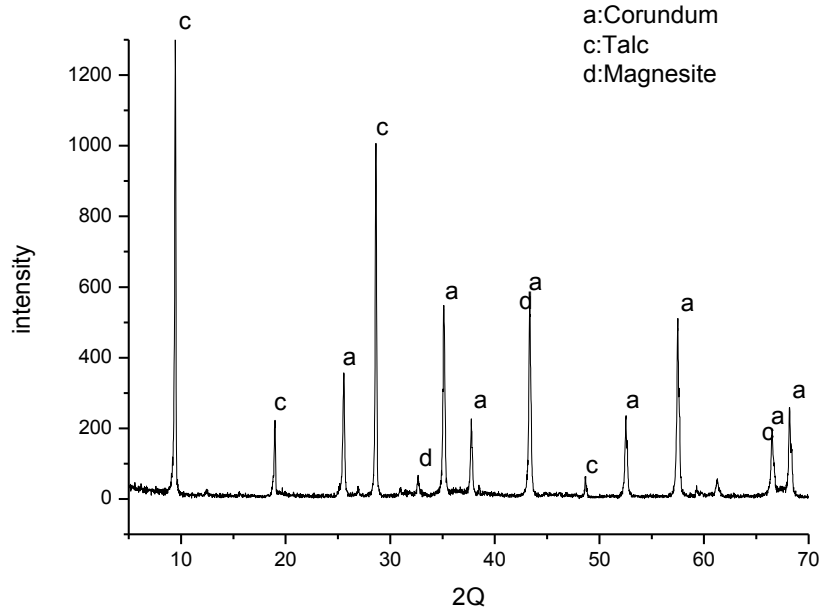
Beyazlatıcı numuneleri ile yapılan XRD analizlerinde beyazlatıcıların faz analizleri yapılarak malzeme tanımlamaları yapılmıştır. Bu analizlere bakıldığında beyazlatıcıların çoğunlukla korund olduğu görülmüştür. Yapılan XRD analizlerinin sonuçları Şekil 4.1'den 4.14'e kadar verilmiştir. Korund dışında zirkon ve diğer malzeme fazları da tespit edilmiş olup malzemelerin minerolojik içerikleri hakkında bilgi edinilmiştir.



Şekil 2.1: Guzman ZA 17 Numunesinin XRD Sonuçları.

Guzman ZA 17 malzemesinin büyük oranda Korund olduğu görülmektedir. Kimyasal analizine bakıldığında yaklaşık %85,5 Al_2O_3 ve yaklaşık %6,17 oranında zirkon içerikli olduğu görülmektedir. Ayrıca magnezyum içeriğinden dolayı az miktarda bentonit olduğu söylenebilir. Bu malzemeye “korund” diyebiliriz. İçeriğinde zirkon da bulunmaktadır ve bu nedenle “KZ” olarak kodlandırılması düşünülmüştür. Diğer korund ve zirkon içerikli malzemelere bakıldığında en yüksek korund içerikli malzeme olduğu görülmüş ve “KZ1” kodu verilmiştir.

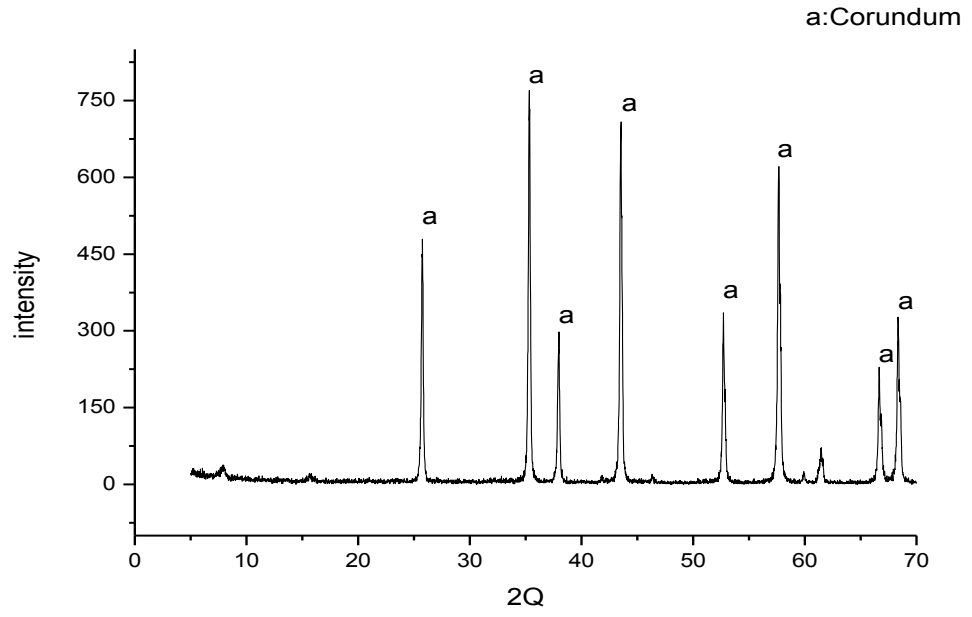
Sevilla 05 malzemesinin XRD ve kimyasal analiz sonuçlarına bakıldığında bu malzemenin de büyük oranda Korund olduğu görülmektedir. XRD analizinde görünen Talk ve Magnezyum fazları, kimyasal analizde bulunan %2,77 oranındaki magnezyum ve %4,92 oranında SiO_2 kaynaklı olduğu ve fakat bunların oran olarak çok düşük olmaları sebebiyle malzemenin “korund bazlı” bir malzeme olduğunu söyleyebiliriz. Sadece korund içeriğinin dikkate alınacak miktarda olması sebebiyle sadece K ile kodlandırılmış ve diğer numuneler içerisinde sadece korund bazlılar dikkate alındığında korund içeriği bakımından en yüksek korund oranına sahip 7. Malzeme olması sebebiyle “K7” kodu verilmiştir.



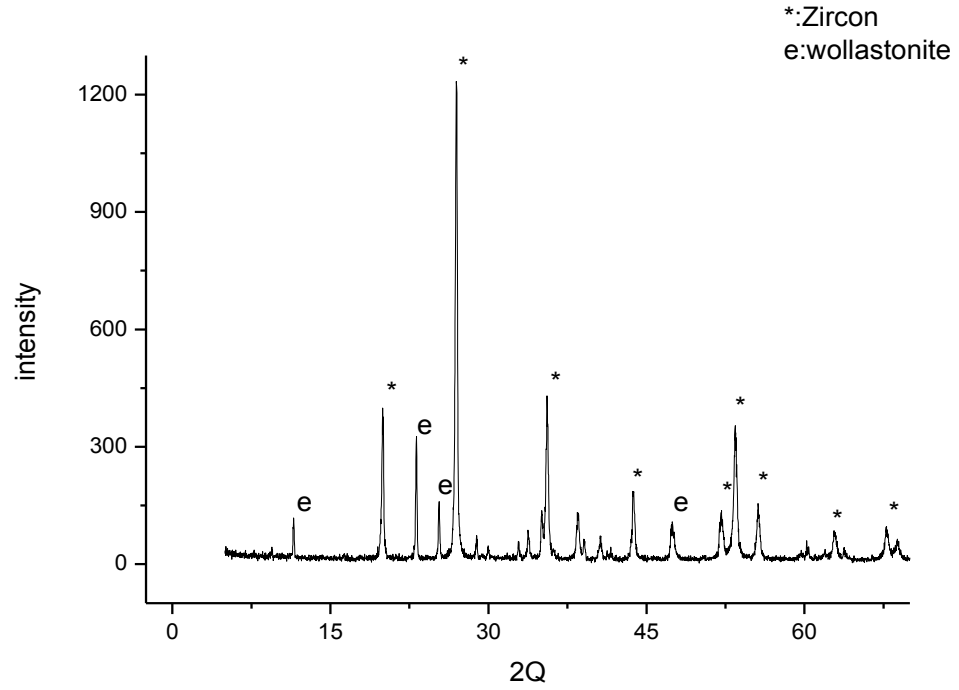
Şekil 2.2: Sevilla 05 Numunesinin XRD Sonuçları .

Verilen bu kod numaralarında “K” korund malzemesini ve “Z” zirkon malzemesini göstermektedir. Büyük oranda korund olduğu tespit edilen malzemelere sadece K kodu verilmiş ve en yüksek korund içerikli malzemeye K1 denmiştir. Büyük oranda zirkon olduğu tespit edilen malzemelere sadece Z kodu verilmiş ve en yüksek zirkon içerikli malzemeye Z1 denmiştir. Hem korund hem de zirkon içeriği dikkate değer oranda olan numunelere kod verirken K ve Z kodlaması birlikte yapılmış ve yüksek miktarda olan malzemenin kodu önce yazılarak yine içerik miktarına göre numaralandırılmıştır.

Zirquoux Medium FG malzemesinin XRD analizinde tek faz korund olarak çıkmıştır. Aslında bu malzemenin kimyasal analizinde zirkon içeriği de tespit edilmiştir ancak XRD analizinde sadece korund bazının çıkmış olması XRD analizinde bir test hatası olabileceğini düşündürmektedir. Bu malzemenin de kodlaması kimyasal analizine göre yapılmış ve %50,9 Al_2O_3 içeriği ile %30,2 zirkon içeriğinden dolayı “KZ4” kodu verilmiştir.

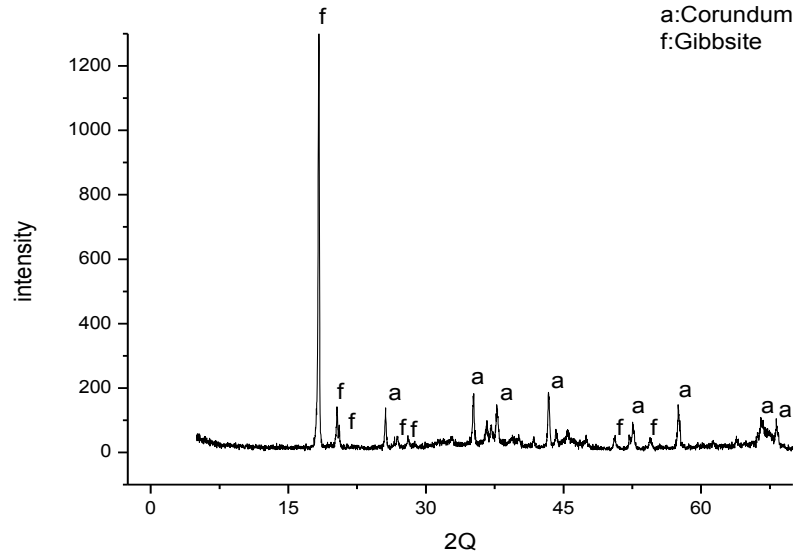


Şekil 2.3: Zirquoux Medium FG Numunesinin XRD Sonuçları



Şekil 2.4: Zirquoux SM FG Numunesinin XRD Sonuçları.

Zirquoux SM FG malzemesinin XRD analizinde zirkon ve wollastonit fazları ortaya çıkmıştır. Bu malzemenin kimyasal analizinde %10,1 oranında CaO ve %38,1 oranında SiO₂ tespit edilmiştir. Bu durum bize malzemenin yaklaşık %10 oranında wollastonit içerdiğini göstermektedir. Öte yandan asıl faz zirkon olarak karşımıza çıkmaktadır ve kimyasal analizde %48,6 oranında zirkon tespit edilmiştir. Al₂O₃ içeriği ile %1'in altındadır ve bu malzemenin korund içermediği rahatlıkla söylenebilir. Bu doğrultuda sadece zirkon içeriğine yönelik bir kodlama yapılmıştır ve bu malzemeye “Z2” kodu verilmiştir.

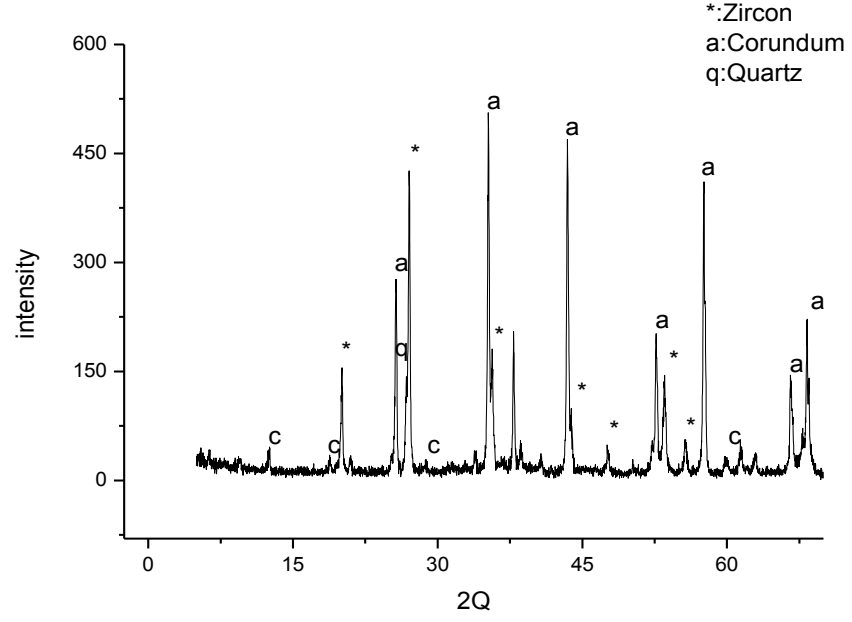


Şekil 2.5: A-537 Numunesinin XRD Sonuçları.

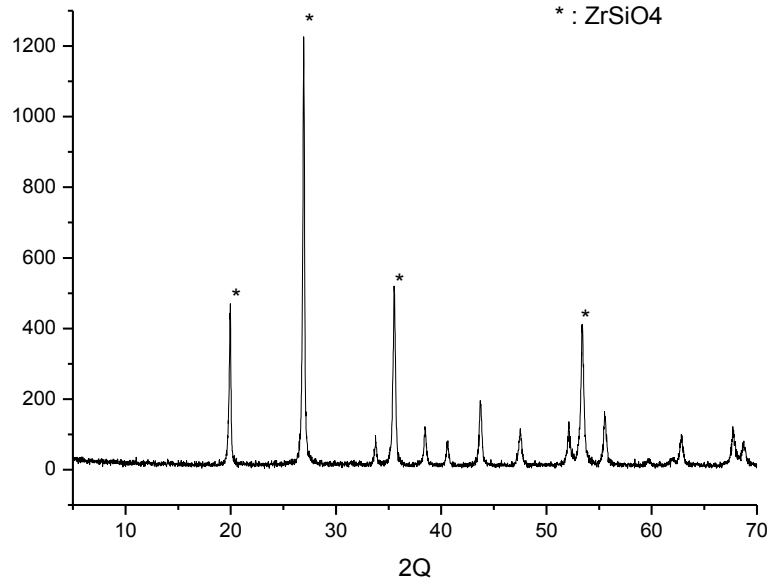
A537 malzemesinin XRD analizinde iki faz bulunmaktadır ancak kimyasal analizine bakıldığında bu malzemenin çok büyük bir oranda korund olduğu görülmektedir. Kimyasal analizde yaklaşık %97,7 oranında Al₂O₃ olduğu tespit edilen bu malzemenin korund olduğu söylenebilir. Bu nedenle malzemenin sadece korund olduğunu gösteren bir kodlama yapılmış ve malzemeye diğer korund bazlı numunelerin korund oranları dikkate alınarak “K3” kodu verilmiştir.

BYK28 V2 numunesinin XRD analizinde 3 ayrı faz tespit edilmiştir. Kimyasal analizlerle bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde malzemenin büyük oranda korund ve bir miktar zirkon içerikli olduğu görülmektedir. Bu malzemenin kodlaması hem

korund içeriği hem de zirkon içeriği dikkate alınarak yapılmış ve “KZ2” kodu verilmiştir.

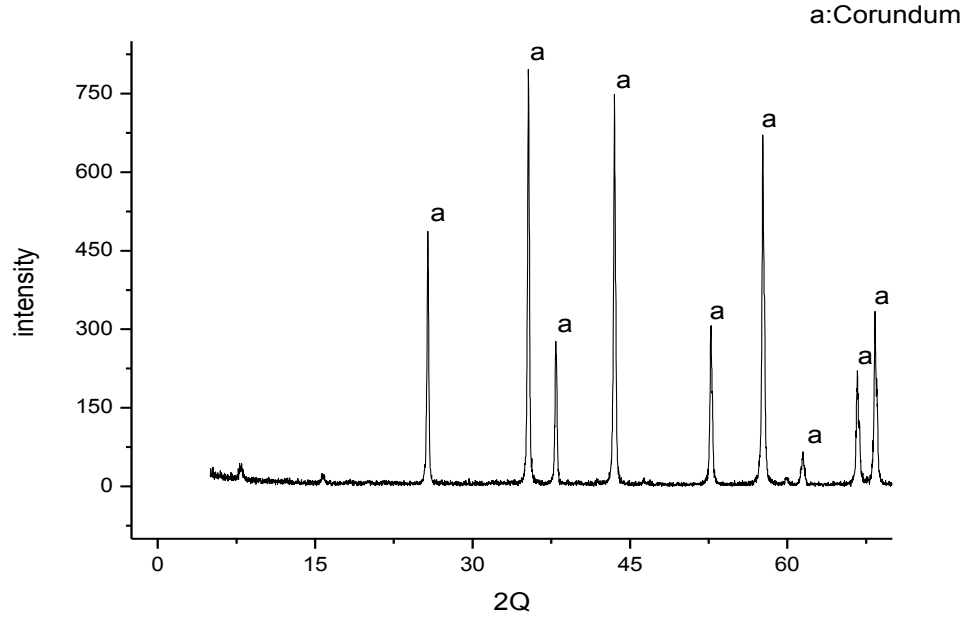


Şekil 2.6: BYK28 V2 Numunesinin XRD Sonuçları.

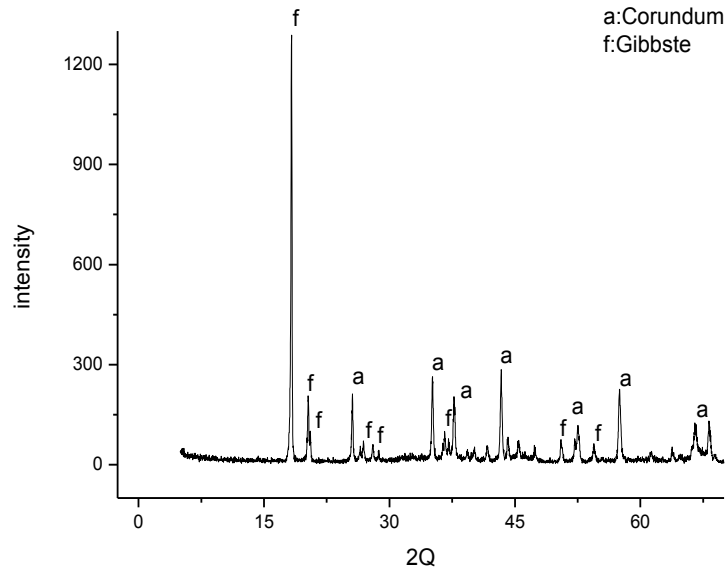


Şekil 2.7: Whitening Agent Numunesinin XRD Sonuçları.

Whitening Agent numunesinin XRD analizinde tek faz zirkon olarak görülmüştür. Bu malzemenin kimyasal analizine bakıldığında da malzemenin zirkon olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu malzemenin kodlaması sadece zirkon içeriğine göre yapılmış ve “Z1” kodu verilmiştir.



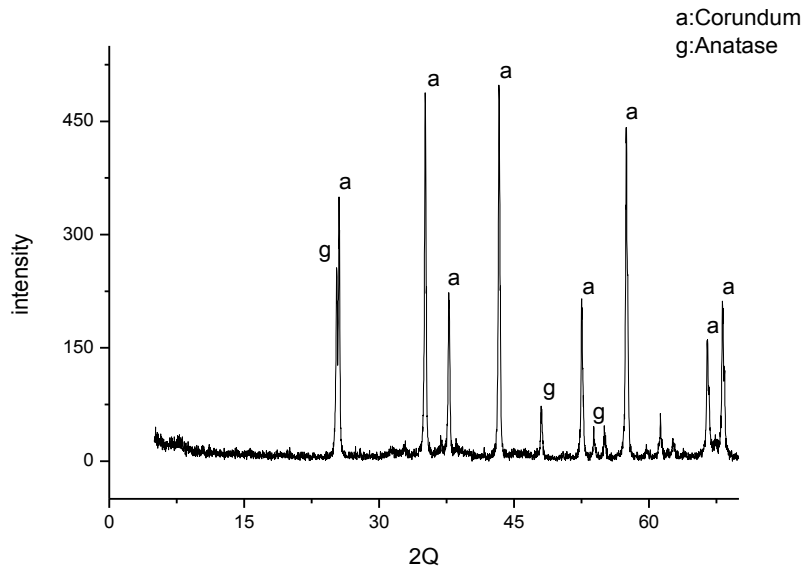
Şekil 2.8: CMO-SW Numunesinin XRD Sonuçları.



Şekil 2.9: CMO-G Numunesinin XRD Sonuçları.

CMO-SW numunesinin XRD analizinde tek faz korund olarak görülmektedir. Bu malzemenin kimyasal analizi de bu durumu göstermektedir. %98,8 ile numuneler içerisinde en yüksek Al_2O_3 oranına sahip olan bu malzemenin tamamen korund olduğu görülmektedir. Bu malzemenin de kodlaması tamamen korund üzerinden yapılmış ve en yüksek korund içeriğine sahip numune olması sebebiyle de “K1” kodu verilmiştir.

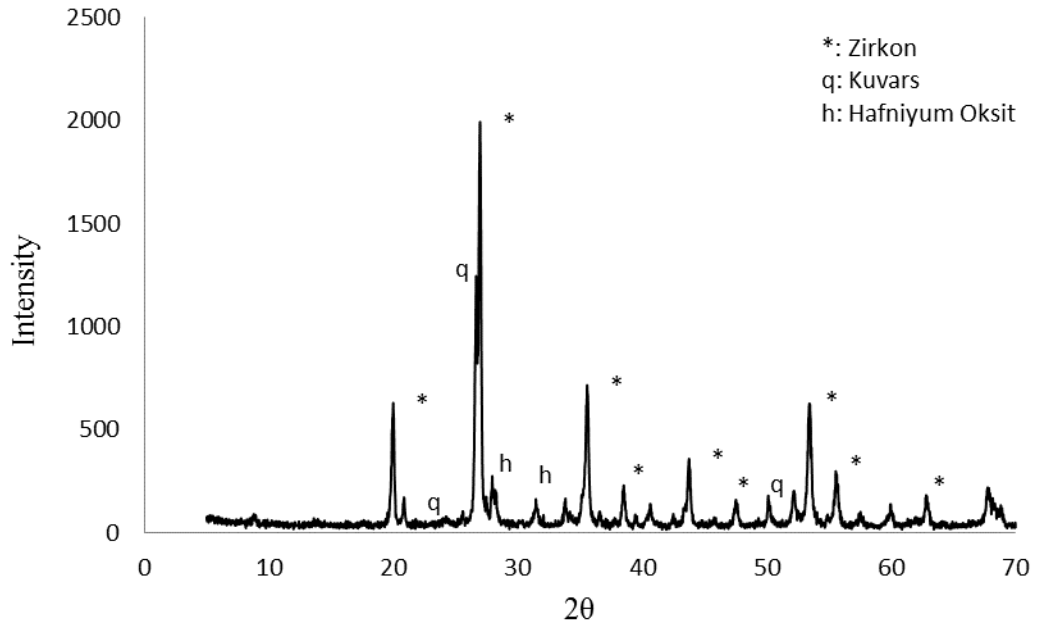
CMO-G numunesinin XRD analizinde de büyük oranda korund olduğu görülmektedir. Bu malzemenin kimyasal analizine bakıldığında %98,6 oranında Al_2O_3 olduğu görülmektedir ve bu numuneler içerisinde en çok Al_2O_3 oranına sahip olan ikinci malzeme olduğunu göstermektedir. Bu malzemenin de kodlaması tamamen korund üzerinden yapılmış olup “K2” kodu verilmiştir.



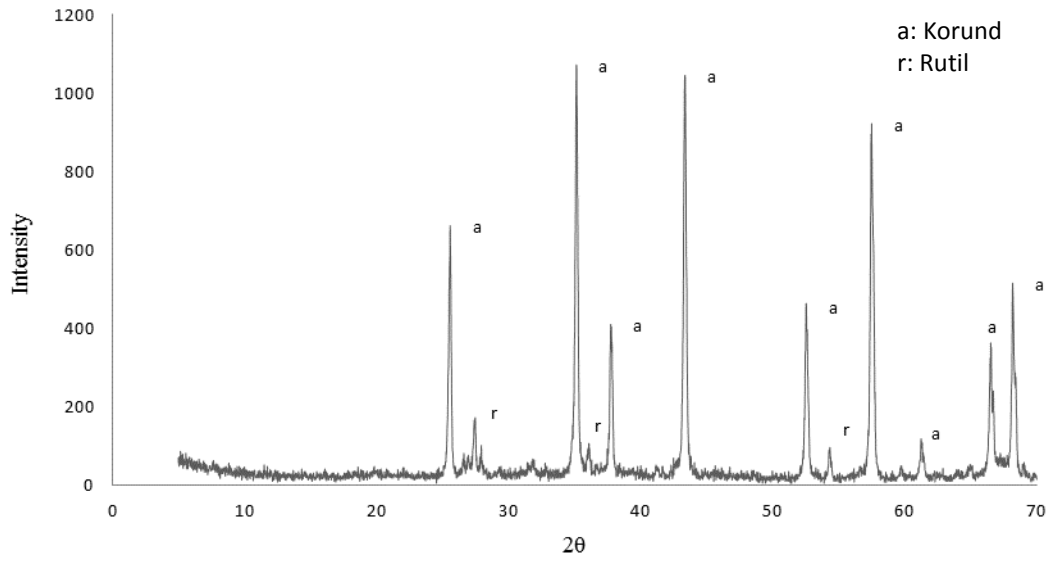
Şekil 2.10: Blanc Frit Numunesinin XRD Sonuçları.

Blanc Frit numunesinin XRD analizinde de büyük oranda korund olduğu görülmektedir. Bu malzemenin kimyasal analizine bakıldığında %90,9 oranında Al_2O_3 olduğu görülmektedir. Bu malzemenin de kodlaması tamamen korund üzerinden yapılmış olup “K6” kodu verilmiştir.

WG73 numunesinin XRD ve kimyasal analizleri incelendiğinde malzemenin büyük ölçüde zirkon ve beraberinde korund olduğu görülmektedir. Zirkon ağırlıklı olduğu için bu malzemenin kodlaması zirkona göre yapılmış olup “ZK1” kodu verilmiştir.

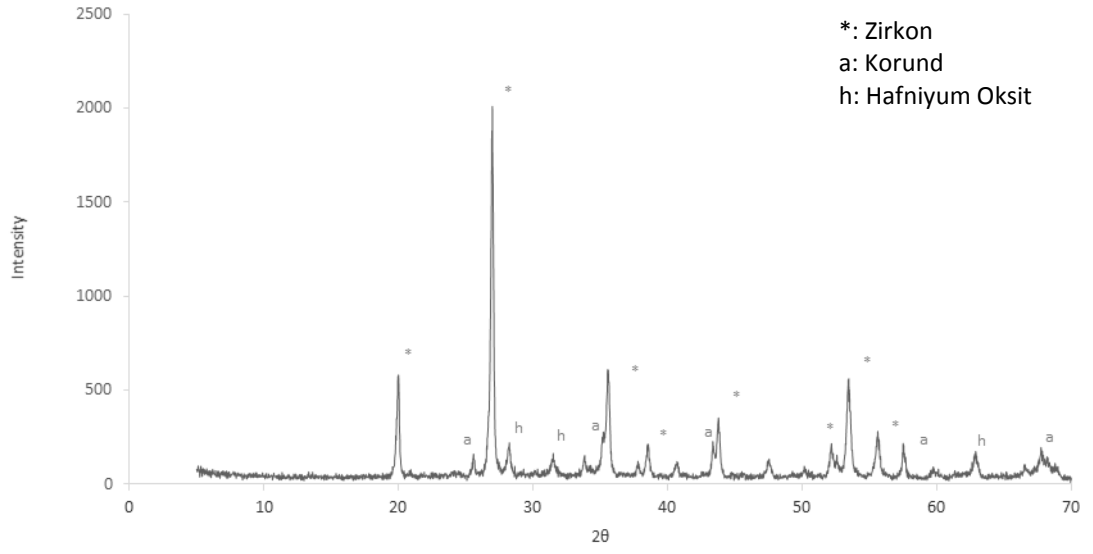


Şekil 2.11: WG 73 Numunesinin XRD Sonuçları.

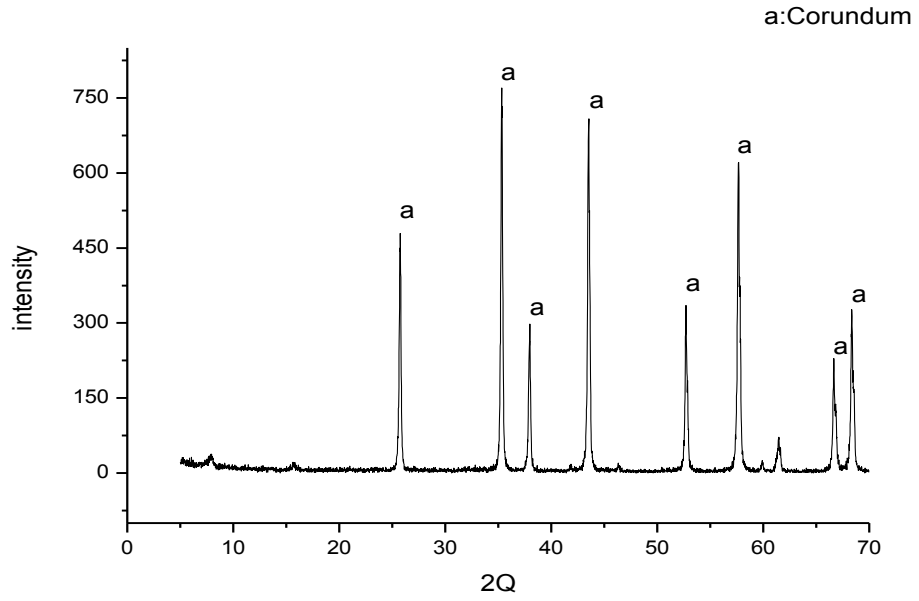


Şekil 2.12: M14S Numunesinin XRD Sonuçları.

WG14 numunesinin XRD ve kimyasal analizleri incelendiğinde ise malzemenin çok büyük ölçüde korund olduğu görülmektedir. Bu nedenle kodlama korund ağırlıklı malzemelerde yapıldığı gibi sadece korund içeriği dikkate alınarak yapılmış ve “K5” kodu verilmiştir.



Şekil 2.13: WG47 Numunesinin XRD Sonuçları.



Şekil 2.14: M13N Numunesinin XRD Sonuçları.

WG47 numunesinin XRD ve kimyasal analizleri incelendiğinde malzemenin büyük ölçüde korund ve beraberinde zirkon olduğu görülmektedir. Korund ağırlıklı olduğu için bu malzemenin kodlaması korunda göre yapılmış olup “KZ3” kodu verilmiştir.

M13N numunesinin XRD ve kimyasal analizleri incelendiğinde malzemenin çok büyük ölçüde korund olduğu görülmektedir. Bu nedenle kodlama sadece korund içeriği üzerinden yapılmış ve “K4” kodu verilmiştir.

Tüm bu değerlendirmeler sonucunda beyazlatıcı olarak ele alınan alternatif malzemelerin ağırlıklı olarak korund bazlı olduğu, bazı numunelerde korund ve zirkonun birlikte bulunduğu ve bazı numunelerin ise zirkon ağırlıklı olduğu görülmektedir.

Korund ve zirkonun yanısıra bazı numunelerde talk, wollastonit, manyezit, gipsit, bentonit gibi malzeme içerikleri gözlemlenmiştir ancak bu malzemeler az miktarda bulunmalarından dolayı değerlendirmeye gerek duyulmamıştır.

Tablo 2.2: Numunelerin Kodları.

İçerdiği Malzemeler	Malzeme Kodu	Ticari İsmi	% Al_2O_3	% ZrO_2
Korund	K1	CMO-SW	98,8	-
	K2	CMO-G	98,6	-
	K3	A-537	97,7	-
	K4	M13 N	97,3	-
	K5	M14 S	93,1	0,65
	K6	BLANC FRIT	90,9	-
	K7	SEVILLA	89,9	-
Zirkon	Z1	WHITENING AGENT	1,57	61,2
	Z2	ZIRQUOUX SM FG	0,67	48,6
Korund + Zirkon	KZ1	GUZMAN ZA17	85,5	6,17
	KZ2	BYK28-V2-(V5)	78,7	8,69
	KZ3	WG 41	59,5	22,7
	KZ4	ZIRQUOUX MED. FG	50,9	30,2
	ZK1	WG 73	23,1	43,1

Yukarıdaki kimyasal analizler ve XRD sonuçları değerlendirilerek yapılan kodlamalar Tablo 4.2’de verilmektedir. Tabloda yer alan numuneler 3 ana gruba ayrılmıştır. Bu gruplardan birincisi korund ağırlıklı olan ve sadece korund içeriği ile kodlaması yapılmış olan numunelerden oluşmaktadır. İkinci grupta ise korund içermeyen ve

sadece zirkon içeriğine bağlı olarak kodlaması yapılmış numuneler bulunmaktadır. Üçüncü ve son grupta ise hem korund hem de zirkon içeriğine sahip numuneler bulunmaktadır. Tabloda ayrıca malzemelerin kodlamalarına temel teşkil eden Al_2O_3 ve ZrO_2 oranları verilmektedir.

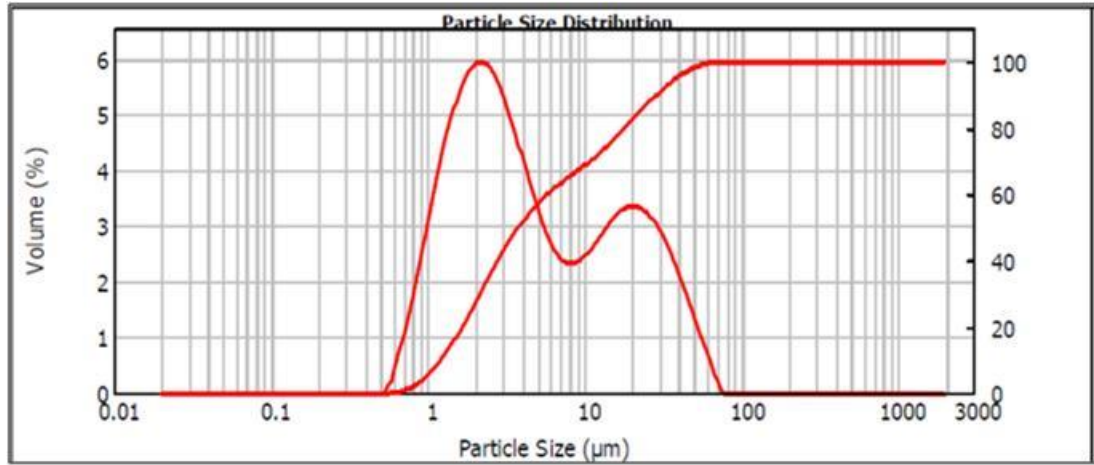
Çalışmanın bundan sonraki kısımlarında bu kodlar kullanılacaktır.

4.1.3. Tane Boyut Dağılımı

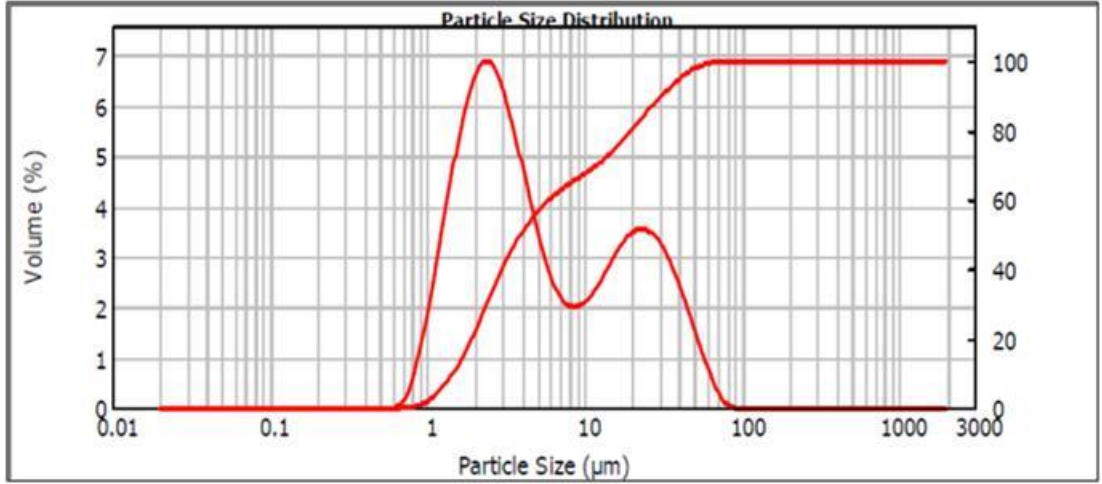
Seramik üretiminin birçok etabında malzemenin tane boyutu önemlidir ve istenilen tane boyutunda olmayan hammaddelerin üretime katılması kalitede soruna yol açabilir. Tane boyut dağılımı seramik üretiminin özellikle sır ve engop hazırlama kısmında çok önemlidir. Sır ve engop hazırlama sırasında malzemelerin istenilen boyuttan büyük olması sır ve engobun hazırlama sürecini uzatmakta ve işlemi zorlaştırmaktadır. Ayrıca homojenliği olumsuz etkilemektedir.

Sır ve engop hazırlamada kullanılan zirkonun tane boyutunun $9\ \mu m$ zirkon ($d_{50}=1,2-2\ \mu m$) olması istenmektedir (Synders ve diğ., 2005).

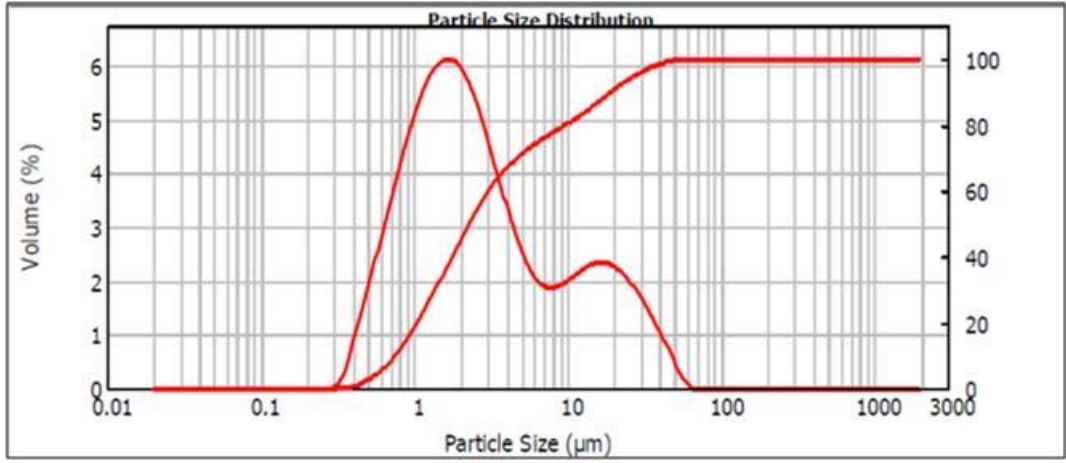
Bu çalışmada kullanılan beyazlatıcıların “Tane Boyut Dağılımı” analizleri Şekil 4.15’ten 4.28’e kadar verilmiştir.



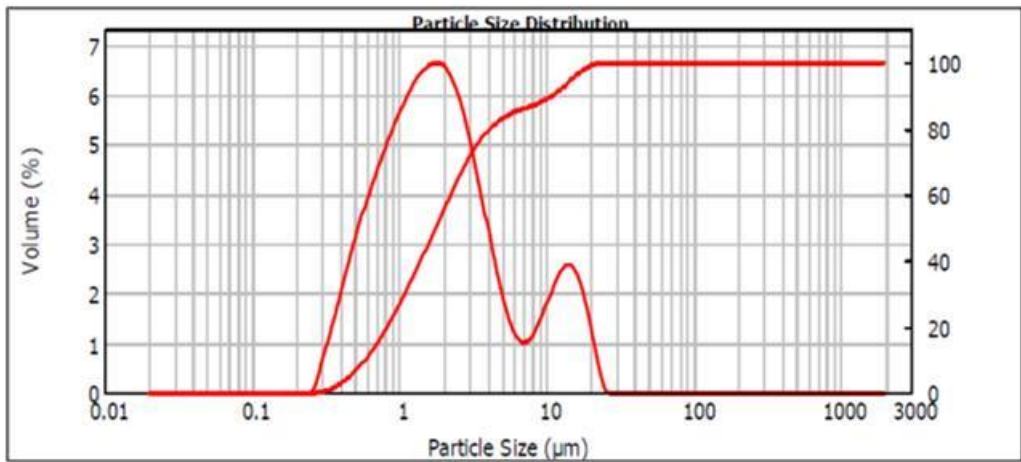
Şekil 2.15: KZ1 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı .



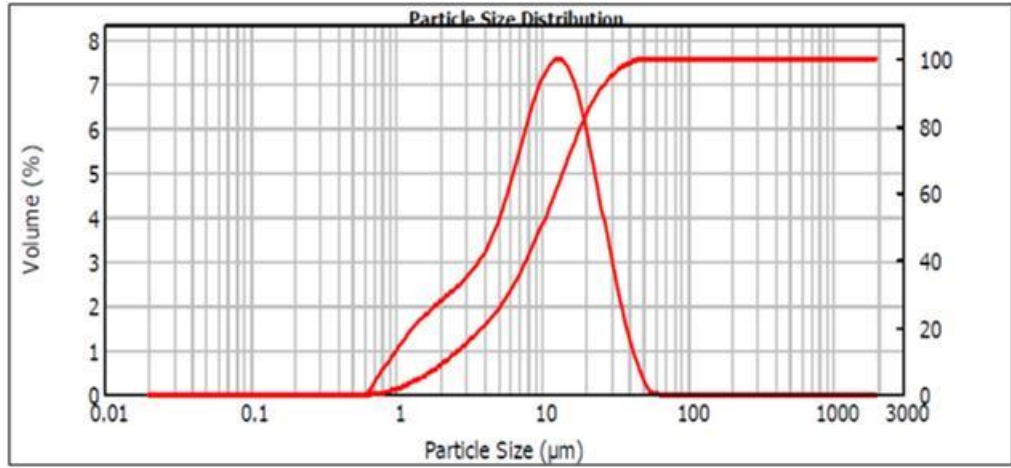
Şekil 2.16: K7 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.



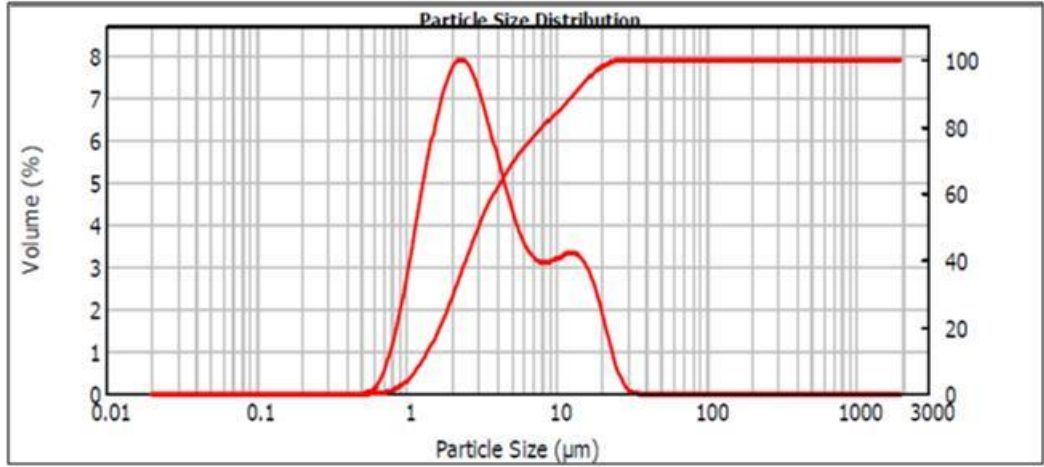
Şekil 2.17: KZ4 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.



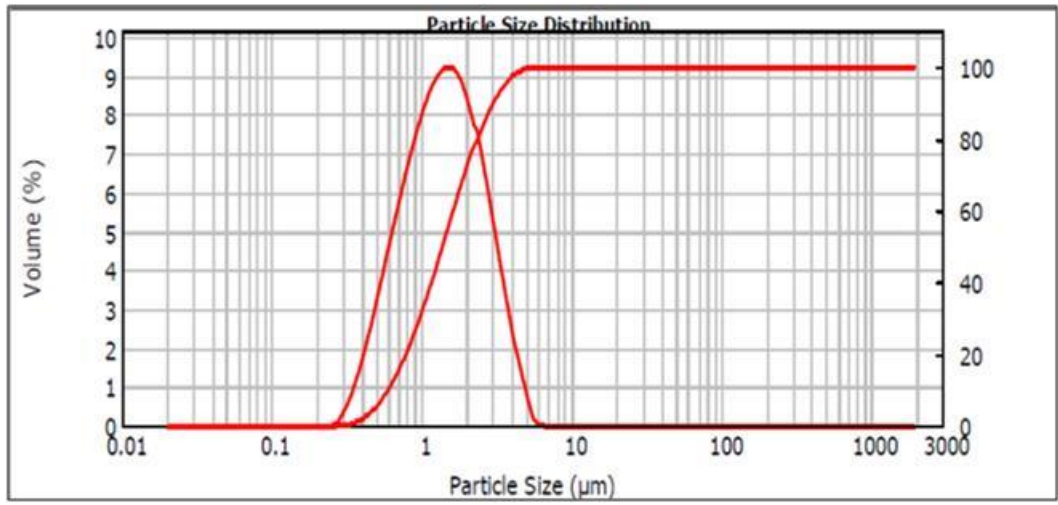
Şekil 2.18: Z2 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.



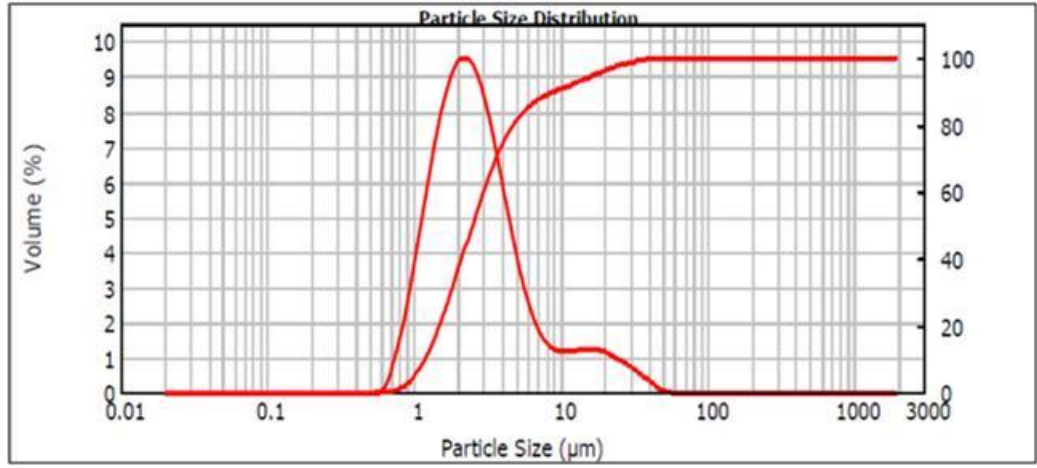
Şekil 2.19: K3 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.



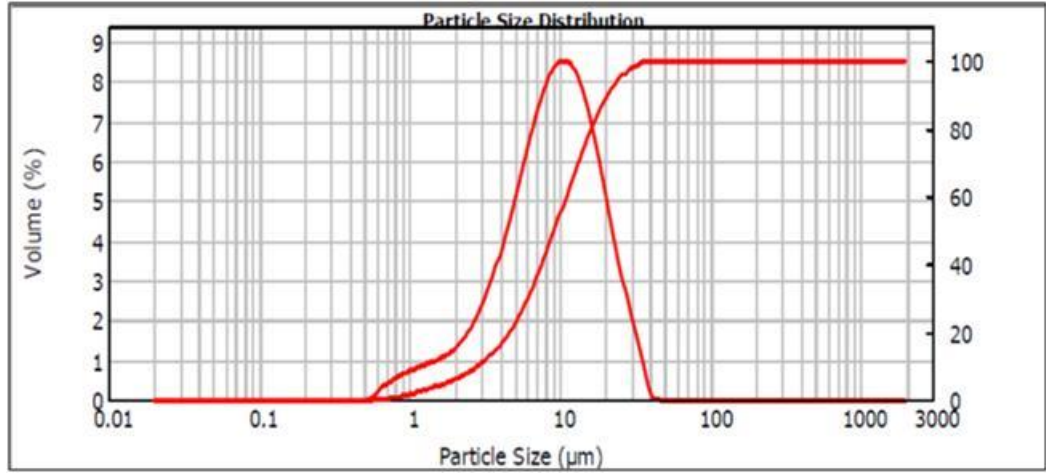
Şekil 2.20: KZ2 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.



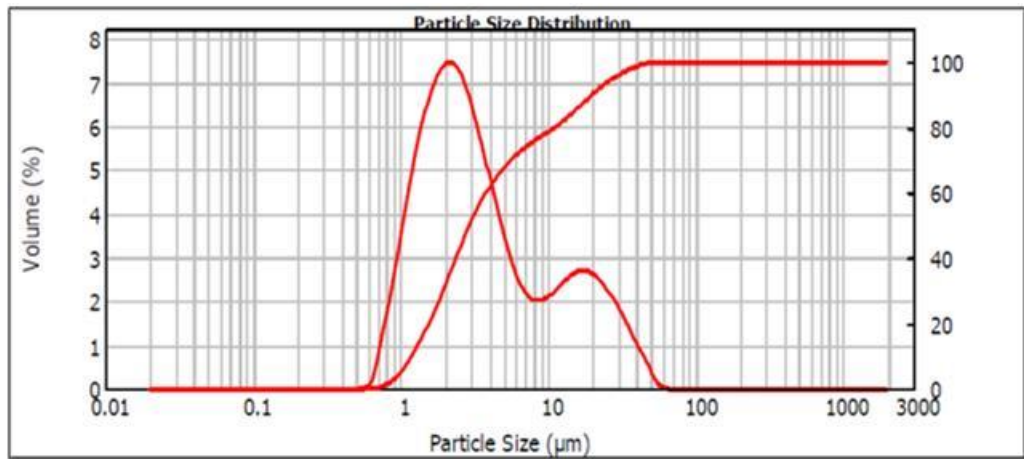
Şekil 2.21: Z1 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.



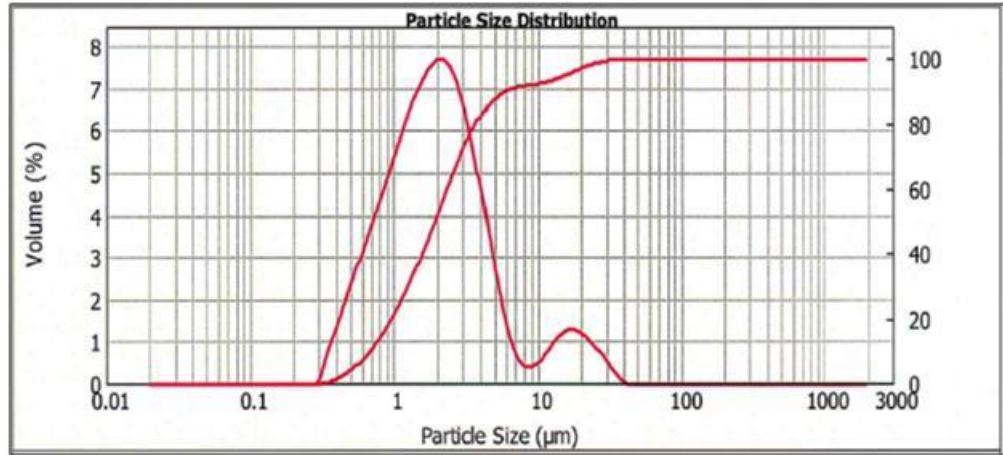
Şekil 2.22: K1 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.



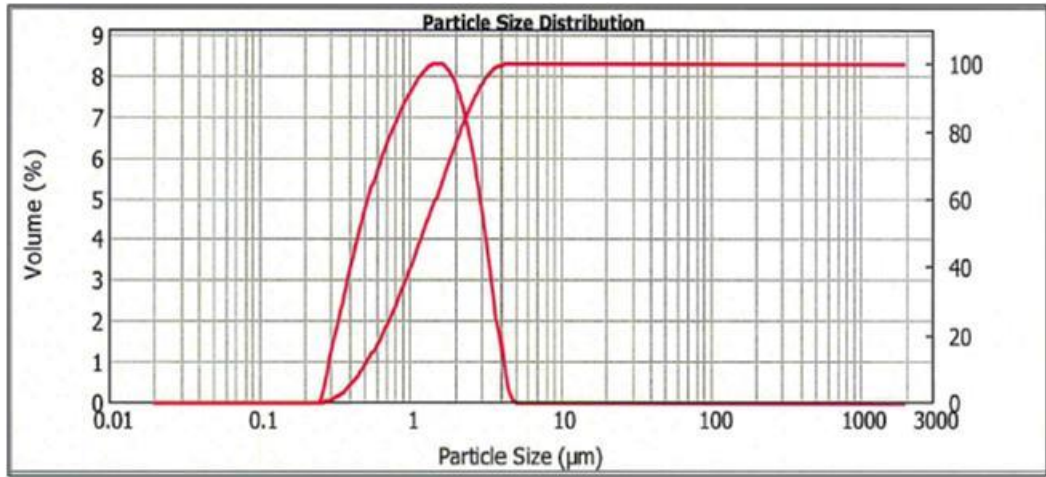
Şekil 2.23: K2 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.



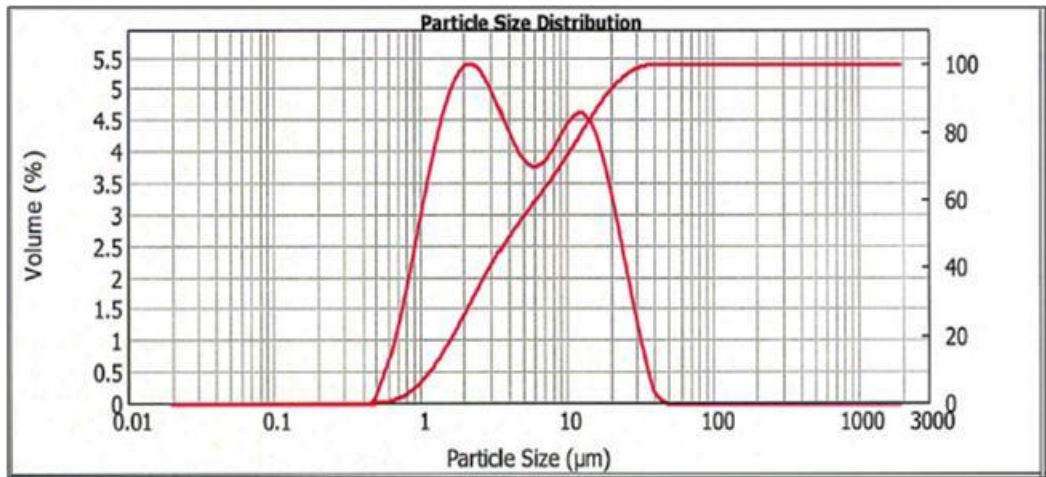
Şekil 2.24: K6 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.



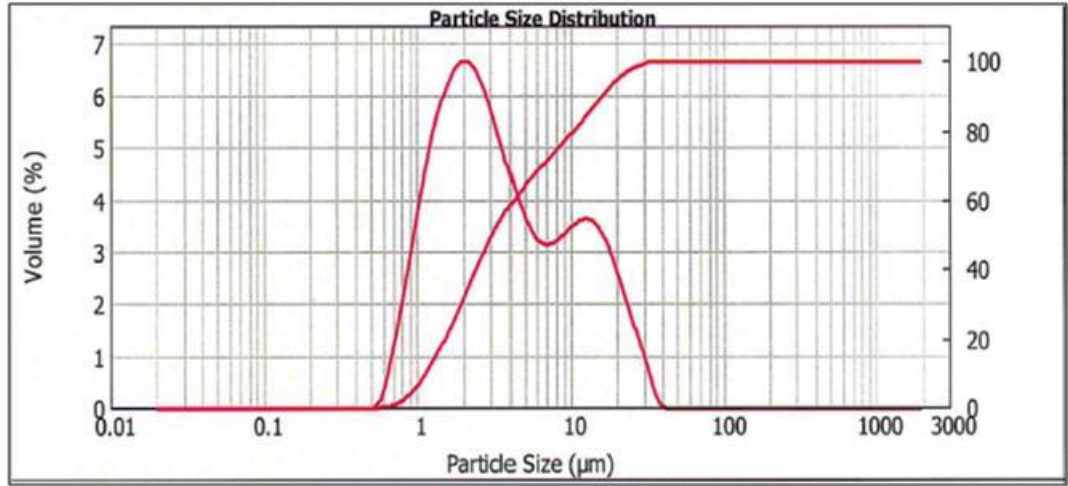
Şekil 2.25: KZ3 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.



Şekil 2.26: ZK1 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.



Şekil 2.27: K5 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.



Şekil 2.28: K4 Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.

Şekil 4.15'ten 4.28'e kadar tane boyut dağılımı analizleri verilen beyazlatıcıların d_{50} ve d_{90} değerleri Tablo 4.3'te verilmektedir.

Tablo 2.3: Beyazlatıcıların Tane Boyut Dağılımları.

MALZEME	d_{50} μm	d_{90} μm
KZ1	3,759	28,602
K7	3,911	30,679
KZ4	2,273	19,211
Z2	1,771	10,904
K3	9,932	24,572
KZ2	3,054	13,218
Z1	1,390	2,981
K1	2,496	9,153
K2	9,155	20,857
K6	2,931	19,983
KZ3	1,939	5,871
ZK1	1,241	2,740
K5	4,146	18,103
K4	3,138	16,105

Tane boyut dağılım analizleri incelendiğinde numunelerin d_{50} değerleri 1,2 ile 10 μm arasında değiştiği görülmüştür. Seramikte kullanılan zirkon için d_{50} değeri 1,2 ile 1,5 μm arasında değişmektedir. 14 numunenin 4 tanesinin d_{50} değerinin bu aralıkta olduğu, 3 tanesinin 2-3 μm aralığında olduğu, 4 numunenin 3-4 μm aralığında olduğu ve 2 numunenin d_{50} değerinin 9 μm 'dan büyük olduğu görülmektedir. 2-3 μm aralığı da

kabul edilebilir bir aralık olmakla birlikte bunun üzerindeki değerlere sahip numuneler pek tercih edilmemektedir.

Kullanılan zirkonun d_{90} değerinin 9 μm olması istenmektedir. Numunelerin sonuçlarına bakıldığında sadece 4 malzemenin istenilen boyutta olduğu görülmektedir. Diğer 10 numunenin d_{90} değeri 10 μm 'un üzerindedir.

Tane boyut dağılımının istenilen aralıkta olması malzemenin reçete içerisinde daha homojen dağılımının olması ve öğütme sürelerinin uzun olmaması için önemlidir.

4.2. ALTERNATİFLERLE YAPILAN REÇETE ÇALIŞMALARI

XRF, XRD ve Tane Boyut Dağılım analizleri yapılan beyazlatıcı numuneleri işletme şartlarında denenmek üzere reçetelere belli oranda katılarak işletme denemeleri yapılmıştır.

4.2.1. Duvar Karosu Engop Reçetesi Denemeleri

Engop; sırlama öncesi karo üzerine uygulanan ve karo ile sır arasında astar görevi gören bir tabakadır. Engop uygulaması ile karo üzerindeki gözenekler kapatılır ve sırnın karo üzerine daha iyi uygulanmasını sağlar.

Duvar Karosu monoproza (tek pişirim) standart engop reçetesi Tablo 4.4'te verilmiştir. Bu reçetede 100 gr'lık bir karışımında 8 gr zirkon kullanılmaktadır. Engopta 2 adet frit bulunmaktadır. Bunlardan birincisi GZO 1343 Opak Frit; Gizem frit'ten alınan Frit olup diğer frit Yurtbay Seramik tarafından Frit tesisinde üretilen opak frittir. Reçetede ayrıca İstanbul Şile bölgesinden alınan süzölmüş kil, Portekiz'den getirilen makarna kaolen, Çine'den alınan kuvars ve Seydişehir'den alınan alümina bulunmaktadır.

Tablo 2.4: Duvar Karosu Engop Reçetesi.

MALZEME	%
Opak Frit GZO 1343	28
Opak Frit YOF	11
Kuvars	25
KİL SK 101	10
Kaolen A130	13
Al_2O_3	5
ZİRKON	8
TOPLAM	100

4.2.1.1 Duvar Karosu 4+4 denemesi

Reçetede 8 gr zirkon yerine, 4 gr zirkon ve 4 gr beyazlatıcı koyularak 14 ayrı engop reçetesi hazırlanmış ve bu engoplar karo üzerine çekme aparatıyla yoğunluğu 1800 g/lt olarak çekilerek renk ölçüm cihazı ile L, a, b değerlerine bakılmıştır. Tablo 4.3'te standart değerler ve numunelerin ölçüm değerleri verilmektedir.

Tablo 2.5: Renk Ölçüm Değerleri (4+4).

4 gr Beyazlatıcı 4 gr Zirkon Engop	L	a	b
KZ1	90.68	+0.64	+6.10
K7	90.70	+0.48	+5.79
KZ4	90.52	+0.60	+5.30
Z2	90.50	+0.53	+5.55
K3	91.11	+0.47	+5.70
KZ2	90.75	+0.48	+5.79
Z1	91.01	+0.43	+5.43
K1	90.74	+0.51	+5.85
K2	90.96	+0.59	+5.82
K6	90.34	+0.47	+6.60
KZ3	89.54	+0.47	+6.10
ZK1	90.25	+0.48	+6.32
K5	90,12	+0.53	+6.54
K4	91.20	+0.48	+6.53
STD	91.30	+0.56	+5.70

Bu ölçüm değerlerine bakıldığında, tüm numunelerin L değerlerinin standarda yakın olduğu görülmektedir. L değeri malzemenin beyazlığını vermektedir ve karo üzeri uygulamalarda beyazlık ne kadar fazla ise uygulanan desen o kadar istenilen şekli alır.

Engop reçetesinin beyazlığının fazla olması üzerine atılan sırnın içerisine koyulan boyaları daha iyi göstermesinin yanı sıra kullanılan boya miktarında da önemli ölçüde tasarruf sağlamaktadır. Beyaz bir zemine desenin tatbik edilmesi boya sarfiyatını azaltarak daha başarılı sonuç alınmasını sağlamaktadır.

Bu yüzden L değerinin standart değerden farkının 1 puandan daha düşük olmaması gerekmektedir. Numunelerin hiçbirinin L değeri standarttan 1 puandan daha düşük

değildir. Bu bakımdan numunelerin hepsi alternatif olarak reçeteye koyulma şansına sahiptir.

Öte yandan a ve b değerleri de standartla karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma numuneyle standart değerler arasındaki farkların alınarak ΔE değerinin hesaplanmasıyla yapılmaktadır.

ΔE değeri aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (4.1)$$

Numune sonuçlarının standarda uygun kabul edilebilmesi için ΔE değerinin 1'den küçük olması gerekmektedir. Numune sonuçları bu formüle göre hesaplandığında Blanc Frit numunesinin ΔE değerinin 1'den büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle bu malzemenin bu reçete için uygun olmadığını söyleyebiliriz.

Daha sonra hazırlanan reçeteler 25 gr'lık numuneler halinde 25 bar basınç altında preslenmiş ve 1120-1125°C' de 36 dk pişirilerek tabletler elde edilmiştir. Bu tabletlerin su emme değerlerine bakılmıştır ve bu değerler Tablo 4.6'da standart değerlerle birlikte verilmiştir.

Tablo 2.6: Su Emme Değerleri (4+4).

4 Beyazlatıcı 4 gr Zirkon Tablet	L	a	b	Su Emme %
KZ1	90.45	+0.84	+7.38	5,63
K7	90.33	+0.87	+7.49	5,8
KZ4	90.15	+0.92	+7.56	4,47
Z2	90.04	+0.89	+7.40	4,59
K3	90.73	+0.98	+7.42	6,75
KZ2	89.91	+0.85	+7.43	4,82
Z1	90.64	+0.78	+7.28	4,55
K1	90.26	+0.94	+7.70	4,3
K2	90.24	+1.00	+7.56	6,16
K6	90.04	+0.77	+8.20	4,7
KZ3	89.39	+0.86	+7.38	3,86
ZK1	90.15	+0.87	+7.53	4,65
K5	89.99	+0.93	+7.74	4,29
K4	90.25	+0.89	+7.53	5,12
STD	90.16	+0.95	+7.19	5,09

Hazırlanan engobun su emme değeri karo üzerine tatbik edilebilmesi açısından önemlidir. Su emmesi istenilen değerin üstünde olan engoplar pişirme işlemi sırasında karodan aldıkları suyu yukarı vererek sıran altında gözenek oluşturmakta ve desen görünümünü bozmaktadır. Su emmesi istenilen değerin altında olması ise engobun karo üzerine yapışmasını zorlaştırmaktadır ve yine pişirme işlemi sırasında yüzey geriliminin artmasına ve dolayısıyla yüzey çatlaklarının oluşmasına sebep olmaktadır.

Numunelerin sonuçlarına bakıldığında tüm numunelerin su emme değerlerinin kabul edilebilir değerler arasında yer aldığı görülmektedir. Dolayısıyla test sonuçlarının olumlu olduğunu ve bu alternatif beyazlatıcıların bu reçetede zirkon yerine %50 oranında ikame malzeme olarak kullanılabileceğini söyleyebiliriz.

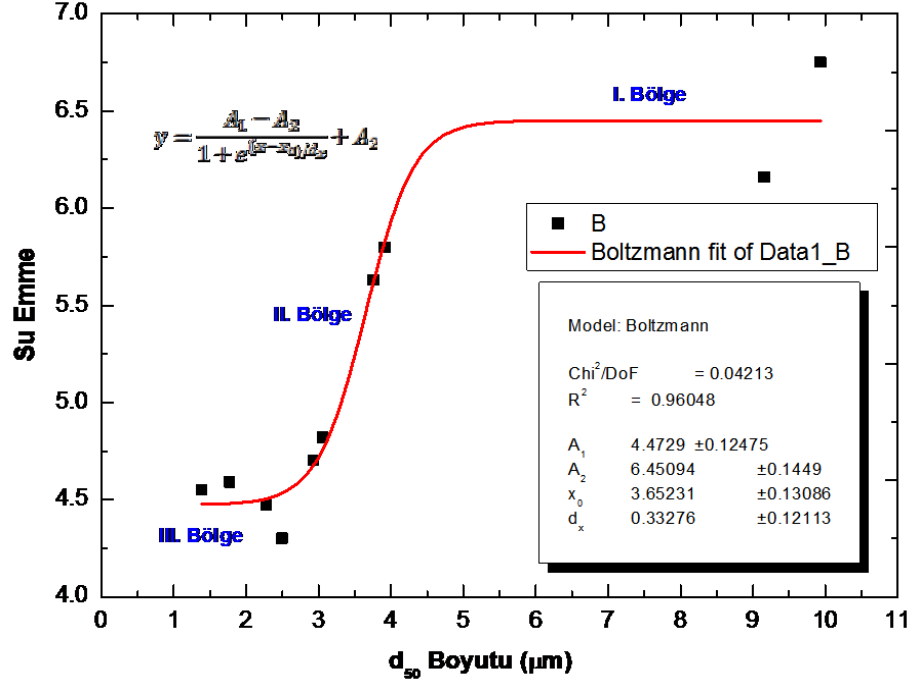
Numunelerin tane boyutu ile su emme ve L değerleri arasındaki ilişkinin anlaşılması için bu değerler grafik üzerinde incelenmiştir. Öncelikle d_{50} değerlerine göre numuneler Tablo 4.7’de 1’den 10’a kadar sıralanmış ve bu değerler grafik şeklinde Tane Boyut-Su Emme Grafiği olarak Şekil 4.29 ve Şekil 4.30’da verilmiştir.

Tablo 2.7: Tane Boyut Dağılımı-Su Emme Değerleri Tablosu.

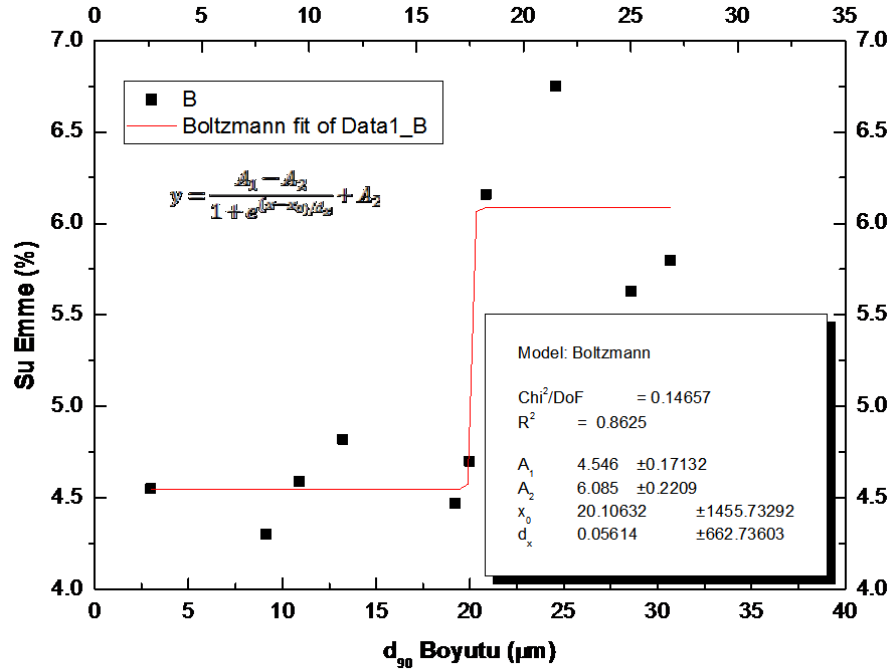
NO	MALZEME	d_{50} um	d_{90} um	Su Emme %
1	Z1	1,390	2,981	4,55
2	Z2	1,771	10,904	4,59
3	KZ4	2,273	19,211	4,47
4	K1	2,496	9,153	4,30
5	K6	2,931	19,983	4,70
6	KZ2	3,054	13,218	4,82
7	KZ1	3,759	28,602	5,63
8	K7	3,911	30,679	5,80
9	K2	9,155	20,857	6,16
10	K3	9,932	24,572	6,75

Şekil 4.29 incelendiği zaman tane boyutu ile su emme değeri arasında önemli bir ilişkinin olduğu 3 bölge elde edilmiştir. I. Bölge’de 5 μ m tane boyutu ve üzerinde en yüksek su emme değerlerine ulaşılmıştır. Burada görüldüğü gibi boyutun artmasına rağmen su emme değerlerinden bariz bir değişme görülmemiştir. II. Bölgede ise 5 μ m’ dan 2-2,5 μ m kadar su emme değerlerinin keskin bir şekilde düştüğü kısım elde

edilmiştir. III. Bölgede ise 2-2,5 μm 'dan 1 μm değerine kadar su emme değerlerinin değişmediği görülmüştür.



Şekil 2.29: d₅₀ Tane Boyutu-Su Emme Grafiği



Şekil 2.30: d₉₀ Tane Boyutu-Su Emme Grafiği .

Şekil 4.30 incelendiğinde ise d_{90} değerlerinde de d_{50} değerlerine benzer sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir.

Bu sonuçlar belli bir tane boyutundan iri malzemenin kullanılmasının su emmeyi arttıracakını gösterir iken belli bir boyuttan ince malzeme kullanmanın da gereksiz olduğunu göstermektedir. Bu durumda su emme değerleri göz önüne alındığında optimum tane boyutunun d_{50} için 2-3 μm , d_{90} için ise $<19 \mu\text{m}$ olduğu ortaya çıkmaktadır.

4.2.1.2 Duvar Karosu 6+2 denemesi

Beyazlatıcıların 8 gr zirkon olan reçeteye 4 gr olarak girilmesinde alınan olumlu sonuçlardan sonra zirkonun biraz daha azaltılıp beyazlatıcıların arttırılarak yeni denemelerin yapılmasına karar verilmiştir. Böylelikle maliyet avantajı biraz daha arttırılabilecektir.

Tablo 2.8: Renk Ölçün Değerleri (6+2).

6 gr Beyazlatıcı 2 gr Zirkon Engop	L	a	b
KZ1	90.20	+0.58	+5.81
K7	90.31	+0.58	+6.15
KZ4	90.67	+0.44	+6.09
Z2	90.80	+0.48	+6.05
K3	91.22	+0.45	+6.32
KZ2	90.35	+0.44	+6.12
Z1	90.50	+0.34	+5.81
K1	90.48	+0.50	+6.48
K2	90.46	+0.64	+6.14
K6	89.96	+0.18	+7.04
KZ3	89.18	+0.54	+5.55
ZK1	89.99	+0.44	+6.38
K5	89.24	+0.49	+6.42
K4	90.12	+0.57	+6.15
STD	89.84	+0.79	+6.59

Bu aşamada reçetede 8 gr zirkon yerine, 2 gr zirkon ve 6 gr beyazlatıcı konularak yine 14 ayrı engop reçetesi hazırlanmış ve bu engoplar tekrar karo üzerine çekilmiş ve renk ölçüm cihazı ile L, a, b değerlerine bakılmıştır. Tablo 4.8’de ölçüm değerleri verilmektedir.

Numunelerin renk ölçüm değerlerine bakıldığında tamamının L değerinin standardın üzerinde olduğu görülmektedir. Bu durumda tüm numunelerin 8 gr zirkon kullanılan reçeteye 6 gr olarak katılabileceği görülmektedir.

Daha sonra hazırlanan reçeteler yine 25 gr'lık numuneler bir önceki aşamadaki şartlar altında pişirilerek yeni tabletler elde edilmiştir. Bu tabletlerin su emme değerlerine bakılmıştır. Bu değerler Tablo 4.9'da standart değerlerle birlikte verilmiştir.

Tablo 2.9: Su Emme Değerleri (6+2).

6 Beyazlatıcı 2 gr Zirkon Tablet	L	a	b	Su emme %
KZ1	89.47	+1.81	+9.04	10,6
K7	89.46	+1.66	+8.81	10,6
KZ4	90.31	+1.65	+9.04	6,86
Z2	90.13	+1.57	+8.63	5,5
K3	90.71	+1.62	+8.83	8,32
KZ2	90.08	+1.56	+8.91	6,77
Z1	90.15	+1.36	+8.99	7,11
K1	90.01	+1.69	+9.27	5,83
K2	89.69	+1.75	+9.09	10,9
K6	89.41	+1.34	+10.02	6,21
KZ3	88.88	+1.44	+8.85	1,14
ZK1	89.39	+1.34	+9.53	3,96
K5	88.81	+1.49	+9.21	3,37
K4	89.32	+1.47	+8.73	5,14
STD	89.03	+1.84	+9.30	5,54

Sonuçlar incelendiğinde KZ1, K7, K3, Z1 ve K2 numunelerinin su emme değerlerinin su emme değerlerinin standardın çok üstünde olduğu görülmektedir. Bu numunelerin bu aşamaya kadarki sonuçları uygun olmasına karşın bu noktada elde edilen değerler bu numunelerin 6+2 zirkon uygulamasının uygun sonuç vermediğini ve zirkon yerine bu oranda ikame malzeme olarak kullanılamayacaklarını göstermektedir.

Öte yandan ZK1, K5 ve KZ3 numunelerinin su emme değerlerinin standarda göre çok düşük olduğu görülmüştür. Bu malzemelerin de 6+2 zirkon uygulamasında uygun sonuç vermediğini ve zirkon yerine bu oranda ikame malzeme olarak kullanılamayacağı söylenebilir.

Eğer tüm numunelerde 6+2 zirkon kullanımı başarısız olsaydı bir önceki aşamaya dönülerek bu malzemelerin kullanım şansı değerlendirilecekti. Ancak 6+2 uygulamasında uygun sonuç veren malzemeler olduğundan çalışmalar bu malzemeler üzerinde yoğunlaştırılarak devam ettirilmiştir.

Ayrıca tane boyutunun su emme değerine olan etkisi K1 ($d_{50} = 2,496 \mu\text{m}$) ve K2 ($d_{50} = 9,155 \mu\text{m}$) beyazlatıcılarında incelenebilir. Her iki beyazlatıcının da içeriği çok büyük oranda aynı olmasına rağmen K1 numunesinin tane boyutunun daha küçük olması su emme değerini oldukça düşürmüştür.

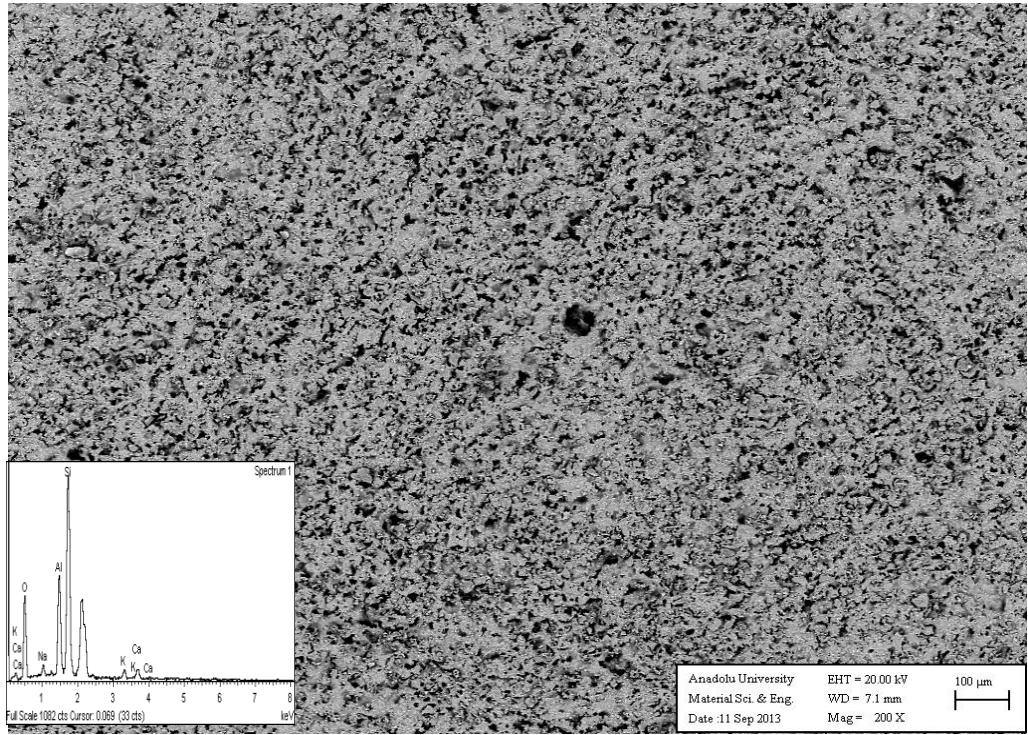
4.2.1.3 Isıl Genleşme Sonuçları

Su emme ve beyazlık değerleri, standarda göre benzer sonuç veren K1, Z2 ve KZ4 numunelerin dilatometrede ısı genleşme katsayılarına bakılmıştır. Ölçümler 900°C 'de yapılmış olup tabletler 1120°C 'de 37 dk pişirilmiştir. Dilatometre ölçüm değerleri Tablo 4.10'da verilmiştir.

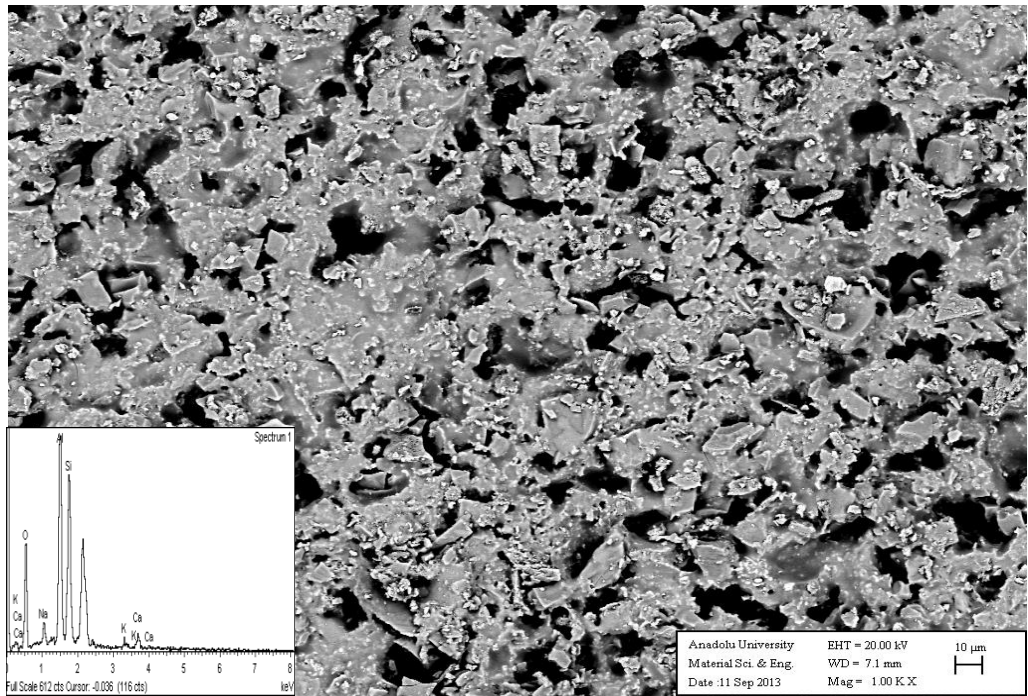
Tablo 2.10: Isıl Genleşme Değerleri.

Numune	Isıl genleşme Katsayısı (10^{-7})		
	400°C	500°C	600°C
STD	76.67	80.94	90.78
K1 (4 gr Beyazlatıcı)	77.01	81.18	90.87
K1 (6 gr Beyazlatıcı)	78.89	83.07	92.07
Z2 (4 gr Beyazlatıcı)	74.76	78.77	87.93
Z2 (6 gr Beyazlatıcı)	76.32	80.59	90.13
KZ4 (4 gr Beyazlatıcı)	76.88	81.06	90.43
KZ4 (6 gr Beyazlatıcı)	77.70	81.74	91.10

Elde edilen dilatometre verilerinden 3 numunenin de olumlu sonuç verdiğini söyleyebiliriz. Bu üç numune içinde maliyeti en düşük olan K1 numunesi tercih edilmiştir. Yapılan reçete çalışmalarında 8 gr zirkon yerine 6 gr K1, 2 gr zirkon kullanılan reçetenin deneme sonuçlarının uygunluğu ve bu oranın maliyete olan etkisinin daha fazla olumlu yansıması olması sebebiyle bu malzemenin SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.31 ve 4.32 incelendiğinde malzemenin reçete içerisinde homojen bir dağılım gerçekleştirdiği görülmektedir.



Şekil 2.31: K1 Numunesinin SEM Analizi × 200.



Şekil 2.32: K1 Numunesinin SEM Analizi × 1000.

4.2.2. Yer Karosu Engop Reçetesi Denemeleri

Yer Karosu standart engop reçetesi Tablo 4.11’de verilmiştir. Bu reçetede 100 gr’lık bir karışımda 9 gr zirkon kullanılmaktadır.

Tablo 2.11: Yer Karosu Engop Reçetesi.

MALZEME	%
FRİT GZO 1343	15
FRİT MPO9011	10
Kuvars	25
Zirkon	9
Alümina	8
Kaolen A130	20
Ukrayna Kili	20

Reçetede 9 gr zirkon yerine, 3 gr zirkon ve 6 gr beyazlatıcı koyularak 14 ayrı engop reçetesi hazırlanmış ve bu engoplar karo üzerine çekme aparatıyla yoğunluğu 1450 gr/lt olarak çekilerek renk ölçüm cihazı ile L, a, b değerlerine bakılmıştır. Tablo 4.12’de standart değerler ve numunelerin ölçüm değerleri verilmektedir.

Tablo 2.12: Renk Ölçüm Değerleri (6+3).

6 gr Beyazlatıcı 3 gr Zirkon Engop	L	a	b
K7	86.89	-0.47	+3.06
KZ1	87.49	-0.79	+4.56
K1	88.58	-0.62	+3.95
K2	89.25	-0.53	+4.14
Z2	88.58	-0.53	+4.54
KZ4	89.72	-0.60	+4.65
ZK1	89.06	-0.63	+4.21
KZ3	89.08	-0.53	+4.96
K5	88.50	-0.64	+4.03
K4	88.69	-0.53	+3.93
K3	88.03	-0.50	+4.35
KZ2	88.78	-0.58	+4.02
K6	88.34	-0.57	+3.75
STD	89.70	-0.64	4.77

Karoda standart değere benzer sonuç veren beyazlatıcıların tabletleri hazırlandı. Tabletler 25 gr’lık numuneler halinde 30 bar basınç altında preslenmiş ve 1200°C’de 40

dakika pişirilerek elde edilmiştir. Bu tabletlerin su emme değerlerine bakılmıştır ve bu değerler Tablo 4.13'te standart değerlerle birlikte verilmiştir.

Tablo 2.13: Su Emme Değerleri (6+3).

6 gr Beyazlatıcı 3 gr Zirkon Tablet	L	a	b	Su Emme %
KZ3	89.98	-0.02	+6.96	2.66
ZK1	90.16	-0.10	+6.87	2.62
K2	90.76	+0.01	+7.06	4.97
KZ4	90.73	-0.02	+6.72	3.24
STD	90.82	-0.04	+6.89	2.88

Elde edilen veriler sonucunda su emme değerleri olumlu sonuç veren KZ3 ve ZK1 numunelerinin yer karosu engoplarında muadil malzeme olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

4.3. TEKNİK ANALİZLER

14 adet numune ile yapılan reçetelerde duvar karosu engoplarında 8 gr zirkon yerine önce 4 gr. Numune daha sonra 6 gr. Numune ikame edilmiş olup analiz sonuçlarına göre korund bazlı K1 numunesi olumlu sonuç vermiştir.

Bu numunenin tane boyut dağılımı da kullanılan zirkon ile benzerlik göstermektedir.

Korund bazlı malzemelerin çoğu reçetelerde önemli ölçüde olumlu sonuç vermiştir.

İstenilen boyuta öğütülen korundun zirkon yerine duvar karosu engoplarında kullanılabileceği görülmüştür.

Yer karosu engoplarında 9 gr. zirkon yerine 6 gr. Numune ikame edilmiş olup analiz sonuçlarına göre zirkonyum silikat ve Alümina bazlı iki malzeme olan KZ3 ve ZK1 numunelerinin olumlu sonuç verdiği görülmüştür.

Bu numunelerin tane boyut dağılımı da kullanılan zirkona göre daha incedir.

KZ3 ve ZK1 numunelerinin kimyasal analizlerine bakıldığında ilginç bir sonuç ortaya çıkmaktadır. KZ3 numunesinin korund içeriği %59,5 ve zirkon içeriği %22,7'dir. ZK1 numunesinin ise korund içeriği %23,1 ve zirkon içeriği %43,1'dir. Yer karosu engop

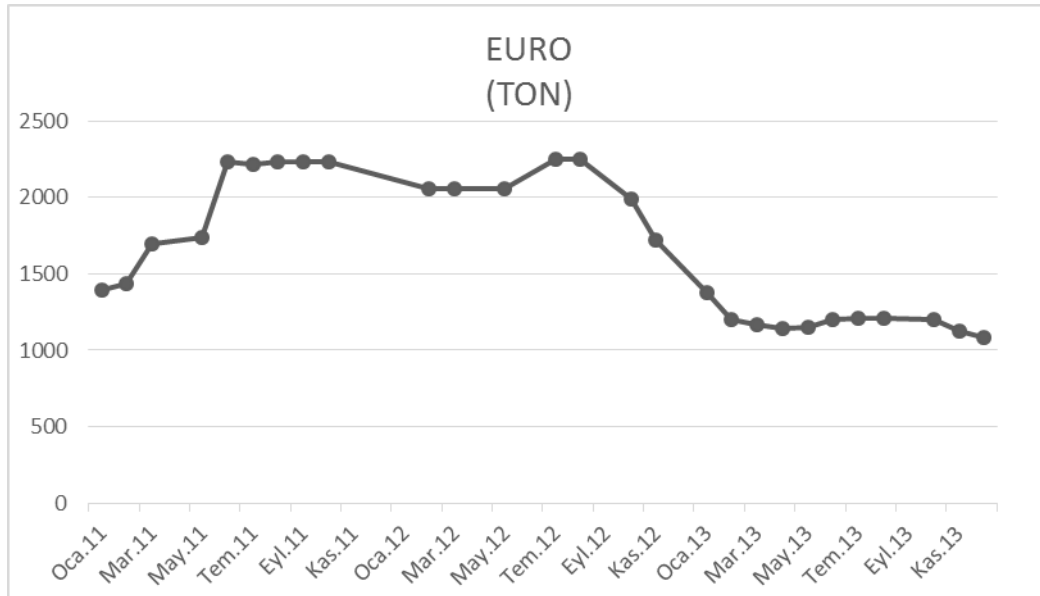
denemelerinde olumlu sonuç veren bu iki numunenin korund ve zirkon içeriklerinin birbirinin tamamlayıcı gibi olmaları bize zirkon ile korund malzemelerinin birbirine alternatif olabileceğini göstermektedir.

4.4. MALİYET ANALİZLERİ

Alternatif çalışmalarında duvar karosu ve yer karosu engoplarında olumlu sonuç veren toplam 3 beyazlatıcı ile ilgili olarak maliyet analizleri yapılmıştır.

4.4.1. Zirkon Fiyatları

2011, 2012 ve 2013 yılı zirkon fiyatları Şekil 4.33'te verilmektedir.



Şekil 2.33: Zirkon Fiyatları (2011-2013).

Zirkon fiyatları 2011 yılı başlarında 1.400.-€/ton iken 2011 yılı ortalarında 2.350.-€/ton seviyelerine kadar yükselmiş ve 2012 yılının 2.yarisına kadar bu seviyelerde kalmıştır. Bu seviyedeki fiyatlar zirkon kullanan üreticilerde ciddi maliyet artışlarına yol açmıştır. 2012 yılının ikinci yarısında zirkon fiyatlarında düşüşler yaşanmaya başlamış ve önce 2013 yılı başlarında 1.200.-€/ton seviyelerine inmiş ve daha sonra 2013 yılı sonlarında 1.000.-€/ton seviyelerine kadar gerilemiştir. 2014 yılı başlarında 900.-€/ton'a kadar düşen zirkon fiyatları, 2014 yılı 2. çeyreğinden itibaren tekrar yükselmeye başlamış ve Mayıs 2014'te tekrar 1000.-€/ton'un üzerine çıkmıştır ve artışın devam edeceği düşünülmektedir.

4.4.2. Alternatiflerin Fiyatları

Çalışmalarımızda kullandığımız beyazlatıcıların fiyatları Tablo 4.14'te verilmektedir. Malzemelerin ton fiyatları 550 ile 1.207 € arasında değişmektedir.

Tablo 2.14: Beyazlatıcıların Fiyatları.

Malzeme	Fiyat
KZ1	750 €/ton
K7	745 €/ton
KZ4	998 €/ton
Z2	1148 €/ton
K3	550 €/ton
KZ2	950 €/ton
Z1	1000 €/ton
K1	800 €/ton
K2	800 €/ton
K6	1000 €/ton
KZ3	1207 €/ton
ZK1	1070 €/ton
K5	1103 €/ton
K4	1018 €/ton

Reçete çalışmalarında uygun olduğu tespit edilen K1, KZ3 ve ZK1 beyazlatıcılarının fiyatları çalışmalarımıza başlatıldığımız 2012 yılında zirkon fiyatlarına göre çok uygun iken, 2014 yılı başı itibariyle sadece K1 numunesinin fiyatı zirkon fiyatına göre uygundur.

Ancak zirkon fiyatlarının 2.000.-€'nin üzerine çıkması durumunda KZ3 ve ZK1 beyazlatıcılarının da zirkona göre daha uygun olacağı ve alternatif olarak kullanılabileceği görülmektedir.

Şekil 4.33'te verilen grafiğin artık yukarı yönlü olduğu ve 2015 yılında zirkon fiyatlarının 1500-2000 € aralığında olacağı söylenebilir.

3. TARTIŞMA VE SONUÇ

Zirkon fiyatlarındaki dalgalanmalar nedeniyle, zirkon kullanıcıları bu dalgalanmalardan en az etkilenmek amacıyla bir dizi tedbirler almışlardır.

Başlangıçta zirkon kullanılan ürünlerin azaltılması hedeflenmiş ve bu doğrultuda zirkon takviyeli ürünler azaltılmıştır.

İkinci yol olarak zirkon kullanılan reçetelerdeki zirkon oranları düşürülerek en az zirkon içeriği ile reçeteler çalıştırılmıştır.

Son olarak, bu çalışmamıza konu olan, en aza indirilmiş zirkon oranlarında da zirkon yerine geçebilecek uygun fiyatlı alternatif malzemeler kullanarak toplam maliyeti düşürmek amacıyla çalışma yapılmıştır.

Zirkon fiyatlarındaki dalgalanmanın sebebi sadece arz-talep dengesi değildir. Zirkon üretiminde piyasayı belirleyen zirkon kumu üreticileri Güney Afrika ve Avustralya'daki büyük üreticilerdir. Bu büyük üreticiler zirkon fiyatlarını yukarı çekebilmek için kimi zaman üretimlerini kısımakta ve hatta durdurmaktadırlar. Piyasadaki zirkon miktarını azaltarak darboğaz yaratmakta ve malzemenin fiyatının yükselmesini sağlamaktadırlar.

2012 yılında 2400.-€/ton'a kadar çıkan zirkon fiyatları, bugün 1000.-€/ton seviyelerindedir. Bugün zirkon fiyatları üretim maliyetlerini rahatsız edecek seviyede değildir. Ancak yukarıda bahsedilen üreticilere bağlı politikalar nedeniyle her an yükselme eğilimindedir. Bu çalışmaların sonuçları zirkon fiyatlarındaki yükselişlerle doğru orantılı olarak daha iyi değerlendirilebilecektir.

Yaptığımız çalışmalarda duvar karosu engoplarında zirkon yerine alternatif olarak kullanılabileceğini tespit etmiş olduğumuz K1 malzemesinin fiyatı 800.-€/ton'dur. Zirkon fiyatlarının bu kadar büyük oranda azalmasına karşın bu malzeme hala daha ekonomik bir malzemedir.

Duvar karosu engop reçetesinde 6+2 oranında kullanılacak olan K1 malzemesi ile engop reçetesinde 100 gr'da 6 gr daha ucuz bir malzeme kullanılması sağlanmıştır. Duvar karosu üretiminde kullanılan engop 650 gr/m² olarak kullanılmaktadır. Metrekarede yaklaşık 52 gr zirkon kullanılıyorken bu çalışma neticesinde 39 gr K1 ve 13 gr zirkon kullanılacaktır.

Bugün için Yurtbay Seramik fabrikasında 8.000.000 m²/yıl duvar karosu üretilmektedir. Bu rakam bize yıllık üretimde kullanılacak olan zirkon miktarını vermektedir. 52 gr./m² zirkon tüketimine göre yapılan hesaplamada yıllık 416 ton zirkon kullanılacağı ortaya çıkmaktadır. 6+2 uygulamasına göre 416 ton zirkon yerine 104 ton zirkon ve 312 ton beyazlatıcı K1 kullanılabilir.

Haziran 2014 itibarıyla zirkon ile K1 arasındaki fiyat farkı 200.-€/ton'dur ve bu durumda aylık 26 ton malzeme ikamesi ile 5.200.-€/ay kazanç sağlamaktadır. Yıllık bazda hammadde maliyetindeki düşüş 62.400.-€'dur.

Tablo 3.1: Duvar Karosu Maliyet Analizi.

m ² 'de Kullanılan Malzeme	Birim Fiyat (€/ton)	m ² Maliyeti (€)	8000000 m ² 'de Maliyet (€)	Karlılık (€)
52 gr Zirkon	1.000	0,052	416.000	62.400
39 gr K1 13 gr Zirkon	800 1.000	0,0442	353.600	

Bugün düşmüş olan zirkon fiyatları üzerinden bile uygun olan beyazlatıcıların, ilerleyen zamanlarda ve değişen koşullarda daha da uygun olacağı ve zirkon yerine ciddi bir biçimde tüm kullanıcılar tarafından tercih edileceği düşünülmektedir.

Zirkon fiyatlarının tekrar yükselişe geçtiği bu günlerde tedarikçi firmalar fiyatın yıl sonuna kadar 1.200.-€/ton seviyelerine çıkacağı ve ondan sonra bir yıl içinde fiyatın 1.500-2.000.-€/ton'a yükseleceğini tahmin ettiklerini söylemektedirler.

Zirkon fiyatlarının 1.500.-€/ton'a çıkması durumunda duvar karosu engoplarında kullanılan zirkon yerine K1 beyazlatıcısının kullanılması aylık 18.200 € maliyet

azalmasını sağlayacaktır ve bu durumda yıllık maliyet azalmasının 218.400 € civarında olması beklenmektedir.

Ayrıca zirkon fiyatının 1.500.-€/ton'a çıkması yer karosu engoplarında da beyazlatıcıların kullanımını gündeme getirecektir. Bugün için Yurtbay Seramik fabrikasında 6.000.000 m²/yıl duvar karosu üretilmektedir. 52 gr./m² zirkon tüketimine göre yapılan hesaplamada yıllık 312 ton zirkon kullanılacağı ortaya çıkmaktadır. Yer karosu engoplarında 6+3 uygulamasına göre olumlu sonuç veren KZ3 beyazlatıcı numunesinin kullanılması durumunda aylık 26 ton zirkon kullanımı yerine yaklaşık 9 ton zirkon ve 17 ton KZ3 kullanılacaktır. KZ3'ün fiyatı 1.100.-€/ton civarındadır ve bu durumda tonda 400 € daha uygun olacaktır. Aylık 6.800 € ve yıllık 81.600 € maliyeti azaltacağı hesaplanmaktadır.

Sonuç olarak bu gün itibariyle sadece duvar karosu engoplarında kullanılması avantajlı olan ve yıllık yaklaşık 62.400 € maliyetin azalmasını sağlayan beyazlatıcı kullanımının, zirkon fiyatlarının 1.500 €'nun üzerine çıkması durumunda hem duvar hem de yer karosu engoplarında beyazlatıcıların kullanılmasıyla yıllık yaklaşık 300.000 € civarında maliyeti azaltması beklenmektedir.

Seramik sanayinde kullanılan ve özellikle yurtdışından alınan birçok hammadde ile ilgili alternatif malzeme çalışmaları yapılmaktadır ve yapılmaya devam edilecektir. Hem maliyetlerin aşağı çekilmesi hem de tek bir malzemeye bağımlı kalınmaması açısından bu çalışmaların devam ettirilmesi çok önemlidir.

KAYNAKLAR

- Anon. 2002, Applied Ceramic Technology, Volume II, Sacmi Imola, Editrice La Mandragora s.r.l. Imola Italy, s.57, 58, 68, 72, 91, 111-114, 185
- Anon. 2003, Ceramics in Turkey, The History of Earth and Fire, Turkish Ceramic Promotion Committee, Central Anatolian Exporter Union, s.9, 10, 20, 99-105
- Anon. 2013, Türkiye Seramik Sektörü Çalışma Grubu Raporu, T.C. Kalkınma Bakanlığı, s.8, 11-17
- Ağaçayak, T., 2009, Seramik Hammaddeler, Ders Notu, Selçuk Üniversitesi
- Aksoy, O., 1995, “Refrakter Killer ve Şiferton”, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu
- Anastasakis, G., 2013, “Primary Raw Materials Used in Ceramic Industry”, National Technical University of Athens, Greece, s.25
- Bevilacqua, P., 2013a, “Ceramic Industry World Market, Raw Materials Requirement”, University of Trieste, Italy, s.1, 3, 26, 28
- Bevilacqua, P., 2013b, “Feldspar Production for Ceramic Industry”, University of Trieste, Italy, s.5
- Ergin, H., 2013, “Contribution of Modern Grinding Technologies to Ceramic Industry”, Istanbul Technical University, Istanbul, s.62
- Geredeli, A. ve Özbayoğlu, G., 1995, “Simav Feldspatının Flotasyonu”, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s.71
- İpekoğlu, B., 1999, “Zirkon”, Türkiye Endüstriyel Mineraller Envanteri, İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, İstanbul Üniversitesi, s.1-4
- Kara, A., 2013a, “Combined Use of Alkaline and Earth Alkaline Oxides Containing Raw Materials in Ceramis Tile and Sanitaryware Formulations”, Anadolu University, Eskişehir, s.38, 45
- Kara, F., 2013b, “Wall Tile Development by Geopolymerisation as an Energy Efficient Ceramic Manufacturing”, Anadolu University, Eskişehir, s.3
- Karaveli, K., Karasu, B., Onal, H.S., 2008, “Zirkonsuz Duvar Karosu Opak Frit Üretimi ve Seramik Sektöründe Kullanımı”, Qualicer Spain.
- Küçük, A.S., 2009, “Porselen Karo Üretiminde Öğütme Verimliliği ve Üretim Süreçlerine Etkileri”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi

- Pekkan, K. ve Karasu. B., 2009, “Cam-Seramik sistemlerinden Hızlı Pişirim Duvar Karosu Opak Sırı Olarak Faydalanılması”, AKÜ Fen Bilimleri Dergisi Özel Sayı
- Seyhan, İ., 2001, “Toprak Sanayi Hammaddeleri”, Zirkon, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Devlet Planlama Teşkilatı
- Snyders, E., Potgieter, J.H., Nel J.T., 2008, “The Upgrading of an Inferior Grade Zircon to Superior Opacifier for Sanitary Ware and Glazes”
- Sümer, G. ve Kaya, M., 1995, “Aydın-Çine Feldspatlarının Flotasyon ile Zenginleştirilmesi”, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s.59
- Şahin, A.İ., 1997, “Kale Maden’in Ürettiği Engop Killerinin Özellikleri”, VIII. Ulusal Kil Sempozyumu, s.271
- Yıldırım, İ., Kaytaz, Y., Önal, G., 1995, “Seramik Killerinin Zenginleştirilmesinde Siklon Parametrelerinin Araştırılması”, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s.151
- Zorlubaş, T., 1995, “Türkiye’de Endüstriyel Hammaddelerde Yükselen Değerler”, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s.325
- Zucca, A., 2013, “Industrial Ceramic Technology: Characteristics of Raw Materials and Ceramic Properties”, University of Cagliari, Italy, s.37
- SAM A.Ş. http://www.seramikarastirma.com.tr/tr/sam_hakkinda/3006.html (Ziyaret tarihi : 06 Mayıs 2014)
- Vikipedi – Şamot <http://tr.wikipedia.org/wiki/%C5%9Eamot> (Ziyaret tarihi : 06 Nisan 2014)
- Vikipedi – Bentonit <http://tr.wikipedia.org/wiki/Bentonit> (Ziyaret tarihi : 06 Nisan 2014)
- Vikipedi – Fuller Toprağı http://tr.wikipedia.org/wiki/Fuller_topra%C4%9F%C4%B1 (Ziyaret tarihi : 06 Nisan 2014)

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	RESUL İHSAN ÇAKICI
Uyruğu	TC
Doğum tarihi, Yeri	10.04.1972, ANKARA
Telefon	0532 480 72 74
E-mail	resul.cakici@yurtbay.com.tr
Web adres	

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Maden Mühendisliği	1997
Lise	Yenimahalle Mustafa Kemal Lisesi	1989