

ANORTİT FAZ ÜRETİMİ VE ENDÜSTRİYEL

UYGULAMALARI

Feryal CEYLAN

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos-2011

ANORTİT FAZ ÜRETİMİ VE ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI

Feryal CEYLAN

Dumlupınar Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca

Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nezahat EDİZ

Ağustos-2011

## KABUL ve ONAY SAYFASI

Feryal CEYLAN'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Anortit Faz Üretimi ve Endüstriyel Uygulamaları” başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğın ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

..... / ..... /2011

ÜYE : Doç. Dr. Remzi GÖREN

ÜYE : Doç. Dr. Mustafa ÇINAR

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Nezahat EDİZ

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

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ANORTİT FAZ ÜRETİMİ VE ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI

Feryal CEYLAN

Seramik Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nezahat EDİZ

### ÖZET

Malzeme bilimi alanındaki çalışmalarda, daha düşük sıcaklıklarda, daha düşük maliyetle, daha kullanışlı malzeme üretmek amaçlanmaktadır.

Bu çalışmada anortit malzeme kalsit, kaolen, albit ve ortoklaz kullanılarak elde edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla öncelikle kalsit, groleg kaoleni ve Tavşanlı kaoleni ile belirli oranlarda karıştırılarak numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler 1000 °C-1400 °C sıcaklıklar arasında sinterlenmiştir. Bu numunelerin mukavemet, elastiklik, su emme ve küçülme değerlerine bakılmıştır. Bu değerlere göre 2 ve 5 numaralı numuneler diğerlerine nazaran daha iyi sonuçlar vermiştir. Bu nedenle 2 ve 5 numaralı numunelerin mineralojik incelenmeleri yapılmıştır. Anortit eldesi sağlanan 2 ve 5 numaralı reçeteler göz önünde bulundurularak yeni reçeteler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu reçeteler 1000 °C-1200 °C arasında sinterlenmiştir. Yeni reçetelerin mukavemetlerinin biraz arttığı, su emmelerinin azaldığı ve küçülmelerinin de oldukça azaldığı gözlenmiştir.

X reçetesinin endüstriyel uygulamasının yapılabileceği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Anortit, Beyazlık, Endüstriyel Uygulama, Kalsit, Kaolen, XRD.

## **PRODUCE TO ANORTHITE PHASE AND INDUSTRIAL APPLICATIONS**

Feryal CEYLAN

Ceramic Engineering Department, M. S. Thesis, 2011

Thesis Supervisor: Asst. Prof. Nezahat EDİZ

### **SUMMARY**

Studies in materials science have concentrated especially the mentioned studies aim at producing more functional material at lower temperatures and with lower costs.

In this study the anorthite material was obtained using calcite, kaolen, albite and orthoclase. To this end, samples were produced through mixing calcite with groleg kaolen and Tavşanlı kaolen at specific proportions. The prepared samples were sintered between 1000 °C-1400 °C. The strength, resilience, water absorption and shrinking values of the samples were observed. The results indicate that samples 2 and 5 provided better results compared to other samples. Thus the samples 2 and 5 were mineralogical being reviewed. Novel recipes were formulated considering the recipes 2 and 5 which yielded anorthite output. The prepared recipes were sintered between 1000 °C-1200 °C. It was observed that the strength of the novel recipes slightly increased, water absorption values decreased and shrinking values have significantly decreased.

Were made the prescriptions of the industrial application of number 4 and 8.

**Keywords:** Anorthite, Calcite, Industrial Application, Kaolin, Whiteness, XRD.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmamda bana yardımcı olan ve tez çalışmalarım süresince vaktini ayırıp bana yol gösteren çalışmalarımın sonuçlanması için benimle yakından ilgilenen değerli tez danışmanım Yard. Doç. Dr. Nezahat EDİZ'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bana çalışmalarımda yardımcı olan değerli hocamız merhum Yrd. Doç. Dr. Ali CEYLAN'ı saygıyla anıyorum.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği bölümü laboratuvar çalışanlarına, Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümündeki hocalarıma, Dumlupınar Üniversitesi Maden Mühendisliği laboratuvar sorumlusu Aykut CANTAŞ'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana çok yardımcı olan Kütahya Seramik Aş. Ar-Ge Şefi Yük. Kim. Müh. sayın. Nermin KUŞÇU hanıma teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen anne ve babama, sabırla tezimi tamamlamamı bekleyen küçük kızıma ve her konuda bana yardımcı olan eşime sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak da bize çalışmalarımızda destek olan ve her türlü imkânı bulmamızı sağlayan Seramik Mühendisliği Bölüm hocalarına ve Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. İskender IŞIK hocamıza teşekkürü bir borç bilirim.

Feryal CEYLAN

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI .....	2
3. ANORTİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER .....	5
3.1 Anortitin Adlandırılması.....	7
3.2 Anortinin Özellikleri.....	7
3.2.1 Anortitin yapısı .....	8
3.3 Anortit Kullanımı.....	8
3.4 Anortitin Bulunması .....	9
3.5 Anortit(Kalsiyum Feldspat) Tüketim Alanları ve Spesifikasyonları .....	9
3.5.1 Cam sanayi.....	9
3.5.2 Seramik sanayii.....	11
3.5.3 Kaynak elektrodları üretimi .....	12
3.5.4 Boya sanayi.....	13
3.5.5 Plastik sanayii .....	13
3.6 Anortit Üretim Yöntemleri .....	14
3.6.1 Sol-jel yöntemi.....	14
3.6.2 Cam-seramik yöntemi.....	15
3.7 Anortit Şekillendirme Yöntemleri .....	15
3.7.1 Slip-döküm.....	15
3.7.2 Kuru presleme.....	15
3.7.3 İzostatik presleme .....	16
3.7.4 Sıcak presleme .....	16
3.7.5 Enjeksiyonla kalıpta şekillendirme .....	16
3.7.6 Ekstrüzyon .....	16
3.7.7 Şerit-döküm .....	17

## İÇİNDEKİLER (devma)

	<u>Sayfa</u>
4. KULLANILAN HAMMADDELER .....	18
4.1 Kaolen Hakkında Genel Bilgiler.....	18
4.1.1 Kaolen minerali ve mineralojisi.....	18
4.1.2 Kaolenin özellikleri.....	19
4.1.3 Kaolen yatakları.....	20
4.1.3.1 Kaolen yataklarının oluşumu .....	21
4.1.3.2 Aranması ve değerlendirilmesi .....	21
4.1.3.3 Türkiye ve dünya kaolen yatakları .....	22
4.1.4 Kullanım alanları ve teknolojisi.....	22
4.1.5 Dünya kaolen rezervi .....	23
4.1.6 Türkiye kaolen rezervi.....	23
4.2 Kalsit Hakkında Genel Bilgiler.....	24
4.2.1 Kalsit minerali ve mineralojisi.....	25
4.2.2 Kalsitin özellikleri ve spesifikasyonları.....	25
4.2.3 Kalsitin oluşum koşulları .....	26
4.2.4 Kalsitin kullanım alanları.....	27
4.3 Albit Hakkında Genel Bilgi .....	29
4.4 Ortoklaz Hakkında Genel Bilgi .....	30
5. MATERYAL VE METOD .....	31
5.1 Reçete Hazırlamada Uygulanan İşlemler.....	35
5.1.1 Öğütme .....	35
5.1.2 Nemlendirme .....	36
5.1.3 Şekillendirme .....	36
5.1.4 Kurutma .....	37
5.1.5 Pişirme .....	37
5.2 Pişirilen Numunelere Uygulanan Testler.....	37
5.2.1 Pişme küçülme .....	37
5.2.2 Mukavemet .....	38
5.2.3 Su emme deneyi.....	39
5.2.4 Gözeneklilik tayini.....	40
5.2.5 L*a*b Renk Ölçümü .....	40
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	42
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	55
EKLER	
1. 1000, 1100 ve 1200 °C'ta pişen anortit malzemeler.	

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Alkali feldspatlar ve plajiyoklaz feldspatların adlandırılması.....	6
3.2. Anortitin yapısı. ....	8
4.1. Dünya kaolen rezervi grafiği.....	23
5.1. CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> sistemi faz diyagramı. ....	32
5.2. Laboratuvar ölçekli bilyeli öğütücü. ....	35
5.3. Hidrolik pres. ....	36
5.4. Mukavemet cihazı. ....	38
5.5. L*a*b ölçüm cihazı. ....	40
5.6. L a* b* Üç boyutlu renk skalası.....	41
6.1. İllitik kaolen içeren reçetelerin farklı sıcaklıklardaki XRD patternleri.....	42
6.2. Saf kaolen içeren reçetelerin farklı sıcaklıklardaki XRD patternleri. ....	43
6.3. İllitik kaolen ve saf kaolen içeren numunelerin elastiklik grafiği. ....	44
6.4. İllitik kaolen ve saf kaolen içeren numunelerin mukavemet grafiği. ....	44
6.5. İllitik kaolen ve saf kaolen içeren numunelerin su emme oranı grafiği. ....	45
6.6. İllitik kaolen ve saf kaolen içeren numunenin küçülme grafiği. ....	45
6.7. 1200 °C illitik kaolen içeren farklı reçetelerin XRD patternleri. ....	46
6.8. 1200 °C saf kaolen içeren farklı reçetelerin XRD patternleri. ....	47
6.9. Deney Numunelerinin elastiklik sonuçları.....	47
6.10. Deney numunelerinin mukavemet grafiği.....	48
6.11. Deney numunelerinin %su emme grafiği.....	49
6.12. Deney numunelerinin porozite grafiği. ....	49
6.13. Farklı sıcaklıklarda pişirilen reçetelerin küçülme değerleri.....	50
6.14. 1000 °C’de pişen numunelerinin L, a, b grafiği.....	51
6.15. 1100 °C’de pişen numunelerinin L, a, b grafiği.....	51
6.17. 1200 °C’de pişen numunelerinin L, a, b grafiği.....	52

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
3.1. Feldspat mineralleri içindeki amorfit yüzdeleri. ....	6
3.2. Anortitin özellikleri. ....	7
4.1. İdeal kaolenin özellikleri. ....	20
4.2. İdeal kaolenin bileşimi. ....	20
4.3. Dünya kaolen rezervi. ....	23
4.4. Türkiye kaolen yatakları ve rezervleri. ....	24
4.5. Albitin özellikleri. ....	29
4.6. Ortoklazın özellikleri. ....	30
5.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları. ....	31
5.2. Reçetelerin Karışım Oranları. ....	33
5.3. Groleg Kaoleniyle hazırlanan saf anortit reçetelerin kimyasal analizi. ....	33
5.4. Tavşanlı Kaoleniyle hazırlanan saf anortit reçetelerin kimyasal analizi. ....	33
5.5. İkinci aşama reçetelerin karışım oranları. ....	34
5.6. Groleg Kaoleni içeren reçetelerin kimyasal analizi. ....	34
5.7. Tavşanlı Kaoleni içeren reçetelerin kimyasal analizleri. ....	34

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ****Simgeler**

Ål

Or

An

**Açıklama**

Albit

Ortoklaz

Anotit

**Kısaltmalar**

DPÜ

Vb

İTÜ

KDK

**Açıklama**

Dumlupınar Üniversitesi

Ve bunun gibi

İstanbul Teknik Üniversitesi

Katyon Değişirme Kapasitesi

## 1. GİRİŞ

Seramik tanımı Yunancadan gelmektedir. Yunancada boynuz sözcüğünün karşılığı olan kelime “keramos”tur. Bu kelime batı dillerine çok az değişikliklerle aktarılarak Fransızcada “C ramique”, İngilizcede “Ceramic”, Rusçada “Keramika” olarak yer alır [1].

İlk seramik ürünler  mlek olarak adlandırdığımız kap-kacak türünde idi. Bu  mlekler büyüklü k c kl  olup i lerinde, yakılan ölülerin küllerinin saklandığı “urme” olarak adlandırılan küplerden su kaplarına, kulplu  mleklere kadar çeşitli türleri vardır [2]. Seramikler, sahip oldukları mekaniksel, termal ve elektriksel özellikleri dolayısıyla çok önemli ve stratejik malzemelerdir. Seramik malzemeler son 20 yılda endüstriyel olarak çok yaygın kullanım alanı bulmuştur [3]. Özellikle elektronik ve bilgisayar teknolojisinde 1980’li yıllardan beri savunma sanayi, makine ve kimya sanayi s kt r nde metal malzemelere alternatif olarak kullanılmaya başlanmıştır [4].

Malzeme bilimi alanındaki çalışmalar, özellikle seramik ve kompozit malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır. Ancak bu bahsi geçen malzemelerin üretimi için gerekli maddi kaynak oldukça yüksektir. Bu nedenle maddi gücü yüksek ülkeler yeni seramik malzemelerin elde edilmesi ve elde mevcut malzemelerin dezavantajlarını kaldıracak yönündeki çalışmalara hız vermiş durumdadırlar. Ülkemizde seramik s kt r  daha çok geleneksel seramik olarak adlandırılan vitrifiye ürünler, porselen ve cam ürünleri alanında gelişmiştir [5].

Bu çalışmada illitik kaolen ile saf kaolenin etkilerini karşılaştırmaktır. Bu doğrultuda illitik kaolen ve saf kaolen kalsit ile karşıtırılarak anortit reçeteleri hazırlanacak ve hazırlanan reçetelere mineralojik, fiziko-mekaniksel testler uygulanacaktır. Bu testlerin sonuçlarına göre albit ve ortoklaz ilavesi ile yeni reçeteler hazırlanarak bu reçetelerde mineralojik ve fiziko-mekaniksel testler uygulanarak sonuçlara göre endüstriyel bazda yararlanılabilecek reçeteler oluşturulmasını sağlanması amaçlanmaktadır.

## 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Son zamanlardaki uygulamalarda görülmektedir ki kemik çini ve sert porselenin yüksek direnç gösteren sıra sahip olduğu halde düşük kırılma mukavemeti göstermektedir. Üretilen seramik malzemeler kullanım alanlarında zamanla gereksinim duyulan ağır servis şartlarını karşılayamaz hale gelmiştir. Bu sebeple mekanik uygulamalarda ağır servis şartları altında kullanılma özelliği taşıyan anortit seramik malzeme ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) tasarlanmıştır [6].

Seramik endüstrisindeki bu ihtiyacı tespit eden Çapoğlu ve Meser 1993 yılında Sheffield Üniversitesi'nde ve Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü'nde bu konu üzerine çalışmalara başlamışlardır. Yapılan çalışmaların ana amacı, mekanik özellikleri yüksek, yarısaydam, nispeten düşük maliyetli seramik üretmektedir. Bu hedefler doğrultusunda en iyi neticenin bünye içerisinde geliştirilecek olan anortit fazı tarafından elde edileceği düşünülmüş ve kemik çini ile sert porselene karşılık kullanılacak anortit seramik malzemeyi geliştirmişlerdir [7].

Gdula tarafından yapılan çalışmada dielektrik uygulamalar için uygun özellikte anortit seramiklerin ucuz hammaddelerden (kaolen ve  $\text{CaCO}_3$ ) basit yöntemler kullanılarak üretilebileceği açıklanmıştır [8].

Düşük ısı genleşme katsayısı alüminadan düşük dielektrik katsayısı sebebiyle elektronik endüstrisinde altlık olarak kullanılmaya uygun malzemelerden birisi de anortit ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) polikristalin seramiklerdir [8,9]. Anortit seramiklerin altlık malzeme olarak kullanılabilmesi için Cu, Au, Ag gibi iletken metallerle birlikte sinterlenmelerine imkân verecek şekilde düşük pişme sıcaklıklarına sahip olması gerekmektedir.

Mergen ve Aslanoğlu tarafından yapılan çalışmada kaolen kalsit, kuvars ve bor oksit kullanımı ile çok ince taneli malzeme kullanmadan anortit seramik elde edilmiştir. Elde edilen anortit seramiğin teorik yoğunluğu %87 olduğu görülmüştür. Bu sonuç 1100 °C sıcaklıkta sinterleme ile elde edilmiştir. 1100 °C'da sinterleme sıcaklığında bor içermeyen anortit fazı elde edilmiştir [10].

Kobayashi ve Kato tarafından yapılan çalışmada düşük sıcaklıkta, sinterlenebilir çok tabakalı anortit seramiklerin üzerinde çalışılmıştır. Günümüzde çoğu bilimsel çalışmalar/araştırmalar klasik anlamda kullanılan alüminanın yerine alternatif seramikler geliştirilmesine yöneliktir. Bu malzemeler daha çok yarı iletken entegre devre performanslarının artırılmasına yönelik alanlarda kullanılmaktadır. Bu amaçla seramik malzemeler düşük dielektrik sabiti, düşük ısı genleşme katsayısı ve 1000°C'nin altında bir sinterleme sıcaklığına sahip olması gerektiği açıklanmıştır. Anortit seramikler nispeten saf kaolen ve değişik tane

büyüklüğüne sahip kalsitlerden sentezlenerek elde edilmiştir. Öğütülmüş başlangıç reaktifleri basınç altında 900 °C -1200 °C arasında ısıtılmıştır. 1000 °C sıcaklıkta seramik anortit elde edilmiştir. İnce öğütülmüş kalsit kullanılması durumunda, bağıl (görelî) yoğunluk %94 ve su absorpsiyonu yaklaşık sıfır bulunmuştur. Nispeten büyük taneli kalsit kullanılması halinde ise, görelî yoğunluk daha düşük ve su absorpsiyonu ise daha yüksek bulunmuştur [11].

A.Mergen, Kayed T.S., Bilen M., Qasiawi A.F. ve Gürü M. tarafından yapılan çalışmada kaolen,  $\text{CaCO}_3$  ve kolemanit kullanılarak anortit üretimini gerçekleştirmişlerdir. Bu yolla 1300 °C'da %90 teorik yoğunluğa sahip anortit elde edilmiştir [12].

Boudchicha, Achour ve Harabi tarafından yapılan çalışmada kordiyerit ve anortit içerikli seramiklerin sinterlenmesi ve kristalleşmesi incelenmiştir. Bu çalışmada, düşük ısıl genişleme katsayısı, yüksek ısıl şoklara dayanıklılığı ve düşük dielektrik sabiti nedeniyle kordiyerit ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) ve anortit ( $\text{CaO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) ve bunların karışımlarının, motorlarda gazların yanmasında destek malzeme olarak, ayrıca gaz türbinlerinde ve endüstriyel ısı değıştiricilerde destekleyici malzeme olarak kullanılabilceği ifade edilmiştir [13].

Traore, Kabre ve Blanchart tarafından yapılan çalışmada kaolen ve kalsit karışımından gehlenit ve anortit kristalizasyonu incelenmiş ve uygun oranlarda kil ve kalsit karışımlarından ince taneli yapıda seramik malzemenin özelliklerinin artırılabilceği açıklanmıştır [14].

Wittman ve Zanotto, anortit ( $\text{CaO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) camlarındaki yüzey kristalleşmesinin araştırmasını klasik çekirdekleşme teorilerinden faydalanarak nicel ve nitel sonuçlar elde edecek şekilde incelemiştirlerdir. Çalışmalarında anortit camında heterojen çekirdeklenmenin baskın çekirdeklenme mekanizması olduğunu gözlemlemiştirlerdir. Sonuç olarak yüzeyler arası yeniden yapılanmanın hem cam yüzeyindeki hem de cam dahilindeki kristal büyümesini kontrol eden mekanizma olduğunu ve bu sonuçların daha önce kordiyerit bazlı camlar üzerine yapılan çalışmaların sonuçları ile benzeştirdiğini ileri sürmüşlerdir [15].

Liu ve arkadaşları ise, anortit ( $\text{CaO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) camlarındaki faz ayrışmasını elektrik alan uygulanması tekniği ile detaylı olarak çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar; harici olarak uygulanan elektrik alanının camdaki faz ayrışmasını hızlandırdığını ve bunun da damlacık fazların farklı boyutlarda oluşmasını sağladığını göstermiştir [16].

Ayrıca, Tokuyama, Soda PK (Japonya) firması tarafından EP0298701 A3 B1 patent no'lu; kalsiyum tipi zeolit veya kalsine edilmiş bir ürün ve bir alkali metal bileşici ve 1000 °C sinterlenmiş malzemelerden en azından birinin seçilmesiyle oluşturulan bir yapının

hazırlanmasıyla anortit elde edilmesi konulu “Anortit sinterlenmiş malzeme hazırlanması için proses” adı altında patent almışlardır [17].

Köseçavuş’un “Volkanik tüfden anortit sentezi ve karakterizasyonu” adlı tezinde ise, volkanik tüf ve farklı oranlarda(%2, %4, %6) bor (borik asit) kullanılarak toz metalurjisi yöntemi ile anortit üretilmiştir. Elde edilen numuneler farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş ve 1100oC de bor oranının artması ile sıcaklık arasında kararlı bir değişim olduğu gözlenmiştir. 1200°C ve 1300 °C ise deformasyon gözlenmiştir [5].

Yukarıda anlatılan literatür çalışmalarına bakıldığında, kaolen, kalsit, kalsiyum karbonat gibi diğer hammaddeler kullanılarak anortit malzemelerin üretildiği ve karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar yapıldığı görülmektedir.

### 3. ANORTİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Anortit; Feldspat minerallerinin plajiyoklaz serisinin uç minerallerindendir. Anortit minerali  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  kimyasal bileşimine sahiptir.

Feldspatlar yerkabuğunun %60-65'ini oluşturan sodyum, potasyum, kalsiyum, lityum bazen de baryum ve sezyum veya bu elementlerin izomorf birleşimi ile oluşmuş susuz alümina silikatlardır. Bu mineraller her magma kütlelerinde değişik şekillerde bulduklarından bunların soğuyup kristalleşmesi ile yer yer feldspat zonlar ve yataklar oluşmaktadır. Temel seramik ve cam hammaddesi olan feldspatlar ülkemizde de yaygın olarak bulunmakla birlikte çoğunlukla gerek alkali içerikleri açısından zenginleştirme gerektirmektedirler. Safsızlık olarak demir ve titan içeren mineraller (rutil, sfen, mika, vb.) tarafından kirletilmiş olmaktadır [18].

Feldspatlar kimyasal bileşim ve yapılar açısından iki ana gruba ayrılmaktadırlar;

#### 1. Plajiyoklaz feldspatlar [19]

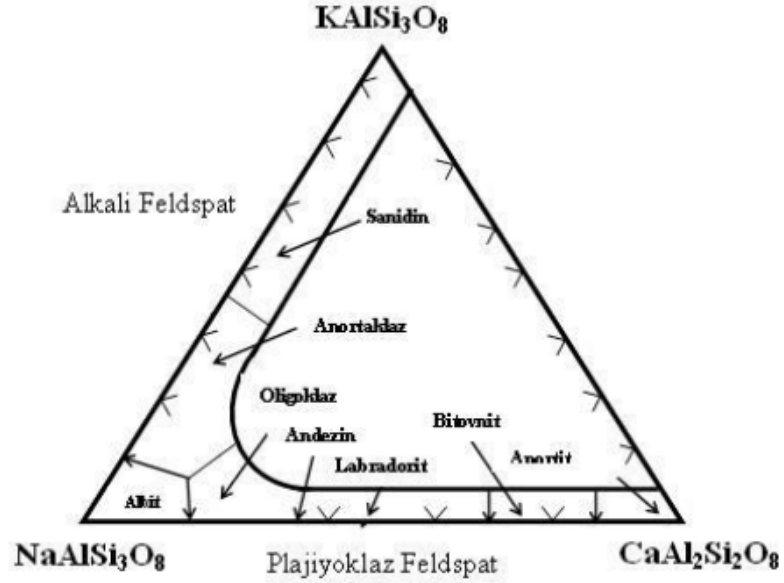
- |              |  |
|--------------|--|
| a. Albit     | $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$                      |
| b. Oligoklaz | $(\text{Na}, \text{Ca}) \text{AlSi}_3\text{O}_8$ |
| c. Andezin   | $(\text{Na}, \text{Ca}) \text{AlSi}_3\text{O}_8$ |
| d. Labrador  | $(\text{Na}, \text{Ca}) \text{AlSi}_3\text{O}_8$ |
| e. Bitovnit  | $(\text{Na}, \text{Ca}) \text{AlSi}_3\text{O}_8$ |
| f. Anortit   | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$             |

#### 2. K-Feldspatlar veya Alkali Feldspatlar [19]

- |              |                            |
|--------------|----------------------------|
| a. Mikroklin | $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ |
| b. Sanidin   | $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ |
| c. Ortoklaz  | $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ |

Bu minerallerin birbirleriyle olan ilişkileri Şekil 2.1'de görülmektedir. Bunlar arasında ticari öneme sahip feldspat mineralleri şunlardır; [20]

1. Ortoklaz (Or); potasyum alüminyum silikat,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
2. Albit (Al); sodyum alüminyum silikat,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
3. Anortit (An); kalsiyum alüminyum silikat,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$



**Şekil 3.1** Alkali feldspatlar ve plajiyoklaz feldspatların adlandırılması [20].

Şekil 3.1'de Feldspatların içerdikleri K-Na-Ca oranlarına göre sınıflandırılması ve adlandırılması gösterilmektedir.

Feldspatlar magmatik kayaçların en yaygın minerali ve yerkabuğunda çok bulunan bir mineral olmasına rağmen başlıca ticari yataklar pegmatitler ve kaba taneli granitik kayaçlardır.

Plajiyoklazlar, Na-Ca feldspat olup, saf albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) ile saf anortit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) arasında sürekli bir katı eriyik yaparlar. Plajiyoklaz bileşiminde Na ile Ca her oranda yer değiştirirken, bunu izleyerek yapıda meydana gelen elektrik yük fazlalığını yok etmek için Si yerini Al alır. Plajiyoklazlar  $x\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - y\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  genel formülü ile gösterilirler ve içerikleri anortit oranına göre 6 gruba ayrılırlar[20].

**Çizelge 3.1** Feldspat mineralleri içindeki anortit yüzdeleri.

Mineral	%Anortit
Albit	0-10
Oligoklaz	10-30
Andezin	30-50
Labrador	50-70
Bitovnit	70-90
Anortit	90-100

Plajiyoklazların ortalama serliği 6, yoğunlukları 2.62-2.72 gr/cm arasındadır.

### 3.1 Anortitin Adlandırılması

Anortit ismi yunanca an ve ortos kelimelerinden türemiştir. An- ortos dikey olmayan anlamına gelir. Anortit mineralinin eğik yönelmeye sahip kristal yapısı bu isimle vurgulanmıştır [21].

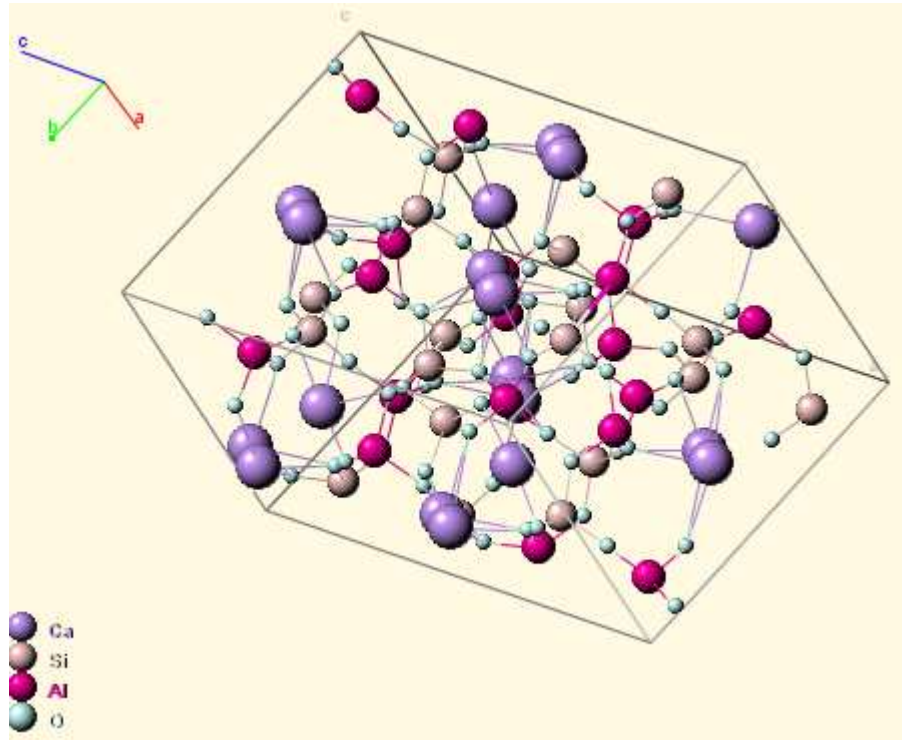
### 3.2 Anortinin Özellikleri

Anortitin stokiyometrik bileşimi ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) ve bunun kimyasal bileşimi %20,16 CaO, %36,65  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %43,20  $\text{SiO}_2$  şeklindedir. Anortit yüksek sıcaklıklarda iyi elektrik yalıtkanlığının yanı sıra, çok düşük termal genişleme katsayısına sahip olduğundan çok yüksek termal şok direnci göstermektedir. Doğal anortit kalsiyumlu bir feldspat türüdür. Genellikle beyaz ve gri renkte olup camsı bir parlaklığı sahiptirler. Günümüzde anortit malzemelerin sentetik yollarla üretilerek kullanılması tercih edilmektedir [5,2].

**Çizelge 3.2** Anortitin özellikleri [21].

Kimyasal Formülü	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Bulunduğu Yerler	Magmatik ve metamorfik kayalar
Hücre Boyutları	a:8,177 b:12,877 c:14,169
Kristal Sistemi	Triklinik
Bölünme	{001} mükemmel, {010} iyi
Renk	Renksiz, Gri, Beyaz, Kırmızı, Kırmızı gri
Yoğunluğu	2,73
Sertliği	6
Çizgi Rengi	Beyaz
Parlaklığı	Camsı
Radyoaktivite	Radyoaktif değil

### 3.2.1 Anortitin yapısı



Şekil 3.2 Anortitin yapısı [21].

Şekil 3.2 de Anortit mineralinin kimyasal yapısı gösterilmektedir. Ca, Al, Si ve O nin yapı içerisindeki yerleri görülmektedir.

### 3.3 Anortit Kullanımı

Kalsiyum feldspat diğer adıyla anortit, diğer feldspatlara göre daha yüksek ergime derecesine sahiptir ve daha nadir buldukları için potasyum feldspat veya sodyum feldspata nazaran daha az tercih edilir. Seramik sektöründe yaygın olarak sodyum feldspat ve potasyum feldspat kullanılmaktadır. Bu feldspatların içerisinde seramik ürünlerinde kaliteyi ilgilendiren mika, turmalin, granat gibi mineraller de bulunmaktadır. Alkali kaynağı olarak feldspat, feldspatik kum, pegmatit, nefelin, siyenit, granit ve alkali tuf kullanılır[21].

Kalsit içeren bünyelerde anortit fazı, oluşması için gereken düşük sıcaklık ve nihai ürüne verdiği özelliklerden dolayı ilginçtir. Anortit; literatürde daha düşük sıcaklıklardan da bahsedilmesine rağmen genellikle 1100°C ve üzerini sıcaklıklarda kaolen ve wollostonit reaksiyonu sonucu oluşmaya başlamaktadır. Anortit oluşumunda iki ayrı kristalizasyon yapısına rastlanmaktadır. Eğer anortitin birincil kristalizasyon yapısına rastlanırsa anortit de yüksek oranda vitrifiye fazı meydana getirmekte ve fazlıca çekme meydana gelmektedir. Duvar karosu

gibi poroz yapıya sahip bünyelerde yüksek oranda vitrifiye fazı meydana geleceğinde dolayı anortit kullanımı uygun değildir.

Bu problemi gidermek için yapıya kuvars ilavesi yapılabilmektedir. Kuvars ilavesi ile yüksek termal genleşme katsayısından dolayı malzemenin termal şok dayanımı artmaktadır. Böylece yüksek orandaki vitrifiye fazdan dolayı duvar karosu bünyesinde yaşanabilecek rutubet genleşmesi problemi de giderilmektedir. Anortit kuvars ilavesi sayesinde poroz malzemelerde, poroz olmayan (porselen, elektroseramikler, vb.) malzemelerdeki gibi kullanılabilir.

Anortitin şekillenmesi 900-1050 °C Arasında meydana gelir. Sinterlenmenin son safhasında (900-100 °C) anortit camsı fazda çok yüksek bir artışa sebep olmaktadır. Böylece malzeme daha hızlı sinterlenebilmektedir [2].

### **3.4 Anortitin Bulunması**

Magmatik, metamorfik ve daha seyrek olarak da sedimenter kayalarda yer alırlar. Magmatik kayaların sınıflandırılması büyük ölçüde bileşimindeki feldspatın türüne ve miktarına göre yapılır. Kayalarda düşük SiO<sub>2</sub> oranına karşın; daha koyu renkli mineraller ve daha fazla Ca-plajiyoklaz görülür.

Koyu renkli elemanı bol olan kayalarda ve damar tipi sokulum kayalarla kontakt metamorfik yataklarda görülür. Anortit bazı bazik lavlar ve tüfler içinde ve nadiren bazalt içindeki boşluklarda gözlenir [22].

Magma kristalleşmesi sırasında ergime noktası daha yüksek olan mineraller daha önce kristallenirler. Bu nedenle magmadan daha erken kristallenen plajiyoklazlar, genellikle daha geç kristallenenlere oranla daha fazla Ca içerirler. Genellikle fenokristaller, Ca bileşimli merkezleri ile Na bileşimli kenarları arasında sürekli bir kimyasal dönüşüm gösterir [23].

### **3.5 Anortit(Kalsiyum Feldspat) Tüketim Alanları ve Spesifikasyonları**

#### **3.5.1 Cam sanayi [19]**

Cam sanayii halen en büyük feldspat ve nefelinli siyenit tüketicisi olma durumunu muhafaza etmektedir. Feldspatik mineraller, cam reçetesinde esas olarak alümina kaynağı şeklinde yer alırlar. Bununla birlikte eritici (flaks) özellikleri de faydalıdır. Feldspat bünyesindeki alkaliler, erime sıcaklığını düşürecek flaks görevi yaparlar. Alümina ise duyarlılık temin eder ve çarpma, bükülme ve termal şoklara karşı mukavemet kazandırır. Geniş anlamda bir genelleme yapmak gerekirse, yukarıdaki yararlarına ilaveten camın saydamlığını kaybetmesini engelleyen imalat sırasında viskozitesini de arttıran alümina içeriği, konteyner

(cam, şişe) ve düz cam mamullerde %1,5-2 oranında mevcuttur. Cam elyafında ise, kullanım amacına bağlı olarak %15'e kadar çıkabilen oranda mevcut olabilir.

Hem feldspat, hem de nefelinli siyenit, yüksek fırın cürufu gibi diğer alümina kaynakları ile rekabet etme durumundadır ve cam üreticilerinin nihai seçimi, bir dizi faktörlere dayanmaktadır.

Bunlardan başlıcaları, içerilen hem birim alüminanın teslim maliyeti, bağıl erime aralıkları, demir oksit gibi (%0.04'ün altında olmalıdır) istenmeyen minerallerin düzeyleridir. Fakat bundan daha önemli olarak üretilecek camın türü seçilecek alümina kaynağının tipini ve miktarını belirler. Örnek olarak düz cam üreticileri alüminayı genellikle "kabul edilebilir bir impürite" olarak değerlendirilmekte ve özel bir tür aranmamaktadır. Çeşitli cam sanayileri, hammaddeleri için farklı spesifikasyonlar ararlar. Örneğin ABD'deki Corning Glass, televizyon ekran camı ve mutfak eşyası gibi uygulamalar için %10,5 ( $\pm 0,3$ )  $K_2O$  içerikli potasyum feldspat kullanılmaktadır. Ayrıca ekonomik değerlendirmelere dayalı olarak nefelinli siyenitte kullanılmaktadır. Kaliforniya'da cam imalinde kullanılan feldspatik kumlar ise %90-92  $SiO_2$ , %0,05-0,07  $Fe_2O_3$  ve %5  $Al_2O_3$  içermektedir.

Nefelinli siyenit, önemli bir silika (%59-60), alümina (%23-24  $Al_2O_3$ ) ve alkali (%9,8-10,2  $K_2O$ ) kaynağıdır. En önemli kullanım alanı cam sanayii olup, toplam tüketimin %65'ini oluşturur. Tüketim için tane boyu -30 mesh ile -40 mesh olup malzemenin çok az kısmı -200 mesh kadar inceliktedir. Cam yapımında nefelinli siyenit, cam hamurunun eritilmesinde flaks olarak kullanılır ve konteyner (kap) camında hamurun %5 ile %15'ini teşkil eder. Kuzey Amerika'da nefelinli siyenit en büyük ölçüde yiyecek, içecek, kimyasal madde, ilaç şişeleri ve kavanoz gibi muhafaza cam üretiminde, daha tali oranda ise düz cam, preslenmiş ve şişirilmiş cam mamuller yapımında kullanılmaktadır.

Bu alanda dünya çapında "float" prosesi uygulanmakta, nefelinli siyenit ise cam yünü (fiberglass) imalinde kullanılmaktadır. Fiberglass üretimi için aranan hammaddede demir oksit spesifikasyonları nispeten gevşektir ve normal olarak bu alanda "B" ve 2. kalite nefelinli siyenit kullanılır.

Genel olarak feldspat ve nefelinli siyenitin tercih edilmesi maliyete bağlıdır. Nefelinli siyenitin alumina içeriği %23 civarında, buna karşılık feldspatın %16-18 civarındadır. Demir oksit nefelinli siyenitlerde genel olarak daha düşüktür. İngiltere'de nefelinli siyenitin ortalama teslim fiyatı 60-70 sterlin/ton, buna karşılık %5-7  $Na_2O$  içerikli feldspatın fiyatı 50 sterlin/ton civarında olup tercih ekonomik faktörlere dayanır. Kullanılmış camların yeniden

değerlendirilmesi, erime sıcaklığının düşürülmesi nedeniyle, doğal feldspat kullanımına göre avantaj sağlamaktadır. Ayrıca ambalaj malzemelerinin hafifleştirilmesi yolundaki çalışmalar da, cam dışı plastik ve metal kutuları ön plana çıkarmakta, cam sanayinin ve dolayısıyla feldspatın geleceğini tehdit etmektedir [19].

### 3.5.2 Seramik sanayii [19]

Feldspatik mineraller, yüzyıllardan beri seramik endüstrisinde reçete formülasyonlarında önemli rol oynamışlardır. Seramiklerin yakın gelecekte de, feldspat ve nefelinli siyenit için nihai kullanım alanı olarak en önemli pazarlardan biri olma özelliğini devam ettireceğine hiç şüphe yoktur. Feldspatlar seramik reçetesine flakslar (eriticiler), bünye pişirildiğinde sıvı oluşumunu sağlayacak sıcaklığın düşürülmesi amacıyla katılır. Alkali içerikleri, feldspat ve nefelinli siyenite nispeten düşük erime sıcaklığı kazandırır. Böylece kil, feldspat ve kuvarstan oluşan tipik seramik reçetesinde feldspat yumuşar, camsı veya sıvı hale geçer, buna karşılık kil ve kuvars katı halde ıslatır ve gözenekler arasında dereceli olarak dağıtıldıkça, yüzey gerilimi taneleri birbirine çeker. Belirli bir mineralojik bileşime sahip her seramik hamuru, bu mukavemet kazanma ve yoğunlaşma işlemlerinin gerçekleştiği sabit bir pişme sıcaklığına sahiptir ve bu sıcaklık genellikle 1100-1300 °C'lar arasında bulunur. Örneğin porselen, yarı camsı porselen ve sıhhi tesisatta bu sıcaklık 1300 °C, buna karşılık sert porselen imalatında pişirme sıcaklığı 1400 °C civarındadır. Eritici (flaks), pişirme sırasında seramik bünyenin camlaşma derecesini kontrol eder ve ürün fırından istenen camlaşma derecesinde çıkar. Farklı seramik bünyeler değişik camlaşma derecesi gerektirdiğinden belirli bünyelerde kullanılacak flaks miktarı da değişkendir. Yumuşak porselenlerde (düşük ısıda pişirilmiş) feldspat reçete bileşiminin %25-40'ını, sofraya eşyasında %18-30'unu, elektroporselende %20-28'ini ve kimyasal -teknik porselende %17-30'unu teşkil eder. Sodyum ve potasyum feldspat, ya da nefelinli siyenit gibi flakslardan hangisinin ne miktarda kullanılacağına, çok sayıda teknik kriter etki eder ve bu kriterler belirli bir flaksın ilavesiyle kazanılacak özellikleri de kapsar. Bunlara örnek olarak, nihai üründe aranan beyazlık derecesi, kopma mukavemeti, sır tutma veya reddetme, sır dekorasyonları üzerine metal işleme etkisi ve imalatçının geleneksel alışkanlığı gösterilebilir. Eritici özelliğine etki eden faktörler arasında silika içeriği, bünye bileşimi ve daha önemli olarak toplam alkali içeriği ile  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  ve  $\text{LiO}_2$  gibi alkali oksitlerin oranları sayılabilir. Alkali içeriği yükseldikçe, eritici özellik de artar ve buna bağlı olarak erime noktası düşer. Beyaz mamul, fayans, sıhhi tesisat ve diğer seramik ürünlerde feldspat, bünye malzemelerinin %15-35'ini sır malzemelerinin %30-50'sini teşkil eder. Feldspat gibi seramik kalitesinde flakslar, diğer bünye bileşenleri ile daha iyi karışabilmeleri için 200-300 mesh civarına öğütülürler. Kural olarak, seramik sanayiinde potasyum feldspat daha yaygındır.

Potasyum feldspatın avantajı, yüksek viskoziteye sahip bir eriyik oluşturmaktır ve bu eriyiğin sonucu olarak, pişirme sırasında seramiğin şekil bozulmalarına karşı mukavemet temin eder. Bir seramik üreticisinin flaks türü seçiminde etkili olan faktörler, maliyet, pazarlara yakınlık ve demir impüritesi varlığıdır. Bunlar, aynı zamanda, nefelinli siyenitin bazı seramik uygulamalarında daha popüler hale gelmesini de temin eden unsurlardır. Seramik kaplar ve sırlarda esas olarak feldspat kullanılmakla birlikte, sıhhi tesisat ve karo imalinde flaks olarak nefelinli siyenit tercih edilmeye başlanmıştır. Cam imalinde feldspat ve aplitle rekabet başlamıştır. Cam imalinde fedlspat ve aplitle rekabet etmesinin yanında, alümina kaynağı olarak avantajı dolayısıyla camı beyaz seramik, sır ve mine imalinde de kullanılmaktadır. Karo imalinde bünye hazırlanmasında, diğer beyaz seramiklere göre farklı prensipler söz konusudur. Örneğin gözenekli karolar, feldspatik flaks kullanımı gerektirmez: bağlayıcı kilin alkali içeriği genellikle yeterlidir. Buna karşılık camı karo (fayans) üretimi, feldspatik materyaller gerektirir. Ancak hızlı pişirme tekniklerindeki teknolojik gelişmeler, kullanılacak feldspatik flaks türünü etkilemiştir. İki veya üç saatlik tek evreli pişirme (30 saatlik eski pişirme tekniğine kıyasla), daha düşük maliyetli aplit ve feldspatik kayaçları bazı ülkelerde (özellikle İtalya’da) gittikçe artan oranda feldspat ve nefelinli siyenit alternatifi durumuna getirmiştir. Nefelinli siyenitin seramik sanayiinde kullanımı, 200, 325 ve 400 mesh inceliğinde öğütülmüş ürün şeklindedir. Yukarıda belirtildiği gibi, hem camı faz oluşturucu, hem de eritici olarak yararlı özellikler sunar. Pişirme sıcaklığı ve zamanını önemli ölçüde düşürür. Saniter seramik reçetesinde %25-30, kimyasal porselende %15-30, yarı vitroz porselende ise %15-55 oranında kullanılır. Seramik sanayiinde feldspat ve nefelinli siyenit kullanımı açısından istikrarlı bir gelecek söz konusudur. Bu ikisinden birinin tercih edilmesi, daha çok ekonomik değerlendirilmelere bağlı olacaktır[19].

### **3.5.3 Kaynak elektrodları üretimi [19]**

Kaynak elektrodları, feldspatlar için geleneksel son kullanım alanlarıdır, çünkü bunların eritici özellikleri, elektrod kaplama malzemesi yapımında ideal bir bileşen olmalarını sağlar. Flakslar, üç tür kaynaklanma işleminde kullanılır ki burada elektrik arkı ısı kaynağıdır.

Karışıma ilave edilen feldspatın iki önemli fonksiyonu vardır: ark stabilizörü olarak davranır ve kaynak çukuru korur. Ark stabilizörü olarak kullanılan materyaller, feldspat yanında potasyum ve sodyum silikat, kil, talk, nikel ve demir tozları gibi metalik katkı maddelerini içerir. Bunlar, düşük iyonlaşma potansiyellerine sahip elementler oluşturarak arkı stabilize ederler. Alternatif akımda kullanım için özellikle potasyum silikatlar uygundur, zira ark kolonunda potasyum iyonları, akım kesildiğinde dahi arkı tekrar alevlendirilebilirler. Buna

karşılık sodyum silikatlar da doğru akım uygulamalarında daha yararlıdırlar. Kullanım kolaylığının yanı sıra, yüksek arkstabilitesi temin eder ve düşük bir devre ile çalışabildiğinden daha ucuz ekipman kullanımına imkan sağlar. Kaynak çukuru doldurulması durumunda ise, feldspat gibi erimiş katı bariyerden curuf oluşturucular kaynak çukurunu ve yeni kaynatılmış metali korurlar [19].

#### **3.5.4 Boya sanayi [19]**

Boyaları genellikle bir pigment (renk verici), bir ortam (bağlayıcı) ve bir solvent (inceltici) ten oluşur. Pigmentlere katkı olarak, birçok boyaya, boya üretim maliyetini düşürmek veya daha pahalı pigmentleri kısmen ikame etmek üzere dolgu maddeleri veya ekstenderler ilave edilir. Bunun ötesinde söz konusu katkılar, boyaya parlaklık ve akma özelliği gibi çeşitli fonksiyonel özellikler de kazandırılabilir. Ekstender olarak feldspat veya nefelinli siyenit kullanılmaktadır. Günümüzde boya üretiminde daha fazla feldspat ve nefelinli siyenit kullanılmaktadır. Yağ-, su-, emülsiyon ve toz kaplama tipi boyalarda, 20-30 mikron boyutunda feldspat kullanılır. Feldspatlar, barit ve kalsiyum karbonat gibi geleneksel boya dolguları ve ekstenderleri karşısında daha yaygın olarak kullanılan alternatif durumuna geçmektedir. Özellikle dış cephe boyalari, anti-korozif boyalar, sıva ve plaster gibi asite dirençli mamullerde kalsiyum karbonat yerine ikame edilir. Dış etkenlere karşı renk stabilitesinde avantaj sağlar. Nefelinli siyenit de bazı ülkelerde gittikçe artan oranlarda dolgu maddesi olarak tüketilmektedir. Kanada'da Indusmin Co. "Minex" ticari adı altında çeşitli tane boyutlarında nefelinli siyenit üretmektedir. Mikronize nefelinli siyenit esas olarak serbest akışlı, toksik olmayan düşük yağ emmeli beyaz ekstender pigmenttir ve susuz potasyum alüminyum silikat formunda özellikler sağlar. Çok parlak boyalarda çok ince ekstender pigmentleri istenir. Bunların tane boyu 1-2 mikron civarında olmalıdır. Saten parlaklığında boyalar için ise 30 mikrona kadar çıkabilen boyutta kaba taneli ekstenderler kullanılabilir [19].

#### **3.5.5 Plastik sanayii [19]**

Plastik üretimi, endüstriyel mineraller için katkı maddesi olarak kullandıkları büyük bir Pazar teşkil eder ki bunlar, dolgu ve ekstender, renk verici ve yanmayı geciktirici olarak uygulanırlar. Bünye dolgusu veya mukavemet kazandırıcı dolgu maddesi olarak mineral kullanımı, önemli araştırmalara konu olmuştur. Plastikler, polimer yapısına sahip, yumuşak halde döküm yapabilen ve sertleştiğinde katı nihai ürün veren, katkı maddesi içeren veya içermeyen materyaller şeklinde genel bir tanım altında toplanabilirler. Dolgu maddeleri plastik reçetelerinde maliyet düşürücü veya mukavemet kazandırıcı olarak kullanılır. Plastiklerde dolgu ve mukavemet kazandırıcı olarak kullanılacak minerallerin önemli özellikleri şunlardır: Düşük

yoğunluk (nihai ürünün toplam ağırlığını azaltmak için), tane boyu (düzenli dağılmayı temin edebilmek için mümkün olduğunca ince olmalıdır), tane şekli (lifsi veya levhamsı mineraller daha iyi mukavemet özelliği kazandırır), sertlik, absorpsiyon, (viskoziteyi artırma etkisi gösterdiğinden yararlı veya zararlı olabilir), serbest nem içeriği olmaması, beyazlık ve iyi dağılım özelliği. Belirli dolgu maddeleri ve ekstenderlerin plastiğe katılması, bunların tane boyu itibarıyla plastiğin özellikleri üzerinde belirgin etkiler meydana getirir. Genel olarak, hammaddeler polimere ilave edildiğinde elastik modülü azalır. Eklenen dolgu miktarı ile orantılı olarak uzama azalır, sert silikatlar ilavesinde şok mukavemeti artar. Barit, talk ve kalsiyum karbonat ilavesinde kompresyon mukavemeti azalır: silikat, mika ve nefelinli siyemit ilavesi elektriksel özellikleri geliştirir, sert silikat ilavesi hem aşınma direncini hem de bozulmaya karşı mukavemetini artırır, talk ve kalsiyum karbonat ilavesi ise bunları düşürür[19].

### **3.6 Anortit Üretim Yöntemleri**

Anortit üretiminde başlıca üç metot kullanılmaktadır; Bunlar sol-jel, toz metalürjisi ve cam-seramik ile anortit seramiklerinin elde edilmesidir [24].

#### **3.6.1 Sol-jel yöntemi**

Günümüzde “sol-jel” yöntemi, seramik tozları, cam, katalizör ve membran yapımı, kaplamalar, elyaflar için kullanılmaktadır. Sol-jel yöntemi prensipte malzemelerin moleküler düzeydeki karışımını esas alır [25]. Sol-jel yöntemi ile monolitik seramik ve kaplama üretiminde en çok kullanılan hammaddelerden biri metal-alkoksitlerdir. Sol-jel uygulamalarında “sol” kelimesi sıvı içindeki katı koloidal parçacıkları, “jel” ise katı ve sıvı faz arasındaki fazı sembolize eder. Bu nedenle sol-jel yöntemiyle hazırlanan jeller koloidal ve polimerik jeller olmak üzere 2’ye ayrılır.

Monolitik şekillerin eldesinde kullanılan sol-jel yöntemini 4 adımda toplamak mümkündür [9].

1. Alkoksit Hidrolizi
2. Peptizleşme veya Polimerizasyon
3. Jel eldesi
4. Kalsinasyon/Sinterleme.

### 3.6.2 Cam-seramik yöntemi

Cam-Seramik yapıları malzemeler özellikle son yıllarda üzerinde çok çalışılan konulardan biridir. Aynı zamanda anortit üretim yöntemlerinden olup temel prosesleri, ısıl işlemlere kadar toz metalurjisiyle aynıdır. Yine burada şekillendirme prosesi de farklılık göstermektedir

Hazırlanan karışım, 1400 °C üzerindeki sıcaklıklarda ergitilmekte, ergimiş olan karışım hazırlanmış olan kalıplara dökülerek şekillendirme işlemi gerçekleştirilmektedir. Sonra da soğuduğunda amorf halde olan yapı sisteme katılan çekirdeklendirici oksit tozlarıyla düşük sıcaklıklarda çekirdeklendirilerek kristal yapıları bir malzeme elde edilmektedir. Bu yöntemde aslında pratik olmasına rağmen nihai ürünün özellikle mekaniksel özellikleri diğer metotlara göre zayıf kalmaktadır. Çünkü yüksek sıcaklıklardaki ısıl işlemler sırasında ergimiş olan malzeme, kalıplara dökülünce ani soğuma sıcaklık değişimleri ile oluşan gerilimler dolayısıyla yapıda mikro ve makro çatlaklar oluşmakta, bu da mekaniksel özellikleri olumsuz etkilemektedir [24].

### 3.7 Anortit Şekillendirme Yöntemleri

Anortit seramiklerini şekillendirmenin pek çok yöntemi vardır. Bu yöntemlerden hangisinin kullanılacağına uygulama alanının gerektirdiği şartlara göre karar verilmektedir. Nihai ürünün basit ve karmaşık şekilli olması ve üründen istenen birtakım özelliklere göre şekillendirme yöntemleri farklılık arz etmektedir.

#### 3.7.1 Slip-döküm

Hazırlanan sulu karışım, alçı kalıplara dökülür. Karışımdaki su, gözenekli alçı kalıp tarafından emilir. Bu yöntem, basit bir yöntem olup esas olarak her boyut ve şekildeki parça üretimi için elverişlidir. Ancak, pişme esnasında çekme miktarı tipik olarak %25-30 mertebesinde. Bu durum, son ürünün boyut tahmininde güçlük yaratır. Ayrıca, birkaç aşama gerektiren yavaş bir süreçtir. Bu nedenle, yöntem prototip çalışmalarda ve kısa süreli üretim dönemlerinde kullanılır [24,25].

#### 3.7.2 Kuru presleme

Bu yöntemde, seramik tozları, uygun bir bağlayıcı ve yağlayıcı ile karıştırılarak, metal bir kalıp içerisinde tek eksenli yük altında kuru olarak sıkıştırılır. Bu yöntemde toz boyutunun dağılımı önem taşır. Yöntem, plaka gibi düz parçaların üretimine uygundur. Kuru preslemedeki bünyeler slip dökümdeki sulu karışımının içeriğine göre daha az homojen karışımlardır. Daha da önemlisi preslenmiş parçalar önemli oranda hava boşluğu ihtiva ederler. Bu da yoğun bir

yıgın malzeme elde edilmesini güçleştirir. Ancak bu durum preslenecek karışıma çeşitli preslenmeyi kolaylaştırıcı katkıların ilavesi ile minimuma indirilebilir [24,25].

### **3.7.3 İzostatik presleme**

Bu yöntemde tozlar, kuru preslemede olduğu gibi hazırlanır ve sıvı geçirmeyen lastik kalıba konur. Sistemin havası boşaltılır. Kalıbı çevreleyen sıvı sıkıştırılır. Bu şekilde ham (pişmemiş) yoğunluk %50 mertebesine ulaşır ve pişme ile de bu değer teorik yoğunluğa ulaşabilir. Basit geometrideki parçalar daha sonra atölyede son şekillendirmeye tabi tutulur[24,25].

### **3.7.4 Sıcak presleme**

Seramik ürünlerindeki yoğunlaşmayı arttırmak için genellikle sıcak preslemeye başvurulur. Sinterleme, yüksek sıcaklık ve uzun bir sürede yapılsa bile nihai malzemede, yoğunluk ancak %80-90 mertebesinde gerçekleşmektedir. Sinterlemede yoğunlaştırma, difüzyon prosesine dayandığından tam bir yoğunlaştırma ancak difüzyonun hızlı olduğu ergime noktasına yakın yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Ancak, bu uygulamada bir takım güçlükler vardır. Örneğin, refrakter ve seramik malzemelerin ergime noktaları çok yüksek olduğundan, çok yüksek sıcaklıklarda, sinterleme hem teknik açıdan hem de ekonomik açıdan mümkün değildir. Diğer taraftan, süper alaşımlar için de yüksek sıcaklıklarda sinterleme, tane büyümesi ve mevcut fazların kararlılığı açısından pratik olarak mümkün değildir. Benzer şekilde, süper iletken seramiklerin üretiminde de faz dönüşümü nedeniyle yüksek sıcaklıklarda sinterleme yapmak mümkün değildir. Bütün bu güçlükler, sinterlemenin tam bir yoğunlaştırma için yeterli olmadığını göstermektedir [24,25].

### **3.7.5 Enjeksiyonla kalıpta şekillendirme**

Bu yöntem, sürekli üretim halinde kullanılır. Üretimin hızı yüksek olup, maliyeti düşüktür. Bu proseste toz boyutu mikronun altındadır ve çeşitli termoplastik reçine ve plastikliği artırıcı katkı maddeleri ilave edilir. Bu yöntemle kompleks şekilli anortit seramik malzemelerin üretilmesi mümkündür [24,25].

### **3.7.6 Ekstrüzyon**

Seramik tozları, yeterli plastikliği sağlamak amacıyla %25-30 mertebesinde organik bağlayıcı ile karıştırılır ve rutubet kontrol edilerek arzu edilen boyutlarda metallerde olduğu gibi ekstrüzyona tabi tutulur. Tüp, çubuk, tuğla, fayans gibi sabit kesite sahip ürünlerin imali için uygundur. Özellikle katalitik konvertör altlığı olarak ve egzoz gaz filtrelerinde kullanılan

yüksek gözenekli bal peteği yapısındaki anortit benzeri kordiyerit malzemeler bu yöntemle şekillendirilmektedir [24,25].

### **3.7.7 Şerit-döküm**

Bugünkü modern teknoloji, ince şerit veya plaka halinde seramiklere gereksinim duymaktadır. Bu ürünler için genellikle “şerit-döküm” (tape-casting) yöntemi uygulanmaktadır. Şerit-döküm, elektronik seramik endüstrisinin en önemli proseslerinden birisidir [9].

Şerit döküm yöntemi, inorganik seramik malzemenin sıvı içerisinde dağıldığı seramik karışımın hazırlanması ile başlar. Burada sıvı faz, çözücü içerisinde seyreltilmiş halde organik bağlayıcılar ile plastikliği değiştiren katkı maddelerini içermektedir [9,24,25].

Hazırlanan sıvı karışım, düz bir yüzeye yayılır ve çözücünün bünyeden uçurularak uzaklaşması sağlanır. Böylece, kurutulan malzeme inorganik seramiği ve geçici plastik bağlayıcıyı içerir. Kurutulan şerit, yüzeyden sıyrılabilir ve kağıt veya deri gibi ele alınabilir. Anortit seramiklerinin kullanım alanlarından olan elektronik devre altlığı uygulamalarında anortitin ince bir şerit ve levha halinde şekillendirilmesinde şerit döküm tekniği kullanılabilir[24].

## 4. KULLANILAN HAMMADDELER

### 4.1 Kaolen Hakkında Genel Bilgiler

Kaolen ismi, Çince kelime “Kao-liang” bozulmuş şekli olup Çin yakılarındaki bir tepeye verilen isimden türemiştir. Anlamı Çin’de beyaz kaolenin bulunduğu “yüksek satıh” anlamına gelmektedir [26,27]. Kaolen; genellikle Çin kili olarak bilinir, %10-95 kaolen minerali içeren bir kildir ve genelde çoğu %85-95’i kaolenit içerir. Kaolen genellikle kaolenite ek olarak, kuvars, mika ve nadiren feldspat, illit, montmorlonit, ilmenit, anastase, hematit, boksit, zirkon, rutil, sillillimate, grafit, attapulgit ve halloysit içerir [28].

Kaolenler veya Çin Kili, genelde düşük plastisiteli ve yüksek refrakter özelliği ve beyaz pişen killerdir. Ocakta çıkarıldığı zaman oldukça silislidir, yani bir İngiliz kayacından sadece %13 kaolen olarak çıkarılır. Fakat yıkadıktan sonra kilin kimyasal terkibi kaolene yakındır, bu mineral kaolenlerde ana fazdır, fakat diğer fazlar da mevcuttur [26].

Kaolenin ticari isimlerinden bazıları şunlardır; Argilla, Benton, Bolbus alba, Çin kili, CI 77004, Emathilte, Fitrol, Fitrol desitin 25, Glomax, Hidrit, Kaopaous, Kaophills-2, Kolite, Lang-ford, McNamee, Parclay, Beyaz pigment 19, Porselen kili, Kar karışımı, Beyaz bole [29].

#### 4.1.1 Kaolen minerali ve mineralojisi

Önemli bir seramik hammaddesi olan kaoleni oluşturan en önemli mineral kaolenit  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$  olup, alüminyum hidrosilikat bileşimli bir kil mineralidir. Feldspat içeren granit esaslı veya volkanik kayaların, feldspatlarla altere olarak kaolenit mineraline dönüşmesi sonucu oluşmuşlardır.

Kimyasal bağlı suyu 600 °C ta uzaklaştıktan sonra, kalan yapıya meta kaolen denir. Kaolen yüksek sıcaklıkta çeşitli tepkimelere girerek mullit oluşmaktadır. Açığa çıkan siliste kristobalite dönüşmektedir. Fakat bu yaklaşımın teorik olduğu açıktır. Kaolenlerin içerdikleri safsızlıklar nedeni ile camsı faz oluşumu 1200 °C ta başlar [30].

Kaolen grubunda birçok mineral bulunur. Bu gruba dâhil olan mineraller; kaolenit, nakrit, dikit ve anoksittir. Ayrıca yapısal ve kimyasal bakımdan farklı olan halloysit, enderlit bu gruba girer. Kaolen grubu mineraller iki tabakalı yapıya sahiptir. Kaolenit, nakrit ve dikit kimyasal bakımdan aynı bileşime sahiptir. Ancak aralarında yapı bakımından fark vardır [22].

Kaolen hidroskopik suyunu 200°C’nin altında bırakır, 500-600°C’ler de kimyasal bağlı suyunda uzaklaşması sonucu kaolen dönüşüm sağlar ve yeni yapı “metaKaolen” olarak

adlandırılır. Sıcaklık artışına bağlı olarak bünyede serbest Alümina ( $Al_2O_3$ ) gözlenmektedir. Kaolenin ısı karşısındaki tepkileri ve oluşan yeni yapılar, sırasıyla aşağıda verilmektedir.

1.  $Al_2O_3.2Si_2.2H_2O$ -endoterm ( $530^\circ C$ ) $\rightarrow Al_2O_3.2Si_2+ 4H_2O$
2.  $Al_2O_3.2Si_2$ - ekzoterm ( $930^\circ C$ ) $\rightarrow Al_2O_3.3/2Si_2+1/2 H_2O$
3.  $Al_2O_3.3/2Si_2$ -ekzoterm ( $1100^\circ C$ ) $\rightarrow Al_2O_3.Si_2+1/2Si_2$
4.  $Al_2O_3.2Si_2$ -ekzoterm( $1100^\circ C$ ) $\rightarrow Al_2O_3.2/3Si_2+1/3Si_2$

Kaolenin yüksek sıcaklıkta oluşturduğu en önemli faz mullit ( $3Al_2O_3.2SiO_2$ )'dir.  $950^\circ C$ 'nin üzerinde başlayan bu oluşum sıcaklığın artması ile birlikte artmaktadır. Silikanın alüminayla tepkimesinden doğan bu faz  $1400^\circ C$ 'ye kadar izlenmektedir.  $1200^\circ C$ 'nin altında oluşan birincil mullit fazı küçük kristallidir,  $1200-1400^\circ C$ 'lerde ise büyük kristalli ikincil mullit faza dönüşür [31].

Silikanın kaolendeki değişimleri de ilginçtir. Kaolen mullit dönüşü sırasında silis önce meta-kaolen içerisinde iken spinel bir faza geçer. Daha sonra alümina ile birlikte mulliti oluşturur.  $1200-1350^\circ C$ 'lar da silis kristobalite dönüşü. Sıcaklık arttıkça kristobalit kristalleşmesinde artmaktadır.

$1200-1250^\circ C$ 'lar da amorf  $SiO_2$ 'nin varlığında gözlenmiştir. Bu silika saf bileşen cam oluşmaktadır. Kaolen bünyesindeki afsızlıkların, tepkime ürünlerinin niteliğine büyük etki olmaktadır. Safsızlık olarak illit, fluorit, motmorlinit, mika ve kuvarsın  $1200^\circ C$  üzerinde camsı faz oluşumu sağladıkları saptanmıştır. Sıcaklık  $1400^\circ C$ 'ye ulaştığında ise mullit yerini silimanite ( $Al_2O_3.2SiO_2$ ) bırakmaktadır.

Hammaddelerin sıcaklıkla oluşturdukları kristal fazların durumunu inceleyen araştırmacılar kalıpladıkları numuneleri  $1200-1400^\circ C$ 'lerde pişirilerek X ışını kırım verilerini elde etmişlerdir. Bu sorunlara göre, saf Kaolen yüksek sıcaklıkta pişirilmesi sonucu %25 kristobalit, %45 mullit ve camsı faz oluşmaktadır. Teorik Kaolenden hesaplanacak mullit bu oranda %20 fazla olmaktadır. Kaolen  $1725-1795^\circ C$ 'larda erimektedir [32].

#### 4.1.2 Kaolenin özellikleri

Kaolen, belirli ortam ve koşullarda yer altı ve yerüstü sularının veya termal eriyiklerin, volkanik taşları bozunmaya uğratılması sonucu oluşa alüminyum-hidrosilikat bileşiminde bir maddedir. Ekonomiktir tanımlama yapılırsa, kaolen büyük çapta saf kaolenit veya ilgili kil minerallerinden oluşmuş bir kil olup, doğal olarak beyaza yakın renge sahiptir bir hammaddedir.

Kaolen, sanayide geniş çapta yararlanılan bir materyaldir, her gün yeni bir kullanım alanı bulunmaktadır. Beyaz oluşu, ısı ve elektrik iletme açısından çok düşük iletkenlik özelliğine sahip olması, yumuşak oluşu ve çok iyi kaplama niteliğine sahip olması nedeniyle eşsiz bir endüstriyel mineraldir.



Kimyasal formülüne sahip olan kaolenin, özgül ağırlığı  $2,6 \text{ gr/cm}^2$ , sertliği ise 2,0-2,5 arasındadır. Genelde beyazımsı renkte bulunan kaolen gevşek ve toprağımsıdır. Nadiren kristal durumunda bulunabilir. Saf kaolenin ergime sıcaklığı  $1760 \text{ }^\circ\text{C}$  dir.

**Çizelge 4.1** İdeal kaolenin özellikleri [33].

Kimyasal Formülü	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Dilininim	{001} mükemmel
Parlaklık	Mat, Toprağımsı
Renk	Beyaz, Kirli sarı veya Kahverengi
Pişme Rengi	$1300^\circ\text{C}$ 'de beyaz
Kuru Direnci	$10\text{-}30 \text{ kg/cm}^2$
Su emme	$1300^\circ\text{C}$ 'de %25-35
Kuru Çekme	%1-3

**Çizelge 4.2** İdeal kaolenin bileşimi [34].

Bileşen	Ortalama %	İdeal %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	25-30	37,7
$\text{SiO}_2$	58-63	46,7
CaO	0-1	0.15
MgO	0-1	0,24
$\text{K}_2\text{O}$	0-1	1,49
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0-0,5	0,56

#### 4.1.3 Kaolen yatakları

Kaolen yatakları %40'dan daha fazla kaolenit bulunduran kil yataklarına denilmektedir. Kaolenit, elektriksel yük olarak nötrdür. Su ile temas edince hafif negatif yüklenir. Isıtıldığı zaman orta derecede bir plastite kazanır ve içsel sürtünmesi diğer kil minerallerinden daha fazla olur. Özgül ağırlığı  $2,6\text{-}2,7 \text{ gr/cm}^3$ 'dür.  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'a kadar ısıtıldığında mullite dönüşür [35].

#### **4.1.3.1 Kaolen yataklarının oluşumu**

Kaolenitin kaynak kayacı feldspatça zengin magmatik veya sedimanter kayaçlardır. Yer altı suları, yüzey suları veya asidik karakterli termal suların etkisiyle feldspatlar ihtiva ettikleri potasyumu tamamını ve SiO<sub>2</sub>'nin bir kısmını kaybedip, bunların yerine H<sub>2</sub>O olarak kaolenite dönüşürler. Kaolenleşme, alüminyum alkali- silikatlardan alüminyum-hidrosilikatların oluşmasıdır.

Kaolenleşme sırasında feldspatlarla birlikte bulunan kuvars, mika ve demirce zengin mineraller değişik biçimlerde rol oynamaktadır. Silis ortamdan zor uzaklaştığı için kuvarşça zengin kayaçlardan oluşan kaolenlerin silis miktarı yüksek olmakta ve kalite düşmektedir. Undan dolayı az asit veya nötr magmatik kayaç ve tüflerden serbest kuvars veya ağlayıcı silis oranı düşük kaolenler oluşmaktadır. Mikalar, ya su olarak ortamda kalırlar veya oksitler halinde yıkanılırlar. Fakat demir oksitçe zengin minerallerin varlığı kaolenlerin kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir.

Eksojen süreçlerle oluşan kaolen yatakları ana kayacın üzerinde örtü şeklinde bulunurlar. Tavan kısımları toprak örtüsüyle geçişli ve kirlenmiş olarak, taban kısımları ana kayaç ile geçişli, sert ve silisleşmiş olarak ortaya çıkarlar. Bu tip yataklarda ortalama kalınlık 7-8 m, büyük yataklarda 20-30 m olarak kabul edilir. Ana kayaçları genellikle feldspatça zengin arkoz, kumtaşı ve tüflerdir. Tersiyer'in sıcak ve nemli iklimi penneplenmiş bölgelerde önemli epirojenik hareketlerle bunların bir çoğu aşınıp taşınarak kil yataklarına dönüşmüşlerdir [35].

Tabanda feldspatça zengin kayaçların bulunması durumunda turba oluşumu ve kömürleşme sırasında açığa çıkan humus asidinin etkisiyle kaolen yatakları oluşabilmektedir.

Subvolkaik evrede, magmanın ayrımlaşma ve katılaşmanın zaman zaman kesintiye uğraması durumunda ortama gelen aynı kökenli çözeltilerin etkisiyle feldspatça zengin kayaçlar çeşitli derinliklerde kaolenleşebilmektedir.

Volkanik evrede açığa çıkan asidik termal sular veya volkanizmanın etkisiyle ısınan yer altı suları tüflü seviyelerin içinde dolaşarak önemli kaolen yatakları oluşturabilmektedir.

#### **4.1.3.2 Aranması ve değerlendirilmesi**

Kaolen yataklarının aranması için en uygun bölgeler, feldspatça zengin kumtaşı, arkoz ve tüfit gibi kayaçlarla asit ve nötr bileşimli volkanik ve derinlik kayaçlarının yüzeylediği sahalardır. Özellikle beyaz renkli ait tüflerin, liparit ve riyolitlerin yaygın olduğu kesimlere önem verilmelidir. Hızlı erozyon dönemlerinde kaolen yataklarının oluşumu zordur ve kaliteleri

düşüktür. Linyit ve turbanların tabanı ve çevresine kaolen aramalarında özel önem verilmektedir. Serpantin, filit ve şistlerin altında yerleşmiş asidik bileşimli plütonların çevresinde, özellikle serpantinlerin silisleştiği ve hematitce zenginleştiği kısımlarda kaolen yatakları beklenmelidir.

Kükürt, boksit ve manyezit oluşumları kaolen yataklarının varlığına işaret edebilirler. Düşük kaliteli, fakat yaygın kaolen oluşumların çevresinde, bunların taşınmasıyla oluşmuş kaliteli kaolenitik kil yatakları bulunmaktadır.

Yatak etüdlerinde, oluşum sırasında Si ve Fe bileşiklerinin ortamdan uzaklaşıp uzaklaşmadığının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Ayrıca kaolen yıkandığı zaman kaliteli kuvars kumu elde edilebilir. Bu özelliğinin araştırılması ve fizibilitenin buna göre hazırlanması gerekir.

#### **4.1.3.3 Türkiye ve dünya kaolen yatakları**

Türkiye’de literatüre geçmiş 150’nin üzerinde kaolen yatağı veya zuhuru bulunmaktadır. Bunların yarısından çoğunda işletme yapılmış veya yapılmaktadır. İşletilen yatakların büyük bir bölümü Marmara Bölgesi ile Eskişehir, Uşak ve Kütahya illerinde yer almaktadır. Büyük kaolen yatakları olarak Beykoz (İstanbul), Şile (İstanbul) [23], Arnavutköy (İstanbul) [36], Küreköy (Bilecik), Mustafakemalpaşa (Bursa), Sıdırgı (Balıkesir), İvrirdi (Balıkesir), Yenice (Balıkesir), Karaçayır (Uşak), Dumanköy (Çan-Çanakkale), Mihaliçcik (Eskişehir), Üçbaşı (Eskişehir), Ulubey (Ordu), Kütahya, Çankırı, Bolu, Amasra (Zonguldak), Devrek (Zonguldak), Konya, Afyon, Kayseri ve Nevşehir’de bulunan yataklar sayılabilir [37]. Toplam rezerv 10 milyon tonun üzerinde olup, yarıdan fazlası seramik, boya ve kâğıt sanayilerinde kullanılabilir kalitededir.

Dünya kaolen rezervi hakkında yeterli istatistikî bilgi yoktur ve yataklar çok yaygın olduğundan birçok ülkede üretim yapılmaktadır. Bir milyon tonun üzerinde yıllık üretim yapan ülkeler ABD, İngiltere, Rusya, Hindistan, Fransa, Almanya, Çekoslovakya, Çin, Japonya ve İspanya’dır. Halen porselen sanayinin merkezi sayılan Çin’in Kaoleng Sıradağları’nda yüzyıllardan beri kaolen işletilmektedir [40].

#### **4.1.4 Kullanım alanları ve teknolojisi**

İşletilen kaolenin büyük bir bölümü seramik sanayinde porselen ve izolatörlerin yapımında kullanılmaktadır. Kâğıt sanayinde parlaklığın artırılması, çatlakların doldurulması ve düzgün yüzeyler oluşturması özelliklerinde dolayı tüketilmektedir. Boya yapımında genleştirici ve pigment düşürücü katkı maddesi olarak kaolenden faydalanılmaktadır. Ayrıca

kauçuk, mürekkep, çimento, ilaç, gübre, tekstil, kozmetik, alçı ve deterjan sektörlerinde kaolen kullanılmaktadır.

Kaolen yataklarında kaolenit oranı genellikle %50'den daha azdır. Kâğıt sanayinde kullanılan kaolenin temiz, beyaz, küçük parçalar halinde, yumuşak ve yağlı olması,  $Al_2O_3$  oranının %17-41,  $SiO_2$  oranının %24-56, ateş kaybının en fazla %15,  $FeO_3$  oranının %0,5'ten,  $CaO+MgO$  oranının %1'den daha küçük olması beklenmektedir.

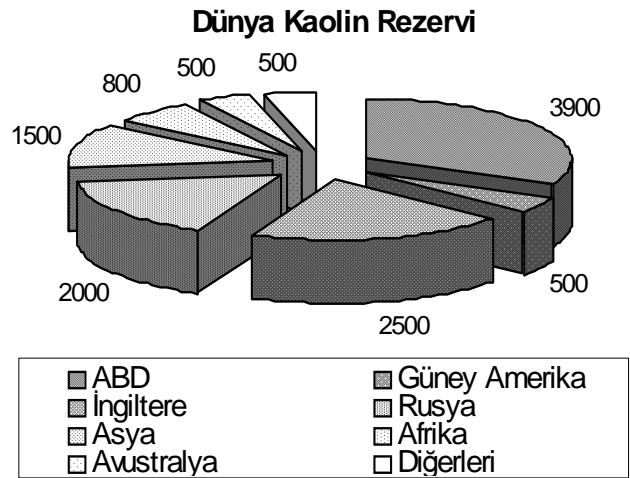
Kâğıt sanayinde hammadde renginin, seramik sanayinde ise pişme renginin beyaz olması gerekir. Pişme rengini Fe, Ca ve Mg oksitler belirlenmektedir. Kaolende aranan en önemli teknolojik özelliklerden biri de 1750 °C'ta ateşe dayanıklılığıdır.

#### 4.1.5 Dünya kaolen rezervi

Dünya toplam kaolen rezervi 14.000 milyon tondur ve rezervin büyük bir bölümü ise Amerika kıtasında yer almaktadır. Dünya kaolen rezervinin dağılımı, Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Dünya kaolen rezervi [18].

Rezervin Bulunduğu Yer	Rezerv Milyon Ton
ABD	3.900
Güney Amerika	500
İngiltere	2.500
Rusya	2.000
Asya	1.500
Afrika	800
Avustralya	500
Diğerleri	500
<b>Toplam</b>	<b>14.000</b>



Şekil 4.1 Dünya kaolen rezervi grafiği [18].

#### 4.1.6 Türkiye kaolen rezervi

Türkiye toplam kaolen rezervi, 100.245.590 tondur ve bu rezervin sadece 36.020 tonu işletilebilir görünür rezervdir. Türkiye'deki kaolen yatakları ve rezervleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

**Çizelge 4.4** Türkiye kaolen yatakları ve rezervleri [18].

<b>Rezervin Bulunduğu Yer</b>	<b>Görünür+Muhtemel Rezerv (Ton)</b>	<b>İşletilebilir Görünür Rezerv (Ton)</b>
Balıkesir-Sındırgı	70.000.000	25.000.000
Balıkesir-Ayvalık	1.000.000	500.000
Balıkesir-İvrindi	970.000	500.000
Balıkesir-Gönen	150.000	50.000
Çanakkale-Çan	5.000.000	2.000.000
Bursa-Kemalpaşa	1.000.000	1.000.000
İstanbul-Arnavutköy	800.000	-
Eskişehir-Mihalıççık	3.330.380	1.000.000
Bilecik-Söğüt	1.000.000	500.000
Kütahya-Gevrekseydi	724.924	200.000
Kütahya-Altıntaş	1.206.000	500.000
Kütahya-Emet	1.070.286	100.000
Kütahya-Simav	370.000	50.000
Uşak-Karaçayır	800.000	500.000
Kayseri-Felahiye	450.000	20.000
Konya-Sağlık	607.000	100.000
Nevşehir-Avanos	1.277.000	100.000
Aksaray	1.500.000	1.000.000
Trabzon-Araklı, Arsin	200.000	50.000
Rize-Ardeşen, Fındıklı	275.000	50.000
Giresun-Bulancak	7.785.000	2.000.000
Ordu-Ulubey	730.000	100.000
Diğerleri		700.000
<b>GENEL TOPLAM</b>	<b>100.245.590</b>	<b>36.020.000</b>

## 4.2 Kalsit Hakkında Genel Bilgiler

Jeolojik olarak mermer, kireçtaşı ve dolomitin yüksek sıcaklık ve/veya basınç şartları altında metamorfizmaya uğrayarak yeni yapı ve doku özellikleri kazanması ile ortaya çıkan kayalara denir. Ticari anlamda ise parlatılınca cila kabul eden her tür kayaca mermer denilmektedir. Bu durumda mermerleri birbirinde ayırmak için, granit mermer, serpantin mermer, anfibolit mermer gibi kayaç ismi kullanılır.

Kireçtaşı veya dolomitlerin rekristalizasyonu sırasında sedimanter yapılar veya fosiller kısmen veya tamamen silinir. Kayacın bileşimine göre grafit, klorit, mika ve teramolit gibi metamorfik mineraller ortaya çıkar ve metamorfizma derecesine paralel olarak kalsit ve dolomitin kristal boyları artar [41].

Kireçtaşı, dolomit ya da dolomitik kireçtaşı gibi karbonatlı kayaçların gömülme metamorfizmasına uğraması sonucu mermer oluşmaktadır. Ana mineralojik bileşen kalsittir[42].

Ülkemizde kalsit adı ile üretilen mineral karbonatlı kayaların (kireç taşları, mermer, tebeşir) ana mineralidir.

Bu formasyonlar:

- Kireçtaşları (Metamorfizma geçirmemiş birincil kayalardan beyaz renkli olanları Fransa, Mısır gibi ülkelerde öğütülerek değerlendirilir.)
- Mermerler (kireç taşlarının metamorfizmayla yeniden kristalleşmesi ile oluşur, ülkemizde mermer olarak yapı sektöründe ve beyaz renkli ve iri kristalli olanları bu rapora konu olan mikronize dolgu sanayisinde kullanılır.)
- Kristal kalsitler (kireçtaşı formasyonu arasında çatlak dolgularında saf saydam kristaller şeklinde oluşur genellikle ticari olarak üretim yapılamamaktadır.)
- Tebeşir (organik fosiller olup İngiltere’de, Avrupa’nın bazı yörelerinde bulunur, beyazlık derecesi 87-88 civarında olup öğütülmesi kolaydır. Fakat ülkemizde üretimi yapılmamaktadır) [43].

#### 4.2.1 Kalsit minerali ve mineralojisi

Kalsit karbonatlı kayaları oluşturan ve kimyasal formülü  $\text{CaCO}_3$  olan endüstriyel bir mineraldir. Çeşitli şekillerde kristalleşebilen (rombaeder, skalenöeder şeklinde kristallenir) mineral, camı parlaklıkta ve renksiz saydam yapıdadır. Öğütüldüğünde beyaz renkli bir toz elde edilir. Kalker ya da kireçtaşı olarak adlandırılan karbonatlı kayalar suyun doğrudan kristalleşmesi veya deniz canlılarının kabuklarının birikip sıkışması ile oluşmuştur. Kireç taşları grubunda yer alan saf kalsit, dolomit ve aragonit temiz ve beyazdır ancak safsızlığı bozan katkılar sebebiyle sarımsı kahverengi ve gri renkler alabilmektedir

Kalsiyum karbonat- kalsit mineralinde ve kalker kayalarında bulunur ki, bu kayalar aynı zamanda mermer, kireç, tebeşir ve kalker kireci de bulunur. Kalkerli kireçten kalsiyum oksit zengin killere kadar devamlı bir seri mineralde bulunurlar [44,45].

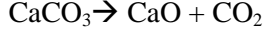
#### 4.2.2 Kalsitin özellikleri ve spesifikasyonları

Triklin yapıda olan kalsiti, sertliği 3-3.5 moshtur. Fakat içerdiği silika miktarı kalsitin sertliğini Moh’s skalasında 4’e kadar yükseltebilmektedir [46].

Özgül ağırlığı  $2,7-3 \text{ gr/cm}^3$  arasında değişmektedir. Rengi çoğunlukla beyazdır. Fakat içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak değişik renklerde bulunmaktadır. Bileşimi  $\text{CaCO}_3$ ’tur ve  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de bozularak  $\text{CaO}$  ve  $\text{CO}_2$  olarak ayrışmaktadır.  $\text{CaCO}_3$  geniş bir sıcaklık aralığında

dekompoze olmaktadır. Hızlı rejimde 100 °C üzerinde bu işlem gerçekleşmektedir. CaCO<sub>3</sub>'in ayrışması, üretimde sıran ergimesi ve gazların çıkışı sırasında problem yaratabilmektedir [47].

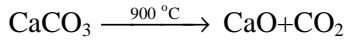
Kalsit (kireç taşı) veya mermer (CaCO<sub>3</sub>), 900 °C ile 1000 °C arasında karbondioksitin ayrıştırılması ile kalsiyum okside dönüştürülür.



Kalsitin ergime sıcaklığı 2572 °C, kaynama noktası 2850 °C'dir

Silikat minerallerinin çoğalması setliğini artırır. Minerallerin mikroskopta incelenmesinde kalsit kristallerinden başka ikincil mineral olarak klori, serüzit kuvars ve bazı magmatik mineraller görülür. Kristaller mozaik dokulu, rombohedral dilinimli ve bol ikizlidir. Kalsit kristallerini boyutları 0,2-0,8 mm arasında değişir. Ortalama boyutlu 0,3-0,5 mm civarındadır [47].

Mermerlerin renkleri genelde beyaz ve grimsidir. Fakat yabancı madde ve özellikle metal oksitlerin etkisiyle değişik renklerde olabilirler. Sarı, pembe, mavimsi, gri ve siyah gibi renkler alırlar. Bazen de taşa özgün renk veren ve kıymetini arttıran damarlar halinde siyah gibi renkler alırlar. Mermer suda çözünen bir malzemedir. Seramik endüstrisinde çok farklı karışım ve formüllerde kullanılmaktadır. Sırlara CaO almak için CaCO<sub>3</sub> yapısındaki mermer, tebeşir ve talk taşından yararlanılır. Mermerin 900 °C'de ısıtılmasında CaCO<sub>2</sub> ayrışır.



#### 4.2.3 Kalsitin oluşum koşulları

Mermer, kireç taşı ve dolomitik kireçtaşlarının kontakt ve bölgesel metamorfizmaya uğrayarak ısı ve basınç altında başkalaşarak kristallenmesiyle oluşur. CaCO<sub>3</sub> veya CaMg(CO<sub>3</sub>) bileşimlidir. Kalsiyum karbonat kristallerinden oluşanlarda genellikle %95 kalsit mevcuttur. Mermerler içerisinde yabancı madde olarak en fazla Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> bulunmaktadır.

Marmara Bölgesi Çanakkale Karabiga Bölgesi, Türkiye'de mevcut en iri kristalli kalsit oluşumlarından biridir. Granit kontağında oluşan kalsit yatakları yüksek beyazlıktadır ve öğütülmesi kolaydır, fakat Ege Bölgesi ve Niğde'de bulunan oluşumlara göre beyazlığı daha düşüktür.

Bayramiç, Biga, Ezine'de mermer yatakları bulunmaktadır.

Balıkesir Erdek ve Manyas'da çok zengin iri kristalli mermer yatakları ve ocakları bulunmaktadır.

Trakya'da Yıldız dağları, Bursa Orhaneli'nde mermer ve Dolomitik mermer yatakları bulunmaktadır.

Bursa Orhangazi, Keles, İnegöl zengin mermer yataklarına sahiptir, fakat üretim çok küçük çapta yapılmaktadır.

İzmir Tire, Göl marmara, Akhisar, Torbalı mermer yatakları bulunmaktadır. Beyazlık derecesi daha önce belirtilenlerden daha düşüktür.

Muğla Yatağan ve Kavaklıdere Bölgesi kristal yapısı daha küçük fakat kimyasal yapısı daha saf ve öğütülebilirliği kolay beyaz ve çok zengin mermer yataklarına sahiptir ve beyazlığı çok yüksektir.

Niğde Bölgesinde son 10 yıl içerisinde çok hızlı üretim artışı yapan kalsit ocakları bulunmaktadır ve çok zengin rezerve sahiptir Türkiye'deki en beyaz oluşumlardır [48].

Yukarıda belirtilen bölgeler rezervi 10 milyonlarca tonla ifade edilebilir çok zengin rezerve sahip bölgelerdir. Bunların dışında henüz üretim ve rezerv tespiti yapılmayan Anadolu'nun hemen her bölgesinde kalsit oluşumuna rastlamak mümkündür. Bilinen rezervlerin toplamı yüz milyonlarca ton ile ifade edilebilir [48].

Türkiye'de ki rezervde dikkati çeken en önemli noktalar:

- $\text{CaCO}_3$  yüzdesi yüksektir.
- Silis ve demir safsızlıkları çok düşük orandadır.
- Öğütüldükten sonraki beyazlık derecesi çok yüksektir.
- Cevherde beyazlık derecesinin yüksekliği boyada ve plastikte titanyum dioksit ve kâğıtta optik beyazlatıcı tasarrufu sağladığı için daima tercih edilmektedir

#### **4.2.4 Kalsitin kullanım alanları**

Öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC) endüstriyel mineral olarak çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu mineralin kullanımı sırasında kalitesini tanımlayan üç niteliği vardır. Bunlar tane çapı, renk ve kimyasal saflığıdır. Bu özellikler mineralin herhangi bir uygulamadaki uygunluğunu tariflenmektedir. Kalsitin genel kullanım alanları boya, gıda, kablo, plastik, kimya, kauçuk, macunlar, seramik, yalıtım malzemeleri, tutkal, mastik, yapı kimyasalları vb. sektörler olarak özetlenebilir [49].

Mermer silme ve cila işlemi ile parlatılarak istenilen ölçülerde yapılan iç ve dış kaplamalarında kullanılır. Özel amaçlarla bazı saat alanları içi ocaklarda bloklar halinde üretildiği gibi, daha küçük boyutlarda el sanatları dalında süsleme işletmeciliğinde kullanılır. Seramik sır ve bünyesine eritici olarak katılır. Sırın aşınmaya karşı direncini artırır. Ayrıca sır ve bünye arasında bir tabaka oluşturmak için kullanılır. Seramikte kullanılacak mermerlerde demir ve renk veren oksitleri olmaması gerekir [50].

Kalsitin en önemli kullanım alanları, çimento ve kireç yapımıdır. 900°C dolayında ısıtılırsa  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  reaksiyonuna göre (sönmemiş kireç) CaO meydana gelir. CaO su ile karıştırılırsa şişer, ısı verir ve sertleşerek sönmüş kireç meydana gelir. Saf kalsit mikronize edilerek boya, plastik ve kâğıt endüstrisi dallarında dolgu olarak kullanılır. Kalsit, boyutlandırılmış kireçtaşı ve mermer olarak hem yapı taşı hem de dekoratif amaçlı dış kaplamalarda, ayrıca cilalanmış traverten veya eniks levhaları halinde ve genellikle iç hacimlerde süs ve dekorasyon amaçları için yararlanır [51].

Düşük ergime sıcaklığından dolayı seramik ürünlerinde ergime sıcaklığını aşağıya çekmektedir. Özellikle duvar karosu bünyesinde ve sır-frit reçetelerinde kullanılmaktadır.

Seramik bünyenin pişmesinde ötektik okta oluşturulup, alkali hammaddeler gibi vitrifikasyon sıcaklığını düşmesi sağlamaktadır. Seramik sektöründe özellikle duvar karosu bünyelerinde kullanılmaktadır. Bilindiği gibi duvar karosu bünyelerinde su emme değeri yüksektir. Mermer de pişme esnasında karbonat çıkışı sağlarken poroz bir bünye oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca düşük ergime sıcaklığından dolayı pişme sıcaklığının düşmesini sağlamaktadır. Duvar karosundaki serbest kuvarsla birleşerek kalsiyum silikat oluşturmaktadır.

Bünye içinde kullanılan mermerin iyi bir şekilde öğütülmesi şarttır. İri taneli ve bünye içeri- sinde homojen olarak dağılmamış mermer, nihai ürünün duvara döşemesi sırasında kullanılan harcın içindeki suyu bünyesine alarak  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oluşturur ve hacmi yaklaşık %20 genişir. Böyle bir durumda duvara döşenen karo döşenen karo yüzeyinde, sır çatağı, sır patlaması ve ufalama gibi hatalar görülür. İnce öğütülmüş kalsit,  $\text{SiO}_2$  ile reaksiyona girerek kalsiyum silikat oluşturduğunda artık su ile başka bir reaksiyon oluşturmaz [52].

Bu sebeple pişirme esnasında gaz çıkışına sebep olan bileşenler elenmesi veya oranlarının azaltılması kompozisyonlar için ek bir bu gerekliliktir. Wollostonit ( $\text{CaSiO}_4$ ) alternatif bir  $\text{CaCO}_3$  kaynağıdır.. wollostonit bünyede kullanıldığında bünyedeki CaO yapısı su ile reaksiyona giremeyeceğinden dolayı nihai üründe problem yaşanmaz. Bu mineral Avrupa'da

az bulunur ki sebepten dolayı fiyatı çok yüksektir. 1970 yılında sentetik wollostonit Almanya'da üretilmeye başlanmıştır ve endüstriyel ölçeklerde üretilmektedir [53].

Mermer, karbonat verici olarak duvar karosu bünyesinde kullanılmaktadır. Daha poroz dolayısıyla su emmesi yüksek bir bünye elde edilmektedir. Ergime derecesi yüksek olan kuvars, alümina vb. malzemelerin ötektik noktasını düşürerek daha düşük ısılarda erime sağlanmaktadır. Mermer iyi öğütüldüğünde kuvars ile reaksiyona girerek kalsiyum silikat ( $\text{CaSiO}_3$ ) oluşumu sağlar ki kalsiyum silikat suda çözünmez ve daha mukavemetli bünye oluşumu sağlamaktadır [54].

Eğer mermer iyi öğütülmezse kalsiyum silikat oluşumu azalır serbest CaO oranı artmaktadır. Serbest CaO pişme sonrası ortamdaki nem ile reaksiyona girerek hacimce yaklaşık %20 genişlemektedir. Böyle bir durumda pişmiş üründe deformasyona ve çatlak oluşumuna sebep olmaktadır. Bundan dolayı serbest CaO miktarının pişmiş bünyede minimum seviyesinde tutulması gerekmektedir [55].

Dünyada ticari olarak üretilen kalsit, (kalsiyum karbonat) oluşumları:

- Beyaz renkli, saf kireç taşları
- İri kristalli mermerler (Türkiye'de üretilen)
- Beyaz tebeşir oluşumları olmaktadır.

Bunların içerisinde beyazlığı en yüksek olanlar iri kristalli mermerler olmaktadır. Fakat diğerlerine göre öğütmede kullanılan enerji daha fazladır

### 4.3 Albit Hakkında Genel Bilgi

**Çizelge 4.5** Albitin özellikleri.

Kimyasal Formülü	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Molekül Ağırlığı	263,02
Hücre Boyutları	a:8,144 b:12,78 c:7,16
Kristal Sistemi	Triklinik
Özgül Ağırlığı	2,8
Sertlik	6,5
Çizgi Rengi	Beyaz
Renk	Beyaz, Pembe, Yeşilimsi veya Kahverengi
Parlaklık	Camsı

Türkiye, cam ve seramik sanayisinde kullanılan Albit'in üretiminde, yılda 3 milyon ton ile 1. sırada yer alır. Yurdumuzdaki Albit yatakları, atı Anadolu'da, Çine- Milas- Yatağan- Bozdoğan yöresinde, Güneydoğu'da Bitlis ve Kuzeydoğu'da Artvin- Şavşat yöresindedir. Bitlis yöresindeki rezervlerde henüz üretim yapılmamaktadır [21].

#### 4.4 Ortoklaz Hakkında Genel Bilgi

Yunanca ortos kelimesinden gelmektedir. Kelime olarak ayrılmak gibi bir anlamı vardır. Mineralin iyi bölünmüş olmasına bir atıfta bulunulmuştur.

**Çizelge 4.6** Ortoklazın özellikleri [21].

Kimyasal Formülü	$KAlSi_3O_8$
Molekül Ağırlığı	278,33
Hücre Boyutları	a:8,625 b:12,996 c:7,193
Kristal Sistemi	Monoklinik
Bölünme	{001} mükemmel, {010} iyi
Yoğunluk	2,56
Sertlik	6,3
Parlaklık	Camsı
Rengi	Renksiz, grimsi sarı, beyaz, pembe
Çizgi Rengi	Beyaz

## 5. MATERYAL VE METOD

### Materyal

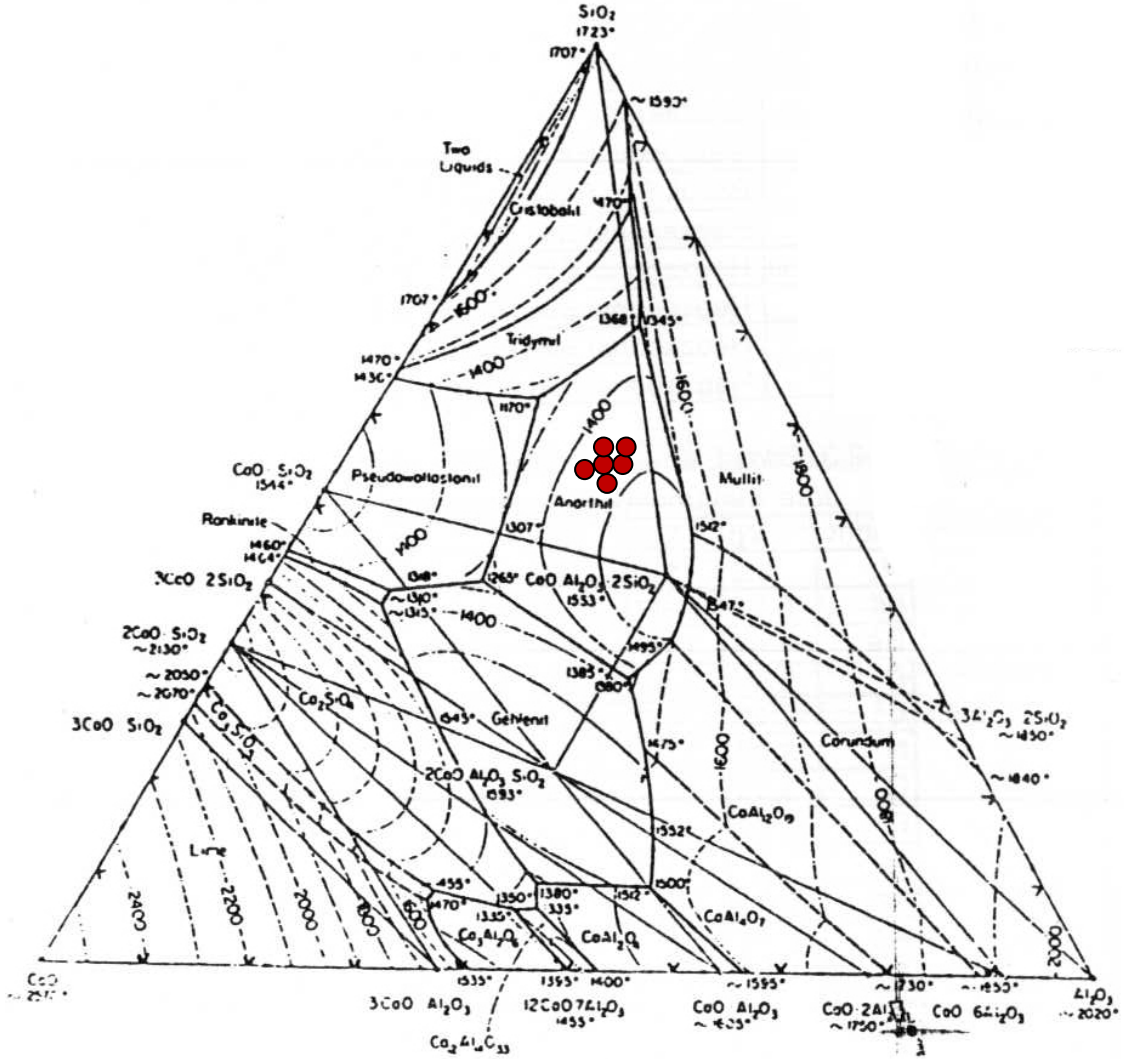
Bu çalışmada seramik ve porselen üretiminde kullanılan kalsit Kütahya Seramik A.Ş'den, Groleg kaoleni, albit ve ortoklaz Kütahya Porselen A.Ş'den, Tavşanlı kaoleni ise Atasoy Madencilik A.Ş'den temin edilen hammaddelerin kimyasal analizleri Şekil 5 1'de verilmiştir.

**Çizelge 5.1** Kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları.

	<b>Kalsit</b>	<b>Groleg Kaoleni</b>	<b>Tavşanlı Kolini</b>	<b>Albit</b>	<b>Ortoklaz</b>
Na <sub>2</sub> O	0.51	0.62	0.41	11.0	0
K <sub>2</sub> O	0	2.4	0.11	0	10.9
CaO	52.08	0.3	0.33	0	0
MgO	1.41	0.27	0.05	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.08	37.63	36.26	19.4	18.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14	0.73	0.83	0	0
SiO <sub>2</sub>	1.94	45.65	47.76	68.8	69.7
TiO <sub>2</sub>	0	0	0.08	0	0
SO <sub>3</sub>	0	0.13	0.73	0	0
A.Z	42.35	11.9	13.4	0.8	1

### Metod

Çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada saf anortit üretmek için CaO kaynağı olarak kalsit, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> kaynağı olarak tavşanlı kaoleni ve groleg kaoleni ile hazırlanan CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> faz diyagramında anortit bölgesinde kalacak şekilde 6 farklı reçete Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sistemi faz diyagramı.

Saf anortit üretmek için hazırlanan reçetelerin hammadde karışım oranları Çizelge 5.2 de, groleg kaoleni kullanılarak hazırlanan reçetelerin kimyasal analizleri Çizelge 5.3 de, tavşanlı kaoleni kullanılarak hazırlanan reçetelerin kimyasal analizleri Çizelge 5.4 de verilmiştir.

**Çizelge 5.2** Reçetelerin Karışım Oranları.

Reçete no	Groleg	Tavşanlı	Kalsit
1	70	-	30
2	74	-	26
3	78	-	22
4	-	70	30
5	-	74	26
6	-	78	22

**Çizelge 5.3** Groleg Kaoleniyle hazırlanan saf anortit reçetelerin kimyasal analizi.

	Reçete 1	Reçete 2	Reçete 3
Na <sub>2</sub> O	0,58	0,30	0,31
K <sub>2</sub> O	1,68	0,08	0,08
CaO	15,83	0,24	0,25
MgO	0,61	0,03	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,66	26,83	28,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,55	0,61	0,64
SiO <sub>2</sub>	32,48	35,34	37,25
TiO <sub>2</sub>	0	0,05	0,06
SO <sub>3</sub>	0,09	0,54	0,56
A.Z	21,04	9,91	10,45

**Çizelge 5.4** Tavşanlı Kaoleniyle hazırlanan saf anortit reçetelerin kimyasal analizi.

	Reçete 4	Reçete 5	Reçete 6
Na <sub>2</sub> O	0,44	0,41	0,77
K <sub>2</sub> O	0,07	0,08	1,86
CaO	15,85	11,7	0,47
MgO	0,45	0,34	0,23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,7	27,07	56,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,62	0,64	1,18
SiO <sub>2</sub>	34,01	35,76	71,03
TiO <sub>2</sub>	0,056	0,05	0,06
SO <sub>3</sub>	0,51	0,54	0,66
A.Z	22,08	19,23	19,25

İkinci aşamada ise birinci aşamada pişirilen 6 reçetenin arasında mukavemet, elastiklik ve su emme değerlerine göre en iyi sonucu veren 2 ve 5 numaralı reçeteler referans reçete olarak belirlenmiştir. Bu aşamada referans alınan 2 ve 5 numaralı reçetelere göre kalsit ve kaolene %6-%8 oranlarında Na<sub>2</sub>O kaynağı olarak albit ve K<sub>2</sub>O kaynağı olarak ortoklaz ilave edilerek 8 yeni reçete hazırlanmıştır. Hazırlan reçetelerin hammadde karışım oranları Çizelge 5.5 de, groleg

kaoleni kullanılarak hazırlanan reçetelerin kimyasal analizleri Çizelge 5.3 de, tavşanlı kaoleni kullanılarak hazırlanan reçetelerin kimyasal analizleri Çizelge 5.4 de verilmiştir.

**Çizelge 5.5** İkinci aşama reçetelerin karışım oranları.

Reçete	Groleg Kaoleni	Tavşanlı Kaoleni	Kalsit	Albit	Ortoklaz
1	65		23	6	6
2	64,5		22,5	6,5	6,5
3	64		22	7	7
4	63		21	8	8
5		65	23	6	6
6		64,5	22,5	6,5	6,5
7		64	22	7	7
8		63	21	8	8

**Çizelge 5.6** Groleg Kaoleni içeren reçetelerin kimyasal analizi.

	Reçete 1	Reçete 2	Reçete 3	Reçete 4
Na <sub>2</sub> O	1,18	1,23	1,28	1,39
K <sub>2</sub> O	2,21	2,26	2,3	2,38
CaO	12,2	11,9	11,6	11,13
MgO	0,5	0,49	0,48	0,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27	27	27	26,96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51	0,5	0,5	0,49
SiO <sub>2</sub>	38	39	39	40,82
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0
SO <sub>3</sub>	0,08	0,08	0,08	0,08
A.Z	17,59	17,33	17,07	17,72

**Çizelge 5.7** Tavşanlı Kaoleni içeren reçetelerin kimyasal analizleri.

	Reçete 5	Reçete 6	Reçete 7	Reçete 8
Na <sub>2</sub> O	1,04	1,09	1,14	1,25
K <sub>2</sub> O	0,73	0,78	0,83	0,94
CaO	12,2	11,9	11,7	11,1
MgO	0,36	0,35	0,34	0,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,1	26,1	26,1	26,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,57	0,57	0,56	0,55
SiO <sub>2</sub>	40	40	41	42
TiO <sub>2</sub>	0,05	0,05	0,05	0,05
SO <sub>3</sub>	0,47	0,47	0,47	0,46
A.Z	18,54	18,27	17,99	17,46

## 5.1 Reçete Hazırlamada Uygulanan İşlemler

İşletmelerden öğütülmüş olarak temin edilen hammaddeler doğrudan reçete karışımları yapılarak tekrar karıştırma işlemi yapabilmek amacıyla ve tane boyutunun homojen olabilmesi için tekrar bilyalı değirmende öğütülmüşlerdir. Öğütülen reçeteler kurutulmuş eleme işlemi yapılmış ve şekillendirmek için %5,5 nem içerecek şekilde nemlendirilmiştir. Nemlendirilen örnekler kuru presleme yapılarakkurutma ve pişirme işlemleri uygulanmıştır. Reçetelere uygulanan işlemler aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

### 5.1.1 Öğütme

Öğütme işlemi bilyeli öğütücü kullanılarak DPÜ laboratuvarlarında bilyeli öğütücüde yapılmıştır. Hazırlanan reçeteler DPÜ laboratuvarlarında 5 litrelik alimüna bilyeli değirmenlere şarj edilmiştir. Kritik devir sayısı hesaplanmış ve her bir karışım için bu hızda 3'er saatlik sulu öğütme yapılmıştır.



Şekil 5.2 Laboratuvar ölçekli bilyeli öğütücü.

Öğütme sonrasında hazırlanan karışımlar Nüve FN 400 marka etüvde kurutulmuş ve 1 mm altına elenerek granül haline getirilmiştir.

### 5.1.2 Nemlendirme

Hazırlanan karışımlar Nüve FN 400 marka etüve sıfır neme kadar kurutulmuştur. Daha sonra hazırlanan karışımlar %5,5 nem içerecek şekilde su ilave edilerek, numuneler naylon torbalara doldurularak 24 saat karışım içindeki nemin homojenleşmesi için torbaların ağzı kapalı şekilde bekletilir. 24 saat sonra torbalardan tüm malzemeyi temsil edecek şekilde numune alınarak nemlendirmenin homojen olarak sağlanıp sağlanmadığı kontrol edilir. Alınan numuneler tartılıp (A), 2 saat etüve 110 °C de bekletilip etüvden çıkarılarak desikatöre yerleştirilip desikatörde soğutulurak numuneler tekrar tartılıp (B) nemleri formül ile hesaplanmaktadır. Alınan numunelerin nem tayini hesaplanması aşağıdaki formülle yapılmaktadır.

$$\% \text{nem} = \left[ \frac{A - B}{A} \right] \times 100$$

A: Numunenin etüve girmeden önceki ağırlığı, gr

B: Numunenin etüvden çıktıktan sonraki ağırlığı, gr

### 5.1.3 Şekillendirme

Şekillendirme işlemi presleme yönetimi kullanılarak hazırlanan masse 100 ve 400 kg/cm<sup>2</sup> basınç kullanılarak iki kademede preslenmiştir. Presleme işlemi SACMI PILA marka hidrolik pres ile yapılmıştır (Şekil 5.3). Şekillendirmede 100.4x100.4x10 mm ebatlarında karolar laboratuvar tipi hidrolik pres yardımı ile basılmıştır.



Şekil 5.3 Hidrolik pres.

#### **5.1.4 Kurutma**

Presleme sonrası şekillendirilen karo örnekleri kurutulmak üzere etüve yerleştirilmiş ve etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar 105°C’de kurutulmuşlardır. Kurutma işlemi Nüve FN 400 marka etüvde yapılmıştır. Sabit ağırlığa gelip gelmediğinin kontrolü ise farklı zamanlarda numuneler fırından çıkartılarak tespit edilmiştir.

#### **5.1.5 Pişirme**

Pişirme işlemi DPÜ Seramik Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunan Protherm marka fırında yapılmıştır.

Kurutulan numuneler farklı sıcaklıklarda pişirilmiş ve anortit malzeme üretilmiştir. Anortit malzemenin oluşum sıcaklıkları ve anortit malzemenin sıcaklık farkından nasıl etkileneceği, nasıl bir fiziksel değişim göstereceğini incelemek için farklı sıcaklıklar tercih edilmiştir.

Pişirmede hazırlanan reçeteler birinci aşamalarda 1000-1400°C, ikinci aşamada 1000-1200°C ler arasında 250°C/saat ile pik sıcaklığına ulaştıktan sonra yarım saat bekletilerek doğal soğumaya bırakılmıştır.

### **5.2 Pişirilen Numunelere Uygulanan Testler**

İki aşamada yapılan çalışmalarda hazırlanan reçeteler farklı sıcaklıklarda pişirildikten sonra pişme küçülmesi, mukavemet, su emmesi, gözeneklilik ve renk ölçüm testleri yapılmıştır. Yapılan testler aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

Bu çalışma kapsamında yapılan su emme ve porozite deneyleri DPÜ Seramik Mühendisli laboratuvarlarında, mukavemet, elastiklik, küçülme ve renk testi deneyleri ise Kütahya Seramik AR-GE laboratuvarlarında yapılmıştır.

#### **5.2.1 Pişme küçülme**

Küçülmenin bilinmesi, kuruma ve pişme sırasında malzemenin istenen boyutlarda olabilmesi için kalıp boyutlarının bu küçülmelere göre ayarlanmasına imkân sağlar. Seramik mamullerin kurutulduklarında bünyelerinin küçülmesi, şekillendirme suyunun bünyeden uzaklaşması ile açıklanabilir. Hammadde tanecikleri arasındaki su sıcaklık ile bünyeden uzaklaşınca taneler birbirine yaklaşarak küçülme olur. Küçülme genellikle yüzde olarak ifade edilirse de doğrusal, alansal veya hacimsel olarak ayrı ayrı belirlenebilir.

Ürünlerin pişme sonrasında gösterdikleri küçülme miktarı pişme küçülmesi olarak tanımlanır ve şu şekilde tespit edilir:

$$\%S_p = \frac{L_t - L_k}{100 - S_t} \times 100$$

$S_p$  = Pişme küçülmesi (%)

$S_t$  = toplam küçülme (%)

$S_k$  = kuruma küçülmesi (%)

### 5.2.2 Mukavemet

Karoların üzerine gelen yükü taşıyabilecek dayanımda olmaları istenir. Bütün bir karonun merkez yükleme noktası karonun üst yüzeyinde olacak şekilde eğilmede üç noktadan yükleme ile kırılma tayini yapılır.



Şekil 5.4 Mukavemet cihazı.

Pişmiş mukavemet testi ise fırından çıkan karolar alınıp soğutulur ve kırma testine tabi tutulur. Deneylerde kullanılan kırma işlemleri Gabbrielli Crometro CR4 marka kırma makinası ile yapılmıştır. Deney numunesi mesnet çubuklarını üzerine uygun yüzeyi yukarı gelecek şekilde yerleştirilir ve mesnetler arası mesafe ayarlanır. Yükleme çubuğu, mesnet çubuklarını ortalayacak şekilde yerleştirilir. Uygulanan kuvvet saniyede  $1 \pm 0.2 \text{ N/mm}^2$  lik bir gerilim artışı sağlayacak şekilde uygulanır. Ortamla değeri hesaplamak için en az beş kabul edilebilir sonuç alınmalıdır. Kırılma mukavemet testi ( $\sigma$ ), aşağıdaki formülle  $\text{N/mm}^2$  olarak hesaplanır.

$$\sigma = \frac{3xFL}{2xbxh^2}$$

F = çubukların kırıldığı anda uygulanan kuvvet (N)

L = mesnetler arası mesafe (mm)

b = çubuğun genişliği (mm)

h = deney numunesinin kırılan kenarı üzerinde ölçülen en küçük kalınlığı (mm).

### 5.2.3 Su emme deneyi

Su emme pişen ürünün açık gözeneklerine alabildiği su miktarı olarak tanımlanır. Su emmeyi etkileyen faktörler, üründeki malzemelerin plastikliği, hammadde karışımındaki plastik olan ve plastik olmayan malzeme miktarı, şekillendirme yöntemi, kurutma sıcaklığı, pişirme sıcaklığı ve pişirme rejimidir. Pişirme sıcaklığı arttıkça ürünün su emme miktarı azalır. Ürünün su emme miktarı söylenirken hangi sıcaklıkta pişirildiği de belirtilmelidir. Bu sıcaklık belirtilmezse tanımlama eksik yapılmış olur. Su emme deneyi uygulamada,  $105^\circ\text{C}$ 'de numuneler sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulur. Kurutulan numuneler desikatörde soğutulur ve tartım yapılır. Daha sonra numuneler birbirine değmeyecek şekilde damıtık su içine düşey olarak altında ve üstünde 5 cm su bulunacak şekilde yerleştirilir. Su kaynayıncaya kadar ısıtılır ve kaynamaya başladıktan sonra 4 saat daha kaynatmaya devam edilir. Isı kaynağı çekilerek numuneler tamamen suyun içine batırılmış durumda soğumaya bırakılır. Bu işlemin ardından her bir numune tartılır ve sonuçlar kaydedilir. Formül olarak su emmenin hesaplanması şöyledir:

$$\% \text{Su Emme} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

$m_1$  = kuru kütle (g)

$m_2$  = su emmiş kütle (g)

### 5.2.4 Gözeneklilik tayini

Porozite deneyinde, porozitesi ölçülerek malzeme etüvde kurutulur. Kuru tartımı alınır ve su içinde kaynatma işlemine tabi tutulur. 4 saat su içinde kaynatıldıktan sonra numune su içinde soğumaya bırakılır. Soğutma işleminden sonra numune, bir kabın içindeki suya daldırılır ve tamamen su ile örtülmüş olarak tartılır. Numuneler sudan çıkartılır ve beklemeksizin su damları bir bezle silinir ve tartılır. Porozite miktarı aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$P = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100$$

P= Porozite (%)

$m_1$ = kuru ağırlık (g)

$m_2$ = Su emmiş deney yapı biriminin su içindeki ağırlığı (g)

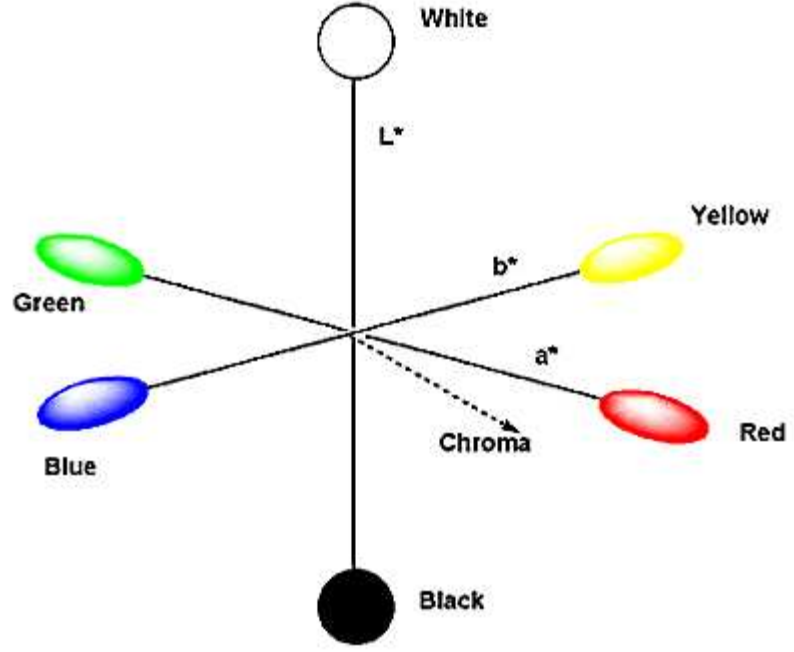
$m_3$ = Su emmiş yapı biriminin ağırlığı (g)

### 5.2.5 L\*a\*b Renk Ölçümü

CIELAB renk sisteminde bütün renkler üç boyutlu uzay ortamında yer almaktadır. En önemli ışık kaynağı D65 ısımasıdır ve bu ışık doğal gün ışığına en yakın olanıdır. Gözleyici X, Y ve Z koordinatlarına set edilir. Numune üzerinden yansıyan ışınlar X, Y, Z algılayıcı spektral filtrelerinden geçer, algılayıcıda veriler toplanır ve bilgisayar ortamında renk eksenindeki yeri belirlenir. L\* açıklık eksenini olarak adlandırılır ve L\*=0 siyah, L\*=100 beyazdır. Yatay ekseninde a\* yeşil-kırmızı, dikey ekseninde b\* mavi-sarı değerlerini verir (Şekil 5.6) [56].



Şekil 5.5 L\*a\*b ölçüm cihazı.

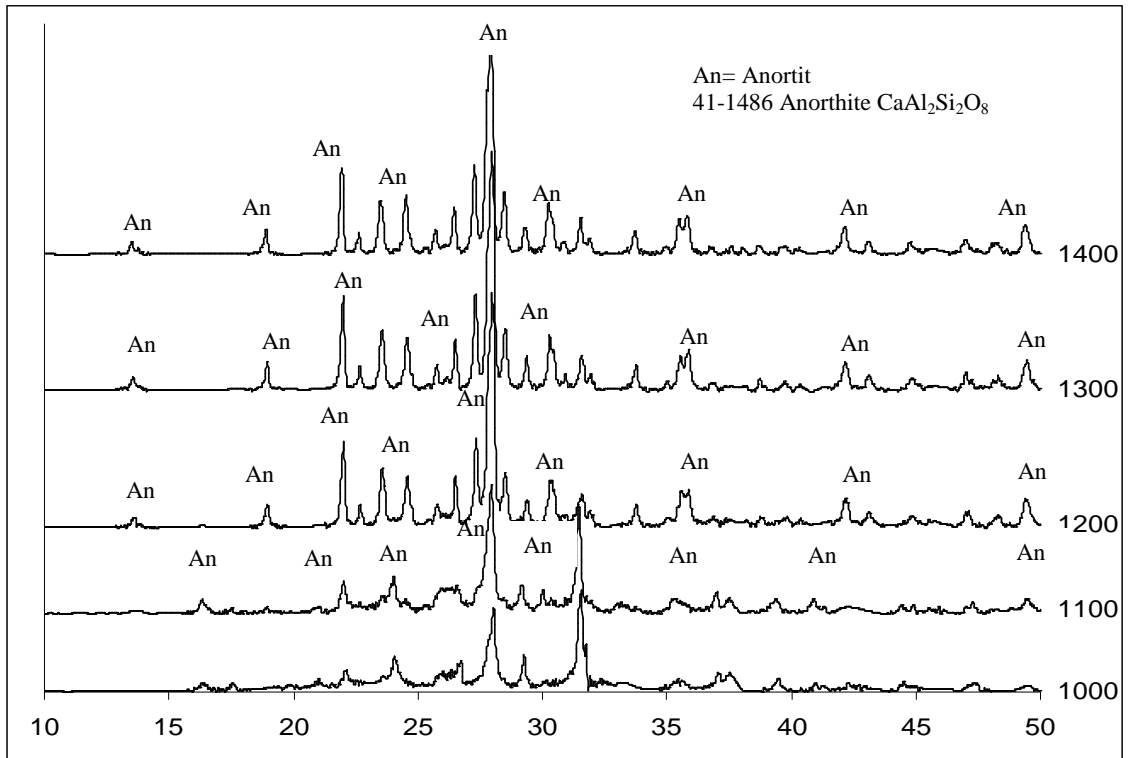


Şekil 5.6  $L^* a^* b^*$  Üç boyutlu renk skalası.

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

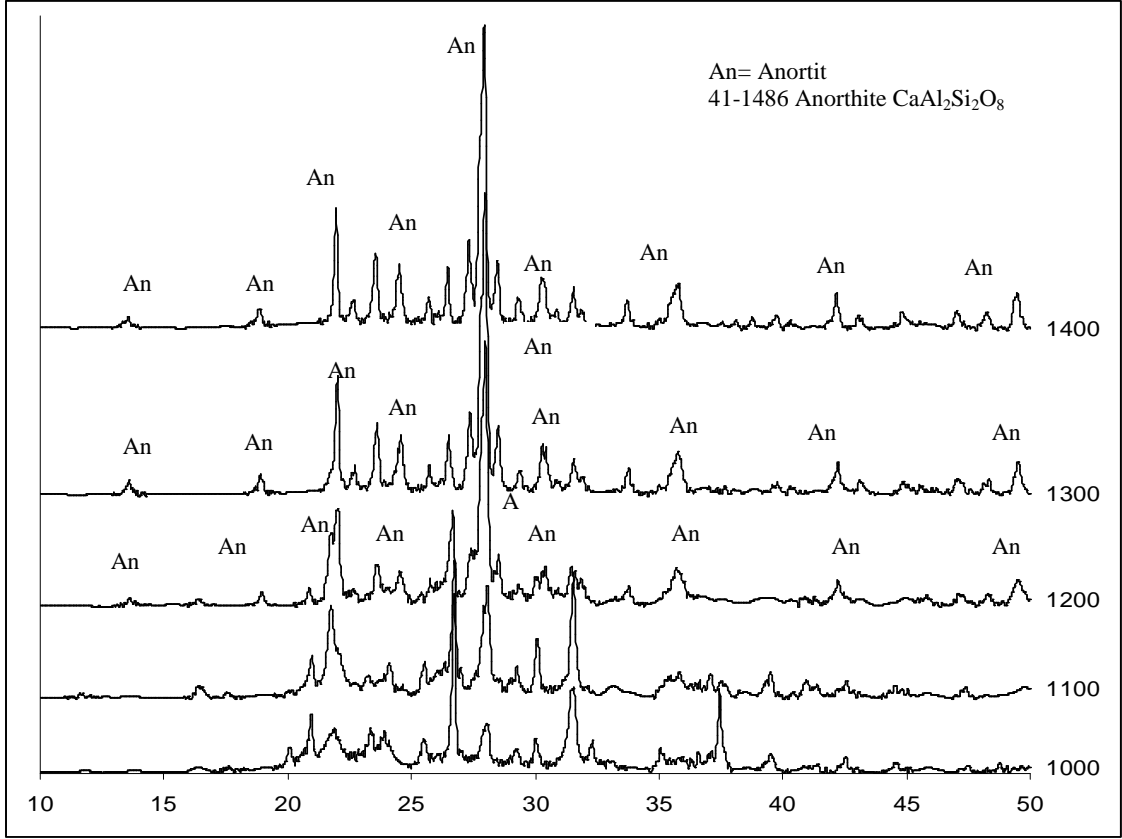
İllitik kaolen içeren 2 numaralı reçete ile saf kaolen içeren 5 numaralı reçetelerin fiziko-mekaniksel sonuçları diğer 6 reçete içinde en iyi değerleri verdiği için bu iki reçetenin farklı sıcaklıklarda anortit fazı gelişimi incelenmiştir.

Şekil 6.1 de illitik kaolen ve groleg kaolenin kalsit karışımıyla hazırlanan reçetelerinde Anortit pikinin 1100°C'de gelişmeye başladığı görülmektedir.



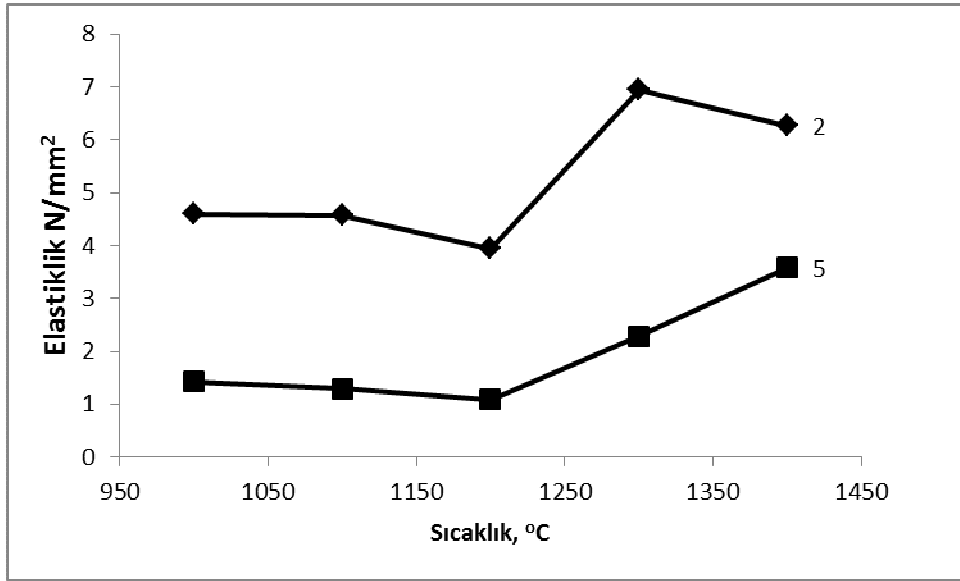
**Şekil 6.1** İllitik kaolen içeren reçetelerin farklı sıcaklıklardaki XRD patternleri.

Şekil 6.2 saf kaolen tavşanlı kaoleni ve kalsit karışımı ile hazırlanan reçetede Anortit pikinin 1200 °C'de gelişmeye başladığını göstermektedir.



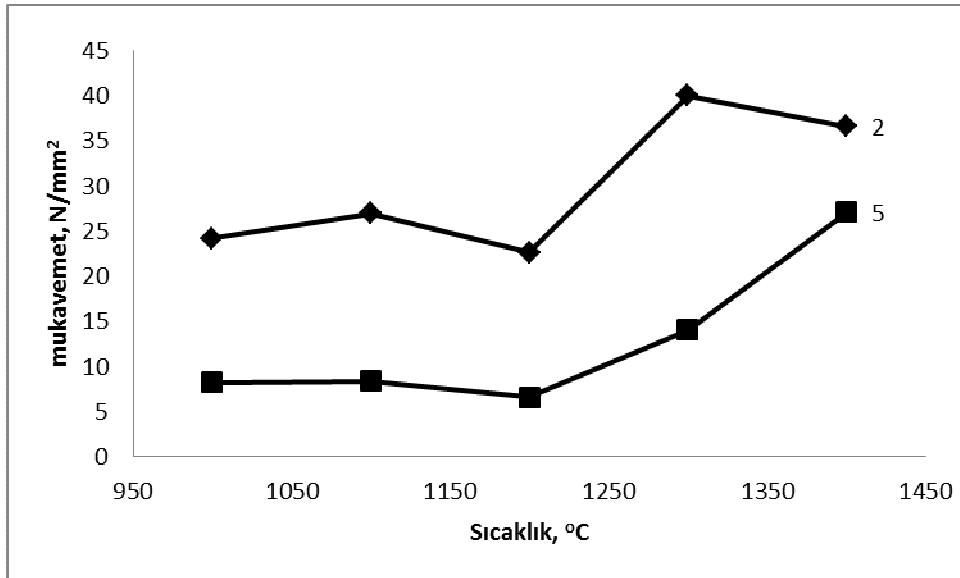
**Şekil 6.2** Saf kaolen içeren reçetelerin farklı sıcaklıklardaki XRD patternleri.

Şekil 6.3’de illitik kaolen içeren numune ile saf kaolen içeren numunelerin farklı sıcaklıklarda elastiklik değerleri verilmiştir. Her iki reçete içinde elastiklik değeri 1200°C’den sonra yükselmeye başlamıştır. Fakat groleg kaoleninin elastiklik değeri tavşalı kaoleninin elastiklik değerine göre %73 daha fazla artmıştır.



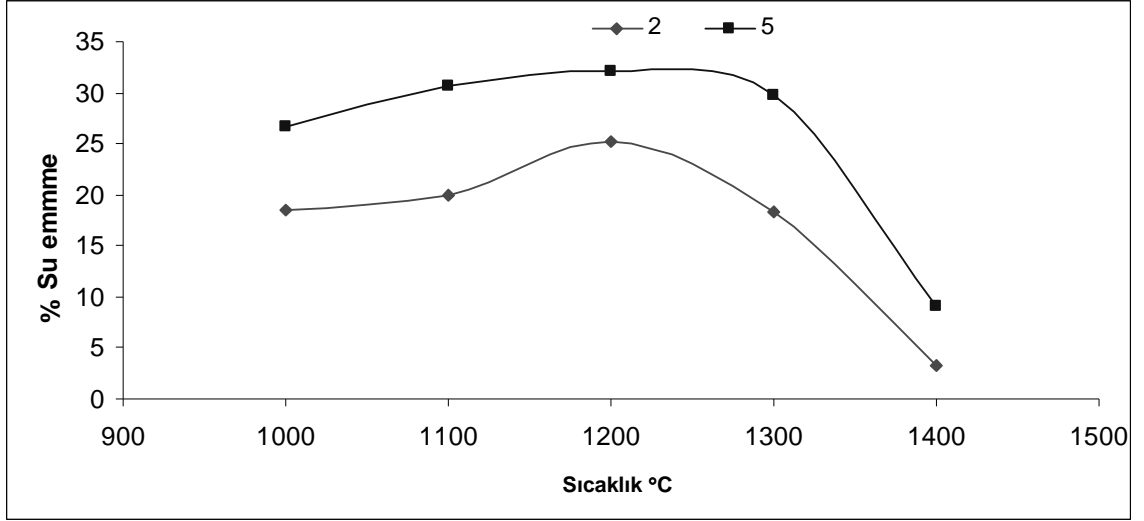
Şekil 6.3 İllitik kaolen ve saf kaolen içeren numunelerin elastiklik grafiği.

Şekil 6.4'de illitik kaolen içeren numune ile saf kaolen içeren numunelerin farklı sıcaklıklarda mukavemet değerleri verilmiştir. Her iki reçete içinde mukavemet değerleri 1200°C'den sonra yükselmeye başlamıştır. Fakat groleg kaoleninin mukavemet değeri tavşalı kaoleninin mukavemet değerine göre %75 daha fazla olmaktadır.



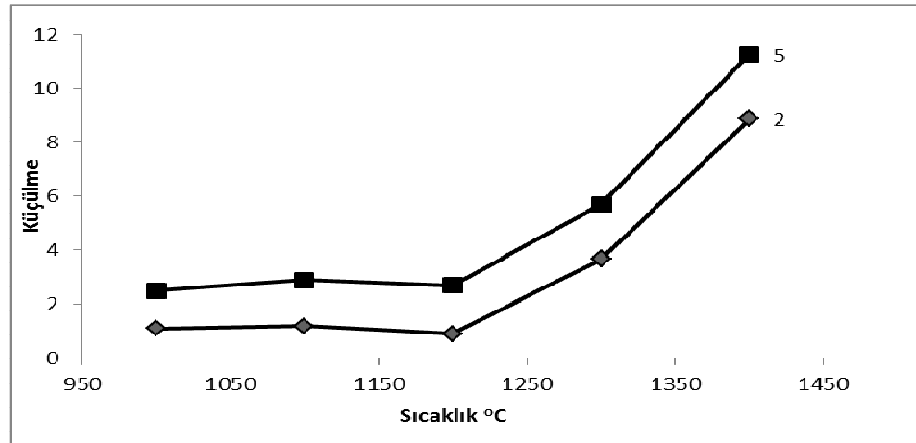
Şekil 6.4 İllitik kaolen ve saf kaolen içeren numunelerin mukavemet grafiği.

Şekil 6.5’de illitik kaolen içeren numune ve saf kaolen içeren numunenin farklı sıcaklıklarda ki su emme oranları verilmiştir. Her iki numune içinde su emme oranı 1200 °C de en yüksek değerine ulaşmıştır. İllitik kaolenin saf kaolene göre su emme oranı 1200 °C %23 daha azdır. 1200 °C’den sonra ise su emme oranları düşmeye başlamıştır.



Şekil 6.5 İllitik kaolen ve saf kaolen içeren numunelerin su emme oranı grafiği.

Şekil 6.6’da illitik kaolen içeren numune ve saf kaolen içeren numunenin farklı sıcaklıklarda ki pişme küçülmesi değerleri verilmiştir. Her iki numunenin de küçülmesinin 1200 °C den sonra arttığı görülmüştür. 1200 °C’de illitik kaolenin pişme küçülmesi saf kaolenin pişme küçülmesine göre %220 daha fazla olduğu görülmüştür. 1400°C de ise her ikisinde pişme küçülmesi en yüksek değerine ulaşmıştır.

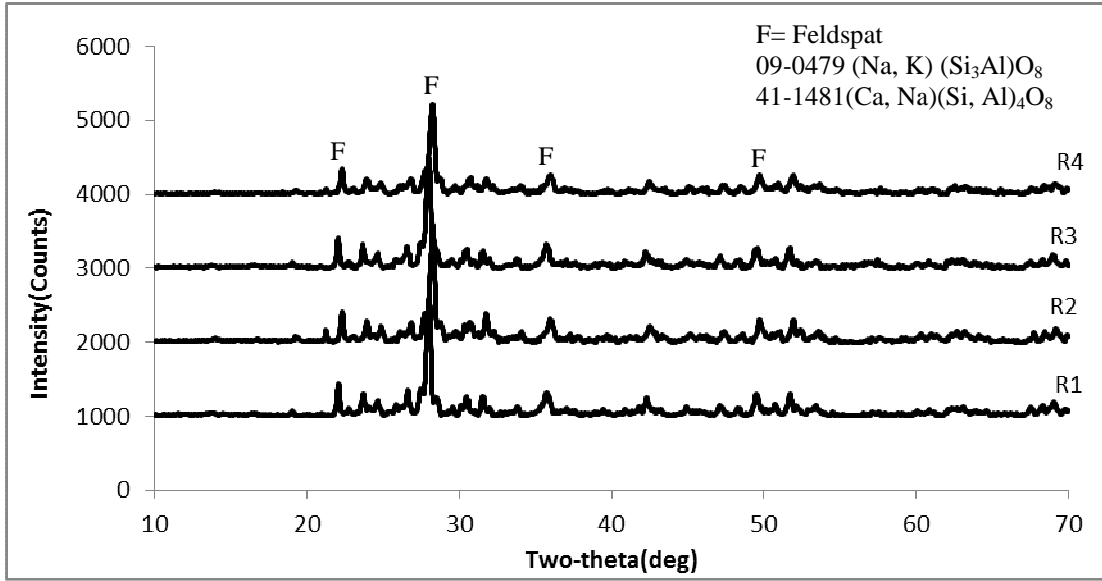


Şekil 6.6 İllitik kaolen ve saf kaolen içeren numunenin küçülme grafiği.

Fiziko-mekaniksel testlerin sonuçlarına göre mukavemet ve elastikliğin 1200 °C'den sonra artmaya başladığı, su emmenin 1200°C'den sonra azalmaya başladığı, küçülmelerinin 1200°C'den sonra arttığı belirlenmiştir. Mineralojik incelenmesinde ise illitik kaolen içeren reçetenin 1100°C de, saf kaolen içeren reçetenin 1200 °C'de anortit pik gelişiminin başladığı görülmüştür. Her iki kaoleni içeren reçetelerde 1200°C den sonra fiziko-mekaniksel özelliklerde değişim göstermiştir. Bu da ikinci aşama için sıcaklık sınırının 1200°C belirlenmesini sağlamıştır.

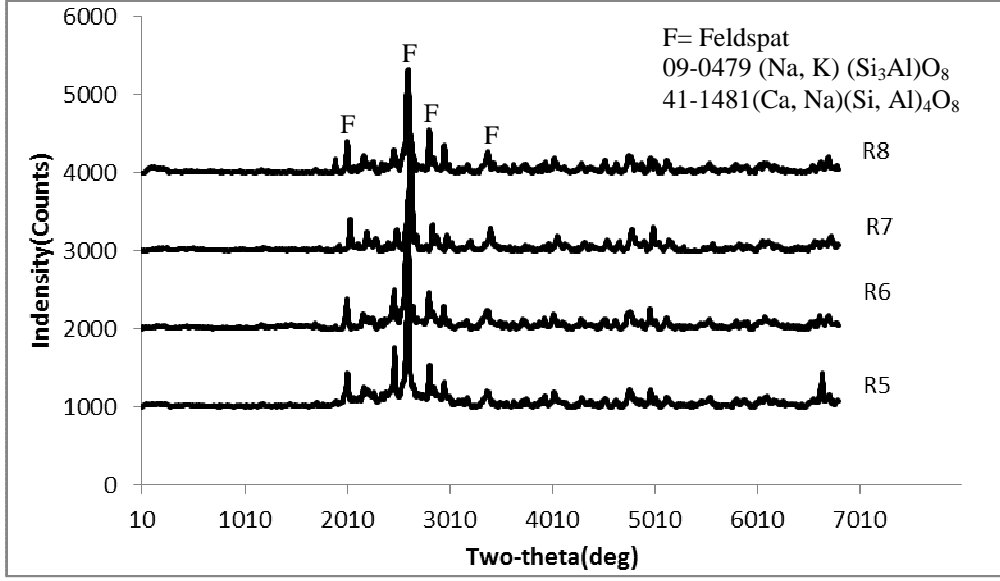
İkinci aşamada ise; birinci aşamada fiziko- mekaniksel ve mineralojik sonuçlara göre 6 reçete içinden referans olarak seçilen 2 ve 5 numaralı reçetelere albit ve ortoklaz ilave edilerek hazırlanan 8 reçete pişirilmiş, pişirilen örneklerin mineralojik, fiziko-mekaniksel özellikleri incelenmiştir.

Şekil 6.7'de İllitik kaolen içeren reçetelerin 1200°C de ki mineralojik sonuçları verilmiştir.



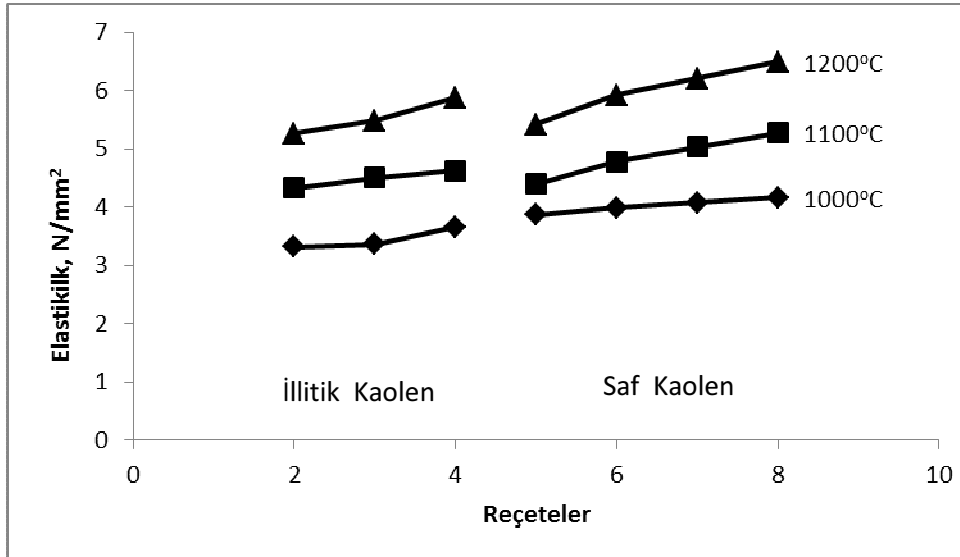
Şekil 6.7 1200°C illitik kaolen içeren farklı reçetelerin XRD patternleri.

Şekil 6.8'de 1200°C de pişirilen saf kaolen içeren reçetelerin mineralojik sonuçları verilmiştir.



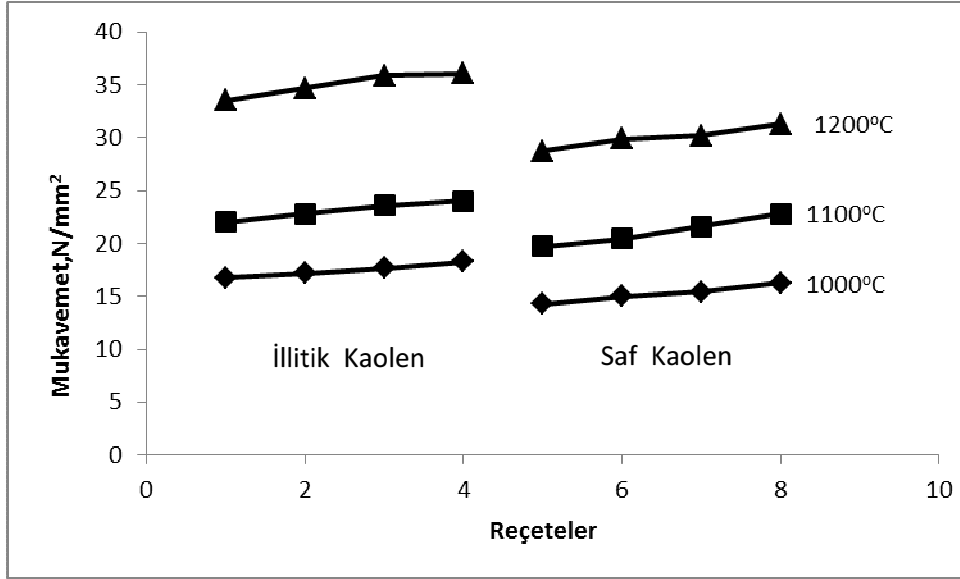
Şekil 6.8 1200°C saf kaolen içeren farklı reçetelerin XRD patternleri.

Şekil 6.9’da hazırlanan reçetelere uygulanan elastiklik testlerinin sonuçları verilmiştir. Saf anortit bünyeye artan oranlarda  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  ilavesi elastikliğin artmasını sağlamıştır. İlave edilen  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  oranı arttıkça elastiklik de artmıştır. Artan  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  değerlerine göre elastiklik değerleri 1200°C de illitik kaolen içeren reçete için %15 artmıştır, saf kaolen içeren reçetede ise %29 artmıştır.



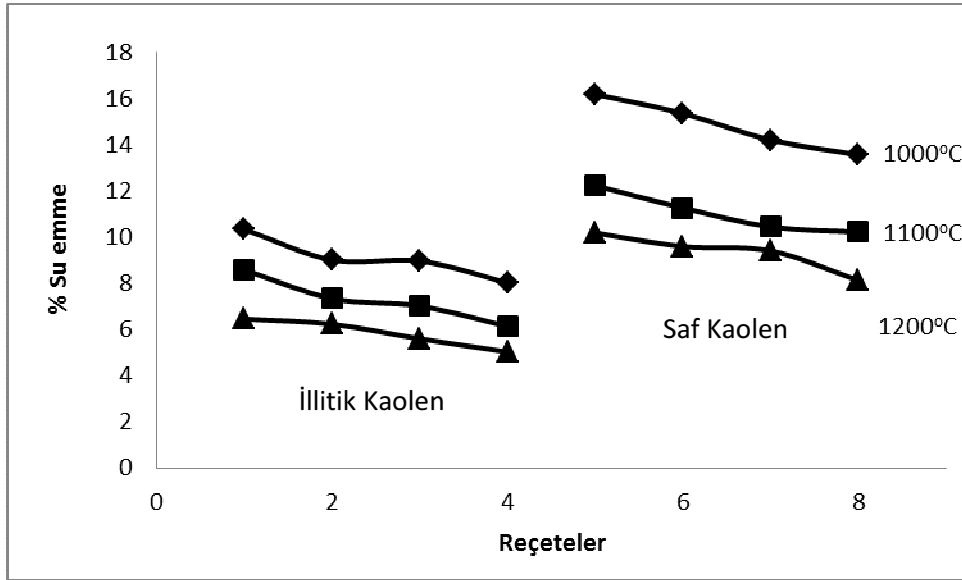
Şekil 6.9 Deney Numunelerinin elastiklik sonuçları.

Şekil 6.10'da pişirilen reçetelere uygulanan mukavemet testlerinin sonuçları verilmiştir. Saf anortit bünyeye artan oranlarda  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  ilavesi mukavemetin artmasını sağlamıştır. İllitik kaolenli reçetelerin mukavemet değerleri saf kaolenlilere göre daha yüksektir. Artan  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  değerlerine göre mukavemet değerleri  $1200^\circ\text{C}$  de illitik kaolen için %27 artmış, saf kaolen içerende ise %36 artmıştır.



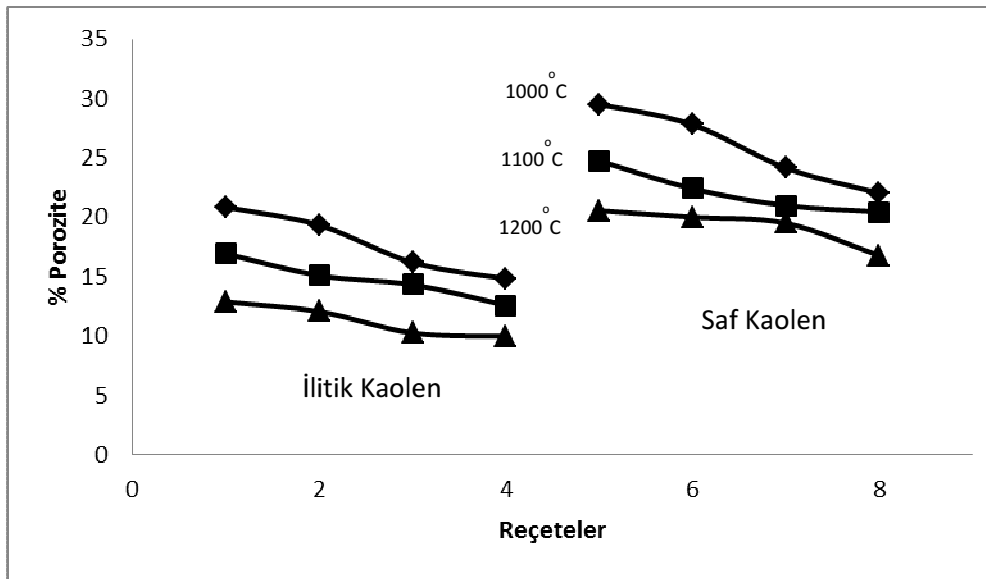
Şekil 6.10 Deney numunelerinin mukavemet grafiği.

Şekil 6.11'de pişirilen reçetelere uygulanan su emme testlerinin sonuçları verilmektedir. Artan  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  oranları artan sıcaklık su emme değeri azaltmıştır. Her iki grupta da en düşük su emme değeri en yüksek albit ve ortoklaz ilavesi ile  $1200^\circ\text{C}$ 'de olmaktadır. Artan  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  değerlerine göre su emme değerleri  $1200^\circ\text{C}$  de illitik kaolen içeren %76 azalmış, saf kaolen içeren ise %79 azalmıştır.



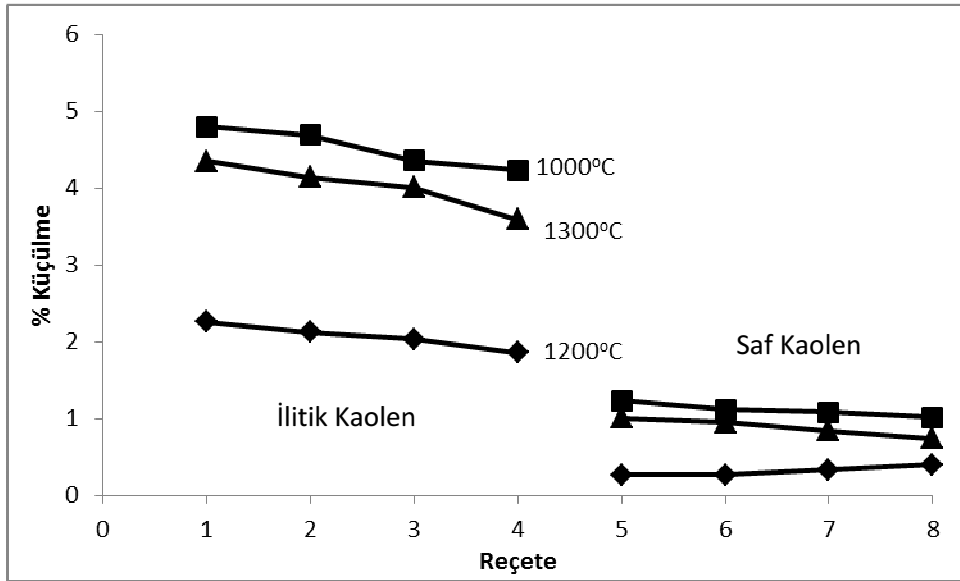
Şekil 6.11 Deney numunelerinin %su emme grafiği.

Şekil 6.12'de pişirilen reçetelere uygulanan porozite testlerinin sonuçları verilmiştir. Artan  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  ilavesi ve artan sıcaklık poroziteyi düşürmüştür. Artan  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  değerlerine göre porozite değerleri 1200°C de illitik kaolen için %7 oranında azalmış, saf kaolen için ise %19 oranında azalmıştır.



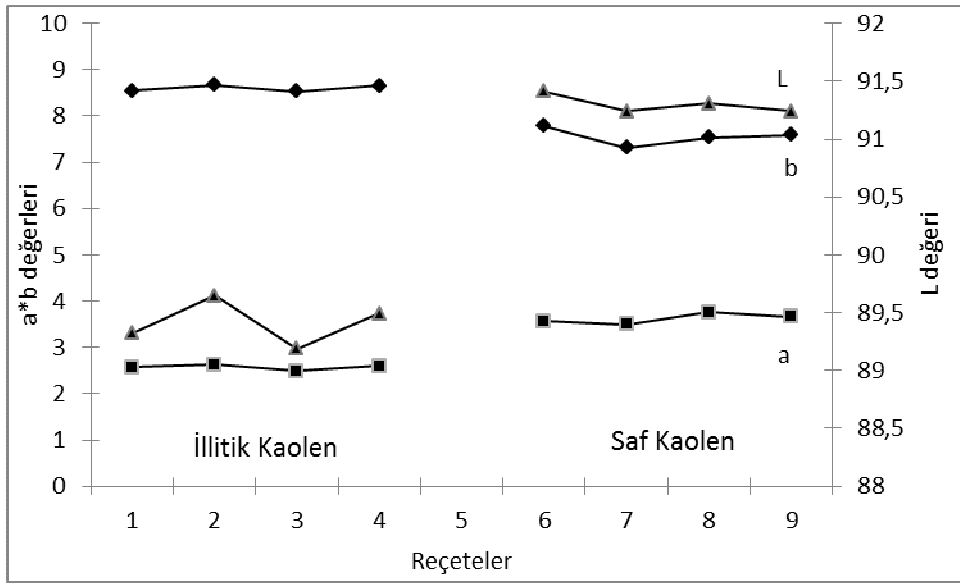
Şekil 6.12 Deney numunelerinin porozite grafiği.

Şekil 6.13’de pişirilen reçetelere uygulanan küçülme testlerinde numuneler en az küçülme 1000 °C de en yüksek küçülme ise 1100 °C de olmaktadır. Pişme küçülmesi illitik kaolenli reçetede saf kaolenli reçeteye göre daha fazladır. Artan  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  değerlerine göre pişme küçülmesi değerleri 1200°C de illitik kaolen için %30 azalmış, saf kaolen için ise %48 azalmıştır.



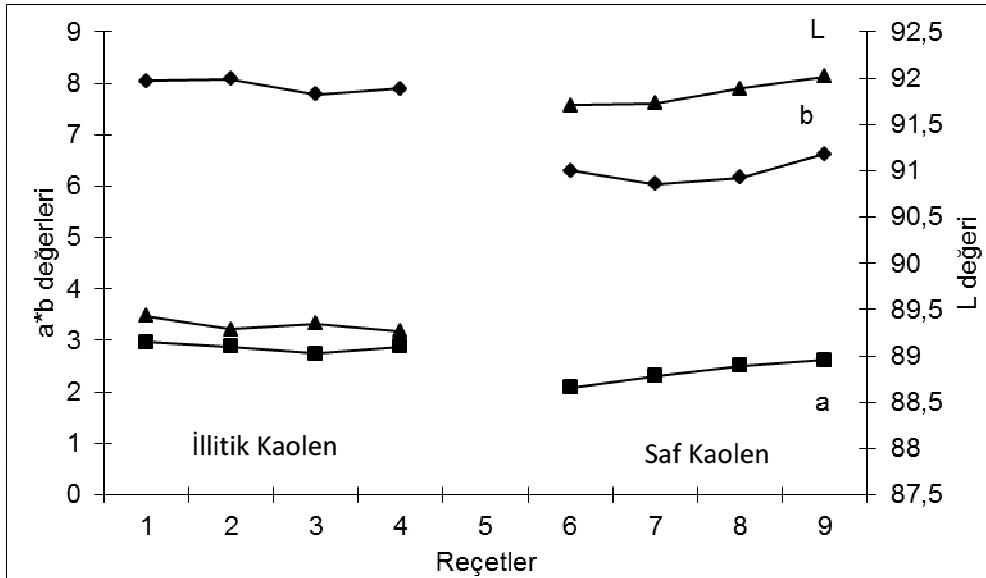
Şekil 6.13 Farklı sıcaklıklarda pişirilen reçetelerin küçülme değerleri.

Şekil 6.14’de 1000 °C’de pişen reçetelerin L, a, b ölçüm sonuçları verilmiştir. Saf kaolen ile hazırlanan reçetelerde beyazlık değeri olan L değeri illitik kaolen ile hazırlanan reçetelere göre %2 daha yüksektir.



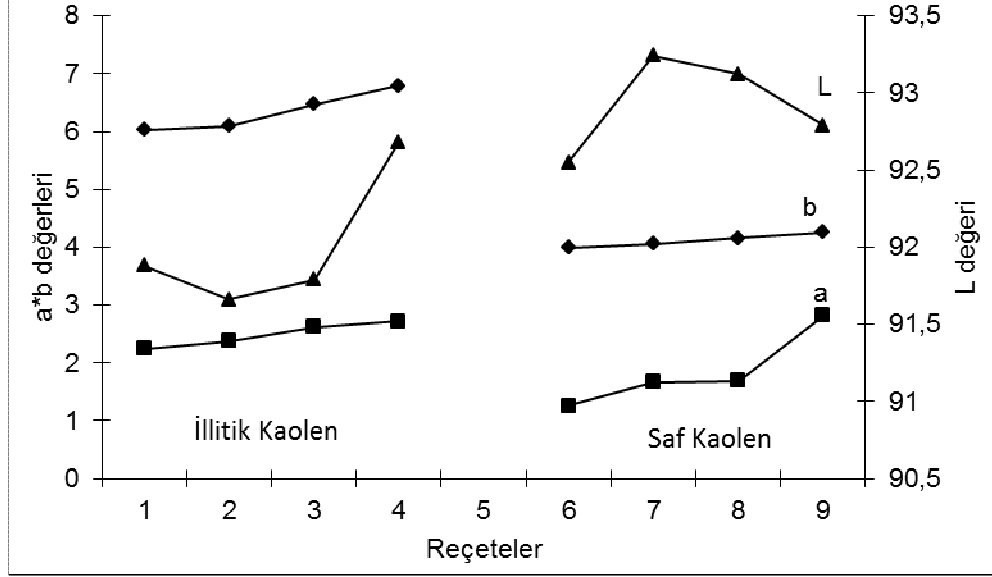
Şekil 6.14 1000 °C'de pişen numunelerinin L, a, b grafiği.

Şekil 6.15'te 1100 °C'de pişen reçetelerin L, a, b ölçüm sonuçları verilmiştir. Saf kaolen ile hazırlanan reçetelerde beyazlık değeri olan L değeri illitik kaolen ile hazırlanan reçetelere göre %3 daha yüksektir.



Şekil 6.15 1100 °C'de pişen numunelerinin L, a, b grafiği.

Şekil 6.17'de 1200 °C'de pişşen reçetelerin L, a, b ölçüm sonuçları verilmiştir. Saf kaolen ile hazırlanan reçetelerde beyazlık değeri olan L değeri illitik kaolen ile hazırlanan reçetelere göre %4 daha yüksektir.



Şekil 6.16 1200 °C'de pişşen numunelerinin L, a, b grafiği.

Su emme, mukavemet gibi seramik ürünler için önemli olan testlerin sonuçları illitik kaolen içeren reçetelerde yüksek olmasına rağmen reçete hazırlamada öğütme aşamasında illitik kaolen öğütücü duvarına yapışarak öğütmeyi zorlaştırmıştır. Öğütme dışındaki aşamalarda sorun görülmemiştir. Pişşme sonrasında her iki reçetede de deformasyon, çatlama görülmemiştir.

Pişşirilen reçetelerin sonuçlarına göre birinci aşamada kalsit, groleg kaoleni ve tavşanlı kaoleni kullanılarak CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> faz diyagramında içinde anortit bölgesinde yer alan 6 farklı reçete hazırlanmış, pişşirilmiş ve pişşirilen reçetelere elastiklik, mukavemet, su emme, küçülme testleri uygulanmış ve mineralojik incelenmesi yapılmıştır. Hazırlanan reçeteler arasında karışım oranları %74 groleg kaoleni ve %26 kalsit olan 2 numaralı reçete ile karışım oranları %74 tavşanlı kaoleni ve %26 kalsit olan 5 numaralı reçete elastiklik, mukavemet, su emme, küçülme değeri ve mineralojik gelişim açısından 6 reçete içinde en iyi değeri vermiştir.

I. aşamada hazırlanan reçeteler 1200°C' de incelendiğinde İllitik kaolen içeren reçetenin mukavemet değeri saf kaolen içeren reçetenin mukavemet değeri göre %75 daha fazla olduğu

görülmüştür. İllitik kaolen içeren reçetenin elastiklik değeri saf kaolen içeren reçetenin elastiklik değerine göre %73 daha fazla olduğu belirlenmiştir. İllitik kaolen içeren reçetenin su emme değeri saf kaolen içeren reçetenin su emme değerine göre %27 daha az olduğu bulunmuştur. İllitik kaolen içeren reçetenin küçülme değeri saf kaolen içeren reçetenin küçülme değerine göre %220 daha fazla olduğu tesbit edilmiştir.

I. aşamada saf anortit fazının illitikde 1100de saf kaolende 1200°C de gelişim gösterdiği ve fiziko-mekaniksel özellikleri değişim gösterdiği belirlenmiştir. Bu nedenle ikinci aşamada pişme sıcaklığı 1000°C-1200°C arasında belirlenmiştir.

II. aşamada ise 2 ve 5 reçeteler referans alınarak 8 yeni reçete hazırlanmıştır. İkinci aşamada amaç saf anortit bünyeye ergitici olarak Na<sub>2</sub>O kaynağı albit ve K<sub>2</sub>O kaynağı ortoklaz ilave ederek bünyedeki değişimlerin incelenmesidir.

Buna göre ikinci aşamada hazırlanan reçeteler 1200°C' de incelendiğinde; reçetelere Na<sub>2</sub>O kaynağı albit ve K<sub>2</sub>O kaynağı ortoklaz ilavesi arttıkça İllitik kaolen içeren reçetenin elastiklik değeri %15 artmıştır,saf kaolen içeren reçetenin elastiklik değeri ise %19 artmıştır. Na-K ialevsi arttıkça İllitik kaolen içeren reçetenin mukavemet değeri %7 artmıştır,saf kaolen içeren reçetenin mukavemet değeri ise %9 artmıştır. Na<sub>2</sub>O kaynağı albit ve K<sub>2</sub>O kaynağı ortoklaz ilavesi arttıkça İllitik kaolen içeren reçetenin su emme değeri %23 azalmıştır,saf kaolen içeren reçetenin mukavemet değeri ise %21 azalmıştır. Na<sub>2</sub>O kaynağı albit ve K<sub>2</sub>O kaynağı ortoklaz ilavesi arttıkça İllitik kaolen içeren reçetenin mukavemet değeri %36 azalmıştır,saf kaolen içeren reçetenin mukavemet değeri ise %11 azalmıştır. Na<sub>2</sub>O kaynağı albit ve K<sub>2</sub>O kaynağı ortoklaz ilavesi arttıkça İllitik kaolen içeren reçetenin porozite değeri %23 azalmıştır,saf kaolen içeren reçetenin porozite değeri ise %19 azalmıştır. Na<sub>2</sub>O kaynağı albit ve K<sub>2</sub>O kaynağı ortoklaz ilavesi arttıkça İllitik kaolen içeren reçetenin L değerleri %X artmıştır,saf kaolen içeren reçetenin L değerleri ise %Y artmıştır A içeren kaolen daha beyazdır.

Sonuçta ergitici olarak ilave edilen Na<sub>2</sub>O kaynağı albit ve K<sub>2</sub>O kaynağı ortoklaz ilavesinin artması sıcaklığın artışı ile anorit bünyenin fiziko-mekaniksel özelliklerini arttığı belirlenmiştir. A içeren kaolen daha iyi.

Saf anortitli bünyeye artan oranlarda Na<sub>2</sub>O kaynağı albit ve K<sub>2</sub>O kaynağı ortoklaz ilavesi ile reçetelerin mineralojik gelişimi saf anortitden plajiyoklaza doğru bir gelişim göstermiştir.

Saf anortit reçetelerinden illitik kaolen içeren reçeteler mukavemet açısından TSE normlarına göre grup B2a ya uygundur ancak su emmeleri standartlardan daha yüksektir. Na<sub>2</sub>O-

$K_2O$  ilave edildikçe su emmeler düşmektedir. Yeni reçetelerden illitik kaolen ile hazırlanan reçeteler su emmeleri açısından B2a'ya uygundur, saf kaolen ile hazırlanan reçeteler ise B2b 'ye uygundur. Mukavmet açısından ise hem illitik kaolen içeren reçeteler hemde saf kaolen içeren reçeteler B2a ve B2b ye uygundur.

Saf kaolen içeren 8 numaralı reçete TSE normlarına göre B2b ye uymaktadır, illitik kaolenli 4 numaralı reçete TSE normlarına göre B2a ya uymaktadır. Bu reçeteler işletme şartlarında uygulanabilir. Ancak 4 numaralı reçetede küçülme fazladır ve öğütme sırasında problem çıkarmıştır.

### **ÖNERİLER**

- Aynı çalışma anortitli reçeteye CaO, MgO ilaveleri yapılarak etkileride incelenmelidir.
- Aynı çalışma farklı kaolenler ile de denenmelidir
- Kuvars, Wollastonit gibi farklı  $SiO_2$  kaynakları kullanılarak yapılmalıdır.
- Anortit gelişimi farklı atmosferlerde de pişirilerek incelenmelidir.
- 4 ve 8 numaralı reçeteler işletme şartlarında denenmelidir.

### KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Arcasoy, A., 1983, Seramik teknolojisi, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Yayınları No:1, İstanbul.
- [2] Arcasoy, A., 1996, Seramik teknolojileri, Marmara Üniversitesi GDF Seramik ASD Yayınları, No:2, İstanbul.
- [3] Saito, S., 1998, Advanced ceramics, Oxford University Press, London, 3-10, 94 p.
- [4] Barsoum, M., 1997, Fundamentals of ceramics, McGraw-Hill, Singapur, 1765 p.
- [5] Köseçavuş, M., 2007, Volkanik tüften anortit sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nisan Ankara 21-25 s.
- [6] Çapoğlu, A., 2000, Seramik, sanat, bilim ve teknoloji, 12, 38-42 p.
- [7] Üstündağ, C. B., 2002, Yeni geliştirilen anortit bazlı porselenin mekanik özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [8] Gdula, R.A., 1971, Anorhite ceramic dielectrics, Am.Ceram. Soc. Bull., 50(6): 555-557 p.
- [9] Redd, J., 1995, Principles of ceramic processing, Wiley, New York, 89-105 p.
- [10] Mergen, A. and Aslanoğlu, Z., 2003, Low-temperature fabrication of anorthite ceramics from kaolenite and calcium carbonate with boron oxide addition, Ceramic International, 29:667-670 p.
- [11] Kobayashi, Y. and Kato, E., 1994, Low temperature fabrication of anorthite ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 77(3): 833-834 p.
- [12] Mergen, A., Bilen, M., Qasiawi, A. F. ve Gürü M., 2004, Production of anorthite from kaolenite and CaCo<sub>3</sub> via colemanite, Key Engineering Materials, 264-268: 1475-1478 p.
- [13] Boudchicha, M. R., Achour, S., Harabi, A., (2001), Cristallization and sintering of cordierite and anorthide based binary Ceramics, Journal of Materials Science Letters, 20: 215-217 p.
- [14] Traore, K., Kabre, T. S., Blanchart, P., 2003, Gehlenite and anorthite cristallisation from kaolenite and calcite mix, Ceramic International, 29(4): 377-383 p.
- [15] Wittman, E., Zanotto, E. D., 2000, Surface nucleatin and growth in anorthite glass, Journal-Ciytalline solids, 27(1): 94-99 p.
- [16] Liu, W., Liang, K. M., Gu, X. M., Zheng, Y. K. and Gu, S. R., 1999, Phase seperation of CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> glasses induced by electric field, Journal of Materials Science, 34: 3455-3459 p.
- [17] Aydoğan, U., 2006, Uçucu kül kullanılarak bor katkılı anortit üretimi, Yüksek Lisans Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 27-66 p.
- [18] DPT, 2001, Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri, VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT. Özel İhtisas Komisyon Raporları, Cilt.1.

**KAYNAKLAR dizini (devam)**

- [19] DPT, 2001, Seramik killeri kaolen feldspat pirofillit wollastonit, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri I. Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- [20] [http://maden.org.tr/feldspat\\_raporu](http://maden.org.tr/feldspat_raporu) (23.04.2011)
- [21] <http://webmineral.com./data/Anorthite> (23.04.2011).
- [22] Kumbasar, I., Silikat mineralleri, İ.T.Ü. Maden Fakültesi Sayı 1098, İstanbul.
- [23] Yenyol, M., 2004, Mineroloji, İstanbul.
- [24] Gökçe, H., 2002, Doğal hammaddelerden sentetik kordiyerit seramiklerin geliştirilmesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 41-58 s.
- [25] Geçkinli, E., 1992, İleri teknoloji malzemeleri, Teknik Üniversitesi Basımevi, 1. Baskı, İstanbul, 285-288 s.
- [26] Sümer, G., 1990, Endüstriyel seramikler, Cilt:1.
- [27] Sepulveda M. J, Vallyathan V, Attfield M. D, Piacitelli L, and Tucker J. H., 1983, Pneumoconiosis and lung function in a group of kaolen workers, Am Rev Respir Dis, 127: 231-235 p.
- [28] Rees D, Cronje R, & du Toir RSJ., 1992, Dust exposure and pneumoconiosis in a South African pottery. 1, Study objectives and dust exposure. Br J Ind Med, 49: 459-464 p.
- [29] CIREP, 2003, Final report [by the Cosmetic Ingredient Review Panel] on the safety of aluminium silicate, calcium silicate, magnesium aluminium silicate, magnesium silicate, magnesium trisilicate, sodium magnesium silicate, zirconium silicate, attapulgite, bentonite, Fuller's earth, hectorite, kaolen, lithium magnesium silicate, lithium magnesium sodium silicate, montmorillonite, pyrophyllite, and zeolite, Int J Toxicol, 22(Suppl 1): 37-122 p.
- [30] Doğan, Ş., 1997, Seramik teknolojisi.
- [31] Yapa, N., 1993, Alunitli kaolenlerin değerlendirmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Ün. İstanbul, 117 s.
- [32] Sezer, B., 1989, Turkey's industrial minerals potential for ceramic, cement, rfractories and glass industries, Unide Second World Congress on Non- Metallic Minerals, Beijing, China.
- [33] Worrall, W. E, 1986, Clays and ceramic raw materials.
- [34] Osthaus, B. B, 1956, Clays and Clay Minerals.
- [35] Temur, S., 1994, Endüstriyel hammaddeler, Selçuk Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi.
- [36] Güldiken, M. S., 1984, İstanbul dolayında refrakter kil olanakları, Refrakter Hammaddeler, Panel ve Bildiriler, TMMOB Jeoloji Müh. Odası Yay. No:18, 70-79 s.
- [37] Seyhan, İ., 1972, Kaolen, bentonit, kil ve tuğla-kiremit toprakları jeolojisi, MTA Yay., Eğitim Serisi, No:13, 52 s.

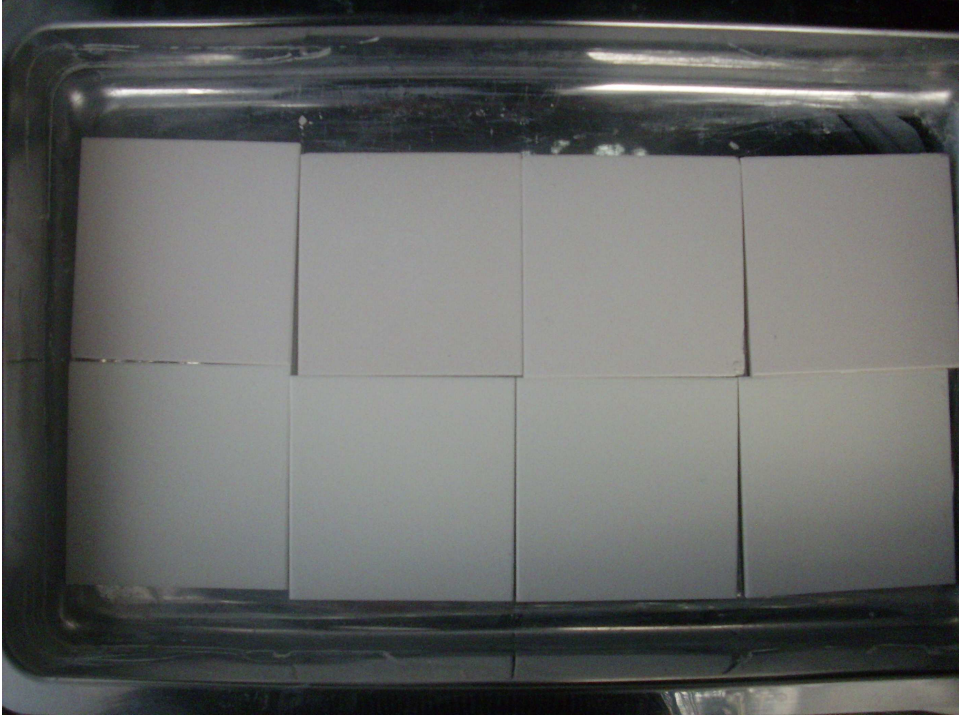
**KAYNAKLAR dizini (devam)**

- [38] Kuşçu, M., 1991, Endüstriyel kayaçlar ve mineraller, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yay., No:2, 177 s.
- [39] MTA., 1992, Dünya piyasaları, MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, 1,1, 27-42 s.
- [40] Kuzvart, M., 1984, Industrial minerals and roks, Elsevier, London, 445 p.
- [41] Winkler, G. F., 1977, Metamorfik kayaçların oluşumu; (Çev: E. Çoğulu) İstanbul Teknik Üniv. Müh- Mim. Fak. Yay., No:118, 223 s.
- [42] Sümer, G., 1988, Seramik sanayi el kitabı, Anadolu Üniversitesi Yayını, Eskişehir, 434 s.
- [43] Gök, S., 1973, Kil mineralleri ve killerin jeolojisi, MTA Endüstriyel Hammaddeler Daire Başkanlığı, 1-48 s.
- [44] Çelik, M. ve Karakaya, N., 1998, Sistemik mineraloji, Bizim Bura Yayınevi, Konya, 380 s.
- [45] Sayar. A., 2007, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ham ve kalsine kolemanit atığının duvar karo bünyede kullanılabilirliğinin araştırılması, Seramik Mühendisliği Anabilimdalı, Yüksek Lisans.
- [46] Akbaş. M., 2002, Eczacıbaşı duvar karo bünyesinin iyileştirilmesi ve uygun sır çalışmaları, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Ana Bilim Dalı, Kütahya, 128 s.
- [47] Alver, Z., 1998, Çayca yöresi tüflerinin gelenekse seramik ve dekoratif baskı malzemesi olarak kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bil. Ens. Kütahya, 75 s.
- [48] DPT, 2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri I. Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- [49] Uz. V., 1999 Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivrihisar Yenidoğan Eskişehir sepiyolitleri kullanılarak ince karo imalat olanaklarının araştırılması, Seramik Mühendisliği Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [50] Bilgin, M. ve Çakır, E., 1998, Mermer araştırması, İstanbul Ticaret odası yayın no: 1.
- [51] Tanışan, H. H. ve Mete, Z., 1988, Seramik teknolojisi ve uygulaması, Söğüt, 7-22 s.
- [52] Sletson, L. C., ve Reed, J.S., 1988, Microstructure development in a vitrified anorthite porcelain, The American Ceramic Society Bulletin, 67 p.
- [53] Önem, Y., 1997, Sanayi madenleri, Kimya Mühendisleri Odası Yayını, Ankara.
- [54] Özer. M. F., 2004, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yer ve duvar karo üretiminde ortak bünye kullanımı ,Seramik Mühendisliği Anabilimdalı ,Yüksek Lisans Tezi.
- [55] Çelik, M. ve Karakaya, N., 1998, Sistemik mineraloji, Bizim Bura Yayınevi, Konya, 380 s.

- [56] Derin, N., 2007, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik pigmentler, Seramik Mühendisliği Anabilimdalı, Yüksek Lisans.
- [57] TS EN 14411, Nisan 2008.

**EKLER**

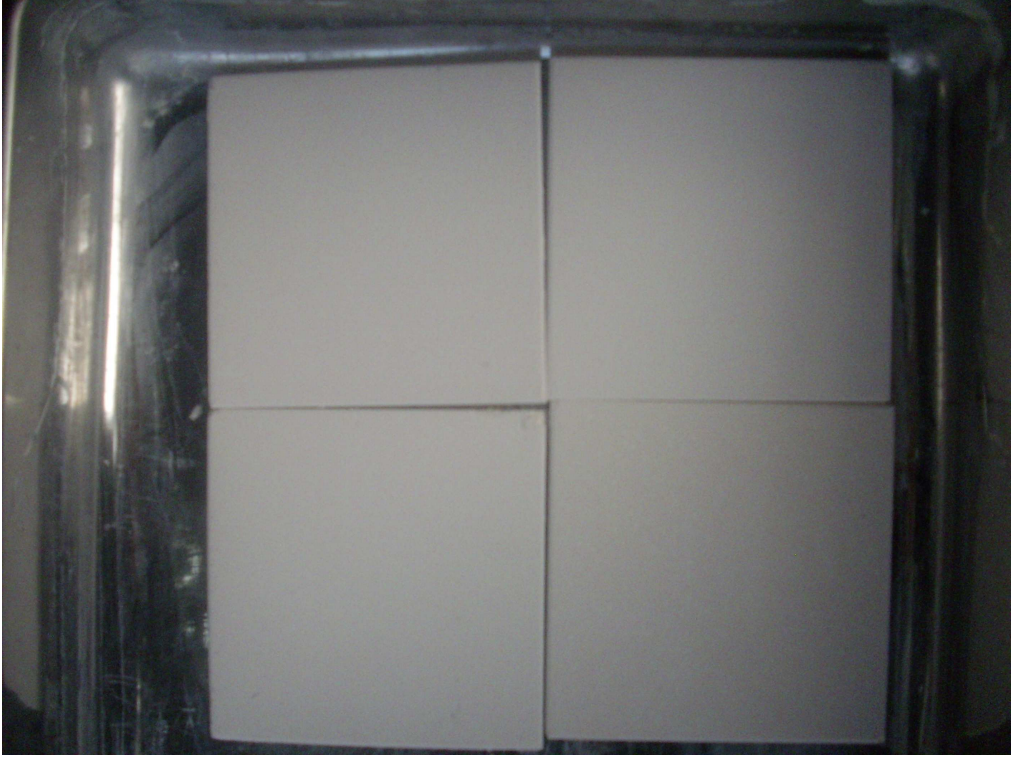
**Ek 1** 1000, 1100 ve 1200 °C'ta pişen anortit malzemeler.



1000 °C'ta pişen anortit malzeme.



1100 °C'ta pişen anortit malzeme.



1200 °C'ta pişen anortit malzemeler.