

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SERAMİK ÇAMURUNDA KULLANILAN
SİLİKAT İÇERİĞİNİN DÖKÜM ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fulya UYGUN**

Anabilim Dalı : Cevher Hazırlama Mühendisliği

Programı : Cevher Hazırlama Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hayrünnisa DİNÇER

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SERAMİK ÇAMURUNDA KULLANILAN
SİLİKAT İÇERİĞİNİN DÖKÜM ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fulya UYGUN
(505071101)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 06 Haziran 2011

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hayrünnisa DİNÇER (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Gündüz ATEŞOK (İTÜ)
Prof. Dr. Şafak Gökhan ÖZKAN (İÜ)**

HAZİRAN 2011

Eşime ve oğluma,

ÖNSÖZ

Günümüzde seramik sektöründe akışkanlığı sağlayıcı olarak sodyum silikat kullanılmaktadır. Tez kapsamında, sodyum silikat içeriğindeki $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranlarının seramik çamurunun döküm özelliklerine etkisi incelenmiştir. Seramik sektöründeki firmaların kullandıkları sodyum silikatları standart olarak alması ve $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının etkisinin bilinmemesi bu çalışmanın yapılmasını sağlamıştır.

Bu çalışmada benimle bilgilerini paylaşan, hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan tez danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. Hayrünnisa DİNÇER başta olmak üzere, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Orhan KURAL ve Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Fatma ARSLAN'a ayrı ayrı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim süresi boyunca engin bilgilerini sunan, vakitsiz bir zamanda aramızdan ayrılan, çok değerli hocam Dr. Vecihi GÜRKAN'a (rahmetli), ihtiyaç duyduğum her anda desteğiyle öğrenimime katkı sağlayan değerli hocalarım Prof. Dr. Gündüz ATEŞOK, Prof. Dr. Ali GÜNEY, Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK, Prof. Dr. Ayhan Ali SİRKECİ, Prof. Dr. Neşet ACARKAN, Doç. Dr. Gülay BULUT, Doç. Dr. A. Ekrem YÜCE, Doç. Dr. Alim GÜL, Yrd. Doç. Dr. Olgaç M. KANGAL, Dr. Kudret Tahsin PEREK, Arş. Gör. Ozan KÖKKILIÇ, Arş. Gör. Fırat BURAT ve Arş. Gör. Fırat KARAKAŞ ve de Dr. M. Salih EYGİ'ye ayrı ayrı şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarına olanak sağlayan Camiş Madencilik A.Ş. Genel Müdürü M. Ziya ATEŞ, Teknik Müdür Muzaffer TÜRK, Ar-Ge Şefi Atilla GÜMRÜKÇÜ, laboratuvar görevlisi Süleyman ŞABANÇELEBİ' ye ve de Cam Araştırma Merkezi çalışanlarından Nurettin KILIÇALP, Erdem YILDIRIM, Şener YILMAZ, Anıl ÖZEN, Dadal ARIBURNU, Oktay AYDIN, Cevher TOL, Ahmet YILMAZ, Semih İŞEVİ ve Arca İYİEL' e çok teşekkür ederim.

Çalışmaya numune tedarigi sağlayan Esan Eczacıbaşı A.Ş. ve Ege Kimya A.Ş. çalışanlarına desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Son olarak benden desteklerini esirgemeyen eşime ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

Haziran 2011

Fulya Uygun

Maden Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KİL MİNERALLERİ VE KAOLEN	3
2.1 Killerin Tanımı	3
2.1.1 Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	4
2.1.2 Killeri tanıma yöntemleri	5
2.1.2.1 X Işınları difraksiyonu	5
2.1.2.2 Diferansiyel termik analiz (DTA)	6
2.1.2.3 Elektron mikrografları	6
2.1.2.4 Boyama deneyleri	6
2.1.3 Seramik endüstrisinde kullanılan killerin bileşimine giren bazı bileşiklerin ve kirleticilerin etkileri	6
2.1.3.1 Serbest silis	6
2.1.3.2 Alüminyum bileşikleri	6
2.1.3.3 Alkali bileşikleri	7
2.1.3.4 Kalsiyum bileşikleri	7
2.1.3.5 Demir bileşikleri	7
2.1.3.6 Titanyum bileşikleri	7
2.2 Kaolen Tanımı	8
2.2.1 Kaolenlerin kullanım alanları.....	12
2.2.1.1 Kağıt endüstrisi	12
2.2.1.2 Seramik endüstrisi	12
2.2.1.3 Boya endüstrisi	13
2.2.1.4 Plastik endüstrisi	13
2.2.1.5 Mürekkep yapımı	13
2.2.1.6 Lastik endüstrisi	13
2.2.1.7 Cam elyaf endüstrisi	13
2.2.1.8 İzolasyon	14
2.2.1.9 Kataliz	14
2.2.1.10 İlaç	14
2.2.2 Seramikte kullanılabilecek kil ve kaolenlerde göz önünde bulundurulacak özellikler.....	14
2.2.2.1 Kimyasal özellikler	17
2.2.2.2 Mineralojik özellikler	17
2.2.2.3 Fiziksel özellikler	19

3. SODYUM SİLİKAT	29
3.1 Sodyum Silikat Tanımı.....	29
3.2 Sodyum Silikatın Kullanım Alanları	30
3.3 Sodyum Silikatın Fiziksel Özellikleri	31
3.3.1 Oran.....	31
3.3.2 Yoğunluk.....	31
3.3.3 Viskozite.....	32
3.3.4 pH.....	33
3.4 Sodyum Silikatın SiO ₂ /Na ₂ O Oran Özellikleri.....	34
4. REOLOJİ.....	35
4.1 Reoloji Tanımı.....	35
4.1.1 Viskozite.....	35
4.1.1.1 Dinamik viskozite	36
4.1.1.2 Kinematik viskozite	36
4.1.2 Sıcaklığın Viskoziteye Etkisi	37
4.1.3 Tikotropi	37
4.1.3.1 Negatif Tikotropi	38
4.2 Sıvıların Reolojik Özellikleri	38
4.2.1 Newtoniyen akış.....	38
4.2.2 Newtoniyen olmayan akış gösterenler	39
4.2.2.1 Plastik akış	39
4.2.2.2 Pseudoplastik akış	40
4.2.2.3 Dilatant akış	41
4.3 Reolojik Özelliklerin Ölçülmesi.....	42
4.4 Süspansiyon ve Emülsiyonlar.....	42
4.5 Süspansiyon ve Emülsiyonların Reolojik Özellikleri.....	43
4.5.1 Dağılan fazın içeriği (miktarı).....	43
4.5.2 Tane büyüklüğü:.....	44
4.5.3 Tane şekli	44
4.5.4 Tane büyüklüğü dağılımı ve dağılımın şekli.....	44
4.5.5 Dispersiyon ortamının viskozitesi ve reolojik davranışları.....	45
4.5.6 Sıcaklık.....	45
4.5.7 Taneler arası etkileşimler.....	45
5. MALZEME VE YÖNTEM	47
5.1 Malzeme	47
5.1.1 Kaolen numunesi.....	47
5.1.2 Sodyum silikat (Na ₂ SiO ₃)	49
5.2 Yöntem	51
5.2.1 Kaolen ve sodyum silikat numunelerinin hazırlanması	51
5.2.1.1 Kaolen numunesinin hazırlanması	51
5.2.1.2 Sodyum silikat numunelerinin hazırlanması	51
5.2.2 Reoloji çalışmaları.....	52
5.2.3 Döküm özelliklerinin belirlenmesi.....	55
5.2.3.1 Döküm hızı (Kalınlık alma)	55
5.2.3.2 Kuru mukavemet	56
5.2.3.3 Kuru küçülme	57
5.2.4 Pişme küçülmesi.....	58
5.2.5 Pişme dayanımı	59
5.2.6 Su emme.....	60
5.2.7 Pişme renkleri.....	60

6. DENEYSEL BULGULAR	63
6.1 Reoloji Çalışmalarına Ait Deneysel Bulgular	63
6.2 Döküm Özelliklerine Ait Deneysel Bulgular	68
6.2.1 SiO ₂ /Na ₂ O oranının döküm hızı üzerindeki etkisi	68
6.2.2 SiO ₂ /Na ₂ O oranının kuru mukavemet ve pişme mukavemeti üzerindeki etkisi	74
6.2.3 SiO ₂ /Na ₂ O oranının kuru küçülme ve pişme küçülmesi üzerindeki etkisi	76
6.2.4 SiO ₂ /Na ₂ O oranının su emme üzerindeki etkisi	77
6.2.5 SiO ₂ /Na ₂ O oranının pişme rengi üzerindeki etkisi	78
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	81
7.1 Reoloji Çalışmalarına Ait Sonuçlar.....	82
7.2 Döküm Özelliklerine Ait Sonuçlar.....	83
7.2.1 SiO ₂ /Na ₂ O oranının döküm hızı üzerindeki etkisinin sonuçları	83
7.2.2 SiO ₂ /Na ₂ O oranının kuru mukavemet ve pişme mukavemeti üzerindeki etkisi	83
7.2.3 SiO ₂ /Na ₂ O oranının kuru küçülme ve pişme küçülmesi üzerindeki etkisi	83
7.2.4 SiO ₂ /Na ₂ O oranının su emme üzerindeki etkisi	84
7.2.5 SiO ₂ /Na ₂ O oranının pişme rengi üzerindeki etkisi	84
KAYNAKLAR	87
EKLER.....	91
ÖZGEÇMİŞ.....	95

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Degens'e göre kil sınıflandırması.....	5
Çizelge 2.2: Akışkanlık karakteristiklerinin döküm ile ilişkisi (Malayoğlu ve Akar, 2000)	26
Çizelge 2.3: Kritik su oranında uygun bir akışın sağlanması için yapılması gereken işlemler (ECC International, 2002)	26
Çizelge 5.1: Kaolen numunesinin kimyasal içeriği	48
Çizelge 5.2: Kaolen numunesinin boyut dağılımı	48
Çizelge 5.3: Deneylerde kullanılan sodyum silikatların özellikleri.....	50
Çizelge 5.4: Sodyum silikatların $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranları.....	51
Çizelge 5.5: Sodyum silikatların hazırlanma esasları.....	51
Çizelge 6.1: $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranlarına göre hazırlanan çamurun özellikleri	64
Çizelge 6.2: Sürelere göre kalınlık alma değerleri.	68
Çizelge 6.3: Döküm hızı testi sonuçları.....	74
Çizelge 6.4: $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranlarına karşılık gelen mukavemet değerleri.....	75
Çizelge 6.5: $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranlarına karşılık gelen pişme küçülmesi değerleri.	76
Çizelge 6.6: $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranlarına karşılık gelen su emme değerleri	77
Çizelge 6.7: $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranlarına karşılık gelen pişme rengi değerleri.....	78
Çizelge 7.1: Kaolen numunesinin kimyasal içeriği	81
Çizelge 7.2: Sodyum silikatların hazırlanma esasları.....	82
Çizelge 7.3: $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının artmasıyla özelliklerin değişimi	84
Çizelge 7.4: Elektrolitlerin döküm özellikleri üzerindeki etkisi (Eygi,M.S., 2009)..	85

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Kaolen cevheri.....	8
Şekil 2.2 : Kaolen yapısı.....	10
Şekil 2.3 : Türkiye’de bulunan kil ve kaolen rezervlerinin şekilsel gösterimi (www.mta.gov.tr).	12
Şekil 2.4 : Viskozite ile elektrolit miktarı arasındaki ilişki.	24
Şekil 3.1 : Sodyum silikatın yapısı.	29
Şekil 3.2 : Katı içeriği ve yoğunluk arasındaki ilişki.	31
Şekil 3.3 : Farklı oran & yüzde Na ₂ O içeriklerine göre sodyum silikat viskozitelerinin değişimi.	32
Şekil 3.4 : Sodyum silikatlarda viskozite yoğunluk ilişkisi.....	32
Şekil 3.5: Ağırlıkça SiO ₂ /Na ₂ O oranı ve viskozite ilişkisi.	33
Şekil 3.6 : Sıcaklık ve viskozite ilişkisi.	33
Şekil 4.1 : Newtoniyen davranışa ait; (a) Akış eğrisi, (b) Viskozite eğrisi.	38
Şekil 4.2 : Bingham plastik ve Herschel-Bulkley modeline ait; (a) Akış eğrisi, (b) Viskozite eğrisi	40
Şekil 4.3 : Psödoplastik davranışa ait; (a) Akış eğrisi, (b) Viskozite eğrisi.	41
Şekil 4.4 : Dilatant davranışa ait; (a) Akış eğrisi, (b) Viskozite eğrisi.....	41
Şekil 4.5 : Dilatant akış mekanizmasının şekilsel gösterimi.	42
Şekil 5.1 : Deneylerde kullanılan kaolen numunesi.	47
Şekil 5.2 : Kaolen numunesinin elek altı eğrisi.	49
Şekil 5.3 : Deneylerde kullanılan sodyum silikat numuneleri.	50
Şekil 5.4 : Brookfield viskozimetresi.	52
Şekil 5.5 : Süspansiyona katı ekleme.	53
Şekil 5.6 : Döküm çamuru hazırlama.	54
Şekil 5.7 : Döküm hızı testi.	55
Şekil 5.8 : Kalınlık alma.	56
Şekil 5.9 : Kuru mukavemet için kullanılan kalıplar.	56
Şekil 5.10 : Kuru mukavemet belirleme amacıyla yapılan kırma deneyi.....	57
Şekil 5.11 : Alçı kalıpta oluşturulan dikdörtgen şekilli test örnekleri.	58
Şekil 5.12 : Pişme küçülmesi tayini için kullanılan fırın.....	59
Şekil 5.13 : Pişme mukavemeti belirleme işlemi.....	60
Şekil 5.14 : Pişme rengi belirlemek için kullanılan cihaz.	61
Şekil 6.1 : Deneysel çalışmalara ait akım şeması.	63
Şekil 6.2 : SiO ₂ /Na ₂ O oranının toplam katı konsantrasyonuna etkisi.	64
Şekil 6.3 : SiO ₂ /Na ₂ O oranının toplam su konsantrasyonuna etkisi.....	65
Şekil 6.4 : SiO ₂ /Na ₂ O oranının toplam toplam harcanan Na ₂ SiO ₃ miktarına etkisi.	66
Şekil 6.5 : SiO ₂ /Na ₂ O oranının viskozite değerine etkisi.	66
Şekil 6.6 : SiO ₂ /Na ₂ O oranının tiksotropi değerine etkisi.	67
Şekil 6.7 : SiO ₂ /Na ₂ O oranının litre ağırlığına etkisi.....	68

Şekil 6.8 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2,00$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı	69
Şekil 6.9 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2,02$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı ..	70
Şekil 6.10 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2,14$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı ..	70
Şekil 6.11 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2,20$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı ..	71
Şekil 6.12 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2,40$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı ..	71
Şekil 6.13 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2,50$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı ..	72
Şekil 6.14 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2,60$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı ..	72
Şekil 6.15 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2,80$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı ..	73
Şekil 6.16 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,01$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı ..	73
Şekil 6.17 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranlarına göre zamana karşı oluşan döküm hızı.....	74
Şekil 6.18 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranına karşılık gelen kuru mukavemet değerleri.....	75
Şekil 6.19 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranına karşılık gelen pişme mukavemeti değerleri.	76
Şekil 6.20 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranı ile pişme küçülmesi arasındaki ilişkinin gösterimi.....	77
Şekil 6.21 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranı ile su emme arasındaki ilişkinin gösterimi.	78
Şekil 6.22 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranı ile pişme rengi arasındaki ilişkinin gösterimi.	79
Şekil A.1 : Kaolen numunesinin XRD sonuçları ...	92
Şekil A.2 : Kaolen numunesinin DTA ve TG eğrileri ...	93

SERAMİK ÇAMURUNDA KULLANILAN SİLİKAT İÇERİĞİNİN DÖKÜM ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

ÖZET

Seramik reçetelerinde genellikle kaolen kullanılarak reolojisi kolay bir şekilde ayarlanabilen, katı içeriği ve döküm hızı yüksek olan döküm çamurları hazırlanmaktadır. Ayrıca elde edilen ürünlerin kuru küçülme ve pişme küçülmesi az, beyazlık kalitesi ise yüksektir. Sodyum silikat ise, seramik endüstrisinde döküm çamurlarının hazırlanması sırasında çamurun viskozitesini düşürmek ve çamura akışkanlık kazandırmak için yaygın olarak kullanılan bir elektrolittir.

Tez kapsamında, seramik sektöründe kullanılan sodyum silikatın silikat içeriğinin, kaolenin döküm özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Deneylerde kullanılacak kaolen numunesinin seramik sektöründe kullanılan yüksek saflıkta bir hammadde olmasından dolayı, zenginleştirme işlemi yapılmamıştır. Deneylerde kullanılan sodyum silikatlar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranlarına göre çeşitli değerlerde karıştırılarak hazırlanmıştır.

Yapılan çalışmalarda toplam dokuz adet farklı $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranlarında sodyum silikat kullanılmıştır. Bunların beş tanesi karışım hazırlanarak elde edilmiş, diğerleri ise üretim şekliyle kullanılmıştır.

Reoloji çalışmalarında döküm akışkanlığı sabit tutularak çamurun katı içeriği yükseltilmeye çalışılmış ve akışkanlığı sağlamak için kullanılan sodyum silikatların $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranları ile katı konsantrasyonlarının değişimi incelenmiştir.

Döküm özelliklerini belirleme açısından karşılaştırılan önemli parametreler ise döküm hızı, kuru mukavemet, pişme mukavemeti, kuru küçülme, pişme küçülmesi, su emme ve pişme rengidir. Bu faktörlerin birbiri içinde kıyaslanması yapılmış ve ayrı ayrı $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranına bağlı değişimleri incelenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranı büyüdükçe, diğer bir deyişle SiO_2 miktarı arttıkça kaolenin döküm özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir. En iyi döküm özellikleri bu oranın 2,80 ve 3,01 olmasıyla elde edilmiştir.

EFFECT OF THE SILICATE CONTENT ON CASTING PROPERTIES OF CERAMIC SLUDGE

SUMMARY

By using kaolin, casting mud, which has high solid concentration and speed of casting and its rheology can be adjustable in an easy way, is prepared in ceramic prescription. Furthermore, the obtained products have less dry and fired reduction, and also the quality of whiteness is high. In case, sodium silicate, during preparing casting muds in ceramic industry, in order to reduce viscosity of the muds and in order to gain fluidity to muds, is a widely used electrolyte.

Within the scope of thesis, by using sodium silicate in ceramic industry, better properties of casting and more strenght, have been aimed.

Because of the sample kaolin that will be used in experiments, is a raw material that has high purity, it is determined that the enrichment process is not required. The sodium silicates that will be used in the experiments, has prepared by mixing in various amounts according to their $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratios.

In the experiments, it has been used nine different $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratios of sodium silicates.. Five of them have obtained by preparing mixture, and the others have been used originally.

In the rheology studies, by keeping the fluidity as constant, it has been tried to increase the solid content of the mud and in order to provide the fluidity, it has examined the changes of solid concentrations with the sodium silicate $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratios.

The important parameters that compared in the sense of determining casting properties are the speed of casting, dry strenght, fired strenght, dry reduction, fired reduction, water absorbtion and fired colour. These factors have been compared with each other and their changes depending on to the ratios of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ have been examined separately.

At the end of the studies, it has been determined that when the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio is increased, the kaolin's properties of casting are better. The best casting properties have been obtained with the ratio of 2,80 and 3,01.

1. GİRİŞ

Günümüzde geniş bir kullanım alanına sahip olan killer, özellikle seramik hammaddesi olarak büyük oranlarda üretilir ve kullanılır. Önemli bir endüstriyel hammadde olan killerde korozyonlara karşı dayanıklı, refrakter özellikte, beyaz renkli ve Al_2O_3 miktarı yüksek olma özellikleri istenir.

Kil mineralleri içinden bu özelliklere sahip olan en uygun kil, kaolendir. Kaolenlerin üstün özelliklerinden bazıları da yüksek döküm konsantrasyonuna, düşük kuru ve pişme küçülmesine sahip olmasıdır. Tüm bu olumlu yönlerine karşın kaolenlerin mukavemetleri düşüktür. Bu nedenle reçete içerisindeki kaolen kullanımı belli bir değeri geçememektedir.

Seramik çamuru hazırlarken istenen temel faktörlerden biri, çamurun yüksek katı konsantrasyonuna sahip olmasıdır. Bu nedenle akışkanlık sodyum silikat gibi kimyasallar kullanılarak sağlanır.

Deneyisel çalışmalarda sodyum silikatların SiO_2/Na_2O oranının döküm özelliklerine etkisi üzerine yoğunlaşmıştır. Deneylerde kullanılan numuneler Esan Eczacıbaşı A.Ş. ve Ege Kimya A.Ş. tarafından temin edilmiştir.

Bu tez kapsamında, seramik sektöründe tercih edilerek kullanılan yüksek saflıkta kaolen numunesi ve farklı SiO_2/Na_2O oranına sahip sodyum silikat numuneleri kullanılmıştır.

2. KİL MİNERALLERİ VE KAOLEN

2.1 Killerin Tanımı

Kil deyimi, bir kayaç terimi olarak, sedimanter kayaçların ve toprakların mekaniksel analizlerinde tane iriliğini ifade eden bir terim olarak kullanılmaktadır. Wentworth tarafından 1922 ‘ de tane büyüklüğü 4 mikrondan (1/256 mm) daha küçük taneciklere kil denmesi teklif edilmiştir. Terim, hem hidrotermal faaliyetin sebep olduğu bozunma mahsulleri için, hem de sedimantasyon yoluyla çökelmiş malzemeler için kullanılır. Genel olarak kil, belirli bir kristal bünyesine sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli, belirli miktarda su katıldığı zaman plastikliği artan bir malzemedir. Son zamanlarda geliştirilen yeni teknikler sayesinde yapılan yoğun araştırmalar sonucu killerin, başlıca kil minerali olarak bilinen bir mineral grubunun bir veya daha fazla üyesinin son derece küçük, kristal yapısına sahip parçacıklarından oluştuğu anlaşılmıştır (Akıncı, 1995).

Kil yatakları; daha önce oluşan kaolen yataklarının, killiştir, grovak ve feldspat bakımından zengin kayaçların fiziksel ve kimyasal ayrışması sonucu, ayrışan bu malzemelerin tatlı su havzalarına taşınmasıyla oluşur. Yani bir kaolen yatağını bir kil yatağından ayıran en önemli fiziksel faktör, cevherleşme ile orjinal kayacın aynı yerde olmasıdır. Kil yatakları ise taşınarak depolanmış yataklardır. Eğer aşınma ve taşınma süresi kaolenleşmenin tam olmasına imkan verecek kadar uzun değilse meydana gelen kil ve kaolen yatakları homojen değildir. Kil yataklarının materyalinde tane inceliği, plastisite ve ateşe dayanıklılık gibi değişiklikler görülebilir. Denizlerde oluşan kil yatakları zamanla killi şist tanelerine dönüştüklerinden ekonomik değerleri yoktur. Ancak tektonik olaylarla su yüzeyine çıkıp, tekrar ayrıştıktan sonra göl havzalarına taşınarak göl killerine dönüşebilirlerse ekonomik değer kazanırlar (Kibici, 2002).

Denizel ortamda oluşan killer, gölsel ortamda oluşan killere göre daha fazla alkali mineraller ve CaCO_3 ihtiva ederler. Çok derin denizlerde oluşan killer ise çok fazla silisyum içerirler. Kalitesi yüksek kil yatakları hümüs asitli suların etken olduğu

linyit-kil oluşumlarının bulunduğu yerlerde görülür. Hümüs asidi, feldspatın kaolenleşmesini, killerin refrakter özelliği kazanmasını ve bu özelliği kazanmasını bozan yabancı elemanların (demir ve mangan oksitleri gibi) ortamdan uzaklaştırılmasını sağlamasında önemli rol oynar. Yani hümüs asidi killerin kalitesini yükseltir. Tektonik hareketler de kil yataklarının oluşmasında önemli etkindir. Havza tabanlarında ayrışma ile oluşan toprakların bulunması bunun üzerine taban konglomerasının (çakıltaşı) gelmesi ve daha sonra havzanın ancak belirli yerlerinde ekonomik değeri olan killerin oluşması tektonik hareketler sırasında olur (Kibici, 2002).

Kil minerallerinin oluşabileceği bir ortamın bulunması, kil minerallerinin oluşumunda çok önemli bir etkindir. Şayet ayrışan ve aşınan malzeme bir yerde birikmiyorsa kil yataklanmasının olması da söz konusu olamaz. Yine, ekonomik bir kil yatağının oluşması için, alçak basınç, durgun bir ortam ve bu durgun ortamın asidik olması gerekir. Kil yataklarının oluşumu sırasında ortam alkali olursa, kil minerallerinden sadece montmorillonit meydana gelir. Ortamda potasyum hakim olacak olursa potasyumca zengin mikali (muskovit, serisit vb.) kil mineralleri oluşur (Kibici, 2002).

2.1.1 Kil minerallerinin sınıflandırılması

Literatürde kil minerallerinin sınıflanmasında bir birliktelik mevcut değildir. Birçok araştırmacı tarafından kabul edilen sınıflamalar mevcuttur. Killer, sulu alüminyum silikat olup bu sınıflama içerisindeki tüm mineraller için tane boyu 1/256 mm veya 4 mikron olarak verilmektedir (Wentworth, 1922). Son yıllarda yapılan çalışmalarda kil boyutunun 2 mikrona kadar düştüğü savunulmaktadır. Daha büyük boyutları kil kavramına dahil edilmemektedir. Terim hem hidrotermal faaliyetin sebep olduğu bozuşma ürünleri için, hem de sedimantasyon yoluyla çökelmiş taneler için geçerli bir kavram olarak sayılmakta olup, bu tür küçük parçacıkları oluşturan minerallere göre kimyasal sınıflamalar yapılmıştır. Bu sınıflamalardan kristal yapılarına göre olan sınıflandırma Degens'e göre Çizelge 2.1'de belirtilmiştir (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

Çizelge 2.1 : Degens’e göre kil sınıflandırması (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

Yapı	Grup	Cins
2 Tabakalı olanlar	Kaolenit Grubu	Kaolenit, Dikit
	a) Eş boyutlu olanlar	Halloysit
	b) Bir yönde uzamış olanlar	
3 Tabakalı olanlar	Smektit Grubu	Montmorillonit
	İllit Grubu	Beidellit, İllit
	Vermikülit Grubu	Vermikülit
4 Tabakalı olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit
		Atapulgit
		Poligorskit

Killerin sınıflandırılmasında ve terminolojide tam bir birlik sağlanamamış ve uzun yıllar tartışılmıştır. Ross ve Kerr kaolen ismini bir grup mineral (kaolenit, dikit, nakrit, ve halloysit) için kullanmış, bazı yazarlarda petrografik bir tanımlama olarak kaolen grubunu kil minerallerinden oluşmuş bir kaya ismi olarak kullanılmışlardır. “Kandites” ismi Brown tarafından kaolen grubu kil mineralleri için önerilmiş ve kabul görmemiştir (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

2.1.2 Killeri tanıma yöntemleri

Killerin tanınmasında son senelerde geliştirilen yeni usul ve tekniklerin yanında başlıca tanıma yöntemleri aşağıdaki maddelerde belirtilmiştir.

2.1.2.1 X Işınları difraksiyonu

Çabuk netice veren hassas bir metot olduğundan en çok başvuru alan yöntemdir. Bu usulle kil içindeki kil mineralleri ve kuvars, kalsit, pirit, feldspat gibi yabancı maddeler de tespit edilebilir (Akıncı, 1995).

2.1.2.2 Diferansiyel termik analiz (DTA)

Bir madde içinde bulunan termik değişimlerin tespiti esasına dayanır. Kil malzemesi 1000°C 'ye kadar düzenli olarak artan bir ısıyla ısıtılır. Isınma esnasında meydana gelen buharlaşma, kristallenme ve modifikasyon değişimi, bozulma ve erime gibi dehidratasyon, oksidasyon reaksiyonları veya şebeke yapısının sebep olduğu termal reaksiyonlar ve malzemede bulunan diğer elemanlara bağlı reaksiyonlar kaydedilir (Akıncı, 1995).

2.1.2.3 Elektron mikrografları

Elektron mikroskoplarıyla yapılan çalışmalar sonucu kil minerallerinin çoğunun bunların saptanmasına yardımcı olacak morfolojik şekillere sahip olduğu tespit edilmiştir. Elektron mikrograflarından bu şekillerin yardımıyla kil mineralinin cinsi belirlenmektedir (Akıncı, 1995).

2.1.2.4 Boyama deneyleri

Kaolenit gibi bazı kil minerallerinin düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları ve bu sebeple boyama deneylerinde az veya hiç renk vermedikleri belirlenmiştir. Bunun yanında montmorillonit gibi yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip minerallerin benzidin ile güzel renk reaksiyonları verdiği ispatlanmıştır (Akıncı, 1995).

2.1.3 Seramik endüstrisinde kullanılan killerin bileşimine giren bazı bileşiklerin ve kirleticilerin etkileri

2.1.3.1 Serbest silis

1. Plastikliği azaltır;
2. Kuruma ve pişme esnasındaki küçülmeyi azaltır;
3. Taneler iri ise kırılma mukavemetini azaltır;
4. Birçok hallerde refrakterliği azaltır (Dinçer ve Gürkan, 2006).

2.1.3.2 Alüminyum bileşikleri

1. Plastik olmayan alüminyum bileşikleri halinde ise kilin plastikliğini azaltır;
2. Kilin refrakterliğini artırır (Dinçer ve Gürkan, 2006).

2.1.3.3 Alkali bileşikleri

1. Bir alkali ihtiva eden mineral ve çözünebilir tuzun bulunması daima vitrifikasyon ve refrakterlik ısınısını indirir;
2. Çözünebilir tuzlar refrakterliği azaltır, bazıları plastikliği arttırma eğilimindedir;
3. Alkali ihtiva eden minerallerin çoğu plastik değildir. Bu sebeple kilin kuruma küçülmesini azaltırlar, kuruma işlemlerini kolaylaştırırlar (Dinçer ve Gürkan, 2006).

2.1.3.4 Kalsiyum bileşikleri

1. Vitrifikasyon ve refrakterlik ısınısını düşürürler;
2. Düşük ısıda kalsiyum bileşikleri kilin küçülmesini azaltabilir ve kurumasını kolaylaştırır;
3. Kırmızı rengi ağartabilirler;
4. Kireç havadaki nemi adsorbe edebilir;
5. CaSO_4 adi tuğla ve iyi kaliteli kaplama tuğlalarında en sık rastlanan çiçeklenme sebebidir;
6. Bazı tuğla killlerinde az miktarlardaki kalsiyum bileşikleri vitrifikasyon sahasını genişletir;
7. Porselen çamurlarında ve sırlarında eritici olarak kalsiyum bileşikleri genleşmeyi azaltır. Fakat alkalilerle yer değiştirdikleri zaman pişme ısınısını yükseltirler (Dinçer ve Gürkan, 2006).

2.1.3.5 Demir bileşikleri

1. Pişme rengine tesir ederler;
2. Kilin refrakterliğini azaltırlar;
3. Eriyebilen demir bileşikleri mamul madde üzerinde çiçeklenmeye sebep olur;
4. Pişmiş kil üzerinde belirgin olarak görülebilen demir lekeleri meydana getirirler (Dinçer ve Gürkan, 2006).

2.1.3.6 Titanyum bileşikleri

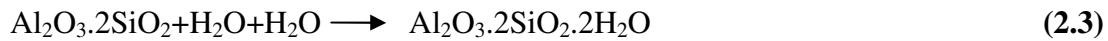
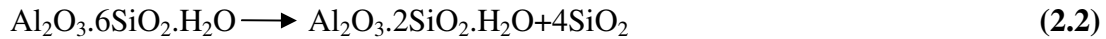
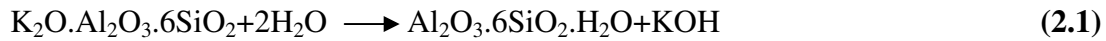
TiO_2 renge etki eder ve alüminyum ile beraber erime noktasını yükseltirler (Dinçer ve Gürkan, 2006).

2.2 Kaolen Tanımı

Kaolen, kil mineralleri sınıflandırması içinde bir grup kil mineraline verilen isimdir. En önemli minerali Kaolenit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) olan grubun diğer mineralleri dikit, nakrit ve halloisiddir. Kaolenit alüminyum hidro silikat bileşimli bir kil mineralidir (Şekil 2.1). Kaolen terimi altında çeşitli jenetik modellerle oluşmuş kaolen türleri ve kaolinitik killer yer almaktadır. Kristal yapılarına göre yapılan kil sınıflandırmalarında, eş boyutlu ve bir yönde uzamış olanlar Kaolenit grubu olarak diğerlerinden ayrılmaktadır. Oluşum itibarıyla, feldspat içeren granitik veya volkanik kayaların feldspatlarının altere olarak kaolenit mineraline dönüşmesi sonucu kaolenler oluşmaktadır (Şekil 2.2). Ana kayaç içindeki alkali ve toprak alkali iyonların, çözünür tuzlar şeklinde ortamdan uzaklaşması sonucu Al_2O_3 içerikli sulu silikatça zenginleşen kayaç kaoleniti oluşturur (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).



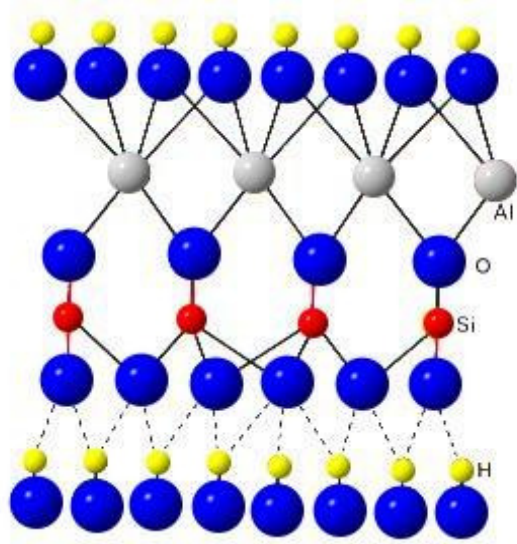
Şekil 2.1 : Kaolen cevheri (www.gstatic.com).



Bu oluşum modeline göre altere olan ana kayacın taşınmadan yerinde kalması sonucu kaolenit yatakları oluşur. Ana kayaçların bozunma öncesi taşınıp, taşındıktan sonra depolanması veya bozunma sonucu taşınıp sedimanter yataklarda depolanması sonucu kaolenit bileşimli kil yatakları oluşur. Bu birliktelik literatürde kavram kargaşası yaratmakta olup, bunu verilen sınıflamalarda görmek mümkündür (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

Ana kayaç olan tüfler veya granitler içinde kaolenleşmeyi sağlayan sular, ana kayaç parçacıkları ile birlikte silikat bünyesinde olan SiO_2 , K^+ , Na^+ , Fe_2O_3 , S , CaO , MgO kısmen orijinal bünyeden uzaklaştırılmakta yada suların tesiri sonucu çeşitli bileşenlere dönüşmektedir. SiO_2 , silika, orijinal kayaç bünyesinde belirli kısmı Al_2O_3 ile birleşerek kaoleniti meydana getirmekte, fazlası ise dışarıya atılmaktadır. Kaolenleşmeyi sağlayan eriyiklerin dışarıya atılması sırasında silisin belirli bir kısmı cevherleşme yüzeyinde demirli-silisli şapka şeklinde kabuk halinde kalmaktadır. Dışarıya atılamayanlar ise cevherleşme içinde serbest silis taneleri şeklinde veya kaolenleşme içinde opal (silis) bantları şeklinde kalmaktadır. Kaliteyi belirleyen en önemli unsurlardan olan silislerin bünyeden yoğun olarak atılması halinde kaliteli kaolen cevheri meydana gelmektedir. İçinde serbest silis tanesi olarak kalan kaolenler ise, daha kolay ayrıştırılabildiğinden süzülebilir kaolen niteliği kazanmaktadır (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

Kil sınıflama tablosundan (Çizelge 2.1) anlaşılacağı gibi kaolenit, bir kil minerali olup, 2 tabakalı ve eş boyutlu özelliğinden dolayı diğer kil minerallerinden ayrılmaktadır. Bu ayrılma kristal yapısı dikkate alınarak yapılan bir mineralojik sınıflamadır. Fiziksel özellikleri ve bulunduğu ortam şartı nedeniyle kaolenleşme, orijinal ana kayacın alterasyon (bozunma) işleminin yerinde gerçekleşmesiyle oluşan cevherleşmedir. Yani bir kaolen yatağını bir kil yatağından ayıran en önemli fiziksel faktör, cevherleşme ile orijinal kayacın aynı yerde olmasıdır. Kil yatakları ise taşınarak depolanmış yataklardır. İster kaolen yatağında ister kil yatağında ana mineral kaolenit olması halinde, kaolen olarak sınıflandırılabilir. Kil yatağında orijinal birincil mineralin başka mineral olması halinde kaolenden ayrılarak halloysit, illitik kil, montmorillonitik kil v.s gibi isimlerle orijinal kaynaktan itibaren ayrılmaktadır (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).



Şekil 2.2 : Kaolen yapısı (www.webmineral.com).

Fe_2O_3 ; orijinal kayaç bünyesinde yer alan demirin kaolen içinde olmaması istenilen en önemli kriterden biridir. Ancak kimyasal işlem sırasında demirin belirli bir kısmı kaolenleşme sırasında uzaklaştırılmadan kalmaktadır (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

Alkaliler ve Al_2O_3 ; $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, kaolen oluşunda belirtilen feldspatların bozunması sonucu kaolenleşme olmaktadır. Feldspat $\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ (Potasyum), $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ (Albit) ne kadar fazla bozunursa, ortamdan o kadar fazla K_2O ve/veya Na_2O atılmaktadır. Bunların atılması (ortamdan uzaklaştırılması) ne kadar fazla olursa, kaolenleşmeyi belirleyen Al_2O_3 oranını o kadar artacaktır (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

İdeal Kaolen Bileşimi: $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$ olup kaolenitte;

SiO_2 (Silika) % 46,54

Al_2O_3 (Alüminyum Oksit) % 39,50

H_2O (Su) % 13,96 bulunur.

Kaolen içindeki Al_2O_3 haricindeki diğer bileşenlerin yüksek olması demek, Al_2O_3 oranının idealden (% 39.50'den) az olması demektir. Bu da kalitesinin daha düşük olması demektir (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

SO_3 (Kükürt) ve Alunit; Kaolenleşmeyi sağlayan kimyasal işlem sırasında ortamda elementer S varsa; H_2SO_4 (Sülfürik Asit) oluşacaktır. Kaolenleşme işleminin olabilmesi için ortamdan uzaklaştırılabilecek madde, alkalilerden K_2O olup, bunun

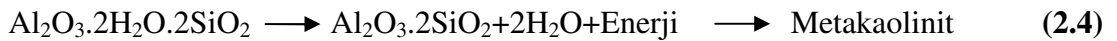
çözünmesi sırasında bazen tamamı uzaklaştırılamamakta ve ortamda bir miktar K kalmaktadır. K, ortamda çözünür halde bulunan;

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ şeklinde çözümü Al^{+3} suda çözünen $\text{Si}(\text{OH})_4$ ile birleşerek kaolenit oluşur. Ortamda K geldiği zaman K mevcut $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ ile birleşerek alunit $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ oluşacaktır. Bu nedenle kaolenin bileşiminde alunit varsa K_2O oranı ile SO_3 den dolayı ateş zayıyatı yüksek çıkmaktadır (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

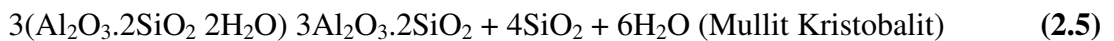
FeS_2 (Pirit); kaolenleşme işlemi sırasında Fe açığa çıkması ve ortamdaki S ile birleşmesi sonucu bazen demir sülfür bileşiği olan piritler saçılmış halde kaolenleşme içinde (daha ziyade taban ve yan kısımlarda) gözükmektedir. Ortamda K atılımı olması halinde SO_4 'ün belirli kısmı kalacağı için kaolenlerde alunit olması (maksimum % 0.5'e kadar SO_4) normal sayılmakta olup, SO_4 'ün tamamının ortamdan atılmadığını göstermektedir (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

Seramik teknolojisinde yukarıda bahsedilen safsızlıkları oluşturan Fe_2O_3 (demir), SO_3 (kükürt) gibi safsızlıklar kaolenlerin en önemli özelliği olup, bunların renk vermesi (Fe_2O_3), SO_3 (kükürt), seramikte fırın sıcaklıklarında başka kimyasal reaksiyonlara girerek seramiğin bünyesini bozması özelliklerinden dolayı istenmemektedir (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

Kaolenit minerali, seramik yapımında ısıtıldığında 200°C 'nin altında higroskopik suyunu bırakır. $500-600^\circ\text{C}$ 'de kimyasal formüldeki bağıl suyunu bırakarak metakaolenite dönüşür (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).



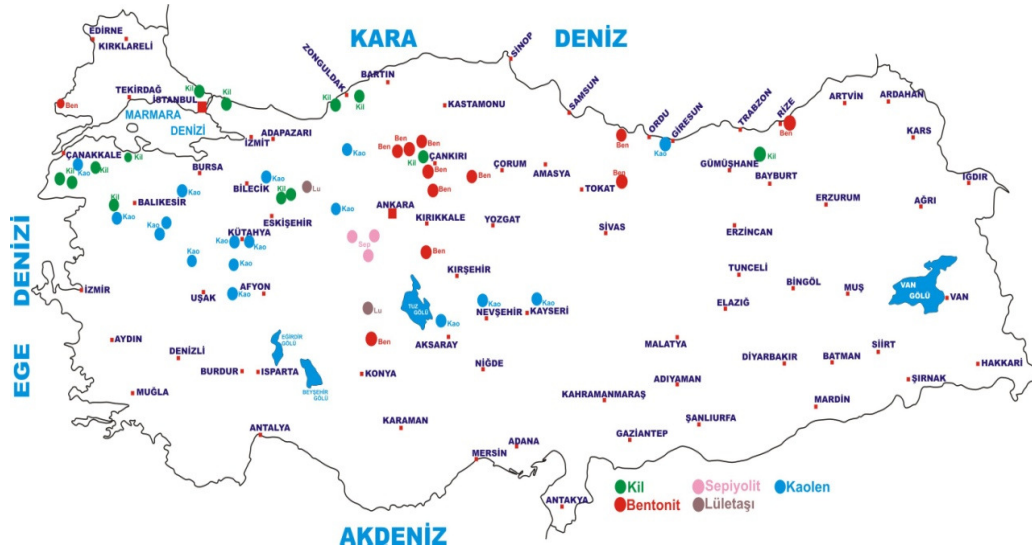
1000°C de metakaolenit mullit ve silise (kristobalit) dönüşür.



Oluşum farkından dolayı, yerinde oluşmuş kaolen cevherleşmesi ile orijinal mineralleri kaolenitten oluşan taşınmış kil yatağı arasında kaolenit minerallerinde de farklılıklar olmaktadır. Bunlar;

- Yerinde oluşmuş kaolen cevherleşmesi içindeki yabancı maddelerin sedimanter kil yatağından daha az olması nedeniyle görünüşleri daha beyaz ve pişme renkleri daha beyazdır.

- Yerinde oluşmuş kaolen cevherleşmesi içindeki kaolenit kristalleri kil yatağındaki kaolenitlere göre daha büyük olup, bu farktan dolayı kaolenitik killer daha plastik ve kuru, mukavemetleri daha yüksektir.
- Yerinde oluşmuş kaolen cevherleşmesi içindeki kristaller öz şekillidir. Taşınmışlarda ise köşelerden kırılmalar oluşmuş ve boyları daha küçülmüştür (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).



Şekil 2.3 : Türkiye’de bulunan kil ve kaolen rezervlerinin şekilsel gösterimi (www.mta.gov.tr).

2.2.1 Kaolenlerin kullanım alanları

2.2.1.1 Kağıt endüstrisi

% 90-100 saf kaolenit minerali aranırken kuvars minerali içermemelidir. Ayrıca parlaklık en az % 85, tane boyutu $80 < 2\mu\text{m}$ ve Brookfield viskozitesi $< 7.000 \text{ mPa.s}$ olmalıdır (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

2.2.1.2 Seramik endüstrisi

Genellikle % 75-80 kaolonit minerali içeren kaolenler tercih edilir. Pişme rengi, viskozitesi, sürtünmeye dayanıklılığı, Fe_2O_3 ve TiO_2 oranlarının çok düşük olması ve % 83-91 oranında parlaklık istenir (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

2.2.1.3 Boya endüstrisi

Su bazlı iç ve dış cephe boyalarında ve yağ esaslı, özellikle endüstri boyalarında titanyum oksit (anorganik pigment) , öğütülmüş kalsit tozu ve talk ile birlikte kaolen kullanılır. Su bazlı iç cephe plastik ve latex kalsine edilmiş ve lamine olmayan (delaminated) mineral yapısına sahip kaolenler kullanılır. Bu gruptaki boyalar % 50 ila % 70 arasında pigment içerir. Yarı parlak ve parlak su bazlı boyalarda kullanılan kaolenin % 98' i 2 μm ' dan daha büyüktür. Latex boyalarda pigmentler, bağlayıcı reçinelerle beraber, daha iyi örtücülük sağlayan ve binder' in kırılma indisine yakın kırılma indisi değeriyle (>1.50) kaolen kullanılır (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

2.2.1.4 Plastik endüstrisi

Güçlendirici ve maliyet düşürücü ve katkı malzemesi olarak özellikle viny' lerde ve polyesterlerde sık kullanılır. Kaolenin en önemli kullanım alanı; (PVC) kaplanmış teller ve kablolardır. Kalsine kaolen ve silika yüzey modifiye edilmiş kaolenler PVC'lerin elektrik direncini arttırmak için kullanılır, çünkü onlar hidrofobik özelliğe sahiptir (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

2.2.1.5 Mürekkep yapımı

Litografik, ofset ve flexografik baskı tekniklerinde ince film içeren yüksek yoğunluktaki mürekkeplerde kaolen kullanılır. Mürekkep filmi 5 ile 15 μm arasında değişir ve parlaklığı korumak için ince taneli kaolen (0.2-0.5 μm) renklendirici pigment ile beraber kullanılır (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

2.2.1.6 Lastik endüstrisi

Maliyet düşürücü katkı malzemesi ve güçlendirici olarak en çok kullanılan sert kaolenin tane boyutu ortalama 0.2 μm ' dan küçük ve yumuşak kaolenlerin ortalama tane boyutu 1.0 μm ' dan küçüktür. Lastik endüstrinde istenilen kaolenin sudaki pH'ı 4.5 -5.5 arasında ayrıca, Fe ,Mn ve Cu gibi elementlerin çok düşük sınırlar içinde olması istenir (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

2.2.1.7 Cam elyaf endüstrisi

Isı izolasyonu ve plastiklerin güçlendirilmesinde kullanılır. Cam elyafın ana hammaddesi silis , kaolen ve kireç taşı ile birlikte borik asit, soda ve sodyum

sülfattır. Alüminyum camlarda erime ısısını düşürür, kristalize olmasını önler ve suda diğer kimyasallarda çözünübilirliği azaltır. Cam elyaf üretimi için istenilen kaolende % 37 Al_2O_3 % 44 SiO_2 en fazla % 1 Fe_2O_3 % 2 Na_2O ve % 1 H_2O olmalıdır (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

2.2.1.8 İzolasyon

Kaolen latex sodyum silikatlı duvar kağıdı yapıştırıcılarda, alçı panellerde, su bazlı yapıştırıcılarda ve epoxy bazlı yapıştırıcılarda daha iyi viskozite elde etmek, kolay uygulanması ve kolay yayılabilmesi için kullanılır (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

2.2.1.9 Kataliz

Özellikle petrol rafinelerinde petrol ürünlerinin katalitik dönüşümlerinde kataliz olarak kullanılır. Pek çok katalizler yüksek ısı ve basınç altında çalışırlar. Bu nedenle kaolenler yüksek ısı şartlarına uygundur. Katalitik Konverterlerin (Kordiyorit) imalatında talk veya sepiyolit ve kaolen karışımı kullanılır (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

2.2.1.10 İlaç

Bazı ilaçlarda adsorpsiyon özelliğinden dolayı kaolen kullanılır. Kalsine edilmiş kaolen (% 90' ı $2\mu m$ altı) diş macunlarında kullanılır. Ayrıca otomobil ve metal parlaticılarında, oksitlenmiş yüzeyleri temizlenmesinde kaolen kullanılır. Bu sektörde kullanılan kaolenlerde en fazla 2 ppm arsenik ve en fazla 20 ppm ağır metallerin bulunması istenir (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt Kom., 2001).

2.2.2 Seramikte kullanılabilecek kil ve kaolenlerde göz önünde bulundurulacak özellikler

Kil ve kaolenlerin plastiklik özelliği, bu hammaddeleri oluşturan taneciklerin ince levhacıklar şeklinde ve tabakalı yapıda olmalarından kaynaklanır. Tanelerin şekli, boyutu ve tabakalarını oluşturan iyonlarının diziliminden dolayı taneciklerin sahip olduğu yüzey ve kenar yüklerinin büyüklüğüne göre değişen bu özellik, kil yada kaolenlerin özellikle suyla yapılan çamurlarında taneciklerin hareketini belirleyici faktörlerdir (Uygun, 2007).

Yüksek katı içeriğiyle oluşturulan seramik çamurlarının istenilen akış halini alabilmesi için taneciklerin sahip olduğu yükler, sisteme ilave edilen elektrolitler yardımıyla (pH'ın değişmesi sonucu) değiştirilir ve genelde bütün tanelerin (-) yük kazanmaları sağlanır. (-) yük kazanmış olan bütün bu taneler birbirlerini itecekleri için dispersiyonun oluşmasını sağlarlar (Uygun, 2007).

Kil yada kaolen taneciklerinin su ile yapılan yüksek katı içerikli çamurlarının plastik bir akış hali alabilmeleri ayrıca, tabakalı yapıda olan bu taneciklerin arasındaki bazı iyonların su iyonlarıyla yer değiştirmesi neticesinde oluşur. Tabakaların arasına giren su iyonları, taneciklerin birbiri üzerinden kaymasına ve verilen şekli (çamurun karıştırılması esnasında) almasına neden olur. Nasıl ki ıslak olan iki cam birbiri üzerinde kayarsa kil ya da kaolen taneleri de su içindeki süspansiyonlarında birbirleri üzerinden böyle kayarlar. Bu nedenle oluşan bu kayma işlemi kil ve kaolenlerinin su içerisinde plastik bir akış almasına neden olur (Uygun, 2007).

Ayrıca su içerisinde plastik akış hali kazanan kil ve kaolen çamurlarının alçı kalıplara dökümü ve bu kalıpların çamur bünyesindeki suyu emmeleri sonucu oluşan plastik hale gelen yarı nemli bünye, kurutulduktan sonra mukavemet kazanır. Seramikte bu duruma ham mukavemet ya da bir başka deyişle kuru bağlama dayanımı denir. Bu durumu açıklayan en güzel örnek yine ıslak olan iki camın davranışdır. Islak olan bu iki camı birbirinden ayırmak ne kadar güç ise yarı nemli hale gelen plastik haldeki bu bünyeyi oluşturan taneler de kuruma süresince tabakalarının arasına giren suyu tamamen kaybetmemiş olacağı veya suyun buharlaşması süresinde birbirleriyle daha çok kaynaşacağı için bünye mukavemet kazanır (Uygun, 2007).

Ancak kaolenler tabakalarının arasına aldıkları suyu alçı kalıplara verirken çok fazla direnmezler ve çok daha az nemli halde bünye oluştururlar. Zira oluşan bu bünyenin kırılma mukavemeti de az olur. Tane şekli, boyutu ve taneciklerin bünye içindeki paketlenmeleriyle ilişkili olan bu özellik kaolenlerden daha fazla plastik olan killerde farklılıklar gösterir. Kaolenlerden daha küçük taneli ve köşelerinden kırılmış olan bu killerin plastisite ve mukavemetleri yukarıda açıklanmaya çalışılan nedenlerden dolayı kaolenlere nazaran daha yüksektir (Uygun, 2007).

Kilin plastisite özelliği kazanabilmesi için muhakkak su ile karıştırılması gereklidir. Su dışında hiçbir madde kile plastisite özelliği kazandırmaz. Bu konuda yapılmış

deneylerde birçok sıvı (alkol, gaz, terebantin, amonyak, aseton vb.) kullanılmışsa da hiçbirisi ile bu özellik elde edilememiştir (Toydemir, 1976).

Ayrıca seramik çamurlarında kullanılacak su oranı kritiktir. Çünkü gereğinden fazla su, alçı kalıpların ömrünü kısaltır ve bünyenin pişmesi sırasında istenmeyen pişme hatalarına yol açar. Bu nedenden dolayı seramikteki anlamıyla plastisite aynı zamanda, az miktar suda çok fazla katı malzemenin uygun plastik akışı sağlayabilmesidir. Yani bir kil ya da kaolen ne kadar az suda olması gereken akışkanlığa ulaşıyorlarsa o kadar plastiktir (Eygi, 2005; Eygi ve diğ. 2007).

Aynı zamanda su emme kabiliyeti, büzülme, şişme, bağlama kuvveti, kesme mukavemeti, konsolidasyon (oturma), geçirimsizlik de göz önünde bulundurulması gereken özelliklerdendir (Kibici, 2002).

Kaolenin plastik kile kıyasla daha az kullanılmasının sebepleri ;

- Düşük plastisite,
- Yetersiz kuru mukavemet (kuru dayanım)
- Tane şekli ve boyut dağılımındaki farklılıklardır (kaolen, plastik özellikteki killere kıyasla parçalanmamış, tam şekilli ve daha iri tanelidir).

Ancak kaolen genel olarak;

- Massenin (çamurun) beyazlatıcısıdır ve beyaz olmayan killerin renklerini örtüp kapatır ve plastik killerle birlikte massenin iskeletini teşkil eder.
- Plastik kil ve feldspatlara kıyasla daha fazla alümina (Al_2O_3) içerir (Seramik üründe Al_2O_3 içeriği arttıkça, pişme esnasında mullit kristallerinin oluşumu artar. Mullit kristalleri iğnemsî yapıdadır ve pişme sırasında erimeyen kuvars tanelerini bağlayıcı bir saman etkisi yaratır, böylelikle pişen malzemenin mukavemeti artar).
- Düşük alkali içeriği nedeniyle, massede miktarı çoğaldığı nispette ürünün pişme sıcaklığını yükseltir ve ısı değişikliklerinden etkilenmez. Dolayısıyla sinterleşmenin daha iyi olmasını sağlar.
- Plastik killere nazaran daha iri taneli olduğu için, massenin porozitesini yükseltir. Bu sayede kuruma ve pişme küçülmeleri azalır. Bu da, reçetelerde kullanılacak hammadde oranlarının daha kolay ve daha gerçekçi hesaplanmasına yardımcı olur. Bu nedenle özellikle iri boyutlu, özel şekilli ve

büyük hacimlerde üretilen beyaz renkli saniter ürünler için son derece stratejik bir hammaddedir (Kibici, 2002).

2.2.2.1 Kimyasal özellikler

Kimyasal bileşim açısından bir döküm kaoleninde aranılan en önemli özellik saf olmasıdır. Saf kaolende $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 1.18 civarında olduğu göz önüne alındığında bu orandan daha fazla olan değerler kaolen içerisindeki Al_2O_3 miktarının olması gerekenden daha az ve dolayısıyla saflıktan uzak olduğunu belirtir. Ayrıca saniterde kullanılacak olan kil ve kaolenlerde Fe_2O_3 oranının %1'in altında olması, diğer killerde ise %3'ün altında olması şartı aranmaktadır. Demir, kil ve kaolende pişme rengini koyulaştırıp, ateşe karşı dayanıklılığını, yani refrakterliğini azaltmaktadır. Toprak alkali oksitlerin (MgO , CaO) oranı da %1'in altında olmalıdır. Bu oran yüksek olduğu takdirde yapıda kalker, dolomit, anortit veya montmorillonit varlığı anlaşılır. Kaolenlerde bulunan alkali oksitlerin (Na_2O , K_2O) oranı da %1'in altında olmalıdır. %1'in üzerindeki alkali oksit içeriği, kil içinde mika, feldspat ve sodyum, potasyumlu bir tuzun bulunduğunu göstermektedir. Alkali oksit fazlalığı, ateşe dayanıklılığı azaltır ve pres filtrelerde kil yada kaolenin süzülme işlemlerini zorlaştırır (Özkoç, 1993; Özer, 2002).

Ayrıca kızdırma kaybı (ateş zayıyatı) denilen parametre de kaolen bünyesindeki higroskopik ve kristal suyun miktarını belirler. Kızdırma kaybı değerinin olması gerekenden daha az ya da fazla olması, düz mantıkla düşünülecek olunursa kimyasal bileşim içindeki bileşiklerin dağılımını doğrudan etkileyeceği için önemlidir (Tanışan ve Mete, 1986).

2.2.2.2 Mineralojik özellikler

Kimyasal özellikler bölümünde anlatılan gerekçeler nedeniyle mineralojik bileşimin ayrıca bilinmesi zorunludur. Çünkü kimyasal analiz yalnız başına sadece hammadde içerisindeki metal ve alkali oksitlerin miktarını verir, ancak bu oksitlerin mineralojik olarak ne şekilde yapıda bulunduğunu belirtmez. Ayrıca kimyasal analizden başka hammadde içerisinde onu teşkil eden kaolen dışı kil mineralleri, yabancı mineraller, Na-K feldspatlar, serbest kuvars ve ana kaolen mineralinin yüzdesi önemlidir. Mineralojik analiz yöntemleri arasında kil ve kaolen ve diğer seramik hammaddeleri için en sık kullanılan yöntemler (Tanışan ve Mete, 1986);

- X ışını difraktometresi. (XRD) ile mineral tayini
- Kimyasal bileşimi bilinen hammaddenin rasyonel analizi çıkarılarak mineral miktarlarının saptanması,
- Termal analiz yöntemleri (D.T.A, TG)

I. X ışınları yöntemi (XRD);

Bu yöntemle mineralin kristal yapısının incelenmesi ile mineralojik bileşimi saptanır. Çok kısa dalga boyuna sahip bir X ışını demeti analiz edilecek numunenin üzerine gönderilir. Işın demeti maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden difraksiyona uğrar ve bu maddeye has difraksiyon paterni elde edilir. Daha sonra, bileşimi daha önceden belirlenmiş olan diğer standart minerallerde elde edilen paternlerle karşılaştırılarak numunenin mineralojik içeriği belirlenir. Bu yöntem çok pahalı ve zahmetli olduğu için ancak zorunlu hallerde uygulanır.

II. Rasyonel analiz yöntemi

Seramik üreticileri tarafından yaygın olarak tercih edilen yöntemdir ve basittir. Kimyasal bileşimi önceden saptanmış hammadde içerisindeki mineral dağılımlarını kabaca hesaplamak için bu minerallerin sahip olduğu bileşiklerin rasyonel faktörlerinden (moleküler ağırlıklardan) faydalanılır.

III. Termal analiz yöntemleri (D.T.A, TG)

D.T.A (Diferansiyel Termal Analiz) ve TG (Termo Gravimetri) yöntemi, hammaddenin ısıtılıp soğutulması esnasında sergilenen davranışlara bağlı olarak mineral karakterizasyonunun belirlenmesinde sık başvurulan yöntemlerden biridir. Sistemin esası, numunenin ısı etkisiyle ağırlık kaybı ve entalpi değişimi gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişiminin gözlenmesidir.

D.T.A yönteminde test edilecek numune ile referans kabul edilen inert bir başka malzeme (genelde kalsine edilmiş kaolen veya α Al_2O_3 tercih edilir.) ayrı ayrı kapalı ortamlarda birlikte ısıtılırlar ve aralarındaki sıcaklık farkı kaydedilir. Böylece numunenin referans inert malzemeye göre sıcaklık farkının ileride veya geride oluşuna göre, numune içinde oluşan ısıl reaksiyonların endotermik veya ekzotermik olduğu gözlenir. Bu reaksiyonlar termal analiz cihazında pikler şeklinde kaydedilir. Bir reaksiyon ısı veriyorsa ekzotermik, ısı alıyorsa endotermiktir. Organik maddelerin yanması, yeni kristal fazların oluşumu veya amorf maddelerin

kristallenmesi ekzotermik bir reaksiyondur. Kil ve Kaolenlerde su kayıpları (bünye tarafından absorbe edilmiş su ve kristal suyunun kayıpları) kristal yapının bozulması, CO₂ ve SO₃ kayıpları ise endotermik kayıplardır. Her mineralin ısıtma düzeni içinde yapısında oluşan değişiklik bu mineralin karakteristiği olup, pik sıcaklıkları, pik alanları ve pik şekillerinin tanımı ile numunede bulunan mineral cinsi ve bazı hallerde miktarları belirlenebilir. Ancak numune birkaç mineralden oluşmuş ve karakteristik pikler üst üste çakışmışsa veya hammadde içinde bulunması muhtemel diğer minerallerin ana yüzdeye göre oranı %1-2 den az ise bunların vereceği pikler yeteri kadar belirgin olmayacağı için bu yöntem sınırlı kalabilir. Bu durumda daha net sonuçlar için X ışınları difraksiyon tekniği uygulanmalıdır.

2.2.2.3 Fiziksel özellikler

Dökümle şekillendirilen seramiklerin yapımında kullanılacak olan kaolenlerin sahip olması gereken fiziksel özellikleri üç başlık altında toplayabiliriz (Tanışan ve Mete, 1986; Malayoğlu ve Akar, 2000). Bunlar;

- Döküm öncesi fiziksel özellikler
- Döküm sırasındaki fiziksel özellikleri (Reolojik özellikleri)
- Döküm sonrası fiziksel özellikler

I.Döküm öncesi fiziksel özellikler :

Tane boyut dağılımı:

Seramikte kullanılan killerde su emme, pişme rengi, kuruma ve pişmede büzülme miktarı, camlaşma sıcaklığı aralığı, ham ve pişme mukavemetleri tane şekli ve boyutuna göre değişir. Dökümde kullanılacak kaolenlerin sahip olması gereken boyut dağılımı mümkün mertebe;

- Tamamı – 63 mikron,
- % 50-70'i 2 mikrondan daha ince taneli olmalıdır. Tane boyutu incelidikçe paketlenme yoğunluğu daha sağlıklı olacaktır.
- Ham halde pişme rengi (Pişme testi)

Kaolenlerin ham halde pişme rengi beyaz ya da beyaza çok yakın olmalıdır. Aksi takdirde bu kaolen içerisinde bazı safsızlıkların (TiO₂ ve Fe₂O₂ gibi) olması gereken sınırdan daha fazla olduğu anlaşılır (Tanışan ve Mete, 1986).

Plastisite (Plastik akış hali):

Kil ve kaolenin plastisite özelliği, taneciklerinin ince levhacıklar şeklinde ve tabakalı yapıda olmalarından kaynaklanır. Tane şekli, boyutu, yüzey alanı, tabakaları oluşturan iyonların dizilimi, tabakalar arasında bulunan değişebilir katyonlar, mineralojik bileşim ve organik madde içeriğinin yanı sıra taneciklerin sahip olduğu yüzey ve kenar yüklerinin büyüklüğüne göre değişen bu özellik, kil ve kaolen taneciklerinin su içerisindeki davranışını belirler (Tanışan ve Mete, 1986; Malayoğlu ve Akar, 2000; Müdüroğlu, 1999).

Yüksek katı içeriğiyle oluşturulan seramik çamurlarının istenilen akış halini alabilmesi için taneciklerin sahip olduğu yükler, sisteme ilave edilen elektrolitler yardımıyla (pH'ın değişmesi sonucu) değiştirilir ve genelde bütün tanelerin (-) yük kazanmaları sağlanır (Johnson vd., 1998 ve 2000). (-) yük kazanmış olan bütün bu taneler birbirlerini itecekleri için dispersiyonun oluşmasını sağlarlar. Kil yada kaolen taneciklerinin su ile yapılan yüksek katı içerikli çamurlarının plastik bir akış hali alabilmeleri ayrıca, tabakalı yapıda olan bu taneciklerin arasındaki bazı iyonların su iyonlarıyla yer değiştirmesi neticesinde oluşur. Tabakaların arasına giren su iyonları, taneciklerin birbiri üzerinden kaymasına ve verilen şekli (çamurun karıştırılması esnasında) almasına neden olur. Nasıl ki ıslak olan iki cam birbiri üzerinde kayarsa kil ya da kaolen taneleri de su içindeki süspansiyonlarında birbirleri üzerinden böyle kayarlar. Bu nedenle oluşan bu kayma işlemi kil ve kaolenlerinin su içerisinde plastik bir akış almasına neden olur (Tanışan ve Mete, 1986; Müdüroğlu, 1999).

Ayrıca su içerisinde plastik akış hali kazanan kil ve kaolen çamurlarının alçı kalıplara dökümü ve bu kalıpların çamur bünyesindeki suyu emmeleri sonucu oluşan plastik hale gelen yarı nemli bünye, kurutulduktan sonra mukavemet kazanır. Seramikte bu duruma ham mukavemet ya da bir başka deyişle kuru bağlama dayanımı denir. Bu durumu açıklayan en güzel örnek yine ıslak olan iki camın davranışdır. Islak olan bu iki camı birbirinden ayırmak ne kadar güç ise yarı nemli hale gelen plastik haldeki bu bünyeyi oluşturan taneler de kuruma süresince tabakalarının arasına giren suyu tamamen kaybetmemiş olacağı veya suyun buharlaşması süresinde birbirleriyle daha çok kaynaşacağı için bünye mukavemet kazanır (Eygi, 2009).

Ancak kaolenler tabakalarının arasına aldıkları suyu alçı kalıplara verirken çok fazla direnmezler ve çok daha az nemli halde bünye oluşturlar. Zira oluşan bu bünyenin kırılma mukavemeti de az olur. Tane şekli, boyutu ve taneciklerin bünye içindeki paketlenmeleriyle ilişkili olan bu özellik kaolenlerden daha fazla plastik olan killerde farklılıklar gösterir (Eygi, 2009).

Kaolenlerden daha küçük taneli ve köşelerinden kırılmış olan bu killerin plastisite ve mukavemetleri yukarıda açıklanmaya çalışılan nedenlerden dolayı kaolenlere nazaran daha yüksektir (Eygi, 2009).

Ayrıca seramik çamurlarında kullanılacak su oranı kritiktir. Çünkü gereğinden fazla su, alçı kalıpların ömrünü kısaltır ve bünyenin pişmesi sırasında istenmeyen pişme hatalarına yol açar. Bu nedenden dolayı seramikteki anlamıyla plastisite aynı zamanda, az miktar suda çok fazla katı malzemenin uygun plastik akışı sağlayabilmesidir. Yani bir kil ya da kaolen ne kadar az suda olması gereken akışkanlığa ulaşıyorlarsa o kadar plastiktir (Tanışan ve Mete, 1986; Müdüroğlu, 1999).

Döküme elverişlilik (Akıcılık testi):

Kaolenlerin döküm yoluyla şekillendirilmesi gereken saniter malzemelerin ya da benzeri diğer malzemelerin üretiminde kullanılabilmeleri için belki de en başta gelen zorunluluk döküme elverişli olup olmamalarıdır. Bazı kaolenlerin yada öğütülmüş kaolenlerin genelde dökümü olmaz ya da yetersiz olur (Eygi, 2009).

Döküme elverişlilik akıcılık testi ile anlaşılır. Bunun için en basit yöntem, nemi bilinen ya da tamamen kurutulmuş bir kaolen numunesinden belirli bir miktar alınarak yine daha önceden miktarı belirlenmiş olan su içerine yavaşça ve karıştırarak yedirilir. Su – kaolen karışımı olan bu çamurdaki kaolen suya tamamen doyduktan sonra Na_2SiO_3 yada benzeri bir elektrolit yardımıyla yoğunlaşmış bu çamura tekrar akışkanlık kazandırılır. Eğer çamur akışkanlık kazanırsa bu kaolen döküme elverişlidir denebilir. Ancak tam olarak döküme elverişli olabilmesi için su içindeki katı konsantrasyonun %60' lardan daha fazla olması gerekir. Elektrolit ilavesiyle bu değere yaklaşılr yada geçilirse o kaolen döküme elverişli olarak kabul edilir (Tanışan ve Mete, 1986).

II.Döküm sırasındaki fiziksel özellikleri (Reolojik özellikleri)

Akışkanların hareketini ortaya koyan yasalar (Newton yasası) kil-kaolen süspansiyonlarının (dolayısıyla seramik çamurlarının) akış karakteristiklerinin tanımlanmasında farklılık gösterirler. Newton kanunlarının geçerli olduğu koşullarda viskozite eşitlikleri için kullanılan sabitler ve akışkanlık tanımlamaları kil - kaolen süspansiyonlarının viskozite eşitliklerinde kullanılmamaktadır (Van Olphen, 1977; Worral, 1982a ve 1982b; Malayoğlu ve Akar, 2000).

Kil-kaolen süspansiyonlarının akış hareketlerinde kil ya da kaolenin yapısı, oluşturulan çamurun su oranı gibi parametrelere bağlı olarak ifade edilen akış eşitlikleri ve viskozite sabitleri söz konusudur. Newton yasasındaki eşitliklerden farklı olan bu viskozite değerleri; görünür vizkozite olarak tanımlanmaktadır (Worral, 1982a ve 1982b).

Üretilecek malzeme eğer döküm yoluyla şekillendirilerek pişirilen saniter türü bir seramik malzeme ise bu malzemenin kolay şekil alabilmesi için, hazırlanan reçetede katı malzemeler (veya bireysel olarak kil yada kaolen) belirli bir miktar su içerisinde Na_2SiO_3 veya Na_2CO_3 türü elektrolitlerin de yardımıyla alçı kalıplara dökülebilecek bir çamur, yani plastik hale haline getirilir. Dökümü yapılacak kaolen çamurunun görünür viskozitesinin maksimum 500 mPa.s olması gerekir (Acarsoy, 1985; ECC International, 2002).

Uygulamada istenen son şekle göre daha sonra, şekillendirme aşaması için çamur özel şekilli ve poroz yapıdaki alçı kalıplara dökülür ve bünyesindeki su alçı kalıplar vasıtasıyla emilerek bünyeden uzaklaştırılır. Yeterli süre sonunda nihai şeklini alarak yarı nemli halde alçı kalıplardan çıkarılan malzeme bu aşamadan sonra plastikliği sağlamak için katılan maddelerin de bünyeden tamamen atılarak yoğunlaşması ve sinterleşmesi için pişirilir (Eygi, 2009).

Döküm konsantrasyonu (P.K.O) ve elektrolit miktarının saptanması

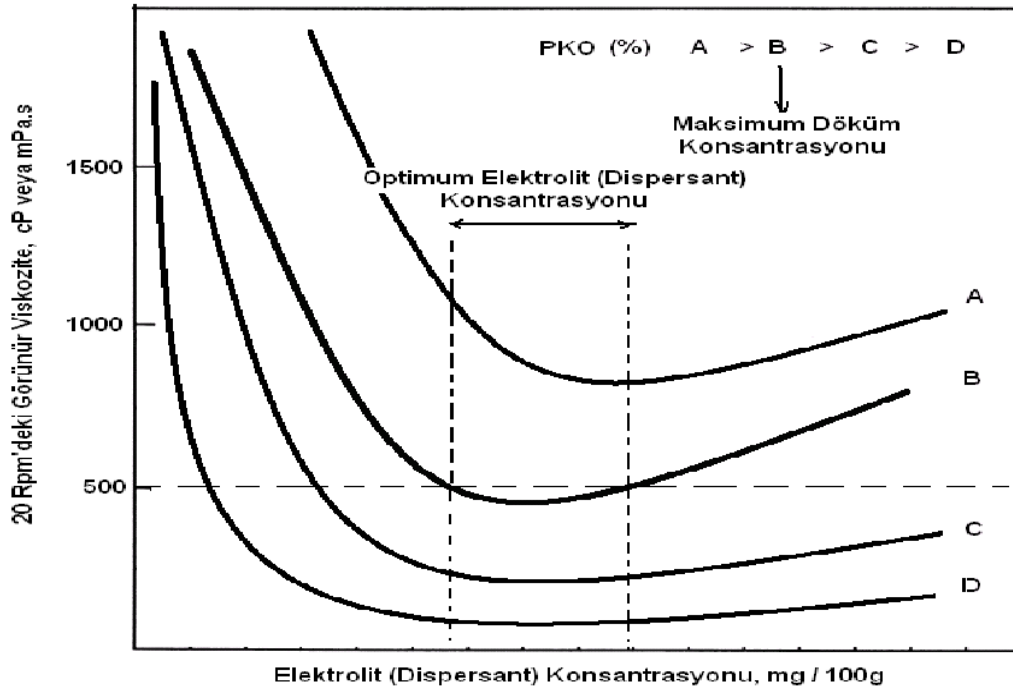
Döküm konsantrasyonunu veya diğer bir deyişle maksimum katı konsantrasyonunu elektrolit ile miktarını saptamak amacı ile gerçekleştirilen işlemler kısaca şöyle sıralanabilir (Tanışan ve Mete, 1986; Acarsoy, 1985).

- Önce kaolen numunesi 110°C taki etüvde 24 saat boyunca kurutulur ve ardından kurutulmuş olan bu numuneden dörtleme yoluyla alınan bir miktar numune %65-72 katı içerecek şekilde hesaplanan suyun içerisine oda

sıcaklığında (20- 24°C' de) yavaş yavaş yedirilerek, mikserde akıcı bir çamur haline getirilinceye kadar 0.2 ml'lik elektrolit ilaveleriyle birlikte 700 d/d' da karıştırılır.

- Bütün bu işlemler süresince harcanan elektrolit miktarı ml cinsinden kaydedilerek çamurun akışkanlık değerinin değişimi gözlenir.
- Katı malzemenin tamamı, hesaplanan suyun içerisine yedirildikten sonra karıştırıcı mikserin hızı 850 d/d ya çıkarılır ve 30 dakika boyunca hiçbir elektrolit ilavesi yapılmadan karıştırma işlemine devam edilir.
- Süre sonunda viskozitesi ölçülmeye müsait hale gelmiş olan bu akıcı çamur 30 dk boyunca dinlenmeye alınır ve ardından 5'er dk'lık tekrar karıştırma sonrasında viskozite ölçümlerine geçilir.
- 0.2 ml'lik elektrolit ilavelerinin yapıldığı 5 dakikalık karıştırma işlemleri boyunca viskozitelerindeki düşüşler gözlenir ve bütün ölçümler titizlikle kaydedilir. Eğer önceden başlangıçta belirlenen katı konsantrasyonunda viskozite istenilen 500 mPa.s noktasına düşürülemiyor veya bu noktaya geldikten sonra olması gerekenden daha fazla tiksotropik oluyorsa bu durumda sisteme 5'er ml'lik su ilaveleri yapılarak aynı işlemler tekrar edilir.
- Viskozitenin istenilen 500 mPa.s noktasına gelişinden sonra elektrolit ilavesiyle yeniden yükselişe geçtiği noktada artık elektrolit ilavesi yapılmaz ve testlere son verilerek bütün bu işlemler boyunca harcanan katı malzeme, su ve elektrolit miktarları ayrı ayrı toplanarak o kaolenin sahip olduğu maksimum döküm konsantrasyonu ve elektrolit ihtiyacı belirlenir (Eygi,2009).

Viskozite ile elektrolit miktarı arasındaki ilişki Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4 : Viskozite ile elektrolit miktarı arasındaki ilişki (Tanışan ve Mete, 1986).

Tiksotropi ve Yaşlanma

Maksimum döküm konsantrasyonunda, optimum elektrolit miktarıyla hazırlanan döküm çamurlarının tiksotropi ve yaşlanma değerlerinin önceden bilinmesi gerekir. Tiksotropi, viskozitesi 500 mPa.s getirilmiş çamurun bu andan itibaren 5 dakika süresince (veya biraz daha uzun yada kısa süre) dinlendirilmesi sonrasında ölçülen 2.ci ölçümün ilk ölçüm değeri olan 500 mPa.s'e göre farkıdır. Tiksotropinin maksimum +500 mPa.s olması istenir. Yani hazırlanan çamurun viskozitesi tiksotropi ile birlikte maksimum 1000 mPa.s olması gerekir. Aksi takdirde döküm için olması gereken şart sağlanamamış olur. Elektrolit katkısıyla tiksotropi değişmiyorsa katı konsantrasyonunu su ile düşürmek gerekir. Yaşlanma ise, viskozitesi olması gereken seviyeye (500 mPa.s) getirilmiş olan çamurun ilk viskozite değeri ile birkaç gün ya da bazı hallerde birkaç hafta sonrasındaki viskozite değeri arasındaki farktır. Yaşlanması gözlenecek olan çamurlar kapaklı cam kavanozlara konulur ve 25-35 °C sıcaklığındaki su banyosunda belirlenen süre yada süreler boyunca bekletilir. Genelde bekleyen çamurun viskozitesi gün geçtikçe artar. Bunun nedeni çamuru oluşturan kil - kaolen yada diğer tanelerin zamanla kendi aralarında etkileşmesi sonucu yahut serbest çökme durumunun oluşmasıdır. Tanelerin sahip olduğu yük nedeniyle zaman içerisinde bu taneler birbirlerini tahrik ederek farklı yönlerde yönelmelerine sebep olacaktır. Bu yönelmeler zincirleme

olarak gelişeceği için çamurun viskozitesi değişecektir Yaşlanma değişiminin gözlenmesinin amacı, çamur akışkanlığının muhtemel bir azalışında elektrolit ile tekrar olması gereken seviyeye getirilebilirliğini anlamak içindir. Çamurun belirlenen süre sonrasında artan viskozitesi nedeniyle veya elektrolit kabul etmemesi sonucu yeterli akışkanlığa getirilememesi durumunda sisteme su ilavesi yapılarak katı konsantrasyonunu düşürmek kaçınılmaz olacaktır. Elektrolit türü ve miktarı, çamuru oluşturan tanelerin de özellikleriyle birleşerek tiksotropi ve yaşlanma değerini değiştirebilir (Malayoğlu ve Akar, 2000).

Çok tiksotropik çamurlar alçı kalıplara dökülme sırasında zor akmakta ve kalıplardan çıkan malzemenin kalıplara yapışmasına neden olmaktadır. Hiç tiksotropik olmayan çamurlar da kalıplarda çok zor kalınlık almakta ve döküm hızını düşürmektedir. Bu nedenden dolayı tiksotropinin varlığı az da olsa gereklidir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2 : Akışkanlık karakteristiklerinin döküm ile ilişkisi (Malayoğlu ve Akar, 2000).

Akış Karakteristiği	Döküm hataları
	Düşük döküm verimi
Akışkanlık çok yüksek	Çatlama-sarmalama Kötü akışkanlık
Akışkanlık çok düşük	Sıkışma-yapışma Kötü akıcılık
Tiksotropi çok yüksek	Sarkma-gevşeme- yavaş kuruma Düşük döküm verimi Zor şekil alma
Tiksotropi çok düşük	Çatlama-sarmalama Kalıptan çıkan malzemedeki kırılma

Ayrıca kritik su oranında uygun bir akışın sağlanması (viskozite ve tiksotropinin istenilen düzeylerde olmasını sağlamak) için yapılması gereken müdahaleler Çizelge 2.3’ de açıklanmaya çalışılmıştır (ECC International, 2002).

Çizelge 2.3 : Kritik su oranında uygun bir akışın sağlanması için yapılması gereken işlemler (ECC International, 2002).

Viskozite	Tiksotropi	Elektrolit Miktarı	Katı miktarı (Kil yada Kaolen)
	Çok yüksek	Artırılmalı	-
Çok yüksek	Yok	-	Azaltılmalı
	Çok düşük	Azaltılmalı	Azaltılmalı
İstenilen	Çok yüksek	Artırılmalı	Artırılmalı
düzeyde	Yok	-	-
	Çok düşük	Azaltılmalı	Azaltılmalı
	Çok yüksek	Artırılmalı	Artırılmalı
Çok düşük	Yok	-	Artırılmalı
	Çok düşük	Azaltılmalı	

Döküm hızı

Döküm hızı, alçı kalıplara dökülen çamurun kalıplarda aldığı et kalınlığının zamana bağlı olarak değişimidir. Çamur kalıplara döküldükten sonra hızla kalıplar tarafından suyu emilir ve oluşacak bünye belirli bir hızda et kalınlığı alır (Tanışan ve Mete, 1986).

Döküm hızı tayini için fincan şeklindeki poroz yapıları özel alçı kalıplar kullanılır. Yan yana dizilen bu kalıplara dökülen çamurlar belirli süre aralıklarında (örneğin 3'er dakika arayla) tekrar boşaltılır ve o süreye kadar çamurun kalıplarda ne kadar et kalınlığı aldığı ölçülür. Kalınlık ölçme işlemi, kalıp içinde kalan çamurun iyice kuruyup, fincan şeklinde bünye haline gelmesini takiben bir kumpas yardımıyla yapılır. Kalınlık her yerde aynı olmayacağı için ölçülen değerlerin aritmetik ortalaması alınır. Farklı süreler için ayrı ayrı kalıplara dökülüp çıkarılan bünyelerin ölçülen kalınlıkları daha sonra mm^2/dk cinsinden grafiğe geçilir ve çizilen doğrunun eğimi ($\tan \alpha$) döküm hızını verir. Bu eğim ne kadar büyükse kalınlık alma o derece hızlıdır. Bu da, ham seramik bünyelerin alçı kalıptan çıkma süresinin kısılması ve birim zamanda daha fazla üretim yapılabilmesi demektir. Genel olarak, kaolenin döküm hızı plastik özellikteki killere nazaran yaklaşık 2 kat daha fazladır (Eygi, 2009).

III.Döküm sonrası fiziksel özellikler

Kuruma ve pişme sonucu oluşan küçülmeler

Saniter malzemeler alçı kalıplardan çıktıktan sonra kurutma ve pişme neticesi belirli bir oranlarda küçülürler. Bu oranlar reçetede kullanılan feldspat, kil ve kaolenin yanı sıra döküm çamurunun su içeriğine bağlı olarak değişiklik gösterir. Feldspatlardan kaynaklanan küçülmeler bünyenin pişmesi sırasında alkalilerin erimesi neticesinde oluşur. Kil ve kaolenler ise yine bünyenin pişmesi sırasında kristal sularını kaybederlerken küçülmeye neden olurlar. Kil ve kaolenlerden kaynaklanan küçülmeler kıyaslanacak olunursa, ham halde killerin kaolenlerden daha fazla küçüldükleri söylenebilir. Bunun nedeni, kil taneciklerinin tabakaları arasında hapsedtiği su miktarının kaolen taneciklerinden daha fazla olmasıdır. Pişme sonrası, kil ve kaolenler bireysel olarak hemen hemen aynı oranlarda küçülürler (Tanışan ve Mete, 1986).

Küçülme değerleri belirlenecek olan bir kil veya kaolen, alçı kalıpta şekillendirilip yeri nemli bir bünye haline getirildikten sonra üzerine, aralarında 100 mm'lik mesafe bulunan iki işaret konulur. Bünye, etüvde 110°C'de bir gün boyunca kurutulduktan sonra ve pişirildikten sonra işaretli noktalar arası mesafe bir kumpas vasıtasıyla ölçülür. Bünyede kurutma öncesi duruma göre meydana gelen boyut değişimi kuru küçülme, pişme öncesi duruma göre meydana gelen küçülme ise pişme küçülmesi olarak adlandırılır (Eygi, 2009).

Kuru dayanım (Kuru bağlama dayanımı, K.B.D)

Reçetenin oluşturulması sırasında kil ve kaolen miktarının hangi oranda kullanılacağını belirleyen en önemli parametrelerden biri de kuru dayanım değeridir. Genel olarak killerin kuru dayanımı kaolenlerden daha yüksektir. Kuru dayanımın belirlenmesi için, kil veya kaolen çamurları yine bu işlem için özel olarak boyutlandırılmış alçı kalıplara dökülerek şekillendirilir. 12 saatlik süre sonunda kalıplardan yarı nemli olarak alınan ham bünyeler etüvde kurutulduktan sonra bir kırma cihazı vasıtasıyla kırma işlemine tabi tutularak kuru dayanım değerleri belirlenir (Eygi, 2009).

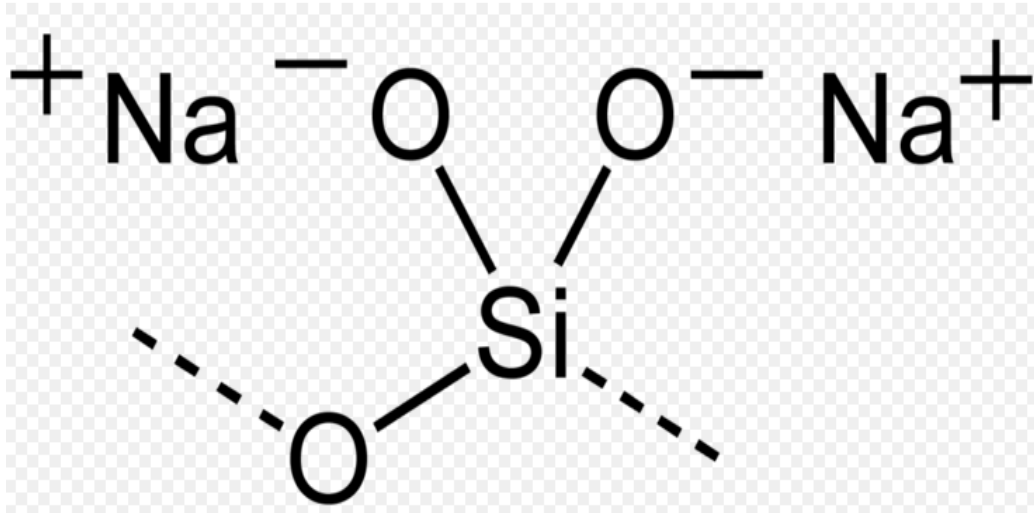
Döküm sırasındaki ve döküm sonrasındaki fiziksel özelliklerin belirlenmesinde kullanılan yöntemler, endüstride kabul edilen standartlar çerçevesinde uygulanmıştır. Bu yöntemlerle ilgili herhangi bir uluslararası standart bulunmamaktadır.

3. SODYUM SİLİKAT

3.1 Sodyum Silikat Tanımı

Sodyum silikat; şeffaf, açık mavi-yeşil renkte, belli bir şekli ve boyutu olmayan, suda kolayca çözünmeyen, kolayca öğütülmeyen, öğütülünce beyaz toz haline dönüşen bir maddedir. Basınç altında sıcak suda çözünür. Çözeltisi alkalidir. Çözeltideki madde miktarıyla orantılı olarak viskozitesi artar. Bileşiminde üç molekül SiO_2 olanı üç modül, iki molekül SiO_2 olanı iki modül olarak isimlendirilir. Her iki silikatta da bir molekül Na_2O vardır (Şişecam Soda, 2003).

Sodyum silikat, sodyum metasilikat (Na_2SiO_3) bileşimlerinin genel adıdır. Aynı zamanda su camı olarak da adlandırılır. Sodyum karbonat ve silis dioksitin reaksiyona girmesiyle sodyum silikat ve karbondioksit oluşur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 : Sodyum silikatın yapısı (www.wikipedia.com).

Sodyum silikat, sodyum oksit (Na_2O) ve silika (SiO_2) içeren çeşitli bileşiklerden biridir veya SiO_2 - Na_2O katı içerikler ve viskozite oranları değişen sodyum silikatların bir karışımıdır. Genel olarak, sodyum silikatlar üretildikleri aside göre, ortosilikat, metasilikat, disilikat ve tetrasilikat olarak adlandırılırlar. Ayrıca kristal yapısına göre bir X-ray kırınım metoduyla sınıflandırılırlar. Bütün bu bileşikler renksiz, transparan, camsı madde, ticari olarak bir toz veya su içerisinde şurupsu viskos bir çözelti olarak mevcuttur. Suda şurupsu bir sıvı oluşturmak üzere çözünür. Bazı şekilleri zayıf çözünür bazı şekilleri hemen hemen hiç çözünmezler. En iyi şekilde basınç altında suyla ısıtılarak çözünür. Çözeltiler kuvvetli alkalidirler. Başlıca kum ve sodyum karbonatın çeşitli oranlarında eritilmesiyle üretilirler.

3.2 Sodyum Silikatın Kullanım Alanları

Sodyum silikatlar, silika jelleri üretmek için bir hammadde olarak kullanılır. Ayrıca deterjanda, çömlek ve seramik endüstrisinde, yanmaz kağıt, ahşap, çimento ve diğer maddelerde; boyamalar ve giysi baskılarında pigmentleri oturtmak için ve tohumları muhafaza etmek için kullanılır. Sodyum silikat sabunların verimini yükseltmek için katkı maddesi olarak kullanılır. Ayrıca temizleme etkisi de bulunmaktadır. Sodyum silikat toz çamaşır sabunlarında kullanılır. Sabuna sodyum silikat fazla katılırsa çamaşır üzerine çökeceğinden yıkamayı güçleştirir.

Uygulamalar:

- Silika jel üretimi,
- Deterjan için yapılandırıcı veya kirin tekrar tortulaşmasını önleyen ajan olarak,
- Tekstil ve kağıt hamuru için ağartmada peroksit stabilizörü,
- Mürekkepte çözücü, kaynak çubuğu için akı bağlayıcı olarak,
- Seramik için pıhtılaşma bozucu veya önleyici,
- Tampon,
- Yanmaz kağıt katalizörleri,
- Su şartlandırma,
- Beton sertleştirici (kuvvetlendirici) ve asit geçirmezlik,
- Petrol prosesi-emülsiyon kırma ve korozyon önlemede,

- Kereste muamelesi (şartlandırması).

Sodyum silikat, seramik sektöründe döküm çamurlarının hazırlanması sırasında çamurun viskozitesini düşürmek ve çamura akışkanlık kazandırmak için yaygın olarak kullanılan bir elektrolittir (Eygi, 2009).

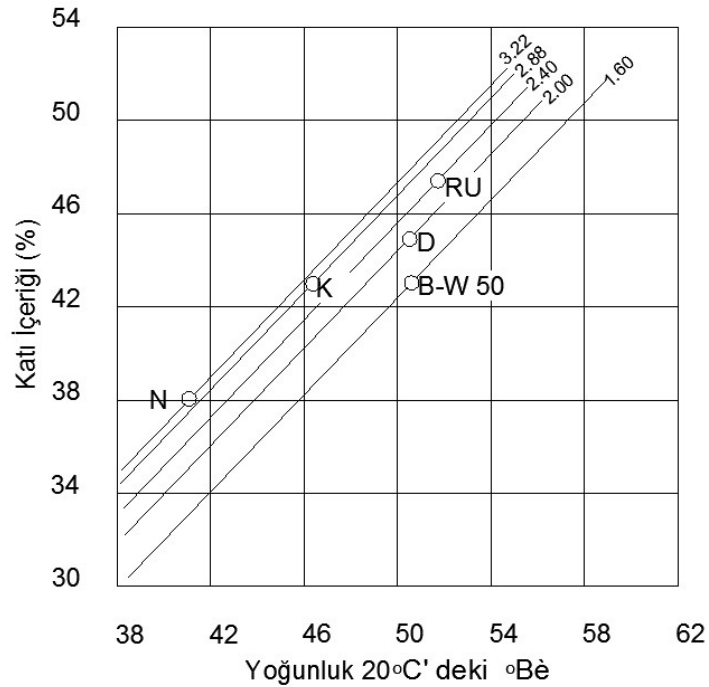
3.3 Sodyum Silikatın Fiziksel Özellikleri

3.3.1 Oran

Sodyum silikat, $\text{Na}_2(\text{SiO}_3)_x$ olarak belirtilir. Burada x; 0,4-4 değerleri arasında değişen bileşenlerin oranıdır. Na_2O molekül ağırlığı ile SiO_2 molekül ağırlığı birbirine ne kadar yakın olursa, mol ve ağırlık oranı birbirine neredeyse eşit olur.

3.3.2 Yoğunluk

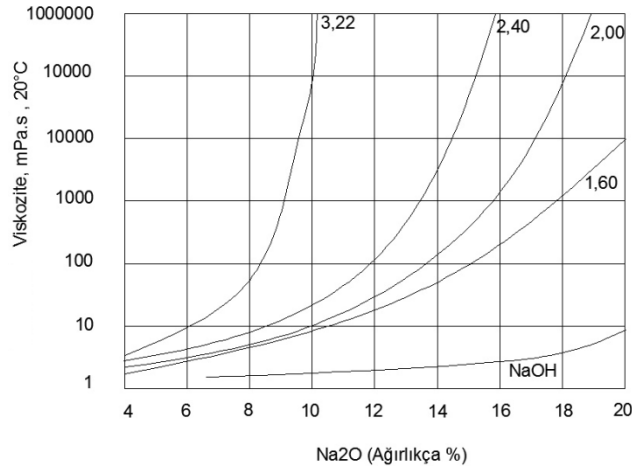
Silikat endüstrisinde yoğunluk birimi Baume ($^{\circ}\text{Bé}$) olarak kullanılır. Yoğunluk, hidrometre ile 20°C sıcaklıkta ölçülür. Silikat yoğunluğu sıcaklık ile ters orantılı olarak değişir, sıcaklık arttıkça yoğunluk azalır. Katı içeriği ile ise lineer bir artış gösterir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranına bağlı olarak katı içeriği ve yoğunluk arasındaki ilişki (PQ Corporation, 2007).

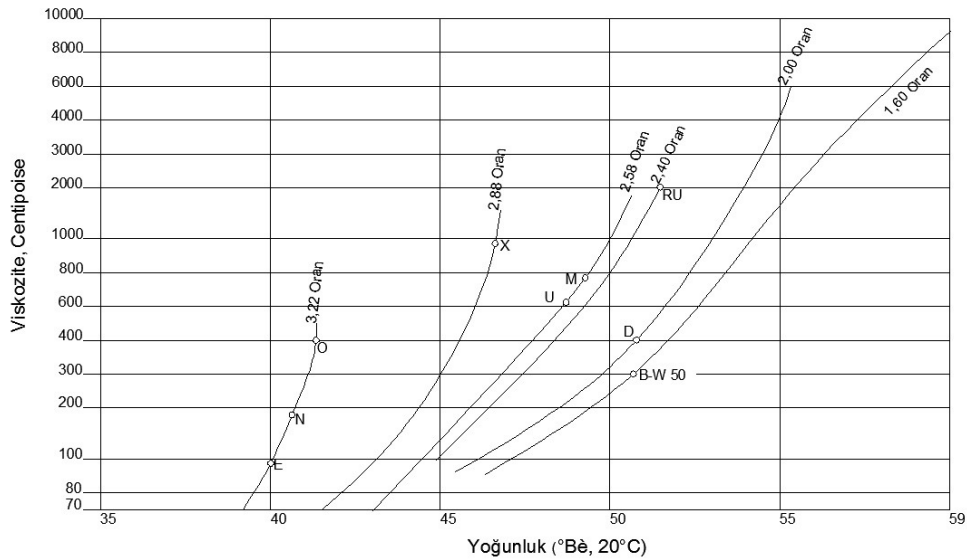
3.3.3 Viskozite

Sodyum silikat için viskozite; konsantrasyon, yoğunluk, oran ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Yüksek oranda silis içeriğine sahip silikatların viskoziteleri (Na_2O içeriğine göre), konsantrasyon arttıkça hızlı bir şekilde artar (Şekil 3.3).



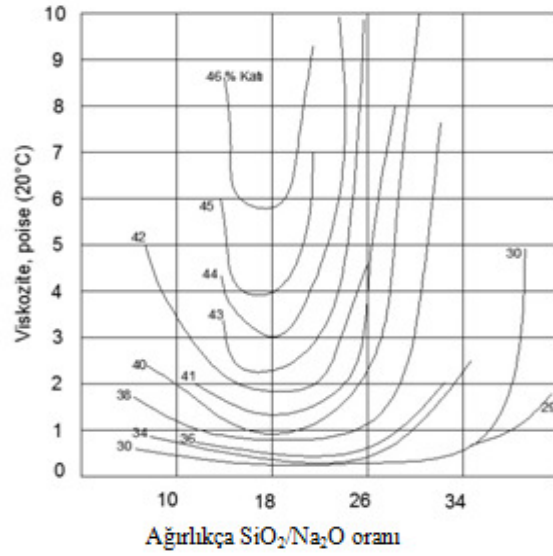
Şekil 3.3 : Farklı oranlardaki sodyum silikatların Na_2O miktarına bağlı olarak viskozite değişimi (PQ Corporation, 2007).

Yoğunluk arttıkça, viskozite de artar. Farklı oranlarda sodyum silikatlara ait viskozite yoğunluk eğrisi Şekil 3.4’de belirtilmiştir.



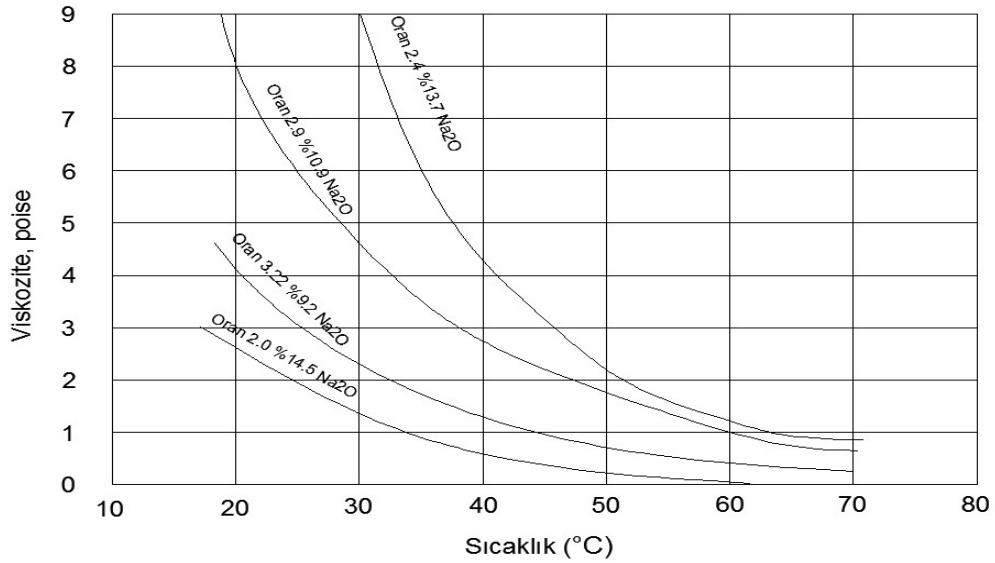
Şekil 3.4 : Sodyum silikatlarda $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranına bağlı olarak viskozite ile yoğunluk ilişkisi (PQ Corporation, 2007).

Sabit katı içeriğinde çeşitli oranlarda viskozite Şekil 3.5’de belirtilmiştir. Ağırlıkça 2.0 ‘lık oranda silikat çözeltisi minimum viskoziteye sahiptir. Silis içeriği veya alkalin içeriği arttıkça viskozite de artar.



Şekil 3.5 : Çeşitli katı değerlerinde $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranına bağlı olarak viskozite değişimi (PQ Corporation, 2007).

Sodyum silikatlar yeteri kadar ısıtılıp buharlaşma sağlandığında viskozite 1 poise 'ın altına düşebilir. Sıcaklık viskozite ilişkisini gösteren eğri Şekil 3.6'da belirtilmiştir.



Şekil 3.6 : Farklı $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranlarında sıcaklığa bağlı olarak viskozite değişimi (PQ Corporation, 2007).

3.3.4 pH

pH; fiziksel özellikleri belirleyen kimyasal bir özelliktir. Silikat çözeltilerinin pH değeri konsantrasyon ve oranla alakalıdır. Oran arttıkça pH azalır.

3.4 Sodyum Silikatın $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ Oran Özellikleri

Sodyum silikatlarda $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ oranı farklı olduğu zaman, Si–O bağları ve bu çözeltilerdeki silikat anyonlarının tiplerinin dağılımı farklıdır. $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ oranında 1.00’ den 3.00’e kadar olan artış ile, silikat iyonlarının polimerizasyon derecesi artar ve silikat yapıları basitten karmaşık (bir boyutludan iki ve üç boyutluya kadar) yapılara döner. Oran, 3.00-4.00 arasında ise, Si-O bağlarının tipleri ve dağılımı gittikçe birbirine yakınlaşmıştır (Yuan vd., 2011).

$\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ oranı, 3.00-4.00 aralığında olduğu zaman, çözeltilerdeki silikatın polimerizasyon derecesi artar, ve silikat yapıları, basitten karmaşığa doğru değişir. $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ oranı 2.00 olduğu zaman, eğilim tamamen ters olarak gelişir (Yuan vd., 2011).

4. REOLOJİ

4.1 Reoloji Tanımı

Reoloji, maddenin deformasyonunu (şekil değiştirmesini) ve akışkanlığını inceleyen bilim dalıdır. İlk kez profesör Bingham tarafından ortaya atılmış ve 1929 yılında Amerikan Reoloji Birliği tarafından bu şekilde kabul edilmiştir (Barnes vd., 1989). Sıvıların akış, katıların deformasyon özelliklerini tanımlayan reoloji, rheos (iş) ve logos (bilim) kelimelerinden oluşmaktadır. Boya, plastik, kauçuk, yağ ve asfalt gibi çok çeşitli malzemelerle, birbirinden çok farklı alanlarda reoloji çalışmaları yapılmaktadır. Günümüzde reoloji; polimer reolojisi, biyoreoloji ve süspansiyonların reolojisi gibi dallara ayrılmaktadır (Barnes vd., 1989).

4.1.1 Viskozite

Viskozite, bir sıvının akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Viskozite arttıkça direnç de artar. Paralel molekül tabakalarından oluşmuş, yüzeyi 1 cm^2 ve yüksekliği 1 cm olan "blok" (bir deste kart gibi) bir sıvı düşünülüp, tabakaların en alt yüzeyinin sabit olduğunu kabul ediliirse; en üstteki sıvı tabakası sabit bir hızla (1 cm/sn) hareket ettirildiğinde, diğer bütün tabakalar, en alttaki sabit tabakaya uzaklıkları ile orantılı bir hızla hareket edecektir. Her tabakanın farklı ivmesi olacaktır. Sıvının iç sürtünmesine bağlı olarak da, kuvvetin uygulandığı tabakaya yakın olan tabakalar hızlı, uzak olanlar yavaş hareket edeceklerdir. Sıvı bloğunun sabit olan alt tabakasının yerinde durabilmesi için uygulanan F kuvvetine ters yönde ve eşit değerde bir kuvvete ihtiyaç duyulacaktır. F kuvveti bir gerilim meydana getirecektir. Kuvvetin uygulandığı sıvı yüzeyinin alanı A ve hareketi başlatmak için gereken kuvvet de F ise, birim alana düşen kuvvet F/A olacaktır. Buna kayma gerilimi denir. Bu gerilim düzlemlerin yer değiştirmesine de neden olur. Bu yer değiştirmede, düzlemler arasındaki akışa dik yöndeki uzaklığa x , düzlemlerin kayma hızına da v denirse; dv/dx kayma hızı oranı veya kayma deformasyonunun değişme hızıdır. Buna biçimsel değişim çabukluğu (oranı) da denir (Tübitak 1001 Projesi (Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Gündüz Ateşok) – Proje No:106M178, 2008).

4.1.1.1 Dinamik viskozite

Tek tek tabakaların birbirine göre hareketini frenleyen kuvvete sıvıların iç sürtünmesi veya dinamik viskozitesi (mutlak viskozite) denir. Değişik sıvıların viskozitesi bu sıvıların iç sürtünme kuvvetlerinin bir ifadesi olarak tanımlanır (Çelebi, 2007).

Viskozitenin birimi cgs sisteminde poise (P)'dır. Poise, $\text{dincm}^{-2} \text{sn}$ veya $\text{gem}^{-1} \text{sn}^{-1}$ ' dir. Bunun yüzde biri olan centipoise (cP) daha çok kullanılmaktadır. Uluslararası birim sisteminde (International System of Units-SI) ise, Newton/metrekare (Pascalsaniye= Pa.s)'dir. Daha çok mili Pascalsaniye (mPa.s) tercih edilmektedir. Su, etanol ve gliserinin 20°C ' de dinamik viskoziteleri sırasıyla 1.002, 1.20 ve 1490.0 mPa.s 'dır (Çelebi, 2007).

4.1.1.2 Kinematik viskozite

Sıvının dinamik viskozitesinin aynı sıcaklıktaki yoğunluğuna bölünmesi ile elde edilir.

$$\text{Kinematik viskozite} = \eta / \rho \quad (4.1)$$

Kinematik viskozitenin birimi stoke (st) ve bunun yüzde biri olan centistoke (cSt)'dur. Seyreltik kolloidal dispersiyonlar, küresel tanelerden oluşmuşsa, viskozluk ile dispers fazın hacim kesri arasındaki ilişki Einstein tarafından aşağıda verilen eşitlikle açıklanır (Çelebi, 2007).

$$\eta = \eta_o (1+2,5\Phi) \quad (4.2)$$

Burada, η , dispers fazın viskozitesi; η_o , dispersiyon ortamının viskozitesi; Φ , hacim kesridir (birim hacimdeki dispersiyonun içinde bulunan tanelerin hacminin dispersiyon ortamındaki total tanelerin hacmine oranıdır). Einstein eşitliğinden hareketle bağlı viskozite (η_{rel}), spesifik viskozite (η_{SJ}) ve intrinsik viskozite (η_{int}) tanımlanabilir (Çelebi, 2007).

Akışkanlık, viskozitenin tersi olarak tanımlanır.

$$\Phi = 1 / \eta \quad (4.3)$$

4.1.2 Sıcaklığın Viskoziteye Etkisi

Sıcaklık ile viskozite arasındaki ilişki Arrhenius eşitliği ile açıklanır:

$$\eta = Ae^{E_v/RT} \quad (4.4)$$

Burada, η , viskozite; A, sıvının molekül ağırlığına ve molar hacmine bağlı değişmez; E_v , aktivasyon enerjisi; R, gaz değişmezi; T, mutlak sıcaklıktır (Çelebi, 2007).

Farklı sıcaklıklarda ölçülen viskozite değerlerinin logaritmasının $1/T$ ye karşı grafiklenmesi sonucunda elde edilen doğrunun eğim ve kesişim değerinden sıvının aktivasyon enerjisi (E) ve A hesaplanabilir. Akıcılık sıcaklık ile artar. Bu nedenle viskozite ölçümleri sabit bir sıcaklıkta yapılmalıdır (Çelebi, 2007).

4.1.3 Tiksotropi

Zamana bağlı olarak akış özelliğinin değişmesidir. Dispers sistemlerde sıkça meydana gelen bir olaydır. Tiksotropide gerilim ile viskozluğun geri dönüşümlü (reversibl) olarak azaldığı görülmektedir. Gerilim kalkınca zamanla eski haline dönerler. Tiksotropik sistemlerin taneleri silindir, disk veya çubuk şeklinde olabilir. Tiksotropik özellik gösteren sistemler izotermal olarak jel-sol-jel dönüşümünü gösteren dispersiyonlardır (Çelebi, 2007).

Gerilim durunca yapı fiziksel olarak katıdır. Gerilim uygulandığında ise akış başlar ve jel'den sol' e doğru bir değişim görülür ve yapı bozulur, gerilim kaldırıldığında yapı tekrar eski haline döner (Çelebi, 2007).

Tiksotropi ayrı bir akış tipi değil, ancak mevcut akış tiplerinin zamana bağlı yapısal değişimi olarak kabul edilir. Tiksotropide yapısal bozunma Şekil 21.9'da görülmektedir (Çelebi, 2007).

Tiksotropik sistemlerin en belirgin özellikleri, çıkan ve inen eğrilerden oluşan bir reogram göstermeleridir, Reogramlardan görüldüğü gibi, biçimsel değişim çabukluğu artırıldığı veya azaltıldığı zaman eğri a'dan b' ye doğru yükselir ve oradan e'ye İner. Bu reogramlarda ab eğrisi çıkan eğri, be eğrisi İse İnen eğridir, Tiksotropi çıkan ve inen eğri altında kalan alanın (hysteresis alanı) hesaplanması ile ölçülebilir¹. Plastik akışta tiksotropiyi değerlendirmek için iki yaklaşım bulunmaktadır. Birincisi sabit bir kayma hızında, ikincisi ise artan kayma hızında zamanla yapıdaki bozulmanın saptanmasıdır (Çelebi, 2007).

4.1.3.1 Negatif Tiksotropi

Negatif tiksotropi veya antitiksotropi sabit gerilimde zamana bağılı olarak viskozitenin artmasıdır⁷. Tiksotropi reogramında, inen eğride kıvam artması gözlenir. Negatif tiksotropi dilatant akış ile aynı değildir. Daha önce de belirtildiği gibi, dilatant sistemlerde dispers faz hacmi % 50'den fazladır. Antitiksotropik sistemlerde ise % 1-10 arasındadır. Magnezyum magma ve kil süspansiyonları negatif tiksotropiye örnek gösterilebilir (Çelebi, 2007).

4.2 Sıvıların Reolojik Özellikleri

Newton, sıvıları akış özelliklerine göre iki sınıfa ayırmıştır (Çelebi, 2007):

- a) Newtoniyen akış gösterenler
- b) Newtoniyen olmayan akış gösterenler

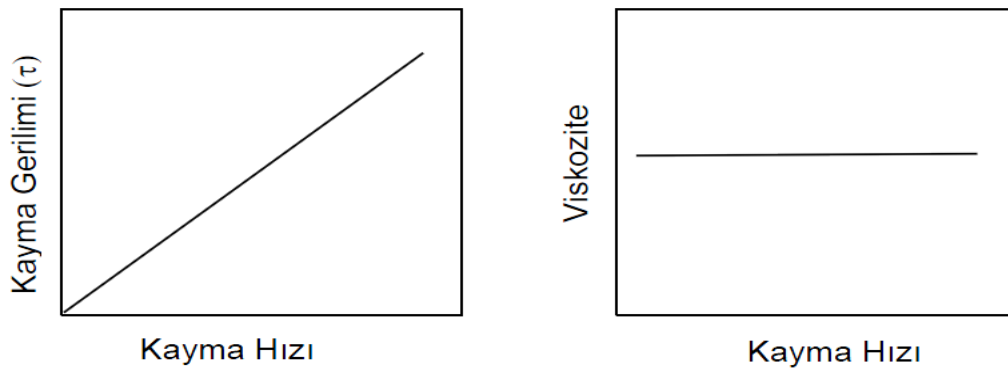
4.2.1 Newtoniyen akış

Newtoniyen akış gösteren sistemlerde kayma gerilimi kayma deformasyonunun değişme hızı ile (shear rate) orantılı olarak artmaktadır (Çelebi, 2007).

Newtoniyen akışkanlar, kayma gerilimi (τ) ile kayma hızı (γ) arasında sabit bir orantının (η) olduğu akışkanlardır.

$$\eta = \tau / \gamma \quad (4.5)$$

Akış eğrisine reogram denir. G'ye karşı F grafiğe geçirilerek elde edilir. Şekil 4.1'de Newtonian bir sistemin reogramı görülmektedir. Bu sistemlerde akış eğrisi orijinden geçen bir doğrudur (Çelebi, 2007).



Şekil 4.1 : Newtoniyen Davranışa Ait; (a) Akış Eğrisi, (b) Viskozite Eğrisi (Barnes vd., 1989).

4.2.2 Newtoniyen olmayan akış gösterenler

Bu sistemler Newtoniyen akış eşitliğine uymazlar. Örnek olarak emülsiyonlar, süspansiyonlar, losyonlar ve merhemler gösterilebilir. Newtoniyen olmayan akış eğrileri üç sınıfa ayrılır (Çelebi, 2007):

- Plastik akış
- Pseudoplastik akış
- Dilatant akış

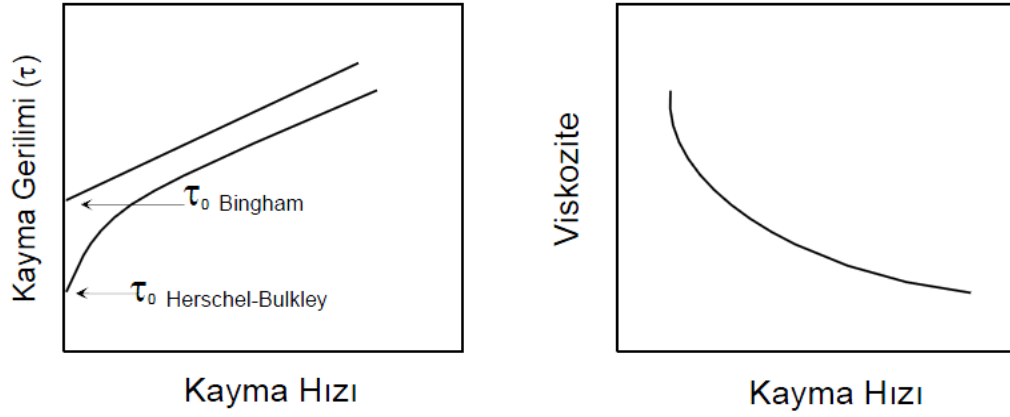
Newtoniyen olmayan sıvıların akış davranışları geniş bir aralıkta olabilir. Temel karakteristikleri, viskozitenin kayma hızı ile doğrudan orantılı olmamasıdır. Diğer bir deyişle, viskozite kayma hızı ile değişir. Newtonian akış göstermeyen bazı sıvılar, zamana bağlı olarak da değişiklik gösterirler (Çelebi, 2007).

4.2.2.1 Plastik akış

Şekil 4.2'de plastik akış reogramı görülmektedir. Bu akış tipi modern reolojinin araştırmacılarından olan Bingham'ın adına izafeten Bingham akış olarak da adlandırılmaktadır. Şekilde de görüldüğü gibi, plastik akış eğrisi orijinden geçmez. Bu tip sıvılar hemen akmazlar ve kayma gerilimi belli bir eşik değerine (yield value) ulaşınca akış görülür. Reogram, başlangıçta eğri, daha sonra doğru şeklindedir. Sıvı, doğrunun x eksenini kestiği noktadan sonra akmaya başlar. Eşik değeri altındaki gerilimlerde elastik bir madde gibi davranır. Eşik değerinden sonra kayma gerilimindeki artış, kayma hızı ile orantılı olarak artar. Eşik değerinden sonra Newtonian sistemlerin akışı gibi davranış gösterirler Plastik viskozite aşağıda gösterilen eşitlik ile tanımlanır (Çelebi, 2007).

$$U = (F - f) / G \quad (4.6)$$

Burada, U, plastik akış; F, kayma gerilimi; f, eşik değeri; G, kayma hızıdır. Plastik akış daha çok süspansiyonlarda ve floküle olmuş sistemlerde görülür. Uygulanan kayma gerilimi flokülasyon kuvvetini aştıktan sonra görülür. Eşik değerine ulaşınca taneler arasındaki Van der Waals kuvvetinden doğan bağlar kopar (Çelebi, 2007).



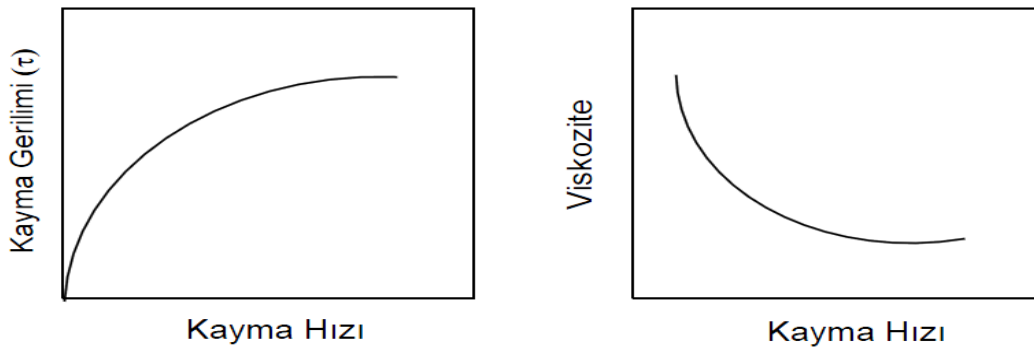
Şekil 4.2 : Bingham Plastik ve Herschel-Bulkley Modeline Ait; (a)Akış Eğrisi, (b)Viskozite Eğrisi (Barnes vd., 1989).

4.2.2.2 Pseudoplastik akış

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi, akış reogramı orijinden başlayan bîr eğridir. Bingham akışın aksine, bu akışta eşik değeri yoktur. Pseudoplastik bir materyalin viskozitesi tek bir nokta ile ifade edilemez. Pseudoplastik bir maddenin viskozitesi kayma hızı arttıkça azalır. Çok sayıdaki farmasötik maddeler, örneğin, doğal ve sentetik zamklar, kitre zımkı, sodyum aljinat, metil selüloz ve sodyum karboksimetil selülozun dispersiyonları pseudoplastik akış gösterir. Polimer çözeltileri ve polimerleri içeren yarı katı sistemler de pseudoplastik akış gösterirler⁴. Pseudoplastik akış aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır (Çelebi, 2007).

$$\tau = k * \dot{\gamma}^n \quad (4.7)$$

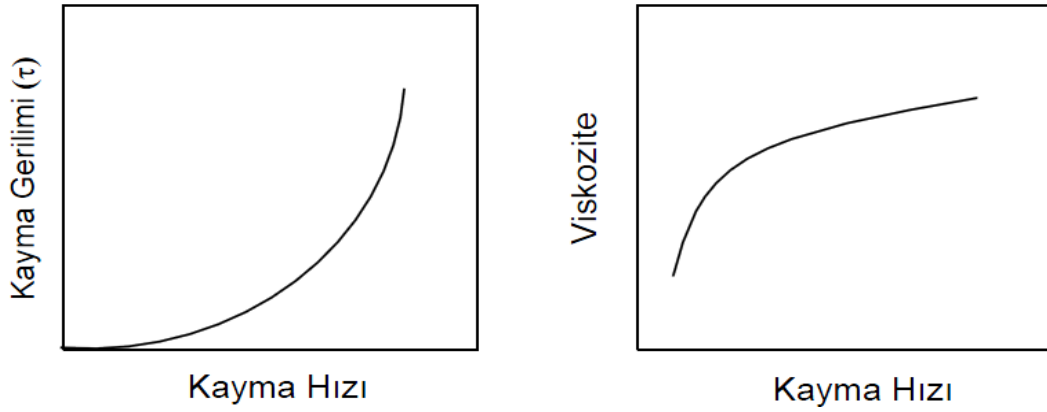
Burada, k akışkanın kıvamlılık ölçüsüdür, n akış indeksidir. Boyalar, emülsiyonlar, dispersiyonlar ve polimerik çözeltiler bu tür akışkanlara örnek verilebilir (Barnes vd., 1989; Yavuz, 1996; Alemdar, 2001).



Şekil 4.3 : Psödoplastik Davranışa Ait; (a) Akış Eğrisi, (b) Viskozite Eğrisi (Barnes vd., 1989).

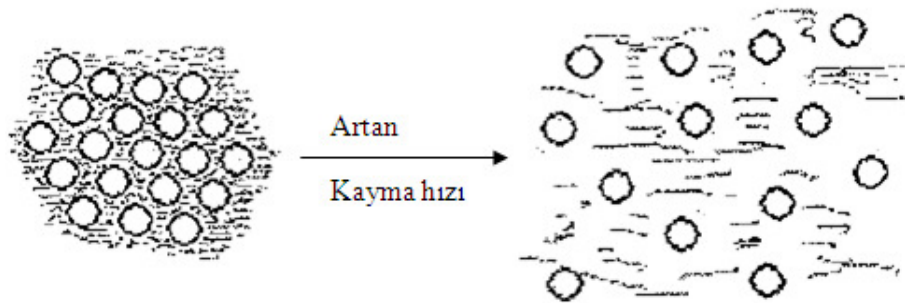
4.2.2.3 Dilatant akış

Pseudoplastik akışın tersi davranış gösterir. Kayma gerilimi arttıkça viskozite de artar. Artan hız gradyanı ile akışa karşı direnç de artar (Şekil 4.4). Yani karıştırdıkça ortam koyulaşır. Konsantre tanelerin dispersiyonları, süspansiyonlar, emülsiyonlar ve yağlı boyalar örnek olarak gösterilebilirler. Özellikle % 50 konsantrasyonda veya daha fazla defloküle katı taneleri içeren süspansiyonlarda görülür (Çelebi, 2007).



Şekil 4.4 : Dilatant Davranışa Ait; (a) Akış Eğrisi, (b) Viskozite Eğrisi (Barnes vd., 1989).

Taneler, taneler arası hacimleri ile çok sıkı bir şekilde yerleşmişlerdir (Şekil 4.5). Taneler arasında minimum olan boşluk hacmi, kayma hızı oranı arttıkça artar. Süspansiyonlarda bu boşluğu doldurmak için yeterli olan taşıyıcı miktarı, düşük kayma hızındaki bu boşlukları doldurmaya yeterli değilse ve taneler süspansiyon ajanı ile tamamen ıslanamıyorsa süspansiyon sert bir pat kıvamını alır. Şişeden akabilen süspansiyonda kayma hızı artınca, akışa karşı direnç de artar (Çelebi, 2007).



Şekil 4.5 : Dilatant akış mekanizmasının şekilsel gösterimi (Çelebi, 2007).

4.3 Reolojik Özelliklerin Ölçülmesi

Bir sistemin reolojik özelliklerinin başarılı bir şekilde ölçülmesi ve değerlendirilmesi, uygun yöntemin ve doğru bir viskometrenin seçilmesine bağlıdır. Viskometrelerin tasarımında, sıcaklık ve işlem parametreleri esas alınır. Bir viskometrenin de, kalite kontrolü için ürünün akış özelliklerini tayin etmesi ve ölçümü yapılacak, örneğin tüp, şişe ve kavanozdan kolaylıkla ve kısa zamanda doğru ölçümünü sağlaması gerekir. Reolojik ölçümlerde amaç, gerilim ve kayma hızı ve bazı durumlarda viskoelastisite arasındaki fonksiyonel ilişkiyi tayin etmektir. Newtonian akış gösteren sistemlerde hız gradyanı ile gerilim arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. Bu nedenle, bu tip sistemlerin akış özelliğini ve viskozitesini tayin etmek için tek noktalı viskometreler kullanılmaktadır. Bu aletler tek kayma hızı ile çalışırlar. Akış eğrisi üzerinde tek bir nokta elde edilir, bu noktadan yapılan bir uzatma (ekstrapolasyon) ile tam bir akış eğrisi elde edilir (İTÜ Araştırma Fonu Projesi, 2006).

Newtonian olmayan akış sistemlerinin viskozitesinin tek noktalı prensibe göre çalışan aletlerle ölçülmesi yanlış sonuçlar verir; ancak, değişik hız gradyanlarında çalışılarak ölçüm yapmak mümkün olabilir. Bu tip sistemlerin reogramı çok noktalı viskometreler kullanılarak çizilmelidir. Viskometreler iki temel prensibe göre ölçüm yaparlar (Çelebi, 2007):

- 1) Bir tüp içindeki sıvının akışa karşı direncini ölçmek,
- 2) sıvının içindeki katı cismin hareketine gösterdiği direnci ölçmek.

4.4 Süspansiyon ve Emülsiyonlar

Süspansiyonlar: Daha önce de belirtildiği gibi süspansiyonlarda, süspande olmuş tanelerin çökmesini engellemede, çalkalama ile şişeden, kaptan akmasını sağlamada ve haricen kullanılan losyonların yayılabilme özelliğini iyileştirilmesinde viskozluğun önemi bulunmaktadır. Süspansiyonun çökme hızı ürünün stabilitesinde birinci derece önemli bir faktördür . Çökme hızı ile viskozluk arasında ters bir orantı bulunmaktadır.

Tane büyüklüğü 5 μm 'den daha küçük olan alüminyum süspansiyonun 20-640 s^{-1} arasındaki kayma hızında tiksotropik akış gösterdiği saptanmıştır (Çelebi, 2007).

Emülsiyonlar: Emülsiyonlar Newtonian akıştan viskoelastiğe kadar değişen reolojik özellikler gösterirler. Emülsiyonların çok seyreltik olanları dışında, düşük kayma geriliminde damlacıkların flokülasyonuna bağlı olarak viskoelastik özellik de gösterirler. Deformasyonun başlangıç aşamalarında katı gibi, daha sonra sıvı gibi davranış gösterirler. Emülsiyonların reolojik Özellikleri fiziksel stabilitelerinin değerlendirilmesinde çok önemlidir. Etoksillenmiş yüzey etkin maddeler ile stabilize edilmiş bitumenin su içindeki emülsiyonunda, etilen oksit zincir uzunluğu, saklama sıcaklığı ve damlacık çapının emülsiyonun reolojik davranışına büyük etkisi olduğu saptanmıştır (Çelebi, 2007).

Emülsiyonların hazırlama yöntemleri de reolojik davranışlarını etkileyebilir. Doğrudan emülsifikasyon ile hazırlanan emülsiyonun reolojik davranışının zamanla değiştiği gözlemlendiği halde, faz dönüşümü ile hazırlanan emülsiyonların reolojik davranışının değişmediği ve stabil kaldığı bulunmuştur (Çelebi, 2007).

4.5 Süspansiyon ve Emülsiyonların Reolojik Özellikleri

Bu bölümde önce süspansiyon ve emülsiyonların reolojik davranışlarına etki eden faktörler incelenecek, daha sonra bu ilaç şekillerinin reolojisi anlatılacaktır. Süspansiyon ve emülsiyonların reolojik özelliklerine etki eden fiziksel faktörler; iç fazın içeriği, tane çapı, şekli ve tane büyüklüğü dağılımı, dispersiyon ortamının (sürekli fazın) reolojik davranışı ve sıcaklıktır. Emülsiyonlar için bunlara ilave olarak damlacıkların şekillerinin bozulması ve dispers fazın viskozitesini sayabiliriz (Çelebi, 2007).

4.5.1 Dağılan fazın içeriği (miktarı)

Süspansiyonların reolojik özelliklerinin incelenmesinde çok önemli bir parametredir. Bu, dağılan faz hacminin toplam dispersiyonun hacmine oranı olarak tanımlanır. Kesir veya yüzde olarak ifade edilir. Dağılan fazdaki derişim arttıkça viskozite de doğrusal olarak artmaktadır. Katıların derişimi arttıkça, tanelerin sürtünmesi de artar ve dolayısı ile viskozite ile derişim arasında doğrusal olmayan bir ilişki görülür. Bu da dilatant safhasını (granulo viskoz aşamasını) oluşturur. Taneler arasındaki yüksek çekim kuvvetlerinin bulunması, viskoplastik ve jellerin meydana gelmesine neden olur (Çelebi, 2007).

Süspansiyon ve emülsiyonlarda gerilim altında viskozite artabilir veya azalabilir. Bunlar incelme {shearthinning} ve koyulaşma (shear thickening) olarak bilinirler. Aynı zamanda bu sistemlere pseudoplastik ve dilatant akış gösteren sistemler de denir⁷. İç faz içeriği arttıkça, shear thinning davranış görülür. İç faz içeriği yüksek olduğu zaman taneler ve damlacıklar birbirine yaklaşır ve böylece flokülasyon oluşur (Eygi ve Ateşok, 2008).

4.5.2 Tane büyüklüğü:

Seyreltik dispersiyonlarda, viskozite tane büyüklüğüne bağlı değildir, ancak derişim dispersiyonlarda hidrodinamik ve Brown hareketlerine bağlı olarak tane büyüklüğünün önemli bir etkisi bulunmaktadır. Tane büyüklüğü kayma hızı ve termal enerji arasındaki ilişki boyutsuz bir parametre olan Peclets sayısı (Pe) ile açıklanır (Çelebi, 2007):

$$Pe = \gamma \eta_c d^3 / KT \quad (4.8)$$

Burada; η_c , sürekli fazın viskozitesi; d, tane çapı; K, Boltzman değişmezi; T, sıcaklıktır. Eğer Pe d' den veya γ dan küçük ve T'den büyük ise, akış davranışında Brown hareketleri hakimdir ve viskozite tane büyüklüğünden bağımsızdır. Pe d veya γ dan büyük ve T'den küçük olduğunda, hidrodinamik kuvvetler hakimdir ve viskozite tane büyüklüğünden bağımsızdır. Orta Pe değerinde ise, viskozite tane büyüklüğünün azalması ile artar (Çelebi, 2007).

4.5.3 Tane şekli

Süspansiyon ve emülsiyonların reolojik özelliklerine ve viskozitelerine etki eden önemli bir parametredir. Özellikle küresel olmayan tanelerin dispersiyonlarında koyulaşma (shear thickening) gözlenmektedir ve viskozite azalmaya meyillidir (Çelebi, 2007).

4.5.4 Tane büyüklüğü dağılımı ve dağılımın şekli

Viskozite, viskoelastik davranışa önemli derecede etki eder. Viskozite, polidispersite arttıkça azalır. Tane ve damlacıkların büyüklük oranı ve küçük tanelerin bağıl miktarı da önemlidir. Diğer yandan, büyük tanelerin küçük tanelere oranı arttıkça viskozite de azalır (Eygi ve Ateşok, 2008).

4.5.5 Dispersiyon ortamının viskozitesi ve reolojik davranışları

Dispersiyon ortamının viskozitesi bu, süspansiyon ve emülsiyonların viskozitesini ve reolojik özelliklerini doğrudan etkiler (Çelebi, 2007).

4.5.6 Sıcaklık

Sıcaklık, süspansiyon ve emülsiyonların viskozite ve reolojik davranışlarına etki eder (Çelebi, 2007).

4.5.7 Taneler arası etkileşimler

Bu etkileşimlerin çoğu, taneler arası kuvvetler (London-van der Waals) olup, dağılan faz içeriğini değiştirir ve buna bağlı olarak da viskozite ve reolojik özellikler de değişir. Taneler arasındaki yüksek çekim kuvvetlerinin bulunması viskoplastik sistemin ve jellerin meydana gelmesine neden olur (Eygi ve Ateşok, 2008).

5. MALZEME VE YÖNTEM

5.1 Malzeme

5.1.1 Kaolen numunesi

Döküm testlerinde kullanılmak üzere Eczacıbaşı Esan A.Ş. firmasına ait ESK-430 kodlu kaolen numunesi temin edilmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 : Deneylerde kullanılan kaolen numunesi.

Seramik sektöründe temel hammaddelerden biri olarak kullanılan ESK-430 kaolen numunesi, Esan A.Ş. üretim tesislerinden 25 kg miktarında çuval içinde paketlenerek İTÜ Maden Fakültesine gönderilmiştir. Laboratuvara ulaşan kaolen numunesi, tane boyutu çok ince olduğundan dolayı malzeme kaybı yaşamamak için üretici firma tarafından silindirik çubuk şeklinde makarna formuna getirilmiştir. Makarnaların boyutları genelde 1cm çapında ve 2-4cm uzunluğundadır. Nem içerikleri en çok %5 olacak şekilde ayarlanmışlardır.

Deneylerde kullanılan kaolen numunesinin kimyasal analizi Şişecam Araştırma Merkezi XRF Laboratuvarında yapılmış, sonuçları Çizelge 5.1 'de belirtilmiştir. Analiz sonuçlarından, ESK-430 kaolen numunesinin yüksek saflıkta olduğu görülmektedir.

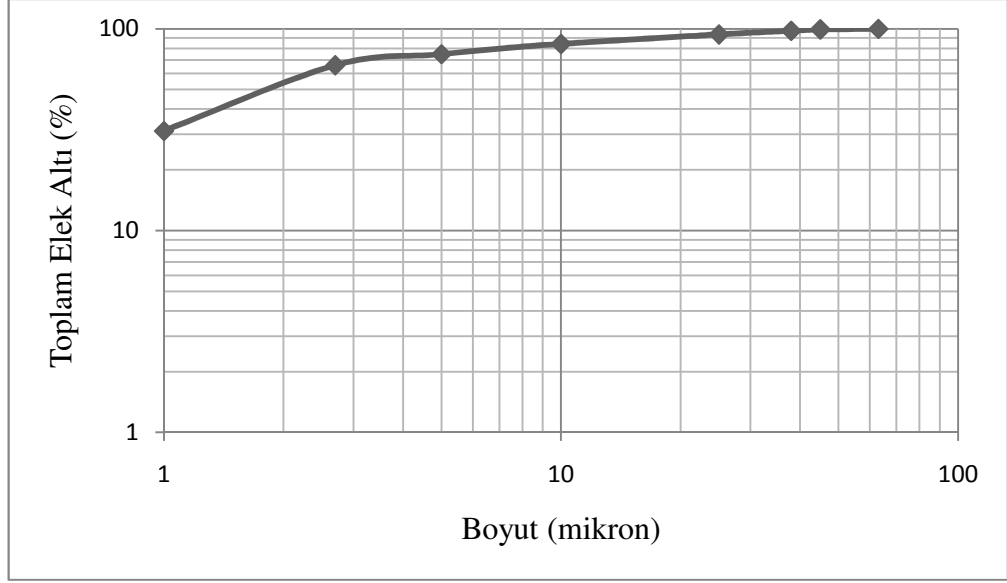
Çizelge 5.1 : Kaolen Numunesinin Kimyasal İçeriği.

Açıklama	Kimyasal İçerik (%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	KK
ESK-430	47,99	36,70	0,37	0,73	0,17	0,11	0,00	1,63	0,00	12,29

Tane boyutunu belirlemek amacıyla Cam Elyaf Endüstri A.Ş. Geliştirme laboratuvarında tane dağılımı analizi yapılmıştır. Bu analiz, 1000-0,1 µm arasındaki malzemenin elek analizini yapan bir cihazla gerçekleştirilir. Genellikle 63-0,3 µm arasındaki boyut dağılımının tespitinde etkindir. Cihazın çalışma prensibi ise şöyledir : Beher içindeki süspansiyon halindeki malzeme karıştırma ünitesindeki emme borusu ile emilir. Cihaz içindeki lazer optik tarayıcıdan geçirilerek tekrar behere boşaltılır. Lazer tarayıcıdan geçen malzemeler ışınları boyutlarına göre keser. Bu tarama ünitesi lazer ışınlarının azalması ile orantılı olarak süspansiyon içindeki malzemenin boyut dağılımını tespit eder. Burada en önemli nokta, malzeme miktarıdır. Malzeme miktarının % 13-14' ten az olması okuma hatalarına, fazla olması ise cihazın lazer tarayıcı kısmının tıkanmasına ya da olduğundan daha büyük tane iriliklerinin okunmasına neden olmaktadır. Çizelge 5.2 'de kaolen numunesinin boyut dağılımı belirtilmiştir. Elde edilen değerlerle çizilen elek altı eğrisi ise Şekil 5.2 'de belirtilmiştir.

Çizelge 5.2 : Kaolen Numunesinin Tane Boyut Dağılımı.

Boyut Aralığı (µm)	Miktar (%)		
	Ayrımsal	Kümülatif Elek Altı	Kümülatif Elek Üstü
+63	0,10	100,00	0,10
-63+45	0,52	99,90	0,62
-45+38	1,61	99,38	2,23
-38+25	3,94	97,77	6,17
-25+10	9,60	93,83	15,77
-10+5	9,32	84,23	25,09
-5+2,7	8,91	74,91	34,00
-2,7+1	34,80	66,00	68,80
Elek Altı	31,20	31,20	100,00
Toplam	100,00		



Şekil 5.2 : Kaolen Numunesinin Elek Altı Grafiği.

Elek altı eğrisinden de görüleceği üzere ESK-430 kodlu kaolen numunesinin d_{10} değeri 1 mikrondan küçüktür. d_{50} değeri 1,75 mikron; d_{80} değeri ise 6,20 mikron olarak okunmaktadır.

Cam Araştırma Merkezi, Analitik Destek Hizmetleri Müdürlüğü, Mikroanaliz laboratuvarında yapılan mineralojik inceleme sonuçlarına göre ESK-430 numunesi yüksek miktarda kaolenit içermektedir. Bunun yanında eser oranda kuvars ve muskovit bulunmaktadır.

XRD Laboratuvarında yapılan diferansiyel termik analiz (DTA) deneyi ile malzemenin endotermik ve ekzotermik reaksiyonlarını gözlemlene ve malzeme hakkında bilgi edinmeyi sağlamaktadır. Hammaddenin düzgün bir şekilde ısıtılması sırasında, maddeyi oluşturan fiziksel ve kimyasal bileşimleri değişikliklere uğrarken, oluşturdıkları sıcaklık farklılaşmaları, ekzotermik ve endotermik olarak açığa çıkar.

DTA analizinde ölçüm aralığı 30-1400 °C 'dir. Oluşan reaksiyonlar ise 568 °C 'de kaolenin dehidratasyonu (endotermik), 1010 °C 'de ise mullit ve kristobalit dönüşümüdür (ekzotermik). TG eğrisinden ağırlık kaybı için okunan değer ise %12,2' dir.

5.1.2 Sodyum silikat (Na_2SiO_3)

Tez kapsamında kullanılan sodyum silikat numuneleri Ege Kimya Endüstri ve Ticaret A.Ş. firmasından temin edilmiştir (Şekil 5.3).

Döküm testleri için 4 adet farklı $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranlarına sahip sodyum silikat numuneleri tek tek ve farklı miktarlarda karıştırılarak kullanılmıştır.



Şekil 5.3 : Deneylerde Kullanılan Sodyum Silikat Numuneleri.

Deneylerde kullanılan Ege Kimya firmasına ait 4 adet sodyum silikatın özellikleri Çizelge 5.3’ de belirtilmiştir.

Çizelge 5.3 : Deneylerde Kullanılan Sodyum Silikatların Özellikleri.

Özellik	Sodyum Silikat Numuneleri			
	EGENat 2102	EGENat 2103	EGENat 2104	EGENat 3203
Görünüş	Filtre edilmiş, renksiz, berrak, kıvamlı sıvı	Filtre edilmiş, renksiz, berrak, kıvamlı sıvı	Filtre edilmiş, renksiz, berrak, kıvamlı sıvı	Filtre edilmiş, renksiz, berrak, kıvamlı sıvı
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,5	0,46729	0,49505	0,332226
H_2O (%)	68,41	67,97	60,5588	70,17
$^{\circ}\text{Be}$				
(Baume)	42,9	43,0	49,5	40,1
(20°C’de)				
Yoğunluk				
(20°C’de)	1,42	1,42	1,51	1,38

5.2 Yöntem

5.2.1 Kaolen ve sodyum silikat numunelerinin hazırlanması

5.2.1.1 Kaolen numunesinin hazırlanması

Silindirik çubuk şeklinde elde edilen makarna formundaki kaolen numunesi 2mm açıklıklı elekten elenmiş, tamamı -2mm boyutunda hazırlanan malzeme, 105°C sıcaklıktaki etüvde yaklaşık 24 saat boyunca kurutulmuştur.

5.2.1.2 Sodyum silikat numunelerinin hazırlanması

Analiz sertifikalarında numunelerin $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ oranları verilmiştir. Ayrıca H_2O miktarları belli olduğu için numunelere ait Na_2O ve SiO_2 miktarları hesaplanarak, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranları bulunmuştur (Çizelge 5.4).

Çizelge 5.4 : Sodyum Silikatların $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ Oranları.

Özellik	Sodyum Silikat Numune Kodları			
	EGENat 2102	EGENat 2103	EGENat 2104	EGENat 3203
Na_2O	10,53	10,20	13,06	7,44
SiO_2	21,06	21,83	26,38	22,35
$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	2,00	2,14	2,02	3,01

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranları esas alınarak 2,00 ; 2,02 ; 2,14 ; 2,20 ; 2,40 ; 2,50 ; 2,60 ; 2,80 ; 3,01 değerinde toplam 9 adet sodyum silikat numunesi hazırlanmış ve toplam 9 set deney yapılmıştır. Bu deneylerde kullanılan sodyum silikatların hazırlanma esasları Çizelge 5.5’de belirtilmiştir.

Çizelge 5.5 : Sodyum Silikatların Hazırlanma Esasları.

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	Sodyum Silikat Numune Miktarları (%)			
	EGENat 2102	EGENat 2103	EGENat 2104	EGENat 3203
2,00	100	-	-	-
2,02	-	-	100	-
2,14	-	100	-	-
2,20	80	-	-	20
2,40	60	-	-	40
2,50	50	-	-	50
2,60	40	-	-	60
2,80	20	-	-	80
3,01	-	-	-	100

5.2.2 Reoloji çalışmaları

Döküm çamuru hazırlama amacıyla kaolenin suda açılması işlemi Ika Eurostar marka mikser ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan süspansiyonun gerekli viskoziteye ulaşması için ölçümlerin yapılması amacıyla Brookfield marka DV-I+ model olan viskozimetre kullanılmıştır (Şekil 5.4). Viskozite ölçümleri için 5 nolu sarkaç kullanılmıştır.



Şekil 5.4 : Brookfield Viskozimetresi.

Reoloji çalışmalarının tamamı Şişecam Araştırma Merkezi, Cevher Zenginleştirme Laboratuvarında, Sol-Jel laboratuvarına ait cihazların kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan kaolen numunesi, 500 gr su dolu behere, 700d/d hızındaki mikser viskoz bir karışım oluşması için beher içindeki süspansiyonu karıştırdığı esnada yavaş yavaş eklenmiştir (Şekil5.5.).



Şekil 5.5 : Süspansiyona katı ekleme.

Akışkanlık azaldıkça ve viskoziteyi en çok 500 mPa.s olacak şekilde ayarlamak için her defasında 0,2ml sodyum silikat eklenmiştir. Olabildiğince çok kaolen numunesi yedirilmeye çalışılmış, fazladan su eklemekten kaçınılmış ve viskozite değeri karışımın alacağı maksimum katı konsantrasyonunda viskozite en çok 500 mPa.s olacak şekilde ayarlanmıştır (Şekil 5.6). Bu işlemler yapılırken viskozimetre yardımıyla devamlı kontrol edilen viskozite değeri düşme eğilimindeyken sodyum silikat ilavesine rağmen yükselmeye başlamışsa, oluşturulan çamurun sodyum silikata doymuş olduğu ve sodyum silikatın artık karışıma ters etki yaratıp viskoziteyi arttıracak belirlenmiştir. Bu durumda su ilavesi yapılmış ve tekrar maksimum katı konsantrasyonunda viskozite en çok 500 mPa.s olacak şekilde süspansiyona kaolen ve sodyum silikat ilaveleri yapılmıştır.



Şekil 5.6 : Döküm Çamuru Hazırlama.

Yeterli akışkanlığa geldiği zaman hazırlanan çamur yaklaşık yarım saat dinlendirilmiş ve 5 dakikalık karışım ardından ölçümler tekrar alınmıştır. Çamurun kararlı bir viskoziteye sahip olması sağlandığında tiksotropi değeri ölçülmüştür. Tiksotropi, çamur karıştırılmadan bırakıldığında viskozitedeki yaşanan değişimin (artışın) ölçüsüdür. Brookfield viskozimetresinde çamurun ilk viskozitesi ölçüldükten sonra çamur karıştırılmadan 5 dakika beklenerek tekrar viskozite ölçülür. Tiksotropi bu iki viskozite arasındaki farktır. Tiksotropi yüksek olduğunda çamurun kalınlık alması artar, yani çamur daha kısa sürede kalınlık alır. Ancak yüksek tiksotropi çamurun kalıptan boşalmasında problem yaratabilir. Tiksotropi bu deneyler kapsamında 500 mPa.s değerinin altında kalacak şekilde ayarlanmıştır.

Maksimum katı konsantrasyonunun ve optimum elektrolit miktarının belirlenmesinden sonra oluşturulan karışımın litre ağırlığı belirlenmiştir. Bu işlemde balon jöje kullanılmış, 100 ml hacme karşılık gelen ağırlık miktarı tespit edilmiştir.

5.2.3 Döküm özelliklerinin belirlenmesi

5.2.3.1 Döküm hızı (Kalınlık alma)

Döküm hızını belirleme amacıyla yapılan deneylerde fincan şeklindeki ($\varnothing 60 \times 55$ mm) alçı kalıplar kullanılmıştır. Hazırlanan döküm çamuru 3 adet alçı kalıba aynı zamanda hızlıca dökülmüştür (Şekil 5.7). 5 dakikanın sonunda birinci kalıp, 10 dakikanın sonunda ikinci kalıp ve 15 dakikanın sonunda ise üçüncü kalıp hızlıca boşaltılmıştır. Bekleme esnasında kalıp içerisinde bir et kalınlığı oluşur (Şekil 5.8). Kalıplar içinde o ana kadar kuruyup belirli bir et kalınlığı alan fincan şeklini almış deney örnekleri ise 15 saat sonunda kalıplardan çıkarılarak kalınlıkları ölçülmek üzere 12 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş olan örneklerin aldığı et kalınlıkları (Şekil 5.8) değişik noktalardan ölçülmüş ve bulunan değerlerin ortalamaları alınmıştır. Böylece, süreye bağlı olarak elde edilen kalınlık değerleri mm^2 olarak grafiğe işlenmiş ve bu grafiğin eğiminden de o kaolene ait döküm hızı mm^2/dk olarak hesaplanmıştır. Döküm hızının belirlenmesinde zaman ve buna karşı oluşan et kalınlığı etkilidir. Ölçülen kalınlık değerleri ile grafik çizilir ve bu grafiğin eğimi döküm hızını verir.



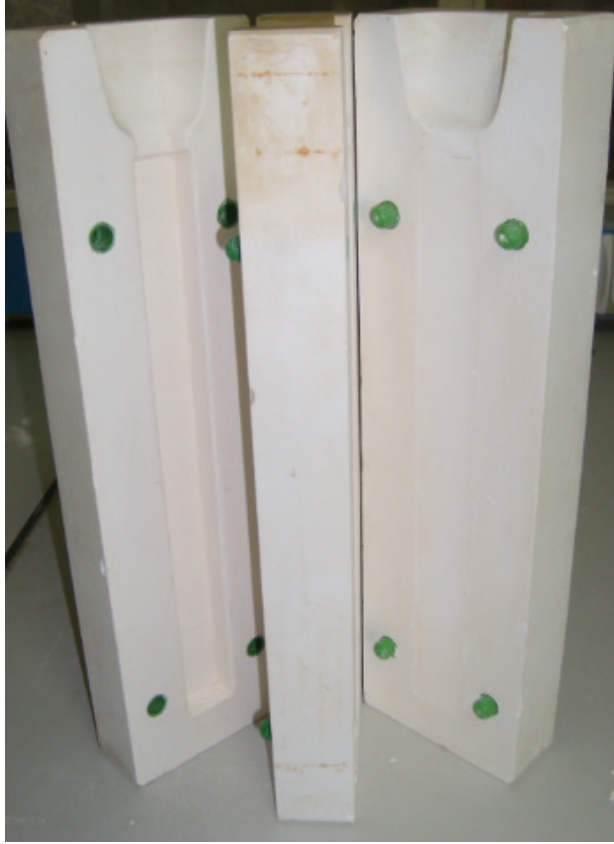
Şekil 5.7 : Döküm Hızı Testi.



Şekil 5.8 : Kalınlık Alma.

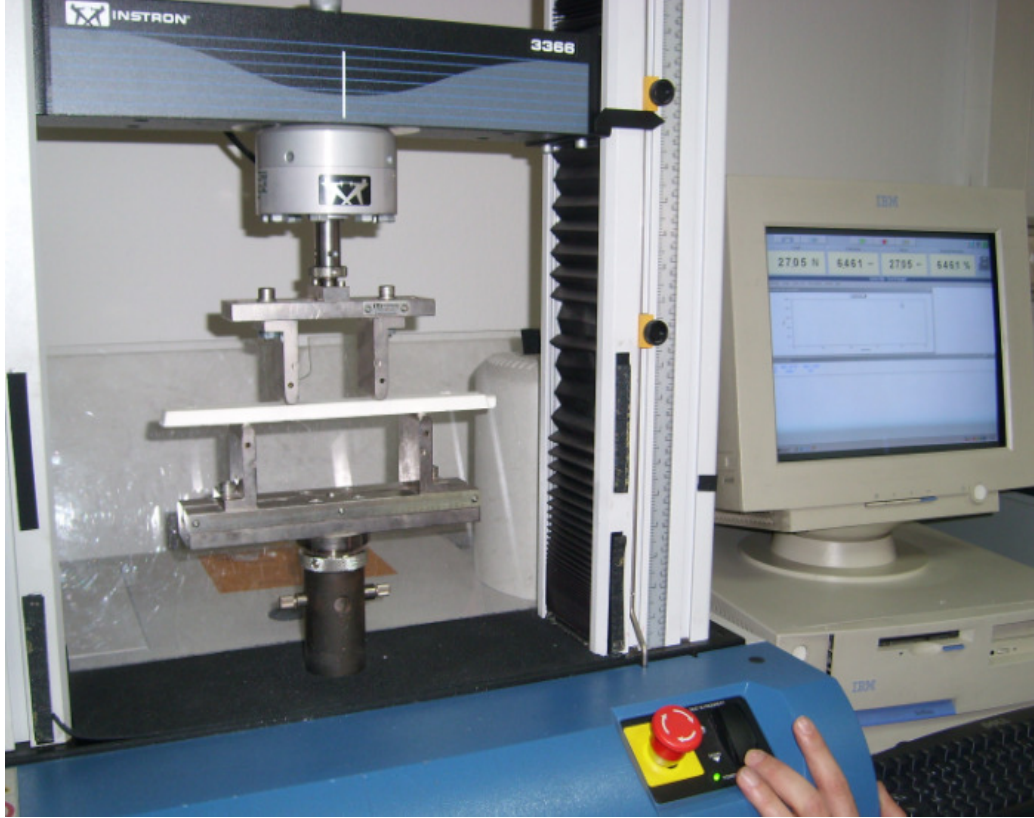
5.2.3.2 Kuru mukavemet

Kuru mukavemeti belirlemek amacıyla uzun çubuk şekli veren kalıplar kullanılmıştır (Şekil 5.9). Hazırlanan çamur bekletilmeden bu kalıplara dökülmüştür. Yaklaşık 17 saat kalıpta bekletilen örnekler kalıptan yarı nemli halde çıkartıldıktan sonra etüvde 105°C’ de yaklaşık 24 saat boyunca kurutulmuş ve ardından soğutulmuştur.



Şekil 5.9 : Kuru Mukavemet İçin Kullanılan Kalıplar.

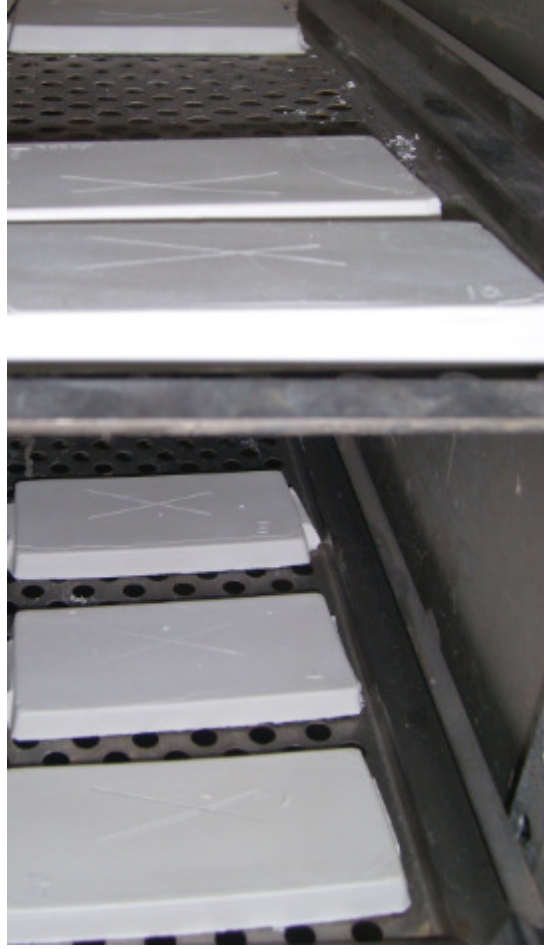
Kuruyan çubuk şeklindeki örnekler Cam Araştırma Merkezi, Fizik Laboratuvarında bulunan Instron marka 3366 model kırma cihazında kırılmıştır (Şekil 5.10). Kırma işlemi için test örnekleri mesnetler üzerine yerleştirilmiştir. Basınç uygulama çubukları ise çok yavaş bir şekilde hareket ederek kırılacak örneğe yaklaştırılmış, yavaş yavaş basınç uygulanmıştır. Örnek kırılmadan hemen önceki maksimum değer bilgisayardan okunmuş ve bu değer kuru mukavemet değeri olarak alınmıştır.



Şekil 5.10 : Kuru Mukavemet Belirleme Amacıyla Yapılan Kırma Deneyi.

5.2.3.3 Kuru küçülme

Kuru küçülme değerini belirlemek için hazırlanan çamur bekletilmeden dikdörtgen şekilli alçı kalıplara dökülmüştür. Yaklaşık 17 saat kalıpta bekletilen örnekler kalıptan çıktıktan sonra 1cm aralıklı çapraz işaretlenmiş, sonrasında etüvde 105°C’ de yaklaşık 24 saat boyunca kurutulmuştur (Şekil 5.11). İşlem sonrası örnekler üzerindeki işaretler kumpas yardımıyla tekrar ölçülmüştür. İşaretlenen ilk mesafe ile kurumadan sonra ölçülen mesafe arasındaki fark hesaplanmış, bu değer ilk işaretlenen mesafeye bölünmesi ve 100 ile çarpılmasıyla kuru küçülme değeri yüzde olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.11 : Alçı kalıpta oluşturulan dikdörtgen şekilli test örnekleri.

5.2.4 Pişme küçülmesi

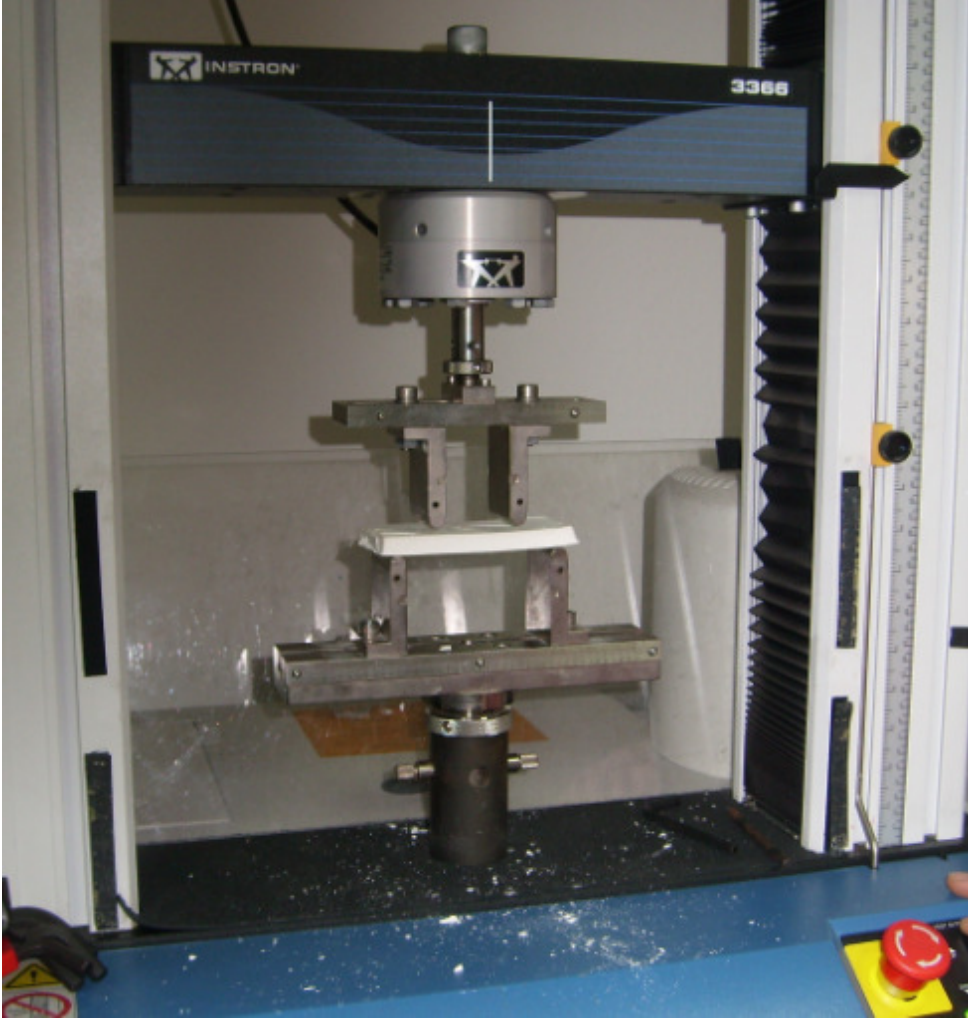
Kuru küçülme değerini belirleme amacıyla elde edilen dikdörtgen şekilli örnekler, Cam Araştırma Merkezi, pilot laboratuvarında bulunan laboratuvar ölçekli rulolu fırında 14 saat boyunca 1190°C 'de pişirilmiştir (Şekil 5.12). Pişmiş örneklerin soğuması sonrasında işlem sonrası örnekler üzerindeki işaretler kumpas yardımıyla tekrar ölçülmüştür. İşaretlenen ilk mesafe ile piştikten sonra ölçülen mesafe arasındaki fark hesaplanmış, bu değer ilk işaretlenen mesafeye bölünmesi ve 100 ile çarpılmasıyla pişme küçülmesi değeri yüzde olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.12 : Pişme küçülmesi tayini için kullanılan fırın.

5.2.5 Pişme dayanımı

Pişme küçülmesini belirleme amacıyla elde edilen pişmiş örnekler Cam Araştırma Merkezi, Fizik Laboratuvarında bulunan Instron marka 3366 model kırma cihazında kırılmıştır (Şekil 5.13). Kırma işlemi için test örnekleri mesnetler üzerine yerleştirilmiştir. Basınç uygulama çubukları ise çok yavaş bir şekilde hareket ederek kırılacak örneğe yaklaştırılmış, yavaş yavaş basınç uygulanmıştır. Örnek kırılmadan hemen önceki maksimum değer bilgisayardan okunmuş ve bu değer pişme mukavemeti değeri olarak alınmıştır.



Şekil 5.13 : Pişme Mukavemeti Belirleme İşlemi .

5.2.6 Su emme

Pişmiş ürünlerin su emme miktarları; önce ürünlerin tartılması, daha sonra su dolu bir kap içerisinde 4 saat boyunca kaynatılması ve bu kap içerisinde doğal olarak oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılması, 20 saat boyunca su dolu bu kap içerisinde bekletilmesi, süre sonunda suyun tahliye edilmesi ve son olarak kuru bir bez ile kaba nemlerinin alınarak yeniden tartılması sonucunda belirlenmiştir (son tartım ile ilk tartım arasındaki ağırlık farkının ilk tartıma oranı su emme değerini vermektedir).

5.2.7 Pişme renkleri

Pişmiş örneklerin rengi, Cam Araştırma Merkezi, Renk Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer marka Lambda 900 UV/VIS/NIR model renk cihazı ile belirlenmiştir (Şekil 5.14). Ölçülen parametreler açıklık-koyuluk, kırmızılık-yeşillik, sarılık-mavilik, beyazlık, parlaklık ve sarılıktır. Pişme rengi seramik sektöründe kaliteyi

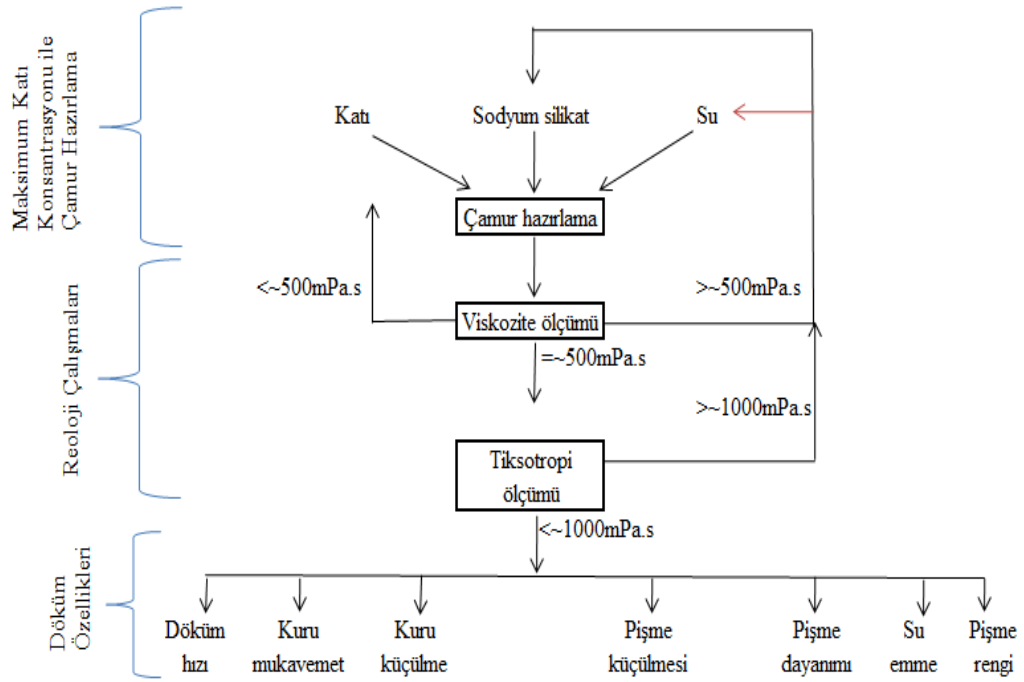
belirleyen önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle elde edilen renklerin, çamur hazırlarken kullanılan farklı $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranlarındaki sodyum silikatlarla değerlendirmesi yapılmıştır.



Şekil 5.14 : Pişme rengi belirlemek için kullanılan cihaz.

6. DENEYSEL BULGULAR

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneyler aşağıdaki akım şeması çerçevesinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.1 : Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalara ait akım şeması.

6.1 Reoloji Çalışmalarına Ait Deneysel Bulgular

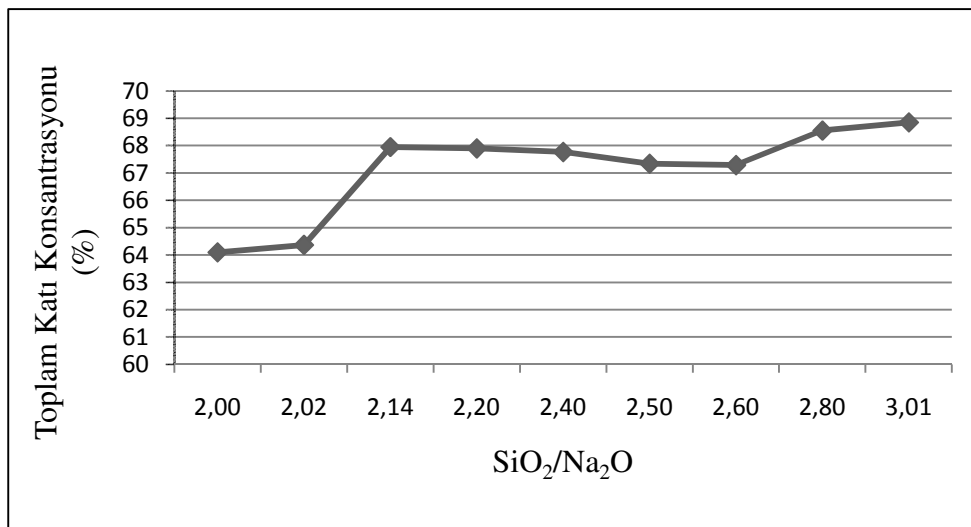
$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ içerik oranları sırasıyla 2,00 ; 2,02 ; 2,14 ; 2,20 ; 2,40 ; 2,50 ; 2,60 ; 2,80 ; 3,01 olan sodyum silikat numuneleri ile 9 set deney yapılmıştır. Kullanılan sodyum silikatın $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranı ile , hazırlanan çamurda toplam katı, toplam su, harcanan toplam Na_2SiO_3 , viskozite, tiksotropi ve litre ağırlığı değerleri karşılaştırılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 6.1 ve Şekil 6.1-6.6' da verilmiştir.

Çizelge 6.1 : SiO₂/Na₂O oranlarına göre hazırlanan çamurun özellikleri.

Kullanılan Sodyum Silikatların SiO ₂ /Na ₂ O Oranları	Hazırlanan Çamura Ait Özellikler					
	Toplam Katı (%)	Toplam Su (%)	Na ₂ SiO ₃ (%)	Viskozite (mPa.s)	Tiksotropi (mPa.s)	Litre Ağırlığı (gr/lt)
2,00	64,10	35,77	0,13	501	619	1650
2,02	64,37	35,50	0,13	504	624	1652
2,14	67,95	31,90	0,15	504	610	1670
2,20	67,90	31,79	0,31	530	810	1667
2,40	67,77	31,89	0,34	524	821	1665
2,50	67,34	32,24	0,43	530	732	1657
2,60	67,29	32,45	0,26	525	749	1655
2,80	68,55	31,16	0,29	520	610	1677
3,01	68,85	30,85	0,30	525	850	1682

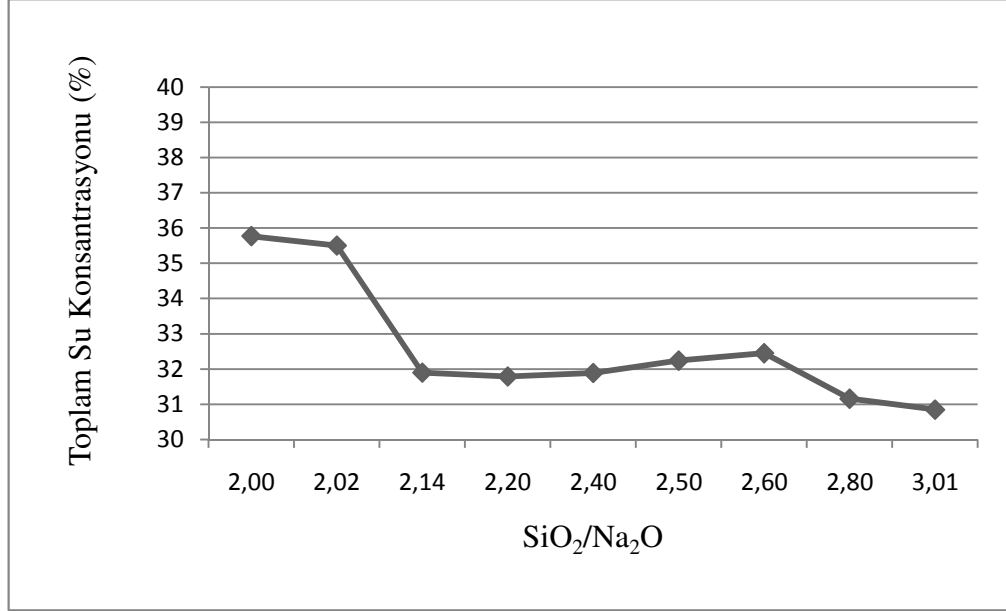
Burada önemli olan husus, sodyum silikatların SiO₂/Na₂O oranlarının öncelikle kuru ve pişme mukavemetine etkisinin tespiti olduğundan dolayı, mukavemeti etkileyen parametreler incelenmiştir.

Şekil 6.2' de SiO₂/Na₂O oranlarına karşılık gelen toplam katı konsantrasyonunun miktarı irdelenmiştir. SiO₂/Na₂O oranı 3,01 olduğunda maksimum katı konsantrasyonu elde edilmiştir (%68,85). Harcanan katı miktarının yüksek olması, mukavemet değerini arttıracaktır. Öte yandan en düşük katı konsantrasyonu SiO₂/Na₂O oranı 2,00 olduğunda elde edilmiştir. Katı içeriğinin düşük olması mukavemet değerini de düşüreceğinden, kullanılabilecek optimum oran 3,01 olarak görülmektedir. Seramik sektöründe çamurun içereceği katı oranı %60-70 arasındadır. Hedef, bu değeri olabildiğince üst sınıra yaklaştırmaktır.



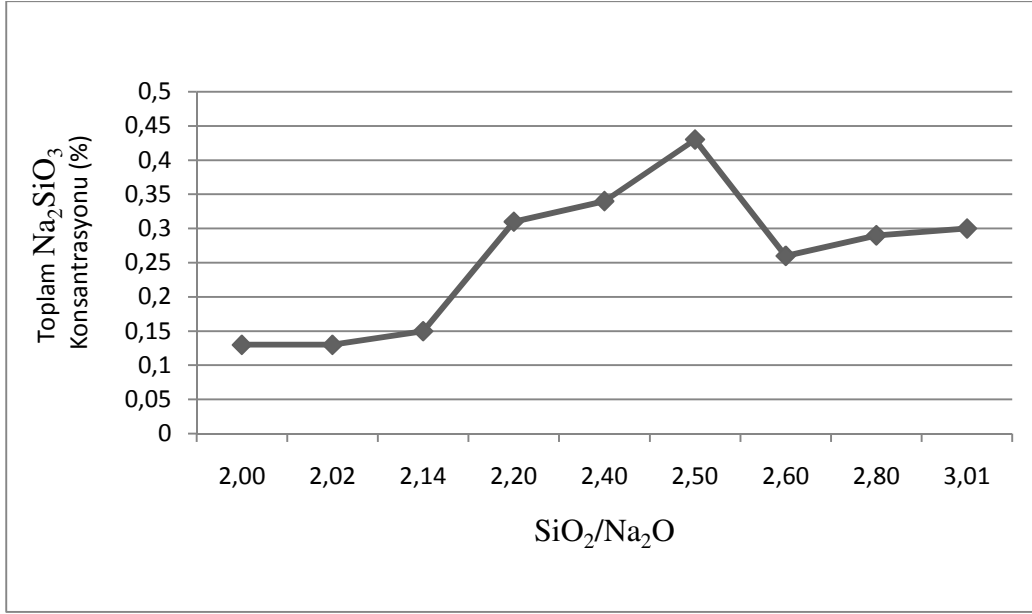
Şekil 6.2 : SiO₂/Na₂O oranının toplam katı konsantrasyonuna etkisi.

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının, çamur için harcanan toplam su konsantrasyonu üzerindeki etkisi ile ilgili sonuçlar Şekil 6.3’de verilmiştir. Harcanan su miktarı, katı miktarıyla ters orantılıdır. Elde edilen en düşük su miktarı $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının 3,01 olduğu durumda elde edilmiştir. Su miktarının az olması, kuru ve pişme mukavemet değerlerini artırıcı bir özelliğe sahiptir.



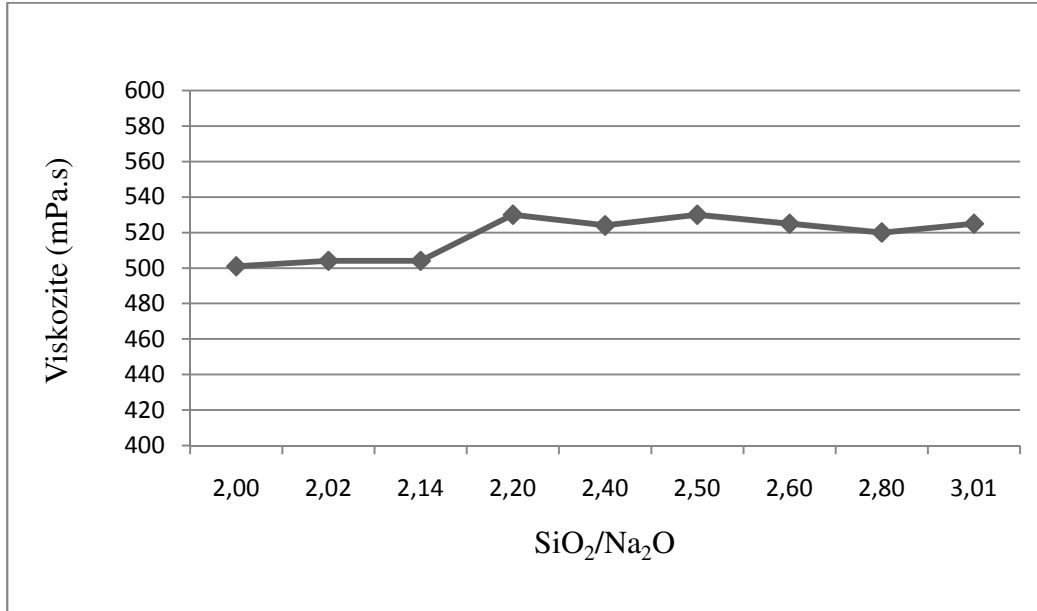
Şekil 6.3 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının toplam su konsantrasyonuna etkisi.

Bir diğer parametre, harcanan sodyum silikat miktarıdır. Seramik sektöründe bu miktarın düşük olması istenir. Yapılan deneyler sonucu en az sodyum silikat ilavesi gereken değer, 2,00 ve 2,02 değerleridir. En çok ilave edilen değer ise $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının 2,50 olduğu değerdir. Sonuçlar toplu halde Şekil 6.4’ de verilmiştir.



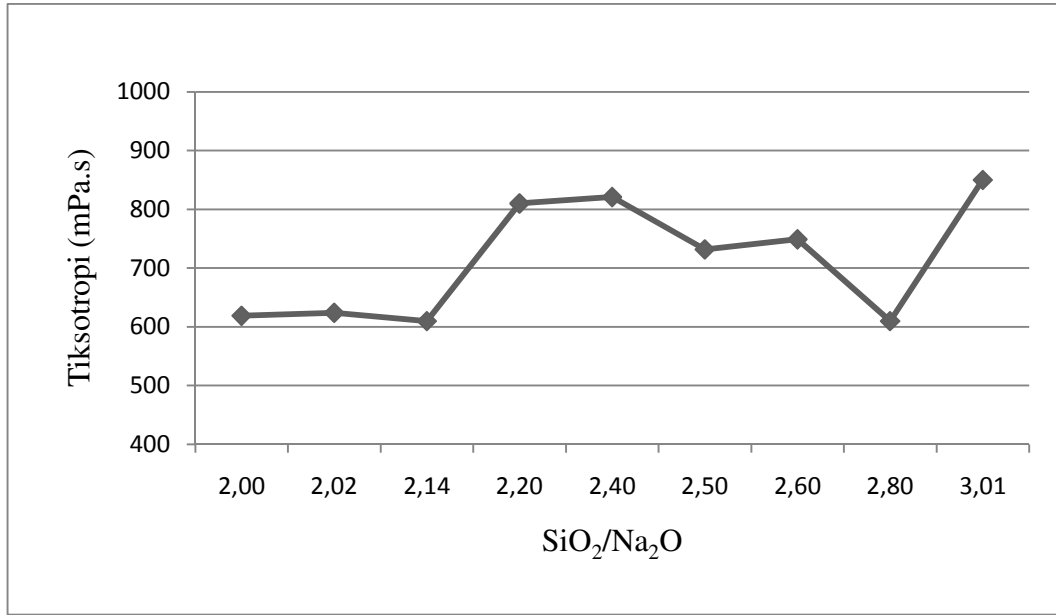
Şekil 6.4 : SiO₂/Na₂O oranının toplam harcanan Na₂SiO₃ miktarına etkisi.

Seramik çamurunun akışkanlığı, dökümün elverişliliği açısından en önemli faktörlerden biridir. Yapılan deneylerde viskozitenin 500 mPa.s civarı olması hedeflenmiş, diğer değerler bu parametre ile elde edilmiştir. Şekil 6.5’ den de görüleceği üzere viskozite değerlerinin en düşük elde edildiği SiO₂/Na₂O oranı 2,00’ dir.



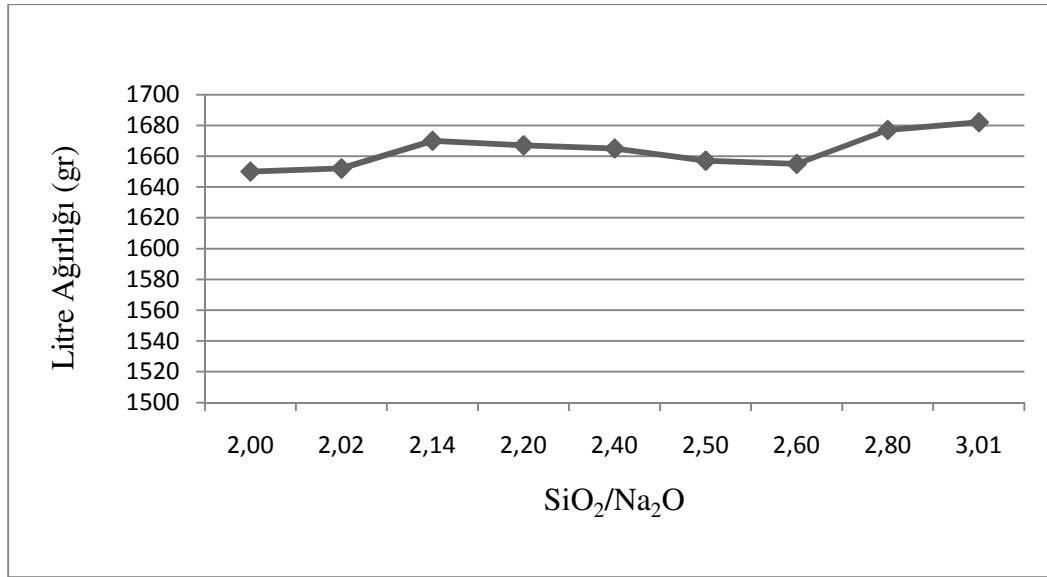
Şekil 6.5 : SiO₂/Na₂O oranının viskozite değerine etkisi.

Tiksotropi ile ilgili sonuçlar Şekil 6.6’ da verilmiştir. Tiksotropi döküm çamurunu etkileyen önemli bir diğer parametredir. Bu değerin çok yüksek çıkması kalıpta yavaş kurumaya neden olmakta, bu da üretimde ciddi sıkıntılara yol açmaktadır. Tiksotropinin düşük çıkması ise şekil alma açısından zorluk çıkartmaktadır. Bu durum çatlamalara, kalıptan çıkan malzemenin kırılmasına neden olmaktadır. Deneylerde elde edilen tiksotropi değerleri 1000 mPa.s’nin altında kalarak limitler içinde çamur hazırlanmıştır. Bu doğrultuda tiksotropinin fazla çıkması durumunda çamura sodyum silikat ilave edilmiştir.



Şekil 6.6 : SiO₂/Na₂O oranının tiksotropi değerine etkisi.

Döküm çamurundaki katı konsantrasyonu, çamurun litre ağırlığına etki eden en önemli parametredir. Şekil 6.7’ de, SiO₂/Na₂O oranının litre ağırlığına etkisi görülmektedir. Şekil 6.2’ den de izleneceği üzere, en yüksek katı içeriğine sahip olan deneyde en yüksek litre ağırlığı elde edilmiştir. SiO₂/Na₂O oranının 3,01 olarak belirlendiği durumda litre ağırlığı 1682 gr değerini vermektedir. Öte yandan en çok su içeriğine sahip olan karışımda, en düşük litre ağırlığı oluşmuştur.



Şekil 6.7 : SiO₂/Na₂O oranının litre ağırlığına etkisi.

6.2 Döküm Özelliklerine Ait Deneysel Bulgular

6.2.1 SiO₂/Na₂O oranının döküm hızı üzerindeki etkisi

Deneysel çalışmalarda viskozite 500 mPa.s olacak şekilde maksimum katı konsantrasyonu değerlerinde hazırlanan döküm çamurları alçı kalıplara dökülmüş ve 5, 10 ve 15. dakikada, bekleyen numuneler hızlıca boşaltılmıştır. Böylece kalıplar içinde içi boş silindir şeklinde kalınlık almış örnekler kalmıştır. Etüvde kurutulup daha sonra soğuyan örneklerin kumpas yardımıyla farklı noktalardan kalınlıkları ölçülmüştür. Bulunan değerlerin ortalamaları alınmıştır. Örneklere ait et kalınlığı değerleri Çizelge 6.2’ de belirtilmiştir.

Çizelge 6.2 : Sürelere göre kalınlık alma değerleri.

Kullanılan Sodyum Silikatların SiO ₂ /Na ₂ O Oranları	Kalınlık Alma (mm)		
	5 dk.	10dk.	15dk.
2,00	3,40	4,50	5,88
2,02	4,00	5,75	6,25
2,14	3,50	4,75	5,25
2,20	3,87	4,38	6,00
2,40	3,00	4,50	5,62
2,50	3,75	5,62	6,50
2,60	3,12	4,50	5,39
2,80	3,00	4,00	5,37
3,01	4,00	4,20	4,40

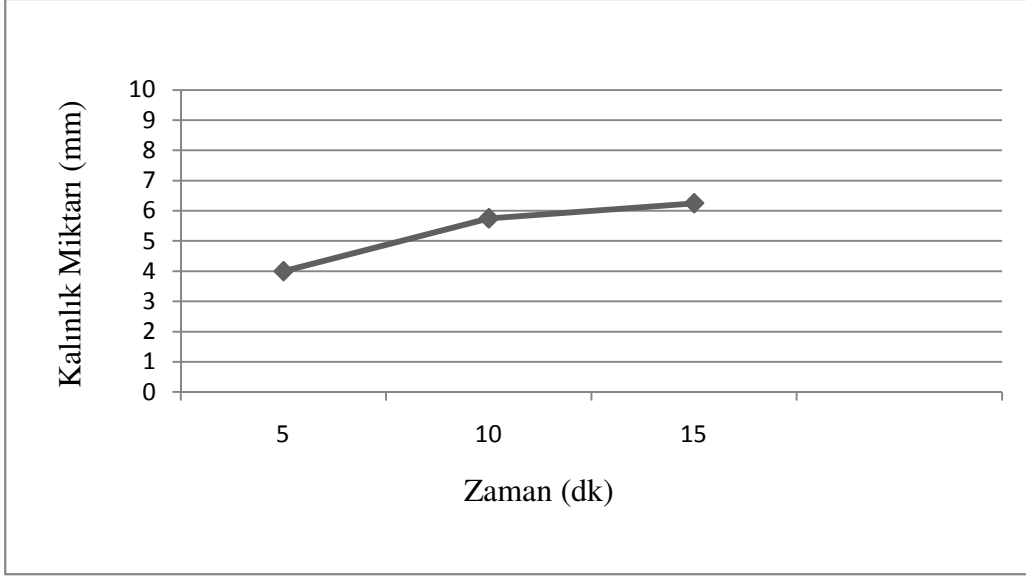
Şekil 6.7-6.15 arasında zamana karşı oluşan et kalınlığının miktarı verilmiştir. 5, 10 ve 15. dakikalarda kumpas yardımıyla ölçülen kalınlıklar bilgisayarda excell programında grafik üzerinde işaretlenmiş, bu 3 noktadan bir doğru geçirilmiş ve yine excell programındaki eğim fonksiyonu ile doğrunun eğimi hesaplanmıştır.

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının 2,00 olması durumunda ölçülen kalınlık değerleri 5, 10 ve 15. dakika için grafik üzerine işlenmiş ve bu 3 noktanın eğrisi çizilmiştir (Şekil 6.8). Bilgisayarda excell programının hesaplaması sonucu elde edilen eğim değeri $0,248 \text{ mm}^2/\text{dk}$ 'dır.



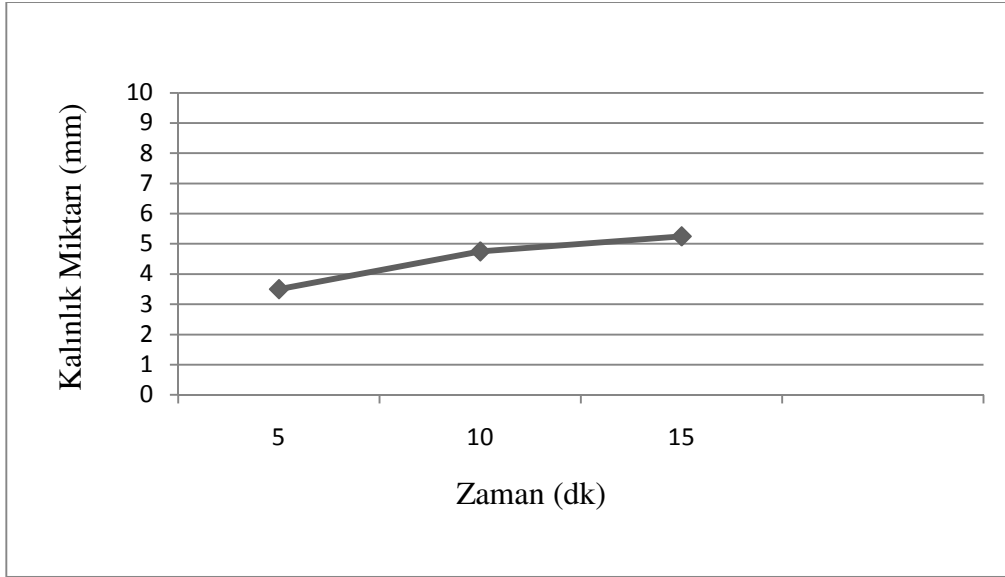
Şekil 6.8 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,00$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı.

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının 2,02 olması durumunda alınan et kalınlıklarına göre çizilen eğri Şekil 6.9'da belirtilmiştir. Bilgisayarda excell programının hesapladığı eğim değeri $0,225 \text{ mm}^2/\text{dk}$ 'dır.



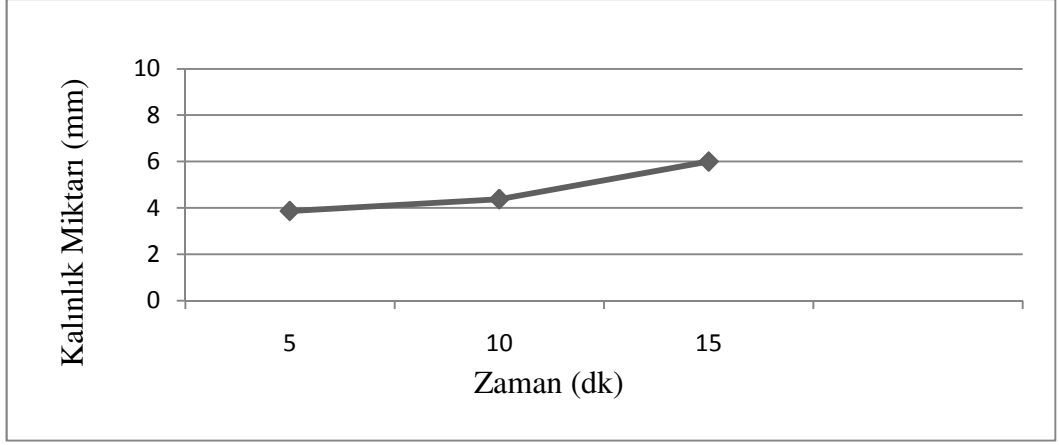
Şekil 6.9 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,02$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı.

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının 2,14 olması durumunda alınan et kalınlıklarına göre çizilen eğri Şekil 6.10'da belirtilmiştir. Bilgisayarda excell programının hesapladığı eğim değeri $0,175 \text{ mm}^2/\text{dk}$ ' dır.



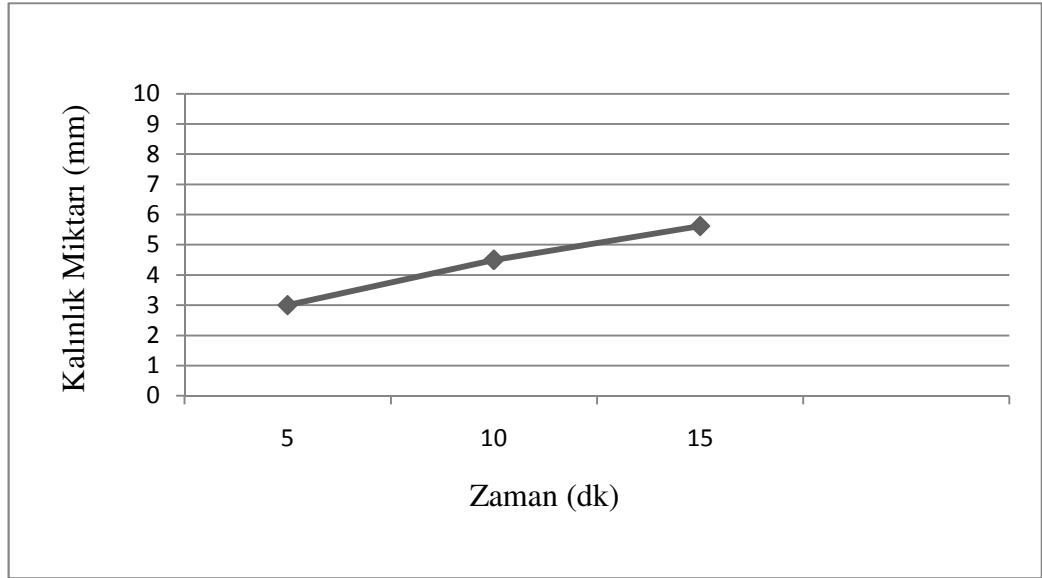
Şekil 6.10 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,14$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı.

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının 2,20 olması durumunda alınan et kalınlıklarına göre çizilen eğri Şekil 6.11'de belirtilmiştir. Bilgisayarda excell programının hesapladığı eğim değeri $0,213 \text{ mm}^2/\text{dk}$ ' dır.



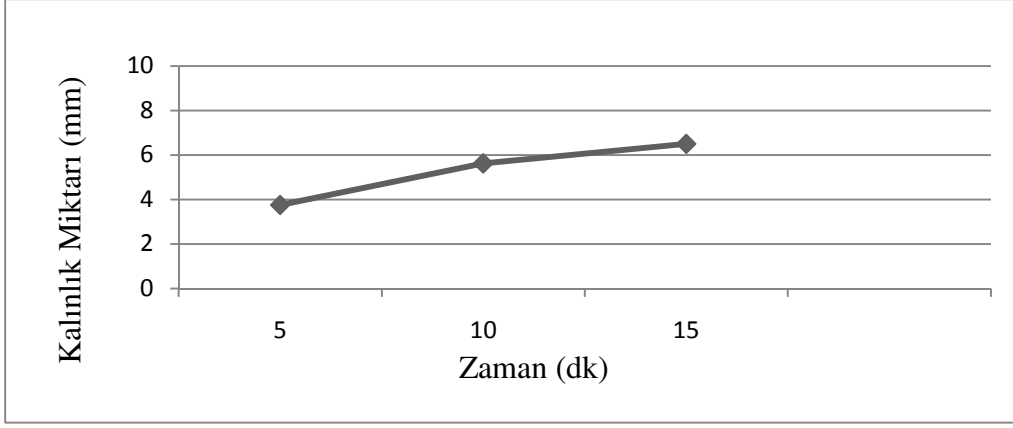
Şekil 6.11 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,20$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı.

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının 2,40 olması durumunda alınan et kalınlıklarına göre çizilen eğri Şekil 6.12’de belirtilmiştir. Bilgisayarda excell programının hesapladığı eğim değeri $0,262 \text{ mm}^2/\text{dk}$ ’ dır.



Şekil 6.12 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,40$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı.

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının 2,50 olması durumunda alınan et kalınlıklarına göre çizilen eğri Şekil 6.13’de belirtilmiştir. Bilgisayarda excell programının hesapladığı eğim değeri $0,275 \text{ mm}^2/\text{dk}$ ’ dır.



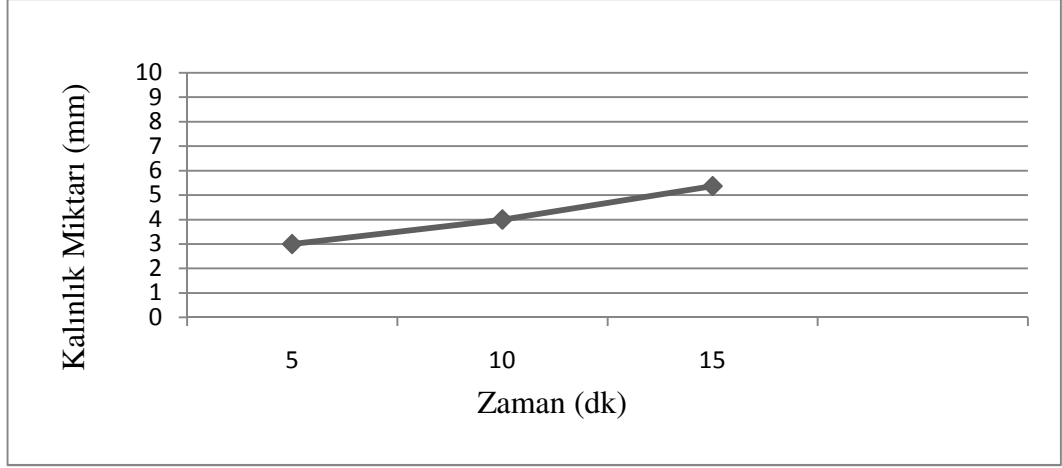
Şekil 6.13 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,50$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı.

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının 2,60 olması durumunda alınan et kalınlıklarına göre çizilen eğri Şekil 6.14’de belirtilmiştir. Bilgisayarda excell programının hesapladığı eğim değeri $0,227 \text{ mm}^2/\text{dk}$ ’ dır.



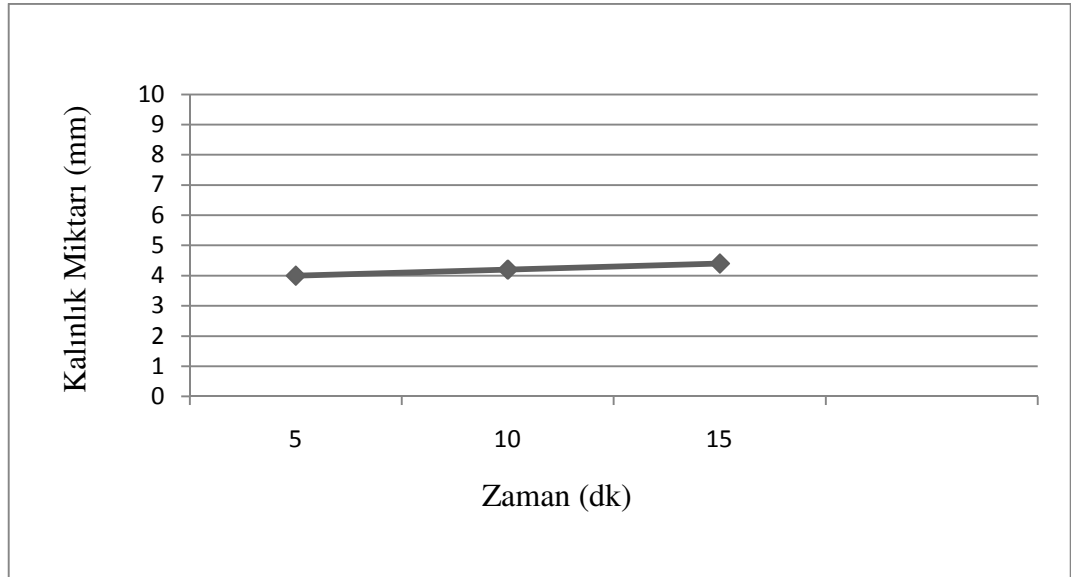
Şekil 6.14 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,60$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı.

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının 2,80 olması durumunda alınan et kalınlıklarına göre çizilen eğri Şekil 6.15’de belirtilmiştir. Bilgisayarda excell programının hesapladığı eğim değeri $0,237 \text{ mm}^2/\text{dk}$ ’ dır.



Şekil 6.15 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,80$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı.

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının 3,01 olması durumunda alınan et kalınlıklarına göre çizilen eğri Şekil 6.16'da belirtilmiştir. Bilgisayarda excell programının hesapladığı eğim değeri $0,040 \text{ mm}^2/\text{dk}$ dır.



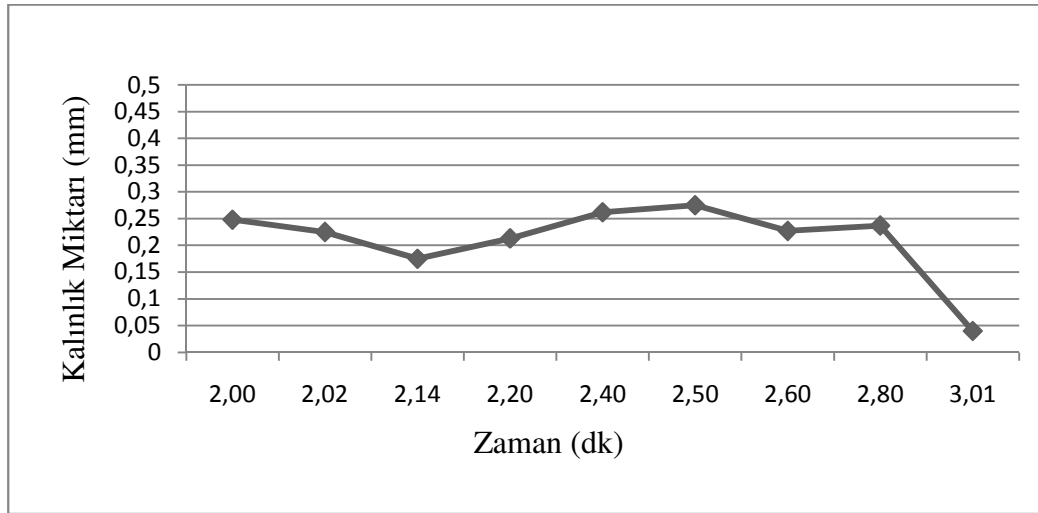
Şekil 6.16 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,01$ olması durumunda zamana karşı alınan kalınlık miktarı.

Kullanılan sodyum silikatların $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranlarına göre karşılık gelen döküm hızı değerleri topluca Çizelge 6.3 ve Şekil 6.17'de verilmiştir.

Çizelge 6.3 : Döküm hızı testi sonuçları.

Kullanılan Sodyum Silikatların SiO ₂ /Na ₂ O Oranları	Döküm Hızı mm ² /dk
2,00	0,248
2,02	0,225
2,14	0,175
2,20	0,213
2,40	0,262
2,50	0,275
2,60	0,227
2,80	0,237
3,01	0,040

En düşük döküm hızı SiO₂/Na₂O oranının 3,01 olması durumunda elde edilmiştir (0,040mm²/dk). Döküm hızının en yüksek olduğu değer ise SiO₂/Na₂O oranının 2,50 olması durumunda elde edilmiştir (0,275mm²/dk). Sonuçlar Şekil 6.17’de verilmiştir.



Şekil 6.17 : SiO₂/Na₂O oranlarına göre zamana karşı oluşan döküm hızı.

Seramik sektöründe reçete ile hazırlanan döküm çamurlarının döküm hızları 0,5mm²/dk civarında elde edilir.

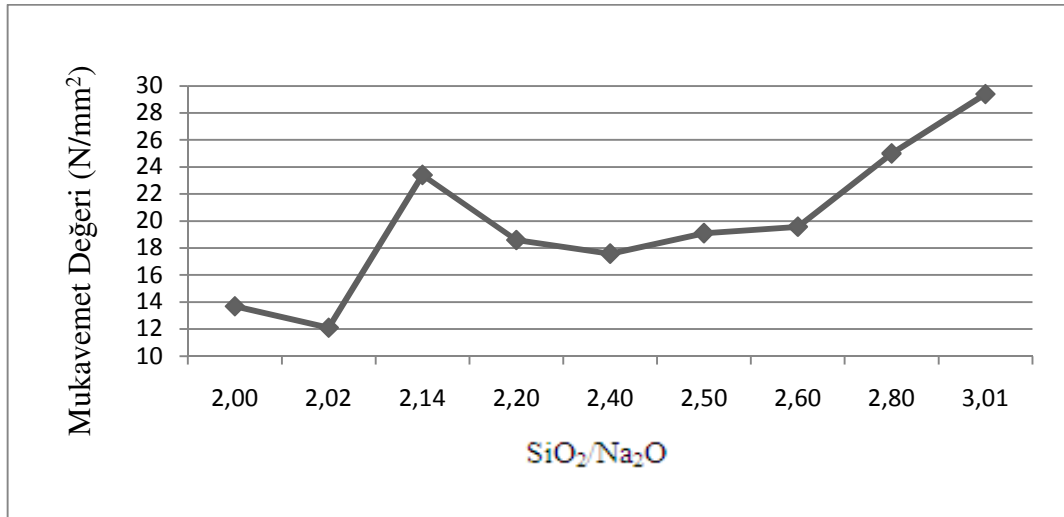
6.2.2 SiO₂/Na₂O oranının kuru mukavemet ve pişme mukavemeti üzerindeki etkisi

Alçı kalıptan çıkan örneklerin öncelikle kurutulup, sonrasında cihazda kırılmasıyla elde edilen mukavemet değerleri Çizelge 6.4 ve Şekil 6.18 ile 6.19’ da gösterilmiştir.

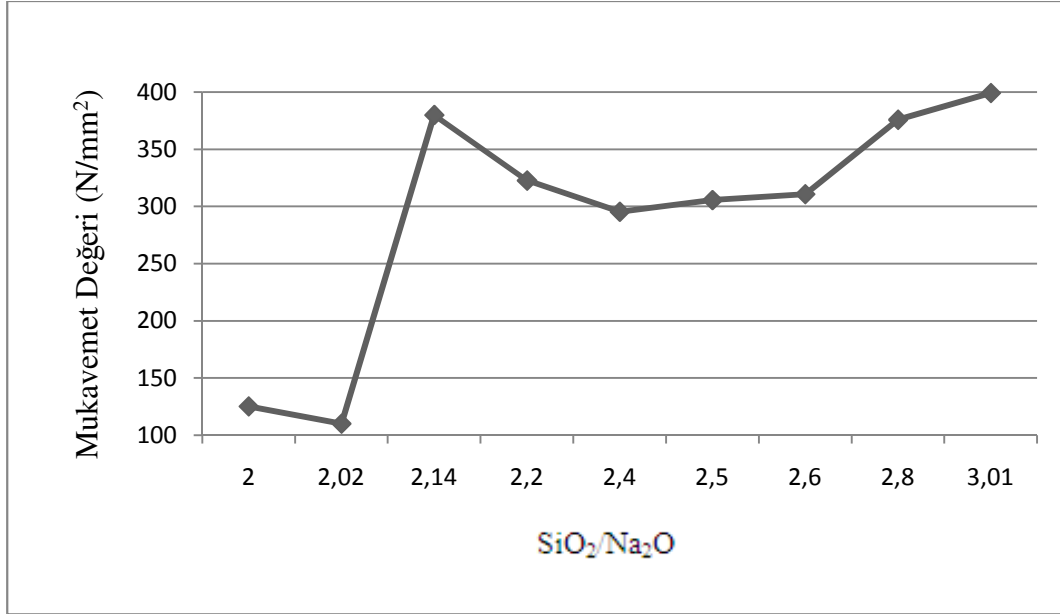
Çizelge 6.4 : SiO₂/Na₂O oranlarına karşılık gelen mukavemet değerleri.

Kullanılan Sodyum Silikatların SiO ₂ /Na ₂ O Oranları	Mukavemet Değerleri (N/mm ²)	
	Kuru Mukavemet	Pişme Mukavemeti
2,00	13,68	125,2
2,02	12,09	110,1
2,14	23,41	380,0
2,20	18,59	322,7
2,40	17,58	295,4
2,50	19,10	305,6
2,60	19,57	310,8
2,80	25,00	375,9
3,01	29,40	399,2

Testler sonucu en yüksek dayanımı gösteren numune, kullanılan sodyum silikatta SiO₂/Na₂O oranının 3,01 değeri ile hazırlanan döküm çamurunda görülmektedir (Şekil 6.18 ve 6.19).



Şekil 6.18 : SiO₂/Na₂O oranına karşılık gelen kuru mukavemet değerleri.



Şekil 6.19 : SiO₂/Na₂O oranına karşılık gelen pişme mukavemeti değerleri.

6.2.3 SiO₂/Na₂O oranının kuru küçülme ve pişme küçülmesi üzerindeki etkisi

Alçı kalıplarda dikdörtgen karo şeklinde oluşturulan test örneklerinin kurutulması ve pişmesi sonrası küçülme değerleri gözlemlenmiştir.

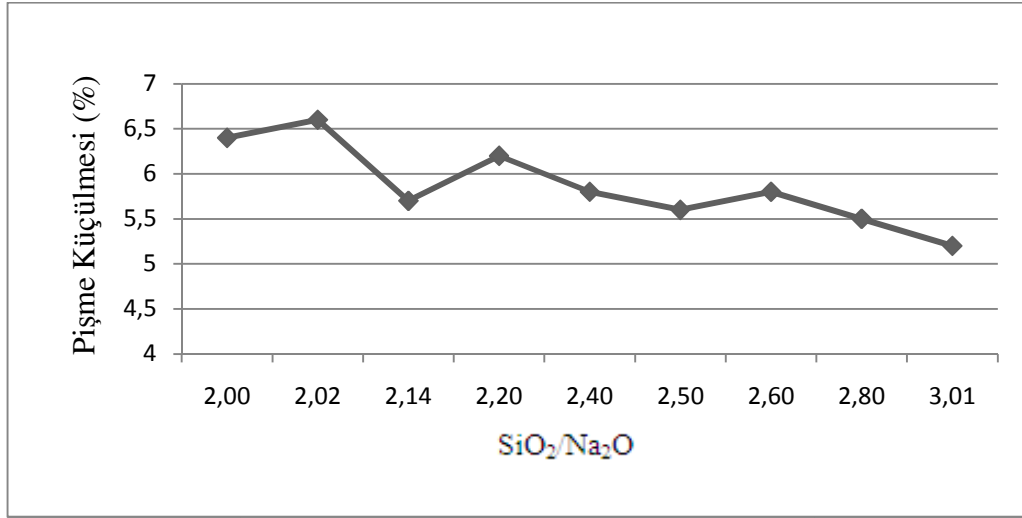
Kalıptan çıkan numunelerin işaretlenip etüvde kurutulması sonrası değişim yok denecek kadar azdır (değer okunamamıştır). Bu durum, SiO₂/Na₂O oranının kuru küçülmeye etkisinin olmadığı; küçülme olmamasının sebebinin kaolenin kalitesinden kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Öte yandan işaretlenen örnekler fırında pişirilmiş, pişme küçülmesi değerleri Çizelge 6.5 ve Şekil 6.20' de verilmiştir.

Çizelge 6.5 : SiO₂/Na₂O oranlarına karşılık gelen pişme küçülmesi değerleri

Kullanılan Sodyum Silikatların SiO ₂ /Na ₂ O Oranları	Pişme Küçülmesi
	(%)
2,00	6,4
2,02	6,6
2,14	5,7
2,20	6,2
2,40	5,8
2,50	5,6
2,60	5,8
2,80	5,5
3,01	5,2

En az küçülme $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının 3,01 olması durumunda elde edilmiştir. Bu durum, döküm hızının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.20 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranı ile pişme küçülmesi arasındaki ilişkinin gösterimi.

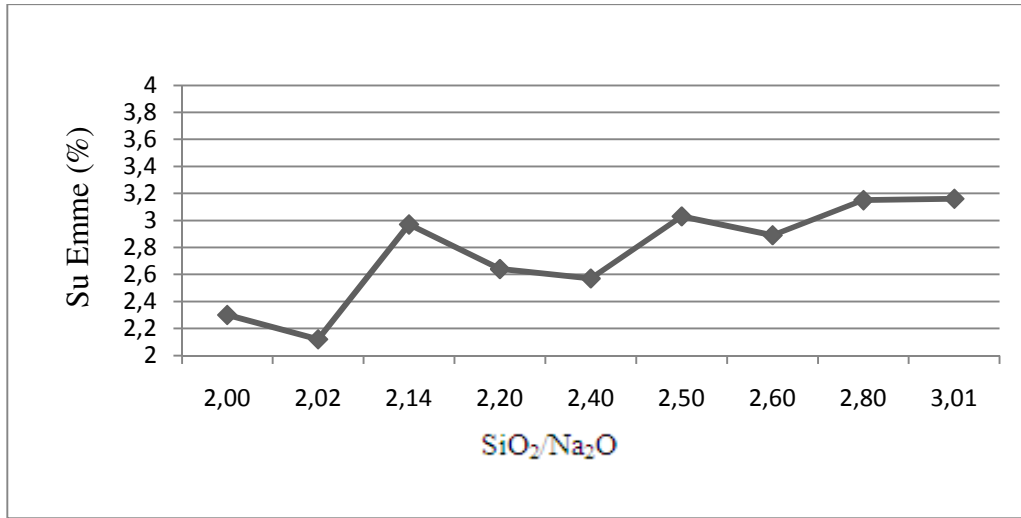
6.2.4 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının su emme üzerindeki etkisi

Pişmiş dikdörtgen şeklindeki kalıp numuneleri 4 saat boyunca su içerisinde kaynatılmıştır. Kaynatma işlemi sonrası 20 saat boyunca soğuk suda bekletilmiştir. İlk ağırlık ve son ağırlık tartımları alınmış, su emme miktarları hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 6.6 ve Şekil 6.21’ de verilmiştir.

Çizelge 6.6 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranlarına karşılık gelen su emme değerleri.

Kullanılan Sodyum Silikatların $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ Oranları	Su Emme (%)
2,00	2,30
2,02	2,12
2,14	2,97
2,20	2,64
2,40	2,57
2,50	3,03
2,60	2,89
2,80	3,15
3,01	3,16

En çok su emme $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının 3,01 olması durumunda elde edilmiştir. Bu durumun sebebi porozitenin artmasıdır.



Şekil 6.21 : SiO₂/Na₂O oranı ile su emme arasındaki ilişkinin gösterimi.

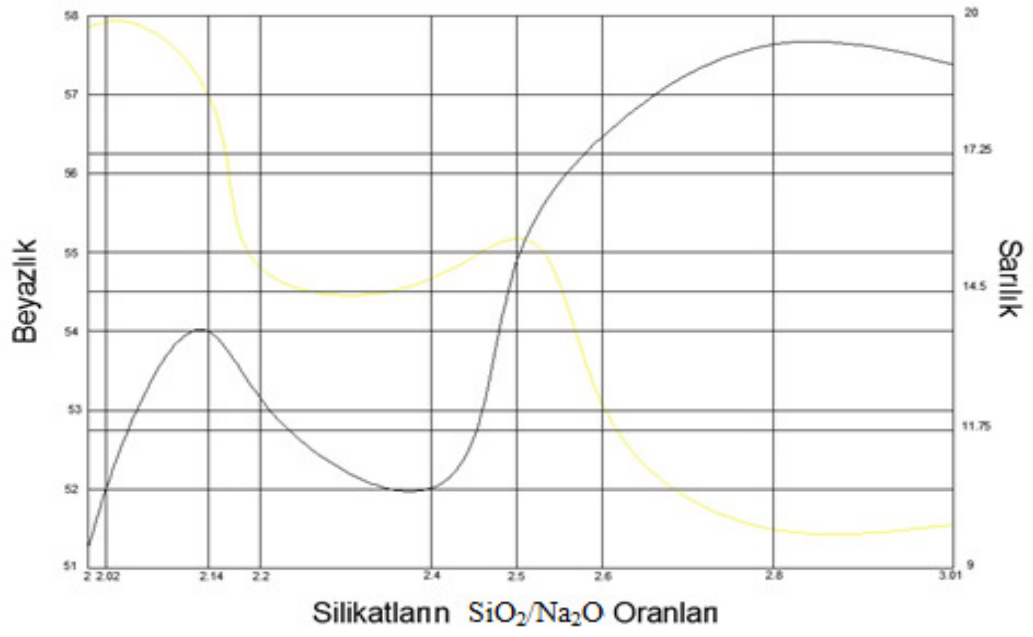
6.2.5 SiO₂/Na₂O oranının pişme rengi üzerindeki etkisi

Pişmiş dikdörtgen şeklindeki kalıp numunelerine ait elde edilen değerler Çizelge 6.7 ve Şekil 6.22’de toplu halde gösterilmiştir.

Kalite göstergesi olan beyazlık değerinin en yüksek olduğu durum SiO₂/Na₂O oranının 2,80 ve 3,01 olması durumunda elde edilmiştir.

Çizelge 6.7 : SiO₂/Na₂O oranlarına karşılık gelen pişme rengi değerleri.

Kullanılan Sodyum Silikatların SiO ₂ /Na ₂ O Oranları	Pişme Rengi					
	L (Açıklık-Koyuluk)	a (+Kırmızı, -Yeşil)	b (+Sarı, -Mavi)	WI (Beyazlık)	B (Parlaklık)	YI (Sarılık)
2,00	84,28	1,54	12,49	51,26	74,13	19,87
2,02	83,56	1,32	12,32	51,98	74,08	19,98
2,14	83,92	1,12	9,14	54,00	74,68	18,42
2,20	87,36	1,46	7,69	53,16	74,14	15,00
2,40	88,45	1,35	7,71	52,01	76,56	14,82
2,50	86,54	1,65	6,37	54,89	75,23	15,63
2,60	92,80	0,92	6,93	56,47	73,45	12,24
2,80	93,49	0,88	5,15	57,64	76,78	9,78
3,01	93,45	0,87	5,78	57,38	78,15	9,86



Şekil 6.22 : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranı ile pişme rengi arasındaki ilişkinin gösterimi.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında yapılan deneylerde kullanılan kaolen numunesinin kimyasal analiz içeriği Çizelge 7.1’de verilmiştir. Çalışmada kullanılan kaolen numunesi, yüksek saflık içeren ve seramik sektöründe kullanılan başlıca hammadde kapsamındadır.

Çizelge 7.1 : Kaolen numunesinin kimyasal içeriği.

Açıklama	Kimyasal İçerik (%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	KK
ESK-430	47,99	36,70	0,37	0,73	0,17	0,11	0,00	1,63	0,00	12,29

Tane boyutu belirlemek için yapılan analiz sonucunda kaolen numunesinin d₁₀ değeri 1 mikrondan küçük olarak ölçülmüştür. d₅₀ değeri 1,75 mikron; d₈₀ değeri ise 6,20 mikron olarak okunmaktadır.

Mineralojik inceleme sonuçlarına göre ESK-430 numunesi yüksek miktarda kaolenit içermektedir. Bunun yanında eser oranda kuvars ve muskovit bulunmaktadır. DTA analizinde ölçüm aralığı 30-1400 °C ‘dir. Oluşan reaksiyonlar ise 568 °C ‘de kaolenin dehidratasyonu (endotermik), 1010 °C ‘de ise mullit ve kristobalit dönüşümüdür (ekzotermik). TG eğrisinden ağırlık kaybı için okunan değer ise %12,2’ dir.

Döküm testleri için 4 adet farklı SiO₂/Na₂O oranlarına sahip sodyum silikat numuneleri tek tek ve farklı miktarlarda karıştırılarak kullanılmıştır. SiO₂/Na₂O oranları esas alınarak 2,00 ; 2,02 ; 2,14 ; 2,20 ; 2,40 ; 2,50 ; 2,60 ; 2,80 ; 3,01 değerinde toplam 9 adet sodyum silikat numunesi hazırlanmış ve toplam 9 set deney yapılmıştır. Bu deneylerde kullanılan sodyum silikatların hazırlanma esasları Çizelge 7.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 7.2 : Sodyum silikatların hazırlanma esasları.

SiO ₂ /Na ₂ O	Sodyum Silikat Numune Miktarları (%)			
	EGENat 2102	EGENat 2103	EGENat 2104	EGENat 3203
2,00	100	-	-	-
2,02	-	-	100	-
2,14	-	100	-	-
2,20	80	-	-	20
2,40	60	-	-	40
2,50	50	-	-	50
2,60	40	-	-	60
2,80	20	-	-	80
3,01	-	-	-	100

7.1 Reoloji Çalışmalarına Ait Sonuçlar

Tez çalışmasında 9 grup deney gerçekleştirilmiştir. Bu 9 adet deneydeki ortak sabit viskozitedir. Viskozite, döküm çamuru hazırlarken viskozitesi 500 mPa.s olacak şekilde hazırlanmıştır.

En yüksek katı konsantrasyonu SiO₂/Na₂O oranının 3,01 olduğu deneyde gerçekleşmiştir (%68,85). Çamurun içindeki katı miktarı arttığında litre ağırlığı da artar. Seramik endüstrisinde litre ağırlığı için uygun değer genelde 1700-1820 gr/l'tir. Bu çalışmada en yüksek litre ağırlığı değeri SiO₂/Na₂O oranının 3,01 olduğu deneyde ölçülmüştür (1682gr/l). En düşük katı miktarı ve ilişkili olarak en düşük litre ağırlığı SiO₂/Na₂O oranının 2,00 olduğu deneyde elde edilmiştir (%64,10 ; 1650gr/l).

Döküm çamuru hazırlarken hedeflenen değer olan 500 mPa.s (±100 mPa.s) 'e ulaşmak için kademeli olarak sodyum silikat eklenmiştir.

Çamur hazırlarken harcanan sodyum silikat miktarı en çok SiO₂/Na₂O oranının 2,50 olduğu deneyde tespit edilmiştir (%0,43). Üretimde harcanan sodyum silikat miktarının düşük olması arzu edilmektedir. En az harcanan ise SiO₂/Na₂O oranının 2,00 ve 2,02 olduğu deneylerdir.

7.2 Döküm Özelliklerine Ait Sonuçlar

7.2.1 SiO₂/Na₂O oranının döküm hızı üzerindeki etkisinin sonuçları

Çalışmalarda, döküm hızı değerinin en yüksek olduğu deney SiO₂/Na₂O oranının 2,50 olduğu durumda (0,275mm²/dk) elde edilmiştir. Genel olarak sodyum silikat kullanımında döküm hızı yüksek çıkmaktadır. Buna rağmen en düşük değer 3,01 SiO₂/Na₂O oranının yapıldığı deneyde elde edilmiştir (0,040mm²/dk).

7.2.2 SiO₂/Na₂O oranının kuru mukavemet ve pişme mukavemeti üzerindeki etkisi

Seramik endüstrisinde istenen kuru mukavemet değeri 40-200N/mm²' dir. Kuru mukavemet değerinin en yüksek olduğu deney SiO₂/Na₂O oranının 3,01 olması durumunda elde edilmiştir (29,4N/mm²). Kaolenlerin tipik özelliği kuru mukavemet değerlerinin düşük olmasıdır. Kuru mukavemetin en düşük çıktığı deney ise SiO₂/Na₂O oranının 2,02 olması durumunda elde edilmiştir (12,09N/mm²). Düşük mukavemet, dayanımı daha yüksek olan bir kil ile reçetede dengelenebilir.

Pişme mukavemetinin değeri kuru mukavemet değeriyle doğru orantılıdır. Bir örnek ne kadar çok dayanıma sahip olursa pişince de o denli mukavemeti olur. Endüstride bu değer 300 N/mm² civarı istenir. Pişme mukavemetinin çok yüksek çıkması döküm hızını çok yavaşlatır ve şekil vermeyi zorlaştırır. Yapılan deneylerde en yüksek pişme mukavemeti değerini SiO₂/Na₂O oranının 3,01 olduğu deney vermiştir (399,2N/mm²). Pişme mukavemetin en düşük çıktığı deney ise SiO₂/Na₂O oranının 2,02 olması durumunda elde edilmiştir (110,1N/mm²).

Ayrıca sodyum silikatlardaki SiO₂ değerinin artmasıyla, mukavemet değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir.

7.2.3 SiO₂/Na₂O oranının kuru küçülme ve pişme küçülmesi üzerindeki etkisi

Alçı kalıplardan çıkarılan örneklerin etüvde kurutulmasıyla hesaplanan kuru küçülme değeri yok denecek kadar azdır. Bu durum SiO₂/Na₂O oranlarının değil, kaolen kalitesinin bir faktörüdür.

Yapılan deneylerde en düşük pişme küçülmesi değerini SiO₂/Na₂O oranının 3,01 olduğu deney vermiştir (%5,2). Pişme küçülmesi döküm hızıyla alakalı olduğundan döküm hızının yüksek olduğu değerlerde pişme küçülmesi de minimum olmuştur.

7.2.4 SiO₂/Na₂O oranının su emme üzerindeki etkisi

Pişmiş örneklerle yapılan su emme testi sonucunda en çok su emme miktarı SiO₂/Na₂O oranının 3,01 olduğu durumda elde edilmiştir (%3,16). Bu durumun porozitenin artmış olmasından kaynaklanmış olduğu düşünülebilir.

7.2.5 SiO₂/Na₂O oranının pişme rengi üzerindeki etkisi

Pişme rengi değerlerine göre en yüksek beyazlık SiO₂/Na₂O oranının 2,80 ve 3,01 olduğu durumda elde edilmiştir. Parlaklık değerinin en yüksek değeri ise aynı şekilde SiO₂/Na₂O oranının en yüksek olduğu 3,01 durumunda elde edilmiştir. Buna karşın sarılık değeri SiO₂/Na₂O oranının artışı ile azalmıştır. Bu durum SiO₂ miktarının arttıkça verdiği camsı özellikten dolayı parlaklığın ve beyazlığın arttığının bir göstergesidir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, sodyum silikat içeriğindeki SiO₂ miktarının artmasıyla başta maksimum katı konsantrasyonu değeri olmak üzere döküm çamurlarında mukavemet ve renk üzerinde olumlu değişimler olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 7.3’de SiO₂/Na₂O oranının artmasına bağlı olarak döküm çamurunda oluşan reolojik ve döküm özelliklerinin değişimi toplu halde verilmiştir.

Çizelge 7.3 : SiO₂/Na₂O oranının artmasıyla özelliklerin değişimi.

Kriter	Reolojik özellikler	Döküm özellikleri
Maksimum katı konsantrasyonu	Artar	
Su miktarı	Azalır	
Harcanan Na ₂ SiO ₃	Artar	
Litre ağırlığı	Artar	
Döküm hızı		Azalır
Kuru mukavemet		Artar
Pişme mukavemeti		Artar
Kuru küçülme		-
Pişme küçülmesi		Azalır
Su emme		Artar
Pişme rengi		Beyazlık ve parlaklık artar; sarılık azalır

Eygi, M.S. (2009), “Seramikte kaolen kullanımının polielektrolit katkısıyla geliştirilmesi” başlıklı doktora tezinde kaolenin dökümle şekillendirilerek pişirilen seramik ürünlerdeki kullanım miktarının polielektrolit kakısıyla arttırılmasını amaçlamıştır. Bu çerçevede 6 farklı bölgeden çeşitli kaolen numuneleri temin etmiş ve bunlar üzerinde 3 farklı polielektrolit ve sodyum silikat kullanarak reoloji ve döküm çalışmalarını gerçekleştirmiştir.

Deneylerinde kullanmış olduğu kaolen numunelerinden bir tanesi bu tez kapsamında da kullanılan ESK-430 kaolen numunesidir. Elektrolit türüne bağlı olarak elde edilen döküm özellikleri Çizelge 7.4’de belirtilmiştir.

Çizelge 7.4 : Elektrolitlerin döküm özellikleri üzerindeki etkisi (Eygi, M.S., 2009).

Elektrolit	Maksimum katı konsantrasyonu (%)	Harcanan Na_2SiO_3 (%)	Viskozite (mPa.s)	Litre ağırlığı (gr/l)	Döküm Hızı (mm^2/dk)	Kuru mukavemet (N/mm^2)	Kuru Küçülme (%)
Polikarbonik asit-sodyum tuzu	70,2	1,9	490	1737	1,16	18,5	1,2
Silikat							
Polikarbonat bileşkesi	71,0	2,2	545	1755	1,17	17,6	1,3
Sodyum poliakrilat	70,5	1,9	505	1743	0,99	26,5	1,2
Sodyum Silikat	67,6	3,1	435	1697	1,30	15,2	0,9

Tez kapsamında sodyum silikattaki $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının kaolen numunesi kullanılarak hazırlanan çamurdaki döküm özellikleri incelenmiştir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda sodyum silikatlardaki $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının seramik çamurunun döküm özelliklerine etkisinin de araştırılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

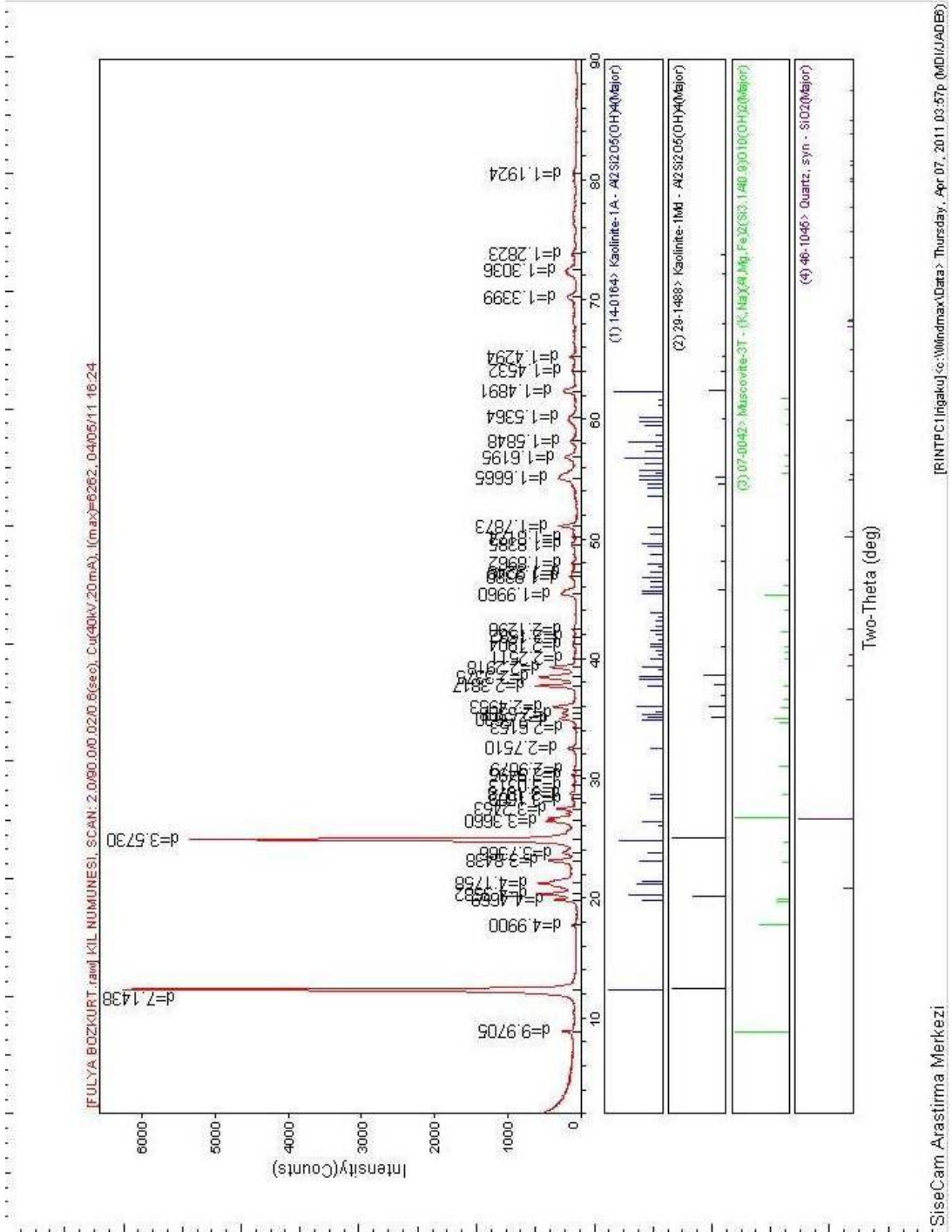
- Acarsoy, A.**, 1985: *Seramik Teknolojisi*, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Yayını-2.baskı, İstanbul, s. 129.
- Arcasoy, A.**, 1983: Kil ve Kaolenlere Uygulanan Deneyler, *Seramik Teknolojisi*, s. 22, 74-81.
- Akıncı, Ö.**, 1995: Seramik Killeri ve Jeolojisi, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara.
- Alemdar, A.**, 2001: Bentonit ve Montmorilonit Dispersiyonlarının Reolojik, Viskoelastik ve Kolloidal Özellikleri Üzerine Organik ve İnorganik Tuzların Etkisi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Barnes, H.A., Hutten, J.F., Walters, K.**, 1989: *An Introduction to Rheology (Rheology Series-3)*, s. 210, Amsterdam.
- Blair, G.W.S.**, 1969: *Elementary Rheology*, Academic Press, London, s. 158.
- Bozdoğan, İ.**, 1990: *Bazı Bentonit Türü Killerin Teknolojik Karakteristiklerinin Belirlenmesi*, (Doktora Tezi), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Çelebi, N.**, 2007: Reoloji, *Modern Farmasötik Teknoloji*, s. 391.
- Diñer, H., ve Gürkan, V.**, 2006: *MAD318 - Endüstriyel Hammaddeler Ders Notları*, Maden Mühendisliği Bölümü, İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul.
- DPT Müsteşarlığı Madencilik ÖİK**, 2002: Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri ÇG Raporu, Cilt 1, DTP, Ankara, s. 204.
- ECC International**, 2002: The Basic Guide to the Reology of Sanitaryware Casting Slips, ECC International Press, Cornwall. s. 16.
- Eirich, F.R.**, 1956: *Rheology: Theory and Applications*, I, New York: Academic Press, s. 761.
- Eygi, M.S., ve Ateşok, G.**, 2007: Seramik Sağlık Gereci Döküm Çamurlarında Kullanılan Farklı Elektrolitlerin Kaolen Döküm Konsantrasyonu Üzerindeki Etkisi, İzmir, s. 224-231.
- Eygi, M.S., ve Ateşok, G.**, 2008: “An Investigation on Utilization of Poly-Electrolytes as Dispersant for Kaolin Slurry and its Casting Properties”, *Ceramics International*, **34**, 1903-1908.
- Eygi, M.S.**, 2009: Kaolenin; polimer kullanımıyla, uygun fiziksel özellikte seramik hammaddesi haline getirilebilirliğinin araştırılması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Güner, Y.**, 1983: Hammaddeler. *Seramik*, s. 10-13.

- Güney, A.**, 2007: *Cevher Hazırlama Tesis Tasarımı Ders Notları*, Maden Mühendisliği Bölümü, İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul.
- Harris, J.**, 1977: *Rheology and non-Newtonien flow*, Longman Inc., s. 30, New York.
- Kaplan, M.**, 2007. Kişisel Görüşme.
- Kardeş, F.**, 2007-2011. Kişisel Görüşme.
- Kaolenin Polimer Kullanımıyla Uygun Fiziksel Özellikte Seramik Hammaddesi Haline Getirilebilirliğinin Araştırılması (Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Gündüz Ateşok), Tübitak 1001 Projesi – Proje No:106M178, 2008.
- Kibici, Y.**, 2002: Kil Mineralleri, Kil Yataklarının Oluşumu. *Seramik Hammaddeleri ve Teknolojik Özellikleri*, s. 36-42, Afyon.
- Kumbasar, I.**, 1977: *Silikat Mineralleri*, İTÜ yayınları, Sayı:1098, İTÜ Matbaası, İstanbul, s. 181.
- Malayoğlu, U., Akar, A.**, 2000: Turgutlu, Şile ve Kula Killerinin Reolojik Özelliklerinin Elektrolit Katkısıyla Değişimi, *Geosund Yerbilimleri*, 37, s. 151-159.
- Macforlane W.S. ve Sewell J.F.**, 1952: Sodium Silicate as an Adhesive, s. 94.
- Müdüroğlu, M.**, 1999: Tuğla Yapımında Kullanılan Hammaddelerin Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özel E., Ay, N., Pütün, E.**, 1997: Kil İçeren Döküm Çamurlarının Reolojisine Elektrolitin ve Kimyasal İlavelerin Etkisi, VIII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, s. 109-111.
- Özer, M.**, 2002: *Ultrasonik Titreşimin Kil Çöktürmesinde Etkisinin İncelenmesi ve Klasik Çöktürme Yöntemleri İle Karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- PQ Corporation**, 2002: Sodyum Silikat, Teknik Döküman.
- Saniter Yapımında Kullanılan Kaolenlerin Döküm Özellikleri Üzerinde Polimerlerin Etkisi, İTÜ Araştırma Fonu Projesi (Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Gündüz Ateşok), 2006.
- Sümer, G.**, 1988: Killer. *Seramik Endüstrisi El Kitabı*, s. 192, Eskişehir.
- Şişecam Soda Sanayi A.Ş.**, 2003: Sodyum Silikat, Teknik Doküman.
- Tanışan H.H., Mete, Z.**, 1986: *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*, Cilt I, Birlik Matbaası, Söğüt, s. 186.
- Toydemir, N.**, 1976: Kilin Özellikleri. *Seramik Yapı Malzemeler*, s. 7-11.
- Uz, V. ve Özdağ, H.**, 2009: Na⁺ katyonlu ilavelerin kaolenin viskozite ve plastikliğine etkileri, *Kil Bilimi ve Teknoloji Dergisi*.
- Url-1** <<http://www.gstatic.com>>, alındığı tarih 07.01.2011.
- Url-2** <<http://www.mta.gov.tr>>, alındığı tarih 24.05.2008.
- Url-3** <<http://www.wikipedia.com>>, alındığı tarih 12.09.2010.

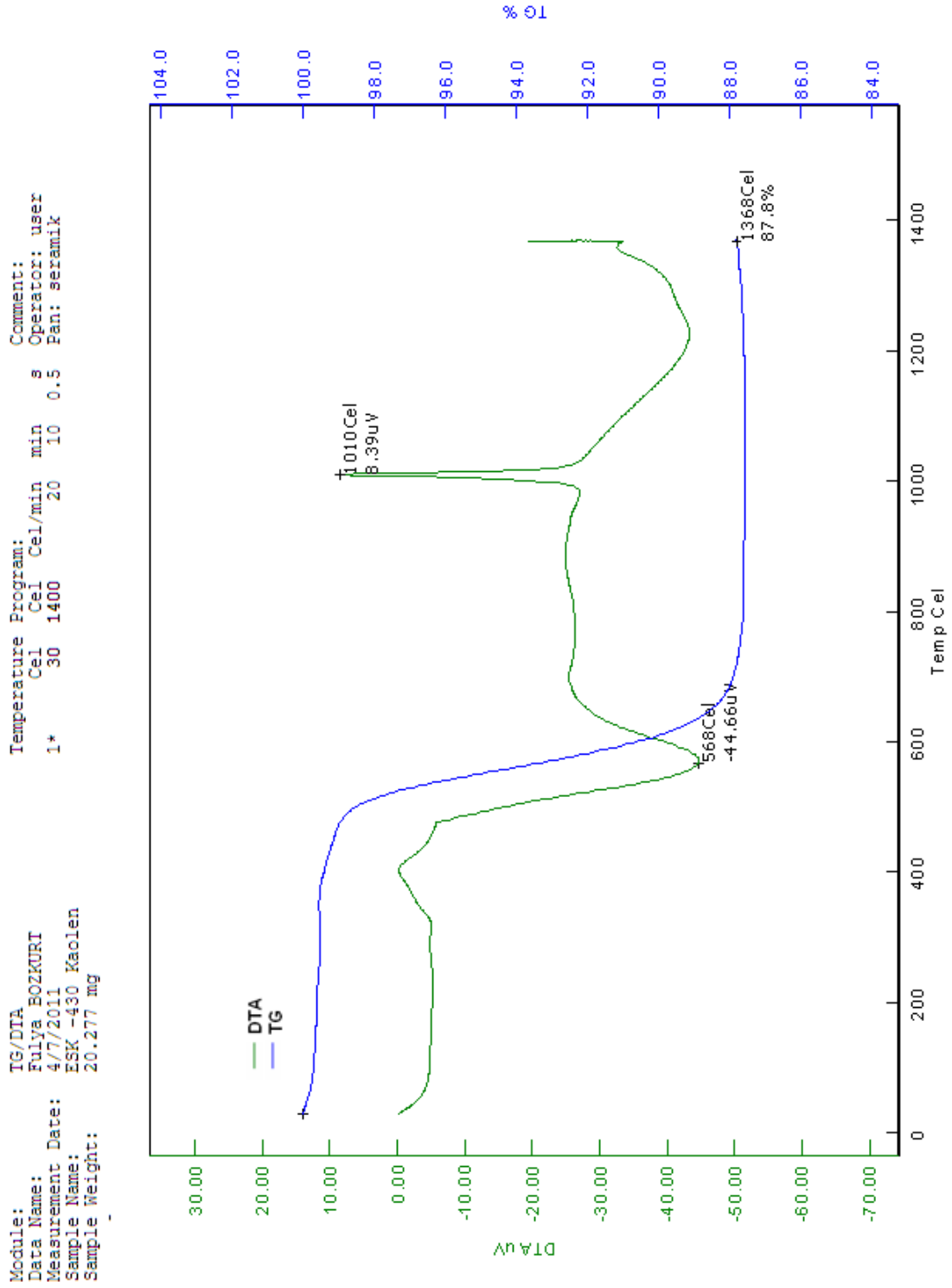
- Uygun, F.**, 2007: Şile Bölgesi Killerinden Kömürün Uzaklaştırılması, *Bitirme Tezi*, İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul.
- Worral, W. E.**, 1982: *Ceramic Raw Materials*, Pergamon Pres, s. 111, New York.
- Worral, W. E.**, 1986: *Clays and Ceramic Raw Materials*, Elsevier Applied Science Publishers, s. 239, London.
- Yersel, H. G., Taçyıldız, E.**, 2000:Developing the Optimum Vitreous Body for Slip Casting, *American Ceramic Society Bulletin*, s. 79, 87-90.
- Yuan, J., Murray, H.H.**, 1997: The importance of crystal morphology on the viscosity of concentrated suspensions of kaolens, *Applied Clay Sci.*, s. 12, 209-219.
- Yuan, M., Lu, J., Kong, G., Che, C.**, 2011: Effect of Silicate Anion Distribution in Sodium Silicate Solution on Silicate Conversion Coatings of Hot-Dip Galvanized Steels, *Surface and Coatings Technology*, **205**, China.

EKLER

EK A.1 : Grafikler



Şekil A.1 : Kaolen numunesinin XRD sonuçları



Şekil A.2 : Kaolen numunesinin DTA ve TG eğrileri

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Fulya Bozkurt

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 1984

Adres: Doğu Mh. Namık Kemal Cd. Bostanlar Sk. No:1 B-11 Pendik İstanbul

Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi