T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SERAMİK MALZEMELERİNDE $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ SİSTEMİNDE KULLANILACAK ÖRTÜCÜLÜK PERFORMANSINI ARTTIRICI MALZEME GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Arife ÇIRPIN

Biyomühendislik Ve Malzeme Mühendisliği

Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

Not: Tez kapağı yüksek lisans tezlerinde "Turkuaz", doktora tezlerinde "Mavi" dir. (Tez basımı aşamasında bu sayfa basılmayacaktır. Tez dış kapak örneğidir)

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SERAMİK MALZEMELERİNDE CaO-Al_2O_3-SiO_2 SİSTEMİNDE KULLANILACAK ÖRTÜCÜLÜK PERFORMANSINI ARTTIRICI MALZEME GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Arife ÇIRPIN

Biyomühendislik Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 17/12/2020

Tez Danışmanı:

Dr.Öğretim Üyesi Emin YAKAR

ÇANAKKALE

Arife ÇIRPIN tarafından Dr.Öğrtim Üyesi Emin YAKAR yönetiminde hazırlanan ve **17/12/2020** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan '**Seramik Malzemelerinde CaO-Al_2O_3-SiO_2 Sisteminde Kullanılacak Örtücülük Performansını Arttırıcı Malzeme Geliştirilmesi Ve Karakterizasyonu**' başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Dr.Öğr. Üyesi Emin YAKAR
(Başkan)

Doç. Dr. Volkan ESKİZEYBEK
Üye

Dr. Öğr. Üyesi Murat KOYUNBAKAN
Üye

Doç. Dr. Pelin KANTEN
Lisansüstü Eğitim
Enstitüsü

Sıra No: …… *(Enstitü tarafından doldurulacak)*

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Arife ÇIRPIN

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını planlayan, çalışmalarımın her aşamasında emeği olan ve çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, sağladığı destekler ile tezimin gerçekleşmesini sağlayan danışman hocam Sayın Dr. Emin YAKAR'a,

Tez çalışmamda SEM ve EDS analiz çalışmalarında bana zaman ayıran Nilay TEZEL'e,

İş hayatımda ve tez konusunda destekleriyle KS ARGE Merkez Direktörü Kağan KAYACI'ya

Tüm analiz ve nihai ürün testlerinin yapımında ve yorumlanmasında bana yardımcı olan ayrıca manevi destekleri için Kaleseramik ARGE Merkez Laboratuvar Müdürü Yıldız YILDIRIM'a,

Tez çalışmaları boyunca yardımları ve iş hayatımı da kolaylaştıran çalışma arkadaşlarım Emin GÜNEY ve Gamze TEMİZ'e

Hayatımın her aşamasında, her başarısında katkısı olan hep yanımda hissedeceğim annem Hamide ÇIRPIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Arife ÇIRPIN

Çanakkale, Aralık 2020

SİMGELER VE KISALTMALAR

µm	Mikronmetre
nm	Nano metre
mm	Milimetre
cm	Santimetre
dk	Dakika
lt	Litre
kPa	Kilo Pascal
a	Malzemenin içerdiği kırmızı-yeşil değeri
b	Malzemenin içerdiği mavi-sarı değeri
L	Malzemenin içerdiği beyazlık değeri
d50	%50 elek altı tane boyutu
d90	%90 elek altı tane boyutu
°C	°C Derece Celcius
SSA	Spesifik Yüzey Alanı
XRD	X-Ray Difrakrometre
XRF	X-Ray Spekrometre
SEM	SEM Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	EDS Enerji Dağılım Spektoskopisi
θ	Theta
CMC	Karboksi Metil Selüloz
STPP	Sodyum Tri Poli Fosfat
^{0}C	Santigrat derece €
2θ	Kırınım açısı
Al	Alüminyum
Cu	Bakır
Si	Silisyum
Na	Sodyum
Zr	Zirkon
O	Oksijen
TiO	Titan Oksit

FeO	Demir Oksit
K_2O	Potasyum Oksit
CaO	Kalsiyum Oksit
MgO	Magnezyum Oksit
PbO	Kurşun Oksit
SrO	Stronsiyum Oksit
SnO	Kalay Oksit
B_2O_3	Bor Oksit
BaO	Baryum Oksit
Li_2O	Lityum Oksit
SiO_2	Silisyum di Oksit
Al_2O_3	Alüminyum Oksit

ÖZET

SERAMİK MALZEMELERİNDE CaO-Al2O3-SiO2 SİSTEMİNDE KULLANILACAK ÖRTÜCÜLÜK PERFORMANSINI ARTTIRICI MALZEME GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Arife ÇIRPIN
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Biyomühendislik Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Emin YAKAR
17/12/2020, 101

Yüzyıllar öncesine dayanan tarihi ile Anadolu'da ilk izlerine rastlanan seramik bugün yine bu topraklarda önemli bir sektör haline dönüşmüştür. Yaşadığımız çağın hızına ve aynı zamanda değişim süratine uygun atılımlar yapabilmek oldukça önem teşkil etmektedir. Türkiye de gelişmekte olan ve büyüyen ekonmomisi ile ihtiyaçları artan bir ülkedir. Dolayısıyla dünyada olduğu gibi, büyümenin getirilerinden yapı-inşaat sektöründe de gelişim kaçınılmazdır. Ülke gelişiminde yaşanacak mekanların altyapı gerekliliği ile birlikte inşaat sektöründe artış ihtiyaca dönüşmektedir. İnşaat sektörü ile birlikte aynı gelişimi sergileyen seramik sektörünün değişen ve gelişen teknolojiye uyum sağlamak durumundadır.

Öte yandan seramik sektörünün en önemli üretim girdileri enerji, işçilik ve hammadde maliyetleridir. Seramik üretiminde enerji en önemli maliyet konusudur ve doğalgaz en yaygın kullanılan enerji kaynağıdır. Doğlagazda ise ülkemiz dışa bağımlı konumdadır. Değişen teknoloji ile işçilik azalmış ancak kalifiye insan gücü ihtiyacı nedeniyle maliyetler değişmemiştir. Hammadde maliyetlerini düşürmek amacı ile ithal edilen malzemelerin yerli, bölgesel hammadde kullanımlarının araştırılmasına yönlenilmiştir.

Bu çalışmada yerli malzeme kullanımı ve dolayısıyla maliyet açısından da avantaj sağlamak amacı ile seramik sektöründe yüksek miktarda kullanılan Zirkonun yerine

kullanılmaya başlanan ithal beyazlatıcının yerli kompozisyonları elde edilmeye çalışılacaktır İlk aşamada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri, tane boyutları, XRD ve XRF çekimleri incelenecek. Kompozisyonların tespiti sonrasında beyazlatıcı eldesi için uygun tane boyutunda ve kimyasal yapıya sahip malzemelerin temini sağlanarak karışımın eldesi kuru öğütme işlemi ile gerçekleştirilecektir.

Öğütme sonrasında elde edilen karışım duvar karosu engop reçetesinde laboratuvar şartlarında girilerek uygulanacaktır. Deneme engop reçeteleri uygulanan karolar standart numune ile karşılaştırılarak renk ve parlaklık ölçümleri yapılacaktır. Reçete maliyetlerinin düşmesi ve yerli beyazlatıcı eldesi planlanmaktadır.

Anahtar sözcükler: Seramik, Zirkon, Opak, Beyazlatıcı

ABSTRACT

THE DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF MATERIALS INCREASING OPACITY PERFORMANCE FOR THE CAO-Al_2O_3-SiO_2 SYSTEM IN CERAMIC COATING MATERIALS

Arife ÇIRPIN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Master of Science Thesis in Bioengineering and Materials Engineering

Advisor: Assistant Professor Doctor Emin YAKAR

17/12/2020, 101

Ceramic, whose first traces are found in Anatolia with its history dating back centuries, has become an important sector in these lands today. It is very important to be able to make breakthroughs according to the pace of the age and change we live in. Turkey is also the country with my growing ekonmo are rising and growing needs. Therefore, it is inevitable to develop from the gains of growth in the building-construction sector as in the world. The infrastructure needs of the places to live in the development of the country and the increase in the construction sector turn into a need. The ceramic industry, which exhibits the same development as the construction industry, has to adapt to the changing and developing technology.

On the other hand, the most important production inputs of the ceramic industry are energy, labor and raw material costs. In ceramic production, energy is the most important cost issue and natural gas is the most widely used energy source. In natural gas, our country is dependent on foreign countries. With the changing technology, labor has decreased, but the costs have not changed due to the need for qualified manpower. In order to reduce raw material costs, it has been directed to research the domestic and regional raw material usage of imported materials.

In this study, it will be tried to obtain local compositions of imported whitening agent, which is used instead of Zircon, which is used in the ceramic industry in high amounts, in order to provide advantage in terms of use of domestic materials and therefore in terms of cost. In the first stage, chemical analysis, grain sizes, XRD and XRF shots of the raw materials used will be examined. After determining the compositions, materials with suitable

grain size and chemical structure for whitening agent production will be obtained and the mixture will be obtained by dry grinding process.

The mixture obtained after grinding will be applied by entering the wall tile engop recipe under laboratory conditions. Color and gloss measurements will be made by comparing the tiles with trial engop prescriptions with the standard sample. It is planned to reduce prescription costs and to obtain local whitening agent.

Keywords: Ceramic, Zirconium, Opaque, Whitening Agent

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI iv
TEŞEKKÜR v
SİMGELER VE KISALTMALAR vi
ÖZET viii
SERAMİK MALZEMELERİNDE CaO-Al2O3-SiO2 viii
SİSTEMİNDE KULLANILACAK ÖRTÜCÜLÜK PERFORMANSINI viii
ABSTRACT x
ŞEKİLLER DİZİNİ xiv
TABLOLAR DİZİNİ xvi
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
1.1. Seramik 1
1.1.1. Seramik Tarihçesi 2
1.1.2. Seramik Sektörü 4
1.1.3. Türkiye'de Seramik Sektörü 6
1.2. Seramik Hammaddeleri 7
1.3. Seramik Karo Üretim Süreci 29
BÖLÜM 2 38
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 38
BÖLÜM 3 42
MATERYAL VE YÖNTEM 42
3.1. Çalışma sahası 42
3.2. Malzeme 44
3.2.1. Kullanılan malzemeler 44
3.2.2. Kullanılan cihazlar 48
3.3. Yöntem 58
3.3.1. Kullanılan Hammaddeler Karakterizasyon 59
3.3.2. Yerli Beyazlatıcı Kompozisyon Hazırlama 61
3.3.3. Yerli Beyazlatıcı Karakterizasyonu 62
3.3.4. Duvar Karosu Engop Reçete Denemeleri 62
BÖLÜM 4 64
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 64

4.1. İthal Beyazlatıcı Karakterizasyon Çalışmaları 64
4.2. Yerli Beyazlatıcı Kompozisyonlarının Oluşturulması 68
4.3. Yerli Beyazlatıcı Yeni Kompozisyonların Karakterizasyonu 73
4.3.1. Kimyasal Analiz Sonuçları 73
4.3.2. Tane Boyutları ve Yüzey Alanları 73
4.4. Engop Reçetesi Uygulama 74
4.4.1. Su Emme Testi 77
4.4.2. Termal Analiz Sonuçları 77
4.4.3. Sinterlenme Davranışı 79
4.4.4. XRD Minerolojik Karşılaştırma 79
4.4.5. SEM/EDX Mikroyapı İncelemesi 81
4.5. Endüstriyel Denemeler 87
4.5.1. Water Mark Testi 89
4.5.2. Kimyasal Dayanım ve Lekelenme Test Sonuçları 90
4.5.3. Otoklav Test Sonuçları 90
4.5.4. Deformasyon Test Sonuçları 91
BÖLÜM 5 94
SONUÇLAR VE ÖNERİLER 94
KAYNAKLAR 98
ÖZGEÇMİŞ i

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Seramik ürünler 2
Şekil 2. İznik, Kütahya ve Çanakkale seramik ürünleri 3
Şekil 3. Dünya inşaat harcamaları milyar dolar (T.C. Kalkınma raporu, 2015). 5
Şekil 4. Dünya seramik ihracatı milyar dolar (T.C. Kalkınma raporu, 2015). 5
Şekil 5. Dünya seramik sektörü yüzde pay dağılımları (T.C. Kalkınma raporu, 2015). 7
Şekil 6. Dünya seramik sektörü ilk 10 üreticisi üretim milyon metrekare (T.C. Kalkınma raporu, 2015) 7
Şekil 7. Seramiklerin sınıflandırma şeması 8
Şekil 8. Killeşme akış diyagramı (Önalp, 2002). 10
Şekil 9. Kaolin 11
Şekil 10. Kaolinitin şematik taslağı ve görünümü (Şengöz, 2019) 12
Şekil 11. Montmorillonitin atomik yapısı 12
Şekil 12. 2:1 tipi kil minerallerinin yapısal gösterimi (Başer, 2009). 13
Şekil 13. Kaolinit ve İllit tane şekilleri 14
Şekil 14. İllit türü minerallerin şematik taslağı ve görünümü (Şengöz, 2019). 14
Şekil 15. Kloritin şematik taslağı (USCS, 2001d) 15
Şekil 16. Klorit 15
Şekil 17. Sepiolit 16
Şekil 18. Alkali feldspatlar ve plajiyoklaz feldspatların adlandırılması 17
Şekil 19. Kuvars 20
Şekil 20. (a) Kübik ZrO_2 birim hücresi, (b) tetragonal ZrO_2 birim hücresi ve (c) monoklinik ZrO_2 birim hücresi (Southon, 2000). 26
Şekil 21. Zirkonya'nın sıcaklık etkisi ile polimorfik dönüşümleri gösterimi (Bozkurt ve Özer, 2017) 26
Şekil 23. Frit 28
Şekil 24. Amorf yapı görüntüsü. 29
Şekil 25. Seramik karo örnekleri 29
Şekil 26. Seramik karo üretim şeması (Kaya, 2010). 30
Şekil 27. Hammadde stok alanı 31
Şekil 28. Masse değirmenleri 31
Şekil 29. Masse çamuru 31
Şekil 30. Hammadde hazırlamada kullanılan yaş öğütme prosesinin akış şeması 32
Şekil 31. Pres sonrası kurutucu çıkışı 33
Şekil 32. Presleme aşamasında granüllerin şekil değiştirmesinin şematik gösterimi; (a): kalıbı dolduran granüllerin paketlenmesi, (b): basınç altında granüllerin deformasyonu, (c): preslenmiş parça (Küçüker, 2009). 34
Şekil 33. Sırlama bantları 35
Şekil 34. Fırın 35
Şekil 35. Çanakkale Seramik temel atma töreni 1957 42
Şekil 36. Kaleseramik Çan Yerleşkesi 43
Şekil 37. Zirkon silikat 44
Şekil 38. Boksit ve Alümina 45
Şekil 39 Dünya birincil alüminyum üretim miktarları (ton) 46
Şekil 40. X-ray Spektrometre Cihazı (XRF) 49
Şekil 41. X-Ray Difraktometre cihazı (XRD) 50
Şekil 42. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 51
Şekil 43. Taneboyu Dağılım Cihazı 52

Şekil 44. Mie ışık saçılım teorisi 52
Şekil 45. Dilatometre Cihazı 53
Şekil 46. Isı mikroskobu 54
Şekil 47. Laboratuvar tipi jet değirmen 54
Şekil 48. Parlaklık ölçüm cihazı 55
Şekil 49. Renk ölçüm cihazı 55
Şekil 50. Islandıktan sonra engobun opazite kaybı 57
Şekil 51. Reçete hazırlama adımları 61
Şekil 52. Kızak çekme uygulama 63
Şekil 53. Zircuox Extra XRD grafiği 65
Şekil 54. Zirquox Medium XRD grafiği 65
Şekil 55. Zirquox Medium KFG XRD grafiği 66
Şekil 56. Zirquox Extra-2 XRD grafiği 66
Şekil 57. WG-41 XRD grafiği 67
Şekil 58. ZA-40 XRD grafiği 67
Şekil 59. R6 XRD grafiği 68
Şekil 60. Tane boyut dağılımının yüzey performansına etkisi 72
Şekil 61. Duvar karosu standart ve deneme engop reçete kızak uygulamaları 74
Şekil 62. Sıcaklığa bağlı olarak sırın ergimesini gösteren bir dilatometre eğrisi 77
Şekil 63. Standart ve D7 engop karşılaştırmalı termal analiz grafiği 78
Şekil 64. Standart ve D7 engop karşılaştırmalı ısı davranışları 79
Şekil 65. R6 ve D7 karşılaştırmalı XRD grafiği 80
Şekil 66. R6 SEM görüntüsü 81
Şekil 67. R6 SEM görüntüsü 81
Şekil 68. R6 SEM görüntüsü 82
Şekil 69. D7 SEM görüntüsü 83
Şekil 70. D7 SEM görüntüsü 83
Şekil 71. D7 SEM görüntüsü 84
Şekil 72. R6 ithal beyazlatıcı SEM/EDX 85
Şekil 73. D7 yerli beyazlatıcı SEM/EDX 86
Şekil 74. Endüstriyel yerli beyazlatıcı üretim şeması 88
Şekil 75. Parlak, Mat saten, Opak ve Mat sır endüstriyel deneme 30x60 karoları 89
Şekil 76. Water mark test uygulanan karolar 89
Şekil 77. Standart deformasyon sonuçları-1 91
Şekil 78. Standart deformasyon sonuçları-2 92
Şekil 79. D7 deformasyon sonuçları-1 92
Şekil 80. D7 deformasyon sonuçları-2 93

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Dünya feldispat üretim miktarları 19
Tablo 2. Bazik oksit veren hammaddeler 23
Tablo 3. Amfoter oksit veren hammaddeler 24
Tablo 4. Asidik oksit veren hammaddeler 24
Tablo 5. Bazı malzemelerin refrakter indeksi 44
Tablo 6. AC-7 Teknik bilgiler tablosu 46
Tablo 7. İthal beyazlatıcılar 47
Tablo 8. Duvar karosu satndart engop reçetesi 48
Tablo 9. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz tablosu 60
Tablo 10. Zirkon ve alüminyum oksitlerin tane boyut analiz sonuçları (micron) 60
Tablo 11. İthal beyazlatıcı kimyasal analiz tablosu 64
Tablo 12. İthal beyazlatıcıların tane boyut ve yüzey alanı analiz sonuçları 64
Tablo 13. İthal beyazlatıcıların XRD % mineral oranları 68
Tablo 14. Yerli beyazlatıcıların yeni kompozisyonlarının oksit yüzdeleri 70
Tablo 15. Yerli beyazlatıcı yeni kompozisyon reçeteleri 72
Tablo 16. Yerli beyazlatıcı yeni kompozisyonların kimyasal analizleri 73
Tablo 17. Yerli beyazlatıcı tane boyutları ve yüzey alanları 74
Tablo 18. Standart ve deneme engop reçete renk ve parlaklık karşılaştırma tablosu 75
Tablo 19. Karşılaştırmalı kimyasal analiz 75
Tablo 20. Karşılaştırmalı SEGER oksit yüzdeleri 76
Tablo 21. Karşılaştırmalı teorik hesaplamalar 76
Tablo 22. Karşılaştırmalı su emme değerleri 77
Tablo 23. Endüstriyel öğütme süre ve tane boyut dağılımı 87
Tablo 24. Endüstriyel deneme renk ve parlaklık sonuçları 88
Tablo 25. Lekelenme dayanım test sonuçları 90
Tablo 26. Kimyasal dayanım test sonuçları 90

BÖLÜM 1
GİRİŞ

1.1. Seramik

Tarihi yaklaşık 8000 yıl öncesine dayanan Hititler 'den Lidya'ya, Bizans'tan Selçuklu'ya Anadolu topraklarına yerleşmiş pek çok medeniyetten eser kalmış seramik, yüzyıllar boyunca farklı şekillerde ortaya çıktı. Yüzyıllar öncesinde malzemeler kendi kendilerine karıştırılarak elde edilen çanak çömlek parçalarından meydana gelen seramik sonraları sırlanmış ve renkli, yüzeyler daha düzgün hale getirilerek pişirilmiştir. Seramik ürünler ilk çağlardan beri insanların günlük hayatında yer alan sanatsal kimliği ve doğa dostu özellikleri ile gelişen medeniyetlerde de yer edinmiştir. Günümüzde ise sektör haline dönüşmesi ile birlikte inşaat sektöründe, sanatsal ürünlerde karşımıza çıkmaya devam etmektedir

1960'lı yıllarda tüm dünyada inşaat sektörünün ilerlemesi ile birlikte seramik malzemelerin kullanım alanları da artmış. Özellikle gelişmiş ülkelerde seramik endüstrisinde hızla büyüme, tüketim ve üretimde önemli bir rol oynamıştır. 1980'li yıllarda avrupa ülkeleri ve Amerika Birleşik Devletleri'ne ek olarak gelişmekte olan ülkeler de kendi seramik sanayilerini kurmaya başlamıştır. İtalya ise tasarım, kalite ve marka bilinirliği ile öne çıkmıştır. İspanya ise teknoloji odaklı üretim, Çin ve Brezilya geleneksel seramik ürünlerinde ön plana çıkmıştır. Amerika Birleşik Devletleri, İngiltere, Almanya ve Kuzey Avrupa seramik ürünlerinin kullanım imkânlarını arttırarak teknik seramik sektöründe başı çekmektedir.

Dünyamızda yaşanan hızlı değişime ve gelişmeleri takip edip zamanında uygulamaya alabilmek önem arz etmektedir. Sektörün gelişimi için temel problemlerden enerji, hammadde ve artan rekabet ortamına çözüm getirebilmek, kamusal politika aynı zamanada da strateji geliştirilmesi ile mümkündür. Enerji, seramik endüstrisinde maliyet açısından en yüksek girdidir. Endüstride en yoğun olarak kullanılan enerji doğalgazdır ve ülkemizde yeterli kaynak bulunmaması nedeniyle de dış ülkelerden temin edilmektedir. Değişen teknoloji ile işçilik azalmış ancak kalifiye insan gücü ihtiyacı nedeniyle maliyetler değişmemiştir. Hammadde maliyetlerini düşürmek amacı ile ithal edilen malzemelerin yerli, bölgesel hammadde kullanımlarının araştırılmasına yönlenilmiştir.

1.1.1. Seramik Tarihçesi

Sade bir tanımlamayla seramik "yüksek sıcaklıklarda pişirilmiş toprak" demektir. Seramiğin başlangıç serüveni ilk çağlara kadar uzanmakta olup söylentiye göre ilk insanlar su ihtiyacını karşılayabilmek için yağmurdan ıslanan bir tür toprak bulmuştur. Suyu uzun süre tutulabilmesini sağlayan bu toprak, plastik ve aynı zamanda ıslanınca şekil alabilen, su geçirgenliği az " Kil" malzemesiydi. İnsanoğlu su taşıdığı bu kabı yanmakta olan ateşe düşürdü ve kilin seramiğe dönüşünü keşfetti. İlk seramiğin Anadolu'da M.Ö. 6000 yıllarında üretildiğini biliyoruz. Seramik parçaları Çatalhöyük'teki kazılarda bulunmuş. Günümüze kadar 8000 yıl boyunca bozulmadan ulaşmıştır. İnsanlığın ilk izleri olan bu kalıntılar milattan önce kurulan yaşamlar hakkında bilgi edinmemezi sağlamıştır. Binlerce yıldır bozulmadan günümüze gelen bu seramiklerin üzerinde bulunan resimlerin, sembollerin ışığında geçmiş uygarlıkların yaşam tarzları ve kültürel farklılıkları hakkında bilgi edinilmiştir. M.Ö. 6000 yıllarında ilk çanak çömlek tarzı seramiklerin izine Anadolu'da rastlanmıştır. Sırlı seramiğin ilk örnekleri ise M.Ö 4000 yıllarında Mısır'da keşfedilmiştir.



Şekil 1. Seramik ürünler

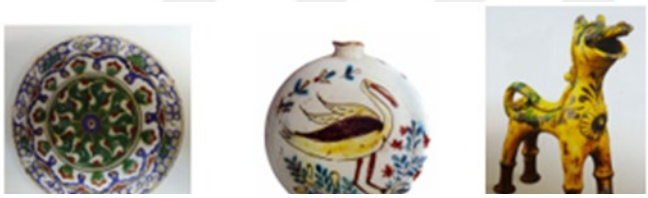
Seramik üretimi sabit veya taşıması zor fırınlara bağımlıdır. Dolayısıyla ürünlerin de nispeten ağır ve kırılgan olmaları göçebe toplumlarda seramik sanatının az gelişmesine neden olmuştur. Yerleşik düzene geçmemiş topluluklarda seramik sanatının gelişimini izlemek zordur. Türklerde de Orta Asya'daki konar-göçer yaşam tarzlarında bu durum gözlenmiştir. Türklerin İslamiyet'i kabulü ile birlikte yerleşik düzene geçiş yapmaları sonucunda seramik sanatında önemli gelişmeler elde edilmeye başlanmıştır. Abbasiler, Fatimiler, Samanoğulları, Karahanlılar gibi Arap ve Türk devletlerinde seramik sanatının iy örnek ve uygulamaları bulunmaktadır. Günümüz İran'ında ve Selçuklular döneminde seramik sanatı asıl büyük teknik çeşitliliği döneminde ulaşmıştır.

Seramik sanatlarından "çini" islam mimarisini ve onunla birlikte gelişen seramik sanatını çağrıştırmaktadır. Orta Asya'dan İspanya'ya kadar uzanan geniş coğrafyada Türk,

İran, Moğol, Arap ve Berber asıllı toplumların 7. yüzyıldan bugüne kadar geliştirdikleri çini ve seramik sanatı, dönem ve ülkelere göre farklılıklar gösterir.

Türkler Anadolu'yu egemen olduktan sonra 11. yüzyılın sonunda Bizans geleneklerini devralırlar. Özellikle İran'da kullanılan ve beraberlerinde getirdikleri, Selçuklulara özgü çoğu seramik tekniği de kullanırlar.

Selçuklulardan sonra Karahanlı ve Aydınoğulları Beylikleri dönemi yeni eserlerde çini-mozaik ve yıldız biçimindeki sırlı tuğla tekniği görülmektedir. Aynı dönemde giderek güç kazanan Osmanlı Beyliği ise, siyasi açıdan güç kazanırken mimari ve sanat alanlarında da eşsiz örnekler vermeye başlamıştır. 16. yüzyılın ilk yarısından sonra sıraltı tekniğinin uygulandığı, iç ve dış mekânlarda çoğunlukla İznik'te üretilen çinilerin varlığına rastlanır. İznik, Osmanlı'nın yüzyılı aşkın bir süre en önemli çini ve seramik merkezi olmuştur. 18. yüzyıla gelindiğinde İznik atölyelerinin gerilemesiyle Frigler'den beri seramik üretim merkezi olarak bilinen Kütahya'dan da çini sipariş edilmeye başlanır. 19. yüzyıla gelindiğinde ise yapı etkinliğinin giderek azalması Kütahya çiniciliği de gerilemeye başlar. Yüzyılın sonuna gelindiğinde ise neredeyse tamamen yok olur.



Şekil 2. İznik, Kütahya ve Çanakkale seramik ürünleri

Günümüzde üretimi tamamen duran Çanakkale seramikleri, tarz, desen ve renk açısından Türk seramik sanatına büyük yenilikler kazandırmıştır. Kaba kırmızı, nadiren bej hamurlu, sıraltı tekniğiyle Çanakkale yöre seramikleri farklı desenleriyle bilinirler. 17. yüzyıl sonlarından başlayarak 20. yüzyılın ilk çeyreğine kadar İznik ve Kütahya seramiklerinden farklı tarz ve sırlama teknikleri ile kendine has ürünler ortaya konulmuştur.

İznik, Kütahya ve Çanakkale şehirleri başta olmak üzere Osmanlı İmparatorluğu döneminde özellikle İslam kültürünün de etkisiyle mimari yapılar, sofra eşyaları, dekoratif ürünler gibi çok sayıda seramik üretilmiştir. Cumhuriyet döneminde de Türk Seramik Sanatı yepyeni bir boyut kazanmış. Kökleri Anadolu Medeniyetlerinden gelen seramik sanatı Türk-İslam geleneğinden de etkilerle birlikte gelişimini sürdürmüştür. Günümüzde ise Çağdaş Türk Seramik Sanatı ve sanayisi Anadolu ve Türk kültürünün getirisi ile gelişimini

sürdürmekte ve dünyada da hak ettiği yeri almaya çalışmaktadır.

1.1.2. Seramik Sektörü

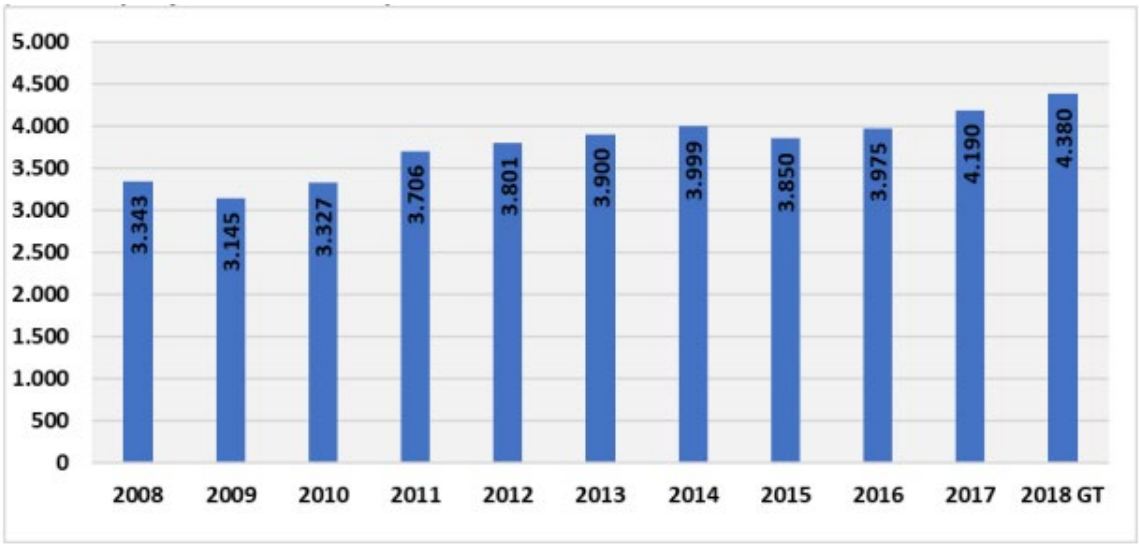
Sektörü "geleneksel seramikler" ve "teknik seramikler" adlarıyla iki grupta toplayabiliriz. Metal oksitler içeren kil, kaolin, feldspat, kuvars, kalsit, dolomit gibi inorganik hammaddelerin belirli miktarlarda karıştırılıp şekil verilerek yüksek sıcaklıklarda pişirilmesiyle elde edilen ürünler geleneksel seramikler diye adlandırılır. Teknik Seramikler ise yukarıdaki oksitlere ilave değişik oksit dışı (karbürler, nitrürler vb.) ve silikat malzemelerin belirli oranlarda karıştırılıp şekillendirilerek pişirilmesiyle elde edilen ürünlerdir.

Seramik yer ve duvar karoları, vitrifiye malzemeleri (lavabo ve klozetler, rezervuarlar), tuğla ve kiremit gibi inşaat sektörünün temel ihtiyaçlarını içerir. Aynı zamanda günlük hayatımızda yer alan dekoratif aksesuarlar, sofra ve mutfak eşyaları ve modern bilim ve tekniğin ürünlerini ve teknolojilerini üreten; Seramik kaplama malzemeleri, seramik sağlık gereçleri, refrakter, seramik sofra ve süs eşyaları, teknik seramikler, tuğla ve kiremit alt sektörlerinden meydana gelmektedir.

Seramik kaplama malzemeleri (SKM) ve seramik sağlık gereçleri (SSG) sektörlerindeki ilerlemenin tetikleyici faktörü yapı sektöründeki gelişmeler ve trendlerdir. Yapı sektöründe SKM ve SSG nihai ürünleri kullanılmaktadır. Bu nedenle yapı sektöründe gerçekleşen büyümeyle doğru orantılı olarak SKM ve SSG nihai ürünlerinde de talep artışı görülmektedir.

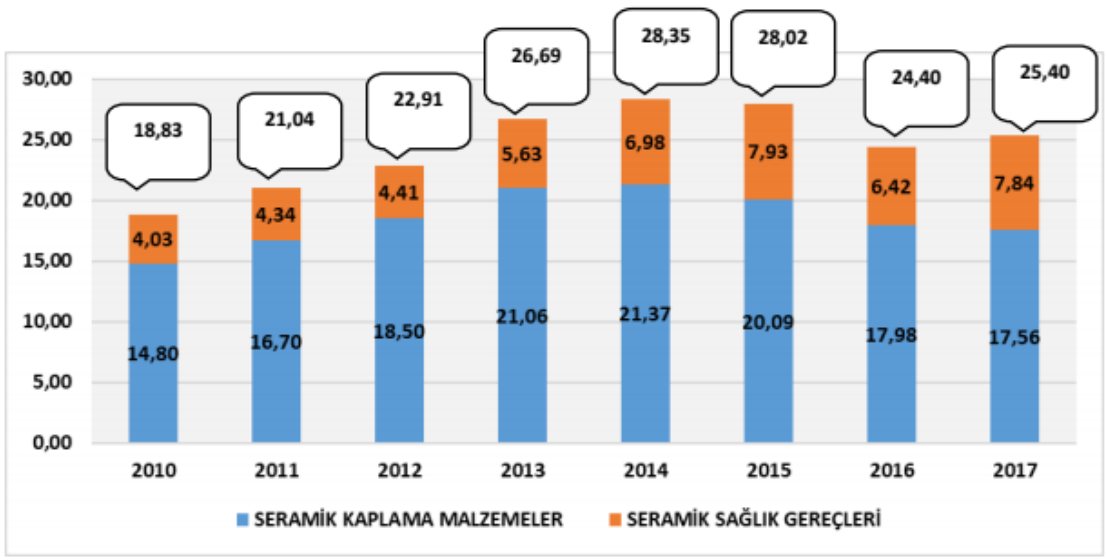
Dünya inşaat sektörü değerlendirildiğinde ise konut ve konut dışı bina inşaatları ile birlikte alt yapı inşaatları olarak iki ayrı kapsamda gelişmeler değerlendirilir.

Küresel boyutta ortaya çıkan ekonomik krizin etkileri dünya inşaat sektöründe de görülmektedir.2014 yılında başlayan duraklama 2015'de de sektörün küçülmesi ile sonuçlanmıştır. 2016 yılında ise konut ve konut dışı inşaat harcamalarında yüzde 3,2 büyüme gözlenmiştir. Dünya genelinde inşaat harcamaları yine 2016 yılında 3,98 trilyon dolara kadar ulaşmıştır. Gelişmekte olan ülkelerde inşaat sektöründeki harcamalar yavaşlarken gelişmiş ülkelerde de toparlanmıştır. Çin'de özellikle inşaat harcamaları yavaşlamıştır ve bu sektörde kontrollü bir duraklama dönemine girilmiştir.



Şekil 3. Dünya inşaat harcamaları milyar dolar (T.C. Kalkınma raporu, 2015).

Seramik sektörünün geleceğini belirleyen faktörlerden birisi de dünya ekonomisi ve inşaat sektöründe yaşanan gelişmelerdir. Buna bağlı olarak dünya seramik sektörü ihracatı 2010 yılında 18,83 milyar dolar iken, izleyen yıllarda kademeli ve istikrarlı bir artış göstermiş ve 2014 yılında 28,35 milyar dolara yükselmiştir. Ancak dünya ekonomisinde gerçekleşen daralma ve inşaat alanında da küçülmeye bağlı olarak dünya seramik ihracatı da 2015 ve 2016 yıllarında düşüşe geçmiştir. Dünya seramik ihracatı 2016 yılında 24,40 milyar dolara inmiştir. 2017 yılında ise dünya ekonomisi ve inşaat sektöründe görülen canlanma ile birlikte seramik ihracatı yüzde 4,1 büyüyerek 25,40 milyar dolara yükselmiştir (T.C. Kalkınma raporu, 2015).



Şekil 4. Dünya seramik ihracatı milyar dolar (T.C. Kalkınma raporu, 2015).

1.1.3. Türkiye'de Seramik Sektörü

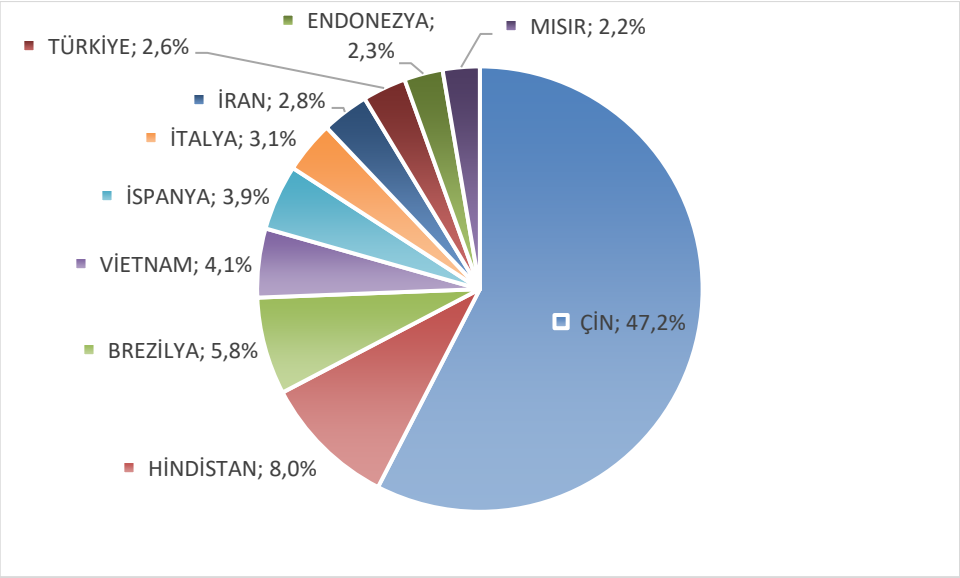
2018 yılında Türkiye İstatistik Kurumunun kasım ayında açıkladığı güncel Sanayi ve Hizmet İstatistiki verilerine göre Türkiye seramik kaplama sektöründe 108, sağlık gereçleri sektöründe ise 73 firma üretim faaliyetinde yer almaktadır. 2017 yılında ise 342,0 milyon m^2 seramik kaplama malzemesi üretilmiş bu üretimin yüzde 26,3'ü ihraç edilmiştir. Seramik sağlık gereçleri üretimi 352,0 bin ton olmuş, bu üretimin de (yüzde 40'ı)141,0 bin tonu ihraç edilmiştir. 2017 yılında TUİK verilerine göre 24,5 milyon eviye, lavabo ve küvet ağırlıklı seramik sağlık gereci üretilmiştir (T.C. Kalkınma raporu, 2015).

Seramik kaplama malzemelerinin üretildiği illerimiz Çanakkale, İstanbul, Bilecik, Eskişehir, Kütahya, Uşak, İzmir, Aydın ve Yozgat'tır. Üretim yapılan tesislerin; %14,61'i Çanakkale'de, %49,82'i Bilecik-Eskişehir-Kütahya bölgesinde, %28,61'i İzmir Manisa-Uşak-Aydın bölgesinde, % 6,96'sı Çankırı-Yozgat bölgesinde kurulmuşlardır.

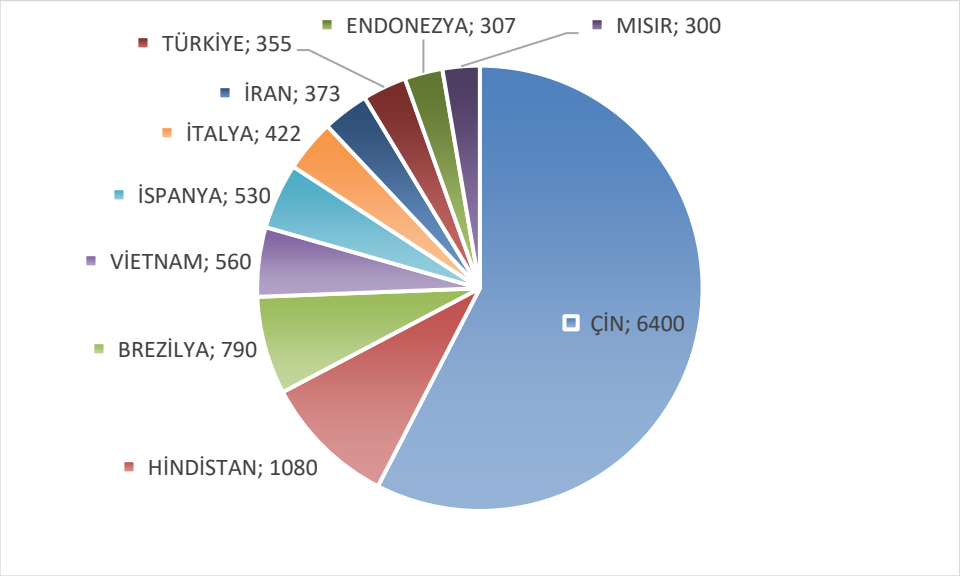
Türkiye 2017 yılı itibari ile Dünya Seramik Kaplama Malzemesi üreten ülkeler arasında 8. sıraya yükselmiştir. Avrupa'da ise İspanya ve İtalya ardından yine 3.cü sırada yer almaktadır.

2017 yılı itibariyle seramik inşaat malzemeleri sektöründe 26.839 kişi üretimde olmak üzere satış kanalları, montaj ve diğer destek faaliyetlerinde çalışanlar ile beraber bu sayı 230.000 kişiyi bulmaktadır.

İhracat malzemesi olarak seramik kaplama mazlemelerini Türkiye önce yakın ve komşu ülkelere gelişen küresel ekonomiye bağlı olarak diğer ülke pazarlarına da ihracat gerçekleştirmektedir. Böylece dünya seramik sektöründe pay dağılımına girmeyi başarmıştır.



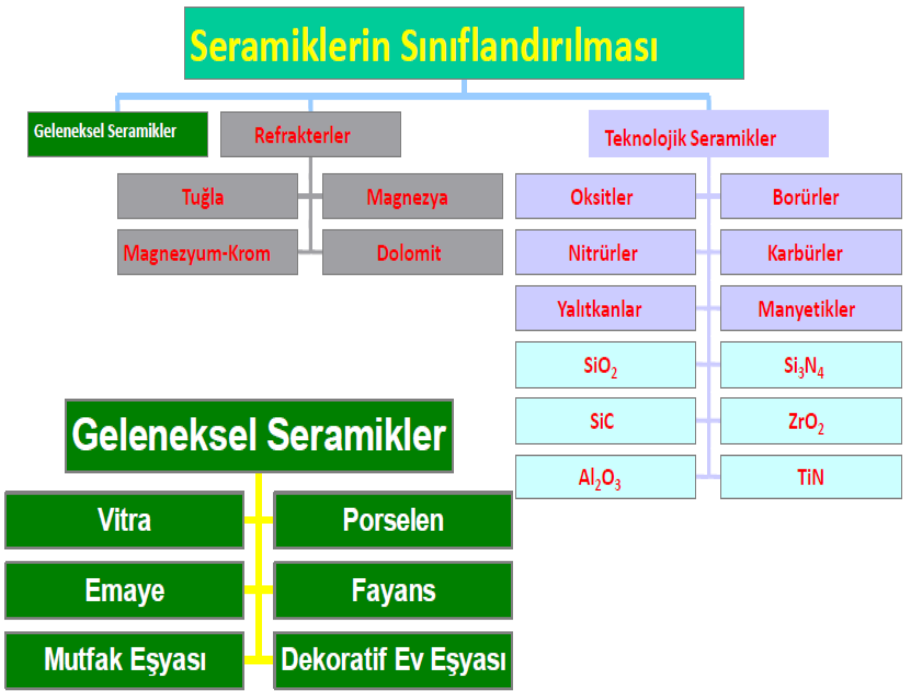
Şekil 5. Dünya seramik sektörü yüzde pay dağılımları (T.C. Kalkınma raporu, 2015).



Şekil 6. Dünya seramik sektörü ilk 10 üreticisi üretim milyon metrekare (T.C. Kalkınma raporu, 2015).

1.2. Seramik Hammaddeleri

Seramik bir veya birden fazla metalin, metal olmayan element ile birleşmesi ve sinterlenmesi sonucu oluşan inorganik bir bileşiktir. Dış etkiler altında genellikle kayaların parçalanması ile oluşan kil, kaolen ve benzeri hammaddelerin yüksek sıcaklıkta pişirilmesi ile meydana gelirler. Örneğin, cam, tuğla, kiremit, taş, beton, çimento, aşındırıcı tozlar porselen ve refrakter malzemeler bu gruba girebilir. Şekil 7'de şematik olarak seramiklerin sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 7. Seramiklerin sınıflandırma şeması

Üretim sürecini geçirdikten sonra kil, sert ve deforme olmayan, bazı özel etkenler dışında hiçbir dış etkiden kolayca etkilenmeyen bir malzeme haline gelir. Seramik malzeme üretiminde, kil hamuruna belirli malzemeler katarak, farklı şekillendirme teknikleriyle, kullanılan hamurun bünyesine uygun bir pişirme ile seramik malzemeye istenilen özellik kazandırılabilinir. Değişik türde silikatlar, alüminatlar, su ve bir miktar metal oksitler ile alkali ve toprak alkali bileşikler barındıran bir malzemedir. Bazı seramiklerde iyonsal ve kısmen kovalent bağ bulunabilir. Bazıları amorf, bazıları da kristal yapıdadırlar. Çok sert ve aynı zamanda gevrektirler. Ergime sıcaklıkları yüksek (silis 1750ºC'de alüminat 2050ºC'de ergir), ısı ve elektriksel yönden yalıtkandırlar. Silise %6 alüminat ilave edilirse ergime sıcaklığı 1550ºC'e düşer. Demir oksit ve alkali bileşikler ise ergime sıcaklığını daha da düşürerek 900ºC'ye kadar inebilir (Ağaçayak, 2009).

Seramik hammaddeleri oluşturan ana hammaddeler; Kil-Kaolen grubu, Feldispat grubu, Kuvars-Kuvarsit-Kuvars kumu grubu olmak üzere 3'e ayrılmaktadır.

Seramik Hammaddelerinin Sınıflandırılması, çamur hammaddeleri, (Kil grubu Hammaddeleri, Feldispat, Kuvars, Karbonat İçeren, Diğer Hammaddeler, Öğütücü Ortam) sır hammaddeleri, boya hammaddeleri.

Diğer Hammaddeler ise; Talk, Wollastonit, Zeolit, Sepiyolit, Pirofillit, Diatomit, Disten,

Kalsiyum Fosfattır.

Öğütücü Ortam Hammaddeleri: Sileks, Kalsedon (Ağaçayak, 2009).

Seramik çamurunda kullanılan hammaddelerin işlevleri kısaca şöyledir;

Çamur hammaddeleri kaolen**;** Granit kayaçlardan elde edilen kaolen ya da kaolin bir kil türüdür. Ocaktan çıktığı gibi tüvenan olarak ya da süzülerek makarna yapılır. Ayrıca kalsine edilerek, kalsine kaolen olarak kullanımı da söz konusudur. Seramikte FeO, TiO ve Sülfatı az miktarda barındıran beyaz kaolenler tercih edilir, TiO ve FeO oranı arttıkça kaolenin rengi koyulaşır. Karo sektöründe genellikle sır reçetesinde yüksek Aluminalı (34-36%)ve beyazlık derecesi yüksek kaolenler tercih edilirken porselen ve çini üretiminde beyaz ve düşük alüminalı (14-22%) kaolenler tercih edilir.

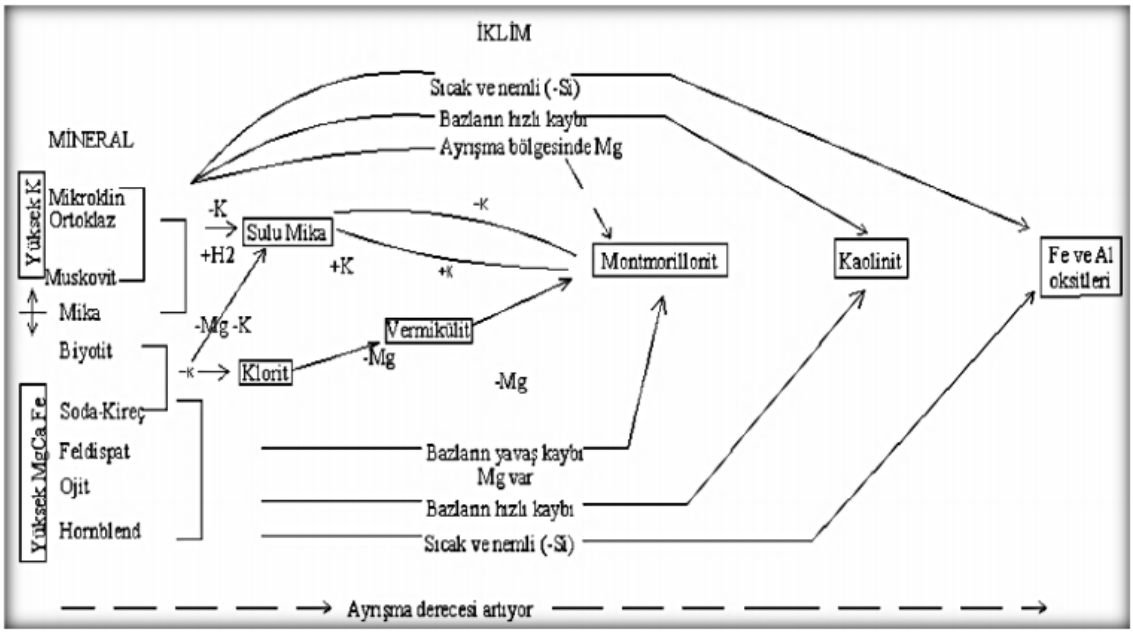
Seramik sektöründe özellikle Vitrifiyede kullanılan kaolenin kalitesini belirleyen özelliklerden malzemenin tane yapısı ve döküm özelliğidir. Kaolenin reçetede kullanım amaçlarından birisi belki de en önemli özelliklerinden yüzdürme kuvveti diğer bir adıyla askıda tutma özelliğidir. Sır veya çamur formülasyonundaki yoğunluğu yüksek hammaddeleri askıda tutarak homojen bir dağılım sağlar. Bu seramik sektörü için çok önemli bir özelliktir.

Kaolen başka sektörlerde de dolgu maddesi olarak kullanılır. Bu sektörler kâğıt, plastik, tuğla, kiremit, çimento, ziraat, kauçuk gibi alanlardır.

Ülkemizde seramik üretiminde kullanılacak kalitede en önemli kaolen ocakları Balıkesir ve Düvertepe bölgesidir.

Türkiye'de seramik sektöründe kullanılan süzülmüş (makarna) kaolenlerin % 90 gibi büyük bir miktarı (4.000-5.000 ton) ve porselen karo üretiminde ana gövdede kullanılan tüvenan beyaz kaolenlerin tamamı başta Ukrayna, Bulgaristan, İspanya, Portekiz olmak üzerre birçok ülkeden ithal edilmektedir.

%25-30 oranında seramik sağlık gereçleri çamurunda, seramik kaplama malzemelerinde %15-20 oranında kullanımı söz konusudur. Kullanım amacı çamurun beyazlığını sağlamak ve pişme esnasında iskelet oluşumunu sağlamaktır. Ayrıca öğütmeyi kolaylaştırmak, çamur havuzlarında yüzdürücülüğü sağlayarak çökmeyi engellemek, ham ve kuru mukavemeti arttırmak, pişme esnasında (900-1000°C'de) karonun deforme olmadan pişmesi için gerekli bağ mukavemetini sağlamak, massenin rutubet kararlılığını korur ve rutubetini hemen kaybetmemesini sağlamak amacı ile kullanılır.



Şekil 8. Killeşme akış diyagramı (Önalp, 2002).

Kil; Kil minarelerinin bileşimini genellikle alüminyum hidroksilikatlar meydana getirmektedir. Killer, su ile birleştiklerinde plastik özellik kazanırlar. Daha fazla su ilave edildiğinde ise kolloid özellik kazanır. Bu özellikleri ile mekanik veya döküm yolu ile kalıcı bir şekil almaları sağlanır. Killer pişirildikten sonra sert ve dayanıklı hale dönüşürler. Çözeltilerdeki kolloid killer bazı organik maddeleri ve katyonları absorbe eder. Kil-su karışımlarında, killer içine ilave edilen su miktarına göre değişik özellik gösterirler. Bunlar plastiklik, akıcılık, kolloid ve tiksotropik özelliklerdir. Fiziksel özellikler, endüstriyel ve mühendislik açısından kil minerallerinin kullanımını da etkilemektedir.

Kil mineralleri sınıflandırılması;

Kristal yapıda olmayan (amorf) killer: Allofan grubu

Kristal yapılı killer; İki tabakalı olanlar (1:1 tipi), Boyutları eşit: Kaolinit grubu, Uzun çubuk şekilli: Halloysit grubu.

Üç tabakalı olanlar (2:1 tipi).

Genişleyen kafes yapısı olanlar: Montmorillonit grubu; vermikulit, nantronit, saponit

Genişlemeyen kafes yapısı olanlar: İllit grubu

Karışık tabakalılar: Klorit grubu

Zincir yapıda olanlar: Attapulgit, sepiolit (Şengöz, 2019).

Kristal yapıda olmayan (amorf) kil mineralleri (Allofanlar); Kimyasal bileşimleri $XAl_2O_3.Y\ SiO_2.ZH_2O$'dur. 0,5-1,8 arasında SiO_2/Al_2O_3 oranı değişmektedir. Farklı kil minerallerinde bu oran daha küçüktür. Saf hallerinde saydam ve renksiz iken, başka

maddeler ile bir araya geldiğinde sarı, kahverengi, mavi ve yeşil renk alabilmektedir. Allofanların alkali ve toprak alkali oranları ise diğer killerden azdır.

Yüksek katyon değişimi yapabilme özelliği yanında amorf yapılıdırlar. Silisyum ve diğer 3 ve 4 değerlikli tetraederlerin gelişigüzel biraraya gelmeleri ile oluşmuşlardır. Volkanik küllerden meydana gelen topraklarda görülürler.

Kristal yapılı killer;

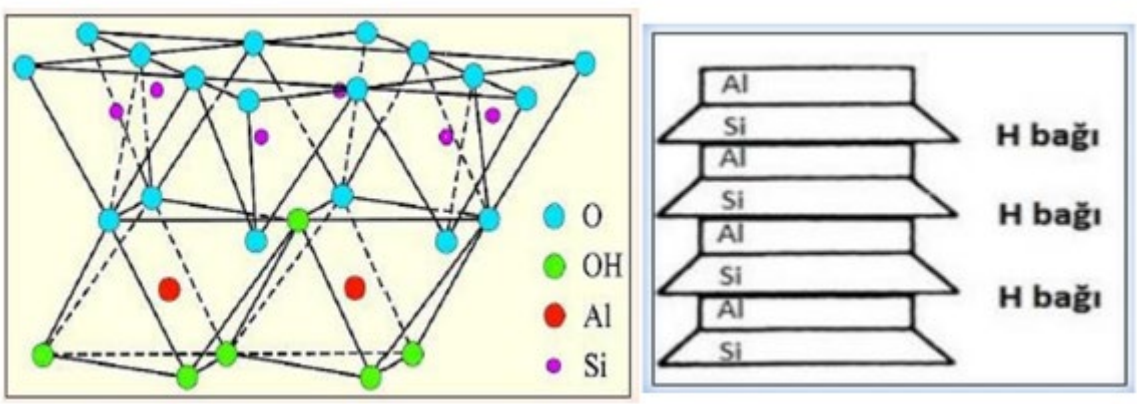
İki tabakalı olanlar (1:1 tipi), Boyutları eşit: Kaolinit grubu, Uzun çubuk şekilli: Halloysit grubu.

Kaolinit grubu kil mineralleri sulu alüminyum silikatlarıdır. Bu tür kil mineralleri uygun kimyasal ve fiziksel koşullarda feldispatça zengin magmatik kayaçların (granit, gnays, diyorit) ayrışması sonucu oluşur. Ayrıca hidrotermal çözeltilerin etkisiyle uygun koşullarda kendiliğinden (otojenik) mineral olarak da oluşabilirler (12). Kaolinit kristalleri levha şeklinde olup, tetrahedron (silika) ve oktahedron (alümina) tabakaları içerir. Tabakaları bir arada tutan bağ Hidrojen Bağları ve Van Der Waals kuvvetleridir. Bağ oldukça güçlüdür dolayısıyla hidrasyonu önler bu nedenle de kil ıslandığında tabakalar arasında şişme görülmez. Kristallerin arasına katyonların ve su moleküllerinin girebilmesi çok zordur. Bunun sonucu olarak katyon değişim kapasitesi diğer kil minerallerine kıyasla düşüktür (3-15 meq/100gr).

Kaolinitin kristalleri montmorillonite göre daha büyüktür. Diğer kil minerallerine göre kohezyon, plastiklik, şişme ve büzülme özellikleri kaolinitin çok zayıf olmakla birlikte kaolinit ıslandığında plastisitesi orta dereceli olup içsel sürtünme açısı diğer kil minerallerinden daha büyük olur. Özgül ağırlığı 2,60-2,68 gr/cm^3 özgül yüzeyi 10 m^2 /gr civarındadır (Ünver, 2015).



Şekil 9. Kaolin

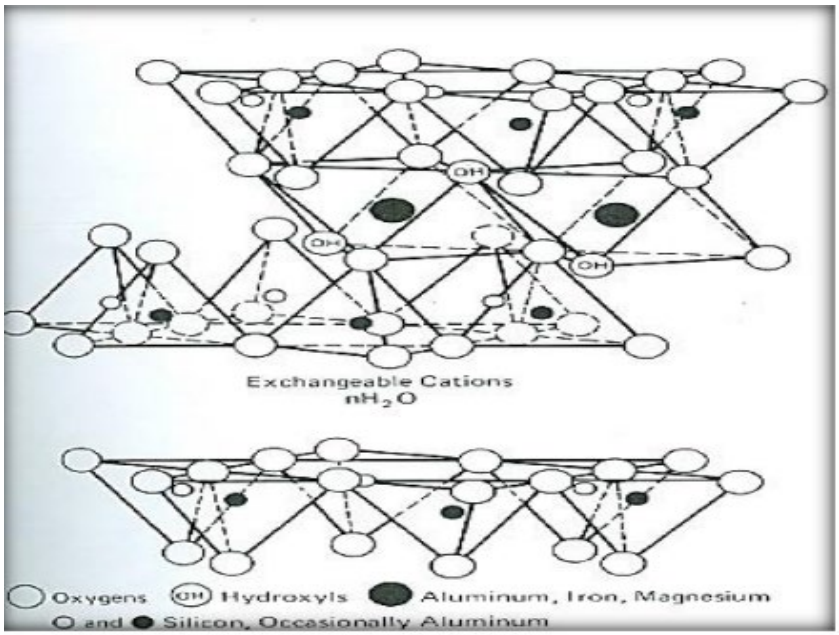


Şekil 10. Kaolinitin şematik taslağı ve görünümü (Şengöz, 2019)

Üç tabakalı olanlar (2:1 tipi) Genişleyen kafes yapısı olanlar; Fazla silika varlığında geliştikleri görülür. Smektitler yağış düzeyinin buharlaşmanın altında kaldığı ve yıkanmanın yetersiz olduğu ve kurak, yarı kuark iklimlerin tipik mineralleridir. Smektitler yıkanmanın etkinlik kazanmasıyla kaolinite dönüşebilirler.

İllitle benzer yapıya sahip montmorillonit, üç katmanlı ve eş boyutlu smektit grubu killerindendir. Sekiz yüzeyli alüminyumda, demirin yerini magnezyumun geçmesiyle isomorf (eş yapılı) yapıya sahiptir. Birim hücredeki montmorillonit formülü $(OH)_4Si_8(Al_{3.34}Mg_{0,66})O_{20}$'dir. Şekil 10'da montmorillonitin atomik yapısı gösterilmektedir.

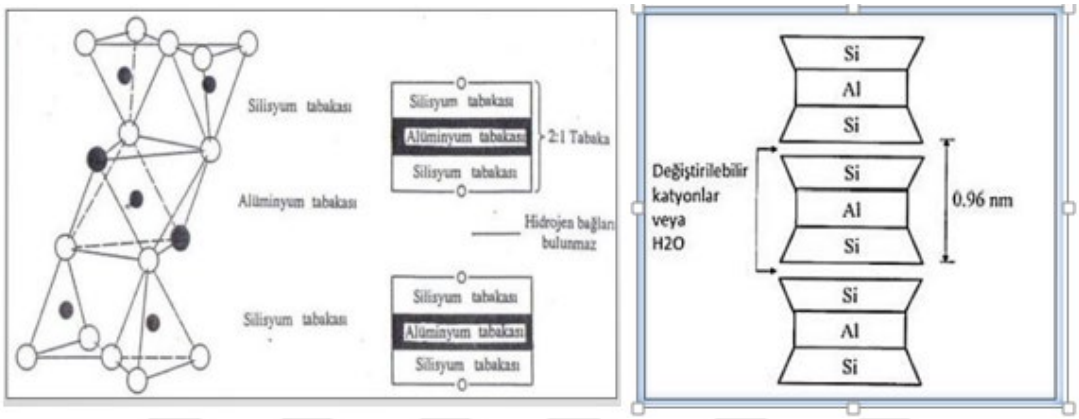
Montmorillonit grubu kil mineralleri smektiti grubu olarak da isimlendirilir. Smektit mineral yapıları iki silika tetrahedra tabakası aralarında bir Al oktahedra tabakalarından oluşmaktadır.



Şekil 11. Montmorillonitin atomik yapısı (Mitchell, 1976).

Smektit grubu önemli minerallerinden montmorillonit, bsaponit, savkonit, aydellit, nontronit, hektorit'tir. Minerallerin yoğunluğu 2-3 gr/cm^3, sertlikleri ise 1-2'dir.

Montmorillonit; Smektit grubu ismiyle de bilirnir. Suyla temas ettiğinde genişler ve 2:1 tabaka yapısına sahiptirler. Tetraedraların tümü Si^{4+} iyonu içerir. Oktaedraların sekizde biri Al^{3+} iyonu yerine Mg^{2+} iyonu içermektedir. Su ile temas ettiğinde, su birimler arası boşluğa girer ve kilin şişmesini sağlar. (geevşek O-O köprüsü). Kohezyon ve yüksek plastiklik özellik gösterir. Su ve iyon adsorbsiyonu için büyük yüzey alanı dolayısıyla çok yüksek katyon değiştirme kapasitesi (80-120 me/100 g) vardır (Başer, 2009).



Şekil 12. 2:1 tipi kil minerallerinin yapısal gösterimi (Başer, 2009).

Genişlemeyen kafes yapısı olanlar İllit grubu düzgün bir kristal yapıya sahip illit rezidüel zeminlerde olduğu gibi çökellerde de görülür. İllit deniz ve okyanus sedimentlerinde çokça bulunduğu gibi deniz suyunda, yoğun potasyum iyonu varlığında montmorillonitler de illite dönüşebilir. Vermikülit, mika ve Klorit, mika, vermikülit ile karışık tabakalı killer de meydan getirebilirler.

İllit minerallerinin bir kısmı oktahedral katmanında alüminyumla birlikte demir ve magnezyum içerebilirler.

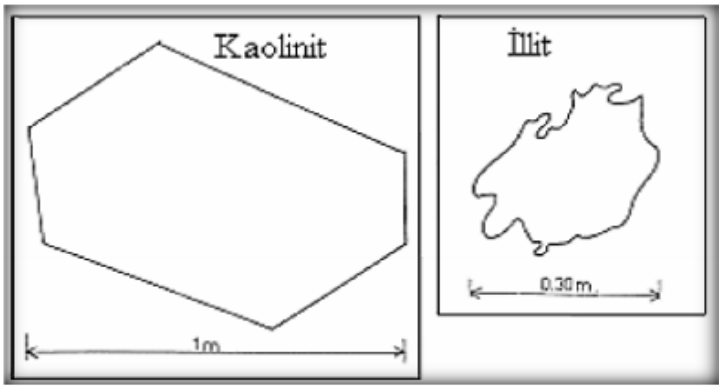
İllit grubu gibi kil mineralleri feldispat veya mikanın ayrışması ile oluşabileceği gibi herhangi bir çözeltiden çökelti olarak da oluşabilir. Yapı itibariyle montmorillonite benzer fakat tane boyutu daha iridir.

İllit grubu kil mineralleri kendi içerisinde üç gruba ayrılabilir:

İllit: $Al_2O_3.OH_4K_2$ (Si_6Al_2) Al_4O_2

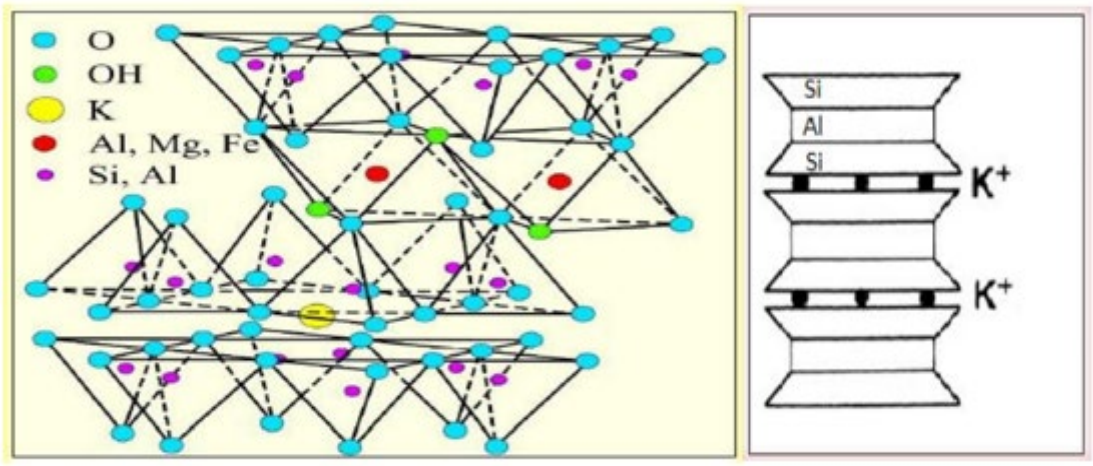
Muskovit: $K_2O.3Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O$

Biyotit: $K_2O.4MgO.2Al_2O_3.6SiO_2.H_2O$ (Şengöz, 2019).



Şekil 13. Kaolinit ve İllit tane şekilleri

İllitin temel yapısı iki tabakalı silika tetrahedronlar ile birlikte alümina oktahedronlar tabakasından oluşur. Bu nedenle, illitin kristal yapısı 2:1 olarak gösterilir (Şekil 13). Oktahedral tabakada Mg (Magnezyum) ve Fe (Demir) ile Al'un (Alüminyum) kısmi yer değiştirmesi; tetrahedral tabakada ise Al ile Si'in (Silis) kısmi yer değiştirmesi görülür (Şekil 13). Bu birleştirilen tabakalar, arasında tutulan K (Potasyum) iyonlarına bağlı olarak (değiştirilemeyen) çok zayıf bağlarla bağlanmıştır (Başer, 2009).



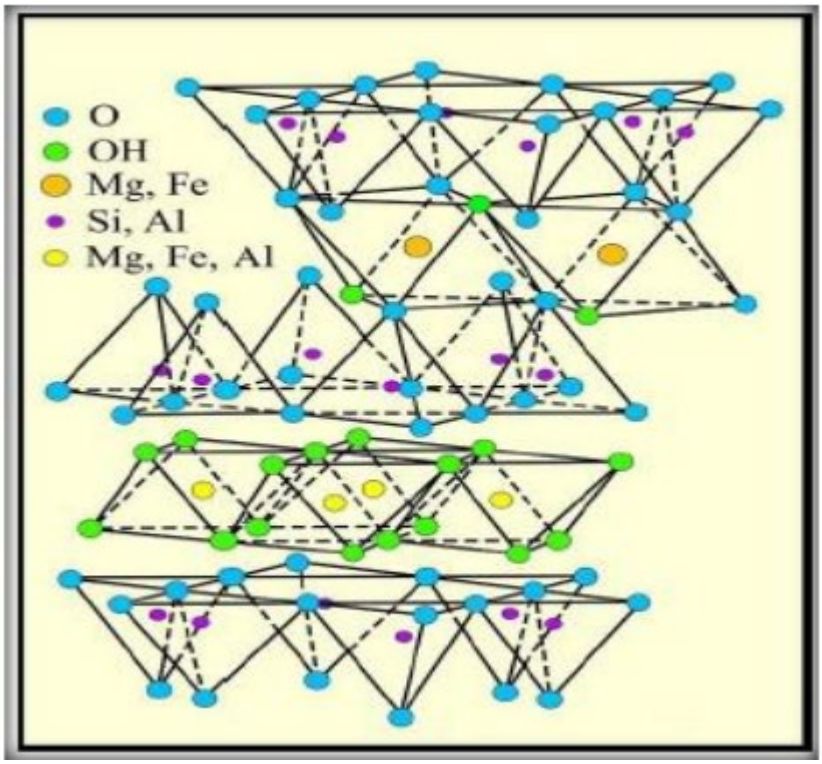
Şekil 14. İllit türü minerallerin şematik taslağı ve görünümü (Şengöz, 2019).

İllitin içsel sürtünme açısı montorillonitten fazla, şişme kapasitesi azdır. Özgül ağırlığı 2,64-3,0 gr/cm^3 arasında olup, özgül yüzeyi 80 m^2 /gr. civarındadır.

Karışık tabakalı olanlar;

Temel olarak iki farklı şekilde olur; ilki smektitin bulunduğu ortama yeterli miktarda Mg^{++} gelirse brusitin içerdiği ara tabaka suyunun yerini bir katyon alarak klorite dönüşüm sağlanır. Diğeri ise, kor ve başkalaşım kayaçtaki biyotit ayrışmaya uğrayarak trioktahedral klorit ve klorit - vermikülit tabakalı mineralini oluşturur.

Kimyasal formülü $(Mg:Fe;Al)_6(Al,Si)_4O_{10}(OH)_8$ olup, klorit grubu kil mineralleri düşük dereceli yeşil şist fasiyesindeki metamorfik kayalardan, genel olarak deniz tortullarında çökelti kayalarından simektit ve K iyonlarının reaksiyonu sonucu oluşur (Acar, 2017). Klorit taneleri dört katlı (2:1:1) yapısal tabakaya sahiptir (Şekil 13). Kloritlerin kristal yapısını mika ve brusit tabakaları meydana getirir (Yalçın, 1997). Klorit grubu minerallerin yoğunluğu 2,6-3,3 gr/cm^3 ve sertlikleri 2-3'dür.



Şekil 15. Kloritin şematik taslağı (USCS, 2001d)



Şekil 16. Klorit

Zincir yapıda olanlar; İki yönlü sürekli bir tetrahedral tabaka, buna karşılık diğer tabaka silikatlarından farklı olarak süreksiz oktahedral tabakalardan oluşan bu mineral grubunun

tanımına uygun olarak (T_2O_5 (T=Si, Al, Be...) bileşimli, kristal strüktürü, 2:1 fillosilikat strüktürüne ait zincirlerin birbirine bağlanmasından meydana gelir. SiO_4 tetrahedronları ile Si-O-Si bağları ile her bir zincir, diğerine ters ardalanmalı bağlanmıştır. Yapı zincir şeklindedir ve X-eksenine paralel uzanır ve Y-ekseni boyunca genişliği ise sepiyolitte üç adet bağlı piroksen-tipi zincir genişliği kadardır. 2:1 tabaka yapısı X-ekseni boyunca sürekliyken Y-ekseni boyunca kesiklidir. Atapulgit (paligorskit) ise sulu magnezyum-alüminyum silikat bileşimli, sepiyolit sulu magnezyum silikat, kil mineralleridir. Nagy-Bradley'e göre kimyasal formülleri ise, sübstitüsyonları bakılmaksızın ideal teorik bileşimleri ise;

Sepiyolit : $(Si_{12})(Mg_9)O_{30}(OH_6)(OH_2)_4.6H_2O$

Atapulgit (Paligorskit) : $(MgAl)_2\ Si_4O_{10}(OH).4H_2O$ (“MTA.”, 2020).

Ülkemizde MTA Genel Müdürlüğü tarafından 1990 yılında sedimanter sepiyolit yataklarının aranması ve değerlendirilmesine ilişkin çalışmaları başlatmış ve İç Anadolu Neojen Havzasının Yukarı Sakarya Kesiminde jeolojik etütler, havza etütleri bazında hemen hemen tamamlanmıştır. Sedimanter şartlarına bağlı olarak, sepiyolit oluşumları karbonat istifleri içinde yer almakta ve kalitesi de değişimler göstermektedir. Çalışmalarda sepiyolit minerali içerikleri sırasıyla (% olarak) >90, 70-89 ve 50-69 arasında olup birinci, ikinci ve üçüncü kalite sepiyolit ayırımları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, dokusal özellikleri itibariyle pet-litter malzemesi olarak kullanılabileceği saptanan ve sepiyolit içeriği % 50'nin altında kalan oluşumlar tespit edilmiştir. Pet-litter rezervi birkaç milyon ton olmakla birlikte % 50’ nin üzerinde sepiyolitli cevher rezervi ise görünür rezerv bazında 1,5 milyon ton civarındadır.

Atapulgit yataklarının Türkiye'de detaylı bir çalışması mevcut değildir. Mineralojik olarak saptanmış atapulgit oluşumları Sivrihisar güneyindeki Neojen havzasının daha çok kenar fasiyeslerinde bulunmakta olup Mihalıççık-Koyunağılı yöresinde ve Çankırı-Çerkeş-Kurşunlu havzasında mostra bazında saptanmıştır.



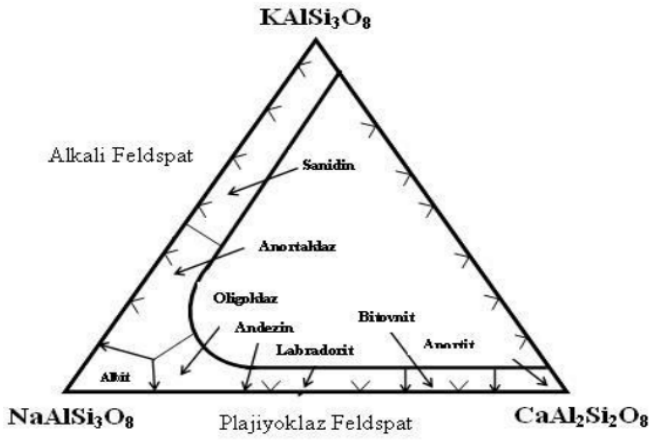
Şekil 17. Sepiolit

Kullanım amacına göre seramikte kullanılan killerin bazen kimyasal bileşimden önce plastiklik, kuru mukavemet, pişme rengi, kuruma ve çekme özellikleri gibi özellikler daha önemlidir.

Seramik kaplama malzemelerinde (yer ve duvarda) %30-55 oranında, seramik sağlık gereçleri çamurunda ise %30-35 gibi kullanımı vardır. Killer seramik çamuruna kuru mukavemeti ve plastikliği sağlar. Tanecik büyüklüğü 2 μm'dan küçük tanelerin çoğunlukta olduğu kil, ıslatıldığında plastik, pişirildiğinde sert kalan hidrate alüminyum silikat minerallerinden oluşan bir yapı olarak tarif edilebilir. Temelde silika, alümina ve su ile oluşan kil mineralleri sulu silikatlardır. Ayrıca demir, alkali ve toprak alkalileri fark edilebilir derecede içerirler (Çakıcı, 2014).

Dünyada üretilen killerin %75'i seramik sektöründe %25'i ise refrakter sanayisi, temizlik endüstrisinde, gıda ve ilaç sektörlerinde kullanılmaktadır.

Feldspat susuz alümine silikatlardan feldspatlar yerkabuğunun %60-65'ini oluştururken lityum, kalsiyum, sodyum, potasyum ve bazen de baryum ve sezyum bu elementin izomorf birleşimidir. Her magma kütlesinde bu mineraller değişik şekillerde var olduklarından bu minerallerin soğuyup kristalleşmesi ile yer yer feldspat zonları ve yatakları meydana gelmiştir. Tümünün kristal şekilleri monoklinik ve triklinik sistemde kristalleşmelerine rağmen, 90°C'lik açı yapan iki iyi gelişmiş dilinimleri vardır ve yüzey açıları birbirine benzer. Özgül ağırlıkları 2,55-2,76 ve sertlikleri 6'dır. Birbirleriyle olan ilişkileri bu minerallerin şekil 17'de görüldüğü gibidir. Ticari öneme sahip feldspat mineralleri ise şunlardır; Ortoklaz (Or); potasyum alüminyum silikat, $KAlSi_3O_8$
Albit (Al); sodyum alüminyum silikat, $NaAlSi_3O_8$
Anortit (An); kalsiyum alüminyum silikat, $CaAl_2Si_2O_8$ (TMMOB Feldspat Raporu, 2010).



Şekil 18. Alkali feldspatlar ve plajiyoklaz feldspatların adlandırılması

Feldispatlar iki ana gruba ayrılırlar; Alkali Feldispatlar farklı kristal şekillerine sahip ancak kimyasal yapıları aynı olan grubun mineralleri ortoklas ($KAlSi_3O_8$), sanidin, mikroklin, anortoz ($NaAlSi_3O_8$) olup genel formülleri $KAlSi_3O_8$'dir. Yoğunlukları 2,65 ve sertliği 6'dir.

Ortoklasda; K_2O : %16,9 Al_2O_3 : %18,4 SiO_2 : %64,7 bulunur.

Plajioklaslar saf albit ($NaAlSi_3O_8$) ile saf anortit ($CaAl_2Si_2O_8$) arasında sürekli bir katı eriyik yaparlar. Na-Ca feldispattırlar. Na ile Ca farklı oranlarda yer değiştirirken yapıda meydana gelen elektrik yük fazlalığını kaldırmak için Si yerine Al alır. İçerikleri anortit oranına göre 6 gruba ayrılan plajioklaslar $xNaAlSi_3O_8yCaAl_2Si_2O_8$ genel formülü ile gösterilirler.

Feldspatlar, seramik ve cam sektörünün temel hammaddesidir ve ülkemizde de fazlasıyla bulunmakla birlikte yanında safsızlık olarak demir, titan, rutil, sfen, mika, vb. bulunmaktadır. Alkali içerikleri açısından zenginleştirilerek bu safsızlıklardan temizlenirse kullanılabilinir.

Feldspatlar seramik çamurun pişme sırasında ergimesini, camsı faza geçmesini sağlar. Bünye pişirildiğinde sıvı oluşumunu sağlayacak sıcaklığın düşürülmesi amacıyla seramik reçetesine flakslar (eriticiler) katılır. Bu eritici (flaks), pişirme sırasında ürün fırından istenen camlaşma derecesinde çıkmasını sağlar ve seramik bünyenin camlaşma derecesini kontrol eder. Belirli bünyelerde kullanılacak flaks miktarı da değişken olmalıdır ki farklı seramik bünyeler değişik camlaşma derecesi gerekir. Feldspat reçete bileşiminin yumuşak porselenlerde (düşük ısıda pişirilmiş) % 25-40'ını: sofra eşyasında % 18-30'unu, elektroporselende % 20-28'ini ve kimyasal -teknik porselende % 17-30'unu oluşturmalıdır. Bazı teknik kriterler göz önünde bulundurularak sodyum ve potasyum feldspat, ya da nefelinli siyenit gibi flaksların kullanım oranları ve hangi flaksın ilave edilmesi gereklililği flaksın ilavesiyle kazanılacak bir takım özellikleri de kapsar. Örnek olarak, nihai üründe istenen beyazlık oranı, sır bünye uyumu, kopma mukavemeti, sır dekorasyonları üzerine metal işleme etkisi gösterilebilir.

Seramik kaplama malzemelerinde(yer ve duvarda) %20-45, seramik sağlık gereçleri çamurunda %20-25 oranında kullanımı mümkündür.

Ülkemiz tablo 1'de de görüldüğü üzere feldispat üretim miktarını arttırarak dünya üreticileri arasında yerini almıştır.

Tablo 1
Dünya feldispat üretim miktarları

Ülke	Üretim (2014) (bin ton)	Üretim (2015) (bin ton)
Türkiye	4600	5000
İtalya	4700	4700
Çin	2500	2500
Toplam Üretim	20000	21200

Kuvars-kuvars kumu yerkabuğunda yaygın minerallerden biri olan kuvars SiO_2 bileşiminde sertliği 7, ergime sıcaklığı 1785°C ve özgül ağırlığı 2,85 gr/cm^3 'dür. Renksiz veya beyaz, kırmızı, pembe, mavi, mor gibi çeşitli renkler yanında saydam veya mat kuvars da vardır. Dumanlı kuvars, Morion, Venüs saçı, Ametist, Neceftaşı; kriptokristalin olanlar: Akik, Kalsedon, Çakmaktaşı kristallerinin büyüklüğü bakımından iri kristalli olanlardır. Kuvars Magmatik, Metamorfik, Sedimanter kökenlidir ve fay ve çatlaklarda doğada filon halinde görülür (Ağaçayak, 2009).

Bazen tek başına, tanecik yapısında olarak damarlar şeklinde diğer mineraller ile karışmış Kuartz kristali granit, gnays gibi ana kayaların içinde bulunabildiği gibi, olarak da bulunur.

Elektroteknik alanda kuartz kristali önemli sayılan bir özelliğe sahiptir: Mekanik uygulanan etkiler basınç ve çekme gibi Kristale elektrik yüklenmesine neden olur. Mekanik etkilerin kaldırılması elektrik yükünü de ortadan kaldırır. Piezoelektrik konusunun kapsamına girer. Bu özellik yalnızca kuartza bağlı değildir. Seramikte $BaTiO_3$ kullanılarak "piezoelektrik seramik" geliştirilmiştir (Ağaçayak, 2009).

Cam, deterjan, boya, seramik, zımpara, dolgu ve metalurji sanayiilerinde süt kuvars ve camsı kuvars ise öğütülerek ve hazırlama işlemlerinden geçirilerek kullanılmaktadır.

Boya endüstrisinde ise 10 mikron altında, temizlik malzemeleri üreten endüstrilerde 74 mikron altın, cam endüstrisinde kullanılan kuvarsın tane iriliğinin 500 mikron altında olması istenmektedir (Ağaçayak, 2009).

Seramik kaplama malzemelerinde (duvarda) %5-15 oranında, seramik sağlık gereçleri çamurunda %10-15 oranında kullanılır. Çamurun pişmiş halinde iskelet oluşumunu sağlar.

Seramik çamur ve sırlarında silisyumdioksit önemli görevler üstlenerek geniş kullanım alanına sahiptir. SiO_2 seramik endüstrisinde yaygın olarak kuartz kumu ve kuartz halinde

kullanılmaktadır. İnce taneli kumlar, demir ve diğer zararlı katkıları içermiyorlarsa, büyük kırma ve maliyetlere gerek olmadan seramikte öncelikle kullanılabilinir.
Çamurlarda kuartz katkısı şu etkileri görülür; Katkı oranı arttıkça çamurun bağlayıcı özelliği ve kuru direnci azalır, gözeneklilik ve su emme pişmiş çamurda artar, kuru ve pişme küçülmesinde azalma görülür. İlave oranı artması ile birlikte küçülme yerine büyüme gözlenir.

Genel olarak kuvars kumu taneleri kuvarsit, silisten oluşmuş bir çimento ile birbirlerine oldukça sağlam bağlanmalarıyla meydan gelmiş bir kayaç olup, sedimanter ve metamorfik iki çeşidi bulunmaktadır.

Kimyasal bileşimi; kuvars, kumtaşı (kuvarslı gre) ve kuvars kumu gibi SiO_2 'dir. Çeşitli miktarlarda feldspat, mika, kil, manyetit, hematit, granat, rutil, kireçtaşı gibi kuvarsit içerisinde bulunabilirler. % 95'den fazla kuvarsit içerisinde SiO_2 bulunanlara "Ortokuvarsit" denir. Genellikle sanayide ortakuvarsitler kullanılır.



Şekil 19. Kuvars

Direnci çok, sağlam ve aşındırıcı bir kayaçtır kuvarsit. Öğütülmesi oldukça zor ve maliyetlidir. Kuvarsit üretimi bu yüzden, aynı kimyasal bileşimde bulunan kumtaşından (kuvarslı gre) ve kuvars kumu hatta daha saf olan kuvarstan, sonra tercih edilmektedir. SiO_2 kuvarsitlerde içeriği yüksek ve demir içeriği de % 0,4'den az olması halinde cam ve seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Metalürji (demir ve ferrokrom), refrakter (silika tuğla), inşaat (hafif gazbeton yapı elemanları üretimi) sanayiinde de çeşitli amaçlarla kuvarsit kullanılabilmektedir (Ağaçayak, 2009).

Kuvars, kuvars kumu ve kuvarslı grenin kullanıldığı tüm alanlarda kuvarsit kullanılabilir. Cam, seramik, boya, detarjan, dolgu, hafif gazbeton yapı elemanları (Ytong), silika tuğla ve ferrosilisyum üretiminde başlıca tüketim alanlarıdır. Hammadde olarak ise ferrokromun ara ürünü olan silika ferrokrom üretiminde ve demir çelik sektöründe yüksek fırınlarda asit-baz dengesinin sağlanmasında da tüketilir.

Beyaz renkli, toz şeker görünümlü, ince taneli olup kuvars kumları, temel olarak

silisten ve az miktarda kil, demir oksit ve kireçten meydan gelir. Saf olarak doğada bulundukları gibi istenmeyen safsızlıklar içermiş halde de bulunabilir. Kullanma amacına göre kumlar boyut ve kalite açısından cevher hazırlama işlemlerine maruz kalır.

Oluşumları açısından genelde kuvars kumları ikiye ayrılabilir. İlki allokton oluşum denilen kuvarsça zengin mağmatik ve metamorfik kayaçların ayrışmasından sonra serbest kuvarsların taşınarak killi gevşek bir çimento ile istiflenmesinden meydana gelir. Renkleri içinde içerdikleri demirli minerallerin oranına bağlı olarak beyazdan siyaha kadar değişkenlik gösterir. Diğeri ise otokton oluşumdur ki silisçe zengin kayaçların bir faylanma veya bir metamorfizmanın etkisi altında ayrışmasından meydana gelebilirler (Ağaçayak, 2009). Allokton oluşumlara göre ikinci tip kuvars kumları daha az safsızlık içerirler. Saf halde bulunmaları daha fazladır. Cam sanayiinde başta olmak üzere deterjan, boya, seramik ve metalürji sanayilerinde Kuvars kumları kullanılmaktadır.

Mamul kuvars kumunda dünyada rekabetinin daha fazla olması kuvarsın hazırlama çalışmalarında gelişim hızını arttırmıştır.

En büyük kuvars yatakları Brezilya' da bulunmakla birlikte bilinen ultra-saf rezervleri Brezilya, A.B.D, Namibya, Angola, Madakaskar, Çin ve Hindistan'da görülmektedir. Primer veya sekonder oluşumlar olup bu rezervler devamlılık göstermezler. Fakat bu tarz kuvarslar elektronik sektöründe kullanılacak kadar iyi özelliklerdedir.

Arjantin, Avusturya, Belçika, Lüksemburg, Macaristan, Güney Afrika Cumhuriyeti, İspanya ve Norveç'te amorf veya kriptokristalin kuvars yatakları bulunmaktadır.

Genellikle fay zonlarında, çatlaklarda, filonlarda ve cevher yataklarında gang minerali olarak Türkiye'de bulunmaktadır. Ancak kuvars rezervlerinin varlığı ile ilgili araştırma ve saha çalışmaları Türkiye'de yetersizdir.

Mermer basınç altında sağlamlaşmış, kristalleri küçük kalsiyum karbonattır. Fe ve renk verici elementler seramik sektöründe kullanılacak mermerde istenmez. Mermer 900°C'de CaO ve CO_2 'e dönüşür. Saf feldspat mermer ile ısıtılırsa, feldispatın (1280°C) ergime noktasını düşürür ve daha kolay eriyen bir cam oluşmasını sağlar. Sır üretiminde bu özelliğinden dolayı kullanılır (Ağaçayak, 2009).

Wollastonit Kalsiyum metasilikattır ($CaSiO_3$). Lifsi yapıdadır. % 48,3 CaO ve % 51,7 SiO_2 teorik bileşiminden oluşmaktadır. Yapısında bulunan kalsiyumun yerine kısmen demir, manganez, magnezyum ya da stronsiyum gelebilir. Yaygın olarak garnet (granat), diopsit, kalsit, epidot (piroksen), kuvars, grossular ve hedenberjit gibi mineraller ile birlikte bulunur. Sertliği 4,5-5 mohs dolayındadır.

Wollastonit seramik sektöründe çeşitli ürünlerin yapımında, sır içerisinde, yer ve duvar

karosu üretiminde; pişme küçülmesini azalttığı, ürünlerin mekanik mukavemetini arttırdığı, kurumayı hızlandırdığı, gaz çıkışı ve gözenek oluşturmadığı (iğnemsi yapısı ve ateş kaybının düşük olması nedeniyle), şekillendirmede laminasyonu önlediği için kullanılmaktadır (Kartal, 1998).

Talk sulu bir magnezyum silikattır ve teorik formülü $3MgO\ 4SiO_2\ H_2O'$ dur. İdeal bileşiminde %63,5 SiO_2, %31,7 MgO ve %4,8 H_2O içerir. Mohs göre sertliği 1-1,5 arasında değişir. Yeşilimsi, beyaz, şeffaf renklerde, kaygan ve yumuşaktır. Yoğunluğu ise 2,6-2,8 gr/cm3 arasındadır. Monoklinik kristal şekli olup sertleşir, katılaşır ve asitlerle bozulmaz (Kartal, 1998).

Ateşe dayanıklıdır ancak ısı ve elektrik iletkenliği zayıftır. Banyo ve mutfak seramiklerinde, elektrik sobalarının plakalarında kullanılma sebebi ısıtıldığında yüksek sıcaklıklarda talkın ısı ile genleşme özelliğinin çok az olmasıdır. Talk fiziksel ve kimyasal yapısı homojen ise seramikte kullanılabilir. Aynı zamanda tane boyutu ve dağılımı ile birlikte pişirme rengi de önem arz etmetedir. Manganez ve demir bileşiminde istenmeyen safsızlıklardır. Demir oksit %1,5, Al_2O_3 %4, CaO %0,5'ten fazla olması istenmemektedir. Sırlamada ve elektroseramik alanında tüketilen talk saf magnezyum silikattır. Kloritsiz kompakt talk (steatit) 'ında kullanımı mümkündür.

Sır Hammaddeleri: Seramik çamurunu ince bir tabaka seklinde kaplayan ve üzerinde eriyen cam veya camsı oluşuma sır denir. Bu camların erime noktaları ise uygulandıkları çamurdan düşüktür. Emayede metale kaplama koruyuculuk sağlaması için seramikte ise bünyeye aynı görevi görmesi için uygulanır.

Başlıca seramikte sır uygulama amaçlarımız; Bünyeyi bazik ve asidik ortama karşı dayanıklı hale getirir, seramik bünyenin gözenekli yapısına düzgün bir yüzey sağlamak, bünyede mikroorganizma gelişimine engel olmak ve onu geçirgensiz kılmak, dekoratif görüntü vermenin yanında bünyeye mukavemet sağlamaktır.

Fe_2O_3 sır bileşiminde renk verici oksit olmasından dolayı olabildiğince az miktarda olmalıdır. Dört ana grupta sır oksitlerini toplayabiliriz; Bazik oksitleri veren hammaddeler, amfoterik oksit veren hammaddeler, asidik oksitleri veren hammaddeler ve diğer oksitler.

Sodyum ve Potasyum Oksit (Na_2O, K_2O): Sırlarda eritici olarak büyük rol oynarlar ve alkaliler olarak adlandırılırlar. Na_2O ve K_2O bazik oksitlerdendir. En büyük avantajları PbO'e karşı zehirsiz ve renksiz olma özellikleridir. Bu arada alkalilerin yüksek genleşme katsayıları sebebiyle sırlarda çatlama problemi olabilir (Kartal, 1998).

Tablo 2
Bazik oksit veren hammaddeler

Na_2O	**K_2O**
Boraks (Kristal Sulu) $Na_2BO_7.10H_2O \rightarrow Na_2O.2B_2O_3$	Potasyum Karbonat $K_2CO_3 \rightarrow K_2O$
Boraks (Kristal Susuz) $Na_2B_2O_3 \rightarrow Na_2O.2B_2O_3$	Potasyum Nitrat $KNO_3 \rightarrow K_2O$
Soda (Kristal Sulu) $Na_2CO_3.10H_2O \rightarrow Na_2O$	Ortoklas (K-Feldispat) $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$
Soda (Kristal Susuz) $Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O$	
Albit (Na-Feldispat) $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$	

Li_2O	**CaO**
Petalit $LiO_2.Al_2O_3.8SiO_2$	Mermer (Kireçtaşı) $CaCO_3 \rightarrow CaO$
Spodümen $Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$	Wollostanit $CaO.SiO_2$
Lityum Karbonat $Li_2CO_3 \rightarrow Li_2O$	Dolamit $CaCO_3.MgCO_3 \rightarrow CaO.MgO$

MgO	**BaO**	**PbO**
Magnezit $MgCO_3 \rightarrow MgO$	Baryum Karbonat $BaCO_3 \rightarrow BaO$	Litraj PbO
Talk $3MgO.4SiO_2.H_2O$		Kırmızı Kurşun $Pb_3O_4 \rightarrow 3PbO$
Dolamit $CaCO_3.MgCO_3 \rightarrow CaO.MgO$		Beyaz Kurşun $2PbCO_3.Pb(OH)_2 \rightarrow 3PbO$

Sodyum oksit alkaliler arasında potasyum oksitten daha fazla bu probleme yol açar. Düşük viskoziteli akışkan sırlar alkalili sırlardır. Bu sırlarda düşük viskoziteyi arttırabilmek için Al_2O_3, ZnO ve BaO gibi oksitler sırayla eklenebilir (Kartal, 1998).

Kurşun Oksit (PbO) erime noktası 880°C'dir ve silikat karışımlarında eriticilik görevi görür. Aynı zamanda bileşiklerinin çoğu zehirlidir. Seramik ürünlerin kullanıldığı sektör gıda ise sırların içeriğinde PbO bulunmaması tercih edilir (Kartal, 1998).

Kalsiyum Oksit (CaO), $CaCO_3$ yapısındaki mermer, tebeşir ve kireçtaşından sır içerisindeki CaO ilavesi için yararlanılır. B_2O_3 ile birleşirse sonuç olarak sert sır meydan getirirler. Ayrıca çamurdaki CaO, üzerine kaplanan sır ile reaksiyona girer ve sırdaki SiO_2 aracılığı ile bir ara tabaka oluşturur. Böylece, sır ve çamur arasındaki gerilimi azaltarak sırın çatlamasını önler. Bir de CaO sır içinde yer alan farklı oksitlerle de reaksiyona girerek cam oluşumuna katkı sağlar (Kartal, 1998).

Magnezyum Oksit (MgO) sır içerisine az miktarda ilave edilmesiyle parlak özellik kazandırır. İlave miktarı arttırıldıkça sır yüzeyi mat özellik kazanmaya başlar. Genleşme katsayısı düşüktür ve bu sır çatlağını önlemede fayda sağlar (Kartal, 1998).

Baryum Oksit(BaO) sıra parlaklık az miktarda katıldığında, BaO katkısı arttıkça ise matlık sağlar. BaO kaynağı $BaCO_3$ ise oldukça zehirli ve açık yaralar için tehlikelidir. Bu oksitin ilavesi ile sırlar sertleşir ancak kimyasal dayanıklığı azalır (Kartal, 1998).

Lityum Oksit(Li_2O) sırların içeriğinde Li_2O varsa genleşme katsayısı diğer alkalili sırlardan daha düşüktür. Li_2O'li sırlarda alkalilere oranla, yüzeyde parlaklık daha fazla ve asite karşı direnç de daha yüksektir. Dezavantajı ise lityum bileşik fiyatları diğer oksitlere göre yüksektir (Kartal, 1998).

Tablo 3
Amfoter oksit veren hammaddeler

Al_2O_3
Albit (Na-Feldispat) $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$
Ortoklas (K-Feldispat) $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$
Kaolen $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$

Tablo 4
Asidik oksit veren hammaddeler

B_2O_3	**SiO_2**
Boraks (Kristal Sulu) $Na_2BO_7.10H_2O \rightarrow Na_2O.2B_2O_3$	Albit (Na-Feldispat) $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$
Boraks (Kristal Susuz) $Na_2B_2O_3 \rightarrow Na_2O.2B_2O_3$	Ortoklas (K-Feldispat) $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$
Çinko Borat $ZnO.2B_2O_3$	Kaolen $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$
Üleksit $Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$	Kuvars, Flint SiO_2
Kolemanit $2CaO.3B_2O_3.6H_2O$	
Borik Asit $B_2O_3.3H_2O$	

Alüminyum Oksit (Al_2O_3) erime noktası 2050°C'dir. Sır içerisinde ise belirgin bir şekilde erime noktasını yükseltir. Uygun koşullarda silisyum oksitle beraber reaksiyona girdiğinde sırda matlaşma kristal ayrışmalarını ve bor tülünün oluşmasını engeller. Sır içerisine kaolen ve kilden kaynaklı girdiğinde, sırın ham veya bisküviye uygulanması sonrasında tutunmasını sağlar (Kartal, 1998).

Bor Oksit (B_2O_3) sırlarda erime sıcaklığını düşüren en iyi oksitlerdendir. Fazla miktarda kullanıldığında beyaz bir örtücülük de sağlar. Aynı zamanda ortamda ZnO ve CaO'in de yer alması ile bor tülü oluşumunu sağlar. Sırda oluşacak çatlaklar için az miktarda B_2O_3 ilavesi olumlu sonuçlar verir. Ancak %12'den fazla ilave sırda olumsuz etkiye neden olur. B_2O_3 ve CaO varlığı sır yüzeylerinde çizilmeye karşı direnç sağlar. Aynı zamanda parlak yüzey ve erime aralığı geniş olur (Kartal, 1998).

Silisyum Dioksit (SiO_2) cam oluşturma özelliği olan silisyum oksitin bu özelliği bazik oksitler ile uygun şartlarda bir araya gelmeleri sonucunda ortaya çıkar. Kimyasal maddelere karşı direnç sırda SiO_2'in belirli bir oranda yükselmesine bağlıdır (Kartal, 1998).

Sırlarda diğer oksitler ve renk vericiler:

Çinko Oksit (ZnO) sırda 1100°C'ın altında 0,005-0,2 mol arasında bulunması parlaklığı arttırır. İlave 0,30'dan sonra arttığında ise matlaştırır ve erimeyi geciktirir. Düşük genleşme katsayısı sebebiyle de sırlarda çatlağı da önler.

Bakır Oksit (CuO/Cu_2O) mavi ve yeşil renklerini sırın içeriğine bağlı olarak farklı tonlarda sağlar.

Demir Oksit ($FeO/Fe_2O_3/Fe_3O_4$) ilave edilen oranlara bağlı olarak şarap kırmızısı, kahverengi ve sarı renklerini verir. İndirgeyici atmosferde gri-mavi ve koyu gri renk tonları da sağlanabilir.

Kobalt Oksit (CoO, Co_2O_3, Co_3O_4) renk tonlarında açık maviden laciverte doğru renk verebilir.

Krom Oksit (Cr_2O_3) yüksek sıcaklıkta normal koşulda yeşil renk verir. Bol kurşunlu bazik sırlarda Düşük sıcaklıklarda krom kırmızısı alınır.

Mangan Oksit (MnO_2) mor, siyah ve kahverengi gibi renkler elde edilir.

Nikel Oksit (NiO/Ni_2O_3) mavi ve pembeden yosun yeşili gib değişik renkler elde edilebilir.

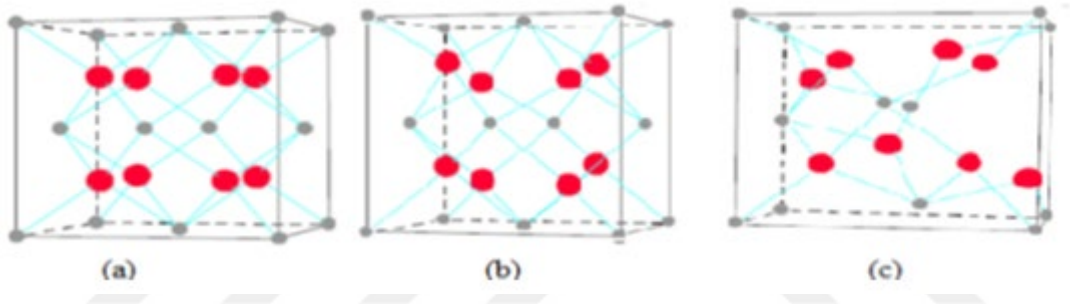
Kalay Oksit (SnO_2) transparan sırı beyaz ve örtücülüğü arttırmak için %5-10 Kalay oksit ilavesi yapılır.

Zirkonyum Oksit (ZrO_2) renksiz ve inorganiktir. Yüksek dayanım ve kırılma tokluğu, yüksek aşınma dayanımı ve kimyasal dayanım, düşük ısıl iletkenlik, refrakter özellik ve biyoinertlik gibi özelliklerine sahiptir. Bu nedenle seramik üretiminde önem arz etmektedir. Farklı sektörlerde örneğin ısı motorları, yakıt hücrelerinde, katı elektrolit ve oksijen sensör üretiminde ve yalıtkan malzemesi gibi kullanım olanağı vardır. Örtücülüğü nedeniyle kullanılan kalay oksitten daha ucuzdur ve bu nedenle tercih sebebidir (Kartal, 1998).

Yüksek tokluğa sahip olma nedeni monoklinikzirkonya (m-ZrO2) içinde tetragonalzirkonya (t-ZrO2)'nın martensitik faz dönüşümüne benzeyen faz dönüşümüdür. Bu geçiş dönüşüm toklaşması olarak adlandırılmış ve 1970'lerin ortalarında fark edilerek yapılan çalışmaların sayısı daha da artmıştır. Bu mekanizma sayesinde mikroyapıya önemli özellikler kazandırır ve mühendislik malzemesi olarak birçok metal parçaları ve özel alaşımlara göre yüksek kullanım olanağına sahiptir (Tokgöz, 2008).

Saf ZrO_2 atmosferik basınç altında monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç polimorfik yapıya sahiptir. 3,5 GPa basınca maruz kaldığında ise ortorombik faza dönüşebilir. Ayrıca kararlı olduğu (c-ZrO2) kübik faz 2710˚C ve 2380˚C sıcaklıkları arasındadır. Tetragonal yapı ise (t-ZrO2) 2380˚C ve 1100˚C arasında olduğundadır. Zirkonyamonoklinik forma dönüşü (t-ZrO2) 1100˚C'nin altında gerçekleşir. Bu polimorfik dönüşümler ZrO_2 birim hücresinin hacminde değişikliklere neden olur. m-ZrO_2'nin hacmi Tetragonal yapısına oranla %3-5 artış gösterir. Yoğunluk ve dayanım bu hacim artışıyla birlikte düşer (Southon, 2000).

Düşük oranda farklı oksitler zirkonya içerisine ilave edilmesiyle dönüşüm sıcaklığı düşer. Bu durumda tetragonal veya kübik fazların kararlı veya yarı kararlı olması gibi zirkonya fazının stabilitesini değiştirdiği yapılan çalışmalarda gözlenmiştir (Bozkurt ve Özer 2017).



Şekil 20. (a) Kübik ZrO_2 birim hücresi, (b) tetragonal ZrO_2 birim hücresi ve (c) monoklinik ZrO_2 birim hücresi (Southon, 2000).

İlave edilen oksitler ise iki veya üç değerlikli MgO, CaO, Y_2O_3 gibi metal oksitler veya lantanit oksitlerdir. Stabil zirkonya (PSZ) yüksek tokluğa sahiptir ve monoklinik fazın içinde yarı kararlı halde tetragonal kristal bulunması nedeniyledir. Bundan dolayı önemli mühendislik malzemeleri arasındadır.(Southon, 2000).

Sıcaklık değişimi sonucu zirkonya kristal kafes parametreleri değişime uğrayan(allotropik) seramiktir. 1170 °C'nin altındaki tüm sıcaklıklarda monoklinik yapı kararlıdır ve 1170-2370 °C sıcaklıkları arasında tetragonal yapı karalıdır (Akçimen, 2006).

Tetragonal-ZrO2 basitçe, bozulmuş CaF_2 yapısı şeklinde tanımlanabilir.

$$m\text{-}ZrO_2 \underset{950^oC}{\overset{1170^oC}{\rightleftharpoons}} t\text{-}ZrO_2 \overset{2370^oC}{\rightleftharpoons} k\text{-}ZrO_2 \overset{2680^oC}{\rightleftharpoons} Sıvı$$

Şekil 21. Zirkonya'nın sıcaklık etkisi ile polimorfik dönüşümleri gösterimi (Bozkurt ve Özer, 2017)

Badeleyit zirkonyanın doğal formudur ve yaklaşık %2 HfO_2 içerir. Zirkonyaya yapısal ve kimyasal benzer. Ayrıca 1170ºC nin altında kararlıdır ve ısıtma sırasında monoklinik dentetragonal faza dönüşür. Bu dönüşüm 1050ºC' de başlar ve 1050-1200°C arasında tamamlanır (Bozkurt ve Özer 2017).

Orta sıcaklık bölgesinde tetragonal faz, monoklinik ile kübik faz arasında kararlıdır. Soğutma sırasında saf tetragonal zirkonyum dioksit 950ºC'de kendiliğinden monoklinik faza dönüşür Ancak bu konuda 950ºC sıcaklık bilgisi kesin olmamakla birlikte bu sıcaklıkta dönüşüm başlar. Özellikle kristal boyutundan dönüşüm sıcaklığı etkilenir. Monoklinik dentetragonale dönüşüm tersinirdir. Düşük sıcaklıklarda bazı oksit ilaveleriyle kübik faz ile birlikte tetragonal faz da görülebilir. Kısmi kararlı hale gelmiş zirkonya (KSZ) yapılar bu tür malzemelerdir. Bu faz uzun süredir varlığı bilinen saf olmayan ZrO_2 yapı içerisindedir. Yaklaşık 2710ºC'de kübik faz ergir. Soğutma sırasında saf halde yaklaşık 2377ºC'de tetragonal faza dönüşür. Bazı oksitlerin ilavesi ile bu dönüşüm engellenebilir (Riley, 2009).

Difüzyonsuz dönüşüm olarak adlandırılan ZrO_2 tetragonal-monoklinik faz dönüşümüdür. Wolten bulmuştur (Riley, 2009).

Atomlar arası mesafeden atomik hareketler daha fazladır. Atomlar arasında kayma çok sayıda atomun hareket etmesiyle meydana gelir. Fazın kimyasal bileşiminde değişikliğe neden olmaz. Başlangıç fazındaki belirli kristalografik düzlem ve yönler dönüşümle oluşan fazda mevcuttur. Bu dönüşüm, sabit düzlemiyle ve yönleriyle tanımlanabilir.

Bu dönüşümü Garvie tarafından 1174 °C ±6 °C'de gerçekleştiği ve tane boyutuna bağlı olduğunu bildirmiştir. İnce taneli zirkonyanın iri taneliye göre daha düşük sıcaklıklarda dönüşüme uğradığını da belirtmektedir (Bocanegre-Bernal ve diğerleri, 2002).

Tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşüm %3-5'lik bir hacim artışı ile soğutma sırasında gerçekleşmektedir. monoklinik (m), tetragonal (t) ve kübik (c) olmak üzere saf ZrO_2 üç farklı kristal yapıya sahiptir. Monoklinik yapı oda sıcaklığından 1170°C'ye kadar kararlı olup bu sıcaklığın üzerinde tetragonal yapıya dönüşür (Riley, 2009).

Tetragonal yapı ise 2370°C' ye kadar kararlı olup bu sıcaklığın üzerinde kübik yapıya dönüşür. Kübik yapı ergime sıcaklığı olan 2680°C'ye kadar kararlılık göstermektedir. Bunlara ilave olarak yüksek basınçlarda ortorombik (O) yapı oluşmaktadır (Bozkurt ve Özer 2017).

Avusturalya toprakları dünyada en çok bulunduğu bölgedir. Ayrıca Brezilya, Rusya, Güney Afrika ve Amerika Birleşik Devletleri topraklarında da olduğu bilinmektedir. Yaklaşık %75'e kadar zirkon madenciliğinin Avusturalya ve Güney Afrika ülkelerindedir.

Zirkonyum rezervi dünyada yaklaşık 60 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Bir yıllık zirkonyum üretimi dünyada 900.000 tondur (Çakıcı, 2014).

Ülkemizde ise sahilde kum içerisinde konsantre zirkona rastlanmaktadır ve henüz zirkon madenciliğinin ekonomik önemi yoktur. Zirkon üretimi bu yüzden Türkiye'de yapılmıyor. Zirkon veya zirkonyum ihtiyacı ise ithalat yoluyla karşılanıyor (Çakıcı, 2014).

Antimuan Oksit (Sb_2O_3/Sb_3O_5) bol kurşunlu sırlarda Napoli sarısı denilen parlak sarı rengi verirken kurşunsuz sırlarda beyaz örtücülük özelliği gösterir (Kartal, 1998).

Titanyum Oksit (TiO_2) demir içermeyen saf titan oksit kurşunsuz sırlarda beyaz, kurşunlu sırlarda ise sarı rengi verir (Kartal, 1998).

Molibden Oksit (MoO_2/MoO_3) oksitleyici pişirimlerde tek basına renk vermez (Kartal, 1998).

Uranyum Oksit (UO_2/UO_3) kırmızı rengi 950-1000°C arasındaki sıcaklıklarda verir (Kartal, 1998).

Arsenik Oksit (As_2O_3/As_2O_5) az miktarda kullanılır. Emaye ve seramik sırlarda örtücü özellik kazandırır. Ancak zehirlidir ve pek çok ülkede kullanımı yasaktır (Kartal, 1998).

Berilyum Oksit (BeO) normal koşullarda renk vermez ama genelde matlaştırıcı etkiye sahiptir. Redüksiyonlu pişirimlerde berilyum oksitli sırlar koyu maviden açık mora kadar değişen renkler verebilir (Kartal, 1998).

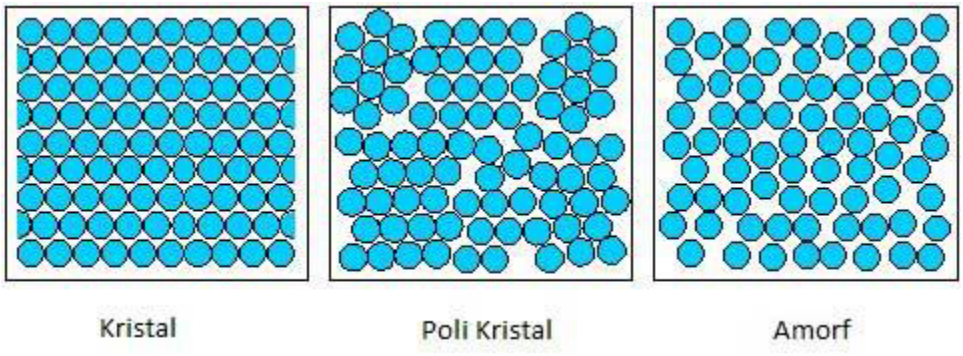
Vanadyum Oksit (V_2O_3/V_2O_5) az oranda kurşunsuz sırlara katıldığında yeşil-beyaz örtücülük sağlar. Oran arttıkça gri-yeşilde kahverengiye kadar renk verebilir (Kartal, 1998).

Frit: Seramik hammaddelerin öğütülüp toz haline getirilen bir reçete oranlarına uygun tartılıp karıştırıldıktan sonra yüksek sıcaklıkta eritilmesi ve eriyiğin hızlı bir şekilde soğutulması ile elde edilen camsı yapılı ara mamule FRİT denir.



Şekil 22. Frit

Frit seramik ürünlerin yüzeyini kaplayan sırların ana hammaddesidir. Tek başına yarı mamul olan frit, amorf yapılı camdır. Kullanılan sırların 1200°C gibi düşük sıcaklıkların altında ise içeriklerinde önemli oranlarda frit bulunur. Bileşimdeki frit oranı sıcaklık değeri düştükçe artar. Duvar karosu üretimlerinde frit oranı %90'ı bulmaktadır. Frit içeren sırlar camlaştırılmış malzeme içerir. Olgunlaşma sıcaklığı düşüktür(600-1200°C).



Şekil 23. Amorf yapı görüntüsü.

Kararlı bir kristal yapıya sahip olmadığı katılar için amorf katı terimi kullnılır. Şekilleri belirli değildir. Cam amorf katı olmasına karşın sıvı bir maddedir ve katı halde bulunan tek sıvıdır ("İnternet").

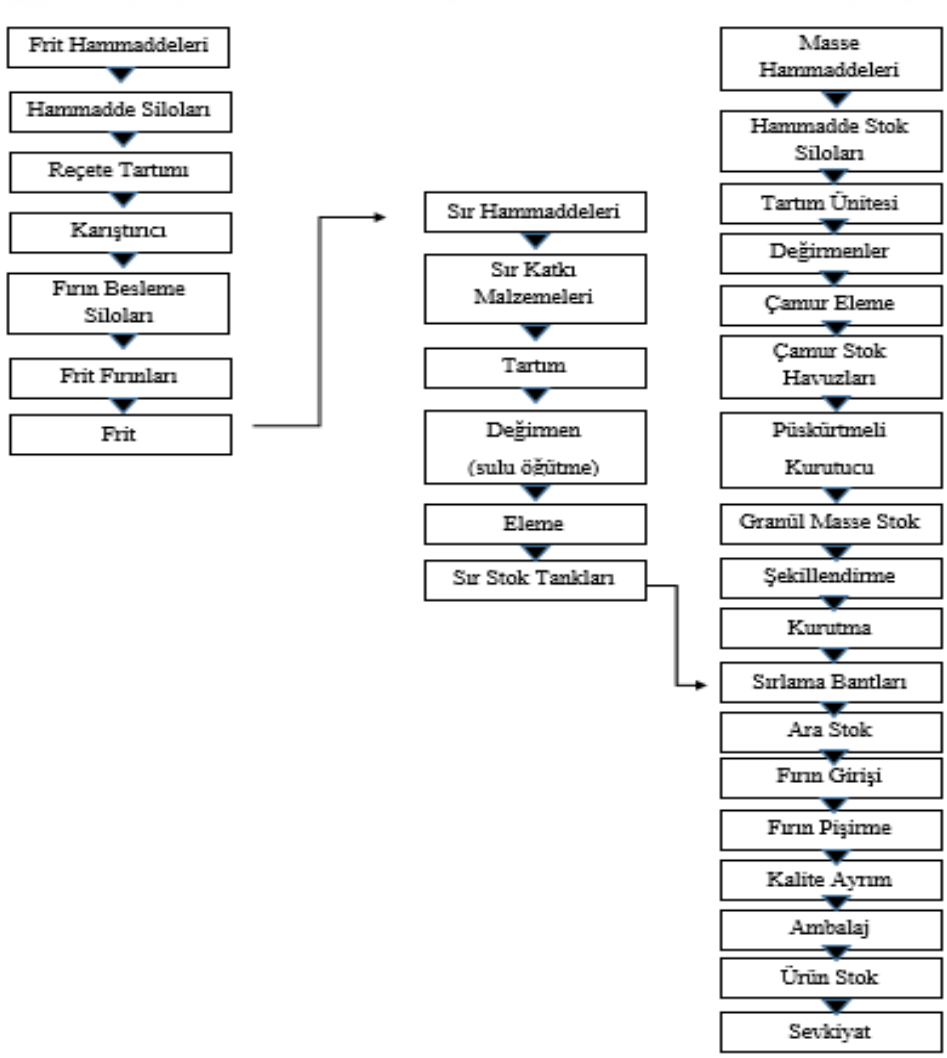
1.3. Seramik Karo Üretim Süreci

Seramik karo üretiminde öncelikle çok ince öğütülmüş hammaddeler (kil, kaolin, feldspat, silis veya diğer organik) belli oranlarda hazırlanır. Granül halinde belli bir basınçta kalıp içerisinde preslenerek şekillendirilir. Elde edilen ince levhalar istenilen özellikler kazandırılacak şekilde kurutulur ve yüksek sıcaklıklarda pişirilir. Sırlı veya sırsız olarak da üretilebilirler.



Şekil 24. Seramik karo örnekleri

Doğada bulunan hammaddelerin seramik karo üretiminde kullanımı son ürünün oluşumunda gerekli şartları sağlamada problem yaratabilir. İstenilen fiziksel ve estetik özellikleri sağlamak, kimyasal ve boyutsal karakteristikleri standart hale getirmek oldukça zordur. Hammaddelerin ön hazırlama işleminden geçmesi ile istenilen özellikleri sağlayabilmek mümkün olmaktadır. Üretim için uygun, bölgeden bölgeye değişen mineraller karıştırılır. Karışımın hazırlanması bir seri operasyon içermektedir. Bu operasyonlar uygun tane boyut dağılımına sahip homojen bir kompozisyon elde etmek için uygulanır. Hammadde hazırlama aşamasında değişik öğütme teknikleri kullanılmaktadır. Bu teknikler sadece kullanılan teçhizat olarak değil, oluşan ürünün karakteristikleri ve sarf ettikleri enerjiler açısından da farklılık gösterirler.



Şekil 25. Seramik karo üretim şeması (Kaya, 2010).



Şekil 26. Hammadde stok alanı

Seramik karo üretiminde yaygın olarak sürekli ve süreksiz yaş öğütme sistemleri (bilyeli değirmenler) kullanılmaktadır.

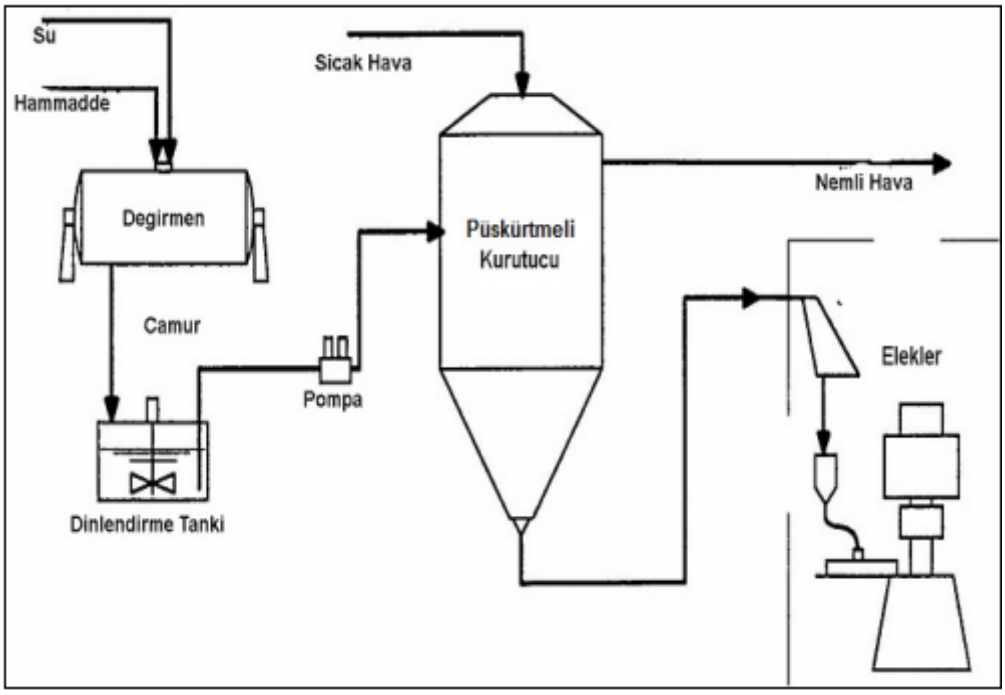


Şekil 27. Masse değirmenleri



Şekil 28. Masse çamuru

Yaş öğütme sisteminde öğütülecek olan çamur, malzemeye bağlı olarak % 30-50 arasında su içerir. Malzeme, su, öğütücü bilyeler ve gerekli ilaveler (dağıtıcı organikler veya elektrolitler) değirmen içine yüklendikten sonra öğütme işlemi başlar. Öğütme tamamlandıktan sonra tekrar aynı işlemler uygulanır. Oluşturulan çamurun su içeriği püskürtmeli kurutucu ile ayarlanır.



Şekil 29. Hammadde hazırlamada kullanılan yaş öğütme prosesinin akış şeması

Yaş öğütme prosesi ile kuru öğütmeye oranla daha düşük tane boyutuna ve daha dar tane boyut dağılımına sahip tozlar elde edilebilir, çünkü sulu ortam daha efektif bir öğütme sağlamaktadır. Yaş öğütmede kullanılan su ve kimyasallar malzemede oluşan çatlaklara nüfuz eder malzemenin mukavemetini düşürür.

Partiküllerin ince olmaları pişirme sırasında daha fazla reaktif olmalarına neden olur. İnce öğütülmüş partiküller yüzey hatalarının oluşumunu engellerler.

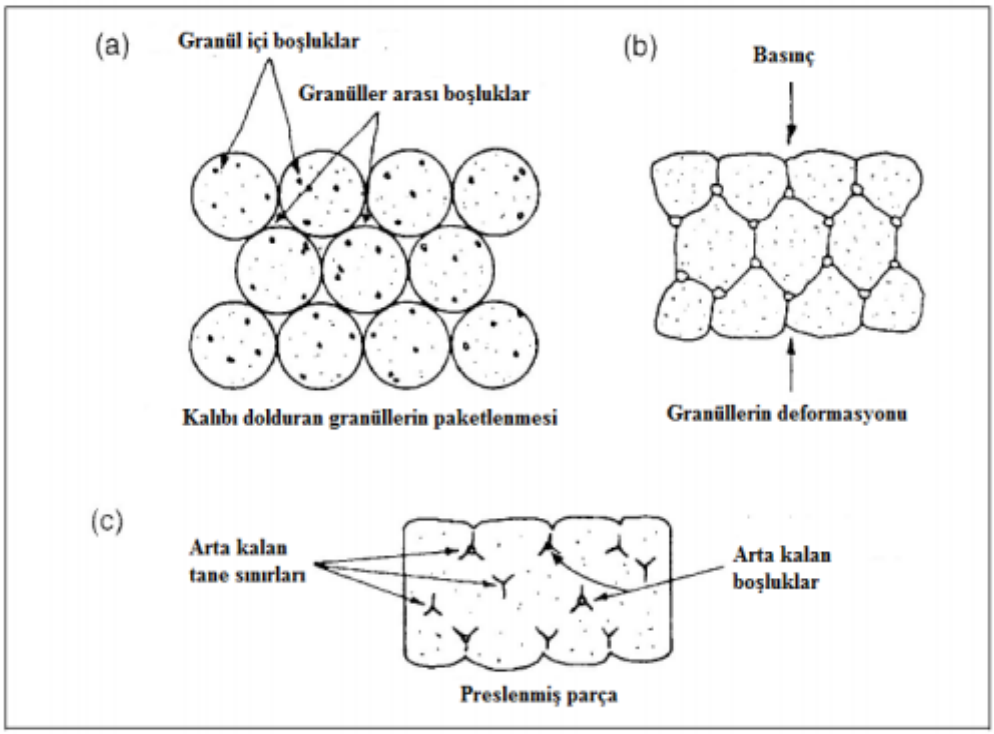
Yaş öğütme kuru öğütmeye oranla daha fazla homejenizasyon sağlamaktadır. Tane boyut dağılımı ve püskürtmeli kurutucu ile oluşturulan granüller daha iyi akma ve kalıbı doldurma özelliklerine sahiptir. Buda daha iyi preslemeye imkân tanımaktadır. Bu nedenlerden dolayı seramik karo üretiminde yaygın olarak yaş öğütme sistemleri kullanılmaktadır. Sürekli ve süreksiz bilyeli değirmenler seramik karo üretiminde kullanılan yaş öğütme sistemleridir.

Seramik karo üretiminde şekillendirme işlemi kuru olarak hidrolik presler yardımıyla yapılmaktadır. Kullanılan şekillendirme yöntemi gereğince hazırlanan çamurlar püskürtmeli kurutucular ile granül haline getirilir. Püskürtmeli kurutma işlemi sulu çamuru istenilen özelliklerde granül haline getirmek ve buradan da preslere besleyebilmek için kullanılan en yaygın yöntemdir. Homojen bir mikroyapıya ve pres sonrası işlemlerde kırılmaması için yeterli ham mukavemete sahip bir karo üretebilmek için oluşturulacak granüllerin yoğunluğu, şekli, boyut dağılımı, nem oranı ve granüllerin pres kalıplarını homojen bir biçimde doldurması gibi parametreler çok iyi kontrol altında tutulmalıdır. Seramik karoda homojen bir biçimde preslenmiş yoğunluk elde edebilmek için pres kalıbına beslenecek granüllerin akışı çok homojen olmalıdır. Granüllerin kalıba akışı doğrudan granüllerin şekli, nem miktarı, yoğunluğu ve boyut dağılımına bağlıdır. Van der Waals kuvvetleri ve yüzey nemi ile oluşan yapışma kuvveti granüllerin birbirine tutunmasına yol açmaktadır. Dinamik granül akışında granüller yuvarlanır, birbiri ile çarpışır. İri, küre şeklinde, yoğun ve düzgün pürüzsüz yüzeye sahip olan granüllerin daha iyi akış özelliği gösterdiği görülmüştür. Akış için kütle/zaman oranı düşünüldüğünde, geniş boyut dağılımına sahip ve daha iyi paketlenebilen granül boyut dağılımı istenmektedir. Aynı zamanda, nem oranı da bir limit aralığında kontrol altında tutulmalıdır. Granül halindeki malzemenin pres kalıbında yüksek yoğunluğa sahip olması (dolum yoğunluğu), iyi bir presleme yapabilmek için gereklidir. Daha yüksek bir dolum yoğunluğu daha yüksek bir kütle akış hızını işaret etmektedir. Daha yüksek bir dolum yoğunluğu (pres kalıbındaki granüllerin paketlenme yoğunluğu) daha iyi paketlenmeyi ve daha küçük gözenek boyutunu işaret etmektedir. Granüllerin pres kalıbına beslenmesini iyi kontrol altında tutmak, her yerinde eşit yoğunluğa sahip homojen preslenmiş bir karo elde etmek için gereklidir.



Şekil 30. Pres sonrası kurutucu çıkışı

Presleme aşamasında granüller şekil değiştirerek deforme olurlar (Şekil 32). Pres kalıbını dolduran granüller basınç etkisiyle sıkışırlar ve daha az boşluk içeren ham bünyeyi oluştururlar.



Şekil 31. Presleme aşamasında granüllerin şekil değiştirmesinin şematik gösterimi; (a): kalıbı dolduran granüllerin paketlenmesi, (b): basınç altında granüllerin deformasyonu, (c): preslenmiş parça (Küçüker, 2009).

Hazırlama ve şekillendirme işlemleri sonrasında oluşturulan ham bünyeler kurutma işlemine tabi tutulurlar. Karoların rutubeti preslenirken % 5-6 civarındadır (Küçüker, 2009). Karonun bu rutubet değerlerinde mukavemetinin düşük olmasından dolayı sırlamadan önce mukavemet arttırılması amacıyla kurutulurlar. Karo üretiminde yaygın olarak dikey kurutucular kullanılmaktadır.

Yavaş ve homojen şekilde kurutma işlemi yapılmalıdır. Dikkat edilmediği takdirde karoda çatlaklar ve deformasyon meydan gelebilir. Kurutma sonrası karolar engop, sır ve dekoratif uygulamalar için sırlama bantlarına gönderilir.

Baskı mukavemetinde ve yüzeysel iyileştirme de sırlamanın etkisi çok önemlidir. Kaplama malzemesi sır içeriğinde bulunan frit seramik yüzeyine camsı özellik kazandırmaktadır. Uzun fırınlara kurutma ve sırlama uygulandıktan sonra alınır. Yavaş yavaş pişirilen karo aynı şekilde soğutulur. Çatlama ve patlama riskini en aza indirilmiş olunur. Ebat ve karo çeşidine göre farklılık göstermektedir.



Şekil 32. Sırlama bantları



Şekil 33. Fırın

Bünyelerde pişirme sırasında birçok kimyasal reaksiyon ve fiziksel dönüşüm gerçekleşmektedir. Gerçekleşen reaksiyonlar kompozisyondaki hammaddelere bağlıdır. Kuvars, kil ve feldspat içeren tipik bir porselen bünyede pişirme sırasında su ve organiklerin uzaklaşması dışında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Küçüker, 2009).

Kaolin mineralinin yaklaşık 550°C' de dehidratasyona uğramasıyla metakaolin oluşumu.

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (kaolin) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (metakaolin) + $2H_2O$

573°C'de $\alpha \rightarrow \beta$ kuvars dönüşümü.

Metakaolenin yaklaşık 950−1000°C arasında γ-alümina tipi faza, alümina silikat spinel yapıya ve amorf serbest silikaya dönüşümü.

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (metakaolin) Al_2SiO_4 (spinel) + SiO_2 (amorf) ya da $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (metakaolin) Al_2O_3 (γ-alümina) + $2SiO_2$ (amorf)

Sıcaklığın yaklaşık 1075°C üzerine çıkması ile müllit kristallerinin oluşumu.

Al_2SiO_4 (spinel) + SiO_2 (amorf) → 1/3 ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) (müllit) + 4/3 SiO_2 (amorf) ya da Al_2O_3 (γ-alümina)+$2SiO_2$ (amorf) → 1/3 ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) (müllit)+4/3 SiO_2 (amorf)

Viskoz akış sinterleme mekanizması bünyelerinin sinterlenmesi ile gerçekleşmektedir. Genel olarak fazla miktarda silikat içeren klasik seramik sistemlerinde viskoz sinterleme işlemi gözlenir. Sıvı fazın yüzey gerilimi viskoz akış sinterleme mekanizmasında itici güçtür. Camsı fazın kontrolü ile sürecin hızı kontrol edilir. Bileşenlerin kompozisyon içerisinde düşük ergime sıcaklığı özelliği olmalıdır (Küküker, 2009).

Bünyelerin mikro yapılarında yer alan müllit fazı kristalleri oldukça kararlı bir fazdır. Yüksek ısıl şok direnci, mukavemet, kimyasal dayanımı ve refrakter özelliği müllitleri seramik, cam, çelik, alüminyum ve petrokimya endüstrisinde tercih edilir malzeme haline getirmiştir. Porselen bünyelerin mekanik mukavemeti üzerinde büyük etkiye sahiptir. Porselen bünyelerde müllit oluşumu başlangıçtaki hammadde karışıma bağlıdır.

Kil içerikli seramik bünyelerde müllit oluşumu doğal hammaddelerde bulunan safsızlıklardan dolayı oldukça karışıktır. Müllit orthorombik kristal yapıya sahiptir ve kompozisyonu $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ den $2Al_2O_3 \cdot 1SiO_2$ ye değişebilir ve sırasıyla 3:2 ve 2:1 müllitleri olarak adlandırılırlar. Seramik bünyelerde kil minerallerinin pişirilmesi ile bu minerallerden oluşan müllitlere birincil müllit (2:1), kil bileşenleri ve ergitici malzemenin (genellikle alkalice zengin feldspatlar) reaksiyonu sonucu oluşan müllitlere ikincil müllit (3:2) denilmektedir. Pişirme sırasında müllit kristallerinin oluşumu şu reaksiyonlar ile meydana gelir; 500−600 °C arasında killerin dehidratasyonu sonucunda metakaolen oluşur yani kaolinit-metakaolen dönüşümü gerçekleşir. Isıtma ilerledikçe 950−1000 °C arasında metakaolen spinel tipi yapıya ve silikaca fakir amorf yapıya dönüşür. Yaklaşık 1075°C de spinel birincil müllitlere dönüşür. Metakaolenden oluşan silisyumca zengin amorf faz bu sıcaklıkta bulunmaya devam eder. 1100−1200 °C arasında spinel faz kaybolur, müllit kristalleri çubuksu şekilde uzar ve ikincil müllitlere dönüşür (Küçüker, 2009).

Killerin bozunumu sonucu oluşan birincil müllitler ergimiş feldspat, küreseldir. İkincil müllitler ise killerin reaksiyonu sonucu oluşur ve çubuksu şekle sahiptir. Yapılan araştırmalar sonucunda bu iki yapı arasında boyut farkından başka hiçbir fark bulunamamıştır. Silikaca zengin camsı faz (örneğin; feldspat eriyiği) içerisinde oluşan müllitler heterojen dağılıma sahipken, sıvı faz oluşmadan (örneğin kil partiküllerinden) oluşan müllitler ise homojen dağılıma sahiptirler. 1400°C gibi yüksek sıcaklıklarda kuvars ve oluşan ikincil müllit kristalleri camsı faz içerisinde çözünürken birincil müllit kristalleri çözünmez ve boyutlarında büyüme gözlemlenir. Müllit kristallerinin oluşma hızı ısıtma hızı

arttıkça artmaktadır. Müllit kristallerinin şekilleri ısıtma hızına bağlıdır, düşük hızlarda iki boyutlu büyüme yüksek hızlarda üç boyutlu büyüme gözlenmiştir (Küçüker, 2009).

Pişirme sırasında oluşan camsı faz miktarı ve pişirme rejimi (sıcaklık ve süre) bünyelerin çekme davranışlarını etkilemektedir. Oluşan sıvı faz bünye içerisindeki katı partiküllerin etrafını sarar ve kapiler etki ile birlikte bünye içerindeki boşlukları doldurur. Bunun sonucunda bünyede çekme ve yoğunlaşma olmaktadır.

Ürünlerin çekme özelliklerine birçok faktör etki etmektedir. Bunlardan en önemli olanlar kompozisyonu oluşturan hammaddelerin kimyasal ve mineralojik yapıları ve bunların karışım oranları, tane boyut dağılımları, presleme koşulları ve pişirme rejimidir. Bir sonraki işlemde seramik karolar kalite ayırma ve ambalajlama kısmına geçer. Karolar burada ebat, boyut deformasyonu ve yüzey hataları gibi fiziksel kusurlarına bakılarak ayrılır.

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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

Türkiye seramik hammaddeleri açısından zengin bir ülkedir. Ancak seramik yapımında kullanılan tüm hammaddeler Türkiye topraklarından çıkarılmamaktadır. Masse (çamur) hammaddeleri büyük ölçüde yurtiçinden temin edilirken, yardımcı malzemeler olarak adlandırılan (boya, kimyasal malzemeler, katkı malzemeleri vb.) ve özellikle karonun üzerine atılan sır yapımında kullanılan malzemelerin bir bölümü yurtdışından temin edilmektedir (Ağaçayak, 2009).

Seramikler metaller ve alaşımları hariç, kimyasal açıdan anorganik olan, genellikle yüksek ısıda işlemlerle elde edilen malzemelerin ve doğada bileşikleri halinde bulunan elementlerin uygun karışımından, ısı enerjisinden yararlanarak elde edilen ürün grubu şeklinde tanımlanabilir. Seramik metal alaşımı az miktarda organik malzeme içeren bileşimler olarak da değerlendirilir (Riley, 2009).

Seramik malzemeler farklı bilesimdeki kristal veya camsı fazları içermekte ve genellikle gözenek ihtiva etmektedir. Bu farklı yapı bileşenlerinin dağılımı ve miktarı seramik malzeme özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir (Kayış, 2006).

Seramikler, yüksek sıcaklıklara dayanıklı, sertlik, basma ve eğilme mukavemet değerleri yüksek malzemelerdir. Eğilme mukavemeti, seramiklerin dayanımlarının belirlenmesinde sıklıkla kullanılır. En mukavim seramiklerden biri olan zirkonyum dioksit (ZrO),çeliğe yakın bir eğilme mukavemeti değerine sahiptir. Zirkonyalar, bu mukavemet değerlerini 800 ºC ‘nin üzerinde bile korurlar. Silisyum karbür (SiC) ve silisyum nitrür (SiN) ise eğilme mukavemet değerlerini 1300 ºC ‘ın üzerinde muhafaza edebilirler. Bu silisyum malzemeler, çok yüksek sıcaklıkların olduğu, gaz türbin motoru ve roket üretim parçalarının yapımında kullanılırlar. Her ne kadar, seramikler sert, sıcaklığa dayanıklı olsalar da, bu malzemeler oldukça kırılgandırlar. Çok hızlı bir şekilde ısıtıldıklarında ve soğutulduklarında veya düşürüldüklerinde kırılabilirler (Yılmaz ve diğerleri, 2016).

Yüzeyin kullanım koşullarına dayanıklılığı, uygun bileşimde oksitleri içeren sır reçetesi yapılarak ayarlanabilir. Sır bileşiminde kullanılan başlıca oksitler; Al_2O_3, SiO_2,

Na_2O, K_2O, Li_2O, CaO, MgO, SrO, BaO, ZnO, B_2O_3, ZrO_2, TiO_2, SnO_2 ve PbO 'tir. Herbir oksit sırda farklı bir role sahiptir (Bozdoğan, 1993; Eppler, 1998; Kartal, 1998; Özarslan, 1993). Karo sın Li_2O-AI_2O_3-SiO_2, MgO AI_2O_3-SiO_2 ve MgO-CaO-Si üçlü denge 02 diyagramlanna göre hazırlanır (Jose ve Alarcon, 2003; Parmalee, 1973; Sainz, 1990).

Seramik bünye ile sır tabakası arasındaki bağ özelliklerini etkileyen parametreler; yüzey gerilimi, viskozite ve ergime aralığıdır. Isıl genleşme, seramik bünye ile sır uyumunu belirleyen en önemli parametredir. Bu özelliklerin belirlenip istenilen hale getirilmeleri kimyasal bileşimde yapılacak değişikliklerle sağlanabilir. Oksitlerin sahip olduğu değişik ısıl genleşme, yüzey gerilimi ve erime davranışlarından faydalanarak bu özellikler değiştirilebilir (Turan ve Erkut, 2003).

Daha yapılan çalışmalarla ısı mikroskobunun firitlerin ısıl davranışlarını incelemede kullanılabileceği gösterilmiştir (Burzacchini, 1996; Paganelli, 1997a, 1997b).

Angop, bisküvinin rengini kapatmak veya renklendirmek ve bisküvi ile transparan sır (bu üretime göre değişebilir) arasındaki bağlayıcı rol oynaması açısından önemlidir ve fırınlanmış seramik bünyenin rengi koyu, sırın rengi de koyu olduğunda veya bünye ile sırın arasındaki renk farklılığını eşitlemek gerektiğinde denge sağlayıcı katman olarak kullanılır. Angop tek başına kullanıldığında pürüzlü ve mat bir görünüm vereceğinden üzeri tekrar başka bir sırla örtülür (Güner, 1998).

Seger kendi adıyla anılan sır formülünü geliştirmiştir ve sır bileşiminde yer alabilecek oksitler bazı özellikleri itibariyle gruplara ayrıştırılmıştır (Kartal, 1998).

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

Malzemenin yüksek tokluğa sahip olmasının nedeni monoklinikzirkonya (m-ZrO_2) içinde tetragonalzirkonya (t-ZrO_2)'nınmartensitik faz dönüşümüne benzeyen faz dönüşümüdür. Dönüşüm toklaşması olarak adlandırılan bu geçişin 1970'lerin ortalarında fark edilmesiyle birlikte yapılan çalışmaların sayısı daha da artmıştır. Dönüşüm toklaşması mekanizmasının mikroyapıya kazandırdığı önemli özellikler dikkate alındığında zirkonya seramikler, mühendislik malzemesi olarak birçok metal parçaları ve özel alaşımlara kıyaslandığında yüksek kullanım potansiyeline sahiptir (Yılmaz ve diğerleri, 2016).

Atmosferik basınç altında saf ZrO_2, monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç polimorfik yapıya sahiptir. Ayrıca 3,5 GPa basınç altında ortorombik faza dönüşebilir. Saf zirkonya 2710˚C ve 2380˚C sıcaklıkları arasında kararlı olduğu faz kübik faz (c-ZrO_2)'dır. Sıcaklık 2380˚C ve 1100˚C arasında olduğunda tetragonal yapıdadır (t-ZrO_2). 1100˚C'nin

altındaki sıcaklıklarda ise zirkonyamonoklinik forma dönüşür (t-ZrO2). Polimorfik dönüşümler ZrO_2 birim hücresinin hacminde değişikliğe sebep olur. Tetragonal yapısına oranla m-ZrO_2'nin hacmi %3-5 oranında artış gösterir. Bu hacim artışıyla birlikte yoğunluk ve dayanım düşer.

Yapılan araştırmalar doğrultusunda zirkonya içerisine düşük oranlarda farklı oksitler eklemenin dönüşüm sıcaklığını düşürmesi, çevresel şartlarda tetragonal veya kübik fazların kararlı veya yarı kararlı olması gibi zirkonya fazının stabilitesini değiştirdiği gözlenmiştir (Bocanegre-Bernal ve Diaz, 2002; Dudnik ve diğerleri 2011; Southon, 2000).

Sır ve engop hazırlamada kullanılan zirkonun tane boyutunun 9 μm zirkon (d50=1,2-2 μm) olması istenmektedir (Snyders ve diğerleri 2005).

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

Zirkonca zengin ağır mineral kumlarının en büyük yatakları ise Avustralya, Güney Afrika, Amerika Birleşik Devletleri, Ukrayna ve Hindistan'da işletilmektedir (Çakıcı, 2014).

Engobe opaklığı ve zirkonyum silikat arasındaki ilişki belirlendi (Moreno ve diğerleri, 1998).

Bazı araştırmacılar zirkon kullanılan reçetelerde maliyet düşürme amaçlı beyazlatıcı adı verilen ithal malzeme kullanarak denemeler yapmışlardır (Çakıcı, 2014).

Hazırlanan engobun su emme değeri karo üzerine tatbik edilebilmesi açısından önemlidir. Su emmesi istenilen değerin üstünde olan engoplar pişirme işlemi sırasında karodan aldıkları suyu yukarı vererek sırın altında gözenek oluşturmakta ve desen görünümünü bozmaktadır (Çakıcı, 2014).

Farklı endüstriyel beyazlatıcıları opak frit kompozisyonlarında zirkona alternatif olarak çalışmışlardır. Endüstriyel beyazlatıcıların zirkona göre sinterleme ve yumuşama sıcaklıklarında bir azalmaya neden olduğunu tespit ettiler. Zirkon, alümina ve silika bazlı endüstriyel beyazlatıcıların yüksek opaklığa sahip olduğu ancak yine de standart sırın özelliklerine ulaşmak için yeterli gelmediği görülmüştür. Beyazlatıcı daha yüksek parlaklık sağlamış ancak düşük viskoziteye sahip olduğundan yüzeyde pürüzlülük elde edilmiş. Sonuç olarak opak frit kompozisyonlarında zirkon ve alümina, silika bazlı beyazlatıcıların zirkon yerine iyi bir aday olabileceği sonucuna varılmıştır. Bu amaçla, yeni frit kompozisyonları

geliştirilmesinde beyazlatıcıların uygun oranlarda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Yıldız ve Öztürk, 2015).

Alümina, mukavemet ve ergime sıcaklığının yüksek, elektrik iletkenliğinin düşük olması nedeni ile kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden biridir. Bunun yanı sıra elektrik yalıtkanları, elektronik çevrelerde altlık olarak, kesici uçlarda, ısı motorlarında ve enerji santrallerinde, aşınmaya maruz parçalarda, aşındırıcılarda ve kompozit malzemeler gibi çok geniş bir alanda kullanılır (Baykara, 1984).

Feldspat seramik sanayinde ergitici olarak kullanılır. Porselenlerde %25-40, sofra eşyasında %18-30, elektroporselende %20-28, kimyasal teknik porselende %17-30, fayansta %13-35 ve sır malzemelerinde %30-50 oranında feldspat kullanılır. Seramik sanayinde yüksek tenörlü K-Feldspat kullanılır K- Feldspat yüksek viskoziteye sahip eriyik oluşturur ve yükselen sıcaklıklarda seramiğin şekil bozulmalarına karşı mukavemet temin eder (Sümer ve Kaya, 1995).

TiO_2 örtücülük özelliğini arttırır, ısıl işlem esnasında tamamen erir fakat soğuma esnasında kristalleşir (Kartal, 1998).

Bağlayıcılık özelliğinin yanısıra sodyum karboksimetilselüloz sırda deflokülasyonun sağlanmasına da yardımcı olmaktadır (Ruys ve Sorrell, 1996).

Engob karakterizasyonu ayarlanarak water mark peroblemine çözüm sunmuşlardır (Fabio ve diğerleri, 2002).

BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Çalışma sahası

Çanakkale Seramik Fabrikaları A.Ş. Türkiye'nin ilk seramik karo üreticisi olan 1957 yılında kuruldu. Kalebodur Seramik Sanayi A.Ş. ise 1972 yılında ilk yer karosu üreticisi olarak kuruldu.



Şekil 34. Çanakkale Seramik temel atma töreni 1957

Kalebodur adı duvar karosu için kalitenin tanımıdır ve Çanakkale Seramik tarafından üretilen Kalebodur genel olarak da ürün ismi olmuştur. 2000 yılında Çanakkale Seramik Fabrikaları A.Ş ve Kalebodur Seramik Sanayi A.Ş. tek çatı altında "Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik Sanayi A.Ş" ismiyle birleştiler.

Çanakkale Seramik ve Kalebodur markaları ile üretimini sürdüren Kaleseramik 66 milyon metrekare/yıllık üretim kapasitesi ile tek bir alanda üretim yapan dünyanın en büyük seramik kuruluşudur.

Kalevit ile birleşme sonucunda bünyesine, Semedeli lokasyonunda 120.000 m2 alan üzerinde 48.750 m2 kapalı alan, Bandırma lokasyonunda 13.000 m2 alan üzerinde 12.000 m2 kapalı alan ilave olmuştur. 2013 tarihinde Kalevit ile birleşmesi sonucu ürün gamına vitrifiye, akrilik küvet, duş teknesi, duş sistemleri, gömme rezervuar, banyo ve mutfak mobilyalarını da katmıştır.



Şekil 35. Kaleseramik Çan Yerleşkesi

Kaleseramik Çan yerleşkesinde (Şekil 36) toplam 1.250.000 metrekare açık alan ve 650,000 metrekare kapalı alanda kurulu 50 fabrikada üretimini sürdürmektedir. Yozgat'ta ise 562,000 metrekare açık alan ve 24,000 metrekare kapalı alanda kurulu fabrika 2007 yılı Haziran ayında üretime başlamıştır.

Kaleseramik, Çanakkale Seramik ve Kalebodur markaları ile üretimine devam eden 66 milyon metrekare/yıllık üretim kapasitesine sahiptir. Aynı zamanda tek bir alanda üretim yapan dünyanın en büyük seramik kuruluşudur.

60 değişik ebatta 2200 çeşit duvar karosu, 50 değişik ebatta 1900 çeşit yer karosu üreten Kaleseramik aynı zamanda yaklaşık 200 çeşit yeni ürünü tüketicinin beğenisine sunmaktadır.

Yozgat'ta bulunan fabrika yıllık 6,2 milyon metrekare yer karosu üretim kapasitesine sahiptir.

Tez için yapılacak çalışmaların tümü ve standart test/analizlerin büyük bir kısmı Kaleseramik bünyesinde yapılacaktır.

Dünyanın önde gelen seramik malzeme üreticilerinden biri olan Kaleseramik 55 yılı aşkın sektör tecrübesi ve bilgi birikimine sahiptir. Bugüne kadar 30'dan fazla Teydep, Santez ve Kamag projesini başarı ile tamamlayan şirket bu deneyimlerini bünyesinde toplamak, entelektüel sermayenin gelişimi ve sürdürülebilirliğini sağlamak adına 2012 yılında Ar-Ge Merkezi'ni devreye almıştır. Ar-Ge Merkezi araştırma laboratuvarları ilgili standardın gerektirdiği tüm testleri gerçekleştirebilecek cihaz donanımına sahiptir.

Mikroyapı karakterizasyonunda kullanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında yapılacaktır.

3.2. Malzeme

3.2.1. Kullanılan malzemeler

Çalışmalarımızda zirkon Bitossi Firması'na ait Zirkon MO kullanılmıştır. Sır üretiminde yaygın olarak kullanılan mikronize zirkonyum silikat, yüksek düzeyde beyazlık ve mükemmel kaplama gücü ile karakterize edilir. Günümüzde seramik endüstrisinde standart olarak kabul edilen en popüler seramik opaklaştırıcılardan biridir.

Opaklık camsı matris ve kristaller arasındaki kırılma indeksi farkından kaynaklanmaktadır. Yüksek kırılma indeksi farkı aynı zamanda yüksek opaklık anlamına gelir.

940 ve 1300°C arasında zirkonyum silikatlar fırınlanan sırlarda opaklastırıcı özellikleri nedeniyle tercih edilirler. Zirkonyum silikat katıldıktan sonra bir kısmı diğer bileşenlerle birleşir (Sacmi, 2009). Kalan kısmı kendi olarak kalır.

Tablo 5
Bazı malzemelerin refrakter indeksi

Malzemeler	Refraktif indeks (n)
CAM	1,50
MULLİT	1,65
ALÜMİNA	1,76
ZİRKON SİLİKAT	1,94
HAVA	1,00
SU	1,30

Seramik endüstrisinde zirkon silikatlar yüksek kırılma indeksi özelliği (Tablo 5'de görüldüğü gibi) nedeniyle iyi bir opaklaştırıcı malzemedir. Doğal zirkon kumundan öğütülerek zirkonyum silikat elde edilir ve sektör olarak geniş bir alanda kullanımı olan bir hammaddedir (Seramik, porselen ve vitrifiye sektörleri gibi) . Emülsiyon etkisi, ürünlerin mekanik ve termal gücünü, kimyasallara dayanıklılığını arttırması ve renk stabilizasyonunu sağlaması gibi etkileri nedeniyle de yapı malzemeleri ve porselen ürünlerinde yüksek oranlı olarak kullanılmaktadır.



Şekil 36. Zirkon silikat

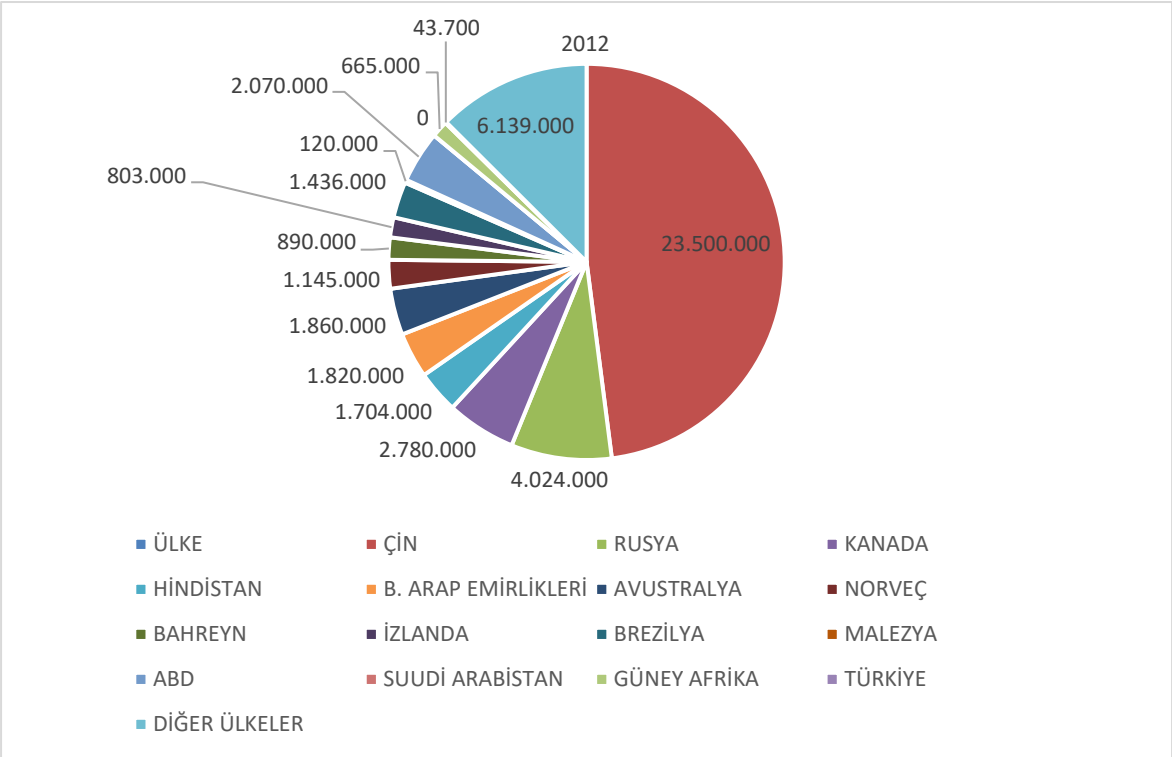
Zirkon kumu ülkemizde bulunmadığı için ihtyacın tamamı Avrupa, Uzakdoğu ve ABD ülkelerinden temin edilmektedir. Seramik sektöründe ortalama kullanımı yıllık 60-70 bin tondur. Zirkonun şu an yaklaşık fiyatı 1500 euro/ton'dur. Sektörde maliyet açısından da önemli bir kalemdir.

Seydişehir Al_2O_3 doğada çok yaygın olarak bulunur. Ekonomik olarak metal alüminyum boksit cevherinden elde edilir. Boksit rezervi dünyada 55-75 milyar tondur. Yaklaşık 30 milyar tonu işletilebilir rezerv halindedir. Gine dünyanın en zengin boksit rezervine sahiptir ve bu rezerv 7,4 milyar tondur. Sırasıyla Avustralya (6 milyar ton), Vietnam (3,7 milyar ton), Brezilya (2,6 milyar ton) ve Jamaika (2 milyar ton) gelmektedir. Dünya boksit rezervinin %73'üne (22 milyar ton) bu ülkeler sahiptir. Diğer ülkeler ise Endonezya ve Çin (1 milyar ton), Guyana (850 milyon ton), Hindistan (830 milyon ton) ve Rusya (500 milyon ton) gibi yüksek rezervlere sahiptirler (Eroğlu ve Şahiner, 2018).

1940'lı yıllarda MTA tarafından boksit arama çalışmaları başlamıştır. Ülkemizde rezerv toplamı 422 milyon ton, işletilebilir rezerv ise 63 milyon ton olduğu tespit edilmiştir. Bu rezervler Konya Seydişehir ve Antalya Akseki yöresinde bulunmaktadır. Bu sahalarda toplam muhtemel rezerv 36,5 milyon ton, işletilebilir rezerv ise 31 milyon ton' dur. Muğla-Milas, Tufanbeyli-Saimbeyli, Zonguldak-Kokaksu, Isparta-Yalvaç, İslahiye-Payas, Bolkardağı ve Alanya bölgelerinde boksit yatakları bilinmektedir (Eroğlu ve Şahiner, 2018).



Şekil 37. Boksit ve Alümina



Şekil 38. Dünya birincil alüminyum üretim miktarları (ton)

Eti Alüminyum A.Ş. Türkiye'nin cevherden alüminyum elde eden ve madenden son ürüne kadar üretim yapabilen tek entegre alüminyum fabrikasıdır. Ülkemizin ve bulunduğu bölgenin ekonomisine katkı sağlayarak çalışmalarına devam etmektedir.

Birçok sektörde (örn. Frit, seramik, cam, refrakter ve aşındırıcı gibi) refrakterliği, kimyasal stabiliteyi termal şok dayanımını ve aşınma direncini arttırdığı için kullanılmaktadır. Ayrıca redüktif ve oksidatif atmosferlere karşı direnci de yüksektir.

Tablo 6
AC-7 Teknik bilgiler tablosu

HAMMADDE ADI_BİLGİSİ		**Birim**	**AC-7**
NUMUNENİN KİMYASAL ANALİZİ	K.K	(%)	0,10
	SiO2	(%)	0,32
	Al2O3	(%)	99,29
	Na2O	(%)	0,15
	P2O5	(%)	0,18
KANTİTATİF XRD		-	%96,7 KORUND
		-	%3,3 ALÜMİNYUM OKSİT
		-	
MASTERSIZER	**D (v 0.5)**	um	18,6
	D (v 0.9)	um	66

Çalışmalar esnasında Eti Alüminyum'dan Seydişehir Al_2O_3 ve Troas Madencilik'den AC-7 kullanılmıştır. Tablo 6'da teknik bilgiler bulunmaktadır.

K-Feldispat Çine-Milas bölgesinden Matel Hammadde Sanayi Ve Ticaret A.Ş.' den Feld 667 kodu ile temin edilmiştir.

Mermer, Mermer 441 kodu ile mermer Kale Maden A.Ş.' den temin edilmiştir.

Beyazlatıcılar engob reçetelerinde ve seramik bünye reçetelerinde zirkonyum silikatın kullanımında azalma sağlar. Ürün kalitesi değişmeden daha düşük maliyetler ile üretim seçeneği sunar. Renk tutarlılığı, daha iyi büzülme kontrolü, düşük maliyet kolayca elde edilebilir.

Ayrıca birçok ülkede sağlık ve çevre otoriteleri genel olarak seramik ve inşaat malzemelerinde radyoaktivite seviyesine kısıtlamalar getirmeye başladı. Buna bağlı olarak mikronize zirkonyum silikat gibi köklü ve performansa sahip hammaddelerin sentetik bir ürünle değiştirilmesi önemli hale geldi.

Tablo 7' de alternatif beyazlatıcıların listesi ve ait oldukları firmalar bulunmaktadır.

Tablo 7
İthal beyazlatıcılar

FİRMALAR	BEYAZLATICI İSİMLERİ
SILPO	ZIRCUOX EXTRA
AMC	ZIRQUOX MEDIUM
AMC	ZIRQUOX MED KFG
AMC	ZIRQUOX EXTRA-2
REMİX	WG-41
GUZMAN	ZA-40
COLOR PRISMA	R-6

Engop, seramik karo üretiminde bünye ile sır arasına uygulanan ve ikisinin uyumunu da sağlayan bir çeşit astardır. Genellikle amorf ve kristal fazlardan oluşur.

Bünye ile sır arasında engob, ürünü istenilen renk ve uygun yoğunlukta kaplayarak bünyenin rengini örterek, pişme ve kuru küçülmenin beraberinde getirdiği büzülme esnasında ürüne yapışır. Aynı zamanda sır ile bünye arasında ısısal genleşme uyumsuzluğunu elimine etmek ve su emmeyi azaltmak amacıyla da kullanılır.

Engop reçetelerinde opaklaştırıcı olarak yüksek miktarda zirkon kullanılır. Camsı matris ve kristaller arasındaki kırılma indeksi farkı malzemenin daha yüksek opaklığı anlamına gelir.

Son yıllarda ise zirkon fiyatlarında yükseliş nedeniyle beyazlatıcılar engop kompozisyonlarında yer almaya başlamıştır. Kaleseramik Duvar Karosu Fabrikaları standart engop kompoziyonu (Tablo 8) çalışmalar esnasında kullanılmıştır.

Tablo 8
Duvar karosu satndart engop reçetesi

HAMMADDELER	AĞIRLIKÇA %
FRİT A	28
FRİT B	14
FRİT C	8
KAOLEN	8
R6 BEYAZLATICI	11
KİL	16
KUVARS	20

Sır, karo üretim süreçlerinde bünye üzerine engop uygulama sonrasında dekorlamayı kolaylaştırır. Alkali ve toprak alkalilerin oluşturdukları silikat karışımlarının gerekli sıcaklıklarda eritilmesi ve daha sonra soğutulması ile elde edilen camsı tabakadır.

Seramik karoların yüzey özellikleri pratikte sır özelliklerine bağlı olduğu için yüzeyi kaplayan sırların özellikleri duvar karolarında engop kompozisyonu ile ilişkilidir. Bünye, engop ve sırın genel kural olarak ısıl genleşme katsayısı açısından uyum halinde olması gerekir.

Çalışmalar esnasında farklı sırlar kullanılarak engop performansları test edilmiştir. Mat, parlak ve opak duvar karosu sır çeşitleri kullanılmıştır.

3.2.2. Kullanılan cihazlar

X-ray Spektrometre (XRF)

Zirkon, alüminyum oksit, K-feldspat, mermer, engop ve beyazlatıcıların kimyasal analizleri X-ray Spektrometre cihazı(XRF) ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz, PANALYTICAL Marka AXIOS MAX modeldir.

Elementel ve kimyasal kompozisyonu belirlemede kullanılır. Bu cihaz ile ana ve iz element kimyasal analizleri yapılmaktadır. Bu cihaz X-ışını kaynağı, farklı elementlere hassas kristaller, numune odası, dedektör ve kapalı devre soğutma birimlerini içermektedir. X-ışınları kaynağından primer radyasyon örnek üzerine gönderilir ve yüksek enerji girişi yakın yörüngelerdeki elektronları daha yüksek enerji düzeyine çıkarır. Böylece uyarılan elektronlar ilk enerji düzeylerine geri döndüklerinde fazla enerji kazanırlar. Bu enerjiyi dalga

boyu 0,1-50 Å olan X ışınları olarak da geri verirler. Oluşan ikincil X ışınları yayımına floresans ışıma adı verilir. Işıma her element için dalga boyu farklıdır ve ayırt edicidir. Lif220, Lif200,Ge111,PX1 ve PE kristalleri kullanılarak sodyumdan uranyuma kadar farklı elementler için hassasiyet sağlanır. Cihazda temel olarak ışımanın dalga boyunun saptanmasıyla elementin cinsi (nitel) olarak saptanır. Bu elementin ışın yoğunluğunun ölçülmesiyle de element konsantrasyonu (nicel) belirlenmektedir.



Şekil 39. X-ray Spektrometre Cihazı (XRF)

X-Ray Difraktometre Cihazı (XRD)

İthal beyazlatıcılar ve oluşturulan yeni kompozisyonların mineralojik yapısının incelenmesinde PANALYTICAL Marka X'PERT PRO MPD Difraktometre kullanılmıştır.

X-ışını kaynağı Cu katot tüp, numuneden gelen yansımaları toplamak için yüksek çözünürlüklü X'celerator dedektör mevcuttur. Taramalar 3 -70°2θ arasında 0,02 step size, ¼ divergence slit, ½ antiscatter slit kullanılarak alınmıştır. Değerlendirmeler kalitatif ve fazların miktarsal tespitleri (kantitatif) bu grafiklerden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Hanawalt metota göre kalitatif analizler yapılmıştır (Jenkins ve Snyder, 1998).

Miktarsal oranları minerallerin (kantitatif XRD analizi) Rietveld metodu ile hesaplanmaktadır. Bu metot ile X'Celerator tabanlı dedektörün yüksek çözünürlüğüne yararlanılarak alınan dikraktogramlar üzerinden kristal yapı dosyalarını içeren veri tabanları

kullanılmıştır. Böylece gerekli pik düzeltmeleri (Rietveld Refinement) yapılmakta ve standart sapma oranları ile birlikte minerallerin % oranları tespit edilmektedir (Bish ve Howard 1988; Young 1995).



Şekil 40. X-Ray Difraktometre cihazı (XRD)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Farklı beyazlatıcı kompozisyonlarının ÇOMU Merkez Laboruvarı'nda bulunan JEOL Marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile mikroyapı analizleri yapılmıştır. Tungsten katottan koparılmış elektronlar ve yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar numuneye hedeflenir. Elektron demetinin numune yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin sonucunda ortaya çıkan sinyaller uygun algılayıcılarda toplanır. Daha sonra sinyal güçlendiricilerden geçer ve bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla üç boyutlu görüntüler elde edilir. Elementel analizler SEM ile elde edilen görüntülerle de yapılır. Oluşan yapılar hakkında bu şekilde detaylı bilgi edinilir.



Şekil 41. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

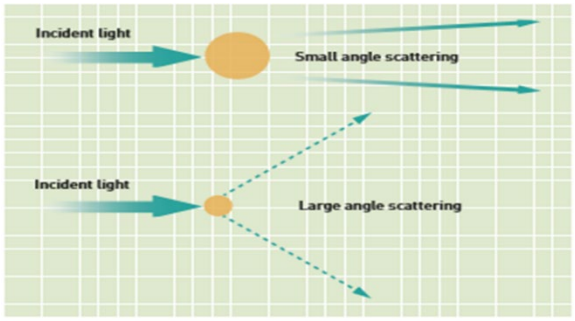
Tane Boyu Dağılım Cihazı

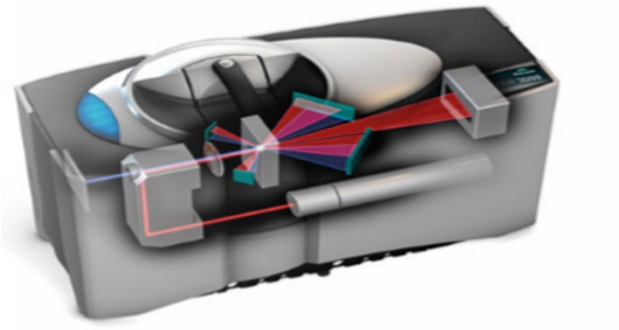
Zirkon, alüminyum ve ithal beyazlatıcılar, yeni kompozisyonların tane boyu tespitinde Malvern MS 3000 Marka Mastersizer cihazı kullanılmıştır. Mastersizer lazer kırınım parçacık boyutu analizörleri, hem ıslak hem de kuru dispersiyonlar için hızlı, doğru parçacık boyutu dağılımları sağlama standardını belirler. Ürün homojenliğini ve çözünürlüğünü değerlendirmekten, ambalajlama yoğunluğunu optimize etmeye ve nihai ürün performansını iyileştirmeye ve üretim verimliliğini artırmak için toz akışkanlığını kontrol etmeye kadar, parçacık boyutu analizi çok çeşitli özellikleri anlamak ve kontrol etmek için kritik öneme sahiptir. 10 nm – 3,5 mm ölçüm aralığına sahiptir. Yaygın kullanım sebepleri; keskinliği güvenilir, dinamik aralığı geniş, kullanımı kolay ve çok çeşitli formlarda numunelere uygulanabilir olmasıdır. Numune üzerine bir ışın demeti gönderilir ve farklı boyutlardaki tanecikler tarafından saçılan ışınların yöneldiği açılar belirlenir. Tanecik boyutuna özgü ışınlar saçılır. Böylece tane boyu değerlendirmede doğru ve tekrarlanır sonuçlar elde edilir (Allen, 1997).



Şekil 42. Taneboyu Dağılım Cihazı

Mie ışık saçılımı teorisini kullanarak açısal saçılma yoğunluğu verileri, saçılma modelini oluşturan parçacıkların boyutunu hesaplamak için analiz edilir. Hacme eşdeğer bir küre çapı olarak parçacık büyüklüğü rapor edilir ve yüzey alanı hesaplanır.



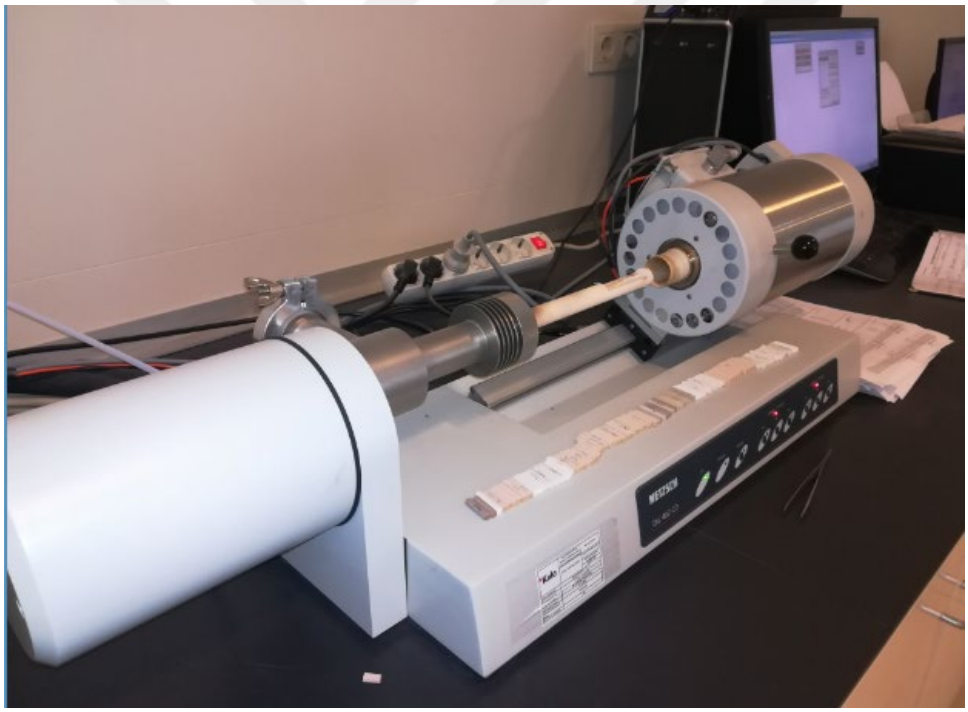


Şekil 43. Mie ışık saçılım teorisi

Termal Analiz

Direk ısısal genleşme katsayılarının ölçülerek bünye, engop ve sır uyumu değerlendirilir. İki silindir şeklinde hazne, genleşme katsayısı bilinen bir referans numune, sıcaklığı ölçen termacouple, elektrikle ısıtılan bir fırın ve verilerin değerlendirildiği bir sistemden oluşur.

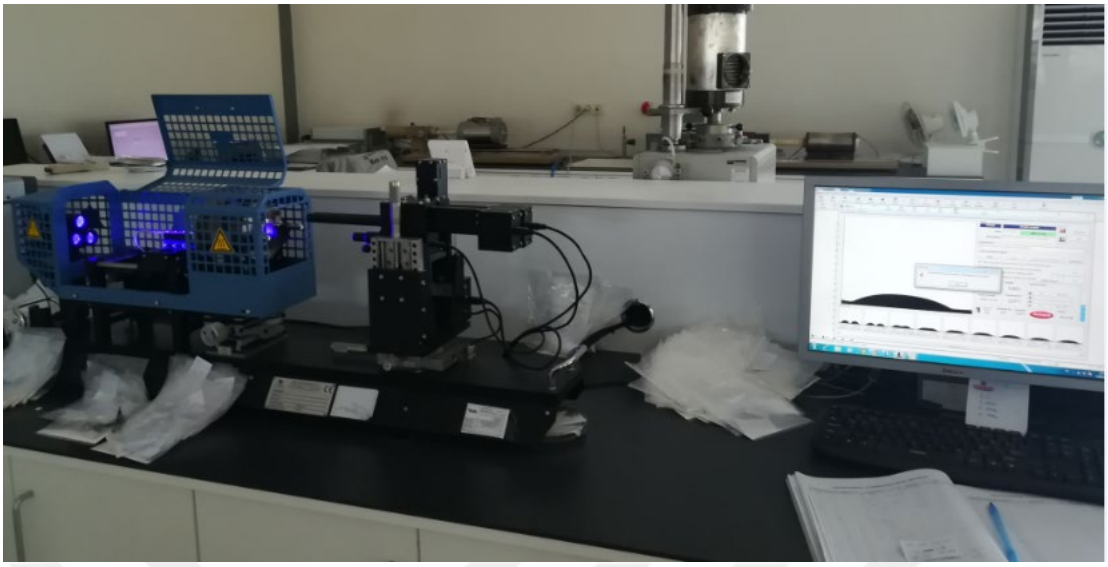
90°C'deki etüvde 1 gün süresince kurutulmuş ardından otomatik havanda öğütülerek 1mm'lik eleklerden geçirilen çamur lineer termal genleşme katsayısının belirlenebilmesi için hazırlanır. Sprey yardımıyla %6'lık nem eleklerden geçirilir. Numuneler homojen karıştırılıp sonrasında 1mm'lik elekten geçirilerek 65 gram numune 5,5 cm x 11 cm'lik preslerde 105 barda basılarak hazırlanmıştır. Numunler endüstriyel fırınlarda pişirilmiştir. Pişirilen numuneler 0,5 cm x 0,5 cm x 4,5 cm ebatlarında şekillendirilmiştir. Maksimum 700°C'ye 10°C/dk'lık hızla çıkılarak Netzsch marka DIL 402 CD model dilatometrede ölçümler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 44. Dilatometre Cihazı

Isı Mikroskobu

Cihaz boyutsal değişim, ıslatma açısı, sinterleme sıcaklığı tespiti gerektiren seramik cam ve sırların analizi ve seramik karışımların sinterleme sırasındaki boyutsal değişimin takibi ve ıslatma açısının tespiti için kullanılır.



Şekil 45. Isı mikroskobu

Misura Hsm ODHT 140.80 model Isı mikroskobu ile yapılan ölçümler 1300 °C' ye kadar alınmaktadır.

Standart ve yeni engop kompozisyonlarının karşılaştırmalı ergime sıcaklıkları saptanacaktır.

Etüv

Yeni kompozisyon geliştirilmesinde kurutma amacı ile en yüksek sıcaklığı 200°C + 10°C olan 50 lt hacimli etüv ile çalışılmıştır. HERAUS Marka T16 Model etüv, yeni kompozisyonların kurutma işlemlerinde 105 + 10°C'de kullanılmıştır.

Laboratuvar Tipi Jet Değirmen

Yeni kompozisyon reçeteleri laboratuvar ortamında içerisinde öğütme 500 gramlık jet değirmenler kullanılmıştır.



Şekil 46. Laboratuvar tipi jet değirmen

Parlaklık Ölçüm Cihazı

Parlaklık ölçer, yansıma prensibi olarak bilinen bir ışık kaynağından test edilecek yüzey üzerine ışık göndererek çalışır ve ışık parçacıkları yansımasına göre yüzey parlaklık seviyesini hesaplar. Parlaklık ölçümlerinde Zehntner ZGM 1110 marka cihaz 20°, 60°, 85° açılarında ölçüm yapabilir. Yeni beyazlatıcı kompozisyonları engop reçete içerisinde uygulanmış. Deneme sonuçları parlaklık ölçümleri standart ile karşılaştırılıp performans değerlendirilmiştir.



Şekil 47. Parlaklık ölçüm cihazı

Renk Ölçüm Cihazı

Cihaz geniş bir dalga boyu aralığında rengin gerçek değerini belirlemek için yardımcı olur. CR-400/MINOLTA renk ölçüm cihazı ile renk performans karşılaştırmaları gerçekleştirilmiştir.

L= Siyah(-) – Beyaz(+)

a= Yeşil(-) – Kırmızı(+)

b= Mavi(-) – Sarı(+) şeklinde renkler değerlendirilir. Standart ile karşılaştırma yapılarak ΔE hesabı yapılır.



Şekil 48. Renk ölçüm cihazı

Engop Su Emme Testi

Bu testte numunelerin açık gözeneklerine su girmesi için, kaynatma ve vakum altında olmak üzere iki yöntem uygulanır. Su doldurulabilen açık gözenekler kaynatma ile tüm açık gözenekler ise vakum metodu ile doldurulur.

Su emme; kuru karoların su emme ile doyurulması ve daha sonra su içinde askıda tutulması suretiyle özelliklerinin kuru, su ile doyurulmuş ve su içinde askıda tutulmuş kütlelerinin arasındaki ilişkilerden yararlanarak hesaplanmasıdır.

Duvar karosunda kullanılan engoplar için ise istenen özelliklerden biri de su emme değerinin sıfır değerine yakın olması beklenmektedir. Yeni reçeteler standart ile birlikte 25 gr toz halinde laboratuvar el presinde 36 barda yuvarlak tabletler halinde basılır. 20 dakika 110 ±5 °C' da kurutulur. Duvar karosu endüstriyel fırınlarda sağ, sol ve orta olacak şekilde pişirilir. Pişirim sonrası oda sıcaklığına gelince tartım (m_1) alınır. Birinci yöntem; Kaynar suda 7-8 saat kaynatılır. 110 ±5 °C' da kurutulur. Tartım (m_2) alınır. İkinci yöntem ise; tabletler vakum hücresine yerleştirilir. Basınç (10+1)kPa olacak şekilde boşaltılır ve 30 dakika süre ile bu değerde tutulur. Vakum değeri korunurken, 5 cm yüksekliğinde kaplayacak kadar yavaşça su ilave edilir. Vakum boşaltılır ve tabletler su içinde 15 dakika bekletilir. 110 ±5 °C' da kurutulur. İşlem sonunda tartım alınır ve sonuç kuru tartım (m_1) kaydedilir. Aşağıda yer alan formülasyona göre hesaplanır;

m_1:kuru kütlesi

m_2:ıslak kütlesi

$$\%\, Su\ Emme = \frac{100\, x\, (m_2 - m_1)}{m_1}$$

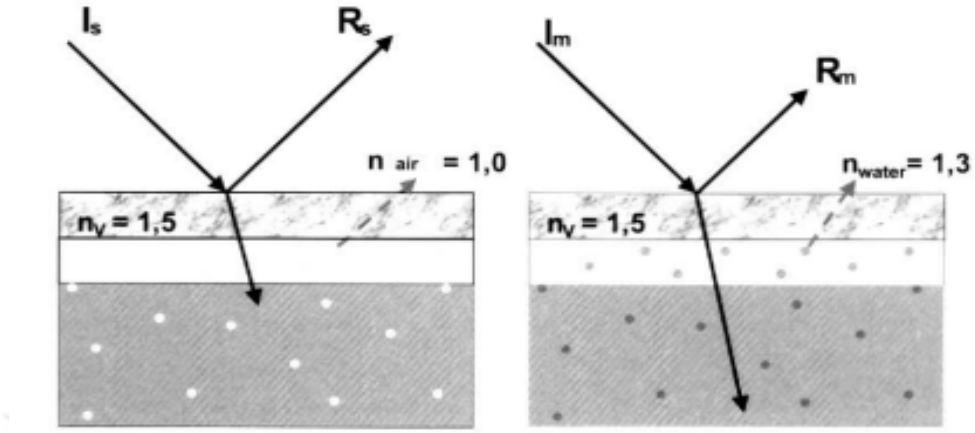
Water Mark Testi

Water mark terimi aslında porozlu bünye su emdiğinde duvar karosu yüzeyindeki kararma olarak tanımlanabilir.

Duvar karolarının döşendiği yapının ya da su tesisatın sızma problemlerinden veya ürünlerin neme maruz kalmasından kaynaklı durumlarda su izi (water mark) sorunları yaşanmaktadır.

Parlak ve transparan yüzeye sahip ürünler tüketici tarafından çok talep görmektedir. Bu tip sır yüzeyine sahip ürünlerde de su izleri daha fazla görülmektedir. Problemi çözebilmek için bünye porozitesi azaltılabilir ya da sır opaklığı arttırılabilir. Ekonomik açıdan ve uygulanabilirliği en kolay yöntem ise engop kompozisyonunu ayarlamaktır. Bu

nedenle engobun opaklığı ve ergiticiliği arasında bir balans olmalıdır. Aksi takdirde su ile temasında karo mikroyapısında bulunan gözeneklerin opaklığı radikal bir şeklide azalabilir.



Kuru karo Islak karo

Şekil 49. Islandıktan sonra engobun opazite kaybı

Şekil 50‘ de hava/cam su/cam yüzeyleri arasında yansıyan ışığın yoğunlukları gösterilmektedir. Konu ile ilgili olarak kilit özellik, gözenekler hava veya su ile dolduğunda ne olduğu arasındaki farktır. Toplam iç yansıma ışığın kırılma indisi yüksek bir ortamdan düşük bir ortama geçerken kritik bir açıya eşit veya daha büyük bir açıda kırılmasına denir. Gelen ışık bu durumda tamamen geldiği ortama geri döner. Böylece ışık bu yöntem sayesinde olduğu gib istenilen bölgede saklanılabilir. Sonuç olarak, gelen ışığın bir kısmı gözeneğin içine nüfuz etmez. Engobun gözeneklerine nüfuz eden ışık miktarı su ile dolduğunda havadan daha büyüktür. Bu yüzden gözenekli engop su ile dolduğunda hava ile dolduğundan daha taransparandır.

Laboratuvarımızda 10x20 ebadında sünger %1’lik metilen mavisi çözeltisine batırılarak düz bir zeminde ters çevrilmiş numune ve standart karolara konur. En az 8 saat beklendikten sonra yüzeye yansıması kontrol edilir. Metilen mavisi rengi yüzeye yansımış ise su izi testinden geçmediği kabul edilir.

Nihai Ürün Testleri

TSE 10545-11 standardı, mamülün dekoratif özelliği olarak çatlaklık olan karolar hariç, bütün sırlı seramik karoların çatlama dayanımının tayini için deney metodunu kapsar.

Duvar karosu için belirlenen otoklav, kimyasal ve lekelenme dayanım, deformasyon testlerine ürünlerin tabi tutulması gerekmektedir.

Seramik karoların uzunluk, genişlik, kalınlık, kenar düzgünlüğü, gönyeden sapma, yüzey düzgünlüğü gibi boyut özellikleri deformasyon testlerini kapsamaktadır.

Sırlı karolar otoklav testinde fırın içinde 2 saat 5 Atü basınca tabi tutulur. Test bitiminde numunelerin üzerlerine metilen mavisi sürülür. Çatlak meydana gelip gelmediğine bakılır. Buhar basıncına dayanımları karoların test edilmiş olunur.

Deney çözeltileri karo yüzeyine standart test süresince temas ettirilir. Daha sonra yüzey belirlenen temizleme yöntemleriyle temizlenir. Yüzeyde değişiklik olup olmadığı kontroledilir. Bu yapılan lekelenmeye dayanıklılık tayinidir. Yeşil lekelendirici olarak Cr_2O_3, Kırmızı lekelendirici Fe_2O_3, kimyasal ve oksitleyici etkili lekelendirici iyot, film oluşturan lekelendirici ise zeytinyağı kullanılmaktadır.

Numunelerin kimyasal dayanım testinde de berlirli bir süre deney çözeltileriyle yüzey teması sağlanarak yüzeye etkisinde değişiklikler gözlemlenir. Ev kimyasalları, yüzme havuzu tuzları, düşük ve yüksek konsantrasyonlu asitler ile alkalilere maruz bırakılarak yüzey kontrolleri sağlanarak dayanım tespit edilir.

3.3. Yöntem

Bu çalışmada, ithal beyazlatıcı malzemelere alternatif, aynı performansı veren yerli malzeme geliştirilmesi hedeflendi. Çalışmanın ilk bölümünde kullanılan malzemelerin ve ithal beyazlatıcıların XRF ile kimyasal analizi, mastersizer ile tane boyutu ve yüzey alanları, XRD ile minerolojik yapıları tanımlandı. Elde edilen bulgular harmanlanarak, farklı malzemeler ile aynı performansın elde edileceği yerli beyazlatıcı için kompozisyonlar oluşturuldu. Farklı yüzdelerde mermer, farklı iki tip Al_2O_3, K-feldispat, zirkon silikat ile yeni reçeteler hazırlanıldı. Beyazlatıcı reçetelerinde kullanılacak hammaddeler, beyazlatıcı kompozisyonunu oluşturmak ve aynı zamanda istenen tane boyutuna gelmesi için sulu öğütme uygulandı. Öğütme işlemi laboratuvar tipi bilyalı değirmende gerçekleştirildi.500 gramlık bilyeli değirmende 5 dakika öğütme sonrasında, malzemenin tane boyutu ve yüzey alan ölçümü analizi, (Mastersizer ile) kimyasal analiz (XRF ile) yapıldı.

Yerli beyazlatıcı kompozisyonları mevcut engop reçetesi içerisinde ithal beyazlatıcı ile aynı oranlarda denendi. Laboratuvar tipi 500 gramlık bilyalı değirmenlerde su ve elektrolit ilavesi ile (CMC, REOTAN ve STPF) 45 μ altına öğütüldü. Kızak yöntemi ile bünyeye uygulanarak duvar karosu üretim sıcaklığında (1140 /1150°C) endüstriyel fırın pişirimi gerçekleştirildi. Engop deneme reçeteleri standart engop ile birlikte karşılaştırmalı olarak uygulandıktan sonra renk ve yüzey açısından değerlendirildi. Yüzey kalite ölçümleri Minolta cihazı ile renk değerleri (L;koyu-açık, a; kırmızı-yeşil, b; mavi-sarı ve parlaklık

ölçüm cihazı ile de (zeihtner marka) parlaklık değerleri tespit edildi. Duvar karosu engoplarda önemli bir parametre olan su emme testi hem standart hem de deneme reçetelerine uygulandı. Standart özelliklerine yakın yerli beyazlatıcı reçetesi belirlendi. Yerli ve ithal beyazlatıcı karşılaştırmalı mineralojik analiz (XRD ile) ve tane morfolojilerinin belirlenmesi için SEM/EDX yapıldı.

Pişme sırasındaki camlaşma ve sinterleşme, hammadde ve seramik ürünlerde deformasyona neden olur. Fiziksel özellikleri uygun yeni engop kompozisyonunun lineer termal genleşmesi (DLM) ölçüm yapılarak, bünye ile uyumu kontrol edildi.

Yeni oluşturulan astar reçetesinin ergime davranışını standart ile karşılaştırmak için ısı mikroskobu kullanıldı.

Endüstriyel deneme aşamasında standart ile karşılaştırmalı engop üzerine değişik tipte duvar karosu sırları uygulandı. Nihai ürün testleri TSE 10545-11 standartına uygun TÜRKAK belgeli Kaleseramik ARGE Merkez Laboratuvarları'nda gerçekleştirildi.

Bütün bu karşılaştırmalı testlerin sonucunda yerli beyazlatıcı performansı ithal malzemeyle kıyaslanarak öncelikle duvar karosu engop (astar) reçetelerinde kullanım olanakları araştırıldı.

3.3.1. Kullanılan Hammaddeler Karakterizasyon

Kimyasal Analiz

Kaleseramik ARGE Merkez Laboratuvarı'nda hammaddelerin kimyasal analizleri yapılmıştır.

Numunelerin kızdırma kaybı analiz edilerek işlemlere başlandı. Oksit analizleri için ise platin krozeye -63µm tane boyuna getirilen numune Lityum tetraborat ve metaborat karışımı (% 65-35) hazırlanarak homojenleştirildi. 1050°C 'de 25 dakikada fluxer cihazında cam eriyik hale getirildi. Cam peletlerin eldesi ile oksit analizleri Panalytical Marka –Axios Model XRF cihazı ile gerçekleştirildi.

Yerli beyazlatıcı kompozisyon oluşturmak için kullanılacak malzemelerin kimyasal analiz sonuçları tablo 9' de yer almaktadır.

Tablo 9
Kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz tablosu

	Zirkon MO	AC-7	Seydişehir Al_2O_3	Feldispat 667	Mermer 441
K.K.	0,51	0,10	1,09	0,95	43,41
SiO_2	32,72	0,32	-	65,09	0,21
Al_2O_3	2,26	99,29	99,12	18,90	0,10
TiO_2	0,26	-	-	0,22	0,02
Fe_2O_3	0,06	-	-	0,12	0,07
CaO	0,07	-	-	0,24	54,88
MgO	0,08	-	-	0,15	1,37
Na_2O	ESER	0,15	0,32	1,89	0,01
K_2O	0,01	-	-	12,17	0,01
ZrO_2	63,88	-	-	-	-

Kullanılacak malzemelerin tane boyut dağılımının belirlenmesi, malzemelerin reçetedeki davranışı ve ısı karşısında faz dönüşümlerinde önemlidir. Bir başka durum, zirkonyanın faz değişimleri yüksek sıcaklık tetragonal (ve kübik) olmakla birlikte oda sıcaklığında tekrar monoklinik faza dönüşmesi/dönüşmemesinin, tane boyutuyla olan bağlantısıdır. Kaynakların çoğunda tetragonal zirkonya saf ve belirli bir (kritik) boyuttan büyükse, oda sıcaklığına monoklinik faza döner (Rendtorff ve diğerleri, 2009).

Yöntemler içinde en iyisi tane boyut saptanmasında örneklerin içinde çözünmediği sıvılarda süspansiyon haline gelmesidir. Topaklanma ile tanecikler askıda kalmakta ve bu da kohezyon kuvvetlerini etkisizleştirir. Sulu çözeltiler bunun için hazırlanmıştır. Malvern MS 3000 Marka Mastersizer cihazında 2500 devir/dakikada ölçüm alınmıştır.

Kullanılan hammaddelerden mermer 441 ve feldispat 667 -63 micron altı satın alınmaktadır. Zirkon ve alüminyum oksitlerin tane boyutları ise tablo 10'da görülmektedir.

Tablo 10
Zirkon ve alüminyum oksitlerin tane boyut analiz sonuçları (micron)

	Zirkon MO	AC-7	Seydişehir Al_2O_3
D50	1,53	1,23	74,33
D90	4,77	39,6	137,11

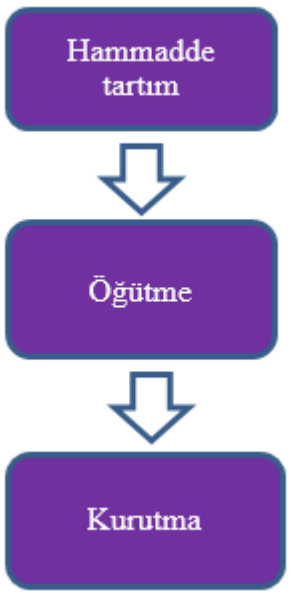
Minerolojik Analizler

Minerolojik yapıları incelenirken XRD ölçümleri için numuneler 63µm altına getirilmiştir. XRD numune tutucularının içine 1 gram tartıldı. El ile preslendi. Ölçüm yapılacak yüzey pürüzsüz hale getirildi. İthal beyazlatıcı grafikleri, PANALYTICAL X'Pert PRO MPD Difraktometre ile 40 kV -30mA enerjili Cu katot X-Işını kaynağı'nda alındı.

Taramalar 0,02 step size , ¼ divergence slit, ½ antiscatter slit ve X'celerator dedektör kullanılarak 3 -70° 2Θ arasında alındı.

3.3.2. Yerli Beyazlatıcı Kompozisyon Hazırlama

İthal beyazlatıcı malzemelerin karakterizasyonu çalışmaları sonrasında incelenen 7 beyazlatıcının zirkon silikat, alüminyum oksit ve az miktarda da olsa farklı mineralleri yapılarında barındırdıkları tespit edildi. Farklı hammaddelerle farklı yüzdelerde 7 çeşit reçete oluşturuldu. 500 gramlık bilyalı değirmenlerde 200 gram alüminyum bilye içerecek şekilde % 40 su ilave edilerek 5 dakika öğütüldü. Öğütme sonrasında 110 ±5 °C' da 1 saat kurutuldu. Kurutma sonrası numunelerin kimyasal analizleri ve tane boyutları, yüzey alanları incelendi. Laboratuvar şartlarında duvar karosu engop reçeteleri içerisindeki performans testleri için yeni oluşturulan yerli beyazlatıcı numunelerinden yeterli miktarda numune ayrıldı. Yüzey, renk ve parlaklık performansları standart ile karşılaştırıldıktan sonra en iyi sonuç alınan beyazlatıcı kompozisyonu seçildi. Reçete içerisinde kullanılan ithal beyazlatıcı ve yeni yerli beyazlatıcı kompozisyonu karşılaştırmalı minerolojik analizleri ve mikroyapıları incelendi.



Şekil 50. Reçete hazırlama adımları

3.3.3. Yerli Beyazlatıcı Karakterizasyonu

Kimyasal Analiz

Hammaddeler öğütülüp 63µm'lik eleklerden geçirilir. XRF kimyasal analiz için numune 1 gram alınarak 9 gram lityum tetraborat ve metaborat ile karıştırılarak 1000°C'in üzerinde ergitilmiştir. Cam olarak dökülmüştür. Analizler Panalytical Marka–Axios Model XRF cihazda gerçekleştirilmiştir.

Tane Boyut Analizi

Tanecik boyutunun bulmak için numuneler çözünmediği bir sıvıda tanecikleri süspansiyon haline getirerek Malvern MS 3000 Marka Mastersizer cihazı ile analiz yapılmıştır.

Yüzey alan ölçümü de aynı cihaz ile gerçekleştirildi.

Minerolojik Analiz

Yerli ve ithal beyazlatıcı kompozisyonlarının minerolojik yapıları PANALYTICAL X'Pert PRO difraktometre ile analiz edildi. Tarama 3-70°2θ arasında yapılarak numunelerin grafikleri, referans grafiklerle birlite bakıldı. Faz analizleri ile yapıları ithal malzemeler ile karşılaştırıldı.

Mikroyapı Analizleri

SEM görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyi taraması sırasındaki etkileşimlerin ekrana aktarılmasıyla elde edilir. Yerli ve ithal beyazlatıcıların SEM görüntüleri için toz haline getirildi.105°C'de etüvde kurutulmuş örnekler karbon bantın üzerine yayıldı ve yüzeyleri altın ile kaplandı. Yeni oluşturulan yerli malzeme ve ithal malzemeler arasında SEM analizi ile karşılaştırma yapılmıştır.

3.3.4. Duvar Karosu Engop Reçete Denemeleri

Duvar karosu engop reçetesi içerisinde kullanılan ithal beyazlatıcı oranı %11 'dir. Laboratuvar şartlarında oluşturulan 7 farklı yerli beyazlatıcı ile duvar karosu engop reçetesi oluşturuldu. 500 gramlık laboratuvar bilyeli değirmenlerde %0,13 STPP, %0,01 CMC, REOTAN L %0,15 ve %36 su ilavesi girilip 45µm'lik elek bakiyesi %0-0,5 olacak şekilde 20-30 dakika Gabrielli marka değirmenlerde öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında 500µm'lik eleklerden geçirilen engop yoğunluğu 1710 gr/l ayarlanarak şekil 52'de görüldüğü gibi kızak yardımı ile pişmemiş karo üstüne çekilmiştir. Kaleseramik Duvar Karosu Fabrikaları'nda tepe sıcaklığı 1140-1150 °C, 45 dakika süresindeki fırınlarda pişirilmiştir.



Şekil 51. Kızak çekme uygulama

Optik Analizler

Kaleseramik Ar-Ge merkezinde optik analizler yapılmıştır. Parlaklık ölçümlerinde Zehntner ZGM 1110 markalı cihaz 60°' ölçümleri, renk ölçümlerinde ise CR-400/MINOLTA kullanılmıştır. Standart engop ve deneme engop reçetelerinin yüzey performansları karşılaştırılmıştır.

Su Emme Testi

Optik analizler sonucunda performansı standarda yakın reçete su emme testine tabi tutulmuştur. Standart ve deneme engop kuru halde 25 gram tartıldı. Laboratuvar el presinde 36 barda basılarak 20 dakika 110 ±5 °C' da kurutuldu. Duvar karosu endüstriyel fırınlarda sağ, sol ve orta olacak şekilde pişirildi. Pişirim sonrası oda sıcaklığına gelince tartıldı. Tabletler vakum hücresinde basınç (10+1)kPa olacak şekilde ve 30 dakika süre ile bu değerde tutuldu. Vakum boşaltıldı ve tabletler su içinde 15 dakika bekletildi. 110 ±5 °C' da kurutuldu. Tekrar tartım alındı. Yüzde kaybı hesaplandıktan sonra standart ile karşılaştırıldı.

Termal Analizler

Ölçümler Netzsch marka DIL 402 CD model dilatometrede en fazla 700°C'ye 10°C/dk'lık hız ayarlanarak alınmıştır.

Sinterlenme Davranışı

Numuneler %5 rutubetlendirildi. 2x2x2 mm boyutunda küp şeklinde el preslerinde preslendi. Misura Hsm ODHT 140.80 model Isı mikroskobu ile standart engop ile karşılaştırmalı sinterleme davranışları incelendi.

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. İthal Beyazlatıcı Karakterizasyon Çalışmaları

İthal beyazlatıcıların kimyasal analiz, tane boyut ve yüzey alan analiz sonuçları tablo 11 ve 12'de verilmiştir. İthal beyazlatıcıların ağırlıklı olarak zirkon silikat ve alüminyum oksit içerdikleri görülmektedir. Az miktarda da kalsiyum ve magnezyum oksit içerdiği R6 kodlu beyazlatıcının ise farklı olarak sodyum oksit miktarının yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 11
İthal beyazlatıcı kimyasal analiz tablosu

İTHAL BEYAZLATICILAR		ZIRCUOX EXTRA	ZIRQUOX MEDIUM	ZIRQUOX MED KFG	ZIRQUOX EXTRA-2	WG-41	ZA-40	R6
KİMYASAL ANALİZ	KK	3,62	0,50	0,48	0,41	0,94	1,01	0,81
	SiO_2	12,18	16,19	20,86	11,31	16,90	16,62	29,33
	Al_2O_3	55,02	49,73	47,33	64,53	49,77	49,07	53,97
	TiO_2	0,18	0,15	0,17	0,07	0,15	0,16	0,61
	Fe_2O_3	0,01	0,01	0,01	0,01	ESER	0,01	0,01
	CaO	2,23	0,10	0,19	0,06	0,09	0,07	0,32
	MgO	1,65	0,24	0,23	0,30	0,25	0,25	0,21
	Na_2O	ESER	ESER	ESER	ESER	ESER	ESER	2,71
	K_2O	0,01	0,01	0,02	0,01	ESER	ESER	0,09
	ZrO_2	24,95	33,12	30,35	23,36	31,98	32,44	11,59

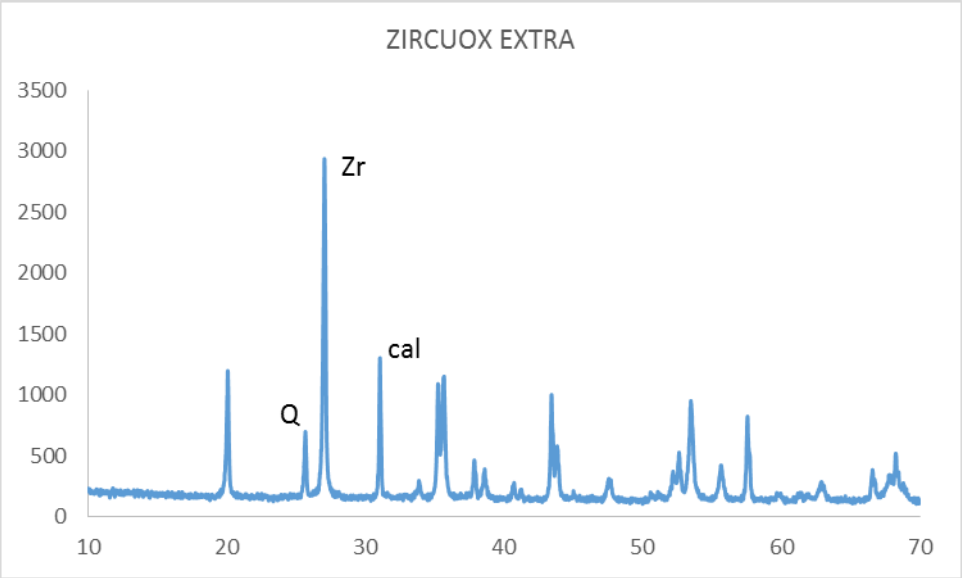
Engop reçetelerinde yüksek miktarda bulunan zirkonun tane boyutunun D50 1,2-2 µm aralığında olması istenmektedir. Sonuçlar tablo 12'de verilmiştir. Farklı firmaların beyazlatıcılarının D50 değerlerinden sadece 3 tanesi bu aralıktadır.

Tablo 12
İthal beyazlatıcıların tane boyut ve yüzey alanı analiz sonuçları

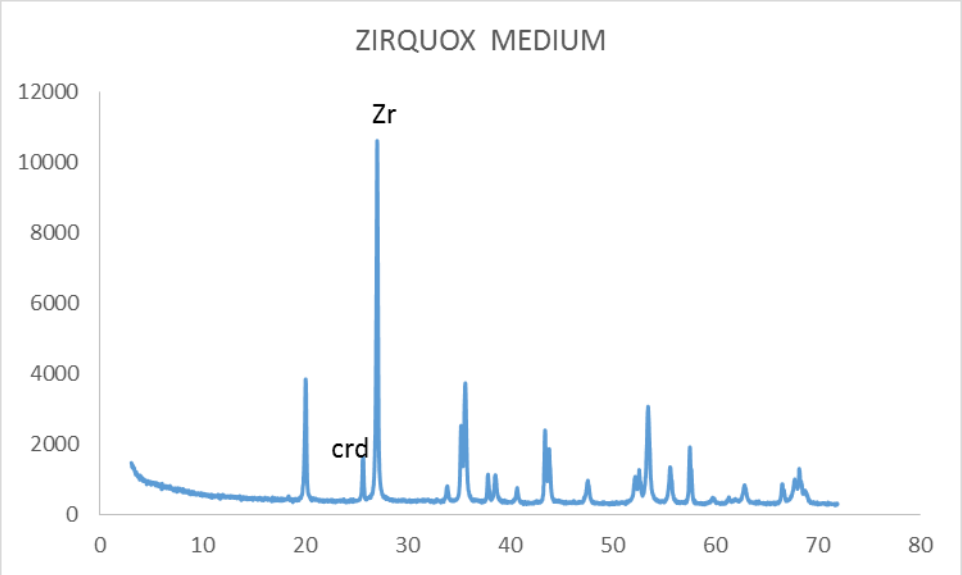
İTHAL BEYAZLATICILAR	D50 µm	D90 µm	SSA cm^2/gr
ZIRCUOX EXTRA	2,26	12,44	1,55
ZIRQUOX MEDIUM	2,14	10,85	1,58
ZIRQUOX MED KFG	2,74	14,79	1,45
ZIRQUOX EXTRA-2	2,61	14,33	1,57
WG-41	1,95	8,64	1,84
ZA-40	1,78	8,78	2,13
R6	0,76	11,5	2,27

XRD Minerolojik Analiz

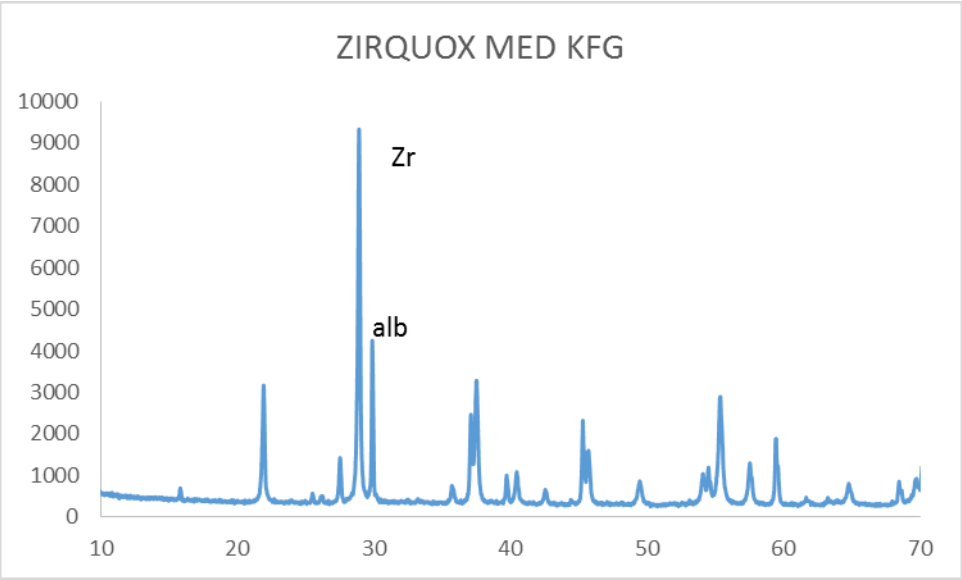
XRD analizleri için taramalar 3 - 70°2θ arasında yapılmıştır. XRD grafiklerinde minerallere ait pikler zirkon "Zr" – kuars "Q" – albit "alb" – korund "Crd"-potasyum feldspat "K.feld" – kalsit "cal" – dolomit "dl" olarak gösterilmiştir. İthal beyazlatıcılara ait grafikler aşağıdaki gibidir.



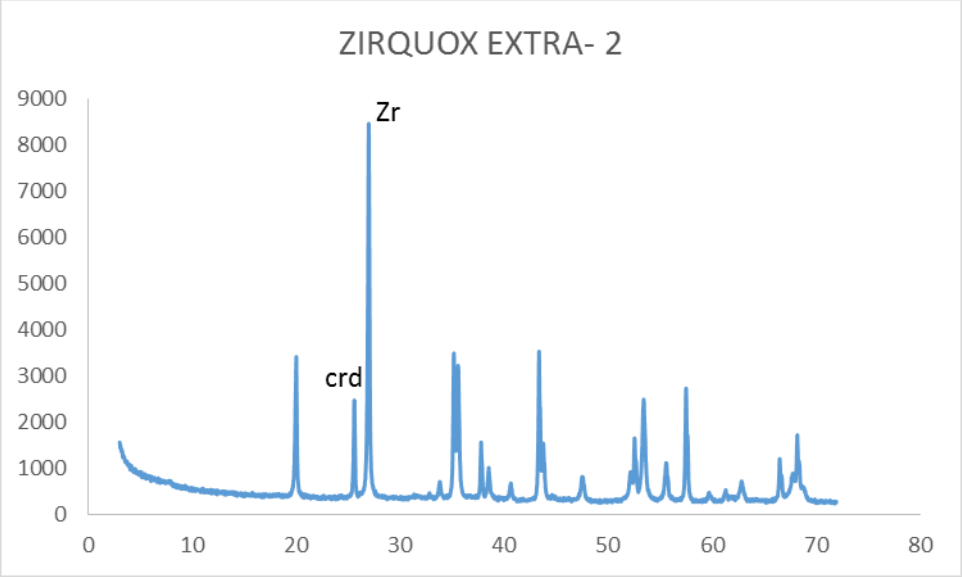
Şekil 52. Zircuox Extra XRD grafiği



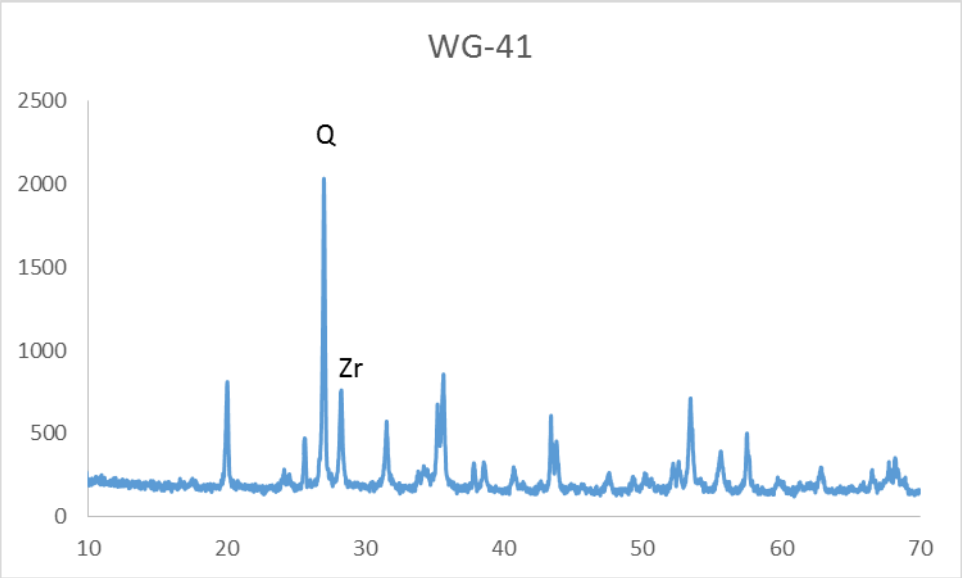
Şekil 53. Zirquox Medium XRD grafiği



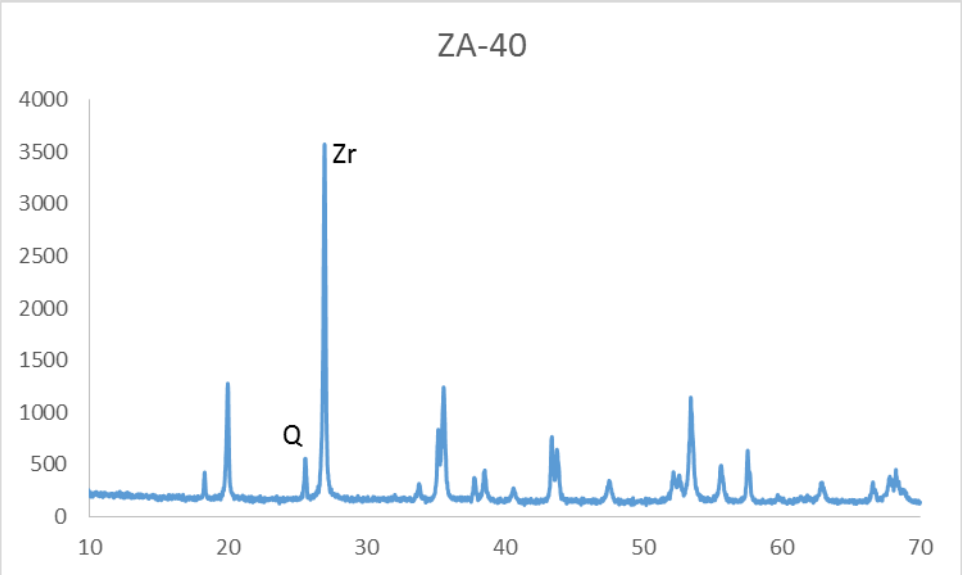
Şekil 54. Zirquox Medium KFG XRD grafiği



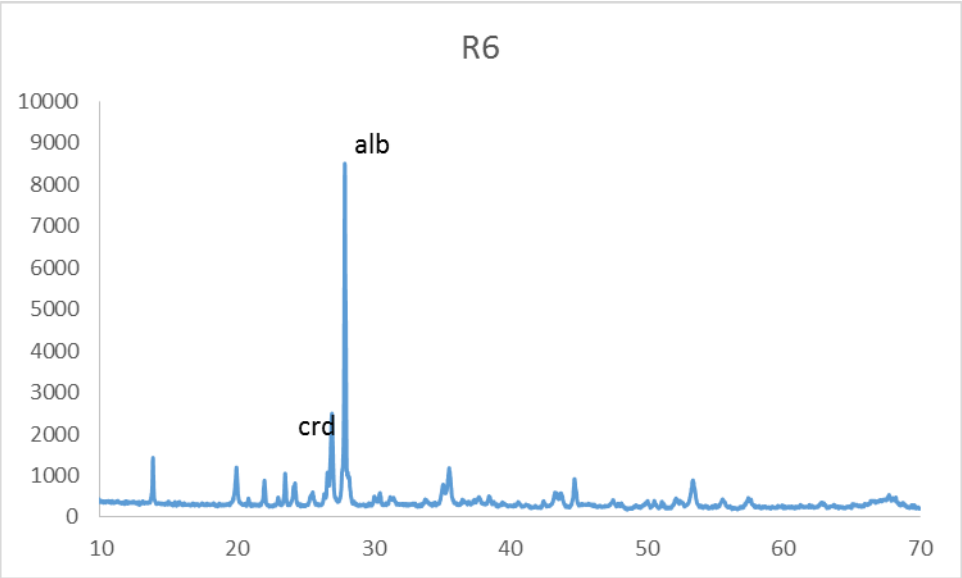
Şekil 55. Zirquox Extra-2 XRD grafiği



Şekil 56. WG-41 XRD grafiği



Şekil 57. ZA-40 XRD grafiği



Şekil 58. R6 XRD grafiği

Değerlendirilen ithal beyazlatıcıların genel kompozisyon ağırlıkları korund ve zirkon ağırlıklıdır. Zirquox KFG ve Zirquox Medium 1:1 oranında zirkon ve korund içermektedir. Diğerlerinin ise yaklaşık 2:1 oranında zirkon ve korund reçetesine sahip olduğu saptanmıştır. Farklı olarak R6'nın albit üzerine kurgulandığı tespit edilmiştir.

Tablo 13'de görüldüğü gibi ithal beyazlatıcı minerolojik analiz değerlerine bakıldığında kimyasal analizlerini de doğrulamaktadır. Kompozisyonların büyük oranda alüminyum ve zirkon, az miktarda albit ve dolomit içerdiği minerolojik analizler ile de doğrulanmıştır.

Tablo 13
İthal beyazlatıcıların XRD % mineral oranları

XRD % MİNERAL ORANLARI	ZIRKUOX EXTRA-1	ZIRKUOX MED KFG	ZIRKUOX MEDIUM	ZIRKUOX EXTRA-2	WG-41	ZA-40	R6
KORUND	68%	44%	65%	49%	65%	64%	19,0%
ZİRKON	16%	49%	33%	50%	33%	34%	15,0%
FELDSPAT		7%					
DOLOMİT	14%						
GIBBSITE						2%	
KUVARS							3,7%
ALBİT							56,1%
DİĞERLERİ	2%		2%	1%	2%		6,2%

4.2. Yerli Beyazlatıcı Kompozisyonlarının Oluşturulması

Kompozisyonlar oluşturulurken sır reçetelerinde kullanılan SEGER formülü kullanılmıştır. Bu formül reçetelerin bileşimleri ve özelliklerini karşılaştırmak, yorumlayabilmek için SEGER kendi adını taşıyan bu sistemi geliştirmiştir.

Kolaylıkla eriyebilen ve kompozisyon içindekilerinin de rahat eriyebilmesini alkali ve toprak alkali metal oksitler sağlamaktadır. Bu özellik ise flaks (ergitici) kelimesi ile tanımlanmaktadır.

Bileşim içerisindeki alkalı ve toprak alkali metal oksitler formül oluştururken mol cinsinden 1'e indigenir ve bir grupta toplanır.

SEGER formülasyonunda bileşimde yer alan oksitler MOL birimi kullanılarak tanımlanır. Toprak alkalı ve alkali metal oksitlerin mol toplamı tespit edilir. Bileşimde yer alan oksitlerin MOL cinsindeki ağırlıkları belirlenir ve ikinci adımda MOL toplamına bölünür. Bu hesaplamalarla bileşimde yer alan 1 MOL Alkali ve Toprak alkali metal oksite tekabül eden Al_2O_3 ve SiO_2 miktarları tespit edilmiş olur.

SEGER sır hesaplamalarında sır bileşiminde yer alabilecek oksitleri sahip oldukları bazı özellikleri ile gruplara ayırmıştır;

Bazlar: Eritici olarak kullanılırlar. RO ve R_2O kimyasal formüllerini içerirler. (Na_2O, K_2O, CaO, MgO gibi).

Amfoterler: Hem asidik hem bazik özellik gösterirler. R_2O_3 bileşiminde olup, Al_2O_3 (Fe_2O_3 gibi)genel temsilcileridir.

Asitler: RO_2 kimyasal formülünü içerirler. SiO_2 genel temsilcilerindendir. (TiO_2, ZrO_2 gibi)

Bu yöntem ile kimyasal formülü elimizde olan malzemelerden yola çıkılarak SEGER formülü hesaplanıp yüzde değerleri elde edilebilir.

Günümüzde bilgisayar programları ile SEGER hesaplamaları oldukça kolaylaşmıştır. Bu çalışmada da yeni reçete oluşturulurken bu tip bir program kullanılmıştır.

İthal beyazlatıcı kimyasal analizlerinde tespit edilen oksit yüzdelerini de göz önünde bulundurarak SEGER formülasyonu ile yeni kompozisyonların reçeteleri yüzde olarak oluşturuldu.

Tablo 14'de yeni kompozisyonların belirlenen oksit yüzdeleri görülmektedir. Oksit yüzdelerinden yola çıkılarak yüzde hesaplamalarına gidilmiştir.

Tablo 14
Yerli beyazlatıcıların yeni kompozisyonlarının oksit yüzdeleri

Oksit Ağırlıkça %	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
SiO_2	22,15	12,27	11,14	10,23	10,29	8,63	20,49
Al_2O_3	54,16	63,90	57,98	52,95	61,12	63,79	45,54
TiO_2	0,15	0,13	0,12	0,11	0,11	0,09	0,15
Fe_2O_3	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,05
CaO	0,04	-	9,10	16,65	8,42	10,56	9,45
MgO	0,03	-	0,23	0,42	0,21	0,26	0,26
Na_2O	0,10	-	0,19	0,17	0,20	0,21	0,40
K_2O	2,06	-	0,01	0,01	0,01	0,01	1,68
ZrO_2	20,97	23,47	21,22	19,43	19,61	16,42	21,98

Sır ya da engop kimyasal yapı bileşimi açısından pişirme koşullarına ve seramik bünyenin ısıya bağlı davranışlarına uyum sağlamak ve kullanım esnasındaki koşullara karşı dayanıklı olmak durumundadır. Farklı koşullarda kullanım için engop ve sırın uygun oksitlerle bileşimleri oluşturulmalıdır. Dolayısıyla engop reçetesi içerisinde kullanılacak yerli beyazlatıcı oksit içeriğinin de çok yönlü düşünülmesi gerekmektedir.

SiO_2 cam oluşması bakımından bileşimde erime sıcaklığı yüksek ve teknik özellikleri pozitif etkileyen mutlaka yer alması gereken asidik karakterli bir oksittir. SiO_2 ile oluşturulan cam suda çözünür. Dayanıklı hale gelmesi için başka katkılar da gereklidir. İki değerlikli toprak alkali metal (kalsiyum, magnezyum gibi) atomları ile oluşturulan alkali silikat camı suda çözünmez hale gelir.

Örtücülük özelliğini arttırmak için ise engop ya da sır bileşiminde kristal olarak yer alan ZrO_2 kullanılır. Zirkon düşük sıcaklıklarda erimez ancak yüksek sıcaklıklarda eridikten sonra soğumayla tekrar kristalleşir. Pratikte opaklaştırma daha çok erimeyen veya eriyipte tekrar kristalleşen pigmentler kullanılarak sağlanır. Zirkon silikat yer ve duvar karolarında kullanılır.

Yerli beyazlatıcı oksit yüzdelerine bakılarak zirkon silikat için zirkon mo kullanılmıştır.

Erimesi zor olan Al_2O_3 amfoter özellik gösterir. Yüksek viskozitesiyle sırın erime aralığını genişletmesi, akmayı ve kristalleşmeyi engellemesi teknik özellikleri olumlu etkisi nedeniyle vazgeçilmezdir.

K-Feldispatlar tek başlarına cam oluşturabilecek yapıdadırlar. Erime ve cam oluşturma davranışları birçok hammaddeye göre daha iyidir. Reçetede feldispat miktarı alkali metal

oksit miktarı ile tespit edilir. Feldispatlar aynı zamanda Al_2O_3 ve SiO_2'i de yanlarında bir miktar getirirler. SEGER hesaplamalarında bu durum göz önünde tutulmuştur.

CaO ve MgO genelde sır bileşimlerinde yar alan oksitlerdir. Toprak alkali metal oksitler alkali silikat camın kimyasal dayanımını iyileştirir. CaO 1100°C üzerinde iyi bir iletkendir. Silikatlarla düşük sıcaklıklarda eriyen ötektik bileşimler oluştururlar. Yüksek miktarda bulunduğunda kristalleşme sonucunda matlaşmaya neden olur. MgO ise mekanik mukavemeti ve elastikliği arttırır. MgO 1170°C'den sonra flaks özellik gösterir. Bu sıcaklığın altında ise opaklaştırma etkisine sahiptir. Sır bileşimlerinde temiz ve sabit bileşim aranması nedeniyle mermer tercih edilir.

Reçete çalışmalarında kullanılan hammaddelerin seçimlerinde sır hammaddelerinden faydalanılmıştır. Hammadde ulaşımı, nakliye gibi ekstra maliyet getirebilecek yollara başvurulmadan elimizde bulunan tablo 15'de belirlediğimiz oksit yüzdelerini de sağlayabileceğimiz hammaddelere yer verilmiştir. AC-7 kullanımı sadece D1 reçetesinde denenmiş beyazlık performansı gözlenmiştir. Yerli hammaddelere yer verilmiş.

Sır içerisinden zirkon silikat opak bir özellik için %5-6 oranlarında başlar iyi bir etki ise %10-12'de gerçekleşir. Zirkon ülkemizde bulunmadığı için opaklaştırıcı ve beyazlık özelliklerinden faydalanmak aynı zamanda zirkon silikat ihtiyacını karşılamak için mecburen reçete içeriğine alınmıştır.

Duvar karosu engop reçetesinde beyazlatıcı kullanımının nedeni beyazlık ve örtücülük (opaklaştırıcı) özellik katmasıdır. İthal beyazlatıcı zirkon miktarları %10-35 arası değişmektedir. Alüminyum oksit yüzdeleri de 47-65 arasındadır.

Yerli beyazlatıcı deneme kompozisyonları oluşturulurken reçetelerin tümünde zirkon ve alüminyum oksit kullanılmıştır. Farklı yüzdelerde zirkon ile opak özellik sadece zirkon mo yerine mermer ile de duvar karosu sıcaklıklarında (1140-1150°C) opaklık elde edilmek istenmiştir. D3, D4, D5, D6 ve D7 kompozisyonlarında mermer 441 ilavesi ile CaO ve SiO_2 kristalleşme eğilimlerinden yararlanılarak opaklığa katkı sağlanması hedeflenmiştir.

Alüminyum oksit yüzdeleri oluşturulurken su emmeye olan olumsuz katkısı nedeniyle ithal beyazlatıcı içeriklerinden farklı olarak %60'ın altında tutulmuştur.

SiO_2:Al_2O_3 bileşimde uygun oranlarda yer alması reçete oluştururken opaklık hedefimize katkı sağlayacak faktörler arasındadır. Oksit yüzdelerine bakıldığında oluşturduğumuz reçetelerde farklı SiO_2:Al_2O_3 oranlarının örtücülükleri de araştırılmıştır.

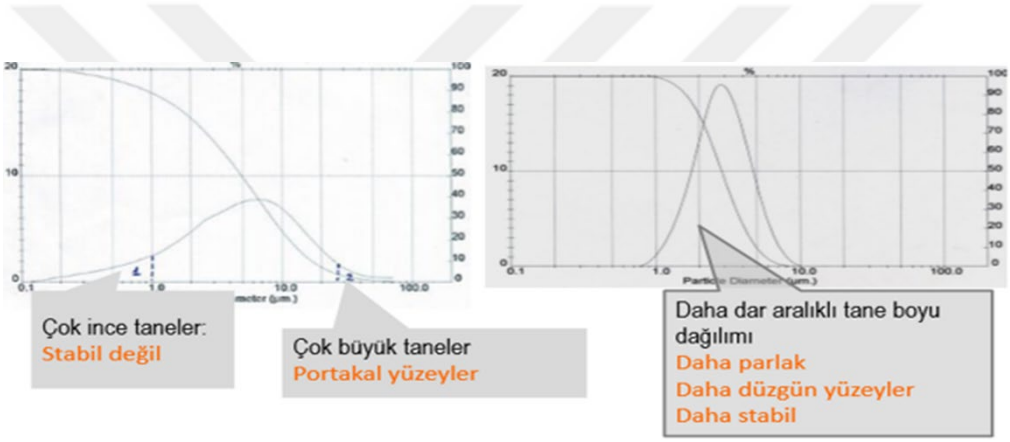
D1 ve D7 kodlu reçetelerde K-feldispat kullanılarak istenilen alkali oksit miktarı sağlanmıştır. Ayrıca erime özelliklerinden dolayı da tercih edilmiştir.

D2 reçetesinde sadece alüminyum ve zirkon içeren bileşimin diğer hammaddeler olmadan engop reçetesi içerinde göstereceği performans incelenmiştir.

Tablo 15
Yerli beyazlatıcı yeni kompozisyon reçeteleri

Ağırlıkça %	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
Zirkon MO	16,66	18,18	15,38	26,66	28,5	23,5	31,74
AC-7 Al_2O_3	25	-	-	-	-	-	-
Seydişehir Al_2O_3	-	31,82	27	46,66	57,14	58,82	39,68
Feldispat 667	8,33	-	-	-	-	-	12,69
Mermer 441	-	-	7,7	26,66	14,28	17,64	15,87

Reçete yüzde oranları belirlendikten sonra hazırlama yöntemi laboratuvar tipi jet değirmen tercih edilmiştir.



Şekil 59. Tane boyut dağılımının yüzey performansına etkisi

Tane boyut değerlerini ithal beyazlatıcılarla aynı seviyeye getirmek aynı zamanda reçete homojenliğini sağlamak amacı ile sulu öğütme gerçekleştirildi. Şekil 62'de görüldüğü gibi daha dar tane boyu dağılımı yeni kompozisyonun stabilliği açısından önemlidir.

Öğütme sonrasında etüvde 110 ±5 °C'de kurutma işlemi gerçekleştirildi. Toz haline getirilerek kullanım ve saklama kolaylığı sağlanmıştır.

4.3. Yerli Beyazlatıcı Yeni Kompozisyonların Karakterizasyonu

4.3.1. Kimyasal Analiz Sonuçları

Tablo 16'da yeni oluşturulan kompozisyonların kimyasal analizleri görülmektedir. Silisyum, alüminyum ve zirkon oksit değerleri öngördüğümüz yüzdelere yakındır. İthal beyazlatıcılarda olduğu gibi zirkon ve alüminyum ağırlıklı kompozisyonlardır.

Tablo 16
Yerli beyazlatıcı yeni kompozisyonların kimyasal analizleri

YERLİ BEYAZLATICI REÇETELERİ		D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
KİMYASAL ANALİZ	KK	0,50	1,09	7,93	12,10	6,84	8,27	7,36
	SiO_2	25,00	12,18	10,36	8,81	9,65	7,95	19,49
	Al_2O_3	51,59	62,98	52,98	46,66	56,54	58,19	41,98
	TiO_2	0,43	0,35	0,30	0,09	0,31	0,19	0,33
	Fe_2O_3	0,02	ESER	1,00	0,02	ESER	0,01	0,02
	CaO	0,25	0,02	8,28	14,32	7,76	9,58	8,56
	MgO	0,17	0,22	0,66	0,97	0,60	0,73	0,64
	Na_2O	ESER	ESER	ESER	ESER	ESER	ESER	ESER
	K_2O	1,75	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	1,39
	ZrO_2	20,20	23,22	19,45	16,97	18,32	15,12	20,28

4.3.2. Tane Boyutları ve Yüzey Alanları

Yerli beyazlatıcıların tane boyutu ve yüzey alanları tablo 17'de görüldüğü gibidir. Yeni kompozisyonların D50 tane boyutları ilk 3 reçetenin birbirine yakın değerlerdir. D5 ve D6 ile D4 ve D7'nin de aynı şekilde birbirinden faklı reçeteler olmaları rağmen tane boyutları yakın değerlere sahiptir. İthal beyazlatıcılarla karşılaştırıldıklarında ise daha kalın tane boyutlarına sahiplerdir.

Yerli beyazlatıcıların yüzey alanlarına bakıldığında ithal beyazlatıcılardan ZA-40 ve R6' a yakın değerlere sahiptirler.

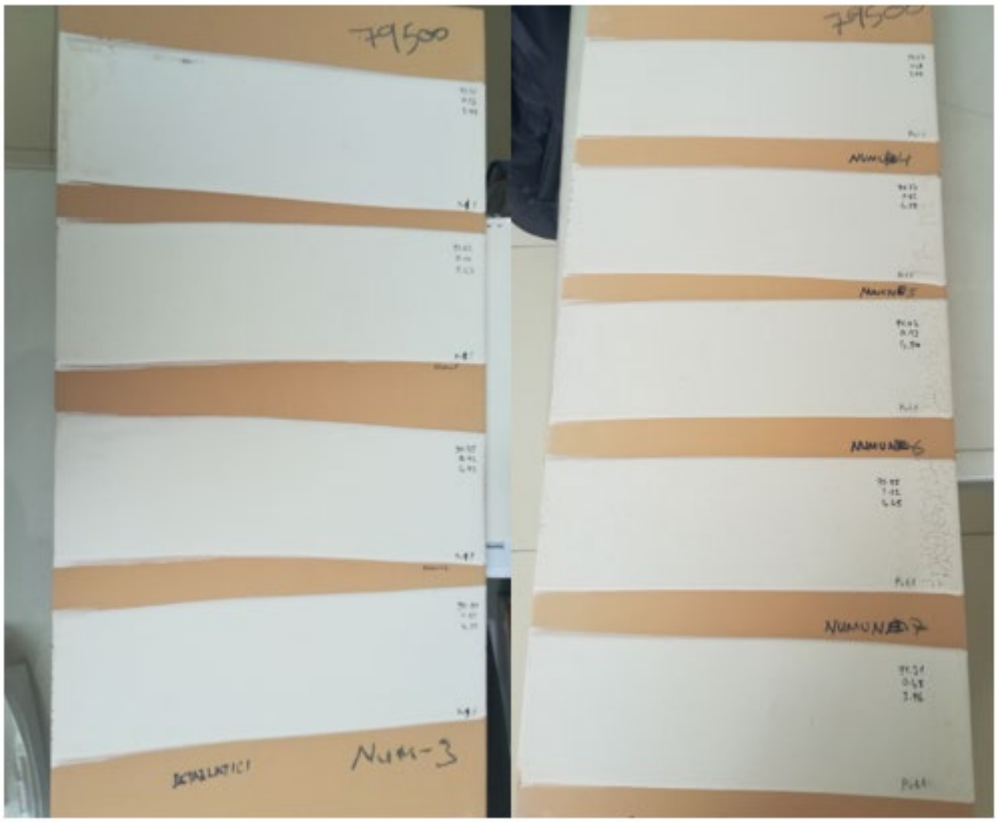
Özgül yüzey alanının bilinmesi ürünün tane boyutunun bilinmesinden önemlidir çünkü kimyasal zenginleştirme, kurutma gibi işlemlerde bir ürünün teknolojik durumunu ifade eder.

Tablo 17
Yerli beyazlatıcı tane boyutları ve yüzey alanları

YERLİ BEYAZLATICILAR	D50 µm	D90 µm	SSA cm^2/gr
D1	3,31	14,40	3,21
D2	3,55	18,30	2,97
D3	3,56	16,30	2,87
D4	6,40	28,00	1,94
D5	4,39	21,50	2,35
D6	4,26	20,20	2,44
D7	6,02	29,20	2,02

4.4. Engop Reçetesi Uygulama

Yerli beyazlatıcı deneme reçeteleri duvar karosu engop reçetesinde 500 gramlık değirmenlerde elektrolit ve su ilavesi ile 30 dakika öğütüldü. Daha sonra 1710gr/l yoğunlukta kızak yardımı ile 30x60 ebatında ham karolara uygulandı. Şekil 61'de görüldüğü gibi kızak çekilen engop deneme ve standart reçetelerinin renk ve parlaklık değerleri ölçüldü. Tablo 18'de sonuçlar yer almaktadır.



Şekil 60. Duvar karosu standart ve deneme engop reçete kızak uygulamaları

Tablo 18
Standart ve deneme engop reçete renk ve parlaklık karşılaştırma tablosu

	L	a	b	ΔE	PARLAKLIK
79500 STD	91,31	0,37	3,99		1,1
D1	91,62	0,10	5,47	1,54	1,1
D2	90,75	0,92	4,93	1,22	1,1
D3	90,90	0,71	4,55	0,77	1,1

	L	a	b	ΔE	PARLAKLIK
79500 STD	91,67	0,48	3,99		1,1
D4	90,77	0,82	4,38	1,04	1,1
D5	91,02	0,93	4,50	0,94	1,1
D6	90,85	1,02	4,65	1,18	1,1
D7	91,31	0,48	3,96	0,36	1,1

Standart engop reçetesi ile denemeler karşılaştırıldığında ΔE değeri en yakın reçete D7 kodlu kompozisyonundur. Parlaklık değerlerine bakıldığında tüm reçetelerin aynı değeri verdiği görülmektedir. Renk değerlerine bakılarak D7 kodlu reçete seçildi.

Tablo 19'da standart ve D7 içeren engop kompozisyonların kimyasal analiz değerleri verilmektedir Engop kompozisyonunda kullanılan R6 ithal beyazlatıcı ile aynı oranda kullanılan D7 yerli beyazlatıcı içeren reçetede oksit miktarlarında kimyasal açıdan bir değişim görülmemiştir.

Tablo 19
Karşılaştırmalı kimyasal analiz

	STD ENGOP	D7 ENGOP
KK	2,41	3,28
SiO2	58,85	58,00
Al2O3	17,19	17,00
TiO2	1,84	2,09
Fe2O3	0,23	0,19
CaO	6,43	6,30
MgO	0,94	0,93
Na2O	4,15	4,16
K2O	1,23	1,22
B2O3	1,30	1,39
ZrO2	4,93	4,89

Tablo 20'de SEGER hesaplamalarından yola çıkılarak ağırlıkça yüzde oranları hesaplanmıştır.

Tablo 20
Karşılaştırmalı SEGER oksit yüzdeleri

Oksit Ağırlıkça %	**STD ENGOP**	**D7 ENGOP**
SiO_2	61,28	60,63
Al_2O_3	19,40	18,22
TiO_2	1,07	1,05
Fe_2O_3	0,20	0,20
CaO	5,31	6,24
MgO	0,87	0,93
Na_2O	4,91	4,65
K_2O	1,47	1,62
B_2O_3	1,36	1,37
ZrO_2	4,15	5,11

Standart ve deneme engop reçetesinde Al: Si oranı tablo 21'de verilmiştir. Oksit oranı kristalleşme ve opak özellik üzerinde etkilidir. İthal ve yerli beyazlatıcı içeren reçeteler birbirine yakın Si/Al oranlara sahiptirler.

SEGER formülasyonlarında teorik olarak yüzey gerilim katsayısı hesaplanabilmektedir. σ ile gösterilen bu değer dyn/cm ya da mN/m olarak ifade edilir.

Yüzey gerilimi düşük sırlar rahat yüksek olanlar ise zor yayılabilirler. Eğer sır yüksek yüzey gerilimine sahip ise toplanır ve alttaki sır görülür. Genellikle Na_2O, K_2O yüzey gerilimini düşürür. Al_2O_3 ve özellikle MgO yükseltir. İki farklı beyazlatıcı içeren engop yüzey gerilimlerinin birbirine çok yakın olduğu tablo 21'de verilmiştir.

Opaklık camsı matris ve kristaller arasındaki kırılma indeksi farkından kaynaklanır. Yüksek kırılma indeksi farkı aynı zamanda yüksek opaklık anlamına gelir. Tablo 21'de verilen kırınım indeksleri ithal beyazlatıcılı standart engop ile yerli beyazlatıcı içeren D7 engobun opaklığının hemen hemen aynı olduğunu teorik hesap ile ispat edilmiştir.

Tablo 21
Karşılaştırmalı teorik hesaplamalar

	STD ENGOP	**D7 ENGOP**
Al/Si Oranı	5,36	5,50
YÜZEY GERİLİMİ	390mN/m	388mN/m
KIRINIM İNDEKSİ	1,54	1,55

4.4.1. Su Emme Testi

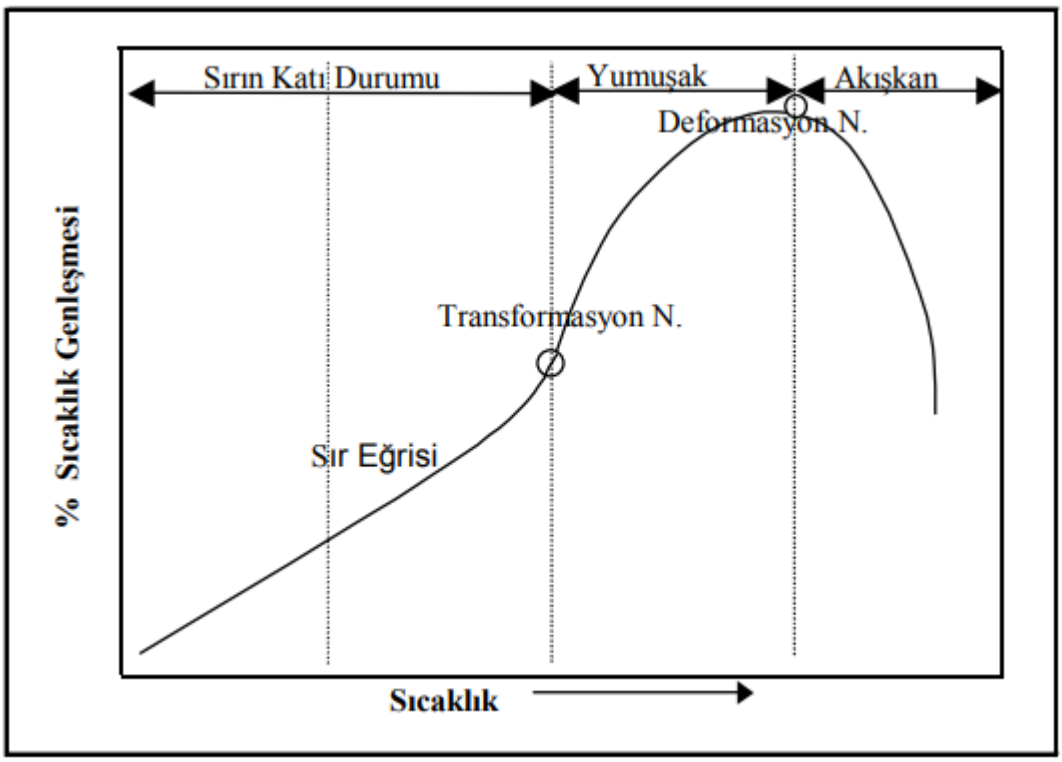
Vakumlu su emme test sonuçlarına bakıldığında D7 kodlu engop deneme reçete değerleri standart değerin altında olduğu tablo 22'de görülmektedir.

Tablo 22
Karşılaştırmalı su emme değerleri

SU EMME DEĞERLERİ	
Std 79500	D7
0,06%	0,01%

4.4.2. Termal Analiz Sonuçları

Termal analiz grafikleri engop/sır katı olduğu bölge, transformasyon noktası, engop/sırın yumuşak olduğu bölge, akma noktası ve eriyik bölgelerinden oluşur. Numunelerin ısısal genleşmesi genel olarak sıcaklıkla doğru orantılı olarak artar. Engop/sır ısısal genleşmesi transformasyon sıcaklığına kadarki artışı ile bu sıcaklık sonrasındaki artışı farklı şekilde olmaktadır. Transformasyon sıcaklığından sonraki artış daha fazladır. Uyum açısından bu sıcaklığın altındaki davranış önemlidir. Nedeni ise transformasyon sıcaklığının üstünde yumuşak bir kıvamda olan engop/sır bünyesinde gerilimler olmaz. Dilatometre

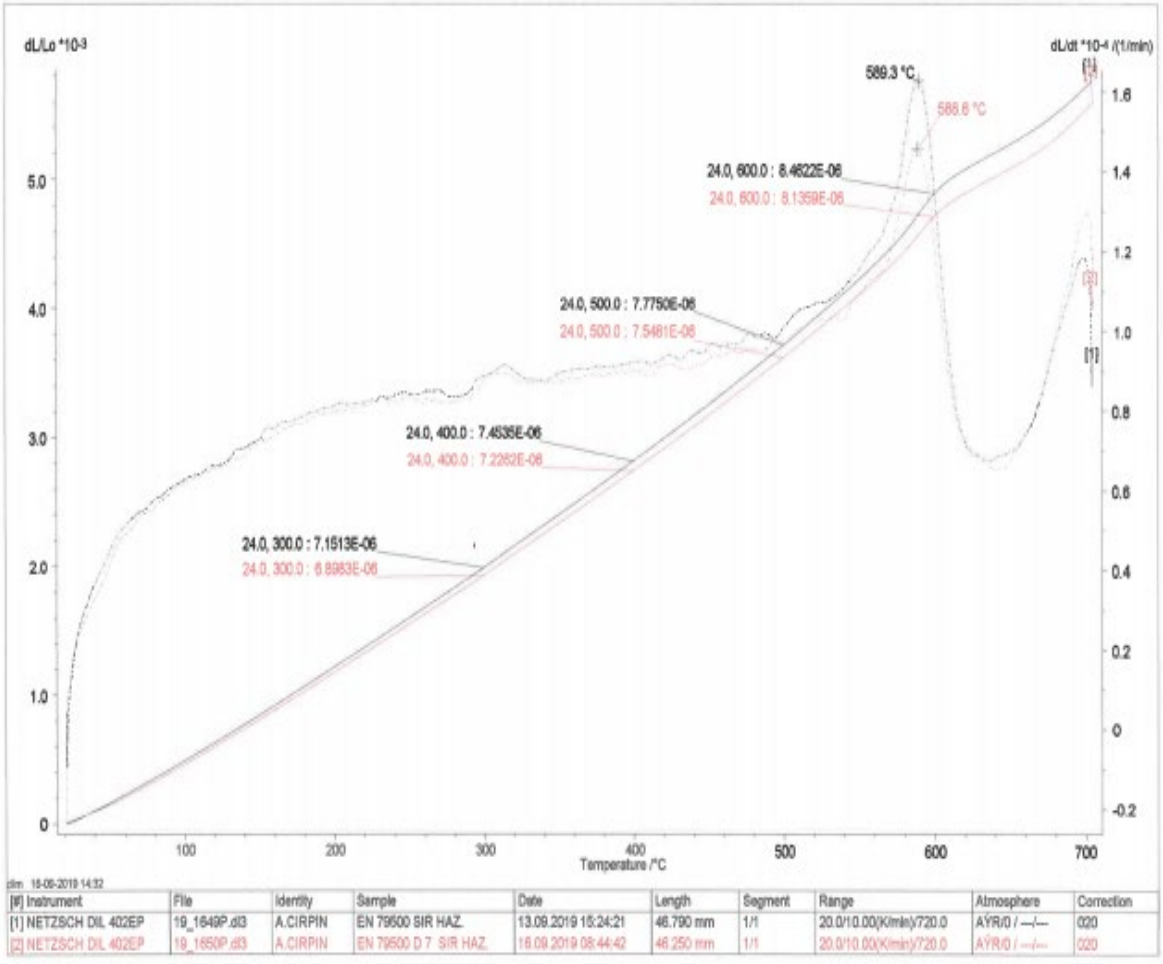


Şekil 61. Sıcaklığa bağlı olarak sırın ergimesini gösteren bir dilatometre eğrisi

ölçümleriyle tespit edilen transformasyon sıcaklığına kadar olan ısısal genleşme değeri yüzdeleri karşılaştırtılarak değerlendirme yapılabilir.

Karşılaştırmalı lineer termal analiz aşağıdaki grafikte verilmiştir. 500-600°C arasında pik (S) engop reçete içerisinde serbest kuvarsı göstermektedir. α-β kuvars geçişleri bu aralıkta gerçekleşmektedir. 573 Cº de α-Kuvars ve β-Kuvars dönüşümü ile Si-O-Si bağları uzayarak kristal paketlenmesi düşer ve ciddi bir genleşmeye neden olur. Termal genleşme düşürme sebebi camsı fazda çözünmesi ise cam yapısının sıklaşmasını sağlamasıdır.

İki farklı beyazlatıcı içeren engop kompozisyonlarının camsı geçiş noktalarının birbirine eşit olduğu bu grafikte görülmektedir.



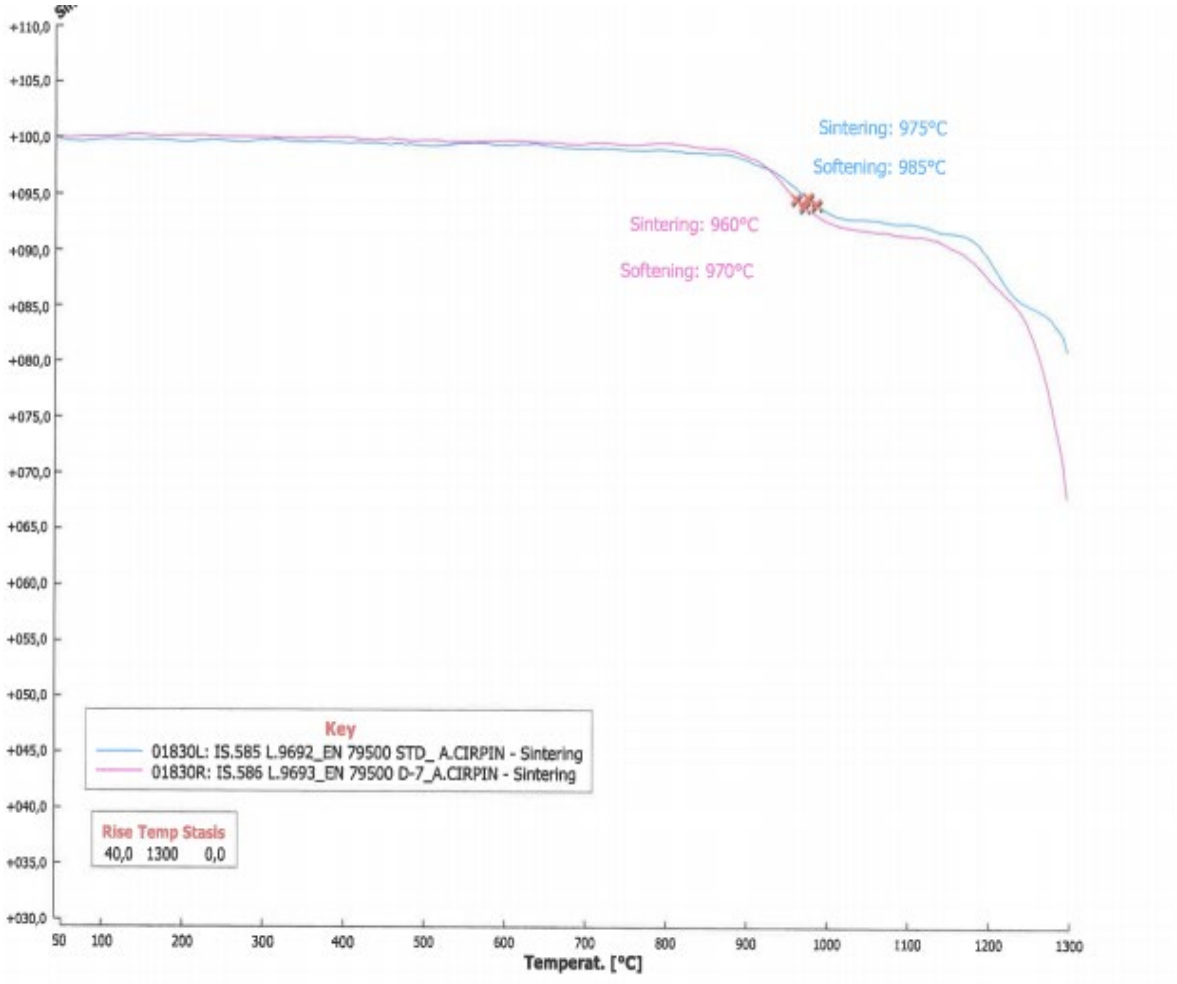
Şekil 62. Standart ve D7 engop karşılaştırmalı termal analiz grafiği

4.4.3. Sinterlenme Davranışı

Isı mikroskobu yardımı ile numunelerin sıcaklığa bağlı olarak erime ve yayılma davranışları takip edilebilmektedir.

Isıtma hızına bağlı olarak tozların kristalleşme performansı 900-1200°C arasında gerçekleştiği şekil 66'deki grafikte görülmektedir.

Tasarlanan alternatif reçete sinterleme sıcaklığı gibi rasyonel çıktıları da standart reçete ile paralellik göstermektedir. Engop ısı mikroskopların küreler saptanamadığı için grafiksel karşılaştırmalı sonuç alınmıştır.

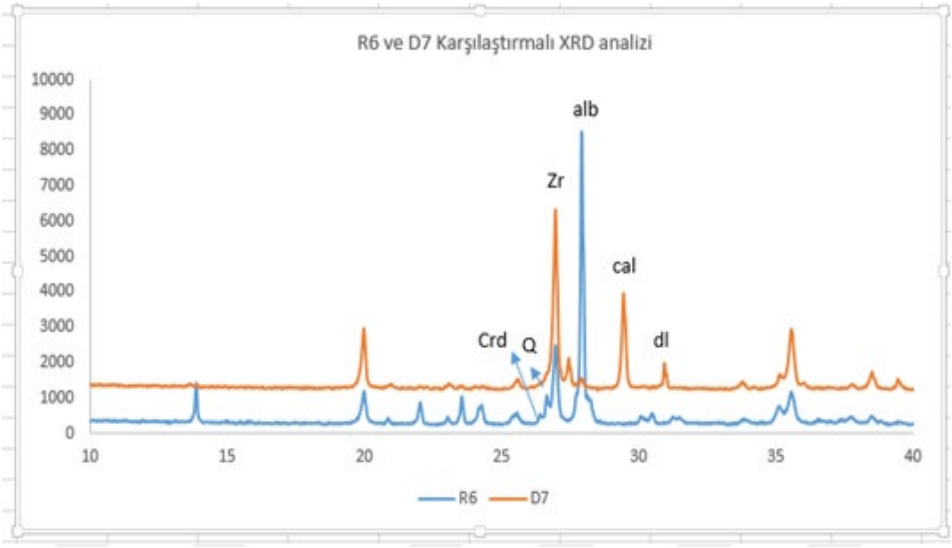


Şekil 63. Standart ve D7 engop karşılaştırmalı ısı davranışları

4.4.4. XRD Minerolojik Karşılaştırma

Taramalar XRD analizleri için 3 - 70°2θ arasında gerçekleştirilmiştir. XRD sonuçlarında minerallere ait pikler zirkon "Zr" – kuars "Q" – albit "alb" – korund "Crd"- potasyum feldspat "K.feld" – kalsit "cal" – dolomit "dl" olarak gösterilmiştir. Standart engop

reçete içerisinde bulunan R6 İthal beyazlatıcı ile D7 yerli beyazlatıcı kompozisyonlarına ait karşılaştırmalı grafik aşağıdaki gibidir.

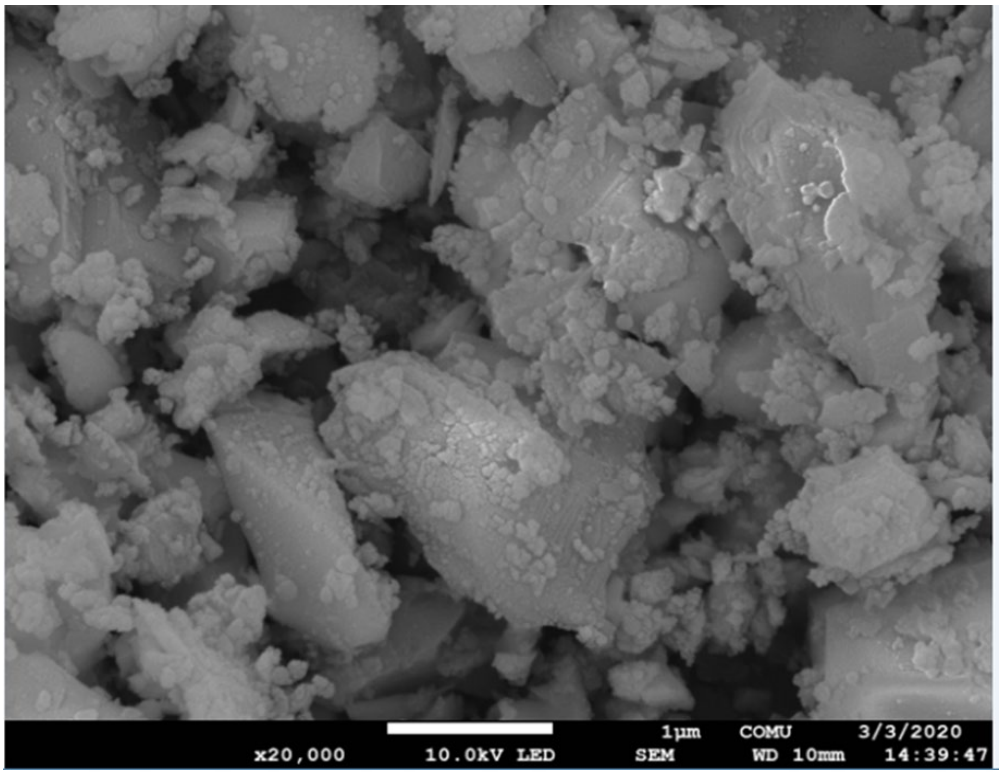


Şekil 64. R6 ve D7 karşılaştırmalı XRD grafiği

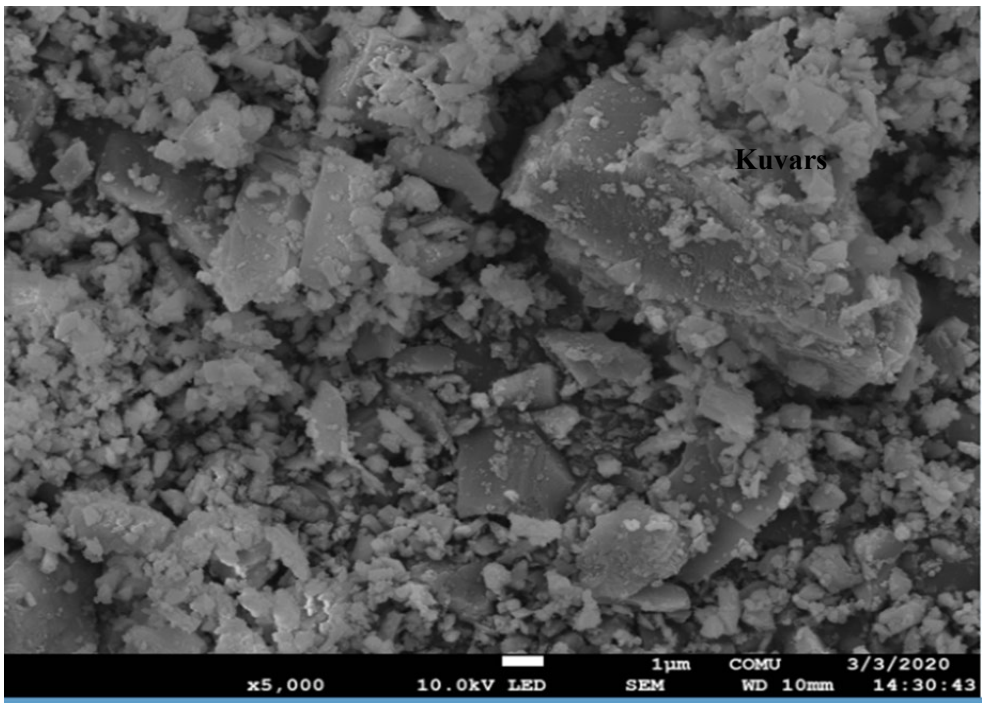
Karşılaştırmalı XRD grafiğine R6 ithal beyazlatıcının albit-korund-kuvars esaslı bir kompozisyondan meydana geldiği görülmektedir. D7 yerli beyazlatıcı ise zirkon-kalsit-dolomit minerallerinden oluşmaktadır. R6 alkali esaslı reçete yüksek sıcaklık viskozitesi düşük olduğundan farklı fırın ısılarında dengesiz davranış sergileyecektir.

4.4.5. SEM/EDX Mikroyapı İncelemesi

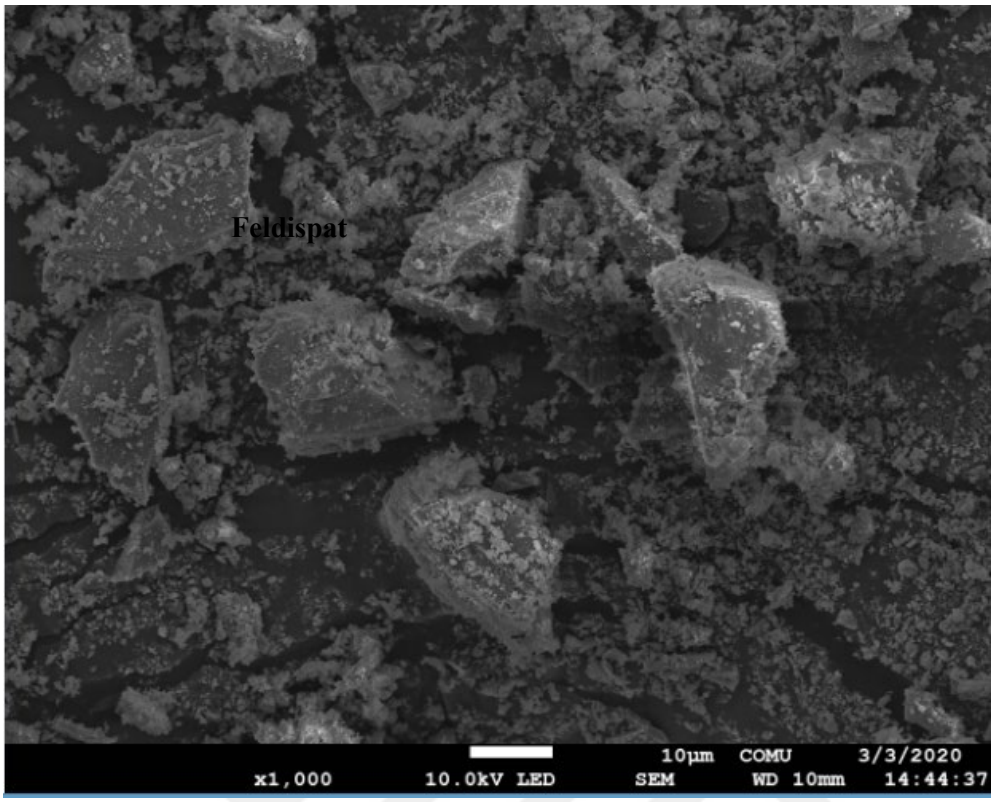
İthal beyazlatıcı R6 ve yerli beyazlatıcı D7 toz halde SEM/EDX görüntüleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 65. R6 SEM görüntüsü

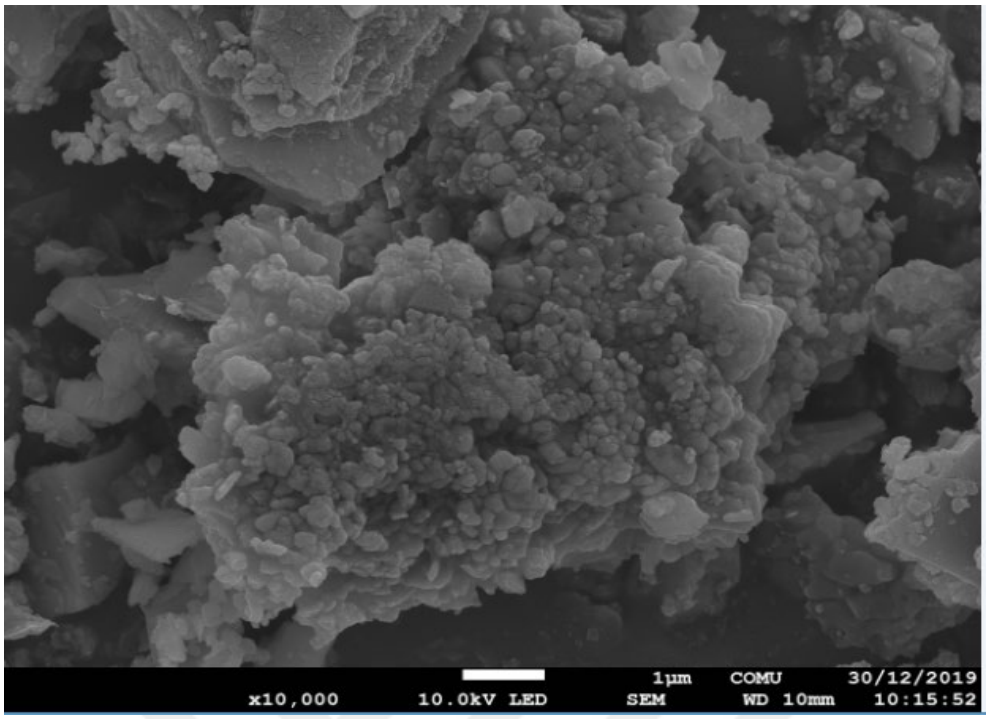


Şekil 66. R6 SEM görüntüsü

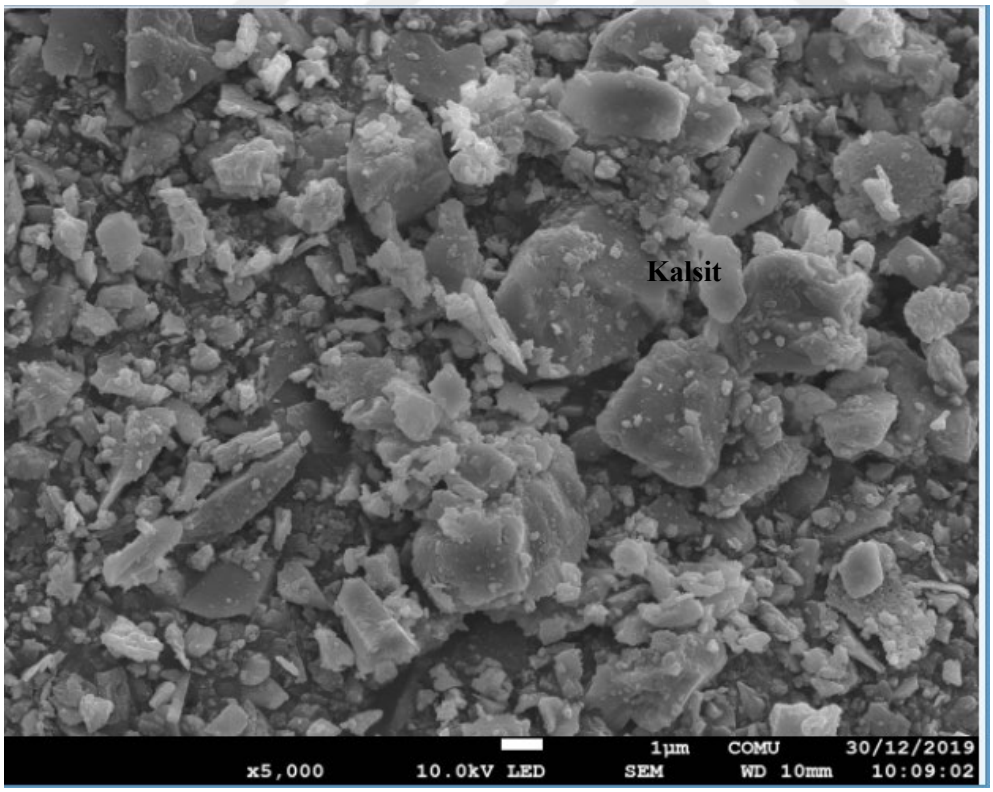


Şekil 67. R6 SEM görüntüsü

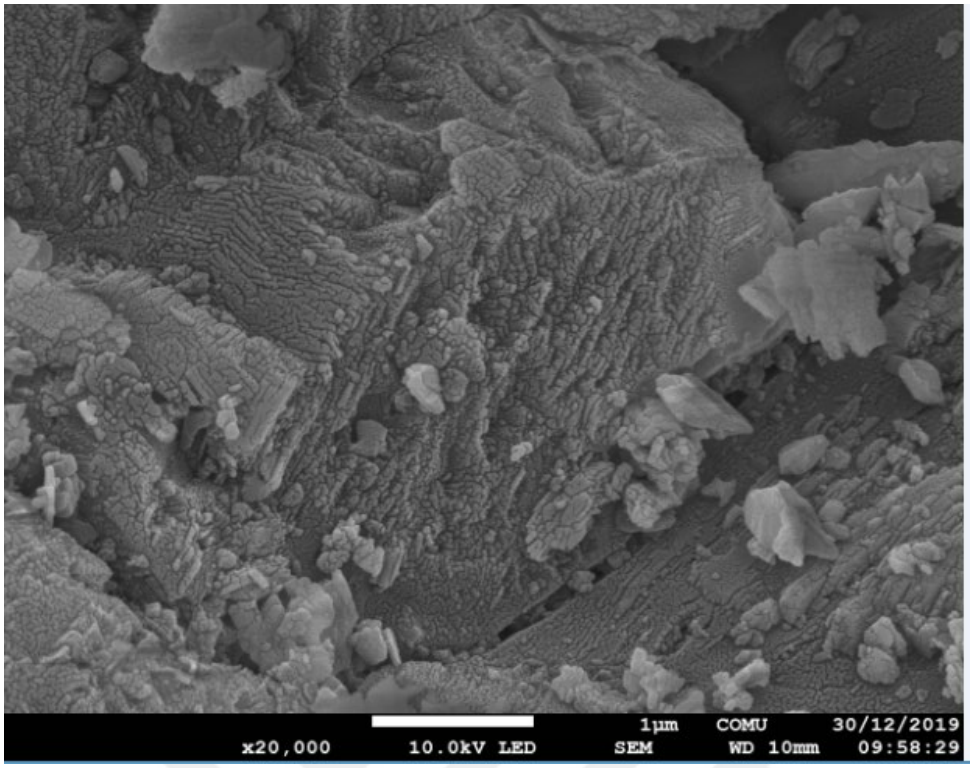
R6 ithal beyazlatıcı SEM görüntülerinde 1µ-10µ arasında farklı boyutlara sahip tanecikler görülmüştür. EDX ile yapılan analizde Si – Al –O –Zr majör elementler, Na ve Ca minör element olarak gözlenmiştir. 5-10 µm arasındaki taneciklerin sodyum feldispat olduğu, bu tanelerin daha ince boyuttaki kuvars ve zirkon taneleri ile sarıldığı görülmektedir. Yine tanelerin keskin köşelere sahip olması öğütme prosesi yerine kırma işlemi geçirdiklerini göstermektedir.



Şekil 68. D7 SEM görüntüsü

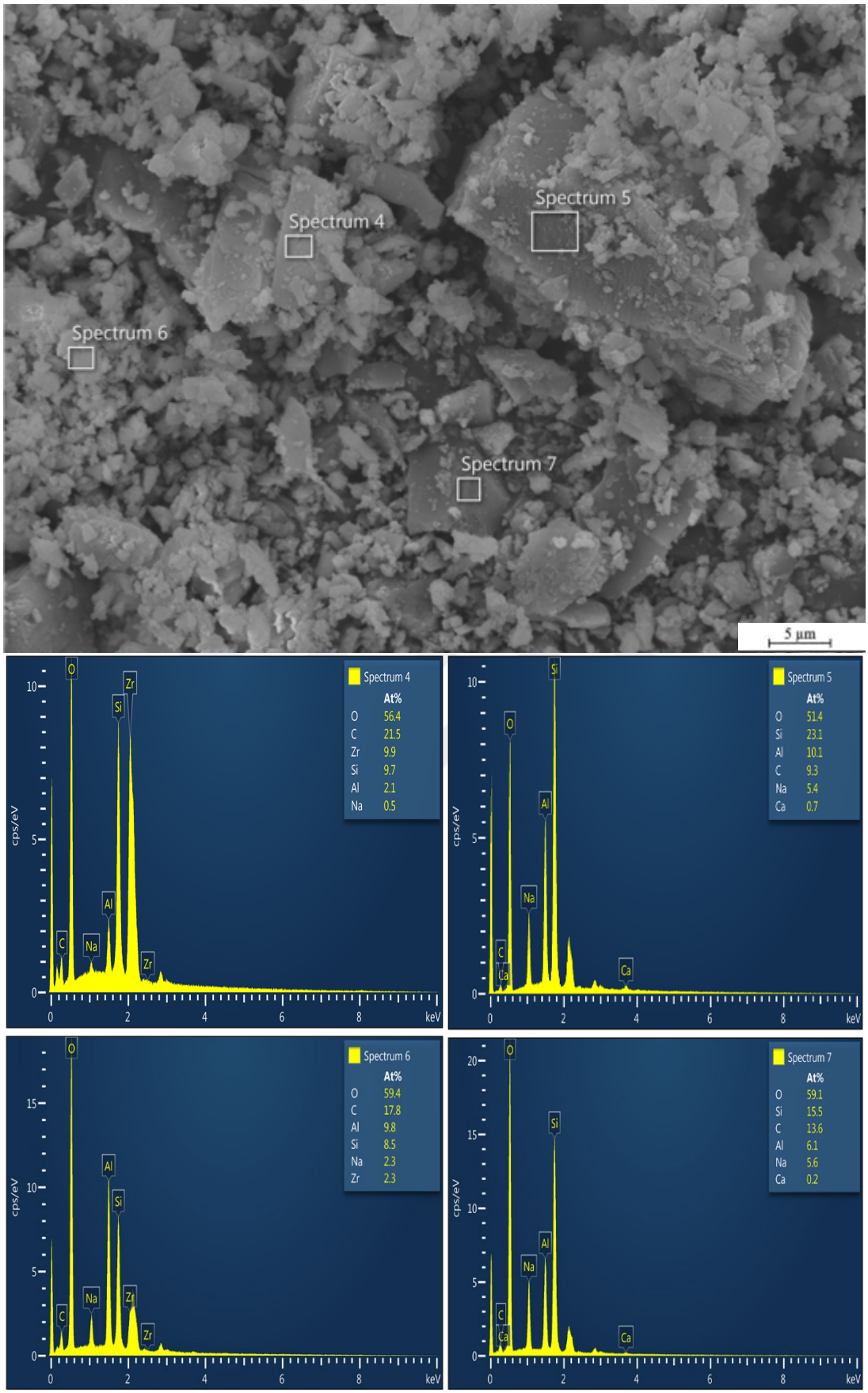


Şekil 69. D7 SEM görüntüsü



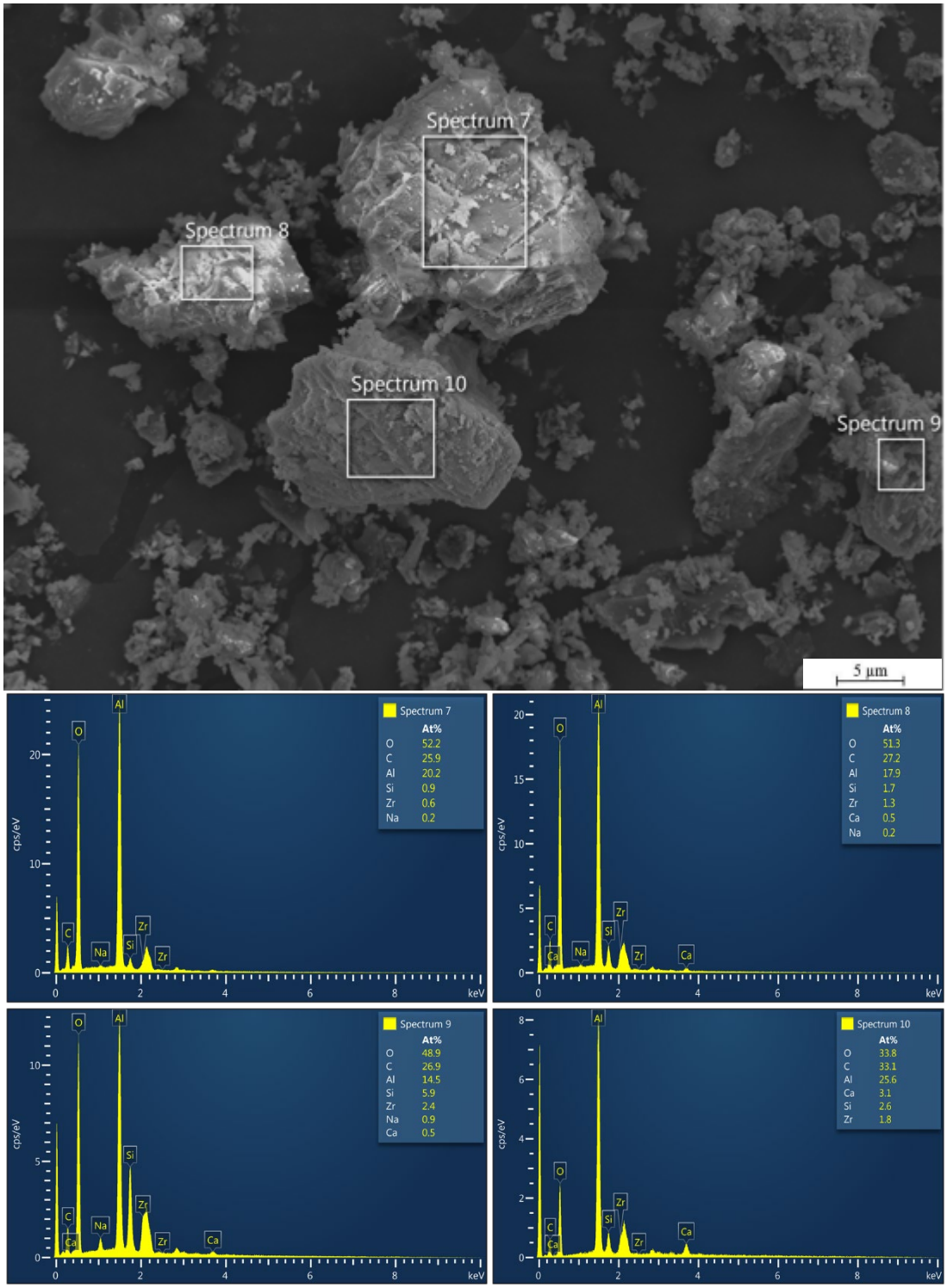
Şekil 70. D7 SEM görüntüsü

D7 kodlu yerli beyazlatıcı SEM görüntülerinde tane boylarının 1-10µm arasında değiştiği ancak keskin köşelerin olmadığı, tanecik yüzeylerinin yuvarlandığı görülmektedir. EDX ile yapılan analizde Si – Al –O –Zr ve Ca majör elementler, Na minör element olarak gözlenmiştir. Şekil 71 'de gözlenen yapı kalsite aittir. Şekil 72'de gözlenen yapı kompozisyondaki albite aittir. Ayrıca görüntüdeki yuvarlak taneler Al_2O_3 yapısındadır. Tanelerin yuvarlak olması "θ–corundum " formunu desteklemektedir. Genel olarak homojen bir görüntü saptanmıştır. Kuvarsın etrafında albitle sarıldığı tespit edilmiştir.



Şekil 71. R6 ithal beyazlatıcı SEM/EDX

R6 EDX analizine bakıldığında daha önce XRD kantitatif analizlerde de saptadığımız mineralleri doğrulamaktadır. Si, Al, Zr ve Na elementleri belirlenmiştir.R6 ithal malzeme zirkon ve alüminyum yanında alkali esaslı bir reçeteye sahiptir.



Şekil 72. D7 yerli beyazlatıcı SEM/EDX

D7 yerli beyazlatıcı kompozisyonu EDX analizlerinde Zr, Al, Si ve Ca elementleri görülmektedir. Yeni kompozisyonun tasarlandığı şekilde zirkon, alüminyum ve mermer içerdiği belirlenmiştir.

4.5. Endüstriyel Denemeler

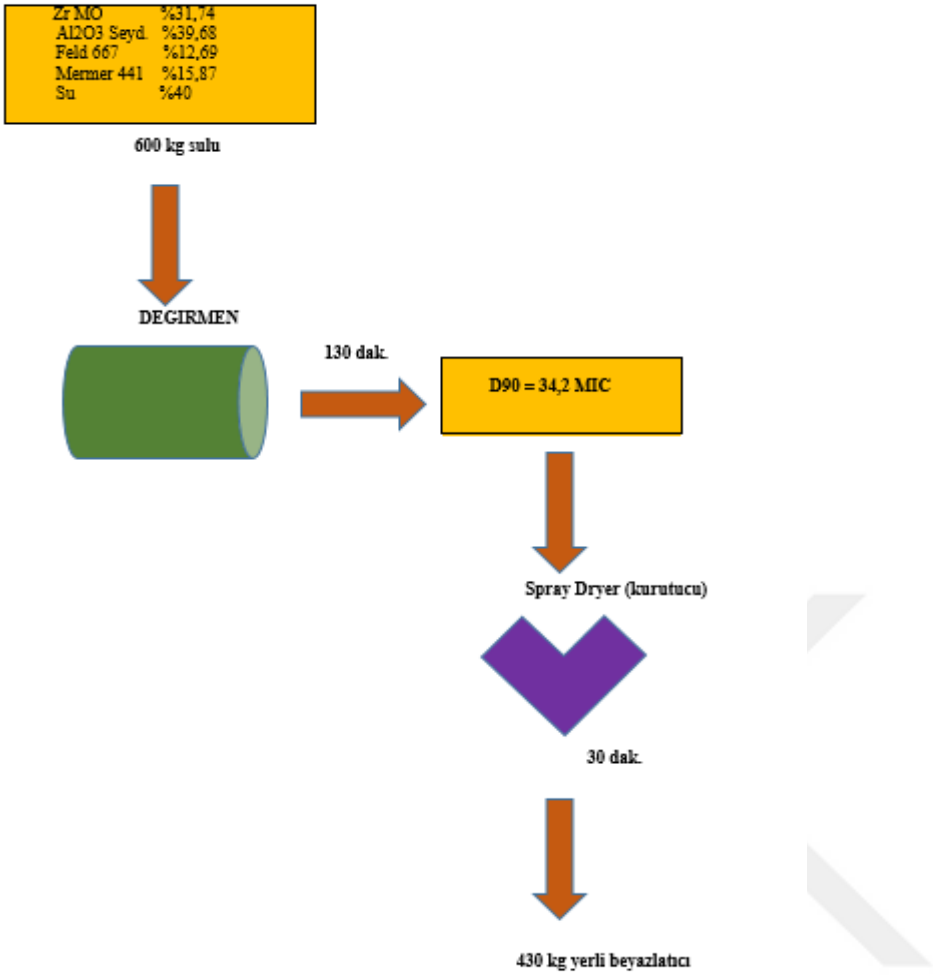
Laboratuvar çalışmaları sonucunda seçilen D7 kompozisyonu endüstriyel denemesi Kaleseramik Sır Hazırlık biriminde gerçekleştirilmiştir. Kompozisyon oluşturma aşamasında 500 kg'lık değirmende öğütme süreleri test edilmiştir. Tablo 23'de öğünme süre ve değerleri verilmiştir.

Tablo 23
Endüstriyel öğütme süre ve tane boyut dağılımı

D7 ENDÜSTRİYEL ÖĞÜTME	**D50 µm**	**D90 µm**	**SSA cm^2/gr**
30 dak.	13,20	44,80	1,51
90 dak.	9,08	43,00	1,79
95 dak.	8,81	41,60	1,97
125 dak.	8,20	35,10	1,70
130 dak	6,96	34,20	2,09

130 dakika sonunda laboratuvar şartlarını sağladığı tablo 23'de görülmektedir. Sır Hazırlık endüstriyel üretimi için aşağıdaki (Şekil 74) şema hazırlanmıştır.

Endüstriyel üretim sonrasında 500 kg'lık engop reçetesinde kullanılan yerli beyazlatıcı Kaleseramik Duvar Karosu Fabrikaları üretim hatlarında farklı tipte sırlar ile birlikte denenmiştir



Şekil 73. Endüstriyel yerli beyazlatıcı üretim şeması

Tablo 24
Endüstriyel deneme renk ve parlaklık sonuçları

	L	a	b	ΔE	PARLAKLIK
STD ENGOP PARLAK SIR	92,87	-0,07	1,20		98,2
D7 ENGOP PARLAK SIR	92,61	0,03	1,00	0,34	98,4
STD ENGOP MAT SATEN SIR	91,90	-0,10	1,97		22,0
D7 ENGOP MAT SATEN SIR	91,45	0,06	1,67	0,56	20,0
STD ENGOP OPAK SIR	91,73	-0,34	1,77		98,4
D7 ENGOP OPAK SIR	91,41	-0,22	1,57	0,40	98,2
STD ENGOP MAT SIR	89,66	0,73	2,99		8,0
D7 ENGOP MAT SIR	89,69	0,81	3,12	0,16	8,0

Tablo 24'de standart ve deneme sonuçları değerlendirildiğinde ΔE 0,60'in altında olduğu görülmektedir. Parlaklık değerlerinin ise mat sırlarda aynı parlak ve opak sırlarda da hemen hemen aynı değere sahip olduğu görülmektedir. Mat saten sırlarda ise sadece 2 puan

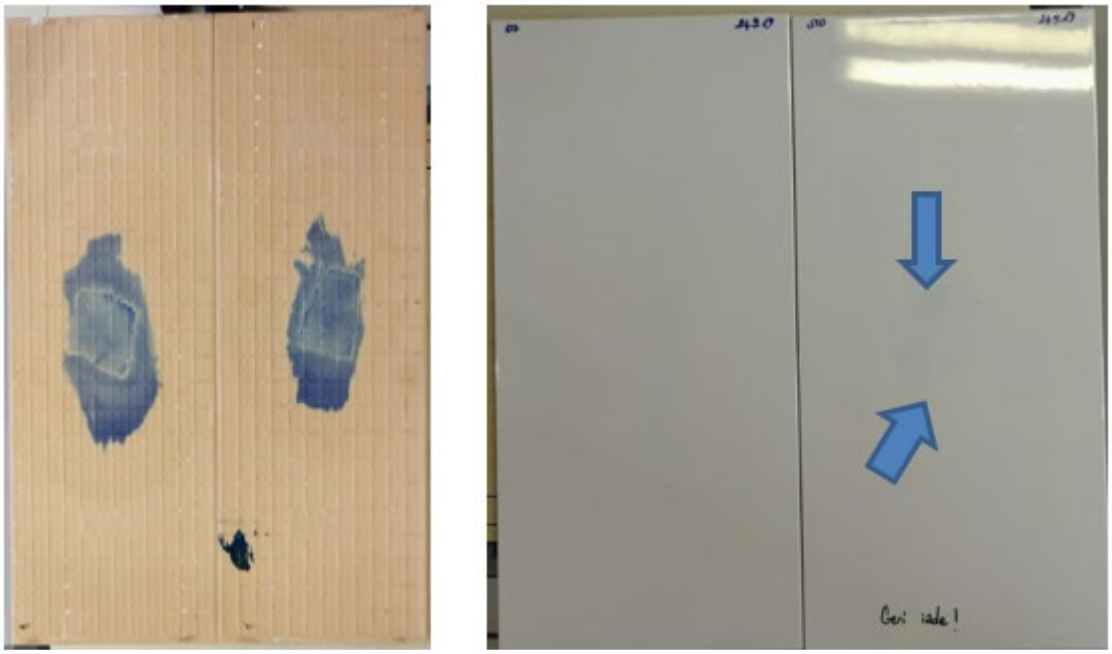
parlaklık farkı gözlenmiştir. Şekil 75'de standart ve deneme engop üzerine uygulanmış sır yüzeyleri görülmektedir.



Şekil 74. Parlak, Mat saten, Opak ve Mat sır endüstriyel deneme 30x60 karoları

4.5.1. Water Mark Testi

Üretim hattında yapılan deneme sonunda su izleri özellikle parlak yüzeyli ürünlerde görülmektedir. Parlak sır ile yapılan denemeler teste tabi tutulmuştur.



Şekil 75. Water mark test uygulanan karolar

Şekil 76'de sağda karo altına uygulanan test görülmektedir. Sol tarafta standart üründe ise yüzeye yansıyan metilen mavisi izi görülmektedir. D7 yerli beyazlatıcı içeren engop reçetesi standart engoptan daha iyi performans sergilemiştir.

4.5.2. Kimyasal Dayanım ve Lekelenme Test Sonuçları

D7 engop uygulamalı sırlı karolara ait lekelenmeye dayanıklılık testlerinin (TS EN ISO 10545-14) sonuçları tablo 25'de göterilmektedir. Tabloda görüldüğü gibi 1'den 5 e kadar sınıflandırma yapılmıştır. En iyi sonuç 5 ile ifade edilmektedir. Denemeler başarılı bir şekilde testten geçmiştir.

Tablo 25
Lekelenme dayanım test sonuçları

	Lekelendiriciler			
	Cr_2O_3	Fe_2O_3	İyot	Zeytinyağı
Standart	5	5	5	5
D7	5	5	5	5

Tablo 26
Kimyasal dayanım test sonuçları

	Deney Çözeltileri							
	Ev Kimyasalları ve Yüzme Havuz Tuzları		**Asit ve Alkaliler**					
			Düşük Konsantrasyonlar			**Yüksek Konsantrasyonlar**		
	NH_4Cl	NaClO	HCl	KOH	SİTRİK ASİT	HCl	KOH	Laktik Asit
Standart	GA	GA	GLA	GLA	GLA	GHA	GHA	GHA
D7	GA	GA	GLA	GLA	GLA	GHA	GHA	GHA

Tablo 26'da bulunan kimyasal maddelere dayanıklılık testlerinde (TS EN ISO 10545-7) ise C'den A'ya kadar olan sınıflandırma ifade edilmektedir. En iyi derece A olarak değerlendirilmektedir. G ise ev kimyasallarını gösterir. Düşük konsantrasyonlu kimyasalları GL, yüksek konsantrasyonlu kimyasalları ise GH temsil etmektedir. D7 uygulanan karolar bu testlerden de geçmiştir.

4.5.3. Otoklav Test Sonuçları

Ürünlerin nemlilik genleşmesinden kaynaklanan sır çatlaklarına karşı dayanıklılığı kısa süre içinde ancak numunelerin basınç altındaki su buharı etkisine maruz bırakılmasıyla tespit edilebilinir. Test bir otoklav içinde gerçekleştirilir. Otoklav basınca dayanıklı, içinde numunelerin belli bir süre belli bir buhar basıncının etkisine maruz bırakıldıkları, hava geçirimsiz kapalı, metal haznedir.

30x60 ebatta alınan endüstriyel denemeler otoklav testinde fırın içinde 2 saat 5 atü basınca maruz kalmıştır. Test uygulaması sonrası numunelere metilen mavisi sürülür. Çatlak

olup olmadığı gözlenir ve böylece buhar basınca dayanımları karoların test edilmiştir. 5 karo üzerinden standart ile birlikte yapılan testte tüm karolar sağlam çıkmıştır.

4.5.4. Deformasyon Test Sonuçları

Pişirme prosesinde seramik bünye, engop ve sır kimyasal reaksiyonlar sonucu birbirine bağlanır. Soğuma esnasında gerçekleşen büzülme bünyeden bağımsız hareket edemez. Isısal genleşme katsayısı uyumlu olmadığı durumlarda meydana gelecek gerilimlerden kaynaklanan hatalar oluşması muhtemeldir.

Mekanik özellikler bünyenin termik etkenlerden kaynaklanan gerilimlere karşı dayanımını belirleyen parametrelerdir.

Duvar karosu üretim sonrasında belirli standartlara göre testlere tabi tutulur. Bunlardan biri de deformasyon testleridir. Aşağıdaki şekillerde test sonuçları verilmiştir. TSE 14411 standardına göre yapılan testlerden şekil 77, 78, 78 ve 80'de görüldüğü gibi 30x60 deneme karolar başarı ile geçmiştir.

		DÜZLEMDEN SAPMA / *SURFACE FLATNESS*															
		KÖŞE EĞRİLİĞİ / *WARPAGE*				ORTA EĞRİLİK / *CENTRE CURVATURE*					KENAR EĞRİLİĞİ / *EDGE CURVATURE*					
		2. Kenar	3. Kenar	4. Kenar	1. Kenar							KISA / *SHORT*		UZUN / LONG	
	Num. no	3. Kenar	4. Kenar	1. Kenar	2. Kenar	Num. no	1. Kenar	2. Kenar	3. Kenar	4. Kenar	Num. no	4. Kenar	2. Kenar	1. Kenar	3. Kenar
	1	0,3	0,5	0,3	0,5	1	0,7	0,7	0,6	0,7	1	0,0	0,1	0,3	0,3
	2	0,4	0,4	0,4	0,4	2	0,8	0,8	0,8	0,7	2	-0,1	-0,1	0,5	0,5
	3	0,4	0,4	0,4	0,4	3	0,9	0,9	1,0	0,9	3	-0,1	0,1	0,6	0,6
	4	0,5	0,3	0,5	0,3	4	0,8	0,8	0,8	0,8	4	-0,1	0,0	0,4	0,4
	5	0,3	0,6	0,3	0,6	5	0,0	0,0	0,0	0,0	5	-0,2	-0,3	-0,3	-0,2
	6					6					6				
	7					7					7				
	8					8					8				
	9					9					9				
	10					10					10				
% Sapma/ Deviation %	%	0,08				%	0,15				%	-0,11		0,09	
Max. Sapma (mm)/ Max. Deviation(mm)	Max.	0,6				Max.	1,0				Max.	-0,3		0,6	
		%		mm			%		mm			%	mm	%	mm
KS FABRIKA STANDARDI / FACTORY STANDARD		(+0,09, -0,07)		(+0,60, - 0,50)			(+0,21 , -0,00)		(+1,40 , -0,00)			(+0,17 , -0,07)	(+0,50 , -0,20)	(+0,20 , -0,03)	(+1,20 , -0,20)
EN 14411 STANDARD		±0,30		±2,00			(+0,30 , -0,22)		(+2,00 , -1,50)			(+0,50 , -0,30)	(+1,50 , -0,90)	(+0,33 , -0,25)	(+2,00 , -1,50)

Şekil 76. Standart deformasyon sonuçları-1

	GÖNYEDEN SAPMA / *EDGE RECTANGULARITY*					KENAR DÜZGÜNLÜĞÜ / *EDGE STRAIGHTNESS OF SIDES*				
		KISA / *SHORT*		UZUN / LONG			KISA / *SHORT*		UZUN / LONG	
	Num. no	2-1. Kenar	4-3. Kenar	1-4. Kenar	3-2. Kenar	Num. no	4. Kenar	2. Kenar	1. Kenar	3. Kenar
	1	0,0	0,4	-0,4	-0,3	1	0,2	0,1	-0,1	-0,1
	2	0,0	0,5	-0,8	0,0	2	0,1	0,1	0,0	-0,1
	3	0,1	0,2	-0,4	-0,1	3	0,1	0,1	0,1	-0,1
	4	0,1	0,0	0,1	-0,3	4	0,1	0,0	-0,1	0,1
	5	-0,3	0,0	0,4	0,7	5	0,1	0,2	0,0	-0,1
	6					6				
	7					7				
	8					8				
	9					9				
	10					10				
% Sapma/ Deviation %	%	0,15		-0,14		%	0,05		-0,02	
Max. Sapma (mm)/ Max. Deviation(mm)	Max.	0,5		-0,8		Max.	0,2		-0,1	
		%	mm	%	mm		%	mm	%	mm
KS FABRIKA STANDARDI / FACTORY STANDARD		±0,27	±0,80	±0,17	±1,00		±0,17	±0,50	±0,12	±0,70
EN 14411 STANDARD		±0,50	±1,50	±0,33	±2,00		±0,30	±0,90	±0,25	±1,50

Şekil 77. Standart deformasyon sonuçları-2

	DÜZLEMDEN SAPMA / *SURFACE FLATNESS*														
	KÖŞE EĞRİLİĞİ / *WARPAGE*					ORTA EĞRİLİK / *CENTRE CURVATURE*					KENAR EĞRİLİĞİ / *EDGE CURVATURE*				
		2. Kenar	3. Kenar	4. Kenar	1. Kenar							KISA / *SHORT*		UZUN / *LONG*	
	Num. no	3. Kenar	4. Kenar	1. Kenar	2. Kenar	Num. no	1. Kenar	2. Kenar	3. Kenar	4. Kenar	Num. no	4. Kenar	2. Kenar	1. Kenar	3. Kenar
	1	0,5	0,3	0,6	0,3	1	0,5	0,4	0,5	0,4	1	-0,1	-0,2	0,0	0,2
	2	0,2	0,5	0,2	0,6	2	0,4	0,5	0,4	0,5	2	-0,2	-0,2	0,2	0,2
	3	0,2	0,5	0,3	0,6	3	-0,2	-0,1	-0,2	-0,1	3	-0,2	-0,4	-0,4	-0,1
	4	0,4	0,3	0,5	0,3	4	0,2	0,3	0,3	0,3	4	-0,2	-0,1	-0,1	0,0
	5	0,5	0,3	0,5	0,3	5	0,2	0,2	0,2	0,1	5	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2
	6					6					6				
	7					7					7				
	8					8					8				
	9					9					9				
	10					10					10				
% Sapma/ Deviation %	%	0,08				%	0,08				%	-0,15		-0,06	
Max. Sapma (mm)/ Max. Deviation(mm)	Max.	0,6				Max.	0,5				Max.	-0,4		-0,4	
		%		mm			%		mm			%	mm	%	mm
KS FABRIKA STANDARDI / FACTORY STANDARD		(+0,09, -0,07)		(+0,60, - 0,50)			(+0,21 , -0,00)		(+1,40 , -0,00)			(+0,17 , -0,07)	(+0,50 , -0,20)	(+0,20 , -0,03)	(+1,20 , -0,20)
EN 14411 STANDARD		±0,30		±2,00			(+0,30 , -0,22)		(+2,00 , -1,50)			(+0,50 , -0,30)	(+1,50 , -0,90)	(+0,33 , -0,25)	(+2,00 , -1,50)

Şekil 78. D7 deformasyon sonuçları-1

	GÖNYEDEN SAPMA / EDGE RECTANGULARITY					KENAR DÜZGÜNLÜĞÜ / EDGE STRAIGHTNESS OF SIDES				
		KISA / SHORT		UZUN / LONG			KISA / SHORT		UZUN / LONG	
	Num. no	2-1. Kenar	4-3. Kenar	1-4. Kenar	3-2. Kenar	Num. no	4. Kenar	2. Kenar	1. Kenar	3. Kenar
	1	0,0	0,3	-0,6	-0,1	1	0,1	0,1	0,0	0,0
	2	-0,1	0,3	-0,5	-0,1	2	0,0	0,0	0,0	0,0
	3	0,1	0,3	-0,6	-0,2	3	0,0	0,1	0,0	-0,1
	4	0,1	0,2	-0,4	-0,4	4	0,1	0,1	-0,1	0,0
	5	-0,1	0,2	-0,2	-0,1	5	0,0	0,1	0,0	-0,1
	6					6				
	7					7				
	8					8				
	9					9				
	10					10				
% Sapma/ Deviation %	%	0,11		-0,10		%	0,04		-0,01	
Max. Sapma (mm)/ Max. Deviation(mm)	Max.	0,3		-0,6		Max.	0,1		-0,1	
		%	mm	%	mm		%	mm	%	mm
KS FABRIKA STANDARDI / FACTORY STANDARD		±0,27	±0,80	±0,17	±1,00		±0,17	±0,50	±0,12	±0,70
EN 14411 STANDARD		±0,50	±1,50	±0,33	±2,00		±0,30	±0,90	±0,25	±1,50

Şekil 79. D7 deformasyon sonuçları-2

BÖLÜM 5
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Seramik sektörünün Türkiye'nin sanayi ve ekonomisinde önemli bir yere sahip olması için dünya piyasasında rekabetçi fiyatlara ve dolayısıyla düşük maliyetlere ihtiyacı vardır. Bu durum alternatif hammadde araştırılması ve yerli malzemeye doğru gidilmesi gibi stratejik planlamalar gerektirmektedir.

Seramik sektöründe, opaklaştırıcı olarak çok fazla kullanılan zirkon silikatın dünya piyasalarında artan fiyatları ve ihracat yapılan ülkelerde radyoaktivite ölçüm kriterleri nedeniyle beyazlatıcı adıyla bilinen yeni, sentetik malzemelere yönlenilmiştir. Ancak kısa sürede zirkon yerine geçen beyazlatıcılar da ithal edilmektedir.

Sektörde rekabet arttıkça yaşanan maliyet düşürme ve yerli malzemeye dönüş beyazlatıcı üretme konusunda çalışmaları tetiklemiştir. Ayrıca ithal beyazlatıcı girdi kontrolünde reddi durumunda yaşanan üretim aksaklıkları da bu konuda etkili olmuştur. Engobun seramik bünyeyi örterek tamamen kapatması gerektiği için opak, mat bir görünümde olması istenir. Bu nedenle kompozisyonunda örtücülüğü sağlayacak malzemeler kullanılmalıdır.

Başlangıç çalışmalarında ithal beyazlatıcıların karakterizasyonları incelenmiştir. Kimyasal ve minerolojik analizlerle yapılarına bakıldığında büyük miktarda Al_2O_3 ve ZrO_2SiO_2 içerdiği belirlenmiştir. Faklı firmalara ait farklı hammaddelerle oluşturulmuş ithal beyazlatıcıların bir kısmında da kalsit ve albit mineralleri tespit edilmiştir.

Pişirim esnasında opaklaştırma daha çok erimeyen ya da eriyip soğuduğunda kristalleşebilen pigment kullanımı ile sağlanır. ZrO_2SiO_2 bu özelliğe sahip olduğu için ithal beyazlatıcı içeriğinde tercih edildiği düşünülmektedir. Ayrıca kırınım indeksi yüksek olduğundan içerisinde yer aldığı engop reçete opak özelliğini de arttıracağı düşünülmüştür.

İthal beyazlatıcıların diğer bir bileşeni alüminyum oksit ise eriyiğin vikozitesini yükselterek kristalleşmeyi sağlar. Kimyasal ve mekanik direnci arttırır. Reçete içerisinde silisyum oksit ile birlikte teknik özellikleri arttırmıştır.

Beyazlatıcılarda kalsit kullanım nedeninin zirkonun opaklık kazandırma etkisine katkı sağlamak olduğu düşünülmektedir. CaO kristalleşme neticesinde matlaşmaya neden olur. MgO varlığı ise düşük sıcaklıklarda örtücülüğü arttırır.

Reçetede alkali metal oksit ihtiyacı nedeni ile feldispat içermesi açıklanabilir. Erime ve cam oluşturma davranışlarda diğer malzemelerden daha iyi olmaları ve içerdikleri SiO2 ve Al2O3 ile de istenilen kompozisyonu sağladıkları düşünülmektedir.

Pişme esnasında engop/sır tabakasında oluşan reaksiyonlarda ilk aşamada 200°C'de nem atılır. Taneler birbirine yaklaşır ve küçülür. 400-600°C'de ise kil mineralleri parçalanır.

Kristal yapıda yer alan su açığa çıkar ve buharlaşır. Aynı zamanda organik karbon bileşikleri yanar ve CO2 açığa çıkar. Magnezit, talk ve mika kristalleri parçalanmaya başlar CO2 ve H2O buharı oluştururlar. Reaksiyonlar 700°C' ye kadar devam eder. Dolomit 700-800°C arasında ve kalsiyum karbonat 800-900°C arasında parçalanır. CO2 açığa çıkar. Gaz ve su açığa çıkarken bir yandan da yeni kristaller meydan gelir. İleri sıcaklıklarda ise erimeler başlar. 1000°C civarında feldspat ve diğer oksitler arasında ilk erimeler gerçekleşir. Erime ile birlikte gözenekler azalır ve küçülme davranışı gösterir. En önemli katı faz reaksiyonları SiO_2 ile bazik karakterdeki oksitler arasında olur. Yeni faz olarak değişik silikatlar bileşimde yer alır. SiO_2, Al_2O_3 ve ergitici özellikte oksitler erimede büyük rol oynar. Al_2O_3 yüksek erime sıcaklığına ve yüksek viskoziteye sahip olması geniş bir sıcaklık aralığında akmamasını sağlar.

İthal beyazlatıcıların tane boyutları ve yüzey alanları da incelenmiştir.

Sır ve engop hazırlamada kullanılan zirkonun tane boyutunun 9 μm zirkon (d50=1,2-2 μm) olması istenmektedir. Buna bağlı olarak yerine kullanılacak beyazlatıcı tane boyutu da önemlidir. Ancak ithal beyazlatıcıların farklı tane boyutlarına sahip oldukları tespit edilmiştir. Sadece 3 tane beyazlatıcının D50 değeri bu aralıktadır. Bu durumda yüzey alanları da göz önünde bulundurulmuştur.

Yerli beyazlatıcı kompozisyonları oluşturulurken tüm bunlar göz önünde bulundurularak SEGER formülasyonu ile 7 farklı reçete oluşturulmuştur.

Yerli beyazlatıcı reçete hazırlanmasında öğütme işlemi ile farklı tane boyutlarındaki hammaddelerin homojenleştirilmesi amacıyla yapılmıştır.

Kullanım rahatlığı ve saklamada kolaylık sağlayacağı düşünülerek kurutma işlemi uygulanmıştır. Endüstriyel üretimde de sağlayacağı avantaj nedeniyle de tercih edilmiştir.

D1 kodlu reçete içeriğinde farklı teknik özellikte AC-7 Al_2O_3 ve Zirkon MO büyük oranda kullanılmış. K-Feld ilavesi de yapılmıştır. Engop reçetesinde kullanıldığında standarta göre beyazlık performansının (L değerinin) 0,30 puan daha yüksek olduğu görülmüştür. AC-7 Al2O3 beyazlık performansı diğer alüminyumlara göre oldukça iyidir. Ancak sarılık b değeri istenilenin yaklaşık 1,5 puan üstünde olduğu görülmüştür.

D2 ise sadece Zirkon MO ve Seydişehir Al_2O_3 içerir. Renk değerleri karşılaştırıldığında L beyazlık 0,56 puan standarttan geridedir. Sarılık değeri ise 1 puan yüksek olduğu tespit edilmiştir.

D3, D4, D5 ve D6'da aynı hammaddeler farklı yüzdelerde kullanılmıştır. Bu denemelerde de beyazlık ve sarılık değerleri standarta ulaşamamıştır.

D7 deneme kompozisyonunda ise istenen L, a ve b değerlerinden sapma 0,36 gibi düşük bir değere sahip olduğu görülmüştür. D7 ile istenilen Si-Al-Ca ve alkali oranları sağlanarak engop reçetesi içerisinde performansı standart ile aynı seviyeye geldiği düşünülmüştür.

Yerli beyazlatıcı denemelerinin tane boyutları ithaller ile farklılık göstermektedir. Ancak yüzey alanları yakın değerlere sahip olduğu görülmüştür.

Parlaklık ölçümlerinde yüzey matlığının tüm denemelerde standart ile aynı değeri 1,1 değerini sağladığı gözlenmiştir. Bu durum reçete temelinde zirkon ve alüminyumun kullanımından kaynaklanmıştır.

Optik özellikler açısından D7 kompozisyonu seçilmiş. Duvar karosu engoplarında kontrol edilmesi gereken diğer bir özellik su emme için test edilmiştir. Standart engoptan daha iyi örtücülük sergileyen deneme engop endüstriyel şartlarda performansının test edilmesine karar verilmiştir.

D7 yerli beyazlatıcı üretimi 500 kg 'lık sır hazırlık birimi değirmenlerinde farklı sürelerde öğütülüp laboratuvar koşullarında elde edilen boyutlarda ürün eldesi sağlanmıştır.

Engop reçetesi içinde ithal malzeme ile aynı oranlarda girilen yerli beyazlatıcı üretim şartlarında üzerinde farklı yüzey özelliklerine sahip farklı yapılarda sırlar ile birlikte denenmiştir.

Standart engop özellikleri ile karşılaştırılarak incelenmiştir. Kimyasal analizlerde oksit yüzdelerinde farklılık görülmemiştir. Termal analiz ve ısı mikroskopları incelendiğinde de paralel özellikler gözlenmiştir.

Farklı bileşimlerde sırlar aynı sıcaklıkta eriyebilirler. Aynı düzgünlükte yüzey oluşturmayabilirler. Burada yüzey gerilimi devreye girer. Yüzey gerilimi ne kadar az olursa yayılma o kadar iyi olur. Yüksek olduğunda ise toplanma eğilimi gösterir. Yüzey gerilim değerleri de birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir.

Nihai ürün testlerinden kimyasal dayanım ve lekelenme, otoklav, deformasyon testlerinden geçmiştir. Engop, sır ve bünye uyumunda standart engop ile paralel özellik göstermesi testleri başarı ile geçmesini sağlamıştır.

Duvar karolarında özellikle bakılması gereken water mark (su izi) test edilmiştir. Bu aşamada da standart engop kıyaslamasında D7 daha başarılı olmuştur.

SEM görüntülerinde de görüldüğü üzere tane boyutları D7 yerli beyazlatıcıda daha stabildir. Tane boyut dağılımı engop yüzeyi ve aynı zamanda su emme özelliğini etkilediği

düşünülmektedir. R6'nın SEM görüntülerine bakıldığında iri tanelerin etrafını daha ufak taneli malzemelerin sarmaladığı görülmektedir. D7 reçete hazırlama aşamasında öğütme işlemi kullanılarak yapıla homojenleştirme işlemi kompozisyonu oluşturan malzemelerin tane boyut dağılımını da etkilemiştir. Tane büyüklüğü dağılımı hem yüzey oluşumunu hem de mikroyapıyı direk etkiler. Ayrıca pişme sıcaklığı ve erime davranışlarını da etkilediği görülmüştür.

R6 beyazlatıcı kuvars tanelerine yapışmış albit görüntülerine sahiptir. Bu albitler yüksek sıcaklık viskozitesi ile farklı sıcaklıklarda aynı performansı göstermez. Pişme sonrasında su emme dengesizliğine de yol açabildiği düşünülmüştür.

Engop içerisinde yer alan beyazlatıcıların ergime davranışını değişikliği ile sır yüzeyine olumsuz yönde etkileyebileceği düşünülmektedir.

Yerli beyazlatıcı kompozisyonu duvar karosu uygulamalarında tüm testleri tamamlanarak kullanıma sunulmuştur.

Yerlileştirme ile sağlayacağı avantajlardan biri de endüstriyel üretim şartlarında oluşabilecek değişikliklerde kompozisyon değişikliği sağlanarak hızlı çözüm olanakları sağlanabilir.

Yer karosu ve masse gibi farklı üretim hatlarında beyazlatıcı kullanım olanakları araştırılabilinir.

KAYNAKLAR

Acar., A.M. (2017). Şişen Zeminlerin Jeoteknik Özellikleri Ve İmar Planlamasına Etkisi. Erişim adresi: https://www.ilbank.gov.tr/userfiles/files/uzmanliktezleri/14698.pdf.

A. Moreno., E. Bou., M.J. Cabrera., P. Quered. (1998). Zirconium Silicate Opacification Mechanism In Ceramic Engobes. Instituto de Tecnologia Ceramica (lTC), Asociacion de Investigacion de las Industrias Ceramicas (AICE), *Universitat Jaurne I. Castellon. Spain*. Erişim adresi: https://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/9822080e.pdf.

Ağaçayak, T. (2009). Seramik Hammaddeler, Selçuk Üniversitesi Ders Notu. [Online]. Erişimadresi:https://docs.google.com/presentation/u/1/d/1nFkwkiLPsPUd2qzZ4u70E6zufZFJXwWft6wbtoWzvdY/htmlpresent.

Akçimen, A., (2006). *Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Elektrolit Malzemesi Olarak Kullanılan Tio2 Katkılı Kübik Zirkonyadaki Faz Dengesi Ve İletkenliğin İncelenmesi.* (Yüksek lisans tezi). Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 184641).

Allen, T. (1997). Particle Size Measurement 5th ed. Vol.1 London: Chapman & Hall.

Anon. (2003). Ceramics in Turkey, The History of Earth and Fire, *Turkish Ceramic Promotion Committee, Central Anatolian Exporter Union*, s.9, 10, 20, 99-105.

Başer, O., (2009). Stabilization of Expansve Soils Using Waste Marble Dust. Master Thesis, Middle East Technical University, *The Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Civil Engineering*, *Ankara.* Erişim adresi: http://etd.lib.metu.edu.tr/upload/12610339/index.pdf.

Baykara, T.(1984). Sert Malzeme Olarak Alümina, 2. *Ulusal Al. San. Kong. Seydisehir/Konya.*

Bish, D.L, and Howard, S.A. (1988). Quantitative phase analysis using the Rietveld method. J. Appl. Crystallography, v. 21, p. 86-91.

Bocanegre-Bernal, M. H. Diaz De La Torre, S. (2002). Phase Transitions in Zirconium Dioxide and Related Materials for High Performance Engineering Ceramics, *Journal of Materials Science,* 37, pp. 4947-4971. Erişim adresi: https://www.researchgate.net /publication/226626932.

Bozkurt, E., Özer Y. (2017). Seramik Malzemelere Zirkonyum İlavesinin Etkileri ve Mekanik Özellikleri Konusunda Bir Araştırma (Bitirme Projesi), *Pamukkale Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü*. Erişim adresi: https://www.academia.edu/35561068.

Burzacchini, B., Paganelli, M., Christ H.G. (1996). Examination of fast-fire frits and glazes

using a hot stage microscope at differrent heating rates, *Ceram. Eng. Sci. Proc*. 17, 60-66. Erişim adresi: https://www.qualicer.Org/recopilatorio/ponencias/pdfs/9622120e.pdf.

B. Yıldız., Z. B. Öztürk. (2015). Investigation of the Usage of Whitening Agents as an Alternative to Zircon in Opaque Frit Compositions. *Acta Physica Polonica Serisi a.* Erişim adresi: https://www.researchgate.net/publication/281189494.

Chlorite Group (USCS,2001d), [Online]. URL:http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01041/htmldocs/clays/chlor.htmhttp://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fpubs.usgs.gov%2Fof%2F2001%2Fof01041%2Fhtmldocs%2Fclays%2Fchlor.htm&date=2016-09-15, Son Erişim Tarihi:15.09.2016.

Çakıcı, R. İ. (2014). *Seramik Üretiminde Alternetif Hammaddelerin Kullanılma Olanaklarının Araştırılması ve Maliyet Azaltma Çalışmalarının Yapılması*. (Yüksek lisans tezi). Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 380540).

Dudnik, E. V., Shevchenko, A. V., Ruban, A. K., Red'ko, V. P. and Lopato, L. M. (2011). Microstructural Desing of ZrO2-Y2O3-CeO2-Al2O3 *Materials, Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 49, pp. 9-10. Erişim adresi: https://link.springer.com/ article /10.1007/s11106-011-9267-3.

Eroğlu, G., Şahiner M. (2018). Dünyada ve Türkiye'de *Alüminyum Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı*. Erişim adresi: https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/aluminyum.pdf.

Fabio, G. Melchiades., Luciano, L. Silva., Valdemir, A. Silva., J. Celso, Romachelli., Douglas, D. T. Vargas., Anselmo, O. Boschi. (2002). Avoiding Water Mark Formation By Adjusting Engobe Layer Characteristics. *Qualicer Spain.* Erişim adresi: https:// www. Researchgate. net/publication/263368807.

Güner, R., (1998). *Çanakkale Seramik Fab. A.Ş. Personel El Kitabı*, 21 s.

İnternet. Seramik kimyası. Erişim Adresi: https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/cpeksen/135943/seramik_kimyasi3.pdf.

Jenkins, R., Snyder, R.L. (1998). İntroduction to X-Ray Powder Diffractometry: 1998.

Jose, F., Alarcon, J. (2003). Effect of additives on the crystallization of cordierite-based glass ceramics as glazes for flor tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, Volume23, Issue6, May, p817-826.

Erişim adresi: https://www.researchgate.net/publication/229168030.

Kartal, A. (1998). *Sır ve Sırlama Tekniği*. Çizgi Matbaacılık.

Kaya, O. (2010) *Porselen karolar için cam seramik sırların geliştirilmesi* (Yüksek lisans tezi). Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 283547).

Kayış, A. (2006). *Farklı oranlarda Al203 katkılı % 8 mol yitria ile dengelenmiş kübik zirkonyada mikroyapı-elektriksel iletkenlik ilişkisi*. (Yüksek lisans tezi). Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 184586).

Küçüker, A.S.(2009). *Porselen Karo Üretiminde Ögütme Verimliliği ve Üretim Süreçlerine Etkileri* (Doktora tezi). Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 246876).

Mitchell, J. K., (1976). *Fundamentals of Soil Behaviour*, USA.

M.T.A., (2020). [Online]. Erişim adresi: https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/sepiyolit.

Önalp, A., (2002). *Geoteknik Bilgisi I*, İstanbul.

Öztürk, Y.E., (2012). *Kil Mineralleri Açısından İnce Daneli Zeminlerin Fiziko-Kimyasal Özellikleri ile Kıvam Limitleri Arasındaki İlişkiler*. (Yüksek Lisans Tezi). Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 329333).

Parmalee, C.W. (1973). *Ceramic Glazes. Cahners Books*. *Boston*. Chapter 2.

Pekkan, K., Karasu, B. (2009). Cam-Seramik sistemlerinden Hızlı Pişirim Duvar Karosu Opak Sırı olarak Faydalanılması. *AKÜ Fen Bilimleri Dergisi Özel Sayı.* Erişim adresi: https://www.researchgate.net/publication/259099785.

Rendtorff N.M., Garrido, L.B., Aglietti, E.F., (2009). Zirconia toughening of mullite-zirconia-zircon composites: properties and thermal shock resistance. *Ceramic International*, 35, 779-786. https://www.researchgate.net/publication/248506348

Riley, F. (2009). Structural Ceramics, Cambridge UniversityPress, UK. pp.12-322.

Ruys, A.J., Sorrell, C.C. (1996). Slip Alumina with Na-CMC. *The American Ceramic Society Bulletin*, 75 [11] 66-69.

Sacmi I. (2009). *Uygulamalı Seramik Teknolojisi* (1). (İ. Özkan, Çev.). Basım Yeri: İstanbul. (2002).

Sainz I. G. (1990). Physical – Chemical characteristics of ceramic glazes and thir influence on quality of floor and wall tiles, Tile Bricklnt, 6, p21.

Snyders, E., Potgieter, J.H., Nel, J.T. (2008). The Upgrading of an Inferior Grade Zircon to Superior Opacifier for Sanitary Ware and Glazes. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy.* vol.105.

Erişim adresi: https://www.researchgate.net/publication/235243672.

Southon, P. (2000). Structural Evolution During the Preparation and Heating of Nanophase Zirconia Gels, *University of Technology, Sydney*. Erişim adresi:

https://www.researchgate.net/publication/268275422.

Sümer, G., Kaya, M. (1995). Aydın-Çine Feldspatlarının Flotasyon ile Zenginleştirilmesi, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, s.59. Erişim adresi: http:// www.maden. org.tr/resimler/ekler/a21bae82c02d1e2ek.pdf.

Şengöz, T.E. (2019). Killerin Kullanım Alanları, Killerin Mühendislik Özellikleri Ve İmara Esas Jeolojik-Jeoteknik Etüt Çalışmalarında Killerin Önemi. Erişim adresi: https://www.academia.edu/38968403.

T.C. Kalkınma Bakanlığı Seramik Çalışma Grubu Raporu Ankara. (2015). [Online].m Erişim adresi: https://sbb.gov.tr/wp-content/uploads/ 2018/10/10_SeramikCalismaGurubu. Pdf.

TMMOB Maden Mühendisleri Odası Feldspat Raporu, (Şubat 2010). [Online]. Erişim adresi: http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/8c09c2ec26db837_ek.pdf.

Tokgöz, T. (2008). *Yönlendirilmiş mullit/zirkonya kompozitlerine Y2O3 ilavesinin mekanik özellikler üzerindeki etkisi*. Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 179279).

Turan., M.Erkut. (2003). Sır Bileşiminde Bulunan Oksitlerin Sırın Termal ve Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisi Anadolu Ünivesitesi SAM Proje s.3-10.

Yalçın, M. (1997). *Çevresel Kirlilik Şartlarının Bentonit Kilinin Şişme Büzülme Özelliklerine Etkisi*. Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 58208).

Yılmaz, Ş., Toplan, Ö., Demirkıran, Ş. (2016). Sakarya Üniversitesi Müh. Fak. Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü. *Seramik Malzemeler*, Güz Yarıyılı Ders Notları 5-15.

Young R.A., (1995). The Rietveld Methode. *Oxford University.*

Ünver, E. (2015). *Problemli Kil Zeminlerin Uçucu Kül ile İyileştirilmesi*, Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 415462).

Zucca, A. (2013). Industrial Ceramic Technology. Characteristics of Raw Materials and Ceramic Properties, *University of Cagliari, Italy*, s.37.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Arife ÇIRPIN

Doğum Yeri : İstanbul

Doğum Tarihi : 03.09.1978

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar

Çırpın, A., Yakar, E. (2019). Developing Novel Materials to Increase Opacity Performance of the CaO-Al_2O_3-SiO_2 System in Ceramic Coatings. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi.* Erişim adresi: https://dergipark.org.tr/tr/pub/comufbed/issue/50563/558943.

B. Yazırlı., A. Çırpın., K. Kayacı., F. Kara.
Opaque Glazes Wıth Varying Matness For Glazed Porcelain Tile. Qualicer 2017.

K. Kayacı., Y. Yıldırım., Ş.C. Genç., A.Keskin., A. Çırpın. Seramik Karo Fabrikalarının Kek ve Seramik Sağlık Gereçleri Pişmiş Kırık Atıklarının Porselen Karo Bünyelerde Kullanım Olanaklarının Araştırılması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*. Erişim adresi: https://avesis.itu.edu.tr/yayin/c45aeaef-f6cc-43db-a2c5-7d8a3adb192c.

Ş.C. Genç., K. Kayacı., Y. Yıldırım., A. Keskin., A. Çırpın. Biga Yöresi Zeolitik Tüfitlerin Karakterizasyonu ve Duvar Karosu Bünyelerinde Kullanım Olanaklarının Araştırılması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi.* Erişim adresi: https://fenbildergi.aku.edu.tr/wp-content/uploads/2019/11/41-ES102_son.pdf.

b) Bildiriler

Çırpın, A., Yakar, E. (2019 Kasım)*Seramik Kaplama Malzemelerinde CaO-Al2O3-SiO2 Sisteminde Kullanılacak Beyazlık Performansını Arttırıcı Malzeme Karakterizasyon Çalışmaları*. IV. Trakya Üniversiteler Birliği Lisansüstü Öğrenci Kongresi. Kırklareli.

c) Katıldığı Projeler

"Duvar Karosu Üretimi İçin Frit Oranı Azaltılmış Sır Geliştirmesi", Kaleseramik ARGE Merkezi, 2015, Proje Yöneticisi.

"Seramik Karo Üretimi için Yeni Nesil Duvar Karosu Sır Formülasyonlarının ve Teknolojilerinin Geliştirilmesi, TÜBİTAK Projesi, 2017-2019, Araştırmacı.

"Yeni Nesil Yüksek Parlaklıkta Kaplama Malzemesi Sırı Geliştirilmesi", Kaleseramik ARGE Merkezi, 2015, Araştırmacı.

"Dijital Uygulamalar İçin Astar Gerektirmeyen Yüzey Sırlarının Geliştirilmesi", Kaleseramik ARGE Merkezi, 2016, Araştırmacı.

"Buhar Basıncı (Otoklav) Testi İçin Üstün Dayanımlı Duvar Karosu Mat Cam Kompozisyonlarının Geliştirilmesi", Kaleseramik ARGE Merkezi, 2015, Araştırmacı.

"CSTB Sertifika Değerlerini Sağlayan Yer Karosu Mat sır Kompozisyonu Geliştirilmesi", Kaleseramik ARGE Merkezi, 2016, Araştırmacı.

"Atıl Malzeme Kullanımının Araştırılması", Kaleseramik ARGE Merkezi, 2016, Araştırmacı.

"Yeni Nesil Darbe Aşınma Ve Lekelenme Direnci Yüksek Sır Geliştirilmesi", Kaleseramik ARGE Merkezi, 2017-2018, Araştırmacı.

"Duvar Karosu Monoglaze Mat ve Yarı Mat Sırların Geliştirilmesi", Kaleseramik ARGE Merkezi, 2018, Proje Yöneticisi.

"Dijital Efekt Malzemesi", Kaleseramik ARGE Merkezi, 2018-2019, Araştırmacı.

"Nem Düzenleyici Karonun Teknolojik Parametrelerinin Belirlenmesi, Alternatif Ürün Tipolojilerinin Geliştirilmesi Ve Üretim Sistemlerinin Tasarımı", Kaleseramik ARGE Merkezi, 2018-2019, Araştırmacı.

"İthal Mat ve Yarı Mat Lappato Sırlarının Yerli olarak Geliştirilmesi", Kaleseramik ARGE Merkezi, 2018-2019, Araştırmacı.

"Ar-Ge Merkezinde Uygulanan Test ve Deneylerin Doğrulanması ve Ölçüm Belirsizliklerinin Hesaplanması", Kaleseramik ARGE Merkezi, 2018-2019, Araştırmacı.

"Metalik-Luster Frit Sır Geliştirmesi", Kaleseramik ARGE Merkezi, 2020, Proje Yöneticisi.

"Alternatif Renk Arrttırıcı Yeni Nesil Sır Kompozisyon Geliştirme", Kaleseramik ARGE Merkezi, 2020, Proje Yöneticisi.

"İthal Dekorasyon Malzemelerinin Alternatiflerinin Geliştirilmesi", Kaleseramik ARGE Merkezi, 2020, Proje Yöneticisi.

"SSG Atık Kullanımının Araştırılması", Kaleseramik ARGE Merkezi, 2020, Araştırmacı.

"Duvar Karosu Saten Sır Geliştirilmesi", Kaleseramik ARGE Merkezi, 2020, Araştırmacı.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl:	Kaleseramik Çanakkale KB Seramik San. A.Ş. 2000-
Kaleseramik Kimya Laboratuvar Sorumlusu	2000-2008
Kaleseramik Ürün Hazırlama Yöneticisi	2008-2013
Kaleseramik Hammadde ve Girdi Kontrol Yöneticisi	2013-2015
Kaleseramik ARGE Merkezi Proje Yöneticisi	2015-

İLETİŞİM

E-posta Adresi : 18213701005@ogr.comu.edu.tr

acirpin78@gmail.com

arifecirpin@kale.com.tr

ORCID : 000-000-016-803-2154