

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİNDE PİROPLASTİK DAVRANIŞIN VE YARI
MAMÜL MUKAVEMETİNİN GELİŞTİRİLMESİ



METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TANSU YEŞİLKAYA

OCAK 2019

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİNDE PİROPLASTİK DAVRANIŞIN VE YARI
MAMÜL MUKAVEMETİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tansu YEŞİLKAYA

DANIŞMAN : Dr. Öğr. Üyesi Nazım KUNDURACI

İKİNCİ DANIŞMAN : Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN

ZONGULDAK

Ocak 2019

KABUL:

Tansu YEŞİLKAYA tarafından hazırlanan “Seramik Sağlık Gereçlerinde Piroplastik Davranışın Ve Yarı Mamül Mukavemetinin Geliştirilmesi” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 28/01/2019

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Nazım KUNDURACI

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

İkinci Danışman: Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Gülten SADULLAHOĞLU

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Beytullah ERDOĞAN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Gülfem BİNAL

Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../20...

Prof. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Tansu YEŞİLKAYA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİNDE PİROPLASTİK DAVRANIŞIN VE YARI MAMÜL MUKAVEMETİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Tansu YEŞİLKAYA

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Nazım KUNDURACI

İkinci Danışman: Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN

Ocak 2019, 81 sayfa

Seramik sağlık gereçleri (SSG) nemli ortamlarda kullanılan, düşük su emme, hijyenik kullanım ve yüksek darbe dayanımına sahip başlıca ürünleri lavabo, klozet, pisuar, bide ve duş teknesi olan malzemelerdir. Bu grup seramikler kil, kaolen, feldispat ve kuvars gibi hammaddelerin belirli oranlarda karıştırılarak akışkan bir çamur haline getirilmesi, alçı kalıplarda şekillendirilmesi ve yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi sonucunda elde edilir. Seramik sağlık gereçlerinin boyutlarının büyük ve şekillerinin oldukça karmaşık olmasından dolayı montaj esnasında ve servis ömrü boyunca gerekli mukavemete sahip, yüksek sıcaklıklarda pişirim esnasında oluşacak olan piroplastik deformasyonun en az olması beklenmektedir.

Bu çalışmada, seramik sağlık gereçleri alanında yarı mamul mukavemetinin artırılması ve piroplastik davranışın geliştirilmesi üzerine bir uygulama yapılmıştır. Ürünlerin yarı mamul haldeyken mukavemetini arttırmak ve deformasyonunu azaltmak için yeni kompozisyonlar oluşturulmuştur. Bu amaçla, laboratuvar şartlarında hazırlanan seramik sağlık gereçleri için yeni bünye reçetelerinde ithal ürünlerin oranları azaltılıp alternatif yerli hammaddeler ile K₂O

ÖZET (devam ediyor)

oranı reçete içerisinde arttırılmıştır. Ayrıca yarı mamulde mukavemet arttırmak amacıyla seramik kırığı eklenmiştir. Çalışmada potasyum feldispat ilavesi ile K_2O oranının reçete içerisinde arttırılması piroplastik davranışta azalma sağlamıştır. Yeni reçetelerde su emme, toplam küçülme ve deformasyon değişimleri incelenmiştir.

Sonuç olarak, elde edilen yeni seramik sağlık gereçleri reçetesiyle bünyenin piroplastik deformasyona olan eğilimi %7,5 azaltılıp, yarı mamul mukavemetinin %35 iyileşmesi ile üretim maliyetleri düşürüleceği öngörülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Seramik sağlık gereçleri, Seramik kırığı, Piroplastik, Mukavemet, Deformasyon.

Bilim Kodu: 604.01.03.

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

IMPROVEMENT OF PYROPLASTIC BEHAVIOR AND SEMI-FINISHED STRENGTH IN CERAMIC SANITARY WARE

Tansu YEŞİLKAYA

**Zonguldak Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Metallurgical and Materials Engineering**

**Thesis Advisor: Assist. Prof. Dr. Nazım KUNDURACI
Co-Advisor: Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN**

January 2019, 81 pages

Ceramic sanitary ware (SSG), the main products used in humid environments, with low water absorption, hygienic usage and high impact resistance are the materials which are sink, toilet bowl, urinal, bidet and shower tray. This group ceramics is obtained by mixing raw materials such as clay, kaolin, feldspar and quartz in certain proportions, making them into a liquid slurry, shaping them in gypsum molds and baking at high temperatures. Due to the large size of the ceramic sanitary ware and the complexity of the shapes, it is expected that at least during the service life the minimum strength of the pyroplastic deformation will occur during firing at high temperatures.

In this study, an application has been made in the area of ceramic sanitary ware to increase the strength of semi-finished products and to improve pyroplastic behaviour. New compositions have been created to increase the strength and deformation of the products in semi-finished form. For this purpose, the rates of imported products were decreased and the K₂O ratio was increased in the recipe of new products for ceramic sanitary ware prepared in laboratory

ABSTRACT (continued)

conditions.

In addition, ceramic fracture was added to increase the strength in the semi-finished product. In the study, the addition of potassium feldspar and the increase of K_2O ratio in the prescription gave a reduction in pyroplastic behavior. Water absorption, total shrinkage and deformation changes were investigated in new recipes.

As a result, with the new ceramic sanitary ware recipe obtained, the tendency of the body to pyroplastic deformation is decreased by 7.5% and the production costs will be reduced by 35% improvement in semi-finished product strength.

Keywords: Ceramic sanitary ware, Ceramic fracture, Pyroplastic, Strength, Deformation

Science Code: 604.01.03.

TEŞEKKÜR

“Seramik Sağlık Gereçlerinde Piroplastik Davranışın ve Yarı Mamül Mukavemetinin Geliştirilmesi” adlı bu çalışma, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Yüksek Lisans tez çalışmanın hazırlanması ve yürütülmesi esnasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, tezin bilimsel danışmanlığını üstlenen kıymetli hocam Dr. Öğr. Üyesi Nazım KUNDURACI’ya minnet duygularımı sunar ve teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım ile ilgiliengin bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren, değerli katkılarını sunan ikinci tez danışman hocam Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN’a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Yüksek Lisans tez savunma jürimde bulunarak değerli bilimsel uyarı ve önerilerini esirgemeyen sayın hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Gülten SADULLAHOĞLU, Dr. Öğr. Üyesi Beytullah ERDOĞAN ve Dr. Öğr. Üyesi Gülfem BİNAL’ e teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Deneylerin yapılabilmesi için gerekli olan altyapıyı ve çalışma ortamını hazırlayan Alvit Seramik A.Ş.’ye ve tüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Tezimin hazırlanma ve düzenlenme sürecinde bilgi ve tecrübesini esirgemeyerek bana yön veren canım ağabeyim Öğr. Gör. Murat YEŞİLKAYA’ya teşekkür ederim. Yaşamım boyunca her zaman yanımda olan, her türlü konuda maddi ve manevi desteği sağlayarak bugünlere gelmemi sağlayan annem, babam, ablam ve kardeşime teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmanın, ileride bu konuda yapılacak olan çalışmalara ışık tutması ve ilgilienlere yol gösterici olmasını dilerim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ.....	7
2.1 SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİNDE KULLANILAN HAMMADDELER.....	7
2.1.1 Kil	7
2.1.2 Kaolen.....	16
2.1.3 Kuvars	20
2.1.4 Feldispatlar.....	22
2.2 SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRETİM AŞAMALARI	29
2.2.1 Tasarım	30
2.2.2 Kalıp Hazırlama	30
2.2.3 Çamur Hazırlama	31
2.2.4 Şekillendirme	32
2.2.5 Kurutma	35
2.2.6 Sır Hazırlama	36
2.2.7 Sırlama	37
2.2.8 Pişirim.....	37
2.2.9 Kalite ve Ayrım.....	41

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.3 SERAMİK SAĞLIK GEREÇİ KIRIKLARI.....	42
2.4 SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİNDE PİROPLASTİK DEFORMASYON	44
BÖLÜM 3 TEZİN AMACI.....	45
3.1 LİTERATÜR ÇALIŞMASI	45
3.2 AMAÇ	49
BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	51
4.1 KULLANILAN HAMMADDELERİN KİMYASAL ANALİZLERİ.....	51
4.2 KULLANILAN SERAMİK KIRIĞININ FAZ ANALİZİ.....	52
4.3 KULLANILAN SERAMİK KIRIĞININ MİKROYAPI İNCELEMESİ	53
4.4 KULLANILAN HAMMADDELERİN TANE BOYUT DAĞILIMI	54
4.5 REÇETELERİN HAZIRLANMASI.....	56
4.5.1. Çamur Hazırlama	56
4.6 FİZİKSEL ÖZELLİK TESTLERİ.....	57
4.7 DENEYSEL SONUÇLAR.....	61
BÖLÜM 5 GENEL SONUÇLAR.....	71
KAYNAKLAR.....	75
ÖZGEÇMİŞ	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Seramik sağlık gereçleri ticaret dengesi.....	6
Şekil 2.1 İki tabakalı kil minerallerinin tabakalarında tetrahedron ve oktahedron tabakalarının sıralanışı	10
Şekil 2.2 Üç tabakalı kil minerallerinin tabakalarında tetrahedron ve oktahedron tabakalarının sıralanışı.	12
Şekil 2.3 CC-31 Kaoleninin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	18
Şekil 2.4 Kuvarsın polimorfik dönüşümleri.....	21
Şekil 2.5 Albit ve ortoklazın viskozite eğrileri.	25
Şekil 2.6 Isı mikroskobunda numunenin şekil değiştirmesi.....	26
Şekil 2.7 İki farklı feldispatın gözenek eğrileri, C standart tane boyutlu feldispat, F ince tane boyutlu feldispat.....	26
Şekil 2.8 İki feldispatın tane boyut eğrisi, F (ince taneli feldispat), C (iri taneli feldispat).....	27
Şekil 2.9 Seramik sağlık gereçleri üretim prosesi.....	30
Şekil 2.10 İki tür döküm işlemi (a) Boş döküm (b) Masif döküm (Dinger ve Funk 1994).	33
Şekil 2.11 Plastik jel yapısı.	34
Şekil 2.12 Döküm prosesinde rutubet gradyanı.	35
Şekil 2.13 Yarı mamüllerin kurutulma işlemi.....	36
Şekil 2.14 Manuel olarak yapılan sırlama işlemi.	37
Şekil 2.15 Sırlanan numunelerin pişirilmesi.	38
Şekil 2.16 Vitrifiye bünyenin dilatometre eğrisi.....	39
Şekil 2.17 Klozet fonksiyon test makinesi	42
Şekil 2.18 Pişmiş seramik kırığı atıkları.	43
Şekil 4.1 Seramik kırığı tozunun mineralojik analiz ile tespit edilen fazları.	52
Şekil 4.2 Seramik kırığının SEM ile alınan mikroyapı görüntüsü.	53
Şekil 4.3 Elek Analizinde Kullanılan Elek Takımı ve Sarsma Makinesi.....	54
Şekil 4.4 Reçetelerde kullanılan seramik kırığının tane boyut dağılımı.	54
Şekil 4.5 Reçetelerde kullanılan K-feldispat ve Na-feldispatın tane boyut dağılımı.	55

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.6 KL R6167 marka karıştırıcı.	56
Şekil 4.7 NS-3200 g marka 0,1 gr hassasiyetli terazi.....	56
Şekil 4.8 Nükleon Marka Etüv.	57
Şekil 4.9 Payne marka Gallencump ve Pknometre.	57
Şekil 4.10 Kalınlık alma çalışması için alçı kalıp.	58
Şekil 4.11 Kalınlık alan numuneler.	58
Şekil 4.12 Plakaların kuru küçülme değerlerinin ölçülmesi.	59
Şekil 4.13 Dökümü yapılan deformasyon çubukları.	60
Şekil 4.14 Deformasyon ölçümünün gösterimi.	61
Şekil 4.15 % Deflokülant (sodyum silikat) kullanım oranı.....	62
Şekil 4.16 Denemelerin kalınlık alma davranışı.	63
Şekil 4.17 Potasyum feldispat ve seramik kırığı ilavesi ile küçülme değerleri ilişkisi.....	64
Şekil 4.18 Denemelerin % su emme değerleri.	66
Şekil 4.19 Denemelerin yarı mamul mukavemet değerleri.....	67
Şekil 4.20 Denemelerin pişmiş mukavemet değerleri.....	68
Şekil 4.21 Denemelerin deformasyon değerleri.....	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 Seramik ihracat verileri.....	3
Çizelge 1.2 Seramik sağlık gereçleri sektöründe Türkiye'nin ülke bazlı ihracat verileri	4
Çizelge 1.3 Seramik sağlık gereçleri sektöründe Türkiye'nin ülke bazlı ithalat verileri.....	5
Çizelge 2.1 Tane boyutları farklı kaolenlerin mukavemet değerleri.....	18
Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan reçete kombinasyonları.....	51
Çizelge 4.2 Reçetelerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri.....	52
Çizelge 4.3 Hazırlanan reçeteler için kullanılan silikat miktarları.....	61
Çizelge 4.4 Yoğunluk ve Viskosite Ölçüm sonuçları.....	62
Çizelge 4.5 Deneysel reçetelerin ilk kalınlıkları.....	63
Çizelge 4.6 Denemelerin kuru ve pişmiş küçülme davranışları.....	64
Çizelge 4.7 Denemelerin % su emme değerleri.....	65
Çizelge 4.8 Denemelerin mukavemet değerleri.....	66
Çizelge 4.9 Denemelerin deformasyon değerleri.....	68



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

\$: ABD Doları
β	: Beta
α	:Alfa

KISALTMALAR

D	: Deneme Örnekleri
FFC	: Fine Fire Clay
GTIP	: Gümrük Tarife İstatistik Pozisyonu
SSG	: Seramik Sağlık Gereçleri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
VC	: Vitrifiye
XRD	: X Işınları Difraksiyonu



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Seramik; yanmış malzeme anlamına gelen "Keramos" kelimesinden türetilen Yunanca kökenli bir sözcüktür. Seramikler "çömlekçilik" olarak bilinen orijinal anlamından günümüzde çok uzaklaşarak modern çağın en önemli ürünleri konumuna gelmiştir. İnsanoğlunun ilk yıllarında çömlekçilikle başlanan seramikçilik; malzeme biliminin gelişmesi ile özellikle son yıllar içerisinde büyük oranda ilerlemeler kaydederek; inşaat malzemeleri, refrakterler, yer ve duvar seramikleri, mutfak eşyaları, sağlık gereçleri, aşındırıcılar, özel camlar, ileri teknoloji seramikler, süper iletkenler gibi insan ihtiyaçlarını karşılayacak çeşitli sanayii dallarını içine alan önemli bir endüstri haline gelmiştir (Kingery 1976, Bayraktar 1999).

Seramik malzeme olarak tanımlanırsa "bir veya birden fazla metalin, metal olmayan element ile birleşmesi ve sinterlenmesi sonucu oluşan inorganik bileşik" şeklinde daha geniş bir anlam ifade eder (Ağaçayak 2009, Çakıcı 2014). Seramikler, temel olarak çeşitli çok kristalli inorganik metal olmayan malzemelerin tozlarına oda sıcaklığında şekil verilmesiyle oluşmaktadır. Genellikle kayaların dış etkiler altında parçalanması ile oluşan kil, kaolin ve benzeri maddelerin yüksek sıcaklık fırınlarında pişirildikten sonra tipik fiziksel özellikleri elde edilmektedir. Bu açıdan seramikler halk arasında pişmiş toprak esaslı malzeme olarak bilinir.

Geleneksel seramik üretim uygulamaları ile çömlekçilik, vitrifiye, mutfak sofrası, fayans, refrakter vb. seramik ürünler üretilirken; ileri endüstriyel uygulamaları içeren gelişmiş seramik üretimi ferroelektrik, piezoelektrik, piezoseramik uygulamaları (kurşun zirkonat titanat, kurşun titanat, baryum titanat vb) ile kapasitör, kondansatör, osilatör, sensör, pompa, sonar, mikrofon, anten, indüktör vb üretimi gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, gelişmiş seramik üretimi, tıbbi uygulamalar olan biyoseramikleri de içermektedir. Dental kaplama, gözlük, diz kalça implantları da biyoseramik üretimi kapsamındadır (Gennaro vd 2003, Eravcı 2016). Seramik üretiminin geçmişi eski çağlara dayanmasına rağmen üstün mekanik, termal ve elektrik özelliklerinden dolayı ileri teknoloji ürünlerinde gelişmesi tarih boyunca devam etmiştir. Geleneksel seramiklerin günümüzdeki önemi azalmamasına rağmen gelişen teknolojiyle birlikte bir takım üstün özelliklere sahip yeni seramikler ortaya çıkmıştır (Geçkinli 1992,

Turgut 2016). Dolayısıyla günümüzde seramik malzemenin özelliklerinin iyileştirilmesi hem ekonomik hem de kullanım yerinde faydalar sağlayacaktır.

Türkiye’de seramik üretimi bundan yaklaşık yarım yüzyıl önce başlamıştır. Türkiye’de ilk önemli seramik üretim tesisi seramik karo üretimi konusunda 1957 yılında Çanakkale’de özel sektör girişimi ile başlamıştır bununla birlikte diğer özel sektör yatırımları farklı seramik konularında faaliyet gösteren fabrikalar artarak devam etmektedir. (Anonim 2013). Dünyadaki tüm teknolojik gelişmeleri Türkiye seramik sektörü yakından takip ederek bunları güncel bir şekilde üretimlerine yansıtmaktadır.

Türkiye’de seramik sanayi incelendiğinde kurulu kapasitesi, ürün kalitesi ve çeşitliliği ile toplam seramik ihracatı içindeki payı göz önüne alındığında, sağlık gereçleri ve seramik kaplama malzemeleri üretiminin Türk seramik endüstrisi içindeki en gelişmiş alt sektörler olduğu görülmektedir. TÜİK verilerine göre, 2017 yılında sektörün toplam ihracatı 1 milyar ABD dolarının (\$) üzerinde olup, %53’ünü seramik kaplama malzemeleri, %22’sini seramik sağlık gereçleri, %13’ünü refrakter ürünler, %8’ini ise porselen sofraya ve mutfak eşyaları imalatının oluşturduğu görülmektedir (Çizelge 1.1). Bu verilerden de görüldüğü üzere seramik endüstrisinde seramik sağlık gereçlerinin ekonomik getirisi bir hayli yüksek olup 230 milyon \$ seviyelerindedir.

Sektör genelinde hammaddenin %90’ı yurt içinden karşılanmaktadır. Hammadde ve ara maddelerin çoğunun yurt içinden temin edilmesi ve sektörün nispeten yüksek ihracat hacmi, sektör tarafından yaratılan katma değere işaret etmektedir. Türkiye, SSG üretiminde ve ihracatında dünyada da önemli bir konuma sahiptir (Kaya 2016).

Çizelge 1.1 Seramik ihracat verileri (Bin \$) (URL-1).

Tür	2016	2017	Değişim %
Seramik Kaplama Malzemeleri	511 631	551.506	7,8
Seramik Sağlık Gereçleri	211 640	231.194	9,2
Porselen Sofra ve Mutfak Eşyası	68 299	80.021	17,2
Refrakterler	116 286	132.289	13,8
Seramik Süs Eşyası	4 304	5.746	33,5
İnşaat Tuğlası ve Kiremit	6 024	7.510	24,7
Diğer	3 862	5.040	30,5
Seramik Sektörü Toplam	945.662	1.035.704	9,5

Türkiye’de ülkenin çeşitli yerlerinde faaliyet gösteren büyük ölçekte 15 şirket, 40’ın üzerinde küçük ve orta ölçekli firma bulunmaktadır. Sektör, 1980’lerden itibaren özellikle yurt içinde inşaat sektörünün büyümesine paralel olarak hızla gelişmeye başlamıştır. Birbiri ardına piyasaya giren yeni firmalar sayesinde sektörde teknoloji yatırımları ve rekabet giderek artmıştır.

Sektör üretimi kriz yılları olan 2008 ve 2009’daki daralmasını takiben 2010 ve 2011 yıllarında %10’un üzerinde, 2012 yılında %6 büyüme kaydetmiştir. 2013 ve 2014 yıllarında üretim artış hızı yıllık 3,7 düzeyinde gerçekleştikten sonra, sektörün üretimi 2015 yılında %6,8 artmıştır (Kaya 2016). Seramik ihracat rakamları incelendiğinde ise 2016 yılından 2017 yılına geçişte %9,2 lik değişimle bir artış saptanmıştır.

Dünya Gümrük Örgütü’nün standart hale getirdiği Gümrük Tarife İstatistik Pozisyonu (GTIP) uluslararası ticarete ürünlerin tanımı ve sınıflandırılması için kullanılmaktadır. Dünyanın farklı yerlerinde üretilen ürünlerin dış ticaret verilerine GTIP kodu kullanılarak ulaşılabilmektedir. Seramik sağlık gereçleri de 6910 GTIP kodu; seramikten musluk taşları, lavabolar, lavabo ayakları, küvetler, bideler, alafranga tuvaletler, rezervuarlar, pisuarlar ve sıhhi, tesisatta kullanılan benzeri diğer eşyalar olarak sınıflandırılmıştır (URL-1). Dış ticaret verilerinde bu kod baz alınarak hesaplanmıştır.

SSG sektörünün son 5 yılda gerçekleşen ihracat verileri irdelendiğinde ilk sıralarda Almanya, İngiltere, Fransa, İtalya gibi Avrupa ülkelerinin olması sektör için olumlu gelişmedir. 2013-

2017 döneminde İsveç ve Hollanda ihracat içindeki payı önceki yılların aynı dönemine göre pozitif yönlü artış gerçekleşmiştir. İtalya pazarında ise daralma gözlenmiştir. 2017 döneminde ihracatı bir önceki döneme göre, %9,2 artış kaydetmiş olan sektörün 2018 yılı genelinde dış satışlarının geçen yılın üzerinde gerçekleşmesi beklenmektedir (Çizelge 1. 2).

Çizelge 1.2 Seramik sağlık gereçleri sektöründe Türkiye'nin ülke bazlı ihracat verileri (Bin \$) (URL-2).

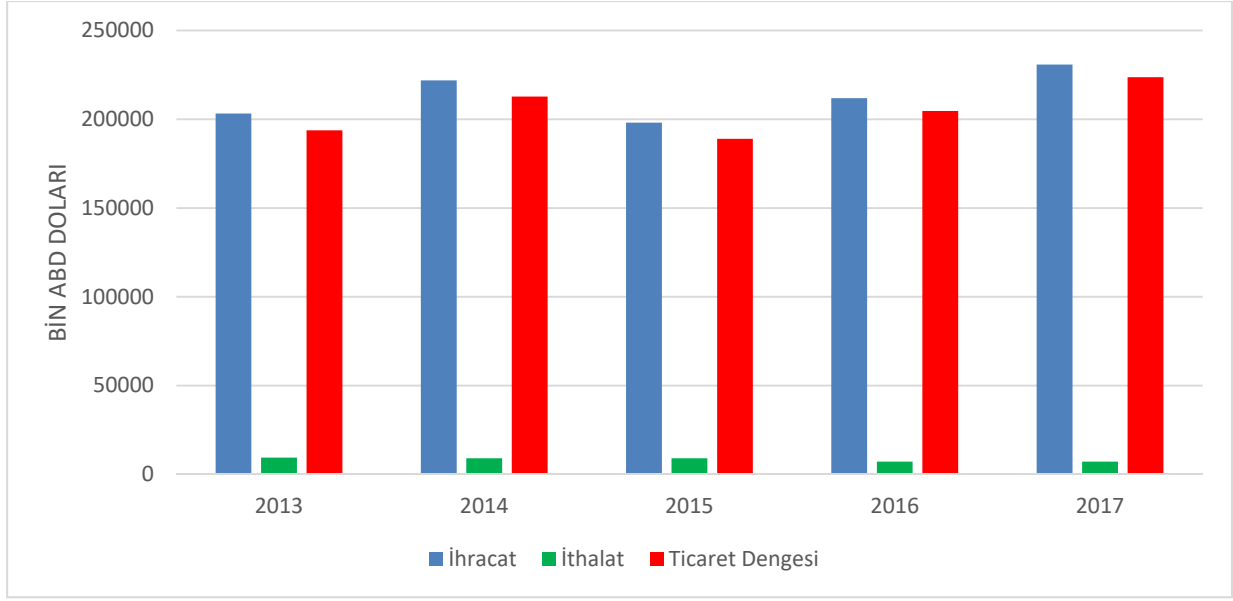
İhracat Yapılan Ülkeler	2013	2014	2015	2016	2017
Almanya	28 164	31 431	29 344	35 013	37 103
Fransa	17 676	16 884	16 464	21 494	25 083
İngiltere	17 870	24 903	24 132	24 222	24 813
İtalya	20 209	21 861	16 392	17 317	17 412
ABD	9 709	10 250	10 299	9 365	10 530
İsrail	7 648	7 583	7 224	7 887	8 724
Hollanda	2 067	3 054	3 559	4 520	5 754
İsveç	1 871	4 254	4 977	5 071	5 593
Diğer	98 023	101 622	131 529	143 258	158 368
Toplam	203 237	221 842	198 112	211 640	231 194

2013-2017 yıllarında ithalat pazarında önde gelen ülkeler Çin ve Almanya olup Rusya, Hindistan ve Avusturya dış alımları artmaktadır. İtalya, Macaristan ve Serbest Bölgeler'in ithalat pazarları sektör toplamında da olduğu gibi büyük oranda düşmektedir (Çizelge 1. 3).

Çizelge 1.3 Seramik sağlık gereçleri sektöründe Türkiye'nin ülke bazlı ithalat verileri (Bin \$) (URL-2).

İthalat Yapılan Ülkeler	2013	2014	2015	2016	2017
Çin	1 301	1 466	2 166	1 433	1 537
Almanya	2 785	2 374	2 376	1 601	1 537
İtalya	1 953	1 261	1 355	1 165	972
Rusya	2	456	658	484	747
Hindistan	2	149	137	299	242
Avusturya	72	82	199	141	222
Macaristan	284	104	113	143	186
Serbest Bölgeler	558	769	200	173	168
Diğer	6 599	6 275	6 437	4 786	1 553
Toplam	9 470	9 096	9 099	7 191	7 164

SSG ihracatının son 5 yılında en yüksek veri 2017, ithalatında en yüksek veri 2013 yılındayken; ihracatın en düşük olduğu yıl 2015, ithalatın en düşük olduğu yıl 2017 olarak kaydedilmiştir. İhracat-ithalat dengesinde ise dış satımın ihracata oranla ülke ekonomisinde payı ihmal edilebilir büyüklüktedir. Şekil 1.1'de görüldüğü üzere sektör ticaret dengesi son yıllarda sürekli pozitif yönlü seyretmektedir. Geçtiğimiz yıl ki ihracat rakamları incelendiğinde ithalatın yaklaşık 35 katı yüksek olması sektör ve ülke ekonomisi için önemli gelişme olduğu söylenebilir.



Şekil 1.1 Seramik sağlık gereçleri ticaret dengesi (URL-2; yazar tarafından derlenmiştir).

Üretim prosesi içindeki kurutma ve pişirme işlemlerinden dolayı seramik sektörünün üretim maliyetleri içinde enerjinin payı diğer sektörlere oranla oldukça fazladır. Seramiğin ağır bir ürün olmasından nakliye maliyeti de yüksek durumdadır. Ülkede ulaşım ağının karayolu ağırlıklı olması, deniz ve demiryolu bağlantılarının yetersiz kalması sektörün hem iç pazarda hem de ihracatta taşımacılık maliyetlerinin yüksek olmasına neden olmaktadır. Sektör yetkilileri tarafından istihdam üzerindeki sosyal güvenlik yüklerinin ve vergilerin maliyetleri artırdığı ifade edilmektedir (Kaya 2016).

Üretim maliyetlerinin ön plana çıktığı bu rekabet ortamında üniversitemiz ve sanayide özellikle enerji maliyetlerini düşürmek ve üretim verimliliğini arttırmak üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalar ağırlıklı olarak alternatif hammaddeler kullanarak üretim girdilerini düşürmek üzerine olmaktadır (Tiryaki 2014).

BÖLÜM 2

SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ

SSG, seramikten yapılmış mutfak ve banyo gibi yaşam alanlarında kullanılan lavabo, klozet, duş teknesi, bide, pisuar vb. ürünleri kapsar. Genel olarak döküm yöntemi ile şekillendirilen bu ürünler 1200°C civarı sıcaklıkta pişirilir. Ürünlerin ısı işlem sonrası düşük poroziteye, yüksek yoğunluğa ve mukavemete sahip olmaları sağlanır. Elde edilen ürünler bakteri üremesine dirençlidir ve sağlık gereçleri olarak kullanıma uygundur (Eravcı 2016).

Bir diğer tanımlamaya göre SSG; inorganik hammaddelerin belirli oranlarda karıştırılarak akışkan bir çamur haline getirilmesi, daha sonra da alçı veya sentetik reçine kalıplarda şekillendirilerek 1200-1250°C civarında pişirilmesiyle su emme değeri %0,5'in altında olan, beyaz ya da renkli sırlarla kaplanmış ürünlerdir (Anonim 2013).

2.1 SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİNDE KULLANILAN HAMMADDELER

SSG genel olarak kil, kaolen, kuvars ve feldispat olmak üzere 4 ana hammadde kullanılır. Bu hammaddelerden kil ve kaolen özlü (plastik olan) hammadde, kuvars ve feldispat ise özsüz (plastik olmayan) hammadde sınıfına mensupturlar.

2.1.1 Kil

Kilin tanımı ilk defa 1546 yılında Agricola tarafından yapılmıştır. Her ne kadar plastiklik, tane boyu ve pişirilince sertleşmeyi içeren esaslar çoğunlukla sabit kalmışsa da, bu tanım o zamandan beri birçok kez değiştirilmiştir. 1963 yılına kadar yapılan tarihsel tanımların geniş şekilleri bazı araştırmacılarca kaleme alınmıştır. Kil tanımı, kil bileşenlerinin önemini vurgulamaktadır. Bazı yazarlar birçok neden arasında, kil minerali kil karakteristiğinde olmayan birçok aksesuar mineral içerebileceğinden dolayı kilde oluşan herhangi bir mineral olarak kil mineralini tanımlamanın uygunsuzluğuna işaret etmiştir (Işık 2009).

Kil genel olarak, tanecik büyüklüğü iki mikrondan küçük olan tanelerin çoğunlukta olduğu, yassı şekilli, ıslatıldığında plastik, pişirildiğinde daima sert kalan, ham haldeki bünyede bulunan diğer bileşenleri birbirine bağlamak üzere bağlayıcı gibi davranan, sulu alümina-silikat grubu minerallere verilen genel bir isimdir. Kil minerallerinin birim kristal üniteleri silis tabaka veya zincirleri ile alümina tabaka veya zincirlerinden meydana gelir (Lapasin vd. 2006, Güngör 2010).

Killer yapısında kil mineraline ilaveten kuvars, kalsit, feldspat ve pirit mineraller gibi kil olmayan malzemeler bulunur. Birçok kil malzemeleri de organik maddeleri ve suda çözülebilen tuzları ihtiva ederler (Tiryaki 2014).

Killer, su ile karıştırıldıklarında ilave edilen su miktarına göre plastik, tiksotropik ve kolloid özellik kazanırlar. Bu özellikleri onların mekanik veya döküm yolu ile kalıcı bir şekil almasını sağlar. Pişirilen killer dayanıklı ve sert ürünler meydana getirirler. Sulu veya diğer çözeltilerdeki kolloid killer, bazı organik maddeleri ve katyonları absorbe eder (Güngör 2010). Bu fiziksel özellikler, mühendislik ve endüstriyel açıdan kil minerallerinin kullanımını etkiler.

SSG üretiminde kullanılan killere genel olarak 'ball clay' denir. Mineralojik olarak kaolen, kuvars, mika ve feldispattan oluşur. Kompozisyon olarak %40-95 kaolenit, %3-40 mika ve / veya feldispat, %1-40 kuvars içerir. Bu tip killer su altında veya su ile birlikte taşınırlar. Ham halde iken renklerini gri veya kahverengiye çevirebilecek karbonatlı safsızlıkları içerirler. İnce taneli ve oldukça yüksek plastikliğe sahiptirler fakat bentonit dışında diğer killere göre çok daha fazla çekme gösterirler (Fortuna 2000a).

Sağlık gereçleri çamurunda kullanılan killerin seçiminde bazı vazgeçilemez özellikler vardır. Bu özellikler,

- Plastiklik ve kalıba döküm süresinde çalışabilirlik,
- Fırınlama öncesi mekanik mukavemet,
- Pişirim boyunca vitrifikasyona katkıda bulunmaktır.

Fakat bunların ötesinde, killer bünyenin reolojik davranışına yüksek dereceden etkili ve bu nedenle döküm prosesine, kuru ve pişmiş paketlenmeye ve pişirim sonrası rengine etkilidir (Fortuna 2000a).

2.1.1.1 Kil Mineralleri ve Sınıflandırması

Feldispat, kuvars, amfibol, piroksen, mika, kil mineralleri silikat grubu mineralleri oluştururlar. Silikat minerallerinin kristal yapı ünitelerinin önemli molekülleri silis tetrahedraları (SiO_4) ve alumina oktahedraları (Al_2O_6 - $\text{Al}_2(\text{OH})_6$) dır. Bu moleküller silikat tetrahedralarının kristal ünitelerinde dizilmişlerdir (Dağ 2009).

Silisyum-oksijen tabakasında; silisyum atomları dört oksijen atomu ile koordine olmuştur. Oksijen atomları düzenli tetrahedra yapıda, silisyum atomu merkezde olacak şekilde dört köşeye yerleşmiştir. Tabakada, her tetrahedradaki dört oksijen atomunun üç tanesi diğer üç komşu tetrahedra ile paylaşılır. Silika oksijen tabakası 'tetrahedral tabaka' ya da 'silika tabaka' olarak adlandırılır.

Al, Mg-O, OH- tabakasında Al veya Mg atomları altı oksijen atomu ile koordine olmuştur veya düzenli oktahedranın altı köşesinde Al veya Mg atomlarının çevresine yerleşmiş OH grupları ile koordine olmuştur. Oksijen atomları ve hidroksil grupları, Al veya Mg atomları arasındaki düzlemlerde, iki paralel düzleme uzanmış durumdadır. Oksijen atomları ve hidroksil grupları hegzagonal sıkı paket formu oluşturmaktadır. Bu tabaka; 'oktahedral tabaka' ya da 'alüminyum, magnezyum tabakası' olarak adlandırılır (Tiryaki 2014).

Kil mineralleri aşağıdaki kriterlere göre sınıflandırılır:

- Tabaka tipleri
- Tabaka yükleri
- Ara malzemelerin türleri
- Oktahedral tabakadaki katyon içerikleri (Işık, 2009).

Grim tarafından yapılan sınıflama örnek verilirse (Grimshaw 1971).

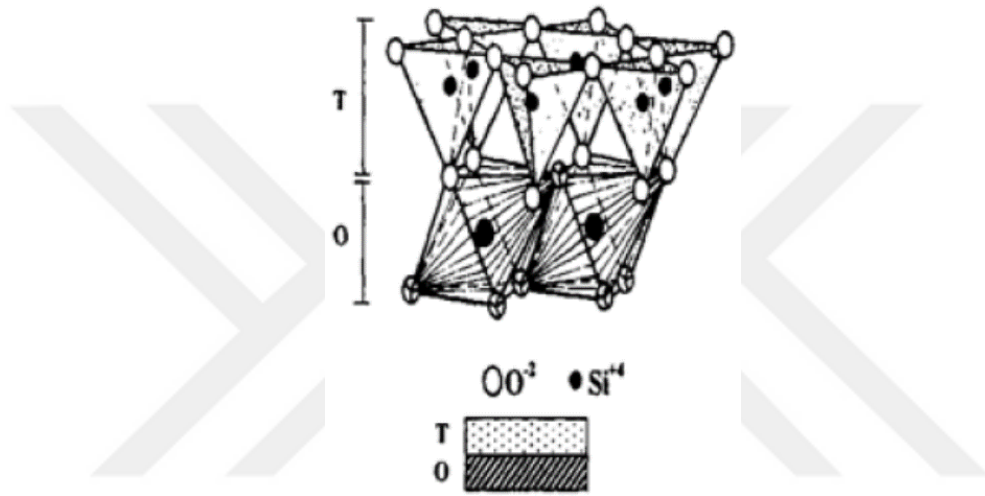
a) Amorf killer

Allofan grubu kil minerallerinin genel kimyasal bileşimi $\text{XAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{YSiO}_2 \cdot \text{ZH}_2\text{O}$ 'dur. Diğer kil minerallerinden küçük olan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0,5-1,8 arasında değişmektedir. Ayrıca alkali ve toprak alkali içeriği diğer killerden çok daha azdır. Yabancı madde karışığında mavi, yeşil, sarı ve kahverengi olan renkte olan mineraller saf olduklarında saydam ve renksizdirler.

b) Kristal yapıli killer

İki tabakalı killer:

Birim kristal hücrelerinin bir silikat tetrahedrası ve bir alümina oktahedrasının oluşturduğu yapılarıdır. İki tabakalı mineral yapısında yer alan tetrahedronların oksijenleri, tabakanın üst yüzeyinde bir oksijen tabakası oluştururken, oktahedronların alt yüzeyindeki oksijenler ise açıkta kalan (-) yükler (elektronlar) hidrojenle birleşerek OH- tabakası oluştururlar (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 İki tabakalı kil minerallerinin tabakalarında tetrahedron ve oktahedron tabakalarının sıralanışı (Işık0 2009).

Eş boyutlu killer:

Kaolinit grubu killerin önemli üyeleri kaolinit, nakrit ve dikittir. Kimyasal bileşimleri $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ($Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$)'dur. Mohs sertlik skalasına göre sertliği 2- 2,5, yoğunluğu 2,61- 2,68 gr/cm^3 , rengi açık kırmızı, beyaz, kahverengi arası değişmektedir. Kaolinit mineralinin yatay boyutları (a, b eksenleri) 0,3- 4 μm , düşey boyutu (c eksen) 0,05- 2 μm aralığındadır.

Bir yönde uzamış killer:

Halloysit grubunda, formülleri $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ve $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ şeklinde ifade edilen iki bileşim vardır. Halloysit, açık mavi, beyaz ve yeşilimsi renktedir. Halloysitin sulu hali sulu halloysit, susuz hali ise meta halloysit şeklinde adlandırılmaktadır. Sulu halloysitler 60-75 °C gibi düşük sıcaklıklarda suyunu kaybederek meta halloysite dönüşürler.

c) Üç tabakalı olanlar

Genişleyen kristal yapıları olanlar

* Eş boyutlu montmorillonit grubu: Montmorillonit, savkonit, vermikülit.

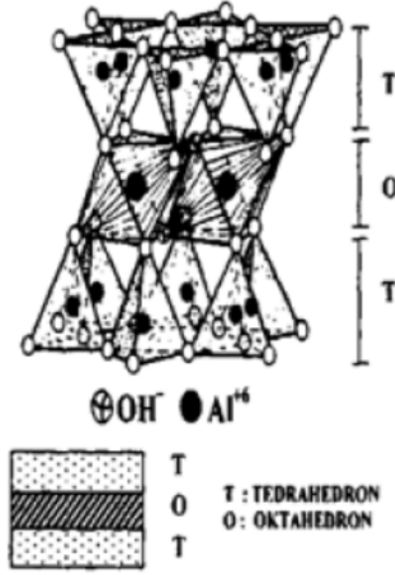
* Bir yönde uzamış montmorillonit grubu: Nontronit, saponit, hektorit.

Genişlemeyen kristal yapıları olanlar:

İllit grubu minerallerdir. Yapı özellikleri smektit grubunda olduğu gibi iki silis tetrahedra tabakası arasında yer alan alüminyum oktahedraları şeklinde mika minerallerinin yapısına benzerdir. İllit ile mika mineralleri arasındaki farklar ise, illit mika minerallerinden daha az potasyum içerir. Mikalar iri boyutta ve iyi kristalli iken illit kristallerinin tane boyutu 0,1-0,3 µm arasındadır. İllit mineralleri, smektite göre şişmezler ve potasyum içerirler. İllitin teorik formülü $\text{K}_{1-1,5}\text{Al}_{4-3,5}(\text{Si}_{7-6,5}\text{Al}_{1-1,5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, sertliği ise mohs skalasına göre 1-2, yoğunluğu 2,6-2,9 gr/cm³ arasındadır.

Düzenli karışık tabakalı olanlar:

Klorit grubu, karışık tabakalı gruptadır. Klorit mineralleri talk, biyotit, serpantin, magnezyum ve demir içeren bir bileşime sahiptir ve bu mineraller ile birlikte bulunurlar. Genel bileşimleri $(\text{Si}, \text{Al})_8(\text{Mg}, \text{Fe})_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ 'dir. Tetrahedra tabakalarında Si^{+4} yerine Al^{+3} olarak Si_3Al veya Si_2Al_2 şeklinde değişir. Klorit minerallerinin bileşimleri bu iyon değişimleri nedeniyle birbirinden farklıdır. Klorit grubu minerallerin sertliği 2-3, yoğunluğu 2,6-3,3 gr/cm³, tür (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Üç tabakalı kil minerallerinin tabakalarında tetrahedron ve oktahedron tabakalarının sıralanışı (Işık 2009).

d) Karışık tabakalı kil mineralleri

Genellikle killi hammaddeler, birden çok kil minerallerinin karışımından meydana gelir. Bu gibi karışımlarda, kil minerallerinin geometrik şekli ve tane boyutunda değişme yoktur. Karışık tabakalı kil minerallerinde, tabaka yapılı ünitenin her bir tabakası farklı kil mineralinden meydana gelir. Düzensiz karma tabakalı yapılarda, tabakaların istiflenmesi rastgele ve tekrarlanmaları tekdüze değildir. Bunlar genellikle illit, montmorillonit, klorit ve vermikülitin karma tabakalarıdır. Çeşitli killerden oluşan bu killere özel isim verilmez ve tabakaların karışımı olarak adlandırılırlar (Grimshaw 1971).

2.1.1.2 Kil Minerallerinin Fiziksel Özellikleri

Tane boyutu ve Şekli

Kaolinit, dikit ve nakrit, çok ince, hegzagonal şekilli yassı kristallerdir ve bu kristallerin boyutu 0,1-2 mikron aralığındadır ancak 20 mikron çapında kristallerde bulunmaktadır. Çok ince tane boyutuna sahip oldukları için tane boyutları en iyi elektron mikroskobu altında saptanabilir. Hallosit taneleri tüp şeklindedir. Kil minerallerinin tek taneleri oldukça serttir ve mekaniksel bir kuvvet ile parçalanmaları oldukça güçtür. Montmorillonit ince ve yassı kristallerden oluşur.

Tane boyutları 0,01-2 mikron aralığındadır, bu nedenle elektron mikroskopunda bile ayrıştırılmaları oldukça güçtür. İllit tane boyutu 0,05 mikrondan daha incedir. Böylesine küçük taneli olmalarına rağmen plastiklikleri mevcut kirliliklerinden dolayı düşüktür. Alkali içeriklerinden dolayı refrakterlik özellikleri de düşüktür (Worrall 1982, Güngör 2010).

Spesifik yoğunluk

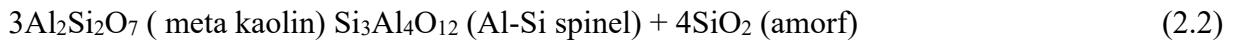
Killerin spesifik yoğunluğu 2,6 gr/cm³ civarındadır. Montmorillonitin su ile etkileşimi sonucu şişebilme özelliği nedeniyle yoğunluğunun saptanması çok zordur (Worrall 1982, Güngör 2010).

2.1.1.3 Kil Minerallerine Isının Etkisi

Çoğu hidrate mineral ısıtıldığında, 100 °C’de en zayıf kimyasal bağ kırılarak su uzaklaşırken, kristal bağlı su 500-600 °C sıcaklık aralığında dehidrate olur (Eşitlik 2.1) (Iqbal 2000).



Suyun uzaklaşması ile yapı meta kaolin olarak isimlendirilir. Dış oktahedral tabakadaki hidroksil grupları iç taraftakilere göre daha kolay uzaklaşır ve dehidratasyon esnasında yapıda SiO₄ tetrahedral grup daha fazla kalır. 950 °C sıcaklığın üzerine çıkılması ile SiO₄ grupları AlO₄ grupları ile kombine olarak Al-Si spinel faz yapısı oluşur (Eşitlik 2.2) (Chakraborty 2003).



Müllit Al₂O₃-SiO₂ sisteminde oluşan sert, yoğun ve kararlı bir kristalin fazdır. Silis oranı yüksek olan killerde müllit oluşumu daha azdır. Oluşumu yaklaşık olarak 1000 °C civarında gerçekleşir (Richerson, 1992). Seramik bünyelerde feldspat kaynaklı alkali difüzyonunun artışı ve böylece eriyik viskozitesinin düşmesi müllit oluşumunu hızlandırır (Chen 2000, Ergöz 2007).

Montmorillonit ısıtıldığında, öncelikle silika tabakaları arasına absorbe olmuş su 100-200 °C sıcaklık aralığında uzaklaşır. Sıcaklık değeri 700 °C’ ye ulaştığında kil minerali bozulur ve böylece kristal bağlı su uzaklaşarak “Meta Kaolin” oluşur. 1200 °C sıcaklığına ısıtılması

durumunda ise, müllit, kristobalit, kordierit ve spinel fazları oluşur (Worrall 1982, Güngör 2010).

Yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında tüm killler ergimeye başlayarak viskoz sıvı oluşur. İçeriklerinde bulunan Na_2O , K_2O , CaO ve MgO gibi safsızlıklar ergime sıcaklığını düşürür. Oluşan sıvı soğuma esnasında tamamen kristalleşmez, cam olarak katılaştır. Pişirim esnasında oluşan sıvı fazın porları doldurması nedeniyle tüm hacim azalır ve kil çeker. Porların içlerinin oluşan sıvı ile dolması neticesinde porlar kapanır ve bu olay “vitrifikasyon” olarak isimlendirilir (Worrall 1982, Güngör 2010).

2.1.1.4 Kil- Su Karışımlarının Özellikleri

Kil – su karışımlarının özellikleri aşağıda açıklanmıştır (Dağ 2009).

Gözenek Suyu: Kil kütlelerini meydana getiren minerallerin taneciklerinin etrafını saran ve boşlukları dolduran sudur. Bu tür sular oda sıcaklığında kütleyi tamamen terk eder ve bu terketme işlemi için çok az enerji harcanır.

Tabakalar Arası Sular: Kil minerallerinde (vermikülit, montmorillonit, sulu halloysit gibi) kristal yapı ünitelerinin tabakaları arasında bulunan sudur. Bu su sıcaklık ve nem değişimine göre artıp azalabilir. Artması ile kil minerallerinin c eksenini büyütür ve kilde şişme oluşur.

Plastik Özellik: Malzemenin dışarıdan gelen bir etki ile çatlama veya kırılma göstermeksizin, Şekillerini değiştirebilmesi ve uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında bu şekli koruyabilme özelliklerine plastik özellik denir. Killeri bu özelliğe sahiptirler, yüksek gerilimde kolaylıkla akarlar fakat düşük gerilimde akma göstermezler.

Serbest Su: Sepiyolit ve atapuljit minerallerinde, kristal ünite tabakaları arasındaki boşlukları dolduran sudur. Bu su kristal hacminde bir değişiklik yapmazken, su miktarının artması sonucunda kilin özgül ağırlığı artar, tersi durumlarda özgül ağırlığı azalır. Killeri içine ilave edilen su miktarına göre kil-su karışımlarında farklı özellik gösterirler. Bu özellikler plastiklik, akıcılık, tiksotropik ve kolloid özelliklerdir. Bunlar, endüstriyel ve mühendislik açısından kil minerallerinin kullanımını etkileyen fiziksel özelliklerdir.

2.1.1.5 Killerin bileşimine giren bazı bileşiklerin etkisi

Killerin bileşimine giren: serbest silis, alüminyum bileşikleri alkali bileşikler, kalsiyum bileşikleri ve demir bileşiklerin etkisi aşağıda açıklanmıştır (Fortuna 2000b)

Serbest Silis;

- Plastikliği azaltır.
- Tane boyutu kalın ise kırılma mukavemetini azaltır.
- Kuruma ve pişme esnasındaki küçülmeyi azaltır.

Alüminyum Bileşikleri;

- Kilin refrakterliğini artırır.
- Plastik olmayan alüminyum bileşikleri halinde ise kilin plastikliğini azaltır.

Alkali Bileşikleri;

- Çözünabilir tuzlar refrakterliği azaltır.
- Vitrifikasyon ve refrakterlik sıcaklığını düşürür.
- Alkali ilave eden minerallerin çoğu plastik olmadığından kilin kuruma küçülmesini azaltır, kuruma işlemlerini hızlandırır.

Kalsiyum Bileşikleri;

- Kireç havadaki nemi absorbe edebilir.
- Vitrifikasyon ve refrakterlik sıcaklığını düşürür.
- Düşük ısıda kalsiyum bileşikleri kilin küçülmesini azaltabilir ve kurumasını kolaylaştırır.

- Porselen çamurlarında ve sırlarında eritici olarak kalsiyum bileşikleri genleşmeyi azaltır. Fakat alkalilerle yer değiştirdikleri zaman pişme ısısını yükseltirler.

Demir bileşikleri;

- Kilin refrakterliğini azaltırlar.
- Pişme rengine etki ederler.
- Demir bileşiklerinin erimesi ürün üzerinde çiçeklenmeye neden olur.

2.1.2 Kaolen

Kaolen kelimesi adını, seramik üretimi için çıkartıldığı Jianxgi Bölgesinden anlamı yüksek tepe olan “Kau-ling” kelimesinde alır. Kaolinit, 1:1 yapısına sahip kil mineralidir.

Tetrahedral ve oktahedral ünitelerin birbiri üstüne gelmesi ve tekrarlanması ile oluşan yapıdır (Tiryaki 2014).

Ana elemanı, köşelerde dört oksijen atomu (her biri -2 yüklü) ve merkezinde bir silisyum atomundan oluşan (+4 yüklü) oluşan, tetrahedral tabakadır. Bu, köşelerde altı OH⁻ hidroksi üniteleri ve merkezinde bir katyon (genellikle trivalent bazen bivalent) bulunan oktahedral bir tabaka ile birleşmektedir. Tetrahedral tabakanın 4 doygun olmayan negatif yükü, oktahedral (negatif yüklüdür) 3 doygun olmayan (katyon trivalent durumunda) veya 4 doygun olmayan yükü (katyon bivalent durumunda) vardır. Kaolinit ana elemanda iki tabaka, her oktahedrondaki OH⁻ hidroksiller, tetrahedron köşelerindeki oksijen atomuyla yer değiştirerek bağlanırlar. Bu anyon bir tetrahedron ve iki oktahedron ile paylaşılır, her OH⁻ hidroksil ünitesi iki bitişik oktahedronlardaki alüminyum katyonları ile dengelenir. Bu birleşme ile kaolinit yapısı elektriksel olarak nötr hale gelir. Bu yapı, dikey yönde eşit ve komşu tabakalarla aynı boşluğu koruyarak defalarca tekrarlanabilir (Şekil 4.3). (Tiryaki 2014).

Kaolinler bünyeye gerekli olan plastikliği ve çalışılabilirliği sağlamak için tıpkı killer gibi ilave edilirler. Bu özelliklerinin yanı sıra bünyenin beyazlığını geliştirirler, alümina oranını arttırlar ve böylece bünyenin yüksek sıcaklık deformasyon direncini arttırlar (Fortuna 2000a).

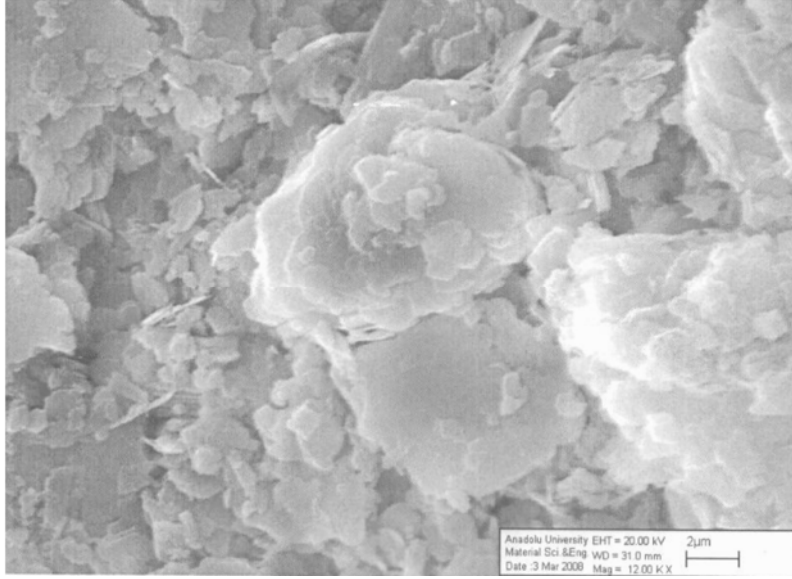
Kaolinler, feldspatik kayaçların dehidratasyonu ile oluşurlar fakat taşınım mesafeleri killerden daha kısadır. Bu nedenle killerden daha saftırlar, tane boyutları daha kalındır. Kaolinde bulunan diğer minerallerin sayısı ve miktarı killerden daha azdır. Bu mineraller, kuvars, mika ve feldspattır. Demir ve titanyum bileşikleri genellikle yoktur ya da çok az miktardır. Kristal kafeste demir miktarı oldukça azdır. Bu durum Kaolinlerin pişirilmenden sonraki renklerinin beyaz olmasını sağlar (Güngör 2010).

Organik madde içeriği yok ya da çok azdır ayrıca çözünebilir tuzların miktarı önemsiz derecede azdır. Kaolin için mineralojik kompozisyonu; kaolinit %75-93, mika %4-20, Feldspat %0-3, Kuvars %1-4 limitlerdedir.

Kaolenlerin reolojik özellikleri aşağıda belirtilmiş olan nedenlerinden dolayı killerin reolojik özelliklerinden farklıdır.

- Organik kirlilik içermezler
- Tane boyutları daha kalındır
- Normalde simektitleri içermezler
- Kaolinit içerikleri yüksek kristalinite olarak karakterize edilir, bu sebeple değişim kapasiteleri düşüktür.
- Çözünür tuzları içermezler (Güngör 2010).

Sağlık gereçlerinde kullanılan kaolenler, yapısal özelliklerinden kaynaklanan süspansiyonu askıda tutması özelliği nedeniyle kullanılırlar. Bununla birlikte içerdikleri yüksek alümina miktarı da pişme deformasyonunun düşük olmasında faydalı olur. Killere karşılaştırıldıklarında safsızlık içerikleri çok daha azdır (Tiryaki 2014). CC-31 Kaoleninin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 2.3’de görülmektedir.



Şekil 2.3 CC-31 Kaoleninin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.

Hazırlanan çamurun yoğunluğuna ve kullanılan deflokülant miktarına göre döküm konsantrasyonunu birinci dereceden etkiler. SSG üretiminde kullanılan iki farklı kaolinin tane boyut dağılımları ve ham mukavemet değerleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Tane boyutları farklı kaolenlerin mukavemet değerleri.

			NSC Kaolin	LPC Kaolin
Granülometrik Dağılım (%Ağırlık)	> 53 mikron	0,1	1,0	
	> 10 mikron	16	20	
	< 2 mikron	40	33	
Ham Mukavemet (Kgf/cm²)			16	8

2.1.2.1 Kaolenlerin Plastikliği ve Kırılma Modülü

Kaolinlerin plastikliği ve pişmemiş mekaniksel direnci diğer bazı killerden daha düşüktür. Bunun sebebi kaolinlerin killere karşı aşağıda belirtilen farklılıklarından kaynaklanır (Fortuna 2000b).

- Smetitleri içermeyen farklı mineralojik yapısı
- Kaolinitin yüksek tane boyutu, yüksek kristalinitesi ve düşük değişim kapasitesi

- Organik maddelerin bulunmaması

2.1.2.2 Pişirim Esnasında Kaolinlerin Davranışı

Kaolinlerin pişirim esnasında gösterdikleri davranış killer ile benzerdir. Bu davranış öncelikli olarak aşağıda belirtilmiş olan faktörlerden etkilenir.

- Kimyasal ve mineralojik kompozisyon
- Tane boyutu ve dağılımı

Endüstride kullanılan örnek bir kaolin için yapılan termal analiz verilerinin DTA diyagramında, 580 °C civarında saptanan ekzotermik pik su kaybı ve bununla beraber meta kaoline dönüşüm sağlanmıştır (Fortuna 2000b).

Kil ve kaolenler arasındaki temel farklar aşağıda verilmiştir.

- Kaolenlerin yapısındaki yabancı maddelerin azlığından doğal görünüşlerinin beyaz olduğu gibi pişme renkleri de beyazdır. Fakat genellikle killer sekonder yapıda olduğundan safsızlıklar içerirler ve pişme renkleri oluşumlarına göre farklılık gösterir (kaolen kadar saf ve beyaz değildir).
- Kil kristalleri kaolen kristallerinden daha küçüktür. Bu nedenle killer daha plastiktirler ve kuru mukavemetleri de daha fazladır.
- Kaolinlerin kristal büyüklüğü ve saflık durumu ateşe dayanım kabiliyetini artırır. Bu nedenle killer daha düşük sıcaklıkta sinterleşir. Kaolin ise ateşe daha dayanıklıdır ve pişme küçülmeleri de kile kıyasla daha azdır.
- Kil kristallerinin köşelerinden kırılmalar olmuştur ve boyları kaolin kristalinden küçüktür. Kaolin kristalleri tam şekillidir. Feldspatla karışmış olan kaolin sedimentasyon yoluyla ayrılır (Yılmaz 2007).

2.1.3 Kuvars

Kuvars; yeryüzünün %25'lik kısmını oluşturan, oksijenden sonra dünyada en çok bulunan silisyumun bir bileşimidir. Kimyasal formülü SiO₂, mol ağırlığı 60, Mohs sertlik skalasına göre sertlik derecesi 7, yoğunluğu 2.65 gr/cm³'tür. Kuvarsın kristal yüzeyleri cam cilalı, kırılan yüzeyleri ise yağ cilalıdır. Camsı ve yağimsi parlaklık gösteren kuvars genellikle renksiz ve beyazdır ancak içerdiği yabancı maddelere bağımlı olarak değişik renkler gösterir. İçerdikleri renkler kuvars türlerinin tanınmasında kullanılır. Saydam veya yarı saydamdır. Saf kuvars %46,7 Si ve %53,3 O içerir (Özel 1997). Düzensiz kırılımları midye kabuğu şeklindedir. Doğada en yaygın bulunan hali β-kuvarstır. Asitte erimeyen kuvars, yalnızca HF (Hidro florik asit)'de erir.

Bir seramik yapının kil gibi dolgun ve plastik özelliği olan hammaddeler yanı sıra kuvars gibi yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutacak ve plastik olmayan hammaddelere de gereksinimi vardır. Kuvars; plastikliği düzenlemeye yardımcı olur, yapının kuru küçülmesini azaltır ve pişme sırasında deformasyon yaratmadan gaz çıkışına izin verir (Özel 1997).

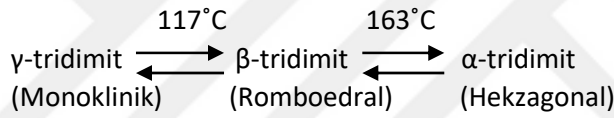
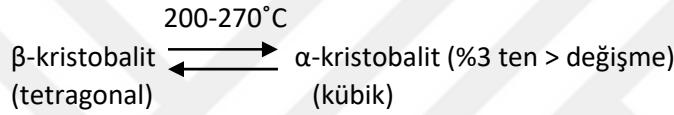
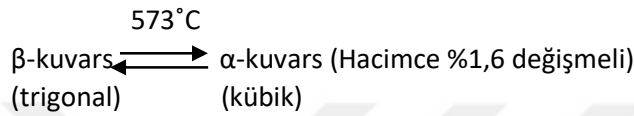
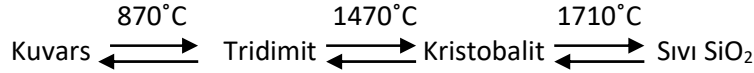
Bünyeye yaklaşık %20-28 oranlarında giren önemli hammaddelerden biridir. Fire clay bünyelerde ise daha az %10-16 kullanılır. Bünyede kuvarsın etkileri;

- Plastikliği düzeltir. Plastik olmayan malzeme olduğu için plastikliği düşürür.
- Bünyenin beyazlığını arttırır, içeriğinde çok az demir ve titan içerir.
- Bünyenin genleşme katsayısını değiştirir.
- Bünyenin vitrifikasyon sıcaklığını arttırır.
- Feldispatla birleştiğinde kalıntı kuvarslar müllit oluşturur bunlarda pişme sırasında iskelet görevi yaparak deformasyonu azaltır (Dağ 2009).

2.1.3.1 Kuvarsın Sıcaklıkla Polimorfik Değişimi

SiO₂ bileşiminde ve farklı kristal yapılarında (polimorfizm) çeşitli mineraller bulundurlar. Bu yapılar kuvars, tridimit, kristobalıt, koesit ve stishovittir. Kuvarsın polimorfik dönüşümleri Şekil 2.4’de verilmiştir.

SiO₂ polimorfik bir bileşiktir.



Şekil 2.4 Kuvarsın polimorfik dönüşümleri (Stubna 2007).

Kuvarsın oda sıcaklığında kararlı hali α-kuvarstır. α-kuvars 573°C’de β-kuvarsa dönüşür. Dönüşüm tersinir olup %1,6 hacimce büyüme ile sonuçlanır. 870°C’de ise kuvars tridimite dönüşür. Bağlar kırılır ve yeni bir yapı oluşur. 1470°C’de yapı kuvarsın yüksek sıcaklık formlarından biri olan kristobalite dönüşür. Geri dönüşümlü ve dönüşümsüz meydana gelen reaksiyon aşamaları pişirim prosesinde çok önemlidir. Dönüşüm sıcaklıklarında hacim değişimi ortaya çıkar. Bu yüzden bu bölgelerde ani sıcaklık değişimlerinden kaçınılmalıdır (Richerson 1992).

Genelde sağlık gereçleri üretiminde kristobalitin yüksek miktarda oluşması için gerekli şartların oluşmasına çok izin vermez. Şamot içeren Fire clay bünyelerde kristobalıt miktarı %4-10 arasında değişmektedir. Bir sağlık gereçleri bünyesinde kullanılacak olan kuvarsın olması gereken kriterleri (Fortuna 2000b):

- SiO₂ içeriğinin %96’dan büyük olması gerekir.

- Alkali içeriğinin %0,2'den büyük olması gerekir
- $Fe_2O_3 + TiO_2$ içeriğinin %0,1'den küçük olması gerekir.

Kullanılacak kuvarsın tane boyutu oldukça önemlidir. Tane boyut değerlerinin bünyeye etkileri:

- Tanelerin büyük çoğunluğu 0,2-2 mikron arasında olursa plastisite düşer.
- Sadece 10 mikronun altında olan taneler normal endüstriyel pişirim çevriminde feldispatik camın içinde çözünürler. Dolayısıyla en azından %50 oranında partikülün bu ölçülerde olması beklenmektedir.
- 60 mikronun üzerindeki partikül miktarının %2'den düşük olması gerekir.
- Çok ince partikül oranının döküm ve reolojik özellikleri ve kalınlık alma zamanını etkiler.
- Çok küçük partikül oranı bünyenin çekmesini etkiler.

2.1.4 Feldispatlar

Bir mineral grubunun genel adı olan feldispatlar yeryüzünü oluşturan minerallerin en önemlilerindedir. Kimyasal olarak alkali içeren alümina silikatlarıdır şeklinde tanımlanır (Anonim 2001). Esas itibarıyla alümina silikatlar kristal yapı içerisindeki silisyum atomlarının yerini alüminyum atomlarının almasıyla oluşur. Si^{+4} atomlarının yerini Al^{+3} atomlarının almasıyla meydana gelen yük dengesizliği, alkali ve toprak alkali grupları ile giderilir (Sarı 2012).

Seramik bünyelerinde ergiticiler, pişirim sırasında daha düşük sıcaklıklarda sıvı fazın oluşumunu sağlarlar. Bünyesindeki alkaliler (Na_2O , K_2O , Li_2O) ergiticilerden olan feldispat ve nefelin siyenite nispeten kil ve kaolenlere göre düşük erime sıcaklığı kazandırır. Böylece kil, feldispat ve kuvars bulunan tipik seramik reçetesinde feldispat yumuşayıp camsı veya sıvı hale geçerken kil ve kuvars katı halde ıslatıp gözenekler arasında dereceli olarak dağıtıldıkça, yüzey gerilimi taneleri birbirine çeker. Belirli bir mineralojik bileşime sahip bütün seramik çamurları,

mukavemet kazanma ve yoğunlaşma işlemlerinin gerçekleştiği sabit bir pişme sıcaklığına sahiptir ve bu sıcaklık genellikle 1100-1300°C arasında olur. Örneğin sağlık gereçleri, porselen, yarı camlı porselenlerde bu sıcaklık 1300°C dolaylarında iken sert porselen imalatında pişirme sıcaklığı daha yüksek olup 1400°C civarındadır. Eritici (flaks), pişirme sırasında seramik bünyenin camlaşma derecesini kontrol ederek ürünün fırından istenen camlaşma derecesinde çıkmasını sağlar. Her seramik bünye farklı camlaşma derecesi gerektirdiğinden belirli bünyelerde kullanılacak flaks miktarı da değişkendir (Tucci 2007). Bünye bileşimi, toplam alkali içeriği, silika içeriği, Na₂O, K₂O, Li₂O gibi alkali oksitlerin oranları eritici özelliğe etki eden faktörler arasında yer almaktadır (Escardino 2006).

Feldispatlar alkali metal ve/veya toprak alkalilerin silika-alümina serisinden olup sağlık gereçleri için oldukça önemlidir.

- Ortoklaz (K₂O. Al₂O₃. 6SiO₂): Temel potasyum kaynağıdır.
- Albit (Na₂O₃. Al₂O₃. 6SiO₂): Na-feldispattır.
- Anortit (CaO.Al₂O₃.2SiO₂): Ca-feldispattır.

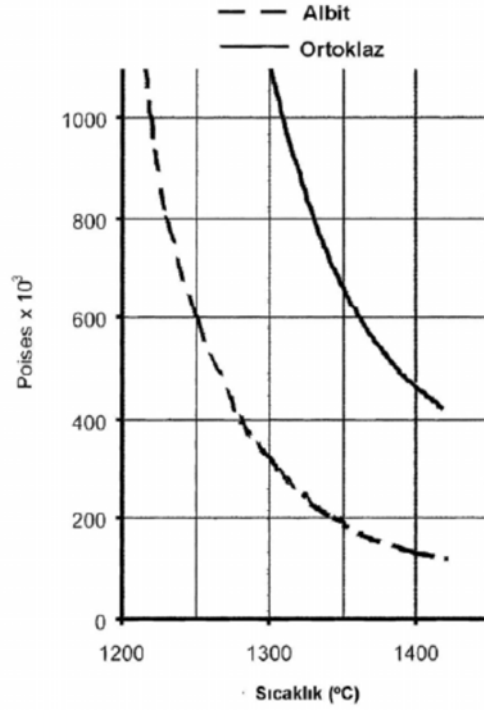
Endüstride kullanılan doğal feldispatlar genellikle saf değildirler, içeriklerinde yukarıdaki iki malzemenin birleşimi veya ikincil olarak nitelendirilen anortit ve kuvars içerirler. Potasyum feldispat (mikrolin, ortaklaz), çok viskoz cam oluşturduğu ve uzun erime aralığı verdiği için hala en ideal feldispat olarak nitelendirilir (Dağ 2009).

Potasyum feldispat (K₂O. Al₂O₃. 6SiO₂) nispeten saftır ve empürite olarak genellikle sodyum feldispat (albit) ve kalsiyum feldispat (anortit) içerir (Özdemir 2005). Saf potasyum feldispat 1150°C'de ergimeye başlar ve 1290°C'de ergimesi tamamlanır. Yüksek viskoziteye sahip bir eriyik olup ürünün şekil bozulmalarına karşı dayanımının arttırılmasında kullanılır. Birçok ticari bünyede, sert porselen dışında eritici olarak albit kullanılmaktadır. Albit doğada bir miktar K-feldispat ile beraber bulunur. Saf Na feldispat (Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂), 1050°C'de ergimeye başlar ve oluşan sıvının viskozitesi K-feldispata göre daha düşüktür (Reed 1995).

Sodyum veya potasyum feldispattan hangisinin kullanılacağı konusunda; ekonomik nedenlerden dolayı sodyum feldispattan kullanımı daha yaygındır. Aşağıdaki parametreler de aynı zamanda seçim yapılırken göz önünde tutulur (Dağ 2009).

- K-Feldispattan kullanıldığı bünyelerde vitrifikasyon aralığı yaklaşık 50 °C'dir. Na-Feldispattan kullanıldığında bu aralık 25-30°C olur. Potasyum camının yüksek viskozitesinden dolayı yüksek derecede deformasyon artmadan vitrifikasyon sağlanır.
- Endüstriyel fırınların aynı bölgesinin farklı yerlerinde sıcaklık değişkenlik gösterebilir (özellikle en yüksek ve en alçak yerler arasında). SSG gibi ürünlerde 600 mm'nin üzerinde olduğu düşünülürse aynı ürünün farklı bölgelerinde vitrifikasyon farklı olacaktır. Bu da ancak kullanılan feldispattan erime aralığının geniş olmasıyla azaltılabilir.
- Saf potasyum feldispattan 1150°C'de erime sıcaklığı ile karakterize edilir. Saf sodyum feldispattan ise 1118°C'de erir ve potasyum feldispattan kıyasla daha az viskoz cam oluşturur ve kısa erime aralığına sahiptir (Fortuna 2000). Bu yüzden potasyum feldispattan genellikle yüksek sıcaklıklarda (>1250°C) pişirim yapılacaksa bünyeyi deformasyona karşı daha az hassas yapmak için kullanılır.

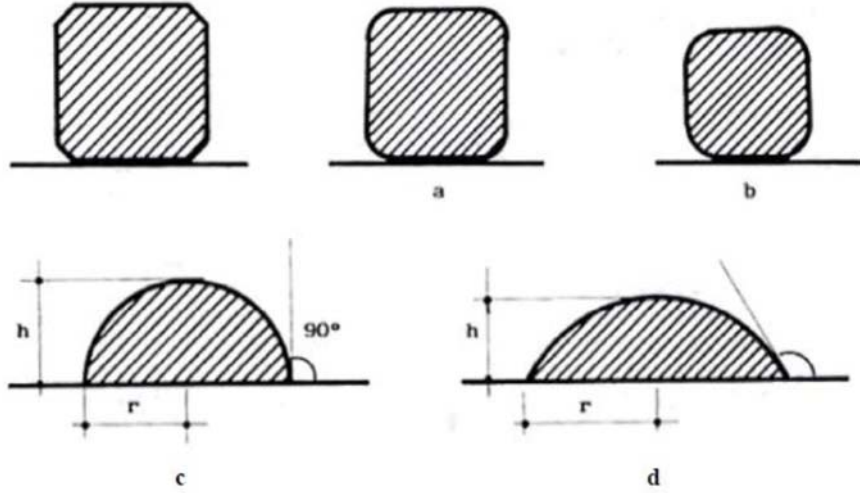
Şekil 2.5. 'de sıcaklığa göre albit ve ortoklasın camı eriyik içindeki viskozite davranışını göstermektedir. Gerçekte, camı fazın viskozitesi, feldispattan erimesiyle belirlenir. Burada da endüstride etken parametreler, kullanılan hammaddelerin tipi, miktarı ve tane boyutudur. Kuvars miktarıyla birlikte viskozite artmaktadır. Düşük miktarda alümina ilavesiyle camı eriyiğin viskozitesi düşmektedir fakat fazla miktarda ilave edilirse aynı viskozite artmaktadır. Eriyik camı feldispattan viskozitesi grafiğinde sodyum feldispattan 1260-1280 °C'deki viskozitesindeki deformasyon değeri endüstrideki kabul edilebilir değerler arasındadır. Aynı grafikte 1250°C'nin altında sodyum feldispattan viskozitesi hızlıca artarak pişme sırasındaki fazla deformasyondan doğabilecek riskleri elimine etmektedir.



Şekil 2.5 Albit ve ortoklazın viskozite eğrileri (Fortuna 2000b).

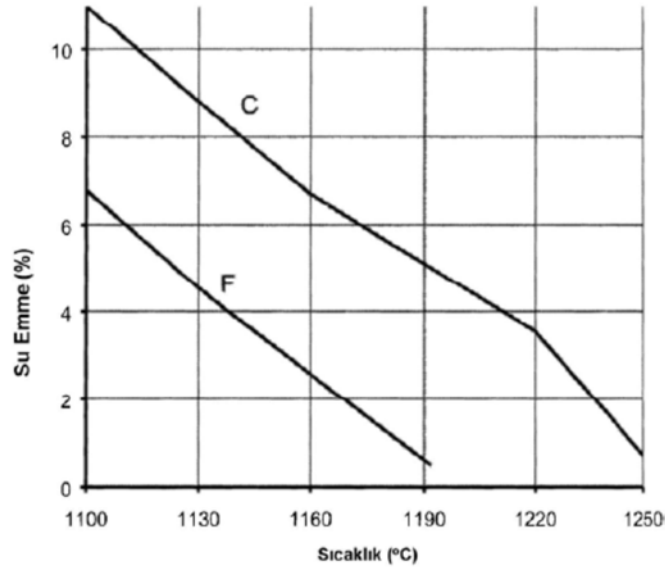
Albit, ortoklasla oranla daha aktiftir, serbest kuvarsın çözünme potansiyeli daha yüksektir ve kil minerallerini dekompozisyonu daha kolaydır. Pişirme sırasındaki feldispatın tüm karakteristikleri partikül boyut dağılımı, hızlı pişirmede şiddeti ve kinetiğidir. Feldispatın yumuşamaya başlama ve erime sıcaklıklarını bilmek önemlidir. Isı mikroskobunda sıcaklık artışıyla feldispatın davranışları belirlenebilir. Bu test sonucu yapılmış bir örneğe bakılırsa (Şekil 2.6) (Fortuna 2000b);

- Başlangıç çekme değeri görülmektedir (Şekil 2.6.a).
- Numunenin köşelerinin yuvarlaklaşması görülmektedir. Burada yumuşamanın başladığı noktadır (Şekil 2.6.b).
- Numune yarım ay şeklini almaktadır. Yüksekliği yarıçapına eşittir ve numune eridiğinde oluşur (Şekil 2.6 c).
- Numune ile alttaki refrakter malzeme arasındaki temas açısı 1540 °C'de ölçülmektedir ve feldispatın tamamının eridiği noktadır (Şekil 2.6 d). Genellikle Na ve K-feldispatlar bu kademedede tamamen yayılarak düz plaka haline gelirler.



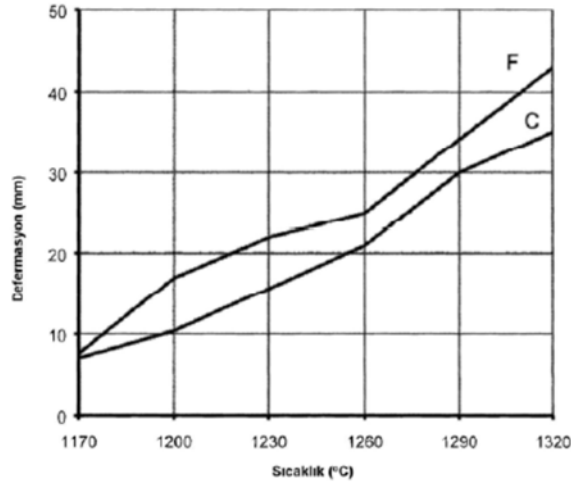
Şekil 2.6 Isı mikroskobunda numunenin şekil değişimi (Fortuna 2000b).

Eğer bünyenin eriticiliğinin artırılması gerekiyorsa, ince tane boyutuna sahip feldispat veya ilave feldispat (nefelin siyenit gibi) kullanılabilir. Bünyenin eriticiliğinin artırılması pişme sıcaklığının veya pişme zamanının artması demektir. İnce partiküllü feldispatın kullanılmasının etkisi Şekil 2.7.'de verilmiştir (Fortuna 2000b).



Şekil 2.7 İki farklı feldispatın gözenek eğrileri, C standart tane boyutlu feldispat, F ince tane boyutlu feldispat (Fortuna 2000b).

İri feldispattan ince feldispata geçince maksimum pişme sıcaklığında yaklaşık 60°C düşüş meydana gelir. Aynı zamanda ince partiküllü feldispatın kullanılmasıyla pişme aralığında da olumlu etkileri olur. Vitrifikasyon aralığı genişler ya da pişme deformasyonu düşer (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 İki feldispatın tane boyut eğrisi, F (ince taneli feldispat), C (iri taneli feldispat) (Fortuna 2000b).

İnce feldispat kullanımının reoloji üzerine etkilerinin de düşünülmesi gerekir. Örneğin partiküllerinin %50'si 3 mikronun altında olan bir feldispatın kullanılmasıyla pişirmede çok olumlu sonuçlar alınır. Fakat normal viskozite ve tiksotropi değerlerini elde etmek için kullanılacak sodyum silikat miktarını iki katına çıkarmak gerekir. Ayrıca, yarı mamül çok düşük yoğunlukta %5 daha fazla suya sahip olur. Endüstriyel koşullarda bu şekilde üretim yapmak hem mümkün değildir hem de çok maliyetlidir. Tüm feldispatın ya da bir miktarının nefelin siyenitten karşılanması yüksek alkali ve alümina getirir. Getireceği olumlu etkilerden ilki, eriticiliğin artması, ikincisi ise deformasyonun azalmasıdır (Fortuna 2000b).

2.1.4.1 Diğer Feldspatik Hammaddeler ve Ergiticiler

Nefelin siyenit ve pegmatit sağık gereçleri üretiminde gösterdikleri karakteristik özellikleri nedeniyle kullanılabilirler. Nefelin syenit doğal bir malzemedir ve syenit kayacı içerisinde nefelinden ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) oluşmuştur. İçeriğinde potasyum feldspat, sodyum feldspat ve nefelin bulunmaktadır ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$) ve tridimite benzer bir yapısı vardır. Nefelin kayaçları; nefelin, sodik plajyoklas (genellikle albit veya ortoklas) ve mikroklinden oluşur ancak değişen oranlarda az miktarda biotit, hornblend, magnetit, muskovit, garnet, zirkon, apatit, ilmenit, kalsit, pirit gibi safsızlıkları içerir. İçeriğindeki safsızlara göre ham ve/veya pişme rengi değişim gösterir (URL-3).

Nefelin siyenit diğer ergiticilere oranla yüksek alkali içeriği (%15-17) ile ve yüksek alümina yüzdesi (yaklaşık %24) ile karakterize edilir. Bu özel kimyasal kompozisyonundan dolayı

sağlık gereçleri üretiminde özellikle hızlı pişirim çevrimlerinde kullanımı avantajlı olmaktadır. Yüksek alkali içeriği nedeniyle daha düşük sıcaklıkta sinterleşerek vitrifikasyonu sağlar. Vitrifikasyon aralığı albitten daha geniştir. Aynı zamanda albitin tersine oldukça viskoz bir camsı faz oluşturarak ve yüksek alümina içeriği sayesinde deformasyonu azaltır (Fortuna 2000B).

Cam ve seramiklerde, siyenit ergime sıcaklığını düşürür, ergimeyi hızlandırır ve böylece seramik üretiminde doğal gaz kullanımında tasarruf sağlar. Çevresel olarak irdelendiğinde, serbest silika içermediğinden dolayı insan sağlığı açısından feldspattan daha az zararlıdır.

Kalsiyum feldispat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ise rezervi az olduğu için ticari bünyelerde kullanılmaz. Ancak, nefelin siyenit bazı ticari bünyelerde feldispatın yerini almıştır. Bu bünyelerde pişirim sıcaklığını düşürdüğü ve cam faz içindeki alkali seviyesini artırdığı gözlenmiştir. Nefelin siyenit; nefelin minerali, albit ve mikrolinin birleşmesiyle oluşan bir mineral olup serbest silis içermemesi, yüksek alkali ve alümina içeriği ile daha düşük sıcaklıklarda pişirime olanak tanınması nedeni ile seramik endüstrisinde kullanımı yaygınlaşmaktadır (Anonim 2001).

Lityum, en hafif katı elementtir ve özgül ağırlığı 0,53'tür. Ayrıca en küçük iyonik çapa sahip ve diğer alkalilere göre en yüksek iyonik potansiyele sahip olan elementtir. Lityum oldukça reaktiftir ve atmosferde korunmadıkça kendi element halinde kalmaz. Lityumun ergitici potansiyeli sodyumdan üç kat daha fazladır. Lityum seramik ve camların yüzey gerilimini arttırırken, sodyum ve potasyum yüzey gerilimini azaltmaktadır (Dağ 2009).

Lityum içerikli mineraller yüksek ergitme güçleri ve çok düşük, sıfır ve hatta negatif genleşme özellikleri nedeniyle seramik üretiminde kullanılmaktadır. Düşük genleşme davranışı göstermeleri sayesinde özellikle seramik pişirme gereçleri üretiminde kullanımlarını sağlamaktadır. Spodümen ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) ve petalit ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$) iki önemli lityum feldspattır (Dağ 2009).

Spodümen bir alümina silikattır. Ergime sıcaklığı 1420°C , yoğunluğu $3,2 \text{ gr/cm}^3$, Mohs sertliği 6,5'den 7'ye kadardır. Li_2O içeriği %4-7,5 arasında değişir. Yüksek refrakterlik özelliği vardır, renksiz, beyaz, gri, zümrüt yeşili, pembe, sarımsı, yeşilimsi, eflatun; şeffaf-yarı şeffaf görünümlüdür ve yüksek ergitici özelliğinden dolayı geleneksel birçok seramik sektöründe (seramik, cam, sağlık gereçleri, beyaz pişen ürünler) kullanılır (Güngör 2010).

Büyük lityum minerali ilaveleri, ısı olarak kararlı ürünlerin yaratılmasını sağlar. Bu durumda spodümen- β fazına dönüşür ve bünyenin genleşme katsayısını azaltan düşük genleşmeli alüminyum silikatları oluşturur. Buda hızlı pişirime olanak sağlar ve ısı şok dirençli uygulamalar için nihai ürünlerin üretilmesine imkân verir (Güngör 2010).

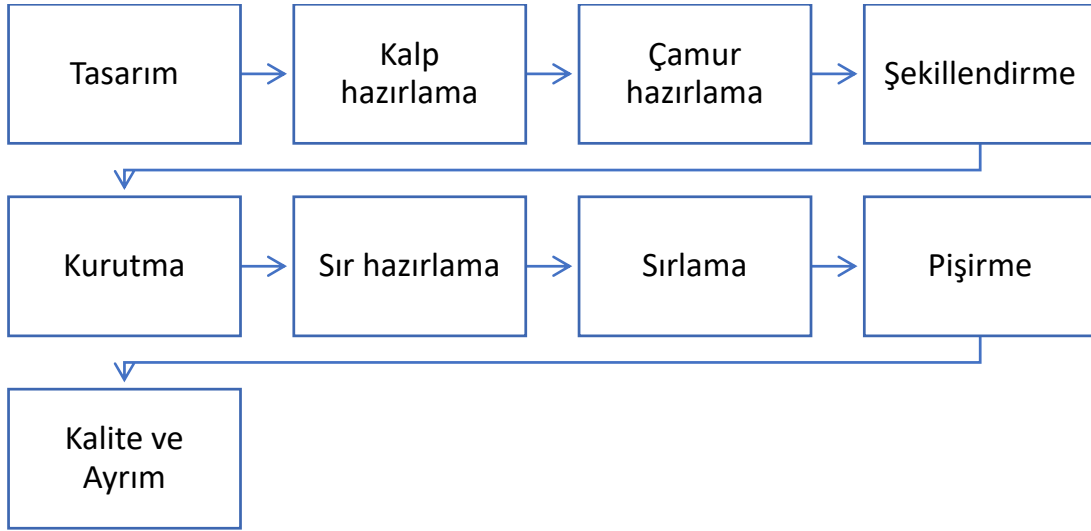
Lityum camsı faz için hızlandırıcı etki yaratarak su emme miktarını düşürür. Spodümenin bünyenin porozitesi üzerine etkisi, miktarına ve kullanılan diğer ergiticilere bağlı olarak poroziteyi düşürücü ya da artırıcı olabilir. Nefelinli siyenit ve spodümen ise yoğunluğu düşürürken poroziteyi artırır (Dağ 2009).

Pegmatit, ortoklas ve kuvars karışımıdır ve feldspatın saf olmayan hali olarak düşünülebilir. Bazı durumlarda feldspat ve kuvarsın tek kaynağı olarak kullanılabilir (Dağ 2009).

Yüksek SiO₂ içeriği (>%85) ve düşük alkali içeriğinden dolayı ergime sıcaklığı yüksektir. Pegmatitin bünyede kullanımı ile hem feldspat hem de kuvars ihtiyacı birlikte sağlanabilmektedir. Pegmatit genellikle değişken kimyasal-mineralojik içerikleri ile ve buna bağlı olarak değişen teknik özellikleri ile karakterize edilir (Fortuna 2000B).

2.2 SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRETİM AŞAMALARI

Seramik sağlık gereçlerinde bünyeler vitrifiye (VC) ve fine fire clay (FFC) olmak üzere iki standart çamur reçetesinden oluşurlar. FFC bünye reçetesini VC 'den ayıran temel hammadde kalsine edilmiş kaolen kullanımınıdır. Bu iki reçetenin de üretim süreci aynı olup aşağıdaki Şekil 2.9'da detaylı açıklaması verilmiştir. (Singer 1963, Ürkmez 2018).



Şekil 2.9 Seramik sağlık gereçleri üretim prosesi.

SSG üretiminde kullanılan geleneksel üretim sistemi döküm yöntemidir. Döküm yönteminde sulu çamur alçı kalıplar içine dökülür, belirli bir süre içinde sulu çamurun suyu alçı tarafından emilerek çamur dış cidardan içe doğru kalınlık alır. Sürenin bitiminde emilmemiş sulu çamur geri boşaltılarak şekillendirme gerçekleştirilmiş olur.

SSG bünyeleri yaygın olarak VC bileşiminden üretilirler. Üretim süreci; kalıp hazırlama, çamur hazırlama, şekillendirme, kurutma, sır hazırlama, sırlama, pişirme gibi aşamalardan oluşmaktadır (URL-4).

2.2.1 Tasarım

Üretilen ürün modelinin estetik ve fonksiyonel özelliklerin birleştirilerek belirlenmesidir. Bu aşamada deformasyon, mukavemet gibi parametrelerin dikkate alınması gerekmektedir. Çok ince, çok geniş, keskin kenar gibi özelliklerden kaçınılır (Ürkmez 2018).

2.2.2 Kalıp Hazırlama

Alçı kalıpların kullanıldığı tesislerde alçı, dondurucu ve diğer sağlamaştırıcı malzemeler karıştırılarak ürüne şekil verecek kalıp parçalarının oluşturulmasıdır (URL-4). Kullanılacak şekillendirme yönteminin seçiminde, üretilen parçanın büyüklüğü, miktarı ve fiziksel özellikleri göz önüne alınır. Pişirim sırasında oluşacak şekil ve boyut değişikliği göz önünde tutularak nihai ürün boyutundan farklı olarak hazırlanır (Ürkmez 2018).

2.2.3 Çamur Hazırlama

Çamur hazırlama işlemi temel olarak iki çözülme aşamasından meydana gelmektedir. Birinci faz çözülmesinde kil ve kaolenler su ve deflokulanlar yardımıyla çözülürler. Bu karışımın eleme ve demir uzaklaştırma işlemlerinden sonra öğütülmüş sert hammaddeler kuvars ve feldispat ile karıştırılması ikinci faz çözülmesi olarak adlandırılır. Tekrar eleme ve demir uzaklaştırma işlemlerinden sonra çamur tam homojenizasyon için karıştırılır. Homojenize edilen çamurun döküm işlemi öncesinde temel karakteristik özellikleri kontrol altında tutulmalıdır. Bu özellikler çamurun litre ağırlığı, viskozitesi, tiksotropisi, pH ve sıcaklığıdır. Döküm çamurlarının hazırlanması sadece ince öğütülmüş hammaddelerin suyla karıştırılmasından ibaret değildir. Döküm işleminde çalışılabilecek bir çamur yalnızca su ile hazırlanırsa, bu çamur ağırlıkça %50 oranında su içermek zorundadır. Ancak bu durum iki büyük zorluğu da beraberinde getirmektedir (Rado 1988):

- Alçı kalıplar çok kısa sürede suya doymuş hale gelir ve etkinliğini kaybeder. Her bir dökümden sonra tamamen kurutulmaları gerekmektedir ve kalıpların ömrü büyük ölçüde kısalmaktadır.
- Kalıptan alınan yarı mamulün yüksek küçülmeye sahip olması şekil bozukluğu ve diğer hatalara sebep olur.

Bu nedenlerden dolayı çamurun su içeriğinin mümkün olduğu kadar düşük olması istenmektedir. Su içeriğinin ağırlıkça %25-30 seviyelerine düşürülmesi çok düşük miktarlarda deflokulant ilavesiyle (genelde ağırlıkça %0,2'yi geçmeyecek kadar) mümkün olmaktadır. Sodyum karbonat ve sodyum silikat en çok kullanılan deflokulanlardır.

Ürünün et kalınlığı ve döküm hızı temelde, döküm çamurunun viskozitesi tarafından kontrol edilir. Bu nedenle çamur viskozitesi her zaman belirli değer aralıklarında sabit tutulmalıdır (Güler 1998). Kolloidal bir süspansiyon olan döküm çamurunun viskozitesinin kontrolünde zeta potansiyelinin deflokulanlar aracılığıyla kontrol altında tutulması önemli rol oynamaktadır.

Sodyum silikat sisteme çok az bir miktarda eklenmesi optimum deflokulasyonu sağlamaktadır. Sodyum silikat büyük ve kompleks bir molekül yapısına sahip olduğundan, kil tanesi yüzeyinde

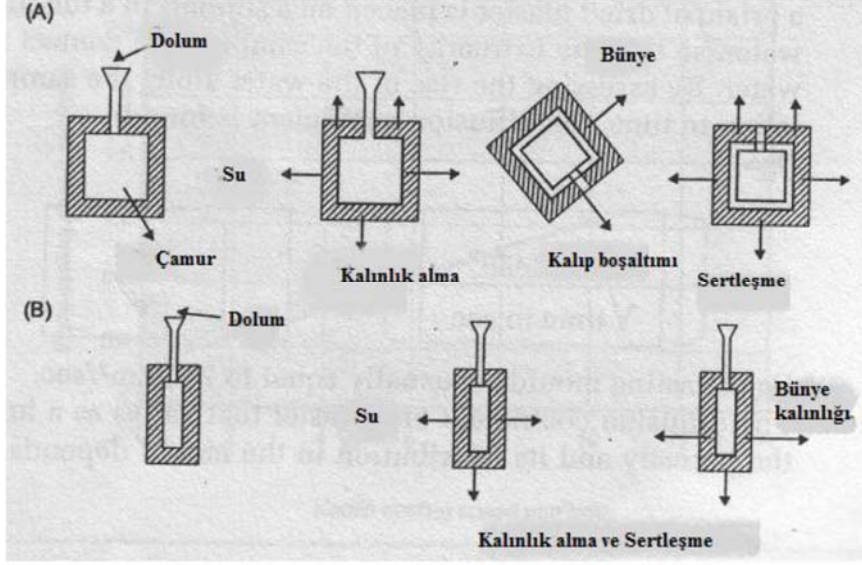
kuvvetli bir şekilde adsorplanır. Sisteme sodyum silikat ilave edildiğinde değişebilir Na⁺ iyonları yanı sıra, silikat iyonları da adsorplanır ve tanecik üzerindeki etkin yük önemli ölçüde artar. Bunun sonucunda zeta potansiyeli yükselir (Worrall 1982).

2.2.4 Şekillendirme

Seramik sağlık gereçleri kompleks şekilli, içi boş ve büyük formlara sahip ürünlerdir. Bu tip ürünlerin şekillendirilmesinde döküm yöntemi kullanılır. Seramik sağlık gereçleri üretiminde iş gücü verimliliği, düşük fireli üretim, hatasız hızlı kurutabilme ihtiyacı ve pişirim koşullarının uygunluğu ön plana çıkar. Ürünlerin döküm yöntemiyle şekillendirilmesi diğer seramik şekillendirme yöntemlerinde rastlanmayan çok çeşitli problemleri beraberinde getirmektedir. Bu nedenle çamurun reolojik özelliklerini etkileyen mekanizmaların anlaşılması ve kontrol edilmesi, kaliteli ürün üretmek ve ürün kayıplarının en aza indirgenmesi için oldukça önemlidir (Özdemir 2005).

Çamur döküm işleminde çamur, dikkatlice hazırlanmış olan istenilen ürüne uygun şekildeki alçı veya plastik kalıplara dökülür veya pompalanır. Bundan sonra jelleşmeye ve su uzaklaşmasına izin verilerek istenilen döküm kalınlığına ulaşılan kadar beklenir.

Eğer çamur boş döküm için tasarlanmışsa istenilen kalınlığa ulaşılnca çamur boşaltılır (Şekil 2.10.a). Eğer masif döküm yapılacaksa kalıp duvarındaki döküm sertleşinceye kadar çamur kalıpta bekletilir (Şekil 2.10.b) (Dinger ve Funk 1994). Endüstriyel üretimde ürünün bazı bölgelerinde boş bazı bölgelerinde masif döküm gerçekleşmektedir. Boş ve masif döküm, üründe kurutma ve/veya pişirim hatalarının oluşmaması için uyumlu bir şekilde gerçekleşmelidir. Masif döküm ile üretilen bir parçanın nem dağılımı, boş döküm ile üretilen bir parçanınkinden oldukça farklıdır (Özdemir 2005).



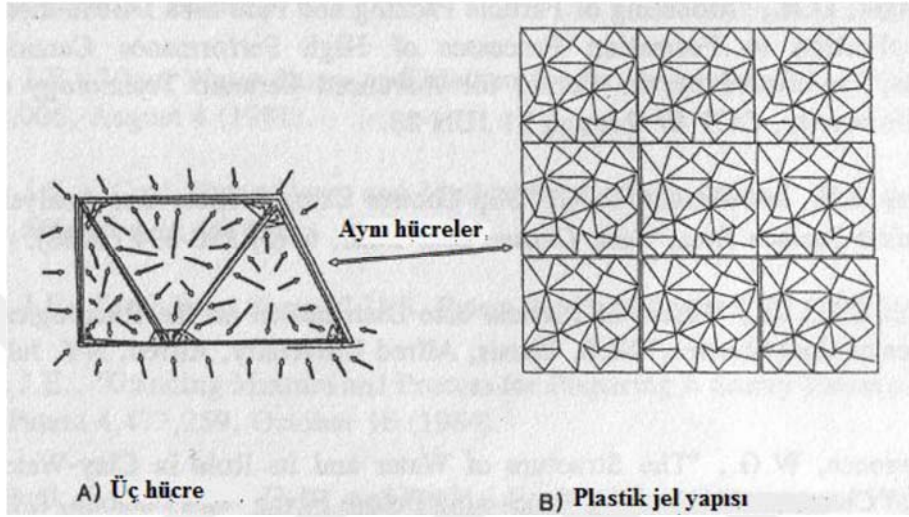
Şekil 2.10 İki tür döküm işlemi (a) Boş döküm (b) Masif döküm (Dinger ve Funk 1994).

Eğer çamuru oluşturan partiküllerin partikül fiziği istenilen nitelikteyse ve kimyasal katkı maddeleri yardımıyla düzenlemeler yapıldıysa döküm kalıptan kolaylıkla çıkarılabilir ve yeterli plastiklidir (sağlam ve çalışması kolay). Yeterli plastiklik sayesinde kesme, rötüşleme ve kurutma işlemleri için sağlamlık sağlanır. Çamur döküm işlemi, iki tane eş zamanlı prosesten oluşmaktadır. Bunlar jelleşme ve su uzaklaşmasıdır. Bu prosesler ayrı ayrı incelendiğinde ikisinin göreceli hızlarının büyüklüğüne göre, birbirlerinin fonksiyonlarını olumlu ya da olumsuz yönde etkiledikleri görülmektedir (Dinger ve Funk 1994).

Jelleşme

Jelleşme kısmen flokule olmuş yüksek katı içerikli süspansiyonlarda hareketsiz durumda ya da düşük kesme gerilmesi olması durumunda gerçekleşir. Aşırı jelleşme pıhtılaşmaya sebep olur. Jelleşme, kalabalık bir süspansiyon içerisindeki birbirine komşu olan yakın duran partiküllerin Van der Waals çekim kuvvetlerinin etkisi altında birbirlerine doğru difüze olmaları ile oluşan bir prosestir. Daha sonra bu partiküller bir plastik jel yapısı içerisinde zayıf olarak bağlanırlar. Plastik jel yapısını tam olarak tarif etmek mümkün olmasa da partiküller açık, üç boyutlu bir yapı meydana getirirler. Bu yapı üç boyutlu bir “balık ağı” ya da “örümcek ağı” olarak tarif edilebilir. Balık ağını oluşturan parçalar, bu koloidal partiküllerin birbirlerine göre lineer olarak birleşmelerinden oluşurlar (Şekil 2.11).

Kolloidlerin hücre merkezlerinden nasıl difüzyona uğradıkları ve bu difüzyon ile sürekli diziler oluşturarak su transfer geçiş yolları yarattıkları gösterilmektedir. Şekil 2.11’ deki oklar, uniform şekilde dağılmış partiküller içeren bir süspansiyondaki partiküllerin diğer partiküller etrafında hareket etmesiyle açık jel yapısını oluşturması sırasındaki hareketlerin yönünü göstermektedir (Dinger ve Funk, 1994).



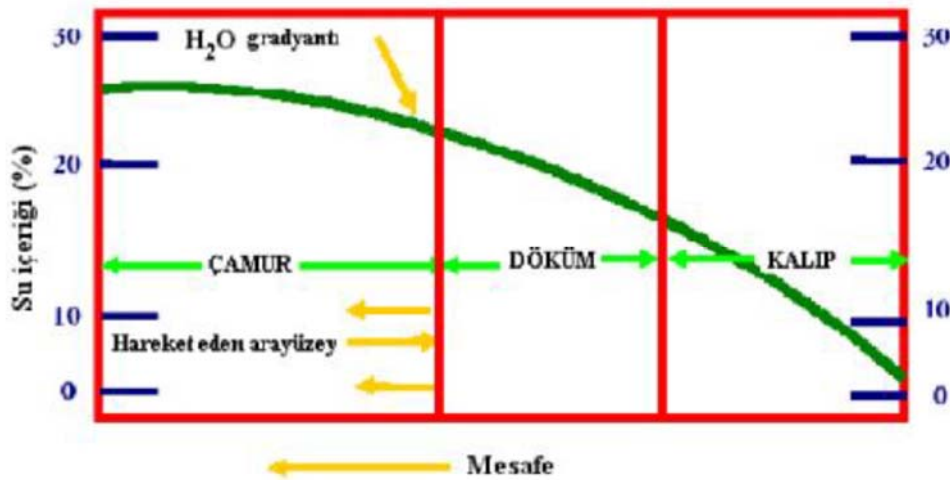
Şekil 2.11 Plastik jel yapısı.

Döküm işleminin başlangıcında jelleşme hızı çok düşük ve su uzaklaşma hızı çok yüksekse döküm yavaş olacaktır; çünkü kalıp yüzeyindeki ilk kek tabakasının geçirgenliği düşük olacaktır. İyi bir döküm çamuru tasarlamadaki amaç, jel oluşum hızını arttırmaktır. Bu prosesler lineer olmayan proseslerdir. Hem su uzaklaşması hem jelleşme proseslerinin hızları zamanla düşer. Kalıbın geçirgenliği yeterince yüksek olduğu sürece, döküm ya da filtrasyon hızı kalıp yüzeyinde oluşan kekin geçirgenliğine bağlı olarak gerçekleşir. Kalıbın geçirgenliği dökümün geçirgenliğinden yüksek olduğu sürece önemli olan parametre, kalıbın emme basıncıdır. Uygun olmayan tekniklerle kalıp hazırlanması durumunda iyi kalite bir alçı kullanılsa bile kalıp emme basıncı düşük olabilir. Dökümün başlangıcında jelleşme hızı düşükse ilk tabakanın geçirgenliği düşük olur ve daha sonra ne kadar jelleşme olursa olsun döküm hızı yavaş kalır. Bu tip jel koşullarında döküm keki boyunca nem dağılımı da yeterince homojen olmaz. İlk döküm tabakasının geçirgenliğinin yüksek olması için, jel oluşum hızı mümkün olduğunca yüksek olmalıdır; limitleyici olan tek faktör iyi süzülme davranışdır (Dinger ve Funk 1994).

Su uzaklaştırma

Bu proses, süspansiyon içerisindeki suyun kalıp tarafından uygulanan basınç etkisiyle uzaklaştırılması işlemidir. Alçı kalıplardaki emme basıncı yaklaşık 2 bar, basınçlı dökümdeki pozitif basınç ise 15 bar civarındadır. Sıvı ilk önce ağ yapısını oluşturan birimlerin arasından akar. Daha sonra sıvı bu birimlerin içerisinden akmaya başlar ve partikülleri etkin bir şekilde birbirlerine doğru iterek yaklaştırır; aralarındaki itme kuvvetlerini ortadan kaldırır. Partiküller birbirlerine daha yakın bir şekilde bağlanırlar. Bu durumda partikül fiziği ya da partiküller arası kimyası değişmediği için, buraya kadar olan işlem jelleşmeye bağlı özelliklerin değerlerinin artmasına sebep olur. Çamur içerisinde yapılan ölçümler kekteki ölçümlerle doğru orantılıdır (Dinger ve Funk 1994).

Döküm proseslerinde amaç; döküm kekinin kesiti boyunca nem dağılımını en aza indirmektir. Bu kalıp ve çamur arasında kalan alandır. Şeklin (Şekil 2.12) merkezindeki boşalma yüzeyi ile kalıp yüzeyi arasında kalan alanı birleştiren doğrunun eğimi mümkün olduğunca düşük olmalıdır. Uygun reolojiler bu doğrunun eğimini etkileyerek döküm yapısını etkiler (Özdemir 2005).



Şekil 2.12 Döküm prosesinde rutubet gradyanı (Özdemir 2005).

2.2.5 Kurutma

Seramik bünyelerin kurutma işlemi üretimin önemli bir basamağıdır. Döküm işleminden sonra ürünler %10-12 oranında su içerirler. Ürün, pişirim sırasında kırılmaları önlemek için pişirim

öncesinde kurutulmalıdır. Kurutmadaki kritik parametreler sıcaklık, nem oranı ve ürün kalınlığıdır (Ricciardiello 2005). Kurutma işlemi 110-150°C’de yapılır. Sağlık gereçleri endüstrisinde kurutma işlemi iki aşamada yapılmaktadır (Şekil 2.13).

a) Yeşil kurutma: Kalıptan alınan parçaların ilk kurutma işlemidir. Rötuş işlemleri için ürünün daha dayanıklı ve ele alınabilir olmasını sağlar. Yeşil kurutma işleminden sonra VC türü ürünlerin nem değeri %10-15 kadar düşer.

b) Beyaz kurutma: Yarı mamüllerin nem değerinin %1 seviyesine düşüncüye kadar kurutulması işlemidir (Fortuna, 2000).



Şekil 2.13 Yarı mamüllerin kurutulma işlemi.

2.2.6 Sır Hazırlama

Kaplama seramiğini oluşturacak kaolen, kuvars, zirkonyum gibi seramik mineralleri yine belli bir reçeteye göre kırılıp öğütüldükten sonra seramik sıırı elde edilir. Renkli ürünler için sıra boya ilave edilerek sıırı renklendirilir (URL-4).

2.2.7 Sırlama

Kalıpta şekillendirilerek %0,5'den fazla nem içermeyecek kadar kurutulan yarı mamul gövde, sırlama bölümünde manuel veya robot ile sırlanır ve tekrar kurumaya bırakılır (URL-4), (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Manuel olarak yapılan sırlama işlemi.

2.2.8 Pişirim

Sağlık gereçleriyle çalışırken, ısıtma ve soğutma için limit değerlerini belirlemek için parçaların şekil ve kalınlıkları göz önüne alınmalıdır. Sağlık gereçleri, ısının hem radyasyonla hem konveksiyonla sağlandığı bölgeler içerdiği gibi sadece konveksiyondan etkilenen gölgede kalmış alanlar içerirler; ayrıca diğer bazı alanlarda kondüksiyon, kontrol edici faktör olabilmektedir. Bu tür nedenlerden dolayı aynı parça içerisinde önemli ölçüde sıcaklık gradientleri oluşur; bunun sonucunda aynı anda değişik türde dönüşümler (ve küçülmeler) meydana gelir. Kaçınılmaz olarak stres oluşumu gerçekleşir ve kırılmalar oluşur. Isıtma ve/veya soğutma hızının limiti bu nedenle parçanın şekline, bünyenin kalınlığına ve fırın tasarımına büyük ölçüde bağlıdır; bunlar etkili ısı transfer mekanizmasına göre parça içerisinde meydana gelen sıcaklık farklılıklarını artırır veya minimize eder (Fortuna 2000a).

Porselen bünyelerin sinterlenmesi karmaşık bir işlemdir; çünkü yoğunlaşma ve hammaddelerin çözünerek yeni camsı ve kristalin fazlar üretmeleri işlemleri aynı anda meydana gelir. İnce kil,

kuvars ve feldispatın etrafını çevreler. Kil minerallerindeki kristal suyun uzaklaştırılması, organik maddelerin yanarak uzaklaşması ve karbonat kirliliklerinin ayrışması sinterleme öncesinde meydana gelir (Reed 1995). Sırlanan seramik sağlık gereçlerinin fabrika ortamında pişirilme işlemi Şekil 2.15’de verilmiştir.



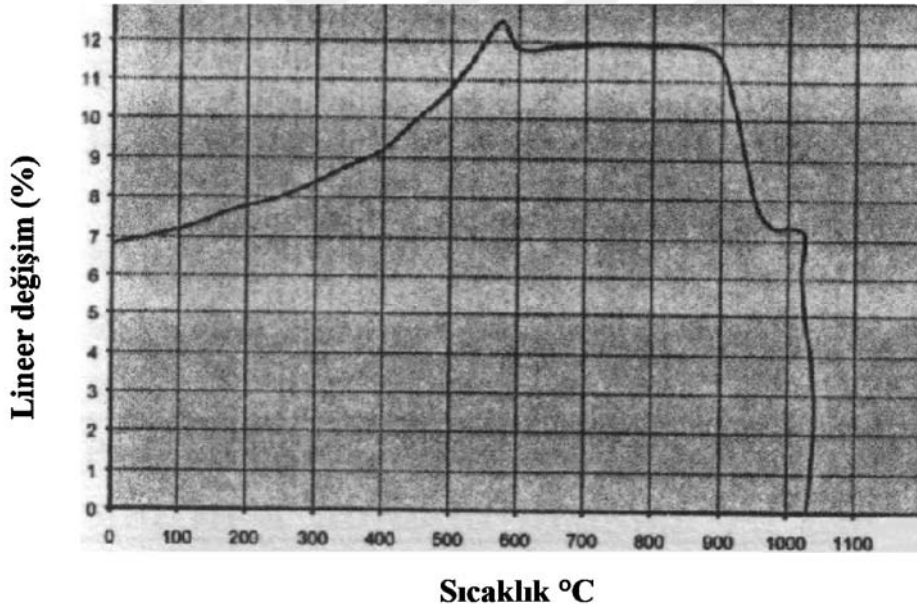
Şekil 2.15 Sırlanan numunelerin pişirilmesi.

Aşağıda sağlık gereçleri bünye ve sırlarının değişik sıcaklık aralıklarında maruz kaldıkları dönüşümler yer almaktadır: (Fortuna 2000b).

- **30-150°C:** Bünyede kalmış olan %1-1,5 oranını aşmaması gereken nem uzaklaştırılır. Bünyeden şiddetli nem uzaklaşmasından kaçınılmalıdır; bu bünyeye zarar verebilir. Bunun için ısıtma hızı en fazla 100-130°C/sa olacak şekilde yavaş ısıtma uygulanmalıdır
- **150-500°C:** Killerden gelen organikler ayrışır ve yanar. Bu prosesin kinetiğini organik maddelerin doğası ve tane boyut dağılımı, ısıtma hızı, bünyenin kalınlığı ve fırın atmosferi belirlemektedir. Organik maddelerin yanması 750°C’ ye kadar devam eder; ayrıca bazı organik maddelerin ayrışmasından dolayı açığa çıkan kömürün yanması 1100°C ‘ye varabilir. Deneyler, 300°C/sa ile ısıtılan bir elektrik fırınında standart bir vitrifiye bünyenin ısıtılması sırasında karbondioksit varlığını göstermiştir. 1000°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda karbondioksit varlığı sadece organik madde yanmasının bir sonucu olabilir. Doğru olmayan bir pişirim rejimi bu sıcaklık aralığında bünyede “siyah leke” oluşumuna neden olur. Ayrıca, gecikmiş kömür yanması sonucunda, sır yüzeyinde geniş alanda iğne deliği hatası oluşabilir. Kömür yanması sonucu oluşan gaz, sır tabakası artık geçirgen değilken çıkmaya çalışacak ve sır içerisinde gaz

baloncukları oluşacak ve bunlar yüzeyde patlayarak küçük kraterler oluşturacaklardır. Bu nedenle eğer bünye organik madde içeriyorsa ısıtma hızı 180-200°C/sa'ı aşmamalıdır.

● **500-700°C:** Bu sıcaklık aralığında birçok dönüşüm meydana gelir. 520 ve 650°C arasında kaolinit ayrışarak içerdiği kimyasal suyunu yapısından uzaklaştırır. Bu suyun taşınımı sır tabakasına önemli miktarda buhar taşınımına sebep olur; bu taşınım sıra zarar vermez, çünkü sır tabakası hala geçirgendir. 573°C civarında kuvars aniden alfa allotropik formundan beta formuna dönüşür; bu bünye hacminin artmasına neden olur. Bu durum kısmen kaolinit dehidrasyonuna bağlı küçülmeye telafi edilir (Şekil 2.16). Bu genişleme poroz ve vitrifiye olmamış bünye tarafından oldukça kolay şekilde adsorbe edilir. Bu sıcaklık aralığında killerin içerisinde yer alan mikalar ve sır ve bünye içerisinde yer alan karbonatlar ayrışmaya başlar. Bu sıcaklık aralığının tipik dönüşümleri yüksek hızlı ısıtmaya izin verir; ısıtma hızı 300-400°C/sa'e kadar artırılabilir.



Şekil 2.16 Vitrifiye bünyenin dilatometre eğrisi (Fortuna 2000).

● **700-1050°C:** Karbonatlar ayrışma proseslerini tamamlarlar. Magnezyum karbonat 800°C civarında ve kalsiyum karbonat 950°C civarında ayrışmasını tamamlar. Normalde karbonatlar vitrifiye bünyelerinde bulunmazlar; ancak bazı sır formülasyonlarında kütlece %18'e varan miktarlarda bulunabilirler. Hızlı pişirim rejiminde kullanılan yüksek bir ısıtma hızı (500°C/sa'ın üzerinde) karbonatların uzaklaşma son sıcaklığını 1000°C ve ötesinde sıcaklıklara taşıyabilir. Bu sırada sır tabakasına doğru bir gaz akışı meydana gelir. Bu sır zaten önceden gerçekleşmiş olan erimeden dolayı geçirgen değildir; bu nedenle yüzey görünümü ve ürün kalitesi düşer. Bu

hızlı pişirim bünyelerinde kalsiyum kaynağı olarak karbonat yerine wollastonit kullanılmasının temel sebeplerinden biridir.

• **950-1100°C:** Killerdeki sülfatların ayrışması gaz oluşumuna sebep olur. Bu sıcaklıklarda ilk sinterlenme reaksiyonları; sodyum, potasyum ve demir oksitlerinin katalizör etkisiyle belirgin bir biçimde gerçekleşir. Bu reaksiyonların oluşmasıyla önemli miktarda bünye küçülmesi meydana gelir. Bu nedenle son ürüne tamiri mümkün olmayan bir zarar vermemek için düşük ısıtma hızı uygulanması gerekmektedir (120-150°C/sa). Ayrıca 1100°C civarında vitrifiye üzerine uygulanan sırn büyük bölümü erimeye başlamaktadır. Hızlı pişirimde bu aralıkta bünyeden gaz çıkışı tamamlanır. Ürün kalitesini arttırmak için yavaş ilerlemek en iyi yoldur. Karakteristik bir küçülme, killer içerisinde bulunan metakaolinin 950-1000°C aralığında iğne şekilli müllit kristallerine ve silika camına dönüşmesi ile meydana gelir. Feldispatların 1010-1100°C arasında erimeye başlamasıyla, bileşimi oluşturan malzemeler arasında ilk etkileşimler meydana gelir (Rado, 1988). Potasyum feldispat 1150°C, sodyum feldispat 1050°C civarında erirler. Potasyum feldispat, silika ile temas halinde ve ortamda su buharı varsa 1000°C' nin altında bir sıvı faz oluşabilir. Feldispatların kaolenle 1050°C' nin üzerinde meydana gelen ergitici reaksiyonları bir camsı faz ve feldispat yakınında iğne şekilli (birincil) müllit ve kaolen tarafında tabaka şekilli (ikincil) müllit oluşumuna sebep olur. Sıvı faz varlığında sinterleme sonucu küçülme meydana gelir (Reed 1995).

• **1100-1230/1250°C:** Maksimum pişirim sıcaklığına ulaşıldığında küçülme ve sağlık gereci porselen bünyesinin vitrifikasyonu tamamlanır. Bu sıcaklıklarda tanecikler arasını doldurmak için yeterli miktarda sıvı faz oluşmuş durumda olduğundan bünye tamamen yoğunlaşır (Rado 1988). Vitrifikasyon seramik kütlenin kalınlaşmasına neden olur. Feldispatların erimesiyle oluşan camsı faz kristal bileşenleri çevreler ve kısmi olarak da çözer. Vitrifiye bünyelerde karakteristik olarak görülen bu durum pişirim sonrasında şu bileşimde bir bünyenin oluşmasına yol açar: bir camsı faz, mikrokristal müllit (pişirim sıcaklığı yükseldikçe mikrokristal müllit miktarı artar) ve kalıntı kuvars. Büyük tane boyutlu kuvars yapıda kalmış olabilir. Silika yerine alümina gelmesi müllit oluşumunu yavaşlatır; ancak yüksek sıcaklıklarda müllit çözünme hızını düşürür. Yukarıda açıklanan tüm bu reaksiyonlar kimyasal difüzyon ve viskoz akış tarafından kontrol edildiklerinden, oluşturulan mikroyapı ısıtma hızı programına ve maksimum sıcaklığa dayanmaktadır.

Kapalı porlar oluştuktan sonra sinterlemenin son evresi başlamaktadır; burada camsı faz içerisinde ince taneli müllit ve kalın taneli kuvars bulunmaktadır (Reed 1995).

Camsı fazın oluşumuyla pişmiş bünyenin mekanik özelliklerinde bir düşüş meydana gelir ve son ürünün deformasyonu daha belirgin hale gelir; özellikle camsı faz sodyum tipindeyse deformasyon fazladır. Sodyum feldispat fazla pişirildiğinde bünyede kolaylıkla şişme yapar. Müllit oluşumu, magnezyum ve lityum oksitler gibi mineralize edici oksitlerle katalize edilebilir; bunlar aynı zamanda maksimum pişirim sıcaklığını 40-50°C düşürür. Pişmiş bünyedeki kalıntı kuvars miktarını pişmemiş bünyedeki ilk kuvars miktarı, kuvarsin tane boyut dağılımı, bünyede kullanılan ergitici tipi, maksimum pişirim sıcaklığı ve bu sıcaklıkta kalış süresi gibi faktörler etkilemektedir.

2.2.9 Kalite ve Ayrım

Pişirim sonrasında ürünler öncelikle TSE'nin belirlediği ve yabancı standartların (KIWA,NF vb.) istediği bazı kriterlere uygun olarak kalite ayrımına tabii tutulurlar. Bu ayrım 1. Kalite, defo, tamir ve ıskarta olarak dörde ayrılır. ıskarta ürünler çatlak, kırık veya simetrik olmayan şekilli ürünlerden oluşur. Defolu ürünler ise tamir edilemeyecek yüzey hatalarına sahip ıskarta olmayacak kabul edilebilir ölçümsel hatalara sahip ürünlerden oluşur. Tamir olarak sınıflandırılan ürünler iki çeşit tamir işlemine tabii tutulur. Bunlardan ilki soğuk tamirdir. Polimer bir malzemenin (diş dolgu malzemesi) sırlı yüzeydeki hatanın küçük matkaplarla temizlenmesinden sonra yüzeye uygulanması ile gerçekleştirilir. Malzeme uygulandıktan sonra bir UV lamba ile kürleşme sağlanıp ürün paketleme ünitesine sevk edilir. İkinci tamir yöntemi sıcak tamirdir. Sektörde "re-firing" olarak da bilinir. Tamir edilmesi gereken bölge elmas uçlu matkap ile temizlenir. Tamir olacak bölgeye ergime noktası ana sırdan daha düşük olan bir sır uygulanır. Genellikle kamara fırında ilk pişirim sıcaklığından düşük bir sıcaklıkta pişirim yapılır. Tekrardan kalite ayrımına tabii tutularak gerekli üniteye sevki gerçekleştirilir (Tiryaki 2014).

Fırından çıkmış ve kalite ayrımı 1. Kalite olarak ayrılmış olan ürünler paketlenmeden önce fonksiyonel olarak test edilmelidir. Şekil 2.17'de verilmiş olan vakum test makinesi klozetlerin vakum altındaki su kaçırma davranışını inceleyebilmek için birçok vitrifiye fabrikasında kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil 2.17 Klozet fonksiyon test makinesi (URL-5).

2.3 SERAMİK SAĞLIK GEREÇİ KIRIKLARI

Farklı endüstriyel sanayilerden üretilen atıklar, ekonomik etkilerin yanı sıra çevresel etkileriyle de büyük bir sorun haline gelmektedir. Bu yüzden son yıllarda, bu atıkları geri dönüştürülmesi hedeflenmektedir. Seramik sanayinden atık olarak çıkan seramik kırıklarının farklı ürünlerin reçeteleriyle birleştirilmesi çalışılmaktadır. Bu atıklar, reçetede kullanılan doğal hammaddelerin tüketimini azaltmakta ve atık olarak adlandırılan kirlilik sorunlarından birini en aza indirmektedir.

Türkiye seramik sağlık gereçleri endüstrisi dünya üretiminin yaklaşık %5'i ile önemli bir yere sahiptir. Seramik sağlık gereçleri üretiminde %10'a ulaşan oranlarda atık seramik ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların büyük bir kısmı geri dönüştürülememekte ve depolanması ekonomik, çevre kirliliği açısından problemler ortaya çıkarmaktadır (Canbaz 2012).

Seramik kırıkları, sırlı bir cam tabakası ile kaplanmış ve mullit, camsı faz ve kalıntı kuvars içeren, tamamen vitrifiye edilmiş sırlı bir üründür. Mullit, yüksek mukavemet ve düşük genleşme katsayısı etkisi ile bilinen geleneksel seramik ürünlerinin ana bileşenidir. Müllit fazının geleneksel ve ileri seramiklerin özelliklerinin gelişmesinde önemli bir rolü vardır (Aksay ve ark. 1991, Sanad ve ark. 2013). Camsı fazların yanı sıra sır tabakasının da bünyeye

flaxlayıcı malzeme olarak etkisi olmuştur. Pişmiş seramik kırığı atıkları Şekil 2.18’de verilmiştir.



Şekil 2.18 Pişmiş seramik kırığı atıkları.

Kalıntı kuvars, sinterleme sırasında bünye formülasyonunda kuvars içeriğine eklenirken, bünyenin piroklastik deformasyon eğilimini azaltır (Palacio vd. 1996, Rambaldi vd. 2007). Seramik kırıklarının mikro yapısı kesinlikle belirli bünye kompozisyonuna bağlıdır ve birleştirildiği reçetenin mekanik ve fonksiyonel davranışları üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir (Dondi vd. 1995).

İnşaat işleme endüstrilerinde kullanılan seramik ürünlerinde granit ve mermer tozu (Catarino vd. 2003, Bilgin ve ark. 2012), camsı fritler (Barbieri vd. 2002, Lu vd. 2014), kumlama cürufu, uçucu kül (Jonker vd. 2005, Piatak vd. 2015) ve cam (Matteucci vd. 2002, Pereira-de-Oliveira vd. 2012), gibi atıklar zaten kullanılmaktadır. Yer karoları seramik uygulamalarında pişirilmiş seramik sağlık gereci atığının eklenmesi üzerine çalışılmış (E-Fadaly 2012), bu atıkların siklon tozu, filtre tozu ve atık su arıtma çamuru olarak geri dönüştürülmesi kaydedilmiştir (El-Fadaly vd. 2010). Atık bazlı porselen çamurlarının su emilimini ve leke direncini arttırmada büyük bir paya sahip olduğu bulunmuştur (De Noni vd. 2010).

Atık seramikler kırılıp öğütülmesi ile vitrifiye çamuru hazırlanmasında bir hammadde olarak kullanılabilir. Seramik sağlık gereçleri yüksek sıcaklıklarda üretildiğinden yüksek sıcaklık dayanımı ve öğütüldüklerinde bağlayıcı özellik göstermektedir. Bu bağlayıcılık ve dayanım da reçetelere yüksek mukavemet sağlamaktadır.

2.4 SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİNDE PİROPLASTİK DEFORMASYON

Sağlık gereçleri porseleninin sektördeki firma bilgilerine göre ortalama 400 kg/cm^2 'den büyük pişmiş mukavemete ve TS EN 997 standardına göre %0,5'den düşük su emmeye sahip olması istenmektedir. 1200°C 'nin üzerinde yüksek sıcaklık pişirimiyle istenilen bu yapı elde edilebilmektedir. Yüksek sıcaklık pişirimi, kalıcı şekil bozukluğuna sebep olan yüksek sıcaklık deformasyonu bir başka deyişle piroplastik deformasyonu beraberinde getirmektedir. Yüksek sıcaklık pişirimi normalden daha büyük boyutlu, düz ve keskin hatlara sahip olan ürünlerde daha fazla deformasyona neden olmakta; ürüne istenilen estetik form verilememektedir. Düzeltmesi mümkün olmayan piroplastik deformasyon; ciddi mali kayıplara yol açan ve özgün tasarımların önünde engel teşkil eden bir olumsuzluktur. Seramik malzemelerin piroplastik deformasyonu, sinterleme sırasında meydana gelen viskoz akıştan kaynaklanır. Dinamik yük altında, seramiklerin sinterleme sırasındaki reolojik davranışı viskoelastik model ile yorumlanmasına rağmen; piroplastik deformasyon, belirli bir zaman aralığında malzemenin gerçekleştirdiği viskoz akışın bir sonucudur ve malzemenin sinterleme sırasında maruz kaldığı gerilim ile ilişkilidir (Andreev and Zakharov 2014, Hopa ve Özel 2016).

Seramik malzeme üzerindeki gerilimi etkileyen önemli faktörlerden biri ürün boyutlarıdır. Büyük boyutlu ürünlerde artan gerilimle deformasyon miktarı artmaktadır. Dolayısıyla numune boyutu büyüdükçe ürün üzerindeki gerilim bir diğer ifadeyle maruz kaldığı yük seviyesi arttığından deformasyon artmaktadır (Tunçel 2012).

Pişirim sırasındaki deformasyon davranışı; kimyasal kompozisyon, yoğunluk, ısıtma hızı, hammaddelerin tane boyutu ve hammaddelerin reaksiyonları gibi birçok ek faktörün bir fonksiyonudur (Miura vd. 1999, Hopa ve Özel 2016).

BÖLÜM 3

TEZİN AMACI

3.1 LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Dağ (2009) lisansüstü tez çalışmasında; camsı faz kompozisyonu ve tane boyutunun sinterleme sıcaklığı ve deformasyon üzerine etkileri incelemiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda, sinterleme sıcaklığının düşürülebilmesi için optimum bir $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranında toprak alkalilerin (CaO ve MgO) ilavesiyle sinterleme sıcaklığı ve deformasyon oranında bir miktar düşüş elde edildiği, ancak ince tane boyutlu hammaddeler kullanıldığında bu düşüşlerin daha net olduğu saptanmıştır. Standart üründen %50 oranında daha az deforme olan reçeteler geliştirilerek daha ince kesit ürünlerin üretilebilmesi imkânı sunulmuştur. Lityum, nefelin siyenit ve talk kombinasyonu ile 1100°C 'de sinterleme sağlanmıştır. Sinterleme sıcaklığında sağlanan 100°C 'lik bir düşüş ile %30 enerji tasarrufu sağlanmıştır.

Özel (2011) sert hammaddelerinin tane boyutunun seramik sağlık porselenlerinin piroplastik deformasyon ve fiziksel özellikler üzerine etkilerinin belirlenmesini araştırmıştır. Farklı sürelerde öğütülen feldispat ve kuvars karışımlarıyla farklı numuneler hazırlanarak bünyelerin piroplastik deformasyon miktarları ve sinterleme davranışları incelenmiştir. Sert hammaddelerin öğütülmesiyle piroplastik deformasyon %10 oranında azaltılmış ve 1210°C 'de %0.38 su emme değerine ulaşılmıştır.

Anwar vd. (2011) SSG ürünlerini geliştirmek için bünyelere mermer tozu dahil etmiştir. Mermer ocağından elde edilen atıklar toz haline getirilmiş ve porselen bünye reçetelerine karıştırılmıştır. Viskozite, sinterleme ve mukavemet özellikleri belirlenmiştir. Standart seramik sağlık gereçleri bünyesine mermer tozu eklenmesiyle, bünye mukavemeti artırılıp, aynı zamanda tasarım geliştirme için de pek çok iyileştirme sağlanabildiği saptanmıştır.

Sarı (2012), standarda göre daha düşük yumuşama sıcaklığına ve viskozite değerlerine sahip yeni camsı faz kompozisyonları oluşturabilmek için $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$,

CaO/MgO ve SiO₂+Al₂O₃ parametrelerini dikkate alarak bir çalışma hazırlamıştır. Standart camsı faz kompozisyonunun yumuşama sıcaklığı parametrelerin optimizasyonu ile 1242°C'den 1150°C'ye düşürülmüştür. Düşük viskozite değerine sahip bünyeler oluşturulup sıcaklık artışıyla su emme ve deformasyon değişimleri incelenmiş, tane boyutu ve hammadde etkisi de çalışılmıştır. Sonuçta camsı faz viskozitesinin yoğunlaşma ve deformasyon davranışları üzerine etkisi tespit edilmiştir. Denemelerde yapılan yeni sağlık gereçlerinin standart SSG göre 50°C daha düşük sıcaklıkta sinterlendiği gözlemlenmiştir.

Tunçel (2012), SSG porseleninin piroplastik deformasyonunu düşürmeye yönelik yeni kompozisyonların geliştirilmesi ve porselenlerin deformasyonunu etkileyen parametrelerin belirlenmesi ele almıştır. Kompozisyonun müllit oluşumu ve bünye viskozitesi üzerindeki etkisi araştırmıştır. Sisteme spodumen ilavesinin, camsı fazda çözünen SiO₂ miktarını artırarak bünye viskozitesini yükselttiği gözlenmiştir. Ayrıca spodumen ilavesinin, müllit kristallerinin miktarını ve boyutlarını değiştirmemesine rağmen, müllit kristallenme alanlarını genişleterek deformasyon direncini artırdığı tespit edilmiştir. Özsüz hammadde tane boyutunun düşürülmesiyle sinterleme sıcaklığı düşürülmüş; buna bağlı olarak bünyenin deformasyon direnci artmıştır.

Tuncel vd. (2012), fleksimetrik analizlerin, bünye viskozitesini ölçmek ve vitrifiye seramiklerin piroplastik deformasyon davranışını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermişlerdir. Farklı Na₂O/K₂O ve SiO₂/Al₂O₃ oranlarına sahip kompozisyon varyasyonlarında oluşan müllit miktarı sistemin viskozitesini etkilediği bulunmuştur. Mevcut çalışmada, yaklaşık %28'lik müllit fazının oluşumu, piroplastik deformasyonun azaltılması için yeterli olmuştur. Reçete kompozisyonu SiO₂/Al₂O₃: 5 ve Na₂O/K₂O: 4 oranı ile hazırlanırsa, düşük su emilimine sahip büyük vitrifiye ürünlerin düşük piroplastik deformasyon ile üretilebileceği bulunmuştur.

El-Fadaly (2013) katı seramik atıkları dahil edilen yer karoları bünyelerinin karakterizasyonunu incelemiştir. Seramik atığı ilavesiyle kabul edilebilir bir renk değişikliği ve mikro yapı ile ürünlerin mekanik ve fonksiyonel davranışları üzerinde belirleyici bir etki olmuştur. Sonuç olarak, porselen karo bünyelerine seramik atığı ilavesi, sinterleme sıcaklığını azaltmakta ve daha iyi mekanik özellikler elde edilmesine yardımcı olmaktadır.

Sarı (2013) SSG bünyelerinde, kimyasal kompozisyonla birlikte camsı faz viskozitesinin değişimi incelemiş ve bu değişimin sinterleme sıcaklıkları üzerine etkisini araştırmıştır. Bünyede tespit edilen camsı fazın kimyasal kompozisyonundan yola çıkılarak düşük sıcaklıkta gelişen alternatif camsı faz kompozisyonları tasarlanmıştır. Bu tasarımda, en uygun sonucun gözlemlendiği kompozisyon tespiti için farklı $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranları ve toplam miktarları ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ve $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$) ile CaO/MgO oranları denenmiştir. Sonuçta 2,5-3,0 aralığında $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, 6,0-6,5 aralığında $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, 0,6-0,7 aralığında $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ve 5,0-6,0 aralığında $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ miktarı içeren camsı faz kompozisyonu standart reçeteye göre $\sim 80^\circ\text{C}$ daha düşük sıcaklıkta sinterlendiği gözlemlenmiştir.

Deng vd. (2015) farklı minerallerin porselen piroklastik deformasyonu üzerindeki etkisini deneysel olarak incelemiştir. Hazırlanan numunelerde endülit ve uçucu kül tozlarının piroklastik deformasyon üzerindeki etkisi kuvvetli olarak bulunup kaolin kili ve kalsine edilmiş kaolin kili ayrı ayrı uygulandığında hafif deformasyon gözlemlenmiştir. Sonuç olarak camsı fazda katı parçacıkların dağılımının, porselen numunenin piroklastik deformasyon miktarında önemli bir rol oynadığı ileri sürülmüştür.

Hopa vd. (2016), standart reçetede yer alan kaolen türü ve miktarının sağlık gereçleri porselen bünyesinin piroplastik deformasyon ve diğer fiziksel ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Reçetelerde kaolen miktarları değiştirilirken hem ağırlıkça yaklaşım hem de Seger yaklaşımı kullanılmıştır. Seger yaklaşımıyla ağırlıkça yaklaşıma göre daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Seger yaklaşımı kullanılarak geliştirilen reçete, standart reçeteye kıyasla %12 oranında daha fazla kalınlık alma, 10°C düşük sinterlenme sıcaklığı ve %8 oranında düşük deformasyona sahip olarak üretilmiştir. Böylece, SSG bünyesinde kaolen türü ve miktarlarının değiştirilmesiyle bünyenin piroplastik deformasyon özelliğinin ve fiziksel özelliklerin iyileştirilebileceği ortaya çıkartılmış, ağırlıkça yaklaşıma alternatif olarak Seger yaklaşımının kullanılabilirliğini gösterilmiştir.

Kunduracı vd. (2017), SSG bünyesindeki hammaddelerden olan ithal şamot malzemesinin yerine alternatif malzeme kullanımı araştırmıştır. Piyasada ticari olarak satılan müllit malzemesinin ve alümina-silika tungsten karışımından hazırlanarak sentezlenen malzemenin ithal şamot yerine kullanılabilirliğini saptamıştır. Ekonomik olarak en çok katkıyı alümina-silikatungsten karışımından hazırlanan sentez malzemenin sağladığı tespit edilmiştir. Çalışma

kapsamında sunulan iki farklı şamot muadili hammadde ile düşük maliyetli ve yüksek mukavemetli ürünler üretilebileceği öngörülmüştür.

Tarhan vd. (2017), vitrifiye sağlık gereçleri bünye reçetelerine atık ürünlerinin ilavesini incelemiştir. Sonuçlar endüstriyel koşullar altında hazırlanmış ve standart karo bünyesi ile karşılaştırıldığında feldspat yerine vitrifiye sağlık gereçleri bünye reçetelerine atık ürünlerinin içeren bünyelerin kullanılmasıyla eğilme mukavemeti azalırken, pişme küçülme değerleri ve su emme kapasiteleri artmıştır. Pegmatit yerine vitrifiye sağlık gereçleri bünye reçetelerine atık ürünlerinin içeren bünyelerin kullanılmasıyla ise eğilme mukavemetleri artmış, pişme küçülme değerleri neredeyse sabit kalarak su emme kapasitesi azalmış, termal genişleme katsayılarının da azaldığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada termal genişleme katsayılarında meydana gelen azalmayla yüksek boyutsal kararlılığa ve uygun deformasyon özelliklerine sahip nihai ürünlerin elde edilebileceğini göstermektedir.

Deng vd. (2017) vitrifiye seramiklerde piroplastik deformasyon ve sıvı viskozite ilişkisini incelemek için deneyler yapılmıştır. Yüksek sıcaklıkta numunedeki sıvı fazın küçük viskozite değeri numunenin deformasyonunu artırırken, viskozite değeri 2×10^4 Pa' dan daha büyükse deformasyonun azaldığı saptanmıştır. Ayrıca bünyelerin kimyasal bileşimi ve sekonder mullit fazı, vitrifiye seramiklerde piroplastik deformasyonunu etkileyen diğer parametreler olduğu gözlemlenmiştir.

Hopa ve Özel (2017) vitrifiye bünyelerinin Li_2O kaynağ olan spodumen varlığında piroplastik deformasyon davranışını incelemiştir. Seger formülasyonu ile spodumen ilavesinin, ağırlıkça yüzde formülasyonundan daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. %0,1 mol Li_2O içeren bünye, standart bünyeden %11 daha düşük bir deformasyon değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Aydın vd. (2018) çalışmasında, Na feldspat yerine nefelin siyenit kullanımı ile yeni oluşturulan bünyelerin viskozitesinde azalma gözlemlenmiştir. Bu sonuç, nefelin siyenit içeren bünyelerin standart bünyeden daha düşük bir sıcaklıkta sinterlenebildiğini göstermiştir. Düşük sıcaklıkta sinterleme, piroplastik deformasyona olan eğilimi azaltmıştır. Ayrıca nefelin siyenit ilavesi ile bünyelerin su emilimi azalıp ve mukavemeti artmıştır.

3.2 AMAÇ

Türkiye’de seramik sektörü zengin yerli hammadde kaynaklarına sahiptir. Ancak bazı bölgelerdeki kil kaynaklarının azalması nedeniyle, İngiltere, Ukrayna ve Bulgaristan’dan işlenmiş rafine kil ithalatı yapılmaya başlanmıştır. Ayrıca, bazı kil ocaklarının işletilmesine kamu tarafından çevresel nedenlerle getirilmesi planlanan kısıtlamalar 2020 yılına kadar ötelense de sektörde tedirginlik yaratmaktadır (Kaya 2016). Bu nedenlerle seramik sağlık gereçleri sektöründe yeni kaynak arayışı içerisine gidilmiştir.

Bu çalışmada, SSG alanında yarı mamul mukavemetinin artırılması ve piroplastik davranışın geliştirilmesi hedeflenmiştir. Çalışma konusu ile ilgili literatür araştırmalarında elde edilen nihai ürünün hala geliştirilebilir, eklenecek olan yeni hammadde kaynakları ile daha verimli hale getirilebilir olduğu gözlemlenmiştir. Ürünlerin yarı mamul haldeyken mukavemetini arttırmak ve deformasyonunu azaltmak için yeni kompozisyonlar oluşturulmuştur.

Seramik çamuruna yarı mamul mukavemetini arttırmak maksadı ile pişmiş seramik kırığı atıkları eklenmiştir. Bu bağlamda SSG sektöründe pişmiş seramik kırığı atıklarının bünye reçetelerinde kullanılmasının hem atıklardan kaynaklanan kirliliğin giderilmesi hem de hammadde maliyetlerinin en aza indirilmesi için yeni kaynak arayışına çözüm getirilebileceği düşünülmektedir. Ayrıca literatürlerdeki SSG hazırlanırken kullanılan reçetelerde piroplastik deformasyon davranışını iyileştirici yönde etki eden potasyum feldispatın kilden elde edildiği görülmüştür, bu çalışmada ise potasyum feldispat seramik çamuruna harici bir hammadde olarak dışarıdan ilave edilmiştir.

Bu amaçlar doğrultusunda, laboratuvar şartlarında hazırlanan SSG bünye reçetelerine potasyum feldispat ve pişmiş seramik kırığı atıkları eklenerek şekillendirme ve pişirim sırasındaki bazı fiziksel değişimler incelenmiştir. Literatürde yer almayan oluşturulan yeni bünyeler ile yarı mamullerin mukavemetini artırarak üretim sırasında meydana gelen deformasyonun en aza indirilmesi sağlanarak düşük pişirim sıcaklığı, ince ürünlerin üretimi ve büyük boyutlu düz vitrifiye ürünlerin üretilmesi başlıkları altındaki yeni projelerde ülke ekonomisine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.



BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde SSG için yapılmış deneysel çalışmalara yer verilmiştir. Sağlık gereçleri kompozisyonları laboratuvar koşullarında üretilmiştir. Çalışmada, Bartın Seramik A.Ş. sağlık gereçleri üretiminde kullanılan döküm çamuru referans alınmıştır. Bu genel reçetenin hammadde kullanım miktarları değiştirilmiş, potasyum feldispat ve seramik kırığı eklenerek farklı denemeler yapılmıştır. Denemelerde kullanılan çamurlara D kodu verilmiştir. Deneylerde kullanılan reçeteler Çizelge 4.1’de verilmiştir. Referans reçete dahil on farklı reçete kullanılarak hazırlanan numunelerin karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan reçete kombinasyonları.

HAMMADDELER	REFERANS	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
ALBİT	36	32	29	26	23	33	31	29	27	26
KUVARS	15	15	15	15	15	15	15	15	15	14
KİL-1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
KİL-2	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
KİL-3	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
KAOLEN-1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
KİL-4	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9
KAOLEN-2	6	7	7	7	7	6	5	4	3	6
POTASYUM FELDİSPAT	-	3	6	9	12	-	-	-	-	6
SERAMİK KIRIĞI	-	-	-	-	-	3	6	9	12	6

4.1 KULLANILAN HAMMADDELERİN KİMYASAL ANALİZLERİ

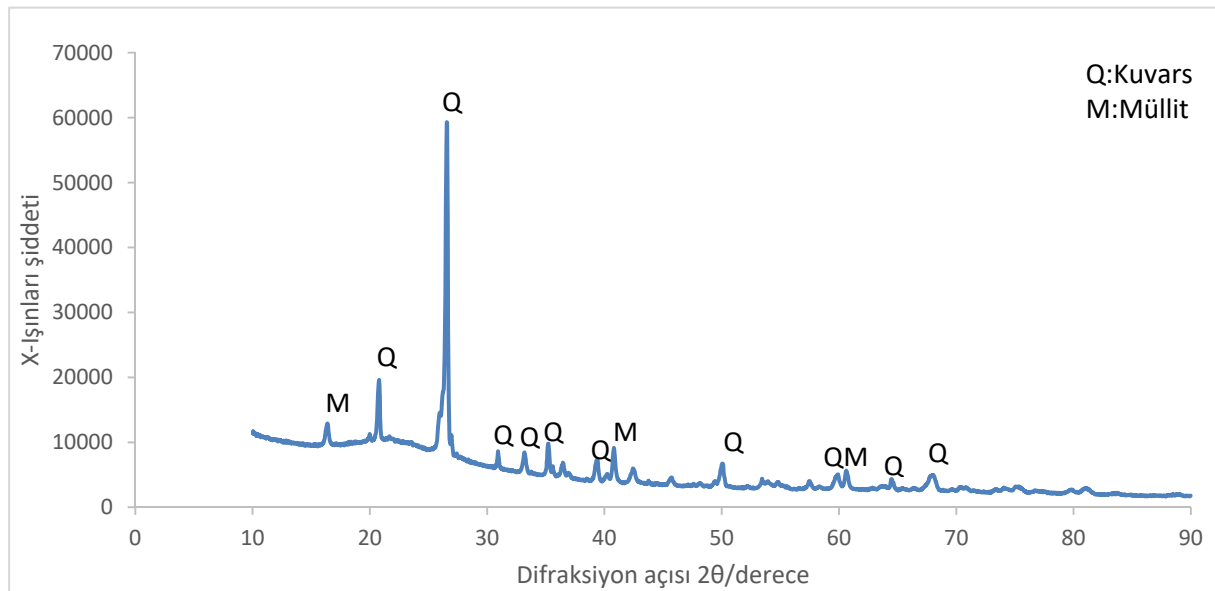
Çalışmada kullanılan tüm hammaddelerin kimyasal analizleri Epsilon 5 XRF cihazı ile yapılmıştır. Kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.2.’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Reçetelerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri.

HAMMADDE	A.Z.	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	ZrO ₂	ZnO	P ₂ O ₅
ALBİT	0,4	0,1	0,22	0,85	0,2	71	17,5	0,1	9,5	0	0	0
KUVARS	0,37	0,19	0,03	0,08	1,66	93,6	3,56	0,03	0,48	0	0	0
KİL-1	8	2,4	1,2	0,2	2,3	61,5	24,5	0,6	0,12	0	0	0
KİL-2	9,5	1,85	1,15	0,45	2,25	53	30,5	0,55	0,1	0	0	0
KİL-3	10,5	1,6	1,2	0,2	1,5	55,5	28,5	0,5	0,2	0	0	0
KAOLEN-1	12,5	0,72	0,48	0,14	0,8	49,6	35,5	0,2	0,15	0	0	0
KİL-4	10,5	1,6	1,2	0,2	1,5	57,5	27,5	0,4	0,2	0	0	0
KAOLEN-2	11,6	0,88	0,06	0,04	2,5	47,8	36,5	0,33	3,4	0	0	0
K-FELDİSPAT	1,18	0,58	0,04	0,15	4,59	71,6	17,1	0,15	4,68	0	0	0
SERAMİK KIRIĞI	0,23	0,19	0,32	0,11	0,98	54,7	34,7	1,06	1,8	2,2	0,34	3,4

4.2 KULLANILAN SERAMİK KIRIĞININ FAZ ANALİZİ

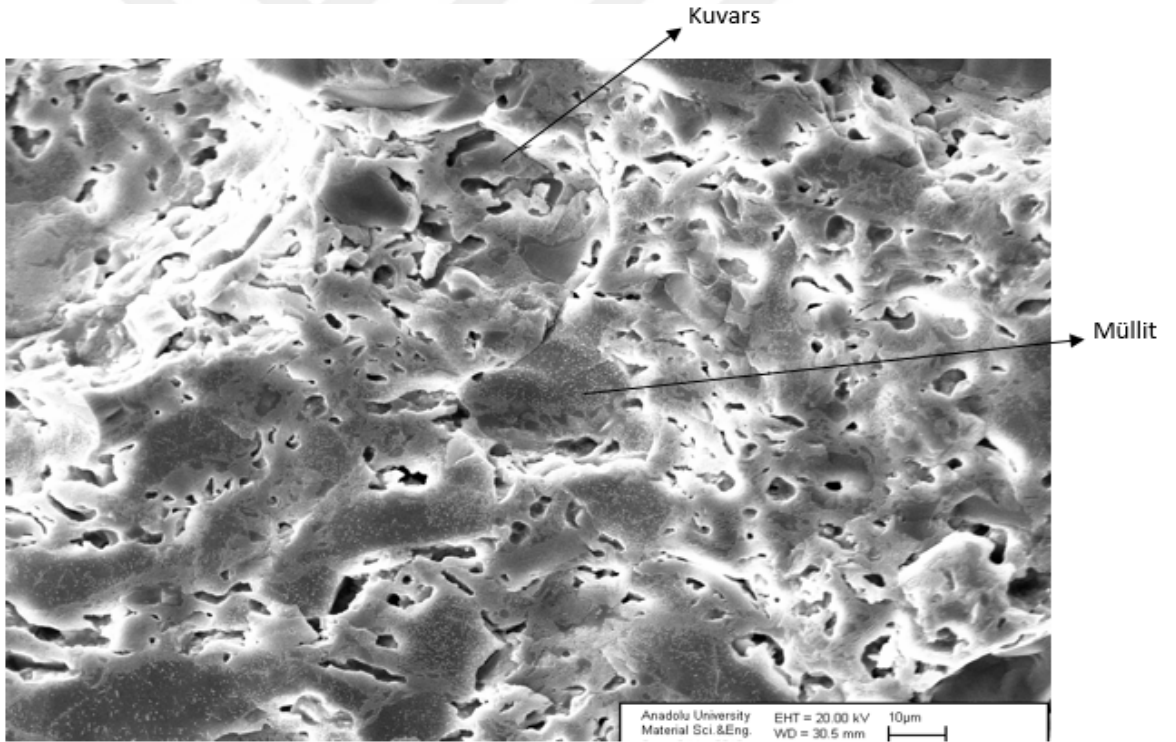
Çalışmadaki faz analizi Emperial marka XRD cihazı ile yapılmıştır. Numuneler 10-90 derece arasında taramaya tabi tutulmuştur. Farklı açı ve şiddetlerde açığa çıkan piklere karşılık gelen kristal kafesi ve düzlemler arası mesafe değeri söz konusu olan kristallere ait standart değerleri ile karşılaştırılarak mikro yapıda mevcut kristal fazların belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Denemelerde kullanılan seramik kırığının faz analizi sonuçları Şekil 4.1’de verilmiştir. Seramik kırığı tozunun mineralojik analizine bakıldığında kuvars, müllit ve camsı faz tespit edilmiştir.



Şekil 4.1 Seramik kırığı tozunun mineralojik analiz ile tespit edilen fazları.

4.3 KULLANILAN SERAMİK KIRIĞININ MİKROYAPI İNCELEMESİ

İncelenecek seramik kırığı parçaları HF (hidroflorik asit) ile yüzeydeki kristallerin açığa çıkması için dağlanmıştır. Numune dağlanma sonrasında iletkenlik amacıyla kaplama cihazında altın panadyum ile kaplanmıştır. Kaplanan seramik kırığı numunesinin mikro yapısı Evo marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Şekil 4.2’ de seramik kırığına ait SEM görüntüsüne yer verilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde, seramik kırığı mikroyapısı içerisinde keskin köşeli 10-20 µm aralığında kuvars taneleri, camsı faz üzerinde gelişmiş çubuksu müllit kristalleri ve camsı fazları tespit edilmiştir. XRD ile birlikte SEM görüntüleri de seramik kırığı içerisindeki fazları doğrulamaya yardımcı olmuştur. Camsı faz üzerinde uzayan bu visker müllit kristallerinin sahip olduğu kararlı yapı ve mukavemet değerlerinin diğer fazlara kıyasla yüksek olması sebebiyle yarı mamülde seramik kırıklarının kullanımıyla birlikte yarı mamül mukavemetlerinde artış olacağı öngörülmektedir.



Şekil 4.2 Seramik kırığının SEM ile alınan mikroyapı görüntüsü.

4.4 KULLANILAN HAMMADDELERİN TANE BOYUT DAĞILIMI

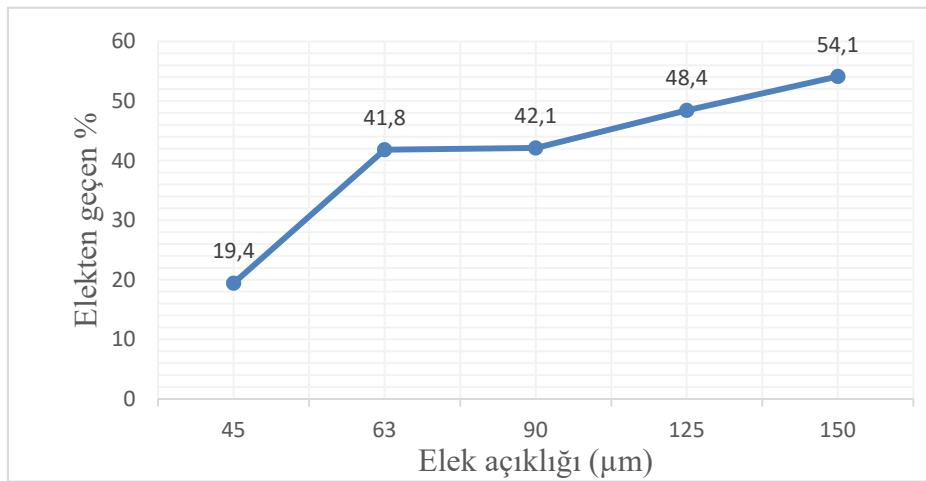
Çalışmada kullanılan hammaddelerden biri olan seramik kırığı, kırılıp öğütüldükten sonra tane boyut dağılımı (granülometrik bileşimi) hesabı elek analizi ile yapılmıştır.

Elek analizi için deney elekleri, yukarıdan aşağıya doğru göz açıklıkları 150 μm , 125 μm , 90 μm , 63 μm ve 45 μm şeklinde küçülecek şekilde üst üste yerleştirilmiştir. Seramik kırığı 100 gr tartılmış, en üstteki eleğin içine konmuş ve 10 dk eleme işlemi yapılmıştır. Çalışmada kullanılan elek takımı ve elek sarsma makinesi Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 Elek analizinde kullanılan elek takımı ve sarsma makinesi.

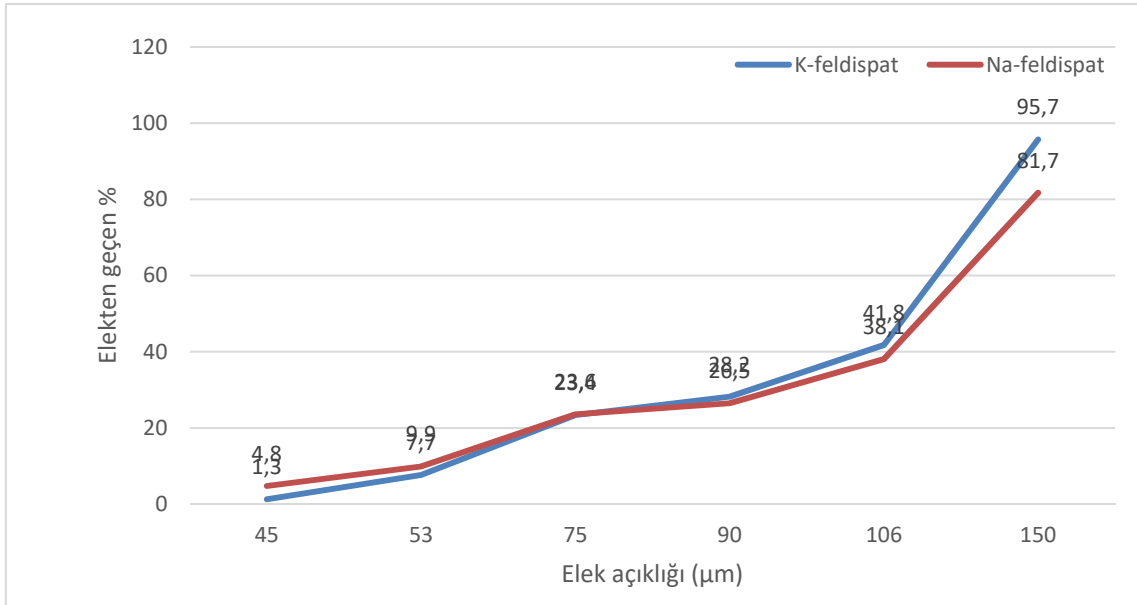
Eleme işlemi sonunda her elekte kalan malzeme 0,1 gr duyarlıktaki hassas terazide tartılmıştır. Tartım işlemleriyle Şekil 4.4'te verilen tane boyut dağılımları elde edilmiştir.



Şekil 4.4 Reçetelerde kullanılan seramik kırığının tane boyut dağılımı.

Çalışmada kullanılan hammaddelerden K-feldispat ve Na-feldispatın tane boyut dağılımı (granülometrik bileşimi) hesabı elek analizi ile yapılmıştır. Elek analizi için deney elekleri, yukarıdan aşağıya doğru göz açıklıkları 150 µm, 106 µm, 90 µm, 75 µm, 53 µm ve 45 µm şeklinde küçülecek şekilde üst üste yerleştirilmiştir. Hammaddeler 100'er gr tartılmış, en üstteki eleğin içine konmuş ve 10 dk eleme işlemi yapılmıştır. Eleme işlemi sonunda her elekte kalan malzeme 0,1 gr duyarlıdaki hassas terazide tartılmıştır. Şekil 4.5'te verilen tane boyut dağılımları denemelerde kullanılan potasyum feldispatın sodyum feldispata kıyasla daha ince taneli olduğunu göstermektedir.

Literatürdeki ince tane boyutuna sahip feldispat bünyenin eriticiliğinin artırılmasında etkilidir. Bünyenin eriticiliğinin değişmesi pişme sıcaklığının veya pişme zamanını etkilemektedir. İri feldispattan ince feldispata geçince maksimum pişme sıcaklığında düşüş meydana gelmektedir. Aynı zamanda ince partiküllü feldispatın kullanılmasıyla pişme aralığında da olumlu etkileri olur. Vitrifikasyon aralığı genişler ya da pişme deformasyonu düşer. İnce feldispat kullanımının reoloji üzerine etkilerinin de düşünülmesi gerekir. Örneğin partiküllerinin %50'si 3 mikronun altında olan bir feldispatın kullanılmasıyla pişirmede çok olumlu sonuçlar alınır (Fortuna 2000c). Denemelerde kullanılan potasyum feldispatın daha ince taneli olması, bünyelerde eriticiliğinin artması ve deformasyonun azalması gibi olumlu etkiler sağlayacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.5 Reçetelerde kullanılan K-feldispat ve Na-feldispatın tane boyut dağılımı.

4.5 REÇETELERİN HAZIRLANMASI

4.5.1. Çamur Hazırlama

Denemelerde kullanılan tüm hammaddeler sağlık gereçleri üretimi yapmakta olan Bartın Seramik A.Ş.'nin hammadde stoklarından temin edilmiştir. Referans numune ve deneme çamurları 1800 gr/lt yoğunluğa göre hazırlanmıştır. Hazırlama aşamasında KL R6167 marka karıştırıcı (Şekil 4.6), NS-3200 g marka terazi (Şekil 4.7) ve hammaddelerin kurutulması için Nükleon marka etüv (Şekil 4.8) kullanılmıştır.



Şekil 4.6 KL R6167 marka karıştırıcı.



Şekil 4.7 NS-3200 g marka 0,1 gr hassasiyetli terazi.



Şekil 4.8 Nükleon marka etüv.

Çamur hazırlarken karıştırma işlemi sırasında deflokülan olarak kullanılan sodyum silikat ilavesiyle killerin karışım içerisinde tamamen açılması sağlanmıştır.

Mikser hızı tüm reçete hazırlıkları sırasında sabit hızda tutulmuştur. Reçeteler hazırlandıktan sonra 100cc lik piknometre (Şekil 4.9) ile yoğunluk ölçülmüş, Payne marka gallencump torsion türü viskozimetre ile viskozite ölçülmüştür. 2.viskozite 6 dakika bekledikten sonra ölçülmüştür.



Şekil 4.9 Payne marka gallencump ve piknometre.

4.6 FİZİKSEL ÖZELLİK TESTLERİ

Hazırlanan çamurların kalınlık alma davranışları, deformasyon, mukavemet, kuru ve pişmiş küçülme davranışları incelenmiştir. Denemelerin dökümü sırasında Şekil 4.10 'da verilen alçı

kalıp yardımıyla denemelerin kalnlık alma değerleri test edilmiştir. Ayrıca deneme amurlarının süzülme davranışları da incelenmiştir.



şekil 4.10 Kalınlık alma çalışması için alçı kalıp.

Hazırlanan tüm deneme çamurları standart döküm yöntemi kullanılarak alçı kalıplara dökülmüş, 1 saat kalınlık aldıktan sonra kalıptan çıkarılmıştır. şekil 4.11 'de verilen fotoğraf görüntüsünde deneme amurlarının döküm sonrasındaki kalınlık ölçümü için kullanılan test düzeneği gösterilmiştir.



şekil 4.11 Kalınlık alan numuneler.

Döküm işlemi sonrasında küçülme testleri için hazırlanan düz plakalar kurutma ve pışme testleri için hazırlanmıştır. Öncelikle 100°C 'deki etüvde 16 saat civarı kurutulan numunelerin şekil 4.12 'de gösterildiği gibi kumpas yardımıyla kuru küçülmeleri ölçülmüştür.



Şekil 4.12 Plakaların kuru küçülme değerlerinin ölçülmesi.

Pişme sonrası ölçümler tekrarlanmıştır. % küçülme Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2 ile hesaplanarak reçetelerin kuru ve pişmiş küçülme ölçüm sonuçları saptanmıştır.

$$\%Kuru Küçülme = \frac{\text{İlk boyut} - \text{Son boyut}}{\text{İlk boyut}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\%Pişme Küçülmesi = \frac{\text{İlk boyut} - \text{Son boyut}}{\text{İlk boyut}} \times 100 \quad (4.2)$$

Ölçümü yapılacak parçalar tartılmış, su emme kazanına konularak yüzeyinde 2 cm'den fazla olacak şekilde su ile doldurulmuş ve 2 saat kaynatılmıştır. Kaynama süresinin bitiminden sonrada 20 saat kazan içinde soğumaya bırakılmıştır. Süre bitiminde çıkartılan parçaların yüzeyindeki su temiz ve nemli bir bez ile kurulanmış, tekrar tartılmış ve % su emme değeri Eşitlik 4.3 ile hesaplanmıştır.

$$\%Su emme miktarı = \frac{w_2 - w_1}{w_2} \times 100 \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.3'te;

w_1 : pişirim sonrası kuru parçanın ağırlığı

w_2 : suda bekletme sonrası nemli parçanın ağırlığıdır.

Döküm sonrasında yarı mamül ve pişmiş mukavemet değerleri hesaplanmıştır. Pişen ürünlerin mukavemeti Gabrielli marka üç noktalı eğme test cihazında yapılmıştır. Mukavemet cihazına yerleştirilen numuneye basma kuvveti uygulanarak kırıldığı kuvvet tespit edilmiş ve mukavemet değeri Eşitlik 4.4 ile hesaplanmıştır.

$$Mukavemet = \frac{3PxL}{2bxh^2x9,81} \text{ kg/cm}^2 \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4'de;

P: Ortalama kırma kuvveti (N) (kgm/s^2) b: Numune genişliği (cm)

L: Destekler arası mesafe (cm) h: Numune kalınlığı (cm)

9,81: Yerçekimi ivmesi (m/sn^2) 'dir.

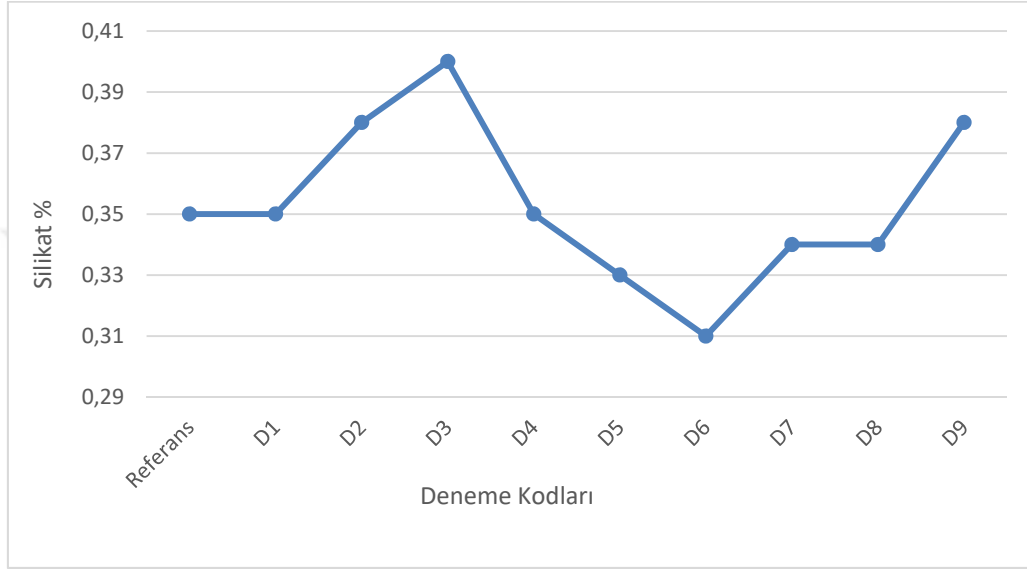
Ürünlerin fırındaki yüksek sıcaklıklarda göstereceği deformasyonu ölçmek için $1 \times 4 \times 26 \text{ cm}^3$ ebatlarında alçıdan deformasyon çubuğu kalıplarına çamur dökülmüştür (Şekil 4.13a) Çubuklar tamamen kalınlık alması için 2 saat beklenildikten sonra kalıptan çıkarılmıştır (Şekil 4.13b). Kalıptan çıkarılan deformasyon çubukları etüve konulup $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 gün kurutulmuştur.



Şekil 4.13 Dökümü yapılan deformasyon çubukları.

Çubuklar iki ayak üzerine ölçülerek sabit bir şekilde yerleştirilmiştir. Fırında ürünün pişirildiği rejimde pişirilerek iki ayak arasında yaptığı salınım mm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.14).

D9 bünyesinde referans ile benzer değerlerde bulunmuştur. Özellikle seramik sağlık gereçleri döküm sektöründe hazırlanan çamurların akış özelliklerinin kötüleşmeye başladığı noktalarda silikat tüketiminin maksimum seviyeleri aştığı değerler olmuştur. Bu sebeple silikat tüketiminde ve hazırlanan çamurlarda maksimum silikat tüketiminin %0,5 olması gerektiği görülmüştür. Şekil 4.13 incelendiğinde referans çamur ve deneme çamurlarının silikat tüketimleri optimum değerlerde ölçülmüştür.



Şekil 4.15 % Deflokülant (sodyum silikat) kullanım oranı.

Sağlık gereçleri sektöründe 1. Viskozite çamurun kalıba doluş süresini ve homojen dağılımını etkilediğinden dolayı dikkat edilmesi gereken bir veridir ve gallancump değerlerine göre 310 üzerinde tutulmasına itina gösterilir. Çizelge 4.4'teki yoğunluk ve viskozite değerlerinde göz ardı edilebilecek farklılıklar olsa da sabit tutulabilmiştir. Değiştirilebilen deflokülant miktarıyla yoğunluk ve viskozite değişiklikleri engellenmiştir.

Çizelge 4.4 Yoğunluk ve viskozite ölçüm sonuçları.

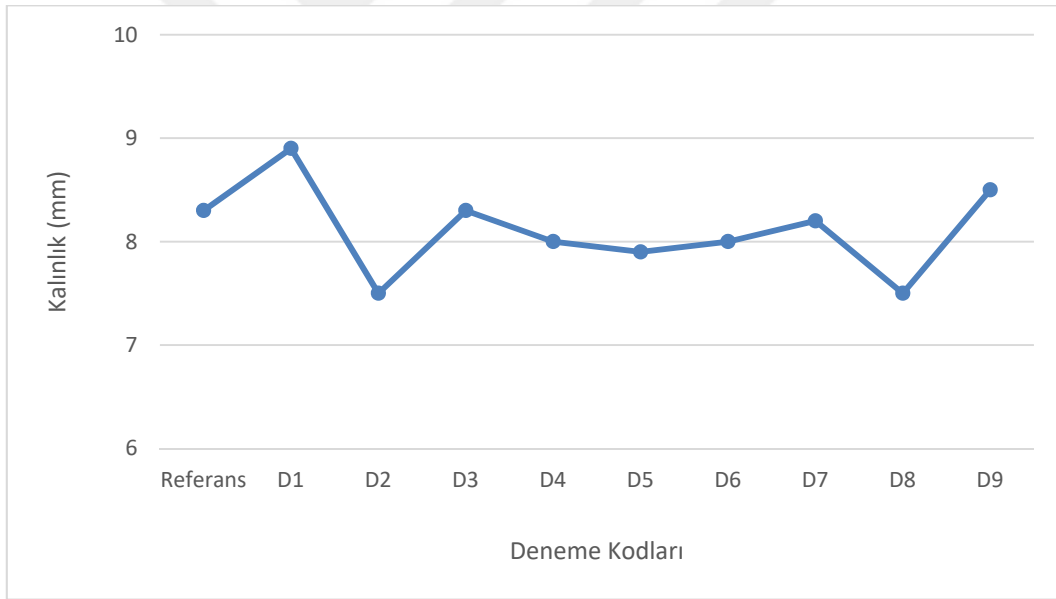
Reçete Kodu	Referans	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
Yoğunluk (gr/lt)	1800	1800	1800	1800	1800	1802	1801	1804	1803	1800
1. Viskozite (°G)	330	333	330	335	332	325	323	322	326	331
2. Viskozite (°G)	280	285	283	290	287	290	291	292	289	291

Kalınlık alma davranışını değerlendirebilmek için ayrı ayrı alçı kalıplar içine her bünye 60 dk bekletilerek 10 döküm yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonunda deney örneklerinin kalınlık ölçüleri Çizelge 4.5 de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Deneysel reçetelerin ilk kalınlıkları.

Reçete Kodu	Referans	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
Kalınlık (mm/h)	8,3	8,9	7,5	7,3	8	7,9	8	8,2	7,5	8,5

60 dk sonrasında ölçülen kalınlıkların Şekil 4.16' daki denemelerle karşılaştırılmasına bakıldığında bunlar arasında belirleyici bir farklılık olmadığı gözlenmiştir. Hemen hemen sabit tutulan yoğunluk ve viskozite değerlerinde bu değişikliğin görülmemiş olması normal görülmüş, standart çamurda görülen 60 dk kalınlık süresinin karşılığı olan 8,3 mm kalınlığın diğer reçetelerde sağlandığı ölçülmüştür.



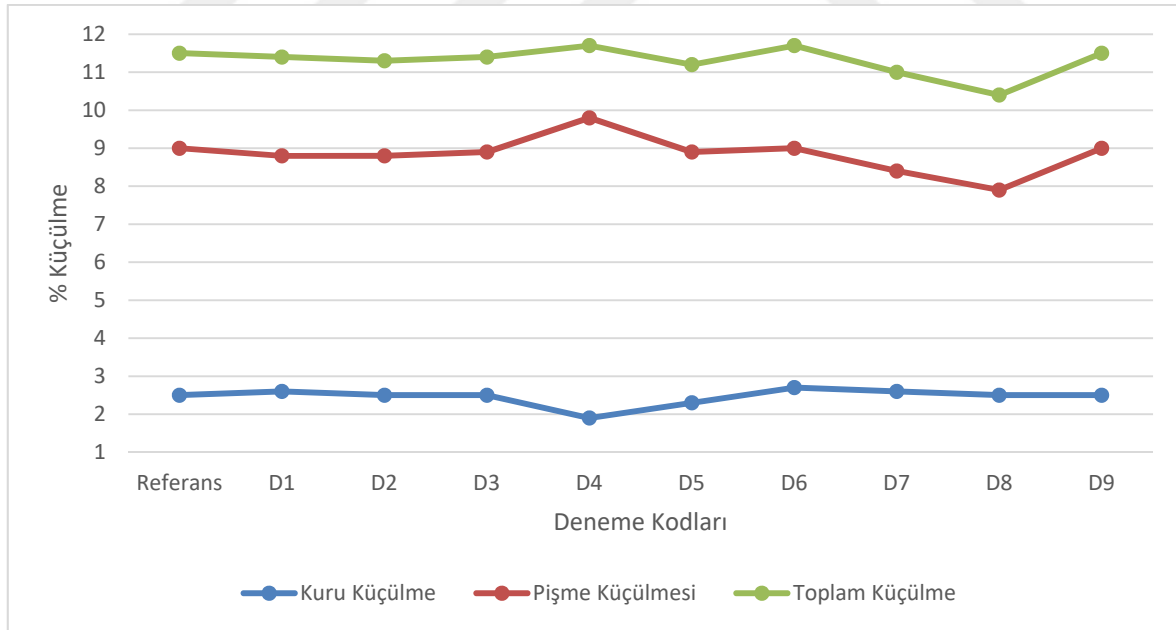
Şekil 4.16 Denemelerin kalınlık alma davranışı.

Denemeler sonucunda hazırlanan numunelerin kuru küçülme, pişme küçülmesi ve toplu küçülmeleri Çizelge 4.6 'de verilmiştir.

Çizelge 4.6 Denemelerin kuru ve pişmiş küçülme davranışları.

Reçete Kodu	Kuru Küçülme (%)	Pişme Küçülmesi (%)	Toplam Küçülme (%)
Referans	2,5	9,0	11,5
D1	2,6	8,8	11,4
D2	2,5	8,8	11,3
D3	2,5	8,9	11,4
D4	1,9	9,8	11,7
D5	2,3	8,9	11,2
D6	2,7	9,0	11,7
D7	2,6	8,4	11,0
D8	2,5	7,9	10,4
D9	2,5	9,0	11,5

Şekil 4.17 'de referans reçete ile kıyaslanan deneme sonuçlarında küçülme değerleri açısından farklılık gözlenmemiştir. SSG üretiminde referans reçetede ki küçülme değerleri D9 reçetesindeki küçülme değerleriyle sağlanmasından dolayı çatlak oluşumu gibi olumsuz bir etkisi olmayacağı söylenebilir.



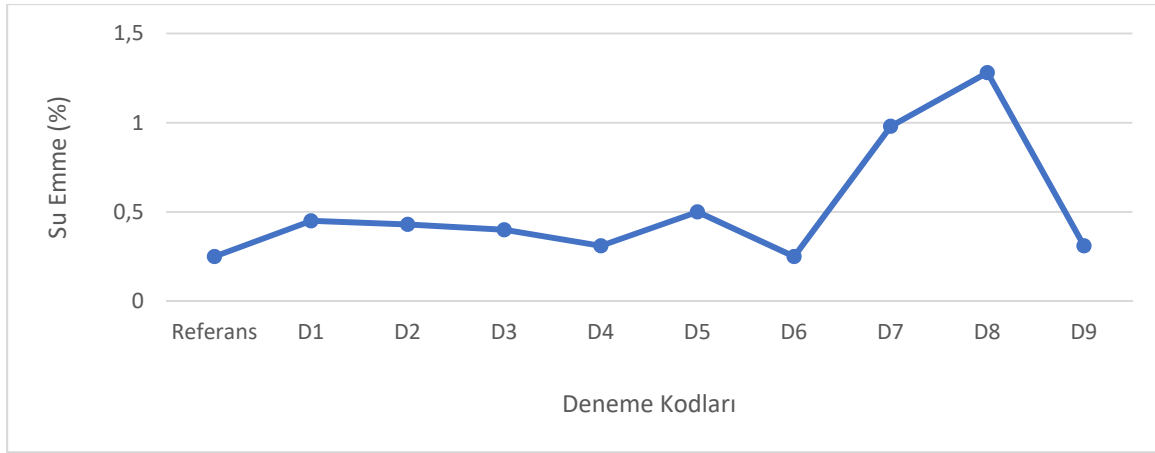
Şekil 4.17 Potasyum feldispat ve seramik kırığı ilavesi ile küçülme değerleri ilişkisi.

Her deney örneği için su emme ölçüm sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Denemelerin % su emme değerleri.

Reçete Kodu	Referans	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
% Su Emme	0,25	0,45	0,43	0,40	0,31	0,5	0,25	0,98	1,28	0,31

Şekil 4.18 'de numunelerin potasyum feldispat ve seramik kırığı miktarındaki değişim ile su emme değeri arasındaki etkileşimi gösteren grafik ile yapılan deneme grupları verilmiştir. Denemelerdeki potasyum feldispat ilavesi referans reçeteye göre su emme değerini artırmış fakat potasyum feldispat miktarının artırılmasıyla su emme değerlerinde tekrar düşüş gözlemlenmiştir. SSG reçetelerinde ergitici olarak kullanılan feldispatlar bünyelerin vitrifikasyonuna izin vererek porozitenin düşmesini sağlarlar. Oluşturdukları camsı faz pişme sırasında porları doldurarak yoğunluğu ve kompaktlığı artırır. Denemelerde kullanılan feldispatları kıyaslayacak olursak saf potasyum feldispatın erime sıcaklığı saf sodyum feldispatına göre daha yüksek olduğundan potasyum feldispat albite kıyasla daha fazla viskoz cam oluşturur (Dağ 2009). Su emme değerlerindeki düşüşün albitin dolayısıyla sodyum feldispatın azaltılıp potasyum feldispatın artırılması ile artan camsı fazların porları doldurmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca azaltılan albit ve Kaolen-2 yerine seramik kırığının artırılması ile su emme değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Reçetelerde %6'nın üzerinde seramik kırığı kullanıldığında standartların üzerine çıktığı belirlenmiştir. Bu sebeple D7 ve D8 reçetelerinin standarda uygun olmadığı görülmüştür. Artan seramik kırığı miktarına karşılık sistem içerisinde serbest alkalilerin miktarının azalmasının sinterleme esnasındaki viskoz fazı etkilediği belirlenmiştir. Bu sebeple oluşturulan D9 son reçetede, su emme miktarını aşmamak adına %6 seramik kırığı kullanılarak hazırlanmıştır. D9 reçetesinde seramik kırığı ve potasyum feldispat kullanılarak hazırlanan reçetelerin uygun bulunan D2 ve D6 reçetelerinin ortalaması alınarak hazırlanmıştır. D9 reçetesinin tüm fiziksel değerleri seramik sağlık gereçleri üretim standartları içerisinde ölçülmüştür.



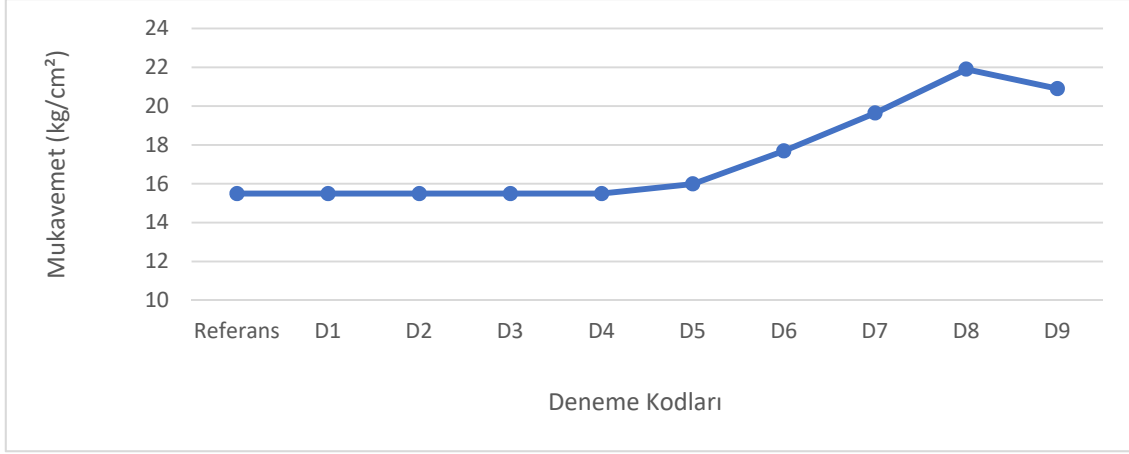
Şekil 4.18 Denemelerin % su emme değerleri.

Her deneme örneği mukavemet ölçüm sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Denemelerin mukavemet değerleri.

Reçete Kodu	Referans	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
Yarı Mamül Mukavemeti (kg/cm²)	15,49	15,49	15,49	15,49	15,49	15,99	17,69	19,64	21,9	20,9
Pişmiş Mukavemet (kg/cm²)	445,3	466,6	475,4	473,6	518,1	465,2	458,6	447,3	444,6	488,3

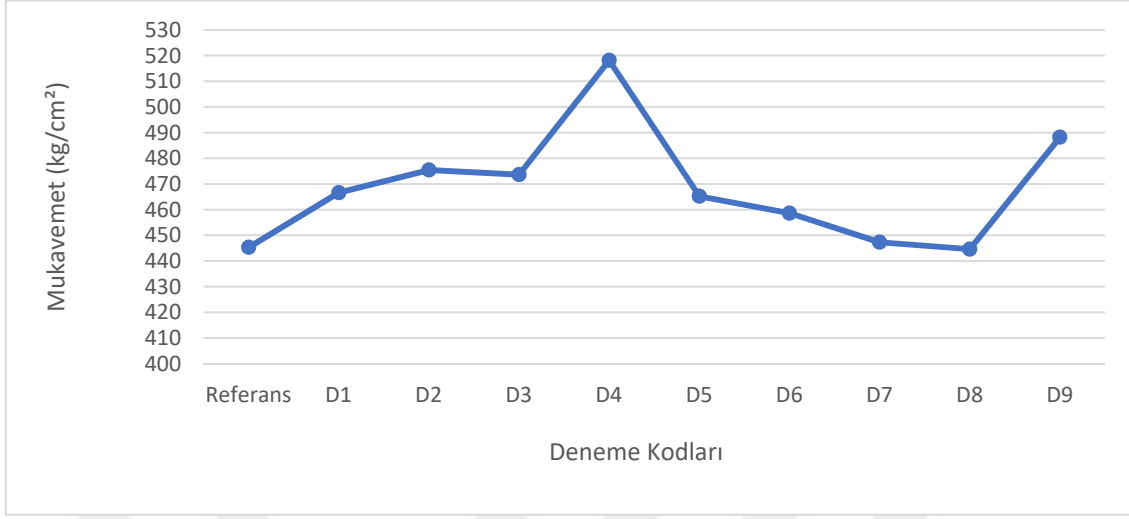
Çalışılan denemelerin yarı mamul mukavemet değerleri Şekil 4.19’ da verilmiştir. Seramik kırığı içeriğindeki artış ile yarı mamul mukavemet değerinde artış tespit edilmiştir. Bu artışa pişmiş seramik kırıkları içeriğindeki mullit fazının neden olduğu tahmin edilmektedir. Potasyum feldispat ilavesinin artması yarı mamul mukavemeti üzerinde herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır. Sektörde yarı mamullerin araba üzerinde taşınması ve insan gücü ile transferi düşünüldüğünde referans reçetede baz alınan 15,49 kg/cm² mukavemet değerinde oluşturulan D9 bünyesiyle 20,9 kg/cm² ile yaklaşık %35 artış sağlanmıştır.



Şekil 4.19 Denemelerin yarı mamul mukavemet değerleri.

Çalışılan denemelerin pişmiş mukavemet değerleri Şekil 4.20' de verilmiştir. Denemelerde albit içeriğinden kaynaklanan sodyum feldispatın ve potasyum feldispatın 1000 °C'ye kadar termal analizle belirlenen reaksiyonlar aynıdır (Das ve ark. 2003). Isıl davranışlar karşısında bünyede farklı kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Kaolinitik killerde ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), üçlü bileşen içeren sistemlerde büyük orana sahip hammaddedir ve 550 °C civarında endotermik reaksiyonla suyunu kaybederek metakaolene dönüşür ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). 950-1000 °C civarında metakaolen amorf kuvarsın serbest kalmasıyla eşit olmayan spinel tipi faza dönüşür. Ötektik sıcaklığı feldispat tipine bağlıdır. 1000 °C civarında yoğunlaşma viskoz akış sinterlemesiyle spinel fazın müllite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) dönüşmesiyle başlar. Son olarak 1200 °C civarında, bir miktar kuvars kristobalite dönüşür, camı faz ve feldispat içinde kalmış ve büyümüş müllit kristalleri görülür. Literatürdeki mikroyapıya bakıldığında bu sıcaklıklarda büyük oranda kuvars ve müllit kristal faz olarak kompleks camı matrisi içerisinde görülür (Dağ 2009). Sodyum feldispat içeriğinin fazla olduğu denemelerde yoğunlaşma sıcaklığı 1170 °C civarı iken, potasyum feldispat içeriğinin fazla olduğu denemelerde 1195 °C civarıdır (Das ve ark. 2003). Aradaki bu 20 °C fark ile potasyum feldispat içeren bünyelerde müllit kristallerinin oluşumu artmış ve bu da pişmiş mukavemet değerlerini artırmıştır. Ayrıca literatüre bakıldığında ince tane boyutlu feldispatın iri tane boyutlu feldispata oranla gözenek sayısı daha azdır (Fortuna 2000c). Sistemde bulunan gözenek miktarı arttıkça uygulanan yükü taşıyacak alan azalır ve bünyede uygulanan yüke karşı oluşan gerinim artar (Richerson 1992). Böylelikle denemelerde kullanılan potasyum feldispatın sodyum feldispata oranla tane boyutunun daha küçük olması numunelerde oluşan gözenek sayısını azaltmış ve pişmiş mukavemetin artmasına neden olabileceği düşünülmektedir. Yaptığımız çalışmada referans

reçetede mukavemet 445,3 kg/cm² iken, geliştirilen D9 bünyesinde 488,3 kg/cm² değere ulaşarak %9,7 iyileşme sağlanmıştır.



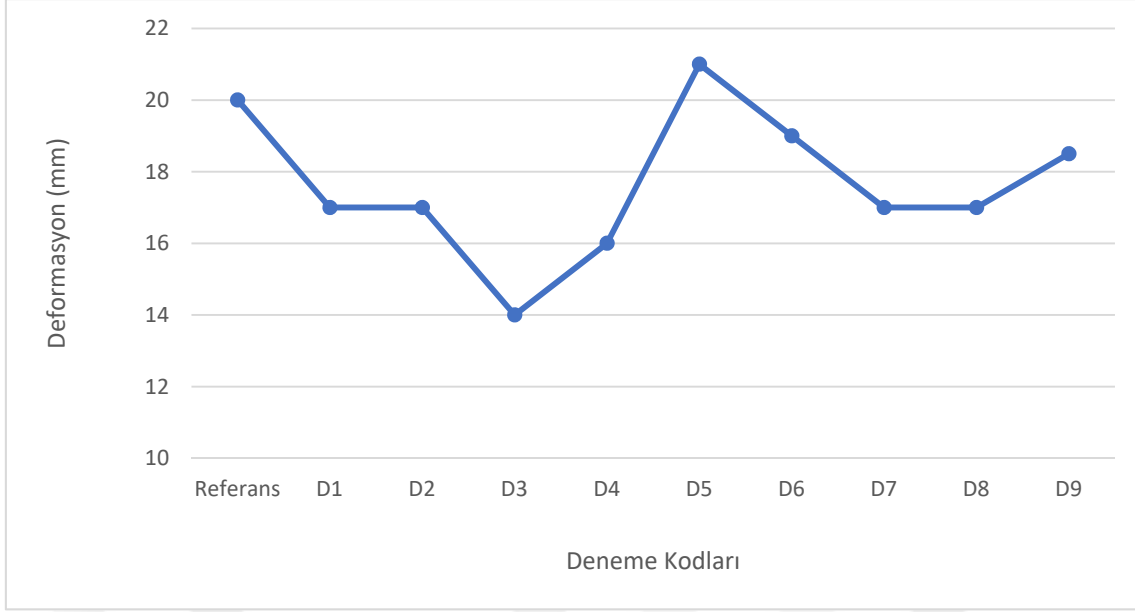
Şekil 4.20 Denemelerin pişmiş mukavemet değerleri.

Deneme reçetelerinin deformasyon ölçümleri Çizelge 4.11.'de verilmiştir.

Çizelge 4.9 Denemelerin deformasyon değerleri.

Reçete Kodu	Referans	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
Deformasyon (mm)	20	17	17	14	16	21	19	17	17	18,5

Seramik kırığı ve potasyum feldispat ilavesiyle elde edilen denemelerin piropplastik deformasyon değerleri karşılaştırması Şekil 4.21 'de incelenmiştir.



Şekil 4.21 Denemelerin deformasyon değerleri

SSG üretimi için 1200°C'nin üzerindeki yüksek sıcaklık pişirimi, kalıcı şekil bozukluğuna sebep olan yüksek sıcaklık deformasyonu bir başka deyişle piroplastik deformasyonu beraberinde getirmektedir. Bu piroplastik deformasyon seramik malzemelerin sinterlenmesi sırasında meydana gelen viskoz akıştan kaynaklanır. Bünyelerdeki artan K₂O oranı ile deformasyona karşı direnç arttığı belirlenmiştir. Bunun sebebi olarak ise potasyum feldispatın oluşturduğu viskoz camın viskozite değerini azaltması olarak düşünülmektedir. D3 reçetesiyle piroplastik deformasyonun en düşük değerine ulaşılmıştır. Genelde deformasyon değerlerinde bariz bir fark olmamasına rağmen, K₂O oranının en yüksek olan D4 reçetesinde deformasyon değeri yükselmiştir. Çoğunlukla Na-feldispat içeren bir reçeteye K-feldispat katılması deformasyonu azaltırken, bu sonuçlardan da görüldüğü üzere deformasyon için bir üst sınır K₂O değeri olduğu görülmektedir. %9 potasyum feldispat ilavesi K₂O oranı için optimum nokta olup deformasyon direncini iyileştirmesi için yeterli olmuştur. Pişmiş seramik kırığının içerisindeki müllit ve kuvars fazları piroplastik deformasyona olan eğilimi azaltsa da %9'un üzerinde seramik kırığı ilavesinin olması durumunda bünyelerin deformasyonunda değişiklik yapmamıştır. Burada ise azalan ergitici miktarının artan seramik kırığı ile birlikte kullanıldığında ergime davranışının yetersiz kaldığı ve su emme değerlerinin standart dışına çıktığı görülmüştür. Yüksek deformasyon değerleri verim düşüşüne neden olacağından çalışılan denemelerde düşük deformasyonu değerlerini veren D2 ve D6 bünyeleri baz alınmıştır. %6 potasyum feldispat ve %6 seramik kırığı içeren D9 reçetesiyle piroplastik deformasyon %7,5 oranında azaldığı görülmüştür.



BÖLÜM 5

GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada seramik sağlık gereçleri alanında yarı mamul mukavemetinin artırılması ve piropplastik davranışın geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda kimyasal ve mineralojik olarak karakterize edilen öğütülmüş seramik kırığı ve potasyum feldispatın bünye reçetelerinde kullanımı incelenmiştir. Oluşturulan yeni bünyeler ile referans reçete fiziksel özellikleri karşılaştırılması sonucunda;

1. Hazırlanan tüm reçetelerde hammaddelerin tane boyutları sabit tutulmuş, sadece hammadde oranlarında değişiklik yapılmıştır. Seramik kırığının sağlık gereçleri bünye reçetesinde kullanımının reolojik olarak herhangi bir olumsuzluk yaratmadığı tespit edilmiştir. Ancak %6 'nın üzerinde kullanıldığında su emme değerlerinin standart dışına çıktığı belirlenmiştir.

2. Potasyum feldispat ilavesi ile hazırlanan deneme çamurlarının, küçülme oranları referans reçete ile karşılaştırıldığında üretimde kullanılabilecek değerler ölçülmüştür. Potasyum feldispatın denemelerdeki maksimum değeri olan %12 oranı ile kuru küçülme değerinde düşüş, pişme küçülmesi ve toplam küçülme değerinde artış gözlenmiştir. Böylelikle %9 oranından fazla potasyum feldispat ilavesi küçülmeler için olumsuz etki yapmaktadır. Denemelerde seramik kırığı ilavesinin kuru küçülme ve pişme küçülmesi oranlarında değerlendirmeye alınmayacak kadar küçük değişikliklere neden olmasına rağmen özellikle %9 ve daha fazlası oranlarında eklenmesinden sonra pişme küçülmesi ve toplam küçülme değerleri SSG üretiminde kullanılamayacak hale gelmiştir. Referans reçetedeki küçülme değerleri D9 reçetesindeki küçülme değerleriyle tekrar sağlanmıştır.

3. Reçetelerde potasyum feldispat ilavesinin artmasıyla su emme değerlerindeki düşüş gözlenmiş olup bu düşüşün artan camsı fazların porları doldurmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Reçetelerde %6 'nın üzerinde seramik kırığı kullanıldığında su emme değeri için standartların üzerine çıktığı belirlenmiştir. D2 ve D6 reçetelerinin ortalaması

alınarak hazırlanan D9 reçetesinin su emme değeri seramik sağlık gereçleri üretim standartları içerisinde ölçülmüştür.

4. Referans reçetede baz alınan 15,49 kg/cm² yarı mamül mukavemet değeri potasyum feldispat ilavesiyle değişmeyip sabit kalmıştır. Bünye içeriklerindeki seramik kırığı oranının artması ile yarı mamul mukavemet değerinde düzenli bir artış tespit edilmiştir. Bu artışa pişmiş seramik kırıkları içeriğindeki müllit fazı neden olmaktadır. Referans reçetede baz alınan 15,49 kg/cm² yarı mamül mukavemet değeri D2 ve D6 reçetelerinin ortalaması alınarak hazırlanan D9 bünyesiyle 20,9 kg/cm² 'ye ulaşarak yaklaşık %35 artış sağlanmıştır. Ayrıca geliştirilen D9 bünyesiyle pişmiş mukavemet değerinde de %9,7 iyileşme sağlanmıştır.

5. Bünyelerde eklenen potasyum feldispatla K₂O oranının artması yüksek sıcaklıklarda oluşan viskoz cam fazı oranını artırmıştır. Viskoz camın viskozite değerini azaltmasıyla deformasyona karşı oluşan direnç olumlu yönde etkilenmiştir. %9 potasyum feldispat oranıyla hazırlanan reçetede piroplastik deformasyonun minimum değerine ulaşılmıştır. Ergiticinin daha fazla artırıldığı D4 reçetesi deformasyona ters etki yapmaktadır. %9 potasyum feldispat deformasyon direnci için optimum oran olarak belirlenmiş ve deformasyon direncinde %30 iyileşme sağlanmıştır. Pişmiş seramik kırığının içerisindeki müllit ve kuvars fazları piroplastik deformasyona olan eğilimi azaltsa da seramik kırığı ilavesinin D7 bünyesindeki %9 oranından daha fazlası bünyedeki deformasyonu etkilememiş, deformasyon oranı %15 lere kadar düşmüştür. %6 potasyum feldispat ve %6 seramik kırığı içeriğiyle hazırlanan D9 reçetesiyle piroplastik deformasyon %7,5 oranında azaldığı görülmüştür.

DeneySEL tüm sonuçlar incelendiğinde %6 potasyum feldispat ve %6 seramik kırığı eklenerek hazırlanan D9 bünyesiyle çalışmanın amacı doğrultusunda hem en iyi mukavemet değerine sahip, hem de deformasyon eğiliminin en az olduğu bünye elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan potasyum feldispat, bünyedeki K₂O oranını artırarak bünyelerin deformasyon direncini iyileştirmiştir. Yeni bünye denemelerinde ithal ürünlerin oranları azaltılıp alternatif yerli hammadde olarak seramik kırığı eklenmesi yarı mamul mukavemetlerinde ciddi artışlara neden olduğu gibi deformasyona eğilimine de az da olsa olumlu etki yapmıştır. D9 reçetesiyle piroplastik deformasyon yaklaşık %7,5 oranında azaltılırken yarı mamül mukavemet değerinde yaklaşık %35 artış sağlanmıştır. Bu mukavemet değeri ile sektörde yarı mamullerin araba üzerinde taşınması ve insan gücü ile transferi esnasında karşılaşılan problemlerin en aza inebileceği ve deformasyon oranlarının düşmesi ile de verim artışı sağlanacağı sonucuna

varılmıştır. Ayrıca yarı mamul halindeki ürünlerin %10-15 arasında ıskarta ve fire olduğu bilinmektedir. Bu artan mukavemet ve iyileştirilen deformasyon performansı ile birlikte yarı mamül verimliliklerinin de artırılacağı öngörülmüştür. Sonuç olarak, elde edilen yeni seramik sağlık gereçleri reçeteleri ile piroplastik deformasyonun ve yarı mamul mukavemetinin iyileştirilerek üretim maliyetlerinin düşürülmesi, literatürde yer almayan Avrupa standartlarındaki bünyelerle ülke ekonomisine katkı sağlanması öngörülmüştür. Ayrıca yeni oluşturulan reçetelerde seramik kırığının kullanılması ile geri dönüşüm sağlanarak üretim maliyetinin düşürülmesine ve çevre kirliliğinin azalmasına fayda sağlanabileceği tespit edilmiştir.





KAYNAKLAR

- Ağaçayak T** (2009) *Seramik Hammaddeler*, Ders Notu, Selçuk Üniversitesi, 191 s.
- Aksay I A, Dabbs D M, and Sarikaya M** (1991) Mullite for structural, electronic, and optical applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (10): 2343-2358.
- Andreev D V and Zakharov A .** (2014) Comprehensive Method of Studying and Predicting the Deformation of Ceramic Products During Sintering. *Refractories and Industrial Ceramics*, 54 (5): 366-375.
- Anonim** (2013) Seramik sağlık gereçleri sektörü dokuzuncu kalkınma planı 2007- 2013, Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, Ankara, 89 s.
- Anonim** (2001) Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri III, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, 75 s.
- Anwar R, Kamarun H R, Vermol V V and Hassan O H** (2011) Marble dust incorporate in standard local ceramic body as enhancement in sanitary ware products. *2011 IEEE Colloquium on Humanities, Science and Engineering Research (CHUSER 2011)*, December 5-6 2011, Penang, Malaysia, 355-357.
- Aydın T, Kunduracı N and Akbay A** (2018) The Effect of Nepheline Syenite Addition on Pyroplastic Deformation of Sanitarywares. *Science of Sintering*, 50 (1): 85-94.
- Barbieri L, Corradi A, Lancellotti I, Manfredini T** (2002) Use of municipal incinerator bottom ash as sintering promoter in industrial ceramics. *Waste Management*, 22 (1): 859-863.
- Bayraktar I, Ersayın S, Gülsoy Ö Y, Ekmekçi Z ve Can M** (1999) Temel Seramik ve Cam Hammaddelerimizdeki (Feldispat, Kuvars ve Kaolin) Kalite Soruları ve Çözüm Önerileri. *3th Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMMOB*, 14-15 Ekim 1999, İzmir, Türkiye, 22-33.
- Bilgin N, Yeprem H A, Arslan S, Bilgin A, Gunay E, Marsoğlu M** (2012) Use of waste marble powder in brick industry. *Construction and Building Materials*, 29: 449–457.
- Canbaz M** (2012) Cam, Seramik Ve Pişmiş Kil Atıklarının Beton Teknolojisinde Değerlendirilmesi, *ESİNKAP 6. Ar-Ge Proje Pazarı: “Seramik, Cam ve Pişmiş Kil”* 17 Ekim 2012, Eskişehir, Türkiye, 1-10.
- Catarino L, Sousa J, Martins I M, Vieira M T, Oliveria M M** (2003) Ceramic products obtained from rock wastes. *Journal of Materials Processing Technology*, 143: 843-845.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Chakraborty A K** (2003) DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region. *Thermochimica Acta*, 398 (1-2): 203-209.
- Chen C Y, Lan G S and Tuan W H** (2000) Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. *Ceramics International*, 26 (7): 715-720.
- Çakıcı R İ** (2014) Seramik Üretiminde Alternatif Hammaddelerin Kullanılma Olanaklarının Araştırılması ve Maliyet Azaltma Çalışmalarının Yapılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 97 s.
- Dağ P** (2009) Sağlık Gereçlerinde Kompozisyon Değişimlerinin Sinterleme Üzerine Etkileri, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 151 s.
- Das S K and Dana K** (2003) Differences in densification behaviour of K-and Na-feldspar-containing porcelain bodies. *Thermochimica Acta*, 406 (1-2):1 99-206.
- De Noni A, Hotza D, Soler V C and Vilches E S** (2010) Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part II: Mechanical properties and microscopic residual stress. *Materials Science & Engineering A*, 527 (7): 1736-1743.
- Deng T, Fang J and Lan S** (2017) The relation of pyroplastic deformation and liquid viscosity in vitreous ceramics. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 53 (2): 635-643.
- Deng T, Liu B, Xu X and Wu J** (2015) The effect of different solid phases on the pyroplastic deformation of porcelain. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 123 (1443): 1004-1009.
- Dinger D R, Funk J E** (1994) *Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing*. 1st Edition, Kluwer Academic Publishers, Boston, A.B.D., 765 pp.
- Dondi M, Fabbri B, Manfredini T, Pellacani G C** (1995) Microstructure and mechanical properties of porcelanized stoneware tiles in: *Proceedings of the 4th EURO CERAMICS*, October 2-6, 1995 in Riccione, Italy, 319-326.
- El-Fadaly E, Bakr I M and Abo Breka M R** (2010) Recycling of Ceramic Industry Wastes in Floor Tiles Recipes, *Journal of American Science*, 6 (10): 241-247.
- El-Fadaly E** (2012) Incorporation of Sanitaryware Scrap In Ceramic Formulations. *In Ceramic Forum International*, Baden, Germany, Baurverlag GmbH, 89 (3): 35-38
- El-Fadaly E** (2013) Characterization of porcelain stoneware tiles based on solid ceramic wastes. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 4: 602-608.
- Eravcı B E** (2016) Ağır Metal Maruziyetinin Sağlık Etkilerinin Değerlendirilmesi: Seramik Sektörü Örneği, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İş Sağlığı Ve Güvenliği Ana Bilim Dalı, Ankara, 72 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Eravcı B E** (2016) Ağır Metal Maruziyetinin Sağlık Etkilerinin Değerlendirilmesi: Seramik Sektörü Örneği, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İş Sağlığı Ve Güvenliği Ana Bilim Dalı, Ankara, 72 s.
- Ergöz F, Ay N** (2007) The effect of pyrophyllite in earthenware body, *Proceedings of the 10th international conference of the European Ceramic Society (ECerS)*, June 17-21 2007 Berlin, Germany, 1689-1693.
- Escardino A, García-Ten J and Soriano M** (2006) Study Of Calcite Decomposition During Wall Tile Firing. *IX World Congress on Ceramic Tile Quality*, 9-11 February 2006, Castellon, Spain, 2, 12-18.
- Fortuna D** (2000a) *Ceramic Technology Sanitaryware*, Gruppo Editoriale Faenza Editrice, Spain, 56 pp.
- Fortuna D** (2000b) *Sanitaryware*. Gruppo Editoriale Faenza Editrice SPA, 61 pp.
- Fortuna D** (2000c) *Ceramic Technology Sanitaryware*, Graphic Line, Faenza, Italy, 33 pp.
- Geçkinli A E** (1992). *İleri Teknoloji Malzemeleri*, İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi, Sayı: 1454, İstanbul Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul, Türkiye, 127 ss.
- Gennaro R, Cappelletti P, Cerri G, de'Gennaro M, Dondi M, Guarini G and Naimo D** (2003) Influence of zeolites on the sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (13): 2237-2245.
- Grimshaw R W and Searle A B** (1971) The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials. Wiley-Interscience; 4th Revised edition, ISBN-10: 0471327808, Pennsylvania State University, A.B.D., 1024 pp.
- Güler Ç and Balci E** (1998) Effect of some salts on the viscosity of slip casting. *Applied Clay Science*, 13 (3): 213-218.
- Güngör E** (2010) Galvanizli Atıkların Vitrikiye Bünyelerde Kullanımının Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı , Kütahya, 94 s.
- Hopa D Y T ve Özel E** (2016) Kaolen türünün sağlık gereçleri porselen bünyesinin piropplastik deformasyonu üzerine etkisi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 31 (2): 313-322.
- Hopa D Y and Özel E** (2017) Pyroplastic deformation behavior of vitreous porcelain bodies in presence of spodumene. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 53 (2): 545-551.
- Iqbal Y and Lee W E** (2000) Microstructural evolution in triaxial porcelain. *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (12): 3121-3127.
- Işık İ** (1996) Kil ve Kil Minerali Tanımı: AIPEA ve CMS Terminoloji Komitelerinin Ortak Raporu, *Seramik Dünyası Dergisi*. Temmuz-Ağustos sayısı, 15 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Işık İ** (2009) İleri kil reolojisi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Yüksek Lisans Ders Notları (yayınlanmamış), Kütahya, 62 s.
- Jonker A and Potgieter J H** (2005) An evaluation of selected waste resources for utilization in ceramic materials applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (13): 3145-3149.
- Kaya D S** (2016) *Seramik Sektörü*, İktisadi Araştırmalar Bölümü, Türkiye İş Bankası A.Ş. Yayınları, İstanbul, 98 s.
- Kingery W D, Bowen H K and Uhlmann D R** (1976) *Introduction to Ceramics*, 2nd Edition ISBN: 978-0-471-47860-7,). New York: Wiley Series on the Science and Technology of Materials, 1056 pp.
- Kunduracı N, Binal G, Şimşek İ N G** (2017) Seramik Sağlık Gereçleri Fine Fire Clay Ürünlerde Şamot Alternatifi Malzemelerin Kullanımının Araştırılması ve Sentezlenmesi, *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, 17 (2017): 203-208.
- Lapasin R, Gardini D and Galassi C** (2006) *Rheology Applied to Ceramics: Theory and Practice*, Modena, 573pp.
- Lu J, Lu Z, Peng C, Li X and Jiang H** (2014) Influence of particle size on sinterability, crystallisation kinetics and flexural strength of wollastonite glass-ceramics from waste glass and fly ash. *Materials Chemistry and Physics*, 148 (1-2): 449-456.
- Matteucci F, Dondi M, Guarini G,** (2002) Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International* 28: 873-880.
- Miura M, Shimadzu T, Shin H and Ishida E H** (1999) Evaluation of softening deformation behavior in porcelain bodies during firing. *In Ceram. Eng. Sci. Proc*, 20 (1) : 99-111.
- Özdemir B** (2005) Döküm Çamuru Optimisasyonu, *Doktora tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 272 s.
- Özel E,** (1997), Sağlık gereçleri döküm çamurlarının reolojik özelliklerinin incelenmesi ve geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir, 101 s.
- Özel E, Tunçel D Y ve Kara M K** (2011) Sert Hammadde Tane Boyutunun Sağlık Gereçleri Porseleninin Fiziksel Özelliklerine Etkisi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 26 (2): 299-306.
- Palacio S and Dinger D R** (1996) PSD effects on firing properties of porcelains, II. *American Ceramic Society Bulletin*, 75 (9): 79-84.
- Pereira-de-Oliveira L A, Castro-Gomes J P and Santos P M** (2012) The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components. *Construction and Building Materials*, 31: 197-203.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Piatak N M, Parsons M B and Seal II R R** (2015) Characteristics and environmental aspects of slag: a review. *Applied Geochemistry*, 57: 236-266.
- Rado P** (1988) *An introduction to the technology of pottery*, Published on behalf of the Institute of Ceramics by Pergamon Press, Institute of ceramics, ISBN: 0080349323, Great Britain, 266 s.
- Rambaldi E, Carty W M, Tucci A, Esposito L** (2007) Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body, *Ceramics International* 33: 727-733.
- Reed J S** (1995) *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, ISBN: 9971511053, John Wiley & Sons Inc, New York, A.B.D., 486 pp.
- Ricciardiello F G, Minichelli D, Battistella F**, (2005) An investigation into the drying process of sanitary bodies”, *Interceram*, 54 (3): 41-46.
- Richerson D W**, (1992) *Modern ceramic engineering*, ISBN: 168285003X, Willford Press, Marcel Dekker, NY,USA, 172 pp.
- Sanad M M S, Rashad M M, Abdel-Aal E A, El-Shahat M F**, (2013) Mechanical, morphological and dielectric properties of sintered mullite ceramics at two different heating rates prepared from alkaline monophasic salts. *Ceramics International*, 39: 1547-1554.
- Sarı H ve Kurama S** (2013) Seramik Sağlık Gereçleri Bünyelerinde Camsı Faz Kompozisyonunun Pişirim Sıcaklıklarına Etkisi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 28 (3): 445-454.
- Sarı H** (2012) Seramik Sağlık Gereçlerinin Pişirim Sıcaklık ve Sürelerinin Azaltılması, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 195 s.
- Singer S J** (1963) The properties of protein in nonaqueous solvents. *Adv Protein Chem.*, 17: 1-68.
- Stubna I, Trnik A and Vozar L** (2007) Thermomechanical analysis of quartz porcelain in temperature cycles. *Ceramics International*, 33 (7): 1287-1291.
- Tarhan B, Tarhan M and Aydin T** (2017) Reusing sanitaryware waste products in glazed porcelain tile production. *Ceramics International*, 43 (3): 3107-3112.
- Tiryaki V** (2014) Sağlık Gereçleri Döküm Çamurunda Tana Boyut Değişiminin Fiziksel ve Pişirme Özelliklerine Olan Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Kütahya, 72s.
- Tucci A, Esposito L, Malmusi L and Rambaldi E** (2007) New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics. *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2-3): 1875-1881.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Tunçel D Y and Özel E** (2012) Evaluation of pyroplastic deformation in sanitaryware porcelain bodies. *Ceramics International*, 38 (2): 1399-1407.
- Tunçel D Y, Kara M K and Özel E** (2011) Effect of the chemical composition on the pyroplastic deformation of sanitaryware porcelain body. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 18 (22): 1-4
- Tunçel D Y** (2012) Seramik sağlık gereçleri bünyelerinin piroplastik deformasyonunun azaltılması, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 180 s.
- Turgut H** (2016) Geçiş Metali Katkılı Atık Zirkonya Esaslı Toz Karışımlarından Sinter Seramik Malzemelerin Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 86 s.
- URL-1** <<https://tuik.gov.tr>> Ziyaret Tarihi: 04.11.2018
- URL-2** <<https://www.trademap.org>> Ziyaret Tarihi: 04.01.2018
- URL-3** <<http://www.maden.org>> Ziyaret Tarihi:12.01.2018
- URL-4** <<http://www.unimak.com.tr>> Ziyaret Tarihi:12.01.2018
- URL-5**<http://www.kalkinma.com.tr/data/file/raporlar/ESA/SA/2005-SA/SA-05-08-25_Seramik_Saglik_Gerecleri_Sektoru.pdf>, Ziyaret tarihi:15.09.2018
- Ürkmez A** (2018) Seramik Sağlık Gereçleri Deformasyonlarının Sonlu Elemanlar Analiziyle Doğrulanması, *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 45 s.
- Worrall W E** (1982) *Ceramic raw materials*, 2nd Edition, Institute of Ceramics Textbook Series, Pergomon Press, eBook ISBN: 9781483137612, 116 pp.
- Yılmaz R** (2007) Malatya yöresi pirofillitinin karakterizasyonu ve vitrifiye bünyede kullanımının araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Dumlupınar Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Kütahya, 118 s.

ÖZGEÇMİŞ

Tansu YEŞİLKAYA 1993'te Osmaniye/Merkez'de doğdu; ilk ve orta öğrenimini Osmaniye/Toprakkale'de; lise öğrenimini ise Osmaniye/Merkez Ahmet Cevdet Paşa Anadolu lisesinde tamamladı. 2011 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde üniversite eğitime başladı. 2016 yılında lisans eğitiminden mezun olduktan sonra Bülent Ecevit Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

ADRES BİLGİLERİ:

Adres: Sayhüyük Köyü Ev no:79

Toprakkale/ Osmaniye

Tel: (+90) 545 672 22 08

E-posta: tansuyesilkaya@gmail.com