

GALVANİZLİ ATIKLARIN VİTRİFİYE
BÜNYELERDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Ersin GÜNGÖR

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Bölümü

Şubat-2010

GALVANİZLİ ATIKLARIN VİTRİFİYE BÜNYELERDE
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Ersin GÜNGÖR

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Seramik Mühendisliği Bölümü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. İskender IŞIK

Şubat-2010

KABUL ve ONAY SAYFASI

Ersin GÜNGÖR'ün YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “GALVANİZLİ ATIKLARIN VİTRİFİYE BÜNYELERDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

..... / /2010

ÜYE : Prof. Dr. İskender IŞIK (Tez Danışmanı)

ÜYE : Prof. Dr. Bahri ÖTEYAKA

ÜYE : Doç. Dr. Alpagut KARA

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

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

GALVANİZLİ ATIKLARIN VİTRİFİYE BÜNYELERDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Ersin GÜNGÖR

Seramik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi,2010

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İskender IŞIK

ÖZET

Bu tezde, galvanizleme işlemi sonucu oluşan galvanizli atıklar, kimyasal ve mineralojik olarak karakterize edilerek, sağlık gereçleri bünye reçetelerinde kullanımının, ürünün yaş mukavemet, kuru çekme, toplam çekme, su emme, deformasyon, renk ve mikro yapı özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Galvanizli atık kullanımının sinterleme sıcaklığı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla galvanizli atık içeren bünyeler 1150 °C de pişirilirken, standart bünyelerin sinterlenmesinde standart bünye pişirim sıcaklığı olan 1250 °C ön görülmüştür.

Deneysel çalışmalar sonucunda, sağlık gereçleri bünye reçetelerinde, albit ve kaolin bileşimi yerine optimum seviyelerde galvanizli atık kullanımının, 1150 °C’de su emme değerini 1250 °C’de pişirilen standart ürün değerine getirdiği, deformasyon değerini düşürdüğü, ürün beyazlığını arttırdığı tespit edilmiştir.

Pişirim sıcaklığının 100 °C düşürülmesi ile yaklaşık olarak %25 oranında enerji tasarrufu sağlanacağı ön görülmektedir. Seramik sağlık gereçleri üretiminde, uluslararası ticarete önemli bir girdi olan enerji tüketiminin azaltılması, rekabet gücünün artırılması ve çevre kirliliğine olan zararın azaltılması açısından büyük önem taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: Sağlık Gereçleri, Galvanizli Atıklar, Sinterleme Sıcaklığı.

UTILIZATION OF THE GALVANIZED WASTES IN THE VITRIFIED BODIES

Ersin GÜNGÖR

Master Thesis, 2010

Thesis Supervisor: Prof. Dr. İskender IŞIK

SUMMARY

In this study, the galvanized wastes, occurring as a result of the galvanization process, were characterized from chemical and mineralogical point of view in order to investigate the effects of their utilization in the body recipes on the properties such as wet strength, firing shrinkage, total shrinkage, water absorption, deformation, color and microstructure.

In an attempt to investigate the effects of their utilization on sintering temperature of the body, the bodies with galvanized wastes were fired at a temperature of 1150 °C, whereas the standart body firing temperature of 1250 °C was employed for the standard bodies.

Experimental studies have shown that the utilization of galvanized wastes in an optimum level instead of albite and kaolin in the sanitaryware body recipes provides the body with similar water absorption values at 1150 °C and 1250 °C, decrease the deformation level and increase the whiteness of the final product.

It is foreseen that 25% energy saving will be achieved by decreasing the firing temperature by 100 °C. Decreasing energy consumption that is one of the most important issues in the international trade plays a very significant role in the production of sanitaryware bodies in terms of competitiveness and environmental related issues.

Key words: Galvanized Wastes, Sanitaryware Bodies, Sintering Temperature.

TEŞEKKÜR

Tez alıŐmalarım esnasında, desteğini, bilgi ve tecrubesini esirgemeyerek bana yön veren çok değerli hocam Prof. Dr. İskender IŞIK'a saygı ve Őukranlarımı sunarım.

Deneysel çalıŐmalarımı yürütmemde bana yardımcı olan sayın hocam Doç. Dr. Münevver ÇAKI'ya teşekkür ederim.

Tüm tez çalıŐmam boyunca her türlü desteğini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan eŐim Fazilet GÜNGÖR'e teşekkür ederim.

Ersin GÜNGÖR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ	6
3. SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER VE ÖZELLİKLERİ	10
3.1. Kuvars.....	10
3.2. Ergiticiler	13
3.2.1. Feldspatlar.....	13
3.2.2. Diğer Feldspatik Hammaddeler ve Ergiticiler	18
3.3. Kil.....	20
3.3.1. Killerin sınıflandırılması.....	21
3.3.1.1. Amorf killer	21
3.3.1.2. Kristal yapıli killer.....	21
3.3.1.3. Üç tabakalı killer.....	22
3.3.1.4. Zincir yapıli killer	23
3.3.1.5. Karışık tabakalı killer	23
3.3.2. Killerin jeolojisi	23
3.3.2.1. Killerin jeolojik çağlarla ilgisi	24
3.3.2.2. Killerin kayaçlarla olan ilgileri	24
3.3.2.3. Bir kil veya kaolin yatağının incelenmesinde göz önünde tutulacak hususlar	25
3.3.3. Kil minerallerinin fiziksel özellikleri.....	26
3.3.3.1. Tane boyutu ve şekli.....	26
3.3.3.2. Spesifik yoğunluk	26
3.3.4. Kil Minerallerine ısının etkisi	27
3.3.5. Kil-su karışımlarının özellikleri.....	27
3.3.6. Killerin özelliklerini kontrol eden faktörler	28
3.3.7. Killerin bileşimine giren bazı bileşiklerin etkisi	28

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3.8. Killerin safsızlık içerdikleri durumlarda ısıl davranışları	29
3.3.9. Kil minerallerinin organik maddelerle reaksiyonu	30
3.3.10. Seramik şekillendirmede kil	30
3.3.11. Endüstriyel olarak kullanılacak kil için kontrol parametreleri.....	30
3.4. Kaolinler	31
3.4.1. Kaolinlerin plastikliği ve kırılma modülü.....	32
3.4.2. Pişirim esnasında kaolinlerin davranışı	32
3.5. Kil ve Kaolinler Arasındaki Temel Farklar	38
4. GALVANİZLİ ATIKLAR.....	39
4.1. Çinko Oksit.....	40
5. SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRETİMİNDE PİŞİRİM ESNASINDA MEYDANA GELEN REAKSİYONLAR	43
5.1. Fiziksel Değişimler.....	43
5.2. Sinterleme Mekanizması	44
5.3. Sağlık Gereçleri Seramiklerinin Pişirimi Esnasında Meydana Gelen Reaksiyonlar ..	44
6. SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRETİM PROSESİ	48
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	52
7.1. Kullanılan Hammaddeler.....	52
7.2. Çamur Hazırlama.....	52
7.3. Hammadde ve Çamurlara Uygulanan Testler.....	52
7.4. Kullanılan Cihazlar.....	53
7.4.1. Faz analizi	55
7.4.2. Mikroyapı incelemesi	55
7.4.3. Mukavemet	55
7.4.4. Kuru Küçülme ve Toplam Küçülme.....	56
7.4.5. Su emme	56
7.4.6. Deformasyon kontrolü	57
7.4.7. Renk ölçümü	57
8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	58
8.1. Hammadelere Yapılan Testler ve Sonuçları.....	58

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
8.2. Hazırlanan Reçeteler	59
8.3. Hazırlanan Numunelere Uygulanan Testler	62
9. MALİYET ANALİZİ	75
10. GENEL SONUÇLAR	76
11. ÖNERİLER.....	78
KAYNAKLAR DİZİNİ	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Geleneksel seramik pişirimlerinde sıcaklık-enerji tüketim eğrisi.	2
1.2. Çinko oksit kullanım alanları ve toplam tüketimdeki oransal dağılımları.	3
1.3. Sıcak daldırma yöntemiyle galvanizleme yapan bir işletmeye ait galvanizleme banyosu.	5
2.1. Kaolin-feldspat-kuvars üçlü denge diyagramında üç bileşenli seramik alanları sınıflandırması.	7
3.1. Silis polimorfları için dönüşümler ve hacimsel değişimler.	11
3.2. Albit ve Ortoklas için cam eriyik içinde viskozite değişimi.	16
3.3. Ortoklas + Kuvars karışımının sıcaklık etkisi ile viskozite değişimi.	17
3.4. Potasyum Feldspat için çekme-genleşme eğrisi.	17
3.5. Endüstriyel bir kaolin örneği için DTA ve TG analizi.	33
3.6. Kaolin partiküllerinin, tabakalı yapılarını gösteren SEM görüntüleri.	34
3.7. İyi ve zayıf kristallenmiş iki farklı kaolin için (a) DTA, (b) TGA analiz örnekleri.	35
3.8. Kaolin toz kompaktının sıcaklık etkisi ile genleşme davranışı ölçüm grafiği.	36
3.9. Taramalı elektron mikroskobu ile saptanmış 1500 °C’de 1 saat sinterlenmiş numunenin kırılmış yüzeyi.	37
3.10. Sinterlenmiş numune için pres yönüne dik yönde alınmış SEM görüntüleri,	37
3.11. Porselen üretimi esnasında oluşan müllit yapıları.	38
4.1. 1300 °C’de 30 dakika sinterlenen ZnO içeren bünyelerin XRD grafiği.	42
4.2. %3 ZnO içeren bünyelerin farklı sıcaklıklarda 30 dakika sinterlenmesiyle elde edilen XRD grafikleri.	42
6.1. Sağlık gereçleri üretimi iş akış şeması.	48
6.2. Sağlık gereçleri masse üretim değirmeni.	49
6.3. Vitriye üretiminde kullanılan alçı kalıplar.	50
6.4. Sağlık gereçleri üretiminde kullanılan basınçlı döküm kalıpları.	51
6.5. Sağlık gereçleri pişirim fırını.	51

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.1. Lazer difraksiyon yöntemine dayalı olarak ölçüm yapılan Malvern MasterSizer 2000 cihazı	53
7.2. 1150 °C’de pişirilen numunelere uygulanan fırın rejim grafiği.	54
7.3. 1250 °C’de pişirilen numunelere uygulanan fırın rejim grafiği.	54
7.4. (a) Deformasyon ölçüm ayağına yerleştirilmiş numune, (b) Deformasyon ölçümü. ...	57
8.1. Artan galvaniz atığı ilavesi ile kuru küçülme değerleri arasındaki ilişki grafiği.	62
8.2. Galvaniz atığı ilavesi ile toplam küçülme değeri arasındaki ilişki grafiği.	63
8.3. 1150 °C’de pişirilen numunelerin dilatometre analizi sonucu elde edilen genleşme katsayıları ile galvanizli atık miktarı arasındaki etkileşim.....	63
8.4. Galvanizli atık miktarındaki değişim ile su emme değerleri arasındaki ilişkinin grafiği.	64
8.5. Numuneler için dilatometre eğrisi.....	65
8.6. Deformasyon değişimi.	65
8.7. Yaş mukavemet değişimi.	66
8.8. 1150 °C’de pişirilmiş numuneler için renk ölçüm sonucu ‘L’ değeri değişimi.....	67
8.9. 1150 °C’de pişirilmiş numuneler için renk ölçüm sonucu ‘a*’ değeri değişimi.	68
8.10. 1150 °C’de pişirilmiş numuneler için renk ölçüm sonucu ‘b*’ değeri değişimi.	68
8.11. 1250 °C’de pişirilmiş numuneler için renk ölçüm sonucu ‘L’ değeri değişimi.....	69
8.12. 1250 °C’de pişirilmiş numuneler için renk ölçüm sonucu ‘a*’ değeri değişimi.	70
8.13. 1250 °C’de pişirilmiş numuneler için renk ölçüm sonucu ‘b*’ değeri değişimi.	70
8.14. (a) 1250 °C’de pişirilmiş GW-0 numunesi ve (b) GW-10 numunesi (Büyütme 500X)	71
8.15. (a) Dağlama yapılmış 1250 °C’de pişirilmiş GW-0 numunesi ve (b) GW-10 numunesi (Büyütme 25.000X).	72
8.16. (a) Dağlama yapılmış 1150 °C’de pişirilmiş GW-0 numunesi ve (b) GW-10 numunesi (Büyütme 25.000X)	73
8.17. Çalışılan GW-0 kodlu numune için 1250 °C, GW10 kodlu numune için 1150 ve 1250 °C’de pişirim sonucu oluşan XRD paternleri.....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Standart ve düşük sıcaklık porselen için enerji maliyeti kıyaslaması.	4
2.1. Farklı porselen türleri için mineral yapıları ve pişme sıcaklıkları.....	8
2.2. Seramik sağlık gereçleri üretim girdileri.....	9
3.1. Silikat yapı çeşitleri ve örnekleri.....	10
3.2. Sağlık gereçleri üretiminde kullanılan iki farklı kaolinin tane boyut dağılımları ve ham mukavemet değerleri.	32
6.1. Döküm hataları ve iyileştirme yöntemleri.....	50
7.1. Hammaddelere ve yapılan denemelere çalışmalar boyunca uygulanan testler	53
8.1. Hammaddelerin XRF ile belirlenmiş kimyasal analiz sonuçları.	58
8.2. Hammaddelerin XRD ile belirlenen mineralojik analiz sonuçları.	58
8.3. Özsüz hammaddelerin lazer difraksiyon yöntemi ile ölçülmüş tane boyut değerleri. .	59
8.4. Deneylerde kullanılan kil ve kaolin için döküm özellikleri.	59
8.5. Standart olarak belirlenmiş reçetenin mineralojik bileşimi.....	60
8.6. Denemeler için hazırlanan reçete kompozisyonları.	60
8.7. Reçetelerin XRF yöntemiyle yapılan kimyasal analiz sonuçları (A.Z. hariç).....	60
8.8. Standart ve hazırlanan reçetelerin seger formülleri.....	61
8.9. Standart ve hazırlanan reçetelerin rasyonel analizleri.....	62
8.10. 1150 °C’de pişirilen numuneler için renk ölçüm sonuçları.....	67
8.11. 1250 °C’de pişirilen numuneler için renk ölçüm sonuçları.....	69
9.1. Standart ve Galvanizli Atık içeren reçeteler için maliyet analizi.	75

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
°C	Santigrat Derece
cm	Santimetre (10^{-2} m)
dk	Dakika
gr	Gram
kg	Kilogram (10^3 gr)
m	Metre
mm	Milimetre (10^{-3} m)
sn	Saniye
μ	Mikron (10^{-6} m)
Bar	Bar (kg/cm^2)
Lt	Litre

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
A.Ş.	Anonim Şirketi
D.T.A.	Diferansiyel Termal Analiz
T.G.A.	Termo Gravimetrik Analiz
SSG	Seramik Sağlık Gereçleri
XRD	X Işınları Difraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron mikroskobu
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
ASTM	American Society for Testing and Materials
DIN	Deutsches Institut für Normung
BS	British Standards

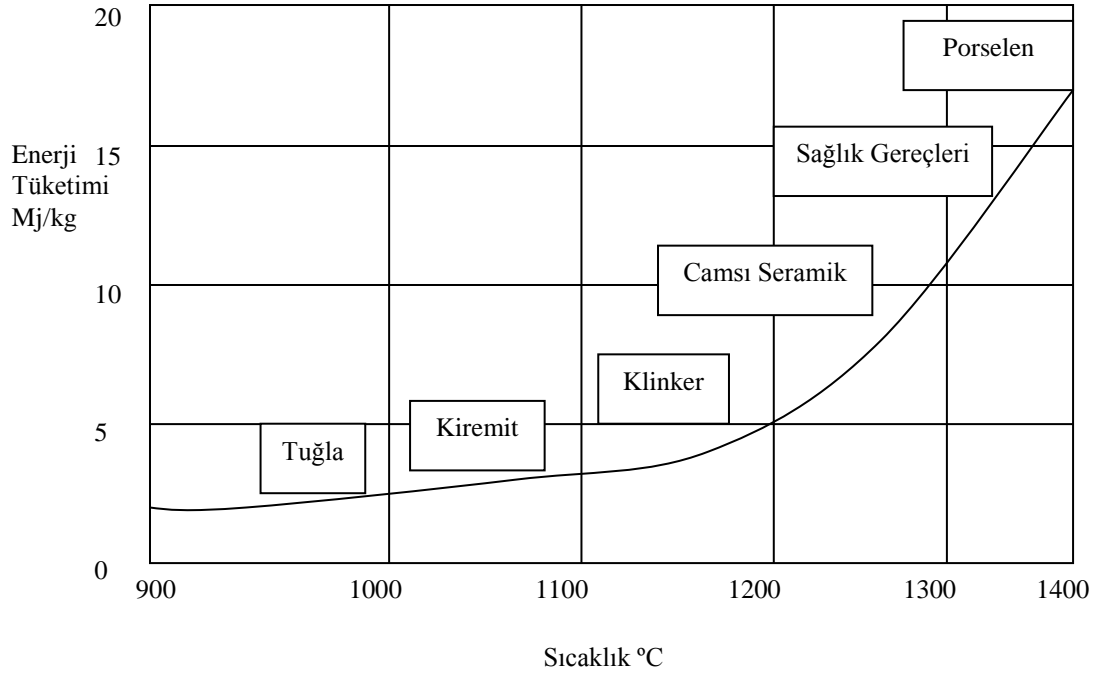
1. GİRİŞ

Dünya seramik üretiminde önemli bir yeri olan ülkemizin bu sektörünün ihtiyaçlarının belirlenmesi ve yapılacak olan çalışmalarda verimliliğin artmasına katkı giderek daha önemli olmaktadır. Bu nedenle, özellikle rekabet gücünün artırılması için yapılan çalışmalar bu amaçlar doğrultusunda olmaktadır.

Seramik sağlık gereci bünyeler temelde; kil (özlü ve özsüz), kuvars ve feldspat kullanımı ile hazırlanan bünyelerdir. Vitrifikasyon kısmi ergime ile sağlanır. Genel anlamda, sağlık gereçlerinin üretiminde üretim maliyetini; işçilik, yakıt, hammadde, elektrik ve diğer fabrika giderlerini oluşturan harcamalar oluşturmaktadır. İşçilik maliyetinin yüksek olmasının sebebi üretilen ürünlerin ağır ve karmaşık şekilli olmalarından kaynaklanır. Gelişen teknoloji ile birlikte şekillendirme için kullanılan döküm yöntemi yerine daha az işçilik gerektiren basınçlı döküm yöntemine geçilmesi, işçilik maliyetlerinin azaltılmasına önemli katkı sağlamıştır.

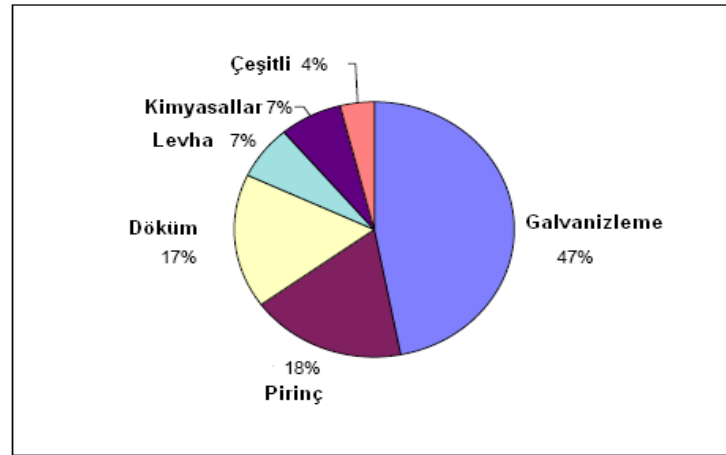
Sağlık gereçleri üretim maliyetini oluşturan diğer bir etmen olan yakıt giderinin azaltılması gerek rekabet gücünün artırılması gerekse küresel ısınmanın azaltılmasına yönelik olarak atılacak önemli bir adımdır. Sürekli artan enerji maliyetleri ve aynı zamanda dünya üzerindeki doğal enerji kaynaklarının hızla tüketiliyor olması, seramikler gibi yüksek enerji tüketimi gerektiren sektörlerde üretim esnasında kullanılan yakıt tüketiminin azaltılabilmesi için bir takım çalışmaları gerekli kılmıştır.

Şekil 1.1’de belirtilmiş olan grafikte 2003 yılında yapılan bir çalışma sonucunda yılın enerji fiyatları ile geleneksel seramiklerin pişirilmesinde sıcaklığa karşı enerji tüketimleri gösterilmektedir. Bu grafik üzerinden sağlık gereçleri için hesaplama yapıldığında 1250 °C’den 1150 °C’ye kadar sinterleme sıcaklığının düşürülmesi ile yaklaşık %30 enerji tasarrufu sağlandığı görülmektedir [1].



Şekil 1.1 Geleneksel seramik pişirimlerinde sıcaklık-enerji tüketim eğrisi [1].

Çinko son yıllarda tarım, elektronik, çelik ve seramik gibi endüstrinin pek çok alanından kullanılmaktadır. Elektrokimyasal özelliğinden dolayı çeliklerin koruyucu kaplaması olarak galvanizleme işleminde kullanılır. Yaklaşık olarak çinko kullanımının %50'sini galvanizleme prosesi oluşturmaktadır. Şekil 1.2'de çinko kullanım alanları ve toplam çinko kullanımındaki oranları görülmektedir [2].



Şekil 1.2 Çinko oksit kullanım alanları ve toplam tüketimdeki oransal dağılımları [2].

Galvanizasyon işlemi çeliğin çinko ile kaplandığı metalurjik bir prosesdir. Çeliğin çinko ile kaplanması sonucu çinko çelik üzerinde fiziksel bir bariyer oluşturarak çeliğin korozyon direncinin artmasını sağlamaktadır. Bu proses esnasında %2.5 oranında galvanizli atıklar oluşmaktadır.

Çinko oksit, seramik endüstrisinde kullanılan önemli bir ergiticidir. Özellikle sağlık gereçleri ve yer ve duvar karosu sırlarında kullanılır. Sırın termal genleşme katsayısını ve viskozitesini düşürür. Sır yüzeyinin parlaklığının artırılmasına katkı sağlar. Çinko oksit ayrıca mat, opak ve kristalin sırların yapımında kullanılan önemli bir oksittir.

ZnO'nun sırların kristallenmesi üzerindeki etkileriyle ilgili birçok araştırma olmasına rağmen, seramik bünye üzerindeki etkileri çok fazla araştırılmamıştır. Genellikle, sırların içindeki tüm başlangıç malzemeleri tamamen ergitilir. Böylece kimyasal bileşime ve soğutma rejimine bağlı olarak kristallenme oluşur. Ancak seramik bünyeler kısmen ergir ve kristallenmeleri karmaşık mikroyapılar oluşturacak şekilde tüm pişirme sürecinde devam eder. Seramik bünyedeki camsı faz başlangıçta feldspat gibi ergime sıcaklığı düşük hammaddeler tarafından sağlanır. Diğer hammaddeler cam içerisinde çözünür ve yeni kristalin fazlar gelişir. Öyleyse, ZnO ilaveli porselen bünyelerin kristallenme davranışı sırdan farklı olmalıdır [3].

Geleneksel seramik üretiminde yakıt kullanımını azaltmak için pişirim sıcaklıklarının düşürülmesine yönelik çalışmalar özellikle artan yakıt fiyatları nedeniyle son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Çizelge 1.1'de Standart ve düşük sıcaklık porselen için enerji maliyeti

kıyaslaması görülmektedir. Çizelge verileri incelendiğinde pişirim sıcaklığı düşürülerek elde edilecek yakıt ve buna bağlı olarak maddi kazanç oldukça yüksek değerdedir. Pişirim sıcaklığının düşürülmesi için sır ve bünye bileşimleri ve bu bileşimlerin özellikleri üzerine çalışmalar yapılmasını zorunlu hale gelmiştir [4].

Çizelge 1.1 Standart ve düşük sıcaklık porselen için enerji maliyeti kıyaslaması [4].

Isıtma Ortamı	: Doğal gaz	
Kalorifik Değer	: 8556 kcal/m ³	
Yıllık tahmini tonaj	: 3.000 ton	
Yıllık Ortalama Gaz Tüketimi		
Standart Porselen	1400 °C (5000 kcal/kg)	1 753 156 m ³ doğal gaz
Yüksek Sıcaklık Porselen	1250 °C (3000 kcal/kg)	1 051 893 m ³ doğal gaz
Düşük Sıcaklık Porselen	1100 °C (2000 kcal/kg)	701 262 m ³ doğal gaz
Yıllık Ortalama Maliyet (1 m ³ doğal gaz = 0,30 EUR temel alınmıştır)		
Standart Porselen	1400 °C (5000 kcal/kg)	525 947 EUR
Yüksek Sıcaklık Porselen	1250 °C (3000 kcal/kg)	315 567 EUR
Düşük Sıcaklık Porselen	1100 °C (2000 kcal/kg)	210 379 EUR

Gerek galvanizleme işleminde proses atığı olarak oluşan gerekse “atık galvanizli ürün” geri dönüşüm proseslerinde geri kazanılan Zn miktarı yıllık tüketimin ortalama %3’nü oluşturmaktadır.

Galvanizleme prosesi sonrası proses atığı olarak elde edilen galvanizli atığın kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde ZnO seviyesinin yaklaşık 99,5%, TiO₂ ve Fe₂O₃ konsantrasyonunun da oldukça düşük seviyelerde olduğu tespit edilmiştir.

ZnO ‘in “atık galvanizli ürün” geri dönüşüm prosesi ile geri kazanımı, proses atığı olarak yeniden değerlendirilmesine nazaran daha karmaşık ve daha maliyetli bir işlemdir. Zira atık galvanizli ürün üzerinden çinko kazanımı, bünyenin çeşitli kimyasallar ile temizlenerek çinkonun bünyeden uzaklaştırılmasını gerektirir.

Galvanizleme prosesi sonrası proses atığı olarak elde edilen galvaniz (çinko oksit), galvanizleme banyolarından (Şekil 1.3) çökelti olarak alınabilmektedir. Bu çökteller, banyonun

rejime getirilmesi sırasında alınabileceği gibi, düzenli periyotlarda yapılan banyo temizlikleri sonrası da elde edilmektedir.



Şekil 1.3 Sıcak daldırma yöntemiyle galvanizleme yapan bir işletmeye ait galvanizleme banyosu.

Enerji kaynakları olan kömür, fuel oil, benzin, doğal gaz gibi fosil yakıtlar, çevreye sera gazı olan karbondioksit verdikleri için küresel ısınmaya neden olmaktadır. Dünyada tüketilen enerji miktarının artışına paralel olarak CO₂ emisyonu da artmaktadır. Karbondioksit emisyonu en az olan fosil yakıt doğal gazdır. Karbondioksit dışında diğer başlıca sera gazları metan (CH₄), nitrik oksit (NO), hidroflorokarbon (HFC) ve kükürt hekza florürdür (SF₆) [5].

Birleşmiş milletler iklim değişikliği çerçeve sözleşmesine yönelik Kyoto protokolü 05.02.2009 tarihli ve 5836 sayılı kanunla ülkemizde onaylanması uygun bulunan bu sözleşme 07.05.2009 tarih ve 2009/14979 sayılı Bakanlar Kurulu kararıyla onaylanarak, 13 Mayıs 2009 tarih ve 27227 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanmıştır. Bu protokol uyarınca sera gazı salımlarına yol açan tüm sektörlerde, sözleşme'nin amacına ve piyasa araçlarının uygulanmasına aykırı olan piyasa uyumsuzluklarının, mali teşviklerin, vergiler ile gümrük istisnalarının ve sübvansiyonların, kademeli olarak azaltılmaları ya da ortadan kaldırılmalarına karar verilmiştir[6].

Enerji yoğun bir üretimin hâkim olduğu sağlık gereçleri seramiklerinin üretiminde galvanizli atıkların kullanımı önem kazanmaktadır. Bu çalışmada galvanizli atıkların sağlık gereçleri bünyelerinde pişirim sıcaklığına etkileri incelenmiştir.

2. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ

Genel anlamda seramik sağlık gereçleri şu şekilde tanımlanabilir: İnorganik hammaddelerin belirli oranlarda karıştırılarak akışkan bir çamur haline getirilmesi, ardından alçı veya reçine kalıplarda şekillendirilerek 1200-1250 °C civarında pişirilmesi ile su emme değeri %0,75'in altına düşürülen ürünlerdir.

Kil, kaolin, kuvars, feldspat gibi inorganik hammaddeler temel yapıyı oluşturur. Kullanıldıkları fonksiyonlarına göre; lavabo, ayak, klozet, rezervuar, bide, helâ taşı, pisuar ve duş teknesi beyaz ve renkli olmak üzere ürün yelpazesinin başlıca ürünleridir. Teknik olarak sağlık gereçleri ürünlerinden beklenen özellikler (ISO 9001, TSE 605 standartlarına göre);

- Por miktarının dolayısı ile su emmenin çok düşük olması gerekir.
- Koku yapmamalı, bakteri ve her türlü organizmayı barındırmamalıdır [7].

Üretiminde,

- Fonksiyonel olması
- Standartlara uygun olması
- Ergonomik olması
- Estetik olması gibi tasarım kriterleri göz önünde bulundurulur [1].

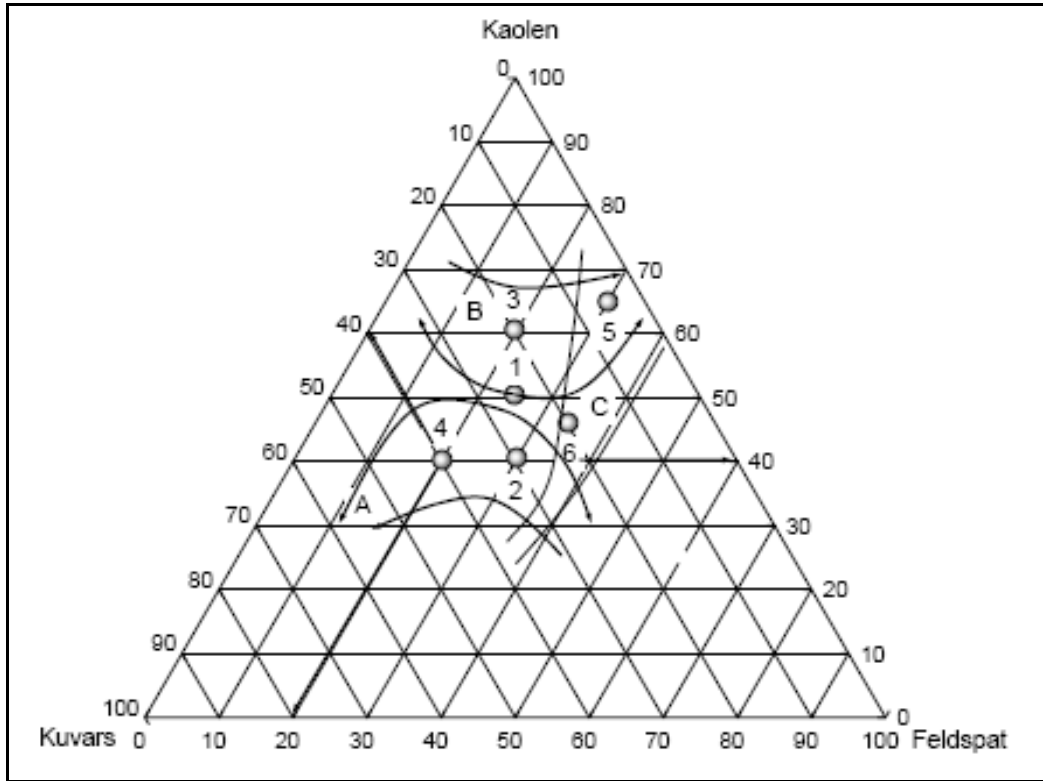
Sağlık gereçleri ürünlerinin genel olarak teknik özellikleri [1,7],

- Yüzeyin parlak ve gözeneksiz olması,
- Bakteri ve mikrop barındırmaması,
- Kir tutmaması ve kolay temizlenmesi,
- Su emmemesi nedeniyle koku yapmaması,
- Asit ve deterjan dayanımının olması,
- Aşınmaması, uzun ömürlü olması,
- Ateşe dayanıklı olmasıdır.

Şekil 2.1'de kaolin, feldspat ve kuvars üçlü denge diyagramında sağlık gereçleri ve diğer porselen grubu ürünler için kompozisyon noktaları görülmektedir. Bu üçlü faz diyagramında belirtilen noktalar [8],

1. Sert Porselen
2. Yumuşak Porselen

3. Teknik Porselen
4. Mekanik Dirençli Elektroporselen
5. Yalıtım Güçlü Elektroporselen
6. Sağlık Gereçleri Porseleni



Şekil 2.1 Kaolin-feldspat-kuvars üçlü denge diyagramında üç bileşenli seramik alanları sınıflandırması [8].

Çizelge 2.1'deki değerler farklı seramik çeşitleri için mineral yapılarını ve pişme sıcaklıklarını göstermektedir. Çoğu zaman bu değerler kesin sınırlarla birbirinden ayrılmazlar. Bir türden diğerine geçişte ara değerlere sahip ürünlere seramik teknolojisinde sıkça rastlanmaktadır. Çizelge 2.1 dışında çok sayıda seramik türü de bulunmaktadır [9].

Çizelge 2.1 Farklı porselen türleri için mineral yapıları ve pişme sıcaklıkları [9].

Türü	Kaolin (%)	Feldspat (%)	Kuvars (%)	Seğer Koni Numarası (#)	Sıcaklık (°C)
Sert Porselen	50	25	25	14	1400
Yumuşak Porselen	35-42	30-35	23-30	8-9	1280-1350
Diş Porseleni	5-10	70-80	10-20	9-11	1300-1340
Elektroporselen (Düşük Gerilim)	50	25	25	12-13	1360-1380
Elektroporselen (Yüksek Gerilim)	40	20	40	12-13	1360-1380
Sağlık Gereçleri	45	30	25	8-9	1280-1300
Otel Porseleni	50-55	22-23	22-28	14-15	1400-1425

Seramik sektörünün önemli gruplarından biri olan seramik sağlık gereçlerinde, Türkiye'nin üretim miktarı da dahil edildiğinde, Avrupa üretimi 52 milyon adedi aşmış durumdadır. 2007 yılında Avrupa seramik sağlık gereçleri sektöründe bir önceki yıla oranla üretim %1,1, satışlar %1,4 azalırken, ihracatta ise artış gözlemlenmiştir. Öte yandan, Avrupa ülkelerinin ithalatında da artış dikkat çekicidir. Başlıca vitrifiye üretici ülkeler olan Türkiye, İtalya ve Portekiz'in ulusal üretim ve satış eğilimleri farklılık göstermesine rağmen, ithalatlarında artış yaşanmıştır. Türkiye'nin üretimi bir önceki yıl 14,6 milyon adet iken, 2007 yılında %5,3 azalarak 13,8 milyon adet olmuştur. Aynı şekilde ihracat da 8,9 milyon adetten 8,6 milyon âdete gerilemiştir. Bu rakamlar ithalattaki önemli artışla beraber satışların %8,7 azalarak 11,6 milyon âdete gerilemesine sebep olmuştur. Diğer taraftan, İtalya'nın seramik sağlık gereçleri üretimi 9,1 milyon adet iken 2007 yılında %1,5 artarak 9,2 milyon adet olurken; ihracat ise %14 artarak 2,9 milyon adetten 3,3 milyon adete yükselmiştir. Satışlar ise 8,8 milyon adet iken %1,9 azalarak 8,6 milyon adet olmuştur. Portekiz'de ise, üretim miktarı 8 milyon adet iken %2,2 artarak 8,2 milyon adet; ihracat ise 6,7 milyon adet iken %4,2 artarak 6,9 milyon adet olmuştur [10].

Seramik sağlık gereçleri üretimi, teknolojideki yeni gelişmelerle birlikte büyük hamleler göstermektedir. Ülkemizde de seramik sağlık gereçleri alanında üretim ve kapasitelerde önemli artışlar gözlenmekte ve dünya pazarındaki payımız artmaktadır. Bunda da ülkemizde kurulan seramik sağlık gereçleri firmalarının standartlara uygun üretim yapmada gösterdikleri özenin önemli bir payı vardır. Ülkemizdeki firmaların birçoğu TSE ve ISO belgesine sahip olup, ürünlerinde kaliteye önem vermektedirler. Sektör büyük ölçüde ihracat yaptığından, ihraç ülkesi standartlarına uygun üretim yapılmaktadır (ASTM, EN, DIN, BS, gibi)[11].

Konsolide edilerek ilgili firmalardan alınan birim üretim girdileri Çizelge 2.2’de verilmiştir. Ancak, tüm sektörü temsil etmemektedir. Üretim girdileri hesaplanırken amortisman ve genel giderler hesaplama dahil edilmemiştir. Firmaların üretim maliyetleri sektördeki firma büyüklükleri ve yapıların çok farklı olmasından dolayı birbirlerinden önemli farklılıklar arz etmektedir. Son yıllarda otomasyondaki artışa ve pişirim sürelerinin kısılması ile enerji giderlerinin göreceli olarak azalmasına neden olmuşsa da seramik sağlık gereçleri girdileri içinde enerjinin önemli bir payı bulunmaktadır. Ticari maliyet için pazarlama ve üretim dışı genel giderler yaklaşık sınaî maliyetin %50’si olarak hesaplanmaktadır [12].

Çizelge 2.2 Seramik sağlık gereçleri üretim girdileri [7].

GİRDİLER	TL/KG	ORAN
Hammadde	243.000	23%
Yardımcı Madde	108.000	10%
Elektrik	67.500	6%
Doğalgaz	129.600	12%
İşçilik	310.500	29%
İşletme Malzemesi	108.000	10%
Diğer	118.800	11%
TOPLAM	1.080.000	100%

3. SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER VE ÖZELLİKLERİ

Seramik hammaddeler özlü ve özsüz hammaddeler olarak iki gruba ayrılır. Özlü hammaddeler; kil ve kaolin, özsüz hammaddeler ise kuvars ve feldspattır. Bu hammaddelerin dışında dolomit, kalsit, magnezit, talk, boksit, vollastonit, mermer gibi özsüz hammaddeler de kullanılmaktadır. Silikat yapı çeşit ve örnekleri çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Silikat yapı çeşitleri ve örnekleri [1].

Silikat Yapı	Örnek
Silikat	Kuvars
Ortosilikat	Olivin Mineralleri
Nezosilikatlar (Adasilikatlar)	Zirkon, Aluminasilikatlar (Silimanit, Andaluzit, Mullit)
Pirosilikatlar (Sorosilikat)	Melilit, Akermanit
Metasilikatlar (İnosilikat)	Vollastonit, Beril, Piroksenler
Levha Yapılılar (Filosilikatlar)	Killer, Kaolin, Mika, Talk
Kafes Yapılılar (Tektosilikatlar)	Feldspatlar (Albit, Anortit, Ortoklas), Zeolitler

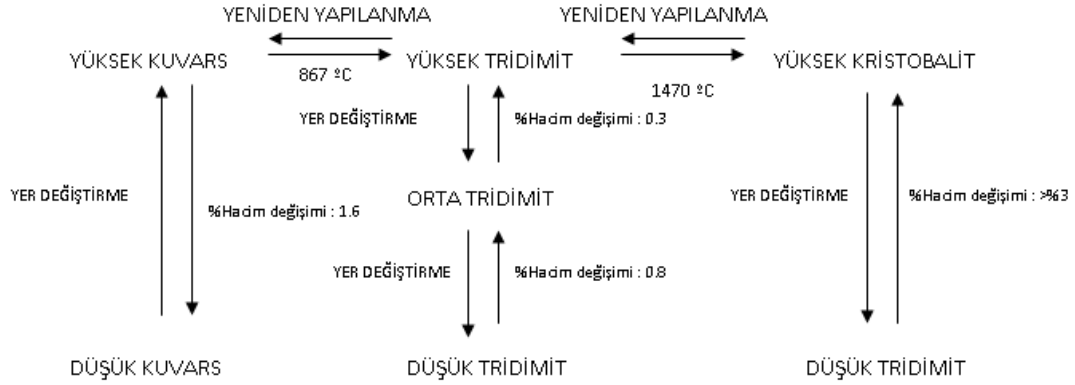
3.1 Kuvars

Saf kuvars; transparant, hekzagonal kristalli ve 20 °C sıcaklıkta 2.65gr/cm³ yoğunluğundadır. Kristalin silika, alkali ve asitlere karşı dayanıklı olup sadece hidroklorik asit ile reaksiyona girerek silikon tetraflorit (SiF₄) oluşur [13].



Silika doğada kuvarsit kaya ve ganister olarak oluşur. Her ikisi de kum yada kum taşı olarak kuvars içerir. Bunun yanı sıra filint de seramik ve refrakter endüstrisinde kullanılan önemli bir kuvars kaynağıdır [13].

Kristalin silika (SiO₂); temelde, kuvars, tridimit ve kristobalit olmak üzere üç farklı polimorfik form içerir. Her bir polimorfik form kendi içinde iki veya üç yer değiştirme olarak isimlendirilen polimorfik dönüşümlere sahiptir. Her bir polimorfik dönüşüm farklı oranlarda hacimsel değişimi de beraberinde getirir. Bu dönüşümlerin gerçekleştiği sıcaklıklar ve meydana gelen hacim değişimleri Şekil 3.1’de görülmektedir [14].



Şekil 3.1 Silis polimorfları için dönüşümler ve hacimsel değişimler [14].

Silisin polimorfik formları arasında en kararlı olanı 573 °C sıcaklığın altında var olan düşük kuvarstır. 573 °C sıcaklığın üzerinde yüksek kuvars formu oluşur. 867 °C sıcaklığın üzerinde yüksek tridimit ve 1470 °C sıcaklığın üzerine çıkılması ile yüksek kristobalit oluşur. Sıcaklığın 1710 °C üzerine ulaşması durumunda sıvı oluşumu gerçekleşir. Düşük sıcaklık formları, temel yüksek sıcaklık formlarının distorsiyonu neticesinde oluşurlar [15].

Silisin her üç yeniden yapılanma formu için bir formdan diğer bir forma dönüşümü kolay bir süreç değildir. Her bir dönüşümün gerçekleşebilmesi için Si-O-bağlarının kırılarak tetrahedraların ayrılması ve ardından tekrar farklı bir şekilde birleşmesi gerekmektedir. Bu dönüşüm ise, yukarıdan belirtilmiş olunan sıcaklıklara ulaşmak için yeterli sürenin verilmesiyle sağlanır. Yeniden yapılanma için polimorfik dönüşüm süreci, bir takım katkı maddelerinin ilavesi ile örneğin, kireç ilavesi ile hızlandırılabilir. Silis tuğlalarının fabrikasyonunda CaCO_3 veya CaO ilavesi kuvarsin çözünerek, tridimit olarak çökmesini sağlar. Tridimit, polimorfik dönüşümü esnasında daha düşük hacimsel değişime uğradığı için refrakter tuğlanın ısıl şok direncini artırır [13, 14].

Porselen ürünlerin pişirimi esnasında özellikle 573 °C’ de meydana gelen polimorfik dönüşüm %1,6 oranında hacim değişimine sebep olduğu için fırın rejiminin belirlenmesinde önemli bir etkidir. Fırın rejimi belirlenirken 550-600 °C aralığında pişirim hızı yavaşlatılır.

Kuvarsta komşu tetrahedraya bağlı Si-O bağları düz olmayıp spiral halkalar şeklinde eğilmişlerdir. Herhangi bir Si iyonu ile başlayan bir spiral, kristale bağlı olarak belirli bir yönde izlenebilir. Tüm yapı Si iyonlarının oluşturduğu birçok spiral halkadan meydana gelmektedir[13].

Kuvars, seramik bünyelerinde plastik olmayan ve ergitici görevi görmeyen dolgu malzemesi olarak tanımlanırlar. Seramik bünyelerde kuvars nihai ürünün özellikleri üzerinde önemli bir role sahiptir. Seramik bünyede bünyenin deformasyon eğilimini ve termal genişmesini azaltır [16].

Nihai bünye içeriğinde fazla miktarda kalıntı kuvars varlığı (%5'den fazla) ürünün çatlamasına neden olabilir. Çünkü kristalin kuvarsın termal genişmesi yaklaşık $23 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ iken camsı kuvarsın termal genişmesi $3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ değerindedir [16].

Porselen bünye reçetelerinde dolgu malzemesi olarak kullanılan kuvars, nihai bünyenin kırılma tokluğunu ve mukavemetini artırır. Uygun tane boyut ve dağılımına sahip kuvars kullanımı ile kırılma tokluğu ve mukavemet artırılabilir. Bu artış, mikroçatlak toklaştırma mekanizması ile açıklanabilir. Mikroçatlaklar camsı matriks ve kristalin kuvars taneleri arasındaki termal uyumsuzluk neticesinde oluşurlar [17].

Sağlık gereçleri endüstrisinde döküm çamurunun %20-28 gibi yüksek orandaki dilimini oluşturduğu için kuvars önemli bir hammadDEDİR. Etkileri aşağıda belirtildiği gibidir [18].

- Çamur plastikliğini azaltır
- Nihai ürünün beyazlığını artırır, çünkü içeriğindeki demir ve titanyum oranı oldukça düşüktür.
- Bünyenin genişleme katsayısını düşürür
- Feldspatik cam varlığı sayesinde müllit oluşur, kalıntı kuvars ile birlikte seramik bünyede ağ yapısını oluşturarak pişirim esnasında bünyenin deformasyonunu azaltır.

Sanitary üretimi için kuvars seçiminin spesifikasyonunda dikkat edilen kriterler,

- Kuvars içeriği > %96
- Alkali içeriği < %0,2
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ içeriği < %0,1

Granulometrik eğri değişimi aşağıdaki şartların oluşmasına neden olur;

- 2 ve 0,2 mikron arasında yüksek tane varlığı masse plastikliğini azaltır.
- 10 mikron altındaki taneler, normal endüstriyel pişirim çevrimlerinde feldspatik cam içinde çözünür. Tanelerin en az %50' sininin bu tane boyutundan büyük olması istenir.
- 60 mikron üzeri tanelerin %2'yi geçmemesi istenir.
- Çok ince tanelerin varlığı döküm özelliklerini etkiler ve değiştirir.
- Tanelerin inceliği bünyenin çekme davranışını etkiler. Çok ince tanelerin varlığı çekme davranışını artırır[18].

3.2 Ergiticiler

3.2.1 Feldspatlar

Feldspat; Seramik, porselen ve cam endüstrisinde kullanılan önemli bir endüstriyel hammaddedir. Dünya feldspat üretiminin %60'ı seramik, %35'i cam sanayiinde, %5'i kaynak elektrotu, kauçuk, plastik ve boya sanayilerinde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır [19].

Feldspatik kayaların %60'ı magmatik %30'u şist ve gyanlardan oluşan metamorfik kayalardan ve %10'u da sedimanter kayalardan oluşur. Feldspatlar ihtiva ettikleri minerallere göre çok değişik isimler alırlar [20].

Feldspatlar; potasyum, sodyum, kalsiyum, nadiren baryumlu alüminyum silikatlar olup yer kabuğunda bulunan en önemli mineral grubunu oluştururlar. Bu mineraller monoklinik ve triklinik sistemde kristalleşmelerine rağmen tümünün kristal şekilleri, yüzey açıları birbirine benzer ve 90°'lik açı yapan iki iyi gelişmiş dilinimleri vardır. Sertlikleri 6, özgül ağırlıkları 2,55-2,76 gr/cm³'tür [20].

Seramik bünyede viskoz sıvı oluşum sıcaklığı feldspatlar sayesinde düşürülür. Sıvı faz diğer bünye bileşenleri ile reaksiyona girerek mikro yapıda taneciklerin arasına yayılarak yoğunlaşmayı sağlar. Artan feldspat içeriği ile seramik bünyenin vitrifikasyon sıcaklığı düşürülür [18].

Feldspatların kimyasal bileşimleri, özellikle alkali (K₂O ve Na₂O) ve alümina içerikleri (Al₂O₃) feldspatların kalitesini belirler. Diğer taraftan feldspatların mineralojik yapılarında

bulunabilen demir ve titan mineralleri, renk verici özelliklerinden dolayı istenmezler. Feldspat cevherlerinde gözlenen başlıca diğer mineraller; titan için rutil ve sfen, demir oksitler için garnet, hematit, hornblend, turmalin vb. ve biyotit, muskovit gibi mika minerallerdir. Feldspatların zenginleştirilmesindeki ana hedef, renk verici minerallerin cevherden uzaklaştırılmasına dayanır [20].

Feldspatlar iki ana gruba ayrılırlar,

- a) Alkali Feldspatlar
- b) Plajioklaslar

a) Alkali Feldspatlar

Kimyasal yapıları aynı, fakat farklı kristaller şekillerine sahip bu grubun mineralleri ortoklaz, sanidin, mikrolin, anortoz ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) olup genel formülleri KAlSi_3O_8 'dir. Sertliği 6, yoğunlukları $2,65 \text{ gr/cm}^3$ tür. Ortoklazın teorik kimyasal analizi aşağıda verilmiştir.

K_2O : % 16,9
 Al_2O_3 : % 18,4
 SiO_2 : % 64,7

Potasyum feldspat monoklinik formda ortoklas olarak ve triklinik formda mikrolin olarak kristallenir [18].

b) Plajioklaslar

Plajioklaslar, Na-Ca feldspatlar olup, saf albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ile saf anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) arasında sürekli bir katı eriyik yaparlar. Plajioklas bileşiminde Na ile Ca her oranda yer değiştirirken, bunu izleyerek yapıda meydana gelen elektrik yük fazlalığını yok etmek için Si yerini Al alır. Plajioklaslar $x\text{NaSi}_3\text{O}_8-y\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ genel formülü ile gösterilirler ve içerdikleri anortit oranına göre 6 gruba ayrılırlar. Sodyum ve kalsiyum feldspatlar triklinik formda albit ve anortit olarak kristallenirler [18].

Porselen yer karoları için ultra beyaz sodyum feldspat üretimi ile porselen yer karolarının kalitesinde artış ve maliyette azalma aşağıda belirtilen şartların sağlanması ile sağlanabilmiştir.

- Zirkon ve alümina gibi pahallı hammaddelerden tasarruf etmek için feldspat, çok beyaz, yüksek alkali içeriğine ve göreceli daha düşük sıcaklıklarda eriyip, bünyedeki diğer mineralleri (kil, kuvars) eritebilme gibi özelliklere sahip olmalıdır.
- Feldspat, boya maddeleri ile çok iyi uyum sağlayıp, keskin renk konsantrasyonları vererek tasarımcıların işini de kolaylaştırmalıdır.

Yukarıda belirtilen şartların sağlanması için, feldspat içeriğinde bulunan biyotit, turmalin, granat, sfen ve rutil gibi safsızlıklardan arındırılmıştır [20].

Endüstride kullanılan feldspatlar saf değildirler ve kuvars ve anortit gibi ikincil malzemeleri içerirler. Potasyum feldspat uzun ergime aralıklarında vitrifiye bünyede viskoz cam oluşturur ve bu nedenle ideal bir ergitici olarak düşünülür. Bunun bazı endüstriyel avantajları vardır.

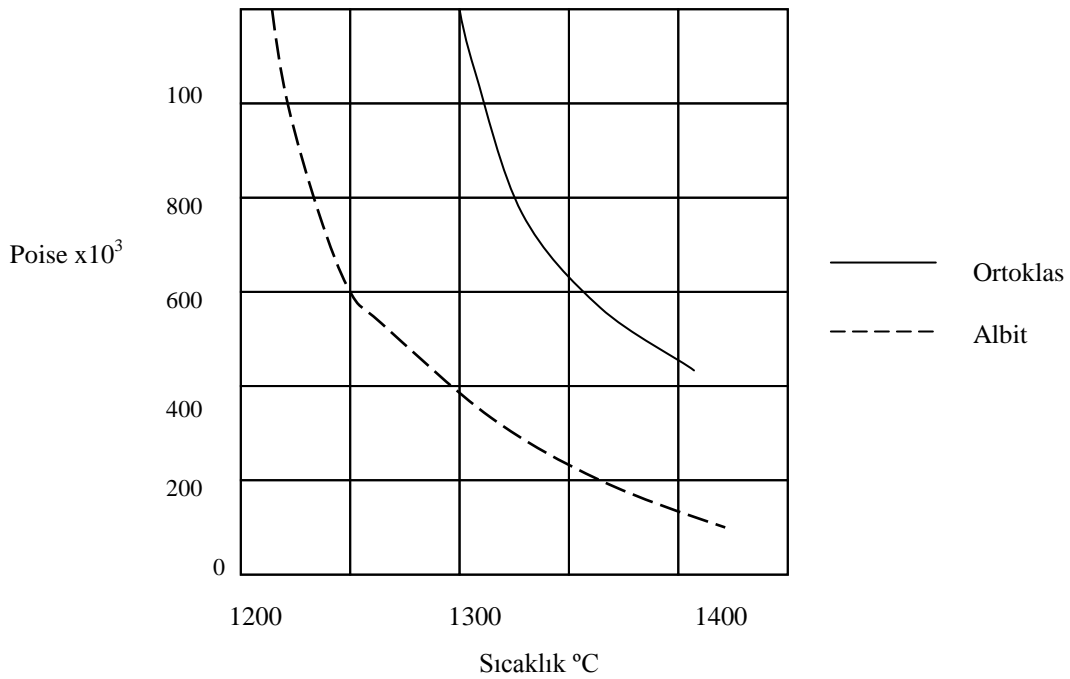
- Potasyum camının yüksek viskozitesi ile vitrifikasyon, pişirim esnasında deformasyon gözlenmeksizin yüksek derecelerde gerçekleşir.
- Endüstriyel bir fırında aynı üründe farklı alanlarda (özellikle yüksek ve alçak bölümlerde) önemli ölçüde sıcaklık farkı meydana gelir. Sağlık gereçleri gibi geniş alanlı mamullerde farklı kısımlardaki ısı farkı nedeni ile vitrifikasyon tüm üründe aynı olmayabilir. Ancak potasyum feldspatın geniş ergime aralığı bu olayın etkisini oldukça azaltır.

Saf potasyum feldspat, 1150 °C'de düzensiz olarak ergir ve ergime aralığı geniştir. Ancak endüstride saf potasyum feldspat kullanımı mümkün olmadığı için bu teorik değer sağlanamaz.

Saf sodyum feldspat 1118 °C'de düzenli olarak ergir, ergime aralığı kısadır ve camın viskozitesi daha düşüktür. Şekil 3.2'de sıcaklığa bağlı olarak camsı eriyik içindeki albit ve ortoklas için viskozite değişimi görülmektedir. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi sodyum feldspat için 1250 °C sıcaklığın altında viskozite değeri hızla artmaktadır ve böylece deformasyon riski azalmaktadır [18].

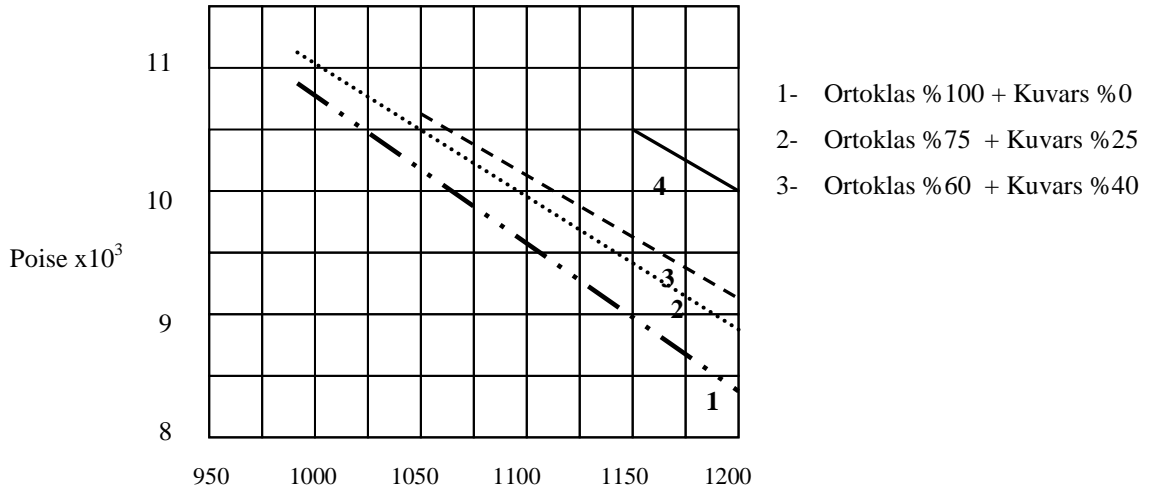
Şekil 3.4'de potasyum feldspat için dilatometrik eğri görülmektedir. İlk çekme malzemenin vitrifikasyonundan kaynaklanmaktadır. 1330 ve 1380 °C sıcaklık aralığındaki genleşme feldspat camı ile feldspat içindeki serbest kuvars arasındaki reaksiyon gerçekleştiğini göstermektedir [18].

Şekil 3.4'de görülmekte olan eğride görülen son çekme feldspatın gerçek ergimesini göstermektedir. Bu sıcaklık feldspat tipine, kuvars içeriğine ve numunenin ısıtma hızına bağlı olarak değişir. Kuvars içeriğinin artması ile son çekme yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, feldspat miktarının artması ile daha düşük sıcaklıklarda meydana gelir. Isıtma hızının yavaşlaması ile son çekme daha düşük sıcaklıkta oluşur.

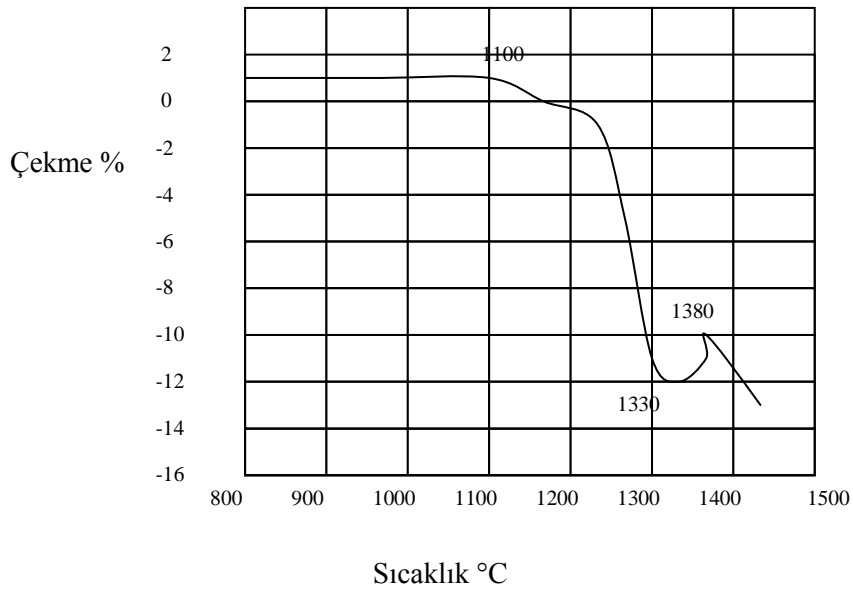


Şekil 3.2 Albit ve Ortoklas için cam eriyik içinde viskozite değişimi [18].

Endüstriyel kullanımda feldspatın ergimesi ile camsı fazın viskozitesi onun tipinden, hangi malzemeler ile karıştırıldığından, miktarından, tane boyutu ve dağılımından ve pişirim programından etkilenir. Şekil 3.3'de ilave edilen kuvars miktarının farklı sıcaklıklarda viskozite değişimine etkisi görülmektedir. Karışımdaki kuvars oranının artması ile viskozitenin yükselme eğiliminde olduğu görülmektedir. Düşük miktarda alümina ilavesi ile camsı eriyiğin viskozitesi azalırken, yüksek miktarda alümina ilavesi ile camsı eriyiğin viskozitesi artmaktadır [18].



Şekil 3.3 Ortoklas + Kuvars karışımının sıcaklık etkisi ile viskozite değişimi [18].



Şekil 3.4 Potasyum Feldspat için çekme-genleşme eğrisi [18].

Endüstriyel kullanımda kimyasal ve mineralojik kompozisyon özelliğinin dışında önemli diğer bir etki ise feldspatın tane boyut ve dağılımıdır. $Fe_2O_3 + TiO_2$ içeriğinin %0,3'ten fazla olmaması halinde 10 mikron altı tane miktarı %50 den fazla feldspatın vereceği beyazlık etkisi de yüksek olacaktır.

Bir bünyede potasyum veya sodyum feldspat kullanımına karar verilirken aşağıda belirtilmiş olunan faktörler göz önüne alınmalıdır.

- a) Potasyum feldspat, sodyum feldspata göre daha yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. 1250 °C sıcaklık altında daha iyi vitrifikasyonun sağlanması için sodyum feldspat kullanımı daha iyi sonuç verecektir. Çünkü daha hızlı ve böylece daha az maliyetli ürün eldesi sağlanabilir. Sodyum, yüksek sıcaklıklarda potasyumdan daha az kararlıdır. Potasyum feldspat genellikle yüksek sıcaklıklarda (> 1250 °C) pişirim yapılacaksa bünyeyi deformasyona karşı daha az hassas yapmak için kullanılır.
- b) Yüksek vitrifikasyon aralıklarında potasyum feldspat içerikli bünyenin deformasyon direnci, sodyum feldspat içerikli bünyenin deformasyon direncinden daha yüksektir. Potasyum feldspat kullanılan bünyelerde vitrifikasyon aralığı yaklaşık 50 °C'dir. Sodyum feldspat kullanıldığında bu aralık 25-30 °C olur [18].

3.2.2 Diğer Feldspatik Hammaddeler ve Ergiticiler

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 artırırken, sodyum ve potasyum yüzey gerilimini azaltmaktadır [1].

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 kullanılmalarını 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 [1].

Spodümen bir alümina silikattır. Ergime sıcaklığı 1420 °C, yoğunluğu 3,2 gr/cm³, Mohs sertliği 6,5 den 7' ye kadardır. Li₂O içeriği %4-7,5 arasında değişir. Yüksek refrakterlik özelliği vardır, Renksiz, beyaz, gri, sarımsı, yeşilimsi, zümrüt yeşili, pembe, eflatun; şeffaf-yarı şeffaf görünümlüdür ve yüksek ergitici özelliğinden dolayı geleneksel birçok seramik sektöründe (seramik, cam, sağlık gereçleri, beyaz pişen ürünler) kullanılır [21].

Büyük lityum minerali ilaveleri, ısıl 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 ısıl şok dirençli uygulamalar için nihai ürünlerin üretilmesine imkân verir [1].

Lityum camısı 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 arttırıcı olabilir. Nefelinli siyenit ve spodümen ise yoğunluğu düşürürken poroziteyi arttırır [1].

Nefelin siyenit ve pegmatit sağlık 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 kayaları; nefelin, sodik plajioklas (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 [21,22].

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 camısı faz oluşturarak ve yüksek alümina içeriği sayesinde deformasyonu azaltır [18].

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 [23].

Pegmatit, ortoklas ve kuvars karışımıdır ve feldspatın saf olmayan hali olarak düşünülebilir. Bazı durumlarda feldspat ve kuvarsın tek kaynağı olarak kullanılabilir [1]. Yüksek SiO_2 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 [18].

3.3 Kil

Genel olarak kil, tanecik büyüklüğü iki mikrondan küçük olan tanelerin çoğunlukta olduğu, yassı şekilli, ıslatıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli 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 [24,25].

Genelde saf değillerdir ve kuvars, feldspat, mika, piroksen, amfibol ve demir oksit gibi mineralleri de içerirler [9]. Silikat minerallerinin kristal yapı ünitelerinin önemli molekülleri silis tetrahedraları (SiO_4) ve alümina oktahedraları ($\text{Al}_2\text{O}_6\text{-Al}_2(\text{OH})_6$) dır. Silikat tetrahedralarını kristal ünitelerinde dizilmişlerdir. Kil minerallerinin bileşimini genellikle alüminyum hidrosilikatlar meydana getirmektedir [1].

Killer, su ile karıştırıldıklarında plastik ve daha fazla su ilavesinde kolloid özellik kazanırlar. Bu özellikleri onların mekanik veya döküm yolu ile kalıcı şekil almalarını sağlar[25].

Kil mineralinin tabakaları arasında bulunan Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi katyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirebilme özelliğine sahip olmalarından dolayı “değişebilen katyonlar” olarak isimlendirilmektedir [26].

Kil-su karışımlarında, killer içeriklerine ilave edilen su miktarına göre farklı özellik gösterirler. Bu özellikler plastiklik, akıcılık, kolloid ve tiksotropik özelliklerdir. Bu fiziksel özellikler, endüstriyel ve mühendislik açısından kil minerallerinin kullanımını etkiler [1].

Sağlık gereçlerinde kullanılan killere genel olarak ‘ball clay’ denir. Mineralojik olarak kaolin, kuvars, mika ve feldspattan oluşur. Kompozisyon olarak;

%40-95 kaolinit

%3-40 mika ve/veya feldspat

%1-40 kuvarstan oluşur.

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 plastikiğe sahiptirler fakat bentonit dışında diğer killere göre çok daha fazla çekme gösterirler[18].

Temel olarak başlıca iki tip kil grubu bulunmaktadır: Kaolinler ve Montmorillonitler. Kaolin grubu kil mineralleri $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ genel kompozisyonuna sahip olup dioktahedral 1:1 tabaka yapısına sahiptirler. Kaolinit, Dikit ve Nakrit poliytipleridir. Halloysit kaolinin hidrate polimorfudur. Kaolin grubu minerallerin kompozisyonu oktahedral alanlarda Al^{+3} çoğunluğu ile karakterize edilir ve Al^{+3} yerine Mg^{+2} , Fe^{+3} , Ti^{+4} ve V^{+3} geçebilir [13].

3.3.1 Killerin sınıflandırılması

Killer, kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine, buldukları ortama göre sınıflandırılmıştır. R.E. Grim tarafından kil minerallerinin yapısal özelliklerine dayanan bir sınıflandırma aşağıda verilmiştir [1,27].

3.3.1.1 Amorf killer

Allofan grubu kil minerallerinin genel kimyasal bileşimi $X Al_2O_3 \cdot Y SiO_2 \cdot Z H_2O$ 'dur. SiO_2 / Al_2O_3 oranı 0,5-0,18 arasında değişmektedir. Bu oran diğer kil minerallerinden daha azdır. Saf olduklarında saydam ve renksiz iken, safsızların etkisi ile kahverengi, sarı, yeşil ve mavi olmaktadır. Ayrıca allofanların alkali ve toprak alkali içeriği diğer killerden çok azdır[1,27].

3.3.1.2 Kristal yapıli killer

a) İki tabakalı killer

Birim kristal hücresi bir silikat tetrahedrası ve bir alümina oktahedrasının oluşturduğu yapılardır [1,27].

b) Eş boyutlu killer

Bu grubun önemli üyeleri kaolinit, dicit ve nakrittir. Kimyasal bileşimi, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 'dur. Yoğunluğu $2.61-2.68 \text{ gr/cm}^3$, Mohs sertlik skalasına göre sertliği 2-2.5, rengi beyaz, açık kırmızı, kahverengi arası değişmektedir [1,27].

c) Bir yönde uzamış killer

Halloysit grubunda bulunan killerdir. Formülleri $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$ ve $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$ şeklinde ifade edilen iki bileşimi bulunmaktadır. Halloysitin sulu şekline sulu halloysit, susuz şekline ise meta halloysit adı verilmektedir. Halloysit, yeşilimsi beyaz ve açık mavi renklidir. Sulu halloysitler düşük sıcaklıkta $60-75 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de suyunu kaybederek meta halloysite dönüşürler [1,27].

3.3.1.3 Üç tabakalı killer

a) Genişleyen kristal yapıları olanlar

- **Eş boyutlu montmorillonit grubu:** Montmorillonit, Savkonit, Vermiküllit.
- **Bir yönde uzamış montmorillonit grubu:** Nontronit, Saponit, Hektorit.
- **Genişlemeyen kristal yapıda olanlar (İllit grubu):** İllit mineralinin yapı özellikleri genellikle mika minerallerinin yapısına benzer. Bu yapılar, smektit grubunda olduğu gibi iki silis tetrahedra tabakası arasında yer alan alüminyum oktahedraları şeklindedir. İllit ile mika mineralleri arasındaki farklar ise; illit mika minerallerinden daha az potasyum içerir. Mikalar iri boyutta ve iyi kristallidir. İllit mineralleri, smektite göre şişmezler ve K^+ içerirler. İllitin teorik formülü $K_{1-1.5} Al_{4-3.5}(Si_{7-6.5}Al_{1-1.5})O_{20}(OH)_4$ 'dir, yoğunluğu $2.6-2.9 \text{ gr/cm}^3$, sertliği ise Mohs skalasına göre 1-2'dir [1,27].
- **Düzenli karışık tabakalı olanlar:** Klorit grubu, karışık tabakalı gruptadır. Klorit mineralleri talk, serpantin, biyotit ve magnezyum ve demirli kil mineralleri arasında bir bileşime sahiptir ve bu minerallerle birlikte bulunur. Genel bileşimleri $(Si,Al)_8(Mg,Fe)_6O_{20}(OH)_4$ 'dir. Tetrahedra tabakalarında Si^{+4} yerine Al^{+3} olarak (Si_3Al) şeklinde değişir. Bu iyon değişimleri nedeniyle klorit minerallerinin bileşimleri birbirinden farklıdır. Klorit grubu minerallerinin yoğunluğu $2,6-3,3 \text{ gr/cm}^3$, Mohs skalasına göre sertlikleri 2-3'tür [1,27].

3.3.1.4 Zincir yapılı killler

Atapuljit, sepiolit ve paligorsikit bu grupta bulunur. Silis tetrahedra zincirleri birbirleriyle Al ve Mg atomlarını ihtiva eden hidroksiller ve oktahedral oksijen gruplarıyla bağlanır [1,27].

3.3.1.5 Karışık tabakalı killler

Birçok killi hammaddeler, birden çok kil minerallerinin karışımından meydana gelir. Bu gibi karışımlarda, kil minerallerinin tane boyu ve geometrik şeklinde değişme yoktur. Karışık tabakalı kil minerallerinde, tabaka yapılı ünitenin her bir tabakası farklı kil minerallerinden meydana gelir.

Düzensiz karma tabakalı yapılar, tabakaların istiflenmesi tesadüfî 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 isimlendirilir [1,27].

3.3.2 Killerin jeolojisi

Killer, çeşitli ortamlarda oluşabilirler. Fakat bunların birkaç tanesi iktisadi olarak işletmeye müsait yataklar teşkil ederler. Killer, genellikle daykların, asit intrüziyonların veya volkaniklerin feldspatlarının ayrışmasıyla, yerinde oluşarak veya ayrışma sonucu magmatik kayalarda ana kitleden ayrılmış bulunan feldspatların mevzii havzalara sularla taşınması sonucu, sekonder teşekküller halinde bulunur.

Feldspat grubunda ortoklaslar diğer feldspatlar gibi süratle ayrışmaya müsaittirler. Bu ayrışma yüzeye yakın hava ve su gibi etkilerin tesiriyle olduğu gibi, pnömatoliz ve termal etkilerle de olur. Ortoklasların bu tip değişimlere uğraması ile başlıca kaolin, muskovit ve serisit oluşur.

Plajiyoklazların ayrışmasından kaolin, zeolit, epidot, serisit, kuvars, kalsit vb. oluşur. Alkali feldspatlar, kalsiyumlu ve sodyumlu feldspatlara nazaran daha dayanıklıdır [27].

3.3.2.1 Killerin jeolojik çağlarla ilgisi

Killerin oluşumunda tektonik hadiseler, kıvrım ve kırıklar, havza teşekkülü, metamorfizma ve diyajenetik olayların tesiri büyüktür. Çağdan çağa değişen iklim şartları kil cinslerinin ayrılmasında önemli etkenler olmuşlardır.

Metamorfizma sonucu montmorillonitlerin mika tipi bir minerale dönüşmesi muhtemel olduğundan, Mesozoikten daha yaşlı sedimentlere rastlanmaz. Aynı sebepten yüksek ısıda kaolinle kuvarsın reaksiyona girip profillite dönüşmesi sebebiyle yüksek ısı zonlarında ve eski yaşlı killerde pek kaolinite rastlanmaz. Yakın çağlardaki veya zamanımızdaki sedimentlerle montmorillonitin nispeti oldukça yüksektir. Atapuljit ve sepiolit genellikle genç sedimentlere bağlı görülür. Halloysit genellikle sedimentler kayaçlarda mevcut değildir [27].

3.3.2.2 Killerin kayaçlarla olan ilgileri

Kaolinit killeri hidrotermal yataklar halinde ayrışma ürünü veya sedimentler yataklar halinde bulunabilir. Bunların her biri de ticari niteliğe sahip olabilir. Birçok refrakter kil esas itibariyle kaolinitten müteşekkirdir ve sedimentler menşelidir. Ticari olarak işletilen ayrışma ürünü kaolinitik killerde mevcuttur.

Halloysitin yatakları ayrışma ürünü ve hidrotermal menşeli olarak bulunur. Sedimentler teşekkülleri bulunmaz. Montmorillonit, bentonit esaslı mineral olduğu için, bentonit yataklarında, yaşlı volkanik kayaçların ayrışma ürünleri olarak görülür. Atapuljit ve sepiolit genellikle sedimentler menşelidir.

Her ne kadar illitler hidrotermal ve ayrışma ürünü olarak bulunsalar da, sedimentler menşeli olarak kalkerli denizel tabakalarda bir çok illit yatakları bulunmaktadır. Genellikle taban killlerinde veya bentonitlerde diğer kil mineralleriyle birlikte bulunur.

Volkanikler: Feldspatların ayrışması sonucu kaolinit, montmorillonit, illit görülebilir, pegmatitlere bağlı olarak vermikülit tipi mika mineralleri teşekkül eder.

Kayrak: Genellikle mika tip kil mineralleri esas bileşenlerdir. Kaolinitik kayraklarda şistiyet daha azdır. İllit ve klorit kil mineralleri şistozite dolayısı ile güzel kristallenme gösterirler. Bazı kayrağımsı kayaçlarda vermikülite de rastlanabilir.

Kömürler: Doğrudan doğruya kil ihtiva etmezler. Yalnız refrakter (şiferton veya plastik kaolinit kili) killer taş kömürü veya genç yaşlı linyitlerin taban veya tavanlarında teşekkül eder. Bunlara bağlı olarak kaolinit-illit karışımı veya sadece illit de bulunabilir. Antrasitlerde halloysit görülmüştür.

Killi kireçtaşı veya dolomitler: Genellikle illit ihtiva ederler. Az miktarda kaolinite rastlanabilir. Montmorillonit pek görülmez, yalnız tabakalı lületaşları mevcuttur.

Konglomeralar: Türkiye'deki yumrulu, iyi kaliteli lületaşları serpantin masifleri eteklerindeki karasal, serpentinit çakıllı, dolomitik çimentolu tuf malzemeli konglomeralar içindedir.

Tuzlu Tabakalar: Sepiolit, paligorsikit ve atapuljite tuzlu tabakalarla beraber bulunan sedimentlerde rastlanılabilir [27].

3.3.2.3 Bir kil veya kaolin yatağının incelenmesinde göz önünde tutulacak hususlar

Bir kil yatağında en önemli faktörü kaolinlerde kaolinleşme derecesi ve kaolinleşmeye uğrayan kayaç türü, killerde ise kilin teşekkül ettiği ortam ve havza şartları teşkil eder. Bu sebeple ilk olarak kil minerali cinsi ve $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ oranının bilinmesi gereklidir.

Bir kil formasyonunu tasvir ederken aşağıdaki hususlar göz önünde tutulmalıdır [27].

1. Killi tabakanın şekli; merceksel veya tabakalı olup olmadığı,
2. Killi seviye kontaktlarının şekli; tedrici geçişler, ara katkılarının varlığı
3. Kilin rengi, plastikliği, refrakterlik derecesi,
4. Yanal ve ufki geçişlerin olup olmadığı, yanal geçiş yapan kayaçların cep ve merceklerinin killi seviyeler içinde bulunup bulunmadığı,
5. Killerin üstünü kumlu yaygılar örtüyorsa bunların kanal dolgusu yapıp yapmadıkları veya mecra kumları olup olmadıkları,
6. Taze kayacın, yarılabılır, masif vb. şekilde olup olmadığı, kırılması, kırılma yüzeyinin şekli,
7. Tabandaki kayaca geçişler,
8. Kil minerali cinsinin tespitinde kullanılan cihazlar ve yöntem,
9. Kilin orijini, geliş kaynağı, çökme tarihi.

Bundan sonra yapılan seramik tetkiklerde,

10. Yapılan kimyasal analizler, $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ oranı, safsızların çeşidi ve miktarı,
11. Teknolojik özellikler
12. Rezerv hesaplama

Kaolin yatakları incelenirken daha başka şartları da göz önünde tutmak gerekir;

1. Kaolinleşmenin coğrafi ve jeolojik olarak vuku bulduğu yer,
2. Mostra şekli, kaolinleşme derinliği, iktisadi kalınlık,
3. Kaolinleşen kayacın petrografik özellikleri,
4. Kaolin örtü tabakası, yaşı, kalınlığı ve petrografisi,
5. Kaolinleşmenin ana faktörleri, bölgenin jeolojisi,
6. Yataklarının yerinde mi yoksa sürüklenmiş mi olduğu,
7. Tabakaların muhtelif kısımları arasındaki bileşim farkları ve bunların sebepleri,
8. Ayırışma ve kaolinleşme sonucu meydana gelen ürünler,
9. Kimyasal analizler.

3.3.3 Kil minerallerinin fiziksel özellikleri

3.3.3.1 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. Halloysit 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 mikroskobunda 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 [13].

3.3.3.2 Spesifik yoğunluk

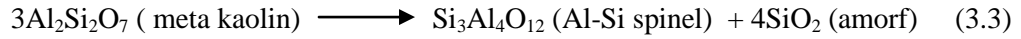
Killerin spesifik yoğunluğu $2,6 \text{ gr/cm}^3$ civarındadır. Montmorillonitin su ile etkileşimi sonucu şişebilme özelliği nedeniyle yoğunluğunun saptanması çok zordur [13].

3.3.4 Kil Minerallerine ısıtmanın 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 [16].



Suyun uzaklaşması ile yapı meta kaolin olarak isimlendirilir. Dış oktahedral tabakadaki hidroksil grupları iç taraftakilere göre daha kolay uzaklaşır ve dehidratasyon esnasında yapıda SiO_4 tetrahedral grup daha fazla kalır. 950 °C sıcaklığın üzerine çıkılması ile SiO_4 grupları AlO_4 grupları ile kombine olarak Al-Si spinel faz yapısı oluşur [28].



Müllit Al_2O_3 - SiO_2 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 [14]. Seramik bünyelerde feldspat kaynaklı alkali difüzyonunun artışı ve böylece eriyik viskozitesinin düşmesi müllit oluşumunu hızlandırır [29-31].

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 [13].

Yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında tüm killer 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[13].

3.3.5 Kil-su karışımlarının özellikleri

Gözenek Suyu: Kil kütlelerini meydana getiren kil mineral taneciklerinin etrafını saran ve boşlukları dolduran sudur. Bu tür sular oda sıcaklığında kütleli tamamen terk eder ve kütleli terk etmesi için çok az enerji harcanır [1].

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 meydana gelir [1].

Serbest Su: Sepiyolit ve atapuljit minerallerinde, kristal ünite tabakaları arasındaki boşlukları dolduran sudur. Bu su kristal hacminde bir değişiklik yapmaz, su miktarının artması sonucunda kilin özgül ağırlığı artar, tersi durumlarda özgül ağırlığı azalır. Kil-su karışımlarında, killer içine ilave edilen su miktarına göre farklı özellik gösterirler. Bu özellikler plastiklik, akıcılık, kolloid ve tiksotropik özelliklerdir. Bu fiziksel özellikler, endüstriyel ve mühendislik açısından kil minerallerinin kullanımını etkiler [1].

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. Killer bu özelliğe sahiptirler, yüksek gerilimde kolaylıkla akarlar fakat düşük gerilimde akma göstermezler [1].

3.3.6 Killerin özelliklerini kontrol eden faktörler

Killerin özelliklerini öncelikle kontrol eden faktörler;

- Killi mineralin bileşimi,
- Kil içinde bulunan yabancı minerallerin bileşimi,
- Organik madde içeriği ve miktarı,
- Değişebilir iyonlar ve çözünebilir tuzlar [9].

3.3.7 Killerin bileşimine giren bazı bileşiklerin etkisi

Serbest silis

1. Plastikliği azaltır.
2. Kuruma ve şişme esnasındaki küçülmeyi azaltır.
3. Tane boyutu kalın ise kırılma mukavemetini azaltır [14].

Alüminyum bileşikleri

1. Plastik olmayan alüminyum bileşikleri halinde ise kilin plastikliğini azaltır.
2. Kilin refrakterliğini artırır [18].

Alkali Bileşikleri

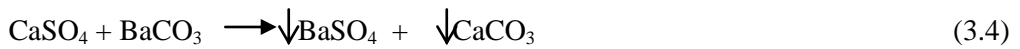
1. Vitrifikasyon ve refrakterlik sıcaklığını düşürür.
2. Çözünebilir tuzlar refrakterliği azaltır.
3. Alkali ilave eden minerallerin çoğu plastik değildir. Bu nedenle kilin kuruma küçülmesini azaltır, kuruma işlemlerini hızlandırır [18].

Kalsiyum Bileşikleri

1. Vitrifikasyon ve refrakterlik sıcaklığını düşürür.
2. Düşük ısıda kalsiyum bileşikleri kilin küçülmesini azaltabilir ve kurumasını kolaylaştırır.
3. Kireç havadaki nemi absorbe edebilir.
4. Porselen çamurlarında ve sırlarında eritici olarak kalsiyum bileşikleri genişmeyi azaltır. Fakat alkalilerle yer değiştirdikleri zaman pişme ısısını yükseltirler [18].

Çözünebilir Tuzlar

Eğer doğal bir kil fazla miktarda tuz içeriyorsa ‘crowding etkisi’ yaratarak kil flokule olur. Böyle bir durumda deflokulant ilavesi çok az etki sağlar. Filter presleme ile çözünür tuzların büyük bir kısmı uzaklaştırılabilir fakat bir miktarı çözünebilir tuz kalır ve bu kalan kısım ancak kimyasal olarak uzaklaştırılabilir. Killerin içerisinde genellikle bulunan tuz kalsiyum sülfattır (CaSO_4). Kil içerisinde kalsiyum sülfat bulunması durumunda onun uzaklaştırılması için en iyi yol, baryum karbonat (BaCO_3) ilavesinin yapılmasıdır. Bu ilave ile aşağıdaki eşitliğe göre reaksiyon gerçekleşir.



BaSO_4 ‘ün çözünürlüğü CaSO_4 den çok daha azdır ve bu nedenle deflokulasyonu çok daha az etkiler [13].

3.3.8 Killerin safsızlık içerdikleri durumlarda ısı davranışları

Bilindiği gibi birçok kil hammaddesi belirli miktarda karbonlu malzeme içerir. Bu organik malzemelerin varlığı durumunda ısı işlemlerle bozularak bünyeden uzaklaştırılmaları gerekir. Organik safsızlıklar yaklaşık 400 °C sıcaklıkta oksitlenerek CO_2 , CO ve H_2O verip bünyede serbest karbon bırakırlar [1].



3.3.9 Kil minerallerinin organik maddelerle reaksiyonu

Kil minerallerinin değişebilir katyonları ile organik bileşiklerin polar molekülleri iyon değiştirme reaksiyonları meydana getirebilirler. Organik katyonlar hacim ve diğer özelliklerine göre kil mineraller tanelerini üzerinde bir ve daha fazla molekül kalınlığında tabakalar ile örter. Organik maddeler ile örtölmüş böyle kil taneleri hidrofobik ve yağ emme özelliğine sahiptir. Kil mineralleri, bazı organik sıvıların renklerinin giderilmesinde ve bazı organik bileşiklerin sentezinde katalizör olarak kullanılır [1].

3.3.10 Seramik şekillendirmede kil

Seramik sektöründe killerin plastik özelliği, kilin belirli miktarda su ile karıştırıldıktan sonra, çatlamadan, kırılmadan ve yapışmadan şekillenebilmesi ve bu şekli koruyabilmesidir. Plastik özellik kazanabilmesi için killere eklenen suya plastiklik suyu denir. Plastik kil örneği 105 °C sıcaklıkta kurutulur. Meydana gelen ağırlık kaybı kuru numune ağırlığının yüzdesi olarak ifade edilir. Bu miktar, kilin plastik suyu oranını verir. Suyun daha az olması halinde şekillenebilen kil çatlar, şekillendirme güçleşir ve şekillendirme için daha fazla enerji sarf edilir. Daha fazla su olması halinde kil yapışkan hale geğer ve şekillendirmeden sonra deforme olarak verilen şekil kaybolur [1].

3.3.11 Endüstriyel olarak kullanılacak kil için kontrol parametreleri

- Kil olmayan minerallerin varlığı
- İçeriğindeki montmorillonit oranı
- Değişebilir iyon ve tuzların varlığı
- Tane boyutu ve şekli
- Kilin plastik özelliği
- Yaş ve kuru mukavemeti
- Kuru ve pişme küçölmesi
- Camlaşma sıcaklık aralığı
- Pişme rengi
- Organik maddelerin varlığı (karbon) gibi parametreler dikkatle incelenmelidir [18].

3.4 Kaolinler

Kaolinler bünyeye gerekli olan plastikliği ve çalışılabilirliği sağlamak için tıpkı killer gibi ilave edilirler. Bu özelliklerinin yanı sıra bünyenin beyazlığını geliştirirler, alümina oranını arttıırırlar ve böylece bünyenin yüksek sıcaklık deformasyon direncini arttıırırlar [18].

Kaolinler, feldspatik kayaların 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 pişirimden sonraki renklerinin beyaz olmasını sağlar.

Organik madde içeriği yok ya da çok azdır ayrıca çözünebilir tuzların miktarı önemsiz derecede azdır. Kaolin için mineralojik kompozisyon aşağıda verilen limitlerdedir.

Kaolinit	75-93 %
Mika	4-20 %
Feldspat	0-3 %
Kuvars	1-4 %

Kaolinlerin 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

Çizelge 3.2'de belirtilen Kaolinlerin aynı kimyasal ve mineralojik özelliklere sahip olmalarına rağmen farklı kırılma modülüne sahip olduğu görülmektedir [18].

Çizelge 3.2 Sağlık gereçleri üretiminde kullanılan iki farklı kaolinin tane boyut dağılımları ve ham mukavemet değerleri [14].

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

3.4.1 Kaolinlerin plastikliği ve kırılma modülü

Kaolinlerin plastikliği ve pişmemiş mekaniksel direnci diğer bazı killerden daha düşüktür. Bunun sebebi kaolinlerin killere karşı aşağıda belirtilen farklılıklarından kaynaklanır[18].

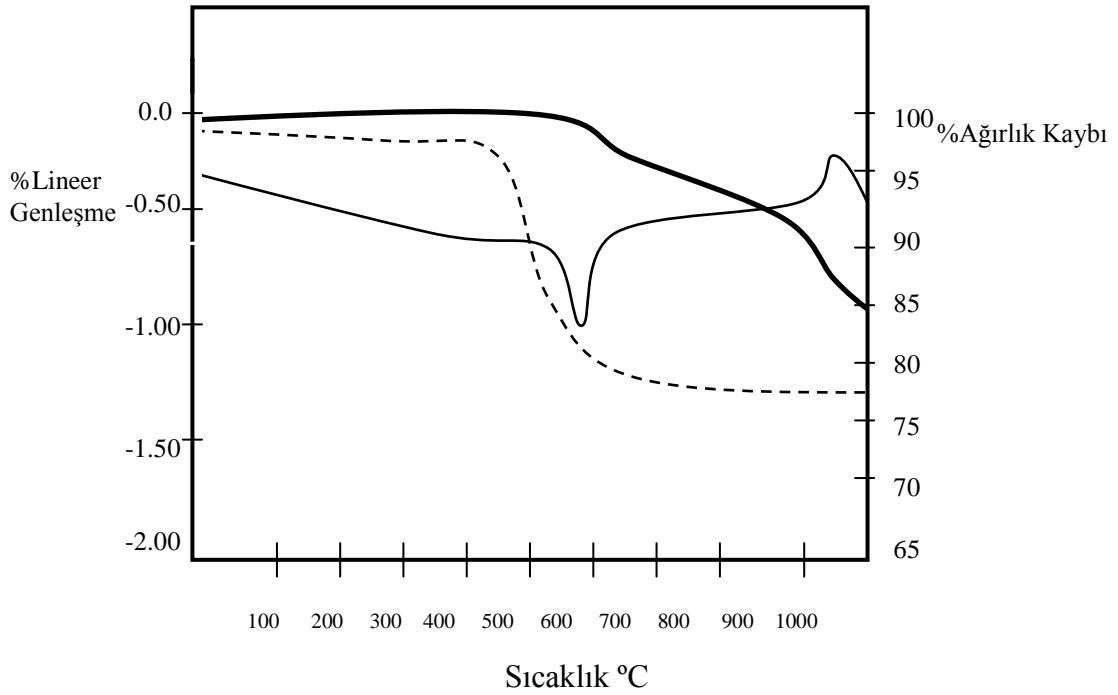
- Smetitleri içermeyen farklı mineralojik yapısı
- Kaolinitin yüksek tane boyutu, yüksek kristalinitesi ve düşük değişim kapasitesi
- Organik maddelerin bulunmaması

3.4.2 Pişirim esnasında kaolinlerin davranışı

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

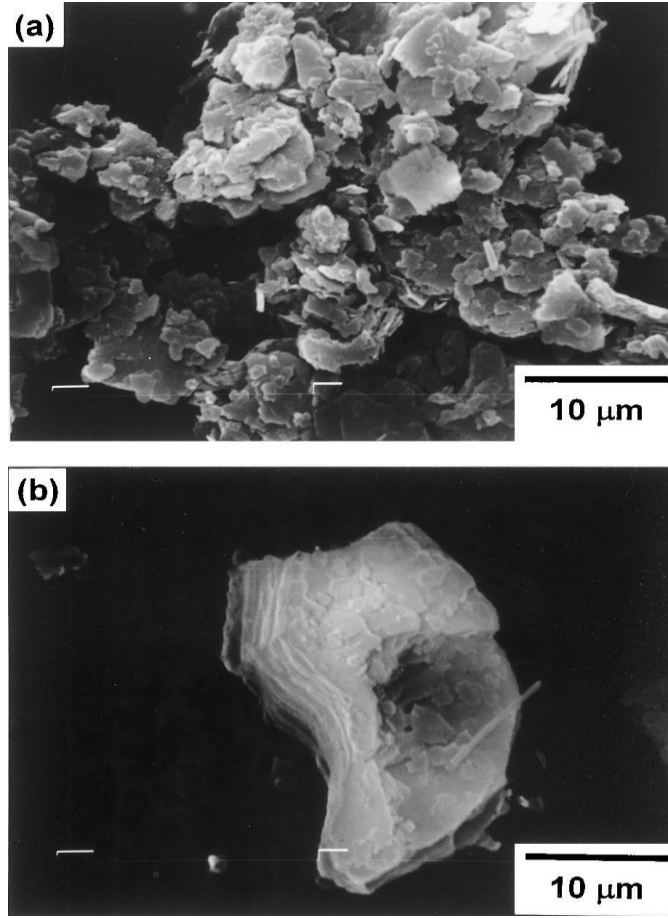
- Kimyasal ve mineralojik kompozisyon
- Tane boyutu ve dağılımı

Şekil 3.5’de endüstride kullanılan örnek bir kaolin için yapılan termal analiz verileri gösterilmektedir. DTA diyagramında, 580 °C civarında saptanan ekzotermik pik su kaybını ve bununla beraber meta kaoline dönüşümü göstermektedir. Dilatometrik analiz az miktarda serbest kuvars içeriğini göstermektedir. [18].



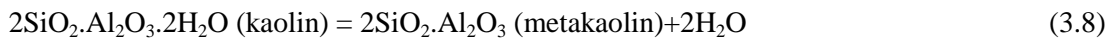
Şekil 3.5 Endüstriyel bir kaolin örneği için DTA ve TG analizi [18].

Kaolinin yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi neticesinde oluşan ana faz “müllit” dir. Müllit, yüksek sıcaklıklarda kararlı bir formdur, termal genleşmesi ve dielektrik kaybı düşüktür. Bu nedenle termal ve elektriksel yalıtkan olarak kullanılır. Şekil 3.6’de kaolin morfolojisi görülmektedir. Şekil 3.6a’da kaolin partikülünün tabakalı yapısı ve Şekil 3.6b’de kaolin tabakalarının aglomere oluşturmak üzere birbirine yapıştığı görülmektedir. Kaolin için sıcaklık etkisi ile faz dönüşümleri aşağıda belirtildiği gibidir [29].

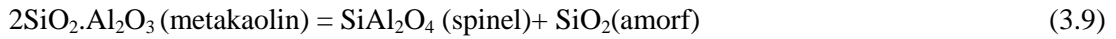


Şekil 3.6 Kaolin partiküllerinin, tabakalı yapılarını gösteren SEM görüntüleri [29].

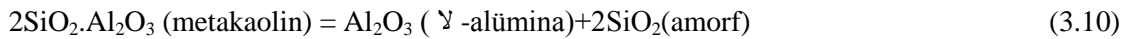
400-550 °C'de,



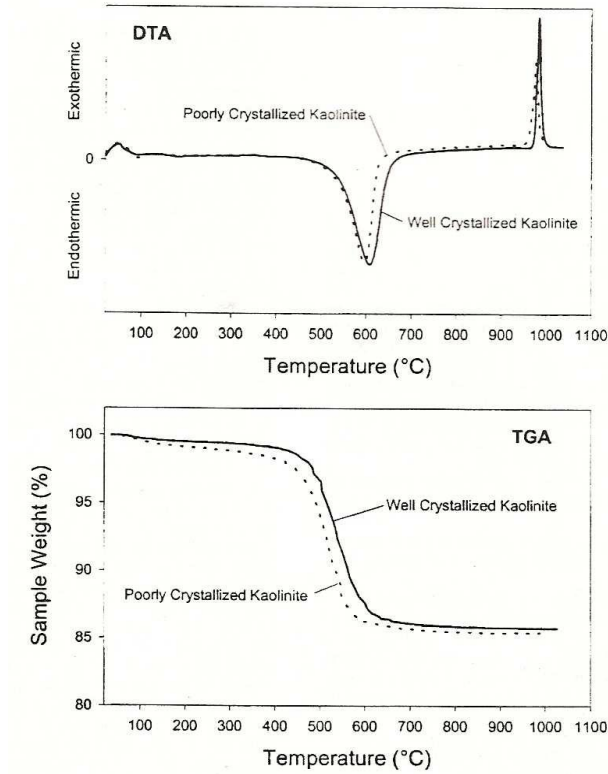
980 °C'de,



veya,

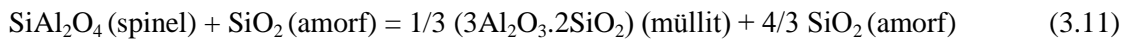


Kaolinin 550 °C civarında metakaoline ve 980 °C civarında spinel olarak isimlendirilen yapıya dönüşümü DTA analizi ile saptanır. Kaolinin kristal suyunu kaybetmesi ile meta kaolin fazına dönüşümü TGA analizi ile belirlenir. Şekil 3.7'de iyi ve zayıf kristallenmiş iki kaolin örneği için DTA ve TGA analizleri görülmektedir [32].

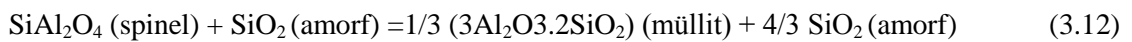


Şekil 3.7 İyi ve zayıf kristallenmiş iki farklı kaolin için (a) DTA, (b) TGA analiz örnekleri [32].

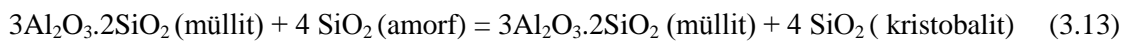
1100 °C üzeri,



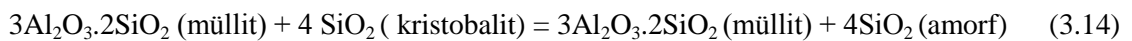
veya,



1200 °C üzeri,



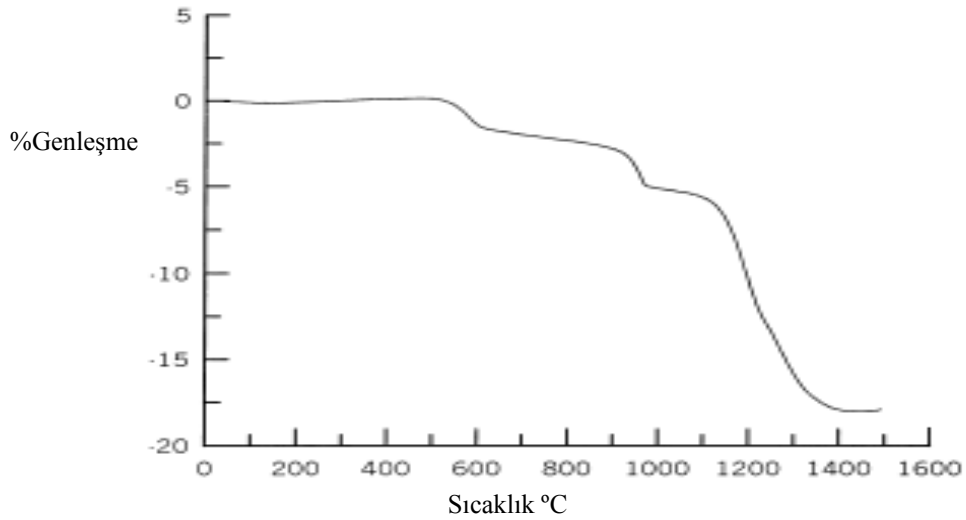
1500 °C üzeri,



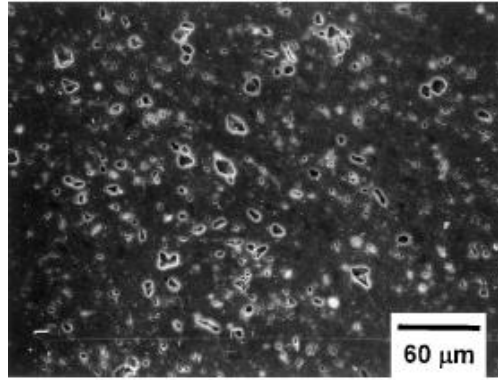
Yukarıda belirtilen tüm eşitlikler saf bir kaolin için geçerlidir. Kaolin içeriğinde bulunan safsızlıklar sıvı faz oluşumuna neden olabilirler ve sıvı faz varlığı ile yukarıda belirtilen tüm fazların oluşum sıcaklıkları ve miktarları değişiklik gösterir [29].

Müllit fazı ilk olarak 1100 °C’de oluşmaya başlar ve miktarı sıcaklık artışı ile birlikte artar. Kaolin toz kompaktı için sinterleme kinetik eğrisi Şekil 3.8’ de görülmektedir. Kompakt ilk olarak çekmeye 500 °C’de başlamaktadır. Bu sıcaklıkta hidroksil grupları kaolin krsitalindeki Si-O ve Al-O tabakaları arasından uzaklaşır. İnce spinel veya γ -alümina oluşumu kaolin kompaktında çekmeye neden olur. Müllit kristallerinin oluşumunun başladığı 1100 °C sıcaklıkta önemli miktarda çekme gözlemlenir. K_2O varlığında sıvı faz ilk olarak 985 °C sıcaklıkta oluşmaya başlar. Kompaktın yoğunlaşması bu sıcaklıktan sonra viskoz akış ile gerçekleşir. Şekil 3.9’da görüldüğü gibi pişmiş numunede var olan porlar, viskoz akış mekanizmasının yokluğunun kanıtıdır [29]

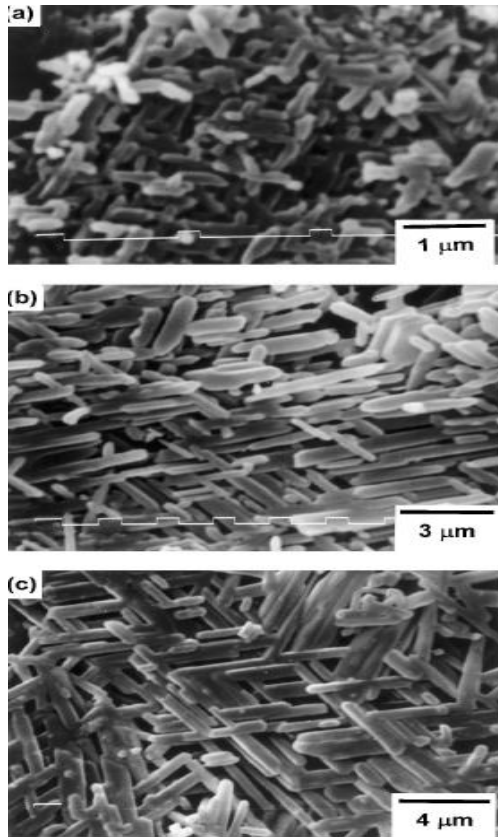
Şekil 3.10’da müllit kristallerinin morfolojisi görülmektedir. Sinterlenmiş numunede camsı faz HF ile linç işlemi neticesinde uzaklaştırılmıştır. 1400 °C’de sinterlenen numunede müllit tanelerinin boyutu çok küçüktür. Ancak yine de müllit taneleri iğnesel şekillidirler [29].



Şekil 3.8 Kaolin toz kompaktının sıcaklık etkisi ile genişleme davranışı ölçüm grafiği [29].



Şekil 3.9 Taramalı elektron mikroskobu ile saptanmış 1500 °C’de 1 saat sinterlenmiş numunenin kırılmış yüzeyi [29].



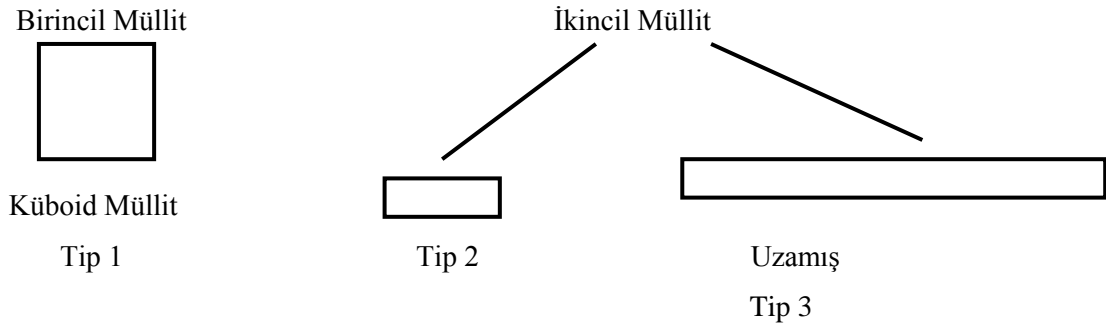
Şekil 3.10 Sinterlenmiş numune için pres yönüne dik yönde alınmış SEM görüntüleri.

(a) 1400 °C, (b) 1500 °C ve (c) 1600 °C’de 1 saat sinterlenmiş (camsı faz HF ile uzaklaştırılmıştır) [29].

Tipik bir porselen üretiminde mikroyapıda müllit oluşumu;

1. Saf kil bozunumu ile birincil müllit
2. Feldspat-kil ve feldspat-kil ve kuvars reaksiyonu ile ikincil müllit
3. Alüminanın çözünümü ile elde edilen alüminaca zengin sıvının çökmesi ile üçüncül müllit.

Müllit kristallerinin boyutu ve şekli, çökdikleri sıvı matrisin akışkanlığı ile kontrol edilebilir. Akışkanlık ise, sıcaklık ve kompozisyonun fonksiyonudur. Kompozisyon da en kritik parametre akışkanlaştırıcının içeriği ve miktarıdır. Şekil 3.11’de porselenlerde müllit morfolojisi görülmektedir [33].



Şekil 3.11 Porselen üretimi esnasında oluşan müllit yapıları [33].

3.5 Kil ve Kaolinler Arasındaki Temel Farklar

1. Kaolinler primer oluşurlar. Yapısındaki yabancı maddeler az olduğundan tabii görünüşleri gibi pişme renkleri de beyazdır. Fakat killer genellikle sekonder yapıda olduğundan safsızlıklar içerirler ve pişme renkleri oluşumlarına göre farklılık gösterir (kaolin kadar saf ve beyaz değildir).
2. Kaolin kristalleri kil kristallerinden daha büyüktür. Bu nedenle killer daha plastiktirler ve kuru mukavemetleri de daha fazladır.
3. Kaolinlerin kristal büyüklüğü ve safiyeti ateşe dayanım kabiliyetini artırır. Bu nedenle killer daha çabuk sinterleşir. Kaolin ise ateşe daha dayanıklıdır ve pişme çekmeleri de kaolinlerin daha azdır.
4. Kaolinde kristaller tam şekillidir. Killerde ise köşelerden kırılmalar olmuştur ve boyları daha küçüktür. Feldspatla karışmış olan kaolin sedimentasyon yoluyla ayrılır [34].

4. GALVANİZLİ ATIKLAR

Dünyada 700 milyon ton civarında üretilen demir çelik ürünlerinin önemli bir kısmı korozyona karşı direnç kazanmaları için sıcak daldırma yöntemi ile galvanizlenerek kullanılmaktadır. Galvanizleme, çelik parçaların sulu elektrolit içinde doğru akımla metalik tabaka ile kaplanması işlemine verilen isimdir [35].

Kaplama ile yüzeyin yapısı değiştirilerek, kaplama yapılan malzemenin aşağıda belirtilen özellikleri değiştirilir.

- Görünüşü (parlaklık, renk)
- Paslanmaya/Oksidasyona karşı dayanıklılığı
- Kayganlığı
- Elektrik iletkenliği

Kaplamada en sık kullanılan malzemeler çinko ve nikel olmakla beraber, tunç, krom, altın, kadmiyum, bakır, pirinç, gümüş ve kalay gibi maddelerde sıklıkla kullanılır. Kaplamanın kalınlığı genellikle 50 mikrondan küçüktür.

Kaplama yapılmadan önce malzeme yağlardan ve oksitlenmelerden iyice temizlenmelidir. Her uygulamadan sonra malzemenin yıkanması zorunlu olduğundan, galvanizleme işleminde bir birini takip eden yıkama yapılır ve sonunda da lekesiz olarak kurutulur.

Kaplama yapılacak parçalar çengellere asılır, kaldırma ve nakliye sistemleri sayesinde sıra ile etkileşim kazanına daldırılır. Küçük parçalar silindirler içinde, kablolar ise yürüyen bantlar içinde galvanizlenir [35].

Galvanizleme olarak isimlendirilen metallerin üzerini kaplama işleminde çinko en fazla kullanılan elementlerden biridir. Bunun yanı sıra basınçlı dökümde kullanılan alaşımlarda, pigment olarak boya sanayinde ve çeşitli ürünlerin yapımında kullanılmaktadır. Toplam çinko tüketiminin yaklaşık %50'si galvanizli çelik, %20'si pirinç, %15'i döküm, %8'i çinko oksit üretiminde, %7'si yarı mamul ürünlerde kullanılmaktadır.

Günümüzde çinko, çelik, alüminyum ve bakırdan sonra dünyada miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca

alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride birçok alaşımın ve bileşiğin üretiminde kullanılmaktadır. Güçlü elektropozitif özelliğinden dolayı diğer metallerin özellikle demir-çelik ürünlerinin aşınmaya karşı korunmasında kullanılmaktadır.

Pirinç üretilen fabrikalarda, ergitme tanklarında içeriğinde büyük miktarlarda çinko ve bakır ihtiva eden ve ekonomik açıdan bakıldığında önemli miktarlarda fırın emisyon tozları, cüruf ve diğer yan ürünler meydana gelmektedir. Bunlar metalik ve metalik olmayan kısımlara ayrılır, cüruf kırılır, yaş öğütme ve ardından eleme yapılır. Metalik kısım ergitme fırınlarına geri gönderilirken “pirinç külü” olarak adlandırılan metal olmayan bölümler hidrometalurjik yada pirometalurjik süreçler yardımı ile geri dönüştürülmektedir. Bu tür atıklardan hidrometalurjik yolla çinkonun geri dönüştürülmesi ile ilgili birçok yayın yayımlanmış olsa bile bu işlem, su kirliliği açısından çevre dostu olmayan asidik ve bazik işlemler içermektedir. Bununla yanı sıra, metal fiyatlarının artması ile bu tip atıkların mutlaka geri kazanılması gerekmektedir [36].

4.1 Çinko Oksit

ZnO, geleneksel seramik endüstrisinde güçlü bir ergitici olarak bilinir ve dolayısıyla sağlık gereçleri ve karolar için hazırlanan ticari sırların en önemli bileşenlerinden birisidir. Isıl genleşme katsayısını kontrol eder, sırn viskozitesini düşürür ve yüzey parlaklığını iyileştirir. Eğer bir sıra ağırlıkça %10'dan fazla katılırsa, soğuma sırasında kristalin faz oluşur ve sır mat bir görünüme sahip olur. Daha fazla oranlarda katıldığında ve uygun soğutma çevirimi uygulandığında dekoratif villemite (Zn_2SiO_4) kristalleri oluşur ve sır yüzeyinde birkaç milimetreye varıncaya kadar görülür. Kristalizasyon, hem sırn kimyasal bileşimine, hem de sinterlenme sıcaklığından soğutulurken uygulanan rejime bağlıdır [3].

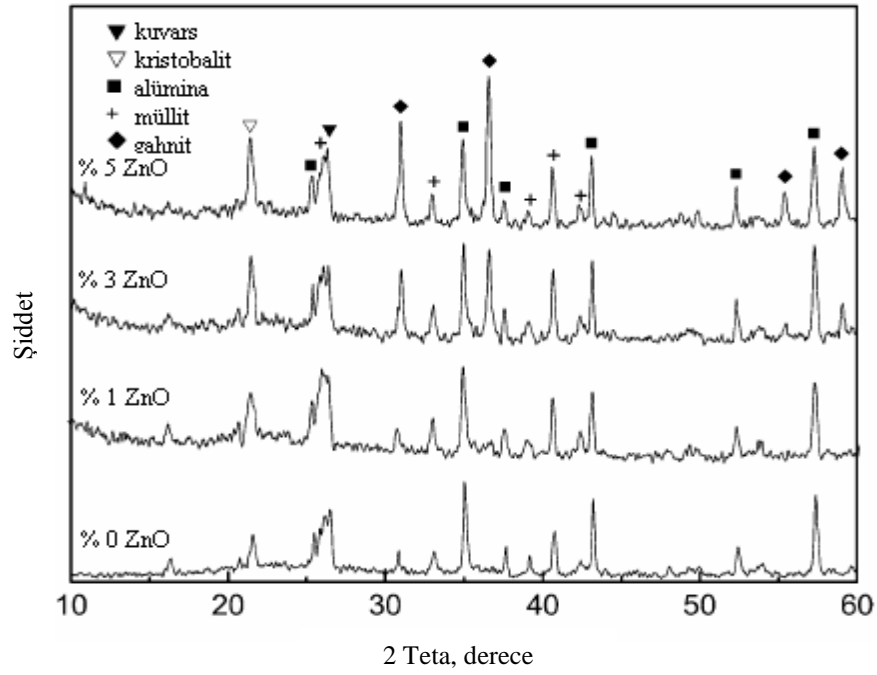
Sır bileşiminde az oranda özellikle mavi ve yeşil renklerin gelişimini sağlar. Beyazlığı artırır. Özellikle Al_2O_3 ile birlikte, borsuz ve CaO içeriği az olan (alkalili sırlar) sırlarda beyazlık ve opasiteyi düzenler. Fazla miktarda özellikle bazik sırlarda sırn devitrifikasyon eğilimini güçlendirerek yüzeye mat bir görünüm verir. Çinko matı sırlarda ZnO oranının daha fazla artırılmasıyla artistik sır türü olan “deri kraklesi” sırlar elde etmek mümkündür [37]

Çinko oksit' in sırların kristallenme davranışı üzerine etkileri detaylı olarak araştırılmış olmasına rağmen, bünye özellikleri üzerine etkisi ile ilgili araştırmalar yeterince yapılmamıştır.

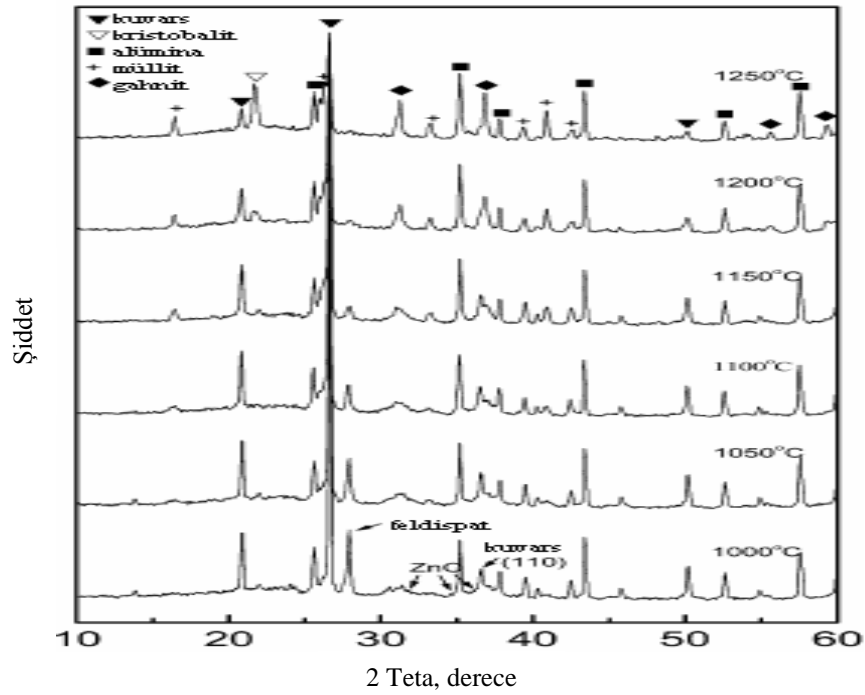
Genellikle, sırların içindeki tüm başlangıç malzemeleri tamamen ergitilir. Böylece kimyasal bileşime ve soğutma rejimine bağlı olarak kristallenme oluşur. Ancak porselen bünyeler kısmen ergir ve kristallenmeleri karmaşık mikroyapılar oluşturacak şekilde tüm pişme sürecinde devam eder. Porselen bünyedeki camsı faz başlangıçta feldspat gibi ergime sıcaklığı düşük hammaddeler tarafından sağlanır. Diğer hammaddeler cam içerisinde çözünür ve yeni kristalin fazlar gelişir. Öyleyse, ZnO ilaveli porselen bünyelerin kristallenme davranışı sırdan farklı olmalıdır [3].

Lee vd. tarafından yapılan çalışmada, ZnO ilavesinin porselen bünye üzerine etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada ZnO %0,3 ve 5 oranlarında porselen bünye reçetesine ilave edilmiştir. Pişirim 1000 ve 1300°C sıcaklıklarda olmak üzere yapılmıştır. Şekil 4.1' de 1300 °C'de 30 dakika sintelernen reçetelerin XRD grafikleri incelendiğinde, ZnO ilavesi ile gahnit ($ZnAl_2O_4$) fazı oluştuğu görülmektedir. Pik şiddetinin ise artan ZnO miktarıyla arttığı buna karşılık alümina kırınım şiddetinin sabit kaldığı tespit edilmiştir. Bu da, alüminanın hammadde olarak ilavesinin diğer bileşenlerle reaksiyona girmediğini göstermektedir [3].

Şekil 4.2'de, %3 ZnO katılan sistem 1000-1250 °C'de 30 dakika sinterlendiğinde oluşan mevcut fazlar gösterilmektedir. ZnO'nun 1000 °C'ye kadar yapıda kaldığı, daha sonra artan sinterleme sıcaklığıyla beraber feldspat ergimeye başladığı için ZnO'nun oluşan bu camsı faz içerisinde çözüldüğü görülmüştür. Sıcaklık 1150 °C'ye geldiğinde feldspatın tamamen ergidiği, gahnit ve kristobalit kristallerinin oluşmaya başladığı tespit edilmiştir [3].



Şekil 4.1 1300 °C’de 30 dakika sinterlenen ZnO içeren bünyelerin XRD grafiği [3].



Şekil 4.2 %3 ZnO içeren bünyelerin farklı sıcaklıklarda 30 dakika sinterlenmesiyle elde edilen XRD grafikleri [3].

5. SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRETİMİNDE PİŞİRİM ESNASINDA MEYDANA GELEN REAKSİYONLAR

Piştirim esnasında sır ve bünye içinde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler aşağıda belirtilen faktörlerden etkilenir[18].

1. Bünye ve sıranın kimyasal ve mineralojik kompozisyonu: Örneğin, düzensiz bir kaolin, kendisi ile aynı mineralojik yapıya sahip fakat yüksek kristaliniteye sahip bir kaolinden daha düşük sıcaklıkta kristal suyunu kaybetmeye başlar. Sır için de bir örnek verilirse, tüm şartlar her iki sır için aynı ancak aradaki tek fark içeriklerindeki çinko oksit ise, yüksek oranda çinko oksit içeren sır düşük oranda çinko oksit içeren sıra göre daha düşük sıcaklıkta çekme gösterir.
2. Bünye ve sır içeriğinde yer alan hammaddelerin tane boyutu ve dağılımı: Tane boyutu incelidikçe bünye için vitrifikasyon, sır için ise ergime sıcaklığı daha düşük olacaktır.

5.1 Fiziksel Değişimler

Fiziksel değişimler seramik ısıya maruz kaldığında “sinterleme” olayı ile meydana gelir. Bu işlemde aglomere halde birbirine temas eden taneler uygun ısıda birbirlerine daha fazla yakınlaşarak agreganın yüzey alanını ve porozitesini azaltırlar. Alümina gibi saf ve tek bileşenli bir sistem için sinterlemeyi düşünecek olursak ısı etkisi ile malzeme akışı eğiliminin yüksek olduğu yerden düşük olduğu yere doğru gerçekleşir ve bunun neticesinde boyun oluşumu gerçekleşir. Bu proses için sürücü kuvvet yüzey enerjisinin azaltılmasıdır. Böylece tanelerin merkezleri arasındaki mesafe kısalır ve porozite miktarı azalır. Isı ve/veya sıcaklık artışının devam etmesi ile porozite azalmaya devam eder ve başlangıçta var olan çok taneli yapı yok olmaya başlar. Sonuçta porozite tamamen yok olur ve geriye sadece kapalı porlar kalır. Kapalı porlarla birlikte tek taneler ve tane sınırları gözlemlenir. Kapalı porların içinde gazlar hapis olur. Eğer sinterleme hidrojen veya oksijen içeren bir atmosferde yapılırsa teorik yoğunluğa ulaşılabilir.

Seramik gibi kompleks sistemlerde, bünyenin ergitici içeriğinden dolayı nihai yapıda camı faz bulunur. Sinterleme esnasında katı fazlar sıcaklığa bağlı olarak oluşan sıvı faz tarafından ıslatılır veya çözünür. Bu şartlar altında sıvı-katı tanelerin arasına girmiş olur ve onları birbirine basınç ve kapiler kuvvetler ile yaklaştırır. Eğer yeterince sıvı faz oluşursa açık

porlar sıvı ile dolar ve tamamen yoğun bir yapı elde edilir. Bu olay ‘vitrifikasyon’ olarak isimlendirilir [1].

5.2 Sinterleme Mekanizması

Sinterleme, toz bileşiminin en yüksek sıcaklığa ulaştığı basamak olduğu için prodesteki en önemli basamaktır. Sinterlemenin en önemli amacı yoğunlaşmanın sağlanmasıdır. Fiziksel ve kimyasal değişimin meydana geldiği sinterleme aşaması ile malzemenin elektrik, optik, mekanik ve magnetik özellikleri değişir. Bu nedenle sinterleme prosesinin başarısı nihai ürün özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir [38].

Yüksek oranda silikat içeren geleneksel seramik sistemleri ‘viskoz sinterleme’ mekanizması ile sinterlenirler. Viskoz sinterleme davranışından sık olarak alkali oksitlerin kombinasyonu şeklinde eklenen silikat bileşenleri sorumludur. Çok sayıda bileşen ve safsızlık içeriklerinden dolayı oluşabilecek kimyasal reaksiyonlar ve hatta nihai kompozisyonda gözlemlenebilecek dengesizlikler nedeniyle porselen ve diğer geleneksel seramiklerin sinterlenmesi ileri teknoloji seramiklerinin sinterlenmesinden daha zordur. Geçici kristallenme ve sıvı faz yoğunlaşmanın orta kademesinde etkilidir. Feldspatın ergimesi ve sistemdeki diğer iki bileşenle (kil ve kuvars) etkileşimi sonucu sistemde viskoz sıvı oluşur.

Viskoz sinterleme viskozitesi ölçülebilir malzemelerin sinterlenmesinde kullanılan bir prodestir. Tipik olarak, yükseltile sıcaklıkta kristal olmayan katıların (camsı ya da amorf) sinterlenmesi için uygundur [1,39].

5.3 Sağlık Gereçleri Seramiklerinin Pişirimi Esnasında Meydana Gelen Reaksiyonlar

30-150 °C: Bünyede kalan nemin uzaklaşması bu sıcaklık aralığında gerçekleşir. Bünyeden uzaklaşan nem miktarı %1,5’den fazla olmamalıdır. Aksi takdirde üründe çatlak oluşumu başlar.

150-500 °C: Killerde bulunan organik maddeler bu sıcaklık aralığında bozulur ve yanar. Bu prosesin kinetiğini aşağıdaki şartlar belirler;

- Organik maddelerin tane boyut ve dağılımları
- Isıtma hızı
- Seramik bünyenin kalınlığı (kalınlık arttıkça ısıtma hızı azalmalıdır)

- Fırın atmosferinin tipi (oksidif veya redüktif)

Organik maddelerin tane boyutu ve dağılımı bünye reçetesinde kullanılan bileşenlerin, özellikle killerin tane boyut ve dağılımından etkilenir. Bileşen içeriğindeki tane boyutunun ince olması durumunda organik bileşen içeriği de az olacaktır. Fırın atmosferi kesinlikle oksidif olmalıdır.

Isıtma hızı çok önemli bir faktördür. Hızlı pişirim çevrimlerinde genellikle uygulanmakta olan 300 °C/saat ısıtma hızında organik maddelerin yanması 750 °C'ye kadar sürer. Ayrıca organik maddelerden kaynaklanan kömürün yanması 1100 °C'ye kadar sürer.

Elektrikli fırınlarda, karbondioksit varlığı durumunda 300 °C/saat hız pişirim hızı ile standart vitroz bünyenin piştiği gözlemlenmiştir. Sıcaklık değeri 1000°C'ye ulaştığında karbondioksit varlığı organik maddelerin yanmasını göstermektedir. Bu sıcaklık aralığında yanlış pişirim üründe 'black core' olarak isimlendirilen hatanın oluşmasına neden olur.

Ayrıca ertelenmiş kömür yanması, sır yüzeyinde yüksek oranda pinhole olarak isimlendirilen hatanın gözlenmesine neden olur. Eğer bünye içeriğinde çok yüksek oranda organik madde varsa, pişirim hızının 180-200 °C/dakika değerini geçmemesi tavsiye edilir.

500-700 °C: Bu sıcaklık aralığında gerçekleşen bazı dönüşümler aşağıda sıralanmıştır.

1. Sıcaklık değerinin 520-650 °C aralığına ulaşması ile kaolin bozulur ve içeriğindeki kimyasal bağlı su uzaklaşır. Bu suyun uzaklaşması ile sır tabakası yüzeyinde buhar akışı meydana gelir ancak herhangi bir hataya sebep olmaz.
2. 573 °C civarında kuvars alfa allotropik formundan beta formuna hızla dönüşür. Bu dönüşüm ile birlikte bünye hacmi artar. Bu durum kaolinin dehidratasyonu ile suyunu uzaklaştırması neticesinde çekmesi ile bünyede tolere edilir.
3. 500-700 °C sıcaklık aralığında kil içinde bulunan mika ve bünye içeriğinde bulunan karbonat bozulur.

700-1050 °C: Karbonatlar bozunum prosesini bu sıcaklık aralığında tamamlar. Magnezyum karbonat 800 °C civarında ve kalsiyum karbonat 950 °C civarında bozulur. Normalde vitroz bünyede karbonatlar bulunmaz ancak sır içeriğinde bulunabilirler.

950-1100 °C: Kil içeriğinde bulunan sülfatlar bu sıcaklık aralığında bozulurlar. Bu sıcaklıklarda başlangıç sinterleme reaksiyonları sodyum, potasyum vb. oksitlerin katalist etkisi

ile gerçekleşir. Bu pişirim aralığında düşük ısıtma hızı gereklidir (120-150 °C/dak.). Çünkü nihai üründe görülecek telafisi olmayan hatalar bu sıcaklık aralığının hızlı geçilmesi durumunda görülür. 1100 °C civarında vitröz bünyede kullanılan sır ergimeye başlar.

Hızlı pişirimlerde 950-1100 °C sıcaklık aralığında bünyenin gazlardan arındırılma prosesi tamamen biter. Ürünün kalitesini arttırmak için bu sıcaklık aralığı mümkün olduğunca uzun tutulmalıdır.

1100-1230/1250 °C: Bu aşamada maksimum sıcaklığa ulaşılmıştır. Sağlık gereçleri ürünlerinde çekme bu sıcaklık aralığında tamamlanır. Vitrifikasyon seramik bünyenin incelmesine neden olur. Bu olay feldspatın ergimesi, kristalin tanelerin bir kısmını çözmesi ve diğer kısmının ise etrafını sarması ile sağlanır.

Böylece oluşan sağlık gereçleri ürün bünyesinde; camsı faz, müllit fazı ve kalıntı kuvars fazını içerir. Vitrifikasyonu sağlanmış üründe bir miktar deformasyon meydana gelir. Eğer ergitici miktarı gereğinden fazla ise deformasyon değeri nihai ürün şeklinin çarpık olmasına neden olur.

Eğer ürün maksimum sıcaklıkta gereğinden fazla kalırsa ya da maksimum sıcaklık değeri yüksek olursa bünye içeriğinde bulunan sodyum feldspat onun şişmesine neden olur. Müllit oluşumu bünye içeriğine ilave edilecek magnezyum ve lityum oksit gibi oksitlerin ilavesi ile hızlandırılabilir. Bu şekilde aynı sürede ancak daha düşük sıcaklıkta müllit oluşumu sağlanır.

Kalıntı kuvarsın miktarı aşağıdaki faktörlerden etkilenir,

- Pişmemiş bünye içeriğindeki kuvars miktarı
- Kuvars tane boyutu ve dağılımı: ince tane boyutuna ve dar bir tane boyut dağılımına sahip olması durumunda kuvarsın çözünümü çok daha iyi olacaktır.
- Bünyede kullanılan ergitici tipi ve miktarı
- Maksimum pişirim sıcaklığı ve bu sıcaklıkta bekleme süresi (pişirim sıcaklığı arttıkça ve süresi uzadıkça kalıntı kuvars miktarı azalır).

Sağlık gereçleri ürünlerinde kalıntı kuvars miktarı minimum %5 ve maksimum %15-18 aralığında olur. Bu durumda bünyenin termal genişleme katsayısı 35-800 °C aralığında, $5,9 \times 10^{-6} \text{ x K}^{-1}$ den $6,9 \times 10^{-6} \text{ x K}^{-1}$ değerine değişir.

Eğer maksimum sıcaklık değerinde bekleme süresi kısaltılacaksa, maksimum sıcaklığın mutlaka artırılması ya da bünye ve sır reçetelerinin değiştirilmesi gereklidir. Bu sıcaklık aralığı için ideal ısıtma hızı 120-150 °C/saat ve finalde 10-15 °C/saat olmalıdır.

1230/1250-1200 °C: Bu sıcaklık aralığında soğutma hızı çok yavaş olmalıdır. Eğer hızlı bir soğuma olursa gaz kabarcıkları sır tabasında hapis kalırlar. Bu sıcaklık aralığında soğutma hızı 10-15 °C/saat olmalıdır.

1200-800° C: Başlangıçta (950° C' ye kadar) bünye pyroplastik davranış gösterir, fakat düşük sıcaklıklarda anormal hacim değişimi göstermez. Bu nedenle hızlı soğutma 800 °C nin altında yapılabilir. Hızlı soğuma sıran parlaklığını artırıcı etki sağlar. Hızlı soğutma programında 1000 °C/saat hız uygulanabilir.

800-600 °C: Soğutma mutlaka yavaşlatılmalıdır (100-130° C/saat). Çünkü 750-800 °C aralığında bünye camsı fazını dönüşüm aralığıdır. Daha sonraki aşamada beta kuvars alfa kuvarsa dönüşür.

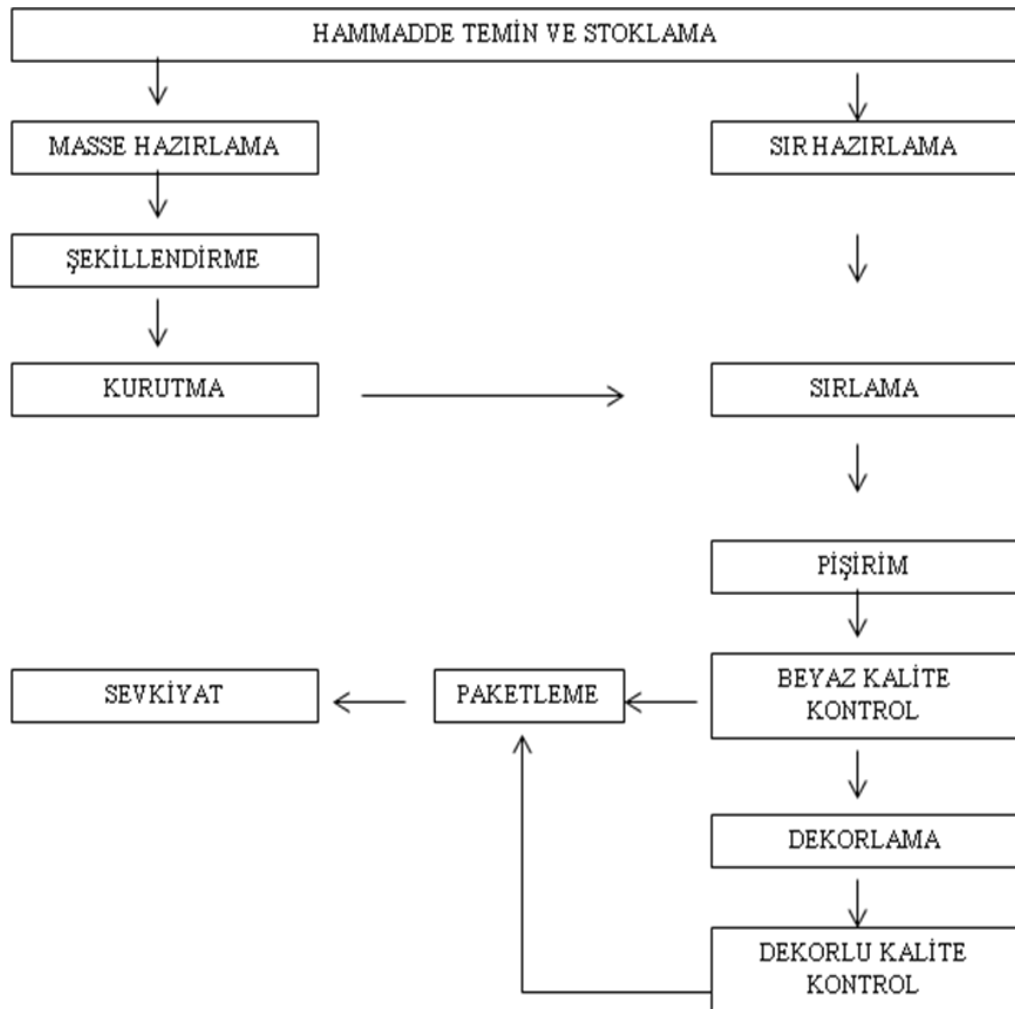
600-500 °C: 573° C' de bünyede kalan kalıntı kuvars beta formundan alfa formuna dönüşür. İki form arasındaki genleşme farkı nedeniyle, bu dönüşümün hızlı olması durumunda ürün kırılabilir veya çatlaklar. Bu nedenle önerilen bu sıcaklık aralığının 50 °C/saat hız ile geçilmesidir.

500-50° C: bu aşamada soğutma herhangi bir önlem alınmadan yapılabilir. Çünkü sağlık gereçleri bünyelerinde genellikle kristobalit oluşmaz. Çok ince ateş kili bünyelerde kristobalit %8-10 aralığında bulunabilir. Bu durumda 250-180 °C aralığı soğutma hızı 50 °C/saat olmalıdır [18].

6. SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRETİM PROSESİ

Seramik üretiminde ana hammaddeleri özlü ve özsüz hammaddelerden oluşmaktadır. Özlü hammaddeler kil ve kaolin, özsüz hammaddeler ise feldspat ve kuvarstır. Seramik sağlık gereçleri üretiminde geleneksel üretim yöntemi döküm sistemidir. Bu sistemde 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 gerçekleştirilir [12].

Üretim süreci; masse hazırlama, sır hazırlama, kalıp hazırlama, kalıplama, kurutma, sırlama ve pişirme gibi aşamalardan oluşmaktadır. Üretim iş akış şeması şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1 Sağlık gereçleri üretimi iş akış şeması [18].

Masse Hazırlama: Kil, kuvars ve feldspat gibi seramik ana hammaddeleri belirli bir reçeteye göre karıştırılıp, sulu bir şekilde değirmende öğütülerek seramik çamuru elde edilir. Şekil 6.2’de sağlık gereçleri masse üretiminde kullanılan masse değirmeni örneği görülmektedir[34].



Şekil 6.2 Sağlık gereçleri masse üretim değirmeni [34].

Sır hazırlama: Kaplama seramiğini oluşturacak kaolin, kuvars, zirkonyum gibi seramik mineralleri yine belli bir reçeteye göre kırılıp öğütüldükten sonra seramik sırası elde edilir. Renkli ürünler için sır’a boya ilave edilerek sır renklendirilir [12].

Kalıp hazırlama: Alçı kalıpların kullanıldığı tesislerde alçı ve diğer sağlamaştırıcı, dondurucu malzemeler karıştırılarak ürüne şekil verecek kalıp parçalarının oluşturulması işlemidir [12].

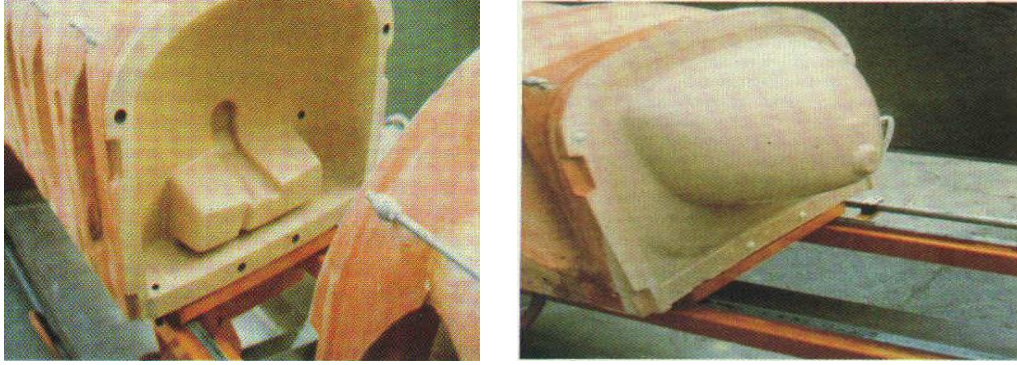
Kalıplama: Masse hazırlama aşamasında istenilen kıvama getirilen çamurun, farklı döküm teknolojileri kullanılarak alçı veya sentetik reçine kalıplara dökülmek suretiyle şekilli gövdenin oluşturulması işlemidir. Kalıplarda yeterli et kalınlığına ulasan gövdenin kalıbı sökülür ve kurumaya bırakılır. Döküm hataları ve iyileştirme yöntemleri çizelge 6.1’de belirtilmiştir. Şekil 6.3’de alçıdan yapılmış iş kalıpları ve şekil 6.4’de vitrifiye üretiminde kullanılan basınçlı döküm kalıpları görülmektedir [34].

Çizelge 6.1 Döküm hataları ve iyileştirme yöntemleri [34].

Hata	Tanımı	Nedeni	İyileştirme
Zayıf dolun	Kalıpları doldurmak çok uzun	Akışkanlık çok düşük	Eklenen suyu artır veya eklenen deflokülanı artır.
Yumuşak dökümler	Gevşek dökümler ellemek zor	Tixotropy çok yüksek	Eklenen deflokülanı artır.
Kırılgan dökümler	Sert döküm şekillendirme zor	Tixotropy çok düşük	Deflokülanı azalt.
Yetersiz akma	Slip dar bölümlerde akıyor.	Akışkanlık çok düşük / tixotropy çok yüksek	Eklenen suyu artır veya eklenen deflokülanı artır.
Çelenkleşme	Dökümün slip tarafında küçük eğri-büğü saçaklar	Tixotropy çok düşük	Deflokülan miktarını veya su miktarını azalt.
İğne delikleri	Döküm parçasının kalıp tarafının yüzeyinin hemen üstünde oluşan küçük delikler.	Akışkanlık çok düşük	Su miktarını artır veya deflokülan miktarını artır.
Çatlaklar	Gövdenin birleşim yerlerinde küçük çatlaklar	Tixotropy çok düşük	Deflokülan miktarını azalt veya eklenen su miktarını azalt
Döküm benekleri ve döküm parlaklıkları	Parçanın kalıp tarafında oluşan rengi değişen bölüm	Akışkanlık çok yüksek / tixotropy çok düşük	Suyu azalt veya deflokülanı azalt.



Şekil 6.3 Vitriye üretiminde kullanılan alçı kalıplar [34].



Şekil 6.4 Sağlık gereçleri üretiminde kullanılan basınçlı döküm kalıpları [34].

Sırlama: Kalıpta şekillendirilerek kurutulan yarı mamul gövde, sırlama bölümünde robot veya el ile sırlanır ve tekrar kurumaya bırakılır [34].

Pişirme: Kuruyan sırlı yarı mamuller yaklaşık 1250 °C civarında pişirilir. Sağlık gereçleri pişirim fırınları için bir örnek şekil 6.5'te görülmektedir. Fırınlardan pismiş olarak çıkarılan ürünler kontrol edilir ve tamir edilebilir hatası olan ürünler tamir edilerek yaklaşık 1200°C sıcaklıkta ikinci kez pişirilir. Daha sonra isteğe bağlı olarak dekorlanması gereken ürünler dekorlama işleminden geçirilir ve kalite kontrole gönderilir. Kalite kontrol bölümünde sınıflandırılan ürünler mamul stok ambarlarında stoklanır [12,34].



Şekil 6.5 Sağlık gereçleri pişirim fırını [34].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu araştırmada, temel sağlık gereci üretiminde kullanılan özlü ve özsüz hammaddeler kullanılmıştır. Özlü hammaddeler kil ve kaolin (İngiliz kaolini), özsüz hammaddeler ise kuvars ve feldspattır. Bunların dışında pişirim sıcaklığına ve fiziksel özelliklere etkisi için alternatif ergitici olarak galvaniz atığı kullanılmıştır. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizi XRF (X-Işınları floresans) cihazı ile ve mineralojik analizleri XRD (X-Işınları difraktometre) cihazı ile incelenmiştir. Deflokulant olarak Na-silikat, Cam suyu kullanılmıştır.

7.2 Çamur Hazırlama

Laboratuar koşullarında, çamurlar standart sağlık gereçleri yöntemleri takip edilerek hazırlanmıştır. Özsüz hammaddeler endüstriyel olarak öğütölmüş ticari ürünlerden temin edilmiştir. Reçete bileşimlerin de bulunan hammaddeler porselen değirmenlere yüklenerek karışım sağlanmıştır. Bu işlemin ardından çamur numuneleri 125 mikronluk elekten elenmiştir. Elenen çamura mikserde Na-silikat ilave edilerek deflokulasyon sağlanmıştır. Litre ağırlığı, viskozite ve tiksotropi ayarlamalarının ardından çamur 3.5x20x1 cm. boyutlarındaki çubuk şekilli alçı kalıplara dökölmüştür. Kalıptan alınan numuneler kurutulduktan sonra 1150 ve 1250 °C fırınlarda pişirilmış ve numuneler fiziksel ve kimyasal olarak incelenmiştir.

7.3 Hammadde ve Çamurlara Uygulanan Testler

Hammaddelere ve yapılan denemelere çalışmalar boyunca uygulanan testler çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1 Hammadelere ve yapılan denemelere çalışmalar boyunca uygulanan testler.

No	Hammadelere Uygulanan Testler
1	Kimyasal Analiz-XRF (ağırlıkça %)
2	Mineralojik analiz-XRD (ağırlıkça)
3	Tane boyut dağılımı ölçümü-Master Sizer

No	Çamur Numunelerine Uygulanan Testler
1	Tane boyut dağılımı ölçümü
2	Mukavemet (kg/cm ²)
3	Kuru Küçülme (%)
4	Toplam Küçülme (%)
5	Su Emme (%)
6	Deformasyon (mm)
7	Renk Ölçümü (Colormeter)
8	Mikroyapı incelemesi (SEM)
9	Termal Genleşme İncelemesi (Dilatometre)

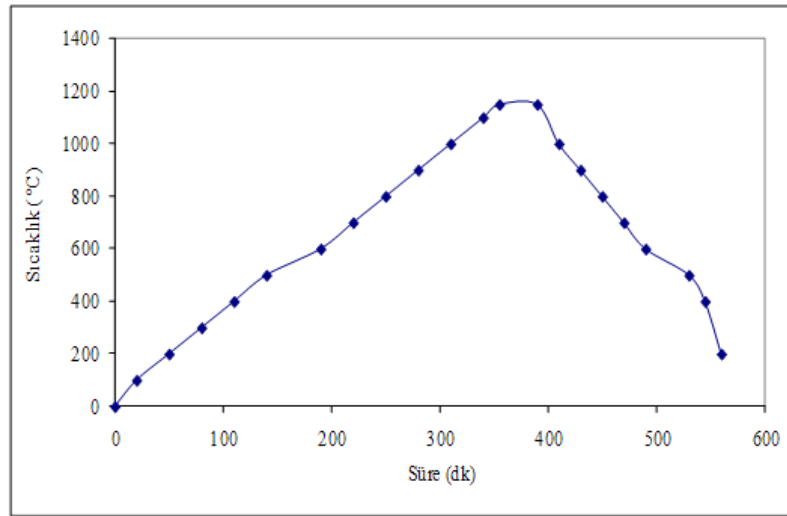
7.4 Kullanılan Cihazlar

Özsüz hammaddeler endüstriyel olarak hazır öğütülmüş kullanıldığı için tüm hammaddeler karışım amacı ile 3 kg. kuru hammadde kapasiteli porselen değirmene yüklenerek döner silindirler üzerinde karıştırılmıştır. Hammadde tane boyut dağılımı incelemeleri lazer difraksiyon yöntemi (Malvern MasterSizer 2000) kullanılarak ölçüm yapılmıştır. Şekil 7.1'de Malvern MasterSizer 2000 cihazına ait bir resim görülmektedir.

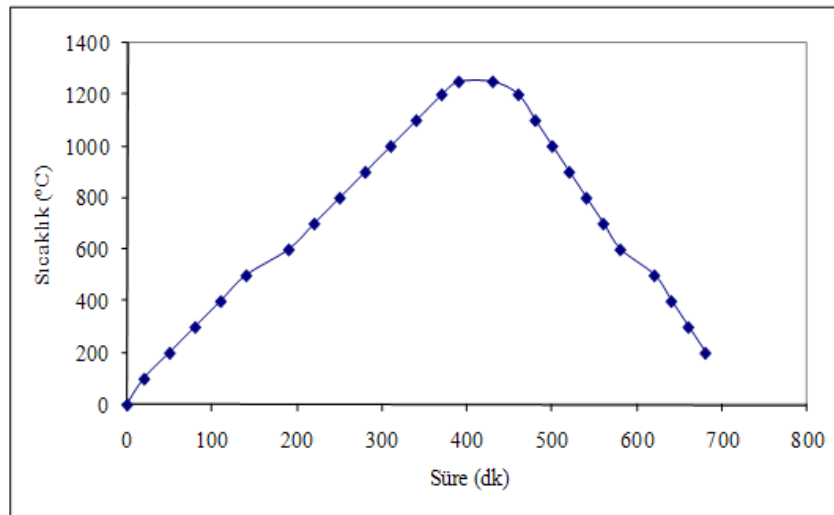


Şekil 7.1 Lazer difraksiyon yöntemine dayalı olarak ölçüm yapılan Malvern MasterSizer 2000 cihazı [40].

Hazırlanan yarı mamullerin kurutulması Nüve marka laboratuvar tipi etüvlerde, pişirim işlemi ise Forno Ceramica marka doğal gazlı laboratuvar tipi fırında gerçekleştirilmiştir. Uygulanan fırın rejimleri endüstriyel olarak üretim yapan firmalardan alınan bilgi ve değerlendirilen tecrübeler sonucunda belirlenmiştir ve grafikleri 1150 °C için şekil 7.2’de ve 1250 °C için şekil 7.3’de verilmiştir.



Şekil 7.2 1150 °C’de pişirilen numunelere uygulanan fırın rejim grafiği.



Şekil 7.3 1250 °C’de pişirilen numunelere uygulanan fırın rejim grafiği.

7.4.1 Faz analizi

Bu çalışmadaki faz analizleri Rigaku marka XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Burada tüp voltajı 40 kV ve akımı 30 mA olacak şekilde ayarlanarak Cu K α monokromatik radyasyonu kullanılmıştır.

Analiz edilecek seramik numuneler kuvars havanda toz haline getirildikten sonra özel numune tutucu üzerine yerleştirilmiştir. Numuneler 2°C/dak tarama hızında ve 0,1 tarama kademesinde 10-70 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 gelişmiş mevcut kristal fazların belirlenmesi gerçekleştirilmiştir.

7.4.2 Mikroyapı incelemesi

Denemeler sonucunda elde edilen numunelerin mikro yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Numuneler kırılarak incelenecek parçalar alınmıştır. Daha sonra HF (hidroflorik asit) ile yüzeydeki kristallerin açığa çıkması için dağlanmıştır. Dağlanma sonrasında Sputter Coater marka kaplama cihazında altın ile kaplanmıştır. Hazırlanan numuneler Zeiss Supra marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile ikincil elektron dedektörü kullanılarak 20 kV de incelenmiştir.

7.4.3 Mukavemet

Denemeler sonucu elde edilen ürünlerin mukavemetleri 3 nokta eğme yöntemi ile ölçülmüştür. Testte 250x20x10 mm³ boyutlarında döküm yöntemi ile şekillendirilerek kurutulmuş olan parçalar kullanılmıştır. Şekillendirilen numuneler ölçümden önce 60°C' de kurutulularak sabit tartıma getirilmiş ve desikatörde 2 saat süreyle bekletilerek, pişmiş mukavemet için ise pişirilmiş numuneler kullanılarak ölçüm yapılmıştır. 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 aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$\text{Kuru Mukavemet} = (3pxl) / (2xbxh2x9,81)$$

p: Ortalama Kırma Kuvveti (N) (kgm/s^2) h : Çubuk Kalınlığı (cm)
 l: Destek Aralığı (cm) 9,81 : Yer Çekimi İvmesi (m/sn^2)
 b: Çubuk Genişliği (cm)

7.4.4 Kuru Küçülme ve Toplam Küçülme

Hammaddelere ve çamurlara uygulanan kuru ve toplu küçülme testlerinde alçı kalıpta döküm yöntemi ile $120 \times 50 \times 8 \text{ mm}^3$ boyutlarında parçalar şekillendirilerek kalıptan çıkarıldıktan sonra yaş uzunluğu (l_1) ölçülmüştür. Parçalar 100° C ' de kurularak sabir tartıma getirilmiştir ve kuru uzunluğu (l_2) ölçülmüştür. Aynı parçalar fırında pişirilmiştir ve pişirildikten sonraki uzunluğu (l_3) ölçülmüştür. Sonuçlar %kuru ve %toplu küçülme olarak aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{Kuru Küçülme} = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \times 100$$

$$\% \text{Toplu Küçülme} = \frac{l_1 - l_3}{l_1} \times 100$$

7.4.5 Su emme

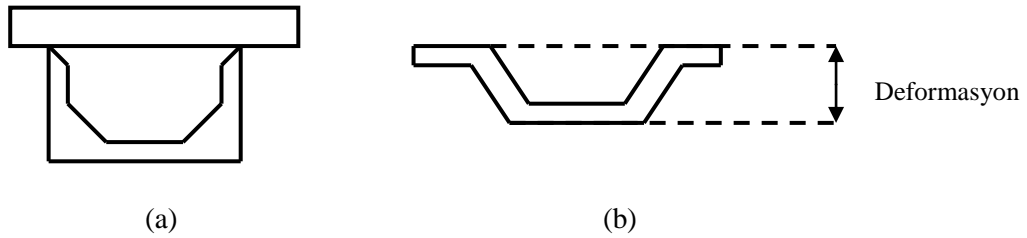
Ölçümü yapılacak parçalar tartılmış ve değer (m_1) olarak kaydedilmiştir. Su emme kazanına konularak yüzeyinde 2 cm^2 den fazla olacak şekilde su ile doldurulmuş ve 2 saat kaynatılmıştır. Kaynama süresinin bitiminden sonrada 20 saat kazan içinde soğumaya bırakılmıştır. Süre bitiminde çıkartılan parçaların yüzeyindeki su temiz ve nemli bir bez ile kurulanmış ve tartılmıştır ve değer (m_2) olarak kaydedilmiştir ve %su emme değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

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

7.4.6 Deformasyon kontrolü

Hazırlanan döküm çamurlarından $3,5 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ boyutlarında çubuk dökülmüş ve kalıptan alınan çubuklar önce oda sıcaklığında 24 saat, sonra da etüvde $200 \pm 5 \text{ °C}$ 'de 2 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kurutma çıkışı çubuklar Şekil 7.4'de görüldüğü gibi deformasyon ayaklarına yerleştirilerek fırına verilmiştir.

Fırın çıkışı eğrilen çubuğun en alt noktası ile çubuğun başlangıç noktası arasındaki mesafe kumpas yardımı ile ölçülerek mm cinsinden deformasyon değeri bulunmuştur.



Şekil 7.4 (a) Deformasyon ölçüm ayağına yerleştirilmiş numune, (b) Deformasyon ölçümü.

7.4.7 Renk ölçümü

Pişirimi yapılan ürünlerin L (beyazlık- parlaklık), a (kırmızı,-yeşil), b (sarı,-mavi) renk değerleri tayini renk ölçüm cihazı olan Minolta marka CRA-43 model spektrofotometre ile yapılmıştır.

8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8.1 Hammaddelere Yapılan Testler ve Sonuçları

Deneme sonuçlarının yorumlanabilmesi için kullanılan tüm hammaddelerin kimyasal, mineralojik özellikleri ve tane boyut değerleri incelenmiş olup sonuçlar Çizelge 8.1, Çizelge 8.2 ve Çizelge 8.3’de belirtilmiştir.

Çizelge 8.1 Hammaddelerin XRF ile belirlenmiş kimyasal analiz sonuçları.

Oksit	Kaolin	Albit	Kil	Kuvars	Galvanizli Atık
SiO ₂	52.60	69.70	48.73	98.90	0.04
Al ₂ O ₃	34.24	18.30	30.51	0.96	0.06
Fe ₂ O ₃	0.12	0.10	1.16	0.05	0.17
TiO ₂	0.11	0.16	0.04	-	-
CaO	-	0.81	0.22	-	-
MgO	-	-	0.21	-	-
NaO ₂	-	10.05	0.23	-	-
K ₂ O	1.40	0.26	2.22	0.02	-
ZnO	-	-	-	-	99.51
A.Z.	11.20	0.27	16.83	0.30	0.16
Toplam	99.67	99.65	100.15	100.23	99.94

Çizelge 8.2 Hammaddelerin XRD ile belirlenen mineralojik analiz sonuçları.

Hammadde	Belirlenen Fazlar (Çokluk Sırasına göre)
Kaolin	Kaolinit, İllit
Albit	Albit, Kuvars
Kuvars	Kuvars
Kil	Kuvars, İllit, Kaolinit
Galvanizli Atık	Zinkit, Platnerit (PbO ₂)

Zinkit, bileşiminde Çinkonun yanı sıra Mangan da bulunan bir mineraldir. Formülü ZnO olup, koyu kırmızı veya portakal sarısı renginde bulunabilirler. Metamorfik kalkerler içerisinde franklinit, vilemit ve kalsit ile beraber bulunur.

Özsüz hammaddelerden olan kuvars ve albit endüstriyel olarak öğünmüş temin edilmiştir, galvanizli atık ise, porselen değirmende 2 saat süre ile öğütülmüştür. Çizelge 8.3’de

özsüz hammaddelerin lazer difraksiyon yöntemi ile ölçülmüş tane boyut ölçüm sonuçları verilmiştir.

Çizelge 8.3 Özsüz hammaddelerin lazer difraksiyon yöntemi ile ölçülmüş tane boyut değerleri.

Hammadde	d (10) (µm)	d(50) (µm)	d (97) (µm)
Kuvars	2.09	22.22	207.8
Albit	2.23	17.27	64.08
Galvanizli Atık	7,37	32,456	501,2

Özlü hammaddeler olan kil ve kaolin için 125 mikron elek bakiyesi sırasıyla %0,1 ve %0,4 olarak tespit edilmiştir. Döküm özellikleri ise çizelge 8.4'de verilmiştir.

Çizelge 8.4 Deneylerde kullanılan kil ve kaolin için döküm özellikleri.

Döküm Özellikleri	Kil	Kaolin
Döküm Yoğunluğu (%)	61	65.5
Elektrolit İçeriği (%Na-Silikat)	0.5	0.5
Yaş Mukavemet (kgf/cm ²)	75	14
Kuru Çekme (%)	6	1.5
Toplam Çekme (%) (1250 °C)	13	10

8.2 Hazırlanan Reçeteler

Öncelikli olarak seramik sağlık gereçlerinde kullanılan standart bir reçete tespit edilmiştir. Bu reçetenin kodu GW-0 olarak isimlendirilmiştir. Galvanizli atık ilavesi albit ve kaolin toplamı yerine %1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 oranlarında kullanılmıştır ve bu reçeteler GW-1, GW-2, GW-3, GW-4, GW-5, GW-6, GW-7, GW-8, GW-9 ve GW-10 olarak isimlendirilmiştir.

Standart reçetenin minerolojik bileşimi Çizelge 8.5'de verilmiştir. Hazırlanan reçete kompozisyonları çizelge 8.6'da verilmiştir. Standart ve denenen reçetelerin oksit, seger ve rasyonel analizleri sırasıyla çizelge 8.7, Çizelge 8.8 ve Çizelge 8.9'da verilmiştir.

Çizelge 8.5 Standart olarak belirlenmiş reçetenin mineralojik bileşimi.

Hammadde	%Miktar
Kuvars	20
Albit	30
Kaolin	25
Kil	25

Çizelge 8.6 Denemeler için hazırlanan reçete kompozisyonları.

Deneme Kodu	GW-0	GW-1	GW-2	GW-3	GW-4	GW-5	GW-6	GW-7	GW-8	GW-9	GW-10
Hammadde	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Kuvars	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Albit	30	29,5	29	28,5	28	27,5	27	26,5	26	25,5	25
Kaolin	25	24,5	24	23,5	23	22,5	22	21,5	21	20,5	20
Kil	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Galvanizli Atık	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Çizelge 8.7 Reçetelerin XRF yöntemiyle yapılan kimyasal analiz sonuçları (A.Z. hariç).

Oksit Oranları %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	ZnO	TiO ₂	A.Z.	TOPLAM
GW-0	64.18	22.40	0.53	0.22	0.23	3.56	1.42	0.03	0.00	0.05	7.14	99.75
GW-1	63.60	22.13	0.52	0.22	0.22	3.51	1.41	0.02	1.00	0.04	7.08	99.76
GW-2	63.03	21.86	0.52	0.22	0.22	3.45	1.39	0.02	1.99	0.04	7.02	99.76
GW-3	62.45	21.59	0.52	0.21	0.22	3.40	1.37	0.02	2.99	0.04	6.97	99.77
GW-4	61.87	21.31	0.51	0.21	0.21	3.34	1.36	0.02	3.98	0.04	6.91	99.78
GW-5	61.29	21.04	0.51	0.21	0.21	3.29	1.34	0.02	4.98	0.04	6.86	99.78
GW-6	60.71	20.77	0.50	0.21	0.21	3.23	1.32	0.02	5.97	0.04	6.80	99.79
GW-7	60.13	20.50	0.50	0.20	0.20	3.18	1.30	0.02	6.97	0.04	6.75	99.80
GW-8	59.55	20.23	0.5	0.2	0.2	3.12	1.29	0.02	7.96	0.04	6.69	99.8
GW-9	58.98	19.95	0.49	0.2	0.2	3.07	1.27	0.02	8.96	0.04	6.64	99.81
GW-10	58.4	19.68	0.49	0.2	0.2	3.01	1.25	0.02	9.95	0.04	6.58	99.82

Çizelge 8.8 Standart ve hazırlanan reçetelerin seger formülleri.

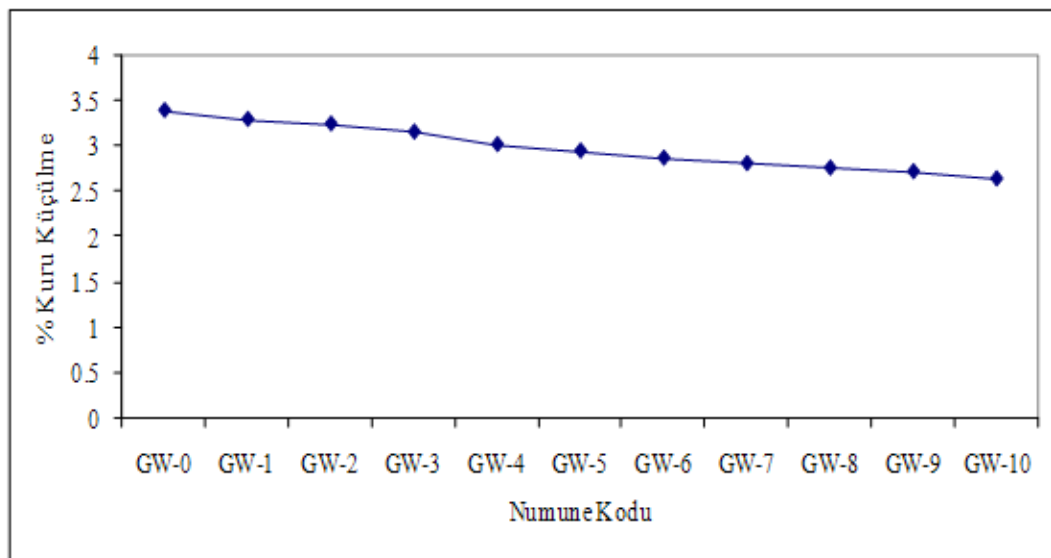
Reçete Kod	Seger Formülü					
GW-0	0.699	Na ₂ O	2.672	Al ₂ O ₃	13.01	SiO ₂
	0.1843	K ₂ O				
	0.0479	CaO				
	0.0687	MgO				
	0	ZnO				
GW-1	0.6068	Na ₂ O	2.327	Al ₂ O ₃	11.37	SiO ₂
	0.1606	K ₂ O				
	0.0418	CaO				
	0.0598	MgO				
	0.1311	ZnO				
GW-2	0.534	Na ₂ O	2.055	Al ₂ O ₃	10.07	SiO ₂
	0.1418	K ₂ O				
	0.037	CaO				
	0.0527	MgO				
	0.2345	ZnO				
GW-3	0.4752	Na ₂ O	1.835	Al ₂ O ₃	9.024	SiO ₂
	0.1267	K ₂ O				
	0.033	CaO				
	0.047	MgO				
	0.3181	ZnO				
GW-4	0.4266	Na ₂ O	1.654	Al ₂ O ₃	8.16	SiO ₂
	0.1142	K ₂ O				
	0.0298	CaO				
	0.0423	MgO				
	0.3871	ZnO				
GW-5	0.3859	Na ₂ O	1.501	Al ₂ O ₃	7.434	SiO ₂
	0.1037	K ₂ O				
	0.0271	CaO				
	0.0383	MgO				
	0.445	ZnO				
GW-6	0.3512	Na ₂ O	1.372	Al ₂ O ₃	6.816	SiO ₂
	0.0947	K ₂ O				
	0.0248	CaO				
	0.035	MgO				
	0.4943	ZnO				
GW-7	0.3213	Na ₂ O	1.26	Al ₂ O ₃	6.284	SiO ₂
	0.087	K ₂ O				
	0.0228	CaO				
	0.0321	MgO				
	0.5367	ZnO				
GW-8	0.2953	Na ₂ O	1.163	Al ₂ O ₃	5.82	SiO ₂
	0.0803	K ₂ O				
	0.0211	CaO				
	0.0295	MgO				
	0.5737	ZnO				
GW-9	0.2725	Na ₂ O	1.077	Al ₂ O ₃	5.413	SiO ₂
	0.0744	K ₂ O				
	0.0196	CaO				
	0.0273	MgO				
	0.6062	ZnO				
GW-10	0.2523	Na ₂ O	1.002	Al ₂ O ₃	5.053	SiO ₂
	0.0692	K ₂ O				
	0.0183	CaO				
	0.0253	MgO				
	0.6349	ZnO				

Çizelge 8.9 Standart ve hazırlanan reçetelerin rasyonel analizleri.

Rasyonel Analiz	Kaolin	Kuvars	Feldspat	Toplam	Kuvars / Feldspat
GW-0	38.17	20.15	41.68	100.00	0.48
GW-1	38.14	20.36	41.49	99.99	0.49
GW-2	38.12	20.58	41.30	100.00	0.50
GW-3	38.10	20.80	41.11	100.01	0.51
GW-4	38.07	21.02	40.91	100.00	0.51
GW-5	38.05	21.25	40.70	100.00	0.52
GW-6	38.02	21.48	40.49	99.99	0.53
GW-7	38.00	21.72	40.28	100.00	0.54
GW-8	37.97	21.96	40.07	100.00	0.55
GW-9	37.95	22.21	39.84	100.00	0.56
GW-10	37.92	22.47	39.62	100.01	0.57

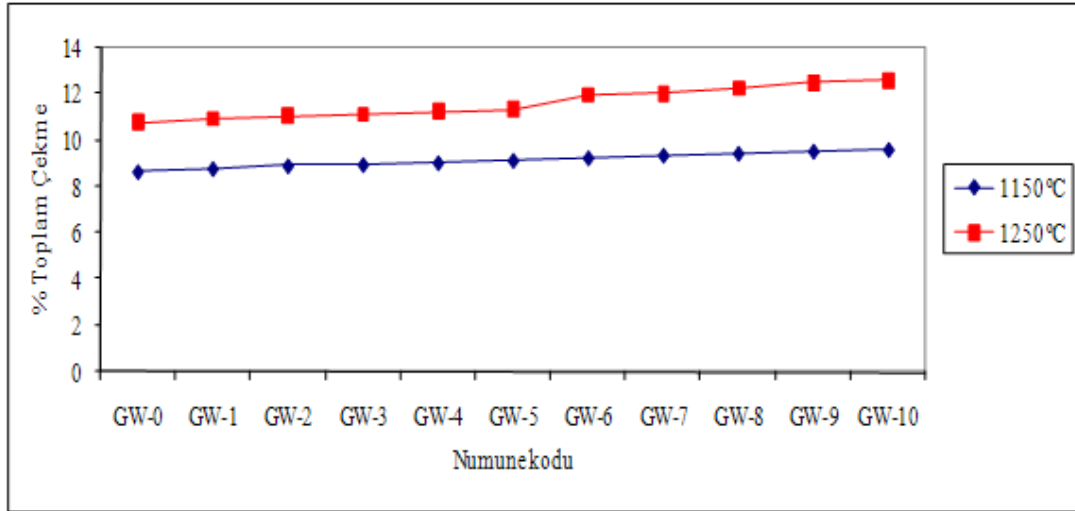
8.3 Hazırlanan Numunelere Uygulanan Testler

Hazırlanan numunelerin içeriğinde albit ve kaolin yerine artan galvanizli atık ilavesi ile kuru küçülme değerleri arasındaki ilişki Şekil 8.1 'de verilmiştir. Değerler galvanizli atık ilavesi ile kuru küçülme değerinin ters orantılı olduğunu göstermektedir. Kuru küçülme değerindeki azalışın sebebi yüksek oranda nem içeren kaolin yerine nem içeriği çok düşük olan galvanizli atık olduğu söylenebilir.



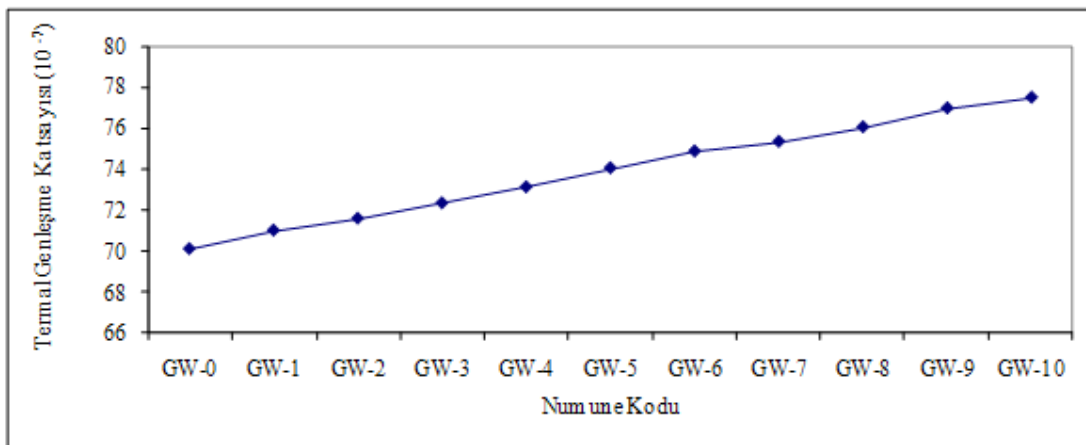
Şekil 8.1 Artan galvaniz atığı ilavesi ile kuru küçülme değerleri arasındaki ilişki grafiği.

Galvanizli atık ilavesi ile toplam küçülme sonuçları Şekil 8.2’de verilmiştir. Artan galvanizli atık ilaveleri ile toplam küçülme artmıştır.



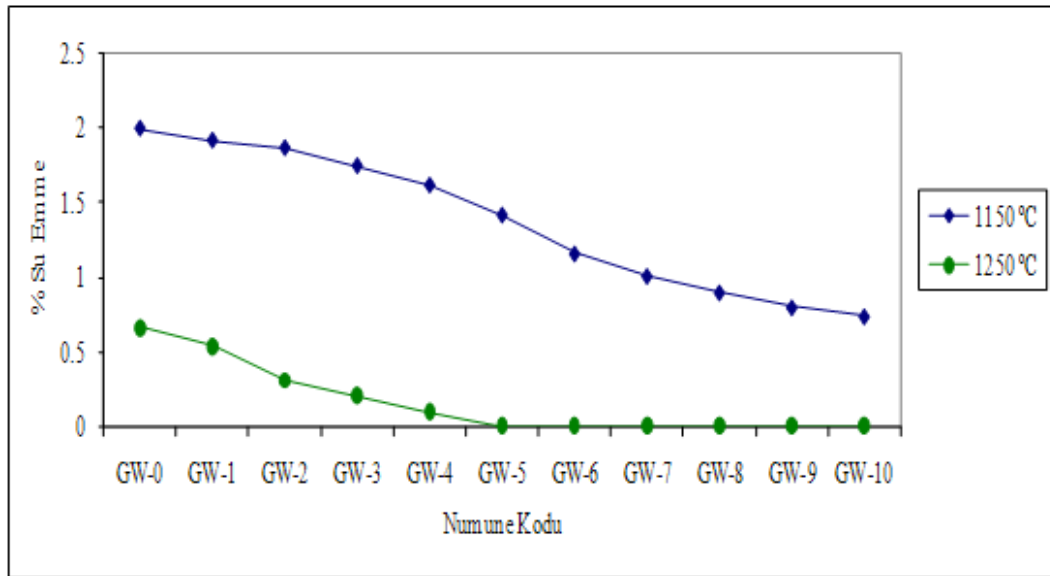
Şekil 8.2 Galvaniz atığı ilavesi ile toplam küçülme değeri arasındaki ilişki grafiği.

1150 °C’de pişirilen numunelerin lineer termal analiz sonucu elde edilen genleşme katsayıları ile galvanizli atık miktarı arasındaki ilişkinin grafiği Şekil 8.3’de verilmiştir. Sonuçlara göre galvanizli atık ilavesi ile lineer termal genleşme katsayısı arasında doğru orantı saptanmıştır.



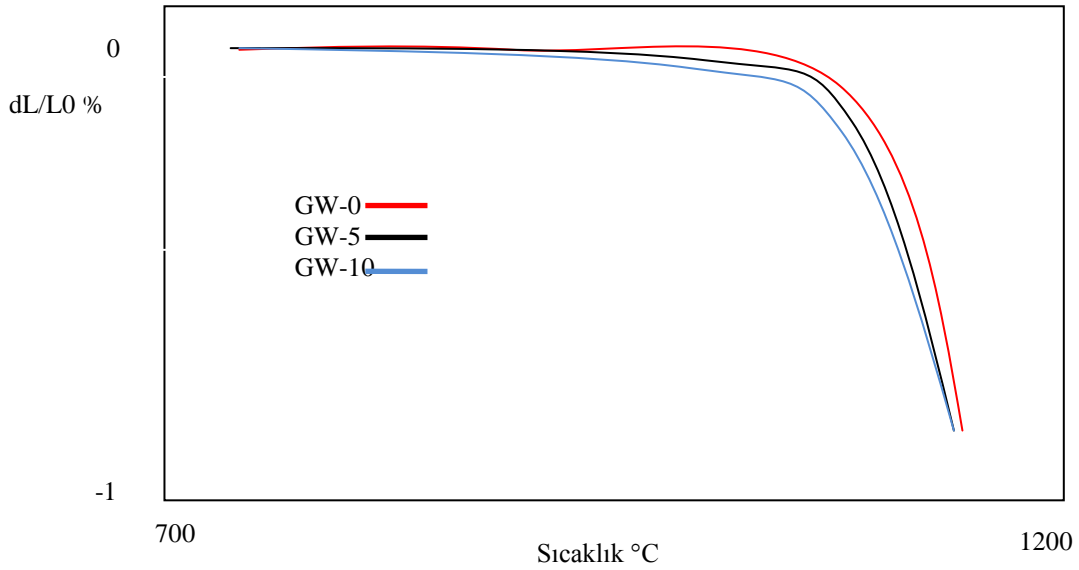
Şekil 8.3 1150 °C’de pişirilen numunelerin dilatometre analizi sonucu elde edilen genleşme katsayıları ile galvanizli atık miktarı arasındaki etkileşim.

Hazırlanan numuneler 1150 ve 1250 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta sinterlenmiştir. Pişirilen numunelerin galvanizli atık miktarındaki değişim ile su emme değeri arasındaki etkileşimi gösteren grafik Şekil 8.4’de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi galvanizli atık içermeyen numunenin su emme değeri pişme sıcaklığının 1250 °C ‘den 1150 °C’ye düşmesi ile %1.4 oranında artmıştır. Ancak artan galvanizli atık ilavesi ile 1150 °C’deki standart numunenin ile aynı su emme değerine GW-10 kodlu örnek ile hemen hemen ulaşılabilmektedir.



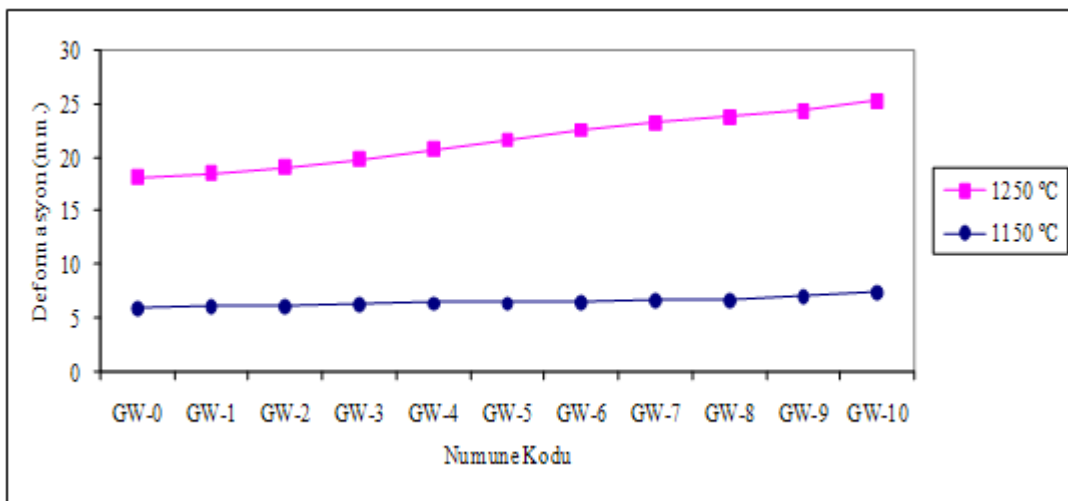
Şekil 8.4 Galvanizli atık miktarındaki değişim ile su emme değerleri arasındaki ilişkinin grafiği.

Elde edilen su emme değerlerine göre seramik sağlık gereçleri bünye reçetesinde artan galvaniz atığı kullanımı ile sinterlemenin daha düşük sıcaklıkta başladığı görülmektedir. Bu etkinin irdelenmesi için GW-0, GW-5 ve GW-10 numunelerine ait dilatometre eğrileri incelenmiştir. Bu örneklerin sinterleme sıcaklıkları sırası ile 1104, 1072 ve 1005 °C olarak saptanmıştır. Dilatometre eğrileri Şekil 8.5’de görülmektedir.



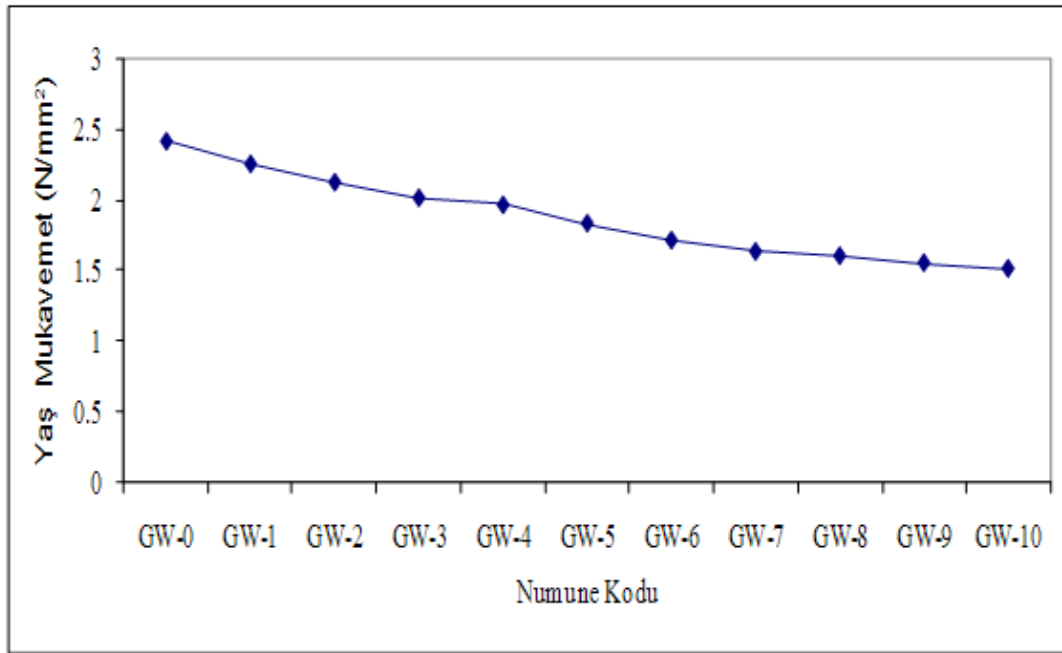
Şekil 8.5 Numuneler için dilatometre eğrisi.

Numunelerin deformasyon ölçüm sonuçları Şekil 8.6'da verilmiştir. Sonuçlar galvanizli atık içeriğindeki artış ile hem 1150 hem de 1250 °C'de pişirilen numunelerde deformasyon değerinde bir miktar artış olduğu tespit edilmiştir. Ancak değerler irdelendiğinde 1150 °C'de deformasyon değerinin tüm numuneler için 1250 °C'de pişirilmiş numunelere göre nispeten az olduğu saptanmıştır.



Şekil 8.6 Deformasyon değişimi.

Çalışılan numunelerin yaş mukavemet değerleri Şekil 8.7’de verilmiştir. Galvanizli atık içeriğindeki artış ile yaş mukavemet değerinde azalma tespit edilmiştir. Seramik yapılarda yaş mukavemet sağlayan hammadde kildir ve kilden daha az olmakla birlikte kaolinde bir miktar yaş mukavemet sağlamaktadır. Galvanizli atık miktarındaki artış ile kaolin miktarındaki azalmanın yaş mukavemet değerinin düşmesine neden olabileceği tahmin edilmektedir.

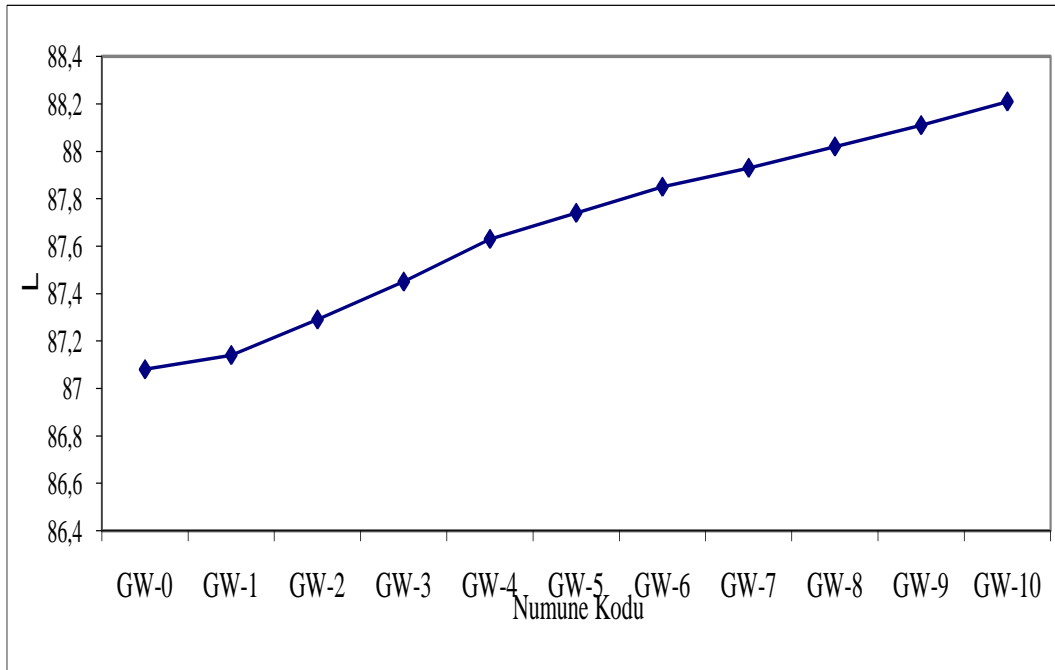


Şekil 8.7 Yaş mukavemet değişimi.

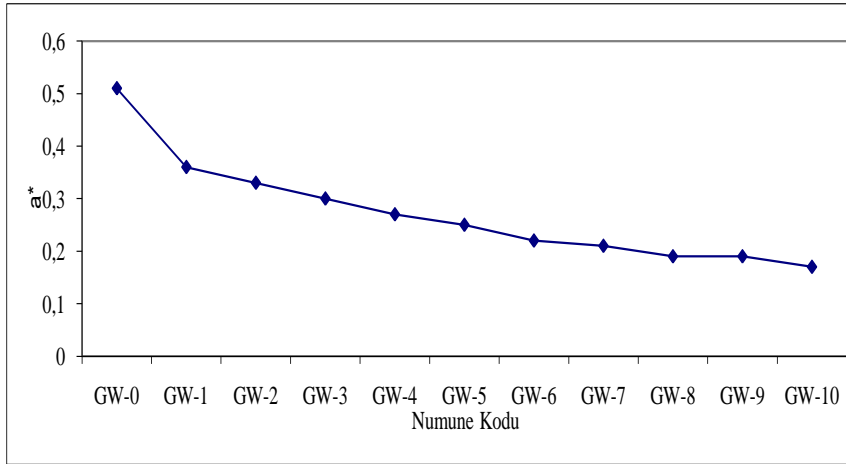
Piştirilen numunelerin renk ölçüm sonuçları Çizelge 8.11 ve Çizelge 8.12’de verilmiştir ve L, a ve b değerleri ile galvaniz atığı kullanımı arasındaki ilişkiyi gösteren grafikler şekil 8.8, 8.9, 8.10, 8.11, 8.12 ve 8.13’de gösterilmiştir. Renk ölçüm değerleri incelendiğinde özellikle 1150 °C’de piştirilen numunelerde beyazlık değerinin reçete içeriğinde artan galvaniz atığı miktarı ile arttığı saptanmıştır.

Çizelge 8.10 1150 °C’de pişirilen numuneler için renk ölçüm sonuçları.

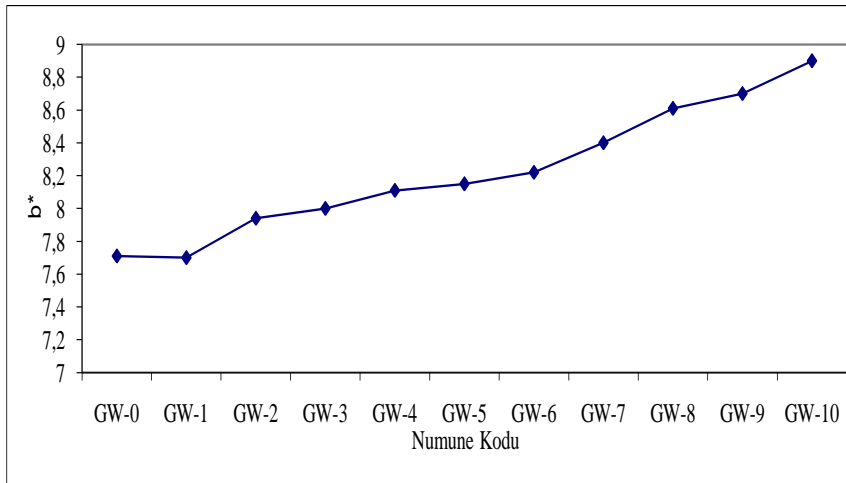
Numune Kodu	L	a*	b*
GW-0	87.08	0.51	7.71
GW-1	87.14	0.36	7.70
GW-2	87.29	0.33	7.94
GW-3	87.45	0.30	8.00
GW-4	87.63	0.27	8.11
GW-5	87.74	0.25	8.15
GW-6	87.85	0.22	8.22
GW-7	87.93	0.21	8.40
GW-8	88.02	0.19	8.61
GW-9	88.11	0.19	8.70
GW-10	88.21	0.17	8.90



Şekil 8.8 1150 °C’de pişirilmiş numuneler için renk ölçüm sonucu ‘L’ değeri değişimi.



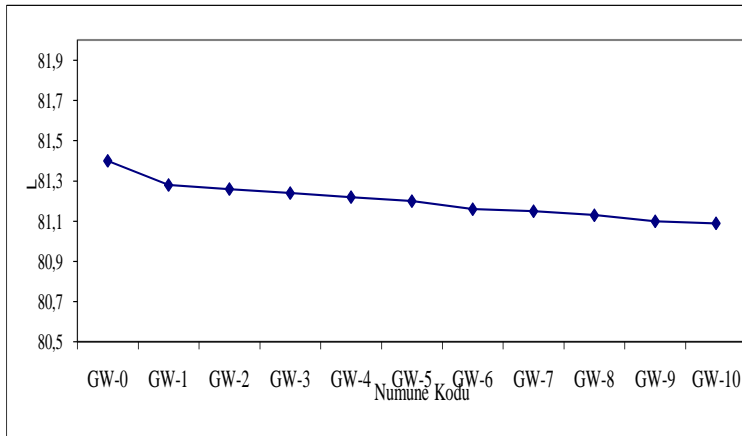
Şekil 8.9 1150 °C’de pişirilmiş numuneler için renk ölçüm sonucu ‘a*’ değeri değişimi.



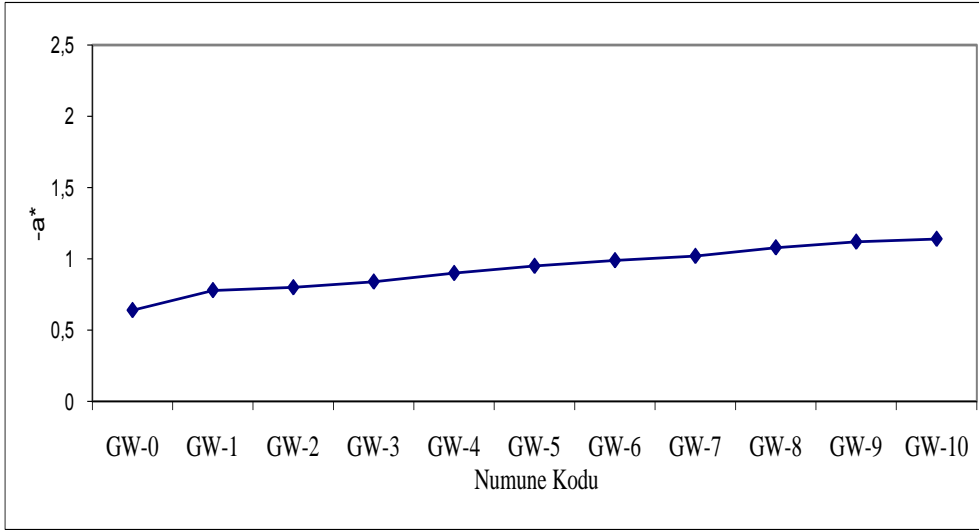
Şekil 8.10 1150 °C’de pişirilmiş numuneler için renk ölçüm sonucu ‘b*’ değeri değişimi.

Çizelge 8.11 1250 °C’de pişirilen numuneler için renk ölçüm sonuçları.

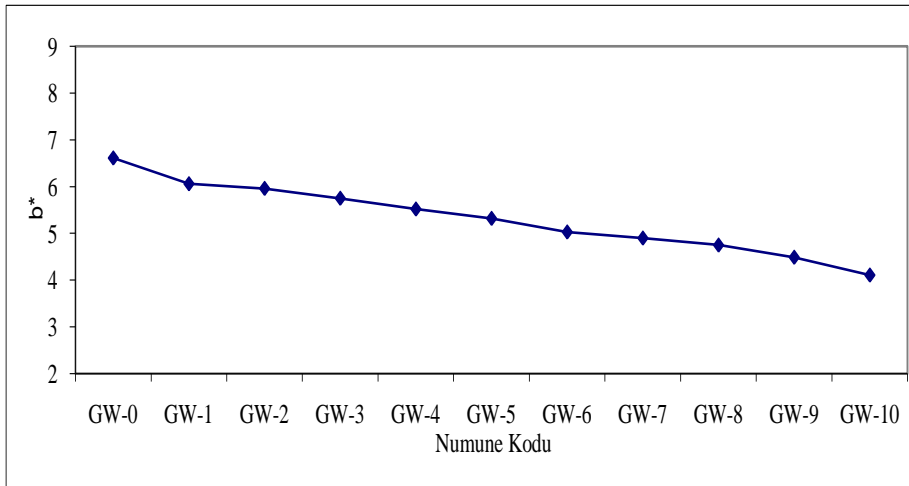
Numune Kodu	L*	a*	b*
GW-0	81.40	-0.64	6.61
GW-1	81.28	-0.78	6.06
GW-2	81.24	-0.80	5.96
GW-3	81.22	-0.84	5.75
GW-4	81.20	-0.90	5.52
GW-5	81.18	-0.95	5.31
GW-6	81.16	-0.99	5.03
GW-7	81.15	-1.02	4.90
GW-8	81.11	-1.08	4.75
GW-9	81.08	-1.12	4.49
GW-10	81.06	-1.14	4.11



Şekil 8.11 1250 °C’de pişirilmiş numuneler için renk ölçüm sonucu ‘L’ değeri değişimi.



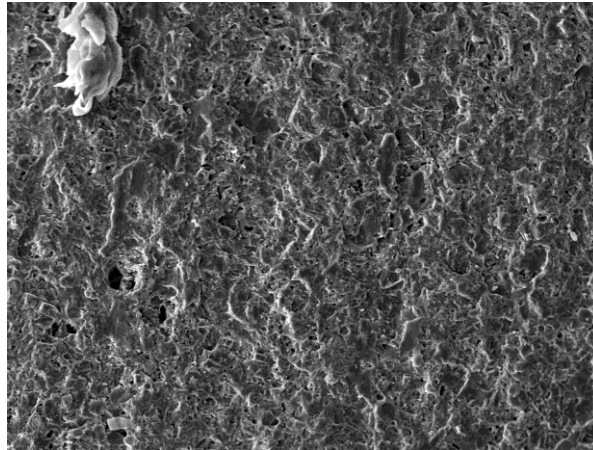
Şekil 8.12 1250 °C'de pişirilmiş numuneler için renk ölçüm sonucu 'a*' değeri değişimi.



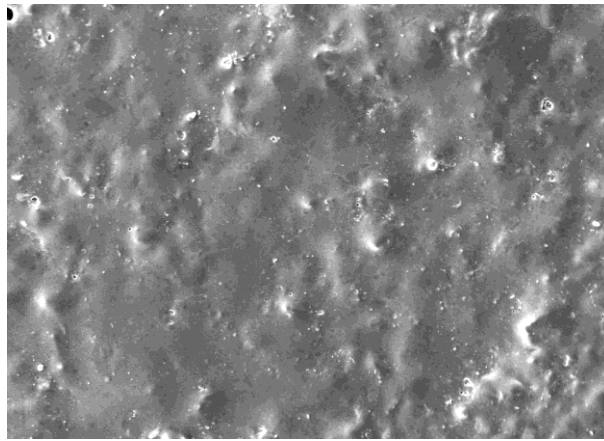
Şekil 8.13 1250 °C'de pişirilmiş numuneler için renk ölçüm sonucu 'b*' değeri değişimi.

Piştirilen numunelerin SEM ile belirlenen mikroyapı görüntüleri incelenme öncesinde müllit fazının gelişiminin görülebilmesi ile HF ile dağlanarak camı faz uzaklaştırılmıştır. Mikroyapı görüntüleri HF ile dağlama öncesi Şekil 8.14'de görülmektedir. Dağlama öncesi görüntüler müllit oluşumu ile ilgili bilgi vermemektedir. Bunun sebebi camı fazın müllit

kristallerin görüntülenebilirliğini önlemesidir. Dağlama öncesi görüntüler 1250 °C pişirilen %10 Galvanizli atık içeren GW-10 kodlu numunede, galvanizli atık içermeyen GW-0 kodlu numuneye nazaran yoğun miktarda camsı faz varlığını göstermektedir. HF ile dağlama sonrası 1250 °C'de pişirilmiş numuneler için mikroyapı görüntüleri Şekil 8.15'de görülmektedir. Mikroyapı görüntüleri müllit fazı içeriğinin ZnO içerikli atık kullanımı ile arttığını göstermektedir. Bunun sebebi sıvı faz miktarının artışı ile müllit fazı miktarının artması olabilir.

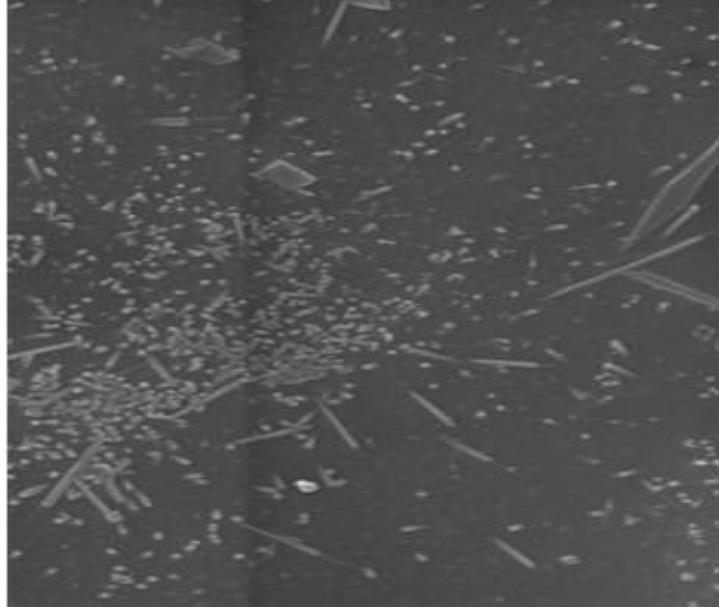


(a)

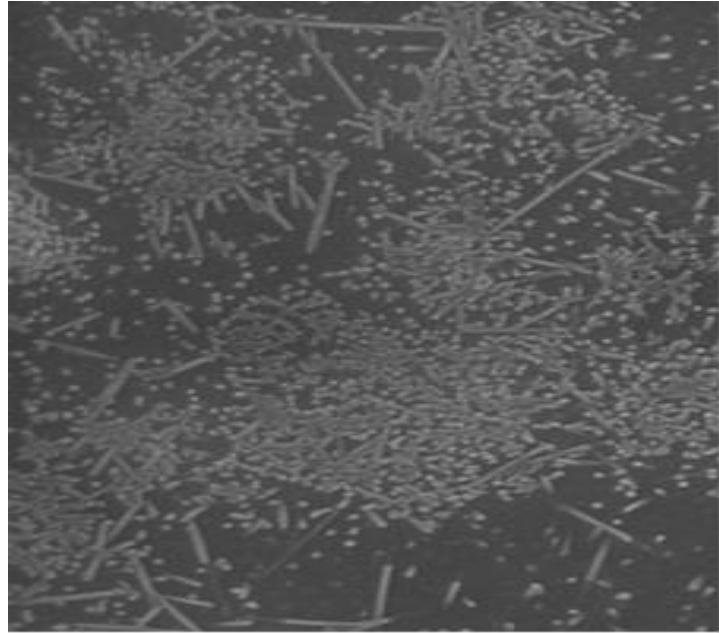


(b)

Şekil 8.14 (a) 1250 °C'de pişirilmiş GW-0 numunesi ve **(b)** GW-10 numunesi (Büyütme 500X).

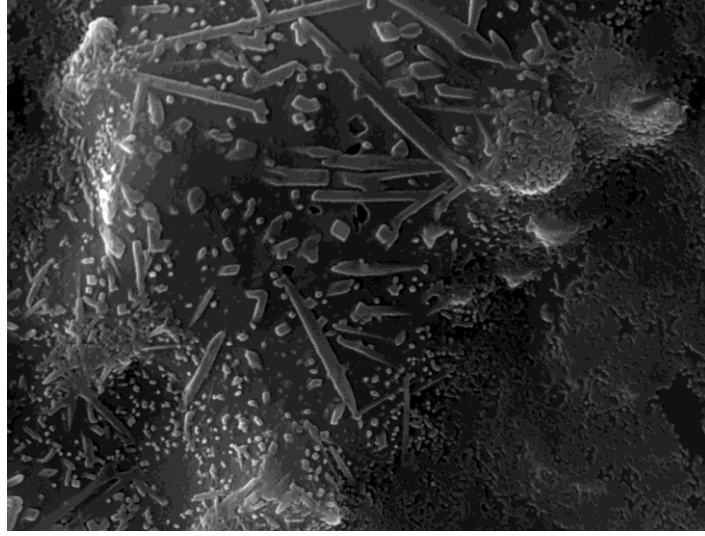


(a)

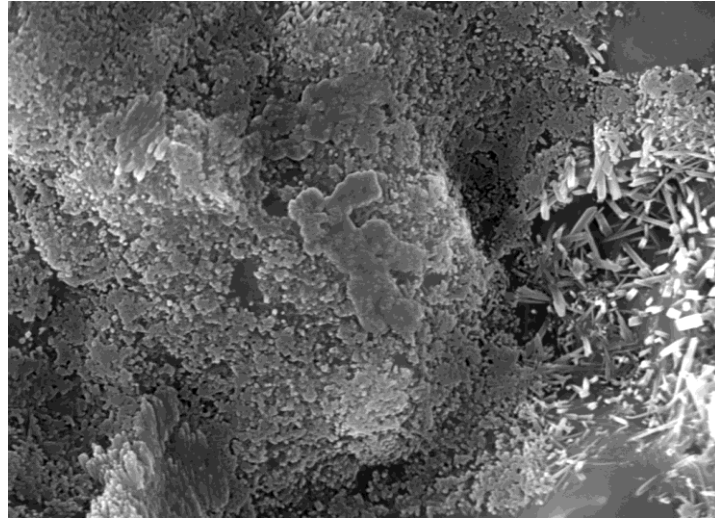


(b)

Şekil 8.15 (a) Dağlama yapılmış 1250 °C’de pişirilmiş GW-0 numunesi ve (b) GW-10 numunesi (Büyütme 25.000X).



(a)

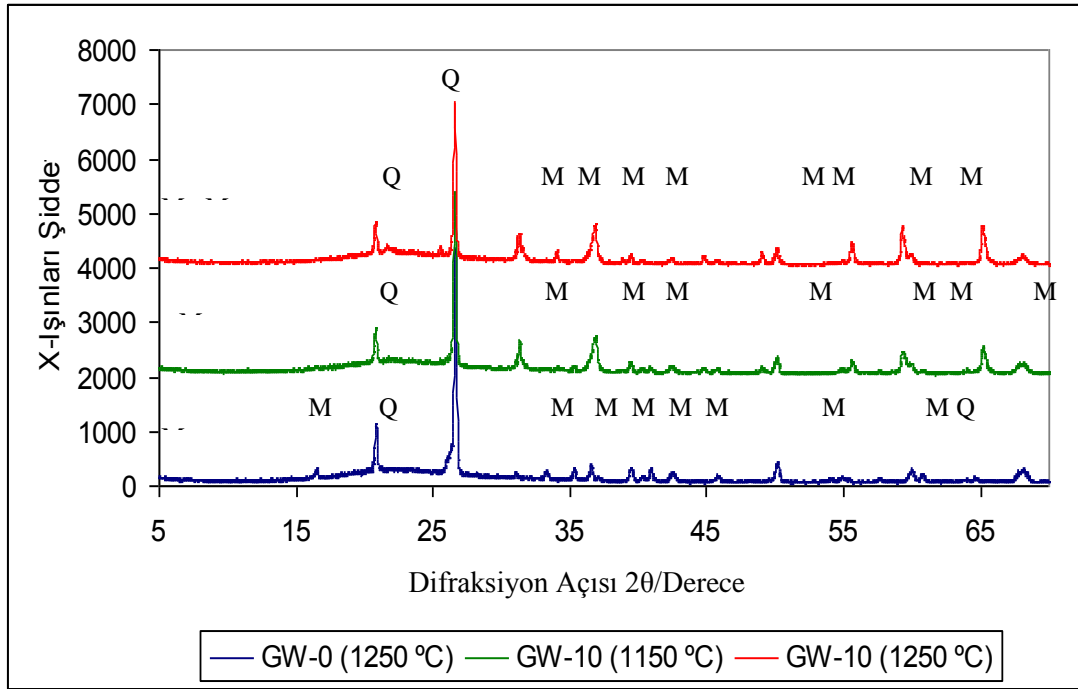


(b)

Şekil 8.16 (a) Dağlama yapılmış 1150 °C’de pişirilmiş GW-0 numunesi ve **(b)** GW-10 numunesi (Büyütme 25.000X).

Şekil 8.16’da 1150 °C’de pişirilmiş GW-0 ve GW-10 numuneleri için mikroyapı görüntüleri görülmektedir. Mikroyapı görüntülerine bakıldığında %10 galvanizli atık içeren GW-10 numunesinde, galvanizli atık içermeyen GW-0 numunesine oranla daha fazla müllit kristalinin varlığı görülmektedir.

Müllit kristallerinin boyutu ve şekli lokal sıvı matriksin akışkanlığı tarafından kontrol edilir. Ayrıca sıcaklığın ve kompozisyonun fonksiyonu olarak büyüme gösterirler. Bu lokal sıvının kompozisyonu hammaddelerin karışımı, miktarı ve ergiticilerin rolüne bağlıdır [1].



Şekil 8.17 Çalışılan GW-0 kodlu numune için 1250 °C, GW10 kodlu numune için 1150 ve 1250 °C’de pişirim sonucu oluşan XRD paternleri.

Q:Kuvars, M: Müllit

XRD-analiz sonuçları 1250 °C sıcaklıkta pişirilen standart bünye (GW-0) içindeki mevcut fazların kuvars ve müllit olduğunu göstermektedir. GW-10 kodlu numunede hem 1150 hem de 1250 °C’de oluşan fazlar kuvars ve müllittir. GW-10 kodlu numune için müllit fazının şiddeti her iki sıcaklıkta da standart bünyeden yüksektir. Bu durum pişirim esnasında sıvı faz oluşumunun müllit oluşumunu hızlandırdığını göstermektedir. GW-10 kodlu numunede ZnO içerikli galvanizli atık bulunmasına rağmen XRD desenlerinde ZnO içerikli bir faz saptanmamıştır. Bu durumun, çinko oksidin amorf faz içinde yer almasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

9. MALİYET ANALİZİ

Maliyet analizi ortalama 1 ton/gün fırın kapasitesine sahip bir işletme için yapılmıştır (Doğal gaz = 0,30 Eur/m³, Galvanizli atık = 480 Eur/ton).

Çizelge 9.1 Standart ve Galvanizli Atık içeren reçeteler için maliyet analizi.

Reçete Tipi	Hammadde Maliyeti		Üretim Maliyeti		
	Eur/ton	Eur/yıl	Sıcaklık (°C)	Gaz Tüketimi (m ³)	Maliyet (Eur)
Standart Reçete	68.8	25.093	1.250	350.631	105.189
Galvaniz Atıklı (GW-10)	110	40.150	1.150	234.100	70.230
FARK	41.2 (+)	15.057 (+)	100	116.531 (-)	34.959 (-)

Yukarıdaki çizelgeden, reçete bileşiminde “Galvanizli Atık” kullanımı ile yıllık toplam maliyetin hammadde giderleri bazında arttığı ancak genel üretim giderleri bazında azaldığı açıkça görülmektedir.

Yukarıdaki çizelgede galvanizli atık içeren reçetenin maliyeti, galvanizli atıkların galvanizleme prosesi sonrası proses atığı olarak galvanizleme banyolarından çökelti olarak alınacağı düşünülerek hesaplanmıştır.

İlk etapta daha maliyetli olarak gözüken GW-10 reçetesi ile yapılan üretim sonucu pişirim sıcaklığının 100°C düşürülmesi ile ilave hammadde maliyeti kompanse edilmekle kalmayarak top yekun maliyetlerde ortalama 34.959-15.057=19.902 Euro tasarruf sağlanabilmektedir.

10. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada endüstriyel olarak sağlanan galvanizli atık kimyasal ve mineralojik olarak karakterize edilmiştir. Elde edilen verilere göre galvanizli atığın seramik sağlık gereçleri bünye reçetesinde kullanımı incelenmiştir.

Galvanizli atık seramik sağlık gereçleri bünye reçetesinde kaolin ve feldspat yerine ilave edilmiştir. Reçeteler hazırlanırken standart reçete baz alınmış ve ilave edilen galvaniz atığı miktarının yarısı feldspat diğer yarısı ise kaolinden azaltılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda;

1. Hazırlanan tüm reçetelerde litre ağırlığı ve viskozite değerleri sabit tutulmuştur. Galvanizli atığın seramik sağlık gereçleri bünye reçetesinde kullanımının reolojik olarak herhangi bir olumsuzluk yaratmadığı tespit edilmiştir.

2. Hazırlanan reçetelerde 1150 ve 1250 °C’de laboratuvar tipi fırında pişirilen numunelerde galvanizli atık artışı ile birlikte deformasyon değerinde artış eğilimi olduğu saptanmıştır. Artış miktarı galvanizli atık maksimum %10 olduğunda 1150 °C için 0,85 mm. ve 1250 °C için 3,90 mm. dir. Ancak bu değerlerin yorumlanmasında dikkat edilmesi gereken nokta 1150 °C ‘de %10 galvanizli atık ilavesi ile su emme değeri 1250 °C’de pişirilmiş standart numune ile aynı su emme değerine sahiptir ve deformasyon değeri daha düşüktür. Dolayısı ile sağlık gereçleri bünye deformasyon davranışına olumsuz bir etkisi olmamıştır.

3. Hazırlanan reçetelerde galvanizli atık artışı ile kuru küçülme değerinde azalma tespit edilmiştir. Bu farkın sebebi, yüksek oranda nem içeren kaolin yerine daha düşük nem içeriğine sahip galvanizli atık kullanımındır. Girdi hammadde içeriğinde bulunan nem içeriğinin azalması, döküm sonrası kuruyan numunede kuru küçülme miktarının azalmasına neden olmaktadır. Reçetelerde 1150 ve 1250 °C’de pişirilen numunelerde galvanizli atık artışı ile toplam küçülme oranında az miktarda artış tespit edilmiştir. Bunun sebebi galvanizli atık içeriğinde bulunan ZnO’in cam yapıcı özelliği sayesinde sıvı faz miktarının artmış olmasıdır. Kuru küçülme miktarı az olsa da pişirim esnasında oluşan sıvı faz miktarındaki artış toplam küçülmenin artmasına sebep olmuştur.

4. Renk ölçüm sonuçları 1150 °C’de galvaniz atığı miktarındaki artış ile, ölçüm sonuçları ile belirlenen ‘L’ değerinin arttığı ve dolayısıyla beyazlık değerinde artış olduğu

saptanmıştır ancak 1250 °C’de pişirilen numunelerde beyazlık değerinde önemli bir değişim olmadığı tespit edilmiştir.

5. Hazırlanan reçetelerin 1150 ve 1250 °C’de pişirilen numunelerde, artan galvaniz atığı ile su emme değerinin azaldığı tespit edilmiştir. 1150 °C’de pişirilen %10 galvaniz atığı içerikli numunenin su emme değeri 1250 °C’de pişirilmiş standart numune ile yakın değere sahiptir. Bu durum sinterlemenin daha düşük sıcaklıkta gerçekleştiğini göstermektedir. Dilatometre analizi ile tespit edilen sinterleme sıcaklığı değerleri de galvaniz atığının, bünye sinterleme sıcaklığının düşürülmesini sağladığını doğrulamaktadır. Taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüler, galvanizatığı ilavesi ile 1250 ve 1150 °C sıcaklıklarının her ikisi için de daha fazla camsı faz oluşumunu kanıtlamaktadır.

Sonuç olarak sağlık gereçleri üretiminde galvanizli atık kullanımı ile pişirim sıcaklığının düşürülebileceği ve böylece üretim maliyetinin ve çevre kirliliğinin azalmasına katkı sağlanabileceği tespit edilmiştir.

11. ÖNERİLER

1. Hazırlanan bünyelerin 1150 ve 1250 °C'de pişirilmiş numuneleri için uygun sır bileşimleri hazırlanarak sırlı numunelerin özellikleri irdelenmeli ve bünye-sır uyumu dilatometre ile incelenmelidir.

2. Pişirim sonucu elde edilen numunelere mineralojik analiz yapılarak, kaolin ve albit yerine galvanizli atık kullanımı ile oluşan fazlar tespit edilmelidir.

3. Hazırlanan reçetelerin endüstriyel anlamda hazırlanıp, klozet, lavabo vb. sağlık gereçleri ürünleri dökülerek nihai ürün özelliklerine olan etkilerinin incelenmesi ile daha sağlıklı sonuçlar alınması sağlanmalıdır.

4. Galvanizli atık kullanımı diğer geleneksel seramik (porselen, stoneware, earthenware vd.) bünye reçetelerinde çalışılarak nihai ürün özelliklerine olan etkisinin irdelenmesinde fayda bulunmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Dağ P., 2009, Sağlık gereçlerinde kompozisyon değişimlerinin sinterleme üzerine etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı 1-42.
2. Bright M., Deem J. ve Fryatt J., 2007, The advantages of recycling metallic zinc from the processing wastes of industrial molten zinc applications, The Minerals, Metals & Materials Society, 101-109.
3. Lee S.M., Kim S.K., Yoo J.M. ve Kim H.T., 2005, Crystallization behavior and mechanical properties of zinc oxide added porcelain bodies, Journal of the European Ceramic Society, 25, 1829-1839.
4. Müller A., 2008, Low temperature sintering ceramic bodies for tableware, Ceramic Forum International, DKG 85, 11.
5. Kadioğlu H., 2009, Sert ve yumuşak porselenlerde pişirim sıcaklıklarının düşürülmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı.
6. www.cmo.org.tr
7. DPT, 2001, Taş ve toprağa dayalı ürünler sanayi özel ihtisas komisyonu raporu (seramik malzemeleri, seramik sağlık gereçleri, teknik seramik), Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2552- ÖİK: 568, Ankara.
8. Singer F. ve Singer S.S. 1963, Industrial ceramics, Chapman and Hall, London, UK, 50-399.
9. Yesilay S., 2006, Sentetik hidroksiapatitin kemik porseleni bünyesinde kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı 5-8.
10. www.oaib.gov.tr/bulten2009
11. www.tkb.com.tr
12. DPT, 2007, Müsteşarlığı, Sağlık Gereçleri Sektörü, Dokuzuncu Kalkınma Planı, 2013.
13. Worrall W.E., 1982, Ceramic raw materials, Pergomon Press, 10-32.
14. Richerson D.W., 1992, Modern ceramic engineering, Marcel Dekker, NY,USA, 20-23.
15. Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R., 1976, Introduction to ceramics, John Wiley & Sons, NY, USA, 52-54.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

16. Iqbal Y., Lee E. W., 2000, Microstructural evolution in triaxial porcelain, J. Am. Ceram. Soc., 83 [12], 3121-3127.
17. Braganca S.R., Bermann C. P., Hübner H., 2006, Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain, J. Euro. Ceram. Soc., 26, 3761-3768.
18. Fortuna D., 2000, Ceramic Technology Sanitaryware, Graphic Line, Faenza, Italy, 25-56.
19. www.mta.gov.tr, Feldspat Raporu, 2009.
20. Bayraktar İ., Anceschi G., 2004, Çok kaliteli porselen yer karoları için ultra beyaz sodyum feldspat üretimi, 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 1-4.
21. www.maden.org.tr
22. www.mta.gov.tr
23. Kulaksız S., Özçelik Y., 1997, Türkiye ve dünyada feldspat üretim ve fiyat değişim politikası, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 40-50.
24. Işık İ., 1996, İl ve kil minerali tanımı, AIPEA ve CMS Terminoloji Komitelerinin Ortak Raporu (çeviri), Seramik Dünyası Dergisi, Temmuz-Ağustos 15.
25. Rheology Applied to Ceramics (theory and practice), 1990, S.A.L.A, 92-94.
26. Uz V., Özdağ H., Hacıoğlu E., 2008, Investigation of CaSO₄.2H₂O addition to kaolin used in porcelain production, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 16.
27. www.mta.gov.tr/mta_web/kutuphane/mtadergi/pdf
28. Chakraborty A. K., DTA Study of preheated kaolinite in the mullite formation region. Thermochemica Acta, 398, 203-209, 2003.
29. Chen C.Y., Lee G.S., Ivan w. H., 2000, *Microstructural Evolution of Mullite During Sintering of Kaolin Powder*, Ceramics International 26, 715-720.
30. K. Mukhopadyay, Syamal Ghosh, S. Ghatak, H.S. Maiti, 2006, Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain, Ceramics International 32, 871-876.
31. Ergöz F., Ay N., 2007, The effect of pyrophyllite in earthenware body, 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, 1689-1693.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

32. Carty W.M., Senapati U., 1998, Porcelain raw materials, processing, phase evolution and mechanical behavior, J. Am. Ceram. Soc., 81 [1], 3-20.
33. Lee W.E., Iqbal I. Y., 2001, Influence of mixing on mullite formation in porcelain, Journal of the European Ceramic Society, 21, 2583-2586.
34. Yılmaz R., 2007, Malatya bölgesi profillitinin karakterizasyonu ve vitrifiye bünyelerde kullanımının araştırılması, Yüksek lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Ana bilim Dalı, 30-35.
35. Sönmez M.Ş., Açma E., 2000, Galvaniz tesislerinde oluşan sıvı atıkların değerlendirilmesi, Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi 24, 53-68.
36. Göncü Y., 2006, ZnO İçeren atıkların kristal sırlarda kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı 30-45.
37. Eren E., 2006, Çinko oksit ilavesinin porselen özelliklerine etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı 22-41.
38. Rahaman M.N., 2003, Ceramic processing and sintering, Department of Ceramic Engineering, University of Missouri-Rolla, Missouri, 763-764, U.S.A.
39. Kang s.L., 2006, Sintering densification, grain growth and microstructure, J. of the European Society, 26, 3761-3798.
40. www.malvern.com