

MALATYA YÖRESİ PİROFİLLİTİNİN
KAREKTERİZASYONU ve VİTRİFİYE BÜNYEDE
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Ramazan YILMAZ

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül-2007

MALATYA YÖRESİ PİROFİLLİTİNİN
KAREKTERİZASYONU ve VİTRİFİYE BÜNYEDE
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Ramazan YILMAZ

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS ÇALIŞMASI
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. İskender IŞIK

Eylül-2007

KABUL ve ONAY SAYFASI

Ramazan YILMAZ'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “MALATYA YÖRESİ PİROFİLLİTİNİN KAREKTERİZASYONU ve VİTRİFİYE BÜNYEDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

20 / 09 /2007

Üye : Prof. Dr. İskender IŞIK

Üye : Prof. Dr. Yaşar KİBİCİ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali CEYLAN

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

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**MALATYA YÖRESİ PİROFİLLİTİNİN
KAREKTERİZASYONU ve VİTRİFİYE BÜNYEDE
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

Ramazan YILMAZ

Seramik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi , 2007

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İskender IŞIK

ÖZET

Bu çalışmada; Malatya yöresi pirofillit hammaddesinin karakterizasyonu yapılmış ve hazırlanan deneysel çalışmalarla vitrifiye sektöründe kullanımı araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar kapsamında 7 adet reçete hazırlanmıştır. Pirofillit hammaddesi R1 ve R2 reçetesinde mevcut vitrifiye massesine katkı amaçlı, R3, R4 ve R5 reçetelerinde kullanılan kuvarsa alternatif amaçlı, R6 ve R7 reçetesinde ise mevcut vitrifiye massesinde kullanılan kaolene alternatif amaçlı denenmiştir. Kullanılan tüm hammaddelerin XRD, tane boyu ve kimyasal analizleri ile deneysel çalışmaların fiziksel, rasyonel ve XRD analizleri yapılmıştır.

Çalışma neticesinde pirofillit hammaddesinin vitrifiye bünyede kullanıma uygun olduğu görülmüştür. Yapılan deneysel çalışma sonucunda; pirofillit hammaddesinin vitrifiye sektöründe başta katkı olarak kullanılmasının mümkün olacağı, yüksek silis içeriğinden dolayı da kuvarsa ve kimyasal olarak benzer olduğu kaolene alternatif olabileceği görülmüştür. Pirofillit kullanımı neticesinde, sinterleşme sonrası daha yoğun yapılar elde edilmiştir. Yapılan XRD analizleri neticesinde nihai massede kuvars ve mullit faz oluşumlarında standart masseye aynı sonuçlar elde edilmiştir. Çalışma neticesinde hazırlanan reçetelerin fiziksel analizlerinde (mukavemet, su emme, küçülme ve deformasyon) standart masseye göre farklı sonuçlar çıkmamış olup, massenin reolojik özellikleri bozulmamıştır. %5 ve %10 katkı (R1,R2) ile %10 (R4) kuvarsa alternatif olarak yapılan deneysel çalışmalarda istenen sonuçlar elde edilmiştir.

Pirofillitin düşük maliyetinden dolayı vitrifiye massesinde kullanılması ile masse maliyetinin düşürülebileceği görülmüştür. Özellikle nispeten düşük olan sertliği sayesinde hammadde hazırlama (masse) esnasında enerji ve zaman tasarrufu sağlayabileceği, pirofillitin kendine has beyaz pişme rengi sayesinde ise seramik sektöründe kullanımının mümkün olacağı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kuvars, Pirofillit, Reoloji, Vitrifiye

CHARACTERIZATION OF PYROPHYLLITE IN MALATYA REGION AND INVESTIGATION OF ITS USE IN SANITARYWARE BODY

Ramazan YILMAZ

Master Thesis, 2007

Thesis supervisor: Prof. Dr. İskender IŞIK

SUMMARY

In this study, characterization of pyrophyllite in Malatya region and its use in sanitaryware body is investigated. 7 different recipes are prepared for this study. Pyrophyllite is directly added to the recipes R1 and R2 in two different ratios. In R3, R4 and R5 recipes the pyrophyllite was used as an alternative to quartz and in the recipes R6 and R7 it was used instead of kaolin. XRD, grain size distribution, chemical analysis of the raw materials and physical, rational and XRD analysis of the prepared recipes are made.

The results showed the possibility of pyrophyllite usage in sanitaryware body. Also, after sintering compact structure was achieved. XRD analysis of fired pieces showed quartz and mullite phases at the same quantities as compared with the main sanitaryware body. Physical analysis (strength, water absorption, deformation etc.) of the prepared recipes, especially R1, R2 and R4, showed good results and rheology when compared to main body.

Because of low price of pyrophyllite, when compared to quartz and kaolin, it decreases the recipe cost. Hardness of pyrophyllite provides facility in milling and low energy and time cost. Fired colour of pyrophyllite (white) gives opportunity to be used in sanitaryware bodies.

Keywords : Quartz, Pyrophyllite, Rheology, Sanitaryware

TEŞEKKÜR

Bu alıŐmanın yapılması sırasında gstermiŐ olduğu yakın ilgi ve her türlü yönlendirici fikirlerinden dolayı tez danıŐmanım Prof. Dr. İŐkender IŞIK'a, tez çalışması süresince sağlamış olduğu olanaklardan ve değerli fikirlerinden dolayı Serel Seramik A.Ő. Ar-Ge Őefi Ser. Yük. Müh. Serkan YENER'e, çalışma esnasındaki yardımlarından dolayı Gral Vitrifiye A.Ő. laboratuvar sorumlusu Tolga PEHLİVAN'a, tez boyunca manevi desteğini eksik etmeyen eŐim Hatice YILMAZ'a ve yardımlarını gördüğüm tüm arkadaŐlara teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen aileme teŐekkürü borç bilirim.

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 SEKTÖRÜNE GENEL BAKIŞ	2
2.1 Sektörün Tanımı	2
2.2 Sektörde Faaliyet Gösteren Kuruluşlar	2
2.3 Vitrifiye Sektöründe Üretim Miktarı	4
2.4 Vitrifiye Sektöründe Üretim Maliyetleri	5
2.5 Vitrifiye Sektöründe Ürün Standartları	7
2.5 Vitrifiye Sektöründe İthalat- İhracat ve İç Piyasa Tüketimi	7
2.5.1 İthalat	7
2.5.2 İhracat	9
2.5.3 İç Piyasa tüketimi	11
2.6 Vitrifiye Sektörünün Rekabet Gücü	13
2.7 Vitrifiye Sektörünün Diğer Sektörler ve Yan Sanayi ile İlişkileri	14
2.8 Vitrifiye Sektörünün Mevcut Durumunun Değerlendirilmesi	14
2.9 Vitrifiye Sektöründe Kullanılan Hammaddeler	16
2.9.1 Vitrifiye sektöründe masse yapımında kullanılan hammaddeler	16
2.9.1.1 Kuvars	16
2.9.1.2 Feldispat	19
2.9.1.2.1 Seramik üretiminde kullanılan feldispat mineralleri	21
2.9.1.2.2 Ticari feldispatik kayalar	23
2.9.1.3 Plastik ve plastik olmayan killer	24
2.9.2 Vitrifiye sektöründe sır yapımında kullanılan hammaddeler	35
2.9.2.1 Kuvars-feldispat-kaolin	35
2.9.2.2 Mermer	35
2.9.2.3 Dolomit	38
2.9.2.4 Zirkon	38
2.9.2.5 Çinko oksit	39
2.9.2.6 Baryum karbonat	40

İÇİNDEKİLER (Devam)	<u>Sayfa</u>
2.10 Vitrikiye Üretim Prosesi	42
2.10.1 Vitrikiye tasarım ve kalıp hazırlama süreci	43
2.10.1.1 Vitrikiye tasarım süreci.....	43
2.10.1.2 Vitrikiye alçı ve basınçlı döküm kalıp hazırlama süreci	44
2.10.2 Vitrikiye hammadde hazırlama süreci	46
2.10.3 Vitrikiye döküm süreci	48
2.10.3.1 Vitrikiye klasik (alçı kalıp) süreci.....	48
2.10.3.2 Vitrikiye basınçlı döküm süreci.....	51
2.10.4. Vitrikiye Kurutma Prosesi	53
2.10.5 Vitrikiye rutüslama ve yarı mamül kontrol süreci	54
2.10.6 Vitrikiye sırlama süreci.....	56
2.10.7 Vitrikiye fırınlama süreci.....	57
2.10.8 Vitrikiye kalite kontrol süreci	58
2.10.9 Vitrikiye tamir süreci.....	59
2.10.10 Vitrikiye teknik dekor süreci	60
2.10.11 Vitrikiye fonksiyonel test süreci	61
3. PİROFİLLİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	62
3.1 Tanıtım ve Sınıflandırma	62
3.1.1 Pirofillit'in mineralojik özellikleri	62
3.1.2 Pirofillit'in fiziksel özellikleri.....	63
3.1.3 Pirofillitin kimyasal özellikleri	63
3.2 Pirofillit'in Yataklanma Şekilleri ve Tabiatta Bulunuşu.....	64
3.3 Dünyada Pirofillit'in Mevcut Durumu.....	64
3.4 Pirofillit'in Genel Tüketim Alanları.....	64
3.5 Pirofillit'in Genel Üretimi.....	66
3.6 Pirofillit'in Genel Ürün Standartları	67
3.7 Pirofillit'in Türkiye'deki Durumu	68
3.7.1 Pirofillit'in Türkiye'de bulunuş şekli.....	68
3.7.2 Türkiye'de ki pirofillit rezerv miktarı	69
3.7.3 Türkiye'de pirofillit kullanım alanları	69
3.7.4 Türkiye'de pirofillit üretim yöntemi ve teknolojisi.....	70
3.7.5 Türkiye'de pirofillit ürün standartları	70
3.8 Pirofillit Üretim ve Tüketim Sorunları.....	71
3.9 Dünya'daki Durum ve Diğer Ülkelerle Kıyaslama.....	72
3.10 Pirofillit Üretim ve Kullanımı Hakkındaki Politik Durum	72
3.11 Malatya Pütürge Yöresi Pirofillit Kaynakları Hakkında Genel Bilgiler	74
3.12 Pirofillit Üzerine Yapılmış Araştırma ve Çalışmalar	74

İÇİNDEKİLER (Devam)	<u>Sayfa</u>
4. MATERYAL VE METOD.....	77
4.1 Amaç.....	77
4.2 Kullanılan Hammaddeler.....	77
4.2.1 Pirofillit.....	77
4.2.2 Kuvars.....	79
4.2.3 Feldispat.....	80
4.2.4 Kil.....	83
4.2.5 Kaolen.....	83
4.2.6 Diğer katkı maddeleri.....	84
4.3 Deneysel Çalışmaların Yapılması.....	85
5. BULGULAR.....	90
5.1 Deneysel Çalışmaların Reolojik Değerleri.....	91
5.2 Deneysel Çalışmaların Zamana Bağlı Kalınlık Alma Değerleri.....	92
5.3 Deneysel Çalışmaların Kuru Mukavemet Değerleri.....	93
5.4 Deneysel Çalışmaların Kuru Küçülme-Pişme Küçülme -Toplam Küçülme ve Deformasyon Değerleri.....	94
5.5 Deneysel Çalışmaların Su Emme Değerleri.....	96
5.6 Deneysel Çalışmaların Rasyonel Analiz Değerleri.....	97
5.7 Deneysel Çalışmaların XRD Analiz Değerleri.....	98
6. SONUÇLAR.....	101
7. ÖNERİLER.....	102
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	103

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Vitrifiye Sektöründe faaliyet gösteren kuruluşların yıl bazındaki üretim kapasite verileri.	4
2.2. Vitrifiye sektöründe yıl bazında üretim verilerinin pasta diyagramında gösterimi.....	5
2.3. Seramik Sağlık Gereçleri üretim girdi verilerinin	6
2.4. SSG'nin yıl bazında ürün ihracat verileri.....	10
2.5. SSG sektörü yurtiçi tüketim verileri.	12
2.6. Kuvarsın ısısal dönüşümleri.....	19
2.7. Vitrifiye iş akış şeması.....	43
2.8. Vitrifiye üretiminde kullanılan alçı kalıplar (a,b).	45
2.9. Vitrifiye üretiminde kullanılan basınçlı döküm kalıpları (a,b,c).....	45
2.10. (a) Vitrifiye masse değirmeni, (b) Banttan değirmene hammadde yükleme.....	48
2.11. Vitrifiye klasik döküm prosesinden görüntüler (a,b,c).	50
2.12. Vitrifiye basınçlı döküm prosesinden görüntüler (a,b).	52
2.13. (a) Kurutma fırın öncesi, ortam kurutması, (b) Kurutma fırınındaki hava taşıyıcı koniler.	54
2.14. Vitrifiye rutüşlama ve yarı mamül kontrol prosesi (a,b,c)	56
2.15. Vitrifiye pişirim fırınları (a) kamara fırın,(b) yüklü tünel fırın arabası.....	58
2.16. Vitrifiye kalite kontrol prosesinde; hata analiz örnekleri (a,b)	59
3.1. Farklı pirofillit hammaddelerinin görüntüleri; a,b,c.....	62
4.1. Pirofillitin tane boyut analizi.....	78
4.2. Pirofillitin XRD analizi grafiği.	78
4.3. Kuvarsın tane boyut analizi.....	79
4.4. Kuvarsın XRD analizi grafiği.	80
4.5. K- Feldspatın tane boyut analizi.	81
4.6. K-feldspatın XRD analizi grafiği.....	81
4.7. Na-Feldspatın tane boyut analizi.....	82
4.8. Na-feldspatın XRD analizi grafiği.	82
4.9. Kullanılan kilin XRD analizi grafiği.....	83
4.10. Kullanılan kaolenin XRD analizi grafiği.	84
4.11. %10 Pirofillit katkılı döküm çamurunun tane boyut analizi.	84
4.12. Tünel sırlı pişirim fırını, sıcaklık-zaman rejim eğrisi.	88

ŞEKİLLER (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Deneysel çalışmaların litre ağırlıklarının grafiksel gösterimi.	91
5.2. Deneysel çalışmaların 1. ve 2. vizkosite ile tiksotropi ölçümlerinin grafiksel gösterimi.	92
5.3. Deneysel çalışmaların zamana bağlı kalınlık alma ölçümlerinin grafiksel gösterimi.	93
5.4. Deneysel çalışmaların kuru mukavemet ölçümlerinin grafiksel gösterimi.	94
5.5. Deneysel çalışmaların kuru-pişme ve toplam küçülme ölçümlerinin grafiksel gösterimi.	95
5.6. Deneysel çalışmaların deformasyon ölçümlerinin grafiksel gösterimi.	96
5.7. Deneysel çalışmaların % su ölçümlerinin grafiksel gösterimi.	97
5.8. Deneysel çalışmaların hesaplanan rasyonel analiz sonuçlarının grafiksel gösterimi.	98
5.9. R reçetesi XRD analizi.	98
5.10. R2 reçetesi XRD analizi.	99
5.11. R4 reçetesi XRD analizi.	99
5.12. R7 reçetesi XRD analizi.	100

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Sektörde faaliyet gösteren kuruluşlar.....	3
2.2. Sektörde faaliyet gösteren kuruluşların toplam üretim kapasite verileri.....	3
2.3. Vitrifiye sektöründe yıllara bağlı olarak yapılan üretim verileri.....	5
2.4. Seramik Sağlık Gereçleri üretim girdi verileri.....	6
2.5. Seramik Sağlık Gereçleri TSE ürün standartları.....	7
2.6. Seramik Sağlık Gereçleri ürün ithalat verileri.....	8
2.7. Seramik Sağlık Gereçleri ithalatının ülkelere göre dağılımı.....	9
2.8. Seramik Sağlık Gereçlerinin yıl bazında ürün ihracat verileri.....	10
2.9. Seramik Sağlık Gereçlerin ülke bazında ihracat verileri.....	11
2.10. SSG İhracatının Bölgelere Dağılımı.....	11
2.11. SSG Sektörü Yurtiçi Tüketim (adet) verileri.....	12
2.12. Kuvarsın ısısal değişimi ve buna bağlı yoğunluk değişimi.....	18
2.13. Bazı Feldspat minerallerinin kimyasal bileşimi.....	22
2.14. Feldspatların kimyasal ve mineralojik adları ile kimyasal formülleri.....	22
2.15. Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırması.....	32
3.1. Pirofillitin genel özellikleri.....	64
3.2. Pirofillit ticari analizi.....	67
3.3. Tiplerine göre pirofillit fiyatları.....	67
3.4. Kullanım yerlerine göre pirofillit tipleri.....	68
3.5. Refrakter sanayiinde kullanılan pirofillitin özellikleri.....	70
3.6. Beyaz çimento üretiminde kullanılan pirofillitin özellikleri.....	71
3.7. Seramik(vitrifiye) sanayiinde kullanılan pirofillitin özellikleri.....	71
4.1. Deneysel çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri.....	85
4.2. Deneysel reçetelerin % bileşimleri.....	86
5.1. Deneysel reçetelerin yapılan fiziksel analiz sonuçları.....	90

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
SSG	Seramik Sağlık Gereçleri
XRD	X Ray Diffraction
IWAY	İkea standartları
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı

1. GİRİŞ

Seramik sağlık gereçleri (vitrifiye) sektörü; ülkemizde son yıllarda büyümesini sürdüren katma değeri yüksek bir sektördür. Özellikle devlet teşvikleriyle, kapasite artıran ve yeni kurulan firmaların katılımıyla seramik sektöründe, sağlık gereçleri üretiminde yıllar önce konulan hedefler yakalanmıştır. 2006 yılı itibarıyla Avrupa’da sektörde zirveye çıkmıştır. Türk seramik sağlık gereçleri sektörü, rekabet gücünü koruyabilmek için, sürekli yeni teknolojilere yatırım yapmakta, enerji maliyetlerini düşürücü tedbirler almaktadır.

Ülkemiz endüstrisindeki ve nüfusundaki gün geçtikçe meydana gelen artış ile birlikte seramik sağlık gereçleri (SSG) ihtiyacı da orantılı olarak artmaktadır. Buna bağlı olarak Vitrifiye sektörü de bir gelişim içine girmiştir. Vitrifiye sektörü bu gelişim sürecinde; dünya standardını yakalamış, dünya ölçeğinde rekabet edecek kaliteli ürünler üretir hale gelmiştir. Türkiye seramik sektörünün bu hızlı gelişimindeki en önemli etken inşaat sektöründe yaşanan olumlu gelişmelerdir. 1980’li yıllarda kurulan Toplu Konut İdaresi, özellikle 2005–2007 yılları arasındaki projeleriyle teşvik edilen konut sektörü, inşaat sektörünü hızla geliştirmiş, buna bağlı olarak seramik sağlık gereçlerine talep artmıştır. Canlanan iç talep, sektöre yeni firmaların girmesini sağlamış, sektörde firma sayısının artmasıyla birlikte dinamik bir rekabet ortamı oluşturmuştur. Bunun sonucunda da doğal olarak firmalar maliyet tasarrufu sağlamak amacıyla teknolojilerini yenilemiş ve uluslararası ölçekte kaliteyi yakalamışlardır [1].

Vitrifiye üretiminde kullanılan hammadde maliyetlerini daha aşağıya çekerek rekabet gücünü artırmak isteyen sektör, daima hammadde iyileştirme ve alternatif hammadde arayışları içinde olmuştur. Özellikle reolojik özelliklerin önem arz ettiği Vitrifiye sektöründe kullanılan ithal kil ve kaolen kadar kullanılan diğer hammaddeler için maliyet düşürücü çalışmalar daima devam etmiştir. Kullanım sonrası azalan doğal kaynaklarımıza, alternatif kaynak arayışları tüm sıcaklığıyla devam etmektedir.

Ülkemiz mevcut hammaddelerinin seramik sektörüne kazandırılarak değerlendirilmesi, özellikle Maden Tetkik Arama Kurumu (MTA) tarafından oluşturulan projeler kapsamında araştırılmaya devam etmektedir. Bu araştırmanın amacı; Malatya yöresi düşük demir ve serizit içerikli pirofillit hammaddesinin karakteristik özelliklerini belirlemek ve bu hammaddenin vitrifiye sektöründe massede kullanılan kuvars ve kaolene alternatif olup olmayacağını yapılan deneysel çalışmalarla araştırmaktır.

2. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ SEKTÖRÜNE GENEL BAKIŞ

Bu bölümde; vitrifiye olarak da bilinen seramik sağlık gereçleri sektörüne genel bakış kapsamında; öncelikli olarak Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı (DPT) 9.Kalkınma Planı verileri ele alınarak sektörün tanım ve durumu incelenecek, vitrifiye üretiminde kullanılan hammaddelerin geniş olarak açıklaması yapılacak, sağlık gereçleri üretim prosesi anlatılacaktır.

2.1 Sektörün Tanımı

Genel anlamda seramik sağlık gereçleri; inorganik-metalik olmayan hammaddelerin belirli oranlarda karıştırılarak akışkan bir çamur haline getirilmesi, daha sonra da alçı ve/veya sentetik reçine kalıplarda şekillendirilerek 1200–1250 °C civarında pişirilip su emme değeri düşük (%0.75) olan ürünlerdir. Plastik kil, kaolen, kuvars ve feldspat gibi inorganik hammaddeler temel yapıyı oluşturur. Lavabo, ayak, klozet, rezervuar, bide, helâ taşı, pisuar ve duş teknesi beyaz ve renkli olmak üzere ürün yelpazesinin başlıca ürünleridir [1], [2].

2.2 Sektörde Faaliyet Gösteren Kuruluşlar

Endüstriyel anlamda seramik üretimine 1950’li yıllarda başlayan Türkiye, bugün dünyanın önde gelen sağlık gereci üreten ülkelerinden biridir. Seramik sağlık gereçleri sektörü ülkemize istihdam ve döviz girdisi sağlayan, ülke ekonomisinde etkin ve önemli yeri olan bir sanayi dalıdır. Büyük oranda yerli girdiler kullanan sektör, 2005 itibariyle yıllık 300 milyon ABD Dolarlık üretim değeri, 150 milyon ABD Dolarlık ihracatı ile, ülkemizin rekabet gücü en yüksek sektörlerinden biridir.

Ülkemiz seramik sağlık gereçleri üretiminde ve ihracatında Avrupa’da birinci ülkedir. Seramik sağlık gereçleri sektörü katma değeri en yüksek sektörlerden biridir.

Sektörde faaliyet gösteren kuruluşlar 2005 yılı itibariyle Çizelge 2.1’de, üretimdeki bu firmaların Türkiye’deki toplam üretim kapasiteleri ise Çizelge 2.2’de verilmiştir. 2006 itibariyle 26 firma faaliyettedir. İki firma yabancı ortaklı olarak; Kalevit Rocakale (%50) ve Duravit (%80) olarak üretim sağlamakta olup 24 firma tamamen Türk sermayesinin yatırımlarıdır. En fazla üretim; 5.200.000 adet/yıl kapasiteyle toplamdaki %27.44 oranla Eczacıbaşı firmasına aittir [1].

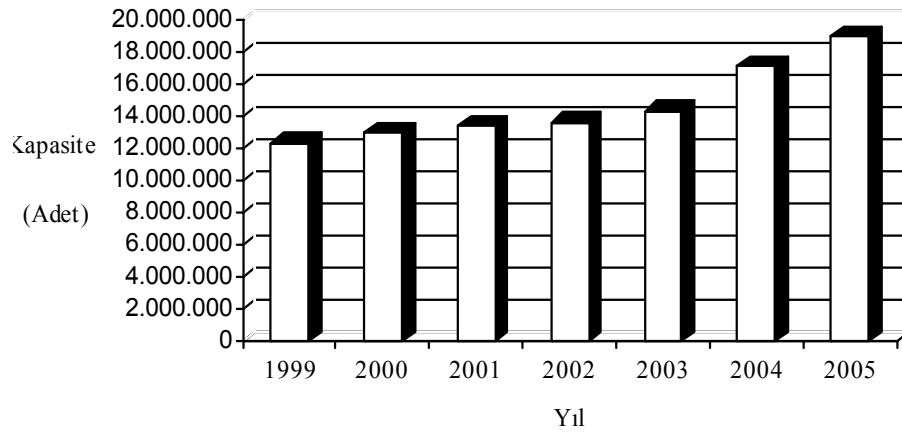
Çizelge 2.1 Sektörde faaliyet gösteren kuruluşlar [1].

Sıra No	KURULUŞUN Adı	KURULUŞUN Faaliyetteki Yeri	Üretim Konusu	Varsa Yabancı Sermaye Payı (%)	2005 Yılı	
					İşçi Sayısı	Kapasite
1.	ECZACIBASI	BOZÜYÜK	SSG	0	1.600	5.200.000
2.	SEREL	MANİSA	SSG	0	587	2.100.000
3.	KALEVİT	ÇANAKKALE	SSG	50	340	1.600.000
4.	EGE	İZMİR	SSG	0	376	1.500.000
5.	ÇENESİZLER	ÇORUM	SSG	0	400	1.400.000
6.	ÇANAKÇILAR	ZONGULDAK	SSG	0	365	1.000.000
7.	TOPRAK	BOZÜYÜK	SSG	0	388	930.000
8.	HERİŞ	KÜTAHYA	SSG	0	310	700.000
9.	KILINÇ	TEKİRDAĞ	SSG	0	200	600.000
10.	İDESER	İSTANBUL	SSG	0	166	500.000
11.	TURKUAZ	KAYSERİ	SSG	0	153	460.000
12.	DOĞVİT	İSTANBUL	SSG	0	140	320.000
13.	ESVİT	ESKİSEHİR	SSG	0	100	300.000
14.	ERBE	İSTANBUL	SSG	0	83	250.000
15.	ÖZVİT	İZMİR	SSG	0	83	250.000
16.	ÇELEBİLER	SAKARYA	SSG	0	83	250.000
17.	DURAVİT	İSTANBUL	SSG	80	110	240.000
18.	ÇAĞ	İSTANBUL	SSG	0	73	220.000
19.	SEREN	BOZÜYÜK	SSG	0	67	200.000
20.	EYVİT	KAYSERİ	SSG	0	60	180.000
21.	BOZVİT	BOZÜYÜK	SSG	0	57	170.000
22.	TURAVİT	ORDU	SSG	0	53	160.000
23.	BARTIN	ZONGULDAK	SSG	0	40	120.000
24.	SELVİT	ESKİSEHİR	SSG	0	33	100.000
25.	ÖZİŞİK	ESKİSEHİR	SSG	0	33	100.000
26.	ÇAMAS.	ORDU	SSG	0	33	100.000
					5.934	18.950.000

Çizelge 2.2 Sektörde faaliyet gösteren kuruluşların toplam üretim kapasite verileri [1].

Sıra	Ana Mallar	Kapasite	Kapasite	YILLAR						
				1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005 Tah.
1-	Seramik Sağlık Gereçleri	Kapasite	Bin Adet	12.355	12.970	13.405	13.615	14.340	17.150	18.950

Aşağıda Şekil 2.1’de vitrifiye sektöründe faaliyet gösteren kuruluşların yıl bazındaki üretim kapasite verileri karşılaştırmalı olarak grafikte verilmiştir.



Şekil 2.1 Vitrifiye sektöründe faaliyet gösteren kuruluşların yıl bazındaki üretim kapasite verileri [1].

Verilen verilerden ve tablolardan; özellikle 2003 yılından itibaren vitrifiye sektöründe faaliyetteki fabrikaların üretim kapasitelerinde artışı görülebilmektedir. Verilere göre;

- * 2003 yılında bir önceki yıla göre % 5.32 kapasite artışı,
- * 2004 yılında bir önceki yıla göre %19.59 kapasite artışı,
- * 2005 yılında bir önceki yıla göre %10.49 kapasite artışı olduğu görülmektedir.

2.3 Vitrifiye Sektöründe Üretim Miktarı

1999 yılından itibaren seramik sağlık gereçleri üretiminde 2001 yılının dışında sürekli bir büyüme söz konusudur. 1990–2005 yılları arasında sektörün üretimindeki yıllık ortalama artış oranı %15.5 düzeyindedir. Kasım 2000 krizinin hemen arkasından, Şubat 2001 ekonomik krizinin patlak vermesi sonucu döviz kurlarının serbest dalgalanmaya bırakılması nedeniyle Türk Lirasının dolar karşısında ani değer kaybına uğraması, akaryakıt ve enerjiye yapılan zamlar o dönemde SSG üreticilerini de önemli ölçülerde olumsuz şekilde etkilemiştir.

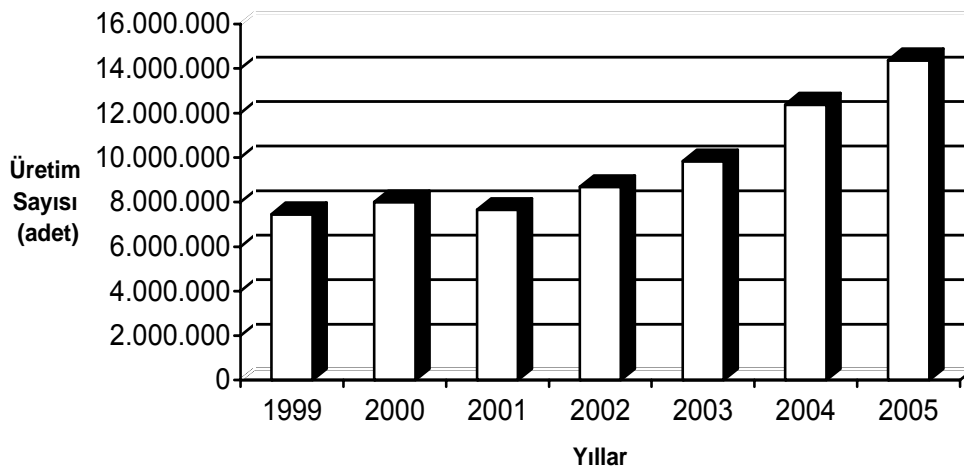
Sektörde faaliyet gösteren firmalar üretimlerine zaman zaman ara vermek zorunda kalmışlar, sonuç olarak 2001 yılında sektörün üretimi 2000 yılına göre %4,3 oranında düşüş kaydetmiştir. 2002-2005 yılları arasında ekonominin genelindeki olumlu gelişmelere bağlı yurtiçi talepteki kısmi artış ve ihracattaki büyümeye paralel olarak bu dönemde üretim yıllar itibariyle Çizelge 2.3'te belirlenen oranlarda artış kaydetmiştir.

Çizelge 2.3 Vitrifiye sektöründe yıllara bağlı olarak yapılan üretim verileri [1].

Yıl	Üretim (ton)	Değişim (%)
1999	7.450.000	4,1
2000	8.000.000	7,3
2001	7.650.000	-4,3
2002	8.680.000	13,5
2003	9.840.000	13,3
2004	12.380.000	25,9
2005*	14.375.000	16,1

(*) Tahmini

Aşağıda Şekil 2.2’de vitrifiye sektöründe yıl bazındaki üretim verileri karşılaştırmalı olarak grafikte verilmiştir.



Şekil 2.2 Vitrifiye sektöründe yıl bazında üretim verileri [1].

Ekonomik krizler ve depremlerin ardından ciddi oranda küçülme yaşanan emlak sektöründe 2004 yılından bu yana bir canlılık yaşanmış, 2005 yılının ilk çeyreğinden itibaren de bire iki oranında büyüme yaşanmıştır. 2006 yılında inşaatı devam eden konutların devreye girmesi ve mortgage sisteminin hayata geçmeye başlamasıyla birlikte sektördeki büyümenin katlanarak artacağı beklenmektedir [1].

2.4 Vitrifiye Sektöründe Üretim Maliyetleri

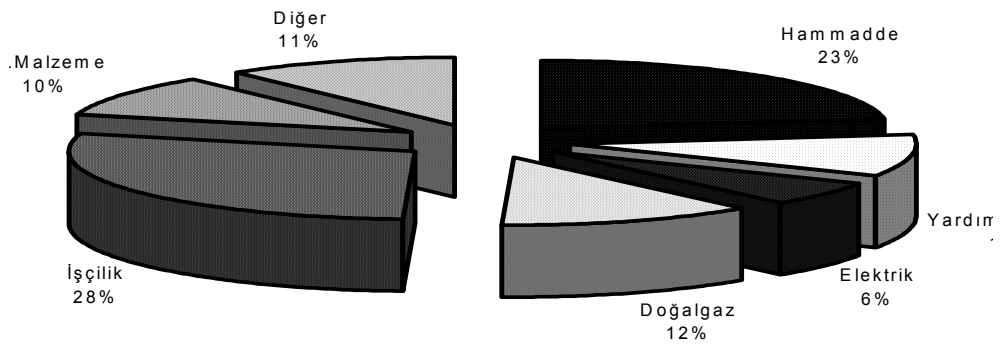
Firmaların üretim maliyetleri sektördeki firma büyüklükleri ve yapıların çok farklı olmasından dolayı birbirlerinden önemli farklılıklar arz etmektedir. Son yıllarda otomasyondaki

artıŖa ve piŖirim sŖrelerinin kısalması ile, enerji giderlerinin gŖreceli olarak azalmasına neden olmuŖsa da seramik sağlık gereçleri girdileri içinde enerjinin önemli bir payı bulunmaktadır.

Hammadde kullanımında dıŖa bağımlılık devam etmekte olup, kaliteli Ŗretim için kaliteli rafine hammadde kullanımı halen revaçta olan anlayıŖ olarak devam etmektedir. Firmaların araŖtırma-geliŖtirme (Ar-Ge) laboratuvarlarında devam etmekte olan maliyet dŖŖrŖcŖ alıŖmalar yanında devletin vermiŖ olduğu kredi ve finansal teŖviklerle firmalar her geçen gŖn kendi kapasitelerini artırmaya yönelik alıŖma içine girmiŖlerdir. Çizelge 2.4'te ortalama bir vitrifiye Ŗretim fabrikası için Ŗretim girdi verileri ve Ŗekil 2.3'de pasta diyagram analizi verilmiŖtir [1], [3].

Çizelge 2.4 Seramik Sağlık Gereçleri Ŗretim girdi verileri [1].

TL/KG	Oran	
Hammadde	243.000	23%
Yardımcı Madde	108.000	10%
Elektrik	67.500	6%
Doğalgaz	129.600	12%
İŖilik	310.500	29%
İŖletme Malzemesi	108.000	10%
Diğer	118.800	11%
TOPLAM	1.080.000	100%



Ŗekil 2.3 Seramik Sağlık Gereçleri Ŗretim girdi verilerininin pasta diyagramında gösterimi.

Grafik verilerinden görüldüğü üzere; vitrifiye sektörünün ana maliyet girdileri hammadde (%23) ve işçilik (%28) olup, İşçilik maliyetlerinde devletin vergi indirimleri sayesinde son zamanlarda bir düşüş olmuş olup, rekabet edebilme kapsamında hammaddedeki dışa bağımlılığın azalması neticesinde daha da güçlenebileceği ve tartışmasız rakipsiz kalacağımız kesindir [1].

2.5 Vitrifiye Sektöründe Ürün Standartları

Her üretim dalında olduğu gibi seramik sağlık gereçleri üretiminde de ürün kalitesini kontrol edecek bir parametreye ihtiyaç duyulmuş ve müşterilerin talep ve isteklerinin göstergesi olan bu standartlar kabul görmüştür. Yurtiçi satışlar olmak üzere yapılacak satışlarda standartlar mecburi olarak kabul edilmiştir. Yurtdışı satışlarda bazı ülke ya da firmaların Türk Standartları (TSE) dışında kendi standartlarını koyduklarını görmekteyiz. Örnek verecek olursak; Fransa, Avusturya, İkea (IWAY) vs. Aşağıda Çizelge 2.5'te TSE'nin Vitrifiye sektörü için koymuş olduğu standartları görmekteyiz [1], [3].

Çizelge 2.5 Seramik Sağlık Gereçleri TSE ürün standartları [1].

Standart Adı	TS No
Tek Parça ve Takım Klozetler-Sifonlu	TS EN 997
Lavabolar-Ayaklı-Bağlantı Ölçüleri	TS EN 31
Lavabolar	TS 605
Alafranga Hela Taşları	TS 800
Eviyeler	TS 698
Alaturka Hela Taşları	TS 799
Rezervuarlar-Alaturka veya Alafranga Hela Taşları İçin	TS 823
Pisuarlar-Seramikten	TS 2747
Bideler-Seramikten	TS 2748
Duş Tekneleri-Seramikten	TS 2750

2.5 Vitrifiye Sektöründe İthalat- İhracat ve İç Piyasa Tüketimi

2.5.1 İthalat

Türkiye'nin seramik sağlık gereçleri ithalatının tüketim içindeki payı çok düşüktür. Sektörün 2004 yılı ithalatı 677 ton olup yurtiçi tüketimin (64.400 ton - 4.500.000 Adet) %1'ini oluşturmaktadır. Türkiye'nin seramik sağlık gereçleri ithalatında en fazla payı AB ülkeleri almaktadır. Türkiye 2004 yılında en fazla seramik sağlık gereçleri ithalatını İspanya (188 ton), Almanya (148 ton) ve İtalya (178 ton)'dan yapmıştır. Temmuz 2004 tarihinde yürürlüğe girmiş

olan gözetim uygulamasına rağmen Çin Halk Cumhuriyeti'nden yapılan seramik sağlık gereçleri ithalatında artış gerçekleşmiştir.

Vitrifiye üretiminde hammadde kullanımında kısmi olarak dışa bağlı olduğumuzdan hammadde ithalatımız mevcuttur. Yurtdışından Ukrayna ve İngiltere'den kil ithalatı yapılmakta, ayrıca yardımcı hammaddelerden zirkon, korund, bazı seramik boya ları, oksitler ve kimyasal maddeler diğer ülkelerden ithal edilmektedir.

Çizelge 2.6'da seramik sağlık gereçlerinin ülke bazında ürün ithalat verileri verilmiştir. Çin Halk Cumhuriyeti'nin verilerinin kayıt altına tam olarak 2003 yılında alınmaya başlanılmış olmasından dolayı, daha önceki verileri hakkında kesin bilgi bilinmemektedir [1].

Çizelge 2.6 Seramik Sağlık Gereçleri ürün ithalat verileri [1].*

	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Almanya	51.536	34.382	21.651	70.850	146.177	148.713	146.273
İspanya	6.262	68.004	56.763	35.058	24.738	188.400	162.479
İtalya	26.486	28.361	16.678	17.220	23.599	178.955	24.222
Çin H.C.	-	-	-	-	159	27.333	86.970
ABD	6.347	11.769	3.946	2.252	3.987	7.268	5.646
Norveç		693	256	1.220	328	6.205	2.977
İngiltere	2.531	22.803	2.438	2.392	8.269	7.995	24.233
Avusturya	726	43	3.811	190	195	103	1.762
Fransa	1.582	414	10.202	737	1.126	2.106	2.553
Mısır	102	1	5.185	896	24.392	78.131	13.470
Diğerleri	34.811	27.038	61.454	40.416	62.453	32.507	25.008
Toplam	130.383	193.508	182.384	171.231	295.423	677.716	495.593

* **Miktar** : Kg,

Not: 2005 yılı verileri Ocak-Eylül dönemini yansıtmaktadır.

İthal edilen ürünleri Almanya, İtalya, İspanya ithal edilen üst sınıfa hitap eden ürünler oluşturmaktadır. Ülkemizin 2003 yılı ortalama ithalat fiyatı 5.98 USD/kg iken, 2004 yılı ortalama ithalat fiyatı 4,56 USD/kg'dır.

Çizelge 2.7'de seramik sağlık gereçleri ithalatının ülkelere göre dağılımı verilmiştir.

Çizelge 2.7 Seramik Sağlık Gereçleri ithalatının ülkelere göre dağılımı [1].*

	1999		2000		2001		2002		2003		2004		2005	
	Değer	Fiyat	Değer	Fiyat	Değer	Fiyat	Değer	Fiyat	Değer	Fiyat	Değer	Fiyat	Değer	Fiyat
Almanya	475	9,22	319	9,28	199	9,19	413	5,83	778	5,32	880	5,92	1.088	7,44
İspanya	16	2,59	253	3,71	147	2,59	99	2,82	126	5,08	627	3,33	537	3,31
İtalya	242	9,13	270	9,51	130	7,82	189	10,97	381	16,15	678	3,79	477	19,71
Çin	0		0		0		0		1	9,21	73	2,67	217	2,49
Abd	126	19,87	108	9,14	52	13,06	49	21,94	150	37,61	183	25,18	125	22,12
Norveç	0		15	21,42	3	10,91	27	21,84	17	50,91	163	26,31	91	30,45
İngiltere	78	30,92	57	2,49	29	11,99	46	19,02	40	4,83	59	7,35	70	2,90
Avusturya	7	9,98	2	36,19	27	7,05	6	30,81	1	6,21	1	5,31	65	36,92
Fransa	19	11,83	6	13,38	49	4,78	9	12,57	15	13,06	33	15,75	44	17,14
Mısır	0	1,93	0	11,00	8	1,56	1	1,29	64	2,62	208	2,67	39	2,86

***Değer:** Bin USD, **Fiyat:** USD/kg .

Not: Veriler 2005 yılı Ocak-Eylül dönemini yansıtmaktadır.

2.5.2 İhracat

Seramik sağlık gereçleri ihracatı 1999 yılında itibaren düzenli olarak artmıştır. 1999 yılında 48.746 ton olan seramik sağlık gereçleri ihracatı 2004 yılına gelindiğinde 112.542 tona ulaşmıştır. İhracat değeri ise 59,4 milyon USD'den 161,8 milyon USD'ye ulaşmıştır. İhracat fiyatı ise 1999 yılında 1,22 USD/kg iken 2000 yılında 1,11 USD/kg'ye kadar düşmüştür.

2003–2005 yılları arasında ihracat fiyatlarında yaşanan artışın temel nedeni Euro/USD paritesinin Euro lehinde yükselmesidir. Çünkü sektör ihracatının yaklaşık %60'ının Euro bölgesine yapmaktadır. 2004–2005 yılları içerisinde TL'nin değer kazanması, sektörün ihracatını olumsuz yönde etkilemiş sektörün ihracat artış hızı düşüş kaydetmiştir. 2005 yılının ilk dokuz ayında seramik sağlık ihracatı geçen yılın aynı dönemine göre %12,7 oranında artış kaydetmiştir.

2005 yılı sonu itibarıyla sektörün ihracatının 121.260 ton olarak gerçekleşmesi beklenmektedir [1]. Aşağıda; Çizelge 2.8'de SSG sektörünün yıl bazında ihracat verileri, Çizelge 2.9'da ise seramik sağlık gereçleri ihracatının ülkelere göre ihracat dağılımı verilmiştir.

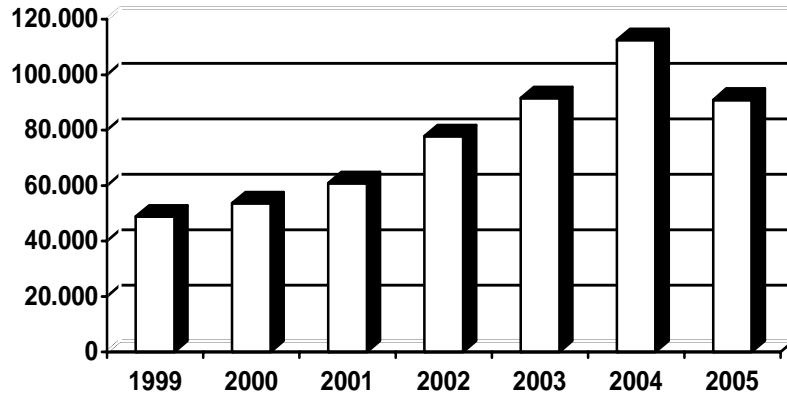
Çizelge 2.8 Seramik Sağlık Gereçlerinin yıl bazında ürün ihracat verileri [1].

Yıllar	İhracat (Miktar)	İhracat (Değer)	İhraç Fiyatı	Değişim Miktar	Değişim Değer	Değişim Fiyat
1999	48.746	59.434	1,22	-	-	-
2000	53.576	59.656	1,11	9,91	0,37	-8,68
2001	60.848	77.718	1,28	13,57	30,28	14,71
2002	77.852	95.325	1,22	27,95	22,65	-4,13
2003	91.524	122.316	1,34	17,56	28,31	9,15
2004	112.542	161.826	1,44	22,96	32,30	7,59
2005	90.948	134.252	1,48			

Miktar: Ton, **Değer:** Bin USD, **Fiyat:**USD/kg,

Not:2005 yılı verileri Ocak-Eylül dönemini yansıtmaktadır.

Çizelge 2.8'deki veriler baz alınarak, aşağıda Şekil 2.4'te SSG sektörünün yıl bazındaki ihracat verilerinin değişimi grafiksel olarak verilmiştir. En yüksek ihracatın 2004 yılında 112.542 tonla gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 2.4 SSG 'nin yıl bazında ürün ihracat verilerinin grafiksel gösterimi [1].

Seramik sağlık gereçlerinin ülke bazındaki ihracat verileri Çizelge 2.9'da, ihracatın bölgelere göre dağılımı ise Çizelge 2.10'da verilmiştir. İhracatının %58,7'si AB Ülkelerine, %16,9'u Kuzey Amerika ülkelerine yapılmaktadır.

Çizelge 2.9 Seramik Sağlık Gereçlerinin ülke bazında ihracat verileri [1].*

	1999		2000		2001		2002		2003		2004		2005	
	Değer	Fiyat	Değer	Fiyat	Değer	Fiyat	Değer	Fiyat	Değer	Fiyat	Değer	Fiyat	Değer	Fiyat
İngiltere	11.951	1,46	13.708	1,35	15.517	1,29	21.211	1,25	27.440	1,34	39.296	1,52	28.817	1,56
ABD	1.353	1,30	2.044	1,05	2.996	1,07	9.239	1,07	14.630	1,07	19.585	1,06	17.204	1,16
Almanya	24.599	1,15	15.698	0,95	13.532	1,28	14.935	1,43	19.964	1,68	22.307	1,76	17.113	1,83
İspanya	265	1,56	1.796	0,87	5.070	0,87	6.283	0,93	6.914	1,14	6.886	1,40	7.803	1,40
Fransa	1.284	1,09	1.713	1,09	2.032	1,18	3.459	1,22	6.484	1,28	8.664	1,43	7.440	1,52
Bulgaristan	189	1,77	72	1,65	7.686	1,25	7.779	1,31	8.211	1,66	6.979	1,63	6.187	1,47
İtalya	1.145	0,93	6.004	1,12	2.004	0,88	3.106	0,92	3.751	1,07	4.715	1,24	4.651	1,30
İsrail	2.279	1,07	2.858	0,98	3.038	0,94	3.286	0,88	4.027	0,91	5.262	1,04	3.724	1,01
İst. Deri	1	0,49	2	4,58	1	0,84	1.419	1,71	3.652	1,70	4.286	1,98	3.334	2,14
İsveç	58	2,17	91	2,06	149	1,78	958	1,46	1.146	2,14	2.367	1,97	3.126	2,08
Diğerleri	16.311	1,23	15.670	1,21	25.691	1,60	23.651	1,34	26.096	1,39	41.479	1,48	34.851	1,50
Toplam	59.434	1,22	59.656	1,11	77.718	1,28	95.325	1,22	122.316	1,34	161.826	1,44	134.252	1,48

* **Değer:** Bin USD, **Fiyat:** USD/kg, **Not:**2005 yılı verileri Ocak-Eylül dönemini yansıtmaktadır

Çizelge 2.10 SSG İhracatının bölgelere dağılımı [1].

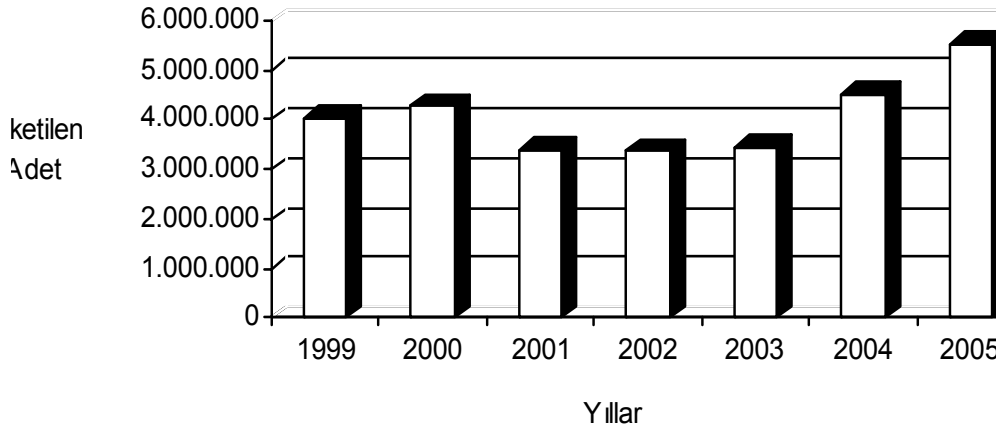
Bölgeler	2003 Yılı	2004 Yılı
AB	59,5%	58,7%
Kuzey Amerika	14,5%	16,9%
Asya	13,2%	12,0%
Diğer Avrupa	7,8%	7,3%
Diğerleri	2,9%	3,1%
Okyanusya	1,4%	1,3%
Afrika	0,7%	0,8%
Toplam	0%	0%

2.5.3 İç Piyasa tüketimi

2001 yılında yaşanan ekonomik krizden en fazla etkilenen sektörlerin başında inşaat sektörü gelmesi sebebiyle 2001–2002 yıllarında iç pazar önemli oranda daralmıştır. 2003 yılından itibaren inşaat sektöründe yaşanan canlanmaya paralel olarak sektörün iç pazar satışlarında artış kaydedilmiştir [1]. Çizelge 2.11’de sayısal ve Şekil 2.5’te grafiksel olarak, yıl bazında iç piyasa tüketimi verilmiştir.

Çizelge 2.11 SSG sektörü yurtiçi tüketim verileri [1].

Yıllar	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Miktar	4.035.500	4.285.750	3.393.600	3.367.000	3.440.500	4.508.000	5.545.000



Şekil 2.5 SSG sektörü yurtiçi tüketim verileri [1].

Ekonomideki istikrarla birlikte uzun süredir sessizliğini koruyan konut yapımında başlayan hareketlilik en fazla inşaat sektörüne yaramıştır. Bunun sonucu olarak inşaat sektörü 2005 yılının ilk altı ayında ise %19,7 oranında büyümüştür. Devlet İstatistik Enstitüsü'nün açıkladığı yılın ikinci çeyreğine ilişkin rakamlara göre, sektörel bazda en yüksek büyüme yüzde 22,2 ile inşaat sektöründe olmuştur. Bu büyüme, inşaatın yanı sıra yan sanayi ile birlikte yaklaşık 4 bin kaleme üretim yapan 380 sektörü de hareketlendirmiştir. Bu yıl yapı ruhsatı verilen bina sayısı Ocak-Haziran döneminde yüzde 39 artmıştır. Konut talebinin yüksek olmasına rağmen arzın yetersiz olması sektördeki büyümeyi tetiklemektedir.

İnşaat sektöründe yaşanan bu büyüme rakamlarında Türkiye'de gerek kamu gerekse özel sektör tarafından gerçekleştirilen konut projeleri önemli bir pay almıştır. Bankaların verdiği düşük faizli ve uzun vadeli konut kredileri gayrimenkul sektörünün patlama yapmasına neden olurken, bu durum inşaat sektörünün tüm alt sektörlerini de olumlu yönde etkilemiştir. Kiranın, banka faizlerinin 4 katı gelir sağlaması, gayrimenkulü yeniden en gözde yatırım aracı yapmıştır. Faiz oranlarındaki düşüşün ardından vatandaşın konut alımına yönelmesi gayrimenkul fiyatlarını yükseltirken, konut kredisi kullanımı yılın ilk altı ayında yüzde 140 artmıştır.

Yapılan lüks konut projelerinin yanı sıra, TOKİ ve KİPTAŞ'ın yaptığı konutların alt ve orta gelir grupları için büyük bir imkan sağlamıştır. Yabancıların gayrimenkul satın almalarına yönelik yasal düzenlemenin ardından yurt dışından da talepler artmıştır.

İnşaat sektöründe yaşanan bu canlanma seramik sağlık gereçleri sektörünü de olumlu yönde etkilemiş 2004 yılında iç pazar satışları 4.508.000 adet olarak gerçekleşmiştir. 2005 yılında ise iç pazar satışlarının %23 oranında artarak 5.545.000 adet olarak gerçekleşmesi beklenmektedir [1].

2.6 Vitrifiye Sektörünün Rekabet Gücü

Seramik sağlık gereçleri malzemeleri sektörü, rekabet gücü yüksek olan sektörlerimizden birisidir. Üretim girdilerinin büyük bir bölümü yurt içinden sağlanabilmektedir. Sektördeki kuruluşlar, son teknolojileri tatbik etmekte ve modernizasyon yatırımlarını sürdürmektedirler. Tasarım konusunda da, kopya tasarımlardan özgün tasarımlara geçilmektedir. Üreticiler kendi bünyelerinde tasarımcı istihdam ettikleri gibi, yurt dışındaki tasarımcılarla da çalışmaktadırlar.

Bir önceki plan döneminde, AB ile Gümrük Birliği'ne gidilmesi halinde, sektörümüzün bundan olumsuz etkileneyeceği ve gerekli önlemlerin alınması belirtilmektedir. Ancak, sevindirici olan bir gelişme de, Gümrük Birliği'ne rağmen Türk ürünlerinin iç pazardaki rekabet gücü ve pazar payı azalmamıştır. Dış pazarlarda da rekabet oldukça yoğundur. Buna rağmen Türk seramik sağlık gereçleri ihracatı miktar olarak artışını sürdürmektedir.

Yatırım teşvik belgelerinden de görüleceği üzere yapılan yeni, tevsî ve modernizasyon yatırımlarının tamamı dört ana üretim bölgesinde yoğunlaşmaktadır. Bunlardan birinci Bilecik-Eskişehir, ikincisi Uşak-Kütahya, üçüncüsü İzmir-Manisa ve dördüncüsü Çanakkale bölgesidir. Bu bölgeler mevcut üreticilerin üretim yaptığı seramik hammadde rezervlerinin bulunduğu bölgelerdir.

Türk seramik sağlık gereçleri sektörü, rekabet gücünü koruyabilmek için, sürekli yeni teknolojilere yatırım yapmakta, enerji maliyetlerini düşürücü tedbirler almaktadır [1].

Sektörün rekabet gücünü azaltan en önemli unsurlar ise :

- 1) Ülkemizdeki enerji maliyetlerinin yüksekliği,
- 2) Taşıma alt yapısı eksikliği ve taşıma maliyetlerinin yüksekliğidir.

Ülkemiz enerji ve alt yapı yatırımlarının hızlanması, bu iki ana sektörde olacak gelişmeler, seramik sektörünün de rekabet gücünün artmasını sağlayacaktır.

2.7 Vitrifiye Sektörünün Diğer Sektörler ve Yan Sanayi ile İlişkileri

Hammadde yönünden Madencilik, yardımcı maddeler ve bazı kimyasal maddeler yönünden Kimya, ürün yönünden konut ve inşaat, müteahhitlik, mühendislik ve müşavirlik hizmetleri sektörleri ile yakın ilişki içindedir. Ürünün tamamı inşaat sektöründe kullanılmaktadır.

Seramik sağlık gereçleri ve aksesuarlarında yan ürün olarak adlandırılan birçok ürün kullanılmaktadır. Bunlar, rezervuar iç takımları, klozet kapakları, spiral boru ve hortumlar, vana musluk gibi armatürler, tuvalet kağıdı makarası vb. tamamlayıcı ürünlerdir. Bu ürünler, yan sanayiden temin edilerek ürünle birlikte tüketiciye sunulmakta, çoğunlukla da seçim tüketiciye bırakılmaktadır. Bu durum, özellikle rezervuar iç takımları ile ürün arasında uyumsuzluk doğurmakta, tüketicinin ucuz ve standardı bulunmayan yan ürünleri tercih etmeleri, toplam ürün kalitesinin düşmesine neden olmaktadır. Yurt dışındaki uygulama, rezervuarların iç takımları ile birlikte satılması şeklindedir. Ülkemizde de üreticiler yeni yeni bu uygulamaya geçmektedirler.

2.8 Vitrifiye Sektörünün Mevcut Durumunun Değerlendirilmesi

1999–2005 yılları arasında sektörde faaliyet gösteren firma sayısı 21'den 26'ya yükselirken kapasite ve üretimde önemli artışlar meydana gelmiştir. Sektörün üretim kapasitesi 12.355.000 adet'ten 18.950.000 milyon adet'e ulaşmıştır. Sektörün istihdam ettiği kişi sayısı 3.458'den, 5.934'e yükselmiştir. Bu dönemde firmalar kapasite arttırıcı yatırımlar yanında, modernizasyon yatırımlarına da devam etmişlerdir. Firmaların modernizasyon yatırımları yapmalarındaki başlıca amaç, ürün kalitesini yükseltmek yanında, üretim maliyetlerini düşürerek rekabet güçlerini arttırmaktır.

Yeni teknoloji kullanımı, enerji ve işçilik maliyetlerinde önemli ölçüde düşüş sağlamaktadır. Bu dönemde üretim miktarı ve kalitesi, ürün çeşitliliği konusunda önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Ancak, yurtiçi ve yurt dışı piyasalarda artan rekabet dolayısıyla reel fiyat düzeyi korunamamış, hem yurtiçi fiyatlar, hem de yurtdışı fiyatlar gerilemiş, firmaların karlılıkları büyük ölçüde düşmüştür.

Hammadde temin müesseseleri, gerekli temizleme işlemlerini mahallerinde yaptığı için, katı atık problemi azalmıştır. Sektörün yoğun olduğu bölgelerden doğal gaz boru hattının geçirilmiş olması sebebiyle, temiz ve kolay yakılır olan gazın kullanımı, hava kirliliğinin azalmasında olumlu bir etkisi olmuştur. Katı atıkların değerlendirilmesi ile ilgili çalışmalar sürdürülmektedir. Atık suların temizlenmesi ile ilgili tesisler ise kuruluşlarca genelde tamamlanmıştır. Firmaların önemli bir kısmı ISO 14000 belgesi almıştır.

Türkiye seramik sağlık gereçleri sektöründe; üretim, yurtiçi talep, ihracat ve kapasite bakımından 1980'lerin başından itibaren hızlı bir büyüme yaşanmıştır. Bunun sonucunda Türkiye, dünya ve Avrupa'da seramik sağlık gereçleri endüstrisi içinde önemli bir yere gelmiştir. 2004 yılında gerçekleşen 12.380.000 adet üretim ile Türkiye dünya üretiminin %6'sını oluşturmaktadır.

2005 yılı itibariyle Türkiye'de Kurulu tesis sayısı 64 olup, üretim kapasitesi 26.950.000 âdete yükselmiştir. Sektördeki firmalar kapasitelerini artırırken, mevcut firmalar da modernizasyon yatırımları ile teknolojilerini yenilemişlerdir. Süreç içinde Türkiye seramik sağlık gereçleri sektörü dünya standardını yakalamış, dünya ölçeğinde kaliteli ürün üretir hale gelmiştir. Türkiye seramik sektörünün bu hızlı gelişimindeki en önemli etken inşaat sektöründe yaşanan olumlu gelişmelerdir. 1980'li yıllarda kurulan Toplu Konut İdaresi ve teşvik edilen konut sektörü, inşaat sektörünü hızla geliştirmiş, buna koşut olarak seramik sağlık gereçlerine talep artmıştır. Canlanan iç talep, sektöre yeni firmaların girmesini sağlamış, sektörde firma sayısının artmasıyla birlikte dinamik bir rekabet ortamı oluşmuştur. Bunun sonucunda da doğal olarak firmalar maliyet tasarrufu sağlamak amacıyla teknolojilerini yenilemiş ve uluslararası ölçekte kaliteyi yakalamışlardır.

İhracatta fiyat tavizlerinin verilmesi, dış pazarlarda Türk Malı imajının oluşmaması, teknolojiye dışa bağımlılık, sektörde yaşanan genel sorunlardır. Bunların yanı sıra ülkemizde enerji maliyetlerinin diğer ülkelere göre yüksek olması, deniz ve demir yolu ulaşımının yeterince gelişmemiş olması ve karayolu taşımacılığına bağımlı kalınması, taşıma maliyetlerinin yüksekliliği gibi nedenler de sektörün uluslararası rekabet gücünü olumsuz yönde etkilemektedir.

Tüm bunlara rağmen Türkiye seramik sağlık gereçleri sektörü ihracatını arttırarak sürdürmektedir. Hem gerçekleştirdiği ihracat miktarları hem de AB ile Gümrük Birliği sonucu sıfırlanan ithalat vergilerine rağmen ithalatın artmaması, sektörün uluslararası ölçekte belli bir rekabet gücüne ulaştığını göstermektedir.

Sonuç olarak Türkiye seramik sağlık gereçleri sektörünün gerek üretim gerekse ihracat performansı açısından dünya ölçeğinde önemli bir yere sahip olduğu ve bunun öngörü döneminde de devam edeceği söylenebilir. Hammadde kaynaklarının ülkemizde zengin olması, sektörde yeni teknolojilerin kullanılması ve dinamik bir yatırım ortamının bulunması bu eğilimin devam etmesini sağlayacak unsurlardır. Ülkemizde konut ihtiyacının sürekli artması ve kişi başına tüketimin düşük düzeylerde olması; son yıllarda istikrarsız bir seyir izleyen yurtiçi talebin tekrar artış eğilimine girmesi sektörün geleceği adına önemli verileri oluşturmaktadır.

Kişi başına seramik sağlık gereçleri tüketiminin artacağı ve bunun da yurtiçi talebi pozitif yönde etkilemesi beklenmektedir[1], [3], [4].

2.9 Vitrikiye Sektöründe Kullanılan Hammaddeler

Vitrikiye sektöründe kullanılan hammaddeler masse ve sırda kullanılanlar olarak iki sınıfa ayrılır. Kullanılan masse ve sır hammaddelerinin kullanım yerine göre bazı özellikler taşınması gerekmektedir. Kuvars, feldispat ve kaolen gibi hammaddeler hem masse hem de sır yapımında ortak olarak kullanılabilir. Fakat sırda kullanılan hammaddeler daha saf olmak zorunda olup, kullanılan kuvars ve feldispatın daha ince olması tercih edilmektedir. Bu hammaddeler aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır [1].

2.9.1 Vitrikiye sektöründe masse yapımında kullanılan hammaddeler

Vitrikiye sektöründe genel olarak kullanılan masse hammaddeleri; kuvars, feldispat (K-feldispat ve Na-feldispat), kaolen ve plastik kildir. Özellikle tek pişirim olmasından dolayı kullanılan ergiticilerin ve dökümle şekillendirmeden dolayı da kullanılan killerin fiziksel özellikleri çok önemlidir. Döküm reolojisinin önem taşıdığı bu sektörde masse hammadde kullanımında her ne kadar dışa bağımlı kalınsa da küçük işletmelerin yurtiçinden temin ettikleri hammaddeleri kullandığı görülmektedir. Sektörde kullanılan killer rafine olmakta olup genellikle yurt dışından temin edilmekte, diğer hammaddeler (K-feldispat ve zirkon hariç) yurt içinden temin edilmektedir. Kullanılan hammaddelerle ilgili ayrıntılı bilgiler aşağıda verilmiştir [1], [3].

2.9.1.1 Kuvars

Kuvars tüm seramik üretim proseslerinde ana hammaddelerden biridir. Özellikle yüksek oranlarda kullanılan bir hammadde olduğundan dolayı üretim prosesini kendi özellikleri çerçevesinde değiştirmeye çalışır. Üretim proseslerindeki problemlerin birçoğuna etki eder. Bu açıdan detaylı olarak kuvarın fiziksel özelliklerine ve ısıl davranışlarına değinilecektir.

Kuvars; magmatik, metamorfik ve tortul kayaçların pek çoğunun esas bileşenidir. Magmatik kökenli olursa kuvars, metamorfik kökenli olursa kuvarsit adını alır. Tortul kayaçlarda kumtaşının esas bileşenidir. Silisli kayaçların çatlaklarında ve hidrotermal damarda kuvarın otomorf kristalleri oluşur.

Kuvarın kimyasal formülü SiO_2 'dir. Özgül ağırlığı $2,56 \text{ gr/cm}^3$ mol ağırlığı 60 gr/mol sertliği Mohs'a göre 7'dir. Yapısında %46,75 Si, %53,25 oranında O_2 bulunur. Doğal kuvars içinde katı eriyik halinde Li, Na, Al, Ti, Mg vb. elementlerde bulunur. Saf haldeyken renksiz

yada beyaz, başka maddelerle karışık haldeyken de kırmızı, sarı, kahverengi, yeşil yada siyah tonlarındadır. Eridiği ortamlarda genleşme katsayısını düşürücü etki yapar. Tam olarak erimezse aksine katsayayı yükseltir.

Kuvars plastik olamayan veya kristal refrakter olarak görev yapan minerallerdir. Bu nedenle bünyedeki silis hem yaş ve hem de pişmiş durumda bünyenin mekanik dayanımına katkıda bulunan bir iskelettir. Bütün minerallerin içinde kuvars en fazla saf kimyasal bileşim ve sabit fiziksel özellikler gösteren mineraldir [2], [5].

a. Kuvarsın Seramik Bünyelere Etkileri

Kuvarsın seramik üretiminde yüksek oranda kullanılıyor olmasından dolayı özelliklerinin ve üretim aşamalarındaki davranışlarının iyi bilinmesi gerekir. Kuvars; seramik sektöründe hem masse hem de sırda kullanılan ortak hammaddelerden biridir. Tez çalışmamızda kuvarsa alternatif olarak gördüğümüz Profillit hammaddesini kullanmamızdan dolayı kuvarsın seramik massede etkilerini ayrıntılı olarak verecek olursak [2], [5];

1. Seramik yapılarında iskelet görevi yapar ve deformasyonu önler, asitlere dayanıklılığı artırır.
2. Kuvars, saydamlık, aşınmaya karşı dayanıklılık, ısı şokuna dayanıklılık gibi özellikler gösterir.
3. Massenin bağlayıcı özelliği ve kuru direnci katkı oranı arttıkça azalır.
4. Pişmiş çamurda gözeneklilik ve su emmeyi artırır.
5. Pişme sıcaklığını artırır. Bu yüzden ergitici olarak genelde feldispat ya da alkali katkıları yapılır.
6. Sır yapımında ve seramiklerde dolgu malzemesi görevini görür.
7. Masseye konulan miktar fazlalaşırken sertliği artırır.
8. Kuvarsın birçok modifikasyonları vardır. Bunlar ısıtma ve pişirme esnasında birbirine dönüşür. Bu dönüşmeler sırasında %2,7-7,0 esasında hacim değişmesi olduğundan bu kritik dönüşüm noktaları 780⁰C, 1470⁰C ve 1700⁰Cdir. Kuvarsın zararlı tesirlerini önlemek için akışkanlar feldispat, dolomit ve mermer ilave edilir.
9. Kuvars diğer hammaddeler ile beraber verilir, bunlardaki kuvars yeterli gelmezse kuvars tozu olarak verilir. Çok ucuz olup masseye mümkün olduğu kadar fazla ilave edilir.
10. Ne kadar fazla ince öğütülmüş ise fonksiyonlarının tesiri o kadar fazla olur.

11. Kuru küçülme ve pişme küçülmesi değerlerinde azalma görülür. Ancak miktar fazlaştıkça bu değer kendini büyüme olarak gösterir.
12. Pişme sırasında deformasyon olmaksızın çalışma imkânı sağlar.

b. Kuvarsın Isısal Davranışı

Kuvarsın 573°C altındaki formu, beta kuvarstır. Beta kuvars 573°C'ye ısıtıldığında ise alfa kuvars oluşur. Bu reaksiyon geriye dönüşlüdür ve bu sırada kuvars hacimce büyüme gösterir. Isıtmanın yavaş sürdürülmesi ile alfa kuvars bu defa 870°C'de tridimite ve 1470°C'de alfa kristobalite dönüşür. Bu dönüşümler dizisi 1713°C'de erime ile son bulur. SiO₂'nin yüksek sıcaklıktaki formlarından olan tridimit ve kristobalit, soğuma sırasında birden düşük sıcaklık formlarına dönüşürler. Bu formlardan olan beta tridimit 163°C'de, gama tridimite 117°C ve beta kristobalite 230°C'de oluşur. SiO₂ dönüşümleri sonucu ortaya çıkan formların hepsi farklı yoğunluktadır [5], [37].

Kuvarstaki bu dönüşümler tersinirdir. Çizelge 12'de Kuvarsın ısıtıldığı zaman kristal şeklini değiştirdiği, yoğunluğunun azalıp hacminin arttığı görülmektedir.

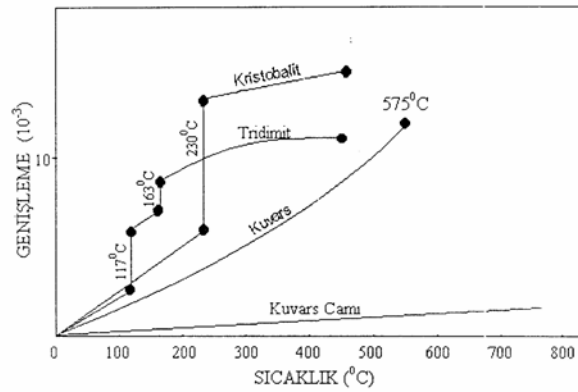
Çizelge 2.12 Kuvarsın ısısal değişimi ve buna bağlı yoğunluk değişimi [5].

Modifikasyon (değişim sonrası durum)	Sıcaklık	Yoğunluk
α –kuvars	573 °C	2,65 gr/cm ³
β –kuvars	573 – 870 °C	2,60 gr/cm ³
β –tridimit	870 – 1470 °C	2,32 gr/cm ³
β –kristobalit	1470 – 1670 °C	2,21 gr/cm ³

Yukarıdaki bu dönüşümler tersinirdir yani dönüşümler çift yönlü özellik gösterir. Eğer kuvars ısıtma sonunda çok uzun süre içerisinde soğumaya tabi tutulursa, kristobalit tridimite dönüşür. Tridimit de β -kuvarsa, o da α -kuvarsa dönüşür. Eğer soğuma hızlı yapılacak olursa kuvars yüksek sıcaklıktaki hali ile soğur. Diğer modifikasyonlara geçecek zaman bulamaz. Fırınlarda soğuma kısmı hızlı olduğundan fırından çıkan mamulde modifikasyonların hepside bulunabilir. Her değişim kendi soğuma eğrisini takip eder. Hızlı soğutmada tridimit 163°C - 117°C de ve kristobalit 275°C - 220°C'lerde kendi aralarında modifikasyona uğrarlar,

bu arada %5 kadar da hacim küçülmesine neden olurlar. Bu dönüşümler aşağıda Şekil 2.6'da gösterilmektedir.

Kuvarın bu modifikasyon değişimi seramik değişimi için çok önemlidir. Dönüşüm sıcaklıklarında hacim değişiklikleri olacağından bu sahalarda ani sıcaklık değişimlerinden sakınmak ve bu noktalardan yavaş geçmek lazımdır. Aksi halde çatlama meydana gelir.



Şekil 2.6 Kuvarın ısısal dönüşümleri [6].

Kuvarın tane boyutu da çatlama olayında etkilidir. Tane boyutu küçüldükçe, pişirme esnasında kuvarın çözünmesi daha kısa sürede olur yani daha fazla kuvar çözünür. Boyutu büyük olan kuvar kristallerinin camı faza geçmesi zor olacağından kristalin kuvarın genişmesi daha fazladır [6].

2.9.1.2 Feldispat

Vitriye üretiminde gerek kullanılan yüksek kuvar oranı gerekse çalışma sıcaklığından dolayı feldispat kullanımına ihtiyaç duyulur. Bazı işletmelerde sadece albit kullanılırken, bazı işletmelerde albit ve ortoklaz belli oranlarda birlikte kullanılmaktadır. Feldispatı tanımamızın, nihai massenin üretim proseslerindeki davranış ve problemlerini anlamamızda etki edecek olması kaçınılmazdır. Bu açıdan feldispat hammaddesini ayrıntılı olarak açıklayacağız.

Feldispat; genellikle her kayada muhtelif şekil ve oranlarda bulunan bir mineral olup, mağmanın soğuyarak kristallenmeye başladığı devrede oluşmuştur. Sertlikleri Mohs'a göre 5,5-6,5 civarındadır, yoğunluğu ise 2,56 gr/cm³'dür [7], [8].

Feldispat seramik ve cam sanayiinin önemli hammaddelerindedir, kullanımlarında belirli özellikler aranır. Bu özelliklerinden en önemlileri demir içeriğinin düşük, toplam alkalilerin yüksek olmasıdır. Feldispat seramik bünyede cam faza geçip bünyeyi pekiştirir ve

mukavemet sağlar. Seramik reçetesindeki eriticiler bünye pişirildiğinde sıvı oluşumu sağlayarak sıcaklığın düşürülmesi amacı ile kullanılırlar. Belirli bir mineralojik bileşime sahip her seramik çamuru mukavemet kazanma ve yoğunlaşma işlemlerinin gerçekleştiği sabit bir pişme sıcaklığına sahiptir. Bu sıcaklıklar 1100-1300°C arasında bulunur. Hemen hemen her bünyede feldispatlar kullanılır [7], [8], [9], [10].

Feldispat eritici olarak seramik sanayiinde ve eritici özelliği yanında Na ve K kaynağı olarak cam sanayiinde kullanılmaktadır. Her iki sanayii kolunda da; yüksek alkali içeriği, renk verici TiO_2 , Fe_2O_3 , vb. olmaması ve beyaz renkte pişmesi aranan özelliklerdir. Kaba seramik endüstrisinden çamurlar için kullanılan feldispatların çok saf ve temiz olması gerekemeyebilir. Ancak kaba veya ince seramik olsun, sırlarda ve ince seramik çamurlarında kullanılan feldispatların çok temiz ve yeterince saf olması istenir.

Feldispatlar, genellikle seramik ve porselen (sofra eşyası, elektro porselen, sağlık gereçleri, karo fayans ve karo seramik imalinde) cam (kristal ve optik, levha-pencere camı, renkli camı ve sofras eşyası imali) sanayi ile diğer (aşındırıcı, sabun, cila, sır ve emaye) sanayi dallarında hammadde olarak kullanılmaktadır.

Feldispatik mineraller yüzyıllardan beri seramik endüstrisinde reçete formülasyonlarında önemli rol oynamışlardır. Yakın bir gelecekte de feldispat seramik endüstrisinin en önemli kullanım pazarı olmaya devam edecektir. Düşük ısıda pişirilmiş porselenlerde, reçete bileşiminin %25-40'ını, sofras eşyasında %18-30'unu, sıhhi tesisatta %30-36'sını, elektro porselende %20-28'ini ve kimyasal teknik porselende %17-30'unu teşkil eder. Beyaz mamul, çömlek, fayans, sıhhi tesisat ve diğer seramik ürünlerde feldispat, bünye malzemesinin %15-35'ini, sır malzemesinin %30-50'sini teşkil eder.

Saf potasyum feldispatın erime sıcaklığı 1170°C, Sodyum feldispatın ise 1120°C'dir. Ancak ortoklazın tam erime sıcaklığı yaklaşık 1280°C'ye ulaşmaktadır. Buda ortoklazın geniş bir erime sıcaklığına sahip olduğunu gösterir. Bu nedenle ortoklaz porselen çamurlarında daha fazla kullanım alanı bulur. Albit ve lityum feldispat (spodumen) daha fazla eriticilik özellikleri nedeni ile öncelikle sırların yapısında önemli rol oynar. İngiltere'de feldispat yerine cornish stone adında kısmen kaolinize olmuş potasyum ve sodyum feldispat içeren malzeme kullanılır. Esas yapısını nefelin ortoklaz(K-feldispat) ve albit (Na-feldispat) oluşturur. Nefelinli siyenitin büyük eritici etkisinden yararlanılarak pişme sıcaklığı düşük tutulabilen sağlık gereçleri çamurları, yer ve duvar karoları, elektro porselen gibi pekişmiş çamurlarda kullanılabilir.

Feldispatlar, silisyum oksit dört köşeli iskeletlerindeki dört oksijenin paylaşılması ile oluşmuş, üç boyutlu kafes yapısı gösteren silikatlardır. Feldispatlar genelde magmatik kayalarda bulunurlar. Yer kabuğunda %60 ile en sık rastlanan mineraldir. Genel tanımlama olarak; içinde belirli oranda alkali bulunduran alümina silikattırlar. Teknik açıdan sodyum, potasyum, kalsiyum, alümina silikatlar olarak da tanımlanabilir [7], [8].

2.9.1.2.1 Seramik üretiminde kullanılan feldispat mineralleri

Potasyum Feldispat

Bu mineraller arasında kristolografik yapı değişiklikleri vardır. Büyük çaplı bir katyon olan K^+ un bulunduğu veya çok bulunduğu yapılar monoklinik, Na^+ bakımından zengin olanlar trikliniklidir.

Alkali feldispatlarda K ile Na feldispatlar arasında katı çözümlü oluşum alanları çok dar olup, K'un yerini belirli ölçülerde ve bazı fiziki şartlarda Na alabilir. Tabiatta K-feldispatlar çoğunlukla Na-feldispatlarla birlikte ve daha tali olarak da Ca-feldispatlarla birlikte bulunur. Bu grup içerisinde gerek oluşum gerekse seramik sektörü için en önemli olan ortoklazdır [10].

Sodyumlu Feldispatlar

Sodyumlu feldispatlardan, plajioklas grubunun kalsiyum içermeyen üyesi albit olup formülü $NaAlSi_3O_8$ 'dir. Doğada albit, K-feldispat ile katı çözümlü oluşturmayıp ancak bir miktar K-feldispat ile birlikte bulunur. Albitlerin seramik ve cam hammaddesi yönünden önemi çok fazladır [10].

Kalsiyumlu Feldispatlar

Feldispatlar doğada çok yaygın bulunmasına rağmen az sayıda oluşum cam ve seramik sanayiine uygun özellikte hammadde içermektedir. Bunun nedeni, feldispat, özellikle K- feldispat oluşumlarının büyük çoğunluğunun ince taneli kayaların bileşeni olarak bulunması, demir içeren mineraller tarafından kirletilmiş olmasıdır.

Seramik ve cam sektörü için feldispatların erime derecelerinin büyük önemi olup, büyüklükleri ve erime dereceleri büyük rol oynamaktadır [10].

Aşağıda seramik sektöründe kullanıma uygun feldispatların, ergime sıcaklık aralıkları verilmiştir [2].

- Potasyum Feldispat : 1200-1250 C°
- Sodyum Feldispat : 1150-1225 C°
- Ca Feldispat : 1500-1550 C°

Seramik üretiminde kullanılabilen saf feldispatların kimyasal analizleri aşağıdadır. Üretimde kullanılan Feldispatın kimyasal olarak bileşimi yaklaşık olarak belirtilen değerlerde olup, çıkarılan bölgelere göre farklılıklar da olabilmektedir. Çizelge 2.13'te bazı feldispat minerallerinin kimyasal analizleri verilmiştir.

Çizelge 2.13 Bazı Feldispat minerallerinin kimyasal bileşimi [2].

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Albit	11.0	-	-	19.4	68.8
Ortoklas	-	10.9	-	18.4	69.7
Anortit	-	-	20.1	28.6	43.3

Ticari feldispatlar; potasyum feldispat ve albit, birkaç cins feldispat mineralini içinde bulundurur. Bu nedenlerle teorik formüllere ulaşmak mümkün değildir. Ayrıca bu sektörde hiç istenmeyen mika (muskovit ve biyotit), turmalin, granat vb. mineraller kaliteyi etkileyen en önemli unsurlar olup, ekonomik bir şekilde flotasyon ve manyetik ayırma suretiyle bunları azaltmak mümkündür. Doğadaki feldispatlar ve kimyasal formülleri Çizelge 2.14'de verilmiştir.

Çizelge 2.14 Feldispatların kimyasal ve mineralojik adları ile kimyasal formülleri [2].

Kimyasal Mineralojik Adı	Kimyasal Formülü
K-Feldispat/ Ortoklas	K ₂ O.Al ₂ O ₃ . 6SiO ₂
Na-Feldispat/Albit	Na ₂ O. Al ₂ O ₃ . 6SiO ₂
Ca-Feldispat/Anortit	CaO. Al ₂ O ₃ . 2SiO ₂
K-Na-Feldispat/Plagioklase	(Na,K) ₂ O. Al ₂ O ₃ . 6SiO ₂
Ca-Na-Feldispat/Oligoklase	CaO. Al ₂ O ₃ . 2SiO ₂
Ba-Feldispat/Celsian	BaO. Al ₂ O ₃ . 2SiO ₂
K-Ba-Feldispat/Hyalophan	BaO. Al ₂ O ₃ . 2SiO ₂
Cs-Feldispat/Pollucit	Cs ₂ O. Al ₂ O ₃ . 4SiO ₂
Li-Feldispat/Spodumen	Li ₂ O Al ₂ O ₃ . 4SiO ₂

2.9.1.2.2 Ticari feldispatik kayalar

Pegmatit: Potasyum feldspatın hakim mineral olarak bulunduğu ve ayrıca başka ekonomik mineraller de içerebilen, kaba taneli magmatik bir kayadır. Ayrıca metamorfik provenşlerde Na-feldispatca zengindir. Yarı derinlik kayalarıdır. Sanayide direkt olarak veya zenginleştirmeyi müteakip kullanılmaktadır.

Aplit: Mineralojik olarak, damar kayacı şeklinde ve granit bileşiminde bir kayac dokusunu; ticari olarak ise, büyük ölçüde albitten oluşan feldspatik bir damar veya dayk kayacını ifade eder. Yarı derinlik kayalarıdır Bunlar da granitik kayalarla ilişkili olarak oluşmuşlardır. Kaolinleşmiş türleri de sanayide kullanılmaktadır

Feldispat Filonları: Pegmatitle oluşumları aynıdır. Granitik kayaların kendi bünyeleri içinde veya kontakt halindeki yan kayalarda enjeksiyon damarları halinde oluşmuş feldispatca zengin sokulumlardır. Çok zengin tenörlü Na veya K-feldispat içerirler, impürite oranları daha düşüktür.

Nefelinli Siyenit: Silisce fakir kristalin bir kayac olup albit ve mikroklin türü feldspat ile nefelinden oluşur. Derinlik kayalarıdır. Az miktarda mafik silikatlar ve diğer aksesuar mineralleri içerir. Dünyada geniş yayımlıdır. Ancak ticari olarak halen Kanada, Norveç, Rusya ve ABD’de işletilmektedir. Kanada’da 1930’larda, Norveç’de ise 1950’lerde işletilmeye başlanmıştır. Serbest silis içermemesi, yüksek alkali ve alümine içerdiği, yüksek ergitme gücü ve dar erime aralığı, cam endüstrisine ideal uyum gösteren karakteristiklerdir. Bu mineralin feldspata kıyasla daha yüksek alümina ve alkali katılımı anlamına gelmektedir. Kayacın endüstriyel özelliklerini temin eden nefelin minerali $Na_3KA_4Si_4O_{16}$ kimyasal bileşimine sahip, $Na/K=3/1$ olan, hegzagonal sistemde kristallenen, Moh’s sertliği 5, 5-6 ve özgül ağırlığı 2,5 -2,7 gr/cm³ olan bir mineraldir. Alterasyon sonucunda sodalit, kankrinit, zeolit türleri ve özellikle de analsime dönüşür. Nefelinli siyenitin bazı türleri: kongressit, kregmantit, ditroit, fenit, foyait, iyolit, laurdalit, litfieldit, melteigitt, miyaskit, monmoutit, raglanit, rouillit ve urtit’tir. Nefelinli siyenit, Türkiye açısından da potansiyel feldispat kaynağı olarak istikbal vaad etmekte olup, Kırşehir masifindeki sodalitli siyenit ve miyaskit türü kayalar, zenginleştirme çalışmaları sonucunda Norveç nefelinli siyenitine eşdeğer alkali zenginleşmesi ve demir oksit/karbonat impüriteleri alt limit değerlerinde oldukça iyi verimle kazanılmış bulunmaktadır.

Alaskit: ABD’de Kuzey Carolina’da Spruce Pine’de en yaygın olarak gözlenen belirli bir kayac türünü ifade eder. Derinlik kayalarıdır. Ancak ticari olarak farklı bileşimdeki granitik kayalara uygulanır. Granit-pegmatik arası bir kimyasal bileşime sahip olduğu

söylenbilir. Ortalama mineralojik bileşimi:%45 plajiyoklaz, %25 kuvars, %20 mikrolin ve %10 muskovit şeklindedir.

Grafik Granit (Yazı Graniti): K-Feldspatın hakim olduğu, sekonder mineral olarak kuvars içeren ve yüksek K_2O oranı istendiğinde kullanılan bir pegmatitik kayaç cinsidir. Ticari değeri üstte belirtilenler kadar fazla değildir.

Pertit: K-feldspat içinde mikroskopik plajiyoklaz büyümelerinden teşekkül eder. Grafik granit ve pegmatitlerde perlit oluşumu yaygındır ve kayaca belirgin bir dokusal özellik kazandırır.

Feldspatik Kumlar: Doğal veya işlenmiş halde feldspat ve kuvars karışımından oluşmuş kumlardır. Feldspatça zengin kayaçların erozyonu ve taşınıp depolanması sonucu oldukça zengin plaser yataklar oluşabilir ve büyük rezerv arzedebilir.

Altere Granitler: Granitik kayaçların atmosferik şartlar altında veya hidrotermal etkilerle belirli ölçüde alterasyonu sonucu, içerdiği feldspatlarda kaolenleşme gelişir ve kayaç bünyesindeki mafik mineraller belirli ölçüde uzaklaştırılarak demir oksit impüresi azalır. Saf feldspat kaynaklarının son yıllarda rezerv yönünden darboğaza girme eğilimi göstermesi neticesinde söz konusu granitlerin seramik sanayiinde değerlendirilmesi yönünde çalışmalar yapılmaktadır. Türkiye’de de Çanakkale Seramik Fabrikaları, Karabiga civarında bu tür oluşumlardan, massede kullanılan feldspat/kaolin/kuvars karışımı bir malzeme üretmektedir. Japonya’da ise, bu tür aşırı derecede altere olmuş ve gre halini almış granitik kütlelerden, belirli yıkama/süzme ve sınıflandırma metodlarıyla kaolin, feldspat ve silis kumu ayrı mamüller olarak üretilmektedir. Türkiye açısından, üzerinde önemle durulması gereken potansiyel bir kaynaktır.

Vitrifiye sektöründe özellikle Hindistan feldspatı olarak bilinen ortoklaz ve yurt içinden temin edilen albit kullanılmaktadır. Feldspat seçiminde içerdiği demir oranı ve alkali içeriği-oranı (K-Na) önemli kriterlerdir. Çalışmamızda kullandığımız feldspat hammaddesinin kimyasal özellikleri materyal metod kısmında verilecektir [2].

2.9.1.3 Plastik ve plastik olmayan killer

Vitrifiye üretiminde dökümlerle şekillendirmeden dolayı kullanılan kil grubu hammaddelerin fiziksel özellikleri çok önemlidir. Kullanılan rafine kil ve kaolenlerin kullanım amacına uygunluğu hammadde seçiminde bakılan en önemli unsurdur. Kil ve kaolen seçimi

sektörden sektöre farklılık gösterebilmektedir. Örneğin; tuğla kiremit sektöründe kullanılan bir kilde yüksek demir içeriği aranırken, vitrifiye ya da sofraya eşya üretiminde kullanılan kil ve kaolenlerde çok düşük demir oranı istenmektedir. Özellikle döküm özelliklerine dikkat edilen kil ve kaolen hammaddelerini ayrıntılı olarak incelenmesi gerekmektedir [11], [12], [13].

1. Plastik killer

Kil; doğal olarak oluşmuş, başlıca ince taneli minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su katılınca genellikle plastikleşen ve kuruma veya pişmeyle sertleşebilen malzemedir. Her ne kadar kil genellikle tabakalı silikatları kapsarsa da, plastiklik veren ve kurutulup veya pişirildiği zaman sertleşen diğer malzemeleri de içerebilir. Kildeki ortak fazlar, plastiklik yapmayan materyaller ve organik maddeler içerebilir [14].

Bu tanımlar aşağıdaki gibi bildirilmiştir. Kilin tanımı ilk defa 1546 yılında Agricola tarafından yapılmıştır. Her ne kadar plastiklik, tane boyu ve pişirilince sertleşmeyi içeren esaslar çoğunlukla sabit kalmışsa da, bu tanım o zamandan beri bir çok kez değiştirilmiştir. 1963 yılına kadar yapılan tarihsel tanımların geniş şekilleri bazı araştırmacılarca kaleme alınmıştır. Kil tanımı, kil bileşenlerinin önemini vurgulamaktadır. Bazı yazarlar bir çok neden arasında, kil minerali kil karakteristiğinde olmayan bir çok aksesuar mineral içerebileceğinden dolayı "kilde oluşan herhangi bir mineral" olarak kil mineralini tanımlamanın uygunsuzluğuna işaret etmiştir [15], [16].

Kil tabiatında bol miktarda bulunan minerallerdendir. Fakat saf kil bulmak oldukça zordur. Kilin içerisinde en çok kalker, silis, mika, demir oksit bulunur. Genellikle 0,002 mm'den daha küçük taneli malzemeye kil adı verilmektedir. Kil sarımtırak, kırmızımtırak, esmer gibi renklerde bulunur. Bu özelliğini bileşiminde bulunan yanıcı maddeler verir. Kilin yapısı itibarıyla su çekme özelliği vardır. Bu nedenle kil daima nemlidir. Kili meydana getiren maddeler sulu alüminyum silikatlarıdır. $mAl_2O_3.nSiO_2.pH_2O$ genel kimyasal bileşim formülü ile ifade edilen kil, çok saf olduğu zaman kaolinit adını alır. Kaolinit'in kimyasal formülü $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ 'dur.

Kilin "doğal oluşum" zorunluluğu, sentetik olanları kapsam dışı tutar. Mineralin standart tanımı esas alındığında, killer başlıca inorganik materyaller olup, çok miktarda organik madde içeren turba, bataklık çamuru ve bazı topraklar kapsam dışında tutulur. Organik fazlar gibi ortak fazlar kilde bulunabilir. "Kil minerali" tanımı, tabakalı silikat grubu mineraller ile killere plastiklik veren kuruma veya pişmeyle sertleşen mineraller için kullanılır [5], [6], [11].

1.a. Killerin Mineralojisi ve Kimyasal Bileşimi

Literatürde kil minerallerinin sınıflanmasında bir birliktelik mevcut değildir. Birçok araştırmacı tarafından kabul edilen sınıflamalar mevcuttur. Killer, sulu alüminyum silikat olup bu sınıflama içerisindeki tüm mineraller için partikül boyu 1/256 mm veya 4 mikron olarak verilmektedir(Yener,S,.2000). Son yıllarda yapılan çalışmalarda kil boyutunun 2 mikrona kadar düştüğü savunulmaktadır. Daha büyük boyutları kil kavramına dahil edilmemektedir.

Genel olarak kil, belirli bir kristal bünyesine sahip, tabii, toprağımsı, ince taneli, belirli miktarda su katıldığı zaman plastikliği artan bir malzemedir. Son zamanlarda geliştirilen yeni teknikler sayesinde yapılan yoğun araştırmalar sonucu killerin, başlıca kil minerali olarak bilinen bir mineral grubunun bir veya daha fazla üyesinin sen derece küçük, kristal yapısına sahip parçacıklardan müteşekkil olduğu anlaşılmıştır. Kil mineralleri esas itibariyle alüminyum hidrosilikatlardır. Bazı minerallerde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg alır. Killerin oluşum biçimini ve hangi şartlar altında meydana geldiklerini öğrenmek için bazı sentezler yapılmıştır. Bu sentezlerden şunları söyleyebiliriz:

- a) Yüksek ısı ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezler.
- b) Kristalin mineraller ve kimyasal ayıraçlarla yapılan sentezler.
- c) Normal sıcaklık ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezler.

Düşük ısı ve basınç altında ve asidik ortamda kaolinit tipi mineral oluşmakta, halbuki alkali iyonu olarak potasyum mevcutsa ve bunun konsantrasyonu belirli bir miktarın üzerinde ise montmorillonit veya mika meydana gelmektedir. Magnezyumun varlığı montmorillonitin oluşumuna yol açar. 350°C'nin üstündeki sıcaklıkta ve orta dereceli basınç altında kaolinit yerine pirofillit oluşur. Al₂O₃ oranı biraz artarsa, böhmit meydana gelir.

Killer kimyasal bileşim bakımından çok değişkendirler. Saf kaolinit ile fazla miktarda yabancı maddeleri ihtiva edenler arasında değişik bir sıralanma gösterirler. Killerin kimyasal analizleri nadiren kil minerali tiplerini birbirinden ayırt etmede kullanılır, fakat X ışınları difraksiyonu ve diferansiyel termik analizler gibi tanıma metotları için iyi bir yardımcı usuldür.

Kaolin tipi mineraller genellikle montmorillonit, illit ve klorit tipi minerallerden SiO₂/Al₂O₃ oranıyla ayrılırlar. Bu oran iyi kaolin veya kaolinit killerinde takriben 2/1 olup, diğerlerinde ise 3/1'dir. Kimyasal analizler, mesela seramiğin çeşitli kullanma sahalarında demir içeriğinin belirli bir yüzdenin üstünde olması gerektiği hallerde önem kazanmaktadır [5], [11].

1.b. Killerin Özellikleri

Killerin başlıca özellikleri plastisite, kohezyon, renk, rötire, kurutma ve ateş kaybı ve vitrifikasyondur. Bu özellikleri kısaca açıklayalım;

Plastisite: Ezilmiş kile uygun miktarda su karıştırıldığı zaman işlenebilme ve şekillendirme özelliği kolaylaşır. Böylece kil kolayca şekil alır. Örneğin, un su ile karıştırıldığı zaman işlenebilir ve şekillendirilebilir. Buna karşılık kum su ile karıştırıldığı zaman herhangi bir plastiklik özellik kazanamaz. Kilin plastisite özelliği kazanabilmesi için muhakkak surette su ile karıştırılması gereklidir. Su dışında hiçbir madde kile plastisite özelliği kazandırmaz. Bu konuda yapılmış deneylerde birçok sıvı (alkol, gaz, terebentin, amonyak, aseton vb.) kullanılmışsa da hiç birisi ile bu özellik elde edilmemiştir.

Renk: Killer metal oksitlerle karışık bir şekilde bulduklarından doğal olarak renklenmiş durumlardadırlar. Ayrıca organik maddeler de ihtiva eder. Kilin saf olması halinde rengi beyaz olur ve kaolen adını alır. Bunun ötesinde killerin renkleri sarı, pembe, kırmızımsı, mavimsi, gri, yeşilimsi ve siyahımsı olabilir. Kilin rengi içinde bulunan maddeler hakkında fikir vermektedir.

- Kilde limonit bulunması halinde rengi siyaha yakın renktedir.
- Kilde demir peroksit bulunması halinde rengi kırmızıdır.
- Kilde manganez bioksit bulunması halinde rengi siyahtır.
- Kilde organik maddeler bulunması halinde menekşe rengindedir.

Kohezyon: Bu özellik kil hamuruna kuruduğu zaman kendisine verilmiş olan şekli muhafaza etme kabiliyeti sağlar. Örneğin kum bu özelliğe sahip olmadığı için su ile ıslandıktan sonra kurumaya terk edildiği zaman küçük bir darbe ile kendi kendine dağılır. Kilin kohezyona sahip olabilmesi için mutlaka su ile yoğrulması gereklidir. Su dışında kalan diğer sıvılarla kil kohezyon kazanmaz. Diğer bir deyişle kil hamurunun kuruma sırasında hacmi küçülür. Bu olaya rötire yapması denir. Rötire, kilin kuruması sırasında olduğu gibi pişmesi sırasında da devam eder. Kilin kurumasından meydana gelen rötire, kilin plastisite özelliğine bağlıdır.

Her ne kadar akıcı kil, pişmiş toprak malzeme üretiminde kullanılsa da, porselen, fayans ve Vitrikiye seramik üretiminde döküm yolu ile şekillendirilerek kullanılır. Rötire, plastisiteden sonra en önemli özelliktir. Rutubetli bir kil hamuru kurumaya terk edildiği zaman hacmi küçülür. Belli bir zaman suresi sonucunda kil hamuru katılaşır ve mutlak kuruma haline kadar su kaybı ve hacim küçülmesi devam eder. Bu şekilde kurutulmuş kil hamuru gittikçe

yükselen ısıda pişirildiği takdirde, kurutmada olduğu gibi yine hacmini küçültür. Kilin gerek kuruma ve gerekse pişme sırasında yapmış olduğu rötre, toplam rötre dir.

Kurutma ve ateş kaybı: Kilin önemli özelliklerindendir. Üretilcek olan ürün için kayıp, kilin yakıldıktan veya kurutulduktan sonraki hacim kaybıdır. Kurutma kaybı, su içeriğine, kil mineralinin türüne ve parça boyutuna bağlıdır. Çoğu plastik mineraller kurutma ile küçülür, bu da üründe çatlak ve çarpıklığa sebep olur. Kumlu kil veya düşük plastiklikteki killer düşük kayıp özelliğine sahiptirler. Fakat bu ise zayıf bir poroz yapısına sebep olur. Ateş kaybı, kilin yoğunluğuna, uçucu malzeme miktarına, fırınlanma boyunca kristal faz değişimlerinin tipine, kil minerallerinin dehidratasyon karakterine bağlıdır.

Vitrifikasyon: Kademeli bir ergitme işlemidir. Bazı killer düşük vitrifikasyon sınırına sahiptir. Böyle killeri pişirme işlemi sırasında fırın ısısı çok hassas ayarlanmalıdır. Çok miktarda illit, smektit ve klorit içeren killer, kaolenitçe zengin killere göre daha düşük vitrifikasyon sıcaklığına sahiptir. Kildeki kalsit-feldspat gibi bazı safsızlıklar vitrifikasyon sıcaklığını düşürür. Genellikle vitrifikasyon derecesi nihai üründe ihtiyaç duyulan porozite ve kayıp miktarları ile düzenlenir [5], [12], [13].

1.c. Kilin Pişme Teorisi

Kil, düşük ısı derecesinde bir etüve konulursa sertleşir; önce serbest haldeki suyunu, daha sonra da emdiği suyun önemli bir kısmını kaybederek gittikçe artan bir rötre yapmaya başlar. Etüvün ısı derecesi 200°C' yi geçmezse bu olay geriye dönüşebilir. Bu durumda kil soğuduğu zaman öğütülerek pudra haline getirilerek su ile yoğurulursa plastisite gösterebilir.

1.d. Killerin Özelliklerine Etki Eden Faktörler

Aşağıdaki beş grupta toplanan faktörler killerin özelliklerini etkiler [14].

1. Kil minerali bileşimi
2. Kil olmayan mineral bileşimi
3. Organik maddeler
4. Yer değiştirebilen iyonlar ve çözülebilen tuzların bulunması
5. Doku

Doku da kil malzemesinin hususiyetlerine tesir eden önemli bir faktördür. Killerde tanelerin tanelerle olan münasebeti şeklinde ifade edilebilen doku, tane iriliğinin dağılışıma, tanelerin şekline ve taneciklerin yönelmesine işaret eder. Tane iriliği seramikte, kağıt,

kaplamada, dolguda önemlidir ve tane iriliğinin dağılışındaki bir değişiklik kilin hususiyetlerine tesir eder [14].

1.e. Kil-Su Karışımları ve Özellikleri

Kil kütleleri nispeten düşük sıcaklıkta (oda sıcaklığında) bünyelerinde bir miktar su, 100- 110°C’de bu su kil bünyesinden tamamen ayrılır. Kil su süspansiyonlarının karışım özellikleri aşağıda detaylı olarak verilmiştir [13], [14].

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

Tabaka arası sular: Kil minerallerinde(Vermikulit, montmorillonit, sulu halloysit gibi.)kristal yapı ünitelerinin tabakaları arasında bulunan sudur. Bu su nem ve sıcaklığa göre artıp azalabilir. Artması ile kil minerallerinin c eksenini büyür ve kilde şişme meydana gelir.

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 durumunda özgül ağırlık azalır.

Şimdide kil-su karışımlarının özelliklerini açıklayalım; Kil su karışımlarında, killere 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.

Plastik özellik: Maddelerin basınç altında çatlamadan ve kırılmadan kalıcı bir şekil değişikliği meydana getirebilme özelliğidir. Maddeler, basınç kalktıktan sonra da kazandıkları şekli korurlar. Belli bir miktar su ile karıştırılan bütün killere bu özelliğe sahiptirler.

Tiksotropi: Zamana bağlı olarak sabit kayma oranında vizkositenin azalması olarak tanımlanır (Reopeksi: Sabit bir kayma oranında vizkositenin zamana bağlı olarak artmasıdır).

Akıcılık(Likit Özellik): Plastiklik sınırının üzerinde su ilave edilen killere kendi ağırlıklarıyla akabilir hale gelirler. Killere akışkanlıkları ve kolloid halde su çözeltisindeki davranışını inceleyen bilim dalına reoloji denir. Killere flokülasyon ve deflokülasyon özellikleri reolojik davranış olarak kabul edilir.

Kolloid özellik: Saf su ile karıştırılan kil mineralleri tabakalı yapıları gereği taneciklerinin yüzeylerinin kenarlarında (-) elektrik yüküne sahiptirler.

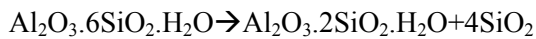
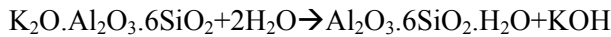
Sonuç olarak seramik sektöründe kullanılacak kil seçiminde bakılması gereken bir çok faktör vardır. Genel olarak endüstride kullanılacak olan bir kilde;

1. İçerdiği montmorillonit oranına, kil olmayan minarellerin varlığına pirit (FeS₂) kalsit (CaCO₃), serbest haldeki silis oranına, yapısındaki değişebilir iyon ve tuzların varlığına,
2. Tane boyutuna ve şekline
3. Kilin plastiklik özelliğine
4. Yaş ve kuru mukavemetine,
5. Kuru ve pişme küçülmesine
6. Camlaşma sıcaklığı aralığına,
7. Pişme rengine ve organik maddelerin varlığına bakılır.

2. Plastik olmayan killer

Kaolin hammaddesini oluşturan en önemli mineral kaolinit (Al₂Si₂O₅(OH)₄) olup alüminyum hidro silikat bileşimli bir kil mineralidir. Kaolin terimi altında çeşitli jenetik modellerle oluşmuş kaolin türleri ve kaolinitik killer yer almaktadır. Kaolinit alüminyum hidro silikat bileşimli bir kil mineralidir [10].

Kristal yapılarına göre yapılan kil sınıflandırmalarında, eş boyutlu ve bir yönde uzamış olanlar kaolinit grubu olarak diğerlerinden ayrılmaktadır. Oluşum itibariyle, feldspat içeren granitik veya volkanik kayaların feldspatlarının altere olarak kaolinit mineraline dönüşmesi sonucu kaolinler oluşmaktadır. Ana kayaç içindeki alkali ve toprak alkali iyonların, çözünür tuzlar şeklinde ortamdaki uzaklaşması sonucu Al₂O₃ içerikli sulu silikatça zenginleşen kayaç kaoliniti oluşturur.



Kaolinit

Bu oluşum modeline göre altere olan ana kayacın taşınmadan yerinde kalması sonucu kaolin yatakları oluşur. Ana kayaçların bozunma öncesi taşınıp, taşındıktan sonra depolanması veya bozunma sonucu taşınıp sedimanter yataklarda depolanması sonucu kaolinit bileşimli kil yatakları oluşur. Bu birliktelik literatürde kavram kargaşası yaratmakta olup, bunu verilen sınıflamalarda görmek mümkündür.

Kaolinde kaliteyi belirleyen unsurlar; Ana kayaç olan tüfler veya granitler içinde kaolinleşmeyi sağlayan sular, ana kayaç parçacıkları ile birlikte silikat bünyesinde olan SiO₂, K⁺, Na⁺, S, CaO, MgO, Fe₂O₃ kısmen orijinal bünyeden uzaklaştırılmakta yada suların tesiri sonucu çeşitli bileşenlere dönüşmektedir. SiO₂, orijinal kayaç bünyesinde belirli kısmı Al₂O₃ ile birleşerek kaoliniti meydana getirmekte, fazlası ise dışarıya atılmaktadır.

Kaolinleşmeyi sağlayan eriyiklerin dışarıya atılması sırasında silisin belirli bir kısmı cevherleşme yüzeyinde demirli-silisli şapka şeklinde kabuk halinde kalmaktadır. Dışarıya atılmayanlar ise cevherleşme içinde serbest silis taneleri şeklinde veya kaolinleşme içinde opal (silis) bantları şeklinde kalmaktadır. Kaliteyi belirleyen en önemli unsurlardan olan silislerin bünyeden yoğun olarak atılması halinde kaliteli kaolin cevheri meydana gelmektedir. İçinde serbest silis tanesi olarak kalan kaolinler ise, daha kolay ayrıştırılabildiğinden süzülebilir kaolin niteliği kazanmaktadır. Orijinal kayaç bünyesinde yer alan demirin kaolin içinde olmaması istenilen en önemli kriterden biridir. Ancak kimyasal işlem sırasında demirin belirli bir kısmı kaolinleşme sırasında uzaklaştırılmadan kalmaktadır.

Alkaliler ve Al₂O₃ : K₂O + Na₂O, kaolin oluşunda belirtilen feldispatların bozunması sonucu kaolinleşme olmaktadır. Feldspat K₂O.Al₂O₃.6SiO₂ (Ortoklas), Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂ (Albit) ne kadar fazla bozunursa, ortamdan o kadar fazla K₂O ve/veya Na₂O atılmaktadır. Bunların atılması (ortamdan uzaklaştırılması) ne kadar fazla olursa, kaolinleşmeyi belirleyen Al₂O₃ oranını o kadar artacaktır.

İdeal Kaolin Bileşimi: Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O olup kaolinitte;

SiO ₂ (Silika)	% 46.54
Al ₂ O ₃ (Alüminyum Oksit)	% 39.50
H ₂ O (Su)	<u>% 13.96</u>
	% 100.00

Kaolin içindeki Al₂O₃ haricindeki diğer bileşenlerin yüksek olması demek, Al₂O₃ oranının idealden (% 39.50'den) az olması demektir. Bu da kalitesinin daha düşük olması demektir. SO₃ (Kükürt) ve Alunit: Kaolinleşmeyi sağlayan kimyasal işlem sırasında ortamda elementel S varsa; H₂SO₄+ (Sülfürik Asit) oluşacaktır. Kaolinleşme işleminin olabilmesi için ortamdan uzaklaştırılabilecek madde, alkalilerden K₂O olup, bunun çözünmesi sırasında bazen tamamı uzaklaştırılmamakta ve ortamda bir miktar K kalmaktadır. K, ortamda çözünür halde bulunan; Al₂O₃ 2(SO₄)₃ + H₂O → 2 Al (OH)₃ + H₂SO₄ şeklinde çözümü Al⁺³ suda çözünen Si(OH)₄ ile birleşerek kaolinit oluşur. Ortamda K geldiği zaman K mevcut Al₂(SO₃)₃ ile

birleşerek alünit $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ oluşacaktır. Bu nedenle kaolinin bileşiminde alunit varsa K_2O oranı ile SO_3 den dolayı ateş zayıtı yüksek çıkmaktadır. FeS_2 (Pirit) : Kaolinleşme işlemi sırasında Fe açığa çıkması ve ortamdaki S ile birleşmesi sonucu bazen demir sülfür bileşiği olan piritler saçılmış halde kaolinleşme içinde (daha ziyade taban ve yan kısımlarda) gözükmemektedir. Ortamda K atılımı olması halinde SO_4 'ün belirli kısmı kalacağı için kaolinlerde alunit olması (maksimum %0.5'e kadar SO_4) normal sayılmakta olup, SO_4 'ün tamamının ortamdan atılmadığını göstermektedir [5], [7].

3. Kil ve Kaolenin Sınıflandırılması

Killer, minerolojik özelliklerine göre çeşitli sınıflara ayrılmıştır. Bu özelliklerin başında kristal yapıları gelmektedir. Kristal yapılarına göre killerin sınıflandırılması aşağıda Çizelge 2.15'de verilmiştir.

Çizelge 2.15 Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırması [2].

Tabaka	Grup	Cins
2 Tabakalı olanlar	Kaolinit Grubu a) Eş boyutlu olanlar b) Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit, Dikit Halloysit
3 Tabakalı olanlar	Smektit Grubu İllit Grubu Vermikülit Grubu	Montmorillonit Bediellit, İllit Vermikülit
4 Tabakalı olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit Atapulgit Paligorskit

Kil sınıflama tablosundan anlaşılacağı gibi kaolinit, bir kil minerali olup, 2 tabakalı ve eş boyutlu özelliğinden dolayı diğer kil minerallerinden ayrılmaktadır. Bu ayrılma kristal yapısı dikkate alınarak yapılan bir minerolojik sınıflamadır. Fiziksel özellikleri ve bulunduğu ortam şartı nedeniyle kaolinleşme, orijinal ana kayacın alterasyon (bozunma) işleminin yerinde gerçekleşmesiyle oluşan cevherleşmedir. Yani bir kaolin yatağını bir kil yatağından ayıran en önemli fiziksel faktör, cevherleşme ile orijinal kayacın aynı yerde olmasıdır. Kil yatağında orijinal birincil mineralin başka mineral olması halinde kaolinden ayrılarak halloysit, illitik kil, montmorillonittik kil v.s gibi isimlerle oluşur ve orijinal kaynaktan itibaren ayrılmaktadır. Oluşum farkından dolayı, yerinde oluşmuş kaolin cevherleşmesi ile orijinal mineralleri kaolinitten oluşan taşınmış kil yatağı arasında kaolinit minerallerinde de farklılıklar olmaktadır [2].

Bunlar;

1. Yerinde oluşmuş kaolin cevherleşmesi içindeki yabancı maddelerin sedimanter kil yatağından daha az olması nedeniyle görünüşleri daha beyaz ve pişme renkleri daha beyazdır.
2. Yerinde oluşmuş kaolin cevherleşmesi içindeki kaolinit kristalleri kil yatağında ki kaolinitlere göre daha büyük olup, bu farktan dolayı kaolinitik killer daha plastik ve kuru, mukavemetleri daha yüksektir.
3. Yerinde oluşmuş kaolin cevherleşmesi içindeki kristaller özşekillidir. Taşınmışlarda ise köşelerden kırılmalar olmuş ve boyları daha küçülmüştür.

Seramik teknolojisinde yukarıda bahsedilen safsızlıkları oluşturan Fe_2O_3 , SO_3 gibi safsızlıklar kaolinlerin en önemli özelliği olup, seramikte fırın sıcaklıklarında kimyasal reaksiyonlara girerek seramiğin bünyesini bozması gibi özelliklerinden dolayı istenmemektedir.

4. Kil ve Kaolin 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 (kaolen 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 nedenler 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.

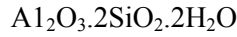
5. Kil ve Kaolinlerin Isıl Davranışları

Kaolinin yüksek sıcaklıkta oluşturduğu en önemli faz mullittir ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). $950^\circ C$ 'nin üzerinde başlayan bu oluşum, sıcaklığın artması ile birlikte artmaktadır. Silikanın

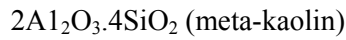
alüminayla tepkimesinden doğan bu faz 1400°C'ye kadar kendini göstermektedir. 1200°C'nin altında oluşan birincil mullit fazı küçük kristallidir. 1200 -1400°C'lerde ise büyük kristalli ikinci mullit fazı oluşur. Mullit iğne şeklinde kristallere sahip olup çok sert, kimyasal etkilere

En eski zamanlardan beri, kaolinitin absorbe olan suyunun 100°C üzerinde uzaklaştığı bilinmektedir. Bu aşamada buharlaşan su miktarı temelde kilin tane boyutuna bağlıdır; daha ince tane boyutuna sahip killer bünyelerinde daha fazla fiziksel su tutar. Her ne kadar absorbe olan su güçlü bir şekilde kil taneleri tarafından tutulmasa da bazı kil minerallerinde tabakalar arasın da su absorblandığı için bu suyun uzaklaştırılması daha zordur ve daha yüksek sıcaklıklar gerektirir.

Kaolinitik bir kilin sıcaklık karşısındaki dönüşümleri özetlenecek olursa:



585°C (endotermik reaksiyon)



980°C (ekzotermik reaksiyon)

spinel (kompozisyonu belirsiz) + silika (kristobalit!)



1050-1100°C (ekzotermik reaksiyon)

mullit + kristobalit



1200-1400°C (mullit ve kristobalitin kristal yapısının gelişimi)

mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) + kristobalit

Kaolinitin dehidratasyonu düzensiz kaolinit için 580°C civarında ve iyi kristalleşmiş kaolinit için 600°C'de, standart ısıtma hızında, endotermik bir pik oluşumu diferansiyel termal analiz ile takip edilebilir [8].

950°C'nin üstünde kil ısıtıldığında ekzotermik reaksiyonlar görülür. İlk ekzotermik reaksiyon, meta kaolinin kübik spinel yapısına dönüşümünü ifade eder ve daha sonra bu spinel mullite dönüşür ki bu da ikinci ekzotermik reaksiyonun nedenidir [2].

2.9.2 Vitrikiye sektöründe sır yapımında kullanılan hammaddeler

Vitrikiye sektöründe kullanılan sırda; kuvars, feldispat, kaolin, mermer, zirkon, dolomit, çinko oksit ve baryum karbonat kullanılmaktadır. Kullanılan hammaddelerin saf ve çok düşük demir ve safsızlık içermesi istenir. Sır üretim proses sonraki konularda verilecektir. Şimdi kullanılan hammaddeleri detaylı olarak inceleyelim.

2.9.2.1 Kuvars-feldispat-kaolin

Vitrikiye sırlarında kuvars, feldispat ve kaolin kullanılan ana hammaddelerdendir. Bu kısımda bu hammaddeler hakkında daha önceki bölümde ayrıntılı olarak bilgi verdiğimiz için detaya inilmeyecektir.

Vitrikiye sırlarında kullanılan kuvars, feldispat mikronize öğütme ünitelerinde 45 mikron ve altında öğütülür ve kullanılır. Oysa aynı hammaddelerin massede kullanım tane boyutları 63 mikron üstüdür. Tek fark daha ince öğütülmüş olmalarıdır. Vitrikiye sırlarında kullanılan kuvars; yüzeyde camsı yüzeyi sağlamak, Feldspat; ergimeyi daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirmek ve kaolin; sırnın çökmesini engellemek, sırnın örtücülüğünü iyileştirmek için kullanılmaktadır [3].

2.9.2.2 Mermer

Vitrikiye sektöründe sırlarda kullanılan ana hammaddelerdendir. Kalsiyum kaynağı olarak kullanılmakta olup, bazı işletmelerde wollastonit, bazılarında kalsit bazılarında mermer olarak kullanımının gerçekleştiği görülmektedir.

Orta ve yüksek sıcaklıktaki glazürlerde, kalsiyum oksit başlıca akışkandır. 1100 °C civarında etkisi gözlenmeye başlamaktadır. Yüksek sıcaklıkta, uçucu olduğundan kullanılması zordur ve viskoziteyi düşürdüğü görülmektedir. CaO, sırlarda çoğunlukla kalsit (CaCO₃) şeklinde konur. CaCO₃ formülünde doğada bulunan diğerleri tebeşir, mermer, kalker ve aragonittir.

Ortamda mevcut olan asidik oksitlerin sonucunda (genelde kuvars) karbondioksitini kimyasal reaksiyon sonucunda daha erken ayrıştırmaktadır. Burada sırdaki SiO₂ ve hamurdaki CaO oluşumu meydana getirir, Bu ara tabaka hamur ve sır arasında meydana gelen az gerilim farklarını frenleyip eşitler. Gerilim farkları çoğu zaman hamur ve sırnın değişik genleşme

katsayılarından meydana gelir, çatlaklar oluşturur. Mantıki olarak ara tabakanın meydana gelmesiyle kılcal çatlaklara engel olunur veya en azından bu olay azaltılır.

Fazla miktarda kalsiyum oksit kullanıldığında genleşme katsayısını azaltırken, devitrifikasyon eğilimini arttırmaktadır. Yükseltme ortamındaki glazürlerde demir oksitle beraber kullanıldığında sarı rengi vermektedir. Düşük alüminyumlu glazürlerde, fazla miktarda kalsiyum yeterli silikatla birleşerek kristal yapıli mat yüzeyler oluşturur. Az miktarda kalsiyum oksit demir oksitle beraber kullanıldığında siyah ve kahve tonlarını vermektedir. Kalsiyum oksit oranı arttıkça renk sarıya doğru geçiş yapmaktadır. Bir temel sır içine %25-40 arasında karıştırıldığında bu özellikleri daha da ön plana çıkarak güzel mat sırlar üretilmektedir.

Kalsiyum oksidin;

- Mekanik sertliği arttırdığı,
- Çekme dayanımını arttırdığı,
- Asidik ve zayıf asidik çözeltilere karşı dayanıklılık sağladığı saptanmıştır.

Eğer kristalizasyon anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ve wollastonit (CaSiO_3) şeklinde oluyorsa, geniş bir pişirme sıcaklığı aralığında, mat sır üretimi için cesaret verici ortam doğurur. Diğer toprak alkali metallere göre en önemli farkı, ışık kırınımı (refraktif index) dolayısıyla beyazlık üzerine fazla etkili olmamasıdır.

Kalsiyum bileşikleri;

1. **Kalsiyum Karbonat (CaCO_3):** Birçok mineral yapısında doğada bulunmaktadır. Bunlar; kireçtaşı sedimanter kayaç olup CaO için birincil hammaddedir. Saf halde bulunmaktadır. Mermer ve tebeşir, prensipte bilinen kalsiyum karbonat kaynaklarıdır. Bazı literatürlerde görülen whiting adlandırması, çok saf öğütülmüş kireçtaşı için kullanılır. Ayrıca; aragonit, deniz kabukları (sea shells), kalsiyum karbonat kaynağı olarak kullanılmaktadır.
2. **Kalsine Kireç (CaO):** Kalsine dolomit (CaO.MgO) ve hidrate kireç (Ca(OH)_2) sırda kullanılmamaktadır. CaCl_2 slip vizkositesini ayarlamak amacıyla az miktarda kullanılmaktadır.
3. **Kalsiyum Florür (CaF_2):** CaF_2 doğada fluorit veya florspar olarak bulunmaktadır. Çok aktif bir ergiticidir. Erişim, sırda akışkanlığı arttırıcı etki göstermektedir. Florür iyonu uçucu olduğundan, sır veya fritte kullanıldığında dikkatli olunmalıdır.

4. **Kalsiyum Fosfat (Ca, (PO₄)₂):** Apatit olarak doğada bulunur. Seramik sanayi için en önemli kaynağı kemik külüdür. Bazı özel sırlarda kullanılır.
5. **Wollastonit (CaSiO₃):** Çimentoda bulunan kalsiyum silikat formları sırda kullanılmaz. Doğada bulunan saf wollastonit sırda kullanılmaktadır. Wollastonit özellikle mat sır yapımında kullanılmaktadır.
6. **Kalsiyum Sülfat (CaSO₄):** Doğada jips (CaSO₄.2H₂ O) veya anhidrit (CaSO₄) olarak bulunur. Sır yapımında, içerdiği SO₂ nedeniyle kullanılamaz.

CaO şimdiye dek anlatılan bazlar gibi sırn içindeki diğer maddelerle camlar meydana getirir. Özellikle B₂O₃ ile bile çok sert sırlar meydana gelir. Bu tip sırlar yüksek çizilme dayanımları yanında kılcal çatlama az meyil gösterirler hatta çoğu kere kenar atmaları veya parçanın tümüyle patlamasına neden olurlar. Burada az kuvars ve CaO kapsayan hamurlar tercih edilir.

CaO bileşikler renk vermezler. Buna rağmen CaO çeşitli sırlara ve boyalara tesiri önemlidir. Pembe boyalarında CaO miktarı büyük rol oynar. CaO miktarı ne kadar yükselirse, renkler o derece canlı olur, hamurlarda bile CaO bulunması kırmızı renk için daha uygun bir zemin hazırlar fakat demir kırmızılı aventürn sırlarında CaO istenmez. Küçük bir miktar (%10) böyle sırlarda kristal parçacıklarının ufalanmasına yol açar. Bu miktar yükseltildiği takdirde kristaller tamamıyla kaybolur. Aynı şekilde bütün kristal sırlarında CaO kristalleşmeyi engeller. Mn kahverengisinde olumlu şekilde etki eder. Manganın mor verdiği alkali sırlarda CaO konulabilir. Krom yeşili sırlarda CaO konulması rengi sarı yapar. Kırmızılı sırlarda CaO kısmen PbO yerine kullanıldığı zaman iyi neticeler vermez. Bu kırmızı renk CaO miktarının yükseltilmesiyle kahverengine kaçır bu hatanın kısmen önüne geçebilmek için CaO'nin CaF₂ olarak verilmesi gerekir. Bu arada SiO₂ çok az olmamalıdır. Zr-V boyaları sarı rengi verebilmeleri için CaO bakımından zayıf sırlarda kullanılmalıdır. CaO krom kırmızılı sırlarda renk üzerine olumsuz etki gösterir.

Temiz kalsiyum karbonat sırları beyaz sır meydana getirir. Bunlar renklendirilebilirler. Cu bileşikler ile mavi renk verirler. Sb sarısı sıra CaO ilavesiyle kahverengimsi hal alır. Buna karşılık Napoli Sarısı üretiminde CaO olumlu neticeler verir. Aynı şekilde CaO pink boyalarında, demir kırmızısı boyalarında, krom yeşili boyalarında ve mavi boyalarda olumsuz neticeler verir [4].

2.9.2.3 Dolomit

Seramik endüstrisinde kullanılan yüksek kimyasal saflıktaki dolomit teorik olarak CaCO_3 : $\text{MgCO}_3=1 : 1$ molekül oranına sahiptir. Dolomit genel olarak % 54.35 CaCO_3 , % 45.65 MgCO_3 veya % 30.4 CaO , % 21.7 MgO ve % 47.9 CO_2 içerir. Dolomit Hekzagonal grupta, rombohedral kısımda kristalleşir. Rombohedral düzlemler boyunca mükemmel bir klivaja sahiptir. Sertliği 3.5-4 ve yoğunluğu 2.87 gr/cm^3 tür. Beyaz, bej, sarımsı ve kahverengi renklerde olabilir. 700-750 °C’ de MgCO_3 yaklaşık 900 °C’ de ise CaCO_3 dolomit bünyesinden ayrışır.

Seramik endüstrisinde kullanılan ham dolomit minimum %30 CaO , %21.4 MgO ile kabul edilebilir sınırı % 0.2 olan R_2O_3 ve toplam Fe_2O_3 maksimum % 0.03 sahip olması istenir. Öğütülmüş dolomit higroskopik suyu % 5’ i geçmemelidir. Sırlarda ve 1000 °C’ nin üstünde pişen seramik bünyelerde ergitici olarak rol oynar. Ancak 1000 °C’ nin altında poroziteyi artırıcı etkisi vardır. Şişe ve cam sanayiinde kullanımı yaygındır [4].

2.9.2.4 Zirkon

Zirkon Vitrikiye sırlarında vazgeçilmez ana hammaddelerden olup, özellikle ürünlerin kenarlarında sırlama sonrası, ince sırlama hatalarının engellenmesi için kullanılmaktadır. Örtücülüğü kadar yüksek oranlarda (%11-15) kullanım sonrası pişme renginin istenen beyazlıkta olması istenir. Sırda kullanılan zirkon iyi öğütülmesi gerekmekte ve opaklaşma seviyesi kontrol altında tutulmalıdır. Kullanım oranı çok önemli olup yüksek oranlarda kullanım sonrası pinhol ve sarımtırak yüzey gibi problemlere sebep olabilmektedir.

ZrSiO_4 bileşimindeki zirkon minerali ile ZrO_2 bileşimindeki baddeleyit minerali Zr elementinin doğada bulunan ve ekonomik değeri olan kaynaklarıdır. Adi zirkon minerali olan zirkon-silikattan suni olarak elde edilen ZrO_2 piyasada, tıpkı alümina ve magnezya da olduğu gibi, zirkonya olarak adlandırılır. Elementer zirkon metaline ise zirkonyum adı verilir. Ancak günlük konuşma lisanında zirkon dendiğinde bütün bu hammaddelerin herhangi biri kastedilmiş olabilir. Rezerv, üretim, tüketim ve fiyat tablolarında kullanılan birim ise genellikle ZrO_2 ’dir. Zirkon dünyadaki bütün hafniyum elementinin de primer kaynağıdır. Zirkon genellikle Rutil, ilmenit ve kalay gibi ağır minerallerin elde edildiği sahil kumlarındaki plaser işletmelerinin bir yan ürünüdür. Özgül ağırlığı 4.2–4.6 sertliği ise 7.5’dir. Zirkon genellikle toryum içeriği nedeniyle radyoaktif özellik gösterir.

Zirkonyum oksit etkili bir refrakter madde olmasının yanında, sırda opaklaştırıcı olarak da kullanılır. Sırrın renginin beyazlatılması istendiğinde, ışık geçirgenliğinin giderilmesi

gerekmektedir. Bu amaçla opaklaştırıcı elementler kullanılır. Erime sıcaklığı oldukça yüksek olan zirkonyum oksit, kalay oksitle aynı özellikleri göstermektedir. İkinci kristal yapı oluşturabilme özelliğinden dolayı opaklaştırıcı etkisi vardır. Özellikle zirkonyum silikat formu daha etkilidir ve tane boyutu küçültüldüğünde opaklaştırıcı özelliği artmaktadır.

Zirkonyum silikat glazürün ateşleme aralığını da arttırarak parlak bir yüzey eldesine yardımcı olmaktadır. Genellikle kalay oksitle beraber de kullanılmaktadır. % 5-10 oranlarında kullanılır. Ayrıca yüksek boron veya alkalili glazürlerde yada düşük alüminyum ve silikat glazürlerde iyi bir opaklaştırıcı olmayıp, iyi bir beyaz renk vermeyebilir.

Zirkonun mol ağırlığı 123,20 gr olup erime sıcaklığı yaklaşık 2690 ° C dir Kapatıcı sırlarda kullanımı için uygun olduğu gibi SnO₂ nin yerine kullanılacak en önemli oksittir. ZrO₂ kafes oksitlerinin orta grubuna dahil edilmeli, SiO₂ nin yerini alabilir ve böylece cam oluşturucu kafes değiştiriciler ile birlikte görevini üstlenir, ancak tek başına cam oluşturamaz.

Örtücü tesirini arttırmak için çok ince (5 mikronun altı) öğütmek gerekir. ZrO₂ sırlara iyi bir kimyasal dayanım sağlar asitlere ve bazlara dayanım ZrO₂ katkısıyla güçlü şekilde artar. Bu arada şu ilginç durum meydana gelir. ZrO₂ değirmen katkısı olarak verilirse asitlere dayanım çok artar. Frit içinde eritilirse bu yükseliş çok azdır. Dezavantajı iyi örtme yeteneği yanında yüksek sıcaklıkta erimesi ve yumurta kabuğu hatası oluşturmasıdır. Bu olumsuz etkiler Zirkon oksitin fritlenmesiyle kaldırılabilir. Az bir oranda flor bileşiği veya (%0.5-1.5) Li₂O veya Li₂CO₃ katkısının da faydası vardır. İlginç olan bir yönde, beyaz ZrO₂'li sırlarda Al₂O₃'ün arttırılmasıyla iğne başlarına engel olunabileceğidir [4].

2.9.2.5 Çinko oksit

Mol ağırlığı 81.4 gr. ve erime sıcaklığı: 1800 °C dir. ZnO kafes oluşturucu ve kafes değiştirici olarak görev yapabilir. Vitrifiye sektöründe sırlarda parlaklığı artırıcı özelliğinden dolayı kullanılmaktadır.

SiO₂ ile birlikte cam oluşturur, örneğin ZnSiO₄, fakat kristal da oluşturabilir örneğin; 2ZnO. SiO₂ kafeste cam oluşturucu olarak bulunduğu (kimyasal kompozisyona bağlı olarak maksimum % 10) kimyasal direnç, sağlamlık ve iklim şartlarına dayanım artırır. Daha fazla ilavelerde ise normal kafes değiştirici görevini üstlenir. Viskoziteyi hafif düşürücü etkisi olduğu bilinmektedir.

1800 °C süblimleşir ve metalin erime noktasını 420 °C düşürür. Yüksek sıcaklarda eritkenlik etkisi yanında, sırrın vizkositesini düşürmek içinde kullanılır. Genleşme katsayısı düşük olduğundan, çatlamayı önlemek için kullanır. Glazürün elastikliğini ve ateşleme aralığını

arttırır. Opaklaştırıcı olarak kullanılmasının yanında indirgenme pişirmelerinde, parlak bir yüzey eldesi verir. Yüksek sıcaklıklarda da sinterleşmeden erimeye yumuşak bir geçiş sağlar. Bor ile kullanıldığında yüzeye mat bir görünüm verir. Yüksek sıcaklıklarda eritkenlik etkisi yanında, sırnın vizkozitesini düşürmek için kullanılan en etkin hammaddedir.

Sır bileşiminde;

a) Az miktarda bulunduğunda; özellikle yeşil ve mavi renklerin gelişimini sağlar ve beyazlığı arttırır. Al_2O_3 ile birlikte, borsuz ve CaO içeriği az olan sırlarda beyazlık ve opasiteyi düzenler. Genleşme katsayısını düşürür.

b) Fazla miktarda bulunduğunda; Özellikle bazik sırlarda sırnın devitrifikasyon eğilimini güçlendirerek, yüzeye mat görünüm verir.

c) Çok fazla miktarda bulunduğunda ise;

Sırnın soğuma evresinde çinko silikat (Zn_2SiO_4) kristalleri oluşur. Çinko silikat kristalleri oluşurken, sır bünyesinde bulunan pigment veya renk verici oksitleri bünyesinde toplayarak, yüzeye dekoratif özellik verir. Çinko kullanım açısından demir dışı metaller içerisinde alüminyum ve bakırdan sonra gelen en önemli üç metalden birisidir. Bu üç metal başlıca, demir ve çeliğin korozyona karşı direncinin artırılmasında, döküm sanayinde kullanılan özel alaşımlar ile pirinç alaşımların yapımında kullanılmaktadır. Çinko ayrıca, çinko plakaların yapımında, çatı kaplama malzemelerinde ve lastik sanayiinde de (ZnO olarak) kullanım alanı bulmaktadır.

2.9.2.6 Baryum karbonat

Tek başına kullanım sıcaklığı $1923^{\circ}C$ 'dir. Baryum oksitin seramik sırlarında kullanımında;

- Beyazlığı arttırdığı,
- Sır içerisinde kurşun oksit gibi davranarak genleşme üzerinde etkili olduğu,
- Aynı pişme sıcaklığında baryumlu tüflerin kurşunlu fritlerde olduğu gibi ışık kırınımını arttırdığı ve sıra elastiklik verdiği,
- Frit fırınlarında refrakter tuğlaları aşındırdığı, korozif etkisinin olduğu saptanmıştır.

Düşük oranlarda kullanıldığında, parlaklığı, mekanik dayanımı ve aside karşı dayanımı arttırmaktadır. Yüksek oranda kullanıldığında refrakter özellik göstermektedir. Baryum oksit glazüre mikro kristal yapılı, ipeksi mat bir görünüm vermektedir. Oksitli ortamda hazırlanan sırlarda BaO bir miktar PbO'nun yerini alabilir. baryum sırları zehirlidir. Genelde baryum

karbonat olarak kullanılır. Sır parlaklığına katkıda bulunur, yüksek miktarda kullanımlarda matlaşmaya dönüşüm sağlar.

Baryum bileşikleri:

BaCO₃: Doğada witherit minerali olarak bulunur. Ticari özellikte rezervi bulunmamaktadır. Barit'in Na₂ CO₃ 'la veya CO₂'le çöktürülmesi suretiyle üretilmektedir. Fazla kullanıldığında, sırda arzu edilmeyen kristalizasyona neden olabilir.

BaSO₄: En iyi bilinen baryum bileşiğidir. SO₂ içeriği nedeniyle, sırda kullanılmaz.

BaCl₂: CaCl₂ yerine reolojik özelliklerin kontrolü amacıyla nadir olarak kullanılmaktadır.

Ba(NO₃)₂: Frit kompozisyonunda yükseltgen olarak kullanılmaktadır. Alkali nitratlara göre en önemli avantajı, 592°C'a kadar dekompoze olmamasıdır.

Baryum bileşiklerinin tümü (barit hariç) zehirlidir. Barit sırlarında BaO in yanında bazik kısımdan cam oluşmasını kolaylaştırdıklarından alkalilerde kullanılır. Ancak bilindiği gibi çatlamaya eğilimi arttırırlar bu nedenden aynı zamanda eritici olarak bir miktarda CaO kullanmak tavsiye edilir. Barit sırlarda sülfat ayrışmaları nedeniyle kraterli yüzeyler gösterdiklerinden uygulamada büyük zorluklarla karşılaşılır, kraterler yakıtlarda bulunan SO₃ ile birleşmesiyle meydana gelir. Bu nedenlerden hemen hemen hiç kullanılmazlar.

BaO sırları çok sertleştirir. BaO, % 25 in üzerinde mat sırları ve ZnO veya SrO bulunmaları halinde güzel kristal sırlar meydana getirir. Bunun için sıcaklık 1100-1300 °C'lerde bulunmalıdır.

Titan oksitle opaklaştırılmış beyaz bir sır istenirse bir miktar barit kullanmak tavsiye edilir. Genel olarak 1100 °C nin altında BaO miktarının 0.1 molü geçirmemesi tavsiye edilir.

PbO ve B₂O₃ katmadan 900 °C nin altında akabilen bir sır amerikan patentine göre BaO ve TiO₂ nin kullanılmasıyla yapılabilir. BaO tek başına sırlarda renk vermez, bununla birlikte renklendirici oksitlerle çok kuvvetli renk tonları verir BaO yüksek olduğu ortamlarda Cr₂O₃ ile daima sarı renkler verir. Bu sıra % 5-10 SrCO₃ ilave edildiğinde ateşe dayanıklı sarı tonlar BaO, yüksek bulunduğu ortamlarda CuO ile mavi-yeşile kadar renkler verir. Mn- bileşikleri ile menekşe Ni-bileşikleri ile BaO yüksek olduğu durumda kahverengi renk, düşük olduğunda yeşil renk verir [4].

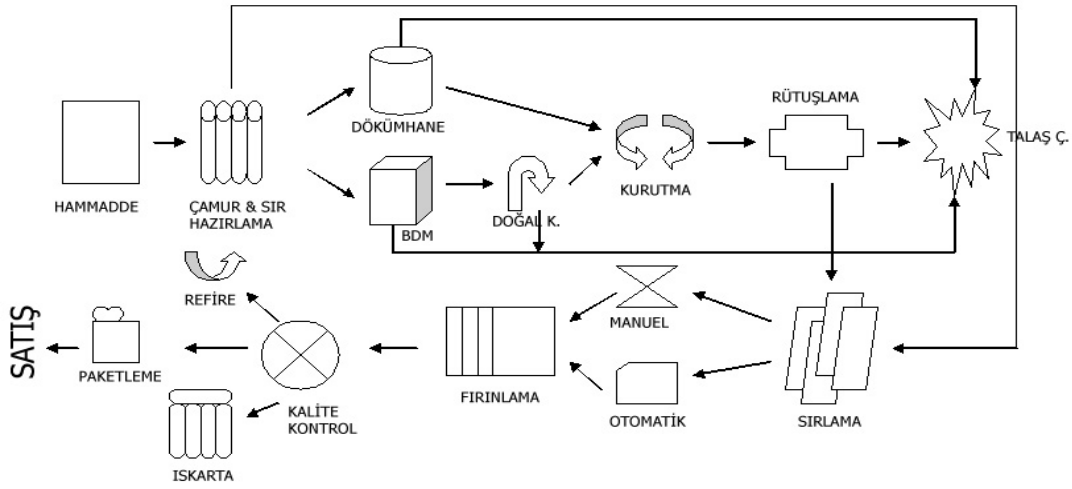
2.10 Vitrikiye Üretim Prosesi

Vitrikiye üretim prosesini diğer seramik üretim proseslerinden ayıran en önemli özellik, tek pişirim olmasıdır. Üretiminin büyük mamüller olmasından dolayı ağır işçilik gerektiren bir sektördür.

Üretim prosesinde kullanılan hammaddelerin reolojik özellikleri ve şekillendirme sonrası kontrollerin önem taşıdığı bu sektörde üretim kalitesini etkileyen bir çok durum söz konusudur. Hammadde seçiminden tutun kalite kontrol ünitesine kadar kontrollü bir üretim prosesine ihtiyaç duyulur. Bu sektörün diğer seramik üretim proseslerine nazaran tek avantajı tamir prosesi dâhilinde hatalı mamüllerin geri kazanılabilesidir. Vitrikiye üretimi genel olarak on bir farklı proses dahilinde gerçekleşir. Bu prosesler;

- 1- Vitrikiye tasarım ve kalıp hazırlama prosesi.
 - a- Vitrikiye tasarım prosesi.
 - b- Vitrikiye alçı ve basınçlı döküm kalıp hazırlama prosesi.
- 2-Vitrikiye hammadde hazırlama prosesi.
- 3- Vitrikiye döküm prosesi.
 - a- Vitrikiye klasik (alçı kalıp) döküm prosesi.
 - b- Vitrikiye basınçlı (membran kalıp-BDM) döküm prosesi.
- 4- Vitrikiye kurutma prosesi.
- 5- Vitrikiye rutüslama ve yarı mamül kontrol prosesi.
- 6- Vitrikiye sırlama prosesi.
- 7- Vitrikiye fırınlama prosesi.
- 8- Vitrikiye kalite kontrol prosesi.
- 9- Vitrikiye tamir (refire) prosesi.
- 10-Vitrikiye teknik dekor prosesi.
- 11-Vitrikiye fonksiyonel test prosesi.

Döküm yapılacak çamur hammaddelerin belirli bir reçete çerçevesinde karıştırılması ve uygun su eklenmesinden sonra titreşimli eleklerden geçirilerek büyük karıştırma tanklarında çökmeye engel olacak şekilde devamlı karıştırılarak borular vasıtasıyla gerekli ünitelere taşınması ve burada özellikle basınçlı döküm ünitesinde ön hazırlığa tabi tutularak basınçlı döküm makinesine nakliyle son bulmaktadır. Vitrikiye akış şeması Şekil 2.7'de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.7 Vitrifiye iş akış şeması [17].

2.10.1 Vitrifiye tasarım ve kalıp hazırlama prosesi

Vitrifiye üretiminde üretim, üretilecek mamülün kalıp tasarımından başlar. Devamında bu kalıptan üretilen alçı yada membran kalıplarla devam eder ve diğer üretim proseslerinde bu prosese dayanan bir üretim gerçekleşir. Bu proses; işletmelerde genellikle takım liderliği altında 3 bölümden oluşur. Bu bölümlerdeki prosesler; tasarım, alçı kalıp hazırlama ve basınçlı kalıp dökümdür.

2.10.1.1 Vitrifiye tasarım prosesi

Vitrifiye üretiminde kalıplar kadar, fonksiyonel özelliklerin de daima göz önünde tutulması gerekir. Tasarladığınız bir lavabonun ölçülerinden tutun yıkama esnasında bir lavabo yada klozetin harcayacağı su ve temizlenmesi tasarım esnasında göz önünde tutulması gerekir. Modelhane ünitesinde tasarım prosesi gerçekleştirilir.

Bu proses dahilinde çizim halindeki tasarımların alçıdan prototipleri, 2 boyutlu tasarımların 3. boyuta aktarılması yapılmaktadır. Yapılan prototipler üzerinden ürünün üretilip üretilmeyeceğine bir kurul tarafından karar verilir.

Model kalıplar bittikten sonra kalıplar kurutulur. Bunun nedeni alçının bünyesinde su bulundurmasıdır. Deneme dökümünün yapılabilmesi için model kalıbın tam olarak kuru olması ve böylece çamur içindeki suyu emebilmesi gerekmektedir. Deneme dökümü çamurla yapılır ve böylece üretimde oluşabilecek deformasyonlar kontrol edilir. Sorun çıktığı takdirde model kalıp üzerinden düzeltmeler yapılır ve tekrar deneme dökümü yapılır. Bu işlemler sorunlar sıfıra

indirgenene kadar devam eder. Deneme dökümden okey alan model kalıptan teksir kalıpları yapılır. Teksir kalıplar silikondan yapılırlar, bunun nedeni silikonun hem dayanıklı hem de esneme özeliğine sahip bir malzeme oluşudur. Teksir kalıpları işletmede kullanılacak iş kalıplarının çoğaltılmasında kullanılırlar [3].

2.10.1.2 Vitrikiye alçı ve basınçlı döküm kalıp hazırlama prosesi

Vitrikiye üretiminde iki farklı üretim prosesi kullanıldığından kalıp üretim prosesi de iki farklı bölümde gerçekleştirilmektedir. Bunlardan ilki; eski teknoloji olan alçı kalıplara döküm, ikincisi ise son teknoloji olarak nitelendirilebilecek olan basınç altında membran kalıplardan suyun uzaklaştırılmasına dayanan üretim prosesidir.

Vitrikiye üretiminde klasik dökümde alçı kalıplar, basınçlı dökümde membran kalıplar kullanılmaktadır. İki farklı üretim prosesi için kalıp üretimi farklı olup kısaca şöyledir;

Alçı kalıp hazırlama prosesi; model tasarımdan alınan teksir kalıplarından alçıyla döküm yapılmak ve bu esnada gerekli hava hortum teçhizatı yerleştirilerek suretiyle iş kalıbı üretimi sağlanır. Üretilen iş kalıpları kurutma odalarına alınır ve işletmede kullanılacak neme gelene kadar kurumması sağlanır. Kuruması tamamlanan iş kalıpları klasik dökümde kullanmak üzere alçı kalıp stoklarına alınır. Şekil 2.8'de alçıdan yapılmış iş kalıpları görülmektedir [3].



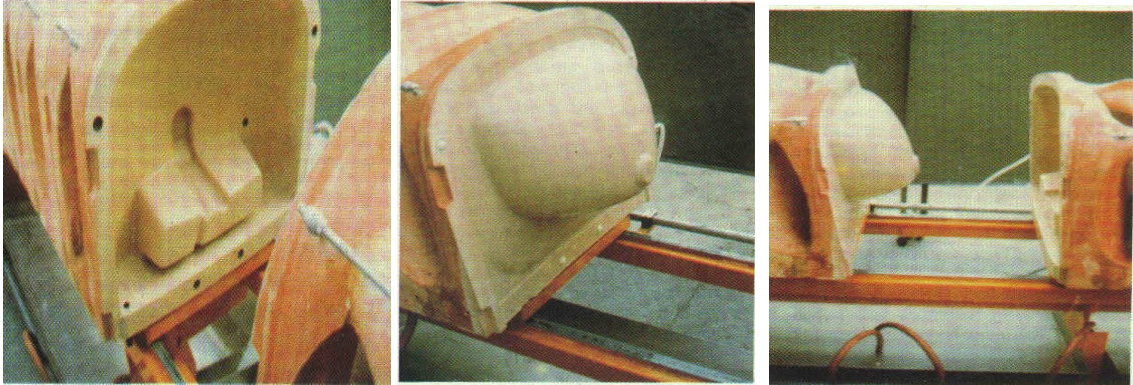
(a)



(b)

Şekil 2.8 Vitrikiye üretiminde kullanılan alçı kalıplar ; a, b [18].

Basınçlı döküm kalıp hazırlama prosesi; Çeşitli reçine ve kimyasallar kullanılarak yapılan polimer katkıli membran kalıpların üretimi tasarım bölümünden alınan şablon kalıpla başlar. Tasarısı biten ana kalıp üzerinden alınan membran kalıp parçaları sonrasında birleştirilerek kemerle sıkı olarak birleştirilir. Kalıplar BDM da kullanıma hazırdır. Şekil 2.9’da vitrikiye üretiminde kullanıma hazır basınçlı döküm kalıpları görülmektedir [3].



(a)

(b)

(c)

Şekil 2.9 Vitrikiye üretiminde kullanılan basınçlı döküm kalıpları; a,b,c [18].

2.10.2 Vitrifiye hammadde hazırlama prosesi

Vitrifiye üretiminin tek pişirim olması, kullanılan hammaddelerin ve bu hammaddelerden yapılacak sır ve massenin önemini ön plana çıkartmaktadır. Diğer üretim dallarına (porselen-stoneware) kıyaslandığında aynı parametrelere uyulduğu görülse de, vitrifiye gibi bir üretim dalında; yapılan mamülün büyük ve üretim potansiyelinin de dar olduğu da eklenince, masse ve sır hazırlamanın önemi öne çıkar. Kullanılan hammaddeler ağırlıklı olarak yurtdışından temin edilir. Hammaddeler kapalı bakslarda dış atmosferden nem kapmayacak bir şekilde stok edilir. Gerek masse gerek sır için kullanılan hammaddeler işletmeye geldiğinde işletme laboratuvarı tarafından, fiziksel ve kimyasal analizlere tabi tutulduktan sonra okeylenerek kullanıma alınır. Masse ve sır reçetelerine ve kullanılacak hammaddenin işletme laboratuvarından alınan % nem değerleri alındıktan sonra gerekli hesaplamalar yapılır ve beşigerlerden hammaddeler kepçe yardımıyla yüklenir. Hammadde hazırlama prosesi sır ve masse olmak üzere 2 basamakta gerçekleşir. Bunlar;

Sır Hazırlama Prosesi: Vitrifiye üretim prosesinde kullanılacak sır ham sır olmakla birlikte sır yapımında kullanılan hammaddeler; albit, kuvars, mermer, dolomit, baryum karbonat, çinko oksit, zirkon ve kaolendir. Bu hammaddeler dışında sır üretiminde kullanılan yardımcı kimyasallar ise cam suyu (sodyum silikat), anti bakteriyel süspansiyonlar ve renklendirici boyalardır.

Hammaddeler reçete dâhilinde beşigerden yüklendikten sonra istenen yoğunluğa göre su ilavesi, varsa boya ve anti bakteriyel ilavesinden sonra değirmen çevrilir. Öğünen sırnın elek bakiye(tane boyut dağılımı) ölçümünden sonra laboratuvar tarafından sır okey alırsa sır servis tankına alınır. Sırnın işletmede kullanım yoğunluğu yüksektir (yaklaşık 1730–1740 gr/lit). Bu yoğunlukta akışkanlığı sağlamak amacıyla sıra viskoziteyi düşürücü kimyasal ilave yapılarak mikser yardımıyla homojen bir karışım sağlanır. Devamında sır eleklerden geçtikten sonra işletme sırlama ünitesinde kullanılmak üzere tüplere alınarak sır hazırlama sonuçlandırılır. Eğer renkli sır üretilecekse ilaveten renklenmeyi sağlamak amacıyla sırnın kuru miktarına bakılır ve reçete üzerinden gerekli boyalar mikser altında karıştırılarak sır hazırlanır. İşletmede tüm sırlar üretime alınmadan bahsettiğimiz; elek bakiyesi dışında sır akış (viskozite), yüzeysel görünüş (fırın çıkışı) ve akış testleri de uygulanarak okeylenir. Uygunsa istenen litre yoğunluğunda üretime verilir.

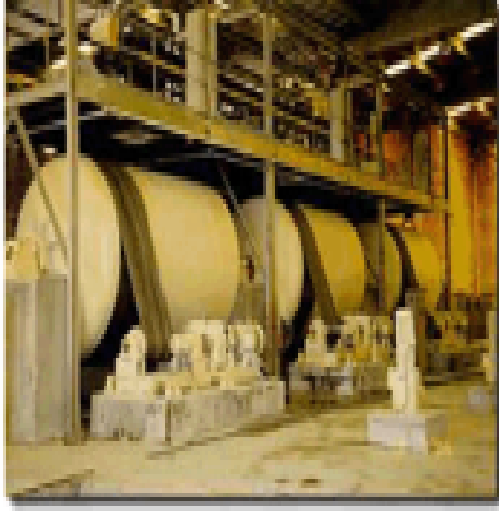
Sırlama ünitesinden gelen atık sırlar, elek ve mıknatıslardan geçirildikten sonra bir siloda toplanır ve uygun litre ağırlığına getirilerek geri dönüşümü sağlanır.

Masse Hazırlama Prosesi: Aynen sır hazırlamadaki gibi hammadde nemleri ve reçete göz önünde bulundurularak değirmene girilecek hammaddeler saptanır. Masse üretiminde kullanılan hammaddeler; albit, ortoklaz, kuvars, kaolen, kil ve sodadır.

Masse üretiminde, sırdaki gibi hammaddeler tamamen değirmene girilmez. Burada üretim iki basamaklıdır. Sert faz ve kil açıcı fazdır. Sert faz kısmında feldispat, kuvars ve kısmen çok az olmak üzere kaolen girilir. Buradaki kaolen girdisinin amacı öğütme sırasında hammaddelerin çökmesini engellemek ve yüzdürücülüğü sağlanmaktır. Şekil 2.10.a'da masse değirmeni görülmektedir.

Kullanılan hammaddeler mikronize ünitesinden zaten öğütülmüş olarak gelir (Şekil 2.10.b'de öğütülmüş hammaddenin bant yardımıyla değirmene yüklenmesi görülmektedir). Devamında ölçümleri yapılan ham çamur mikserlere alınır. Burada çamura, mikser beşigeri yardımıyla diğer hammaddeler (kil, kaolen ve cam suyu) katılarak homojen bir şekilde karıştırılır. Kısacası kil faz mikserlerde sert faza ilave edilir. Hazırlanan çamurun akışkanlığı başta camsuyu katkısı yapılarak ayarlanır. Kullanılan sodanın temel amacı; akışkanlıktan ziyade döküm sonrası delik ve açılan vida bölgelerindeki kuruma çatlaklarını (kılcal çatlakları) önlemek amaçlıdır, yani çamuru kısmen yumuşatarak çatlakları kontrol altına almaktır. Yarı çamur daha sonra elenerek kuyulara verilir. İşletmeye yaklaşık olarak 1830–1840 gr/lt litre ağırlığında çamur gönderilir. Her yollanan massenin tiksotropi denilen iki viskozite değeri arasındaki farkı ölçülür ve dökümhane ünitesine bilgi verilir. Çünkü vitrifiye üretiminde masse akışı (viskozitesi-döküm özelliği) ön plandadır.

Üretimden dönen masse, geri dönüşüm tanklarında biriktirilir. Mıknatıs ve eleklerden geçtikten sonra belli oranda yeni masseye katılarak eritilerek kullanılır. Geri dönen çamur miktarına bağlı olarak belirlenen reçete dâhilinde kullanıma alınır. Geri dönen massede alçı kalıntılarının olması göz önünde bulundurularak kısmen baryum karbonat ilavesi yapılarak Ca-sülfatlar elimine edilir [3].



(a)



(b)

Şekil 2.10 (a) Vitrikiye masse değirmeni, **(b)** Banttan değirmene hammadde yükleme [12].

2.10.3 Vitrikiye döküm prosesi

Vitrikiye üretim prosesi; iki farklı proses dâhilinde gerçekleşmektedir. Bunlar klasik (alçı kalıp) ve basınçlı döküm(membran kalıplarda basınçla) prosesidir. Bu proseslerin kapsam ve akışını kısaca açıklayacağız.

2.10.3.1 Vitrikiye klasik (alçı kalıp) prosesi

Kullanılan alçı kalıpların; poroziteye sahip olmasından faydalanılarak çamur içindeki suyun uzaklaştırılması neticesinde şekil alabilme özelliğine dayanan eski bir şekillendirme yöntemidir. Massede herhangi bir ısıtma söz konusu değildir. Kullanılacak massenin litre ağırlığı ve tiksotropisi önemlidir. Massenin bu iki özelliğine bağlı kalınarak alçı kalıpta bekletme süreleri mamüle göre ayarlanır.

Alçı kalıpta kapalı ve açık döküm olmak üzere iki farklı döküm vardır. Açık dökümde dökülen masse gözle görülebilir. Kapalı dökümde alçı kalıplara verilen masse gözle görülemez. Tamamen kalıp içine basınçla verilen masse, yine basınçla alınarak şekillendirme gerçekleşir. Özellikle masif bölgeci mamüller kapalı dökümle şekillendirilir. Her farklı mamul için ayrı bir tezgâh düzenlenmiştir. Her bir kalıp biri erkek biri dişi kalıp olmak üzere birbirine monte edilir. Bir klozet kalıbı 4 ana parçadan (iki yan gövde, alt taban ve kapak olmak üzere) oluşur. Döküme başlamadan önce kalıpların kuru olmasına dikkat edilir. Hidrolik pompalar yardımıyla döküm tankından çamur çekilir. Kullanılan masse litre ağırlığı ortalama 1830–1840 gr/lt dir.

Öncelikle döküm hattında kalan artık çamuru elimine etmek için bir çamur sirkülasyonu yapılır. Böylelikle hat eski çamurdan temizlenmiş ve de hava boşluğu kalması önlenmiş olur. Dolum, kalıpların en alt kısmından sırayla yavaş ve kontrollü bir şekilde yapılır. Olabildiğince yavaş bir dolum yapmak gerekir çünkü yarı mamulün içinde hava kalabilir. Bu da istenmeyen bir problemdir. Belli bir seviyeye kadar dolan kalıbın çamur vanası kapatılır. Tüm kalıpların dolumu bittiğinde vakum pompası açılarak yaklaşık 90 dakika boyunca vakum yapılır. Belli bir süre mamulün kalınlık alması için beklenir. Bu süre sonunda kalıptaki fazla çamur vakum yapılarak geri dönüşüme verilir. Yaklaşık 5 dakika sonra vakum kesilir ve kalıpları kolayca çıkarabilmek için basınçlı hava verilir. Kalıpları yarı mamulden çıkarırken önce üst kapak çıkartılır. Daha sonra parçaların tümü çıkarılır ve fanlar açılarak yarı mamulün kuruması sağlanır. Bu sırada yarı mamulde olması gereken delik, boşluk vb. yerler temizlenerek şekillendirilir. En alt kısımda çamur şarj deliği bulunduğu için burası çamur ile kapatılır. Mamul biraz kuruduktan sonra ıslak sünger ile içi, etrafı, kenarları silinir. Küçük çapta çatlak, delik vb. yerler çamur ile tamir edilir. Kalıptan çıkan ve belli bir kuruması sağlanan mamuller ceket yardımıyla arabalara alınır.

Mamül üretim esnasında et kalınlığını etkileyen faktörler şunlardır; kullanılan alçı kalıpların ilk dökümden bu yana döküm süresi, kullanılan çamurun yoğunluk ve akışkanlığı, çamurun alçı kalıp içindeki bekleme süresidir. Ünite de kalıpların ömrü tamamladığında et kalınlığı alma sürelerinin uzadığı görülür. Buna göre kalıp değişimlerine karar verilir. Alçı kalıp hazırlama stok bölgesinden getirilen kalıplar ilk olarak makinelere bağlanır. Devamında yaklaşık 6 barlık bir hava verilerek pörch denilen işlem yapılır. Pörch işleminin temel amacı; getirilen alçı kalıplardaki suyun uzaklaştırılmasıdır. Aksi durumda et kalınlığı alma süreleri istenenin üstünde çıkacaktır.

Dökümhane ünitesindeki klozet tezgâhlarında çamur alçı kalıba alttan verilir. Et kalınlığı alındıktan sonra fazla çamur direk olarak aşağıdan geri dönüşüm boruları yardımıyla geri dönüşüm tankına alınır. Fakat kapalı döküm mamül üretiminde fazla çamur daha düşük bir vakumla yavaş yavaş yapılır. Aksi durumda kapalı döküm mamullerinde deformasyon görülür .

Klozet üretiminde ayrıca dökülen tıplarla çamur dolum ve boşaltma delikleri mamül kurumadan monte edilir ve delikler kapatılır. Mamüle bu tıplar kalıptan alındıktan hemen sonra yapıştirilmelidir. Aksi durumda nem farkından dolayı tutunamayabilir.

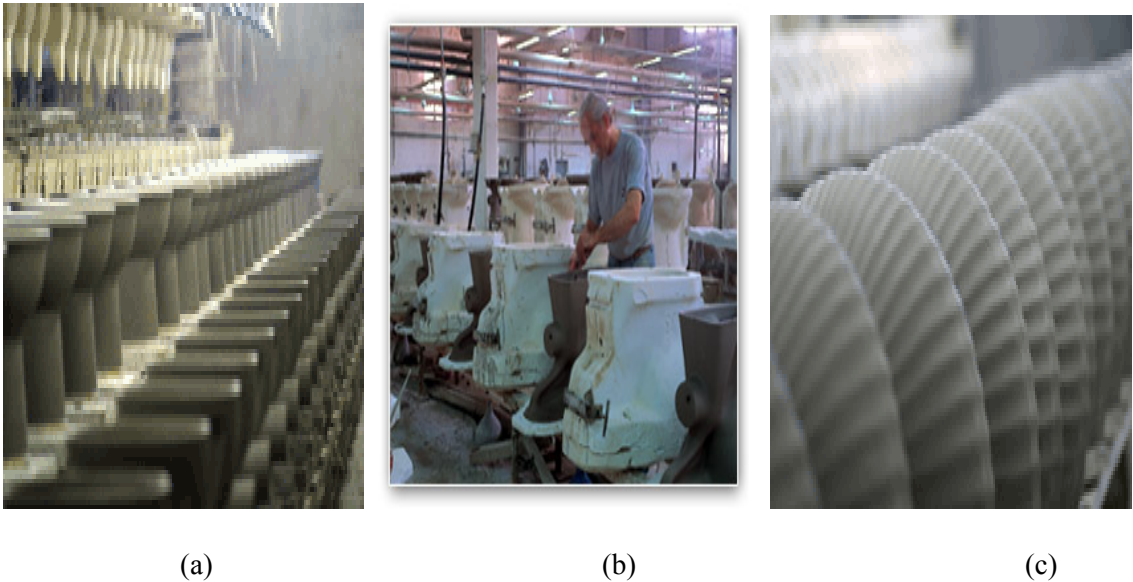
Üretimde dikkat edilmesi gereken diğer bir nokta; şekillendirme sonrası alçı kalıplardan masseye geçen yüzeysel alçı kalıntılarının alınmasıdır. Aşırı aşınan kalıp değiştirilmelidir.

Dökümhane ünitesinde mamüller tezgâha bağlı kalıpların arasından alınırken kalıba 3 barlık bir hava basıncı verilerek kolay alınmasını sağlar. Aksi durumda kalıba yapışma olursa mamül alım esnasında deformasyonlar oluşabilir. Bunun yanında döküm öncesinde erkek kalıba pudra, dişi kalıba çamur sürülerek yapışmanın azaltılması sağlanır. Mamüllerin kalıp çıkışı yaklaşık nemi %15 tir. Bu nem her ne kadar yüksek olsa da kullanılan masse deformasyon oluşumuna engel olur.

Masse fiziksel özelliği itibariyle çabuk sertleşen bir özelliğe sahip olduğundan dolayı deformasyonlara kısmen direnir. Fakat dışarıdan elle yapılan müdahalelerde deformasyonu engelleyemez.

Üretim esnasında zarar gören mamüller ve mamül üretimindeki fazla talaşlar biriktirilip masse hazırlama ünitesine yollanır. Bu talaşlar açılarak tekrar kullanılır.

Dökümhane ünitesinde ortam sıcaklığı ortalama 35 derecede sabit tutulduğunda daha uzun kuruma süresi bulunduğu için çatlaklar genelde boşaltım esnasında ya da taşıma esnasında işçi hatası olarak gerçekleşmektedir. Bunun yanında içinde fazla nem ihtiva eden ve kalıptan çıkarıldıktan sonra dengesiz kurumaya tabi tutulan ürünlerde de çatlaklar gözlenebilmektedir. Aşağıda Şekil 2.11’de döküm prosesinden resimler verilmiştir [3].



Şekil 2.11 Vitrifiye klasik döküm prosesinden görüntüler; a,b,c [19].

2.10.3.2 Vitrikiye basınçlı döküm prosesi

Basınçlı döküm; Vitrikiye üretiminde şekillendirme prosesinde tercih edilen, son teknoloji olarak kabul gören kapiler bir yöntemdir. Porselendeki basınçlı dökümle kıyaslandığında ortak bir çalışma prensibine sahiptir. Eski yöntem olan alçı kalıp içine döküm yöntemine göre avantaj sağlayan birçok özelliği vardır. Basınçlı döküm kalıpları poliüretan malzemelerden dökülür. Sertleşme sonrası kendiliğinden oluşan gözeneklerden faydalanılarak şekillendirme gerçekleştirilir. Vitrikiye de kullanılan poliüretan kalıpların yaklaşık olarak delik çapı 13-15 mikrondur.

BDM de üretim süreci mamülden mamüle göre değişir. Ortalama bir lavabo için yaklaşık şekillendirme prosesi 8-18 dakikadır. Üretim hızı işletme döküme göre çok yüksektir. Fakat maliyet açısından değerlendirirsek daha pahalı bir üretimdir. Üretilen mamül kalitesi açısından bakacak olursak seri üretim için vazgeçilmez bir prosestir.

Kullanılan masse işletme döküm çamuruyla aynıdır. Tek fark gelen çamurun 40 °C ye ısıtıldıktan sonra kullanılmasıdır. Öncelikle üretim planı dahilinde her makineye istenen kalıplar bağlanır. Kalıplar suyla iyice yıkanır ve hidrolik olarak kalıplar sıkıştırılıp kapanır. 1830-1850gr/lt ve 40-45 tiksotropi değerindeki çamur 12 barlık hava basıncı yardımıyla çamur kanallarından iki kalıp arasına basılır. Bu esnada verilen 12 barlık hava basıncı etkisiyle çamur içindeki su poliüretan kalıp bünyesindeki gözeneklerden dışarıya verilirken, kalıp çeperlerinde massenin katı kısımları et kalınlığı almaya başlar. Bu esnada geçen zamana bağlı olarak kalıpta istenen çamur et kalınlığı oluşur. Et kalınlığı almak için önceden programlanan süre dolunca fazla çamur boşaltma basıncıyla boşaltılır. Sonra kalıp aralarına sertleşme havası (6 bar) verilir. Sertleşme basıncından sonra sıkıştırılmış kalıplar hidrolik sistemle gevşetilir. Ardından kalıplar erkek ve dişi ayrılarak açılır ve kalıp altındaki hava pedalına bağlı geri dönüşüm havasıyla bu sefer poliüretan kalıp içinden çepere doğru hava verilir. Bu esnada havayla birlikte poliüretan kalıp içindeki suda yarı mamülün kalıp arasından alınmasını kolaylaştırır. Bu esnada alçı taşıyıcı yardımıyla alınan yarı mamül ızgaralara alınır ve varsa süngerle ıslak rutüş yapılır. Devamında ortam sıcaklığında mamüller kurutmaya alınır. Üretim esnasında her mamül kalıptan alındıktan sonra tarih ve yapanın numarası basılır.

BDM de üretim sonrası mamüller taşınırken dikkatli olunmalıdır. Her ne kadar mamül nemini atsa da deformasyonun gerçekleşme ihtimali vardır. Ortam sıcaklığına alınan mamüller %1-1,5 neme varana kadar ortam sıcaklığında, devamında kurutma odalarına alınır.

BDM’de üretimi en zor olan mamüller klozetlerdir. Klozetler daha karmaşık yapıdadırlar. Vitrifiye üretiminde iki farklı bölge vardır. Birincisi masif denilen tek tarafı kalıp olan bölgelerdir. İkincisi vazo denilen çift taraflı kalıp bölgeleridir. Özellikle vazo bölgesi fazla olan mamüllerde kılcal çatlama problemleri yaşanmaktadır. Bunun yanında ağırlıklı olarak deformasyon görülmektedir.

BDM makinelerinde kullanılan kalıplarından kaynaklı hatalarda zaman zaman ön plana çıkar. Kalıp hataları zımparalarla giderilmeye çalışılır, olmazsa kalıp değiştirilir. Zamanla masse kalıp gözeneklerini kapatır ve kör delikler oluşturur. Bu durumda kalıba çamaşır suyu verilerek gözeneklerin açılması sağlanır. Kör delikler deformasyon ve kılcal çatlamalara sebebiyet verebilir. Döküm esnasındaki makine ayarlarına bağlı olarak bazen hava kabarcığı denilen problemler oluşur. Bu tür problemlerde pompa basıncı ve kalıp birleşmeleri kontrol edilerek çözülebilir.

Basınçlı döküm makinesine girmeden önce çamur belli bir sıcaklığa (65°C) ulaştırılmak zorundadır. Eğer bu sıcaklığa ulaştırılamasa çamurda iyi bir floklasyon oluşamayacağından dolayı çamur tabakalanma yapmaz. Bunun yanında basınçlı döküm makinesinde oluşan 250 – 300 bar arasında uygulanan basınç çamura mamul kenarlarında erken kuruma ve tabakalanma yapması sonucu çatlama meydana getirebilmektedir. Şekil 2.12’de vitrifiye basınçlı döküm (BDM) prosesinden iki resim verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 2.12 Vitrifiye basınçlı döküm prosesinden görüntüler; a, b [17].

Birçok döküm hatasının üstesinden gelmek döküm sliplerinin kontrol değerlerinin ayarlanması ile mümkündür. Çizelge 2.16’da karşılaşılan birçok benzer döküm hatalarını ve üstesinden gelmek için önerilen metotları verilmiştir.

Çizelge 2.16 Döküm hataları ve iyileştirme yöntemleri [20].

Hata	Tanımı	Nedeni	İyileştirme
Zayıf dolum	Kalıpları doldurmak çok uzun	Akışkanlık çok düşük	Eklenen suyu artır veya eklenen deflokülantı artır.
Yumuşak dökümler	Gevşek dökümler ellemek zor	Tixotropy çok yüksek	Eklenen deflokülantı artır.
Kırılgan dökümler	Sert döküm şekillendirme zor	Tixotropy çok düşük	Deflokülantı azalt.
Yetersiz akma	Slip dar bölümlerde akmıyor.	Akışkanlık çok düşük / tixotropy çok yüksek	Eklenen suyu artır veya eklenen deflokülantı artır.
Çelenkleşme	Dökümün slip tarafında küçük eğri-büğü saçaklar	Tixotropy çok düşük	Deflokülant miktarını veya su miktarını azalt.
İğne delikleri	Döküm parçasının kalıp tarafının yüzeyinin hemen üstünde oluşan küçük delikler.	Akışkanlık çok düşük	Su miktarını artır veya deflokülant miktarını artır.
Çatlaklar	Gövdenin birleşim yerlerinde küçük çatlaklar	Tixotropy çok düşük	Deflokülant 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 deflokülantı azalt.

2.10.4. Vitrikiye Kurutma Prosesi

Kurutma makinesi özellikle Vitrikiye mamul üreten sektörler için çok büyük önem taşımaktadır. Öncelikle kurutma makinesinin zaman ve sıcaklık artışı programları her işletme için farklı olmakta ve en ideal program bulunmaya çalışılmaktadır. Ayrıca mamul sayısının ve arabaların yerleştirilmesinin belli bir düzeni olmalı ve en iyi hava sirkülasyonu sağlanacak şekilde yerleştirme düzeni oluşturmalıdır. Bu işletme içinde ise fazladan mamul girişi olduğundan dolayı iyi bir sirkülasyon sağlanmadığı için mamuller tam kuruma sağlayamamakta ve rötuşlama ünitesinde çatlaklar gözlemlenebilmektedir. Mamüller şekillendirme sonrası ilk olarak kurutma makinesine girmeden önce kendi ortamında bekletilerek ortamın sıcaklığıyla kısmen kurutulur ve devamında kurutma odasına alınır.

Kurutma makinesine gelen yarı mamuller burada 5 ile 9 saat arasında değişen ve 60 – 120 derece sıcaklıkta kapalı ortamda bekletilirler. Kurutma içeriye yerleştirilen mamul arabalarının etrafında dönen silindir şeklindeki sıcak hava taşıyıcıları sayesinde olur. Şekil 2.13.a’da kurutma öncesi ortam kurutma prosesi, Şekil 2.13.b’de ise kurutma odasındaki kurutma hava taşıyıcı koniler görülmektedir [3].



(a)



(b)

Şekil 2.13. (a) Kurutma fırını öncesi, ortam kurutması, (b) Kurutma fırınındaki hava taşıyıcı koniler [17].

Kurutma prosesinde dikkat edilmesi gereken husus, ani sıcaklık değişimlerinin olmaması ve kuruma küçülmelerinin dengesiz gerçekleşmemesi, uygun bir hava akımı oluşturulması için ortama belli sayıda mamullün sokulması gerektiğidir [3].

2.10.5. Vitrifiye rutüşlama ve yarı mamül kontrol prosesi

Şekillendirme sonrası mamüllerin sırlamaya hazırlanması için gerekli, son rötüşların yapıldığı, şekillendirme prosesinin kontrol edildiği ünedir. Bu ünedeki kurutmadan çıkan mamullerin kenarlarında kalan fazlalıklar su yardımıyla alınarak ve kılcal çatlaklar mazotla kontrol edilerek ıskartaya alınır veya sırlama ünitesine teslim edilir. Rutüşlama genel olarak 3 amaç kapsamında yapılır . Bunlar;

1. Kalıpların bağlantılarındaki atıkları alma. Bu hata alçı kalıplardan ziyade reçine kalıplarda daha azdır.
2. Yarı mamullerin fonksiyonel deliklerinin ayarlanması
3. Farklı şekildeki yüzey hatalarının veya küçük deliklerin eliminasyonudur.

Kurutmada nemi uçurulmuş olan yarı mamuller rötuş kabinlerine tek tek alınır. Yarı mamulün kalıp birleşim yerlerindeki çapaklar, çatlaklar ve diğer estetiği bozan girinti ve çıkıntılar rötuşlanarak minimuma indirilmeye çalışılır. Yarı mamulün yüzeyine gaz yağı sürülerek çatlaklar anlaşılabilir. Bu tür çatlak tespit edilen yarı mamuller tamir imkanı yoksa ıskartaya ayrılır. Talaş olarak tekrar çamur haline dönüşebilir. Eğer bu tür çatlak mallar sırlanmış olsaydı direkt ıskartaya ayrılır ve de geri dönüşümü olmazdı. Bu yüzden rutüşlama kalite verimi açısından çok önemlidir. Ayrıca eleman kaynaklı rötuş hataları da olabilir. Eleman hatasını tespit edebilmek için her bir yarı mamulün arka kısmına hangi eleman tarafından rötuşlandığını gösteren kaşe vurulur. Rötuşlanan yarı mamullere basınçlı hava tutularak tozlardan temizlenir.

Yapılan rötuşlama öncelikle kuru ardından yaş süngerle yapılır. Yapılan iş tanımı basit kalsa da,yapılan işin önemi yüzünden özellikle dikkat edilmesi gereken, takip ve kontrol isteyen bir prosestir. Basınçlı döküm makinelerinden gelen mamüllerin yüzeysel problemleri normal döküme göre daha azdır. Özellikle dökümhane kısmından gelen mamüllerde alçı kalıntıları problem yaratır. Yüzeyde bulunan alçı parçaları rötuşla alınsa da bünye içine girip oyuk oluşturan parçalar hatanın büyüklüğüne göre ıskartaya ayrılabilir.

Rutüşlama işlemleri için en uygun süre aşağıda belirtilmiştir.

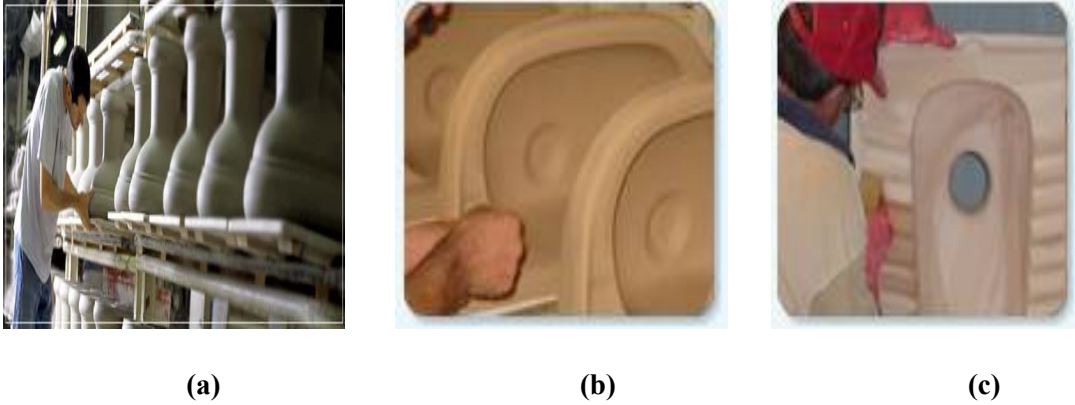
- En nemli mamul en kolay ve en hızlı rötuşlanandır. Bununla birlikte deformasyon riski olmadan mamul yeterince sert bir şekilde işlem görmelidir.

- Yaş olarak kurutulmuş mamul kolaylıkla rötuşlanabilir. Özellikle kış ayında mamullerin işlenmesi için yeterince plastik olmayan nem içeriklerine sahip bölgeleri vardır ve bunların mekanik dirençleri olması için yeterince kuruyamamaktadırlar [20].

Bu gibi özel durumlarda küçük çatlaklar oluşabilir ve bunlar kurutmaya veya pişirmeye girmeden önce gözle görülemezler. Yaş mamul üzerinde kalan çapaklar deformasyona sebep olabilirler.

Rötuşlama kabinleri bir anlama şekillendirme ünitelerinde yapılmayan rötuşlama işlemini yapar. Bu şekillendirme ünitelerinin rötuşlama işlemini tamamen bu üniteye bırakması anlamına gelmemelidir. Şekillendirme esnasında kaba rötuşlar yapılmalıdır. Üstelik şekillendirmenin hemen sonrasında nemli mamulün rötuşlanması daha kolay olabilir (kaba rötuşlama). Mamulün deformasyona uğramaması için böyle bir ünite kurulmuştur. Bunun yanında üründe kuruma sonrası oluşabilecek kılcal çatlakların sırlama öncesi kapatılması da temel amaçlardandır . Çünkü rötuşlamadan geçen kılcal çatlamlar ve diğer hatalar sırlı fırın

çıkışında aynen karşımıza çıkacaktır [3]. Proses dâhilinde yapılan rutüş ve kontrol işlemine Şekil 2.14.(a,b,c)'de örnekler verilmiştir.



Şekil 2.14 Vitrikiye rutüşlama ve yarı mamül kontrol prosesinden görüntüler; a,b,c [17].

2.10.6 Vitrikiye sırlama prosesi

Ünite rutüşlama prosesinden gelen mamülleri üretim planı dâhilinde elektrostatik olarak sırlanır. Yarı elle yarı otomatik bir sırlama işlemi söz konusudur. İşletme üretimi genellikle beyaz olduğundan döner sırlama makinesinde genellikle işletme beyazı çalışılır. Bu sistemde sırlanacak ürünler elektrikli manyetik alan yaratılmış izole kabinlerden geçirilir. Sulu toz sır, kabin içine rasgele püskürtülür. Ürün ve sır taneciklerinin pozitif ve negatif yüklerle yüklenmesi sonucu, sır taneciklerinin ürün üzerine yapışması sağlanır.

Renkli sırlar için ayrı bir kabin bulunup burada sadece elle sırlama söz konusudur. Sırlama işlemi; öncelikle gelen mamülün yüzeyindeki ince tozlarının alınması, yüzeyinin temizlenmesi için basınçlı havayla üflemeyle başlar. Klozet mamüller sırlanmadan önce çalkalama makinelerinde içi sırlanır. Çalkalama makineleri klozetlerin alt kısmından sırı verir, mamül yeterli sırı bünyesine alınca fazla sır boşaltılır. Mamüller ardından döner sırlama makinesine yerleştirilir. Sır hazırlamada hazırlanan sır yaklaşık 1730–1740 gr/lt de kullanılır. Döner sırlama makinesinde sırlama, 2 manüel 2 tane de otomatik sır tabancası (1,5-2 barlık) ile yapılır. Elle sırlamada dikkat edilmesi gereken husus istenen sır aplikasyonunu sağlamaktır. Yüzeysel dalgalar oluşturmada sırlama yapmaktır. Sırlanan yarı mamüller ring yardımıyla yavaşça ilerleyerek aynı zamanda kurumayı sağlar. Ayrıca bu kısımda firmanın logosu da yarı mamule yapıştırılır. İnce sır, silme hatası ve dip toplama sırlamada karşılaşılan sorunlardan bir kaçıdır. Sırlanan yarı mamul fırın arabalarına yerleştirilmeden önce alt kısmı hareketli bir

sünger yardımıyla silinir. Silme işlemi yapılmazsa yarı mamul fırında refraktere yapışabilir. Sırlama sonrası yarı mamül yaklaşık %33 neme kadar çıkabilir. Bu durumda dahi mamül direk sırlı fırına verilebilir. Fırın ön kısmındaki kurutma süreci problem oluşumunu engelleyecektir. Lakin yarı mamül sırlama öncesinde aşırı nemli olduğu halde sırlanmışsa fırınlamada problem yaratabilir. Sırlama sonrası mamüle yapıştırılan logo açılmış CMC (karboksil metil selüloz) ile mamülün istenen kısmına altında hava ve su kalmayacak şekilde yapıştırılır. Düzgün yapışmayan logo fırın çıkışı büzülebilir ya da patlak çıkabilir. Sırlama proses kaynaklı gelebilecek hatalar şunlardır;

- **Sır akması:** Aşırı sır atımlarından ve aşırı akışkan sırdan ve mamülün geliş neminin yüksek oluşundan dolayı gelebilir.
- **İnce sırlama:** İstenen aplikasyon değerlerinin altında sırlama yapıldığında oluşabilecek bir problemdir.
- **Dalgalı sırlama:** Elle aşırı ve homojen atılmayan sırlama kaynaklı hatalardır.

Bu proseste; manüel ve otomatik sırlama yapılırken belli oranda sırlama yapılması gerektiğidir. Eğer buna dikkat edilmez değerinden fazla sırlama yapılırsa fırın içinde yeterli ara yüzey sağlanamayacağı için çatlaklar görülebilir [3].

2.10.7 Vitrikiye fırınlama prosesi

Şekillendirilip sırlanan mamüllerin pişirim prosesidir. Vitrikiye pişiriminde tek pişirim söz konusudur. Bu pişirim oksitatif fırın atmosferinde gerçekleştirilir. İlk olarak sırlı pişirim, ardından refire denilen tamir pişirimi (mamüllerde gelen hataya göre yapılır) ve isteniyorsa dekor pişirimleri gerçekleşir.

Mamüller sırlandıktan sonra belli bir neme sahip olduğundan direk olarak refrakterlerin üzerine konulmaz. Strafor malzeme üzerine konulur. Strafor kurutma bölgesinde mamül ve fırına zarar vermeden uçar. Yükleme yapılırken mamüller birbirine değmemeli ve mamül kesinlikle düz zemine konmalıdır. Aksi halde mamülde deformasyon oluşacaktır.

Brülörlerde yakıt olarak doğalgaz kullanılmaktadır. Ürünün pişirme sıcaklığına aniden değil yavaş yavaş ulaşım deforme olmaması için ön ısıtma yapılmaktadır. Pişirme sıcaklığı 1200-1250 °C ' dir. Soğutma da aşama aşama yapılmaktadır. İlk aşamada 1180 C° ' ye düşürülen ürün sıcaklığı daha sonra 665 C°, 480 C°, 335 C°, ve 110 C° ' ye kadar da aşamalar halinde düşürülmektedir [3].

Fırın öncesi fırınlara girmek üzere yerleştirilen mamullerinde uygun hava ortamı sağlayacak şekilde yerleştirilmesi ve birbirleriyle teması olmamasına dikkat edilmesi gerekmektedir [38]. Aksi takdirde yapışma dökülme ya da göreceli pişme sonucu çatlaklar oluşabilir. Şekil 2.15’ de vitrifiye pişirim kamara fırın (a) ve yüklü tünel fırın arabası (b) verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 2.15 Vitrifiye pişirim fırınları, (a) kamara fırın, (b) yüklü tünel fırın arabası [17].

2.10.8 Vitrifiye kalite kontrol prosesi

Bu proste pişirilen mamullerin fırın çıkışı nihai kalitelerinin standartlara uygunluğuna bakılır. Fırından çıkan arabalar ‘kalite ayırım’ a geldiklerinde görevliler tek tek tüm mamulleri kontrol etmektedirler. İlk olarak çekiçle çatlak kontrolü yapılmaktadır. Çekiçle vurulan mamulden çıkan ses ile çatlak var mı yok mu belirlenmektedir. İkinci olarak el ve gözle yüzey yoğunluğu, deformasyon kontrolleri ve marka kontrolü yapılmaktadır. Daha sonra ürünlerin üzerindeki su çıkış ve montaj delikleri kontrol edilmektedir.

Klozetler için 2 ayrı kontrol daha bulunmaktadır. Birincisi yıkama deliklerinin aynalarla kontrolüdür. İkincisi ise klozetin iç kısmında gözle görülemeyecek büyüklükteki çatlakların kontrolü için yapılan ‘hava testidir’. Klozetler ters çevrilerek kontrol tezgâhına konduktan sonra çıkış delikleri kapatılmaktadır. İçerideki hava 0,98 bar basınca kadar emilir. Basınç düşmeye devam ediyorsa; bu, klozet içinde çatlak olduğunu göstermektedir. Şekil 2.16’da kalite kontrol ünitesi çalışanlarının yapmış olduğu hata tespiti verilmiştir [3].



Şekil 2.16 Vitrifiye kalite kontrol prosesinde hata analiz örnekleri; a, b [17].

Bu proses dahilinde kalite ayırım sonuçları, kalite kontrol formuna yazılır ve günlük üretimin gözden geçirilmesi sağlanır. Bu raporlara dayanarak hatalar analiz edilerek problemlere dayalı çalışmalar yapılır.

Amaç hatanın tespiti ve en kısa zamanda çözüm bulmasıdır. Kalite kontrol prosesi neticesinde; ekstra ve 1.kaliteye ayrılan mamüller paketlenmek üzere paketle ünitesine, tamire ayrılanlar tekrar tamir edilmesi için refire ünitesine, ıskartaya ayrılan mamüller ise çöpe atılır [3].

2.10.9 Vitrifiye tamir prosesi

Refire prosesi; Kalite kontrol ünitesinden, küçük hatalardan dolayı (tamir sonrası giderilebilecek) gelen mamülün atıl duruma düşmemesi ve satışa sunulabilmesi için gerekli müdahalelerin yapıldığı bir proses olup, işletmenin üretim kalitesini direk olarak etkiler. Özellikle mamul üzerindeki; hava deliği, pinhole, hava kabarcığı, siyah benek, sır toplanması, çatlaklar vs gibi hatalara sahip olan sırlanmış ve pişmiş ürünler refire ünitesine gelirler. İlk olarak elmas aşındırıcı kalemlerle ve havalı taş tabancayla mamülün hatalı kısmı taşlanarak aşındırılır ve oluşan boşluk stopping sıyrıla doldurulur ve tamir bölgesine pistoleyle refire sıırı atılır. Refire sıırının geçici de olsa renkli olmasının sebebi, fırına girene kadar geçecek olan sürede müdahale yapılmış bölgenin gözle ayırt edilebilmesi ve uygulama yapılmış bölgeye sert bir müdahale edilerek yapılan işlemin bozulmasını önlemektir.

İşletme sıırı ile refire sıırını bir rezonans yakalayarak kaynaşırlar ve böylece amaca ulaşılmış olur. Refire sıırını renklendiren analin boya yaklaşık 100-150⁰C de tamamen uçar ve

mamülde iz bırakmaz. Kullanılan stopping sırnın yapısı kullanılan sıra çok yakındır. İlaveten ergitici frit ihtiva eder. Tamir edilen mamüller refire fırınına girer. Mamül refire pişiriminden sonra düzelmemişse tekrar refire işleminden geçebilir.

Bu proses dahilinde bir çok hataya müdahale edilmektedir. Yapılan tamir prosesi iki farklı tamirden oluşur. Bunlar tamir işlemi sonrası sırlı pişirime gerek duyulmayan soğuk tamir, ikincisi de tamir sonrası sırlı pişirim gerektiren sıcak tamir prosesidir.

Sırsız yüzeylerin tamirinde çatlaklar beyaz silikon sıkılarak kapatılırken çıkıntılı yerler taşlanmaktadır. Bu durumda tekrar fırınlamaya gerek duyulmamaktadır. Sıcak tamir yapılacak yerler mamülü kontrol edenler tarafından kalemlle işaretlenerek belirlenmektedir. Tamir edilecek kısım bez ve hava tabancası yardımıyla temizlenmektedir, ardından eğer sorun çatlak ya da oyuk ise tamir edilecek bölge 'havali tamir aletiyle' oyulur. Oyulan yer uygun dolgu malzemesiyle doldurulur. Bu işlem için tamir sırrı veya tamir çamuru kullanılmaktadır. Oyuk doldurulurken tümsek oluşturacak biçimde malzeme doldurulmaktadır, çünkü pişme esnasında tamir bölgesinde bir miktar çökme yaşanmaktadır. Eğer sorun pütürlü yüzey ise spiral taş ile taşlama uygulanmaktadır. Gerekliyorsa pistole sırrı da atılır ve fırınlanır.

Tamiri yapılan mamüller kamara fırınında pişirilmektedirler. Kamara fırının sıcaklığı 1. pişirim fırınından daha düşüktür. Tamir fırınından çıkan mamüllerin tekrar kalite ayrımı yapılmaktadır. Yine ekstra, iskarta ve tamir olarak ayrılırlar. Bir mamul 3 defa tamir edilebilir çünkü 3'ten sonra ürün deforme olmaya başlamakta ve sır sararıp matlaşmaktadır.

2.10.10 Vitrifiye teknik dekor prosesi

Müşteri taleplerine bağlı olarak sırlı pişirim sonrasında yapılan dekorlama prosesidir. Dekorlama ağırlıklı olarak serigrafî ünitesinden temin edilen çıkartmalarla yapılır. Dekorlama prosesini şöyle özetleyebiliriz; Çıkartmalar bu bölümde ürünlerin üzerine yapıştırılmakta ve pilot fırında 800-850 °C civarında yaklaşık 10-15 saat civarında pişirilerek ürünlerin dekorlanması sağlanmaktadır.

Çıkartmaların ürün yüzeyine yapıştırılması su yardımıyla yapılmaktadır. Dikkat edilmesi gereken husus, motif ürün yüzeyine yapıştırılırken motif ile ürün arasında herhangi bir hava kalmamasıdır. Bu durumda içerde kalan hava kabarcığı pişme esnasında genişleyecek ve ürün yüzeyi ile temas etmediğinden motif yanacaktır [3].

2.10.11 Vitrikiye fonksiyonel test prosesi

Üretilen mamüllerin müşteri taleplerine uygunluğunun kontrol edildiği prosestir [38]. Genel olarak bakıldığında üretimin kabul gören standartlara (TSE, Avustralya ve Fransa standartları) göre üretiminin kontrol edilmesidir. Fonksiyonel test prosesinde; üretilen ürünün işlevsel olarak amaca uygunluk ve kontrolleri yapılır. Fonksiyonel testler ürünün tasarımından, kullanım yerindeki amacına kadar pek çok noktayı göz önünde tutarak test eder. Yapılan fonksiyonel testler şunlardır;

Boyutsal kontroller: Ürünün yükseklik, uzunluk, iki vida arası mesafesi, kalınlığı, pis su-temiz su boru çapı, iç hazne derinliği vs. gibi pek çok ölçüme dayalı kontrollerdir.

Fonksiyonel testler: Ürünün kullanım amacını ön planda tutan testlerdir ;

- Talaş –kağıt ve sıçrama testi.
- Yüke dayanım testi.
- Montaj fonksiyon testleri.
- Çatlak kontrol testi.
- Asit-baza dayanım testi.
- Katı atık testi.
- Su kullanım testi.
- Alkali ve deterjana dayanım testi.
- Çarpmaya dayanım testi.
- Su emme testi.
- Yüzey sertlik kontrol testi.

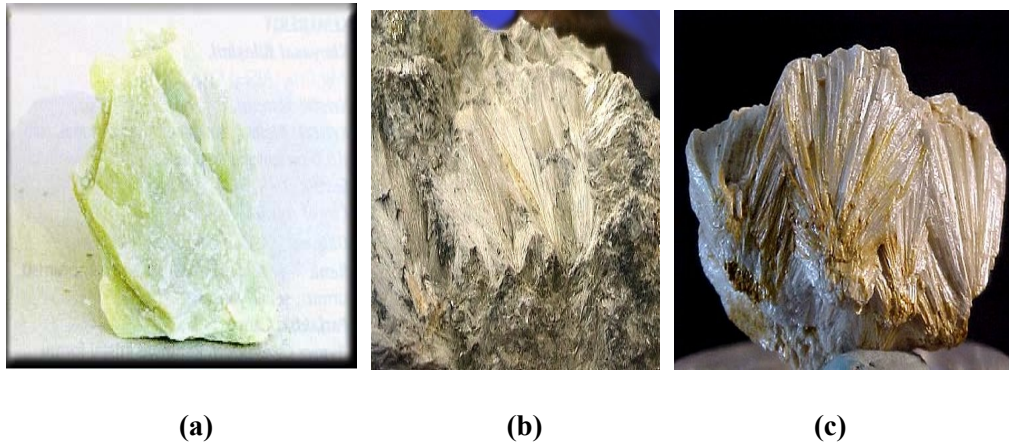
Yapılan kontrol ve testler müşteri memnuniyetini sağlamaya dayalı standartların getirdiği şartlardır. Yurtdışına yapılan satışlarda bazı ülkeler kendi ülkelerinin standartlarında geçen testleri isteyebilmektedir. Fonksiyonel test prosesinde; üretim sonrası mamüllerin satışa sunulmadan test edilip son kontrollerinin yapılması sağlanır. Yapılan kontroller dahilinde üretimsel hatalar analiz edilerek gerekli proses ve ürün iyileştirilmesine gidilir [3].

3. PİROFİLLİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Pirofillit ismi 1829 yılında R. Harmen tarafından Yunanca kelimeler olan "pyro" ateş ve "Phyllite" kaya veya taş anlamındaki kelimelerden türetilmiştir. Pirofillit $H_2Al_2(SiO_3)_4$ teorik formülünü sahip hidrate olmuş bir alüminyum silikattır. Birçok fiziksel özellikleri açısından talka çok benzemekle birlikte ondan daha sert olup yüksek sıcaklıklarda akışkan bir durum almaz. Bu nedenle yüksek kaliteli seramik ve refrakter ürünleri üretiminde önemli bir yer tutar. Kırma indisi 1,57 olan pirofillitin özgül kütlesi 2,8 civarındadır [1], [21], [22], [23], [24], [25], [26].

3.1 Tanıtım ve Sınıflandırma

Ticari olarak pazarlanan pirofillitin bünyesinde % 10-30 civarında kuvars ve az miktarda serisit bulunur. Ancak serisit aktif bir flux olduğu için, yapıda % 4 den fazla serisit içeren pirofillitler refrakter sanayii için uygun değildir. Porselen v.b seramik ürünleri üretimi için ise bünyede serisit olması sakıncalı değildir. Aşağıda Şekil 3.1’de pirofillit hammaddesine ait 3 farklı resim verilmiştir [23], [26].



Şekil 3.1 Farklı pirofillit hammaddelerinin görüntüleri; a,b,c [27], [28].

3.1.1 Pirofillit’in mineralojik özellikleri

Pirofillite MgO yerine Al_2O_3 ’ün geçtiği bir tür talk denilebilir. Mika gibi, ya da yapraksı kristallere sahip ve monoklinal yapıdadır. Elastik değildir; kırılındır.

Retrograd evrede $300^\circ C$ sıcaklıkların üzerinde kaolinitin, $400^\circ C$ sıcaklık ve 4 kbar altındaki su basıncında ise disten+kuvarsın pirofillite dönüştüğünü belirlemiştirlerdir. Kuvarsın

gerek pirofillit, gerekse disten ile birlikteliği, ayrıca zaman zaman pirofillit oluşumları ile beraber izlenen silis kütlelerinin varlığı, bu evrede ortalama 400°C sıcaklıklarda dönüşümlerin söz konusu olduğunu göstermektedir. Öte yandan pirofillit oluşumlarının masif üzerindeki dağılımları da bunların bulunuşlarının salt bir makaslama zonu ile açıklanamayacağını, daha çok ilksel yüksek alüminalı kayaç ve retrograd metamorfizma sonucu geliştiklerini düşündürmektedir. Nitekim pirofillitler bir makaslanma zonunda izlenmesi gereken foliasyona dahi sahip olmamalarının yanı sıra, masif üzerindeki konumları da alt ve üst birlik arasındaki dokunaklarla da ilişkili görülmemektedir. İzlenen diğer aksesuar minerallerden muskovit ve serisit zaman zaman daha belirgin zonlar oluştururlar [31].

3.1.2 Pirofillit'in fiziksel özellikleri

Pirofillit oldukça yumuşak silikat tabakaları şeklinde oluşmuş bir malzemedir. Sertliği, Mohs cetveline göre 1-2 civarındadır. Özgül kütlesi 2,8 – 2,9 arasındadır. Şeffaftan opak'a kadar değişen görünümleri mevcuttur. Pirofillitin talkla beraber gruplandırılmasının en önemli nedeni, aralarındaki fiziksel benzerliklerdir. Kimyasal olarak pirofillitin talkla hiç bir ilgisi yoktur. Pirofillit, kyanit (disten), sillimanit ve andaluzit ile beraber alüminyum silikat sınıfına dâhildir. X ışınları difraksiyonuna tutulmuş ince pirofillit tabakaları kesin yansımalar yerine devamlı yayımlanan fenomenler gösterirler. Bu kristal yapıda yüksek dereceli düzensizliği gösterir. Metamorfik şistler içerisinde düzensiz mercekler halindedir [1], [14].

Belirgin bir şekilde altere olmuş tüflü alanlarda mercekler şeklinde pirofillit yatakları bulunur. Genellikle pirofillit oldukça fazla miktarda serizit minerali ile birlikte bulunmaktadır. Pirofillit genel olarak alüminanın bol bulunduğu asit volkanik kayaçlarda bulunur. Özellikle riyolitler, dasitler ve seyrek olarak da andezitlerdeki feldispatın hidrotermal veya metasomatik değişimi ile oluşmaktadır [1], [14], [24].

Pirofillit genellikle üç şekilde bulunur. Bunlar;

1. İnce yapraksı katmanlar halinde,
2. Yıldız veya çiçek şeklinde değişen küçük kristaller halinde,
3. Işığı yayan iğne şeklinde kristaller halinde.

3.1.3 Pirofillitin kimyasal özellikleri

Pirofillit bir alüminyum silikattır. Kimyasal bileşimi ayrıntılı olarak Çizelge 3.1'de görüldüğü şekildedir.

Çizelge 3.1. Pirofillitin genel özellikleri [9].

Kimyasal Bileşim	: Al ₂ O ₃ - 4 SiO ₂ . H ₂ O
	% 28.3 % 66.7 % 3.0
Tipik Kimyasal Analiz	
SiO ₂	: % 75-30
Al ₂ O ₃	: % 20-74
Fe ₂ O ₃	: % 0.08
CaO	: % 0.08
K ₂ O	: % 0.21
Kızdırma Kaybı	: % 3.67
<u>Toplam</u>	<u>: % 100</u>
Ergime Sıcaklığı	: 1700 °C
Sertlik (Mohs)	: 1 - 2
Özgül Kütle	: 2.8 - 2.9

3.2 Pirofillit'in Yataklanma Şekilleri ve Tabiatta Bulunuşu

Bilinen pirofillit yatakları sedimanter, metamorfik ve hidrotermal olaylar sonucu oluşmuştur.

Genellikle aşağıdan yukarıya doğru çok silisifiye bir taban, iyi gelişmiş bir mineral zonu, fazla silisifiye ve serizitik bir tavan şeklinde bulunur. Bu şartların bulunduğu yataklarda mineralize zondan tavan ve taban geçişi tedricidir. Pirofillit; apatit, kuvars, topaz, kyanit, pirit, manyetit ve hematit gibi minerallerle devamlı olarak beraber, serizitle her zaman karışık ve nadiren de serbest olarak bulunur.

3.3 Dünyada Pirofillit'in Mevcut Durumu

Dünyada en büyük pirofillit yataklarına sahip ülke Japonya'dır. Japonya dünya üretiminin % 50'den fazlasını sağlamaktadır. Bu ülkedeki yatakların tahmini rezervi 100 milyon tondan fazla olarak belirtilmektedir. Daha sonra Güney Kore ve Avustralya uzak doğudaki diğer büyük rezervlere sahip ülkelerdir. Güney Kore dışındaki rezervler de en az 15 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Amerika'daki rezervlerin de en az 12 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Güney Kore'deki rezervler 1992 yılına ait bilgilere göre 100 milyon ton'a yakındır.

3.4 Pirofillit'in Genel Tüketim Alanları

Pirofillitin çeşitli alanlarda refrakter ve seramik ürünlerin imalinde, lastik, boya, kozmetik, sabun v.b ürünlerde dolgu maddesi olarak kullanıldığı gibi DDT ve benzeri

insektisitler için bir dağılım ve dolgu elemanı olarak da kullanılmaktadır. Ayrıntılı olarak pirofillitin kullanım alanları aşağıda verilmiştir.

Seramik Ürünleri: Elektrik izolatörlerinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Böylece elde edilen ürünler mekanik ve fiziksel özellikler açısından normal porselen ile benzer özellikler göstermekle beraber sifıra yakın porozite ve yüksek delme değerlerinin önemli olduğu durumlarda uygun olmaktadır. Pirofillit ve talk karışımı A.B.D. fayans ve yarı vitröz sofrta takımları imalinde kullanılmaktadır. Pirofillit karışımıyla yapılan sofrta eşyaları yüksek mekanik dayanıklılık ile beraber mamul madde yüzeyinde zamanla meydana gelebilecek kılcal çatlakları tamamen ortadan kaldırmaktadır. Öte yandan fayans yapımında feldispat yerine pirofillit kullanımı ile termal şok, ateşte pişirme, küçültme ile oluşabilecek kılcal çatlaklar ortadan kalkar ve kolay pişirim imkanı sağlanır.

Refrakter Ürünleri: Pirofillit ısıtıldığında 400-700 °C arasında kristal yapıda değişiklik olmadan bağlı suyunu kaybeder. 800 °C civarında mineral Al_2SiO_{10} yapısına dönüşü ve 1000°C'a kadar kararlı kalır. Bu sıcaklıktan sonra mullit dönüşümleri başlar ve bünyedeki serbest kuvars da kristabollite dönüşür. Bu yapısı pirofillite 1200-1300°C civarında genleşme özelliği verir. Pirofillit kalsinasyona gerek duymaksızın refrakter hammadde olarak kullanılabilir. Bu nedenle çekicidir. Mullitleşme reaksiyonları 1400-1450 °C civarında da sürdüğü için çelik potalardaki genleşme özelliği tuğla derzlerini kapadığı için eşdeğeri (Şamot v.b) hammaddelere oranla daha iyi performans verir. Ancak Demir-Çelik sanayiinde potalarda şu anda kısıtlı kullanım imkanı vardır. İkincil metalurji proseslerinde, pota ocağı bulunan demir-çelik potalarında kesinlikle yetersizdir.

Pirofillit'in genel hizmet malzemesi olarak üretilen seramik ve refrakter ürünlerin imalinde kullanılmasının önemli avantajları şunlardır.

- Düşük sıcaklıkta pişirme olanağı,
- Düşük rutubetle hazırlanabilen çatlama riski az olan karışımları yapabilme olanağı,
- Çekme, büzülme v.b özellikleri kontrol olanağı,
- Pirofillitin yüksek ısı iletim özelliği ve düşük ısıl genleşme katsayısı, termal şok direnci arttırması,
- Vitröz malzemelerin mukavemetini arttırması.

İnsektisitler: İnce öğütölmüş 63 mikron pirofillit DDT gibi insektisitler veya rotenone gibi fungusidler için taşıyıcı olarak özellikle A.B.D.'de geniş olarak kullanılmaktadır. Akıcılığı

çok iyi olduğundan ve insektisitlerin fonksiyonel maddesi ile bir etkileşmeye girmediğinden bu alanda kullanılan en ideal malzemelerden biridir.

Beyaz Çimento Üretimi: Pirofillit beyaz çimento üretiminde de tercih edilen hammaddelerden biridir. Bu tür kullanımda pirofillitin fiziksel ve kimyasal özellikleri itibari ile en düşük niteliklisi bile yeterli olması fiyat avantajı getirmektedir.

Dolgu Malzemesi Olarak Diğer Kullanım Alanları: Kaliteli kağıt imalinde yüzey düzleştirme amacı ile kullanılmaktadır. Krem, deterjan, sert ve yumuşak lastik, temizlik malzemelerinde, tekstil ve kord finisajında, melamin, fenol formaldehid ve üre-formaldehid reçine bağlayıcı kalıp tozlarında, boya sanayiinde önemli oranlarda kullanılmaktadır [9].

3.5 Pirofillit'in Genel Üretimi

Pirofillit üretimi, en ilkel yöntem olan elle toplamadan çok gelişmiş proseslere kadar çok değişik sistemlerle yapılmaktadır. Özellikle uzak doğudaki belli başlı birkaç üreticinin dışında genellikle ilkel ve basit yöntemler kullanılmaktadır. Ocak açık işletmedir ve buradan çıkarılan (çoğunlukla dinamit patlama ile) pirofillit parçaları kaba kırma, yıkama, ince kırma, öğütme gibi işlemler sonrasında sınıflandırılarak paketlenir ya da büyük çapta dökme sevkiyatlar için yığınlar yapılır [9], [32].

Avustralya'da Pambula madeni gelişmiş üretim yöntemi ile, açık ocak şeklinde çalışan bir madendir. Yüzeydeki ağaçların temizlenmesi ve toprak örtüsünün sıyırılmasından sonra standart sondaj yöntemleri ile çalışılır ve tespitler yapılır. Çıkarılan pirofillit kırma öncesi yığınlarda sınıflandırılır. Bunun için gerekli kimyasal analizler (K_2O , Fe_2O_3 , SiO_2 oranı belirleme) yapılır.

Kırma ve eleme işleminden sonra pirofillit 50 mm altında bir tane yapısına indirilir. Bu kırma işlemi çeneli veya sarkaç toplu kırıcılar ile yapılır. Sonra eleme işlemi müteakip müşteri isteklerine göre istenen spesifikasyonlarda ürünler hazırlanır. Pirofillit saf konumda yumuşaktır. Alkali ve Fe_2O_3 oranı ile silis miktarı yükseldikçe sertleşir. Kırma sonrası kolay kırılan ince taneler daha saf tane iriliği arttıkça safsızlık artar. Bundan dolayı eleme işlemi ile değişik kullanım alanlarının isteklerine uygun ürünler kolayca ayarlanır.

Pirofillit'in üretimi üzerine yapılmış bir çalışmadan (Pirofillit Ticari Analizi) örnek vererek genel anlamda üretim ve üretici ülkeler hakkında kısa bir bilgi edinebiliriz. Aşağıda; Çizelge 3.2'de Pirofillit Ticari Analizi ve Çizelge 3.3'de Pirofillit tiplerine göre A.B.D. ki fiyatları verilmiştir.

Çizelge 3.2 Pirofillit ticari analizi [9].

Kapasite	: 2.2 Mt
Kapasite Kullanımı	: % 95
Üretici Ülkeler	: Japonya, Kore, Çin, A.B.D., Brezilya, Hindistan, Kanada, Pakistan, Avustralya, Güney Afrika, Kolombiya, Arjantin, Peru, Türkiye
İhracatçı Ülkeler	: Japonya, Kore, Brezilya, Kanada, Avustralya,
İthalatçı Ülkeler	: Japonya, Çin, Sri Lanka, Endonezya, İngiltere, Almanya
Pazar	: Genelde kararlı, stabil bir pazar
Pazarı Etkileyen Faktörler	: İnşaat ve demir çelik sektörleri ile ekonominin genel durumu
FOB Fiyatları	: 70-120 \$ (Amerika) 7000-8000 Yen (Japonya)
Rekabet Ettiği Ürünler	: Kil, diatomit ve talk

Çizelge 3.3 Tiplerine göre pirofillit fiyatları [9].*

Tipi	Fiyatı
Dolgu Maddesi	110-150
Cam Elyaf	59-63
Refrakter	59-65
Seramik-Fayans	27-44
Beyaz Çimento	12-34

* A.B.D Doları/ton.

Çizelge 3.3’de verilen fiyatlar uzak doğu FOB fiyatlarıdır. Pirofillit çok yoğun olarak uzak doğu da üretilen ve tüketilen bir hammadde olduğundan pazar koşulları uzak doğu şartları ile yakından ilgilidir.

3.6 Pirofillit’in Genel Ürün Standartları

Ürün standartları ile ilgili istenen kimyasal veriler Çizelge 3.4’de aşağıda verilmiştir. Pirofillitin en saf olanının tüketicisi refrakter sanayii ve en çok safsızlık içeren ise beyaz çimento üretiminde kullanılır. Alkali ve Fe₂O₃ oranı seramik ve porselen sanayii için belirleyici faktörlerdir. Pirofillit fiziksel özellikleri itibari ile benzerlik gösterdiği talkın yerine kullanıldığında beyazlık ve saflık gibi özellikleri ön plana çıkar.

Çizelge 3.4 Kullanım yerlerine göre pirofillitin sahip olması gereken kimyasal bileşim [9].

	Dolgu Malzemesi (%)	Refrakter ve Cam Elyaf (%)	Fayans ve Yer Karosu (%)	Beyaz Çimento (%)
Al ₂ O ₃	21-27	15-21	15-19	9-12
SiO ₂	65-71	73-77	76-80	87-88
Fe ₂ O ₃	0.15-0.25	0.15-0.30	0.15-0.30	0.15-0.30
Ateş Kaybı	4-5	3.8-4.5	3.3-3.8	2.9-3.4

3.7 Pirofillit'in Türkiye'deki Durumu

3.7.1 Pirofillit'in Türkiye'de bulunuş şekli

Türkiye'de pirofillit, ekonomik anlamda Malatya ili Pütürge ilçesi civarında bulunmaktadır. Bu alanda saptanan yataklardaki esas cevher minerali pirofillittir. Bu minerale disten ve kuvars eşlik etmektedir. Bunların yanı sıra muskovit, kaolinit, turmalin, sfen, rutil, topaz, diaspor, alünit ve pirit gözlenmektedir. Pirofillit hegzagonal kesitler sunan topaz kapanımları içermektedir. Distende çatlaklar boyunca diaspora dönüşüm izlenmektedir. Kaolinite çoğunlukla ezik zonlarda rastlanmaktadır. Alünit, Vaktik Tepe'de pirofillit-kuvars topluluğu için de yer yer görülmektedir. XRD analizleri sonucunda kuvarslı pirofillit örneklerinin çoğunda genellikle hidrotermal damarlarda görülen dikkit saptanmıştır. Örneklerde kil gurubu minerallerden illit ve ender olarak montmorillonit XRD analizlerinde belirlenmiştir [9], [25], [26], [31].

Pirofillitli zonlar makaslama zonlarını izleyen çeşitli boyutlardaki mercekler halinde yüzeylenmektedir. Kütüreş Tepe'deki mercek KB-GD doğrultusunda yaklaşık 420 m. uzunluk ve 130 m. genişliğindedir. Vaktik Tepe'de ise birbirinden ayrılmış hemen hemen D-B doğrultulu üç mercek görülmektedir. En batıdaki 500 m. uzunluğunda ve en geniş yeri 290 m. olan bir mercektir. 1407 m. kotlu tepedeki merceğin çok az bir bölümü çalışma alanı içinde yer almaktadır. Ortadaki mercek ise 360 m. uzunluğunda ve 220 m. genişliğindedir. Kütüreş Tepe'deki merceğin derinliği yaklaşık 50 m. Vaktik Tepe yöresinde ise 20-30 m. derinliğindedir [9], [29], [30].

Cevherleşmeyle muskovitli şistler arasında çok yaygın bir ilişki gözlenmektedir. Aynı şekilde kuvarsit mercekleri de pirofillitli zonların saptanmasında önemli bir kılavuzdur. Pirofillitli zonlarda muskovit şistler arasında yanal ve düşey geçişler gözlenmektedir [9], [31].

Pirofillitle yakın ilişkisi olan diğerk bir birim de kuvarsittir. Kuvarsit bazen, Kütüreş Tepede olduğu gibi, pirofillitli zonun üzerinde yer almaktadır. Bazı yerlerde pirofillitli seviyelerle arılanmalı olarak görülmektedir. Bazı yerlerde de pirofillitli zonları kesen kafalar ve damarlar halinde gözlenmektedir. Ayrıca granitik gnays içinde belli seviyelerde de çok ince pirofillit oluşukları saptanmıştır [31].

3.7.2 Türkiye’de ki pirofillit rezerv miktarı

Türkiye’de şu anda bulunan pirofillit yatakları Malatya ilinin Pütürge ilçesinin 4 km güneyindeki Babik (Taşmış) Köyü çevresindedir. Ön etüdlere göre muhtemel rezerv 20 milyon civarındadır. Taşmış köyü-Vaktik tepe ve Kütüreş tepe mevkilerindeki cevherleşme üzerinde MTA Genel Müdürlüğü tarafından yapılan detay etütlerle, arazi çalışmaları, analiz ve determinasyon sonuçlarına göre sahadaki pirofillit cevheri seramik-refrakter kalitesinde ve çimento-yer karosu kalitesinde olmak üzere iki bölüme ayrılarak ayrı ayrı rezervleri hesaplanmıştır. Rezerv hesaplarında kesit yöntemi kullanılmıştır. Sonuçta, belirtilen alan için seramik-refrakter kalitesinde 2 344 562 ton ve çimento-yer karosu kalitesinde 3 644 430 ton görünür pirofillit rezervi ortaya çıkarılmıştır. Çimento sanayiinde beyaz çimento katkı malzemesi olarak kullanılmak üzere saha ihale edilmiştir [23], [31].

3.7.3 Türkiye’de pirofillit kullanım alanları

Ülkemizde pirofillitin 1988-1992yılları arasında genel tüketicisi refrakter sanayii olmuştur. Refrakter sanayiinde pirofillit, özellikle Demir Çelik Sanayii potalarında kullanılan tuğlaların üretiminde kullanılır. Ancak demir çelik sektöründeki teknolojik gelişmeler pota fırınları ile üretimi gündeme getirince demir çelik potalarında bazik refrakterlerin kullanımı önem kazanmış ve pirofillitin bu şartlarda kullanımı ortadan kalkmaya başlamıştır. 1993 yılı içerisinde pirofillit tuğla tüketen en son iki demir çelik tesisinden biri, pota ocağı ve bazik tuğlaya dönüş yapmıştır. Diğeri ise hazırlıklarını devam ettirmekte olup 1994 Nisan ayında pirofillit kullanımını terk edecektir. Dolayısı ile genel hizmet ürünleri dışında pirofillitin refrakter sanayiinde tüketimi kalmayacaktır.

Son zamanlarda özellikle MTA’nın çalışmalarına bakıldığında pirofillitin kullanımını yaygınlaştırma üzerine çalışmalarını görmek mümkündür. Özellikle 2006 yılı içinde MTA tarafından seramik üreticilerine Ankara’da verilen seminer değerlendirildiğinde, pirofillit kullanımının seramik sektöründe zamanla bir yer edineceği kesindir.

Pirofillit ülkemizde seramik sanayiinde çok az da olsa kullanılmaktadır. Bu tüketim pek artmamakla beraber pirofillitin ucuz olması nedeni ile sürecektir.

Boya sanayiinde pirofillitin sürekli olmayan, ancak belli bir tüketimi vardır. İyi değerlendirilirse artabilir ve süreklilik kazanabilir. Türkiye’de pirofillitin tonaj olarak en çok tüketildiği alan beyaz çimento üretimidir. Aslında bu konuda Türkiye hem kendi üretimini karşılayacak hem de ihracat yapabilecek durumdadır. Ancak bu konu tam olarak değerlendirilmiş değildir [9].

3.7.4 Türkiye’de pirofillit üretim yöntemi ve teknolojisi

Üretim açık işletme şeklindedir. Gözle görülen renk ve yapı farklılıklarına göre belli bölgelerde dinamitle patlatılan zonlar ayrı yığınlar halinde stoklanır. Ana ocaktan çıkarılan tüvenan cevherin belli bir prosese tabii tutulup sınıflandırmak suretiyle farklı tüketim yerleri için hazırlama imkanı yoktur. Açık işletmelerde, kompresör, iş makineleri gibi geleneksel araçlar kullanılmaktadır.

3.7.5 Türkiye’de pirofillit ürün standartları

Türkiye’de pirofillitin oluşmuş bir ürün standardı bulunmamaktadır. Ancak genellikle kullanıcı kuruluşların ya da maden satış firmalarının tesbit ettiği bazı özellikler vardır. Tercih edilecek pirofillit hammaddesinde aranan kimyasal özellikler Çizelge 3.5, Çizelge 3.6, ve Çizelge 3.7’de belirtilmiştir. Belirtilen kriterlerin hepsinden ziyade, seramik sektörü için genellikle; kuvars-Alümina ve demir içeriği ayırt edici özelliktir.

Çizelge 3.5 Refrakter sanayiinde kullanılan pirofillitin özellikleri [9].

	Tipik (%)	Minimum %	Maksimum %
Ateş Zayıtı	4.26	-	4.5
SiO ₂	65.88	-	-
Al ₂ O ₃	26.39	25	-
TiO ₂	1.00	-	-
Fe ₂ O ₃	0.60	-	0.8
CaO	0.67	-	0.7
MgO	0.17	-	0.5
K ₂ O	0.33	-	0.5
Na ₂ O	0.70	-	0.7

Çizelge 3.6 Beyaz çimento üretiminde kullanılan pirofillitin özellikleri [9].

	Minimum %	Maksimum %
FeO ₃	-	% 0.40
SiO ₂	% 65	-
Silikat Modülü	% 5	% 6.5
SO ₃	-	% 0.8
Toplam Alkali	-	% 1
TiO ₂	-	% 0.5
Cr ₂ O ₃	-	80 ppm
Mn ₂ O ₃	-	30 ppm
Parça Büyüklüğü	5 mm	50 mm
Nem	-	% 10

Çizelge 3.7 Seramik (vitrikiye) sanayiinde kullanılan pirofillitin özellikleri [27].

	Tipik (%)	Minimum %	Maksimum %
Ateş Zayıyatı	2.25	-	4.4
SiO ₂	78.80	-	-
Al ₂ O ₃	15.80	18	-
TiO ₂	0.92	-	-
Fe ₂ O ₃	0.14	-	0.2
CaO	0.26	-	0.3
MgO	0.00	-	0.5
K ₂ O	1.31	-	1.5
Na ₂ O	0.39	-	0.6

3.8 Pirofillit Üretim ve Tüketim Sorunları

Pirofillit tüketim ve üretimi ile ilgili detaylı bilgi ve istatistikler hem ülkemizde hem de yurt dışında mevcut değildir. Japonya ve Güney Kore dışında pirofillit talkla beraber anılmakta ve bu toplam verilerin pirofillite ait olan oranı bilinmemektedir.

Pirofillit kullanan sanayilerin ve onların hitap ettiği sektörlerin teknolojik gelişmeleri iyi izlenemediğinden, pirofillitin bu teknolojik değişimlere ne ölçüde cevap verebileceği tahmin edilememiştir. Örneğin demir çelik sektöründeki gelişmeler pirofillit kullanımını olumsuz yönde etkiler duruma gelince, refrakter sanayii de pirofillit tuğla üretiminde uzaklaşmaya başlamıştır.

Pirofillit üretiminde ayrıca bazı sorunlar yaşanmaktadır. Pirofillit pazarı Türkiye’de çok artabilir. Ancak tüketim şekline uygun belirli kıstaslarda sürekli sabit kalitede üretim yapmak gerekir. Ayrıca bu üretimler de Türk sanayiine iyi tanıtılmalıdır. Bunun için de kırma, öğütme ve arıtma gibi prosesler hayata geçirilmeli, yeni teknolojik gelişmeler kullanılmalıdır. Bu işin boyutuna uygun sermayeyi de bulmak bir diğer sorundur.

3.9 Dünya’daki Durum ve Diğer Ülkelerle Kıyaslama

Dünyada teknolojiyi geliştirerek kırma-öğütme ve arıtma proseslerini kuran, standart ve değişik amaçlara uygun üretim yapan firmalar varlıklarını sürdürdükleri gibi büyüme bile sağlamışlardır. Pirofillitin dünya üretiminin % 75’i Japonya ve Güney Kore’de üretilip yine uzak doğuda tüketilmektedir. Diğer büyük sayılabilecek üreticiler Avustralya ve Amerika kıtasında olduğuna göre, Türkiye Avrupa’nın tek üreticisi olarak Avrupa’ya ihracatta çok avantajlıdır. Uzakdoğu da FOB fiyatlar ortalama 40-50 A.B.D. doları civarındadır. Buradan Avrupa’ya nakliyeler de bir o kadar tutmaktadır. Zaten dünya ortalamalarının altında olan iç piyasa fiyatları ve nakliye avantajı ile Avrupa’ya ihracat mümkündür. Ayrıca iç piyasada kullanılan bir çok ithal ürünün yerine ikamesi mümkündür. Ancak kesinlikle üretim islah edilmeli ve kalite sınıflandırılması ve kalite de süreklilik için uygun prosesler kurulmalıdır.

3.10 Pirofillit Üretim ve Kullanımı Hakkındaki Politik Durum

Pirofillit gerçekte Türkiye’nin sahip olduğu önemli hammaddelerden birisidir. Ama kesinlikte değerlendirilememiştir. Şu andaki var olan şartlar içerisinde de değerlendirilmesi yakın gelecekte mümkün gözükmemektedir. Eğer yeni politikalar üretilmez ve pirofillit de bunlardan nasibini almaz ise, ülkemizdeki tek üreticinin geçimine yetecek parayı kazanacak bir ekmek kapısı olmaktan öteye gidemeyecektir. Bu kişinin vazgeçmesi halinde de pirofillitin üretiminin geleceği kuşkulu olacaktır. Oysa görünür rezervler toplam 20 milyon ton civarındır. Bunların ülke ekonomisine kazandırılması gerekir. Yatakların Malatya’nın Pütürge ilçesinde oluşu istihdam açısından da yöreye büyük katkı sağlayacaktır [9].

Pirofillit refrakter sanayiinde önemini kaybetmiştir [36]. Pirofillit refrakter tuğlalar demir-çelik sanayiinde potalarda kullanılmaktadır. Şamot tuğlaların alternatifidir. Hem de daha uzun ve daha üstün performans ile çok önemli ve tercih edilen bir alternatiftir. Ancak demir-çelik sektörünün pota metalürjisine geçerek pota fırınları kullanılmaya başlaması ile Şamot tuğlalar yerini bazik tuğlalara bırakmıştır. Refrakter sanayiinde şamot tuğlaların tüketimi ortadan kalkmaya başlamıştır. Bu şartlar altında şamot tuğlaların iyi bir alternatifi olan pirofillit tuğla üzerinde çalışmak, onu geliştirmek gibi çalışmalar anlamını kaybetmeye başlamıştır.

şamottan yüksek alüminaya, ondan da magnezya karbon tuğlaya geçiş Türkiye’de belli bir zaman almıştır. Halen birkaç küçük özel çelik üreticisi ve Karabük Demir Çelik gibi kuruluşlar hatta kısmen Ereğli Demir Çelik fabrikaları şamot esaslı pota tuğlası kullanmaktadır. Ancak geleceği olmayan ürünleri geliştirmek yerine, elbetteki gelecekte gerekli ürünlerin üzerine eğilmek daha mantıklı olacaktır.

Türkiye’de refrakter sanayii de doğal olarak böyle yapmıştır. 1980’li yılların ilk yarısında 2-3 milyon ton sıvı çelik üreten Türkiye’de 20-25 bin ton şamot bazlı pota tuğlası kullanılmakta idi. 9-10 milyon ton sıvı çelik üretilen bu günler için sadece matematiksel orantı ile 60-70 bin ton tuğla tüketileceği beklenmiştir. Belki de 100 000 tonluk refrakter tüketimi pazarın pirofillit tuğla üretimine kaydırılabileceği düşünülmüştür. Pirofillitin şamot tuğla karşısında tercih edilebilir olması da destekleyici faktör olarak görülmüştür.

Oysa gerçekte, çelik üretimi 9-10 milyon düzeyine çıkarken bu üretim artışının sadece yeni yatırımlarla yaratılan kapasitelerle sağlanmayacağı görülmeli idi. Verimliliği arttıracak ve mevcut kapasiteyi büyütecek teknolojik gelişmeler şamot tuğlayı ve onun güçlü alternatifi pirofillit tuğlayı saf dışı bırakmış ve 100 000 tonlara yaklaşan pirofillit tuğlası tüketim tahminleri alt üst olmuştur. Burada uzunca anlatılan ve refrakter sanayiinde yaşanan olgu, elimizde var olan hammadde kaynağının teknolojik gelişmeler karşısında nasıl demode olup, ihtiyaç dışı kalmasının bir örneğidir.

Pirofillit daha önce refrakter sanayiinin hizmetine belli standartlarda sürekli sabit karakterde, bir başka deyişle ocaktan çıkarıldığı gibi değil de belli bir prosese tabi tutulmuş olarak, sunulabilseydi çok daha iyi değerlendirilir, iyice yerleşmiş olur ve son 10 yılda tüketildiğinden çok çok fazla tüketilirdi. Bunun doğal sonucu olarak da refrakter sanayiindeki kayıp, diğer tüketim alanları için uygun üretimler ile kapatılabilirdi. Önümüzdeki yıllar için planlamalar yapılırken teknolojinin bizleri nereye götüreceği iyi kestirilmelidir. Madenlerimizin hangilerinin teknolojik gelişmelerde çekici talep gören, hangilerinin talepleri düşenler grubuna gireceğini görmemiz gerekir. Bu da teknolojik gelişmeleri iyi izlemek ve dış dünya ile entegre olmakla sağlanacaktır.

Bugün boya sanayii alümina-silikat olarak mikronize kullanıma hazır malzemeler ithal ediyor. Belki pirofillit ithal ediliyor, ama pirofillit olarak anılmıyor. Pirofillit olmasa bile, pirofillit bu ürünün her zaman alternatifidir.

Ülkemizde pirofillit uygun standartlarda sunulabilseydi ithalat büyük olasılıkla kesilirdi. Pirofillitin tüm dünyada kullanım yerleri bu raporda belirtildi. Bu sektörler Türkiye’de de

faaliyet gösteriyorlar ve birçoğu pirofillit alternatif maddeler kullanıyorlar. Bu durum karşısında pirofillitin işlenmesi kırma, öğütme, temizleme, zenginleştirme gibi proseslere tabi tutulması ve belli standartlara oturtularak sanayinin hizmetine sunulması gerekir. Bu zorunluluklar artık günümüzde tüm madencilik sektörü için geçerlidir.

Madencilik sektörü bundan sonra kesinlikle proseslere yönelmeli ve bu yönde teşvik edilmelidir. Ocaklardan çıkarılan ürünler kesinlikle amaca uygun hale getirilmek için işlenmelidir. Bu yönde yatırımlar özendirilmeli ve teşvik edilmelidir. Teşvikler pratikte iyi işlenmeli ve uzman kuruluşlarca iyice denetlenmeli, yatırımların hızlı yürümesi sağlanmalıdır. Parasal konularda ve yatırımların hızla yürümesi konusunda dikkate alınması gereken hususların en önemlilerinden biri de madencilik sektöründe yıllık üretim ve çalışma süresinin 6-8 ay olmasıdır [9].

3.11 Malatya Pütürge Yöresi Pirofillit Kaynakları Hakkında Genel Bilgiler

Malatya ili sınırları içinde, seramik vitrifiye üretiminde temel ham madde olarak kullanılan kil ve kaolenin ikame ham maddesi olan pirofillit bulunmaktadır. Malatya-Pütürge yatağı; ülkemizde bilinen ve işletilen tek pirofillit yatağıdır.

Pütürge pirofillit zuhurlarında izlenen ana mineraller pirofillit ve kuvarstır. Bunlara yer yer disten, muskovit, serisit, illit, kaolinit, dikit ve alünit eşlik eder. Pirofillit çoğunlukla gri, yeşilimsi gri, grimsi beyaz renklerde, yağmsı, ancak yapraksı değil de mat görünümlüdür, ince taneli kuvarsla birlikte oluşu kayaca daha sert bir görünüm sağlar. Pirofillitte teorik olarak % 28.3 Al₂O₃ mevcuttur. Ancak yapılan ilk araştırmalarda Batı Vaktik tepe yarmalarında % 30.52 oranında Al₂O₃ belirlenmesi üzerine bu alümina fazlalığı araştırılmış, mikroskop ve XRD çalışmaları ile dişten varlığı saptandıktan sonra yapılan mikroprob analizlerinde dişten kristallerinde % 60-62 dolayında Al₂O₃ ölçülmüştür [29], [30], [31].

Malatya Pütürge yöresindeki Pirofillit rezervini değerlendirmek amacıyla 2000 yılında ortak girişim ve 5 üniversite (Atatürk, Fırat, İnönü, Kafkas, Yüzüncü Yıl) den oluşan bir grup, kurulması amaçlanan Vitrifiye tesisi kurmak için, ön fizibilite çalışması yapmışlardır [33].

3.12 Pirofillit Üzerine Yapılmış Araştırma ve Çalışmalar

Pirofillitin seramik sektöründe kullanımı şu an itibarıyla refrakter ve çimento sektörleriyle sınırlı olsa da son yıllarda diğer sektörel kullanımlar için çalışma ve araştırmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan bir kaçışaşağıda özetlenmiştir.

Ergöz ve Ay (2007), çalışmalarında stoneware bünyede pirofilliti kullanılan mevcut kaolen yerine değişen oranlarda alternatif olarak denemişlerdir. Yaptıkları çalışma kapsamında deneysel çalışmalarını 1150,1200 ve 1250 C de sinterleştirip, deformasyon, porozite, mukavemet, küçülme gibi fiziksel ölçümler yapmışlardır. Deneysel çalışma neticesinde pirofillitin stoneware bünyede; pirofillit artışına bağlı olarak yaş mukavemetlerini arttırdığı, sıcaklık ve pirofillit oranının artışına bağlı olarak beyazlık (L) değerinin arttığı, sıcaklık ve pirofillit oranının artışına göre görünür porozitenin azaldığı (su emmeler düşmektedir), Pirofillit oranı arttıkça deformasyonun azaldığı ve termal genişlemenin azaldığı dolayısıyla da kuruma esnasında kılcal çatlak oluşumlarının azaldığı sonuçlarına ulaşmışlardır [24].

Erdem, vd. (2004), Malatya-Pütürge yöresi pirofillit yataklarından alınan temsili numuneler üzerinde, laboratuvar ölçekte zenginleştirme çalışmaları kapsamında seramik sektöründe kullanılabilirliğini araştırmış, çalışmalarda Pütürge yöresi pirofillit cevherinin seramik, refrakter ve dolgu hammaddesi olarak kullanılabilmesi için gerekli olan zenginleştirme çalışmalarını yapmıştır. Yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma ve flotasyon yöntemiyle yapılan zenginleştirme çalışmaları sonucunda, Karataş Tepe'ye ait ürünlerin seramik sanayi için, Keşen Tepe'ye ait ürünlerin seramik, refrakter sanayi ve dolgu malzemesi olarak, 1407 Rakımlı Tepe ve Vaktık Tepe'ye ait ürünlerin seramik ve refrakter sanayi için uygun olduğu belirtmiştir. Yapılan testlerde pişmelerdeki beyazlık değerlerinin (L) > 90 olması ve ürünün % 25 ve üzeri Al₂O₃ içeriğine sahip olması nedeniyle bünyedeki diğer bileşenlere bağlı olarak massedeki beyazlama için, alüminyum içeriği açısından kaoline yakın özellik göstermesi nedeniyle de beyaz kaolin yerine, termal genişleme katsayısını kontrol etmek şartıyla massede, zirkon ve alümina yerine kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir [25].

Uygun ve Solakoğlu (2002), çalışmalarında yüksek alüminalı, serisitli, yüksek ve düşük silis modüllü ve düşük alkali içerikli olarak belirlenen beş ayrı tip pirofillit oluşumunun mineralojik ve jeokimyasal özelliklerini tanımlamış, ilksel olarak yüksek alüminalı tuf, kil ya da kaolenlerin disten oluşumuna yol açtığı, gerileyen (retrograd) koşullarda ise disten pirofillit dönüşümünün gerçekleştiğini mineralojik ve jeokimyasal bulgularla göstermiştir. Yazarlar, Pirofillit oluşumlarının konumu, bulunuşu, özellikleri ve kökeni üzerine edindikleri gözlem ve verilerini aktarmışlardır. Pirofillitin düşük demir ve krom içerikleri nedeniyle giderek artan miktarlarda beyaz çimento üretiminde kullanıldığını, Mersin'de kurulu Çimsa fabrikasında "Superwhite" olarak nitelendirilen, beyazlığı 90 civarında olan Avrupa'nın en nitelikli beyaz çimento ürünlerinin üretilmesine Malatya Pirofilliti olanak sağladığını belirtmişlerdir [31].

Cornish, (1983), hammadde olarak pirofillit kullanan sanayilerin her biri kendi üretim süreçlerine göre cevherin Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O ve Fe_2O_3 içerikleri ile tane boyu dağılım özelliklerine göre tüketim yapmaktadırlar. Örneğin metalürjide ve çelik sanayinde refrakter tuğla üretimi için kullanılacak pirofillit cevherinin % 14-20 Al içermesi ve 1. 5 cm tane boyunda olması gerekirken sıhhi seramik sanayinin istediği pirofillit cevherinin ise % 99'nun 53 mm altında olması gerektiğini belirtmiştir [34].

Bucher ve Frey, (1994), Retrograd evrede $300^{\circ}C$ sıcaklıkların üzerinde kaolinitin, $400^{\circ}C$ sıcaklık ve 4 kbar altındaki su basıncında ise disten+kuvarsın pirofillite dönüştüğünü belirlemişlerdir [35].

DPT 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Endüstriyel Hammaddeler Raporu, (2001), Malatya Pütürge yöresinde seramik-refrakter kalitesinde 2.344.562 ton ve çimento, yer karosu kalitesinde 3.644.430 ton görünür pirofillit rezervi ortaya çıkmıştır. Batıda Şiro Çayı'ndan doğuda Karataş Tepe'ye kadar 15 km.lik zonda izlenen pirofillitlerde 30 kadar zuhur bulunduğunu ve 10 kadarının işletildiğini, bütün yörede görünür rezervler toplamının 20 milyon ton civarında olduğunu belirtmişlerdir [4].

4. MATERYAL VE METOD

4.1 Amaç

Bu çalışmada; Malatya Pütürge yöresi pirofillit hammaddesinin vitrifiye bünyesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu çalışma kapsamında toplam 7 adet deneysel reçete hazırlanmıştır. Minet Madencilik A.Ş.'den temin edilen pirofillit hammaddesinden;

1. Standart vitrifiye massesine katkı olarak %5 ve %10 oranlarında (R1-R2) reçetelerinde,
2. Standart vitrifiye massesinde kullanılan kuvarsa alternatif olarak, %5 , %10 ve %15 oranlarında (R3-R4-R5) reçetelerinde,
3. Standart vitrifiye massesinde kullanılan kaolene alternatif olarak da , %5 ve %10 oranlarında (R6-R7) reçetelerinde kullanılmıştır.

Malatya yöresi Pirofillit hammaddesinin seramik sektöründe kullanılabilirliğin araştırılması Devlet Planlama Teşkilatı'nın 9 yıllık kalkınma projesi kapsamında, Maden Tetkik Arama Kurumu'nun bu araştırmaya tavsiye niteliğinde destek oluşundan dolayı denemeye karar alınmış ve bu tez kapsamında ayrıntılı olarak pirofillit hammaddesinin karakterizasyonuna bakılarak Vitrifiye bünyesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Çalışma kapsamında; Vitrifiye masseye yapılan katkı ve değişimlerin Vitrifiye bünyeye getirdiği fiziksel, mekaniksel ve kimyasal değişimlere bakılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmaların tane boyut kontrolü ve kimyasal analizleri; Güral Porselen A.Ş. de, XRD analizleri Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği bölümünde yapılmıştır.

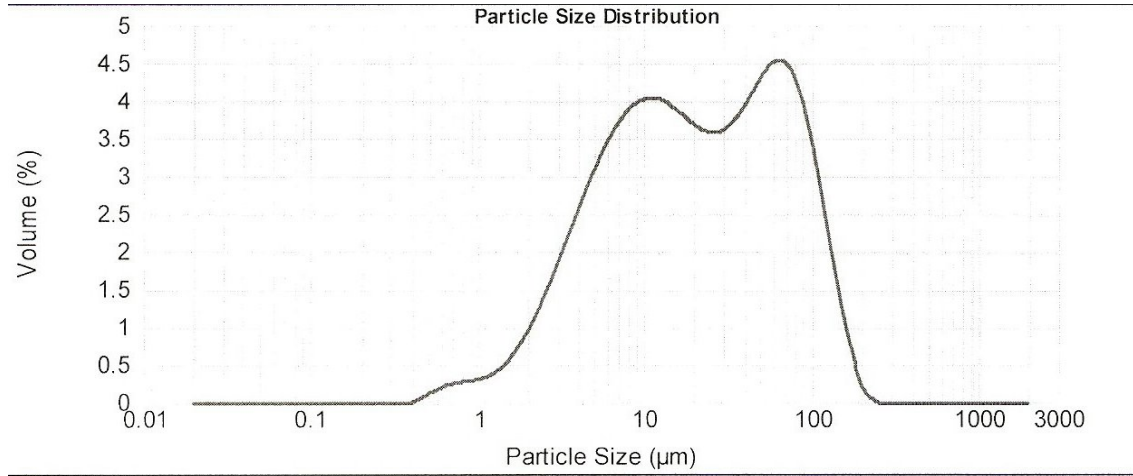
4.2 Kullanılan Hammaddeler

Tezde kullanılan hammaddeler; pirofillit, kuvars, feldspat (albit-ortoklaz), kil(rafine) ve kaolen (rafine) dir. Bu hammaddelerden; kuvars, feldispat ve pirofillit öğütülmüş olarak kullanılmış olup, rafine kil ve kaolen ise suda açıldıktan sonra kullanılmıştır. Döküm çamuru hazırlama aşamasında soda, baryum karbonat ve cam suyu (sodyum silikat) katkılarıyla reolojik özellikler sağlanmaktadır. Kullanılan hammaddelere ait ayrıntılı bilgiler aşağıda verilecektir.

4.2.1 Pirofillit

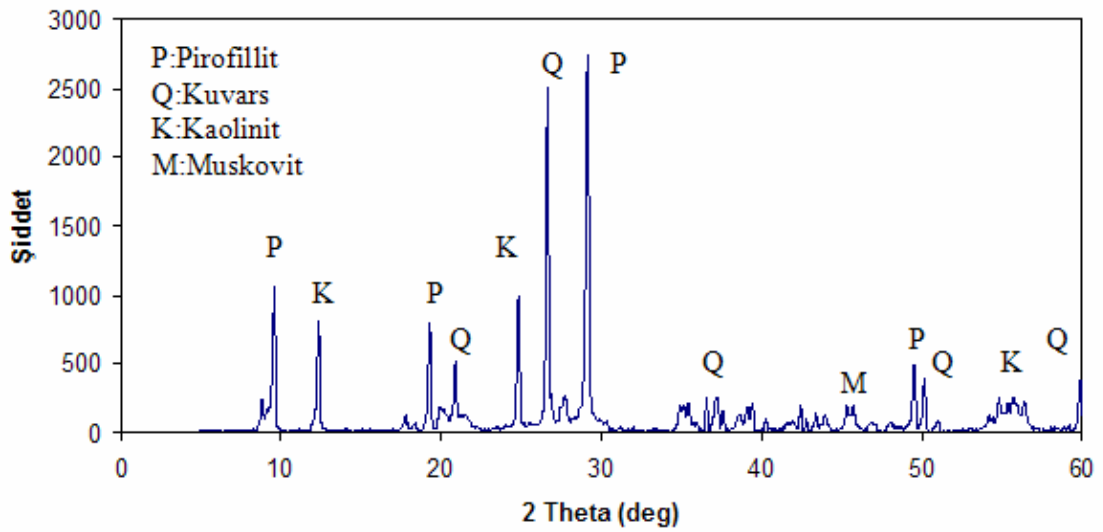
Deneysel Vitrifiye massesinde kullanılan pirofillit Minet Madencilik A.Ş.'den temin edilmiştir. Yapılan tane boyut analizi Şekil 4.1'de, XRD analizi Şekil 4.2'de verilmiştir.

Kullanılan Pirofillit hammaddesinin kimyasal analizi ise Çizelge 4.1’de verilmiştir. Ayrıca pirofillite ait Erdem Vd. nin 2004 yılında MTA’da, ‘Malatya Yöresi Pirofillit Hammaddesinin Zenginleştirilmesi’ adlı çalışmasında çekmiş olduğu SEM mikrografları Şekil 4.3’de verilmiştir.



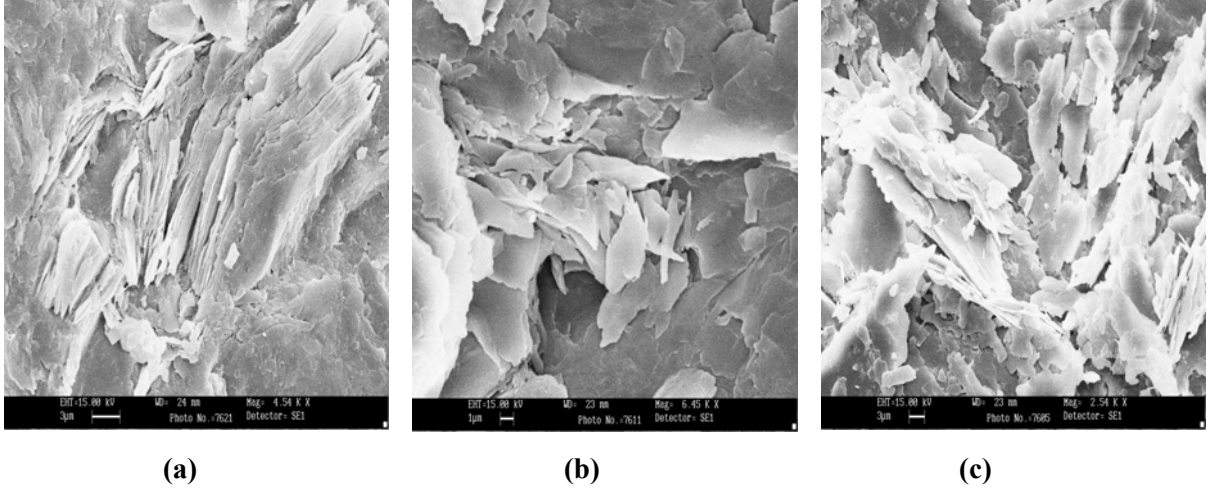
Şekil 4.1 Pirofillitin tane boyut analizi.

Deneyisel çalışmada kullanılan pirofillitin tane boyut ölçüm değerleri; $d(0.1)= 3.675$ µm, $d(0.5)=20.008$ µm, $d(0.97)= 130.65$ µm dir. Spesifik yüzey alanı ise 0.696 m²/gr’ dır.



Şekil 4.2 Pirofillitin XRD analizi grafiği.

Yapılan XRD analizinde pirofillitin bünyesinde; pirofillit, muskovit, kaolinit mineralleri ile serbest kuvarşın varlığı saptanmıştır [23].

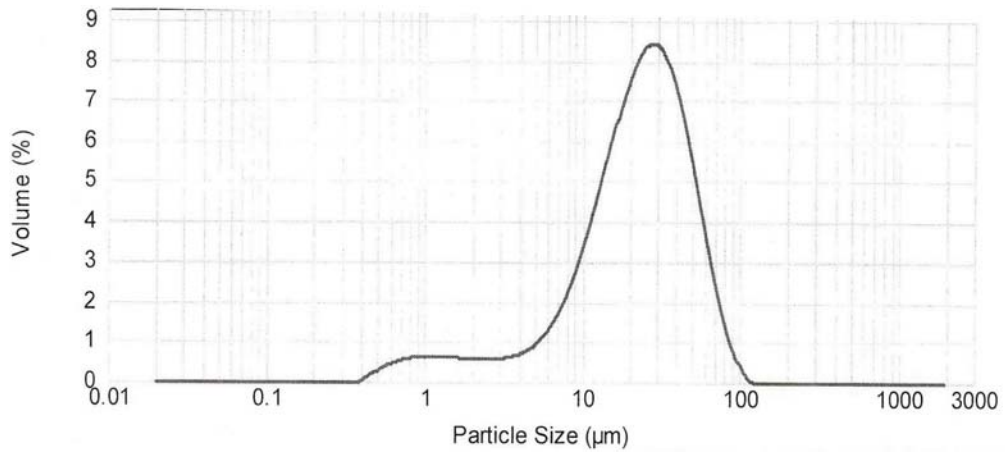


Şekil 4.3 Pirofillite ait SEM mikrografları; a,b,c [23].

Şekil 4.3'te verilen Sem mikrograflarından pirofillit hammaddesinin levhamsı bir yapıda olduğu kolayca görülebilmektedir.

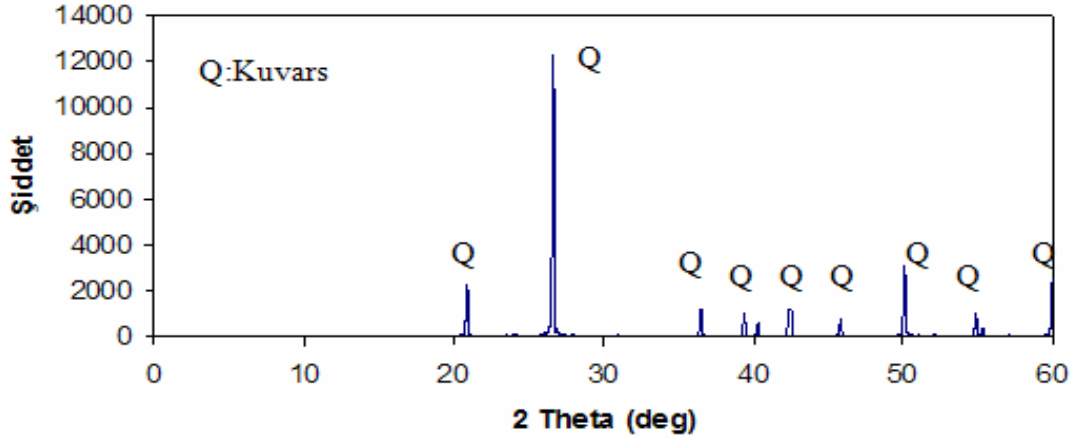
4.2.2 Kuvars

Deneysel vitrifiye massesinde kullanılan kuvars genellikle Aydın Çine çevresinden getirilip mikronize ünitesinde öğütülerek kullanılan kuvars olup, tane boyut analizi Şekil 4.4'de, XRD analizi Şekil 4.5'de ve kimyasal analizi Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.3 Kuvarsın tane boyut analizi.

Deneysel çalışmada kullanılan kuvarsın tane boyut ölçüm değerleri; $d(0.1)= 5.578 \mu\text{m}$, $d(0.5)=23.333 \mu\text{m}$, $d(0.97)= 71.04 \mu\text{m}$ ' dir.

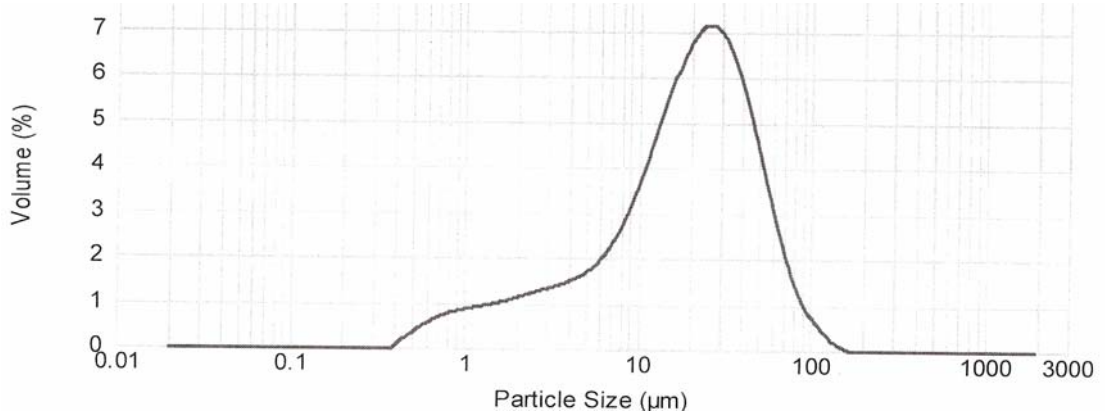


Şekil 4.4 Kuvarsın XRD analizi grafiği.

Yapılan XRD analizinde deneysel çalışmalarda kullanılan kuvarsın saf olduğu, çıkan analiz sonuçlarından görülebilmektedir.

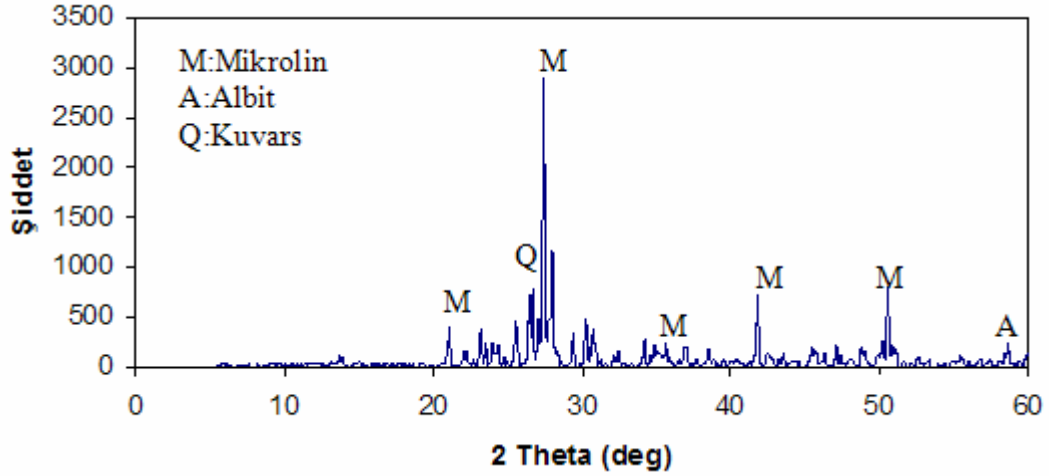
4.2.3 Feldispat

Deneysel vitrifiye massesinde iki farklı feldispat kullanılmaktadır. Bunlar Na-feldispat ve K-feldispat olup, Na-feldispat kullanımı daha yüksektir. Kullanılan Na-feldispat Çine bölgesinden, K-feldispat ise Hindistan'dan ithal edilmektedir. Kullanılan K-feldispat hammaddesinin tane boyut analizi Şekil 4.6'da, XRD analizi Şekil 4.7'de, Na-feldispatın tane boyut analizi Şekil 4.8'de, XRD analizi ise Şekil 4.9'da ve kimyasal analizleri ise Çizelge 4.1'de verilmiştir.



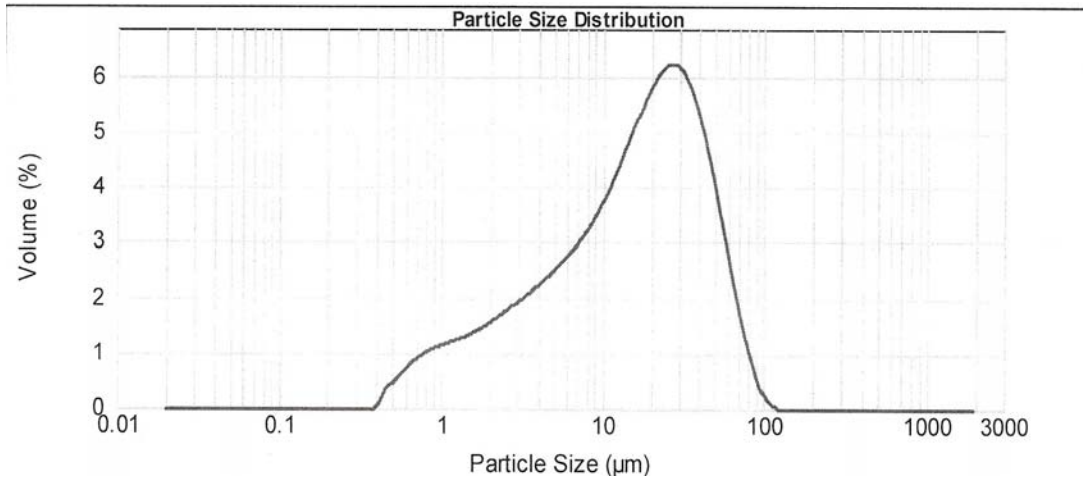
Şekil 4.5 K- Feldspatın tane boyut analizi.

Deneysel çalışmada kullanılan K-feldspatın (ortoklaz) tane boyut ölçüm değerleri; $d(0.1)= 2.680 \mu\text{m}$, $d(0.5)=19.856 \mu\text{m}$, $d(0.97)= 76 \mu\text{m}$ ' dir.



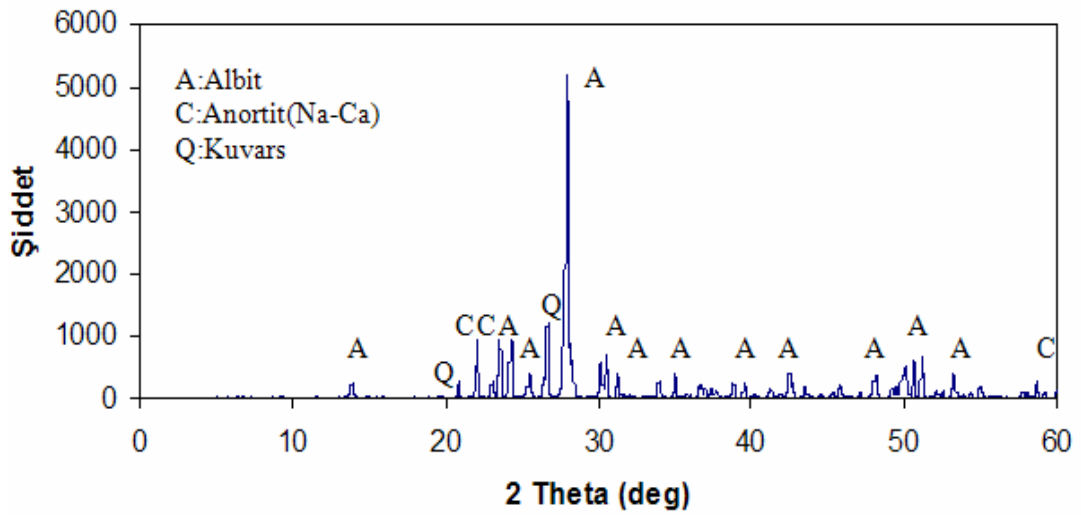
Şekil 4.6 K-feldspatın XRD analizi grafiği.

Yapılan XRD analizinde K-feldspatın bünyesinde; muskovit (KAlSi_3O_8), albit/selsiyen ve serbest kuvars görülmüş olup, mevcut serbest kuvarın mikronize ünitesinde öğütülme esnasında karışmış olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 4.7 Na-Feldspatın tane boyut analizi.

Deneyisel çalışmada kullanılan Na-feldspatın tane boyut ölçüm değerleri; $d(0.1)= 1.938$ µm, $d(0.5)=16.295$ µm, $d(0.97)= 66.23$ µm ' dir.

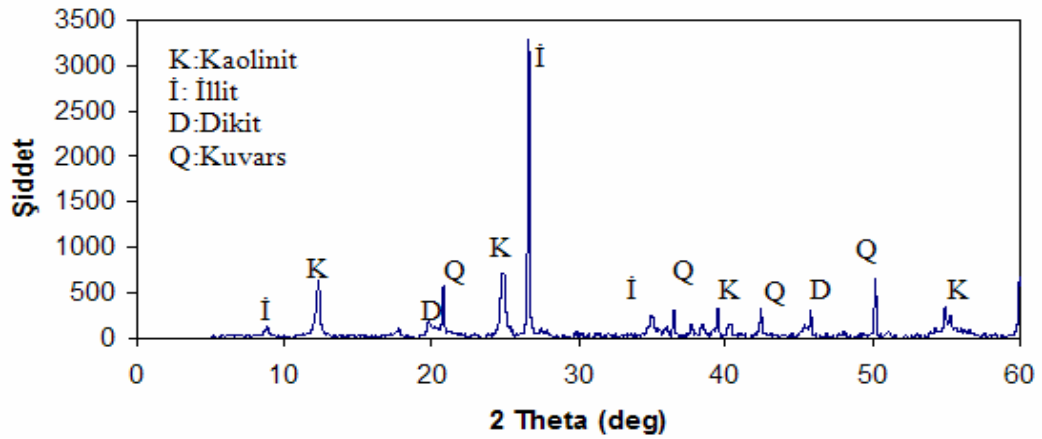


Şekil 4.8 Na-feldspatın XRD analizi grafiği.

Yapılan XRD analizinde Na-feldspatın bünyesinde; albit, anortit ve serbest kuvars görülmüştür. Mikronize ünitesinde öğütme esnasında kuvarsın karışmasından dolayı analizde serbest kuvars pikinin çıktığı düşünülmüştür.

4.2.4 Kil

Deneysel vitrifiye massesinde kullanılan kil İngiltere'den ithal edilen rafine kil olup, saf ve maksimum %1 demir içeriğine sahiptir. Vitrifiye sektöründe kullanılan kil ve kaolende demir içeriğinden ziyade reolojik özellikler daha önemlidir. Kullanılan kilin Şekil 4.10'da XRD analizi ve Çizelge 4.1'de kimyasal analizi verilmiştir.

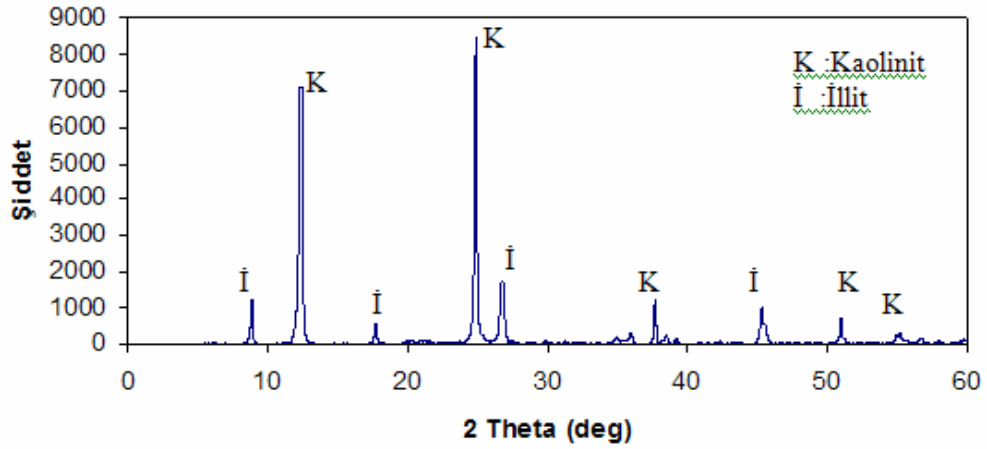


Şekil 4.9 Kullanılan kilin XRD analizi grafiği.

Deneysel çalışmalarda kullanılan kilin XRD analizinde; kaolinit, illit ve dikit minerallerinin ve serbest kuvarsın varlığı görülmüştür. Rafine olan kilin serbest kuvarslardan arındırmak için sedimantasyon işlemlerinden geçse de kısmen serbest kuvars içerdiği analizde ortaya çıkmıştır.

4.2.5 Kaolen

Deneysel vitrifiye massesinde kullanılan kaolen ithal rafine kaolendir. Ukrayna kaolen olarak da bilinen rafine kaolen, kısmen özlü bir kaolen olup reolojik özelliklere katkı sağlayan özelliklere sahip olduğundan tercih edilmektedir. Kullanılan kaolen hammaddesinin Şekil 4.11'de XRD analizi ve Çizelge 4.1'de kimyasal analizi verilmiştir.

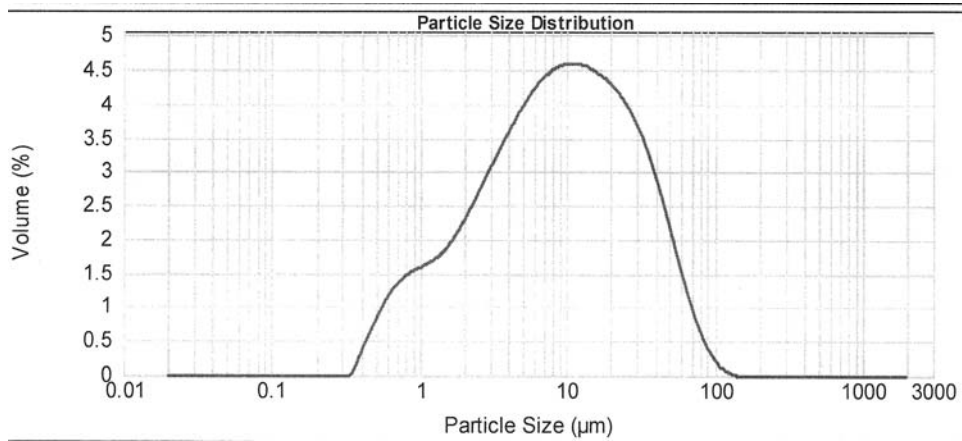


Şekil 4.10 Kullanılan kaolenin XRD analizi grafiği.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan kaolenin XRD analizinde; kaolinit ve illit mineralleri görülmüş olup rafine kaolenin serbest kuvars içermediği ortaya çıkmıştır. Bu özelliği de plastiklik özelliğine katkı sağlamaktadır.

4.2.6 Diğer katkı maddeleri.

Vitri fiye döküm çamur hazırlamada reolojik özellikler daima göz önünde bulundurulması gereken önemli unsurlardır. Döküm çamuru hazırlama esnasında, döküm esnasında oluşacak kılcal çatlakları engellemek amacıyla katkı olarak %0.04 NaCO_3 ve %0.1 oranında BaCO_3 ve çamurun akışkanlığını sağlamak için de %0.2 oranında NaSiO_3 katkısı yapılmaktadır. Şekil 4.12.'de mikser altında hazırlanmış olan döküm çamurun tane boyut analizi verilmiştir. Yapılan tüm denemelerde tane boyut dağılımı hemen hemen aynı olduğundan örnek olarak aşağıda %10 pirofillit katkılı döküm çamurunun tane boyut analizi verilmiştir.



Şekil 4.11 %10 Pirofillit katkılı döküm çamurunun tane boyut analizi.

Deneysel çalışmalardan %10 Pirofillit katkılı döküm çamurunun tane boyut ölçüm değerleri; $d(0.1)= 1.328 \mu\text{m}$, $d(0.5)=8.789 \mu\text{m}$, $d(0.97)= 58.64 \mu\text{m}$ ' dir.

4.3 Deneysel Çalışmaların Yapılması

İlk olarak belirlenen reçeteler dâhilinde hammaddeler sağlanmıştır. Kullanılacak hammaddelerin kimyasal içeriklerini öğrenmek için, Güral Porselen A.Ş.'de kimyasal analizlerine bakılmıştır. Hammaddelerin kimyasal içerikleri aşağıda Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Deneysel çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları.

Madde (%)	Profillit	Kuvars	Na-Feldspat (Albit)	K-Feldspat (Ortoklaz)	Kil	Kaolen
SiO ₂	78.80	98.30	67.70	66.13	55.69	48.77
Al ₂ O ₃	15.83	0.64	18.90	17.80	27.98	35.09
Fe ₂ O ₃	0.14	0.06	0.22	0.12	0.97	0.95
TiO ₂	0.92	0.01	0.03	0.26	1.31	0.10
CaO	0.26	0.26	1.35	0.25	0.15	0.05
MgO	0.00	0.09	0.68	0.00	0.32	0.32
Na ₂ O	0.39	0.19	10.22	3.06	0.35	0.00
K ₂ O	1.31	0.06	0.44	11.80	2.14	2.57
SO ₃	0.10	0.06	0.02	0.29	0.25	0.03
A.Z	2.25	0.33	0.44	0.29	10.84	12.12

Tez çalışması kapsamında pirofillit hammaddesi; R1-R2 reçetesinde vitrifiye çamuruna katkı, R3-R4 ve R5 reçetelerinde vitrifiye çamurunda kullanılan kuvarsa alternatif, R6 ve R7 reçetelerinde ise vitrifiye çamurunda kullanılan kaolene alternatif olarak düşünülerek reçeteler hazırlanmıştır.

Tasarlanan reçetelerin hazırlanabilmesi için ilk olarak kullanılacak hammaddelerin nem cihazında, nem içeriğine bakılarak % kuru maddeleri tespit edilmiş ve 3500 gr kuru ağırlık üzerinden reçeteler hesaplanmıştır. Hazırlanan reçeteler Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Deneysel reçetelerin % bileşimleri.

Hammadde	R	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
Kuvars	27	27	27	22	17	12	27	27
Na-Feldspat	12	12	12	12	12	12	12	12
K-Feldspat	7	7	7	7	7	7	7	7
Kil	26	26	26	26	26	26	26	26
Kaolen	28	28	28	28	28	28	23	18
Pirofillit	-	+5	+10	5	10	15	5	10
AÇIKLAMA	İşletme Standart	Katkı	Katkı	Kuvarsa Yerine	Kuvarsa Yerine	Kuvarsa Yerine	Kaolene Yerine	Kaolene Yerine

Vitrifiye üretimindeki döküm prosesinden dolayı, kullanılan çamurun fiziksel ve reolojik özellikleri çok önemlidir. Bu kapsamda yapılan deneysel çalışmalarda;

Hazırlanan deneysel döküm çamurlarının; Litre ağırlık, viskozite, tiksotropi ve kalınlık alma,

Döküm sonrası yarı mamülün; Kuru küçülme, mukavemet,

Pişirim sonrası; Su emme, pişme çekmesi, deformasyon ve sır uyumu ölçümleri yapılmıştır.

Yapılan deneysel ölçümler aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Litre Ağırlık Ölçümlerinin Yapılması

Uygun tane boyutundaki özsüz hammaddeler; mikser altında açılan kil ve kaolene reçeteler dahilinde kontrollü olarak eklenmiştir. Çamur litre ağırlığı tayininde balon jopenin (1000 cc cam kap) darası alınır daha sonra işaretli yere kadar çamur doldurulur. Darası alınmış balon joje elektronik terazide tartılır. Bulunan değer çamurun litre ağırlığıdır. İşletme çamur yoğunluğu göz önünde tutularak, sodyum silikat ve su katkılarıyla deneysel reçetelerin çalışma yoğunlukları 1830–1840 gr/lt arasında tutulmuştur.

Viskozite ve Tiksotropinin Ölçülmesi

Döküme hazır hale getirilen çamurların döküm öncesi Brookfield Viskozimetresiyle ilk viskoziteleri ölçülür. Brookfield cihazı sabit bir hızla dönen mile bağlı bir kafanın sıvı içinde dönerken oluşan sürtünmeden viskoziteyi tespit eden bir cihazdır. Kap içindeki numune 400 devir/dk. hızla 2 dakika karıştırılır. Viskozite ölçümüne başlamadan önce Brookfield göstergesi

centipoise (cp) konumuna alınır. Devir 20 d/dk. ayarlanır. 3 nolu ayak mile takılır. 600 cc'lik behere ayaktaki numune seviyesi kadar doldurulur. Beher Brookfield 'ı merkezleyecek şekilde alta yerleştirilir. Motor çalışır konuma getirilir. Dönme esnasında viskozite değeri değişkendir fakat ilk 15 saniyeden sonra değişme oranı minimum olur. 15. saniyede göstergede okunan değer 1 inci viskozite değeri olarak kaydedilir.

Cihazın motoru kapatılır ve numune 10 dakika dinlendirilir. 10 dakika sonra yukarıdaki işlem tekrarlanır ve 2.viskozite değeri okunur. Hazırlanan deneysel döküm çamurlarının iki viskozite değerleri arasındaki fark, hazırladığımız deneysel çamurların tiksotropi değerlerini verecektir.

Kalınlık Alma Ölçümlerinin Yapılması

Vitrifiye üretiminde zamana bağlı kalınlık alma büyük önem taşımaktadır. Reolojik özelliklerden olanı bu özellikler hem kapasitenizi hem de kullanmakta olduğunuz kalıpların kullanım ömrünü saptamanızda büyük verilerdir. Yapılan deneysel çalışmalarımızda; uygun litre ağırlığı ve viskozite değerindeki hazır çamur; ilk olarak 3 farklı kalınlık alma kalıbına dökülmüş ve kronometre tutularak zamana bağlı kalınlık almaları hesaplanmıştır. 10, 20 ve 60 dk. lık kalınlık alma kalıpları, tutulan zaman sonunda boşaltılmıştır. Mug şeklindeki kalıptan alınan şekillenmiş deneysel masse, maket bıçağıyla ortadan kesilerek, uygun kesitten kumpasla et kalınlığı alınmış ve kalınlık alma ölçümleri yapılmıştır.

Kuru, Pişme ve Toplam Çekme Ölçümlerinin Yapılması

Çekme ölçümleri; mamülün dökümden itibaren kuruma ve pişme sonrası boyutsal kontrollerinin yapılmasıdır. Deneysel döküm çamurları, çekme kalıplarına dökülerek çekme çubukları elde edilmiştir. Bu çubuklar yaklaşık %12–15 nemdeyken üzerlerine kumpas yardımıyla 100 mm işaretlenmiştir (ilk boyut). Devamında 100 C de 12 saat bekletilmiş ve kurutmadan uygun nemle çıkarılan (%2) çubuklardan iki tanesinin boyutsal kontrolleri yapılarak (son boyut), kuruma küçülmeleri hesaplanmıştır.

Kuru çekme ölçümleri aşağıda verilen formülasyon dâhilinde yapılmıştır.

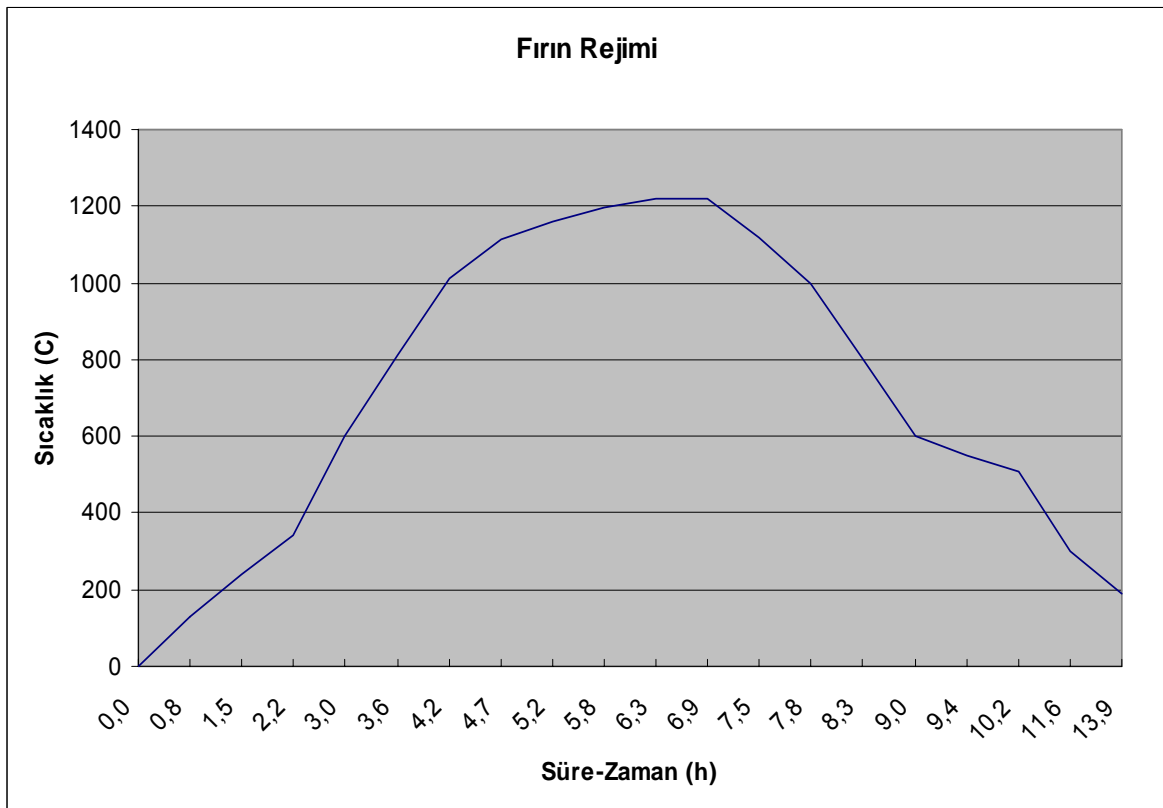
$$\% \text{ Kuru Küçülme} = \frac{\text{İlkboyut} - \text{Sonboyut}}{\text{İlkboyut}} \times 100$$

Kuru çekmesi hesaplanan çubuklar (ilk boyut) aşağıda rejim grafiği verilen tünel sırlı fırında pişirilmiş ve pişme sonrası boyutları kumpas yardımıyla tekrar ölçülerek (son boyut)

pişme küçülmeleri hesap edilmiştir. Yapılan pişme çekme ölçümleri aşağıda verilen formülasyon dâhilinde yapılmıştır.

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = \frac{\text{İlkboyut} - \text{Sonboyut}}{\text{İlkboyut}} \times 100 \quad \text{hesap edilmiştir.}$$

Aşağıda Şekil 4.13’de verilen tünel sırlı pişirim fırını, sıcaklık-zaman rejim eğrisinden de görüldüğü üzere deneysel numuneler maksimum 1220°C de pişirilmiş olup, toplam pişirim süresi 13,8 saattir.



Şekil 4.12 Tünel sırlı pişirim fırını, sıcaklık-zaman rejim eğrisi.

Yapılan kuru ve pişme çekme ölçümleri neticesinde, toplam çekmeler; iki değer toplamı yapılarak hesap edilmiştir.

Su Emme Ölçümlerinin Yapılması

Su emme değeri pişmiş bünyenin gözeneklerine alabildiği su miktarıdır. Fırından çıkan numunelerin ağırlıkları ölçülür ve T₁ değeri olarak alınır. Tartımı yapıldıktan sonra numuneler 2 saat süre ile suda kaynatılmış ve ocak kapatılıp 24 saat beklenmiştir. Su içerisinden alınan

numunelerin yüzeyleri temiz bir havlu ile silinerek tekrar tartılmıştır (T_2). Numunelerin % su emmeleri aşağıda verilen formülle hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su Emme} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \times 100$$

Mukavemet Ölçümlerinin Yapılması

Ürünlerin eğilme dayanımlarının tespit edilmesi amacıyla yapılmıştır. Özellikle vitrifiye sektörünün tek pişirim olması ve büyük dik mamüllerin üretiminin gerçekleşmesinden dolayı ham mukavemet ölçümleri önemli bir kriterdir. Dökümle çubuk olarak şekillendirilen ham mukavemet çubukları etüvde iyice kurutulduktan sonra 3 nokta mukavemet ölçüm cihazında kırılmıştır. Ekrandan uygulanan kuvvet değeri ve numunenin kırıldığı andaki mukavemet değeri kg/cm² olarak okunmuştur.

Deformasyon Ölçümlerinin Yapılması

Çamur deformasyonun fırın sıcaklığına göre değişimini gözlemlenir ve deformasyonların istenilen değerlerde olup olmadığı kontrol edilir. Bunun için 1x4x26 cm ebatlarındaki alçı deformasyon çubuğu kalıplarına çamur dökülür ve tamamen kalınlık alması beklenir. Kalıplardan çıkan çubuklar etüve konur ve 1 gün 100 °C bekletilerek kurutulur. Deformasyon çubukları tünel fırınlara vagonların sağ ve sol taraflarına ikişer adet gelecek şekilde tuğla üzerine yerleştirilir. Çubukların kısa kenarını altına tuğla yerleştirilir ve üstüne tekrar bir tuğla yerleştirilerek hareketsiz kalmaları sağlanır. Uzun kenarlar fırın plakası ile temas etmeden havada asılı kalırlar. Vagonlar fırından çıktıktan sonra çubuklar alınır ve milimetrik kağıt üzerinden deformasyon miktarları tespit edilir. Vitrifiye üretiminde ölçülen deformasyon değerinin %1 in altında olması istenmektedir.

5. BULGULAR

Yapılan deneysel çalışmalar kapsamında,7 adet reçete çalışması yapılmış olup, yapılan deneysel çalışmaların içeriği şöyledir;

R :İşletmede kullanılan mevcut standart masse (işletmeden alınmıştır).

R1:Mevcut masseye katkı amaçlı %5 pirofillit girilmiştir.

R2:Mevcut masseye katkı amaçlı %5 pirofillit girilmiştir.

R3: Mevcut massedeki kuvarsa alternatif %5 pirofillit girilmiştir.

R4: Mevcut massedeki kuvarsa alternatif %10 pirofillit girilmiştir.

R5: Mevcut massedeki kuvarsa alternatif %15 pirofillit girilmiştir.

R6: Mevcut massedeki kaolene alternatif %5 pirofillit girilmiştir.

R7: Mevcut massedeki kaolene alternatif %10 pirofillit girilmiştir.

Denemeler neticesinde elde edilen fiziksel analiz sonuçları aşağıda Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Deneysel reçetelerin yapılan fiziksel analiz sonuçları.

Fiziksel Analizler	R İŞL	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
Lt. Ağırlığı (gr/lit)	1832	1833	1837	1836	1835	1826	1825	1832
1.Vizkozite (poise)	294	315	325	268	290	320	315	324
2.Vizkozite (poise)	241	265	280	221	237	270	268	274
Tiksotropi (poise)	53	50	45	47	53	50	47	50
10 Dk Kalınlık(mm)	2.80	2.91	3.65	3.10	2.8	2.6	2.70	3
20 Dk Kalınlık (mm)	4.10	4.11	4.49	4.10	4	3.80	3.90	4,5
60 Dk Kalınlık (mm)	6.60	7.30	9.27	7.10	7.2	6.60	6.50	7
%Kuru Çekme	2	2.20	2.45	2.10	2.1	1.90	2	2,2
%Toplam Çekme	10	9.90	9.60	9.90	10	10.20	9,8	9,6
Mukavemet (kg/cm ²)	27.20	26.00	28.60	27.10	30.20	32.05	28.35	30.13
% Su Emme	0.50	0.90	0.84	0.30	0.35	0.31	0,45	0,65
% Deformasyon	0.75	0.77	0.73	0.88	0.90	0.98	0.75	0.70

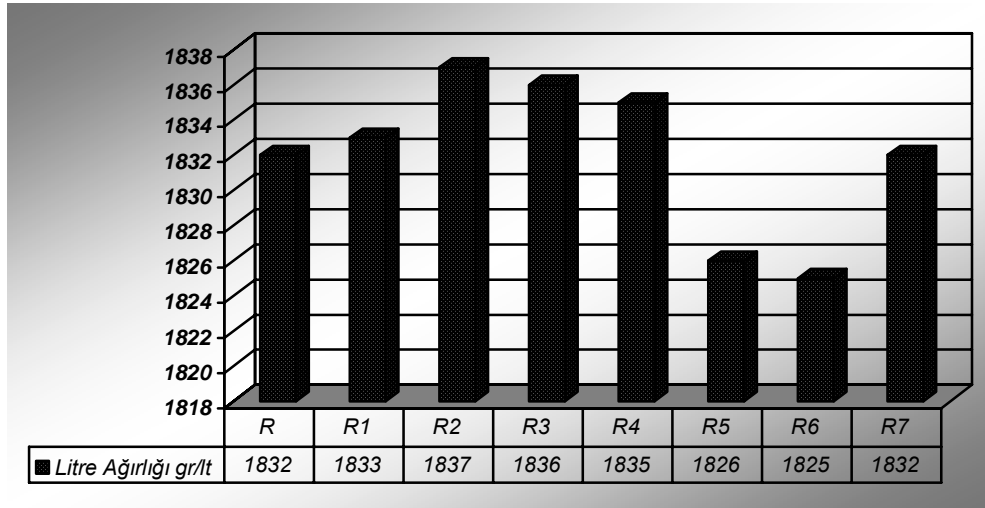
Yapılan deneysel çalışmalar aşağıda belirtilen kriterler dâhilinde incelenecektir;

1. Elde edilen çamurun reolojik özellikleri.
2. Döküm sonrası zamana bağlı kalınlık alma eğilimi.
3. Deneysel masselerin kuru mukavemet dayanımları.
4. Deneysel masselerin pişirim sonrası toplam küçülme, deformasyon ve su emme değerleri.

5.1 Deneysel Çalışmaların Reolojik Değerleri

Deneysel masse çalışmalarının reolojik kontrolleri kapsamında; litre ağırlıkları, 1.ve 2. vizkoziteleri ile tiksotropi değerleri kontrol edilmiştir.

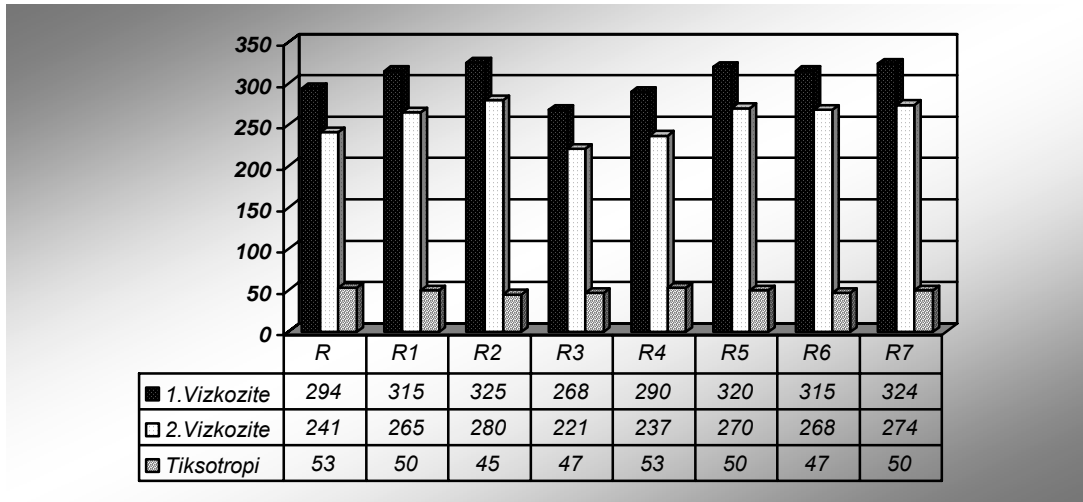
Yapılan deneysel çalışmalarda; işletmenin çalışma litre ağırlığı göz önünde tutularak yoğunluklar ayarlanmıştır. Çalışma aralığı 1820–1840 gr/lt olan standartlar arasında kalmış olup, yoğunluklar kil-kaolen faza diğer özsüz hammaddelerin (pirofillit, kuvars, feldspat) eklenmesi sonucunda artmış, eklenen sodyum silikat ve su yardımıyla çalışma standartları arasında tutulmuştur. Litre ağırlıkları belirlenirken çamurun tüm reolojik özellikleri birden göz önüne alınarak gerekli cam suyu ve su ilaveleri yapılmıştır. Yapılan çalışmada yoğunluk 1825–1837 gr/lt arasında değişmektedir. Şekil 5.1’de çalışma litre ağırlıkları verilmiştir.



Şekil 5.1 Deneysel çalışmaların litre ağırlıklarının grafiksel gösterimi.

Yapılan deneysel çalışmalarda pirofillit katkısının akışkanlığı bozmadığı görülmüştür. Şekil 5.2’de verilen ölçümler incelediğinde dökümle şekillendirme esnasında problem yaratacak

bir durum görülmemektedir. Sadece R3 nolu reçetenin 2.vizkozitesinin düşük olduğu fakat tiksotropi değerinde büyük bir fark olmadığı görülmektedir. Birinci Vizkozite değerleri 294–325 poise arasında, ikinci vizkozite değerleri 221–274 poise arasında değişirken iki ölçüm arasında 10 dk süreyle değişen vizkozite değeri olan tiksotropi ölçümleri 45–53 poise arasında değişmektedir.



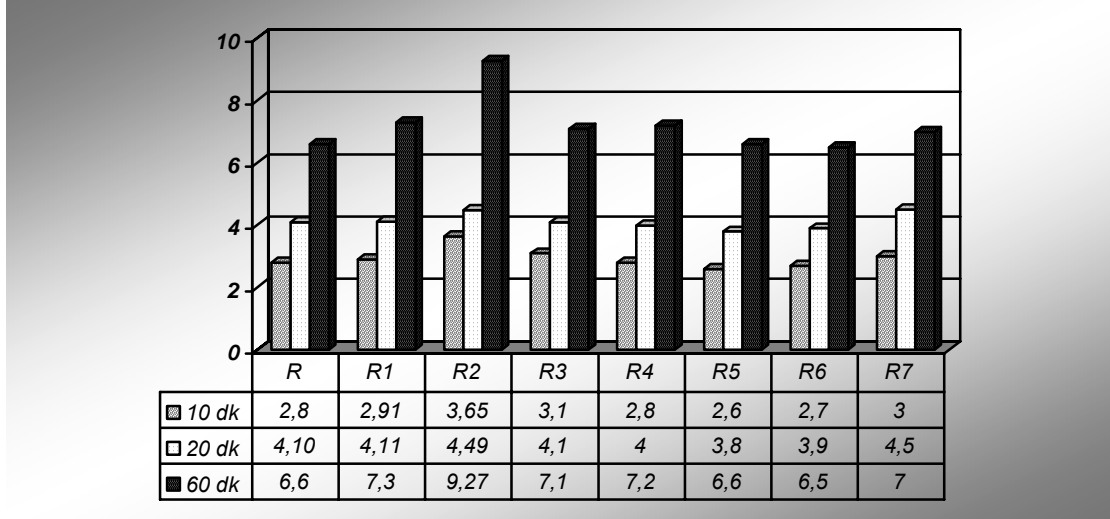
Şekil 5.2 Deneysel çalışmaların 1. ve 2. vizkozite ile tiksotropi ölçümlerinin grafiksel gösterimi.

5.2 Deneysel Çalışmaların Zamana Bağlı Kalınlık Alma Değerleri

Vitrifiye üretiminde zamana bağlı et kalınlığı alma, üretilen mamüllerin 2-3 cm'lik et kalınlığı göz önünde tutulduğunda büyük önem taşıdığı görülmektedir. Kalınlık alma ölçümleri 10,20 ve 60 dakikalık ayrı kalıplardan döküm alınarak ölçülmüştür. Yapılan deneysel çalışmaların zamana bağlı kalınlık alma ölçümlerinin verildiği şekil 5.3.'de görüldüğü üzere; pirofillitin katkı amaçlı kullanıldığı R1 ve R2 reçetelerinde zamana bağlı kalınlık almanın diğer çalışmalara nazaran daha belirgin sonuçlar verdiği görülmektedir. R3-R4-R5 R6 reçetelerinde bu durum standart ile (R) aynı düzeyde olduğu, R7 reçetesinde kaolene alternatif kullanımda kalınlık almanın standarttan biraz daha iyi olduğu görülmektedir.

Özellikle R1 ve R2 reçetelerinde 10 dk'lık kalınlık alma değerleri olan 2.91 ve 3.65 mm, 20 dk lık kalınlık alma değeri olan 4.11 ve 4.49 ile 60 dk lık kalınlık alma değeri olan 7.3 ve 9.27 mm lik değerler standartın çok üstünde çıkmıştır. Çıkan bu değerlere dayanarak seri üretim süreleri kısaltılabilir yada kalıpta mamülün kalınlık alma süresi kısaltılarak, kullanım süreleri uzatılabilir.

Yapılan deneysel çalışma verilerinden görüldüğü üzere pirofillit katkısı sonucunda zamanla kalınlık alma problemi yaşanmamıştır.

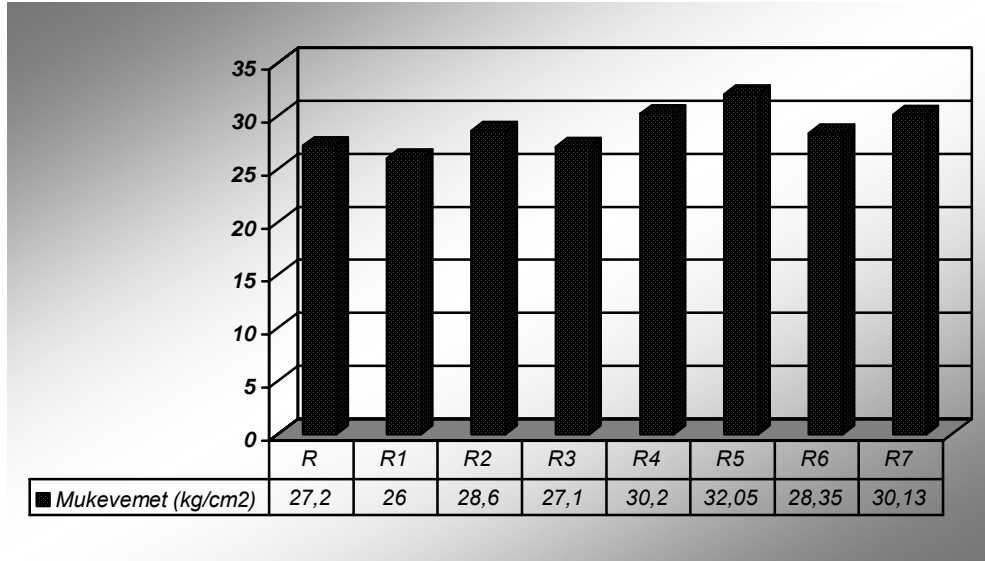


Şekil 5.3 Deneysel çalışmaların zamana bağlı kalınlık alma ölçümlerinin grafiksel gösterimi.

5.3 Deneysel Çalışmaların Kuru Mukavemet Değerleri

Vitrifiye mamüllerinin boyutsal olarak büyük olması, prosesler arası transfer esnasında yaratacağı problemler göz önünde tutulduğunda, kuru mukavemetlerinin yüksek olması istenmektedir. Özellikle döküm sonrasındaki deformasyon ve çökmelerin esas sebeplerinden biride mukavemet değerleridir. Şekil 5.4.'de deneysel çalışmaların kuru mukavemet ölçümleri verilmiştir.

R2, R5 ve R7 çalışmalarında amaçlanan mukavemet artışı sağlanmıştır. Ölçüm sonuçlarına bakıldığında pirofillitin vitrifiye çamuruna %10 katkı olarak kullanılması ya da kuvars yerine %5, %10 ve %15 ve kaolene yerine %10 oranında kullanılması beraberinde kuru mukavemet artışı sağlamıştır.



Şekil 5.4 Deneysel çalışmaların kuru mukavemet ölçümlerinin grafiksel gösterimi.

5.4 Deneysel Çalışmaların Kuru Küçülme-Pişme Küçülme -Toplam Küçülme ve Deformasyon Değerleri

Yapılan deneysel çalışmalarda aşağıda Şekil 5.5’de verilen küçülme ve Şekil 5.6’da verilen deformasyon değerleri elde edilmiştir. İki grafikte verilen değerlerin beraber değerlendirilmesi doğru olacaktır.

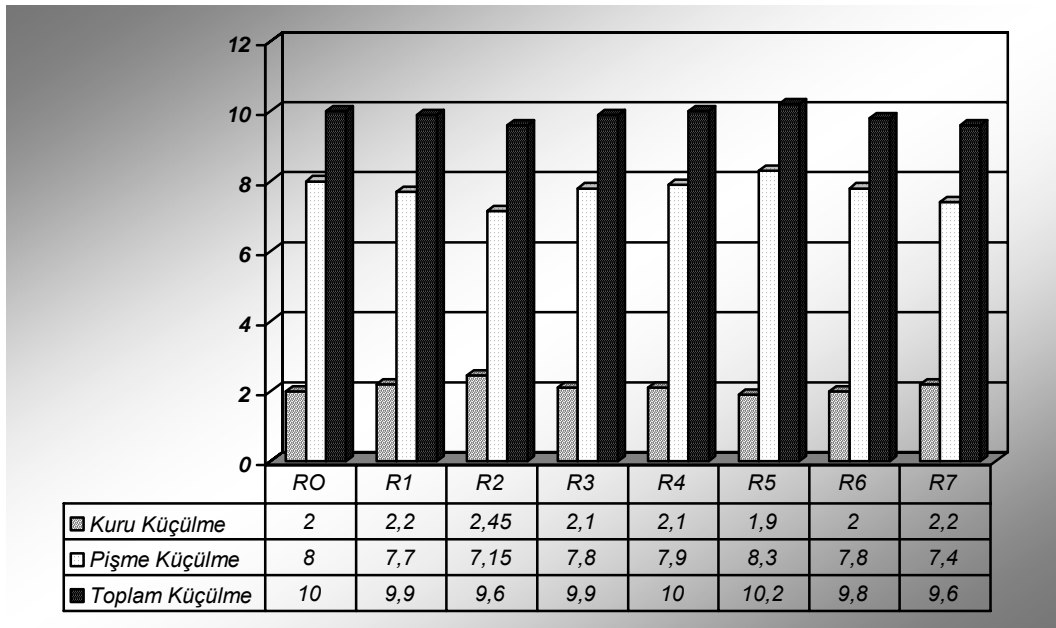
R reçetesinde verilen değerler işletme standart küçülme ve deformasyon değerleridir. İşletme kuru çekme standardı; ilk boyutun %2 si, pişme çekmesi %8 ve toplam çekmesi %10, deformasyon değeri ise %1 in altı olarak kabul edilmekte ve çalışmadaki değeri ise %0.85’dir.

R1 reçetesinde masseye %5 pirofillit katkısıyla sinterleşme eğilimlerinde azalma olmuş ve pişme küçülmeleri artmış, deformasyon fazla değişmemiştir. %5 pirofillit katkısı sonucunda kuru çekme %2.45, pişme çekmesi 7.15, toplam çekme 9.6 ve deformasyon 0.77 olarak ölçülmüştür.

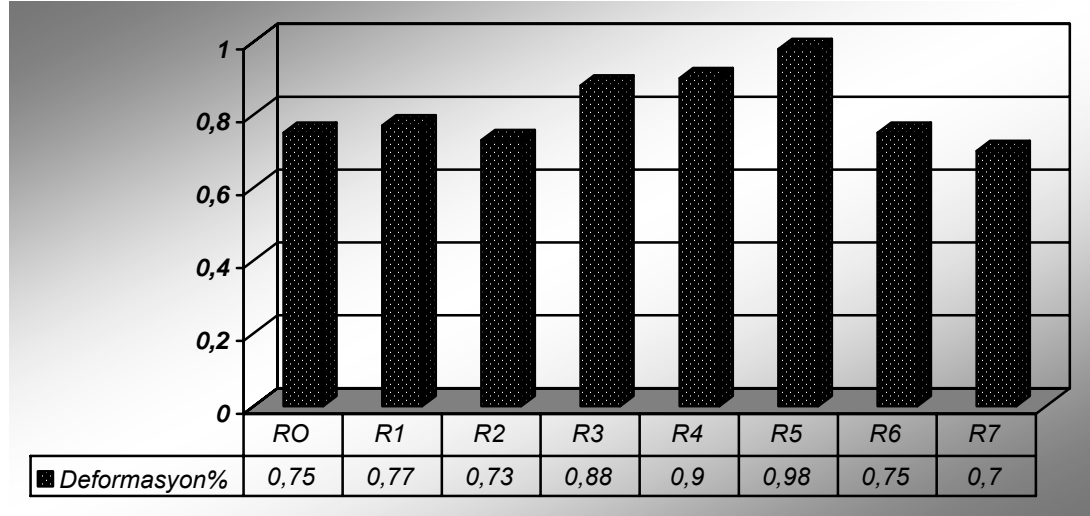
R2 reçetesinde masseye %10 pirofillit katkısıyla sinterleşme ve deformasyon değerleri standarda yakın çıkmıştır. %10 pirofillit katkısı sonucunda kuru çekme 2.45, pişme çekmesi %7.8, toplam çekme %9.6, deformasyon % 0.73 çıkmıştır.

R3 reçetesinde %5, R4 reçetesinde %10 ve R5 reçetesinde %15 oranında kuvars yerine pirofillit kullanılması neticesinde kullanım oranına bağlı olarak çekme değerlerinin kısmen arttığı görülmektedir. Buna bağlı olarak da deformasyon değerlerinde standartlar içinde olsa da artış olduğu gözlemlenmiştir.

R6 reçetesinde %5, R7 reçetesinde %10 kaolen yerine pirofillitin kullanılması neticesinde çekme ve deformasyon değerlerinde azalma görülmüştür. Özellikle %10 pirofillitin kaolene alternatif olarak kullanılması deformasyonu azaltmış olsa da küçülmelerdeki değişimler problem yaratacak sapmalar göstermiştir. Standart reçetenin pişme çekmesi 7.7 iken, R7 reçetesinin %7.4 ve toplam çekmeleriyle sırayla %10 ve 9.6 dır. %0.4 oranındaki sapma büyük problem olmasa da, üretim esnasında sıkıntı yaratabilmektedir.



Şekil 5.5 Deneysel çalışmaların kuru-pişme ve toplam küçülme ölçümlerinin grafiksel gösterimi.



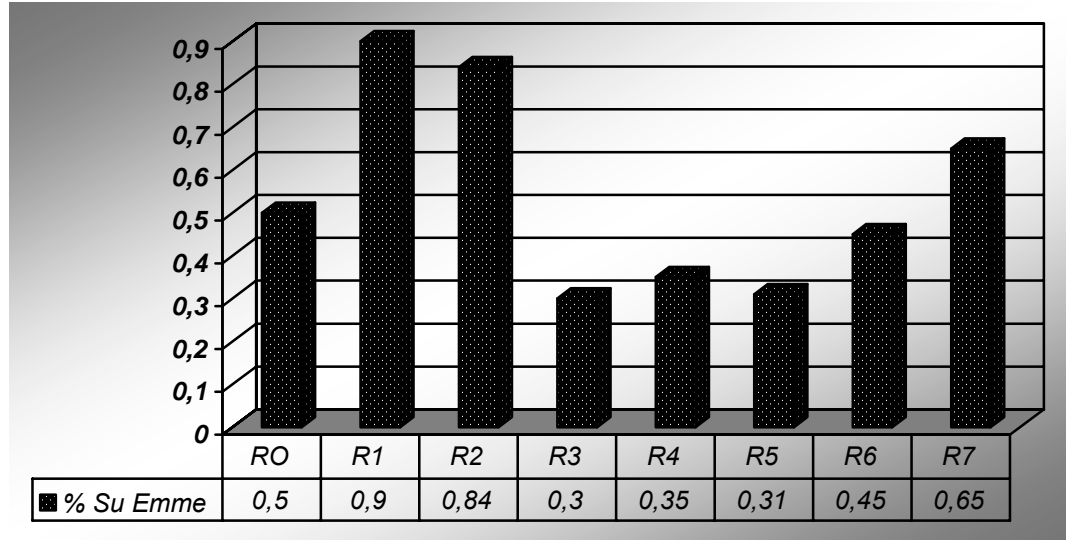
Şekil 5.6 Deneysel çalışmaların deformasyon ölçümlerinin grafiksel gösterimi.

5.5 Deneysel Çalışmaların Su Emme Değerleri

Deneysel çalışmaların Şekil 5.7’de verilen su emme yüzdeleri incelendiğinde; R1 ve R2 reçetelerinde ilave katkı olarak %5 ile %10 pirofillit katkısı neticesinde % su emme değerlerinin artmış olduğu, bunun aksine R3, R4 ve R5 reçetelerinde %5, %10, %15 oranlarında, pirofillitin kuvarsa alternatif olarak kullanıldığı durumlarda su emme yüzde değerlerinin düştüğü, kaolene alternatif olarak yapılan R6 ve R7 reçetelerinde standart çalışmayla yaklaşık aynı değerler elde edildiği görülmektedir.

Su emme değerleri, direk olarak çamur kompozisyonu ve pişirim fırın rejiminden etkilenmektedir. Sıcaklık artırılarak su emme değerleri düşürülebilir, azaltılarak da artırılabilir. Dolayısıyla su emme ölçümlerinde elde edilen değerler, üretim esnasında revize edilebilmektedir.

Kullanılan pirofillitin kimyasal içeriği incelendiğinde özellikle K_2O (%1.31) oranının kuvarstaki K_2O (%0.06) oranına göre daha yüksek oluşundan dolayı, R3, R4 ve R5 deneysel çalışmalarında sinterleşmenin daha bariz gerçekleştiği ve daha yoğun bir yapı oluştuğundan dolayı da su emme yüzde değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. Pirofillitin katkı olarak kullanıldığı R1 (%5) ve R2 (%10) reçetelerinde; alkali ve ergitici oranını düşürdüğünden dolayı ergimenin aynı sıcaklıkta azaltacağı ve dolayısıyla de %su emmeyi artırdığı düşünülmüştür.



Şekil 5.7 Deneysel çalışmaların % su emme ölçümlerinin grafiksel gösterimi.

5.6 Deneysel Çalışmaların Rasyonel Analiz Değerleri

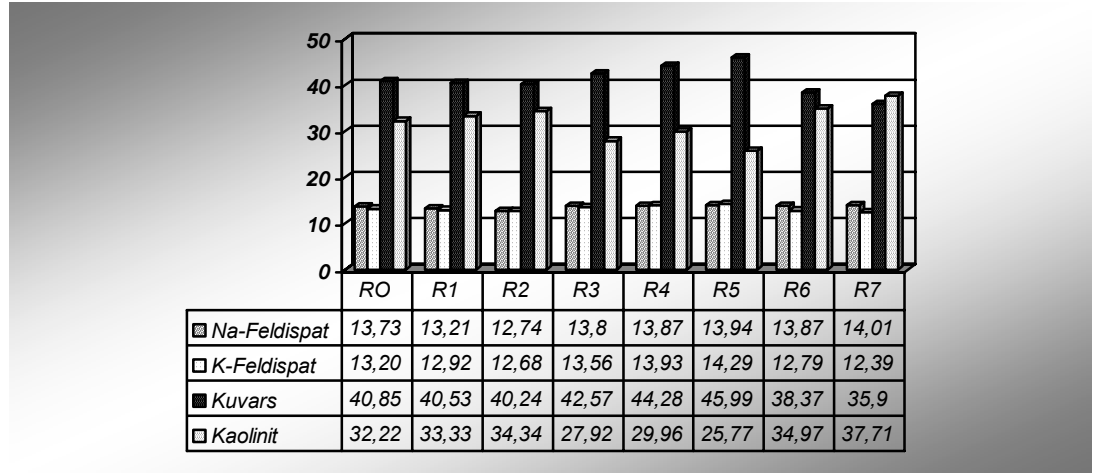
Pirofillitin kimyasal kompozisyonu ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) ve fiziksel özellikleri incelendiğinde özsüz bir kaolene benzediği görülmektedir. Özsüz oluşundan dolayı ve içerdiği yüksek SiO_2 oranından dolayı da kuvarsa alternatif olarak kullanılabilceği görülmüştür. Yapılan deneysel çalışmaların rasyonel olarak hesaplanması yapılmış olup, Şekil 5.8'de verilmiştir.

Rasyonel analiz sonuçları incelendiğinde;

R1 ve R2 reçetelerinde katkı olarak %5 ve %10 pirofillit katkısıyla ergiticiliğin azaldığı Na_2O ve K_2O değerlerindeki değişimlerden görülmektedir.

R3, R4 ve R5 reçetelerinde kuvarsa alternatif olarak %5, %10 ve %15 oranlarında pirofillit girilmesi neticesinde ergiticiliğin standart çalışmaya göre arttığı Na_2O ve K_2O değerlerindeki artışlardan görülebilmektedir.

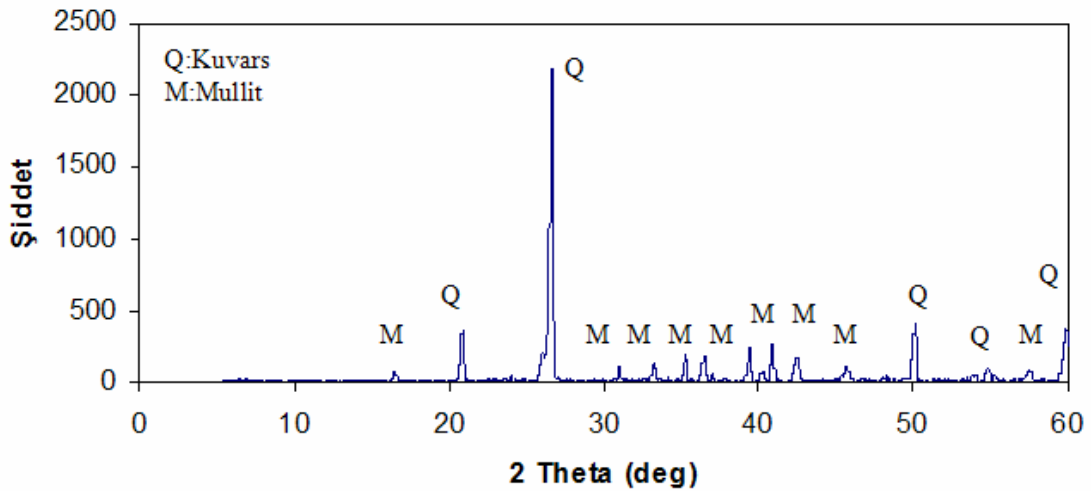
R6 ve R7 reçetelerinde kaolene alternatif olarak %5 ve %10 oranlarındaki Pirofillit girilmesi neticesinde Na_2O oranlarında bir artış görülürken, K_2O oranında bir azalış görülmekte ve bu iki değer birbirini dengelediği fiziksel analiz sonuçlarından görülmektedir.



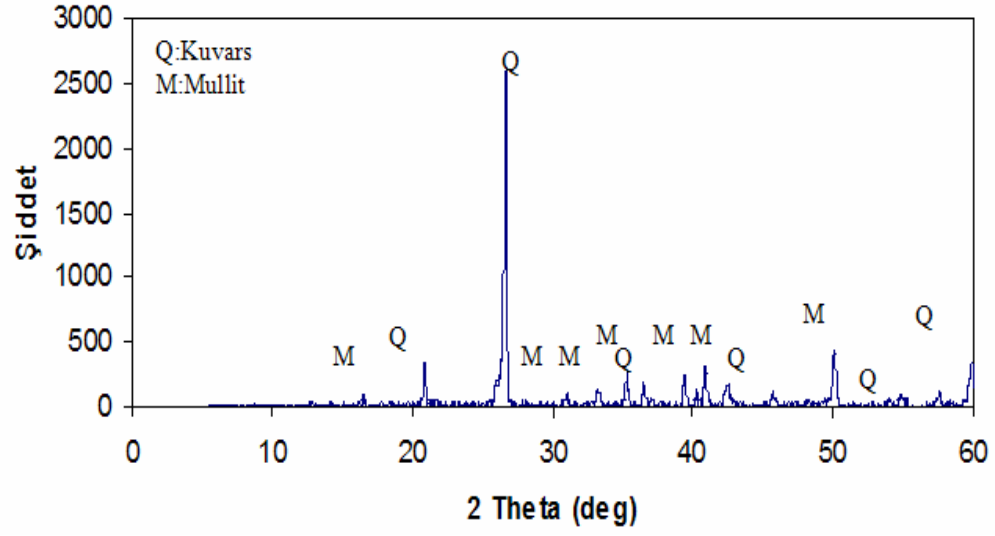
Şekil 5.8 Deneysel çalışmaların hesaplanan rasyonel analiz sonuçlarının grafiksel gösterimi.

5.7 Deneysel Çalışmaların XRD Analiz Değerleri

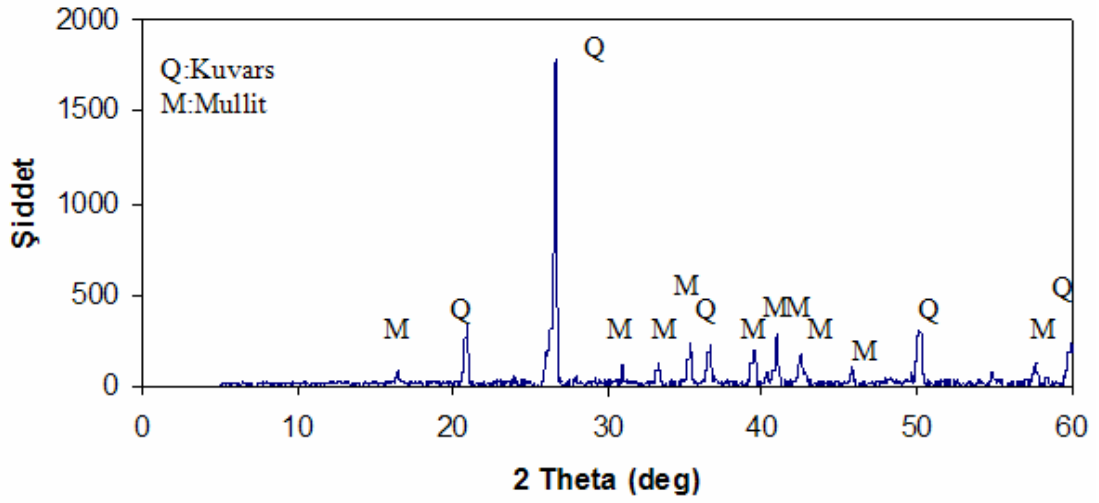
Deneysel çalışmaların 4 tanesine XRD analizi uygulanarak sinterleme sonrası kompozisyonlarına bakılmıştır. Aşağıda verilen Şekil 5.9'da vitrifiye üretim standardı olan R reçetesinin, şekil 5.10.'da %10 katkı yapılan R2 reçetesinin, Şekil 5.11'de kuvarsa alternatif olarak girilen %10 pirofillitli R5 reçetesinin ve Şekil 5.12'de kaolene alternatif olarak girilen %10 pirofillitli R7 reçetesinin XRD analizleri verilmiştir.



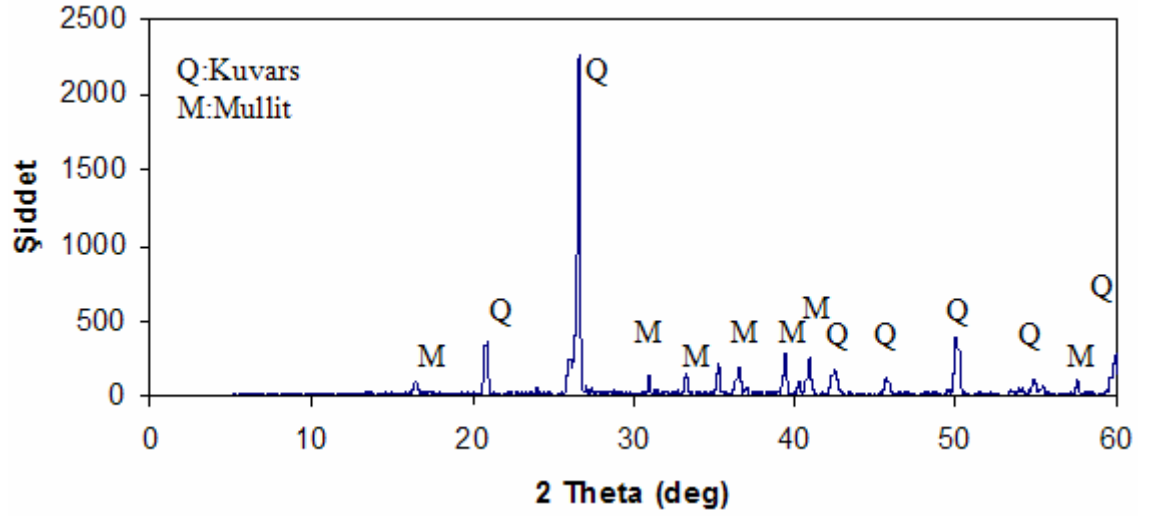
Şekil 5.9 İşletme standart (R) reçetesi XRD analizi.



Şekil 5.10 R2 reçetesi XRD analizi.



Şekil 5.11 R4 reçetesi XRD analizi.



Şekil 5.12 R7 reçetesi XRD analizi.

XRD analizlerinden de görüldüğü üzere tüm deneysel çalışmalarda standart R reçetesine yakın sonuçlar alınmıştır. Katkı ve alternatif olarak girilen pirofillitin %10'luk katkılarının sinterleme sonrası nihai üründe istenen kuvars ve mullit fazları dışında herhangi bir oluşum sağlamamıştır. Geçmişte yapılan çalışmalar da göz önüne alındığından pirofillit katkısının sinterleme sonrası mullit faz oluşumunu hızlandırdığı ve pişme sonrasında mukavemet artışı sağladığı düşünülebilir.

6. SONUÇLAR

Deneyisel çalışma kapsamında yapılan kimyasal kompozisyon analizleri, Master Sizer analizleri ve XRD analizleri ile çalışmalar neticesinde elde edilen fiziksel analiz sonuçları incelenerek aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır.

1. Kullanılan pirofillit serizit bileşimli olup, yapısında %0.26 CaO, %0.39 Na₂O ve %1.31 K₂O mevcut olup, vitrifiye massesinde kullanıma kimyasal olarak uygundur.
2. Yapılan çalışmalar neticesinde; pirofillitin hazırda kullanılan vitrifiye massesine %5 ve %10 oranlarında katkı ve %10 kuvarsa alternatif olarak kullanılmasının uygun olabileceği, standart R reçetesine yakın çıkan sonuçlardan görülmüştür.
3. Yapılan analizlerde, standart çalışmaya nazaran farklı sonuçların görülmemesi üzerine kullanılan kuvars ve kaolene de alternatif olabileceği görülmüştür.
4. Pirofillitin maliyetinin düşük oluşundan dolayı masse maliyetini düşüreceği düşünülmektedir.
5. Pirofillitin 1-2 olan düşük sertliği masse hazırlama esnasında enerji maliyetinde düşüş sağlayacağı, masse hazırlama süresinde kısalma yapacağı düşünüldüğünde özellikle sertliği 7 olan kuvarsa alternatif olarak kullanılabilmesi düşünülmüştür.
6. Pirofillit katkısıyla daha düşük sıcaklıkta sinterleşme yapılabileceği, özellikle kuvarsa %5-10 oralarında alternatif olarak kullanılmasıyla daha düşük sıcaklıkta istenen fiziksel özelliklerin sağlanabileceği tahmin edilebilmektedir.
7. Pirofillit katkısı neticesinde özellikle sinterleşme sonrası mullit oluşumunun artması beklenmektedir. Yapılan rasyonel analizlerde özellikle R3, R4 ve R5 reçetelerindeki kuvars oranı standart çalışmaya göre artmıştır. Yapılan fiziksel analizlerde de görüldüğü üzere sinterleme sonrası bu reçetelerde daha mukavim bir yapı oluştuğu, su emme değerlerindeki düşüşlerden anlaşılmaktadır.
8. Yapılan deneysel çalışmaların sinterleme sonrası standart (R) çalışmayla aynı yapıda (kuvars + mullit) bir bünye oluşturduğu yapılan XRD analizleriyle anlaşılmıştır.

7. ÖNERİLER

1. Pirofillit katkısı sonucunda oluşan fazların tespit edilmesi ve deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen bünyelerin DTA analiz ve masse-sır uyumsuzluk kontrollerinin yapılarak daha ayrıntısal verilerin sağlanması.
2. Pirofillitin vitrifiye massede; kuvars ile kaolen yerine ve ayrıca katkı hammaddesi olarak da kullanılmasının ekonomik analizlerinin yapılması.
3. Vitrifiye masse çalışmalarında daha sağlıklı sonuç alabilmek için, yapılan deneysel çalışmaların daha büyük ölçekte yapılarak uygun sonuç verilen çalışmaların tekrarlanması.
4. Düşük demir içeriğinden dolayı pirofillitin özellikle porselen sektöründe masse ve sırda kullanımının araştırılması.
5. Çalışma deneysel reçetelerinin SEM mikrograflarının çekilerek mikro analizlerinin yapılması.
6. Pirofillitin L (beyazlık ölçü değeri) değerinin Ergöz, F.,'in Gural Stoneware bünyesinde yapmış olduğu çalışmalardaki yüksek değerinden yola çıkarak vitrifiye sırlarında zirkona alternatif olup olmayacağını araştırılması.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1]. T.C.Başbakanlık DPT Seramik Sağlık Gereçleri Sektörü 9. Kalkınma Planı, 2007.
- [2]. Yener, S., 2000, Dumlupınar Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, D.P.Ü., Kütahya.
- [3]. Yılmaz, R., 2005, Güral Vitrifiye oryantasyon notları. Kütahya.
- [4]. T.C.Başbakanlık DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Ö:K Raporu.
- [5]. Bellikli, M., 2000, Çini Bünyede Yüzey Aktif Madde Kullanımı, Dumlupınar Üniversitesi Lisans Tezi, D.P.Ü., Kütahya.
- [6]. Tanışan, H. H, Mete, Z., 1986, Seramik Teknolojisi ve Uygulaması; Söğüt.
- [7]. Arcasoy, A., 1993, Seramik Teknolojisi; Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Ana Sanat Dalı Yayınları No:2.
- [8]. Çelik, A., 2000, Dumlupınar Üniversitesi Lisans Tezi, Kütahya. T.C.Başbakanlık DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Ö:K Raporu
- [9]. T.C.Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, yayın no: DPT 2418-ÖİK 477.
- [10]. Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu.2001.
- [11]. Şan, O., 2006, Dumlupınar Üniversitesi Yüksek Lisans kil koloidal kimyası dersi notları, Kütahya.
- [12]. Yılmaz, R., 2006, Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Y.Lisans, killerin susuzlaştırılması dersi notları (yayımlanmamıştır) , Kütahya.
- [13]. Yılmaz, R.,2000, Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği lisans notları (yayımlanmamıştır) , Kütahya.
- [14]. Worrall, W., E., 1986, Clays and Ceramic Raw Materials, Second Edition, England.
- [15]. Işık, İ., 2006, Dumlupınar Üniversitesi Yüksek Lisans kil mineralojisi ders notları, Kütahya.

KAYNAKLAR DİZİNİ-(Devam)

- [16]. Işık, İ., 1996, Kil Ve Kil Minerali Tanımı: AIPEA Ve CMS Terminoloji Komitelerinin Ortak Raporları (Çeviri), Seramik Dünyası Dergisi, S. Temmuz-Ağustos, 1996, S. 15.
- [17]. Özcan, M., 2007, Dumlupınar Üniversitesi Y.Lisans seminer notları, Kütahya.
- [18]. www.atayapi.com.tr
- [19]. www.sempa.com.tr
- [20]. ECC İnternational, 2005, Vitrifiye döküm çamurlarının reolojisi hakkında temel kılavuz.
- [21]. Dinesh, K., Steven, S., Pijush, G., and Kaplana, K., Molecular Modeling of Pyrophyllite Clay Interlayer and Modeling Response to Applied Stres. Using Molecular Dynamics North Dakota State University, Fargo, ND 58105.
- [22]. T.K. Mukhopadhyay, Syamal Ghosh, S. Ghatak, H.S. Maiti, 2005, Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain. Central Glass & Ceramic Research Institute, Kolkata 700032, India.
- [23]. Erdem, A., Gürsu, S., Karaoğlu, B., Sayın, Ali., Şenol, Fatih., Yavuz, İ., 2004, Malatya-Pütürge yöresi pirofillitinin zenginleştirilmesi.
- [24]. Ergöz, F., Ay, N., The Effect of Pyrophyllite in Earthenware Body. Anadolu University, Dept. of Materials Science & Engineering, Eskisehir, Turkey. 2007.
- [25]. Erdem, E. ve Bingöl, A. F., 1997, Pütürge (Malatya) masifindeki gnaysların etrografik ve petrolojik özellikleri: Selçuk Üniv. Müh. Mim. Fak. 20. Yıl Jeol. Semp. Bild. 217-227.
- [26]. Erdemoğlu, M., Sarıkaya, M., 1999, Malaya-Pütürge Pirofillit Cevherinin Flotasyonla Zenginleştirilmesi, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 14-15, Ekim, İzmir, s.124.
- [27]. www.minet.com.tr
- [28]. www.destinationkohler.com

KAYNAKLAR DİZİNİ-(Devam)

- [29]. Yazgan, H., Aras, A., Ağrılı, H., 1993, Taşmış-Pütürge (Malatya) Pirofillit Yatağı Maden Jeolojisi Raporu. MTA Derleme No: 9598.
- [30]. Yazgan, E., 1984, Malatya Güney Doğusunun Jeolojisi ve Doğu Torosların Jeodinamik Evrimi. MTA Derleme No: 2268.
- [31]. Uygun, A., Solakoğlu, E., 2002, Malatya Pütürge Masifindeki Profillit Yataklarının Jeolojisi ve Kökeni, MTA dergisi,123-124. sayfa 13-19/2002.
- [32]. Perez, L. A., Maqueda, F., Franco, J. L., Perez-Rodriguez, 2004, Comparative Study of the Sonication Effect on the Thermal Behaviour of 1:1 and 2:1 Aluminium Phyllosilicate Clays. Journal of the European Ceramic Society 25, 1463–1470.
- [33]. T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, 2000, Doğu Anadolu Projesi(Malatya Yöresi Sağlık Gereçleri Fabrikası) ön fizibilite çalışması, Ankara.
- [34]. Cornish. B.E., 1983, Pyrophyllite'in Industrial Minerals and Rocks. Volume 2, AIME, Newyork.
- [35]. Bucher, K.,Frey, M.,1994, Petrogenesis of Metamorphic Rocks, Springer Verlag.
- [36]. Gücek, A., Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyson pyrophyllite from aqueous solutions Journal of Colloid and Interface Science 286 (2005) 53–60.
- [37]. Sümer, G., 1998, Seramik Sanayi El Kitabı; Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.