

AYDIN ÇİNE YÖRESİ ALBİT FLOTASYON
VE TRİYAJ ATIKLARININ SERAMİK
BÜNYELERDE KULLANIMININ
BÜNYE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Güray KAYA
Yüksek Lisans Tezi

**AYDIN ÇİNE YÖRESİ ALBİT FLOTASYON
VE TRİYAJ ATIKLARININ SERAMİK
BÜNYELERDE KULLANIMININ
BÜNYE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

Güray KAYA
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği
Anabilim Dalı
Şubat - 2002

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Güray KAYA'nın "Aydın Çine Yöresi Albit Flotasyon ve Triyaj Atıklarının Seramik Bünyelerde Kullanımının Bünye Özelliklerine Etkisi" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 01.02.2002 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Eğitim - Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. Bekir KARASU

Üye : Prof. Dr. Nuran AY

Üye : Yrd. Doç. Dr. Münevver ÇAKI

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun
08.02.2002 tarih ve4/1..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AYDIN ÇİNE YÖRESİ ALBİT FLOTASYON VE TRIYAJ ATIKLARININ SERAMİK BÜNYELERDE KULLANIMININ BÜNYE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

GÜRAY KAYA

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Bekir KARASU

2002, 93 sayfa

Aydın Çine bölgesi albit flotasyon ve triyaj atığının çeşitli seramik bünyelerde feldispatın yerini alıp alamayacağı incelenerek hem bir atık malzemenin değerlendirilebilirliğini sağlamak hem de bünyenin maliyetini düşürmek fikri bu araştırmanın temelini oluşturmaktadır. Mevcut çalışmada ağırlıkça % (34,7 SiO₂, 10,3 Al₂O₃, 22,2 CaO, 15,1 P₂O₅, 11 TiO₂, 5,2 Na₂O, 0,4 Fe₂O₃, 0,2 K₂O, 0,2 MgO ve 0,7 ateş kaybı) bileşimine sahip albit flotasyon atığı (f) ve ağırlıkça % (57 SiO₂, 19,3 Al₂O₃, 2,5 CaO, 2 P₂O₅, 8,5 TiO₂, 10,3 Na₂O, 0,1 Fe₂O₃, 0,1 K₂O ve 0,7 ateş kaybı) bileşimindeki triyaj atığı (t) stoneware bünyelerde feldispatın tamamının (%23) yerine kullanılmıştır (R1f, R1t). Yumuşak porselen bünyelerde ise ayrı ayrı ağırlıkça % 8 (R2f-a, R2t-a), % 16 (R2f-b, R2t-b), % 23 (R2f, R2t) oranlarında bünyedeki feldispat ile yer değiştirilmiştir. 1150 °C ve 1200 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta pişirimi gerçekleştirilen standart ve atıklı bünyelerin su emme, boyutça küçülme-genleşme, ergime derecesi, mukavemet, renk ve mikroyapıyı nasıl etkilediği belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen verilerden, albit flotasyon ve triyaj atıklarının porselen ve stoneware bünyelerde değerlendirilme kapasitesine sahip oldukları tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Albit triyaj atığı, Albit flotasyon atığı, Seramik bünye, Değerlendirme

ABSTRACT

Master of Science Thesis

THE EFFECTS OF AYDIN ÇİNE REGION'S ALBITE FLOTATION AND TRIAGE WASTES ON THE PROPERTIES OF CERAMIC BODIES

GÜRAY KAYA

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Program**

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Bekir KARASU

2002, 93 pages

In this study, the possibility to widen the usage capacity of Aydın-Çine region's albite flotation and triage wastes as an alternative to feldspar in various ceramic bodies and therefore to decrease starting cost was investigated. The flotation waste (f) whose chemical composition (wt. %) is of 34,7 SiO₂, 10,3 Al₂O₃, 22,2 CaO, 15,1 P₂O₅, 11 TiO₂, 5,2 Na₂O, 0,4 Fe₂O₃, 0,2 K₂O, 0,2 MgO and 0,7 ignition loss and the triage waste (t) whose chemical composition (wt. %) is of 57 SiO₂, 19,3 Al₂O₃, 2,5 CaO, 2,0 P₂O₅, 8,5 TiO₂, 10,3 Na₂O, 0,1 Fe₂O₃, 0,1 K₂O and 0,7 ignition loss replaced whole feldspar (23 wt. %) in stoneware bodies (R1f, R1t). Both wastes were also used in a soft porcelain body as 8 (R2f-a, R2t-a), 16 (R2f-b, R2t-b) and 23 % (R2f, R2t) of feldspar. The effects of different sintering temperatures of 1150 °C and 1200 °C on the water absorption, shrinkage-expansion, melting temperature, strength, colour and microstructure properties were tried to be determined. After these results, it was concluded that albite flotation and triage wastes indicate a utilization capacity in porcelain and stoneware bodies.

Keywords: Albite triage waste, Albite flotation waste, Ceramic body, Utilization

TEŞEKKÜR

Bilgi, hoşgörü ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Bekir KARASU'ya, başta bu çalışma olmak üzere, tüm çalışmalarında değerli fikir ve yorumlarına sık sık başvurduğum sayın Yrd. Doç. Dr. Münevver ÇAKI'ya, bilgi ve birikimleriyle çalışmalarında bana destek olan Seramik Mühendisliği Bölümü hocalarıma, çalışmam sırasında teorik ve pratik yardımlarından ve desteklerinden dolayı başta Araş. Gör. Kerem ÖZBEK olmak üzere, Araş. Gör. Özgür ÖZER, Araş. Gör. Şeniz R. KUŞHAN, Öğr. Gör. A. Erman Üzgür, Araş. Gör. Kahraman ALPTEKİN ve tüm Seramik Mühendisliği Araştırma Görevlileri ve personeline, zor durumlarımda yardıma koşan değerli arkadaşım Göktuğ GÜNKAYA'ya teşekkür ederim.

Ayrıca, hayatım boyunca her zaman maddi ve manevi her türlü desteği benden esirgemeyen iki sarsılmaz kale; annem ve babama, ayrıca benimle her türlü zorluğu paylaşan ablama sonsuz teşekkürler.

Güray KAYA

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. SERAMİĞİN TARİHSEL GELİŞİMİ.....	2
2.1. Seramik Ürünler.....	2
2.1.1. Seramik Ürünlerin Özellikleri.....	3
2.1.2. Seramik Ürünlerin Sınıflandırılması	6
2.2. Porselen	4
2.2.1. Porselenin Tarihçesi	4
2.2.2. Porselen Çeşitleri	6
2.3. Stoneware	7
2.3.1. Stoneware Çeşitleri	8
3. SERAMİK BÜNYELERDE KULLANILAN TEMEL HAMMADDELER	9
3.1. Özlü Seramik Hammaddeleri	9
3.1.1. Kil ve Kaolen Grubu	10
3.2. Özsüz Seramik Hammaddeleri	13
3.2.1. Kuvars Grubu	14
3.2.2. Feldispat Grubu	17
4. FELDİSPATLARIN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ	34
4.1. Zenginleştirme	34
4.2. Kullanılan Zenginleştirme Yöntemleri	34
4.2.1. Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirme	34

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

Sayfa No

4.2.2. Triyaj (Elle ayıklama) Yöntemi ile Zenginleştirme	36
4.2.3. Boyuta Göre Sınıflandırma ile Zenginleştirme	36
4.2.4. Manyetik Ayırma ile Zenginleştirme	36
4.2.5. Elektrostatik Ayırma ile Zenginleştirme	36
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	38
5.1. Amaç	38
5.2. Kullanılan Hammaddeler	38
5.2.1. Kil	38
5.2.2. Kaolen	38
5.2.3. Kuvars	39
5.2.4. Potasyum Feldispat	39
5.2.5. Sodyum Feldispat	40
5.2.6. Flotasyon Atığı	40
5.2.7. Triyaj Atığı	41
5.3. Çalışma Esnasında Kullanılan Cihazlar	42
5.4. Porselen ve Stoneware Bünye Hazırlama Süreçleri	43
5.4.1. Çamur Hazırlama	43
5.4.2. Eleme	44
5.4.3. Şekillendirme	44
5.4.4. Kurutma	45
5.4.5. Bisküvi Pişirimi	45
5.4.6. Sırlama	45
5.4.7. Bünye ve Sır Pişirimi	45
5.5. Bünyelere Uygulanan Testler ve Analizler	46
5.5.1. Kuru Küçülme Testi	46
5.5.2. Pişme Küçülme Testi	47
5.5.3. Toplam Küçülme Testi	47
5.5.4. Kuru Mukavemet Testi	47
5.5.5. Pişme Mukavemeti Testi	48
5.5.6. Yoğunluk Testi	48

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

Sayfa No

5.5.7. Su Emme Testi	49
5.5.8. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi	49
5.5.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-Işını Saçınım Spektrometre (EDX) Analizi	50
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	51
6.1. Flotasyon Atığının Nihai Ürünün Fiziksel, Mekanik ve Mikro Yapı Özelliklerine Etkisi	51
6.1.1. Kuru Küçülme, Pişme Küçülmesi ve Toplam Küçülme Değerleri	51
6.1.2. Kuru ve Pişme Mukavemeti Değerleri	52
6.1.3. Su Emme Değerleri	53
6.1.4. Yoğunluk Sonuçları	54
6.1.5. XRD Sonuçları	55
6.1.6. Pişme Rengi	57
6.1.7. SEM ve EDX Sonuçları	60
6.2. Triyaj Atığının Nihai Ürünün Fiziksel, Mekanik ve Mikro Yapı Özelliklerine Etkisi	72
6.2.1. Kuru Küçülme, Pişme Küçülmesi ve Toplam Küçülme Değerleri	72
6.2.2. Kuru ve Pişme Mukavemeti Değerleri	73
6.2.3. Su Emme Değerleri	74
6.2.4. Yoğunluk Sonuçları	75
6.2.5. XRD Sonuçları	76
6.2.6. Pişme Rengi	78
6.2.7. SEM ve EDX Sonuçları	81
7. GENEL SONUÇLAR	88
KAYNAKÇA	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

3.1. Kristobalit, tridimit ve kuvarsın dönüşümleri.....	16
3.2. Temel silika formlarının ısı genleşmesi.....	16
4.1. Feldispat flotasyonu akım şeması.....	35
5.1. Albit flotasyon atığının XRD paterni.....	41
5.2. Albit triyaj atığının XRD paterni	41
5.3. Standart ve farklı oranlarda flotasyon atığı katkılı porselen bünyelerin 1280 °C’de pişirimleri sonucu görünüşleri	46
6.1. 1150 °C’de pişirilen R1 ve R1f bünyelerinin XRD paternleri.....	56
6.2. 1150 °C’de pişirilen R2, R2f-a, R2f-b, R2f bünyelerin XRD paternleri.....	56
6.3. 1200 °C’de pişirilen R2, R2f-a, R2f-b, R2f bünyelerin XRD paternleri.....	57
6.4. Standart ve % 23 flotasyon atığı katkılı stoneware objelerin şeffaf sır uygulanıp 1150 °C’de pişirimleri sonucu görünüşleri.....	58
6.5. Standart ve % 23 flotasyon atığı katkılı stoneware objelerin şeffaf ve renkli şeffaf sır uygulanıp 1150°C’de pişirimleri sonucu görünüşleri.....	59
6.6. Standart ve % 8-23 oranlarında flotasyon atığı katkılı porselen bünyelerin 1150 °C’de pişirimleri sonucu görünüşleri.....	59
6.7. Standart ve % 8-23 flotasyon atığı katkılı porselen objelerin şeffaf sır uygulanıp 1150 °C’de pişirimleri sonucu görünüşleri.....	59
6.8. Standart ve % 8-23 oranlarında flotasyon atığı katkılı porselen bünyelerin 1200 °C’de pişirimleri sonucu görünüşleri.....	60
6.9. Standart ve farklı oranlarda flotasyon atığı katkılı porselen bünyelerin renkli sırlar ile sırlanıp 1200 °C’de pişirimleri sonucu görünüşleri..	60
6.10. Standart stoneware (R1) (a) ve % 23 flotasyon atığı (R1f) (b) içeren bünyelerin SEM görüntüleri.....	61
6.11. Standart stoneware (R1) (a) ve % 23 flotasyon atığı (R1f) (b) içeren bünyelerin SEM fotoğrafları.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

Sayfa No

6.12. Standart porselen (R2) (a) ve % 8 (R2f-a) (b), % 16 (R2f-b) (c), % 23 (R2f) (d) flotasyon atığı içeren bünyelerin SEM görüntüleri....	62
6.13. Standart porselen (R2) (a) ve % 8 (R2f-a) (b), % 16 (R2f-b) (c), % 23 (R2f) (d) flotasyon atığı içeren bünyelerin daha yüksek büyütmede çekilmiş SEM görüntüleri.....	63
6.14. % 23 flotasyon atıklı stoneware bünyenin (R1f) SEM görüntüsü.....	64
6.15. Şekil 6.14'deki 1 numaralı bölgenin anortite ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	64
6.16. Şekil 6.14'deki 2 numaralı tanenin SiO_2 'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	65
6.17. Şekil 6.14'deki 3 numaralı fazın TiO_2 'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	65
6.18. Şekil 6.14'deki 4 numaralı tanenin CaPO_4 'a ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	65
6.19. Şekil 6.14'deki 5 numaralı fazın EDX analizi sonucu.....	66
6.20. Şekil 6.14'deki 6 numaralı tanenin EDX analizi sonucu.....	66
6.21. % 16 flotasyon atığı içeren porselen bünyenin (R2f-b) SEM fotoğrafı.....	67
6.22. Şekil 6.21'deki 1 numaralı fazın CaPO_4 'a ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	67
6.23. Şekil 6.21'deki 2 numaralı tanenin SiO_2 'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	68
6.24. Şekil 6.21'deki 3 numaralı noktanın anortite ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	68
6.25. Şekil 6.21'deki 4 numaralı fazın TiO_2 'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	68
6.26. % 23 flotasyon atığı içeren porselen bünyenin (R2f) SEM görüntüsü.....	69
6.27. Şekil 6.26'da 1 numara ile isimlendirilen fazın anortite ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	69

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

Sayfa No

6.28. Şekil 6.26'daki 2 numaralı tanenin CaPO_4 'a ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	70
6.29. Şekil 6.26'da 3 numara ile isimlendirilen fazın EDX analizi sonucu.....	70
6.30. Şekil 6.26'daki 4 numaralı fazın TiO_2 'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	70
6.31. Şekil 6.26'da 5 numarayla isimlendirilen bölgenin müllite ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	71
6.32. 1200 °C'de pişirilen % 8 (R2f-a) (a), % 16 (R2f-b) (b), % 23 (R2f) (c) flotasyon atığı içeren porselen bünyelerin SEM görüntüleri.....	72
6.33. 1150 °C'de pişirilen R1 ve R1t bünyelerinin XRD paternleri.....	77
6.34. 1150 °C'de pişirilen R2, R2t-a, R2t-b, R2t bünyelerin XRD paternleri.....	77
6.35. 1200 °C'de pişirilen R2, R2t-a, R2t-b, R2t bünyelerin XRD paternleri.....	78
6.36. Standart ve % 23 triyaj atığı katkılı stoneware bünyelerin 1150 °C'de pişirimleri sonucu görünüşleri.....	79
6.37. % 23 triyaj atığı katkılı stoneware objelerin şeffaf ve renkli şeffaf sır uygulanıp 1150 °C'de pişirimleri sonucu görünüşleri.....	80
6.38. Standart ve % 8-23 triyaj atığı katkılı porselen bünyelerin 1150 °C'de pişirimlerisyonu görünüşleri.....	80
6.39. Standart ve % 8-23 triyaj atığı katkılı porselen objelerin şeffaf sır uygulanıp 1150 °C'de pişirimleri sonucu görünüşleri.....	80
6.40. Standart ve % 8-23 triyaj atığı katkılı porselen objelerin 1200 °C'de pişirimleri sonucu görünüşleri.....	81
6.41. % 23 triyaj atığı içerikli stoneware bünyenin (R1t) SEM görüntüsü...	82
6.42. Şekil 6.41'deki 1 numaralı fazın anortite ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	82
6.43. Şekil 6.41'deki 2 numaralı tanenin CaPO_4 'a ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	83

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

Sayfa No

6.44. Şekil 6.41'deki 3 numaralı tanenin TiO_2 'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	83
6.45. Şekil 6.41'deki 4 numaralı tanenin EDX analizi sonucu.....	83
6.46. Şekil 6.41'deki 5 numaralı fazın SiO_2 'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	84
6.47. Standart porselen (R2) (a), % 8 (R2t-a) (b), % 16 (R2t-b) (c), % 23 (R2t) (d) triyaj atığı içeren bünyelerin düşük büyütmede çekilmiş SEM görüntüleri.....	84
6.48. % 16 triyaj atığı içeren porselen bünyenin (R2t-b) SEM görüntüsü.....	85
6.49. Şekil 6.48'deki 1 numaralı fazın $CaPO_4$ 'a ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	85
6.50. Şekil 6.48'deki 2 numaralı tanenin anortite ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	86
6.51. Şekil 6.48'deki 3 numaralı fazın TiO_2 'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	86
6.52. Şekil 6.48'deki 4 numaralı tanenin SiO_2 'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	86
6.53. Şekil 6.48'deki 5 numaralı alanın müllite ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	87

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

2.1. Bazı porselen çeşitleri ve özellikleri.....	6
2.2. Seger konisi 8 ve 10 arasında olan bazı plastik stoneware (% ağırlık) kompozisyonları.....	8
3.1. Kuvarsın ısı değişimi.....	15
3.2. Bazı feldispat minerallerinin kimyasal bileşimi.....	19
3.3. 1993 yılı feldispat fiyatları.....	27
3.4. Türkiye feldispat tüketimi.....	29
3.5. Seramik endüstrisinde kullanılan Na-feldispat fiyatları.....	32
3.6. Cam endüstrisinde kullanılan K-feldispat fiyatları.....	32
3.7. Cam endüstrisinde kullanılan Na-feldispat fiyatları.....	33
3.8. Mikronize feldispat fiyatları.....	33
5.1. Bünye reçetelerinde kullanılan killerin % kimyasal analizleri.....	38
5.2. Kullanılan killerin % mineralojik analizleri.....	38
5.3. Bünyelerde kullanılan kaolenlerin % kimyasal analizleri.....	39
5.4. Kullanılan kaolenlerin % mineralojik analizleri.....	39
5.5. Reçetelerde kullanılan kuvarsın % kimyasal analizi.....	39
5.6. Kullanılan kuvarsın % mineralojik analizi.....	39
5.7. Bünyelerde kullanılan potasyum feldispatın % kimyasal analizi.....	40
5.8. Kullanılan potasyum feldispatın % mineralojik analizi.....	40
5.9. Bünyelerde kullanılan sodyum feldispatın % kimyasal analizi.....	40
5.10. Kullanılan sodyum feldispatın % mineralojik analizi.....	40
5.11. Bünyelerde feldispat yerine kullanılan flotasyon atığının % kimyasal analizi.....	41
5.12. Bünyelerde feldispat yerine kullanılan triyaj atığının % kimyasal analizi.....	41
5.13. Standart ve flotasyon atıklı reçetelerin hammadde % ağırlık oranları.....	43
5.14. Standart ve triyaj atıklı reçetelerin hammadde % ağırlık oranları.....	44
5.15. R1 ve R2 kodlu reçetelerin mineralojik analizi.....	44

ÇİZELGELER DİZİNİ (DEVAM)

Sayfa No

6.1. Standart ve flotasyon atığı içeren reçetelerin kuru küçülme, pişme küçülmesi ve toplam küçülme değerleri.....	52
6.2. Standart ve farklı flotasyon atığı katkılarıyla hazırlanan bünyelerin kuru ve pişme mukavemeti değerleri.....	53
6.3. Standart ve flotasyon atıklı reçetelere ait % su emme değerleri.....	54
6.4. Standart ve flotasyon atıklı reçetelere ait yoğunluk değerleri.....	55
6.5. Bünyelere ait renk parametreleri.....	58
6.6. Standart ve triyaj atığı içeren bünyelerin kuru küçülme, pişme küçülmesi ve toplam küçülme değerleri.....	73
6.7. Standart ve farklı oranlarda triyaj atığı ile hazırlanan bünyelerin kuru ve pişme mukavemeti değerleri.....	74
6.8. Standart ve triyaj atığı içeren bünyelere ait % su emme değerleri.....	75
6.9. Standart ve triyaj atığı içeren bünyelere ait yoğunluk sonuçları.....	76
6.10. Standart ve triyaj atıklı numunelerin renk değerleri.....	79

1. GİRİŞ

Dünyadaki saf feldispatların tümünün köpüklü flotasyon yöntemi sayesinde pegmatitlerden elde edildiği bilinen bir gerçektir. Bu hammaddenin zenginleştirme işlemleri sonucu büyük miktarlarda atık malzeme açığa çıkmaktadır. Aydın bölgesi albit yataklarından elde edilen triyaj ve flotasyon atıklarının stoneware ve yumuşak porselen sırlarında kullanılan feldispatın yerini alabileceği çeşitli çalışmalarla belirlenmiştir [1-4].

Bu çalışmada, aynı bölge flotasyon ve triyaj atıklarının SK 6-SK 8 sıcaklık aralığında pişen ve düşük su emme özelliğine sahip bünyelerde kullanım kapasitesi sergileyip sergilemedikleri incelenmiştir. Hem atık malzemelerin kullanım yelpazesini genişletmek böylece değerlendirilebilirliğini yükseltmek hem de bünyelerin başlangıç maliyetini düşürmek fikri bu araştırmanın temelini oluşturmaktadır.

2. SERAMİĞİN TARİHSEL GELİŞİMİ

Teknolojik açıdan, seramiği, anorganik maddelerin dikkatlice hazırlanıp harmanlanması, şekillendirilmesi, kurutularak pişirilmesi sonucu elde edilen ürün şeklinde tanımlamak mümkündür.

Porselen eşya ilk defa Çin’de M.Ö. 185 yıllarında bulunmuştur. M.S. 13. yüzyılda Markopolo Çin’den İtalya’ya porselen eşya getirmiş, daha sonra Portekizli tüccarların da taşıdığı porselenler Avrupa’da hayranlık uyandırmıştır. Porselen isminin İtalyancada “Porcellana” denilen, sedef görünüşteki bir yumuşakça kabuğuna izafeten verildiği söylenmektedir [5-8].

Porselenin, Avrupa’da 10. yüzyıldan beri tanınmasına rağmen ancak 17. yüzyılda Avrupalı porseleni araştırmaya başlamış ve ilk porseleni 1750 yılında üretebilmiştir. İlk porselen fabrikası ise Fransa’nın Sevr şehrinde kurulmuştur. Bu tarihlerden sonra seramik ve porselen gerek teknik kalite, gerek estetik değer ve diğer üretim teknolojileri yönünden çok hızlı gelişmeler kaydederek şu anki durumuna ulaşmıştır [6].

20. yüzyılın başlarında kil, kuvars, feldispat gibi temel hammaddelerden üretilen klasik seramik ürünler artık gelişmekte olan kimya, metalürji sanayilerinin ve elektrotekniğin isteklerini karşılayamaz hale gelmişti. Bunun üzerine steatit, kordiyerit gibi maddeler, saf oksitler, titanatlar, ferritlerden yararlanarak yüksek sıcaklıklara, kimyasal etkilere ve aşınmaya karşı dayanıklı elektrik, dielektrik, yarı iletken, manyetik ve ferromanyetik özelliklere sahip seramik malzeme üretimine başlanmıştır.

Son 20 yıl içinde bu ürünlere nükleer teknikte, roket, füze, vb. üretiminde kullanılmak üzere karbür, nitrür, borür, fosfürlerin yanı sıra hem seramik hem de metal özelliklerini taşıyan sermetler de katılmıştır [5].

2.1. Seramik Ürünler

İlk seramik çanağı tesadüfen elde eden insan, önüne çıkan bu imkânı bütün gücü ile geliştirmeye çalışmıştır. Her geçen gün özelliklerine yeni üstünlükler katılarak seramiklerin kullanım alanları hızla artmış, sonuçta 21. yüzyılın en etkin malzemelerinden biri olmaya aday hale gelmiştir.

2.1.1. Seramik Ürünlerin Özellikleri

Seramik malzemeler 900 °C-1800 °C sıcaklıkları arasında pişirilerek doğanın tüm şartlarına dayanıklılık kazanırlar. Seramik malzemelerin önemli özellikleri şunlardır:

a) Kimyasal Dayanım

- Asitlerden (florik asit hariç),
- Alkalilerden,
- Bazlardan,
- Korozyondan etkilenmezler.

b) Fiziksel Dayanım

- Sert malzemelerdir.
- Kolay çizilmez ve aşınmazlar.
- Özel aşındırıcı amaçla üretilmiş seramikler tüm diğer metal ve malzemeleri aşındırma ve kesmede kullanılacak kadar sertliğe sahiptirler (korund, SiC, sentetik elmas gibi).
- Mekanik dayanıklılıkları fazla değildir. Darbelere karşı kırılırlar.
- Basınca dayanıklıdır.
- Mikroyapısında camsı faz miktarı yüksek olan porselen ürünler yarı saydamlık özelliğine sahiptirler.
- Yoğunlukları genelde metallere göre daha düşüktür.
- Sağlık ve estetik ile ilgili seramiklerin kullanılan yüzeyleri sır dediğimiz bir cam tabaka ile kaplanmıştır. Sırlı yüzeyler; parlaktırlar, gözeneksizdirler, kir tutmazlar, mikrop ve bakteri barındırmazlar, kolay temizlenirler.
- Isı değişikliklerine ve şoklara karşı dayanıklıdır. 100-500 °C gibi sıcaklıklardan normal oda sıcaklığına aniden soğutulduklarında seramiklerde genellikle herhangi bir tepki görülmez [6].

c) Elektriksel Özellikler

- Genellikle elektriği iletmezler. Bu özelliklerinden dolayı düşük gerilim yalıtkan malzemesi olarak büyük bir çoğunlukla, yüksek gerilim yalıtkan malzemesi olarak da tamamıyla seramik ürünler kullanılır.
- Ayrıca, fırınların özel direnç malzemeleri olarak faydalanılan iletken seramikler de mevcuttur (SiC , NaSi_2 , grafit gibi).

d) Isı İletim Özellikleri

- Özel olarak porozite içeriği fazla ve lif formunda üretilen seramikler ısı izolasyonu yüksek ve ısıya dayanıklı malzemelerdir.
- Isıyı iyi iletme üzere üretilen seramikler fırınlarda ve metal eritme potalarında kullanılmaktadır (SiC , grafit gibi).

e) Refrakterlik Özelliği

- Isıya dayanıklı malzemelerdir. Bu açıdan soba, fırın, şömine, sanayi fırınlarında kullanılan tek malzeme seramiktir.

f) Şekillenme Özelliği

- Seramikler çok çeşitli metotlar kullanılarak şekillendirilebilme özelliğine sahiptirler. Bu sayede her türlü şekil verilebilen bir malzemedir. Seramiklerin sahip oldukları üstünlüklere, sürdürülmekte olan yoğun araştırmalar ile yenilerinin ilâve edilmesi beklenmektedir [6].

2.1.2. Seramik Ürünlerin Sınıflandırılması

Seramikler kullanım alanlarına, kullanım amaçlarına, pişirim sıcaklıklarına ve işlevlerine göre farklı şekillerde sınıflandırılabilirler [5-6, 9-10].

2.2. Porselen

2.2.1. Porselenin Tarihçesi

Porselen, ilk olarak Çinliler tarafından bulunmuş, yüzyıllardan beri de geleneksel bir “saray sanatı” olarak özenle yaşatılmış ve sürdürülmüştür. Porselen ilk üretilmeye başlandığı yıllarda “ Deniz Kabuğu ” ya da “ İncinin Yaratıcısı ”

gibi bir anlam taşımaktaydı. Ayrıca, porselen kelimesinin “ Porcellena ” dan geldiği de öne sürülmektedir. Nitekim porcellana, Afrika ve Asya’nın bazı bölgelerinde bulunan küçük, beyaz bir deniz salyangozu kabuğunun adıdır. Geçmişte para yerine de kullanılan bu parlak kabuğun Portekiz dilindeki adı “ Porcellana ” dır. Bütün bunlar sözü edilen bu parlak, beyaz ve yarı saydam kabukla olan benzerliğinden ötürü topraktan yapılan bu ince beyaz sanat eserlerine porselen dendiğini göstermektedir [7].

Porselen; beyaz pişen killer, kaolen, kuvarstan üretilmiş, geçirgen, vitrifiye edilmiş ürüne verilen isimdir. Teknik bir malzeme olan porselen yüksek mekanik ve elektrik mukavemete ve yüksek kimyasal dayanıma sahiptir [11-12]. Bu özelliklerinin yanı sıra yarı ışık geçirgenliğinin de sağlandığı, sırlı veya sırsız, teknik ve sanatsal amaçlı kullanılabilen bir seramik malzemedir [13]. Porselen bileşimi açısından cama benzemektedir. Porselen bisküvisi, içine yaklaşık % 70-80 oranında başka küçük kristaller eklenmiş camdan oluşmaktadır. Sözü edilen cam, porselen bünyenin aynı zamanda transparan olmasının da nedenidir [14].

Porselen üretiminde ürün kalitesini etkileyen parametreler içerisinde çamurun tane inceliği, reçetesi ve pişme sıcaklığı büyük önem taşır. Ürünün fiziksel özellikleri bu parametrelere bağlı olarak değişmektedir [15].

Porselen orijinal olarak M.Ö. 9. veya 10. yüzyılda Çin’de üretilmiştir. İlk porselenin büyük olasılıkla yumuşak porselen olduğu sanılmaktadır. Çin ile rekabet eden Kore yoluyla ülke sınırları dışına çıkarılarak Japonya’ya ulaşmıştır. Küçük Asya’ya yayılmış olan Çin porselen örneklerinin Avrupa’da tanınmasına hacli seferleri neden olmuştur [8]. Avrupalılar Çin porselenini taklit etmeye çalışmışlar ve 16. yüzyılda İtalya’da ilk başarılı girişimler gerçekleştirilmiştir [6].

Avrupa’da ilk porselen üretim çabaları, 1695 yıllarında Fransa’da St. Cloud kentinde, Reaumur ve Morin tarafından gerçekleştirilmiştir. Teknik açıdan porselen diye tanımlanabilecek ilk ürün, Almanya’nın Meissen kentinde 1709 yılında Johann Friederich Böttger tarafından, “sert porselen” türünde üretilmiştir [10-11].

2.2.2. Porselen Çeşitleri

Temelde sert ve yumuşak porselen olmak üzere iki grupta karakterize edilirler. Her ikisi de kuvars-kaolen-feldispat üçlü denge diyagramında yer alır. Sert veya yumuşak porselen tanımı ürünün mekanik dayanımından ziyade pişme sıcaklığı ve bileşimindeki farklılıklardan kaynaklanır. Yumuşak porselenler sert porselenlere göre daha düşük sıcaklıklarda pişirilirler. Pişirim sıcaklığı, bünyedeki yüksek akışkanlaştırıcı konsantrasyonunun bir belirtisidir. Yumuşak porselen grubunun genel bileşen yüzdesi 30-40 kil, 25-30 kuvars ve 30-40 feldispat şeklinde bilinmektedir [9].

Sert ve yumuşak porselenin yanı sıra elektro porselen, steatit porselen, firit porseleni, sağlık gereçleri porseleni, laboratuvar porseleni, diş porselen grupları da tanımlanmaktadır.

Çizelge 2.1' deki değerler sert ve yumuşak porselen grupları içinde yer alan farklı porselen türlerinin mineral yapılarını ve pişme sıcaklıklarını göstermektedir. Çoğu zaman bu değerler kesin sınırlarla birbirinden ayrılamazlar. Bir türden diğerine geçişte ara değerlere sahip ürünlere seramik teknolojisinde sıkça rastlanmaktadır. Çizelge 2.1' de verilenlerin dışında çok sayıda porselen türü de bulunmaktadır.

Çizelge 2.1. Bazı porselen çeşitleri ve özellikleri

Türü	Kaolen (%)	Feldispat (%)	Kuvars (%)	Seğer Koni Numarası	Sıcaklık (°C)
Sert porselen	50	25	25	14	1400
Yumuşak porselen	35-42	30-35	23-30	8-9	1280-1350
Diş porseleni	5-10	70-80	10-20	9-11	1300-1340
Elektroporselen (Düşük gerilim)	50	25	25	12-13	1360-1380
Elektroporselen (Yüksek gerilim)	40	20	40	12-13	1360-1380
Sağlık gereçleri	45	30	25	8-9	1280-1300
Otel porseleni	50-55	22-23	22-28	14-15	1400-1425

2.3. Stoneware

İlk stoneware ürün Çin’de keşfedilmiş olup, bu keşif çömlek teknolojisi tarihinde büyük bir çıkış açmıştır. Stoneware Avrupa’ya çömlek ustalarının doğru kili bulup ürünleri kolayca pişirecekleri fırınları üretme kabiliyeti göstermeleriyle gelmiştir.

Seger konisi 6 ve 14 aralığında pişirilen camsı, külrengi, soluk sarı veya kahve rengi seramik ürünler stoneware olarak isimlendirilebilir [16, 17]. Pişirim sıcaklıkları açısından diğer bünyeler ile karşılaştırıldıklarında orta sıralarda yer alırlar. Poroz bünyeler geliştirildiklerinde camsı hale gelirler ve neticede bir stoneware bünyesi ortaya çıkar. Teknik amaçlar için, gerektiğinde ince vitra bünyelerin renk ve parlaklıkları azaltılarak stoneware oluşumu sağlanabilir.

Stoneware ismi bünyenin yoğun, sert ve su geçirmez karakterde olmasından kaynaklanmaktadır. Düşük sıcaklıkta pişen seramik bünyelerden farklı olarak yoğun ve pekişmiş bir yapıya sahiptir. Böylesi bir bünyenin pişirim sıcaklıkları kullanılan ergiticinin bileşimine bağlı olarak 1100 °C’den 1200 °C’ye kadar değişir [18-19]. Stoneware bünyenin nispeten yüksek sıcaklıkta pişirimi, temel ergitici olarak feldispat kullanımını mümkün kılar. Feldispatın geniş pişirim aralığına sahip olması, ucuzluğu ve kolay temin edilebilirliği temel ergitici olarak tercihinin başlıca sebepleridir [16].

Stoneware bünye bazen kahverengi tonlarında, çoğunlukla da açık gri ve krem renklerinde olabilir. Genellikle oksitleyici atmosferde pişirilir, nadiren indirgen atmosfer kullanılır. Bu da doğal olarak bünyenin renk değişiminde etkilidir. Stoneware bünyeler düşük poroziteye sahiptirler ve yüksek mekanik mukavemet sergilerler [9]. Pişmiş stoneware % 3’ün altında bir su emme değerine sahiptir.

Yapıda grog ve ateş kili kullanılabilir. Bazı ateş killeri stoneware killeri ile neredeyse aynı özelliğe sahiptir fakat bu killerin pişirim sıcaklığı yüksek, plastikliği düşüktür. Daha sert ve kaba bünyeler için stoneware kili ve ateş kilinin bir arada kullanımı idealdir. Bazen grog yerine kum kullanımı mümkündür. Fakat % 10 dan fazla kum ilâvesi durumunda pişmiş üründe çatlamlar meydana gelebilir.

Doğal stoneware kilinin bulunamadığı durumlarda yüksek sıcaklık pişirimleri için uygun bünye kaolen, ball kili, feldispat ve flint kullanılarak yapılabilir. Fakat, bu tür bünyelerin plastikliği doğal stonewareden daha düşük olabilir. Çizelge 2.2’ de Seger konisi 8 ve 10 arasında olan bazı plastik stoneware kompozisyonları verilmektedir.

Bünye A, büyük miktarda stoneware kiline sahiptir. Plastikliği arttırmak için bir miktar ball kili ve daha yoğun bir yapı eldesi için de feldispat ilâve edilmiştir. Bünye B, benzer bir yapıya sahiptir. Ancak, ball kilinin fazla oluşu plastikliğini arttırmıştır. Bünye C’de, plastikliği daha az olan Sagger kili kullanılmış ve sır-bünye uyumunu sağlamak için de % 10 flint ilâvesi yapılmıştır. Bünye D, yüksek oranlarda (% 30) ateş kili kullanılmasından dolayı kaba (sert) bir bünye tipidir. Bünye E, stoneware kilinin yerini kaolen ve ball kilinin aldığı bir bünyedir ve bir miktar kırmızı kil ilâvesi ile renklendirilmiştir. Son olarak bünye F, döküm yöntemi ile şekillendirme için dizayn edilmiş bir stoneware bünye çeşididir [16].

Çizelge 2.2. Seger konisi 8 ve 10 arasında olan bazı plastik stoneware (% ağırlık) kompozisyonları

	A	B	C	D	E	F
Stoneware kili	80	75	40	30	-	20
Sagger kili	-	-	20	-	-	-
Ball kili	10	15	20	30	30	15
Kaolen	-	-	-	-	40	25
Kırmızı kil	-	-	-	10	5	-
Feldispat	10	10	10	-	15	20
Flint	-		10	-	10	20
Ateş kili	-	-	-	30	-	-

2.3.1. Stoneware Çeşitleri

Stoneware bünyeler hammadde bileşimlerine ve pişirim sıcaklıklarına göre; ince stoneware, ısıl şoka dayanıklı stoneware, beyaz stoneware, elektriksel stoneware, vb. olarak isimlendirilirler [16].

3. SERAMİK BÜNYELERDE KULLANILAN TEMEL HAMMADDELER

Seramik bünye terimi, herhangi bir ürünün yapımı için hazırlanmış hammadde karışımı veya sırlı kısmın dışındaki ürünün ana parçasını kapsar.

Seramik bünyelerin teknolojisi çok karışıktır. Genelde geleneksel bünyelerin renk, doku, şekillenebilirlik niteliklerini ifade eden ayırt edici isimler vardır. Bu bünyeler yaygın olarak kil, feldispat, kuvars üçlü sisteminde yer alırlar [20].

Seramik hammaddelerin pek çok çeşidi bulunmakta olup bunlar genelde üç grupta toplanır;

- 1- Kil ve kaolen grubu
- 2- Kuvars grubu
- 3- Feldispat

Kil ve kaolen grubu özlü, kuvars ve feldispat grubu ise özsüz hammaddelerdir.

3.1. Özlü Seramik Hammaddeleri

Su ile yoğrulabilen, dağılmadan kolaylıkla şekillendirilebilen, kurudukları zaman verilen şekli koruyabilen hammaddeler özlü seramik hammaddeleri olarak adlandırılır. Feldispatların asidik ortamda bozunması sonucu oluşan kaolen, kaolenlerin doğal olaylarla taşınıp başka yerlerde yataklanması ile oluşan killer, bazik ortamda feldispatların bozunması ile ortaya çıkan montmorillonit ve bu minerallerin doğal etkilerle taşınması sonucu meydana gelen bentonit mineralleri özlü seramik hammaddelerdir.

Özlü seramik hammaddeleri kendi aralarında özlülük derecesine göre sıralanırlar. Sıralamada etken olarak, oluşum koşullarına göre içerdikleri tane irilikleri ve yoğrulmaları için alabildikleri su miktarı gösterilebilir. Buna göre en özlü hammadde olarak birinci sırayı montmorillonitik yapıya sahip killer alırken, sonuncu sırada kaolinler yer alır [10].

3.1.1. Kil ve Kaolen Grubu

Bunlara plastik seramik hammaddeleri de denilmektedir. Kil, temel bir üretim aracı ve önemli bir çevre elemanıdır. Seramik ve diğer teknolojik üretimdeki önemi ve yeri sayesinde çağlar boyunca ilk insandan günümüze kadar sürekli bir ihtiyaç malzemesi şeklinde karşımıza çıkmaktadır [21]. Kil terimi teknik açıdan çeşitli tanımlamalar ile bir ortaklığa sahiptir. Genelde yapılan tanımlamalar;

- Belirli miktarda su ile karıştırıldığında plastiklik gösteren, doğal, topraksı, ince taneli bir malzeme [22].
- Su ile ıslatıldığında yapışkan bir kütle halini alan, su ile karıştırılması durumunda döküm özelliği kazanabilen, kurutulduğunda sert, gevrek olan ve şeklini kaybetmeyen bir toprak, biçimindedir [23].

Kaolen ise kil mineralleri sınıflandırması içinde belli bir gruba verilen isimdir. Kaolenler primer oluşurlar ve yapılarında daha az safsızlık içerdiklerinden doğal görünüşleri gibi pişme renkleri de beyazdır. Kaolenlerin plastiklikleri ve kuru mukavemetleri killere oranla daha düşüktür.

Kil ve kaolenler oluşum bakımından birbirlerine benzerler. Ancak, primer yatakları kaolenler, sekonder yatakları da killeri teşkil ederler.

Kaolenler, feldispatik kayaçların doğa koşullarında kimyasal ve fiziksel etkenlerin etkisi ile bozunmasıyla meydana gelmişlerdir [5, 24]. Kaolenlerin rüzgar, su, vs. gibi doğal şartların etkisi ile bulundukları ortamdan taşınıp, arazi içerisindeki çukurlara dolup, buralarda zamanla çökmesi ile kil yatakları oluşur [6, 24-27].

Kil Mineralleri ve Kimyasal Yapıları

Killer doğada saf halde bulunduğu zaman beyaz, bunun dışında sarıdan, pembeye, kırmızımsı kahverenginden mavimsi griye, yeşile, siyaha kadar değişen renklerde bulunabilirler. Bu renk değişimi taşınmanın cinsine bağlıdır. Killer taşındığı yol üzerindeki yabancı maddelerle ve bitki artıklarıyla karışırlar. Kilde limonit varsa rengi esmer, demir peroksit bulunması halinde kırmızı, mangan oksit veya lignit varsa siyah, organik maddeler mevcutsa menekşedir [22-23, 28-33].

Killerin pişirim sonrası rengi, pişirim öncesine göre çok farklı olabilir. Kilin piştikten sonra alacağı renk, pişme sıcaklığı, pişme türü ve kilin içerdiği renk veren oksit miktarına bağlıdır. Bünyede bulunan oksitlerin miktarıyla ilişkili olarak pişirim sonrası renk, çok açık sarıdan koyu pas rengine hatta redüksiyonlu ortamlarda siyaha kadar dönüşebilir. Kil içinde kireç de bulunabilir. Bu durumda bünyede pişme esnasında sarı bir renklenme görülür [30].

Kil minerallerinin bileşimini genellikle alüminyum silikatlar oluşturmakla birlikte bir kısım kil minerallerinde alüminyumun yerini magnezyum veya kısmen demir almaktadır. Bazı killer, bir cins kil mineralinden, bazıları ise bir kaç kil mineralinin karışımından meydana gelmektedir [31].

Killerin Özellikleri

a) Partikül Boyutu: Kilin tane boyutu kuru mukavemet, plastisite, temel iyon değişim kapasitesi gibi özellikleri etkilemesi açısından çok önemlidir.

Hegzagonal tabakalı kristaller olan nakrit, dikit ve kaolin genellikle 0,1 µm ile 2 µm arasında değişen çok küçük tane boyutlarında bulunurlar. Tüp şeklindeki halloysit taneleri ise sert ve kolaylıkla kırılmayan minerallerdir. İnce kristal tabakalardan oluşan montmorillonit ise ince taneli kil minerallerinden olup bunların yarı çapları 0,01-2 µm arasında değişir. Çok ince taneli illit, 0,05 yarıçapında olup, plastikliği çok düşüktür. Ancak, illitin plastikliğinin tane boyutundan ziyade içerdiği alkalilerle ilgili olduğu düşünülmektedir [22, 34].

b) İyon Değiştirme: Kil mineralleri, yapıları dışında tuttukları bazı anyon ve katyonları, su solüsyonunda bulunan diğer anyon ve katyonlarla değiştirme özelliğine sahiptirler. Kilin fiziksel özelliklerinden bazıları, içerdiği değişebilen iyonun cinsine ve miktarına bağlıdır. İyon değişimi genellikle sulu ortamda gerçekleşmesine rağmen, susuz ortamda da oluşabilir. Kil minerallerinin değişebilir katyonları Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^{+} , NH_4^{+} , K^{+} , Na^{+} , değişebilir anyonları ise SO_4^{-2} , Cl^{-} , PO_4^{-3} , NO_3^{-} tür [31, 35].

Kil minerallerinde, yer değişebilen Na^{+} ve K^{+} gibi iyonlar birbiri üzerine stoklanmış kil plakalarının oluşturduğu agregaların ara yüzeylerine absorbe olurlar. Eğer agregalar su içinde dağıtılsa, alkaliler serbest kalarak suya geçer.

Böylece kil tanelerinin taban yüzeyleri negatif olarak yüklenir. Bu tür şarjlanma davranışından dolayı kil plakalarının taban yüzeyleri daima pH' dan bağımsız olarak negatif yüklüdür [36].

c) Organik Maddeler ile Reaksiyonu: Bütün killerde bir miktar organik malzeme vardır. Bu miktar kaolenlerde çok fazladır. Linyit, mum ve hümik asit gibi organik maddeler killerin plastiklik ve kuru özelliklerini etkiler. Kil minerallerinin özelliklerini incelerken, kristal yapısını bozmadan organik maddeyi gidermek gerekir [20].

d) Plastiklik Özelliği: Killerin plastikliği, killerin belirli miktarda su ile karıştırıldıktan sonra plastik bir hâl alması ve basınç altında kırılmadan, çatlamadan, yapışmadan şekillendirilebilmesi şeklinde tanımlanabilir [20, 37]. Killerin bu özelliği kristallerinin ince levhacıklar şeklinde olmasından kaynaklanır. Kil içerisinde levhacıklar üst üste birikmiş paketler halinde bulunur. Su ile çamur yapıldığında su, levhacıkların arasına girer. Çamur bir taraftan basıldığında levhacıklar bir biri üzerinden kayarak verilen şekli alır. Killerin plastikliği, işlenebilir bir çamur elde edebilmek için kullanılması gereken su miktarı ile belirlenir. Plastik özelliği kazanabilmesi için killere ilâve edilen suya plastiklik suyu denir [37]. Kil ne kadar az su ile çamur hale gelirse, o kadar plastiktir. Bu, irili ufaklı tanelerin yan yana olmasına da bağlıdır. Aşırı öğütülmüş kil plastikliğini kaybeder. Çünkü, bütün kristaller küçülmüş ve aynı boya gelmiştir. Killerin plastikliği bazı katkı maddeleri ile arttırılabilir. Bu katkıların en önemlileri: bentonit, dekstrin, hümik asidi gibi kolloid çözelti vermeye yatkın maddelerdir.

e) Akışkanlık: Kilin yapısına ve suya ilâve edilen çözünür madde oranına göre kil-su karışımları bir kaç tip akışkanlık gösterir. Bu akışkanlıkların incelenmesine “reoloji” denir. Önemli akış tipleri: plastik akış ve elastik akış olup, sıvılar tarafından gösterilen viskoz akıştan farklıdır [20]. Kil-su sistemlerinin viskozite ve tiksotropi gibi reolojik özelliklerinin saptanması seramik ve daha pek

çok endüstri dalı için önemlidir. Killerin reolojik özellikleriyle ilgili halen pek çok çalışma yapılmaktadır [38-40].

f) Kolloidal Özellikleri: Seramik şekillendirme işlemlerinin büyük çoğunluğu “kil+su” sistemine dayanır. Bazı çok küçük taneli cisimler suda erimezler ve su içinde uzun süre yüzerek çökmeden durabilirler. Normal mikroskopla bakıldığında görünmezler, ancak elektron mikroskobu ile görülebilirler. Filtre kağıdından süzülendiğinde kağıttan geçerler. Bu tip çözeltilere “kolloid çözelti” denir.

Kolloid partiküller suyu ya iterler ya da çekerler. Seramik malzemelerin hemen hepsi su çeken sınıfa dahildir. Kil mineralleri çok özel kolloidlerdir. Yüzeyler ve kenarlar olmak üzere iki belirgin yüzey alanına sahiptirler. Kenarda negatif yük, yüzeylerde ise pozitif yük olması olasıdır. Bu nedenle karışık bir toprak (flok) oluşabilir [20].

Killer su ile karışınca negatif yüklenir. Bazı kimyasal maddelerin (elektrolit) ilâvesiyle bu kolloid hâl daha da arttırılabilir. Uygun elektrolitlerin başlıcaları NaOH, Na_2CO_3 ve Na_2SO_3 gibi suya hidroksil grubu veren maddelerdir. Dolayısı ile, killer çok az bir suda bile yüzme olanağı kazanarak çok yoğun konsantrasyonlarda dahi akışkan bir çamur meydana getirebilirler. Killerin bu özelliğinden döküm ile şekillendirme tekniğinde çok faydalanılır.

3.2. Özsüz Seramik Hammaddeleri

Su ile karıştırıldıklarında kolayca şekil verilemeyen, verilse bile bir dış etken ile şekillerini kaybedip dağılan maddeler özsüz hammaddelerdir [7]. Özsüz hammaddeler katıldıkları seramik çamurunu da özsüzleştirerek plastikliğini azaltırlar. Genelde çamurun kuru mukavemet, kuru küçülme, pişme küçülmesini azaltırlar ve su emmeyi arttırırlar [20].

Pişmekte olan üründe de önemli rol oynayan özsüz seramik hammaddeleri, çamurun pişme özelliklerini ve pişme sıcaklık aralığını da etkiler. Çamura katılan özsüz hammaddenin türüne ve oranına bağlı olarak, çamurun pekişme sıcaklığı genelde yükselse de, ortaya çıkan daha geniş bir sinterleşme aralığı, çoğu seramik ürün için bir avantaj olarak kabul edilir.

Bazı özsüz hammaddeler (örneğin, feldispat, pegmatit, kalsiyum karbonat, kemik külü gibi) büyük ölçüde pişme sıcaklığının ve katkı oranlarının da etkisi ile bünye içinde eritici özellik göstererek, erken sinterleşmesini sağlarlar.

Özsüz hammaddeler doğal ve yapay olmak üzere iki grupta toplanabilir:

1. Doğal Özsüz Hammaddeler

- a) Kuvars
- b) Feldispat
- c) Magnezit
- d) Dolomit
- e) Talk
- f) Vollastonit
- g) Boksit

2. Yapay Özsüz Hammaddeler

- a) Şamot
- b) Silisyum karbür
- c) Zirkonyum oksit
- d) Kalsiyum fosfat

3.2.1. Kuvars Grubu

Bir seramik bünyenin kil gibi plastik ve dolgu özelliği olan hammaddeler yanında kuvars gibi plastik olmayan, yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutacak bir hammaddeye ihtiyacı vardır.

Kuvars yer yüzünün bilinen kısmının % 25' ini oluşturur. Oksijenden sonra dünyada en çok rastlanan silisyumdur [41]. Özgül ağırlığı $2,65 \text{ gr/cm}^3$ tür. Sertliği Mohs Skalasına göre 7 olup, 1785°C gibi yüksek bir sıcaklıkta ergir [42]. Camsı ve yağimsı parlaklık gösteren kuvars genellikle renksiz ve beyazdır. Ancak, içerdiği yabancı maddelere bağlı olarak değişik renklere sahiptir. Bu renkler; kırmızı, pembe, eflatun ve beyaz olabilir. Saf kuvars % 46,7 Si ve % 53,3 O içerir [7, 43]. Kuvars iri taneli ve kriptokristalin olmak üzere iki grup altında incelenebilir. İri taneli kuvarslar renklerine göre çeşitli adlar alırlar [44-45].

Kuvarsın Isıl Davranışı

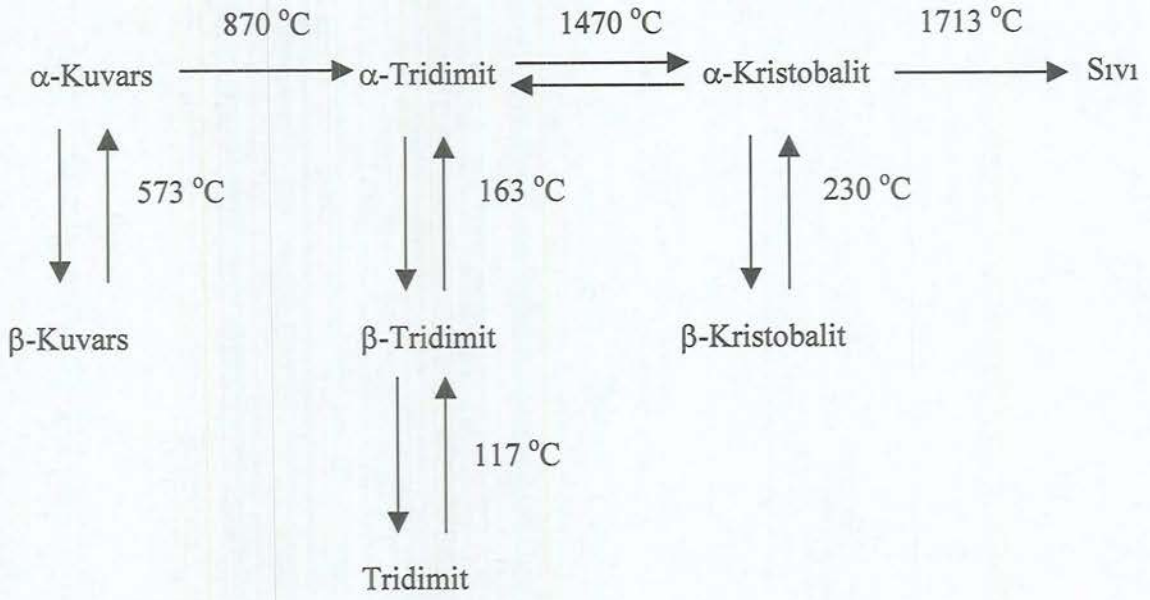
Saf kuvars ısıtılmaya başlandığında çeşitli sıcaklıklarda dönüşüme uğrar. Çizelge 3.1’de kuvarsın ısıtıldığı zaman kristal şeklini değiştirdiği, yoğunluğunun azalıp hacminin arttığı görülmektedir.

Eğer kuvars ısıtma sonrası çok uzun sürede soğumaya tabi tutulursa, kuvars dönüşümleri mümkün olurken soğuma hızlı yapılırsa kuvars yüksek sıcaklıktaki haliyle soğur, diğer modifikasyonlara geçecek zaman bulamaz. Fırınlarda hızlı soğutma yapıldığından fırından çıkan mamülde bütün modifikasyonlar 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 hacmin küçülmesine neden olurlar (Şekil 3.1).

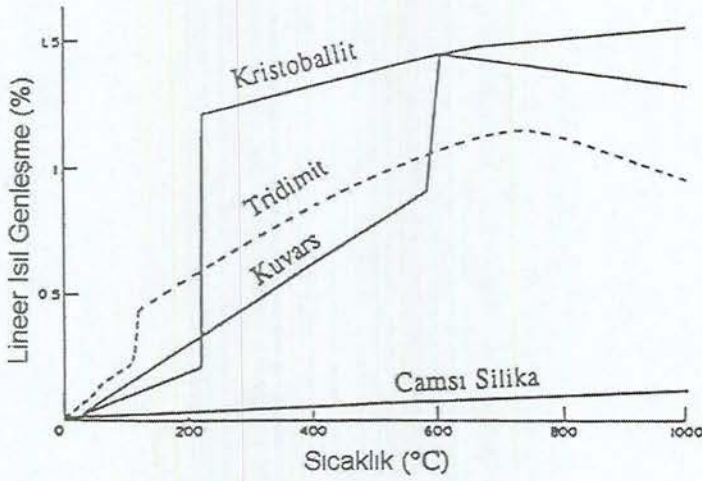
Çizelge 3.1. Kuvarsın ısıl değişimi [46]

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

Kuvarsın polimorfları seramik açısından çok önemlidir. Dönüşüm sıcaklıklarında hacim değişiklikleri olacağından bu bölgelerdeki ani sıcaklık dalgalanmalarından sakınmak ve bu noktalardan yavaş geçmek lazımdır. Aksi halde çatlamlar meydana gelir. Silikanın lineer ısıl genleşmesi Şekil 3.2’de görülmektedir [6, 22, 47-49].



Şekil 3.1. Kristobalit, tridimit ve kuvarsın dönüşümleri [46].



Şekil 3.2. Temel silika formlarının ısı genleşmesi

Kuvarsın Seramik Bünyeye Etkisi

Bünyedeki kuvars yapının kuru küçülmesini azaltır, plastikliği düzenlemeye yardım eder ve pişme sırasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir. Aynı zamanda pişmiş bünyenin beyazlığını kontrol etmede de kullanılır. Belki de en önemli fonksiyonu, bünyenin ısı genleşmesini kontrol etmesidir. Cam formunda çok düşük ısı genleşmeye sahip olan kuvars, serbest formda bünyenin ısı genleşmesini, dolayısıyla sır çatlak dayanımını kontrol eder. Çünkü, serbest haldeki kuvarsın ısı genleşmesi cam içindeki kuvarstan çok daha yüksektir. Ancak, bu pozitif etkilerine rağmen kristalin kuvarsın allotropik dönüşümleri pişirme esnasında dikkat edilmesi gereken önemli bir unsurdur [50].

3.2.2. Feldispat Grubu

Türkiye'de seramik sektörü, ürün kalitesi ve üretim miktarı bakımından Avrupa ile yarışacak hale gelmiştir. Fayans ve seramik üretiminde kullanılan temel hammaddelerden biri de feldispattır. Dolayısıyla, üretim ve kalitesi büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla feldispatın tanıtım, üretim kalitesi, ithalat ve ihracatı, Türk seramik sektörünün geleceği açısından büyük önem arz etmektedir.

Tanım ve Sınıflandırma

Yeryüzünü oluşturan minerallerin en önemlilerinden olan feldispatlar, bir mineral grubunun genel adıdır. Dünyada en yaygın bulunan mineral grubunu oluşturan feldispatlar yer kabuğunun yaklaşık % 60' ını meydana getirmekte ve çoğu ülkedeki magmatik, metaformik ve sedimenter yataklarda bulunmaktadır [51-52]. Feldispatlar, izomorf karışımları ve oluşum özellikleri bakımından 2 gruba ayrılırlar:

- 1- Alkali Feldispatlar
- 2- Kalko-sodik feldispatlar (plajioklaslar)

Alkali Feldispatlar

Ortoklaz	$K AlSi_3O_8$
Sonidin	"
Mikroclin	"

Anortoz	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Albit	"

1. Potasyum Feldispatlar: Bu mineraller arasında kristalografik yapı değişiklikleri vardır. Büyük çaplı bir katyon olan K^+ un bulunduğu veya çok bulunduğu yapılar monoklinik, Na^+ bakımından zengin olanlar ise triklinik.

Alkali feldispatlarda K ile Na feldispatlar arasında katı çözelti oluşum alanları çok dardır. K^+ 'un yerini belirli ölçülerde ve bazı fiziki şartlarda Na alabilir. Tabiatta K-feldispatlar çoğunlukla Na-feldispatlarla, nadir olarak da Ca-feldispatlarla birlikte bulunur. Bu grup içerisinde gerek oluşum gerekse seramik sektörü için en önemli olanı ortoklastır.

2. Plajioklaslar: Bunlar, Na-Ca feldispat olup saf albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ile saf anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) arasında sürekli bir katı eriyik yaparlar. Plajioklas bileşiminde Na ile Ca'un her oranda yer değiştirmesiyle yapıda meydana gelen elektrik yük fazlalığını yok etmek için Si'un yerini Al alır.

a) Sodyumlu Feldispatlar: Bunlardan, plajioklas grubunun kalsiyum içermeyen üyesi albit olup, formülü $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 'dir. Doğada albit, K-feldispat ile katı eriyik oluşturmayıp ancak bir miktar K-feldispat ile birlikte bulunur. Albitlerin seramik ve cam hammaddesi yönünden önemi çok fazladır.

b) Kalsiyumlu Feldispatlar: Kalsiyumlu feldispatlar, Ca ve Na içeriklerine göre izomorf bir seri oluştururlar. Feldispatlar doğada çok yaygın bulundukları halde az sayıda oluşum cam ve seramik sanayiine uygun özellikte hammadde içermektedir. Bunun nedeni, feldispat (özellikle de K-feldispat) oluşumlarının büyük çoğunluğunun ince taneli kayaların bileşeni olarak bulunması ve demir içeren mineraller tarafından kirletilmiş olmasıdır.

Seramik ve cam sektörü için feldispatların erime derecelerinin büyük önemi vardır.

1- Potasyum Feldispat : 1200-1250 °C

2- Sodyum Feldispat : 1150-1225 °C

3- Kalsiyum Feldispat : 1500-1550 °C

Saf feldispatların kimyasal analizleri Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Ticari feldispatlar (potasyum feldispat ve albit) birkaç cins feldispat mineralini içinde bulundurur. Dolayısıyla, teorik formüllere ulaşmak mümkün değildir. Ayrıca, bu sektörde hiç istenmeyen mika (muskovit ve biyolit), turmalin, granat vb. mineraller kaliteyi etkileyen en önemli unsurlar olup, ekonomik bir şekilde flotasyon ve manyetik ayırma suretiyle bunları azaltmak mümkündür [53].

Çizelge 3.2. Bazı feldispat minerallerinin kimyasal bileşimi [53]

	% 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

Bulunuş Şekli

Feldispat, yer kabuğundaki birçok mağmatik, metamorfik ve sedimanter kayacın bileşiminde büyük ölçüde bulunur. Dolayısıyla, ticari olarak çeşitli kaynaklardan üretimi veya feldispat oranı yeterli olduğu takdirde bu kayaçların direkt sanayide kullanımı mümkündür. Ticari feldispat kaynağı olarak halen kullanılan kayaç türleri şunlardır.

1. Pegmatitler : Potasyum feldispatın hakim mineral olarak bulunduğu ve ayrıca başka ekonomik mineraller de içerebilen, kaba taneli mağmatik bir kayaçtır. Genellikle granit-granodiyorit bileşimli kayaçlarla ilişkili halde mevcuttur. Ayrıca, metamorfik provenslerde de bulunmaktadır. Sanayide direkt veya zenginleştirme sonrası kullanılmaktadır.

2. Aplitler : Mineralojik açıdan, damar kayacı şeklinde ve granit bileşiminde bir kayaç dokusunu; ticari olarak ise, büyük ölçüde albitten oluşan feldispatik bir damar veya dayk kayacını ifade eder. Kaolinleşmiş türleri de sanayide kullanılmaktadır.

3. Feldispat Filonları : Granitik kayaçların kendi bünyeleri içinde veya temas halindeki yan kayaçlarda enjeksiyon damarları halinde oluşmuş feldispatça zengin sokulumlardır. Çok zengin tenörlü Na veya K-feldispat içerirler, safsızlık oranları daha düşüktür.

4. Nefelinli Siyenit : Silisce fakir kristalin bir kayaç olup albit ve mikroklin türü feldispat ile nefelinden oluşur. Az miktarda temel silikatları ve diğer aksesuar mineralleri içerir. Dünyada geniş yayımlıdır. Ancak, ticari olarak halen Kanada, Norveç, SSCB ve ABD'de işletilmektedir. Kanada'da 1930'larda, Norveç'te ise 1950'lerde işletilmeye başlanmıştır. Serbest silis içermemesi, yüksek alkali ve alümina içeriği, yüksek ergitme gücü ve dar erime aralığı, cam endüstrisine ideal uyum gösteren karakteristiklerdir. Kayacın endüstriyel özelliklerini sağlayan nefelin minerali $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ kimyasal bileşimine sahip, $\text{Na/K}=3/1$ olan, hegzagonal sistemde kristalleşen, Moh's sertliği 5, 5-6 ve özgül ağırlığı $2,5-2,7 \text{ gr/cm}^3$ olan bir mineraldir. Alterasyon sonucunda sodalit, kankrinit, zeolit türlerine ve özellikle de analsime dönüşür. Nefelinli siyenitin bazı türleri: kongressit, kregmantit, ditroit, fenit, foyait, iyolit, laurdalit, litfieldit, melteigit, miyaskit, monmoutit, raglanit, rouillit ve urtit'tir. Nefelinli siyenit, Türkiye açısından da potansiyel feldispat kaynağı olarak gelecek vaad etmekte olup, Kırşehir masifindeki sodalitli siyenit ve miyaskit türü kayaçlar, zenginleştirme çalışmalarıyla Norveç nefelinli siyenitine eşdeğer alkali zenginleşmesi ve demir oksit/karbonat safsızlıkları alt limit değerlerinde, oldukça iyi verimle kazanılmış bulunmaktadır.

5. Alaskit : ABD'de Kuzey Karolayna'da Spruce Pine'de en yaygın olarak gözlenen belirli bir kayaç türünü ifade eder. Ancak, ticari açıdan farklı bileşimdeki granitik kayaçlara uygulanır. Granit-pegmatit arası bir kimyasal bileşime sahip olduğu söylenebilir. Ortalama mineralojik bileşimi: % 45 plajiolaz, % 25 kuvars, % 20 mikrolin ve % 10 muskovit şeklindedir.

6. Grafik Granit (Yazı Graniti) : K-feldispatın hakim olduğu, sekonder mineral olarak kuvars içeren ve yüksek K_2O oranı istendiğinde kullanılan bir

pegmatitik kayaç cinsidir. Ticari değeri şu ana kadar belirtilenler kadar fazla değildir.

7. Pertit : K-Feldispat içinde mikroskopik plajiolaz büyümelerinden meydana gelir. Grafik granit ve pegmatitlerde perlit oluşumu yaygındır ve kayaca belirgin bir dokusal özellik kazandırır.

8. Feldispatik Kumlar : Doğal veya işlenmiş halde feldispat ve kuvars karışımından oluşmuş kumlardır. Feldispatça zengin kayaçların erozyonu ve taşınıp depolanması sonucu oldukça zengin plaser yataklar ortaya çıkabilir ve büyük rezerv arz edebilir. Bazı pegmatitik metalik maden işletmelerinde zenginleştirme sırasında yan ürün olarak da elde edilmektedir. Bu tür feldispat kumları kaolinlerin yıkanması sırasında da açığa çıkmaktadır.

9. Altere Granitler : Granitik kayaçların atmosferik şartlar altında veya hidrotermal etkilerle belirli ölçüde alterasyonu sonucu, içerdiği feldispatlarda kaolenleşme gelişir ve kayaç bünyesindeki mafik mineraller belirli ölçüde uzaklaştırılarak demir oksit kirliliği azalır. Saf feldispat kaynaklarının son yıllarda rezerv yönünden darboğaza girme eğilimi göstermesi sonucu söz konusu granitlerin seramik sanayiinde değerlendirilmesi yönünde çalışmalar yapılmaktadır. Türkiye'de de Çanakkale Seramik Fabrikaları, Karabiga civarında bu tür oluşumlardan, massede kullanılan feldispat/kaolin/kuvars karışımı bir malzeme üretmektedir. Japonya'da ise, böylesi aşırı derecede altere olmuş granitik kütlelerden, belirli yıkama/süzme ve sınıflandırma metotlarıyla kaolin, feldispat ve silis kumu ayrı ürünler halinde üretilmektedir. Türkiye açısından, üzerinde önemle durulması gereken potansiyel bir kaynaktır [53].

Dünyada Mevcut Durum

Rezervler:

Dünya feldispat kaynağı olarak granitler, pegmatitler, nefelinli siyenitler, feldispatik kumlar dikkate alınmaktadır. Bu kaynakların bolluğu nedeniyle dünya feldispat rezervlerinde rakamsal değer bulmak mümkün olmamaktadır. Dünya

literatüründe de bu kaynaklardan bahsedilmekte ve kesin rakamlar verilememektedir [50, 52].

Tüketim:

1- Cam Sanayii: Cam sanayii halen en büyük feldispat ve nefelinli siyenit tüketicisi olma durumunu korumaktadır. Feldispatik mineraller, cam reçetesinde temelde alümina kaynağı şeklinde yer alırlar. Bununla birlikte eritici (flaks) özellikleri de faydalıdır. Feldispat bünyesindeki alkaliler, erime sıcaklığını düşürecek flaks görevi yaparlar, alümina ise çarpma, bükülme ve ısıl şoklara karşı dayanım kazandırır. Bir genelleme yapmak gerekirse, yukarıdaki yararlarına ilâveten camın saydamlığını kaybetmesini engelleyen, üretim sırasında viskozitesini de arttıran alümina içeriği, konteynır (cam, şişe) ve düz cam ürünlerde % 1,5-2 oranında mevcuttur. Cam elyafında ise, kullanım amacına bağlı olarak % 15'e kadar çıkabilen oranda bulunabilir.

Hem feldispat, hem de nefelinli siyenit, yüksek fırın cürufu gibi diğer alümina kaynakları ile rekabet etme durumundadır. Bu bakımdan cam üreticilerinin en son seçimi, bir dizi faktöre [içerilen birim alüminanın teslim maliyeti, bağlı erime aralıkları, demir oksit gibi (% 0,04'ün altında olmalıdır) istenmeyen minerallerin bulunmaması] dayanmaktadır. Fakat bundan daha önemlisi, üretilecek cam türünün seçilecek alümina kaynağının tipini ve miktarını belirlemesidir. Örneğin düz cam üreticileri alüminayı genellikle "kabul edilebilir bir safsızlık" olarak değerlendirmekte ve özel bir değer aramamaktadır. Çeşitli cam sanayileri, hammaddeleri için farklı spesifikasyonlar ararlar. Örneğin, ABD'deki Corning Glass, televizyon ekran camı ve mutfak eşyası gibi uygulamalar için % 10,5 ± % 0,3 K₂O içerikli potasyum feldispat kullanmaktadır. Ayrıca, ekonomik değerlendirmelere dayalı olarak nefelinli siyenitde kullanılmaktadır. Kaliforniya'da cam üretiminde faydalanan feldispatik kumlar ise % 90-92 SiO₂, % 0,05-0,07 Fe₂O₃ ve % 5 Al₂O₃ içermektedir.

Nefelinli siyenit, önemli bir silika (% 59-60), alümina (%23-24 Al₂O₃) ve alkali (% 9,8-10,2 K₂O) kaynağıdır. Temel kullanım alanı cam sanayii olup, bu toplam tüketiminin % 65'ini oluşturur. Tüketim için tane boyutu -30 meş ile -40 meş olup, malzemenin çok az kısmı -200 meş inceliğindedir. Cam yapımında

nefelinli siyenit flaks olarak kullanılır ve konteynır camında hamurun % 5 ile 15'ini oluşturur. Kuzey Amerika'da nefelinli siyenit büyük ölçüde yiyecek, içecek, kimyasal madde, ilaç şişeleri ve kavanoz gibi koruma maksatlı cam üretiminde, daha az oranda ise düz cam, preslenmiş ve şişirilmiş cam ürünlerin eldesinde tüketilmektedir.

Fiber camı üretimi için hammaddedeki demir oksit spesifikasyonları nispeten esnektir ve normalde bu alanda "B" ve 2. kalite nefelinli siyenit kullanılır.

Genel olarak feldispat ve nefelinli siyenitin tercih edilmesi maliyete bağlıdır. Nefelinli siyenitin alümina içeriği % 23 buna karşılık feldispatın % 16-18 civarındadır. Demir oksit, nefelinli siyenitte genel olarak daha düşüktür. İngiltere'de nefelinli siyenitin ortalama teslim fiyatı 60-70 sterlin/ton iken % 5-7 Na₂O içerikli feldispatın fiyatı 50 sterlin/ton civarında olup tercih ekonomik faktörlere bağlıdır.

Kullanılmış camların yeniden değerlendirilmesi, erime sıcaklığının düşürülmesi nedeniyle, doğal feldispat kullanımına göre avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, ambalaj malzemelerinin hafifleştirilmesi yolundaki çalışmalar da, cam dışı plastik ve metal kutuları ön plana çıkarmakta, cam sanayiinin ve dolayısıyla feldispatın geleceğini tehdit etmektedir [53].

2. Seramik Sanayii: Feldispatik mineraller, yüzyıllardan beri seramik endüstrisinde reçete formülasyonlarında önemli rol oynamışlardır. Yakın gelecekte de, feldispat ve nefelinli siyenit için en önemli pazarlardan biri olma özelliğini devam ettireceğine hiç şüphe yoktur.

Flakslar (eriticiler) seramik reçetesine, bünye pişirildiğinde sıvı oluşumunu sağlayacak sıcaklığın düşürülmesi amacıyla katılır. Alkali içerikleri, feldispat ve nefelinli siyenite nispeten düşük erime sıcaklığı kazandırır. Böylece kil, feldispat ve kuvarstan oluşan tipik seramik reçetesinde feldispat yumuşar, camsı veya sıvı hale geçer, buna karşılık kil ve kuvars katı halde ıslatır ve gözenekler arasında dereceli olarak dağıtıldıkça, yüzey gerilimi taneleri birbirine çeker. Belirli bir mineralojik bileşimli her seramik bünye, bu mukavemet kazanma ve yoğunlaşma işlemlerinin gerçekleştiği sabit bir pişme sıcaklığına sahiptir ve bu

sıcaklık genellikle 1100-1300 °C arasında bulunur. Örneğin, porselen, yarı camı porselen ve sağlık gercinde söz konusu sıcaklık 1300 °C iken sert porselen üretiminde 1400 °C civarındadır. Eritici, pişirme sırasında seramik bünyenin camlaşma derecesini kontrol eder ve ürün fırından istenen camlaşma derecesinde çıkar. Farklı seramik bünyeler değişik camlaşma derecesi gerektirdiğinden belirli bünyelerde kullanılacak flaks miktarı da değişkendir. Yumuşak porselenlerde (düşük ısıda pişirilmiş) feldispat reçete bileşiminin % 25-40'ını, sofrta eşyasında % 18-30'unu, elektro porselende % 20-28'ini ve kimyasal-teknik porselende % 17-30'unu teşkil eder. Sodyum ve potasyum feldispat, ya da nefelinli siyenit gibi flakslardan hangisinin ne miktarda kullanılacağı konusuna çok sayıda teknik kriter etki eder. Bu kriterler belirli bir flaksın ilâvesiyle kazanılacak özellikleri (nihai üründe aranan beyazlık derecesi, kopma mukavemeti, sır tutma veya reddetme, sır dekorasyonları üzerine metal işleme etkisi ve imalatçının geleneksel alışkanlığı) de kapsar.

Eriticiliğe etki eden faktörler arasında silika içeriği, bünye bileşimi ve daha önemlisi toplam alkali içeriği ile Na_2O , K_2O ve LiO_2 gibi alkali oksitlerin oranları sayılabilir. Alkali içeriği yükseldikçe, eriticilik de artar ve buna bağlı olarak erime noktası düşer.

Beyaz ürün, fayans, sağlık gerci ve diğer seramik ürünlerde feldispat, bünye malzemelerinin % 15-35'ini sır malzemelerinin % 30-50'sini teşkil eder. Feldispat gibi seramik kalitesinde flakslar, diğer bünye bileşenleri ile daha iyi karışabilmeleri için 200-300 meş civarına öğütülürler.

Seramik sanayiinde potasyum feldispat kullanımı daha yaygındır. Potasyum feldispatın avantajı, yüksek viskoziteye sahip bir eriyik oluşturmastır. Böylece, pişirme sırasında seramiğin şekil bozulmalarına karşı mukavemet kazanmasını sağlar.

Bir seramik üreticisinin flaks türü seçiminde etkili olan faktörler, maliyet, pazarlara yakınlık ve demir varlığıdır. Bunlar, aynı zamanda, nefelinli siyenitin bazı seramik uygulamalarında daha popüler hale gelmesini de temin eden unsurlardır. Seramik kaplar ve sırlarda esas olarak feldispat kullanılmakla birlikte, sağlık gerci ve karo üretiminde flaks olarak nefelinli siyenit tercih edilmeye başlanmıştır. Cam imalinde ise feldispat ve aplitle rekabet vardır.

Karo bünye hazırlanmasında, diğer beyaz seramiklere göre farklı prensipler söz konusudur. Örneğin, gözenekli karolar, feldispatik flaks kullanımı gerektirmez: bağlayıcı kilin alkali içeriği genellikle yeterlidir. Buna karşılık camsı karo (fayans) üretimi, feldispatik malzemeler gerektirir. Ancak, hızlı pişirme tekniklerindeki teknolojik gelişmeler, kullanılacak feldispatik flaks türünü etkilemiştir. İki veya üç saatlik tek evrelili pişirme (30 saatlik eski pişirme tekniğine oranla), daha düşük maliyetli aplit ve feldispatik kayalar bazı ülkelerde (özellikle İtalya'da) gittikçe artan oranda feldispat ve nefelinli siyenit alternatifi durumuna getirmiştir.

Nefelinli siyenitin seramik sanayiinde kullanımı, 200, 325 ve 400 meş inceliğinde öğütülmüş ürün şeklindedir. Yukarıda belirtildiği gibi, hem camsı faz oluşturun, hem de eritici olarak yararlı özellikler sunar. Pişirme sıcaklığı ve zamanını önemli ölçüde düşürür. Sağlık gereci reçetesinde % 25-30, kimyasal porselende % 15-30, yarı camsı porselende ise % 15-55 oranında kullanılır.

Seramik sanayiinde feldispat ve nefelinli siyenit kullanımı açısından istikrarlı bir gelecek söz konusudur. Bu ikisinden birinin tercihi daha çok ekonomik değerlendirmelere bağlı kalacaktır [53].

3. Kaynak Elektrotları Üretimi: Kaynak elektrotları, feldispatlar için geleneksel son kullanım alanlarıdır, çünkü bunların eriticilikleri, elektrot kaplama malzemesi yapımında ideal bir bileşen olma özelliği kazanmalarını sağlar. Flakslar, üç tür kaynaklanma işleminde kullanılır ki burada elektrik arkı ısı kaynağıdır.

4. Boya Sanayii: Boyalar genellikle bir pigment (renk verici), bir ortam (bağlayıcı) ve bir solvent (inceltici) ten oluşur. Pigmentlere katkı olarak, birçok boyaya, boya üretim maliyetini düşürmek veya daha pahalı pigmentleri kısmen ikame etmek üzere dolgu maddeleri veya ekstenderler ilâve edilir. Bunun ötesinde söz konusu katkıları, boyaya parlaklık ve akma özelliği gibi çeşitli fonksiyonel özellikler de kazandırabilir. Ekstender olarak feldispat veya nefelinli siyenit kullanılmaktadır.

5. Plastik Sanayii: Plastik üretimi, endüstriyel mineraller için katkı maddesi olarak kullanıldıkları büyük bir pazar teşkil eder. Bunlar, dolgu ve ekstender, renk verici ve yanmayı geciktirici olarak uygulanırlar. Bünye dolgusu veya mukavemet kazandırıcı dolgu maddesi olarak mineral kullanımı, önemli araştırmalara konu olmuştur [53].

Tüketim Miktar ve Değerleri:

Dünya feldispat üretim kapasitelerine bakıldığında 1991 yılında 5.167.000 metrik ton kapasitenin % 80'i üretici ülkelerin kendilerince ve ticaret yapılan ülkeler tarafından tüketilmiştir. Bu kapasite ve tüketimler tüm feldispat türleri için geçerlidir. Dünya tüketim miktarlarında 1. sırada cam sanayii ülke olarak da ABD gelmektedir.

Üretim:

Dünya feldispat kaynağı olarak üretilen nefelinli siyenitler, altere granitler, granit kumları ve pegmatit damarları açık işletme ile genellikle patlamalı olarak üretilmektedir. Bu tür üretimlerde üretim rakamı büyüktür ve selektif madencilik pek yapılmamaktadır. Tüvenan üretilen cevherler kırıcılardan geçirilerek manyetik veya elektrostatik temizleme yoluyla içinde istenmeyen Fe_2O_3 ve TiO_2 li minerallerden temizlenir. Özellikle, albit bakımından zengin aplitler, flotasyon yöntemi ile içinde istenmeyen mika ve demirli kısımlardan ayrılarak kurtarılır. Dünyada üretilen feldispatlarda elle selektif madencilik pek yapılmamakta, istenmeyen parçalar yukarıda bahsedildiği gibi tesislerde temizlenmektedir [50, 53].

Çevre Sorunları

Dünyada feldispat ocaklarında büyük bir çevre sorunu yaşanmamaktadır. Avrupa ve Amerika'da ocaklar işletmeye alınmadan önce verilen çevresel etki değerlendirmesi raporuna göre tedbirler belirlenmekte ve daha sonra işletme izni verilmektedir.

Feldispat öğüten ve flote eden tesislerin, su ve SiO_2 yönüyle toz tutma ve silis ayırma işlemlerini kapalı devre sistemleriyle yaptıkları için, insan sağlığı ve

çevreye büyük bir etkisi olmamaktadır. Tesisler kapalı devre sistemleriyle çalışmaktadır.

Fiyatlar:

Dünya feldispat ticareti yapan ülkelerin 1993 yılı fiyatları Çizelge 3.3'de verilmektedir.

Çizelge 3.3. 1993 yılı feldispat fiyatları [53]

Avrupa	
Seramik kalitesi öğütülmüş 300 meş	160 Sterlin
Cam kalite 28 meş	85 Sterlin
Seramik kalite-dökme FOB 170-250 meş (Na-Feldispat)	56-58 Sterlin
Cam kalite-dökme 200 meş (K-Feldispat)	89 Sterlin
30 meş Na-Feldispat FOB	37 Sterlin
G. Afrika	
Cam kalite FOB Durban	135 Sterlin
Mikronize cam kalite	225 Sterlin
Aplit	
Cam kalite-dökme 100 ve 200 meş (FOB Montpelier)	25.75 Sterlin

Türkiye' de Mevcut Durum

Ürünün Türkiye'de Bulunuş Şekilleri:

Potasyum kaynakları Çine bölgesinde pegmatit damarları şeklinde bulunmakta olup damarlar içerisinden K_2O oranlarına göre 1. kalite ve 2. kalite olarak üretim yapılmaktadır. Pegmatitlere bağlı olarak işletilen ikinci bölge; Kütahya-Simav ve Demirci bölgesidir. Bu bölgedeki üretim, Çine bölgesine göre daha azdır. Ayrıca, potasyum kaynağı olarak Türkiye' de pegmatit ve aplit damarları işletilmekte; masseye uygun nitelikte feldispat konusunda Bilecik-Söğüt ve Akköy bölgelerinde üretim yapılmaktadır. Potasyum kaynağı olarak fabrikaların bulunduğu bölgelere yakınlık bakımından işletilen granit-granit kumları ile tüfler de potasyum kaynağı olarak değerlendirilmektedir.

Sodyum kaynağı olarak Türkiye'de bilinen ve işletilen en önemli yöre Çine-Milas bölgesidir. Bunlar albit bileşimlidir ve seramik sanayiinde Bursa bölgesinde üretilen nefelinli siyenitler ile karışım halinde de kullanılmaktadır [53].

Rezervler:

Türkiye'de feldispat rezervleri konusunda kesin birşey söylemek mümkün değildir. Bu konuda çalışma yapan MTA Genel Müdürlüğü'nün değerlendirme çalışmalarında granit, nefelinli siyenit ve feldispatik kum rezervleri verilmektedir. Ancak, cevher kalitesi, en son kullanım amacına bağlı olduğundan, bu kaynaklar üzerinde daha detay çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Şirketlerin ruhsat sahalarına ait rezervlerinin işletilebilir rezervler şeklinde değerlendirilmesi daha doğru olacaktır [50, 53].

Tüketim:

Türkiye'de üretilen feldispatların en büyük tüketim alanı seramik, cam, boya ve kaynak elektrotları sanayiidir. Ayrıca, plastik sanayiinde de tüketimi mevcuttur.

Tüketim Miktarları ve Değerleri

Seramik ve cam sanayilerinin en çok tükettiği hammaddelerden olan feldispat ile ilgili, şirketlerden elde edilen ve bilinen rakamlar düşünülerek Çizelge 3.4 hazırlanmıştır. Ayrıca, şirketlerin feldispat kaynağı olarak, özellikle seramik yer karolarında tükettiği granit, tüfler, pegmatit gibi kaynaklar da feldispat kapsamındadır ve bunlarla birlikte değerlendirme yapmak zordur.

Türkiye'de 1992 yılında seramik firiti üretimine geçen Ege Ferro, aynı zamanda emaye firiti de üretmekte olup yaklaşık 1.500 ton civarında potasyum feldispat kullanmaktadır. KNO_3 ve K_2CO_3 fiyatının ucuzluğuna göre üretimde bunlar tercih edilmektedir. İkinci neden ise, emaye firiti kullanan tesislerin K-feldispat kaynağı olan Çine bölgesine uzak olmalarıdır. Türkiye' de küçük ölçekte seramik atölyeleri oldukça yaygındır. Bunların yıllık feldispat tüketimi,

kullandıkları çamur miktarı ile orantılı olup tahminen 2.500 ton/yıl olarak alınmıştır.

Son yıllarda birinci kalitede sır-firitlek potasyum feldispat bulmak zorlaşmıştır. Bunun en büyük nedeni ocaklarda ki aşırı üretilmektedir. Talebin artması sonucu, ileriki yıllarda ithalat da gündeme gelebilecektir.

Çizelge 3.4. Türkiye feldispat tüketimi (ton/yıl) [53]

ŞİRKET	CİNSİ	1988	1989	1990	1991	1992	1993
SÖĞÜT	K- Feldispat 2	10000	14000	16000	400	3200	9200
	Albit	500	500	750	16000	15000	15000
	K- Feldispat	3000	5000	5000	750	1000	1200
	Pegmatit	0	0	0	7500	10000	15000
ECZACIBASI ŞİRKETLERİ	Albit	10000	10000	10000	10000	14000	14000
	K-Feldispat	1000	1000	1000	1000	1500	1500
	Pegmatit	0	0	0	0	10000	10000
ECA ŞİRKETLERİ	Albit	10000	10000	20000	20000	20000	25000
	K-Feldispat	1500	2000	2000	2000	2000	3000
	Nef. Siyenit	3000	5000	20000	20000	20000	22000
ÇANAKKALE ŞİRKETLERİ	Albit	0	0	5000	8000	40000	40000
	K-Feldispat	1750	2950	4000	4000	500	5000
	Diğerleri	10000	10000	10000	15000	15000	15000
TOPRAK SERAMİK	Albit	20000	44000	28000	41500	48600	45000
	K-Feldispat	7000	6000	4000	3600	3600	4000
ŞİŞE-CAM	Albit	10000	12000	20000	28000	46000	50000
EGE SERAMİK	Albit	0	0	0	0	0	23000
	K-Feldispat	0	0	0	0	0	4000
YARIMCA PORSELEN	Albit	0	1300	1300	1700	1500	1500
	K-Feldispat	0	1400	1300	1300	2000	1500
HİTİT SERAMİK	Albit	0	0	0	3500	3500	3500
	K-Feldispat	0	0	0	350	500	500

Çizelge 3.4. (Devam) Türkiye feldispat tüketimi (ton/yıl) [53]

ŞİRKET	CİNSİ	1988	1989	1990	1991	1992	1993
BOZÜYÜK SERAMİK	Albit	0	0	0	3000	3000	3000
	K-Feldispat	0	500	500	500	500	500
	Pegmatit	0	2000	2000	2000	2000	2000
UŞAK SERAMİK	Albit	0	0	0	0	6000	6000
	K-Feldispat	300	300	300	300	450	450
	Pegmatit	1100	1100	1100	1100	6500	6500
KÜTAHYA PORSELEN	K-Feldispat	1200	1200	1200	1200	1200	1200
KÜTAHYA SERAMİK	Albit	0	0	0	20000	25000	35000
	K-Feldispat	0	0	20000	0	0	0
	Pegmatit	0	0	0	0	0	0
GÜRAL PORSELEN	K-Feldispat	0	0	750	750	750	750
SERAMİK ATÖLYELERİ	K-Feldispat	2500	2500	2500	2500	2500	2500
EGE FERRO	K-Feldispat	1500	1500	1500	1500	1500	1500

Üretim:

Türkiye'de feldispat madenciliği, tamamen açık işletme yöntemi ile yapılmaktadır. Genellikle damar tipi pegmatit ve feldispat oluşumları, patlatma suretiyle üretilmekte, karayoluyla tüketim merkezine ulaştırılmaktadır. Özel madenciler tarafından işletilen küçük boyutlu yataklarda ise, daha basit yöntemlerle cevher çıkarılmaktadır. Üretim genellikle el aletleri ve Kobra tipi havalı tabancalarla yapılmakta, gerektiğinde çıkarılan cevher elle ayıklanmaktadır.

Feldispat zenginleştirmesine yönelik tesisler, Esan A.Ş., Kalemaden A.Ş. ve Akmaden şirketlerine aittir.

Tüvenan olarak direkt kullanılabilecek kalitede hammaddenin azlığı, yeni tesisler kurulmasını zorunlu kılmaktadır. Belirtilen tesisler dışında diğer bazı şirketlerin sadece kurutma ve öğütmeye yönelik tesisleri mevcuttur (örneğin, Kaltun Madencilik, Matel, Ermad, v.b.).

Üretim Miktarı ve Değerleri:

Türkiye feldispat üretimi, seramik ve cam sektörü açısından çok iyi boyutlardadır. Porselen sanayii için bilinen çok kaliteli feldispatın dışında, Türkiye seramik ve cam sanayiinin tüm tüketimini karşılanmakta ve ihracatta yapılmaktadır. Seramik sektörü istediği kaliteyi yakalamış, feldispat üretimi kalite bakımından Avrupa standartlarına ulaşmıştır. Bilinen albit üretimi 2.500.000 ton/yıl'dır.

K-feldispat üretimlerinin tamamı pegmatit zonlarından yapılmaktadır. Ocak üretim şartlarının zorlaşması nedeniyle kalite düşüşleri görülmektedir. İleriki yıllarda K-feldispat üretimi arzu edilen kalitelerin yakalanamaması nedeniyle zorlaşacaktır.

Feldispat kaynağı olarak Matel A.Ş. tarafından üretilen nefelinli siyenitlerin önümüzdeki yıllarda üretiminin artması beklenmektedir. Ayrıca, Kalemaden A.Ş. tarafından üretilen granit kumlar (arena) ile Bilecik bölgesinde bulunan granitler ve granit pegmatitlerin sonraki yıllarda öneminin ve üretim miktarının artması beklenmektedir.

K- feldispat üretiminde en büyük zorluk sırlık K-feldispat üretimi ve öğütmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun ileriki yıllarda daha da önemli hâl alacağı bir gerçektir. Özellikle fabrikaların doğal seramik yanında granit-seramik üretimlerine geçmelerinde K-feldispat üretiminin öğütülmüş olarak hazırlanması büyük önem arz edecektir.

Birim Üretim Girdileri ve Maliyetler

Türkiye'de feldispat olarak üretilen albit, K-feldispat ve pegmatitlerin ocak başı üretim maliyetleri kendi içlerinde ocakların özelliklerine göre değişmektedir. Şirketlerden gelen bilgiler ışığında geçmiş 5 yıl için bir genelleme yapılarak maliyetler ve birim üretim girdilerinin ortalamaları alınmıştır. Şirketlerin işlettiği pegmatit ve granit maliyetlerini albit ve K-feldispat maliyetleri ile karşılaştırmak mümkün değildir. Albit ile K-feldispat arasında da benzer bir durum söz konusudur.

K-feldispat Türkiye'de -100, -74 veya -63 mikron boyutunda sırlık potasyum feldispat tesis ürünü olarak seramik sektörünün hizmetine

sunulmaktadır. Şirketler tüvenan formunda ocaklardan satın almakta veya kendi ocaklarında üretmektedirler. Tüvenan feldispat ürünü -74 veya -63 mikron, -100 mikron boyutlarında hazırlanmaktadır.

Albitte ise Türkiye'de; standart, cam kalitesi, firitlik ve ortalama kalitelerinin maliyetlerini, flote tesislerinde üretilen flote albit ile karşılaştırmak mümkün değildir [53].

Fiyatlar:

Albit ile K-feldispat fiyatlarını üretim zorlukları ve maliyetleri açısından birbiri ile mukayese etmek mümkün değildir. Bu nedenle albit ve K-feldispat fiyatları ayrı ayrı irdelenmektedir. Fiyat ile ilgili ayrıntılı bilgiler Çizelge 3.5, 3.6, 3.7, 3.8' de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Seramik endüstrisinde kullanılan Na-feldispat fiyatları [53]

	Na, pudra 300 meş torbalı işlenmiş \$/s.ton	Na, 170-250 meş dökme, FOB K. Karolayna \$/s.ton	Na, 325 meş işlenmiş, Amerika \$/ton	Na, öğütülmüş kitlesel, işlenmiş, İtalya	170-250 meş torbalı işlenmiş Amerika \$/s.ton
1995 Ocak	160	60-62	114,5	-	-
1996 Ocak	160	60-70	115	90-125	80-90
1997 Ocak	180-185	60-70	120	90-125	80-90
1998 Ocak	180-185	60-70	120	90-125	80-90
1999 Ocak	180-185	58-65	115-125	90-125	80-90

Çizelge 3.6. Cam endüstrisinde kullanılan K-feldispat fiyatları [53]

	Yüksek K, 97,8>200 meş FOB K. Karolayna \$/s.ton	K, 80 meş, Ex-works Amerika dökme, \$/s.ton 2. Kalite	K, FOB Brezilya, \$/ton 28 meş 1. Kalite	K, FOB Brezilya, \$/ton 16 meş
1995 Ocak	42	-	-	-
1996 Ocak	40	80	150-160	180-200
1997 Ocak	45	80	150-160	180-200
1998 Ocak	45	80	150-160	180-200
1999 Ocak	45	80-85	150-160	180-200

Çizelge 3.7. Cam endüstrisinde kullanılan Na-feldispat fiyatları [53]

	Na, kum 28 meş, dökme İngiltere ≤/s.ton	Na, 30 meş, dökme, işlenmiş Amerika, \$/s.ton
1995 Ocak	85	-
1996 Ocak	85	40-50
1997 Ocak	99	40-50
1998 Ocak	99	40-50
1999 Ocak	99	40-50

Çizelge 3.8. Mikronize feldispat fiyatları [53]

	Güney Afrika, FOB Durban, torbalı, \$/ton	Dolgu dereceli torbalı işlenmiş, Amerika \$/ton
1995 Ocak	235	-
1996 Ocak	235	330-350
1997 Ocak	235	300-350
1998 Ocak	235	300-350
1999 Ocak	205	300-350

Cevre Sorunları

Feldispat maden ocaklarında çevreyi etkileyebilecek önemli bir problem yoktur. Ormanlık arazilerde ücretleri orman idarelerine yatırılmakta, mülkiyetli araziler ise özellikle zeytinlikler olup mülkiyet sahipleri ile anlaşılmaktadır. Plan döneminde en büyük problem Çevre Bakanlığı' nın çıkarttığı ÇED yönetmeliğinin nasıl uygulanacağıdır. Feldispat öğütme ve kırma tesislerinin hemen hepsi Çine ve Milas' da bulunmakta olup toz haricinde bir problem yoktur. Mevcut tesisler de toz problemine karşı önlem almak durumundadır. Feldispat öğütme tesis sahiplerinin 7. plan döneminde tesisler kurulmadan önce devletçe ÇED yönetmeliği kapsamında incelemeler yapılması ve tesislere uygun yer verilmesi konusunda talepleri vardır [53].

4. FELDİSPATLARIN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

4.1. Zenginleştirme

İstenilen irilikte ve homojenlikte olmasına rağmen bazı hammaddelerin bünyesindeki bazı maddeler istenenden fazla olabilir (örneğin, feldispat, kil ve kaolenler içinde kuvarsın fazla bulunması) veya hiç istenmez (örneğin, feldispat içerisinde demirli bileşiklerin mevcudiyeti). Feldispatta ki demir, ötektik sıcaklığını düşürür ve üründe lekelenmelere yol açar. Daha önce yapılan çalışmalarla zenginleştirme işleminin ürün kalitesi üzerinde çok büyük bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir [54].

4.2. Kullanılan Zenginleştirme Yöntemleri

Zenginleştirilecek hammaddenin özelliklerine göre aşağıdaki yöntemler kullanılabilir;

- a) Flotasyon
- b) Triyaj (el ile ayıklama)
- c) Boyuta göre sınıflandırma
- d) Manyetik ayırma
- e) Elektrostatik ayırma

4.2.1. Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirme

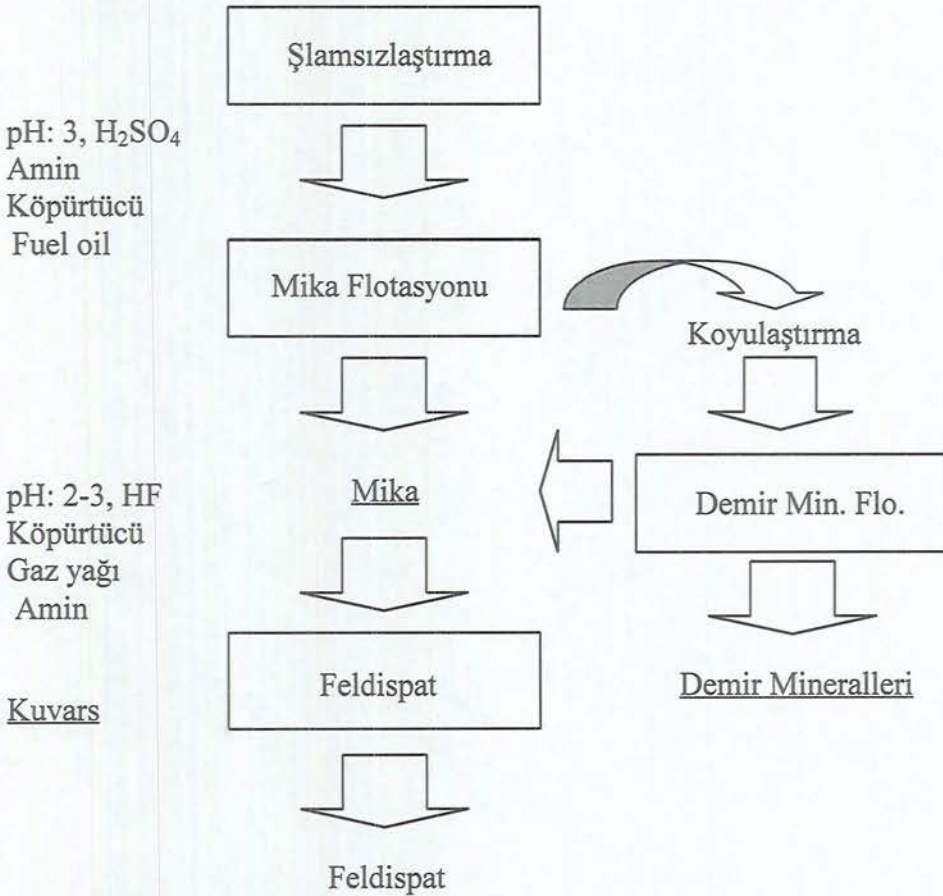
Flotasyon, mineralleri uygun reaktiflerle işledikten sonra bazı mineral yüzeylerinin havaya karşı, bazılarının da suya karşı selektif yaklaşmalarından faydalanarak, minerallerin birbirinden ayrılmasını sağlayan bir zenginleştirme şeklidir. Mineral yüzeylerinin yapısı kadar, kullanılan kimyasal maddelerle yüzeyler arasında gerçekleşen reaksiyonlar da minerallerin havaya ve suya karşı ilgi duymasında önemli rol oynar.

Cevher hazırlamada eski metotların yerini büyük ölçüde flotasyon almıştır. Özellikle kurşun, çinko, bakır cevherlerinde zenginleştirmenin neredeyse tamamı flotasyon yöntemi ile yapılır. Ayrıca, barit, florit, fosfat, feldispat gibi pek çok endüstriyel mineralin zenginleştirilmesi de yine bu yolla yapılır.

Yüksek dereceli cevherlerin tükenişi, gang içinde ince dağılmış cevherleri değerlendirme zorunluluğu, çok ince taneleri ayırma imkânı veren flotasyon metodunun büyük ölçüde önem kazanmasına sebep olmuştur [55-58].

Feldispat Flotasyonu

Yüksek tenörlü cam veya seramik feldispatı, mika, turmalin, ilmenit ve demir oksitlerin uzaklaştırılmasıyla elde edilir. Mika ve demir uzaklaştırıldıktan sonra, feldispat HF ile canlandırılır ve armoflote ile yüzdürülür. K ve Na feldispat, ilâve bir işlem ile ayrıştırılır. Karışık feldispat konsantresi kısmen susuzlaştırılır. Na₂SO₃ ile işleme tabi tutulur ve armoflote ile yüzdürülür. K-feldispat yüzerken Na-feldispat batar. Şekil 4.1 olası bir akım şemasını göstermektedir [58].



Şekil 4.1. Feldispat flotasyonu akım şeması [58]

4.2.2. Triyaj (Elle ayıklama) Yöntemi ile Zenginleştirme

Feldispatları diğer minerallerden renk ve parlaklık farklarıyla ilgili özelliklerinden yararlanarak ayırma prensibine dayanan bu yöntem, iri boyutlardaki feldispatlara uygulanır. Ülkemizde cam, seramik ve porselen sanayii dallarında çalışan çeşitli şirketlerin halen tercih ettikleri bir yöntemdir. Ancak ince boyutta dağılım gösteren minerallere sahip cevherlere uygulanamamaktadır.

4.2.3. Boyuta Göre Sınıflandırma ile Zenginleştirme

Feldispatların, genellikle bir arada bulunduğu levha veya çubuk şeklinde kırılan mikalara göre daha ince boyutta kalması yönünden, ayrıca, seramik ve cam sanayiinde kullanım amaçları için boyut gruplarına göre sınıflandırmada bu yöntem uygulanmaktadır.

Tane boyutuna göre sınıflandırma ile zenginleştirme yöntemi, tek başına veya diğer yöntemler ile birlikte uygulanabilmektedir. Yöntem seçiminde mineral boyutları ile ürünlerin kullanılış amaçları ve istenmeyen safsızlıkların derecesi önemli rol oynamaktadır.

4.2.4. Manyetik Ayırma ile Zenginleştirme

Pegmatitler, feldispat ve kuvarsın yanında tali olarak çeşitli demirli mineralleri içerirler., Bu çeşit minerallerin manyetik duyarlılıklarına göre düşük veya yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcılar kullanılmaktadırlar.

Feldispatların kullanıldığı sanayi dallarının talep ettiği teknolojik şartlara bağlı olarak, elde edilen ürünlerdeki demir oranının en fazla % 0,3-1 Fe_2O_3 arasında kalması gerektiğinden manyetik ayırma yöntemi, diğer yöntemler ile birlikte hemen hemen bütün zenginleştirme tesislerinde kullanılmaktadır.

4.2.5. Elektrostatik Ayırma ile Zenginleştirme

Elektrostatik ayırmanın endüstriyel düzeyde uygulanması, beslenecek cevherin kurutma, ısıtma, tozdan ayırma ve boyuta göre sınıflandırma gibi ön işlemlere tabi tutulması zorunluluğundan dolayı, ancak son yıllarda gelişim göstermiştir.

Pegmatitlerdeki çeşitli mineraller, reversibilite özelliklerine ve voltaj farklarına göre bu yöntemle ayrılabilirler. Elektrostatik ayırma, zenginleştirme işlemlerinde tek başına uygulanabileceği gibi, daha çok diğer yöntemler ve özellikle flotasyon yöntemi ile birlikte tesis düzeyinde uygulanmaktadırlar [59].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Amaç

Bu çalışmayla, seramik sektöründe önemli ölçüde ve yaygın bir biçimde kullanılan feldispatların yerine yine bu hammaddenin zenginleştirme işlemi sonucu açığa çıkan flotasyon ve triyaj atıklarının çeşitli seramik bünyelerde değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Böylece hem atıkların çevresel açıdan zararlı etkilerinin önüne geçilmesi hem de son ürünün maliyetinin düşürülmesi amaçlanmıştır.

5.2. Kullanılan Hammaddeler

5.2.1. Kil

Eczacıbaşı Vitra Fabrikası'ndan sağlanan SAN 90 2F ve Toprak Fabrikası'ndan alınan T 175 killerin kimyasal analizleri Çizelge 5.1'de, mineralojik analizleri ise Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Bünye reçetelerinde kullanılan killerin % kimyasal analizleri

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	*A.K
SAN 90 2F	58,10	26,80	1,00	1,30	0,14	0,30	0,28	2,20	9,88
T 175	55,31	28,80	1,76	1,02	0,35	0,34	0,27	1,87	10,28

*A.K: Ateş kaybı

Çizelge 5.2. Kullanılan killerin % mineralojik analizleri

Bileşim	SAN 90 2F	T 175
Na-Feldispat	2,37	2,38
K-Feldispat	13,00	11,58
Kil Cevheri	60,66	69,70
Serbest Silis	19,81	16,34

5.2.2. Kaolen

Eczacıbaşı Vitra Fabrikası'ndan temin edilen ESK-999 1B ve Toprak Fabrikası'ndan alınan A 404 kodlu kaolenlerin kimyasal analizleri Çizelge 5.3'de, mineralojik analizleri ise Çizelge 5.4'de görülmektedir.

Çizelge 5.3. Bünyelerde kullanılan kaolenlerin % kimyasal analizleri

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	*A.K
ESK-999 1B	49,01	37,77	0,81	0,10	-	-	0,26	0,35	11,70
A 404	55,41	30,93	1,15	0,74	0,78	0,35	0,27	0,12	10,25

*A.K: ateş kaybı

Çizelge 5.4. Kullanılan kaolenlerin % mineralojik analizleri

Bileşim	ESK-999 1B	A 404
Na-Feldispat	2,26	2,95
K-Feldispat	2,13	0,73
Kil Cevheri	95,60	78,95
Serbest Silis	0,01	17,67

5.2.3. Kuvars

Eczacıbaşı Vitra Fabrikası'ndan alınan S-601 2F kodlu kuvarsın kimyasal analizi Çizelge 5.5'de, mineralojik analizi ise Çizelge 5.6'da sunulmuştur.

Çizelge 5.5. Reçetelerde kullanılan kuvarsın % kimyasal analizi

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	*A.K
S-601 2F	93,35	3,78	0,13	0,05	0,36	0,34	0,39	1,59	-

*A.K: ateş kaybı

Çizelge 5.6. Kullanılan kuvarsın % mineralojik analizi

Bileşim	S-601 2F
Na-Feldispat	3,33
K-Feldispat	9,45
Kil Cevheri	3,58
Serbest Silis	83,64

5.2.4. Potasyum Feldispat

Toprak Seramik Fabrikası'ndan sağlanan S-304 kodlu potasyum feldispatın kimyasal analizi Çizelge 5.7'de, mineralojik analizi ise Çizelge 5.8'den izlenebilir.

Çizelge 5.7. Bünyelerde kullanılan potasyum feldispatın % kimyasal analizi

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	*A.K
S-304	66,83	18,74	-	-	-	-	3,01	11,42	-

*A.K: ateş kaybı

Çizelge 5.8. Kullanılan potasyum feldispatın % mineralojik analizi

Bileşim	S-304
Na-Feldispat	25,44
K-Feldispat	67,51
Kil Cevheri	2,62
Serbest Silis	4,43

5.2.5. Sodyum Feldispat

Toprak Seramik Fabrikası'ndan temin edilen S-301 kodlu sodyum feldispatın kimyasal analizi Çizelge 5.9'da, mineralojik analizi ise Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.9. Bünyelerde kullanılan sodyum feldispatın % kimyasal analizi

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	*A.K
S-301	69,83	19,10	-	-	-	-	10,37	0,70	-

*A.K: ateş kaybı

Çizelge 5.10. Kullanılan sodyum feldispatın % mineralojik analizi

Bileşim	S-301
Na-Feldispat	87,14
K-Feldispat	4,14
Kil Cevheri	2,02
Serbest Silis	4,95

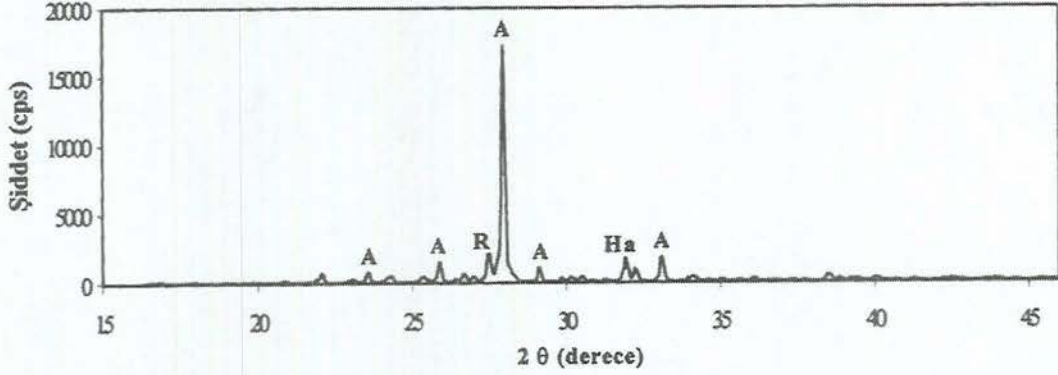
5.2.6. Flotasyon Atığı

Aydın-Çine yöresinde bulunan Akmaden Şirketi'nden edinilen flotasyon atığının (F.A.) kimyasal analizi Çizelge 5.11'de görülmektedir. Ayrıca, albit flotasyon atığına ait XRD paterni Şekil 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.11. Bünyelerde feldispat yerine kullanılan flotasyon atığının % kimyasal analizi

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	*A.K
F.A.	34,70	10,30	0,40	11,0	22,20	0,20	5,20	0,20	15,1	0,70

*A.K: ateş kaybı



Şekil 5.1. Albit flotasyon atığının XRD paterni (A: albit, R: rutil ve Ha: hidroksiapatit)

5.2.7. Triyaj Atığı

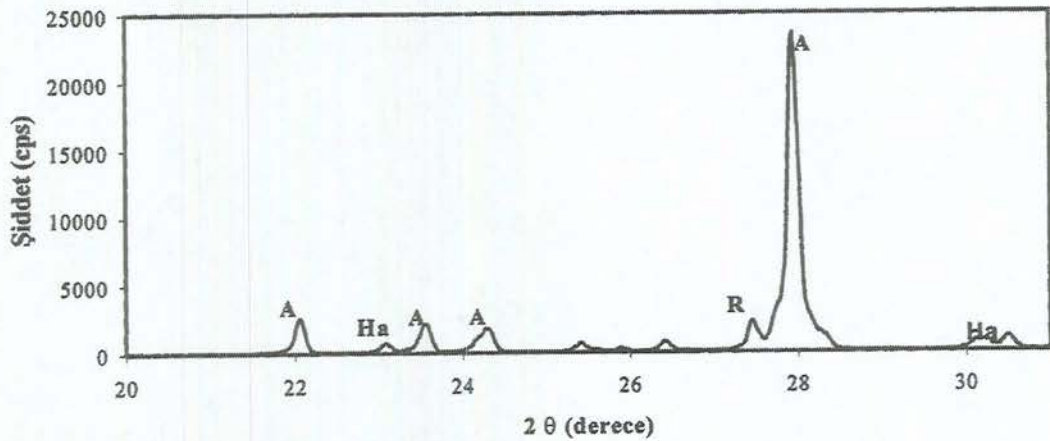
Akmeden Şirketi'nden temin edilen triyaj atığının (T.A.) kimyasal analizi

Çizelge 5.12'de, XRD paterni ise Şekil 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Bünyelerde feldispat yerine kullanılan triyaj atığının % kimyasal analizi

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	*A.K
T.A.	57,00	19,30	0,10	8,50	2,50	-	10,3	0,10	2,0	0,20

*A.K: ateş kaybı



Şekil 5.2. Albit triyaj atığının XRD paterni (A: albit, R: rutil ve Ha: hidroksiapatit)

5.3. Çalışma Esnasında Kullanılan Cihazlar

Porselen ve stoneware bünyelerin hazırlanmasında ve karakterizasyonunda pek çok cihazdan faydalanılmıştır. Bu cihazlar şunlardır:

Mikser: Çamur hazırlama ve hazırlanan çamurun karıştırılma işlemlerinde, pervane dönüş hızı kademeli olarak arttırılabilen mikser kullanılmıştır.

Ford Cup: Farklı bileşimlerde elde edilen çamurların saniye olarak akma sürelerinin ve tiksotropi değerlerinin tespiti için ford cup'tan yararlanılmıştır.

Titreşimli Elek: Öğütülen hammaddelerin ve atıkların istenilen boyut aralığına getirilebilmesi için Retsch marka titreşimli elek sisteminden faydalanılmıştır.

Çamur Değirmenleri: Reçetelere göre tartımları gerçekleştirilen hammaddelerin, sulu öğütme sistemiyle istenilen tane boyutuna indirilmesinde maksimum 2 kg kuru madde kapasiteli çamur değirmenleri kullanılmıştır.

Yoğunluk Ölçüm Düzeneği: Üretilen bünyelerin yoğunluk ölçümlerinde Arşimet yoğunluk ölçümü düzeneğinden yararlanılmıştır.

Mukavemet Cihazı: Feldispatın yerine kullanılan atık malzemelerin, bünyelerin mekanik özelliklerini ne şekilde etkilediği Gabrielli CRAB 424 marka üç nokta mukavemet cihazıyla tespit edilmiştir.

Spektrofotometre Cihazı: Bünyelerin renginin kullanılan atık miktarıyla ne yönde değiştiği Minolta CM 3600 d marka spektrofotometre cihazı ile tespit edilmiştir.

X-ışınları Difraktometresi (XRD): Flotasyon ve triyaj atığının bünye reçetelerinde değerlendirilmesi sonucu ne gibi yapısal değişikliklerin meydana geldiği Rigaku Rint 2000 serisi XRD cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Yapı analizinde, XRD'nin H gibi atom numarası küçük elementleri tespit edememesi bu cihazın dezavantajıdır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçınımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDX): Camscan S4 serisi SEM ve buna bağlı Oxford Instrument Firması'nın ürettiği 5108 model EDX kullanılarak, XRD analizi ile belirlenen fazların görsel ve elementsel olarak tayini sağlanmıştır.

5.4. Porselen ve Stoneware Bünye Hazırlama Süreçleri

5.4.1. Çamur Hazırlama

Aydın-Çine yöresi albit flotasyon ve triyaj atığının stoneware ve yumuşak porselen bünyelerin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerine etkisini incelemek için % 0,3 Na-silikat kullanılarak, % 65 katı oranında iki farklı döküm reçetesi (R1 stoneware, R2 yumuşak porselen bünye) hazırlanıp standart olarak alınmıştır. Stoneware bünyelerde standart reçetede (R1) feldispatın tamamının yerine (% 23) flotasyon ve triyaj atığı kullanılırken (R1f, R1t), porselen bünyelerde standart reçetede % 23'lük feldispat içeriği kademeli olarak % 8, 16 ve 23 oranlarında flotasyon ve triyaj atıklarıyla ayrı ayrı yer değiştirmiştir. Standart ve flotasyon atığı kullanılarak hazırlanan reçetelerin hammadde % ağırlık oranları Çizelge 5.13'te, standart ve triyaj atığı ile hazırlanan reçetelerin hammadde % ağırlık oranları da Çizelge 5.14'te verilmiştir. Çizelge 5.15, R1 ve R2 standart reçetelerin mineralojik analizlerini göstermektedir.

Başlangıç hammaddeleri tartıldıktan sonra öğütme işlemi, maksimum 2 kg kuru madde kapasiteli alümina bilyeli değirmenlerde her iki tür bünye çamuru için toplam 6 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Değirmene önce reçete içindeki sert hammaddeler (kuvars, feldispat, vb.) yüklenmiş, üç saatlik öğütme sonrası suda dağılabilen yumuşak kaolen ve killerin ilâvesi yapılmıştır.

Çizelge 5.13. Standart ve flotasyon atıklı reçetelerin hammadde % ağırlık oranları

Hammadde	Ağırlık Oranları (%)					
	R1	R1f	R2	R2f-a	R2f-b	R2f
Na-Feldispat (S-301)	15	-	3	-	-	-
K-Feldispat (S-304)	8	-	20	15	7	-
Flotasyon Atığı (F.A.)	-	23	-	8	16	23
Kuvars (S-601 2F)	12	12	20	20	20	20
Kaolen (ESK-999 1B)	10	10	25	25	25	25
Kaolen (A-404)	13	13	-	-	-	-
Kil (SAN-90 2F)	27	27	32	32	32	32
Kil (T-175)	15	15	-	-	-	-

Çizelge 5.14. Standart ve triyaj atıklı reçetelerin hammadde % ağırlık oranları

Hammadde	Ağırlık Oranları (%)					
	R1	R1t	R2	R2t-a	R2t-b	R2t
Na-Feldispat (S-301)	15	-	3	-	-	-
K-Feldispat (S-304)	8	-	20	15	7	-
Triyaj Atığı (T.A.)	-	23	-	8	16	23
Kuvars (S-601 2F)	12	12	20	20	20	20
Kaolen (ESK-999 1B)	10	10	25	25	25	25
Kaolen (A-404)	13	13	-	-	-	-
Kil (SAN-90 2F)	27	27	32	32	32	32
Kil (T-175)	15	15	-	-	-	-

Çizelge 5.15. R1 ve R2 kodlu reçetelerin mineralojik analizi

Bileşim	Ağırlık Oranı (%)	
	R1	R2
Na-Feldispat	17,51	9,89
K-Feldispat	12,89	20,62
Kil Cevheri	47,93	44,99
Serbest Silis	21,67	24,50

5.4.2. Eleme

Öğütme süresinin yeterli olup olmadığını kontrol etmek ve değirmen içerisinde öğünmeden kalmış olabilecek iri parçaları elimine etmek için, öğütme işlemi sonucu çamur 100 meş'lik (150 µm) elekten geçirilmiştir.

5.4.3. Şekillendirme

Eleme işlemi sonrası çamurun şekillendirilmesinde alçı kalıplara döküm yöntemi uygulanmıştır. Numuneler dolu ve boş döküm olmak üzere iki farklı biçimde şekillendirilmişlerdir. Boş döküm ile küçük krözeler üretilmiş ve krözeler ile çamurun istenilen et kalınlığına ulaşp ulaşmadığı incelenmiştir. Kröze dökümündeki bir diğer amaç da krözelerin sırlı pişirimlerini gerçekleştirmek ve

sır bünye uyumunu incelemektir. Dolu döküm yöntemi ise mukavemet çubuğu eldesinde kullanılmıştır.

5.4.4. Kurutma

Bir çamurun içinde, yoğrulma suyu üç durumda bulunur:

- a. Yüzey suyu: Kil taneciklerinin yüzeylerini film şeklinde saran sudur.
- b. Por suyu: Bu tanımlamadan, taneciklerin arasında bulunan su anlaşılır. Çamurdaki suyun büyük bir kısmını oluşturur.
- c. Emme suyu: Kil taneciklerinin yüzeyinden içine emilme yolu ile giren sudur. Böylece su, seramik çamurun plastikliğinde söz sahibi olur. Kurutma sırasında çamurdan en güç ayrılan sudur.

Şekillendirilen porselen ve stoneware ürünlerin kurutma işlemleri 105 °C'lik etüvde 1 gün bekletilerek gerçekleştirilmiştir.

5.4.5. Bisküvi Pişirimi

Kurutulan krözeler sırlama işlemine hazır hale getirilmek üzere Reta marka elektrikli fırında bisküvi pişirime tabi tutulmuştur. Bu pişirim 900 °C'de yarım saat olarak gerçekleştirilmiştir.

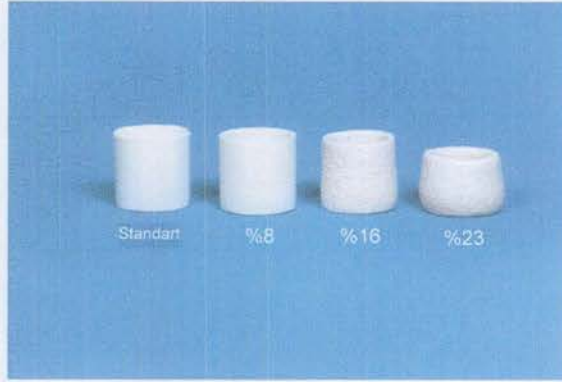
5.4.6. Sırlama

Farklı reçetelere göre hazırlanan bünyelerin sır ile uyumlarını incelemek amacıyla, bisküvi pişirimi gerçekleştirilen krozeler daldırma yöntemi ile sırlanmıştır. Bu amaçla şeffaf ve renkli şeffaf olmak üzere iki farklı sır hazırlanmıştır. Şeffaf sır ile bünye sır uyumu ve bünye rengi, renkli şeffaf sırla da bünye renginin kapatılıp kapatılamadığı araştırılmıştır. Sırlanan krözeler pişirilmeden önce tekrar kurutma işlemine tabi tutulmuşlardır.

5.4.7. Bünye ve Sır Pişirimi

Kurutulan, sırlı ve sırsız porselen ve stoneware krözeler ile mukavemet çubukları, Reta marka maksimum 1350°C 'ye çıkabilen elektrikli fırında pişirilmişlerdir. Stoneware bünyeler 1150 °C'de, porselen bünyeler ise 1150 °C, 1200 °C ve 1280 °C' de 3 saat pişirilmişlerdir. Fakat 1280 °C'de yapılan pişirim

sonrasında artan atık oranıyla bünyenin deformasyona uğraması (Şekil 5.3) bu sıcaklık pişirimlerinin iptal edilmesine sebep olmuştur.



Şekil 5.3. Standart ve farklı oranlarda flotasyon atığı katkı porselen bünyelerin 1280 °C’de pişirimleri sonucu görünüşleri

5.5. Bünyelere Uygulanan Testler ve Analizler

5.5.1. Kuru Küçülme Testi

Geleneksel seramik bünyeler kurutulduğunda görülen küçülme, şekillendirme suyunun bünyeden uzaklaşması ile açıklanmaktadır. Hammadde tanecikleri arasında yer alan su, kilden uzaklaştıkça tanecikler birbirlerine yaklaşırlar ve küçülme ortaya çıkar. Bir kil ürünü ne kadar çok su ile şekillendirilmiş ise o derece fazla büzülecektir.

Bu test için, mukavemet ölçümü amacıyla dökülen düz çubuklar üzerine kumpas yardımıyla 100 mm uzunluğunda işaret konmuştur. Çubuklar 105 °C’lik etüv içerisinde tamamen kuruyana kadar (1 gün) bekletildikten sonra etüvden dışarı alınmıştır. Oda sıcaklığına gelen numuneler işaretli yerlerinden ölçülmüş ve değer aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır;

$$\% \text{ Kuru Küçülme} = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100$$

Burada;

L_0 = Deney numunesinin yaş uzunluğu (mm)

L_1 = Deney numunesinin kuru uzunluğu (mm)

5.5.2. Pişme Küçülme Testi

Pişme küçülmesi pişme sıcaklığı ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle pişme küçülmesi değeri belirlenirken, pişme sıcaklığının da mutlaka verilmesi gerekir. İncelenen hammaddenin hangi sıcaklıklardaki küçülmesi belirlenmek isteniyorsa numuneler bu sıcaklıklarda pişirilir. Pişme küçülmesinin tespiti için kuru küçülmesi hesaplanan numuneler Reta marka elektrikli fırında sırasıyla 1150 ve 1200 °C sıcaklıklarda ayrı ayrı 3 saat pişirilmiştir. Pişirim sonucu numuneler oda sıcaklığına soğutulmuş ve işaretlenmiş yerlerinden ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Pişme küçülmesi değeri aşağıdaki bağıntıdan hesaplanabilir;

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100$$

Burada;

L_1 = Deney numunesinin kuru uzunluğu (mm)

L_2 = Deney numunesinin pişmiş uzunluğu (mm)

5.5.3. Toplam Küçülme Testi

Toplam küçülme, şekillendirilen numunenin yaş durumuna göre, pişirildiğinde ne ölçüde küçüldüğünü göstermektedir. Bu durum TS standartlarında ürün elde etmek açısından önemlidir.

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = \frac{L_0 - L_2}{L_0} \times 100$$

Burada;

L_0 = Deney numunesinin yaş uzunluğu (mm)

L_2 = Deney numunesinin pişmiş uzunluğu (mm)

5.5.4. Kuru Mukavemet Testi

Kuru mukavemet deneyi için porselen ve stoneware çamurları alçı kalıpta çubuk formunda şekillendirilmiştir. Bu numuneler etüvde önce 105 °C 'de 1 gün

kurumaya tabi tutulmuş daha sonra etüvden alınarak desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Deney numunesi desikatörden çıkartılır çıkartılmaz, Gabrielli CRAB 424 marka mukavemet cihazının, 100 mm aralıklı ayakları üzerine yerleştirilerek dik açı ile yükleme parçası vasıtasıyla kuvvete maruz bırakılmıştır. Numune kırılincaya kadar kuvvet uygulamaya devam edilmiş ve numunenin kırıldığı yerin genişliği ve yüksekliği kumpasla 0,1 mm hassasiyetle ölçülmüştür. Kuru mukavemet hesabı aşağıdaki bağıntıyla gerçekleştirilmiştir:

$$M = \frac{3.P.L}{2. a^2. b}$$

Burada ;

M = Kuru kırılma mukavemeti (kg/cm²),

P = Uygulanan yük (kg),

L = Mesnet aralığı (mm),

a = Numunenin kırıldığı yerin kalınlığı (mm),

b = Numunenin kırıldığı yerin genişliği (mm).

5.5.5. Pişme Mukavemet Testi

Alçı kalıplarda şekillendirilen mukavemet çubukları tamamen kurutulduktan sonra, 1150 ve 1200 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta ayrı ayrı pişirilmiştir. Pişmiş çubukların mukavemet testi de kuru mukavemet testinde açıklandığı şekilde gerçekleştirilmiş ve pişme mukavemeti değeri kuru mukavemet testinde verilen formülasyonla hesaplanmıştır.

5.5.6. Yoğunluk Testi

Farklı reçetelere göre hazırlanmış ve iki ayrı sıcaklıkta pişirilmiş bünyelerin yoğunluk değerleri Arşimet prensibiyle hesaplanmıştır. Bu prensipte, bünyelerden kesilen parçaların kuru ağırlıkları, su içinde asılı ağırlıkları ve 2 saat saf su içinde kaynatılıp 24 saat oda sıcaklığına soğuması beklendikten sonra yüzeyleri hafif şekilde kurulanmak suretiyle yaş ağırlıkları belirlenmiştir. Bu

değerler, aşağıdaki formüllerde kullanılarak bünyelerin kitlesel ve görünür yoğunlukları bulunmuştur.

$$\text{Kitlesel Yoğunluk} = \text{Kuru Ağırlık} / (\text{Yaş Ağırlık} - \text{Su İçindeki Ağırlık})$$

$$\text{Görünür Yoğunluk} = \text{Kuru Ağırlık} / (\text{Kuru Ağırlık} - \text{Su İçindeki Ağırlık})$$

5.5.7. Su Emme Testi

Su emme, pişen ürünün açık porlarının alabildiğince su ile doldurulmasıdır. Su emmeyi etkileyen faktörler, kilin özlülüğü, içerdiği safsızlıklar, yapıda bulunan alkali miktarı, şekillendirme metodu ve ürünün pişme sıcaklığı şeklinde sıralanabilir.

Su emme deneyi için, kırılmış pişme mukavemeti çubukları kullanılmıştır. Çubuklar etüvde kurutulduktan sonra, ortamdan nem almaması için desikatörde soğutulmuş ve hassas terazide tartımları yapılarak kuru ağırlıkları belirlenmiştir. Numuneler daha sonra 2 saat saf su içerisinde kaynatılmış ve kaynatma sonrası su içinde 24 saat beklemeye alınmıştır. Sudan çıkarılan numunelerin üzerindeki su damlaları beklemeksizin nemli bir bezle silinmiş ve numuneler bu şekilde tartılmıştır. Yaş tartım ile kuru tartım arasındaki fark, numunenin emdiği su miktarını vermekte olup yüzde cinsinden aşağıdaki bağıntıyla bulunur;

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

Burada ;

m_1 = Deney numunesinin kuru ağırlığı (gr)

m_2 = Deney numunesinin su emmiş ağırlığı (gr).

5.5.8. XRD Analizi

X-ışını difraktometresiyle çok kısa dalga boyuna sahip x ışınları, test edilecek numunenin üzerine gönderilir. Işın demetleri maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden difraksiyona uğrar. Her mineralin farklı difraksiyonlar vermesi sayesinde edinilen sonuçlar analiz edilerek faz tespiti yapılmaktadır.

Porselen ve stoneware bünyelerde değişik oranlarda kullanılan flotasyon ve triyaj atıklarının miktarı ve pişirim sıcaklıklarıyla, bünyelerde ne gibi fazların oluşumuna yol açtıklarının tespiti için her numune Rigaku Rint 2000 serisi XRD cihazı ile incelenmiştir.

5.5.9. SEM ve EDX Analizi

Hammadde ve ürünlerin gözle görülemeyen yapılarını inceleyerek mikroyapı oluşumunu tayin etmek elektron mikroskobuyla mümkündür. Bu tür bir mikroskopla 50.000 defa büyütülen görüntülerde mineral ve ürünlerin yapısı gözle görülür hâle getirilir.

Numuneler elektron mikroskobuyla incelenmeden önce küçük boyutlarda kesilmiştir. Kesilen bu numuneler sırası ile 120, 180, 320, 600, 800, 1000, 1200 µm'lik zımpara kağıtlarında ve 6 ve 1 µm'lik çuhalarda elmas solüsyon yardımıyla parlatılmıştır. Parlatılan numuneler, Camscan S4 serisi SEM ve buna bağlı Oxford Instrument firmasının ürettiği 5108 model EDX cihazı kullanılarak incelenmiştir

EDX analiziyle elektron mikroskobuyla görüntülenen kristal yapıların elementsel analizi mümkündür. Ayrıca, EDX cihazı ile elementsel olarak kantitatif analizde yapılabilir.

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

6.1. Flotasyon Atığının Nihai Ürünün Fiziksel, Mekanik ve Mikroyapı Özelliklerine Etkisi

Standart ve flotasyon (Çizelge 5.11 ve Şekil 5.1) atıklı her reçete için kuru küçülme, pişme küçülmesi, toplam küçülme, kuru mukavemet, pişme mukavemeti, % su emme değerleri ve renk parametreleri pişirim sıcaklıkları dikkate alınarak belirlenmiştir. Ayrıca, değişen atık katkı miktarının mikroyapı üzerinde nasıl bir etkiye sahip olduğu SEM ve EDX araştırmalarıyla incelenmiştir. Standart reçeteler ve flotasyon atıklı reçetelere ait bu sonuçlar başlıklar halinde sunulmuştur.

6.1.1. Kuru Küçülme, Pişme Küçülmesi ve Toplam Küçülme Değerleri

Stoneware (R1) ve porselen (R2) bünyelerin sergiledikleri küçülme sonuçlarına bakıldığında (Çizelge 6.1) artan flotasyon atığı ilâvesiyle kuru küçülme sonuçlarında yaklaşık % 8'lik bir artış gözlenmektedir. Pişme küçülmesi değerleri ise her iki bünyede de flotasyon atığı kullanımıyla yaklaşık % 5 azalmaktadır. Söz konusu azalmanın 1200 °C'de pişirilen numunelerde % 25'lik bir değerle daha belirgin hâl aldığı açıktır. Pişme küçülmesindeki bu davranış, flotasyon atığı ilâvesinin bünyenin genleşmesini arttırmış olabileceği düşüncesini doğurmaktadır. 1150 °C'de pişen numunelerde toplam küçülme değeri değişmezken, 1200 °C'deki numunelerde yaklaşık % 25 azalmaktadır.

Çizelge 6.1. Standart ve flotasyon atığı içeren reçetelerin kuru küçülme, pişme küçülmesi ve toplam küçülme değerleri

Numune Kodu	Kuru Küçülme (%)	Pişme Küçülmesi (%)	Toplam Küçülme (%)
R1-1150	3,4	8,6	11,8
R1f-1150	3,7	8,4	11,8
R2-1150	3,3	8,5	11,5
R2f-a-1150	3,5	8,3	11,5
R2f-b-1150	3,3	8,2	11,2
R2f-1150	3,6	8,1	11,5
R2-1200	3,3	9,0	12,1
R2f-a-1200	3,3	8,1	11,2
R2f-b-1200	3,2	6,9	9,8
R2f-1200	3,6	6,7	9,8

6.1.2. Kuru ve Pişme Mukavemeti Değerleri

Porselen bünyelerin kuru mukavemet değerlerinde atık kullanımıyla yaklaşık % 10'luk bir artış söz konusudur (Çizelge 6.2). Bu, flotasyon işlemi sırasında kullanılan ve atık içerisine karışması olası bazı organik maddelerin bağlayıcı vazifesi görerek, atığın ilâve edildiği bünyede daha sıkı bir yapı oluşturmaya katkı sağlamasından kaynaklanıyor olabilir. Pişme mukavemeti değerlerinde ise, 1150 °C'de pişirilen stoneware bünyelerin mukavemeti yaklaşık % 8, porselen bünyelerin mukavemeti de yaklaşık % 12 artmaktadır. 1200 °C bünyelerinde ise flotasyon atığı kullanımı ile pişme mukavemetinde yaklaşık % 45'lik büyük bir düşüş meydana gelmektedir. Flotasyon atığının yüksek CaO içeriği (% 22,2) pişirim esnasında diğer bünye bileşenleriyle CaO'in düşük sıcaklıklarda ötektik yaparak sinterleşmeyi arttırıcı yönde hareket etmesine yol açıyor olabilir. Ayrıca, atıkta bulunan % 15,1 oranındaki P_2O_5 'in de camlaşmayı arttırması beklenmelidir. Böylece, 1150 °C gibi nispeten daha düşük pişirim sıcaklıklarındaki yüksek sinterleşme derecesi nihai özelliklerin pozitif yönde etkilenmesi avantajını beraberinde getirirken 1200 °C gibi daha yüksek

sıcaklıklarda kaynamaya yol açarak bünye içerisindeki açık ve kapalı por formasyonunu artırıyor olabilir. Dolayısıyla, pişme mukavemeti bu şartlar altında düşecektir.

Çizelge 6.2. Standart ve farklı flotasyon atığı katkılarıyla hazırlanan bünyelerin kuru ve pişme mukavemeti değerleri

Numune Kodu	Kuru Mukavemet (kg/cm ²)	Pişme Mukavemeti (kg/cm ²)
R1-1150	18,46	396,59
R1f-1150	17,96	428,33
R2-1150	22,45	464,89
R2f-a-1150	23,50	495,98
R2f-b-1150	24,51	515,94
R2f-1150	24,80	521,60
R2-1200	22,45	527,10
R2f-a-1200	23,50	413,15
R2f-b-1200	24,51	309,07
R2f-1200	24,80	281,11

6.1.3. Su Emme Değerleri

Her iki tip bünye için yapılan reçete çalışmalarıyla artan flotasyon atığı ilâvesinin su emme değerini 1150 °C'de pişirilen bünyelerde azalttığı 1200 °C bünyelerinde ise arttırdığı görülmüştür (Çizelge 6.3). Bu sonuç, mukavemet değerlerinde belirtilen atık ilâvesi ile bünyenin yüksek sıcaklıklarda kaynarak açık ve kapalı por oluşumuna yol açtığı fikrini doğrular niteliktedir. Ayrıca, yapılan mikroyapı çalışmalarıyla da bu oluşum tespit edilmiştir (Şekil 6.32).

Çizelge 6.3. Standart ve flotasyon atıklı reçetelere ait % su emme değerleri

Numune Kodu	Su Emme (%)
R1-1150	0,57
R1f-1150	0,03
R2-1150	0,90
R2f-a-1150	0,50
R2f-b-1150	0,30
R2f-1150	0,30
R2-1200	0,07
R2f-a-1200	0,11
R2f-b-1200	0,22
R2f-1200	0,25

6.1.4. Yoğunluk Sonuçları

Numunelerin Arşimet prensibi kullanılarak yapılan yoğunluk ölçüm sonuçları Çizelge 6.4’de verilmiştir. 1150 °C’de pişirilen numunelerde atık miktarındaki artışla birlikte yoğunluk değerlerinin yaklaşık % 3-4’lük bir artış görülmektedir. Bu sonuç mukavemet değerlerindeki artış ve su emme değerlerindeki azalma ile bir paralellik göstermektedir. 1200 °C numunelerinde ise yoğunluk beklenildiği gibi azalmaktadır (yaklaşık % 13). Özellikle bu grup numunelerde az olan su emme değerine karşılık yoğunluk ve mukavemetteki düşüşün yüksek oluşu yapıdaki porların kapalı olduğunu göstermektedir.

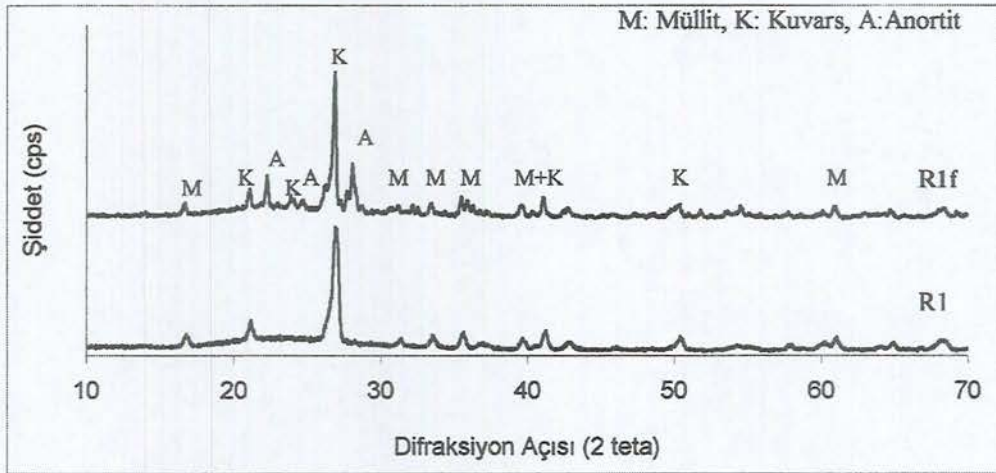
Çizelge 6.4. Standart ve flotasyon atıklı reçetelere ait yoğunluk değerleri

Numune Kodu	Görünür Yoğunluk (gr/cm ³)	Kütle Yoğunluk (gr/cm ³)
R1-1150	2,40	2,33
R1f-1150	2,47	2,37
R2-1150	2,37	2,32
R2f-a-1150	2,43	2,36
R2f-b-1150	2,44	2,37
R2f-1150	2,48	2,39
R2-1200	2,42	2,41
R2f-a-1200	2,37	2,36
R2f-b-1200	2,23	2,18
R2f-1200	2,10	2,06

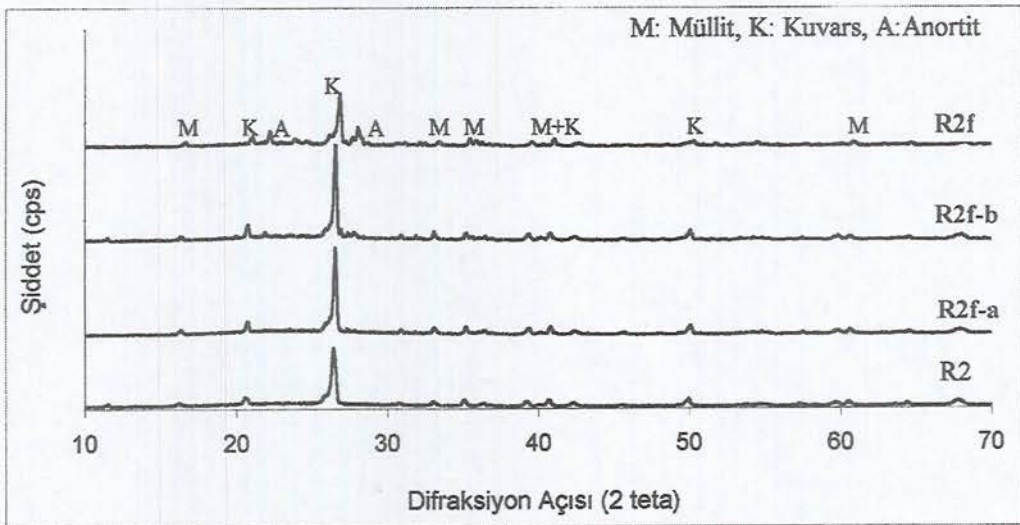
6.1.5. XRD Sonuçları

1150 °C’de sinterlenen stoneware numunelere yapılan XRD analizlerinde R1 reçetesinde sadece kuvars (SiO₂) ve müllit (3Al₂O₃. 2SiO₂) oluşumu gözlenirken flotasyon atığı ilâvesiyle üretilen R1f reçetesinde bunların yanı sıra anortit (CaO. Al₂O₃. 2SiO₂), kalsiyum fosfat (CaPO₄) ve titanyum oksit (TiO₂) fazına da rastlanmıştır (Şekil 6.1). Benzer şekilde 1150 ve 1200 °C’de sinterlenen porselen R2 ve R2f-a reçetelerinde de ana kristal fazlarının kuvars ve müllit oldukları belirlenmiş, artan flotasyon atığı oranlarına sahip R2f-b ve R2f reçetelerinde R1’de belirtilen fazlar ortaya çıkmıştır. Atık katkısı ile anortit ve kalsiyum fosfat fazının pik şiddetinde de ayrıca bir artış meydana gelmektedir (Şekil 6.2 ve 6.3). Her iki bünyede de oluşan kalsiyum fosfat ve titanyum oksit fazları yapılan birinci XRD analizinde piklerin birbiri üzerine çakışması nedeniyle tespit edilememiştir. Fakat ileriki bölümlerde de açıklandığı gibi yapılan SEM analizleri sonucu bu fazların mevcudiyeti belirlenmiştir. Atığın yüksek CaO ve

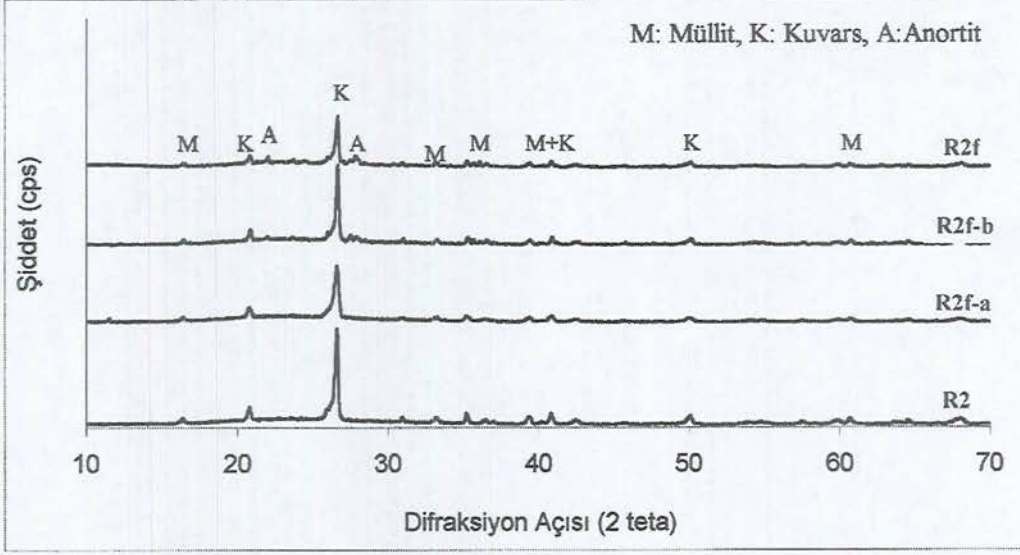
P_2O_5 miktarı anortit ve kalsiyum fosfat faz oluşumunu desteklemektedir. 1200 °C'de pişirilen porselen bünyelerde atık miktarı ile anortit fazı oluşumu artarken kuvars ve müllit faz şiddetinde bir azalma meydana gelmektedir. Müllit fazının iğnemi yapısı ile bünyenin mukavemetinde önemli bir göreve sahip olduğu düşünüldüğünde, müllit fazındaki bu azalış numunelerin mukavemetindeki düşüşü açıklar nitelik taşımaktadır.



Şekil 6.1. 1150 °C'de pişirilen R1 ve R1f bünyelerinin XRD paternleri



Şekil 6.2. 1150 °C'de pişirilen R2, R2f-a, R2f-b, R2f bünyelerin XRD paternleri



Şekil 6.3. 1200 °C’de pişirilen R2, R2f-a, R2f-b, Rf bünyelerin XRD paternleri

6.1.6. Pişme Rengi

Üzerinde çalışılan bünyelerin görsel incelemeleri ve aletsel olarak ölçülen renk parametreleri, başlangıçta beyaz olan standart bünye renginin flotasyon atığındaki yüksek titanyum oksit safsızlığı nedeniyle artan atık oranlarıyla kahve tonlarına doğru değiştiğini göstermektedir. Renk ölçüm cihazı ile elde edilen analiz sonuçları Çizelge 6.5’de verilmiştir. Porselen için dezavantaj gibi görünen bu durumun bünyelerin uygun bir biçimde sırlanması sonucu ortadan kalktığı, sır-bünye uyumları incelendiğinde hem stoneware hem de porselen bünyelerin sırlı pişirimleri sonucunda herhangi bir hata sergilemedikleri saptanmıştır. Ayrıca, elde edilen renkli bünyelerin dekoratif sır uygulamaları ile sanatsal bir özellik kazanacakları düşünülmektedir. Bünyelerin sırlı ve sırsız formda çekilmiş fotoğrafları Şekil 6.4-6.9’da sunulmuştur.

Çizelge 6.5. Bünyelere ait renk parametreleri

Numune Kodu	Renk Parametreleri		
	*L	*a	*b
R1-1150	75,56	+1,31	+12,11
R1f-1150	59,38	+8,86	+21,94
R2-1150	79,86	+1,68	+12,00
R2f-a-1150	74,28	+4,07	+14,18
R2f-b-1150	68,66	+6,23	+14,97
R2f-1150	64,75	+6,94	+16,28
R2-1200	81,80	+0,68	+10,16
R2f-a-1200	75,58	+2,61	+11,92
R2f-b-1200	73,61	+4,27	+15,29
R2f-1200	70,96	+5,61	+18,34

*L : Beyazlık

*a : +a kırmızı, - a yeşil

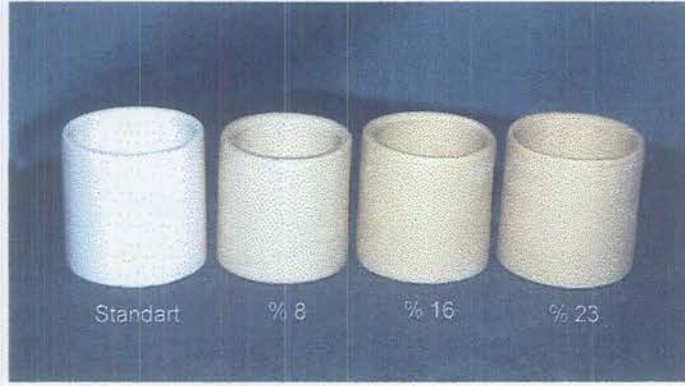
*b : +b sarı, -b mavi



Şekil 6.4. Standart ve % 23 flotasyon atığı katkılı stoneware objelerin şeffaf sır uygulanıp 1150 °C'de pişirimleri sonucu görünüşleri



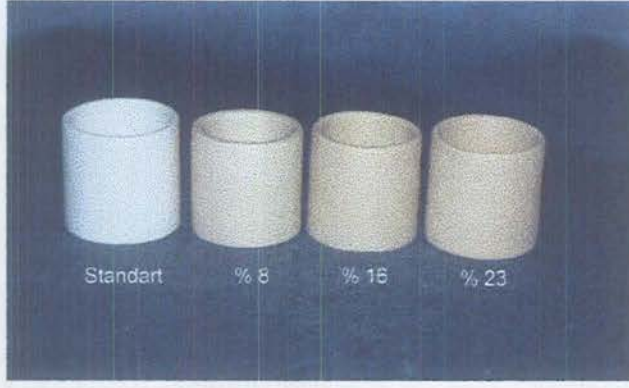
Şekil 6.5. Standart ve % 23 flotasyon atığı katkılı stoneware objelerin şeffaf ve renkli şeffaf sır uygulanıp 1150 °C'de pişirimleri sonucu görünüşleri



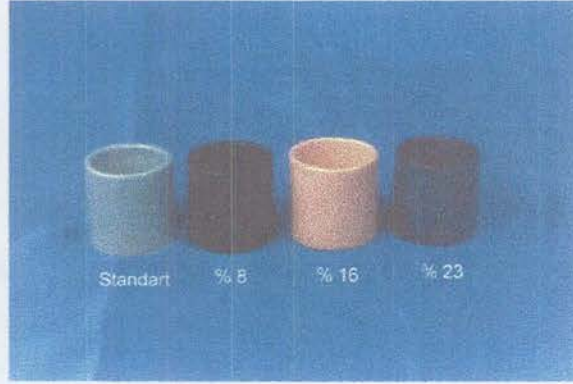
Şekil 6.6. Standart ve % 8-23 oranlarında flotasyon atığı katkılı porselen bünyelerin 1150 °C'de pişirimleri sonucu görünüşleri



Şekil 6.7. Standart ve % 8-23 flotasyon atığı katkılı porselen objelerin şeffaf sır uygulanıp 1150 °C'de pişirimleri sonucu görünüşleri



Şekil 6.8. Standart ve % 8-23 oranlarında flotasyon atığı katkılı porselen bünyelerin 1200 °C’de pişirimleri sonucu görünüşleri

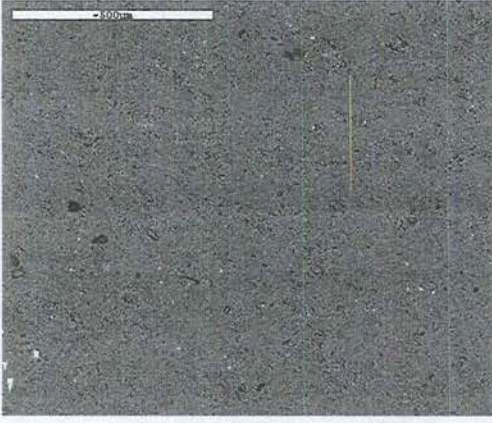


Şekil 6.9. Standart ve farklı oranlarda flotasyon atığı katkılı porselen bünyelerin renkli sırlar ile sırlanıp 1200 °C’de pişirimleri sonucu görünüşleri

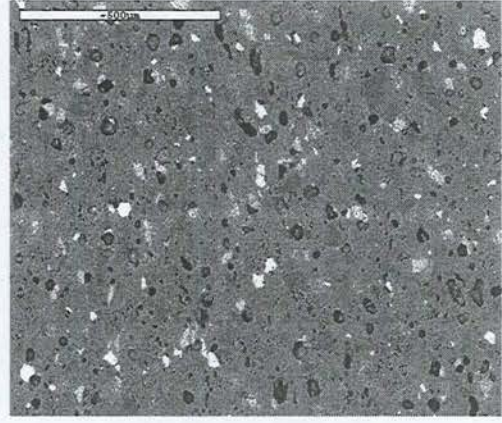
6.1.7. SEM ve EDX Sonuçları

Standart ve flotasyon atığı kullanılarak hazırlanan numuneler mikroyapı çalışmaları için kesilip parlatıldıktan sonra % 5’lik hidroflorik asit içerisinde 30 sn dağlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Mikroyapı görüntülerinde elde edilen fazların elementsel içeriği EDX analizi ile gerçekleştirilmiştir. Mikroyapılarda göze çarpan bazı büyük porların parlatma işlemi sırasında, sert tanelerin uzaklaşması sonucu ortaya çıkmış olabilecekleri düşünülmektedir.

Şekil 6.10 ve 6.11 standart ve % 23 atık içerikli stoneware bünyelere ait mikroyapı görüntülerini vermektedir.

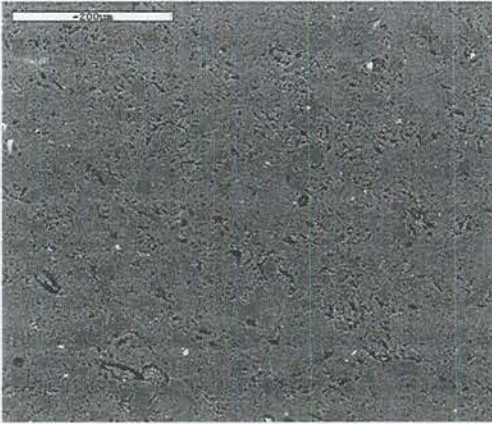


(a)

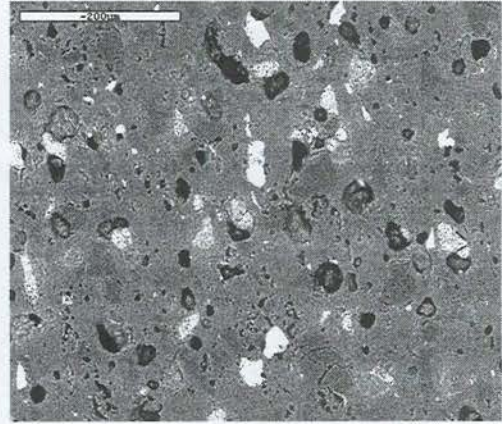


(b)

Şekil 6.10 Standart stoneware (R1) (a) ve % 23 flotasyon atığı (R1f) (b) içeren bünyelerin SEM görüntüleri



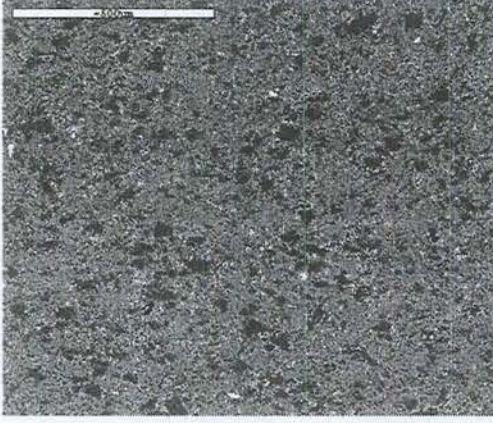
(a)



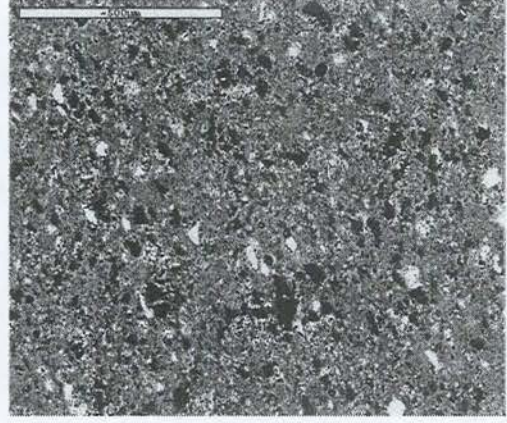
(b)

Şekil 6.11. Standart stoneware (R1) (a) ve % 23 flotasyon atığı (R1f) (b) içeren bünyelerin SEM fotoğrafları

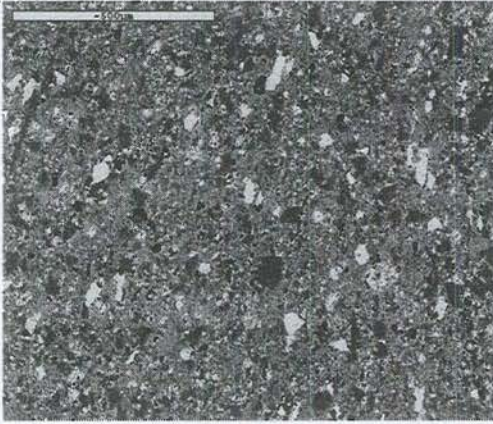
1150 °C’de pişirilen standart ve % 8-23 atık katkılarıyla hazırlanan porselen numunelere ait SEM fotoğrafları ise Şekil 6.12 ve 6.13’de verilmiştir.



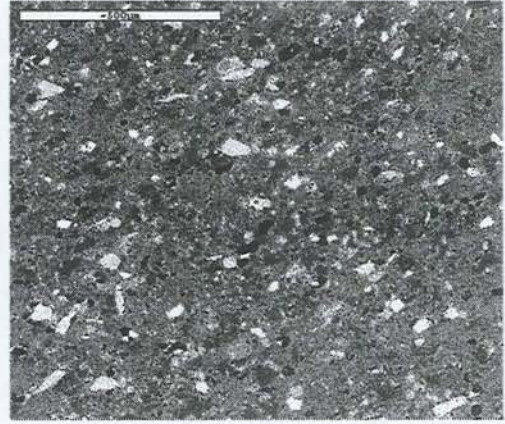
(a)



(b)

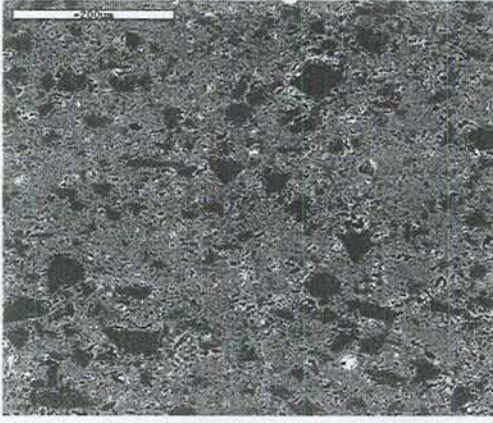


(c)

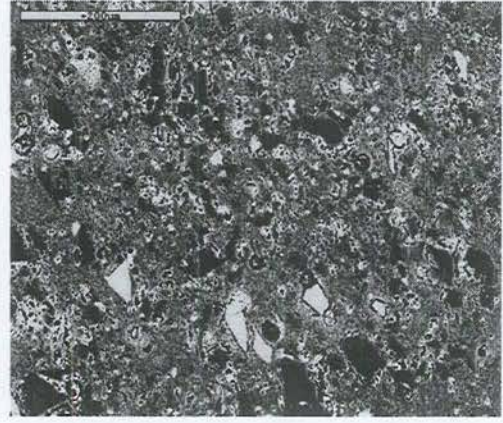


(d)

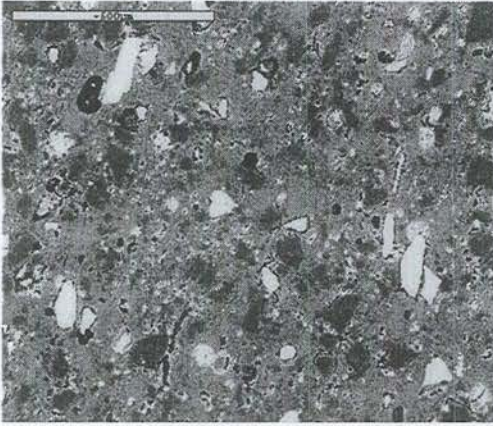
Şekil 6.12. Standart porselen (R2) (a) ve % 8 (R2f-a) (b), % 16 (R2f-b) (c) ve % 23 (R2f) (d) flotasyon atığı içeren bünyelerin SEM görüntüleri



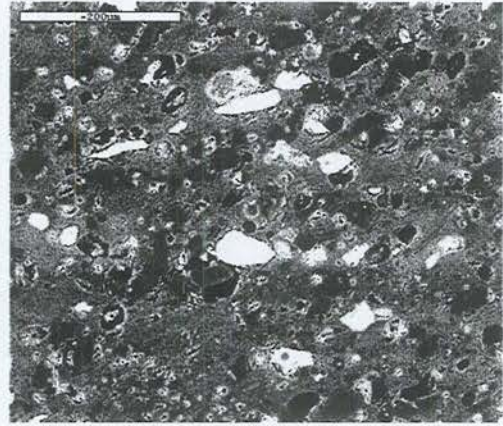
(a)



(b)



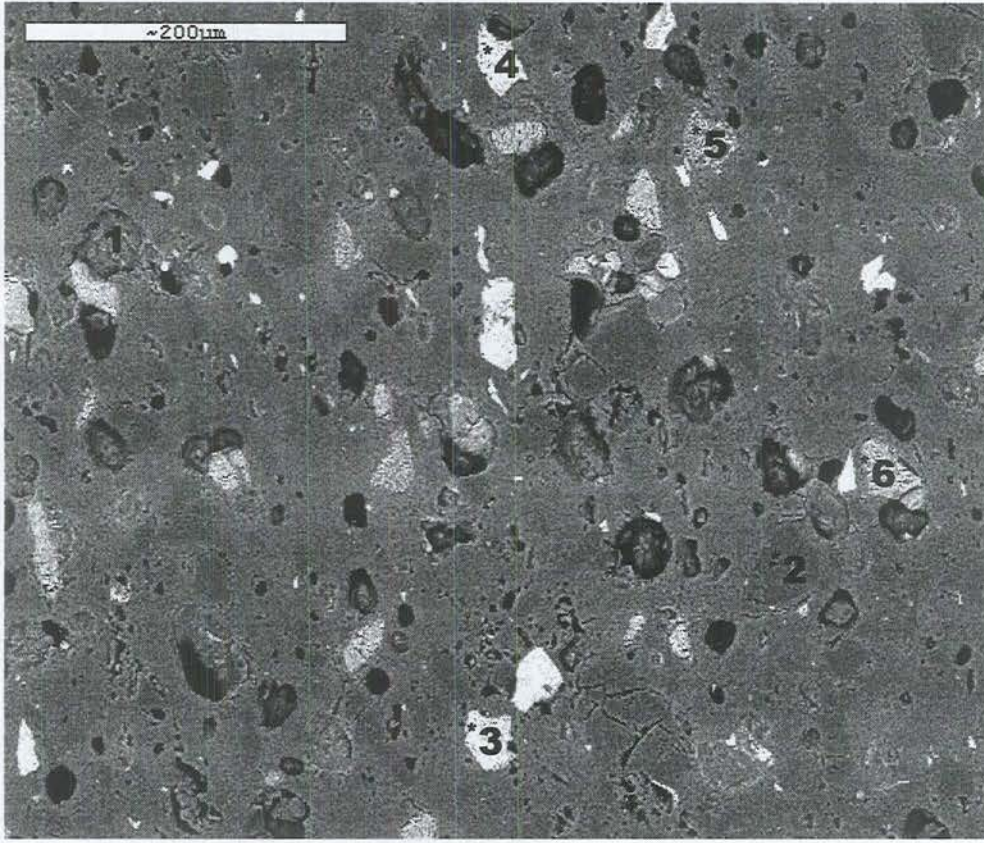
(c)



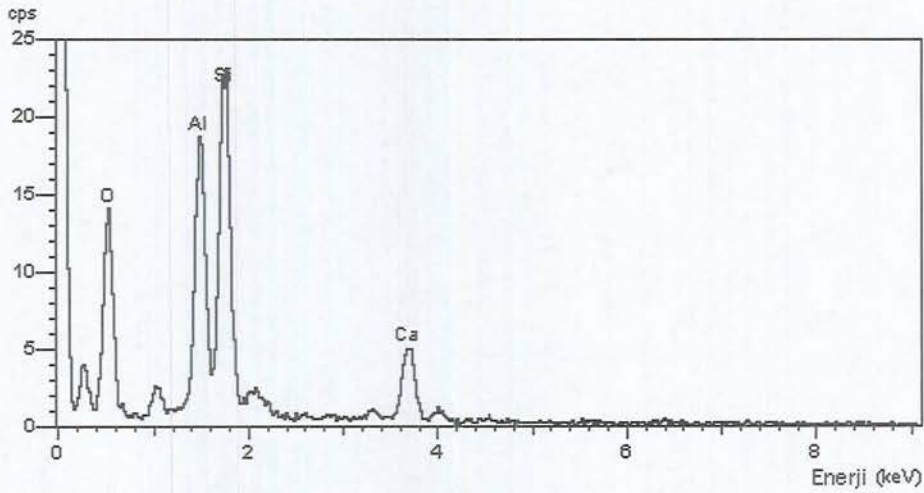
(d)

Şekil 6.13. Standart porselen (R2) (a) ve % 8 (R2f-a) (b), % 16 (R2f-b) (c) ve % 23 (R2f) (d) flotasyon atığı içeren bünyelerin daha yüksek büyütmede çekilmiş SEM görüntüleri

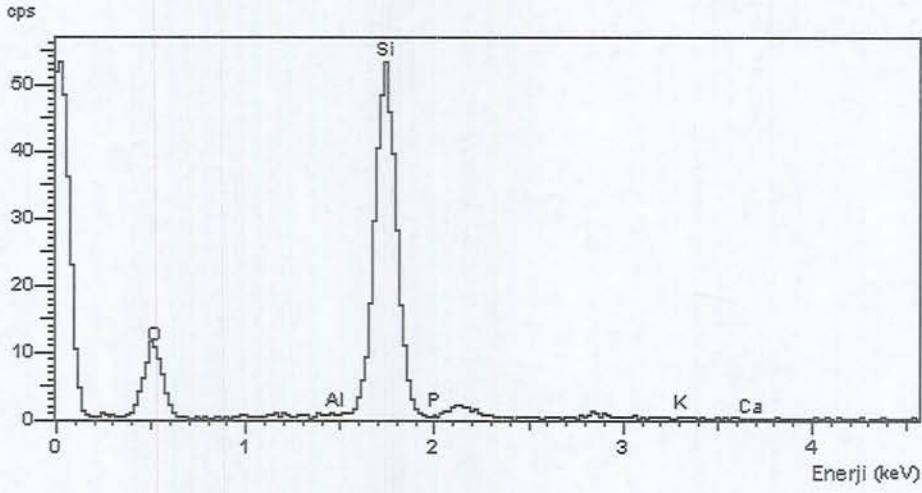
Fotoğraflardan da görüldüğü üzere artan flotasyon atığı oranlarında hem stoneware hem de porselen bünyede beyaz, kirli beyaz ve gri renkte yeni oluşumlar meydana gelmiştir. Şekil 6.14-6.31’de farklı numunelere yapılan SEM ve EDX çalışmaları verilmiştir.



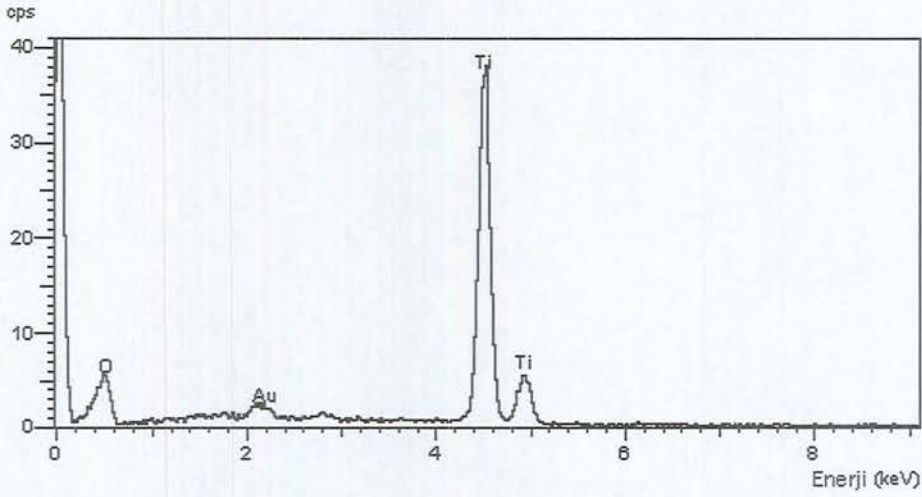
Şekil 6.14. % 23 flotasyon atıklı stoneware bünyenin (R1f) SEM görüntüsü



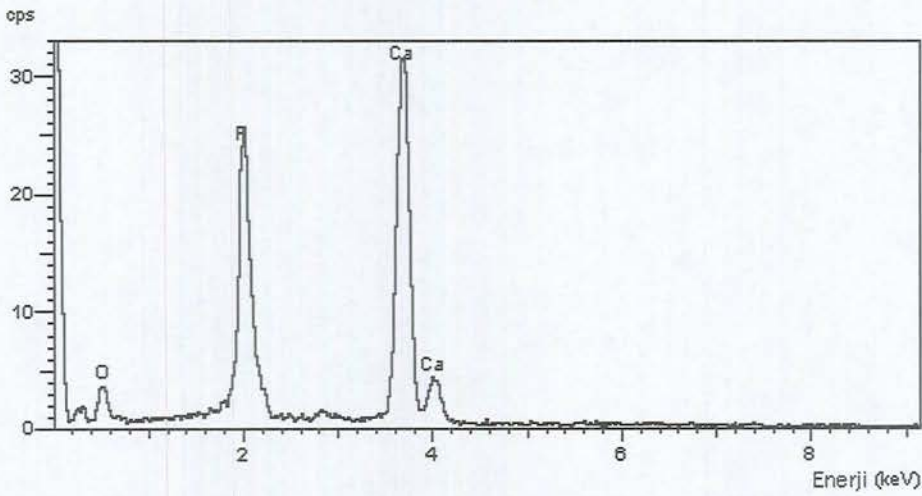
Şekil 6.15. Şekil 6.14'deki 1 numaralı bölgenin anortite ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



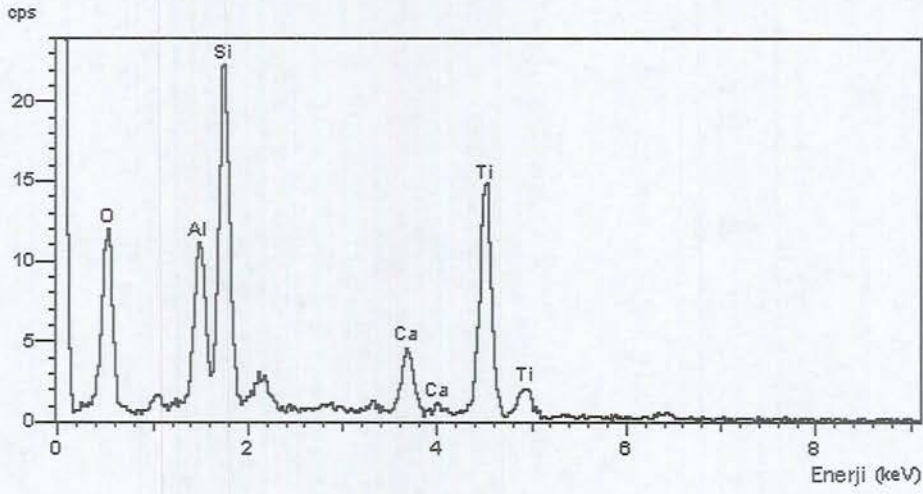
Şekil 6.16. Şekil 6.14'deki 2 numaralı tanenin SiO_2 'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



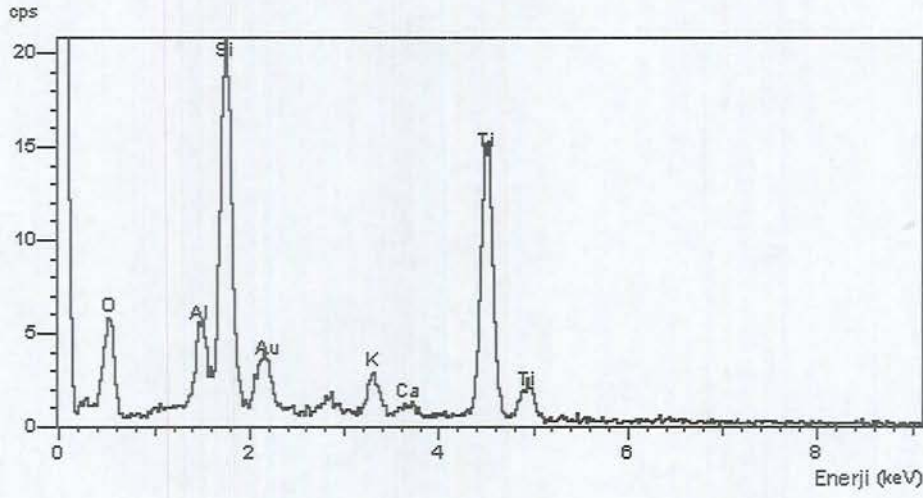
Şekil 6.17. Şekil 6.14'deki 3 numaralı fazın TiO_2 'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



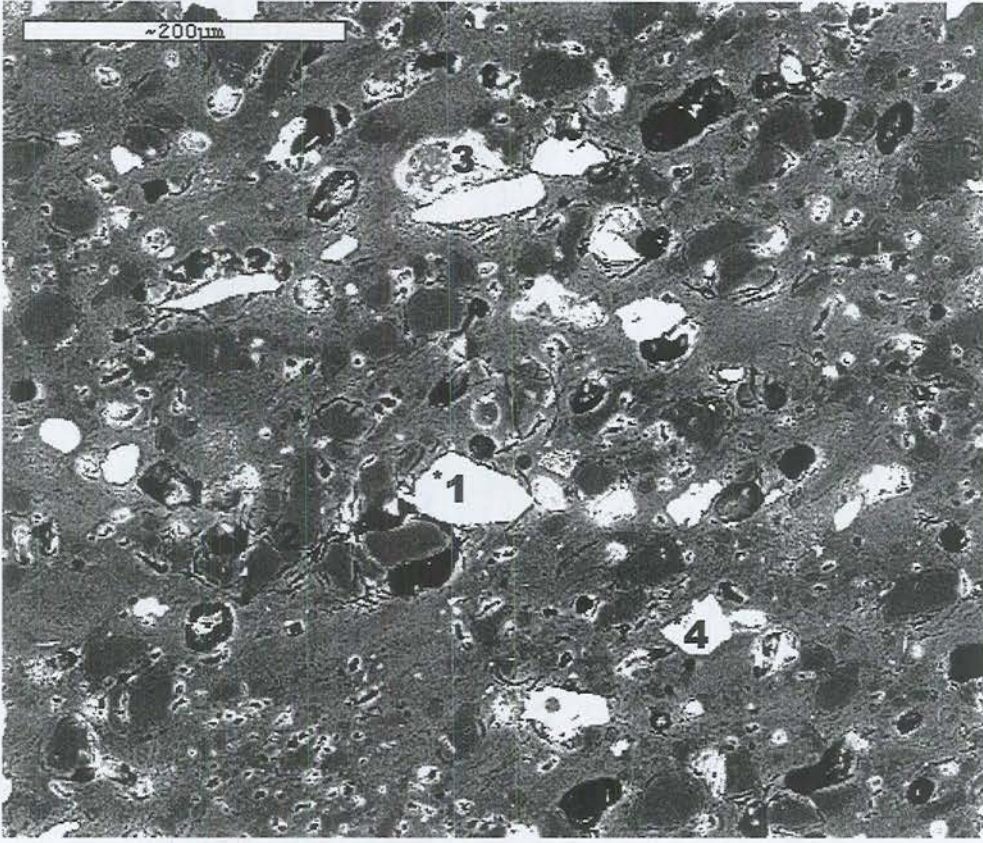
Şekil 6.18. Şekil 6.14'deki 4 numaralı tanenin CaPO_4 'a ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



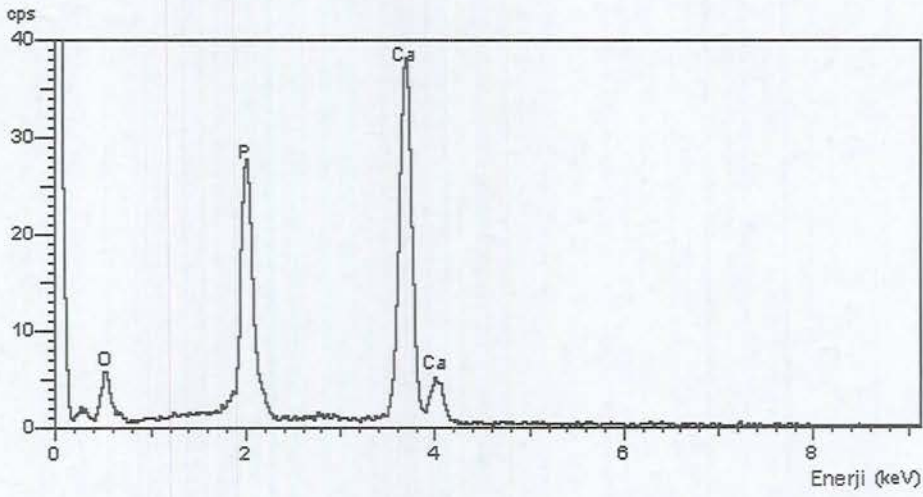
Şekil 6.19. Şekil 6.14'deki 5 numaralı fazın EDX analizi sonucu



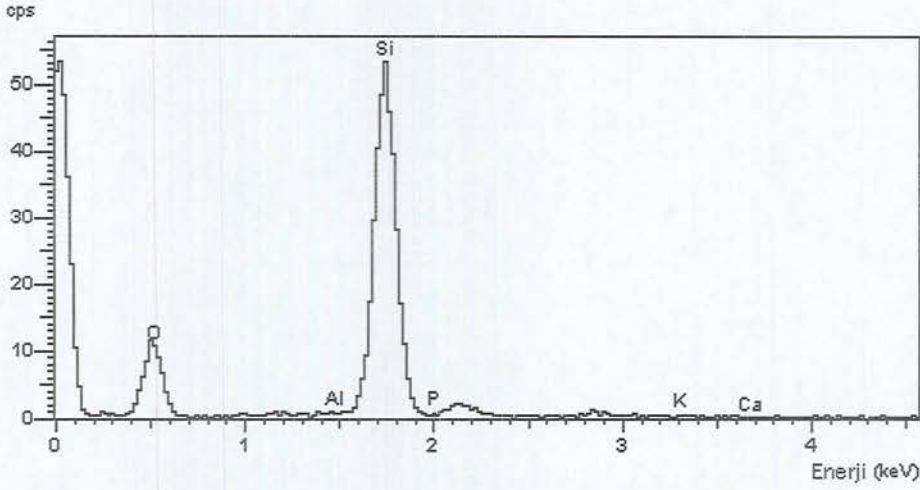
Şekil 6.20. Şekil 6.14'deki 6 numaralı tanenin EDX analizi sonucu



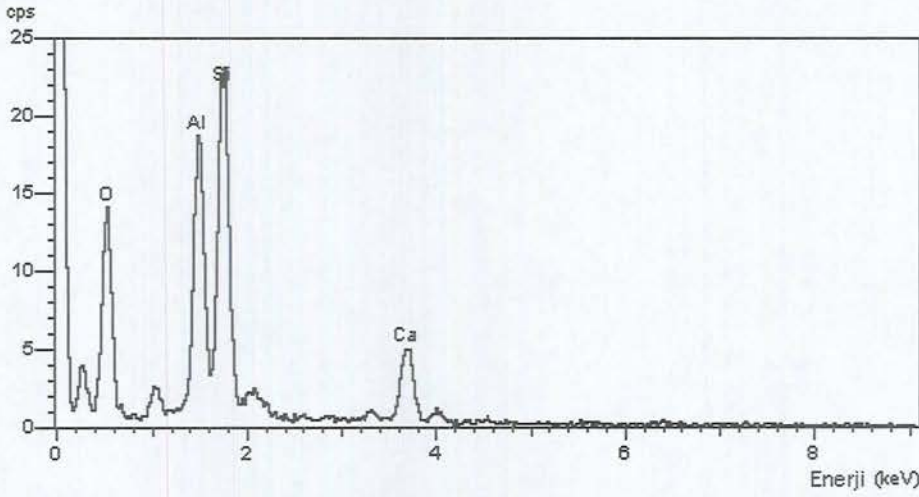
Şekil 6.21. % 16 flotasyon atığı içeren porselen bünyenin (R2f-b) SEM fotoğrafı



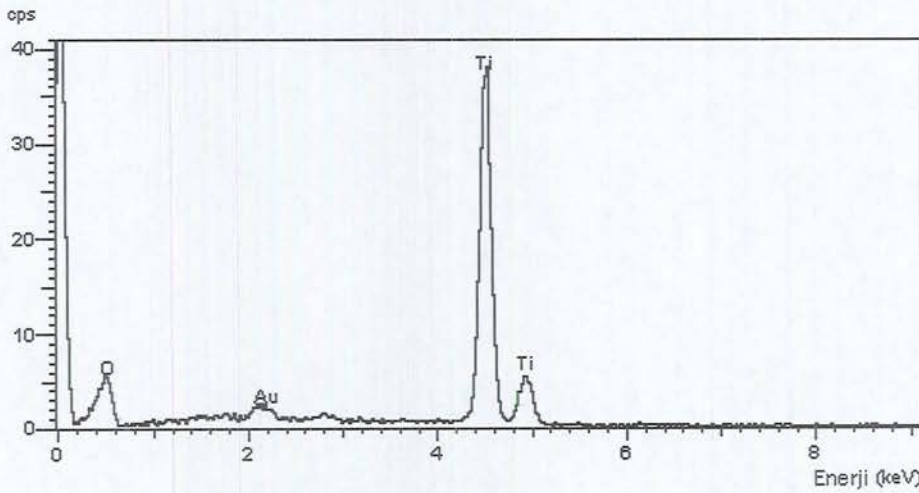
Şekil 6.22. Şekil 6.21'deki 1 numaralı fazın CaPO_4 'a ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



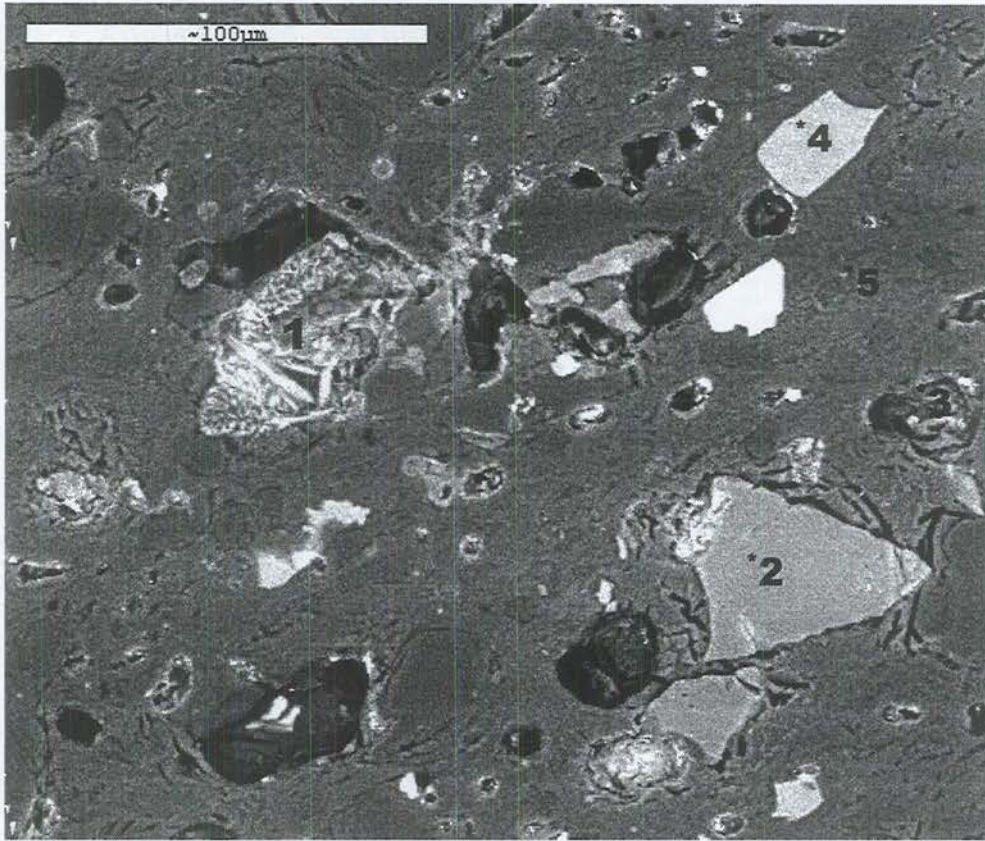
Şekil 6.23. Şekil 6.21'deki 2 numaralı tanenin SiO_2 'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



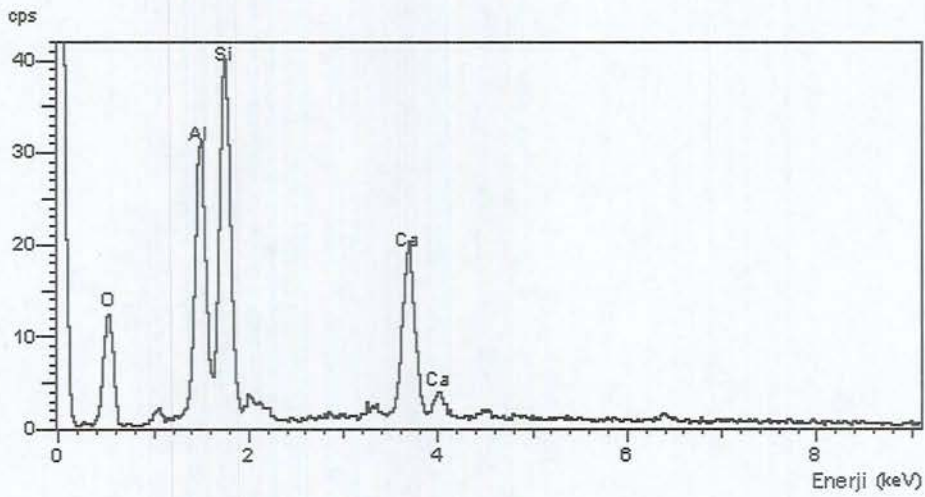
Şekil 6.24. Şekil 6.21'deki 3 numaralı noktanın anortite ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



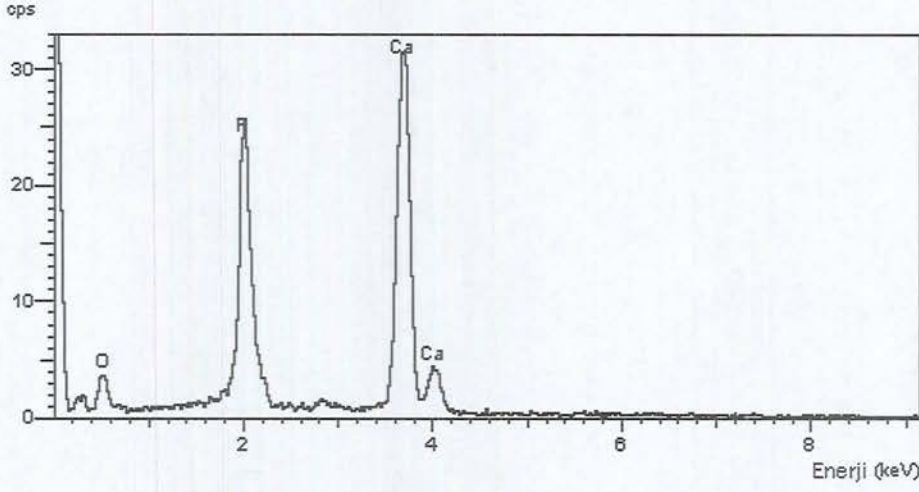
Şekil 6.25. Şekil 6.21'deki 4 numaralı fazın TiO_2 'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



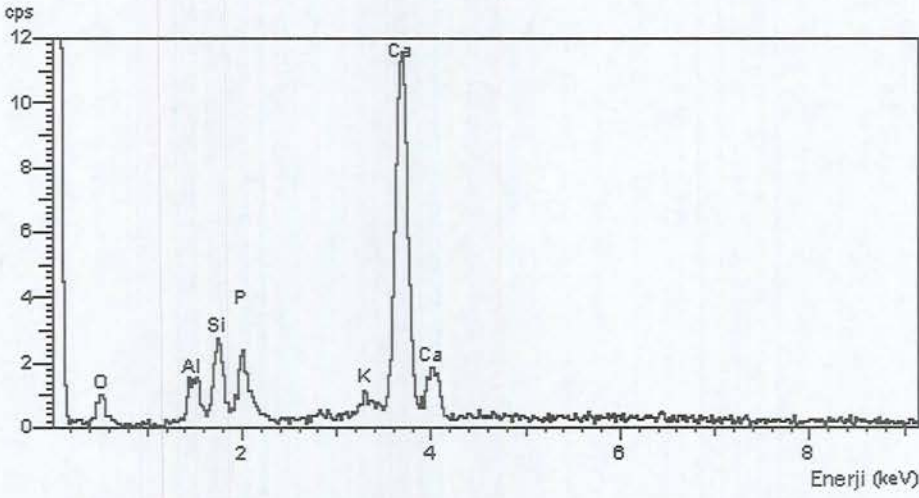
Şekil 6.26. % 23 flotasyon atığı içeren porselen bünyenin (R2f) SEM görüntüsü.



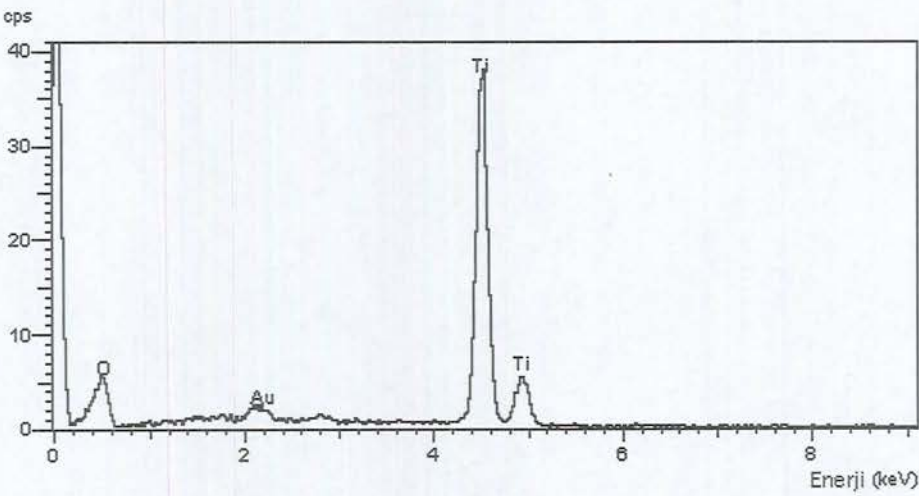
Şekil 6.27. Şekil 6.26'da 1 numara ile isimlendirilen fazın anortite ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



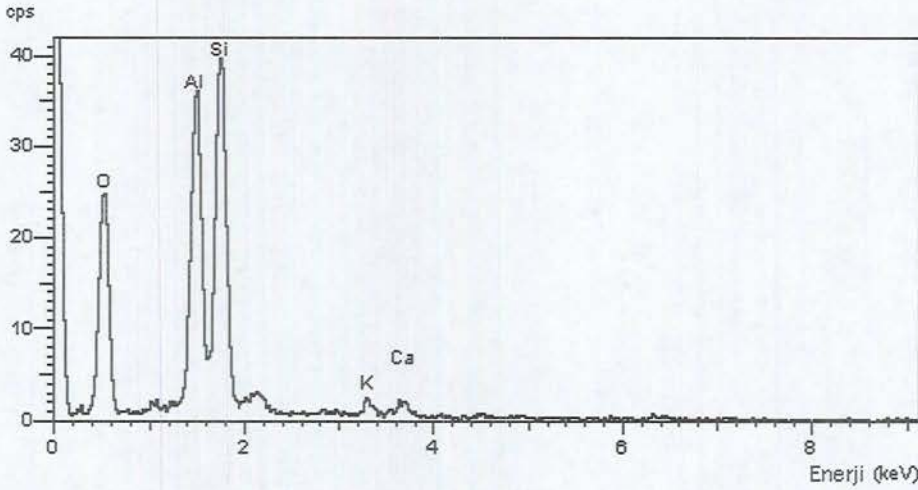
Şekil 6.28. Şekil 6.26'daki 2 numaralı tanenin CaPO_4 'a ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



Şekil 6.29. Şekil 6.26'da 3 numara ile isimlendirilen fazın EDX analizi sonucu



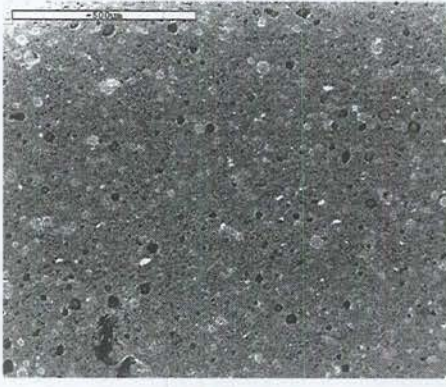
Şekil 6.30. Şekil 6.26'daki 4 numaralı fazın TiO_2 'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



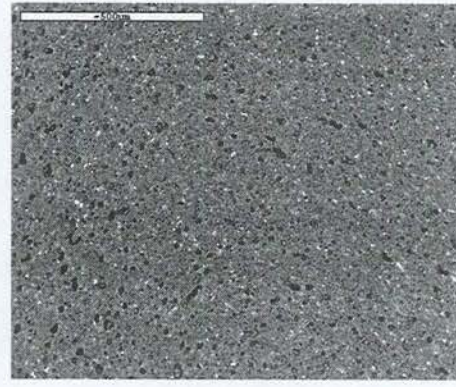
Şekil 6.31. Şekil 6.26'da 5 numarayla isimlendirilen bölgenin müllite ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu

XRD analizlerinde belirlenen fazları teyit etmek üzere gerçekleştirilen EDX analizleri sonucu standart bünyelerde kuvars ve müllit fazları tespit edilirken artan flotasyon atığıyla birlikte yapıda kuvars ve müllite ilâve olarak kalsiyum fosfat, anortit ve titanyum oksit fazlarının da ortaya çıktığı görülmüştür. Flotasyon atığındaki yüksek CaO , P_2O_5 ve TiO_2 miktarları bu oluşumları mümkün kılmaktadır. Ana fazlar dışında az miktarda da olsa anortit-titanyum oksit ve titanyum oksit-silisyum oksit yoğun fazlara da rastlanmıştır (Şekil 6.19 ve 6.20).

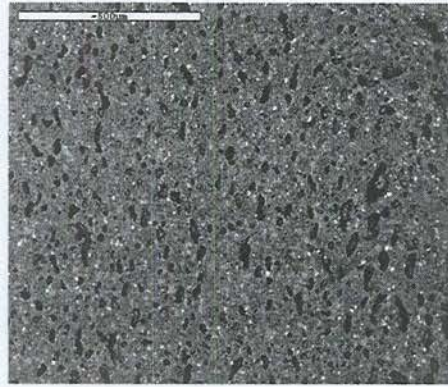
1200 °C'de pişirilen numunelerde, artan flotasyon atığı ile birlikte porozite miktarının da önemli derecede arttığı tespit edilmiştir (Şekil 6.32). Ayrıca genel faz dağılımı açısından SEM görüntüleri ele alındığında 1200 °C'de pişirilen numunelerde kalsiyum fosfat ve titanyum oksit gibi fazların çok azaldığı hatta yok olduğu görülmektedir (Şekil 6.32). Kalsiyum fosfat fazının kaybolmasını, bu fazın 1200 °C'de eriyerek camsı faz içerisine karışmış olmasıyla açıklamak mümkündür. Ayrıca, artan atık oranıyla meydana gelen porozitelerin de bünyenin kaynamasının bir sonucu olarak ortaya çıktığı düşünülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.32. 1200 °C'de pişirilen % 8 (R2f-a) (a), % 16 (R2f-b) (b) ve % 23 (R2f) (c) flotasyon atığı içeren porselen bünyelerin SEM görüntüleri

6.2. Triyaj Atığının Nihai Ürünün Fiziksel, Mekanik ve Mikroyapı Özelliklerine Etkisi

Flotasyon atıklı reçetelere uygulanan tüm testler (kuru küçülme, pişme küçülmesi, toplam küçülme, kuru mukavemet, pişme mukavemeti, % su emme değerleri ve renk parametreleri), SEM ve EDX incelemeleri triyaj atığı içeren bünyeler için de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar başlıklar halinde aşağıda verilmiştir.

6.2.1. Kuru Küçülme, Pişme Küçülmesi ve Toplam Küçülme Değerleri

Stoneware ve porselen bünyelerden elde edilen küçülme değerleri incelendiğinde porselen bünyelerde triyaj atığı ilâvesiyle kuru küçülmede yaklaşık

% 3'lük bir artış gözlenmektedir (Çizelge 6.6). Ancak, pişme küçülmesi ve toplam küçülme her iki sıcaklık için de artan triyaj atığı oranıyla azalmaktadır.

Çizelge 6.6. Standart ve triyaj atığı içeren bünyelerin kuru küçülme, pişme küçülmesi ve toplam küçülme değerleri

Numune Kodu	Kuru Küçülme (%)	Pişme Küçülmesi (%)	Toplam Küçülme (%)
R1-1150	3,4	8,6	11,8
R1t-1150	3,4	8,3	11,6
R2-1150	3,3	8,5	11,5
R2t-a-1150	3,4	7,8	10,9
R2t-b-1150	3,4	7,6	10,6
R2t-1150	3,4	7,3	10,5
R2-1200	3,3	9,0	12,1
R2t-a-1200	3,4	8,4	11,3
R2-tb-1200	3,4	7,9	11,0
R2t-1200	3,4	6,9	10,1

6.2.2. Kuru ve Pişme Mukavemeti Değerleri

1150 °C'de pişirilen standart ve triyaj atıklı stoneware ve porselen bünyelerin sergiledikleri mekaniksel özelliklere bakıldığında artan atık ilâvesi ile, numunelerin pişme mukavemeti değerlerinde flotasyon atığının kullanılmasıyla belirlenen kadar olmasa da yaklaşık % 2-3'lük bir artış görülmektedir. 1200 °C'de pişirilen yumuşak porselen bünyelerde kaynamayı arttırıp pişme mukavemeti değerlerinde aşırı düşüşün yaşanmasına (Çizelge 6.2) neden olan flotasyon atığına göre albit triyaj atığı bu tür bünyelerin aynı sıcaklıkta pişirilmesi durumunda % 20 gibi nispeten çok daha az bir mukavemet düşüşüne yol açmaktadır (Çizelge 6.7).

Standart, flotasyon ve triyaj atığı katkılı bünyelerin hepsinin kuru mukavemet değerleri karşılaştırıldığında triyaj atığı katkılıların standart bünyelerle hemen hemen aynı davranışı gösterdikleri açıktır (Çizelge 6.2 ve 6.7)

Çizelge 6.7. Standart ve farklı oranlarda triyaj atığı ile hazırlanan bünyelerin kuru ve pişme mukavemeti değerleri

Numune Kodu	Kuru Mukavemet (kg/cm ²)	Pişme Mukavemeti (kg/cm ²)
R1-1150	18,46	396,59
R1t-1150	18,21	409,29
R2-1150	22,45	464,89
R2t-a-1150	22,39	465,82
R2t-b1150	22,85	468,44
R2t-1150	22,54	476,37
R2-1200	22,45	527,10
R2t-a-1200	22,39	525,79
R2-tb-1200	22,85	506,31
R2t-1200	22,54	407,93

6.2.3. Su Emme Değerleri

Artan triyaj atığı ilâvesiyle su emme değeri 1150 °C'de pişirilen stoneware ve porselen bünyelerde yaklaşık % 12 azalmaktadır. Su emme değerindeki bu azalma, flotasyon atığı gibi triyaj atığının bünyenin sinterlenmesini arttırıcı bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum mukavemet sonuçlarıylada örtüşmektedir. 1200 °C bünyelerinde ise flotasyon atıklı numunelerde olduğu gibi su emme artmaktadır (Çizelge 6.3 ve 6.8).

Çizelge 6.8. Standart ve triyaj atığı içeren bünyelere ait % su emme değerleri

Numune Kodu	Su Emme (%)
R1-1150	0,57
R1t-1150	0,50
R2-1150	0,90
R2t-a-1150	0,90
R2t-b1150	0,90
R2t-1150	0,80
R2-1200	0,07
R2t-a-1200	0,07
R2-tb-1200	0,09
R2t-1200	0,12

6.2.4. Yoğunluk Sonuçları

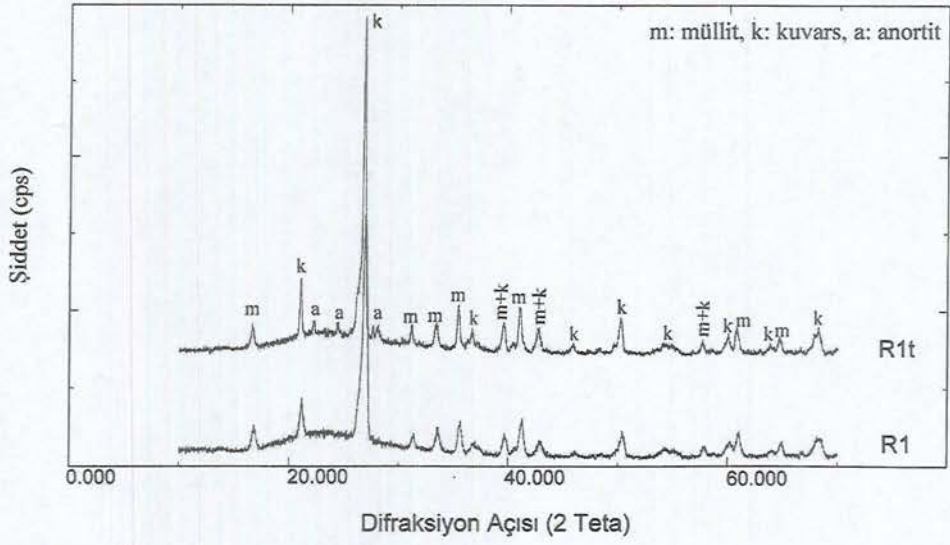
Flotasyon atıklı numuneler ile aynı şartlarda gerçekleştirilen yoğunluk ölçümü sonuçları Çizelge 6.9’da görülmektedir. Tıpkı flotasyon atıklı bünyeler gibi, 1150 °C’de pişirilen triyaj atığı katkılı numunelerin yoğunluğunda da bir artış, 1200 °C numunelerinde ise düşüş söz konusudur. Fakat yoğunluktaki düşüş yaklaşık % 3’lük bir değerle diğerinde görüldüğü kadar (Çizelge 6.4) keskin değildir. Bunu triyaj atığında bulunan ergitici miktarının flotasyon atığındaki kadar yüksek olmamasına ve dolayısıyla da 1200 °C’de flotasyon atıklı bünyelerde görülen kaynama kadar şiddetli bir kaynamanın gerçekleşmemesine bağlayabiliriz.

Çizelge 6.9. Standart ve triyaj atığı içeren bünyelerde ait yoğunluk sonuçları

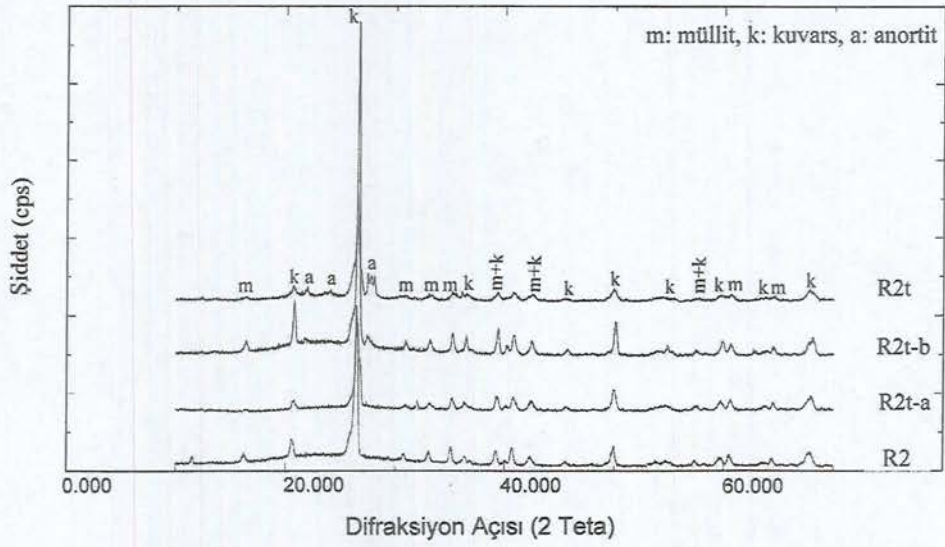
Numune Kodu	Görünür Yoğunluk (gr/cm ³)	Kütle Yoğunluk (gr/cm ³)
R1-1150	2,40	2,33
R1t-1150	2,42	2,38
R2-1150	2,37	2,32
R2t-a-1150	2,41	2,37
R2t-b-1150	2,43	2,39
R2t-1150	2,44	2,41
R2-1200	2,42	2,41
R2t-a-1200	2,41	2,40
R2-tb-1200	2,37	2,35
R2t-1200	2,34	2,30

6.2.5. XRD Sonuçları

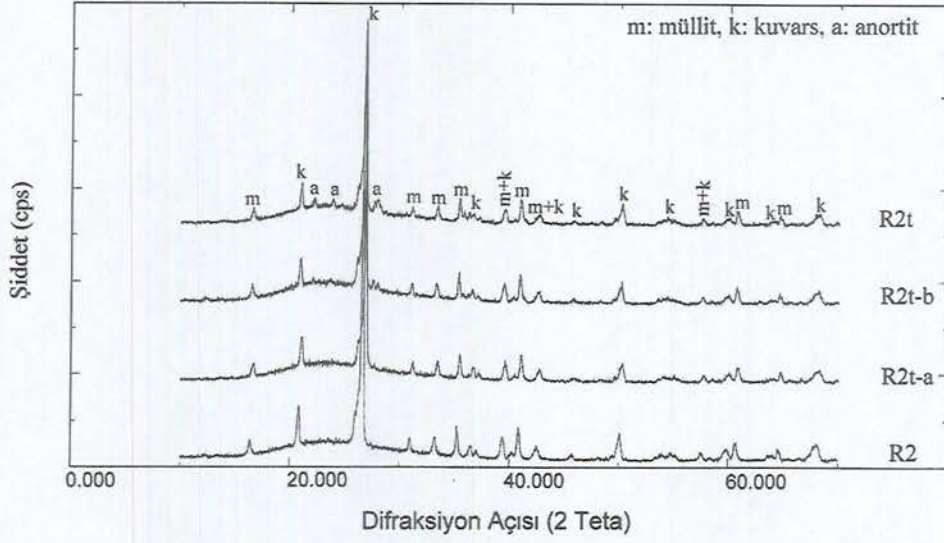
1150 °C’de pişirilen stoneware numunelere yapılan XRD analizlerinde flotasyon atığı içerikli bünyelerde olduğu gibi R1 reçetesinde sadece kuvars (SiO₂) ve müllit (3Al₂O₃. 2SiO₂) fazı gözlenirken, triyaj atığı ilâvesiyle üretilen R1f bünyesinde bunların yanı sıra anortit (CaO. Al₂O₃. 2SiO₂), kalsiyum fosfat (CaPO₄) ve titanyum oksit (TiO₂) fazlarına da rastlanmıştır (Şekil 6.33). Benzer şekilde, 1150 °C’de sinterlenen porselen R2, R2f-a ve R2f-b bünyelerinde de ana kristal fazlarının kuvars ve müllit olduğu belirlenmiş, triyaj atığının artırıldığı R2f-a ve R2f bünyelerinde anortit, kalsiyum fosfat ve titanyum oksit fazları ortaya çıkmıştır (Şekil 34 ve 35). Triyaj atığındaki CaO ve P₂O₅ mevcudiyeti tıpkı flotasyon atıklı numunelerde görüldüğü gibi anortit ve kalsiyum fosfat faz oluşumunu mümkün kılmaktadır.



Şekil 6.33. 1150 °C’de pişirilen R1 ve R1t bünyelerinin XRD paternleri



Şekil 6.34. 1150 °C’de pişirilen R2, R2t-a, R2t-b, R2t bünyelerin XRD paternleri



Şekil 6.35. 1200 °C’de pişirilen R2, R2t-a, R2t-b, R2t bünyelerin XRD paternleri

6.2.6. Pişme Rengi

Üzerinde çalışılan bünyelerin aletsel olarak ölçülen renk parametreleri Çizelge 6.10’da verilmiştir. Artan triyaj oranıyla 1150 °C’de pişirilen stoneware ve porselen bünye renkleri beyazdan açık kahve ve açık sarı kombinasyonunun oluşturduğu bir renge doğru değişirken, 1200 °C’de pişirilen yumuşak porselen bünye renkleri beyazdan koyu kahve ve koyu sarı kombinasyonunun oluşturduğu bir renge doğru değişim göstermektedir. Bünyelerin sırlı ve sırsız formda çekilmiş fotoğrafları Şekil 6.36-6.40’da verilmektedir.

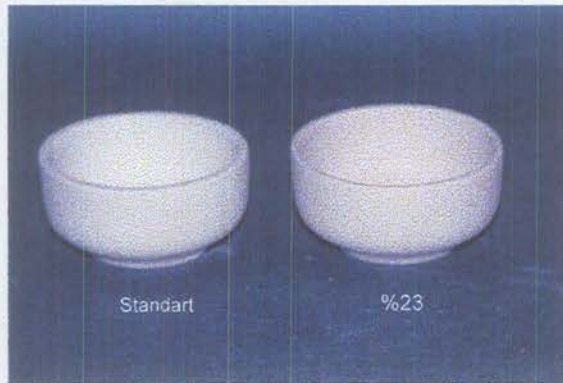
Çizelge 6.10. Standart ve triyaj atıklı numunelerin renk değerleri

Numune Kodu	Renk Parametreleri		
	*L	*a	*b
R1-1150	75,56	+1,31	+12,11
R1t-1150	71,44	+3,54	+15,69
R2-1150	79,86	+1,68	+12,00
R2t-a-1150	77,97	+3,45	+13,85
R2t-b1150	75,95	+4,86	+14,89
R2t-1150	72,02	+6,50	+16,00
R2-1200	81,80	+0,68	+10,16
R2t-a-1200	74,97	+3,24	+14,73
R2-tb-1200	72,48	+5,26	+16,12
R2t-1200	69,43	+6,40	+17,63

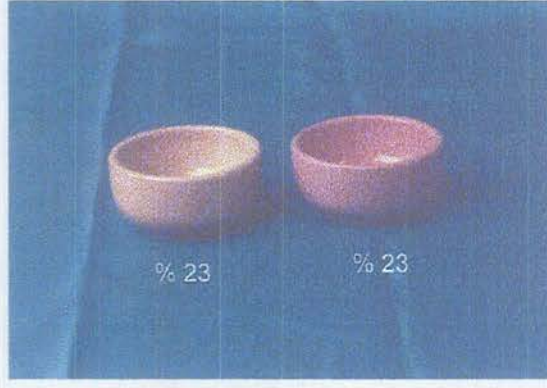
*L : Beyazlık

*a : +a kırmızı, - a yeşil

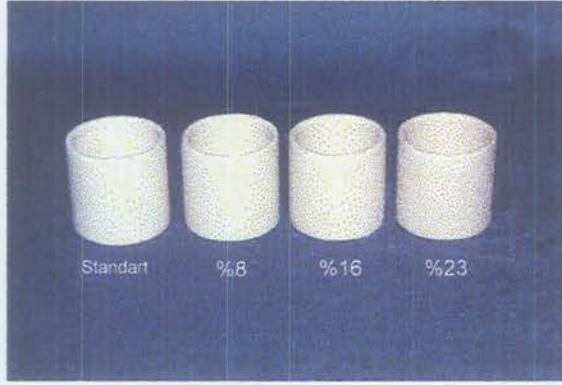
*b : +b sarı, -b mavi



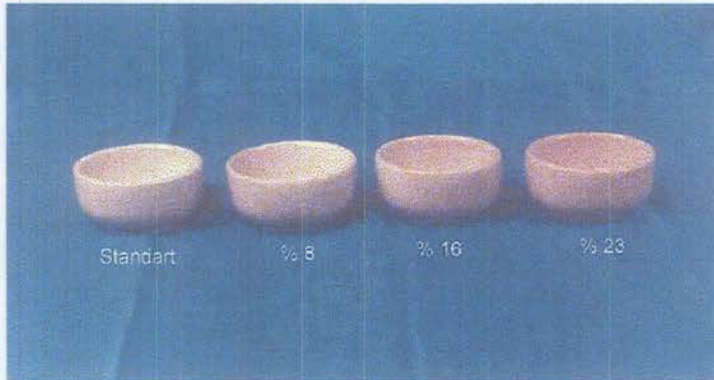
Şekil 6.36. Standart ve % 23 triyaj atığı katkılı stoneware bünyelerin 1150 °C'de pişirimleri sonucu görünüşleri



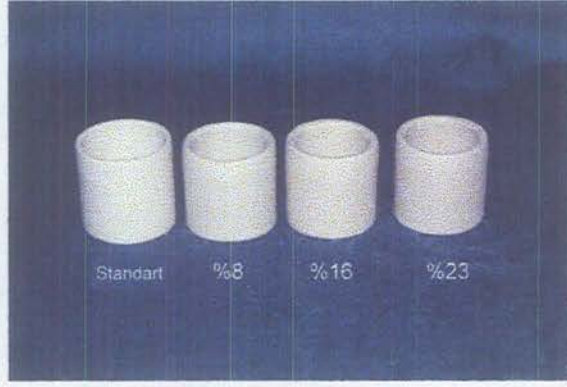
Şekil 6.37. % 23 triyaj atığı katkılı stoneware objelerin şeffaf ve renkli şeffaf sır uygulanıp 1150 °C'de pişirimleri sonucu görünüşleri



Şekil 6.38. Standart ve % 8-23 triyaj atığı katkılı porselen bünyelerin 1150 °C'de pişirimleri sonucu görünüşleri



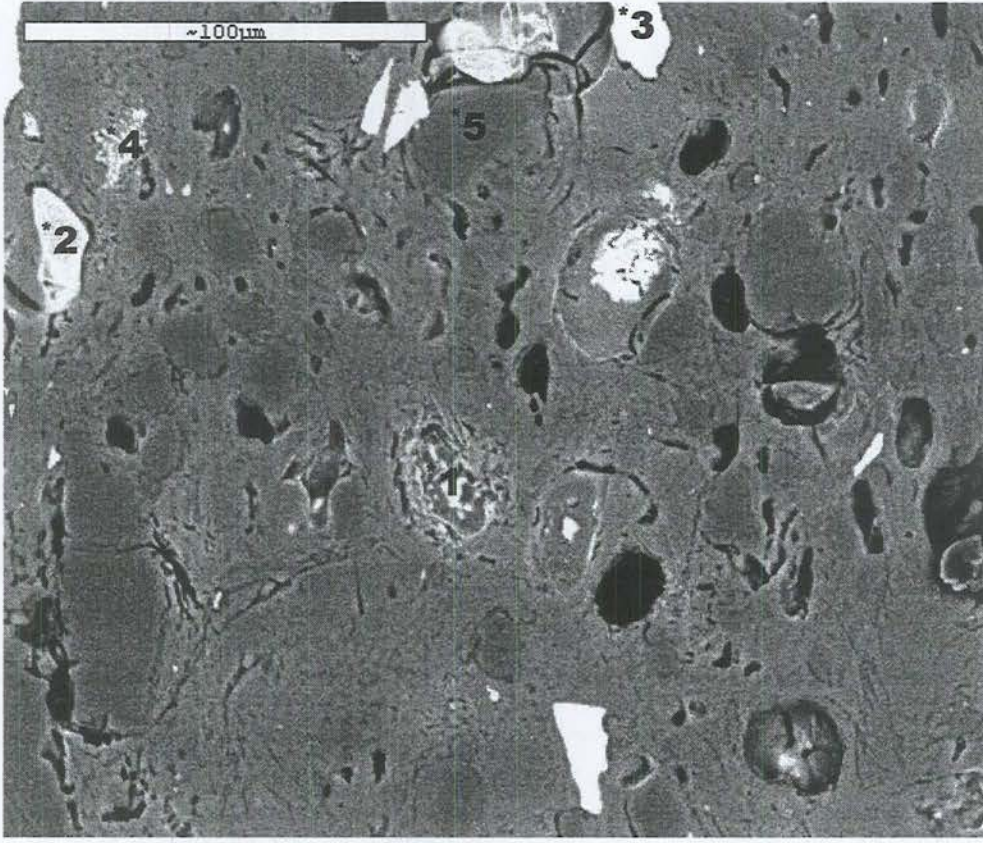
Şekil 6.39. Standart ve % 8-23 triyaj atığı katkılı porselen objelerin şeffaf sır uygulanıp 1150 °C'de pişirimleri sonucu görünüşleri



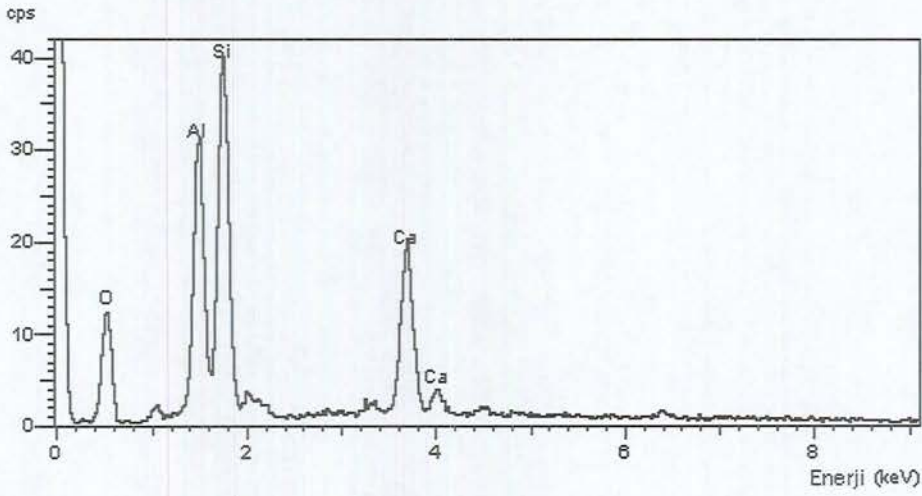
Şekil 6.40. Standart ve % 8-23 triyaj atığı katkılı porselen objelerin 1200 °C’de pişirimleri sonucu görüntümleri

6.2.7 SEM ve EDX Sonuçları

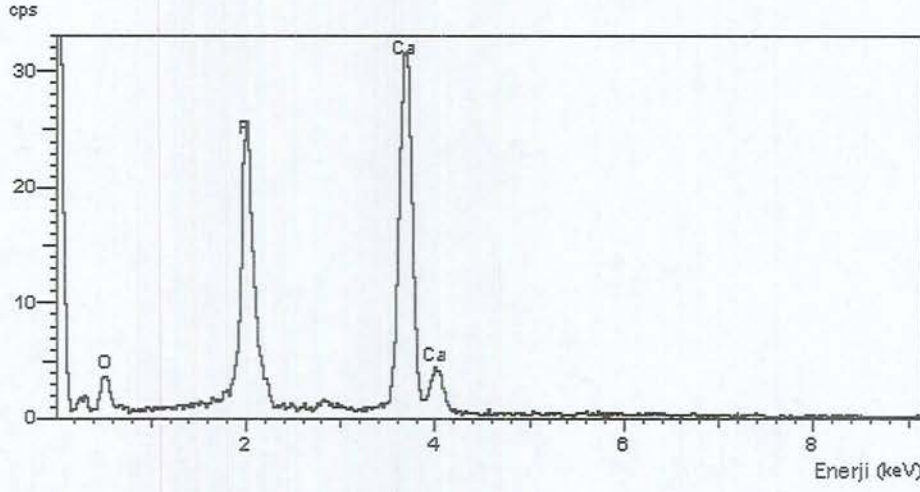
Flotasyon atığı numuneleri gibi % 8-23 triyaj atığı içerikli numunelere de benzer mikroyapı çalışmaları uygulanmıştır. Şekil 6.41’de stoneware bünyedeki triyaj atığı miktarı ile oluşan fazlar görülmektedir. Triyaj katkılı porselen bünyelerde atık miktarı ile oluşan fazların genel dağılımı ise Şekil 6.47’de verilmiştir. Triyaj katkılı bünyelerde de flotasyon atığının kullanımı sonucu oluşan mikroyapılara benzer bir görüntü ortaya çıkmıştır. Fakat, triyaj atığı kullanımı sonucu meydana gelen bu fazlar flotasyon atıklı numunelerdeki kadar yoğun değildir. Bünyelere farklı büyütmelerde yapılan SEM ve EDX analizi sonuçları sırasıyla Şekil 6.41-6.53’de sunulmuştur.



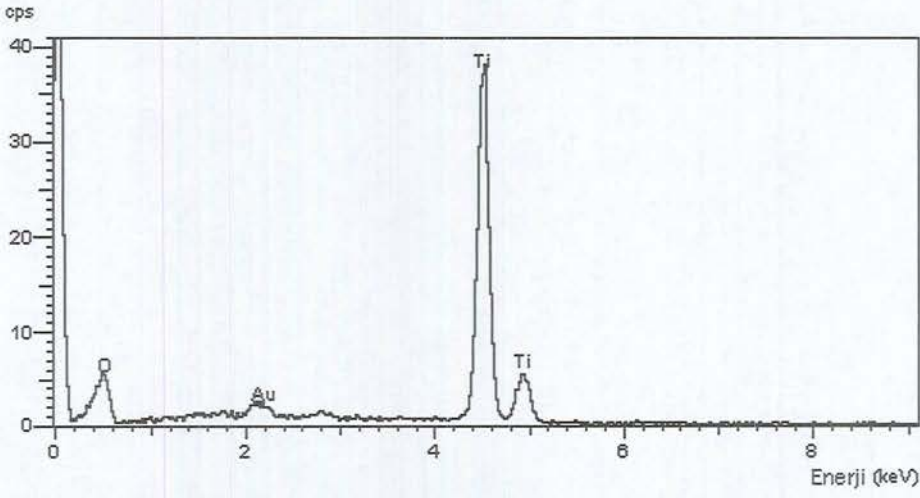
Şekil 6.41. % 23 triyaj atığı içerikli stoneware bünyenin (R1t) SEM görüntüsü



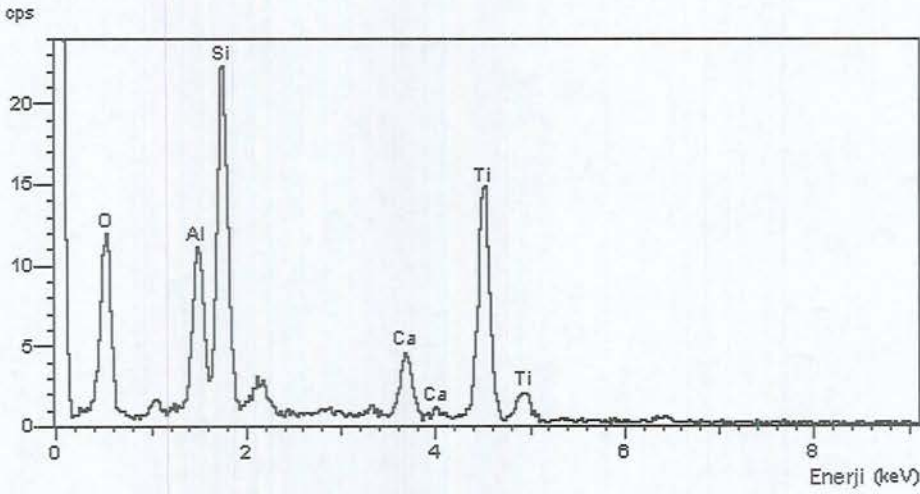
Şekil 6.42. Şekil 6.41'deki 1 numaralı fazın anortite ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



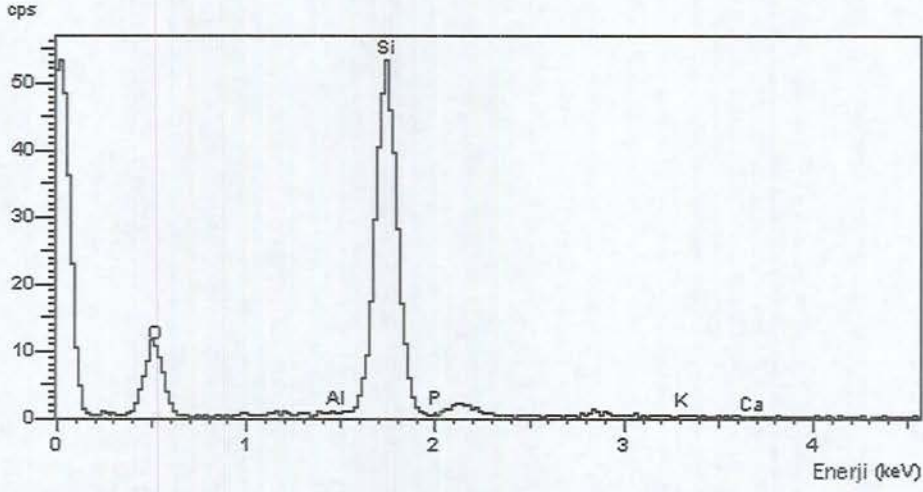
Şekil 6.43. Şekil 6.41'deki 2 numaralı tanenin CaPO_4 'a ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



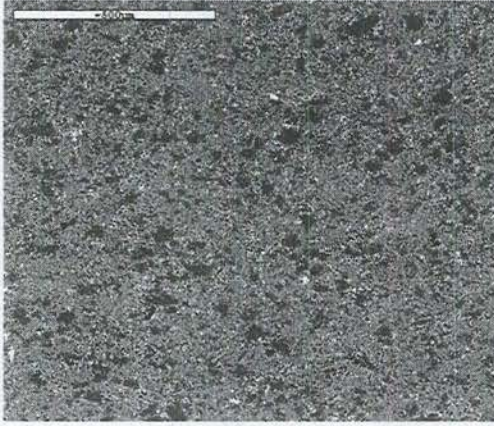
Şekil 6.44. Şekil 6.41'deki 3 numaralı tanenin TiO_2 'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



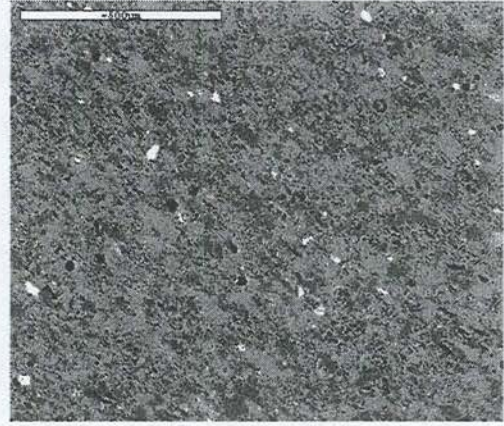
Şekil 6.45. Şekil 6.41'deki 4 numaralı tanenin EDX analizi sonucu



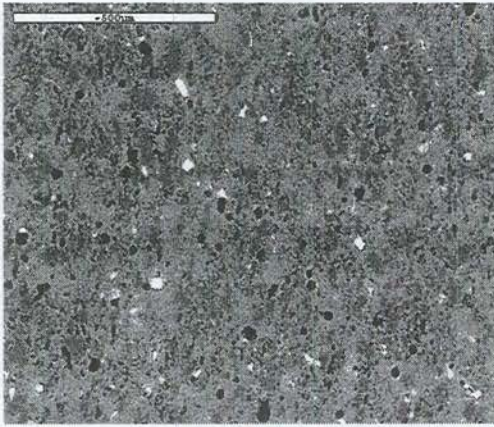
Şekil 6.46. Şekil 6.41'deki 5 numaralı fazın SiO_2 'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



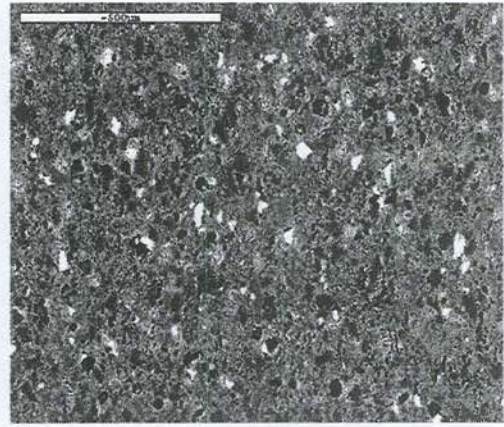
(a)



(b)

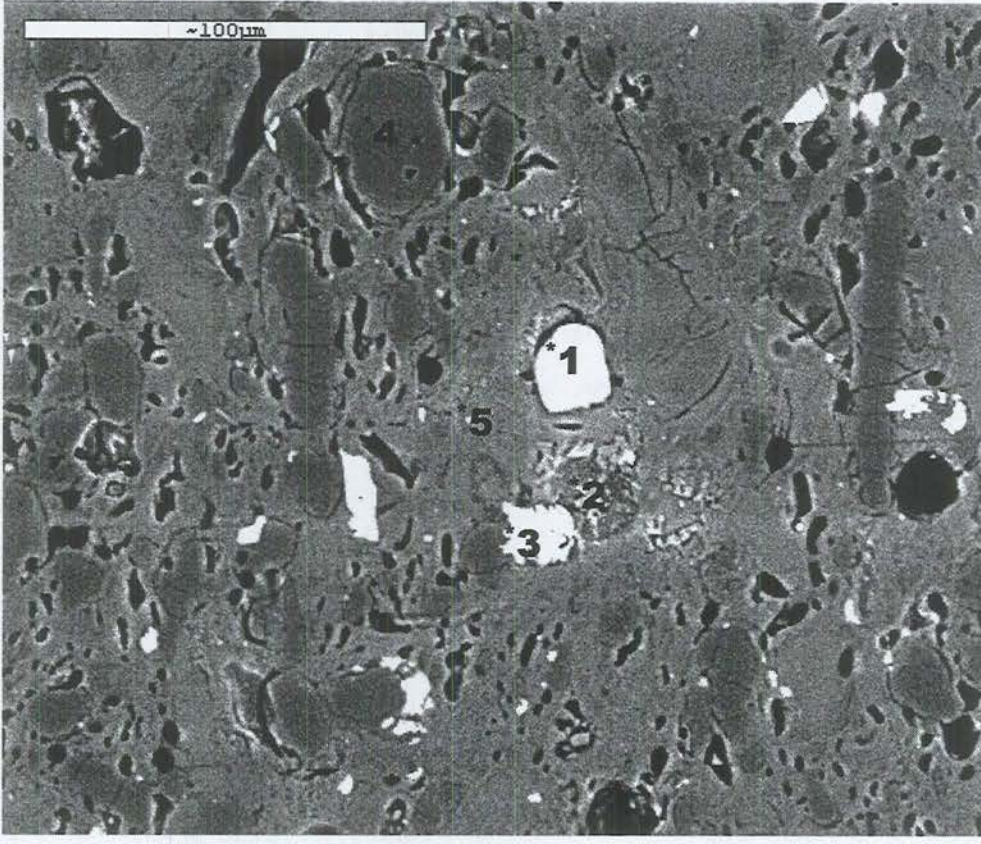


(c)

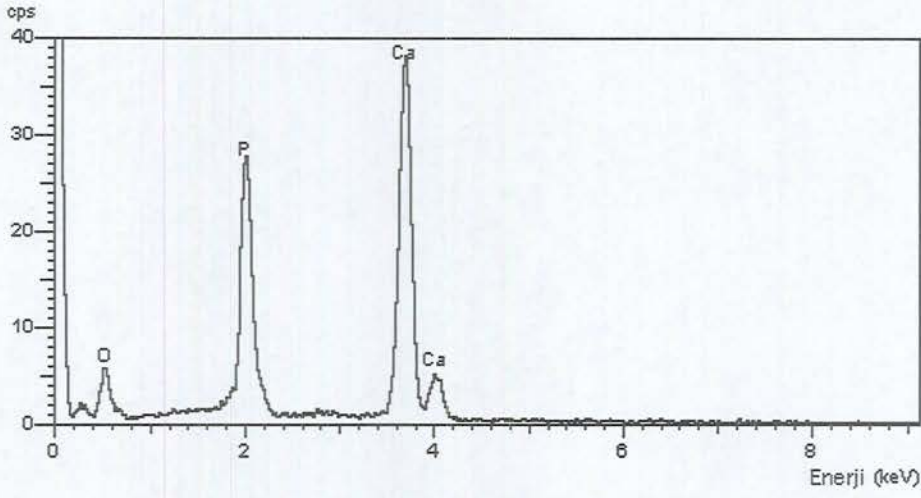


(d)

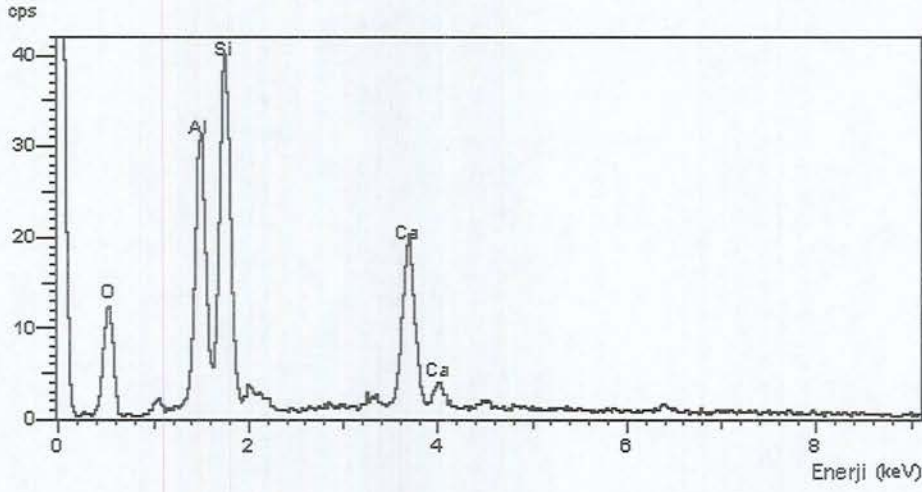
Şekil 6.47 Standart porselen (R2) (a) ve % 8 (R2t-a) (b), % 16 (R2t-b) (c) ve % 23 (R2t) (d) triyaj atığı içeren bünyelerin düşük büyütmede çekilmiş SEM görüntüleri



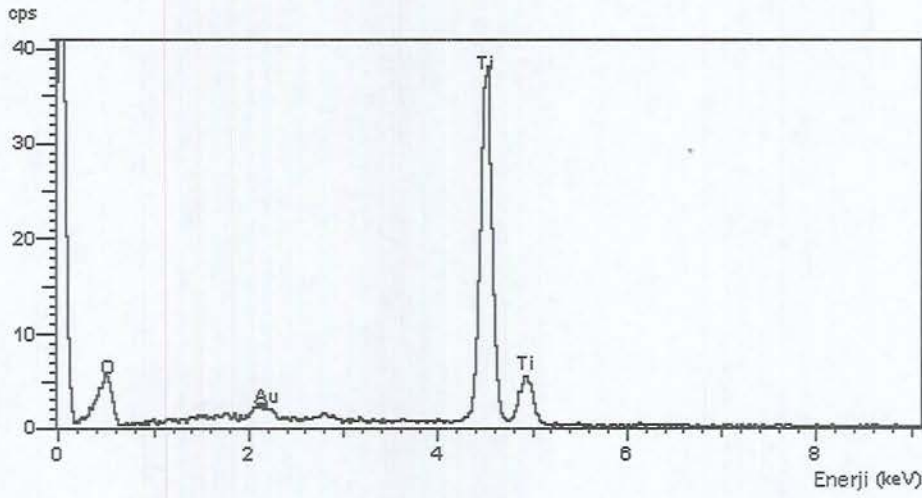
Şekil 6.48. % 16 triyaj atığı içeren porselen bünyenin (R2t-b) SEM görüntüsü



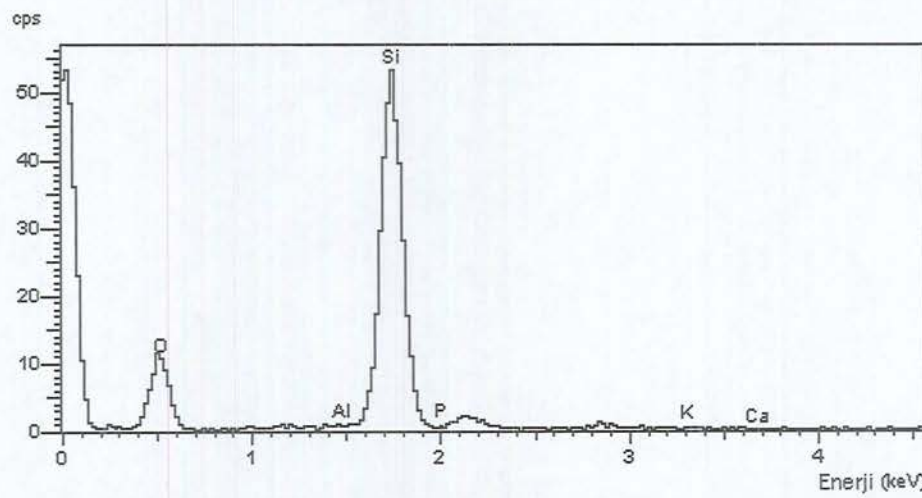
Şekil 6.49. Şekil 6.48'deki 1 numaralı fazın CaPO_4 'a ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



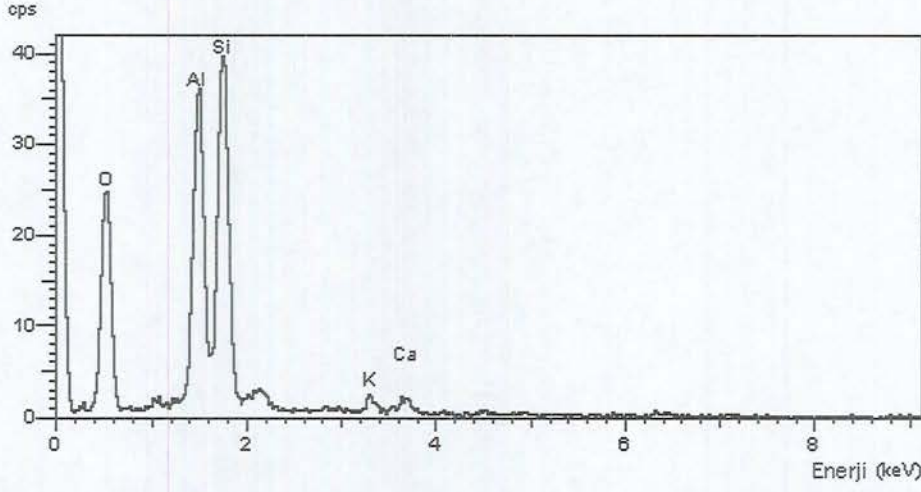
Şekil 6.50. Şekil 6.48'deki 2 numaralı tanenin anortite ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



Şekil 6.51. Şekil 6.48'deki 3 numaralı fazın TiO₂'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



Şekil 6.52. Şekil 6.48'deki 4 numaralı tanenin SiO₂'e ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



Şekil 6.53. Şekil 6.48'deki 5 numaralı alanın müllite ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu

7. GENEL SONUÇLAR

Albit flotasyon ve triyaj atığının stoneware ve yumuşak porselen bünyelerde feldispatın yerine alternatif ergitici olarak kullanılabileceği görülmüştür.

1150 °C değeri flotasyon ve triyaj atığı ilâveli her iki bünye için de optimum pişirim sıcaklığı olarak görünmektedir. Bünye bileşimindeki bu atıkların miktarı arttıkça müllit ve kuvarsın yanı sıra anortit, kalsiyum fosfat ve titanyum oksit fazları da ortaya çıkmaktadır. Söz konusu fazların oluşumunu atıkların içerisinde bulunan yüksek miktardaki CaO ve P₂O₅ ve TiO₂ oksitleri sağlamaktadır.

Her iki atığında yüksek titanyum oksit içeriği sebebiyle, ilgili bünyelerin rengini beyazdan kahve tonlarına doğru değiştirdiği tespit edilmiştir.

Triyaj atığının kullanımı bünyenin sinterleşmesini büyük oranda etkilemeyip pişme mukavemetini % 2-3 artırırken flotasyon atığında bu artış % 8-12 ile çok daha yüksek boyutlardadır.

Flotasyon atığının kullanımı ile bünyenin sinterleşme sıcaklığındaki 130 °C'lik düşüş endüstriyel boyutta önemli bir enerji tasarrufunu da beraberinde getirecektir.

KAYNAKLAR

1. KARASU, B., ÇAKI, M. ve YEŞİLBAŞ, Y.G., *The Effect of Albite Wastes on Glaze Properties and Microstructure of Soft Porcelain Zinc Crystal Glazes*, Journal of the European Ceramic Society, **21**, 1131-38 (2001).
2. ÇAKI, M. ve KARASU, B., *Use of Albite Wastes in Stoneware Glazes*, American Ceramic Society, **20**, 2225-31 (2000).
3. KARASU, B., ÇAKI, M. ve YEŞİLBAŞ, Y.G., *Albit Triyaj Atığının Yumuşak Porselen Kristal Sırlarında Değerlendirilmesi*, 10. Uluslararası Metalürji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, İstanbul, 1465-1472 (2000).
4. YEŞİLBAŞ, Y.G., *Sodyum Feldispat Atıklarının Çinko Esaslı Yumuşak Porselen Sırlarında Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü (2001).
5. TANIŞAN, H.H. ve METE, Z., *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*, Söğüt, 1988
6. GÜNER, Y., *Seramik*, Gençlik Kitapevi A.Ş., İstanbul (1987).
7. KÜÇÜKERMEN, Ö., *Dünya Saraylarının Prestij Teknolojisi: Porselen Sanatı ve Yıldız Çini Fabrikası*, Sümerbank Yayınları, İstanbul (1987).
8. KOCABAŞ, H., *Porselencilik Tarihi*, Yeni Basımevi, Bursa (1941).
9. RADO, P., *An Introduction to The Technology of Pottery*, The Institute of Ceramics, Pergamon Press, (1988).
10. ARCASOY, A., *Seramik Teknolojisi*, Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Ana Sanat Dalı Yayınları No:2, İstanbul (1983).
11. ONODA, G.Y. ve HENCH, L.L., *Ceramic Processing Before Firing*, A Wiley-Interscience Publication, New York (1978).
12. BUDNIKOV, P.P., *The Technology of Ceramic and Refractories*, Massachusetts (1964)
13. KARASU, B. ve ÇAKI, M., *Oksitleyici Atmosfer Şartlarında Üretilen Porselenlere Çinko Kristal Sırı Uygulamaları*, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye No: 20, (1998).

KAYNAKLAR (DEVAM)

14. FRIEDL, H., Porselen Neden?, Niçin?, Nasıl?, Paşabahçe Bt. Şt., İstanbul Porselen A.Ş.
15. KÖKDEN, M. ve ÖZGEN, S., *Porselen Reçetesi Geliştirme Çalışmaları*, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı Cilt-1, Türk Seramik Derneği Yayınları No: 10, 327-355, (1994).
16. RHODES, D., *Clay and Glaze for the Potters*, Chilton Book Company, (1957).
17. NELSON, G.C., *Ceramics A Potter's Handbook*, Hold, Rinehart and Winston (1984)
18. KARASU, B., ÇAKI, M. ve KAYA, G., *Aydın Çine Yöresi Flotasyon Atığının Bazı Seramik Bünyelerde Değerlendirilmesi*, I. Uluslararası Pişmiş Toprak Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Eskişehir, 144-151 (2001)
19. ÇAKI, M., KARASU, B. ve KAYA, G., *Aydın Çine Bölgesi Albit Triyaj Atığının Seramik Bünyelerde Kullanımının Bünye Özelliklerine Etkisi*, V. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi, İstanbul, 128-135 (2001)
20. SINGER, F. ve SONJA, S., *Industrial Ceramics*, Chapman and Hall Ltd., Londra (1979)
21. KARAMAN, E. ve KİBİCİ, Y., *Temel Jeoloji Prensipleri*, Ankara (1999).
22. GRIM, T., *Clay and Ceramic Raw Materials* (1968).
23. WORRALL, W.E., *Clays and Ceramics Raw Materials*, Elsevier Applied Science Publishers, London and New York (1986).
24. Kaolen, Seramik Killeri-Kaolen-Feldispat-Profillit-Wollastonit-Talk Çalışma Grubu Raporu, DPT 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara, 39-44 (2001).
25. REED, J.S., *Introduction to The Principles of Ceramic Processing*, John Wiley and Sons, Inc, Singapore (1989).
26. DOĞAN, Ş., *Seramik Teknolojisi*, İstanbul, 24-25 (1985).
27. NORTON, F.H., *Elements of Ceramics*, California Press, 24-25 (1974)
28. SARIKAYA, Y., *Killerin Önemi ve Özellikleri*, III. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 13-32 (1987).

KAYNAKLAR (DEVAM)

29. ÖNAL, M. ve SARIKAYA, Y., *Bentonitik Bir Kilin Adsorplama Özelliklerinin Değiştirilmesi*, VI. Ulusal Kil Sempozyumu, 491-492 (1993).
30. HARVEY, D., *Imaginative Pottery*, A&C Blok Publishers Ltd., London (1983).
31. GÖK, S., Kil Mineralleri ve Killerin Jeolojisi, M.T.A., Endüstriyel Hammaddeler Daire Başkanlığı, Ankara, 1-48 (1983).
32. KIPER, B., Killerin Jeolojik Özellikleri, Ankara (1977).
33. Seramik Killeri, Seramik Killeri-Kaolen-Feldispat-Profillit-Wollastonit-Talk Çalışma Grubu Raporu, DPT 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara, 1-5 (2001).
34. MAXWELL, C. ve DINGER, D.R., *Effect of Bally Clay Processing on Suspension Reology*, Am. Ceram. Soc. Bull., **71**, 1225-33 (1992).
35. ÇAĞATAY, N. ve ERLER, A., Jeokimya Temel Kavramlar ve İlkeler, Ankara, 65-66 (1984).
36. GRIMSHAW, R.W., *The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials*, Ernest BENN Limited, London (1971).
37. LAWRENCE, W.G., *Ceramic Science for The Potter*, Philadelphia, 53-69 (1972)
38. GÜNGÖR, N. ve DİLMAÇ, Ş., *Kil- Su Sistemlerinin Reolojik Özellikleri Üzerine Elektrolit Etkisi*, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Türk Seramik Derneği Yayınları No:10, İstanbul, 297-304 (1994).
39. KÖSEOĞLU, K. ve GÜLER, Ç., *Killerin Reolojik Özelliklerine Bazı Parametrelerin Etkisi*, III. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Türk Seramik Derneği Yayınları Cilt-1, İstanbul, 180-187 (1996).
40. BALCI, E. ve GÜLER, Ç., *Döküm Çamurunun Reolojik Özelliklerine Bazı Tuzların Etkisi*, III. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Türk Seramik Derneği Yayınları Cilt-1, İstanbul, 134-138 (1996)
41. PUTNIS, A., *Introduction to Mineral Sciences*, Cambridge University Press, 141-142 (1992).

KAYNAKLAR (DEVAM)

42. Kuvars, Kuvars Kumu-Kuvarsit-Kuvars Çalışma Grubu Raporu, DPT 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara, 30-37 (2001).
43. AKTÜRK, A., Endüstriyel Hammaddeler Jeolojisi, Diyarbakır (1978).
44. ZIM, H.S., *Kayaçlar ve Mineraller*, İtalya, 76-80 (1965).
45. KNOPF, A.A., *The Audubon Society Field Guide to North American Rocks and Minerals*, Chan Ticleer Press, New York, 501-506 (1985).
46. BAYKARA, M., Termal Analiz Ders Notları (Yayınlanmamış), Dumlupınar Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Kütahya (2001).
47. UZ, B., *Mineraller*, Kristallografi-Mineraloji, İstanbul (1990).
48. *Materials Handbook for Refractories*, Traditional and Advanced Ceramics, Ceramic Industry, 48-103 (1990).
49. RÖSLER, H.J., *Lehrbuch Der Mineralogie*, Berlin, 428-430
50. Industrial Minerals, January-October, 19 (1993)
51. AKSOY, D., Dünya’da ve Türkiye’de Feldispat ve Nefelinli Siyenit, M.T.A Gn. Md. Araştırma ve Planlama Koord. Dairesi, Ekonomik Etüdler Birimi, Ankara (1996)
52. Kaolin, Metal Maden Dergisi, 27-33, Ocak-Şubat (2001)
53. Feldispat, Seramik Killeri-Kaolen-Feldispat-Profillit-Wollastonit-Talk Çalışma Grubu Raporu, DPT 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara, 85-133 (2001).
54. AKKOYUNCU, H., Porselen Hammaddelerinin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalı Cevher Hazırlama Bilim Dalı, Eskişehir 3-31 (1994).
55. ATAĞ, S., Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması, İ.T.Ü., 222 (1982).
56. *American Cyanomid Company, Mining Chemicals Handbook* (1969).
57. MANSER, R.M., *Handbook of Silicate Flotation*, Dob Servies, 162-176 (1975).
58. KAYA, M., *Flotasyon El Kitabı-1*, Anadolu Üniversitesi Yayınları No: 449, Eskişehir (1991).

KAYNAKLAR (DEVAM)

59. OKUR, B., Simav-Dağardı Feldispatlarının Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması, Eskişehir, 105 (1984).