

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PIROFİLLİTİN SERAMİK BÜNYELERDE KULLANIM
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

NİLGÜN KIZILKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MALATYA-2011

Tezin Başığı : Pirofillitin Seramik Bünyelerde Kullanım Özelliklerinin Araştırılması ve Değerlendirilmesi

Tezi Hazırlayan : Nilgün KIZILKAYA

Sınav Tarihi : 14.06.2011

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Maden Mühendisliğı Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Prof Dr. Mehmet ÖNAL
(Danışman)

İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Hikmet SİS

İnönü Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. H. Serdar MUTLU

İnönü Üniversitesi

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum ‘Pirofillitin Seramik Bünyelerde Kullanım Özelliklerinin Araştırılması ve Değerlendirilmesi’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynaklar bölümünde yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Nilgün KIZILKAYA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PIROFİLLİTİN SERAMİK BÜNYELERDE KULLANIM ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Nilgün KIZILKAYA

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

118 + x sayfa

2011

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ÖNAL

Bu tezde pirofillit hammaddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri saptanmış, elde edilen veriler ile pirofillitin seramik hammaddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar ile üç adet reçete hazırlanmıştır. Pirofillit kullanılarak hazırlanan reçetelerin deneysel çalışmaları yapılmış, pirofillitin seramik bünyede kullanıma uygun olup olmadığı incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda; pirofillit hammaddesinin hazırlanan döküm çamurlarında katkı olarak kullanılmasının mümkün olabileceği, yüksek silis içeriğinden dolayı pirofillitin, kuvarsa ve kimyasal bileşim bakımından benzer olduğu kaolene alternatif olabileceği görülmüştür.

Pirofillitin; XRD, XRF, EDX analizleri, SEM mikrofotografı, tane boyut dağılım analizi, kuru, pişme ve toplam küçülmeleri, yoğunluk ve su emme değerleri, porozite, basma deneyi, termal genleşme katsayısının belirlenmesi, BET Yüzey Alanı ve 800, 900, 1000, 1100°C' de fırın kullanımları yapılarak, yapısı ve karakterizasyonu incelenmiştir.

Pirofillitin düşük maliyeti nedeniyle, seramikte kullanıldığında, maliyeti düşürülebileceği görülmüştür. Nispeten düşük olan sertliği nedeniyle, hammadde hazırlama sırasında, enerji ve zaman tasarrufu sağlayabileceği, pirofillitin kendine has beyaz pişme rengi ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı özelliklerinden dolayı seramik sektöründe kullanımının mümkün olabileceği saptanmıştır.

Pirofillit kullanılması ile döküm hızını dolayısıyla da üretim hızını önemli ölçüde artırmaktadır. Pirofillit bakımından zengin seramik malzemeler oldukça beyaz ve her türlü korrozif etkiye karşı oldukça dayanıklı oldukları için, nihai ürün kalitesi bakımından da pirofillit kullanım miktarının artırılması teknolojik açıdan önemli bir katma değer sağlayacaktır.

ANAHTAR KELİMELEER: Pirofillit, Seramik, Karakterizasyon

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINATION OF USAGE CHARACTERISTICS OF PHYROPHYLLITE IN CERAMIC BODIES

Nilgün KIZILKAYA

Inonu University
Graduate School of Naturel and Applied Science
Department of Mining Engineering

118 + x pages

2011

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ÖNAL

In this thesis, physical and chemical properties of phyrophyllite raw material were determined and the usability of phyrophyllite as ceramic raw material was examined with the acquired data. With experimental studies, three formulations were prepared. Experimental studies of the formulations prepared by using of phyrophyllite, investigated whether phyrophyllite is an appropriate material to be used in ceramic body. Results showed that, phyrophyllite, as a raw material, may have use as an additive in preperation of ceramic mud pouring and may be an alternative of quartz with its high silica content and of kaolin in terms of its chemical content.

Conducting XRD, XRF, EDX analysis, SEM microphotographs, grain size distribution analysis, dry, baking and total shrinkage, density and water absorption values, porosity, compression test, thermal expansion coefficient, BET Surface Area and usage in oven at 800, 900, 1000 and 1100 C° temperatures were utelized to characterize the phyrophyllite both structurally and functionally.

Given the low cost of phyrophyllite, production of phyrophyllite containing ceramic may prove economical. Due to its comparatively low strength, it was determined that during raw material preparation phyrophyllite can be an provide energy and time saving product, due to its specific white baking color and high temperature resistance.

With the use of speedy pouring phyrophyllite, the production speed of ceramic may increase significantly. Because ceramic materials high in phyrophyllite are extremly white and significantly resistant to every corrosive effects, increase of phyrophyllite usage in terms of final product quality may provide a significant added value.

KEYWORDS: Pyrophyllite, Ceramic, Characterization

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemeyen beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet ÖNAL'a;

Kimyasal analizler konusunda yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL'a ve Yrd. Doç. Dr. Çiğdem SARICI ÖZDEMİR'e;

Tezin deneysel ve yazım aşamalarında yardımcı olan Maden Mühendisliği Arş. Grv. Didem EREN SARICI'ya;

Sahadan numune almamda yardımcı olan arkadaşım Uzman Eda DEMİR TOSUNOĞLU'na;

2009/30 nolu "Pirofillitin Seramik Bünyelerde Kullanım Özelliklerinin Araştırılması ve Değerlendirilmesi" adlı projeyi destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne;

Deneylerimi hazırlarken yardımcı olan Geleneksel El Sanatları Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına ve arkadaşım Ayşe DENİZLİ'ye;

Bu çalışmamda yardımlarını esirgemeyen tüm değerli hocalarıma, arkadaşlarıma ve aileme

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR.....	4
2.1. Seramik Hakkında Genel Bilgiler.....	4
2.2. Seramiğin Oluşum Evreleri	8
2.3. Seramik Ürünlerin Çeşit ve Yapıları	10
2.3.1. Pişmiş kil ürünleri	10
2.3.2. Isıya dayanımlı (refrakter) ürünler	11
2.3.3. İnce ve beyaz pişen ürünler	13
2.3.4. Teknik seramikler	14
2.4. Seramik Hammaddeleri.....	17
2.4.1. Kil ve kaolen grubu.....	18
2.4.1.1. Kaolen grubu.....	23
2.4.1.2. Montmorillonit grubu.....	26
2.4.1.3. İllit grubu	27
2.4.1.4. Klorit grubu.....	27
2.4.1.5. Sepiolit grubu	27
2.4.2. Kuvars grubu.....	29
2.4.3. Feldspat grubu	32
2.4.3.1. Alkali Feldspatlar.....	32
2.4.3.2. Plajioklaslar	33
2.4.4. Yardımcı hammaddeler.....	37
3. PİROFİLLİT VE KULLANIM ALANLARI	39
3.1. Tanıtım ve Sınıflandırma	39
3.1.1. Pirofillit'in mineralojik özellikleri	40
3.1.2. Pirofillit'in fiziksel özellikleri.....	41
3.1.3. Pirofillit'in kimyasal özellikleri	42
3.2. Pirofillit'in Yataklanma Şekilleri ve Oluşumu	44
3.2.1. Pütürge (Malatya) pirofillit sahasının jeolojik konumu	45
3.2.2. Stratigrafi.....	45
3.2.3. Yapısal jeoloji	50
3.2.4. Pütürge'deki pirofillitlerin mineralojisi ve jeokimyası	51
3.3. Pirofillit'in Genel Üretimi	55
3.4. Pirofillit'in Genel Ürün Standartları	57
3.5. Pirofillit'in Türkiye'deki Durumu	58
3.5.1. Türkiye'deki pirofillit rezerv miktarı	58
3.5.2. Türkiye'de pirofillit kullanım alanları	58
3.5.3. Türkiye'de pirofillit üretim yöntemi ve teknolojisi	59
3.5.4. Türkiye'de pirofillit ürün standartları	59
3.6. Pirofillit Üretim ve Tüketim Sorunları.....	60
3.7. Dünya'daki Durum ve Diğer Ülkelerle Karşılaştırma	61

3.8. Pirofillit ile Yapılmış Geçmiş Araştırma ve Çalışmalar	63
3.9. Pirofillitin Kullanım Alanları	66
3.9.1. Seramik ürünleri	67
3.9.2. Refrakter ürünleri	68
3.9.3. İnsektisitler	68
3.9.4. Beyaz çimento üretimi	69
3.9.5. Dolgu malzemesi olarak diğer kullanım alanları	69
3.9.6. Böcek ilaçları	69
3.9.7. Boya sanayi	69
3.9.8. Lastik ve plastik sanayi	70
3.9.9. Sabun ve pudra üretimi	70
3.9.10. Zift üretimi	70
4. MATERYAL VE YÖNTEM	71
4.1. Amaç	71
4.2. Materyal	71
4.2.1. Kullanılan hammaddeler	71
4.2.1.1. Pirofillit	71
4.2.1.2. Ünye kili	73
4.2.1.3. Feldspat	73
4.2.2. Kullanılan alet ve düzenekler	73
4.3. Yöntem	74
4.3.1. X-Işını kırınımı analizleri (XRD)	77
4.3.2. Taramalı elektron mikroskobu analizleri (SEM)	77
4.3.3. EDX analizleri	78
4.3.4. Elementel analiz (XRF)	78
4.3.5. Elektrolit deneyi	78
4.3.6. Tane boyut dağılım analizi	78
4.3.7. Litre ağırlık ölçümleri	79
4.3.8. Kalınlık alma ölçümleri	79
4.3.9. Kuru, pişme ve toplam küçülme ölçümleri	79
4.3.10. Su emme deneyi	80
4.3.11. Porozite ölçümü	80
4.3.12. Basma deneyi	80
4.3.13. Fırın kullanımı	81
4.3.14. Hidrolik pres kullanımı	81
4.3.15. Termal genleşme katsayısının belirlenmesi	81
4.3.16. BET yüzey alanı	82
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	83
5.1. X-Işını Kırınımı Analizleri (XRD)	83
5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM)	86
5.3. EDX Analizleri	89
5.4. Elementel Analiz Sonuçları	93
5.5. Elektrolit Deneyi	95
5.6. Tane Boyut Dağılım Analizi	96
5.7. Litre Ağırlık Ölçümleri	97
5.8. Kalınlık Alma Ölçümleri	98
5.9. Kuru, Pişme ve Toplam Küçülmesi Ölçümleri	98
5.10. Su Emme Deneyi	101
5.11. Porozite Ölçümü	102
5.12. Basma Deneyi	102

5.13. Fırın Kullanımı	105
5.14. Hidrolik Pres Kullanımı	106
5.15. Termal Genleşme Katsayısının Belirlenmesi	107
5.16. BET Yüzey Alanı	109
6. SONUÇ ve ÖNERİLER	112
KAYNAKLAR	114
ÖZGEÇMİŞ	118

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kalıpla şekillendirilmiş seramik ürünler.....	6
Şekil 2.2. Aşındırıcı ve parlaticılar (Yüzey parlatma elemanları, öğütme ve grenaj bilyaları).....	16
Şekil 2.3. Çakmak buji izolatörleri ve elektrotlar	16
Şekil 2.4. Rezistans taşıyıcı parçalar, dişli rezistans taşıyıcıları, çok delikli termokupl boruları, şalter takozları	16
Şekil 2.5. Termostat gövdeleri, kablo terminalleri, rezistans taşıyıcıları, terminal boncuklar, şalter gövde ve aksamaları.....	17
Şekil 2.6. Salmastra (İki makine parçası arasında sızdırmazlık sağlayan parça) pulları, musluk diskleri	17
Şekil 3.1. Pirofillitin makro örnekleri (a), (b), (c), (d)	42
Şekil 3.2. Pirofillitin kristal yapısı	43
Şekil 3.3. Pütürge’de açılmış pirofillit ocakları	49
Şekil 3.4. Pütürge çevresinin yer bulduru ve jeoloji haritası	51
Şekil 3.5. Batı Vaktık Tepe ocağı pirofillitlerinden Disten (Di) varlığını gösteren mikro foto	53
Şekil 4.1. P1 pirofillitine ait örnek	72
Şekil 4.2. P2 pirofillitine ait örnek	72
Şekil 4.3. P3 pirofillitine ait örnek	72
Şekil 4.4. Ünye kili.....	73
Şekil 4.5. PÇ1 çamuruyla hazırlanan numuneler.....	76
Şekil 4.6. PÇ2 çamuruyla hazırlanan numuneler.....	76
Şekil 4.7. PÇ3 çamuruyla hazırlanan numuneler.....	76
Şekil 4.8. Katkısız pirofillit örneklerinden elde edilen numuneler.....	77
Şekil 5.1. P1 pirofillitin X Işını Difraktogramı	83
Şekil 5.2. P2 pirofillitin X Işını Difraktogramı	83
Şekil 5.3. P3 pirofillitin X Işını Difraktogramı	84
Şekil 5.4. K-Feldspatin X Işını Difraktogramı	84
Şekil 5.5. Ünye Kilinin X Işını Difraktogramı.....	85
Şekil 5.6. P1 Pirofillitin SEM görüntüleri.....	86
Şekil 5.7. P2 Pirofillitin SEM görüntüleri.....	87
Şekil 5.8. P3 Pirofillitin SEM görüntüleri.....	88
Şekil 5.9. P1 Pirofillit örneğinin farklı bölgeleri için EDX sonuçları	90
Şekil 5.10. P2 Pirofillit örneğinin farklı bölgeleri için EDX sonuçları	92
Şekil 5.11. P3 Pirofillit örneğinin farklı bölgeleri için EDX sonuçları	93
Şekil 5.12. PÇ1 Reçetesine ait tane boyut dağılımı	96
Şekil 5.13. PÇ2 Reçetesine ait tane boyut dağılımı	97
Şekil 5.14. PÇ3 Reçetesine ait tane boyut dağılımı	97
Şekil 5.15. PÇ1, PÇ2, PÇ3, ünye kili, P1, P2, P3 numunelerine ait pişme küçülme ölçümlerinin grafiksel gösterimi.....	99
Şekil 5.16. PÇ1, PÇ2, PÇ3, Ünye Kili, P1, P2, P3 numunelerine ait toplam küçülme ölçümlerinin grafiksel gösterimi.....	100
Şekil 5.17. PÇ1, PÇ2, PÇ3 numunelerine ait yoğunluk ve % su emme ölçümlerinin grafiksel gösterimi	102
Şekil 5.18. PÇ1 Reçetesine ait basma dayanımı	103
Şekil 5.19. PÇ2 Reçetesine ait basma dayanımı	104
Şekil 5.20. PÇ3 Reçetesine ait basma dayanımı	104

Şekil 5.21. PÇ1, PÇ2, PÇ3 numunelerinin fırın kullanım sonrası görüntüleri..	105
Şekil 5.22. Katkısız pirofillitin fırın kullanım sonrası görüntüleri.....	105
Şekil 5.23. PÇ1, PÇ2, PÇ3 numunelerinin pirofillit içerikli kahverengi ve şeffaf sırlı fırın kullanım sonrası görüntüleri.	106
Şekil 5.24. Hidrolik pres kullanılarak şekillendirilmiş pirofillit numunesi.....	107
Şekil 5.25. PÇ1- Sıcaklığa bağlı lineer ısı genleşme	107
Şekil 5.26. PÇ2- Sıcaklığa bağlı lineer ısı genleşme	108
Şekil 5.27. PÇ3- Sıcaklığa bağlı lineer ısı genleşme	108
Şekil 5.28. P1 örneğinin izoterm eğrisi	110
Şekil 5.29. P2 örneğinin izoterm eğrisi	110
Şekil 5.30. P3 örneğinin izoterm eğrisi	110
Şekil 5.31. P1 örneğinin gözenek boyut dağılımı	111
Şekil 5.32. P2 örneğinin gözenek boyut dağılımı	111
Şekil 5.33. P3 örneğinin gözenek boyut dağılımı	111

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Refrakter Çeşitleri	11
Çizelge 2.2. Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	21
Çizelge 2.3. Seramikte kullanılan killerin çeşitli özellikleri	22
Çizelge 2.4. Süzölmüş kil standartları	23
Çizelge 2.5. Çeşitli sektörlerde göre kaolenlerde istenen ürün standartları.....	25
Çizelge 2.6. Plajioloklasların oluşturduğu izomorf seri	33
Çizelge 2.7. Feldspat minerallerinin kimyasal bileşimi	34
Çizelge 3.1. Pirofillitin genel özellikleri	43
Çizelge 3.2. Pütürge Masifi'nde başlıca 5 tip pirofillit cevherinin tipik kimyasal analizleri	55
Çizelge 3.3. Pirofillit ticari analizi	56
Çizelge 3.4. Tiplerine göre pirofillit fiyatları.....	57
Çizelge 3.5. Kullanım yerlerine göre pirofillitin sahip olması gereken kimyasal bileşim	57
Çizelge 3.6. Refrakter sanayinde kullanılan pirofillitin özellikleri	59
Çizelge 3.7. Beyaz çimento üretiminde kullanılan pirofillitin özellikleri	60
Çizelge 3.8. Seramik (vitrifiye) sanayinde kullanılan pirofillitin özellikleri.....	60
Çizelge 3.9. Pirofillitin A.B.D. deki kullanım alanları	67
Çizelge 4.1. Deneysel reçetelerin karışım oranları	75
Çizelge 5.1. Pirofillitin kimyasal analiz sonuçları	94
Çizelge 5.2. K-Feldspatin kimyasal analiz sonuçları	95
Çizelge 5.3. Ünye kilinin kimyasal analiz sonuçları	95
Çizelge 5.4. PÇ1, PÇ2, PÇ3 numunelerine ait tane boyut dağılım değerleri.....	96
Çizelge 5.5. PÇ1, PÇ2, PÇ3, Ünye kili, P1, P2, P3 numunelerine ait % kuru küçülme değerleri.....	98
Çizelge 5.6. PÇ1, PÇ2, PÇ3, Ünye kili, P1, P2, P3 numunelerine ait % pişme küçülme değerleri.....	99
Çizelge 5.7. PÇ1, PÇ2, PÇ3, Ünye kili, P1, P2, P3 numunelerine ait % toplam küçülme değerleri.....	100
Çizelge 5.8. PÇ1, PÇ2, PÇ3 numunelerine ait yoğunluk ve % su emme değerleri	101
Çizelge 5.9. PÇ1, PÇ2, PÇ3 numunelerine ait toplam gözenek miktarı	102
Çizelge 5.10. 1000°C' de PÇ1, PÇ2, PÇ3 numunelerine ait basma dayanımı	102
Çizelge 5.11. Isıl Genleşme Katsayısı Değeri (1/K)	107
Çizelge 5.12. P1, P2, P3 Pirofillitlerinin yüzey özellikleri	109

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	Santigrat Derece
Å	Angstrom
B	Batı
cc	Mililitreye eşdeğer hacim birimi
cm	Santimetre
D	Doğu
dk	Dakika
erg	Uygulama noktasını, kuvvet yönünde 1cm hareket ettiren 1dinlik kuvvetin yaptığı işe eşit olan iş birimi
G	Güney
g	Gram
K	Kuzey
kg	Kilogram
K.K.	Kızdırma Kaybı
km	Kilometre
L	Beyazlık Değeri
Lt	Litre
m	Metre
max	Maksimum
mesh	1 inch = 25.4 mm uzunluğunun eşit aralıklara bölünmesiyle elde edilen ölçü
min	Minimum
mm	Milimetre
MPa	Mega Pasgal
Nm	Nanometre
P1	1 nolu pirofillit örneği
P2	2 nolu pirofillit örneği
P3	3 nolu pirofillit örneği
PÇ1	1 nolu pirofillit örneği ile hazırlanan çamur reçetesi
PÇ2	2 nolu pirofillit örneği ile hazırlanan çamur reçetesi
PÇ3	3 nolu pirofillit örneği ile hazırlanan çamur reçetesi
Ppm	Milyonda bir birim
SEM	Scanning electron microscope
sn	Saniye
USD	Amerikan Doları
µm	Mikron (10^{-6} m)
XRF	X-Ray Floresans
XRD	X-Ray Diffraction

1. GİRİŞ

Günümüzde seramik ailesi, klasik seramiklerin niteliklerini taşımakla beraber, yeni mekanik yetenekler edinmiş olan teknik seramikleri de kapsamaktadır. Bugün seramiğin, ısıl sanayi seramikleri, yapısal seramikler ya da ince seramikler gibi çeşitleri de bulunmaktadır. Tüm bu türlerde; ana madde mineral kökenlidir ve toz halinde işlenir, eşyaya son şeklini vermek için sıkıştırma ve pişirme gibi iki aşamalı bir işlem uygulanır. Seramik malzemeler farklı bileşimde kristal ve cam yapılı fazları içermekte ve genellikle porozite ihtiva etmektedir. Bu farklı yapı bileşenlerinin miktarı ve dağılımları seramik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin; yapıda mevcut fazların yerleşim düzenini değiştirmek, yalıtkan olan bir seramik malzemeyi iletken hale getirmekte veya bunun tersi olmaktadır. Bu nedenle, seramik malzemelerin geliştirilmesi konusunda çalışmalar mikro yapı üzerinde yoğunlaşmıştır.

Yeni kuşak seramikler, patlamalı motorlarda kullanılan aşınacak ve yüksek sıcaklıklara maruz kalacak parçaları korumak gibi güçlülere dayanabilecek niteliktedir. ABD, Avrupa ve Japonya arasında kıyasıya bir teknolojik rekabet bulunmaktadır. Bu nedenle seramik sektöründe çok hızlı gelişmeler olmaktadır. Seramiklerin ısıl yetenekleri yanında, düşük yoğunluk, yüksek sertlik, yıpranmaya, mekanik ve kimyasal aşınmaya dayanıklılık, optik saydamlık, manyetik geçirgenlik gibi nitelikleri de vardır.

Seramikte kullanılan hammaddelerin içinde hem teknolojik, hem de miktar açısından en önemlisi killerdir. Seramikte kullanılacak kil minerallerinde plastisite, su emme kapasitesi, büzülme, şişme, bağlama kuvveti, kesme mukavemeti ve geçirimsizlik gibi özellikler önemlidir [1].

Pirofillit fiziksel olarak talka çok benzeyen bir endüstriyel mineraldir. Birçok sanayinde dalında (Refrakter, seramik, boya, lastik-plastik v.s.) yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünya pirofillit rezervleri hakkında kesin bilgi olmamakla birlikte Japonya'nın geniş pirofillit yataklarına sahip olduğu bilinmektedir. A.B.D., Güney Kore, Brezilya, Kanada ve Avustralya pirofillit rezervlerine sahip ülkelerdir. En önemli üretici ülkeler ise Japonya, Güney Kore, A.B.D., Brezilya ve Hindistan'dır. Pirofillit üretimi ülkelerin yurt içi talebine göre yapıldığından dış ticarete pek konu olmamaktadır.

Avrupa'da pirofillit üretimi yok denecek kadar azdır. Buna neden olarak rezervlerin ekonomik olmayışı gösterilebilir. Avrupa'da pirofillit yerine daha ekonomik ve daha bol olan ikame maddeleri tüketilmektedir.

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

Düşük demir ve krom içerikli Pütürge pirofillitinin kullanımı ile ÇİMSA Çimento Sanayi A.Ş.' nin ürettiği çimentonun beyazlığı 90'a ulaşmış ve "Superwhite" tanımı ile Avrupa'nın en kaliteli beyaz çimentoları arasında yer almıştır. Kapasite açısından 1 milyon ton/yıl ile fabrika yine dünyanın en büyük beyaz çimento üreticisi konumuna erişmiştir. Çimsa Çimento Sanayi A.Ş. Mersin. US Geological Survey verilerine göre talk ve pirofillit üretimi birbirinden ayrılamayan Çin dışında dünya pirofillit üretimi 2,2 milyon ton dolayındadır. Bu şekilde Türkiye dünyada pirofillit üreten 10 ülkenin arasında Japonya, Güney Kore, Brezilya ve Hindistan'ın hemen ardında yer almaktadır. Uzak doğuda pirofillit, serisit, kaolen ve kuvars karışımlı kayaçlar "roseki" adıyla anılırken, Brezilya'da pirofillit, serisit, diasporit, disten, kuvars karışımlarına "agalmatolit" adı verilmektedir. Güney Afrika'da da pirofillit, kloritoyid, rutil ve epidotlu karışımlar "wonderstone" olarak adlandırılmaktadır [2].

Pirofillit $Al_2Si_4O_{11}.H_2O$ bileşiminde bir hidrate alüminyum silikat mineralidir. Belirgin kristalleri pek yoktur. Daha çok masiftir ve görünümü talka benzer. Genellikle yapraklanmış kütleler, bazen iğnemsî veya ışınal dizilimli kristal agregatları halinde bulunur. Sertliği 1-2, özgül ağırlığı $2,8-2,9 \text{ gr/cm}^3$ tür. İnci parlaklığında veya yağlımsı, beyaz, elma yeşili, gri veya kahve renkli ve yarı saydamdır. Düşük sıcaklıklarda ergimez, ancak ısıtılınca gül gibi açılır. Mika gibi pulsu veya daha geniş yapraklıdır. Beyaz renkte pişmekte, $1600-1700^\circ\text{C}$ 'de ergimektedir. Suda kolay dağılır, seyreltik asit ile tepkime vermez ve öğütüldüğünde az plastik bir harç oluşturur. Pirofillit ateşe dayanıklı olup, 1200°C ' de kristobalit ve mullite (amorf silika) dönüşür ve mullitleşme reaksiyonları $1400-1450^\circ\text{C}$ ' ye kadar devam eder; sertliği 1-2'den 7-8' e yükselir. Termal kondüktivitesi, genleşme katsayısı, sıcak yük deformasyonu, ters termal genleşmesi ve kütle yoğunluğu düşüktür. Mükemmel tekrar ısıtma stabilitesi vardır. Ergimiş metal ve cürufkların sebep olduğu korozyona karşı

dirençlidir. Düşük ısıtma büzülmesi gösterir. Isı iletim özelliği yüksek, ısı genleşme katsayısı düşüktür. Pirofillitin bu özellikleri sanayinin birçok kolunda kullanım avantajı sağlamaktadır. Refrakter tuğla ve blokların üretiminde zirkonla değişik oranlarda karıştırılarak hammadde olarak kullanılır. Seramik sanayinde genellikle kristal formdaki pirosfillitler kullanılır. Yüksek alümina içeriği ve ısı özelliğinden dolayı kullanım avantajı sağlar. Seramik reçetesine feldspat yerine pirosfillit katıldığında fire ve çatlamalar azalır, seramik ürünün sır kabul etme yeteneği ve ani sıcaklıklara dayanıklılığı artar. Temel kullanım alanlarının yanı sıra beyaz çimento, lastik-plastik, kâğıt, boya, sabun, tekstil ve kozmetik sanayinde, soda camı, zift, beyaz tutkal, yapıştırıcı, üretiminde ve ayrıca bitkisel yağları süzmede filtrasyon yardımcı maddesi olarak da kullanılmaktadır [3-5].

Pütürge Masifindeki pirosfillit zuhurları düşük demir ve krom içerikleri nedeniyle giderek artan miktarlarda beyaz çimento üretiminde kullanılmaktadır. Yüksek alüminali distenli pirosfillitlerin varlığı, pirosfillitlerin masifin geçirdiği yeşil şist fasiyesindeki ikinci "gerileyen" metamorfizma evresinde distenlerden dönüştüğünü ortaya koymaktadır. Yüksek alüminali, serisitli, yüksek ve düşük silis modüllü ve düşük alkali içerikli olarak belirlenen beş ayrı tip pirosfillit oluşumunun mineralojik ve jeokimyasal özellikleri tanımlanmıştır [3].

Bu çalışma kapsamında; karakterizasyon testleri yapılarak pirosfillitin fiziksel, mekaniksel ve kimyasal özellikleri belirlenerek seramik bünyede kullanılabilirliği çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar Mastersizer Lazer Tekniği ile Tane Boyut Analizi, Su Emme Deneyi, Kuru Küçülme, Pişme Küçülmesi, Toplam Küçülme, Hidrolik Pres Kullanımı, Fırın Kullanımı (1000-1600°C), Porozite Ölçümü, Basma Deneyi, Termal Genleşme Katsayısı Belirlenmesi, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Enstitüsünde, XRD, XRF, SEM, EDX, BET Yüzey Analizi İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır. Kırma, Öğütme, Eleme işlemleri, Reçete ve Çamur Hazırlama, Su Emme Deneyi, Kuru Küçülme, Pişme Küçülmesi, Toplam Küçülme ile Fırın Kullanımı (800-900-1000-1100°C) Maden Mühendisliği cevher hazırlama laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR

2.1. Seramik Hakkında Genel Bilgiler

Seramik kelimesi, Yunanca, pişirilmiş eşya anlamına gelen “keramos” kelimesinden gelmektedir. Seramik üretimi eski çağlardan beri yapılmakta olup arkeolojik bulgular seramik üretiminin M.Ö. 6500 yıllarına kadar uzandığını ortaya koymaktadır. Hammadde bolluğu, kolay işlenebilme, basit imalat, nispeten düşük maliyet, kullanma rahatlığı v.b. nedenler ile sertliği, sıcağa dayanıklılığı gibi olumlu etkileri kullanım alanlarını önemli kılmaktadır.

Seramik endüstrisinin en önemli özelliği birçok endüstrinin temel taşlarından biri olmasıdır. Örneğin; refrakterler; metalurji endüstrisinin, aşındırıcılar; makine ve otomotiv endüstrisinin, cam; inşaat, elektronik ve otomobil endüstrisinin, uranyum oksit yakıtlar (uranyum oksitten yapılmış seramikler); nükleer güç santrallerinin en önemli bileşenlerinden birisidir. Çeşitli seramikler, bilgisayar ve diğer birçok elektronik devrelerin yapı bileşenleridir.

Günümüzde seramik malzemelere ilginin artmasının başlıca nedenleri aşağıda sıralanmıştır:

1. Yüksek sıcaklıklara dayanıklılık
2. Kimyasal kararlılığın yüksek olması
3. Çok sert olmaları
4. Metallerden hafif olmaları
5. Hammadde olarak bol miktarlarda bulunmaları ve genellikle metallere kıyasla ucuz olmaları
6. Pahalı ve stratejik metallere ihtiyaç göstermemesi
7. Erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olmaları
8. Oksitlenmeye karşı dirençlerinin yüksek olması
9. Sürtünme katsayısının düşük olması
10. Basma mukavemetinin yüksek olması.

Bütün bu üstün özelliklere rağmen, seramiklerin istenmeyen en önemli özelliği gevrek olmalarıdır [6].

Seramikler üç temel bileşenden oluşurlar; kil, kuvars ve feldspattır. Plastik hammaddeler, özlülükleri ve bağlayıcı özellikleri ile tanımlanırlar.

Kaolen, plastik seramik hammaddelerinin esas mineralidir ve bileşim olarak da su içeren bir alüminyum silikattır. Montmorillonit, bentonitlerin temel minerali olup, montmorillonitik kil mineralleri yapı olarak çok katlı doku özelliği gösterirler. Çok bilinen glimmerlerden oluşan muskovit ve biyotit, illitlerin yapılarındaki çok sayıdaki zengin kil minerallerini oluştururlar [7].

Seramik çamurunun üretilmesine, başlangıçta çeşitli türdeki seramik hammaddelerinin homojen bir şekilde karıştırılması ve gerekiyorsa aynı zamanda öğütülmesi ile başlanabilir. Ancak bu işlemlerden sonra bir seramik çamuru şekillendirmeye hazır duruma gelebilir. İstenen seramik parçanın şekillendirilebilmesi için, seçimi yapılabilecek birçok şekillendirme yöntemi de vardır. Şekillendirme yönteminin seçiminde en büyük rolü, üretilmek istenen parçanın kendi özellikleri oynar.

Genellikle tüm şekillendirme yöntemlerinde, seramik çamurunun yapısında, çamura gerekli bağlayıcılığı sağlayabilecek oranda su bulunur. Bu şekillendirme suyunun, pişirme işleminden önce çamurdan uzaklaştırılması gerekir.

Pişirme olarak tanımlanan olay, şekillendirilmiş olan seramik parçanın sıcaklığın etkisi ile sertlik kazanmasıdır. Pişme sırasında oluşan sertlik, zinterleşme sözcüğü ile tanımlanabilir. Zinterleşmenin dıştan izlenebilen özellikleri, parçanın hacimce küçülmesi ve sertlik kazanmasıdır. Birçok durumlarda, seramik parça fırından çıktıktan sonra (tuğla, kiremit, yer karolarında olduğu gibi) kullanılmaya hazırdır. Diğer birçok durumda ise, tek bir pişirim ile yetinilmeyerek, seramik parçaya yeni diğer özellikler kazandırılması amacı ile örneğin süs ve sofr porseleni, duvar karolarına uygulandığı gibi, bazı işlemler yapılır. Bu işlemlerin en önemlisi ve gereklisi ise parçaların sırlanmasıdır [7].

Seramik, organik olmayan malzemelerin oluşturduğu bileşimlerin, çeşitli yöntemler ile şekil verildikten sonra, sırlanarak veya sırlanmayarak sertleşip dayanıklılık kazanmasına varacak kadar pişirilmesi bilim ve teknolojisidir. Bu tür bir tanımlamanın yanı sıra seramik, aynı zamanda bir sanat dalıdır.

Seramik sözcüğünün, anorganik maddelerin şekillendirilip ateş ile sertleşmesi ile oluşan malzemelere verilen bir ad olduğu da bilinmektedir. Bu tanımlama, önceleri yalnızca topraktan üretilen maddeleri kapsamaktaydı. Günümüzde ise seramiğin tanımına yeni boyutlar gelmiştir. Seramik, metaller ve

bunların alaşımlarının dışında kalan tüm anorganik malzemelerden üretilen ürünlerdir. Seramik üretiminin çıkış maddesini oluşturan hammaddeler, birbirlerinden plastik ve plastik olmayan hammaddeler olarak ayrılırlar. Plastik olmayan hammaddeler, kendilerine uygulanacak öğütme yöntemleri ile kullanılır duruma gelirler [7].

Yüzyıllar önce çömlekçilik olarak başlayan seramik çalışmaları, günümüzde birçok sanayi dalının üretim teknolojisine önemli katkıları olan bir bilim dalıdır. Seramik, doğada bileşikleri halinde bulunan elementlerin, uygun karışımlarının, ısı enerjisinden yararlanarak ürün elde etmek, şeklinde de tanımlanabilir. Bu tanım, çömlek, yapı malzemeleri, porselen, refrakter ürünler, yalıtkan malzemeler, cam, çimento, emaye, abrasif (aşındırıcı), kesici, kapasitör ve piezo-elektrik (kuvars kristalleri ile ultra ses eldesi) malzemeleri kapsar [8].

Bugün seramik, taşıdığı özellikler ile elektronik sanayinde birçok diğer malzemenin yerini almıştır. Seramik dielektrik malzemelerin kapasitans (belirli bir gerilim altında yüklenen ya da koparılan elektrik yükü) değeri, diğerlerine oranla yaklaşık bin katıdır. Yine ferrit seramikler, manyetik özellikleri ile elektronik sanayinde büyük ölçüde kullanılmaktadır. Doğada bulunmayan, bazı element bileşikleri, seramik sanayinde yapılabilmekte ve tungsten karbür gibi kesiciler, bor karbür gibi aşındırıcılar, titanatlar gibi kapasitörler kullanıma sunulabilmektedir. Döküm çamuruyla kalıpla şekillendirilmiş seramik ürünler Şekil 2.1’ de görülmektedir.



Şekil 2.1. Kalıpla şekillendirilmiş seramik ürünler

Seramik malzemeleri çok eski zamanlardan beri var olmalarına rağmen, bilimsel olarak araştırılmaları yakın zamanlarda yapılabilmektedir. Bu malzemelerin

yapıları metallere oranla çok karışıktır. Tekniğin de ilerlemesi ile 20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren seramik alanında büyük gelişmeler olmuştur. Bu gelişmenin nedenleri;

- a- Son zamanlarda, seramik konusunda çalışma koşulları geliştirilmiş, araştırmalar artmış ve en önemlisi araştırma sonuçları yayınlanmıştır.
- b- Çağdaş araştırma gereçleri seramik konusunda kullanılmaya başlamıştır. (X ışınları, elektron mikroskobu, diferansiyel termik analiz, termal gravimetri gibi.)
- c- Hızla gelişmekte olan, elektronik, tıp, nükleer enerji ve uzay çalışmaları alanlarında seramik malzemelere duyulan gereksinimin çok olması araştırmacıları zorlamıştır.
- d- Jeoloji, mineraloji, kimya, fizik, fiziko-kimya, yüksek sıcaklık kimyası bilimleri ile seramik bilimindeki teoriler açıklanmıştır. Faz diyagramları ile oksitlerin ısı davranışları belirlenmiştir.
- e- Seramik malzemelerin bir çok özelliklerinin standart ölçülere dayandırılarak üretilmesi zorunluluğu çalışmaları yoğunlaştırmıştır.

Bütün bunlardan anlaşılacağı üzere, çok uzun geçmişine rağmen, seramiğin, dünyada ve özellikle ülkemizde, çok yeni bir bilim dalı olduğu söylenebilir [8].

Seramiğin ana bünyesini kil, kuvars ve feldspat oluşturur. Killer özsu lu alüminyum silikatlar ($Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$) olup, bileşiminde küçük miktarlarda TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , ve K_2O gibi başka tip oksitleri de içerir. Saf kil olan kaolen ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) yapısındadır. Silika (flint) (SiO_2), feldspat (K_2O ya da $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) ve diğer minerallerin (boraks [$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$], borik asit [H_3BO_3], sodyum nitrat [$NaNO_3$], potasyum karbonat [K_2CO_3], florspar [CaF_3], kriyolit [Na_3AlF_6], demir ve kurşun oksitler) kombinasyonu ile değişik seramik ürünler elde edilir. Bu tür karışımlarda, silis pekiştirici (seramik yapıların ateşe direncini sağlar), feldspat ise eritici rolü oynar [9].

Hammaddeler oldukça saf olmalıdır. Basit olarak, %50 kaolen, %25-30 feldspat ve %20-25 silis içerir. Kullanım amacına göre formülasyon değişkendir. Sırlamada potasyumlu ortoklas ($KAlSi_3O_8$) ana maddedir. SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , PbO , Na_2O , K_2O gibi maddeler de yardımcı olarak kullanılır [9].

2.2. Seramiğin Oluşum Evreleri

Plastik seramik hammaddeleri doğada, hiçbir zaman doğrudan doğruya çamur yapımında kullanılacak şekilde bulunmazlar. Sık sık ocak içinde bile farklılıklar gösterirler. Bu nedenle ocaktan çıkan hammaddenin içindeki istenmeyen maddelerin ayıklanması, belli bir tane büyüklüğüne gelinceye kadar kırılıp ufalanması gerekir. Ayrıca plastik hammaddelerdeki bağlayıcı ve özlü kısımların ayrılması ile o hammaddeye belli bir bağlayıcılık ve plastiklik kazandırılması gerekir. Dozlama veya karıştırma işlemi ile de, kullanılabilecek çamuru oluşturan özlü ve özsüz öğelerin bir araya gelmesi sağlanır. Özsüz seramik hammaddelerine çoğunlukla ufalama ve tane büyüklüklerine göre ayırma işlemi uygulanır. Çamur hazırlama yönteminin seçimi ve seçilen bu yöntemin uygulanmasında oluşacak olan hatalar, sonuçta üretilen ürünün kalitesini olumsuz olarak etkiler. Çünkü hazırlamada yapılan hatalar, genellikle kuruma ve pişme sonunda ortaya çıkarlar.

Çamur hazırlama yönteminin seçiminde çeşitli faktörler rol oynar. Bunlar, kullanılan hammaddenin türü, sayısı, üretilecek olan malın türü ve önem derecesi gibi faktörlerdir. Günümüzde yaş, yarı yaş, kuru, sıcak ve yeni yöntemler olarak beş tür çamur hazırlama yöntemi geliştirilmiştir [7].

Seramik çamurunun şekillendirilmesinde çeşitli yöntemler uygulanır. Şekillendirme yönteminin seçiminde rol oynayan önemli etkenler vardır. Örneğin, seramik ürünün çamurunun bileşim ve yapısı, kullanma alanı ve amacı, üretimin sayısal verimliliği, yeni çamur teknolojilerinden yararlanma olanakları, ürünün biçimsel yapısıdır.

Seramikte pişirme işleminden önce yapılacak olan en önemli işlem kurutmadır. Kurutmayı yalnızca teknolojik açıdan değil, aynı zamanda ekonomik açıdan da incelemek gerekir. Büyük sorunlar çıkmasına olanak vermeyecek şekilde, suyun çabuk, ucuza mal edilerek, en iyi şekilde bünyeden uzaklaşması sağlanmalıdır. Kurutmanın yapılabilmesi için, bünye içindeki suyun buhar şeklinde uzaklaştırılması gerekir.

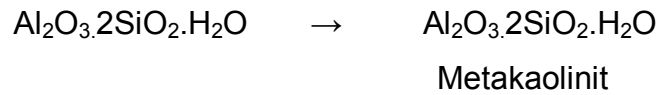
Şekillendirme sırasında çamura verilen su, kuruma sırasında tersine bir yol izleyerek çamurdan uzaklaşır. Çamurdaki gözeneklerden su uzaklaştıkça küçülme sürer. Küçülmenin nedeni, kil taneciklerinin birbirlerine yaklaşmalarındandır [7].

Piştirme, şekillendirilmiş ve kurutulmuş yarı mamülün, bir program içinde ısıtılması ve oluşan seramiğin yine bir program içinde soğutulması işlemidir. Piştirme işlemi seramik fırınlarında yapılır. Çok çeşitli fırın türleri olmasına karşın, piştirmedeki ortak yönler her fırın için geçerlidir. Piştirmedeki evreleri fırının doldurulması, ön ısınma, sürekli ısınma, pişme ısınması, soğuma, boşaltma oluşturmaktadır.

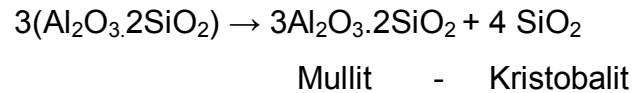
Pişme sırasında seramik, bazı geçici ve kalıcı değişiklikler gösterir. Geçici değişikliklerin başında hacimsel büyüme gelir.

Kalıcı değişiklikleri, dolayısıyla esas pişmiş seramik çamurunu oluşturan nedenler çoktur. Bunların en önemlileri, kristal değişikliği, cam fazı oluşumu, yer değiştirme reaksiyonlarıdır. Bu olayların sonucunda seramik çamurunun pekişmesi gerçekleşir.

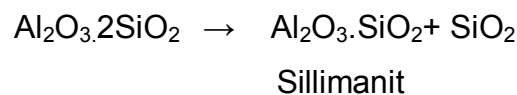
Seramik çamurunu oluşturan çıkış mineralinin türüne, mineralin konsantrasyonuna ve bunlara etki eden sıcaklığa göre, farklı kristal değişimleri ortaya çıkar. Kaolen 500-600°C' de metakaolinite dönüşür. Bu sırada kaolenin iki molden oluşan kristal suyu uçar ve %13,95 lik bir kızdırma kaybı (ateş zayıyatı) ortaya çıkar.



Plastikliğin kaybolması ile ilgili olarak, bu reaksiyon endoterm bir reaksiyondur. Oluşan metakaolinit, reaksiyonlara karşı ilgili bir bileşik olduğundan, 830°C' nin üzerinde kuvvetli bir ekzoterm reaksiyon sonucu mullit ve kristobalite dönüşür.



Metakaolinit ile mullit arasında geçişi oluşturan bir reaksiyon daha vardır ve bu geçişte sillimanit oluşur.



Reaksiyonlar sonucu oluşan serbest SiO₂, diğer reaksiyonlarda rol oynar. Sillimanit ve özellikle mullitin aracılığı ile seramik çamurunda pekişme ortaya çıkar. Mullit kristalleri sert olup, iğne şeklindedirler. Mullit oluşumunun istendiği yerlerden biri de, seramik çamuru ile üzerindeki sırn arasındaki "ara tabaka"dır. Ara tabakada oluşan mullit nedeni ile sırn çamur üzerine iyice tutunması sağlanmış olur.

Minerallerin bir kısmı doğada veya hazırlamada parçalanma gösterirler. Böylelikle doğal olarak düzenlenmiş kristal yapı bozulmuş, bazı değerler doymamış olarak kalırlar. Pişme sırasında bozulan bu yapılar tekrar oluşurlar ve tek parçada birleşirler. Oksit seramikte zinterleşme bu yolla sağlanır. Fakat saf tek madde sisteminin uygulandığı oksit seramikte zinterleşme türü, kristal değişikliği veya cam fazı oluşumu ile elde edilemez. 5 mikronun altında öğütmekle yapılan hazırlamada, kristallerin bozulması sağlanır. Bu bozulma, pişme sırasında yer değiştirme reaksiyonu sonucu, zinterleşmeyi oluşturur. Oksit seramikten elde edilen parçalara, tek kristalli parçalar adı verilebilir. Bu işlem kuru zinterleşme adını alır. Diğer belirgin bir olay da pişme küçülmesinin %20-40 gibi yüksek olmasıdır [7].

2.3. Seramik Ürünlerin Çeşit ve Yapıları

Seramik ürünler, yapılarında olabilecek küçük farklardan dolayı, çok değişken karakterlerde üretilebileceklerden standart bir yöntemle sınıflandırılmaları mümkün değildir. En yaygın sınıflandırma aşağıdaki gibidir.

- 1- Pişmiş kil ürünleri,
- 2- Isıya dayanıklı (refrakter) ürünler,
- 3- İnce ve beyaz pişen ürünler,
- 4- Teknik seramikler [8].

2.3.1. Pişmiş kil ürünleri

Doğada bulunduğu şekli ile işlenip, genelde kırmızı ve tonlarında pişen ürünlerdir. Demir oksitçe zengin kil yataklarından elde edilip, inşaat sektöründe çokça kullanılır. Yüke dayanımları az ve su emmeleri yüksek olup bazen sırlanarak dekoratif malzeme olarak kullanılırlar. Bu şekline terracotta ismi

verilir. Harman tuğlaları, delikli-deliksiz inşaat tuğlaları, çeşitli künkler, baca ve başlık tuğlaları, saksı, bahçe seramiği ve kiremitler bu sınıfın önemli ürünleridir [8].

2.3.2. Isıya dayanımlı (refrakter) ürünler

Isıya dayanımı yüksek olan ürünlerin genel tanımıdır. Asidik, nötr ve bazik refrakterler olarak üç grupta (Çizelge 2.1) incelenebilir [8].

Çizelge 2.1. Refrakter Çeşitleri

Asidik refrakterler	Nötr refrakterler	Bazik refrakterler
Zirkon	Alümina	Magnezit
Ateş kili	Karbon	Periklas
Silika	Krom	Dolomit
Mullit	Boksit	Forsterit
Sillimanit		

Silika refrakterlerin hammaddesi kuvarstır. Bileşimde %93-98 oranında bulunur. Yok denecek kadar az alkali ve alüminyum içeren mineraller kullanılır. Bu oranda silis içeren karışımın şekillendirilebilmesi (plastiklik sağlanması) için %1-1,5 oranında kalsiyum hidroksit gibi bileşikler konur. Kuvarsın, diğer kristal şekilleri olan tridimit ve kristobalite dönüşümünün tepkime hızı çok yavaştır. Tepkime hızının arttırılması için bileşime %1 kadar Na_2O ve %1,5 Fe_2O_3 konur. Demir oksit ile ilişkiden etkilenmediğinden bu tip tuğlalar demir çelik üretiminde kullanılırlar.

Alümina-silikat refrakterlerin hammaddesi doğal ateş killeridir. %38-48 arasında alümina, %52-62 arasında silis içerirler. Alümina oranının artması ile ısı ve yüke dayanımı artar. Ateş killerinin safsızlıkları, serbest silis ve demir oksittir. Az miktarda da olsa bileşimde demir oksidin bulunması erime derecesini düşürür. Bileşimde %2' nin üzerinde alkali bulunursa, küçülmeler ve çatlamlar görülür. Ateş killeri, plastikliklerinin, dolayısı ile kuruma ve pişme küçülmelerinin yüksek olması nedeni ile bileşimlerde yüksek oranda kullanılamazlar. Bu nedenle ön pişirme uygulanarak şamot haline getirilirler. Alümina ve silika, tek başlarına çok yüksek derecede erimelerine karşı, beraberce ötektik bir nokta oluşturarak 1545°C de erirler. Alümina silikat sisteminde diğer bir önemli nokta

da, $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ içeren mullit oluşumudur. Bu tip tuğlalarda kalitenin yükselmesi için yüksek alümina içeriği istenir. Böylece yapının temelini mullit kristalleri oluşturur. İyi kalite bir alümina silikat refrakter, %82-93 mullit içermelidir. Saf alümina ilavesi gerektirir. Alümina silikat kaset ve plakaların ise, yüksek oranda kristal yapı içermesi istenir. Bu nedenle kullanılan kilin alkali içeriği mümkün olan en alt düzeyde tutulmalıdır.

Bu grubun en önemli refrakterlerinden biri magnezit refrakterlerdir. Temel hammadde kalsine magnezyum oksittir. Yaklaşık %85-95 MgO içerir, diğer bileşen demir oksittir. Bileşimde bulunan demir sinterleşmeyi kolaylaştırır. Alüminyum oksit ve silis sinterleşmeyi hızlandırırlar. Sinterleşme derecesini düşürmek için krom oksit de ilave edilir. Normal magnezit tuğlalarda ısı genleşme kat sayısı çok yüksektir ve ısı şokuna dayanımları zayıftır. Bu nedenle magnezit tuğlalara %2-6 oranında alüminyum oksit ilave edilir. En önemli safsızlıkları kalsiyum oksit ve silistir. Kaliteli bir magnezit refrakterde CaO ile SiO_2 oranı 1/2 arasında olmalıdır. Grubun diğer bazik refrakterini dolomit kökenli refrakterler oluşturur. Dolomitin bileşimi, magnezyum karbonat ve kalsiyum karbonat olup erime noktası 2300°C ' tır. Ancak kalsiyum oksit neme karşı ilgisini hiçbir zaman yitirmediği için dolomit refrakterler neme karşı zayıftırlar. Geçici olarak ziftle kaplanırlar ve yarı kararlı dolomit tuğla olarak isimlendirilirler.

Diğer bir bazik refrakter grubunu krom refrakterleri oluşturur. Krom refrakterleri demirli krom cevherlerinin uygun bir bağlayıcı ile bağlanması sonucu doğrudan üretilirler. Ayrıca krom-magnezit tuğlalar da kullanılmaktadır. Isı şokuna dirençleri yüksektir. Bileşimleri %40-60 krom oksit ile %60-40 magnezyum oksittir.

Olivin ve forsterit refrakterlerin temel hammadde olan olivin kayacı, forsterit (2MgO.SiO_2) ve fayalit (2FeO.SiO_2) minerallerini ortak içerir. Yan mineral olarak serpantin ($3\text{MgO}.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$) ve talk ($3\text{MgO}.4\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$) bulunur. Forsteritin refrakter özelliklerine karşı serpantin ve talkın nitelikleri yetersizdir. Olivinin içerdiği forsterit oranı arttıkça refrakterlik nitelikleri de gelişir. Forstretin pişme küçülmesi yoktur. Kristal yapı değişimi ve gaz çıkışı yoktur. Şekillendirilip doğrudan fırın tuğlası olarak kullanılabilir. Erime sıcaklıkları $1800-1900^\circ\text{C}$ civarındadır. %6-7'den fazla demir oksit içermemesi gerekir [8].

2.3.3. İnce ve beyaz pişen ürünler

Bu grubun ürünleri oldukça saf hammaddelerden üretilir. Sofra takımları, banyo malzemeleri, yer ve duvar döşemeleri, süs eşyaları, elektrik izolasyon malzemeleri ve laboratuvar gereçleri bu grubun kapsamındadır. Bileşimleri genel olarak,

%50 Kil-Kaolen

%25-45 Kuvars

%0-25 Feldspat

%0-15 Kalker'dir.

Kaolenin plastikliği az olduğundan beyaz pişen ince seramik kili ile desteklenir. Porselen, gre ve fayans olarak çeşitlendirilebilir [8].

Sert porselen, yoğun ve beyaz pişen ürünlerdir. Kaolen, potasyum feldspat ve kuvars içerir. Pişirme sırasında feldspat önce erir, kaolenle tepkimeye girer. Oluşan eriyik zamanla kuvarsı eritir. Ayrıca kaolen bozularak kristobalitle beraber mulliti oluşturur. Kristobalit de daha sonra camsı fazda çözünür. Şeffaf porselenler serbest kuvars içermezler. Serbest kuvars bünyede şeffaflığı azaltır ve kristobalit oluşumu ile ısı şoklarına dayanım düşer. Sert porselenler için pişme sıcaklığı 1280-1460°C arasında değişir.

Yumuşak porselen, sert porselene oranla daha düşük sıcaklıkta pişen, sinter, beyaz ve şeffaf görünümlü birçok ürünü kapsar. Her iki türün de gözeneklilikleri ve su emmeleri çok düşük olup %0-1 dolayındadır. Feldspatın etkisiyle tamamen camsı bir yapı oluşmaktadır.

Frit porseleni, feldspat yerine ferit kullanılarak yapılır. Bir tür yapay cam olup, Japon porseleni bu tip porselendir.

Steatit porseleni, bileşiminde talk kullanılır. Isıl genleşmesi oldukça düşük olup ısı şoklarına dayanıklıdır. Elektrik izolasyon malzemesi olarak da kullanılır.

Kemik porseleni, üretiminde alışılmışın dışında, feldspat yerine hayvan kemiği külü kullanılır. Üretimi çok zor olup büyük bilgi birikimi gerektirir. Henüz ülkemizde bu tür üretim yapılmamaktadır.

Gre; Bunlara sert çini de denir. Su emmesi %5 civarındadır. Yer karoları, süs eşyaları, sofrta malzemeleri, düşük gerilim elektrik izolatörler ve kimya endüstrisinde kullanılan reaktiflere dayanıklı kaplar gibi ince seramik ürünler üretilir. Greler bazen 1250°C' de vitrifiye olan killerden de üretilir. Bu türüne

doğal gre denir. Kil, kaolen, feldspat ve kalkerden oluşan karışımlardan yapılan yüksek kaliteli izolatörler ve sıhhi tesisat gereçleri de bu gruba girer [8].

Fayans; Bu tür ince seramiklere ak çini de denir. Su emmeleri %15 civarındadır. 1040-1150°C' de üretilir. Poroziteleri fazla olduğundan üretimleri kolay, fakat saydam değildirler. Bu grupta duvar fayansları, bazı sofrta malzemeleri, süs eşyaları gibi ürünler üretilir. Çamur bileşimlerine göre kalkerli, feldspatik ve talklı olarak ayrılırlar.

2.3.4. Teknik seramikler

Son yılların ürünleri olup sertlik, elektrik iletim ve yalıtım özellikleri, ısı iletim ve yalıtım özellikleri, manyetik özellikleri, yarı iletkenlik özellikleri ve piezoelektrik özellikleri vardır. Bu nedenlerle elektronikte, bilgisayarlarda, makine parçalarının üretiminde, uzay çalışmalarında, nükleer enerji alanında geniş kullanma alanları bulunmaktadır [1].

İleri malzemeleri en geniş anlamda “yüksek saflıkta, yüksek teknolojik performansa ve yüksek bilgi içeriğine sahip ve dünya ekonomisine giderek artan bir ölçekte katkıda bulunan yüksek katma değerli malzemeler” olarak tanımlamak mümkündür. Ayrıca “20. yüzyılın ikinci yarısında, dünya ekonomisine önemli ölçekte pazar payıyla giren seramik, polimer, metal ve kompozitler olarak yüksek saflığa, yüksek teknik performansa ve yüksek bilgi içeriğine sahip artan entegre işlev çeşitliliği olan yüksek katma değerli malzeme” şeklinde de tanımlanmaktadır [10].

İleri teknolojileriyle, gelişen işlevleri, uygulamaları ve nitelikleriyle bu malzemeler grubu şu şekilde sınıflandırılmaktadır.

1. İleri metalik malzemeler
2. İleri seramikler
3. Yeni, ileri polimerik malzemeler
4. Kompozit malzemeler
 - a. Polimer bazlı kompozitler
 - b. Metal bazlı kompozitler
 - c. Seramik bazlı kompozitler [11].

Teknik seramikler temel olarak, alüminyum, silisyum ya da titanyum oksitleri, nitrürleri ya da karbürleri gibi basit maddelerin ikili bileşimleri kullanılır

ve tüm bu hammaddeler yer kabuğunda son derece yaygın olarak bulunmaktadır. Çıkarılması, işlenmesi ve temini oldukça kolay maddelerdir. Buna karşın söz konusu maddelerin toz ya da lif haline getirilmesi ve sınaî ölçekte biçimlendirilmesi ağır araç ve tesisler gerektirmektedir [9].

İleri teknolojik seramikler geleneksel seramiklerden başlıca hammadde, üretim yöntemleri ve mikro yapıları açısından bariz farklılıklar göstermektedir. Geleneksel seramikler doğal hammaddelerden üretilirken ileri teknoloji seramikler sentezleme yöntemi ile yapay olarak hazırlanmaktadır. Nedeni yapay hammaddelerin istenmeyen empüritelerden (safsızlıklardan) arındırılmış olarak saf halde ve istenilen fiziksel özelliklerde üretilmiş olmalarıdır [6].

İleri seramikler geleneksel seramiklere göre yapılarının daha ince olması nedeniyle tercih edilmektedir. Yapay hammaddelerin üretiminde çoğu zaman ileri teknoloji yöntemleri kullanılmaktadır. İleri seramikleri geleneksel seramiklerden ayıran en önemli özelliği, ince seramiklerin çok ince tozlardan üretilmeleridir. Günümüzde üretilen ileri seramiklerde, 1 mikronun altında tozlar kullanılmakta ve böylece tamamen yoğun seramikler üretilmektedir. İleri seramikler başlıca Alümina (Al_2O_3), Zirkonya (ZrO_2), Magnezya (MgO), Berilya (BeO) gibi saf oksitlerden ve oksit olmayan seramiklerden (karbürler, nitrürler, sülfürler, silisitler, borürler) oluşmaktadır [10].

Günümüzde “yüksek teknoloji seramikleri” olarak adlandırılan ürünlerin;

- Yüksek sıcaklıklara dayanım,
- Özgül elektrik iletkenliği,
- Kimyasal dayanım,
- Mekanik ve ısıl zorlamalara dayanım (kesme, delme),
- Biyolojik uyum,
- Yarı ya da seçimli geçirgenlik,
- Isı savma ve boşaltma,
- Az genleşme,
- Zehirli olmama,
- Aşırı iletkenlik,

gibi özelliklerin biri ya da birkaçını içine alacak biçimde, daha ileride tümünü, geliştirildiği ve araştırmaların sürdüğü bilinmektedir. Şekil 2.2-6’ da bazı teknik seramikler örnek olarak verilmiştir.



Şekil 2.2. Aşındırıcı ve parlaticılar (Yüzey parlatma elemanları, öğütme ve grenaj bilyaları) [12]



Şekil 2.3. Çakmak buji izolatörleri ve elektrotlar [12]



Şekil 2.4. Rezistans taşıyıcı parçalar, dişli rezistans taşıyıcıları, çok delikli termokupl boruları, şalter takozları [12]



Şekil 2.5. Termostat gövdeleri, kablo terminalleri, rezistans taşıyıcıları, terminal boncuklar, şalter gövde ve aksamaları [12]



Şekil 2.6. Salmastra (İki makine parçası arasında sızdırmazlık sağlayan parça) pulları, musluk diskleri [12]

Doğada bulunan silis, alüminyum oksit, alüminyum silikat, magnezyum oksit, krom oksit gibi bileşiklerden yapay olarak elde edilen nitrür, karbür ve silisürlerden refrakter malzeme yapılır. Teknolojik gelişmelere bağlı olarak türleri ve kalitesi sürekli artmaktadır. Kimyasal özellikleri, porozite, erime noktası, sıcaklık değişimine karşı dayanım, ısı iletme yeteneği, ısı kapasitesi belli başlı özellikleridir [9].

2.4. Seramik Hammaddeleri

Seramik hammaddeler genel olarak dört grupta toplanabilir.

1. Kil ve kaolen grubu hammaddeler
2. Kuvars grubu hammaddeler
3. Feldspat grubu hammaddeler
4. Yardımcı hammaddeler (Kireç taşı, dolomit, manyezit, talk, boksit, şamot,

disten, vollastonit, mermer) gibi hammaddelerde kullanılmaktadır [1].

2.4.1. Kil ve kaolen grubu

Kil kelimesi tane boyu ölçüsü, petrografik ve mineralojik bakımdan üç farklı anlam taşımaktadır. Tane boyu olarak 2 ile 0,2 mikron boyutundaki partiküller, petrografik olarak kohezif topraklar, kohezyonlu malzeme veya çok ince taneli sedimanter kayalar, mineralojik olarak da bir mineral grubu anlamlarında kullanılmaktadır.

Sayıları çok az olan ve az bulunan birkaç kil mineralinin dışında tüm kil mineralleri monoklinik veya triklinik sistemde kristalleşirler. Yapı olarak kil minerallerinin birçoğu mikalara benzerlik gösterirler. Killer ıslatılınca çok yumuşar ve parçalanmadan şekil değiştirebilir yani plastik özellik kazanırlar. Bu nedenle istenilen şekil verilebilir. Tekrar kurutulduklarında veya pişirildiklerinde çok sertleşirler, suyu ve elektriği geçirmediği gibi yüksek sıcaklıklara karşıda dayanıklı hale gelirler [4].

Dünyada ve Türkiye'de seramik denilince akla killer gelmektedir. Kil kaynaklarına yakın yerlerde ilk seramik fabrikaları bu nedenle kurulmuştur. Çünkü seramikte kullanılan hammaddelerin içinde hem teknolojik, hem de miktar açısından en önemlisi killerdir [13].

Kil çoğunlukla sulu alüminyum silikat minerallerinden oluşan, yeterince ısıtıldığında plastik, kütle olarak kurutulduğunda sert ve yeterince yüksek ısıda pişirildiğinde camsılaşan doğal bir hammaddedir. Kil yatakları; daha önce oluşan kaolen yataklarının, killiist, grovak ve feldspat bakımından zengin kayaların fiziksel ve kimyasal ayrışması sonucu, ayrılan bu malzemelerin tatlı su havzalarına taşınmasıyla oluşur. Eğer aşınma ve taşınma süresi kaolenleşmenin tam olmasına imkân verecek kadar uzun değilse meydana gelen kil ve kaolen yatakları homojen değildir. Kil yataklarının materyalinde tane inceliği, plastisite ve ateşe dayanıklılık gibi değişiklikler görülebilir. Denizlerde oluşan kil yatakları zamanla killi şist tanelerine dönüştüklerinden ekonomik değerleri yoktur. Ancak tektonik olaylarla su yüzeyine çıkıp, tekrar ayrıştıktan sonra göl havzalarına taşınarak göl killerine dönüşebilirlerse ekonomik değer kazanırlar [1].

Denizel ortamda oluşan killer, gölssel ortamda oluşan killere göre daha fazla alkali mineraller ve CaCO_3 ihtiva ederler. Çok derin denizlerde oluşan killer ise çok fazla silisyum içerirler. Kalitesi yüksek kil yatakları humus asitli suların etken olduğu linyit-kil oluşumlarının bulunduğu yerlerde görülür. Humus asidi, feldspatın kaolenleşmesini, killerin refrakter özelliği kazanmasını ve bu özelliği kazanmasını bozan yabancı elemanların (demir ve mangan gibi) ortamdaki uzaklaştırılmasını sağlamasında önemli rol oynayıp killerin kalitesini yükseltir. Tektonik hareketlerde kil yataklarının oluşmasında önemli etkindir. Havza tabanlarında ayrışma ile oluşan toprakların bulunması bunun üzerine taban konglemerasının gelmesi ve daha sonra havzanın ancak belirli yerlerinde ekonomik değeri olan killerin oluşması tektonik hareketler sırasında olur.

Kil minerallerinin oluşabileceği bir ortamın bulunması, kil minerallerinin oluşumunda çok önemli bir etkindir. Ayrışan ve aşınan malzeme bir yerde birikemiyorsa kil minerallerinin de oluşması söz konusu olamaz. Yine, ekonomik bir kil yatağının oluşması için, alçak basınç, durgun bir ortam ve bu durgun ortamın asidik olması gerekir. Kil yataklarının oluşumu sırasında ortam alkali olursa, kil minerallerinden sadece montmorillonit meydana gelir. Ortamda potasyum hâkim olacak olursa potasyumca zengin mikali (muskovit, serisit vb.) kil mineralleri oluşur. Kil; kimyasal birleşimindeki farklılık, kristal yapılarının büyüklüklerinden dolayı farklı özellik gösterir. Bu özellik farklılıklarına göre killer şöyle sınıflandırılırlar.

- Pekişmiş çini kili
- Ak çini kili
- Ateşe dayanıklı kil
- Jipsli kil
- Astar kili
- Sır kili
- Tuğla-kiremit kili
- Marnlı kil

Kil Minerallerinin Sınıflandırılması;

1. Endüstriyel Kullanışlarına Göre Kil Mineralleri

a) Kaolen

- b) Plastik kil
- c) Bentonit

2. Jeolojik Durumlarına Göre Kil Mineralleri

- a) Kimyasal ayrışma ile oluşan killer
- b) Yerinde oluşan killer
- c) Taşınma ile oluşan killer [1]

Kimyasal ayrışma ile oluşan killer residual (kalıntı) olarak da isimlendirirler. Kireçtaşı ve dolomitlerin ayrışarak killi materyal ile karışıp, bir çökelme ortamında toplanmasıyla oluşurlar.

Yerinde oluşan killer genellikle feldspatların ayrışmasıyla yerli kayalar üzerinde oluşan killerdir. Bu killerin oluşumu için en uygun kayalar pegmatitler, granitler ve siyenitlerdir. Bu magma kökenli derinlik ve yarı derinlik kayalarının yüzey kayaları da (örn. riolit, dasit, andezit vb) kil ve kaolen oluşumu için uygun kayalar olarak görülürler.

Taşınma ve ayrışma ile oluşan killerde, bir ayrışma, bir aşınma, sonraları da uygun bir ortama taşınma söz konusudur. Alterasyon ile oluşan killer olarak da isimlendirilen taşınmış killer organik kökenli tüffit ve küllerin ayrışarak taşınması ve çökmesi sonucu oluşurlar. Bataklık ve denizlere taşınıp burada yatak haline gelirler. Rüzgârlarla taşınan killerin birikmesiyle oluşan kil yataklarına lős adı verilir. Buzullarla taşınan killerde ise buzulların içinde bulunan yabancı maddelerden dolayı bir ekonomik değer söz konusu değildir.

3. Kimyasal birleşimlerine ve yapılarına göre kil mineralleri

Killer yapılarına göre ya şekilsiz (amorf) ya da kristalli olmak üzere 2 ana grupta toplanırlar. Kristalin killerde atomların iç dizilişleri 2 tabaka halindedir. Tabakalardan biri SiO_2 diğeri ise Al_2O_3 tabakaları şeklindedir [1].

Kil minerallerinin sınıflandırılmasında kullanılan temel ölçütler çeşitli araştırmacılar tarafından aşağıda verilen ölçütler kullanılarak yapılmıştır [14-16].

1. Sınıflamanın temel ölçütleri

- a. Tetrahedral ve oktahedral tabaka kombinasyonunun türü (Ör. 2:1, 1.1)
- b. Oktahedral tabakanın katyon içeriği (di ve trioktahedral)
- c. Tabaka yükü (x)

d. Tabaka arası materyalin türü

2. İkincil ölçütler

e. Politip tabaka (tabaka diziliminin türü)

f. Kimyasal birleşim

g. Tabakaların türü ve karışık tabakalı killerin durumu (düzenli, düzensiz)

Bütün bu ölçütler değişik işlemler (fırınlama, katyonlar veya organik katılarla doyurma) sonrasında X-ışınları difraksiyon yöntemleriyle tespit edilebilirler [17].

Çizelge 2.2' de verilen kil minerallerinin sınıflandırılmasında simektit ismi her birim formülde 0,2- 0,6 arasında tabaka yükü olan ve su ile şişen kil mineral grubuna verilen isimdir.

Çizelge 2.2. Kil minerallerinin sınıflandırılması [18]

Tabaka Türü	Grup	Alt Grup	Türler
1:1	Serpantin-Kaolen (z~0)	Serpantinler (Tr) Kaolenler (Di)	Krizotil, antigorit, bertiyerin, lizardit, odinit Kaolinit, dikit, nakrit, halloysit
2:1	Talk – Pirofillit (z~0) Simektit (z~0.2-0.6) Vermikülit (z~0.2-0.6) İllit (0.6 > z > -0.9) Mika (z~1.0) Kırılgan Mika (z~2.0) Klorit (z değişken)	Talk(Tr) Pirofillit (Di) Tr-simektit Di-simektit Tr- vermikülit Di- vermikülit Tr-illit Di-illit Tr-mika Di- mika Di-kırılgan mika Tr,Tr- klorit Di, Di- klorit Di, Tr- klorit Tr, Di- klorit	Saponit, hektorit Montmorillonit, baydelit, nontronit İllit, glokonit Biyotit, flogopit, lepidolit Muskovit, paragonit Margarit Fe ²⁺ , Mg, Mn, Ni bileşimliler Donbasit Sudoyit, kokeyit (Li) Tür bilinmiyor
2:1	Sepiyolit-Paligorskit	Ters – papyonlar (z değişken)	

Seramikte kullanılan killerde istenen çeşitli özellikler Çizelge 2.3' de verilmiştir. Süzülmüş kil standartları Çizelge 2.4' de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Seramikte kullanılan killerin çeşitli özellikleri [13]

	Ortalama	Kaba Seramik Kili	İnce Seramik Kili	Karo Kili	Bağlayıcı Kil
Al_2O_3	25-32	25-35	20-30	20-28	32-35
SiO_2	50-55				
CaO	0,5-1				
MgO	0,5-1				
K_2O	0,5-1				
Fe_2O_3	0,5-2				
Pişme rengi	Beyaz Bej	Krem	Beyaz	Kırmızı	Beyaz-Krem
Pişme küçülmesi		5-6	3-4	5-6	%12' den küçük
Kuru küçülmesi	5-9	6	5-8		
Kuru direnç	45-55	18-20	18-20	20-25	
Plastisite suyu	20-35	30-40	20-30		35-45
Deformasyon görülmeyeceği minimum sıcaklık		1250	1500		En az 1500
Kızdırma kaybı		10-13	8-10	10-12	

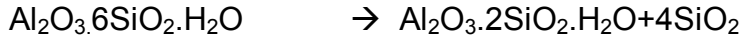
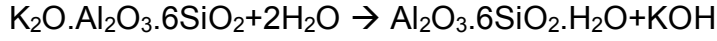
Çizelge 2.4. Süzölmüş kil standartları [13]

SÜZÜLMÜŞ KİL I		SÜZÜLMÜŞ KİL II	
1- FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ		1- FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	
A- Döküm Özellikleri :		A- Döküm Özellikleri :	
Litre Ağırlığı	1682 g/lt	Litre Ağırlığı	1647 g/lt
Viskozite	95 s/200 cc	Viskozite	165 s/200 cc
Kuru Küçölme	%3,67	Kuru Küçölme	%3,17
Kuru Mukavemet	42,57 kg/cm ²	Kuru Mukavemet	36,96 kg/cm ²
Katı Malzeme Miktarı	%66	Katı Malzeme Miktarı	%61,53
Opt, Elekt, Miktarı	%0,4	Opt, Elekt, Miktarı	%0,7
B- Pişme Sonrası Özellikleri :		B- Pişme Sonrası Özellikleri :	
Pişme Sıcaklığı	1230°C	Pişme Sıcaklığı	1225°C
Pişme Rengi	Krem	Pişme Rengi	Krem
Pişme Küçölmesi	% 8,1	Pişme Küçölmesi	% 8,15
Toplam Küçölme	% 11,77	Toplam Küçölme	% 11,32
Deformasyon	7 mm	Deformasyon	9 mm
Su emme	% 8,73	Su emme	% 4,88
2- KİMYASAL ÖZELLİKLERİ		2- KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	
K.K.	% 12,82	K.K.	% 11,58
SiO ₂	% 51,55	SiO ₂	% 54,20
Al ₂ O ₃	% 31,91	Al ₂ O ₃	% 30,00
Fe ₂ O ₃	% 1,50 max	Fe ₂ O ₃	% 0,80 max
TiO ₂	% 0,34	TiO ₂	% 0,95
CaO	% 0,97	CaO	% 0,23
MgO	% 0,31	MgO	% 0,41
Na ₂ O	% 0,12	Na ₂ O	% 0,11
K ₂ O	% 0,49	K ₂ O	% 0,34
SO ₃	% 0,16	SO ₃	-

2.4.1.1. Kaolen grubu

Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O bileşimli olup, elektron mikroskopta ince levhalar halinde görülür. Heksagonal sistemde kristalleşmiştir. Kuru büzölmesi ve plastisitesi azdır. Çapları 1-5000 mikron arasındadır.

Saf kaolen kristali 1750°C' de erir. Mukavemet grubundaki bu kil mineralleri, feldspatların asit ortamlardaki sıcak, soğuk ve hidrotermal eriyiklerin direkt etkisiyle olur. Bu grubun mineralleri kaolen, dikit, halloysit ve nakrittir [1].



Kaolen

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

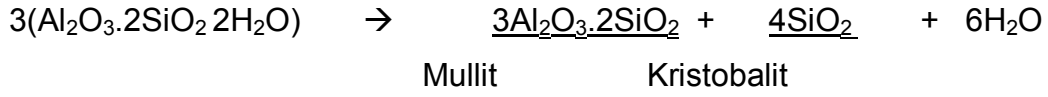
Kaolen içindeki Al₂O₃ haricindeki diğer bileşenlerin yüksek olması demek, Al₂O₃ oranının idealden (%39,50' den) az olması demektir. Bu da kalitesinin daha düşük olması demektir. Bir kaolen yatağını bir kil yatağından ayıran en önemli fiziksel faktör, cevherleşme ile orijinal kayacın aynı yerde olmasıdır. Kil yatakları ise taşınarak depolanmış yataklardır. İster kaolen yatağında ister kil yatağında ana mineral kaolinit olması halinde, kaolen olarak sınıflandırılabilir. Kil yatağında orijinal birincil mineralin başka mineral olması halinde kaolenden ayrılarak halloysit, illitik kil, montmorillonitik kil v.s gibi isimlerle orijinal kaynaktan itibaren ayrılmaktadır. Kaolenlerdeki mineraller primer olduğu için içindeki yabancı maddelerin kil yatağından daha az olması nedeniyle görünüşleri daha beyaz ve pişme renkleri daha beyazdır. Kaolen cevherleşmesi içindeki kristaller özşekillidir. Killerde ise köşelerden kırılmalar olmuş ve boyları daha küçülmüştür [19].

Seramik teknolojisinde yukarıda bahsedilen safsızlıkları oluşturan demir, kükürt gibi safsızlıklar, seramikte fırın sıcaklıklarında başka kimyasal reaksiyonlara girerek seramiğin bünyesini bozması özelliklerinden dolayı istenmemektedir.

Kaolen, seramik yapımında ısıtıldığında 200°C' nin altında higroskopik suyunu bırakır. 500-600°C' de kimyasal formüldeki bağıl suyunu bırakarak metakaolinite dönüşür.



1000°C' de metakaolinit mullit ve silise (kristobalit) dönüşür.



Seramik yapılmasında 1000°C' de oluşan mullit kristali, kaolenin tabaka yapısından iğnemişi forma dönüşmesi halidir. Bu hali çok sert, kimyasal tesirlere dayanıklı, mekanik mukavemeti fazla ve elektriği iletmeyen halidir. Mullit oluşumundan açığa çıkan SiO₂'nin bir kısmı birleşerek başka minerallere (vollastonit) dönüşür. Bir kısmı da orijinal bünyede silis olarak kalmaktadır [19].

Çizelge 2.5. Çeşitli sektörlere göre kaolenlerde istenen ürün standartları [13]

	Kağıt kaoleni			Çimento		
	Dolgu	Kaplama	Porselen	1	2	Seramik
SiO ₂	48	47	46 - 48			
Al ₂ O ₃	min 35	min 35	min % 30	min % 30	% 28	15 - 30
Fe ₂ O ₃	max 0,4	max 0,4	max 0,5	max 0,4	max 0,4	max 0,5 - 1
TiO ₂	max 0,05	max 0,05	max 0.1			
CaO	0,2	0,1	0,2			
MgO	0,2	0,1	0,5			
K ₂ O	1,5	0,5	1 - 1,5			
Na ₂ O	0,2	0,2	0,1 - 0,3			
SO ₃	max % 1	max % 1	Eser	max % 1	max % 1	max % 0,2
K.K.	% 12 - 13	%12 – 13	% 11 - 13			
-2 mikron	% 60	% 80		-5 cm	-5 cm	
+10mikron	max % 10	max % 2		-10 cm	-10 cm	
+50mikron	max % 0,1	max% 0,05				
Beyazlık	min % 80	min % 85				
Aşındırma	30	50				
Viskozite	68 - 70	68 – 70				

Türkiye'de tüketilen sektörler açısından kullanılan kaolenlerin kimyasal, fiziksel özelliklerine göre, ürün standartları Çizelge 2.5' de tablo halinde hazırlanmış olup, dünyadaki ürün standartları ve tüketilen kaolenler arasında ürün standartları bakımından büyük bir fark yoktur. Fabrikalar üretim

reçetelerine göre değişik Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 , TiO_2 'li hammadde kullanılır. Bu kriterlere ve reçetelere göre kullanım oranları da farklıdır. Ancak fabrikaların kullanıldığı diğer hammaddelerin fiziksel özellikleri kimyasal özelliklerinden daha büyük bir önem kazanmaktadır.

Kâğıt, porselen, sıhhi tesisat gibi kullanım yerlerinde beyazlık, serbest silis, aşındırma gibi fiziksel özellikler daha da büyük önemi olduğu için tüketici kuruluşlar aldıkları kaolenlerin kimyasal analiz standartlarından çok, bu tür fiziksel özelliklerine bakmaktadır [13].

Seramik üretiminde kullanılacak kaolenin teknolojik özellikleri:

- 1- İyi bir kaolenin Al_2O_3 miktarı %39 civarındadır.
- 2- Kaolen kristal suyunu $300-450^{\circ}C$ arasında kaybeder. Sinterleşme noktası $1410^{\circ}C$, ergime noktası $1730-1800^{\circ}C$ civarındadır.
- 3- Kaolen, beyaz olmayan killerin rengini örtüp, kapattığından karışıma beyazlık vermek üzere katılır.
- 4- Massede (çamur) kaolen miktarı fazlaştıkça mukavemet artar.
- 5- Kaolen miktarı massede arttığı oranda karışımın pişme derecesi yükselir ve ısı değişikliklerinden etkilenmez.
- 6- İri taneli kaolen, karışım maddenin porozitesini yükseltir. Kuru küçülme ve dolayısıyla çekme azalır. Küçük taneli kaolende ise durum tam tersidir.
- 7- Kaolen plastik madde olmalarına rağmen, plastisitesi ve bağlanması fazla değildir.
- 8- Kaolen, killere kadar büyük uzanma katsayısına sahip olduğundan sır çatlamasında rolü vardır. Bunu azaltmak için %20' ye kadar pişmiş kaolen kullanılır. Böylece daha beyaz bir renk ve maddenin fazla çekmesi önlenmiş olur. Mukavemet artar [1].

2.4.1.2. Montmorillonit grubu

$(OH)_4(Al_4Fe_4Mg)_4Si_8O_{20}.nH_2O$ bileşimindedir. Atomların iç dizilişi 3 tabakalıdır. Bu kil mineralleri daha çok alkali ve toprak alkali tuzlardan oluşur. Bunlar tabakalar arasına girerek o tabakaların hacimlerinin artmasına neden olur. Renkleri çok değişiktir. Beyaz, sarı, yeşil, mavimsi ve siyahtır. Montmorillonit grubu minerallerin su emmesi çok karakteristiktir. Su emdiği

takdirde hacmi 10-15 defa artar. Mineralleri, montmorillonit, beidellit, vermikülit. Vermikülit izolatör yapımında kullanılır. Montmorillonit ve beidellit birleşmesinden bentonit oluşur [1].

2.4.1.3. İllit grubu

Genellikle kil minerallerine benzerler. Elektron mikroskopta ufak, yassı ve düzgün olmayan levhalar halindedir. Atom yapısı montmorillonite benzer. Üç tabakalıdır. Potasyumca zengin ortamlarda oluşur.

$(OH)_4K_4(Al_4Fe_4Mg)_4Si_8-4Al.O_{20}$ bileşimindedir. İllit grubu, montmorillonit grubu ile kaolinit grubu arasındadır. İllit grubu mineraller, illit ve glokonittir.

2.4.1.4. Klorit grubu

İçyapısı bakımından illite benzer. Atomların iç dizilişi üç tabakalıdır. Bazen iki tabakalı minerallerin miktarı ve cinsi değişebilir. Sekonder mineraller grubuna girer.

2.4.1.5. Sepiolit grubu

$(OH)_4Mg_5Si_8O_{20}.4H_2O$ bileşimindedir. Telsel dokudaki mineral grubudur. Kristal içyapısı zincirli halka şeklindedir. Magnezyumca zengin volkanik tüf ve kristalin kütlelerin ayrışmasından meydana gelir. En önemli minerali attapulgittir [1].

Killerin ekonomik işlerde kullanılırken ölçülen ve araştırılan en önemli özellikleri şunlardır:

- Doğal rengi
- Plastisitesi, yapışkanlığı, şekillendirme özellikleri, kuruma esnasındaki özellikleri
- Döküme elverişliliği
- Küçülme ve değişik sıcaklıklardaki durumu
- Rengi, kuru küçülme, toplu küçülme, gözeneklilik, su emme
- Yoğrulma suyu

- Suda dağılma
- Su emme, şişme
- İçerisindeki karbonat miktarı
- Suda eriyen tuzların(jips, kaya tuzu, anhidrit vb.) varlığı veya yokluğu
- Tanelerin çapları ve dağılışı
- pH değeri
- Viskozite konsantrasyonu
- Kalıplanma müddeti
- Pişme büzülmesi ve pişirildikten sonra emme parlaklık derecesi
- Kırılma modülü
- Bağlanma kuvveti
- Kesme direnci
- Çekme dayanımı
- Sıcaklıkta ergime özelliği
- Kimyasal analiz [1]

Seramikte kullanılacak kil minerallerinde göz önüne alınacak özellikler;

- 1- Plastisitesi
- 2- Su emme kapasitesi
- 3- Büzülme
- 4- Şişme
- 5- Bağlama kuvveti
- 6- Kesme mukavemeti
- 7- Konsolidasyon 'oturma'
- 8- Geçirimsizlik

Bağlayıcı killerin incelenmesinde göz önüne alınacak özellikler;

- 1- Tane çapları ve dağılışı
- 2- pH değeri
- 3- Viskozite konsantrasyonu
- 4- Kalıplanma müddeti
- 5- Pişme büzülmesi
- 6- Su emme ve parlaklığı [1]

Killerin içinde değişen miktarlarda mika, feldspat, kuvars, zirkon, turmalin, apatit, grena ve rutil gibi mineraller bulunur. Diğer aranan özellikler ise: Pişme rengi, 1300°C' de beyaz, bej, plastisite suyu %25-35, kuru direnci 45-55 kg/cm², kuru çekmesi % 5-9, SO₃ miktarı %0,8' den az olmalıdır. Al₂O₃ %24-32, CaO %2' den az, Fe₂O₃ %1,5' den az olması istenir [20].

2.4.2. Kuvars grubu

Kuvars SiO₂ bileşiminde sertliği 7, özgül ağırlığı 2,85 gr/cm³, ergime sıcaklığı 1785°C olan, yerkabuğunda en yaygın minerallerden biridir. Saydam veya mat, renksiz veya beyaz, kırmızı, pembe, mavi, mor gibi çeşitli renklerde kuvars vardır. Kristallerinin büyüklüğü bakımından iri kristalli olanlar, Dumanlı kuvars, Morion, Venüs saçı, Ametist, Neceftaşı; kriptokristalin olanlar: Akik, Kalsedon, Çakmaktaşı'dır.

Kuvars jenetik olarak: 1- Magmatik, 2- Metamorfik, 3- Sedimanter kökenlidir. Doğada fay ve çatlaklarda filon halinde bulunur. Ayrıca cevher yataklarında gang minerali olarak rastlanır [19].

Fiziksel özellikler ise şunlardır:

Maksimum tane boyu 25 cm' dir. Tüvanan kuvars kırılıp 500 mikron altında öğütülür.

Seramik Sanayinde kullanılan öğütölmüş kuvarsta istenilen kimyasal özellikler:

SiO ₂	%97-98
Al ₂ O ₃	%0,25-0,5
Fe ₂ O ₃ max	%0,25
CaO	%0,5-1,0
MgO	%0,5-1,0' dır.

Fiziksel olarak 100 mikron altı tane iriliği istenmektedir. Porselen Sanayi ise %97 SiO₂ minimum ve %0,2 Fe₂O₃ maksimum kalitesinde kuvars kullanmaktadır [19].

Yeryüzünün bilinebilen kısmının %25' ini oluşturur. Oksijenden sonra dünyada en çok rastlanan silisyumun bir bileşimidir. Kimyasal formülü SiO₂ olup, mol ağırlığı 60' tır [7].

Doğada kristal olarak dağ kristali, ametist, kuvarsit, kuvars ve kristal kuvars kumu olarak, amorf olarak ise flint ve sileks taşları, kizelgur şekillerinde bulunur. Kuvars kristali granit, gnays gibi ana kayaların içinde bulunabildiği gibi, bazen de tek başına, tanecik yapısında olarak damarlar şeklinde diğer mineraller ile karışmış olarak bulunur.

Ana kayalar içindeki kuvars tek başına dış etkenlerden etkilenmediği halde, ana kayanın doğa etkileri ile bozunması sonucu, açıkta kalan kuvars sularla yıkanıp sürüklenerek, başka bölgelerde tek başına çökebilir. Bu çökme işlemi çoğu zamanda ham kaolen ile birlikte olur ve bu olay da kaolenin içindeki serbest kuvarsi oluşturur.

Çöken kuvarstan kumtaşı, ganister, kuvarsit, kum vb. gibi maddeler oluşur. Bu maddelerin tanecik yapılarını, oluşan erozyonun niteliği büyük ölçüde etkiler. Kumtaşında oluşan tanecikler, silisyum dioksit, kil, demir oksit veya glimmer ile birbirlerine yapışmış durumdadırlar. Ganister ise çok ince taneli kumtaşı olup, aynı zamanda az miktarda kil de içerir. Kuvarsit, kuvars taneciklerinin silisyum dioksit ile çok sıkı bağlandığı, taneciklerin kolay kırılmaya yol açmadığı bir formdur.

Flint, çok az su ve organik madde içeren kuvarstır. Genel olarak üzeri kalk ile kaplanmıştır. Kırığı karakteristik olarak midye kabuğu dokusunda ve siyah renklidir. Diyatarnit veya kizelgur olarak adlandırılan amorf silisyum dioksit, yüksek porozitesi (su emme yeteneği) ve düşük sıcaklık iletkenliği ile ilginç bir maddedir. Bu özelliklerinden yararlanarak diyatarnitten, özel seramik izolasyon çamurlarının yapımında yararlanılır.

Silisyum dioksitin diğer formlarından olan kristobalit ve tridimit seyrek de olsa, doğada bulunabilirler. Hammadde ekonomisi açısından önemli değillerdir. Doğadan ham kuvarsın çıkarılmasında, bilinen taş kırma yöntemleri uygulanır. Belli bir parça büyüklüğünde ön kırılması yapılan kuvars, beraberindeki yabancı maddelerden kurtarılma amacı ile yıkanır ve manyetik tutuculardan geçirilir. Ancak bu işlemlerden sonra kuvars istenen tane büyüklüğünde öğütülür. Flint taşlarının doğadan çıktıkları gibi öğütölmeleri sertlikleri nedeni ile güçtür. Bu nedenle flint taşları öncelikle 300-900°C arasında kalsine edilirler. Kalsine edilen flintin, kalsinasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak özgül ağırlığında da bir değişim olur. Farklı özgül ağırlıklar da maddenin hacmini etkiler.

Flint taşlarının seramik endüstrisinde en yaygın bir diğer kullanma alanı

da, bilyalı değirmenlerde, doğada bulundukları şekilleri ile öğütme bilyası olarak kullanılmalarıdır.

Silisyum dioksitin oda sıcaklığında değişmez formu beta kuvarstır. Beta kuvarsın 573°C' ye kadar ısıtılması ile bu sıcaklıkta alfa kuvars oluşur. Bu reaksiyon geriye dönüşlü olup, bu sırada kuvars hacimce büyüme de gösterir. Isıtmanın yavaş sürdürülmesi ile alfa kuvars bu kez 870°C' de alfa tridimite ve 1470°C' de de alfa kristobalite dönüşür. Bu dönüşümler dizisi, 1713°C' de erime ile son bulur.

SiO₂ yüksek sıcaklıktaki formlarından olan tridimit ve kristobalit, soğuma sırasında birden düşük sıcaklık formlarına dönüşürler. Bu formlardan olan beta tridimit 163°C' de, gama tridimit 117°C' de ve beta kristobalit de 230°C' de oluşur. Silisyum dioksitin dönüşümleri sonucu ortaya çıkan formlarının hepsi farklı özgül ağırlıklara sahiptirler.

Dönüşümler dizisindeki reaksiyonların belirtilen özellikleri göstermesi ve her birinin geri dönüşlü olması çeşitli faktörlerden etkilenir. Örneğin, yavaş ısıtma ve soğutma, silisyum dioksitin içinde doğadan gelen yabancı maddelerin bulunup bulunmaması ve silisyum dioksitin doğal türü gibidir.

Kuvars kristali elektroteknik alanda önemli sayılan bir özelliğe sahiptir. Kristale uygulanan basınç ve çekme gibi mekanik etkiler, onun elektrik ile yüklenmesine neden olur. Bu mekanik etkilerin kaldırılması ile elektrik yükü de ortadan kalkar. Bu olay "piezoelektrik" konusunun kapsamına girer. Piezoelektriğin seramik ile olan ilgisi yalnızca kuvarsa bağlı bir özellik değildir. BaTiO₃ çıkış maddesi olarak alınarak geliştirilen seramiğe "piezoelektrik seramik" adı verilmektedir.

Silisyumdioksit seramik çamur ve sırlarında önemli görevler yüklenerek geniş kullanma alanı bulur. Seramik endüstrisinde SiO₂' in en çok kuvars kumu ve kaya kuvarısı şeklinde olan türleri kullanılır. Doğada bol ve yaygın olarak bulunan ince taneli kumlar, demir ve diğer zararlı katkıları içermiyorlarsa, büyük kırma ve öğütme masraflarına gerek olmaksızın seramik endüstrisinde öncelikle kullanılırlar.

Kuvars katkısı çamurlarda şu etkileri gösterir:

- a) Çamurun bağlayıcı özelliği ve kuru direnci katkı oranı arttıkça azalır.
- b) Pişmiş çamurda gözeneklilik ve su emme artar.
- c) Kuru ve pişme küçülmesi değerlerinde azalma ortaya çıkar. Katkı oranının

çok artması ile birlikte küçülme yerine büyüme görülür [7].

Seramik üretiminde kullanılacak kuvarsın teknolojik özellikleri:

1- Karışıma konulan kuvars miktarı fazlaştıkça, üretilen mamulün sertliği artar.

2- Ne kadar fazla ince öğütülmüş ise etkinliği o kadar fazladır.

3- Kuvars minerali çok çeşitlidir. α kuvars, β kuvars, tridimit kristobalit gibi bu kuvars çeşitlerinin her birini oluşum ısıları farklıdır.

α kuvars(573-870°C)→ β kuvars(870-1470°C)→Tridimit(1470-1713°C) →kristobalit şeklindedir.

4- 1713°C' de kuvars erir, camlaşır ve uzama katsayısı çok küçülür. Sırlarda erimiş durumda bulunan kuvarsın uzama katsayısı küçük olduğundan sır çatlamları önler.

5- Kuvarsın zararlı etkilerini önlemek için akışkanlar, feldspat, dolomit ve mermer ilave edilir [1].

2.4.3. Feldspat grubu

Yeryüzünü oluşturan minerallerden en önemlilerinden biri olan feldspatlar, bir mineral grubunun genel adıdır. Feldspatlar, izomorf karışımları ve oluşum özellikleri bakımından 2 gruba ayrılırlar.

1- Alkali feldspatlar (K feldspatlar)

2- Plajjoklaslar (Na - Ca feldspatlar)

2.4.3.1. Alkali Feldspatlar

Ortoklas	$K Al Si_3 O_8$
Sanidin	"
Mikroklin	"

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

Alkali feldspatlarda K ile Na feldspatlar arasında katı çözelti oluşum alanları çok dar olup, K yerini belirli ölçülerde ve bazı fiziki şartlarda Na alabilir. Tabiatta K-feldspatlar çoğunlukla Na feldspatlarla birlikte ve daha tali olarak da

Ca-feldspatlarla birlikte bulunur. Bu grup içerisinde gerek oluşum gerekse seramik sektörü için en önemli olanı ortoklastır [13].

2.4.3.2. Plajioklaslar

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

Kalsiyumlu feldspatların Na ve Ca miktarlarına göre oluşturdukları izomorf seri Çizelge 2.6 ' da gösterilmiştir.

Çizelge 2.6. Plajioklasların oluşturduğu izomorf seri

% Anortit Miktarı		
Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	0-10
Oligoklas	“	10-30
Andezin	“	30-50
Labrador	“	50-70
Bitovnit	“	70-90
Anortit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	90-100

Feldspatlar, Ca ve Na içeriklerine göre izomorf bir seri oluştururlar. Feldspatlar doğada çok yaygın bulunmalarına rağmen az sayıda oluşum cam ve seramik sanayine uygun özellikte hammadde içermektedir. Bunun nedeni, feldspat, özellikle K-feldspat oluşumlarının büyük çoğunluğunun ince taneli kayaların bileşeni olarak bulunması, demir içeren mineraller tarafından kirletilmiş olmasıdır. Feldspat mineralinin kimyasal birleşimi Çizelge 2.7' de gösterilmiştir.

Seramik ve cam sektörü için feldspatların erime derecelerinin büyük önemi olup, büyüklükleri ve erime dereceleri büyük rol oynamaktadır. Yayınlarda kesin rakamlar bulunmakla birlikte çok az miktarlarda da olsa içlerinde diğer feldspat kristallerinin izomorf halde bulunmaları erime derecelerini değiştirmektedir [13].

- 1- Potasyum Feldspat : 1200 - 1250°C
- 2- Sodyum Feldspat : 1150 - 1225°C
- 3- Ca Feldspat : 1500 - 1550°C

Çizelge 2.7. Feldspat minerallerinin kimyasal bileşimi

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Albit	11,8	-	-	19,4	68,8
Ortoklas	-	16,9	-	18,4	69,7
Anortit	-	-	20,1	28,6	43,3

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

Özsüz bir hammadde olmasına karşın, çamurlarda belli bir pişme sıcaklığına çıkıldığı zaman, çamurları pekiştirerek, eriticilik özelliğini gösterir. Aynı şekilde sırlarda da kullanılan çok önemli bir eritici [7].

Genel tanımlaması, içinde belli sayıda alkali bulunduran alümina silikat olarak yapılabilir. Feldspat bir eruptif (magmatik) kayaç olup, genellikle kuvars ile ve sık sık da glimmer ile karışmış olarak bulunur. Doğal feldspatlarda Na, K, Ca, Li, Ba, Cs gibi oksitler farklı oranlarda yer alırlar.

Spodumen dışında tüm feldspatlar üç boyutlu bir Si-Al doku iskeletine sahiptirler. Feldspatlarda yer alan bazik oksit: Al₂O₃:SiO₂ oranı, bazik oksit alkali ise 1:1:6 oranındadır. Toprak alkalili feldspatlarda ise bu oran 1:1:2 şeklindedir.

Saf potasyum feldspatın (ortoklas) erime sıcaklığı 1170°C, sodyum feldspatın (albit) ise 1120°C' dir. Ancak ortoklasın tam erime sıcaklığı yaklaşık 1280°C dolayına ulaşmaktadır. Bu da ortoklasın geniş bir erime aralığına sahip olduğunu gösterir. Bu nedenle, özellikle porselen çamurlarında ortoklas daha fazla kullanma alanı bulur. Albit ve lityum feldspat (spodumen) daha fazla eriticilik özellikleri nedeni ile öncelikle sırların yapısında önemli rol oynarlar [7].

Feldspatın doğadan çıkarılışında, ilk aşamada feldspat içeren kayaların parçalanması gerekir. Belli irilikte kırılan feldspatlar, üretimin türüne göre bir ön yıkama işleminden geçirilebilir. Bu işlemten sonra çeneli kırıcılarda yaklaşık

0,5-2,0 cm boyunda kırılan feldspatlar, daha ince öğütölmeleri için, sır veya çamur değirmenlerine sert maddeler ile birlikte konurlar.

Kaba seramik endüstrisinde çamurlar için kullanılan feldspatların çok saf ve temiz olması gerekmeyebilir. Ancak kaba veya ince seramik olsun, sırlarda ve ince seramik çamurlarında kullanılan feldspatların çok temiz ve yeterince saf olması istenir.

İnce seramik çamurlarından olan diş porseleninde kullanılacak olan feldspatlar, parçalar içinden büyük bir özenle, tek tek el ile seçilirler.

Feldspatlar seramik reçetesine flakslar (eritici), bünye pişirildiğinde sıvı oluşumunu sağlayacak sıcaklığın düşürölmesi amacıyla katılır. Alkali içerikleri, feldspat ve nefelinli siyenite nispeten düşük erime sıcaklığı kazandırır. Böylece kil, feldspat ve kuvarstan oluşan tipik seramik reçetesinde feldspat 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 minerolojik bileşime sahip her seramik hamuru, bu mukavemet kazanma ve yoğunlaşma işlemlerinin gerçekleştiği sabit bir pişme sıcaklığına sahiptir ve bu sıcaklık genellikle 1100-1300°C arasında bulunur. Örneğin porselen, yarı camsı porselen ve sıhhi tesisatta bu sıcaklık 1300°C, buna karşılık sert porselen imalatında pişirme sıcaklığı 1400°C civarındadır. Eritici (flaks), 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) feldspat reçete bileşiminin %25-40 'ını, sofr e eşyasında %18-30' unu, elektro porselende %20-28' ini ve kimyasal-teknik porselende %17-30' unu teşkil eder. Sodyum ve potasyum feldspat ya da nefelinli siyenit gibi flakslardan hangisinin ne miktarda kullanılacağına, çok sayıda teknik kriter etki eder ve bu kriterler belirli bir flaksın ilavesiyle kazanılacak özellikleri de kapsar. Bunlara örnek olarak, nihai üründe aranan beyazlık derecesi, kopma mukavemeti, sır tutma veya reddetme, sır dekorasyonları üzerine metal işleme etkisi ve imalatçının geleneksel alışkanlığı gösterilebilir.

Eritici özelliğine etki eden faktörler arasında silika içeriği, bünye bileşimi ve daha önemli olarak toplam alkali içeriği ile Na₂O, K₂O ve Li₂O gibi alkali oksitlerin oranları sayılabilir. Alkali içeriği yükseldikçe eritici özellik de artar ve

buna bağlı olarak erime noktası düşer.

Beyaz mamöl, fayans, sıhhi tesisat ve diğer seramik ürünlerde feldspat, bünye malzemelerinin %15-35' ini sır malzemelerinin %30-50' sini teşkil eder. Feldspat gibi seramik kalitesinde flakslar, diğer bünye bileşenleri ile daha iyi karışabilmeleri için 200-300 mesh civarına öğütölürler.

Kural olarak, seramik sanayinde potasyum feldspat daha yaygındır. Potasyum feldspatın avantajı, yüksek viskoziteye sahip bir eriyik oluşturmastır ve bu eriyiğın sonucu olarak, pişirme sırasında seramiğın şekil bozulmalarına karşı mukavemet temin eder.

Bir seramik üreticisinin flaks türü seçiminde etkili olan faktörler, maliyet, pazarlara yakınlık ve demir impüritesi varlığıdır. Bunlar aynı zamanda, nefelinli siyenitin bazı seramik uygulamalarında daha popüler hale gelmesini de temin eden unsurlardır. Seramik kaplar ve sırlarda esas olarak feldspat kullanılmakla birlikte, sıhhi tesisat ve karo imalinde flaks olarak nefelinli siyenit tercih edilmeye başlanmıştır. Cam imalinde feldspat ve aplitle rekabet başlamıştır. Cam imalinde feldspat ve aplitle rekabet etmesinin yanında, alümina kaynağı olarak avantajı dolayısıyla Karo imalinde bünye hazırlanmasında, diğer beyaz seramiklere göre farklı prensipler söz konusudur. Örneğın gözenekli karolar, feldspatik flaks kullanımı gerektirmez, bağlayıcı kilin alkali içeriğı genellikle yeterlidir. Buna karşılık camsı karo (fayans) üretimi, feldspatik materyaller gerektirir. Ancak hızlı pişirme tekniklerindeki teknolojik gelişmeler, kullanılacak feldspatik flaks türünü etkilemiştir. İki veya üç saatlik tek evreli pişirme (30 saatlik eski pişirme tekniğine kıyasla), daha düşük maliyetli aplit ve feldspatik kayaçları bazı ölkelerde (özellikle İtalya'da) gittikçe artan oranda feldspat ve nefelinli siyenit alternatifi durumuna getirmiştir.

Nefelinli siyenitin seramik sanayinde kullanımı, 200, 325 ve 400 mesh inceliğında öğütölmüş ürün şeklindedir. Yukarıda belirtildiğı gibi, hem camsı faz oluşturunu, hem de eritici olarak yararlı özellikler sunar. Pişirme sıcaklığı ve zamanını önemli ölçüde düşürür. Saniter seramik reçetesinde %25-30, kimyasal porselende %15-30, yarı vitroz porselende ise %15-55 oranında kullanılır.

Seramik sanayinde feldspat ve nefelinli siyenit kullanımı açısından istikrarlı bir gelecek söz konusudur. Bu ikisinden birinin tercih edilmesi, daha çok ekonomik değeriendirilmelere bağlı olacaktır.

Seramik üretiminde kullanılacak feldspatın teknolojik özellikleri:

Feldspat 1165°C -1250°C' de erimekte olup, pegmatit, mermer, dolomit, magnezit ve feldspat karışım maddenin eriyebilen maddeleridir.

- 1- Karışımında feldspat arttıkça kaolenin erime noktasını ve mukavemetini düşürür.
- 2- Kuvarsın, karışım maddenin uzama katsayısını düşürme gibi, zararlı etkilerini azaltmak için karışıma feldspat ilave edilir. Bu ilave çatlamları engeller.
- 3- 1200°C' ye kadar maddenin plastikliğini düşürür.
- 4- 1200°C üstünde eriyerek karışım maddenin mukavemetini artırır. Poroziteyi düşürür.
- 5- Fazla feldspat içeren karışım maddeler (masse) üzerinde pembe benekler oluşur.
- 6- Feldspat, diğer maddelere göre pahalı olduğundan karışıma az miktarda katılır.
- 7- Sodyumlu ve kalsiyumlu feldspatların (plajiyoklast=albit, oligoklas, andezin vb.) yumuşama dereceleri ile erime dereceleri birbirine çok yakındır. Örneğin plajiyoklas, 1200°C' de yumuşar, 1220°C' de erir.
- 8- Potasyumlu feldspatlarda (ortoz, mikroklin vb.) yani alkali feldspatlarda ise yumuşama derecesi ile erime derecesi birbirinden uzaktır. Onun için seramikte potasyum feldspat daha değerlidir ve daha çok kullanılır.

Bir seramik fırınında, fırının her tarafı aynı derecede olamaz kısmen de olsa farklıdır. Yumuşama derecesi ile ergime derecesi birbirine yakın olan çamurlar pişerken fırındaki farkı sıcaklık nedeniyle bir taraf yumuşayıp hemen erirken, diğer taraf sonradan erir. Bu durumda pişen ürün deforme olur. Na ve Ca'lu feldspatlar (plajyoklaslar) genellikle sır hammaddesi olarak kullanılırlar [1].

2.4.4. Yardımcı hammaddeler

Pegmatit ve feldspatlı kum, magnezit, dolomit, vollastonit, boksit, korund, talk, sabuntaşıdır.

Organik katkı maddeleri (kömür, odun kömürü, torf, talaş), üzerine ağırlık binmeyen duvar tuğlalarının, hafif tuğlaların ve yalıtım tuğlalarının yapımında kullanılır. Ürün pişerken bu organikler yanacaklarından, oluşan boşluklar malzemenin hafifliği ve gözenekliliğini sağlarlar.

Grafit kristalize karbon şeklinde, gnays, glimmer, kalktaşı ve granitin içinde bulunur. Rengi koyu griden siyaha kadar değişir ve yumuşaktır. Diğer organik maddelerin tersine, grafit redüksiyonlu (indirgen) atmosferde yanarak çamurdan uzaklaşmaz ve ürünü ateşe dayanıklı duruma getirir. Bundan başka ani sıcaklık değişikliklerine direnç ve yüksek sıcaklık iletme yeteneği gösterir. Metalurjide kullanılan eritme potaları grafitten imal edilir [7].

3. PİROFİLLİT VE KULLANIM ALANLARI

3.1. Tanıtım ve Sınıflandırma

Pirofillit Pirofillit ismi 1829 yılında R. Harmen tarafından Yunanca kelimeler olan "pyro" ateş ve "Phyllite" kaya veya taş anlamındaki kelimelerden türetilmiştir. Pirofillit $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ teorik formülüne sahip hidrate olmuş bir alüminyum silikattır. Birçok fiziksel özellikleri açısından talka çok benzemekle birlikte ondan daha sert olup yüksek sıcaklıklarda akışkan bir durum almaz. Bu nedenle yüksek kaliteli seramik ve refrakter ürünleri üretiminde önemli bir yer tutar [21- 24].

Ticari olarak pazarlanan pirofillitin bünyesinde %10-30 civarında kuvars ve az miktarda serisit bulunur. Ancak serisit aktif bir flux olduğu için, yapıda %4' den fazla serisit içeren pirofillitler, refrakter sanayi için uygun değildir. Porselen v.b seramik ürünleri üretimi için ise bünyede serisit olması sakıncalı değildir.

Pirofillit, 950-1300°C'de beyaz renkte pişmekte; 1600-1700°C' de ergimektedir. Suda kolay dağılır, seyreltik asitle tepkime vermez ve öğütüldüğünde az plastik bir harç oluşturur. Pirofillit ateşe dayanıklı olup, 1200°C' de kristobalit ve mullite (amorf silika) dönüşür ve mullitleşme reaksiyonları 1400-1450°C' ye kadar devam eder; sertliği 1-2' den 7-8' e yükselir. Termal kondüktivitesi, genleşme katsayısı, sıcak yük deformasyonu, ters termal genleşmesi ve kütle yoğunluğu düşüktür. Mükemmel tekrar ısıtma stabilitesi vardır. Ergimiş metal ve cürufaların sebep olduğu korozyona karşı dirençlidir. Düşük ısıtma büzülmesi gösterir. Isı iletim özelliği yüksek, ısıl genleşme katsayısı ise düşüktür [5, 25].

Pirofillitin bu özellikleri sanayinin birçok kolunda kullanılmasını sağlamaktadır. Pirofillitin masif şeklinde olanları genellikle refrakter malzeme için uygun kabul edilmektedir. Alümina oranı, yüksek kaliteli refrakter ürünlerde %15-18, düşük kaliteli ürünlerde %12-18 olmaktadır. Refrakter tuğla ve blokların üretiminde zirkonla değişik oranlarda karıştırılarak hammadde olarak kullanılır. Seramik sanayinde genellikle kristal formdaki pirofillitler kullanılır. Yüksek alümina içeriği ve ısıl özelliğinden dolayı kullanımı avantaj sağlamaktadır [2,26].

Seramik reçetesine feldspat yerine pirofillit katıldığında fire ve çatlamlar azalır, seramik ürünün sır kabul etme yeteneği ve ani sıcaklıklara dayanıklılığı

artar. Temel kullanım alanlarının yanı sıra beyaz çimento, lastik-plastik, kâğıt, boya, sabun, tekstil ve kozmetik sanayinde, soda camı, zift, beyaz tutkal, yapıştırıcı üretiminde ve ayrıca bitkisel yağları süzmede filtrasyon yardımcı maddesi olarak da kullanılmaktadır [4, 5].

Türkiye'de bugüne kadar belirlenmiş pirofillit cevheri yalnızca Malatya-Pütürge yöresinde bulunmaktadır. Jeolojik rezervi toplam 20 milyon ton olup, maden yatakları 1988 yılından beri özel sektör tarafından açık maden işletme yöntemleriyle işletilmektedir [4, 5].

Malatya pirofillit cevheri genellikle riyoitler, dasitler ve daha az olarak da andezitler içindeki feldspatların hidrotermal veya metasomatik alterasyonu sonucu oluşmuştur. Yataklarda pirofillite hemen her zaman kaolen, kuvars, pirit, manyetit, hematit eşlik eder [27].

Üretilen düşük tenörlü cevherler çimento endüstrisine satılmaktadır. Düşük tenörlü cevherlerin, pirofillit mineralinin doğal yüzeyliliğinden yararlanarak köpüklü flotasyonla ya da birlikte bulunduğu kuvarsla aralarındaki sertlik ve kırılabilirlik farkından yararlanarak zenginleştirilebilir [24].

Pirofillit ile talk arasında ilişki kurulmakta ve hatta sık sık istatistiksel veriler birlikte verilmektedir. Fakat gerçekte fiziksel özellikleri çok benzemekte beraber mineralojik farklılıklar gösterirler. Kimyasal olarak pirofillitin talkla ilgisi yoktur. Bu nedenle tüketim alanları da farklılık göstermektedir. Pirofillitin kimyasal bileşimi kil veya nefelinli siyenite yakın olup, sulu alüminyum silikattır. Diğer taraftan talk bir magnezyum silikattır. Talk magnezyum bakımından zengin asit volkanik kayalarda bulunur iki mineral arasındaki diğer önemli farklılık pirofillitin daha ender bulunan bir mineral olmasıdır. Küçük bir parça pirofillit kobalt nitrat ile ısıtılırsa mavi renk verir. Pirofillit ısıtıldığında erimeyi için refrakter amaçlarda talktan daha kullanışlı olabilmektedir [26].

3.1.1. Pirofillit'in mineralojik özellikleri

Pirofillite MgO yerine Al_2O_3 'ün geçtiği bir tür talk da denilebilir. Mika gibi yapraksı kristallere sahip ve monoklinal yapıdadır. Elastik değildir; kırılmandır. Retrograd evrede $300^{\circ}C$ sıcaklıkların üzerinde kaolenin, $400^{\circ}C$ sıcaklık ve 4 kbar altındaki su basıncında ise disten+kuvarsın pirofillite dönüştüğü belirlenmişlerdir. Kuvarsın gerek pirofillit, gerekse disten ile birlikteliği, ayrıca

zaman zaman pirofillit oluşumları ile beraber izlenen silis kütlelerinin varlığı, bu evrede ortalama 400°C sıcaklıklarda dönüşümlerin söz konusu olduğunu göstermektedir. Öte yandan pirofillit oluşumlarının masif üzerindeki dağılımları da bunların bulunuşlarının salt bir makaslama zonu ile açıklanamayacağını, daha çok ilksel yüksek alüminalı kayaç ve retrograd metamorfizma sonucu geliştiklerini düşündürmektedir. Nitekim pirofillitler bir makaslanma zonunda izlenmesi gereken foliasyona dahi sahip olmamalarının yanı sıra, masif üzerindeki konumları da alt ve üst birlik arasındaki dokunaklarla da ilişkili görülmemektedir. İzlenen diğer minerallerden muskovit ve serisit zaman zaman daha belirgin zonlar oluştururlar [3].

3.1.2. Pirofillit'in fiziksel özellikleri

Pirofillit oldukça yumuşak silikat tabakaları şeklinde oluşmuş bir malzemedir. Sertliği, Mohs cetveline göre 1-2 civarındadır. Özgül kütlesi 2,8-2,9 gr/cm³ arasındadır. Şeffaftan opak'a kadar değişen görünüşleri mevcuttur. Pirofillitin talkla beraber gruplandırılmasının en önemli nedeni, aralarındaki fiziksel benzerliklerdir. Pirofillit, kyanit (disten), sillimanit ve andaluzit ile beraber alüminyum silikat sınıfına dâhildir. X-ışınları difraksiyonuna tutulmuş ince pirofillit tabakaları kesin yansımalar yerine devamlı yayımlanan fenomenler gösterirler. Bu kristal yapıda yüksek dereceli düzensizliği gösterir. Metamorfik şistler içerisinde düzensiz mercekler halindedir [21, 26, 28].

Belirgin bir şekilde altere olmuş tüflü alanlarda mercekler şeklinde pirofillit yatakları bulunur. Genellikle pirofillit oldukça fazla miktarda serisit minerali ile birlikte bulunmaktadır. Pirofillit genel olarak alüminanın bol bulunduğu asitik volkanik kayaçlarda bulunur. Özellikle riyolitler, dasitler ve seyrek olarak da andezitlerdeki feldspatın hidrotermal veya metasomatik değişimi ile oluşmaktadır [11, 28, 29].

Pirofillit genellikle üç şekilde bulunur. Bunlar;

1. İnce yapraklı katmanlar halinde,
2. Yıldız veya çiçek şeklinde değişen küçük kristaller halinde,
3. Işığı yayan iğne şeklinde kristaller halinde. Şekil 2.1' de pirofillit hammaddesine ait 4 farklı resim verilmiştir.



(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 3.1. Pirofillitin makro örnekleri (a) [30], (b) [31], (c) [32], (d) [33]

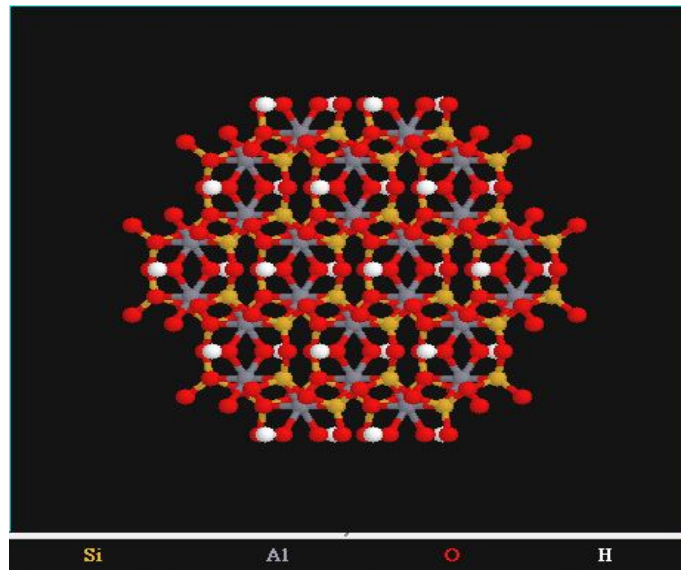
3.1.3. Pirofillit'in kimyasal özellikleri

Pirofillit suyunu önemli ölçüde kaybetmiş montmorillonit olup teorik kompozisyonu %28,3 Al_2O_3 , %66,7 SiO_2 , %5 H_2O 'dur. Serisit, kuvars ve az miktarda pirit, klorit, feldspat, hematit ve magnetit gibi impuritelere içerir [26]. Pirofillitin genel özellikleri Çizelge 3.1' de görüldüğü şekildedir.

Çizelge 3.1. Pirofillitin genel özellikleri [13]

Kimyasal Birleşim	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ % 28,3 % 66,7 % 5,0
Tipik Kimyasal Analiz	SiO_2 : % 30-75 Al_2O_3 : % 20-74 Fe_2O_3 : % 0,08 CaO : % 0,08 K_2O : % 0,21 Kızdırma Kaybı : % 3,67
Ergime Sıcaklığı	1700°C
Sertlik (Mohs)	1 - 2
Özgül Kütle	2,8 - 2,9 gr/cm ³
Kırılma İndisi	1,57

Pirofillit dioktaedrik olup, ideal formülü $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 'dir. Bazılarında tetrahedral ve oktahedral yapırlarda az miktarlarda yer değıştirme vardır. Si ve Al yer değışimi düşük olup, 0,001-0,3 arasında değışebilir ancak değışim alt sınırlara yakındır. Oktahedral boşlukları dolduran Al miktarı çoğunlukla 1,9' dan fazladır, az miktarda oktaederde gözlenen iyon yetersizlikleri Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg ve Ti ile doldurulur [34]. Şekil 3.2' de pirofillitin kristal yapısı görölmektedir.



Şekil 3.2. Pirofillitin kristal yapısı [35]

OH iyonlarının yerine %0,35 civarında F yerleşimi olabilir [36]. Tabaka aralarında $\sim 0,1$ formül ağırlığında bazı katyonlar (Ca, Na, K) yer alabilir. Si yerine $Al^{3+}+H^+$ şeklinde bir yer değişimi bazal boyutun hafif genişlemesine neden olur [34]. Yapıda yer alan oksijenler yerine (OH) yer değişimi tabakalar arasında hidrojen bağlarının oluşmasına ve ısısal duraylılığın artmasına neden olur [37]. Talk, Pirofillit (002) yansımalarına göre ayırt edilebilir. Pirofillitte bu yansıma 9,16 Å, talkta 9,30 Å' dır. (001) serisinin diğer yansımaları pirofillitte 4,58 (004) ve 3,05 (006), talkta 4,65 ve 3,10 Å' da gözlenir [38]. Bu mineraller kil mineralleri olup, metamorfik kayalarda daha bol bulunurlar. Çok karmaşık olan 2:1 grubunun en basit üyeleri olduklarından kil mineralojisi yönünden önemlidirler. Pirofillit veya talk kafesinde yer değiştirme tabaka yükü oluşturur ve bu yük grubun diğer üyelerinin ayırt edilmesinde kullanılır. Talk ve pirofillitin XRD verileri benzer olup, kil mineralojisinde kullanılan diğer işlemlerden pikleri etkilenmez. Sadece yüksek sıcaklıklarda hidroksillerini kaybederler ve tabaka arası katyonların olmaması nedeniyle çözünmezler [17].

3.2. Pirofillit'in Yataklanma Şekilleri ve Oluşumu

Bilinen pirofillit yatakları sedimanter, metamorfik ve hidrotermal olaylar sonucu oluşmuştur. Genellikle aşağıdan yukarıya doğru çok silisifiye bir taban, iyi gelişmiş bir mineral zonu, fazla silisifiye ve serisitik bir tavan şeklinde bulunur. Bu şartların bulunduğu yataklarda mineralize zondan tavan ve taban geçişi tedricidir. Pirofillit; apatit, kuvars, topaz, kyanit, pirit, manyetit ve hematit gibi minerallerle devamlı olarak beraber, serisitle her zaman karışık ve nadiren de serbest olarak bulunur.

Yataklanma şekilleri genellikle aşağıdan yukarı doğru;

- a) Çok silisifiyeli bir taban
- b) İyi gelişmiş bir mineralize zon
- c) Fazla silisifiye ve serisitik bir tavan

şeklinde bulunur [26].

3.2.1. Pütürge (Malatya) pirofillit sahasının jeolojik konumu

Yazgan [39], Malatya güneydoğusunun jeolojisini ortaya çıkardığı çalışmasında pirofillitli seviyenin kompetan Prekambriyen çekirdek ile kompetan olmayan Paleozoyik mikaşistler arasında yatay tektonik hareketlerin en kolay izlenebildiği bir seviye olduğunu belirtmiştir. Pirofillitin bu kesme zonları boyunca yükselen granit sokulumlarına bağlı olarak oluştuğunu ileri sürmüştür [40].

Anadolu ve Arap levhaları arasındaki bindirme kuşağı ve Doğu Anadolu Fayı bölgenin önemli tektonik yapılarıdır. Pütürge pirofillit yatakları, yeşil şist fasiyesi metamorfizmasına maruz kalmış Pütürge Metamorfitlerinde yer alır. Yazgan [39] tarafından detay haritalama ve yapısal analizlerle stratigrafik istif kurulmuştur. Pütürge Metamorfitleri gözlü gnays, amfibollü granatlı mikaşistler, biyotitli mikaşistler, kuvarslı turmalinli pirofillitli makaslama zonu, granitik gnays, ayrılmamış mikaşistler, bantlı mermerler yer alır. Bu birim üzerine Eosen yaşlı Maden Karmaşığı (kalkşist, çamurtaşı, aglomera, breş, tüf, spilit, diyabaz kompleksi, kireçtaşı blokları) gelmektedir. Yine masif üzerinde Pliyosen yaşlı çakıltaşı, kumtaşı, kiltası ve traverten yer alır.

Pirofillit mineralleri Al'ca zengin kayaçların yeşilşist fasiyesi metamorfizması ile volkanik ve metamorfik kayaçlardaki feldspat, muskovit ve disten gibi Al'lu minerallerin hidrotermal bozuşması olmak üzere iki farklı oluşum biçimine sahiptir [41].

3.2.2. Stratigrafi

Sahada yüzeylenen birimler yaşlıdan gence doğru aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

Gözlü gnays; Çalışma alanının güneyinde Tepehan nahiyesi-Argüce Köyü ve Nohutlu Nahiyesi civarında geniş bir alan kaplar. Uzaktan beyaz ve kirli beyaz rengi ile kolayca ayrılır. Genellikle alteredir. Oldukça iri alkali feldspatlardan ve onları çevreleyen daha ufak boyutlu sodik plajyoklas ve kuvars minerallerinden oluşur [40].

Amfibolit şist; Fizan, Sason mahallesi ve Tülük çayı başlangıcında mostra verir. Yeşilimsi sarımsı renkte görülür. Kükürt Tepe'de başlıca kuvars, amfibol (tremolit-aktinolit) ve mika (muskovit ve biyotit) içermektedir.

Biyotitli şist; Babik Köyü, Taşmış Köyü, Kordan Mahallesi, Hopan Sırtı, Karataş Tepe, çevresinde mostra verir. Sarımsı kahverengimsidir. Amfibolit şist üzerinde yer alır. Başlıca kuvars, muskovit, biyotit minerallerinden oluşur. Yanal ve düşey olarak diğer metamorfik kayalara geçiş gösterir. Granitik gnays tarafından kat edilmiştir.

Muskovit şist; Pirofillit mostralalarının görüldüğü Karataş Tepe, Babik Köyü ve Taşmış Köyü civarında geniş alanlarda görülür. Lepidoblastik bir dokuda genelde muskovit ve kuvars minerallerinden oluşan bu fasiyes içinde aksesuar olarak albit, turmalin ve zirkon minerallerine rastlanır. Muskovit şistlerin bazı seviyelerinde serisit zenginleşmeleri görülür. Bu metamorfik mineral topluluğu yeşil şist fasiyesindeki metamorfizma ürünlerine karşılık gelmektedir.

Granitik gnays; pirofillitli seviye üzerine gelen muskovit şistler içerisinde pirofillitli zon çevresinde yönlenmiş granitik gnayslar oldukça yaygın bir şekilde izlenmektedir. Babik, Taşmış Köyleri civarı ve Şiro Çayı'na kadar uzanan alanda, Nohutlu Nahiyesi doğusu, Kaldırma Tepe, Kerterin Tepe ve Doğanyol batısında görülür. İnce granoblastik dokuda belirgin yönlenme gösteren magmatik kökenli bu kayalar, başlıca albit, kuvars, alkali feldspat, klorit, muskovit, turmalin ve rutil minerallerinden oluşur. Alkali feldspat ve kuvars minarelerinin yanı sıra tüm kayaç içinde dağılmış olarak izlenen turmalin minerali bu fasiyesin en belirgin özelliğini oluşturmaktadır.

Pirofillitli makaslanma zonu; Pütürge metamorfitlerinin temelini oluşturan birimler üzerine 50-100 m'lik kalınlık gösteren makaslama zonundan sonra yaklaşık 200 m kalınlıktaki muskovitli serisitli mikaşistler gelir. Bu makaslama zonunda yer alan pirofillit seviyeleri arazide beyaz rengi ile tanınır. Mineral topluluğu pirofillit, disten, kaolen, kuvars, muskovit ve daha az klorit ile rutildir. Bu zon Yıldırım Tepe, Babik Çayı, Şiro Çayı ve Pütürge ilçelerinin sınırladığı alanda genel olarak KD-GB doğrultusunda uzanır. Makaslanma zonunun her iki kenarı boyunca turmalinli granitik izlenir.

Kuvarsit; Çalışma alanında pirofillitin içinde ve özellikle üst kenarında izlenir. Kütüreş Tepe, Vaktik Tepe ve 1407 m rakımlı tepede parçalanmış kalıntı ve damarlar halindedir. Mineral olarak granoblastik dokuda 0,04-0,32 mm boyutlu kuvarstan ibarettir. Taneler girift doku arz eder. Prizmatik taneler halinde %5-10 oranında mevcuttur. Siyah ve beyaz renklidir.

Ayrılmamış şist; Pütürge civarında en yaygın birimdir. Kültüreş Tepe ve Vaktik Tepe kuzey eteklerinde görülür. Sarımsı ve kahverengidir. Klorit şist, serisit şist ve muskovit şistlerden oluşur. Birim içinde yaygın halde yer yer kalınlığı 1-2 m'yi bulan süt kuvars mercekleri izlenir. Yapraklanma belirgin olup, KB-GD doğrultulu ve KD' ya dalımlıdır. Bu birim pelitik kökenli kayaçların en üst bölümlerini oluşturur. Lepidoblastik dokuda genelde muskovit ve kuvars minerallerinden oluşan bu fasiyes içinde aksesuar olarak albit, turmalin, zirkon minerallerine rastlanır [40].

Bantlı mermerler; Pütürge, Keror, Köprücek, Kale, Kuşolar civarı ve Topraklık Tepe, Hırısyarman Tepe, Boğaz Tepe'de mostra verir. Masifin en üst birimidir. Şistlerle yanal ve düşey geçişlidir. Orta, ince katmanlı ara katlı olarak metakumtaşı, kalkşist, kuvars-albit-klorit şist içerir. Düşey geçişlerde şistlerdeki yapraklanma doğrultu ve dalımları çoğunlukla minerallerle uyumludur.

Maden Karmaşığı; Sahanın kuzeybatı bölümünde yer alır. Orta Eosen yaşlı olan birim volkanik kayaçlardan oluşur. Pütürge masifi üzerine transgresif olarak yerleşmiştir. Birim tabandan tavana doğru; kalkşist, çamurtaşı, tuf, breş, aglomera, spilit, bazalt, diyabaz kompleksi ve Lütesiyen yaşlı kireçtaşı blokları şeklinde sıralanır.

Alüvyon; Şiro çayı yatağında ve buna açılan derelerde görülür. Birim; kum, silt, kil gibi tutturulmamış malzemeden oluşur. Kalınlığı 0,5-50 m arasında değişmektedir. Kültüreş Tepe ve Vaktik Tepe yamaçlarında değişik kalınlıklarda yamaç molozu görülmektedir [40].

Bölge ile ilgili ilk araştırmalarda Danış [42], pirofillit oluşumlarını pirofillitli şist düzeyi olarak nitelendirerek kuvarslı serisitli şistler ile turmalinli şistler arasına yerleştirmektedir. Cornish [25], Malatya'da dasitik tüflerin hidrotermal alterasyonu ile oluşmuş 3 tip pirofillit varlığını bildirmektedir. Pütürge masifindeki pirofillit varlığı Yazgan [39] ve MTA, 1/100 000 ölçekli Türkiye jeoloji haritası serisinde yayınlanan Malatya I-27 paftasında "turmalince zengin ortognays biriminde makaslanmanın etkin olduğu kesimlerde gelişen pirofillit, disten, diaspor toplulukları" olarak belirtilmiştir. Erdem ve Bingöl'e [43] göre ise pirofillitler Pütürge masifinin alt ve üst birliği arasındaki makaslanma zonunda gelişmişlerdir [3].

Gözlü gnays, amfibolit-prazinit, pelitik kökenli mikaşist, ortognays ve mermer gibi birimlerden oluşan Pütürge Masifinde 70-85 milyon yıl dolayında

radiyometrik yaşlar verilmektedir. Masifin çekirdeğini oluşturan gözlü gnays birimi ile yaygın amfibolitler masifin güney yarısında, Babik Çayı ile Tepehan arasındaki kesimde yer almaktadır. Pirofillitlerin yoğun olarak gözleendiği Pütürge güneyindeki kesimde ise ortognays ve mikaşistler izlenmekte, karbonatlar daha çok Pütürge kuzeyinde yer almaktadır.

Pütürge Masifinde pirofillit oluşumları doğu uçta Pütürge'nin yaklaşık 6 km güneydoğusunda Karataş Tepe dolayından başlayarak Yıldırım Tepe güneyine, Keşen Tepeye, Babik Köyü kuzeyine, Ümik Tepe, Şahantaşı Tepe, Sınık Tepe, Aytez Tepe, 1407 rakımlı tepe ve Vaktık Tepe'ye doğru yaklaşık K60B doğrultulu ve aralıklarla 10 km dolayında bir uzanım göstermektedir. Vaktık Tepe batısında zuhurlar dağılarak güneyde Kejen Tepe, Kösemustafa Tepe, Hopan Sırtları, Cünütü Tepe, kuzeyde ise Kütüreş Tepe, Güreş Tepe, Tümbelek Tepe batısı ve Şiro Çayı doğusundaki zuhurla ulaşarak son bulmaktadır.

Bu zuhurlar üzerinde son 10 yıl içinde açılan ocaklar şunlardır:

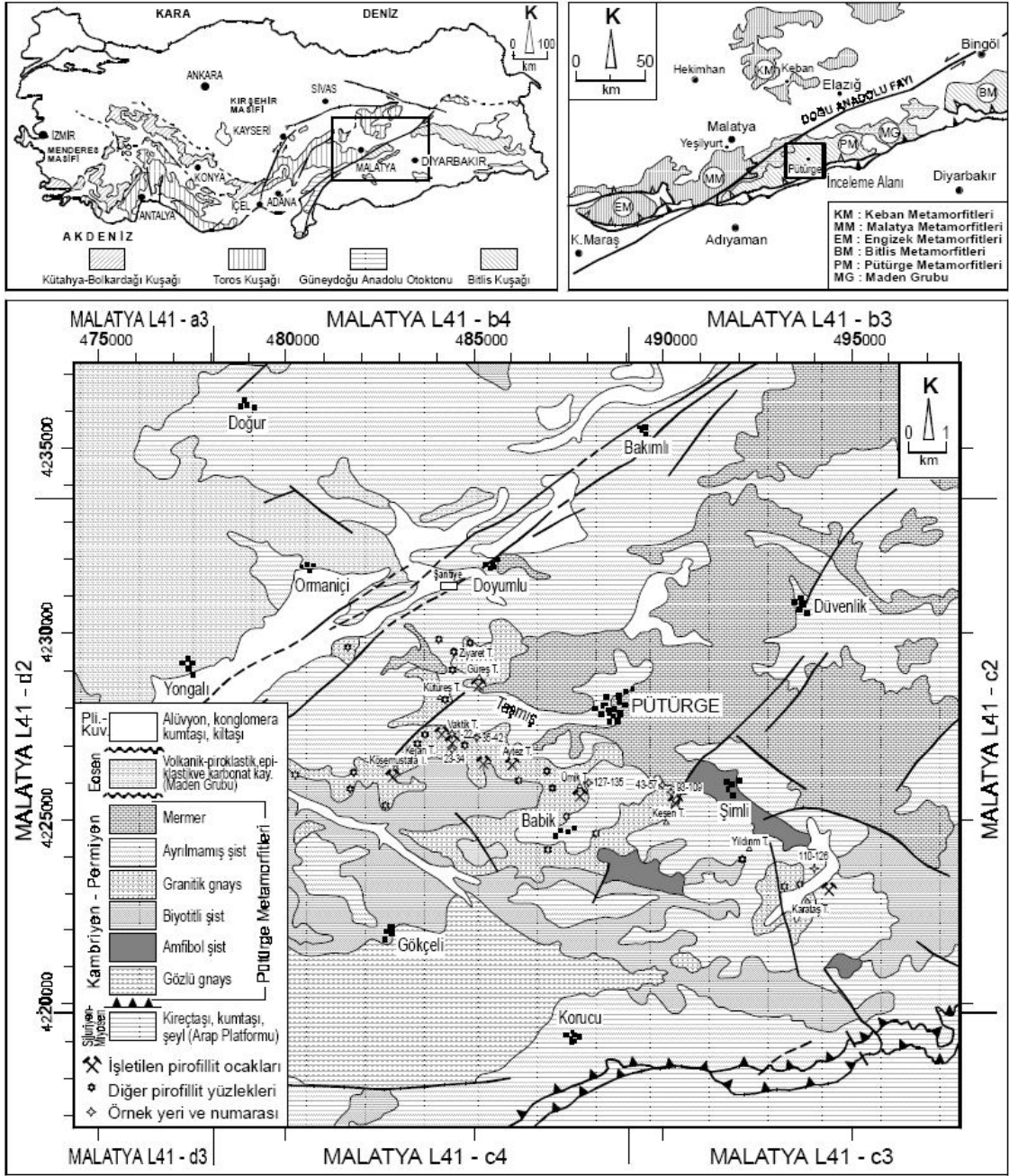
- 1- Karataş Tepe-imrün ocağı
- 2- Keşen Tepe
- 3- Ümik Tepe
- 4- Aytez Tepe
- 5- 1407 rakımlı tepe
- 6- Batı Vaktık Tepe
- 7- Doğu Vaktık Tepe
- 8- Kösemustafa Tepe
- 9- Güreş Tepe
- 10- Mukul Dere

Pirofillit zuhurları çeşitli boyutlarda mercek görünümündedir. Mercceklerin tabanına genelde ortognays, ya da çift mikalı şistler, yan kaya olarak da muskovitli ya da serisitli şistler gözlenir. Bazen pirofillit zuhurları ile birlikte rastlanan kuvarsit kütleleri daha çok filon tipi kuvars oluşumlarıdır. Gerek bu kuvars kütlelerinin, gerekse seyrek rastlanan turmalinli şistlerin pirofillitlerle stratigrafik ilişkisi saptanamamıştır. Aynı şekilde Vaktık Tepe, Keşen Tepe gibi kırık ya da makaslama zonlarına yerleşmiş pirofillit zuhurları olduğu gibi, Ümik Tepe, Sınık Tepe gibi yapısal unsurlarla ilişkisi görülemeyen pirofillit oluşumları da mevcuttur. Bu durum pirofillitin yapısal kontrolden çok, sonraki bölümde

3.2.3. Yapısal jeoloji

Pütürge metamorfik masifinde GD-KB yönünde bir çizgisellik ve yapraklanma görülmektedir. Yöredeki bütün bindirmeler GD' ya doğru gelişmiştir [40].

Yöreyi ve inceleme alanını etkileyen sol yanal atımlı Doğu Anadolu Fayı en önemli tektonik hattır. Cevherleşmenin oluşumunda makaslanma hareketleri önemli rol oynamıştır. Sahada cevherleşmeyi etkileyen KD-GB doğrultulu dike yakın faylar pirofillitli zonları bloklara ayırmıştır. Cevherleşmede gözlenen yapraklanmalar da KD-GB doğrultulu ve KB eğilimlidir [40]. Pütürge çevresindeki ana kırık sistemleri ve pirofillit zuhurlarının konumu Şekil 3.4' deki haritada özetlenmiştir.

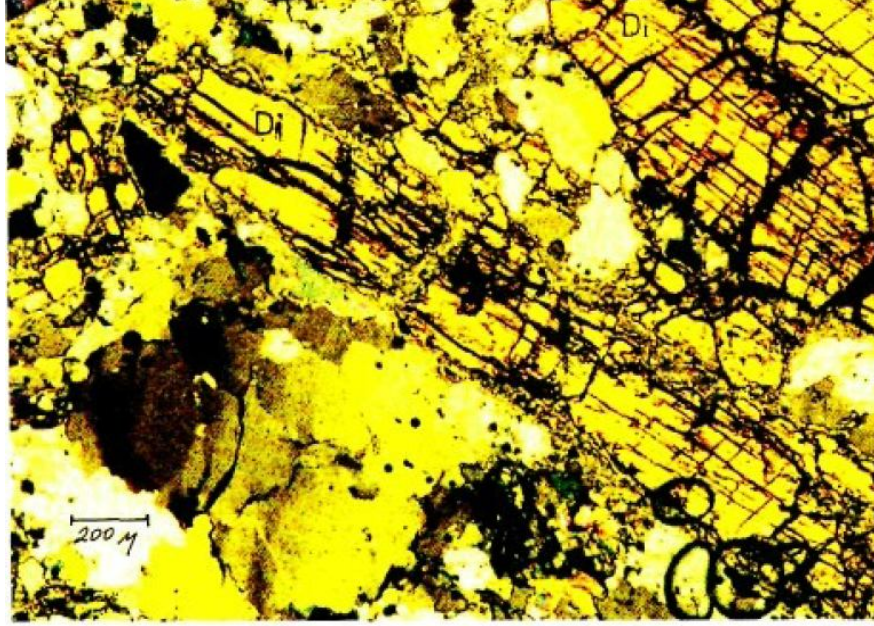


Şekil 3.4. Pütürge çevresinin yer bulduru ve jeoloji haritası [39, 41]

3.2.4. Pütürge'deki pirofillitlerin mineralojisi ve jeokimyası

Pütürge pirofillit zuhurlarında izlenen ana mineraller pirofillit ve kuvarsdır. Bunlara yer yer disten, muskovit, serisit, illit, kaolen, dikt ve alünit eşlik eder. Pirofillit çoğunlukla gri, yeşilimsi gri, grimsi beyaz renklerde, yağimsı, ancak yapraksı değil de mat görünümlüdür, ince taneli kuvarsla birlikte oluşu kayaca daha sert bir görünüm sağlar.

Pirofillitde teorik olarak %28,3 Al_2O_3 mevcuttur. Ancak yapılan ilk araştırmalarda Batı Vaktik Tepe yarmalarında %30,52 oranında Al_2O_3 belirlenmesi üzerine bu alümina fazlalığı araştırılmış, mikroskop ve XRD çalışmaları ile disten varlığı saptandıktan sonra yapılan mikroskop analizlerinde disten kristallerinde %60-62 dolayında Al_2O_3 ölçülmüştür [3]. Şekil 3.5’ deki mikro fotoda verilen distenlerle ilgili gözlemler, pirofillitin distenden retrograd metamorfizma sonucu oluştuğunu yorumlamada belirleyici olmuştur. Pirofillit oluşumları genelde iki gruba ayrılmaktadır [3, 25]. Kırık zonları boyunca asidik volkaniklerin hidrotermal akışkanların etkisiyle alkali ve demir kaybı sonucu yer yer pirofillite dönüştüğü hidrotermal oluşumlar ilk grubu oluşturur. Bunlara başlıca örnekler olarak Japonya pirofillitleri porfir ve liparitlerden, Güney Kore pirofillitleri kuvarsporfir ve trakiandezitlerden, ABD Kuzey Karolina, pirofillitleri riolitik volkanitlerden, Avustralya pirofillitleri ise riolitik piroklastiklerden oluşmuş yataklardır. Diğer grubu oluşturan metamorfik kökenli pirofillitler ise Brezilya örneğinde olduğu gibi şistlerle birlikte bulunan, podiform, metamorfizmaya uğramış, volkanik tüf, kül kökenli oluşumlardır. Özellikle pirofillit ile birlikte distenin varlığı, Pütürge pirofillitlerinin metamorfik kökeni açısından belirleyicidir. Pütürge masifinde ilki amfibolü fasiyesinde ilerleyen, diğeri yeşil şist fasiyesinde gerileyen iki metamorfizma olduğu Yazgan [39] tarafından daha önce bildirilmiştir. Bu şekilde granitler ve bunların eşleniği volkanitlerdeki kaolen ya da yüksek alüminalı tüflerden ilk evrede disten oluştuğu, retrograd (gerileyen) aşamada ise distenlerin pirofillite dönüştüğü yorumlanmaktadır [3].



Şekil 3.5. Batı Vaktik Tepe ocağı pirofillitlerinden Disten (Di) varlığını gösteren mikro foto [3]

Bucher ve Frey [44] retrograd evrede 300°C sıcaklıkların üzerinde kaolenin, 400°C sıcaklık ve 4 kbar altındaki su basıncında ise disten+kuvarsın pirofillite dönüştüğünü belirlemişlerdir. Kuvarsın gerek pirofillit, gerekse disten ile birlikteliği, ayrıca zaman zaman pirofillit oluşumları ile beraber izlenen silis kütlelerinin varlığı, bu evrede ortalama 400°C sıcaklıklarda dönüşümlerin söz konusu olduğunu göstermektedir. Öte yandan pirofillit oluşumlarının masif üzerindeki dağılımları da bunların bulunuşlarının salt bir makaslama zonu ile açıklanamayacağını, daha çok ilksel yüksek alüminalı kayaç ve retrograd metamorfizma sonucu geliştiklerini düşündürmektedir. Nitekim pirofillitler bir makaslanma zonunda izlenmesi gereken foliasyona dahi sahip olmamalarının yanı sıra, masif üzerindeki konumları da alt ve üst birlik arasındaki dokanaklarla da ilişkili görülmemektedir. İzlenen diğer aksesuar minerallerden muskovit ve serisit zaman zaman daha belirgin zonlar oluştururlar. Örneğin Keşen Tepe ocağında muskovitli kenar zonları, Ümik Tepe ve 1407 rakımlı tepede ise serisitli pirofillitler gelişmiştir. Bu tip cevherlerde XRD' de illit varlığı da izlenir [3].

Kaolen ve dikkit nispeten enderdir ve bunlar büyük olasılıkla ikincil ezilme ya da hidrotermal aktivite zonlarında pirofillit hesabına gelişmiş mineralizasyonlardır. Pütürge'nin 10 km batısında, Şiro çayı vadisinden geçen Doğu Anadolu Fayı'na (DAF) saplanan çok genç makaslanma sistemlerinin içinde de bu tür kaolinitik küçük çaplı alterasyonlara rastlanmaktadır.

Pütürge pirofillitlerinin başlıca özelliği ortalama %0,2' nin altında demir içermeleri nedeniyle pişme renklerinin beyazlığıdır. Ayrıca yine beyaz çimentoda kullanım açısından kritik olan krom 100 ppm, mangan ise 10 ppm' den küçük değerlerle kritik limitlerin oldukça altında kalırlar.

Doğu Vaktık Tepe ve Sınık Tepe ocaklarında izlenen alüinitleşme de yine sekonder kökenli olup, ölçülen SO_3 değerleri en çok %4,8' e ulaşmaktadır. Pirofillitlerden mevcut ortalama %0,5 düzeyindeki TiO_2 ise rutil ya da sfen gibi minerallere dayanmaktadır.

Yürütülen arazi etütleri, sondaj çalışmaları ve üretimden elde edilen verilerin XRD kimyasal analiz, mikroskobik ve XRD sonuçlarına göre Pütürge masifinde Çizelge 3.2' deki tipik analizleri verilen aşağıdaki başlıca 5 tip cevher tanımlanmıştır:

A) Yüksek alüminalı pirofillitler; Bunların Al_2O_3 miktarları %28 ve üzerindedir. Başlıca bol disten içerirler. Batı Vaktık Tepe ve Ümik Tepe de rastlanan bu cevherlerle alümina yer yer %38' e kadar varır. Dolayısı ile kayacın yaklaşık %40' ı distenden oluşmaktadır. Aytez Tepe sondajlarında % 40,1' e varan Al_2O_3 değerleri saptanmıştır.

B) Silis modülü düşük pirofillitler; Alümina değerleri %20-25 civarında değişir. Bu şekilde silis modülü ortalama 2,5-3 değerine ulaşır. Ümik Tepe, Şahantaşı Tepe ve 1407 rakımlı tepede yapılan sondajlarda sınırlı miktarlarda kesilmiş bu pirofillitlerde distene pek rastlanmaz.

C) Yüksek silis modüllü pirofillitler; Al_2O_3 içerikleri %15-18 arasında değişen ilksel olarak da kuvarslı pirofillitlerdir. Karataş Tepe-imrün ocağı, Keşen Tepe, 1407 rakımlı tepe gibi kesimlerde gözlenen bu tip cevherlerde silis modülü (SM) 4-5 dolayında izlenir ve beyaz çimento üretiminde doğrudan kullanılan cevherleri oluştururlar.

D) Serisitli pirofillitler; Bir miktar alkali (ortalama %2-4 K_2O) içeren serisitli pirofillitler yine Keşen Tepe ocağı, Ümik Tepe ve 1407 rakımlı tepede izlenir. Bunlar oldukça şistli görünüme sahiptir ve ilksel olarak feldspat içeriklidir.

E) Düşük alkali içeren pirofillitler; Doğu Vaktık Tepe ocağında izlenen bu tip cevherler yüksek silisli pirofillitlerden çok düşük alkali içerikleri ile (maksimum %0,5) ayrılabilir [3].

Çizelge 3.2. Pütürge Masifi'nde başlıca 5 tip pirofillit cevherinin tipik kimyasal analizleri [3].

	<u>TipA</u> (Yüksek Alüminalı)	<u>TipB</u> (Düşük Silisli)	<u>TipC</u> (Yüksek Silisli)	<u>TipD</u> (Serisitli)	<u>TipE</u> (Düşük Alkali)
SiO ₂	54,5	64,4	74,9	77,7	75,8
Al ₂ O ₃	37,9	25,6	17,4	15,6	16,2
Fe ₂ O ₃	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2
K ₂ O	0,5	0,9	1,1	2,8	0,3
Na ₂ O	0,1	0,3	0,6	0,1	0,1
SO ₃	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6
TiO ₂	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6
Cr (ppm)	100	120	58	55	69
Mn (ppm)	7	4	1	10	9
K.K	2,6	4,7	2,7	3,2	5
SM	1,4	2,5	4,2	4,9	4,6

Aslında bir refrakter olan Pirofillitte ergime noktası 1200°C, "agalmatolit" ve "wonderstone" gibi karışımlarda 1530°C, hatta 1630°C olarak verilir. Ancak buna karşın Pütürge pirofillitinin fırın sıcaklıklarında kolay reaksiyona girmesi, hem düşük sıcaklık kuvarslarının varlığına, hem de flor ve bor gibi "fluxergitici" iz elementlerine sahip olmasına bağlanmaktadır. Pirofillitin fiberglasda kullanımına yönelik çalışmalarda 1500 ppm dolayında saptanan flor büyük olasılıkla apatit kökenlidir. Yine granitik gnayslarla birlikte bulunan pirofillitlerdeki bor varlığı da mikroskobik araştırmalarda gözlenen aynı parajenezdeki turmalin ve hatta dumortierit Al₇[O₃/BO₃/(SiO₄)₃] varlığına dayanmaktadır. Özellikle Hollan Dere zuhurunda turmalinli pirofillitlere rastlanılmıştır [3].

3.3. Pirofillit'in Genel Üretimi

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

sevkiyatlar için yığınlar yapılır [13, 45].

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

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

Pirofillit'in üretimi üzerine yapılmış bir çalışmadan (Pirofillit Ticari Analizi) örnek vererek genel anlamda üretim ve üretici ülkeler hakkında kısa bir bilgi edinilebilir. Aşağıda; Çizelge 3.3' de Pirofillit Ticari Analizi ve Çizelge 3.4' de Pirofillit tiplerine göre A.B.D. 'deki fiyatları verilmiştir.

Çizelge 3.3. Pirofillit ticari analizi [13]

Kapasite: 2,2 Mt

Kapasite Kullanımı: % 95

Üretici Ülkeler: Japonya, Kore, Çin, A.B.D., Brezilya, Hindistan, Kanada, Pakistan, Avustralya, Güney Afrika, Kolombiya, Arjantin, Peru, Türkiye

İhracatçı Ülkeler: Japonya, Kore, Brezilya, Kanada, Avustralya,

İthalatçı Ülkeler: Japonya, Çin, Sri Lanka, Endonezya, İngiltere, Almanya

Pazar: Genelde kararlı, stabil bir pazar

Pazarı Etkileyen Faktörler: İnşaat ve demir çelik sektörleri ile ekonominin genel durumu

FOB Fiyatları: 70-120 \$ (Amerika)

7000-8000 Yen (Japonya)

Rekabet Ettiği Ürünler: Kil, diatomit ve talk

Çizelge 3.4. Tiplerine göre pirofillit fiyatları [13]

Tipi	Fiyatı (A.B.D. Doları/ton)
Dolgu Maddesi	110-150
Cam Elyaf	59-63
Refrakter	59-65
Seramik-Fayans	27-44
Beyaz Çimento	12-34

Pirofillit çok yoğun olarak uzak doğu da üretilen ve tüketilen bir hammadde olduğundan pazar koşulları uzak doğu şartları ile yakından ilgilidir.

3.4. Pirofillit'in Genel Ürün Standartları

Pirofillitin en saf olanının tüketicisi refrakter sanayi ve en çok safsızlık içeren ise beyaz çimento üretiminde kullanılır. Alkali ve Fe_2O_3 oranı seramik ve porselen sanayi için belirleyici faktörlerdir. Pirofillit fiziksel özellikleri itibari ile benzerlik gösterdiği talkın yerine kullanıldığında beyazlık ve saflık gibi özellikleri ön plana çıkar. Ürün standartları ile ilgili istenen kimyasal bileşim Çizelge 3.5' de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Kullanım yerlerine göre pirofillitin sahip olması gereken kimyasal bileşim [13, 46]

	Dolgu Malzemesi %	Refrakter ve Cam Elyaf %	Fayans ve Yer Karosu %	Beyaz Çimento %
Al_2O_3	21-27	15-21	15-19	9-12
SiO_2	65-71	73-77	76-80	87-88
Fe_2O_3	0,15-0,25	0,15-0,30	0,15-0,30	0,15-0,30
Ateş Kaybı	4-5	3,8-4,5	3,3-3,8	2,9-3,4

3.5. Pirofillit'in Türkiye'deki Durumu

3.5.1. Türkiye'deki pirofillit rezerv miktarı

Türkiye'de şu anda bulunan pirofillit yatakları Malatya ilinin Pütürge ilçesinin 4 km güneyindeki Babik (Taşmış) Köyü çevresindedir. Ön etüdlere göre muhtemel rezerv 20 milyon ton civarındadır. Taşmış köyü-Vaktik tepe ve Kütüreş tepe mevkilerindeki cevherleşme üzerinde MTA Genel Müdürlüğü tarafından yapılan detay etütlerle, arazi çalışmaları, analiz ve determinasyon sonuçlarına göre sahadaki pirofillit cevheri seramik-refrakter kalitesinde ve çimento-yer karosu kalitesinde olmak üzere iki bölüme ayrılarak ayrı ayrı rezervleri hesaplanmıştır. Rezerv hesaplarında kesit yöntemi kullanılmıştır. Sonuçta, belirtilen alan için seramik-refrakter kalitesinde 2 344 562 ton ve çimento-yer karosu kalitesinde 3 644 430 ton görünür pirofillit rezervi ortaya çıkarılmıştır. Çimento sanayinde beyaz çimento katkı malzemesi olarak kullanılmak üzere saha ihale edilmiştir [3, 47].

3.5.2. Türkiye'de pirofillit kullanım alanları

Ülkemizde pirofillitin 1988-1992 yılları arasında genel tüketicisi refrakter sanayi olmuştur. Refrakter sanayinde pirofillit, özellikle Demir Çelik Sanayi potalarında kullanılan tuğlaların üretiminde kullanılır. Ancak demir çelik sektöründeki teknolojik gelişmeler pota fırınları ile üretimi gündeme getirince demir çelik potalarında bazik refrakterlerin kullanımı önem kazanmış ve pirofillitin bu şartlarda kullanımı ortadan kalkmaya başlamıştır. 1993 yılı içerisinde pirofillit tuğla tüketen en son iki demir çelik tesisi, pota ocağı ve bazik tuğlaya dönüş yapmıştır. Dolayısı ile genel hizmet ürünleri dışında pirofillitin refrakter sanayinde tüketimi kalmamıştır.

Son zamanlarda özellikle MTA' nın çalışmalarına bakıldığında pirofillitin kullanımını yaygınlaştırma üzerine çalışmalarını görmek mümkündür.

Boya sanayinde pirofillitin sürekli olmayan, ancak belli bir tüketimi vardır. İyi değerlendirilirse artabilir ve süreklilik kazanabilir. Türkiye'de pirofillitin tonaj olarak en çok tüketildiği alan beyaz çimento üretimidir. Aslında bu konuda Türkiye hem kendi üretimini karşılayacak hem de ihracat yapabilecek

durumdadır. Ancak bu konu tam olarak değerlendirilmiş değildir [13].

3.5.3. Türkiye’de pirofillit üretim yöntemi ve teknolojisi

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

3.5.4. Türkiye’de pirofillit ürün standartları

Türkiye’de pirofillitin oluşmuş bir ürün standardı bulunmamaktadır. Ancak genellikle kullanıcı kuruluşların ya da maden satış firmalarının tespit ettiği bazı özellikler vardır. Tercih edilecek pirofillit hammaddesinde aranan kimyasal özellikler Çizelge 3.6-8’ de belirtilmiştir. Belirtilen kriterlerin hepsinden ziyade, seramik sektörü için genellikle; kuvars-alümina ve demir içeriği ayırt edici özelliktir.

Pirofillitin en saf olanının tüketicisi Refrakter Sanayii ve en çok safsızlık içeren ise beyaz çimento üretiminde kullanılır. Alkali ve Fe_2O_3 oranı seramik ve porselen sanayii için belirleyici faktörlerdir. Pirofillit fiziksel özellikleri itibari ile benzerlik gösterdiği talkın yerine kullanıldığında beyazlık ve saflık gibi özellikleri ön plana çıkar [13].

Çizelge 3.6. Refrakter sanayinde kullanılan pirofillitin özellikleri [13]

	Tipik %	Minimum %	Maksimum%
Kızdırma Kaybı	4,26	-	4,5
SiO_2	65,88	-	-
Al_2O_3	26,39	25	-
TiO_2	1,00	-	-
Fe_2O_3	0,60	-	0,8
CaO	0,67	-	0,7
MgO	0,17	-	0,5
K_2O	0,33	-	0,5
Na_2O	0,70	-	0,7

Çizelge 3.7. Beyaz çimento üretiminde kullanılan pirofillitin özellikleri [13]

	Minimum %	Maksimum %
Fe ₂ O ₃	-	0,40
SiO ₂	65	-
Silikat Modülü	5	6,5
SO ₃	-	0,8
Toplam Alkali	-	1
TiO ₂	-	0,5
Cr ₂ O ₃	-	80 ppm
Mn ₂ O ₃	-	30 ppm
Parça Büyüklüğü	5 mm	50 mm
Nem	-	10

Çizelge 3.8. Seramik (vitrifiye) sanayinde kullanılan pirofillitin özellikleri [13]

	Tipik %	Minimum %	Maksimum %
Kızdırma Kaybı	2,25	-	4,4
SiO ₂	78,80	-	-
Al ₂ O ₃	15,80	18	-
TiO ₂	0,92	-	-
Fe ₂ O ₃	0,14	-	0,2
CaO	0,26	-	0,3
MgO	0,00	-	0,5
K ₂ O	1,31	-	1,5
Na ₂ O	0,39	-	0,6

3.6. Pirofillit Üretim ve Tüketim Sorunları

Pirofillit tüketim ve üretimi ile ilgili detaylı bilgi ve istatistikler hem ülkemizde hem de yurt dışında mevcut değildir. Japonya ve Güney Kore dışında pirofillit talkla beraber anılmakta ve bu toplam verilerin pirofillite ait olan oranı bilinmemektedir. Pirofillit kullanan sanayilerin ve onların hitap ettiği sektörlerin teknolojik gelişmeleri iyi izlenemediğinden, pirofillitin bu teknolojik değişimlere ne ölçüde cevap verebileceği tahmin edilememiştir. Örneğin demir çelik sektöründeki gelişmeler pirofillit kullanımını olumsuz yönde etkiler duruma

gelince, refrakter sanayi de pirofillit tuğla üretiminde uzaklaşmaya başlamıştır.

Pirofillit üretiminde ayrıca bazı sorunlar yaşanmaktadır. Pirofillit pazarı Türkiye’de çok artabilir. Ancak tüketim şekline uygun belirli kıstaslarda sürekli sabit kalitede üretim yapmak gerekir. Ayrıca bu üretimler de Türk sanayine iyi tanıtılmalıdır. Bunun için de kırma, öğütme ve arıtma gibi prosesler hayata geçirilmeli, yeni teknolojik gelişmeler kullanılmalıdır. Bu işin boyutuna uygun sermayeyi de bulmak bir diğer sorundur [13].

3.7. Dünya’daki Durum ve Diğer Ülkelerle Karşılaştırma

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

Pirofillit gerçekte Türkiye’nin sahip olduğu önemli hammaddelerdendir ancak değerlendirilememiştir. Şu andaki var olan şartlar içerisinde de değerlendirilmesi yakın gelecekte mümkün gözükmemektedir. Eğer yeni politikalar üretilmez ve pirofillit de bunlardan nasibini almaz ise, ülkemizdeki tek üreticinin geçimine yetecek parayı kazanacak bir ekmek kapısı olmaktan öteye gidemeyecektir. Bu kişinin vazgeçmesi halinde de pirofillitin üretiminin geleceği kuşku olacaktır. Oysa görünür rezervler toplam 20 milyon ton civarındır. Bunların ülke ekonomisine kazandırılması gerekir. Yatakların Malatya’nın Pütürge ilçesinde oluşu istihdam açısından da yöreye büyük katkı sağlayacaktır [13].

Pirofillit refrakter sanayinde önemini kaybetmiştir. Pirofillit refrakter tuğlalar demir-çelik sanayinde potalarda kullanılmaktadır. Şamot tuğlaların

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

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

Türkiye’de refrakter sanayi de doğal olarak böyle yapmıştır. 1980’li yılların ilk yarısında 2-3 milyon ton sıvı çelik üreten Türkiye’de 20-25 bin ton şamot bazlı pota tuğlası kullanılmakta idi. 9-10 milyon ton sıvı çelik üretilen bu günler için sadece matematiksel orantı ile 60-70 bin ton tuğla tüketileceği beklenmiştir. Belki de 100 000 tonluk refrakter tüketimi pazarın pirofillit tuğla üretimine kaydırılabileceği düşünülmüştür. Pirofillitin şamot tuğla karşısında tercih edilebilir olması da destekleyici faktör olarak görülmüştür. Oysa gerçekte, çelik üretimi 9-10 milyon düzeyine çıkarken bu üretim artışının sadece yeni yatırımlarla yaratılan kapasitelerle sağlanmayacağı görülmekteydi. Verimliliği arttıracak ve mevcut kapasiteyi büyütecek teknolojik gelişmeler şamot tuğlayı ve onun güçlü alternatifi pirofillit tuğlayı saf dışı bırakmış ve 100 000 tonlara yaklaşan pirofillit tuğlası tüketim tahminleri alt üst olmuştur. Burada uzunca anlatılan ve refrakter sanayinde yaşanan olgu, elimizde var olan hammadde kaynağının teknolojik gelişmeler karşısında nasıl demode olup, ihtiyaç dışı kalmasının bir örneğidir.

Pirofillit daha önce refrakter sanayinin hizmetine belli standartlarda sürekli sabit karakterde, bir başka deyişle ocaktan çıkarıldığı gibi değil de belli bir prosese tabi tutulmuş olarak, sunulabilseydi çok daha iyi değerlendirilir, iyice yerleşmiş olur ve son 10 yılda tüketildiğinden çok fazla tüketilirdi. Bunun doğal sonucu olarak da refrakter sanayindeki kayıp, diğer tüketim alanları için uygun üretimler ile kapatılabilirdi. Önümüzdeki yıllar için planlamalar yapılırken

teknolojinin nereye gideceği iyi kestirilmelidir. Madenlerimizin hangilerinin teknolojik gelişmelerde çekici talep gören, hangilerinin talepleri düşenler grubuna gireceğini görmemiz gerekir. Bu da teknolojik gelişmeleri iyi izlemek ve dış dünya ile entegre olmakla sağlanacaktır.

Ülkemizde pirofillit uygun standartlarda sunulabilseydi ithalat büyük olasılıkla kesilirdi. Pirofillitin belirtilen kullanım yerleri Türkiye’de faaliyet gösteriyor ve birçoğu pirofillit alternatifi maddeler kullanıyorlar. Bu durum karşısında pirofillitin işlenmesi kırma, öğütme, temizleme, zenginleştirme gibi proseslere tabi tutulması ve belli standartlara oturtularak sanayinin hizmetine sunulması gerekir. Bu zorunluluklar artık günümüzde tüm madencilik sektörü için geçerlidir.

Madencilik sektörü bundan sonra kesinlikle proseslere yönelmeli ve bu yönde teşvik edilmelidir. Ocaklardan çıkarılan ürünler kesinlikle amaca uygun hale getirilmek için işlenmelidir. Bu yönde yatırımlar özendirilmeli ve teşvik edilmelidir. Teşvikler pratikte iyi işlenmeli ve uzman kuruluşlarca iyice denetlenmeli, yatırımların hızlı yürümesi sağlanmalıdır. Parasal konularda ve yatırımların hızla yürümesi konusunda dikkate alınması gereken hususların en önemlilerinden biri de madencilik sektöründe yıllık üretim ve çalışma süresinin 6-8 ay olmasıdır [13].

3.8. Pirofillit ile Yapılmış Geçmiş Araştırma ve Çalışmalar

Pirofillitin seramik sektöründe kullanımı şu an itibariyle refrakter ve çimento sektörleriyle sınırlı olsa da son yıllarda diğer sektörel kullanımlar için çalışma ve araştırmalar yapılmaktadır.

Malatya Pütürge yöresindeki Pirofillit rezervini değerlendirmek amacıyla 2000 yılında ortak girişim ve 5 üniversite (Atatürk, Fırat, İnönü, Kafkas, Yüzüncü Yıl) den oluşan bir grup, kurulması amaçlanan Vitrikiye tesisi kurmak için, ön fizibilite çalışması yapmışlardır [48].

Mutlu ve Erdemoğlu [49], Pirofillitin vitrikiye bünye ve sır hammaddesi olarak kullanılabilirliği çalışmasında, pirofillitin bünye ve sır reçetelerine eklenmesiyle ortaya çıkan etkileri araştırmışlardır. Pirofillit içeren bünye ve sırlar 950-1250°C aralığında değişik sıcaklıklarda pişirilmiş ve ürünlerin bazı özelliklerindeki değişimler belirlenmiştir. Pirofillit bünyeye pişirim öncesi

kurutmada yüksek mekanik dayanım ve sonraki tüm pişirimler sırasında iyi bir ısı şok direnci sağlayarak deformasyondan korumaktadır. Pirofillit eklenmesiyle pişmiş ürünlerin toplam küçülme değerlerinde fark edilebilir azalmalar ve fiziksel, kimyasal ve mekanik dayanımlarında ise iyileşmeler olduğu sonucuna varmışlardır.

Ergöz ve Ay [29], çalışmalarında stoneware bünyede pirofilliti kullanılan mevcut kaolen yerine değişen oranlarda alternatif olarak denemişlerdir. Yaptıkları çalışma kapsamında deneysel çalışmalarını 1150-1200-1250°C' de sinterleştirip, deformasyon, porozite, mukavemet, küçülme gibi fiziksel ölçümler yapmışlardır. Deneysel çalışma neticesinde pirofillitin stoneware bünyede; pirofillit artışına bağlı olarak yaş mukavemetlerini arttırdığı, sıcaklık ve pirofillit oranının artışına bağlı olarak beyazlık (L) değerinin arttığı, sıcaklık ve pirofillit oranının artışına göre görünür porozitenin azaldığı görülmüştü. Pirofillit oranı arttıkça deformasyonun azaldığı ve termal genleşmenin azaldığı dolayısıyla da kuruma esnasında kılcal çatlak oluşumlarının azaldığı sonuçlarına ulaşmışlardır.

Erdem vd. [47], Malatya-Pütürge yöresi pirofillit yataklarından alınan temsili numuneler üzerinde, laboratuvar ölçeğinde zenginleştirme çalışmaları kapsamında seramik sektöründe kullanılabilirliğini araştırmış, çalışmalarda Pütürge yöresi pirofillit cevherinin seramik, refrakter ve dolgu hammaddesi olarak kullanılabilmesi için gerekli olan zenginleştirme çalışmalarını yapmıştır. Yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma ve flotasyon yöntemiyle yapılan zenginleştirme çalışmaları sonucunda, Karataş Tepe'ye ait ürünlerin seramik sanayi için, Keşen Tepe'ye ait ürünlerin seramik, refrakter sanayi ve dolgu malzemesi olarak, 1407 Rakımlı Tepe ve Vaktık Tepe'ye ait ürünlerin seramik ve refrakter sanayi için uygun olduğu belirtmiştir. Yapılan testlerde pişmelerdeki beyazlık değerlerinin (L) > 90 olması ve ürünün %25 ve üzeri Al₂O₃ içeriğine sahip olması nedeniyle bünyedeki diğer bileşenlere bağlı olarak massedeki beyazlama için, alüminyum içeriği açısından kaolene yakın özellik göstermesi nedeniyle de beyaz kaolen yerine, termal genleşme katsayısını kontrol etmek şartıyla massede, zirkon ve alümina yerine kullanabilir olduğunu belirtmişlerdir [43].

Uygun ve Solakoğlu [3], çalışmalarında yüksek alüminalı, serisitli, yüksek ve düşük silis modüllü ve düşük alkali içerikli olarak belirlenen beş ayrı tip

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

Cornish [25], hammadde olarak pirofillit kullanan sanayilerin her biri kendi üretim süreçlerine göre cevherin Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O ve Fe_2O_3 içerikleri ile tane boyu dağılım özelliklerine göre tüketim yapmaktadırlar. Örneğin metalurjide ve çelik sanayinde refrakter tuğla üretimi için kullanılacak pirofillit cevherinin %14-20 Al içermesi ve 1,5 cm tane boyunda olması gerekirken sıhhi seramik sanayinin istediği pirofillit cevherinin ise %99'nun 53mm altında olması gerektiğini belirtmiştir.

Bucher ve Frey [44], Retrograd evrede 300°C sıcaklıkların üzerinde kaolenin, 400°C sıcaklık ve 4 kbar altındaki su basıncında ise disten+kuvarsın pirofillite dönüştüğünü belirlemişlerdir.

DPT 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Endüstriyel Hammaddeler Raporu [13], Malatya Pütürge yöresinde seramik-refrakter kalitesinde 2.344.562 ton ve çimento, yer karosu kalitesinde 3.644.430 ton görünür pirofillit rezervi ortaya çıkmıştır. Batıda Şiro Çayı'ndan doğuda Karataş Tepe'ye kadar 15 km'lik zonda izlenen pirofillitlerde 30 kadar zuhur bulunduğunu ve 10 kadarının işletildiğini, bütün yörede görünür rezervler toplamının 20 milyon ton civarında olduğunu belirtmişlerdir.

M. Birinci ve M. Sarıkaya [5], Malatya-Pütürge yöresi düşük tenörlü pirofillit cevherinin aşındırmalı yıkama yöntemi ile zenginleştirme olanaklarını araştırmışlardır.

M. Erdemoğlu [50], Alkali ve toprak alkali metal katyonları ve düşük molekül ağırlıklı organik anyonları içeren sulu çözeltilerde pirofillitin zeta potansiyelini incelemiştir.

Ö. Bozkaya vd. [41], Pütürge (Malatya) bölgesi distenli sulu Al-Silikat

(Pirofillit-Kaolen) yataklarının mineralojisi ve petrografisi ile ilgili çalışma yapmışlardır.

Yılmaz [51], Malatya yöresi pirofillitin karakterizasyonu ve vitrifiye bünyede kullanımının araştırılması adlı tezinde, pirofillit hammaddesinin karakterizasyonu yapmış ve hazırlanan deneysel çalışmalarla vitrifiye sektöründe kullanımını araştırmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda; pirofillit hammaddesinin vitrifiye sektöründe başta katkı olarak kullanılmasının mümkün olacağı, yüksek silis içeriğinden dolayı da kuvarsa ve kimyasal olarak benzer olduğu kaolene alternatif olabileceği görülmüştür. Pirofillit kullanımı neticesinde, sinterleşme sonrası daha yoğun yapılar elde edilmiştir. Yapılan XRD analizleri neticesinde nihai maddede kuvars ve mullit faz oluşumlarında standart maddesyle aynı sonuçlar elde edilmiştir.

H. S. Mutlu, M. Erdemoğlu [52], beyaz bünyeli seramiklerin özelliklerine pirofillitin etkileri konulu çalışmalarında, pirofillit eklenmesiyle beyaz bünyelerdeki fiziksel özellikleri araştırmışlardır. Bu beyaz seramik bünyelerin değişik sıcaklıklarda (1000-1200°C), pişme küçülmesi, su emme, ağırlık kaybı ve sonik hız değerlerini belirlemişlerdir.

3.9. Pirofillitin Kullanım Alanları

Pirofillitin çeşitli alanlarda refrakter ve seramik ürünlerin imalinde, lastik, boya, kozmetik, sabun, çimento, mozaik endüstrisinde [41] v.b ürünlerde dolgu maddesi olarak kullanıldığı gibi DDT ve benzeri insektisitler için bir dağılım ve dolgu elemanı olarak da kullanılmaktadır. Çizelge 3.9' da pirofillitin Amerika'da kullanım alanlarının bir projeksiyonu öğütülmüş mineralin evsaf ve tanecik büyüklüğüne göre verilmiştir. Japonya'da ise pirofillit cam elyaf sanayinde çok önemli tüketime sahiptir.

Çizelge 3.9. Pirofillitin A.B.D. deki kullanım alanları [13]

Kullanım Alanı	Ev saf	Tanecik Büyüklüğü (Mesh)
İnsektisitler	No:3	230
Sert Lastik	Lastik	200
Seramik	Standart	200
Refrakter	Refrakter (Masif)	6
Boya	Standart	325
Kaplama	No:3	325
Duvar Kaplaması	Standart	325
Kord	Standart	200
Deterjan	Standart	200
Tekstil	Standart	200
Sabun	Standart	200
Lastik	Standart	230

Kağıt ve lastik üretiminde pirofillite alternatif mineraller talk ve kaolendir. Kağıt sanayinde giderek pirofillitin kullanımı azalmaktadır. Bunun haklı nedenlerinden biri pirofillitin silisden kaynaklanan aşındırıcı yapısı makinelerin aşınmasını hızlandırmaktadır.

Boya sanayinde de talk ve kaolen pirofillite rakiptirler. Fakat pirofillit boyaya beyazlık ve parlaklık, iyi yayılma, sürülen tabakanın kurummasına ve çatlamamasına yardımcı olmak, çökmeyi engellemek gibi bazı özellikleri kazandırmaktadır.

Sabun ve pudra üretiminde rakibi sodadır. Pirofillit maddeye iyi yayılma renk ve hacim alma yetenekleri kazandırır. Seramik sanayinde kaolen ve feldspat pirofillitin rakipleridir. Pirofillit fire ve çatlamaları azaltır, sır kabul etme yeteneğini ve ani sıcaklıklarda dayanıklılığı artırır [26].

3.9.1. Seramik ürünleri

Elektrik izolatörlerinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Böylece elde edilen ürünler mekanik ve fiziksel özellikler açısından normal porselen ile benzer özellikler göstermekle beraber sifıra yakın porozite ve yüksek delme değerlerinin önemli olduğu durumlarda uygun olmaktadır. Pirofillit ve talk karışımı A.B.D. fayans ve yarı vitroz sofrta takımları imalinde kullanılmaktadır.

Pirofillit karışımıyla yapılan sofrta eşyaları yüksek mekanik dayanıklılık ile

beraber mamül madde yüzeyinde zamanla meydana gelebilecek kılcal çatlakları tamamen ortadan kaldırmaktadır. Öte yandan fayans yapımında feldspat yerine pirofillit kullanımı ile termal şok, ateşte pişirme, küçültme ile oluşabilecek kılcal çatlaklar ortadan kalkar ve kolay pişirim imkânı sağlanır [13].

3.9.2. Refrakter ürünleri

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

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

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

3.9.3. İnsektisitler

İnce öğütülmüş 63 mikron pirofillit DDT gibi insektisitler veya rotenone gibi fungusidler için taşıyıcı olarak özellikle A.B.D.' de geniş olarak kullanılmaktadır. Akıcılığı çok iyi olduğundan ve insektisitlerin fonksiyonel maddesi ile bir etkileşmeye girmedikten bu alanda kullanılan en ideal

malzemelerden biridir.

3.9.4. Beyaz çimento üretimi

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

3.9.5. Dolgu malzemesi olarak diğer kullanım alanları

Kaliteli kâğıt imalinde yüzey düzgünleştirme amacı ile kullanılmaktadır. Krem, deterjan, sert ve yumuşak lastik, temizlik malzemelerinde, tekstil ve kord finisajında, melamin, fenol formaldehid ve üre-formaldehid reçine bağlayıcı kalıp tozlarında, boya sanayinde önemli oranlarda kullanılmaktadır [13].

3.9.6. Böcek ilaçları

İnce öğütülmüş pirofillit böcek ilaçlarında taşıyıcı olarak özellikle A.B.D.' de geniş olarak kullanılmaktadır. Akıcılığı çok iyi olduğundan ve insektisitlerin fonksiyonel maddesi ile bir etkileşmeye girmediğinden dolayı bu alanda kullanılan en ideal malzemelerden biridir.

3.9.7. Boya sanayi

Bu sanayide pirofillit dolgu ve genleşme maddesi olarak kullanılır. Brezilya bu alanda agalmatolit kullanılmakta ve boya kalitesi K. Amerika ve Avrupa standartlarını tutturmaktadır. Agamatolit boyaya %20-25 oranında katılmaktadır ve beyazlık, parlaklık, iyi yayılma, çökelmeme, sürülen tabakanın kurumaması ve çatlamaması gibi kazandırmaktadır. Boya üretiminde agalmatolit kullanımı azalmakta, kaolen hiç kullanılmaktadır.

3.9.8. Lastik ve plastik sanayi

Genel olarak kauçuk halı, çorap ve ayakkabı üretiminde kullanılmaktadır. Pirofillit kullanımıyla bu sanayide kullanılan elastikiyet kazandıran maddelerin tüketimi azalmakta ve son ürün ucuza mal olmaktadır. Ayrıca son ürün %30-70 oranında hafiflemektedir.

3.9.9. Sabun ve pudra üretimi

Sabun ve pudra dolgu maddesi olarak soda yerine kullanılmaktadır. Sabuna ve pudraya iyi yayılma renk ve şekil alma özellikleri kazandırır.

3.9.10. Zift üretimi

Zift üretiminde pirofillit kullanımı katran tüketimini azaltır. Ziftli keçe üretiminde de kullanılır. Ziftli keçe inşaat ve otomotiv endüstrisinde kullanılmaktadır. Bu alanda kullanımı su ve ses geçirmemesini ispatlaması açısından önemlidir [26].

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Amaç

Bu çalışmada Malatya ili Pütürge ilçesinden elde edilen üç farklı pirofillit numunesi kullanılarak, üç adet çamur reçetesi hazırlanmıştır. Bu reçetelerde pirofillit, feldspat ve Ünye kili belirli oranlarda karıştırılmış seramik numuneler elde edilmiştir. Hazırlanan numunelere karakterizasyon testleri yapılarak pirofillitin fiziksel, kimyasal ve mekaniksel özellikleri belirlenerek, seramik bünyede kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu reçetelerde pirofillit, kil, kaolen ve kuvarsa alternatif olarak kullanılmış, reçete feldspat ve daha plastik olan Ünye kili ile desteklenmiştir. Hazırlanan farklı reçeteler birbirleriyle karşılaştırılarak değerlendirmeler yapılmıştır. Üretilen mamüller en son aşamada pirofillit içeren kahverengi ve şeffaf sırlarla sırlanmıştır.

4.2. Materyal

4.2.1. Kullanılan hammaddeler

Kullanılan hammaddeler; pirofillit, Ünye kili ve potasyum feldspattır. Kuvars, pirofillit hammaddesinde bulunduğu için hazırlanan reçetelere doğrudan karıştırılmamıştır. Döküm çamuru hazırlama aşamasında sodyum silikat katkısıyla reolojik (şekil değişimi-akış özelliği) özellikler sağlanmaktadır.

4.2.1.1. Pirofillit

Reçetelerde kullanılan pirofillit İçel Madencilik A.Ş.'den temin edilmiştir. Üç farklı pirofillit numunesi seçilerek hazırlanan reçeteler karşılaştırılmıştır. Hazırlanan reçeteler PÇ1, PÇ2, PÇ3, katkısız pirofillit örnekleri P1, P2, P3 olarak adlandırılmıştır. Pirofillit örneklerine ait görüntüler Şekil 4.1-3' de verilmiştir.



Şekil 4.1. P1 pirofillitine ait örnek



Şekil 4.2. P2 pirofillitine ait örnek



Şekil 4.3. P3 pirofillitine ait örnek

4.2.1.2. Ünye kili

Kullanılan pirofillitin plastisitesinin düşük olmasından kaynaklanan olumsuzlukları gidermek için daha plastik olan Ünye kili, reçetelerde kullanılmıştır. Ünye kilinin kremi bir renge sahip olmasına rağmen pirofillitin renk örtücülüğü sayesinde hazırlanan numunelerde beyaz yapı elde edilmiştir. Ünye kiline ait görüntüler Şekil 4.4' de verilmiştir.



Şekil 4.4. Ünye kili

4.2.1.3. Feldspat

Hazırlanan reçetelerde potasyum feldspat kullanılmıştır. Çamur bünyesinde eriticiliği sağlamak amacıyla reçetelere katılmıştır.

4.2.2. Kullanılan alet ve düzenekler

X-ışınları analizleri için Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi, SEM analizleri için Leo Evo-40xVP model elektron mikroskobu, EDX analizleri için Quantax mikro analiz sistemi, elementel analiz (XRF) için Spectro XEPOS marka cihaz, tane boyut dağılım analizi için Malvern Mastersizer-X cihazı, porozite ölçümleri için Quantachrome poremaster cihazı, basma deneyleri için ZWICK Z 250 Universal cihazı, fırın kullanımları 1000°C, 1600°C için Protherm marka fırın, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C için Nüve MF120 marka fırın, Hidrolik presleme için OHC marka hidrolik pres, Termal genleşme katsayısının belirlenmesi için NETZSCH marka DIL 402C model

dilatometre cihazı, BET yüzey alanı tayinleri Tristar 3000 Micromeritics cihazı, Kırma işlemleri için çeneli kırıcı, öğütme işlemleri için çelik ve porselen bilyalı değirmenler, elek, mezür, elektronik kumpas, Precisa 3100 C hassas terazi kullanılmıştır.

4.3. Yöntem

Seramik çamurlarında büyük oranlarda yer alan kil ve kaolenlere, kullanılma amaçlarını belirleyecek bir dizi deney uygulanır. Bu deneylerin bir kısmı aynı zamanda, kil ve kaolenlerin dışında plastik olmayan özsüz seramik hammaddelerine de uygulanır [7].

Doğadan çıktıktan sonra kil ve kaolenlere uygulanan deneyler, her ikisinde de aynı olup, plastik olmayan diğer özsüz seramik hammaddelere uygulanan deneylere oranla sayıca da çok fazladır. Hammaddelere, doğadan çıktığı an uygulanan bir "ön deney" vardır. Bu deney ile en kısa yoldan o hammaddenin seramik çamur ve sırlarında kullanılır veya kullanılamaz olmasına kesin karar verilir.

Kil ve kaolenlerde bu ön deney şu şekilde yapılır: Doğadan ham olarak çıkartılan kil veya kaolenin üzerine hidroklorik asit damlatılır. HCl kilin üzerine damlatıldığında köpürme şeklinde gaz çıkışı olursa, kilde karbonat olduğu saptanır. HCl ile reaksiyon vermeyen killerin aynı zamanda suda açılması da kontrol edilir. Killer çoğunlukla öğütülmeden kullanıldıkları için, gerekiyorsa bu özelliğin olup olmadığı da araştırılır.

Bütün bu ilk araştırmalardan olumlu sonuç alındığı durumlarda, kil ve kaolen örneklerinin, daha verimli sonuçlar alınması bakımından, en uygunu, üretimin yapıldığı fırında, aynı fırın atmosferlerinde ve sıcaklığında pişirilerek pişme renkleri saptanır. Vitrifiye, porselen, süs ve sofr seramiklerinde pişme renginin beyaz olması tercih edilmektedir.

Pişme deneyinde de olumlu sonuç alındıktan sonra, kil ve kaolenin kimya laboratuvarında da ön araştırmaları yapılır. Bu ön araştırmalar kızdırma kaybının ve kükürdün saptanması şeklindedir.

Kil ve kaolenin bünyesindeki kükürt oranı sınırları %0 ile %0,5 arasında ise, kil ve kaolen tüm diğer kontrollere alınabilir [7].

Kil ve kaolenlerin kontrollerinde, bu hammaddelere uygulanan işlemler birbirlerinin aynıdır. Kullanılan kaolenler suda açılmıyorlarsa, ön kırma işleminden sonra, bilyalı değirmenlerde sulu olarak on saat öğütülürler. Kaolen, akışkanlığı gerektirecek bir seramik çamuru türü içinde değerlendirilecekse, elektrolit kontrolü yaparken, öğütülmüş kaolene 1/2 oranında akışkanlık özellikleri bilinen bir kil katılır [7].

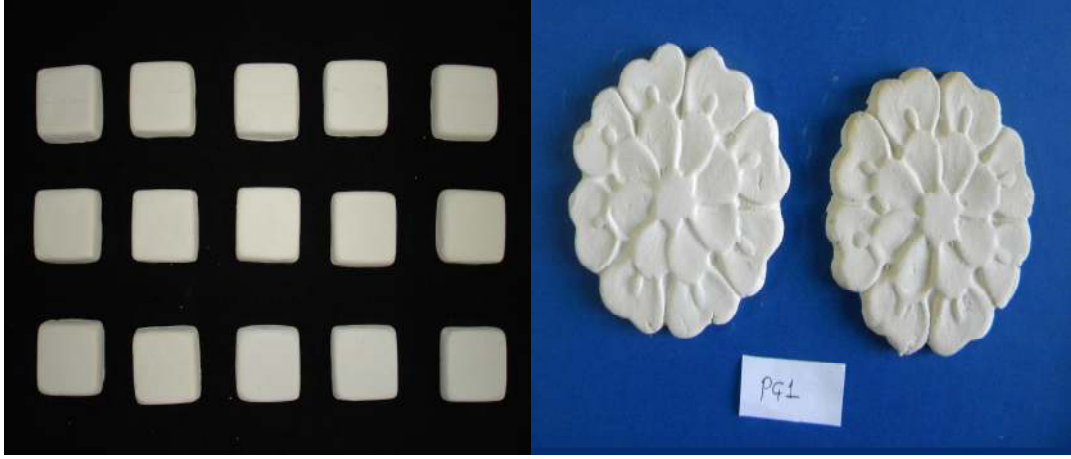
Pirofillit ve reçeteler için gerekli olan diğer hammaddeler temin edilmiştir. Kullanılacak hammaddelerin kimyasal analizleri yapılmıştır.

Pirofillit ve diğer hammaddeler 1 cm ağız açıklığına sahip çeneli kırıcılardan geçirilerek, 4 saat bilyalı değirmenlerde öğütülmüştür. Reçetede kullanılan hammaddeler 106 µm (140 mesh) eleklerden elenerek karışım için uygun hale getirilmiştir. %0,3 oranında camsuyu, %40-60 su katkısıyla 8 saat bilyalı porselen değirmenlerde reçeteler döküm çamuru haline getirilmiştir. Reçeteler 3000 gr kuru ağırlık üzerinden PÇ1, PÇ2, PÇ3 olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan reçeteler Çizelge 4.1' de verilmiştir.

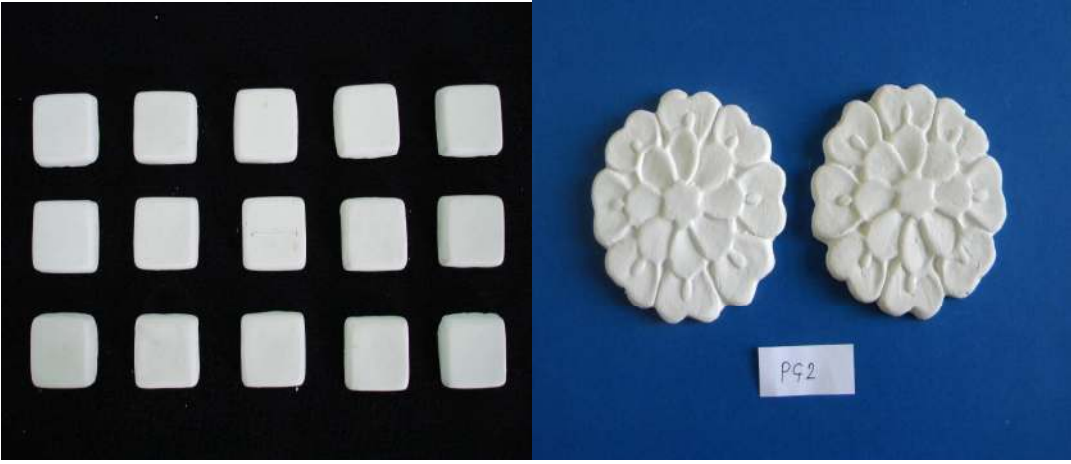
Çizelge 4.1. Deneysel reçetelerin karışım oranları

Reçete (%)	Pirofillit (%)	Ünye Kili (%)	Feldspat (%)
PÇ1	70	20	10
PÇ2	70	20	10
PÇ3	70	20	10

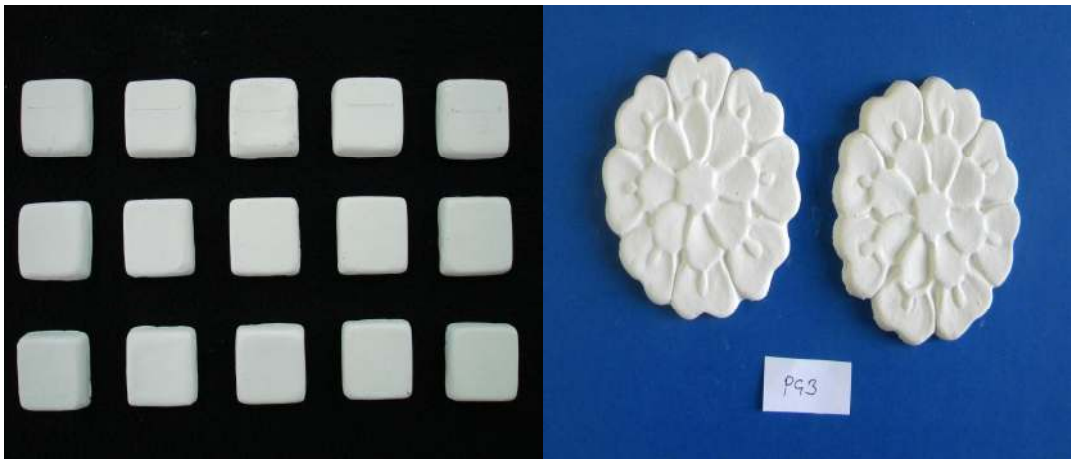
Döküm çamuru hazırlanmasındaki amaç vitrifiye sektöründeki kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu nedenle hazırlanan deneysel döküm çamurunun litre ağırlığı, viskozite, tiksotropi ve kalınlık alması; döküm sonrası yarı mamulün kuru küçülmesi ve mukavemeti; pişirim sonrası su emme, pişme küçülmesi, deformasyon ve sır uyumu önem taşımaktadır. Hazırlanan reçetelerden elde edilen numuneler Şekil 4.5-8' de görülmektedir.



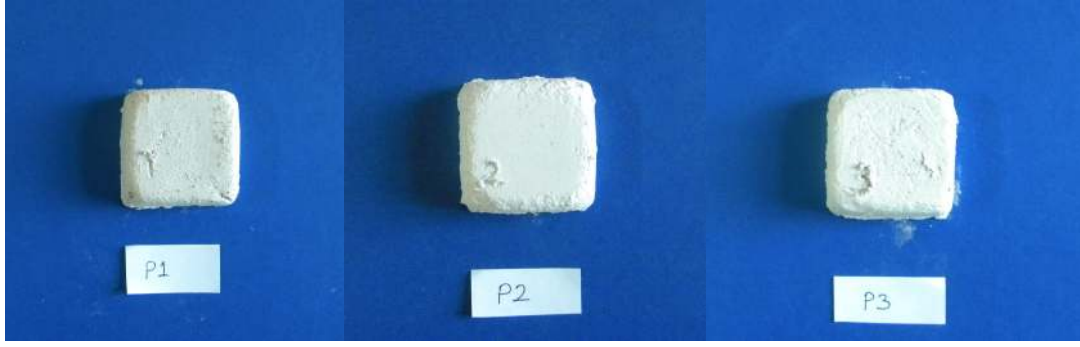
Şekil 4.5. PÇ1 çamuruyla hazırlanan numuneler



Şekil 4.6. PÇ2 çamuruyla hazırlanan numuneler



Şekil 4.7. PÇ3 çamuruyla hazırlanan numuneler



Şekil 4.8. Katkısız pirofillit örneklerinden elde edilen numuneler

4.3.1. X-ışını kırınımı analizleri (XRD)

Kristal malzemelerdeki değişik kristal yapıları (fazlar) veya kristal yapı parametrelerini tespit etmek için X-ışını kırınımı yöntemi kullanılır. Bu yöntemin temeli Bragg yansımasına dayanır. Gönderilen x-ışını örnek üzerinden yansır (kırılır) ve bir detektör yardımıyla algılanan ışın software aktarılarak yansıma şiddetine karşılık 2θ değerinde grafiğe geçirilir. X-ışınları analizleri Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak alınmıştır. Ölçümler için üretilen whiskerler pelet haline getirilmiş difraktometrenin örnek tutucusuna sabitlenerek ölçümler alınmıştır. Ölçümler boyunca $2\theta=3-80^\circ$ arası $3^\circ/\text{dk}$ sabit hızla taranmıştır.

4.3.2. Taramalı elektron mikroskobu analizleri (SEM)

Elektron mikroskobu yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların malzeme yüzeyine çarptırılıp yansıması prensibine dayanır. Bu yansıyan elektronlar ve buna bağlı olarak X-ışınları kullanılarak değişik analizler yapılarak yüzeyin topografisi elde edilir. Numunelerin mikro yapısal özelliklerinin analizleri için yüksek çözünürlüğe sahip taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Özellikle whisker oluşum noktalarının incelenmesi, farklı ısı işlem sıcaklığı, sürelerinin whisker oluşumuna yapısal olarak etkileri, whiskerler üzerindeki dislokasyonların varlığı ve oluşan fazlar elektron mikroskobu analizleriyle belirlenmiştir. Elektron mikroskobu görüntüleri doğrudan örneklerin dış yüzeylerinden alınmıştır. SEM analizleri Leo Evo-40xVP model elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır.

4.3.3. EDX analizleri

Elektron mikroskopundan gönderilen elektron demetinin örnek yüzeyindeki atomlar ile etkileşmesi sonucunda farklı dalga boyunda x-ışınları oluşur. X-ışınları her element üzerinden farklı dalga boyunda ve açıda saçılırlar. Bu x-ışınları dedektöre ulaşır ve softwareler tarafından işlenerek kuantitatif ve kalitatif analizler yapılır. Yapı içerisinde oluşan fazların belirlenmesi, nokta analizi, mapping ve % atomik dağılımlarının belirlenmesi Quantax mikro analiz sistemi kullanılarak yapılmıştır.

4.3.4. Elementel analiz (XRF)

Kullanılan pirofillit örneklerinin (P1, P2, P3), Ünye kili ve feldspatın elementel analizi (XRF), Spectro XEPOS marka cihazda yapılmıştır.

4.3.5. Elektrolit deneyi

Pirofillitin yaş yöntemle şekillendirmeye uygun bir hammadde olup olmadığının tespit edilmesi için değişik oranlarda cam suyu ile elektrolit deneyi yapılmıştır. Hazırlanan reçetelere camsuyu ilavesi ile akışkanlık özelliğinin olup olmadığı kontrol edilmiştir.

4.3.6. Tane boyut dağılım analizi

Malzemelerdeki sağlamlık, kimyasal reaktivlik, opaklık, akışkanlık gibi özellikler ve malzeme mukavemeti, malzemelerin içindeki tane boyu karakteristiklerine bağlıdır. Küçük tanelerin boyutlarını ölçmek için Mie Teorisi kullanılır. Mie Teorisi ışığın ortam içerisinde tane boyu etrafındaki hem kırılmasını hem de geçirgenliğini dikkate alır. Mie modelini kullanabilmek için hem örneğin hem de ortamın kırılma indislerinin bilinmesi gerekmektedir.

3 adet numune destile su içinde manyetik karıştırıcıda 15 dakika ve ultrasonik karıştırıcıda 4 dakika karıştırıldıktan sonra cihazın otomatik ünitesine aktarılmış, burada %100 şiddetinde karıştırılarak lazer tekniği ile çalışan Malvern Mastersizer-X cihazında numunenin tane iriliği dağılımı ölçülmüştür.

4.3.7. Litre ağırlık ölçümleri

Reçeteye uygun hazırlanan çamur bilyalı değirmenlerden alındıktan sonra seramik mezürü ile elektronik terazide ölçülmüş çamurun litre ağırlığı bulunmuştur.

4.3.8. Kalınlık alma ölçümleri

Döküm ile üretilen seramiklerde zamana bağlı kalınlık alma büyük önem taşımaktadır. Reolojik özelliklerden olan bu özellikler hem kapasiteyi hem de kullanılmakta olan kalıpların, kullanım ömrünü saptamakta büyük verilerdir. Ölçümler kumpas ile yapılmaktadır.

4.3.9. Kuru, pişme ve toplam küçülme ölçümleri

Kuru ölçüm 4x4x1 cm hazırlanan numuneler üzerinden alınan değerlerin kuruma ve pişme sonrası boyutsal kontrollerinin yapılmasıdır. Şekillendirme sonrası numunelerin önce yaş uzunlukları (l_1) ölçülmüştür. Deneme çubukları 105°C' de etüvde kurutularak sabit tartıma getirilmiştir ve kuru uzunlukları (l_2) ölçülmüştür. Kuru küçülme ölçümleri aşağıda verilen formülasyon dâhilinde yapılmıştır.

$$\text{Kuru Küçülme (\%)} = \frac{l_1 - l_2}{l_1} * 100 \quad (4.1)$$

Kuru küçülmesi hesaplanan numunelerin sinter sonrası pişme küçülme değerleri (l_3) hesaplanmıştır.

$$\text{Pişme Küçülmesi (\%)} = \frac{l_2 - l_3}{l_2} * 100 \quad (4.2)$$

Yapılan kuru ve pişme kuru ölçümleri neticesinde, toplam küçülmeler iki değer toplamı olarak hesap edilmiştir.

$$\text{Toplam Küçülme (\%)} = \frac{l_1 - l_3}{l_1} * 100 \quad (4.3)$$

l_1 = Yaş uzunluk

l_2 = Kuru uzunluk

l_3 = Pişme sonrası uzunluk

4.3.10. Su emme deneyi

Su emme değeri pişmiş bünyenin gözeneklerine alabildiği su miktarıdır. 3 adet 4x4x1 cm boyutlarında hazırlanan numunelerin 800, 900, 1000 ve 1100°C' de sinter sonrası yoğunluk ve su emme ölçümleri Arşimed prensibine göre suda kaynatma yöntemi ile test numuneleri 2 saat ± 10 dakika süre ile kaynatılmıştır. Daha sonra yaklaşık 4 saat daha soğuk suya daldırma işlemine tabi tutulmuş, sonra hesaplamaları yapılmıştır. Numunelerin su emme (%) değerleri aşağıda verilen formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Su Emme (\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m_2} * 100 \quad (4.4)$$

m_1 = Kuru ölçüm

m_2 = Su içerisinde alandıktan sonraki ölçüm

4.3.11. Porozite ölçümü

3 adet numunede porozite ölçümleri Quantachrome poremaster cihazında gerçekleştirilmiştir.

Deney parametreleri:

Civa yüzey gerilimi: 480,00 erg/cm², civa temas açısı: 140,00°C.

4.3.12. Basma deneyi

Çatlakların basma yükü altında kapanmaya zorlanması ve diğer hataların etkisinin daha düşük olması nedeniyle seramik malzemeler genellikle çekme

dayanımlarından daha yüksek basma dayanımlarına sahiptir. Bazı mühendislik seramiklerinde yaygın olarak kullanılırlar [53].

3 adet çapı 3 cm, boyu 6 cm olan silindir biçiminde hazırlanan numunelerin basma deneyleri ZWICK Z 250 Universal cihazında gerçekleştirilmiştir.

4.3.13. Fırın kullanımı

Şekillendirilmiş ürünün kullanım amacına hizmet edecek biçimde deformasyon ve erime noktasını aşmayacak ve yeterli dayanıklılık, sertlik, boyutça küçülme özelliklerini kazandıracak pişme sıcaklığının belirlenmesi önemlidir [54].

Fırın kullanımı için hazırlanan numuneler Protherm marka fırında 1600°C ve 1000°C' de, Nüve MF120 marka fırında 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C' de sinterlenmiştir. Soğuma doğal şartlarda gerçekleştirilmiştir.

4.3.14. Hidrolik pres kullanımı

Elektronik seramikler, karo seramikler, aşındırma-kesme diskleri, ve yapısal kil ürünleri gibi basit biçimli seramik parçaların üretiminde presleme yöntemi kullanılır. Bu yöntemle numuneler şekillendirilerek presleme özellikleri incelenmiştir [53].

Numune olarak 3 farklı pirofillit örneği ve hazırlanan reçete karışımı toz halde 5 gr tartılarak 41x8 mm kalıpta, 40 ton basınç altında OHC marka hidrolik pres kullanılarak numuneler basılmıştır.

4.3.15. Termal genleşme katsayısının belirlenmesi

Bu yöntemde ihmal edilebilir yük altında ve kontrollü sıcaklık programına tabi tutulan bir maddenin boyutları sıcaklığın fonksiyonu ile ölçülür. Dilatometre ortalama doğrusal termal genleşme katsayısının ölçülmesini sağlar. Dilatometre özellikle hacim ve uzunluk değişimine yol açacak bileşiklerin yapısında meydana gelecek değişimleri saptamak için oldukça uygun bir tekniktir. Faz değişimi, polimorfik dönüşümler ve cam geçiş gibi farklı değişiklikler bu teknikle

saptanabilir. Hazırlanan deney numuneleri lineer ısı genleşme katsayısı (CTE) ölçümleri, NETZSCH marka DIL 402C model dilatometre cihazında ölçülmüştür. 30°C ile 200°C sıcaklık arasında, hava atmosferi koşullarında 10°C/dk ısıtma hızı verilerek genleşme katsayısı tayin edilmiştir.

4.3.16. BET yüzey alanı

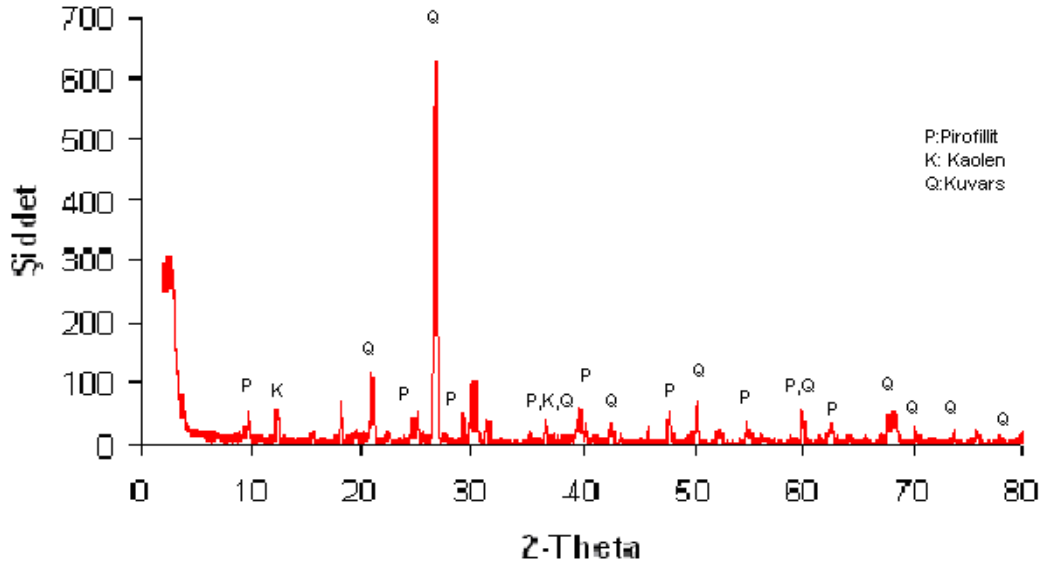
BET cihazı toz veya yığınsal numunelerde yüzey alanı ölçümleri ile nano, mezo ve makro por boyutu ve por boyut dağılımı analizlerinde kullanılmaktadır. Ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeni ile atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplanmaktadır [55].

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

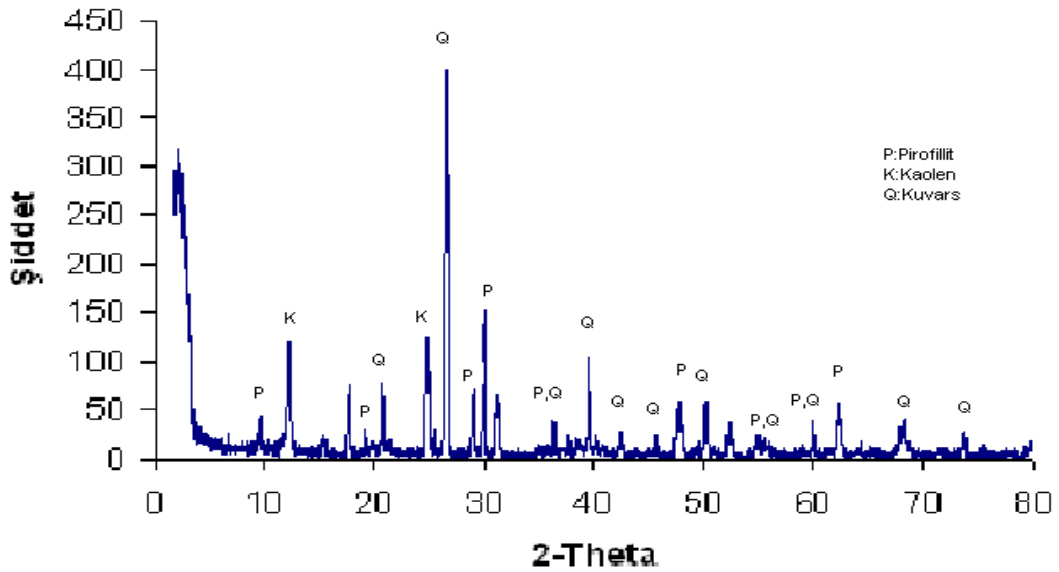
5.1. X-Işını Kırınımı Analizleri (XRD)

Pirofillit örneklerinin, İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yaptırılan XRD analizi sonuçları Şekil 5.1-3' de verilmiştir.

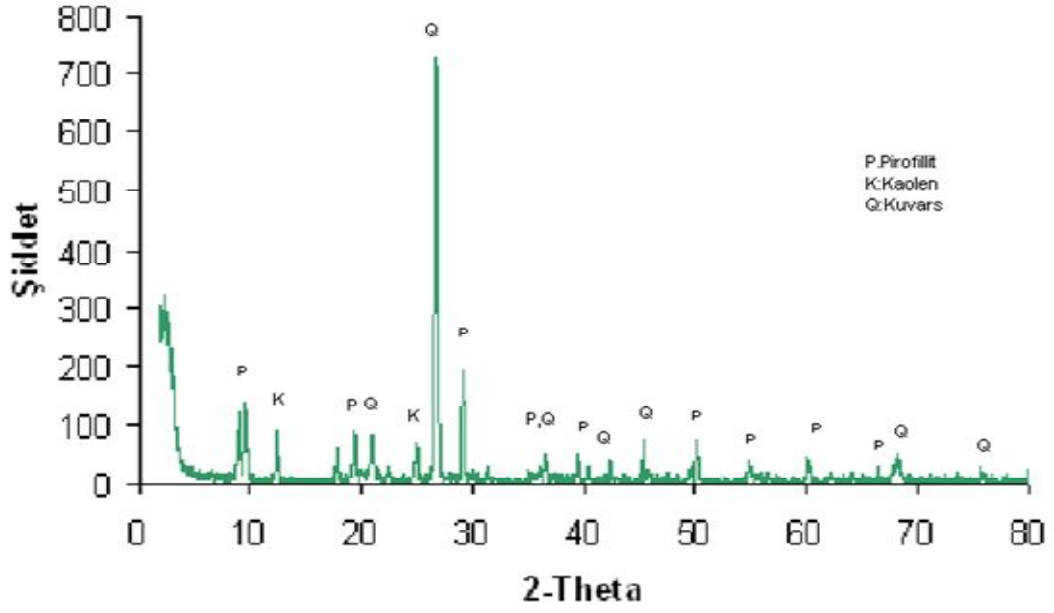
Yapılan XRD analizinde, pirofillit, kuvars ve kaolen minerallerinden oluştuğu saptanmıştır.



Şekil 5.1. P1 pirofillitin X Işını Difraktogramı

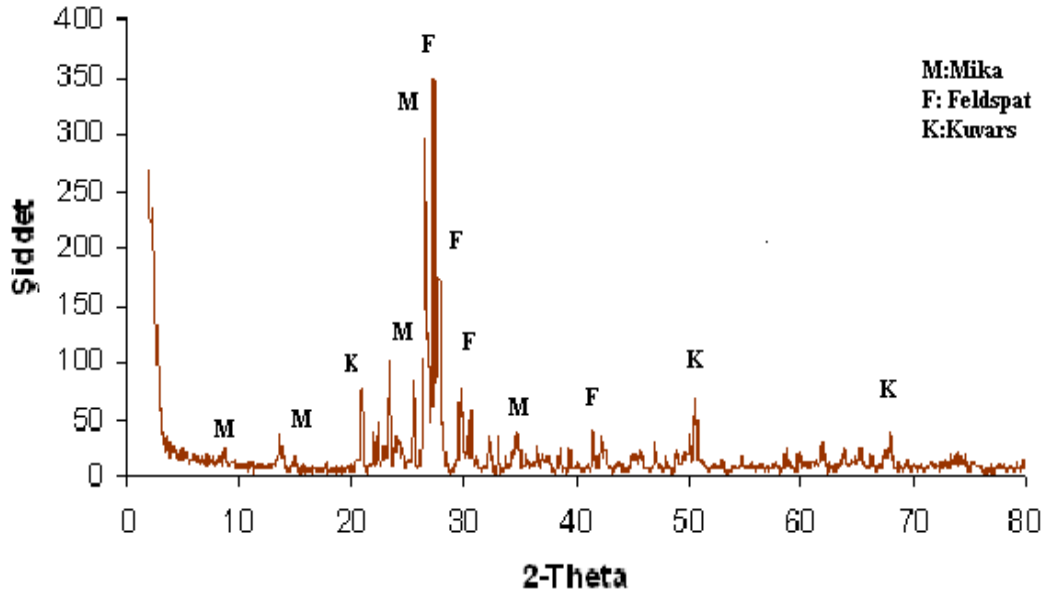


Şekil 5.2. P2 pirofillitin X Işını Difraktogramı



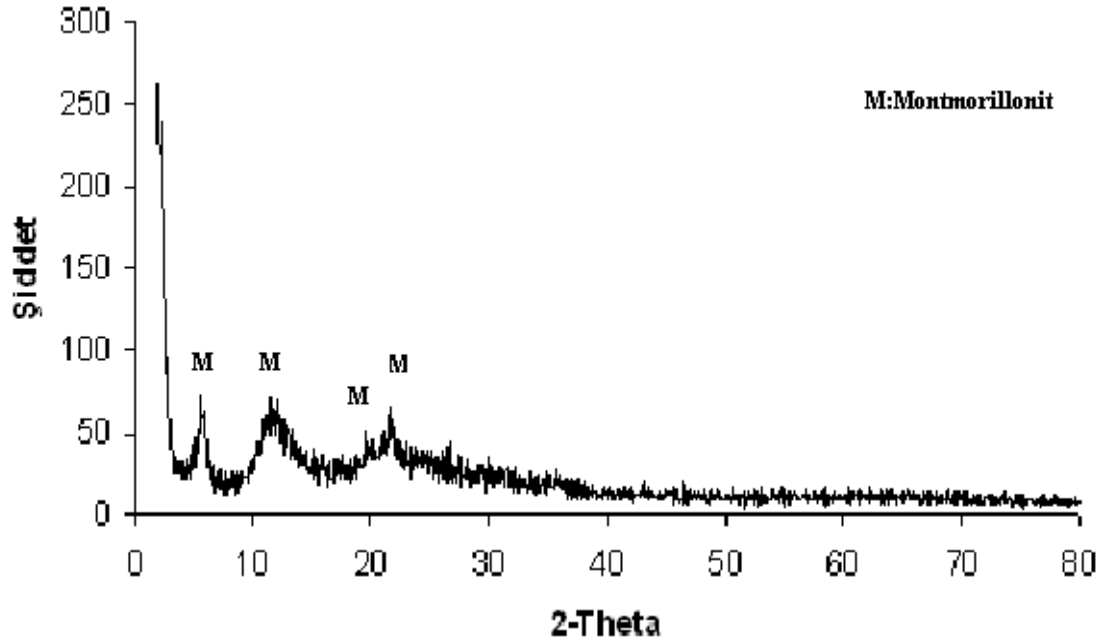
Şekil 5.3. P3 pirofillitin X Işını Difraktogramı

K-Feldspatinın XRD analizinde mika, feldspat ve kuvars minerallerinin pikleri Şekil 5.4' de görülmektedir.



Şekil 5.4. K-Feldspatın X Işını Difraktogramı

Ünye Kilinin XRD analizinde montmorillonit pikleri Şekil 5.5' de görülmektedir.

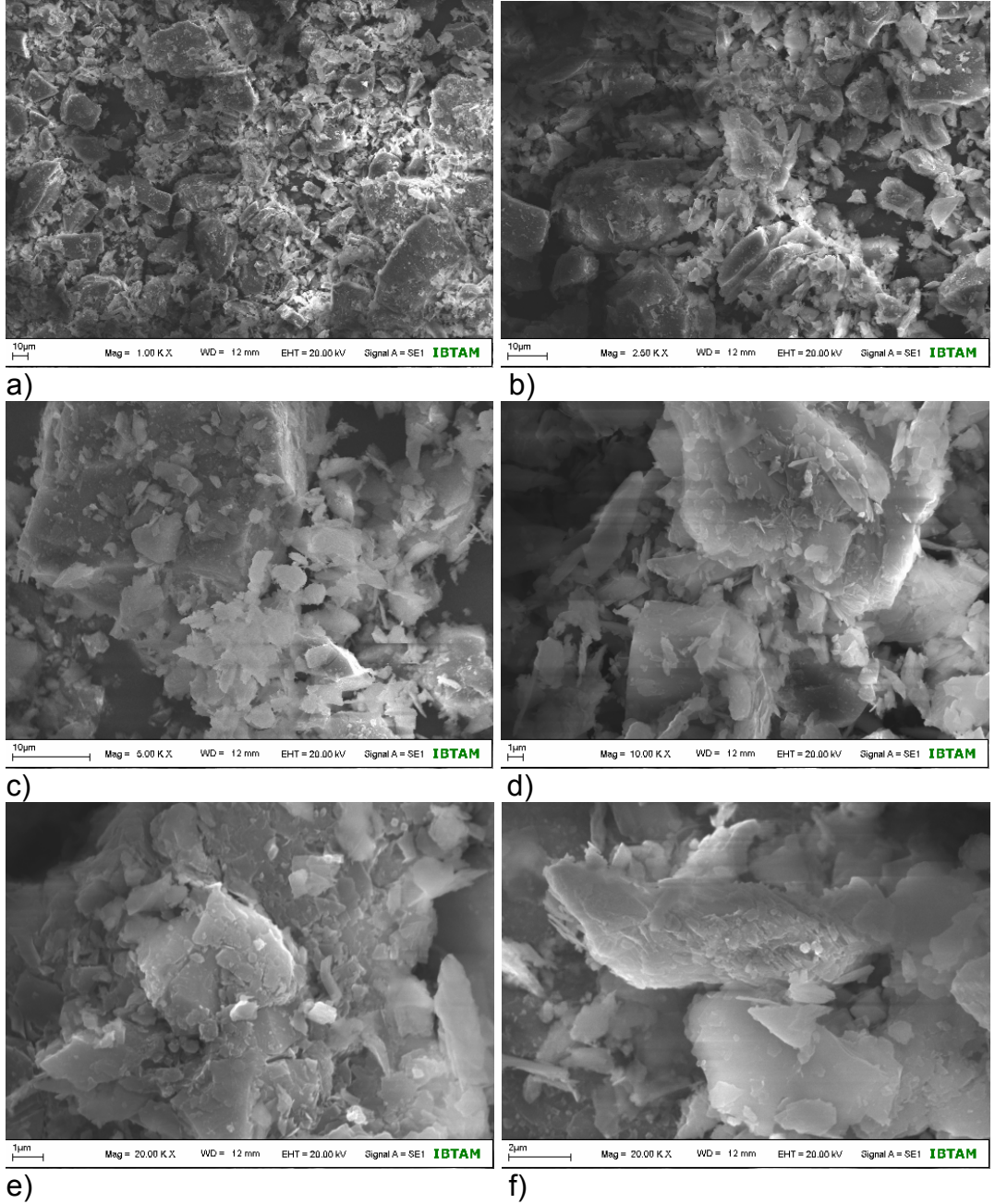


Şekil 5.5. Ünye Kilinin X Işını Difraktogramı

Ünye kilinin XRD analizlerinden elde edilen sonuçlarda montmorillonit minerali içerdiği bu nedenle hazırlanan çamurların plastikliğini arttırdığı yapılan deneysel çalışmalarda gözlenmiştir.

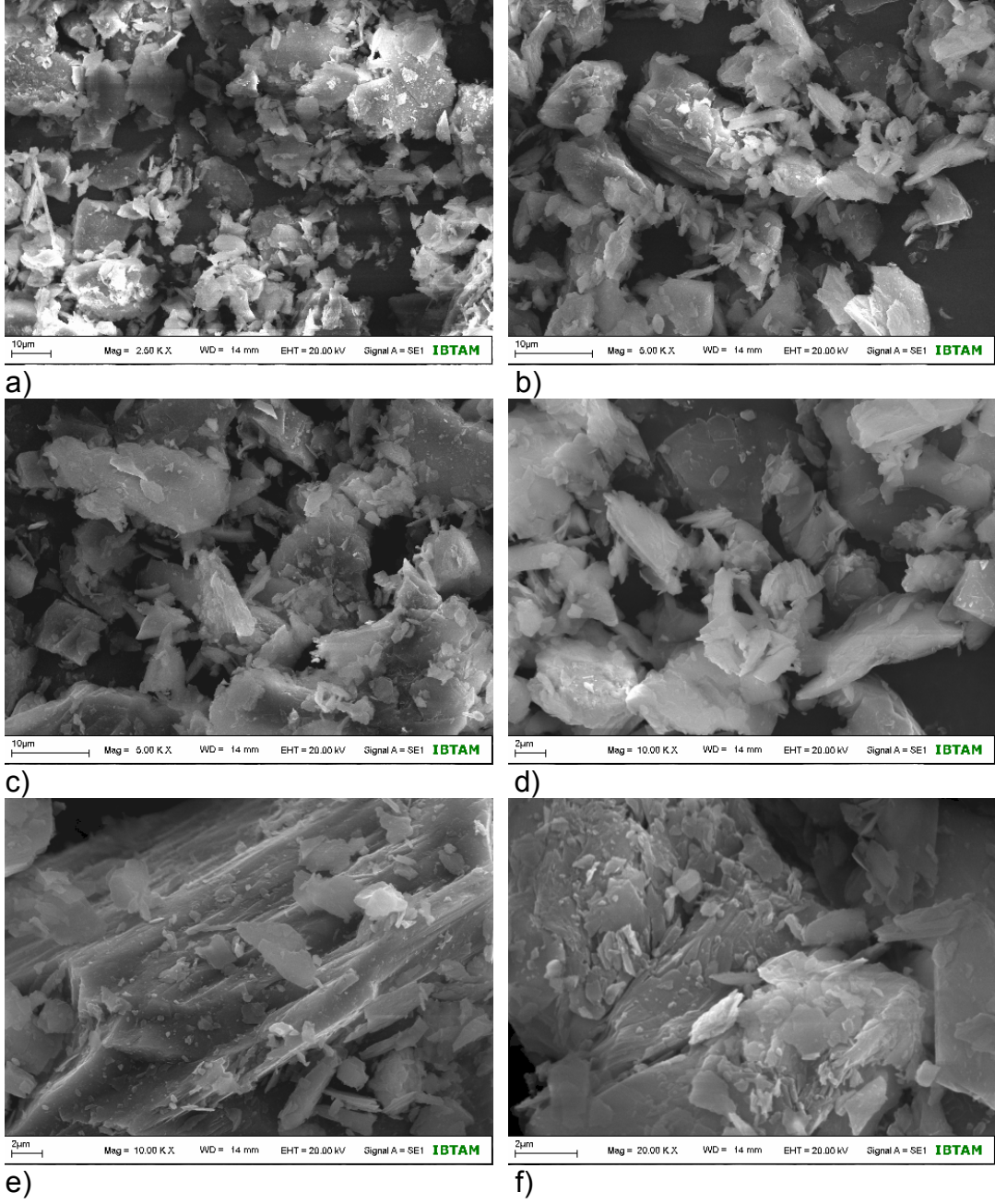
5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM)

İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında 1.00, 2.00, 5.00, 10.00, 20.00 KX büyütme oranı ile çektirilen SEM görüntüleri Şekil 5.6-8'de verilmiştir.



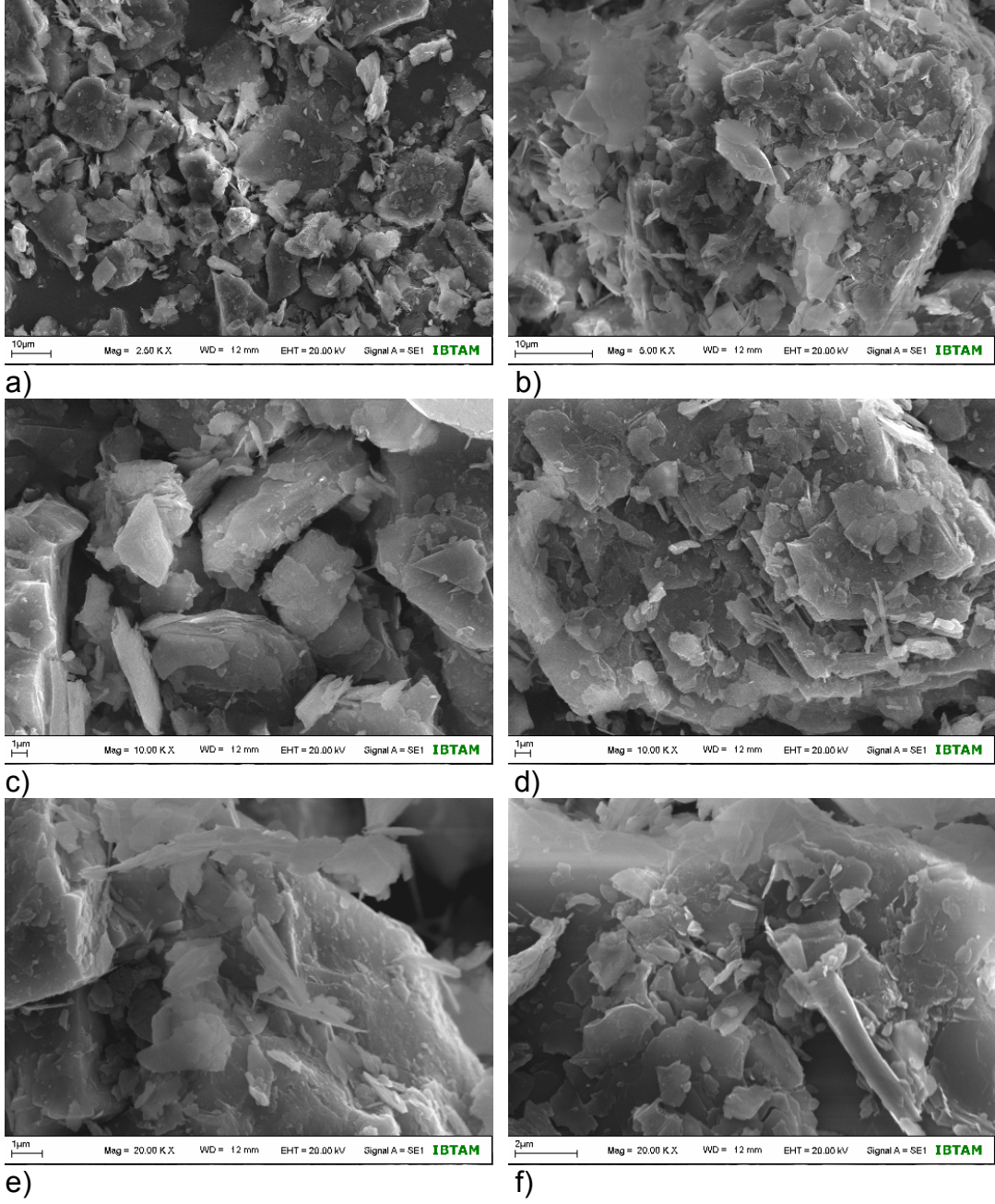
Şekil 5.6. P1 Pirofillitin SEM görüntüleri

P1 pirofillitinin SEM görüntüleri incelendiğinde, yassı, üst üste yığılmış, levhamsı ve yapraksı kristaller içerdiği gözlenmiştir.



Şekil 5.7. P2 Pirofillitin SEM görüntüleri

P2 pirofillitinin SEM görüntüleri incelendiğinde, yassı, üst üste yığılmış, levhamsı ve yapraksı kristaller içerdiği gözlenmiştir.

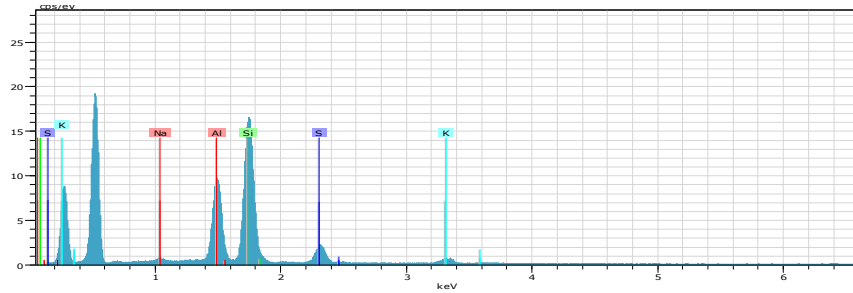
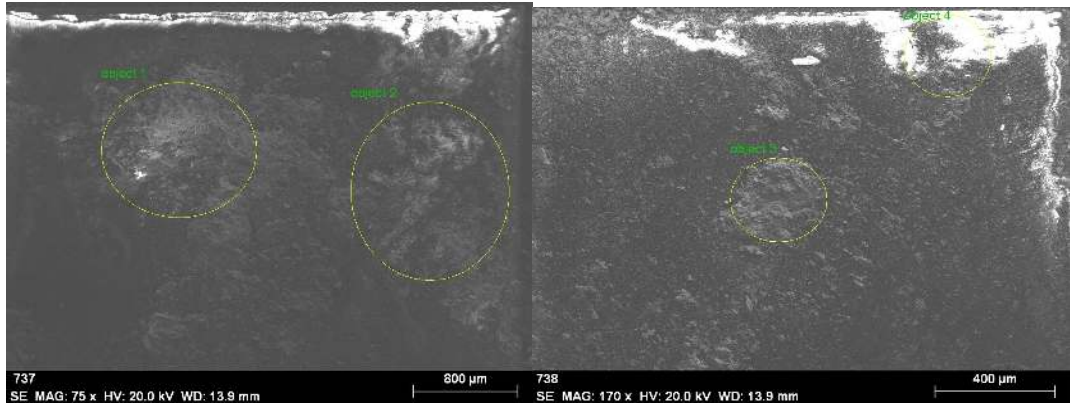


Şekil 5.8. P3 Pirofillitin SEM görüntüleri

P3 pirofillitinin SEM görüntüleri incelendiğinde, yassı, üst üste yığılmış, levhamsı ve yapraksı kristaller içerdiği gözlenmiştir.

5.3. EDX Analizleri

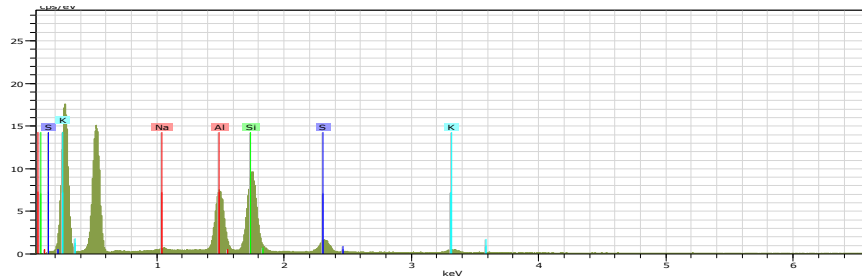
Pirofillit örneklerinin farklı bölgeleri için EDX sonuçları Şekil 5.9-11’ de görülmektedir. Total (toplam) bulgulardaki sonuçlarının 100’ ün altında olmasının nedeni içerdiği oksijenden kaynaklanmaktadır.



object 1-(P1)

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Na	11	K-series	0.16	0.52	0.65	0.0
Al	13	K-series	7.95	25.83	27.37	0.4
Si	14	K-series	17.35	56.35	57.36	0.8
S	16	K-series	3.78	12.29	10.96	0.2
K	19	K-series	1.54	5.01	3.66	0.1

Total: 30.79 100.00 100.00

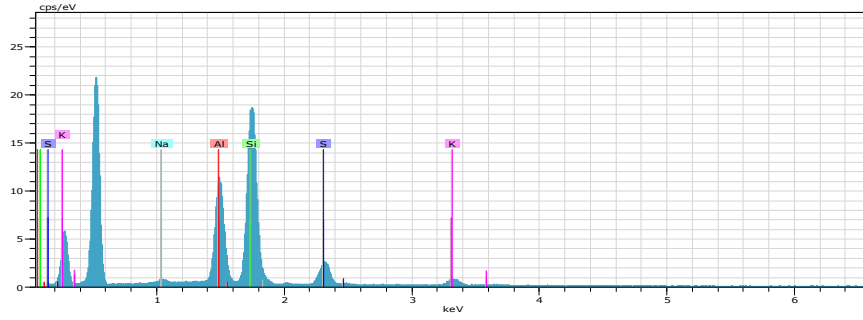


object 2 (P1)

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Na	11	K-series	0.19	0.80	1.00	0.0
Al	13	K-series	6.70	28.87	30.75	0.4

Si	14	K-series	11.64	50.13	51.30	0.5
S	16	K-series	3.01	12.95	11.61	0.1
K	19	K-series	1.69	7.26	5.34	0.1

Total: 23.22 100.00 100.00

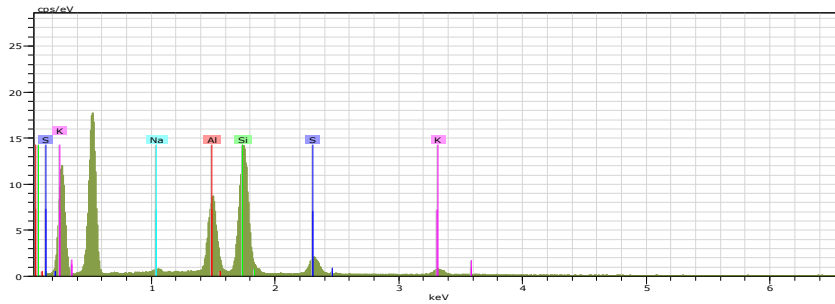


object 3 (P1)

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
----	----	--------	------------------	-------------------	-------------------	--------------

Na	11	K-series	0.26	0.74	0.92	0.0
Al	13	K-series	9.22	25.82	27.33	0.5
Si	14	K-series	19.91	55.73	56.67	0.9
S	16	K-series	4.78	13.39	11.93	0.2
K	19	K-series	1.55	4.33	3.16	0.1

Total: 35.73 100.00 100.00



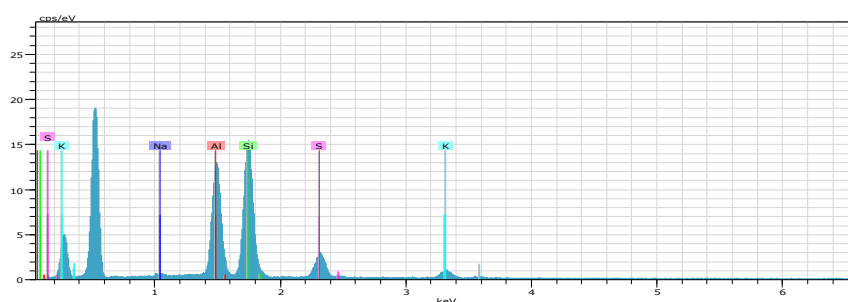
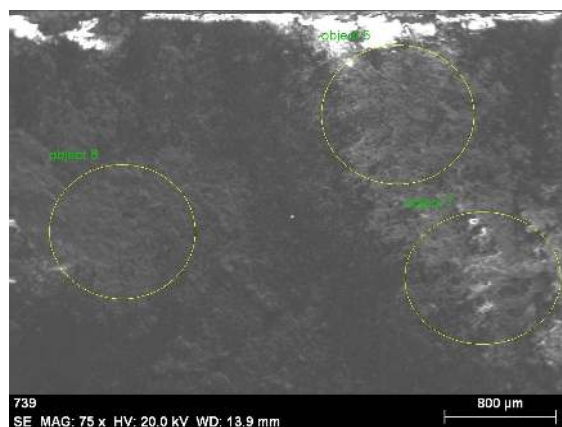
object 4 (P1)

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
----	----	--------	------------------	-------------------	-------------------	--------------

Na	11	K-series	0.23	0.86	1.08	0.0
Al	13	K-series	6.84	25.48	27.15	0.4
Si	14	K-series	14.48	53.95	55.23	0.6
S	16	K-series	3.39	12.63	11.32	0.2
K	19	K-series	1.90	7.09	5.21	0.1

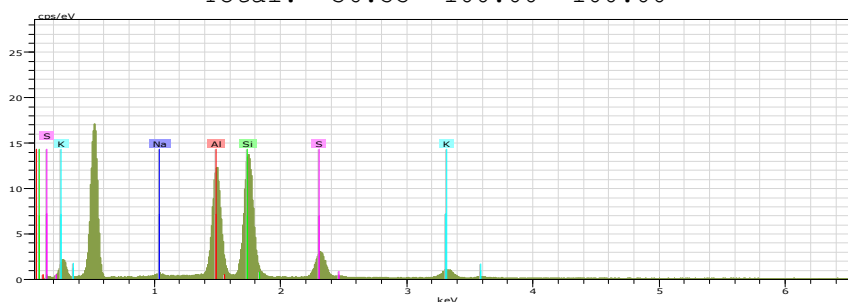
Total: 26.84 100.00 100.00

Şekil 5.9. P1 Pirofillit örneğinin farklı bölgeleri için EDX sonuçları



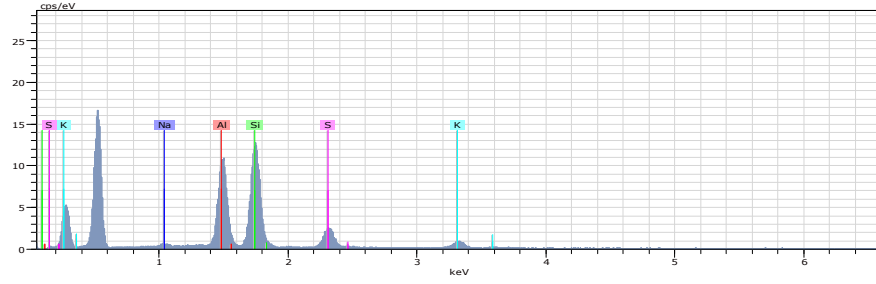
object 5 (P2)

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Na	11	K-series	0.16	0.43	0.53	0.0
Al	13	K-series	11.30	30.90	32.89	0.6
Si	14	K-series	17.44	47.71	48.79	0.8
S	16	K-series	5.43	14.85	13.30	0.2
K	19	K-series	2.23	6.11	4.49	0.1
Total:			36.55	100.00	100.00	



object 6 (P2)

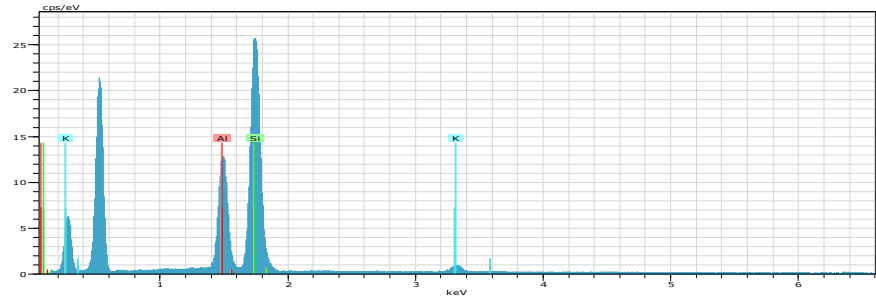
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Na	11	K-series	0.21	0.54	0.68	0.0
Al	13	K-series	11.92	30.55	32.69	0.6
Si	14	K-series	17.75	45.50	46.78	0.8
S	16	K-series	6.16	15.79	14.22	0.3
K	19	K-series	2.97	7.62	5.63	0.1
Total:			39.02	100.00	100.00	



object 7(P2)

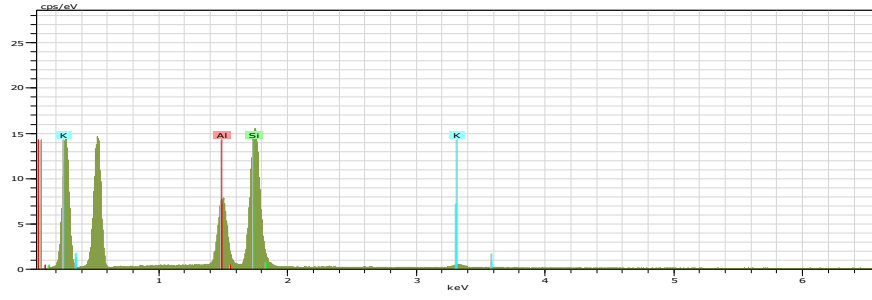
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Na	11	K-series	0.65	1.59	1.98	0.1
Al	13	K-series	13.18	32.05	33.99	0.7
Si	14	K-series	19.08	46.39	47.26	0.8
S	16	K-series	5.54	13.47	12.02	0.2
K	19	K-series	2.67	6.50	4.75	0.1
Total:			41.13	100.00	100.00	

Şekil 5.10. P2 Pirofillit örneğinin farklı bölgeleri için EDX sonuçları



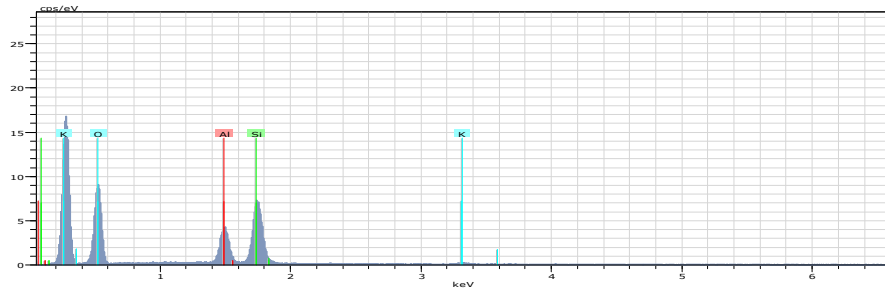
object 8 (P3)

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Al	13	K-series	7.11	25.65	26.78	0.4
Si	14	K-series	19.28	69.53	69.74	0.9
K	19	K-series	1.34	4.83	3.48	0.1
Total:			27.72	100.00	100.00	



object 9 (P3)

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Al	13	K-series	7.45	29.75	31.00	0.4
Si	14	K-series	16.44	65.63	65.69	0.7
K	19	K-series	1.16	4.62	3.32	0.1
Total:			25.05	100.00	100.00	



object 10 (P3)

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
O	8	K-series	84.06	84.06	90.22	1.9
Al	13	K-series	5.56	5.56	3.54	0.3
Si	14	K-series	9.78	9.78	5.98	0.5
K	19	K-series	0.60	0.60	0.26	0.1
Total:			100.00	100.00	100.00	

Şekil 5.11. P3 Pirofillit örneğinin farklı bölgeleri için EDX sonuçları

P1, P2, P3 pirofillit örneklerinin EDX sonuçları incelendiğinde en fazla orana sahip elementin oksijen olduğu, silisyum ve alüminyum değerlerinin de yüksek olduğu görülmüştür.

5.4. Elementel Analiz Sonuçları

Kullanılan Pirofillit, K-feldspat ve Ünye kilinin kimyasal analizi Çizelge 5.1-3' de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Pirofillitin kimyasal analiz sonuçları

Madde (%)	P1	P2	P3
SiO ₂	54,53	53,77	73,85
Al ₂ O ₃	29,19	25,90	21,82
Fe ₂ O ₃	0,59	0,44	0,39
TiO ₂	0,66	0,38	0,53
CaO	0,16	0,04	0,06
MgO	0,26	0,22	0,27
Na ₂ O	0,77	0,80	0,35
K ₂ O	2,12	2,74	1,62
SO ₃	13,90	15,67	0,35

P3 pirofillitinin SiO₂ oranının diğer örneklerden yüksek olduğu, Al₂O₃ oranının ise diğerlerine oranla düşük olduğu görülmektedir. SO₃ oranı P2 ve P1 pirofillitlerinde yüksektir. Pirofillitler içerisindeki SO₃ değeri istenen değerin üzerinde olduğundan çamurdan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde pirofillit, Çizelge 2.3' de görüldüğü gibi ince seramik kili olarak, zenginleştirme işlemleri sonucunda demir oranının azaltılmasıyla Çizelge 3.5'e göre refrakter, cam elyaf ve Çizelge 3.8 incelendiğinde vitrifiye sanayinde, kuvars yüzdesinin artırılmasıyla da fayans ve yer karosunda kullanılabilir. Yüksek alümina içeriği, beyaz olması, düşük demir içeriği nedeniyle, pirofillitin seramikte kullanımı avantaj sağlamaktadır.

Çizelge 5.2. K-Feldspatın kimyasal analiz sonuçları

Madde (%)	K-Feldspat
SiO ₂	71,26
Al ₂ O ₃	16,65
Fe ₂ O ₃	0,21
P ₂ O ₃	0,28
CaO	0,70
MgO	0,35
Na ₂ O	3,17
K ₂ O	9,26
SO ₃	0,40

Çizelge 5.3. Ünye kilinin kimyasal analiz sonuçları

Madde (%)	Ünye Kili
SiO ₂	84,58
Al ₂ O ₃	11,87
Fe ₂ O ₃	1,93
TiO ₂	0,11
CaO	1,90
MgO	1,78
Na ₂ O	0,34
K ₂ O	0,25

K-feldspat ve Ünye kilinde SiO₂ miktarının diğer oksitlere göre daha yüksek olduğu yapılan analizler sonucunda Çizelge 5.2-3' de görülmektedir. Ünye kilindeki demir ve kuvars oranı yüksek olduğundan, bu oranın yapılacak zenginleştirme işlemleri sonucunda düşürülmesi gerekmektedir.

5.5. Elektrolit Deneyi

Hazırlanan farklı reçetelere %0,3-1 camsuyu ilavesi ile akışkanlık özelliği kontrol edilmiş, cam suyu miktarı arttıkça akışkanlığı artmış ve

şekillendirilmesinde daha olumlu sonuçlar alınmıştır. Pirofillitin plastik özelliğinin az olması nedeniyle hazırlanacak reçetelerde, plastikliği yüksek olan bir başka kille desteklenmesi gerektiği, yapılan deneyler sonucu anlaşılmıştır. Hazırlanan reçetelerde pirofillit oranının yüksek olması, plastik özelliği olan Ünye kilinin oranının düşük olması nedeniyle, reçetelerin yaş döküm için gerekli koşulları sağlamadığı saptanmıştır.

5.6. Tane Boyut Dağılım Analizi

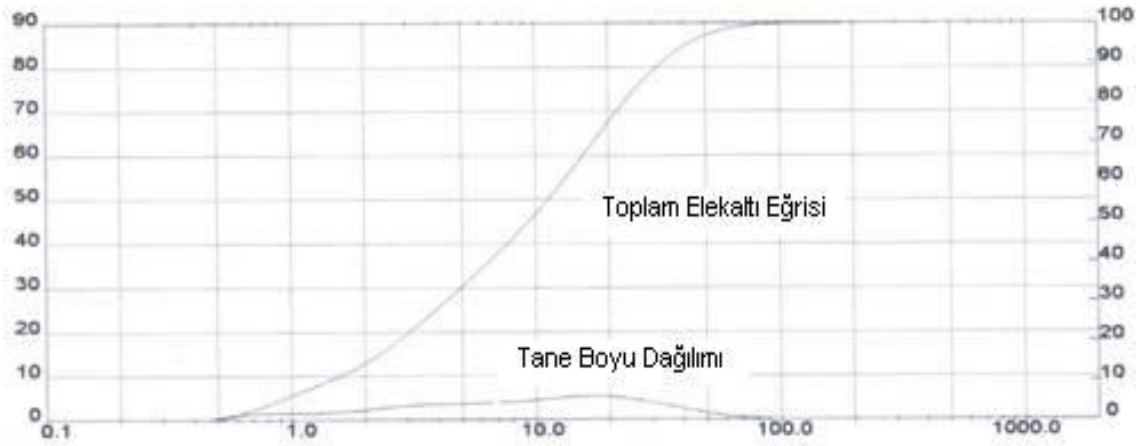
Çizelge 5.4. PÇ1, PÇ2, PÇ3 numunelerine ait tane boyut dağılım değerleri

Örnek No	d (0.10)	d (0.50)	d (0.90)
PÇ1	1,44 μm	9,37 μm	33,01 μm
PÇ2	1,72 μm	9,64 μm	31,72 μm
PÇ3	2,28 μm	14,96 μm	56,72 μm

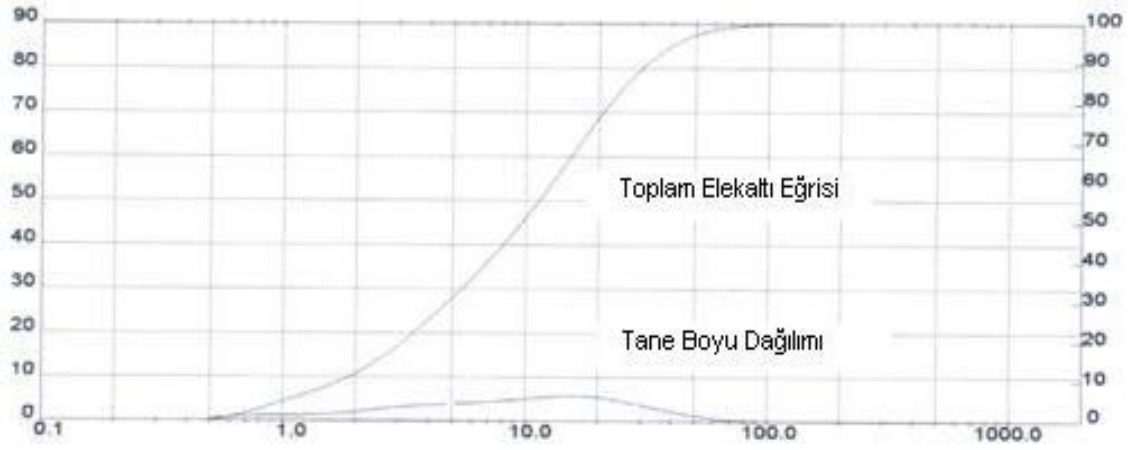
d (0.10) :Numunenin % 10' unun geçtiği boyut

d (0.50) :Numunenin % 50' sinin geçtiği boyut

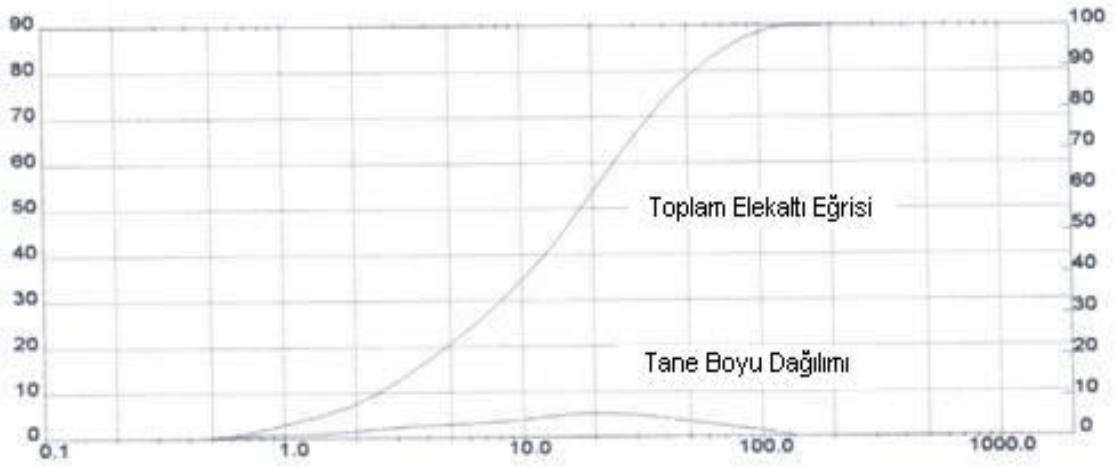
d (0.90) :Numunenin % 90' ının geçtiği boyut



Şekil 5.12. PÇ1 Reçetesine ait tane boyut dağılımı



Şekil 5.13. PÇ2 Reçetesine ait tane boyut dağılımı



Şekil 5.14. PÇ3 Reçetesine ait tane boyut dağılımı

- x eksenini : Tane boyu (μm)
- y sol eksenini : Toplam geçen miktar (%)
- y sağ eksenini : Dağılım (%)

Numunenin % 90' ının geçtiği boyut PÇ1 numesinde 33,01 μm , PÇ2 numesinde 31,72 μm , PÇ3 numesinde 56,72 μm olduğu Çizelge 5.4' de görülmektedir. Reçetelere ait tane boyut dağılımı Şekil 5.12-14' de verilmiştir.

5.7. Litre Ağırlık Ölçümleri

Hazırlanan reçetelerin litre ağırlıkları 1350-1400 gr/lt olarak tespit edilmiştir. Litre ağırlığının normal şartlardan (1600-1800 gr/lt) düşük çıkması

akışkanlığının çok az olmasından dolayı ilave edilen su miktarından kaynaklanmaktadır.

5.8. Kalınlık Alma Ölçümleri

Yapılan deneysel çalışmalarda; hazırlanan döküm çamuru, kalıplara dökülerek kalınlık alma sürelerine bakılmış, hızlı bir şekilde taneciklerin birbirine doğru hareket ettiği gözlemlenmiş, 5 dakika süre ile istenen et kalınlığına ulaşıldığı görülmüştür.

5.9. Kuru, Pişme ve Toplam Küçülmesi Ölçümleri

Hazırlanan reçeteler, Ünye kili ve katkısız pirofillit örneklerinin kuru küçülme değerleri Çizelge 5.5' de verilmiştir.

Çizelge 5.5. PÇ1, PÇ2, PÇ3, Ünye kili, P1, P2, P3 numunelerine ait % kuru küçülme değerleri

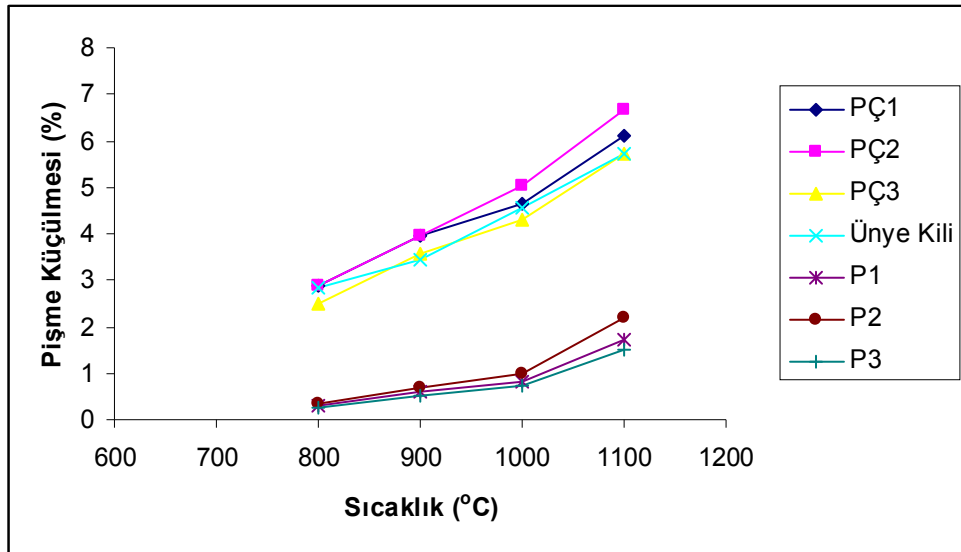
Örnek No	% Kuru Küçülmesi
PÇ1	7
PÇ2	7,33
PÇ3	6,67
Ünye Kili	12,5
P1	0,28
P2	0,3
P3	0,25

Hazırlanan reçeteler, Ünye kili ve katkısız pirofillit örneklerinin pişme küçülme değerleri Çizelge 5.6' da verilmiştir.

Çizelge 5.6. PÇ1, PÇ2, PÇ3, Ünye kili, P1, P2, P3 numunelerine ait % pişme küçülme değerleri

Örnek No	% Pişme Küçülmesi			
	800°C	900°C	1000°C	1100°C
PÇ1	2,87	3,94	4,66	6,09
PÇ2	2,88	3,96	5,04	6,67
PÇ3	2,5	3,57	4,29	5,71
Ünye Kili	2,86	3,43	4,57	5,71
P1	0,3	0,6	0,83	1,73
P2	0,33	0,7	1	2,21
P3	0,25	0,5	0,75	1,5

Kuvars oranı fazla olan P3 pirofillitinin küçülme değerinin diğer örneklerle göre daha düşük olduğu saptanmıştır. Kuvars oranı en düşük olan P2 pirofillitinde küçülme değerlerinin yüksek olduğu Şekil 5.15' deki grafikte görülmektedir.



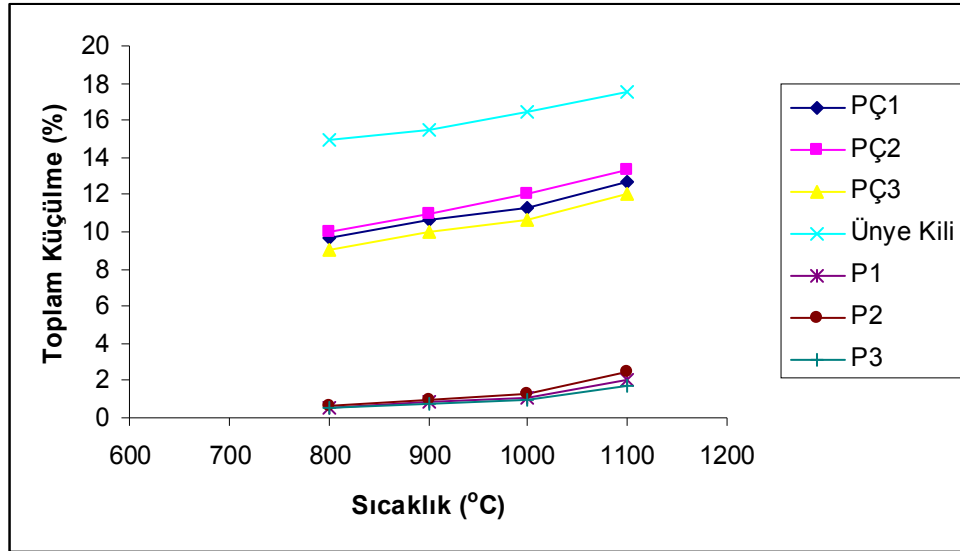
Şekil 5.15. PÇ1, PÇ2, PÇ3, Ünye kili, P1, P2, P3 numunelerine ait pişme küçülme ölçümlerinin grafiksel gösterimi

Hazırlanan reçeteler, Ünye kili ve katkısız pirofillit örneklerinin toplam küçülme değerleri Çizelge 5.7' de verilmiştir.

Çizelge 5.7. PÇ1, PÇ2, PÇ3, Ünye kili, P1, P2, P3 numunelerine ait % toplam küçülme değerleri

Örnek No	% Toplam Küçülme			
	800°C	900°C	1000°C	1100°C
PÇ1	9,67	10,67	11,33	12,67
PÇ2	10	11	12	13,33
PÇ3	9	10	10,67	12
Ünye Kili	15	15,5	16,5	17,5
P1	0,58	0,88	1,1	2
P2	0,63	1	1,3	2,5
P3	0,5	0,75	1	1,75

Kuvars oranlarına bağlı olarak toplam küçülme değerlerinin değiştiği, kuvars içeriği fazla olan P3 pirofillitinin, diğer örneklerle göre toplam küçülme değerinin düşük olduğu, sıcaklık artışına bağlı olarak toplam küçülme değerlerinin arttığı Şekil 5.16' daki grafikte görülmektedir.



Şekil 5.16. PÇ1, PÇ2, PÇ3, Ünye Kili, P1, P2, P3 numunelerine ait toplam küçülme ölçümlerinin grafiksel gösterimi

Pirofillitin kuru ve pişme küçülmesi çok düşük olduğundan seramik duvar karosu üretiminde kullanılabilir. Kuru ve pişme küçülmesi değerlerinin düşük olması kuvars oranının fazla olmasından kaynaklanmıştır. Pirofillitin kuru ve

pişme küçülme değerleri düşük olduğundan elde edilecek ürünlerin üretiminde kolaylık sağlamaktadır.

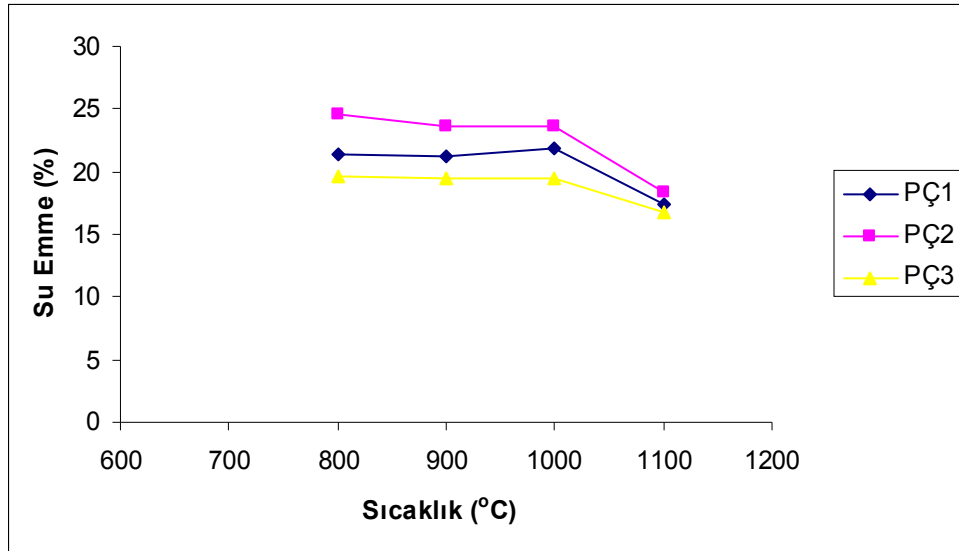
5.10. Su Emme Deneyi

Hazırlanan reçetelerin yoğunluk ve su emme değerleri Çizelge 5.8' de verilmiştir.

Çizelge 5.8. PÇ1, PÇ2, PÇ3 numunelerine ait yoğunluk ve % su emme değerleri

Örnek No	Yoğunluk (gr/cm ³)	Su Emme (%)			
		800°C	900°C	1000°C	1100°C
PÇ1	1,54	21,33	21,23	21,86	17,40
PÇ2	1,42	24,52	23,58	23,55	18,30
PÇ3	1,56	19,55	19,52	19,50	16,78

Su emme değerlerine bakıldığında en düşük su emme miktarının 1100°C de olduğu bulunmuştur. Sıcaklık artışına bağlı olarak su emme değerlerinin azaldığı görülmektedir. Kuvars içeriği fazla olan P3 pirofillitinin su emme değerinin diğer örneklerle göre düşük olduğu Şekil 5.17' deki grafikte görülmektedir. Su emme değerleri kuvars miktarına bağlı olarak değişmektedir. Kuvars miktarı arttıkça su emme değerlerinin düştüğü yapılan deneysel çalışmalar sonucunda gözlenmiştir.



Şekil 5.17. PÇ1, PÇ2, PÇ3 numunelerine ait yoğunluk ve % su emme ölçümlerinin grafiksel gösterimi

5.11. Porozite Ölçümü

Çizelge 5.9. PÇ1, PÇ2, PÇ3 numunelerine ait toplam gözenek miktarı

Örnek No	Toplam Gözeneklilik Miktarı (%)
PÇ1	85,091
PÇ2	85,912
PÇ3	88,733

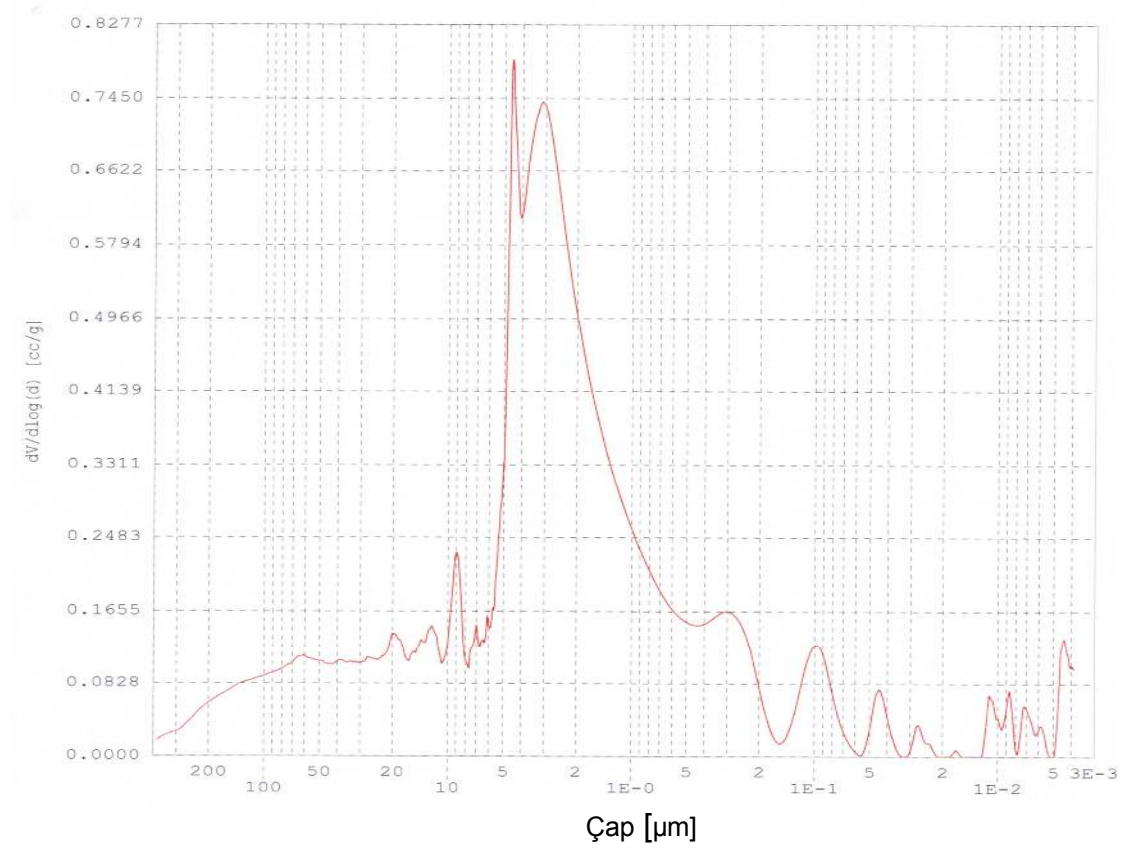
PÇ3 numunesinin toplam gözeneklilik miktarının, diğer numunelere oranla daha yüksek olduğu Çizelge 5.9’ da görülmektedir. PÇ3 numunesindeki kuvars oranının yüksek olması, toplam gözeneklilik miktarını arttırmıştır.

5.12. Basma Deneyi

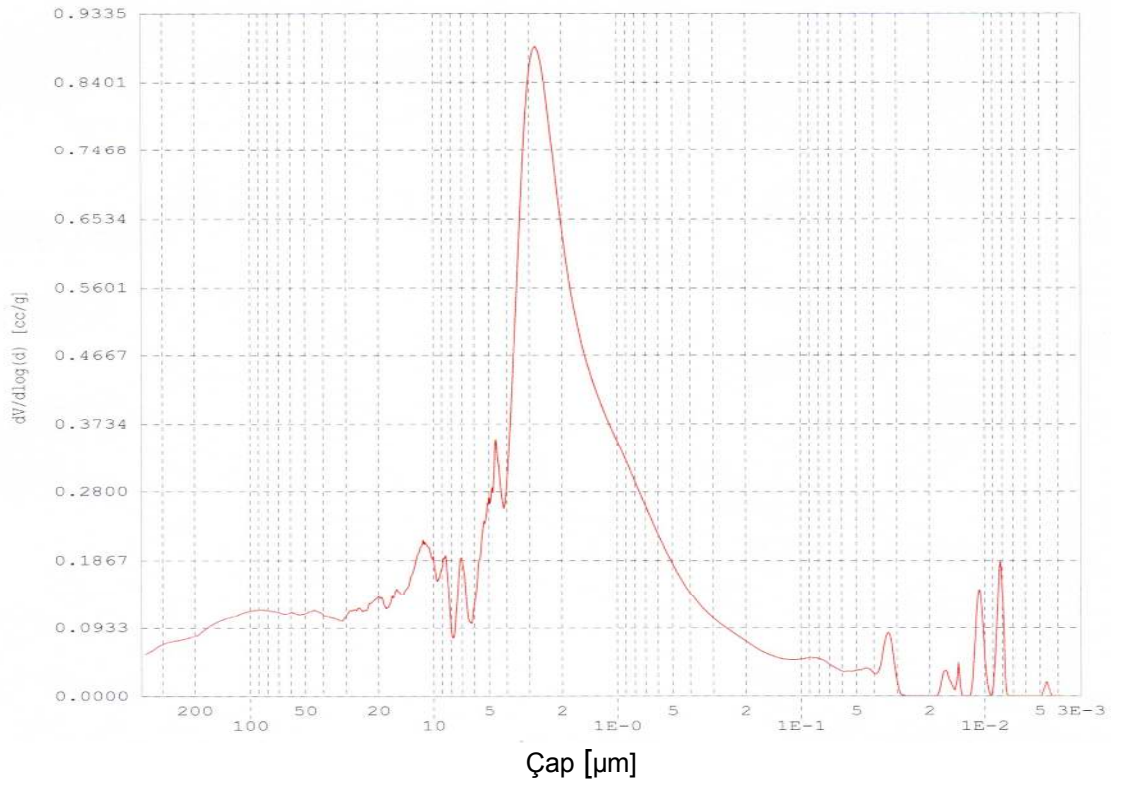
Çizelge 5.10. 1000°C’ de PÇ1, PÇ2, PÇ3 numunelerine ait basma dayanımı

Örnek No	Basma Dayanımı (MPa)
PÇ1	8,823±3,495
PÇ2	8,007±0,878
PÇ3	8,905±0,561

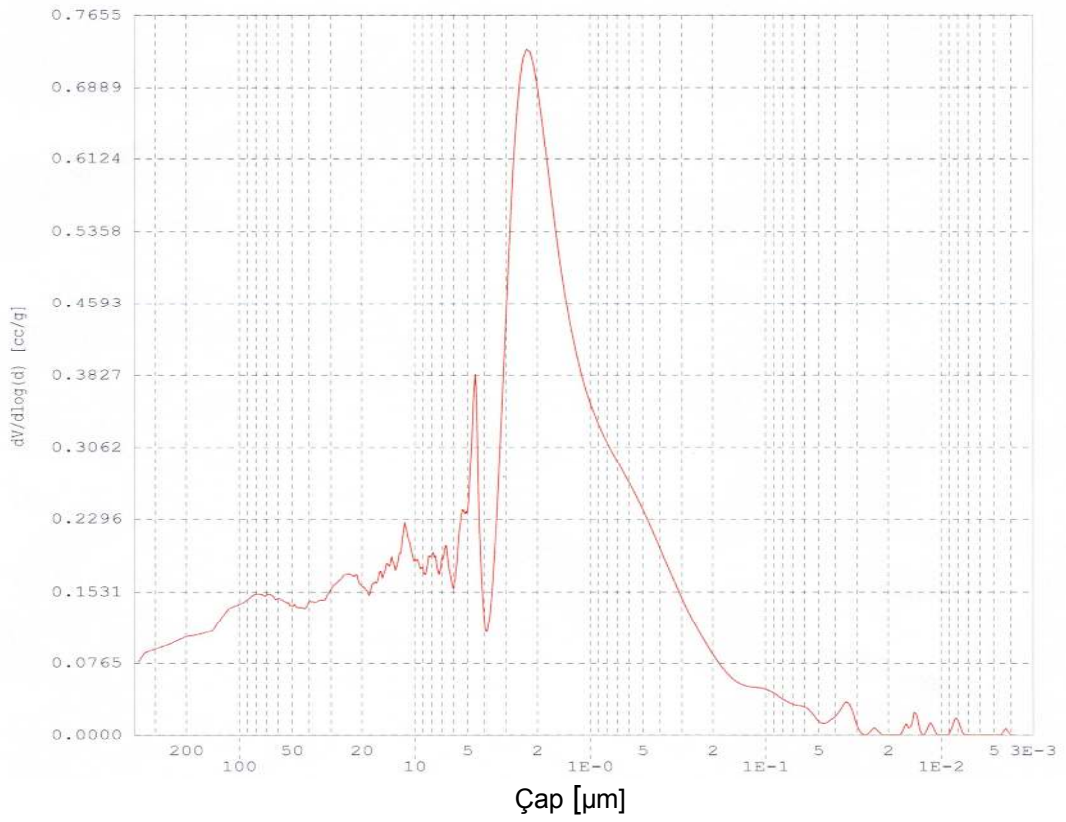
PÇ3 numunesine ait basma dayanımı değerinin, diğer numunelere kıyasla daha yüksek olduğu Çizelge 5.10' da görülmektedir. Pirofillit numunelerinde artan kuvars miktarına bağlı olarak dayanımın arttığı gözlemlenmiştir. Reçetelere ait basma dayanımı grafikleri Şekil 5.18-20' de görülmektedir.



Şekil 5.18. PÇ1 Reçetesine ait basma dayanımı

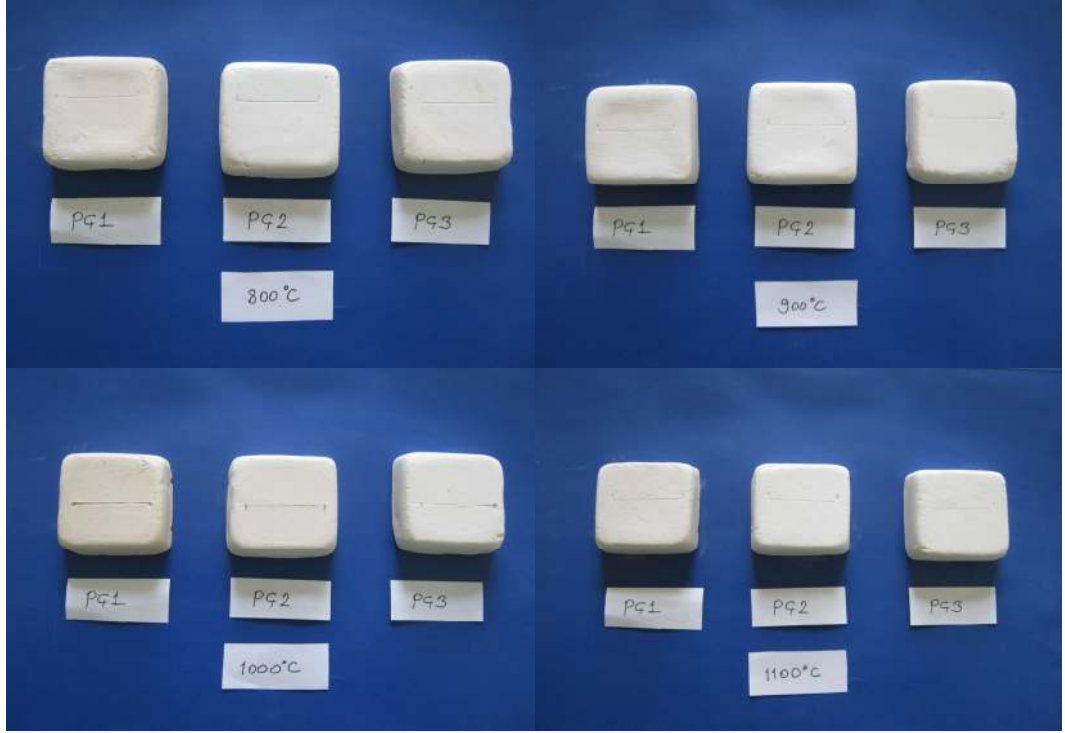


Şekil 5.19. PÇ2 Reçetesine ait basma dayanımı



Şekil 5.20. PÇ3 Reçetesine ait basma dayanımı

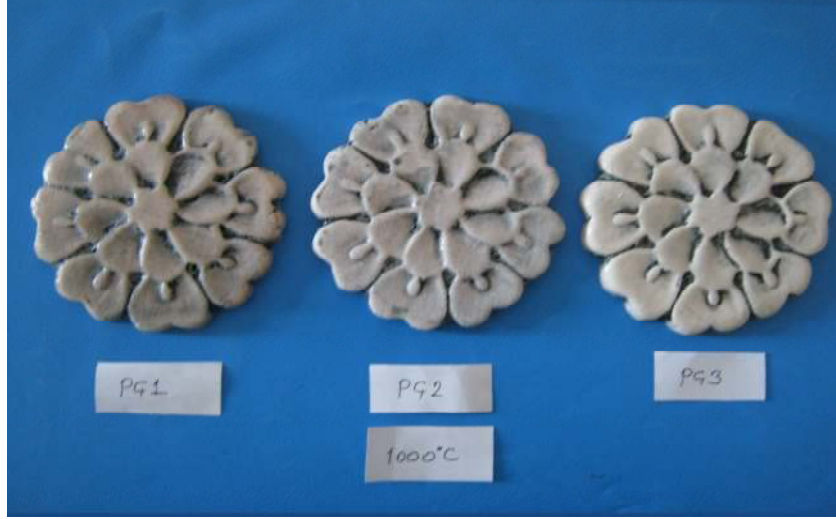
5.13. Fırın Kullanımı



Şekil 5.21. PÇ1, PÇ2, PÇ3 numunelerinin fırın kullanım sonrası görüntüleri



Şekil 5.22. Katkısız pirofillitin fırın kullanım sonrası görüntüleri



Şekil 5.23. PÇ1, PÇ2, PÇ3 numunelerinin, pirofillit içerikli kahverengi ve şeffaf sırlı fırın kullanım sonrası görüntüleri

1600°C’ de pişirilen numunelerde bünyede bozulmalar gözlemlenmiştir. Sıcaklık artıka numuneler daha sıkı bir yapı göstermiştir. Bünyede sıcaklık artışına bağılı olarak küçölme oranlarının arttığı görölmüştür. Numunelerinin fırın kullanım sonrası görüntüleri Şekil 5.21-23’ de verilmiştir. Numune renkleri birbirine çok yakın olmakla birlikte, en iyi pişme renginin PÇ3 numunesine ait olduğı görölmüştür.

Pirofillitin pişme rengi oldukça beyazdır. Hammaddelerin içerdğı safsızlıklardan kaynaklanan kirletici renkleri kapatma özelliğine sahiptir. Bu nedenle vitrifiye ve porselen sektöründe tercih edilebilir.

Hazırlanan numunelerin ısıı işlemler sonucunda mukavemetlerinin yüksek olduğı ve çatıaksız yapılar oluştuğı gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklara karşı pirofillitin bünyeyi koruduğı ve deformasyonları önlediğı, ani ısı değışimlerinden çok fazla etkilenmediğı görölmüştür.

5.14. Hidrolik Pres Kullanımı

Genellikle refrakter, karo, fayans ve elektro-porselenler presle şekillendirildiğinden bu yöntem kullanılarak numunelerin şekillendirilme özellikleri araştırılmıştır. Nem içeriğı az olduğundan küçölme oranının düşük olduğı, deformasyon ve çatlamaların olmadığı gözlenmiştir.

Hidrolik pres kullanılarak sıkıştırılan numunelerin, pirofillitin plastikliğinin az olması ve kuvars miktarının fazla olması nedeni ile kırılğanlığı ve dayanımı

düşük olmaktadır. Hidrolik pres kullanılarak şekillendirilmiş pirofillit numunesi Şekil 5.24' de verilmiştir.

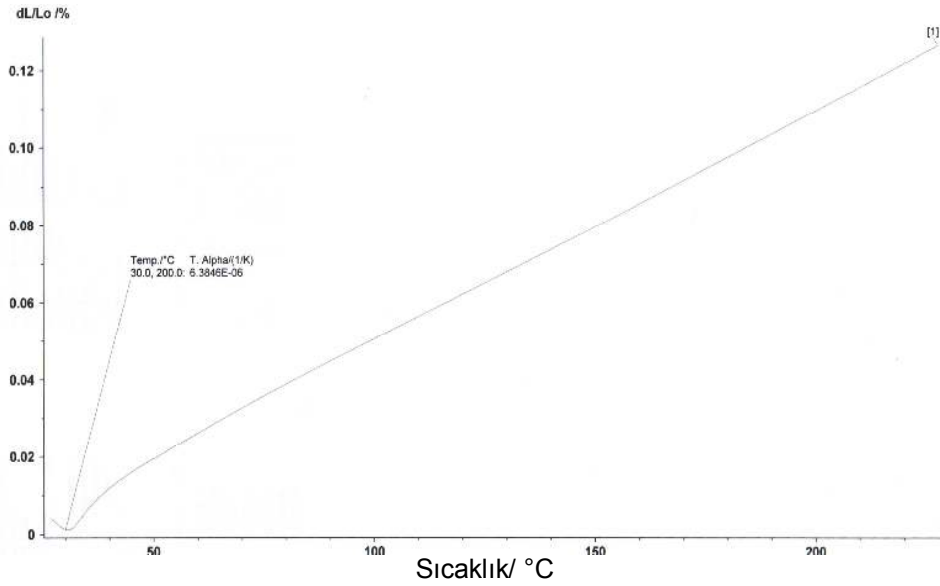


Şekil 5.24. Hidrolik pres kullanılarak şekillendirilmiş pirofillit numunesi

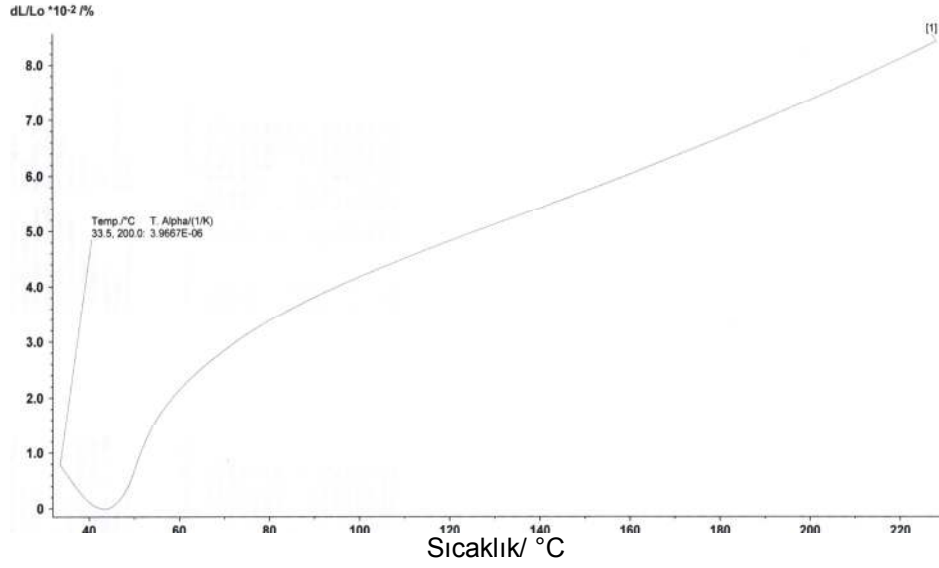
5.15. Termal Genleşme Katsayısının Belirlenmesi

Çizelge 5.11. Isıl Genleşme Katsayısı Değeri (1/K)

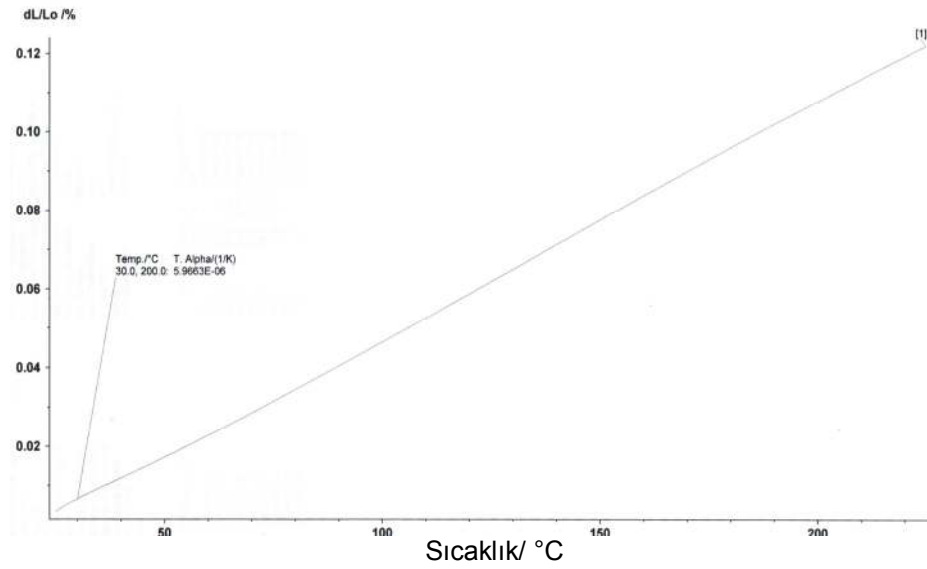
Numune No	Sıcaklık (°C)	LTEC (mm/mmK)
PÇ1	30-200	6,3846E-06
PÇ2	30-200	3,9667E-06
PÇ3	30-200	5,9663E-06



Şekil 5.25. PÇ1- Sıcaklığa bağlı lineer ısıl genleşme



Şekil 5.26. PÇ2- Sıcaklığa bağlı lineer ısı genleşme



Şekil 5.27. PÇ3- Sıcaklığa bağlı lineer ısı genleşme

50°C' nin altında verilen suyun neden olduğu ilk küçülme kendini gösterir. 200°C' ye kadar genleşme devam eder. Isıl genleşme katsayısı değeri en düşük olan numune PÇ2, en yüksek olan PÇ1 numunesi olduğu Çizelge 5.11' de görülmektedir. Sıcaklığa bağlı lineer ısı genleşme grafikleri Şekil 5.25-27' de verilmiştir.

5.16. BET Yüzey Alanı

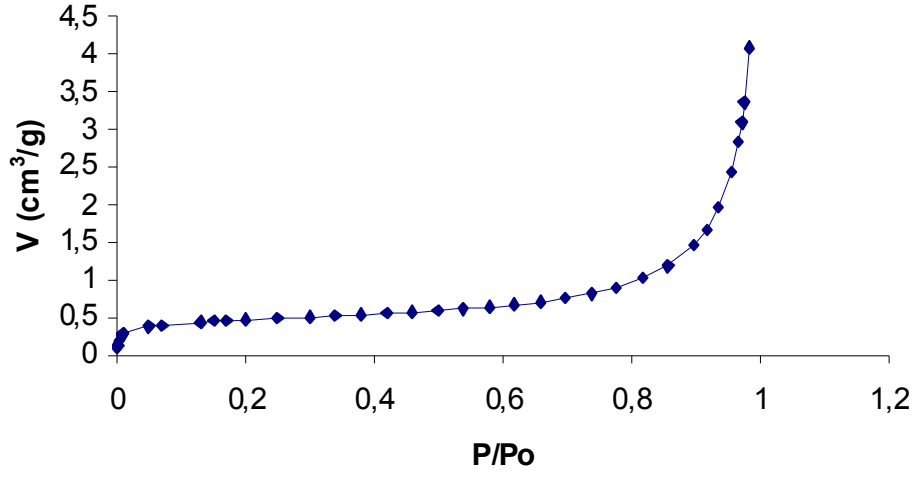
BET (Brauner-Emmett- Teller) yüzey alanı N₂ adsorpsiyon yöntemi ile üç farklı profilitte ait değerleri birbirine yakın miktarlarda hesaplanmıştır. Çizelge 5.12' de profilit örneklerine ait yüzey alanı, hacmi ve gözenek boyutu değerleri verilmektedir. Pirofillitlerin gözenek hacim miktarları da yüzey alanları ile uyumlu bulunmuştur. Gözenek boyutuna bakıldığında örneklerin mezogözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. SEM grafikleri de bu yapıyı desteklemektedir.

Yüzey özelliklerinin incelenmesinde kullanılan yöntemlerden biri izoterm grafiği, diğeri ise gözenek boyut dağılım grafikleridir. Örneklere ait izoterm ve gözenek boyut dağılımı grafikleri Şekil 5.28-33' de verilmektedir. Şekiller incelendiğinde yapının homojen bir özellikte olduğu ve D_{BET} değeriyle uyumlu olarak mezogözeneklerin daha etkin olduğu görülmektedir. Gözenek boyutu sır ve bünye uyumu açısından önemlidir ve seramik bünyeler için uygundur.

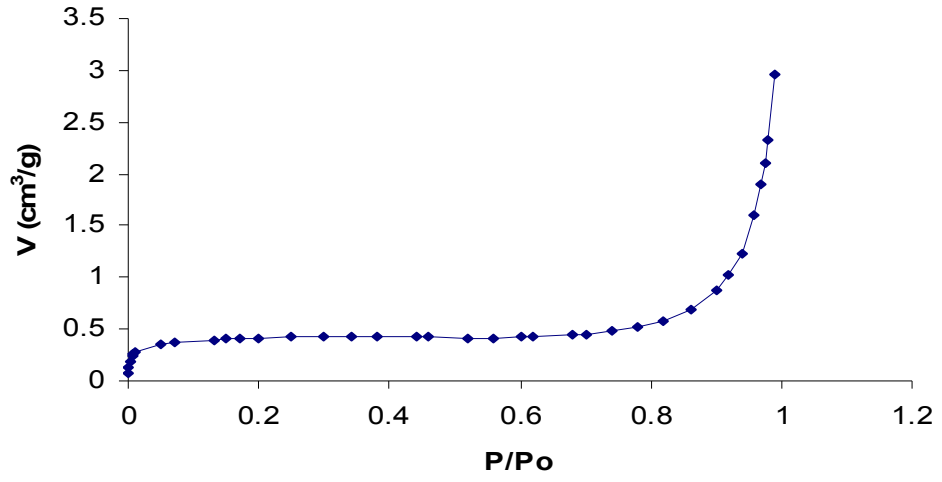
Çizelge 5.12. P1, P2, P3 Pirofillitlerinin yüzey özellikleri

Örnek No	BET (m ² /g)	V _{Toplam} (cm ³ /g)	D _{BET} (nm)
P1	1,5849	0,005837	13,1024
P2	1,2955	0,004065	11,1236
P3	1,7163	0.004937	10,3032

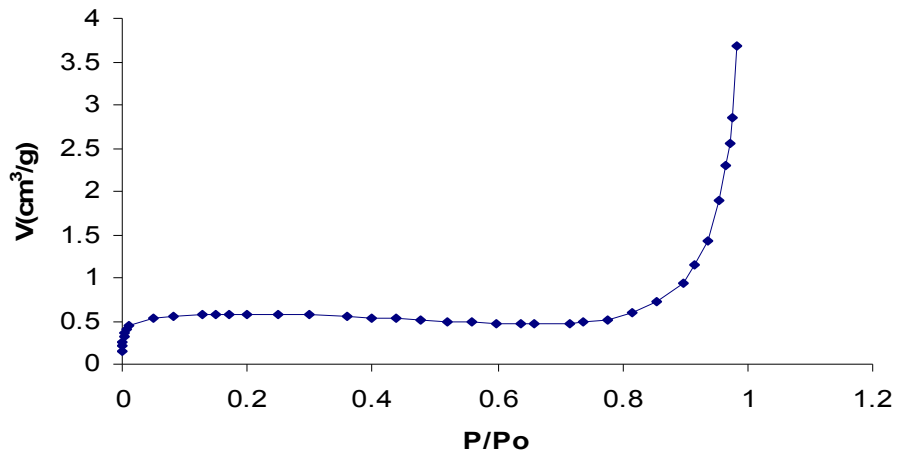
D_{BET}: BET yüzey alanından hesaplanan gözenek çapı



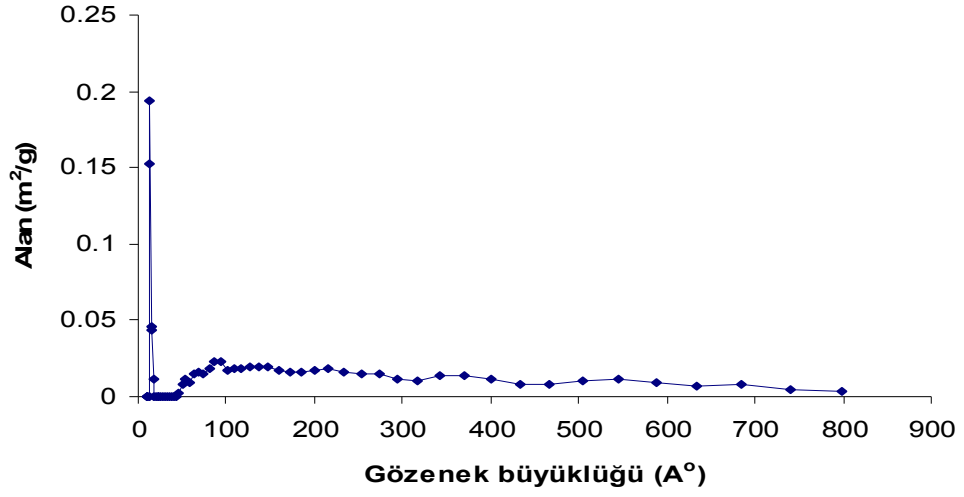
Şekil 5.28. P1 örneğinin izoterm eğrisi



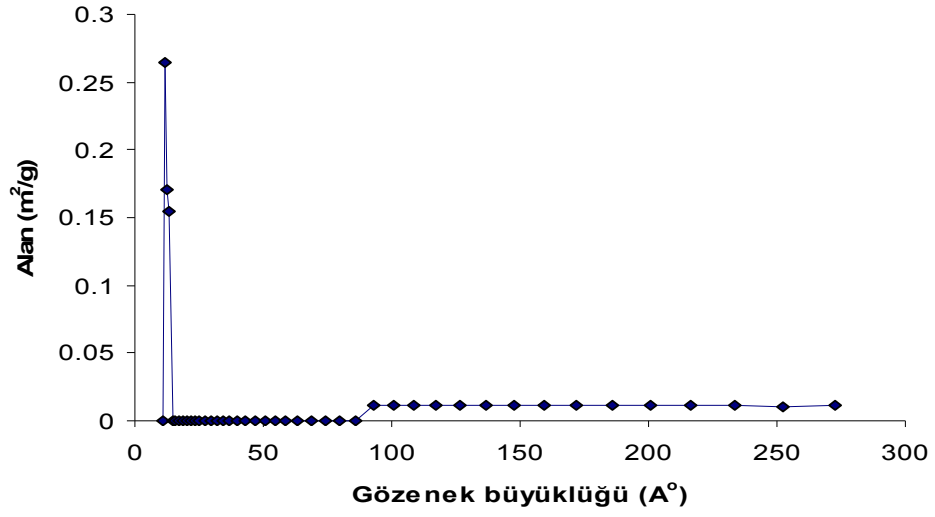
Şekil 5.29. P2 örneğinin izoterm eğrisi



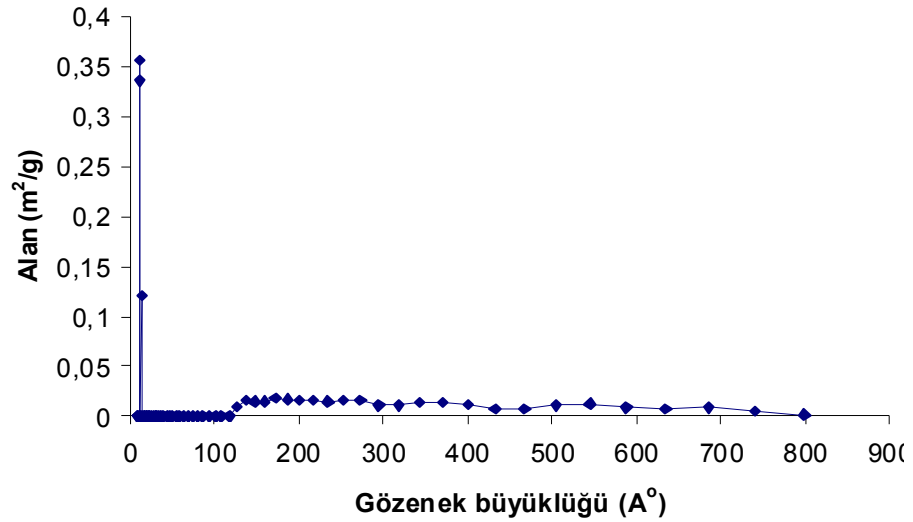
Şekil 5.30. P3 örneğinin izoterm eğrisi



Şekil 5.31. P1 örneğinin gözenek boyut dağılımı



Şekil 5.32. P2 örneğinin gözenek boyut dağılımı



Şekil 5.33. P3 örneğinin gözenek boyut dağılımı

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Yüksek alümina içeriği, ısı özelliği ve düşük demir içeriği nedeniyle, pirofillitin seramikte kullanımı avantaj sağlamaktadır.

Pirofillitin yüksek serisit içeriği pişme sıcaklığını düşürür ve düşük sıcaklıklarda mullit oluşumuna katkıda bulunur.

Yüksek ısı genleşmesi nedeniyle termal şok direnci artar.

Seramik kompozisyonlarda pirofillit içeriği arttıkça, su emme, asit direnci, sıkıştırma, bükme, dona karşı dayanıklılığı ve ısı direnci artar, kuru ve pişme küçülmesi azalır.

Kuars miktarının oranı fazla olduğundan çamurun bağlayıcı özelliği ve kuru direnci düşüktür. Gözeneklilik ve su emme oranı artmıştır.

Kuru ve pişme küçülmesi değerlerinin düşük olması kuvars oranının fazla olmasından kaynaklanmıştır.

Pirofillit içerdiği kuvars nedeniyle tekrar kuvars katkısına gereksinim duyulmamaktadır. Bunun sonucunda ürün maliyeti düşer. Serbest kuvarsın modifikasyonlarını engeller.

Pirofillitin kuru ve pişme küçülme değerleri düşük olduğundan elde edilecek ürünlerin üretiminde kolaylık sağlamaktadır.

Hazırlanan numunelerin ısı işlemler sonucunda mukavemetlerinin yüksek olduğu ve çatlaksız yapılar oluştuğu gözlenmiştir.

Yüksek sıcaklıklara karşı pirofillitin bünyeyi koruduğu ve deformasyonları önlediği, ani ısı değişimlerinden çok fazla etkilenmediği görülmüştür.

Gözenek boyutu sır ve bünye uyumu açısından önemlidir ve seramik bünyeler için uygundur.

Pirofillitler içerisindeki SO_3 değeri istenen değer üzerinde olduğundan çamurdan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Pirofillitin demir oranının düşük olması seramik ve porselen üretimi için yarar sağlamaktadır.

Pirofillitin pişme rengi oldukça beyazdır. Hammaddelerin içerdiği safsızlıklardan kaynaklanan kirletici renkleri kapatma özelliğine sahiptir. Bu nedenle vitrifiye ve porselen sektöründe tercih edilebilir. Beyaz pişen seramik, refrakter hammadde, yer ve duvar karosunda hammadde olarak kullanılabilir.

Pirofillitin kuru ve pişme küçülmesi çok düşük olduğundan seramik duvar karosu üretiminde kullanılabilir.

Pirofillitin plastikliğinin az olması nedeniyle, hazırlanacak döküm çamurlarında plastikliği yüksek killerin ek olarak kullanımı, üretim aşamalarında avantaj sağlayacaktır.

Pirofillitin ileri teknoloji seramiklerinde kullanılabilirliği için araştırmaların daha ayrıntılı bir şekilde yapılması gerekmektedir.

Seramik, refrakter, boya, cam elyaf gibi kullanım alanları için ürün kalitelerinin geliştirilmesi ve bu tür yatırımların teşvik edilmesi gerekmektedir. Ayrıca Pütürge Masifinde mevcut, yüksek alüminalı distenli pirofillitlerde cazip fiyatlarla dolgu malzemesi olarak Dünya pazarlarına girme şansına sahiptir.

Pirofillit gerçekte Türkiye'nin sahip olduğu önemli hammaddelerden birisidir. Ocaklardan çıkarılan ürünler, amaca uygun hale getirilmek için işlenmelidir. Bu amaçla cevher hazırlama/zenginleştirme boyutunda ek araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yönde yatırımlar özendirilmeli ve teşvik edilmelidir.

Yapılan çalışmalarda pirofillitin, uygun koşullar altında seramik sektöründe kendine ciddi bir yer edinmesinin yanısıra gerek refrakter, gerekse de yüksek teknoloji seramikleri üretim ve ihracatında ulusal ekonomiye önemli katkılar sağlayabileceği öngörülebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Y. Kibici, *Seramik Hammaddeleri ve Teknolojik Özellikleri*, Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayınları, Yayın No:41, Afyon, 2002.
- [2] P.W., Harben, *The Industrial Minerals Handybook*, 3. Edit, Londra, 1999, 296s.
- [3] A. Uygun, E. SOLAKOĞLU, *Malatya Pütürge Masifindeki Pirofillit Yataklarının Jeolojisi ve Kökeni*, **MTA dergisi**, 13-19/2002, 123-124.
- [4] S.Temur, *Endüstriyel Hammaddeler*, Çizgi Kitapevi Yayınları, Yayın No:34, Konya, 2001.
- [5] M. Birinci ve M. Sarıkaya *Pirofillit Cevherinin Aşındırılmalı Yıkama Yöntemi ile Zenginleştirilme Olanakları*, 5. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, 2004, 69-70.
- [6] H. Toplan, *İleri Teknoloji Seramik Malzemeler*, Ders Notları. E. Geçkinli, *İleri Teknoloji Malzemeleri*, İTÜ Matbaası, 1992.
- [7] A. Arcasoy, *Seramik Teknolojisi*, Marmara Üniversitesi Yayınları, Yayın No:457, İstanbul, 1983.
- [8] Ş. Doğan, *Seramik Teknolojisi*, Birsen Kitapevi, İstanbul, 1985.
- [9] M. Erol, Ankara Üniversitesi, KYM 345 Ders Notları BI-2.
- [10] M. Özcömert, *İstanbul Ticaret Odası İleri Malzeme Teknolojileri Sektör Raporu*, Ekim, 2005.
- [11] TÜBA- TÜBİTAK–TTGV Bilim Teknoloji Sanayi Tartışmaları Platformu, *İleri Malzeme Alanına Yönelik Bilim Teknoloji ve Sanayi Politikaları Çalışma Grubu Raporu*, Türkiye için Strateji ve Politika Önerileri, Ankara, 1996.
- [12] <http://www.kaleporselen.com.tr/teknikseramikler.asp>
- [13] Anonim, Sekizinci beş yıllık kalkınma planı madencilik sektörü sanayi hammaddeleri özel ihtisas komisyonu, endüstri mineralleri alt komisyonu raporu, Yayın No:D.P.T.2611, O.İ.K, 622, Ankara, 2001.
- [14] S.W. Bailey, Structures of layer silicates, in G.W. Brindley and G. Brown, editors, *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*, Monograph 5, Mineralogical Society, London, 1980, p. 1-123.
- [15] Güven, N., Smectites. In: Bailey W. (ed.) *Hdrous phyllosilicates (exslusive of micas)*. **Rev. Mineral** 19, 1998, 497-559.

- [16] D.M. Moore and R.C. Reynolds, *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd ed., Oxford University Pres, New York, 1997, pp.378.
- [17] M.Ç. Karakaya, *Kil Minerallerinin özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri*, ISBN: 975-6151-29-3, Ankara, 2006, p. 76-117.
- [18] E. Eslinger and D.R. Pevear, *Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers: SEPM short Course Notes No.22*, Society of economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, Oklahoma, 1988.
- [19] Anonim, yedinci beş yıllık kalkınma planı madencilik sektörü sanayi hammaddeleri özel ihtisas komisyonu, endüstri mineralleri alt komisyonu raporu, Yayın No: D.P.T.2418, O.İ.K, 477, Ankara, 1995.
- [20] U. Köktürk, *Endüstriyel Hammaddeler*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları, Yayın No:205, İzmir, 1997.
- [21] Anonim, 9. Kalkınma Planı, Seramik Sağlık Gereçleri Sektörü, 2007.
- [22] K. Dinesh, S. Steven, G. Pijush and K. Kaplana, *Molecular Modeling of Pyrophyllite Clay Interlayer and Modeling Response to Applied Stres*, Using Molecular Dynamics, North Dakota State University, Fargo, ND 58105.
- [23] T.K. Mukhopadhyay, S. Ghosh, S. Ghatak, H.S. Maiti, Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain, Central Glass & Ceramic Research Institute, Kolkata 700032, India, 2005.
- [24] M. Erdemoğlu, M. Sarıkaya, Malatya-Pütürge Pirofillit Cevherinin Flotasyonla Zenginleştirilmesi, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 14-15, Ekim, İzmir, 1999, 124.
- [25] B.E. Cornish, *Pyrophyllite'in Industrial Minerals and Rocks*, Volume 2, AIME, Newyork, 1983.
- [26] N. Açıkalın, *Dünya'da ve Türkiye'de Pirofillit*, MTA Genel Müdürlüğü Fizibilite Etütleri Dairesi, Ankara, 1991, 1-22.
- [27] E. Yazgan, and R. Chessex, *Geology and tectonic evolution of the southeastern Taurides in the region of Malatya*, **Turkish Association of Petroleum Geologists**, 3, 1991, 1-42.
- [28] W. E. Worralli, *Clays and Ceramic Raw Materials*, Second Edition, England, 1986.

- [29] F. Ergöz, N. Ay, The Effect of Pyrophyllite in Earthenware Body, Anadolu University, Dept. of Materials Science & Engineering, Eskisehir, Turkey, 2007.
- [30] <http://www.cs.cmu.edu/~adg/images/minerals/psilicates/pyrophyllite5.jpg>
- [31] <http://www.mtholyoke.edu/courses/mdyar/database/pyrotalc/pyrotalc.gif>
- [32] <http://geology.com/minerals/photos/pyrophyllite-60-b.jpg>
- [33] <http://www.texasrockhound.net/album/index.html>
- [34] B.W. Evans ve S. Guggenheim, *Talc, pyrophyllite, and related minerals*, In:Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas), (S.W.Bailey, editor), Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington DC, v.19, 1988, pp. 225-294.
- [35] http://www.soils.umn.edu/academics/classes/soil5515/modules/parent_materials/rocktype.html
- [36] M.L. Sykes and J.B. Moody, Pyrophyllite and metamorphism in the Carolina slate belt. Am. Mineral.,1978, p.63.
- [37] P.E. Rossenberg, Pyrophyllite solid solutions in the system Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O . Am. Mineral., 1974, p.254-260.
- [38] J. Thorez, *Practical Identification of Clay Minerals*, Editions G. Lelotte, Dison, Belgium, 1976.
- [39] E. Yazgan, 1987. "Malatya güneydoğusunun jeolojisi ve Doğu Torosların jeodinamik evrimi.", MTA Rap. No: 2268, 178s.
- [40] H. Yılmaz, A. Aras, H. Ağralı, Taşmış-Pütürge (Malatya) Pirofillit Yatağı Maden Jeolojisi Raporu, MTA, 1993.
- [41] Ö. Bozkaya, H. Yalçın ve Z. Başbüyük, Pütürge (Malatya) Bölgesindeki Distenli Sulu Al- Silikat (Pirofillit-Kaolin) Yataklarının Minerolojisi ve Petrografisi, XI. Ulusal Kil Sempozyumu, İzmir, 2003, s 47-58.
- [42] Danış, M., "Malatya ili-Pütürge ilçesi-Babik köyü çevresindeki pirofillit zuhurları.", MTA Malatya Bölge Müd. Derleme No. 18, 1978, s25.
- [43] E. Erdem, A. Bingöl, *Pütürge* (Malatya) masifindeki gnaysların petrografik ve petrolojik özellikleri, Selçuk Üniv. Müh. Mim. Fak. 20. Yıl Jeol. Semp. Bild., 1997, s 217-227.
- [44] K. Bucher, M. Frey, *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*, Springer Verlag, 1994.

- [45] L. Perez, F. Maqueda, L. Franco, Comparative Study of the Sonication Effect on the Thermal Behaviour of 1:1 and 2:1 Aluminium Phyllosilicate Clays, **Journal of the European Ceramic Society**, 25, 1463–1470, 2004.
- [46] Industrial Minerals, (Consumer Survey), *Raw Materials for the Glass and Ceramic Industries*, 1993.
- [47] A. Erdem, S. Gürsu, B. Karağlu, *Pütürge yöresi pirofillitin zenginleştirilmesi*, Malatya, 2004.
- [48] T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, Doğu Anadolu Projesi (Malatya Yöresi Sağlık Gereçleri Fabrikası) ön fizibilite çalışması, Ankara, 2000.
- [49] H.S.Mutlu, M. Erdemoğlu, Pirofillitin vitrifiye bünye ve sır hammaddesi olarak kullanılabilirliği, Seres III. Uluslararası katılımlı seramik, cam, emaye, sır ve boya semineri, Eskişehir, 2005.
- [50] Erdemoğlu, M., “Zeta potential of pyrophyllite in aqueous solutions of alkaline and alkaline earth metal cations and low-molecular-weight organic anions”. **Journal of Dispersion Science and Technology**, 28 (5): 689-695, 2007.
- [51] R. Yılmaz, Malatya yöresi pirofillitin karakterizasyonu ve vitrifiye bünyede kullanımının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 2007.
- [52] H. S. Mutlu, M. Erdemoğlu, Effects of pyrophyllite on the properties of whiteware ceramics, XII Balkan Mineral Processing Congress 2007, National Technical University of Athens, Greece, 2007, s 397.
- [53] M.Bengisu, *Seramik Bilimi ve Mühendisliği*, Nobel Yayın Dağıtım, 1. Basım, Yayın No:895, Ankara, 2006.
- [54] D. Rhodes, *Clays and Glazes for the Potter*, Chilton Book Company, Radnor Pennsylvania, 1973.
- [55] http://www.seramikarastirma.com.tr/tr/test_analiz/fiziksel_testler/3053

ÖZGEÇMİŞ

Nilgün KIZILKAYA,

1977 yılında Malatya’da doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise eğitimini Malatya’da tamamladı. 1997 yılında İnönü Üniversitesi Malatya Meslek Yüksek Okulu Seramik önlisans programından mezun oldu. 2002 yılında İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümünden birincilik derecesi ile mezun olarak lisans eğitimini tamamladı. 2008 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans eğitimine başladı.