



## Seramik endüstrisinde kullanılan kaolenlerin döküm özelliklerinin geliştirilmesi

*Improvement of the casting properties of kaolins used in the ceramic industry*

**Mustafa Salih EYGİ, Gündüz ATEŞOK**

İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 34469 Maslak, İSTANBUL

Geliş (received) : 20 Nisan (April) 2006

Kabul (accepted) : 07 Temmuz (July) 2006

### ÖZ

Bu çalışmada; seramik sağlık ürünlerinin (saniter) yapımında kullanılan üç farklı yöre kaoleninin önemli döküm özellikleri üzerinde elektrolit türü farklılığının etkinliği incelenmiştir. Bunun için, seramik çamurlarında viskozite düşürücü elektrolit olarak yaygın bir şekilde kullanılan sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) ve sodyum poliakrilik asit (NaPAA) seçilmiştir. Elektrolit farklılığının; kaolenlerin döküm konsantrasyonu, döküm hızı (kalınlık alma), kuru (ham) dayanım, kuru ve pişme küçülmeleri ile yaşlanma ve tiksotropi gibi önemli döküm özellikleri üzerindeki etkinliklerinin sistematik olarak gözlemlendiği deneysel çalışmalar sonucunda, NaPAA'nın  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 'e göre oldukça etkin sonuçlar verdiği saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Döküm hızı, döküm konsantrasyonu, elektrolit, kaolen, kuru dayanım, tiksotropi, yaşlanma.

### ABSTRACT

*This study investigated the effectiveness of electrolyte type on the important casting properties of three different kaolins used in sanitary ware. Sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) and sodium polyacrylic acid (NaPAA) were chosen as electrolytes commonly used as viscosity decreasing agents for ceramic muds. Systematically studies showed that NaPAA is a more effective electrolyte than  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  based on the important casting properties of kaolins such as casting concentration, casting rate, unfired strength, dry and fired shrinkage, ageing and thixotrophy.*

**Key Words:** Casting rate, casting concentration, electrolyte, kaolin, unfired strength, thixotrophy, ageing.

### GİRİŞ

Silikat mineralleri arasında endüstriyel önem arz eden önemli kil grubu hammaddelerden biri de kaolenlerdir. Kaolenler, reolojik (zamana bağlı) davranışı ve fizikokimyasal özellikleri nedeniyle kâğıt, seramik, plastik ve boya gibi sektörlerin ana hammaddesi olarak kullanılırlar. Saflığı, beyazlığı, tane boyu dağılımı, ısıl davranışı ve yüksek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeriği (refrakterliği) gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri kaolenlerin seramikte kullanım yerini ve miktarını etkileyen önemli faktörlerdir (Acarsoy, 1985; Eygi, 2005).

Kaolenler seramik yapımında kullanılırken, yukarıda belirtilen fiziksel, kimyasal ve reolojik özellikleri yönünden çoğu zaman aranan ölçütlere sahiptirler. Ancak, düşük plastisite ve yetersiz kuru (ham) dayanımları nedeniyle döküm şartını tam olarak yerine getiremedikleri gibi, reolojik yönden tiksotropik bir akış hali sergilemeleri nedeniyle özellikle seramik sağlık ürünleri yapımında sınırlı miktarlarda kullanılmaktadırlar. Bu nedenle Fe, Ti,  $\text{SO}_3$  gibi seramik ürününün kalitesini olumsuz yönde etkileyen safsızlıkları bünyesinde taşıyan, ancak plastisitesi ve kuru dayanımı yüksek olan diğer kil grubu hammaddeleriyle belirli oranlarda karıştırılarak seramik sağlık ürünü reçetelerinde kullanılmaktadırlar (Eygi, 2005).

Seramik ürününün daha beyaz oluşunu temin etmesinin yanı sıra, plastik killere ve feldispatlara nazaran daha yüksek refrakter  $Al_2O_3$  içeriğine sahip oluşu nedeniyle de, seramik sağlık ürünleri yapımında son derece önemli olan kaolenlerin yetersiz reolojik ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi önem taşımaktadır.

İdeal bir seramik sağlık ürünü reçetesi ortalama olarak % 50 plastik kil-kaolen karışımı (ortalama kil %30-35, kaolen %15-20), % 25 feldispat ve % 25 kuvars karışımından oluşmaktadır. Reçete içinde plastik kil ve kaolenin kesin olarak hangi oranlarda kullanılabilceği, bu hammaddelerin sahip oldukları bazı fiziksel, kimyasal, mineralojik ve reolojik özelliklerinin yanı sıra, plastisitelerine göre de belirlenir. Ancak, daha beyaz ve daha kaliteli bir seramik sağlık ürününün elde edilebilmesi, reçete içerisinde kullanılan kaolen miktarının artışıyla doğru orantılıdır (Yersel ve Taçyıldız, 2000; Eygi, 2005).

Ayrıca, dökümle şekillendirilerek pişirilen seramik sağlık ürünlerinin yapımında kullanılacak olan kaolenlerin, su içerisinde mümkün olduğunca yüksek katı içeriğine sahip, tiksotropik olmayan ve düşük viskoziteli akışkan bir çamur haline getirilmeleri gerekmektedir. Seramik üreticilerince yaygın olarak kullanılan  $Na_2SiO_3$  ve  $Na_2CO_3$  gibi elektrolitlerin (dispersant) katkısıyla hazırlanan bu döküm çamurları genel olarak tiksotropik davranış sergilemektedirler (Malayoğlu ve Akar, 2000; Eygi, 2005).

Bu bağlamda, son yıllarda özellikle kağıt ve seramik yapımında kullanılmak üzere hazırlanan yoğun kaolen içerikli çamurlarda, çamur içerisindeki kaolen tanelerini dağıtmak amacıyla elektrolit olarak çeşitli polimerlerin kullanımına ilişkin literatüre yansıyan akademik çalışmaların sayısında önemli bir artış olduğu gözlenmektedir. Çeşitli araştırmacılar tarafından, kil ve kaolenlerin reolojik özellikleri üzerinde çok sayıda araştırma yapılmıştır. (Staneva ve Kasabov, 1996; Bergström, 1998; Sjöberg vd., 1999; Özel vd., 1999; Brezina ve Thomas, 2000; Guldborg-Petersen ve Bergström, 2000; Papo vd., 2002; Marco vd., 2004; Eygi, 2005). Ancak özellikle ABD, Japonya ve bazı Avrupa Birliği ülkelerinde polimerlerin kil ve kaolenlerin reolojisi ve diğer fiziksel özellikleri üzerinde (kuru dayanım ve plasti-

site) etkisini inceleyen araştırmalar büyük hız kazanmış olup son derece gizli tutulmaktadır. Bu konuda sınırlı sayıda yayın mevcuttur.

Bu çalışmada, üç farklı yöreye ait kaolen örnekleri kullanılmıştır. Bu kaolenlerin döküm özellikleri üzerinde, anyonik karakterli bir polimer olan sodyum poliakrilik asit (NaPAA) ile seramik sanayiinde sıkça kullanılan bir elektrolit olan  $Na_2SiO_3$  'ün etkisi incelenmiştir.

## MALZEME VE YÖNTEM

### Malzeme

Kaolenlerin, döküm yoluyla şekillendirilerek pişirilen seramik sağlık ürünü yapımında kullanılabilmesi için suda kolayca dağılabilmeleri ve elektrolit katkısıyla yoğun kaolen içerikli akışkan çamur haline getirilebilmeleri gerekmektedir. Dolayısıyla deneysel çalışmalarda, bu koşulları sağlayan ve Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler A.Ş. katkısıyla farklı bölgelerden temin edilen Ukrayna, İngiltere ve Bulgaristan kökenli kaolen örnekleri kullanılmıştır. Özgül yüzey alanları ve önemli boyut özellikleri Çizelge 1'de verilen bu örneklerin kimyasal analiz sonuçları, bu sonuçlar dikkate alınarak yaklaşık olarak hesaplanan mineralojik bileşimleri ise sırasıyla Çizelge 2 ve 3'te görüldüğü gibidir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kaolen örneklerinin önemli döküm özellikleri üzerinde, detayları Çizelge 4'te verilen sodyum silikat ( $Na_2SiO_3$ ) ve anyonik karakterli sentetik bir polimer olan sodyum poliakrilik asit'in (NaPAA) etkisi incelenmiştir. Sodyum silikat, döküm çamurlarının viskozitesinin düşürülmesinde yaygın olarak kullanılan bir elektrolit olduğu, sodyum poliakrilik asit ise son yıllarda aynı amaca yönelik olarak kullanımı hızla yaygınlaşan özel bir elektrolit (polielektrolit) olduğu için seçilmiştir. Her iki elektrolitte, ilk aşamada pipetle kullanılmayacak derecede viskoz oldukları için deneysel çalışmalar öncesinde iletkenliği  $3 \mu\Omega/cm$ 'den düşük olan saf suyla seyreltilmiş ve pipetle kolayca kullanılacak kıvama getirilmişlerdir.

Deneysel çalışmalarda; 1000 ml'lik plastik kaplar içerisinde, güçlü bir mekanik karıştırıcı (mikser) vasıtasıyla hazırlanan yoğun kaolen içerikli

Çizelge 1. Kaolen örneklerinin özgül yüzey alanları ve önemli boyut özellikleri.

Table 1. Specific surface areas of the kaolin samples and their important dimensions.

Örneklerin kodu	Üretildiği ülke	Özgül yüzey alanı* (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>10</sub> (μm)	d <sub>50</sub> (μm)	d <sub>90</sub> (μm)	+63μm (%)	-2.7μm (%)
ESK-410	Ukrayna	11.29	0.47	1.27	16.51	1'den az	66.90
CC-31	İngiltere	12.29	0.50	1.64	12.42	1'den az	58.00
K-2	Bulgaristan	17.59	0.49	1.57	10.23	1'den az	68.20

\* Azot adsorpsiyonu (BET) yöntemi ile

Çizelge 2. Kaolen örneklerinin kimyasal analiz sonuçları.

Table 2. Results of chemical analyses of the kaolin samples.

İçerik	ESK-410 (%)	CC-31 (%)	K-2 (%)
SiO <sub>2</sub>	47.80	47.90	49.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.30	35.90	34.15
TiO <sub>2</sub>	0.72	0.08	0.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.51	0.73	0.76
CaO	0.32	0.23	0.24
MgO	0.16	0.32	0.28
Na <sub>2</sub> O	0.20	0.27	0.23
K <sub>2</sub> O	1.20	2.79	1.07
A.K.	12.64	11.60	11.85

A.K. : Ateş Kaybı

çamurların elektrolit katkısıyla değiştirilen viskozite değerleri kadranlı (gösterge okumalı) bir viskozimetre ile ölçülmüştür. Tüm ölçümler 3 numaralı sarkaç (spindle) kullanılarak 20 Rpm'de gerçekleştirilmiştir.

## Yöntem

İki aşamalı olarak sürdürülen deneysel çalışmaların ilk aşamasında, sağlıklı bir döküm işleminin gerçekleştirilebilmesi için su ve kaolen içeriği

Çizelge 3. Kaolen örneklerinin mineralojik içerikleri.

Table 3. Mineralogical contents of the kaolin samples.

Mineral	ESK-410 (%)	CC-31 (%)	K-2 (%)
Kaolen	87.70	83.10	82.50
K-Feldispat	7.10	14.20	6.33
Na-Feldispat	1.69	2.28	1.52
Kuvars	1.26	0.09	5.30
Diğer	2.26	0.34	3.94

farklı olan değişik yoğunluklara sahip akışkan döküm çamurları oluşturulmuş ve reolojik deneyler yapılmıştır. Bu reolojik deneylerin amacı, çalışmalarda kullanılan her bir kaolenin döküm için en uygun plastik akış koşullarını sağlayan "en yüksek döküm konsantrasyonu" değerleri ile "optimum elektrolit gereksinimleri"nin belirlenmesidir.

İkinci aşamada ise, ilk aşamada belirlenmiş olan en yüksek döküm konsantrasyonlarında optimum elektrolit tüketimiyle yeniden hazırlanan döküm çamurlarının zamana bağlı olarak viskozitelerindeki yaşlanma değişimleri belirlenmiştir.

Çizelge 4. Elektrolitlerin özellikleri.

Table 4. Properties of the electrolytes.

Özellik	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (SiO <sub>2</sub> / Na <sub>2</sub> O : 3.26)	NaPAA (Mol Ağ.: 5000 <sup>*</sup> )
% içerik	Na <sub>2</sub> O: 9.2, SiO <sub>2</sub> : 30.0	44-46
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) (20°C)	1.41	1.30
Seyreltilmiş yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1.36	1.14
pH	12.3	8.0
Seyreltme sonrası oluşan pH	11.1	7.9
Görünüş	Saman renkli sıvı	Saman renkli sıvı

\* Jel geçirgenlik yöntemi ile

Bu çamurlar daha sonra kuru dayanım (200x20x15 mm), küçülme (130x65x15 mm) ve döküm hızı (Ø60x55 mm) gibi önemli döküm özelliklerinin belirlenmesi için poroz yapılı özel alçı kalıplara dökülmüştür. Ortalama 15 saat boyunca söz konusu kalıplarda bekletilen çamurların, yavaş yavaş su kaybederek yarı nemli seramik bünyeler haline gelmeleri sağlanmıştır. Süre sonunda kalıplardan dikkatlice çıkarılan bu yarı nemli ham seramik, bünyeler 24 saat boyunca 110 °C'de kurutulduktan sonra kuru dayanım deneylerine, küçülme ve kalınlık alma ölçümlere tabi tutulmuştur. Kuru dayanım deneyleri laboratuvar tipi bir kırma cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Seramik bünyelerde kuruma ve pişme sonucu meydana gelen küçülme miktarları ve bu bünyelerin birim zamanda alçı kalıplarda aldığı kalınlık değerleri ise dijital göstergeli bir kumpas yardımıyla belirlenmiştir. Ham seramik bünyelerin pişirilmesi işlemleri için laboratuvar ölçekli kül fırını, malzemelerin tartım işlemleri için de  $\pm 0.1$  g hassasiyetli elektronik bir tartı kullanılmıştır. Tüm deneysel çalışmalar sırasında gereksinim duyulan durumlarda şebeke suyu kullanılmıştır.

### **En Yüksek Döküm Konsantrasyonu ve Optimum Elektrolit Miktarının Belirlenmesi**

Seramik sağlık ürünlerinin yapımı için hazırlanan döküm çamurlarının, döküm için en uygun viskozitede (en yüksek 500 mPa.s), diğer bir ifadeyle plastik akışın sağlandığı bir viskozite aralığında olması gerekir. Ayrıca, viskozitede zamana bağlı olarak tiksotropi oluşumu (kalınlaşan akış) gözleniyorsa çamurun viskozite+tiksotropi değerinin en fazla 1000 mPa.s olması gerekir. Belirtilen bu plastik akış koşullarını sağlayan en yüksek kaolen içeriğine sahip döküm çamurun konsantrasyonu "en yüksek döküm konsantrasyonu", plastik akışın sağlanacağı ilk ana kadar tüketilen elektrolit miktarı da "optimum elektrolit miktarı" olarak kabul edilir.

Elektrolit yardımıyla, kaolenlerin en yüksek döküm konsantrasyonu değerlerinin belirlenmesi sırasında uygulanan işlemler akım şeması olarak Şekil 1'de verilmiştir. İlgili şekilden de anlaşılacağı üzere, öncelikle bir mekanik karıştırıcı yardımıyla su içerisinde farklı kaolen oranlarına (%65-72) sahip çamurlar oluşturulmuştur. Bu kaolen çamurlarının oluşturulması sırasında ge-

reksinim duyulan anlarda 0.2 ml'lik elektrolit ilaveleriyle çamurların viskozitesi düşürülmüş ve sürekli olarak akışkanlıkları sağlanmıştır. Ancak elektrolit gereksinimi sınırlı olduğu gözlenen çamurlarının akışkanlıkları, optimum elektrolit gereksiniminin daha iyi saptanması için, elektrolit ilaveleri yerine, 10 ml'lik su ilaveleri ile sağlanmıştır. Benzer şekilde, hiç elektrolit kullanılmadığı halde viskozitesi hala çok düşük olduğu gözlenen çamurlara ise, 50 g'lık kaolen ilaveleri yapılarak çamurların yoğunluğu dolayısıyla viskoziteleri denetimli olarak yükseltilmiştir. Böylece, viskozitesi kolayca ölçülebilecek sınırlara getirilen bu çamurlara daha sonra her 5 dakikada bir 0.2 ml'lik elektrolit ilaveleri yapılarak viskoziteleri aşamalı olarak düşürülmüş ve viskozite değerleri viskozimetre ile sürekli olarak ölçülmüştür.

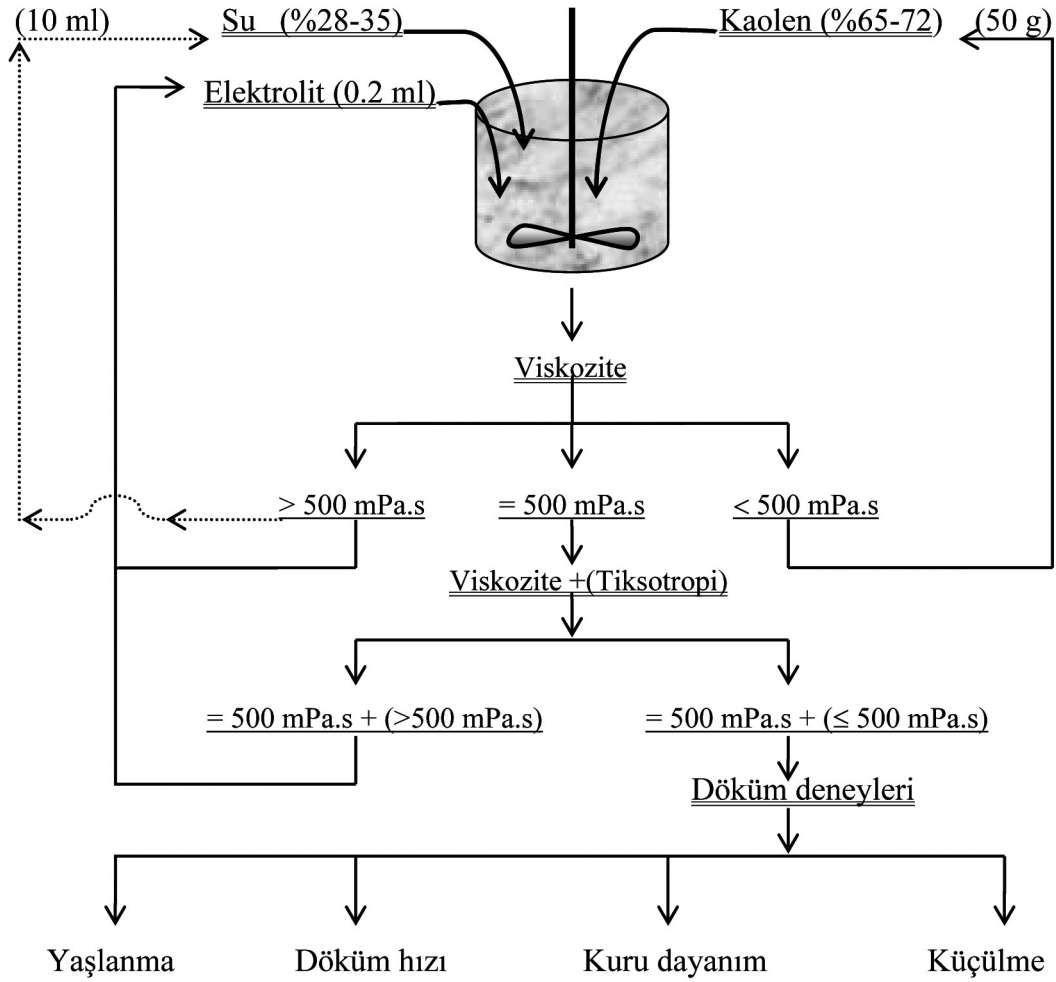
Bu deneylere, elektrolit ilavesiyle uygun plastik akış koşullarının sağlandığı en yüksek döküm konsantrasyonu değerleri elde edilinceye kadar değişik kaolen içeriğine sahip çamurlar oluşturularak devam edilmiştir. Böylece döküm için uygun koşulların sağlandığı optimum koşullarda kaolen çamurları elde edilmiştir. Hazırlanan kaolen çamurları, daha sonra elektrolit türüne bağlı olarak diğer önemli döküm parametrelerindeki değişimlerin incelenmesi amacıyla eşit hacimli dört ayrı kaba alınarak gereken deneyler yapılmıştır. Bütün deneyler optimum elektrolit miktarı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak, kuru dayanım deneyleri sırasında koşulların izin verdiği ölçüde ayrıca farklı elektrolit tüketim miktarlarının etkisi de incelenmiştir.

### **Yaşlanma Deneyi**

Yaşlanma deneyi için ayrılmış olan kaolen çamurları, kapaklı cam kavanozlara konularak ağızları iyice kapatılmıştır. Bu kavanozlar, ısı 25°C'ye ayarlanmış bir su banyosunda 1-3 ve 5 gün boyunca bekletilmiş ve bu süreler sonunda çamurların viskozitelerindeki değişimler (yaşlanma durumları) saptanmıştır.

### **Döküm Hızının Belirlenmesi**

Döküm hızı deneyi için ayrılmış olan kaolen çamurları, her biri farklı zamanları temsil eden ve yan yana dizilmiş fincan şeklindeki 4 adet gözenekli özel alçı kalıba aynı anda hızlıca dökül-



Şekil 1. En yüksek döküm konsantrasyonunun belirlenmesi.  
Figure 1. Determination of maximum casting concentration.

müştür. 5-10-15 ve 30 dakika boyunca bu özel kalıplarda bekletilen çamurlar, belirtilen süreler sonunda plastik bir kaba hızlıca boşaltılarak kalıplardan uzaklaştırılmıştır. Kalıplar içinde o ana kadar kuruyup belirli bir et kalınlığına ulaşan fincan şeklini almış deney örnekleri ise, 15 saat sonunda kalıplardan çıkarılarak kalınlıkları ölçülmek üzere 12 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş olan örneklerin aldığı et kalınlıkları daha sonra değişik noktalardan ölçülmüş ve bulunan değerlerin ortalamaları alınmıştır. Böylece, süreye bağlı olarak elde edilen kalınlık değerleri  $\text{mm}^2$  olarak grafiğe işlenmiş ve bu grafiğin eğiminden de o kaolene ait döküm hızı  $\text{mm}^2/\text{dk}$  olarak hesaplanmıştır.

### Kuruma ve Pişme Küçülmelerinin Belirlenmesi

Küçülme değerlerinin belirlenmesi için ayrılmış olan kaolen çamurları, bu deney için özel olarak hazırlanmış alçı kalıplara dökülmüştür. Yaklaşık 15 saat sonra yarı nemli bir halde kalıplardan çıkarılan örnekler, kuruma ve pişme sonrası oluşan küçülmelerin belirlenmesi için aralarında 100 mm mesafe bulunacak şekilde iki uç noktasından çapraz olarak işaretlenmiştir. Etüvde 12 saat boyunca kurutulmaya bırakılan bu örneklerin üzerindeki işaretli noktalar arasındaki mesafeler daha sonra dijital bir kumpas yardımıyla ölçülmüştür. Daha sonra, 1230 °C'ye kadar pişiri-

lip soğutulan bu örneklerin üzerindeki işaretli noktalar arasındaki mesafeler yeniden ölçülmüştür. Ölçüm işlemleri sonrasında belirlenen küçülme değerleri aşağıda verilen eşitliklerle belirlenmiştir.

$$\text{Kuru küçülme (\%)} = [(L_0 - L_1) / L_0] * 100 \quad (1)$$

$$\text{Pişme küçülmesi (\%)} = [(L_0 - L_2) / L_0] * 100 \quad (2)$$

Burada;  $L_0$  ham haldeki deney örnekleri üzerine çapraz olarak işaretlenen noktalar arasındaki mesafe (100 mm),  $L_1$  bu örneklerinin etüvde kurutulması sonrası işaretli noktalar arasındaki mesafe (mm) ve  $L_2$  ise örneklerinin 1230 °C'ye kadar pişirilmesi sonrası işaretli noktalar arasındaki mesafedir (mm).

### Kuru Dayanım Deneyi

Kuru dayanım deneyi için ayrılmış olan kaolen çamurları, bu deney için özel olarak hazırlanmış alçı kalıplara dökülmüştür. Yaklaşık 15 saat sonra yarı nemli bir halde kalıplardan çıkarılan çubuk şeklindeki örnekler, 12 saat boyunca etüvde kurutulduktan sonra yarım saat süreyle fanlı etüvde bekletilmiştir. Fanlı etüvden alınan örnekler zaman yitirilmeden kırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Hesaplamalarda aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\text{Kuru Dayanım (kg/cm}^2\text{)} = [(3F*L)/(2bh^2*10)] \quad (3)$$

Burada; F kırılma yükü (kg), L mesnetler arasındaki mesafe (cm), b kırma işlemine tabi tutulan çubuk şeklindeki örneğin genişliği (cm), h ise kalınlığıdır (cm).

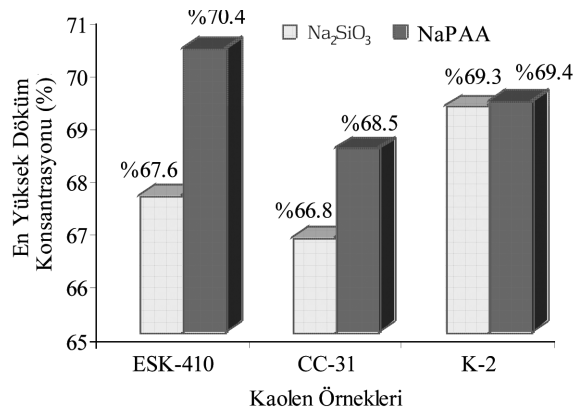
### DENEY VERİLERİNİN YORUMLANMASI

#### Elektrolit Türü ve Miktarının Kaolenlerin Döküm Konsantrasyonuna Etkisi

Kaolen örneklerinin döküm için gereken plastik akış koşullarının sağlandığı en yüksek döküm konsantrasyonu değerleri  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ve NaPAA ile ayrı ayrı belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre; ESK-410 ve CC-31 numaralı kaolenlerle oluşturulan çamurlarda viskozite düşürücü elektrolit olarak NaPAA'nın kul-

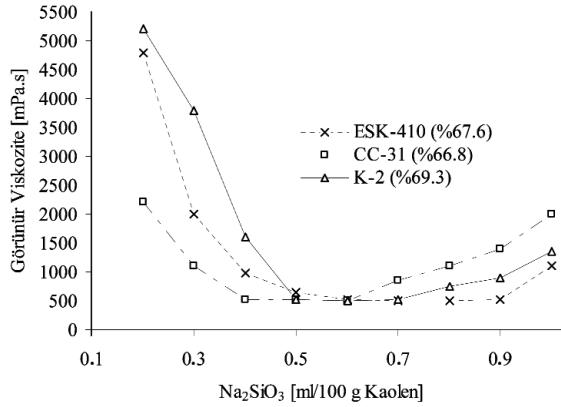
lanımıyla elde edilen en yüksek döküm konsantrasyonu değerlerinin  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  kullanımıyla elde edilen değerlere nazaran daha yüksek olduğu gözlenirken, K-2 numaralı kaolen ile oluşturulan çamurlarda her iki elektrolit ile de benzer sonuçların alındığı saptanmıştır.

Viskozite düşürücü elektrolit olarak NaPAA'nın kullanıldığı ESK-410 ve CC-31 numaralı kaolenlerle oluşturulan çamurlarda,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  kullanımına nazaran sırasıyla %4.1 ve %2.5 daha fazla döküm konsantrasyonları elde edilmiştir. Kaolen çamurlarının, her iki elektrolitle de en yüksek döküm konsantrasyonlarında meydana gelen viskozite değişimleri, tüketilen elektrolit miktarına bağlı olarak Şekil 3 ve 4'te verilmiştir. İlgili grafiklerden de görüleceği üzere, her üç kaolende de, döküm için uygun plastik akış koşullarına ulaşılabilmesi için 100 gram kaolen için tüketilen optimum elektrolit miktarları ve bu koşulların korunduğu elektrolit miktarı sınırları farklıdır. Uygun döküm koşullarına ESK-410 numaralı kaolende 0.6-0.9 ml, CC-31 numaralı kaolende 0.4-0.7 ml ve K-2 numaralı kaolende ise 0.5-0.7 ml  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  tüketim aralıkları boyunca ulaşılmıştır. Diğer yandan, elektrolit olarak NaPAA kullanımıyla aynı koşullara ESK-410 numaralı kaolende 0.7-0.9 ml, CC-31 numaralı kaolende 0.5-0.7 ml ve K-2 numaralı kaolende de ancak 0.7-0.9 ml tüketim aralıkları boyunca ulaşılabilmiştir.



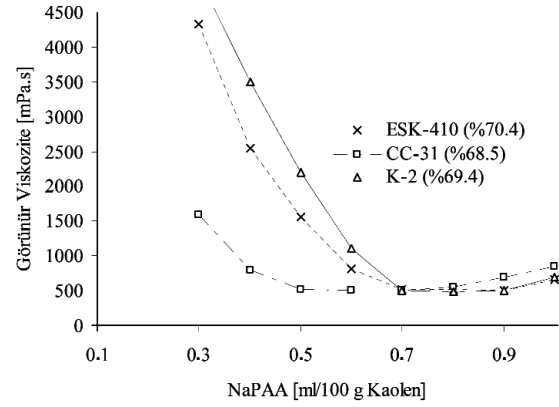
Şekil 2. Elektrolit türüne bağlı olarak, kaolen örnekleri için belirlenen en yüksek döküm konsantrasyonu değerleri (elektrolit miktarı sabit: 0.7 ml/g).

Figure 2. Determined maximum casting concentrations for kaolin samples, depending on the electrolyte type (at constant electrolyte concentration of 0.7 ml/g).



Şekil 3. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ile en yüksek döküm konsantrasyonlarında hazırlanan kaolen çamurlarının elektrolit tüketimine bağlı olarak viskozite değişimi.

Figure 3. Changes in viscosity of the kaolin muds prepared at maximum casting concentrations with Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, depending on the consumption of the electrolyte.



Şekil 4. NaPAA ile en yüksek döküm konsantrasyonlarında hazırlanan kaolen çamurlarının elektrolit tüketimine bağlı olarak viskozite değişimi.

Figure 4. Changes in viscosity of the kaolin muds prepared at maximum casting concentrations with NaPAA depending on the consumption of the electrolyte.

### Elektrolit Türünün Kaolen Çamurlarının Zamana Bağlı Olarak Yaşlanabilirliğine Etkisi

En yüksek döküm konsantrasyonlarında, optimum elektrolit tüketimi ile elde edilen kaolen çamurlarının viskozitelerindeki yaşlanma değişimleri beş gün boyunca izlenmiştir. Ayrıntısı Çizelge 5'te verilen yaşlanma deneyi sonuçlarına göre, sadece ESK-410 numaralı kaolende viskozite düşürücü elektrolit olarak Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>'ün kullanımıyla elde edilen çamurların viskozitesi beşinci gün sonunda döküm için uygun olan koşulların dışına çıkacak kadar yaşlanmıştır (viskozite+tik-sotropi = en fazla 1000 mPa.s).

### Elektrolit Türünün Kaolenlerin Döküm Hızına Etkisi

Elektrolit türüne bağlı olarak, kaolen çamurlarının birim zamanda alçı kalıp içerisinde aldıkları et kalınlığı değerlerini ifade eden döküm hızı değişimleri Şekil 5 ve 6'da verilmiştir. Kaolen süspansiyonlarının; en yüksek döküm konsantrasyonlarında, optimum miktarda Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> tüketimiyle elde edilen kalınlık alma hızları, yine optimum miktarda NaPAA tüketimiyle elde edilen kalınlık alma hızlarına oranla ESK-410 ve CC-31 numaralı kaolenlerde daha yüksek, K-2 nu-

maralı kaolende ise daha düşük olduğu saptanmıştır. Kalınlık alma hızları; ESK-410 numaralı kaolende Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ile 1.4 mm<sup>2</sup>/dk iken, NaPAA ile 0.9 mm<sup>2</sup>/dk, CC-31 numaralı kaolende Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ile 1.2 mm<sup>2</sup>/dk iken, NaPAA ile 0.6 mm<sup>2</sup>/dk ve K-2 numaralı kaolende ise Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ile 0.4 mm<sup>2</sup>/dk iken, NaPAA ile 0.7 mm<sup>2</sup>/dk olarak bulunmuştur.

### Elektrolit Türünün Kaolenlerin Kuru ve Pişme Küçülmelerine Etkisi

Hazırlanan deney örneklerinin, kullanılan elektrolit türüne bağlı olarak, kuruma ve pişme sonrası küçülme değerlerinde meydana gelen değişimler Çizelge 6'da verilmiştir. Genel olarak, ESK-410 ve CC-31 K-2 numaralı kaolenlerle elde edilen çamurlarda viskozite düşürücü elektrolit olarak Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> kullanımıyla elde edilen deney örneklerinin kuruması sonucu oluşan küçülme oranları, viskozite düşürücü elektrolit olarak NaPAA'nın kullanıldığı deney örneklerinden daha az olmasına rağmen, K-2 numaralı kaolende bu durumun tam tersi bir sonuç alınmıştır. Pişmiş örneklerde ise en az küçülme oranı her üç kaolende de viskozite düşürücü elektrolit olarak NaPAA'nın kullanıldığı deney örneklerinde gözlenmiştir.

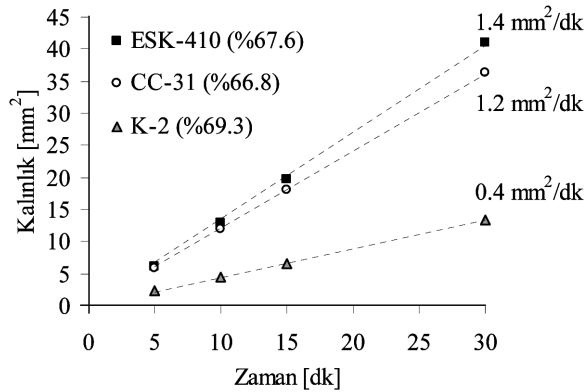
Çizelge 5. Kaolen çamuru viskozitelerinin zamana bağlı olarak yaşlanma değişim sonuçları.  
Table 5. The effects of time-based ageing on the kaolin mud's viscosity depending on the time.

	Görünür viskozite (mPa.s)					
	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>			NaPAA		
	ESK-410	CC-31	K-2	ESK-410	CC-31	K-2
Döküm anındaki viskozite	500	500	500	500	500	500
24 saat sonraki viskozite	625	525	625	675	550	550
72 saat sonraki viskozite	730	545	750	800	575	725
120 saat sonraki viskozite (Tiksotropi)	1150 (255)	575 (150)	850 (110)	850 (115)	675 (105)	775 (220)

### Elektrolit Türü ve Miktarının Kaolenlerin Kuru Dayanımına Etkisi

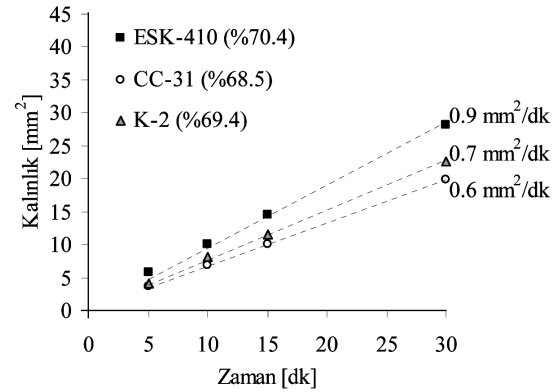
Seramik sağlık ürünlerinin henüz ham halde (pişmemiş) iken, kurutma odası veya fırınlara taşınması esnasında maruz kalacakları olası bir darbe ya da benzeri küçük sarsıntılar karşı dayanıklı olması gerekir. Bu husus, üretilen malzemelerin ham haldeki kuru dayanımlarının büyüklüğüne bağlıdır. Bu nedenle, seramik sağlık ürünü reçetelerinde kullanılan kaolenlerin mümkün olduğunca yüksek kuru dayanıma sahip olmaları gerekir. Aksi takdirde, kuru dayanımı çok düşük olan kaolenlerin seramik sağlık ürünü reçetelerinde arzu edilen yüksek oranlarda kullanımı mümkün olmayabilir.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan her üç kaolenin de kuru dayanımlarındaki değişimler elektrolit türüne ve miktarına bağlı olarak ayrı ayrı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7, 8 ve 9'da verilmiştir. ESK-410 numaralı kaolen ile yapılan ve Şekil 7'de verilen sonuçlara göre en yüksek kuru dayanım değerleri NaPAA'nın kullanımıyla elde edilmiştir. Bu elektrolitin ESK-410 numaralı kaolende 0.7 ml'lik tüketimiyle elde edilen kuru dayanım değerleri, aynı miktardaki Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> tüketimine göre yaklaşık %65 oranında daha fazla çıkmıştır. Ayrıca elde edilen kuru dayanım değerleri, her iki elektrolitle de, tüketilen elektrolit miktarı arttıkça yükselmeye devam etmiştir. Ancak, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ile kaydedilen artış oranları, NaPAA ile kaydedilen artış oranlarına göre oldukça sınırlı kalmıştır.



Şekil 5. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ile en yüksek döküm konsantrasyonlarında hazırlanan kaolen çamurlarının zamana bağlı olarak alçı kalıplarda aldığı kalınlık (döküm hızı) değerleri (elektrolit miktarı sabit: 0.7 ml/g).

Figure 5. Changes of the thickness of plaster casts of the kaolin muds (casting rate) prepared at maximum casting concentrations with Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> depending on time (at a constant electrolyte concentration of 0.7 ml/g).



Şekil 6. NaPAA ile en yüksek döküm konsantrasyonlarında hazırlanan kaolen çamurlarının zamana bağlı olarak alçı kalıplarda aldığı kalınlık (döküm hızı) değerleri (elektrolit miktarı sabit: 0.7 ml/g).

Figure 6. Changes in the thickness of plaster casts of the kaolin muds (casting rate) prepared at maximum casting concentrations with NaPAA, depending on time (at a constant electrolyte concentration of 0.7 ml/g).



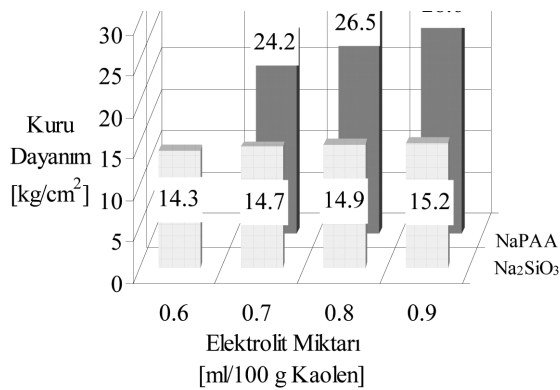
Çizelge 6. Kaolen çamurlarında kullanılan elektrolit cinsine bağlı olarak, şekillendirilmiş deney örneklerinde meydana gelen kuruma ve pişme küçülmesi değişimleri.

Table 6. The dried and fired shrinkage of the tested samples depending on the electrolyte types.

Kaolen	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>		NaPAA	
	K.K. (%)	P.K. (%)	K.K. (%)	P.K. (%)
ESK-410	0.90	10.70	1.20	9.04
CC-31	1.44	11.63	1.69	10.30
K-2	1.70	10.46	1.48	8.96

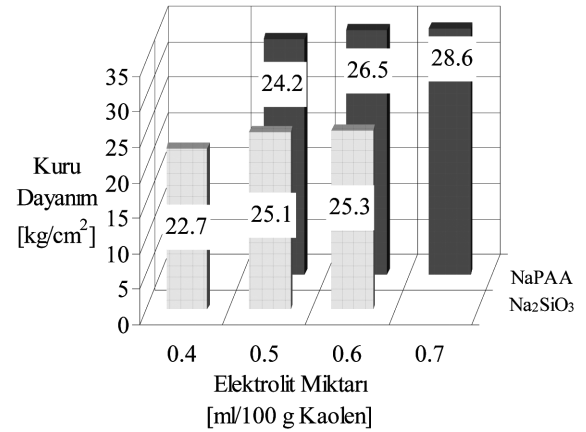
K.K.: Kuru küçülme, P.K. : Pişme küçülmesi

Benzer şekilde, CC-31 numaralı kaolende de elektrolit olarak NaPAA'nın kullanıldığı çamurlardan elde edilen deney örneklerinin kuru dayanım değerleri, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> kullanılan çamurlardan elde edilen deney örneklerinin kuru dayanımlarından yüksek çıkmıştır (Şekil 8). Bu kaolende, her iki elektrolitin de 0.5 ml tüketimi sonucu elde edilen deney örneklerinin kuru dayanım değerleri NaPAA kullanımıyla Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>'e göre yaklaşık %33 daha fazla olduğu saptanmıştır. Ancak, bu kaolende farklı miktarlarda elektrolit tüketimi ile kaydedilen kuru dayanım değeri artış ivmesi her iki elektrolit ile de oldukça sınırlı olmuştur.



Şekil 7. ESK-410 numaralı kaolen ile hazırlanan çamurlardan elde edilen deney örneklerinin elektrolit türü ve miktarına bağlı olarak değişen kuru dayanımları.

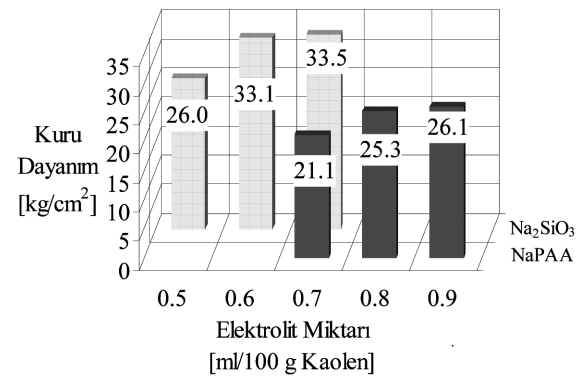
Figure 7. Unfired strength of the test specimens prepared from ESK-410 kaolin muds, depending on the electrolyte type and concentrations.



Şekil 8. CC-31 numaralı kaolen ile hazırlanan çamurlardan elde edilen deney örneklerinin elektrolit türü ve miktarına bağlı olarak değişen kuru dayanımları.

Figure 8. Unfired strength of the test specimens prepared from CC-31 kaolin muds, depending on the electrolyte type and concentrations.

Şekil 9'da görülen K-2 numaralı kaolene ait deney örneklerinin kuru dayanım sonuçlarına göre ise, diğer iki kaolenden farklı olarak Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> kullanımının NaPAA kullanımına oranla daha etkin sonuçlar verdiği saptanmıştır. Nitekim bu kaolende 0.7 ml Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> kullanımı ile elde edilen deney örneklerinin kuru dayanım değerleri



Şekil 9. K-2 numaralı kaolen ile hazırlanan çamurlardan elde edilen deney örneklerinin elektrolit türü ve miktarına bağlı olarak değişen kuru dayanımları.

Figure 9. Unfired strength of the test specimens prepared from K-2 kaolin muds, depending on the electrolyte type and concentrations.

aynı miktardaki NaPAA kullanımıyla elde edilen deney örneklerinin kuru dayanım değerlerine göre %59 daha fazla olduğu saptanmıştır.

## SONUÇLAR

Seramik sağlık ürünlerinin yapımında kullanılacak olan kaolenlerin mümkün olduğunca yüksek döküm konsantrasyonuna, yüksek döküm hızına, yüksek kuru dayanıma ve düşük küçülme değerlerine sahip olması gerektiği göz önünde bulundurulduğunda, bu çalışmadan aşşağıda verilen başlıca şu sonuçlar çıkarılmaktadır.

- (1) ESK-410 ve CC-31 numaralı kaolenlerde en yüksek döküm konsantrasyonları ve bu konsantrasyonlarda hazırlanan deney örneklerinin en yüksek kuru dayanımı değerleri, çamurlarda viskozite düşürücü elektrolit olarak NaPAA'nın, K-2 numaralı kaolende ise Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> kullanımıyla elde edilmiştir.
- (2) Hazırlanan deney örneklerinde kuruma ve pişme sonucu oluşan küçülme değerleri, kullanılan elektrolitin türünden bağımsız olup, sadece kaolen cinsine göre farklılıklar göstermiştir. Ayrıca tüm küçülme değerleri TS 5396'da belirtilen limit sınırların çok altında kalmıştır.
- (3) Her üç kaolen ile de elektrolit olarak NaPAA kullanımıyla elde edilen döküm çamurların kalınlık alma hızı (döküm hızı) değerleri, elektrolit olarak Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> kullanımıyla elde edilen döküm hızı değerlerinden oldukça düşük çıkmıştır.
- (4) 1 ve 3 numaralı sonuçların birlikte değerlendirilmesi durumunda, NaPAA'nın kullanıldığı kaolen çamurlarının genel olarak Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> kullanımına göre daha fazla plastik özellik kazandığı söylenebilir.

## KATKI BELİRTME

Yazarlar, çalışmaları süresince olanakları ölçüsünde malzeme ve analiz desteğinde bulunan Esan Eczacıbaşı A.Ş. Geliştirme Müdürü Ali Türkistanlı başta olmak üzere, Ar-Ge Şefi A.Ad-

nan Altaş ve değerli ekibine sonsuz teşekkür ve şükranlarını sunarlar.

## KAYNAKLAR

- Acarsoy, A., 1985. Seramik Teknolojisi. Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Yayını, İstanbul.
- Bergström, L., 1998. Shear thinning and shear thickening of concentrated ceramic suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 133, 151-155.
- Brezina M.J., and Thomas, R.J., 2000. Specialty additives enhance casting slips. *American Ceramic Society Bulletin*, 79, 43-46.
- Eygi, M.S., 2005. Kaolenin; polimer kullanımıyla, uygun fiziksel özellikte seramik hammaddesi haline getirilebilirliğinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Guldberg-Petersen, H., and Bergström, L., 2000. Stabilizing ceramic suspensions using anionic polyelectrolytes: Adsorption kinetics and interparticle forces. *Acta Mater*, 48, 4563-4570.
- Malayoğlu, U. ve Akar, A., 2000. Turgutlu, Şile ve Kula killerinin reolojik özelliklerinin elektrolit katkısı ile değişimi. *Geosound*, 37, 151-159.
- Marco, P., Labanda, J., and Llorens, J., 2004. The effects of some polyelectrolyte chemical compositions on the rheological behaviour of kaolin suspensions. *Powder Technology*, 148, 43-47.
- Özel, E., Ay, N., and Pütün, E., 1999. Effects of electrolytes on sanitaryware slip. *American Ceramic Society Bulletin*, 78, 73-75.
- Papo, A., Piani, L., and Ricceri, R., 2002. Sodium triphosphate and polyphosphate as dispersing agents for kaolin suspensions: Rheological characterization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 201, 219-230.
- Sjöberg, M., Bergström, L., Larsson, A., and Sjöström, R.E., 1999. The effect of polymer and rheology of kaolin dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159, 197-208.
- Staneva, N., and Kasabov, I., 1996. The influence of electrolytes on the casting properties of porcelain slips. *Interceram*, 45(1), 12-15.
- Yersel, H.G., and Taçyıldız, E., 2000. Developing the optimum vitreous body for slip casting. *American Ceramic Society Bulletin*, 79, 87-90.