



**SERÇEÖREN (BALIKESİR) BÖLGESİ KALSİYUM
METASİLİKATININ SAĞLIK GEREÇLERİNDE KULLANIMI
ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR**

***(THE STUDIES ON THE USAGE OF CALCIUM METASILICATE IN
SERÇEÖREN (BALIKESİR) REGION ON SANITARYWARES)***

Serhan HANER¹, Bülent HANER²

ÖZET/ABSTRACT

Bu çalışmada, Serçeören (Balıkesir) civarından temin edilmiş kalsiyum metasilikatın (vollastonit) seramik sağlık gereçleri yapımında kullanılan hammaddelerle değişik reçetelerde kullanılarak teknik özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Laboratuvar koşullarında hazırlanan sağlık gereçleri çamurları döküm yöntemi ile şekillendirilerek işletmede 1191 °C'de pişirilmiştir. Kendi öz kaynaklarımızı değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada Serçeören bölgesi vollastonitine yeni bir kullanım alanı kazandırılmıştır.

In this study, calcium metasilicate from Serçeören (Balıkesir) region of Turkey was added to mass prescriptions with various ratios to investigate its influence on several properties. Samples with different compositions were fired at 1191 °C. Aim of this study, is to use own equity with this study new application domain was developed for wollastonite in Serçeören area.

ANAHTAR KELİMELELER/KEYWORDS

Serçeören, Vollastonit, Kalsiyum metasilikat, Sağlık gereçleri
Serçeören, Wollastonite, Calcium metasilicate, Sanitaryware

¹ Süleyman Demirel Ün., Seramik Bölümü, ISPARTA, serhanhaner@sdu.edu.tr

² Bülent Ecevit Ün., Madencilik ve Maden Çıkarma Bölümü, ZONGULDAK

1. GİRİŞ

Vollastonit, dünyadaki ulusal ekonomilerin çeşitli dallarında birçok kullanım alanına sahip metalik olmayan bir mineraldir. 1970'lere kadar dekoratif bir kayaç olarak kullanılan vollastonit, 1980'lerden bu yana ürünlerdeki asbestin yerini de alarak seramik, plastik, kauçuk, boya, kaplama, metalürji gibi pazarlarda kullanımına başlanmıştır. Kendine özgü klivaj özelliklerinden dolayı, kırma ve öğütme esnasında levhamsı ya da iğnemsî kırılım gösterir. Bu tanecik morfolojisinin yapıya yüksek mukavemet katması, onu birçok pazarda oldukça önemli bir başarıya ulaştırmıştır (Kogel vd., 2006). Avustralya Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği ve Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı'nın hazırlamış olduğu raporlarda, kanserojen etkisinin bulunmadığı sonucuna varılması, vollastonitin diğer endüstriyel mineraller ve fiberlerin yerine kullanılmasının önemli bir nedeni olmuştur (Anon, 1997). Dünya genelinde 2011 yılı verilerine göre üretimi 510,000 ton civarında olan bu mineralin tüketimi ise 500,000 ton civarındadır. Uygulama alanına göre 80-1800 \$/ton fiyatında olanları vardır. Dünya çapındaki vollastonit satışları seramik uygulamalar için yaklaşık % 30-40, polimerler (plastikler ve kauçuk) için % 30-35, boya için % 10-15'e karşılık gelmektedir. Geriye kalan satışlar inşaat, sürtünmeli ürünler ve metalürjik uygulamalardan oluşmaktadır. Ayrıca seramik bünyelere kattığı özellikler nedeniyle feldspat, kalsit, kuvars, dolomit, talk gibi hammaddeler yerine de kullanılabilir. Çok geniş kullanım alanına sahip olan vollastonit, ülkemizde çok kısıtlı alanlarda ve az miktarda kullanılmaktadır. Ülkemizde üretimi geçmiş yıllarda yapılmış olan bu hammaddenin ithalat yoluyla ve yüksek fiyatlarla temin edilmesi tüketimini kısıtlayan en önemli etkenlerden birisidir (Virta, 2011; Anon., 2012; Virta, 2012; Haner ve Çuhadaroglu, 2013).

Wollastonit numuneleri, Balıkesir'in Kepsut ilçesine bağlı Serçeören köyü çevresinde yer alan terk edilmiş ocaklardan toplanmıştır. 1978 yılına kadar Çanakkale Seramik fabrikası tarafından işletilmiş olan bölgede günümüzde vollastonit üretimi yapılmamaktadır.

Bu çalışmada, Serçeören-Balıkesir vollastonitini seramik sektöründe potansiyel bir hammadde olarak kullanım olanaklarını araştırmak amaçlanmıştır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Malzeme

Bu araştırmada kullanılan vollastonit örnekleri Serçeören-Balıkesir bölgesinde bulunan terk edilmiş vollastonit ocaklarından ve bünye bileşimlerini oluşturan hammaddeler ise seramik sağlık gereçleri üreten bir fabrikadan temin edilmiştir (Şekil 1).

Sahadan yöntemine uygun olarak yaklaşık 50 kg'lık numune alınarak iri ve ince kırıcıdan geçirilmiştir. Alterasyona uğramış ve yer yer killeşmiş örneklere elle ayıklama uygulanmıştır. Daha sonra 2 dk süresince halkalı öğütücüde öğütülmüş ve 0,5 mm elek ile elenmiştir. Hazırlanan malzemenin 1 kilogramı yaş elek analizi için ayrılmıştır. Yaş elek analizi Retsch as 300 control marka ve model elek sallama cihazında 180, 90, 63, 45, 32 µm elekler kullanılarak yapılmıştır (Çizelge 2). Hazırlanmış numunelerin Rigaku marka XRD cihazı ile elde edilen x-ışını kırınımı paternleri Şekil 2'de gösterilmektedir. Deneylerde kullanılan hammaddelerin Spectro X-Lab 2000 marka XRF cihazı ile yapılan kimyasal analizleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. XRF sonuçlarına göre hammaddelerin kimyasal analizleri

Bileşim (%)	Albit	Silis Kumu	Kaolen1	Kil1	Kil2	Kil3	Kaolen2	Kaolen3	Vollastonit
Na ₂ O	9,92	0,24	0,08	0,21	0,19	0,01	0,09	0,13	1,37
MgO	0,26	-	0,05	0,48	0,57	0,57	0,23	0,40	1,83
Al ₂ O ₃	17,84	5,60	24,21	29,59	27,18	28,60	35,46	36,01	0,44
SiO ₂	69,96	89,94	64,71	56,40	56,78	55,35	49,57	48,02	51,09
SO ₃	-	-	0,47	-	0,06	-	-	-	0,25
K ₂ O	0,41	0,16	0,21	1,59	1,61	1,95	0,87	2,73	0,12
CaO	0,57	-	0,09	0,26	0,19	0,18	0,15	0,07	39,85
TiO ₂	0,19	1,02	0,34	1,13	1,20	1,07	0,44	0,06	0,07
Fe ₂ O ₃	0,16	0,62	0,64	1,85	1,97	1,93	0,95	1,02	3,53
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	0,45
K.K.	0,39	2,02	9,02	10,30	10,15	10,30	12,02	11,40	0,88

Çizelge 2 incelendiğinde, malzemenin % 61,14'ünün 0.063 mm altına geçtiği görülmektedir.

Çizelge 2. -0,5 mm boyutundaki numunenin ağırlıksal dağılımı

Tane Boyutu (mm)	Ağırlık (%)	ΣEA (%)	ΣEÜ (%)
-0.5+0.150	16,96	100,00	16,96
-0.150+0.090	14,60	83,04	31,56
-0.090+0.063	7,30	68,44	38,86
-0.063+0.045	6,74	61,14	45,60
-0.045+0.032	5,82	54,40	51,42
-0.032	48,58	48,58	100,00
Toplam	100,00		

2.2. Yöntem

Bu çalışmada, Çanakçılar Seramik A.Ş.'nin seramik sağlık gereçleri üretiminde kullandığı referans reçetede (R1) bulunan albit ve silis kumu azaltılarak yerine vollastonitin kullanılmasıyla 3 farklı sağlık gereçleri reçetesi hazırlanmıştır. Hazırlanan reçeteler Çizelge 3'te, bu reçetelere göre oluşturulan harmanların kimyasal bileşimleri ise Çizelge 4'te verilmektedir.

Çizelge 3. Reçeteler (%)

Hammadde	R1	R2	R3	R4
Albit	30	25	27	29
Silis Kumu	15	15	9	3
Kaolen1	5	5	5	5
Kil1+Kil2+Kil3+Kaolen2+Kaolen3	50	50	50	50
Vollastonit	-	5	9	13

Çizelge 4'te görüldüğü gibi, R1 (standart) reçetesinin en fazla miktarda kuvars ve alümina içerdiği görülmektedir. Bileşimlerdeki Serçeören bölgesi vollastonitinin miktarı arttıkça TiO₂ ve kızdırma kaybı miktarları azalmakta, toprak alkali, Fe₂O₃, MnO miktarları da artmaktadır.

Çizelge 4. Deneysel çalışmalarda kullanılan reçetelerin kimyasal bileşimleri

Bileşenler (%)	R1	R2	R3	R4
Na ₂ O	3,09	2,66	2,90	3,14
MgO	0,31	0,38	0,46	0,54
Al ₂ O ₃	22,83	21,96	21,99	22,03
SiO ₂	64,64	63,69	61,72	59,75
SO ₃	0,03	0,04	0,05	0,06
K ₂ O	0,96	0,95	0,95	0,96
CaO	0,27	2,23	3,94	5,45
TiO ₂	0,66	0,65	0,59	0,54
MnO	-	0,02	0,04	0,06
Fe ₂ O ₃	0,97	1,14	1,24	1,35
K.K.	6,25	6,28	6,20	6,12

Sağlık gereçleri deneme çamurlarının hazırlanmasında öncelikle sağlık gereci çamurunun özgül bileşimini oluşturan 1. faz hammaddeler (albit, silis kumu, kaolen1, vollastonit) porselen bilyalı değirmende endüstriyel süreye uygun olarak 7 saat 30 dakika yaş olarak öğütülmüştür. Değirmene silikat (Na₂SiO₃) ve BaCO₃ ilave edilmiştir. 1. faz çamurunun tane boyut dağılımı ölçümleri lazerli tane boyut analizi cihazı (Malvern marka Hydro 2000G model) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Çizelge 5). 1. faz çamuru ile özlü bileşimi oluşturan 3 farklı kil ve 2 farklı kaolen laboratuvar tipi karıştırıcı kullanılarak 750 d/d hızla 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında kontrollü bir şekilde dağıtıcı (Na₂SiO₃) ve su ilavesiyle killerin karışım içerisinde tamamen açılması sağlanmış ve böylelikle döküm çamurunun hazırlanma işlemi tamamlanmıştır. Çamurdaki manyetik safsızlıkları uzaklaştırmak için belirli bir süre manyetik tutucu uygulanmış ve son olarak döküm çamuru 150 µm elekten süzölmüştür. İstenilen döküm özelliklerinin kazandırılabilmesi için litre ağırlığı, viskozite, tiksotropi değerleri uygun aralığa gelinceye kadar çamura deflokulant (Na₂SiO₃) ilavesi yapılmıştır. Çamurun litre ağırlığı ölçümü piknometre, viskozite ölçümü Brookfield viskozimetresi, tiksotropi değeri Torsion viskozimetresi (Gallenkamp tip) kullanılarak ölçülmüştür (Çizelge 6). Döküm çamurunun tane boyut dağılımı ölçümleri de lazerli tane boyut analizi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Çizelge 5). Kontrollü olarak üretilen döküm çamurunun pH, sıcaklık ve kalınlık alma ölçümleri de yapılmıştır (Çizelge 6). Üretilen deneme çamurları, alçı kalıplarda deformasyon, mukavemet, küçülme, su emme, Harkort ve pişme rengi testleri için şekillendirilmiştir (Çizelge 6, 7, 8). 24 saat laboratuvar ortamında bekletilen şekillendirilmiş numuneler 110 °C sıcaklığındaki etüvde tamamen kurutulmuştur. Kuru mukavemet (kg/cm²) ile kuru küçülme (%) değerlerine bakılmıştır. Deneme çubukları ve plakaların pişirim işlemi, maksimum sıcaklığı 1191 °C'ye ayarlanmış Riedhammer marka tünel fırında (yakıtı doğal gaz, uzunluğu 110 m) gerçekleştirilmiştir. Bünyelerin özellikleri işletme şartnamesine göre değerlendirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

7 saat 30 dakika öğütülmüş olan 1. faz çamurlarının ve döküm çamurlarının tane boyut dağılımları Çizelge 4'te yer almaktadır. Şartnameye göre 1. faz çamurunun d (10) boyutunun 1,6-2,5 µm, d (50) boyutunun 15-20 µm ve d (90) boyutunun 50-64 µm arasında, döküm çamurunun d (10) boyutunun 1-2 µm, d (50) boyutunun 8-10,5 µm ve d (90) boyutunun 40-48 µm arasında olması gerekmektedir. Çizelge 5'te görüldüğü gibi bileşimlere ait 1. faz çamurları ve döküm çamurlarının boyutları işletme standartlarını sağlamaktadır.

Çizelge 5. 1. faz ve döküm çamurlarının tane boyut dağılımları (μm)

Kodlama	1. Faz Çamurunun Tane Boyut Dağılımı (μm)			Döküm Çamurunun Tane Boyut Dağılımı (μm)		
	d(10)	d(50)	d(90)	d(10)	d(50)	d(90)
R1	2,20	19,00	56,25	1,53	9,74	41,59
R2	1,86	17,41	54,19	1,49	9,93	42,36
R3	2,38	18,87	57,48	1,99	10,48	44,41
R4	1,80	17,42	57,85	1,44	9,53	42,26

Çizelge 6'da çamurdaki wollastonit miktarının artmasıyla birlikte pH değerinin ve döküm kalınlığının arttığı görülmektedir.

Wollastonitin iyi bilinen bir özelliği, su ile temas haline getirildiğinde (asidik veya bazik) yapısında bulunan Ca^{+2} iyonları, sulu çözelti içinde bulunan H^+ iyonları ile yer değiştirerek wollastonitin yüzeyinden hızlıca çözelti içine yayılırlar. Bunun sonucunda çözeltinin pH seviyesi birkaç dakika içinde 10'a kadar yükselebilir (Weissbart ve Rimstidt, 2000; Kundu vd., 2003).

Endüstriyel uygulamalarda düşük döküm kalınlığı ekonomik olmayan bir durumdur. Çamurun döküm kalınlığına yoğunlaşma faktörü, tanelerin şekli, tane boyut dağılımı, topaklanma, sıcaklık, alçı kalıbın gözenekliliği vb. gibi parametreler etki etmektedir (Rahaman, 2003). Çizelge 6'da standart çamura (R1) göre wollastonit içeren çamurların kalınlık alma değerlerindeki artışın yoğunlaşma faktörüne (slipin 1 cm^3 'ündeki taneciklerin konsantrasyonu) bağlı olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla wollastonitli çamurlarda yoğunlaşma faktörü daha büyüktür ve döküm kalınlığı da buna bağlı olarak daha yüksektir (Mikhalev vd., 2007). İşletme şartnamesine göre kalınlık alma değeri en düşük 7.5 mm olmalıdır.

Çizelge 6'da görüldüğü gibi, bileşimlerdeki wollastonit miktarı arttıkça toplu küçülme oranları azalmaktadır. $1191 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de işletmenin tünel fırınındaki sinterleme işlemi sonucunda, R1 bileşiminde meydana gelen toplu boyutsal küçülme % 11.40 iken, en düşük toplu boyutsal küçülme % 7.42 ile R4 bileşiminde görülmüştür. Üç bileşenli porselen seramik bünyelerde $980 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den itibaren büzülmeler başlar ve ilerleyen sürede artan sıcaklıkla büzülmeler yani toplu boyutsal küçülmeler devam eder (Smith, 1996). Vitrikiye çamurunda sodyum feldspat, pişirim sırasında eriyip camsı faza geçerek yapıdaki boşlukları doldurur. Çamurda feldspatın miktarı arttıkça su emme değeri azalır ve pişme küçülmesi değeri de artmaktadır (Esan, 2009). Diğer taraftan, düşük genleşme katsayısına sahip olan wollastonitin, sağlık gereçleri bünyesinde toplu küçülme oranını azalttığı zaten bilinmektedir (Haner, 2011; Robinson ve Craig, 2000). Bunun nedeni ise wollastonitin ısı genleşme katsayısının ($7 \times 10^{-6}/\text{K}$) çok düşük olmasıdır (Filler, 2005; Angel vd., 2009).

Sağlık gereçlerinin su emme değerinin TS 800 EN 997 Türk Standardı'na göre % 0.5'in altında olması gereklidir. Çizelge 6'da verilen bünyelere ait su emme değerleri TS 800 EN 997 Türk Standardı'na uymaktadır.

Porselen bünyelerde kuvars gibi büyük parçacık boyutuna sahip hammaddeler kurutma esnasında çatlak oluşumuna karşı direnç kazandırır ve sinterleme esnasında iskelet yapısı oluşturarak piropplastik deformasyonu azaltır. Ayrıca kuvars, feldispatik camdaki silikanın çözünmesi ile gerçekleşen mikroyapısal gelişim için de gereklidir. Ancak çoğu zaman çözünmemiş kuvars, soğuma prosesi esnasında meydana gelen β kuvarstan α kuvarsa dönüşümün bir sonucu olarak mekanik özelliklerde oluşan bozulmalardan sorumludur (Carty ve Senapati, 1998). İşletmenin şartnamesinde piropplastik deformasyon değerinin 15-25 mm arasında olması istenir. Piropplastik deformasyon seramik bünyenin pişirim esnasında kendi

ağırlığı altında deforme olmasıdır. Seramik sağlık gereçleri bünyeleri büyük boyutlu ve karmaşık şekilli olmalarından dolayı ham veya pişmiş halde kendi kütlelerini taşıyabilmeli ve pişirim esnasında oluşan deformasyonlara karşı dirençli olmalıdır (Kingery, 1960). Bu nedenle ham bünye bileşiminde özlü/özsüz oranı, pişmiş bünye bileşiminde kuvars ve feldispat miktarları büyük bir önem taşımaktadır. Çizelge 6'da deformasyon değerlerinin işletme şartnamesine uyduğu görülmektedir. En düşük deformasyon değeri R4 bünyesinde çıkmıştır.

Seramik sağlık gereçleri standartlarında mukavemet ölçümü ile ilgili bir standart bulunmamaktadır. Mukavemet malzeme içerisindeki atomik bağları koparmak için gereken enerji miktarıdır (Richerson, 1992). Porselen bünyelerde mukavemeti etkileyen değişkenlere ilişkin üç farklı hipotez geliştirilmiştir. Bunlar mullit hipotezi, matris güçlendirme hipotezi ve dağılan fazla mukavemet (dispersion strengthening hypothesis) hipotezidir. Mullit hipotezine göre yapıdaki mullit miktarının artması ile mukavemet değeri de artmaktadır. Mullit kristallerinin mükemmel mekaniksel, sürünme, ısı ve kimyasal özellikleri vardır (Lee ve Iqbal, 2001). Matris güçlendirme hipotezinde, matris (camsı faz) ve dağılmış parçacıklar (kuvars ve alümina gibi) ya da pişirim esnasında şekillenmiş kristalin fazlar (mullit ve kristobalit gibi) arasındaki ısı genleşme katsayıları farkı camsı fazda güçlü basınç gerilmelerine neden olur. Isıl genleşme uyumsuzluğuna bağlı 'ısı' basınç gerilmesi porselen bünyelerde mukavemet gelişimine yol açar. Dağılan fazla mukavemet hipotezine göre ise, porselen bünyede camsı fazda bulunan kristal fazlar çatlakların boyutunu sınırlandırarak mukavemeti artırır (Carty ve Senapati, 1998). Çizelge 6 incelendiğinde, sağlık gereçleri bileşiminde albit ve kuvars yerine wollastonit kullanıldığında pişme mukavemeti değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bileşimlerdeki albitin ve silis kumunun azaltılıp yerine Serçeören wollastonitin kullanılması sonucunda mullit miktarının azaldığı düşünülmektedir. Reçetelerdeki mukavemet azalmasının buna bağlı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca mukavemet değerlerini etkilemiş olan diğer nedenler de yapısal kusurlardan kaynaklı olabilir. Seramik sağlık gereçleri bünyelerinde oluşan makro boyuttaki hatalar büyük ölçüde şekillendirme süreci esnasında ortaya çıkar (Richerson, 1992). Bunlar poroziteler, çatlaklar, kalıntılar ve üretim sırasında oluşan iri taneler olarak sayılabilir. Bu tip hatalar çatlak başlangıç bölgelerini oluşturarak malzemenin mukavemetini düşürürler. Gevrek seramik malzemelerdeki gözenekler gerilmenin yoğunlaştığı bölgelerdir ve gözenekteki gerilme kritik bir değere ulaştığında çatlak oluşumu başlar ve ilerler. Şekil değiştirme boyunca enerji soğuran süreç olmadığı için çatlak ilerlemesi kırılma oluncaya kadar devam eder (Smith, 1996).

Isıl genleşme açısından işletme sırasıyla uyumlu wollastonit içeren kompozisyonları ve bünyelerin zaman içinde sağlam kalıp kalmayacağını belirlemek amacıyla yapılan Harkort testinin sonuçları Çizelge 7'de verilmektedir. Sırlar, seramik ürününün bisküvisi üzerini kaplayacağından bisküvi ve sır arasındaki genleşme davranışının uyum zorunluluğu vardır. Sırdaki gerilme ve yüksek basınç gerilmesi çatlak oluşumuna yol açar. Sırdaki çatlakların miktarı ve şekli bisküvi ve sır arasındaki farklı ısı genleşme katsayısı değerine, sır kalınlığına, sır-bisküvi arayüzeyinin doğasına, sırnın pişirim kalitesine ve soğuma hızına bağlıdır (Güner, 1987; Plesingerova vd., 2002). Bünyelerdeki sırnın hızlı soğumaya karşı dirençlerine bakıldığında, işletme standartına R1 ve R3 bünyelerinin uygun olduğu görülmektedir. R2 ve R4 bünyelerinin sır ile ısı genleşme katsayısı uyumsuzluğundan dolayı 190 °C'de sırda çatlaklar oluşmuştur. Ayrıca wollastonitin sahip olduğu tanecik morfolojisi sayesinde wollastonit içeren bütün bisküvi bileşimlerinin ısıl şok dirençleri artmıştır (McKelvey, 1978; Filler, 2005).

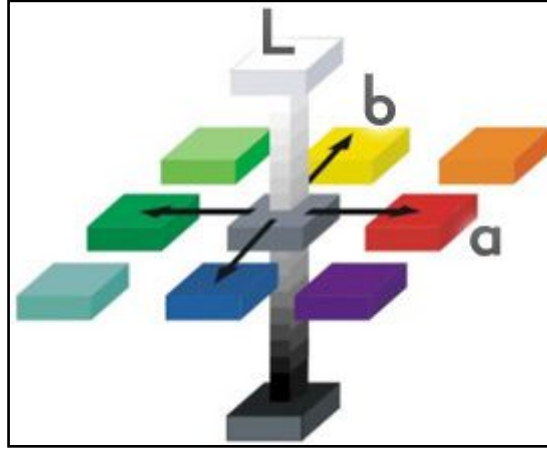
Çizelge 6. Reçetelere göre hazırlanan seramik sağlık gereçleri bünyelerinin özellikleri

Testler	R1	R2	R3	R4
Litre Ağırlığı (g/l)	1801	1790	1799	1797
Brookfield Viskozite (cp)	505	344	415	380
Gallenkamp Akışkanlığı (°)	315	330	320	325
Gallenkamp Tikotropisi (°)	50	50	55	45
pH	7,89	8,06	8,60	8,59
Sıcaklık (°C)	26,5	25,2	27,4	28,6
60 dk. Kalınlık Alma (mm)	7,5	8,0	9,8	7,9
Kuru Küçülme (%)	2,50	2,50	2,60	2,50
Pişme Küçülmesi (%)	8,90	8,0	6,0	5,59
Toplu Küçülme (%)	11,40	10,50	8,60	7,42
Su Emme (%)	0,10	0,01	0,20	0,35
Deformasyon (mm)	19	25	20	16
Kuru Mukavemet (kg/cm ²)	33,66	30,55	27,51	31,57
Pişme Mukavemeti (kg/cm ²)	683,5	632,8	625,6	669,1

Çizelge 7. Sağlık gereçleri bünyelerinin Harkort testi sonuçları

Yüzey	Sıcaklık (°C)	R1	R2	R3	R4
Bisküvi	190				
	200	+			
	210		-	-	-
Sır	190		+		+
	200	+		+	
	210				

İşletmenin şartnamesine göre spektrofotometre ile yapılan renk tayininde sırlı yüzeyin ΔE değerinin 1'in altında olması gerekmektedir. İşletmeye ait tünel fırındaki pişme rengi (L a b) analizleri Konica Minolta marka spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür. Pişme rengi tayininde, Şekil 3'te görüldüğü gibi, L değeri rengin parlaklığını gösterirken a ve b koordinatları algılanan rengin kromatik komponentleridir. L değeri cismin siyah-beyazlığı/açıklık-koyuluğu ile ilgilidir; saf siyah sıfır L değerine sahipken saf beyazın değeri 100'dür. a kırmızı-yeşil eksenindeki rengi tanımlar; pozitif a rengin kırmızı bileşeninin, negatif a ise yeşil bileşeninin daha fazla olduğunu gösterir. b değeri sarı-mavi eksenindeki rengi belirler; pozitif b sarı bileşeninin, negatif b ise mavi bileşeninin daha yoğun olduğunu gösterir. a ve b koordinatları beyaz ve gri gibi nötral renklerde sıfıra yaklaşırken, daha doygun ya da yoğun renklerde ise artmaktadır (Ersoy ve Kesim, 2011).



Şekil 3. Renk sistemi

Piştirim işlemi sonrasında yapılan kolorimetrik analiz sonucunda sağlık gereçleri bisküvisindeki vollastonit içeriğinin artması ile L ve a değerleri azalırken, b değerleri artmıştır (Çizelge 8). Yalnız R4 sıradaki a değeri artmıştır. Bu davranış kullanılan başlangıç malzemelerinin kimyasal kompozisyonlarına bağlıdır. TiO_2 ile b değerinin arttığı, Fe_2O_3 ile a değerinin arttığı, MnO ile L değerinin azaldığı sonucuna varılabilir (El-Maghraby vd., 2011). Sırlı yüzeyin renk analizinde R1 (standart), R2 ve R3 bünyelerinin Δe değerlerinin işletme şartnamesine uygun olduğu görülmektedir. En iyi Δe değerleri R3 bünyesinde elde edilmiştir.

Çizelge 8. Sağlık gereçleri bünyelerinin kolorimetrik analiz sonuçları

Reçete	Renk			
	Sır			
	L	a	b	Δe
R1	90,36	-0,64	-0,21	0,82
R2	90,75	-0,86	-0,02	0,87
R3	90,26	-0,72	-0,04	0,47
R4	88,80	+0,0	+0,10	1,10

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Serçeören bölgesinden alınan ve geçmiş yıllarda olduğu gibi sadece elle ayıklama ile zenginleştirilen vollastonit numunesinde MnO ve Fe_2O_3 içeriğinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum R4 reçetesinin sırlı yüzeyinin pişme rengi değerini olumsuz olarak etkilemiştir. Ancak sağlık gereçleri bileşiminde ağırlıkça % 9'a kadar Serçeören vollastoniti kullanımı sağlanabilmiştir. Sahada yapılan basit bir zenginleştirme tesisi ile hem vollastonitin kalitesini arttırabilir hem de kullanım alanını genişletebilir.

Harkort testi sonuçlarına göre Serçeören vollastoniti içeren sağlık gereçleri bisküvilerinin ısıl şok direnci artmıştır. Bunun anlamı daha uzun ömürlü bünyeler elde edilmesidir. Ancak R2 ve R4 bünyeleri işletme sırası ile uyumlu olmadığından sır yüzeyinde $190\text{ }^\circ\text{C}$ 'de çatlaklar oluşmuştur. İstenirse bu bünyelere uygun sır kompozisyonları geliştirilerek bu sorun ortadan kaldırılabilir. % 9 Serçeören vollastoniti içeren R3 bünyesi Harkort testinde en iyi sonucu vermiştir.

Vollastoniti içeren bünyelerin kalınlık alma değerleri artmış ve pişme küçülmesi değerleri azalmıştır. Bu sonuçlar ile vollastonit içeren bünyelerin maliyetlerinde yüksek miktarlarda avantajlar sağlanacaktır. Bu konuda bir maliyet analizi yapılarak durum değerlendirilebilir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, bu çalışmanın gerçekleştirilmesindeki katkılarından dolayı TÜBİTAK'a (113Y036 nolu proje) teşekkürü bir borç bilirler.

KAYNAKLAR

- Angel R. J., Tribaudino M., Nestola F., Pasqual D., Carpenter M. A. (2009): "Thermal Expansion Coefficients of Plagioclase Feldspars", Geological Society of America, Cilt 41, No. 7, s.308.
- Anon (1997): "IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans", Cilt 68, s.24.
- Anon (2012): "Mineral Commodity Summaries 2012", <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2012.pdf>, Erişim Tarihi: 01.11.2012.
- Carty W. M., Senepati U. (1998): "Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behaviour", Journal of the American Ceramic Society, Cilt 81, s.3-20.
- El-Maghraby H. F., El-Omla M. M., Bondioli F., Naga S. M. (2011): "Granite as Flux in Stoneware Tile Manufacturing", Journal of the European Ceramic Society, Cilt 31, s.2057-2063.
- Ersoy N. M., Kesim B. (2011): "Hızlandırılmış Yaşlandırma Sonrası Farklı Porselen Laminate Veneerlerin Renk Değişimine Kompozit Rezin Simanların Etkisi", SÜ Dışşek. Fak. Derg., Cilt 20, s.165-172.
- Esan (2009): <http://www.esan.com.tr/esan.aspx>, Erişim Tarihi: 10.11.2012.
- Filler (2005): "High Performance Fillers 2005", Cologne, Rapra Technology Ltd., s.204.
- Güner Y. (1987): "Seramik", İstanbul, Gençlik Kitabevi, s.72-75.
- Haner S. (2011): "Wollastonit İlavesinin Duvar Karosu Bünyesine Etkilerinin Araştırılması", Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Cilt 26, s.117-128.
- Haner S., Çuhadaroğlu D. (2013): "Vollastonit: Bir Gözden Geçirme", Jeoloji Mühendisliği Dergisi, Cilt 37, No. 1, s.63-82.
- Kingery W. D. (1960): "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons.
- Kogel J. E., Trivedi N. C., Barker J. M., Krukowski S. T. (2006): "Industrial Minerals and Rocks (7th Edition)", Colorado, Published by Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., s.1507.
- Kundu T. K., Hanumantha Rao K., Parker S. C. (2003): "Atomistic Simulation of the Surface Structure of Wollastonite", Chemical Physics Letters, Cilt 377, s.81-92.
- Lee W. E., Iqbal Y. (2001): "Influence of Mixing on Mullite Formation in Porcelain", Journal of the European Ceramic Society, Cilt 21, s.2583-2586.
- McKelvey V. E. (1978): "Geological Survey", Washington, United State Government Printing Office.
- Mikhalev V. V., Serov V. V., Vlasov A. S. (2007): "Effect of the Physical Properties of Slip on the Molding of Commercial Grade Sanitary Ware", Glass and Ceramics, Cilt 64, s.3-4.
- Plesingerova B., Klapac M., Kovalcikova M. (2002): "Moisture Expansion of Porous Biscuit Bodies-Reason of Glaze Cracking", Ceramics-Silikaty, Cilt 46, No. 4, s.159-165.
- Rahaman M. N. (2003): "Ceramic Processing and Sintering (2nd Edition)", New York, Marcel Dekker Inc., s.878.
- Richerson D. (1992): "Strength", New York, Modern Ceramic Engineering (Ed: Dekker, M.), Academic Press, s.169-183.
- Robinson S. M., Craig D. B. (2000): "Reinforcement of Ceramic Bodies with Wollastonite", United States Patent, No. 6 037 288, p.16.

- Smith W. F. (1996): “Malzeme Bilimi ve Mühendisliği”, Çev.: N.G. Kınıkoğlu, İstanbul : Literatür Yayınları.
- Virta R. L. (2011): “Wollastonite”, In Minerals Yearbook, U.S. Geological Survey, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/wollastonite/myb1-2010-wolla.pdf>, Erişim Tarihi: 21.09.2012.
- Virta R. L. (2012): “Wollastonite”, In Minerals Yearbook, U.S. Geological Survey, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/wollastonite/myb1-2011-wolla.pdf>, Erişim Tarihi: 15.09.2012.
- Weissbart E. J., Rimstidt J. D. (2000): “Wollastonite: Incongruent Dissolution and Leached Layer Formation”, Pergamon, Geochimica et Cosmochimica Acta, Cilt 64, No. 23, s.4007-4016.