

**KARBONATLI KİLLERİN DUVAR ve YER
KAROSUNDA KULLANIMI ve ISIL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**Zehra Emel OYTAÇ
Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği
Anabilim Dalı
Ekim - 2011**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Zehra Emel OYTAÇ' ın “**Karbonatlı Killerin Duvar ve Yer Karosunda Kullanımı ve Isıl Davranışlarının İncelenmesi**” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 23 / 08/ 2011 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr. Alpagut KARA	
Üye :	Prof. Dr. Ferhat KARA	
Üye :	Doç. Dr. Taner KAVAS	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
.....tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARBONATLI KİLLERİN DUVAR ve YER KAROSUNDA KULLANIMI ve ISIL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Zehra Emel OYTAÇ

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Alpagut KARA
2011, 117 sayfa**

Bu tez çalışmasında, değişen oranlardaki marn hammaddesinin ticari duvar ve yer karosu kompozisyonlarına olan etkisi detaylı biçimde araştırılmıştır. Marn hammaddesi, kil ve kalsiyum karbonattan, değişik oranlarda tabii olarak meydana gelmiş karışımdır. İlk olarak, marnın kimyasal ve mineralojik özellikleri belirlenmiş, sonrasında %2-8 arasında değişen oranlarda Marn içeren duvar ve yer karosu reçeteleri hazırlanmıştır. Duvar karosu reçetesinde mermer azaltılarak, bünye içerisinde CaO düşürülüp ağırlıkça alkali oksit ve MgO artırılarak sinterleme davranışı ve teknolojik özellikleri incelenmiştir. Yer karosu reçetesinde, Na içerikli feldspat oranı düşürülüp, marn ekleyerek ağırlıkça Fe₂O₃ ve toprak alkali oksitler artırılarak bünye özellikleri incelenmiştir. Marn içeren bünyelerle birlikte standart bünyenin vitrifikasyon davranışı optik dilatometre cihazı kullanılarak değerlendirilmiştir. Yoğunlaşma davranışı He piknometresi ve diğer parametrelerle (çekme, su emme, mukavemet) analiz edilmiştir. Pişirimden sonra oluşan fazları analiz etmek için XRD, mikroyapı karakteristiklerini gözlemlemek için SEM kullanılmıştır. Elde edilen teknolojik özellikler değerlendirildiğinde, TS EN 14411 standardına göre duvar ve yer karosu formülasyonlarında alternatif hammadde olarak marnı kullanmak mümkündür. Duvar ve yer karosu çalışmalarında sıcaklık düşüşü sağladığı görülmektedir. Ayrıca hammadde maliyeti mermer ve sodyum feldspata göre daha düşüktür.

Anahtar Kelimeler: Marn, vitrifikasyon, kompozisyon, teknolojik özellikler

ABSTRACT

Master of Science Thesis

USABILITY of CALCEROUS CLAYS in WALL & FLOOR TILES and INVESTIGATION of THEIR THERMAL BEHAVIOUR

Zehra Emel OYTAÇ

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Alpagut KARA
2011, 117 pages**

In this thesis, the effect of different amounts of marl incorporation usage on commercial wall and floor tiles were thoroughly investigated. Firstly, chemical and mineralogical properties of marl were determined. Then, at the increasing amount of marl (up to % 8 marl) containing wall and floor tile recipes were prepared. The sintering behaviour and technological properties of bodies were examined by decreasing marble on wall tile recipes. By that way, CaO was decreased on body, on the other hand alkaline oxides and MgO was increased. The body properties were investigated by decreasing amount of Na containing feldspat and increasing amount of marl, Fe₂O₃ and alkaline-earth oxides. The vitrification behaviour of Standard bodies together with marl containing bodies was evaluated by using optical dilatometer. Densification behaviour was analyzed with He pycnometer and other parameters (shrinkage, , water absorption, strength). XRD was used to analyze phases which are formed after firing. SEM was also used in order to observe the microstructural characteristics of bodies. After evaluating technical properties of the test results, it is possible to say that according to TS EN 14411, marl can be used in wall and floor tile formulations as an alternative raw material.

Keywords: Marl, vitrification, composition, technological properties

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda desteğini, bilgisi ve emeğini esirgemeyerek bana yön veren çok değerli hocam Doç. Dr. Alpagut KARA'ya saygı ve şükranlarımı sunarım.

Deneyisel çalışmalar için fabrika imkânlarından yararlanmamı sağlayan, bilgisi ve deneyimiyle çalışmalarımın değerlendirilmesinde yol gösteren Temal Seramik A.Ş. Genel Müdür Yrd. Sayın Dr. Kağan KAYACI' ya ve araştırmalarımda desteğini gördüğüm Muharrem UZUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Kullanılan hammaddenin jeolojik açıdan değerlendirilmesinde çok büyük katkısı olan çok değerli Prof. Dr. Ş. Can GENÇ hocama teşekkürlerimi sunarım.

Seramik Araştırma Merkezi çalışma arkadaşlarım Pervin GENÇOĞLU, Mustafa ÇOBANCI ve Aslan GENÇER'e çok teşekkür ederim

Yardımları ve dostlukları için Müge TARHAN ve Baran TARHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca bana her anlamda destek olan, beni yetiştirip bugünlere getiren annem Nazife ASLAN, babam Zafer ASLAN ve abim İzzet ASLAN'a fedakârlıkları, anlayışları ve üzerimdeki sonsuz emekleri için içtenlikle teşekkür ederim.

Son olarak, bana her bakımdan yardımcı olan eşim Melih OYTAÇ'a sonsuz teşekkürler.

Zehra Emel OYTAÇ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. DUVAR KAROSU	3
3. SERAMİK HAMMADDELER	 7
3.1. Plastik Bileşenler.....	7
3.1.1. Kil minerallerinin özellikleri, oluşumu	8
3.1.2. Kil minerallerinin yapısı.....	9
3.1.2.1. Kaolin grubu.....	9
3.1.2.2. Kaolenitlerin dehidrasyonu ve faz değişimi.....	11
3.1.2.3. Montmorillonit grubu.....	13
3.1.2.4. Montmorillonit mineralinin termal analizi	14
3.1.2.5. Mika grubu	16
3.1.2.6. İllit grubu.....	17
3.1.2.7. İllit ve mika minerallerinin termal analizi	18
3.1.2.8. Klorit grubu	19
3.1.2.9. Vermikulitin grubu	20
3.1.2.10. Klorit ve vermiculitin termal analizi	21
3.2. Reaksiyona Girmeyen Bileşenler	23
3.2.1. Kuvarsın sıcaklıkla polimorfik değişimi	23
3.3. Ergitici Bileşenler.....	29
3.3.1. Feldspat.....	29
3.4. Marn	35

3.5. Marn'ın Jeolojisi.....	36
4. TOPRAK ALKALİ OKSİTLERİN (MgO, CaO) ETKİLERİ	37
4.1. MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Sistemi.....	42
4.2. Literatürde Toprak Alkali Oksitlerin Seramikte Kullanıma Yönelik Yapılan Çalışmalar.....	46
5. DUVAR YER KAROSU BÜNYELERİNİN SİNERLEME DAVRANIŞI	57
5.1. Sinterlemenin Temelleri.....	57
5.2. Başlangıç Aşaması Sinterleme Modeliyle Belirlenen İzotermal Boyun Gelişimi	58
5.3. Sinterleme Başlangıç Aşaması İki Partikül Modeli	59
5.3.1. Geometrik ilişki.....	59
5.3.2. İki partikül modelinde itici güç ve sinterleme mekanizması....	60
5.4. Sinterlemenin Ara ve Son Aşaması.....	62
5.5. Viskoz Akış Sinterlemesi.....	63
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	65
6.1. Kullanılan Cihazlar	65
6.2. Hazırlanan Çamurlara Uygulanan Testler.....	65
6.2.1. Litre ağırlığı ölçümü.....	65
6.2.2. Akma zamanı ölçümü.....	66
6.2.3. Elek bakiye ölçümü	66
6.2.4. Şekillendirme ve kurutma.....	66
6.2.5. Şekillendirme sonrası uygulanan testler.....	67
6.2.6. Kuru mukavemet ölçümü	67
6.2.7. Ham yoğunluk ölçümü	67
6.2.8. Pişirme.....	68
6.3. Pişirme Sonrası Uygulanan Testler	68
6.3.1. Pişme küçülmesi ölçümü.....	68
6.3.2. Deformasyon davranışının belirlenmesi.....	68

6.3.3. Su emme, bulk (yığınsal) yoğunluk ve açık porozite (görünür porozite) ölçümü	69
6.3.4. Teorik yoğunluk ve kapalı porozite ölçümü.....	69
6.3.5. Kırılma mukavemeti ölçümü	70
6.3.6. Renk ölçümü.....	70
6.3.7. Sinterleme davranışları.....	70
6.3.8. Mineralojik faz analizi.....	71
6.3.9. Mikroyapı analizi.....	71
7. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	73
7.1. Duvar Karosu Bünye Kompozisyonu	73
7.1.1. CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sisteminde duvar karosu reçeteleri	74
7.1.2. Kullanılan hammaddeler	75
7.1.3. Hammaddelerin ısı davranışlarının incelenmesi	78
7.1.4. Pişirim davranışının incelenmesi.....	82
7.1.5. Standart bünyenin ve geliştirilen reçetelerin sinterleme davranışı ve teknik özellikleri	83
7.1.6. Standart bünye ve DK-04 ve DK-08 bünyelerinin sahip oldukları faz miktarları.....	90
7.1.7. Mikroyapısal karakterizasyon	91
7.2. Marn Kullanarak Tasarlanan Yer Karosu Bünye Kompozisyonu Çalışmaları	93
7.2.1. Yer karosu bünye kompozisyonu	93
7.2.2. CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sisteminde yer karosu reçeteleri	94
7.2.3. Kullanılan hammaddeler	95
7.2.4. Hammaddelerin ısı davranışlarının incelenmesi	98
7.2.5. Standart bünyenin ve geliştirilen reçetelerin sinterleme davranışı ve teknik özellikleri	100
7.2.6. Standart bünyenin ve geliştirilen reçetelerin termal analiz sonuçları.....	103
7.2.7. Yer karosu bünyelerinde fleksimetre ile deformasyon ölçümü.....	104

7.2.8. Standart bünyenin ve geliştirilen reçetelerin teknik özellikleri	106
7.2.9. Standart bünye ile YK-04 ve YK-08 bünyelerinin sahip oldukları faz miktarları.....	108
7.2.10. Mikroyapı analizleri	108
8. GENEL SONUÇLAR	111
9. ÖNERİLER	112
KAYNAKLAR	113

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Karoda kullanılan tipik hammaddeler için üçlü faz diyagramı	6
3.1. Kaolenitin tabaka yapısının gösterimi	10
3.2. Kaolenit, mika, montmorillonit, halloysitin tabaka yapılarının şematik olarak gösterimi	10
3.3. Bir kaolenit türüne ait DTA, TG ve dilatometrik eğrileri.....	11
3.4. Çeşitli kil minerallerinin DTA eğrileri	13
3.5. Montmorillonit türlerinin DTA eğrisi.....	15
3.6. Potasyum, sodyum ve lityum montmorillonitin TG eğrisi	16
3.7. Mikaların DTA eğrisi	18
3.8. Dioktahedral illit çeşiti için DTA eğrisi	19
3.9. Temel klorit birimi.....	20
3.10. Çeşitli klorit minerallerinin DTA eğrileri.....	21
3.11. Kolorado, bilinmeyen bir bölge ve Fransa Praysak'ta kaynağı bulunan vermikülitlere ait DTA eğrileri	22
3.12. Değişebilir katyonlarla doyurulan vermikülitlerin DTA eğrileri	23
3.13. Kuvarsın polimorfik dönüşümleri	24
3.14. Kuvarstaki silika tetrahedronlarının yapısal düzeni	25
3.15. (A) Kristal yapı ve (B) Camsı yapı.....	25
3.16. (a) Tridimit ve (b) Kristobalit yapıları	26
3.17. Silikanın ısı genleşmesi.....	26
3.18. Albit ve ortoklazın viskozite eğrileri	31
3.19. Feldispat/CaO karışımının ergime sıcaklığı değişim eğrisi.....	32
3.20. Feldispat/MgO karışımının ergime sıcaklığı değişim eğrisi	32
3.21. Potasyum feldspatın genleşme-çekme eğrisi	33
3.22. Isı mikroskobunda numunenin şekil değiştirmesi	34
3.23. Kalsiyum karbonat ve kil karışımı olarak Marnın şematik gösterimi.....	36
3.24. Osmaneli ve dolaylarının jeoloji haritası.....	37
4.1. İllit ve kaolenit içeren karışımların dilatometrik eğrisi	39
4.2. MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü sistem.....	43

4.3. MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü sisteminde genel kompozisyonlar.....	45
4.4. MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü sisteminde genel kompozisyonlar.....	45
4.5. Pişirim sıcaklığıyla ortalama por çapındaki değişiklik.....	47
4.6. Kalsitçe (CC) ve dolomitçe zengin killerin (DC), Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ (ACS) ve MgO-CaO-SiO ₂ (MCS) sistemlerinde gösterimi	48
4.7. 300-1100°C sıcaklık aralığında kalsitçe zengin killerde mineralojik dönüşüm diyagramı.....	49
4.8. 300-1100°C sıcaklık aralığında dolomitçe zengin killerde mineralojik dönüşüm diyagramı.....	50
4.9. Kalsitçe zengin (CC) ve dolomitçe zengin (DC) killerin pişmemiş ve 1100°C’de pişmiş şekilleri	50
4.10. BSE mikroyapı görüntüsü	52
5.1. Başlangıç aşaması sinterlemesi için 2 partikül modeli (a) çekmenin olmadığı ve (b) çekmeli	60
5.2. Sinterleme süresince malzeme transport yolları	61
5.3. Viskoz akışla gerçekleşen yoğunlaşma	63
7.1. CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sisteminde gösterilen DK-STD, DK-02, DK-06, DK-08 reçeteleri	74
7.2. Marn’a ait XRD paterni	75
7.3. Öztürk kiline ait XRD analizi	76
7.4. NR-101 kiline ait XRD analizi	76
7.5. SMS 102 kiline ait XRD analizi	77
7.6. Heybetli pegmatitine ait XRD analizi	77
7.7. Mermere ait XRD analiz.....	78
7.8. Marn’a ait TG ve DTA analizi	79
7.9. Öztürk kiline ait TG ve DTA analizi	79
7.10. NR-101 kiline ait TG ve DTA analizi	80
7.11. SMS 102 kiline ait TG ve DTA analizi	80
7.12. Heybetli pegmatitine ait TG ve DTA analizi.....	81
7.13. Mermere ait TG ve DTA analizi.....	81
7.14. DK-STD, DK-02, DK-04, DK-06 ve DK-08 bünyesinin 1135°C sıcaklıktaki sinterleme davranışı	84

7.15.	DK-STD, DK-02, DK-04, DK-06 ve DK-08 bünyesinin 1135°C sıcaklıktaki sinterleme hızı	84
7.16.	DK-02, DK-04, DK-06, DK-08 duvar karosu bünyesinin DTA/TGA analizi	85
7.17.	DK-STD ve DK-08 bünyesinin işletme fırın rejimindeki sinterleme davranışı	86
7.18.	DK-STD ve DK-08 bünyesinin işletme fırın rejimindeki sinterleme hızı.....	87
7.19.	DK-STD, DK-02, DK-04, DK-06, DK-08 bünyesinin 1155°C tepe sıcaklığında sinterleme davranışı ve sinterleme hızı.....	87
7.20.	1155°C’de Pişen DK-02, DK-04, DK-06, DK-08 bünyelerinin ve standart bünyenin XRD grafiği.....	89
7.21.	DK-STD 1155 °C’de pişmiş duvar karosunun dağlanmış 5000X büyütmede ikincil elektron görüntüsü	91
7.22.	DK-04 1155 °C pişmiş duvar karosunun dağlanmış 5000X büyütmede ikincil elektron görüntüsü	92
7.23.	DK-08 1155 °C pişmiş duvar karosunun D5000X büyütmede ikincil elektron görüntüsü	92
7.24.	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sisteminde gösterilen YK-STD, YK-02, YK-06, YK-08 reçeteleri	95
7.25.	O.Koca feldispatına ait XRD analizi.....	96
7.26.	Kızıldamlar feldispatına ait XRD analizi	96
7.27.	Karışım pegmatite ait XRD analizi	97
7.28.	Kil 3’e ait XRD analizi.....	97
7.29.	Kil 3’e ait TG ve DTA analizi.....	98
7.30.	Karışım pegmatite ait TG ve DTA analizi	99
7.31.	O.Koca feldispatına ait TG ve DTA analizi	99
7.32.	Kızıldamlar feldspata ait TG ve DTA analizi	100
7.33.	YK-STD, YK-04, YK-04 1185 ve YK-08 bünyesinin 1203°C tepe sıcaklığında işletme rejimi tasarlanarak incelenen sinterleme davranışı	100

7.34.	YK-STD, YK-04, YK-04 1185 ve YK-08 bünyesinin 1203°C tepe sıcaklığında işletme rejimi tasarlanarak incelenen sinterleme hızı	101
7.35.	Yer karosu bünyelerinin 1215-1245°C aralığında 5°C artan sıcaklıklarda 2 dakika bekleterek uygulanan kademeli ısıtma sürecinde sinterleme davranışı	102
7.36.	Yer karosu bünyelerinin 1215-1245°C aralığında 5°C artan dakika sıcaklıklarda 2 bekleterek uygulanan kademeli ısıtma sürecinde sinterleme hızı	103
7.37.	YK-STD, YK-04 ve YK-08 yer karosu bünyesinin DTA/TGA analizi	103
7.38.	Standart bünye ile YK-02, YK-04, YK-06 ve YK-08 bünyelerine ait deformasyon eğrileri (1203°C tepe sıcaklığı)	105
7.39.	Standart bünye ile YK-02, YK-04, YK-06 ve YK-08 bünyelerine ait deformasyon eğrileri (1220°C tepe sıcaklığı)	105
7.40.	1212°C’de pişen YK-02, YK-04, YK-06 ve YK-08 bünyelerinin ve standart bünyenin XRD grafiği	107
7.41.	YK-STD kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü	109
7.42.	YK-04 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü	110
7.43.	YK-08 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü	110

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	Genel olarak duvar karosu bünye formülasyonu.....	3
2.2.	Duvar karosu teknik özellikleri	4
2.3.	Farklı üretim teknolojilerindeki hammaddelerin işlevleri.....	5
4.1.	Sinterleme Başlangıç Aşaması Denkliği	42
4.2.	Yaş bünynenin pişirim sıcaklığına göre var olan ve yeni oluşan mineral fazları	46
4.3.	Değişen oranlarda sodyum ve potasyum feld. içeren porselen karo kompozisyonları.....	53
4.4.	Değişen oranlarda sodyum ve potasyum feld. içeren porselen karo özellikleri	53
4.5.	Değişen oranlarda hazırlanan bünye reçeteleri	55
5.1.	Sinterleme başlangıç aşaması denkliği.....	58
5.2.	Sinterlemede taşınım şekli ve ilgili parametreler	61
7.1.	Çalışmada kullanılan duvar karosu bünye kompozisyonları.....	73
7.2.	Duvar karosu reçetelerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri.....	75
7.3.	Hammaddelerin ısı analiz sonuçları	82
7.4.	Duvar karosu bünyelerinin optik özellikleri.....	88
7.5.	DK-02, DK-04, DK-06, DK-08 bünyelerinin fiziksel özellikleri	89
7.6.	Geliştirilen bünyelerin porozite ve yoğunluk değerleri.....	90
7.7.	Standart bünye ile R-4 ve R-6 bünyelerine ait faz miktarları	91
7.8.	Çalışmada kullanılan yer karosu bünye kompozisyonu	93
7.9.	Deneylerde kullanılan hammaddelerin % ağırlıkça kimyasal analizleri.....	95
7.10.	Hammaddelerin ısı analiz sonuçları	98
7.11.	Standart bünye ile YK-04, YK-04 1185 ve YK-08 bünyelerine ait dilatometre çıktıları.....	101
7.12.	Standart bünye ile YK-04, YK-04 1185 ve YK-08 bünyelerine ait deformasyon çıktıları	106

7.13. YK-STD, YK-02, YK-04, YK-06 ve YK-08 bünyelerinin fiziksel özellikleri	106
7.14. Geliştirilen yer karosu bünyelerinin porozite ve yoğunluk değerleri	107
7.15. Standart bünye ile YK-04 ve YK-08 bünyelerine ait faz miktarları.....	108

1. GİRİŞ

Türkiye, kaplama malzemeleri (yer karosu, duvar karosu, porselen karo ve dekor ürünleri) üretimi açısından değerlendirildiğinde aktif halde bulunan 24 firması ile ve bunların yaklaşık 350 milyon m²/yıl'lık üretim kapasitesiyle dünyada beşinci Avrupa'da üçüncü sırada yer almaktadır (Küçüker 2009).

2007'deki dünya karo üretimi 8,125 milyar m²'yi bulmuştur, bu sayı 2006'daki 7,725 milyar m²'lik üretimden %5,2 daha büyüktür. Tüketim 7,420 milyar m²'den 7,955 milyar m²'ye çıkmıştır ve bu sayı üretimin %98'ine denk gelmektedir. Üretimdeki artışta en büyük rolü Asya üstlenmiş, 4,778 milyar m² (2006 yılındaki üretimden %8 daha fazla) üretimle dünya üretiminin %58,8'i burada gerçekleşmiştir. 2007'de üretilen ek 400 milyon m²'nin 350 milyon m²'si Asya'dan, özellikle de Çin, Hindistan, İran ve Vietnam'dan gelmiştir. Dünyada son beş yılda en büyük üretici olarak Çin ön plana çıkmıştır. Üretim hacmi dışında makine üretim yetkinliğini de İtalyan yatırımcıların etkisiyle geliştiren Çin dünyanın karo üretim merkezi haline gelmiştir (Anonim 2009).

1990–2004 yılları arasında sektörün üretimindeki yıllık ortalama artış oranı %11,1 düzeyindedir. Ancak 1999 yılında, 1998 yılına oranla %3,6 oranında bir düşüş göstermiştir. Bu durum, ülkemizdeki genel ekonomik koşullar, Rusya krizi, iki büyük deprem ve özellikle de inşaat sektöründeki gerilemeden kaynaklanmaktadır. Kasım 2000 krizinin hemen arkasından, Şubat 2001 ekonomik krizinin patlak vermesi sonucu döviz kurlarının serbest dalgalanmaya bırakılması nedeniyle Türk Lirasının dolar karşısında ani değer kaybına uğraması, akaryakıt ve enerjiye yapılan zamlar o dönemde seramik kaplama malzemeleri üreticilerini de önemli ölçülerde olumsuz şekilde etkilemiştir. Sektörde faaliyet gösteren firmalar üretimlerine zaman zaman ara vermek zorunda kalmışlar, sonuç olarak 2001 yılında sektörün üretimi 2000 yılına göre %14 oranında düşüş kaydetmiştir. Ekonomik krizler ve depremlerin ardından ciddi oranda küçülme yaşanan emlak sektöründe 2004 yılında canlılık yaşanmaya başlanmıştır. 2006 yılında inşaatı devam eden konutların devreye girmesi ve mortgage sisteminin hayata geçmeye başlamasıyla birlikte sektörde canlılık sürmekteydi fakat doğalgaz ve elektrik zamları, global ekonomik kriz ve dalgalı kurdan dolayı 2008

yılı seramik üreticileri için zor bir yıl olarak geçmiştir. Bu durum, sektörlerin üretimlerine ara vermelerine ve azaltmalarına neden olmuştur (Anonim 2008).

Sektörün rekabet gücünü azaltan en önemli unsurlar:

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

Seramik kaplama malzemeleri üretiminde kullanılan hammadde, yardımcı madde ve diğer işletme malzemelerinin dış girdi oranı çok düşük seviyededir. Sektörün 400 milyon dolar düzeyindeki ihracatı için yapılan ithalat sadece 40 milyon dolar civarındadır. Dolayısıyla sektör ihracatının yarattığı katma değer 360 milyon dolar seviyesindedir. Bu bakımdan değerlendirildiğinde seramik sanayi, yarattığı “Katma Değer” ile Türkiye’de stratejik bir önem taşımaktadır (Tuna 2010).

Bu çalışmada, duvar karosu üretiminde mermer ve yer karosu üretiminde ise albit yerine alternatif hammadde olarak marn kullanarak standart ürün elde edilebilirliği araştırılmıştır. Duvar karosu çalışmasında CaO içeriği azaltılarak alkali ve toprak alkali oranlarının artmasının sinterleme üzerine etkisine bakılmıştır. Yer karosu çalışmasında ise anortit fazının etkileri incelenmiştir.

2. DUVAR KAROSU

Seramik duvar karosu, kil başta olmak üzere, karbonat ve kuvarstan oluşan çoklu bileşen sistemidir. Bünye içerisindeki her bileşenin son özelliklere farklı katkıları vardır. Duvar karosu formülasyonları üçlü duvar karosu olarak adlandırılmaktadır. Üçlü duvar karosu sistemi, prosese ve hammaddelerin kompozisyonuna bağlı kristalin faz ve bir cam karışımdan oluşmaktadır (Sousa and Holanda 2005) .

Duvar karosu formülasyonu temel olarak (Ryan and Radford 1987):

Çizelge 2.1. Genel olarak duvar karosu bünye formülasyonu

	%
Kil	25
Kaolen	25
Kuvars	40
Kalsit	10

TS-EN 14411 BIII (159 BIII, TS 202) standardına göre duvar karosunun; su emme değeri %10 ile 20 arasında, mukavemeti 7,5 mm'den kalın karolar için 12 N/mm², ince karolar için, 15 N/mm² olmalıdır. Duvar karosunun teknik özellikleri TS EN 14411 standartlarına göre Çizelge 2.2' de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Duvar karosu teknik özellikleri (TSE, 2008)

FİZİKSEL ÖZELLİKLER	Deney Yöntemi	DEĞERLER
Su Emme	EN ISO 10545-3	Ortalama >%10, bu değer %20' yi geçerse üreticiye bildirilir. Her bir karo için %9
Kırılma Dayanımı, N	EN ISO 10545-4	
a) Kalınlığı $\geq 7,5$ mm		En az 600
b) Kalınlığı $< 7,5$ mm		En az 200
Eğilme Dayanımı, N/mm^2 Kırılma dayanımı $\geq 3000N$ olan karolara uygulanmaz	EN ISO 10545-4	
a) Kalınlık $\geq 7,5$ mm		En az 12
b) Kalınlık $< 7,5$ mm		En az 15
Aşınma Dayanımı		
Zemin kaplamasında kullanılacak sırlı karoların yüzey aşınma direnci	EN ISO 10545-7	Aşınma devir sayısı kaydedilir

Çizelge 2.1'deki basitleştirilmiş sınıflandırma bir rehber olarak kullanılabilir. Aynı zamanda her bileşenin aynı anda birden fazla fonksiyonu olabilir (Çizelge 2.3).

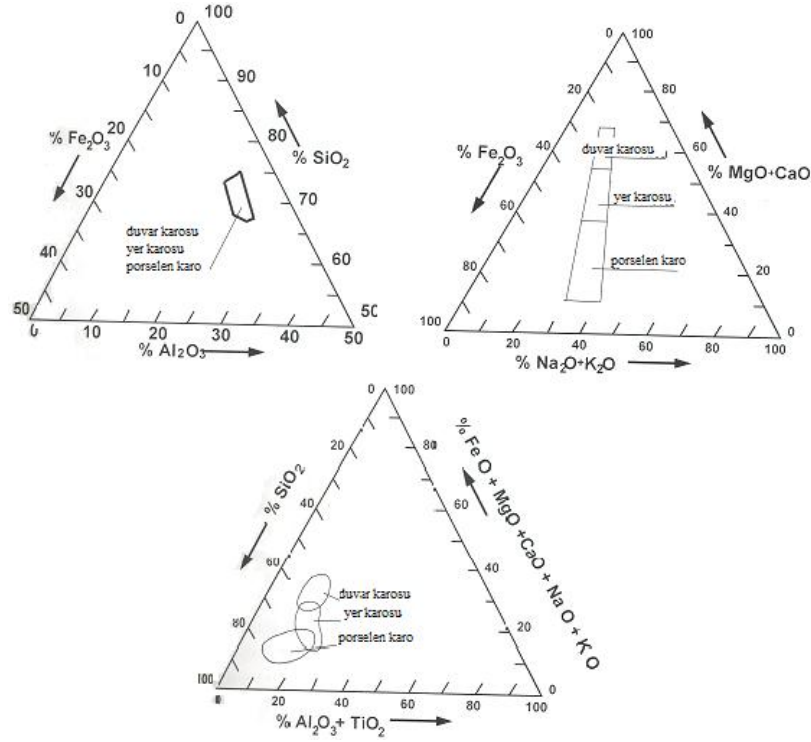
Çizelge 2.3. Farklı üretim teknolojilerindeki hammaddelerin işlevleri (Vari, 2000)

		Fonksiyon		
	% Ağırlıkça	Plastik	İskelet yapı	Ergitici
Kırmızı Monoporoza				
Karbonatlı killer	55	+++	+	++
Vitifiye özellikte killer	15	+++	+	++
Feldpatik kumlar	30		+++	
Beyaz Monoporoza				
Beyaz killer	35	+++	+	
Kaolenitik killer	25	+++	+	
Feldpatik kumlar	15		+++	+
Kuvars	15		+++	+
Kalsit	10		+++	
Kırmızı Tek Pişirim				
Karbonatlı killer	50-60	+++	+	+++
Vitrifiye özellikte killer	10-20		+	+++
Feldspatik kumlar	20-30			
Tek pişirim beyaz bünye				
Beyaz killer	30-40	+++	+	
Kaolen	20-30	+++	+	
Feldspatik kum	10-20		+	+++
Kuvars	10-15		+	+++
Kalsit	7-10		+++	
Porselen karo				
Beyaz killer	30	+++		
Kaolenitik killer	15	+++	+	
Albit	43		+	+++
Silika kumu	10		+++	
Talk	2			+++

Teknik olarak, duvar karosu, yer karosu, sağlık gereçleri, kiremit vb. malzemelerin birbirlerinden çok farklı ürünler olduğu söylenilebilir. Aslında, bu malzemeler kimyasal kompozisyon olarak benzerdirler (Vari, 2000).

Şekil 2.1’de görülen üçlü diyagramlarda, bazı karo çeşitleri için kompozisyon alanları belirtilmiştir (Majolika= düşük çekmeli duvar karosu,

Cottoforte= fazla su emmeye sahip yer karosu, Porselen karo= düşük su emmeli yer karosu). Bir hammaddeyi veya bir bünmeyi teknolojik karakteristikleriyle açıklamak için, onun kimyasal kompozisyonunu değerlendirmek tek başına yeterli değildir. Aynı zamanda mineralojik analiz ve tane boyut dağılımı gibi özelliklerinde değerlendirilmesi gerekir (Vari 2000a).



Şekil 2.1. Karoda kullanılan tipik hammaddeler için üçlü faz diyagramı (Vari, 2000a)

3. SERAMİK HAMMADDELER

Birçok mineral ailesinden oluşan seramik malzemelerinin üretimi için doğal hammaddeler çok uygundur. Bu hammaddeler saf halde çok nadir bulunur ve genelde başka mineralleri içeren karışım halindedirler. Hammaddelerin davranışlarını açıklamak, birçok farklı ve çeşitli kompozisyonlar içerdikleri için oldukça zordur. Saf minerallerin kendine özgü karakteristiklerine odaklanmak o minerallerin özelliklerine ışık tutmak için daha pratik bir yoldur. Çünkü bu mineraller küçük sayıda kategoriler içinde gruplanabilir. Bir seramik bünye, bir veya daha fazla mineral içeren hammadden oluşan inorganik bir malzemedir. Tekbir hammadde uygun oranda istenen içeriği sağlayabiliyorsa, bünye “doğal” olarak tanımlanır, aksine birden çok hammadde kullanılıyorsa, bünyeye doğal denilmez. Örneğin, İtalya – Sassuolo bölgesinde baskın olarak bulunan sırf kilden oluşan majolika (majolika= düşük çekmeli duvar karosu): yaklaşık sıfır çekme ve düşük mukavemet göstermektedir. Kırmızı seramik bünye aynı şekilde sırf kırmızı kilden oluşmuştur: pişirim süresince yüksek çekme ve mukavemete sahiptir. Majolikadan üç kat daha fazla mukavemete sahip cottoforte (cottoforte= fazla su emmeye sahip yer karosu), belirli oranda iki hammadde karışımından oluşmaktadır. Sonuç olarak, bünye formülasyonu seramik prosesi için çok önemlidir.

Seramik bünyedeki bileşenler çeşitli kategorilere ayrılır:

3.1. Plastik bileşenler

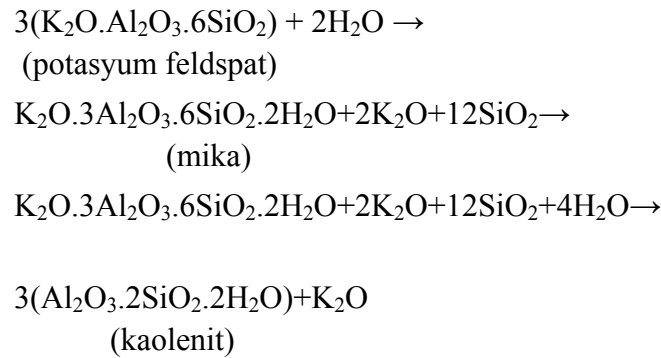
Pişmemiş bünyeye şekillenebilmesi için gerekli plastik özelliği verir. Bünyenin temel bileşeni olarak düşünülebilir ve pişme süresince seramiği oluşturan bileşenlere mahal verir. Al, Si ve bazen Ca, Fe ve Ti sağlar. Plastik bileşen örnekleri killer ve kaolenlerdir (Vari 2000a). Seramik üretiminde kil, seramiğe şekillenme aşamasında plastiklik ve yaş mukavemet sağlar. Ayrıca pişmiş bünyenin rengine büyük ölçüde katkısı vardır. Plastik killer (ball clays) ince partikül boyutuna sahip oldukları için bünyeye plastiklik sağlarlar. Kil ve kaolinler benzer yüzey alanına sahiptirler. Fakat empürite kuvar seviyesi kilde daha yüksek olabilir (%35'e kadar). Kaolenit için empürite kuvars çok daha ince

partikül boyutunda istenmektedir. Çünkü killerde, çürümüş biyolojik ya da organik maddenin ağırlıkça yüzdesi fazladır. Beyaz bünye elde etmek için, organik empüriteler tamamıyla ısıtma işlemi ile uzaklaştırılır. Killerin tabakalı silikat yapısı diğer seramik tozlarından ayırt edici özelliğidir. Benzer partikül boyutlu diğer tozlarla karşılaştırıldığında, killerin yüksek yüzey alanı ($18-30\text{m}^2/\text{g}$) tabakalı yapısından kaynaklanmaktadır. Killerin ve kaolenlerin ortalama çapı $\sim 0,3-0,5\mu\text{m}$ 'dir. Yüksek yüzey alanıyla plaka morfolojisi kil-su sisteminin plastikliğinin sağlanmasından sorumludur. Killer minerolojik açıdan değerlendirildiğinde, kaolenitler kristallenebilirlik derecesiyle de gruplandırılabilir. Kristallenme derecesi Hinkley indeksiyle belirlenebilmektedir. Zayıf kristallenme yüksek potansiyel plastikliği ortaya çıkarır ve kristallenme derecesi kaolenit latisleri içerisindeki iyonik yer değiştirmenin fazlalığına tekabül eder (Carty, 1998).

3.1.1. Kil minerallerinin Özellikleri, Oluşumu

Kaolenit, feldspat minerallerinin bozunması sonucu oluşur ya da volkanik veya metamorfik kayaların yüksek sıcaklık koşullarında alümina silikat mineralleri oluşturmasıyla meydana gelir.

Potasyum feldspatın ikincil mikaya ve daha sonra kaolinite dönüşmesi aşağıdaki denklemler ile gösterilmiştir.



Ayrıca, feldspatın kaolinite doğrudan dönüşümü, 4SiO_2 ve alkalilerin ortamdan uzaklaşmasıyla mümkündür (Paul 1988).

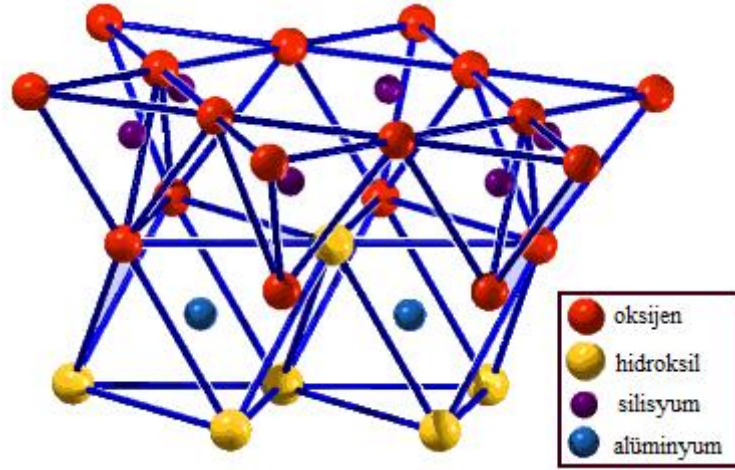
3.1.2. Kil Minerallerinin Yapısı

Kil mineralleri iki ana gruba ayrılmaktadır: kaolenler ve montmorillonitler. Kaolenler $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) empirik formülüne sahiptir ve montmorillonitler $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ formülünden türemişlerdir.

Kaolin grubu kaolinit, nakrit, dikt, halloysit içerir; halloysit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formülasyonuna sahip hidrete şekilde bulunur.

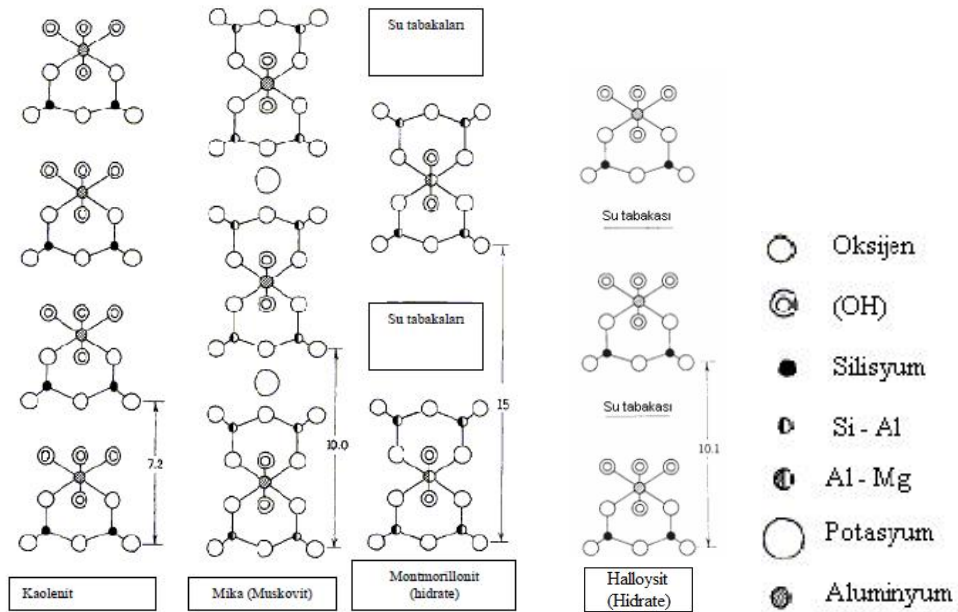
3.1.2.1. Kaolin Grubu

Tüm kaolin mineralleri aynı temel yapısal özelliklere sahiptir: Tetrahedral tabaka olarak isimlendirilen Si-O atomları olan bir tabakaya, oktahedral (gibsit) denilen Al-O atomları olan diğer bir tabakaya O atomları tarafından bağlanır. Bir oktahedral tabakaya bir tetrahedral tabaka bağlıdır (1:1) (Worrall, 1982). Kaolinit yapısı nadiren mükemmel bir latise sahiptir. Genelde tabakalar üst üste yığıldıklarından yapıda düzensizlik meydana gelir. Bu da seramiğin özelliklerini etkiler (Paul, 1988). Kaolinitler sadece elektron mikroskobu altında görülebilen, 0,1-2µm arasında değişen boyutlarda küçük hekzagonal plaka kristallerinden oluşur. Bu kristaller sıklıkla akordeon gibi üst üste yığılmış şekilde sıkıştırılmıştır. Kaolin mineralleri çok düşük yük değişim kapasitesine sahiptir. Birim yüzeyinde absorbladığı katyonlar maksimum düzeydedir. Kaolinit birimlerdeki yük eksikliğine karşılık olarak belli bir minerallerin yüzeyleri arasından katyonlar adsorbe edilir. Kaolin mineralleri sınırlı latis değişimine izin verdikleri için, çok düşük yük değişimlerine sahiptirler. Kaolinit içinde gözlemlenen düşük miktarda katyon absorpsiyonu, partiküllerin köşelerindeki kırık bağlara dayandırılır. Partikül boyutunun düşürülmesiyle, toplam partikül köşe alanının artması sağlanarak, kaolinitlerin yük değişim kapasitelerinde artış ölçülmüştür. Diğer bir kaolinit çeşidi olarak bilinen livesit ya da düzensiz kaolinit; kaolinite çok benzeyen ancak tabakaları arasında bazı farklılıklar bulunduran yapılardır. Bu yapılar, daha yüksek yük değişim kapasitesine sahiptir, çünkü Mg^{+2} katyonları bazı Al^{+3} katyonları ile yer değiştirerek yük azalmasına neden olurlar (Meyers, 2003).



Şekil 3.1. Kaolenitin tabaka yapısının gösterimi (Britannica, 1998)

Halloysitte, düzen tamamen rastgeledir. Tabakalar arasında su molekülleri olduğu içinde bağlar çok zayıftır ve bu yüzden doğal halloysit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip hidrate biçimdedir.

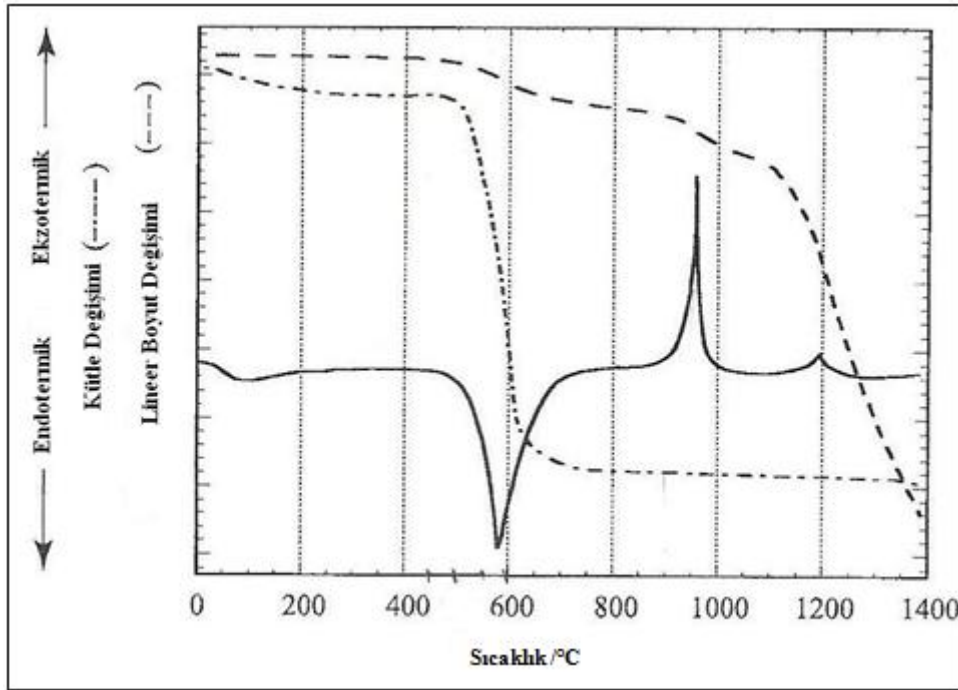


Şekil 3.2. Kaolenit, mika, montmorillonit, halloysitin tabaka yapılarının şematik olarak gösterimi (Özdemir, 2005)

3.1.2.2. Kaolenitlerin Dehidrasyonu ve Faz Değişimi

Ross ve Kerr 400°C'ye kadar, düşük sıcaklıkta su kaybının az ve dehidrasyon eğrisinin düz olduğunu vurgulamışlardır. Çoğu kaolenitlerin diferansiyel eğrilerinde düşük sıcaklıklarda termal reaksiyonlar gözükmez. Kristal bakımından fakir bazı kaolenitlerin diferansiyel eğrilerinde küçük miktarlarda endotermik reaksiyonlar görülür. Bu da kaolenit ünitelerinin oluşumu sırasında tabakalar arasında bir miktar suyun kaldığını gösterir (Grim 1968).

Isıtma sırasında, kaolenit dehidrasyona maruz kalır. 450 – 500°C civarındaki sıcaklıklarda yapısındaki suyu kaybeder, metakaolin oluşur ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) örneğin, gibsit tabakasındaki hidroksil grupları. Bu dehidrasyon reaksiyonu keskin bir kütle kaybı ve endotermik pik gösterir (Şekil 3.3). Bu reaksiyon 42- 250 kJ mol⁻¹ aralığında değişen ısı absorpsiyonuna sahiptir, genellikle 150 kJ mol⁻¹ civarındadır (Meyers 2003).



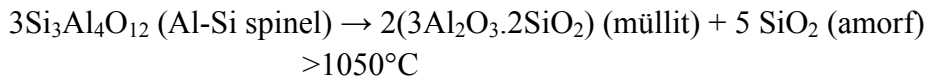
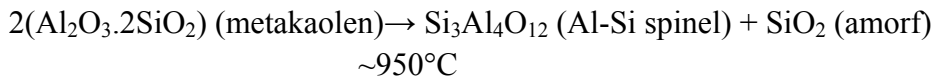
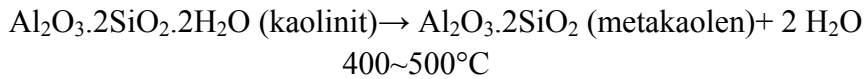
Şekil 3.3. Bir kaolenit türüne ait DTA, TG ve dilatometrik eğrileri (Meyers 2003)

Dehidrasyondan önce, kaolin minerallerini içeren kiler suyun etkisine çok hassastırlar (kil kütleleri suyun eklenmesiyle şekillendirilirler). 925°C maksimum

980°C’de, metakaolenin hızlı kristalizasyonu ile spinel kristal ($2\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2$) yapıya dönüşür. Bu yarı kararlı spinel yapı, psedo müllite ($\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) ve sonra müllite ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) dönüşür. Mikroyapıda silikat cam yapısı içerisinde iğnemsî müllit kristalleri gözükmemektedir. Dehidrasyondan sonraki bütün dönüşümler katı haldedir ve böylece kütle değişimi gözlemlenmez. Kaolenit saf olduğunda 1250°C’de küçük ekzotermik pik görülmektedir (ikincil müllit ekzotermik piki). Düzensiz yapıdaki kaolenitler için bu ekzotermik pik, kristobalit oluşturmak için camsı silika fazının kristalizasyonunu temsil eder. Şekil 3.3’te dilatometrik eğri, dehidrasyon ve spinel oluşumu ile alakalı kademeli çekmeleri göstermektedir. 1100°C’de tanelerin sinterlenmesi ve boşlukları dolduran sıvı fazın etkisiyle porozitenin azalmasıyla hızlı bir boyutsal değişiklik meydana gelir (Meyers, 2003).

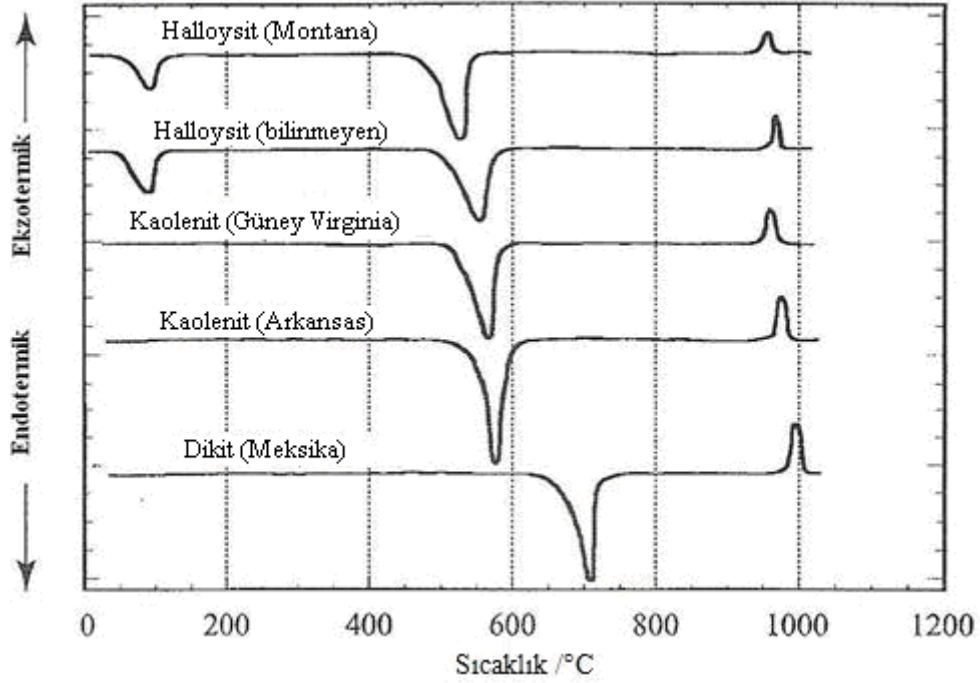
Düzensiz kaolenitler, düzenli yapıya göre daha düşük sıcaklıkta (580°C’de) endotermik pik göstermektedir. Endotermik pik, daha az şiddetli ve daha geniştir. Silika ve gipsit tabakaları arasındaki bağlar, büyük iyon dağılımından dolayı zayıftır, böylece daha az ısı enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır (düşük sıcaklıkta dehidrasyon). Absorbalanan suyla alakalı olarak bazı kaolenit minerallerinde 100°C’de küçük bir endotermik pik görülmektedir. Çoğu kaolenitler için bu endotermik pik tespit edilemeyecek kadar küçüktür fakat düzensiz yapıdaki kaolenitler için büyüktür (Meyers, 2003).

Chen, kaolenit içeren seramiklerde faz dönüşümleri ve müllitin büyümesini araştırdığı çalışmasında, 1050°C’ye kadar ısıttığı numunede meydana gelen reaksiyonları aşağıdaki şekilde özetlemiştir (Chen 2004).



Kaolinit grubu diğer killere bakıldığında, nakrit ve dikit sıcaklık değişimine karşılık benzer davranış göstermektedir (Şekil 3.4). Fakat dikitin endotermik dehidrasyon sıcaklığı, nakrit ve kaolenitten daha yüksektir (650°C).

Halloysit 50°C ve 150°C’de endotermik pik içerir. Belirli kütle kaybı ve çekme, tabakalar arasındaki suyla ilgilidir (Meyers, 2003).



Şekil 3.4. Çeşitli kil minerallerinin DTA eğrileri (Meyers, 2003)

3.1.2.3. Montmorillonit Grubu

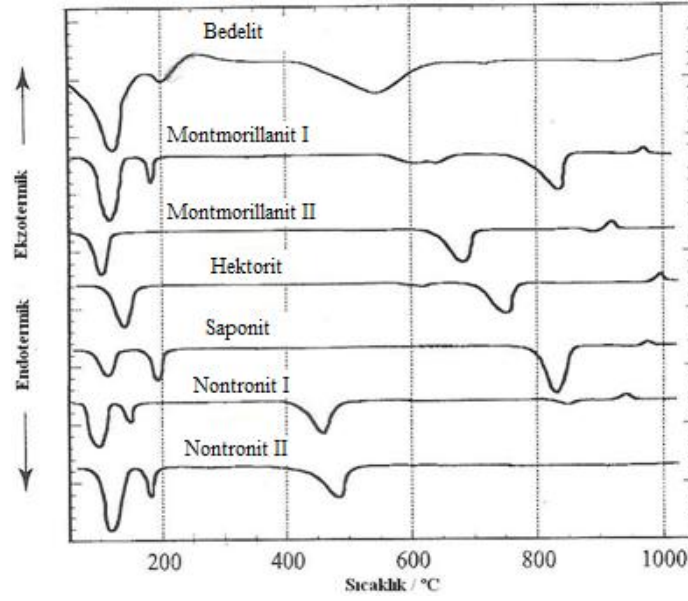
İki tetrahedral tabaka (silika tabakası) arasına bir oktahedral tabakanın (alumina tabakası) girmesiyle montmorillonit mineralinin < TOT > şeklinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur. Pirofilit, $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ formülüne sahiptir. Aynı şekilde, brusit veya magnezyum atomları levhaları ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) iki silikat tabakasıyla bir arada bulunması mümkündür. Bu durumda formülü, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ şeklindedir ve mineral olarak talk’tır. Genellikle, kristal latisinde, büyük iyonların düzenlenmesiyle iskelet yapı elde edilir. Aynı boyuttaki kation, herhangi bir değişiklik olmaksızın başka bir kationla yer değiştirirse buna “izomorf yer değiştirme” denir. Feldispat yapıdaki Si atomunun Al ile yer değiştirmesi en genel örnektir. Al ve Si benzer çapa sahiptir ve bu yüzden oksijenle 4 koordinasyonu sağlayabilir. Diğer kationların çoğu, bu dört koordinasyon sayısı için büyüktür fakat bu kationlar Al atomunun yerindeki altı koordinasyona girebilirler. Örneğin, Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} ve Li^{+} gibi iyonlarla gibsit

tabakasındaki Al yer değiştirebilir. Benzer şekilde, aynı iyonlar brüst tabakasındaki Mg atomunun yerine de geçebilir (Worrall, 1982).

Pirofillit yapı içindeki farklı latis yer değiştirmeleri diğer montmorillonit minerallerini oluşturur: Al^{+3} atomunun Fe^{+3} ile değişikliği ile nontronit oluşur ve bedelitte yüksek alümina içerikli montmorillonittir ($Al_{2,22}AlSi_3O_{10}(OH)_2$).

3.1.2.4. Montmorillonit Mineralinin Termal Analizi

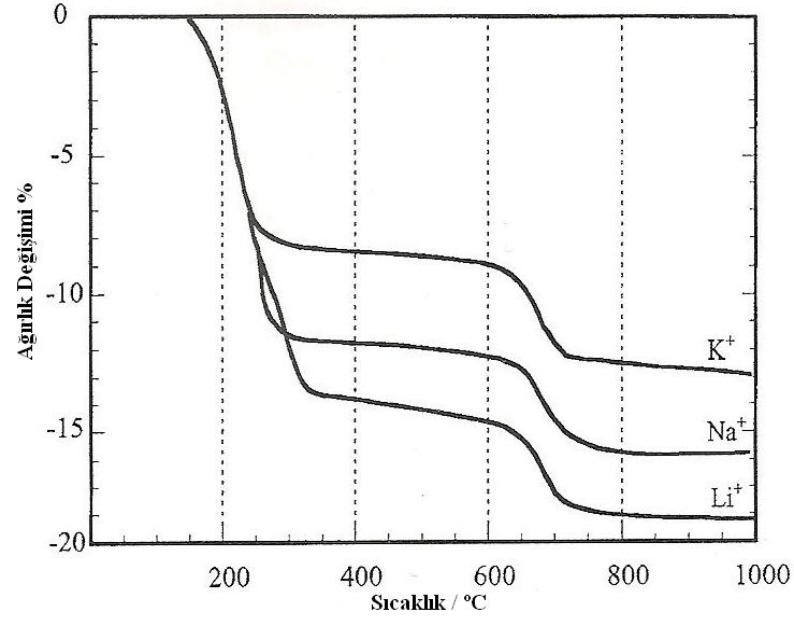
şekil 3.5’de iki montmorillonit mineralinin DTA eğrileri gösterilmiştir. Montmorillonit mineralinin absorbe ettiği kayda değer derecedeki su miktarından dolayı, yaklaşık maksimum 150°C’ deki endotermik pik oldukça büyük bir alana sahiptir. Montmorillonit içerisinde absorblanan suyun kaybı çift endotermik oluşumda gösterebilir (şekil 3.5’de montmorillonit I): birinci endotermik yüzeyde absorblanan suyun kaybını gösterir ve diğeri hidrate yer değiştiren katyonlardan suyun kaybını gösterir. ~600°C’de endotermik dehidrasyon reaksiyonu meydana gelir. Bu reaksiyonla, yerdeğiştiren katyonları, alümina ve silika oksitlerini içeren amorf bir yapı üretilir. Hidroksil gruplarının uzaklaşması için montmorillonitin ihtiyaç duyduğu ısı ($2,1 \text{ kJ mol}^{-1}$), kaolenitten daha azdır (150 kJ mol^{-1}). ~900°C’de başlayan ekzotermik reaksiyon, amorf malzemenin spinel yapıya dönüşümünü temsil eder. Artan sıcaklıkla, spinel fazı müllite ve camsı faza dönüşür. Bundan sonra daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında, camsı faz kristobalit kristal fazını oluşturur (Meyers, 2003).



Şekil 3.5. Montmorillonit türlerinin DTA eğrisi (Meyers, 2003)

Montmorillonitte farklı katyon yer değiştirmeleri, termal davranışlarda da farklılığa sebep olur. Yüksek alüminyum içerikli montmorillonit olan bedelit için, dehidrasyon endotermik reaksiyonu montmorillonite benzer (~550 - 600°C), fakat kristalizasyon endotermik reaksiyonu fark edilemez. Al^{+3} 'e göre Fe^{+3} daha büyük boyutlu olduğundan, nontronitteki demirin varlığı, montmorillonite göre daha düşük endotermik dehidrasyon pik sıcaklığına neden olur (~400-500°C).

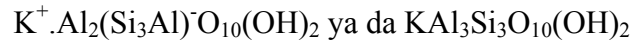
Nontronit, 370°C'de Fe^{+2} nin Fe^{+3} 'e döndüğünde oksijenin yükseltgenmesiyle ilgili olarak çok küçük ekzotermik reaksiyon gösterebilir. Ekzotermik kristalizasyon pik pozisyonu, yerdeğiştiren katyonların miktarına ve çeşidine bağlı olarak kayar. Şekil 3.6'da değişebilir alkali katyonların montmorillonit minerallerine etkisi görülmüştür. Alkali katyon boyutlarının azalması ($K^+ > Na^+ > Li^+$ vb.) bağ kuvvetini artırır. Toprak alkali iyonuna sahip (+2 yük) değişebilir katyonlu bir numune, büyük ve uzun bir kütle kaybı eğrisi gösterir.



Şekil 3.6. Potasyum, sodyum ve lityum montmorillonitin TG eğrisi (Meyers, 2003)

3.1.2.5. Mika Grubu

Montmorillonit gibi, mikada izomorf yer değiştirmeyele pirofillit ya da talktan türemiştir. Pirofillitte $(Al_2Si_4O_{10}(OH)_2)$ dört Si atomundan biri Al atomu ile yer değiştirir ve bu yer değişikliği $[Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]^{-1}$ formülü ile gösterilebilir. Burada dikkat çekecek durum, yer değiştiren Al' nin ayrı olarak gösterilmesidir, çünkü gipsit tabakasından farklı olarak Al, silika içerisinde. Bu bir birimlik negatif yük bir potasyum $K(+)$ iyonunun girmesiyle dengelendiğinde, aşağıdaki formül ile gösterilebilir:



Bu potasyumlu mika veya muskovitin formülüdür. Yapı içerisindeki atomların düzenlenmesi pirofillite benzer (silika tabakaları arasındaki K^+ iyonları hariç). 4Si atomundan iki tanesi Al ile yer değiştirdiğinde, $Al_2(Si_2Al_2)^{-2}O_{10}(OH)_2$ gösterilebilir. Bu formülde iki negatif yük açığa çıktığı görülmektedir. Bu yüzden, çift değerlikli bir katyonla dengelenmelidir. Örneğin, Ca^{+2} 'nin verildiği, $Ca^{+2}.Al_2(Si_2Al_2)^{-2}O_{10}(OH)_2$, kalsiyum mika ya da margarit.

Aynı şekilde mikaların bir grubu da talktan türemiştir. Örneğin, filogopit, $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$, lepidolit, $K(AlLi_2)Si_4O_{10}(OH)_2$, yer değiştirme gipsit tabakasından meydana gelir (Worrall 1982).

Mikalar hidroksil ya da Van der Waals bağlarıyla bağlı değildir, çünkü pozitif yüklü iyonlarla K^+ veya Ca^{+2} negatif yüklü iyonlar bir aradadır. Fakat buna rağmen latisteki diğer bağlardan zayıftır. Bu yüzden mikalar birim tabakaları boyunca oldukça kolay ayrılır. Kil içerisinde, mika partikül çapı yaklaşık 0,5 μm 'dir. Mika düşük plastikliğe ve düşük bir kation değişim kapasitesine sahiptir. Bu da su emme veya şişme olmamasının sebebidir (Worrall 1982).

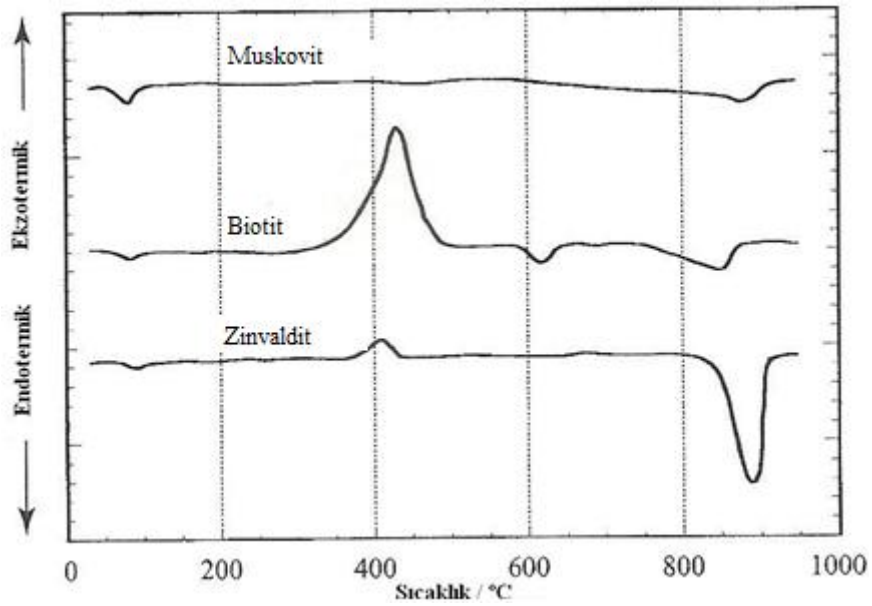
3.1.2.6. İllit Grubu

Yapı olarak mika grubuna benzer fakat daha az potasyum içerir ve daha çok su ile birleşmiş durumdadır. Bu nedenle illitlere hidrate olmuş mika veya serisit denir. Genellikle illitler, killer içinde %40' a varan oranlarda yardımcı bir mineral olarak bulunmaktadır (Worrall 1982). İlit minerali 36 μm ve 0,1 μm arasında partikül çapına sahiptir. Plastikliği çok azdır. İllit ve mika, içerisindeki yüksek alkali içeriğinden dolayı refrakterliği düşürür ve pişmiş bünyede oluşan camsı fazın hacimce yüzdesinde önemli katkı sağlar (Meyers 2003). Yapılan tez çalışmasında kilit hammadde olarak kullanılan marnın mineralojik yapısında (Şekil 8.2) illitin varlığına rastlanmıştır. İllit geleneksel seramik reçetelerinde kullanılan temel kil fazlarından biridir. Artan illit içeriğiyle ergime sıcaklığı düştüğü için ürün, yüksek camsı faz ve düşük su emmeye sahip olur. Alkali içeriği yüksek olduğu için, bu killer ergitici gibi davranır ve diğer karışımlara nazaran ergime sıcaklığını düşürür. İllit ve serisitçe zengin killerde, K müllit oluşumunu sınırlayan yüksek miktarda eriyik üretir. İllit içerisinde bazen Na ve Ca, K ile yerdeğiştirebilir. Dehidrasyon süresince, su molekülleri buharlaşır. Daha sonra kil mineral yapısı çöker. En sonunda arta kalan hidroksiller su molekülü olarak yoğunlaşır. Erken erime kapalı porozite oluşumunu tetiklediği için su molekülleri bünye içerisinde hapsolür. Numune piştiğinde, porlar içerisindeki basınç artar ve deformasyon stresine sebep olur (piroplastik deformasyon ya da genleşme). İllitin varlığında müllit ve kristobalit oluşumu kısıtlanır. Çünkü silika ve alümina alkali camsı faz oluşturma eğilimindedir. Kaolenitik killerde, müllit ve kristobalit oluşumu gözlemlenmektedir. Kaolenitin dehidrasyonu ile metakaolenden doğrudan müllit oluşur. Ayrıca kaolenitçe zengin reçetelere nazaran reçetede illit yüzdesinin artmasıyla yüzey alanı artmaktadır. İllit ve feldispatın ergimesiyle cam

oluşur. Amorf faz içeriğinin artmasıyla ilişkili olarak kuvars ve müllit azalır. Son olarak, İllit içeren bünye koyu kırmızı renge sahiptir. Bunun sebebi başlangıç hammaddesinin içerisindeki götit ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) ve pişmiş bünyede oluşan müllit miktarının az olmasıdır (Ferrari 2006).

3.1.2.7. İllit ve Mika Minerallerinin Termal Analizi

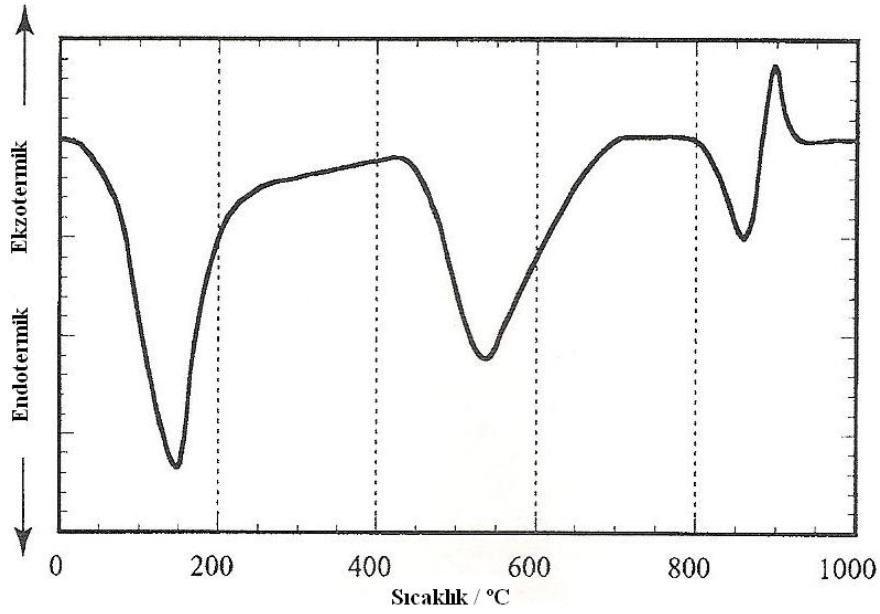
Üç farklı mika mineralinin DTA eğrisi Şekil 3.7’de görülmektedir. Genellikle mikalar, nispeten yüksek sıcaklıkta dehidrasyona uğrarlar (850 – 950°C). Muskovitin dehidrasyonu için gerekli aktivasyon enerjisi 226 kJ mol^{-1} civarında olup, kaolenit ve montmorillonitten daha yüksektir. Az miktarda absorblanan suyun kaybını gösteren $\sim 100^\circ\text{C}$ ’de küçük bir endotermik pik görülmektedir. Biotit ve zinvaldit gibi demir içeren mikalar 300-500°C arasında gösterdiği ekzotermik reaksiyon Fe^{+2} nin oksidasyonu ile ilgilidir. Daha az çift yüklü demir içeren zinvaldit için bu ekzotermik reaksiyonun şiddeti daha azdır (Meyers 2003).



Şekil 3.7. Mikaların DTA eğrisi (Meyers, 2003)

Şekil 3.8’de illitin DTA eğrisinden görüldüğü gibi, 100 -300°C’de absorblanan suyun kaybindan dolayı olan endotermik pik şiddeti daha fazladır. Bu endotermik pik, birimler arasında ve partikül yüzeyinde zayıf bağlanmış absorblanan suyun

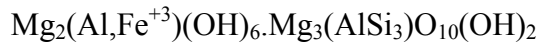
kaybını içerir. İllitler ilk endotermik piki mika minerallerinden daha düşük sıcaklıklarda göstermektedir (500-600°C). İllit minerali sahip olduğu yapısal su geniş bir sıcaklık aralığında uzaklaşmaktadır. Ayrıca iki veya daha fazla endotermik reaksiyon olabilir. ~900°C’de, dekompozisyonun arkasından bir kristalizasyon ekzotermik reaksiyonu meydana gelmektedir, s şeklinde endotermik-ekzotermik karakteristik göstermektedir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Dioktahedral illit çeşiti için DTA eğrisi (Meyers 2003)

3.1.2.8. Klorit Grubu

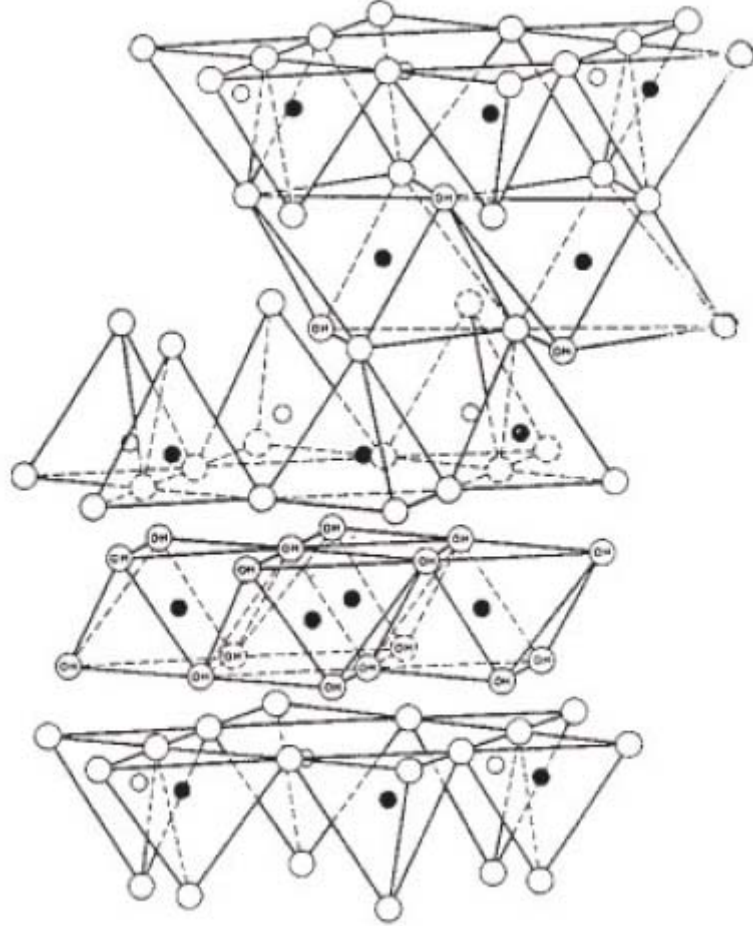
Kil minerali olarak sınıflandırılmasına rağmen, kloritler yapısal olarak mikaya benzer. Yer değiştirmiş talk tabakasından oluşmuştur. Bu tabakaların arasında brusit ($Mg(OH)_2$) tabakası bulunmaktadır. Brusit tabakasında Mg^{+2} iyonları yerine Al^{+3} iyonlarının gelmesiyle, bu tabaka pozitif yüklenir.



Brusit tabakası + Talk tabakası = Klorit

Yukarıdaki formülden farklı şekilde kloritlerde mevcuttur: Si^{+4} iyonlarının Al^{+3} iyonları ile yer değiştirmesi Mg ya da Al ile Fe^{+2} iyonunun yer değiştirmesi. Benzer yapıya ancak farklı katyonlara sahip diğer klorit mineralleri şunlardır: klinoklor, korundofillit ve proklorit. Yapılan çalışmada kullanılan marn

hammaddesinin mineralojik analizine bakıldığında (Şekil 8.2), yapısında klinoklor fazı tespit edilmiştir. Yüksek alkali içeriğinden dolayı bünyede refrakterliği düşürmesi beklenmektedir (Meyers 2003)



Şekil 3.9. Temel klorit birimi

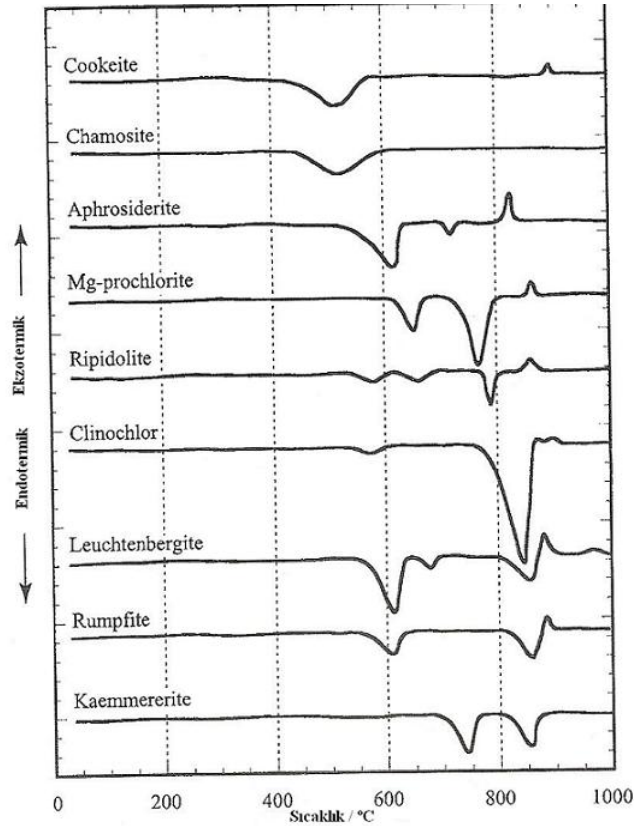
3.1.2.9. Vermikulit Grubu

Vermikulit yapıları klorit minerallerine benzer. Kimyasal formülü; $(Mg,Fe)_3(Al,Si_4)O_9(OH)_8 \cdot 3,5H_2O$ şeklindedir. Vermikülitlerdeki brüst tabakasında hidroksil birimleri veya su molekülleri bulunur ve büyük oranda hidrasyon vardır (Uz 2004). Hızlı ısıtmayla vermikulit pul pul dökülür. Çünkü içerdiği suyun büyük miktarını birden serbest bıraktığından tabakalar ayrılır. Bu da hacminin 15-20 kat artmasına neden olur. İzalasyon malzemesi olarak kullanılabilirler. Hem klorit hem vermikulit mikadan daha ince levha yapılı

plakalara sahiptir ve kaolenit ve montmorillanite göre daha büyük partikül eğilimindedir (Meyers 2003).

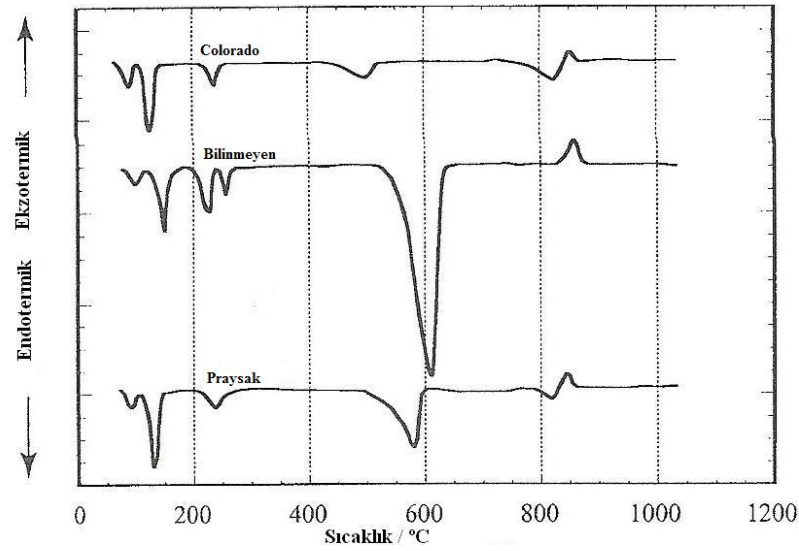
3.1.2.10. Klorit ve Vermikulitin Termal Analizi

Genellikle kloritler iki adet endotermik reaksiyon gösterirler, 500 -700°C arasındaki ilk endotermik pik, brusit tabakalarına modifiye edilmiş hidroksil gruplarının serbest kalması olarak (Şekil 3.10). İkinci pik ise, ~800°C’de talk tabakasına modifiye olan hidroksil gruplarının serbest kalmasını içerir. İki endotermik pikin arkasından ~900°C’de bir ekzotermik pik gelir. Bu pik spinel ($MgAl_2O_4$) ve olivin (forsterit (Mg_2SiO_4) vb.) gibi elde edilen kristalizasyonu gösterir. Kloritlerde absorblanan suyun kaybı için düşük sıcaklıkta bir endotermik pik gözlemlenmez. Demir içeriğinin fazlalığı dehidrasyon sıcaklığının düşmesine neden olur. Benzer şekilde, modifiye edilmiş brusit katmanlarındaki Al miktarının Mg ile değişimi de aynı etkiyi verir.



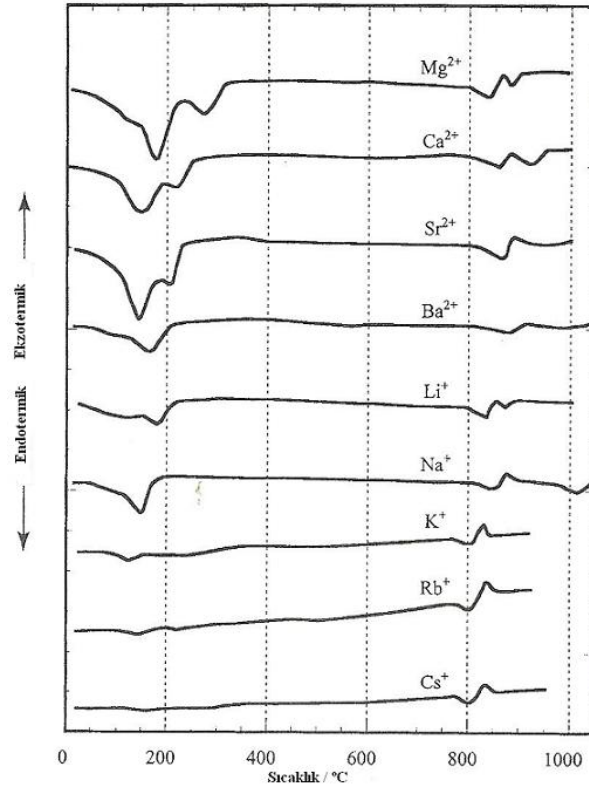
Şekil 3.10. Çeşitli klorit minerallerinin DTA eğrileri (Meyers 2003)

Vermikulitlerin DTA eğrisi Şekil 3.11’ de gösterilmektedir. Absorblanan su 0-350°C’de uzaklaşmaktadır. Mineraller tabakalı yapıda olduğundan dolayı ve birim tabakadaki su miktarının fazla olmasından dolayı absorblanan suyun kaybı birkaç adımda görülür. Vermikulitler, yüksek sıcaklıkta, 800-900°C, “s” şeklinde endotermik ve ekzotermik pikler gösterirler. Bu sıcaklık aralığında, dehidrasyondan sonra kristalizasyon meydana gelir (enstatit, (MgSiO₃)).



Şekil 3.11. Colorado (USA), bilinmeyen bir bölge ve Praysak’ta (Fransa) kaynağı bulunan vermikulitlere ait DTA eğrileri (Meyers 2003)

Değişebilir katyonlar, vermikulitlerin termal davranışları üzerine belirli etkilere sahiptir (Şekil 3.12). Mg⁺² değişebilir katyon olduğunda, absorblanan suyun kaybı üç endotermik aşamada meydana gelir. Ca⁺², Sr⁺², Ba⁺², Li⁺ ve Na⁺ gibi katyonlar üst üste dehidrasyon etkisi gösterirler. Tek değerlikli, K⁺, Rb⁺ ve Cs⁺, absorblanan suyun kaybını gösteren daha düşük şiddette endotermiğe sahiptirler (Meyers 2003).



Şekil 3.12. Değişebilir katyonlarla doyurulan vermikülitlerin DTA eğrileri (Meyers 2003)

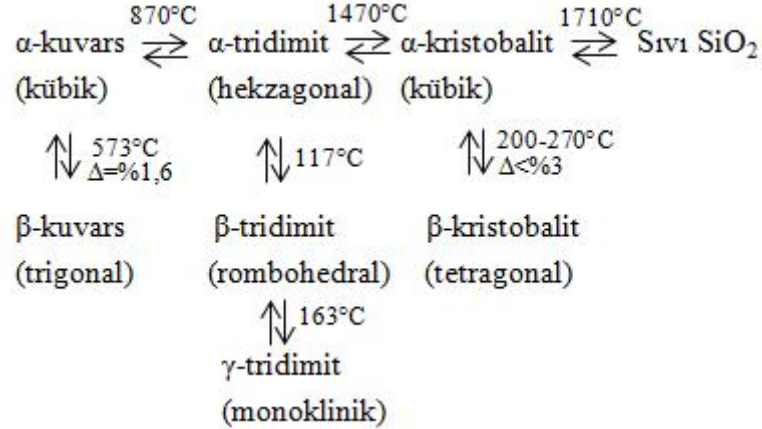
3.2. Reaksiyona Girmeyen Bileşenler

Pişmemiş seramik bünyenin iskelet yapısını oluşturmak için eklenen bazı hammaddeler vardır. Bu bileşenler bünyede pişme ve kuruma süresince plastiklik ve çekmeyi azaltır. Ayrıca bu tür bileşenler daima reaksiyona girmeyecek diye düşünülmemelidir. Yüksek sıcaklıklarda, bileşenler içerisinde yer alan oksitlerden bazıları pişme süresince oluşan kimyasal dönüşüm içerisinde aktif olarak yer alırlar ve bünyeye Ca, Mg ve Si sağlarlar. İnert bileşenlere örnek, şamot, silika, talk, pirofillit, vb. Silikanın kullanım amacı yukarıda belirtildiği gibi iskelet yapısını oluşturmaktır, yapılan çalışmada doğrudan reçeteye silika eklenmedi fakat killerden silika gelmektedir.

3.2.1. Kuvarsın sıcaklıkla polimorfik değişimi

Kuvars seramik bünyenin iskeletini oluşturur. Kuvars ısıtılmaya başladığında 573°C'ye kadar genişler. Sonra dönüşüm meydana gelir: Si-O-Si zincir yapıdan düz hale gelir; bu yüzden atomlar paket yoğunluğu daha düşük bir

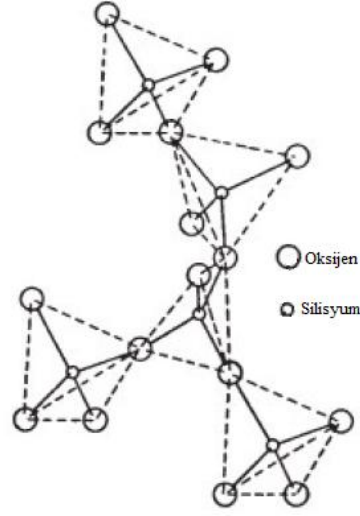
durum alır ve kuvars düşükten yüksek şekle dönüştüğü için belirgin bir genleşme meydana gelir. Düşük terimi “ α ” için, yüksek ise “ β ” için kullanılmaktadır. Kristobalit dönüşümünde büyük bir genleşme meydana gelmektedir. $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümleri tersinirdir ve hızlıca meydana gelir. Bir yapıdan diğerine dönme kolay değildir ve uzun zaman alır. Çünkü tetrahedara ayrılır ve sonra farklı şekilde tekrar bir araya gelir. Kuvars oranı arttıkça sertlik ve sıcaklık artar. 573°C- 870°C iki basamakta genleşme görülür ve bu sıcaklıklar yavaş geçilir. Seramiklerde genelde α kuvars ve tridimit polimorfları gözlenir (Anonim, Paul 1988). Kuvars, 1470°C ve üzerine ısıtılırsa, kristobalit oluşur. 870 – 1470°C sıcaklık aralığında tridimit elde edilir. 1470°C’nin üstüne çıkılırsa, tridimitin kristobalite dönüşümü oldukça yavaştır. 1710°C ve üzerine ısıtılırsa cama dönüşür (Şekil 3.13). Camsı silika olarak adlandırılan bu dönüşüm oldukça düşük termal genleşmeye sahiptir. Camsı düzensiz yapıyla, kristalin yapı Şekil 3.15’de gösterilmiştir (dönüşüm reaksiyonları minerizalitörlerle hızlandırılabilir. Örneğin, kuvarsın kristobalite dönüşümünü kolaylaştıran kalsiyum oksit gibi).



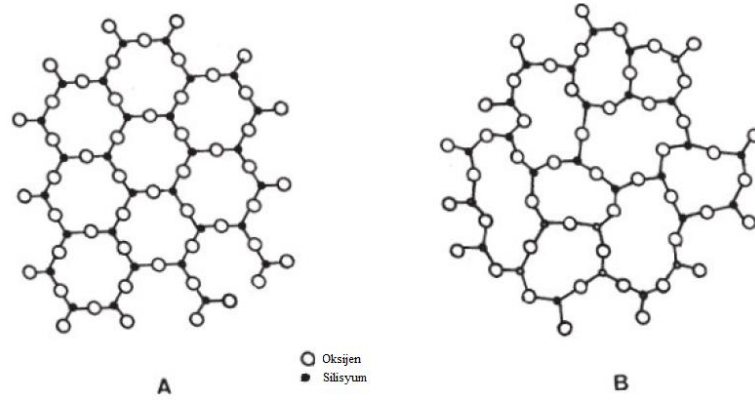
Şekil 3.13. Kuvarsın polimorfik dönüşümleri (Kingery 1976)

Silikanın yapısı incelendiğinde, tetrahedra kristal yapı biriminde köşelerde oksijen anyonları ve merkezde silisyum atomu bulunmaktadır. Tüm tetrahedra 4 negatif yüke sahiptir (Şekil 3.14, 3.15, 3.16). Anhidrat silika üç kristal forma sahiptir; kuvars, tridimit, kristobalit ve amorf camsı form. Her temel form

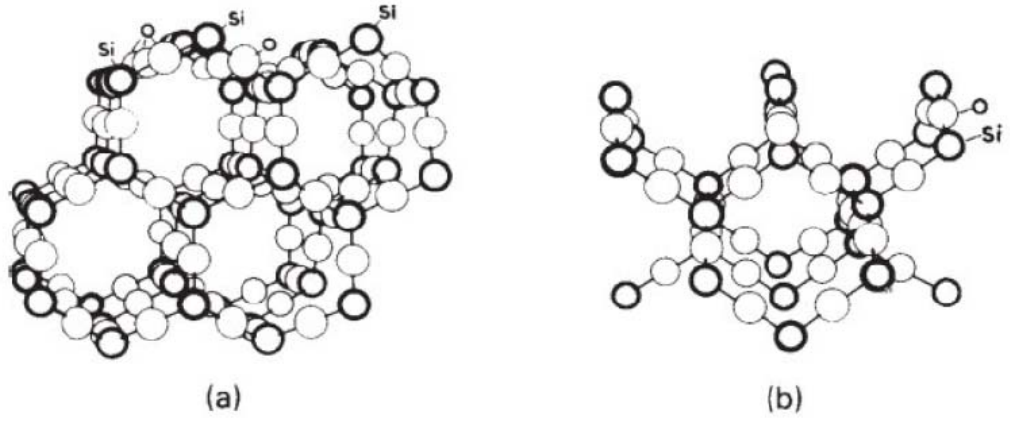
diğerlerine göre farklılıklar gösterir ve belli sıcaklık aralıklarında kararlıdır (Anonim 2002).



Şekil 3.14. Kuvarstaki silika tetrahedronlarının yapısal düzeni (Anonim 2002)

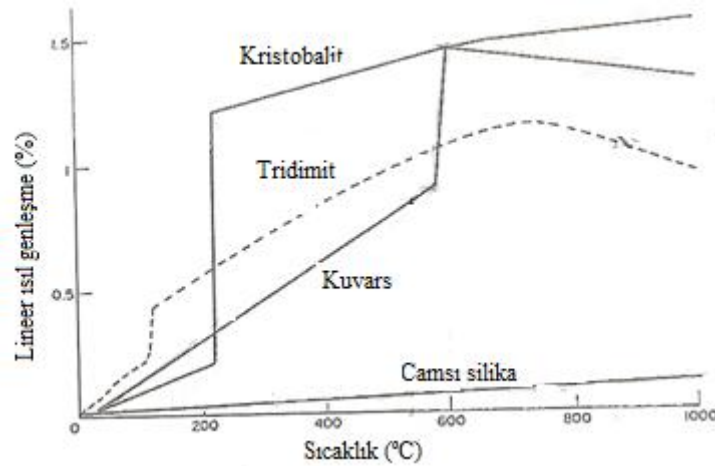


Şekil 3.15. (A) Kristal yapı ve (B) camsı yapı (W.H. Zachariasen ve B.E. Warren'e göre) (Anonim 2002)



Şekil 3.16. (a) Tridimit ve (b) kristobalit yapıları (Worrall, Clays and Ceramic Hammaddeleri-Elsevier) (Anonim 2002)

Kuvars, silika tetrahedra zincirleriyle birbirine bağlı bir yapıdan oluşmaktadır. Sıkı paket yapıyla karşılaştırıldığında nispeten açık yapıdadır; örneğin, kuvarsın yoğunluğu $2,65 \text{ g/cm}^3$, MgO yoğunluğu $3,59 \text{ g/cm}^3$, Al_2O_3 yoğunluğu $3,96 \text{ g/cm}^3$ 'dir. Fakat kuvars, yüksek sıcaklık formlarına göre daha düşük yoğunluk ve daha sıkı paket yapısındadır. Tridimitin yoğunluğu $2,26 \text{ g/cm}^3$, ve kristobalit yoğunluğu $2,32 \text{ g/cm}^3$ dir. Kuvars ve kristobalitin termal genleşme katsayılarında değişiklik, α - β yer değiştirme dönüşümleriyle açıkça ortaya çıkar. Termal genleşme katsayılarındaki değişkenlik, sıcaklığa karşı her bir mineral için yüzde hacimce genleşme eğrisinden kolayca gözükmemektedir (Şekil 3.17) (Worrall 1982, Paul 1988).



Şekil 3.17. Silikanın ısı genleşmesi (Paul 1988)

Bünyede kuvarsın etkileri;

- Plastikliği ayarlar. Plastik olmayan malzeme olduğu için plastikliği düşürür.
- Bünyenin beyazlığını artırır, içeriğinde çok az demir ve titan içerir.
- Bünyenin genleşme katsayısını değiştirir. Kuvarsın çözülmeye başladığı ve çevresindeki bileşenler ile etkileşime geçtiği sıcaklık, kuvarsın partikül boyutu kadar yığın kompozisyonu ile ilgilidir. 20 µm'dan büyük kuvars taneleri içerisinde ve çevresinde çatlaklar gözlemlenmektedir. Bunun sebebi 20-750°C sıcaklık aralığında, kristalin kuvars ($\alpha=23 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) ve camsı faz ($\alpha=3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) arasındaki büyük genleşme farklılığıdır. Camsı faz içerisindeki gerilmeler, tane sınırlarına paralel basma kuvveti ve dik gerilme kuvveti yaratırlar. Eriyik içinde kuvarsın fazla çözünmesi artı kalan kuvars taneleri ve çevresindeki camsı faz arasındaki çekme kuvvetlerini azaltacaktır (Mukhopadhyay 2006).
- Bünyenin vitrifikasyon sıcaklığını artırır.
- Feldispatla birleştiğinde kalıntı kuvarslar müllit oluşturur bunlarda pişme sırasında iskelet görevi yaparak deformasyonu azaltır.

Seramik ürünlerde serbest kuvarsın etkileri;

- Hızlı pişirim ve soğutmalarda çatlama neden olur. Bunun sebebi $\alpha \rightarrow \beta$ kuvars dönüşümüdür. Bu dönüşüm 573°C'de ve sert bir hacim değişikliği ile meydana gelir (Fortuna 2000).
- Mekanik mukavemeti azaltır. Kuvars partikül boyutu bünyedeki çatlak davranışı için çok önemlidir. Büyük kuvars taneleri (50-150 µm), tane sınırında veya civarında sürekli çevresel çatlak ve birbirine bağlı matris çatlakları gösterirler. 25-50 µm arasında kuvars taneleri daha az şiddetli çevresel çatlaklar ve daha nadir matris çatlakları gösterir. 10 µm'dan küçük kuvars taneleri nadiren çevresel çatlak gösterirler, matris çatlağı gözlemlenmez. Maksimum mukavemet 25µm tane boyutuna sahip kuvars tanelerinde görülür. Küçük partikül boyutunda mukavemetteki azalma eriyik içerisinde kuvarsın çözünmesinden kaynaklanmaktadır. Büyük partiküller, dairesel çatlaklara benzer birbirine bağlı matris çatlaklarına yol açar. Bu sebeple mukavemet düşer (Carty 1998).

- Isıl şok direncini düşürür. Mukavemet ve tokluk gibi, termal şok direncini anlamak ve değerlendirmek için, ilk olarak çatlak başlangıcını ve ikinci olarak ilerlemesini değerlendirmek gerekir. Termal şok direncinde çatlak başlangıcı için itici güç, ani ısı değişiklikleri sonucunda seramiğin iç ve dış yüzeyinde, çekme ve genleşme farkından dolayı oluşan streştir. İki yüzey arasında ısı iletimi için yeterli zaman olmadığı farz edilirse, sıcaklık farklılığının (ΔT) neden olduğu stres (σ) aşağıdaki formülle verilmektedir (Tite 2001).

$$\sigma = S. E. \alpha. \Delta T / (1-\mu)$$

E= Young modülü (elastisite modülü)

α = lineer genleşme katsayısı

μ = Poisson oranı

S= çatlak şekliyle ilgili geometrik sabit

İki yüzey arasında sıcaklık farklılığı (ΔT_c) yeterince yüksek olduğunda, çatlak başlangıcına neden olan stres, seramiğin kırınım mukavemetine (σ_f) eşittir (Tite 2001).

$$\Delta T_c = \sigma_f. (1- \mu) / S.E.\alpha$$

Kuvars partiküllerinin ısı genleşmesi kil matrisinden daha fazla olduğunda, ısıtma süresince oluşan ikincil itici güce sebep olan stres meydana gelir. Kuvarsın 573°C’de $\sigma \rightarrow \beta$ faz dönüşümüyle ilgili genleşmesi sonucu yaşanan bir problemdir. Isıtmanın sonrasında soğuma sürecinde, kil matrisine nazaran kuvars partikülleri daha fazla çektiği için kuvars ve kil matrisi arasındaki bağlar kopar. Bunun sonucu kuvarsın etrafındaki boşluklar Young modülünü azaltır. Çatlak başlangıcı için sıcaklık farklılığı (ΔT_c) yeterli olduğunda, bünye içerisinde depolanan elastik enerji vasıtasıyla çatlak ilerlemesi için itici güç üretilir. Kısa başlangıç çatlaklarında, çatlak boyutunun artmasıyla depolanan elastik enerjideki azalma, yüzey enerjisinin artış sınırını geçmektedir. Böylece, dış kuvvet sabit olduğunda, fazla enerji çatlak hareket etmesiyle kinetik enerjiye dönüşür. Bu durumda, sıcaklık farklılığı (ΔT_c) ile ilişkili tüm depolanan elastik enerji harcanana kadar çatlak ilerlemesi devam eder. Çatlak durduğunda, tekrar ilerleyebilmesi için ilave elastik enerji gerekir. Çatlak

boyutundaki artış ve buna bağlı kırınım mukavemetindeki azalış depolanan enerjinin fonksiyonlarıdır. Son çatlak alanı, $\sigma_f^2/G.E$ ile orantılıdır. Denklikte σ_f , kırınım mukavemeti ve G toplam kırınım enerjisidir ($G=G_c+G_t$). Yüksek termal şok direncine sahip malzemelerin seçimi ve tasarımı için iki temel yaklaşım bulunmaktadır. Birincisi, çatlak başlangıcını önlemeyi içerir. İkinci yaklaşım, çatlak ilerlemesini önlemeye çalışmaktır. Kırık başlangıcını önleyerek termal şok direncini artırmak için, seçilecek malzeme yüksek kırınım mukavemeti, yüksek ısı iletkenlik, düşük Young modülü değeri ve düşük ısı genleşme (R_{ci}) özelliklerine sahip olmalıdır (Tite 2001).

$$R_{ci}=K. \sigma_f. (1- \mu)/E.\alpha$$

- Sırın görünümünü olumsuz yönde etkiler (Dağ 2009).

3.3.Ergitici Bileşenler

Sıcaklığı düşürme özelliğine sahiptirler. Pişme süresince camsı fazı elde etmek için kullanılır; Na, K, Al ve Si sağlar. Bu bileşenlere örnek, karbonatlar, feldspatlar, vollastonit, nephelin vb (Vari 2000a). Camsı faz pişme sırasında, serbest silika ve killerle etkileşerek müllit oluşumunu teşvik eder. Ayrıca, porları doldurarak yoğunluğu ve kompaktlığını artırır (Dağ 2009, Fortuna 2000).

3.3.1.Feldispat

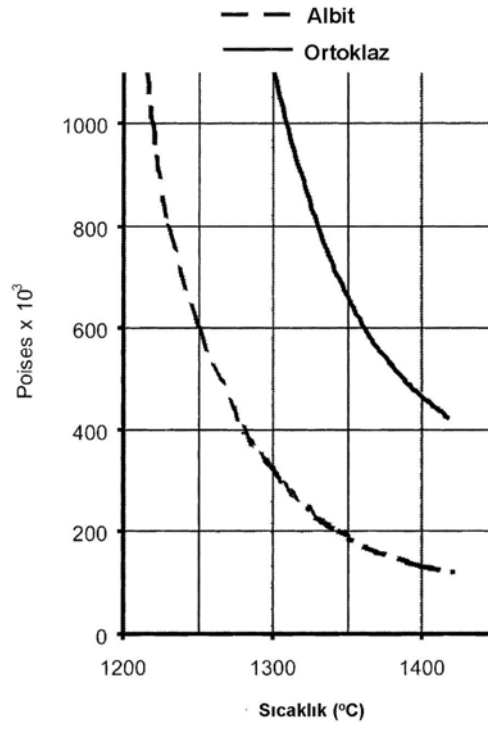
Doğada silika ve alümina birleşimleri mevcuttur. Alüminyum atomları silisyum atomlarına benzer olduğu için, iki element değiş tokuş için yüksek bir potansiyele sahiptir. Alümina silikat minerallerini oluşturmak için kristal yapı içersinde alüminyum atomları silisyum atomlarının yerini alır. Alüminyum atomlarının silisyum atomlarının yerine geçmesi elektrik yük dengesizliğine sebep olur. Alüminyum atomlarının her biri negatif bir yük üretir ve bu pozitif bir yük ile dengelenir. Pozitif iyonların sağlanacağı atomlar periyodik tablonun bir ve ikinci sütunudur (alkali ve toprak alkali). Bunların en baskınları sodyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyumdur. İyonik bağlı (zayıf bağ) alkali atomlarının varlığı ergimeyi artırır. Bu mineraller ergitici olarak tanımlanır ve seramik ürünlerin

pişme sıcaklığını düşürür. Kristal yapı içerisindeki zayıf bağların varlığı değişik özellikler sağlar. Kuvarstan farklı olarak, bütün yönlerde aynı mukavemete sahip değildir. Bağlar alkali atomlarının olduğu kısımlarda oldukça zayıftır; aslında feldispat kristalleri oldukça kolay ayırt edilebilir. Çünkü onlar oldukça kolay kırılabilen plakamsı yapıya sahiptir. Oldukça kolay kırılırlar ve düz ve parlak bir yüzey elde edilir. Fakat kuvars içeriğinin artması öğütmeyi zorlaştırır. Atomların çözünürlüğü doğrudan onların hareketliliği ve haliyle boyutuyla orantılıdır. Sodyum potasyumdan daha çözünürdür. Çünkü potasyum atomu sodyum atomundan neredeyse iki kat daha büyüktür (Vari 2000b).

Potasyum feldispat, çok viskoz cam oluşturduğu ve uzun erime aralığı verdiği için, hala en ideal feldispat olarak nitelendirilir. Sektörel anlamda avantajları:

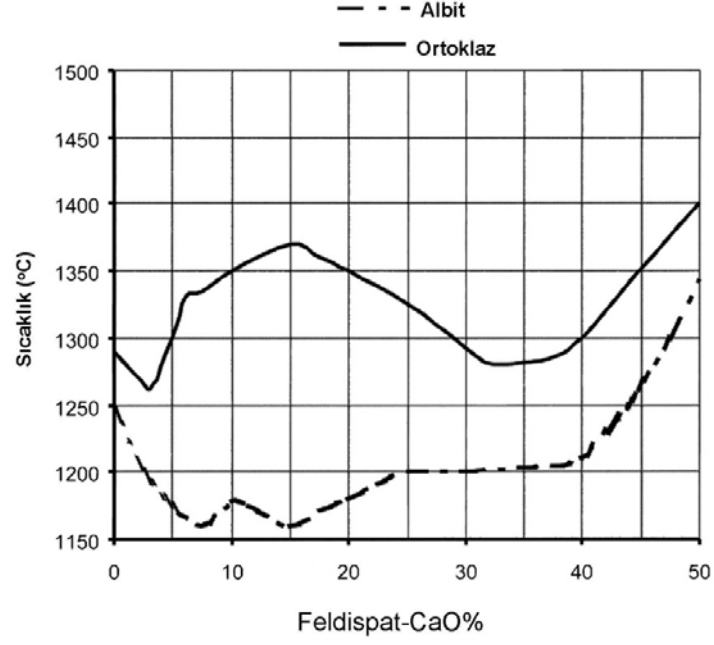
- Pişme süresince, potasyum camının yüksek viskozitesinden dolayı deformasyon riski olmaksızın yüksek vitrifikasyon derecesi sağlanır
- Endüstriyel fırınların aynı bölgesinin farklı yerlerinde sıcaklık değişkenlik gösterebilir (özellikle en yüksek ve en alçak yerler arasında). Sağlık gereçleri gibi ürünlerde 600 mm'nin üzerinde olduğu düşünülürse aynı ürünün farklı bölgelerinde vitrifikasyon farklı olacaktır. Bu da ancak kullanılan feldispatın erime aralığının geniş olmasıyla azaltılabilir.

Saf potasyum feldispat 1150°C'de erime sıcaklığı ile karakterize edilir. Saf sodyum feldispat ise 1118°C'de erir ve potasyum feldispata kıyasla daha az viskoz cam oluşturur ve kısa erime aralığına sahiptir (Fortuna 2000).

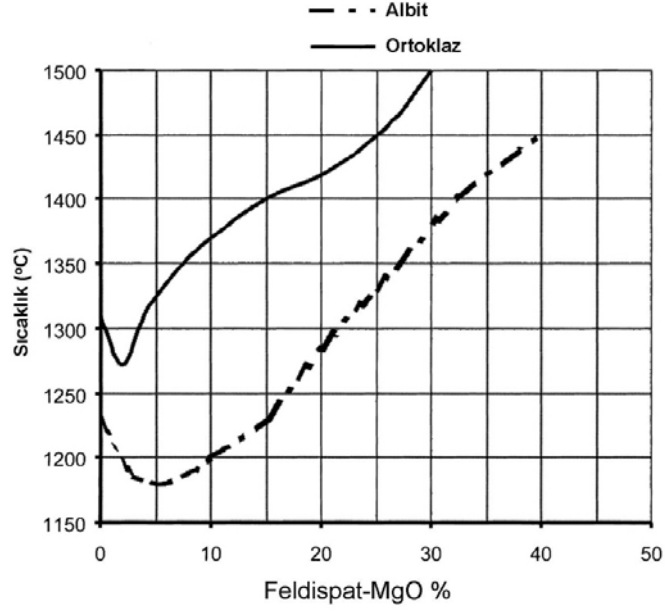


Şekil 3.18. Albit ve ortoklazın viskozite eğrileri (Fortuna 2000)

Sıcaklığa göre albit ve ortoklazın camsı eriyik içindeki viskozite davranışını görülmektedir (Şekil 3.18). Gerçekte, camsı fazın viskozitesi, feldispattın erimesiyle belirlenir. Burada da endüstride etken parametreler, kullanılan hammaddelerin tipi, miktarı, tane boyutu ve fırın rejimidir. Ortoklaz miktarı azalıp, kuvars miktarı artırılarak yapılan denemede, kuvars miktarıyla viskozite artmaktadır. Düşük miktarda alümina ilavesiyle camsı eriyiğin viskozitesi düşmektedir fakat fazla miktarda ilave edilirse aynı viskozite artmaktadır (Fortuna 2000).



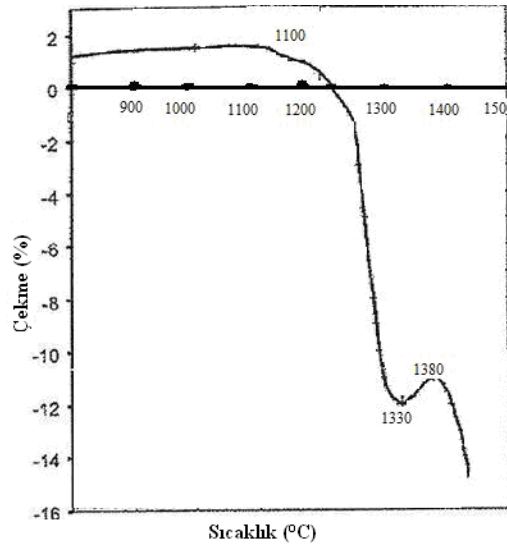
Şekil 3.19. Feldispat/CaO karışımının ergime sıcaklığı değişim eğrisi (Fortuna 2000)



Şekil 3.20. Feldispat/MgO karışımının ergime sıcaklığı değişim eğrisi (Fortuna 2000)

Şekil 3.19 ve 3.20, toprak alkali oksitlerin (CaO ve MgO) feldispatın erime sıcaklığı üzerine etkisini ve Şekil 3.21, potasyum feldispatın dilatometrik eğrisini göstermektedir. İlk çekme malzemenin vitrifikasyonundan kaynaklanmaktadır.

1330–1380°C arasındaki genleşmenin artması feldispatların reaksiyona girmesi ve serbest kuvarsın feldispat içine girmesinden dolayı olmuştur. Feldispatın dilatometrik eğrisindeki değişkenliğe karşı gelen sıcaklıklar, feldispatın türüne, kuvars içeriğine ve ısıtma hızına göre değişir. Yüksek kuvars içeriğinde şekilde görülen çekmenin eğilme noktası yüksek sıcaklıklara doğru hareket eder. Eğer feldispat sodyum içeriyorsa eğri düşük sıcaklıklara doğru kayar. Yavaş bir ısıtma hızı ile düşük sıcaklıklara doğru hareket eder. Feldispatların dönüşüm sıcaklıklarını belirlemede önemli rol oynayan diğer bir parametre ise, tane boyut dağılımıdır. İnce partiküller eğriyi düşük sıcaklıklara doğru kaydırır. Endüstriyel kullanımlarsa sadece feldispatın kimyasal ve mineralojik özelliklerine değil aynı zamanda tane boyut dağılımına da bakılır. Bir feldispatın % 40-50'sinin 10 µm altında olması istenir ve maksimum beyazlık için $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ içeriğinin ise % 0,3'ten fazla olmamalıdır (Fortuna 2000).



Şekil 3.21. Potasyum feldispatın genleşme-çekme eğrisi (Fortuna 2000)

Sodyum veya potasyum feldispattan hangisinin kullanılacağı konusunda; ekonomik nedenlerden dolayı sodyum feldispatın kullanımı daha yaygındır. Aşağıdaki parametreler de aynı zamanda seçim yapılırken göz önünde tutulur.

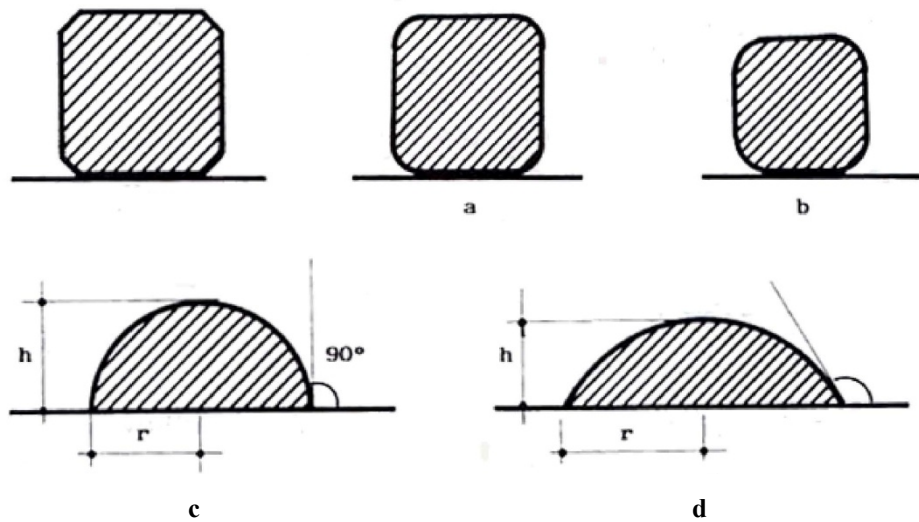
- Potasyum feldispat sodyum feldispata göre daha yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. Dolayısıyla 1250°C'yi geçmeyen bünyelerde daha uygundur. Düşük

sıcaklıkta ve daha hızlı pişirim hızında ve düşük maliyetle vitrifikasyon daha iyi olur. Yüksek sıcaklıkta sodyum, potasyumdan daha kararlıdır.

—Potasyum feldispat, sodyum feldispata göre kullanıldığı bünyeye pişirim sırasında daha fazla deformasyon direnci ve geniş vitrifikasyon aralığı sağlar. K-feldispatın kullanıldığı bünyelerde vitrifikasyon aralığı yaklaşık 50°C’dir. Na-feldispat kullanıldığında bu aralık 25-30°C olur.

—Potasyum feldispat genellikle yüksek sıcaklıklarda (>1250 °C) pişirim yapılacaksa bünyeyi deformasyona karşı daha az hassas yapmak için kullanılır.

Şekil 3.18, eriyik camı feldispat viskozitesi grafiğinde sodyum feldispatın 1260-1280°C’deki viskozitesindeki deformasyon değeri endüstrideki kabul edilebilir değerler arasındadır ve yüksek sıcaklıkta potasyum feldspattan elde edilenle karşılaştırabilir. Aynı grafikte 1250°C’ nin altında sodyum feldispatın viskozitesi hızlıca artarak pişme sırasındaki fazla deformasyondan doğabilecek riskleri azaltmaktadır. Feldispat seçilirken bünyeye giren diğer minerallerde düşünülmelidir. Albit, ortoklas oranla daha aktiftir, kil minerallerini dekompozisyonundan elde edilen ürünlerle daha kolay etkileşime geçerler. Pişme sırasındaki feldispatın tüm karakteristikleri partikül boyut dağılımı (şiddeti ve kinetiği açısından) tarafından ayarlanabilir. Feldispatın yumuşama başlama ve erime sıcaklıklarını bilmek önemlidir. Isı mikroskobunda sıcaklık artışıyla feldispatın davranışları belirlenebilir (Şekil 3.22):



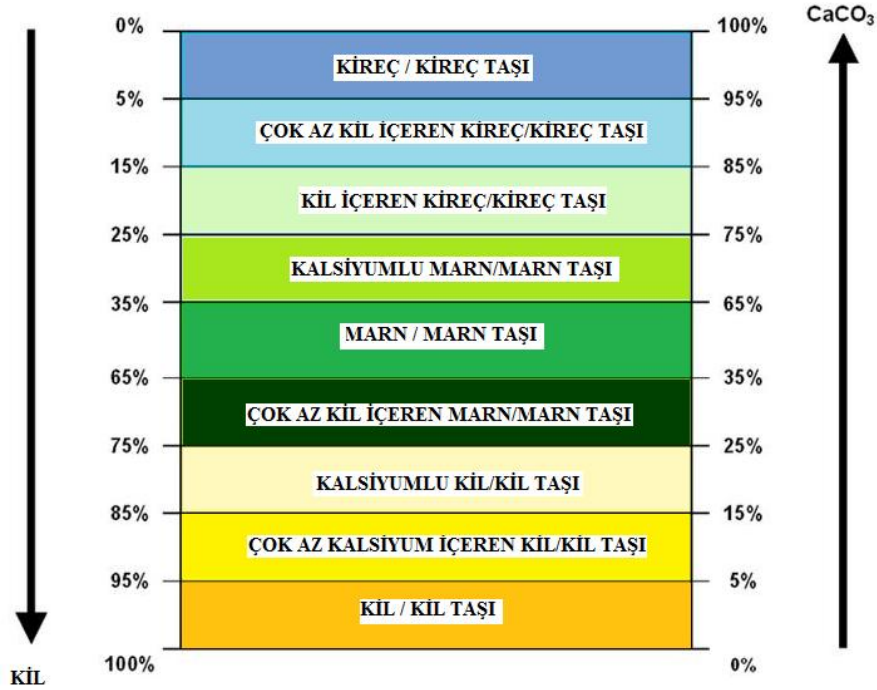
Şekil 3.22. Isı mikroskobunda numunenin şekil değiştirmesi (Fortuna 2000)

- Başlangıç çekme değeri görölmektedir (şekil 3.22.a).
- Numunenin köşelerinin yuvarlaklaşması yumuşamanın başladığı noktayı göstermektedir (şekil 3.22.b).
- Yüksekliğinin yarıçapına eşit olduğu noktada numune yarım ay şeklini almaktadır ve numunenin ergime noktasının altında olur (şekil 3.22.c).
- 1540°C’de ölçölen, numune ile alttaki refrakter malzeme arasındaki temas açısı feldispatın tamamının eridiği noktayı ölçmektedir (genellikle sodyum ve potasyum feldispatlar bu kademedede tamamen yayılarak düz plaka haline gelirler) (şekil 3.22.d).

Pegmatitler, potasyum feldispatın ve/veya sodyum ve kuvarsın karıştığı ve az miktarda kil minerallerini içeren doğal bir karışımdır. Pişme süresince davranışı aynı alkali oksitleri içeren feldspatlara benzer şekildedir. Yüksek SiO₂ içeriği (%85 üstü) ve düşük alkali miktarı pegmatitleri yüksek sıcaklık ergiticileri yapar (Vari 2000b).

3.4. Marn

Marn bir kalsiyum karbonat veya CaO’ ce zengin kil ya da fazla miktarda aragonit ve kil içeren bir kayadıdır (şekil 3.23). %35-65 kil ve %35-65 karbonat içeren, tatlı su koşullunda oluşan bir malzemedir. Killi bileşiklere göre daha az kırılğandır. Denemelerde kullanılan marn, Osmaneli tarafından temin edilmiştir.



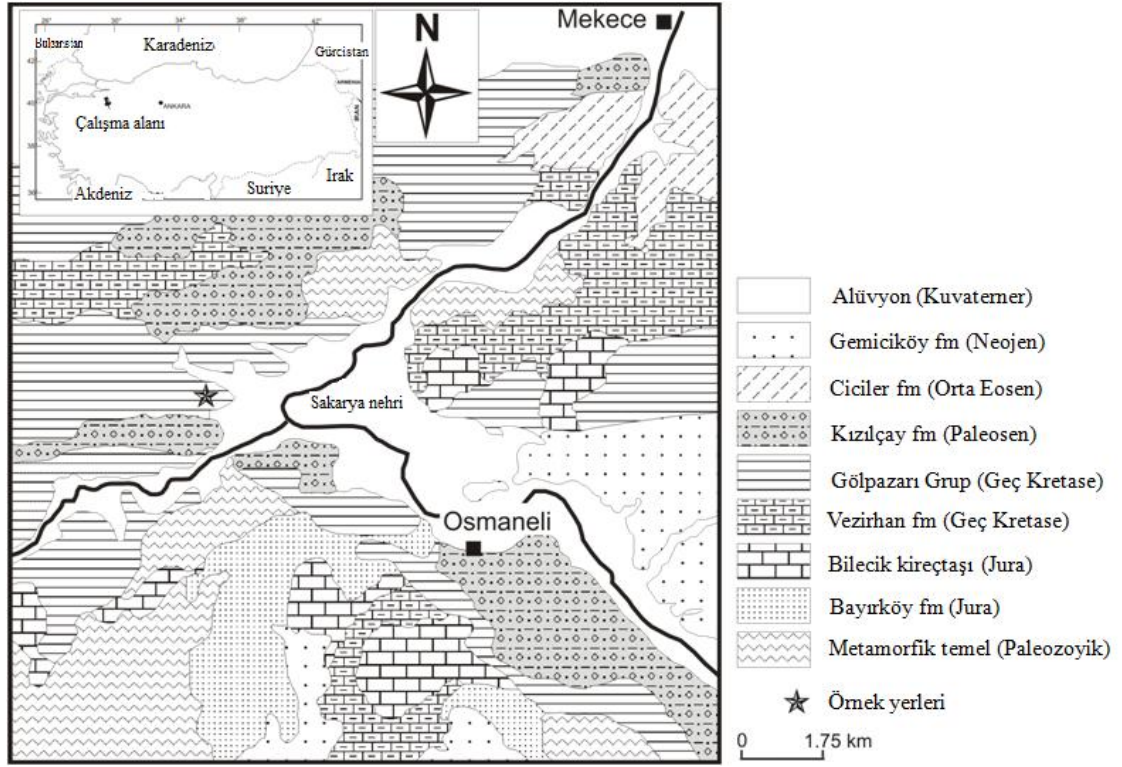
Şekil 3.23. Kalsiyum karbonat ve kil karışımı olarak marnın şematik gösterimi

3.5. Marn'ın Jeolojisi

Gölpazarı grubu Sakarya Kıtası pasif kıta kenarında gelişmiş bir fliş istifidir (Yılmaz vd, 1981, 1997). Birim kumtaşı-şeyl ardalanması, marn ve olistostrom içeren kırıntılı kayalar gibi farklı litolojilerden oluşmaktadır. Üst Kretase döneminde kıta yamacı ve bunun doğal devamı olan derin denizel bir çökeltme ortamında depolanmıştır. (Altınlı, 1975; Saner, 1980). Gölpazarı grubunun alt dokanağı geç Kretase yaşlı pelajik kireçtaşları (Vezirhan formasyonu; Altınlı, 1975) ile geçişlidir. Birimin alt kesimleri kumtaşı, çakıltaşı ve şeyl ardalanması ile temsil olunur. Kumtaşları ince-orta tabakalı ve gri renklidir. İstifte üste doğru yeşilimsi gri renkli, kalın marnlara geçilir. Bu çalışmanın esas konusu olan marnlar istifin bu üst kesimlerinden derlenmiştir. Gölpazarı grubunun en üst kesimleri sığ denizel ortamda çökelmiş kalın kumtaşlarından oluşmaktadır. Birimin görünür en üst kesimlerinde bu kumtaşlarına ilave olarak mavişist ve Jura yaşlı kireçtaşı blokları ve çakılları içeren olistostromlar yer alır. Gölpazarı, Osmaneli ve Mekece alanlarında birim daha üste doğru dereceli geçişli olarak Paleosen yaşlı resifal kireçtaşlarına

(Selvipınar kireçtaşı) ve nihayet kırmızı, karasal çökel kayalarına geçmektedir (Altınlı, 1975; Saner, 1980; Yılmaz vd, 1981, 1997).

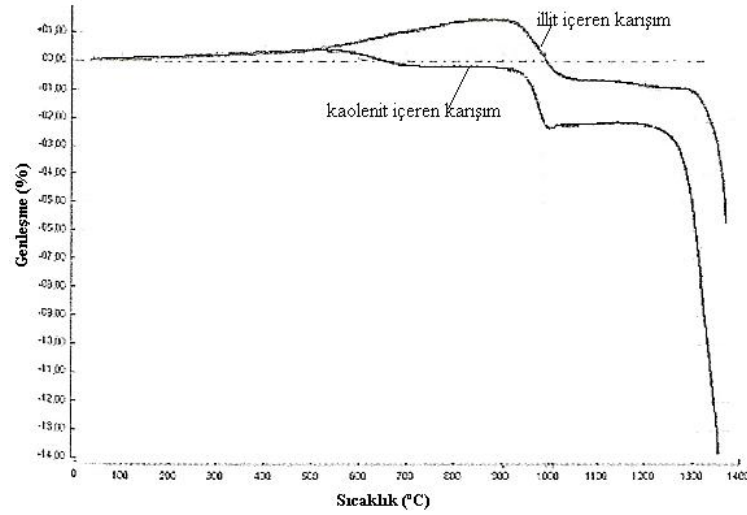
Gölpazarı grubunun kayaları bolca fosil kapsamaktadır. Bu fosillere göre birim Kampaniyen-Maastrichtiyen (Üst Kretase) olarak yaşlandırılmıştır (Yılmaz vd, 1995; 1997).



Şekil 3.24. Osmaneli ve dolaylarının jeoloji haritası (Altınlı, 1974'den değiştirilerek alınmıştır).

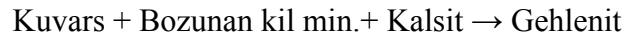
4.TOPRAK ALKALİ OKSİTLERİN (MgO, CaO) ETKİLERİ

Bünyede kullanılan hammadde içerisindeki karbonatların varlığı karolarda meydana gelen genel hatalara sebep olmaktadır. Monoporoza karolarda, hızlı pişirim önemle vurgulanır ve ana problem bünye ve ergimiş cam içerisindeki hammaddelerden serbest kalan gazın sır yüzeyinde oluşturduğu hatalardır. Gazın serbest kalmasından sorumlu bünye hammaddeleri, dolomit ve kalsittir. Bu mineraller, kalsiyum ve magnezyum oksit oluşumuna yol açan 750- 950°C arasında dekompozisyona neden olur ve CO₂ açığa çıkar. Bu oksitler bitmiş ürünün karakteristiği için önemlidir. Çünkü dekompoze olmuş killer (silika ve alümina) ile reaksiyona girer ve vollastonit, gehlenit, anortit, diopsit ve forsterit gibi fazları oluşturabilirler. Çift pişirim karoları monoporozaya göre yeni oluşan fazlar açısından zengin fakat kuvars açısından fakirdir. “Montorsi ve ark. (2006)” ayrı ayrı illitik ve kaolenitik kil kompozisyonlarına kalsit ve dolomit ekleyerek bünyede gösterdikleri davranışları incelemişlerdir. İllit içeren karışımlar 500-900°C arasında belirli bir genişleme göstermektedir. Aksine kaolenitli karışımlar aynı sıcaklık aralığında çekme göstermektedir. 900-1000°C arasında kil yapısı bozulur. ~1000-1200°C arasında kristalin fazların oluşumundan dolayı bütün eğriler düzleşmektedir (Şekil 4.1). Sıcaklık arttığında, kalsitli kaolenit fazı hariç bu fazlar ergimeye başlar. Yapılan çalışmada, pişirim sonrasında kalsit içeren bünyede serbest kalsitin zor bulunduğu görülmüştür. Aksine, dolomit içeren bünyelerde dolomitin dekompozisyonundan türeyen reaksiyona girmemiş magnezyum oksit daima gözlemlenmektedir. Bu iki oksitin reaksiyonundaki farklılıktan dolayıdır. Killerin ayrışmasıyla oluşan oksitler ile kalsiyum oksit, kristal faz oluşturmak için daha kolay reaksiyona girer (Montorsi 2006).

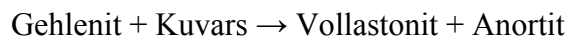


Şekil 4.1. Illit ve kaolenit içeren karışımların dilatometrik eğrisi (Montorsi 2006)

Hajjaji ve Kacim, %20'e kadar kalsit içeren kil-kalsit karışımlarını 800-1075°C sıcaklık aralığında pişirmişlerdir. <%10 kalsit karışımlarında, sinterleme prosesinin viskoz akış tarafından kontrol edildiğini, daha fazla oranlarda eklendiğinde prosesin difüzyonla ilerlediği yorumunda bulunmuşlardır (Hajjaji 2004). $(Na_2O+K_2O)/(CaO+MgO)$ oranı 1'i geçtiğinde teorik olarak eriyin belirli gelişimi beklenmektedir. $T>900$ 'de eriyik akış başladığından, açık porozite sonuç olarak su emme etkili bir biçimde azalır, aksine mekanik mukavemet artar. Mekanik mukavemet ve çekme eriyik içeriğine bağlıdır. 900°C'den sonra meydana gelen yeni oluşan fazlardan dolayı pişme sıcaklığı ile viskozite artar (Khalfaoui 2006). Kil mineralleri içerisindeki alümina ve silika içerikleri CaO ile birleştiğinde anortit ve gehlenit oluşur. Sonuç olarak, camsı faz miktarı beklenenden düşüktür ve sinterleme temelde difüzyonla olması gerekir. Bozulan kil mineralleri ve CaO arasındaki reaksiyonla oluşan ilk kristalin faz olan gehlenit ortaya çıkar.



Grossular oluşumuna ilişkin, bu faz kireç taşı ve kil minerallerinin bozunumundan yarı kararlı bir faz olarak gelişmektedir. Amorf kil ürünleri (SiO_2 , Al_2O_3) ve gehlenit arasındaki reaksiyonlardan anortit oluşmaktadır. Bununla beraber anortit gelişimi, grossular ve kil minerallerinin bozunmasıyla da mümkündür.



Kireç ve kuvars taneleri arasında yeterince kontak olmamasından dolayı vollastonit oluşmamış olabilir. Vollastonitin ölçülebilen bir miktarda oluşması için daha yüksek sıcaklıklara gerek duyulmaktadır (Hajjaji 2004).

Mikroyapıda anortitin ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) kristallenmesi, malzemenin mukavemetini, kimyasal kararlılığını ve yoğunluğunu arttırır. Anortit alüminaya göre düşük termal genleşme ($4,82 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$) ve dielektrik sabitine sahiptir. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ faz diyagramına göre, saf anortit 1553°C 'de ergir. Teorik yoğunluğu $2,76 \text{ g/cm}^3$. Kurama ve Özel farklı CaO kaynakları (Ca(OH)_2 , CaCO_3 , mermer tozu ve alçı) kullanarak anortit oluşturmaya çalışmışlardır. Numunelerde, düşük sıcaklıkta ($1000\text{-}1100 \text{°C}$) gözlemlenen ana faz gehlenit ve tabakalı alüminasilikattır (LAS, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) (Kurama ve Özel 2009). Okado ve arkadaşları CaCO_3 ve kaolenitin katı hal reaksiyonu ile oluşturduğu $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ üzerine öğütmenin etkisini araştırmışlar, gehlenitin ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) öğütülmemiş numunelerde baskın faz fakat öğütülmüş numunelerde ise kararlı faz olan az miktarda anortit ile tabakalı yapıda $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 'in baskın faz olduğunu bulmuşlardır. Öğütülen partiküller, kaolenitin dehidrasyonunu, CaCO_3 'ün dekompozisyonunu ve pişirim süresince oluşan amorf $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ katı hal reaksiyonunu hızlandırır. Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) öğütülmemiş numunelerde çok az miktarda LAS ile birlikte kristallenir aksine, LAS öğütülmüş numunelerde çok az miktarda anortit ile kristallenir. Öğütülmemiş numunelerde, kaolenit ve CaCO_3 partikülleri çok iyi karıştırılmamıştır ve ortalama partikül boyutu $>2 \mu$ ' dur. Bu aşamada Ca-zengin faz oluşmaya eğilimlidir, Al ve Si ile karşılaştırıldığında Ca iyonları daha yüksek difüzyon katsayısına sahiptir. Kaolenit ve CaCO_3 iyi öğütüldüğünde tane boyutu düşer. Bu durumda meta-kaolenle CaO arasındaki katı hal reaksiyonu hızlanır ve kristalizasyondan önce başlangıç amorf ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) fazı oluşur. LAS fazı öğütülmüş numunelerde oluşmaktadır (Okada 2003). Yüksek sıcaklıklarda ($\sim 1200 \text{°C}$), anortitin kristallenmesi ile LAS fazı kaybolur. Yüksek sıcaklıklarda ($> 1100 \text{°C}$), gehlenit ve LAS' ın ergimesiyle anortit kristalleri oluşmaya başlar.

Talk, seramik üretiminde yardımcı ergitici olarak kullanılmaktadır. Talk 870°C civarında dekompoze olmaktadır. Metasilikat ve serbest silikaya ayrılmaktadır. Empüritenin varlığı ve inceliği dekompozisyon sıcaklığını etkilemektedir. Eitel ve Kedesedy, $1250\text{-}1350 \text{°C}$ arasında talkın ısıtılmasıyla,

proenstatit oluştuğunu ve serbest silikanın kristobalit olarak kristallendiğini öne sürmüşlerdir. Saf talkın dahada ısıtılması enstatitin kristal büyümesine neden olur ve 1547°C’de sıvı oluşur. Magnezyumun ergitici etkisi doyma sıcaklığını düşürür, poroziteyi azaltır ve yarıcamsı bünyenin mukavemetini artırır fakat camsı bünyelerin pişme aralığını da daraltır. Mg iyonları içeren ergiticiler bünyenin mekanik mukavemetini etkileyen mineraller oluştururlar. Foster, magnezyum metasilikat minerallerinin bir veya daha çok kristal modifikasyonundan oluştuğunu iddia etmiştir. Klinoenstatit, bünyenin mukavemetini arttıran mükemmel yaprak şeklinde düzlemlerine sahip büyük kristaller tarafından karakterize edilir. Camsı faz içerisinde gömülü kristalinden oluşan seramik bünyenin mukavemeti, kapalı porlar, arta kalan kuvars taneleri ve çok sayıdaki küçük müllit kristallerinin yanı sıra, camsı faz içerisindeki streten etkilenmektedir. İki farklı genleşmeye sahip multifaz seramiklerinde çatlak ilerlemeye müsaittir. Fark edilir oranda hacim değişikliğine sahip bir faz değişimi çatlaklara neden olmaktadır. Beech ve Norris, 30µm’den büyük kuvars partiküllerinin eliminasyonu ile mukavemetin arttığını ve bünyenin pişme sıcaklığının düştüğünü söylemişlerdir. Krause, yüksek mukavemete sahip bir bünye elde etmek için eklenen kuvarsın tane boyutunu 15-30µm arasında tutmuştur. Talk feldspat ile yer değiştirdiğinde kısa olgunlaşma aralığına ve yüksek olgunlaşma sıcaklığına sahip poroz bir bünye sağlar (Salam 1984).

Karoda sinterlemeyi geliştirmek için ergitici olarak temelde feldspat kullanılmaktadır. Alternatif olarak, magnezyum içerikli (talk v.b.) bazı farklı sinterlemeyi geliştiriciler kullanılmaktadır. Bu katkıların, yüksek sıcaklıkta oluşan sıvı fazın fiziksel özelliklerin geliştirmesi beklenir. Dondi ve arkadaşları, sodyum feldspat içeren standart bir bünye ile talk ve klorit içeren alternatif iki farklı bünye hazırlamışlar, feldspat, talk+feldspat, klorit+ feldspat toplamaları eşittir. Talk ve klorit içeren bünyeler yüksek sıcaklığa çıkıldıkça (1140-1160°C), porozite azalmasına rağmen, mekanik özelliklerde düşmeye başlar. Muhtemelen amorf faz miktarı, por boyutu ve piştikten sonra arta kalan stres önemli bir rol oynamaktadır. Sodyum feldspatın ergimesi magnezyumca zengin bünyelerden daha hızlıdır, özellikle 1140-1160°C aralığında. Pişme süresince müllit içeriği değişmemektedir. Sıcaklık yükseldikçe amorf faz düzenli olarak artar; klorit ve talk için oldukça

baskındır. Pişme süresince az viskoz amorf faz oluşumu yüksek reaktivlik ve klorit ve talk içeren bünyelerin hızlı yoğunlaşması ile açıklanabilir (Dondi 2002).

Sousa ve Holanda yaptıkları çalışmada, kırmızı bünyeli duvar karosunda termal ve minerolojik dönüşümleri incelemişlerdir. Aşağıdaki tabloda dönüşümler özetlenmektedir (Çizelge 4.1) (Sousa 2007).

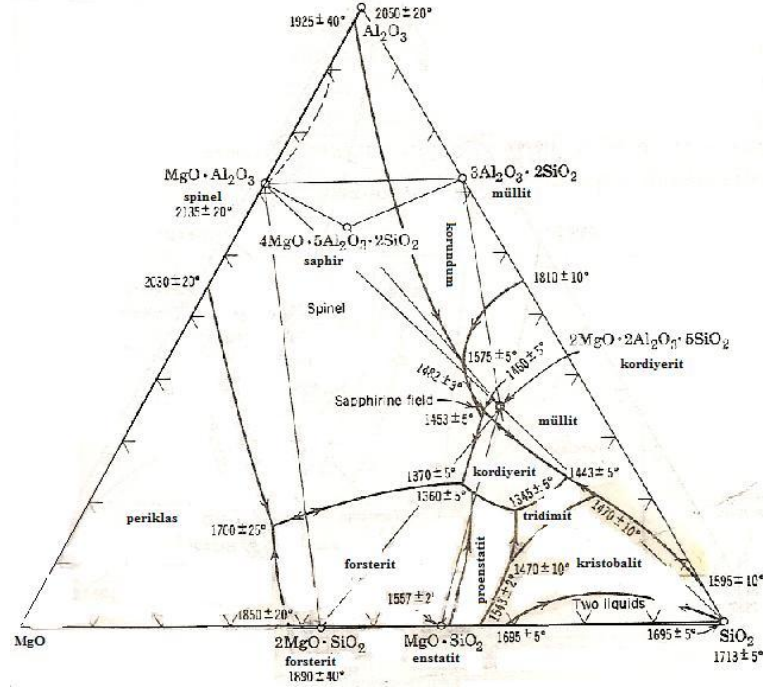
Çizelge 4.1. Monoporoz duvar karolarında temel pişirim aşamaları (Meyers 2003, Sousa 2007)

Sıcaklık Aralığı (°C)	Isıl Dönüşümlerin Tanımlanması	Meydana Gelen Reaksiyon/Reaksiyonlar
42-44	Kaolen tanelerindeki fiziksel suyun uzaklaşması	
255-266	Hidroksitlerden su uzaklaşması (dehidratasyon)	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (jipsit) $\rightarrow$ Alümina (transisyon, gecis) $2\alpha\text{-FeO(OH)}$ (götit) $\rightarrow$ $2\alpha\text{-Fe}_2O_3$ (hematit) + H_2O
275-430	Organik maddelerin bozunumu (dekompozisyonu)	
485-489	Kaolen bozunumu	$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ (kaolen) $\rightarrow$ $2SiO_2 \cdot Al_2O_3$ (metakaolen) + $2H_2O$
573	Kuvars dönüşümü	$\alpha\text{-SiO}_2 \leftrightarrow \beta\text{-SiO}_2$
704-719	Karbonatların ayrışması	$Ca(MgCO_3)_2$ (dolomit) $\rightarrow$ MgO (Magnezyum oksit) + $CaCO_3$ (kalsit) + $CO_2 \uparrow$ $CaCO_3$ (kalsit) $\rightarrow$ CaO (kalsiyum oksit) + $CO_2 \uparrow$
925-950	Yüksek sıcaklık fazları	$2SiO_2 \cdot Al_2O_3$ (metakaolen) + $(2+n)CaO \rightarrow$ $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (gehlenit) + $nCaO \cdot SiO_2$ $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (gehlenit) + $3SiO_2 + Al_2O_3 \rightarrow$ $2(CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ (anortit) $CaO \cdot SiO_2 + MgO + SiO_2 \rightarrow$ CaO. MgO. $2SiO_2$ (diopsit) $2(2SiO_2 \cdot Al_2O_3)$ (metakaolen) $\rightarrow$ $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ (spinel) + SiO_2 (amorf) $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ (spinel) $\rightarrow$ $2(Al_2O_3 \cdot SiO_2)$ (müllit) + SiO_2

4.1. MgO-Al₂O₃-SiO₂ Sistemi

Seramik kompozisyonlarının davranışının anlaşılmasında üçlü sistemler önemlidir. Buna örnek olarak MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemi Şekil 4.2' de gösterilmiştir. Bu sistem kordierit (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) ve safirin (4MgO.5Al₂O₃.2SiO₂) gibi ergimeleri farklı ikili bileşiklerden oluşur. 1345°C' de

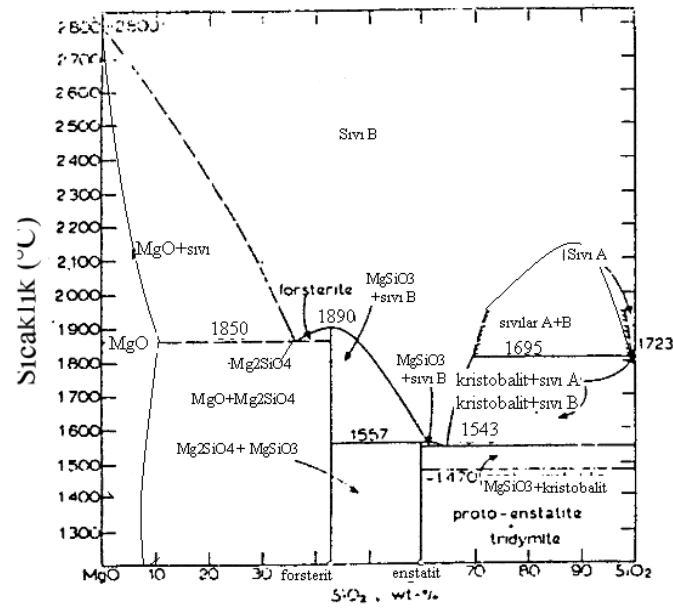
tridimit- protoenstatit- kordierit ötektik noktasında en düşük sıvılaştırma sıcaklığı görülür. Diğer yandan, kordierit-enstatit-forsterit ötektik noktası 1360°C'dir.



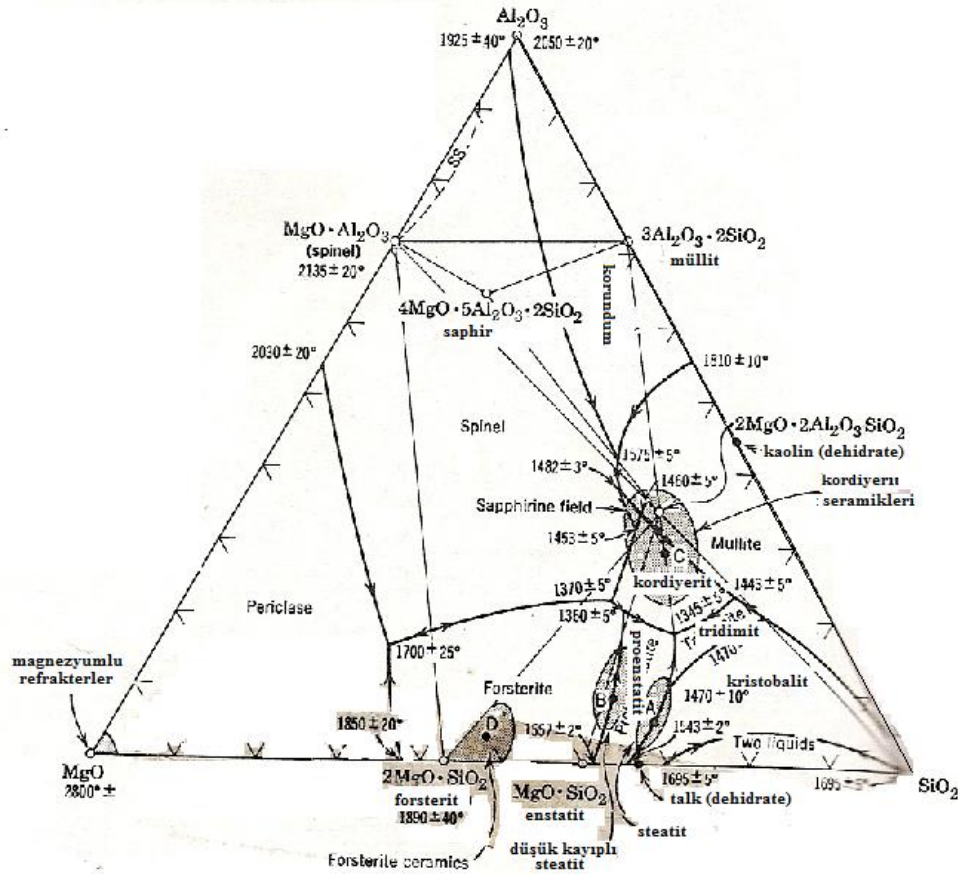
Şekil 4.2. MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü sistem

Şekil 4.2’de üçlü faz diyagramı üzerinde gözüken seramik kompozisyonları, magnezit refrakterleri, forsterit seramikleri, steatit seramikleri ve kordierit seramikleridir. Hammadde olarak kil ve talkın kullanımı kompozisyonel gelişmeler için temeldir. Isıtma sürecinde, kil 980°C’de, silika matrisi içinde ince taneli müllitleri oluşturmak için ayrışır. Talk ayrışır ve 1000°C civarında silika matrisi içinde proenstatite, MgSiO₃, kristallerini meydana getirir. Kilin daha fazla ısıtma sürecine maruz kalması, müllit kristallerinin büyümesine, silika matrisinin kristobalit olarak kristalizasyonuna ve 1595°C’de ötektik bir sıvı oluşumuna neden olur. Saf talk ise daha yüksek sıcaklıklarda, enstatit kristallerinin büyümesine ve 1547°C’de sıvı oluşumuna neden olur. Talk (%66,6 SiO₂, %33,4 MgO) MgO- SiO₂ sisteminde, ötektik kompozisondan uzak olmadığından, bu sıcaklıkta hemen hemen bütün kompozisyonlar ergir (Şekil 4.3). Saf malzemeler kısmi ergidiğinden, kordierit, steatit porselen ve düşük-kayıp steatit kompozisyonlarının ergime davranışını tanımlayan ana özellik sınırlı pişme aralığıdır. Genellikle, pişirmede camsı yoğun bir seramik oluşturmak için, %20-35

civarında camsı vizkoz silikat camı istenmektedir. Saf talkta, 1547°C'ye kadar sıvı oluşmamaktadır. Örneğin %90 talk-%10 kil olan Şekil 4.3' deki A kompozisyonu ticari steatit kompozisyonuna benzer. Bu kompozisyonda, sıvılaşma sıcaklığında, 1345°C, aniden %30 civarında sıvı oluşmaktadır; sıvı miktarı sıcaklıkla hızlıca artar. Yoğun camsı bir bünye oluşturmak için pişme aralığı kısa olduğu için pişirim sıcaklığı kontrolü önemlidir. Aslında kullanılan hammaddeler hem düşük hem de geniş ergime aralığına sahip yardımcı empüriteler (Na_2O , K_2O , CaO , BaO , Fe_2O_3 ve TiO_2) içerir. %10'dan daha fazla kil eklenmesi pişme aralığını kısaltır. Feldspatın eklenmesi pişme aralığını arttırır ve pişirimi kolaylaştırır. Geçmişte düşük sıcaklık yalıtkanları olarak kullanılmaktaydı. Fakat elektriksel özellikleri iyi değildir. Kordierit seramikleri düşük termal genleşmeye sahip olduğu ve termal şoka iyi direç gösterdiği için bilhassa yararlıdır. Pişme davranışına göre, kompozisyonlar, kısa sıcaklık aralığının üzerinde fazla miktarda sıvı gelişimine neden olan düz bir sıvılaşma yüzeyiyle ilgili olarak kısa bir pişme aralığı göstermektedir. Ana fazdan oldukça farklı bir kompozisyonun olduğu ötektik bir sıvı bileşimde olan magnezit ve forsterit bileşimleri geniş bir pişirme aralığının elde edilmesini kolaylaştırır. Bu durum forsterit bileşimleri için Şekil 4.4'deki D bölgesinde gösterilmiştir. Başlangıç sıvısı 1360°C'de ötektik noktada oluşmaktadır. Burada sıvı miktarı esas olarak bileşime bağlıdır ve sıcaklık değişiminden belirgin şekilde etkilenmez. Bu özelliklerinden dolayı forsterit seramikleri pişirme açısından siteatit ve kordierit bünyelerinin aksine daha az probleme neden olur (Kingery 1976).



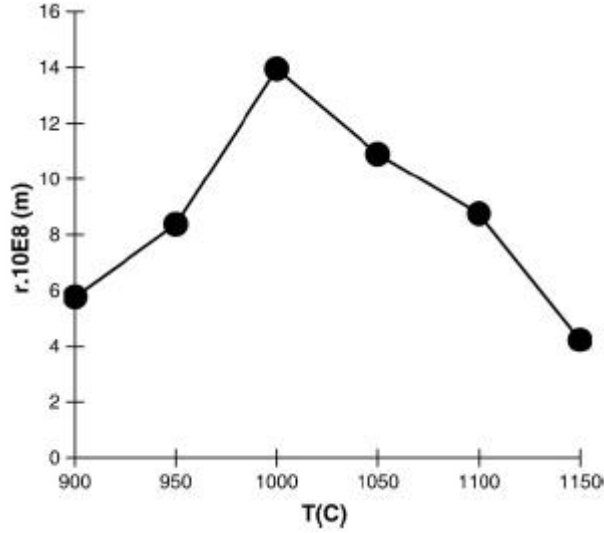
Şekil 4.3 MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü sisteminde genel kompozisyonlar



Şekil 4.4. MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü sisteminde genel kompozisyonlar

4.3. Literatürde toprak alkali oksitlerin seramikte kullanıma yönelik yapılan çalışmalar

Jordan ve arkadaşları İspanya civarındaki seramik killerin porozite mukavemet ilişkisi üzerine çalışmışlardır. Seramik bünyesinde kullanılmak üzere Senozoik ve Kratese çağında ortaya çıkmış killeri araştırmışlardır. Senozoik killerde, baskın faz kalsit ve kuvarstır. Klorit, kaolenit bazı numunelerde montmorillonit gözlemlenmiştir. CaO %16,95-27,75, Fe₂O₃ %3,75-6,10, K₂O %2,80-3,65, MgO %1,50-2,24 arasındadır. Kratese killer illitik karakterdedirler (%40-54), yaklaşık %30 kuvars içeriğine sahiptir ve %10 civarında kaolenit ve kloritle birlikte bulunur. Kratese killlerinde CaO düşüktür (%1,35-5,05), Fe₂O₃ %4,37-9, K₂O %2,95-4,84, MgO %1,18-1,64 arasındadır. Pişmiş numunelerin minerolojisini incelediklerinde 900°C'ye kadar illit sürekliliğini korumaktadır. İlit bozunduktan sonra, spinel (MgO.Al₂O₃) ve hersinit (FeO.Al₂O₃) ara bir faz oluşmaktadır. İlitçe zengin numuneler hersiniti oluştururlar. Karbonatça zayıf serilerde, 1000°C'de enstatit oluşmaktadır ve 1150°C'ye kadar kalmaktadır. Yüksek klorit içerikli numunelerde enstatit oluşmaktadır. Senozoik numunelerde 950°C'de gehlenit oluşmaktadır. Bu faz 1050°C'e kadar varlığını sürdürmekte, yüksek sıcaklıklarda gözükmemektedir. Senozoik seride, 1100°C'de gehlenit anortitle birlikte yer almaktadır. Anortit 1050°C'de oluşmaktadır ve 1100°C'de maksimuma ulaşmaktadır. Yüksek sıcaklıkta, baskın amorf fazın yanı sıra, müllit gibi diğer fazlarda oluşmaktadır. Eğme mukavemeti kristalin faz içeriğine bağlıdır ve direk olarak 950-1050°C arasında kalsiyum alümina silikat ve kalsiyum karbonatın yüzdesiyle ilgilidir. Sinterleme süresince hammaddelerin minerolojisi ve faz değişiklikleri arasında ilişki olmaktadır. 900 ve 1000°C arasında, partiküllerin sıkışmasını içeren, bir sinterleme prosesi meydana gelmektedir. Bu süreç tamamlanmadığı için, seramik karo bünyeler oldukça porozdur. 1000°C'ye doğru büyük porlarda artış gözükmemektedir (1-10µm arasında). Bu durum illitle kloritin bozunumuna ve öncelikle kuvars ve spinelin (hersinit şekli) kristallenmesine denk gelmektedir. 1050 ve 1100°C arasında, vitrifikasyonun başlamasıyla porozitede önemli miktarda azalma meydana gelir. Bu yüzden ortalama por çapında da önemli azalma başlamaktadır (Şekil 4.5).

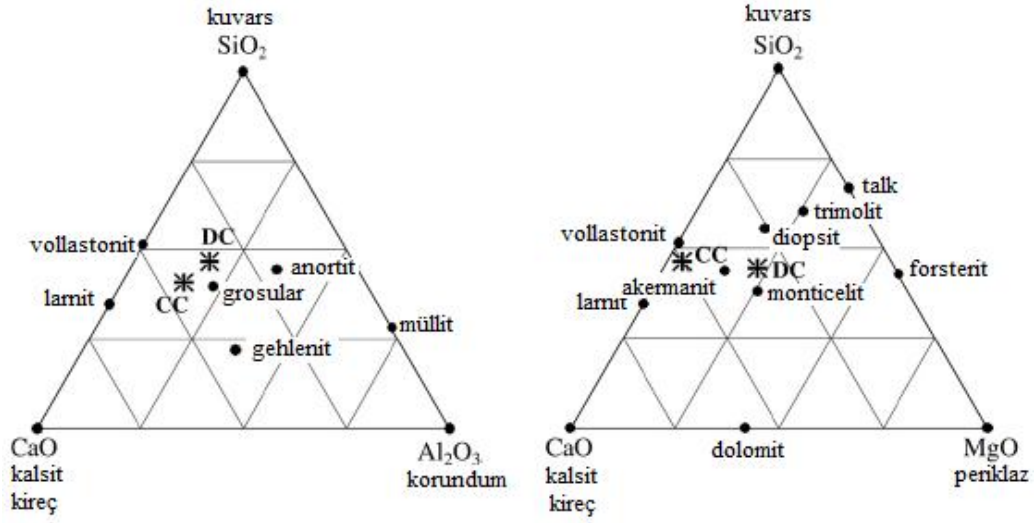


Şekil 4.5. Pişirim sıcaklığıyla ortalama por çapındaki değişiklik (Jordon 2006)

Yaptıkları çalışmada, ortalama por çapındaki değişiklik aynı anda meydana gelen zıt etkilere sahip iki faktörden kaynaklanmaktadır. Porozite sıvı fazın artmasından ve viskozitenin azalmasından azalmaktadır. Diğer yandan, bünyelerin mikroyapısal heterojenliğinin sonucu olarak, pişme sıcaklığındaki artışla, küçük porların kademeli eliminasyonu, karoların farklı mikro alanlarında diferansiyel çekmeleri beraberinde getirir ve sonuç olarak ortalama por boyut çapı artar (Jordan ve ark. 2006).

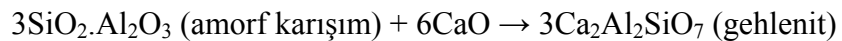
Trindade ve arkadaşları, karbonatça zengin killerin (Güney Portekiz bölgesinden) pişme süresince mineralojik ve kimyasal karakteristiklerin mineralojik dönüşümde etkisini daha iyi anlamak için çalışma yapmışlardır. Kullandıkları iki numune arasındaki temel fark, kalsitçe zengin killerde kalsit, dolomitçe zengin killerdeki dolomit kompozisyonlarıdır. Diğer fark iki numunenin kil mineralojisidir, dolomitçe zengin kil illit içerir, kalsitçe zengin kil temel olarak illitin yanında, kaolenit ve smektit içerir. Her iki kilde düşük SiO_2 , Na_2O ve çok yüksek CaO ve MgO (sadece dolomitçe zengin kil) içeriğine sahiptir. CaO ve MgO 'nun yüksek olması karbonat miktarının fazlalığı ile ilgilidir. Karbonat miktarının bünyede fazlalığının göstergesi de yüksek ateş zayıatıdır. $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ oranının yüksek olması illit içeriğinin fazlalığının ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının düşük olması kil minerallerinin baskınlığının ve ince partikül boyutunun göstergesidir. Kalsitçe zengin killerin oluşturabileceği yeni mineraller

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ sisteminde açıklanması gerekir, her iki sistemde de yüksek sıcaklık minerallerinin oluşumu görülmektedir (Şekil 4.6).

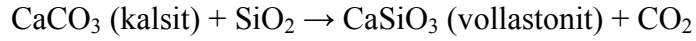


Şekil 4.6. Kalsitçe (CC) ve dolomitçe zengin killerin (DC), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ (ACS) ve MgO-CaO-SiO_2 (MCS) sistemlerinde gösterimi (Trindade 2009)

Kalsitçe zengin killerde ilk dönüşüm 300°C ' de götitin kaybolmasıyla görülür (Şekil 4.7). Götit düşük sıcaklıkta ($230\text{-}280^\circ\text{C}$) yarı kararlı bir hal almaya başlar ve hematiti oluşturmak için ayrışır ($2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Hematit 500°C ' de XRPD'de belirlenebilmesine rağmen, iyi kristallenmiş hematit 900°C 'den sonra oldukça belirgindir. Kaolenit 500°C ' de silika latislerindeki hidroksil gruplarının uzaklaşmasıyla amorf metakaolene döner ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$). 700°C 'den 800°C 'ye kadar bu fazın pik şiddeti azalmaktadır, 900°C 'de kaybolur. Anataz (TiO_2) 700°C ' den sonra ortadan kaybolur. 700°C ' de CaCO_3 pişmiş bünyeden CO_2 'in serbest kalmasıyla CaO ' e ayrışır. Kuvars 800°C ' den 1100°C ' ye aşamalı olarak ayrışır ve 1100°C ' de çok şiddetli şekilde azalır. 800°C ' ye kadar fazların ayrışması ve ortadan kaybolması cam fazın oluşumuna denk gelir. Tite ve Manitas' a göre Ca^{++} ve Mg^{++} ergitici olarak sisteme etki ettiğinden, karbonatça zengin killeri, karbonatça zayıf killere göre düşük sıcaklıkta ergimektedir. 900°C ' de yeni kristalin fazlar çekirdeklenir ve 900°C - 1100°C arasında gehlenit+vollastonit+larnit+ γ -alümina gelişir. 700°C ' den sonra, aşağıdaki reaksiyona göre illitten açığa çıkan alümina ve serbest silikayla, serbest CaO reaksiyona girerek gehleniti oluşturur.



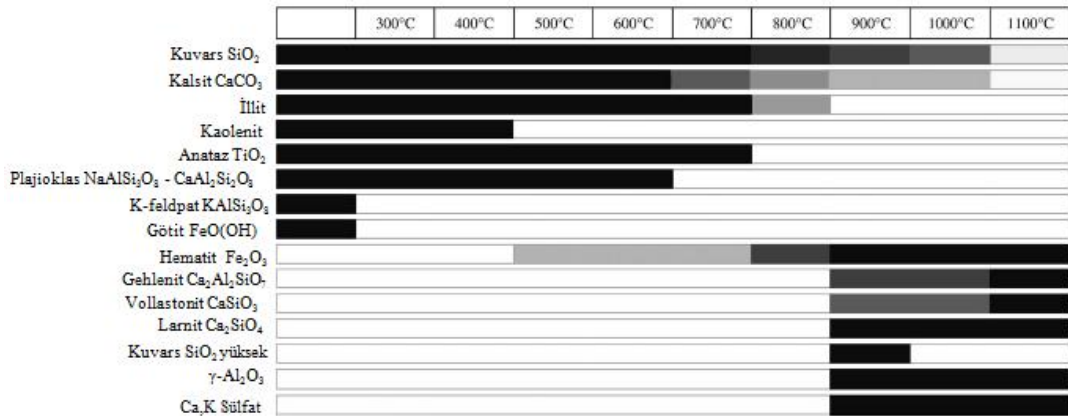
Vollastonit (CaSiO_3) diğer baskın fazdır.



Larnit (Ca_2SiO_4), kireç ve kuvars arasındaki reaksiyondan minör faz olarak oluşmaktadır.



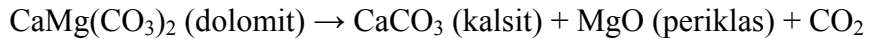
Kil minerallerinden Al' nin serbest kalmasıyla 900-1100°C arasında alümina geçiş fazı (muhtemelen γ -alümina) oluşmaktadır.



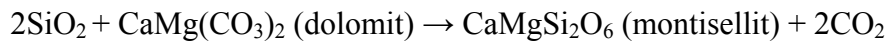
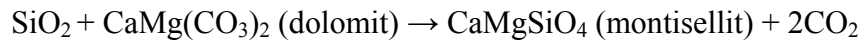
Şekil 4.7. 300-1100°C sıcaklık aralığında kalsitçe zengin killerde mineralojik dönüşüm diyagramı.

Koyu/açık çizgiler yaklaşık baskın mineralleri göstermektedir (Trindade 2009)

Dolomitçe zengin killerde, oluşan kalsit 600°C' de kristallenmeye başlayan bir geçiş fazıdır. 800°C'den sonra kaybolur (Şekil 4.8).

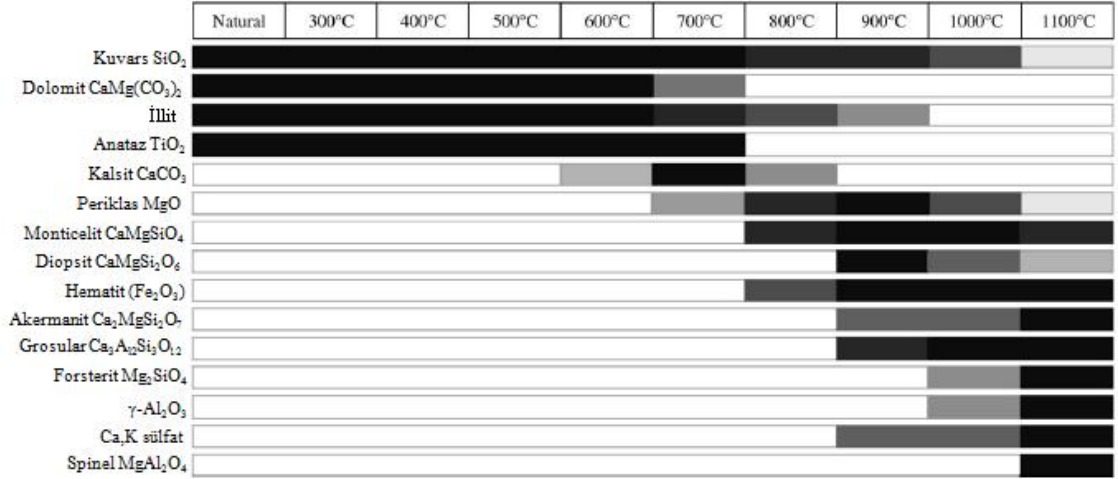


800-900°C montisellit ve diyopsit gibi kalsiyum magnezyum silikatlar oluşmaya başlar.



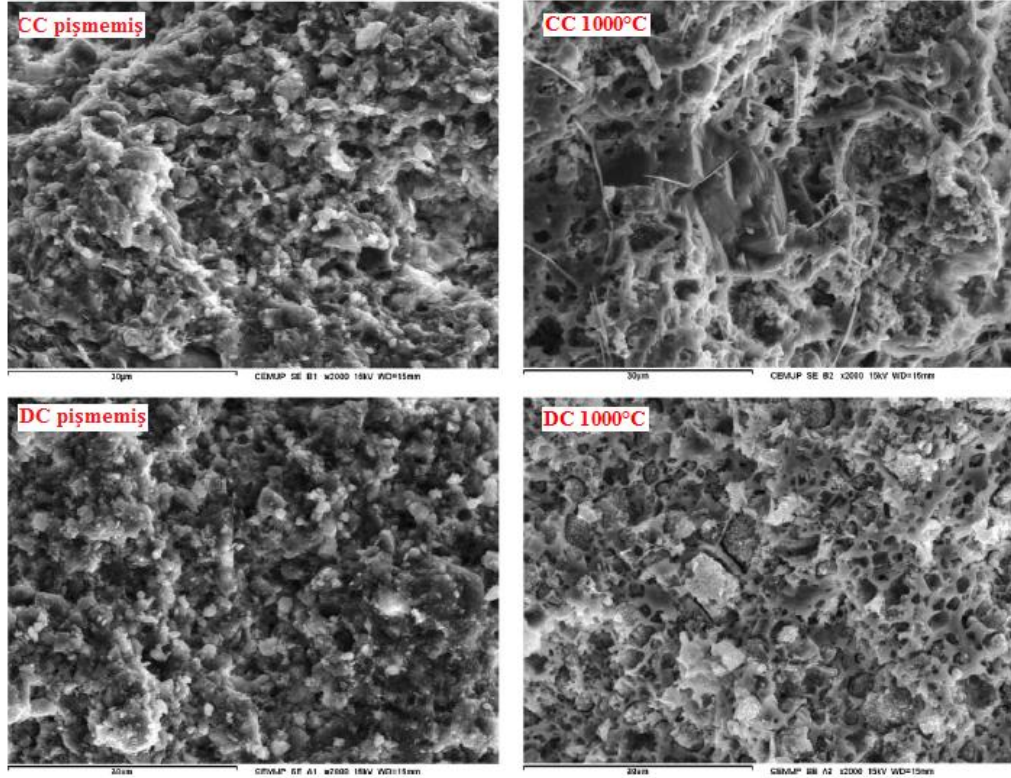
Kalsit, periklasdan daha hızlı tükendiği için, fazla MgO, kalsiyum magnezyum silikatın 1000°C' de oluşmaya başlayan forsterit gibi magnezyum silikata dönüşümüne neden olur.





Şekil 4.8 300-1100°C sıcaklık aralığında dolomitçe zengin killerde mineralojik dönüşüm diyagramı. Koyu/açık çizgiler yaklaşık baskın mineralleri göstermektedir (Trindade 2009)

Dolomit ve kalsitçe zengin killerde 1000°C’ de pişmiş ve pişmemiş arasındaki mikroyapı farkı aşağıda SEM mikroyapı fotoğraflarında görülmektedir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Kalsitçe zengin (CC) ve dolomitçe zengin (DC) killerin pişmemiş ve 1100°C’de pişmiş şekilleri (Trindade 2009)

Kristalin faz camısı yapı içersinde gömülmüştür ve ikincil poroziteler belirgin şekildedir. Dolomitçe zengin killerde, bol camısı faz ve ikincil porlar bulunmaktadır. Kalsitçe zengin killerde, camısı faz daha az baskındır, küçük granulsü fazların yanında bazı uzamış kristaller yer alır. Mg içeren sıvılar yüksek viskoziteye sahiptir ve pişmiş bünyenin porlarına kolayca giremez, dolayısıyla sıvı ve arta kalan faz arasındaki reaksiyon hızını azaltır ve vitrifikasyon aralığını genişletir. Dolomitçe zengin kilde Mg bu şekilde katkı sağlar (Trindade 2009).

Montero ve arkadaşları, taş endüstrisinden sağlanan kalsiyum karbonat atıklarını seramik karo üretiminde kullanmışlardır. Kullandıkları kil kompozisyonu kaolenit, illit, klorit, illit/smektit, klorit/smektit, kuvars ve az miktarda kalsit dolomit, hematit içermektedir. Atık ise %76 CaO, %1SiO₂ ve %23 ağırlık kaybı mevcuttur. %15, 20, 25, 30 oranında atık ekleyerek hazırlanan reçeteler 975, 1000, 1025 ve 1050°C tepe sıcaklıklarında pişirilmiştir. Oluşan fazlar Çizelge 4.2' de yer almaktadır.

Çizelge 4.2. Yaş bünyenin pişirim sıcaklığına göre, var olan ve yeni oluşan mineral fazları (c.p.s.)

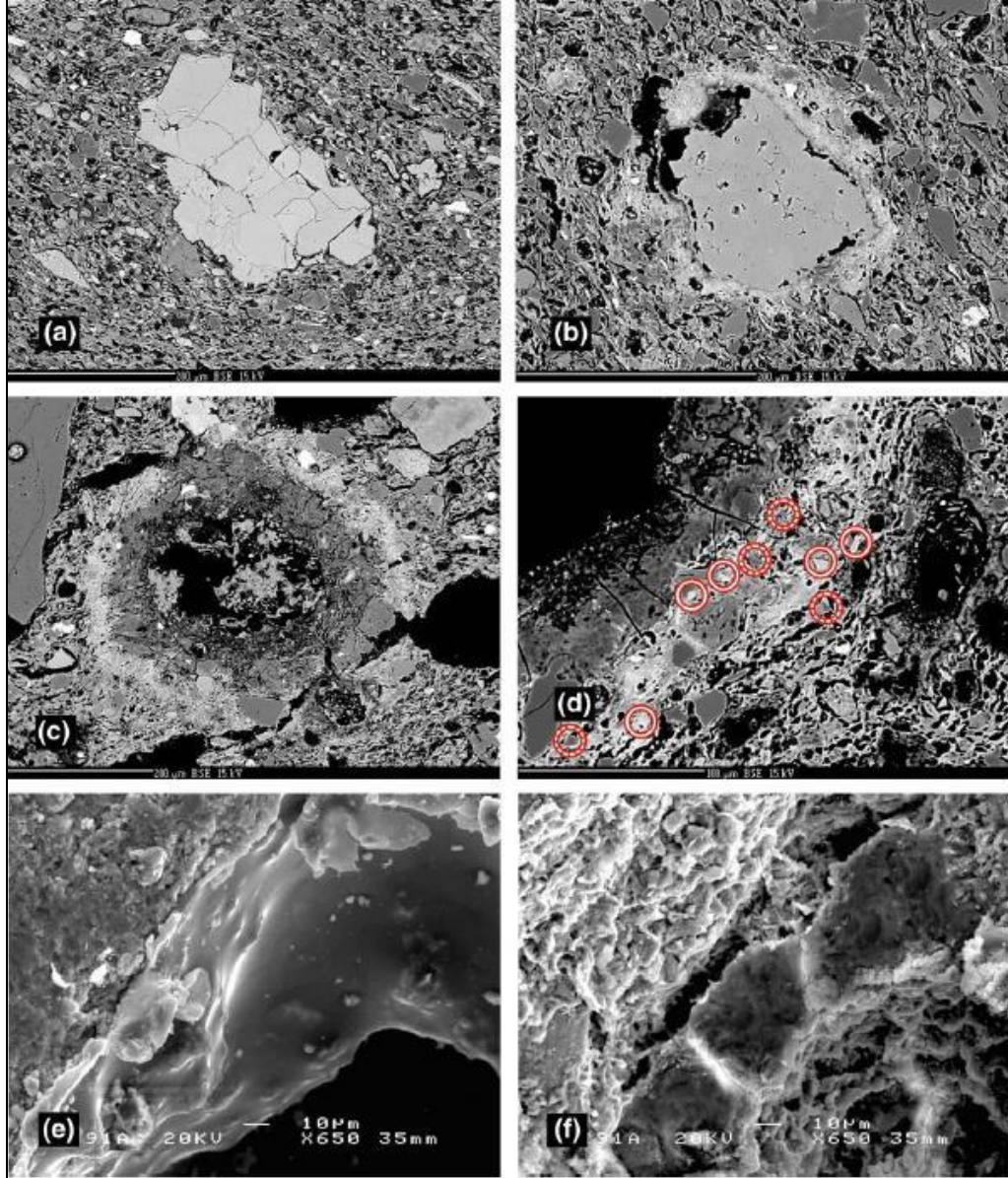
(Q=kuvars, Plg=plajiolokas, Au=Augit (Ca.Na)(Mg,Fe,Al)(Si,Al)₂O₆, Gh=gehlenit, Hm= hematit, Es=spinel, W=vollastonit, I=illit, Cc=kalsit, Or=ortoklas)

T (°C)	Mineral faz (c.p.s.)										
	Q	CaO	Plg	Au	Gh	Hm	Es	W	I	Cc	Or
975	3500	160				275			300	256	425
1000	1860	187	425		875	180	265	575		295	430
1025	1720	155	510	758	635	130					378
1050	1200		546	850	329	97					406
d(Å)	3,34	2,49	3,20	2,98	2,85	2,69	2,46	3,83	9,98	3,03	3,24

Atık miktarının artmasıyla, su emme artmakta ve eğme mukavemeti azalmaktadır (Montero 2009).

Tschegg ve ark., artan sıcaklıklarda pişen üç grup Broz çağ çömleğinin kimyasal ve minerolojik özelliklerini incelemişlerdir (grup I<600°C, grup II<650-800°C, grup III<850-1000°C). İlk grupta mineral dönüşüm meydana gelmemiştir,

grup II ve III' de karbonat reaksiyonları gözlemlenmektedir (Şekil 4.10) (Tschegg 2009).



Şekil 4.10. BSE mikroyapı görüntüsü (a) grup I reaksiyona girmemiş kalsiyum karbonat minerali, (b) grup II ilk aşama reaksiyonu hafifçe başlayan kalsiyum karbonat ayrışması, (c) grup III ilk ve ikinci aşama, yoğunlaşan karbonat ayrışması ve (d) gehlenit (noktalı yuvarlak) ve anortiti (içi boş yuvarlak) gösteren reaksiyon yapılanması (e,f) camsı ve küresel görünümlü Al-Si reaksiyon bölgeleri (Tschegg 2009)

Dana ve Das, %52 kil (kaolen), %10 kuvars, %30 potasyum feldspat ya da sodyum feldspat ve %8 zirkon içeren porselen bünye reçetesi hazırlayarak farklı sıcaklıklarda pişirip beyazlık ve diğer mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Na-feldspat içeren porselen bünye K-feldspat içeren bünyeye (zirkonlu veya zirkonsuz) göre 20°C daha düşük vitrifikasyon sıcaklığına ulaşır. Potasyum feldspar içinde albit varlığı 60°C' ye kadar sıvı oluşum sıcaklığını düşürebilir. Alumina içerikli feldspatik porselenlerde eğme mukavemeti daha yüksektir. Ice ve ark. çalışmasında farklı kuvars tane boyut dağılımına sahip kil-kuvars-K feldspat sisteminde mukavemet değişimlerini araştırmışlardır. Eğme mukavemeti 10-20µm partikül boyutlu kuvars içeren porselende daha yüksektir. Kendi çalışmalarında daha düşük Fe₂O₃ ve TiO₂'ye sahip sodyum feldspatlı bünyeler potasyum feldspatlı (KF) bünyelere göre daha yüksek L değerine sahiptir yani daha beyazdır. L değeri her iki bünyede sıcaklığın artmasıyla artar. Zirkonsuz porselen karolarda tam tersi durum geçerlidir. Sıcaklığın yükselmesiyle zirkonun opaklaştırıcı etkisi durumu tersine çevirir. Su emme, bulk yoğunluğun artmasıyla artar. Maksimum eğme mukavemetine, açık porozite sıfır olduğunda ulaşılır. NF numunesi KF'ye göre daha yüksek Young modülüne, yüksek yoğunluğa ve düşük su emmeye sahiptir (Dana 2004, Das 2003).

Chatterjee ve ark. porselen karonun faz gelişimi ve mikroyapısı üzerine sodyum ve potasyum feldspatın etkisini araştırmışlardır (Çizelde 4.3).

Çizelge 4.3. Değişen oranlarda sodyum ve potasyum feld. içeren porselen karo kompozisyonları

Hammadde	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Kil	40	40	40	40	40	40	40
Sodyum Felds.	0	10,8	21,6	27	32,4	43,2	54
Potasyum Felds.	54	43,2	32,4	27	21,6	10,8	0
Kuvars	6	6	6	6	6	6	6

Çizelge 4.4. Değişen oranlarda sodyum ve potasyum feld. içeren porselen karo özellikleri

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Küçülme(%)	6,25	6,41	6,30	6,24	6,58	6,21	6,09
Su emme(%)	1,67	0,62	0,28	0,28	0,25	0,33	0,28
MOR(N/mm ²)	37,20	41,02	51,59	48,69	45,81	48,81	48,69
Kristal faz	O,NA	O,A	H,M	H,M	H,M,K	A,NA	A,NA
α (580°C)(%)	0,425	0,430	0,419	0,424	0,409	0,410	0,409

(albit;A, sodyumlu anortit; NA, haloysit; H,muskovit; M, klintonit; K, ortoklas; O)

Kristalin fazlara bakıldığında reaksiyona girmemiş albit ve anortit gözükmemektedir (Çizelge 4.4). C5'te en düşük su emme fakat yüksek mukavemet görülmektedir. Kompozisyon 5 1-10 μ m arasında değişen ince partikül boyutuna ve 40 μ m çapında büyük porlara sahiptir. Pişme süresince oluşan sıvı faz yeterlidir. Sıvı fazın oluşumu kapalı poroda neden olmaktadır. Diğer kompozisyonlarda reaksiyona girmemiş potasyum ve sodyum feldspat vardır. Yeterli miktarda reaktif sıvı faz olmadığında, feldspat partiküllerinden bazıları reaksiyona girmeden kalır ve ayrıca kapalı porda azdır. Yüksek sodyum içeren bünye düşük su emme ve termal genişlemeye sahiptir. Düşük su emme, yüksek termal genişleme olarak bilinmesine rağmen, fakat bu çalışmada kompozisyon 5'te en düşük termal genişlemede minimum su emme görülmektedir. Bu sıra dışı durum, bu kompozisyonda yüksek amorf faz içeriğinden dolayıdır ve yapıyı ısısal olarak daha dirençli kılar (Chatterjee 2001).

Matteucci ve ark. atık soda kireç camının porselen karonun sinterleme ve teknolojik özelliklerinin etkisine bakmışlardır. İki grup reçete oluşturulmuştur. RF ve RC kodlu reçetelere %20 albitten kısılarak %5 ve %10 soda kireç camı eklenmiştir. RF kompozisyonu RC'ye göre daha düşük CaO fakat daha fazla MgO ve Na₂O içermektedir. 1200°C'de numuneler incelendiğinde RC kompozisyonunda küçülmenin daha az, su emme, kapalı porozite ve mukavemetin daha yüksek olduğu görülmektedir. Faz analizi yapıldığında kuvars, müllit, plajiolklasın yüksek ve camsı fazın düşük olduğu görülmektedir. Mukavemetin yüksek çıkması faz içeriğine bağlı olduğu anlaşılmaktadır. 1180°C'de karşılaştırıldıklarında, özellikler 1200°C'ye benzer ek olarak düşük sıcaklıktan

dolayı açık porozite daha yüksektir. Daha fazla atık cam girildiğinde (%10) 1200°C’de RF kompozisyonunda, küçülme ve kapalı porazitenin fazla, su emme ve mukavemetin düşük olduğu görülmektedir. Bünyede oluşan kuvars, plajiolas, camsı faz yüksek ve müllit düşüktür. CaO, MgO ve Na₂O’ nun yüksek olduğu kompozisyon daha düşük olana göre, küçülmesi daha fazla fakat su emme, kapalı porozite, yığınsal yoğunluk ve mukavemetin az olduğu görülmektedir. Diğer reçeteye göre kuvars ve camsı faz miktarları yaklaşık aynı, daha düşük müllit fakat daha fazla plajiolas içermektedir. 1180°C’de kapalı por miktarı fazla, faz analizinde ise kuvars ve plajiolas miktarı yüksek müllit düşük ve camsı fazı yaklaşık aynıdır (Matteucci 2002).

Tai ve ark. bağlayıcı olmaksızın plastik olmayan hammaddeler (feldispat, kuvars ve alümina içerikli çimento) kullanarak anortitli porselen bünye üretmiş ve özellikleri incelenmiştir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Değişen oranlarda hazırlanan bünye reçeteleri

	Feldispat	Kuvars	Alümina içerikli çimento
262	20	60	20
352	30	50	20
442	40	40	20
622	60	20	20

10 MPa basınç altında 3,3*5*40 mm boyutlarında hazırlanan toz preslenmiştir. Oda sıcaklığında nem atmosferinde 6, 12, 24, 48 saat tutulmuş ve yaş bünyede hidrasyon zamanının etkisi incelenmiştir. Hidrasyon zamanının artmasıyla 24 saate kadar yaş mukavemet artar ve 24-48 saat arasında sabit devam eder. Bunun sebebi yaş bünynenin yığınsal yoğunluğu 24 saate kadar artar sonra kalır. Yaş bünyede, feldispat, α -kuvars, CaAl₂O₄ ve CaAl₄O₇ fazları bulunmaktadır. CaAl₂O₄ fazı hidrasyon zamanının artmasıyla azalır ve 24 saat hidrasyon zamanında kaybolur. CaAl₄O₇ fazı kararlıdır. Diğer yandan 24 saat hidrasyonda, kalsiyum alümina silika hidrat (CaAl₂Si₂O₈.4H₂O) oluşur. Hidrasyon reaksiyonu ile bünye sertleşip, yaş bünyede mukavemeti artırır. Ayrıca yaş mukavemet feldispat içeriğinin artmasıyla ve kuvarsın azalmasıyla artar. Pişirim esnasında,

yaş bünyede bulunan CaAl_4O_7 fazı kaybolur. Feldispat, kuvars ve alümina içerikli çimentonun reaksiyonuyla oluşan camsı fazın kristallenmesiyle anortit fazı meydana gelir. Alkali oksit içeriğinin artmasıyla, camsı fazın viskozitesi düşer. Alümina-feldispat-kaolin sistemlerinde, feldispatın eklenmesiyle bünynin vitrifikasyon sıcaklığı düşer. Fakat, feldispat miktarının artmasıyla düşen viskozite bünye içerisinde pora sebep olur. Artan feldispat miktarıyla por boyutu artar. Feldispat içeriğinin artmasıyla yoğunluğun azalması, pişme esnasında camsı fazın viskozitesinin düşmesiyle bünyede por oluşumuna bağlanır. Büyük porlar eğme mukavemetini azaltır. Pişmiş bünyede oluşan anortit fazının yoğunluğu ($2,76 \text{ g/cm}^3$), müllite ($3,16 \text{ g/cm}^3$) göre daha düşüktür. Eğme mukavemeti %30 feldispat içerikli bünyeye kadar artmakta sonra azalmaktadır. Bunun sebebi, kuvars bünyede iskelet görevi üstlenmekte ve uygun kuvars miktarı mukavemeti arttırmaktadır. Bünyede feldispatın daha az yani kuvarsın daha fazla olması, camsı fazın içinde kuvars iskelet yapısını arttırır. Kuvars içeriği fazla olan bünyede az miktarda kristobalit oluşmaktadır. Kristobalitin termal genleşme katsayısı kuvarstan daha yüksektir. Carty ve Senapati'ye göre, kristobalit içeren bünynin mukavemetinin yüksek olması, kristobalit tanelerinin kuvars tanelerinden küçük olmasıyla açıklanmıştır. Kristobalit, soğuma süresince daha az gerilim yaratır. Çünkü kristobalitin dönüşüm sıcaklığı ($225\text{-}250^\circ\text{C}$), kuvarsın dönüşüm (573°C) sıcaklığından daha düşüktür. Feldispat içeriğinin artmasıyla doğrusal küçülme azalmaktadır. Camsı faz miktarı arttığında camsı fazın viskozitesi düşer ve pişirim esnasında düşük camsı faz viskozitesinden dolayı por oluşur. Feldispatın artmasıyla oluşan büyük porlar çekmeyi düşürür ve su emmeyi arttırır (Tai 2002).

5. DUVAR YER KAROSU BÜNYELERİNİN SİNERLEME DAVRANIŞI

5.1. Sinterlemenin Temelleri

Sinterleme, seramik tozlarının bir arada durması için gerekli olan çekici kuvvetleri yaratan partiküller arası bağlanmayı sağlar.

Sinterleme yüksek sıcaklıkla uyarılan atomsal hareketliliğin bir sonucudur. Sinterlemede itici güç toplam yüzey enerjisini azaltmaya yöneliktir. Toplam enerjinin azalması aşağıdaki formülle gösterilebilir.

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma \Delta A \quad (5.1)$$

Arayüzey enerjisindeki değişim ($\Delta\gamma$), yoğunlaşmadan ve kalınlaşmadan dolayı arayüzey alanındaki alanındaki değişimden kaynaklanmaktadır.

Birim hacimdeki yüzey enerjisi partikül boyutuyla ters orantılıdır. Bu nedenle küçük partiküller daha fazla enerjiye sahiptir ve büyük partiküllere göre daha hızlı sinterlenmektedir. Buna rağmen, yüzey enerjisinin tamamı sinterleme için itici güç olarak uygun değildir. Bir kristalli katı için, neredeyse her partikülün birbiri ile teması ile tane sınır enerjisiyle ilgili olarak bir tane sınırı gelişir. Tane sınırları yüksek atomsal hareketliliğe sahip hatalı bölgeler olduğu için, bu tane sınırları atomsal hareketliliği açıklamak için önemlidir.

Sinterleme süresince, kütlenin taşınımıyla gerçekleşen boyun oluşumu toplam yüzey alanının azalmasıyla, yüzey enerjisini azalttığı için istenen bir durumdur. Genellikle difüzyon prosesi baskındır. Difüzyon, atom veya iyonların bulundukları bölgelerden diğer uygun alanlara hareket edebilmeleri için gerekli aktivasyon enerjisine eşit veya daha fazla enerjiye sahip olmalarına bağlıdır. Bu durum Arrhenius denklemiyle açıklanabilir.

$$N/N_0 = \exp(-E/kT) \quad (\text{Arrhenius denklemi}) \quad (5.2)$$

N/N_0 = Aktive olmuş atomların toplam atomlara oranı

E = Gerekli olan aktivasyon enerjisi

k = Boltzmann sabiti

T = Mutlak sıcaklık

Denkliğe göre, sinterleme yüksek sıcaklıklarda uygun bölgelerin ve etkin atomların sayısındaki artıştan dolayı daha hızlı olmaktadır.

Sinterleme ile meydana gelen geometrik değişme, başlangıç, orta ve son aşamalar olmak üzere üç kısma ayrılır.

Sinterleme boyunca çeşitli kütle taşınım yolları etkindir. Yüzey ve yığınsal prosesler arasında karakteristik fark vardır. Yüzey taşınımı yoğunlaşma sağlamaksızın taneler arası bağlanma sağlarken, yığınsal taşınım yoğunlaşmayı sağlar. Yığınsal taşınım prosesi yüksek sıcaklıklarda daha etkindir. Yığınsal taşınım mekanizması, hacim difüzyonu, tane sınır difüzyonu, plastik akışı ve viskoz akışı içerir. Amorf malzemeler viskoz akışla sinterlenir. Partiküller, partikül boyutu ve malzeme viskozitesine bağlı olarak belirli hızda birleşir. Viskoz akış tane sınırlarında camsı faz içeren kristal seramiklerde de mümkündür.

5.2. Başlangıç Aşaması Sinterleme Modeliyle Belirlenen İzotermal Boyun Gelişimi

Genel sinterleme modelleri, X/D oranıyla belirlenen izotermal boyun gelişimi üzerine odaklanır.

$$(X/D)^n = Bt / D^m \quad (5.3)$$

X = boyun çapı

D = partikül çapı

t = izotermal sinterleme zamanı

B = malzeme ve geometrik sabitlerin toplamı

n , m ve B değerleri, kütle taşınım mekanizmasına bağlı olan değerlerdir.

Çizelge 5.1. Sinterleme başlangıç aşaması denkliği: $(X/D)^n = Bt / D^m$ için terimler

Mekanizma	n	m	B(a)
Viskoz akış	2	1	$3\gamma/(2\eta)$
Plastik akış	2	1	$9\pi\gamma b D_v / (kT)$
Buharlaşma- yoğunlaşma	3	1	$3P\gamma / \rho^2[\pi M / (2kT)]^{1/2}$
Latis difüzyonu	5	3	$8D_v\gamma\Omega / (kT)$
Tane sınırı difüzyonu	6	4	$20\delta D_b\gamma\Omega / (kT)$
Yüzey difüzyonu	7	4	$56D_s\gamma\Omega^{4/3} / (kT)$
(a)	γ , yüzey enerjisi; η , viskozite; b , Burgers vektörü; D_v , hacim difüzyonu;		

k, Boltzmann sabiti; T, mutlak sıcaklık; P, buhar basıncı; ρ , teorik yoğunluk; M, molekül ağırlığı; Ω , atomik hacim; δ , tane sınırı genişliği; D_b , tane sınırı difüzivitesi; ve D_s , yüzey difüzivitesi

Genellikle bu model, $X/D < 3$ olduğu durumlar için söz konusudur. Çok kesin olmamasına rağmen, yukarıdaki denklik bazı anahtar proses faktörleriyle izah edilebilir.

- Daha küçük tane boyutuyla, daha hızlı sinterleme elde edilir.
- Bütün durumlarda, sıcaklık üstel bir terim olarak gözükmektedir, küçük sıcaklık değişimleri büyük etkiler yaratır.
- Zaman, sıcaklık ve partikül boyutuyla karşılaştırıldığında küçük bir etkiye sahiptir.

Sinterlemenin başlangıç aşaması süresince meydana gelen çekmeyi, benzer bir kinetik kuralla gösterilebilir:

$$(\Delta L / L_0)^{n/2} = Bt / (2^n D^m) \quad (5.4)$$

$n/2 = 2,5-3$ arasında bir değerdir

D = partikül boyutudur

t = izotermal zaman

B = sıcaklığa bağlı bir parametredir

$$B = B_0 \exp(-Q / kT) \quad (5.5)$$

k = Boltzmann sabiti

T = mutlak sıcaklık

B_0 = sistemin geometrisine, atomik titreşim frekansına, atomik boyuta ve yüzey enerjisine bağlı olan sabitlerin toplamıdır.

Q = aktivasyon enerjisi

5.3. Sinterleme Başlangıç Aşaması İki Partikül Modeli

5.3.1. Geometrik ilişki

Farklı boyutlarda kompleks şekilde partiküllerin yoğunlaşmış toz halindeki sinterlenmesi basit bir biçimde açıklanamaz. Fakat, partiküllerin aynı boyutta ve küresel olduğu farz edilirse, tozların sinterlenmesi, Şekil 5.1’de gösterildiği gibi iki partikül arasındaki sinterlenme olarak açıklanabilir. Sinterlemenin arkasındaki

itici güç, boyun geometrisi ve boyutu tarafından tanımlandığı için, ilk olarak boyun etrafındaki geometrik ilişkinin açıklanması gerekmektedir.

Şekil 5.1’de 2 küresel partikül için geometrik modelleri görülmektedir: (a) çekmenin olmadığı ve (b) çekmenin olduğu. Şekil 5.1 (a)’da, partiküller arası uzaklık değişmez fakat sinterleme zamanının artmasıyla boyun boyutu artar. (b)’de, sinterleme süresinin artmasıyla, partiküller arasında gerçekleşen malzeme transportuyla boyun boyutu artar ve çekmeyle sonuçlanır. (a) Partiküller arası dihedral açı 180° olursa, sinterleme süresince tane boyutu değişmez.

$$V = \frac{\pi x^4}{4a} \quad (5.6)$$

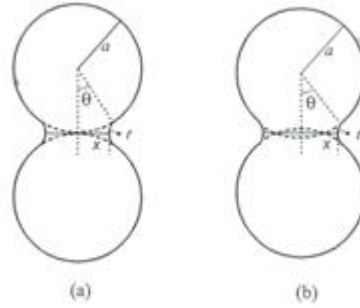
V = boyun hacmi

x = boyun yarıçapı

a = partikül yarıçapı

(b) Dihedral açı 180° den da küçükse, r değeri (boyun eğiminin çapı) daha büyüktür. Çekmenin olmadığında r değeri aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$r \approx \frac{x^2}{2a(1 - \cos \frac{\theta}{2})} \quad \left(\frac{x}{2a} \ll 1 \right) \quad (5.7)$$



Şekil 5.1. Başlangıç aşaması sinterlemesi için 2 partikül modeli (a) çekmenin olmadığı ve (b) çekmeli

5.3.2. İki Partikül Modelinde İtici Güç ve Sinterleme Mekanizması

Partikül yüzeyinin eğimliliğine paralel durum olan buhar basıncı, boşluk konsatrasyonu, yığınsal basınç sinterlemenin itici gücüdür. Şekil 5.1’deki geometri için, ΔP aşağıdaki şekildedir.

$$P = P_0 \left(1 + \frac{2\gamma V_m}{RT_r} \right) \quad (\text{Young Laplace Denklemi}) \quad (5.8)$$

P= buhar basıncı

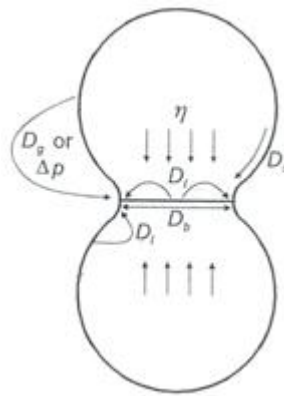
P₀= düz yüzey için denge buhar basıncı

V_m= molar hacim

Partiküller arasındaki eğimlilikten dolayı malzemede taşınım gerçekleşir. Fakat baskın mekanizma, örneğin verilen bir sistem için partikül boyutu, boyun çapı, sıcaklığı ve zamana bağlıdır. Örneğin viskoz akış ile gerçekleşen bulk malzemedeki akışla veya atomların hareket etmesiyle tane sınırlarından malzeme taşınımıyla, partiküller arası mesafe azalır.

Çizelge 5.2. Sinterlemede taşınım şekli ve ilgili parametreleri içeren tablo

Taşınım Şekli	Kaynak	Taşınım Yeri	İlgili parametre	Yoğunlaşma/ Tane büyümesi
Latis Difüzyonu	Tane sınırı	Boyun	Latis difüzivitesi, D_l	Yoğ.
Tane sınırı Difüzyonu	Tane sınırı	Boyun	Tane sınırı difüzivitesi, D_b	Yoğ.
Viskoz akış	Tane	Boyun	Viskozite, η	Yoğ.
Yüzey difüzyonu	Tane yüzeyi	Boyun	Yüzey difüzivitesi, D_s	T.B.
Latis difüzyonu	Merkezler arası bölge	Boyun	Latis difüzivitesi, D_l	Yoğ.
	Merkez dışındaki bölge	Boyun	Latis difüzivitesi	T.B.
Gaz fazı transportu				
Buharlaşma/yoğunlaşma	Tane yüzeyi	Boyun	Buhar basıncı farkı Δp	T.B
Gaz difüzyonu	Tane yüzeyi	Boyun	Gaz difüzivitesi, D_g	



Şekil 5.2. Sinterleme süresince malzeme transport yolları

5.4. Sinterlemenin Ara ve Son Aşaması

Başlangıç aşamasından sonra, sinterleme için itici güç değişir ve orta aşama modelinde;

$$f_s = f_i + B_i \ln(t/t_i) \quad (5.9)$$

f_s = sinterlenmiş yoğunluk kesri

f_i = ikinci aşama başladığındaki yoğunluk kesri

B_i = sistemin geometrisine, atomik titreşim frekansına, atomik boyuta ve yüzey enerjisine bağlı olan sabitlerin toplamıdır.

t_i = orta aşamanın başlama zamanı

t = zaman ($t > t_i$)

Orta aşama, sinterlenmiş yapının özelliklerini belirlemede oldukça önemlidir.

İkinci aşama, tane büyümesiyle yoğunlaşmanın birleşmesiyle karakterize edilir.

Esas tane boyutu G aşağıdaki denklige göre artar,

$$G^3 = G_0^3 + Kt \quad (5.10)$$

G_0 = başlangıç tane boyutu

$K = 4$ ve 5 denklemindeki B faktörüne benzer ısı olarak etkin bir parametre (Randall).

Bu aşamada, por fazı matris boyunca üç tane köşesiyle kesişen birbirine vağlı kanallar oluşturur. Yani por fazı sürekli hale gelir ve porların hepsi tane sınırlarında kesişir. En çok yoğunlaşmanın görüldüğü bölgedir. Gözeneklerin birbirinden uzaklaşarak izole olmalarıyla bu evre sona erer (Coble). Coble, ara evreyi sürekli por kanalı modeli olarak tanımlamıştır. Birim uzunluk başına atom akışını aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

$$J_{atom} = 4\pi \left(\frac{D}{RT} \right) \Delta \sigma \quad \Delta \sigma = \frac{\gamma}{2r} \quad (5.11)$$

Atom veya malzeme akışı için yoğunlaşmaya sebep olan iki mekanizma vardır:

1) Latis difüzyonu

2) Tane sınırı difüzyonu

Son evre, por fazının iyice sıkışması ile başlar. Tercih edilen yapı neredeyse küresele yakın kapalı porların dört tane köşelerinde oluşmasıdır. Bu porlar kararlı bir şekilde boyutları sifıra inene kadar sürekli küçülür. Dört tane köşelerinde yer alan porlar elimine edildiğinde sinterleme prosesi tamamlanmış

demektir ve bu yüzden bu görünüm sinterlemenin son aşaması olarak açıklanır. Son evre latis difüzyonunu kapsar. Yoğunlaşma hızı aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

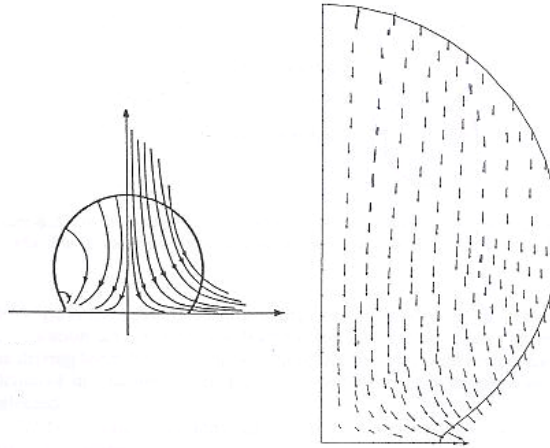
$$\frac{dp}{dt} = 288 \frac{\pi D \gamma V m}{RT G^3} \quad (5.12)$$

Bu denkleme göre yoğunlaşma hızı, G^3 ile ters orantılıdır. Coble'ın modelinde tane sınırının yoğunlaşmada atom kaynağı olarak dikkate alınmaması önemli bir eksiklik olduğundan Herring ölçekleme kanunundan yararlanılmaktadır (Kang 2005).

$$\frac{dp}{dt} = 735 \frac{Db \cdot \delta b \cdot \gamma s \cdot V m}{R \cdot T \cdot G^4} \quad (5.13)$$

5.5. Viskoz Akış Sinterlemesi

Eğer yeterince yüksek fazda sıvı faz varsa bu durumda kompaktın yoğunlaşması tane sıvı karışımının ağıdalı (viskoz) akmasıyla gerçekleşir. Tane şeklinde, yoğunlaşma sırasında herhangi bir değişiklik olmaz. Viskoz veya sıvı fazda her yerde akış vardır, katı halde ise taşınım farklıdır. Viskoz sinterlemede malzeme taşınımı viskoz akış ile gerçekleşir.



Şekil 5.3. Viskoz akışla gerçekleşen yoğunlaşma

Sıvının ve camın viskoz deformasyonu uygulanan gerilime bağlı olarak, tamamen izotropiktir. Atomik yapıdan ve non-kristal camdan ya da sıvının kompozisyonundan bağımsız değildir. Bir gaz da, viskoz akış gaz moleküllerinin transferiyle gerçekleşir ve momentumu bir düzlemden diğerine düzgün şekilde

gerçekleşir. Bu yüzden farklı gazlar arasındaki viskozite farkı azdır. Bir gazın viskozitesi sıcaklıkla artar ve yoğunluktaki izotermal değişiklikler, viskozite üzerinde az bir etkiye sahiptir. Sıvılar içinse tamamen zıt bir durum geçerlidir; farklı sıvılar farklı viskozitelere sahiptir, sıcaklığın artması ile viskozite azalır ve yoğunluk fark edilir biçimde değişir. Mutlak hız teorisine göre, viskoz akış, yüksek enerjili geçiş durumunun baskın olduğu bir hız süreci olarak görülmektedir. Uygulanan stress tarafından enerji bariyerini aşan bir geçişe meyillidir. Viskozite için tanımlanan standart davranış,

$$\eta = \frac{\tau \cdot \exp(\Delta E/kT)}{2v \cdot \sinh(\tau \cdot V/2kT)} \quad (5.14)$$

τ =kayma stresi

ΔE =stres olmadığındaki enerji bariyeri yüksekliğı

v =

V =akış hacmi

Küçük bir stres durumunda ($\tau V \ll 2kT$), bu modeldeki viskozite stresten bağımsız durumdadır; stres arttığında, sıcaklığın artmasıyla viskozitenin artması gerekir. Stresin az olduğu durumdaki deneysel ifade aşağıdaki şekildedir (Kingery ve ark. 1976).

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (5.15)$$

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, Termal Seramik A.Ş. tarafından, kullanılan hammaddeler temin edilmiş ve şekillendirilmesi yapılmıştır. Sinterlenmesi ve ilgili tüm testlerin yapılması Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ve Seramik Araştırma Merkezi laboratuvar şartlarında yapılmıştır.

6.1.Kullanılan Cihazlar

Hammadde tartımında Sortorious marka terazi, öğütme işlemlerinde 1 kg kuru madde kapasiteli laboratuvar tipi alümina bilyalı porselen değirmen kullanılmıştır. Kurutma işlemleri Gabrielli marka etüvde, şekillendirme işlemi Nannetti marka laboratuvar tipi tek yönlü preste yapılıp, şekillendirme sonrası oluşturulan tabletler Nüve marka laboratuvar tipi etüvde 110°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Kurutulan ve pişmiş bünyelerin kuru mukavemet değerleri Gabrielli CR5 marka cihazda üç noktalı eğme testine tabi tutularak ölçülmüştür. Numuneler, SITI marka rulolu fırında pişirilmiştir. Pişmiş bünyelerin renk ölçümleri Minolta CR 300 Colormeter marka cihaz ile yoğunluklar Archimed terazisinde, faz analizi Rigaku Rint 2200-H serisi x-ışınlarını difraktometresinde (XRD), kimyasal analizler Rigaku ZSX Primus marka ve model XRF cihazında, mikroyapıların incelenmesi ve EDX analizleri Zeiss marka taramalı elektron mikroskopunda (SEM) yapılmıştır. Bünyelerin sinterleme davranışları Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka çift kameralı non contact optik dilatometre cihazı kullanılarak incelenmiş ve ısı genleşme davranışları Netzsch marka 402 EP model dilatometre kullanılarak belirlenmiştir.

6.2.Hazırlanan Çamurlara Uygulanan Testler

Duvar karo bünye çamurlarının litre ağırlığı, akma zamanı, 45 µm üzeri % elek bakiye ve tane boyut dağılımları ölçülmüştür.

6.2.1.Litre ağırlığı ölçümü

Hazırlanan çamurların litre ağırlığı TSE tarafından kalibrasyonu yapılmış darası 200 g olan 100 cm³'lük metal piknometre kullanılarak ölçülmüştür. Kuru

ve temiz olan piknometre içerisine çamur doldurulur, piknometrenin delikli kapağı kapatılır. Kapakta bulunan delikten tasan çamur temizlendikten sonra piknometre tartılır. Tartım sonucundan piknometrenin darası çıkarılır ve kalan sonuç g/l cinsinden ifade edilmek üzere 10 ile çarpılır.

6.2.2.Akma zamanı ölçümü

Hazırlanan çamurların akma zamanı ölçümü TSE tarafından kalibre edilmiş 4 mm çaplı deliğe sahip fort-cup kullanılarak yapılmıştır. Deliği kapalı tutulan fort-cup içerisine iyice karıştırılmış çamur doldurulur. Fort-cup'ın deliği açıldığında es zamanlı olarak kronometre çalıştırılır. Kap içerisindeki çamur boşalır boşalmaz kronometre durdurulur. Kronometreden okunan değer çamurun saniye cinsinden akma zamanını verir.

6.2.3.Elek bakiye ölçümü

100 g çamur içerisindeki kuru malzeme miktarı etüvde kurutularak belirlenir. 100 g çamur 45 µm'lik elek üzerine dökülür, elek üzerindeki çamur su ile iyice yıkanır. Elek üzerindeki malzeme pipet yardımı ile alüminyum folyo üzerine alınır ve etüvde kurutulur. Elde edilen bu değerler Denlem (6.1)'de yerine koyularak % elek bakiye değeri bulunur.

$$\% \text{ Elek Bakiye Değeri} = (B/M) * 100 \quad (6.1)$$

B= 100 g çamurun 45 µm üzeri elek bakiye değeri

M=100 g çamurun içerisindeki kuru malzeme miktarını temsil etmektedir.

6.2.4.Şekillendirme ve Kurutma

Çalışmanın laboratuvar ölçekli denemeleri aşamasında oluşturulan granüller Nannetti marka laboratuvar tipi tek yönlü preste, 380 kg/cm³ spesifik basınçta, 55 mm x 100 mm x 8mm boyutlarında tabletler haline getirilmiştir. Şekillendirme sonrası oluşturulan tabletler Nüve marka laboratuvar tipi etüvde 110°C sıcaklıkta kurutulmuştur.

6.2.5.Şekillendirme Sonrası Uygulanan Testler

Şekillendirme ve kurutma sonrası bütün ham bünyelerin kuru mukavemet ve yoğunluk değerleri ölçülmüştür.

6.2.6.Kuru mukavemet ölçümü

Kurutulan bünyelerin kuru mukavemet değerleri Gabrielli CR5 marka cihazda üç noktalı eğme testine tabi tutularak ölçülmüştür. Bünyeler cihazdaki alt mesnetler üzerine iki tarafta eşit pay kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Kırılma esnasında üst mesnedin uygulamış olduğu kuvvet değeri (P) tespit edilmiştir. Bu değer ve gerekli olan diğer değerler Denklem (6.2)'de yerine konularak bünyelerin kuru mukavemet değerleri hesaplanmıştır.

$$\sigma = \left(\frac{3xPxL}{2xbxd^2} \right) \text{N/mm}^2 \quad (6.2)$$

σ : Kırılma mukavemeti (N/mm^2)

P : Kırılma kuvveti (N)

L : Mesnetler arası mesafe (mm)

b : Numunenin kırılan yüzeyini uzunluğu (mm)

d : Numunenin kırılan bölgesini kalınlığı (mm)

6.2.7.Ham yoğunluk ölçümü

Hazırlana ham bünyelerin yoğunluk değerleri civalı porozimetre kullanılarak ölçülmüştür. Karoların 9 ayrı kısmından alınan 2 cm x 2 cm boyutlarındaki numunelerin ilk olarak cıva üstünde ağırlığı ($Cü$) ölçülür. Daha sonra aparat yardımıyla numunenin cıva içerisinde askıda ağırlığı (Ca) ölçülür. Aparatın cıva içerisindeki ağırlığı (Ma) da ölçüldükten sonra bulunan değerler Denklem (6.3)'te yerine konularak bünyelerin ham yoğunlukları (ρ_{ham}) g/cm^3 cinsinden elde edilir.

$$\rho_{ham} = \frac{Cü}{Ca - Ma} \rho_{civa} \quad (6.3)$$

Burada, ρ_{civa} ; cıvanın özgül ağırlık degerini temsil etmektedir.

6.2.8. Pişirme

Şekillendirme ve kurutma süreci tamamlandıktan sonra bütün bünyeler 1155°C tepe sıcaklığına 35 dakika pişirim süresine sahip olan fırın rejimiyle, pişirilmiştir.

6.3. Pişirme Sonrası Uygulanan Testler

Pişirme işlemi sonrasında bünyelerin pişme küçülmesi, su emme, bulk yoğunluk, teorik yoğunluk, açık porozite, kapalı porozite, kırılma mukavemeti ve renk değerleri ölçülmüştür.

6.3.1. Pişme küçülmesi ölçümü

Küçülmenin bilinmesi, kuruma ve pişme sırasında malzemenin istenen boyutlarda olabilmesi için kalıp boyutlarının bu küçülmelere göre ayarlanmasına imkân sağlar. Seramik mamullerin kurutulduklarında bünyelerinin küçülmesi, şekillendirme suyunun bünyeden uzaklaşması ile açıklanabilir. Hammadde tanecikleri arasındaki su sıcaklık ile bünyeden uzaklaşınca taneler birbirine yaklaşarak küçülme olur. 55 mm x 100 mm x 8mm boyutlarında tabletlerin pişme küçülme değerleri pişirim öncesi ve pişirim sonrası boyutlarının kumpas yardımıyla ölçülerek, elde edilen değerlerin Denklem (6.4)'de yerine koyulmasıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = \left(\frac{l_1 - l_2}{l_1} \right) \times 100 \quad (6.4)$$

l_1 : Kuru numune boyu (mm)

l_2 : Pişmiş numune boyu (mm)

6.3.2. Deformasyon davranışının belirlenmesi

Bünyelerin deformasyon davranışları Misura Flex 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka ve model fleksmetre cihazı kullanılarak incelenmiştir. 86 mm uzunluk, 6 mm kalınlığında hazırlanan iki alümina destek üzerine yerleştirilen pişmiş numunelerin orta noktaları kameralar aracılığıyla takip edilerek ısı işlem süresince (+) ya da (-) yöndeki deformasyon davranışları incelenmiştir.

6.3.3. Su emme, Bulk (yığınsal) yoğunluk ve açık porozite (% görünür porozite) ölçümü

Pişirme sonrası bünyelerden kesilen numunelerin su emme, bulk yoğunluk ve açık porozite değerleri Archimed prensibine göre ölçülmüştür. Buna göre numuneler tartımları yapıldıktan sonra bir beher içerisinde 4 saat kaynatılmış ve beherde soğuyana kadar bekletilmiştir. Numuneler beherden çıkarıldıktan sonra su içerisinde askıda tartımları alınmıştır. Daha sonra bir güderi yardımıyla yüzey suyu silinmiştir. Yüzey suyu silinen numunelerin tekrar tartımı yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Denklem (6.5)– (6.6)- (6.7)’de yerine konularak numunelerin % su emme, bulk yoğunluk ve % açık porozite değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su emme} = \left(\frac{W - D}{D} \right) \times 100 \quad (6.5)$$

D: Numunelerin kaynatma öncesi kuru ağırlığı

W: Numunelerin kaynatma sonrası yas ağırlığı

$$\text{Yığınsal (Bulk) yoğunluk} \quad B = \left(\frac{W_a}{W_c - W_b} \right) \times D_{H_2O} \quad (6.6)$$

$$\% \text{ Açık Porozite (görünür gözenek)} \quad P = \left(\frac{W_c - W_a}{W_c - W_b} \right) \times 100 \quad (6.7)$$

W_a : Numunelerin kaynatma öncesi kuru ağırlığı

W_c : Numunelerin kaynatma sonrası yas ağırlığı

W_b : Numunelerin su içerisinde (askıda) ağırlığı

D_{H_2O} =Suyun özgül ağırlığı

6.3.4. Teorik yoğunluk ve kapalı porozite ölçümü

Pişirilen bünyelerin teorik yoğunlukları Quantochrome Multi Pycnometer marka Helyum piknometre cihazı kullanılarak saptanmıştır. Elde edilen teorik yoğunluk değerleri ve daha önce belirlenmiş olan bulk yoğunluk değerleri Denklem (6.8)’ da yerine konularak bünyelerin sahip olduğu toplam porozite miktarları belirlenmiştir. Toplam porozite değerleri ve yine daha önce hesaplanmış

olan açık porozite değerleri Denklem (6.9)'de yerine konularak bünyelerin kapalı porozite miktarları hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Toplam porozite} = \left(1 - \frac{\text{Bulkyogunluk}}{\text{Teorikyogunluk}}\right) \times 100 \quad (6.8)$$

$$\% \text{ Kapalı porozite} = \text{Toplam porozite} - \text{Açık porozite} \quad (6.9)$$

6.3.5.Kırılma mukavemeti ölçümü

Numunelerin pişmiş mukavemeti TS EN ISO 10545-4 standardına göre Gabrielli CR5 marka cihazda üç noktalı eğme testine tabi tutularak ölçülmüştür. Bünyeler cihazdaki alt mesnetler üzerine iki tarafta eşit pay kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Kırılma esnasında üst mesnedin uygulamış olduğu kuvvet değeri (P) tespit edilmiştir. Bu değer ve gerekli olan diğer değerler Denklem (6.10)'da yerine konularak pişmiş bünyelerin kırılma mukavemet değerleri hesaplanmıştır.

$$\sigma = \left(\frac{3xPxL}{2xbxd^2} \right) \text{N/mm}^2 \quad (6.10)$$

σ : Kırılma mukavemeti (N/mm²)

P : Kırılma kuvveti (N)

L : Mesnetler arası mesafe (mm)

b : Numunenin kırılan yüzeyini uzunluğu (mm)

d : Numunenin kırılan bölgesini kalınlığı (mm)

6.3.6.Renk ölçümü

Pişmiş bünyelerin renk ölçümleri Minolta CR 300 Colormeter marka cihaz ile yapılmıştır. Tüm pişmiş bünyelerin üzerinde yapılan renk ölçümleri sonucunda L, a ve b değerleri belirlenmiştir. Burada ölçülen L, a ve b değerleri aşağıdaki renkleri ifade etmektedir. Burada L beyazlık (siyah(0)→beyaz (100)), +a kırmızılık, -a yeşillik, + b sarılık, -b mavilik değerlerini ifade etmektedir.

6.3.7.Sinterleme Davranışları

Bünyelerin sinterleme davranışları Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka çift kameralı non-contact optik dilatometre cihazı kullanılarak

incelenmiştir. Cihaz yüksek ısıtma hızlarına çıkabilmekte endüstriyel pişirim rejimlerinde analiz yapmaya olanak tanımaktadır. Endüstriyel uygulamalar öncesi numunenin sinterleme davranışlarını incelemeye son derece kolaylık sağlamaktadır. Cihazda numuneye temas eden bir aksamın bulunmaması geleneksel dilatometrelere oranla ölçümlerde daha doğru sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır. Cihazda bulunan kameralardan bir tanesi numunenin üst yüzeyine diğeri alt yüzeyine odaklanmaktadır. Bu sayede sıcaklıkla birlikte numunede meydana gelen boyutsal değişimler incelenebilmektedir Sinterleme davranışlarını incelemek üzere ham bünyelerden 15 x 5 x 5 mm boyutlarında numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin sinterleme davranışları endüstriyel pişirim rejimi uygulanarak incelenmiştir.

6.3.8.Mineralojik Faz Analizi

Pişmiş bünyelerdeki kristal fazların analizinde X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi kullanılmıştır. X-ışınları kırınım yönteminde numunede bulunan kristal fazlar X ışınını Bragg kanununa göre kırarlar. Bragg kanununa göre kırılım açılarının belirlenmesi ile kristal fazlar tanımlanır.

$$n.\lambda = 2.d.\sin\Theta \quad (6.11)$$

Burada, n = katsayı

λ = x-ışınları dalga boyu

d = kristal düzlemleri arasındaki mesafe

Θ = difraksiyon açısı olarak verilmektedir.

Pişirilmiş bünyelerden alınan numuneler 63 μm altına öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz numunelerin mineralojik faz analizleri Rigaku Rint 2000- H serisi XRD cihazında 2°/dk hızda $2\Theta = 5^\circ$ ’den 70° ’ ye tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

6.3.9.Mikroyapı analizi

Mikroyapı görüntülerini elde etmek için numunelerin kırık yüzeyleri incelenmiştir. 30 saniye süreyle %5 HF solüsyonuna batırılarak dağlanan

numunelerin yüzey iletkenliğini sağlamak, böylece elektronların yüzeye şarjını engellemek amacıyla tüm numuneler vakum ortamı altında altın-paladyum karışımı ince bir tabakayla kaplanmıştır. Bünyelerin mikroyapı incelemeleri enerji saçılımlı x-ışını (EDX) bağlantılı Zeiss EVO 50 EP ve Zeiss SUPRA 50 VP taramalı elektron mikroskoplarıyla 20kV'da yapılmıştır. Mikroyapı çalışmalarında; atom ağırlığına bağlı olarak faz ayrışımını sağlayan geri yansıyan elektronlarla (BEI) ve ikincil elektronlarla görüntüleme teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca oluşan kristallerin ve camsı faz kompozisyonunun kimyasal bileşimini belirlemek için EDX analizi uygulanmıştır.

7.DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

7.1.Duvar Karosu Bünye Kompozisyonu

Çalışma sırasında hazırlanan duvar karo bünye reçetesi Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Çalışmada kullanılan duvar karosu bünye kompozisyonları

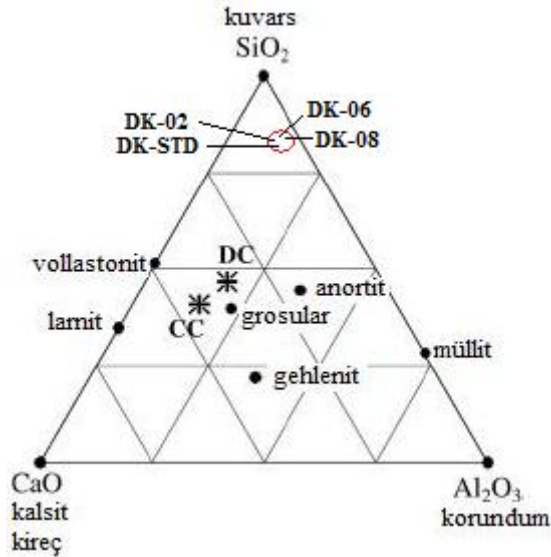
Hammaddeler	Ağırlıkça (%)				
	DK- STD	DK-02	DK-04	DK-06	DK-08
Öztürk Kil	26	26	26	26	26
Kil NR-101	24	24	24	24	24
Kil-102	5	5	5	5	5
Heybetli Pegmatit	37	37	37	37	37
Karışım Mermer	8	6	4	2	-
Marn	-	2	4	6	8

	Molce reçetede (%)				
	DK- STD	DK-02	DK-04	DK-06	DK-08
<i>RO ve R₂O GRUBU</i>					
FeO	0,170	0,19	0,212	0,237	0,265
CaO	0,515	0,469	0,418	0,361	0,297
MgO	0,099	0,108	0,119	0,13	0,143
K ₂ O	0,146	0,156	0,169	0,182	0,197
Na ₂ O	0,070	0,076	0,083	0,09	0,098
TOPLAM	1	1	1	1	1
<i>R₂O₃ GRUBU</i>					
Al ₂ O ₃	0,930	0,994	1,065	1,145	1,235
Fe ₂ O ₃	0,170	0,19	0,212	0,237	0,265
<i>RO₂ GRUBU</i>					
SiO ₂	6,170	6,578	7,034	7,546	8,125
TiO ₂	0,051	0,055	0,06	0,064	0,07

	Küttelece reçetede (%)				
	DK- STD	DK-02	DK-04	DK-06	DK-08
<i>RO ve R₂O GRUBU</i>					
FeO	2,11	2,23	2,35	2,48	2,60
CaO	4,96	4,29	3,62	2,94	2,27
MgO	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78
K ₂ O	2,36	2,40	2,44	2,49	2,53
Na ₂ O	0,75	0,77	0,79	0,81	0,83
TOPLAM	10,86	10,40	9,94	9,47	9,01
<i>R₂O₃ GRUBU</i>					
Al ₂ O ₃	15,34	16,55	16,76	16,97	17,18
Fe ₂ O ₃	2,11	2,23	2,35	2,48	2,60
<i>RO₂ GRUBU</i>					
SiO ₂	63,74	64,43	65,12	65,81	66,50
TiO ₂	0,71	0,72	0,74	0,75	0,76

7.1.1. CaO-Al₂O₃-SiO₂ Sisteminde duvar karosu reçeteleri

Sistemden ve Şekil 7.1' den görüldüğü gibi standart duvar karosu reçetesine marn eklenmesiyle anortit faz bölgesinden uzaklaşmakta, müllit bölgesine doğru kaymaktadır.



Şekil 7.1. CaO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde, molce oranlara göre hesaplanan DK-STD, DK-02, DK-06, DK-08 reçetelerinin gösterimi

7.1.2. Kullanılan Hammaddeler

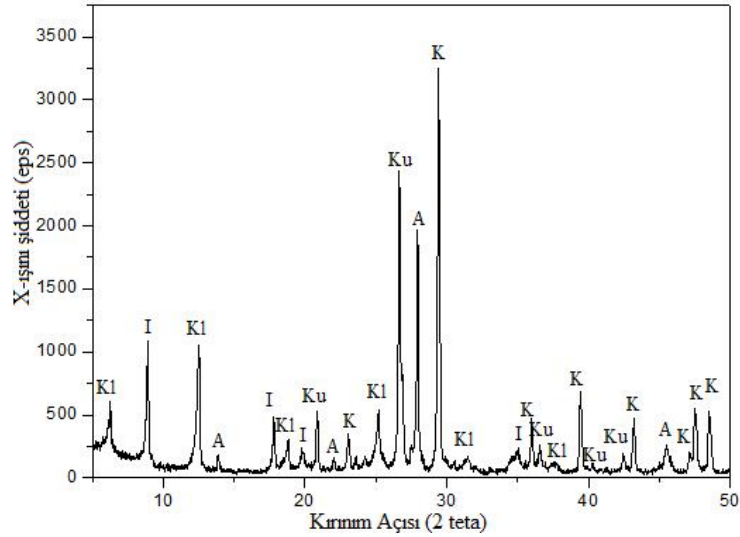
Hammaddelerin kimyasal analizleri Rigaku ZSX Primus marka ve model XRF cihazı ile yapılmış olup Çizelge 7.2’de gösterilmektedir. Hammaddelerin faz analizleri Rigaku Rint 2200 marka ve model cihazla yapılmıştır.

Çizelge 7.2. Duvar karosu reçetelerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri (% ağırlıkça)

Hammadde	K.K*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Öztürk Kil	4,69	72,88	12,26	3,7	0,52	1,76	0,95	1,13	1,96
Kil NR-101	7,15	61,67	23,89	2,65	1,28	0,21	0,6	-	2,45
Kil-102	8,05	61,1	22,9	3,39	1,67	0,28	0,46	0,28	1,7
Heybetli Pegmatit	4,42	72,44	16,84	0,88	0,49	0,26	0,30	1,18	3,16
Karışım Mermer	41,27	1,64	0,49	0,19	0	54,31	1,99	0,07	0,05
Marn	18,09	36,2	11,08	6,33	0,71	20,63	3,17	1,08	2,26

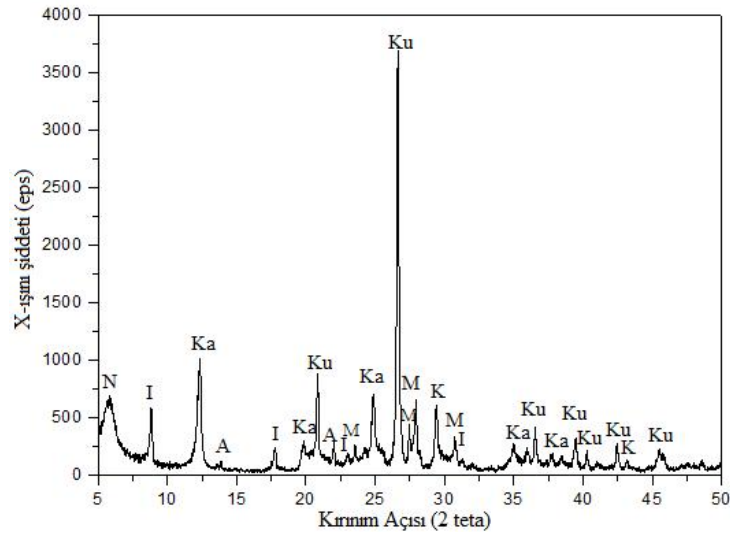
*KK: Kızdırma Kaybı

Marn kiline ait XRD paterni Şekil 7.2’de verilmiştir. XRD analizinde Marn kilinde, kalsit, klinoklor, kuvars, illit ve albit fazları gözlemlenmiştir.



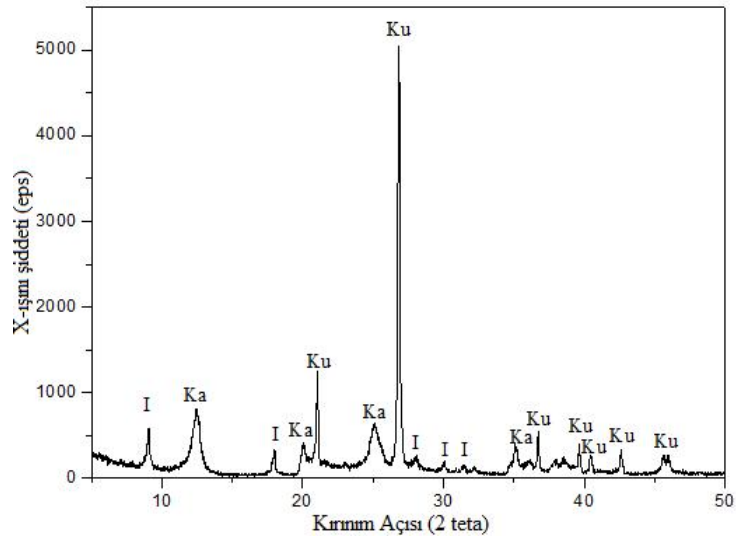
Şekil 7.2. Marn’a ait XRD paterni (Ku; kuvars, I; illit; Kl; klinoklor, K;kalsit, A; albit)

XRD analizinde (Şekil 7.3) Öztürk kilinde kuvars, kaolenit, illit, albit, mikrolin ve nontronit fazlarının olduğu belirlenmiştir.



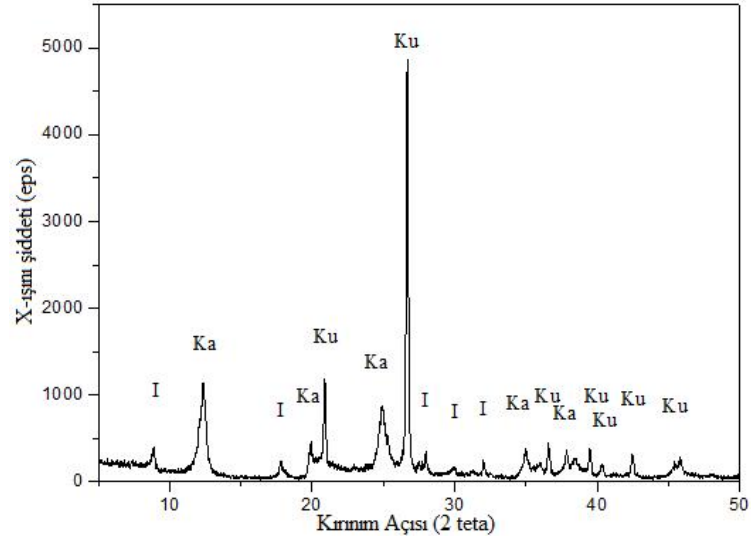
Şekil 7.3. Öztürk kiline ait XRD analizi (Ku; kuvars, Ka; kaolin, I; illit, A; albit, M; mikrolin, N; nontronit)

XRD analizinde (Şekil 7.4) NR-101 kilinde kuvars, kaolenit ve illit fazlarının olduğu belirlenmiştir.



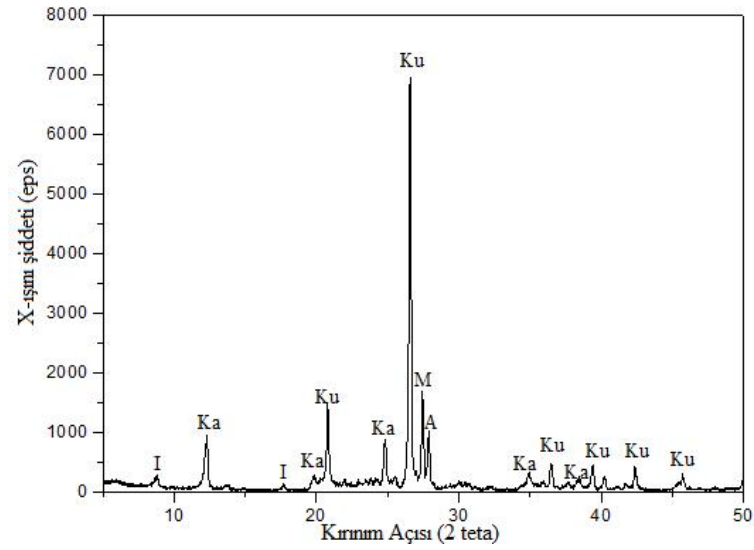
Şekil 7.4. NR-101 kiline ait XRD analizi (Ku; kuvars, Ka; kaolin, I; illit)

XRD analizinde (Şekil 7.5) SMS 102 kilinde kuvars, kaolenit ve illit fazlarının olduğu belirlenmiştir.



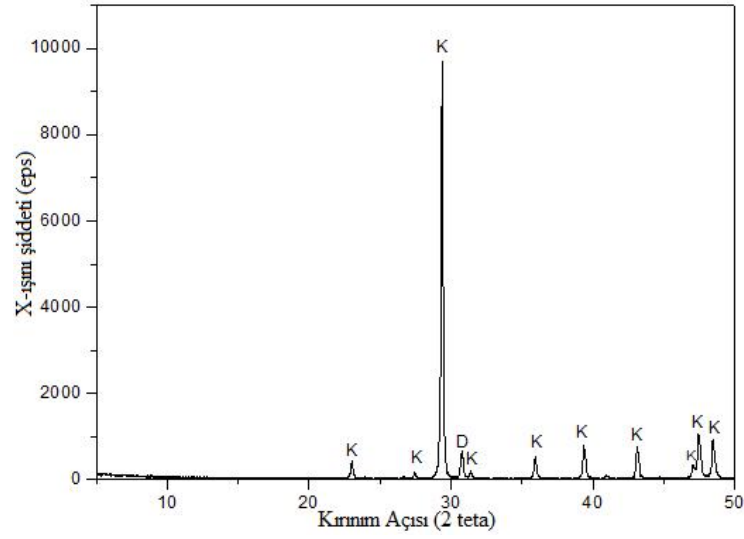
Şekil 7.5. SMS 102 kiline ait XRD analizi (Ku; kuvars, Ka; kaolin, I; illit)

XRD analizinde (Şekil 7.6) Heybetli pegmatitinde kuvars, kaolenit, illit, albit ve mikrolin fazlarının olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.6. Heybetli pegmatitine ait XRD analizi (Ku; kuvars, Ka; kaolin, I; illit)

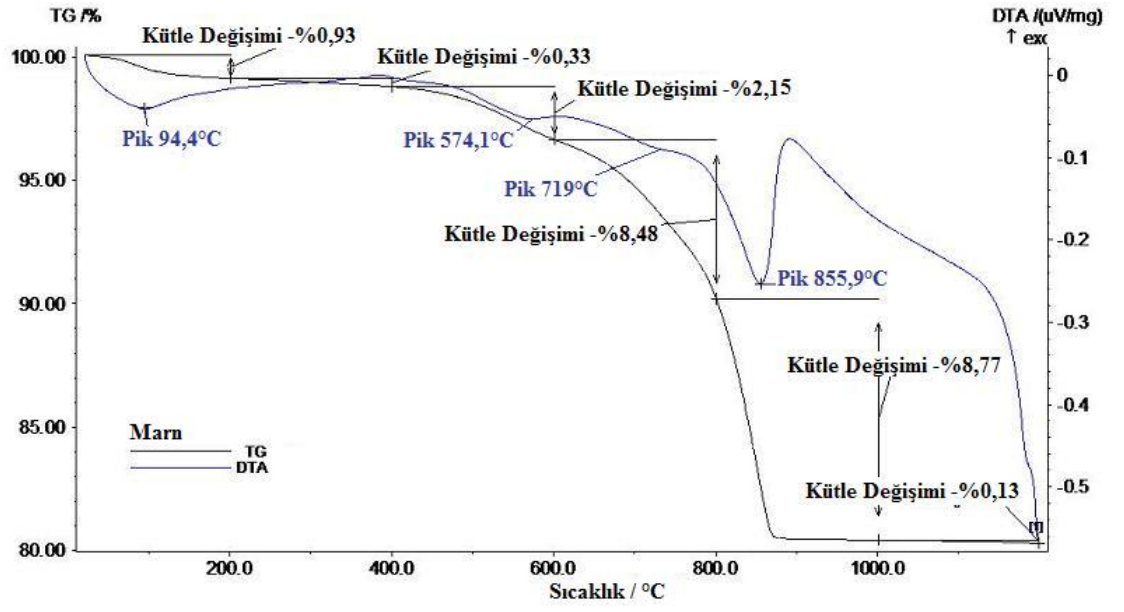
XRD analizinde (Şekil 7.7) mermerde kalsit ve dolomit fazlarının olduğu belirlenmiştir.



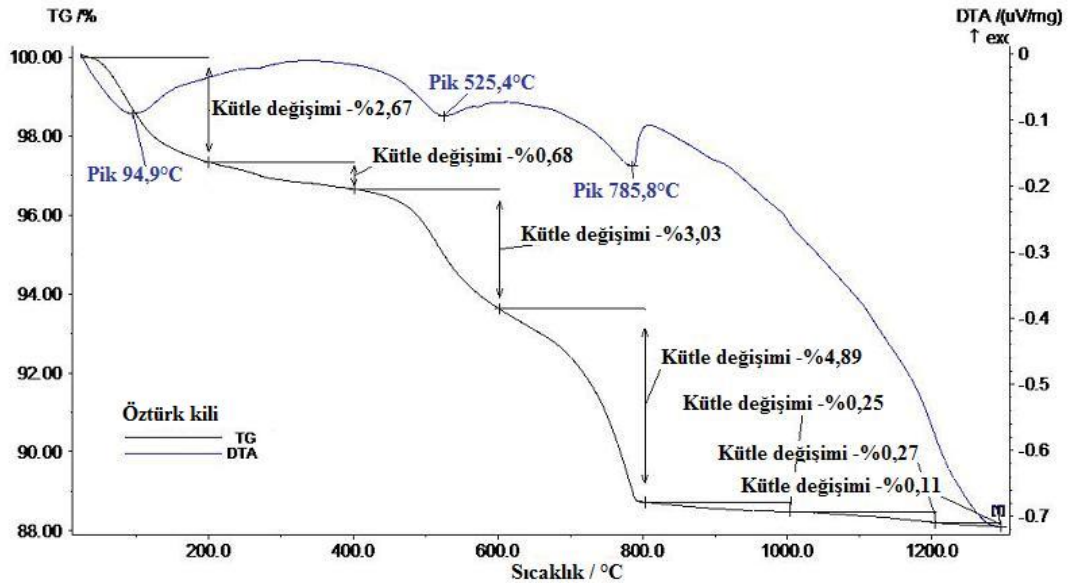
Şekil 7.7. Mermere ait XRD analizi (K; kalsit, D; dolomit)

7.1.3. Hammaddelerin Isıl Davranışlarının İncelenmesi

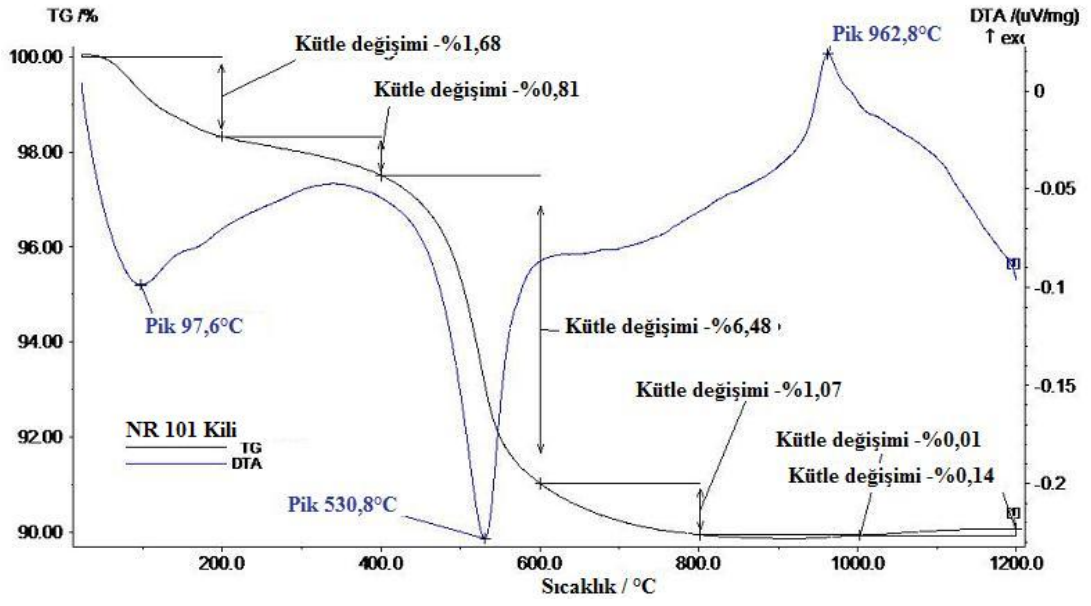
Marn'a ait TG-DTA analizi Şekil 7.8'da verilmiştir. TG-DTA analizi incelendiğinde, TG eğrisinin türevinde belirlenen 79,6 °C'deki endotermik pik ve TG eğrisinde gözlenen kütle kaybı, illit ve klinoklor fazlarının yapısındaki tabakalar arasındaki fiziksel su kaybından dolayıdır. DTA eğrisinde 94,4°C'de gözlenen endotermik pik de fiziksel suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. DTA eğrisinde 574°C'deki endotermik pik illitin ve klinoklorun yapısındaki kristal suyun uzaklaşmasından ve kuvarsın α - β faz dönüşümünden dolayıdır. Buna bağlı olarak, DTG eğrisinde bu sıcaklığa yakın olarak 555°C'de endotermik pik görülmekte ve TG eğrisinde bu sıcaklıkta % 2,1'lik bir kütle kaybı belirlenmiştir. ~719°C'de görülen endotermik pikin ve ~%6,3 oranındaki ağırlık kaybının bünyenin yapısında bulunması muhtemel magnezyum karbonatın dekompozisyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. DTA eğrisinde yaklaşık 856°C'de görülen endotermik pikin bünyenin yapısında bulunması muhtemel kalsiyum karbonatın dekompozisyonundan ve ~%9,9 oranındaki ağırlık kaybının bünyenin yapısında bulunması muhtemel kalsiyum karbonatın dekompozisyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmalarda kullanılan diğer hammaddelere yapılan ısıl analiz sonuçları benzer şekilde değerlendirilerek Çizelge 7.3' te özetlenmiş, TG-DTA analiz eğrileri Şekil 7.9 –Şekil 7.13 'de verilmiştir.



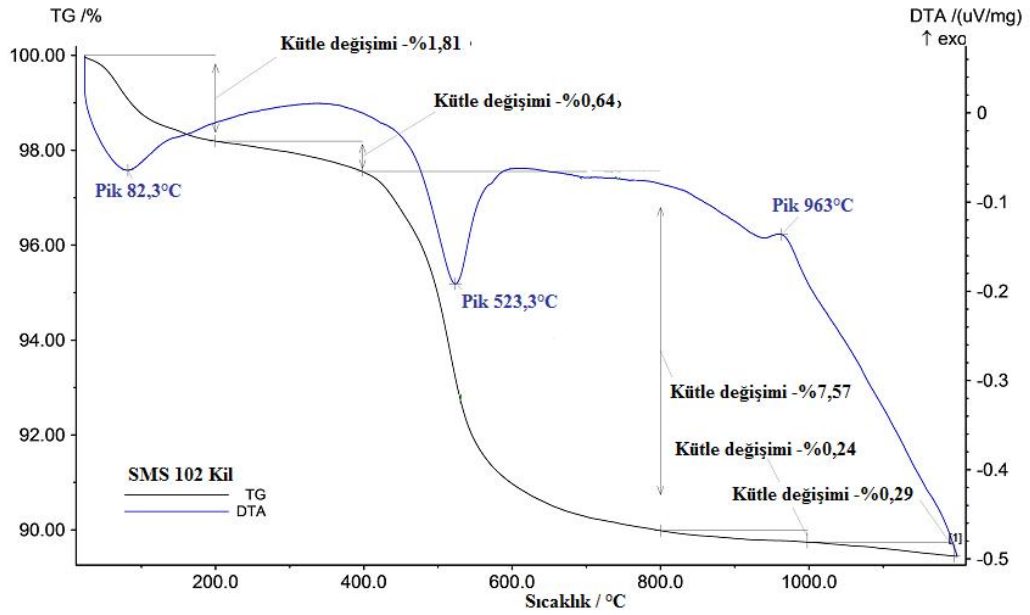
Şekil 7.8. Marn'a ait TG ve DTA analizi.



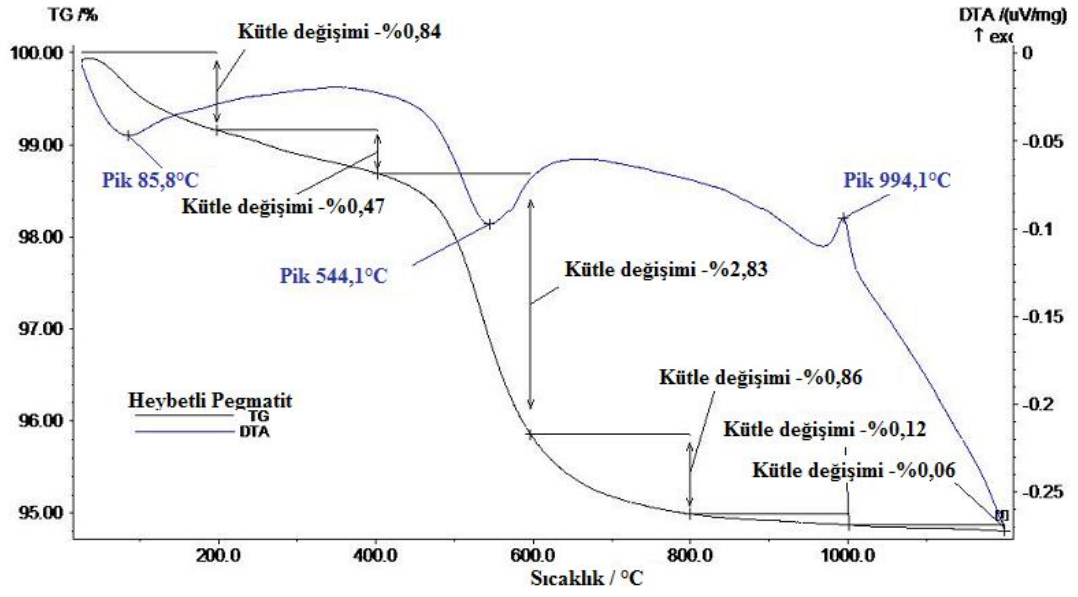
Şekil 7.9. Öztürk kiline ait TG ve DTA analizi.



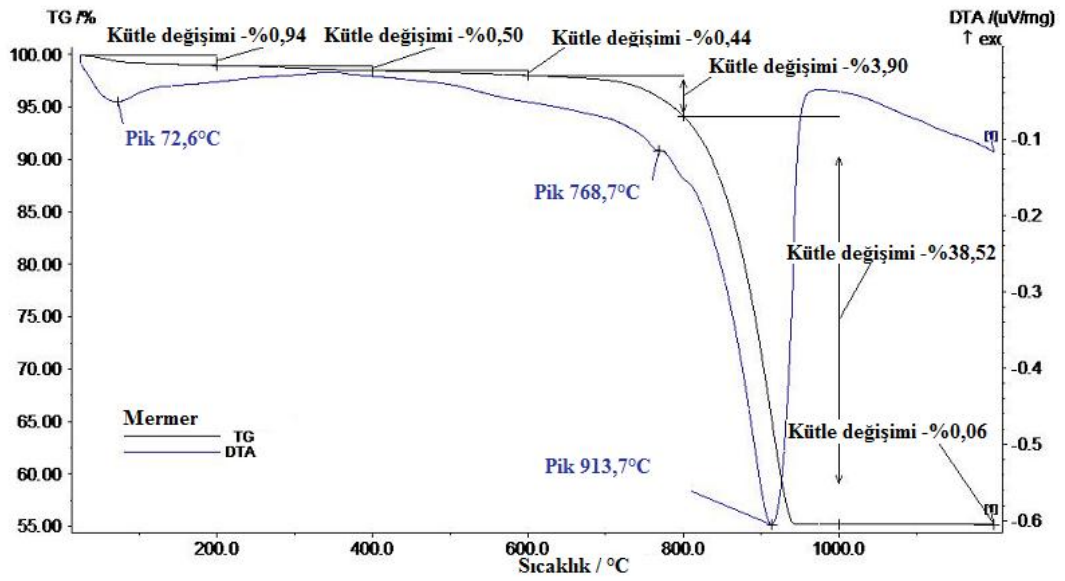
Şekil 7.10. NR-101 kiline ait TG ve DTA analizi.



Şekil 7.11. SMS 102 kiline ait TG ve DTA analizi



Şekil 7.12. Heybetli Pegmatitine ait TG ve DTA analizi.



Şekil 7.13. Mermere ait TG ve DTA analizi.

Çizelge 7.3. Hammaddelerin ısı analiz sonuçları

	Endotermik Pik Sıcaklığı/Açıklama	Ekzotermik Pik Sıcaklığı/Açıklama
Öztürk Kili	94,9°C ve 272,6 / kaolinit ve illit tabakaları arasına giren fiziksel suyun kaybı 525,4°C / kaolinit ve illit yapılarındaki kristal suyun kaybı 576°C / $\alpha - \beta$ kuvars dönüşümü 785,8°C / CaCO_3 ' in bozunumu	911°C / metakaolenin amorf silika ve $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ spinel fazına dönüşümü
NR 101 Kili	94,9 °C / kaolinit ve illit tabakaları arasına giren fiziksel suyun kaybı 530,8°C / kaolinit ve illit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması (kaolen – metakaolen dönüşümü)	962,8 °C / metakaolenin amorf silika ve $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ spinel fazına dönüşümü
SMS-102 Kili	82,3 °C / kaolinit ve illit tabakaları arasına giren fiziksel suyun kaybı 523,3°C / kaolinit ve illit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması (kaolen – metakaolen dönüşümü) 576°C / $\alpha - \beta$ kuvars dönüşümü	963 °C / metakaolenin amorf silika ve $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ spinel fazına dönüşümü
Heybetli Pegmatit	85,8 °C / kaolinit ve illit tabakaları arasına giren fiziksel suyun kaybı 544,1°C / kaolinit ve illit yapılarındaki kristal suyun kaybı 576°C / $\alpha - \beta$ kuvars dönüşümü	994°C / metakaolenin amorf silika ve $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ spinel fazına dönüşümü
Mermer	913,7 °C / CaCO_3 ' in bozunumu	

7.1.4. Pişirim davranışının incelenmesi

Bünyelerin sinterleme davranışları Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka ve model optik dilatometre cihazı kullanılarak incelenmiştir. Stoneware ve porselen seramik gibi geleneksel seramik bünyeler viskoz akış sinterlemesi yolu ile sinterleşir. Viskoz akış sinterlemesinde itici güç sıvı haldeki camsı fazın yüzey gerilimidir ve sinterleme hızı camsı fazın viskozitesine bağlı olarak değişir. Sıvı faz sinterleme prosesinde sinterleşme hızını artırmaktaki en önemli faktör camsı fazın viskozitesini düşürerek yüzey gerilimini artırmaktır. Fakat camsı fazın viskozitesini düşürmenin, pişme esnasında mukavemet kaybı sebebiyle deformasyona neden olması ya da bünye içerisinde gaz kabarcıklarının kalması ile “bloating” denilen hatalara neden olması bakımından birçok dezavantajı

beraberinde getirir. Hızlı pişirim eğrisi dizaynında dikkat edilmesi gereken en önemli parametre bloating hatasının gerçekleşmediği ve vitrifikasyonun en kısa sürede tamamlandığı maksimum tepe sıcaklığının belirlenmesidir. Optik dilatometre cihazı ile porselen bünyenin sinterleme davranışı incelenerek tepe sıcaklığı ve bekleme süresi tespit edilir.

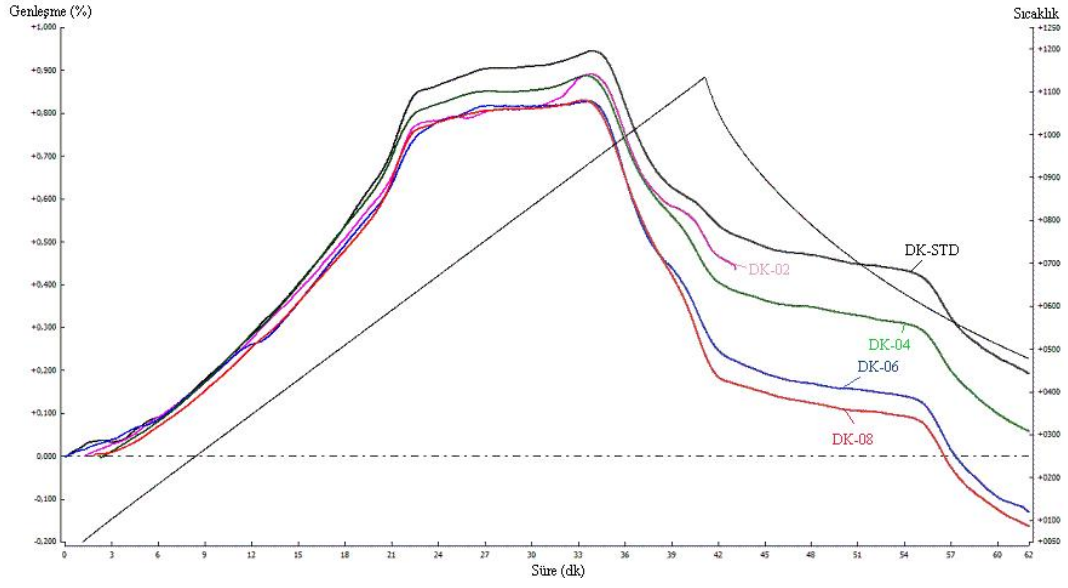
Sinterleme hızının maksimuma vardığı sıcaklık aralığı, sinterleme eğrisinin türeviyle belirlenir. Bu da negatif yöndeki pike karşılık gelir. Pişmenin kısa sürede gerçekleşmesi, pişirim tepe sıcaklığının arttırılmasını gerektirir. Bu durum direk olarak, Arrhenius kuralıyla açıklanabilir. Bu kurala göre, aktivasyon enerjisine varıldıktan sonra, sıcaklığın artmasıyla camsı fazın viskozitesi düşer. Camsı fazın viskozitesinin azalması (diğer bir deyişle sıcaklığın çok yüksek gelmesi), bünye kendi ağırlığını taşıyamayıp deforme olmasıyla veya bloating denilen şişmeyle sonuçlanır (Paganelli 2002) .

$$\eta = \eta_0 \exp (-\Delta H_\eta / RT) \quad (\text{Arrhenius kuralı})$$

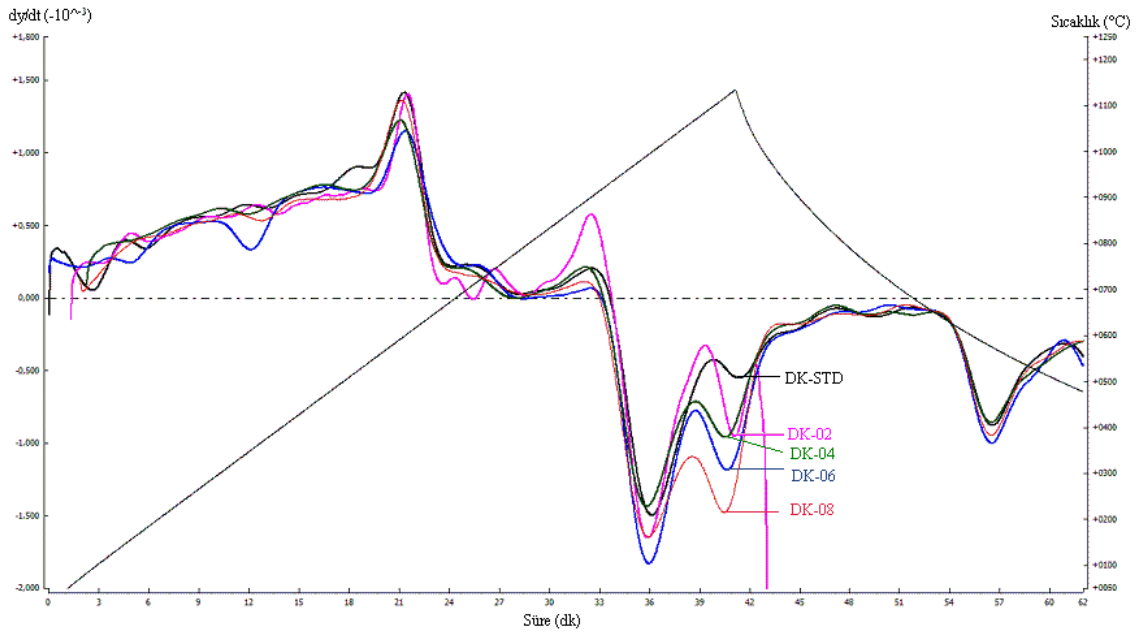
Burada η viskozite, η_0 ön üstel katsayı, ΔH_η viskoz akış için gerekli aktivasyon entalpisi ve R gaz sabitidir. T sıcaklık olup Kelvin cinsinden kullanılır. Viskozite artan sıcaklıkla birlikte eksponansiyel olarak azalmaktadır.

7.1.5. Standart bünyenin ve geliştirilen reçetelerin sinterleme davranışı ve teknik özellikleri

Standart bünye ve geliştirilen reçetelerin her birinin sinterleme davranışları ve teknik özellikleri incelenmiş ve standart bünye ile karşılaştırmaları yapılmıştır.



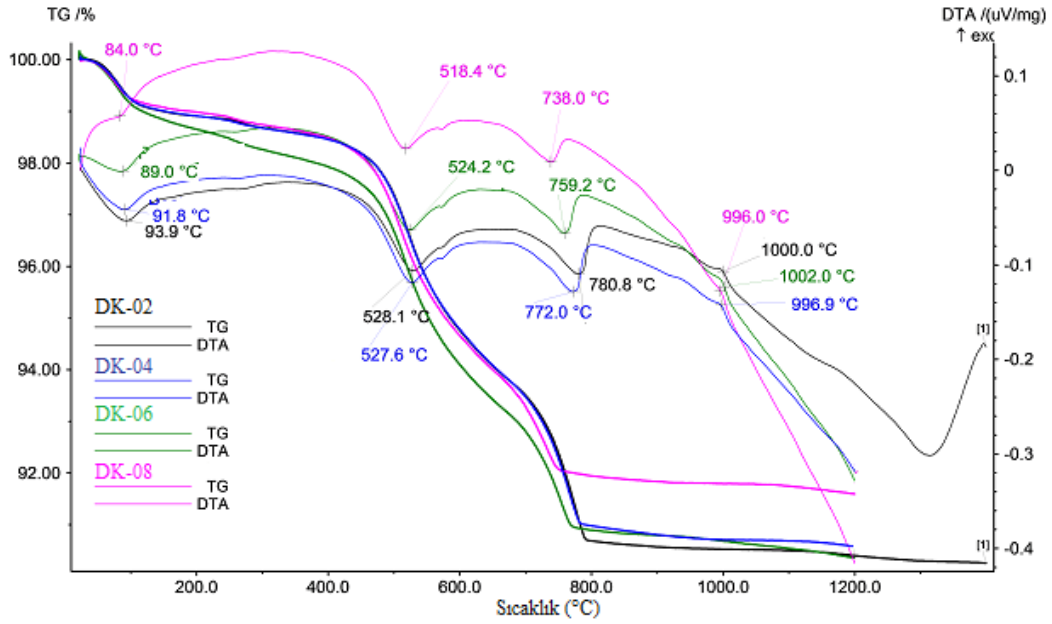
Şekil 7.14. DK-STD, DK-02, DK-04, DK-06 ve DK-08 bünyesinin 1135°C sıcaklıktaki sinterleme davranışı



Şekil 7.15. DK-STD, DK-02, DK-04, DK-06 ve DK-08 bünyesinin 1135°C sıcaklıktaki sinterleme hızı

Numunelerin sinterleme davranışları, 27°C/dk çıkılmak suretiyle 1135°C tepe sıcaklığında incelenmiştir (Şekil 7.14-7.15). Standart reçete diğer reçetelere göre bu sıcaklıkta en az çekmeye sahiptir. Reçetelerde standart bünyeye göre, bünyede CaO azalmış fakat MgO, Fe₂O₃, K₂O, Na₂O ve Al₂O₃ ve SiO₂ oranı artmıştır. Bünyenin ısınma sürecinde, 573°C’de $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşünde hacim genişlemesinden

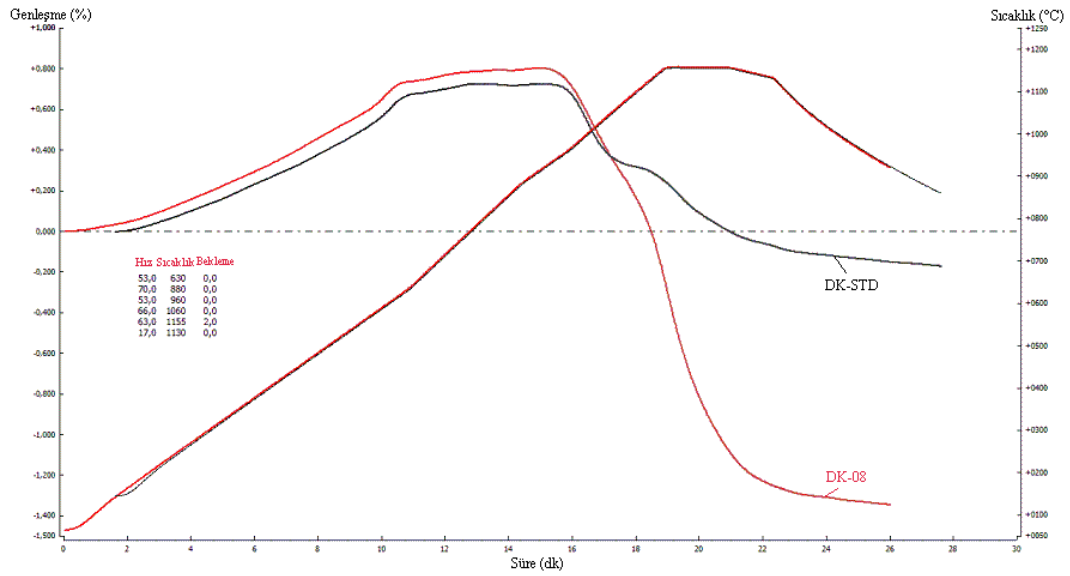
dolayı sinterleme hızı azalmakta, soğuma sürecinde çekmeden dolayı hızı artmaktadır. Ayrıca iki kademedede ~990°C ve ~1130°C civarında, zamana karşı çekme hızları artmaktadır. Bu sıcaklıklarda sinterleme kinetiğini hızlandıran reaksiyon TG/DTA analiziyle tespit edilmeye çalışılmıştır.



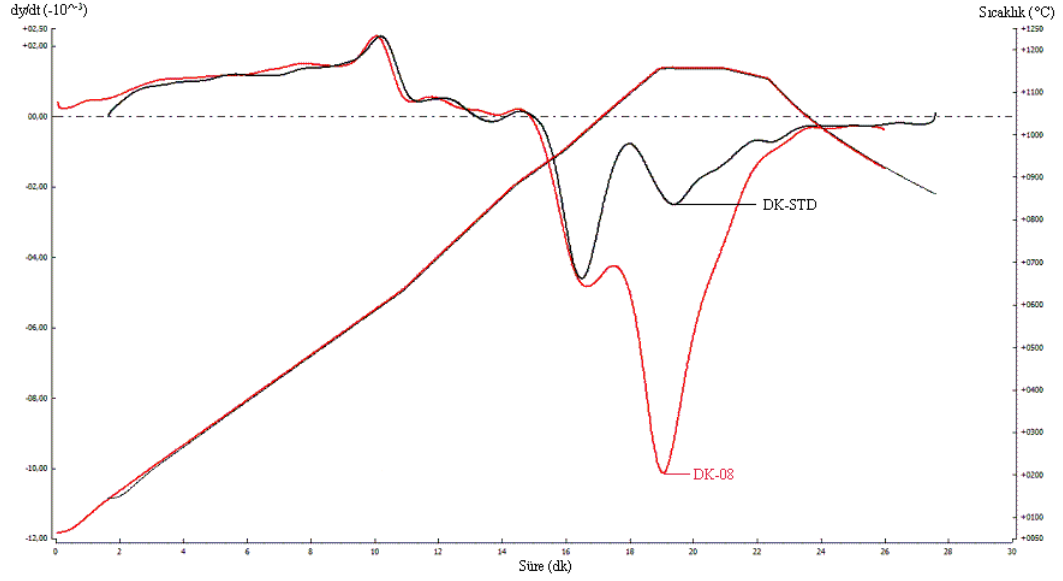
Şekil 7.16. DK-02, DK-04, DK-06, DK-08 duvar karosu bünyesinin DTA/TGA analizi

Şekil 7.16 DK-02, DK-04, DK-06, DK-08 duvar karosu bünyesinin DTA/TGA eğrilerini göstermektedir. 84-94°C, 250-270°C, 518-528°C ve 738-800°C arasında 4 endotermik pik görülmektedir. İlk endotermik pik, fiziksel su kaybindan kaynaklanmaktadır. İkinci endotermik ise, hidroksil kristal suyun uzaklaşmasıdır. Üçüncü endotermik pik, silika latislerindeki dehidrasyondan kaynaklanmaktadır, metakalolen oluşumuna yol açar ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Dördüncü endotermik pikte, kalsit dekompoze olması sonucu, CaO ve CO_2 açığa çıkar. Latisin bozunumu sonucu, 995-1002°C arasında küçük bir ekzotermik pik görülmektedir. Bu pik yeni oluşan kristalin faz ile ilgilidir (spinel yapılı $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gibi) (Sousa ve Holanda, 2005). Optik dilatometre ile genleşme testinde, çekme hızının arttığı ilk sıcaklık bu değere yakındır. Sinterleme hızlarının farklılığından dolayı aradaki fark normaldir. TG/DTA eğrisine incelendiğinde, standart reçeteye artan oranlarda marn eklenmesiyle dekompozisyon sıcaklığı düşer. Bunun sebebi, reçetede

karbonatlı bileşiklerin azalması ve toprak alkali oksit içeriğidir. Toprak alkali oksit kullanımı ergime sıcaklığını düşüren ötektik bileşimler oluşturmaktadır. Toprak alkali oksitler uygun miktarda kil ile birlikte kullanıldığında mineralizatör olarak tanımlanabilirler (Cengiz 2010). Elde edilen sıcaklık değerlerine bakıldığında ~40°C'lik düşmenin karo pişirim sürecinde maliyet ve süre açısından olumlu etkileri değerlendirilmelidir. Aşağıdaki grafikte, standart ve DK-08 bünyesi daha hızlı rejime göre ve daha yüksek sıcaklıkta (1155°C) tasarlanan pişirim davranışı görülmektedir (Şekil 7.17- 7.18). DK-STD numunesinde ~1080-1110 °C arasında kristalizasyon belirgin şekilde gözükmemektedir. Sinterleme hızlarına bakıldığında (Şekil 7.18), ikinci negatif yöndeki pik şiddeti DK-STD numunesinde yeni bir faz oluşumuna bağlı olarak azalmaktadır. DK-08 bünyesinde çekme daha fazladır. Yapılan çalışma sektörel açıdan değerlendirildiğinde, çekmenin standarda yakın değerlerde olması sağlanmalıdır.

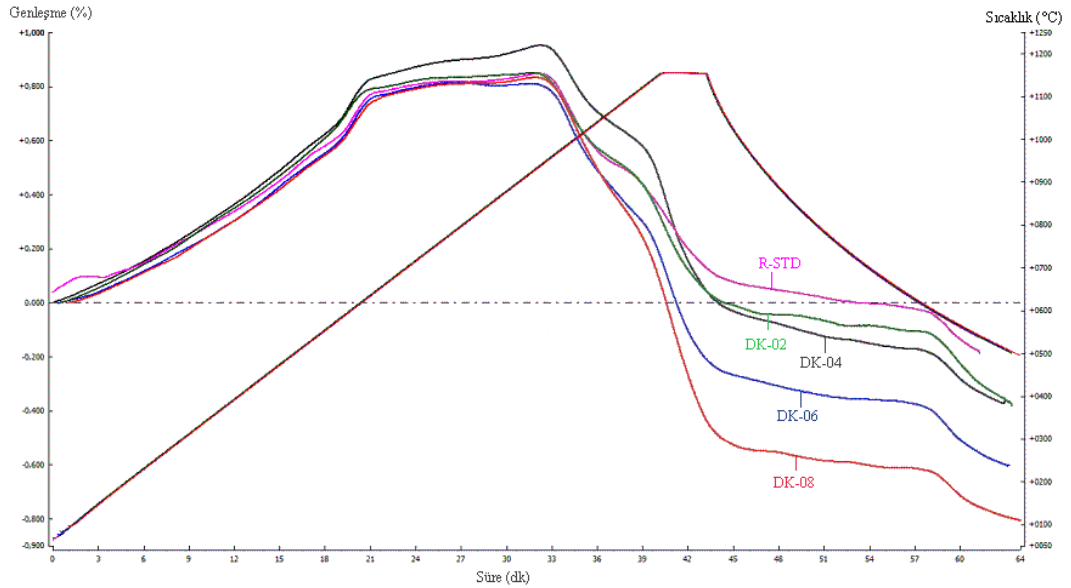


Şekil 7.17. DK-STD ve DK-08 bünyesinin işletme fırın rejimindeki sinterleme davranışı



Şekil 7.18. DK-STD ve DK-08 bünyesinin işletme fırın rejimindeki sinterleme hızı

Aşağıdaki egride, yine 27°C/dk hızla 1155°C'ye çıkılarak bünyenin sıcaklık karşısında gösterdiği davranışa bakılmıştır. Çekmelerin sıcaklık arttıkça bünyede meydana gelen yoğunlaşmaya bağlı olarak yükseldiği görülmektedir (Şekil 7.19).



Şekil 7.19. DK-STD, DK-02, DK-04, DK-06, DK-08 6 bünyesinin 1155°C tepe sıcaklığında sinterleme davranışı ve sinterleme hızı

Şekil 7.17 ve Şekil 7.19 karşılaştırıldığında, hızlı rejim uygulanan bünyelerde, sinterleme hızının maksimum olduğu sıcaklık (flex noktası) biraz daha yüksek sıcaklıkta meydana gelmektedir (Çizelge 7.4).

Çizelge 7.4. Duvar karosu bünyelerinin optik özellikleri

	Flex Noktaları			
	Yavaş pişirim (27°C/dk 1155°C)		Hızlı pişirim (rejim tepe sıcaklığı 1155°C)	
DK-STD	999	1113	1000	1158
DK-02	994	1130	-	-
DK-04	995	1118	-	-
DK-06	992	1119	-	-
DK-08	995	1117	1000	1158

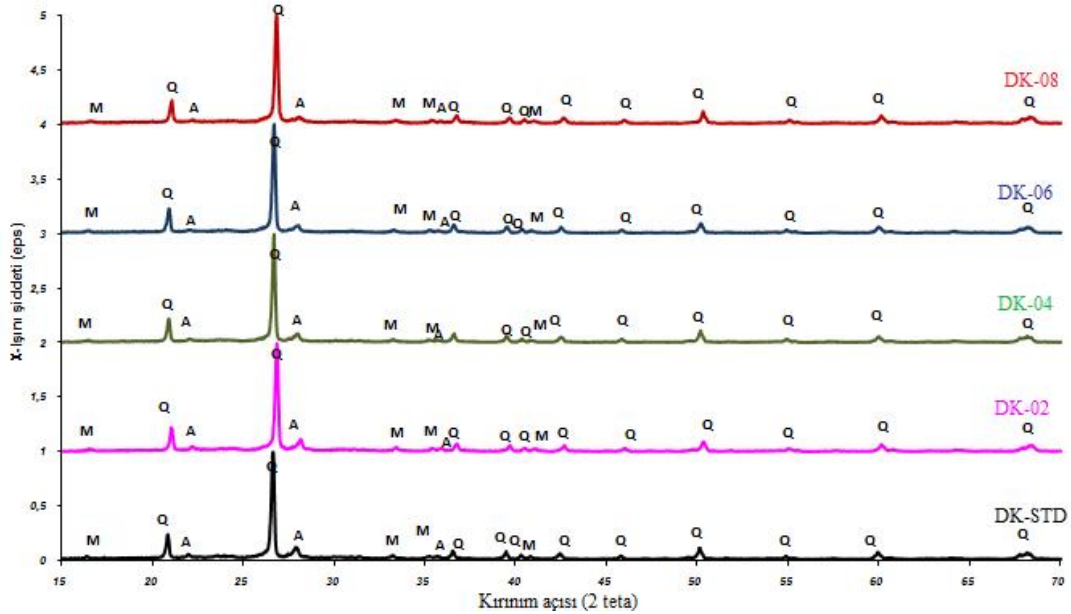
Chakraborty, kaolenitin ısıtma hızı ve paket yoğunluğunu değiştirerek termal analiz davranışlarını incelemiştir. Isıtma hızını ve/veya paket yoğunluğunu arttırıp pik şiddetinin arttığını göstermiştir. Çalışmasında CaO' in ekzotermik piki düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa çektiğini örneğin, 1275°C'den 1300°C'ye, aksine potasyum oksidin, K₂O, yüksekten düşük sıcaklığa kaydırıldığını örneğin 1275°C'den 1250°C'ye söylemiştir (Chakraborty 2003). Ayrıca Dagonaki'de ısıtma hızının artışının pik sıcaklığı ve DTA pik yüksekliğinin artışına neden olduğunu benzer bir çalışmada belirtmiştir (Dagounaki 2004).

Laboratuvar tipi rulolu hızlı pişirim fırınında 1155°C sıcaklıkta pişirilen bünyelerin su emme değerleri standart bünyenin değerleri ile birlikte Çizelge 7.5'te verilmiştir. DK-02, DK-04, DK-06, DK-08 bünyelerinin su emmeleri standart bünye değerlerinden daha düşük elde edilmiştir. Bunun sebebi bünyede yoğunlaşmanın medana gelmesi ve porların azalmasıdır. Beklenildiği gibi Şekil 7.10- 7.11' de verilen XRD paternine göre DK-02, DK-04, DK-06, DK-08 bünyesinin sahip olduğu fazların standart bünye ile benzer olduğu görülmektedir.

Çizelge 7.5. DK-02, DK-04, DK-06, DK-08 bünyelerinin fiziksel özellikleri

	DK-STD	DK-02	DK-04	DK-06	DK-08
Litre Ağırlığı (g/l)	1670	1668	1670	1666	1669
Viskozite (sn)	25	23	23	22	22
Elek Bakiye (%)	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
Kızdırma Kaybı	8,74	8,32	7,78	7,74	7,21
Çekme (%)	0,64	0,73	1,36	1,82	2
Su emme (%) (1155/35)	11,8	10,8	10,61	10,06	9,58
Renk L	73,4	70,38	69,94	69,05	68,59
a	6,14	7,44	7,5	7,86	7,92
b	18,31	19,68	20,51	20,5	20,35
Kuru muk. (kg/cm ²)	28,8	30,1	31,0	31,6	32,1
Pişmiş muk. (kg/cm ²)	168,8	170	171,0	171,4	171,8

X-ışını şiddeti (normalize edilmiş)



Şekil 7.20. 1155°C’de pişen DK-02, DK-04, DK-06, DK-08 bünyelerinin ve standart bünyeye ait XRD grafiği (K: Kuvars, A: Anortit, M: Müllit).

Bünyelerin sahip olduğu fiziksel ve optik değerler Çizelge 7.5’ de ve Şekil 7.14-19’ da verilmiştir. Bünyelerin fiziksel ve optik özellikleri incelendiğinde mukavemet değerlerindeki artış göze çarpmaktadır. Şekil 7.20’ de verilen XRD grafiklerine göre kuvars, müllit ve anortit fazının oluştuğu belirlenmiştir. Literatürde magnezyumca zengin olan bünyelerin daha reaktif olduğu, MgO’in, sinterlemeyi hızlandırarak olgunlaşma sıcaklığını düşürdüğü, daha düşük viskozitede daha fazla sıvı faz oluşumunu sağladığı ve porozite miktarını azalttığını gösteren çalışmalar mevcuttur (Tarhan 2010). Mukavemet değerlerindeki artışta porozitenin azalması ve müllit fazından etkisi olduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlara paralel olarak, He piknometresi ile bünyelerin sahip olduğu kapalı porozite miktarı incelenmiştir (Çizelge 7.6).

Çizelge 7.6. Geliştirilen bünyelerin porozite ve yoğunluk değerleri

	Yığınsal yoğ. (g/cm ³)	Açık porozite (%)	Kapalı porozite (%)	Toplam porozite (%)	Mukavemet (kg/cm ²) (±0,5)	Su emme (%)	Pişme küçülmesi (%)
DK-STD	1,94	22,81	3,95	26,76	168,8	11,75	0,64
DK-04	1,98	21,86	3,53	25,39	171	11,06	1,36
DK-08	2,06	19,18	3,12	22,31	171,8	9,33	2

7.1.6. Standart bünye ile DK-04 ve DK-08 bünyelerinin sahip oldukları faz miktarları

Bünyelerde meydana gelen fazların kantitatif analizleri Maud Rietveld programı ile yapılmıştır. XRD sonuçlarına göre geliştirilen her üç bünyede bulunan fazlar kuvars, müllit ve plajiyoklastır. Yapılan kantitatif faz analizinde belirlenen faz miktarları Çizelge 7.7’ de yer almaktadır. İllitik yapıda bulunan marn hammaddesinin, müllit oluşumunda etkisi olduğu düşünülmektedir. Silikanın ergiticilerle ötektik yapması ile amorf faz miktarı artmakta ve küçülme hızlanmaktadır. Duvar karosu bünyelerinde müllit oluşumu ve az miktarda camısı

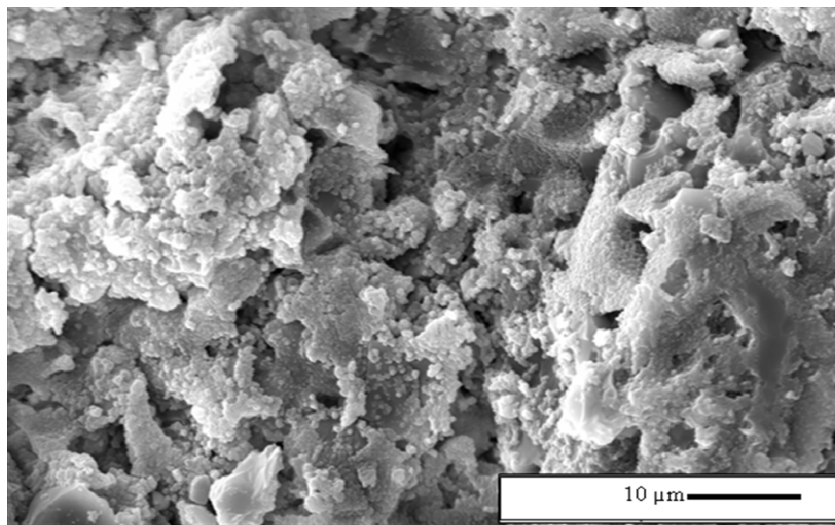
faz oluşumu sinterleme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Buna bağlı olarak küçülme değeri de artmaktadır

Çizelge 7.7. Standart bünye ile DK-08 bünyelerine ait faz miktarları

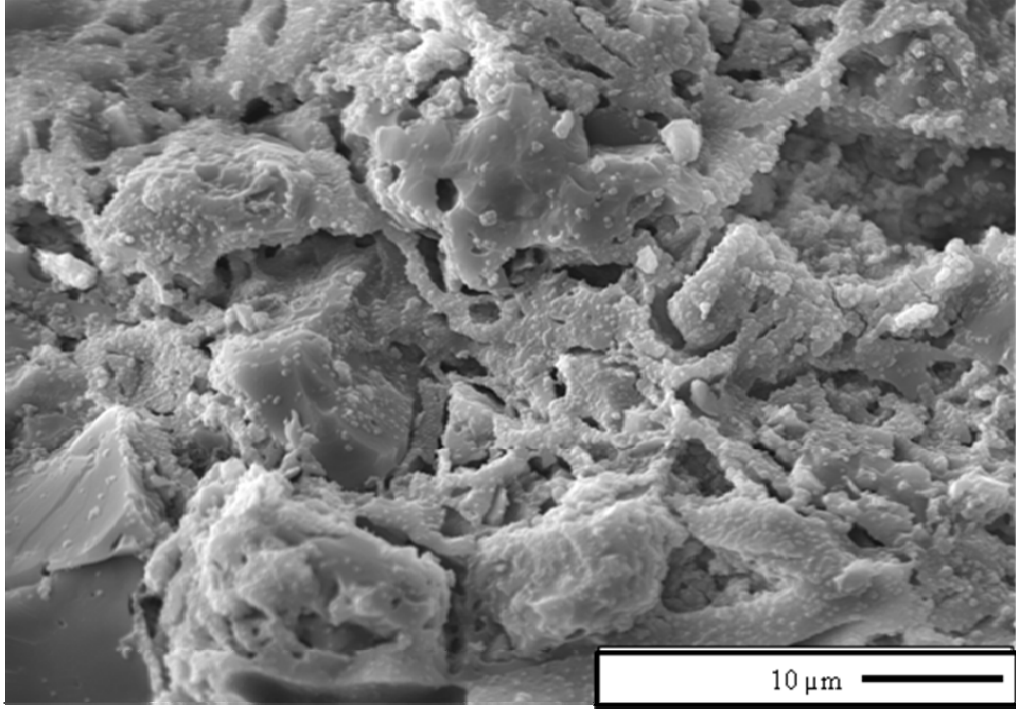
	DK-STD	DK-08
Kuvars	46.79±0.29	49.34±0.28
Anortit	19.10±0.45	6.36±0.22
Müllit	8.29±0.23	13.12±0.35
Camsı Faz	29.81±0.88	31.16±0.91

7.1.7. Mikroyapısal Karakterizasyon

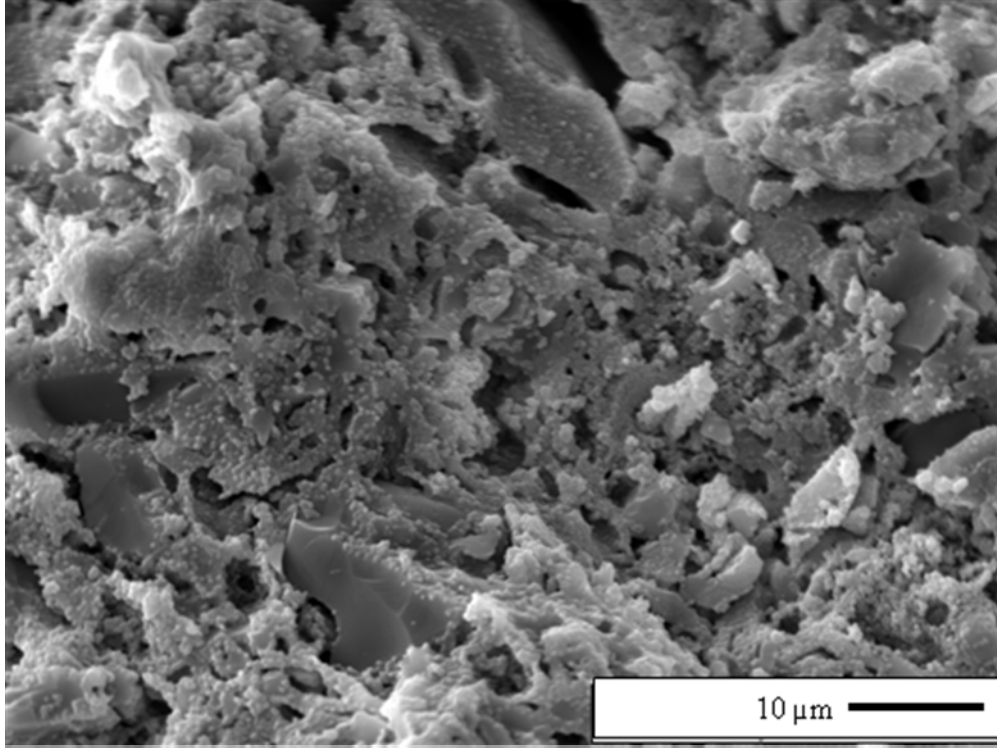
Standart, DK-04 ve DK-08 bünyelerinin dağlanmış kırık yüzeylerinden alınmış ikincil elektron görüntüleri Şekil 7.21- 7.23’ de verilmiştir. Alınan görüntüde yuvarlak anortit taneleri görülmektedir. Chaudhuri ve ark. tarafından müllit kristallerinin büyümesine yardımcı olmak amacıyla mineralizatör ilavesi yapılan çalışmalarda TiO_2 ’nin en etkili oksit olduğu ve ayrıca Fe_2O_3 ’nde etkili olduğu görülmüştür. Fe_2O_3 ve TiO_2 ’nin müllit oluşum kinetiğine ve müllit morfolojisine etkisi bilinmektedir. Sistemde kristalin bir yapı olması mukavemeti arttırmaktadır.



Şekil 7.21. DK-STD 1155 °C pişmiş duvar karosunun dağlanmış 5000X büyütmede ikincil elektron görüntüsü



Şekil 7.22. DK-04 1155 °C pişmiş duvar karosunun dağlanmış 5000X büyütmede ikincil elektron görüntüsü



Şekil 7.23. DK-08 1155 °C pişmiş duvar karosunun dağlanmış 5000X büyütmede ikincil elektron görüntüsü

Mikroyapı görüntüleri, mineralojik veriler ve kantitatif analiz sonucu incelendiğinde belirgin olarak standart bünyede yoğun olan anortit fazı DK-04 ve DK-08’de daha azdır. Camsı faz miktarı reçete içeriğindeki alkali oksit miktarına bağlı olarak marn içeriğinin artmasıyla yükselmektedir.

7.2. Marn Kullanarak Tasarlanan Yer Karosu Bünye Kompozisyonu Çalışmaları

7.2.1. Yer Karosu Bünye Kompozisyonu

Çalışma sırasında hazırlanan yer karosu bünye reçetesi Çizelge 7.8’ de verilmiştir.

Çizelge 7.8. Çalışmada kullanılan yer karosu bünye kompozisyonu

Hammaddeler	Ağırlıkça (%)				
	YK-STD	YK-02	YK-04	YK-06	YK-08
Öztürk Kil	6	6	6	6	6
Kil NR-101	22	22	22	22	22
Kil-3	5	5	5	5	5
Karışım Pegmatit	15	15	15	15	15
O. Koca Feldspat	10	10	10	10	10
Kızıldamlar Feldspat	42	40	38	36	34
MARN	-	2	4	6	8

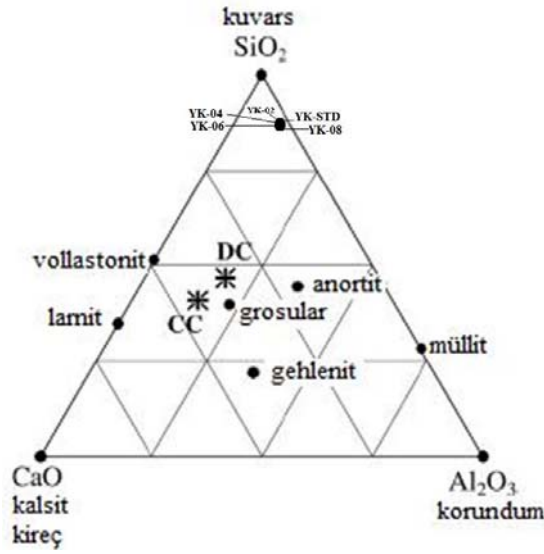
	Molce reçetede				
	YK-STD	YK-02	YK-04	YK-06	YK-08
<i>RO ve R₂O</i> <i>GRUBU</i>					
FeO	0,189	0,187	0,186	0,185	0,184
CaO	0,094	0,140	0,181	0,218	0,250
MgO	0,085	0,091	0,096	0,101	0,105
K ₂ O	0,166	0,158	0,151	0,144	0,138
Na ₂ O	0,466	0,424	0,386	0,353	0,322
TOPLAM	1,000	1	1	1	1

R_2O_3 GRUBU					
Al_2O_3	1,465	1,365	1,276	1,198	1,127
Fe_2O_3	0,189	0,187	0,186	0,185	0,184
RO_2 GRUBU					
SiO_2	8,693	8,090	7,555	7,078	6,650
TiO_2	0,086	0,082	0,078	0,075	0,072

	Kütlece reçetede (%)				
	YK-STD	YK-02	YK-04	YK-06	YK-08
RO ve R_2O GRUBU					
FeO	1,75	1,85	1,94	2,04	2,14
CaO	0,68	1,07	1,47	1,87	2,27
MgO	0,44	0,50	0,56	0,62	0,68
K_2O	2,01	2,03	2,06	2,08	2,10
Na_2O	3,72	3,60	3,48	3,56	3,25
TOPLAM	8,6	9,05	9,51	10,17	10,44
R_2O_3 GRUBU					
Al_2O_3	19,22	19,07	18,91	18,75	18,59
Fe_2O_3	1,75	1,85	1,94	2,04	2,14
RO_2 GRUBU					
SiO_2	67,11	66,47	65,83	65,19	64,55
TiO_2	0,88	0,89	0,91	0,92	0,93

7.2.2.CaO- Al_2O_3 - SiO_2 Sisteminde yer karosu reçeteleri

Şekil 7.24' den görüldüğü gibi yer karosu marn eklenmesiyle bünye müllit faz bölgesinden uzaklaşmakta anortit bölgesine doğru kaymaktadır. Molce oranlarına göre Şekil 7.24 üzerinde reçeteler gösterilmiştir.



Şekil 7.24. CaO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde gösterilen YK-STD, YK-02, YK-06, YK-08 reçeteleri

7.2.3. Kullanılan Hammaddeler

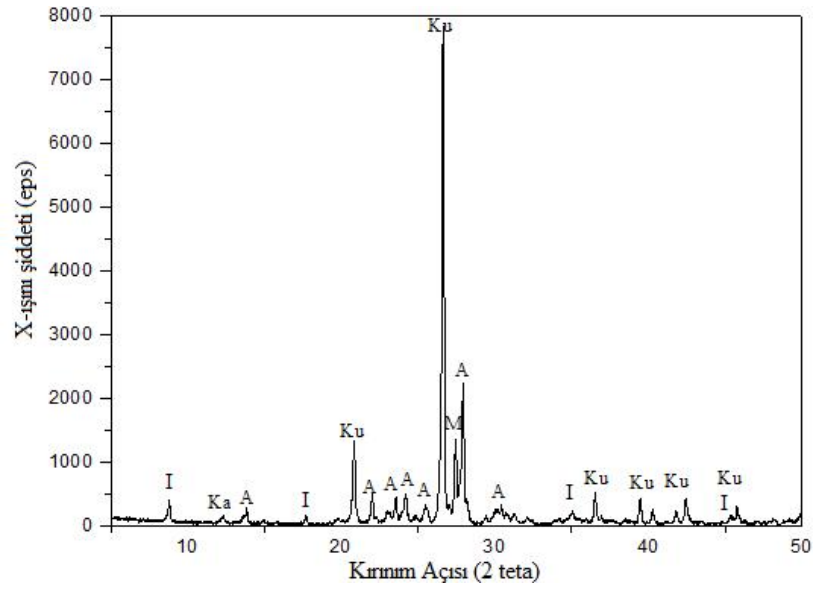
Hammaddelerin kimyasal analizleri Rigaku ZSX Primus marka ve model XRF cihazı ile yapılmıştır ve Çizelge 7.9’dedir. Hammaddelerin faz analizleri Rigaku Rint 2200 marka ve model cihazla yapılmıştır.

Çizelge 7.9. Deneylerde kullanılan hammaddelerin % ağırlıkça kimyasal analizleri

Hammadde	K.K*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Öztürk Kil	4,69	72,88	12,26	3,7	0,52	1,76	0,95	1,13	1,96
Kil NR-101	7,15	61,67	23,89	2,65	1,28	0,21	0,6	-	2,45
Kil-3	8,38	57,84	25,99	3,03	1,54	0,29	0,67	0,25	1,88
Karışım Pegmatit	4,67	69,17	16,56	0,53	2,92	0,65	0,73	2,13	2,64
O. Koca Feldspat	1,86	72,43	14,77	1,11	0,12	0,98	0,44	3,31	4,06
Kızıldamlar Feldspat	2,05	68,24	18,98	1,43	0,10	0,75	0,15	7,11	1,09
MARN	18,09	36,2	11,08	6,33	0,71	20,63	3,17	1,08	2,26

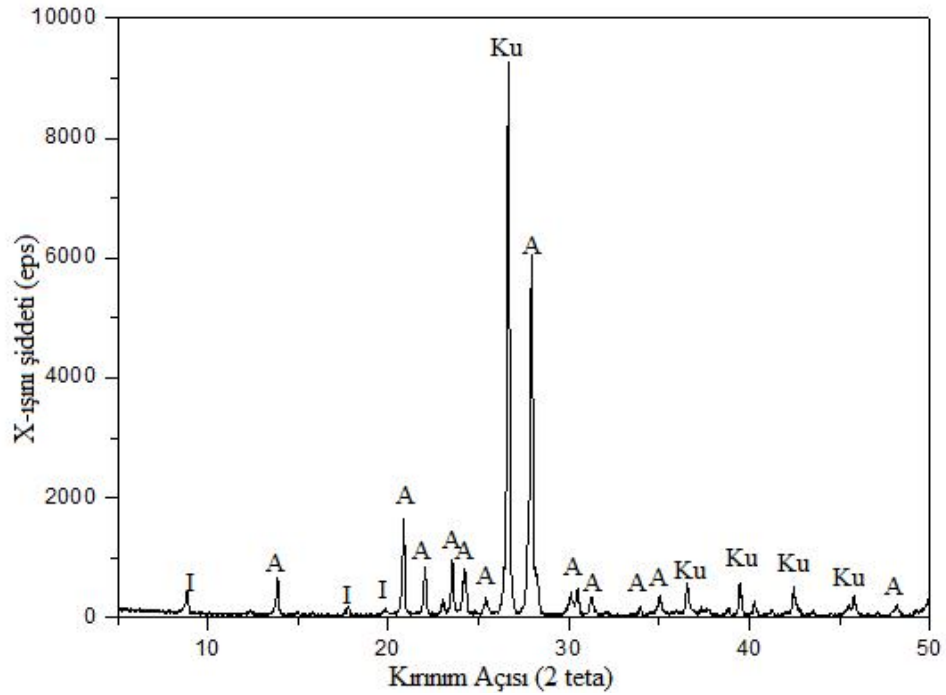
*KK: Kızdırma Kaybı

XRD analizinde (Şekil 7.25) O.Koca feldspatta kuvars, kaolenit ve illit fazlarının olduğu belirlenmiştir.



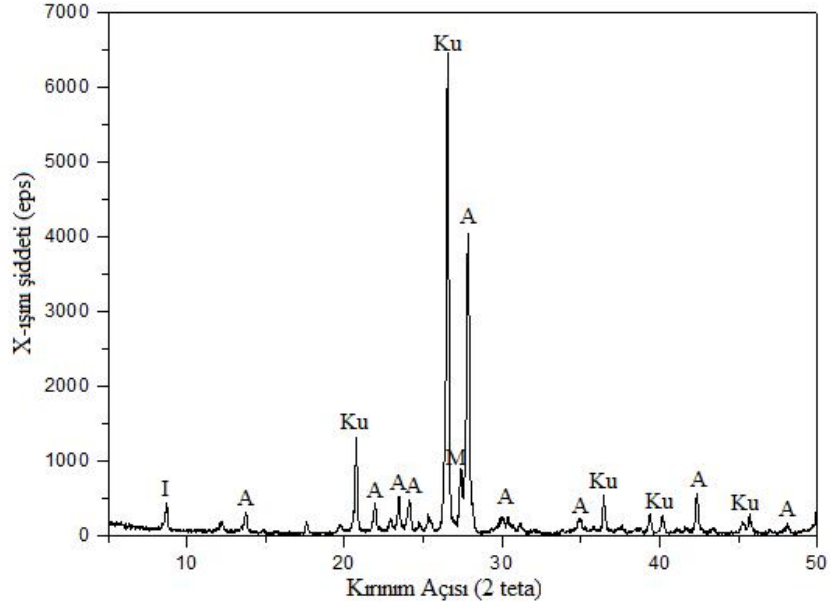
Şekil 7.25. O.Koca Feldspatına ait XRD analizi (Ku; kuvars, Ka; kaolin, I; illit, A; albit, M; mikrolin)

XRD analizinde (Şekil 7.26) Kızıldamlar feldspatta kuvars ve illit fazlarının olduğu belirlenmiştir.



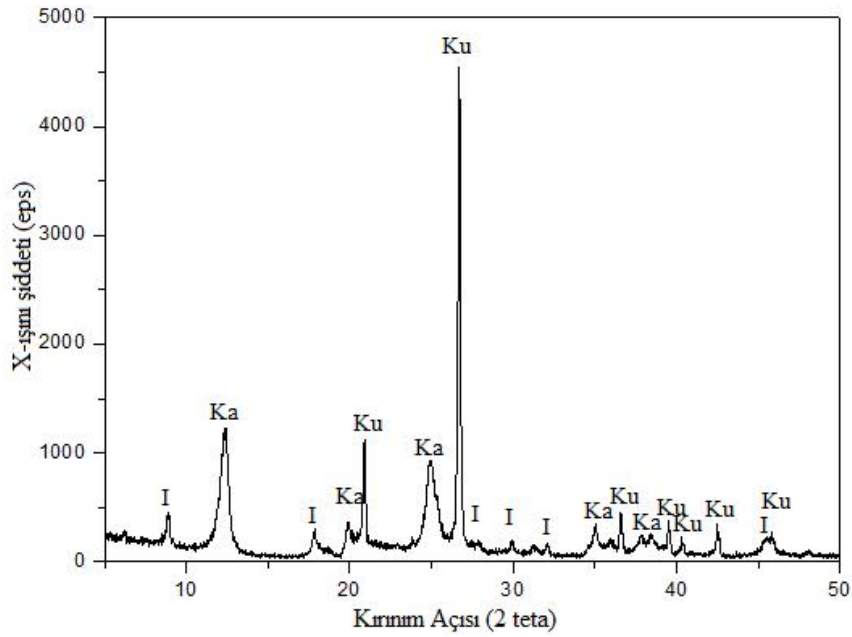
Şekil 7.26. Kızıldamlar Feldspatına ait XRD analizi (Ku; kuvars, I; illit, A; albit, M; mikrolin)

XRD analizinde (Şekil 7.27) Karışım Pegmatitte kuvars, albit, mikroklin ve illit fazlarının olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.27. Karışım pegmatite ait XRD analizi (Ku; kuvars, I; illit, A; albit, M; mikrolin)

XRD analizinde (Şekil 7.28) Kil 3' de kuvars, kaolenit ve illit fazlarının olduğu belirlenmiştir.



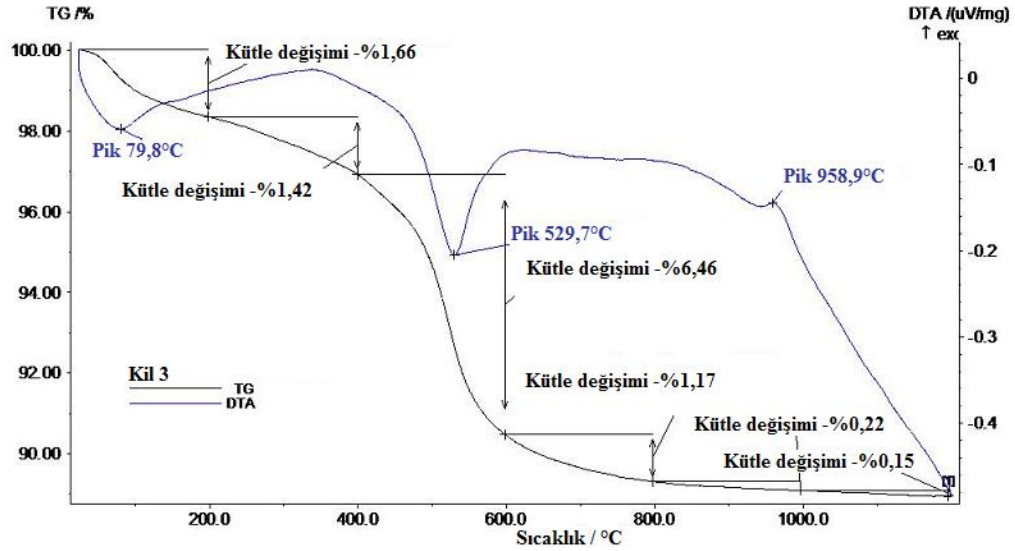
Şekil 7.28. Kil 3'e ait XRD analizi (Ku; kuvars, Ka; kaolin, I; illit)

7.2.4. Hammaddelerin Isıl Davranışlarının İncelenmesi

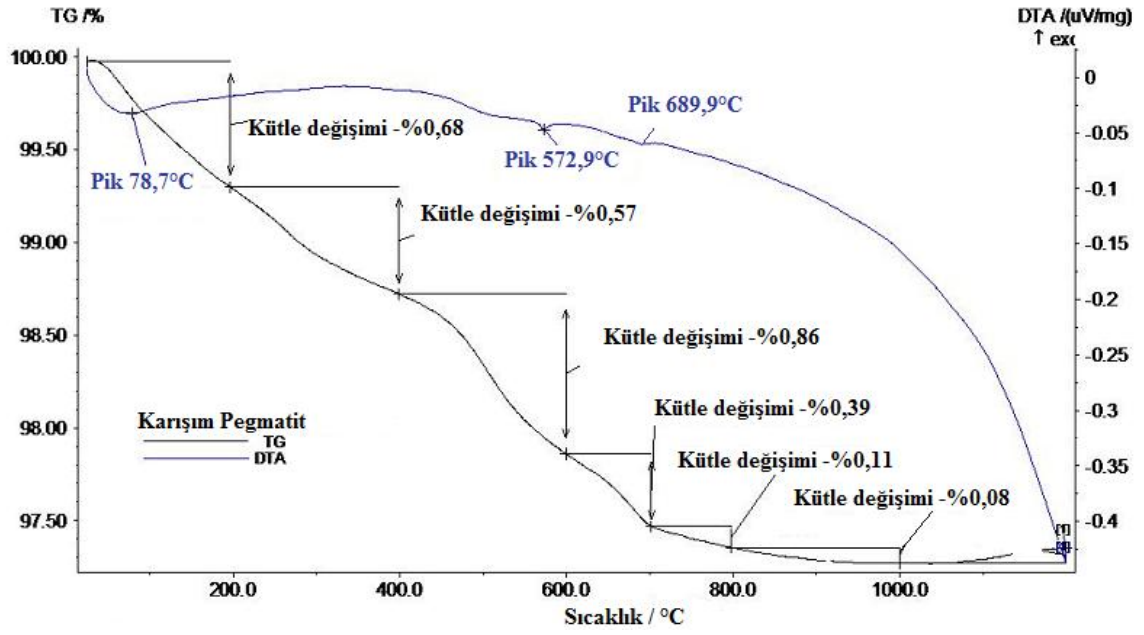
Marl'a ve duvar karosu ile aynı kullanılan hammaddelere ait TG/DTA sonuçları duvar karosu bölümünde açıklanmıştır. Çizelge 7.10' da kullanılan diğer hammaddelerin TG/DTA sonuçları mevcuttur.

Çizelge 7.10. Hammaddelerin ısı analiz sonuçları

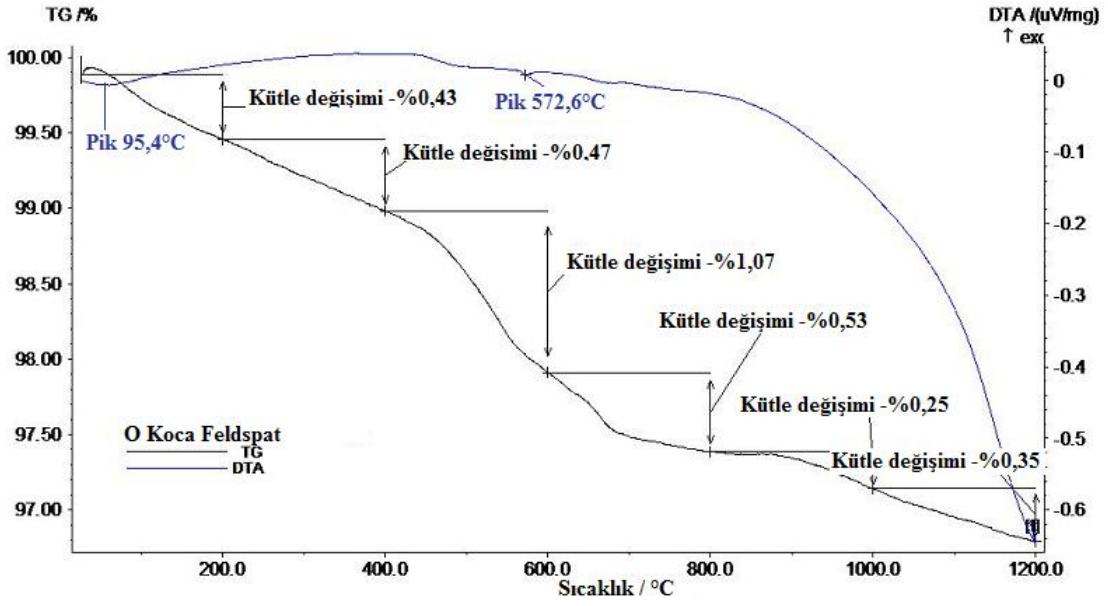
	Endotermik Pik Sıcaklığı/Açıklama	Ekzotermik Pik Sıcaklığı/Açıklama
Kil 3	79,8°C / Kaolinit ve illit tabakaları arasına giren fiziksel suyun kaybı 529,7°C / Kaolinit ve illit yapılarındaki kristal suyun kaybı	959°C / metakaolenin amorf silika ve γ Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
Karışım Pegmatit	94,9 °C / Kaolinit ve illit tabakaları arasına giren fiziksel suyun kaybı 530,8°C / Kaolinit ve illit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması (kaolen – metakaolen dönüşümü)	962,8 °C / metakaolenin amorf silika ve γ Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
O. Koca Feldspat	576°C / $\alpha - \beta$ kuvars dönüşümü	
Kızıldamlar Feldspat	572°C / $\alpha - \beta$ kuvars dönüşümü	



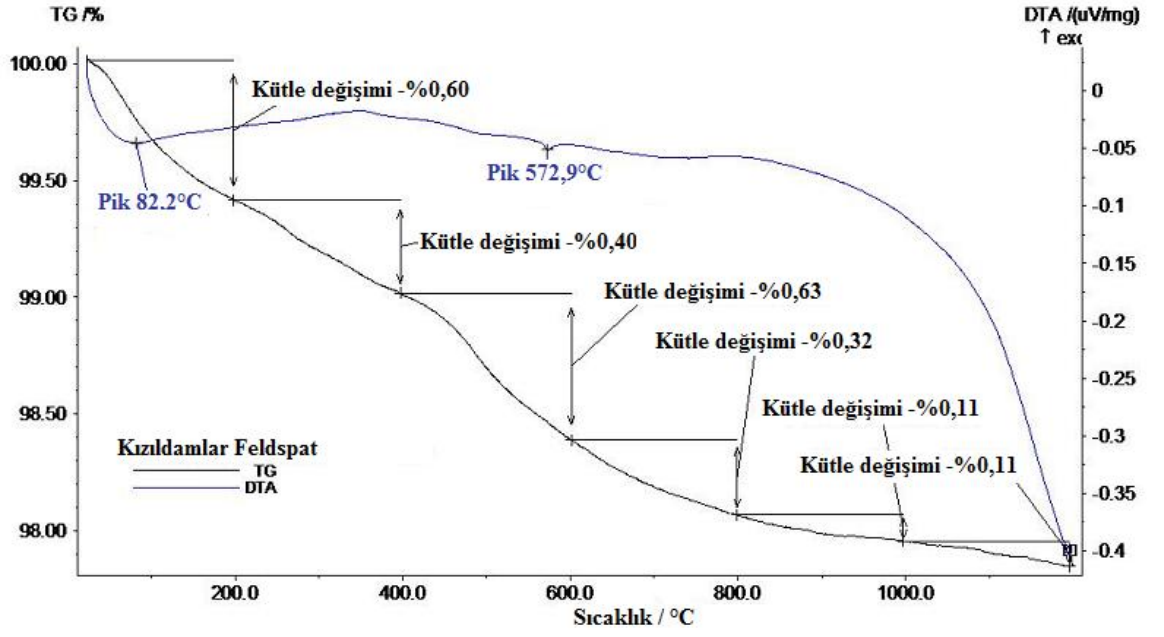
Şekil 7.29. Kil 3' e ait TG ve DTA analizi.



Şekil 7.30. Karışım Pegmatite ait TG ve DTA analizi.



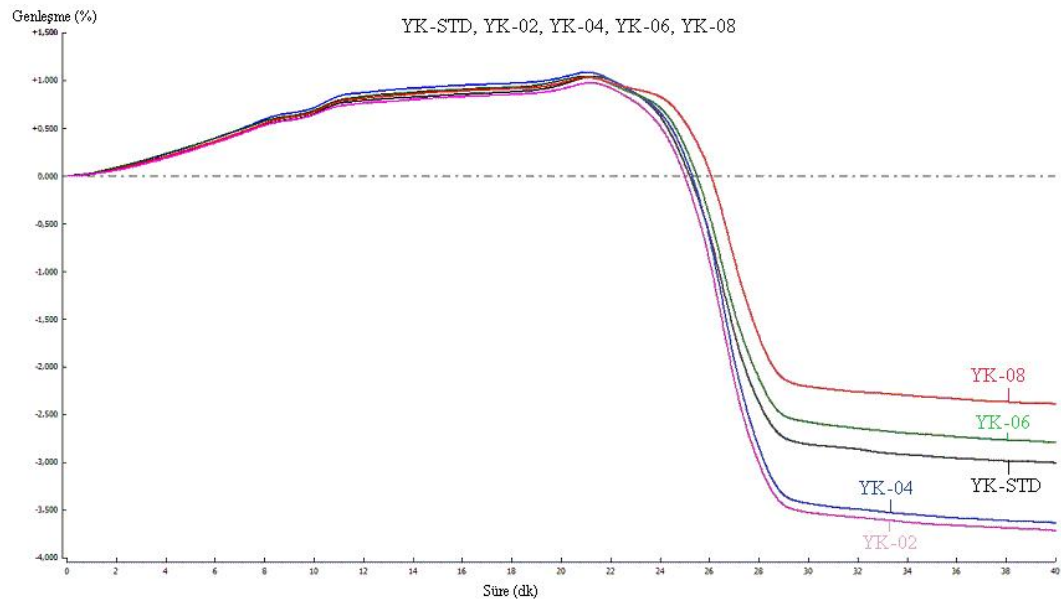
Şekil 7.31. O.Koca Feldspata ait TG ve DTA analizi.



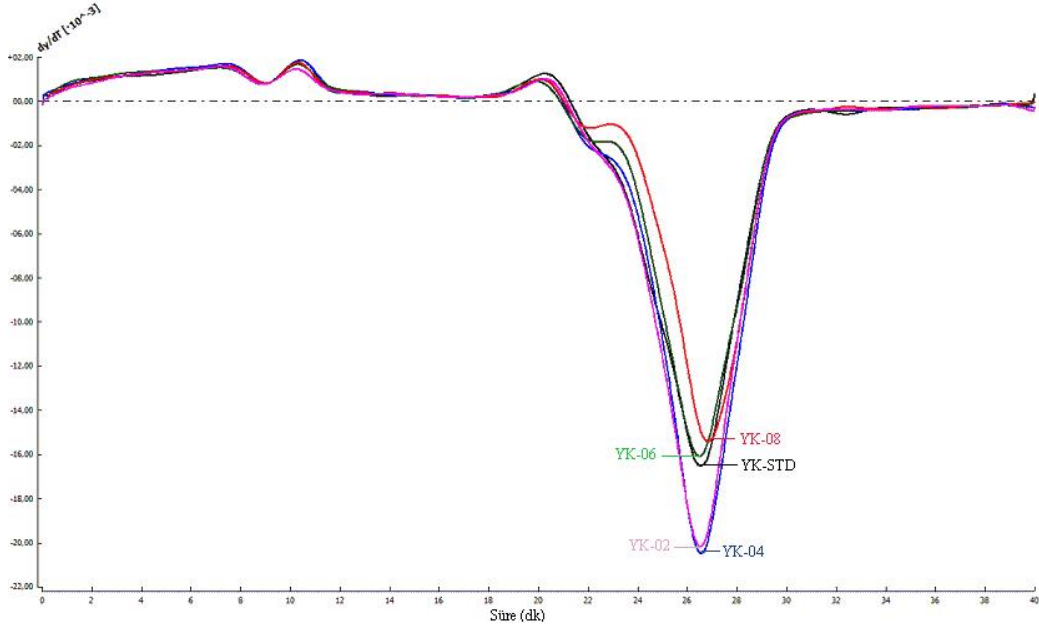
şekil 7.32. Kızıldamlar feldspata ait TG ve DTA analizi.

7.2.5. Standart bünyenin ve geliştirilen reçetelerin sinterleme davranışı ve teknik özellikleri

Standart bünye ve geliştirilen reçetelerden YK-04 ve YK-08'in sinterleme davranışları ve teknik özellikleri incelenmiş ve standart bünye ile karşılaştırmaları yapılmıştır.



şekil 7.33. YK-STD, YK-04, YK-04 1185 ve YK-08 bünyesinin 1203°C tepe sıcaklığında işletme rejimi tasarlanarak incelenen sinterleme davranışı



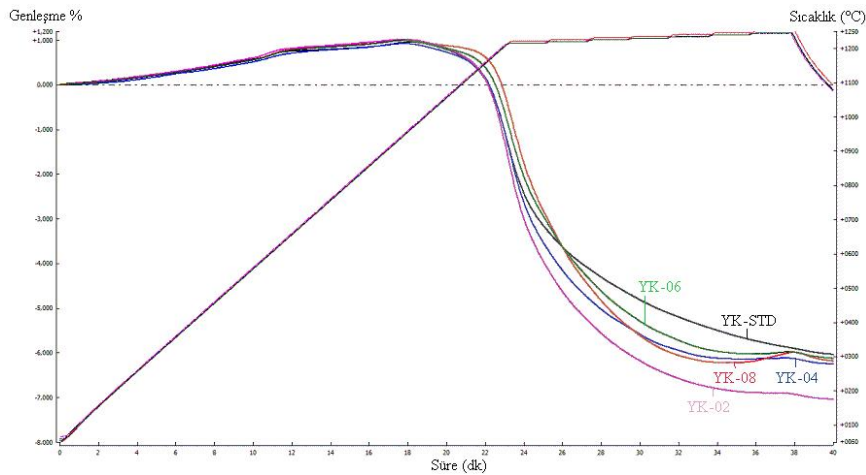
Şekil 7.34. YK-STD, YK-04, YK-04 1185 ve YK-08 bünyesinin 1203°C tepe sıcaklığında işletme rejimi tasarlanarak incelenen sinterleme hızı

Çizelge 7.11. Standart bünye ile YK-04, YK-04 1185 ve YK-08 bünyelerine ait optik dilatometre çıktıları

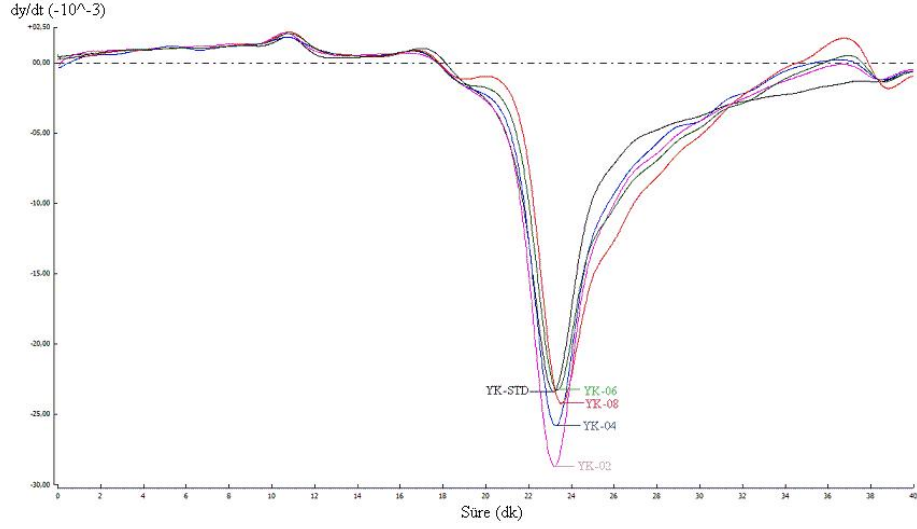
	Fleks Noktası Sıcaklıkları (°C)	Pişirim Sıcaklıkları (°C)	Pişme Küçülmesi (%)
YK-STD	1202	1203	2,60
YK-02	1203	1203	3,28
YK-04	1203	1203	3,18
YK-06	1203	1203	2,35
YK-08	1205	1203	1,99

Numunelerin sinterleme davranışları, işletme fırın rejimi optik dilatometre cihazına uyarlanarak 1203°C tepe sıcaklığında incelenmiştir (Şekil 7.33- 7.34). 1203°C’de YK–02 reçetesi diğer reçetelere göre bu sıcaklıkta en çok çekmeye sahiptir. Reçetelerde standart bünyeye göre, bünyede CaO ve MgO artmış fakat Fe₂O₃, K₂O, Na₂O ve Al₂O₃ ve SiO₂ oranı azalmıştır. Reçetede marn oranı %4’ün üzerine çıkıldığında çekme değeri giderek düşmektedir. Bünyenin ~1203°C civarında, zamana karşı çekme hızları artmaktadır. 885-899°C sıcaklık aralığında çekme hızı azalmaktadır. Termal analiz bölümünde (7.2.6) Şekil 7.37

ile birlikte değerlendirildiğinde bu sıcaklık karbonatların ayrışmasına denk gelmektedir. TG/DTA cihazı (10°C/dk) ile optik dilatometreye nazaran daha düşük sıcaklıkta çekildiğinden bu sıcaklığın düşük çıkması normaldir. YK-06 ve YK-08 sinterleme hızı eğrisinde 1008-1050°C arasında eğrinin düzleşme davranışı görülmektedir. Hemen hemen bu sıcaklıklarda yeni kristal fazlar oluşmaktadır. YK-STD, YK-02 ve YK-04 bünyelerinde daha zayıf şekilde kristalin faz oluşumu gerçekleşir (Paganelli 2004). Mg^{+2} ve/veya Ca^{+2} iyonlarının bünye formulasyonuna beraber ilavesinin maksimum sinterleme sıcaklığı, süresi ve pişme küçülmesi gibi teknik parametreleri üzerine olan etkileri incelenen çalışmada, kalsit ve kaolen kullanımı ile yüksek beyazlık değerlerinin elde edildiği belirlenmiştir. Ancak kalsit ve kaolen kullanımı sonucunda pişme sıcaklıklarının önemli oranda yükselmesi nedeni ile sinterlemeyi kolaylaştıran manyezit ilavesi ile sinterleme sıcaklıklarının düşürülebildiği gözlenmiştir. CaO kaynağı olarak ilave edilen kalsit pişme küçülmesini düşürürken su emmede artışa neden olmuştur ve vitrifikasyon düzeyinin düştüğü belirlenmiştir. Kalsit ile birlikte MgO kaynağı olarak kompozisyona ilave edilen Eskişehir kili yüksek reaktiviteye sahip olmasından dolayı vitrifikasyon karakteristiklerini geliştirmiştir. Uygun oranlarda manyezit/kalsit kullanımı ile pişme sıcaklıklarının 20-30°C düşürülebildiği görülmüştür. Kalsit, manyezit kullanımı ile pişme sıcaklıkları ekonomik olarak kabul edilebilir seviyede olan zirkonsuz, yüksek beyazlıkta bünye geliştirilmiştir (Çiğdemir 2005).



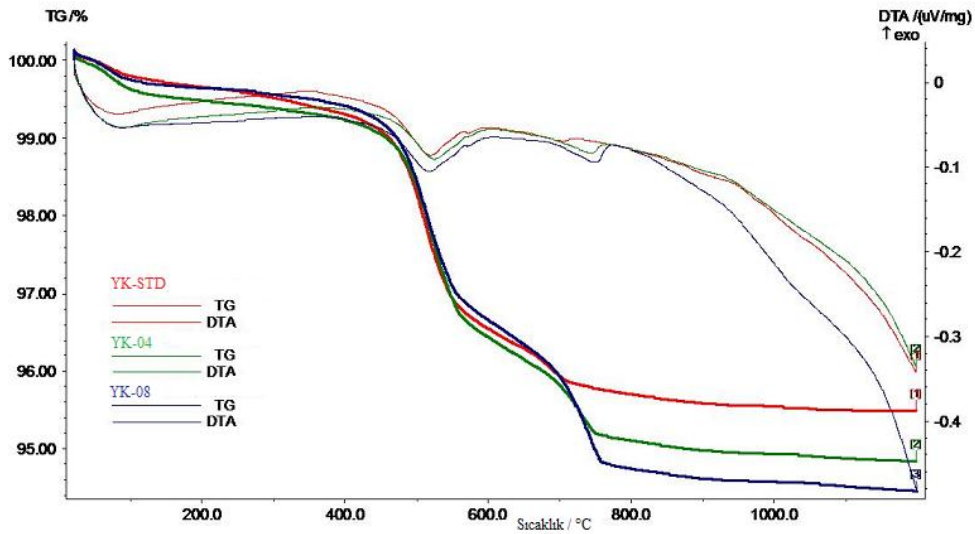
Şekil 7.35. Yer karosu bünyelerinin 1215-1245°C aralığında 5°C artan sıcaklıklarda 2 dk bekleterek uygulanan kademeli ısıtma sürecinde sinterleme davranışı



Şekil 7.36. Yer karosu bünyelerinin 1215-1245°C aralığında 5°C artan sıcaklıklarda 2 dk bekleterek uygulanan kademeli ısıtma sürecinde sinterleme hızı

Kademeli ısıtma rejiminde bünyenin sıcaklık karşısında gösterdiği hassasiyet incelenmek istenmiştir (Şekil 7.35- 7.36). Şekil 7.35- 7.36' ye bakıldığında ~1220°C'ye kadar bünye 1203°C'de pişirilen numunelere benzer davranış göstermektedir. Fakat 1220°C'den sonra YK-STD en az çekmeye sahip olmaktadır. ~1240°C'den sonra YK-04, YK-06 ve YK-08 şişme eğilimi göstermektedir. YK-08 diğer bünyelere göre en erken yaklaşık 35.dk ~1240°C'de teorik sıfır su emmeye (türevin sıfır olduğu nokta) ulaşmaktadır.

7.2.6. Standart bünyenin ve geliştirilen reçetelerin termal analiz sonuçları



Şekil 7.37. YK-STD, YK-04 ve YK-08 yer karosu bünyesinin DTA/TGA analizi

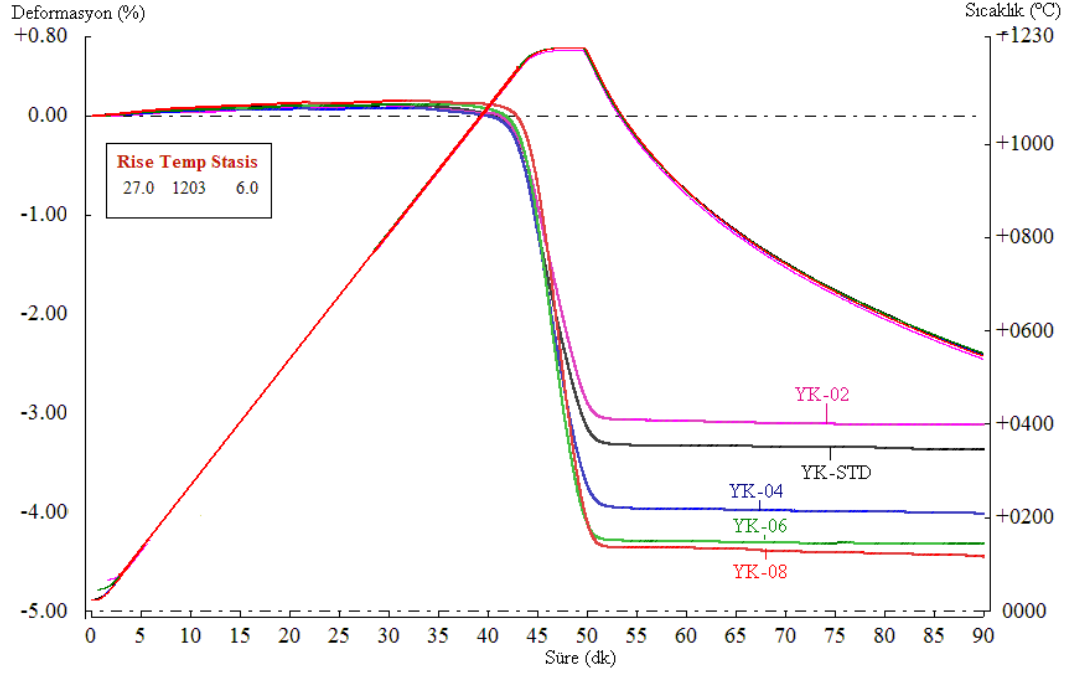
Yukarıdaki şekil, YK-STD, YK-04 ve YK-08 yer karosu bünyesinin DTA/TGA eğrilerini göstermektedir (Şekil 7.37). 86-90°C, 519-525°C ve 734-750°C arasında 3 endotermik pik görülmektedir. İlk endotermik pik, fiziksel su kaybından kaynaklanmaktadır. İkinci endotermik ise, silika latislerindeki dehidrasyondan kaynaklanmaktadır, metakalolen oluşumuna yol açar ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). YK-04 ve YK-08 üçüncü endotermik pikte, kalsitin dekompoze olması sonucu, CaO ve CO_2 açığa çıkar. YK-08 bünyesinde kalsiyumun dekompoze olduğu sıcaklık daha yüksek sıcaklıklara ötelenmiş ve daha keskin endotermik pik vermiştir. En fazla oranda karbonat içeren bünye olan YK-08' de daha fazla ağırlık kaybı görülmektedir.

7.2.7. Yer karosu bünyelerinde fleksimetre ile deformasyon ölçümü

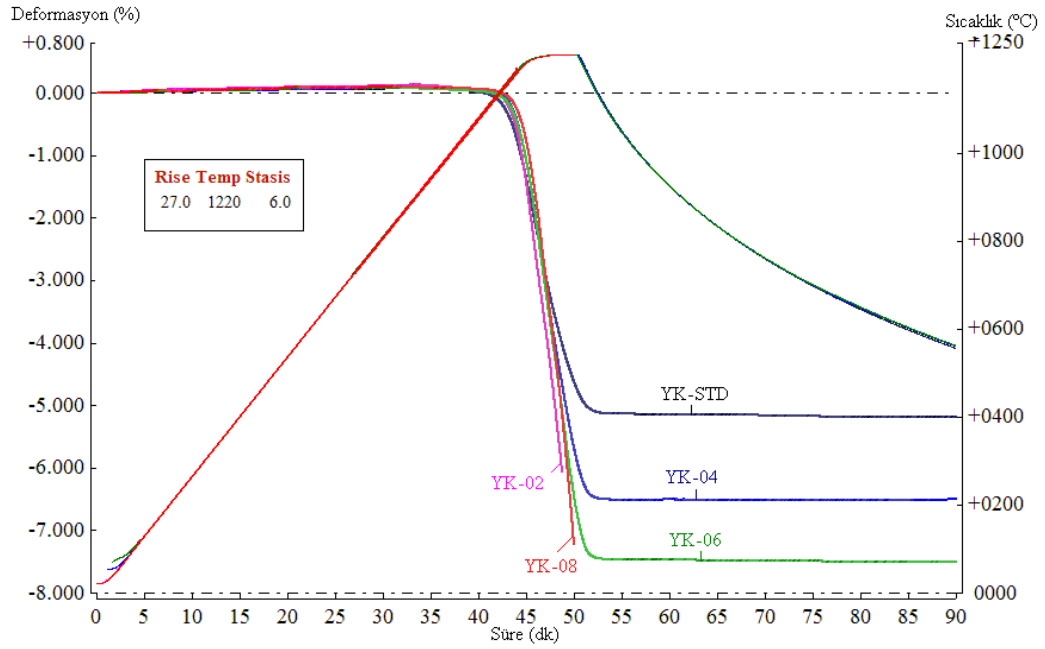
Seramik bünyelerin sinterleme esnasında oluşturdukları sıvı fazın viskozitesi ısıtma sırasında kompozisyon değişimiyle oldukça karmaşık bir hal alır. Piroplastik deformasyon, ısıl işlem süresince ağırlığın neden olduğu eğilmedir. Pişme süresince üründeki şekil değişikliği olarak tanımlanabilir. Piroplastiklik pişme süresince oluşan fazla sıvı faz ile alakalıdır. Özellikle porselen karo üretiminde, karolar fırın içerisinde rulolar üzerinde ilerlerken yerçekimi kuvvetinden dolayı deformasyon gözlemlenebilir (Bernardin ve ark. 2006). Malzemelerde sıcaklıkla birlikte meydana gelen deformasyon fleksimetre cihazı kullanılarak ölçülmektedir. Bu cihazda iki destek arasına belirli boyutlarda hazırlanan numune yerleştirilir ve uygulanan ısıtma rejimiyle numunedeki deformasyon tesbit edilir.

Standart bünye ile YK-02, YK-04, YK-06 ve YK-08 bünyelerinin zamana bağlı deformasyon eğrileri Şekil 7.38- 7.39' da verilmiştir. Numunelere maksimum 1203°C tepe sıcaklığında 6 dk bekletilmek suretiyle fırın rejimi uygulanıp, deformasyon davranışı incelenmiştir. YK-08 daha yüksek sıcaklıkta deformasyonu başlamasına rağmen diğerlerine göre en fazla deformasyonu göstermiştir. Daha yüksek sıcaklıkta (1220°C) deformasyon davranışa bakıldığında, standart bünyenin en az deformasyona uğradığı, YK-08'in fazla deformasyon göstereceği grafikten anlaşılmaktadır. Standart bünye daha düşük sıcaklıkta deformasyona uğramaya başlamaktadır (~1190°C'ye kadar). Yaklaşık

1190°C sonra deformasyon şiddeti azalmakta ve diğerlerine göre daha az deforme olmaktadır.



Şekil 7.38. Standart bünne ile YK-02, YK-04, YK-06 ve YK-08 bünyelerine ait deformasyon eğrileri (1203°C tepe sıcaklığı).



Şekil 7.39. Standart bünne ile YK-02, YK-04, YK-06 ve YK-08 bünyelerine ait deformasyon eğrileri (1220°C tepe sıcaklığı).

Çizelge 7.12. Standart bünye ile YK-04, YK-04 1185 ve YK-08 bünyelerine ait deformasyon çıktıları

	Fleks Noktası Sıcaklıkları (1203°C'de) (°C)	Deformasyon (1203°C'de) (%)	Fleks Noktası Sıcaklıkları (1220°C'de) (°C)	Deformasyon (1220°C'de) (%)
YK-STD	1201	3,09	1201	4,81
YK-02	1204	2,81	1204	6,00
YK-04	1204	3,69	1204	6,00
YK-06	1204	4,02	1204	6,76
YK-08	1205	4,04	1205	7,22

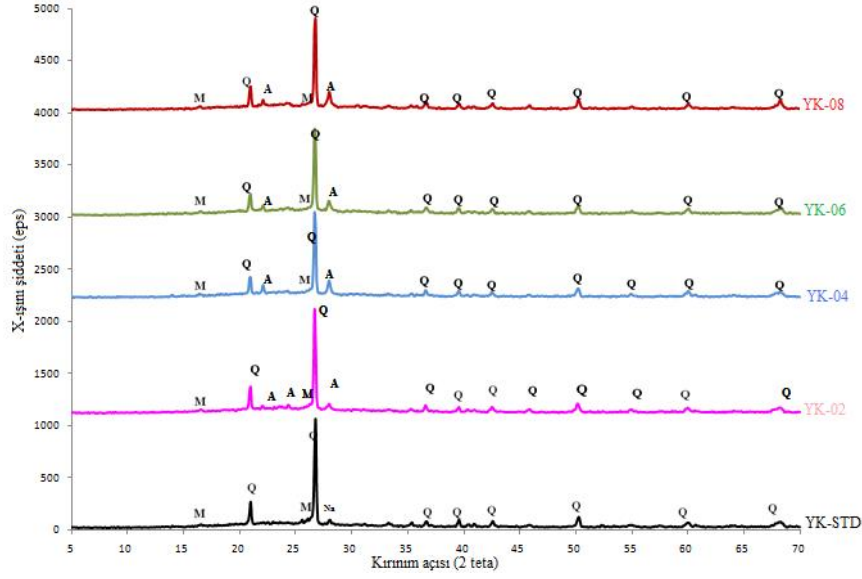
7.2.8. Standart bünyenin ve geliştirilen reçetelerin teknik özellikleri

Laboratuar tipi rulolu fırınında 1212°C sıcaklıkta pişirilen bünyelerin teknik özellikleri standart bünyenin değerleri ile birlikte Çizelge 7.13' de verilmiştir. Şekil 7.40' de YK-STD, YK-02, YK-04, YK-06 ve YK-08 XRD paternine görülmektedir. XRD grafiklerine göre Marn ile hazırlanan reçetelerde, kuvars, müllit ve anortit fazının oluştuğu belirlenmiştir.

Çizelge 7.13. YK-STD, YK-02, YK-04, YK-06 ve YK-08 bünyelerinin fiziksel özellikleri

	YK-STD	YK -02	YK-04	YK-05	YK-06
Litre Ağırlığı (g/l)	1650	1652	1661	1660	1665
Viskozite (sn)	20	21	22	22	Yok
Elek Bakiye (%)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Kızdırma Kaybı	3,4	3,61	4,03	4,35	4,67
Çekme (%)	5,82	5,82	5,82	5,91	3,55
Su emme (%) (1212/30)	3,02	2,83	1,63	2,31	4,31
Renk L	58,32	54,73	51,74	49,37	52,03
a	6,4	6,04	5,77	5,92	6,03
b	15,52	13,29	18,61	13,6	15,92
Kuru muk.(kg/cm ²)	33,3	33	34,5	34,7	35,5
Pişmiş muk. (kg/cm ²)	304,19	304,64	304,74	305,00	305,97

X-ışını şiddeti



Şekil 7.40. 1212°C’de pişen YK-02, YK-04, YK-06 ve YK-08 bünyelerinin ve standart bünnyeye ait XRD grafiği (K: Kuvars, A: Anortit, M: Müllit, Na: Albit).

Bünyelerin sahip olduğu fiziksel ve optik değerler Çizelge 7.12- 7.13’ de ve Şekil 7.33’ de verilmiştir. Bünyelerin fiziksel ve optik özellikleri incelendiğinde mukavemet değerleri birbirine çok yakın ve biraz artış olduğu göze çarpmaktadır. Çekme değerlerine bakıldığında YK-08 bünyesine kadar küçülme değerleri yükselmekte fakat belli orandan sonra çekme düşmektedir. Bunun için açık ve kapalı porozite miktarlarına bakılmıştır. He piknometresi kullanarak bünyelerin sahip olduğu kapalı porozite miktarı Çizelge 7.14’ de gösterilmiştir.

Çizelge 7.14. Geliştirilen yer karosu bünyelerinin porozite ve yoğunluk değerleri

	Yığınsal yoğ. (g/cm ³)	Açık porozite (%)	Kapalı porozite (%)	Toplam porozite (%)	Mukavemet (kg/cm ²)	Su emme (%)	Pişme küçülmesi (%)
YK-STD	2,30	6	2,91	8,91	304,19	2,61	5,82
YK-04	2,34	1,72	5,42	7,14	304,74	0,73	5,82
YK-08	2,25	7,76	5,06	12,81	305,97	3,45	3,55

YK-04 bünyesi en az poroziteye sahiptir, fakat kapalı por miktarı YK-08’le benzerdir. YK-08’ de porozite en yüksektir fakat mukavemeti diğerlerine göre daha yüksektir. Yoğunluğun ve çekmenin azalması por hacmindeki genleşme ve kapalı por oluşumuyla açıklanabilir. Mukavemetin yüksek çıkması mikroyapıda anortit kristallerinin oluşturulmasıyla, yüksek kristal/camsı faz oranına bağlı olduğu ya da daha küçük porozite boyutlarından kaynaklandığı düşünülmüştür.

7.2.9. Standart bünye ile YK-04 ve YK-08 bünyelerinin sahip oldukları faz miktarları

Bünyelerde meydana gelen fazların kantitatif analizleri Maud Rietveld programı ile yapılmıştır. XRD sonuçlarına göre geliştirilen her üç bünyede bulunan fazlar kuvars, müllit ve plajiyoklastır. Yapılan kantitatif faz analizinde belirlenen faz miktarları Çizelge 7.15’ de yer almaktadır. Reçete kompozisyonlarında toplam CaO miktarındaki artışla paralel olarak anortit miktarındaki artış dikkati çekmektedir.

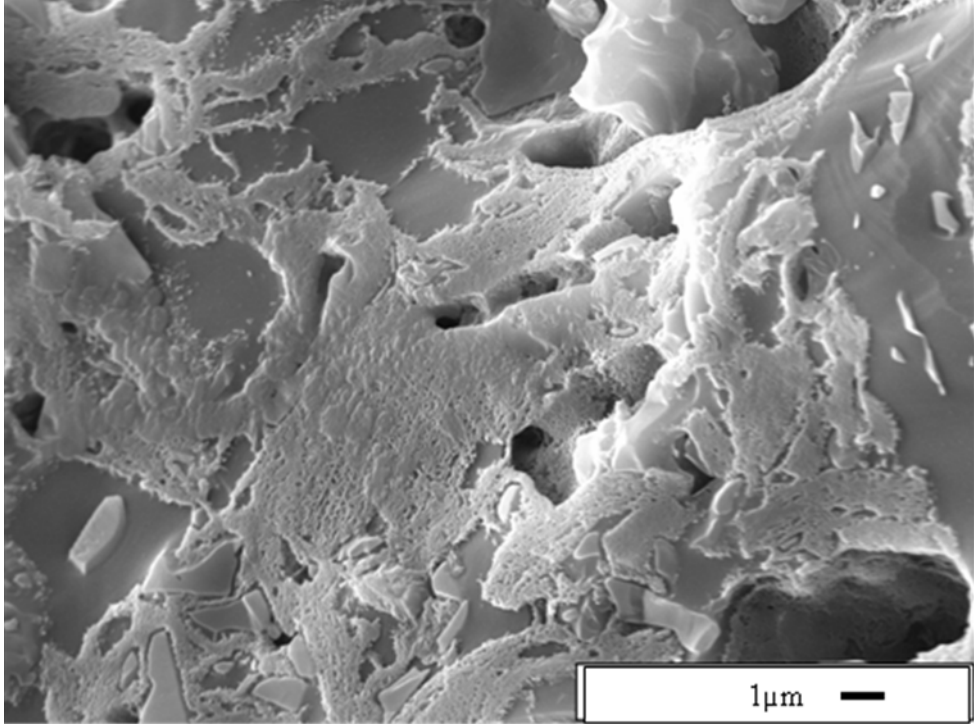
Çizelge 7.15. Standart bünye ile YK-04 ve YK-08 bünyelerine ait faz miktarları

	YK-STD	YK-04	YK-08
Kuvars	28.87±0.19	29.65±0.21	30.16±0.21
Anortit-Albit	13.44±0.39	17.40±0.31	25.72±0.53
Müllit	8.06±0.19	6.68±0.20	6.42±0.21
Camsı faz	49.62±0.76	46.27±0.78	37.70±0.90

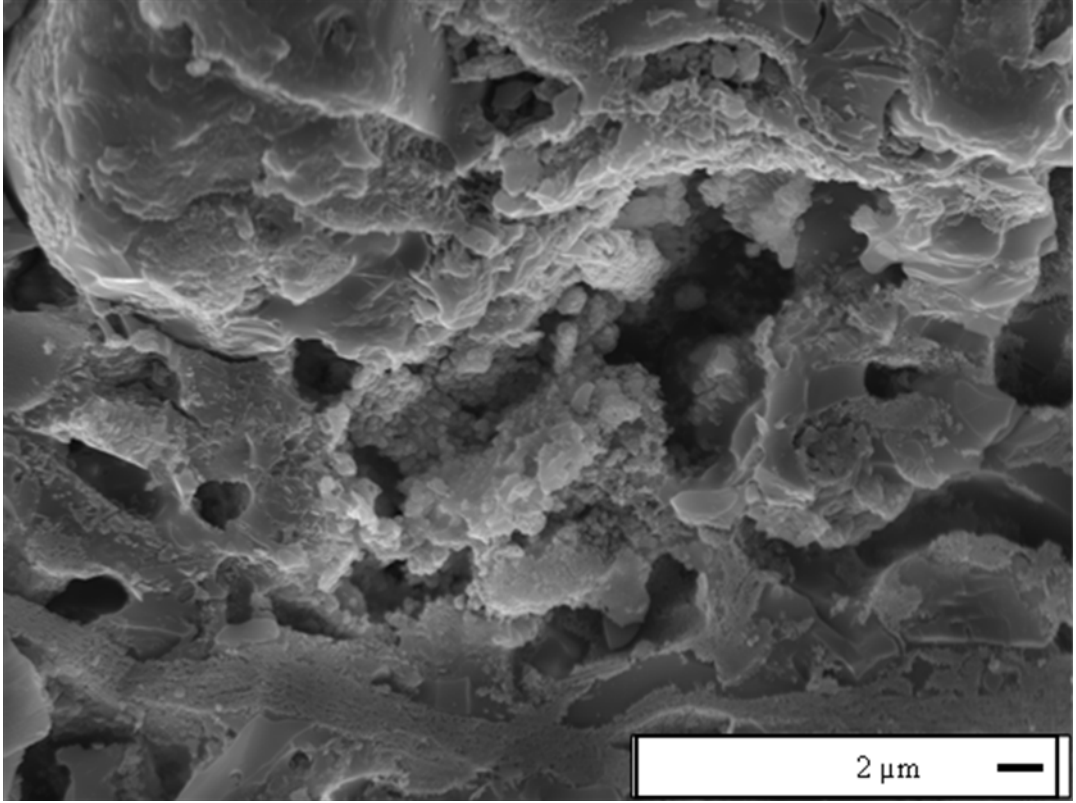
7.2.10. Mikroyapı Analizleri

Yapılan XRD analizi sonucunda YK-04 ve YK-08 bünyelerinde bulunan fazlar kuvars, müllit ve anortit olarak belirlenmiştir. Üretim denemeleri sonunda oluşturulan yer karosu bünyelerine ait numunelerin kırık yüzeylerinden alınan geri yansıyan elektron görüntüleri ve görüntü analizleri Sekil 7.41- 7.43’ de

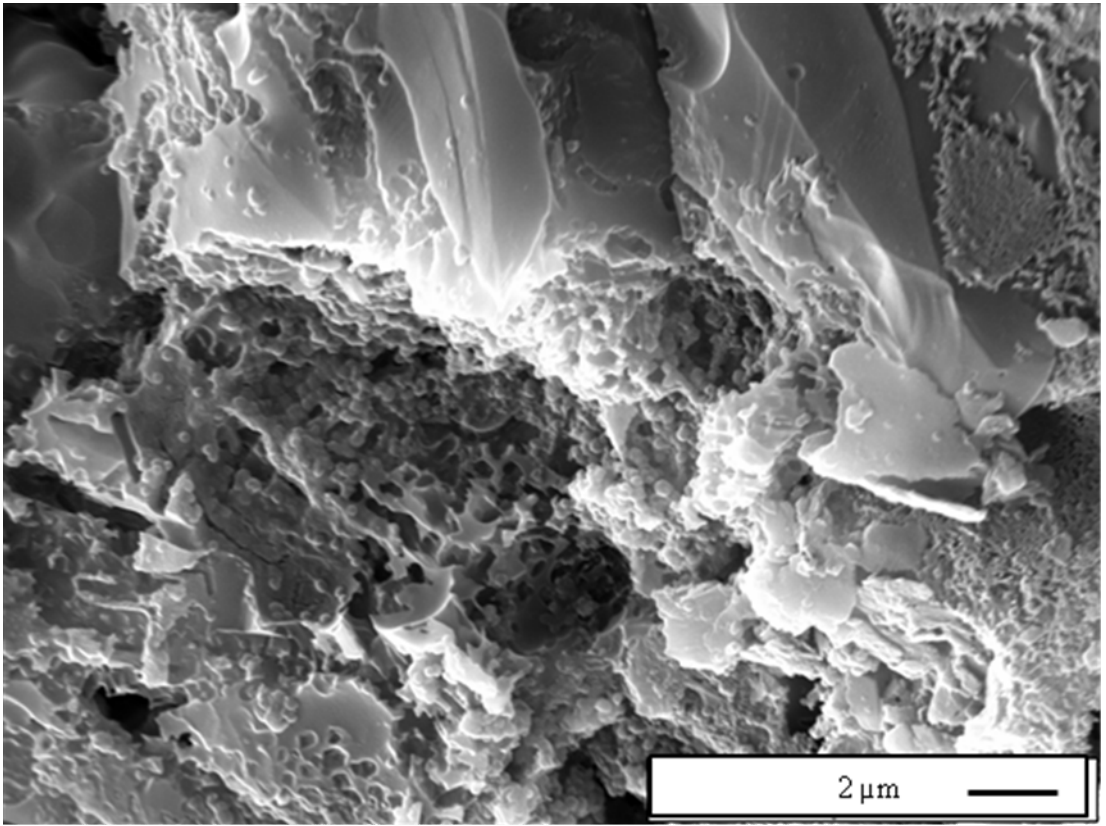
verilmiştir. Camı fazın giderek azaldığı ve anortit kristallerinin giderek arttığı görülmektedir.



Şekil 7.41. YK-STD kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü



Şekil 7.42. YK-04 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü



Şekil 7.43. YK-08 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü

8. GENEL SONUÇLAR

Alternatif hammadde olarak kullanılan marnın yer karosu ve duvar karosunda kullanabilirliğine yönelik yapılan araştırmanın mikroyapısal, faz ve termal analiz verilerine göre aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir.

Duvar karosu reçetelerinde CaO azaltılıp diğer alkali oksitlerin artmasıyla, bünyede çekme artmakta, su emme düşmektedir.

Alkali oksit içeriği yüksek olan reçetelerde, sinterleme daha hızlıdır. Ayrıca bünyelerin sinterleme süre ve/veya sıcaklıkları, su emme değerine bakıldığında, standartlar içerisinde yer aldığından yaklaşık 10-15°C düşürülebilir.

Alkali ve toprak alkali oksitlerin yüksek olduğu duvar karosu reçetelerinde yığınsal yoğunluk artmaktadır. Bununla birlikte bünye içerisindeki hem açık hem kapalı porozite miktarı azalmaktadır. Mukavemet artışı da bu parametrelere bağlı olarak artmaktadır.

Yer karosu çalışmasında, Na₂O, Al₂O₃ ve SiO₂ kütlece reçetede azalmakta CaO, MgO, Fe₂O₃ ve K₂O artmaktadır. Marn'ın %4'ü geçtiği sıcaklıklarda bünyeler şişme eğilimindedir. Minimum porozite miktarına ulaşıncaya kapalı por içindeki gaz basıncı poru genişletme eğilimindedir. Bundan dolayı lineer çekme düşer ve toplam ve kapalı porozite artar. Porların kabalaşması ve kapalı porlardaki gazların çözünürlüğü nihai mikroyapıya etki eden en önemli olgulardır. Porların kabalaşma hızı viskozitenin düşük olduğu yapılarda daha fazladır, viskozite çok düşük olursa artan kabalaşma nedeniyle deformasyon görülebilir. Yoğunlaşma hızının düşmesine karşın kabalaşma hızının artması birbirine zıt hareket eden iki mekanizmadır ve artık por miktarını belirlerler.

Yer karosu bünyelerinde, marn ilavesi ile sinterleme sıcaklıklarının düştüğü dolayısıyla daha düşük pişirimler uygulanabilmesi mümkün olmuştur. Bünyelerde sinterleme sırasında gelişen anortit ve müllit kristalleri bünyenin mekanik özelliklerini geliştirmekte, bünyenin pişmiş mukavemetinde artışa neden olmaktadır.

Yer karosunda, daha düşük sıcaklıklarda pişirim imkanından dolayı enerji tasarrufu ön plana çıkmaktadır. Duvar karosunda daha az CO₂ emisyonu ile çevreye daha az atık salınmış olacaktır.

9. ÖNERİLER

Kil yatakları İstanbul Şile ve Bilecik bölgesinde bulunmaktadır. Yüksek kalitede üretim için bazı üreticiler ithal kil tercih etmektedirler. SERKAP 2005-2008 faaliyet raporuna göre Türk karo üreticilerinin Şile killlerine bağımlılığı %68 oranındadır. Tabiatın ve çevrenin korunması amacıyla Şile'deki maden kaynaklarının işletilmesini kısıtlayan Çevre ve Orman Bakanlığı'nın uygulamaları üreticiler için tehdit oluşturmaktadır. Bu yüzden alternatif kaynak olarak marnın kullanımı değerlendirilmelidir.

Duvar karosunda, marn kullanılmasıyla çekme değerleri artmaktadır. Küçülmeyi ayarlamak için, düşük sıcaklıkta pişirim veya süre kısaltılarak deneme yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Anonim (2002), *Applied Ceramic Technology*, Volume I, Sacmi Imola s.c.a.r.l., Italy.
- Anonim (2008), *T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Dokuzuncu Kalkınma Planı 2007-2013 Taş ve toprağa dayalı sanayiler özel ihtisas komisyonu raporu*, Cilt 2, Ankara.
- Anonim (2009), *Türkiye Seramik Sektörü Stratejik Yol Haritası*, Final Raporu, Türkiye Seramik Federasyonu, Deloitte Danışmanlık, İstanbul.
- Anonim, *Mineraller*, www.mta.gov.tr
- Bernardin A.M., Medeiros D.S. ve Riella H.G. (2006), *Pyroplasticity in porcelain tiles*, *Materials Science and Engineering*, 427, 316-319.
- Britannica Encyclopedia (1998),
<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/311686/kaolinite>
- Carty M. W. (1998), Senapati U, *Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behaviour*, *J.Am. Ceram. Soc.*, **81**, 3-20.
- Cengiz Ö (2011), *Monoporoz duvar karolarının pişirim koşullarının geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Chakraborty A.K. (2003), *New Data on Thermal Effects of Kaolinite in the High Temperature Region*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **71**, 799-808.
- Chatterjee A. (2001), Chitwadgi S., Kulkarni M., Kaviraj A., *Effect of Sodium and Potassium Feldspar Ratio on the Phase Development and Microstructure of Fired Porcelain Tiles*, *Tile & Brick Int.*, **17**, 104-107.
- Chen Y.F., Wang M.C., Hon M.H. (2004), *Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics*, *Journal of European Ceramic Society*, **24**, 2389-2397.
- Coble L. R. (1961), *Sintering Crystalline Solids I. Intermediate and Final State Diffusion Models*, *Journal of Applied Physics*, **32**, 787-792.

- Çiğdemir, G., Kara, A., Kara, F. (2005), *Porselen karo bünyelerinin kompozisyon-sinterleme davranışı ilişkilerin incelenmesi*, SERES III. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye Sır ve Boya Semineri, 570-581.
- Dagounaki C. (2004), Chrissafis K., Fournaraki A., Tsirambides A., Sikaklidis A., Paraskevopoulos K.M., *Thermal Characterization of Carbonate Rocks*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **78**, 295-306.
- Dağ P. (2009), *Sağlık Gereçlerinde Kompozisyon Değişimlerinin Sinterleme Üzerine Etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Dana K., Das S. (2004), *Effect of Na-feldspar and K-feldspar on the whiteness and other properties of porcelain bodies*, Industrial Ceramics, **24**, 91-95.
- Das S., Dana K. (2003), *Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar-containing porcelain bodies*, Thermochimica Acta, **406**, 199-206.
- Dondi M. (2002), Biasini V., Guarini G., Raimondo., Argnani A., Di Primio S., *The Influence of Magnesium Silicates on the Technological Behaviour of Porcelain Stoneware Tiles*, Key engineering Materials, **206-213**, 1795-1798.
- Ferrari S. (2006), Gualtieri A.F., *The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics*, Applied Clay Science, **32**, 73-81.
- Fortuna, D. (2000), *Ceramic Technology Sanitaryware*, Graphic Line, Faenza, Italy, 25-33.
- Grim R.E. (1968), *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill Inc.,US; 2nd edition.
- Hajjaji M and Kacim S. (2004), *Clay-calcite mixes: sintering and phase formation*, British Transactions, **103**, 29-32.
- Jordan M.M., Montero M.A., Meseguer S. (2008), Sanfeliu, *Influence of firing temperature and mineralogical composition on bending strength and porosity of ceramic tile bodies*, Applied Clay Science, **42**, 266-271.
- Kang L. Suk-Joong (2005), *Sintering Densification, Grain Growth & Microstructure*, Elsevier Butterworth-Heinemann.

- Khalfaoui A., Kacim S., Hajjaji M. (2006), *Sintering mechanism and ceramic phases of an illitic-chloritic raw clay*, Journal of the European Ceramic Society, **26**, 161-167.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R. (1976), *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons., Inc., Canada.
- Kurama S., Özel E. (2009), *The influence of different CaO source in the production of anorthite ceramics*, Ceramics International, **35**, 827-830.
- Küçüker A.S. (2009), Porselen Karo Üretiminde Öğütme Verimliliği ve Üretim Süreçlerine Etkileri, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Matteucci F., Dondi M., Guarini G. (2002), *Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain tiles*, Ceramic Int., **28**, 873-880.
- Meyers Katherina S., Speyer Robert F. (2003), *Thermal Analysis of Clays*, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, 2, Elsevier.
- Montero M.A., Jordan M.M., Almendro-Candel M.B., Hernandez-Crespo M.S. (2009), *The use of a calcium carbonate residue from the Stone industry in manufacturing of ceramic tile bodies*, Applied Clay Science, **43**, 186-189.
- Montorsi M., Reginelli M. (2006), *Reactivities of carbonates with illite and kaolinite in monoporosa bodies*, Ceramic World Review, **69**.
- Mukhopadhyay, T.K., Ghosh, S., Ghatak, S. ve Maiti, H.S. (2006), "Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain", *Ceramic International*, **32**, 871-876.
- Okada K., Watanabe N., Jha K.V., Kameshima Y., Yasumori A., MacKenzie K.J.D. (2003), *Effect of grinding and firing conditions on $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ phase formation by solid state reaction of kaolinite with CaCO_3* , Applied Clay Science, **23**, 329-336 .
- Özdemir B. (2005), *Döküm Çamuru Optimizasyonu*, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Paganelli, M. (2002), *Using the optical dilatometer*, Am. Ceram. Soc. Bull., **81**, 25-30.

- Paganelli M. (2004), *The properties of ceramic material during the firing process*, Ceramic World Review n.55, 106-113.
- Paul R., Ceram F.I. (1988), *An Introduction to the Technology of Pottery*, Second Edition.
- Randall M.German, *Fundamentals of Sintering*, Engineering Science and Mechanics Department, Pennsylvania State University
- Ryan W., C.Radford (1987), *Whitewares production, testing, and quality control*, The Institute of Ceramics
- Sallam E.H., Naga S. and Ibrahim D. (1984), *Mode of Talc Addition and its Effect on the Properties of Ceramic Bodies*, Ceramics International, **10**, 87-92.
- Sousa, S.J.G. ve Holanda, J.N.F. (2005), *Development of red wall tiles by the dry process using Brazilian raw materials*, Ceram. Int., **31**, 215–222.
- Sousa, S.J.G. ve Holanda, J.N.F. (2005), *Sintering Behaviour of Porous Wall Tile Bodies During Fast Single-Firing Process*, Materials Research., **8**, 197-200.
- Sousa, S.J.G. ve Holanda, J.N.F. (2007), *Thermal Transformations of Red Wall Tile Pastes*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **8**, 423-428.
- Tai W.P., Kimura K., Jinnai K. (2002), *A new approach to anorthite porcelain bodies using nonplastic raw materials*, Journal of the European Ceramic Society, **22**, 463-470
- Tarhan Ş.B. (2007), *Kuru Öğütme Sistemi Kullanılarak Duvar Karosu Bünyesi Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Tarhan M. (2010), *Porselen Karo Bünyelerinde Sinterleme Hızı-Kompozisyon İlişkileri*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Tite M.S., Kılıkoglou V., Vekinis G. (2001), *Strength, toughness and thermal shock resistance of ancient ceramics, and their influence on technological choice*, Archaeometry, **43**, 301-324.
- Tschegg C., Ntaflos T., Hein I. (2009), *Thermally triggered two-stage reaction of carbonates and clay during ceramic firing-A case study on Bronze Age Cypriot ceramics*, Applied Clay Science, **43**, 69-78.

- TSE 2008, TS EN 14411, Seramik Karolar – Tarifler, Sınıflandırma, Özellikler ve İşaretleme.
- TS EN ISO 10545-3, Seramik Karolar Bölüm 3: Su Emme, Görünür Gözeneklilik, Görülür Bağıl Yoğunluk ve Hacim Kütlesinin Tayini.
- Trindade M.J., Dias M.I ve ark. (2009), *Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal*, Applied Clay Science, **42**, 345-355.
- Uz V. (2004), *İnorganik, Organik ve Biyolojik Bazlı ilavelerin Killerin Seramik Özellikleri Üzerine Etkisi*, Doktora Tezi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Cevher Hazırlama Bilim Dalı.
- Vari A. (2000a), *Raw material preparation and forming of ceramic tiles*, S.A.L.A., Modena, Italy.
- Vari A. (2000b), *Drying and Firing*, S.A.L.A., Modena, Italy.
- Worrall W.E. (1982), *Ceramic Raw Materials*, Institute of Ceramics, Second Edition.