

**MONOPOROZ (MONOPOROSA)
DUVAR KAROLARININ PİŞİRİM
KOŞULLARININ GELİŞTİRİLMESİ**

Özgür CENGİZ
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Mayıs-2011

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özgür CENGİZ'in "**Monoporoz (Monoporosa) Duvar Karolarının Pişirim Koşullarının Geliştirilmesi**" başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki Doktora Tezi, 03.02.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilip kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr. ALPAGUT KARA	
Üye :	Prof. Dr. FERHAT KARA	
Üye :	Prof. Dr. SAVAŞ KOPARAL	
Üye :	Prof. Dr. HALDUN KURAMA	
Üye :	Doç. Dr. TANER KAVAS	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

MONOPOROZ DUVAR KAROLARININ PIŞİRİM KOŞULLARININ GELİŞTİRİLMESİ

Özgür CENGİZ

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

**Danışman: Doç. Dr. Alpagut KARA
2011, 165 sayfa**

Duvar karoları, genellikle iç cephe uygulamalarında tercih edilen, tek veya çift pişirim ile üretilen, yüksek poroziteye ve dolayısı ile yüksek su emmeye sahip, estetik özellikleri yüksek ürünlerdir. Monoporoze duvar karoları ise tek pişirim ile üretilen ürün grubuna verilen isimdir. Bu tezde, monoporoze tek pişirim duvar karolarının pişirim koşullarının geliştirilmesi doğrultusunda pişirim hızının artırılması ve/veya pişirim sıcaklığının düşürülmesi hedefine uygun bünyeler geliştirilmiştir. Duvar karoları bünyesinde yer alan kalsiyum karbonatlı bileşimler, gaz çıkışına sebep olmaktadır. Bu nedenle kullanılan sıran bünye ile uyumlu olarak, gaz çıkışının tamamlandığı anda ergimeye başlaması ve daha sonra bünye yüzeyini tamamen kaplaması beklenir. Bu amaca uygun olarak, ilk aşamada kullanılan kalsitin tane boyut dağılımı etkisi incelenmiştir. Dekompozisyon reaksiyonunun öne alınması sağlanarak pişirim süresinin azaltılması için kullanılan kalsitin tane boyut dağılımı değiştirilerek yeni bünyeler geliştirilmiştir. Bunun yanında çökelti (precipitated) kalsit ile çok düşük tane boyutuna sahip kalsitin kullanımının dekompozisyon sıcaklığına etkileri belirlenmiştir. İkinci aşamada ise, kalsit ile birlikte veya kalsite alternatif hammaddeler kullanılarak bünye içeriğindeki kalsit ve dolayısı ile kalsiyum karbonat içeriğinin azaltılması hedefine uygun bünye kompozisyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozisyonlar ile pişirim sıcaklığının ve süresinin düşürülmesinin zor olduğu özellikle büyük ebat duvar karolarının pişirim sıcaklıkları ortalama 1150°C'den 1120°C'lere kadar düşürülebilmiş, %25 verim artışı elde edilmiştir. Böylelikle karbondioksit emisyonunda elde edilen azalma ile çevreye duyarlı üretim gerçekleştirilmesi ile katma değeri yüksek ürün üretimi mümkün olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Monoporoze duvar karosu, hızlı pişirim, CaCO_3 , dekompozisyon, anortit, CO_2 emisyonu

ABSTRACT

PhD Dissertation

IMPROVEMENT OF MONOPOROSA WALL TILE FIRING PROCESS

Özgür CENGİZ

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

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Alpagut KARA
2011, 165 pages**

Wall tiles are high esthetical products commonly preferred for internal applications those have high porosity and therefore high water absorption. Monoporosa wall tiles are the wall tiles produced by single firing method. In this dissertation, in order to improve the firing conditions of single-fired wall tiles including the aim of decreasing the firing temperature and/or firing time, several body compositions were developed. It is well known that the raw materials including calcium carbonate causes carbon dioxide emission in terms of decomposition reaction. Therefore, the melting point of the glaze has to be suitable with the body firing behaviour. For this purpose, in the first step of the study, particle size of calcite effects is investigated. Particle size distribution of calcite is decreased and new body compositions are prepared. Besides, precipitated calcite is incorporated to decrease more the decomposition temperature. In the second step of the study, some other alternative raw materials are replaced with calcite to decrease the firing temperature and/or firing time and the emission originated by calcite. Moreover, firing temperatures are decreased about 30°C and the emission values are decreased as well. According to results, it has been seen that especially in large-sized monoporosa wall tiles, the new body compositions could be used.

Keywords: Monoporosa wall tile, fast-firing, CaCO₃, decomposition, anorthite, CO₂ emission

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca kararlarımda etkili ve yönlendirici olan, manevi desteği ve yol göstericiliği ile bilimsel kariyerimin en önemli sürecinde kişisel ve bilimsel gelişimimi etkileyen danışmanım Doç. Dr. Alpagut KARA'ya şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın en önemli aşamalarında değerli fikir ve değerlendirmeleri ile çalışmalarına yön vermemi sağlayan Prof. Dr. Ferhat KARA ve Prof. Dr. Savaş KOPARAL'a, İstanbul Teknik Üniversitesi'nden sayın Prof. Dr. Ş. Can GENÇ'e hammadde tanımlama ve inceleme aşamalarındaki özverili yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Endüstriyel doktora programının destekçilerinden biri olarak doktora çalışmalarımın büyük bir bölümünü destekleyen Türk Seramik Federasyonu ile Ege Seramik A.Ş. yönetimine ve çalışmalarında emeği geçen personeline ve Seramik Araştırma Merkezi A.Ş.'nin değerleri çalışanları Mustafa ÇOBANCI, Pervin DAĞ, Erkan SARIN, Aslan GENÇER, Orhan ÇETİN, Zehra Emel OYTAÇ ve Yasemin KARALI'ya ve ayrıca çalışmalarına ortam hazırlayan tüm Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümü hocalarıma ve çalışanlarına da teşekkür ederim.

Endüstriyel doktora programının bir parçası olan sevgili arkadaşlarım ve meslektaşlarıma, bilimsel ve hayata dair tecrübe kazandığımız beş yıl boyunca yanımda oldukları, bilgilerini paylaştıkları için çok teşekkür ederim. Sayın Elif Eren, Gülcan Çorapçıoğlu, Ahu Koda, Aslı Çakır, Derya Yeşim Tunçel, Hasan Sarı ve Tuna Aydın'a destekleri ve dostlukları için ayrıca teşekkürü borç bilirim.

Dünyaya geldiğim andan itibaren maddi ve manevi yaşam koçluğumu gönüllü olarak üstlenen, özgün farkındalıkları ile özgür ve güçlü bir birey olmamı sağlayan, evlatları olmaktan gurur duyduğum sevgili babam ve annem, Kemal CENGİZ ve Şahver CENGİZ ile uzun yıllar boyunca eğitim almayı benim gibi hayatlarının bir parçası haline getirmiş değerli ablam ve ağabeyim Keziban Özlem CENGİZ CANDAN ve Murat CENGİZ'e en derin şükranlarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Özgür CENGİZ

Mayıs- 2011

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Seramik Karo Sektörü ve Gündem Analizi	1
1.2. Çalışmanın Amacı	8

2. TEK PIŞİRİM (MONOPOROZ) DUVAR KAROLARI

2.1. Duvar Karosu Teknolojik Özellikleri	13
2.2. Duvar Karosu Hammaddeleri	14
2.2.1. Özlü hammaddeler.....	15
2.2.2. Özsüz hammaddeler	15
2.3. Duvar Karosu Üretim Süreci	18
2.3.1. Çamur hazırlama (Öğütme)	20
2.3.2. Kurutma	21
2.3.3. Presleme.....	21
2.3.4. Kurutma	22
2.3.5. Sırlama.....	22
2.3.6. Pişirim.....	23
2.3.7. Kalite kontrol	24
2.4. Duvar Karosu Pişirimi	24
2.4.1. Hızlı pişirim	24

2.4.2. Pişirim esnasında bünyede meydana gelen reaksiyonlar	26
2.4.2.1. Kalsit bozunumu termodinamiği ve kinetiği	30

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Üretim Aşamasında Uygulanan Deneysel Teknikler	43
3.1.1. Elek bakiyesi (Tane boyut dağılımı)	43
3.1.2. Yoğunluk (Litre ağırlığı)	43
3.2. Nihai Ürünlere Uygulanan Testler.....	43
3.2.1. Sinterleme davranışı analizi	43
3.2.2. Isıl (Termal) karakterizasyon	44
3.2.3. Boyut değişimi	44
3.2.4. Su emme	44
3.2.5. Yoğunluk ve görünür porozite (%)	45
3.2.6. Doğrusal ısı genleşme katsayısının belirlenmesi	45
3.2.7. Mukavemet	47
3.2.8. Renk ölçümü.....	47
3.2.9. Faz analizi.....	47
3.2.10. Mikroyapı karakterizasyonu.....	47
3.3. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu	48

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Standart Reçete Kompozisyonu Belirleme ve Hazırlama	71
4.2. Literatürde Yapılan Çalışmalar.....	72
4.2.1. Tane boyutu etkisi çalışmaları.....	72
4.2.2. Borik asit katkılı porselen karo çalışmaları	74
4.2.3. Plajiyoklaz feldispat çalışmaları.....	76
4.2.4. Toprak alkali oksit ilavesi çalışmaları	76
4.2.5. Vollastonit ilavesi çalışmaları	79
4.3. Tane Boyutu Etkisi	80
4.3.1. Kalsit Tane Boyut Dağılımı Analizi.....	80
4.3.2. Reçete Geliştirme Çalışmaları	56
4.3.3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma	56

4.3.3.1. Teknolojik özellikler.....	84
4.3.3.2. Sinterleme davranışı	86
4.3.3.3. Faz analizi.....	88
4.3.3.4. Isıl genleşme tayini.....	90
4.3.3.5. Isıl davranış analizi.....	90
4.3.3.6. Mikroyapı karakterizasyonu.....	96
4.4. Borik asit ilavesinin etkisi	101
4.4.1.Reçete Geliştirme Çalışmaları	101
4.4.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma	101
4.4.2.1. Teknolojik özellikler.....	101
4.4.2.2. Sinterleme davranışı	102
4.4.2.3. Faz analizi.....	103
4.4.2.4. Isıl analizi	104
4.4.2.5. Mikroyapı karakterizasyonu.....	105
4.5. Plajiyoklaz feldispat ilavesi etkisi	106
4.5.1. Reçete Geliştirme çalışmaları.....	106
4.5.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma	108
4.5.2.1. Teknolojik özellikler.....	108
4.5.2.2. Sinterleme davranışı	109
4.5.2.3. Faz analizi.....	110
4.5.2.4. Isıl genleşme analizi	111
4.6. Toprak Alkali/ Alkali Oranı Etkisi	122
4.6.1. Reçete Geliştirme	122
4.6.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma	126
4.6.2.1. Teknolojik özellikler.....	126
4.6.2.2. Sinterleme davranışı	128
4.6.2.3. Faz analizi.....	130
4.6.2.4. Isıl genleşme analizi	131
4.7. Vollaştonit Etkisi.....	137
4.7.1. Reçete Geliştirme Çalışmaları	137
4.7.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma	138
4.7.2.1. Teknolojik özellikler.....	138

4.7.2.2. Sinterleme davranışı	139
4.7.2.3. Faz analizi	140
4.7.2.4. Isıl analizi	140
4.7.2.5. Isıl genleşme katsayısı analizi	141
4.7.2.6. Mikroyapı analizi	142
5. GENEL SONUÇLAR	144
KAYNAKLAR.....	147

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	CaO+MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü faz diyagramında hızlı pişirim ve monoporoz duvar karoları kompozisyon alanları	17
2.2.	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü faz diyagramı	27
2.3.	Monoporoz duvar karolarında temel pişirim aşamaları.....	29
2.4.	Küçülen merkez modeli.....	31
2.5.	Küçülen küre modeli	32
2.6.	Sıcaklığa karşılık reaksiyonun standart serbest enerjisi	35
3.1.	Şile bej kile ait TG-DTA analizi.....	50
3.2.	Turgutlu kiline ait TG-DTA analizi.....	51
3.3.	Kaolene ait TG-DTA analizi	52
3.4.	T142-2 Kiline ait TG-DTA analizi	52
3.5.	Kalsite ait TG-DTA analizi	53
3.6.	Şile bej kiline ait XRD paterni	55
3.7.	Turgutlu kiline ait XRD paterni.....	56
3.8.	Kaolene ait XRD paterni	56
3.9.	T142/2 kodlu kile ait XRD paterni	57
3.10.	Kalsite ait XRD paterni	57
3.11.	Plajiyoklaz feldispat serisi oluşum diyagramı	59
3.12.	Plajiyoklaz feldispata ait ince kesit polarizan mikroskop görüntüleri	63
3.13.	Plajiyoklaz feldispata ait XRD paterni	64
3.14.	Plajiyoklaz feldispatın ısı analiz eğrisi.....	64
3.15.	Plajiyoklaz feldispatın TG-DTA analiz eğrisi.....	66
3.16.	Magnezite ait XRD paterni	67
3.17.	Magnezite ait TG-DTA analiz eğrisi	68
3.18.	Vollastonite ait XRD paterni	69
3.19.	Vollastonite ait TG-DTA analiz eğrisi	70
4.1.	Standart reçeteye ait XRD paterni	72
4.2.	Üçlü faz diyagramına göre kompozisyonların çalışma bölgesi.....	77
4.3.	Kalsit başlangıç tane boyut dağılımı analizi	81
4.4.	Farklı sürelerde öğütülen kalsitin tane boyut dağılımları	82

4.5. STD ve B91, B92, B93 bünyelerinin gösterdikleri sinterleme davranışları .	87
4.6. STD ve AY2, AY3, AY5 bünyelerinin gösterdikleri sinterleme davranışları	88
4.7. STD ve B91, B92, B93 bünyelerinin XRD paternleri	89
4.8. AY deneme kompozisyonlarına ait faz analizi.....	89
4.9. B grubu deneme kompozisyonlarına ait TG-DTA analizi	91
4.10. AY grubu denemelere ait TG-DTA analizi	92
4.11. STD kompozisyonuna ait dağlanmış kırılma yüzeyinden elde edilen SEM görüntüsü	93
4.12. B 92 kompozisyonuna ait SEM görüntüsü ve ayrıntılı EDX analizi	94
4.13. B 93 kompozisyonuna ait SEM görüntüsü ve ayrıntılı EDX analizi	96
4.14. AY2 kompozisyonuna ait SEM görüntüsü ve ayrıntılı EDX analizi	97
4.15. AY3 kodlu deneme kompozisyonlarına ait SEM görüntüleri	98
4.16. AY5 kompozisyonuna ait SEM görüntüsü ve ayrıntılı EDX analizi	99
4.17. STD ve A grubu bünyelere ait dilatometre eğrileri.....	103
4.18. Standart ve A grubu bünyelere ait kıyaslamalı temsili XRD analizleri	104
4.19. A grubu bünyelere ait DTG eğrileri	105
4.20. Std ve A2 kodlu bünyelere ait temsili SEM görüntüleri ve küresel şekilli anortit kristallerinden alınan EDX analizleri.....	106
4.21. D grubu denemelere ait sinterleme davranışı analizi	106
4.22. D grubu denemelere ait XRD paterni	106
4.23. D grubu denemelere ait ısı genleşme (a) türevi ve (b) genleşme eğrileri ..	113
4.24. Büyük ebat işletme üretimleri STD ve D2B kodlu bünyelere ait (a) ısı genleşme analizi ve (b) karşılaştırmalı türevleri	117
4.25. Büyük ebat duvar karosu işletme denemesi STD karo mikroyapı görüntüsü ve EDX analizi	118
4.26. Büyük ebat duvar karosu işletme denemesi D2B kodlu karo mikroyapı görüntüsü ve EDX analizi	119
4.27. D2B kodlu işletme deneme üretimi (300x600 mm) duvar karosu mikroyapı görüntüsü ve EDX analizi.....	121
4.28. (a) ve (b) CM ve CRM bünyelerinin üçlü sistemde çalışma bölgeleri.....	125

4.29. STD ve CM bünyelerinin kıyaslamalı pişirim davranışları	129
4.30. STD ve CRM bünyelerinin kıyaslamalı pişirim davranışları	129
4.31. CM kompozisyonlarına ait faz diyagramı	130
4.32. CRM kompozisyonlarına ait faz diyagramı	131
4.33. CM2 kompozisyonuna ait ayrıntılı EDX analizi ve SEM görüntüleri	133
4.34. CRM2 kompozisyonuna ait ayrıntılı SEM ve EDX görüntüleri	134
4.35. CRM3 kompozisyonuna ait ayrıntılı SEM ve EDX görüntüleri	136
4.36. Vollastonit katkılı bünyelere ait sinterleme analizi	139
4.37. W grubu kompozisyonlara ait kıyaslamalı faz analizi	140
4.38. STD bünye ile W2 kompozisyonuna ait karşılaştırmalı TG-DTA analiz grafiği	141
4.39. W2 deneme kompozisyonuna ait SEM görüntüsü	143
4.40. W2 deneme kompozisyonuna ait küresel kristallere ait ikincil elektron görüntüsü	143

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1.	Seramik ürünler ve diğer ürünler için emisyon payı	5
1.2.	Ürün kıyaslama değerleri	6
1.3.	Diğer ürünlerde ve seramik karo ürünlerde kıyaslama değerleri	6
1.4.	Duvar karoları üretiminde spesifik enerji tüketimi	7
1.5.	Duvar karosu birim üretim maliyetleri	8
2.1.	Preslenmiş seramik karoların sınıflandırılması	11
2.2.	Duvar karoları teknolojik özellikleri	14
2.3.	Monoporoz duvar karosu üretim akış şeması	19
2.4.	Pişirim sürelerinin geçmişten günümüze değişimi	25
2.5.	Kırmızı pişen duvar karosu bünyelerinde sıcaklık ile meydana gelen reaksiyonlar	29
3.1.	Bünyedeki kristal bileşiklerin genleşme katsayıları	46
3.2.	Bünyelerde kullanılan hammaddelerin fiziksel özellikleri	49
3.3.	Bünyelerde kullanılan hammaddelerin kimyasal özellikleri	49
3.4.	Hammaddelerin TG-DTA ile elde edilen ısı analizi sonuçları	54
3.5.	Reçetelerde kullanılan hammaddelerin tane irilik değerleri	55
3.6.	Deneme bünyelerde kullanılan borik asitin kimyasal bileşimi	58
3.7.	Feldispatik kayaların renk indisine göre sınıflandırılması	61
3.8.	Plajiyoklaz hammaddesinin kimyasal bileşimi	61
3.9.	Kataklastik löko-granitin mineralojik bileşimi	61
3.10.	Deneme bünyelerde kullanılan magnezitin kimyasal bileşimi	67
3.11.	Deneme bünyelerde kullanılan vollastonitin kimyasal bileşimi	69
4.1.	Standart reçete olarak belirlenen reçeteye ait kimyasal bileşim	71
4.2.	Alkali ve toprak alkali oksit iyon yarıçapları	78
4.3.	Farklı sürelerde öğütülen kalsite ait tane boyut dağılımı değerleri	82
4.4.	B grubu deneme reçeteleri	83
4.5.	AY grubu bünye kompozisyonları	84
4.6.	Mikronize (PCC) kalsit tane boyut dağılımları	84
4.7.	B ve AY kodlu deneme kompozisyonların teknolojik özellikleri	85
4.8.	B grubu ve AY grubu deneme bünyelerin ısı genleşme katsayıları	90

4.9.	A grubu deneme kompozisyonları	101
4.10.	A grubu deneme kompozisyonlarına ait teknolojik özellikler	102
4.11.	Plajiyoklaz feldispat içeren bünye kompozisyonları	107
4.12.	D grubu Seger formülasyonları	108
4.13.	Plajiyoklaz deneme grubu bünyelerin teknolojik özellikleri	109
4.14.	D grubu deneme bünyelerin ısı genleşme katsayıları	112
4.15.	İşletme ölçekli deneme üretimi için modifiye edilen kompozisyonlar	114
4.16.	Sırlı ve bisküvi karoların karşılaştırmalı teknolojik özellikleri	114
4.17.	STD ve D2B kodlu duvar karolarının karşılaştırmalı % rutubet genleşmesi değerleri	115
4.18.	Büyük ebat üretimi gerçekleştirilen bünyelere ait ısı genleşme katsayıları	116
4.19.	CM ve CRM kompozisyonları kimyasal bileşimi	123
4.20.	CM ve CRM kompozisyonlarının Seger Formülasyonları	123
4.21.	CM ve CRM grubu deneme kompozisyonların teknolojik özellikleri	127
4.22.	CM ve CRM kompozisyonlarına ait ısı genleşme katsayıları	131
4.23.	W grubu Seger formülasyonları	137
4.24.	W grubu denemelere ait teknolojik özellikler	138
4.25.	W grubu bünyelere ait ısı genleşme katsayısı değerleri	142

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

q	: Kuvars
P	: Plajiyoklaz Feldispat
a	: Anortit
ΔH_{RXN}^{0-298}	: Standart koşullarda (1 atm. basınç ve 298 K) reaksiyon entalpisi
$\Delta H_{RXN}(T)$	: Farklı sıcaklıklardaki reaksiyon ısısı
ΔC_p	: Molar ısı kapasitesi değişimi
ΔG^0	: Standart serbest enerji
ΔS_{RXN}	: Reaksiyon entropi değişimi
ΔG_{RXN}	: Reaksiyonun toplam serbest enerjisi
R_g	: Gaz sabiti
K	: Yayılım Katsayısı (<i>Distribution Coefficient</i>)
f_{CO_2}	: CO ₂ 'nin fugasitesi
P_{CO_2}	: CO ₂ 'nin denge buhar basıncı
α	: Aktivite (CaO veya CaCO ₃ için)
X_L	: CaCO ₃ 'ün CaO'ya konversiyon derecesi
K_C	: Denge Sabiti (kmol/m ³)
k	: Tek yönlü reaksiyonlarda hız sabiti (kmol/m ² dk.)
S_i^L	: Başlangıç reaksiyon kesit alanı (m ²)
D^L	: Başlangıç reaksiyonu için eksponansiyel faktör
T_0	: Başlangıç Sıcaklığı (K)
R_0	: Bozunum hızı (CO ₂ bulunmayan atmosferde)
B	: Reaksiyon sabiti
C_{Rr}	: Ürün gaz (CO ₂) konsantrasyonu
C_{RE}	: CaCO ₃ reaktan konsantrasyonu
P_{RE}	: CaCO ₃ reaktan kısmi basıncı

Bu tezi, merhum meslektaşım ve kadim
dostum sevgili Seçkin KARAMAN'ın
değerli anısına ithaf ediyorum.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Seramik Karo Sektörü ve Gündem Analizi

Seramik sektörü tüm dünyada 142 milyar dolarlık paya sahip büyük bir pazardır. Dünyada seramik karo üretimi, İtalya, İspanya, Türkiye, Brezilya ve Çin egemenliği altındadır (Özbilgin 2008). Ülkemiz, 24 ilinde, seramik sektöründe faaliyet gösteren 92 üretim tesisi ile toplam 1.646 milyar dolarlık üretim kapasitesine sahiptir. Türk seramik karo sektörü, dünya çapında üretimde 7., ihracatta ise 4. sıradadır. Seramik karoların payı tüm seramik sektörü ihracatının % 49'unu teşkil etmektedir (Okyay 2010).

Seramik kaplama malzemeleri temel olarak, duvar karosu, yer karosu ve porselen karo olmak üzere üç grupta sınıflandırılırlar. Yer ve duvar kaplama malzemeleri kuru presleme (baskılama) yoluyla üretilmekte ve su emmelerine göre sınıflandırılmaktadırlar. Duvar karoları diğer karolara göre daha yüksek porozite ve daha yüksek su emmeye sahip karolar olarak karakterize edilirler. Avrupa'da kabul edilen standartlar uyarınca (EN 14411*) su emmesi %10'dan yüksek olan karolar (Grup III) duvar karosu, düşük olan karolar (Grup I ve II) ise yer karosu olarak tanımlanmaktadırlar. Duvar karosu üretimi, tek ve çift pişirim yöntemi olarak iki farklı şekilde gerçekleştirilmektedir. Çift pişirim yöntemine göre önce bisküvi pişirimi yapılmış bünyenin sır aplikasyonundan sonraki etapta nihai pişirimi yapılmaktadır. Tek pişirim yöntemi ise aplikasyonu sonlanmış yarı mamulün 35-45 dakika arasında değişen sürelerde pişirimini kapsamaktadır. Tek pişirim duvar karoları literatürde 'monoporoz (*monoporosa*)' olarak adlandırılmakta ve iç mekân uygulamalarında kullanılmak amacıyla 1982'den bu yana üretimi hızla yayılmaktadır (Tozzi, 2008).

*'EN 14411- Seramik karolar, tarifler, sınıflandırma, özellikler ve işaretleme' standardı. Ülkemizde TS EN 14411 (Mart 2006) adı altında kullanılmaktadır.

Son on yıl içinde seramik duvar karolarında meydana gelen gelişmeler iki başlık altında değerlendirilebilir;

- Pişirim koşullarında ve/veya sürecinde iyileşmeler (pişirim sürecinde kısaltmalar),
- Çift pişirim (bisküvi pişirim ve sonrasında sırlı pişirim) prosesinden tek pişirim (bisküvi ile sırn eş zamanlı pişirimi) prosesine geçilmesi (Almeida ve ark. 1997).

Günümüzde, bünyelerin optimum kararlılığa ulaşması için gereken sıcaklıkta kalma süresinin birkaç dakikalara indirildiği hızlı pişirim teknolojisi yaygın olarak kullanılmaktadır. Duvar karosu piyasasında artık daha büyük ebatlar tercih edilmekte, yaklaşık bir metre ve üzeri boyutlarda duvar karolarına talep artmaktadır. Buna karşılık karo kalınlıkları minimuma indirilmek istenmektedir. Böylelikle üretim maliyeti ve nakliyat tutarından kazanç sağlamak amaçlanmaktadır. Ürün profili (görüntüsü) değerlendirildiğinde, yüzey dekor zenginliği ve sır kalınlığının arttığı görülmektedir. Duvar karoları ile duvara mermer benzeri bir görüntü vermek amacıyla üretim aşamaları geliştirilmektedir (Paganelli 2007; Amorós ve ark. 2009).

Duvar karosunun gelişiminde yeni malzeme araştırmaları ve üretim proseslerinin iyileştirilmesi gibi önemli yatırımlar yapılmaktadır. Duvar karoları, sürekli yenilenen teknoloji ile üretim süreçlerine göre yönlendirilmekte ve bunun sonucu olarak devamlı bir gelişim göstermektedir. Dünyada küresel ısınma ve imzalanan çevre protokolleri gereği çevreci ürünler için artan talep de giderek artmaktadır. Tüm bu gelişmeler doğrultusunda seramik üreticileri; üretim maliyetlerini azaltarak kar payını arttırmak amacıyla maliyet düşürücü üretim yöntem ve yenilikleri ile yerel ve/veya alternatif hammadde kullanımına, küresel ihtiyaçlar doğrultusunda çevre dostu ürün ve üretim yöntemlerine, tüketici taleplerini karşılamak üzere de daha büyük ebatta karo üretimine önem vermeye başlamışlardır.

Monoporoz duvar karosu parlak sırlarında kullanılan fritler genellikle özgün özelliklere sahiptirler. Yüksek miktarda kalsiyum ve çinko oksit içerikleri dolayısıyla tipik fritlerden farklı olarak daha yüksek sıcaklıklarda ve daha dar bir

aralıkta sinterlenir ve ergirler (Tozzi 2008). Monoporoz duvar karolarında başlıca problemlerden biri, geleneksel sır olgunlaşma bölgesinde (750-950°C) karbonatlı hammaddelerden karbon dioksit çıkışıdır. Bu nedenle bu sıcaklığın üzerinde sır yumuşama sıcaklığına ihtiyaç duyulmaktadır. Bunu sağlamak amacıyla bor oksit ve sodyum oksit içeriği azaltılarak, kalsiyum, magnezyum, potasyum oksitler ile ve özellikle de çinko oksit ilave edilmektedir. Ayrıca sıran yüzeyi tamamen kaplayabilmesi için viskozitesinin düşük olması gerekmektedir. Viskozitenin optimizasyonunun sağlanabilmesi için de yüksek miktarda kalsiyum oksit ve çinko oksit kullanılmaktadır. Ancak çinko oksit, pahalı bir hammadde olması nedeniyle üretim maliyetini olumsuz yönde etkileyen bir malzemedir (5000-5100TL/ton*). Son yıllarda zirkon ve çinko oksit gibi hammaddelerin sırda kullanımını azaltmak üzere birtakım çalışmalar yapılmıştır (Aparisi ve ark. 1998; Anonim 1999; Pekkan 2009). Böylelikle maliyeti düşürmek ve rekabet gücünü iyileştirmek mümkün olmaktadır.

Duvar karolarında son yıllarda ayrıca öğütme sistemi üzerine maliyet azaltıcı ve enerji tasarrufu sağlayan çeşitli teknikler araştırılmış ve uygulamaya konulmuştur. Yaş öğütmeye alternatif kuru öğütme sistemleri ile enerji tasarrufu mümkündür (Tarhan 2007). Ayrıca öğütme sürecinin hızlanmasına ve böylelikle öğütme maliyetini ve süresinin düşmesine olanak sağlayan çalışmalar yapılmıştır (Küçüker 2009).

Dünyada, OECD (Dünya Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü) tarafından yapılan 21. yüzyılın genel kavramı çalışması beş eksen üzerine kurulmaktadır (Anonim 2010a);

- Enerji verimliliğini arttırmak,
- Sera gazı emisyonunu azaltmak,
- Temiz enerji kaynaklarını arttırmak,
- Yenilikçi çevre dostu teknolojiler geliştirmek,
- Yeni nesil enerji teknolojileri geliştirmek.

*2011-Ocak ayına ait rakamlardır (<http://www.kimyaborsasi.com>).

Dünya seramik karo sektöründe de güncel gereksinimler benzer eksenler üzerine oturmaktadır;

- Enerji verimliliğini arttırmak,
- Karbon dioksit emisyonunu (salınımını)azaltmak,
- Alternatif hammadde kaynaklarına yönelmek,
- Üretimde çevre dostu teknolojiler geliştirmek.

Dünya seramik kaplama malzemeleri üretiminde artan enerji maliyetleri nedeniyle enerji tasarrufu sağlayan yapı malzemeleri üretimi öne çıkmaktadır. Sanayide kullanılan gazın %15'ini tüketen ve enerjinin maliyet içindeki payı %25-30 seviyesinde olan Türk seramik sektörü, 203 milyon dolarlık yıllık enerji tüketimi ile enerji yoğun bir sektör olduğu için, enerji maliyetleri rekabet gücünü doğrudan etkilemektedir (Pekin 2002, Okyay 2010). Ülkemizdeki doğalgaz enerji maliyeti AB ülkelerine kıyasla daha yüksektir. AB üye ülkelerinde yoğun enerji kullanan sektörlerde doğal gaz enerjisi vergiden muaftır. Ülkemizde de kaplama malzemeleri sektöründe kısa vadede, yakıt üzerinden alınan vergilerin azaltılması gerektiği düşünülmektedir (Özbilgin 2008).

Enerjiye yönelik faaliyetlerden kaynaklanan sera gazlarının yüksek bir paya sahip olması dolayısı ile enerji-ilişkin sektörleri ve faaliyetleri önemli hale getirmektedir (Tüzüner 2007). Enerjinin verimli kullanımı, hem emisyonlar hem de iklim değişikliği açısından önemlidir. Birleşmiş Milletler tarafından imzalanan “İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi” ve “Kyoto Protokolü” ardından tüm dünyada sera gazları ile ilgili sınırlayıcı ve belirleyici şartlar kabul edilmiştir. Avrupa Birliği’nde (AB) seramik sektörünü yakından ilgilendiren teknik, ticari ve çevre mevzuatları hazırlanmıştır. İklim değişikliği ile anılan “Emisyon Ticareti Direktifi (ETS, Emissions Trading Scheme)” ile 2012 yılından itibaren “Karbon Ticareti (*Carbon Leakage*)” ile ilgili sınırlılıklar gündeme gelecektir (Saatçioğlu 2009). Buna göre seramik karo üreticileri günlük ve yıllık karbon dioksit emisyonlarını hesaplayarak rapor edecek ve sınırlılıklar gereği belli bir rakamın altında tutmaları gerekecektir.

Avrupa karo sektörü kayıtlarında spesifik olarak her bir süreç basamağındaki CO₂ emisyonuna dair bilgi bulunmamaktadır. Ancak, İtalya ve İspanya seramik ve enerji raporlarına göre seramik imalat sanayi emisyonlarının

%70'inden fazlası pişirim sürecinden kaynaklanmaktadır. Hammaddelerden kaynaklanan kalsit veya dolomitin kalsinasyonu ve fırında yakıtın yanması ile karbon dioksit açığa çıkar (Anonim 2007). Ürün grupları arasında, çoğu durumda kullanılan yerel killerin bileşimi ve hammadde karışımlarına bağlı olarak süreç emisyonları değişmektedir. Kullanılan hammaddelerin karbon/karbonat içeriği arttıkça enerji tüketimi ve CO₂ emisyonu da artmaktadır (Anonim 2009). Kalan yaklaşık %30'luk emisyon (doğal gaz verilerine göre) ise püskürtmeli kurutma aşamasında açığa çıkmaktadır. Çizelge 1.1'de seramik ürünlerde emisyon yüzdesi, diğer bazı ürünler ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Buna göre yer ve duvar karolarında ortaya çıkan emisyon payı, tuğla ve kiremit türü ürünlerden sonra ikinci sıradadır.

Çizelge 1.1. Seramik ürünler ve diğer ürünler için emisyon payı (Anonim 2009)

Ürün	Emisyon Payı (%)
Tuğla ve kiremitler	30
Seramik ürünler	
<i>Duvar ve yer karosu</i>	24
<i>Püskürtmeli kurutulmuş granül</i>	11
Refrakter ürünler	5
Diğer ürünler	30

Doğal gazın emisyon faktörü 56,1 kg CO₂/GJ kullanılarak yer ve duvar karoları için (püskürtmeli kurutma aşaması hariç) gaz tüketimi tahmin edilebilmektedir. Buna göre yaklaşık olarak hesaplanan spesifik emisyon faktörü karo (duvar ve yer karosu) için 210,4 kg CO₂/t'dir. Ürün için kıyaslamalı (*benchmarking*) değerler ise Çizelge 1.2' de verilmiştir (Anonim 2009). Seramik üretiminde en yüksek emisyon değerleri %85 ile yer ve duvar karolarının pişirimi esnasında ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 1.2. Ürün kıyaslama değerleri (Anonim 2009)

Ürün	Kıyaslama (<i>Benchmark</i>) Değeri (kg CO ₂ /t-ürün)
Duvar ve yer karosu	300.0
Püskürtmeli kurutulmuş granül (% 0 nemli)	55.0

Kıyaslama değerleri diğer sektörler ile karşılaştırıldığında duvar karosu üretiminde ürün başına hesaplanan değerler Çizelge 1.3'te gösterilmektedir. Buna göre duvar ve yer karoları, refrakterlerden sonra en yüksek emisyon değerine sahip ürünlerdir.

Çizelge 1.3. Diğer ürünlerde ve seramik karo ürünlerde kıyaslama değerleri (Anonim 2009)

Ürün	Kıyaslama (<i>Benchmark</i>) Değeri (kg CO ₂ /t-ürün)
Tuğla ve kiremitler	0,512
Seramik ürünler	
<i>Duvar karosu</i>	0,300
<i>Yer karosu</i>	0,300
<i>Püskürtmeli kurutulmuş granül</i>	0,055
Refrakter ürünler	0,560

Yer ve duvar karosu üretim tesislerinde farklı tipte ürünler (duvar, yer porselen karo vd.) aynı zamanda üretilmektedir. Bu nedenle karo başına enerji tüketimi üzerine herhangi bir bilgi mevcut değildir. Bunun sonucu olarak da, enerji tüketimi ve ürün tipine göre CO₂ emisyon değerleri hakkında kayıtlara geçmiş hiçbir bilgi bulunmamaktadır. Ancak, teknik açıdan bakıldığında, duvar karolarının pişirim sürecinde yer karolarına kıyasla daha fazla enerji tüketimi gerektirdiği bilinmektedir (Anonim 2009). Bunun nedenleri;

- Her ne kadar duvar karolarının üretimi daha düşük sıcaklıklar ve daha kısa pişirim süresi gerektirse de, kullanılan hammaddeler yer karolarına kıyasla yaklaşık 10 katı daha fazla karbonat içermektedir (Timellini ve ark. 1993).

- Duvar karolarının ortalama yoğunluğu yer karolarına kıyasla çok düşüktür. Bundan dolayı, pişirim esnasında yer karolarında bir ton ürün için enerjinin sadece küçük bir payı fırın girişinde (fırın duvarları ve taşıyıcılar için) harcanır.
- Karbonat içeriği arttıkça proses (süreç) emisyonları da artar. Buna göre, duvar karoları için süreç emisyonları genellikle toplam emisyonun %25'ini teşkil ederken, yer karolarında ise bu oran sadece %5-10 arasındadır (Anonim 2009).

Avrupa Seramik Üreticileri Federasyonu (CET), duvar ve yer karolarındaki emisyon şiddeti ile ilgili hesaplama yapabilecek bir yöntem geliştirmektedirler. Bu yöntem uygulanarak, yakın gelecekte spesifik emisyon bilgileri hesaplanabilecek ve değerlendirmeler yapılabilecektir (Anonim 2009).

Günümüzde, ürün türüne göre harcanan spesifik enerji tüketimine dair hesaplanan sayısal bir veri kaynağı bulunmamaktadır. Ancak rapor edilen değerler ile oluşturulabilen ortalama bir kıyaslama, Çizelge 1.4'te verilmektedir. Bu değerlere göre duvar karolarının üretiminde spesifik enerji tüketimi en fazla pişirim esnasında gerçekleşmektedir.

Çizelge 1.4. Duvar karoları üretiminde spesifik enerji tüketimi*(Anonim 2009)

Proses Aşaması	Tüketim Miktarı
Püskürtmeli kurutma (kJ/kg)	980-2200
Kurutma (kJ/kg)	250-750
Pişirim (kJ/kg)	1900**-7300
Toplam (kJ/kg)	3130-10250

*AB ülkeleri arasında en etkili üretici ülke olan İtalya'ya ait veriler (2009).

**Çift pişirim üretimlerde sürecin tek basamağını göstermektedir.

Enerji ihtiyacını azaltmanın ve karbondioksit emisyonun (salınımını) düşürmenin en etkili yolu enerji verimliliğidir (Anonim 2010b). Enerji verimliliği, yaşam kalitemizden ve üretimimizden ödün vermeden enerjiyi tasarruflu kullanmaktır. İnsan sağlığı ve çevreyi dikkate alarak sürdürülebilir enerji arzının temini büyük önem arz etmektedir (Anonim 2010a).

Enerjide sürdürülebilirliğin sağlanmasına, dışa bağımlılığın azaltılmasına, enerji maliyetlerinin ekonomi üzerindeki yükünün hafifletilmesine ve iklim değişikliği ile mücadeleye yönelik çalışmalar tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de enerjinin ve enerji kaynaklarının verimli kullanımının önemini arttırmıştır. Enerji üretiminde ve tüketiminde çevre dostu yöntemleri uygulamak; israftan kaçınarak, verimliliği ve etkinliği gözetmek, üzerinde hassasiyetle durulması gereken bir politikadır. Sürdürülebilir kalkınma hamlelerini yetersiz enerji kaynakları ile beslemek durumunda olan ülkemiz için, enerji verimliliği ayrı bir önem taşımaktadır. Enerji üretiminden kullanımına kadar olan süreçte verimliliğin artırılması, iklim değişikliği ve mücadelenin etkinliğinin artırılması ve çevrenin korunması hedefleri çerçevesinde, enerji yoğunluğunun sektörler bazında ve makro düzeyde azaltılması, ülkemizde enerji verimliliğinde ve çevre emisyonlarının yönetiminde atılmakta olan adımlardır (Anonim 2010a).

1.2. Çalışmanın Amacı

Seramik duvar karoları üretim safhasında toplam maliyetin yüksek bir dilimini pişirim ve kurutmada kullanılan yakıt oluşturmaktadır. Bu tüketimde sağlanabilecek düşüş, üretim maliyetinde kazanım yaratacaktır. Çizelge 1.5'te duvar karosu yakıt üretim giderlerinin toplam giderlere göre yüzde olarak yansıtılmış değerleri görülmektedir.

Çizelge 1.5. Duvar karosu birim üretim maliyetleri*

		TL/m ²	Oran (%)
Girdiler	Hammadde	0,753	13,10
	Yardımcı madde	0,882	15,35
	İşletme malzemesi	0,401	6,97
	İşçilik	0,942	16,39
	Ambalaj	0,467	8,12
	Genel İmalat Giderleri	0,165	2,87
	Bakım ve Onarım	0,074	1,28
Enerji	Elektrik	0,509	8,85
	Yakıt	1,271	22,12
Diğer	Amortisman	0,281	4,89
Toplam		5,745	100

*Ticari bir duvar karosu üretim firmasına ait rakamlardır.

Ülkemiz seramik sektöründe yerli kaynak kullanımı değeri %63'tür (Okuyay 2010). Seramik karo üretiminde alternatif hammadde kullanımına yönelik çeşitli araştırmalar bulunmaktadır (Kayacı 2006; Aras ve Demirhan 2006; Aras 2004; Kara 2004; Töre 2004; Yersel 2001). Duvar karolarında özellikle karbonatlı hammaddeler (kil, kalsit vb.) kullanılmaktadır. Kalsiyum karbonat gibi geleneksel dolgu maddelerinin aksine feldispatlar ve nefelinli siyenit az miktarda kullanılır (Anonim 2001). Yerel olarak temin edilebilecek karbonat içermeyen alternatif hammadde kaynakları araştırılarak kullanım olanakları belirlenmelidir. Böylelikle, enerji tüketiminin azalması ve hammaddenin karbonat içermemesinden dolayı CO₂ emisyonu da önemli miktarda azalacaktır.

Bu çalışmanın amacı duvar karosu bünyelerinin pişirim süresinin ve/veya sinterleme sıcaklıklarının düşürülmesidir. Ayrıca alternatif hammadde kullanımı ile karbonat içeriği azaltılarak emisyon değerlerinde azalma sağlanması amaçlanmaktadır. Verimlilik artışı ile üretim maliyetinin yüksek olmasında önemli paya sahip enerji ve gaz sarfiyatında azalma hedeflenmektedir. Pişirim hızında ortalama %25'lik bir artış ile sağlanarak bu verimlilik ile aynı zamanda karo üretim kapasitesi bağlamında %30-35 civarında bir artış ve üretimde harcanan gaz sarfiyatında ise %20-25 arasında kazanç sağlanacağı

öngörülmektedir. Bu amaçla mümkün olduğu kadar hızlı sinterlenebilen ve aynı zamanda sır ergimesi ile uyumlu ve kontrollü olarak pişirimini tamamlayabilecek özellikte bünyeler ihtiyacı duyulmaktadır.

Literatürde porselen karo bünyelerde ve sağlık gereçlerinde sinterleme hızlarının arttırılması ve/veya sinterleme sıcaklıklarının düşürülmesi ve buna paralel olarak öğütme maliyetlerinin azaltılması çalışmaları mevcuttur (Tayçu 2009, Tarhan 2010). Ancak duvar karolarında pişirim sürecinin hızlanması veya pişirim sıcaklıklarının düşürülmesini amaçlayan ve/veya gündemdeki çevre protokolleri uyarınca emisyon miktarının düşürülmesi ihtiyaçlarını karşılayacak şekilde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Ayrıca bu çalışmada, pişirim sıcaklığının düşürülmesi ve süresinin kısaltılması ile, sır bileşiminde yüksek miktarda kullanılması gereken çinko oksit miktarının azaltılması hedeflenmiştir. Karbon dioksit çıkışının gerçekleşmediği, karbonatlı hammadde içeriği düşük veya tamamen karbonatsız bünye kompozisyonları geliştirilerek bünye pişirim döngüsünün erken tamamlandığı ve sıranın da buna uygun olarak erken ergimeye başlayabildiği ve yüzeyi tamamen kapladığı hatasız duvar karoları üretimi hedeflenmiştir. Özellikle büyük ebat duvar karoları üretimi gerçekleştirmek amaçlanmıştır.

Tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalar iki ana başlık altında gerçekleştirilmiştir. Birinci bölümde tane boyut etkisi çalışmaları kapsamında kalsit tane boyutunun bünye pişirim hızına ve nihai özelliklere etkileri belirlenmiştir. İkinci bölümde ise alternatif ve yerel hammaddelerin kullanımı ile kalsit kullanım miktarını azaltarak enerji kazancı ve emisyonun azaltılması amaçlanmıştır. Bünyelerin fiziksel ve mikroyapı özellikleri incelenerek değerlendirilmiştir. Elde edilen net maliyet kazancı ve emisyon düşüşü değerleri yaklaşık olarak hesaplanmıştır. Özellikle büyük ebat duvar karoları üretimi için geliştirilen reçetelerden başarılı olanlar ticari bir karo firmasında işletme ölçekli üretimi gerçekleştirilmiştir.

2. TEK PİŞİRİM (MONOPOROZ) DUVAR KAROLARI

Seramik Birliği (*CU, Cerame Unie*) tanımlamasına göre ve Avrupa Standardı EN14411 uyarınca ekstrüzyon ve toz presleme ile üretilen seramik karoları ‘kil ve/veya başka organik hammaddeler içeren, genellikle yer ve duvar kaplamalarında kullanılan ve ekstrüzyon (*A*), presleme (*B*) ve oda sıcaklığında başka süreçler (*C*) ile üretilen ve kurutulmasının ardından uygun sıcaklıklarda pişirilerek istenilen özellikler kazandırılan, sırlı (*GL*) ve sırsız (*UGL*) yanmaz ve alevden etkilenmeyen ince levha şekilli malzemelerdir’ (Anonim 2009).

Seramik karolar üretim yöntemi ve su emme özelliklerine göre iki ana gruba ayrılırlar (Anonim 2009);

- Extrüde* ürünler (*A*)
- Kuru preslenmiş ürünler (*B*)

Çizelge 2.1’de kuru preslenmiş ürünlerin Avrupa standartlarına göre su emme oranlarına göre sınıflandırılmaları verilmiştir (Anonim 2002b).

Çizelge 2.1. Preslenmiş seramik karoların sınıflandırılması

Sınıf Adı	Su Emme (%)	Ürün Tipi
B III	>10	Monoporoze Karo
		Hızlı Çift Pişirim Karo
B II b	6-10	Tek Pişirim Karo (Yarı Poroz)
B II a	3-6	Vitrifiye Tek Pişirim Karo
B I b	0,5-3	Dona Dayanıklı Tek Pişirim Karo
B I a	<0,5	Porselen Karo

‘Monoporoze (*monoporosa*)’ teknolojik olarak “1050-1180°C arasında pişirilen, su emmesi %10-20 arasında olan, doğrusal pişme küçülme değeri <%2 olan ve üç nokta eğme mukavemeti >12 MPa olan sırlı karo” olarak tanımlanır (Albers ve ark. 2000). İç kaplama malzemeleri olarak kullanılan kil esaslı ürünler olup yüksek porozite ve yüksek su emme özellikleri ile porselen ve yer karolarından ayrılırlar (Sousa 2007; Manfredini ve ark. 2002).

*Extrüde (*extruded*): Haddeden çekme (*extrusion*) yöntemi ile şekillendirilmiş malzeme.

Tek pişirim karo gövdesinin ve karo üzerindeki sırın beraber pişirilmesini kapsayan üretim sistemi anlamına gelmektedir (Anonim 2002a). 1965 yılında başlayan çalışmalar sonucu 1970'li yıllarda hızlı çift pişirim teknolojisi gündeme gelmiştir. Zamanla üretim giderlerinin rasyonelleştirilmesi amacıyla doğan monoporoz tek pişirim yöntemi ise 1985 yılında İspanya'da ilk olarak uygulamaya koyulmuştur (Cömert 1998).

Çift pişirimden tek pişirime geçişte 1970-1980 yılları arasında etkin olan faktörler; otomasyon, hızlı pişirim ve enerji krizi olmuştur (Anonim 2002a). Yatırım, işçilik ve enerji giderlerinin azaltılmasının gereksinim olması nedeni ile yapılan araştırma ve geliştirme faaliyetleri sonucunda karo üretiminde günümüzde de eğilim tek pişirim prosesine (sürecine) doğrudur (Cömert 1998).

Tek ve çift pişirim prosesleri (süreçleri) pişirim süreleri açısından benzerlik göstermedir, ancak pişirim eğrileri oldukça farklıdır. Monoporoz, ham (pişmemiş) bünye ile sırın aynı anda pişirimine dayalı olmasına karşılık; çift pişirimde yarı mamul (bisküvi) kullanılmasından dolayı pişirime operasyonu çok daha basittir. Pişirim 35-45 dakikalık bir periyot ve herhangi bir refrakter destek kullanılmaksızın rulolu (roller) fırınlar vasıtası ile gerçekleştirilir. En uygun pişme koşulları sırın gaz çıkışına izin verecek şekilde oluşturulmalıdır. Gaz çıkışı (degazifikasyon) için gerekli zaman, bünyedeki karbonat miktarına bağlıdır (Cömert 1998). Bu nedenle sırın ergimeye başlamadan önce bünyede bulunan reaktif bileşenlerin reaksiyonlarını tamamlamaları için kalsiyum karbonatın bozunum sonucu gaz çıkış sıcaklığında bir süre bekletilmelidir (Ibañez ve Sandoval 2002).

Tek pişirim duvar karolarında sır ve firit kompozisyonları, 30-50 dk. süren pişirim sürecinde çok kısa süren cam olgunlaşma süresine (2-4 dk.) sahip olmalıdırlar. Bu nedenle kullanılan fritlerin maksimum pişirim sıcaklık aralığında (1050-1100°C civarı) yumuşama noktasına ve düşük viskoziteye sahip olmaları gerekmektedir (Anonim 2002a; Tozzi 2008).

Tek pişirimde sırlama, bileşim özellikleri ve sırın yayılmasına olanak vermeyen çok kısa pişirim süresi nedeniyle mükemmel olmalıdır. Bu aşamadaki hatalar üretime de doğrudan yansımaktadır. Örneğin; monoporoz bünyenin mümkün olduğunca az su emmesi gerekmektedir. Sırlama esnasında ve daha

sonra depolama sürecinde karonun su emmesi çevre rutubetine bağlıdır. Bu nedenle ebat büyümesi ve buna bağlı olarak deformasyon oluşabilir (Cömert 1998).

60-70'li yıllar boyunca, geleneksel pişirim sürecinde 150x150 ve 200x200 mm karolar tercih edilmiştir. Hızlı çift pişirim ve poroz tek pişirimin gündeme gelmesi ile karo boyutları 250x330, 330x450 ve bazı durumlarda 400x600 mm boyutlara ve daha da büyük ebatlara geçmiştir (Anonim 2002a). Günümüzde ise değişen talebe arz etmek üzere 300x600 mm ve 600x900 mm ebatlarda üretim gerçekleştirilmektedir.

Ürün boyutu pişirim süresini etkilemektedir. Ebat arttıkça pişirim süreci de uzamaktadır. Bunun nedeni fırının, sadece ürünün yüzeyine ısı sağlaması ve ardından bunun yüzeyden iç kısımlara geçmesidir. Seramikler çoğunlukla ısı karşısında yalıtkan olduklarından iletim ile ısı transferi kısmen yavaş gerçekleşmektedir (Bickley 1994). Büyük ebat tek pişirim duvar karolarında çok kısa sürede pişirim ile hatasız karo elde etmek mümkün olamamaktadır.

2.1. Duvar Karosu Teknolojik Özellikleri

Duvar karoları, hızlı pişirim yapılabilmesi için birtakım özelliklere sahip olmalıdır. Bunlar,

- Çok az/sıfır kuru ve pişme küçülmesi,
- Uygun kuru mukavemet,
- Doğrusal dilatometrik davranış (hızlı ısıtma ve soğutma gerçekleştirilebilmesi için),
- Çok az/sıfır nem genleşmesi,
- Bünye ile sırtın ısı genleşme uyumlu olmalıdır (Ibañez ve ark. 2002).

Duvar karoları porselen karolara ve yer karolarına kıyasla çok daha fazla su emme ve dolayısı ile poroziteye sahiptirler. Bu durum duvar karolarının iç mekân kaplamalarında daha fazla yapışma sağlamaktadır (Sousa ve ark. 2007). Çizelge 2.2'de seramik duvar karolarına ait teknolojik özellikler verilmektedir.

Çizelge 2.2. Duvar karoları teknolojik özellikleri (Anonim 2002a; Anonim 2006)

Teknolojik Özellikler	Test Standardı	Standart Değerler	İşletme Değerleri
Uzunluk ve Genişlik*	ISO 10545-2	± %0,5-0,75	Üretici Belirler
Kalınlık	ISO 10545-2	± %10	Üretici belirler
Yanal Yüzeylerin Düzgünlüğü	ISO 10545-2	± %0,3	İstenilen özellikleri karşılıyor
Gönyeden Sapma	ISO 10545-2	± %0,5	İstenilen özellikleri karşılıyor
Yüzey Düzgünlüğü	ISO 10545-2	+ %0,5 - %0,3	İstenilen özellikleri karşılıyor
Yüzey Kalitesi	ISO 10545-2	<%95	İstenilen özellikleri karşılıyor
Su Emme	ISO 10545-3	Min. %9; 10<E<20%	%13-18
Kırılma Dayanımı**	ISO 10545-4	Min. 100-600 N	Min. 300-700 N
Eğilme Dayanımı**	ISO 10545-4	12-15 N/mm ²	>20 N/mm ²
Aşınma Dayanımı***	ISO 10545-7	Üretici belirler	İstenilen özellikleri karşılıyor
Isıl Genleşme Katsayısı	ISO 10545-8	6,5-7,5.10 ⁻⁷	7,5-8,5.10 ⁻⁶
Isıl Şok Dayanımı	ISO 10545-9	Test yapılabilir	İstenilen özellikleri karşılıyor
Çatlama Dayanımı	ISO 10545-11	Test yapılabilir	İstenilen özellikleri karşılıyor
Dona Dayanım	ISO 10545-12	Test yapılabilir	Talebe göre yapılmaktadır
Nem Genleşmesi	ISO 10545-10	<%0,06 mm/m.	<%0,06 mm/m.
Lekelenme Direnci	ISO 10545-13/14	Min. Sınıf 3	Min. Sınıf 3

* Uzunluğa bağlı olarak değerlendirilmektedir.

** Kalınlığa bağlı olarak değerlendirilmektedir.

*** Döşeme malzemesi olarak kullanılacak yerlerde etkilenecektir.

2.2. Duvar Karosu Hammaddeleri

Kil esaslı seramik bünye üretiminde temel olarak kullanılan hammaddeler;

- Kil mineralleri (illit-kaolenitik kil, kırmızı kil vb.)
- Ergitici hammaddeler (feldispat, feldispatik kum vb.)
- Tamamlayıcı malzemeler (kalsit, dolomit, kuvars vb.)
- Katkılar (deflokulantlar)

Seramik duvar karosu üretiminde kullanılan hammaddeler, plastik (kil, kaolen vb.) ve plastik olmayan hammaddeler (feldispat, kuvars vd.) olarak sınıflandırılabilirler. İçerdikleri safsızlık miktarına ve plastiklik özelliğine göre özlü veya özsüz olarak da tanımlanırlar (Anonim 2002a; Murray 2007).

2.2.1. Özlü hammaddeler

Killer ve kaolenler bünyeye plastiklik sağlarlar ve bünyelerde arzu edilen ham ve kuru mukavemet kazandırır. Ayrıca plastik hammaddeler, etkili bir yaş öğütme ve istenilen reolojik özellikleri sağlamalıdır (Vieira ve Monteiro 2007).

Seramik porselen ve yer karolarının formülasyonlarında viskoz-akış ile sinterlemenin hızlı ve etkili bir şekilde gerçekleşmesini sağlamak üzere genel olarak yüksek miktarda ergitici (*flux*) hammaddeler ile beraber illitik killer kullanılır (Vieira ve ark. 2005). İllitik/kaolenitik tipteki killer, istenilen şeklin sağlanması amacıyla kullanılırlar. Plastik killer, plastisite sağlayarak kuru ve pişme mukavemetlerini sağlayan vitrifikasyona yardımcı malzemelerdir (Wielligh 2006).

Kaolen, genellikle refrakter yapıdadır ve ham mamul mukavemeti için öneme sahip ikinci temel hammaddedir. Yüksek alümina içeriklerinden dolayı bünyede vitrifikasyonu kontrol etmede rol oynarlar (Anonim 2002a). Bu hammadde içeriğinde genellikle temel olarak alumina ve silikaoksit ile ikincil olarak kil maden yatağına bağlı olarak değişen oranlarda kalsiyum, demir ve titanyum oksitler bulunmaktadır (Wielligh 2006).

2.2.2. Özsüz hammaddeler

Plastik olmayan hammaddeler, inert*, ergitici ve ergitici modifiye edicilerdir. Başlıca inert hammaddeler, kuvars, kuvarsit, feldispat kumudur. Bu hammaddeler, refrakterliği arttırırlar, pişirim esnasındaki doğrusal küçülmeyi azaltırlar ve ayrıca müllit oluşumu için gerekli parametre olan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranını ayarlamaya yardımcı olurlar (Vieira ve Monteiro 2007). Kuvars, düşük tane

boyutunda ise (10-30 µm arasında) ise, mekanik mukavemeti arttırır. Buna karşılık, daha iri tane boyutuna sahip kuvars taneleri, mikroçatlak oluşumuna eğilimi arttırdıkları için mekanik mukavemeti düşürürler. Bu, 573°C civarında meydana gelen hacim değişimiyle sonuçlanan kuvars allotropik dönüşümünün bir sonucudur. Ergitici hammaddeler, temel olarak feldispat ve feldispatoidler, alkali oksit (K_2O+Na_2O) kaynağı teşkil ederek sıvı fazın oluşmasını sağlarlar. Ergitici, modifiye edici hammaddeler; talk, vollastonit, kalsit ve dolomit ise, az miktarlarda ilave edilerek, alkali feldispatlar ile beraber bünyenin ötektik oluşum ergime noktasını düşürürler (Vieira ve ark. 2007).

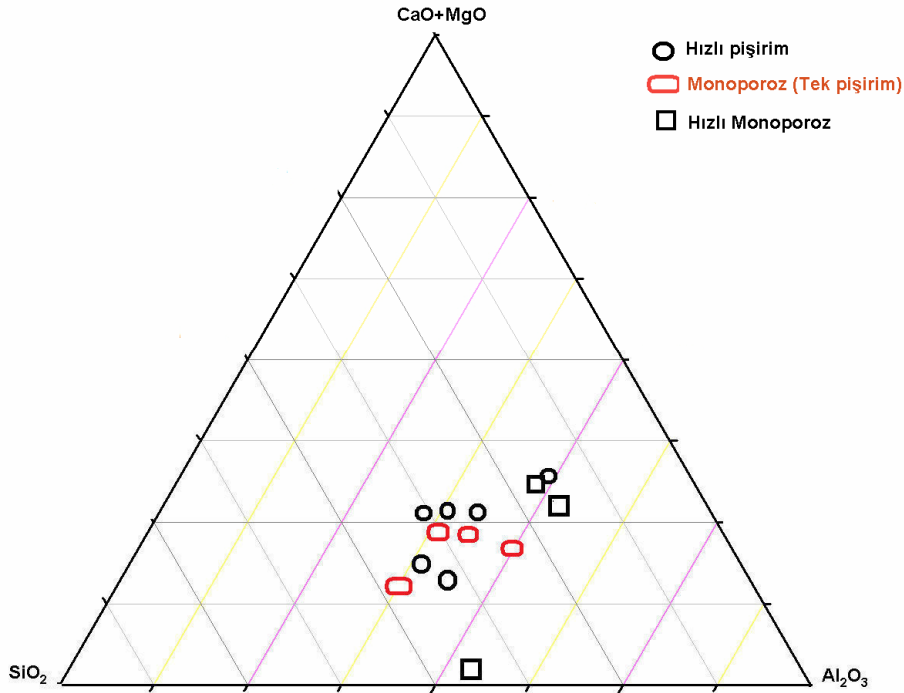
Duvar karolarında kalsit ve dolomit kullanıldığında kalsiyum silikat ve magnezyum silikat gibi fazlar oluşmakta ve dolayısı ile düşük pişme küçülmesi elde edilmektedir. Bununla birlikte sırlı olarak pişirim sürecine giren duvar karolarında olası karbondioksit çıkışının ürün yüzeyinde herhangi bir probleme yol açmaması beklenir (Anonim 2002a). Silika ve toprak alkali oksitler arasındaki reaksiyonlar fiziksel ve mekanik özellikleri etkilemektedir (Cultrone 2001).

Kil esaslı bünye bileşiminde bulunan çeşitli oksitlerin ana etkileri şöyle özetlenebilir;

- Saf alüminyum oksit (Al_2O_3), refrakter karakterde olmasına rağmen kil minerali yapısında bulunduğu plastiklik sağlamaktadır,
- Silisyum dioksit (SiO_2), kil esaslı yapıya iskelet oluşturmaktadır. Pişirim sonrası yüksek sıcaklık fazlarının oluşumuna neden olmaktadır,
- Serbest demir oksit (Fe_2O_3) ve titanyum dioksit (TiO_2), renklendirmede rol oynamaktadır. Demir oksit, ötektik sıcaklıkları düşürerek ergitme özelliklerini olumlu yönde etkilemektedir,
- Kalsiyum oksit (CaO) ve magnezyum oksit (MgO), pişirim esnasında oluşan kalsiyum ve magnezyum silikat fazlarına bağlı olarak meydana gelen küçülmeyi kontrol etmektedir,

- Potasyum oksit (K_2O) ve sodyum oksit (Na_2O), kil esaslı bünyenin ötektik sıcaklığını düşüren ve camsı faz oluşturan ergitici oksitlerdir.

Duvar karosu kompozisyonları çoğunlukla kalsiyum ve magnezyum oksitler ile silika ve alüminanın belli bir oranda hazırlanmasından oluşurlar. Şekil 2.1’de $(CaO+MgO)-Al_2O_3-SiO_2$ üçlü faz diyagramında hızlı pişirim ve monoporoz duvar karolarının bileşim kompozisyon alanları işaretlenmiştir. Buna göre hızlı pişirim monoporoz duvar karoları ile tek pişirim (monoporoz) duvar karoları arasında CaO ve MgO içerikleri açısından fark bulunmaktadır. Ayrıca monoporoz duvar karoları silisyum dioksit ihtivasi bakımından daha zengindirler. Silisyum dioksit ile alüminyum oksit oranının kalsiyum ve magnezyum oksit toplamına oranının, duvar karolarının pişirim özellikleri üzerinde belirleyici rol oynadığı görülmektedir.



Şekil 2.1. $(CaO+MgO)-Al_2O_3-SiO_2$ üçlü faz diyagramında hızlı pişirim ve monoporoz duvar karoları kompozisyon alanları (Anonim 2002a)

*İnert (Kim.): Tepkimeye girmeden kalan, tepkime sonunda da bulunan bileşen.

2.3. Duvar Karosu Üretim Süreci

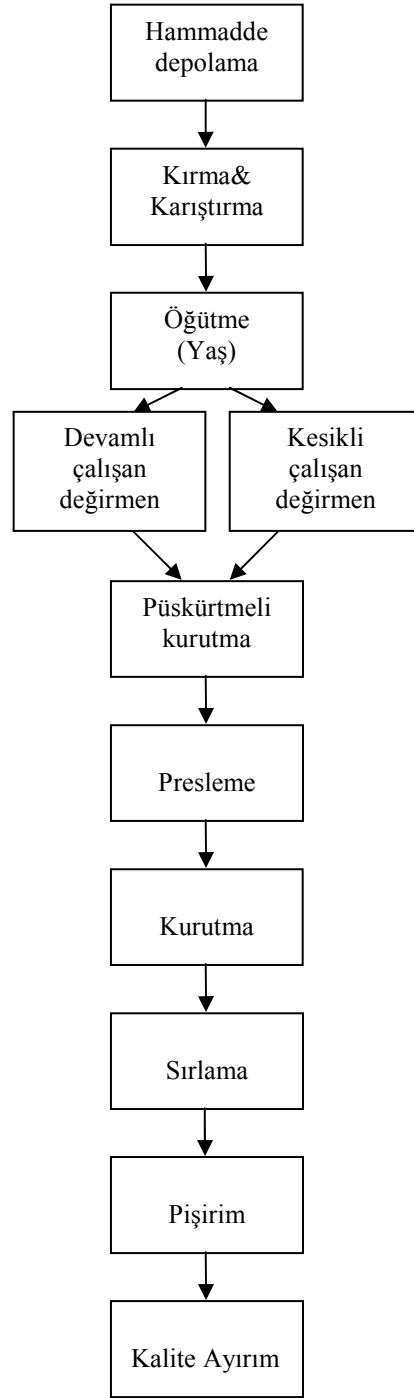
Çizelge 2.3'te duvar karosu üretimine dair genel bir akış diyagramı verilmektedir. Ocaklardan çıkartılıp fabrika sahasına getirilen hammaddeler, açık veya kapalı stok sahalarında stoklanır. Bu hammaddeler sert ve yumuşak olmak üzere iki gruptur. Yumuşak hammaddeler (plastik hammaddeler) çeneli kırıcılardan geçirilerek harmanlanır. Buradan fabrika kapalı silolarına depolanır. Sert hammaddeler ise birincil kırıcılardan sonra ikincil kırıcılarda ince kırılarak kapalı silolara depolanır. Bu işlemler esnasında harmanlama da gerçekleştirilir. Reçeteye göre hammaddeler %36-40 su ve %0,4-0,6 elektrolit yardımıyla kesikli veya devamlı çalışan değirmenlerde değişik öğütme sürelerinde yaş öğütme metoduna göre öğütülürler.

Monoporoz tek pişirim duvar karo bünyeleri genel olarak yaş öğütme ile hazırlanır. Öğütme 63 mikron elekte yaş sistemle %5-8 bakiye verecek tane iriliğine kadar devam eder. Yaş yöntemle hazırlanan karışım, püskürtmeli kurutucuya gönderilerek %5-6 nemli granüle malzeme elde edilir.

Karışım hazırlamada kuru yöntem de kullanılabilir. Son yıllarda kuru öğütmeye eğilim artmıştır (Küçük 2009). Kuru öğütme sürecinde hammaddeler nem içeriği %2'den daha az olacak şekilde nemlendirme cihazlarında nemlendirilerek granül haline getirilirler (Tarhan 2007). Pişirim sonrası özellikleri geliştirmek amacıyla birtakım bileşikler ilave edilir. kuru öğütme sistemlerinin prensibi kayma gerilmeleri ile sıkıştırma esasına dayanır. Öğütme süresi için en önemli parametreler, hammadde beslemesi ve hammadde giriş büyüklüğüdür.

Yaş yöntemle öğütme esnasında elde edilen granüle malzeme veya pres tablalarındaki kalıpların şekillerine göre belirli bir basınç ile şekillendirilir. Buradan sonra dikey veya yatay kurutucularda kurutulan karolar, sırlama kabinlerinde sırlanarak pişirime gönderilir. Belirli pişirim sıcaklık ve rejimi dahilinde bisküvi ve sır birlikte pişirilir. Ardından karolar kalite kontrolden geçirilerek paketleme ünitesine giderler.

Çizelge 2.3. Monoporoz duvar karosu üretim akış şeması (Anonim 2002a)



2.3.1. Çamur hazırlama (Öğütme)

Seramik hammaddelerinin kullanımı için öğütme işleme tabi tutulması gerekmektedir. Öğütmenin amacı uygun tane boyut dağılımı sağlamaktır. Öğütme, reolojik özellikleri, sinterlemeyi ve mikroyapıyı etkileyen önemli bir süreçtir (Dinger 1994; Amorós 2008).

Öğütme ile seramik bünyelerde uygun tane boyutu ile tanelerdeki safsızlıkların serbest hale gelir, aglomerasyon engellenir. Pişirim esnasında tanelerin yüzey alanının geniş olması ve tane boyutunun düşük olması reaksiyon kabiliyetini arttırmaktadır (Villegas-Palacio ve Dinger 1996).

Öğütme sürecinde etkin olan parametreler;

- Hammadde yapısı, boyutu ve sertliği (mukavemeti),
- Özgöl ağırlığı,
- Nem içeriği,
- Aglomerasyona yatkınlığıdır (Brusa 1994).

Duvar karoları çamur hazırlama sürecinde, hammaddelerin öğütüldüğü değirmenler kesikli veya kesiksiz çalışan değirmenlerdir. Öğütme esnasında malzemenin kırılmasına etki eden mekanik kuvvetler; basma, kayma ve darbe kuvvetleridir. Bu etkiler sürtünme kuvveti oluşturarak öğütme sağlarlar. Basma kuvvetleri taneler içinde gerilme oluşturmaktadırlar. Tanelerin birbirlerine uyguladıkları basma kuvvetleri ile ve öğütücü ortamdaki sürtünme ile taneler daha küçük parçalara ayrılırlar (Richerson 1982; Reed 1995).

Seramik karo üretiminde öğütme süreci enerji yoğun bir süreçtir. Öğütme sürecinde ısı enerjisi, titreşim, öğütücü ortamın çalkalama hareketi için gereken enerji, plastik ve elastik deformasyon için gereken enerji ve taneler (partiküller) arası başlangıç kohezyon kuvvetlerini kırmak için gereken enerji dolayısı ile enerji kayıpları meydana gelmektedir (Fuerstenau 2002).

Seramik duvar karolarında genellikle yaş öğütme sistemleri kullanılmaktadır (Nassetti 1998). Ancak, son yıllarda gelişmeler kuru öğütme sistemlerinin duvar karolarına uygulanmasını kapsamaktadır. Ayrıca, mevcut süreksiz değirmen sistemlerine atritör değirmen uyarlaması yaparak öğütme

maliyet ve sürelerinin düşürülmesini amaçlayan çalışmalar yapılmıştır (Küçüker 2009).

2.3.2. Kurutma

Seramik karoların üretiminde kurutma işlemi püskürtmeli kurutucular ile yapılmaktadır. Bu sürecin amacı, hazırlanan çamurdan küresel taneler oluştururken içeriğindeki suyu buharlaştırmaktır (Anonim 2002a). Presleme esnasında maksimum yoğunluğu (kompaktlığı) sağlamak amacıyla bünyedeki kil oranı ve granül nem miktarını ayarlamak gerekmektedir. Çamurun öğütme sonrasında, silindir merkezine yerleştirilmiş farklı boyutlardaki nozüller aracılığıyla püskürtmeli kurutucunun alt kısmında üstüne doğru püskürterek sıcak hava ile karşılaşan atomize çamur taneciklerinin kuruması sağlanır. Böylelikle granüller belli tane boyut dağılımı ve nem oranına sahip olarak taşıyıcı bantlarla silolara aktarılır. Burada bir süre bekletilerek kontrolleri yapılır. Granüllerin tane boyut dağılımı ve nemleri sürekli kontrol edilmelidir. Enerji ve kurutma verimliliğinin maksimum olabilmesi için kurutucuya beslenen çamurun katı miktarının yüksek olması gerekmektedir. Kurutma süreci, kurutucu sıcaklığı, tasarımı, granül oluşum süresi ve ısı sınırlılıkları ile ilgilidir. Hızlı kurutma çamur damlasındaki sıvıyı hızla buharlaştırdığından kabarcıkların oluşmasına, bu da aglomerelerin büyümesine neden olmaktadır. Bu sebeple granül dağılımının optimum düzeyde olması beklenir (Reed 1995; Anonim 2002b; Walker 1999).

2.3.3. Presleme

Presle şekillendirme, istenilen boyutlarda küçülme olmaksızın karo üretmek amacıyla uygulanmaktadır. Ancak, görünür spesifik (özellik) ağırlık değerleri sürekli kontrol gerektirmektedir. Gaz çıkışı ile meydana gelebilecek hataların önlenmesi için bu değerlerin 2,1-2,2 gr/cm³'ten küçük olması istenilmektedir. Eğer yoğunluk çok yüksek ise gazların mevcut sıcaklıklarda ve sürede çıkışı gerçekleşmeyecek ve sır yüzeyinde kabarcık/kaynama (*blistering*) olarak adlandırılan hatalara sebebiyet verecektir (Tozzi 2008).

Duvar karolarında spesifik presleme basıncı 200-250 kg/cm² civarındadır. Kırmızı pişen bünyeler için bu değer daha plastik oldukları için 150 kg/cm² civarında olmaktadır.

Preslemenin amacı mümkün olan en yüksek yaş karo yoğunluğu elde etmektir. Uygulanan farklı basınç kuvvetleri farklı hacimsel yoğunlukla sonuçlanacak dolayısıyla farklı küçülme ve porozite değerleri oluşacaktır.

Preslenmiş karo içinde hacimsel yoğunluk farklılıkları poroziteyi farklı etkileyeceğinden sır uygulamalarında absorpsiyon sorunlarına neden olacaktır. Bu nedenle granül yükleme hataları olmamalıdır (Anonim 2002a).

2.3.4. Kurutma

Seramik bünye içerisinde kalan nemin (%4-7) kontrollü olarak buharlaştırılması gerekmektedir. Nem içeriği ham karo mukavemetini olumsuz etkileyeceğinden sırlama işlemi öncesi kurutma gerçekleştirilmelidir. Kurutma esnasında meydana gelecek boyut değişimi %0-0,3 aralığında olmalıdır. Böylece karo yüzeyinde veya köşelerinde olası çatlaklar önlenmektedir.

Seramik karoların kurutma sürecinde genellikle dikey kutucular kullanılmaktadır. Kurutma sıcaklıkları 110-120°C aralığındadır. Dikey kurutucularda kurutma döngüsü 35-70 dakika iken yatay kurutucularda bu döngüler 6-20 dakika kadar hızlandırılabilir. Her iki durumda da, döngülerin süresi bünyenin gövdenin tipine, parçaların boyutuna ve kalınlığına bağlıdır. Kurutma süreci çatlakları önlemek amacıyla yavaş ve homojen kurutmaya imkân verecek şekilde yapılmalıdır (Anonim 2002a).

2.3.5. Sırlama

Monoporoz ve hızlı çift pişirim ürünleri için kullanılan sırlama hatları temelde aynıdır. Monoporoz sırlama hatları genelde daha uzundur. Duvar karolarının büyük bir kısmı düzgün, ayna benzeri yüzeylere sahiptir. Bu tür bir işlem için en uygun engop/sır uygulama cihazları çan (kampana) üniteleridir. Özel

havasız atomize sistemlerde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Anonim 2002a).

Monoporoz duvar karolarının sırlama aşamasında bazı değişkenlere dikkat edilmesi gerekmektedir. Bunlar;

- Sırın reolojik özellikleri,
- Sır uygulama ekipmanlarının performansı,
- Kuru mamül özellikleridir (ham mukavemet, nem ihtivası ve karo sıcaklığı gibi).

2.3.6. Pişirim

Seramik karolara (yer karosu vd.) uygulanan normal pişirim döngülerine kıyasla monoporoz duvar karosu pişirim döngüsü daha uzun ön-ısıtma gerektirmektedir. Bu durum, bünye içinde bulunan karbonatların reaksiyonlarının bir sonucudur. Karbondioksit bağli olarak meydana gelen kinetik reaksiyonlar 800-950°C sıcaklık aralığında hızlıdır (Martin 1958). Pratik uygulamalarda bütün karolar 800-1000°C sıcaklığa hızla çıkartılırlar ve varsa organik maddelerin yanarak ve karbonatlardan dolayı karbon dioksitin uzaklaşması için gereken süre garanti altına alınır. Bu nedenle fırın ön ısıtma bölgesinde yeterli yanma kapasitesine sahip olmalıdır (Tozzi 2008).

Karbon dioksit çıkışı tamamlanmış karoların pişirim sıcaklığı hızla sırla bütünleşme sıcaklığına yükseltilerek <5 dk. bekletilir. Bu sıcaklık aynı zamanda bünyenin de mekanik mukavemetinin iyi hale geldiği sıcaklıktır. Bu sıcaklıktaki bekleme (*soaking*) süresi, sırın tamamen ergimesine yetecek düzeydedir. Ancak, bünyeden kabarcık çıkışının tamamlanmasına izin vermemektedir (Tozzi 2008).

Monoporoz duvar karolarının sırlarında son yıllarda birçok gelişme görülmektedir. Monoporoz sırları 1100°C'nin yukarısına kadar poroz ve katı halde kalmaktadır. Bu sebeple ön ısıtma aşaması kısaltılıp üst sıcaklıkta bekletme süresi yarı-küre sıcaklığına yakın bir sıcaklık olarak ayarlanmalıdır (Tozzi 2008).

2.3.7. Kalite kontrol

Kalite kontrol aşamasında nihai ürün kalite ayırımından sonra kutulanır ve paletlenir. Bu aşamalar otomasyona tabidir. Karoların kenar düzgünlükleri spesifik olarak fırın çıkış noktalarına yerleştirilmiş elektronik sistemler aracılığı ile denetlenir (Anonim 2002a). Diğer kontroller gözle yapılmaktadır. Kalite kontrol noktalarında ürünün kenar ve köşe düzgünlüğü, yüzeyde renk tonu farklılığı veya çeşitli sır hatalarına göre ürünler kalite sınıflarına ayrılırlar.

2.4. Duvar Karosu Pişirimi

Seramik karoların pişirimi üretim sürecinin en önemli basamaklarından biridir ve nihai ürünün mekanik ve estetik karakteristiklerini belirler. Karo özellikleri ve karakteristikleri fırın sıcaklık eğrisine bağlıdır. Bu eğri sıcaklık ölçer termokaplılar sayesinde doğruya yakın olarak ayarlanmaktadır. Karo sıcaklığı ile fırın sıcaklığı da, fırındaki sıcaklık gradyanları (değişkenleri), fırın ısıtma eğrisine bağlı olarak ürünlerdeki ısı gecikme, kimyasal reaksiyonlar sonucu ısı absorpsiyonu, rulolar tarafından kısıtlanması vb. birtakım nedenlerden dolayı farklılık arz edebilir (Cantavella ve ark. 2006).

2.4.1. Hızlı pişirim

Hızlı pişirim teknolojisi, tek pişirim seramik ürünlerin üretilmesi ile elde edilen teknolojik faydaların değerlendirilerek duvar karolarında uygulanması ile günümüze kadar gelişerek gelmiştir.

Çift pişirimle elde edilen sonuçlar, estetik, boyut, sınırlı kalınlık ve m² başına düşük ağırlık bakımından tek pişirim duvar karolarında da aynıdır. Kurutma ve sırlamayı takiben 1050-1150°C arasında (kırmızı veya beyaz pişen bünyeye bağlı olarak) değişir ve pişirim döngüsü 30-50 dakika sürmektedir (Anonim 2002a).

Pişirim döngüsünün uzunluğu, birtakım ısı ve termodinamik faktörlerle sınırlandırılır. Bu sınırlayıcılar,

- Pişirim sürecine ısı temin edebilme ve soğutma esnasında bu ısının alınmasıdır. Bu durum, ısı transfer yasalarıyla sınırlanır ve dolayısı ile tek tabakalı fırınlar avantajlıdır.
- Seramik bünyenin çok hızlı ısıtma ve soğutmayla meydana gelen termomekanik gerilimleri sönmüleme kapasitesidir.
- Sinterlenme tamamen bitmeden tamamlanması gereken oksidasyon, bozunma ile gaz çıkışları ve katı hal reaksiyonları gibi kimyasal reaksiyonların termodinamiğidir.
- Uygun sinterleme mekanizmasıdır (Ibanez ve Sandoval 2002).

Çizelge 2.4’te hızlı pişirim teknolojisinin tarihsel gelişimi verilmektedir. Buna göre 1970 yılından günümüze pişirim süresi %99 oranında azalmıştır. Duvar karoları, son yıllarda hızlı bir gelişim gösteren pişirim süreci açısından diğer ürünlere kıyasla duvar karolarında en fazla gelişme gösteren üründür. Bunun nedeni karbonat içeriği dolayısı ile hızlı pişirim esnasında sır yüzeyinde meydana gelebilecek hataları en düşük düzeyde tutabilmeye yarayan sır bileşimlerinin geliştirilmesidir.

Çizelge 2.4. Pişirim sürelerinin geçmişten günümüze değişimi (Bhattacharya 1997)

	Duvar Karosu	Yer Karosu	Split Karo	Sağlık Gereci	Porselen	Kiremit
1970	70 sa. (50 sa. bisküvi 20 sa. sır pişirimi)	36 sa.	50 sa.	32 sa.	58 sa. (26 sa. Bisküvi, 32 sa. Sır)	60 sa.
1995	30 dk. (Tek Pişirim)	40 dk. (Tek Pişirim)	4 sa	8 sa.	6 sa	3.5 sa.
Zaman Tasarrufu	%99	%98	%92	%75	%90	%94

2.4.2. Pişirim esnasında bünyede meydana gelen reaksiyonlar

Seramik duvar karoları pişiriminde katı hal sinterleme mekanizması etkindir. Buna göre pişirim esnasında difüzyon ile taşınım gerçekleşir. Pişirim süreci üç temel basamakta değerlendirilebilir (Ibanez ve ark. 2002);

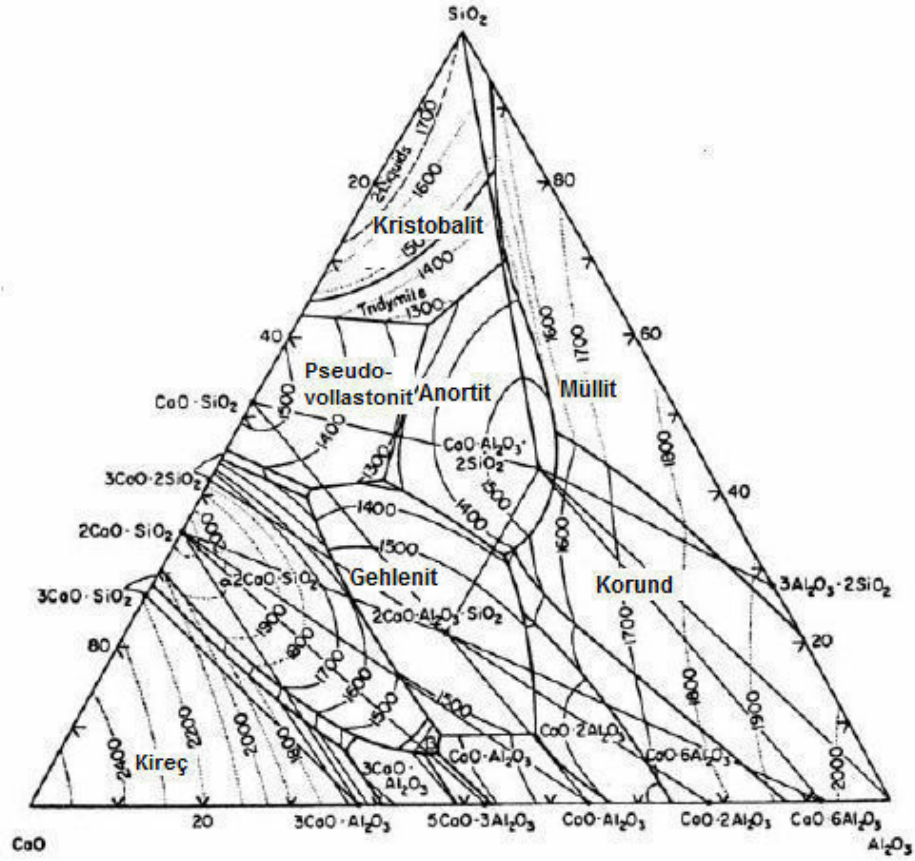
- Isıtma aşamasında ham karo kuru, şekillendirilmiş ve kırılgan bir bünyedir,
- 900°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, karo camı (vitroz) faz geliştirmeye başlar ve miktarı olgunlaşma sıcaklığına ulaşana kadar artar,
- Soğutma aşamasında bünye tümüyle seramik karo haline gelmiştir.

Optimum pişirim eğrileri farklı bünye ve sır kompozisyonlarında gerçekleşen kristalizasyon ve füzyon reaksiyonlarına izin vermelidir. Bu reaksiyonlar istenilen su emme ve küçülme değerlerine ulaşmaya yardımcı olmaktadır ve teknik özellikleri ve sırlı yüzeyi iyileştirmektedir (Anonim 2002a).

Duvar karoları kalsiyum ve/veya magnezyumun yüksek oranda karbonat formlarında bulunması ile karakterize edilirler. Karbonat içeren hammaddeler 800°C'nin üzerinde bozularak oksitlerini bağımsız hale getirirler ve karbondioksit salarlar. Bu oksitler daha sonra kristal oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Oluşan kalsiyum ve magnezyum aluminatlar pişirim esnasında kararlılık sağlayarak mukavemeti arttırırlar.

CaO-Al₂O₃-SiO₂ sistemiyle meydana gelebilecek kristal fazlar Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Gehlenit, pseudovollastonit ve anortit gibi fazların oluşması ergime noktasının düşmesine neden olur, bu da sıvı fazın oluşumu esnasındaki reaksiyonları tetiklemektedir (Anonim 2002a).

CaO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü sisteminde oluşabilecek bir diğer faz ise müllittir. Müllit, termodinamik olarak baskın bir fazdır. Bunun nedeni anortit ve gehlenite kıyasla daha düşük kristalizasyon aktivasyon enerjisine sahip olmasıdır. Uygulanan pişirim sıcaklıklarına göre katı hal kristalizasyon reaksiyonları ile meydana gelme olasılığı düşüktür. Düşük sıcaklık, yapısal yeniden düzenlenme potansiyelini sınırlamaktadır.

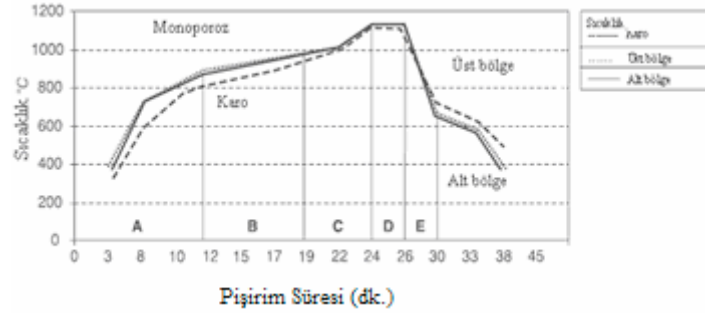


Şekil 2.2. CaO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz diyagramı (Anonim 2002a)

Metakaolenden, gehlenit ve anortit oluşumuna kadarki reaksiyon serisini açıklamak üzere K.Traore ve ark. (2003), bu fazlar arasındaki yapısal benzerlikleri dikkate aldıklarında müllit yapısının çok farklı olduğunu tespit etmişlerdir. Dehidroksilasyonun üzerinde (650°C) metakaolen tek tabakalı yapıdadır. Si ise tetrahedral koordine olmuştur, kaolinitte olduğu gibi, her ne kadar tetrahedra dizilimleri sınırlıdır ve [110] düzleminde olduğu düşünülmektedir. Al, 4-katlı koordine olmaktadır ve oldukça düzensiz bir çevrededir. 900°C'nin üzerinde kademeli olarak 6-katlı dizilime dönmektedir. Gehlenit yapısı tek tabaklı dizilime benzer yapıdadır ve [001] düzlemine paraleldir. 1/2Al+1/2Si tetrahedralarının bozuk ve bir köşeye çiftli olarak bağlı olduğu tabakalar içermektedir. Bu konu ile ilgili ortaya atılan temel görüş, metakaolen ve gehlenit yapısı arasındaki benzerliktir. Anortit tetrahedral birimlerin spesifik halkalarla karakterize edilen çift silikat karakteristiğe sahiptir. Gehlenitin metakaolen kaynaklı alumina ve silika ile reaksiyonuna bağlı olarak oluşmaktadır.

Monoporoz gövdenin hızlı pişirim reaksiyon aşamaları Şekil 2.3'te ve pişirim esnasında oluşan reaksiyonları ve dekompozisyon reaksiyonları Çizelge 2.5'te verilmiştir. Bu tablo ile mineral bozunumu ve yeni bileşiklerin oluşumu görülmektedir. Seramik karo bileşimindeki hammaddelerin içerdikleri fiziksel su, 100°C'ye kadar bünyeden uzaklaşmaktadır. Sonrasında kristal suyun uzaklaşması gerçekleşir. Bu reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık 250°C civarındadır. Bu reaksiyonlar endotermik reaksiyonlardır. Organik madde içeriği, 400°C'ye kadar uzaklaşmaktadır.

Silikat latisinin dehidroksilasyonuna bağlı olarak kaolen metakaolene dönüşür. Bu dönüşüm endotermik bir reaksiyondur ve yaklaşık 500°C'de gerçekleşmektedir. 573°C'de α - kuvarsın β - kuvarsa allotropik dönüşümüne bağlı olarak endotermik bir reaksiyon meydana gelir. 700°C'nin üzerine çıkıldığında karbonat içeriğine bağlı olarak karbonat bozunumu ve karbon dioksit emisyonu gerçekleşir. Bu reaksiyon endotermik bir reaksiyondur. Ortaya çıkan kalsiyum oksit ile metakaolenin reaksiyona girmesi ile gehlenit oluşur. Bu tür yüksek sıcaklık fazları 900°C'nin üzerinde gerçekleşmektedir. Buna göre ilk kristalizasyon embriyoları 900°C civarında, kalsit veya dolomit gibi karbonatlı bileşiklerin tamamen bozunarak gehlenit veya anortit oluşana kadar devam etmektedir. Gehlenit oluşumu 1140°C'ye kadar devam etme eğilimindedir. Gehlenit ile metakaolen reaksiyonu ile anortit meydana gelmektedir. Bu fazların oluşumu egzotermik reaksiyonlar sonucu gerçekleşmektedir. İleri düzeyde latis bozunumu ile yeni kristal faz oluşumu meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar, maksimum sıcaklığa kadar (1150°C) devam etmektedir. 800-900°C arasında ön ısıtma esnasında kaolenin bozunumu ile oluşan amorf faz ile kalsiyum oksit arasında meydana gelen reaksiyon ve gehlenit ve/veya anortit oluşum, sıvı faz oluşumunu etkilemektedir. Seramik fazların kristalizasyonu 1140°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda densifikasyon (yoğunlaşma) sağlamaktadır (Sousa ve ark. 2007).



Şekil 2.3. Monoporoz duvar karolarında temel pişirim aşamaları (Anonim 2002a)

Bölge Adı	Sıcaklık Aralığı (°C)	Isıl Dönüşümlerin Tanımlanması	Meydana Gelen Reaksiyon/Reaksiyonlar	Reaksiyon Tipi
A	42-44	Kaolen tanelerindeki fiziksel suyun uzaklaşması		Endotermik
	255-266	Hidroksitlerden su uzaklaşması (dehidratasyon)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (jipsit) $\rightarrow$ Alumina (transisyon, geçiş) $2\alpha\text{-FeO(OH)}$ (gotit) $\rightarrow 2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) + H_2O	Endotermik
	275-430	Organik maddelerin bozunumu (dekompozisyonu)		Egzotermik
	485-489	Kaolen bozunumu	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (kaolen) $\rightarrow 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (metakaolen) + $2\text{H}_2\text{O}$	Endotermik
	573	Kuvars dönüşümü	$\alpha\text{-SiO}_2 \leftrightarrow \beta\text{-SiO}_2$	Endotermik
B	704-719	Karbonatların ayrışması	$\text{Ca(MgCO}_3)_2$ (dolomit) $\rightarrow \text{MgO}$ (Magnezyum oksit) + CaCO_3 (kalsit) + $\text{CO}_2 \uparrow$ CaCO_3 (kalsit) $\rightarrow \text{CaO}$ (kalsiyum oksit) + $\text{CO}_2 \uparrow$	Endotermik
C	925-950	Yüksek sıcaklık fazları	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (metakaolen) + $(2+n)\text{CaO} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (gehlenit) + $n\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (gehlenit) + $3\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ (anortit) $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (diopsit) $2(2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ (metakaolen) $\rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (spinel) + SiO_2 (amorf) $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (spinel) $\rightarrow 2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)$ (müllit) + SiO_2	Egzotermik
D	~1150	Yeni oluşan kristal bileşiklerin kararlı hale gelmesi ve sınır ergimesinin tamamlanması		
E	<1100	Hızlı Soğutma		

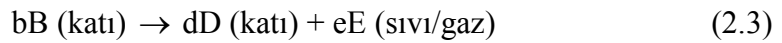
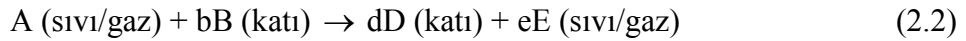
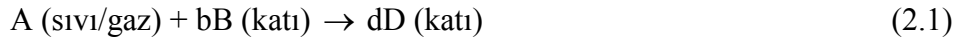
Çizelge 2.5. Kırmızı pişen duvar karosu bünyelerinde sıcaklık ile meydana gelen reaksiyonlar (Sousa ve ark. 2007)

2.4.2.1. Kalsit bozunum termodinamiği ve kinetiği

Monoporoz duvar karolarında bünye-sır uyumu ve hatasız nihai ürün elde edilmesi amacıyla kalsitin bozunum reaksiyon aralığı iyi değerlendirilmelidir. Bu reaksiyon, termodinamik ve kinetik açıdan değerlendirilerek; reaksiyon üzerinde etkin parametreler irdelenmelidir. Böylelikle uygun bünye tasarımı gerçekleştirilebilir.

Seramik toz üretiminde sıvı/gaz-katı ve katı-katı reaksiyonlar kullanılmaktadır. Reaksiyonların kendiliğinden (spontane*) olup olmadığı termodinamik ile belirlenir. Bunun için Gibbs serbest enerji, belirleyici kriter olarak alınır. Minerallerin, metal tuzların ve oksidasyon, redüksiyon, nitridasyon reaksiyonlarının ısıl bozunum (dekompozisyon) reaksiyonları termodinamik ile anlaşılır. Termodinamik açıdan anlaşılın reaksiyonun tamamlanması için gereken süre de reaksiyon kinetikleri ile belirlenir. Reaksiyon kinetikleri kütle ve ısı transferi (taşınımı) ve yüzey reaksiyonları ile değerlendirilir.

Toz üretim reaksiyonlarında, reaksiyona giren bir katı bulunmaktadır. Sıvı/gaz-katı ile katı-katı reaksiyonları;



Bu reaksiyonların her birinde katı (B) reaktan (reaksiyona giren, tepken) ve diğer katı (D) ise ürün (reaksiyondan çıkan) olarak adlandırılır.

Sıvı/gaz-katı reaksiyonlarda reaksiyon hızı kontrol basamakları;

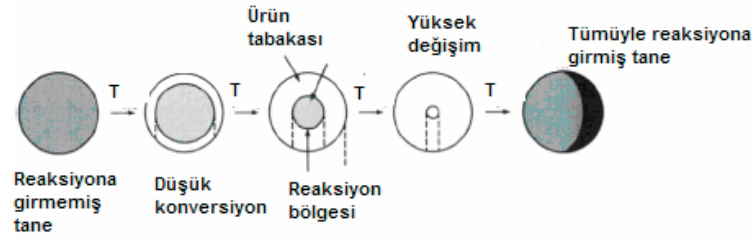
- Yüzey reaksiyonu,
- Kütle taşınımı,
- Isı taşınımı (sınır tabakasında ve ürün tabakasında)

Her bir hız kontrol basamağı iki model ile değerlendirilebilir;

- Küçülen Merkez Modeli (*Shrinking Core Model*)
- Küçülen Küre Modeli (*Shrinking Sphere Model*)

Küçülen merkez modeli (Shrinking core model)

Katı ürün (D) bazı durumlarda B taneciğinin çevresinde bir difüzyon bariyeri oluşturur. Bu modele küçülen merkez modeli denir. Şekil 2.4'te küçülen merkez modeline göre zamana bağlı olarak reaksiyona girmemiş tanenin, çevresine oluşan reaksiyon bölgesinden başlayarak zamanla değişime (konversiyona) uğraması ve merkezinde reaksiyona girmemiş küçük bir küre oluşturması gösterilmektedir. Tümüyle reaksiyona giren tanede bu merkezi küre yok olmaktadır.



Şekil 2.4. Küçülen merkez modeli (T: Süre)

Reaksiyonun küçülen tane (partikül) yüzeyinde gerçekleştiği düşünülebilir. Bu tip reaksiyon aşağıdaki basamaklar ile açıklanabilir:

1. A'nın tane yüzeyine kütle transferi (taşınımı),
2. A ve B arasında yüzey reaksiyonu,
3. Taneden her ürün gazın kütle transferi,

Tane yüzeyine/yüzeyinden ısı transferi, reaksiyonun endotermik/egzotermik olup olmamasına bağlı olarak değişmektedir (Escardino 2010).

Küçülen küre modeli (Shrinking sphere model)

Bazı durumlarda ürün (D), B tane yüzeyinden katmanlı olarak ayrılır. Bunun nedeni B reaksiyon reaktanı ile D ürününün molar hacimleri arasındaki büyük farktır. Bu modele küçülen küre modeli denir. Şekil 2.5'te küçülen küre modeline göre reaksiyona girmemiş tanenin, reaksiyon esnasında bulunduğu ortam ile etkileşimi neticesinde zamanla küçülmesi ve kaybolması görülmektedir.



Şekil 2.5. Küçülen küre modeli (Levenspiel 1972)

Reaksiyonların kinetik değerlendirilmelerinden önce, termodinamik açıdan tartışılmalı ve reaksiyonların spontane veya dengede olup olmadıkları anlaşılmalıdır. Reaksiyonun spontane veya nonspontane** olup olmadıklarını tespit etmek için reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi tespit edilmelidir. Gibbs serbest enerjisi, reaksiyon koşullarının (sıcaklık ve basınç gibi) düzenlenmesinin ardından denge reaksiyon eşitliğindeki her bir bileşenin oluşum serbest enerjisinden hesaplanabilir. Reaksiyonun serbest enerjisi negatif ise, reaksiyon spontane, pozitif ise nonspontane; serbest enerji sıfır ise reaksiyon dengede demektir. Termodinamik açıdan bozunum reaksiyonlarının değerlendirilebilmesi için öncelikle sıvı/gaz-katı reaksiyonları bilinmelidir.

Sıvı/gaz-katı reaksiyonların termodinamiği

Sıvı/gaz-katı reaksiyonlarının en bilinen örnekleri kalsinasyon ve dehidratasyon reaksiyonlarıdır. Kalsinasyon reaksiyonlarında karbonatlar, hidratlar, sülfatlar, nitratlar ve benzerinden oksitler elde edilir. Genellikle reaksiyon sonunda oksit yanında CO_2 , SO_2 veya H_2O gibi uçucu gaz da oluşur. Bu reaksiyon tipine en iyi örnek kalsiyum karbonat, magnezyum karbonat ve magnezyum hidroksit gibi dekompozisyon (bozunma) reaksiyonlarıdır (Maciejewski 2000).

*Spontane (*spontane, ing.*): Dışarıdan etki gerektirmeyen, kendiliğinden gerçekleşen.

**Nonspontane (*nonspontane, ing.*): Dışarıdan etki ile meydana gelen.

Proses (süreç) kontrol parametreleri

Mevcut koşullara süre, sıcaklık, CO₂ ortam basıncı, bağıl nem, tane boyu vb. bağlı olarak süreç; yüzey reaksiyonu, reaksiyona giren yüzeye/yüzeyden gaz difüzyonu veya ısı transferi ile kontrol edilir.

Kalsit (CaCO₃ bozunum (dekompozisyon) termodinamiği



ΔH_{RXN}^{0-298} : Standart koşullarda (1 atm. basınç ve 298 K) reaksiyon entalpisi

Bu reaksiyon kuvvetli endotermik bir reaksiyondur. ΔH_{RXN}^{0-298} pozitiftir. Bunun anlamı; reaksiyonun devam edebilmesi için ısı verilmelidir. Farklı sıcaklıklardaki reaksiyon ısısı $\Delta H_{RXN}(T)$ (Castellan 1969; Dash ve ark. 2000);

$$\Delta H_{RXN}(T) = \Delta H_{RXN}(298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (2.5)$$

Reaksiyondan çıkanların toplam molar ısı kapasitesi (sabit basınçta) ile stokiyometrik katsayıları çarpımından reaksiyona girenlerin toplam ısı kapasitesi ile stokiyometrik katsayıları çarpımının çıkarılması ile elde edilen molar ısı kapasitesi değişimi (ΔC_p);

$$\Delta C_p = C_{pCaO} + C_{pCO_2} - C_{pCaCO_3} \quad (2.6)$$

Reaksiyonun standart serbest enerjisi, ΔG^0 (Castellan 1969);

$$\Delta G_{RXN} = \Delta H_{RXN} - T \cdot \Delta S_{RXN} \quad (2.7)$$

ΔS_{RXN} : Reaksiyon entropi değişimi

Kalsiyum karbonatın ısıl bozunumu (baryum karbonat, magnezyum karbonat ve magnezyum hidroksit gibi aynı zamanda) için, standart serbest enerji,

ΔG^0 , sıcaklığın bir fonksiyonu olarak şekilde verilmektedir (Kingery ve Bowen 1970).

Standart serbest enerji, ΔG^0 , reaksiyonun toplam serbest enerjisinin (ΔG_{RXN}) bir bölümüdür (Gabal ve ark 2007);

$$\Delta G_{RXN} = \Delta G^0 + R_g T \ln K \quad (2.8)$$

R_g : Gaz sabiti

K : Yayılım Katsayısı

K , kalsiyum karbonat için tanımlanan formülü (L'vov 2005);

$$K = f_{CO_2} \alpha_{CaO} / \alpha_{CaCO_3} \cong P_{CO_2} / P_{TOT} \quad (2.9)$$

f_{CO_2} : CO_2 'nin fugasitesi**

$f_{CO_2} = P_{CO_2} / P_{TOT}$ (ideal gaz için)

α : aktivite (CaO veya $CaCO_3$ için)

Katıların aktivitesi her zaman 1,0 kabul edilir. P_{CO_2} 'nin değerleri Şekil 2.6'da işaretlenmiştir.

Reaksiyonun serbest enerjisi, ΔG_{RXN} pozitif ise; reaksiyon nonspontane, negatif ise reaksiyon spontane yolla gerçekleşiyor demektir. $\Delta G_{RXN} = 0$ ise; reaksiyon dengededir. Standart serbest enerji denge sabitine bağlıdır;

$$\Delta G^0 = -R_g T \ln K_e \quad (2.10)$$

K_e : denge sabiti

Kalsitin bozunum reaksiyonu için K_e denge sabiti, Eşitlik 2.7'de CO_2 denge kısmi basıncını veren K dağılım katsayısı ile aynı şekilde tanımlanır.

Denge sabitinin sıcaklığa bağlılığı *Clausius-Clapeyron* eşitliği ile açıklanmaktadır (Beruto ve ark. 2004);

$$d \ln K_e / dT = \Delta H_{RXN}(T) / R_g T^2 \quad (2.11)$$

$\Delta G_{RXN} = 0$ olunca; CO_2 'nin denge buhar basıncı P_{CO_2} , $CaCO_3$ 'ün üzerinde 1 atm. olmaya başlar. Bunun gerçekleştiği sıcaklık 1156K'dir. Farklı

Duvar karolarında kalsit bozunumunun termodinamik ve kinetik açıdan değerlendirilmesi

Beyaz pişen duvar karolarının üretiminde, pişirim esnasında, başlangıçta bünyenin ihtiva ettiği kalsit tanelerinin bozunumu, sır eriyip bünyeyi tamamen kaplamadan tamamlanmalıdır. Bu reaksiyon için gereken zamanın değerlendirilmesi genellikle tamamen deneysel (ampirik) bilgiye dayalıdır.

Yapılan çalışmalarda endüstriyel pişirim koşullarında kalsit taneciğinin değişim (konversiyon) derecesinin değişimini matematiksel ifadelerle zamanın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak, izotermal koşullarda bozunum sürecinin kinetiklerini çalışmak suretiyle elde edilen sonuçlar düzenlenmiştir (Escardino 2006).

Kullanılan metot, pişirim döngüsünü sabit ısıtma hızında bölümlere ayırmak ve her bir bölümünü formüllere uyarlayarak, sabit ısıtma koşullarında ısı döngülerin gelişimine uyarlamaktan oluşmaktadır.

Verilen kinetik modele bağlı olarak, kullanılan yöntem, çalışılan değişkenlerin (kuru yığinsal yoğunluk, numune kalınlığı, başlangıçtaki kalsit ihtivası ve pişirim döngüsü, ham duvar karosu bünyesindeki başlangıç kalsit taneciklerinin pişirim esnasında tamamen dekompoze olması için gereken süreye etkilerini belirlemeye zemin hazırlamaktadır.

Değişkenler:

- Kuru yığinsal (bulk) yoğunluk,
- Karo kalınlığı,
- Başlangıçtaki kalsit içeriği,
- Pişirim döngüsü.

Duvar karoları, iç duvar kaplamaları tipik olarak kullanılan sırlı seramik karolardır. Bu bünyeler yüksek porozite, düşük genleşme (nem adsorpsiyonu ile) ve yüksek boyutsal kararlılık özellikleri ile karakterize edilirler. Bu özellikler, belirli kristal fazların pişirim esnasında oluşması ile temin edilirler. Örneğin kalsiyum silikatlar ve alüminosilikatlar (gehlenit, anortit ve vollastonit gibi), kilin bozunum ürünleri ile normalde kalsit olarak bünyeye giren kalsiyum oksitinin arasındaki reaksiyonlar neticesinde oluşur.

Beyaz pişen duvar karolarında, kalsit taneleri 700°C'nin üzerinde kristal fazların oluşması için gereken CaO'yu temin ederek ve CO₂ salarak ayrışır. Eğer kalsit taneleri küçük ve pişirim döngüsü uygun olarak tasarlanırsa bozunum, sırn ergime sıcaklığından önceki sıcaklıkta tamamlanır. Bu gerçekleşemez ve açığa çıkan CO₂ hapis kalırsa ergiyik sır tabakasında küçük baloncuklar oluşturarak sır yüzeyinde ve dolayısıyla üründe kaynama veya delik (pinhol) hatalarına neden olur. Bu nedenle kalsit bozunum süreci sır ergiyip bünyeyi tamamen kaplamadan önce tamamlanmalıdır.

Beyaz pişen duvar karolarındaki kalsit tanelerinin, sabit sıcaklıkta ısı bozunumu çalışması, matematiksel ifadelerle anlamaya olanak vermektedir. Temel olarak, kinetik reaksiyona girmemiş küre modeli (*unreacted core model*) dayandırılmaktadır. Bu da, temel çalışma değişkenleri (sıcaklık, porozite, kalsit ihtivasi ve bünye kalınlığı) ile kalsitin değişim (konversiyon) derecesini ilişkilendirmeye dayanmaktadır. Kullanılan kalsit tanecikleri, endüstriyel olarak bu tip karo üretiminde pratikte kullanılan temsili kalsitlerdir.

Yapılan çalışmalarda izotermal olmayan ısı koşullarında, duvar karosu üretiminde kullanılan pişirim döngüleri analog eşitliğe uyarlanmaktadır. Kullanılan metot, kalsit tane bozunum sürecinin gelişim derecesine, en önemli çalışma değişkenlerinin etkilerini belirlemeye olanak vermektedir. Buna göre kalsitin düşük konversiyon derecelerinde, bozunum sürecinin ortaya çıktığı hız, kimyasal bozunum reaksiyon hızı tarafından kontrol edilir. Bununla birlikte, en yüksek konversiyon derecesinde, tüm sürecin hızı, eşzamanlı olarak kimyasal reaksiyon hızı ve numunedeki CO₂ difüzyonundan etkilenir (Bouineau ve ark. 1998; Terry 1996).

Maksimum değişim (konversiyon) derecesinde tüm süreç hızını etkileyen parametreler;

- Kimyasal reaksiyon hızı,
- CO₂'nin numunedeki difüzyonu.

Kalsitin değişim derecesi (difüzyonun etkilendiği aşama) kullanılacak eşitliğin koşullarında, ısı uygulamanın gerçekleştiği sıcaklığa bağlı olarak ve numune karakteristiklerine bağlı olarak (kalsit içeriği, kalınlık vb.) değişmektedir. İki değişim (konversiyon) derecesi aralığı için önerilen diferansiyel eşitlikler;

1. Periyot için:

$$\frac{dX_L}{dt} = \left(\frac{1}{LC_B^{L_0}} \right) \left(\frac{K_c C_B^{L_0 1/3} (1 - X_L)^{1/3} - C_Q^G}{\frac{K_C S_S}{k S_i^L}} \right) \quad (2.12)$$

2. Periyot için:

$$\frac{dX_L}{dt} = \left(\frac{1}{LC_B^{L_0}} \right) \left(\frac{K_c C_B^{L_0 1/3} (1 - X_L)^{1/3} - C_Q^G}{\frac{K_C S_S}{k S_i^L} + \frac{L X_L}{4 D^L}} \right) \quad (2.13)$$

Bu eşitlikler kimyasal bozunum reaksiyonunun gerçekleştiği ve CO₂ difüzyonunun tüm süreç hızını etkilediği periyoda uygulanabilir. Eşitliklerde K_C, k, D^L sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir.

Sabit hızda ısıtma koşullarında pişirim

Isıl uygulama, izotermal olmayan (nonisotermal) koşullarda gerçekleştiğinde, sabit ısıtma hızında, α değişkeni şu eşitlikten belirlenebilir;

$$\alpha = dT/dt \quad (2.14)$$

Eşitlik 2.12 ve 2.13'ü ilk kısmı dt/dT ile çarparak ve ikinci kısmı α^{-1} ile çarparak, Eşitlik 2.13'ün tersini çevirerek, Eşitlik 2.15 ve 2.16 elde edilir;

$$\frac{dX_L}{dt} = \left(\frac{1}{LC_B^{L_0}} \right) \left(\frac{K_c C_B^{L_0 1/3} (1 - X_L)^{1/3} - C_Q^G}{\frac{K_C S_S}{k S_i^L}} \right) \alpha^{-1} \quad (2.15)$$

$$\frac{dX_L}{dt} = \left(\frac{1}{LC_B^{L_0}} \right) \left(\frac{K_c C_B^{L_0 1/3} (1 - X_L)^{1/3} - C_Q^G}{\frac{K_C S_S}{k S_i^L} + \frac{L X_L}{4 D^L}} \right) \alpha^{-1} \quad (2.16)$$

Bu eşitliklerden herhangi birinin uyarlaması, konversiyon derecesine, sıcaklığın sabit ısıtma hızında etkisini değerlendirmeye olanak sağlamaktadır.

Bunları uyarlamak için K_C , (kS_i^L) ve D^L 'nin sıcaklığa bağıllığını ve C_Q^G değerini bilmek gerekir. Bu ilişkiler, yukarıdaki bahsedilen çalışmada olduğu gibi, Eşitlik 2.15 ve 2.16'da yerine konur. Eşitlik 2.15, başlangıç pişirim koşullarından $(T_0, X_{L0}=0)$ X_L 'ye (X_L-T değerinden oluşan eğrinin olduğu yerde) X_L-T 'yi keser, bu yüzden eşitlik değiştirilmelidir ki bu da aynı diyagramda işaretlenmelidir. Kesişim noktalarının Eşitlik 2.15'teki başlangıç koşullarına uyarlanması, kalsit konversiyon derecesi bir değere eşitlenene dek sürer.

Duvar karoları endüstriyel pişiriminde uygulanan ısı döngüler pratikte, sabit hızda ısıtmada, birtakım bölümlere ayrılabilir. Bu bölümde verilen eşitliklerden, her bir bölümün endüstriyel döngüde ayrılması ile hesaplanabilir.

Bu amaçla, her bir sabit hızda ısıtma aralığında (α_i) deney gerçekleştirilmiştir. Birinci kısım, başlangıç koşulları $(T_0, X_{L0}=0)$ ve ısıtma hızı α_i için uyarlanmıştır. Kalan kısımların her biri, ilgili başlangıç koşulları (T_0, X_{L0i}) , X_L ve T değerleri ile Eşitlik 2.15 veya 2.16'da yerine koyularak, bir eşitlikten diğer eşitliğe uyarlanarak, eğri uyarlamayı gösterir.

Kinetik Eşitliklere göre ısıtma hızı kalsiyum karbonatın değişim (konversiyon) derecesini etkiler.

Bozunum hızını etkileyen parametreler:

- Karonun kompaktlığı (yoğunluğu),
- Bünyenin kalınlığı,
- Kullanılan kompozisyondaki kalsit içeriği,
- Fırın atmosferindeki karbondioksit konsantrasyonu.

Fırın atmosferindeki karbondioksit konsantrasyonu, diğer parametrelere göre en az etki eden parametre olarak değerlendirilebilir.

Ön-ısıtma periyodu:

- ***Birinci aşama:*** Yüksek hızda ısıtma ile başlamaktadır.
- ***İkinci aşama:*** Yüksek sıcaklığa, düşük hızda ısıtma ve sonra sırnın yüzeyi tamamen kapladığı sıcaklığa (*sealing*) yakın sıcaklıkta bitmektedir.

Kinetik Eşitliklerdeki ısıtma hızı kavramı, izotermal koşullar altında, kalsit tanelerinin bozunum süreci reaksiyonunun değişim derecesi (konversiyon) tespitine olanak vermektedir. Bu metot kullanılarak, ana çalışma değişkenlerinin, kalsit bozunum (dekompozisyon) sürecinin gerçekleştiği ve bunun tamamlanması için gereken süredeki hız etkisi tasarlanmıştır (Escardino 2006).

Yapılan çalışmalarda bozunum reaksiyonuna en çok etki eden değişkenin, karonun kompaktlığı (yoğunluğu) olduğu görülmektedir. Sonra bünye kalınlığı ve kullanılan kompozisyondaki kalsit içeriğidir. Normal endüstriyel koşullar altında, fırın atmosferindeki CO₂ derişiminin bozunum sürecine etkisi çok azdır.

Önerilen yöntem endüstriyel pişirim döngülerinde, duvar karoları için ön-ısıtma periyodu yöntemini açıklamaya olanak sağlamaktadır. Buna göre pişirim döngüsü genellikle iki aşamada gerçekleştirilmektedir;

1. Yüksek ısıtma hızı,
2. Yüksek sıcaklık ve düşük ısıtma hızı ve sonunda da sırnın tamamen yüzeyi kapladığı (*sealing*) sıcaklığından çok az düşük bir sıcaklıkta bitmektedir.

Bozunum reaksiyon kinetiği

Satterfield ve Frales tarafından yapılan çalışmalara göre CaCO₃'ün ısıl bozunum hızı üzerinde düşük sıcaklıklarda kristal boyu büyük etkiye sahiptir. Por difüzyonu, hız saptama basamağı olarak işaret edilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda, hız kontrol basamağı, ısı transferidir (L'vov 2005).

Ortamin CO₂ kısmi basıncının reaksiyon kinetiklerine etkisi Hyatt ve ark. tarafından çalışılmıştır (Terry 1995). Buna göre CaCO₃ bozunum hızı;

$$\text{Yüzey reaksiyon hızı} = \frac{1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^*}}{BP_{CO_2} + \frac{1}{R_0}} \quad (2.17)$$

$P_{CO_2}^*$: Denge CO_2 kısmi basıncı

R_0 : Bozunum hızı (CO_2 bulunmayan atmosferde)

B : Sabit

Bu yüzey reaksiyon hızı açısıl (asimptotik) davranış göstermektedir.

$$\text{Hız: } k_R (C_{RE} - C_{Rr}) \quad (2.18)$$

R_0 : ihmal edilebilir

$B_{P_{CO_2}}^*$: Belirli bir sıcaklıkta sabit olması durumunda.

R , burada reaksiyondaki ürün gaz $rR_{(g)}$ ile ilgilidir. Derişimi;

$C_{Rr} = P_{Rr}/R_{gT}$ reaksiyon yüzeyinde, r , dengede,

$$C_{RE} = P_{RE}/R_{gT} \quad (2.19)$$

Bazı kil mineralleri, özellikle kaolen, iki basamakta bozunur; 500°C'nin üzerinde, kristalizasyon suyu *küçülen merkez modeli* ile değişir. Düz tanecik yapısı kabul edilir. Ürün tabakası, orijinal kristal yapısının pseudomorfudur (düzensiz halidir), anyon kısımlarında boşluk vardır. Bu pseudomorf (düzensiz) yapı 980°C'ye kadar kristal müllit ve silikaya dönüşene dek ortama enerji vererek kalır. İkinci katı hal kinetiği reaksiyonu, katı hal difüzyonu ile kontrol edilir. Aynı şekilde jibsit ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) bozunumunda da gözlenir. Magnezyum hidroksit bozunumu ise Gordon ve Kingery tarafından çalışılmıştır. Bozunum hızını hem sınır tabakası ve kütle transferi hem de ısı transferi kontrol eder (Terry 1996; L'vov 1997).

$\Delta G_{RXN} = 0$ olunca; CO_2 'nin denge buhar basıncı P_{CO_2} , $CaCO_3$ 'ün üzerinde 1 atm. olmaya başlar. Bunun gerçekleştiği sıcaklık 1156 K (882, 85°C)'dir. $MgCO_3$ için $T = 672$ K ve $P_{H_2O} = 1$ atm.'de $Mg(OH)_2$, $T = 550^\circ C$ 'dir. CO_2 kısmi basıncından, mineralin ortamında ısıtma ile kararsız olduğu sıcaklık tespit edilebilir. Örneğin, kalsiyum karbonat 810 K'nin üzerinde kararsız olmaya başlar. Magnezyum karbonat için bu sıcaklık $T > 480$ 'dir. (L'vov 2002; Terry 1996).

Kalsiyum karbonat içeren duvar karosu bünyelerinde kalsitin bozunum reaksiyonu, termodinamik ve kinetik açıdan modellenmektedir. Bozunum reaksiyonunun temeli, kalsiyum karbonatın kalsiyum oksite, iç ve çevresel koşullara bağlı olarak konversiyon (değişim) derecesinin değişmesine dayanır. Burada etkin olan parametrelerin değerlendirilmesi ayrıntılı olarak yapılmıştır. Reaksiyon kinetikleri, bozunumun gerçekleşmesini ve hızını etkileyen parametrelerin değerlendirilmesi açısından iyi anlaşılmalıdır. Buna göre reaksiyon hızı ve nihayetinde pişirim reaksiyon kinetikleri ve etkin parametreler değerlendirilerek etkili bir süreç kontrolü yapılabilir.

Özetlenecek olursa; kalsiyum karbonatın bozunum reaksiyon kinetikleri temel olarak kütle taşınımı ve ısı taşınımı ile kontrol edilmektedir. Reaksiyonun ürünleri ile reaktanlarının molar hacimleri oranı değeri hesaplandığında bu değer 1'den küçük olması durumunda küçülen merkez modeli (*Shrinking core model*), büyük olması durumunda ise küçülen küre modeli (*Shrinking sphere model*) ile değerlendirmek mümkün olmaktadır. Reaksiyon kontrolü, yoğunluk ile gerçekleşir. Küçülen merkez modeline göre değerlendirildiğinde bozunum reaksiyon hızı daha düşük olmaktadır. Ancak küçülen küre modeline göre bu reaksiyon daha hızlı gerçekleşmektedir. Bunun nedeni yeni bir ürün oluşması ve yüzey reaksiyonunun gerçekleşmesidir.

Termodinamik açıdan bozunum reaksiyonunun değerlendirilmesi, özellikle duvar karolarının pişirim koşullarında ortamdaki etmenlerin kontrolü (nem, buhar basıncı vb.) açısından önem taşımaktadır. Uygun nem miktarına ulaşıldığında, karbonatlı malzemelerin çözünüm reaksiyon hızları artmaktadır. Ortamın buhar basıncı dengesi, bu reaksiyonun hızında önem taşımaktadır. CO₂ kısmi basıncından, ortamın göreceli nemine bağlı olarak ısıtma sonucu kararsız olduğu sıcaklık tespit edilebilir (Wang 1993).

Bütün bu kinetik modeller ve termodinamik bilgiler ışığında değerlendirildiğinde, duvar karolarının içeriğinde bulunan karbonatlı hammaddelerin bozunum kabiliyetleri ve bu reaksiyonların gerçekleşme hız ve sıcaklıkları önem taşımaktadır. Bu modeller yardımıyla reaksiyonun gerçekleşme sıcaklık aralığında pişirim rejiminin değiştirilmesi mümkündür.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Duvar karolarının üretiminde çamur hazırlamadan pişirime ve nihai ürünün oluşum sürecine kadar birtakım testler ile süreç kontrolü yapılmaktadır. Bu testler ile üretim verimliliği sağlanmakta; ürün kalitesi arttırılmaktadır. Üretim aşamasında çamur hazırlama esnasında uygulanan testler ile nihai ürünlere uygulanan testler genel olarak anlatılmıştır. Ayrıca bu testlerin yürütülmesinde kullanılan analiz yöntemleri ayrıntılı olarak verilmiştir.

3.1. Üretim Aşamasında Uygulanan Deneysel Teknikler

3.1.1. Elek bakiyesi (Tane boyut dağılımı)

Hazırlanan çamurların öğütme sonrası 63 mikronluk elekten geçirilmesi ile ortalama duvar karoları için %5-6 elek bakiyesi değerine ulaşmak gerekmektedir. Tane irilikleri bünyelerin pişirim davranışını etkilemektedir. Bu nedenle bünye hazırlama aşamasında elek bakiyesi değerleri rutin olarak kontrol edilmektedir.

3.1.2. Litre ağırlığı

Hazırlanan çamurların litre ağırlıkları piknometre cihazı ile belirlenmektedir. Duvar karosu reçeteleri hazırlanırken genellikle bu değer 1650 gr/lt. civarında olmaktadır.

3.2. Nihai Ürünlere Uygulanan Testler

3.2.1. Sinterleme davranışı analizi

Bünye sinterleme davranışını belirlemek amacıyla çift kameralı Misura 3.32 ODHT-HSM 1600/80 (*Expert System Solutions, İtalya*) marka ve modelde temassız optik dilatometre kullanılmıştır. 5mmx15mm boyutlarında hazırlanan ham karo bünyelerin sinterleme davranışları, istenilen sıcaklık ve ısıtma hızları ile endüstriyel pişirim rejimleri uygulanarak incelenebilmektedir. Dikey olarak altlık

üzerine yerleştirilen numunenin çift kamera düzeneği sayesinde mekanik bir etkiye maruz kalmaksızın zaman ve sıcaklığa bağlı olarak gösterdiği boyutsal değişim ile bu değişimin zamana bağlı türevi incelenebilmektedir.

İncelenen duvar karosu bünyelerinin 50°C/dk. ısıtma hızı ile 1200°C'ye kadar pişirim rejiminde sinterleme hızının maksimum olduğu 'fleks' noktaları belirlenmektedir. Boyutsal değişimin zaman bağlı türevi (dy/dT), sıfır değerine ulaştığında sinterleme bitmektedir. Hazırlanan her bir duvar karosu bünyesinin fleks noktası, optimum sıcaklık ve bu sıcaklıkta bekleme süreleri tespit edilerek endüstriyel koşullara uygun rejim dahilinde pişirim davranışları incelenmiştir.

3.2.2. Isıl (Termal) Karakterizasyon

Diferansiyel ısı analiz cihazı (Netzsch STA 409 marka) ile belirli bir tane boyutunun altına öğütülmüş (63 mikron altı) hammaddeler 10°C/dk. ısıtma hızı ile 20°C'den başlayarak 1200°C'ye kadar ısıtma rejimi kullanılmıştır. Isıl analiz ile hammaddelerde ve bünyelerde ısı etkisi ile meydana gelen reaksiyonlar gözlenmiştir.

3.2.3. Boyut değişimi

Seramik bünyelerde pişme küçülmesi değerleri kumpas yardımı ile aşağıda verilen Eşitlik 3.1'e göre ölçülmektedir;

$$P.K. = (l_1 - l_2 / l_1) \times 100 \quad (3.1)$$

l_1 = kuru numune boyu (mm)

l_2 = pişmiş numune boyu (mm)

3.2.4. Su emme

Karoların su emme testleri standartlara uygun olarak numunelerin su kaynamaya başlayana kadar kaynatılması, bu şekilde 2 saat süreyle kaynatılması ve ardından 4 saat süreyle kaynatma sonrası indirilerek bekletilmesi ile gerçekleştirilir. Su emme değerleri şu eşitliğe göre belirlenir;

$$S.E = (W - D / D) \times 100 \quad (3.2)$$

W: Kuru ağırlık

D: Yaş (su emdirilmiş) ağırlık

3.2.5. Yoğunluk ve görünür porozite (%)

Pişmiş bünyelerin yığinsal ve görünen yoğunluk değerleri Arshimed ilkesine göre aşağıdaki eşitliklere göre hesaplanır;

Yığinsal Yoğunluk;

$$B = (W_a / W_c - W_b) \times D_{H_2O} \quad (3.3)$$

B: Yığinsal Yoğunluk

W_a: Kaynama öncesi kuru ağırlık

W_b: Askıda (su içindeki) ağırlık

W_c: Kaynama sonrası yaş ağırlık

D_{H₂O}: Suyun özgül ağırlığı

Görünür Yoğunluk;

$$T = (W_a / W_a - W_b) \times D_{H_2O} \quad (3.4)$$

Numune Hacmi;

$$V = W - S \quad (3.5)$$

V: Numune hacmi

3.2.6. Doğrusal ısıl genleşme katsayısının belirlenmesi

Bünyelerin ısıl genleşmesi değerleri mekanik dilatometre cihazı ile tespit edilmiştir. Buna göre dl/l_0 değerleri sıcaklık ile değişimi, her bir bünye için 600°C'ye kadar 10°C/ dk. ısıtma hızı ile ısıtmak suretiyle belirlenmiştir. Analiz numuneleri 5x5x50 mm boyutlarda hazırlanmakta ve cihaz ile numunenin temas noktalarında hassas ölçüm yapabilmek amacıyla kenar düzgünlükleri ve birbiriyle paralel olmaları sağlanmıştır.

Seramik bünye ile sır arasında ısı genleşme farklılıklarının belirli bir aralıkta olması gerekir. Aksi takdirde çatlama vb. hatalar meydana gelmektedir. Çizelge 3.1’de seramik bünyelerde oluşan kristallerin ısı genleşme değerleri kıyaslamalı olarak verilmektedir. Buna göre bünyede meydana gelen reaksiyonlar ve neticesinde oluşan fazların ısı genleşme değerleri ile bünyenin ısı genleşme değerleri arasında bağlantı kurularak yorum yapılabilmektedir.

Çizelge 3.1. Bünyedeki kristal bileşiklerin genleşme katsayıları (Anonim 2002a)

Bileşik	Formülü	$\alpha_{25-800^{\circ}\text{C}}$
Kuvars	SiO_2	170
Albit	$\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$	78
Anortit	$\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$	50
Diopsit	$\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$	75
Gehlenit	$2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$	81
Müllit	$3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$	48
Spinel	$\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	85
Forsterit	$2\text{MgO}.\text{SiO}_2$	94
p-vollastonit	$\text{CaO}.\text{SiO}_2$	107

Dilatometre ile kontrollü bir ısıtma rejimine tabi tutulan numunede meydana gelen boyutsal değişim, ortalama doğrusal ısı genleşme katsayısı olarak ölçülür (Eşitlik 3.6).

$$\delta = \Delta L / L_0 \Delta T \quad (3.6)$$

δ : Isı genleşme katsayısı

ΔL : Boyutsal değişim

L_0 : Numunenin ilk uzunluğu

ΔT : Sıcaklık değişimi

3.2.7. Mukavemet

Karo bünyelerin üç nokta eğme mukavemeti standartlar uyarınca Gabrielle CRAB24 ile ölçülerek aşağıdaki denklem ile mukavemet değerleri N/mm^2 olarak hesaplanmıştır:

$$\sigma = 3PL / 2bd^2 \quad (3.6)$$

σ : Kırılma mukavemeti (kg/cm^2 veya N/mm^2)

P : Kırılma kuvveti (kg veya N)

L : Mesnetler arası mesafe (mm)

b : Numune uzunluğu (mm)

d : Numune kalınlığı (mm)

3.2.8. Renk ölçümü

Karoların kromatik koordinatları Minolta CR-300 model renk ölçüm cihazı ile tespit edilmiştir. Buna göre L , a , b değerleri elde edilmiştir. L değeri beyazlık ($+L$), a değeri kırmızılık ($+a$), yeşillik ($-a$); b değeri ise sarılık ($+b$), mavilik ($-b$) kromatik koordinatlarını ifade etmektedir.

3.2.9. Faz analizi

Seramik karo bünyelerde oluşan fazların kalitatif (niteliksel) olarak belirlenmesi için Rigaku Rint 2000 serisi ($Cu_{K\alpha}$, $\lambda=1,54 \text{ \AA}$, 40 kV voltaj, 30 mA akım) x-ışınları difraktometre cihazı kullanılmıştır. Karolar öğütülerek belirli bir tane boyutuna getirilmiş ve 5-70°C arasında 2θ açısı ile $2^\circ/dk$. tarama hızı ile ölçüm gerçekleştirilmiştir.

3.2.10. Mikroyapı karakterizasyonu

Duvar karosu bünyelerinin mikroyapı analizi Zeiss EVO 50 EP ve Zeiss SUPRA 50 VP taramalı elektron mikroskobu ile 20 kV ortamda gerçekleştirilmiştir. Bünyelerin ikincil elektron görüntüleri (SE) kırık yüzey

görüntüleri ve EDX analizi ile kompozisyonları kantitatif (sayısal) içerikleri tespit edilmiştir.

Elektron mikroskobu ile inceleme öncesi bünyelerin kırık yüzeyleri %5'lik HF solüsyonuna daldırılarak 30 sn. süre ile bekletilmiş, ardından yüzeyleri su ile kirlilik bırakmayacak şekilde temizlenmiştir. Bünyelerin inceleme esnasında yüzey iletkenliğini sağlamak ve şarjlanmasını önlemek üzere vakum ortamında altın-paladyum ile kaplanmıştır.

3.3. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu

Çalışmalarda kullanılan hammaddeler ve temin edildikleri yerler standart duvar karosu bünye reçetelerinde bulunan; Turgutlu kili (Manisa-Turgutlu), Şile bej kili (İstanbul-Şile, Polat Maden A.Ş.), kaolen (Polat Maden A.Ş.), kuvarsit (İstanbul) ve kalsitten (Alimoğlu Mermer A.Ş. mermer kesim atığı) oluşmaktadır. Alternatif hammadde kullanımına yönelik yapılan çalışmalar kapsamında hazırlanan reçetelerde bu hammaddelere ilave olarak Borik asit (H_3BO_3 , Eti Holding A.Ş.), magnezit (Toprak Seramik A.Ş.) ile plajiyoklaz feldispat (Kale Maden A.Ş.), vollastonit (Kale Seramik A.Ş.) kullanılmaktadır. Hammaddeler 1135°C/35 dk. ile herhangi bir katkı ve/veya ilave malzeme kullanılmadan presle 10x50 mm boyutlarında şekillendirilmiş, 1135°C sıcaklık/35 dk. süre ile rulolu fırında pişirilmiştir. Pişmiş numunelerin pişme küçülmesi, pişme renk değerleri, su emme, mukavemet değerleri ölçülmüştür. Hammaddelerin viskozite, litre ağırlığı ve ateş zayılatı (kızdırma kaybı) değerleri, şekillendirme ve pişirim öncesi tespit edilmiştir. Kullanılan hammaddelerin fiziksel özellikleri ve XRF (X-ışını floresan) cihaz yardımı ile tespit edilen kimyasal özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Bünyelerde kullanılan hammaddelerin fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler	Hammaddeler				
	Kalsit	Kaolen	Turgutlu Kili	Şile Bej Kili	T142/2 Kili
Viskozite (sn)	12,45	10,52	34,17	16,93	13,40
Pişme Rengi (L)	91,19	87,98	49,30	71,31	82,17
Pişme Küçülmesi (%)	1,77	0,93	1,79	1,16	0,62
Su Emme (%)	-	21,80	12,85	12,50	13,09
Ateş Zayıyatı (%)	7,54	9,33	7,73	8,84	8,95
Litre Ağırlığı (gr/lt)	1616	1568	1614	1615	1616
Mukavemet (kg/cm ²)	-	-	58,65	49,0	56,51

Çizelge 3.3'te hammaddelerin kimyasal özellikleri verilmiştir. Deneme reçetelerde kullanılan bu hammaddelerden özellikle demir içeriğinin diğer killere göre yüksek olması dolayısı ile Turgutlu kili dikkat çekmektedir. Kalsit ateş zayıyatı, hammaddenin bünyede kullanımı ile oluşacak kütle kayıpları hakkında ön bilgi vermektedir.

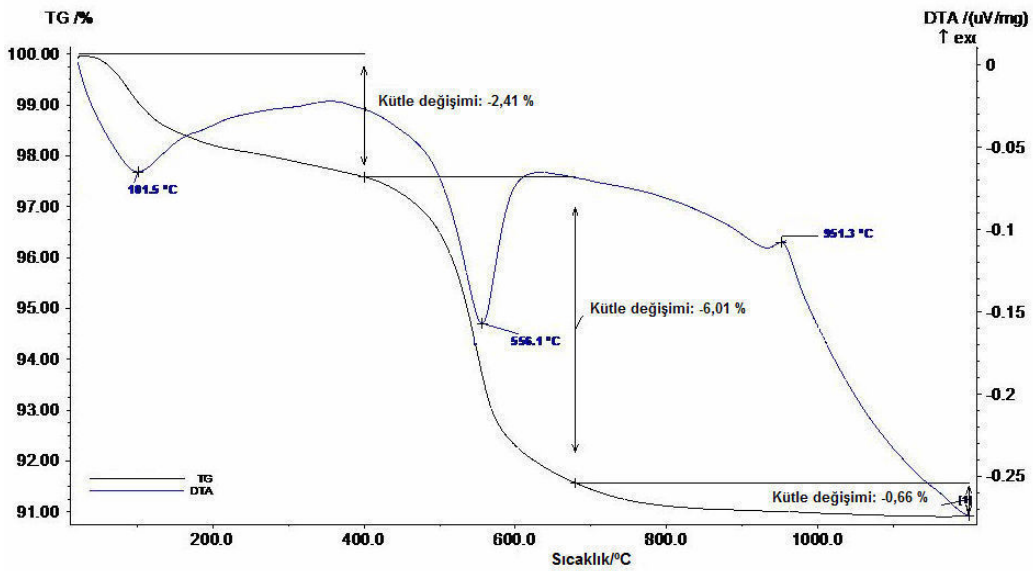
Çizelge 3.3. Bünyelerde kullanılan hammaddelerin kimyasal özellikleri (%ağ.)

Hammaddeler	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	A.Z.*
Kalsit	2,67	1,32	0,04	0,01	53,07	0,30	1,08	0,08	42,26
Kaolen	66,54	23,25	1,26	0,01	0,11	0,01	0,01	0,01	8,10
Kuarsit	95,07	2,80	0,05	0,03	0,34	0,27	1,33	0,34	0,72
Turgutlu Kili	63,18	16,51	5,82	0,23	1,21	1,07	0,59	2,06	9,10
Şile Bej Kili	60,85	23,66	3,52	0,85	0,14	0,38	0,14	2,20	8,47
T-142/2 Kili	60,16	23,52	2,67	0,78	0,11	0,38	0,08	2,40	9,31

*A.Z: Ateş Zayıyatı (Kızdırma Kaybı)

Deneme bünyelerde kullanılan hammaddelerin ısı muameleye tabi tutulduğunda bileşimlerinden dolayı meydana gelen reaksiyonlar diferansiyel ısı analiz yöntemi ile tespit edilmiştir. Buna göre 10°C/dk. ısıtma hızı ile 20-1200°C arasında TG-DTA cihazı (Netzsch STA 409 PC) ile belirli bir mikron (63 µm) altında tane boyutuna sahip hammaddeler analiz edilmiştir.

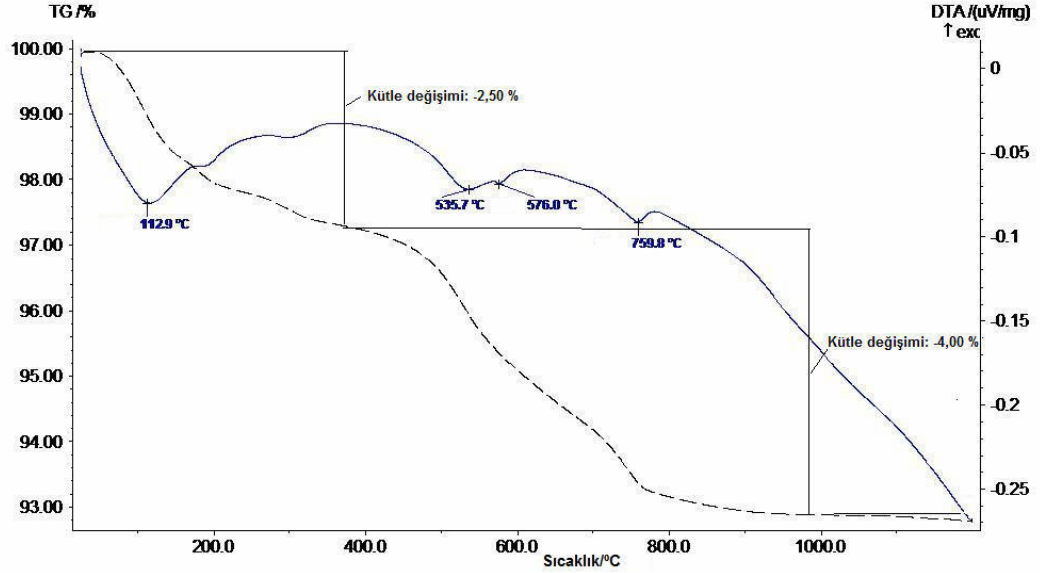
Şekil 3.1’de Şile bej kili olarak isimlendirilen hammaddeye ait ısı analiz eğrileri verilmiştir. Buna göre 105°C’de hammadde içinde kalmış fiziksel suyun uzaklaşması endotermik reaksiyonu meydana gelmiştir. 400°C’ye yaklaşıldığında organik maddeler de hammaddeden yanarak uzaklaşmaya başlar. Bu reaksiyonun süresi organik hammaddelerin tane boyut dağılımına ve ısıtma hızına bağlıdır. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen kütle kaybı %2,5’tir. Kaolenitik bir yapıda olan bu kilde, hidroksil gruplarının uzaklaşması ile meydana gelen dönüşüm ile %6,00 kütle kaybı ile sonuçlanmıştır. Kaolenin metakaolene dönüşmesi olarak bilinen bu reaksiyon, endotermik bir reaksiyondur. Metakaolen bu sıcaklıktan itibaren kararlı (stabil) olarak kalmış ve 942,5°C’ye gelindiğinde, spinele dönüşmüştür. Bu dönüşüm, egzotermik bir reaksiyon ile gerçekleşir.



Şekil 3.1. Şile bej kile ait TG-DTA analizi

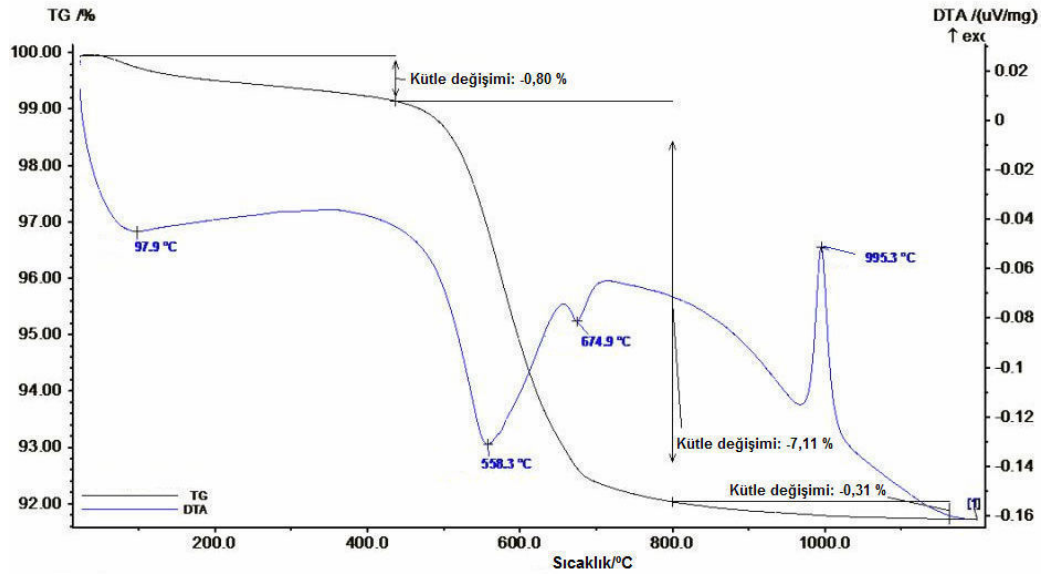
Şekil 3.2’de Turgutlu kilinin TG-DTA analizi sonucu verilmiştir. Buna göre fiziksel su kaybı 112,9°C’de meydana gelmiş, 400°C civarında organik maddelerin uzaklaşmasına bağlı olarak endotermik bir reaksiyon gerçekleşmiştir. 535,7°C’de kuvarsın allotropik dönüşümüne bağlı olarak endotermik bir reaksiyon gerçekleşmiştir. 576,0°C’de meydana gelen reaksiyon kaolenin metakaolene dönüşüm reaksiyonudur. 759,8°C’de kil içeriğinde bulunan karbonatın bozunma

reaksiyonu meydana gelmiştir. Bu endotermik reaksiyonlar sonucunda %4,10 kütle kaybı meydana gelmiştir.



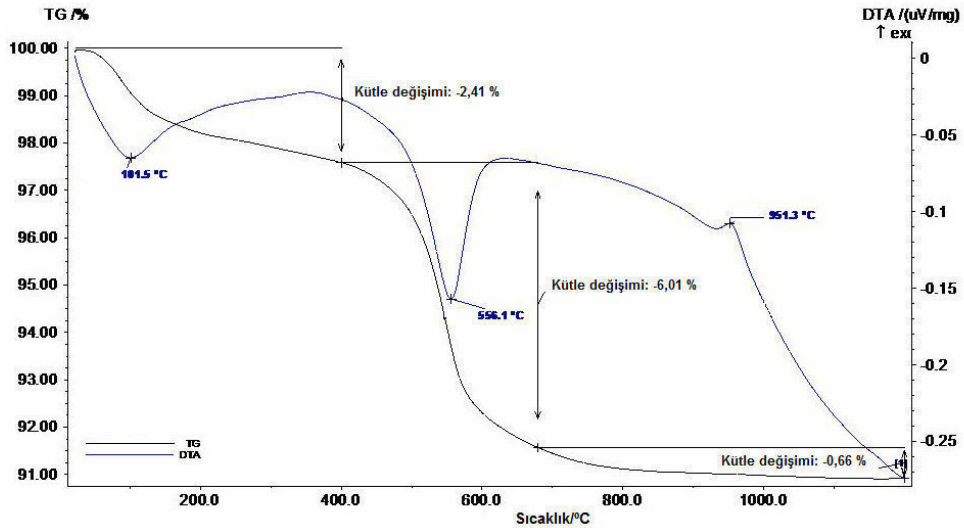
Şekil 3.2. Turgutlu kiline ait TG-DTA analizi

Şekil 3.3'te kaolenin ısı analiz eğrilerinden 97,9°C'de fiziksel suyun uzaklaştığı ve sonuçta %0,50 civarında bir kütle kaybına yol açtığı görülmüştür. 558,3°C'de meydana gelen kuvars dönüşümü ile 674,9°C'de meydana gelen metakaolene dönüşüm reaksiyonları sonucunda toplam %7,11'lik bir kütle kaybı meydana gelmiştir. 995,3°C'de meydana gelen metakaolenin spinele dönüşüm reaksiyon piki oldukça şiddetli egzotermik reaksiyon piki olarak görülmektedir.



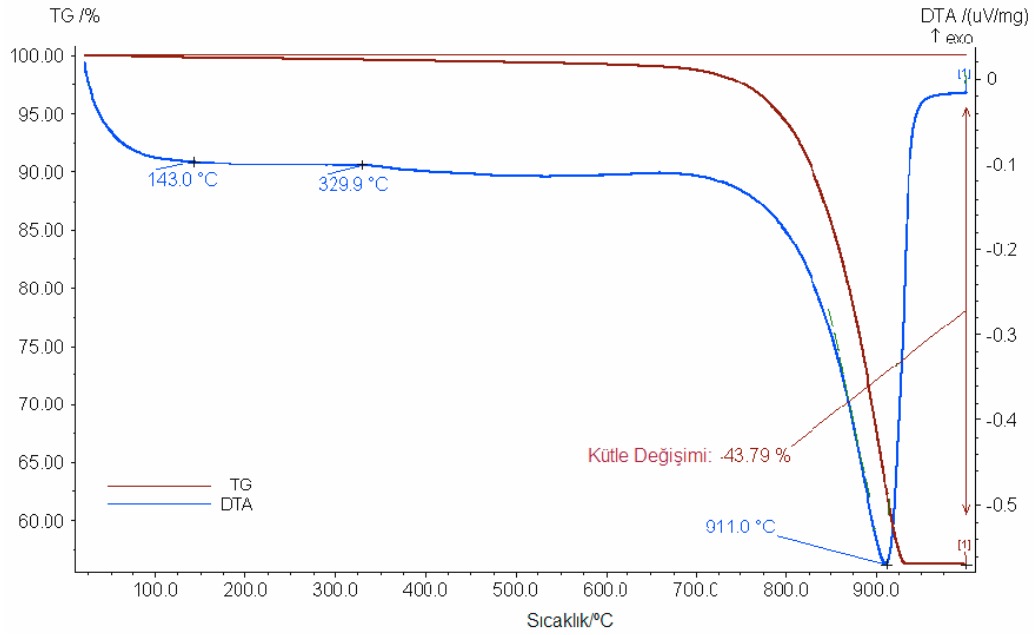
Şekil 3.3. Kaolene ait TG-DTA analizi

Şekil 3.4'te T142/2 kodlu kilde ısı etkisi ile meydana gelen reaksiyonlar ve kütle kayıpları verilmiştir. Kilde mevcut fiziksel suyun çıkışı 101,5°C sıcaklıkta ve %2,41 kütle kaybı ile meydana gelmiştir. 556,1°C'de kaolenin metakaolene dönüşüm reaksiyonu ile birlikte %6,01 oranında kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu reaksiyonlar endotermiktir. 951,3°C'de gerçekleşen egzotermik reaksiyon, metakaolenin spinele dönüşüm reaksiyonudur.



Şekil 3.4. T142/2 kodlu kile ait TG-DTA analizi

Şekil 3.5'te kalsitin ısı analiz eğrileri verilmiştir. 143°C'de gerçekleşen fiziksel su kaybı ve 329,9°C'deki organik maddelerin yanarak uzaklaşmasının ardından 911°C'de kalsitin karbon dioksit ve kalsiyum oksite bozunum endotermik reaksiyonları gerçekleşmiştir. Bu reaksiyonlar sonucu %43,79 oranında kütle kaybı meydana gelmiştir. Duvar karosu reçete çalışmalarında kalsitin bozunum reaksiyon sıcaklığı göz önünde bulundurulmuştur. Kalsitin bozunum reaksiyon kinetikleri ve etken özellikler Bölüm 2.4.2.1'de ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 3.5. Kalsite ait TG-DTA analizi

Çizelge 3.4'te hammaddelerin TG-DTA analiz sonuçlarına göre meydana gelen endotermik ve egzotermik reaksiyonlar ile bunların nedenleri özetlenmiştir. Bu reaksiyonlar sonucu gerçekleşen kütle kayıpları verilmiştir. Hammaddelerde endotermik veya egzotermik olarak gerçekleşen reaksiyonla, net sıcaklık değişimlerine ve entropi farkına göre değişiklik göstermektedir. Pik alanı, ise reaksiyonun gerçekleşme sıcaklığı ve madde miktarı ile orantılı olarak değişim gösterir. Isıtma hızı, numune tane boyut dağılımı ve başlangıç sıcaklığı, pik olarak gözlenen eğrinin şeklini etkilemektedir (Moore ve Reynolds 1997).

Çizelge 3.4. Hammaddelerin TG/DTG ve DTA ile elde edilen ısı analiz sonuçları

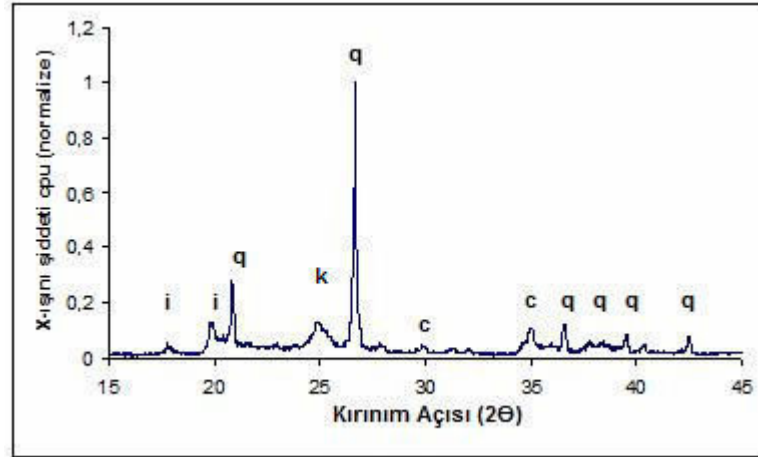
Hammadde	Kütle Kaybı TG/%	DTA/°C			
		Endotermik Pik Sıcaklığı	Reaksiyon Tanımlaması	Egzotermik Pik Sıcaklığı	Reaksiyon Tanımlaması
T 142/2 Kili	2,41	110	Fiziksel su kaybı	951,3	Metakaolenin spinele dönüşümü
	6,01	530	Kaolen/illit yapısındaki kristal su kaybı (kaolen-metakaolen dönüşümü)	-	
	-	573	Kuvars dönüşümü	-	
Şile Bej Kili	2,50	105	Fiziksel su kaybı	-	-
	6,55	554,6	Kaolen/illit yapısındaki kristal su kaybı (kaolen-metakaolen dönüşümü)	-	-
		-	-	942,5	Metakaolenin spinele dönüşümü
Turgutlu Kili	2,50	112,9	Fiziksel su kaybı	-	-
	4,10	535,7	Kaolen/illit yapısındaki kristal su kaybı (kaolen-metakaolen dönüşümü)	-	-
		576,0	Kuvars dönüşümü	-	-
Kaolen	0,80	97,9	Fiziksel su kaybı	995,3	Metakaolen-spinel dönüşümü
	-	558,3	Kuvars dönüşümü	-	-
	7,11	674,9	Kaolen-metakaolen dönüşümü	-	-
Kalsit	0,80	143,0	Fiziksel su kaybı	-	-
	43,79	911,0	Kalsit bozunumu	-	-

Çizelge 3.5’te reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan hammaddelerin tane irilik değerleri verilmiştir. Tane irilik değerleri açısından kıyaslama yapıldığında killerin en düşük tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.5. Reçetelerde kullanılan hammaddelerin tane irilik değerleri

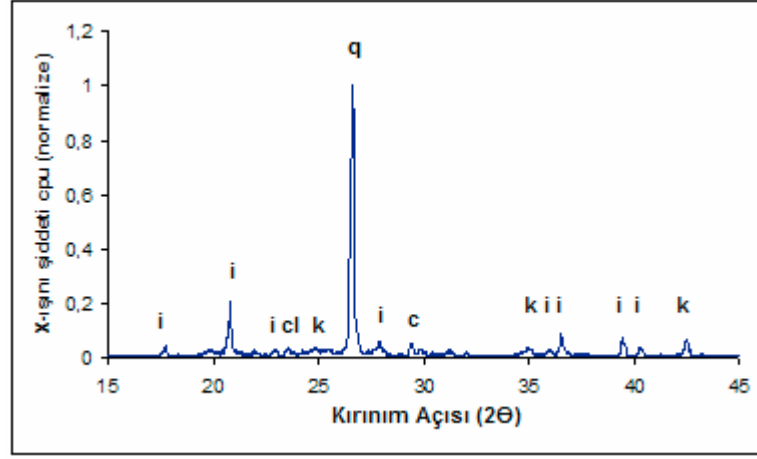
Hammadde Adı/Kodu	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)
Kaolen	0,14	1,93	21,20
Turgutlu Kili	0,23	1,70	22,39
T 142/2 Kili	0,20	1,20	20,90
Şile Bej kili	0,20	1,32	21,14

Hammaddelerin XRD ile yarı niceliksel (kantitatif) faz analizleri yapılmıştır. Şekil 3.6’da Şile bej kiline ait XRD analiz sonuçları verilmiştir. Buna göre, İstanbul Şile yöresinden elde edilen bu kilin bileşiminde kuvars, kalsit, kaolen ve illit fazları görülmüştür.



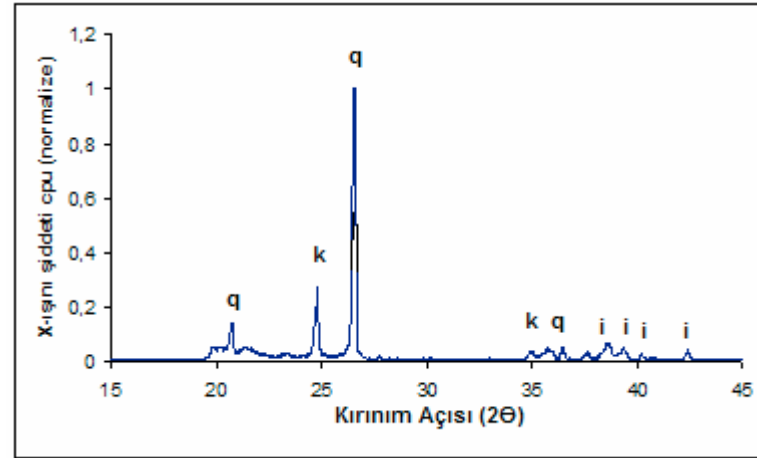
Şekil 3.6. Şile bej kiline ait XRD paterni (q: kuvars; k: kaolen; c: kalsit; i: illit)

Şekil 3.7’de Turgutlu kiline ait XRD analiz sonuçları verilmiştir. Buna göre, Manisa’nın Turgutlu yöresinden elde edilen bu kilin bileşiminde kuvars, illit, kaolinit, klinoklor ve kalsit fazları görülmüştür.



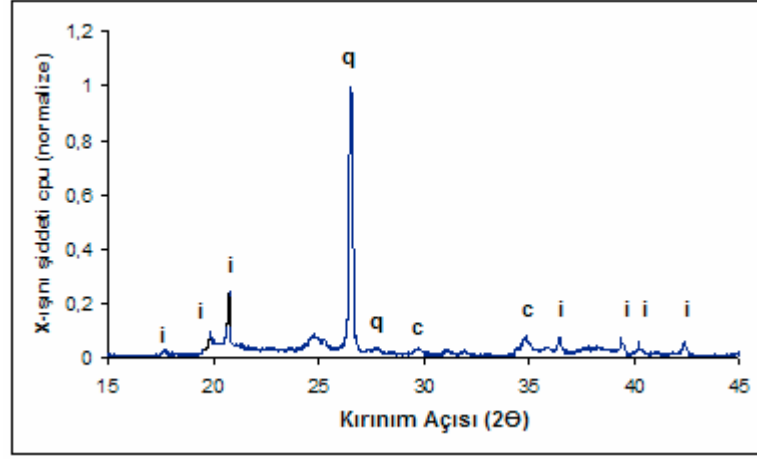
Şekil 3.7. Turgutlu kiline ait XRD paterni (q: kuvars; c: kalsit; cl: klinoklor; k: kaolen; i: illit)

Şekil 3.8’de kaolene ait XRD analiz sonuçları verilmiştir. Buna göre, İstanbul Şile yöresinden elde edilen bu kilin bileşiminde kuvars, kaolen ve illit fazları görülmüştür.



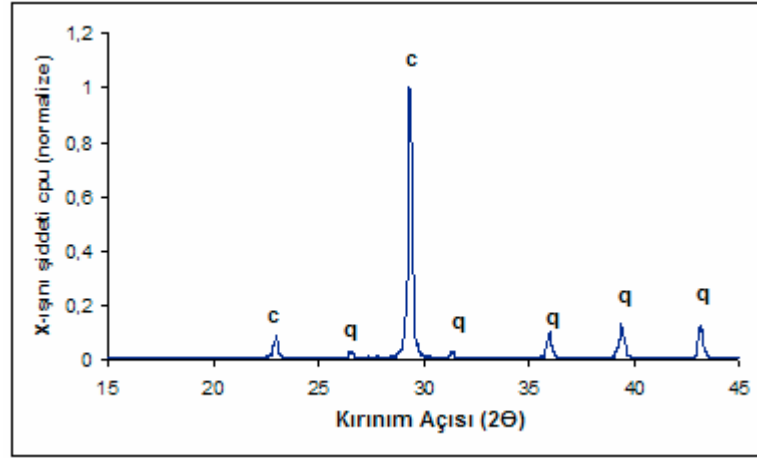
Şekil 3.8. Kaolene ait XRD paterni (q: kuvars; k: kaolen; i: illit)

Şekil 3.9’da T142/2 kodlu kile ait XRD analiz sonuçları verilmiştir. Buna göre, İstanbul yöresinden elde edilen bu kilin bileşiminde kuvars, illit, kalsit fazları görülmüştür.



Şekil 3.9. T142/2 kodlu kile ait XRD paterni (q: kuvars; i: illit; c: kalsit)

Şekil 3.10’da kalsitin XRD analiz sonuçları verilmiştir. Buna göre, mermer kesim atığı olarak bilinen bu hammadde bileşiminde kalsit ve kuvars fazları görülmüştür.



Şekil 3.10. Kalsite ait XRD paterni (c:kalsit; q:kuvars)

Duvar karosu reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan killerden Şile Bej kodlu kil ile T142/2 kodlu killerin benzer özellikte olduğu görülmüştür. Turgutlu kili ise daha illitik özelliktedir. Kalsit olarak adlandırılan mermer kesim artığının esasını kalsit ve kuvars oluşturmaktadır.

Denemelerde Kullanılan Alternatif/İlave Hammaddeler

Borik Asit:

Yapılan literatür çalışmalarından yola çıkılarak yürütülmekte olan bu çalışmada borik asit ilavesinin duvar karolarında kullanımı araştırılmış, pişirim hızına etkileri çalışılmıştır. Borik asitin porselen karolarda pişirim hızına ve karonun nihai özelliklerine etkileri Bölüm 3'te ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Ancak duvar karolarında bu amaç doğrultusunda kullanımı daha önceden denenmemiştir.

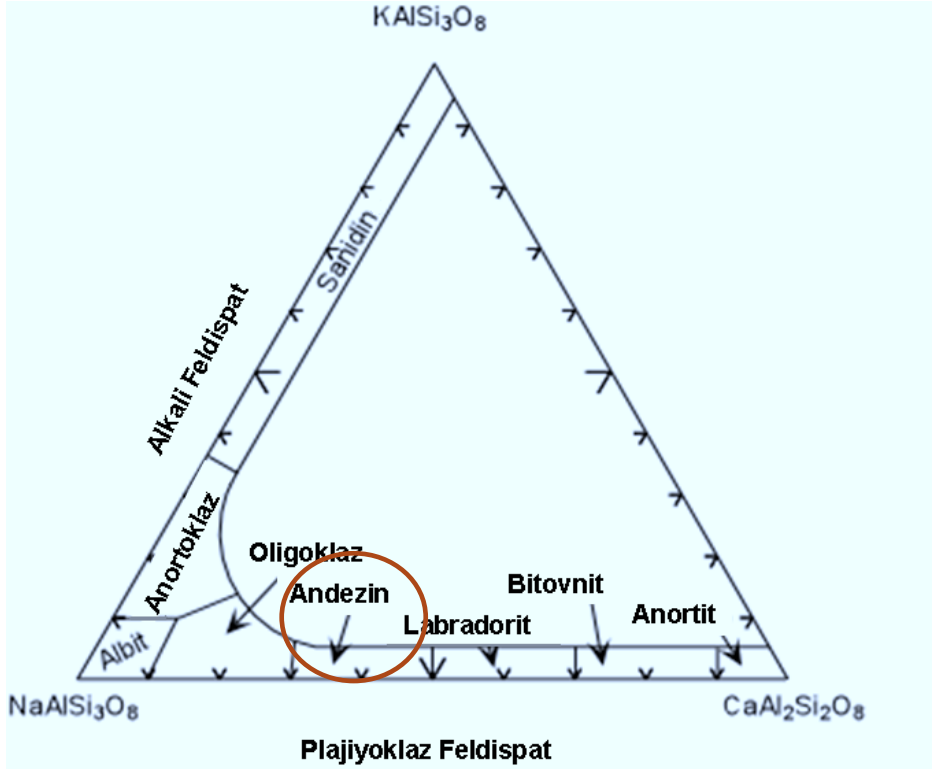
Kullanılan borik asite ait kimyasal analiz Çizelge 3.6'da verilmektedir. Borik asit (H_3BO_3) Eti Holding A.Ş.'den temin edilmiştir. Yapılan çalışmada, borik asit içeriği %56,3 (ağ.) olan bir malzeme ilave edilerek deneme bünyeler geliştirilmiştir.

Çizelge 3.6. Deneme bünyelerde kullanılan borik asitin kimyasal bileşimi

Oksit Bileşimi	Miktarı (% ağ.)
B_2O_3	56,30
H_2O	43,70

Plajiyoklaz Feldispat:

Plajiyoklazlar çoğunlukla değişen sodyum (Na) ve kalsiyum (Ca) ile bunların saf miktarlarını içeren minerallerle olmaları yanında değişen miktarda ortoklas bileşeni de içeren minerallerdir. Plajiyoklaz serisinde anortitte %5 molden oligoklasa doğru dereceli olarak ortoklas molekülünün içeriği artar. Şekil 3.11'de plajiyoklaz serisi oluşum diyagramı verilmektedir. Plajiyoklaz grubu içindeki minerallerin çoğunun özellikleri kimyasal bileşimindeki değişikliklerle ilgilidir. Kimyasal bileşimleri yüzde anortit olarak ifade edilir (An_{20} gibi). Plajiyoklazların bileşiminde sınırlı miktarda Ti, Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mn, Mg, Ba ve Sr iyonları bulunmaktadır.



Şekil 3.11. Plajiyoklaz feldispat serisi oluşum diyagramı (Deer, Howie & Zussman, 1963)

Plajiyoklaz feldispatlar doleritlerin ve diğer yarı derinlik kayaçlarının ana bileşenidir. Bazik alkalın kayaçlarda (olivin-terelit, esseksit) plajiyoklaz, olivin, piroksen ve nefelinle birlikte bulunur. Plajiyoklaz anortozitlerde büyük kitleler halinde bulunur. Bu kayaçlarda plajiyoklaz; bitovnit, labradorit veya andezin bileşiminde olabilir (Karakaya 2007).

Yapılan çalışmalarda plajiyoklaz feldispat olarak adlandırılan hammaddenin petrografik incelemeleri yapılarak ne tür bir kayaç olduğu ve bileşimi belirlenmiştir. Buna göre plajiyoklaz feldispat olarak adlandırılan kayaç zayıf da olsa metamorfizmaya uğramış, granitik bir taştır. Metamorfizma etkileri iki türlü gerçekleşmektedir;

- Kataklastik (kayanın mekanik olarak deformasyona uğraması) metamorfizma etkisi ile kaya çok zayıf da olsa yönlenme kazanmış, mevcut taneleri kırılıp ufalanmıştır.

- İkinci metamorfizma etkisi, yeni mineral gelişimi şeklinde kendini göstermiştir. Yeni gelişen mineraller başlıca epidot ve muskovit/serisitlerdir. Ayrıca kayada ikincil silisleşmeler de göze çarpmaktadır.

Kayacın ana bileşimi:

- Kuvars (Birincil ve ikincil)
- Alkali feldispat (K feldispat)
- Plajiyoklaz (Andezin türü yani Na-Ca ara tip)
- Epidot (ikincil; iki türden: pistasit ve zoisit. Özellikle zoisit yaygın bileşimi; $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- Sfen ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)
- Muskovit-serisit
- Turmalin
- Apatit

Bu minerallerden ilk üçü; kuvars, alkali feldispat ve plajiyoklaz, taşın ana mineralleridir. Epidot ve sfenin toplamı %3-7 civarındadır. Diğerleri eser oranlarda bulunmaktadır.

Kayaç içindeki kalsiyumun kaynağı ağırlıklı olarak plajiyoklazlardır. Diğer kalsiyum kaynakları yapıda az miktarda bulunan zoisit ve sfendir. Petrografik olarak bu malzeme “*kataklastik löko-granit*” olarak adlandırılmaktadır. Bu tanımlamadaki “kataklastik” terimi, mekanik etki ile granit kayacının maruz kaldığı kırınımı ifade etmektedir. “Löko” ön eki ise renk indisi değerine göre sınıflandırma yapıldığında dahil olduğu kaya grubunu ifade etmektedir. Renk indisi, magmatik bir kayanın mafik mineral bileşeninin toplam yüzdesi olarak tanımlanmaktadır;

$$\text{Renk İndisi} = 100 - (Q + A + P + F) \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1’de Q (kuvars), A (alkali feldispat), P (plajiyoklaz) ve F (feldispatoid; Silis içeriği düşük feldispat) oranlarını % olarak verilmektedir. Elde edilen sayısal değere göre kayacın karakteri, Çizelge 3.7’de verilen renk indisi sınıflama tablosundan bakılarak belirlenmektedir. Bu sınıflamaya göre granitik kayaç, ‘*löko*’ ön eki almaktadır.

Çizelge 3.7. Feldispatik kayaların renk indisine göre sınıflandırılması

Sınıflama	Renk indis değeri
Hololökokrat kayalar	0-10
Lökokrat kayalar	11-35
Mezokrat kayalar	36-65
Melanokrat kayalar	66-90
Holomelanokrat kayalar	91-100

Çizelge 3.8’de plajiyoklaz feldispata ait kimyasal bileşim verilmektedir. Kalsiyum oksit miktarı feldispatik kayalara göre biraz fazladır. Bu nedenle plajiyoklaz feldispat serisinde anortite yakın bir aralıkta bulunmaktadır.

Çizelge 3.8. Plajiyoklaz feldispat hammaddesinin kimyasal bileşimi

Plajiyoklaz Feldispat Oksit Bileşimi	Miktar (% ağı.)
SiO ₂	78,78
Al ₂ O ₃	13,34
Fe ₂ O ₃	0,02
TiO ₂	0,16
CaO	4,78
MgO	0,01
Na ₂ O	2,10
K ₂ O	0,04
A.Z*	0,51

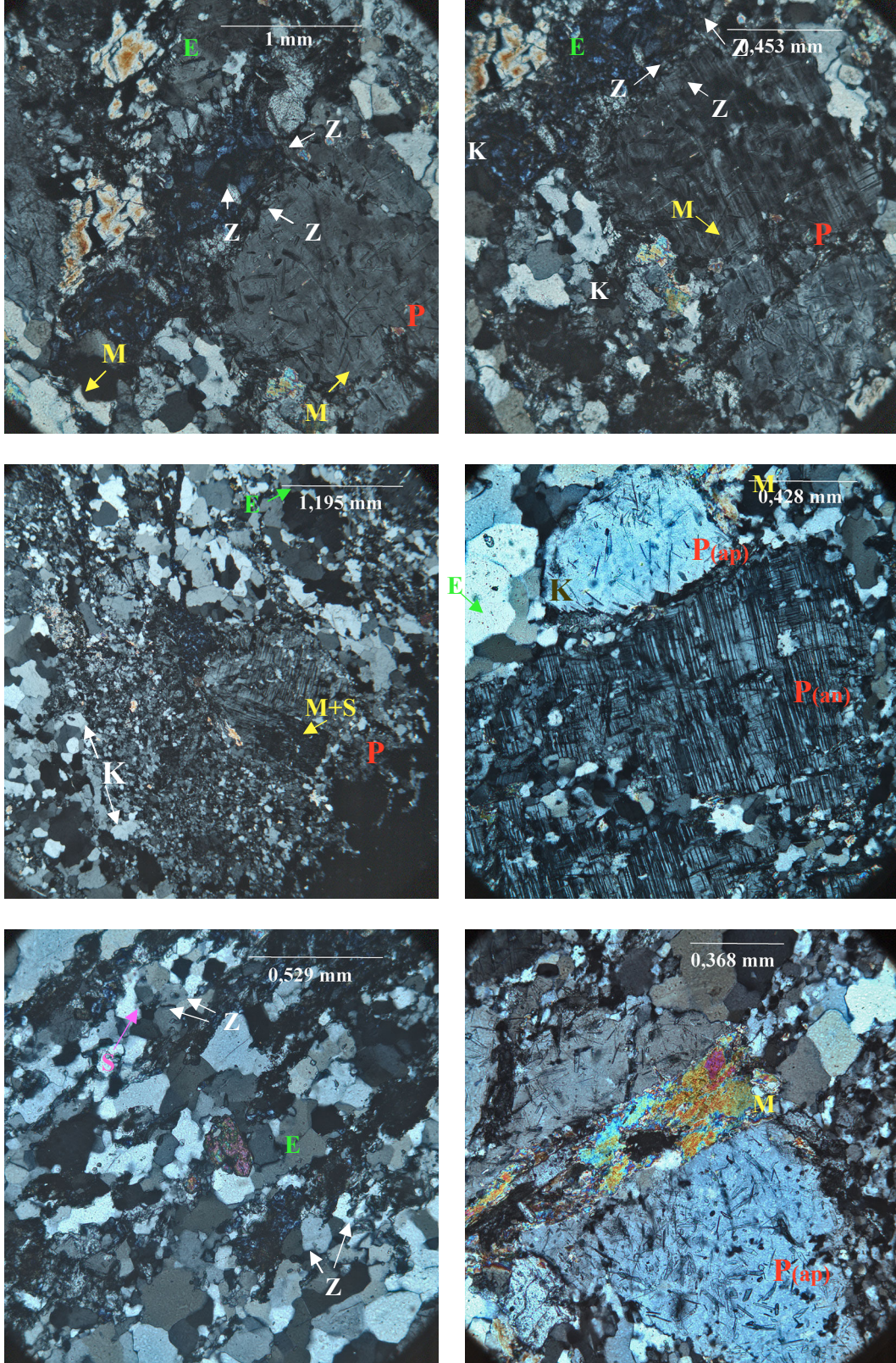
*A.Z. Ateş Zayıatı

Kayaçların mineralojik bileşiminin tespiti için, petrografik ve mineralojik incelemeler yapılmıştır. Bunun için polarizan (çift oküler) mikroskop görüntüleri gerekmektedir. Bu amaçla kayacın ince kesit (preparat) numuneleri hazırlanmıştır. İnce kesit, boyutları (45 mm boy, 25 mm en) özel olarak kesilmiş cam üzerine çeşitli yöntemlerle, yaklaşık 0,02-0,04 mm. kalınlıkta kayaç ve mineral dilimlerinin güçlü yapıştırıcılar (balzam) ile yapıştırılması ile hazırlanmıştır. İnceltme ve yapıştırma işlemi kontrol edilerek uygun şekle getirilen kesit, en son işlem olarak şeffaf lamel yapıştırmak sureti ile kapatılmış, böylelikle kesitin uzun süre korunması sağlanmıştır. Daha sonra numune polarizan (çift oküler) mikroskop görüntüleri sonucu feldispatta bulunan zoisit,

serisit, apatit vd. görüntüleri incelenmiştir. Petrografik incelemelerde hazırlanan ince kesit numuneden alınan polarizan mikroskop görüntüleri Şekil 3.12’de verilmektedir. Buna göre plajiyoklaz görüntüleri, damarlı yapılar halinde ayırt edilmektedir. İnce kesit numunelerden hammadde bileşimine dair Andezin kayacına yakın özellikte olan bu kayacın basınç etkisiyle kataklastik kırınımı sonucu görüntüsü damarlı yapıdan dağınık ve küresel şekilli tanelere doğru değişmiştir. P_{ap} olarak işaretli bölgelerde bu görüntü ayırt edilmektedir. Muskovit ince uzun taneler halinde, serisit ise pul halinde gözlenmektedir. Epidot, turuncu rengi ile kolayca ayırt edilebilmektedir. Zoisit, mavi renkte ve ince tabaka halinde görülmektedir. Bu görüntülerden ayrıca kayacın oluşumunda bulunan bu fazların yaklaşık olarak miktarları (%) tayin edilebilmektedir. Buna göre kataklastik löko-granit olarak tanımlanan kayacın görüntüler yardımı ile belirlenen nazari mineralojik bileşimi Çizelge 3.9’da verilmiştir.

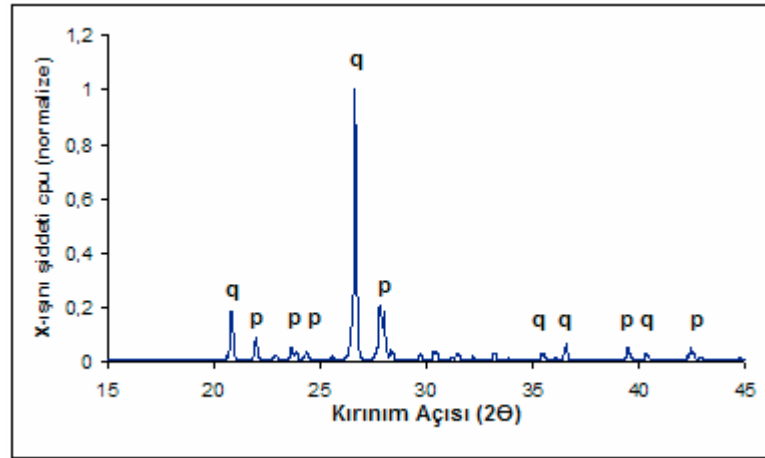
Çizelge 3.9. Kataklastik löko-granitin mineralojik bileşimi

Mineral Adı	Bileşimi (%)
Plajiyoklaz Feldispat	30
Kuvars	40-43
Alkali Feldispat	10-15
Muskovit	5
Epidot	5
Sfen	2
Apatit	Eser miktarda



Şekil 3.12. Plajiyoklaz feldispat hammaddesinin ince kesit polarizan mikroskop görüntüleri (A: apatit, M: muskovit, Z: zoisit, P: plajiyoklaz P_{ap}: apatit, P_{an}: anortit, S: serisit, K: kuvars)

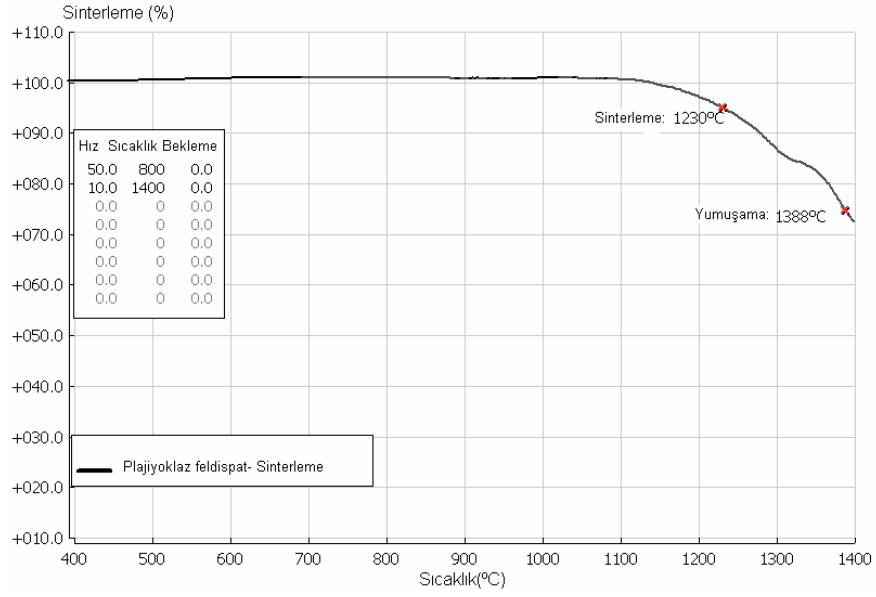
Şekil 3.13'te plajiyoklaz feldispata ait faz analizi verilmiştir. Buna göre hammaddede kuvars ve plajiyoklaz (anortit, albit) gözlenmiştir. Ancak 2°/dk.ile yapılan X-ışını difraksiyonu incelemesinde belirlenen açıda plajiyoklazın ağırlıklı olarak anortit veya albit olduğu belirlenemediğinden 1°/dk. ile ayrıntılı incelemeler yapılmıştır. Sonuç olarak plajiyoklaz grubu olarak adlandırılan mineralin, ağırlıklı olarak anortit olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.13. Plajiyoklaz feldispata ait XRD paterni (q: kuvars; p: plajiyoklaz)

Şekil 3.14'te ısı analiz eğrisi ile plajiyoklaz feldispatın sinterleme ve yumuşama başlangıç noktaları tespit edilmiştir. Plajiyoklaz feldispatlar, sodyum feldispat (albit) ve potasyum feldispat (ortoklas) ile kıyaslandığında içerdiği yüksek kalsiyum oksit dolayısı ile daha yüksek sıcaklıklarda ergimektedir. Nitekim, sodyum feldispat 1200-1250°C aralığında, potasyum feldispatlar ise 1150-1200°C sıcaklık aralığında ergimekte-dirler. Plajiyoklaz feldispat ise 1500°C civarında erimeye başlamaktadır.

Isı mikroskobu cihazı ile ölçülen sinterleme ve yumuşama noktaları değerlendirildiğinde, seramik karo bünyelerde kullanımı için çok yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Bu nedenle bünyeler için sodyum feldispat, sırlar için potasyum feldispat tercih edilmektedir. Plajiyoklaz feldispat, özellikle duvar karolarında sıcaklıkla birlikte reaksiyon göstermeyen, kuvars gibi kalmakta, inert olarak davranacağı düşünülmektedir.

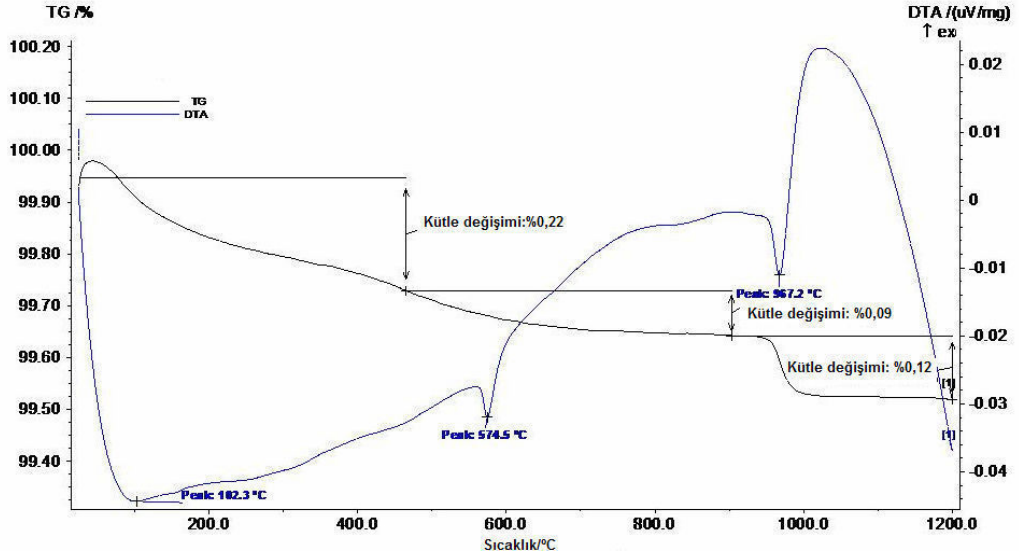


Şekil 3.14. Plajiyoklaz feldispatın ısı analiz eğrisi

Plajiyoklas feldispatın deformasyon ve yarı küre sıcaklık değerleri, sodyum feldispatla kıyasla daha yüksek çıkmaktadır. Bunun nedeni olarak plajiyoklaz feldispatın içerdiği anortit dolayısı ile daha refrakter olması olarak gösterilmiştir (Nizamoğulları 2007).

Şekil 3.15'te plajiyoklaz feldispatın termogravimetrik analiz eğrisi verilmiştir. Buna göre 102,3°C'de feldispatın fiziksel suyu uzaklaşmıştır. 574,5°C'de kuvarsın allotropik dönüşümü, 967,2°C'de yapıdaki kristal suyun uzaklaşması endotermik reaksiyonları meydana gelmiştir.

Plajiyoklaz feldispat, ülkemizde Ege Bölgesi ve Marmara Bölgesi'nde bulunmaktadır. Denemelerde kullanılan feldispat Aydın Nazilli yöresinden temin edilmiştir.



Şekil 3.15. Plajiyoklaz feldispatın TG-DTA analiz eğrisi

Magnezit:

Magnezit ($MgCO_3$), yapı olarak kalsite benzeyen fakat Mg iyonunun daha düşük yarıçaplı olması dolayısı ile daha sıkı yapıya sahip olan bir mineraldir. Karbonik asit içeren suların, metamorfik ve magmatik (peridotitler, serpantinler) kayaçları etkilemesi (alterasyon) dolayısı ile damar dolgusu ve düzensiz kütleler halinde gelişmektedir. Sinter magnezit (MgO) ise, yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmekte ve refrakter ürün elde edilmesinde kullanılmaktadır (Karakaya ve ark. 2007).

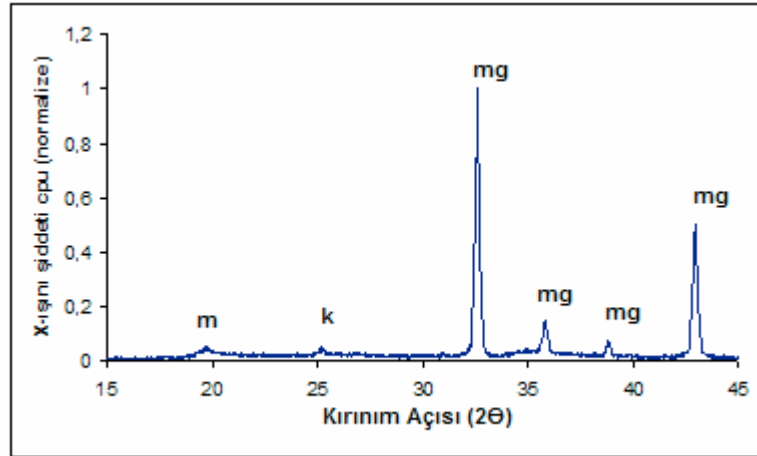
Çizelge 3.10'da deneme bünyelerde kullanılan magnezitin kimyasal bileşimi verilmiştir. Buna göre magnezyum oksit içeriği yüksek olup, bunun yanında kalsiyum oksit de içermektedir. Karbonat içeriği, yüksek zayıt değerlerinden anlaşılmaktadır.

Çizelge 3.10. Deneme bünyelerde kullanılan magnezitin kimyasal bileşimi

Magnezit Oksit Bileşimi	Miktar (% ağı.)
SiO ₂	10,15
Al ₂ O ₃	2,31
Fe ₂ O ₃	1,12
TiO ₂	0,13
CaO	6,93
MgO	35,66
Na ₂ O	0,27
K ₂ O	0,28
A.Z*	42,72

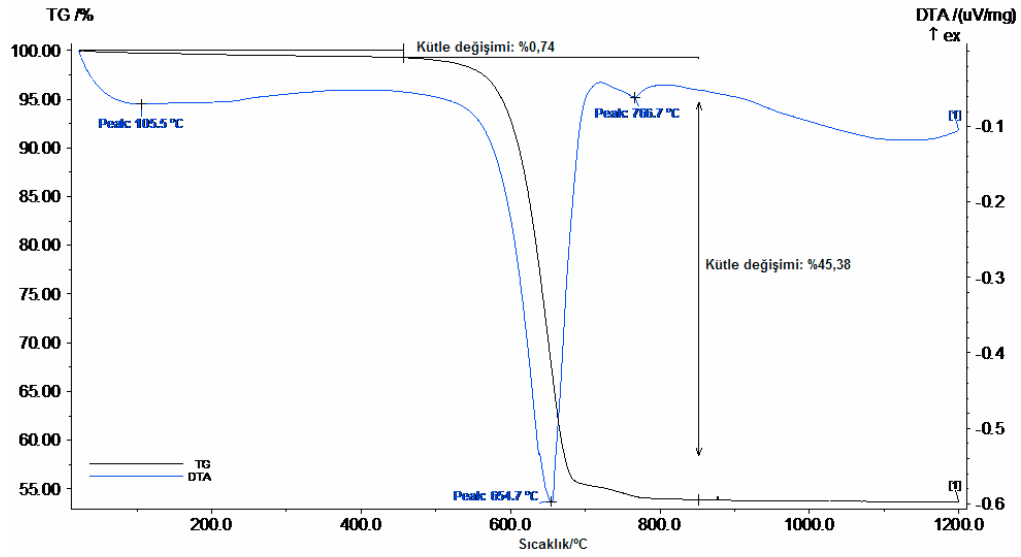
*A.Z. Ateş Zayıtı

Şekil 3.16’da magnezitin mineralojik analizi verilmiştir. Buna göre hammadde içeriğinde ağırlıklı olarak magnezit ve kaolen gözlenmiştir.



Şekil 3.16. Magnezite ait XRD paterni (m: montmorillonit; mg: magnezit; k: kaolen)

Şekil 3.17’de magnezitin TG-DTA analizi verilmiştir. Buna göre hammaddede fiziksel su, 105,5°C’de uzaklaşmıştır. 654,7°C’de magnezyum karbonat bozunumu gerçekleşmiştir. 768,7°C’de ise magnezitin yapısındaki montmorillonitin yapısındaki kristal suyu uzaklaşmaktadır. Bu reaksiyonların tümü endotermik reaksiyonlardır. Reaksiyonlar sonucu meydana gelen kütle kaybı değeri toplam %46,12’dir.



Şekil 3.17. Magnezite ait TG-DTA analiz eğrisi

Vollastonit:

Vollastonit (CaSiO_3) teorik kimyasal kompozisyonu %48,25 CaO ve %51,75 SiO_2 olan, doğal kalsiyum meta-silikattır. Çoğunlukla sentetik olarak elde edilerek kullanım alanı bulmaktadırlar. Ancak doğal vollastonit yataklarına Çin, Kenya ve Hindistan’da rastlanmıştır. Ülkemizde de Bursa ve Çanakkale’de olası rezervleri bulunmaktadır. Bileşimlerinde az miktarda Al, Na ve Mg bulunabilir (Karakaya 2007).

Vollastonit, 1000C’ye kadar ateş zayıtının az olması sebebiyle özellikle duvar karolarında kullanılmaktadır. Hızlı pişirim esnasında küçülmeyi düşürmek ve mukavemeti yükseltmek, aynı zamanda da olası sır hatalarını azaltarak yüzey görünümünü iyileştirmek amacıyla kullanılmaktadır. Sır kompozisyonlarında ağırlıklı olarak kullanılan bu hammadde, kalsit/kalker yerine kullanılan CaO kaynağıdır. İçeriğindeki silisyum oksit nedeniyle sır reçetelerinde kullanımı avantaj sağlamaktadır (Benea ve Gorea 2003).

Vollastonit, seramik sanayinde kullanılan, çakmak taşı, kuvars kumu, feldispat, çin kili gibi malzemeleri, cam sanayinde kireçtaşı ve kumu, aşınmaya direnç konusunda asbeste benzemektedir. Sentetik olarak da üretilen malzeme, Amerika, İtalya, Almanya ve Rusya’da sentetik meta-silikatlar tarafından

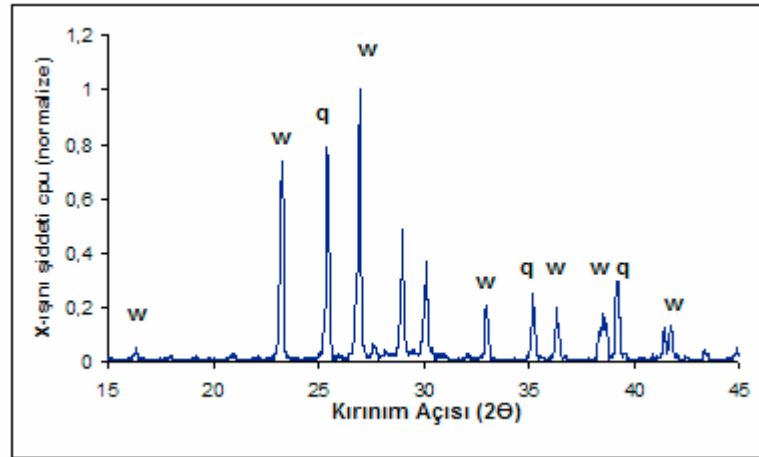
üretilmektedir. Sentetik vollastonitler belirli bir miktarda su içermektedir. Kristal yapı olarak da doğal vollastonitten farklıdırlar (Can 1991).

Çizelge 3.11’de vollastonitin kimyasal bileşimi verilmiştir. Vollastonit, genellikle duvar karolarının sır bileşimlerinde yer aldığından silisyum ve kalsiyum oksit dışında başka bir bileşeni olmayan, empürite içermeyen bir hammaddedir.

Çizelge 3.11. Deneme bünyelerde kullanılan vollastonitin kimyasal bileşimi

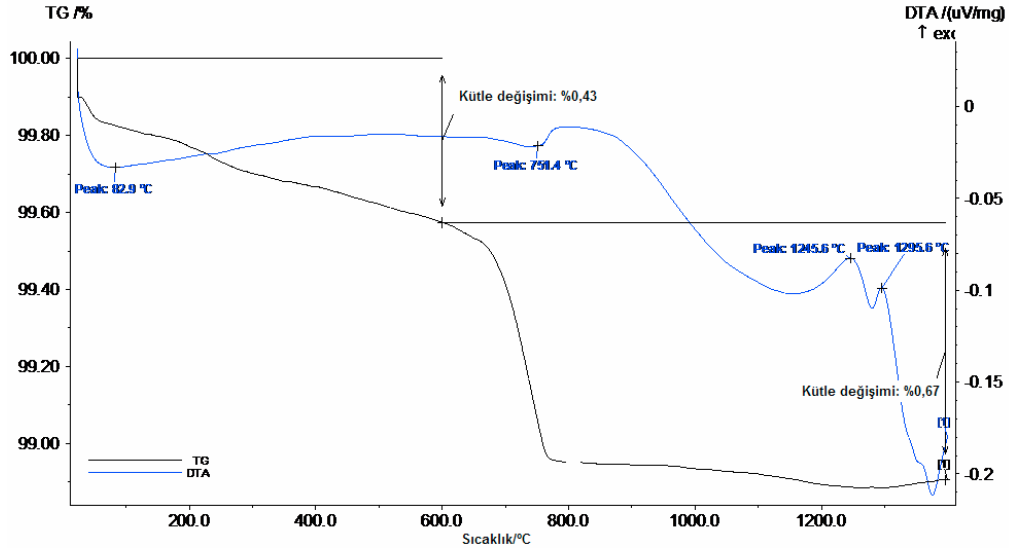
Oksit Bileşimi	Miktarı (% ağı.)
SiO ₂	51,8
CaO	48,2

Şekil 3.18’de vollastonitin X-ışınları difraktometresi ile elde edilen mineralojik analizi verilmiştir. Buna göre içeriğinde kalsiyum silikat içeren vollastonit ve silisyum dioksit (kuvars) gözlenmiştir.



Şekil 3.18. Vollastonite ait XRD paterni (W: vollastonit; q: kuvars)

Şekil 3.19’da vollastonitin TG-DTA eğrileri verilmiştir. Vollastonitin 82,9°C’de fiziksel suyu uzaklaşmıştır. 751,4°C’de kuvarsın allotropik dönüşümü meydana gelmiştir. 1200°C’nin üzerinde meydana gelen reaksiyonlar vollastonitin kalsiyum silikat fazı kristalizasyonu ve kalsiyum alüminyum silikat fazı egzotermik reaksiyonları gerçekleşmiştir.



Şekil 3.19. Vollastonite ait TG-DTA analiz eğrisi

Vollastonit, genellikle sır bileşiminde kullanılan, tane boyutu düşük ve empüritesiz bir hammaddedir. Tek pişirim duvar karolarında kalsiyum oksit kaynağı olarak, gaz çıkışına neden olmaması dolayısı ile kullanılmaktadır. Seramik çamur ve sırlarda, eritici özelliğinden dolayı sinterleme sıcaklığını düşürdüğü için tercih edilmektedir. Ancak vollastonit hammaddesi piyasada oldukça yüksek fiyatlar ile satılmaktadır (214 Dolar/Ton**). Bu nedenle düşük miktarlarda ve sırda kullanımı yaygındır.

** Bu veriler 2011 yılına ait rakamlardır (www.maden.org.tr)

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Standart Reçete Kompozisyonları Belirleme ve Hazırlama

Deneme çalışmaları için ilk olarak standart bir kompozisyon tasarlanmıştır. Buna göre kompozisyon kalsit içeriği %9 (ağ.) olarak belirlenmiştir. Deneme üretimlerin maliyet hesaplamaları ve kalsitsiz bünye çalışmalarının emisyon değerlerinin standart bünye ile kıyaslamalı hesaplanmasında bu miktar göz önünde bulundurulmaktadır.

Çizelge 4.1’de standart olarak belirlenen ve bütün çalışmaların referansı olarak kullanılacak reçeteye ait kimyasal bileşim verilmiştir.

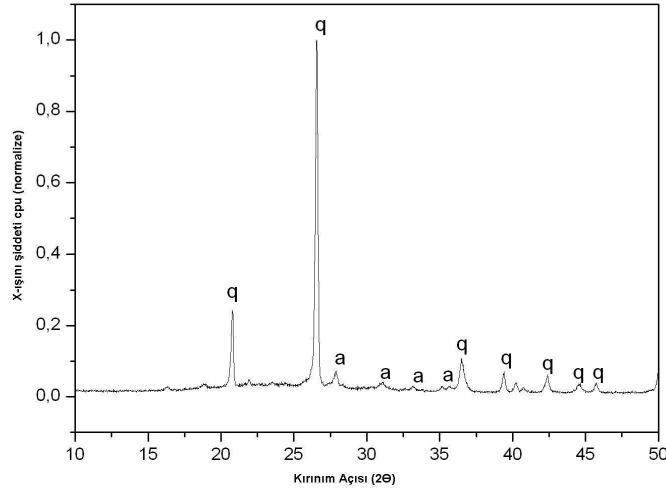
Çizelge 4.1. Standart reçete olarak belirlenen reçeteye ait kimyasal bileşim

Oksit	(% ağ.)
SiO ₂	59,10
TiO ₂	0,78
Al ₂ O ₃	18,36
Fe ₂ O ₃	3,06
CaO	5,11
MgO	0,55
Na ₂ O	0,18
K ₂ O	1,62
A.Z.*	10,96
Toplam	100,00

*A.Z. Ateş Zayılatı

Hammaddeler işletme koşullarında kompozisyon yüzdesine göre sulu ortamda laboratuvar tipi alümina bilyalı 500 gr. kuru madde kapasiteli porselen değirmenlerde öğütülmüştür. Tane boyutu ve dağılımı ürünün nihai özellikleri üzerinde etkin bir parametre olduğundan çalışılan reçetelerden elde edilen çamurların tane boyut ve dağılımı elek analizi yöntemi ve lazerli tane boyut analiz cihazı ile ölçülmüştür. Elde edilen çamurun viskozitesi Fordcup Viskozimetresi ile tespit edilmiştir. Hazırlanan çamurlar etüvde kurutularak bir havanla toz haline getirilmiştir. Bu tozlar, su püskürtme metodu ile kontrollü bir şekilde nemlendirilip granül haline getirilerek preslemeye hazır hale getirilmiştir. %6 nem içeriğine sahip olacak şekilde hazırlanan granüller bir gün süre ile homojen nem dağılımı sağlanması amacıyla bekletilmiş, tek yönlü preslenip şekillendirilmiştir.

Şekil 4.1’de standart olarak belirlenen duvar karosu reçetesine ait XRD paterni verilmiştir. Standart reçetede anortit fazı oluşumu açık olarak görülmektedir.



Şekil 4.1. Standart reçeteye ait XRD paterni (q: kuvars, a: anortit)

Reçete geliştirme çalışmalarında bünye çamur hazırlama aşamalarında tüm reçetelerde 1650 gr/lt litre ağırlığı değeri, %5,5-6 elek bakiyesi elde edilmiştir. Çalışmalar işletme koşullarında ve laboratuvar koşullarında ayrı ayrı yapılmış, sonuçlar kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Pişirim rejimi ve sıcaklıklar, bütün reçeteler için aynı tutulmuştur. 1120, 1135 ve 1150°C sıcaklıklarda ve toplam 35 dk. süre ile belirlenen pişirim rejimi uygulanmıştır. İşletme tipi rulolu fırında pişirilen numuneler eş zamanlı olarak laboratuvar tipi rulolu fırında da pişirilerek sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

4.2. Literatürde Yapılan Çalışmalar

4.2.1. Tane boyutu etkisi çalışmaları

Tane boyut dağılımı, seramik bünye pişirim hızı bakımından önemli bir faktördür. Ham bünyenin şekillendirme ve pişirimdeki amacının mümkün olduğu kadar katı-katı reaksiyonlarının aktivasyonu ve tamamlanmasıdır. Bu bakımdan tanelerin yüzey alanlarının birbiriyle temasının sonuçları büyük ölçüde

etkilemektedir. Daha büyük yüzey alanının teması sıcaklık ile sinterleme reaksiyon-ergime geçişlerini kolaylaştırmaktadır (Anonim 2002a; Kayacı 2007).

Zauberas ve ark. (2002)'nin yaptığı çalışmada kuvarsın monoporoz duvar karolarının mekanik özellikleri ve mikroyapıya etkileri araştırılmıştır. Çalışma kapsamında kuvars dışındaki tüm fazlar sabit tutulup sadece kuvarsın miktarı ve tane boyutu değiştirilmiştir. Isıl genleşme katsayısı ve MOR (kırılma mukavemeti) üzerine tane boyutuna kıyasla kuvars miktarının daha etkin olduğu belirlenmiştir.

Tane boyut dağılımı ve üretilen tozların spesifik yüzey alanları, bünyelerin sinterlenmesi sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar açısından çok önemlidir. Tane boyutunun düşürülmesi ile elde edilen yüksek yüzey alanına sahip tozlar yüksek reaksiyon kabiliyetine sahiptirler. Buna bağlı olarak seramik bünyelerin sinterleme davranışı, pişmiş ürünün homojenliği ve teknik özellikleri gelişmektedir (Richerson 1982; Reed 1995).

Seramik bünyelerin vitrifikasyon davranışı sadece gövdenin fiziksel ve kimyasal yapısına değil; aynı zamanda öğütme miktarı, şekillendirilmiş malzemenin hacimsel yoğunluğu ve maksimum pişirim sıcaklığına da bağlıdır. Monoporoz duvar karosu üretiminde yüksek saflıkta ve ince tane boyut dağılıma sahip hammaddelerin kullanımı tercih edilmektedir (Anonim 2002a). Kalsit gibi karbonat içeren bünyelerde yüksek sıcaklıklarda bozunma reaksiyonları, yüksek tane boyutuna bağlı olarak gecikmektedir (Cultrone 2001). Tane boyut dağılımı ve üretilen tozların spesifik yüzey alanları, bünyelerin sinterlenmesi sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar açısından çok önemlidir. Tane boyutunun azaltılması ile elde edilen yüksek yüzey alanına sahip tozlar yüksek reaksiyon kabiliyetine sahiptirler. Buna bağlı olarak seramik bünyelerin sinterleme davranışı, pişmiş ürünün homojenliği ve teknik özellikleri gelişmektedir (Richerson 1982; Reed 1995).

Katı haldeki bileşiklerin reaksiyon hızları kullanılabilir yüzey alanına, dolayısıyla tane boyut dağılımına dayanmaktadır. Seramik bünye içinde kristal katı tanelerin reaksiyonunun tamamlanması gerçekleşir. Genellikle bu tip reaksiyonlar taneler arasında kristal latisindeki kusurların veya safsızlıkların

yardımıyla gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar çok küçük miktarda dahi olsa kataliz görevi görürler veya düşük ergime ötektiği oluştururlar (Anonim 2002a).

Kalsit bozunma reaksiyonu küçülen küre modeli ile uyum sağlamaktadır. Reaksiyon hızı kontrol basamakları; ısı transfer kontrollü ve difüzyon kontrollü olarak ikiye ayrılabilir (Terry 1996; Escardino 2006). Duvar karosu bünyelerinde kalsiyum karbonatın bozunum reaksiyonu hızını etkileyen parametreler Bölüm 2.4.2.1’de ayrıntılı olarak verilmektedir. Kalsit gibi karbonat içeren malzemelerde reaksiyon hızı, yüzey reaksiyon hızı ile kontrol edilir. Yüzey reaksiyon hızı, CO₂ kısmi buhar basıncı ile ters orantılıdır (Maitra 2005; Terry 1996). Ayrıca kristal boyu büyük etkiye sahiptir. Katı tane yüzeyini saran tabakadan ısı transferinin başlaması ve iletilmesi ve reaksiyonun gerçekleşmesi için belli bir sıcaklık ve süre gerekmektedir (Cheng 2009). Daha sonra da oksijenin yüzeye difüzyonu kütle transferi ile gerçekleşir. Burada reaksiyon hızında tane boyutu ve şekli de etkili olmaktadır. Bu nedenle standart sapması düşük tane boyut dağılımına sahip kompozisyonların temas eden tane yüzey alanı fazla olacağından yüzey reaksiyon hızı artacaktır. Ayrıca, reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjisi sağlanmalıdır.

4.2.2. Borik asit katkılı porselen karo çalışmaları

Borik asit (H₃BO₃), seramik sektöründe kaplama malzemeleri, sofa eşyası, sağlık gereçleri, frit ve sır yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Borik asit, literatür çalışmalarından elde edilen veriler ışığında inorganik bağlayıcı özellikte olması dolayısıyla kuru mukavemeti, kullanım miktarına bağlı olarak arttırdığı ve bu sebeple özellikle karoların bantlarda taşınırken meydana gelebilecek kayıplarının önlenmesi amacıyla kullanılmakta olduğu görülmüştür. Aynı şekilde yine literatür araştırmaları doğrultusunda uygun oranlarda borik asit kullanımı ile porselen karo bünyelerde daha hızlı sinterleme sağladığı bilinmektedir. Bunun en önemli sebebi, borik asidin sıvı fazın viskozitesini düşürmesidir. Cam kompozisyonlarında akışkanlık sağlayıcı ve ağ yapıcı olarak görev alırlar. Yapılan bir çalışmada %0,9’a kadar borik asit ilavesi ile pişirim süresi %10-20 oranında kısalmış, dolayısıyla üretimde verim artışı sağlanmıştır.

Borik asitler, inorganik malzemeler oldukları için buhar basınçları yüksek olup; sinterleme sırasında gazların dışarı çıkmasını engelleyerek bünyede kapalı por miktarında artışa neden olurlar. Yapılan çalışmalara göre %1'in üzerinde borik asit ilavesi fiziksel özellikleri olumsuz etkilemekte ve ayrıca reolojik problemlere de yol açmaktadır (Sabrina ve Albers 2002; Moreno ve ark. 2000).

Borik asit, seramik sistemlerde sıvı fazın viskozitesini düşürmekte ve daha düşük sıcaklıklarda daha hızlı sinterleme sağlamaktadır (Mostafa ve ark. 2002). Borik asidin akışkanlaştırıcı etkisi nedeniyle feldispat yerine kullanılabileceği görülmüştür. Borik asitin inorganik bağlayıcı özelliğinden dolayı kuru mukavemet artışı sağladığı bilinmektedir. Bu mukavemet artışı daha ince karo üretimi ve dolayısıyla üretim maliyetini azaltma yönünde değerlendirilebilir (Anonim 2005; Çiğdemir ve ark. 2005).

Bor oksitin anortit bazlı seramik sistemlerde anortit oluşum sıcaklığını düşürdüğü ve oluşan kristallerin daha ince olduğu ve matris içinde yayıldığı görülmüştür (Kavalcı ve ark. 2008; Mergen ve Aslanoğlu 2003; Mergen ve ark. 2004).

Duvar karolarında, borat ve benzeri bor içeren çeşitli hammaddeler ile daha hızlı sinterleme sağlanabileceği belirtilmektedir (Anonim 2005). Yapılan çalışmalarda borat ve benzeri bor içeren çeşitli hammadde ilavelerinin yer karolarında porozite miktarını azalttığı görülmektedir (Yet ve ark. 2007). Porselen karolarda da benzer şekilde vitrifikasyon sıcaklığını düşürerek pişme süresini %10-20 oranında düşürdüğü ve kompozisyona bağlı olarak sinterlemeyi kolaylaştırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca, borik asit ve benzeri ilavelerin çamur hazırlama aşamasında viskoziteyi arttırarak neden olduğu reolojik problemlerin sodyum silikat ve sodyum tripolifosfat gibi elektrolitler ile çözülebildiği literatürde mevcut çalışmalarda ifade edilmektedir (Yet ve ark. 2007; Çiğdemir ve ark. 2005).

4.2.3. Plajiyoklaz feldispat çalışmaları

Feldispat konusunda Türkiye çok şanslı bir konumdadır. Dünyadaki toplam feldispatın %14'ü Türkiye'dedir ve ülkemiz en büyük sodyum feldispat rezervine sahip durumdadır (Okuyay 2010). Genellikle Ege bölgesi feldispatlar açısından oldukça zengin yataklara sahiptir.

Plajiyoklaz feldispat olarak adlandırılan hammadde yatakları Aydın-Nazilli civarındadır. Petrografik olarak incelendiğinde kataklastik löko-granit olarak tanımlanmaktadır. Yapılan bir çalışmada porselen karo üretiminde albit yerine kullanıldığında istenilen beyazlık değeri elde edilmiş ve pişme küçülmesi değeri düşmüştür (Nizamoğulları 2007). Diğer yandan, literatürde duvar karolarında kullanımına dair herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

4.2.4. Toprak alkali oksit ilavesi çalışmaları

Toprak alkali oksit (MgO ve CaO gibi) kullanımı ergime sıcaklığını düşüren ötektik bileşimler oluşmaktadır (Sanchez 2002). Toprak alkali oksitler uygun miktarda kil ile birlikte kullanıldığında mineralizatör olarak tanımlanabilirler (Dondi ve ark. 1999).

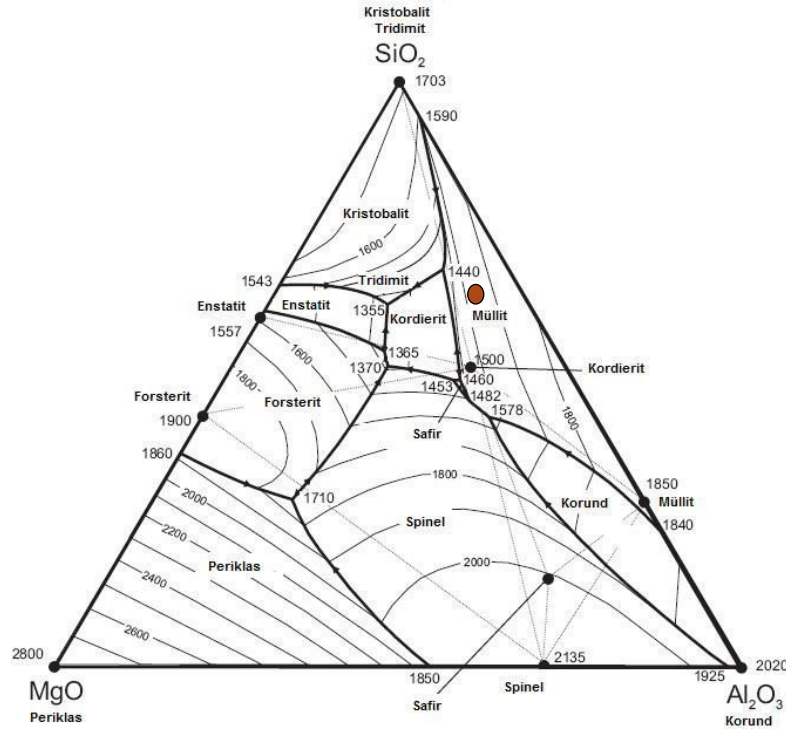
Dondi ve ark. (2002)'nin feldispat yerine magnezyum silikatın ilave ettikleri porselen bünye çalışmalarında yüksek sıcaklıklarda, düşük viskozitede ve yüksek miktarda camsı faz oluşturduğu görülmüştür.

Yapılan çalışmalarda manyezitin eğme mukavemetini ve pişme küçülmesini arttırdığı görülmektedir. Talk ilavesi ile vitrifikasyon erken başlamakta ve camsı fazın miktarı ve müllitin çözünürlüğü artmaktadır. Dolomit ilavesinin talka kıyasla küçülmeyi daha çok arttırdığı ve müllit içeriğini azalttığı görülmüştür (Aras ve Demirhan 2004).

Porselen karo bünyelerde toprak alkali miktarı artırılarak ve uygun oranlarda alkali oksit kullanılarak camsı fazın yumuşama sıcaklığı ve viskozitesi düşürülmektedir (Tarhan 2010). Talk ilavesi yapılan çalışmalarda süper beyaz porselen karo üretimi mümkündür (Ferrari ve ark. 2004).

Yapılan çalışmalarda manyezit içeren bünyelerin küçülme değerleri kalsit içeren bünyelerden daha yüksek çıkmaktadır. Su emme ve porozite değerleri de benzer davranışı göstermektedir (Dagounaki ve ark. 2008; Dagounaki ve ark. 2009). Kalsiyum karbonat, talk ve dolomit kullanımının etkilerinin kıyaslandığı çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Mukhopadhyay ve ark. 2003; Dagounaki 2004; Mirdalı ve Sakarya 2008).

Şekil 4.2’de toprak alkali etkisinin incelendiği çalışmalarda, geliştirilen bünyelerin çalışma bölgeleri verilmiştir. Buna göre, özellikle magnezyum oksit ilaveli çalışmalarda müllit faz bölgesi, kompozisyonların ağırlıkça hesaplanan bileşimine karşılık gelen bölgedir.



Şekil 4.2. Üçlü faz diyagramına göre kompozisyonların çalışma bölgesi (%ağ.)

MgO-Al₂O₃-SiO₂ ve CaO-Al₂O₃-SiO₂ sistemlerinin ötektik noktaları sırasıyla 1355°C ve 1170°C’dir (Choi 2010). Toprak alkali katyonu içeren cam, alkali iyonu içeren cama kıyasla daha yüksek viskoziteye sahiptir. Cam içerisinde alkali oksitle aynı molar oranda toprak alkali oksit ile yer değiştirmesi halinde

toprak alkali oksitin bağ mukavemeti alkali oksite kıyasla daha fazla olduğu için yapı sağlamlaştırır (Kingery 1960).

Alkalilerin hareketliliğine boyutun karışık alkali etkisi (*mixed alkali effect*) modeli ile niteliksel ve niceliksel olarak açıklanmaktadır. Buna göre iyonik hareketlilik, oksijenin paketlenme yoğunluğuna ve enerjilerine bağlıdır (Kirchheim 2003). Ayrıca iyon hareketliliği, iyon boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Toprak alkali iyonların difüzyon aktiviteleri, iyon çaplarına bağlı olarak değişmektedir. Toprak alkali/alkali oksitlerin iyon çapları birbirine yakın olduğunda difüzyon aktivasyon enerjisi düşmektedir. En düşük aktivasyon enerjisi bu oranın 1'e eşit olması ile gerçekleşmektedir (Kirchheim 2003; Khalfaoui 2006). Çizelge 4.2'de alkali ve toprak alkali oksitlerin kıyaslamalı iyon yarıçapları verilmiştir.

Çizelge 4.2. Alkali ve toprak alkali oksit iyon yarıçapları (Kingery 1960)

	İyon Yarıçapı (Å)
Ca²⁺	0,51
Mg²⁺	0,71
Li⁺	0,53
Na⁺	0,73
K⁺	0,99

Ca²⁺ iyon yarıçapı, Mg²⁺ den daha yüksektir (Çizelge 4.2). Bu sebeple MgO/CaO oranının azaldığı bünyelerde iyon yarıçap oranı da azaltılmaktadır. Bu sebeple toprak alkali iyonların difüzyon aktivasyon enerjilerinin düşmesi ve dolayısı ile hareketliliğinin (difüzyon aktivitelerinin) artması sağlanmaktadır. Magnezyum oksit olgunlaşma sıcaklığını ve camsı fazın viskozitesini düşürmekte ve camsı fazın miktarını arttırmaktadır (Dondi ve ark. 2002; Kirchheim 2003). Magnezyum oranı yükseldikçe reaktivlik derecesi de artmaktadır (Chandra ve ark. 2005; Kulebakin 2005). Bu durum, magnezyum miktarı yüksek olan bünyelerde Mg'nin oluşan az miktardaki camsı fazın viskozitesini düşürmesini sağlamak ve difüzyonunu kolaylaştırmaktadır.

4.2.5. Vollastonit ilavesi çalışmaları

Vollastonitin pişirim aralığını genişletmekte ve CaO ihtiva etmesi dolayısı ile pişmiş ürünlerin boyut kontrolünü sağladığı bilinmektedir. Ayrıca seramik karolarda çatlama ve deformasyon hataları olmaksızın kurutulmasını ve pişirilmesini kolaylaştırmaktadır (Koca ve ark. 2004). Literatürde ayrıca fosfor curufu olarak adlandırılan ve vollastonit ile silika bakımından zengin malzemelerin de porselen bünyelerde kullanıldığında, küçülme değerlerinin ve ısı genleşme katsayılarının düştüğü görülmüştür (Mukhanedzhanova ve ark. 1990). İğnesel şeklindeki taneleri dolayısı ile kuru mukavemeti arttırmakta, serbest kuvars safsızlığı yaratmaması dolayısı ile ısıl gerilimleri düşürmekte, ısı genleşme katsayısını ayarlamakta, pişirim esnasında oluşan anortit ile ısı genleşme uyumu sağlamaktadır (Sletson ve Reed 1988).

Porselen karolarda vollastonit, açık poroziteyi ve dolayısı ile su emme değerlerini düşürmektedir. Vollastonit miktarı %5 (ağ.)'ten düşük olduğunda ergitici olarak davranmaktadır. Ancak, bu değer üstünde kullanıldığında tam tersi davranmakta, bünyenin refrakterliğini arttırmaktadır. Vollastonit, seramik bünyelerde optimum pişme sıcaklığını düşürmektedir (Sánchez-Muñoz ve ark. 2002).

İnce seramik karo üretimi için sentetik vollastonit kullanıldığında vollastonit, mekanik mukavemeti yükseltmekte, ısıl şok direncini ve dona dayanımı arttırmakta ve nem genleşmesini düşürmektedir (Balkevich ve ark. 1985; Brovkova 1979).

Vollastonit, sentetik olarak üretilen bir malzeme olup seramik bünyelerde kullanımı henüz yaygın değildir (Shaw 1995). Doğal olarak yaygın mineral rezervine sahip olmasına rağmen, ekonomik açıdan çıkarılması ve değerlendirilmesi güçtür. Genellikle kireçtaşları ve volkanik kayaların arasında, kalsit, garnet (toprak alkali alüminosilikat), kuvars, feldispat, diopsit, tremolit ile birlikte bulunmaktadır (Anonim 2002a).

Daha çok sır hammaddesi olarak kullanılmaktadır (Baran ve ark. 2003). Pişirim süresinin kısaltmasını sağlayan vollastonit, dolomit veya kalsit gibi karbonat ihtiva etmemesi dolayısı ile 850-950°C sıcaklık aralığında herhangi bir

reaksiyona olanak vermemektedir. Dolayısıyla duvar karosu üretiminde karbondioksit emisyonunu azaltmak ve pişirim süresini kısaltmak amacıyla kullanılabilirler (Bargues ve ark. 2010). Yapılan çalışmalarda vollastonit kullanımı ile üretimde açığa çıkan emisyon miktarının ortalama %14 düştüğü görülmüştür.

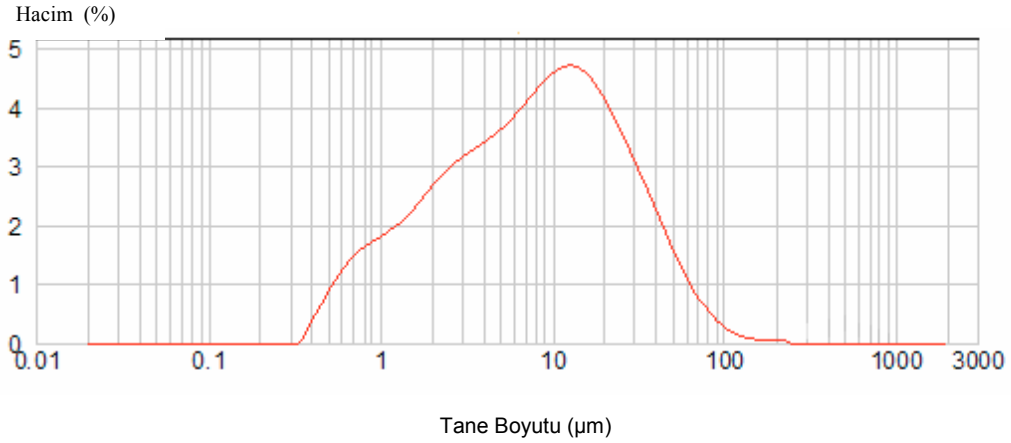
4.3. Tane Boyutu Etkisi

Yüksek yüzey alanına sahip tanelerin reaksiyona girme kapasitelerinin yüksek olduğu bilinmektedir. Duvar karolarında kullanılan kalsitin, pişirimi esnasında bozunum reaksiyon hızı, pişirim reaksiyon hızını ve süresini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle çalışmanın bu ilk aşamasında farklı tane boyut ve dağılımına sahip kalsit kullanılarak bozunma reaksiyon hızına ve karo pişirim süresine etkisi araştırılmıştır.

4.3.1. Kalsit Tane Boyut Dağılımı Analizi

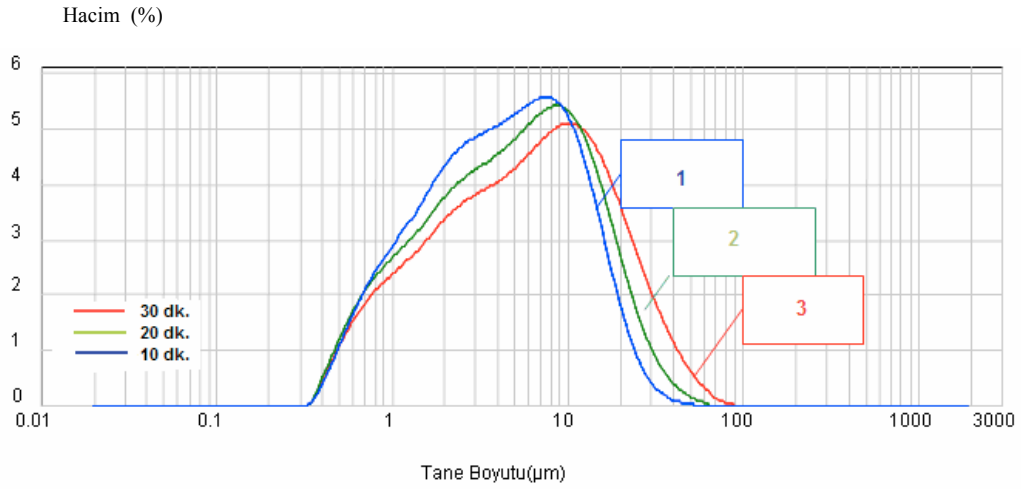
Kompozisyonda kullanılan kalsit hammaddesi, yerel bir işletmenin mermer kesim atığıdır (Alimoğlu Mermer A.Ş, İzmir). Bu malzemenin, içerik itibari ile kalsit olarak adlandırılması mümkün değildir. Nitekim mermerin ocaktan alınıp kesilmesi esnasında kullanılan disklerin ısınmasını önlemek ve ortamda oluşan tozun uzaklaşmasını sağlamak amacıyla kullanılan su ile birlikte, mermer kesim artığı olarak oluşan tozun filtre presten geçirilip, suyunun uzaklaşması ile elde edilen malzemedir. Ancak çalışmalar sırasında isimlendirme kolaylığı sağlamak üzere kalsit olarak nitelendirilmiştir.

Deneme bünyelerin hazırlanması esnasında belirli bir nem ve tane boyut dağılımına sahip halde iken tartımı yapılarak diğer hammaddeler ile birlikte öğütme işlemi gerçekleştirilmektedir. Çalışmada kullanılacak kalsitin başlangıç tane boyutu, lazer difraksiyon tane boyut ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Şekil 4.3'te, kullanılan kalsite ait başlangıç tane boyut dağılımı analizi verilmektedir. Bu analiz sonucuna göre, kalsitin başlangıç ortalama tane boyutu 8,413 µm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.3. Kalsit başlangıç tane boyut dağılımı analizi

Atritör değirmenler, değirmen içinde karıştırıcı döner bir kol sayesinde sistemin bütün halinde titreşim hareketine maruz kalması ve çalkalama etkisiyle öğütmenin gerçekleştirildiği değirmenlerdir (Gerl ve ark. 2006). Kalsit öğütmede hızlı ve etkili sonuç alabilmek amacıyla atritör değirmen (Eirich marka dikey atritör değirmen, 13 devir/dk.) ile öğütme yapılmıştır. İşletme ölçekli bakıldığında sürekli çalışan değirmenlere adaptasyonu mümkün olan bu sistemin aynı zamanda hammadde ön-öğütme aşamasında da kullanılabileceği düşünülmektedir. Şekil 4.4'te atritör değirmende 10, 20 ve 30 dk. süre ile öğütülen kalsitin tane boyut dağılımı eğrileri kıyaslamalı olarak 1, 2 ve 3 numaralı eğriler ile verilmektedir. Buna göre en düşük ortalama tane boyutu, 30 dk. süre ile öğütülen kalsitte (3 numaralı eğri) görülmektedir. Ancak tane boyut dağılım aralığı, diğerlerine kıyasla biraz daha geniştir. Daha sonra tane boyut dağılım aralığı sırasına göre 2 numaralı eğri ile gösterilen, 20 dakika süreyle öğütülmüş kalsit ve ardından da 1 numaralı eğri ile gösterilen 10 dakika süreyle öğütülmüş kalsit görülmektedir. En yüksek ortalama tane boyutu, beklenildiği gibi 10 dk. süreyle öğütülen kalsit ile elde edilmiştir.



Şekil 4.4. Farklı sürelerde öğütülen kalsitin tane boyut dağılımları

Çizelge 4.3'te farklı sürelerde öğütülen kalsite ait tane boyut dağılım değerleri verilmektedir. Buna göre en 30 dk. süre ile öğütülmüş kalsit, en düşük ortalama tane boyutuna sahiptir. Burada verilen tane boyut dağılım aralıkları Şekil 4.4'te görülen dağılım eğrilerini doğrulamaktadır.

Çizelge 4.3. Farklı sürelerde öğütülen kalsite ait tane boyut dağılımı değerleri

Kalsit Adlandırma	Öğütme Süresi (dk.)	d_{10} (µm)	d_{50} (µm)	d_{90} (µm)
Kalsit (Başlangıç)	-	1,226	8,413	38,278
1	10	1,054	5,992	22,742
2	20	0,983	4,964	17,112
3	30	0,993	4,286	13,970

4.3.2. Reçete Geliştirme Çalışmaları

Reçete geliştirme çalışmaları iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci grup çalışmalarda standart olarak belirlenen duvar karosu kompozisyonu (Bölüm 2'de ayrıntılı olarak verilmektedir) kalsit içermeyecek şekilde hazırlanmış, daha sonra hazırlanan bu baz bünyeye 1, 2 ve 3 kodlu öğütülmüş kalsit ilave edilerek 4

dk. süre ile öğütölmüşlerdir. Farklı öğütme sürelerinde belirli bir tane boyut dağılımına sahip kalsitlerden farklı oranda (% 4, %9 ve %12 ağ.) ihtiva edecek şekilde kompozisyonlar hazırlanmıştır. Burada, kalsit miktarının ve tane boyut dağılımının etkisini belirlemek amaçlanmıştır. Buna göre oranlar belirlenmiştir.

İkinci grup çalışmalarda ise öğütölmüş ve tane boyutu daha düşük olan ve teknik olarak *PCC (precipitated calcite)* olarak bilinen ve piyasada ‘mikronize’ kalsit olarak daha çok kağıt, boya ve plastik sektöründe beyazlatma işlemleri için kullanılan kalsit kullanılmıştır. *PCC* mikronize kalsit, Aydın Madencilikten temin edilmiştir. Bu nedenle ikinci grup deneme reçetelere AY kodu verilmiştir.

Çizelge 4.4’te B grubu deneme reçetelere ait kalsit öğütme süreleri ve bünye kodları verilmiştir. B grubu kompozisyonlar üç farklı öğütme süresine göre atritör değirmende öğütölen kalsitler ile bunların üç farklı oranda bünye reçetesine dahil edilmesi ile oluşturulmuştur. Kodlama sisteminde ilk rakam kalsit miktarını, ikincisi ise öğütme süresini ifade etmektedir.

Çizelge 4.4. B grubu deneme reçeteleri

Kalsit Öğütme Süresi (dk.)	Reçete Kodu	Kalsit Miktarı (% ağ.)
Başlangıç kalsit (Öğütölmemiş)	STD	9
10	B41	4
20	B42	4
30	B43	4
10	B91	9
20	B92	9
30	B93	9
10	B121	12
20	B122	12
30	B123	12

Çizelge 4.5’te ikinci grup deneme kompozisyonlarına ait kalsit ve miktarları ile bünye kodları verilmiştir. Kodlama sisteminde bünye ismi, ilave edilen kalsitin tane boyutuna göre yapılmıştır. Bu deneme kompozisyonlarında kalsit içeriğı sabit tutularak sadece tane boyut etkisi incelenmektedir. Burada kullanılan kalsitler, B grubu deneme bünyelerde kullanılan kalsitlerden farklı

olarak piyasadan öğütülmüş olarak temin edilmiş çok ince tane boyutuna sahip (mikronize) kalsitlerdir.

Çizelge 4.5. AY grubu bünye kompozisyonları

İlave edilen Kalsit kodu	Reçete Kodu	Reçete içindeki kalsit miktarı (% ağı.)
AY 215	AY2	9
AY 320	AY3	9
AY 540	AY5	9

AY grubu denemelerde atritör değirmende öğütülerek elde edilen kalsitten daha düşük tane boyut dağılımına sahip kalsitler kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan PCC kalsite ait tane boyut ve dağılımları Çizelge 4.6’da verilmektedir. Kalsitlerin temin edildikleri yere göre AY ismi ile adlandırılan bünyelerde tane boyut dağılımına göre isimlendirme yapılmıştır.

Çizelge 4.6. Mikronize (PCC) kalsit tane boyut dağılımları

Kalsit Kodu	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)
AY 215	0,74	2,52	10,08
AY 320	0,76	3,09	13,87
AY 540	0,85	5,75	27,86

Hazırlanan baz alınan reçeteye (STD) reçeteye %9 (ağı.) ilave edilerek 4 dakika süre ile öğütülmüştür. Burada amaç, çok düşük tane boyutuna sahip kalsit kullanılarak hazırlanan kompozisyonlarda bozunum reaksiyonunu incelemek ve karo pişirim süre ve sıcaklığına etkisini incelemektir.

4.3.3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

4.3.3.1. Teknolojik özellikler

Deneme kompozisyonlara ait teknolojik özellikler Çizelge 4.7’de verilmektedir. Hazırlanan bünyeler işletme tipi rulolu fırında 1140 °C/35 dk. süre

ile pişirilmiştir. Analiz edilen fiziksel özellikler kompozisyonların kalsit tane boyutu düştükçe pik pişirim sıcaklıklarının düştüğünü, ancak mikronize kalsit kullanılan bünyelerde fazla bir düşme gerçekleşmediğini göstermektedir. Küçük taneler için bozunum reaksiyonu ürün tabakasında hız kontrollü gerçekleşir (Terry 1995). Bu durumda karbondioksitin taşınacağı (difüze olacağı) mesafe, küçük taneler için ürün tabakasının fazla olması dolayısıyla artmaktadır. Bu da çok küçük kalsit tanelerinin bünye içinde bozunma reaksiyon hızının ortamın kısmi basıncı sınırlı difüzyon dikkate alınarak kararlı kalması olarak yorumlanabilir.

Çizelge 4.7. B ve AY kodlu deneme kompozisyonların teknolojik özellikleri

Teknolojik Özellik	Birim	Kompozisyonlar						
		STD	B91	B92	B93	AY2	AY3	AY5
Su emme	(%)	17,85	17,35	18,78	18,28	20,42	17,82	17,22
Pişme Küçülmesi	(%)	1,10	1,19	1,15	1,09	1,02	1,08	1,25
Kırılma Mukavemeti	(kg/cm ²)	29,46	22,40	23,47	24,64	22,17	21,75	29,80
Nem Genleşmesi	(%)	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Görünür Gözeneklilik	(%)	31,49	31,16	32,43	33,14	34,51	31,31	30,48
Görünen bağıl Yoğunluk	(gr/cm ³)	2,57	2,61	2,62	2,64	2,58	2,56	2,55
Renk Değerleri (Kromatik Koordinatlar)	<i>L</i>	67,68	74,72	74,99	75,13	73,01	73,12	73,25
	<i>a</i>	9,28	8,54	8,05	9,22	10,88	10,89	10,67
	<i>b</i>	17,40	18,54	20,26	19,08	22,48	22,94	22,33

Duvar karosu deneme bünyelerinin görünür gözenek ve yoğunluk değerleri incelendiğinde, tane boyutu düşük kalsit içeren bünyelerin düşen tane boyutuna karşılık kararlı bir artma veya azalma tespit edilememektedir. Bunun yerine, görünen bağıl yoğunluk değerleri ile mukavemet ilişkilendirilebilir. Yoğunluk değerleri, mukavemeti doğrudan etkilemektedir. Elde edilen değerler yüksek mukavemete sahip bünyelerin aynı zamanda B93 ve AY5 olduğunu göstermektedir. Kalsit tane boyutu düştükçe mukavemet değerleri artmaktadır. Bu durum, kalsitin bozunma reaksiyonun ve dolayısıyla bünyenin yoğunlaşmaya hızlı başlaması olarak yorumlanır (Çizelge 4.7).

Su emme ve görünür gözeneklilik değerleri ilişkilendirilerek incelendiğinde, birinde meydana gelen yükselmenin diğerini de doğru orantılı

olarak yükselttiğini doğrular nitelikte çıktığı görülmektedir. Ancak kalsit tane boyutuna bağlı olarak gözeneklilik ve su emme değerlerindeki kararlı artış, karbon dioksit çıkışı esnasında yapının kompaktlık (yoğunluk) derecesine bağlı olarak açık porozite miktarının da yüksek kalması olarak yorumlanmaktadır (Çizelge 4.7).

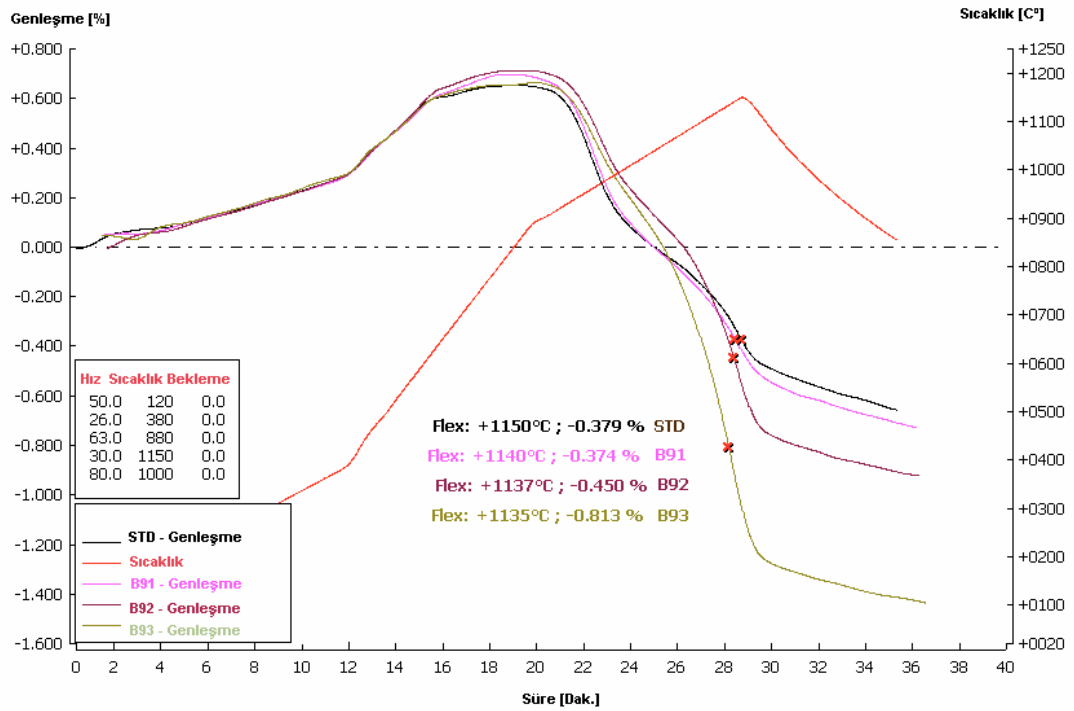
Deneme bünyelerde, belirgin bir küçülme davranışına rastlanmamıştır. En düşük küçülme değeri AY2 ve B93 kodlu bünyelerde görülmüştür. Çalışılan sıcaklık aralığının da düşük (1050-1100°C) olduğundan düşük küçülme oranının nedeni silika içeriği yüksek killerdir. Yoğunluk değerlerinde, çalışma sıcaklıkları ile orantılı olarak belirli bir değişim gerçekleşmemiştir. Aynı zamanda bünyelerden B93 kodlu bünyenin en yüksek yoğunluk değerine ve buna mukabil en düşük su emme değerine sahip olduğu görülmüştür. Bunun nedeni içerdiği kaolenin veya killerin, düşük tane boyutuna sahip kalsitin bozunum reaksiyonu esnasında gaz çıkışına olanak tanıyacak bir yapı oluşturması ve böylelikle porozitenin düşerek yoğunluğu arttırmasıdır.

4.3.3.2. Sinterleme davranışı

Deneme kompozisyonlara ait optik dilatometre ile belirlenen zamana karşılık küçülme oranları ve maksimum pişirim sıcaklığı değerleri Şekil 4.5 ve 4.6'da verilmektedir. Deneme kompozisyonlarda duvar karosu pişirim sürecinde yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kalsit bozunum reaksiyonu, düşük sıcaklıklara indirilerek pişirim süresi erken tamamlanmaya çalışılmaktadır. Seramik karolarda (porselen karo vb.) sinterleme hızının camsı faz ve viskozitesi ile kontrol edildiği bilinmektedir (Salem ve ark. 2007; Zanelli ve ark. 2004). Duvar karolarında camsı faz çok azdır, dolayısı ile sinterleme katı hal reaksiyonlarına göre gerçekleşmektedir. Burada etkin mekanizma tane sınır ve hacim yayınıdır (Woolfrey 1972; Maximenko 2004).

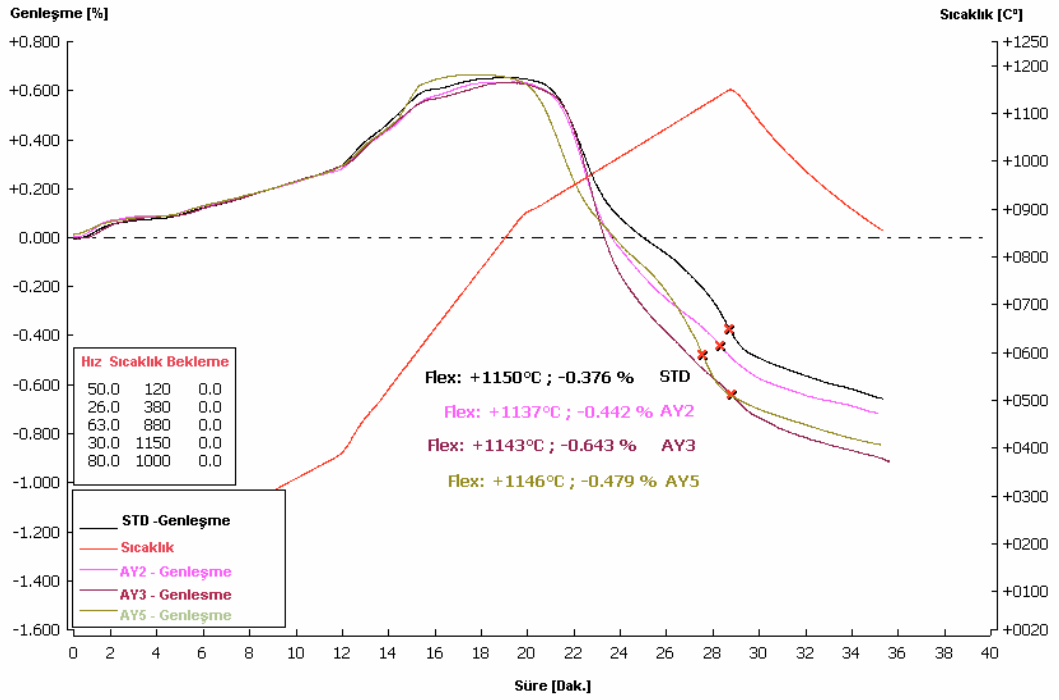
Düşük tane boyut dağılımına sahip kalsit ile bünye içinde kalsit tanelerinin reaksiyona girme kapasitesi artarak bozunum için gerekli ortam sağlanmakta ve kalsitin değişim (konversiyon) hızı artmaktadır. Bu nedenle bünyelerin maksimum pişirim sıcaklıklarında düşme gözlenmiştir.

Şekil 4.5'te B93 kodlu deneme bünye, standart bünye ve diğer bünyelere kıyasla en düşük tane boyutuna sahip kalsit içeren bünyedir ve maksimum pişirim sıcaklığı diğer bünyelere kıyasla çok daha düşüktür. Standart bünyeye kıyasla pik pişirim sıcaklığında yaklaşık 15°C düşüş gözlenmektedir. Bunun nedeni, düşük tane boyutuna sahip kalsitin bozunumunu tamamlayarak, bünyenin olgunlaşma noktasına düşük sıcaklıklarda ulaşılabilceğini ve bu sıcaklıkta pişirimin gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Ayrıca pişirim süresinde de istenilen sonuca ulaşılmıştır.



Şekil 4.5. STD ve B91, B92, B93 bünyelerinin gösterdikleri sinterleme davranışları

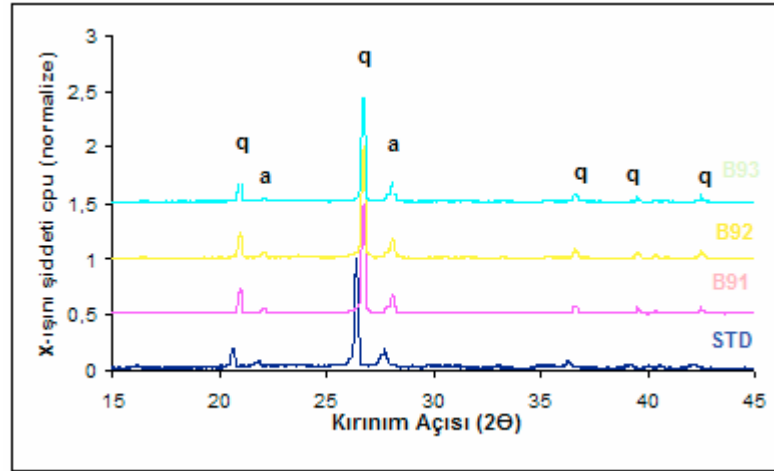
Şekil 4.6'da çalışılan bünyelerde en düşük tane boyut dağılımına sahip AY2 kompozisyonunun, en düşük pik pişirim sıcaklığına ulaştığı görülmektedir. Buna göre düşük tane boyut ve dar tane boyut dağılımı reaksiyon hızını arttırmakta ve düşük sıcaklıkta sinterlemeye olanak vermektedir. Burada etkin olan mekanizma katı hal reaksiyonlarıdır. Ancak çalışılan bünyelerde oluşan az miktarda camsı faz ile birlikte yapıda sinterleme başlamış durumdadır. Kalsiyum oksit, camsı fazın oluşumunu etkilemektedir.



Şekil 4.6. STD ve AY2, AY3, AY5 bünyelerinin gösterdikleri sinterleme davranışları

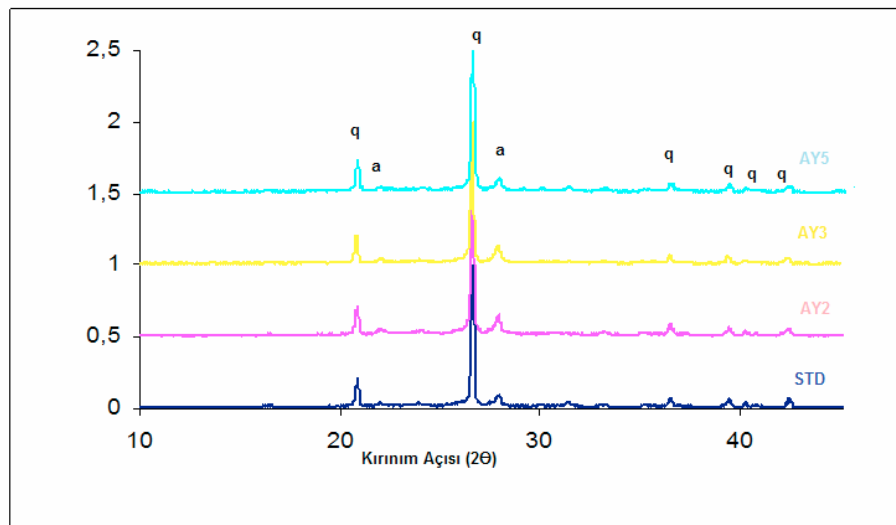
4.3.3.3. Faz analizi

Şekil 4.7'de B grubu bünyelerin karşılaştırmalı faz analizi eğrileri verilmiştir. Çalışılan reçetelerde gözlenen anortit fazı, katı hal reaksiyon sinterleme mekanizması ile kalsiyum oksit ve kaolenden gelen aluminasilikat ile reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Kalsit tane boyutunun anortit pik şiddetini belirgin olmamakla birlikte çok az arttırdığı tespit edilmiştir. Bu durum, tane boyutu düşük olan kalsitten serbest kalan kalsiyum oksitin reaksiyon kabiliyetinin artması ile açıklanabilir.



Şekil 4.7. STD ve B91, B92 ve B93 kodlu bünyelerin XRD paternleri (a: Anortit/Plajiyoklas, q: Kuvars)

Şekil 4.8’de AY grubu deneme bünyelerine ait faz analizi eğrileri verilmektedir. Buna göre kalsitin tane boyutunun azalması ile plajiyoklaz fazı (anortit, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) oluşumu, kalsiyum alümina silikat reaktifliğinin artışına bağlı olarak artmaktadır. Bu nedenle anortit pik şiddetinde standart bünnyeye kıyasla bir miktar artış gözlenmektedir. Kalsit tane boyutunun düşmesi ile artan reaksiyona girme kapasitesinin ve hızının artması ile kalsiyum oksit ve silisyum oksit reaksiyona girerek anortit oluşturmuştur.



Şekil 4.8. AY deneme kompozisyonlarına ait faz analizi (A: Anortit/Plajiyoklas, Q: Kuvars)

4.3.3.4. Isıl genleşme tayini

B grubu ve AY grubu bünyelere ait ısı genleşme katsayıları Çizelge 4.8’de verilmektedir. Deneme kompozisyonlarına ait ısı genleşme katsayıları birbirine ve standart bünyeye yakın çıkmıştır. Bünye ile sır genleşme katsayılarının uyumu gözetildiğinde elde edilen değerlerin geleneksel duvar karolarının ısı genleşme katsayısı değerlerine uygun olduğu görülmüştür. Kalsitin tane boyutunun azalmasıyla birlikte, ilgili bünyelerin ısı genleşme katsayıları azalmaktadır. Karbonat ihtivasının genleşme katsayısında artışa neden olduğu bilinmektedir (Anonim 2002a). Burada ısı genleşme katsayısındaki azalmanın kalıntı kuvars miktarının azalmasına bağlı olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. Kalsitin tane boyutunun düşük olduğu B91 ve AY5 kodlu bünyelerde ısı şok direnci yüksektir.

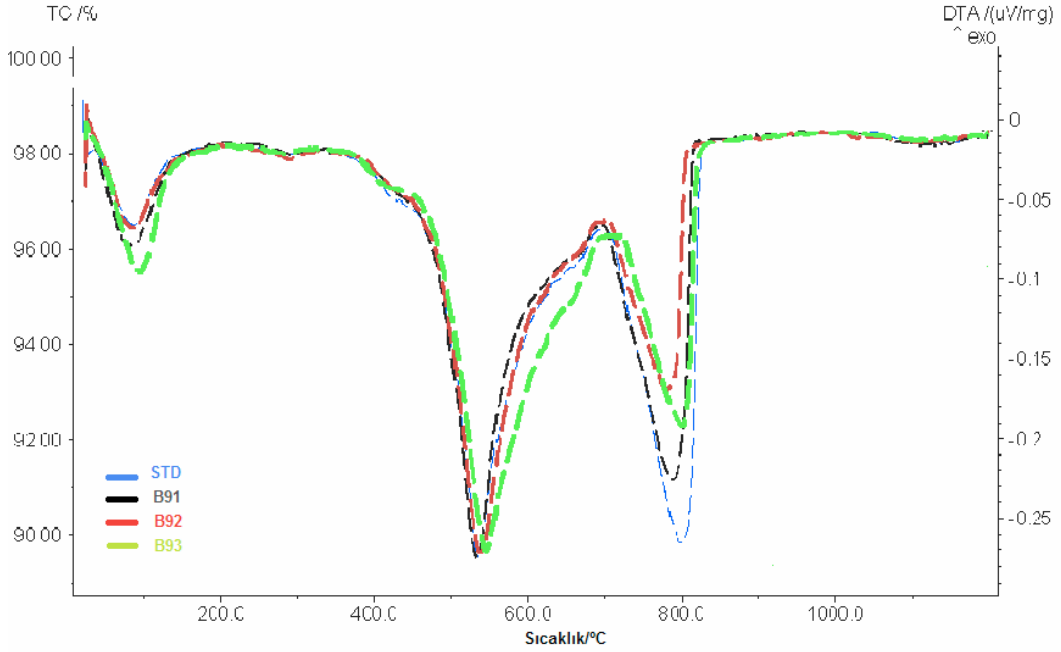
Çizelge 4.8. B grubu ve AY grubu deneme bünyelerin ısı genleşme katsayıları

Bünye Adı	$\delta \cdot 10^{-3} / ^\circ\text{C}^{-1}$
	$\delta_{25-600\text{ }^\circ\text{C}}$
STD	6,98
B91	7,54
B92	7,40
B93	7,01
AY2	7,03
AY3	7,92
AY5	7,89

4.3.3.5. Isıl davranış analizi

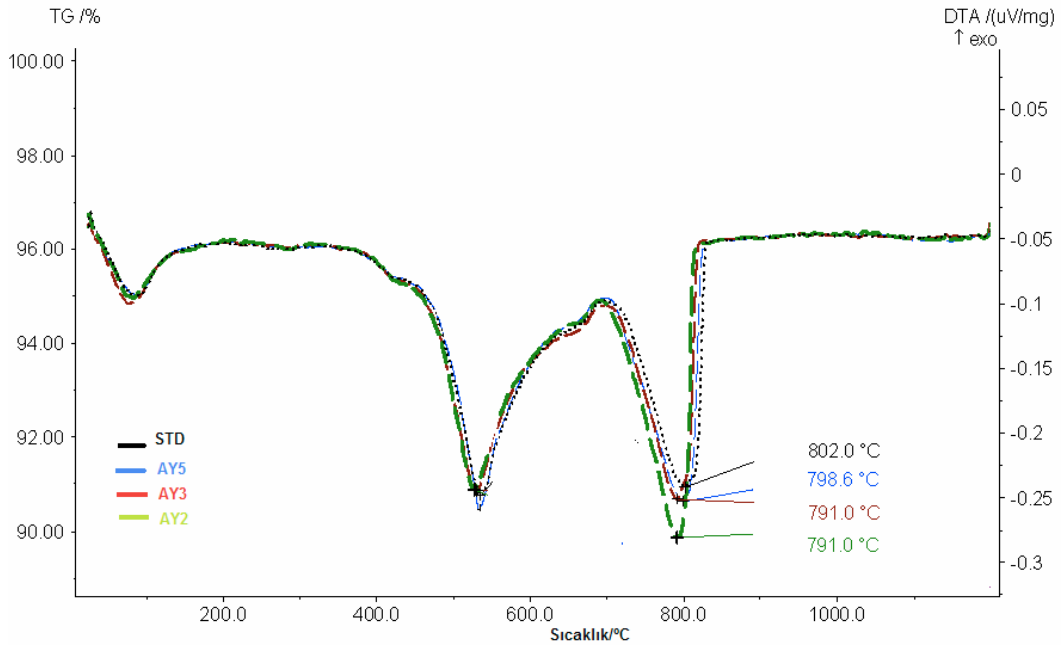
Çalışılan bünyelere ait ısı davranışların karakterizasyonu kıyaslamalı diferansiyel ısı analiz eğrileri ile verilmektedir (Şekil 4.9 ve Şekil 4.10). Şekil 4.9’da kalsit bozunum reaksiyonunu gösteren ikinci endotermik pik sıcaklığında B grubu bünyelerden B91 ve B92’de standart bünyeye kıyasla bir miktar düşme görülmektedir. Ancak aynı durum B93’te gerçekleşmemiştir. Sıcaklık derecelerinde meydana gelen bu değişiklik, kalsit bozunum reaksiyon sıcaklığında herhangi belirgin bir düşme gerçekleşmediğini göstermektedir. Bunun nedeni,

kalsitin azalan tane boyutunun kendi halindeki ısı iletim kapasitesinin bünyedeki diğer bileşenlerin konsantrasyonu dolayısı ile artış göstermemesidir.



Şekil 4.9. B grubu deneme kompozisyonlarına ait TG-DTA analizi

Şekil 4.10'da AY grubu deneme bünyelere ait ısı analiz eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Kompozisyonlara ait TG eğrilerinden artan sıcaklıkla birlikte kütle kayıpları olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak DTG eğrilerinde üç karakteristik endotermik pik gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla fiziksel suyun kaybı (76-79°C), kaolenin metakaolene dönüşümü (534-545°C) ve kalsit bozunumu (782-788°C) sonucunda oluşan piklerdir. Kullanılan kalsitin tane boyutu incelidikçe kalsit bozunumunu temsil eden pikler daha keskin hale gelmektedir. Bunun nedeni, bünyeyi oluşturan ve belli bir tane boyutunda olan granüllerin ısı iletim kabiliyeti ve test esnasındaki ısıtma hızıdır. Ayrıca diferansiyel sıcaklık değerlerine bakıldığında reaksiyon sıcaklığı 802°C iken 791°C civarına düşmektedir. Bu durum, çalışmanın amacı olan reaksiyonun düşük sıcaklıklarda ve daha erken başlamasının gerçekleşmesi demektir. Elde edilen sıcaklık değerlerine bakıldığında 11°C'lik düşmenin, karo pişirim sürecine olumlu etkisi yanında, kalsit öğütme sürecinden kaynaklanan maliyet artışı ve süre kaybı da değerlendirilmelidir.

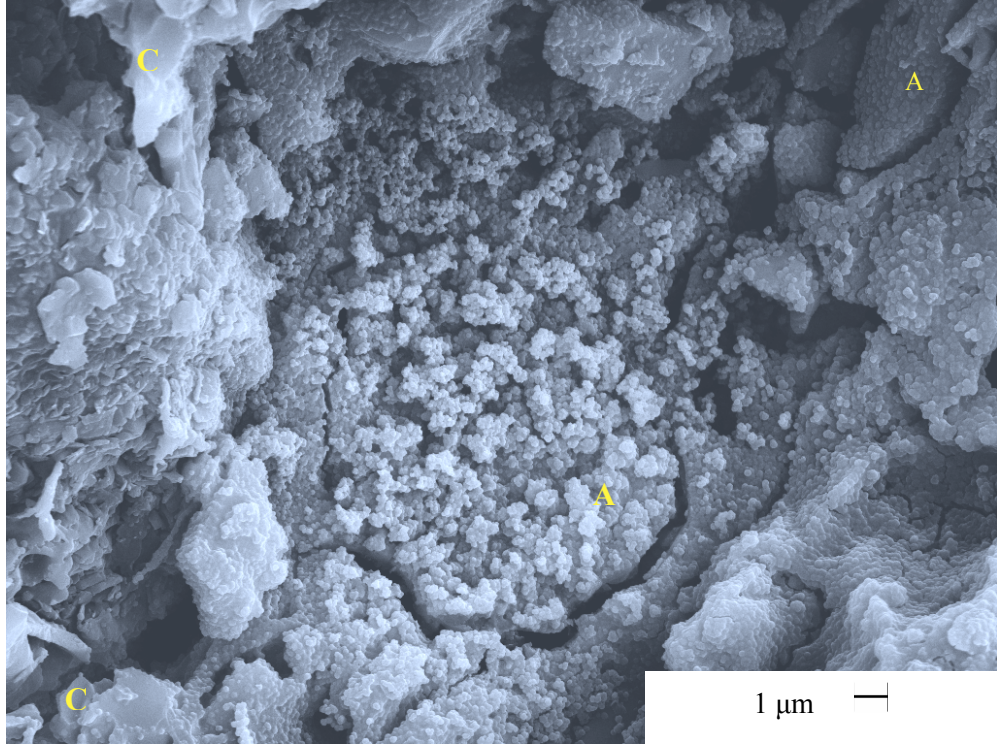


Şekil 4.10. AY grubu denemelere ait TG-DTA analizi

4.3.3.6. Mikroyapısal karakterizasyon

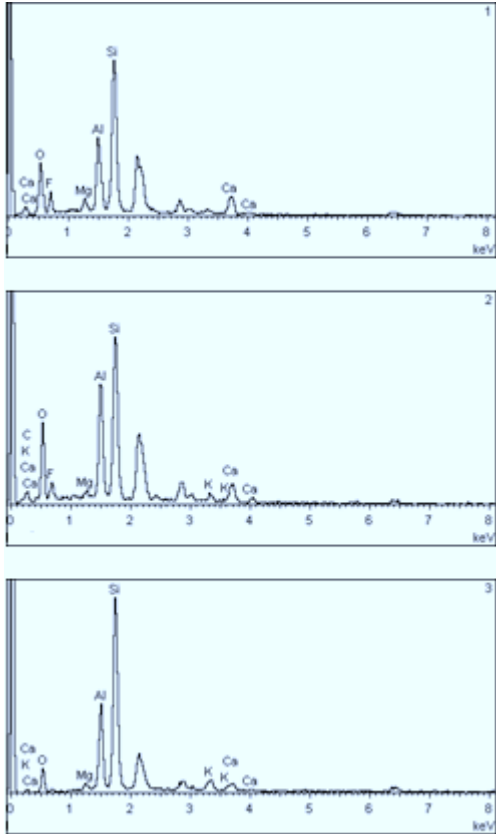
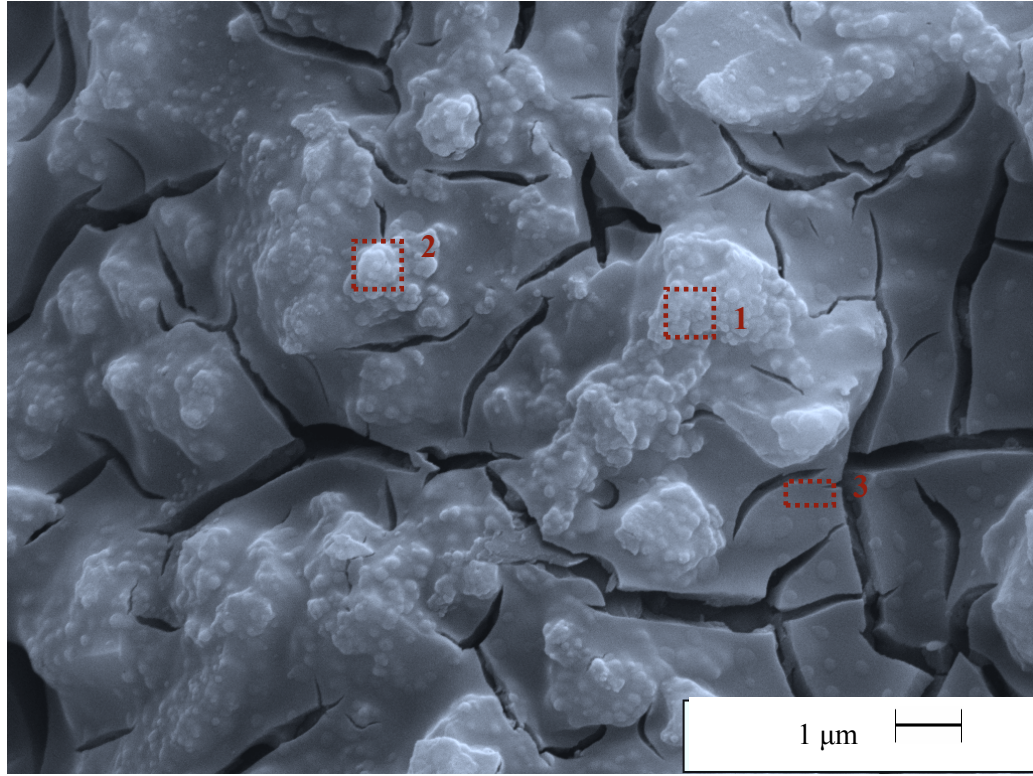
Şekil 4.11’de standart duvar karosu bünyesinden alınan ikincil elektron görüntüsünde belirgin küresel şekilli anortit, kuvars ile birlikte bulunmaktadır. Kuvars ve anortitin bir arada bulunduğu bölgede ısı genleşme farklılıkları, taneciklerin etrafında çatlaklar oluşturmaktadır. Kuvars tane sınırlarında teşekkül eden anortit varlığı çoğunlukla uzun mikroçatlaklarla beraberdir. Daha önceden yapılan çalışmalar, bu yorumu doğrulamaktadır (Zauberas ve ark. 2002; Chandra 2004).

Dağlanmış kırık yüzeyden elde edilen görüntüde camsı fazlar ve anortit bakımından yoğun bölgeler görülmüştür. Ayrıca ilgili bölgeden alınan ayrıntılı EDX analizi sonucu da tablo halinde verilmiştir. İşaretlenmeyen pikler kaplamadan (Au, Pd) gelmektedir. Belirlenen anortit kristallerinin boyutlarının farklı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, anortit kristalleri, yeni oluşan anortit kristalleri tarafından çevrelenmektedir. Mikroyapı görüntüleri değerlendirildiğinde, düşük sıcaklıkla beraber katı hal reaksiyonlarının gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 4.11. STD kompozisyonuna ait dağlanmış kırılma yüzeyinden elde edilen SEM görüntüsü

Şekil 4.12’de B92 kodlu bünyenin dağlanmış kırık yüzeylerinden elde edilen ayrıntılı SEM ve EDX analizleri verilmiştir. Elde edilen analiz sonuçları, görüntülerde belirtilen gri renkli ve yuvarlak şekilli kristallerin bünyede başlangıçta da mevcut olan anortit fazına ait olduğunu göstermektedir. 3 numaralı bölgeden alınan ayrıntılı EDX analizi sonucunda alüminyum silikaca zengin bu bölgenin standart bünyenin camsı faz bölgesine benzediği belirlenmiştir. Bu analizler sonucunda tespit edilen az miktardaki diğer alkali oksitler, kullanılan killerin düşük miktardaki alkali içeriğinden kaynaklanmaktadır. Kuvars taneleri anortit kristallerine gereksinimi azaltarak kristal boyut ve dağılımında belirgin bir değişime neden olmaktadır. Ayrıca kuvars tanelerinin çevresinde bulunan çatlaklar, ısı genleşme farklılıklarından kaynaklanmıştır. Serbest kuvars, sahip olduğu yüksek ısı genleşme katsayısı dolayısı ile ısıtma ve soğutma esnasında farklı hacimsel genleşmeye ve sonrasında küçülmeye yol açmıştır. Bu reaksiyonlar, tane çevrelerinde görülen belirgin çatlaklara neden olmuştur.



Oksit (1. bölge)	(% ağı.)
MgO	3,56
Al ₂ O ₃	22,71
SiO ₂	65,06
K ₂ O	-
CaO	8,67

Oksit (2. bölge)	(% ağı.)
MgO	1,69
Al ₂ O ₃	29,60
SiO ₂	59,68
K ₂ O	1,87
CaO	7,17

Oksit (3. bölge)	(% ağı.)
MgO	1,84
Al ₂ O ₃	21,61
SiO ₂	70,47
K ₂ O	3,15
CaO	2,92

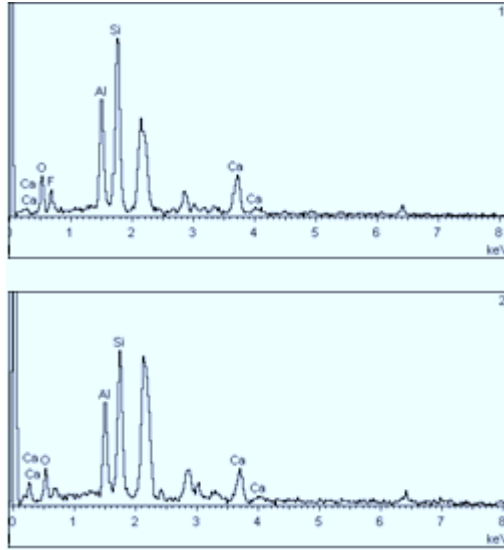
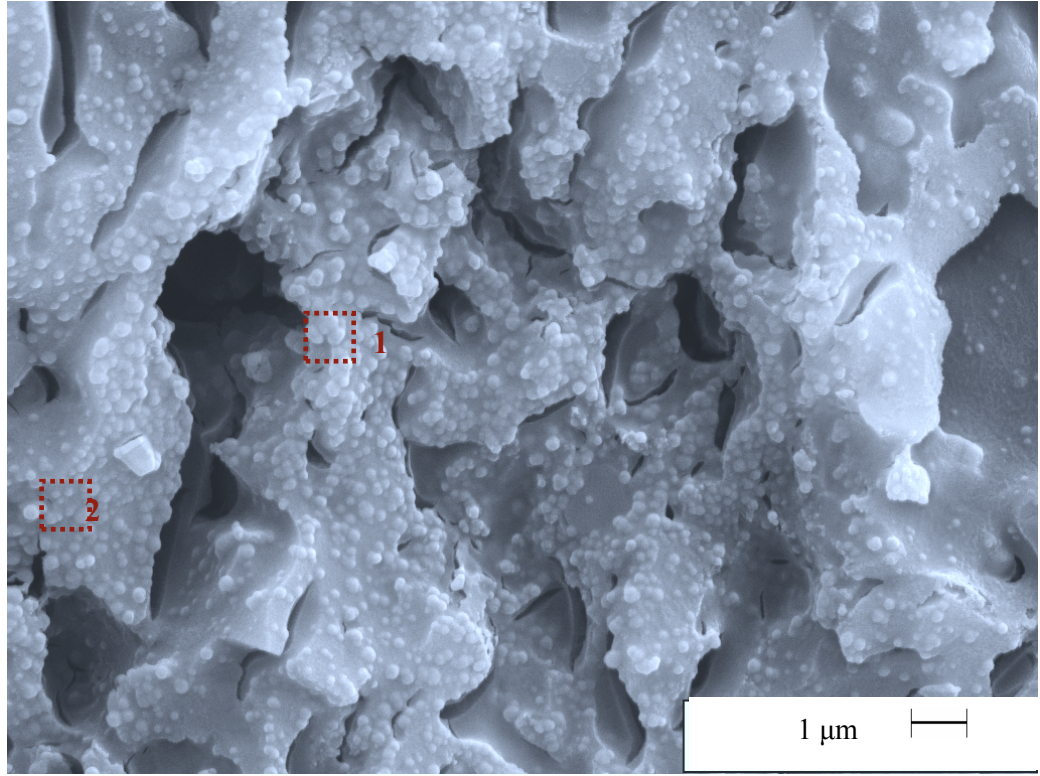
Şekil 4.12. B 92 kompozisyonuna ait SEM görüntüsü ve ayrıntılı EDX analizi

Şekil 4.13'te B93 kodlu bünyeye ait ayrıntılı SEM ve EDX analizi verilmiştir. 1 ve 2 nolu açık gri renkli ve yuvarlak şekilli kristal faz bölgelerinden alınan EDX analizi sonuçlarının benzer olduğu ve yapıda bulunan anortit fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Pişirim sıcaklıkları olan 900-1000°C'lik sıcaklık aralığı değerlendirildiğinde, anortit oluşumunun gerçekleştiği bu sıcaklık aralığında, çekirdekleşme (nükleasyon) merkezleri bulunuyor ise, anortit kristal büyümesi daha kolay gerçekleşmektedir. İncelenen bölgede, kalıntı kuvars miktarının az olduğu görülmüştür. Böylece bu sıcaklık aralığında belli bölgelerde çekirdekleşme başlangıcı gerçekleşmiştir.

850-900°C sıcaklık aralığında bozuna killer ortamdaki kalsiyum silikat ile reaksiyona girerek camsı faz kompozisyonunda anortite benzer bir faz oluştururlar. Sıcaklıkla beraber bu faz artarak kristallerin ağı haline gelmektedir. İncelenen bünyelerde de, küresel şekilli anortit kristalleri, prizmatik görünümlü kristallere bağlanmışlardır. Burada, kristal boyutu açısından değerlendirildiğinde iki farklı boyutta anortit kristalinden söz edilmelidir. Bunlar; küçük kristaller (ortalama 0,5x1 µm) ile daha gelişmiş kristal şekle sahip daha büyük küresel kristaller olarak ayırt edilebilir.

Şekil 4.14'te AY2 kodlu bünyenin ayrıntılı SEM incelemesi verilmektedir. AY kodlu deneme bünyelerden alınan ikincil elektron görüntülerinde küresel anortit kristalleri olduğu görülmektedir. Bunu EDX verileri doğrulamıştır. Küresel anortit kristallerinin bir arada ve yoğun olarak bulunması ile literatürde ipliksi şekilli (*rope-like*) olarak tabir edilen bu kristaller bünyede bazı bölgelerde yoğun olarak bulunmaktadır.

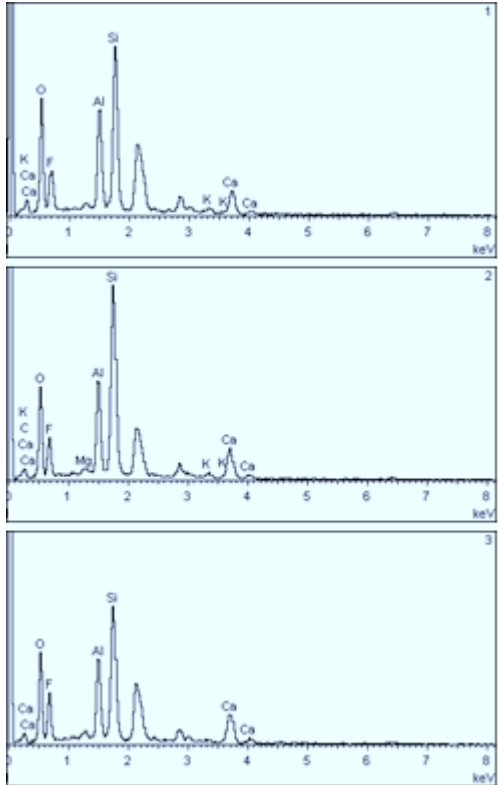
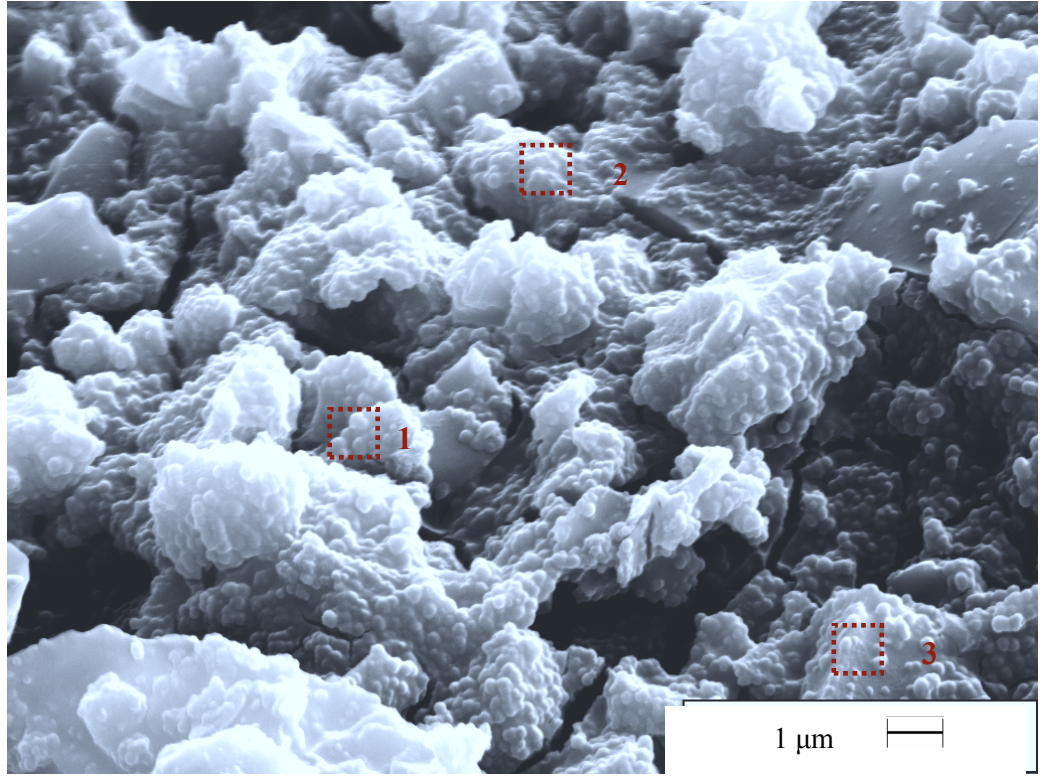
Kalsit tane boyutu azalmasına bağlı olarak reaktifliğin arttığı düşünülmektedir. Ancak bu, katı hal reaksiyonu ile yoğunlaşmanın gerçekleştiği bünyeler için belli bir düzeyde gerçekleşmektedir. Bunun nedeni, kalsit tane boyutundan ziyade ortam koşullarıdır. Taşınma ve difüzyon ile gerçekleşen sinterleme, kısıtlı kalmakta ve kristal anortit miktarının artmasına engel teşkil etmektedir (Şekil 4.14).



Oksit (1. bölge)	(% ağı.)
Al ₂ O ₃	26,53
SiO ₂	59,83
K ₂ O	-
CaO	13,64

Oksit (2. bölge)	(% ağı.)
Al ₂ O ₃	28,30
SiO ₂	58,03
K ₂ O	-
CaO	13,67

Şekil 4.13. B 93 kompozisyonuna ait SEM görüntüsü ve ayrıntılı EDX analizi



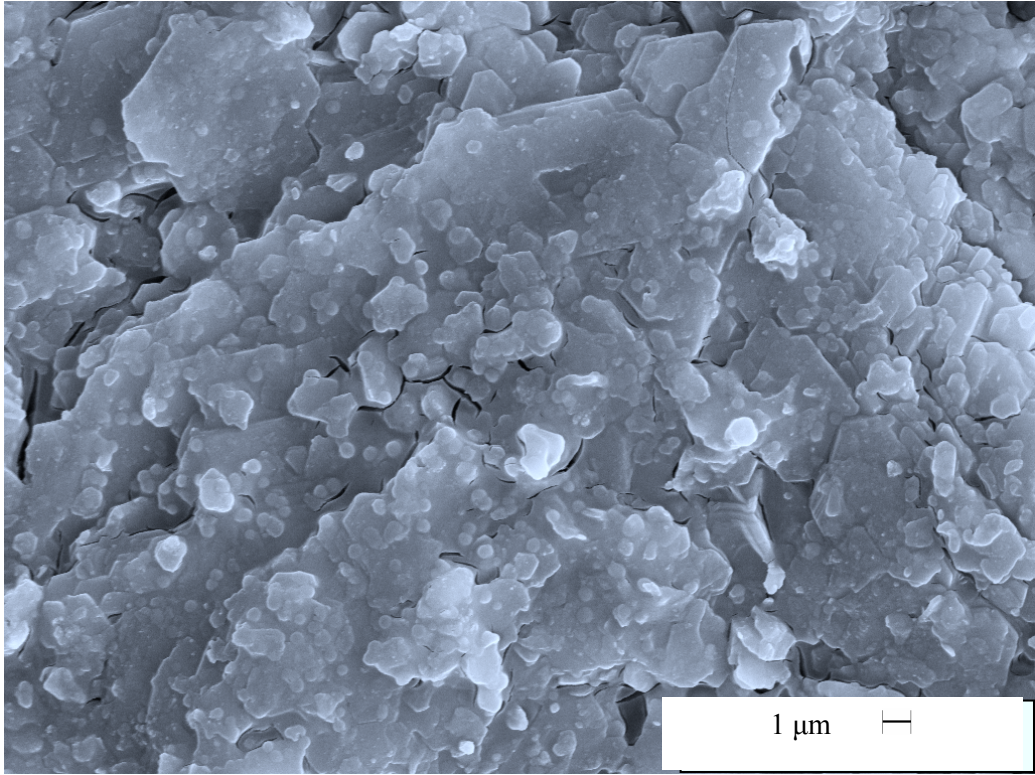
Oksit (1. bölge)	(% ağı.)
Al ₂ O ₃	27,36
SiO ₂	61,82
K ₂ O	1,45
CaO	9,37

Oksit (2. bölge)	(% ağı.)
MgO	1,17
Al ₂ O ₃	23,64
SiO ₂	63,69
K ₂ O	1,25
CaO	10,25

Oksit (3. bölge)	(% ağı.)
Al ₂ O ₃	26,78
SiO ₂	59,11
K ₂ O	-
CaO	14,12

Şekil 4.14. AY2 kompozisyonuna ait SEM görüntüsü ve ayrıntılı EDX analizi

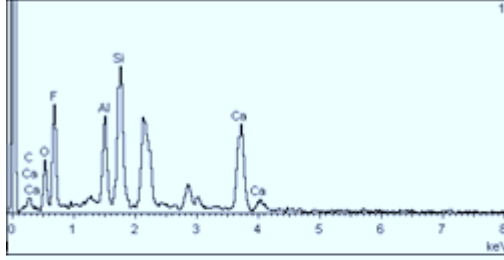
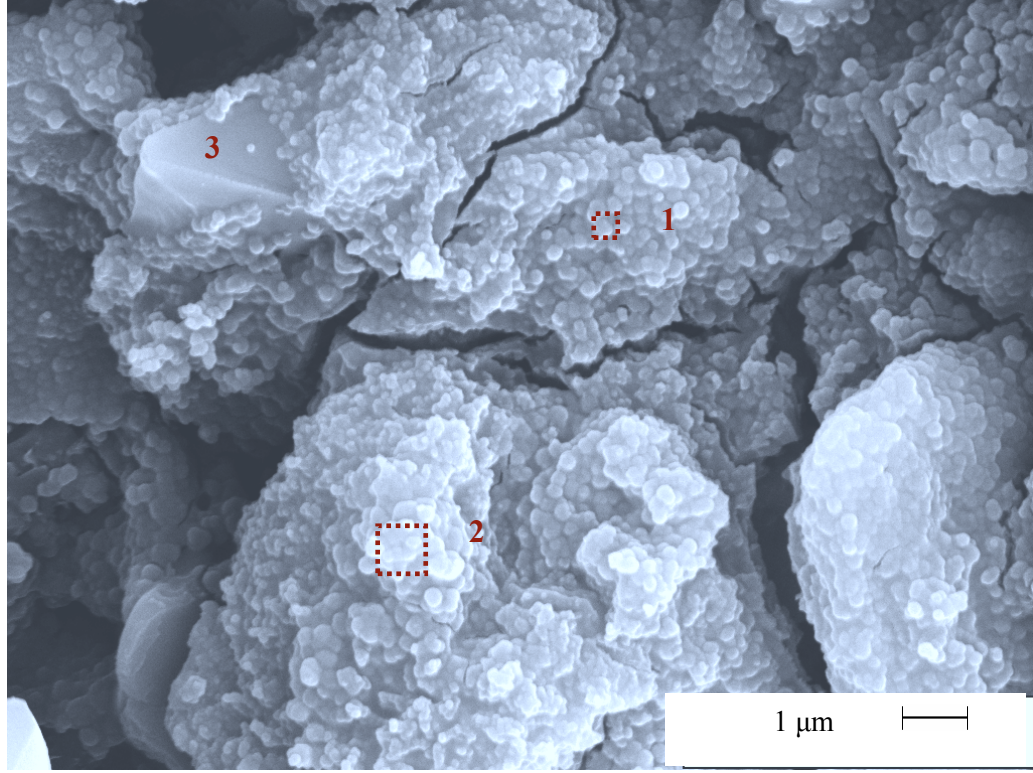
Şekil 4.15'te AY3 kodlu bünyenin dağlanmış kırık yüzeylerinden elde edilen SEM analizi verilmektedir. Silika ve alüminaca zengin bölgelerin üzerinde açık gri yuvarlak bölgelerde anortit kristallerinin oluşum aşamasında olduğu gözlenmektedir. Bu bölgelerde kalıntı kuvars olarak belirgin halde bulunan bölgelerin çevresinde çatlak oluşumu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, ısı genleşme farklılıklarıdır. AY3 kodlu bünyede, diğer bünyelerden farklı olarak anortit kristallerinin farklı şekilde büyüdüğü görülmektedir. Bu kristaller yuvarlak şekillerden ziyade, büyük boyutlu ve prizmatik şekle yakındırlar. Ancak tam anlamıyla bir ağ oluşturdıkları söylenemez. Silika bakımından zengin bir bölgede kristaller oluşumuna devam etmektedir.



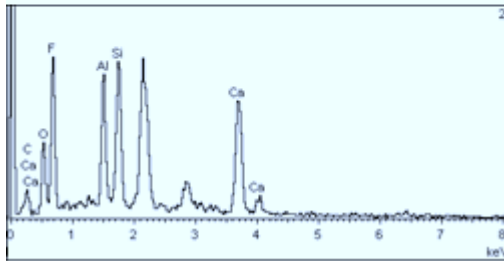
Şekil 4.15. AY3 kodlu deneme kompozisyonlara ait SEM görüntüleri

Şekil 4.16'da AY5 kodlu bünyeye ait ayrıntılı mikroyapı incelemesi ve EDX analizi verilmektedir. Buna göre küresel şekilli görülen fazların EDX analizi sonuçlarına göre kalsiyum alüminyum silikaca zengin bir bileşime sahip olduğu, anortit fazı olmasını desteklemektedir. İlgili 1 ve 2 numaralı bölgelerde açık renkli

görülen küresel şekilli anortit fazı ile birlikte şekilde gri olarak görülen 3 numaralı bölgelerin kalıntı kuvars olduğu literatüre dayalı olarak bilinmektedir.



Oksit (1. bölge)	(% ağı.)
Al_2O_3	22,83
SiO_2	46,63
K_2O	-
CaO	30,54



Oksit (2. bölge)	(% ağı.)
Al_2O_3	26,84
SiO_2	40,00
K_2O	-
CaO	33,16

Şekil 4.16. AY5 kompozisyonuna ait SEM görüntüsü ve ayrıntılı EDX analizi

Şekil 4.15 ile Şekil 4.16'dan AY3 ile AY5 kodlu deneme reçetelerin dağlanmış yüzeylerinden alınan ikincil elektron görüntüleri ile EDX analizleri değerlendirildiğinde AY5 kompozisyonda belirgin olan küresel şekilli anortit kristallerinin AY3 kodlu kompozisyonda daha az küresel, fakat daha prizmatik şekle yakın olduğu gözlenmiştir. Daha düşük kalsit tane boyutuna sahip AY3 kodlu bünyede, meydana gelen anortit kristallerinin net olarak küresel şekle gelemeyen engellendikleri ve bunun nedeninin de ortamda mevcut kalıntı kuvars olduğu düşünülmektedir. Literatürde yapılan çalışmaların sonuçları, bu yorumu desteklemektedir (Ibanez ve ark. 2002).

4.4. Borik Asit (H_3BO_3) ilavesinin etkisi

4.4.1. Reçete geliştirme çalışmaları

Borik asit, sıvı faz eşliğinde sinterlenen seramik karo bünyelerde viskoziteyi düşürmekte ve vitrifikasyonu kolaylaştırmaktadır. Duvar karolarında kullanım denemelerinin temel amacı, az miktarda sıvı faz eşliğinde gerçekleşen pişirim esnasında, belirli oranlarda kullanmak suretiyle pişirim sıcaklığını düşürmek ve/veya pişirim süresini kısaltmaktır. Borik asitin ergitici özelliğinden yararlanmak istenmiştir.

Daha önceden yapılan çalışmalarda borik asitin, kullanım oranına bağlı olarak bünye hazırlama aşamasında belli bir orana kadar çamurun reolojik özelliklerine olumsuz etkisi olmadığı ve pişirim sıcaklıkları ile nihai özellikler üzerine olumlu etkisi olduğu bilinmektedir (Bölüm 3.5.2.4). Bu nedenle deneme duvar karosu bünyelerinde borik asit kullanım oranları %1'den daha düşük miktarda olacak şekilde reolojik özelliklere olumsuz etkisi üzere denemeler yapılmıştır. Bünye kompozisyonlarına %0,3, %0,6 ve %0,8 oranlarında H_3BO_3 (Borik Asit) ilave edilerek deneme reçeteler (A grubu) oluşturulmuştur. Çizelge 4.9'da deneme bünye kodları ve ilave borik asit oranları verilmektedir.

Çizelge 4.9. A grubu deneme kompozisyonları

Reçete Kodu	Asit Borik (% ağı.)
STD	-
A1	0,3
A2	0,6
A3	0,8

4.4.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

4.4.2.1. Teknolojik özellikler

Çizelge 4.10'da deneme kompozisyonların yapılan testler sonucunda elde edilen fiziksel ve teknolojik özellikleri verilmiştir. Deneme reçetelerden elde edilen sonuçlara göre en uygun asit borik oranının ortalama %0,3 (ağı.) civarında

olmasının bünyelerin nihai teknik özellikleri bakımından daha avantajlı olacağı sonucuna varılmıştır. Elde edilen mukavemet değerleri, standart bünyeye yakın çıkmıştır. Ancak bir miktar azalma gözlenmiştir. Yapılan çalışmalardan borik asit ilavesinin daha çok ham mukavemet değerlerinde bir yükselme sağladığı bilinmektedir (Bölüm 3.5.2.1). Ancak, literatür çalışmaları ile kıyaslandığında daha önceden yapılmış çalışmalarda pişme mukavemetinde herhangi bir düşme görülmemiştir.

Deneme bünyelerde gözlemlenen mukavemet azalması, bünyede bulunan kapalı por miktarı ile ilgilidir. Borik asitin yüksek buhar basıncı, duvar karosu pişirim sıcaklığı ve süresi göz önünde bulundurulduğunda bünyede pişirim esnasında meydana gelen gaz çıkışını engellemek suretiyle poroziteye arttırmış, bu da mukavemet değerlerinin düşmesine yol açmıştır.

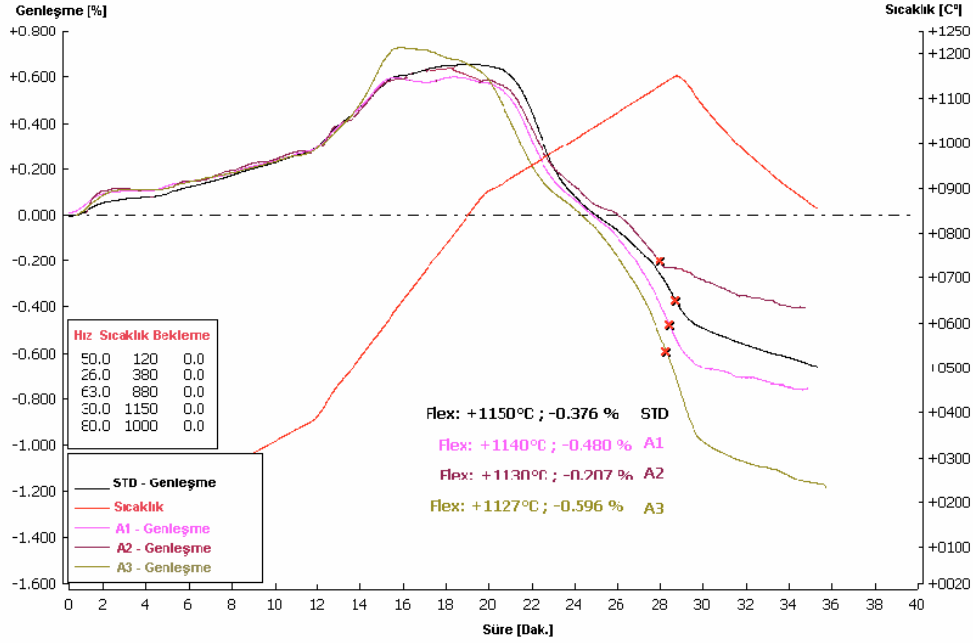
Çizelge 4.10. A grubu deneme kompozisyonlarına ait teknolojik özellikler

Bünye Kodu	Pişme Küçülmesi (%)	Su Emme (%)	Mukavemet (N/mm ²)	Nem Genleşmesi (%)	Renk Değerleri (Kromatik Koordinatlar)		
					<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
STD	1,16	18,81	12,10	0,60	72,48	10,06	20,45
A1	1,21	19,20	10,26	0,64	61,67	9,81	15,58
A2	1,01	19,24	8,14	0,66	63,51	10,43	16,70
A3	1,59	19,22	9,08	0,62	64,30	9,75	16,35

4.4.2.2. Sinterleme davranışı

Şekil 4.17’de deneme kompozisyonların belirlenen pişirim döngüsüne göre gösterdikleri pişirim davranışlarının analizi standart bünye ile kıyaslamalı olarak verilmiştir. Bu eğrilerden sinterlemenin en hızlı meydana geldiği sıcaklık değerlerinin standart bünye için 1150°C, A1 kodlu bünye için 1140°C, A2 için 1130°C ve A3 kodlu bünye için 1127°C olduğu belirlenmiştir. %0,3 borik asit ilave edilen bünyenin tepe sıcaklığının standart bünye pik (*flex*) pişirim sıcaklık değerinden 10°C daha düşük olduğu; %0,8 borik asit ilave edilen bünyenin ise pik sıcaklık değerinin standart değerden 20-25°C daha düşük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, en hızlı sinterlemenin A3 kodlu bünye ile gerçekleştiğini söylemek

mümkündür. Ayrıca, grafikten anlaşılabacağı üzere küçölme miktarı diğör bünyelere oranla daha yüksek olup, pişme küçölmesi test sonuçlarını doğrular niteliktedir.

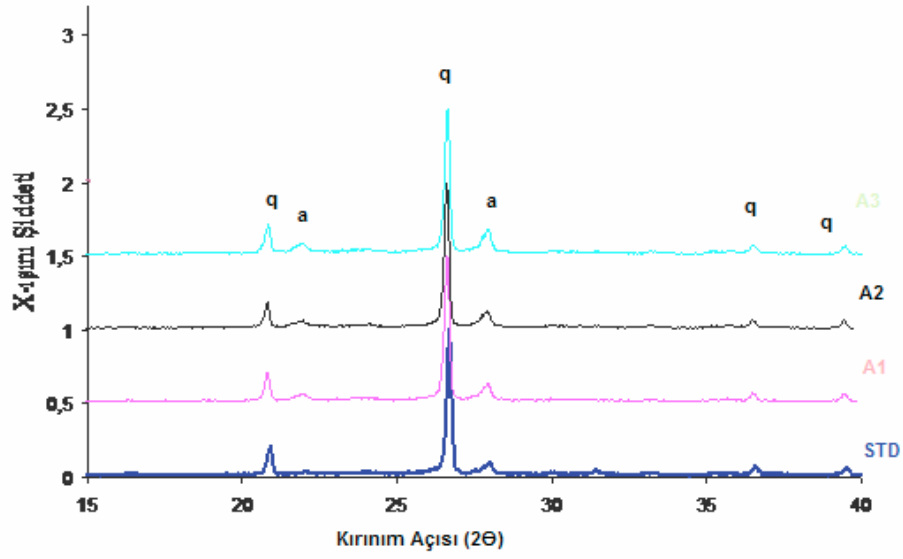


Şekil 4.17. STD ve A grubu bünyelere ait dilatometre eğrileri

Seramik karolarda pişme küçölmesi değeri oldukça önem arz eder. Literatürde daha önceden yapılmış olan yer ve porselen karo çalışmalarında, bünyeye ilave edilen borik asidin camsı fazın miktarını arttırdığı ve/veya viskozitesini düşürdüğü bilinmektedir (Kara ve ark. 2006; Kurama ve ark. 2007). Bu çalışmada, standart bünyeye göre daha fazla olduğu gözlenen pişme küçölmesi değeri, bünyeye ilave edilen borik asidin kompozisyonlarda oluşan az miktardaki camsı fazın miktarını arttırması dolayısıyla olduğu düşünülmektedir.

4.4.2.3. Faz analizi

Pişmiş duvar karosu bünyelerdeki kristalin fazların tespiti için XRD ile elde edilen görüntüler Şekil 4.18 'de verilmiştir. Duvar karosu üretimlerinde pişirim süresinin kısa olması ve tepe sıcaklıklarının düşük olması sebebiyle sistemde bol miktarda ana faz olarak kalıntı kuvars görölmektedir. Bunun yanında, anortit tespit edilmiştir.



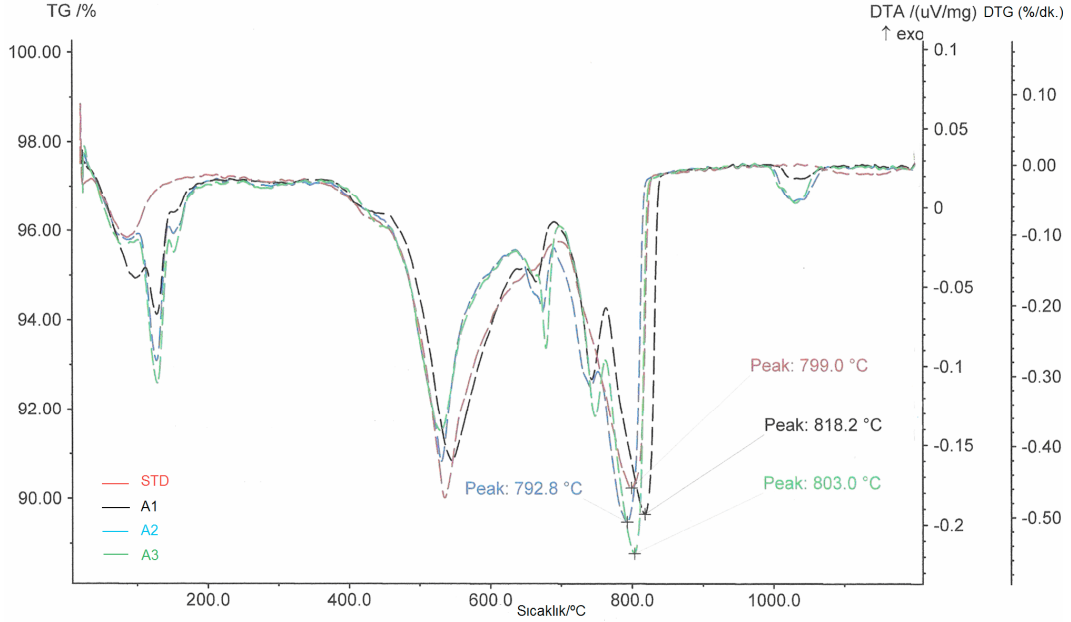
Şekil 4.18. Standart ve A grubu bünyelerle ait kıyaslamalı temsili XRD analizleri (a:anortit; q: Kuvars)

Geleneksel duvar karosu üretimlerinde genellikle kalsiyum karbonat ihtiva eden mermer tozu, talk, dolomit gibi hammaddeler kullanılır. Kalsiyum karbonat, sıvı faz oluşumunu tetikleyen reaksiyonları düzenlemektedir. 800-900°C arasında kalsiyum karbonat bozunması ile kalsiyum oksit meydana gelir. Kalsiyum karbonat sistemdeki amorf fazla (metakaolen) reaksiyona girmektedir. Sonuç olarak, gehlenit ve anortit gibi kristal fazlar oluşmaktadır. Şekil 4.18’de borik asit ilavesinin oluşan anortit fazının pik şiddetinin arttırdığı görülmektedir.

4.4.2.4. Isıl analizi

%0,3-0,8 oranında borik asit ilaveli denemelerin pişirim rejimi uygulamalarına ait kıyaslamalı TG-DTA analizi Şekil 4.19’da verilmiştir. Standart bünnyeye kıyasla deneme bünyelerden özellikle %0,3 borik asit ilave edilen bünnyede dekompozisyon sıcaklığının üst sıcaklıklara ötelendiği görülmektedir. Bu durum, borik asit ilavesinin kalsiyum karbonat bozunumunun gerçekleşme sıcaklığını olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Ancak %0,8 borik asit ilaveli bünyelerde bu sıcaklık değeri standart bünnyeye göre yüksek çıkmıştır. Kalsitin değişim (konversiyon) derecesinin düşük olduğu düşünülmektedir. Kalsitin dekompozisyon reaksiyonu hızı, kullanılan borik asit nedeni ile düşmekte

ve karbondioksit difüzyon hızının, borik asit ihtiva eden ortama bağlı olarak yavaşlamaktadır.



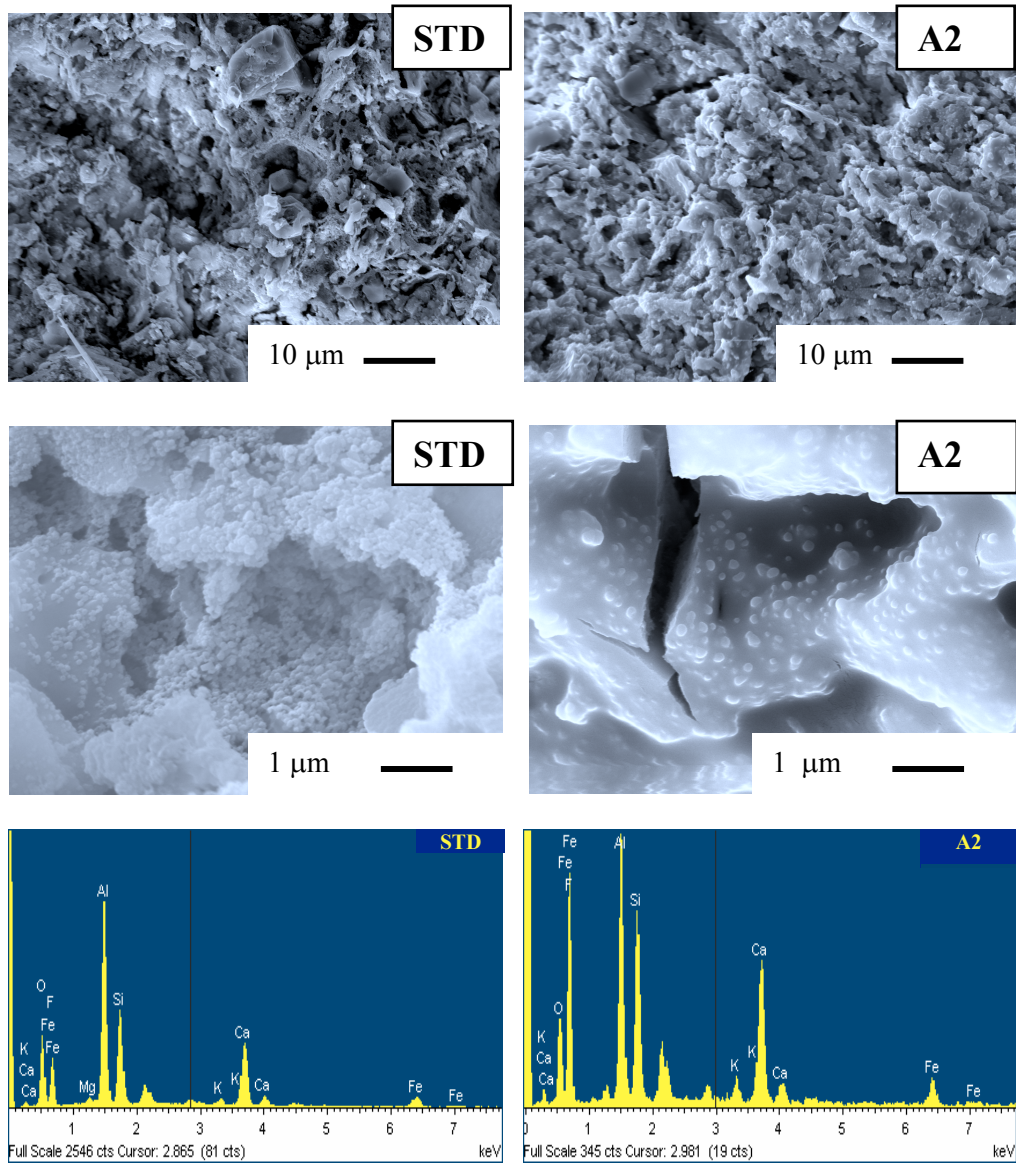
Şekil 4.19. A grubu bünyelerine ait DTG eğrileri

4.4.2.5. Mikroyapı karakterizasyonu

Standart ve borik asit katkılı bünyelerin dağlanmış kırık yüzeylerinden elde edilen ikincil elektron görüntüleri ve EDX analizleri Şekil 4.20’de verilmektedir. %0,6 borik asit katkılı bünyenin standart bünyeye kıyasla daha fazla sinterlendiği ve her iki bünyede de küresel şekilli kristallerin mevcudiyeti tespit edilmiştir. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda küresel şekilli kristallerin anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) kompozisyonuna yakın olduğu ifade edilmiştir. İşaret edilen noktalara yapılan EDX analiz sonuçlarına göre söz konusu bölgede oluşan kristaller kalsiyum, alüminyum, oksijen ve silika içermekte olup; mevcut literatürdeki çalışma sonuçları ile paralellik arz etmektedir (Kara ve ark. 2006).

Standart ve A2 kodlu bünyenin kıyaslamalı dağlanmış kırık yüzey elektron mikroskobu görüntülerinden küresel şekilli anortit kristalleri belirgin olarak tespit edilmiştir. Ancak, boyutsal açıdan değerlendirildiğinde aralarında

fark olduğu anlaşılmaktadır. Standart bünyede tam küresel halde oluşmuş anortit kristalleri, belirgin ve büyük (ortalama $0,5\mu$) iken A2 kodlu bünyede bu, biraz daha büyüktür (ortalama $0,3\mu$). Bunun nedeni, borik asitin, anortit oluşum sıcaklığını düşürmesidir. Oluşan kristaller daha incedir. Ayrıca daha yoğun bir bünye elde edildiği Şekil 4.20'den anlaşılmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar daha önce literatürde yapılan çalışmalar ile paralel çıkmıştır (Kavalcı ve ark. 2008; Mergen ve Aslanoğlu 2003; Mergen ve ark. 2004).



Şekil 4.20. Std ve A2 kodlu bünyelere ait temsili SEM görüntüleri ve küresel şekilli anortit kristallerinden alınan EDX analizleri

4.5. Plajiyoklaz Feldispat İlavesi Etkisi

4.5.1. Reçete Geliştirme Çalışmaları

Laboratuvar Ölçekli Denemeler

Deneme bünyelerin hazırlanması Seger formülasyonuna göre, belirli oranlar gözetilerek gerçekleştirilmiştir. D grubu bünyelere ait Seger formülasyonları ve oranları Çizelge 4.11’de ve Çizelge 4.12’de verilmiştir. Buna göre, kalsitin yerine tamamen aynı molar orana denk gelecek şekilde plajiyoklaz feldispat ilave edilmiştir. Reçetelerin hazırlanması esnasında birtakım sınırlayıcı parametrelere göre hareket edilmiş, reçete geliştirme ve modifikasyon işlemleri tamamen Seger formülasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

Deneme grupların oluşturulma amacı, karbon dioksit emisyonu olmaksızın, sadece killerden gelecek karbonatlar ile düşük/sıfır emisyonlu bünyeler geliştirebilmek ve kalsite alternatif bir hammadde ilavesi ile pişirim sıcaklığı ve/veya hızı düşük duvar karoları üretebilmektir. Aynı zamanda, özellikle büyük ebat duvar karolarında nem genleşmesi problemi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle geliştirilen bünyelerin, özellikle büyük ebat karoların üretiminde kullanım potansiyelinin ortaya koyulması hedeflenmiştir. Bu amaçla geliştirilen bünyelerin hem küçük ebatlı (50x100 mm) laboratuvar denemeleri ve hem de büyük ebatlı (300x300 mm) işletme ölçekli üretim denemeleri yürütülmüştür.

Çizelge 4.11. Plajiyoklaz feldispat içeren bünye kompozisyonları

Hammadde	STD	D1	D2	D3
T142-2 kili	26	20	20	21
Şile Bej Kili	25	18	18	18
Turgutlu Kili	10	11,2	11,2	11,2
Kaolen	24	19,4	21,8	23,8
Kuvars	6	4,8	6	6
Kalsit	9	-	-	-
Plajiyoklaz feldispat	-	26,6	23	20
Toplam	100	100	100	100

Formülasyonlar belirli bir amaca yönelik olarak hazırlanmıştır. Sınırlayıcılar şu şekildedir;

- RO/R₂O oranı nem genleşmesinin düşük olması için yüksek olmuştur,
- RO toplam oranı, reçete içinde Al₂O₃+SiO₂ toplam değerine yakın tutulmuştur,
- Bir oran sabit tutulurken diğer iki oran değiştirilmiştir.

Çizelge 4.12’de bu sınırlayıcılar dahilinde Seger formülasyonları hesaplanan deneme bünyeler verilmiştir.

Çizelge 4.12. D grubu Seger formülasyonları

Bünye Kodu	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ / ΣRO**	CaO+MgO	MgO/CaO	ΣRO*/ΣR ₂ O
STD	5,471	11,070	0,626	0,152	5,179
D1	5,493	11,336	0,565	0,213	7,080
D2	6,132	11,430	0,567	0,227	11,359
D3	6,157	11,257	0,568	0,306	13,122

Belirlenen formülasyonlara göre hazırlanan kompozisyonlar laboratuvar ortamında 50x100 mm boyutlarında hazırlanmıştır. Ayrıca sırlı denemeleri de yapılmıştır. Sırlı denemelerde herhangi yüzey hatasına rastlanılmamıştır. Kalsit yerine ilave edilen hammaddenin karbon dioksit salımı yapmadığı göz önünde bulundurulduğunda, sır-bünye uyumunun sağlanması ile hatasız bir yüzey elde etmek mümkün olmuştur.

4.5.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

4.5.2.1. Teknolojik özellikler

Seramik duvar karolarının ürünlerin eğme mukavemeti karbonatlar olup olmamasından etkilenmektedir; karbonatların bulunması durumunda daha zayıf (100-200 kg/cm²), bulunmaması durumunda ise daha (200 kg/cm² üzerinde)

mukavemetlidir (Anonim 2002a). Bunun nedeni, karbonatlı bileşenlerin karbon dioksit gaz emisyonu esnasında gaz çıkışı ile birlikte bünyede boşluk bırakması ve yoğunlaşma ve porozite miktarına göre değerlendirildiğinde su emmeleri yüksek, mukavemetleri düşük bünyeler elde edilmesidir.

Çizelge 4.13'te verilen teknolojik özelliklerden su emme değerinin diğer bünyelere göre az olması daha az miktarda sıvı faz olduğunu göstermektedir. Bu durum, literatürde yapılan çalışmalarda bu sonuçlara paralel sonuçların elde edildiğini göstermektedir (Albers ve ark. 2000).

Kalsiyumca zengin feldispat, kalsit yerine kullanıldığında, porozite miktarının düşmesine bağlı olarak su emme değerleri de düşmüştür. Buna bağlı olarak, mukavemet değeri de artmıştır. Ancak feldispat kullanımı azaldıkça (D2 ve D3 kodlu bünyelerde) mukavemet değerleri standart reçeteye kıyasla düşmüştür. Bünye yoğunluk değerlerinin düştüğünü ve buna mukabil sarılık ve beyazlık renk değerlerinin arttığı görülmüştür.

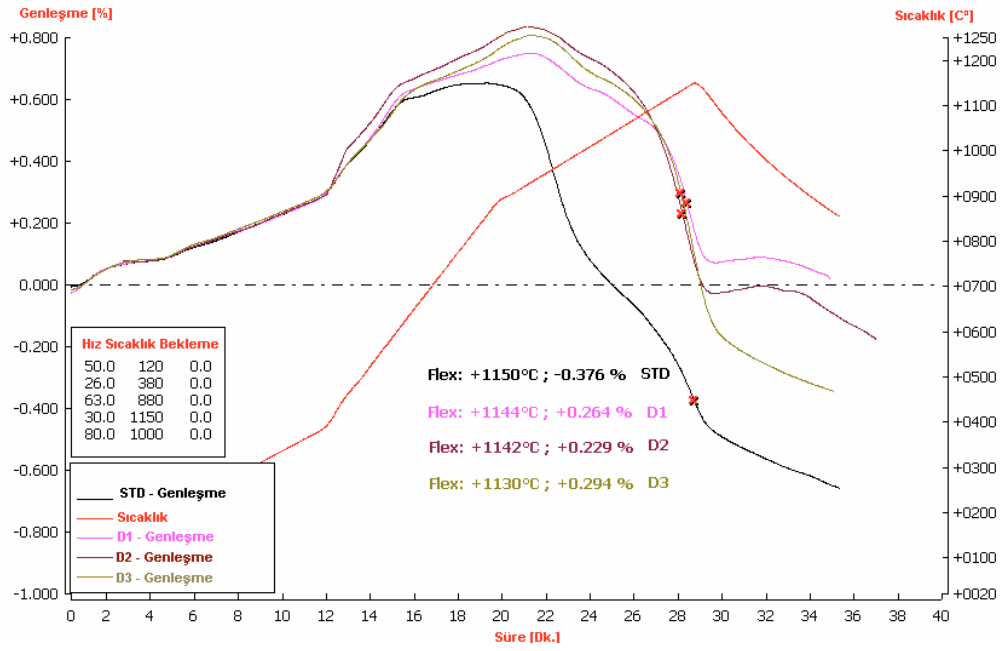
Çizelge 4.13. Plajiyoklaz deneme grubu bünyelerin reçetelerin teknolojik özellikleri

Teknolojik Özellik	Birim	STD	D1	D2	D3
Su emme	(%)	16,70	15,44	15,28	15,13
Pişme Küçülmesi	(%)	1,10	1,00	1,02	1,01
Kırılma Mukavemeti	(kg/cm ²)	214,60	220,10	218,40	213,45
Nem Genleşmesi	(%)	0,06	0,03	0,03	0,03
Renk Değerleri (Kromatik Koordinatlar)	<i>L</i>	67,68	64,45	67,50	69,39
	<i>a</i>	9,15	8,83	8,90	8,92
	<i>b</i>	17,40	19,07	19,11	19,03

4.5.2.2. Sinterleme davranışı

D grubu denemelere ait optik dilatometre ile belirlenen pişirim davranışları Şekil 4.21'de verilmiştir. Standart bünyeye kıyasla D grubu bünyeler daha düşük küçülme göstermiş ve pik pişirim sıcaklıkları amaçlandığı gibi düşük olmuştur. Bunun nedeni bu bünyelerde kalsiyum karbonat miktarının çok düşük olmasıdır. Dilatometre eğrilerinden net bir şekilde bünyelerin hangi sıcaklık

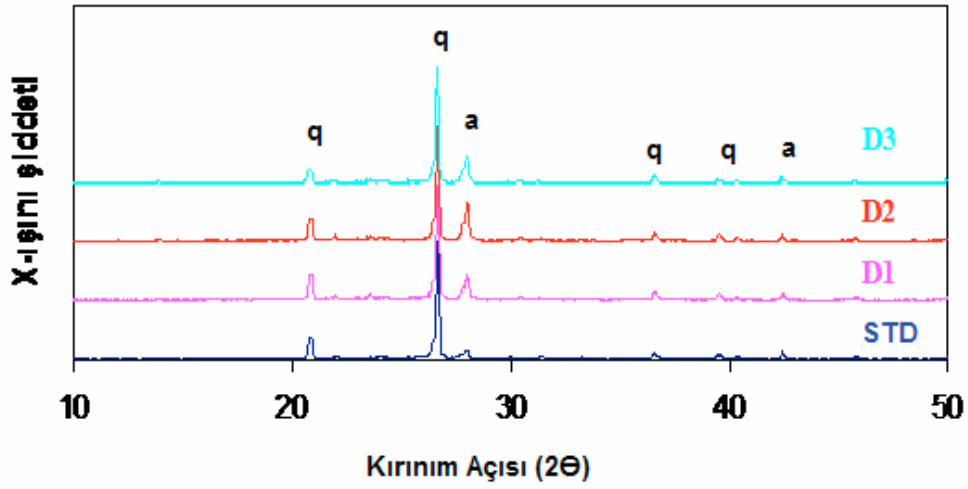
aralıklarında genleşme-küçülme davranışı gösterdiklerini anlaşılmaktadır. Ayrıca 900°C civarında küçülme sürecinin bünyelerde prosesinin sinterleme başlangıcına (katı hal sinterleme mekanizması ile) işaret etmektedir. Eğrilerin tepe kavis noktaları, anortit oluşumu ile ilgilidir. Aşağıya doğru düz bir çizgi şeklinde kıvrılarak inmeye başladığı nokta ise, sinterleme başlangıcının gerçekleştiği noktadır.



Şekil 4.21. D grubu denemelere ait sinterleme davranışı analizi

4.5.2.3. Faz analizi

Şekil 4.22'de 1135°C'de pişen D grubu bünyelere ait XRD analizini göstermektedir. Şekilden tespit edilen kristal fazlar, kuvars, müllit ve plajiyoklazdır. Kuvars ve plajiyoklaz, hammaddelerde zaten mevcut olup, kalıntı fazlardır. Buna karşılık müllit, büyük olasılıkla 1075°C civarında kararsız aluminosilikat spinel fazından meydana gelmektedir (Vieria ve ark., 2007).



Şekil 4.22. D grubu denemelere ait XRD paterni

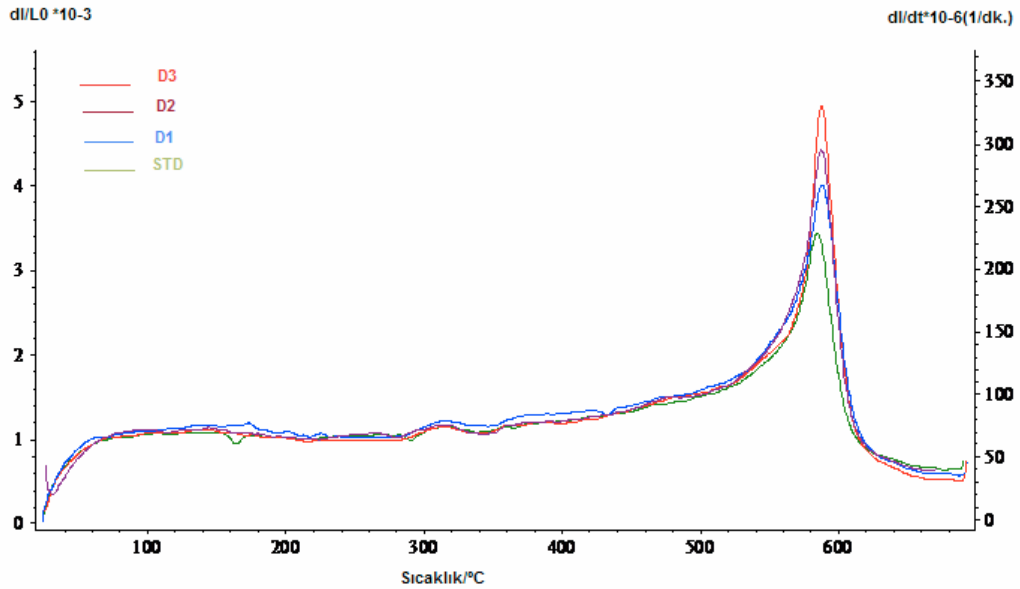
4.5.2.4. Isıl genleşme analizi

Duvar karosu bünyelerinin doğrusal ısı (termal) genleşme katsayısı değeri (δ) fazlara (kristal, camı veya amorf), porozite ve ilgili sıcaklık aralığına bağlıdır. Çizelge 4.14'te D grubu bünyelere ait ısı genleşme katsayısı değerleri verilmiştir. Buna göre, kalsit içermeyen bünyelerin ısı genleşme katsayıları artmıştır. Genellikle kalsiyum karbonatça zengin kalsit, sinterleme esnasında Ca-bazlı kristal fazlar oluşturduğu için ısı genleşme katsayısını artırmaktadır. Anortit aslında ısı genleşme katsayısı açısından en düşük değere sahip fazlardan biridir. Ancak bünye içinde yeni kristal faz oluşumu gerilime sebep olmakta ve bunun tam tersi etki yaratmaktadır. Deneme bünyelerde ise görülen ısı genleşme katsayısının artma nedeni, kalsiyumca zengin feldispatın herhangi bir anortit ya da türevi faz oluşturmaması ve bünye içerisinde reaksiyona girmeden kalmasıdır. Dolayısı ile artan kuvars miktarına bağlı olarak kalıntı kuvarslar ısı genleşme katsayısını arttırmıştır. Ayrıca $\delta_{25-600}^{\circ\text{C}}$ gözlenen yüksek genleşme değeri, $\alpha \rightarrow \beta$ kuvars dönüşümüyle alakalıdır.

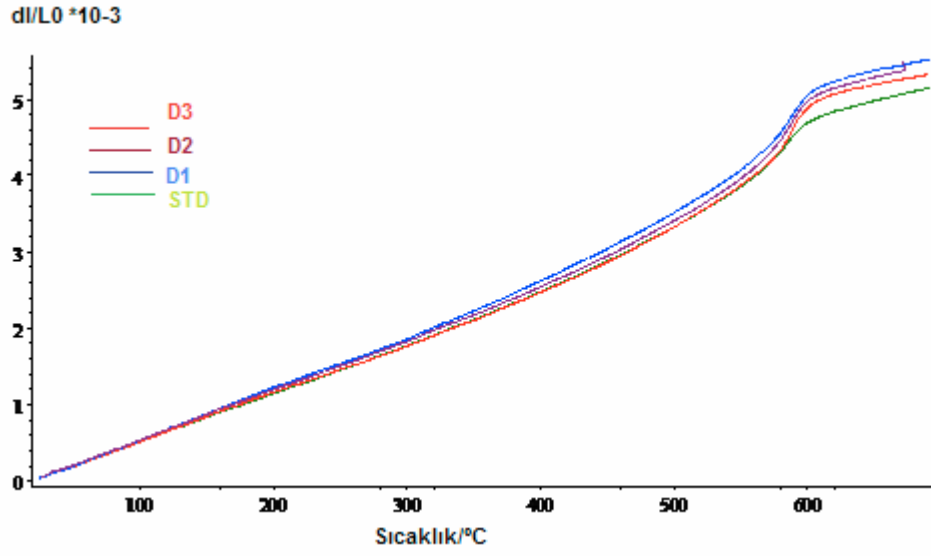
Çizelge 4.14. D grubu deneme bünyelerin ısı genleşme katsayıları

Bünye Adı	$\delta \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}^{-1}$
	$\delta_{25-600} ^\circ\text{C}$
STD	77,5
D1	81,1
D2	84,2
D3	92,4

Plajiyoklaz feldispat içeren deneme bünyelerin ısı genleşme katsayıları ölçülmüştür (Şekil 4.23). Buna göre standart bünye ile karşılaştırıldığında, plajiyoklaz içeren deneme bünyelerin ısı genleşme katsayısı değerlerinde artma görülmektedir. Kalsiyum karbonatça zengin hammaddeler, sinterleme esnasında Ca (kalsiyum) esaslı kristal fazlar (gehlenit, anortit gibi) oluşturduğu için ısı genleşme katsayısını arttırmaktadır. Anortit kristali, ısı genleşme katsayısı çok düşüktür. Ancak deneme bünyelerde kalsit azaltılarak plajiyoklaz feldispat ilave edilmiş ve kalsiyum esaslı herhangi bir faz oluşumu gözlenmemiştir. Bünyede mevcut kalsiyum oksitten dolayı oluşan anortit kristallerinin ısı genleşme üzerine etkisi düşük olmuştur.



(a)



(b)

Şekil 4.23. D grubu bünyselere ait ısı genleşme (a) türevi ve (b) genleşme eğrileri

İşletme Ölçekli Denemeler

Başarılı bulunan reçetelerden D grubu kompozisyonları işletme ölçekli büyük ebat (300x600mm) duvar karosu üretiminde kullanılabilirliği, deneme üretimle araştırılmıştır. Aynı zamanda büyük ebat duvar karosu üretiminde karbon dioksit çıkışı ile karşılaşılan olası problemlerin elimine edilmesi hedeflenmiştir.

D grubu deneme bünye reçeteleri Seger formülasyonu doğrultusunda modifiye edilerek, büyük ebat üretim için en uygun özellikte yeni bir reçete oluşturulmuştur. Bu reçeteye ait kompozisyon, Çizelge 4.15'te verilmiştir. Kalsit içermeyen bünyede, bunun yerine kalsiyumca zengin olması bakımından ilave edilen feldispat miktarı biraz azaltılmış, büyük ebat pişiriminde herhangi bir hataya yol açmaması (çatlak, deformasyon vb.) amacıyla içerdiği kaolen ve kil miktarları arttırılmıştır. Kuvars miktarı, bir miktar düşürülerek ısı genleşme uyumu sağlamak hedeflenmiştir.

Çizelge 4.15. İşletme ölçekli deneme üretimi için modifiye edilen kompozisyonlar

	STD	D2B
Killer	61	59,2
Kaolen	24	19,4
Kuvars	6	4,8
Kalsit	9	-
Plajiyoklaz Fedispat	-	16,6

İşletme ölçekli büyük ebat duvar karosu üretimi iki farklı sıcaklık ve süre ile gerçekleştirilmiştir. Deneme sonucunda ölçülen teknolojik özellikler Çizelge 4.16’da verilmektedir. Deneme üretimlerde su emme değerleri ortalamaya yakın elde edilmiş olup; mukavemet değerlerinin ortalama 15 N/mm² olan standart değerden daha düşük çıktığı görülmüştür. Bunun nedeni, kalsiyum oksitin anortit kristali oluşturmak üzere alümina silikatlar ile reaksiyona girmemesi sonucu mukavemet değerlerinin düşmesi ve karbon dioksit emisyonu gerçekleşmeyen bünyelerde porozite miktarındaki azalmaya bağlı olarak daha yoğun bir yapı elde edilmesidir. Bunun sonucunda da su emme değerlerinde azalma gözlenmiştir.

Çizelge 4.16. Sırlı ve bisküvi karoların karşılaştırmalı teknolojik özellikleri

Pişirim Sıcaklıkları (Alt-Üst)/Süre	SIRLI KARO			BİSKÜVİ KARO	
		STD	D2B	STD	D2B
1150-1150°C/54 dk.	Boyut	+0,4 (en)	-1,8	+0,3	-1,4
	Değişimi	-0,1 (boy)	-2,1	+0,3	-1,8
	Mukavemet	13,18 N/mm ²	9,53 N/mm ²	9,46 N/mm ²	6,48 N/mm ²
	Su Emme	15,5 %	13,8%	17,2%	14,6%
1130-1165°C/65 dk.	Boyut	+0,9	-0,1		
	Değişimi	+0,6	-1,5		
	Mukavemet	11,34 N/mm ²	8,52 N/mm ²		
	Su Emme	16,0 %	15,1%		

Plajiyoklaz feldispat içeren kompozisyonlarda karbondioksit salınımı azaltılmış, büyük ebat işletme üretimlerinde boyutsal kararlılık sağlanmıştır. Küçülme değerleri azalan ve su emme değerleri düşen kompozisyonlarda kalsitin yerine kullanılan plajiyoklaz feldispat, inert (reaksiyona girmeyen) bir hammadde gibi davranmaktadır. Pişirim esnasında anortit oluşumu düşüktür. Bunun nedeni kalsiyum oksitin bünyede bağımsız halde anortit oluşturmamasıdır. Bu durum mukavemet değerlerindeki kısmen azalma bununla ile doğrulanmaktadır.

Çizelge 4.17’de büyük ebat monoporoz karolarda özellikle dikkat edilmesi gereken nem genleşmesi değeri ölçümü sonuçları verilmiştir. Elde edilen sonuçlar TS EN ISO 10545-40’a göre değerlendirildiğinde % rutubet genleşmesi değeri maksimum %0,06 olması gerekmektedir. Deneme karoların bu değeri aştığı görülmüştür.

Çizelge 4.17. STD ve D2B kodlu duvar karolarının karşılaştırmalı % rutubet genleşmesi değerleri

Pişirim Sıcaklıkları (Alt-Üst) /Süre (dk.)	Rutubet Genleşmesi (%)	
	STD	D2B
1135-1135°C/35	0,0349	0,1011
1150-1150°C/54	0,0312	0,0822
1130-1165°C/65	0,0074	0,0694

Seramik malzemelerde nem genleşmesi, kullanıldıkları alanlarda ciddi problemler yaratmaktadır. Nem genleşmesi fenomeni, pişirim sonrası hızlı bir genleşme ve ardından zamana bağlı olarak yavaş fakat durmaksızın devam eder.

Yapılan araştırmalar sonucu $(CaO+MgO)/(Na_2O+K_2O)$ oranı artıkça nem genleşmesi değerinin de yükseldiği görülmüştür. Seramik bünye kompozisyonlarına CaO ilave edildiğinde genleşmenin düştüğü ve aynı zamanda tane iriliği yüksek CaO ilavesinin de genleşmeyi arttırdığı bilinmektedir. Nem genleşmesi ile ilgili yapılan diğer çalışmalarda mika türü bazı bileşenlerin genleşmeyi arttırdığı ve alkali ile toprak alkali elementlerin birlikte nem genleşmesi üzerinde önemli etkisi olduğunu görülmüştür (Gal’perina 1986; Gal’perina 1988; Almeida ve ark. 1997).

Nem genleşmesi değerinin 950°C civarında maksimum olduğu ve bünyelerin alkali içeriği ile doğru orantılı olarak arttığı bilinmektedir. Bu maksimum değer, ısıtma sürecinde oluşan sıvı fazın miktarına bağlıdır ki bu durum da malzemenin kolay su emmesi üzerinde etkin bir parametredir (Plesingerova ve ark. 2002). Toprak alkali varlığı tam tersi etki yaratmaktadır. Bu anlamda, seramik kompozisyonlarına çok düşük miktarda kalsit/kireçtaşı ilaveleri nem genleşmesinin düşmesine olumlu etki yapmaktadır (Gorbecheva 1974; Almeida ve ark. 1997). Bu nedenle nem genleşmesi değerlerinin düşürülerek hızlı pişirime uygun büyük ebat duvar karosu üretimi sağlamak amacıyla kalsit %75 oranında azaltılmış ve plajiyoklaz ilave edilmiş kompozisyonlar oluşturulmuştur. Yapılan rutin test ve analizlerin sonucunda hızlı pişirim için uygun ve nem genleşmesi değerleri düşük büyük ebat duvar karosu üretimlerinin uygun olduğu belirlenmiştir.

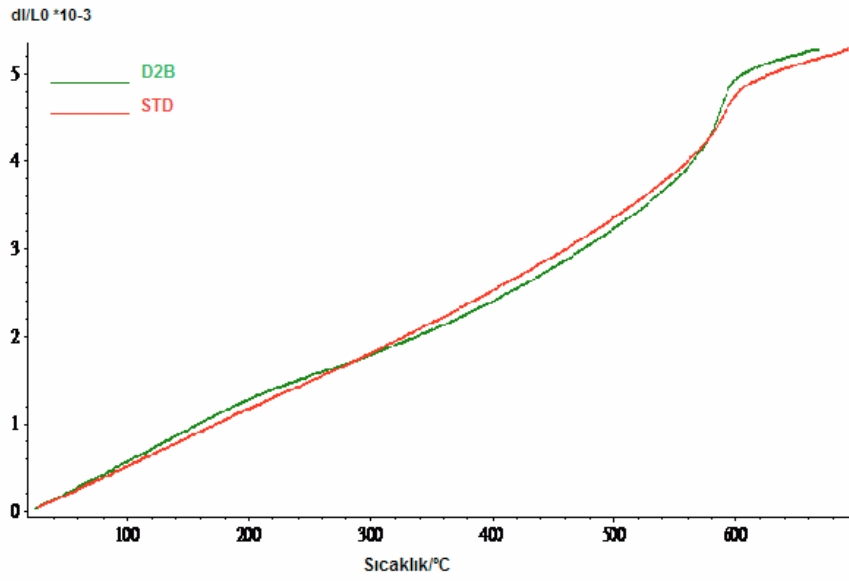
Çizelge 4.18’de deneme büyük ebat karo (D2B)üretimi ısı genleşme analizi sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlara göre kompozisyonun standart karoya kıyasla daha düşük ısı genleşme katsayısına sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, sistemde kalıntı kuvars miktarının daha fazla olmasıyla açıklanabilir.

Çizelge 4.18’de büyük ebat deneme üretimin ısı genleşme katsayısı değerleri standart bünye ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. δ değeri fazlara porozite miktarına ve üretim sıcaklık aralığına bağlı olarak değişmektedir. Bünyede, anortit faz oluşum miktarı artmadığından, ısı genleşme katsayısında meydana gelen artışın kalıntı kuvars ile ilgili olduğu düşünülmektedir. $\delta_{25-600}^{\circ\text{C}}$ sıcaklık aralığında gözlenen yüksek genleşme değeri, $\alpha \rightarrow \beta$ kuvars dönüşümü dolayısı ile gerçekleşmiştir. Deneme bünye ile standart bünye arasında çok fazla bir fark bulunmamaktadır. Bu durum, bileşimdeki kuvars miktarının bir miktar değişmesine bağlıdır.

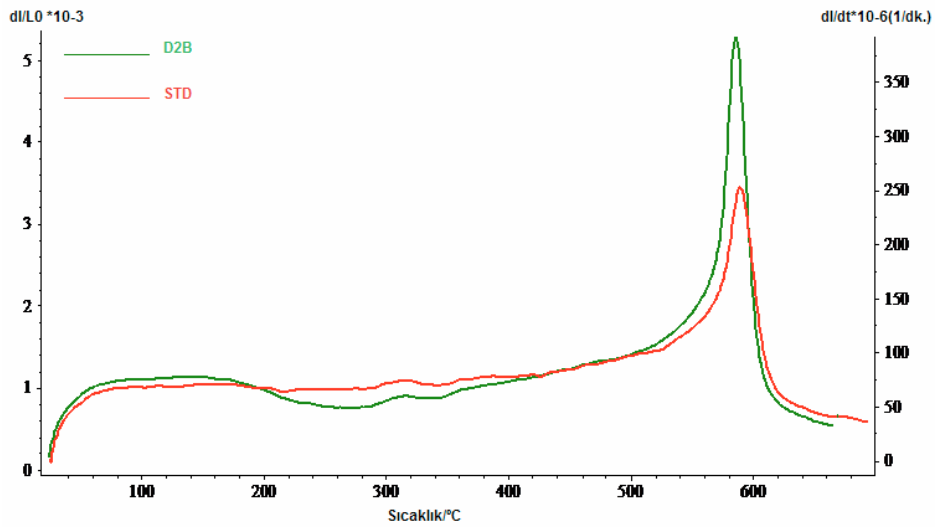
Çizelge 4.18. Büyük ebat üretimi gerçekleştirilen bünyelere ait ısı genleşme katsayıları

Bünye Adı	$\delta \cdot 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}^{-1} (25-600^{\circ}\text{C})$
STD (300x600mm)	77,5
D2B (300x600mm)	76,5

Şekil 4.24'te büyük ebat işletme ölçekli deneme üretimi karolara ait ısı genleşme analizi ve karşılaştırmalı türevleri verilmektedir. Karşılaştırmalı eğrilere göre standart karoya göre, deneme üretimi karonun ısı genleşme katsayısı daha yüksek çıkmaktadır. Ayrıca türevle eğrileri kıyaslaması ile de bu fark açıkça görülmektedir. Isıl genleşme değerlerinin sırla uyumlu olduğu görülmüştür. Bu durum ile, büyük ebat duvar karosu üretiminin 1135-1135 °C (alt-üst tepe) sıcaklık ve 34 dk. süren pişirim rejimi ile üretilebilme potansiyelini ortaya konmuştur.



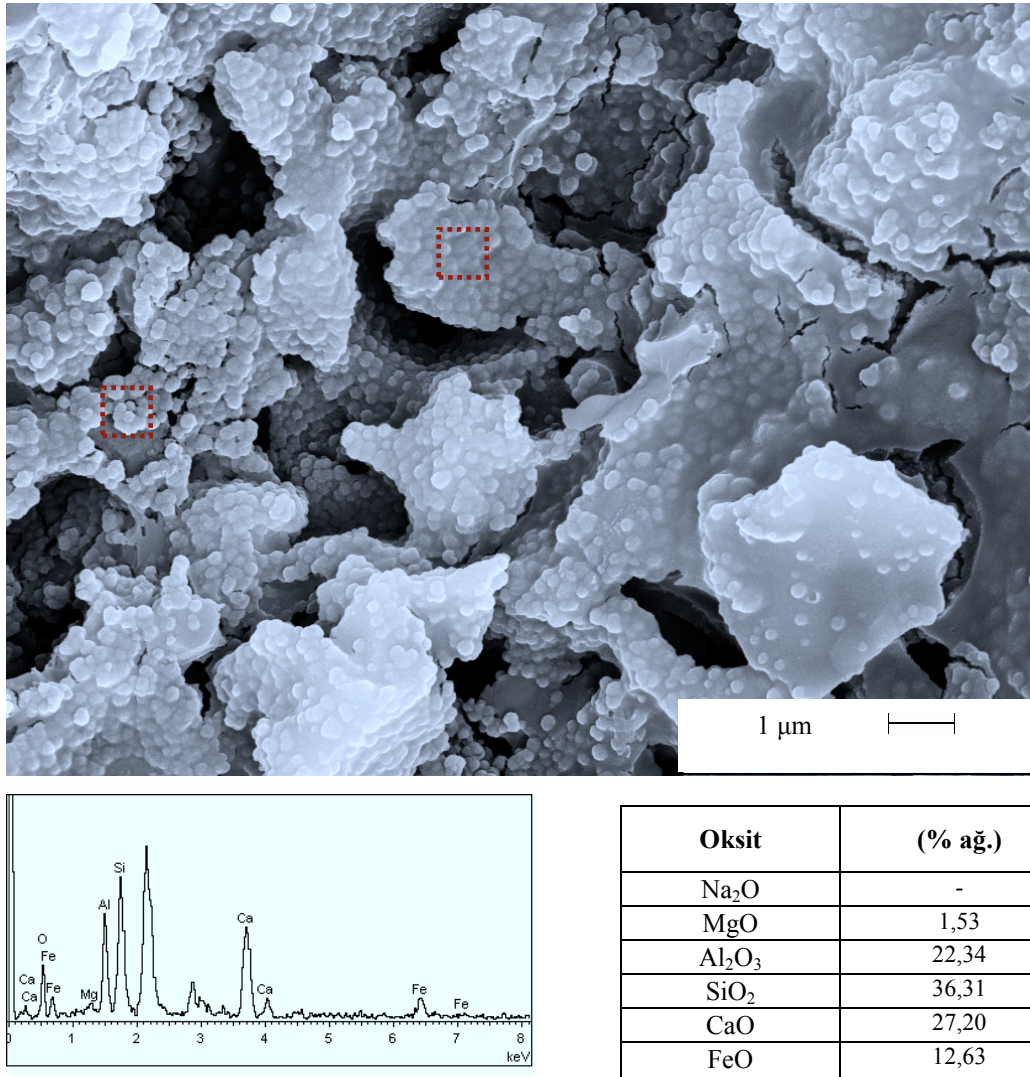
(a)



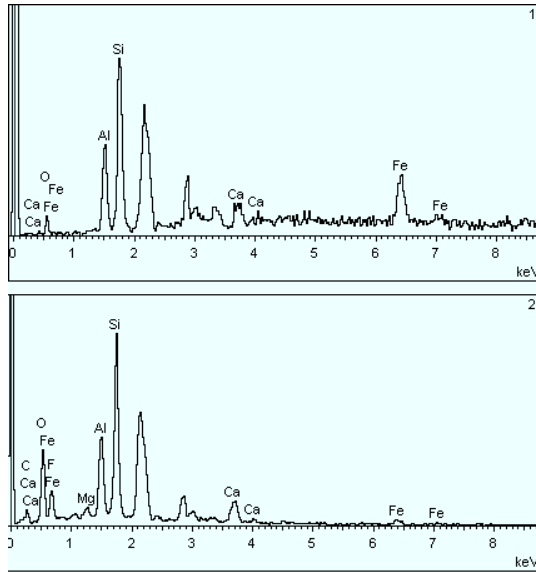
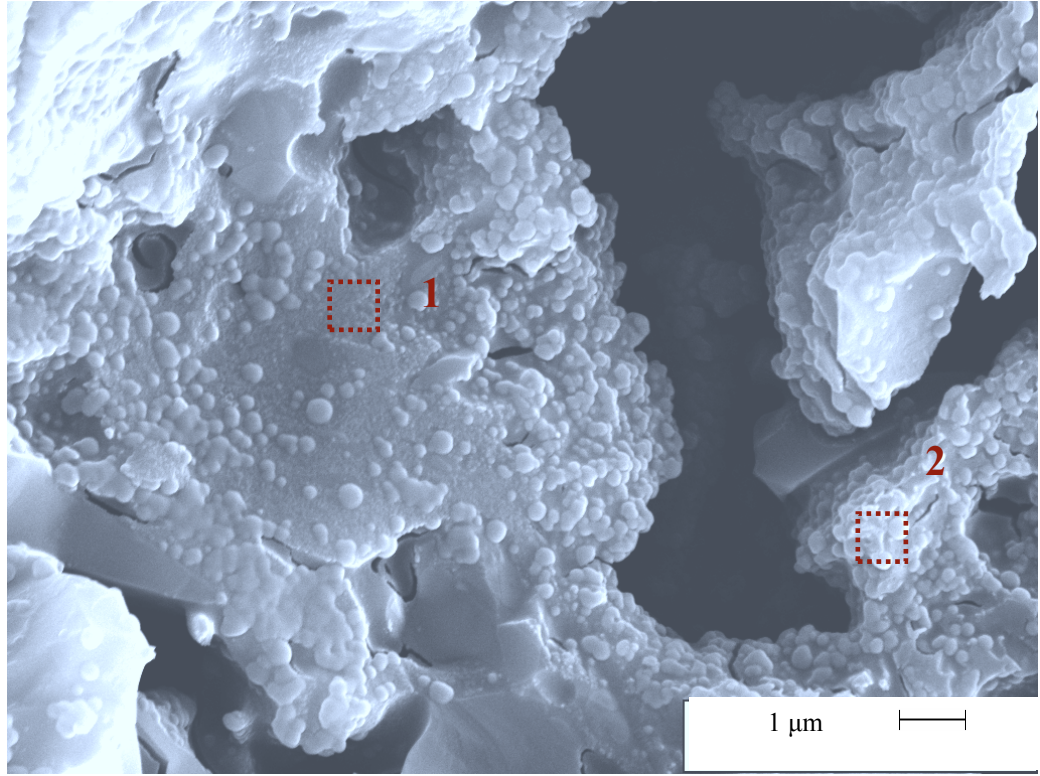
(b)

Şekil 4.24. Büyük ebat işletme üretimleri STD ve D2B kodlu bünyelere ait (a) ısı genleşme analizi ve (b) karşılaştırmalı türevleri

Büyük ebat duvar karosu denemelerinde standart bünyeye ait mikroyapı analizi Şekil 4.25'te verilmektedir. Bu görüntülerde açık renkli ve yuvarlak taneler şeklinde görülen bölgelerden alınan ayrıntılı EDX analizi sonuçlarında, ilgili bölgelerin kalsiyum alüminyum silika açısından zengin olduğu tespit edilmiştir. Bu tanelerin oluşan anortit fazına ait olduğu düşünülmektedir. Litaratürde küresel anortit olarak tabir edilen bu faz ile birlikte aynı bölgede bir miktar demir oksit içeriği de tespit edilmiştir. Kullanılan plastik kilin içerdiği yüksek miktardaki demire bağlı olarak bu bölgelerde demir oksit içeriğine rastlanmaktadır. Bu sonuç, anortit oluşumu üzerine demir oksit ve titanyum dioksit etkisinin incelendiği çalışmalar ile paralellik arz etmektedir (Chandra 2005, Zanelli 2006).



Şekil 4.25. Büyük ebat duvar karosu işletme denemesi STD karo mikroyapı görüntüsü ve EDX analizi



Oksit (1.bölge)	(% ağı.)
Na ₂ O	-
MgO	-
Al ₂ O ₃	19,54
SiO ₂	45,13
CaO	6,31
FeO	29,03

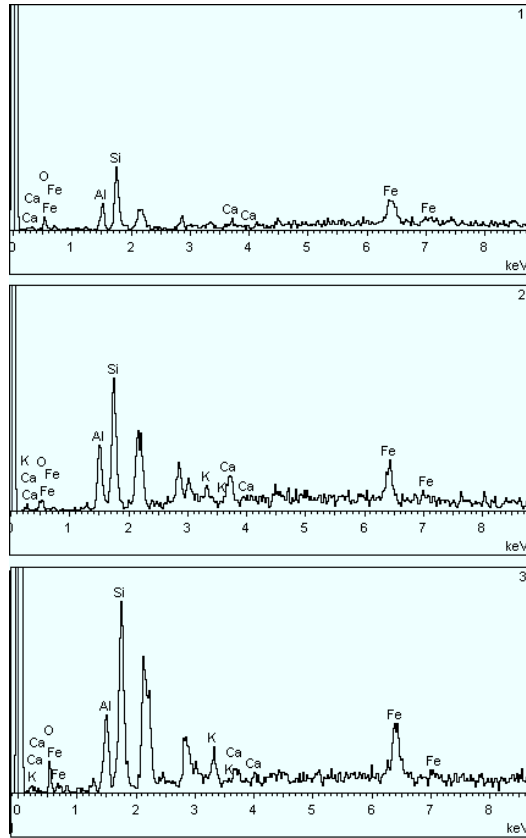
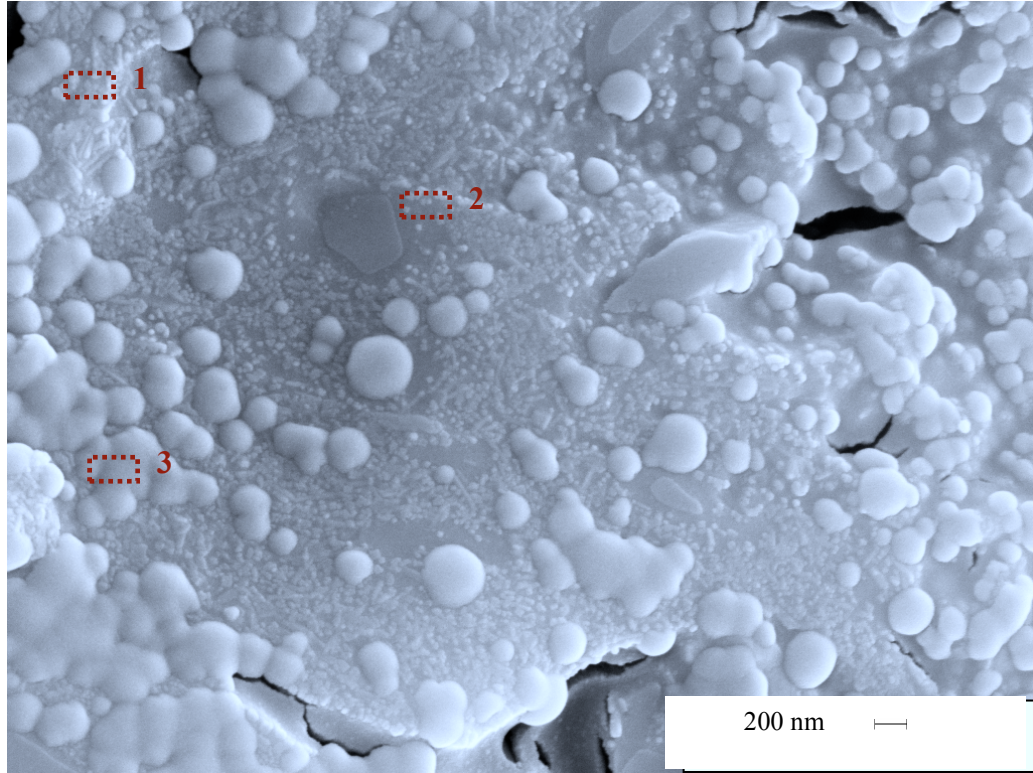
Oksit (2.bölge)	(% ağı.)
Na ₂ O	-
MgO	2,46
Al ₂ O ₃	21,54
SiO ₂	63,03
CaO	8,04
FeO	4,94

Şekil 4.26. Büyük ebat duvar karosu işletme denemesi D2B kodlu karo mikroyapı görüntüsü ve ayrıntılı EDX analizi

Şekil 4.26'da D2B kodlu büyük ebat işletme denemesine ait dağlanmış kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü ve 1 ve 2. bölgelerden elde edilen EDX analizi verilmiştir. Buna göre, 1 ve 2 numaralı bölgelerde küresel şekilli anortit kristalleri gözlenmektedir. 1 numaralı bölgeden elde edilen EDX analizinde ağırlıklı olarak demir oksit tespit edilmiştir. Anortit kristallerinin oluşumu esnasında, genellikle kil kaynaklı demir oksit gibi birtakım oksitler, kristal oluşumu için gereken ortamı sağlamakta yardımcı olmaktadır. Genellikle mineralizatör olarak kristal oluşumunu hızlandırıcı rol alırlar. Turgutlu kili dolayısı ile bünyede bulunan demir oksit, belirli bölgelerde toplanmakta ve kristal oluşum bölgelerinde yer almıştır. Şekil 4.26'da 1 numaralı bölge, büyütme oranı (magnifikasyonu) arttırılarak Şekil 4.17'de ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Büyük ebat duvar karosu işletme ölçekli deneme bünyelerde 1, 2 ve 3 numaralı bölgelerden alınan ayrıntılı EDX analizi sonuçlarına göre 1 ve 2 numaralı bölgelerde alüminyum ve silisyum dioksit bol miktarda bulunmaktadır (Şekil 4.27). EDX analizi sonuçlarına bu bölgelerde müllit fazı olduğu görülmektedir. İğnemsî şekilli müllitlerin oluşumunda demir oksitin ve bir miktar potasyum oksitin etkili olduğu görülmektedir. 3 numaralı EDX analizi, silisyum oksit açısından zengin açık renkli bir bölgeden elde edilmiştir. Bu bölgelerde kalıntı kuvars, ana faz olarak bünyede bulunmaktadır. Beyaz renkli ve iğnemsî şekilli müllit kristalleri gri renkli olarak görülen camsı fazın üzerinde oluşmuştur.

Plajiyoklaz feldispat içeren kompozisyonlarda karbondioksit salınımı azaltılmış, büyük ebat işletme üretimlerinde boyutsal kararlılık sağlanmıştır. Küçülme değerleri azalan ve su emme değerleri düşen kompozisyonlarda kalsitin yerine kullanılan plajiyoklaz feldispat, inert (reaksiyona girmeyen) bir hammadde gibi davranmaktadır. Pişirim esnasında anortit oluşumu düşüktür. Bunun nedeni kalsiyum oksitin bünyede bağımsız halde anortit oluşturmamasıdır. bu durum mukavemet değerlerindeki kısmen azalma bununla ile doğrulanmaktadır.



Oksit (1. bölge)	(% ağırlık)
Al ₂ O ₃	14,43
SiO ₂	42,42
CaO	2,21
FeO	40,93

Oksit (2. bölge)	(% ağırlık)
Al ₂ O ₃	17,69
SiO ₂	39,65
CaO	3,47
K ₂ O	9,85
FeO	29,34

Oksit (3. bölge)	(% ağırlık)
Al ₂ O ₃	16,43
SiO ₂	44,07
K ₂ O	5,72
CaO	4,06
FeO	29,71

Şekil 4.27. D2B kodlu işletme deneme üretimi (300x600 mm) duvar karosu mikroyapı görüntüsü ve EDX analizi

Büyük ebat duvar karosu işletme ölçekli üretiminde D2B kodlu büyük ebat duvar karoları, kalsit yerine kalsiyum oksit bakımından eş değer oranda olacak şekilde kalsiyumca zengin plajiyoklaz feldispat ilave edilerek pişirim hızları arttırılmıştır. Büyük ebat duvar karosu üretimi için uygun olan bu reçete ile nem genleşmesi değeri yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni, ilave edilen kalsiyum oksitin bünyeyi daha refrakter hale getirmesi ve anortit kristallerinin oluşumu için gerekli pişirim koşullarının olmamasıdır. Anortit kristallerinin çekirdekleşmeye başlaması için gereken aktivasyon, feldispatik bir mineralden elde edilmek istenen kalsiyum oksitin ortamda reaksiyona girmeden (inert olarak) kalması dolayısı ile sağlanamamıştır. Az miktarda demir oksitin mineralizatör görevi gördüğünü ve tane boyutu çok düşük ve küresel şekilli anortit kristallerini oluşturmada yardımcı olduğu düşünülmektedir. Demir oksit, özellikle Turgutlu kili içeriğinden kaynaklanmaktadır. Killerin 1000°C civarında, anortit oluşum sıcaklığı aralığında aktif olarak rol üstlenebilmeleri, filosilikat yapının bozulması sonucu ortamda kalsiyum (veya varsa magnezyum) silikatlı bileşikler ile alüminyum silikatlar oluşturacak şekilde serbest hale gelmeleri ile gerçekleşmiştir.

4.6. Toprak Alkali/Alkali Oranı Etkisi

4.6.1. Reçete geliştirme

Toprak alkali katyonu içeren cam, alkali iyonu içeren cama kıyasla daha yüksek viskoziteye sahiptir. Cam içerisinde alkali oksitle aynı molar oranda toprak alkali oksit ile yer değiştirmesi halinde toprak alkali oksitin bağ mukavemeti alkali oksite kıyasla daha fazla olduğu için yapı sağlamlaştığı bilinmektedir. Ca^{2+} iyon yarıçapı, Mg^{2+} ’den daha yüksektir. Bu sebeple MgO/CaO oranının azaldığı bünyelerde iyon yarıçap oranı da azaltılmaktadır. Bu sebeple toprak alkali iyonların difüzyon aktivasyon enerjilerinin düşmesi ve dolayısı ile difüzyon hızlarının artması sağlanmaktadır (Kingery 1960).

Magnezyum oksit olgunlaşma sıcaklığını ve camsı fazın viskozitesini düşürmekte ve camsı fazın miktarını arttırmaktadır. Magnezyum miktarı yüksek olan bünyelerde Mg’nin oluşan az miktardaki camsı fazın viskozitesini düşürmesini sağlamak ve difüzyonunu kolaylaştırdığı bilinmektedir.

Seramik duvar karosu kompozisyonlarına toprak alkali ilavesinin etkilerini görmek üzere kompozisyonlar hazırlanmıştır. Duvar karolarında toprak alkali kullanımının araştırılmasındaki temel amaç; katı hal reaksiyonu ile sinterlenen duvar karolarında kristal oluşumu taşınım (difüzyon) ile gerçekleşmektedir. Toprak alkali oksitlerin difüzyona olumlu etkisi bilinmektedir. Ayrıca alkali oranı düşük tutularak hazırlanan duvar karosu reçetelerinde nem genleşmesi düşüktür. Bu nedenle bileşimin belirli bir toprak alkali oranına sahip olması gerekmektedir. Seger formülasyonlarına göre toplam toprak alkali miktarı sabit tutulmuş; magnezyum oksitin kalsiyum oksite (MgO/CaO) oranı değiştirilmiştir. Ayrıca ikinci grup reçetelerde magnezyum oksit mol olarak kalsiyum oksitin reçete içindeki oranı kadar oranda sisteme girilerek kalsiyum yerine kullanımının duvar karosu bünyelerine etkisi incelenmiştir.

Çalışma kapsamında, toprak alkali/alkali etkisini görmek amacı ile toplam toprak alkali miktarının alkali miktarına oranı azalacak şekilde ve MgO/CaO oranı artacak şekilde kompozisyonlar hazırlanmıştır. CM (*Calcium and Magnesia*) kodu ile tanımlanan ve kalsit ile magnezit içeren bünyelerde MgO/CaO oranı giderek arttırılmıştır. Kalsit yerine magnezit ilave edilen reçeteler ise CRM (*Calcium replaced with Magnesia*) olarak kodlanmışlardır. Kalsitin içerdiği kalsiyum oksitin mol olarak eşdeğeri miktarda MgO, bünyeye ilave edilmiştir. Çizelge 4.19’da MgO/CaO oranına bağlı olarak geliştirilen reçetelerin kimyasal bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 4.19. CM ve CRM kompozisyonları kimyasal bileşimi

Oksit (% ağı.)	STD	CM1	CM2	CM3	CRM1	CRM2	CRM3
SiO ₂	59,10	58,65	59,22	59,84	61,27	62,03	62,74
TiO ₂	0,78	0,75	0,75	0,75	0,80	0,79	0,73
Al ₂ O ₃	18,36	17,07	16,93	16,82	18,96	18,45	17,32
Fe ₂ O ₃	3,06	2,97	2,98	2,99	3,16	3,11	3,42
CaO	5,11	5,30	3,91	2,52	0,79	0,79	1,04
MgO	0,55	1,55	2,57	3,56	2,79	2,80	2,92
Na ₂ O	0,18	0,21	0,22	0,23	0,20	0,21	0,29
K ₂ O	1,62	1,64	1,64	1,65	1,64	1,64	1,64
A.Z*	10,96	11,61	11,51	11,38	10,12	9,91	9,64
Toplam	100	100	100	100	100	100	100

A.Z*: Ateş Zayıyatı

Çizelge 4.20’de CM ve CRM kompozisyonlarının Seger formülasyonları verilmiştir. Bu formülasyon hesaplamalarında esas alınan sınırlayıcılar;

- Silika/alümina oranları sabit ($\pm 0,3$) tutulmuştur,
- Silika ve alümina toplamının, toprak alkali oksit toplamına oranı CM kompozisyonları için ve CRM kompozisyonları için ayrı ayrı sabit değerlerde tutulmuştur,
- Kalsiyum oksit ve magnezyum oksit toplamı sabit tutulmak şartı ile MgO/CaO oranında artış sağlanmıştır,
- Toprak alkali oksit toplamının alkali oksit toplamına oranı her iki kompozisyon grubu için de ayrı ayrı sabit ($\pm 0,05$) tutulmuştur.

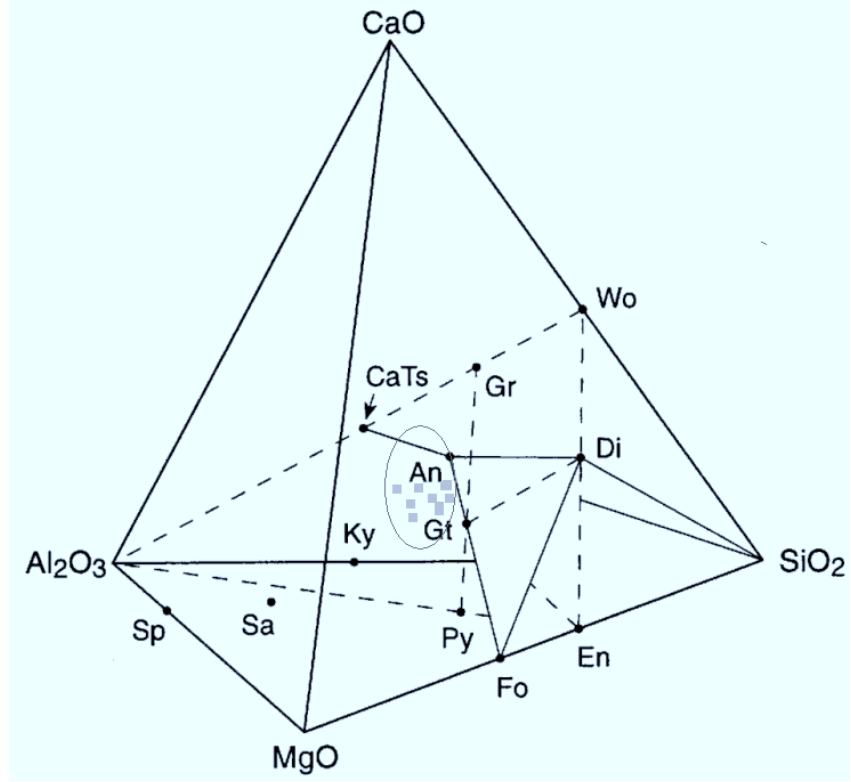
Çizelge 4.20. CM ve CRM kompozisyonlarının Seger Formülasyonları

Bünye Kodu	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ /ΣRO**	CaO+MgO	MgO/CaO	ΣRO*/ΣR ₂ O
STD	5,471	11,070	0,626	0,152	5,179
CM1	5,839	8,570	0,682	0,410	6,395
CM2	5,944	8,583	0,682	0,920	6,343
CM3	6,049	8,669	0,680	1,976	6,248
CRM1	5,493	14,336	0,565	3,927	4,050
CRM2	5,713	14,430	0,567	4,935	4,009
CRM3	6,157	13,257	0,568	5,928	4,130

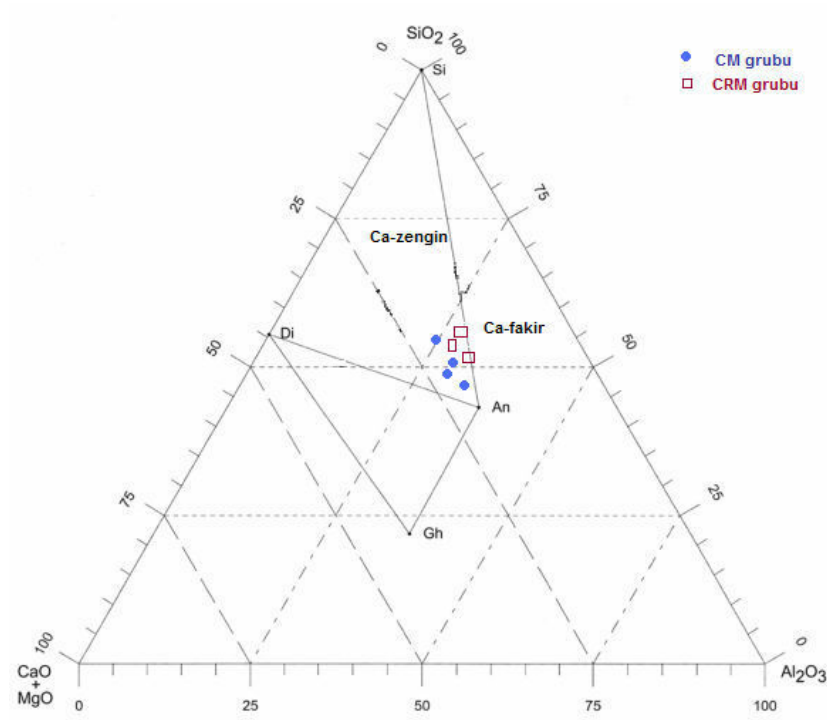
* Na₂O+K₂O

** CaO+MgO

Şekil 4.28’de CM ve CRM kompozisyonlarının çalışma bölgeleri, daha iyi anlaşılabilmesi amacı ile CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO dördü faz sisteminde işaretlenmiştir. Buna göre Şekil 4.28 (a)’da, çalışılan bünyelerin kompozisyon aralıkları anortit, piroksen ve gehlenit fazlarının bulunduğu düzlemde yer almaktadır. Düzlemsel olarak değerlendirildiğinde ise her iki bünye grubunun da, Şekil 4.28 (b)’de olduğu gibi kalsiyumca fakir, anortit fazının olduğu bölgede yer aldıkları görülmektedir. bu faz diyagramlarındaki hesaplamalar, dördü sistem için molar oranlar; üçlü faz diyagramı için ise reçetedeği ağırlıkça % miktarları ve birbirlerine oranları üzerinden gerçekleştirilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.28. (a) ve (b) CM ve CRM bünyelerinin üçlü sistemde çalışma bölgeleri

4.6.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

4.6.2.1. Teknolojik özellikler

Deneme kompozisyonların teknolojik özellikleri incelenmiştir (Çizelge 4.21). Buna göre pişme küçülmesi değerleri artmıştır. Bu da bünyenin densifikasyonunun (yoğunlaşmanın) yüksek olması anlamına gelmektedir. Ca ve Mg oksitler, genellikle küçülme ve su emme özelliklerinin kontrolünü sağlamak amacıyla kullanılırlar. Bu oksitler ne kadar yüksek miktarda bünyeye dahil edilirse, küçülme de o oranda azalacaktır. Bunun nedeni kalsiyum ve magnezyumun silikatların oluşması ve sıcaklıkla birlikte hacimce bu oluşumların da artarak çökmesi dolayısıyla küçülmeye karşı koymalarıdır. Ancak deneme reçetelerinde bu etkiden söz edilemez. Çünkü kalsiyum ve magnezyum oksitin, silikatlar ile birleşerek bir faz oluşturması ve çökmesi söz konusu değildir. Bunun yerine kalsiyum oksit, alumina silikatlarla bir araya gelerek anortit fazı olarak kristallenmiş, magnezyum oksitler ise oluşan bir miktar camsı faz içinde çökerek, müllit kristallerinin büyümelerine mineralizatör görevi görerek katkı sağlamıştır.

Pişirim sonrası bünyede serbest kalsiyum ve magnezyum oksit bulunması, bu oksitlerin seramik duvar karosunun kullanımı esnasında karbonatasyon veya hidratasyon eğilimi göstermeleri nedeniyle ertelenmiş çatlak (*delayed crazing*) hatasına yol açmaktadırlar. Su buharının absorpsiyonu neticesinde hacimde bir miktar genişleme ve bunun sonucunda da pişmiş bünyede ve üzerindeki sır tabakasında gerilmeler oluşmaktadır. Kullanım esnasında bu hatalar gevrek kırılmayla sonuçlanmaktadır. Deneme bünyelerde nem genişmesi değerleri yoğunlaşma oranının yüksek olması ve bünye yapısında hidratasyona eğimli herhangi bir bileşik kalmaması dolayısı ile düşüktür. Magnezyum oksitin kalsiyum oksite kıyasla daha yavaş hidratasyon gösterdiği yapılan çalışmalarda (Siligardi ve ark. 2009) elde edilen sonuçları doğrulamıştır.

Çizelge 4.21. CM ve CRM grubu deneme kompozisyonların teknolojik özellikleri

Teknolojik Özellik	Birim	Kompozisyonlar						
		STD	CM1	CM2	CM3	CRM1	CRM2	CRM3
Su emme	(%)	16,70	13,93	12,02	12,27	11,38	11,27	10,88
Pişme Küçülmesi	(%)	1,10	1,19	1,28	1,90	2,13	2,60	3,18
Kırılma Mukavemeti	(kg/cm ²)	294,60	313,00	318,40	336,20	309,50	312,60	343,20
Nem Genleşmesi	(%)	0,06	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02
Renk Değerleri	<i>L</i>	67,68	67,07	67,29	62,82	68,51	65,74	60,86
	<i>a</i>	9,15	8,97	8,05	6,44	7,37	7,82	8,68
	<i>b</i>	17,40	18,18	19,72	18,76	17,43	17,82	16,91

Deneme bünyelerde mukavemet değerlerinin arttığı görülmektedir. Seramik karolarda mukavemet, müllit ihtivası ile orantılı olarak arttığı bilinmektedir. Yüksek sıcaklıklarda iğnemsisi (*acicular*) şekilli müllit taneleri oluşmaktadır. Bu ikincil müllitler, sayıları fazla olduğunda birincil müllitler kadar birbirine bağlanamadıklarından mukavemeti düşürürler. Belli bir miktarda ikincil müllit, birincil müllite kıyasla mukavemeti daha fazla arttırmaktadır. Ancak, deneme bünyelerin mikroyapıları incelendiğinde ikincil müllitin belirli bölgelerde bir miktar yoğun halde bulunduğu gözlenmiştir. Buna göre mukavemet artışının kısmen yoğun olarak bulunan birincil müllite bağlı olarak ve bünyede mevcut anortit fazına bağlı olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu sonuçlar, literatürde yapılan çalışmalar tarafından desteklemektedir (Carty ve ark. 1998; Tuan ve Chen 2004). Deneme bünyelerde su emme oranının düştüğü ve pişme küçülmesinin de buna paralel olarak düştüğü görülmektedir (Çizelge 4.21). Bu durum vitrifikasyonun bir sonucudur. Sinterleme süreci esnasında porozitenin düşmesine yol açmaktadır.

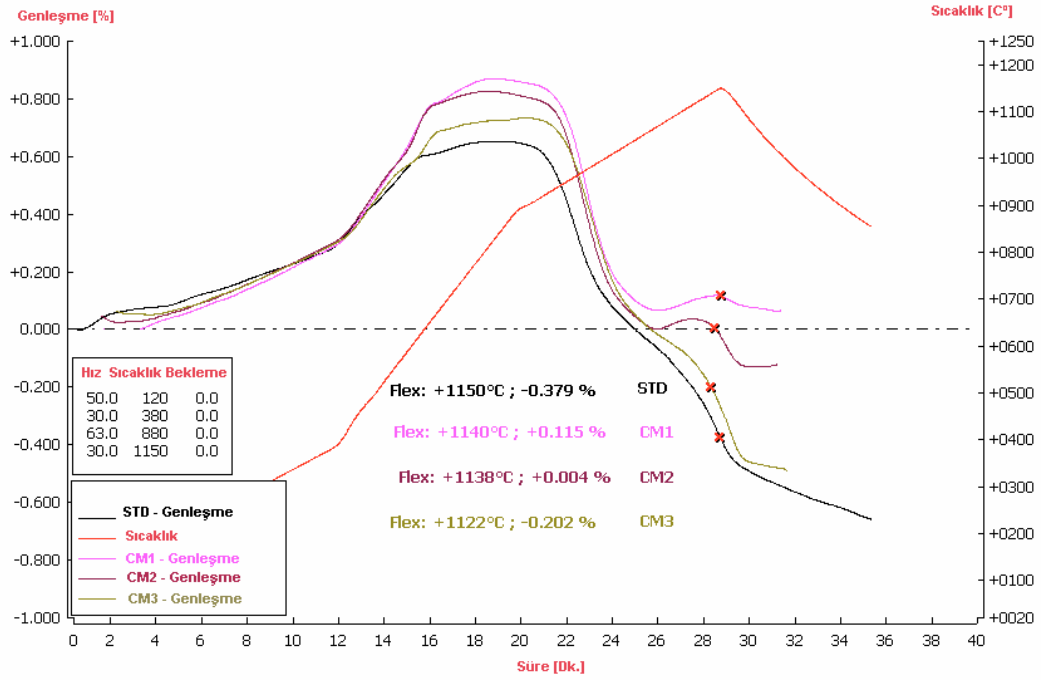
Vitrifikasyon, sıvı fazın oluşumu ile eşzamanlı olarak meydana gelen bir fenomendir. Kapiler etki ile ve yüzey gerilimi dolayısı ile taneler yeniden düzenlenmiş ve bu da densifikasyonu (yoğunlaşmayı) ve içyapıdaki kontraksiyonu (küçülmeyi) hızlandırmıştır. Toprak alkali oksitlerden MgO, CaO'ya kıyasla karışımların densifikasyon hızı üzerinde magnezyum oksit kalsiyum oksite kıyasla daha etkili olduğu bilinmektedir (Baccour ve ark. 2008; Kong ve ark. 2004; Dondi ve ark. 2002). Bu nedenle magnezyum oksit oranının yüksek olduğu kompozisyonların densifikasyonu da düşük sıcaklıklarda daha hızlı gerçekleşmiştir.

4.6.2.2. Sinterleme davranışı

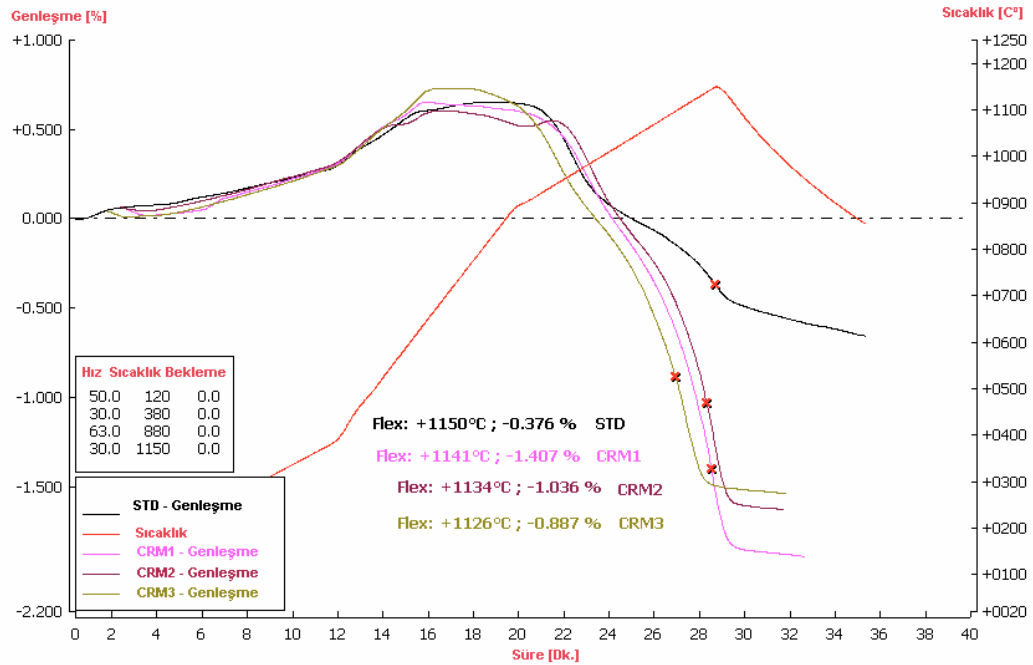
Deneme bünyelere (CM grubu) ait optik dilatometre ile incelenen pişirim davranışları kıyaslamalı olarak Şekil 4.29'da verilmektedir. Buna göre maksimum pik pişirim sıcaklık değerleri standart bünye ile karşılaştırıldığında ortalama 25°C düşmektedir. Bu da pişirimin daha düşük sıcaklıklarda tamamlanarak pişirim sürecinin %10 daha kısa olabileceğini göstermektedir. Ayrıca, dilatometre eğrilerinden net bir şekilde bünyelerin hangi sıcaklık aralığında genleşme-küçülme davranışı gösterdiklerini anlaşılmaktadır. Burada 900°C civarında küçülme sürecinin başlaması, bünyelerde sinterleme başlangıcına (katı hal sinterleme mekanizması ile) işaret etmektedir.

Şekil 4.30'da CRM grubu deneme bünyelere ait optik dilatometre ile belirlenen optimum pişirim sıcaklıkları verilmiştir. Standart bünyeye kıyasla elde edilen pişirim davranışı eğrisinin tepe kavisinden bünyelerde yeni faz oluşumuna dair öngörü elde edilebilmektedir. Buna göre bünyede yeni anortit fazı oluşmadığı, yapılan faz analizi sonuçlarını doğrulamaktadır. Bünyelerde yeni bir faz olarak müllit fazının oluştuğu bilinmektedir. İlk amorf ve müllit fazı oluşumu, sinterlemenin başlangıç aşamasında gerçekleşmektedir. Sinterlemenin gerçekleştiğini anlamak üzere lineer (doğrusal) küçülme eksenı değerlerine bakılmalıdır. Daha önceden yapılan çalışmalardan kil ve amorf faz arasında gerçekleşen reaksiyonun ve müllit oluşumunun sinterleme hızında etkili olduğu bilinmektedir. (Salam ve ark. 1978). Silikanın ergiticilerle ötektik yapması ile amorf faz miktarı artmakta ve küçülme hızlanmaktadır. Duvar karosu bünyelerinde müllit oluşumu ve az miktarda camsı faz oluşumu, sinterleme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Buna bağılı olarak küçülme değerleri de artmaktadır. Bünyelerde pişirim döngüsüne bağılı olarak sinterleme başlangıcı görülmektedir.

CM ve CRM kodlu bünyelerin pişirim davranışları mukayese edildiğinde bünyenin sinterlenme hızının en yüksek olduğu sıcaklık değerinin standart bünyeye kıyasla ortalama 15-20°C daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun anlamı, pişirim döngüsü daha düşük sıcaklıklarda ve yaklaşık %20 daha kısa sürede tamamlanabilmektedir.



Şekil 4.29. STD ve CM bünyelerinin kıyaslamalı pişirim davranışları

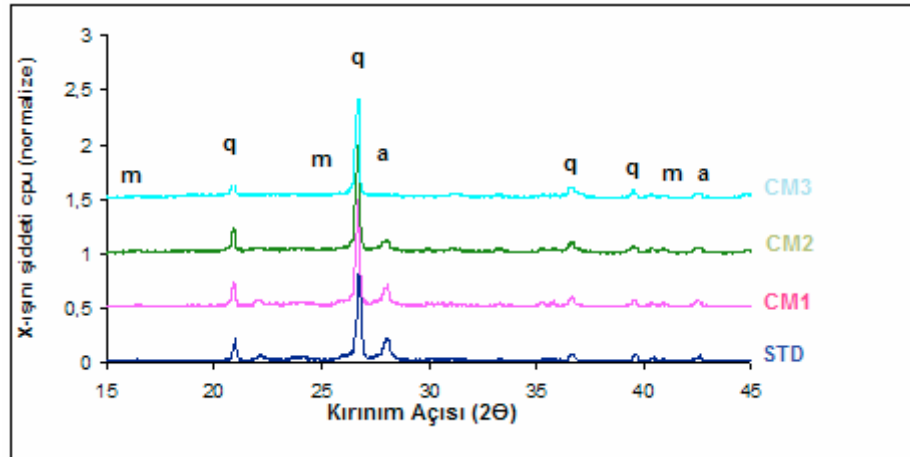


Şekil 4.30. STD ve CRM bünyelerinin kıyaslamalı pişirim davranışları

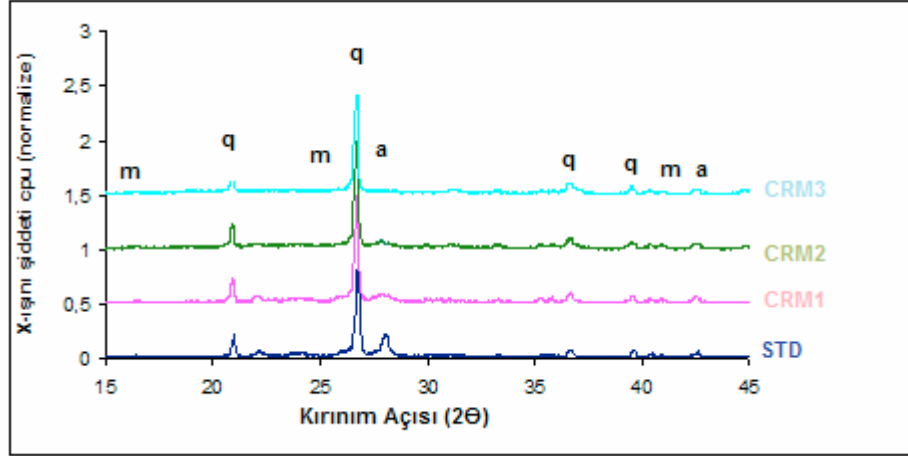
4.6.2.3. Faz analizi

CM grubuna ait kıyaslamalı faz analizi sonuçları Şekil 4.31’de verilmektedir. Bünyelerde kalıntı faz olan kuvars fazı ana faz olarak bulunmaktadır. Buna karşılık standart bünye ile kıyaslandığında anortit pik şiddetinin belirgin olarak azaldığı gözlenmektedir. Bunun sebebi kalsit içeriğinin azalmasına bağlı olarak bünyede serbest halde alüminyum ve silika-oksitler ile reaksiyona girecek kalsiyum oksitin bulunmamasıdır. Ayrıca çok düşük şiddette spinel fazı gözlenmektedir. Bünyede serbest halde kalan ve müllit oluşturmamayan alüminyum silika, spinel fazı oluşturmaktadır.

CRM grubunun faz analizi eğrileri kıyaslamalı olarak Şekil 4.32’de görülmektedir. Bu pikler değerlendirildiğinde anortit pik şiddetinde belirgin bir düşme görülmektedir. Kalsiyum oksitli bir faz olan anortit, deneme bünyelerde magnezyum artışına karşılık kalsiyum oksit azalmasına bağlı olarak yeni bir faz olarak oluşmamakta, bünyede mevcut bulunan anortit, şekildeki gibi düşük şiddetli bir pik olarak gözlemlenmektedir. Bununla birlikte, müllit pik şiddetinde görülen kısmi artış, bünyede bulunan ve kalsit ile kademeli olarak yer değiştiren magnezite bağlı olduğu düşünülmektedir. Daha önceden yapılan çalışmalardan MgO’nun müllit oluşumunu hızlandırdığı bilinmektedir (Dondi 1998; Esharghawi 2009). Deneme bünyelerde artan magnezit ve demir oksit içeriği zengin kil miktarının artışına bağlı olarak, oluşan müllit miktarının artışı, literatürde yapılan çalışmalarla paraleldir.



Şekil 4.31. CM kompozisyonlarına ait faz diyagramı (a: anortit, q: kuvars, m: müllit)



Şekil 4.32. CRM kompozisyonlarına ait faz diyagramı (a: anortit, q: kuvars, m: müllit)

4.6.2.4. Isıl genleşme analizi

Deneme bünyelerine ait ısı genleşme analizi sonuçları Çizelge 4.22’de ifade edilmektedir. Buna göre kalsit ile kademeli olarak yer değiştiren magnezitin artışına bağlı olarak gerçekleştirilen deneme bünyelerde ısı genleşme katsayısı değerlerinin arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.22. CM ve CRM kompozisyonlarına ait ısı genleşme katsayıları

Bünye Adı	$\delta \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}^{-1}$
	$\delta_{25-600\text{ }^\circ\text{C}}$
STD	77,5
CM1	68,2
CM2	83,3
CM3	79,5
CRM1	75,2
CRM2	76,7
CRM3	79,2

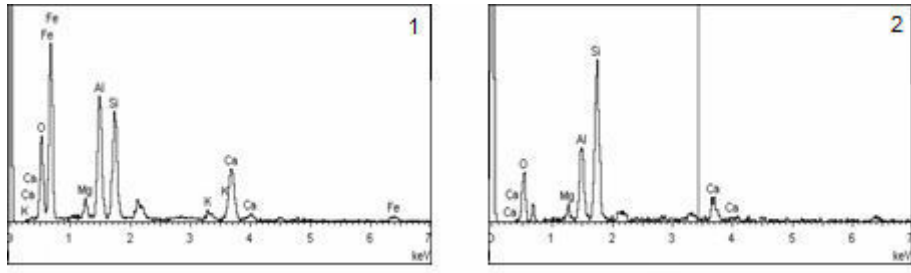
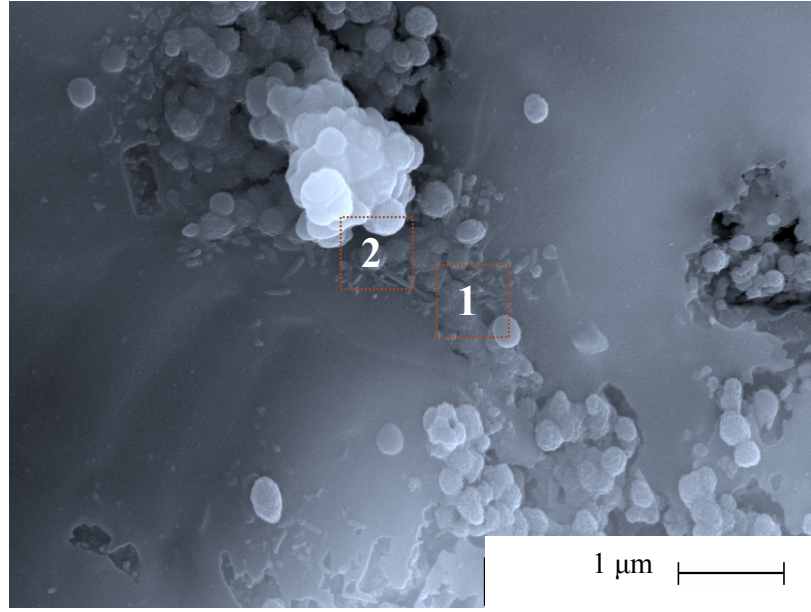
Seramik bünyelerde serbest kuvars, ısı genleşme katsayısının yüksek olması demektir (Ibanez ve Sandoval 2002). Deneme çalışmaları sonucu kalsitin azaltılarak yerine magnezit ilave edilmesi ile ısı genleşme katsayısı değerleri artmaktadır. Duvar karosu bünyelerinin doğrusal ısı genleşme katsayıları, δ değeri fazlara (kristal, camsı veya amorf), porozite ve ilgili sıcaklık aralığına

bağlıdır. Bu çalışma sonucunda elde edilen değerler oluşan kristal faz miktarına bağlı olarak değişmektedir. Anortit, seramik bünyelerde oluşabilecek diopsit ve enstatit gibi fazlar içinde en düşük ısı genleşme değerine sahip fazdır (Zauberas ve ark. 2002). Bununla ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 3.4.4’de verilmiştir (Bkz: Çizelge 3.4).

Buna göre düşük genleşme katsayısına sahip anortit kristalinin az miktarda oluşması ile nihai ürünün de genleşme değerlerini de düşürmektedir. Bu sonuçlar, literatürde daha önce yapılan çalışmalar ile örtüşmektedir (Sousa ve ark. 2007). Elde edilen değerlendirmeler, faz analizi sonuçları ile doğrulanmaktadır.

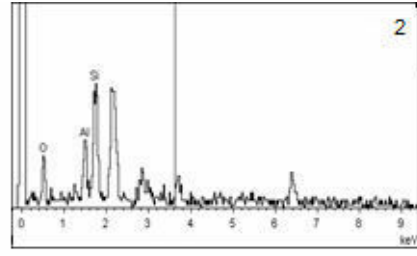
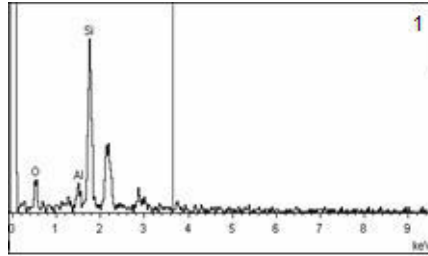
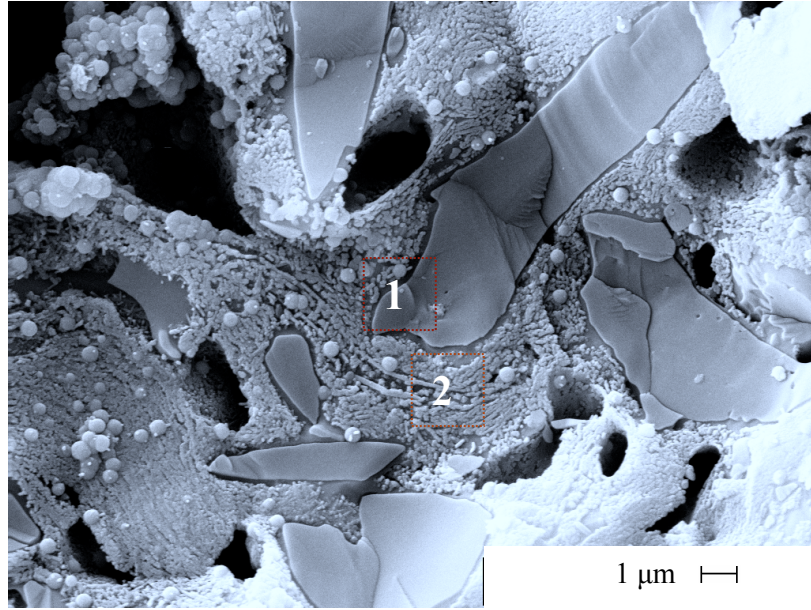
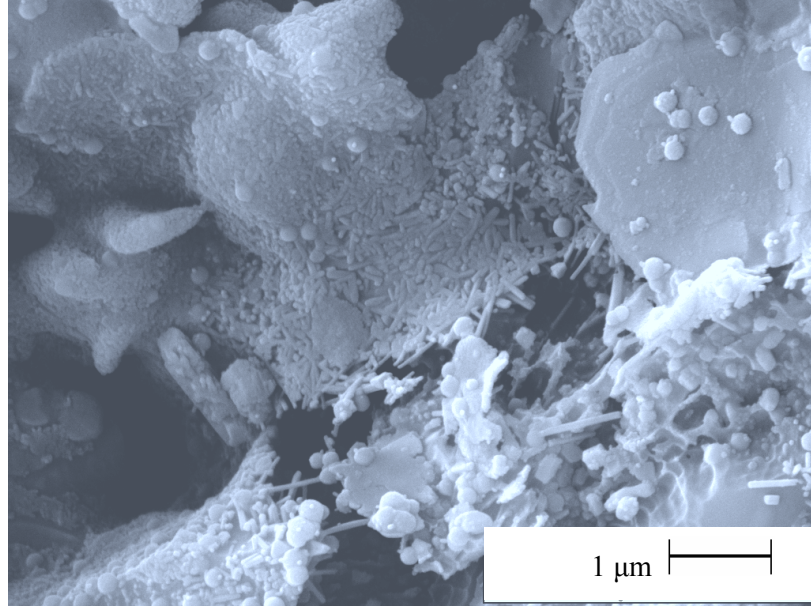
4.6.2.5. Mikroyapı karakterizasyonu

Şekil 4.33’te CM2 kodlu bünyeye ait dağlanmış kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü ve ayrıntılı EDX analizi verilmiştir. Buna göre CM grubu deneme bünyelerde anortit, kuvars ve müllit fazına rastlanmaktadır. Sonuçları XRD ayrıntılı faz incelemeleri de doğrulamaktadır. Siligardi ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmalarda metakaolenin tek tabakalı yapıda olduğunu, gehlenitin ve anortitin de tek tabakalı dizilime benzer bir yapıda olmaları dolayısı ile alumina ve silika ile rahat reaksiyona girebilmekte ve neticede anortit oluşturabilmektedir. Ortamda ayrıca bulunan müllit, bir miktar camsı fazın başlangıç düzeyinde oluşmaktadır. Daha çok illitik yapıdaki Turgutlu kilin mullit oluşumuna etkisi olduğu düşünülmektedir. Literatürden illitik yapıdaki killerin müllit oluşumuna etkilerinin bulunduğu bilinmektedir (Wattanasiriwech ve ark. 2009; Das ve ark. 2005). Elde edilen sonuçlar bu bilgileri doğrulamaktadır. Metakaolenin yüksek sıcaklıkta kalsiyum ve alüminyum silikatlarla oluşturduğu yüksek sıcaklık fazlar, hızlı gerçekleşmektedir. Bu fazların oluşumunda gerçekleşen reaksiyon, taneden-taneye (*grain-to-grain*) olarak tanımlanan reaksiyondur. Bu reaksiyon mekanizmasında, taneler arası taşınım etkindir.



Şekil 4.33. CM2 kompozisyonuna ait ayrıntılı EDX analizi ve SEM görüntüleri

Şekil 4.34'te CRM kodlu bünyeye ait kırık yüzey ikincil elektron görüntüsü ve EDX analizi verilmiştir. Burada birincil müllit kristallerinin yoğun olarak yer aldığı bölgeler görülmektedir. Oluşan birincil müllitlerin ortalama tane büyüklüklerinin 0,3-0,5μ olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında bazı bölgelerde bir miktar iğnemsii ikincil müllitlere de rastlanmıştır. Bu bölgelerde camsı faz oluşumundan söz edilebilir. Ayrıca, birincil müllit kristallerinin bir araya gelerek iğnemsii ikincil müllit kristalleriyle bir ağ dokusu oluşturduğu görülmüştür. CRM2 kodlu bünyenin, diğer bünyelerle kıyaslandığında magnezyum oksit içeriğinin yüksek olduğu bilinmektedir.



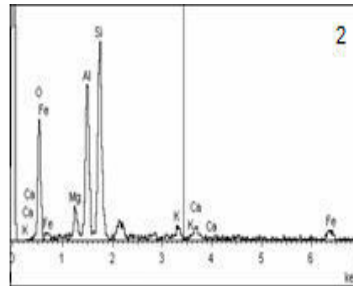
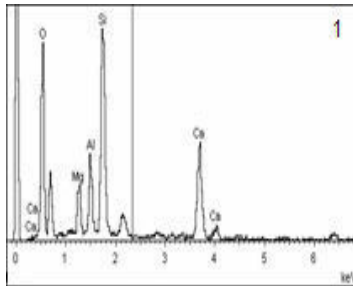
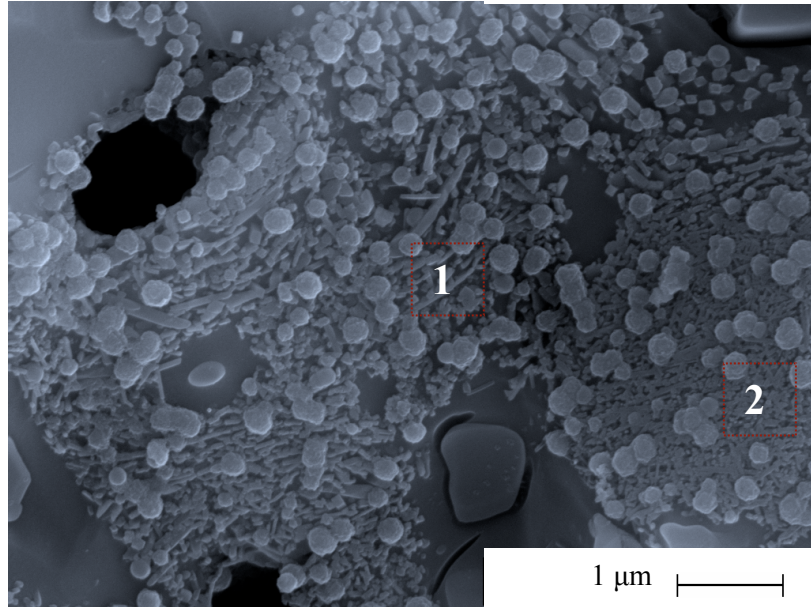
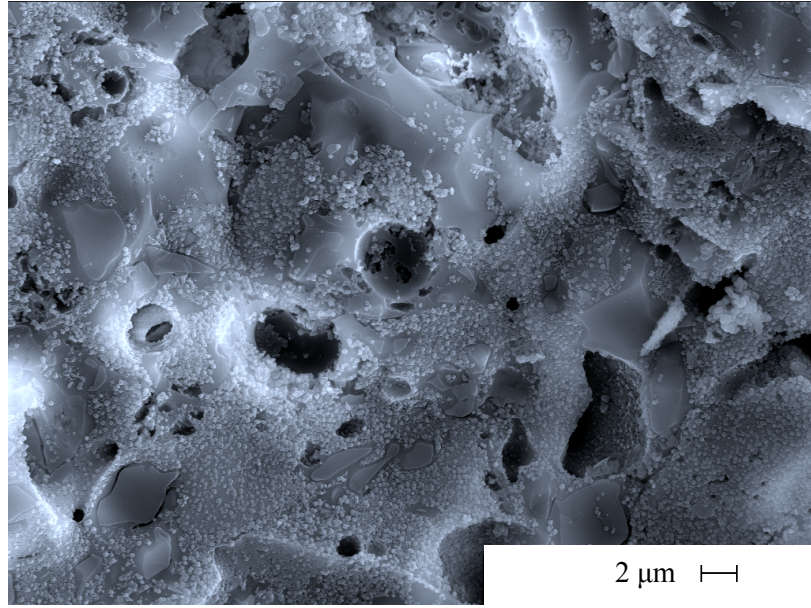
Şekil 4.34. CRM2 kompozisyonuna ait ayrıntılı SEM ve EDX görüntüleri

Şekil 4.35'te CRM3 kodlu bünyeye ait dağlanmış kırık yüzeyden elde edilmiş ikincil elektron görüntüsü ile 1 numaralı bölgeden alınan EDX analizi sonucu verilmiştir. Bünyelerin pişirim sıcaklığı göz önünde bulundurulduğunda, bir miktar alkali oksit (K_2O) eşliğinde $985^{\circ}C$ 'den itibaren ilk sıvı fazın oluştuğu görülmektedir. Geliştirilen kompozisyonların pişirim sıcaklıkları düşünüldüğünde müllit fazının oluşması için uygun sistem ve koşullar sağlanmaktadır. Nitekim ilk müllit kristallerinin yaklaşık $1100^{\circ}C$ 'de oluşmaya başladığı bilinmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar, bunu kanıtlamaktadır (Liu ve ark. 2000; Criado 2004; Chen ve ark. 2000).

Yapılan EDX incelemelerinde 1 numaralı bölgede müllit fazının olduğu yerlerde, bir miktar TiO_2 olduğu görülmüştür. Bu bölgelerde birincil müllit ağırlıklı olmakla birlikte az miktarda iğnemsî (*acicular*) şekilli müllitin oluştuğu gözlenmiştir. Burada TiO_2 'nin müllit gelişimine yardımcı olduğu düşünülmektedir. Chaudhuri ve ark. (1996) tarafından müllit kristallerinin büyümesine yardımcı olmak amacıyla mineralizatör ilavesi yapılan çalışmalarda TiO_2 'nin en etkili oksit olduğu ve ayrıca Fe_2O_3 'ün de etkili olduğu görülmüştür. Fe_2O_3 ve TiO_2 'nin müllit oluşum kinetiğine ve müllit morfolojisine etkisi bilinmektedir (Johnson ve ark. 1982; Pask ve ark. 1991; Baccour ve ark. 2008).

CRM kodlu denemelerde kullanılan killerin, demir ve titanyum dioksit ihtiva ettiği bilinmektedir. Bu durumda, eşdeğer oranlarda kullanılan iki tip kil, mikroyapısal gelişimin hızlanmasında etkili olduğu düşünülmektedir.

Yeni fazların çekirdeklenmesi (nükleasyon) mekanizması karbonat, kuvars ve kil minerallerinin tükenmesini gerektirir. MgO ilavesinin sonucunda CRM3 kodlu bünyede alumina-silikat camsı fazının yeniden kristallenmesi (rekristalizasyon) sonucu küçük kristaller oluşmuştur. Bunlar kalsiyum alüminyum silikat fazları olan anortit ve/veya gehlenittir. Yapılan EDX incelemelerinde MgO varlığı dolayısı ile, anortitin saf olarak bulunmadığını göstermiştir. CRM3 kodlu bünye ile elde edilen değerler daha önceden yapılan çalışmaları doğrular nitelikte olup; MgO'nun, Al-zengin (gehlenit) ve Mg-zengin (akermanit) katı solüsyon ara bileşeni ile birlikte bulunduğunu ve büyük bir oranın anortit bileşeni olduğunu göstermiştir (Trindade ve ark. 2009; Bellotto ve ark. 1995; Belyakov; Bhattacharya ve ark. 2007).



Oksit (1.bölge)	(% ağırlık)
MgO	6,93
Al ₂ O ₃	31,54
SiO ₂	52,16
CaO	4,31
FeO	2,03
TiO ₂	2,08

Şekil 4.35. CRM3 kompozisyonuna ait ayrıntılı SEM ve EDX görüntüleri

4.7. Vollaştonit Etkisi

4.7.1. Reçete Geliştirme alıŝmaları

Vollaştonit, duvar karolarında kurutma ve piŝirme küçülmesini düŝürme amacıyla daha önceden yapılan çalışmalarda kullanılmıştır. Yine, yapılan çalışmalardan vollaŝtonitin düşük ısı genleşme katsayısı sağladıklarından dolayı pişirim hızı arttırdığı bilinmektedir (Kvyatkovskaya ve ark. 1968). Bu doğrultuda, belli oranlarda ve kalsit yerine mol olarak aynı kalsiyum oksit miktarını bünyeye sağlayacak şekilde vollaştonit ilaveli bünyeler geliştirilerek pişirim sıcaklıklarının düşürülmesi ve pişirim süresinin kısaltılması üzerine etkileri belirlenmiştir. Burada, kalsit yerine vollaştonit kullanımının temel noktası, karbonat içermeyen ve dolayısı ile karbondioksit gaz emisyonuna mahal vermeden bir duvar karosu bünyesi geliştirmek ve dolayısı ile hem emisyon bakımından avantaj hem de pişirim koşulları açısından kazanım elde etmektir.

Çizelge 4.23'te vollaştonit ilaveli duvar karosu kompozisyonlarının, Seger formülasyonları verilmiştir. Kalsit yerine mol olarak eşdeğer oranda kalsiyum oksit içerecek şekilde ve vollaştonit ilavesi dolayısı ile kalsiyum oksit ve silisyum dioksit oranının arttığı yeni bünyelerin hazırlanmasında birtakım sınırlayıcılar göz önünde bulundurulmuştur. Bunlar;

- CaO/SiO_2 oranı yükseltilmiŝtir,
- $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}+\text{MgO}$ oranı düŝürülmeye çalışılmıştır,
-  oran sabit tutulurken diğer iki oran değiştirilmiştir.

Çizelge 4.23'te bu sınırlayıcılara göre Seger formülasyonları hesaplanan deneme bünyeler verilmiştir.

Çizelge 4.23. W grubu Seger formülasyonları

Bünye Kodu	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\Sigma\text{RO}^{**}$	ΣRO	CaO/SiO_2	$\Sigma\text{RO}^*/\Sigma\text{R}_2\text{O}$
STD	5,471	11,070	0,626	0,152	5,179
W1	5,839	8,669	0,865	0,410	6,395
W2	5,944	8,583	1,032	0,920	6,343
W3	6,049	8,570	2,743	1,976	6,248

* $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$

** $\text{MgO}+\text{CaO}$

4.7.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

4.7.2.1. Teknolojik özellikler

Çizelge 4.24'te W grubu deneme bünyelerin ölçülen teknolojik özellikleri verilmiştir. Denem bünyelerin azalan su emme değerleri, karbonat içermemeleri dolayısı ile gaz çıkışı reaksiyonunun gerçekleşmemesi, porozite miktarının düşük olması ve yüksek densifikasyon ile açıklanabilir. Ayrıca, kalsit yerine wollastonit ile sisteme giren kalsiyum oksitin, silisyum dioksit ile bileşik halinde bulunduğu ve killerden gelen bir miktar karbonatın kısa zamanda bünyeden uzaklaşması sonucu serbest olarak kalan kalsiyum oksitin ortamdaki alüminyum oksit ile reaksiyona girerek anortit oluşturduğu düşünülmektedir. Bu nedenle mukavemet değerleri yükselmiş, yoğun bir yapı elde edildiğinden su emme değerleri düşmüştür.

Çizelge 4.24. W grubu denemelere ait teknolojik özellikler

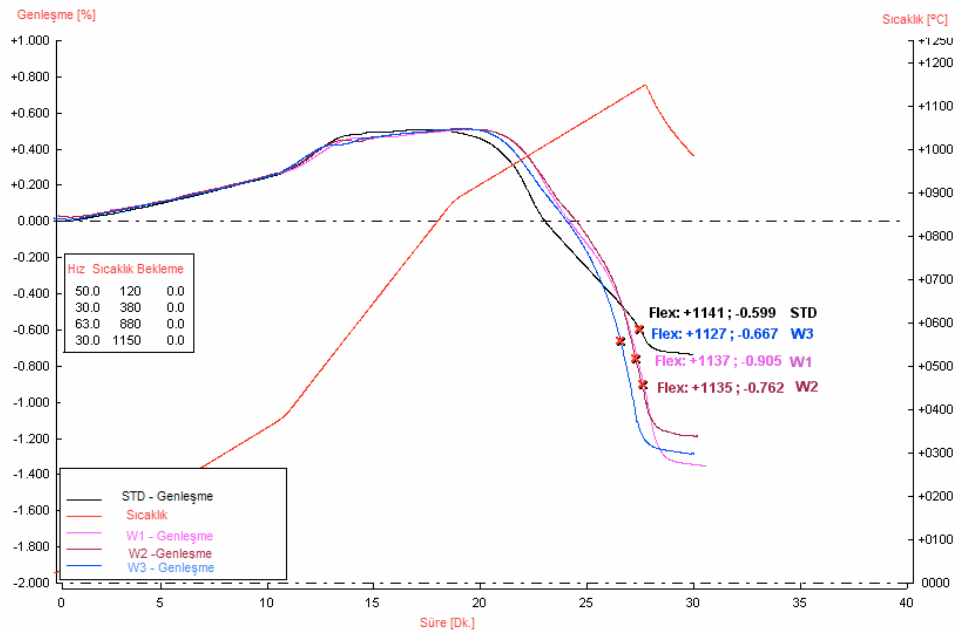
Teknolojik Özellik	Birim	Kompozisyonlar			
		STD	W1	W2	W3
Su emme	(%)	16,70	17,30	17,60	17,56
Pişme Küçülmesi	(%)	1,10	1,05	0,90	0,87
Kırılma Mukavemeti	(N/mm ²)	18,10	18,75	19,80	19,93
Nem Genleşmesi	(%)	0,06	0,03	0,02	0,02
Renk Değerleri (Kromatik Koordinatlar)	<i>L</i>	67,68	66,26	63,59	63,19
	<i>a</i>	9,15	8,22	7,84	8,38
	<i>b</i>	17,40	17,78	17,23	17,82

Pişme küçülmesi, CaO/SiO₂ oranı artışına bağlı olarak düşmüştür. Kırılma mukavemeti ise artan CaO/SiO₂ oranına bağlı olarak yükselmekte, artan oranla sürekli düşüş göstermektedir. Vollastonitin karbonatın bulunmaması nedeniyle düşük ateş zayıflığına sahip olması ve dolayısı ile porozite miktarın düşük olması ve buna bağlı olarak da mukavemet değerlerinin yükselmiş olduğu düşünülmektedir. Nem genleşmesi değerinin düşük olması duvar karolarında özellikle istenilen bir durumdur. Kompozisyonların nem genleşmelerinin düşük olma nedeni; ortamda reaksiyona girmemiş ve hidratasyona (su ile reaksiyona girmeye) eğimli bir bileşen kalmamasıdır.

4.7.2.2. Sinterleme davranışı

Deneme bünyelere ait optik dilatometre analizinde vollastonit ihtivasına bağlı olarak maksimum pişirim sıcaklığı değeri düşmektedir (Şekil 4.36). Bununla birlikte küçülme değerlerinde de artış gözlenmektedir. Bu durum literatürde vollastonitle yapılan çalışmaların boyutsal kararlılığa olumlu etkisi yönünde bulunan sonuçlarla örtüşmemektedir. Bu sebeple düşük sıcaklıklarda çalışılmalıdır. Standart duvar karosu ile W3 deneme kompozisyonu pik sıcaklık değerlerinin farkı yaklaşık 15°C'dir. Bu da hem pişirim sıcaklığının düşürülmesi, hem de sürenin kısaltılması için uygun bir değerdir.

Karbonatlı bünyeler refrakteriktir ve 1100°C üzerinde karbon dioksitin tümüyle uzaklaşmasından sonra vitrifikasyon gerçekleşmektedir. Ancak deneme reçetelerin vitrifikasyonları karbonat içermediklerinden dolayı 1050-1080°C gibi da bir aralıkta tamamlanmıştır. Deneme bünyelerde pişirim süresi bu nedenle ortalama olarak % 9 oranında kısalma sağlamak mümkün olmuştur. Eğriler kıyaslandığında, standart duvar karosu reçetesi ile ayrışma noktalarından itibaren küçük bir kavis görülmektedir. Bu kavis, az miktarda anortit fazının oluşumunu desteklemektedir. Aşağıya doğru düz inen eğriden sinterlemenin başlaması olarak yorumlanır.

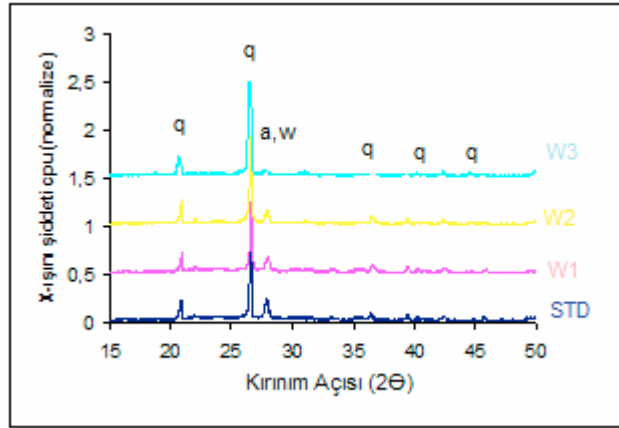


Şekil 4.36. Vollastonit katkılı bünyelere ait sinterleme analizi

4.7.2.3. Faz analizi

Hızlı pişirmede içerdiği silisyum oksit ve kalsiyum oksit daha çok silikat oluşturmaya eğilimlidirler ve silisyum-aluminalar ile reaksiyona girerek anortit kristalleri oluşturduğu bilinmektedir. Çalışma sonucunda analizler ile deneme kompozisyonlarda anortit olarak bilinen plajiyoklaz feldispat piki ile birlikte vollastonitin de olduğu görülmektedir. Vollastonit dekompoze olarak (bozunarak) kalsiyum silikat oluşturmakta ve anortit kristalleri meydana gelmektedir. Elde edilen sonuçlar literatürde daha önceden yapılan çalışmalarla paralellik arz etmektedir (Sánchez-Muñoz ve ark. 2002; Benea ve Gorea 2003).

Kalsiyum silikatlar, bünyede başlangıç bileşeni olan vollastonit olarak bulunmaktadır. Alüminyum silikatlarla reaksiyona giren kalsiyum oksitler ise anortit olarak kristallenmişlerdir. Bünyede oluşan fazlar, vollastonitle birlikte anortit ve kalıntı kuvarstır (Şekil 4.37). Elde edilen bu sonuçlar, daha önceden yapılan çalışmaları desteklemektedir (Koca ve ark. 2004; Ghosh ve ark. 2002).

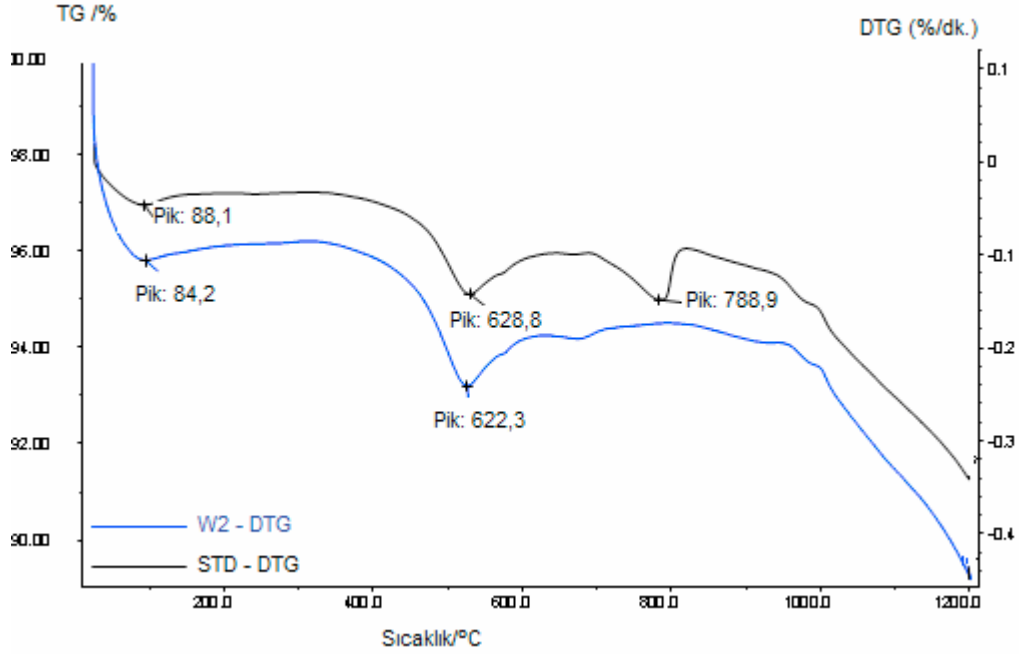


Şekil 4.37. W grubu kompozisyonlara ait kıyaslamalı faz analizi (a: anortit; q: kuvars; w: vollastonit)

4.7.2.4. Isıl analizi

Şekil 4.38’de standart ve W2 kodlu deneme bünyeye ait kıyaslamalı DTG analizi verilmiştir. Buna göre karbonat içeren standart bünye ile vollastonit

içeren deneme bünyelerin sabit bir ısıtma rejiminde gösterdikleri reaksiyonlar tespit edilmiştir.



Şekil 4.38. STD bünye ile W2 kompozisyonuna ait karşılaştırmalı TG-DTA analiz grafiği

Vollastonit ilaveli kompozisyonlarda karbondioksit çıkışına neden olacak killerle birlikte gelen belirli miktarda karbonat dışında karbonatlı bir hammadde olmadığından 700-800°C sıcaklık aralığında herhangi bir pik görülmemiştir. Deneme bünyede sadece 84,2°C’de fiziksel su çıkışı ve 622,3°C’de kalenin metakaolene dönüşümü gerçekleşmiştir. Standart bünye kompozisyonunda 788,9°C’de meydana gelen kalsitin bozunum reaksiyonu, deneme kompozisyonunda kalsit içermediğinden dolayı gerçekleşmediği açıkça görülmektedir. Gerçekleşen reaksiyonlar, endotermik olarak meydana gelmiştir.

4.7.2.5. Isıl genleşme katsayısı analizi

Çizelge 4.25’te W grubu deneme bünyelerin standart bünye ile karşılaştırmalı ısı genleşme katsayısı değerleri verilmiştir. Deneme karo bünyelerin ısı genleşme katsayısı değerlerinin geleneksel duvar karo bünyelerin ısı genleşme katsayısı değerinden oldukça düşük olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.25. W grubu bünyelere ait ısı genleşme katsayısı değerleri

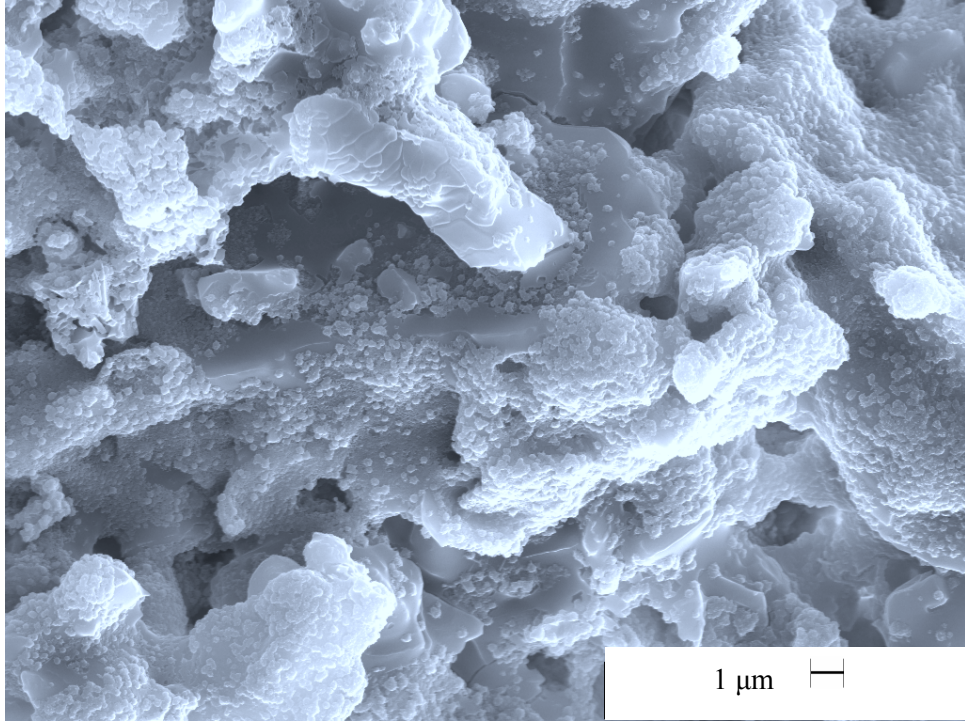
Bünye Adı	$\delta \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}^{-1}$
	$\delta_{25-600}^{\circ}\text{C}$
STD	77,5
W1	62,7
W2	62,4
W3	61,2

Geliştirilen kompozisyonlar ile ısı genleşme katsayılarının amaca uygun olarak azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi bünyede ısı genleşme değerini artıracak yönde bir faz oluşmamasıdır. Bünyede meydana gelen anortit ve vollastonit fazlarının oluşumu, ısı genleşme katsayısının düşmesine neden olmuştur. Vollastonitin düşük ısı genleşme sağlaması daha önceden yapılan çalışmaları doğrulamaktadır (Kvyatkovskaya ve ark. 1968).

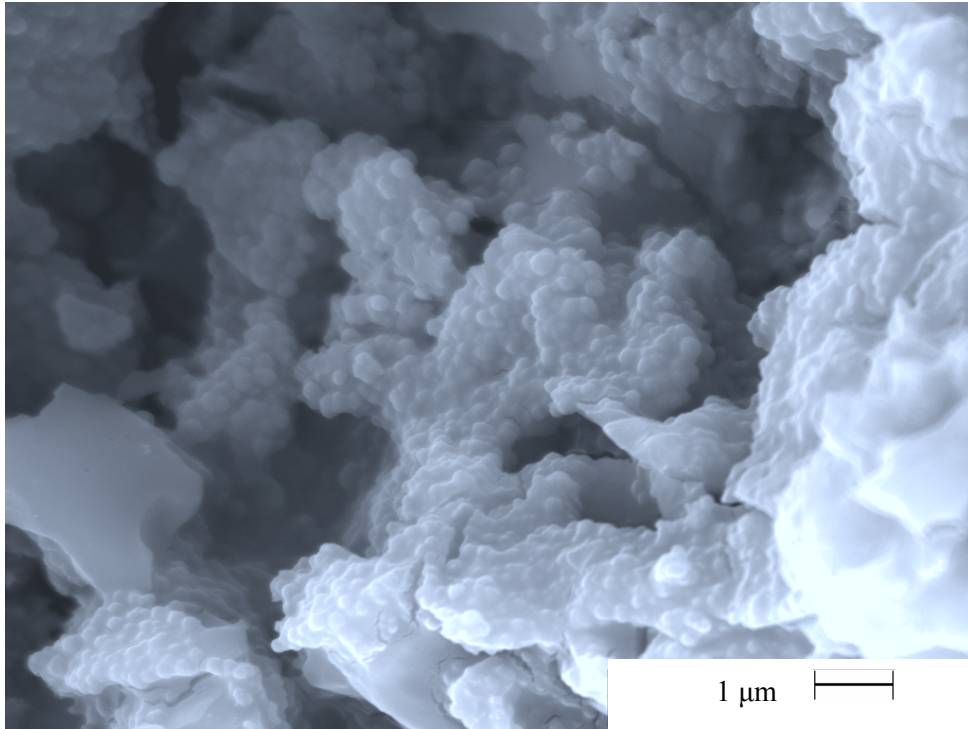
4.7.2.6. Mikroyapı analizi

Şekil 4.39’da deneme kompozisyonlarından W2 kodlu bünyenin dağlanmış kırık yüzeyinden elde edilen ikincil elektron görüntüsü verilmiştir. W grubu kompozisyonlarda kaolenden gelen silisyum oksit ile ortamda bulunan kalsiyum oksit bir araya gelerek anortit fazını oluşturmaktadır. Analiz edilen bölgelerde yapılan ayrıntılı EDX incelemelerinde ayrıca kalsiyum silikat fazının başlangıç hammaddesi olarak sisteme girilen vollastonit olması sebebiyle kalsiyum oksit ve silisyum oksitçe zengin bölgelerde ayrıca vollastonit olduğu görülmektedir. Vollastonit de yine anortit yoğun bölgelerde bulunmakta ve küçük küreler halinde kristallenmiştir.

Şekil 4.40’ta görülen küresel şekilli kristallerin kalsiyum alüminasilikat bakımından zengin anortit ve bununla birlikte vollastonit olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, literatürde daha önceden gerçekleştirilen çalışma sonuçlarını doğrular niteliktedir (Ibañez ve Sandoval 2002).



Şekil 4.39. W2 deneme kompozisyonuna ait SEM görüntüsü



Şekil 4.40. W2 deneme kompozisyonuna ait küresel kristallere ait ikincil elektron görüntüsü

5. GENEL SONUÇLAR

Monoporoz duvar karoları bünyelerinde pişirim sıcaklık ve süresinin düşürülmesine tane boyut etkisi ve alternatif lokal hammadde ilavelerinin etkisi araştırılarak, üretim maliyetlerinin düşürülmesinin ve karbondioksit emisyonunun azaltılmasının hedeflendiği bu çalışmada elde edilen sonuçlar;

1. Kullanılan kalsitin tane boyutu ve dağılımı, pişirim esnasında meydana gelen kalsitin bozunum reaksiyonunu daha erken sıcaklıklarda ve hızlı tamamlanabilmesi için gerekli ortamı hazırlamaktadır. Tane boyutu düşük kalsitin kullanılabilirdiği bünyelerde karo kompaktlığı ve kalınlığı da kalsit dekompozisyonunu etkilediğinden ince ve/veya büyük ebat karo üretiminde kullanılabilir.
2. Mikronize kalsitin pahalı bir hammadde olması nedeniyle ve atritör veya herhangi bir öğütme sistemi ile kalsiti ön-öğütmeye maruz bırakma ihtiyacı maliyeti olumsuz yönde etkilemektedir. Ancak, elde edilen teknolojik ve mikroyapısal özelliklerin yanında, çalışılan farklı kalsit tane boyu ile düşük sıcaklık ve/veya sürelerde pişirim yapabilmeye olanak sağlamıştır.
3. Borik asit ilavesinin sinterleme hızında etkili olduğu ve kontrollü ve uygun pişirim rejimleri dahilinde %0,3-1 arasında değişen oranlarda borik asit kullanımının sinterleme davranışlarının hızlandırılması ve/veya tepe sıcaklıklarının düşürülmesi üzerine olumlu etkisinin olduğu ortaya konulmuştur.
4. Seger formulasyonuna göre hazırlanan reçetelerde RO/R₂O oranının maksimum olduğu kompozisyonlarda az miktarda sıvı faz eşliğinde sinterleme başlangıcı ve bununla birlikte yeni fazların oluştuğu görülmüştür. Toprak alkali miktarının artışı densifikasyonu da etkilemektedir. Ayrıca, oluşan bu yeni fazlar mukavemet değerlerini de yükseltmiştir. Sistemde bulunan alüminyum silikatlar, kilden gelen demir oksit ve titanyum dioksit gibi empüritelerin mineralizatör olarak etki etmesi

sebebiyle müllit oluşumunu tetiklemiştir. Bu müllit kristalleri, iğnemsî şekilleri ile bir ağ oluşturmuştur. Bu bölgelerde yer yer ikincil müllit oluşumuna da rastlanmıştır.

5. Kalsit içermeyen ve kalsiyum oksit kaynağı olarak plajiyoklaz feldispat kullanılan kompozisyonların büyük ebat duvar karosu üretiminde kullanım potansiyeli ortaya konulmuştur.
6. Geliştirilen yeni bünyelerde kalsit yerine alternatif olarak kalsiyum içeriği zengin feldispat hammadde (plajiyoklaz feldispat) ilavesinin pik pişirim sıcaklığını düşürmede olumlu etkisi olduğu görülmüştür. Ancak plajiyoklaz feldispat, bünyede diğer bileşenlerle reaksiyona girmeden inert olarak kalmış ve dolayısı ile anortit kristallerinin oluşumuna katkı sağlamamıştır. Bu özelliği ile bünyede kuvars benzeri bir görev aldığı belirlenmiştir. İçeriğindeki silisyum ve alüminyum oksitler gözetilerek bünye kompozisyonları hazırlanmıştır. Kalsiyum oksit, başlangıçta da sistemde bulunan kalsiyum alüminyum silikat (anortit) olarak kararlılığını korumuştur. Bu nedenle sistemde killerden gelen ve anortit olarak kristalleşemeyen serbest kalsiyum oksit dolayısı ile karolarda nem genleşmesi problemine yatkın kompozisyonlar çalışılmıştır. Kalsit yerine alternatif hammadde olarak plajiyoklaz feldispatın kullanımında en düşük kalsit içeriğinin %3 (ağ.) olduğu monoporoz duvar karolarında nem genleşme problemi olmaksızın büyük ebat üretim gerçekleştirmenin mümkün olduğu tespit edilmiştir.
7. Plajiyoklaz feldispat içeren bünyelerde yaklaşık olarak her bünye için sıcaklık değeri 1150°C civarından yaklaşık 1120°C'lere kadar inmiştir. Bu da %25 enerji verimliliği (tüketilen gaz miktarına bağlı olarak) demektir.
8. Düşük pik pişirim sıcaklıkları, toplam pişirim süresinde %15-20 oranında bir azalma anlamına gelmektedir. Böylelikle enerji maliyeti düşmektedir.

9. Kalsitin azaltıldığı veya tümüyle kompozisyonlardan çıkartıldığı çalışmalarda karbon dioksit emisyonu da azalmaktadır. Bunun iki önemli getirisi vardır. Birincisi; bünye-sır olgunlaşma sürecinde herhangi bir gaz çıkışı meydana gelmediğinden yüzey hataları oluşmayacaktır. İkincisi de; çevre protokolleri gereği karbon dioksit salınım yasalarında yeni düzenlemeler gereği karbon piyasası oluşturulmaktadır. Ülkemizin de önümüzdeki beş yıllık süreçte AB uyum programı çerçevesinde seramik karo üretimi esnasında ortaya çıkan gaz emisyonu değerlerinin belirli bir sınırı aşmaması gerekmektedir. Daha az karbondioksit emisyonu sağlayacak bünyeler ile duvar karosu üretimi, emisyon değerlerinde önemli bir azalma sağlamaktadır.
10. Kompozisyonlarda genel olarak katı hal reaksiyonu ile yoğunlaşma sağlanmaktadır. Ancak toplam toprak alkali/alkali oksit oranının kullanıldığı reçetelerde az miktarda oluştuğu düşünülen camsı fazın birincil müllit oluşumuna ve az miktarda gelişmesine zemin hazırladığı düşünülmektedir. Böylelikle mukavemet değerlerinde de artış sağlanmıştır. Özellikle duvar karosu piyasasında günümüz trendi olan ince ve/veya büyük ebat karo üretiminde, poroz ve yüksek mukavemet değerleri avantaj sağlayacaktır.
11. Düşük sıcaklık ve sürelerde üretim, üretim kapasitesinde verim elde edilmesi anlamına gelmektedir. Çalışmanın başında hedeflenen %25 verim artışına çalışılan kompozisyonlar ile ulaşılmaktadır.
12. Bünyelerde kullanımı denenen alternatif feldispat, yerel bir hammadde olup tüm seramik karo üretiminde kullanım olanağının değerlendirilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Anonim (1999), Zirkonla opaklaştırılmış yer karosu sırlarında zirkon kullanımını azaltıcı önlemler, TÜBİTAK Seramik Araştırma Merkezi, Eskişehir.
- Anonim (2001), Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri (Seramik killeri, kaolen, feldispat, profillit, wollastonit, talk) Çalışma Grubu Raporu, DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara.
- Anonim (2002a), *Applied Ceramic Technology*, Vol. 1, Sacmi Imola (Ed: La Mandragora s.r.l.), Italy.
- Anonim (2002b), *Applied Ceramic Technology*, Vol. 2, Sacmi Imola (Ed: La Mandragora s.r.l.), Italy.
- Anonim (2005), *Porselen karo bünyelerine borik asit ilavesinin etkileri*, Proje raporu, TUBİTAK SAM, Eskişehir.
<http://www.boren.gov.tr/proje-ozet.php?id=1728>
- Anonim (2005), *Optibor Boric Acids*, <http://www.borax.com>.
- Anonim (2006), TS EN 14411 Seramik Karolar-Tarifler, Sınıflandırma, Özellikler ve İşaretleme, TSE Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
www.tse.org.tr/TSEIntWeb/Standard/Standard/Standard.aspx
- Anonim (2007), Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry, European Comission, Institute for Prospective Technologies, Seville.
- Anonim (2009), Sector Report for the Ceramic Industry, ECOFYS, Fraunhofer.
<http://ec.europa.eu/clima/policies/ets/docs/BM%20study%20-%20Ceramics.pdf>
- Anonim (2010a), Türkiye Enerji Verimliliği Strateji Belgesi, Ankara.
www.eie.gov.tr/duyurular/EV/EV-Strateji_Belgesi/EV-str_blg.html
- Anonim (2010b), Türkiye Enerji ve Enerji Verimliliği Çalışmaları Raporu, ENVER (Enerji Verimliliği Derneği).
http://www.enver.org.tr/modules/mastop_publish/files/files_4caecbad1161.pdf

- Almeida, J.V., Ferreira, V.M. ve Correia, A.M.S. (1997), "Moisture expansion in ceramic building materials," *Key Engineering Materials*, **132-136**, 2176-2179.
- Albers, A.P.F., Santos, W.N., Taylor, R., Boschi, A.O. ve Baldo, J.B. (2000), "The thermal diffusivity behaviour of typical fast-fired porous tiles," *Tile and Brick*, **16**, 18-23.
- Amorós, J.L, Cantavella, V., Jarque, J.C. ve Feliú, C. (2008), "Fracture properties of spray dried powder compacts: Effect of granule size," *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 2823-2834.
- Amorós, J.L, Orts, M.J., Mestre, S., Garcia-Ten, J. ve Feliu, C. (2010), "Porous single-fired wall tile bodies: Influence of quartz particle size on tile properties," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 17-28.
- Aparisi, J., Sánchez, L.F., Amorós, J.L., Escardino, A., Orts, M.J. ve Mestre, S. (1998), "Obtaining smooth, white floor tile glazes from zirconium-free frits," , *Qualicer 1998 Bildiriler Kitabı*, Castellón, İspanya, P.GI-66-86.
- Aras, A. ve Demirhan, H. (2006), "Toprak alkali ergiticilerin seramik bünyelerde davranışı," VI. Uluslar arası Katılımlı Seramik Kongresi, 19-21, Sakarya.
- Aras, A. ve Demirhan, H. (2004), "Firing behaviour of alkaline earth flux in ceramic bodies: the effect of magnesite on firing mineralogy and physical properties," *Key Engineering Materials*, **264-268**, 1523-1526.
- Aras, A. (2004), "The usage of Derbent Dolomite in Ceramic Production," *Key Engineering Materials*, **264-268**, 1443-1446.
- Bargues, V., Calomarde, F., Orenga, A., Garcia-Ten, J., Quereda, M.F. ve Mezquita, A. (2010), *Qualicer 2010 Bildiriler Kitabı*, Castellón, İspanya.
- Baccour, H., Medhioub, M., Jamoussi, F. ve Mhiri, T. (2008), "Densification behaviout of red firing Tunisian triassic clay," *Americam Journal of Applied Science.*, **5(3)**, 263-269.
- Baran, B., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T., Önal, M. (2003), "The effect of boron containing frits on the anorthite formation temperature in kaolin-wollastonite mixtures," *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 2061-2066.

- Balkevich, V.L., Kogos, A.Y. ve Peres, F.S. (1985), "Argillite-wollastonite bodies in tile industry," *Steklo i Keramika*, **8**, 19-21.
- Beruto, D.T., Searcy, A.W. ve Kim M.G. (2004), "Microstructure, kinetic, structure, thermodynamic analysis for calcite decomposition: free-surface and powder bed experiments," *Thermochimica Acta*, **424**, 99-109.
- Benea, M. ve Gorea, M. (2003), "Using wollastonite from Apuseni mountains for fast-firing ceramic glazes," *Acta Mineralogica-Petrographica*, **1**, 10.
- Bellotto, M., Gualtieri, A., Artioli, G. ve Clark, S.M. (1995), "Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence, Part I: Kaolinite Dehidroxilation," *Physics and Chemistry of Minerals*, **22**, 207-214.
- Bellotto, M., Gualtieri, A., Artioli, G. ve Clark, S.M. (1995), "Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence, Part II: Mullite Formation," *Physics and Chemistry of Minerals*, **22**, 215-222.
- Bhattacharya, S., Das, S.K, Dana, K. ve Mitra, N.K. (2007), "Titania doped triaxial porcelain: Enhancement of strength by controlled heat treatment," *Bull. Mater. Sci.*, **30**, 231-234.
- Bhattacharya, A. (1997), "Optimization of firing parameters for ceramic wares by thermal analysis," *Journal of Thermal Analysis*, **49**, 1365-1371.
- Bouineau, V., Pijolat, M. ve Soustelle, M. (1998), "Characterisation of the chemical reactivity of a CaCO₃ powder for its decomposition," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1319-1324.
- Brovkova, N.N. (1979), "Using unbeneficiated wollastonite for wall tiles," *Steklo i Keramika*, **11**, 15-16.
- Brusa, A. (2000), "Continuous grinding-a process applicable to tile production," *Tile&Brick Int.*, **10**, 252-257.
- Carty, W.M. ve Senapati, U. (1998), "Porcelain- Raw materials, Processing, Phase Evolution and mechanical behaviour," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 3-20.
- Castellan, G.W. (1969), "Physical Chemistry," Addison- Wesley, MA, USA.
- Can, G. (1991), "Wollastonit yataklarının jeolojisi, madenciligi ve Dünya üretimi," *Jeoloji Mühendisleri Dergisi*, **39**, 55-67.
- Cantavella, V., Moreno, A., Mezquita, A., Llorens, D., Barberá, J. ve Palanques, A. (2006), "Temperature distribution inside a ceramic tile during

- industrial firing,” *Qualicer 2006 Bildiriler Kitabı*, Castellón, İspanya, P.BC-147-157.
- Chandra, N., Agnihotri, N., Bhasin, S.K. (2004), “Sintering characteristics of talc in the presence of phosphatic and alkali carbonate sintering activators,” *Ceramics International*, **30**, 643-652.
- Chandra, N., Agnihotri, N., Bhasin, S. ve Khan, A.F. (2005), “Effect of addition of talc on the sintering characteristics of fly ash based ceramic tiles,” *Journal of the European Ceramic Society*, **25**, 81-88.
- Chakraborty, A.K., Maiti, K.N. ve Pathak, D.D. (2006), “Effects of marble waste addition on the thermo-mechanical properties of earthenware wall tile composition,” *Industrial Ceramics*, **26**, 173-179.
- Chaudhuri, S.P., Sarkar, P. (1996), “Constitution of porcelain before and after heat-treatment. Part II. Aspect ratio and size distribution of mullite,” *J. European Cer. Soc.*, **16**, 851-855.
- Chen, C.Y., Lan, G.S., Tuan, W.H. (2000), “Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts,” *Ceramics International*, **26**, 715-720.
- Cheng, C. (2010), “Kinetics in limestone decomposition,” Research Project, Magdeburg University, Germany.
<http://www.unimagdeburg.de/isut/TV/English/Research/Project/Cheng>
- Choi, Y.H., Kim, Y.W., Han, I.S., Woo, S.K. (2010), “Effect of alkaline earth metal oxide addition on flexural strength of porous mullite-bonded silicon carbide ceramics,” *J. Mater. Sci.*, **45**, 6841-6844.
- Çiğdemir, G., Kara, A., Kara, F. (2005), “Porselen karo bünyelere borik asit ilavesinin etkileri,” *III. Uluslar arası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri (SERES 2005) Bildiriler Kitabı*, Eskişehir, 589-590.
- Cömert, M., (1998), *Monoporoza ve çift pişirim arasında seçim*, Ege Ferro Kimya, İstanbul, 106-111.
- Criado, J.M., Diánez, M.J., Morales, J. (2004), “Influence of the mechanical treatment on the structure and thermal stability of alkaline-earth carbonates,” *Journal of Materials Science*, **39**, 5189-5193.

- Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O. ve De La Torre, M.J. (2001), "Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing," *Eur. J. Mineral*, **13**, 621-634.
- Dagounaki, C., Chrissafis, K., Kassoli-Fournaraki, A., Tsirambides, A., Sikalidis, C. ve Paraskevopoulos, K.M. (2004), "Thermal characterization of carbonate rocks," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **78**, 295-306.
- Dagounaki, C., Sikalidis, C., Kassoli-Fournaraki, A. ve Tsirambides, A. (2008), "The influence of carbonates on the technological properties of an industrial red clay," *Industrial Ceramics*, **28**, 181-187.
- Dagounaki, C., Sikalidis, C., Kassoli-Fournaraki, A. ve Tsirambides, A. (2009), "The influence of carbonates on the technological properties of an industrial porcelain type body," *Industrial Ceramics*, **29**, 99-105.
- Danilevich, T.A. (1969), "Low-temperature bodies for carpet mosaic tiles made by rapid once-firing," *Steklo i Keramika*, **3**, 24-26.
- Das, S.K., Dana, K., Singh, N. ve Sarkar, R. (2005), "Shrinkage and strength behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile compositions," *Applied Clay Science*, **29**, 137-143.
- Dash, S., Kamruddin, M., Ajikumar, P.K., Tyagi, A.K. ve Raj, B. (2000), "Nanocrystalline and metastable phase formation in vacuum thermal decomposition of calcium carbonate," *Thermochimica Acta*, **363**, 129-135.
- Das, S.K. ve Dana, K. (2003), "Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar-containing porcelain bodies," *Thermochimica Acta*, **406**, 199-206.
- De Noni Jr., A., Hotza, D., Soler, V.C. ve Vilches, E.S. (2008), "Influence of macroscopic residual stresses on the mechanical behaviour and microstructure of porcelain tile," *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 2463-2469.
- Dondi, M., Biasini, V., Guarini, G., Raimondo, M., Argnani, A. ve Di primio, S. (2002), "The influence of magnesium silicates on technological behaviour of porcelain stoneware tiles," *Key Engineering Materials*, **206**-

213, 1795-1798.

- Dondi, M., Ercolani, G., Fabbri, B. ve Marsigli, M. (1998), "An approach to the chemistry of pyroxenes formed during firing of Ca-rich silicate ceramics," *Clay Minerals*, **33**, 443-452.
- Escardino, A., García-Ten, J. ve Soriano, M. (2006), "Study of calcite decomposition during wall tile firing," *Qualicer 2006*, P.BC 265-277.
- Escardino, A., García-Ten, J. ve Feliu, C. (2010), "Kinetic study of calcite particle (powder) thermal decomposition: Part I," *Journal of European Ceramic Society*, **30**, 1989-2001.
- Esharghawi, A., Penot, C. ve Nardou, F. (2009), "Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders," *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 31-38.
- Ferrari, S., Gualtieri, A.F., Bellarmi, T. ve Pasquali, C. (2004), "The use of talc in super-white porcelain tile bodies: mineralogy, chemistry and microstructure," *Materials&Processes*, **3-4**, 69-83.
- Fuerstenau, D.W. ve Abouzeid, A.Z.M. (2002), "The energy efficiency of ball milling in comminution," *Int. J. Min. Processing*, **67**, 161-185.
- Gabal, M.A., Hoff, D. ve Kasper, G. (2007), "Influence of the atmosphere on the thermal decomposition kinetics of the CaCO₃ content of PFBC coal flying ash," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **89**, 109-116.
- Gal'perina, M.K. ve Petrichenko, S.V. (1988), "Moisture expansion of tiles in natural conditions," *Scientific-Research Institute of Building Materials*, **9**, 21-23.
- Gal'perina, M.K. ve Petrichenko, S.V. (1986), "Moisture-induced expansion of internal wall facing tiles," *Scientific-Research Institute of Building Materials*, **1**, 19-20.
- Gerl, S. ve Weiden-hammer, P. (2006), "Optimized fine grinding of ceramic slip with the agitated media mill Maxxmill," *Ceram. Forum Int.*, **83**, 19-24.
- Ghosh, S., Das, M., Chakrabarti, S., Ghatak, S. (2002), "Development of ceramic tiles from common clay and blast furnace slag," *Ceramics International*, **28**, 393-400.

- Gorbacheva, M.I. ve Zaionts, R.M. (1974), "Moisture expansion of various crystalline and amorphous phases," *Steklo i Keramika*, **11**, 18-19.
- Ibañez, A. ve Sandoval, F. (2002), "Addition of Quartz to fast-fired wollastonite-based wall tile," *American Ceramic Society Bulletin*, **81**, 53-55.
- Ibáñez, A., Pena, P., Sandoval, F., Peña, J.M.G. (1992), "Modification of the inert component in wall-tile bodies," *Am. Ceram. Soc. Bul.*, **71**, 1662-1668.
- Johnson, S.M. ve Pask, J.A. (1982), "Role of impurities on formation of mullite from kaolinite and Al_2O_3 - SiO_2 mixtures," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**, 838-42.
- Jordán, M.M., Boix, A., Sanfeliu, T., Fuente, C. (1999), "Firing transformations of crataceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles," *Applied Clay Science*, **14**, 225-234.
- Jordán, M.M., Sanfeliu, T., De La Fuente, C. (2001), "Firing transformations of Tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies," *Applied Clay Science*, **20**, 87-95.
- Kara, A., Kurama, H., Kara, Y., Kurama, S. (2004), "Utilization of coal combustion fly ash in terracotta bodies," *Key Engineering Materials*, **264-268**, 2513-2516.
- Kara, A., Özer, F., Kayacı K., Özer, P. (2006), "Development of a Multipurpose Tile Body: Phase and Microstructural Development," *Journal of European Ceramic Society*, **26**, 3769-3782.
- Karakaya, M.Ç., Karakaya, N. (2007), *Sistematik Mineraloji*, Ankara, 214-217.
- Karakaya, M.Ç. (2006), *Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri*, Ankara, 554-595.
- Kavalcı, S., Yalamaç, E. ve Akkurt S. (2008), "Effects of boron addition and intensive grinding on synthesis of anorthite ceramics," *Ceramics International*, **34**, 1629-1635.
- Kayacı, K. ve Kayacı B. (2006), "Bilecik-Söğüt civarındaki Yakacık kumlu kilinin duvar karosu bünyelerinde kullanımının araştırılması," *Kibited*, **1**, 43-48.
- Kayacı, K., Uzun, M., Küçüker, A.S., Ateş, O. ve Kara A. (2007), "Kalsit tane boyutunun duvar karosu bünye özelliklerine olan etkilerinin

- belirlenmesi,” *IV. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri (SERES 2007) Bildiriler Kitabı*, Eskişehir, 1-14.
- Khalfaoui, A., Kacim, S. Ve Hajjaji, M. (2006), “Sintering mechanism and ceramic phases of an illitic-chloritic raw clay,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 161-167.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlman, D.R. (1970), *Introduction to Ceramics*, Wiley Interscience, New York.
- Kirchheim, R. (2003), “On the mobility of alkaline earth ions in mixed alkali-alkaline earth silicate glasses,” *Journal of Non-Crystalline solids*, **328**, 157-163.
- Kornilov, A.V. (2005), “Reasons for the different effects of calcareous clays on strength properties of ceramics,” *Glass and Ceramics*, **62**, 391-393.
- Kong, L.B., Chen, Y.Z., Zhang, T.S., Ma, J., Boey, F. ve Huang, H. (2004), “Effect of alkaline-earth oxides on phase formation and morphology development of mullite ceramics,” *Ceramics International*, **30**, 1319-1323.
- Koca, S. ve Koca, H. (2004), “Effects of wollastonite and barite on the physical properties of a ceramic body,” *Industrial Ceramics*, **24** (2), 1-4.
- Kurama, S., Kara, A., Kurama, H. (2007), “Investigation of Borax Waste Behaviour in Wall Tile Production,” *Journal of European Ceramic Society*, **27**, 1715-1720.
- Kulebakin, V.G. ve Bugaev, M.V. (2005), “Increasing cristobalization and mullitization in fired clays by mechanochemical activation and the use of Al_2O_3 - and SiO_2 - containing additives,” *Refractories and Industrial Ceramics*, **46**, 315-321.
- Küçüker, A.S. (2009), “Porselen karo üretiminde öğütme verimliliği ve üretim süreçlerine etkileri,” *Anadolu Üniversitesi, Doktora tezi*, Eskişehir.
- Kyathovskaya, K.K. ve Meitina, V.A. (1968), “Enrichability of wollastonite rocks and the properties of wollastonitic wall tiles,” *Steklo i Keramika*, **10**, 27-30.
- Lecomte, G., Blanchart, P. (2006), “Textured mullite at muscovite-kaolinite interface,” *J. Mater. Sci.*, **41**, 4937-4943.

- Lee, W.E., Souza, G.P., McConville, C.J., Tarvornpanich, T. Ve Iqbal, Y. (2008), "Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics," *Journal of European Ceramic Society*, **28**, 465-471.
- Leonelli, C., Bondioli, F., Veronesi, P., Romagnoli, M., Manfredini, T., Pellacani, G.C. ve Cannillo, V. (2001), "Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: A microstructural approach," *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 785-793.
- Levenspiel, O. (1972), *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley&Sons, New York.
- Liu, K.C., Thomas, G., Caballero, A., Moya, J.S., Aza, S. (1994), "Time-Temperature –transformation curves for kaolinite- α -alumina," *J.Am.Ceram.Soc.*, **77**, 1545-1552.
- L'vov, B. (1997), "Mechanism of thermal decomposition of alkaline-earth carbonates," *Thermochimica Acta*, **303**, 161-170.
- L'vov, B. (2002), "Mechanism and kinetics of thermal decomposition of carbonates," *Thermochimica Acta*, **386**, 1-16.
- L'vov, B.V., Polzik, L.K. ve Ugolkov, V.L. (2002), "Decomposition kinetics of calcite: a new approach to the old problem," *Thermochimica Acta*, **390**, 5-19.
- L'vov, B.V. (2005), "How to improve efficiency of thermal analysis in decomposition kinetics," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79**, 151-156.
- Maciejewski, M. (2000), "Computational aspects of kinetic analysis, Part B: The ICTAC Kinetics Project-the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some tips on survival in the kinetic minefield," *Thermochimica Acta*, **355**, 145-154.
- Maitra, S., Choudhury, A., Das, H.S., Pramanik, MS.J. (2005), "Effect of compacton on the kinetics of thermal decomposition of dolomite under non-isothermal condition," *Journal of Materials Science*, **40**, 4749-4751.
- Manfredini, T. ve Hanusková, M. (2002), "Clays in manufacturing of unglazed porcelainized stoneware," *International Ceramics Journal*, October 2002, 99-102.

- Martín-Márquez, J., De la Torre, A.G., Aranda, M.A.G., Ma Rincón, J. ve Romero, M. (2009), "Evolution with temperatre of crystalline and amorphous phases in porcelain stoneware," *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 229-234.
- Martin, R.T. (1958), "Clay-carbonate-soluble salt interaction during differential thermal analysis," *The American Mineralogist*, **43**, 649-655.
- Maximenko, A.L., Olevsky, E.A. (2004), "Effective diffusion coefficients in solid-state sintering," *Acta Materialia*, **52**, 2953-2963.
- Mergen, A., Aslanoğlu, Z. (2003), "Low-temperature fabrication of anorthite ceramics from kaolinite and calcium carbonate with boron oxide addition," *Ceramics International*, **29**, 667-670.
- Mergen, A., Kayed, T.S., Bilen, M., Qasrawi, A.F. ve Gürü, M. (2004), "Production of anorthite from kaolinite and CaCO₃ via colemanite," *Key Engineering Materials*, **264-268**, 1475-1478.
- Mirdal, N.K., Sakarya, N. (2008), "Microstructure of dolomite based ceramic products," *Sil. Ind.*, **73**, 237-240.
- Moore, D.M., Reynolds Jr., R.C. (1997), *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford University Pres, New York.
- Moreno, A., Garcia-Ten, J., Sanz, V., Gozalbo, A. (2000), Feasibility of using frits as raw materials in porcelain tile compositions," *Qualicer*, 237-251, Castellon, Spain.
- Moreno, A., Garcia-Ten, J., Bou, E., Gozalbo, A. (2000), using boron as an auxiliary flux in porcelain tile compositions, *Qualicer*, 77-91, Castellon, Spain.
- Mostafa, A.A., El-Maghraby, A., Naga, S.M. ve Ibrahim, D.M. (2002), "Role of borate frit as co-flux in tile bodies," *British Ceramic Transactions*, **101**, 120-124.
- Mukhopadhyay, T.K., Das, M., Ghosh, S., Chakrabarti, S. ve Ghatak, S. (2003), "Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay," *Ceramics International*, **29**, 587-597.

- Mukhamedzhanova, M.T. ve Irkakhodzhaeva, A.P. (1990),” Low-temperature porcelain body using phosphorus slag,” *Steklo i Keramika*, **4**, 3-4.
- Müler, S. ve Baykara, M.A. (2004), “Investigation into the relation of the degree of structural order in kaolinites and the formation of silicates in multicomponent systems,” *Key Engineering Materials*, **264-268**, 1383-1386.
- Murray, H.H. (2007), *Applied Clay Mineralogy: occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite and common clays*, Elsevier, Amsterdam.
- Nassetti, G. ve Timellini, G. (1988), “Continuous wet grinding in the ceramic floor and wall tile industry,” Bologna, Italy, 1988.
- Nizamoğulları, E. (2007) “Kalsiyum içelikli feldispatların porselen bünyelerde kullanılabirirliğı,” Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Okuyay, Z.B. (2010), “Türk Seramik Sektörü ve Geleceğı,” Eskişehir.
www.serfed.com
- Özbilgin, Z.N. (2008), “Seramik Sektör Raporu,” *Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı Orta Doğı İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği*, Ankara.
- Paganelli, M. ve Venturelli, C. (2007), “Crazing on porous wall tiles: a study using the optical fleximeter,” *DKG*, **84**, 56-58.
- Pask, J.A. ve Tomsia, A.P. (1991), “Formation of mullite from sol-gel mixtures and kaolinite,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2367-73.
- Pekin, H.B. (2002), “Sanayide Enerji Verimliliğı Forumu: Seramik Sektörü,” 21. Enerji Tasarrufu Haftası Etkinlikleri, Ankara.
- Pekkan, K. (2009), *Zirkonsuz opak firit üretimi ve hızlı pişirim duvar karolsu surlarının geliştirilmesi*, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1-193, Eskişehir.
- Plešingerova, B. Klapáč, M. ve Kovalčíková, M. (2002), “Moisture expansion of porous biscuit bodies- reason of glaze cracking,” *Ceramics-Silikáty*, **46**, 159-165.
- Porta, A. ve Gualtieri, A.F. (2003), “Synthesis of mullite from kaolinite: use in traditional ceramics as stain or glaze component,” *Materials&Processes*, **3-4**, 111-122.

- Reed, J.S. (1995), *Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Remmey, G.B. (1994), "Firing Reactions," *Firing Ceramics*, World Scientific, Singapore, 10-13.
- Richerson, D.W. (1982), *Modern ceramic engineering: Properties, processing and use in design*, New York.
- Rodrigo, P.D.D. ve Boch, P. (1986), "Preparation of high purity mullite ceramics," *Journal de Physique*, **47**, 411-416.
- Romero, M., Martín-Márguez, J. ve Rincón, J.M. (2006), "Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production," *Journal of European Ceramic Society*, **26**, 1647-1652.
- Romero, M., Martín-Márquez, J. ve Rincón, J.M. (2006), "Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production," *Journal of European Ceramic Society*, **26**, 1647-1652.
- Ruotsala, A.P. (1963), "Solid state formation of anorthite from some clay mineral-calcium mineral mixtures," *The American Mineralogist*, **48**, 792-803.
- Saatçioğlu, G. (2009), "Avrupa Birliği ülkelerinde seramik sanayinin geleceği-2012 yılı sonrası çevre mevzuatı," *Seramik*, **28**,30-32.
- Sabah, E. ve Erkan, Z.E. (2004), "Kağıt üretim teknolojisini değiştiren mineral: Kalsiyum karbonat (CaCO_3)," 5. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, İzmir, 101-109.
- Salam, E.M.H. ve Chaklader, A.C.D. (1978), "Sintering characteristics of porcelain," *Ceramurgia International*, **4**, 151-161.
- Salem, A., Jazayeri, S.H., Rastelli, E. ve Timellini, G. (2008), "Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite," *Journal of Materials Processing Technology*, **209**,1240-1246.
- Samtani, M., Dollimore, D. ve Alexander, K. (2001), "Thermal decomposition of dolomite in an atmosphere of carbon dioxide," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **65**, 93-101.

- Samtani, M., Dollimora, D. Ve Alexander, K.S. (2002), "Comparison of dolomite decomposition kinetics with related carbonates and the effect of procedural variables on its kinetic parameters," *Thermochimica Acta*, **392-393**, 135-145.
- Sanchez, E., Orts, M.J., Garcia-Ten, J. ve Cantavella, V. (2001), "Porcelain tile composition effect on phase formation and end products," *American Ceramic Society Bulletin*, **80**, 43-49.
- Sanchez, E. (2002), "Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process," Qualicer, 57-83, Castellon, Spain.
- Sánchez-Muñoz, L., Cerisuelo, E., Tuduri, F., Plaza, S. ve Carda, J.B. (2002), "Elaboration of porcelain stoneware tiles at 1170°C by addition of wollastonite", *Key Eng. Mat.*, **206-213**, 2205-2208.
- Sanders, J.P. ve Gallagher, P.K. (2002), "Kinetic analyses using simultaneous TG/DSC measurements Part I: decomposition of calcium carbonate in argon," *Thermochimica Acta*, **388**, 115-128.
- Sanders, J.P. ve Gallagher, P.K. (2002), "Kinetic analyses using simultaneous TG/DSC measurements Part II: decomposition of calcium carbonate having different particle sizes," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **82**, 659-664.
- Savage, S.D., Wilson, M.A., Carter, M.A., Hoff, W.D., Hall, C., ve McKay, B. (2008), "Moisture expansion and mass gain in fired clay ceramics: A two-stage (time)^{1/4} process," *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**, 1-4.
- Schneider, H., Schreuer, J. ve Hildmann, B. (2008), "Structure and properties of mullite- A review," *Journal of European Ceramic Society*, **28**, 329-344.
- Sedmale, G.P. ve Sedmalis, U.Y. (2000), "Sintered ceramic materials produced from hydromica clays," *Glass and Ceramics*, **57**, 26-28.
- Segadães, A.M., Carvalho, M.A, Ferreira, H.C. (2003), "Using phase diagrams to deal with moisture expansion," *Ceramics International*, **29**, 947-954.
- Shaw, J.D. (1995), *Method of producing wollastonite and ceramic bodies containing wollastonite*, A.B.D. Patent No: 5393472.

- Shil'tsina, A.D. ve Verechchagin, V.I. (2000), "Ceramic tiles containing diopside and clay raw materials from Khakassia," *Glass and Ceramics*, **57**, 87-96.
- Siligardi, C., D'Arrigo, M.C., Leonelli, C. (2000), "Sintering behaviour of glass-ceramic frits," *The American Ceramic Society Bulletin*, Sept. 2000,13.
- Siligardi, C., Manfredini, T., Settembre D.B., Montorsi, M., Miselli, P. (2005), "Microstructural and technological analysis of industrially produced porous single-firing bodies, Part I" *International Ceramics Journal*, February 2005, 63-69.
- Siligardi, C., Manfredini, T., Settembre D.B., Montorsi, M., Miselli, P. (2005), "Microstructural and technological analysis of industrially produced porous single-firing bodies, Part II" *International Ceramics Journal*, August 2005, 67-75.
- Singh, A., Dash, S., Kamruddin, M., Ajikumar, P.K., Tyagi, A.K., Raghunathan, V.S. ve Raj, B. (2002), "Formation of nanocrystalline calcia by the decomposition of calcite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 927-932.
- Sletson, L.C., Reed, J.S. (1988), "Microstructure development in a vitrified anorthite porcelain," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**, 1403-1408.
- Smykatz-Kloss, W. (2002), "Differential thermal analysis of Mg-bearing carbonates and sheet silicates," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **69**, 85-92.
- Sousa, S.J.G. and Holanda, J.N.F. (2007), "Thermal transformations of red wall tile pastes," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **87**, 423-428.
- Tai, W.P., Kimura, K., Jinnai, K. (2002), "A new approach to anorthite porcelain bodies using nonplastic raw materials," *Journal of European Ceramic Society*, **22**, 463-470.
- Takamori, T. ve Boland, J.J. (1988), "Thermal decomposition mechanism of triple carbonate (Ba,Sr,Ca)CO₃ ," *J. Appl. Phys.*, **64**, 2130-2133.
- Tarhan, Ş.B. (2007), "Kuru öğütme sistemi kullanılarak duvar karosu bünyesi geliştirilmesi," Anadolu Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- Tarhan M.T. (2010), "Porselen karo bünyelerinde sinterleme hızı-kompozisyon ilişkilerinin belirlenmesi," Anadolu Üniversitesi, Doktora Tezi, Eskişehir.

- Tarvornpanich, T., Souza, G.P. ve Lee, W.E. (2008), "Microstructural evolution in clay-based ceramics II: Ternary and quaternary mixtures of clay, flux and quartz filler," *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 2272-2280.
- Taskiran, M.U., Demirkol, N., Capoglu, A. (2006), "Influence of mixing/milling on sintering and technological properties of anorthite based porcelainised stoneware," *Ceramics International*, **32**, 325-330.
- Tayçu, A. (2009), "Seramik sağlık gereçleri pişirim koşullarının incelenmesi," Anadolu Üniversitesi, Doktora Tezi, Eskişehir.
- Terry, A.R. (1996), *Fundamentals of Ceramic powder processing and synthesis*, Academic Press, University of Utah, Salt Lake City, Utah.
- Timellini, A. ve Blasco-Fuentes, A (1993), "Energy consumption and carbondioxide emissions in the ceramic tile sector: Italy and Spain *Ceramica Acta*, **1-2**, 5.
- Toman, J. ve Černý, R. (1996), "Coupled thermal and moisture expansion of porous materials," *International Journal of Thermophysics*, **17**, 271-277.
- Tomás, J. ve Vidal, R. (2006), "The effects of the spray-drying parameters on the manufacturing process of ceramic powders," *Industrial Ceramics*, **26**, 136-139.
- Tozzi, N. (2008), "Monoporosa and single fired wall tile process; from the man who invented it", İtalya.
<http://www.digitalfire.com>.
- Töre, İ. (2004), "Application of syenite as a raw material and its effects on the physical characteristics of the ceramic structure of floor tile," *Key Engineering Materials*, **264-268**, 1597-1600.
- Traoré, K., Kabré, T.S. ve Blanchart, P. (2003), "Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix," *Ceramics International*, **29**, 377-383.
- Traoré, K., Ouédraogo, G.V., Blanchart, P., Jernot, J.P. ve Gomina, M. (2006), "Influence of calcite on the microstructure and mechanical properties of pottery ceramics obtained from a kaolinite-rich clay from Burkina Faso," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 120-124.

- Trindade, M.J., Dias, M.I., Coroado, J. ve Rocha, F. (2008), "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.
- Trpčevská, J., Briančin, J., Medvecký, L., Ďurišinová, K. (2002), "Microstructure and porcelain stoneware properties," *Key Engineering Materials*, **223**, 265-268.
- Tuan, W.H. ve Chen, S.C. (2004), "Fiber-reinforced ceramic tile," *American Ceramic Society Bulletin*, June 2004, 9501-9504.
- Tucci, A., Esposito, L., Rastelli, E., Palmonari, C. ve Rambaldi, E. (2004), "Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix," *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 83-92.
- Tüzüner, S. (2007), "İklim değişikliği ve enerji," *EM Enerji*, **3**, 6-9.
- Vakalova, T.V., Pogrebenkov, V.M., Ivanchenkov, A.V. ve Alekseev, E.V. (2004), "Effect of topaz on the synthesis of mullite in mixtures of kaolinite and alumina," *Refractories and Industrial Ceramics*, **45**, 416-420.
- Vari, A. (2004), "Raw materials preparation and forming of ceramic tiles," Sala, Modena, Italy.
- Vasić, R. ve Vasić, M. (2006), "Phenomenon of moisture expansion and its influence on degradation, reliability and durability of heavy clays products," *Ceramics*, **97**, 109-116.
- Venturelli C. (2009), "Analysis of some civil and industrial wastes ashes by using the heating microscope," *Expert System Solutions S.r.l.*, Modena, Italia.
- Venturelli, C. (2009), *Study of the behaviour of mold powders for continuous casting by using the heating microscope*, Expert System Solutions Srl, Modena Italia.
- Vereshchagin, V.I. ve Abakumov, A.E. (1998), "Diopside porcelain produced by low-temperature firing," *Glass and Ceramics*, **55**, 252-254.
- Vieira, C.M.F., Sánchez, R. ve Monteiro, S.N. (2005), "Microstructure evolution in kaolinitic clay as a function of firing temperature," *Interceram*, **54**, 268-271.

- Vieira, C.M.F., da Silva, P.R.N., da Silva, F.T., Capitaneo, J.L. ve Monteiro, S.N. (2005), "Microstructural evaluation and properties of a ceramic body for extruded floor tile," *Revista Matéria*, **10**, 526-536.
- Vieira, C.M.F., Monteiro, S.N. (2007), "Evaluation of a plastic clay from the state of Rio de Janeiro as a component of porcelain tile body", *Revista Matéria*, **12**, 1-7.
- Villegas-Palacio, S. ve Dinger, D.R. (1996), "PSD effects on firing properties of porcelains, I," *The American Ceramic Society Bulletin*, **75**, 71-76.
- Vilches, E.S. (2002), "Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process," *Qualicer 2002 Bildiriler Kitabı*, Castellón, İspanya, Con- 57-82.
- Viswabaskaran, V., Gnanam, F.D. ve Balasubramanian, M. (2002), "Mullitisation behaviour of South Indian clays," *Ceramics International*, **28**, 557-564.
- Viswabaskaran, V., Gnanam, F.D. ve Balasubramanian, M. (2003), "Mullitisation behaviour of calcian clay-alumina mixtures," *Ceramics International*, **29**, 561-571.
- Vyazovkin, S. ve Wight, C.A. (1997), "Kinetics in solids," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **48**, 125-149.
- Walker Jr., W.J., Reed, J.S., Verma, S.K. (1999), "Influence of slurry parameters on the characteristics of spray-dried granules," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1711-1719.
- Wang, Y. (1993), "The effect of steam on the rates of solid state reactions," PhD Dissertation, Washington State University, Washington.
- Wattanasiriwech, D., Srijan, K. ve Wattanasiriwech, S. (2009), "Vitrification of illitic clay from Malaysia," *Applied Clay Science*, **43**, 57-62.
- Wielligh, M.H. (2006), *Body-mix development for single fast-firing wall and floor-tile clay bodies*, PhD Dissertation, Tshwane University of Technology, Pretoria.
- Wilson, M.A., Hoff, W.D., Hall, C., McKay, B. ve Hiley, A. (2003), "Kinetics of moisture expansion in fired clay ceramics: A (time)^{1/4} law," *Physical Review Letters*, **90**, 1-4.

- Woolfrey, J.L. ve Bannister, M.J. (1972), "Nonisothermal techniques for studying initial-stage sintering," *J.Am.Soc.*, **55**, 390-394.
- Yamuna, A., Devanarayanan, S. ve Lalithambika, M. (2002), "Phase-pure mullite from kaolinite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1409-1413.
- Yanık, G., Uz, V., Işık, I., Esenli, F. ve Uz, B. (2007), "The characterization of Turgutlu clays of Turkey for use in brick production," *10th ECerS Conf. Proceedings Book*, 1652-1659.
- Yatsenko, N.D., Vil'bitdkaysa, N.A., Golovanova, S.P., Zubekhin, A.P. ve Rat'kova, V.P. (2000), "Intensification of sintering of calcium-bearing ceramic mixtures," *Glasss and Ceramics*, **57**, 318-321.
- Yılmaz, R. ve Çalışkan, N. (2005), "Farklı pişirim sıcaklık ve sürelerinin karoların fiziksel özelliklerine etkisi," *III. Uluslar arası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri (SERES 2005) Bildiriler Kitabı*, Eskişehir, 583-588.
- Yeprem, H.A., Türedi, E. ve Karagöz, S. (2004), "A quantitative-metallographic study of the sintering behaviour of dolomite," *Materials Characterization*, **52**, 331-340.
- Yersel, H.G. ve Töre, İ. (2001), "Manyezit esaslı killerin seramik bünyelerde kullanılabilirliğinin araştırılması," *4. Hammaddeler Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, İzmir, 43-50.
- Yet, G., Kara, A. (2007), "Bor Türevlerinin Yer Karosu Çamur Reolojisi ve Sinterleme Davranışı Üzerine Etkileri," *IV. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri*, 505-520, 26-28.
- Yue, L., Shui, M. ve Xu, Z. (1999), "The decomposition kinetics of nanocrystalline calcite," *Thermochimica Acta*, **335**, 121-126.
- Zanelli, C., Raimondo, M., Dondi, M., Guarini, G., Cavalcante, P.M.T. (2004), "Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles," *Qualicer 2004 Bildiriler Kitabı*, Castellón, İspanya, Pos-247-259.
- Zanelli, C., Baldi, G., Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M. (2006), "Glass ceramic frits for porcelain stoneware bodies: effects on sintering, phase composition and technological properties," *Ceramics International*, 1-34.

- Zanelli, C., Baldi, G., Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Raimondo, M. (2007), "Glass-ceramic frits for porcelain stoneware bodies: Effects on sintering, phase composition and technological properties," *Ceramics International*, 3, 78-83.
- Zauberas, R.T ve Riella, H.G. (2002), "Effects of quartz on wall tile mechanical properties and microstructure," *Acta Microscopica*, **11**, 23-26.
- Zauberas, R.T. ve Boschi, A.O. (2004a), "2^k factorial design applied to porcelain stoneware tile processing," *Qualicer 2004 Bildiriler Kitabı*, Castellón, İspanya, Pos 217-220.
- Zauberas, R.T. ve Boschi, A.O. (2004b), "Studies on formulations for porcelain stoneware tiles," *Qualicer 2004 Bildiriler Kitabı*, Castellón, İspanya, Pos-213-216.
- Zvezdin, D.F. ve Kir'yanov, A.V. (2006a), "Moisture expansion of ceramic tiles in double firing," *Glass and Ceramics*, **63**, 20-21.
- Zvezdin, D.F. ve Kir'yanov, A.V. (2006b), "Wet expansion of double-fired ceramic-tile engobes," *Glass and Ceramics*, **63**, 9-10.