

**EKSTRÜZYON İLE HIZLI PİŞİRİM TERRACOTTA DIŞ
CEPHE KAPLAMASI ÜRETİMİNDE SÜREÇ
PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Mustafa DADAY

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2015

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Mustafa DADAY'ın “Ekstrüzyon ile Hızlı Pişirim Terracotta Dış Cephe Kaplaması Üretiminde Süreç Parametrelerinin Araştırılması” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 24.07.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

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

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

Enstitü Müdürü

ÖZET
Doktora Tezi
EKSTRÜZYON İLE HIZLI PİŞİRİM TERRACOTTA DIŞ CEPHE
KAPLAMASI ÜRETİMİNDE SÜREÇ PARAMETRELERİNİN
ARAŞTIRILMASI

Mustafa DADAY

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Alpagut KARA
2015, 154 sayfa

Bu tez; Eskişehir ve yakın çevresinde bulunan yerel hammaddeler kullanılarak ekstrüzyon ile hızlı pişirim terracotta dış cephe kaplaması üretiminde süreç parametrelerinin araştırılması, katma değeri yüksek ve enerji verimli kırmızı pişen ürünlerin tasarlanması amacıyla yürütülmüştür. Çalışmalar; Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nün tüm test ve analiz cihazları ile Endel Endüstri Elektrik San. ve Tic. A.Ş. (Kılıçoğlu) Kiremit Fabrikası'nın tüm üretim olanakları kullanılarak üniversite-sanayi işbirliği ile gerçekleştirilmiştir. Yurtiçi ve yurt dışından elde edilen numunelerden üstün özellikler sergileyenler referans olarak seçilmiş ve daha önce geniş kapsamlı olarak karakterizasyonu yapılmamış olan yerel hammaddelerden Seger yöntemi kullanılarak kompozisyonlar oluşturulmuştur. İki farklı plastiklik değerinde hazırlanan kil kompozisyonlarının içerisinde % 10-15-20 oranlarında üç farklı katkı eklenmiştir. Kusursuz yaş ürün üretimi, verimli kurutma şartları ve hızlı pişirim koşulları incelenerek belirlenen kompozisyonlarda pilot ölçekte denemeler gerçekleştirilmiştir. Üretilen ürünlere teknolojik yeterlilik testleri uygulanmıştır. Belirlenen şekillendirme koşullarında, kurutma şartlarında ve hızlı pişirim rejiminde artan camsı fazın gözeneklerin üç boyuttaki kılcal bağlantılarını kapatmasıyla hedeflenen < % 6 su emme değerine ulaşılmış ve referans alınan ürünlerin teknolojik yeterliliklerine ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Terracotta dış cephe kaplamaları, yarı yaş şekillendirme, hızlı pişirim

ABSTRACT
PhD Thesis
INVESTIGATION OF PROCESS PARAMETERS FOR EXTRUDED FAST
FIRED TERRACOTTA FACADE TILE PRODUCTION

Mustafa DADAY

Anadolu University
Graduate School of Science
Department of Ceramic Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Alpagut KARA
2015, 154 pages

In this thesis, investigation of the process parameters and design of high value-added and energy-efficient, red fired, extruded products were aimed by using raw materials of Eskişehir and its surroundings. Studies were performed by using all test and analysis equipments of Anadolu University, Department of Materials Science and Engineering and all production availabilities of Endel Co. (Kılıçoğlu) as university-industry collaboration. Firstly, reference samples were chosen due to their high performance among the samples obtained from national and foreign market. Afterwards, compositions were determined by Seger method from local raw materials which were not characterized detailly. Three different additives were added at proportions of 10 %, 15 % and 20 % into clay compositions, prepared at two different plasticity values. Production of defectless raw product, effective drying and fast firing conditions were defined, and then, pilot scale experimentations were carried out. Technological proficiency tests were applied on produced samples. Cappillary connections of pores became disconnect by increasing glassy phase and hence targeted water absorption value < 6 % and technological profienicy of referance samples' obtained under identified shaping, drying and fast firing conditions.

Key Words: Terracotta facade tiles, terracotta semi-wet shaping, fast firing

TEŞEKKÜR

Tez çalışmaları boyunca bilgi, birikim, deneyim ve hoşgörüsünü esirgemeyen; her daim yanımda olan saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Alpagut KARA'ya,

Çalışmaların yönlendirilmesi ve değerlendirilmesinde değerli görüşleriyle üstün katkılarda bulunan tez jürimdeki hocalarım Prof. Dr. Ferhat KARA'ya ve Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL'a,

Akademik desteklerinden dolayı hocalarım Doç. Dr. Münevver ÇAKI'ya, Doç. Dr. Veli UZ'a ve Yrd. Doç. Dr. Erhan AYAS'a,

Çalışmalarım boyunca endüstriyel danışmanlığımı yapan ve her konuda destek veren Sayın Yasemin KARA'ya,

Endel A.Ş. Kiremit İşletmesi'ndeki iş hayatım süresince liderliğin ne olduğunu öğrendiğim Fabrika Müdürüm Sayın Hulusi KIYIK'a,

Tüm bu sürecin başlamasında etkin rol oynayan ve bana her zaman güvenen Sayın Turgut ÖZAYDEMİR'e ve Sayın Barış Y. ÖZAYDEMİR'e ,

Deneyimleri ile iş hayatımı şekillendiren Sayın Şahin AYBAZ'a,

Endel A.Ş. Kiremit İşletmesi Laboratuvarı'nda çalışan gelmiş geçmiş tüm işçi arkadaşlarıma,

Desteklerinden dolayı DADAY ve TAYKURT ailelerinin tüm fertlerine,

İyisiyle kötüsüyle hayatı paylaştığım, hastalıkta sağlıkta aynı yolda yürüdüğümüz sevgili eşim Yrd. Doç. Dr. Mine TAYKURT DADAY'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Mustafa DADAY

Temmuz-2015

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv

	<u>Sayfa</u>
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	1
1.2. Türkiye’ deki Tuğla Kiremit Sektörü	3
1.3. Üretim Yöntemi ve Teknoloji	5
1.4. Kırmızı Pişen Ürünlerde Üretim Parametreleri	6
1.4.1. Hammadde sahaları	6
1.4.2. Stok sahaları	10
1.4.3. Hammaddenin üretime hazırlanması	10
1.4.4. Çamur hazırlama	13
1.4.5. Çamur depolama	14
2. HAMMADDELER VE SÜREÇ PARAMETRELERİ	16
2.1. Kil İçeren Ürünlerin Hammadde Kökenleri	16
2.2. Yapı Ürünlerindeki Killerin Mineral İlişkileri ve Teknik Önemleri	17
2.3. Mineral Etkileşimlerinin Şekillendirme, Kurutma ve Kuru Ürün Üzerine Etkileri	19

2.4. Mineral İlişkisinin Pişirim Davranışı ve Seramik Ürünler	
Üzerine Etkileri	20
2.4.1. Kaolenit	22
2.4.2. İllit	23
2.4.3. Montmorillonit grubu mineraller	23
2.4.4. Kloritler	23
2.4.5. Mikalar (özellikle muskovit ve serisit)	23
2.4.6. Allofanlar	24
2.4.7. Kuvars	24
2.4.8. Karbonatlar	24
2.4.9. Dolomit	25
2.4.10. Demir oksitler, demir hidratlar	25
2.4.11. Organikler	26
2.4.12. Feldispatlar ve inert mineraller	27
2.4.13. Piritler (Pirit, markasit)	27
2.5. Killerin Plastisite Özelliği.....	27
2.5.1. Plastikliğin Doğası	29
2.5.2. Plastikliği Etkileyen Faktörler	31
2.5.3. Muhtemel ve Gerçek Plastisite	37
2.5.4. Plastisiteyi Arttırma Yöntemleri.....	38
2.5.5. Plastisiteyi Azaltma Yöntemleri	39
2.5.6. Plastikliğin Ölçülmesi.....	39
2.6. Yarı-Yaş Şekillendirme Süreci Özellikleri	41
2.7. Kurutma Süreci Özellikleri	43
2.8. Pişirim Sürecinin Özellikleri.....	49
2.8.1. Terracotta bünyesinde sıcaklığın artmasıyla birlikte gözlenen değişimler ve meydana gelen reaksiyonlar	50
2.8.2. Geleneksel sinterleme süreci ve mekanizmaları.....	56

3. MATERYAL VE METOT	59
3.1. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu	59
3.2. Reçete Hazırlama	70
3.3. Şekillendirme	74
3.4. Kurutma	81
3.5. Pişirme	85
3.6. Uygulanan Testler	88
3.6.1. Mineralojik ve faz analizi	88
3.6.2. Mikroyapısal karakterizasyon	89
3.6.3. Kuru küçülme ve toplam küçülme	89
3.6.4. Su emme testi.....	90
3.6.5. Açık gözeneklilik ve bulk yoğunluk ölçümü	91
3.6.6. Eğilme ve kırılma dayanımı tayini	91
3.6.7. Sırsız karolarda derin aşınma dayanımı tayini.....	92
3.6.8. Isıl şoka dayanıklılık tayini.....	92
3.6.9. Lekelenmeye dayanıklılık tayini	93
3.6.10. Küçük renk farklılıkları tayini	93
4. BULGULAR	94
4.1. Şekillendirmede Ürün Kalitesini Etkileyen Parametreler	94
4.2. Reçetelerin Kurutma Davranışları	101
4.3. Reçetelerin Pişirme Davranışları	105
4.4. Pişen Ürünlerin Fiziko-Mekanik Özellikleri	117
4.4.1. Üç noktalı eğme deneyi sonuçları	117
4.4.2. Renk ölçümü sonuçları	120
4.4.3. Nihai ürünün yoğunluk ölçümleri	123
4.5. Pişen Ürünlerin Faz Analizi	124
4.6. Pişen Ürünlerin Mikroyapı Analizi	127

4.7. Ürünlerin Diğer Ürünlerle Karşılaştırmaları	136
5. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	138
6. ÖNERİLER	144
KAYNAKLAR	145

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Terracotta dış cephe kaplama tuğlaları	4
1.2. Kil ve feldispatik yapıların oluşturduğu katmanlar	7
1.3. Kil ve feldispatik yapıların oluşturduğu jeolojik yapı	8
1.4. Hammadde sahalarının oluşum katmanları.....	9
1.5. Hammadde sahası	9
1.6. Stok sahası ve yığın hazırlama şeması (Temsili).....	10
1.7. Çift rotorlu çekiçli kırıcı	11
1.8. Kollergang	12
1.9. Vals	13
1.10. Çift şaftlı çamur karıştırıcı	13
1.11. Çamur mikseri.....	14
1.12. Çamur silosu	15
2.1. Tuğla üretim kollarının pişirimi sırasında meydana gelen mineral değişimleri	21
2.2. Fe_2O_3 -CaO- Al_2O_3 üçlü sisteminde renk oluşumu.....	26
2.3. Kil mineralinin SEM görüntüsü	28
2.4. Ekstrüzyon ağızlığından çıkan ürünün şematik gösterimi.....	42
2.5. Tünel kurutma.....	47
2.6. Tünel kurutmaların içerisinde görünümü	48
2.7. Üç farklı hızdaki tünel kurutmanın ortam nemi ve sıcaklık grafiği	49
2.8. Kırmızı pişen terracotta bünyesi mikroyapısı	51
2.9. Geri saçınımlı elektron mikroskopu (BE-SEM) görüntüleri (a) dolomit (Dol), (b1 ve b2) muskovit (Ms) ve (c) kalsiyum-silikat (Cal)	53
2.10. Geri saçınımlı elektron mikroskopu (BE-SEM) görüntüleri (d) dolomit-kil-kuvars ara yüzeyi, (e) kuvars (Qtz) ve (d ve e) vollastonit (Wo)	54
2.11. Kalsiyumca fakir bir bünyenin (A) ve kalsiyumca zengin bir bünyenin (B) farklı sıcaklıklardaki XRD analizleri,	55

2.12.	Kalsiyum içermeyen terracotta bünyesinin termal analizi.....	56
2.13.	Terracotta bünyesi için (A) doğrusal çekme, (B) görünür yoğunluk ve su emme grafikleri	57
2.14.	Sıcaklığın yükselmesiyle mineral kompozisyonunda meydana gelen değişim.....	58
3.1.	Hammaddelerin ve katkıların temin edildiği alanı gösteren harita.....	59
3.2.	Kil içerikli hammaddelerinin temsili yaş elek analizi.....	61
3.3.	Kil içerikli hammaddelerin temsili tane boyut dağılım eğrisi	62
3.4.	İşletme hammaddelerinin temsili X-ışınları kırınım analizleri: Klinoklor (Cl), Ferropargasit (Fer), Muskovit (Mu), Albit (Al), Kalsit (Ca), Kuvars (Q), Edenit (E), Postasyum Magnezyum Silikat (K) ve Sodyum Magnezyum Alümina Hidrate Silikat (F) ...	66
3.5.	EN hammaddelerine ait termogravimetrik analiz (TG).....	67
3.6.	EN hammaddelerine ait diferansiyel ısıl analiz (DTA)	68
3.7.	EN hammaddelerine ait oluşan reaksiyonlar	69
3.8.	Pres ile kuru şekillendirilmiş tabletler	74
3.9.	Numune hazırlama düzeneği ve Pfefferkorn test numunesi	75
3.10.	Pfefferkorn test düzeneği	75
3.11.	Çalışmada kullanılan hammaddelerin Pfefferkorn plastiklik eğrileri.....	76
3.12.	Çalışmada kullanılan hammaddelerin Pfefferkorn eğrilerinin teğet doğruları	77
3.13.	S ve P kompozisyonuna ait Pfefferkorn eğrilerinin teğet doğruları	78
3.14.	Laboratuvar tipi ekstrüder.....	79
3.15.	Vakumsuz ve vakumlu S kompozisyonuna ait Bigot eğrileri.....	82
3.16.	Şekillendirme rutubeti ve kritik nemi gösteren Bigot eğrileri	83
3.17.	Sıcaklık arttırımı ve ortalama kurutma davranışı.....	85
3.18.	Fırın içerisine istiflenmiş tabletler	87
3.19.	Yarı-yaş şekillendirilen örneklerin pişirimlerinde kullanılan üç fırın rejimi	88

4.1.	Yaş ürün içerisindeki katman yüzeyleri.....	94
4.2.	Çamur kayma düzlemi	95
4.3.	Katman kusuru bulunan numunenin çeşitli alanlarına uygulanan mikroyapı analizi	96
4.4.	Yaş şekillendirme ve pürüzsüz yüzey oluşumu	98
4.5.	Ekstrüderin ağızlığındaki sürtünmenin gösterimi	98
4.6.	Plastik olmayan tanelerin aşağıya hareketi ve killerin yüzeydeki yönelmeleri	99
4.7.	Yüzey katman bölgesi gösterimi [Temsili] (sol) ve pürüzsüzlüğü sağlayan yönelmiş kil plakaları [Temsili] (sağ).....	100
4.8.	Killerin yönelmesi yüzünden oluşmuş yoğun bölgenin mikroyapı görüntüsü	100
4.9.	Yüksek vakum ile üretilen kompozisyonların Bigot eğrileri.....	101
4.10.	Düşük vakum ile üretilen kompozisyonların Bigot eğrileri.....	102
4.11.	Kurutma 1-2-3'ün ortam sıcaklığı ve nemi.....	104
4.12.	Zamana bağlı % kuru küçülme davranışı.....	105
4.13.	S ve P kompozisyonlarının dilatometrik analizi	106
4.14.	S ve P kompozisyonlarının dilatometrik analizinde incelenen sıcaklık aralığı.....	107
4.15.	Kısa Pişirim ile pişirilen numune ve siyah tabaka hatası.....	115
4.16.	Orta Pişirim ile pişirilen numune ve siyah tabaka hatası	115
4.17.	Uzun Pişirim ile pişirilen numune	116
4.18.	Tünel Fırın Pişirimi ile pişirilen numune.....	116
4.19.	Revize edilmiş pişirim rejimi.....	117
4.20.	Üç farklı ürünün temsili XRD analizleri, Kuvars (Q), Müllit (M), Feldispat (F), Kristobalit (K) ve Hematit (H).....	124
4.21.	Tünel fırın 920°C pişirimi S kompozisyonu temsili XRD analizi, Kuvars (Q), Feldispat (F) ve Hematit (H).....	125
4.22.	CR-K ürününün temsili XRD analizleri, Kuvars (Q), Müllit (M), Feldispat (F) ve Hematit (H).....	126
4.23.	Katkılı ve katkısız ürünlerin temsili XRD analizleri, Kuvars (Q), Müllit (M), Feldispat (F) ve Hematit (H).....	127

4.24.	Terracotta bünyesinin mikroyapı görüntüsü	128
4.25.	Terracotta bünyesinde "F" tanesi (üst), EDX analizi yapılan alan (alt)	129
4.26.	Tünel fırın 920°C (X,A), yavaş pişirim 1125°C (Y, B) ve revize pişirim 1160°C (Z, C) örneklerin optik mikroskop ve SEM görüntüleri.....	131
4.27.	Kil bünyelerde pişirimde oluşan siyah tabaka ve oluşumu.....	133
4.28.	Tabakasız ve tabakalı bölgelerin SEM görüntüleri.....	134
4.29.	Küresel gözeneklerin mikroyapı görüntüsü (A) 100X ve (B) 500X.....	134
4.30.	Gözeneklerin mikroyapı görüntüsü (A) numune yüzeyine yakın kısmen genişlemiş ve (B) siyah tabakaya yakın şişmiş	135

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Kil minerallerinin aktivite ve katyon değişim kapasitesine göre plastikliklerinin karşılaştırılması.....	29
3.1. İncelenen ticari ürünlerinkimyasal analiz sonuçları (XRF) – (% ağı.)	63
3.2. İşletme hammaddelerinin kimyasal analiz sonuçları (XRF) – (% ağı.)	64
3.3. Katkıların kimyasal analiz sonuçları (XRF) - (% ağı.)	65
3.4. S ve P kompozisyonlarının oluşum yüzdeleri – (% ağı.).....	70
3.5. Seger ile hesaplanan S ve P kompozisyonlarına ait oksit yüzdeleri – (% ağı.).....	71
3.6. S kompozisyonu ile karıştırılan AK1 Hammaddesi (A), Öztürk Pegmatit (Ö), Kızıldağlar Feldispat (K) ve Tozman Feldispat (T) katkılarına ait kodlandırma çizelgesi ve Seger ile hesaplanan katkılı S kompozisyonlarının yüzde oksit değerleri.....	72
3.7. P kompozisyonu ile karıştırılan AK1 Hammaddesi (A), Öztürk Pegmatit (Ö), Kızıldağlar Feldispat (K) ve Tozman Feldispat (T) katkılarına ait kodlandırma çizelgesi ve Seger ile hesaplanan katkılı P kompozisyonlarının yüzde oksit değerleri.....	73
3.8. Hammaddelerin regresyon ve korelasyon katsayıları	77
3.9. Ekstrüzyon (yarı-yaş şekillendirme) yöntemi için hazırlanan reçeteler	80
4.1. EDX analiz sonuçları	96
4.2. Bigot eğrilerinden elde edilen şekillendirme rutubeti, kritik nem ve <i>k</i> parametreleri	103
4.3. S ve P reçete için yavaş pişirim su emme (%) değerleri.....	108
4.4. A ve Ö katkılı kompozisyonların karışım oranları ve su emme (%) sonuçları.....	109

4.5.	S ve P kompozisyonlarına Ö katkısı % 15 oranında karıştırılarak oluşturulan reçeteler ve 1150°C’de pişmiş örnek su emme (%) değerleri	110
4.6.	1125°C’de 88 dk. pişirilen örneklerin su emme (%) değerleri	111
4.7.	1125°C’ de 90 dk., 88 dk. ve 67 dk. pişirilen örneklerin su emme (%) değerleri	112
4.8.	920°C ve 1125°C’de yapılan pişirimlerin su emme (%) sonuçları..	113
4.9.	Farklı sıcaklıklarda orta pişirim su emme (%) değerleri	114
4.10.	920°C ve 1125°C’ de yapılan pişirimlerin üç noktalı eğme deneyi sonuçları	119
4.11.	920°C ve 1125°C’de yapılan pişirimlerin renk değerleri (L*, a*, b*)	121
4.12.	Farklı sıcaklıklarda orta pişirim renk değerleri (L*, a*, b*).....	122
4.13.	Açık porozite, bulk yoğunluk ve görünür yoğunluk değerleri.....	123
4.14.	Piyasada bulunan dış cephe kaplamalarının % su emmeleri	136
4.15.	1160°C revize pişirim ürünlerinin su emme (%) değerleri.....	137
4.16.	Nihai ürüne uygulanan testler	137

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	:	Santigrad derece
Mohs	:	Mohs sertlik birimi
SEM	:	Geri saçılımlı elektron mikroskobu
XRD	:	X-ışınları difraksiyon yöntemi
XRF	:	X-ışınları flouresans spektrometri yöntemi
µm	:	Mikrometre
ağ.	:	Ağırlık
A.Z.	:	Ateş Zaiyatı
DTA	:	Diferansiyel ısı analiz
TGA	:	Isıl gravimetrik analiz
dk	:	Dakika
dy\dT	:	Sinterleme hızı
mmHg	:	Milimetre civa
KW	:	Kilowat
EDX	:	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
F	:	Çamur akış kuvveti
Fs	:	Sürtünme kuvveti
k	:	Sürtünme katsayısı
N	:	Yönlenmeye neden olan kuvvet
k	:	Kuruma hassasiyeti katsayısı
Wm	:	Şekillendirme rutubeti (%)
Wcr	:	Kritik nem (%)
S.E.	:	Su emme (%)
T.K.	:	Toplam küçülme (%)
L	:	Açıklık-koyuluk (renk)
a*	:	Kırmızılık-yeşillik (renk)
b*	:	Sarılık-mavilik (renk)
N/mm ²	:	Newton/milimetrekare
V/mm ³	:	Hacim/milimetreküp
meq	:	miliekivalent, milieşdeğer

1. GİRİŞ

Teknolojinin günden güne hızla ilerlemesi ile kilden yapılmış dış cephe kaplama malzemesi üretiminde geleneksel üretimde kullanılan uzun süreli kamara ya da tünel fırın pişirimi yöntemleri yerine teknolojik üretimde rulolu hızlı pişirim fırını kullanımı yaygınlaşmaktadır. Üretim sürecinde şekillendirme, kurutma ve pişirim aşamalarının geliştirilmesi ve sinterlenme derecesi yüksek, düşük su emmeli, yüksek mukavemete sahip kaliteli dış cephe ürünlerinin üretilmesi gerekliliği üreticileri süreç ve ürün geliştirmeye zorlamaktadır. Eski geleneksel üretim yöntemine göre su emmesi % 6-10 arasında olan orta su emmeli kaplamaların hava koşullarına ve değişik iklim şartlarına dayanımları (dona dayanım) yeterli değildir. Ürünler zamanla iklim şartlarına bağlı olarak çatlamakta, kaplandığı duvar yüzeyden düşmekte ve don karşı dayanımsız yapıları nedeniyle kullanım ömürleri azalmaktadır. Diğer yandan, mevcut geleneksel üretim yönteminde yarı-yaş şekillendirilen kaplamaların yerel hammadde kaynaklarını ve uzun süreli pişirimi yapılan mevcut fırın teknolojisini kullanarak su emme değerlerini % 6'nın altına düşürmek mümkün olmamaktadır. Bu nedenlerden dolayı; hammadde hazırlama aşamasında karışıma eklenecek sinterlenmeyi hızlandırıcı ve camsı faz oluşumunu sağlayan feldispatik hammaddelerin kullanımı, yaş şekillendirmenin ekstrüzyonla yapılması, ekstrüzyonda şekillendirme parametrelerinin incelenmesi ve kontrol edilebilmesi, pişirim sırasında kullanılan geleneksel kamara veya tünel tipi fırın yerine verimli pişirime uygun rulolu hızlı pişirim fırını kullanımına yönelik teknolojik üretimin geliştirilmesi gündeme gelmektedir. Bu tez kapsamında mevcut dış cephe kaplaması pazarının yurtdışından karşıladığı yüksek yoğunluklu ve düşük su emmeli kaplamaların üretilmesi ve yeni bilgi birikimleri ile gelecekteki teknolojik üretimin gelişmelerine altyapı oluşturması planlanmaktadır.

1.1. Tezin Amacı

Bu tez, tuğla ve kiremit üretiminde kullanılan hammaddelere ilave olarak ergitici özelliğiyle ve sinterleme aralığının optimize edilmesi amacıyla feldispatik yapıda hammaddelerin de belirli oranlarda eklenerek hızlı pişirime uygun

reçetelerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, yerel hammaddelerin değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Geleneksel üretimi yapılan terracotta ürünler % 6-10 arası ve daha yüksek su emme değerine sahiptir. Bu ürünler derz ve yapıştırıcı ile uygulanan, dona dayanımı düşük, bina dış yüzeyine uygulamaları zor olan ürünlerdir. Bu geleneksel üretilen yüzey kaplamalarının fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla su emme değerinin % 6 ve altına çekilmesi, mukavemet ve dona dayanım değerlerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

Yapılan çalışmalarda TS-EN 14411 Seramik Karolar-Tarifler, Sınıflandırma, Özellikler ve İşaretleme standardı temel alınmıştır. Hammaddeden başlayarak nihai ürün formuna kadar yapılan çalışmalar ve uygulanan testler TS-EN normlarına göre yapılmıştır. Tüm çalışmalar Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında ve Endel Endüstri Elektrik Sanayi Ticaret A.Ş. Kiremit İşletmesi laboratuvarında yapılmıştır.

Eskişehir bölgesinde üretim yapan tuğla-kiremit fabrikalarının genelinin kullandığı Muttalip Bölgesi hammadde yatakları yetersiz kalmakta ve gelecek yıllarda hammaddelerin fabrikaların ihtiyacını karşılayamayacağı öngörülmektedir. Bu nedenle fabrikalar yeni alternatif hammadde arayışı içerisinde yoğun bir şekilde çalışmalar yapmaktadırlar. Eskişehir'e çok yakın olan Muttalip Bölgesi'ndeki hammadde kaynaklarının tükenme noktasında olması nedeniyle bölgeye yakın olabilecek taşıma maliyetine bağlı olarak yeni alternatif hammaddelerin tespit edilmesi ve kullanımına yönelik bilimsel altyapıda araştırmaların yapılması gerekliliği doğmuştur. Bu doğrultuda bu tez üniversite-sanayi işbirliği kapsamında sanayiye katma değer kazandırması, üniversiteye ise bilimsel çalışmaların uygulamaya aktarılmasını sağlayacak bir zemin oluşturması planlanmıştır.

Bu kapsamda, temel amaç, Eskişehir'e yakın kullanılabilir alternatif hammaddelerin belirlenmesi ve üretim maliyetlerinin azaltılması amacıyla hızlı pişirime uygun kompozisyon ve reçeteler hazırlanarak geleneksel terracotta üretimi ile beraber teknolojik üretim tekniği kullanılması ve her iki üretim karşılaştırılarak, teknolojik üretime uygun reçetelerin hazırlanmasıdır. Yüksek katma değerli terracotta ürünlerin ithal edilen ve yurtiçinde üretilen ürün

karşılaştırmaları yapılarak üretilen terracotta ürünle kıyaslamaları yapılması planlanmıştır.

Tez çalışmalarında ilk aşamada hammadde, işletme üretim süreçleri ve ürün özelliklerinin ortaya koyulması amaçlanmaktadır. İkinci aşamada ise şu an üretimi yapılan ürünün ve ilk aşamada incelenen geleneksel üretim sürecinin iyileştirilmesi gerçekleştirilmiş ve teknolojik hızlı pişirime uygun olabilecek katkılı reçetelerin hazırlanarak üretimi yapılmıştır. Farklı üretim yöntemleriyle üretilen ürünlerin karşılaştırmaları yapılarak TS EN normlarına uygunlukları belirlenmiştir. Birinci aşamada, Endel Endüstri Elektrik Sanayi ve Ticaret A.Ş. bünyesinde kiremit ve tuğla üretimi için kullanılan yerel kil içerikli hammaddelerin karakterizasyonu yapılmıştır. Kimyasal, mineralojik/faz içerikleri, kuruma ve pişirim davranışları belirlenmiştir. Hazırlanan katkılı karışımlar kuru öğütme koşullarına tabi tutulmuş ve ekstrüzyon ile yarı-yaş şekillendirme yöntemiyle 100x200x20 mm boyutlarında ürünler üretilmiştir. Şekillendirilen ürünler uzun süreli pişirim ve hızlı pişirim fırınlarında pişirilmiştir. Pişirim sonrası ürüne; yoğunluk, su emme ve pişmiş mukavemet testleri uygulanmıştır. Geleneksel üretim yönteminde kapasitenin düşük olması ve pişirim süresinin uzun olması üretim maliyetlerinde etkilidir. Ancak hızlı pişirim yöntemi uygulanması kısa sürede pişirme ve üretim artışı sağlayacağından geleneksel üretime göre daha avantajlı olmaktadır. Düşük üretim maliyetli oluşu ve estetik açıdan daha doğal görünüm sergilemesi bu ürünü diğer kaplama ürünlerinden (seramik duvar karosu, yer karosu ve porselen karo) ayıran en temel faktördür.

1.2. Türkiye’ deki Tuğla Kiremit Sektörü

Türkiye’de tuğla ve kiremit sanayi; üretim yapısı itibariyle ülkenin dört bir yanına dağılmış, çok sayıda üretim birimi olan bir sanayi dalıdır. Üretim hammaddelerinin kolaylıkla temin edildiği bölgelerde küçük yoğunlaşmalar gösteren sektörde 498 adet tuğla ve kiremit fabrikası vardır. Bu tesislerden 70 tanesi kiremit (10 tanesi hem tuğla, hem kiremit) geri kalan 418 adet tesiste muhtelif standartta tuğla üretilmektedir (Anonim, 2000). Tuğla kavramı, kil esaslı kalıptan çekme yöntemi (ekstrüzyon) ile üretilen dış cephe kaplamalarını da kapsamaktadır. Bu tip ürünler Şekil 1.1.’de örneklendirilmiştir.



Şekil 1.1. Terracotta dış cephe kaplama tuğlaları (Anonim, 2008a)

Bu tip dış cephe kaplamalarının ekonomik ve teknik özelliklerinin geliştirilmesi, seramik sektörünün ürettiği karolar (porselen karo gibi) ile pazar mücadelesine girmek anlamına gelecektir. Mevcut durumda büyük bölümü ülke dışından karşılanan bu tip dış cephe kaplamalarının üretiminin yaygınlaştırılması, Türkiye için büyük bir ekonomik fayda sağlayacaktır. Bu bağlamda, yapılacak olan tez çalışmaları ile üstün fiziksel özelliklere sahip, düşük maliyetli, çevreci üretime sahip ve yüksek katma değer kazandıran ürünlerin üretilmesi mümkün olacaktır. Pişirim teknolojisinin geliştirilmesi ile tuğla kiremit sektöründeki uzun süreli ürün pişirimleri kısaltılacak, pişirim daha çevreci ve karlı bir hale getirilebilecektir. Türkiye Tuğla ve Kiremit Sektörü, yurtiçi ve yurtdışı rekabet ortamını koruyabilmek için yeni ürün ve uygulama stratejileri geliştirmek ve üstün özelliklere sahip (yüksek yoğunluk ve düşük su emme) dış cephe kaplamalarını Türkiye şartlarında iç ve dış pazara sunmak, beklenen talebi karşılamak gibi ülke ekonomisine katma değer sağlamak istemektedir. Yapılacak ürünlerin klasik derz ve yapıştırıcı ile kullanılan ürünlerden farkı, uzun ömürlü ve göze hitap eden doğal renklere sahip olmalarıdır. Uygulamada mükemmellik sağlayan hassas ebatta, hava sirkülasyonu, buhar geçişi ve ısı izolasyonu sistemleri ile yeni

projelerde veya renovasyon çalışmalarında avantaj sağlayan yapılarıdır. Cephede aradan tek parçanın çıkartılabilme özelliği olan, depreme karşı dayanımı yüksek, gizli montaj, uzun ömür, çevre ve iklim şartlarına dayanımı olan, estetik ve modern bir görünüm sağlanması gibi özelliklere sahip olacak olan bu ürünlere talep gün geçtikçe artmaktadır. Aynı zamanda doğal hammaddelerden üretilen bu ürünler solmazlık, dona dayanıklılık, yanmazlık, asit ve tuzlardan etkilenmeme gibi özellikleri de bünyelerinde barındırmaktadırlar (Anonim, 2008b).

1.3. Üretim Yöntemi ve Teknoloji

Pişmiş kilden ve çimentodan gereçler sanayisinin bir alt kolu olan Tuğla ve Kiremit sektöründe; hammaddesi kil olan ve yaygın olarak inşaat sektöründe kullanılan malzemeler üretilmektedir. Üretim alanına, çeşitli yapı tuğlaları ve kiremitler girmektedir (Anonim, 2008c).

Üretimin ana malları aşağıda verilen kalemlerden oluşmaktadır:

- i. Taşıyıcı döşeme tuğlaları (statik çalışmaya katılan)
- ii. Taşıyıcı döşeme dolgu tuğlaları (statik çalışmaya katılmayan)
- iii. Fabrika tuğlaları-duvarlar için – Klinker tuğla
- iv. Fabrika tuğlaları-duvarlar için – Yatay delikli
- v. Fabrika tuğlaları-duvarlar için – Düşey delikli hafif
- vi. Fabrika tuğlaları-duvarlar için – Dolu ve düşey delikli
- vii. Çatı kiremitleri-kilden yapılmış sürekli olmayan (bindirmeli)
- viii. Asmolen döşeme giriş tuğlaları
- ix. Baca tuğlaları
- x. Dekoratif tuğlalar
- xi. Döşeme tuğlaları
- xii. Cephe kaplama tuğlaları

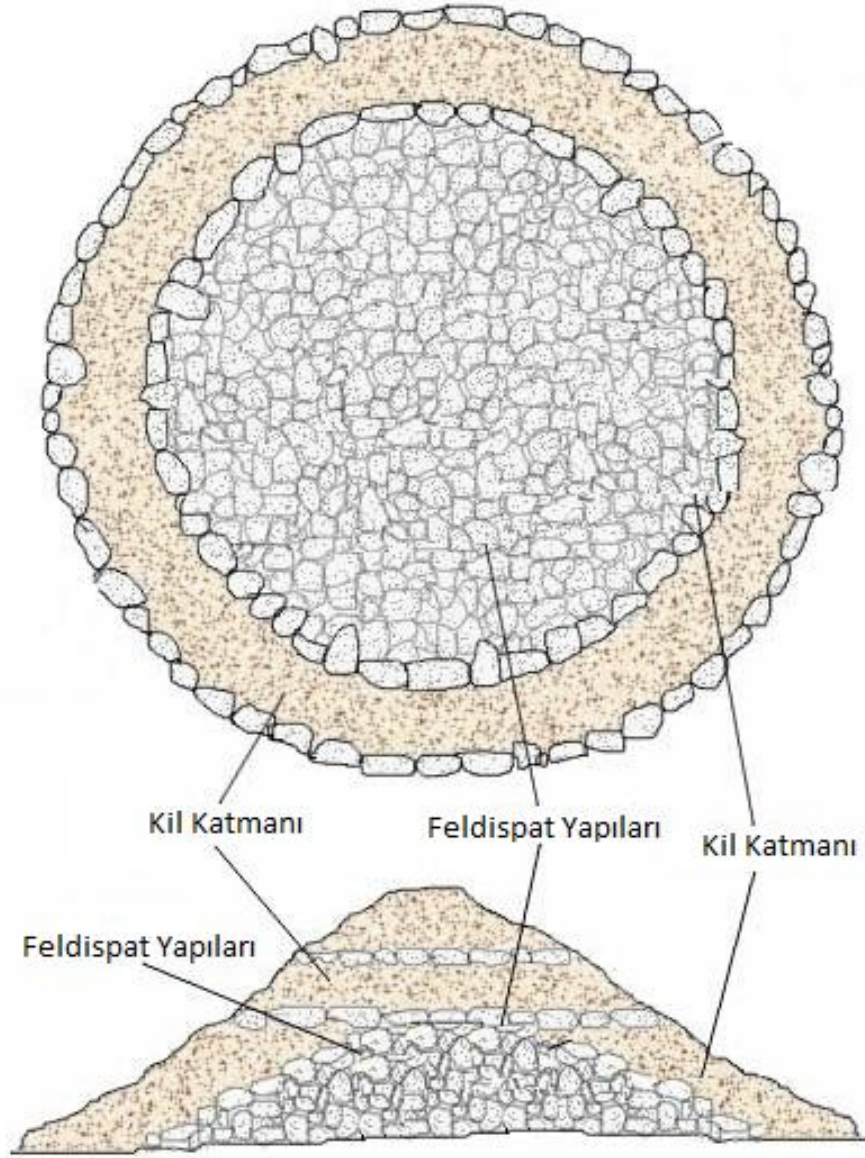
Tuğla ve kiremit tesislerinde teknolojinin adlandırılması; kurutma sistemine (doğal kurutma-suni kurutma), üretim yöntemine (emek yoğun-teknoloji yoğun), otomasyona (otomatik-yarı otomatik), hammadde işleme ve şekillendirmeye (vakumlu-vakumsuz), pişirme sistemine (hoffman-tünel) göre yapılmaktadır (Anonim, 2008c).

1.4. Kırmızı Pişen Ürünlerde Üretim Parametreleri

1.4.1. Hammadde sahaları

Kırmızı pişen ürünlerde hammaddeler, genelde sedimenter kaynakların doğa tarafından taşınarak havzalarda toplanmasından elde edilmektedir. Bu taşınma sırasında sedimenter mineraller metal, alkali metal ve toprak alkali metal elementler ile kirlenerek karmaşık bileşikler haline gelmektedirler. Yine taşınma sırasında bitki örtüsü tarafından da kirlendikleri için hammaddedeki organik miktarı artmaktadır. Özellikle demir elementi ile kirlenen hammaddeler pişirim sırasında kırmızı renk vermektedirler. Hatta renk literatürüne de geçmiş olan “kiremit kırmızısı, tuğla kırmızısı, terracotta renkleri” gibi renk isimleri kırmızı pişen ürünlerin renklerinden gelmektedir.

Hava ve suyun mekanik ve kimyasal etkisiyle oluşan parçacıkların su, rüzgâr, dalga ve buzullarla taşınıp deniz, göl, akarsu veya karalarda üst üste birikmesi olayına tortulaşma, çökelme veya sedimantasyon; bu yolla oluşan kayalara da tortul veya sedimanter kayalar adı verilmektedir. Tortul kayalar magmatitlerin aksine genelde katmanlı olup, her katman tabaka diye adlandırılır (Şekil 1.2.).



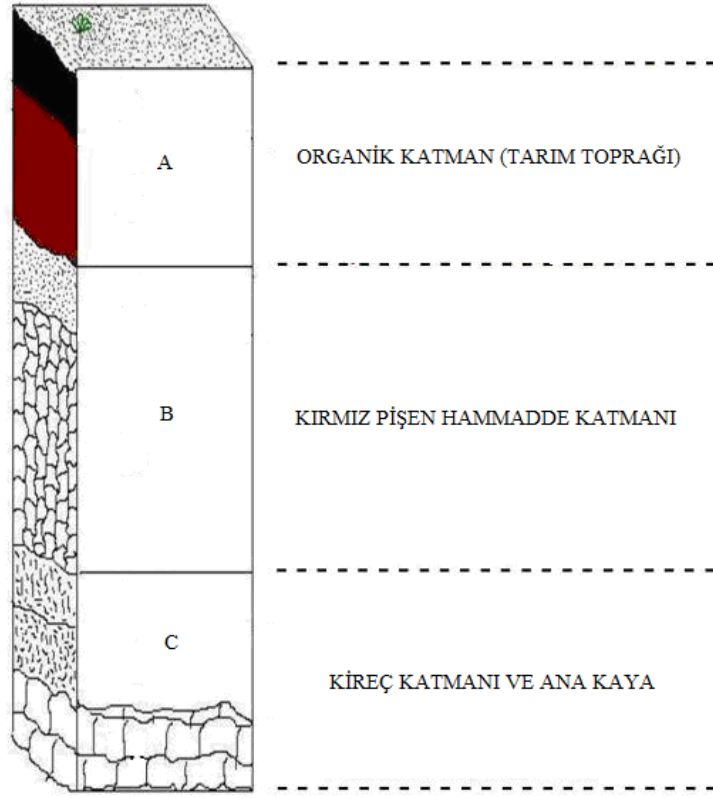
Şekil 1.2. Kil ve feldispatik yapıların oluşturduğu katmanlar (Anonim, 2010a)

Kil oluşumunun yüksek rakımlarda olması ve sedimenter yapılar ile homojen olmayan jeolojik alanlar halinde bulunmaları, tuğla ve kiremit için kullanılan hammaddelerin kirlenmiş kil ve feldispatik yapıların karışarak hammadde sahaları oluşturmalarını sağlamaktadır (Şekil 1.3.).



Şekil 1.3. Kil ve feldspatik yapıların oluşturduğu jeolojik yapı (Anonim, 2012a)

Hammadde sahaları ortalama 30 cm tarım toprağı altında yer almaktadır. Kullanılacak hammadde üst kısımdaki organikçe zengin tarım toprağı sıyrıldıktan sonraki yaklaşık 1,5-3 m'lik derinlikten alınmaktadır (Şekil 1.4. ve Şekil 1.5.). Bu seviyeden sonrası ise kırmızı pişen ürünlerin büyük sorunu olan “kireç patlağına” yol açan kalsiyumca zengin kireç, kireç taşı, kalker vb. minerallerin su ile süzülerek toplandığı katmanı oluşturmaktadır. Bu katman kırmızı pişen ürünler için kullanımı sorun olan ve hammadde alımı sırasında dikkat edilmesi gereken bir katmandır.



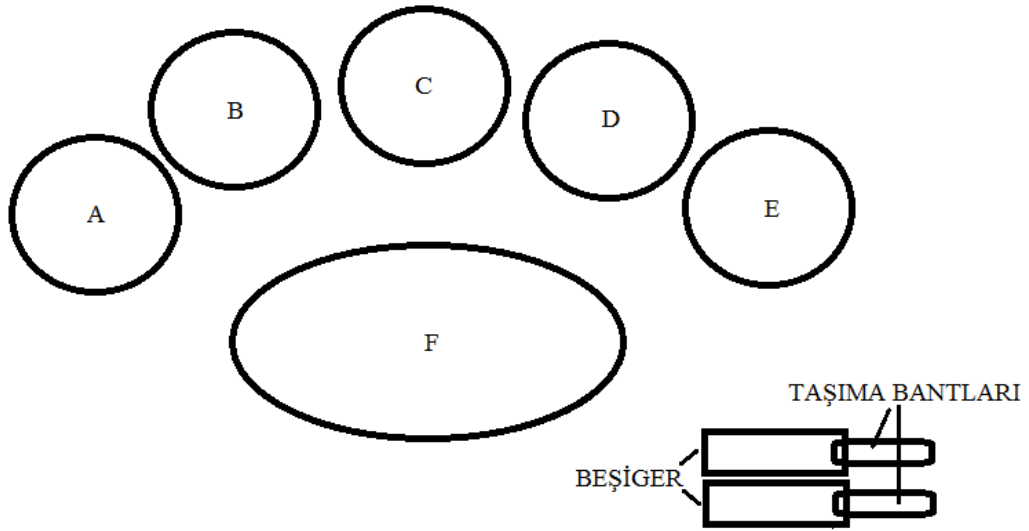
Şekil 1.4. Hammadde sahalarının oluşum katmanları (Anonim, 2012a)



Şekil 1.5. Hammadde sahası (Lawton, 2011)

1.4.2. Stok sahaları

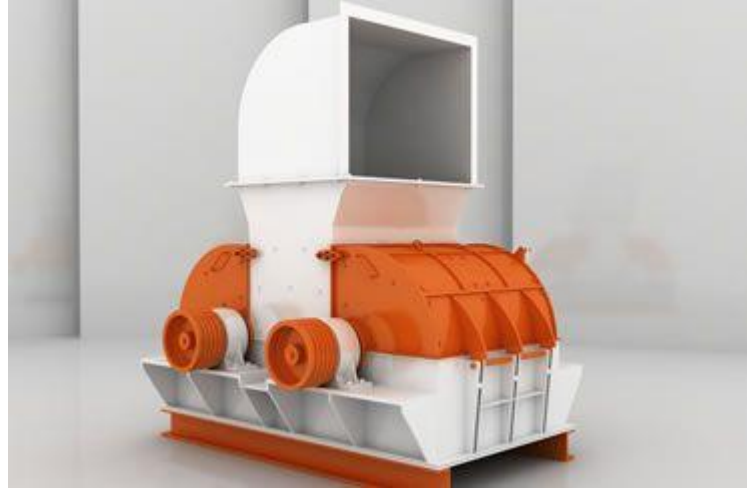
Kırmızı pişen ürünlerin hammaddeleri görsel olarak tek çeşit hammadde gibi görünse de fiziksel özellikleri (kuru küçülme, pişme küçülmesi, toplam küçülme, pişirim sonrası su emme, plastiklik, pişirim sonrası renk vb.) birbirlerinden farklı olabilmektedir (A-B-C-D-E). Bu nedenlerden dolayı stok sahasına getirilen hammaddeler farklı yığınlar halinde stoklanırlar. Üretim için bu hammaddelerden daha önce üzerinde çalışılmış oranlarda karışım yapılmaktadır (F). Birden fazla hammaddenin stok sahasının ortasında kepçeler tarafından oranlanarak karıştırılma işlemine “yığın hazırlama” denilmektedir (Şekil 1.6.).



Şekil 1.6. Stok sahası ve yığın hazırlama şeması (Temsili)

1.4.3. Hammaddenin üretime hazırlanması

Hammadde karışımının beşiger ve taşıma bantlarıyla bir öğütme sistemine taşınması gerekmektedir. Kiremit ya da tuğla üretimi için hammaddenin belirli bir tane boyutuna ve tane boyut dağılımına sahip olması gerekir. Gerekse hammaddenin içerisinde bulunan taş ve kaya parçalarının kırılması, gerekse kil topaklarının kırılması için öncelikle bir kaba kırma işlemi yapılmaktadır. Genelde bu tip kırma işlemleri için rotorlu ve çekiçli kırıcılar kullanılır (Şekil 1.7.). Bu tip kırıcılar tane boyutunu 0–80 mm arasına indirebilmektedirler.



Şekil 1.7. Çift rotorlu çekiçli kırıcı (Anonim, 2012b)

Ardından; hammadde kuru öğütme sistemlerinde öğütülebileceği gibi, çok daha geleneksel olan kollergang ve vals makineleri ile de üretim için hazırlanabilmektedir.

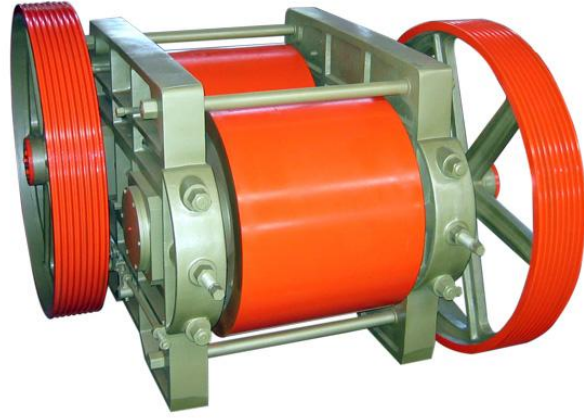
Kollerganglar hammaddenin içerisindeki kil dışı sert hammaddeleri (taş, kaya, feldispatlar, kuvars vb.) kırarak tane boyutlarını 0-30 mm arasına indirebilmektedir (Şekil 1.8.). Çalışma prensibi ise dönen iki metal tekerleğin hammaddeyi ezerek kollergang haznesinin deliklerinden banda dökülmesini sağlamaktır. Bu makineler tuğla, kiremit ve benzeri toprak sanayinde sert hammaddenin ufalanması ve kolayca imalata alınmasında kullanılır. Kollerganglar ezme, kırma karıştırma ve eleme işlemlerini tek başlarına yaparlar. Ağır devirde çalışarak düşük enerji harcamanın yanında, uzun ömürlü, sağlam ve sağlıklı çalışmaktadırlar. Kollerganglar merdaneleri ile hammaddeyi defalarca ezerek öğütücü görevi yaparlar. Ezme işlemi sırasında hammaddeye verilerek plastik yapının oluşması sağlanır. Makineye dökülen hammaddenin içerisindeki yabancı maddeler, taban eleklerinden geçemezler. Yapısına göre ya defalarca ezilerek ufalanıp plastik yapı içerisinde yok olurlar veya (metal vb) taban eleklerinde tutularak imalat hattına girmeleri engellenir. Kollergangda işlenen kili toprak arzulanan yapıya gelirken ezilerek öğütülüp, su ile yoğrulur ve filtre edilerek taban eleklerinden geçirilir. Böylece kollergangi takip eden makineler

toprağa vakum presin arzuladığı niteliğe hiç zorlanmadan getirmiş olurlar ve üretim hattında kaliteli mamullerin oluşumu sağlanmış olur (Anonim, 2012c).



Şekil 1.8. Kollergang (Anonim, 2012d)

Ezici vals, toprağın iki merdane arasında ezilmesini sağlar (Şekil 1.9.). Hammadde içerisindeki iri malzemeleri ufalayarak üretimdeki kaliteyi artırır. Ezilerek ufalanmış olan toprak, suyu kolaylıkla alıp ıslanabilir. Merdane devirlerinin farklı olması, toprağın sıvanarak ezilmesini sağlar. Tane boyutunu 0-1 mm arasına indirebilmektedirler. Bu öğütme sisteminde merdaneler arası açıklık çok önemlidir. Merdanenin yüzeyinin zamanla aşınması nedeniyle iki merdane yüzeyi birbirinden uzaklaşmaktadır. Bu nedenle merdanelerin açıklıklarının zaman zaman kurşun parçaları geçirilerek ölçülmesi ve istenilen değerden fazla ise taşlanarak ayarlanması gerekmektedir.



Şekil 1.9. Vals (Anonim, 2012e)

1.4.4. Çamur hazırlama

Kollergang ve vals kullanılarak yapılan üretimlerde çamur hazırlama aşaması kollergang ve bantlarda hammaddeye su verilerek gerçekleştirilmektedir. Böylelikle hammadde valsten geçtiğinde istenilen rutubete sahip, üretime hazır bir çamur halindedir. Fakat öğütme sistemi kuru bir öğütme sistemi ise rutubeti çok az olan öğünmüş hammaddenin nemlendirilmesi gerekmektedir. Bu sebeple genelde çift şaftlı çamur mikserleri kullanılmaktadır (Şekil 1.10.).



Şekil 1.10. Çift şaftlı çamur karıştırıcı (Anonim, 2012f)

Bu makine tuğla ve kiremit üretiminde ve bilumum kil toprak sanayinde kullanılmaktadır. Değişik karakterdeki toprakları ayarlanabilen bir su miktarı ile karıştırarak homojen bir karışım meydana getirmektedir. Bu şekilde kaliteli mamullerin elde edilmesine yardımcı olur. Plastik hale getirdiği hammadde sayesinde vakum preslerde rahat bir çalışma ortamı yaratır. Makine çelik dişlilerden meydana gelmiş güçlü bir dişli kutusunun tahrik ettiği iki karıştırıcı mil üzerinde “çapalar” ile görevini yapmaktadır (Şekil 1.11.). Dişli kutusunda güçlü rulman yatakları mevcuttur. Tahrik sistemindeki havalı disk kavrama ile kolayca durdurma ve çalıştırma durumuna geçilebilmektedir. Makine yapmakta olduğu göreve göre çok sağlam ve dayanıklı bir yapıyla imal edildiği için çalışma esnasında sorun çıkarmamaktadır. Karıştırıcı çapalar hassas ve çok iyi hesaplanmış olup az bir enerji sarfıyatı ile makinenin görevini yapmasını sağlamaktadırlar. Çapalar aşınmaya ve kırılmaya dayanıklı çeliklerden imal edilmektedirler (Anonim, 2012g).



Şekil 1.11. Çamur mikseri (Anonim, 2012h)

1.4.5. Çamur depolama

Tuğla ve kiremit üretimi için kullanılan hammaddelerin çamur haline getirildikten sonra nem homojenizasyonunun sağlanması için bir süre bekletilmeleri gerekmektedir. Bu süre 15 gün ila 2 ay arasında değişebilmektedir.

Kullanılan amur bekletme siloları, hammaddeye hem kurumadan serin bir ortamda bekleme olanağı sağlarlar, hem de nem homojenizasyonunu gerçekleştirirler (şekil 1.12.).



şekil 1.12. Çamur silosu (Anonim, 2012i)

2. HAMMADDELER VE SÜREÇ PARAMETRELERİ

2.1. Kil İçeren Ürünlerin Hammadde Kökenleri

Kiremit ve tuğla hammaddeleri genellikle illit, montmorillonit, kaolinit, klorit, kuvars, kalker ve demir minerallerini içeren killerdir. Genelde bu tip hammaddelerden elde edilmiş ürünlerin cephe kaplaması olanlarına İtalyanlar “Terracotta”, Almanlar ise “Klinker” ismini vermektedirler. Killer 800–1200°C arasında pişirildiklerinde açık sarıdan koyu kahverengiye kadar çeşitli renkler alarak, gerekli dayanıma sinterleşerek ulaşırlar. Kil hammaddesinin pişme sonrası rengi kiremidi, sertliği en az 3-5 Mohs, su emmesi % 15’in üzerine çıkmayan ve pişme sırasında çatlamayan türleri tuğla üretimi için uygundur. Tuğla üretiminde kullanılan killer alümina silikatlarla ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$) birlikte kum, demir, magnezyum, sodyum, kalsiyum ve potasyum bileşikleri içerirler (Kahraman, 2006).

Kil ve balçık kayaların hava şartları tarafından yıpratılması ile ortaya çıkmış ürünlerdir. Hava şartlarının mekanik aşındırması kayaları parçalar ve kimyasallar kil oluşumuna neden olurlar (Blender ve Handle, 1982).

Havanın şartlarının mekanik etkisi ile killi malzemeler içeren birikintiler oluşmuştur. Dağılım, hava şartlarının durumuna göre bir metreden daha az derinlikte büyük miktarda kalın kaolen birikintilerinden yukarı doğru ince kabuk oluşumu şeklindedir. Tüm yapıdan bahsedilecek olunursa; kesitte iklim koşulları tarafından bozulmuş kısım, iklim şartlarından etkilenmeyen kısım (temel olarak kuvars) ve yeni oluşmuş kil minerallerinin geçişleri görülür (Eckardt, 1960).

Hava koşulları tarafından oluşmuş ürünler rüzgar, su ve buz tarafından aşındırılmışlardır. Buradaki malzemelerin taşınması su tarafından gerçekleşir. Taşınma esnasında kil minerallerinin dönüşümünün ilk basamakları gerçekleşir. Kurumuş göl birikintilerinde sadece yeni oluşmuş havzalardan gelen iklim tarafından aşındırılmış karışım ürünleri bulunmaz, aynı zamanda yakın zamanda oluşmuş kil mineralleri ya da var olan dönüşmüş yapılar mevcuttur. Bu süreç doğal olarak kil minerallerinin plastikliğini arttıracaktır (Blender ve Handle, 1982).

Dünya tarihi boyunca kömür oluşum zamanı hüküm süren iklim koşulları, demir, alkali ve toprak alkali içermeyen temel kaolenitik bozunum ürünlerinin oluşumunu arttırmıştır. Su tarafından erozyona uğratılan bu ürünler hızlı bir şekilde göllerde toplanırlar ve yüksek miktarda beyaz pişen killeri oluştururlar. Bu killerin kalitesi toplanmanın ardından meydana gelen asitli sular ile etkileşim ile artmaktadır (Blender ve Handle, 1982).

En geniş alanlara yayılmış killer denize dökülen nehirlerden gelen alüvyonlu çamurlardan türemiştir. Temiz sudan yüksek tuzlu suya dönüşüm sırasında meydana gelen kil süspansiyonu ile tuzlu su etkileşimi parçacıkların flokülasyonuna neden olur. Suyun türbülansı sayesinde çeşitli killerin segregasyonu gerçekleşir. Sahil kesimlerinde kaolenitik-illitik kil oluşumları bulunurken, sahilden uzak mesafede illitik-montmorillonitik kil oluşumları bulunmaktadır (Millot, 1970; Seidel, 1962; Starke 1970).

Orta Avrupa'da muskovit – illit ve klorit mineralleri, şist, eski Mesozoik Çağ'da illit-muskovit, karışık tabakalı yapılar ve klorit, Jura ve Alt Kretase dönemlerinde illit-muskovit, karışık tabakalı mineraller ve kaolenit, Üst Kretase döneminde illit-muskovit, montmorillonit ve kaolenit baskındır. Muskovit ve illit arasındaki dönüşüm yıllara bağlıdır, yaşlı kayalar muskovit ve genç kayalar illit içermektedirler. Genel olarak bu nedenle eski kayalardaki orta aşama potasyumca zengindir (Blender ve Handle, 1982).

2.2. Yapı Ürünlerindeki Killerin Mineral İlişkileri ve Teknik Önemleri

Mineral ilişkisi kuruma, şekillendirme, kuru ürün özellikleri, pişirim davranışı, renk ve tuğla ya da karoların kalitesini etkilemektedir. Tane boyut dağılımı ve kimyasal kompozisyon ile birlikte mineral ilişkisi tuğla ve karo üretiminde killerin kullanılabilirliğinin geliştirilmesini sağlamaktadır (Blender ve Handle, 1982).

En önemli kil özellikleri killerin mineral içeriklerine bağlıdır. Kil mineralleri alümina silikatlarıdır. Yüzeyleri kalınlıklarından çok büyük olan levha yapıları veya topaklardan meydana gelirler. SiO₄ tetrahedra silika tabakasının bir ya da iki oktahedra Al(O/OH)₆ ya da Mg(O/OH)₆ (2 kat mineral, 3 kat mineral) tabakası ile birleşmesiyle oluşmuşlardır. Hem tetrahedra hem de oktahedra

tabakalarında bulunan elementler başka elementler ile yer değiştirebilmektedir. Bileşenlerdeki güç dengesi kristal latisine dışarıdan gelen elementler ile sağlanır. Buna rağmen bazen yapıda bulunan fazla negatif yük mevcut katmanlar arasında kation absorpsiyonu sayesinde kapatılır. Yüksek şişme kapasitesine sahip ara tabakalar (örneğin; montmorillonit) su tutma özelliğine sahip olabilirler.

Temel silikat yapıları;

Kaolenit	$Al_4 [(OH)_8 / Si_4O_{10}]$
Muskovit	$Kal_2 [(OH)_2 / AlSi_3O_{10}]$
Montmorillonit	$(Al, Mg)_2 [(OH)_2 / Si_4O_{10}] \cdot (Na, Ca)_x (H_2O)_n$
Klorit	$(Mg, Fe, Al)_3 [(OH)_2 / (Si, Al)_4O_{10}] \cdot (Mg, Fe)_3 (OH)_6$

Muskovitteki potasyon atomu çıkar ve H₂O ile kısmen yer değiştirirse önemli bir mineral olan illit oluşur. Bir taraftan geçiş elementleri ile muskovite bağlanırlar (muskovit-illit, illit-muskovit) ve diğer taraftan bozunup montmorillonite dönüşebilirler (Blender ve Handle, 1982).

Brownell (1976) mineral ve kil bileşenlerini iki ana gruba ayırmıştır: “Olmazsa olmazlar” ve “olmasa da olurlar”.

Tuğla ve karo üretiminde olmazsa olmazla mineraller kaolenit, illit ve kuvarsdır. Birçok kil yapı malzemesi bu üç minerale üretilebilir ya da sadece bir kil minerali uygun tane boyutunda kuvars ile karıştırılıp kullanılabilir. İllit kilin plastikliğini, kaolenit çok iyi sinterlenebilme davranışını verirken, kuvars da iskelet görevi görür (Brownell, 1976).

Olmasa da olur mineraller ise çok çeşitlidir. Karbonatlar, özellikle kalsit, ince taneli bulunduğu ve düzgün dağıldığında dolgu tuğlası üretiminde kullanılır. Demir oksitler ve demir hidroksitler seramiklere kırmızı rengini verirler. Klorit ve muskovitler seramiklerde erken cam oluşumunda rol oynarlar. Eğer tane boyutları büyükse ekstrüzyon sırasında laminasyona neden olurlar. %3'e kadar montmorillonit kabul edilebilir. Eğer yapıda tane boyutu yüksek kalsit varsa montmorillonit %10'a kadar yükseltilebilir. Allofanlar (tüf ve tropik lav) erken sinterlemede rol oynarlar fakat yüksek küçülmeye yol açabilirler. Ponza, volkanik kül ve curuf % 30'a kadar eklendiğinde sinterlemeye yardımcı olurlar. Az miktar hidrokarbon katkıları pişirim ısısının artmasına katkıda bulunurlar (Brownell, 1976).

Doğal malzemelerden feldispatlar tuğla ve kiremit endüstrisinde kullanılan pişirim sıcaklıklarında ergitici olarak kullanılmazlar. Amfiboller, ojit, ağır mineraller (yoğunluğu 2,9'un üzerinde) ve birçok başka mineral inert dolgu olarak kullanılırlar. İri taneli karbonat içermeyen kaya kalıntıları dolgu malzemesi olarak kullanılırlar (Brownell, 1976).

Bazı mineral katkıları ise zararlıdır. % 3'ün üzerinde montmorillonit içeriği kuruma sırasında hatalara yol açar. Kaba taneli mika ekstrüzyon sırasından tabakalanma meydana getirir. Karbonatlar özellikle kaba taneli kireç taşları tuğlada "kireç patlağı" hatasına yol açarlar. Yüksek miktarda organik tuğlanın özellikle iç kısmında "black core" (siyah tabaka) sorunu yaratabilir. Az miktarlardaki organik kolloidler plastikliği etkiler. Kil içerisindeki kök ve ağaç parçaları ekstrüzyon sırasındaki malzeme kesiminde problem çıkarabilir. Pirit ve markasit baca gazının SO₂ oranını arttırırlar ve kuruma sırasında lekelere yol açarlar. Alçı içindeki SO₂ oranının yüksek olması nedeniyle tuğlalarda effloresans etkisi gösterir. Kloritler (örneğin; NaCl) % 1'den daha az bile olsalar fırın süreçlerinde büyük problemlere neden olurlar. Çözünebilir sülfatlar, özellikler magnezyum ve sodyum, effloresans etki göstermenin yanında don hasarı verirler. Flor içeren killer endüstri bölgelerinde ciddi emisyon problemlerine yol açabilirler (Brownell, 1976).

2.3. Mineral Etkileşimlerinin Şekillendirme, Kurutma ve Kuru Ürün Üzerine Etkileri

Tuğla ve karolarda plastiklik, şekillendirme suyu ihtiyacı ve kuruma davranışı temel olarak 2µm'den küçük tane miktarına bağlı olsa da mineral yapıları ile de ilgilidir (Brownell, 1976; Iberg, 1971; Iberg, Peters ve Mumenthaler, 1972; Petzold ve Hinz, 1979; Stegmüller, 1956; Stein ve ark., 1980).

İllit ve düzensiz kaolenit yüksek plastikliğe sahiptir, kolay şekillendirilirler ve normal kuruma davranışına sahiptirler. Kloritler ve mikalar killerin plastikliğine katkıda bulunmazlar. Eğer miktarları fazla ve kaba taneli iseler, örneğin; ekstrüzyon sırasında istenmeyen tabakalanmalara (laminasyon) yol açabilirler. Montmorillonitler ve karışık tabakalı yapıları (örneğin; ara tabakalı

illit ve montmorillonit) şişme özellikleri nedeni ile çok fazla şekillendirme suyu ihtiyacı duyarlar ve bu nedenle kuru küçülme miktarları yüksektir. Tikotropik davranış gösterdikleri için normal plastik davranışa sahip bünyede hızlı bir şekilde akma davranışı gösterirler. Bu nedenle çok az miktarlarda (% 3'ün geçilmemesi tercih edilir) kullanıldıklarında, sert killerin plastikliğini arttırırlar ve bundan dolayı kuru mukavemet ve kuru ürünün basma dayanımı artar (Brownell, 1976; Iberg, 1971; Iberg ve ark., 1972; Petzold ve Hinz, 1979; Stegmüller, 1956; Stein ve ark., 1980).

Grim (1962)'ye göre;

Kaolenit: Doğrusal (lineer) kuru küçülme % 3 - % 10 (tuğla üretimi için kullanılan killerdeki düzensiz kaolenitlerde bu oran daha fazladır)

İllit: Doğrusal kuru küçülme % 4 - % 11

Montmorillonit: Doğrusal kuru küçülme % 12 - % 23

Montmorillonit kuruduktan sonra hızlı bir şekilde atmosferden nem absorplayabilir. Bu kuru ürünün tekrar şişmesine ve fırında tekrar kuruyarak firelerin artmasına neden olur.

Karbonatlar, özellikle ince taneli kalsit, plastikliği ve kuru küçülmeyi düşürmesinin yanında kuru ürün dayanımına da düşürür.

2.4. Mineral İlişkisinin Pişirim Davranışı ve Seramik Ürünler Üzerine Etkileri

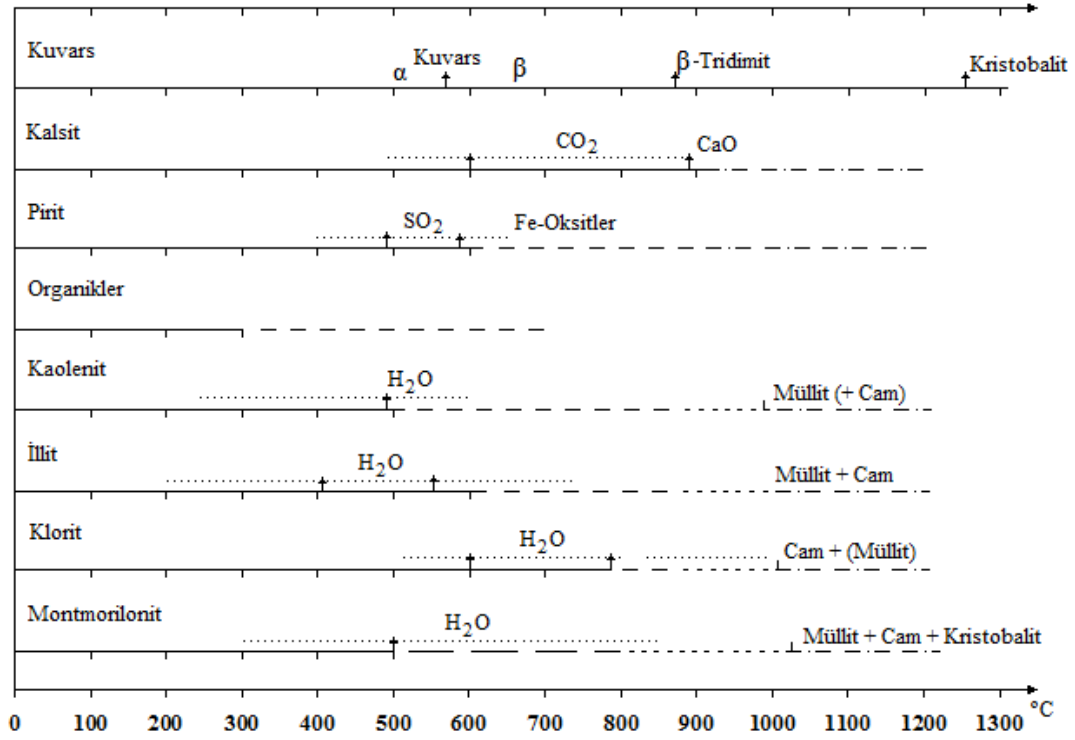
Kurutma saf bir fiziksel süreç olmasına rağmen pişirim kildeki mineral ilişkilerinin değiştiği bir süreçtir (Emiliani ve Vincenzini, 1974; Grim, 1962; Grimshaw, 1971; Metren, 1956; Prentice, 1978; Stegmüller, 1956).

Yeni mineral fazlar, yanında sıvı faz ve sıvı faz soğuduğunda camsı faz oluşur. Bu değişimlerin tipi ve miktarı; mineral ilişkilerine, tane boyut dağılımına, yüzey alanına ve hammaddelerin kimyasal kompozisyonlarına, ısıtma hızına, pişirim sıcaklığına ve tepe sıcaklığında bekleme süresine aynı zamanda tuğlanın şekline, fırın atmosferine bağlıdır (Emiliani ve Vincenzini, 1974; Grim, 1962; Grimshaw, 1971; Metren, 1956; Prentice, 1978; Stegmüller, 1956).

Bu süreç son aşaması olan “sinterleme” başlığı altına alınır ve ardından tekrar kristalizasyonun gerçekleştiği denge durumuna ulaşılır. Tuğla pişiriminde

son kısma ulaşılmadan istenilen özellikler (dayanım, renk, dona dayanım) elde edildiği için tam sinterleme yapılmaz.

Pişirim sırasında meydana gelen metamorf fazların özeti Şekil 2.1.'de verilmiştir (Emiliani ve Vincenzini, 1974; Grim, 1962; Grimshaw, 1971; Metren, 1956; Prentice, 1978; Stegmüller, 1956).



Şekil 2.1. Tuğla üretim kullarının pişirimi sırasında meydana gelen mineral değişimleri (— = Büyük ölçüde latis yapısı korunan fazlar, --- = Atomlarına ayrılmış latis, yüksek reaktif faz, - - - = Yeni dönüştürmüş mineral fazlar, bazen sadece geçici, - · - · = Dengelenmiş yeni mineral faz, = Bileşenlerden gaz çıkışı, ↑ = Yoğun gaz oluşum sıcaklığı) (Emiliani ve Vincenzini, 1974; Grim, 1962; Grimshaw, 1971; Metren, 1956; Prentice, 1978; Stegmüller, 1956)

Sinterleme hacim düşüğüyle ilgilidir. Grim (1962)'ye göre kil içerisindeki belli başlı minerallerin doğrusal pişme küçülmeleri yaklaşık aşağıdaki şekildedir;

Kaolenit % 2 - % 17

İllit % 9 - % 15

Montmorillonit % 20

Röntgenamorf malzemeler %50'ye kadar (yüksek sıvı faz miktarı ile)

Genel olarak kil içerisinde yüksek miktarlara yüksek ince tane fraksiyonunda ulaşılır.

2.4.1. Kaolenit

Yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. Camsı faz oluşturmaz ve yeni oluşmuş müllit ve kristobalit oluşumu için yüksek sıcaklığa (yaklaşık 1200°C) ihtiyaç duyar. Düzensiz yapılı kaolenit daha düşük sıcaklıkta müllit oluşturur. Kaolenitten müllit oluşumunda demir atomları latiste bulunabilir. Bu demir seramik bünyeye kırmızı renk vermez. Latisteki demir iyonu miktarı sıcaklıkla ilgilidir. 1100°C' de yaklaşık % 1,2, 1200°C' de yaklaşık % 3,8 ve 1300°C' de yaklaşık % 7,6 Fe₂O₃ bulunur. Müllit rengini sarıdan yeşile doğru değiştirir (Brownell 1976). Kreimeyer (1979)'e göre saf ve kristalografik olarak mükemmel dizilmiş kaolenit ve müllit kullanılarak 1300°C pişirim sıcaklığında müllit latisine % 11 Fe₂O₃ dahil edilebilir. Başlangıç olarak düşük Fe₂O₃ içeriklerinde seramik bünyesinde farklı parlama veya renk açıklıkları oluşabilir. Kaolenit minerali baskın olan killerde Fe₂O₃ miktarının % 1'in altında olması istenir. Fırın atmosferini indirgeyerek müllit oluşumunu aktif hale getirip düşük sıcaklıklarda yüksek mukavemetli ürünler oluşturulabilir (Brindley, 1974). Eğer kil illit ve diğer camlaştırıcılar içeriyor ise fazla camsı faz oluşacağı için yüksek sıcaklıkta pişirim yapılamaz.

Kil ile birlikte gelen kaolenit deformasyon intervalini uzatacak ve deformasyon sıcaklığını büyük miktarda değiştirecektir ki bu durum pişirim için istenilen bir durum olabilir.

2.4.2. İllit

K_2O içeriği nedeniyle genellikle düşük eğrime noktasına ($1050^{\circ}C$ ' den $1150^{\circ}C$ 'ye) sahiptir. Çok yüksek miktarda pişme küçülmesi $1030^{\circ}C$ ' de başlar $1100^{\circ}C$ üstüne kadar devam eder. Tuğla bünyesinde kararlı fazların oluşması nedeniyle pişirimin bu sıcaklık limitlerine yakın olması önerilir (Hosking ve ark., 1966). Bu aşamada hata yapılırsa pişirimin ardından genleşme olabilir. İllitin latis yapısındaki demir $900^{\circ}C$ pişirim sıcaklığında ayrılarak kırmızı hematiti oluşturur. Seramik bünyesi CaO olmadığı sürece pişirim sonrası kırmızı renktedir.

2.4.3. Montmorillonit grubu mineraller

Değişken kimyasal içerik gösterirler. Bu nedenle tiplerine göre yüksek sıcaklık fazları çeşitlilik göstermektedir. Kafes yapısında bulunan demir yaklaşık $800^{\circ}C$ 'de ayrılarak hematit oluşturur ve yeterli konsantrasyonda ise seramik bünyeye kırmızı renk verir. Genellikle marl ve kalkerli killerin içerisinde bulduklarında yüksek bünye mukavemeti oluşturma eğilimindedirler (Stegmüller, 1956). Montmorillonit mineralince zengin killere tekdüze tane boyutuna dağılımına sahip oldukları takdirde işlenebilirliği iyidir ve gözenek oluşturacak katkılar kullanılmadığı takdirde $1050^{\circ}C$ civarında sadece % 15 toplam küçülmeye sahiptirler (Stein, 1973).

2.4.4. Kloritler

Çok çeşitli kimyasal kompozisyona sahiptirler ve tuğla pişiriminde yüksek sıcaklık davranışları çok az bilinmektedir. Kristal latisinin demir içerdiği kompozisyonlarında, demir $550^{\circ}C$ 'de ayrılır ve hematit oluşturur (Brownell 1976). Parçalanmış ürün $800^{\circ}C$ ' de CaO ile reaksiyona girerek yaklaşık $1050^{\circ}C$ civarında seramik bünyenin camsı fazını oluşturur (Emiliani ve Vincenzini 1974). Yüksek magnezyum içeriklerinde Mg eriyiğinin viskozitesini arttırdığı için deformasyon sıcaklığını geniş aralıkta gösterebilir.

2.4.5. Mikalar (özellikle muskovit ve serisit)

Yüksek potasyum içerikleri sayesinde iyi camlaştırıcıdır. Sıvı fazı $950^{\circ}C$ ' de oluştururlar. Sinterlenme aralıkları kısadır. Yüksek mika içeren killerin

1000°C' den daha düşük sıcaklıklarda oluşan camsı faz bileşenleri nedeni ile pişirimlerine dikkat edilmelidir (Brownell 1976). Sinterleme davranışlarını geliştirmek için CaO veya saf kaolenitik killer önerilmektedir.

2.4.6. Allofanlar

Bozunmuş tuf ve pomza oluşumlarının içerisinde montmorillonitler ile birlikte bulunurlar. Kimyasal kompozisyonları çok farklı camlaştırıcı yapı içermektedir. Yüksek miktarda sıvı faz oluşturan camlaştırıcı içerikleri çok yüksek pişme küçülmesine yol açar (Grim 1962).

2.4.7. Kuvars

Killerin içerisinde bulunan başlıca mineraldir. Kireç içermeyen killerin seramik bünyesinde dengeleyici dolgu olarak kullanılır ve kil mineralleri ile kuvvetli bir şekilde etkileşir. Buna rağmen seramik bünyenin gaz geçirgenliğini yükseltir (“siyah tabaka” hatasını önler). Yüksek miktarı bünyenin basma dayanımını düşürür (Stegmüller 1956). Kuvars 573°C' de oluşan alfa-beta dönüşümünün hacim değişikliği nedeniyle soğutma çatlaklarına neden olabilir. Kireç içeren killerde kuvars bünye mukavemetini 900°C' nin üzerinde oluşan kalsiyum silikatlar ile oluşturur. Oluşum gerçekleştikçe kuvars miktarı düşer (Iberg 1971).

2.4.8. Karbonatlar

Birçok kilde bulunurlar ve % 30 – 35 oranına kadar bu tip killer halen tuğla üretimine uygundur. Killerin içerisinde en çok karşılaşılan şekli kalsittir. Eğer kil içerisinde ince taneli ve iyi dağılmış halde ise kloritler, mikalar ve kuvar gibi mineraller ile reaksiyona girerek kalsiyum silikatları oluşturur. Bu yapılar genellikle 1000 - 1050°C pişirim sıcaklıklarında bünyenin dayanımını yeteri kadar arttırlar. Deformasyon aralığı çok kısa olmasına rağmen bünye yüksek sıcaklıklarda yavaşça erir (Brownell 1976). Yüksek bir bünye dayanımı sadece 950°C sıcaklığın üzerinde oluşan gerekli miktarda kalsiyum silikatlar ile mümkündür. Bu silikatların miktarı tepe sıcaklığında bekleme süresine bağlıdır

(Iberg ve ark. 1972). Kildeki yüksek magnezyum içeriği deformasyon sıcaklığını geniş aralığa taşır.

Kalsitin ürünlerdeki en büyük etkisi pişme rengi üzerinedir. Karbonatça zengin killer (% 7'den daha çok CaO) pişirildiğinde solgun sarı, sarı ve kahverengi renk tonu verirler. Daha yüksek karbonat içerikleri kırmızı pişen killerde beyazlaşma ve parlaklaşma etkisi yaratır.

Kalsit pişme küçülmesi, bünyenin bulk yoğunluk, su emme ve tabii ki dona dayanım üzerinde büyük etkiye sahiptir. Kildeki kalsit pişme küçülmesini önemli şekilde düşürür. Bünyenin bulk yoğunluğunu düşürür ve bağlı olarak gözeneklilik ve su emme artar.

İzolasyon ve ısı tuğlalarında gözenek oluşumu için karbonatlı killer kullanılır. Bünyenin kontrollü gözenek yapısı dona dayanımı artırır.

Kaba taneli kalsit (>1 mm) pişirim sırasında tamamıyla kalsiyum silikata dönüşmeyebilir. Hidrasyon ve karbürüzyon bünyenin hacimce genişlemesine ve zararlı kireç patlaklarının oluşmasına neden olur.

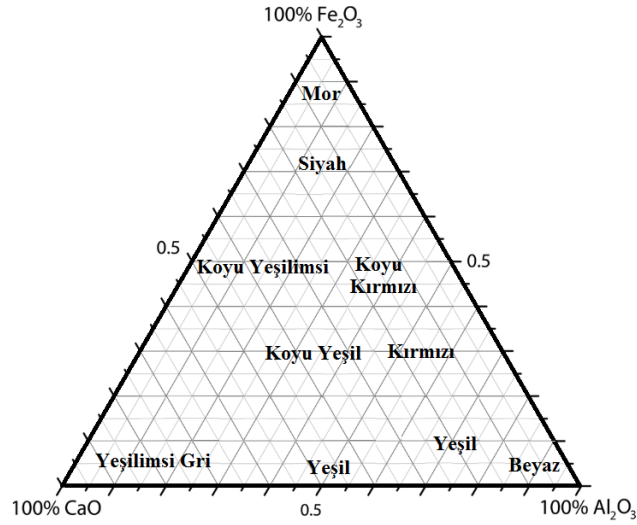
2.4.9. Dolomit

Killerin içerisinde % 5'ten daha az miktarlarda bulunur. Dolomitin bozunumu sırasında açıda çıkan MgO eriyiğinin içerisinde çözünür, viskoziteyi artırır ve deformasyon sıcaklığını geniş aralığa taşır. Sadece 1100°C üzerindeki sıcaklıklarda göreceli olarak yüksek olan dolomit seramik bünyesinde dikkat çekici küçülmelere yol açar.

2.4.10. Demir oksitler, demir hidratlar

En az % 4-8 miktarlarda olmaları şartıyla CaO ve MgO içeren ortamlarda hematit (Fe_2O_3) oluşumu nedeniyle seramik bünyeye canlı kırmızı renk verirler. Demir oksitlerin ve demir hidroksitlerin kil içerisinde ince taneli dağılımları bir avantajdır. Ürünlerdeki kırmızı renk pişirim sırasında diğer minerallerin bozunumu nedeniyle hematit oluşumu sırasında tespit edilmiştir (Uz, 2004). Arsenovic ve ark. (2013) kırmızı pişen killerde renk oluşumunu oksit içeriğine bağlı tanımlamışlardır. Fe_2O_3 -CaO- Al_2O_3 üçlü sisteminde (Şekil 2.2.) Fe_2O_3

miktarı arttıkça rengin kırmızıdan mora ve CaO miktarı arttıkça yeşilimsi griye doğru değiştiğini ifade etmişlerdir.



Şekil 2.2. Fe₂O₃-CaO-Al₂O₃ üçlü sisteminde renk oluşumu (Arsenovic, 2013)

Hematitin rengi sıcaklığa bağlıdır. Çok düşük sıcaklıklarda bünyeye turuncu renk verir ve giderek koyulaşır, sıcaklık arttıkça canlı kırmızı renk verir. İndirgen fırın atmosferlerinde hematit yerine siyah renk veren magnetit (Fe₃O₄) ve wüstit (FeO) oluşur. Pişirim bölgesinde fırın atmosferinin indirgenen yükseltgene dönüştürülmesi sayesinde magnetit ve wüstit tekrar oksitlenir ve siyah renk almış tuğlaların üzerinde düzensiz kırmızı yamalar oluşur. Götit (FeOOH) konsantrasyonunun % 10'dan fazla olduğu bünyelerde sinterleme aralığı uzatılarak daha kararlı bir bünye elde edilir. Bu kilin şişme eğilimini düşürür. Başka bir deyişle hematit indirgenen atmosferde magnetit oluşumu nedeniyle şişmeye neden olabilir. Yüksek demir içeren killer bu nedenlerden ötürü indirgen atmosferlerde çok kısa süre pişirilmelidirler.

2.4.11. Organikler

Örneğin kömür ve hidrokarbonlar, genel olarak koyu gri, siyah veya mavi-gri killer ile ve çok nadiren gri ve açık gri killer ile birlikte bulunurlar. Kırmızı ve sarı killerde bulunmazlar. Kildeki hidrokarbonlar pişirimde enerji tasarrufuna önemli miktarda katkıda bulunabilirler. Organik malzemeler genellikle tuğlalarda siyah tabaka hatasına neden olurlar. Çoğu malzeme bu

nedenle ilk camsı fazlar oluşmadan önce tamamıyla yakılmalıdır (Bender ve Handle, 1982).

2.4.12. Feldispatlar ve inert mineraller

Normal tuğla pişiriminde birçok kaya çeşidi dolgu malzemesi olarak kullanılır. Düşük sıcaklıklarda reaktif değildirler. Kil içerisinde ince taneli iyi dağıtılmış olanları yaklaşık 1200°C üzerinde camsı faz oluşumlarına katkıda bulunurlar (Bender ve Handle, 1982).

2.4.13. Piritler (Pirit, markasit)

Çoğunlukla koyu gri, mavi-gri ve siyah killerde sorun kaynağıdır. Siyah tabaka ve kirlilik sorunlarının kaynağıdır ve uzaklaştırılmazlar. Fırın atmosferinde çok zararlı etkileri vardır. Piritler pişirimde aynı kömür miktarında % 10 - 20 kat hacimde daha fazla havaya ihtiyaç duyarlar ki gerekli olan hava hacmi yüksek karbonat içeriklerinde bile çok fazladır (Schlinkert 1963). Göreceli olarak, geniş pirit agregaları nokta şeklinde kaynama alanlarına neden olurlar. Piritin bozunumu $SO_2 - SO_3$ baca gazı emisyonunu artırır.

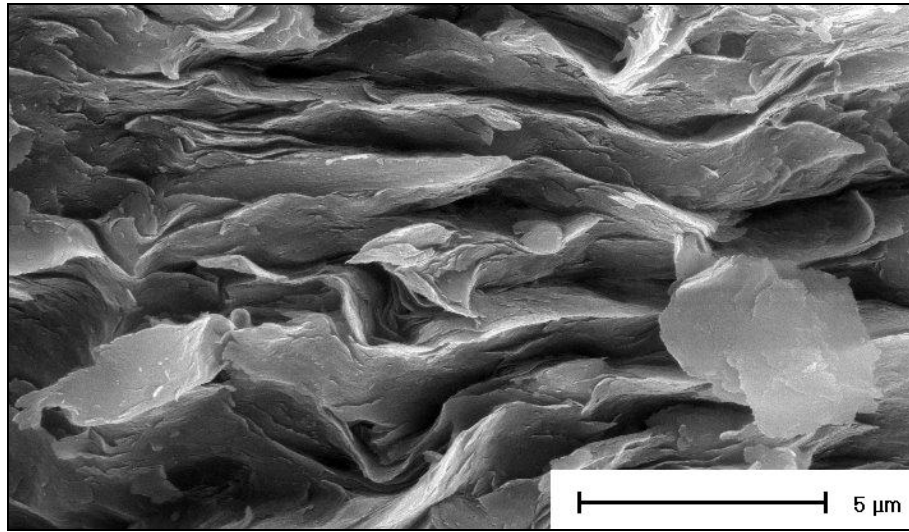
Kireç içeren killerin $SO_2 - SO_3$ içeren baca gazı kullanılarak kurutulması ve benzer olarak sülfür içeren baca gazı ile ısıtılan kurutucularda çiçeklenme (effloresans etkisi) açığa çıkabilir.

2.5. Killerin Plastisite Özelliği

Kil su emdiğinde plastik olan ve basınç uygulandığında kırılmadan deforme olan, ancak basınç bırakıldığında yeni şeklini koruyan bir malzemedir. Eğer kurutulursa, deforme olma özelliği aşamalı olarak kaybolur ve kil nispeten sertleşir. Malzemeye su ilave edildiğinde üzerine bastırıldığı zaman parmak izini açıkça gösteren, fakat ele yapışmayan kil normal plastik hale gelmiş demektir. Kurutulmuş kilin bu hale gelinceye kadar su miktarı yüzdesine kilin plastisite sayısı denir. Killerin plastisitesi istenildiği zaman suni olarak azaltılabilir ve çoğaltılabilir. Plastisite çok karmaşık bir özelliktir. Bir kili deforme etmek için tanelerin birbiri üzerinde rahat bir şekilde hareket edebilir olması gerekir. Şekli muhafaza etmek için akışa karşı bir mukavemeti olmalıdır (Uz, 2004).

Plastisite minerallerin tane inceliğine ve ayrıca göreceli çekmenin ve itici kuvvetlerin gördüğü katyon değişim kapasitesi ve yüküne bağlıdır. Yüksek katyon değişimli minerallerin yüksek plastisite değeri vardır, fakat katyonik çevre değişimlerine (artan artı yük) daha hassastır. Genel olarak ifade edilirdede yüksek yükte küçük katyonlar (örneğin; Mg), yüzeyde daha kuvvetli ve daha fazla su tutan kil kolloidine neden olmaktadırlar. Özel taneler çevresindeki su filmi, bir tek plastik parça verecek şekilde birleşir. Parçayı koparmak için gerekli kuvvet, su bağının kil yüzeyine olan derecesine bağlıdır (Uz, 2004).

Killerin plastiklik ve kaplayıcılık özelliği tanelerin ince levhalar şeklinde olmasından ileri gelir. Kil tanesinde levhacıklar üst üste birikmiş paketler halinde bulunur. Su ile çamur yapıldığında su levhacıklar arasına girer. Çamur bir taraftan basıldığında levhacıklar birbiri üzerinde kayarak verilen şekli alır. İki cam levha ıslatıldığında nasıl birbiri üzerinde kayarsa killerde öyle kayar. Islak olan iki cam levhayı birbirinden ayırmak nasıl güç ise Şekil 2.3.'de görülen kil levhaları da aynen böyle olup sağlamlık kazanır (Uz, 2004).



Şekil 2.3. Kil mineralinin SEM görüntüsü (Anonim, 1999)

Boxill (2011) yaptığı çalışmada yüksek plastikliğe sahip montmorillonit mineralini referans alarak başlıca kil minerallerinin göreceli plastikliğini, ince tanelerin miktarı (aktivite) ve katyon değişim kapasitesini karşılaştırmıştır (Çizelge 2.1.).

Çizelge 2.1. Kil minerallerinin aktivite ve katyon değişim kapasitesine göre plastikliklerinin karşılaştırılması (Boxill, 2011)

Kil Minerali	Göreceli Plastiklik	Aktivite	Katyon Değişim Kapasitesi (meq/100 gr)
Kaolenit	Düşük	0,5	3-15
İllit	Düşük	0,5-1	10-40
Karışık Tabaka (Kaolenit-Smektit, İllit-Smektit)	Orta-Yüksek	1-7	3-100
Klorit	Düşük	0,5-1	10-40
Smektit	Yüksek	1-7	85-150
Vermikülit	Orta	1-7	100-150
Referans Kil Minerali: Montmorillonit	Yüksek	1-7	80-150

2.5.1. Plastikliğin Doğası

Plastiklik genellikle koloidal boyuttaki başlıca taneciklerin birleşmesi olarak kabul edilir. Kilin karakteristik özelliği uygun oranda su ile karıştırıldığında yapışkan bir kütle haline gelmesidir. Bu özelliği sayesinde istenilen şekli kazanması sağlanabilir (Grimshaw, 1971).

Reolijik bakış açısından killerin plastik bünyeleri süspansiyona benzemez, ana fark şekillendirmede katı konsantrasyonun daha yüksek olmasıdır.

Kil taneleri suda asılı olduklarında çevrelerini farklı yüklü iyonlar içeren su molekülleri sarar. En büyük taneciğin çevresinde negatif yüklü bir tabaka vardır ve bunlar doğrudan su moleküllerine difüze eden, hidrotasyon derecesine, yüküne, boyutuna ve sayısına bağlı olan toplu haldeki katyonlar ile dengelenir. Su molekülleri büyük olduğunda, süspansiyondaki tanecikler maksimum ayrılmada ve serbestliktedir, aşırı su içeriğinin sebebi olarak vizkoz çatlaklar oluşur. Diğer etki de, su miktarı azaltılırsa, ayrılan su filmi daha az olur ve daha fazla kohezyon meydana gelir (Grimshaw, 1971).

Zıt yüklü katyonlar koloidal taneler ve bağlamadaki sertlik arasında bağlantı sağlarlar veya plastikliği geliştirirler. Makaslama kuvvetinin uygulanması yüklü tanelerin hareketine neden olur, fakat eşdeğerdeki sabit bir sistem, güç kaldırıldıktan sonra yeni şeklini koruyarak kolayca şekil alır. Bu sebeple, su ile karıştırılmamış katyonların bir kil taneciği tarafından emilmesi, su ile karıştırılmış olanlarından daha büyük plastiklik verir (Grimshaw, 1971).

Plastiklik her bir tanecik etrafındaki kalınlığın kesin bir düzeninin su filmlerinin oluşumu ile birleştirilmiştir. Gerekenden fazla miktardaki ürün susuzlukla azalan plastiklik özellikleri ile çatlaklara imkan sağlar. Daha düşük su içeriğinde, birleştirilmiş taneler dağılır ve plastiklik ortadan kalkar. Plastiklik su içeriğinin bir fonksiyonudur ve yeter miktarda ıslatılmış olan yüzey alanına bağlıdır. Bu emilmiş su filmleri bağlantıda oldukları yüzeyin gücü ile meydana gelmiş bir yapıya sahiptirler. Bu durum hem plastikliği sağlayan şekil verilme sertliğinin derecesini hem de deformasyon yeteneğini sağlar. Su bütün tanecikleri kuşatarak şekillendirme sağlamış olur (Grimshaw, 1971).

Plastikliğin su içerikliliği ve birleştirilmiş katyonların yapısına bağlılığı, özellikle koloidal miselleri çevreleyen moleküllerin karmaşık elektriksel etkileşimleri ile ilgilidir. Bir sistemin Zeta Potansiyeli düşük olduğunda, zıt denge katyonları mineral yüzeylerinden sadece kısa mesafelerde sisteme etki eder. Bununla beraber, küçük boyutlu ve yüksek şarjlı zıt denge katyonları su molekülleriyle büyük boyutlu, düşük şarjlı olanların çevresinde daha sağlam bir yapı oluşumu sağlarlar (Grimshaw, 1971).

Düşük su içeriğinde, her bir tanecik etrafındaki su atomları devamlılığı sağlanan bitişmiş taneciklerde bükülmez su molekül tabakaları arasındaki yapı oluşumunu veya bünyeye sağlamlığını sağlar (Grimshaw, 1971).

Floküle olmuş kil/su sistemi tiksotropisi plastikliğin birincil nedenlerinden biridir. Elastiklik dengeyi bozan gücün kaldırılmasıyla denge pozisyonuna geri dönen elektriksel denge bozukluğunun doğal bir sonucudur. Plastik akış, sadece uygulanan stresin yapının gücünü kırmaya yeterli olduğu durumlarda oluşur. Akışın verimliliği, su moleküllerinin tabakaları arasındaki kopmayı sağlayacak büyüklükteki basıncın uygulanmasına bağlıdır. Oluşan

bükülmez-sınır, molekülleri bağlayan bağların maksimum mukavemetinin üzerindeki basınç değerlerinde meydana gelir (Grimshaw, 1971).

2.5.2. Plastikliği Etkileyen Faktörler

Killerin miktarına ve kalitesine göre plastiklikleri çok farklıdır. Tabakaları birbirleri üzerinde kolaylıkla kayan killerin (yağlı killer) düşük bir güç uygulandığında şekillerinde değişiklik meydana gelir. Tabakaları birbirleri üzerinde kolaylıkla kaymayan killerde (yağsız killer) meydana gelen değişiklik daha küçüktür ve değişim için gerekli enerji daha fazladır. Bazı killer hem sağlam hem de serttir, bu tip killerin deformasyonu için gereken güç daha büyüktür ve şekilleri kopmadan önce biraz değişim gösterir. Bundan dolayı, killerin plastikliğinin karşılaştırılmasında, şekil değişikliğinin miktarı gereklidir (Grimshaw, 1971).

Ürün için, plastiklikte yağlayıcı kullanımının gerekli olduğu durumlar vardır. Sudan başka katılan maddeler kilin plastikliğini etkiler. Plastisiteyi etkileyen birçok faktör bulunur. Bu faktörlerden en önemlileri aşağıda listelenmiştir (Grimshaw, 1971).

Su içeriğinin (miktarının) etkisi

Killerin plastiklik özelliğini suya bağlı olarak sergilediği çalışma aralığı oldukça dardır. Kil kütlesi, çamur veya çamurdan kuru hale geçme süresince neredeyse plastiklikten mahrumdur. Bir kilin maksimum plastikliği her bir tane etrafında yaklaşık 2000 °A'luk ($^{\circ}A = 10^{-8}$ cm) film ile uygun gelen spesifik bir su miktarında gelişir. Birçok kil için, bu durum ağırlığının %15-25'i oranında su içeriği ile olur (Grimshaw, 1971).

Killerde plastikliğin orta derecede yüksek olmasının belirli bir sınırı vardır. Bu aralıkta az bir miktar su ile hazırlanan bir bünye kuru görünebilir ve plastik değildir, fakat bünye kolayca akacaktır ve yüksek basınç altında deforme olduğunda plastikliğin durumunu gösterecektir.

Tane boyutunun etkisi

Çeşitli araştırmacılar plastisiteyi malzemenin tane boyut küçüklüğüne-inceliğine bağlamaktadır. Plastik olmayan ince taneli hammaddeler su ile karıştırıldığında zayıf plastik özellik gösterebilirler ancak kuruma sonucunda

kazanılan bu özellik kaybedilir. Örneğin; kuvars ve kireçtaşı 200 meşlik bir elekten geçirilip az bir miktar su ile karıştırıldığında zayıf bir plastisiteye sahip olur, fakat kuruma ile plastisitesini yitirir (Grimshaw, 1971).

Plastik olmayan malzemelerin tane boyutlarının öğütülerek azaltılması ile plastiklik özellikleri gelişmiştir. Bu nedenle tane boyutu ve dağılımı plastisiteyi etkileyen faktörlere dahil edilmiştir. Tane boyut ve dağılımının plastikliğe etkisi karmaşık faktörlerden sadece biridir. Örneğin; bir kilden ince tanelerin kaldırılması ve/veya kalsine edilmesi kilin plastisitesini yok edecektir.

Tane boyut dağılımının etkisi

Plastiklik paketlenme derecesiyle ilgilidir. Moore (1963) ve Lokett (1963) iyi paketlenen tanelerin benzer yığınsal hacimli sistemlerden çok daha iyi plastiklik değerleri verdiğini göstermişlerdir. Tamamen ince tanelerden oluşan bazı killerin kaba taneli killere eklenmesi ile plastisite gelişmiş ve bünye özellikleri iyileşmiştir. Fakat genellikle tane boyut dağılımı iyi dengelenmiş killere yapılan kaba taneli ilaveler plastikliği zayıflatır (Moore, 1963 ve Lokett, 1963).

Tanelerin kompozisyonlarının etkisi

Plastisitenin geniş mekanik özellikleri olduğu ve plastisitenin kilin kompozisyonlarından bağımsız olduğu belirtilir. Diğer yandan bu ifade doğru değildir. Killerin plastisitesi ile kompozisyon bileşenleri arasında basit bir ilişki kurulamamasına rağmen plastiklik ve çok ince tanelerin miktarı arasında belirgin bir bağlantı vardır.

Mineralojik kompozisyonların plastisite üzerine olan tüm etkileri tespit edilememektedir. İki farklı mineralin plastisite üzerine olan etkilerini kıyaslayabilmek için tane boyut ve şekilleri aynı olacak şekilde numuneler hazırlanarak yürütülen çalışmalarda, kasıtlı olarak mineral özellikleri değiştirilen malzemenin diğer malzemeye göre daha iyi plastisite göstermesinin imkansız olduğu belirlenmiştir (Grimshaw, 1971).

Yüzey alanına bağlı olarak plastisitenin kıyaslanması amacıyla Curric eşit boyutlu kaolinit minerali kullanmıştır. Plastisitenin artırılmasında kullanılan diğer katkı maddelerinin ilavesinin mümkün olmadığı hallerde ince taneli doğal killerin tercih edilebilir olduğu sonucuna varılmıştır (Grimshaw, 1971).

Bentonitler plastik olmayan bünyelere plastikliği arttırmak için ilave edilir. Bununla birlikte şüphesiz böyle killere ilave edildiği bünyelerin hem yaş, hem de kuru mukavemetlerini artırır, bentonit içeren malzemeler kırılmadan önce çok kısa bir çalışma aralığına sahiptirler. İllit veya sericite killeri bu durumda daha iyidir, çünkü kolayca deforme olurlar ve kopmadan önceki önemli bozukluklara dayanabilirler. Fakat bu killere bentonit kadar yüksek mukavemet vermezler.

Killerdeki katyon tipleri plastisite üzerinde belirgin etkilere sahiptirler. Bu olayda elektrolitlerin etkisi oldukça büyük bir ölçüde göz önünde bulundurulmalıdır. Bir kilin kompozisyonundaki bileşenlerinde değişik katyonlar bulunur ve aslında bu plastisiteyi etkiler.

Tanen, lignin ve humus içeren çeşitli organik kolloidler kilin içerisinde bulunabilirler ve plastikliği etkilerler. Kil taneleri etrafında koruyucu kolloidler şeklinde biçimlenirler ve kolloidal özellikleri arttırırlar. Lignin içeriği bulunan çoğu ball killeri yüksek plastisite özelliklerine sahiptir, fakat organik olmayan madde içeren diğer killere de aynı derecede plastiktirler (Grimshaw, 1971).

Tanelerin yapı ve şekillerinin etkileri

Killerin plastikliği genel olarak doğal lamel ve tabakalı yapılarına bağlanmaktadır. Karakteristik tabakalı veya bazı lifli yapıya sahip glokonit, mika, pirofillit ve talk gibi bazı minerallerin ince taneli halleri daha yüksek plastisiteye sahiptir. Halbuki kübik ve rombohedral gibi daha düzgün kristal davranışa sahip diğer mineraller parçacıkları ezildiği zaman bile (plastisitesi artan mineraller kadar ince taneli oldukları zaman bile) iyi bir plastisiteden oldukça uzaktırlar (Grimshaw, 1971).

Sadece doğal lamel yapılar yüksek plastisiteye elverişli değildir. Atapulgit ve halloysit veya herhangi başka bir mineralde bulunan fiber kristaller plastisitesi yüksek bünyelerin elde edilmesi için uygundur.

Şüphesiz, taneciklerin yüzey alanı vasıtasıyla birim ağırlığı plastikliğe katkıda bulunan faktörlerdendir. Lifli ve tabakalı yapılardaki taneler, küresel veya kübik tanelerle karşılaştırıldığında plastiklik bakımından üstün olmaktadır, fakat kristallerin yönelme veya paketlenmeleri plastikliğin oluşmasında daha büyük önem taşır (Grimshaw, 1971).

Tanelerin toplanmasının etkisi

Kil tanelerinin aglomerasyonu sonucunda meydana gelen yapı, aglomerenin fiziksel özelliklerine bağlı olarak farklı plastiklik özellikleri sergilemektedir. Johnson ve Mellor (1984), maksimum plastiklik veren ve mümkün olan en iyi paketlenmeye imkan sağlayan çeşitli boyutlardaki taneciklerin dağılımını ortaya atmıştır (Grimshaw, 1971).

- i. Kil taneciklerinin gevşek bağlanmış toprakları sıkıştırılmış olanlarından daha plastiktir.
- ii. İnce taneli topraklar kaba taneli topraklardan daha plastiktir.
- iii. Floküle olmuş topraklar defloküle olanlardan daha plastiktir.
- iv. Floküle olmuş topraklar bağlanmış olanlardan daha plastiktir.

Killerin daha büyük tanecikleri çoğu kez daha küçük taneciklerin aglomerasyonlarıdır, her ne kadar bazı topraklar diğerlerinden daha kolayca kırılabilir da aynı özelliklere sahiptirler.

Moleküller arası çekimin ve yüzey alanının etkisi

Çok ince tanelerin miktarlarına bağlı olarak yüzey alanı çok büyük olan plastik killerde moleküller arası etkileşim ve kolloidal özellikler, kaba taneli olanlara göre daha baskın biçimde sergilenmektedir. Tabakalı ve lifli taneler, eş eksenli tanelerden daha fazla elastiklik gösterirler (Grimshaw, 1971).

Elektrolit ve flokülantların etkisi

Çözünebilir tuzların ilave edilmesi killerin plastisitesini çok etkiler. İtici kuvvetler katyon veya anyon absorpsiyonunun bir sonucu olarak kütle içindeki taneleri değiştirebilir, aynı zamanda sıvı ortamın yüzey gerilimi de değişir. Her iki durum da kil kütlelerinin plastisitesinde güçlü bir etkiye sahiptir. Asit ve alkalilerin işlevleri bu duruma örnek olabilir (Grimshaw, 1971).

Speil, Sullivan ve Graham'ın çalışmaları, çok güçlü kolloidal tanelerin yüzeyine yakın yüksek katyon konsantrasyonunun su adsorpsiyonunu arttırdığını göstermişlerdir. Yüksek valans değerine sahip küçük katyonlar absorplandığı zaman bunlardan küçük değişimler olanlara ve daha büyük olanlardan daha yüksek su bağ oranı verme eğilimindedir. Plastisiteli kütle tanelerinin çok yakın olduğu yerlerde etrafında absorplanmış su bulunan kolloidal tanelerin her biri birlikte birleşecektir ve sonuç olarak kütlelerin dağılması için ihtiyaç duyulan

kopma kuvveti suyun bağ derecesine bağlı olacaktır. Bükülme içindeki kırılma mukavemeti ve çökme noktasının koşulları içindeki plastisite su oranı arttıkça azalacaktır. Çünkü alkali katyonları absorplandığı zaman kil tanelerinin çevresindeki su filmi oldukça esnektir, sonuç olarak deformasyon yetenekleri büyüktür (Grimshaw, 1971).

Özellikle dayanıklı plastik bir bünye üretmek için, değişebilir bir sodyum katyonu içeren kile göre hidrojen ve kalsiyum içeren killere daha fazla su ilave etmek gerekir. Hidrojen ve kalsiyum içeren killer (örneğin; bentonit) sodyum kilinden çok daha fazla suya ihtiyaç duymaktadır. Sonuç olarak hidrojen ve kalsiyum killeri uygun su miktarında büyük şekillendirme basıncına ihtiyaç duyarlar. Şekillendirmenin ardından yaş bünye güçlüdür ve stres altında sodyum killerinden daha az şekil kaybına uğrarlar.

Killerin işlenebilme sınırlarında genellikle su içeriği diğer faktörleri etkilemesine rağmen suyun bu etkisi sodyum kilinde hidrojen ve kalsiyum kilinden daha fazladır.

Suyun yüzey gerilimini azaltan malzeme ilaveleri aynı zamanda plastik kütleli sıvılaştırır. Süspansiyonların konsantrasyonunu arttırmasına izin veren bu ilaveler slip döküm sürecinde kullanılır. Yüzey gerilimini azaltan bir malzeme ilavesi malzeme plastikliğini de kötü yönde etkiler.

Diğer malzemelerin eklenmesinin veya bulunmasının etkisi

Killerin plastisitesi diğer maddelerin ilaveleri ile azalır veya bunlardan çoğunun etkisi açıkça anlaşılabilir. Sentetik karışımlar ile aynı kompozisyona sahip doğal killerin plastisiteyi nadiren aynı olmasına rağmen kolloid ilaveler plastisite davranışını azaltmaktadır. Bu duruma örnek olarak kuvars ve grog (pişmiş kil) verilebilir.

Hava hapsolmuş kil çamurunun birleşimi kilin plastisitesini ters yönde etkiler. Fakat düşük basınç altında çeşitli yöntemlerle havası geri alınırsa plastisite özelliği eskisi gibi olur. Şekillendirme süreci sırasında ciddi boyuttaki bu etki çamur ve bünyede fark edilir (Grimshaw, 1971).

Plastik bir kil içindeki havanın oranı bir kap suya miktarı bilinen kilin konulmasıyla tespit edilir. Ters çevrilmiş geniş bir ölçekli cam borunun aşağısına yerleştirilmiş kilin önceden doldurulmuş suyu emmesi ile plastik bir kilin içindeki

havanın oranı öğrenilir. Isıtıcının üzerindeki kaynayan suda kil parçalara ayrılır ve hava buretin içinde baloncuklar şeklinde serbest kalır. Bu sayede ölçüm yapılır. Daha doğru bir ölçüm için gerekirse fiziksel ve kimyasal gaz hacim değişikliklerini tespit eden eudiometre kullanılabilir, fakat bu rutin testler için gerekli değildir.

Bünyedeki taneciklerin yönelmesinin (bulunuş) etkisi

Kil bünyenin plastikliği özellikle çoğunlukta olan plaka şeklindeki minerallerin sıralanmasıyla ilişkilidir. Taneciklerin yönelmesi içinde hava olmayan bir kil süspansiyonu ile yönelmiş kütle hazırlanarak vakum altında dikkatli bir şekilde fazla suyun kaptan boşaltılarak veya emme ile geri alınması ile kolayca tespit edilir. Böyle bir bünye içerisindeki mineral tabakaların basal bölümleri, bir kütle oluşturacak şekilde tespit yönüne dik açıda düzenlenebilir (Grimshaw, 1971).

Killerin geçmişinin etkisi (killerin oluşumu)

Killerin geçirdikleri işlemlerin (doğal veya suni evreler) plastisitesi üzerine geniş etkileri vardır. Sadece taşınmamış ve yataklarında bulunan birincil killer (örneğin; kaolen) zayıf plastisitedir. Çünkü bu killer plastisitenin geliştirilebileceği koşullara sahip değildirler. Çoğu su ile taşınmış ikincil killer (örneğin; ball kili) ise tam aksine doğal durumlarda yüksek plastisiteye sahiptirler. Fakat killerin kompres (sıkıştırma) derecesi önemli bir ilişkidir. Bir kil kuruduğu zaman plastisitesini kaybeder, fakat uygun oranda su ilavesi ile plastisitesi eski haline gelir. Ancak bir kil yapay olarak ısıtılırsa veya bazen tropikal koşullarda korumasız bırakılırsa su ile karıştırıldıktan sonra kilin kısmen ayrışmasından dolayı ilk plastikliğine göre plastisitesi düşer. 500°C'nin üzerinde uzun süre ısıtılan killer kalıcı olarak plastikliklerinin bir kısmını kaybederler. Koloidal maddelerin davranışlarını değiştirmek plastisiteyi etkiler. Bütün bu değişimler killerin plastikliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

Plastikliği azaltma yöntemlerinden biri, 200°C'de killerin ısıtılmasıdır. Bu ısınma davranışı plastikliğin azalmasında etkili olabilir ve 500°C'deki ısı sayesinde plastiklik tamamıyla ortadan kaldırılabilir. Plastikliğin bir bilinen formu olan pseudo-plastiklik, bazı plastik olmayan malzemeler için örneğin viskoz sıvılar (yağ ve daha çok tercih edilen şekilsiz jelatin) veya örneğin yapışkan

maddeler (sıcak nişasta, dextrin, kauçuk, karamel, jelatin, sakız, glikojen, çeşitli mayalar ve enzimler) ve diğer kolloidal katkıları kullanılarak gelişebilmektedir.

2.5.3. Muhtemel ve Gerçek Plastisite

Killerin plastisitesinde gerçek (hareketli) plastisiteyi muhtemel (hareketsiz) plastisiteden ayırt etmek gereklidir. Kuru bir kil plastisitesi olmayan bir kildir fakat uygun miktardaki su ile karıştırıldığında plastik hale gelir.

Kilin muhtemel plastikliği kilin kendine has özelliğidir ve kilin uygun işlemler sonrasında geliştirilebilen maksimum plastisitedir. Gerçek plastisite ise tam tersine kontrol edildiği andaki plastisitedir. Kuruma ile plastisitesi azalacaktır ve su ile karıştırıldığında plastisitesi artması mümkünse artacaktır veya öğütme ile yine kolloidal malzemelerin uygun bir biçimde artmasını sağlayan her hangi bir işlem ile arttırılabilir.

Bir kilin plastisitesini onun maksimum muhtemel plastisitesine eşit olana kadar arttırmak son derece zordur ve en iyi suni plastikleştirme yöntemi kullanıldığında bile uygulanabilmesi oldukça uzun zaman gerektirir.

Killerin plastik hale gelmek için su emme oranlarında farklılık vardır. Genellikle killerin hangi derecede su absorplayarak plastik hale geleceği anlaşılabilir. Bu özellik kilin su emme niteliği olarak isimlendirilebilir ve bu karıştırma ve şekillendirmeyi etkiler. Bazı killer diğerlerine göre daha hızlı su emer. Bazı killer suyu kolayca bünyelerine alırken bazıları bunu çok yavaş bir şekilde gerçekleştirirler. Bu özellik tamamen anlaşılabilir değildir, fakat aşağıda sıralanmış faktörleri takip etmek buna katkıda bulunabilir (Grimshaw, 1971).

- i. Malzemenin tane boyutu ve sıkıştırılmış bünyenin kapiler durumu.
- ii. Mevcut minerallerin higroskopik durumları.
- iii. Suyun yüzey gerilimini değiştirebilen çözünür tuzların bulunması ve davranışı.
- iv. Kildeki su ile ıslanmayı geciktiren bileşenler veya diğer organik bileşenler kolayca içine girecektir. Su emme oranı kil bünyenin veya suyun ısıtılması ile artar.

2.5.4. Plastisiteyi Arttırma Yöntemleri

Birçok doğal kil plastiklikten daha çok muhtemel plastiktir; bundan dolayı plastiklikleri uygun oranda suyla karıştırılmaları ile veya diğer yollarla arttırılabilir. Aksine bazı killer doğal durumlarda kullanım için çok plastik veya çok yapışkandır, bundan dolayı plastiklikleri bazı yollarla azaltılmalıdır (Grimshaw, 1971).

Plastisiteyi Arttırmak: Araştırmalar seramik malzemelerin ve killerin plastisitesinin arttırılma yöntemlerinin zor olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan malzemenin gerçek plastisitesi ile çeşitli yöntemlerle geliştirilmiş potansiyel plastisite arasında farkın ayır edilebilmesi zordur (Grimshaw, 1971).

Plastik malzemelerin plastikliği şu yollarla arttırılabilir:

- i. Uygun oranda suyun ilavesi veya geri alınması
- ii. Mevcut plastik malzemelerin ve suyun daha mükemmel birleştirilmesi
- iii. Plastik olmayan mevcut malzemelerin bazılarının bünyeden uzaklaştırılması
- iv. Slip için floküle edici madde ilavesi
 - a. Humik, tannik veya asetik asit gibi zayıf asitlerin ilavesi
 - b. Fermantasyon veya diğer dekompozisyon gibi serbest asit üreten maddelerin kullanılması
 - c. Diğer flokülasyon veya koagülasyon (koyulaştırıcı) oluşturan katkıların ilavesi
- v. Doğal kolloidal maddelerin eklenmesi. Depolamayı uzatan malzemeleri veya asit ile işlemler uygulanan killeri veya jelleri kapsayabilir. (kolloidal silika, alümina, çözünebilir demir tuzları, karışık organik çeşitleri vb.)
- vi. Malzemedeki elektriksel yükü tersine çevirecek elektriksel davranış
- vii. Hidroliz miktarını arttırmak ve tanecik boyutunu azaltmakla ilgili olarak sulu veya susuz öğütme ve pugging (ezme)
- viii. Kil bünyesindeki tiksotropi şartlarının geliştirilmesi
- ix. Kilin öğütülmesinde veya kurutulmasında su yerine yağlayıcıların kullanılması. Bu mekanik basınç ile küçük nesnelere şekillendirilmesinde ve pota yapımında kullanılır.

- x. Vakumla bünyedeki havanın uzaklaştırılması. Katkıların kullanıldığı ve suni plastiklik elde edilen bünyelerdekine benzer yüksek plastiklik sağlar.
- xi. Yaşlandırma ve ekşitme (çürütme) olarak bilinen süreç ile killerin bir yere alınarak, nemli ortamda uzun süre bekletilme işlemidir. Kilin işlenebilirliği oldukça gelişir. Modern kil çalışmalarında yaşlandırma olarak bilinen süreç genellikle bunker veya silolarda 48 saate kadar süren periyotlarla yapılır. Buradan alınan kil hemen şekillendirme sürecine alınır (Grimshaw, 1971).

2.5.5. Plastisiteyi Azaltma Yöntemleri

Plastikliğin artması için kullanılan metotların tersi ile plastiklik azaltılabilir. Bunların içinde verimi iyi olan metotlardan birisi kili yaklaşık 200°C’de ısıtmaktır. Uygun ısıtma davranışı ile arzu edilen plastiklik değeri elde edilir. Plastisiteyi tamamen yok edebilmek için ısıtma işlemi 500°C’de yapılabilir.

Sahte plastiklik plastisitesi olmayan malzemeler ile uygun viskoz sıvıların eklenmesi ile geliştirilebilir. Örnek olarak yağ, jelatinli çözeltiler, sakızlı malzemeler, çeşitli enzimler ve mayalar ve diğer kolloidal malzemeler verilebilir.

2.5.6. Plastikliğin Ölçülmesi

Plastikliğin tam olarak genel bir tanımlaması olmaması yüzünden, ölçümlü metotlar da tam anlamıyla anlaşılmamaktadır. Belirlenen bir boyuttaki kütleliğin şeklini değiştiren kuvvetin sübjektif olarak değişim oranının ölçülmesi bir yöntemdir.

Birçok metot plastiklik ölçümünde kullanılmaktadır. Bu yöntemler iki gruba ayrılır; ilk grup ölçümleri dolaylı yoldan plastiklikle alakalıdır ve ikinci grup ise birden fazla doğrudan ölçüm içerir (Grimshaw, 1971).

Dolaylı metot ölçümleri

- i. Su oranı: Attenderg ve diğerleri tarafından tanımlanabilir bir plastik massenin geliştirilmesini öngörür (Grimshaw, 1971).
- ii. Kolloidal maddelerin oranı: İçerikteki diğer malzemeler bilinmiyor ise plastikliğin sadece kolloidal maddelerin miktarına bağlı olduğunu anlatır,
- iii. Kütleliğin viskozitesi,

- iv. İğne veya çelik kürenin kil içine işlemesi: Sadece kil kütesinin yumuşaklığını belirler,
- v. Yapısal özelliklerin ölçülmesi: Plastikliğin etkisinde kullanılır, fakat sonuçlar alınan tedbirler sayesinde belirlenmelidir. En geniş olarak kullanılan özellik, test ortamında kilin tabletlerinin kuruma dayanımıdır (Grimshaw, 1971).

Direkt metotlar

Kil esaslı bünyelerin plastikliğinin ölçülmesinde mekaniksel ortam da gereklidir. Bunlar üç çeşittir: 1) Kuvvet, 2) Şekil ve 3) Zaman

Diğer metotlar

Bu metotların en kullanışlı olanı hamlık, halen birçok alanda kullanılmaktadır ve çok geçerlidir. El ile malzemenin küçük bir parçası sıkıştırılır. Tam doygun bir çamur şekillendirilirken parmaklara veya avuç içine yapışmamalıdır (Grimshaw, 1971).

Ekstrüzyon metotları: Bu metotlarda kil çamuru belirli ölçülendirme ve basınç yoluyla kuvvetlendirilir. Tam anlamıyla direk metotlar değildirler. Akışkanlık veya viskozite ölçümünde kullanılır ve kütenin şeklinin değişmesinde belirleyici değildirler. Plastiklik ölçümünde gereklidirler.

Genişletme metotları: Hammadde miktarı, su tutma kapasitesi veya çamurun şeklini koruma dayanımı plastiklikle orantılıdır. Bunlardan hiçbiri tek başına belirleyici değildir, fakat malzemenin uzama yüzdesi kullanılarak hesaplamalar yapılabilir. (Grimshaw, 1971).

Sıkıştırma metotları: Belirli bir basınç altında uzama sırasındaki çatlaklar, büyük parçalardaki deformasyon veya belirli orandaki şekil değişimleri oluşur. Mc Dowell (1985)'a göre en basit anlamı plastikliğin karşılaştırılmasında dikey alanda aşağı yukarı gerçekleşen kolay kayganlıktır (Grimshaw, 1971).

Kayma ve kıvrılma metotları: Kayma ve kıvrılma metotlarının kullanılmasıyla kil bünyesinin plastikliğinin ölçümü yapılmıştır. Bünyenin kayma sırasındaki davranışı ve kıvrılırken gösterdiği deformasyon izlenir.

Devir metotları: Plastik kil kütlelerindeki çalışmada ve formlamada, bünye devir dayanım gücüne katkı sağlamaktadır. Tekrar formlamadaki güçler

devamlı eklenmekte ve uyumlu şekil ortaya çıkarmak için üretim devam etmektedir (Grimshaw, 1971).

2.6. Yarı-Yaş Şekillendirme Süreci Özellikleri

Ekstrüzyon “ kuvvet kullanılarak rijit bir kalıp ağzından kohezif plastik bir malzemenin şekillendirilmesi” olarak tanımlanabilir. Ekstrüzyon ağzından çıkan doğrusal şekillenmiş malzeme, enine kesiti sabit, boyuna istenildiği gibi kesilebilen plastik bir yarı üründür. Şekillendirilecek malzemenin plastiklik tutarlılığı içerisine katılan süreç eklentileriyle sağlanabilmektedir. Bu malzemelere örnek olarak bağlayıcı killer ve organik bağlayıcılar örnek verilebilir (Reed, 1995).

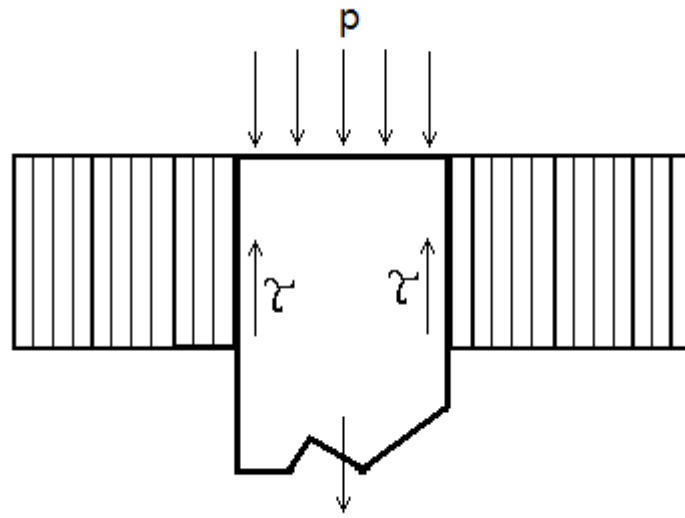
Ekstrüzyon işlemi çok fazla miktarlarda (ton) üretim kapasitelerine sahip olabileceği gibi gramlarla söz edilebilecek küçük miktarlar içinde uygulanabilir. Geleneksel yapı seramikleri, bazı refrakter malzemeler, fırın yapı elemanları, seramik filtreler, porselen izolatörler ve seramik şeffaf lamba tüpleri bu yöntemle üretilen örneklerdir (Reed, 1995).

Ekstrüzyon işlemine tabi tutulacak hammadde karışımı yani yığın içerisine proses eklentileri katılarak karıştırılır. Genellikle bu işlem ön karıştırma mikserlerinde ya da yapı malzemeleri sektöründe kullanılan yuvarlak beşiklerde yapılır. Ekstrüdere gönderilecek olan hammaddeler belirli bir nem miktarına ve tane boyut dağılımına sahip olmalıdırlar. Kullanılacak bağlayıcı akışkan sıvı bağlayıcılar yerine toz bağlayıcılar olmalı ve hazırlanan yığına eklenmelidir (Reed, 1995).

Killi bünyelerin ekstrüzyonu hammaddenin plastiklik derecesine, mineralojik özelliklerine ve nem miktarlarına bağlıdır. Normal durumlarda böyle bir hammaddenin ekstrüzyon nem %18 ile 30 arasında olmalıdır. Temel prensip; dönen bir burgunun (sonsuz vida) etrafında bünyenin sıkışması ve toplanmasıdır. Sıkışma kuvveti, bünyeyi prizmatik bir şekilde istenilen ağızlıktan çıkarır. Ekstrüderin çıkış aşamasında bünyenin hava kabarcıklıklarından arındırılması için vakum işlemi uygulanabilir. Bu işleme havasızlaştırma (de-airing) denir. Burgu da havadan arındırılmış bünyeyi sıkıştırır ve kopmak haline getirir. Burgu ve ağızlık arasında herhangi bir mekanik parça bulunmamaktadır. Bu bölgede bünye toplanır

ve burgunun oluşturduğu dönme kuvvetleri absorbe edilir. Bünye tekrar sıkışır ve burgunun oluşturduğu açıklıklar doldurulur. Ekstrüzyon işlemi devamlı bir süreç olduğu için prizmatik bünyenin boyutsak kararlılığı ağızlığın deformasyonu yüzünden farklılık gösterebilir (Reed, 1995).

Ekstrüder içinde burgunun dağıttığı basınç çıkışa yaklaştıkça artar ve ağızdan çıkar çıkmaz düşer. Artan basınç bünye ve burğu arasındaki sürtünme kuvvetini de arttırmaktadır. Şekil 2.4.'de basınca karşı gelen sürtünme kuvveti gösterilmektedir (Reed, 1995).



Şekil 2.4. Ekstrüzyon ağızlığından çıkan ürünün şematik gösterimi (Reed, 1995)

Ağızlıktaki boyut değişim sorunu ve ekstrüzyon iç duvarlarındaki aşınma yüksek sürtünme kuvveti nedeniyle meydana gelmektedir. Malzemelerdeki plastik özellik bünyenin ekstrüzyon sorunlarını arttırabilmektedir. Yüksek plastikliğe sahip bünyelerde seramik parçacıkların basınç etkisiyle kaymaları gözenek hacmini ve bünye üretim miktarını arttırmaktadır. Basınç varyasyonu ekstrüzyon hızının bir fonksiyonudur ve bünyenin plastikliği ile bağlantılıdır. Bünye ne kadar plastikse kullanılan ekstrüder basıncı o kadar azdır. Ekstrüzyon basıncı, hızı ve nem miktarı arasındaki ilişki bünyenin nihai özelliklerini belirlemektedir (Reed, 1995).

2.7. Kurutma Süreci Özellikleri

Yapı seramiklerinin kalitesi çoğunlukla seçilen kompozisyon karışımının oluşumu ve pişirim rejimi ile ilgilidir. Bilim adamları bu konular üzerinde çalışsalar da seramiklerin kuruma süreçlerine önem göstermeleri gerekmektedir ki, seramik ürünlerdeki ilk hasarların uygunsuz kurutma rejimleri nedeniyle oluşabilmektedir (Mačiulaitis ve ark., 2008).

Mačiulaitis ve ark. (2008)'e göre kurutma süreci malzemedeki nemin ısıllı yol ile buharlaştırılmasıdır. Malzeme kururken difüzyon süreci gerçekleşir, bu süreç sırasında nem iç katmanlardan yüzeye difüze olur ve burada atmosfere buharlaşır. Malzemedeki nem; serbest nem, adsorpsiyon nemi ve kimyasal bağlı nem olarak bulunur. Serbest nem -mekanik ya da kapiler nem olarak da söylenebilir- malzemenin boşluklarında ve büyük kılcal boşluklarda bulunur. Bu nem malzeme kurutulduğunda kolaylıkla uzaklaşır (Mačiulaitis ve ark., 2008). Adsorpsiyon nemi küçük kılcal boşluklarda tutulur ve yapısal nem olarak adlandırılabilir. Kurutma sırasında tamamıyla uzaklaştırılmaz. Serbest olmayan kimyasal nem (kristalin, hidrate) ise kurutma ile uzaklaştırılmaz (Nagrockienė, 2005). Bir gözenekli yapının, su buharının moleküler difizyonuna izin veren geometrisi nemin difizyon hızını artırır (Saravacos, 1967). Gözenekli malzemenin nem difizivitesi hakkında -özellikle kil için- literatürde limitli bilgi mevcuttur (Ketelaars, 1992 ve Kros, 1999).

Gözenekli malzemelerde nem difizivitesinin tespitinde kullanılan başlıca deneysel metodlar: kurutma verilerinin analizi (Ketelaars, 1992 ve Kros, 1999), soğurma kinetikleri (Agoua ve ark., 2001) ve geçirgenlik ölçümleridir (Saravacos, 1986).

Kurutma verilerinden nem difizivitesinin değerlendirilmesinde kuruma eğrisinin eğimi (Okos, 1992), ya da deneysel kurutma eğrileri ile Fick's kuralı kullanılarak hesaplanan analitik çözümlerinin (Karathanos ve ark., 1990) ya da sayısal çözümlerinin karşılaştırılması kullanılabilir (Bakshi ve ark., 1982).

Uz (2004)'e göre kurutma, kil içinde mevcut ve şekillendirmeye uygun bir kıvamı getirmek için katılan suyun değişik yöntemlerle bünyeden çıkarılma işlemidir (Uz, 2004).

Killi bünyeler hızlı kurumaları halinde yüksek kuruma derecesinden ve kurutma derecesindeki yerel değişimlerden dolayı deformasyonlara ve çatlamalara maruz kalır. Yaş mamulün kurutulması esnasında oluşan buharlaşma nedeniyle rutubet konsantrasyonundaki değişimler ve kilin suyu alındıkça farklı bölgelerde değişken çekmesi yaş üründe gerilim oluşumuna sebep olur. Yaş ürünün şekline ve materyalin elastik ve plastik özelliklerine bağlı olarak bu gerilimlerin büyüklüğü ve etkileri farklı olmaktadır (Uz, 2004).

Malzeme özelliğinden ayrı olarak ürünün geometrik şekli ve kurutma koşulları, ekstrüzyon veya presleme, önemli faktörlerdir. Yeni preslenmiş yaş ürün üzerinde oluşan gerilimlere, kurutma gerilimlerinin de eklenmesi kurutma işleminin başarısız olma riskini artırır veya ekstrüzyon sırasında oluşan katmanlar rutubet geçirgenliğini azaltabilir, boşlukları arttırarak ürünün iç kısmının kurumasını engelleyebilir (Uz, 2004).

Kurutma esnasındaki çok sayıda değişken ve bunların birbirleri arasındaki ilişki karmaşıktır. Yaş ürünün kuruma davranışları tespit edilerek hasarsız kurutma için maksimum kurutma sürati ve buna bağlı olarak kurutma sürecinin tespit edilmesi gereklidir (Uz, 2004).

Kuruma süreci, üreticilere kuruma problemlerini çözmede ve daha hızlı kurutma yöntemleri geliştirmede araştırılan en önemli aşamalardan biridir. Fakat her bir seramik hammaddesinin ve ürünün farklı kuruma davranışı göstermesi, kurutmanın tam olarak anlaşılabilmesi için seramik bünyedeki kuruma sürecinin detaylı incelenmesi ve ölçülmesi gerekir (Uz, 2004).

Sıcaklık, yüzde bağlı nem ve hava akış hızı kuruma oranını doğrudan etkilemektedir. Bu parametreler her kurutma fırınında mevcuttur. Sürekli olarak kurutulan ürünün boyutları ve küçülmeleri kaydedilmelidir. Bununla birlikte her bir kurutma fırını yüzde bağlı nemi ve kuruma küçülmesini göstermez. Böylece bu kritik ve önemli faktörler tespit edilemez (Uz, 2004).

Kuruma oranlarını etkileyen faktörlerin değişebilirliği ve kontrol edilebilirliği çalışma esnasında karakterizasyonda ve optimizasyonda yardımcı olabilir. Çoğu klasik kurutma fırınları veya kurutucular bağlı nemi ve hava akışını değiştirmez veya kontrol edemez. Bu nedenle kurutmanın kontrolü sınırlıdır (Uz, 2004).

Kurutma, sıvı maddenin katı maddeden ayrılmasıdır. Bu işlem mekanik kuvvetler, örneğin; filtreleme ve merkezkaç hareketiyle veya ısı girişiyle sıvının su buharına dönüştürülerek katı maddeden uzaklaştırılmasıyla gerçekleştirilir. Bir diğer yaklaşıma göre kurutma, sıvının gözenekli malzemeden taşınma ve buharlaşma yoluyla doymamış bir gaz içerisine geçmesidir. Bazı durumlarda ise kurutucu sıvıdır. Yoğun hammaddelerin pişirim sürecinde önemli bir ön işlemdir (Uz, 2004).

Mekanik kurutma seramik üretimine uygulanamaz, genelde konveksiyon türü kurutma kullanılmaktadır (Uz, 2004). Bir kili plastikleştirmek için kullanılan su miktarı kilden kile farklılık gösterir (Chiari, 1986a ve Chiari, 1986b). Kil tipine bağlı olarak kurutmada alınacak su miktarı kütlece % 10-40'dır (Blender ve Handle, 1982).

Yüksek plastikliğe sahip killere düşük plastikliğe sahip iri taneli killere göre daha fazla su gerekir. Bu nedenle ince taneli plastik killerin kuruması daha uzun zaman alır ve bu killerin kuruma küçülmesi büyük (Chiari, 1986a ve Chiari, 1986b). Yaş seramik malzemelerin kurutulmasında, kil mineralojisine ve fırın rejimine, geometrisine ve moduna bağlı olarak arta kalan rutubet kütlece % 5-6'dır (Blender ve Handle, 1982).

Sıvıların buharlaşma süreci nispeten enerji yoğunluğu ister ve kuruma etkisi her zaman önemli bir durumdur. Bu nedenle kuruma dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Çünkü diferansiyel çekme veya gaz basıncı ürünlerde hasarlara sebep olabilir (Ryan, 1986).

Yarı-ürün seramiklerdeki hatalar serbest suyun (kil parçacıkları arasındaki) sürüklenmesi nedeniyle gerçekleşir, parçacıklar birbirlerine çok yakın hareket eder ve ürün boyutları küçülür. Suyun yüzeye taşınmasının çok hızlı olmasından dolayı küçülme sırasında mekanik gerilmeler (tolere edilebilir sınırlarda da olabilir) gerçekleşir, sonuç olarak daha pişirim süreci başlamadan yarı-ürünlerde çatlamış olur (Tkachev, 1999).

Killi bünye kurutulduğu zaman, kuruma hızı belirli bir noktaya kadar sabittir ve daha sonra zamanla azalır. Kuruma sıcaklığını arttırma, kuruma bölgesindeki hava akımını arttırma veya ortamın nemini azaltma kuruma zamanını kısaltır (Chiari, 1986a ve Chiari, 1986b).

Bir kurutma profili; kurutmanın ilk aşaması, sabit hız periyodu ve düşen hız periyodunu içerir. Çoğu uygulamada baskın aşama üçüncü kısımdır (Dincer, 1995).

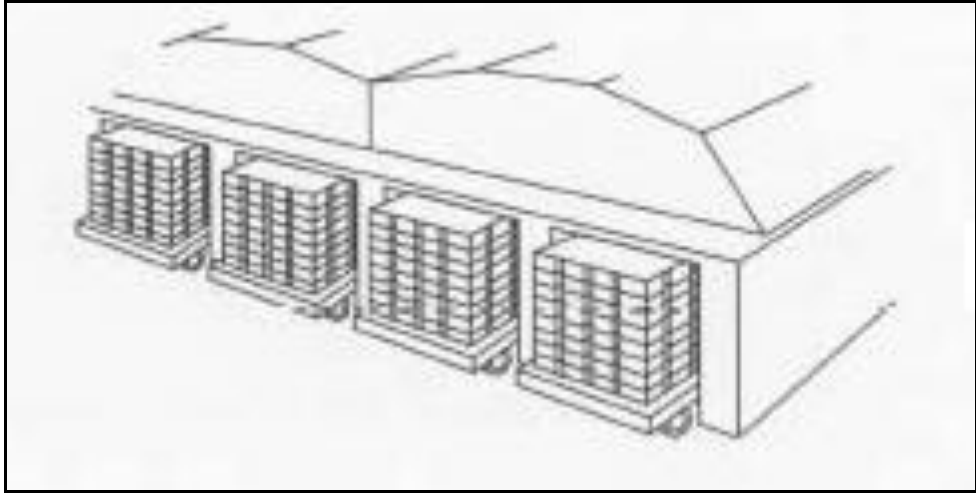
Lewis (2000) ve Briscoe (1998) kurutma sürecini ikiye ayırmayı önermişlerdir: doğrusal (lineer) kurutma (nem kılcal boşluklardan çıktığı zaman) ve doğrusal olmayan (non-lineer) olan (nem gözeneklerden buhar-difüzyon yöntemi ile çıktığı zaman). Bu yazarlar seramiklerin kurumasının buharlaşma ve su arasındaki ilişkiye, kurutma sıcaklığına ve atmosfer koşullarına bağlı olarak tanımlamışlardır. Diğer yandan, başka araştırmacılar (Krischer, 1978 ve Sadūnas, 1997) gözenekli bünyelerin kurutma sürecinin üç aşamaya ayrılabilceğini ileri sürmüşlerdir. İlk aşama suyun kılcal boşluklardan numunenin iç kısmından yüzeyine hareketidir. Bu aşama sıcaklığa, nem oranına, numune şeklindeki hava yayılımına ve boyutlara bağlıdır. Malzeme kurutma sürecindeki ikinci aşama temel su buharlaşmasının numunenin içerisinde ilerlemesidir ki, burada su buharının basıncı hakimdir. Üçüncü aşama ise buhar difüzyonunun malzemenin tüm deliklerinde ilerlemesidir. İlk aşama malzemenin içinde yüksek gerilim oluşumu nedeni en risklisidir ve yanlış kurutma rejimi seçimlerinde çatlaklar ve parçalanmalar ile sonuçlanır. Genellikle daha kalın malzemeleri kurutmak daha uzun zaman alır. Amaç kuruyan parçaları eşit oranda kurutmak olmalıdır. Bu ise genellikle kurutma hızını arttırmakla gerçekleşecek bir durum değildir (her ne kadar güvenli ve hızlı kurutma nemli kurutma ile gerçekleşse bile) (Chiari, 1986a ve Chiari, 1986b).

Palmero ve ark. (2005) göstermiştir ki, kurutma sıcaklığı seramik malzemenin sağlamlığını etkilemektedir. Çoğu sağlam numune seramiklerin 60°C’de kurutulması sırasında elde edilmiştir. Seipel (2004) kritik sıcaklığı 150°C olarak belirlemişlerdir, çünkü malzemenin iç gerilimi arttığı için daha yüksek kurutma sıcaklıkları kusurlara neden olmaktadır.

Geleneksel kurutma işlemi az nemli ve hava alan doğal dış ortamlarda yazın gerçekleştirilir. Teknolojik olan suni kurutma, kamara kurutmalarda ya da tünel kurutmalarda yapılmaktadır. Doğal ortam ve kamara kurutmalarda ürünler “ramka” denilen tahta altlıklara konarak doğal kurutmalarda açık havaya, kamara kurutmada kapalı odacıklara yerleştirilirler. Kamara kurutmalar doldur-boşalt

sistemlerdir. Bu kapalı sistemde kurutma işlemi ürünün şekline, kütlesine ve boyutlarına göre değişse de, standart nem, kurutma rejimi ve sıcaklık değerleri belirlendiği sürece kullanımındaki fire oranı her zaman düşük olacaktır.

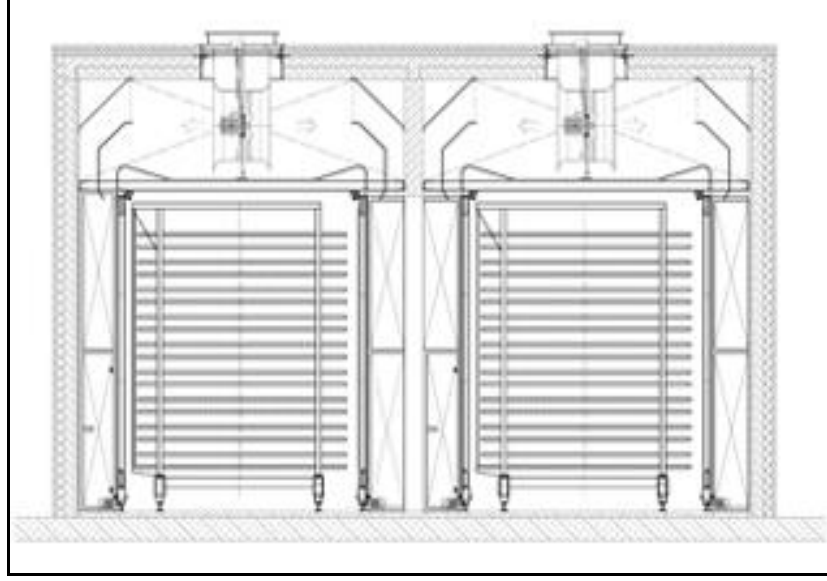
Tünel kurutma, kamara kurutmalara göre daha yeni bir teknolojidir. Sürekli sistem oluşu ve yüksek kapasiteler ile çalışabilmesi büyük avantaj sağlamaktadır. Şekil 2.5.'de tünel kurutma gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Tünel kurutma (Anonim, 2010b)

Tünel kurutmalarda ürünler “lata” denilen metal altlıklara konularak “sehpa” adı verilen kurutma arabalarına yüklenirler. Sistem “girişten 1 ekle, çıkıştan 1 çıkar” (süreklilik arz eden) mantığı ile çalışmaktadır.

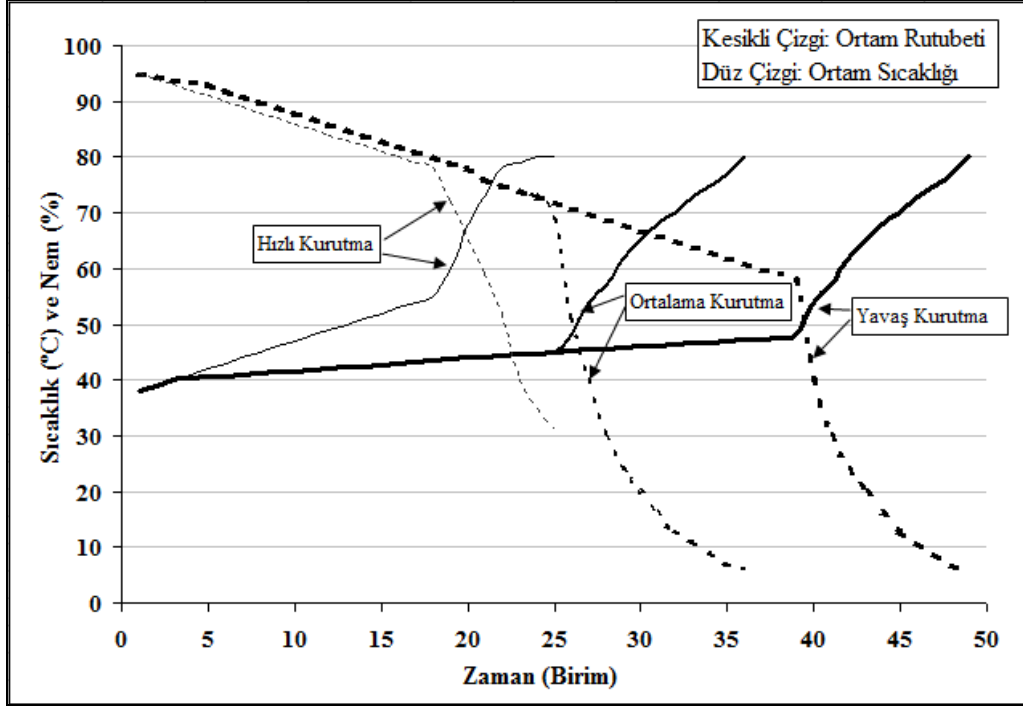
Kurutmanın üst ve alt kısmında nemçekerler, sehpa aralarında “konik” denilen sıcak hava besleyicileri bulunur. Bu elemanlar kurutmanın kuruma düzeninin kurulması için gerekmektedir. Nemçekerler orta bölümlerden nem çekerek kurumayı hızlandırır, konikler ise ortam ısını sağlarlar. Tünel kurutmaların içerisinde görünümü Şekil 2.6.'da görülmektedir.



Şekil 2.6. Tünel kurutmaların içerisinde görünümü (Anonim, 2012k)

Giriş bölgesinin ortam nem miktarı fazla, ortam sıcaklığı düşüktür. Ürünlerin çatlamadan iç kısımdan başlayarak kuruyabilmeleri için bu ortama ihtiyaç vardır. Kurutmanın orta kısmında sıcaklık ve nem dengede bir değerdedir ve bu nokta ürünlerin çatlamadan ve deforme olmadan kendilerini kurtarabildikleri kritik noktadır. Kurutmanın çıkış bölümünde ise ortam nem miktarı çok düşük, ortam sıcaklığı ise yüksektir. Bu bölgeyi geçen ürünler artık kuru ürün halinde pişirime hazırdırlar.

Şekil 2.7.'de gösterilen grafikte üç farklı kurutma ortamı simüle edilmiştir. Uygun kurutma ortamı her kurutma tasarımı için çeşitli kurutma simülasyonları ile genelde deneme yanılma yolu ile bulunur. Ortam nemi ve sıcaklığı döngüsünün çok yavaş sağlanması kurutma prosesini gereksiz bir şekilde yavaşlatacak, kapasite kayıplarına, döngüsünün çok hızlı sağlanması kurutma sürecini zorlaştıracak, istenilen çıkış rutubetine ulaşmadan ürünler yaş çıkacak, kurutma çatlakları ve deformasyonlar ve bu nedenlerden dolayı da kuru fire artacaktır. Burada dikkat edilmesi üretim miktarına göre uygun süre ve verimli ısı kullanımındır.



Şekil 2.7. Üç farklı hızdaki tünel kurutmanın ortam nemi ve sıcaklık grafiği

2.8. Pişirim Sürecinin Özellikleri

Kırmızı pişen ürünlerin pişirimleri genellikle üç temel aşamadan oluşur. Birinci bölüm ısıtma bölgesi adı verilen 25-30°C'den başlayıp en yüksek pişirim sıcaklığına (tepe) kadar devam eden bölümdür. İkinci aşama en yüksek sıcaklık (tepe) olan pişirim sıcaklığında (sabit sıcaklık) beklenen kısımdır. Üçüncü aşama ise en yüksek sıcaklıktan oda sıcaklığına ulaşılan soğuma aşamasıdır. Ürünlerin seramik özelliklerini oluşturan en önemli aşama tepe sıcaklığında bekleme aşamasıdır.

Bekleme aralığındaki ana kimyasal değişim, tuğla kili bir camısı ya da camlaşmış faz formunda erir. Tuğla soğuma sürecine geçtiğinde camısı faz yapışkan bir form alır ve sinterleme gerçekleşir. Böylece tuğlanın dayanım ve mukavemeti sağlar (Center Seminar 2002).

Tepe sıcaklığında, tuğlada gözenek ve boşluk azalması yüzünden meydana gelen küçülmedir. Bu birim hacimde su emmesinin azalması şeklinde görülür, çünkü gözeneklilik azalır. Diğer bir deyişle tepe sıcaklığında bekleme süresince yoğunluk artar. Bu durumun başka bir anlamı işe tuğla bekleme bölgesi

neden geçerken birim hacimdeki gözenek sayısı azalacaktır (Center Seminar 2002).

Başlangıç ergime sıcaklığı kimyasal olarak tanımlamıştır. Killer safsızlıklardan dolayı camsı faz oluşum noktasının başlangıcı ile devam eden sıcaklık aralığı boyunca erir. Killerde ergimeyi başlatan atomlar değişebilirler (Center Seminar 2002).

Tam yanma (oksidasyon) durumunda kil içerisindeki demir eğer % 2'den fazla ise uzun hematit kristalleri (Fe_2O_3) oluşur ve kırmızı renk alır. Kaolenlerde eğer demir kil kristalleri içerisinde ise $1065^{\circ}C$ 'nin altında pembe renk alabilir. İllitte $815^{\circ}C$ 'nin altında kırmızı renk elde etmek için daha fazla oksijen ya da zaman gerekebilir (Center Seminar 2002).

Bekleme bölgesinde magnetit (Fe_3O_4) ile fazlardan fayalit oluşumu sağlanır ve parlak renk elde edilir. Parlama etkisi vermeden az miktar fayalit oluşumu zaten gerçekleşecektir (Center Seminar 2002).

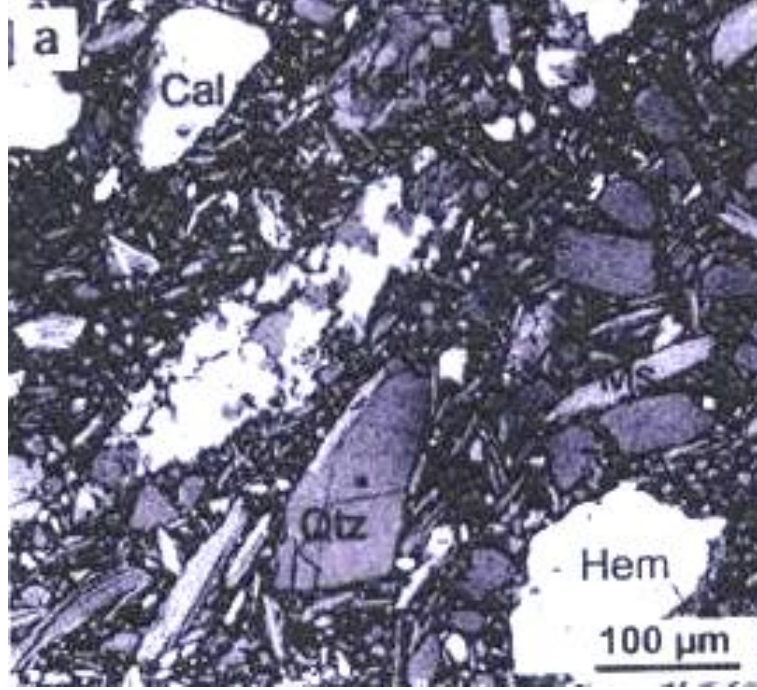
CaO anortit ($CaO.Al_2O_3.SiO_2$) oluşumu sağlayarak daha açık renkleri verecektir. Eğer bünyeye kireç ($CaCO_3$) eklenirse TiO_2 ile reaksiyona girer ve kahverengi rengi olan titanit ($CaTiSiO_5$) oluşur. Anortit ile kombinasyonu sonucu sarı renk oluşur (Center Seminar 2002).

2.8.1. Terracotta bünyesinde sıcaklığın artmasıyla birlikte gözlenen değişimler ve meydana gelen reaksiyonlar

Tuğla ve kiremit üretimindeki son safha olan pişirme işlemi sırasında, kil mineralleri öncelikle tabakalar arasında tuttuğu suyun önemli bir kısmını kaybetmektedir. $300^{\circ}C$ dolayında karışım içerisinde bulunan organik maddeler tamamen yanar, $450 - 650^{\circ}C$ arasında ise kil minerallerine sıkıca bağlanmış olan su uzaklaşır. Sıcaklığın artması sonucu killerin kristal yapıları bozularak metakaolen ($2Al_2O_3.4SiO_2$) halinde sinterleşmesi ve demirli bileşiklerin hematite (Fe_2O_3) dönüşmesi sonucunda, tuğla adı verilen yeni bir malzeme oluşur. Kil çamurunun $850 - 900^{\circ}C$ arasında pişmesiyle oluşan bu yeni malzeme sert, şeklini değiştirmeyen, belirli dayanıma ve renge sahiptir (Kahraman 2006).

Şekil 2.8.'de tipik bir terracotta bünye mikroyapısı sunulmuştur. Hazırlanan yığın ve şekillendirme ne kadar homojen olursa olsun, oluşturulan

bünyenin bozunarak taşınan killerden (safsızlıkları yüksek killerden) meydana gelmesi nedeniyle homojen bir mikroyapıya sahip olması imkânsızdır (Cultrone, 2001).



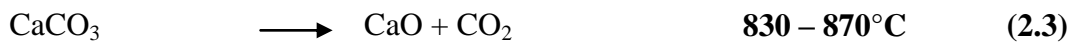
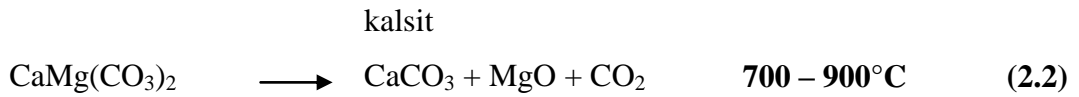
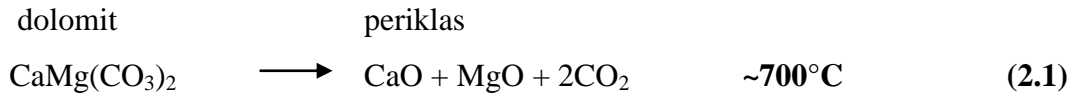
Şekil 2.8. Kırmızı pişen terracotta bünyesi mikroyapısı
(Cal: Kalsit, Qtz: Kuvars ve Hem: Hematit) (Cultrone, 2001)

Eskiden beri seramik teknolojisini karakteri gereği pişirilen kil yoğun sedimentlerde kuvvetli reaksiyonlar meydana gelir. Bu süreç yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında kil yoğun malzemenin mineral içeriğinin, tane boyut dağılımının, pişirim sıcaklığının ve aynı zamanda fırın atmosferinin etkilediği mineral oluşum olarak tanımlanır (Maggetti, 1982). Daha önce yapılan çalışmalarda killerin pişirilmesini takip eden süreçte birçok mineralojik ve yapısal değişimlerin gerçekleştiği konusu ele alınmış (Tite ve Maniatis, 1975; Freestone ve Middleton, 1987; Veniale, 1990; Duminuco, 1996; Riccardi, 1999), bununla birlikte bünye içerisindeki karbonat mevcudiyeti nedeniyle mineralojik ve yapısal değişiklikler teşvik edilmiştir (Rye, 1976; Peters ve Iberg, 1978; Maggetti, 1982). Yüksek sıcaklıkta ($>750^{\circ}\text{C}$) meydana gelen tek fazlar detaylı bir şekilde tanımlanmış (Peters ve Iberg, 1978), bir arada var olan, yok olan veya oluşan

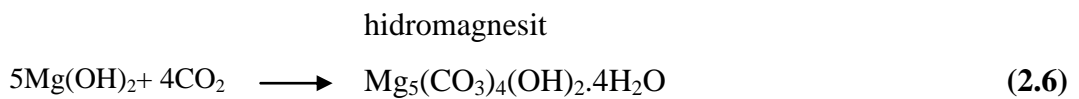
farklı fazların etkilenmeleri ve etkileşimleri tam olarak tanımlanmamıştır. Bilinen dönüşümler silikat ve karbonat fazlarının reaksiyon ara yüzeylerinde gerçekleşmekte ya da reaksiyondan filosilikatlar oluşmaktadır. Burada tepkimeye girenlerin taşınma mekanizmaları (örneğin; difüzyona karşı kütle taşınımı/viskoz akış) ve yüksek sıcaklıkta meydana gelen minerallerin dönüşümünü (katı hal reaksiyonlarına karşı eriyikten oluşan kristalizasyon) oluşturan süreç tam olarak anlaşılmamıştır. Bu konular yalnızca seramiklerin anlaşılmasıyla ilgili olmadığı gibi, burada pirometamorfizma (katı hal değişikliği) sırasında seramik oluşumu ve belirgin dengesizlik yüzünden gelişen reaksiyon yapıları arasında yakın benzerlik vardır (örneğin; çok hızlı ısıtma hızında tronada ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) meydana gelen temas) (Brearley, 1986; Brearley ve Rubie, 1990; Preston ve ark., 1999).

Cultrone ve ark. (2001)'nin yaptıkları çalışmada bu ilişkiler ayrıntılı olarak ortaya konulmuştur (Şekil 2.9. ve 2.10).

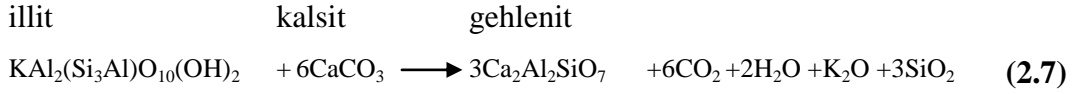
Dolomit dönüşümü:



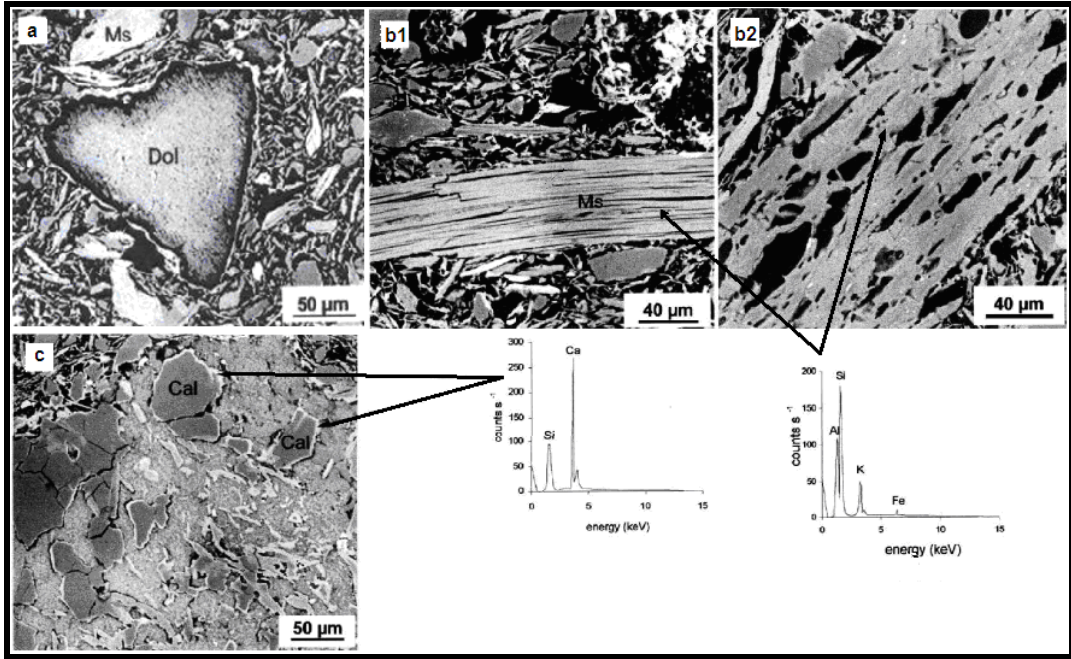
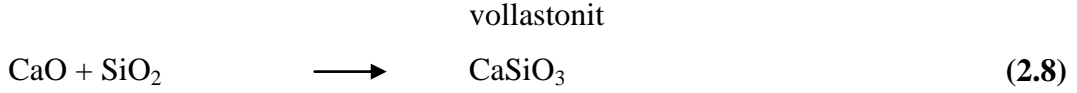
Oda sıcaklığında:



Karbonat ve silikat tane sınırlarında **800°C** de;

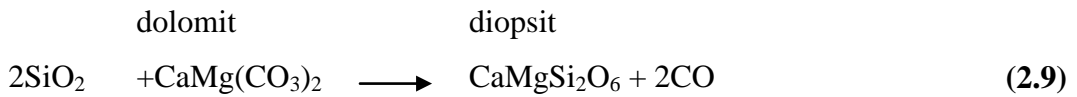


Karbonat ve kuvars tane sınırlarında **800°C** de;

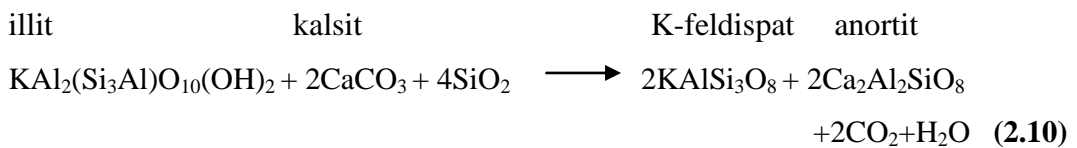


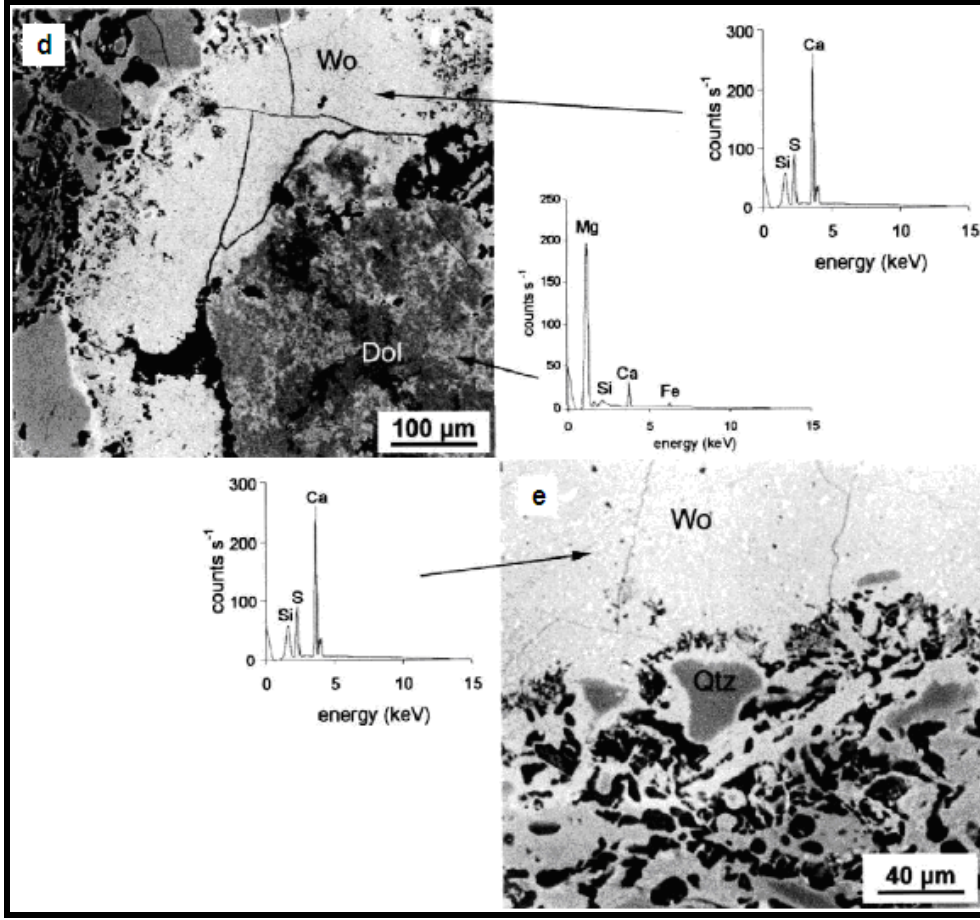
Şekil 2.9. Geri saçınmıli elektron mikroskobu (BE-SEM) görüntüleri (a) dolomit (Dol), (b1 ve b2) muskovit (Ms) ve (c) kalsiyum-silikat (Cal) (Cultrone, 2001)

Dolomit ve kuvars tane sınırlarında **900°C** de;



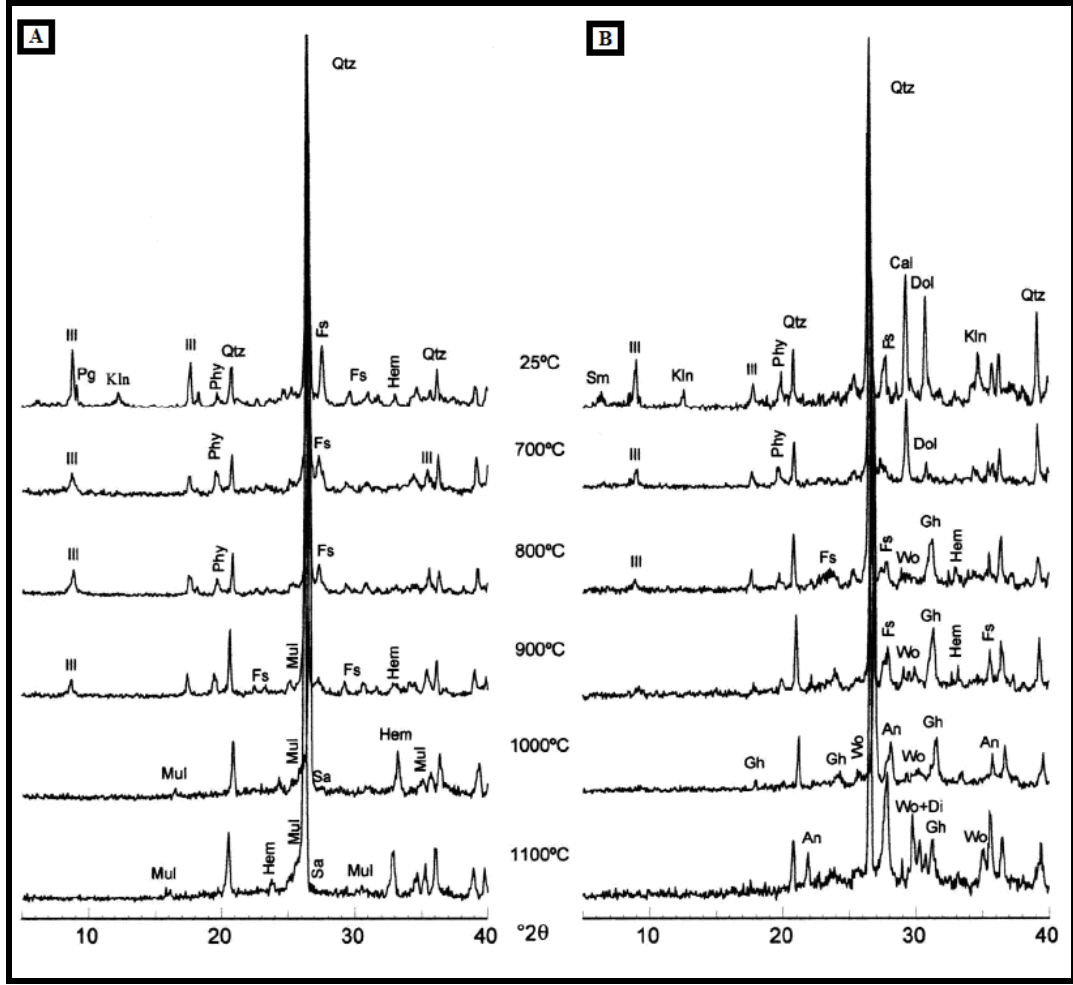
Kalsit, illit ve kuvars etkileşimi **900°C** de;





Şekil 2.10. Geri saçınımlı elektron mikroskobu (BE-SEM) görüntüleri (d) dolomit-kil-kuvars ara yüzeyi, (e) kuvars (Qtz) ve (d ve e) vollastonit (Wo) (Cultrone, 2001)

Sıcaklığa göre meydana gelen reaksiyonlar aynı zamanda X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak da desteklenebilir. Şekil 2.11.'de sol taraftaki analizler kalsiyumca fakir bir bünyeyi, sağ taraftaki paternler ise kalsiyumca zengin bir bünyeyi göstermektedir. Sıcaklık arttırıldıkça; kalsiyumca zengin bünyede (sağda), kalsiyumca zengin fazların arttığı (gehlenit (Gh), vollastonit (Wo), diopsit (Di), ve anortit (An)) tespit edilmiştir (Cultrone, 2001).

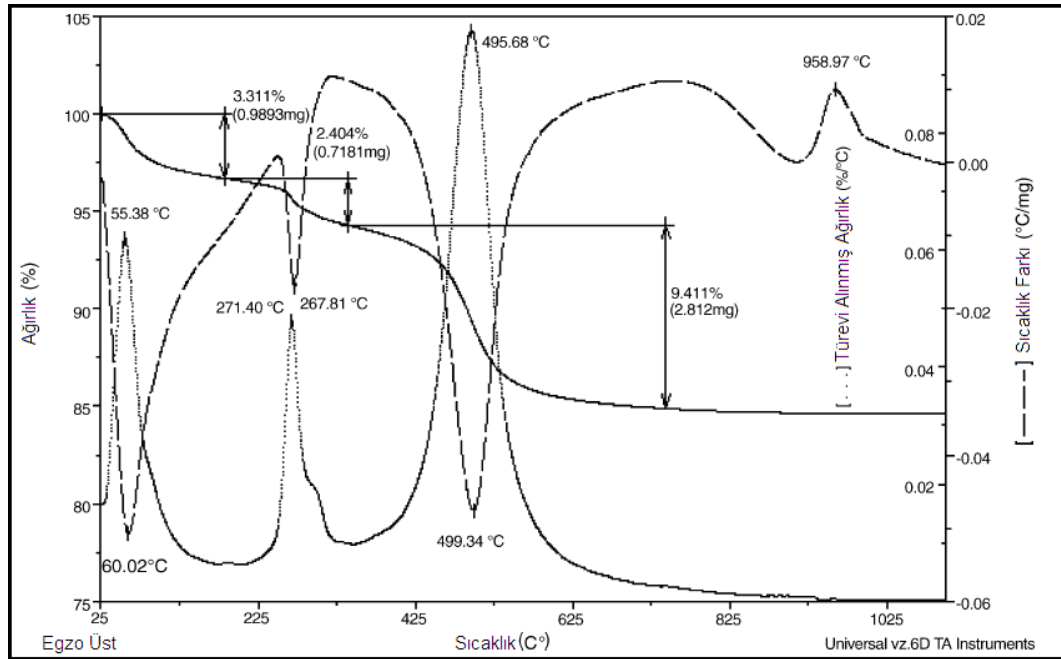


Şekil 2.11. Kalsiyumca fakir bir bünyenin (A) ve kalsiyumca zengin bir bünyenin (B) farklı sıcaklıklardaki XRD analizleri, simektit (Sm), illit (Ill), paragonit (Pg), kaolen (Kln), filosilikat (Phy), gehlenit (Gh), feldispat (Fs), kalsit (Cal), dolomit (Dol), hematit (Hem), vollastonit (Wo), diopsit (Di), anortit (An), müllit (Mu) ve sanidin (Sa) (Cultrone, 2001)

2.8.2. Geleneksel sinterleme süreci ve mekanizmaları

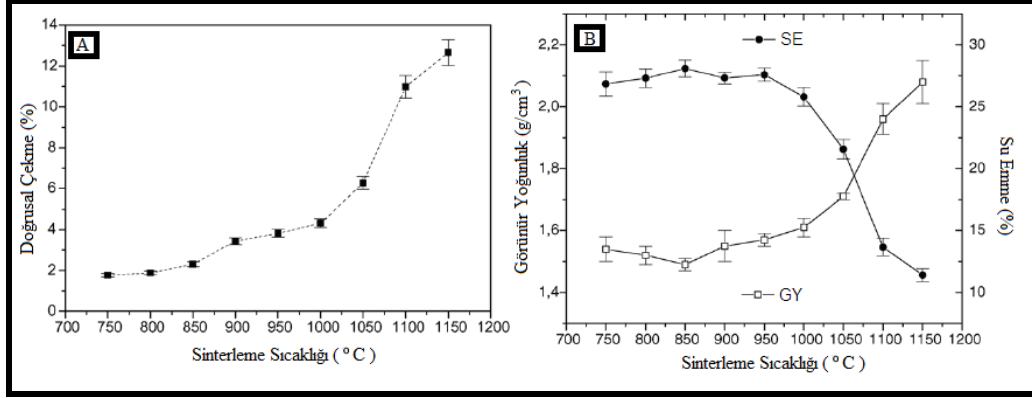
Geleneksel sinterleme süreci kurutma sıcaklığı olan 80°C'den en yüksek sinterleme sıcaklığı olan 900–950°C'ye kadar çıkılır ve ardından soğutma yapılarak ürünler oda sıcaklığı ile fırından çıkarılırlar. Geleneksel pişirim sürecinde ürünlerin fırından çıkma süreleri yaklaşık 48 saati bulmaktadır. Gelişen teknoloji ile katma değeri yüksek, çevre dostu ve düşük enerji kullanan pişirim süreçleri bu sektörde de kullanılmak istenmektedir. Ama ürünlerin şekil faktörleri, kalınlıkları ve kütleleri hızlı pişirim için uygun olmamaktadır. Bu zorlukların aşılması çalışmanın ana amacını oluşturmaktadır. Bünyenin su emmesini % 6'nın altına indirmek için, farklı pişirim rejimleri uygulanarak ve pişirimin tepe sıcaklığı yükseltilerek hızlı pişirim yapılmaya çalışılacaktır.

Şekil 2.12.'deki termal analizde 60°C'de fiziksel su kaybı, 271°C'de gibsit dehidrasyonu - su uzaklaşması - alümina dönüşümü, 499°C'de kaolenit dehidrasyonu ve dekompozisyonun 750°C'ye kadar devam ettiğini ve son aşamada ise kristal ve camsı fazın oluşumunun gerçekleştiği gözlenir.



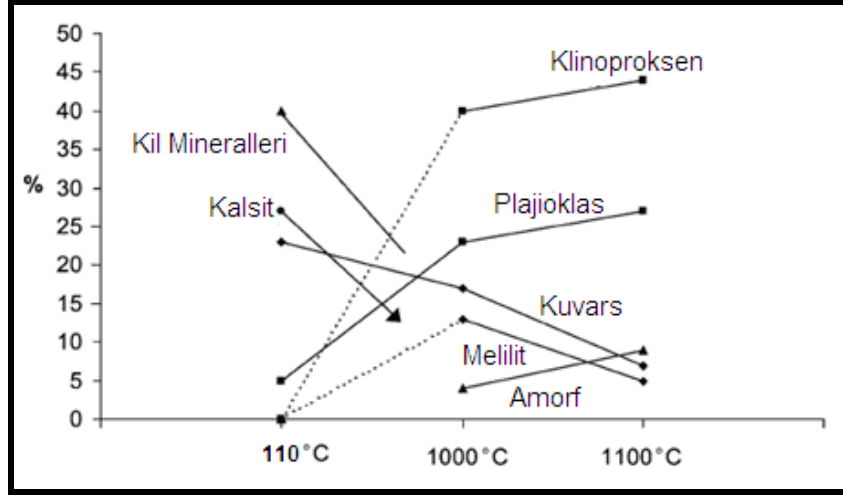
Şekil 2.12. Kalsiyum içermeyen terracotta bünyesinin termal analizi (Milheiro, 2005)

Yoğunluğu düşük olan bu tip sistemlerde (yaklaşık $1,6 \text{ g/cm}^3$) su emme değerleri de hammadde ve ürüne göre çok geniş bir aralıkta (% 10 – 30) değişir. Şekil 2.13.'deki grafik bu durumu özetlemektedir. Sıcaklık arttıkça yoğunluk artmakta ve su emme düşmektedir. Aynı zamanda doğrusal küçülme de sıcaklığın artmasıyla artmaktadır.



Şekil 2.13. Terracotta bünyesi için (A) doğrusal çekme, (B) görünür yoğunluk ve su emme grafikleri (Milheiro, 2005)

Sıcaklığın artmasıyla bünyede killerin bozunumu gerçekleşir. Çok karışık yapıları olan bu bünyelerde bu bozunumlar çoğunlukla camsı fazı oluştururlar. Ek olarak bünyede bulunabilen kuvars, kalsit, dolomit ve feldispat gibi bileşenlerde tepe sıcaklıklarında az miktarda da olsa camsı faza katılırlar. Özellikle kuvars ve feldispatlar eğer tane boyutları büyük ise çözünmeden yapıda kalmaktadırlar. Yine bünyede çözünmeden kalan kalsit ve dolomit “kireç patlağı” denilen hasarlara yol açabilmektedirler. Şekil 2.14.'de sıcaklığın artmasıyla mineral kompozisyonundaki değişim gösterilmiştir. 110–1000°C aralığında kil mineralleri ve kalsit bozunur. Bu bozunumlardan 1000–1100°C aralığında yüksek sıcaklık fazları ve amorf camsı faz oluşur. Kuvars ise varlığını sürdürür.



Şekil 2.14. Sıcaklığın yükselmesiyle mineral kompozisyonunda meydana gelen değişim (Handle, 2007)

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan malzemelerden kil içeriği yüksek tuğla ve kiremit üretimi için uygun olan 7 adet hammadde ve 4 adet katkı Eskişehir ve çevresinde yaklaşık 50 km yarıçap içerisinde temin edilmesini hedeflenerek yerel hammaddelerin kullanılması amaçlanmıştır. Hammaddelerin elde edildiği 50 km yarıçaplı bölgeleri gösteren haritada (Şekil 3.1.) verilmiştir. Tuğla ve kiremit hammaddelerinin hali hazırda üretim yapan bir şirket tarafından kullanılmalari ve nakliye ve stok durumları göz önüne alınarak üretime uygun ve verimli miktarlarda kullanılmalari amaçlanmıştır. Kil içeren hammaddeler “EN” kodu ile tanımlanmışlardır. Kullanılan katkıları ise; AK1 hammaddesi (A), Öztürk Pegmatit (Ö), Kızıldağlar Feldispat (K) ve Tozman Feldispat (T) olarak verilmiştir.



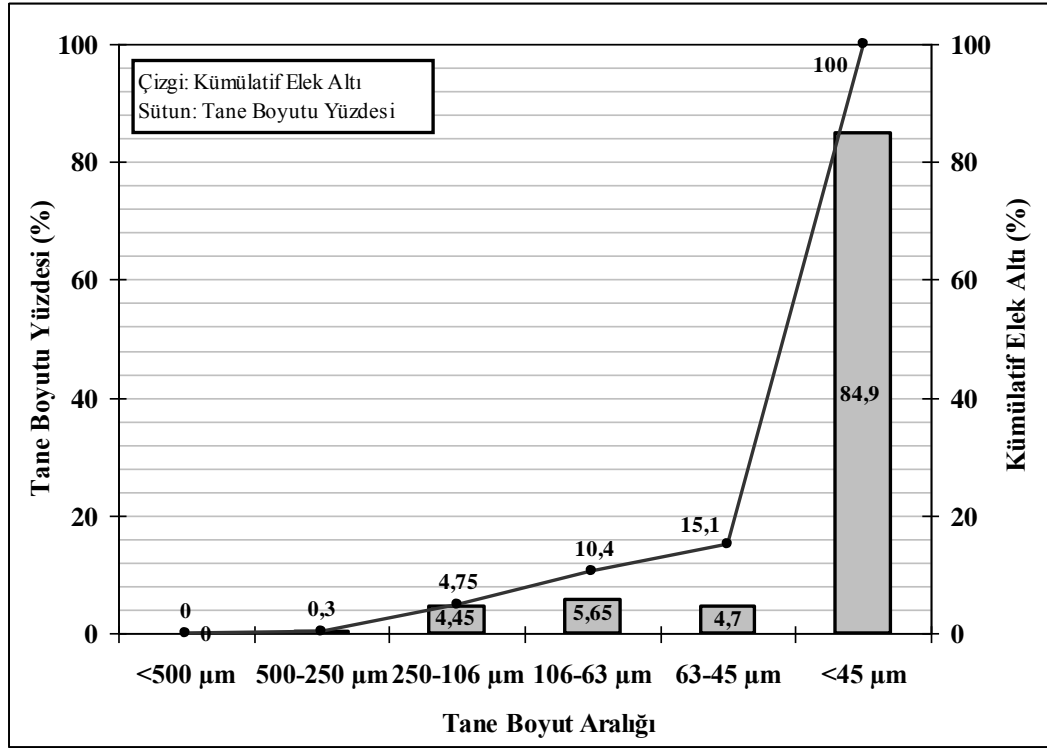
Şekil 3.1. Hammaddelerin ve katkıların temin edildiği alanı gösteren harita

Hammaddeler ve katkıları temin edildikten sonra 110°C’de sıfır nem değerine inene kadar etüv içinde tutulmuşlardır. Kuru öğütmenin verimi hammaddedeki nem miktarı ile ters orantılıdır. Denemelerde halkalı kırıcı ve porselen değirmen öğütücü teçhizatlar kullanılmıştır. En kaba tane 3 mm boyutuna ininceye kadar kırıcı ile kaba öğütme yapılmıştır. Ardından laboratuvar tipi porselen değirmende kil içeren hammaddeler 30 dk. ve katkıları 60 dk. öğütme süresi uygulanarak kuru öğütme yapılmıştır. Elekten tüm hammaddenin geçmesi prensibiyle kil içeren hammaddeler 500 µm elek açıklığından ve katkıları 1 mm elek açıklığından elenmişlerdir. Katkıların 1 mm gibi kaba bir elek altı değerinde olmasının nedeni yapılan görsel incelemelerde ithal ürünlerdeki kaba tanelerin yaklaşık boyutunun benzer değerlerde olmasıdır.

Tane boyutlarını ve tane boyut dağılımını belirlemek için tane boyut analizi sıralı yaş elek sistemi ve Mastersizer 2000 Lazer Difraksiyon Cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Sıralı elek sistemi, 500 gr. öğütülmüş hammadde su ile açılarak muhtemel yumuşak aglomeraları dağıtılır. 500-250-106-63-45 µm elek açıklığına sahip sırasıyla üst üste dizilmiş eleklerin üzerine boşaltılır ve sürekli su ile yıkanarak eleklerden geçirilir. Elek üzerinde kalmış miktarlar tartılarak ağırlıkça yüzde olarak son tane boyut dağılımına ulaşılır.

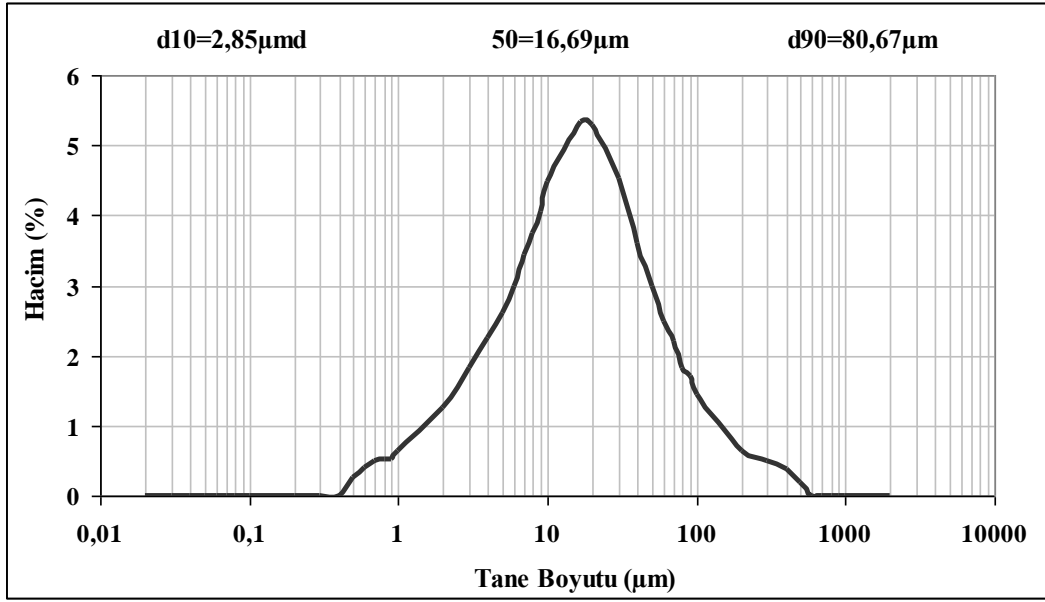
Kil içeren hammaddelerin laboratuvar değirmeninde 30 dk. öğütülmesi sonucunda elek analizleri çok benzer olduğu tespit edilmiştir. Yaş elek analizinden elde edilen yaklaşık tane boyut dağılımı Şekil 3.2.’de sunulmaktadır. Grafikten de anlaşılacağı gibi öğütme sırasında öğünen malzemenin yaklaşık % 85’lik bölümü elek açıklığı 45 µm olan eleğin altına geçmektedir ve tüm malzeme 500 µm’lik elek ile elenmiştir. Geleneksel tuğla-kiremit üretiminde kullanılan hammaddeler 1-1,5 mm elek altı ile çalışılmaktadır. Çalışmada bu tane boyutuna inilmesinin nedeni paketlenbilmenin yüksek olması sayesinde daha yoğun yarı-yaş, kuru dolayısıyla pişmiş bir bünyenin hedeflenmesidir.



Şekil 3.2. Kil içerikli hammaddelerinin temsili yaş elek analizi

Mastersizer 2000 Lazer Difraksiyon Cihazı, özel optik tasarımı sayesinde 0,02 ile 2000 µm aralığındaki etkili bir şekilde ölçümünü sağlamaktadır. Lazerin önünden geçirilen parçacıkların oluşturdukları izdüşümün tespiti sayesinde analizleri gerçekleştirilmektedir.

Öğütme konusundaki daha ayrıntılı analiz Mastersizer 2000 lazer difraksiyon cihazı ile yapılan ölçümle ortaya koyulmuştur. Şekil 3.3.'de bu ölçüm gösterilmektedir. Eğriden okunan dağılım, malzemenin hacimce % 10'unun 2,85 µm, % 50'sinin 16,69 µm ve % 90'nının 80,67 µm tane boyutunun altında olduğunu göstermektedir. Eğri düzgün bir dağılım göstermiştir. İkincil ya da üçüncül tepe yapmadan tek tepe görünümü ile tanelerin uygun dağılım gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 3.3. Kil içerikli hammaddelerin temsili tane boyut dağılım eğrisi

Öğütülen hammaddeler, katkılar ve yurtdışından ithal edilen dış cephe kaplamalarının (üretilmesi hedeflenen uygun özelliklerde ürün) kimyasal içeriklerinin öğrenilebilmesi için kimyasal analiz yapılmıştır. Kimyasal analiz, Rigaku ZSX Primus marka X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) ile yarı-kantitatif analiz yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Tüm numuneler, kuru sistem ile öğütüldükten sonra 63 µm elek açıklığına sahip elekten elenip, tartılmışlardır. Ergitici lityumtetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) hammaddenin içerisine eklenmiş, agat havanda karıştırıldıktan sonra platin krozede ergiyinceye kadar ısıtılarak saat camı şeklinde dökülmüşlerdir.

Üç farklı renkte, aynı markaya ait CR-B (İthal Kaplama Beyaz), CR-K (İthal Kaplama Kırmızı) ve CR-R (İthal Kaplama Kahverengi) kodları ile incelenen ürünlerin metal oksit değerleri Çizelge 3.1.'de görülmektedir. Pişirim sırasında camlaşmayı arttıracak düşünülen Fe_2O_3 , Na_2O ve K_2O değerleri göz önüne alınmış ve düzenlenecek kompozisyon ve reçetelerde bu değerlere ulaşılmaya çalışılmıştır.

Çizelge 3.1. İncelenen ticari ürünlerin kimyasal analiz sonuçları (XRF) – (% ağı.)

Ürün	CR-B	CR-K	CR-R
A.Z.	-	-	-
SiO₂	69,69	69,44	67,16
Al₂O₃	19,64	15,93	17,70
Fe₂O₃	1,74	6,36	6,34
TiO₂	1,26	1,06	1,07
CaO	1,05	0,74	0,64
MgO	0,72	1,22	0,99
Na₂O	0,44	0,75	0,69
K₂O	3,13	2,07	2,01
Diğer	2,33	2,43	3,40
Toplam	100	100	100

Kil içeren “EN” kodlu hammaddeler Çizelge 3.2.’de incelendiğinde Fe₂O₃ ve Na₂O oranlarının ithal kırmızı ve kahverengi ürünün neredeyse iki katı, K₂O miktarlarının ise yarısından daha az olduğu tespit edilmiştir. Kırmızı ve kahve renkli ürün yerel hammaddeler ile doğal renkte üretilebileceği için bu aşamadan sonra ithal beyaz ürün dikkate alınmamıştır.

Çizelge 3.2. İşletme hammaddelerinin kimyasal analiz sonuçları (XRF) – (% ağı.)

	EN1	EN2	EN3	EN4	EN5	EN6	EN7
A.Z.	8,75	7,76	9,40	8,79	9,99	7,55	6,93
SiO₂	43,92	49,90	44,71	43,76	46,53	48,68	45,74
Al₂O₃	13,61	14,87	13,83	13,56	14,31	15,27	14,79
Fe₂O₃	11,83	12,61	12,51	12,73	13,00	12,60	12,53
CaO	9,72	5,77	8,28	9,09	6,54	6,34	8,19
MgO	6,31	3,32	5,75	6,72	4,08	3,83	5,69
Na₂O	2,09	1,82	1,80	1,56	1,96	2,02	2,71
K₂O	1,08	0,66	0,97	1,03	0,58	0,69	0,62
MnO	0,19	0,22	0,21	0,19	0,21	0,20	0,20
P₂O₅	0,23	0,11	0,21	0,23	0,13	0,13	0,21
TiO₂	2,02	2,52	2,08	2,09	2,42	2,43	2,11
Diğer	0,25	0,44	0,22	0,25	0,25	0,26	0,28
Toplam	100	100	100	100	100	100	100

Camsı fazı arttırmak için kullanılacak olan katkılar AK1 Hammaddesi (A), Öztürk Pegmatit (Ö), Kızıldaamlar Feldispat (K) ve Tozman Feldispat (T) kodlamalarıyla kısaltılmışlardır. Çizelge 3.3.'de katkıların kimyasal analizleri gösterilmektedir. Fe₂O₃, Na₂O ve K₂O değerleri kısmi Seger kullanılarak ithal ürünlere en yakın değerlere getirilmeye çalışılmıştır. Katkı yapılacak olan malzemeler plastik olmayan nitelikte oldukları için zaten belirli bir oranda katılabilmektedirler.

Çizelge 3.3. Katkıların kimyasal analiz sonuçları (XRF) - (% ağı.)

Katkı	A	Ö	K	T
A.Z.	7,85	3,41	2,05	0,72
SiO₂	67,45	71,44	68,24	74,88
Al₂O₃	14,72	16,13	18,98	14,64
Fe₂O₃	2,57	1,09	1,43	0,72
CaO	1,02	0,42	0,75	0,49
MgO	0,85	0,28	0,15	0,12
Na₂O	1,67	1,94	7,11	4,20
K₂O	3,39	2,52	1,09	3,06
TiO₂	0,22	0,62	0,10	0,06
Diğer	0,26	2,15	0,10	1,11
Toplam	100	100	100	100

Isıl işlem uygulanmamış hammaddelerden elde edilen temsili XRD analizleri Şekil 3.4.'de görülmektedir. Hammaddelerde ortak olarak;

Kliniklor [$Mg_{3.75}Fe^{2+}_{1.25}Si_3Al_2O_{10}(OH)_8$] (Cl),

Ferropargasit [$NaCa_2Fe^{2+}_4Al(Si_6Al_2O_{22})(OH)_2$] (Fer),

Muskovit [$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_{1.8}F_{0.2}$] (Mu),

Albit [$Na_{0.95}Ca_{0.05}Al_{1.05}Si_{2.95}O_8$] (Al),

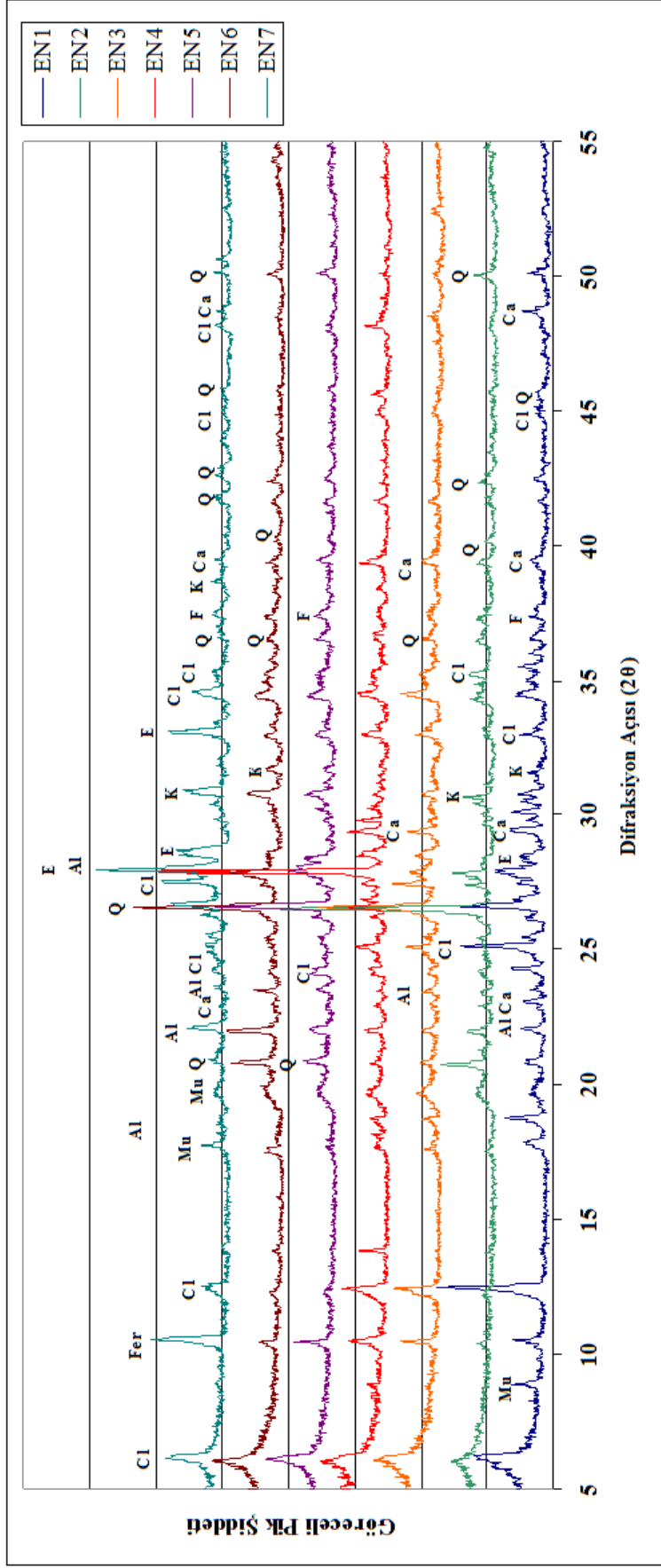
Kalsit [$CaCO_3$] (Ca),

Kuars [SiO_2] (Q),

Edenit [$NaCa_2Mg_5Si_7AlO_{22}(OH)_2$] (E),

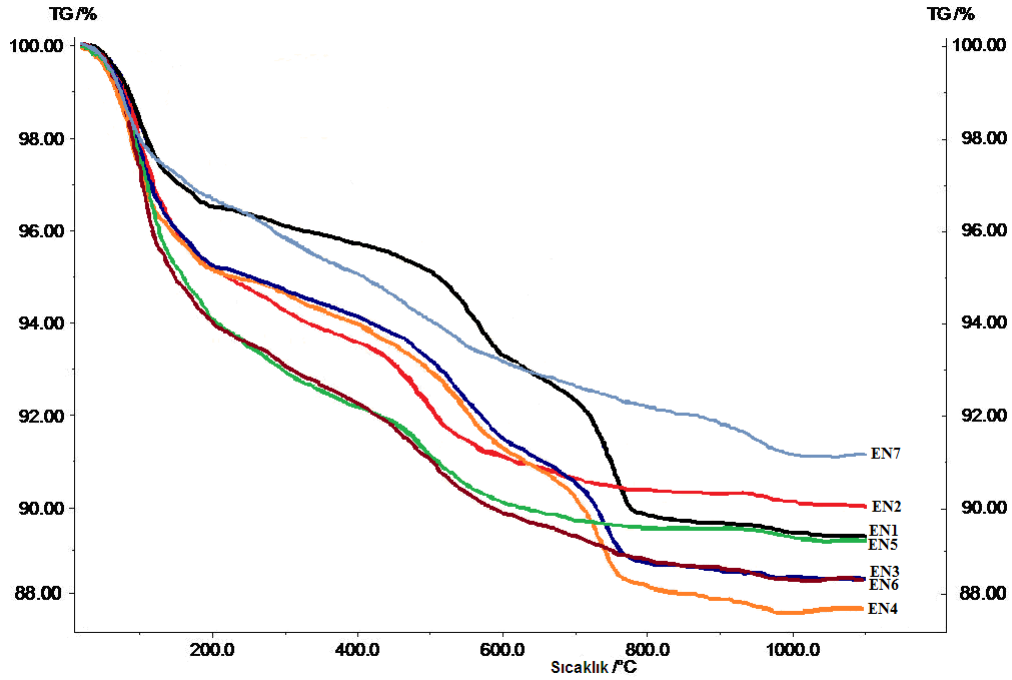
Postasyum magnezyum silikat (K),

Sodyum magnezyum alümina hidrate silikat (F) minerallerinin mevcut olduğu düşünülmektedir. Ancak kesin olarak bazı minerallerin belirlenebilmesi için detaylı mineralojik analiz yapılması gerekmektedir.

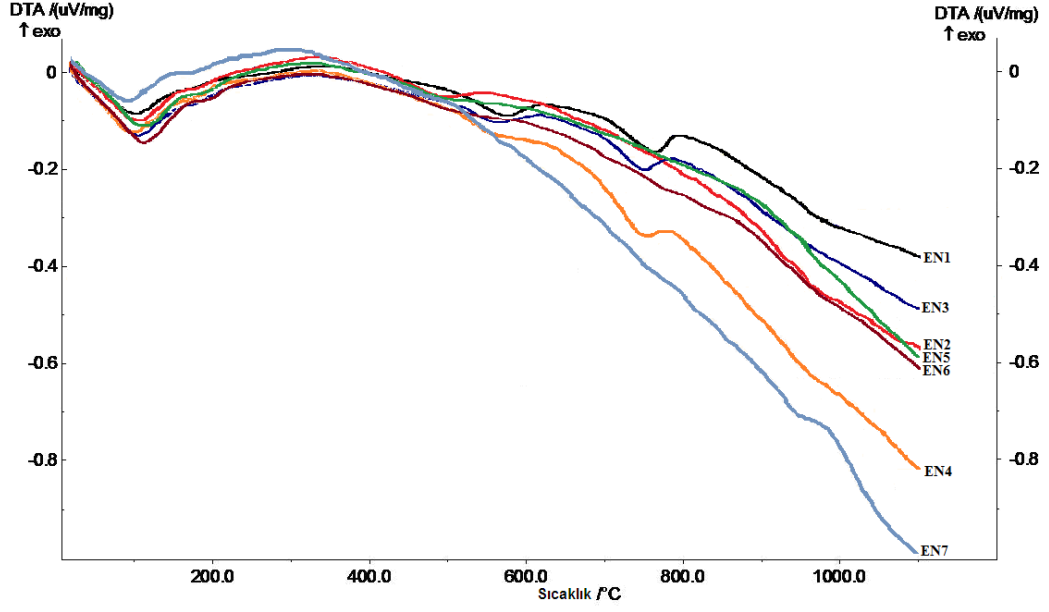


Şekil 3.4. İşletme hammaddelerinin temsili X-ışınları kırınım analizleri: Klinoklor (Cl), Ferropargasit (Fer), Muskovit (Mu), Albit (Al), Kalsit (Ca), Kuvars (Q), Edenit (E), Postasyum Magnezyum Silikat (K) ve Sodyum Magnezyum Alümina Hidrate Silikat (F)

Şekil 3.5.'de tüm EN hammaddelerinin karşılaştırılmış TG ve Şekil 3.6.'da ise tüm EN hammaddelerinin karşılaştırılmış DTA grafikleri verilmiştir. TG grafiklerinde en az kütle kaybeden EN7 ve en çok kütle kaybeden EN4'tür. EN1-2-3-4 hammaddeleri ilk belirgin kütle kaybı pikini 400-600°C aralığında vermişlerdir ve bu kütle kaybı pikinin killerin kristal suyu kaybının olduğu düşünülmüştür. EN1-3-4 hammaddeleri ikinci belirgin kütle kaybı piklerini 600-800°C aralığında vermişlerdir ve hammaddeler için belirgin ikinci pik kalsit bozunumudur. Sonuçlar Şekil 3.6.'daki DTA analizleri ile beraber değerlendirilerek oluşan reaksiyonların oluşum sıcaklıkları ve sıcaklık aralıkları belirlenmiştir.



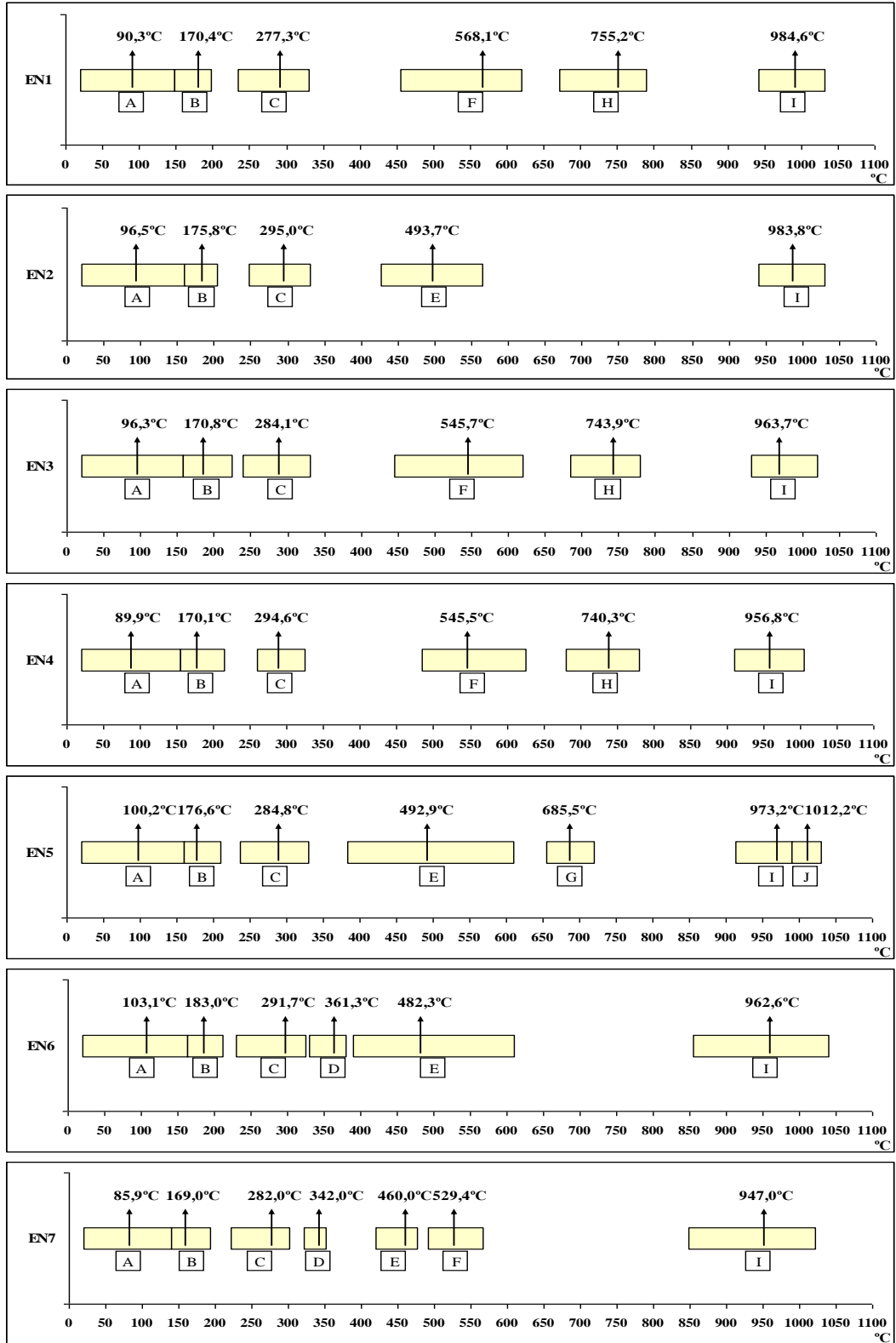
Şekil 3.5. EN hammaddelerine ait termogravimetrik analiz (TG)



Şekil 3.6. EN hammaddelerine ait diferansiyel ısı analiz (DTA)

Şekil 3.6.'da EN hammaddelerinin DTA eğrileri değerlendirildiğinde endo ve ekzo reaksiyonları gösteren Şekil 3.7.'de sıcaklık arttıkça meydana gelen tüm reaksiyonlar özetlenmiştir. Reaksiyonların meydana geldikleri sıcaklıklar "ok" işareti ile işaretlenmiştir. Reaksiyon sıcaklık aralıkları ise kutu gösterilmiştir. Hangi reaksiyonların oluştuğu ise harfler ile işaretlenmiş ve şu şekilde açıklanmıştır:

- A: Fiziksel su kaybı,
- B: Absorplanmış su kaybı,
- C: Organiklerin yanması,
- D: Götitin bozunumu,
- E-F: Kristal suyunun kaybı,
- G: Klorit bozunumu,
- H: Kalsit bozunumu,
- I: Silikat ve alümina reaksiyonları,
- J: Cam oluşumu.



Şekil 3.7. EN hammaddelerine ait oluşan reaksiyonlar

3.2. Reçete Hazırlama

Temel olarak iki adet kil içeriği yüksek kompozisyon oluşturulmuştur. İlk kompozisyon S, kiremit üretimi için tasarlanmış, hali hazırda kullanılan bir kompozisyonudur. İkinci kompozisyon P ise hammadde stok ve tedarik durumları göze alınarak EN hammaddelerinin ikisi seçilerek tasarlanmıştır. Çizelge 3.4.'de gösterilen oranlarda karıştırılan kompozisyonların ekstrüzyon davranışındaki plastikliğin etkisinin yarı-yaş ürünün fiziksel özelliklerine (yoğunluk, tabakalanma, yarı-yaş mukavemet vb.) etkisinin araştırılması amacıyla oluşturulmuştur.

Çizelge 3.4. S ve P kompozisyonlarının oluşum yüzdeleri – (% ağı.)

	EN1	EN2	EN3	EN4	EN5	EN6	EN7
S	25	15	10	5	15	10	20
P	-	50	-	-	-	-	50

Belirlenen oranlara göre tartılan öğünmüş hammaddeler alümina bilyeler ile silindirik hazne içerisinde 30 dk. kuru olarak şekilde homojen hale getirilmişlerdir. Seger hesabından yararlanılarak kimyasal içerikleri tespit edilmiştir. Geleneksel Seger hesabı toplamlarının 1 mol olması istenilen alkalioksit (RO) ve toprak alkalioksit (R_2O) yanında x mol amfoter oksit (R_2O_3) ile y mol asidik oksitin (RO_2) bağıntıyı oluşturacak şekilde yazılır. Örnek: $1,0 RO-R_2O . xR_2O_3 . yRO_2$ Toplam 1,00 ya da Seger formülündeki oksitlerin mol sayıları, reçetede yer alması istenen hammaddelerin mol ağırlıkları ile çarpılır. Bu çalışmalarda hesaplamalar belirlenen oranlara karşılık gelen mol oranları kullanılarak yüzde hesabı yapılmıştır.

Hesaplanan teorik oksit değerleri Çizelge 3.5.'de gösterilmektedir. Hammaddelerdeki elementel analizden elde edilen Fe_2O_3 miktarı çok yüksek olmasına rağmen Na_2O ve K_2O değerleri düşük olduğu için, Seger yardımıyla artırılmaya çalışılmıştır. Bu değerlerin olabildiğince yüksek olması camsı faz miktarının artması ve özellikle su emmenin düşürülmesi açısından önem arz etmektedir.

Çizelge 3.5. Seger ile hesaplanan S ve P kompozisyonlarına ait oksit yüzdeleri – (% ağı.)

Oksit	S	P
SiO ₂	50,66	52,01
Al ₂ O ₃	15,73	16,13
Fe ₂ O ₃	13,68	13,67
TiO ₂	2,44	2,52
CaO	8,60	7,59
MgO	5,62	4,90
Na ₂ O	2,30	2,46
K ₂ O	0,88	0,70

S ve P kompozisyonlarının teorik olarak oksit oranları Seger ile hesaplanmıştır. Sinterleme miktarını arttıracak katkıların oranlarını belirlemek için Seger kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Özellikle camsı faz miktarını arttıran Na₂O ve K₂O oksitleri baz alınarak kompozisyonlar hesaplanmış ve katkılar iki başlangıç kompozisyonuna hesaplanan oranlarda katılmıştır.

Kompozisyon yüzde oranları, kodları ve kompozisyon oranları Çizelge 3.6. ve 3.7.'de verilmektedir. Bu çizelgelerde dikkat edilmesi gereken, sadece K içeren kompozisyonlarda Na₂O değeri baz alınarak hesaplama yapılmıştır. Diğer kompozisyonlarda K₂O miktarı önem arz etmektedir. İncelenen ürünlerin (K-feldispatları ~1mm'lik elek açıklığı bulunan elekten elenerek hazırlanan kompozisyonlara sahip) % 2–3 civarında olan K₂O yüzdeleri kompozisyonlara yapılan katkılar ile yakalanmaya çalışılmışsa da hazırlanan hiç bir karışımda % 2 değerine ulaşılammıştır. Bu durumun kompozisyonlarda yüksekçe bulunan ergitici özelliğe sahip Fe₂O₃ oksitleriyle iyileştirileceği öngörülmektedir.

Çizelge 3.6. S kompozisyonu ile karıştırılan AK1 Hammaddesi (A), Öztürk Pegmatit (Ö), Kızıldağlar Feldispat (K) ve Tozmaç Feldispat (T) katkılarına ait kodlandırma çizelgesi ve Seger ile hesaplanan katkı S kompozisyonlarının yüzde oksit değerleri. S kompozisyonu 500 µm altı, diğer katkılar 1 mm altı tane boyut dağılımındadır.

Hammadde	Yüzde Oranı (% ağı.)											
	90	85	80	90	85	80	90	85	80	90	85	80
S	90	85	80	90	85	80	90	85	80	90	85	80
A	10	15	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ö	-	-	-	10	15	20	-	-	-	-	-	-
K	-	-	-	-	-	-	10	15	20	-	-	-
T	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	15	20
Numune Kodu	SA1	SA2	SA3	SÖ1	SÖ2	SÖ3	SK1	SK2	SK3	ST1	ST2	ST3
SiO₂	53,14	54,30	55,44	53,48	54,79	56,10	52,88	53,89	54,89	53,62	54,99	56,35
Al₂O₃	15,38	15,42	15,45	15,50	15,59	15,69	15,75	15,97	16,19	15,27	15,25	15,22
Fe₂O₃	12,41	11,86	11,32	12,19	11,54	10,89	12,21	11,56	10,92	12,11	11,42	10,74
TiO₂	2,23	2,12	2,00	2,27	2,17	2,08	2,20	2,08	1,95	2,20	2,07	1,94
CaO	8,15	7,75	7,35	8,04	7,59	7,15	8,07	7,63	7,19	8,03	7,57	7,12
MgO	5,17	4,93	4,69	5,08	4,80	4,52	5,06	4,77	4,48	5,05	4,75	4,46
Na₂O	2,24	2,22	2,19	2,27	2,25	2,24	2,83	3,10	3,36	2,51	2,62	2,72
K₂O	1,22	1,36	1,50	1,13	1,22	1,31	0,96	0,97	0,98	1,18	1,30	1,41

Çizelge 3.7. P kompozisyonu ile karıştırılan AK1 Hammaddesi (A), Öztürk Pegmatit (Ö), Kızıldağlar Feldispat (K) ve Tozmaç Feldispat (T) katkılarına ait kodlandırma çizelgesi ve Seger ile hesaplanan katkı P kompozisyonlarının yüzde oksit değerleri. P kompozisyonu 500 µm altı, diğer katkılar 1 mm altı tane boyut dağılımındadır.

Hammadde	Yüzde Oranı (% ağı.)											
	90	85	80	90	85	80	90	85	80	90	85	80
P	90	85	80	90	85	80	90	85	80	90	85	80
A	10	15	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ö	-	-	-	10	15	20	-	-	-	-	-	-
K	-	-	-	-	-	-	10	15	20	-	-	-
T	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	15	20
Numune Kodu	PA1	PA2	PA3	PÖ1	PÖ2	PÖ3	PK1	PK2	PK3	PT1	PT2	PT3
SiO₂	54,14	55,20	56,27	54,46	55,68	56,89	53,87	54,80	55,72	54,59	55,87	62,76
Al₂O₃	16,12	16,11	16,10	16,23	16,27	16,32	16,47	16,64	16,81	16,00	15,93	17,60
Fe₂O₃	12,59	12,05	11,51	12,37	11,73	11,09	12,39	11,75	11,12	12,30	11,61	12,38
TiO₂	2,29	2,18	2,06	2,33	2,23	2,13	2,26	2,14	2,01	2,26	2,13	2,27
CaO	6,95	6,62	6,30	6,85	6,48	6,12	6,88	6,52	6,17	6,84	6,46	6,90
MgO	4,50	4,31	4,11	4,42	4,18	3,95	4,40	4,15	3,91	4,39	4,14	4,41
Na₂O	2,40	2,36	2,33	2,42	2,40	2,38	2,97	3,22	3,47	2,65	2,75	3,11
K₂O	1,00	1,14	1,29	0,90	1,00	1,11	0,74	0,76	0,78	0,96	1,08	1,29

S ve P kompozisyonları ve katkılar homojen bir şekilde naylon poşetlerde çalkalanarak karıştırılmışlar ve şekillendirme aşaması için hazır hale getirilmişlerdir.

3.3. Şekillendirme

Şekillendirme sürecinde pilot ölçekli üretime uygun reçetelerin belirlenmesi, pişirim sıcaklığı ve rejimi belirleyebilmek için kuru şekillendirme, pilot ölçekli üretim ve nihai ürün üretimi için ekstrüzyon yöntemiyle yarı-yaş şekillendirme yapılmıştır.

Pişirim denemelerinin yapılabilmesi için Gabrielli marka laboratuvar tipi pres ile 50 mm x 100 mm boyutunda tabletler basılmıştır.

500 µm'luk elekten elenerek hazırlanan kompozisyonlar % 4 nemlendirilerek 80 gr. toz kalıp boşluğuna doldurulmuştur. 120 bar basınç uygulanarak tablet haline getirilmiş olan kuru baskı tabletler Şekil 3.8.'de gösterilmiştir. 110°C'de sıfır nem değerine inene kadar kurutulmuşlardır.

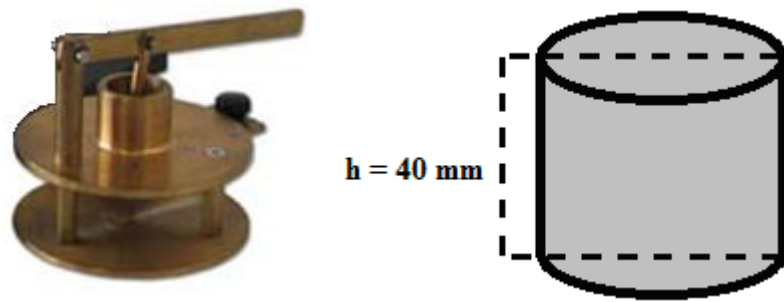


Şekil 3.8. Pres ile kuru şekillendirilmiş tabletler

Yarı-yaş şekillendirmenin en önemli parametreleri uygun yoğunlukta ve nem miktarında plastik masse hazırlayabilmek ve ekstrüder kullanılarak şekillendirmede şekillendirilen ürünün işlem gördükten sonra istenilen şeklini korumasıdır. Bu aşamada kullanılacak hammaddeler ve karışımlarının plastik davranışları çok önem arz etmektedir.

Plastiklik, şekillendirme için önemli bir faktördür. Hammaddenin ekstrüder içinde sıkışması ve deforme olmadan ekstrüderin verdiği şekli koruyabilmesi üretimin en önemli basamaklarından biridir. Bu yüzden hammaddelerin bireysel olarak istenilen plastikliğe sahip olmaları çok önemlidir. Bu plastiklik birçok yöntem ile tespit edilmektedir.

Pfefferkorn test yöntemi hammaddelerin sıkıştırılabilme özelliklerinden esinlenilerek plastiklik belirleme yöntemidir. Öğütülmüş hammaddelerin tümü 110°C’de son ağırlığa gelene kadar aralıklı zamanlarda tartılmış ve tamamen kurduklarından emin olunmuştur. Şekillendirilebilecek üç farklı nem değerinde yoğrulmuş ve Şekil 3.9.’da gösterildiği şekilde bir aparat yardımıyla el kuvveti ile boyu 40 mm olan silindirler farklı nem içeriklerinde hazırlanır. Şekil 3.10.’daki Pfefferkorn düzeneğine yerleştirilerek ani ezilmeye tabi tutulurlar.

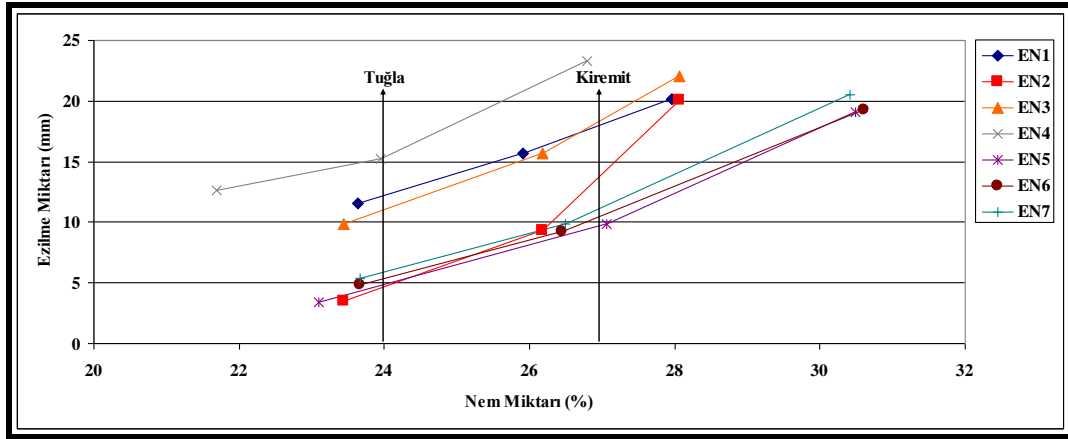


Şekil 3.9. Numune hazırlama düzeneği ve Pfefferkorn test numunesi (Anonim, 2015)



Şekil 3.10. Pfefferkorn test düzeneği (Anonim, 2015)

Numunenin ilk boyu, son boyu, nem içeren ağırlığı ve kuruduktan sonraki ağırlığı tespit edilir. Ezilme miktarına (İlk Boy-Son Boy) göre % nem içeriği grafiği çizilir. Şekil 3.11.'de bu grafik gösterilmektedir.

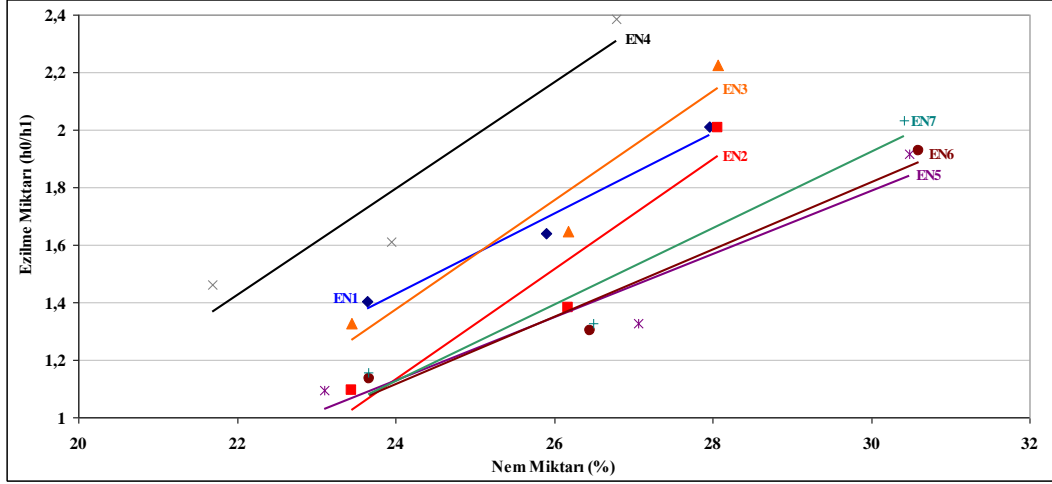


Şekil 3.11. Çalışmada kullanılan hammaddelerin Pfefferkorn plastiklik eğrileri

Tuğla ve kiremit sektöründe yapılan analizler için 24 mm ezilme oranına karşılık gelen tuğla nem miktarı % 24, kiremit nem miktarı ise % 27 olarak kabul edilmiştir. Ezilme miktarı ilk boydan son boy çıkarılarak hesaplandığı için referans ezilme değeri 16 mm olarak alınmıştır. Şekil 3.11.'de verilen grafiğe göre bütün hammaddeler tuğla üretimi için uygundur, sadece EN4 hammaddesi kiremit üretimine uygun olmayan plastiklik değerine sahiptir. Fakat yapılan karışımlar ve oluşturulan S ve P kompozisyonları hem tuğla, hem de kiremit üretimi için uygundurlar.

Benzer şekilde kullanılacak hammaddelerin şekillendirme rutubetleri de Pfefferkorn eğrileri ile hesaplanır. Eğrilere eğilim doğruları çizilerek bulunan denklemde “y” değerine 1,66 verilerek “x” değeri bulunur. 1,66 oranı “İlk Boy/Son Boy” oranıdır ve $40/24 = 1,66$ olduğunda tuğla üretimi için standart ezilme oranını vermektedir. 1,66 orta sert çamur, $40/30 = 1,33$ sert çamur ve $40/16 = 2,5$ değeri ise yumuşak çamur olarak kullanılmaktadırlar. Bulunan “x” değeri ilgili hammaddenin şekillendirme rutubet ihtiyacını vermektedir. Şekil 3.12.'de kullanılan hammaddelerin Pfefferkorn eğrileri ve teğet doğruları verilmiş ve Çizelge 3.8.'de % nem ihtiyacı hesaplanmıştır. Aynı zamanda yapılan

analizin güvenilirliğini gösteren korelasyon katsayısı R^2 0,90'nın üzerinde hesaplanmış olup, analizden elde edilen değerler tüm deneyler için yüksek güvenilirliktedir.



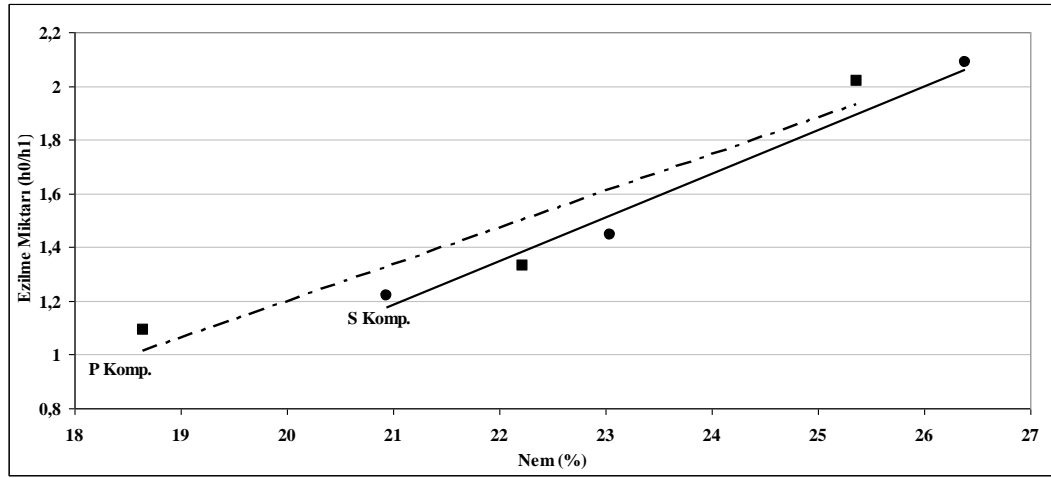
Şekil 3.12. Çalışmada kullanılan hammaddelerin Pfefferkorn eğrilerinin teğet doğruları

Hammaddelerin Pfefferkorn'a göre regresyon denklemleri ve korelasyon katsayıları ile şekillendirmede gerekli olan su miktarı belirlenerek Çizelge 3.8.'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Hammaddelerin regresyon ve korelasyon katsayıları

Kod	Formüller	% Nem İhtiyacı	R^2
EN1	$(y+1,9346)/0,1402$	25,64	0,98
EN2	$(y+3,4292)/0,1891$	26,91	0,90
EN3	$(y+3,1743)/0,1895$	25,51	0,93
EN4	$(y+2,6518)/0,1852$	23,28	0,91
EN5	$(y+1,5133)/0,1101$	28,82	0,92
EN6	$(y+1,6874)/0,1167$	28,68	0,96
EN7	$(y+2,0777)/0,1334$	28,02	0,94

Şekil 3.13.'de S ve P kompozisyonlarına yapılan Pfefferkorn testinde S kompozisyonunun % nem ihtiyacı 23,92 ve P kompozisyonunun % nem ihtiyacı 23,60 bulunmuştur. Ekstrüzyon için hazırlanan reçetelerin şekillendirmede % 23-24 su ilave edilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Tuğla ve kiremit üretiminde uygun plastiklikte şekillendirme için şekillendirme aşamasında % 23-25 nem aralığı kullanılmaktadır. Buna göre hazırlanan kompozisyonların ekstrüzyonla şekillendirmeye uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 3.13. S ve P kompozisyonuna ait Pfefferkorn eğrilerinin teğet doğruları

Yarı-yaş şekillendirme için ekstrüzyon yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan laboratuvar tipi ekstrüder Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği'nde bulunan vakumlu çamur ekstrüderi 15 KW'lık bir redüktör ile 1-15 devir aralığında çalışmaktadır (Şekil 3.14.). Ekstrüderin çıkışı 200x20 mm olan ağızlık bölümüne doğru eğimli olarak tasarlandığı için daha homojen bir ürün elde edilebilmektedir. Cihazın vakum haznesindeki maksimum okunan değer 600 mmHg olarak elde edilmiştir. 450 mmHg vakum değerinin daha altında yapılan şekillendirmelerde kalıptan çıkan ürünün şerit halinde devam etmediği ve koptuğu tespit edilmiştir. 450 mmHg altında vakum değerlerinde şekillendirme yapılamadığından dolayı çalışmalarda vakum değerleri 450 ve 600 mmHg olarak baz alınmıştır. Şekillendirmede yüksek vakum değeri 600 mmHg (~ % 80), en düşük vakum değeri 450 mmHg (~ % 60) olarak çalışılmıştır.



Şekil 3.14. Laboratuvar tipi ekstrüder

Bu çalışmada kullanılan ekstrüderin verimli kullanabilmesi için seçilen reçetelerin her biri en az 100 kg olarak hazırlanmıştır. Pratik olarak çamurun yoğunluğunun ve yaş mukavemetinin anlaşılabilmesi için çamur ekstrüder ağızlığından çıkarken rulo şeklinde üst üste kıvrılması uygun şekillendirmenin olduğunu göstermektedir. Kalıptan çıkan ürünler rulo şeklinde katlanabilme özelliğinde olduğu belirlenmiştir. Uygun nem ve plastiklik değerlerine sahip, iyi vakuma alınmış ve sonsuz vidanın oranları uygun olan ürünler rulo olarak çatlamadan ve kopmadan kıvrılabilmektedir. Çıkışta yapılan bu uygulamada çatlama ya da kopma gözlenmemiştir.

Ekstrüzyon yöntemi ile üretilecek olan denemeleri sınırlandırmak için hammadde stok durumları, S ve P kompozisyonlarının birbirinden farklı fiziksel özellik göstermemeleri, kuru tablet pişiriminden elde edilen su emme sonuçları, katkı eklenen kompozisyonların oksit yüzdeleri ve plastiklikleri göz önünde alınarak her biri 100 kg. miktarında, 1 standart ve 4 farklı reçete çamuru ekstrüder kullanılarak şekillendirilmiştir. Tüm bu bahsedilen benzerlik ve farklılıklar tezin “4. Bölüm-Bulgular” kısımlarında anlatılacaktır. Yarı-yaş şekillendirme yapılan reçeteler Çizelge 3.9.’da gösterilmiştir.

Çizelge 3.9. Ekstrüzyon (yarı-yaş şekillendirme) yöntemi için hazırlanan reçeteler.
S kompozisyonu 500 µm altı, diğer katkıları 1 mm altı tane boyut dağılımındadır.

Hammadde	Yüzde Oranı (% ağı.)				
	S	100	85	85	85
Ö	-	15	-	-	20
K	-	-	15	-	-
T	-	-	-	15	-
Numune Kodu	S	SÖ2	SK2	ST2	SÖ3

Ekstrüderin yarı-yaş ürün özelliklerine etkisini görebilmek için maksimum vakum değeri olan 600 mmHg = ~ % 80 ve düşük vakum değeri olan 450 mmHg = ~ % 60 değerlerinde şekillendirmeler yapılarak numuneler üretilmiştir.

Klasik üretimin en önemli aşaması yarı-yaş şekillendirme olarak bahsedilen ekstrüzyon yöntemiyle çamurun şekillendirilmesidir. Bu aşamada bazı önemli parametreler vardır.

İlk olarak bahsedilmesi gereken parametreler hammaddenin uygun nem ve plastikliğe sahip olması gerektiğidir. Ekstrüderin sonsuz vidasının, adaptörünün ve ağızlığının tasarımı ile ilgili parametreler, yarı-yaş ürünün özellikle yoğunluğuna bağlı özelliklerini etkilemektedir. Diğer yandan makine tasarımı ve makine kullanımı ile ilgili akışkanlar mekaniği hesaplamalarına tezde yer verilmemiştir.

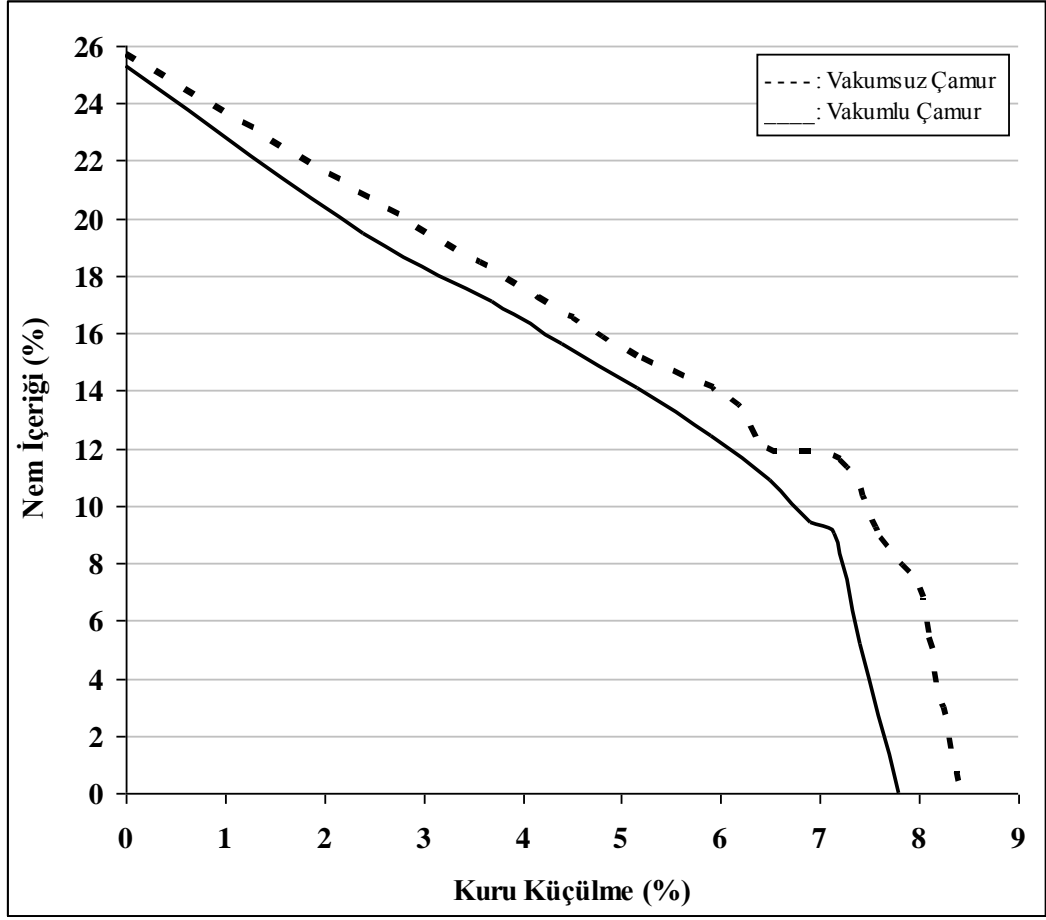
Yarı-yaş ürün üretiminde belki de en önemli parametre vakum değeridir. Vakum değeri yüzde cinsinden düşünülecek olunursa olabilecek en yüksek değer kullanılarak üretim yapılmaktadır. Tez kapsamında istenerek 450 mmHg vakum değerinde üretimler yapılmış ve etkisi incelenmiştir.

3.4. Kurutma

Kurutma işlemi, kuru baskı tabletler % 4 nem oranına sahip oldukları için öncelikle etüv sıcaklığı 80°C'ye, 5 saat sonra 110°C'ye ayarlanmış, 24 saatlik kurutma işleminden sonra pişirime hazır hale gelmişlerdir.

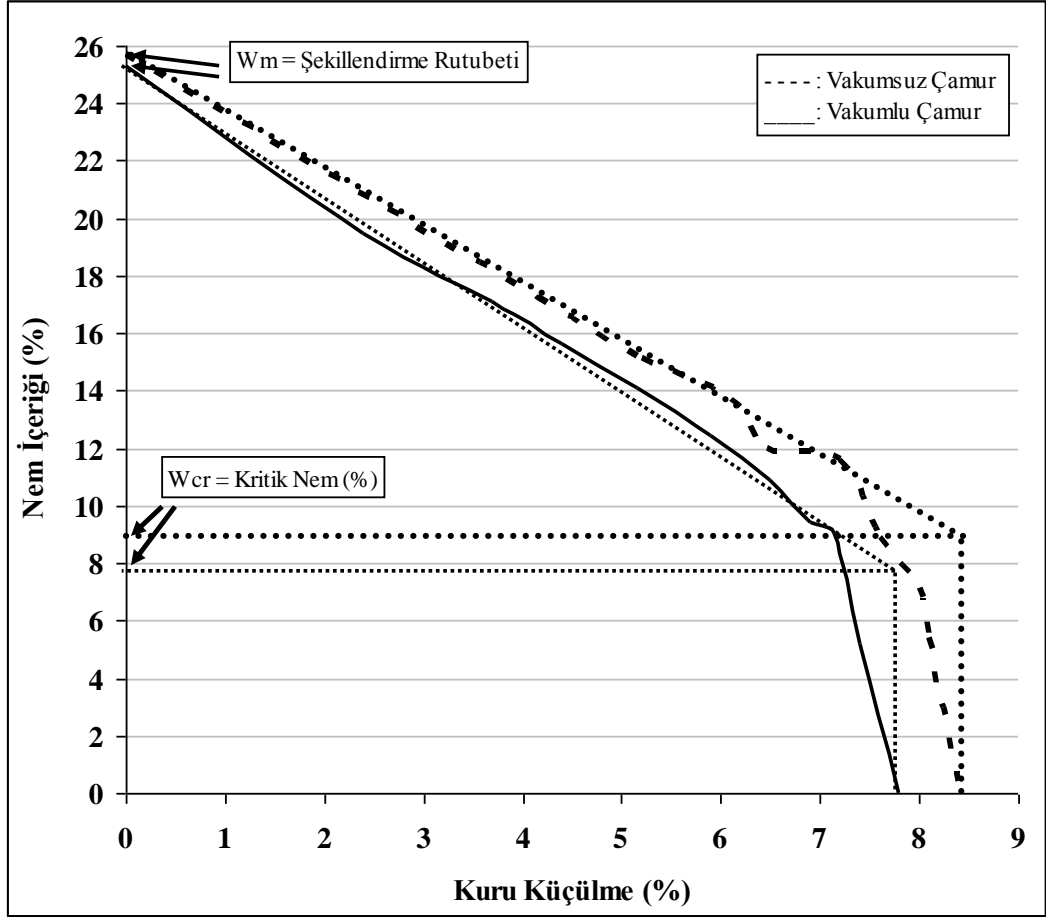
Yarı-yaş şekillendirilen ürünlerin Chijsky-Bigot Metodu kuruma davranışını görmek ve uygun kurutma ortamı ve süresini belirlemek için kolay bir yöntemdir (Atanasov, 2005).

Sabit zaman aralıklarında aynı anda ölçülen değerler, x-y grafiğine x eksenini % kuru küçülme ve y eksenini % nem içeriği olacak şekilde yerleştirilir. Numuneler oda koşullarında herhangi bir müdahale olmadan kurutulmuş ve sabit kuru küçülme değerine geldiklerinde 110°C'lik etüvde son değişmez kütleye gelene kadar kurutulmuşlardır. Şekil 3.15.'de S kompozisyonuna ait el ile şekillendirilen ve 600 mmHg vakum değeri ile şekillendirilen iki numunenin zamana bağlı olarak % nem içeriğine karşı kuru küçülme değerleri grafik haline getirilmiştir (Bigot eğrileri).



Şekil 3.15. Vakumsuz ve vakumlu S kompozisyonuna ait Bigot eğrileri

Bu eğrinin çizilmesinin ardından, Şekil 3.16.’da gösterildiği gibi eğrinin doğrusal bölümünden şekillendirme rutubetinden (W_m) başlayan bir doğru parçası çizilerek, son % kuru küçülme değerinden başlatılan doğru ile kesiştirilir. Bulunan nokta y eksenine dik bir doğru parçası ile y ekseninde karşılık gelen % nem içeriği değeri bulunur. Bu değer “doğrusal kuru küçülmenin bittiği kritik nem değeri (W_{cr})” olarak adlandırılır.



Şekil 3.16. Şekillendirme rutubeti ve kritik nemi gösteren Bigot eğrileri

Denklem (3.1) kullanılarak kuruma hassasiyeti hesaplanır.

W_m = Şekillendirme rutubeti (%)

W_{cr} = Kritik Nem (%)

k = Kuruma Hassasiyeti Katsayısı

$$k = (W_m - W_{cr}) / W_{cr} \quad (\text{Atanasov, 2005}) \quad (3.1)$$

Buradan bulunan “*k*” kuruma hassasiyeti katsayısı şöyle değerlendirilir;

$k < 1,2$ ise kurumaya karşı az hassasiyette,

$k = 1,2 - 1,8$ ise kurumaya karşı orta hassasiyette,

$k > 1,8$ ise kurumaya karşı aşırı hassasiyette olarak değerlendirilir

(Atanasov, 2005).

Eğriden yapılan hesaplamalar göre;

Vakumsuz çamur için:

$W_m = \text{Şekillendirme rutubeti (\%)} = 25,7$

$W_{cr} = \text{Kritik Nem (\%)} = 8,4$

$k_{\text{vakumsuz}} = (W_m - W_{cr}) / W_{cr} = (25,7 - 8,4) / 8,4 = 2,06$

Vakumlu çamur için:

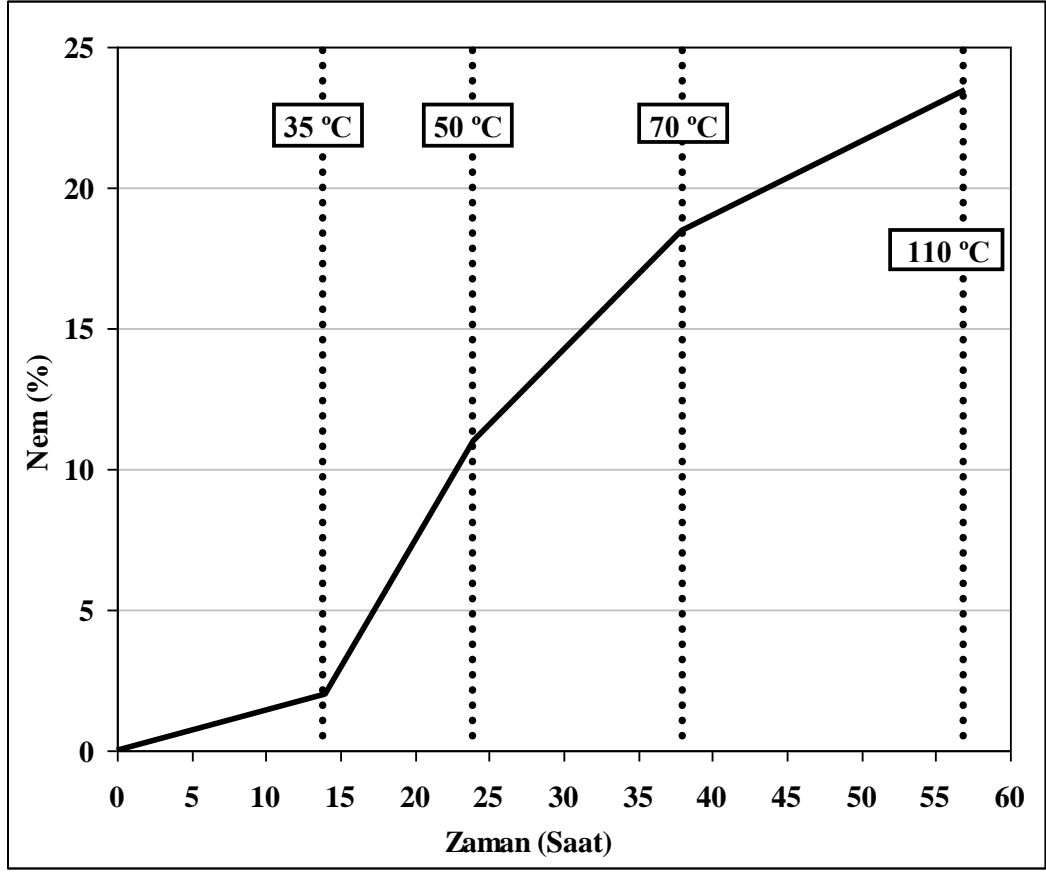
$W_m = \text{Şekillendirme rutubeti (\%)} = 25,3$

$W_{cr} = \text{Kritik Nem (\%)} = 7,8$

$k_{\text{vakumlu}} = (W_m - W_{cr}) / W_{cr} = (25,3 - 7,8) / 7,8 = 2,24$

k değerlerine bakıldığında, her iki numunenin de kurumaya karşı çok hassas oldukları ve kurutma sıcaklık ve rejim denemelerinde hassas davranılması gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Tüm reçeteler için kontrollü kurutma ortamında çatlaksız ve deformasyonsuz kurutma sağlayabilmek için toplamda 57 saat süren etüv kurutması gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.17.’de ortalama kurutma davranışı gösterilmektedir. Numuneler etüvde 35°C ortamda kurumaya başlamışlardır. 14 saat sonra etüv 50°C’ye, 10 saat sonra 70°C’ye ve son olarak da 14 saat sonra 110°C’ye çıkartılan etüv, toplam 57 saatte numuneleri değişmez nem oranına (% 0 rutubet) getirmiştir. Kurutma kaynaklı sorunların hiç biri bu rejimde yaşanmamış ve numuneler deformasyonsuz kurutulmuştur.



Şekil 3.17. Sıcaklık arttırımı ve ortalama kurutma davranışı

3.5. Pişirme

Pişirim sürecine geçildiğinde ısıl analizler önem arz etmektedir. Termogravimetrik analiz (TG) ile sıcaklık etkisiyle meydana gelen kütle kayıplarını veya kazançlarını, diferansiyel ısıl analiz (DTA) ile de meydana gelen endotermik ve egzotermik reaksiyonlar tespit edilmiştir. Isıl analizler Netzsch STA 409 PC/PG marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

DTA eğrilerinden tespit edilen reaksiyon noktaları pişirim rejiminin belirlenmesinde kullanılmıştır. Bu reaksiyon sıcaklıklarının belirlenmesi sayesinde reaksiyon sıcaklık nokta ve aralıklarında rejimin yavaşlatılması veya hızlandırılması gerekliliği önceden tahmin edilebilmektedir.

Seramik bünyelerin pişme periyodu esnasında, sinterlenme davranışlarının incelenmesi ve dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi mümkündür. DTA ile sadece endo ve ekzo reaksiyonlar belirlenebilmekte, ancak genişleme ve

büzülmeler görülmektedir. Bu nedenle genleşmelerin ve büzülmelerin belirlenebilmesi için dilatometrik analiz yapılması gerekmektedir. Aynı zamanda ısı mikroskobu olarak da kullanılabilen optik dilatometre cihazı ile frit, sır ve cam seramiklerde dahil olmak üzere her türlü seramik bünyenin ısıl davranışları incelenebilmektedir. Optik dilatometre boyut değişimlerini takip ederek sinterlenme hakkında bilgi vermektedir. Tüm dilatometre analizleri Misura marka 3.32 ODHT-HSM 1600/80 model bir cihaz ile yapılmıştır.

Numune alümina plaka üzerine dik bir şekilde konularak dilatometrenin fırınının içerisine yerleştirilir. İkiz kamera kullanılarak boyuttaki değişimi gözleyen optik dilatometre (temassız çalışan) için numunenin alt ve üst sınırları belirlenir. Pişirim rejimi seçilerek analiz yapılır. Optik dilatometre zamana ve/veya sıcaklığa bağlı boyut değişimlerini tespit ederek grafik halinde veriye çevrilir.

Kuru şekillendirme yapılan tabletlerin pişirimleri sadece reçetelerin su emme değerlerini ve uygun yarı-yaş şekillendirme reçetesi belirlemede kullanılmıştır. Amaç yarı-yaş şekillendirme yapılacak olan reçetelerin sayısını düşürmek ve üretim imkanları göz önünde tutularak en uygun olanlarını şekillendirmektir.

Pişirimler için Reta marka kutu tipi fırın kullanılmıştır. Şekil 3.18.'de numune tabletleri aralarına konulan refrakter parçalar yardımıyla istiflenmiştir. Bu istif tabletlerin belirli bir düzende pişirimine yardım eder. Bu tipteki pişirimlerdeki temel sorun duvarlardan yapılan ısıtmanın sıcaklık gradyanı oluşturup, içerisine konulan numunelerde heterojen pişirim gözlenmesine yol açmasıdır. Pişirimlerde tepe sıcaklığına 200°C/saat'lik bir ısıtma hızıyla çıkılmıştır. Pişirimler 1000–1050–1100°C tepe sıcaklıklarında yapılmıştır.

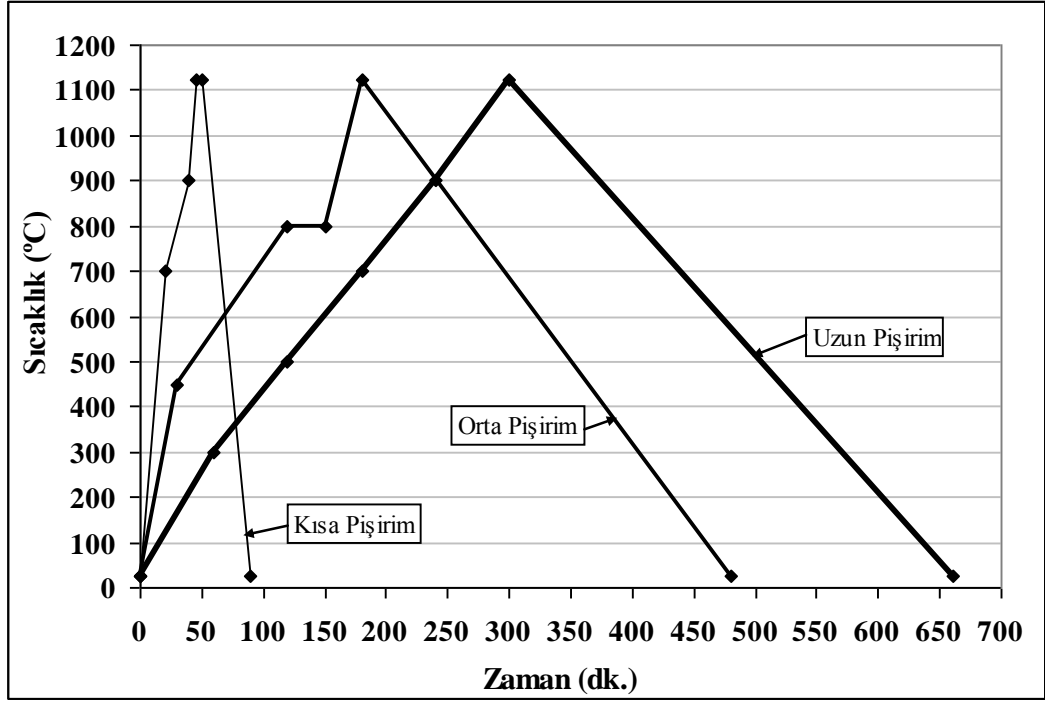


Şekil 3.18. Fırın içerisine istiflenmiş tabletler

Bu pişirimler, geleneksel terracotta ürünleri için uygulanan laboratuvar pişirim rejimidir ve bu pişirimin 6 saat sürmesiyle “yavaş” pişirim olarak adlandırılmaktadır.

Kuru şekillendirilen reçetelerde hammadde, pişirme sıcaklığı ve pişirme sürelerinin tespiti yapılarak reçete ve süreç optimizasyonu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yarı-yaş şekillendirme tekniği ile örneklerin şekillendirmeye bağlı özelliklerindeki değişimlerin incelenmesi yapılmıştır.

Yarı-yaş şekillendirilmesi yapılan numune pişirimleri için 4 farklı fırın ve 4 farklı rejim kullanılmıştır. Şekil 3.19.’da fırın ve fırın rejimleri verilmiştir. “Kısa Pişirim” olarak adlandırılan pişirim 1125°C tepe sıcaklığında toplam 90 dk. sürede Nabertherm Hızlı Pişirim Fırını’nda yapılmıştır. “Orta Pişirim” olarak adlandırılan pişirim 1125°C tepe sıcaklığında, tepe sıcaklığına kadar 3 saat sürede Protherm Box Tipi Fırın’da yapılmıştır. “Uzun Pişirim” olarak adlandırılan pişirim 1125°C tepe sıcaklığında, tepe sıcaklığına kadar 6 saat sürede Reta marka kutu tipi fırınında yapılmıştır. “Tünel Fırın” pişirimi, Endel A. Ş. Kiremit İşletmesi’nin (Kılıçoğlu) Tünel Fırın’ında 920°C’de toplam pişirim süresi ortalama 48 saatte yapılmıştır.



Şekil 3.19. Yarı-yaş şekillendirilen örneklerin pişirimlerinde kullanılan üç fırın rejimi

3.6. Uygulanan Testler

Çalışmada hazırlanan numunelere mineralojik ve faz analizi, mikroyapı karakterizasyonu, kuru küçülme, pişme küçülmesi, toplam küçülme, su emme, porozite, pişmiş mukavemet ve renk ölçümü testleri uygulanmıştır.

3.6.1. Mineralojik ve faz analizi

Hammaddeler ve pişmiş bünyelerin mineral içerikleri ve kristal fazlarının analizinde X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi kullanılmıştır. Cihaz tarafından gönderilen ışınlar malzemelerdeki kristaller tarafından kırılırlar. Bragg kanununa göre kırınım açıları belirlenerek mineraller ve fazlar belirlenebilir. Hesaplamalar Denklem (3.2)'ye göre yapılır.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.2)$$

Burada;

n = Katsayı

λ = X-ışınları dalga boyu

d = Kristal düzlemleri arasındaki mesafe

θ = Difraksiyon açısı olarak verilmektedir.

Numuneler 63 μm altına öğütülerek toz haline getirilmiş ve Rigaku Rint 2000-H serisi bir XRD cihazında 2°/dk. hızında $2\theta = 5^\circ - 70^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.6.2. Mikroyapısal karakterizasyon

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri için kuru ve pişmiş olarak farklı numune hazırlama teknikleri kullanılmıştır. Kuru numuneler kırılarak, pişmiş numuneler kesilerek küçük parçalara ayrılmış ve pişmiş numuneler çeşitli gritlerdeki parlatma disklerinde parlatılmışlardır. Ayrıca bazı pişmiş numuneler kalıba alınıp Struers Tegradozer marka parlatma cihazında uygun diskler kullanılarak parlatılmışlardır. Elektriksel iletkenlik sağlamak amacıyla Sputter Coater marka kaplama cihazı ile Au-Pd alaşımı ile kaplama işleminin ardından Zeiss Supra 50 VP ve Zeiss Evo 50 EP taramalı elektron mikroskoplarında incelenerek atomik kontrastın olduğu geri saçınımlı elektron (BS) görüntüleri ve topografya gösteren ikincil elektron (SE) görüntüleri alınmıştır. Elektron mikroskoplarına bağlı olan enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi EDX dedektörleri ile bünyelerin nokta ve alan kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.6.3. Kuru küçülme ve toplam küçülme

Kuru küçülme ürünün istenilen boyutlarda olabilmesi için ilk aşamadır. Seramik malzemelerde kurutma sırasında suyun uzaklaşması ile taneler birbirine yaklaşır ve bünye küçülür. Küçülme genellikle doğrusal ve yüzde cinsinden ifade edilir. Farklı boyutlarda kuru küçülme ölçülebilir. Boyut ölçülebilmesi için yarıyaş ürün üzerine uzunluğu belirli izler bırakabilen logolar basılır. Aynı prensipler toplam küçülme için de geçerlidir. Denklem (3.3) ve (3.4)'e göre hesaplamalar şu şekildedir.

Kuru Küçülme:

$$\% S_{\zeta} = [(L_i - L_k) / L_i] * 100 \quad (3.3)$$

S_{ζ} = % Kuru küçülme

L_i = Numunenin üzerine basılan logonun uzunluğu (mm)

L_k = Numunenin üzerine basılan logonun kuruma gerçekleştiikten sonraki uzunluğu (mm)

Toplam Küçülme:

$$\% S_t = [(L_i - L_p) / L_i] * 100 \quad (3.4)$$

S_t = % Toplam küçülme

L_i = Numunenin üzerine basılan logonun uzunluğu (mm)

L_k = Numunenin üzerine basılan logonun pişirim gerçekleştiikten sonraki uzunluğu (mm)

3.6.4. Su emme testi

Su emme analizi tuğla kiremit sektöründe kullanılan TS EN ISO 10545-3 standardı kullanılarak yapılmıştır. Farklı pişirim sıcaklıkları, zamanları ve farklı kompozisyonlar kullanılarak hazırlanan tabletler sinterlemenin ardından nemsiz son kütleye gelinceye kadar etüvde tutulmuş, oda sıcaklığına soğuduklarında suya daldırılmış, 2 saat suda bekledikten sonra 5 saat kaynatılmış ve ardından oda sıcaklığına ininceye kadar beklenmiştir. Oda sıcaklığına soğuyan tabletler güderi ile kurulanıp tartılmış ve su emmiş ağırlıkları alınmıştır. % su emme değerleri Denklem (3.5) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su Emme} = [(\text{Son Ağırlık} - \text{İlk Ağırlık}) / \text{İlk Ağırlık}] * 100 \quad (3.5)$$

Bu test yöntemi numunelerdeki göreceli açık gözenek miktarını hesaplamak için kullanılır. Kaynayan su gözeneklere nüfuz eder ve numune

ağırlığını arttırır. Su emmiş numuneler tartıldığındaki ağırlık artışı yoğunlaşmanın derecesi hakkında bilgi vermektedir.

3.6.5. Açık gözeneklilik ve bulk yoğunluk ölçümü

Açık gözeneklilik ve bulk yoğunluk ölçümünde, bütün numunelerden kesilen parçalar etüvde kurutulur ve tartımı alınır. 5 saat su içerisinde kaynamaya tabii tutulur ve yine su içerisinde oda sıcaklığına soğumaları beklenir. Archimedes prensibine göre ölçüm yapılır. Hassas tartı ile su içerisinde (askıda) tamamen gömülmüş bir şekilde tartılır. Numuneler sudan çıkartılır ve bekletilmeden ıslak güderi bez ile yüzeyleri silinir ve tartılır. Açık gözeneklilik ve bulk yoğunluk Denklem (3.6) ve (3.7) kullanılarak hesaplanır.

$$P = [(m_3 - m_1) / (m_3 - m_2)] * 100 \quad (3.6)$$

$$B_y = [m_1 / (m_3 - m_2)] * \rho_{su} \quad (3.7)$$

P = Açık gözeneklilik (%)

B_y = Bulk yoğunluk

m₁ = Numunenin kuru ağırlığı (g)

m₂ = Su emmiş deney numunesinin su içindeki (askıda) ağırlığı (g)

m₃ = Su emmiş numunenin ağırlığı (g)

ρ_{su} = Suyun özgül ağırlığı

3.6.6. Eğilme ve kırılma dayanımı tayini

Pişirilen numunelerin kırılma mukavemetleri Gabrielli CR5 marka cihazda üç noktalı eğme deneyin ile tespit edilmiştir. Numuneler iki alt mesnet üzerine kenarlarda eşit pay kalacak şekilde yerleştirilmiş ve tek üst mesnet ile yük uygulanmıştır. Mesnedin uygulamış olduğu kuvvet (P) tespit edilmiştir. Kırılma mukavemeti, Denklem (3.8)'de değerler yerine konularak hesaplanmıştır.

$$\sigma = [(3PL) / (2bd^2)] \quad (3.8)$$

σ = Kırılma mukavemeti (N/mm²)

P = Kırılma kuvveti (N)

L = Mesnetler arası mesafe (mm)

b = Numunenin kırılan yüzeyinin uzunluğu (mm)

d = Numunenin kırılan bölgesinin kalınlığı (mm)

3.6.7. Sırsız karolarda derin aşınma dayanımı tayini

TS EN ISO 10545-6 standardına göre yapılan bu test numunelerin aşınma dayanımının tespiti için kullanılır. Numuneler temiz ve kuru olmalıdır. Test numuneleri dönen diske teğet olacak şekilde cihaza yerleştirilir. Döner diskin sürtünme alanına aşındırıcı malzeme düzenli olarak beslenir. Numune üzerinde oluşan oluğun boyutları kaydedilir. Derin aşınma dayanımı, aşındırılarak uzaklaştırılan madde hacmi V olarak mm³ cinsinden ifade edilir ve oluğun giriş boyu uzunluğu L kullanılarak Denklem (3.9) ile hesaplanır.

$$\sigma = [(\tau\alpha/180) - \sin\omega] [(hd^2)/8] \sin(0,5 \omega) = L/d \quad (3.9)$$

ω = Döner disk merkezinin giriş ile yaptığı açı (°)

h = Döner diskin kalınlığı (mm)

d = Döner diskin çapı (mm)

L = Oluğun giriş boyu (mm)

V = Oluğun hacmi (mm³)

3.6.8. Isıl şoka dayanıklılık tayini

TS EN ISO 10545-9 standardına göre yapılan bu test seramik kaplama malzemelerinin ısı şokuna dayanıklılık tayini test metodudur. Test edilecek numuneler göz ile kontrol edilerek kusursuz olanları kullanılır. Su emme oranı % 10' un üzerinde olan numuneler için 15±5°C'deki soğuk su banyosu üzerindeki alüminyum taneciklerle temasta olacak şekilde yerleştirilirler. 5 dk. düşük sıcaklıkta tutulan numuneler hemen 145±5°C'deki etüve konularak sabit sıcaklığa gelene kadar tutulurlar. Daha sonra numuneler hemen tekrar düşük sıcaklık şartlarına geri getirilirler. Bu işlem 10 kez tekrarlanır. Ardından göz ile kusur

incelemesi yapılır. Gerekli görüldüğü takdirde metilen mavisi çözeltisi ile boyanarak kusurlar belirgin hale getirilebilir.

3.6.9. Lekelenmeye dayanıklılık tayini

TS EN ISO 10545-14 standardına göre yapılan bu testte numune yüzeylerine tam daire oluşturacak şekilde standartta belirtilen çeşitli renklendirici ve leke bırakan kimyasallar uygulanır. 24 saat bekletildikten sonra temizleme işlemleri uygulanır. Uygulanan her işlemin arasında numuneler $110\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde kurutulurlar. İyi ışıklandırılmış ortamda göz ile leke kontrolü yapılır.

3.6.10. Küçük renk farklılıkları tayini

TS EN ISO 10545-16 standardına göre yapılan bu testte kırmızı pişmiş bünyelerin renklerini tayin etmek için Minolta CR 300 Colormeter marka renk ölçüm cihazı kullanılmıştır. Cihaz renkleri L^* , a^* ve b^* değerlerini ölçerek tanımlar. Burada L beyazlık, $+a$ kırmızılık, $-a$ yeşillik, $+b$ sarılık, $-b$ mavilik değerlerini vermektedir. İstenildiği takdirde, karşılaştırma yapılabilmesi için ΔE_{CMC} hesaplaması da yapılabilir.

4. BULGULAR

Şekillendirme, kurutma ve pişirim aşamalarındaki parametrelerin irdelenmesi ve çıktılarının değerlendirilebilmesi için pişirimin ardından ürünlere fiziko-mekanik testler, faz analizi ve mikroyapısal analizler yapılarak özellikleri belirlenmiştir. Ardından diğer ürünlerle karşılaştırma aşamasına geçilmiş ve elde edilen veriler karşılaştırılmıştır. Ürünlerden elde edilen bulgular sonuç ve tartışma bölümünde kullanılmıştır.

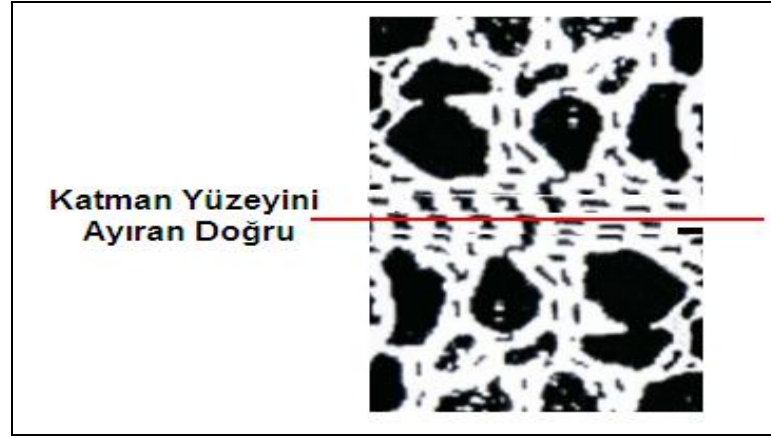
4.1. Şekillendirmede Ürün Kalitesini Etkileyen Parametreler

Ekstrüzyonda çamurun sonsuz vidanın yüzeyine sürtünmesi ile katman oluşumu arasındaki ilişki incelenmiştir. Katman oluşumunu tetikleyen önemli bir parametre ekstrüderin içerisinde çamurun sonsuz vidanın yüzeyine sürtünmesidir. Sürtünme sırasında hammaddenin içerisinde bulunan kil mineralleri sürtünme nedeniyle yönlenip bir kayma düzlemi oluştururlar. Bu düzlem vidanın yapısı gereği hammaddenin içerisinde birden fazla kayma düzlemi olarak devam eder. Özellikle vidanın son kısmından sonra adaptöre giren ve sıkışan çamurun içerisinde ağızlıktan çıktıktan sonra gözle görünmeyen fakat kırıldığında fark edilen katman yüzeylerini oluştururlar. Bu katman yüzeyleri Şekil 4.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Yaş ürün içerisindeki katman yüzeyleri

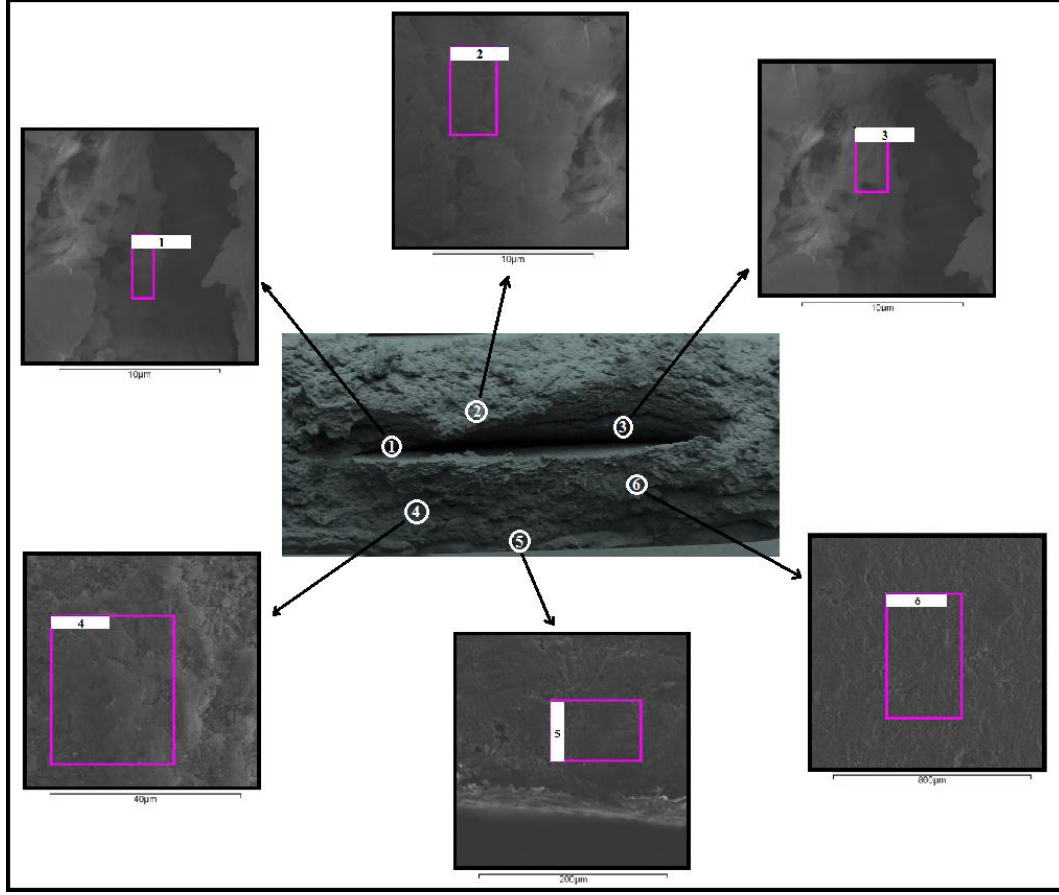
Şekil 4.2.'de şematik olarak katman yüzeyi gösterilmektedir. Vida ile sürtünen çamur daha ince kil tabakalarını metale doğru yönlendirmiş ve bu bölgenin farklı olmasına neden olmuştur. İki yüzeyi birbirinden ayıran üçüncü bir yüzeyin oluşması, çamur yırtılmalarını ortaya çıkarmaktadır. Bu katmanlar adaptöre doğru ilerledikçe sıkışmakta, fakat ortada oluşan üçüncü yüzey nedeni ile birbirleriyle birleşmemektedirler. Çamur katmanlarının bağdaşamaması bir kayma düzlemi oluşturur denilebilir. Sıkışmanın da etkisiyle bu düzlemler daha fazla basma kuvveti altına girerler ve etkiye tepki unsuruyla ağızlıktan çıkarken birbirlerine itme kuvveti uygularlar ya da ara katmanda kalan çok az miktar hava bu katmanların ayrılmasına neden olur varsayımında bulunulabilir.



Şekil 4.2. Çamur kayma düzlemi

Katmanın, vida-çamur sürtünmesinden oluştuğunu kanıtlayabilmek için katmanlı ve katmansız bölgelere SEM incelemesi ve EDX analizleri yapılmıştır. Mikroyapı görüntüleri Şekil 4.3.'de ve EDX analiz sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Mikroyapı görüntüleri ve alansal EDX analizleri;

- i. Numunenin katman yüzeyinden (Alan 1),
- ii. Numunenin katman yüzeyine yakın kusursuz iç kısmından (Alan 2),
- iii. Numunenin daha derinde bulunan katman yüzeyinden (Alan 3),
- iv. Numunenin katman olmayan (kusursuz) bölgesinden (Alan 4),
- v. Numunenin yüzeye yakın kusursuz bölümünden (Alan 5),
- vi. Numunenin katman olmayan (kusursuz) bölgesinden (Alan 6) alınmışlardır.



Şekil 4.3. Katman kusuru bulunan numunenin çeşitli alanlarına uygulanan mikroyapı analizi

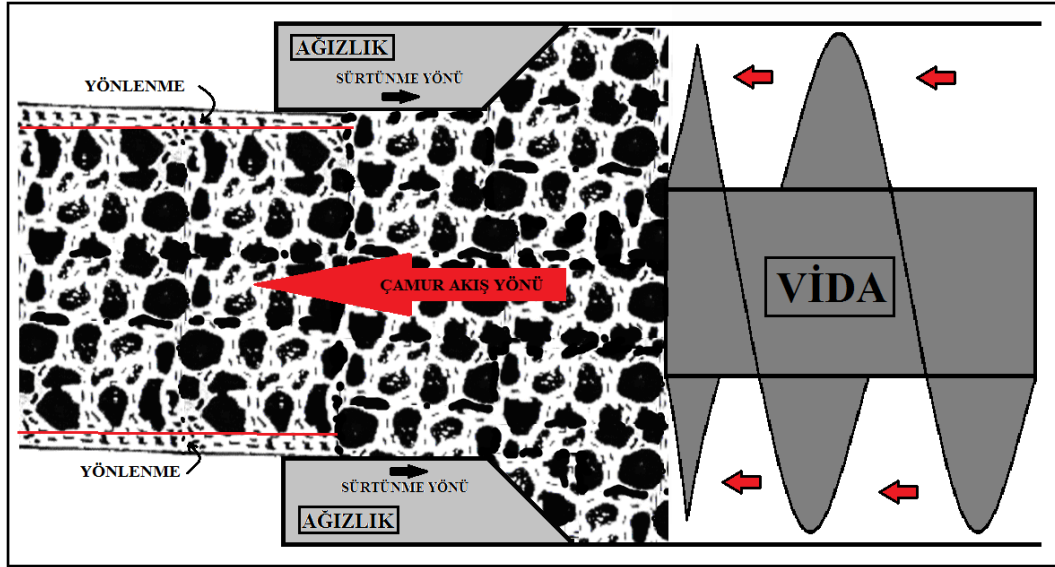
Çizelge 4.1. EDX analiz sonuçları

		Oksit (% ağı.)					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂
Analiz Alanı	1	35,18	7,77	38,01	8,08	4,38	6,59
	2	47,24	8,19	16,50	20,10	7,97	-
	3	31,34	8,84	44,46	11,99	3,37	6,59
	4	54,80	16,38	13,89	4,28	7,50	1,74
	5	57,37	14,78	14,56	4,54	7,27	-
	6	50,52	15,83	15,13	6,30	6,31	3,16

Katman yüzeylerinden (Alan 1 ve Alan 3) alınan EDX ölçümleri katmansız bölgelerden alınan (Alan 2, Alan 4, Alan 5 ve Alan 6) ölçümlerle karşılaştırıldığında 2 katından daha yüksek olduğu, titanyum ile kirlendiği ve sert taneler olan serbest kuvarslardan gelen SiO₂ değerlerinin de azaldığı tespit edilmiştir. Böylelikle çamur-vida sürtünmesi sonrasında yeni iki yüzey oluştuğu ve bu iki yüzeyin birleşmemesi nedeniyle katman oluştuğu kanıtlanmıştır. Aynı zamanda düşük vakum ortamında bu iki yüzeyin arasında oluşan üçüncü yüzeyin ise yüzeyleri birbirinden ayırarak gözle görünür ve zararlı büyüklükte katman kusurları oluşturduğu ortaya konmuştur. Sonuç olarak, katman oluşumu çamur ile sonsuz vidanın sürtünmesinden oluşan kil yönlenmesidir.

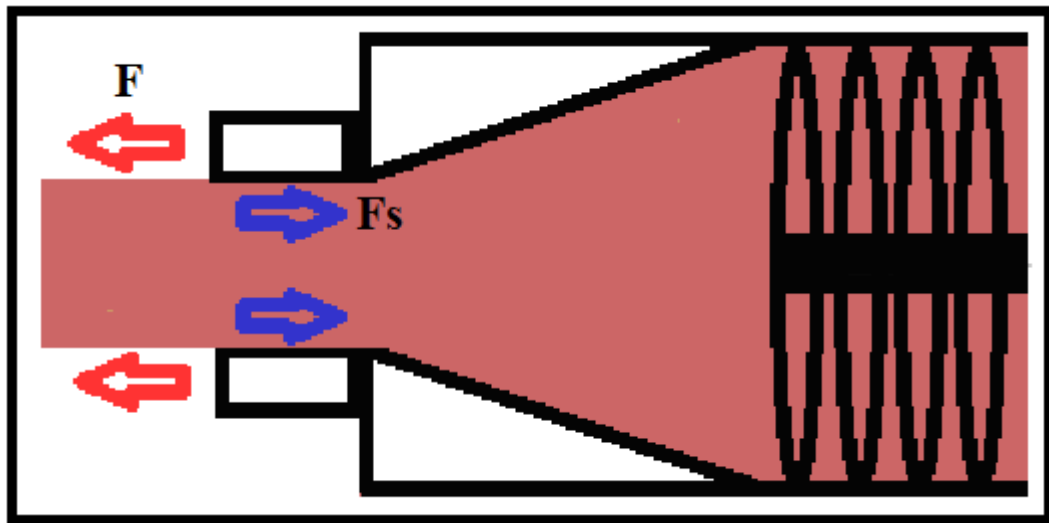
Yapılan çalışmada tespit edilen çamur yönlenmesinin optimize edilebilmesi için işletme ekstrüderlerinin sonsuz vidaları aşınmaya karşı dirençli, sert ve pürüzsüz metal kaplama ile kaplanmıştır. Yapılan bu metal kaplama sayesinde hem sonsuz vidanın kullanım ömrü üç kat artmış, hem de uygun vakum ortamında katman oluşumu engellenmiştir. Böylelikle yarı ürünün katman kaynaklı kurutmadaki ve pişirimdeki deformasyonu önlenmiştir.

Ekstrüzyon ile üretilen ürünlerin yüzeylerinin pürüzsüz olması vida-çamur sürtünmesine benzer bir mekanizmanın devreye girerek yaş ürünün yüzeyinde killerin yönlenmesi ve daha ince taneli ve yoğun bir bünyenin bir sonucudur. Şekil 4.4.'de vidanın dönüş yönüyle aynı yönde hareket etmekte olan çamur akış yönü, çamur akış yönüne ters yönde olan sürtünme yönü ve ağızlıktan çıkarken yönlenme nedeniyle meydana gelen kilce zengin çamur yüzeyi (pürüzsüz yüzey) gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Yaş şekillendirme ve pürüzsüz yüzey oluşumu

Yüzeyde oluşan bölge kilce zengindir ve sürtünmenin uyguladığı kuvvet sayesinde plastik olmayan sert taneler yüzeyden içeriye doğru hareket ederek daha çok kil tanesinin yüzeyde yönlendirilmesine mahal vermektedirler. Şekil 4.5.'de ekstrüderin ağızlığındaki çamur akış kuvveti F ve ağızlık yüzeyi ile çamur arasındaki F_s sürtünme kuvveti gösterilmektedir. Çamurun ilerleyebilmesi ve ağızlıktan çıkabilmesi için F kuvvetinin F_s kuvvetinden büyük olduğu Denklem (4.1) ve (4.2)'de sürtünme kuvveti eşitliği gösterilmektedir.

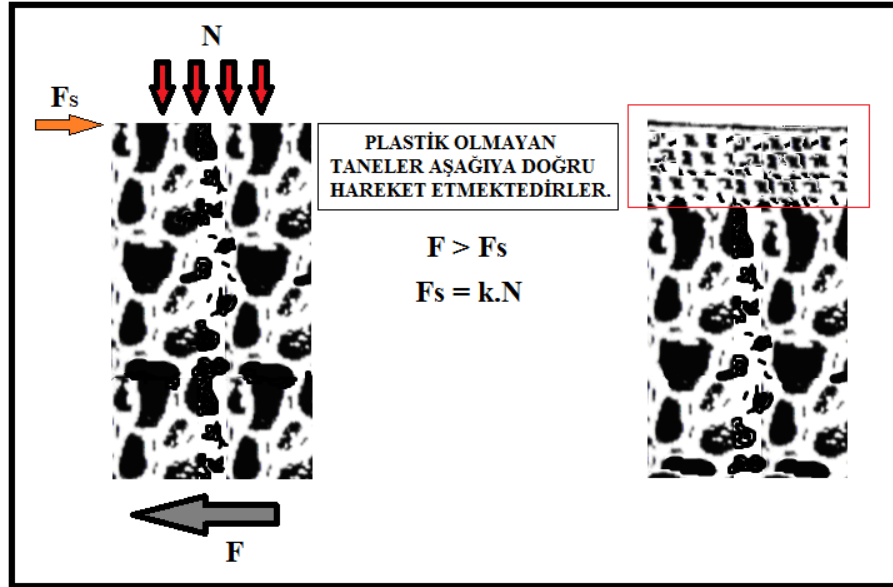


Şekil 4.5. Ekstrüderin ağızlığındaki sürtünmenin gösterimi

$$F > F_s \quad (4.1)$$

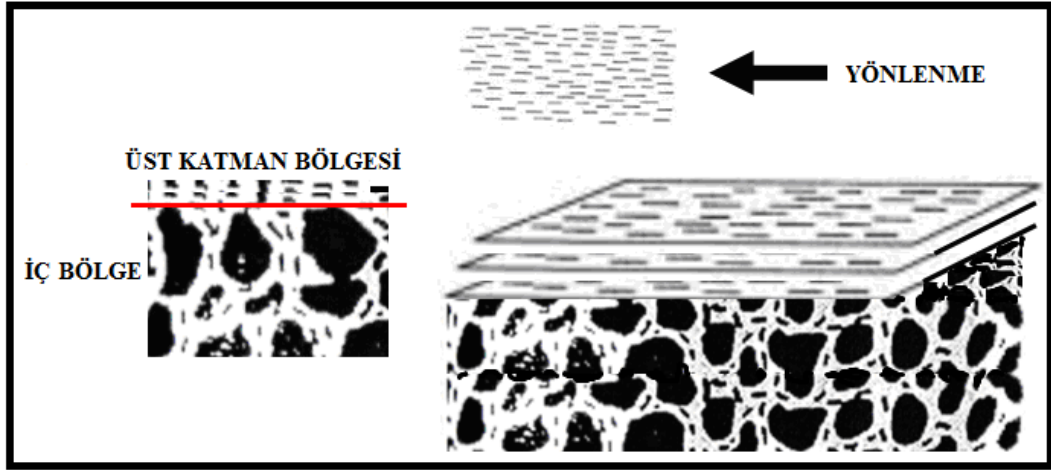
$$F_s = k.N \quad (4.2)$$

Şekil 4.6.'da ağızlık ile çamur yüzeyi arasında oluşan sürtünme kuvveti F_s , ağızlığın çamura uyguladığı ve plastik olmayan taneleri içeriye iten ve yönlenmeye neden olan kuvvet N , ağızlık ile çamur arasındaki sürtünme katsayısı k ve çamura vida tarafından uygulanan F kuvveti gösterilmektedir.



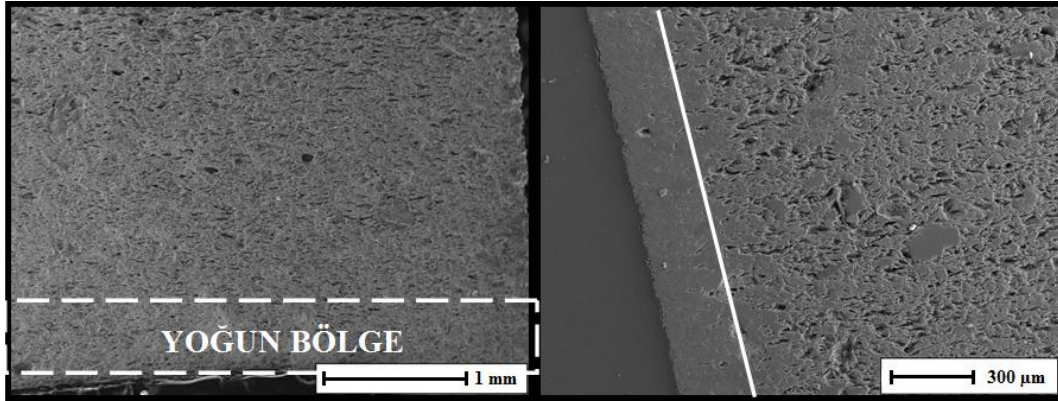
Şekil 4.6. Plastik olmayan tanelerin aşağıya hareketi ve killerin yüzeydeki yönlenmeleri

Şekil 4.7.'de pürüzsüz yüzey (üst katman bölgesi) oluşumu temsili olarak gösterilmiştir. Yüzeyin pürüzsüzlüğünü sağlayan bu mekanizma, eş eksenli plastik olmayan tanelerden çok plaka şeklinde olan kil tanelerinin ağızlık yüzeyinin uyguladığı N kuvveti ile hareket edip akış yönüne paralel bir halde yönlenmeleri sayesinde.



Şekil 4.7. Yüzey katman bölgesi gösterimi [Temsili] (sol) ve pürüzsüzlüğü sağlayan yönlendirilmiş kil plakaları [Temsili] (sağ)

Şekil 4.8.'de sürtünme sonucunda oluşan yüzey, SEM fotoğraflarında gösterilmektedir.

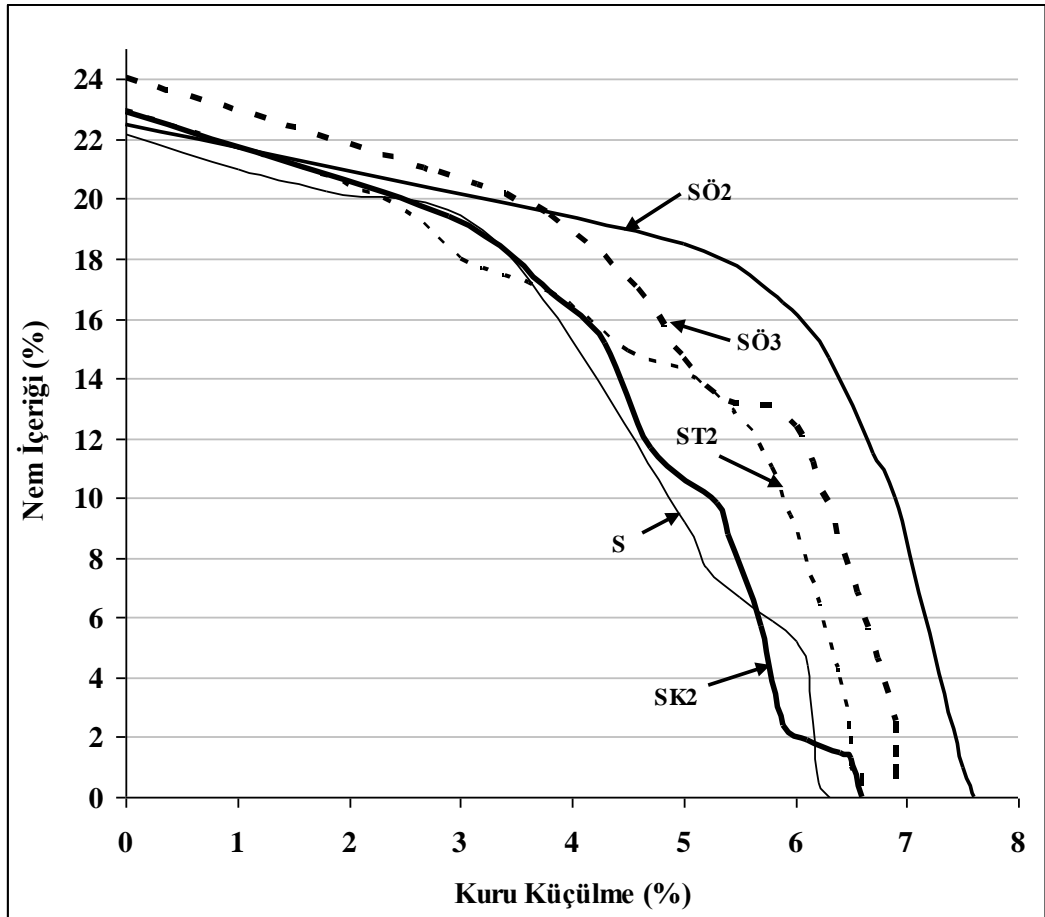


Şekil 4.8. Killerin yönlendirmesi yüzünden oluşmuş yoğun bölgenin mikroyapı görüntüsü

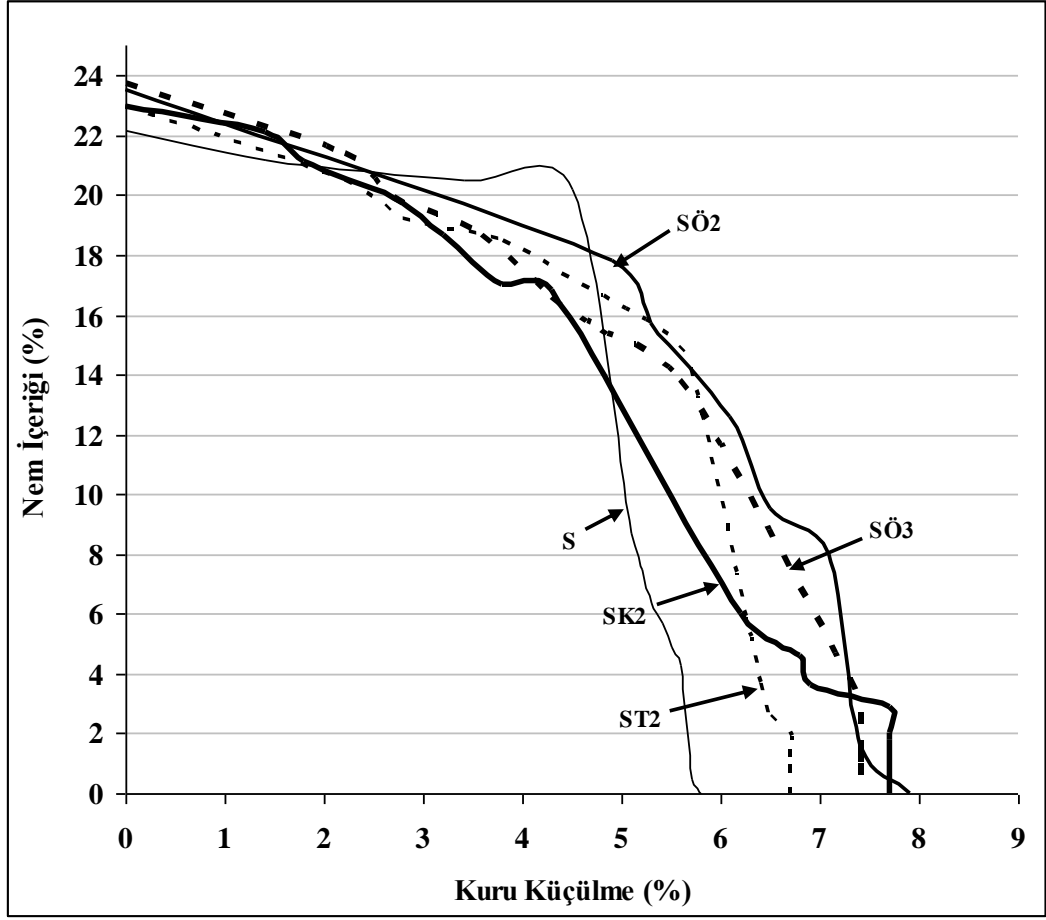
Yüzeyin kalınlığı bünyenin su geçirgenliğini ve yoğunluğunu iyi yönde etkilediği gibi, bünyenin hızlı pişirimi sırasında dışarıdan içeriye oksijenin difüzyonunu ve içerideki karbonmonoksit ve karbondioksitin dışarı difüzyonunu zorlaştırdığı için siyah tabaka oluşumunu kolaylaştırıcı etki göstermiştir. Aynı zamanda gaz çıkışını zorlaştırdığı için iç kısımdaki iç basıncın artması üründe şişmelere yol açmıştır.

4.2. Reçetelerin Kurutma Davranışları

Kontrollü etüv kurutma süreci sırasında tüm kompozisyonlar için Şekil 4.9.'da yüksek vakum ile üretilen numunelerin ve Şekil 4.10.'da düşük vakum ile üretilen numunelerin Bigot eğrileri çizilmiştir. Yüksek vakumlu numunelerde kuru küçülme % 6,3-7,6, düşük vakumlu numunelerde % 5,8-7,9 aralığındadır. Yüksek vakumlu numunelerin kuru küçülme aralığı düşük vakumlu numunelerle karşılaştırıldığında daha dardır. Şekil 4.9.'dan görülebileceği gibi yüksek vakumlu numunelerin kuruma eğrileri daha düzenlidir. Düşük vakum kaynaklı şekillendirme hataları kurutmayı düzensizleştirmiştir. Her iki vakum ortamında şekillendirilen numunelerin katkılı olanları katkısız numunelere göre daha fazla küçülmüştür. Yüksek vakum ile şekillendirilen numunelerden en düzenli kuruyan SÖ2 ve düşük vakum ile şekillendirilen numunelerden en düzenli kuruyan SÖ3 numunesidir.



Şekil 4.9. Yüksek vakum ile üretilen kompozisyonların Bigot eğrileri



Şekil 4.10. Düşük vakum ile üretilen kompozisyonların Bigot eğrileri

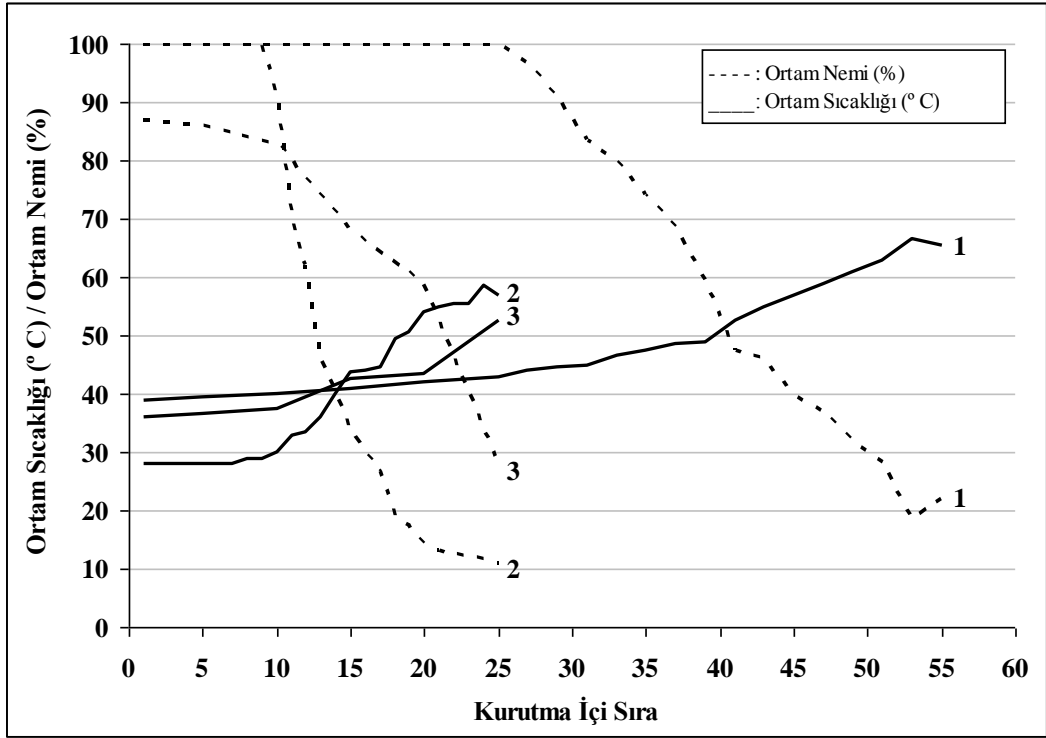
Yüksek vakumlu ve düşük vakumlu ürünlerin kurutma grafiklerine göre her ikisi karşılaştırıldığında düşük vakumlu ürünler daha hızlı kurumaktadır. Çizelge 4.2.'de Bigot eğrilerinden elde edilen veriler değerlendirildiğinde kurutma ortamı kompozisyonların tümünü $k = 1,2$ değerinin altına düşürmüştür. Kurutma süreci numunelerin içerisinden başlamış ve homojen olarak nem kaybı ve kuru küçülme gerçekleştiği için numuneler deforme olmadan kurumaktadır.

Yüksek vakumlu numunelerde W_m % 22,2-24,0, W_{cr} % 15,1-16,4 ve k 0,37-0,54 aralığındadır. Kritik nem en yüksek SÖ2 numunesindedir. Düşük vakumlu numunelerde W_m % 22,2-23,7, W_{cr} % 13,4-19,0 ve k 0,16-0,77 aralığındadır. Kritik nem en yüksek S numunesindedir. Numunelerin W_m ve W_{cr} değerleri birbirlerine çok yakındır.

Çizelge 4.2. Bigot eğrilerinden elde edilen şekillendirme rutubeti, kritik nem ve k parametreleri

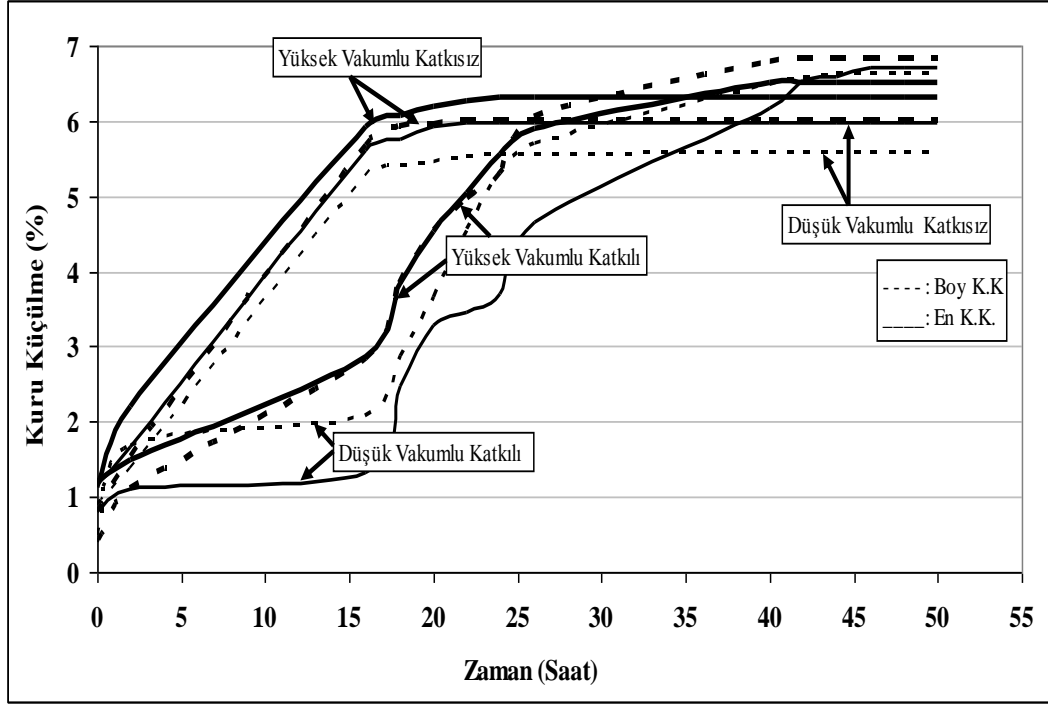
Kod	W_m	W_{cr}	K
Yüksek Vakumlu			
S	22,2	15,9	0,39
SÖ2	22,5	16,4	0,37
SK2	22,9	15,1	0,52
ST2	23,0	14,9	0,54
SÖ3	24,0	16,1	0,49
Düşük Vakumlu			
S	22,2	19,0	0,16
SÖ2	23,5	14,1	0,67
SK2	23,0	14,6	0,58
ST2	23,0	14,1	0,63
SÖ3	23,7	13,4	0,77

Kapasitesi yüksek üretim koşullarında 57 saatlik kurutma verimli bir kurutma süreci değildir. Bu nedenle tüm numunelere Endel A.Ş Kiremit İşletmesi tünel kurutmalarında kurutma denemesi uygulanmıştır. Kurutmada üç farklı kurutma ortamı bulunmaktadır. Kurutma 1, 2 ve 3'ün ortam sıcaklığı ve nemi Şekil 4.11.'de gösterilmiştir. Tünel kurutma ortamlarında numunelerde kurutma hasarı ve deformasyon gözlenmemiştir. Numuneler etüv ortamından % 40 – 50 oranlarında daha az sürede kurumuşlardır. İşletme şartlarıyla laboratuvar şartlarında yapılan kurutmalarda işletme kurutma rejimlerinin daha verimli olduğu ve kurutma ısı rejiminin deformasyonsuz kurutma için optimum olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.11. Kurutma 1-2-3'ün ortam sıcaklığı ve nemi

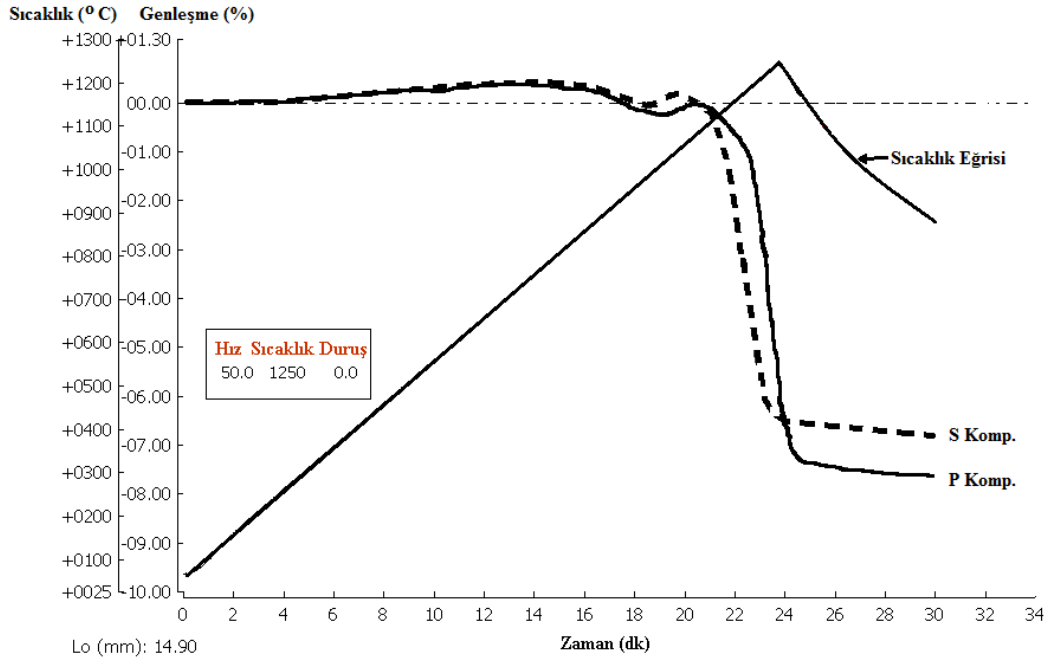
Numunelerin ortalama kurutma rejimi ortamında zamana bağlı kuru küçülmeleri alınmıştır. Şekil 4.12.'de zamana bağlı % kuru küçülme davranışı grafikleri gösterilmektedir. Yarı-yaş şekillendirme sırasında numunelere ekstrüzyon yönüne paralel ve dik olmak üzere iki adet 50 mm'lik logo basılmıştır. Kuruma davranışı bu logoların zamana bağlı olarak doğrusal küçülmelerinin logonun ilk anındaki boyutuna olan yüzde oranı ile tespit edilmiştir. Ekstrüzyon yönüne dik olan logolardan alınan % kuru küçülme değerlerine numunelerin boylarına paralel oldukları için “boydan alınan % kuru küçülme”, ekstrüzyon yönüne paralel olan logolardan alınan % kuru küçülme değerlerine numunelerin enlerine paralel oldukları “enden alınan % kuru küçülme” şeklinde adlandırılmıştır. Etüv ortamının sıcaklık homojensizliği göz önünde tutularak ortalama bir kuru küçülme davranışı belirlenmiştir. Vakumsuz ve katkılı numuneler düzensiz bir kuru küçülme davranışı göstermişlerdir. Vakumlu ve katkısız numuneler en düzenli kuruma davranışına sahiptirler. Katkılı numunelerin daha kolay bir şekilde nihai küçülmeye ulaştığı gözlenmiştir.



Şekil 4.12. Zamana bağlı % kuru küçülme davranışı

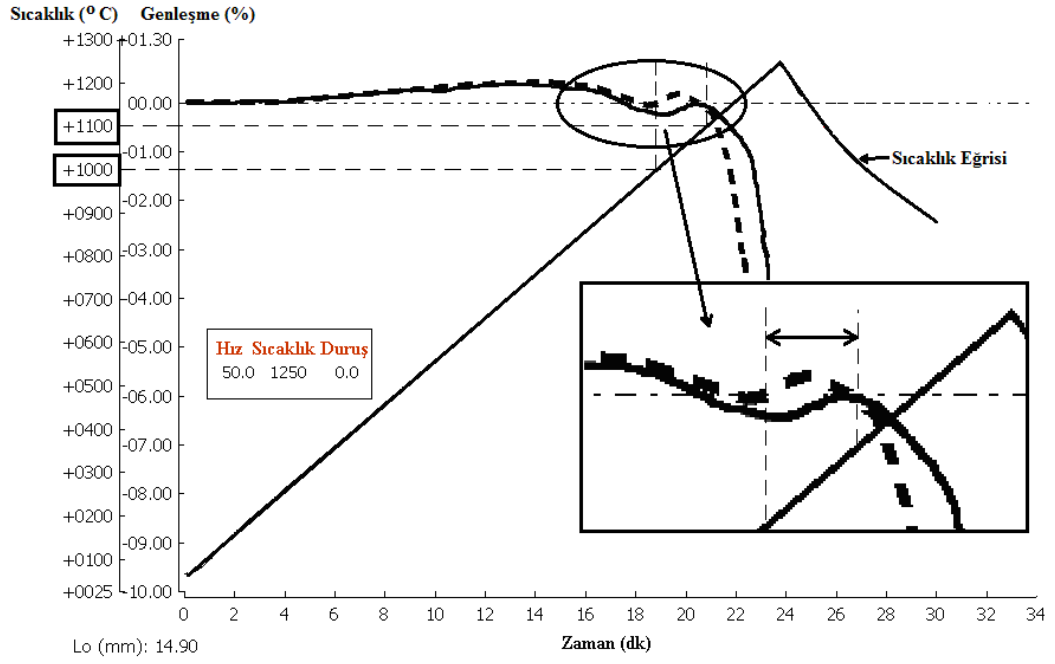
4.3. Reçetelerin Pişirme Davranışları

Hazırlanan S ve P kompozisyonlarına dilatometrik analiz uygulanmış ve pişirim için uygun sıcaklık tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu değerler ilerleyen bölümlerde bahsedilecek olan pişirme rengi ve su emme olguları ile desteklenerek optimum pişirim sıcaklığı belirlenmiştir. Şekil 4.13.'de S ve P kompozisyonların ait dilatometrik analiz sonuçları gösterilmektedir. Yapılan analizlerde 1250°C'ye 50°C/dk. ile çıkılmıştır. Elde edilen % küçülme grafiğinden ergimenin en hızlı olduğu nokta tespit edilerek flex noktası belirlenmiş ve çakıştığı sıcaklık tespit edilmiştir. Bu nokta S kompozisyonu için 1226°C, P kompozisyonu için 1222°C'dir.



Şekil 4.13. S ve P kompozisyonlarının dilatometrik analizi

Pişirim sıcaklığını belirlemek için eğrilerin küçülmeye başladığı bölge incelenmiştir. Eğrinin küçülmeye başladığı sıcaklık 900°C olarak belirlenmiştir. Sinterlenmenin başladığı ve yoğunlaşmanın gerçekleştiği ilk bölge Şekil 4.14.'de işaretlenmiş ve küçülmenin olduğu ve eğrinin hareketlendiği sıcaklık aralığında pişirim yapılmaya karar verilmiştir. Pişirim sıcaklığı olarak kuru tablet denemelerine 1000–1050–1100°C sıcaklıkları uygulanmıştır. Pişirimlerin revizyonu için ikinci sinterlenme başlangıç bölgesi olan 1150°C sıcaklığı belirlenmiştir.



Şekil 4.14. S ve P kompozisyonlarının dilatometrik analizinde incelenen sıcaklık aralığı

Pişirilen tabletlerin su emme değerleri Çizelge 4.3.' de gösterilmiştir. Su emme deneyinin standardı olan TS EN ISO 10545-3 kullanılarak su emme değerleri ölçülmüştür.

Çizelge 4.3. S ve P reçete için yavaş pişirim su emme (%) değerleri

Reçeteler												
Pişirim Sıcaklığı (°C)	SA1	SA2	SA3	SÖ1	SÖ2	SÖ3	SK1	SK2	SK3	ST1	ST2	ST3
1000	15,01	15,11	15,28	15,09	14,73	14,69	14,92	14,71	14,52	14,39	13,97	14,44
1050	14,72	14,89	15,21	14,91	14,51	14,44	14,67	14,65	14,7	14,32	14,04	13,68
1100	13,99	13,67	14,58	14,27	13,06	12,67	12,67	13,57	13,26	13,7	12,88	11,63

Reçeteler												
Pişirim Sıcaklığı (°C)	PA1	PA2	PA3	PÖ1	PÖ2	PÖ3	PK1	PK2	PK3	PT1	PT2	PT3
1000	13,82	14,36	14,3	14,42	14,73	14,74	14,65	14,31	14,28	14,32	14,5	14,3
1050	13,54	13,88	14,09	14,12	14,67	14,28	14,41	14,44	14,13	14,45	14,23	14,09
1100	10,76	9,91	11,71	12,2	11,95	11,03	12,18	12,95	12,35	12,73	11,68	11,01

Katkı olarak kullanılan A ve Ö hammaddeleri S ve P kompozisyonlarına % 10 - % 15 ve % 20 oranlarında birlikte karıştırılmış yavaş pişirim sürecine tabi tutularak 1100°C ve 1125°C tepe sıcaklığına çıkılarak sinterlenmişlerdir. İlgili kodlandırma ve % su emme değerleri Çizelge 4.4.'de verilmiştir. 1100°C sıcaklıkta su emmelerin değişmediği fakat sıcaklık 1125°C'ye yükseltildiğinde yaklaşık yarıya düştüğü görülmüştür. Sıcaklığın 25°C artırılması hazırlanan kompozisyonların daha yüksek sıcaklıkta pişirilmesi gerektiğini göstermiştir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda daha yüksek sıcaklıklarda pişirim denemeleri yapılmıştır.

Çizelge 4.4. A ve Ö katkıli kompozisyonların karışım oranları ve su emme (%) sonuçları. S ve P kompozisyonları 500 µm altı, diğer katkılar 1 mm altı tane boyut dağılımındadır.

Hammadde		Yüzde Oranı (% ağı.)					
		SAÖ1	SAÖ2	SAÖ3	PAÖ1	PAÖ2	PAÖ3
S		80	70	60	-	-	-
P		-	-	-	80	70	60
A		10	15	20	10	15	20
Ö		10	15	20	10	15	20
		SAÖ1	SAÖ2	SAÖ3	PAÖ1	PAÖ2	PAÖ3
Su Emme (%)	1100°C	14,06	13,92	14,04	13,91	12,36	11,98
	1125°C	5,66	5,96	7,35	5,98	6,37	5,02

1100°C ve 1125°C sıcaklıklarda pişirilen reçetelerde su emme değerinin 25°C sıcaklık artışıyla yarı yarıya azalması sıcaklığın etkili olduğunu göstermiştir. Buna ilave olarak sinterlemeyi geliştirmek amacıyla tane boyutunun da azaltılarak su emme değerlerinin azaltılması için tane boyutu etkisinin belirlenmesine yönelik daha küçük tane boyutunda katkı ilavesi yapılmıştır. Yavaş pişirim denemelerine katkı malzemelerinin tane boyutunun su emme üzerindeki etkisini anlamak için Ö hammaddesinin tane boyutu 90 µm elek açıklığına sahip elek altına öğütülmüştür. Sıcaklık 25°C daha arttırılarak S ve P kompozisyonlarının 500 µm altı standart numuneleri ve 90 µm altında tane boyutunda % 15 katkı miktarı ile Ö katkısı kullanılarak hazırlanan tabletler 1150°C tepe sıcaklığında yavaş pişirim sürecine tabi tutulmuşlardır. Çizelge 4.5.'de karışımlar ile ilgili oran ve kodlamalar ve pişirilmiş örneklerin su emme değerleri verilmiştir. Normal tane boyutunda (1 mm altı) olan ve düşük tane boyutunda (90 µm altı) olan denemelerin su emme değerleri % 1' in altında sıfır su emme değerine yakın olduğu belirlenmiştir. Hem sıcaklık artışı hem de tane boyutunun azaltılması ile reçetelerde su emme değeri belirgin bir şekilde azalmıştır. Tane boyutunun veya sıcaklığın su emme

değerlerinde etkisinin belirlenmesinde artan sıcaklığın etkili olduğu tane boyutu etkisinin ise ne kadar etkili olduğunun tespiti için iri ve ince tane boyutlu katkı ilaveli reçetelerin 1150°C’de pişirimi ile su emme değerinin tane boyutuyla çok fazla değişmediği belirlenmiştir. Su emme değerini etkileyen parametre sıcaklık artışı olmuştur.

Çizelge 4.5. S ve P kompozisyonlarına Ö katkısı % 15 oranında karıştırılarak oluşturulan reçeteler ve 1150°C’de pişmiş örnek su emme (%) değerleri

	SÖ2	PÖ2
1 mm altı	0,18	0,10
90 µm altı	0,11	0,17

Kutu tipi fırında yapılan yavaş pişirim sürecinin ardından, kompozisyonların hızlı pişirim davranışlarını anlayabilmek için 1125°C’de rulolu fırında farklı sürelerde hızlı pişirim denemeleri yapılmıştır.

İlk olarak rulolu fırının girişten çıkışa 88 dk. süren pişirim rejimiyle tabletler pişirilmiştir. Çizelge 4.6.’da 1125°C’de 88 dk. pişirilen örneklerin su emme değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.6. 1125°C’de 88 dk. pişirilen örneklerin su emme (%) değerleri

Reçete	Su Emme (%)
SA1	10,23
SA2	10,23
SA3	9,74
SÖ1	11,35
SÖ3	11,36
SK1	9,74
SK2	11,35
ST1	10,23
ST2	10,23
PA1	10,23
PA2	10,23
PÖ1	10,17
PÖ3	10,95

Rulolu fırın pişirimlerinde katkı kompozisyonlar 1125°C tepe sıcaklığında farklı pişirim sürelerinde pişirilmiştir. Pişirim süresi girişten çıkışa 90 dk., 88 dk. ve 67 dk. olan rejimlerden elde edilen su emme değerleri Çizelge 4.7.’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. 1125°C’ de 90 dk., 88 dk. ve 67 dk. pişirilen örneklerin su emme (%) değerleri. S ve P kompozisyonları 500 µm altı, A, K ve T katkıları 1 mm altı ve Ö katkısı 90 µm altı tane boyut dağılımındadır.

Piştirim Süresi	Reçete	Su Emme (%)
90 dk.	PA3	10,37
	SK3	12,25
	ST3	11,69
88 dk.	SÖ2	11,34
	PÖ2	10,53
67 dk.	SÖ2	10,32
	PÖ2	9,62

920°C ve 1125°C’de yapılan çalışmalarda yüksek vakum (600 mmHg) ve düşük vakumda (450 mmHg) yapılan denemelerde % toplam küçülme (numunelin boyundan ve eninden) ve % su emme değerleri alınmıştır. Tüm piştirimler için toplam küçülme sonuçları % 6,1-10,0 aralığındadır. En düşük toplam küçülmeler tünel fırın piştiriminde tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça toplam küçülme değerleri de artmaktadır. Ayrıca piştirim süresi arttıkça da toplam küçülme değerleri artmaktadır. En yüksek toplam küçülme değerleri uzun piştirim sürecinden elde edilmiştir. Boy ve enden alınan küçülme değerleri ve yüksek-düşük vakumlu ürünler arasında deformasyona yol açan ciddi bir fark yoktur.

En yüksek ve en düşük su emme (%) değerleri Çizelge 4.8.’de işaretlenmiştir. Tüm piştirimler için su emme sonuçları % 4,90-15,46 aralığındadır. En yüksek su emmeler tünel fırın piştiriminde tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça su emme değerleri de azalmaktadır. En düşük su emme değerleri yüksek vakum numunelerinde kısa piştirim sürecinde, en yüksek su emme değerleri düşük vakum numunelerinde tünel fırın piştirimi sürecinde elde edilmiştir. Yüksek vakumlu numunelerin su emme değerleri düşük vakumlu numunelere göre daha düşüktür.

Düşük vakum numunelerindeki şekillendirme sorunlarının pişirim sürecini etkilemesi ve numunelerde yapısal çatlakların gözlenmesi nedeniyle düşük vakum ile üretilen numunelerin denemelerine devam edilmemiştir.

Çizelge 4.8. 920°C ve 1125°C’de yapılan pişirimlerin su emme (%) sonuçları

		Tünel Pişirim (920°C)	Kısa Pişirim (1125°C)	Orta Pişirim (1125°C)	Uzun Pişirim (1125°C)
Yüksek Vakum	S	11,01	7,75	Patlak	4,90
	SÖ2	14,13	9,89	12,73	12,34
	SK2	13,66	8,90	12,58	10,09
	ST2	13,60	11,37	13,17	11,43
	SÖ3	14,20	10,19	12,39	12,51
Düşük Vakum	S	12,15	Patlak	Patlak	6,43
	SÖ2	15,46	12,32	14,65	11,04
	SK2	14,61	12,25	14,11	12,69
	ST2	15,06	12,60	14,31	13,90
	SÖ3	15,23	11,29	13,95	11,23

(■ En düşük - ■ En yüksek değer)

Yapılan pişirimlerden en düşük % 4,90 su emmeye ulaşılmasına rağmen bu pişirimde S numunesi fiziko-mekanik özellikler açısından (renk, mukavemet, boyut stabilitesi, deformasyon, vb.) kabul edilemez sonuçlar vermiştir. Bu nedenle performansı yüksek ürünlerden edinilen su emme aralığı bu pişirimlerde % 12-15 aralığında tespit edilmiştir. Yine Uzun Pişirim’in Tünel Fırın pişiriminin ardından en verimsiz rejim olması çalışmayı Orta Pişirim ve Uzun Pişirim arasında bir süreye ve su emmeyi daha da düşürebilmek için 1125°C’den daha yüksek bir sıcaklığı tespit etme yoluna yönlendirmiştir. Aynı zamanda dilatometre

sonuçlarından elde edilen verilere göre sinterlemenin ikinci aşamasındaki 1150°C ve üzeri sıcaklıkların denenmesi gerekmektedir. Su emme değerlerinin hedeflenen değerden yüksek oluşu pişirmede sıcaklığın yükseltilmesini gerektirmiştir.

920°C ve 1125°C’de yapılan çalışmalarda yeterli % su emme değerinin yakalanamaması özellikle optimum rejim olarak seçilen Orta Pişirim’in sıcaklığının 1150°C, 1170°C ve 1190°C tepe sıcaklıklarına çıkarılmasını gerektirmiştir.

450 mmHg vakumda hazırlanan numunelerde tabakalanma sorunu olduğu için en uygun vakumun 600 mmHg olduğu belirlenmiş ve 600 mmHg vakumla şekillendirilen örneklerin pişirimlerine devam edilmiştir. Bu denemelerden çıkan sonuç ise, ekstrüzyon prosesinde vakum düştükçe tabakalanma sorunu artmaktadır.

600 mmHg vakum değerlerinde yapılan denemelerde toplam küçülme % 6,7-10,6 aralığındadır. Sıcaklık yükseldikçe toplam küçülmeler yükselmiştir. Katkılı ve katkısız ürünlerin boy ve enden alınan toplam küçülmeleri ciddi farklar göstermemiştir. Numunelerin su emme (%) değerleri Çizelge 4.9.’da gösterilmiştir. Su emme değerleri % 3,5-11,9 aralığındadır. 1190°C’de yapılan pişirmede numunelerin renklerinin siyaha yaklaştığı ve deformasyonun çok olduğu tespit edilmiştir. Uygun tepe sıcaklık aralığı 1150 ve 1170°C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıklardaki su emme değerleri % 7-12 aralığında değişmektedir.

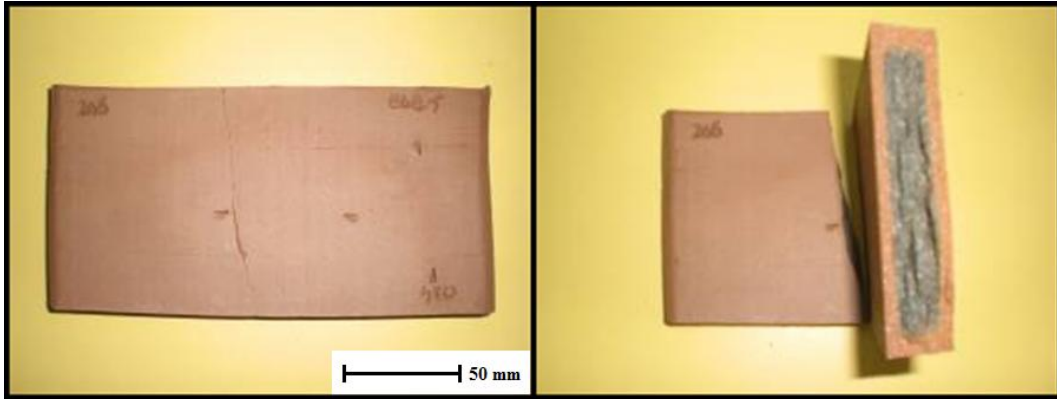
Çizelge 4.9. Farklı sıcaklıklarda orta pişirim su emme (%) değerleri

	1150°C	1170°C	1190°C
S	3,50	PATLAK	PATLAK
SÖ2	10,26	10,01	3,98
SK2	11,17	7,67	4,62
ST2	11,90	8,14	4,01
SÖ3	10,70	10,67	7,63

(■ En düşük - ■ En yüksek değer)

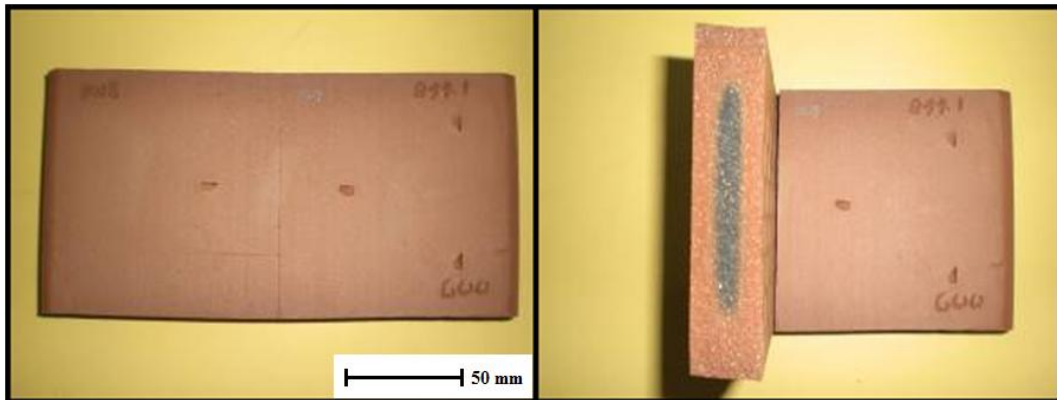
Hedeflenen % 6 ve altı su emme değerine yaklaşıldığı görülmüş ve bu aşamadan sonra pişirim sıcaklığında ve süresinde revizyon yapılarak ilgili TS-EN normuna ulaşılması planlanmıştır.

Yarı-yaş şekillendirilen ürünlerin fotoğrafları Şekil 4.15.'de gösterilen Kısa Pişirim'de pişirilen numunelerde numune orta kısımdaki gaz giriş çıkışına fırsat bulamadıkları için yüksek miktarda siyah tabaka hatası ile karşılaşmıştır.



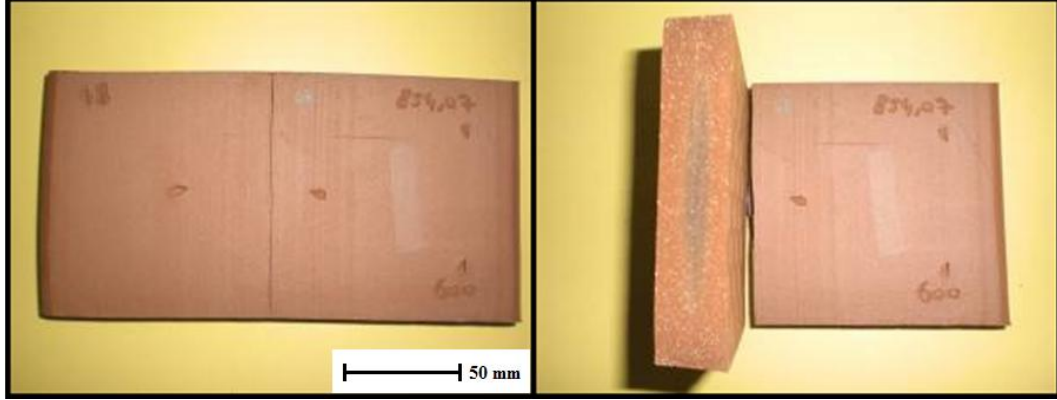
Şekil 4.15. Kısa Pişirim ile pişirilen numune ve siyah tabaka hatası

Fotoğrafları Şekil 4.16.'da gösterilen Orta Pişirim'de pişirilen numunelerde orta kısımdaki gaz giriş çıkışı daha iyi gerçekleşmiş ve Siyah Tabaka hatası azalmıştır.



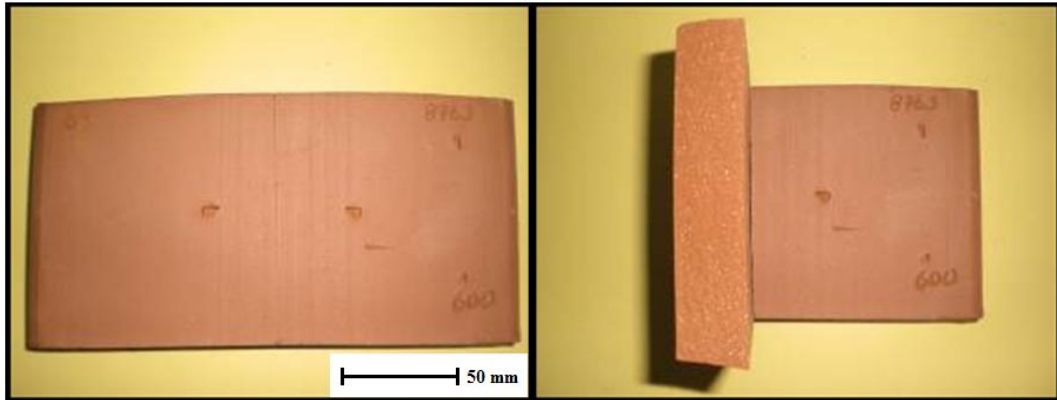
Şekil 4.16. Orta Pişirim ile pişirilen numune ve siyah tabaka hatası

Fotoğrafları Şekil 4.17.'de gösterilen Uzun Pişirim'de pişirilen numunelerde orta kısımdaki gaz giriş çıkışı daha da iyi gerçekleşmiş ve siyah tabaka hatası azalmıştır. Fırın eğrileri incelendiğinde 500 ile 900°C sıcaklık arası pişirim süresinin uzunluğu siyah tabaka hatasının azalmasını sağlamaktadır.



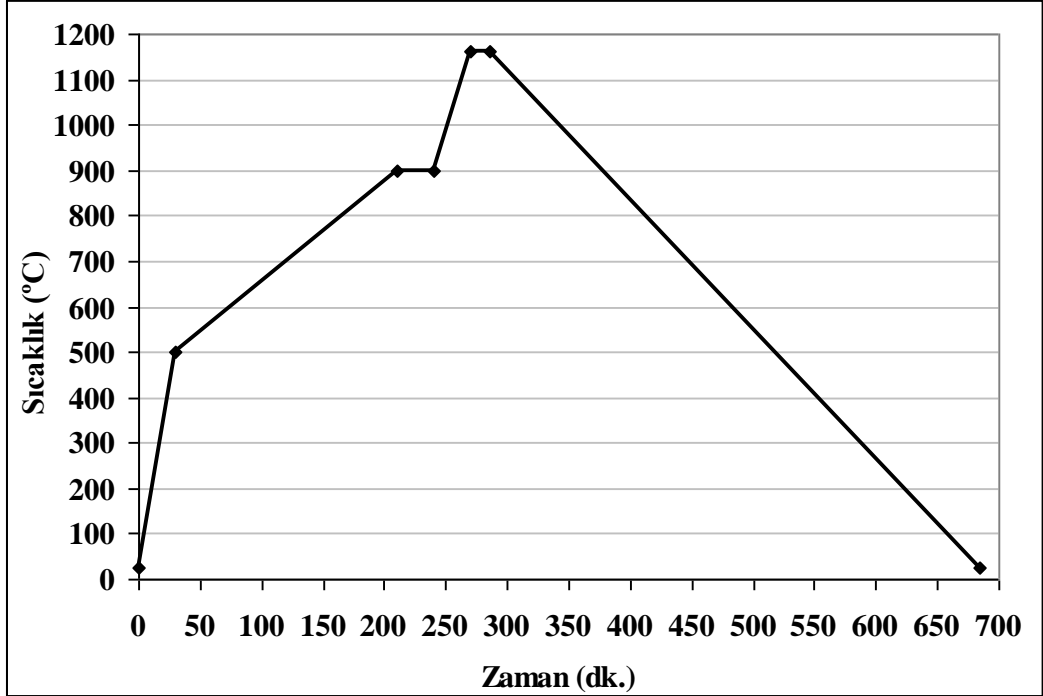
Şekil 4.17. Uzun Pişirim ile pişirilen numune

Fotoğrafları Şekil 4.18.'de gösterilen Tünel Fırın Pişirimi işletme tünel fırınında 920°C tepe sıcaklığında toplam 48 saat sürede gerçekleşmiştir. Tünel Fırın Pişirimi'nde pişirilen numunelerde orta kısımdaki gaz tamamen uzaklaşmakta ve siyah tabaka hatasına hiç rastlanmamaktadır.



Şekil 4.18. Tünel Fırın Pişirimi ile pişirilen numune

Siyah tabaka sorununun büyük miktarda çözülmesini sağlayan pişirim çalışmalarının ardından 1150-1170°C sıcaklıkları arasında pişirim hızı ve tepe sıcaklığında bekleme süresinin revizyonu ile su emmenin daha da düşürülmesi gerçekleştirilebilmiştir. Şekil 4.19.'da gösterilen revize pişirim rejiminde 210 dk.'da küçülmenin başladığı 900°C'ye çıkılmış ve 30 dk. beklenmiş, pişirim sıcaklığının 1160°C olduğu, tepe sıcaklığına kadar 270 dk.'da çıkılmış ve tepe sıcaklığında 15 dk. bekletilerek soğumaya geçilen rejim en uygun rejim olarak belirlenmiştir. Böylece deformasyon gerçekleşmeden su emmenin düşürülmesi sağlamıştır.



Şekil 4.19. Revize edilmiş pişirim rejimi

4.4. Pişen Ürünlerin Fiziko-Mekanik Özellikleri

4.4.1. Üç noktalı eğme deneyi sonuçları

Tünel Fırın Pişirimi (920°C), Kısa Pişirim (1125 °C), Orta Pişirim (1125°C) ve Uzun Pişirim (1125°C)'deki pişirimlerin mukavemet değerleri Çizelge 4.10.'da gösterilmektedir. Çizelgelerde farklı renkler ile gösterilmiş

değerler göreceli olarak yüksek kırılma yükü ve mukavemet değerlerini göstermektedirler.

Siyah tabaka sorununun az olduğu ve çatlak olmayan numunelerden alınan sonuçlarda kırılma yükünün 32,4-340,8 kg ve mukavemet değerinin 2,46-24,26 N/mm² aralıklarında olduğu tespit edilmiştir. Bazı numunelerde mekanik özellikleri etkileyecek kırılma yönüne dikey çatlak tespit edildiği için mukavemet değerlendirilmesi yapılmamıştır. Ürünlerin çoğunda sıcaklık ve pişirim süresi arttıkça mukavemet artmaktadır. Katkılı numunelerin katkısız numunelere göre mukavemetleri yüksektir. Düşük vakumlu numunelerin çoğunun yüksek vakumlu numunelere göre mukavemet değerleri düşüktür. Tünel fırın pişiriminde ürünlerde siyah tabaka sorununa rastlanmamıştır. Sıcaklık arttıkça siyah tabaka sorunu artmakta ve pişirim süresi arttıkça sorun azalmaktadır.

Çizelge 4.10. 920°C ve 1125°C’ de yapılan pişirimlerin üç noktalı eğme deneyi sonuçları

		Yüksek Vakum					Düşük Vakum				
		S	SÖ2	SK2	ST2	SÖ3	S	SÖ2	SK2	ST2	SÖ3
Tünel Fırın Pişirimi (920°C)	Kırılma Yüğü (kg)	155,5	198,5	208,8	-	-	124,4	176,0	188,1	-	-
	Muk. (N/mm ²)	11,05	14,03	13,88	-	-	8,53	12,34	12,14	-	-
	Siyah Tabaka	Yok	Yok	Yok	-	-	Yok	Yok	Yok	-	-
	Çatlak	Yok	Yok	Yok	-	-	Var	Var	Var	-	-
Kısa Pişirim (1125°C)	Kırılma Yüğü (kg)	239,9	32,7	301,3	54,3	340,8	-	74,6	88,3	69,2	32,4
	Muk. (N/mm ²)	17,24	2,46	22,61	3,77	24,26	-	4,99	5,81	4,64	2,26
	Siyah Tabaka	Var	Var	Var	Var	Var	-	Var	Var	Var	Var
	Çatlak	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok	-	Yok	Yok	Yok	Yok
Orta Pişirim (1125°C)	Kırılma Yüğü (kg)	-	176,4	210,0	168,0	170,9	-	44,3	159,9	155,6	191,4
	Muk. (N/mm ²)	-	12,90	14,66	11,85	11,99	-	3,12	10,21	10,07	12,75
	Siyah Tabaka	-	Az	Az	Az	Az	-	Az	Az	Az	Az
	Çatlak	-	Yok	Yok	Yok	Var	-	Var	Var	Var	Var
Uzun Pişirim (1125°C)	Kırılma Yüğü (kg)	101,8	247,4	253,6	236,7	258,5	141,2	293,3	230,1	191,2	262,2
	Muk. (N/mm ²)	7,79	18,41	18,7	17,05	18,27	10,95	21,42	15,13	12,47	18,27
	Siyah Tabaka	Var	Çok Az	Çok Az	Çok Az	Çok Az	Var	Çok Az	Çok Az	Çok Az	Çok Az
	Çatlak	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok	Var	Var	Var	Var	Var

4.4.2. Renk ölçümü sonuçları

Tünel Fırın Pişirimi'nin (920°C) L* değerleri 45,5-50, a* değerleri 18-20 ve b* değerleri 18,5-20 arasında değişmektedir. Tünel Fırın Pişirimi'nin a* ve b* renk değerleri diğer pişirimlerdeki değerlerden yüksektir. Bu da göreceli olarak, rengin daha kırmızı ve sarı olduğunu göstermektedir. 920 ve 1125°C'de yapılan pişirimlerin renk değerleri Çizelge 4.11.'de verilmiştir. L* açıklık-koyuluk, a* kırmızılık-yeşillik ve b* sarılık-mavilik renklerini ifade etmektedir. L* arttıkça açıklık, a* arttıkça kırmızılık ve b* arttıkça sarılık artmaktadır. Kısa Pişirim'in L* değerleri 45-50, a* değerleri 11-14 ve b* değerleri 12-14 arasında değişmektedir. Orta Pişirim'in L* değerleri 44,5-52, a* değerleri 13,5-19 ve b* değerleri 14-19 arasında değişmektedir. Uzun Pişirim'in L* değerleri 41-44, a* değerleri 13,5-15,5 ve b* değerleri 12,5-15 arasında değişmektedir.

Çizelge 4.11. 920°C ve 1125°C’de yapılan pişirimlerin renk değerleri (L*, a*, b*)

	Yüksek Vakum			Düşük Vakum		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Tünel Fırın Pişirimi (920°C)						
S	45,60	20,30	19,88	46,70	20,07	20,69
SÖ2	48,22	20,24	21,42	49,92	19,26	21,21
SK2	48,16	19,14	19,36	47,88	19,35	18,97
ST2	-	-	-	-	-	-
SÖ3	-	-	-	-	-	-
Kısa Pişirim (1125°C)						
S	43,78	14,04	13,17	-	-	-
SÖ2	47,15	12,36	12,99	47,12	13,22	13,88
SK2	45,52	13,46	13,64	45,23	13,92	13,56
ST2	45,30	12,99	12,12	46,62	11,93	12,09
SÖ3	50,06	11,86	13,31	49,04	11,21	12,35
Orta Pişirim (1125°C)						
S	-	-	-	-	-	-
SÖ2	46,74	15,09	15,28	49,37	16,99	17,98
SK2	45,98	16,82	16,61	46,61	18,75	18,82
ST2	45,61	16,84	16,73	44,86	17,54	17,24
SÖ3	50,22	13,79	14,54	51,51	13,96	14,23
Uzun Pişirim (1125°C)						
S	43,93	14,46	13,00	43,15	15,59	14,68
SÖ2	44,70	15,59	15,19	41,91	14,30	13,58
SK2	41,00	14,23	13,03	43,61	15,18	14,23
ST2	40,25	13,97	12,37	43,01	14,92	14,05
SÖ3	43,45	15,12	14,13	43,68	13,91	13,81

Orta Pişirim'in 1150°C, 1170°C ve 1190°C'de yapılan pişirimlerin renk değerleri Çizelge 4.12.'de verilmiştir. Orta Pişirim'in 1150°C L* değerleri 45-50, a* değerleri 13,5-16,5 ve b* değerleri 14,5-16,5 arasında değişmektedir. a* ve b* değerleri Tünel Fırın Pişirimi değerlerine göre düşmüştür. Bu değerlerden kırmızılık ve sarılığın düştüğü gözlemlenmiştir. Orta Pişirim'in 1170 °C L* değerleri 40,5-45, a* değerleri 10,5-15,5 ve b* değerleri 9-15,5 arasında değişmektedir. L*, a* ve b* değerleri Tünel Fırın Pişirimi değerlerine göre düşmüştür. Bu değerlerden açıklık, kırmızılık ve sarılığın düştüğü gözlemlenmiştir. Orta Pişirim'in 1190°C L* değerleri 38-43, a* değerleri 9,5-13 ve b* değerleri 7-12,5 arasında değişmektedir. L*, a* ve b* değerleri Tünel Fırın Pişirimi değerlerine göre düşmüştür. Bu değerlerden açıklık, kırmızılık ve sarılığın düştüğü gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.12. Farklı sıcaklıklarda orta pişirim renk değerleri (L*, a*, b*)

		L*	a*	b*
1150°C	SÖ2	48,73	14,41	14,66
	SK2	45,42	16,22	16,30
	ST2	46,06	12,26	15,39
	SÖ3	49,95	13,74	16,07
1170°C	SÖ2	44,90	15,29	15,22
	SK2	40,72	13,61	12,58
	ST2	41,94	10,75	9,03
	SÖ3	45,30	14,54	14,83
1190°C	SÖ2	38,32	9,97	7,25
	SK2	37,92	11,75	9,55
	ST2	38,67	9,54	8,13
	SÖ3	42,42	12,85	12,10

4.4.3. Nihai ürünün yoğunluk ölçümleri

Nihai ürünün yoğunluklarını tespit edebilmek için seçilen bazı numunelere öncelikle su emme testi yapıldı, ardından Arşimet düzeneğindeasılı ağırlıkları alınıp açık porozite (4.3), bulk yoğunluk (4.4) ve görünür yoğunluk (4.5) değerleri hesaplandı. Çizelge 4.13.'de bu değerler gösterilmiştir.

Açık Porozite=

$$((\text{Su Emmiş Ağırlık}-\text{Kuru Ağırlık})/(\text{Kuru Ağırlık}-\text{Askıda Ağırlık}))*100 \quad (4.3)$$

$$\text{Bulk Yoğunluk} = ((\text{Kuru Ağırlık})/(\text{Su Emmiş Ağırlık}-\text{Askıda Ağırlık}))*100 \quad (4.4)$$

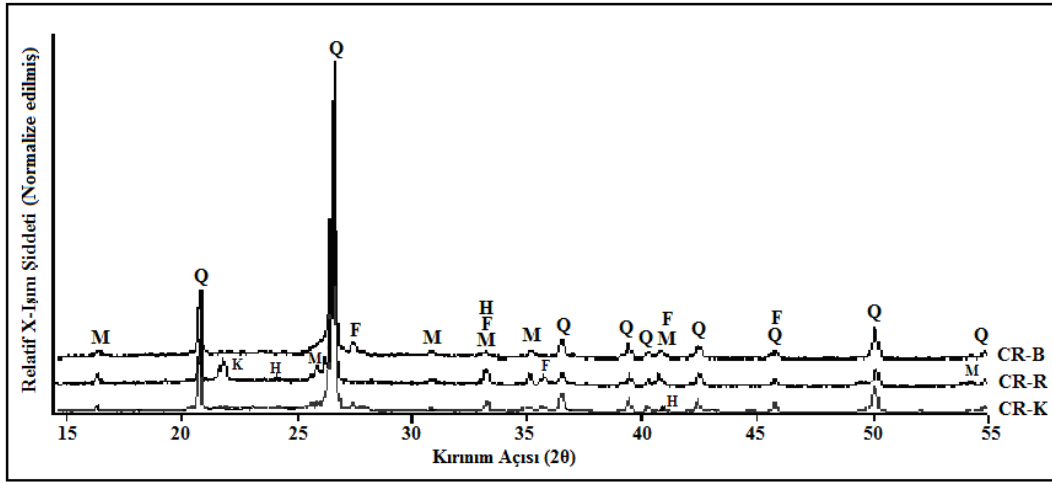
$$\text{Görünür Yoğunluk} = ((\text{Kuru Ağırlık})/(\text{Kuru Ağırlık}-\text{Askıda Ağırlık}))*d_{\text{su}} \quad (4.5)$$

Çizelge 4.13. Açık porozite, bulk yoğunluk ve görünür yoğunluk değerleri

Pişirim	Sıcaklık (°C)	Numune	Görünür Porozite (%)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Görünür Yoğunluk (g/cm ³)	Durum
Tünel	920	S	23,3	2,050	2,672	İyi
		SÖ3	30,0	1,960	2,799	İyi
Kısa	1125	S	22,6	2,084	2,692	Kötü
Uzun		S	10,2	2,191	2,441	Kötü
		SÖ3	27,6	2,011	2,778	İyi
Revize	1160	SÖ2	21,7	2,104	2,686	İyi
		SK2	12,3	2,322	2,647	İyi
		ST2	16,7	2,260	2,711	İyi
		SÖ3	16,2	2,205	2,631	İyi

4.5. Pişen Ürünlerin Faz Analizi

Terracotta kaplama ürünü olarak pazar payı olan farklı ürünlerin XRD'leri incelenerek bu çalışmada üretilen ürünlerle karşılaştırmaları yapılmıştır. Ürünlerin temsili XRD analiz sonuçları Şekil 4.20.'de verilmiştir. Üç ayrı ürünün faz analizinde kuvars, müllit, feldispat ve hematit fazlarının olduğu belirlenmiştir. CR-R örneğinde diğer örneklere kıyasla ayrıca kristobalit fazının olduğu tespit edilmiştir.

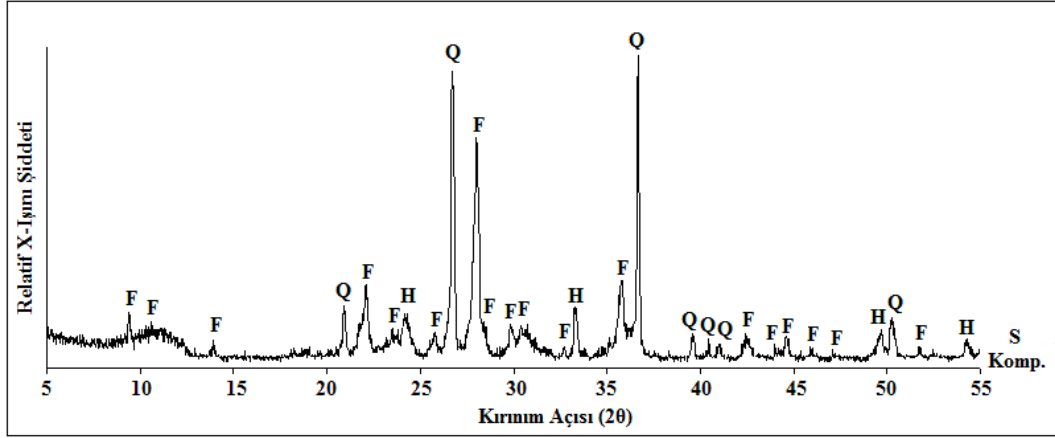


Şekil 4.20. Üç farklı ürünün temsili XRD analizleri, Kuvars (Q), Müllit (M), Feldispat (F), Kristobalit (K) ve Hematit (H)

Farklı terracotta ürünlerin faz analizleri incelendikten sonra geleneksel üretim uygulanan düşük sıcaklık uzun süreli pişirim yapılan katkısız reçetenin ve revize pişirim rejimi ile pişirilen katkısız reçetelerin XRD analizi yapılmış ve karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.21.'de tünel fırında 920°C' de pişmiş S kompozisyonuna ait XRD analizi verilmiştir. Bünyede; kuvars (Q), feldispat (F) ve hematit (H) tespit edilmiştir. Özellikle bünyede 19-45° arası görülen amorf fazın oluşturduğu kamburluğun olmaması mevcut bulunan feldispatların ergimediyini ve yapıda kaldıklarını göstermiştir. Kırmızı rengi oluşturan hematit fazının piklerinin belirgin olarak arttığı belirlenmiştir. Hematit fazının gelişimi ürünün kırmızı renkte olması ile de görsel olarak görülmüştür. Böylece düşük sıcaklıklarda kuvars ve feldispatların camsı faz oluşumunda aktif rol oynamadığı belirlenmiştir

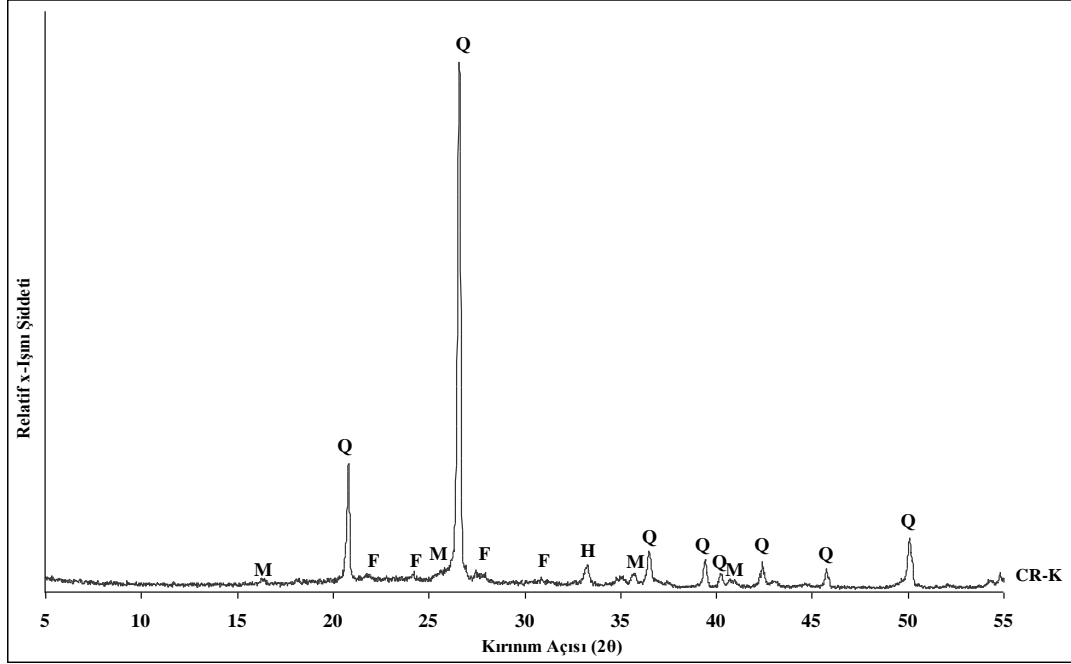
ve katkı olarak kullanılan benzer malzemelerin de ancak sıcaklık yükseltirse reaksiyona girerek ürün özelliklerinin gelişmesine katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.21. Tünel fırın 920°C pişirimi S kompozisyonu temsili XRD analizi, Kuvars (Q), Feldispat (F) ve Hematit (H)

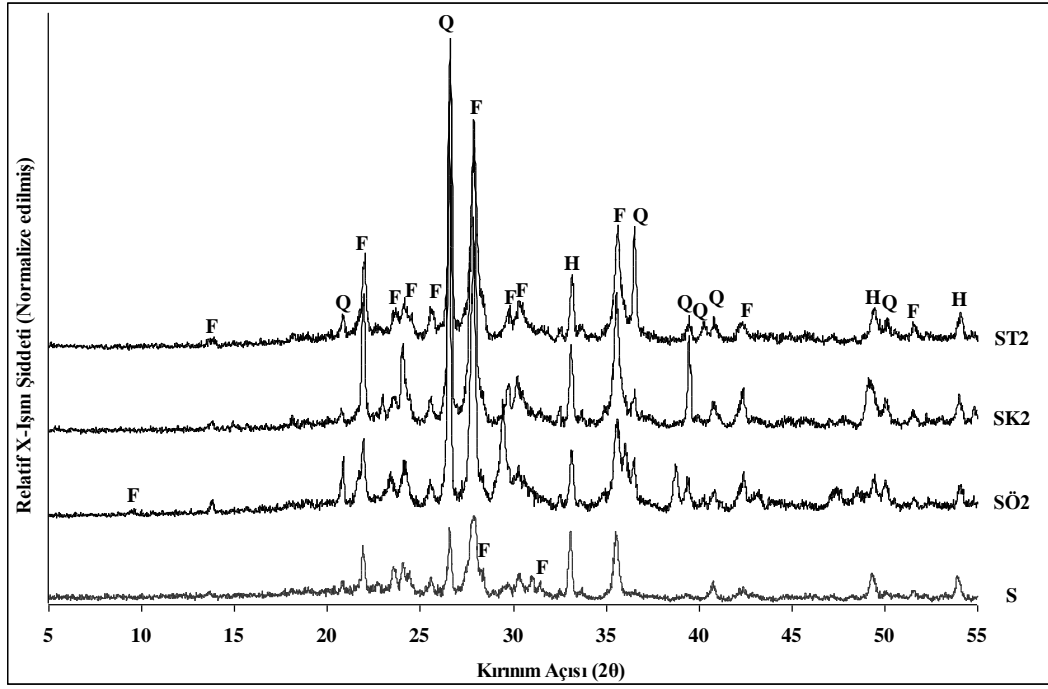
Bir diğer terracotta ürün olarak pazar payına sahip kırmızı renkli 1200°C pişirimi yapılmış kaplama malzemesinin temsili XRD analizi Şekil 4.22.'de verilmiştir. Bünyedeki belirlenen fazlar kuvars (Q), müllit (M), feldispat (F) ve hematit (H) olarak tespit edilmiştir. 920°C'de tünel fırında pişirilen katkısız üründe belirlenen fazlarla pazarda satış payı olan kaplama malzemesinin fazları karşılaştırıldığında kuvars, hematit ve feldispat fazları benzerdir. Müllit fazı ise CR-K bünyesinde kaolenitik killerin pişirilmesi ile oluşan bir fazdır. Pazar payı olan terracotta ürünlerde genelde müllit fazının oluşması hammaddelerin kaolenitik killer olduğunu göstermektedir. Müllit fazı pişmiş bünyelerde özellikle ikincil müllit olarak iğnemi yapıda oluştuğunda mekanik özellikleri geliştirmektedir. Ancak yerel hammaddelerin kullanılarak üretilen terracotta bünyelerde hammadde içerisinde kaolenit minerali bulunmadığı için müllit fazı gelişimi çok fazla olmamakta veya hiç müllit fazı oluşmamaktadır. Yerel hammaddelerde feldispat mineralleri bulunması avantaj olarak düşünülmektedir. Ancak düşük sıcaklıklarda feldispat mineralleri bünye içerisinde ergimedığı için bünyenin mekanik özelliklerine hiçbir katkı sağlamadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle daha önceki çalışmalarda belirlendiği gibi pişirim sıcaklığının artırılması

ve feldispatların ergimesinin sağlanarak bünye içerisinde mekanik özelliklerin artmasının sağlanması gerekmektedir. Bu kapsamda bir sonraki aşamada daha yüksek sıcaklıkta 1160°C’de revize pişirimde katkı ve katkısız örnekler pişirilmiştir. Sıcaklık artışının fazların gelişimine etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.22. CR-K ürününün temsili XRD analizleri, Kuvars (Q), Müllit (M), Feldispat (F) ve Hematit (H)

Katkılı ve katkısız reçetelerin 1160°C’ de revize pişirim sonrası temsili XRD analizleri Şekil 4.23.’de verilmiştir. Katkılı reçetelerde katkısız reçeteye göre feldispat piklerinin şiddetinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Katkılı örneklerin XRD piklerinde amorf fazın belirgin olarak görülmemesi feldispat katkılarının erimeden bünyede kaldığını göstermektedir.

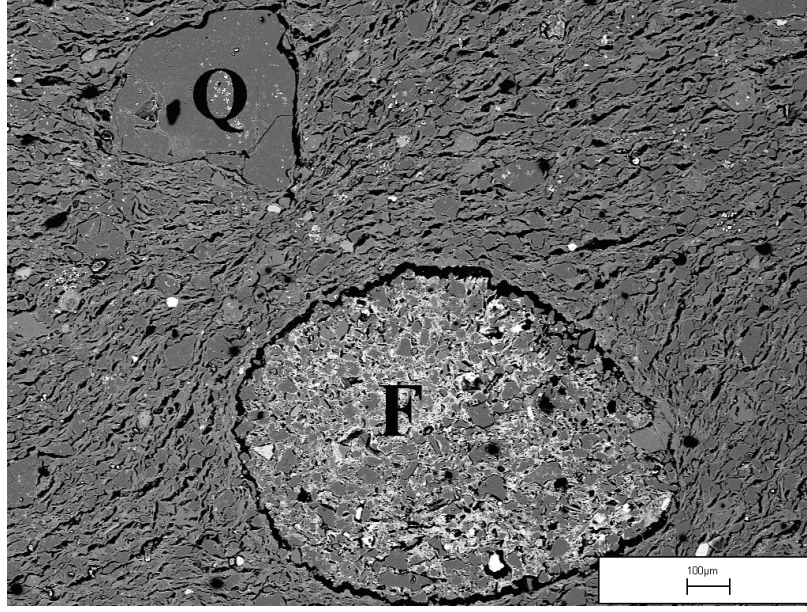


Şekil 4.23. Katkılı ve katkısız ürünlerin temsili XRD analizleri, Kuvars (Q), Müllit (M), Feldspat (F) ve Hematit (H)

4.6. Pişen Ürünlerin Mikroyapı Analizi

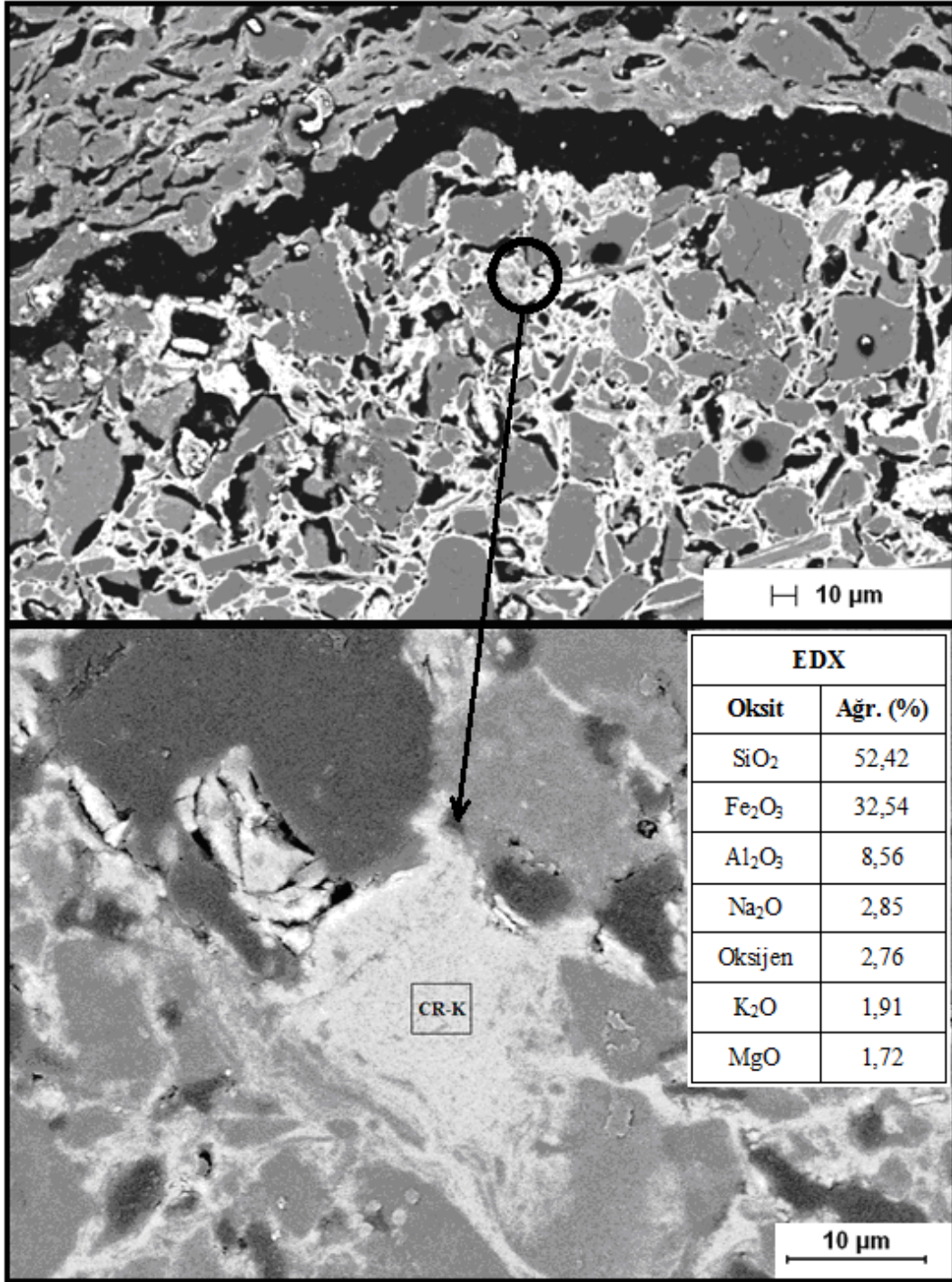
CR-K numunesinden SEM’de geri yansımali elektron görüntüleri alınmiş ve belirlenen bölgelere EDX analizi yapılmıştır.

Şekil 4.24.’de geri yansımali elektron görüntüsü alınmiş ve mikroyapı incelenmiştir. Bünyede matrisi içerisinde dağılmış kaba taneler gözlenmektedir. “Q” harfi ile gösterilen keskin köşeli ve yüzeyinde çatlaklar bulunan tanenin kuvars olduğu belirlenmiştir. “F” ile gösterilen tane ise yapıda “non-plastik” olarak kullanılan pişmiş atık tanesi olarak tespit edilmiştir. Mikroyapıda ekstrüzyondan kaynaklanan yönlenmeler ve büyük elipsoid gözenek yapıları gözlenmektedir. “F” ile gösterilen tane içerisinde çok küçük boyutlarda taneler bulunması daha öncesinde ısı işlem görmüş bir malzemenin bünyeye ilave edildiğini göstermektedir. En büyük kuvars tanesi -“Q” ile gösterilen- ve diğer küçük taneli kuvarsların α - β dönüşümü sonucunda (573°C’de, hacimce % 1,6 genleşme) kuvars tanelerinde ve etraflarında çatlaklar oluşmuştur.



Şekil 4.24. Terracotta bünyesinin mikroyapı görüntüsü

“F” ile gösterilen pişmiş atık tanesinin içerisinde bulunan daha açık renkli camsı faz bölgesi incelenmiştir. Yapılan EDX analizinde demir ve alkalice zengin bir camsı fazın olduğu tespit edilmiştir. Mikroyapı görüntüleri ve mikroyapı üzerinde CR-K olarak işaretlenen bölgeden elde edilen EDX analizi sonucu Şekil 4.25.’de sunulmuştur.



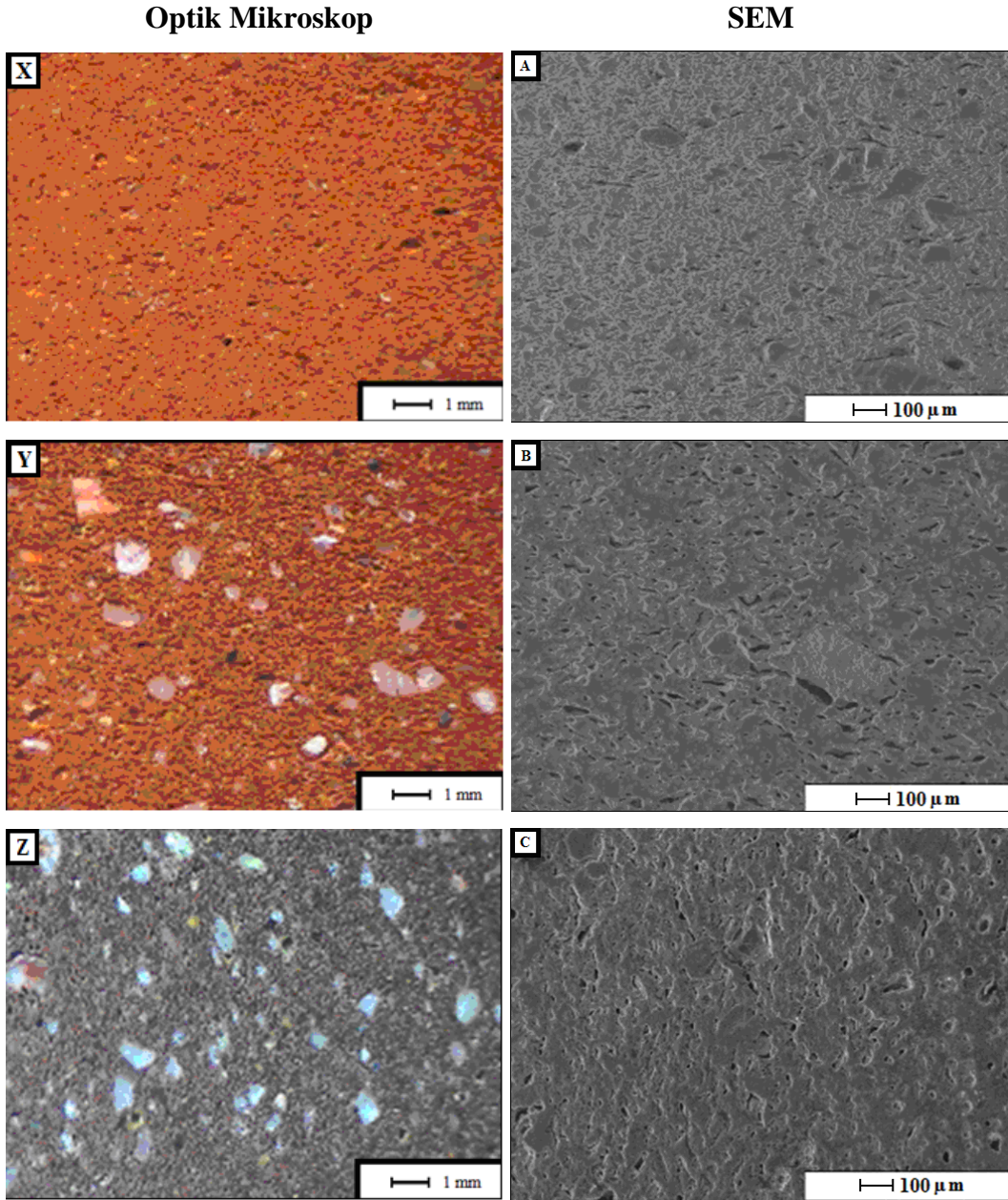
Şekil 4.25. Terracotta bünyesinde "F" tanesi (üst), EDX analizi yapılan alan (alt)

Fiziksel testler sonrasında numunelere optik mikroskop altında bakılarak örneklerin gözenekliliği ve su emmesi yüksek numuneler ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.26.'da optik mikroskop ve SEM görüntüleri verilmiştir. Optik mikroskop görüntülerinden anlaşılacağı üzere revize pişirim ile pişirilmiş numunenin gözenek miktarı daha az ve numune daha yoğun görülmektedir. Numunelere optik mikroskop incelemesinin yanı sıra SEM'de ayrıntılı geri yansıyan görüntü analizi yapılmıştır.

Tünel fırın pişiriminde pişirilen numune (X, A) küçük ve çok gözenek sayısına sahiptir. Bu yüzden su emme miktarı yüksektir. Aynı zamanda gözeneklerin birbirlerine 3 boyutta bağlı olduğu da görülmektedir.

Yavaş pişirim numunesinde (Y, B) gözenek boyutları tünel pişirime nazaran daha büyüktür. Buna rağmen su emme miktarı düşmektedir. Gözeneklerin büyüdüğü, fakat yapıda birbiriyle bağlantısız halde yer aldıkları görülmüştür. Gözeneklerin arasında 3 boyutlu birbiriyle bağlantılı kanallar olmadığı için su emme miktarı düşmektedir. Aynı zamanda sıcaklığın artması ile bünyenin camsı faz miktarındaki artış da su emme değerlerini azaltmıştır.

Revize pişirim numunesinde (Z, C) gözenekler artık tam küresel ve birbirlerinden bağımsız görülmektedir. Bünyedeki gözeneklerin küresel hale gelmesi ve yapıdaki camsı fazın artması nedeniyle su emme değeri % 6'nın altına düşmüştür.



Şekil 4.26. Tünel fırın 920°C (X,A), yavaş pişirim 1125°C (Y, B) ve revize pişirim 1160°C (Z, C) örneklerin optik mikroskop ve SEM görüntüleri

Farklı rejimlerde pişirilen ürünlerde genel olarak siyah tabaka hatası olduğu tespit edilmiştir. Sadece düşük sıcaklıkta ve uzun sürede pişirilen örneklerde birçoğunda siyah tabaka hatası olmadığı belirlenmiştir. Bu çalışmada pişirim farklılığının siyah tabaka oluşumuna nasıl etki yaptığının araştırılması amacıyla mikroyapı incelemeleri yapılmıştır.

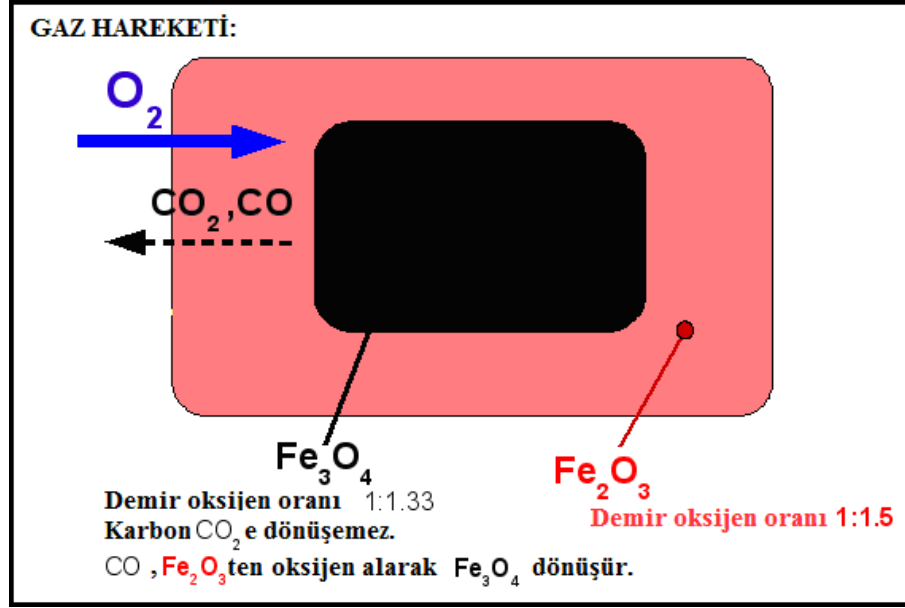
Yaş şekillendirme sırasında oluşan yönlenmiş yoğun yüzey tabakasının kalınlığı ile doğru orantılı olarak özellikle yüksek sıcaklık (1000-1200°C) ve hızlı pişirim prosesinde kırmızı pişen ürünlerde siyah tabaka hatası meydana gelmektedir.

Bünyelerde siyah tabaka hatasının nasıl oluştuğu açıklanarak örneklerin SEM görüntüleri ile desteklenmiştir. Ürünün çekirdek kısmındaki siyah tabakanın kalınlığı bünyenin içerisine pişirim sırasında difüze olan oksijen miktarıyla ters orantılıdır. Oksijen difüzyonu fazla ise siyah tabaka daha az, az ise tabaka kalınlığı daha fazladır.

Kimyasal reaksiyon olarak bu siyah tabaka oluşumu aşağıda açıklanmıştır. Denklem (4.6)'da bünyenin içerisine difüze olan oksijen mevcut olan karbon elementi ile karbondioksit oluşturamayacak kadar az ise karbonmonoksit oluşturur. Buradaki tek oksijeni Fe₂O₃'ten temin ederek molekülü Fe₃O₄ formuna dönüştürür ve karbonmonoksit karbondioksite dönüşerek bünyeden uzaklaşır. Fe₂O₃'ün CO ile indirgenmesi aşağıdaki denklemde gösterilmiştir.

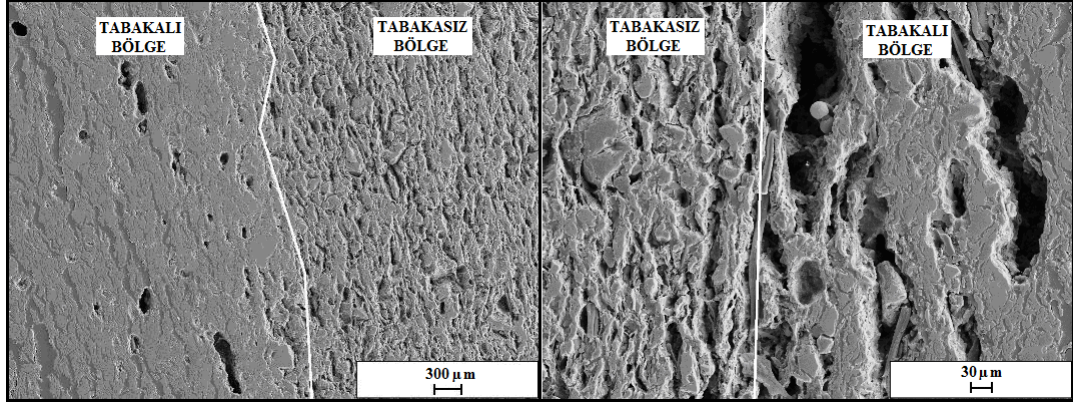


Genel olarak kil ağırlıklı kırmızı pişen ürünlerin bünyesinde Fe₃O₄ siyah renkte, Fe₂O₃ kırmızı renkte bulunmaktadır. Siyah tabaka oluşumu ve Fe₂O₃-Fe₃O₄ dönüşümü Şekil 4.27.'de verilmiştir.



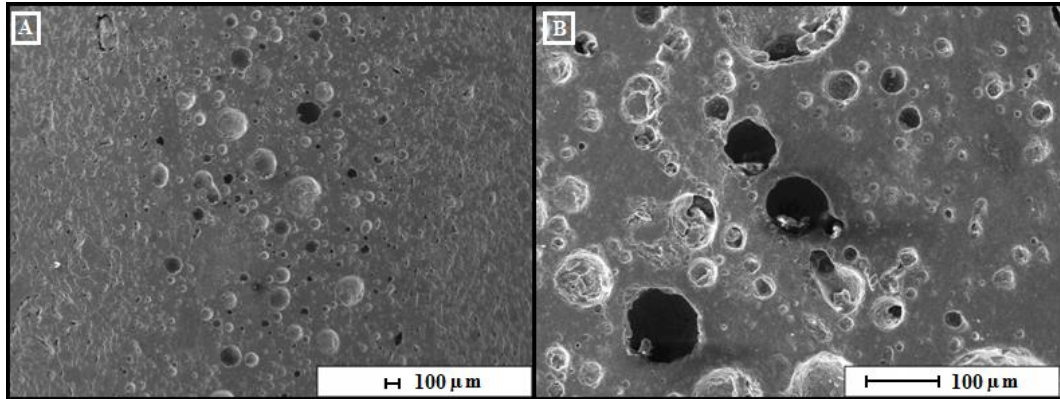
Şekil 4.27. Kil bünyelerde pişirimde oluşan siyah tabaka ve oluşumu (Gredmaier, 2011)

Pişirim aşamasında farklı rejimlerde pişirilen örneklerde en fazla siyah tabaka hatası hızlı pişirimde ve katkısız reçetelerde olduğu görülmüştür. Bu nedenle hızlı pişirim yapılan katkısız standart reçetenin mikroyapısının incelenmesi yapılmıştır. Şekillendirme sırasında düşük vakumla şekillendirilen ürünlerde genel olarak tabakalanma (katman) oluşumu gözlenmiştir. Bu tabakalar pişirme sırasında bünyede ortaya çıkan gazlar ve siyah tabaka hatası oluşması halinde bünyenin şişmesine neden olmaktadır. Bu nedenle SEM görüntülerinde tabakalı bölge ve tabakasız bölgenin mikroyapısının incelenmesi yapılmıştır. Tabakalı bölgeler ürünün iç kısmında oluşan ve siyah tabaka oluşumunun yoğun olduğu bölgelerdir. Siyah tabaka oluşumu nedeniyle içeride oluşan gaz basıncının gözeneklerin daha geniş oluşmasına neden olduğu belirlenmiştir. Görsel olarak da ürünlerde dış yüzeyde şişme nedeniyle oval, bombeli yüzeyler oluşmuştur. Tabakasız bölgeler ise ürünün dış yüzey kısmıdır. Yüzey kısımlarının daha küçük ve dar gözeneklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.28.'de hızlı pişirilen bünyelerin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde bünyenin farklı bölgelerinde farklı yoğunluk ve gözenek şekillerinde olduğu belirlenmiştir.



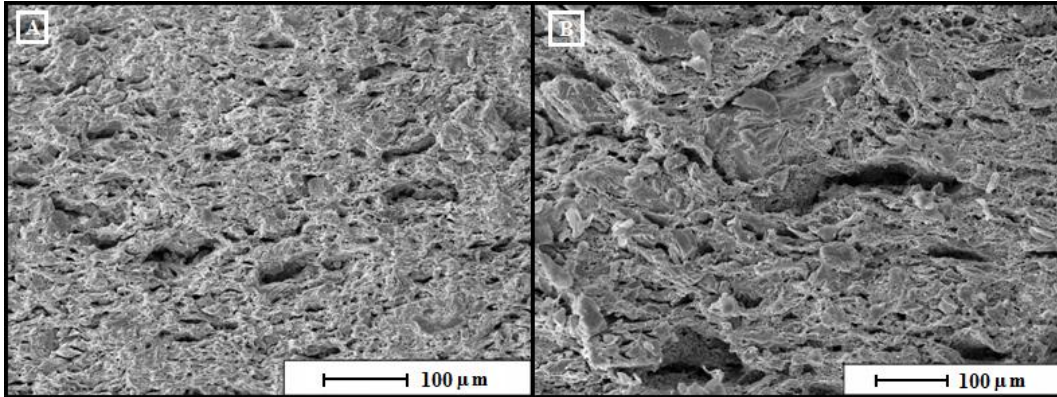
Şekil 4.28. Tabakasız ve tabakalı bölgelerin SEM görüntüleri

Tabakalı ürünün mikroyapısı incelendikten sonra siyah tabaka hatasının tabakasız üretilen yüksek vakumlu üründeki mikroyapısal incelemesi yapılmıştır. Ürünün tanelerinin yüzeyinde yönlenmesinin kalınlığının artması tepkime ürünleri olan CO ve CO₂ gazlarının içeriden dışarıya doğru olan difüzyonu zorlaştırır. Şekil 4.29.'da verilen siyah tabaka bölgesinin mikroyapısında CO ve CO₂ gazlarının iç kısımdaki basınçlarının arttığı, mevcut olan kanalsı gözenekler genişleyerek küre ya da küreye yakın şekillere dönüştüğü görülmektedir. Ayrıca parlatılmış yüzey mikroyapısında parlatma sırasında kapalı gözeneklerin açık gözeneklere dönüştüğü belirlenmiştir.



Şekil 4.29. Küresel gözeneklerin mikroyapı görüntüsü (A) 100X ve (B) 500X

Siyah tabaka bölgesinde yoğun bir şekilde yuvarlak şekilli kapalı gözeneklerin oluştuğu tespit edilmiştir. Siyah tabaka hatası olan ürünlerde genel olarak şişme bünyenin her yerinde gözlenmektedir. Diğer taraftan hızlı pişen ürünlerin bazılarında hafif bir yüzey şişmesi olduğu görülmüştür. Bu gözlem sonucunda hızlı pişen ürünlerde şişmenin neden olduğu incelenmiştir. Hızlı pişirilen katkısız numunenin mikroyapı görüntüsü Şekil 4.30.'da verilmiştir. Hızlı pişen örneğin mikroyapı görüntülerinde Şekil 4.30. (A) yüzeye yakın bölgeden, (B) ise iç kısımda oluşan siyah tabaka bölgesine yakın bölgeden SEM görüntüsü alınmıştır. Yüzeye yakın olan kısımdan alınan mikroyapı görüntülerinde gözeneklerin uzun elipsoid şekilli ve dar olduğu ancak siyah tabaka bölgesine yakın olan bölgeden alınan mikroyapı görüntüsünde ise uzun elipsoid gözenek olduğu fakat daha geniş açıklıkta oldukları belirlenmiştir. Bu da yaş şekillendirme katman var ise gazlar plakalar arasını açacak ve bu durumlarda ürünün şişmesine neden olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.30. Gözeneklerin mikroyapı görüntüsü (A) numune yüzeyine yakın kısmen genişlemiş ve (B) siyah tabakaya yakın şişmiş

Sıcaklık arttıkça ve pişim süresi hızlandıkça siyah tabaka sorununun arttığı, şekillendirme sırasında katman sorunu varsa bu sorunun ürünün daha kolay ve çabuk şişmesine ve deforme olmasına neden olduğu, iç basınç nedeni ile gözeneklerde görülen kabalaşmanın numunenin orta bölgesinde en fazla ve küresel, yüzeye doğru gidildikçe dar elipsoid şekillerinde oluştuğu ve sıcaklık ve pişirim süresi revizyonları ile bu sorunun azaltılabileceği tespit edilmiştir.

4.7. Ürünlerin Diğer Ürünlerle Karşılaştırmaları

Piyasadan alınan benzer ürünlerin % su emme değerleri referans alınarak karşılaştırma Çizelge 4.14.'de gösterilmektedir. İşaretlenmiş değerler referans alınan dış cephe ürününün su emme değerlerini göstermektedirler.

Çizelge 4.14. Piyasada bulunan dış cephe kaplamalarının % su emmeleri

Ürün Adı	Su Emme (%)	Piştirim Sıcaklığı (°C)	Özellikleri
CR-B	7-8	1200	Yüzey Kalitesi ve Boyutlar Düzgün
CR-K	11-12		Yüzey Kalitesi ve Boyutlar Düzgün
CR-R	6-7		Yüzey Kalitesi ve Boyutlar Düzgün
Porselen Kaplamalar	0,5-1		Yüzey Kalitesi ve Boyutlar Düzgün
Yerli Yüzey Kaplaması 1	4-6	Bilinmiyor	Yüzey Pürüzlü
Yerli Yüzey Kaplaması 2	8-10		Yüzey Pürüzlü

Sıcaklık çalışmalarının büyük kısmının yapıldığı Orta Piştirim 1125°C rejiminde S ürünleri 3 saat piştirimin ardından fırında patlamışlardır. SÖ2, SK2, ST2 ve SÖ3 ürünlerinin su emmeleri % 12-13 arasındadır. Numunelerde iç kısımdaki siyah tabaka sorunu büyük ölçüde çözülmüştür. Deforme olmamış ve renkleri bir miktar koyulaşmasına rağmen siyaha dönmemiş, doğal terracotta renklerini kaybetmemişlerdir. Su emme değerlerinin % 6 ve altına düşürülebilmesi için revize piştirime başvurulmuştur.

Numune özellikleri ve gözeneklilik değerleri düşünüldüğünde revize piştirimin SÖ2, SK2, ST2 ve SÖ3 numunelerinin siyah tabaka sorunu çok az ve su emmelerinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu ürünlerin su emme (%) değerleri

Çizelge 4.15.'de verilmiştir. Deforme olmamış ve renkleri doğal terracotta renklerindedir.

Çizelge 4.15. 1160°C revize pişirim ürünlerinin su emme (%) değerleri

Numune Kodu	Su Emme
SÖ2	5,02
SK2	4,90
ST2	6,25
SÖ3	5,30

Çizelge 4.16.'da nihai ürünlere uygulanan standart testler gösterilmiştir. TS EN 14441 ilgili normlardaki testlerin başarılı olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.16. Nihai ürüne uygulanan testler

Ürün Adı	Su Emme (%)	Toplam Küçülme (%)	TS EN ISO Standardı				
			10545-4 (N/mm ²)	10545-6 (V/mm ³)	10545-9	10545-14	10545-16
SÖ2	5-6	10-11	29,671	322	Hasarsız	5	L*:37,65
							a*: 9,39
							b*: 7,81
SK2	4-5	10-11	28,991	250	Hasarsız	5	L*: 37,49
							a*: 9,42
							b*: 7,44
ST2	6-7	10-11	24,781	444	Hasarsız	5	L*: 37,72
							a*: 9,85
							b*: 7,77
SÖ3	5-6	10-11	31,047	302	Hasarsız	5	L*: 37,20
							a*: 9,93
							b*: 7,95

5. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Eskişehir bölgesine yakın 50 km yarıçaplı alandan temin edilen 7 kil içerikli ve 4 katkı hammaddesinin terracotta dış cephe kaplama malzemesi üretiminde kullanılabileceği belirlenmiştir. Ayrıca tüm hammaddelerin hızlı pişirime uygun kompozisyonlarda kullanımının mümkün olabileceği ortaya koyulmuştur.

Kil içerikli hammaddelerin kuru olarak mikronize öğütülmesinde herhangi bir sorun görülmemiştir. Öğütme sonrası kil içerikli hammaddelerin genelinde tane boyutu % 100'ü 500 µm altı ve % 85 oranı ise 45 µm altı olarak belirlenmiştir. Üretimde kuru mikronize öğütme yapılması halinde seçilen hammaddelerin öğütülmesinde herhangi bir problem olmayacağı tespit edilmiştir.

Kil içerikli hammaddelerin oksit içeriği olarak Fe₂O₃ % 11-13, Na₂O % 1,5-2,7, K₂O % 0,6-1,1 aralığındadır. Demir oksit içeriğinin yüksek olması pişmiş ürünlerde kırmızı rengin daha canlı olmasını sağlamıştır.

Katkı hammaddelerinde Fe₂O₃ % 0,72-2,57, Na₂O % 1,7-7,1, K₂O % 1,09-3,4 aralığında olduğu belirlenmiştir.

İki tip hazırlanan kompozisyonlarda kullanılan hammaddelerin nakliye masrafları kabul edilebilir düzeyde olanları ve uzun yıllar homojen hammadde temini sağlayabilecek nitelikte olan ocaklar seçildiği için hem nakliye hem de üretim sürekliliğini sağlayabilecek kompozisyon karışımları elde edilmiştir.

Hazırlanan iki farklı kompozisyonun kimyasal ve mineralojik içeriği birbirine çok yakındır ve fiziksel özellikleri de benzer olduğundan P kompozisyonunun kullanımına devam edilmemiştir. Diğer S kompozisyonunun hammadde karışımları yönüyle madencilik işlemleri ve stok kullanımı avantajlı olduğundan denemelerde S kompozisyonunun P kompozisyonuna göre avantajlı olduğu belirlenmiştir.

Şekillendirme aşamasında kuru şekillendirilen tüm kompozisyonlarda % 4 nem içeriğinde herhangi bir şekillendirme sorunu yaşanmamıştır. Hazırlanan kompozisyonların kuru şekillendirmeye uygun olduğu belirlenmiştir.

Yarı-yaş şekillendirme pilot ölçekte yapılmış ve çamur % 22-25 aralığında nemlendirilerek şekillendirme yapılmıştır. Şekillendirmede tabaka sorunu olması nedeniyle iki farklı vakum ortamında çalışılmıştır. Yüksek vakumda şekillendirmede tabakalanma problemi olmadığı, ürünlerin yüksek vakum altında şekillendirilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Ayrıca hazırlanan tüm kompozisyonların yarı-yaş şekillendirilmesinde herhangi bir sorun yaşanmamıştır. Kompozisyonların yarı-yaş şekillendirmeye uygun olduğu belirlenmiştir.

Hazırlanan kompozisyonlar ve kompozisyonlarda kullanılan hammaddelerin Pfefferkorn plastiklik limitlerinin orta sertlikte olduğu ve ekstrüzyon üretimi ve yarı-yaş şekillendirmeye uygun plastikliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Ekstrüzyonla şekillendirmede kalıptan çıkan ürünlerin rulo halinde katlanabildiği ve dağılmadan, kopmadan bütünlüğünü koruyabildiği görülmüştür. Ayrıca kalıptan ürünün gerilimsiz aktığı ve pürüzsüz yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir.

Kurutma aşamasında kuru şekillendirilen ürünlerde kurutma hatası görülmemiştir. Yarı-yaş şekillendirilen laboratuarda etüvde kurutulan ürünlerde en ve boy uzunluklarında farklı küçülme oranları olduğu ancak deformasyon oluşturmadığı belirlenmiştir. Endüstriyel kurutma şartlarında kurutulan ürünlerde ise üç farklı kurutma rejiminde herhangi bir farklılık ve deformasyon görülmemiştir. Yarı-yaş şekillendirilen ürünlerin endüstriyel ölçekte daha verimli kurutulabileceği tespit edilmiştir.

Kurutma davranışları belirlenen kompozisyonların düşük vakumlu ortamda şekillendirilen ürünleri katman hatası olması nedeniyle daha az küçülmüştür. Katkılı kompozisyonlar katkısızlara göre daha fazla küçülmüştür. Yüksek vakum şartlarında şekillendirilen ürünlerde ise daha düzgün bir kuruma eğrisi elde edilmiştir. Yüksek vakum altında üretilen ürünlerin daha istikrarlı kuruma davranışı gösterdiği, bölgesel ve en-boy küçülme oranlarının farklı olduğu belirlenmiştir.

Hazırlanan tüm kompozisyonların yüksek ve düşük vakum altında şekillendirilen ürünlerin kurutma davranışlarının belirlendiği Chijsky-Bigot metoduna göre laboratuvar etüvünde kurutulan örneklerde kurutma hassasiyeti azalmıştır ve kurutma hassasiyet katsayısı olan k değeri 1,2'nin altındadır.

Zamana bağlı kuru küçülme oranları incelendiğinde, düşük vakumda şekillendirilen ürünler düzensiz bir küçülme göstermektedir. Yüksek vakumla şekillendirilen ürünlerde ise zamana bağlı küçülme değerlerinin daha düzenli olduğu ve belirli bir zaman sonrası küçülmenin azalan bölgesini gösteren bir eğri verdiği tespit edilmiştir.

Hazırlanan kompozisyonlar ve kullanılan kil içerikli hammaddelerin ısı davranışlarının belirlenmesinde TG/DTA ve optik dilatometre sonuçlarına göre kompozisyonların pişirim sıcaklık aralığının 900°C ile başlayan, 1000-1100°C olduğu belirlenmiştir. Bu aralığın belirlenmesinde S ve P kompozisyonlarının optik dilatometre eğrilerine göre birinci küçülme noktası olan bölgede seçilmiştir. İkinci küçülmenin başladığı nokta 1150°C ve flex noktası 1220°C olarak belirlenmiştir. Esas camsı yapının oluşmaya başladığı sıcaklık 1150°C ve üzerinde olması gerektiği dilatometre eğrilerinden tespit edilmiştir.

Isıl analizlere göre belirlenen birinci küçülme noktası olan 1000-1100°C aralığında üç farklı sıcaklıkta pişirilen S ve P reğetelerinin su emme değerleri % 10-15 aralığında olmuştur. % 10'un üzerinde su emme değerine sahip ürünler TS-EN 14411 normuna göre su emme > % 10 olan sınıfa dahil edilebilir. Bu su emme oranıyla TS-EN normuna uygun olmalarına rağmen çalışmamızda hedeflenen % 6'dan daha az su emmesi olan ürün sınıfına uygun olamamıştır. Bu nedenle daha düşük su emme değerinin elde edilebilmesi için sıcaklığın artırılması gerektiği tespit edilmiştir.

Optik dilatometre eğrisinden elde edilen sıcaklık noktalarına göre birinci küçülme noktasının hızlı pişirim için uygun olmadığı, bu nedenle dilatometre eğrisinden belirlenen ikinci küçülme bölgesi olan 1150-1220°C'ye doğru sıcaklığın arttırılması gerektiği tespit edilmiştir.

1125°C'de pişirilen ürünlerin su emme değerleri 1100°C'de pişirilen ürünlere göre % 50 oranında azalmıştır. 25°C'lik bir sıcaklık artışı su emme değerlerini belirgin olarak azaltmıştır.

1125°C'de 6 saatte tepe sıcaklığa ulaşılan rejimde pişen ürünlerin su emme değerleri % 5-7 aralığında olmaktadır. 1125°C'de daha kısa sürede pişirim yapıldığında 67-88-90 dk.'lık üç farklı sürede pişirilen ürünlerin su emme

değerleri % 9-12 aralığına yükselmiştir. Pişirim süresi kısaldığında su emme değerleri artmıştır.

Dilatometre eğrisinden belirlenen ikinci küçülme noktasının başladığı 1150°C'de pişirilen ürünlerin su emme değeri sifıra yakındır. Ancak pişen ürünlerin renkleri siyaha doğru değişmiş ve bazılarında aşırı deformasyon görülmüştür.

Pilot ölçekte yarı-yaş şekillendirilen ürünlerde pişirim sonrası birçoğunda siyah tabaka hatası görülürken kuru şekillendirilmiş ürünlerde bu hata görülmemiştir. Kuru şekillendirilen ürünlerin kalınlıkları yarı-yaş şekillendirilenlere göre daha az olduğundan bu hata oluşmamıştır. Ürünün kalınlık artışıyla siyah tabaka hatasının arttığı belirlenmiştir.

Pilot ölçekli yarı-yaş şekillendirilen ürünler farklı sürelerde pişirildiğinde pişirim süresiyle siyah tabaka hatasının oluşumunun ters orantılı olduğu tespit edilmiştir. Uzun süreli pişirimlerde siyah tabaka hatası azalmıştır.

Ekstrüzyonla üretimde sık karşılaşılan tabakalanma hatası ürünler üzerinde incelenmiş, metal-çamur sürtünmesi olduğu belirlenmiştir. Bu etki sonucu ekstrüzyon itme vidasının aşırı derecede aşındığı çok uzun süre kullanılmadığı tespit edilmiştir. Bu tespit sonucunda endüstriyel boyuttaki ekstrüderin itme vidası yüksek aşınmaya dayanıklı kaplama ile kaplanmış ve hem tabakalanma sorunu azaltılmış, hem de vidanın kullanım ömrü arttırılmıştır.

Optik dilatometre eğrisinden belirlenen birinci bölgenin 900°C'de başlayan küçülme noktası ve ikinci bölgenin 1150°C'de başlayan küçülme noktasının her ikisi birlikte değerlendirilerek revize pişirim rejimi oluşturulmuştur. Revize rejimde 900°C'de 30 dk. bekleme ve 1160°C'de 15 dk. bekletme süreleri tanımlanarak ideal pişirim rejimi belirlenmiştir.

Terracotta dış cephe kaplama ürünleri pazarında satışı yapılan malzemelerin genel olarak su emme değerleri % 1'in üzerindedir. Sadece % 1'in altında su emme değerine sahip olan ürünler porselen karo özelliğindeki kaplamalardır. Diğer terracotta kaplama olarak satılan ürünlerin su emme değerleri; ithal ürünlerde -genelinde yüzey kalitesi ve boyutlar düzgün olmakta- krem renkli üründe % 7-8, kırmızı renkli üründe % 11-12, kahverengi renkli üründe % 6-7 olmakta, yerli üretimi yapılan kaplama malzemelerinde -genelinde

pürüzlü olmakta- su emme değerleri ise kırmızı renkli üründe % 4-6, kahverengi üründe % 8-10 olarak belirlenmiştir.

Hazırlanan katkısız S kompozisyonu ve katkılı kompozisyonların kutu tipi fırında orta pişirim rejiminde 1125°C’de pişirilen ürünlerin su emme değerleri % 12-14 aralığındadır. İthal ve yerli üretilen terracotta kaplamalarla karşılaştırıldığında bu ürünlerin su emme değerleri yüksektir. Bu sıcaklıkta pişen örneklerde S kompozisyonu (katkısız) pişirimi yapılamamıştır. Pişirim sırasında ürünler deforme olmuş ve dağılmıştır. Diğer katkılı örnekler ise herhangi bir deformasyona maruz kalmamıştır. Bunun yanında pişme renklerinde koyulaşma gözlenmiş, koyu kırmızı renkler elde edilmiştir.

Su emme değerleri TS-EN 14411 normuna uygun kriterlerde (su emme sınıfı % 3-6) ürün üretebilmek için sıcaklığın artırılması ve pişme süresinin orta pişirim ile yavaş pişirim rejimleri arasında ayarlanarak elde edilen revize pişirim rejiminde pişirilen ürünlerin su emme değerleri istenilen aralığa indirilmiştir. Katkılı reçetelerin tümü 1160°C’deki revize pişirim ile deforme olmadan, kabul edilebilir renklerde üretilmişlerdir. Ayrıca ürünlerin iç kısmında oluşan siyah tabaka hataları büyük ölçüde çözülmüştür.

Revize rejimde pişirilen tüm katkılı ürünlerde toplam küçülme % 10-11 olarak bulunmuştur. Reçeteler arasında küçülme değerlerinde farklılık gözlenmiştir.

TS-EN ISO 10545-4 normuna göre yapılan eğilme ve kırılma dayanımı değerleri norma göre istenen minimum değer ürün kalınlığı $\geq 7,5$ mm olduğunda 22 N/mm^2 ’dir. Katkılı ürünlerin eğilme dayanım değerleri 25-31 N/mm^2 arasındadır ve ürünler normlara göre % 14-41 oranında daha yüksektir. Buna göre dayanım değerleri TS-EN normlarına uygundur.

TS-EN ISO 10545-6 sırsız karolarda derin aşınma dayanımı değerleri norma göre 175 istenirken, katkılı ürünlerin aşınma dayanımı 250-444 V/mm^3 olarak belirlenmiştir. Tüm katkılı ürünlerin aşınmaya dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

TS-EN ISO 10545-9 ısı şoka dayanıklılık normuna göre tüm katkılı ürünlerin ısı şoka dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

TS-EN ISO 10545-14 lekelenmeye dayanıklılık testine göre tüm katkılı örneklerin norma göre en üst değeri olan 5 değerinde olduğu tespit edilmiştir.

TS-EN ISO 10545-16 küçük renk farklılıklarının tayini normuna göre katkılı ürünlerin çok belirgin renk farklılıkları olmadığı belirlenmiştir.

6. ÖNERİLER

Eskişehir ve yakın çevresinden elde edilen yerel hammaddeler ile katma değeri yüksek, teknik özellikleri üstün ve enerji verimi yüksek ürünlerin üretilebilirliği pilot ölçekte çalışmalarla tespit edilmiştir. Bir sonraki aşamada endüstriyel ölçekli denemelerin yapılması önerilmektedir.

Bu çalışmada su emme sınıfı % 6 ve altında olan bir ürün elde edilmiştir. Daha düşük sıcaklıkta eriyebilen katkıların ilave edilmesiyle su emme değerlerinin % 3'ün altına indirilerek TS-EN normunda bir üst sınıfta ürün üretimi denemesi yapılmalıdır.

Dış cephe kaplaması olarak kapalı gözenek oranı yüksek ürün üretimi ve ürünün ısı-ses yalıtım özelliklerinin araştırılması gerekmektedir.

Ürünlerin açık ve kapalı gözenek oranı, dağılımı ve boyutları incelenerek dona dayanım, su emme, mukavemet vb. gibi özelliklere etkileri araştırılmalıdır.

Pişmiş ürünlerin bünyelerinde oluşan fazların ürün özelliklerine etkileri araştırılmalıdır.

Hazırlanan kompozisyonların öğütme şartları ve tane boyut dağılımlarının ürün özelliklerine ve sinterlemeye etkisi araştırılmalıdır.

Şekillendirmede ekstrüzyon kalıp bölümünden çamurun itme basıncının ürüne etkisi araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

Agoua, E., Zouhoun, S. ve Perre', P. (2001), *Utilisation d'une double enceinte pour de'terminer le coefficient de diffusion d'eau lie'e dans le bois en re'gime transitoire: recours a` la simulation nume'rique pour valider la me'thode d'identification*, Int. J. Heat Mass Transfer, 44(19), 3731–3744.

Anonim (1999), <http://www.claysandminerals.com/materials/shales>

Anonim (2000), *Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT: 2530, ÖİK: 546.

Anonim (2008a), *Creton Company*,
<http://www.creton.de/en/productrange/facade/complete-overview/>

Anonim (2008b), *Moeding Company*,
http://www.moeding.de/cms/front_content.php?lang=5&idcatart=3

Anonim (2008c), *Tuğla ve Kiremit Sanayicileri Derneği*,
http://www.yapi.com.tr/V_Images/arastirma/tukder-2008.pdf

Anonim (2010a), *Tumulus mezarlar*,
<http://www.definesohbeti.com/tumulus-mezarlar/tumulus-nasil-insa-edilir-di-339.html>

Anonim (2010b), *Made How*,
<http://www.madehow.com/Volume-1/Brick.html>

Anonim (2012a), *Kil katmanları*,
<http://ulkugunay92.blogcu.com/cografya/11928105>

- Anonim (2012b), *Ar-San Makine*,
http://www.arsanmakina.com/urun_detay.asp?ProductsId=959
- Anonim (2012c), *Maksan Makine Sanayi ve Tic. A.Ş.*,
<http://www.mak-san.com/urunler.asp?id=1&detay=9>
- Anonim (2012d), *Bau Praxis*,
<http://baupraxis.de/magazin/bauoekologie/ziegelproduktion1.html>
- Anonim (2012e), *Karadayı Makine Sanayi*,
<http://www.karadayimakina.com/ezicivals.php>
- Anonim (2012f), *Karadayı Makine Sanayi*,
<http://www.karadayimakina.com/filtrelikaristirici.php>
- Anonim (2012g), *Maksan Makine Sanayi ve Tic. A.Ş.*,
<http://www.mak-san.com/urunler.asp?id=1&detay=11>
- Anonim (2012h), *Mixer Co.*,
<http://www.mixer.co.uk/media/newproducts/pop/TS.jpg>
- Anonim (2012i), *Rijswaard Baksteen*,
<http://www.rijswaard.com/factory/process/pre-processing>
- Anonim (2012k), *Rotho*,
<http://www.rotho.de/en/roof-tile-industry/ventilation-systems/airwall#>
- Anonim, (2015), www.ejpayne.com\Plasticity
- Arsenovic M., Pezo L., Radojevic Z. ve Stankovic S. (2013), *Serbian heavy clays behavior: Application in rough ceramics*, Hemijska Industrija, DOI: 10.2298/HEMIND121123006A.

- Atanasov, A. (2005), *Drying properties of a ceramic mass resistible to aggressive environment*, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 40, 4, 311-314.
- Bakshi, A. S. ve Singh, R.P. (1982), *Modelling rice parboiling process*, Lebensm.-Wiss. Technol., 15(2), 89–92.
- Blender, W. ve Handle, F. (1982), *Brick and tile making, procedures and operating practice in the heavy clay industries*, Wiesbaden und Berlin, Deutschland, 272-282, ISBN 3-7625-1485-2, (part 6).
- Boxill, L. (2011), *Potential for use of methylene blue index testing to enhance geotechnical characterization of oil sands ores and tailings*, Proceedings Tailings and Mine Waste 2011, Vancouver, Canada, BC, November 6-9.
- Brearley, A. J. (1986), *An electron optical study of muscovite breakdown in pelitic xenoliths during pyrometamorphism*. Miner. Mag., 357, 385-397.
- Brindley, G. W., (1974), *Thermal reactions of clay minerals and of clay mineral mixtures*, Clay Mineralogy and Ceramic Processes and Products, 33-45, Bologna
- Briscoe, B. J., Biundo, G. L. ve Özkan, N. (1998), *Drying kinetics of water-based ceramic suspensions for tape casting*, Ceramics International 24(5): 347–357.
- Brownell, W. E. (1976), *Structural clay products*, Applied Mineralogy, S., Wien, New York, Springer, 9, 231.
- Center Seminar, 02 (2002), The National Brick Research Center.

- Chiari, B. V. (1986a), *Investigations of drying sensitivity*, (part 1), cfi/Ber. DKG 9/10 86, 410-412.
- Chiari, B. V. (1986b), *Investigations of drying sensitivity* (a survey), (part 2), cfi/Ber. DKG 9/10 86, 482-486.
- Cultrone G., Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., Cazalla O. ve Jose De La Torre M. (2001), *Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing*, *Eur. J. Mineral*, 13, 621-634.
- Dincer, I. ve Dost, S. (1995), *An analytical model for moisture diffusion in solid objects during drying*, *Drying Technol.*, 13(1-2), 425-435.
- Duminuco, P., Riccardi, M.P., Messiga, B. ve Setti, M. (1996), *Modificazioni tessiturali e mineralogiche come indicatori della dinamica del processo di cottura di manufatti ceramici*, *Ceramurgia*, 26, 5, 281- 288.
- Eckardt, F. J. (1960), *Die veränderungen eines devonischen tonschiefers durch die mineralumwandlungen infolge der tertiären zersetzung*, -Z. Dt. Geol. Ges., 112, Hannover, 188-196.
- Emiliani, T. ve Vincenzini, P. (1974), *Transformations induced by heat treatment in Italian brick and tile clays*, *Clay Mineralogy and Ceramic Processes and Products*, Bologna, 159 – 178,
- Freestone, I.C. ve Middleton A.P. (1987), *Mineralogical applications of the analytical SEM in archaeology*, *Miner. Mag.*, 51, 21-31.
- Gredmaier, L., Banks, C .J. ve Pearce, R. B. (2011), *Calcium and sulphur distribution in red clay brick in the presence of a black reduction core using micro X-ray fluorescence mapping*, *Construction and Building Materials*, 25 (12), 4477-4486.

- Grim, R. E. (1962), *Applied Clay Mineralogy*.-422 S.; New York, Tronto, London (McGraw-Hill)
- Grimshaw, R. W. (1971), *The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials*, 4. Aufl., 1024 S., Ernest Benn Ltd., London
- Handle, F. (2007), *Extrusion in Ceramics*, Springer.
- Hosking, J. S., White, W. A. ve Parma, W. E. (1966), *Long-term dimentional change in Illinois bricks and other clay products*, 44 S., Circ. 405, Illinois State Geol. Surv., Urbana (I11.)
- Iberg, R. (1971), *Beitrag zur thermochemie von ziegelton*, Tonindustrie-Ztg., Goslar, 95, 79-81.
- Iberg, R., Peters, T. ve Mumenthaler, T. (1972), *Beitrag zur thermochemie von ziegelton*, Tonindustrie-Ztg., Goslar, 96, 34-37.
- Johnson, W. ve Mellor, P. B. (1984), *Engineering plasticity*, International Journal of Production Research, 22, 4.
- Kahraman, S. (2006), *Yapı tuğlalarında renk oluşumu*, KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi, 9, 1.
- Karathanos, V. T., Villabolas, G. ve Saravacos, G. D. (1990), *Comparison of two methods of estimation of thee effective moisture diffusivity from data*, J. Food Sci., 55, 1, 218–231.
- Ketelaars, A. J. K. (1992), *Drying deformable media: kinetics, shrinkage and stresses*, PhD Thesis, 105, Technische universiteit Eindhoven, ,The Nederlands.

- Kreimeyer, R. (1979), *Die abh angigkeit der brennfarbe von ziegeln von der zusammensetzung der ausgangssubstanz*, 61 S., Dipl. Arb. Techn. Univ. Hannover
- Krischer, O. (1978), *Trocknungstechnik*. Erster Band: Die wissenschaftlicher Grundlagen der Trocknungstechnik. 3 Auflage. Berlin, Springer.
- Kros, B. (1999), *The influence of material properties on drying kinetics*, PhD Thesis, 139, Technische universiteit Eindhoven, The Netherlands.
- Lawton, G. (2011), *Perma k ultiir platformu*,
<http://permakulturplatformu.org/?p=1952>
- Lewis, J. A. (2000), *Colloidal processing of ceramics*, Journal of the American Ceramic Society 83, 10, 2341–2359.
- Lockett, F. J. (1963), *Indentation of a rigid/plastic material by a conical indenter*, J. Mech. Phys. Solids, 11, 345.
- Ma iulaitis R., Malai skiene J., ve Ki aitea A. (2008), *The regulation of physical and mechanical parameters of ceramic bricks depending on the drying regime*, Journal of Civil Engineering and Management, 14, 4, 263–268.
- Maggetti, M. (1982), *Phase analysis and its significance for technology and origin*, in “*Archaeological Ceramics*”, Olin, J.S., ed., 121-133, Smithsonian Institution Press, Boston.
- Mc Dowell, D. L. (1985), *A two surface model for transient nonproportional cyclic plasticity, Part 1: Development of appropriate equations*, Journal of Applied Mechanics 52, 2, 298-302.

- Metren, T. F. (1956), *Die kieselsaurephasen im grünen und im gebrannten Ton.- Die Ziegelindustrie*, 9, 613-615, Wiesbaden.
- Milheiro, F. A. C., Freire, M. N., Silva, A. G. P. ve Holanda, J.N.F. (2005), *Densification behaviour of a red firing Brazilian kaolinitic clay*, *Ceramics International*, 31, 757-763.
- Millot, G. (1970), *Geology of Clay*, 429, Berlin, Heidelberg, New York (Springer), Paris (Mason et Cie.), London (Chapman and Hall)
- Moore, F. (1963), *Two instruments for studying the plasticity of clays*, *J. Sci. Instrum.*, 40, 228–231.
- Nagrocekienė, D.; Žurauskienė, R.; Mačiulaitis, R.; Kičaitė, A. ve Ravnialičėvas, V. (2005), *Material science. Methodology for laboratory works* [Medžiagų mokslas. Metodikos nurodymai laboratoriniams darbams atlikti, Vilnius: Technika, 100 .
- Okos, M.R., Narsimhan, G., Singh, R.K. ve Weitnauer, A.C. (1992), *Food dehydration*, 756, in: D.R. Heldman and D.B. Lund, eds., *Handbook of Food Engineering*, Marcel Dekker, New York.
- Palmero, P., Esnouf, C., Montanaro, L., Fantozzi, G. (2005), *Influence of the co-precipitation temperature on phase evolution in yttrium-aluminium oxide material*, *Journal of the European Ceramic Society* 25, 9, 1565–1573.
- Peters, T. ve Iberg, R. (1978), *Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays*, *Ceram. Bull.*, 57, 5, 503-509.
- Petzold, A. ve Hinz, W. (1979), *Silikatchemie*, 219 S., Enke, Stuttgart.

- Prentice, J. E. (1978), *The mineralogy of brickmaking*, Proc. 3rd Industrial Minerals International Congr., 43-47, London.
- Preston, B.J., Dempster, T. J., Bell, B. R. ve Rogers, G. (1999), *The petrology of mullite-bearing peraluminous xenoliths: Implications for contamination processes in basaltic magmas*, J. Petrol., 40, 349-473.
- Reed, J. S. (1995), *Principles of Ceramics Processing*, 450, JohnWiley & Sons, New York.
- Riccardi, M.P., Messiga, B. ve Duminuco, P. (1999), *An approach to the dynamics of clay firing*, Appl. Clay Sci., 15, 393-409.
- Ryan, W. (1986), *Properties of Ceramic Raw Materials*, 69-75, Pergamon.
- Rye, O.S. (1976), *Keeping your temper under control: Materials and manufacture of papuan Potter*, Archeology and Phys. Anthropology in Oceania, 11, 12, 106-137.
- Sadūnas, A. (1997), *Durability of aluminium silicate products*, 252, Vilnius: VPU.
- Saravacos, G. D. (1967), *Effect of drying method on the water sorption of dehydrated apple and potato*, J. Food Sci., 32 81–84.
- Schlinkert, C. (1963), *Praktische hinweise zur beseitigung von reduktionkernen*, Die Ziegelindustrie, 16, 93-95, Wiesbaden.
- Seidel, G. (1962), *Lagerstätten und Beschaffenheit der Tone Thüringens sowie ihre Eignung in der grobkeramik*, 167 S., Freiburger Forsch. h. C 141, Akademie Verlag, Berlin.

- Seipel, B. ve Nickel, K. G. (2004), *Protection of silicon nitride ceramics against corrosion in acidic aqueous solutions by enforced internal passivation*, Ceramics International 30, 2, 267–271.
- Starke, (1970), *Verteilung und faziesabhängigkeit der tonminerale in den geologischen systemen*, Freiburger Forsch. h. C 254, 185 S., Leipzig (VEB Dt. Verlag f. Grundstoffind.)
- Stegmüller, L. (1956), *Beziehungen zwischen mineralbestand und technologischen eigenschaften der lehme*, Die Ziegelindustrie, 9, 2-7, 37-46, 78-81, 113-115, 143-148, 175-177, 214-218, 245-252, 369-371, Wiesbaden.
- Stein, V. (1973), *Wirtschaftsgeologische untersuchung der vorkommen an steinen, Erden und Industriemineralen in El Salvador*.-24 S., Unveröff. Ber. Arch. Bundesanst. Geowiss. Rohstoffe, Nr. 31349, Hannover.
- Stein, V., Eckardt, F. J., Hilker, E., Irrlitz, W., Kosmahl, W., Mattiat, B., Piltz, G., Raschka, H. ve Rösch, H. (1980), *Untersuchung von tonen und tonsteinen auf ihre ziegeleitechnische eignung.*, 46 S., 24 Tab., 52 Abb., Unveröff. Ber. Arch. Nds. LA f. Bodenforsch. Nr. 83597, Hannover. In Druckvorbereitung: Geol. Jb., Reihe D 45.
- Tite, M.S. ve Maniatis, Y. (1975), *Examination of ancient pottery using the scanning electron microscope*, Nature, 257, 122-123.
- Tkachev, A. G., Kozyarskii, A. Y. ve Tkacheva, O. N. (1999), *Optimization of the brick mass composition on the basis of drying properties.*

Uz, V. (2004), *İnorganik, organik ve biyolojik bazlı ilavelerin killerin seramik özellikleri üzerine etkisi*, Doktora Tezi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Cevher Hazırlama Bilim Dalı, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Veniale, F. (1990), *Modern techniques of analysis applied to ancient ceramics*, 1-45, in “Advanced Workshop on Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones”, F. Veniale and U. Zezza, eds., University of Pavia, Pavia,