



T.C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİVAS-YILDIZELİ YÖRESİ VERMİKÜLİT HAMMADDESİNİN
SERAMİK SEKTÖRÜNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞABAN TAPİK
(201592061109)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Tez Danışmanı:Dr.Öğretim Üyesi Tahsin BOYRAZ

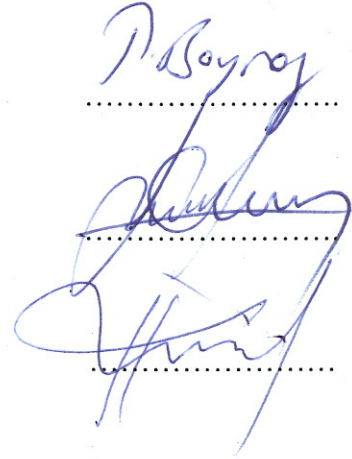
SİVAS
ŞUBAT 2019

Şaban TAPİK'in hazırladığı ve “**SİVAS – YILDIZELİ YÖRESİ VERMİKÜLİT HAMMADDESİNİN SERAMİK SEKTÖRÜNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı **Dr. Öğretim Üyesi Tahsin BOYRAZ**
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi **Doç. Dr. Hülya KURŞUN**
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi **Dr. Öğretim Üyesi İsrail KÜÇÜK**
Bursa Teknik Üniversitesi



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İsmail ÇELİK
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'n da belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.





Bütün hakları saklıdır.
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Şaban TAPİK, 2019

Çalışma sırasında bana destek olan kızlarıma ve eşime...

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'n da belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

11.02.2019

Şaban TAPİK

ÖZET

SİVAS – YILDIZELİ YÖRESİ VERMİKÜLİT HAMMADDESİNİN SERAMİK SEKTÖRÜNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Şaban TAPİK

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Tahsin BOYRAZ

2019, 135+xx sayfa

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, genleşen minerallerden vermikülit kullanılarak çeşitli seramik bünye reçeteleri hazırlanmıştır. Araştırmada kullanılan malzemeler vermikülit, kuvars, kil, kaolen ve feldspat seramik hammaddelerdir. Yöntem olarak, literatürde yer alan ve bilimsel kurullarca kabul gören deneysel yöntemler kullanılmıştır. Reçete hazırlama öncesi kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri yaptırılmıştır. Kimyasal analiz sonuçlarından yola çıkılarak seramik endüstrisinde kullanılan ürünler (karo, porselen, sağlık gereçleri ve tuğla) için uygun tarifler hazırlanmıştır. Hazırlanan seramik reçeteleri tek eksenli kuru pres ve yarı yaş şekillendirme yöntemleriyle şekillendirilmiştir. Şekillendirilen seramik numuneler kurutma işleminden sonra faz diyagramları yardımıyla tespit edilen farklı sıcaklıklarda pişirilmiştir. Daha sonra üretilen numunelere mikro yapı (SEM), faz analizleri (XRD), mekanik (sertlik, 3 nokta eğme) ve fiziksel özellikler (% küçülme, su emme, porozite ve yoğunluk) testler yapılmıştır. Elde edilen veriler, yine literatürlerde yer alan değerlendirme yöntemlerine uygun olarak grafikler ve tablolar halinde sunulmuş, bunların yorumları yapılmıştır. Buna göre, vermikülit katkılı seramikleri özellikleri başarılı bir şekilde geliştirilerek optimum parametreler açık bir şekilde ortaya konulmuştur. Genel olarak kalsine vermikülit katkısı arttıkça seramik ürünlerin özelliklerinde iyileşme görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Vermikülit, karo, porselen, sağlık gereçleri, tuğla, karakterizasyon

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE USE OF VERMICULITE RAW MATERIAL IN SİVAS-YILDIZELİ REGION IN CERAMIC INDUSTRY

Şaban TAPİK

Master of Science Thesis

Department of Metallurgy and Material Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Tahsin BOYRAZ

2019, 135+xx pages

In this master thesis, various ceramic body recipes were prepared by using vermiculite from expanded minerals. Materials used in the study are vermiculite, quartz, clay, kaolin and feldspar ceramic raw materials. Experimental methods used in the literature and accepted by scientific committees were used. Chemical analysis of the raw materials used before the prescription preparation was made. Based on the results of chemical analysis, suitable recipes have been prepared for the products used in the ceramic industry (tile, porcelain, sanitary ware and brick). Prepared ceramic recipes are shaped by uniaxial dry press and semi age forming methods. The shaped ceramic samples were fired at different temperatures as determined by the phase diagrams after the drying process. Microstructure (SEM), phase analysis (XRD), mechanical (hardness, 3-point bending) and physical properties (% shrinkage, water absorption, porosity and density) tests were performed on the samples. The data obtained were presented in graphs and tables in accordance with the evaluation methods in the literature and their interpretations were made. Accordingly, the properties of vermiculite doped ceramics have been successfully developed and the optimum parameters are clearly defined. Generally, the properties of ceramic products improved as the calcined vermiculite additive increased.

Key Words: Vermiculite, tile, porcelain, sanitary ware, brick, characterization.

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Dr. Öğretim Üyesi Tahsin BOYRAZ'a çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması süresince bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren yardımlarını esirgemeyen Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden Arş. Gör. Umut ÖNEN'e ve desteklerini esirgemeyen hocam Doç. Dr. Hülya KURŞUN'a;

Çalışmalarımın özellikle hammadde temini ve bazı analiz aşamalarında desteklerini esirgemeyen Çorum Ece Banyo A.Ş. ve Çorum Votorantim Çimento A.Ş. fabrikalarına özellikle Kalite Kontrol Müdürü Hakan OLGUN'a;

Tez çalışmalarımında imkânlarından yararlandığım TÜDEMSAŞ A.Ş. yönetici ve çalışma arkadaşlarıma;

Bu tez çalışması boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, moral ve motivasyon desteği sağlayan kızlarıma ve eşime teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
SİMGELER DİZİNİ	xix
KISALTMALAR DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ	1
2. VERMİKÜLİT	4
2.1 Tanımı ve sınıflandırılması.....	4
2.2 Vermikülit Çeşitleri.....	6
2.2.1 Ham Vermikülit.....	6
2.2.1.1 Kil vermikülit.....	6
2.2.1.2 Otojenik vermikülit.....	7
2.2.1.3 Metamorfik vermikülit.....	7
2.2.1.4 Makroskopik Vermikülit	8
2.2.2 Genleştirilmiş Vermikülit.....	8
2.3 Vermikülit Genleştirme Yöntemleri.....	11
2.3.1 Isıl Ve Kimyasal Genleştirme.....	12
2.3.2 Mikrodalga Genleştirme.....	13
2.4 Vermikülitin Kullanım Alanları.....	13
2.4.1 Genleştirilmiş vermikülitin kullanım alanları.....	15
2.5 Dünyada Ve Türkiye'de Vermikülit	19
2.5.1 Dünyada Mevcut Durum.....	19
2.5.1.1 Sektörde faaliyet gösteren başlıca kuruluşlar.....	19
2.5.1.2 Ürün standartları.....	19
2.5.1.3 Üretim miktarı.....	21
2.5.1.4 Tüketim miktarı.....	21
2.5.2 Türkiye'de vermikülit'in rezerv ve üretim-tüketim durum.....	21
2.6 Vermikülitin Özellikleri.....	22
2.6.1 Kristal yapısı	22
2.6.2 Fiziksel Özellikleri.....	24
2.6.3 Kimyasal Özellikleri.....	25
2.7 Vermikülitin Karakteristik Özellikleri.....	26
2.7.1 Termal analiz yöntemleri.....	26
2.7.2 Termogravimetrik analiz (TGA).....	27
2.7.3 Diferansiyel termal analiz (DTA).....	28
2.7.4 X-ışınları difraktometresi (XRD).....	29
2.7.5 X-ışınları floresansı (XRF).....	30
2.7.6 Yüzey alanı ölçümü (BET).....	30
3. SERAMİK MALZEMELER	32
3.1 Seramiğin Tanımı.....	32
3.2 Seramik Hammaddeler.....	32

3.3 Seramiklerin Üretim Yöntemleri.....	33
3.3.1 Hammadde seçimi ve reçete oluşturulması.....	33
3.3.2 Şekillendirme yöntemleri.....	34
3.3.2.1 Slip döküm.....	35
3.3.2.2 Kuru Presleme.....	36
3.3.2.3 Soğuk İzostatik Presleme.....	38
3.3.2.4 Sıcak İzostatik Presleme.....	39
3.3.2.5 Enjeksiyonlu Kalıplama.....	40
3.3.2.6 Ekstrüzyon Kalıplama.....	41
3.3.2.7 Şerit Döküm.....	43
3.3.3 Kurutma.....	44
3.3.4 Pişirme (Sinterleme).....	49
3.3.4.1 Katı Hal Sinterleme.....	52
3.3.4.2 Sıvı Faz Sinterleme.....	54
3.4 Seramiklerin Özellikleri.....	55
3.4.1 Kimyasal.....	56
3.4.2 Fiziksel.....	56
3.4.3 Mekanik.....	57
3.4.4 Elektriksel.....	57
3.4.5 Manyetik.....	57
3.4.6 Termal.....	57
4. SERAMİK ÜRÜNLER.....	58
4.1 Karo.....	58
4.2 Porselen.....	60
4.3 Sağlık gereçleri (vitrifiye).....	62
4.4 Tuğla.....	64
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	67
5.1 Kullanılan Malzemeler.....	67
5.1.1 Tuğla, Vitrifiye, Karo ve Porselen Çamuru Özellikleri.....	69
5.2 Numunelerin Hazırlanması ve üretimi.....	71
5.3 Numunelere Uygulanan Test ve Deneyler.....	74
5.3.1 Termal testler (DTA/TG).....	75
5.3.2 Fiziksel Test ve Deneyler.....	75
5.3.2.1 Küçülme testleri.....	75
5.3.2.2 Yoğunluk, ve Porozite Su Emme Testleri.....	75
5.3.2.3 Renk Analizi.....	77
5.3.3 Mekanik testler.....	77
5.3.3.1 Üç nokta eğme mukavemet testi.....	77
5.3.3.2 Zımparalama ve Parlatma.....	78
5.3.3.3 Sertlik.....	79
5.3.4 Donma Çözülme Testi.....	81
5.3.5 X Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi.....	82
5.3.6 SEM Mikroyapı Analizi.....	82
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	84
6.1 Termal Testlerin Sonuçları (DTA/TG).....	84
6.2 Fiziksel Testlerin Sonuçları.....	87
6.2.1 Küçülme, Yoğunluk, Porozite ve Su Emme Test sonuçları.....	89
6.3 Renk Analizi.....	100
6.4 Mekanik testler.....	103
6.4.1 Üç nokta eğme mukavemet testi sonuçları.....	103

6.4.2 Sertlik.....	107
6.5 Donma Çözülme Testi.....	110
6.6 X Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi.....	111
6.7 SEM Mikroyapı Analizi.....	120
7. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	128
KAYNAKLAR.....	129
ÖZGEÇMİŞ.....	135



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1	Vermikülitin kristal yapısı..... 2
Şekil 2.1	Ham vermikülit..... 5
Şekil 2.2	Genleştirilmiş vermikülit..... 5
Şekil 2.3	Kil vermikülitte ait makro fotoğraf..... 6
Şekil 2.4	Metamorfik vermikülitte ait mikro yapı fotoğrafı..... 8
Şekil 2.5	Vermikülitin üretim aşamalarını gösteren şema..... 9
Şekil 2.6	Düşey fırında vermikülitin genleştirilmesi..... 10
Şekil 2.7	Genleştirilmiş vermikülit üretiminde kullanılan eğimli fırın..... 10
Şekil 2.8	Genleştirilmiş vermikülit üretiminde kullanılan döner fırın..... 11
Şekil 2.9	Genleştirilmiş vermikülit üretiminde kullanılan toroidal fırın..... 11
Şekil 2.10	Vermikülitin çatı izolasyonunda kullanımı..... 15
Şekil 2.11	Vermikülit içerikli tavan sıvası uygulaması..... 15
Şekil 2.12	Genleştirilmiş vermikülitin ısı yalıtımı için tavan arasına serilmesi..... 16
Şekil 2.13	Genleştirilmiş vermikülitin seracılıkta kullanımı..... 17
Şekil 2.14	Havuz tabanında püskürtme genleştirilmiş vermikülit uygulaması..... 17
Şekil 2.15	Vermikülitin conta ve keçe üretiminde kullanımı..... 18
Şekil 2.16	Genleştirilmiş vermikülitin paketlemede kullanımı..... 18
Şekil 2.17	Vermikülitin kristal yapısı..... 23
Şekil 2.18	Genleştirilmiş vermikülitin tipik şekli..... 27
Şekil 3.1	Slip döküm aşamaları..... 36
Şekil 3.2	Kuru pres aşamaları..... 37
Şekil 3.3	İzostatik presleme şematik çalışma prensibi..... 39
Şekil 3.4	Sıcak izostatik presleme yöntemleri..... 40
Şekil 3.5	Enjeksiyon kalıplama..... 41
Şekil 3.6	Ekstrüzyon ağızlığından çıkan ürünün şematik gösterim..... 42
Şekil 3.7	Şerit döküm yöntemi..... 43
Şekil 3.8	Tünel kurutma fırınına ait çizim..... 47
Şekil 3.9	Tünel kurutmaların iç kısımlarına ait görünüm..... 48
Şekil 3.10	Üç farklı hızda ki tünel kurutmanın ortam nemi ve sıcaklık grafiği..... 49
Şekil 3.11	Sinterleme işleminde tanelerin oluşum mekanizması..... 52
Şekil 3.12	Sinterlemenin ortasında ve finalinde tanelerin şematik şekli..... 54
Şekil 4.1	Seramik ürünlere ait üçlü diyagram..... 58
Şekil 4.2	Duvar karosu akım şeması..... 59
Şekil 4.3	Yer Karosu akım şeması..... 60
Şekil 4.4	Sağlık gereçleri üretim akış şeması..... 63
Şekil 4.5	Tuğla kiremit üretim akış şeması..... 66
Şekil 5.1	DeneySEL akım şeması..... 67
Şekil 5.2	Ham, kalsine edilmiş ve genişmiş vermikülitte ait fotoğraflar..... 68
Şekil 5.3	XRF cihazı..... 69
Şekil 5.4	Ham vermikülit ve kalsine vermikülitin XRD paterni..... 70
Şekil 5.5	Feldispat-Kuvars- Kaolen üçlü denge diyagramı..... 70
Şekil 5.6	Hassas terazi..... 71
Şekil 5.7	DeneySEL çalışmalarda kullanılan etüv..... 71
Şekil 5.8	Deneylerde kullanılan bilye ve değirmen..... 72
Şekil 5.9	Pres ile şekillendirmede kullanılan sertleştirilmiş çelik kalıp..... 73

Şekil 5.10	Tozların şekillendirilmesinde kullanılan hidrolik pres.....	73
Şekil 5.11	Elektrik ısıtmalı yüksek sıcaklık fırınları.....	74
Şekil 5.12	Sinterlenmiş numuneler.....	74
Şekil 5.13	Deneyisel çalışmalarda numune boyut ölçümlerinde kullanılan kumpas.....	75
Şekil 5.14	Arşimed deney düzeneği.....	76
Şekil 5.15	3 nokta eğme test cihazı.....	77
Şekil 5.16	Kesilmiş numunedeki yüzey durumu ve zımparalama kademelerinin bu bölgeye etkisi (A, B, C tabakaları kesme sonucu deformasyona uğrayan bölgeyi ve D orijinal içyapıyı göstermektedir).....	79
Şekil 5.17	Zımparalama – parlatma cihazı	79
Şekil 5.18	Vickers sertlik deneyi prensip şeması.....	80
Şekil 5.19	Sertlik cihazı.....	81
Şekil 5.20	Panalytical X'Pert Powder XRD Analiz Cihazı.....	82
Şekil 5.21	Quorum Q150R ES Sputter Coater (Au-Pd) marka kaplama cihazı	83
Şekil 5.22	Mira3XMU FE-SEM (Tescan®, Çek Cumhuriyeti) marka taramalı elektron mikroskobu.....	83
Şekil 6.1	Deneyisel çalışmalarda kullanılan Tuğla Masse DTA-TG eğrisi....	84
Şekil 6.2	Deneyisel çalışmalarda kullanılan Vitrikiye Masse DTA-TG eğrisi.	85
Şekil 6.3	Deneyisel çalışmalarda kullanılan Karo Masse DTA-TG eğrisi.....	86
Şekil 6.4	Deneyisel çalışmalarda kullanılan Porselen Masse DTA-TG eğrisi	87
Şekil 6.5	K0V (katkısız karo), K10V (%10 vermikülit katkılı karo) ve K20V (%20 vermikülit katkılı karo) karo numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % Küçülme grafiği.....	89
Şekil 6.6	P0V (katkısız porselen), P10V (%10 vermikülit katkılı porselen) ve P20V (%20 vermikülit katkılı porselen) porselen numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % Küçülme grafiği.....	90
Şekil 6.7	S0V (katkısız sağlık gereçleri), S10V (%10 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) ve S20V (%20 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) sağlık gereçleri(vitrikiye) numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % Küçülme grafiği..	90
Şekil 6.8	T0V (katkısız tuğla), T10V (%10 vermikülit katkılı tuğla) ve T20V (%20 vermikülit katkılı tuğla) tuğla numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % Küçülme grafiği.....	91
Şekil 6.9	Katkısız, %10 vermikülit katkılı ve %20 vermikülit katkılı numunelerin 1150 (tuğla için 1000) °C'de ki vermikülit katkısına göre % Küçülme grafiği.....	92
Şekil 6.10	K0V (katkısız karo), K10V (%10 vermikülit katkılı karo) ve K20V (%20 vermikülit katkılı karo) karo numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % su emme grafiği.....	93
Şekil 6.11	K0V (katkısız karo), K10V (%10 vermikülit katkılı karo) ve K20V (%20 vermikülit katkılı karo) karo numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre yoğunluk grafiği.....	93

Şekil 6.12	K0V (katkısız karo), K10V (%10 vermikülit katkılı karo) ve K20V (%20 vermikülit katkılı karo) karo numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % porozite grafiği.....	94
Şekil 6.13	P0V (katkısız porselen), P10V (%10 vermikülit katkılı porselen) ve P20V (%20 vermikülit katkılı porselen) porselen numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % su emme grafiği.....	95
Şekil 6.14	P0V (katkısız porselen), P10V (%10 vermikülit katkılı porselen) ve P20V (%20 vermikülit katkılı porselen) porselen numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre yoğunluk grafiği.....	95
Şekil 6.15	P0V (katkısız porselen), P10V (%10 vermikülit katkılı porselen) ve P20V (%20 vermikülit katkılı porselen) porselen numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % porozite grafiği.....	96
Şekil 6.16	S0V (katkısız sağlık gereçleri), S10V (%10 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) ve S20V (%20 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) sağlık gereçleri(vitrifiye) numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % su emme grafiği..	97
Şekil 6.17	S0V (katkısız sağlık gereçleri), S10V (%10 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) ve S20V (%20 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) sağlık gereçleri(vitrifiye) numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre yoğunluk grafiği....	97
Şekil 6.18	S0V (katkısız sağlık gereçleri), S10V (%10 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) ve S20V (%20 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) sağlık gereçleri(vitrifiye) numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % porozite grafiği...	98
Şekil 6.19	T0V (katkısız tuğla), T10V (%10 vermikülit katkılı tuğla) ve T20V (%20 vermikülit katkılı tuğla) tuğla numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % su emme grafiği.....	99
Şekil 6.20	T0V (katkısız tuğla), T10V (%10 vermikülit katkılı tuğla) ve T20V (%20 vermikülit katkılı tuğla) tuğla numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre yoğunluk grafiği.....	99
Şekil 6.21	T0V (katkısız tuğla), T10V (%10 vermikülit katkılı tuğla) ve T20V (%20 vermikülit katkılı tuğla) tuğla numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % porozite grafiği.....	100
Şekil 6.22	Pişmiş karo numunelerde renkler.....	100
Şekil 6.23	Pişmiş porselen numunelerde renkler.....	101
Şekil 6.24	Pişmiş vitrifiye numunelerde renkler.....	101
Şekil 6.25	Pişmiş tuğla numunelerde renkler.....	102
Şekil 6.26	1150 °C de pişmiş katkısız, %10 ve %20 vermikülit katkılı karo, porselen vitrifiye ve tuğla numunelerinde renkler.....	102
Şekil 6.27	K0V (katkısız karo), K10V (%10 vermikülit katkılı karo) ve K20V (%20 vermikülit katkılı karo) karo numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre kırılma mukavemeti grafiği.....	105

Şekil 6.28	P0V (katkısız porselen), P10V (%10 vermikülit katkılı porselen) ve P20V (%20 vermikülit katkılı porselen) porselen numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre kırılma mukavemeti grafiği.....	106
Şekil 6.29	S0V (katkısız sağlık gereçleri), S10V (%10 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) ve S20V (%20 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) sağlık gereçleri(vitrifiye) numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre kırılma mukavemeti grafiği.....	106
Şekil 6.30	T0V (katkısız tuğla), T10V (%10 vermikülit katkılı tuğla) ve T20V (%20 vermikülit katkılı tuğla) tuğla numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre kırılma mukavemeti grafiği.....	107
Şekil 6.31	K0V (katkısız karo), K10V (%10 vermikülit katkılı karo) ve K20V (%20 vermikülit katkılı karo) karo numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre sertlik grafiği..	108
Şekil 6.32	P0V (katkısız porselen), P10V (%10 vermikülit katkılı porselen) ve P20V (%20 vermikülit katkılı porselen) porselen numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre sertlik grafiği.....	109
Şekil 6.33	S0V (katkısız sağlık gereçleri), S10V (%10 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) ve S20V (%20 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) sağlık gereçleri(vitrifiye) numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre sertlik grafiği.....	109
Şekil 6.34	Katkısız K0 (katkısız karo hammadde), K0-1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş karo) ve K0-1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş karo) numunelerine ait XRD diyagramı.....	112
Şekil 6.35	K20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş karo) ve K20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş karo) numunelerine ait XRD diyagramı.....	113
Şekil 6.36	Katkısız P0 (katkısız porselen hammadde), P0-1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş porselen) ve P0-1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş porselen) numunelerine ait XRD diyagramı.....	114
Şekil 6.37	%20 Vermikülit katkılı P20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş porselen) ve P20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş porselen) numunelerine ait XRD diyagramı.....	115
Şekil 6.38	Katkısız S0 (katkısız vitrifiye hammadde), S0-1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş vitrifiye) ve S0-1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş vitrifiye) numunelerine ait XRD diyagramı.....	117
Şekil 6.39	S20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş vitrifiye) ve S20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş vitrifiye) numunelerine ait XRD diyagramı.....	118
Şekil 6.40	Katkısız T0 (katkısız tuğla hammadde), T0-800 (katkısız 800 °C de pişmiş tuğla) ve T0-1000 (katkısız 1000 °C de pişmiş tuğla) numunelerine ait XRD diyagramı.....	119
Şekil 6.41	%20 Vermikülit katkılı T20V800 (%20 vermikülit katkılı 800 °C de pişmiş tuğla) ve T20V1000 (%20 vermikülit katkılı 1000 °C de pişmiş tuğla) numunelerine ait XRD diyagramı.....	120
Şekil 6.42	K0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş karo), K0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş karo), K20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050	

	°C de pişmiş karo) ve K20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş karo) numunelerine ait 2000X büyütmedeki SEM resimleri.....	121
Şekil 6.43	K20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş karo) numunesine ait SEM-EDS analizi.....	122
Şekil 6.44	P0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş porselen), P0V1100 (katkısız 1100 °C de pişmiş Porselen), P0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş porselen), P20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş porselen), P20V1000 (%20 vermikülit katkılı 1100 °C de pişmiş porselen) ve P20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş porselen) numunelerine ait 2000X büyütmedeki SEM resimleri.....	123
Şekil 6.45	P20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş porselen) numunesine ait SEM-EDS analizi.....	124
Şekil 6.46	S0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş sağlık gereci), S0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş sağlık gereci), S20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş sağlık gereci) ve S20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş sağlık gereci) numunelerine ait 2000X büyütmedeki SEM resimleri.....	125
Şekil 6.47	S20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş sağlık gereci) numunesine ait SEM-EDS analizi.....	126
Şekil 6.48	T0V1000 (katkısız 1000 °C de pişmiş tuğla), T0V1000 (katkısız 1000 °C de pişmiş tuğla), T20V1000 (%20 vermikülit katkılı 1000 °C de pişmiş tuğla) ve T20V1000 ((%20 vermikülit katkılı 1000 °C de pişmiş tuğla) numunelerine ait 500X ve 1000X büyütmedeki SEM resimleri.....	127
Şekil 6.49	T20V1000 (%20 vermikülit katkılı 1000 °C de pişmiş tuğla) numunesine ait SEM-EDS analizi.....	127

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1	Tipik vermikülit'in kimyasal analizi..... 3
Çizelge 2.1	Çeşitli vermikülitlerin kimyasal bileşimleri..... 4
Çizelge 2.2	Yığın yoğunluğu ve tane boyu dağılımına göre genişletilmiş vermikülit sınıflaması..... 20
Çizelge 2.3	Güney Afrika Cumhuriyeti Palabora vermikülitini metrik sisteme göre sınıflandırması..... 20
Çizelge 2.4	Ülkelere göre üretim miktarları (ton)..... 20
Çizelge 2.5	ABD vermikülit tüketim miktarları (1000 ton ve 1000 dolar).... 21
Çizelge 2.6	Karakoç cevherlerinin ve flogopitin ideal kimyasal bileşimleri. 22
Çizelge 2.7	Türkiye konsantre ve genişletilmiş vermikülit ithalatı (ton)..... 22
Çizelge 2.8	Farklı katyonlar ve sıvılarca doyurulmuş vermikülitin bazal refleksiyon d(001) değerlerindeki değişimler (Barshad'dan değiştirilerek alınmıştır)..... 23
Çizelge 2.9	Vermikülitin tane boyu dağılımına göre sınıflandırılması..... 25
Çizelge 2.10	Amerika'da kullanılan saf vermikülitin tane boyu ve yoğunluğuna göre sınıflandırılması..... 25
Çizelge 2.11	Amerika'da kullanılan, saf vermikülitin elekten geçen miktarı ve yoğunluğuna göre sınıflandırılması..... 25
Çizelge 2.12	Tipik vermikülitin kimyasal analizi..... 26
Çizelge 2.13	Ham ve genişletilmiş vermikülitin XRF analiz sonuçları..... 30
Çizelge 4.1	Geleneksel sofa eşyası üretiminde kullanılan birincil hammaddeler..... 62
Çizelge 4.2	Geleneksel sofa eşyası üretiminde kullanılan ikincil hammaddeler..... 62
Çizelge 4.3	Bünyede kullanılan hammaddelerin yaş ürüne ve pişirim sürecine etkileri..... 62
Çizelge 4.4	Tuğla kiremit killerinin ortalama kimyasal yapısı..... 65
Çizelge 5.1	Deneylerde kullanılan vermikülitin kimyasal bileşimi..... 68
Çizelge 5.2	Deneylerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri..... 69
Çizelge 5.3	Deneylerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri..... 72
Çizelge 5.4	Numunelerin oluşturulmuş reçeteleri ve kodları..... 72
Çizelge 6.1	Karo numunelerin fiziksel test sonuçları..... 87
Çizelge 6.2	Porselen numunelerin fiziksel test sonuçları..... 88
Çizelge 6.3	Sağlık gereçleri numunelerin fiziksel test sonuçları..... 88
Çizelge 6.4	Tuğla numunelerin fiziksel test sonuçları..... 88
Çizelge 6.5	Karo numunesine ait kırılma mukavemeti ve sertlik değerleri... 103
Çizelge 6.6	Porselen numunesine ait kırılma mukavemeti ve sertlik değerleri..... 104
Çizelge 6.7	Sağlık gereçleri numunesine ait kırılma mukavemeti ve sertlik değerleri..... 103
Çizelge 6.8	Tuğla numunesine ait kırılma mukavemeti değerleri..... 104
Çizelge 6.9	Tuğla numuneler donma testi sonuçları..... 110

SİMGELER DİZİNİ

Å	Angstrom (Å)
b	Numunenin Kırılan Yüzeyinin Eni (mm)
°C	Santigrad derece (celcius)
h	Numunenin Kırılan Yüzeyindeki Yükseklik (mm)
HV	Vickers Sertliği (Hv)
kV	Kilovolt (V)
L	Destekler Arası Uzaklık (mm)
L_o	Presleme işlemi sonrasındaki numune uzunluğu (cm)
L_p	Sinterleme işlemi sonrasındaki numune uzunluğu(cm)
mA	Miliamper (A)
mm	Milimetre (mm)
MPa	Megapascal (Pa)
N	Newton (N)
P	Kırılma Yüğü (N)
W₁	Numunenin etüv kurusu ağırlığı (gr),
W₂	Suya doymuş numunenin su içindeki askıda ağırlığı (gr),
W₃	Kaynatma ile suya doymuş hale getirilmiş numunenin havadaki ağırlığı

KISALTMALAR DİZİNİ

BET	: Yüzey Alanı Ölçümü
CIP	: Soğuk İzostatik Presleme
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
EDS	: Enerji Saçınım Spektrometresi
K00V1050	: %0 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş karo numune
K10V1050	: %10 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş karo numune
K20V1050	: %20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş karo numune
K00V1100	: %0 vermikülit katkılı 1100 °C de pişmiş karo numune
K10V1100	: %10 vermikülit katkılı 1100 °C de pişmiş karo numune
K20V1100	: %20 vermikülit katkılı 1100 °C de pişmiş karo numune
K00V1150	: %0 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş karo numune
K10V1150	: %10 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş karo numune
K20V1150	: %20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş karo numune
M.T.A.	: Maden Tetkik Arama
P00V1050	: %0 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş porselen numune
P10V1050	: %10 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş porselen numune
P20V1050	: %20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş porselen numune
P00V1100	: %0 vermikülit katkılı 1100 °C de pişmiş porselen numune
P10V1100	: %10 vermikülit katkılı 1100 °C de pişmiş porselen numune
P20V1100	: %20 vermikülit katkılı 1100 °C de pişmiş porselen numune
P00V1150	: %0 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş porselen numune
P10V1150	: %10 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş porselen numune
P20V1150	: %20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş porselen numune
S00V1050	: %0 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş sağlık gereçleri numune
S10V1050	: %10 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş sağlık gereçleri numune
S20V1050	: %20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş sağlık gereçleri numune
S00V1100	: %0 vermikülit katkılı 1100 °C de pişmiş sağlık gereçleri numune
S10V1100	: %10 vermikülit katkılı 1100 °C de pişmiş sağlık gereçleri numune
S20V1100	: %20 vermikülit katkılı 1100 °C de pişmiş sağlık gereçleri numune
S00V1150	: %0 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş sağlık gereçleri numune
S10V1150	: %10 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş sağlık gereçleri numune
S20V1150	: %20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş sağlık gereçleri numune
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
T00V800	: %0 vermikülit katkılı 800 °C de pişmiş tuğla numune
T10V800	: %10 vermikülit katkılı 800 °C de pişmiş tuğla numune
T20V800	: %20 vermikülit katkılı 800 °C de pişmiş tuğla numune
T00V900	: %0 vermikülit katkılı 900 °C de pişmiş tuğla numune
T10V900	: %10 vermikülit katkılı 900 °C de pişmiş tuğla numune
T20V900	: %20 vermikülit katkılı 900 °C de pişmiş tuğla numune
T00V1000	: %0 vermikülit katkılı 1000 °C de pişmiş tuğla numune
T10V1000	: %10 vermikülit katkılı 1000 °C de pişmiş tuğla numune
T20V1000	: %20 vermikülit katkılı 1000 °C de pişmiş tuğla numune
T.S.E.	: Türk Standartları Enstitüsü
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
XRF	: X-Işınları Floresansı

1.GİRİŞ

Vermikülit, mika mineralleri ve kloritin alterasyonu sonucunda meydana gelen 2:1 katmanlı fillosilikal mineralidir. Vermikülit, mika mineralinin doğal süreçlerle aşınması sonucunda meydana gelmiş magnezyum alümina silikat yapıya sahip kil mineralidir. Vermikülit, minerolojik açıdan farklı bir grubu temsil eder. Endüstriyel açıdan genişleme özelliği olan mika grubuna ait mineralleri de (flogopit, biotit ve hidrobiotit) kapsayan genel bir terimdir. Bir diğer tarif ile vermicülit sulu magnezyum alüminyum demir silikat olarak da tanımlanabilir.

Görünür renk olarak sarımsı kahve, yeşil ve siyah renklerde olabilir. Mohs skalasına göre sertliği 1.2 ila 2.0 arasında değişmektedir. Özgül ağırlığı 2.5 g/cm^3 'tür. Vermikülit minerali ani olarak yüksek sıcaklıkta ısı şoka uğratıldığında c ekseninde akordiyona benzer şekilde uzamaktadır. Bu genişlemenin vermicülit'in yapısında bulunan kristal suyun ani olarak buharlaşması sonucu oluşan buhar basıncından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu ısıl genişleme olayının tam anlamıyla açıklanamaması aynı miktarlarda su içeren numunelerin farklı genişleme oranlarına sahip olmalarındandır. Isıl genişleme sonucunda mineralin yığın yoğunluğu, yaklaşık 10 kat azalarak, 0.8 g/cm^3 'ten 0.08 g/cm^3 'e düşmektedir. Bu düşüş, vermicülit'in kalitesine ve genişletirmenin yapıldığı şartlara bağlıdır. Isıl işlem sonucunda yaklaşık 30 kata kadar hacimsel bir genişleme sağlanabilmektedir.

Doğada ham halde bulunan vermicülit minerali; oluşumuna ve bulunduğu ortamlara göre 4 farklı tipe bulunmaktadır. Bunlar; kil vermicülit'leri, otojenik vermicülit, metamorfik ve mikroskobik vermicülittir.

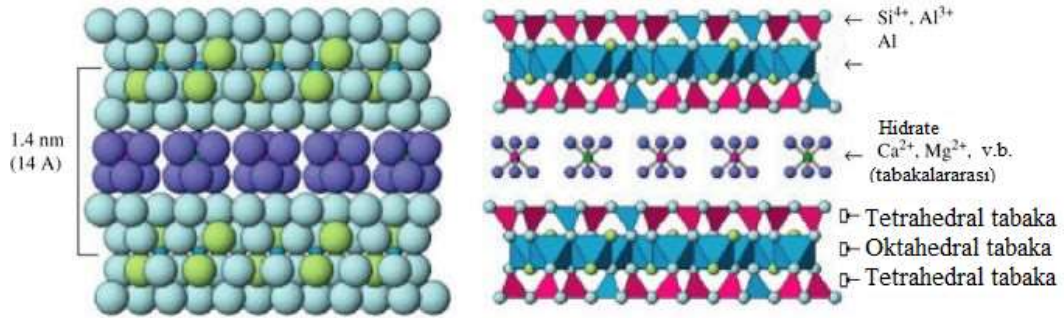
Vermikülit'in genişletilmesi için en yaygın kullanılmakta olan genişletirme metodu kısa süreli 'şok' veya 'ani' ısıtma prensibine dayanmaktadır. Endüstriyel olarak genişletirme prosesi yatay veya dikey fırınlarda birkaç saniye içerisinde $870-1100 \text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Şok ısıtma esnasında tabakalar arasındaki kristal suyun ani buharlaşması ve su buharının da tabakaları birbirinden uzaklaştırmasından dolayı 8-12 katlık hacimsel bir artış olmaktadır.

Genel ifadeyle vermicülit'lerin genişleme mekanizması tabakalar arasındaki kristal suyun ani bir şekilde buharlaşmasına bağlı olarak ifade edilmektedir. Yapılan çalışmalar

incelendiğinde genleşme mekanizmasının sadece mekanik özellikler üzerinden açıklanamayacağı bunun yanı sıra kimyasal bazı özelliklerin de önemli etken olabileceği görülmektedir [1-3].

Vermikülit'in özgül ağırlığı düşük, alev ve ısı direnci oldukça yüksek, iyon değiştirme kapasitesi çok yüksek olup bu özelliklerinden dolayı inşaat, tarım ve hayvancılık ve atık suların arıtılma işlemleri gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Vermikülit'in ham şekliyle kullanımı oldukça azdır. Bu nedenle endüstride daha çok genişletilmiş şekliyle kullanımı tercih edilmektedir. 1950 yılına kadar vermikülit sadece inşaat sektöründe ısı yalıtım özelliği nedeniyle dolgu malzemesi, blok malzeme olarak veya hafif agregalar halinde alçı ve sıvalarda kullanılmıştır. 1950'lerde fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi sonucunda vermikülit'in diğer alanlarda da kullanılabilirliği ortaya çıkmıştır [4, 5].

Genleştirilmiş vermikülit'in başlıca kullanım alanları olarak şunlar gösterilebilir. Hafif betonlar ve harçlar, vermikülit sıvaları, gevşek yalıtım dolguları, yangına karşı koruyucu malzeme, sürtünme balataları, yüzme havuzu yalıtımı, paketleme makineleri, yapılandırma ve yüksek ısı izolasyonu, özel kaplama conta ve keçeler, seracılık ve hayvan yemi olarak sıralanabilir.



Şekil 1.1 Vermikülitin kristal yapısı.

Şekil 1.1'de gösterilen vermikülit'in kristal yapısı, Mg⁺ ve Fe⁺ iyonlarınca oluşturulan oktahedral koordinatlı bir tabakanın, SiO₄'ce oluşturulan iki adet tetrahedral tabaka arasında yer alması ile oluşturulur. Bu 2:1 oranlı kompozit tabakalar arasında hidroksit kanyonlar yer almaktadır. Alüminyumun silisyumun yerini almasından dolayı oluşan yük farkı genellikle tabakalar arası magnezyum ile dengelenmektedir. Yüzeyde bulunan

oksijen ve tabakalar üzerindeki katyonlar birbirlerine hidrojen bağı ile bağlıdır. Su moleküllerinin oluşturduğu tabakalar ise birbirlerine magnezyum ile bağlanır [3, 6, 7].

Vermikülit minerali monoklinik sistemde kristalleşir. X-ışınları analizleri vermikülit'in mika veya klorit mineralinden farklı olarak kendine özgü bir yapı oluşturduğunu göstermektedir. Genel olarak bir vermikülit'in kimyasal bileşenlerinin büyük bir kısmı SiO₂, Al₂O₃ ve MgO'dan meydana gelmektedir. Çizelge 1.1'de tipik bir vermikülit'in kimyasal analizi görülmektedir [8].

Çizelge 1.1 Tipik vermikülit'in kimyasal analizi.

Element	Ağırlıkça oranı (%)
SiO ₂	38 - 46
Al ₂ O ₃	10 - 16
MgO	16 - 35
CaO	1 - 5
K ₂ O	1 - 6
Fe ₂ O ₃	6 - 13
TiO ₂	1 - 3
H ₂ O	8 - 16
Diğer	0.2 - 1.2

Geleneksel seramiklerin üretiminde de benzer oksitler içeren hammaddeler kullanılmaktadır. Genel bir anlatım ile seramik: “Organik olmayan hammaddelerin uygun reçeteye göre hazırlanması, çeşitli yöntemler ile şekil verildikten sonra, sırlı veya sırsız pişirilmesi ile mukavemet kazanmış ürünlerdir.”

Bu çalışmada, vermikülit, kuvars, kil, kaolen, feldspat seramik hammaddeleri kullanılarak, kalsine vermikülit katkılı çeşitli seramik bünye reçeteleri hazırlanmıştır. Reçete hazırlama öncesi hammaddelerin kimyasal analizleri yapılmış, sonuçlardan yola çıkılarak seramik endüstrisinde kullanılan ürünler için uygun bileşimler hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşimlerin pişme sıcaklıkları faz diyagramları yardımıyla tespit edilmiş ve uygun sıcaklıklarda pişirimleri yapılmıştır. Daha sonra üretilen numunelere mikroyapı (SEM), faz analizleri (XRD), mekanik (sertlik, 3 nokta eğme) ve fiziksel özellikler (% küçülme, su emme, porozite ve yoğunluk) ilgili testler yapılarak sonuçları incelenmiş ve değerlendirilerek sonuçlar rapor halinde sunulmuştur. Genel olarak kalsine vermikülit katkısı arttıkça seramik ürünlerin özelliklerinde iyileşme olduğu görülmüştür.

2.VERMİKÜLİT

2.1 Tanımı ve Sınıflandırılması

Genellikle vermikülit, mika mineralleri ve kloritin alterasyonu sonucunda meydana gelen 2:1 katmanlı fillosilikat mineralidir. Vermikülit, mika mineralinin doğal süreçlerle aşınması sonucunda meydana gelmiş magnezyum alümina silikat yapıya sahip kil mineralidir [1, 2]. Vermikülit, minerolojik açıdan farklı bir grubu temsil eder. Endüstriyel açıdan genişleme özelliği olan mika grubuna ait mineralleri de (flogopit, biotit ve hidrobiotit) kapsayan genel bir terimdir. Bir diğer tanımı ise vermikülit, sulu magnezyum alüminyum demir silikat olarak tanımlanır. Vermikülit'in dünyada ki en büyük üç işletmeye ait cevher numunelerinin kimyasal bileşimleri Çizelge 2.1'de gösterilmektedir [7].

Çizelge 2.1 Çeşitli vermikülit'lerin kimyasal bileşimleri.

Bileşim	LİBBY ABD %	ENORE ABD %	PALABORA Güney Afrika %
SiO ₂	40.16	39.77	39.37
MgO	20.63	18.32	23.37
Al ₂ O ₃	12,01	13.88	12,08
Fe ₂ O ₃	13.00	12.84	5.45
K ₂ O	5.93	5.11	2.46
CaO	1.54	1.02	1.46
TiO ₂	1.44	2.07	1.25
H ₂ O	5.29	6.99	11.20
Toplam	100.00	100.00	97.81

Vermikülit'in dizilimi muntazam olup, monoklinik sistemde kristallenir. Görünür renk olarak sarımsı kahve, yeşil ve siyah renklerde olabilir. Mohs skalasına göre sertliği 1.2 ila 2.0 arasında değişmektedir. Özgül ağırlığı 2.5 g/cm³'tür. Vermikülit minerali ani olarak yüksek sıcaklıkta ısı şokuna uğratıldığında c eksenini yönünde akordiyona benzer şekilde uzamaktadır. Bu genişlemenin, yapısında bulundurmakta olduğu kristal suyun ani olarak buharlaşması sonucunda oluşan buhar basıncından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu ısıl genişleme olayı tam anlamıyla açıklanamamaktadır. Nedeni ise aynı miktarlarda su içeren numunelerin farklı genişleme oranları göstermeleridir. Isıl genişleme sonucunda mineralin yığın yoğunluğu, yaklaşık 10 kat azalarak, 0.8 gr/cm³'ten

0.08 gr/cm³'e düşmektedir. Bu düşüş, vermikülit'in kalitesine ve genişleme işleminin yapıldığı ortama yani fırın performansına bağlıdır. Isıl işlem sonucunda yaklaşık 30 kata kadar hacimsel bir genişleme sağlanabilmektedir [3].

Hızlı ısıtma sonucunda yapraklara ayrılan ve küçük kurtçuklara benzeyen vermikülit ismi, bu özelliğinden dolayı Latince "vermiculare" teriminden türetilmiş ve 2:1 genişlebilen, tabaka yükü simektik den büyük olan ve mikaya benzeyen mineraller için kullanılmıştır [2]. Şekil 2.1'de ham vermikülit'in, Şekil 2.2'de genişletilmiş vermikülit'in tipik resmi görülmektedir [9].



Şekil 2.1 Ham vermikülit.



Şekil 2.2 Genleştirilmiş vermikülit.

İri tane yapısına sahip vermikülit'ler, genellikle yeraltı ve yerüstü sularıyla hidrotermal çözeltilerden bir tanesinin veya tümünün flogopit, biotit, klorit, piroksen gibi tabaka yapısına sahip olan silikatları ıslatıp alterasyona uğratması sonucunda oluşmaktadır. Bu

durumun hidrotermal şartlar altında gerçekleştirilmesinin kanıtı ise; yüksek sıcaklıklarda oluşan mineral ve kayaçların yapısında vermikülit oluşumlarına rastlanması ve 70 metreden daha derinlerde bulunan maden yataklarının varlığıdır. Süperjen oluşumun kanıtları ise; biotit ve flogopitin oda sıcaklığında kolayca vermikülite dönüşmesi, potasyumun çok düşük konsantrasyonlarda bile vermikülit'in oluşumunda önemli etkisinin olması, derinliğin artması ile biotit ve flogopite daha çok rastlanması ve pegmatitler içinde vermikülit oluşumlarının varlığı sayılabilmektedir [10].

2.2 Vermikülit Çeşitleri

Doğada ham halde bulunan vermikülit minerali; oluşumuna ve bulunduğu ortamlara göre 4 farklı tipe bulunmaktadır. Bunlar; kil vermikülit, otojenik vermikülit, metamorfik vermikülit ve mikroskobik vermikülitir [2].

2.2.1 Ham vermikülit

2.2.1.1 Kil vermikülit

Kil vermikülit çeşidi genelde toprak içerisinde bulunduğu için toprak vermikülit'i olarak ta adlandırılmaktadır. Dioktahedral yapıya sahip mikroskobik vermikülit'in aksine, mineral iki şekilde de dioktahedral veya trioktahedral yapıda olabilir.



Şekil 2.3 Kil vermikülite ait makro fotoğraf.

İlk oluşan ve son oluşan kil minerallerinin ara safhasını oluşturan toprak vermikülit'i asidik veya yükseltgen koşullarda alkali ve özellikle kalsiyum (Ca) açısından zengin minerallerin (toprak fillosilikatların) tabaka arası potasyumunun (K) kristal yapısından çıkarak yerine magnezyum (Mg) ve kalsiyumun (Ca) geçerek, Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e

yükseltgenmesi ile oluşmaktadır [6]. Vermikülit'in kristal yapılarının benzerliği genellikle biyotitin bozulması ile oluşumuna bağlanmaktadır. Her ikisi de tetrahedral tabakada silisyumun (Si) yerini bariz ve baskın şekilde alan alüminyum (Al) içerikli alümina silikat mineralleridir. Şekil 2.3'te tipik bir kil vermikülit görülmektedir [2, 11].

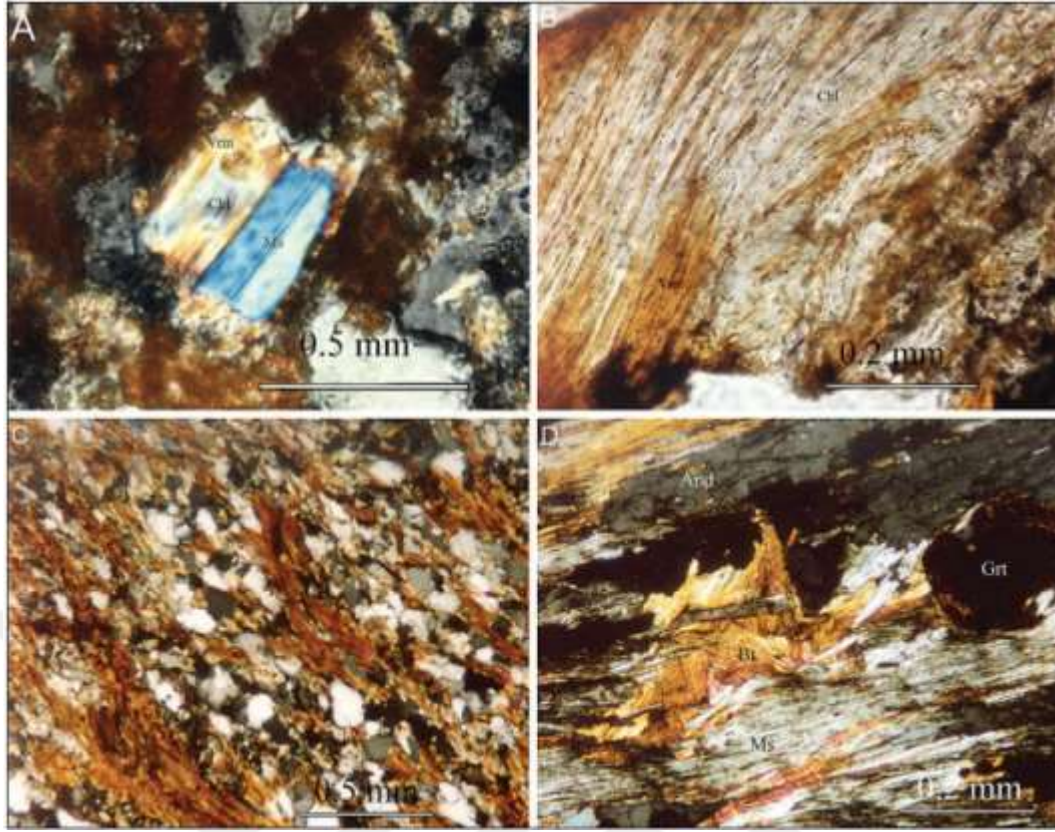
2.2.1.2 Otojenik vermikülit

Denizel ortamlarda, deniz suyunun artı yüklü potasyum (K^+) içeriği asıl mineralde bulunan potasyumun ayrılmasını engelleyeceğinden klorit ve mika alterasyonu ile oluşan vermikülitte çok sık rastlanılmamaktadır. 'İlk olarak Singer ve Stoffer (1981) denizel ortamda diğer sedimanter mineraller (klorit, paligroskit, illit, sepiolit) ile bulunan vermikülit saptamışlardır.' Bu oluşuma, günümüzde volkanik olayların ve metalojenik akıntılarının olduğu yerlerde rastlanmıştır. Vermikülit ile beraberinde, hidrotermal etkilerle oluşan serpentit ve talk'ın bulunması, mineralin idomorf kristal yapıya sahip olması hidrotermal oluşum için belirleyici olmuştur. Bu vermikülit'in ise Fe, Mg ve Si kanyonları ile doymuş olan sıvı içerisinde çökelmiş haldeki kanyonların oluşturduğu sanılmaktadır. Hidrotermal vermikülit diğer çeşitlere oranla daha az miktarda Si içerir. Fakat Si yerine Al daha fazla oranda geçer ve tetrahedral tabakasında da Fe bulunur [2].

2.2.1.3 Metamorfik vermikülit

Araştırmacıların birçoğu tarafından demir içeriği olarak oldukça zengin olan kloritin dönüşümü ile oluşan lavsonit içeren metasedimanlarda bulunan vermikülit'ler metamorfik olarak adlandırılmışlardır. Klorit'ten dönüşüm; düşük sıcaklıklarda ortama alkali girişi Mg, Fe ve bazende Al'nin ortamdan uzaklaşması ile oluşmaktadır. Kimyasal olarak klorite benzerken yapısal olarak biyotit ve stiliplomelan'a benzer. Bu tür vermikülit az da olsa K_2O ve CaO içerirken klorit'te bu oksit çeşitleri bulunmaz ve aynı zamanda silisce klorit'ten daha zengindir. Al içeriği olarak biyotit'in Al içeriğinden oldukça fazladır [12].

Metaformik vermikülit'in jeolojik oluşum ortamları glokofon-lavsonit metamorfizmasından hidrotermal zonlara kadar değişiklik gösterir ve pelitik kayalarda muskovit-klorit üst limitine yakın orta veya düşük basınç altında görülmektedir. Retrograd metamorfizma ürünü oluşumlar Black (1975) tarafından tespit edilmiştir. Şekil 2.4'te metamorfik vermikülit'in mikro yapısı görülmektedir [11].



Şekil 2.4 Metamorfik vermikülitte ait mikro yapı fotoğrafı.

2.2.1.4 Makroskopik Vermikülit

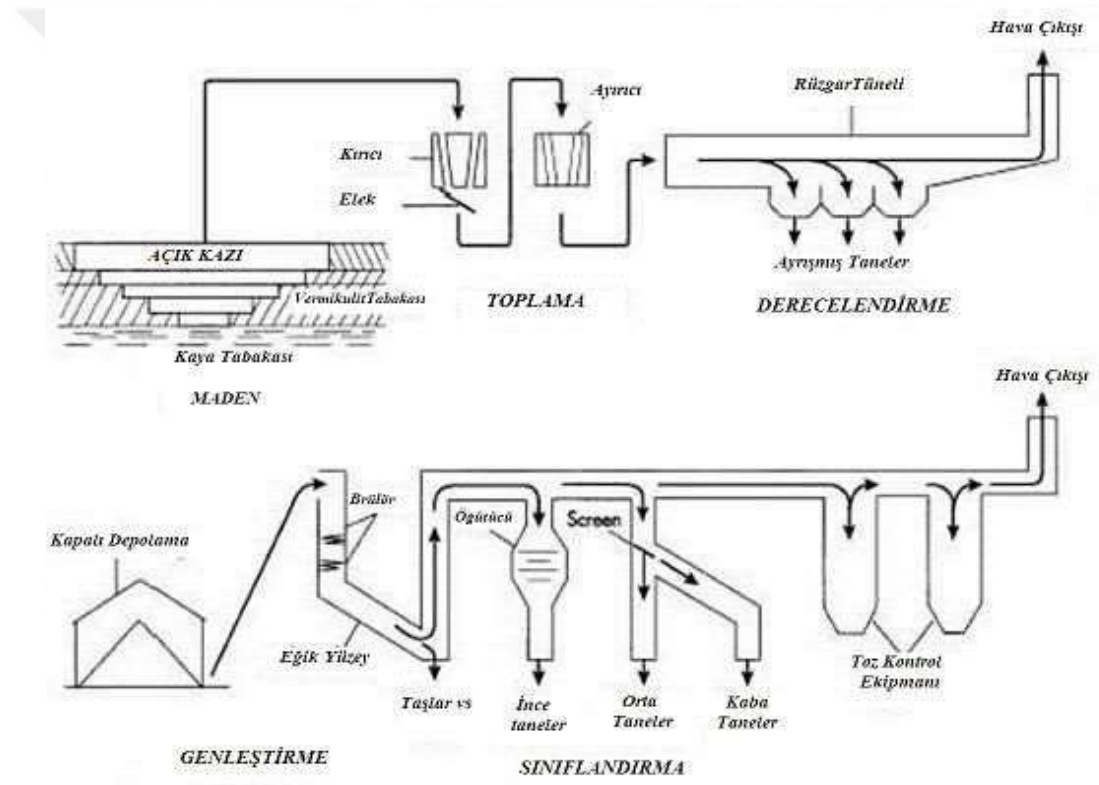
Mika'nın hidrasyonu sonucu oluşan trioktahedral yapıya sahip bir mineral çeşididir. Elastikiyeti oldukça az ince levhasal şekli ile klivaj yapıda ve kristaller halinde, oldukça parlak yeşilimsi-sarı, yeşilimsi-siyah, kahverengi, altın sarısı ve bronz renklerde. Mika'ya göre daha yumuşak olup sertliği Mohs ölçeğine göre 1.2-2.0 arasındadır. Ergime noktası ise 1320-1350 °C arasındadır [2].

2.2.2 Genleştirilmiş Vermikülit

Genleştirilmiş vermikülit, açık ocak işletmeciliği ile mevcut ocaklarda üretilmektedir. Ocaklarda cevher zenginleştirme işlemi yapıldıktan sonra zenginleşen minerale genleştirme işlemi uygulanır. Vermikülit cevheri primer kırıcıdan geçirildikten sonra yaş elek yöntemi ile harmanlama yapılarak fraksiyonlarına ayrılır [2].

Harmanlamadan sonra konsantreler toplanıp, kurutulur ve boyutlarına ayrıldıktan sonra genleştirme bölümüne gönderilir. Depolama işleminin kapalı mekanlarda yapılması önemli olup, bu durum vermikülit'in rutubet alma özelliğinden kaynaklanmaktadır. Aksi halde vermikülit'i genleştirmek için kullanılacak enerji miktarı ve maliyet artmaktadır.

Genleştirme işlemine tabi tutulacak olan ham vermikülit minerali konveyör üzerine yüklenir. 6-7 metre yükseklikteki içerisi seramik tuğla ile kaplanmış yüksek sıcaklık fırını üzerine konveyör yardımıyla çıkarılır [12]. Ham vermikülit beslemesi fırının üst kısmından yapılmakta, mineral fırın içerisindeki plakalardan aşağı yönde düşerken alevle karşılaşmaktadır. Genleşmiş olan taneler ve tozlar bir fan yardımıyla fırından çekilmekte ve daha sonrasında siklon ile birbirinden ayrılmaktadır. Genleşme ünitesinde, 900-1000°C'deki düşey fırınlarda 4-8 saniye süreyle bekletilerek, ani ısı etkisiyle geliştirildikten sonra genişlememiş kısımlar harmanlama ile genişlenlerden ayrılır. Elde edilen genişmiş vermikülit, paketlenerek pazarlanmaya hazır hale getirilir [2]. Şekil 2.5'te vermikülit'in üretim aşamaları şematik olarak gösterilmiştir [13].



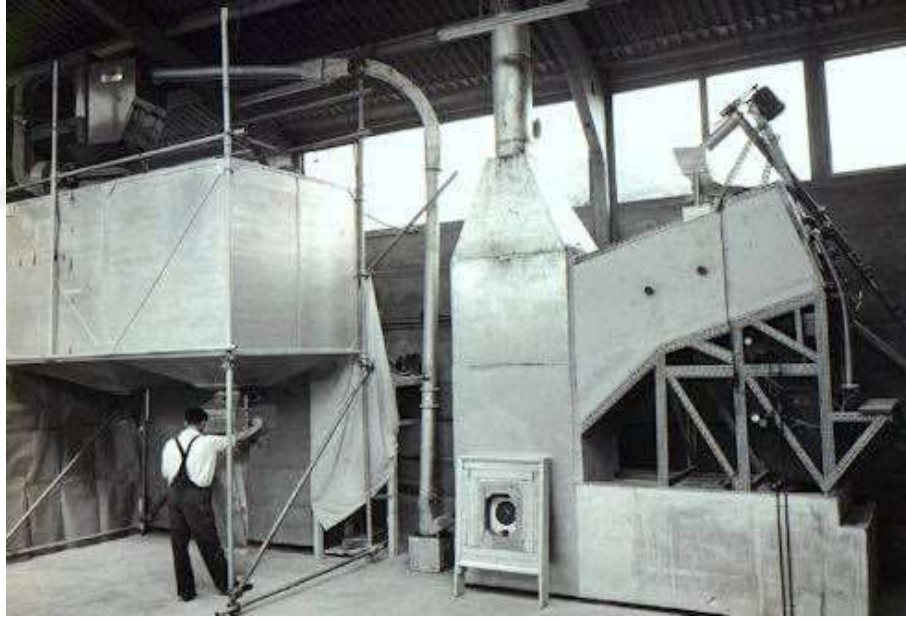
Şekil 2.5 Vermikülit'in üretim aşamalarını gösteren şema.

Genleştirilmiş vermikülit'in üretiminde düşey, eğimli, döner, toroidal tiplerde fırınlar kullanılmaktadır. Düşey tip fırınlarda vermikülit yukarıdan aşağı düşüşü esnasında sıcak bölgeden geçerek, genişler ve aşağı düşer. Şekil 2.6'da düşey tip fırından elde edilen geliştirilmiş vermikülit görülmektedir [14].



Şekil 2.6 Düşey fırında vermikülit'in genişletilmesi.

Eğimli tip fırın 1934 yılında ABD Ulusal Vermikülit Ürünleri A.Ş.'de geliştirilmiştir. Eğimli fırın dikey fırındaki dökülme aşamasında sınıflandırma esnasında meydana gelen olumsuzlukları ortadan kaldırmıştır. Şekil 2.7'de geliştirilmiş vermikülit üretiminde kullanılan eğimli fırın görülmektedir [14].



Şekil 2.7 Genleştirilmiş vermikülit üretiminde kullanılan eğimli fırın.

Döner tip fırınlarda genişirme işlemi doğrudan veya dolaylı olarak ısıtma ile yapılabilmektedir. Şekil 2.8'de genişirme işlemi için kullanılan döner fırın gösterilmektedir [14].



Şekil 2.8 Genleştirilmiş vermikülit üretiminde kullanılan döner fırın.

Toroidal fırın ise akışkan yataklı bir hazneye sahiptir. Tip olarak depolama silolarına benzemektedir. Şekil 2.9’da toroidal tip fırın örneği verilmiştir [14].



Şekil 2.9 Genleştirilmiş vermikülit üretiminde kullanılan toroidal fırın.

2.3 Vermikülit Genleştirme Yöntemleri

Vermikülit mineralleri; ısı, kimyasal ve mikrodalga yöntemler yardımıyla genleştirilebilmektedirler. Bunlar arasında en eski ve en yaygın kullanılan ticari uygulamalar “yüksek sıcaklıkta kalsinasyon” olarak da bilinen ısı yöntemleridir.

2.3.1 Isıl ve kimyasal genleştirme

Vermikülit'in genleştirilmesi amacı ile kullanılmakta olan en yaygın genleştirme metodu kısa süreli "şok" veya flash" ısıtma prensibine dayanmaktadır. Endüstriyel olarak genleştirme prosesi yatay veya dikey fırınlarda birkaç saniye süre içerisinde 870-1100°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Şok ısıtma esnasında tabakalar arasındaki kristal suyun ani buharlaşması ve buharın da tabakaları birbirinden uzaklaştırmasından dolayı vermikülit'in yapısında 8-12 katlık hacimsel bir artış olmaktadır [14].

Genel ifadeyle vermikülitlerin genleşme mekanizmasının tabakalar arasındaki kristal suyun ani bir şekilde buharlaşmasına bağlı olarak ortaya çıktığı ifade edilmektedir. Genleşme mekanizmasının sadece mekaniksel özellikler üzerinden açıklanamayacağı bunun yanı sıra kimyasal bazı özelliklerin de önemli etken olabileceği görülmektedir.

Bir kıyaslama yapılacak olursa, aynı sıcaklığa yavaş ısıtma hızıyla çıkıldığında genleşme çok düşük miktarlarda olurken, ani ısıtma uygulandığında genleşme çok yüksek miktarlarda gerçekleşmektedir. Diğer taraftan, tane büyüklüğünün genleşme üzerinde önemli ölçüde etkili olduğu ve iri tanelerin ufak tanelere kıyasla çok daha iyi genleşebildiği bilinmektedir. Saf vermikülit malzemelere kıyasla, mika / vermikülit tabakalaşmasının oluşturduğu malzemeler çok daha iyi genleşmektedirler. Örneğin, ticari açıdan kullanılabilir özellikteki vermikülit'lerin büyük bir bölümü önemli miktarlarda hidrobiotit içermektedirler. Dolayısıyla genel anlamda kabul edilmiş olan termal genleşme mekanizmasının bütün bu özellikleri de içerdiğini söylemek olası değildir. Vermikülit'lerin genleşme özellikleri üzerinde katyon değişimi ile iyileştirmeler yapılabileceği hususunda gerçekleştirilmiş çalışmalar bulunmaktadır [15, 16]. Çalışmalarda, Na⁺ veya NH⁴⁺ katyonlarınca zengin hale getirilmiş vermikülit minerallerinin katyon değişimi yoluyla genleşme sıcaklıklarının düşürülebileceği belirtilmiştir. Kimyasal yöntemlerle de vermikülit mineralleri genleştirilebilmektedirler. Flogopit ve vermikülit minerali örneklerinde genleştirme amacı ile HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, gibi zayıf asitler vb. reaktifler denenmiş olup en iyi sonuçlar H₂O₂ (hidrojen peroksit) kullanımında tespit edilmiştir [12, 17-21]. Vermikülit'ler ve H₂O₂ arasında gerçekleşen tepkimeler incelenerek genleşme mekanizması, H₂O₂'in parçalanması sonucunda ortaya çıkan oksijenin silikat katmanlarını ayırması ve hidroksil gruplarının mineral yapısından ani bir şekilde uzaklaşması sonucunda katmanlar arasındaki ve iç

tabaka katyonlarındaki dengenin bozulması durumuna bağı olarak meydana geldiği açıklanmıştır [22].

2.3.2 Mikrodalga genleştirme

Vermikülit mineralinin genleştirmesinde mikrodalga prosesin kullanılabilirliği ve polar moleküllerle etkileşiminin ardından genleşme miktarının daha da iyileştirilebileceği hususunda gerçekleştirilen çalışmaların sonucu olarak 1973 senesinde bir patent alınmıştır [23]. Düşük sıcaklık, yüksek kalite genleştirilmiş ürün, yüksek verim ve ekonomik şartlar doğrultusunda genleşebilen minerallerin mikrodalga yöntemi ile genleştirilmesinin araştırılması ve endüstriyel amaçlı fırın tasarımları konusunda da patentler mevcuttur [24-26].

Literatüre bakıldığında mikrodalga ile genleştirme konusunda çalışılmış çok fazla veri bulunmamaktadır. 2003 yılındaki bir çalışmada [12] vermikülit ve flogopit minerallerinin mikrodalga genleşme özellikleri incelenmiştir. White Westinghouse (Model KM-90 VP, 2400 MHz) markalı ev tipi mikrodalga fırında yapılan bir çalışmada; su, H₂O₂ çözeltisi (%10, %20), 1N LiCl ve CaCl₂ çözeltileri ile ön işleme tabi tutulmuş örneklerin ham örnekler ile 400 °C sıcaklığa ısıtılmış ham örneklerin farklı mikrodalga güçlerinde (600, 950 ve 1300 W) ve farklı sürelerdeki genleşme davranışları belirlenmiştir.

Sonuçta; vermikülit örneklerinin su, H₂O₂, Li ve Ca ile ön işleme tabi tutulmaları durumunda genleşmedeki iyileşmenin sırasıyla ham <su < 10% H₂O₂< Ca < 20% H₂O₂< Li şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Flogopit mineralinde ise ön işlemlerden sonra herhangi bir iyileşmenin tespit edilmediği ve 400 °C'ye ısıtıldıktan sonra tüm numunelerin genleşme özelliklerini kaybettikleri değerlendirilmesinde bulunulmuştur.

WD 800B modeli mikrodalga kullanılan başka bir çalışmada [27] %5-30 derişimi aralığındaki H₂O₂ çözeltileri ile ön işlem uygulanmış kuzeybatı Çin bölgesine ait olan vermikülit mineralinin değışik güç aralığı (160-800 W) ve değışik işlem sürelerindeki (30-150 saniye) genleşme özellikleri incelenmiştir. Yapılan değıserlendirmede, H₂O₂ ile işlem görmüş numunelerin genleşmelerine ait verilerin daha iyi olduğu ve en iyi verilerin 800 W gücünde elde edildiği belirtilmiştir

2.4 Vermikülit'in Kullanım Alanları

Vermikülit'in özgül ağırlığı düşük, alev ve ısı direnci oldukça yüksek, iyon değıştirme kapasitesi çok yüksek olup bu özelliklerinden dolayı inşaat, tarım ve hayvancılık ve atık

suların arıtılma işlemleri gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Vermikülit'in insan sağlığı üzerine etkilerinin sonucunda sağlığa zararlı bir etkisi olmadığı, fakat vermikülit ile birlikte bulunabilen asbestin ise zararlı olduğu bilinmektedir [4].

Tarım alanında kullanımı: Tarım alanında vermikülit iki şekilde kullanılır. Tarım için elverişli topraktaki suyu ve bitki için gerekli olan ve gübrede bulunan (azot, fosfor, potasyum) besin maddelerini toprağın bünyesinde tutarak bünyeden uzaklaşmasını engeller.

Yapı malzemelerinde yalıtım amaçlı kullanımı: İnşaat sektöründe ısı ve ses yalıtımı özelliği nedeniyle izolasyon malzemesi olarak kullanılmaktadır. Vermikülit katkılu tuğla, çimento, yalıtım levhaları hafifliği sebebiyle bu alanda kullanılmaktadır.

Refrakter malzeme olarak kullanımı: Vermikülit metal sıcaklığı kontrolü için halihazırda kor halindeki dökümlerin taşınmasında, eriyik haldeki metalin hava ile temasının kesilmesinde ve metallere uygulanan ısı işlemlerinde kullanılmaktadır.

Paketleme alanında kullanımı: Vermikülit inert bir malzemedir. Alev geçişini engellemesi aynı zamanda hafif olması nedeniyle düzensiz geometriye sahip malzemelerin paketlenmesinde de kullanılmaktadır.

Atık suların ağır metallerden arındırılmasında kullanımı: Vermikülit doğal yapısı itibarı ile zararlı iyonları (anyon ve katyon) yakalayabilmektedirler. Bu sebeple atıkların ayrıştırılmasında adsorpsiyon veya iyon değiştirme yöntemi ile yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Vermikülit yüksek katyon değiştirme özelliği (yüzey ve tabakalar arası iyon değişimi) gösterir. Bu özelliğini artı olarak yüksek yüzey alanı ile birleşince vermikülit mineralleri adsorpsiyon çalışmalarında sıkça kullanılmaya başlamıştır [5]. Yapısal özelliklerine ilaveten doğada bol ve elde edilebilirlikleri gayet kolaydır. Bu nedenle kirlenmiş toprak ve endüstri atığı gibi atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır. Kil minerallerinin bu metalleri tutması sıcaklık, pH, çözeltinin derişimi ve adsorplayıcıların katyon değiştirme kapasitesi (CEC) büyük ölçüde rol almaktadır. Metal iyonlarının killer tarafından tutulması ise atık (veya kirlili) suyun kompozisyonuna ve kilin durumuna bağlıdır [5].

2.4.1 Genleştirilmiş vermikülit'in kullanım alanları

Vermikülit'in ham şekliyle kullanımı oldukça azdır. Bu nedenle endüstride daha çok genleştirilmiş şekliyle kullanımı tercih edilmektedir. 1950 yılına kadar vermikülit sadece inşaat sektöründe ısı yalıtım özelliği nedeniyle dolgu malzemesi ve blok olarak ve hafif agregalar halinde alçı ve sıvalarda kullanılmıştır. 1950'lerde fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi sonucunda vermikülit'in diğer alanlarda da kullanılabilirliği ortaya çıkmıştır [2].



şekil 2.10 Vermikülitin çatı izolasyonunda kullanımı.



şekil 2.11 Vermikülit içerikli tavan sıvası uygulaması.

Genleştirilmiş vermikülit'in başlıca kullanım alanları; Hafif betonlar ve harçlar, vermikülit sıvaları, gevşek yalıtım dolguları, yangına karşı koruyucu malzeme, sürtünme balataları, yüzme havuzu yalıtımı, paketleme makineleri, yapılandırma ve yüksek ısı izolasyonu, özel kaplama conta ve keçeler, seracılık ve hayvan yemi, çatı vb. yerlerde yalıtım amaçlı yapılan hafif beton yapılarda kullanılabilir. Hafif beton içerisindeki fonksiyonu sebebiyle taşıyıcı sistemde demir kullanımının azaltılmasında avantaj sağlar [28].



Şekil 2.12 Genleştirilmiş vermikülit'in ısı yalıtımı için tavan arasına serilmesi.

Yangına dayanıklı panellerin üretimlerinde de genleştirilmiş vermikülit yaygın olarak kullanılmaktadır. Ergitilmiş metalin üzerinin örtülmesinde veya akkor halinde bulunan sıcak dökümlerin taşınmasında da dolgu malzemesi olarak genleştirilmiş vermikülit kullanılır. Bunların yanısıra sıcak borular veya buhar borularının yalıtımında ve kimyasalların taşınmasında da vermikülit kullanılmaktadır [2].

Şekil 2.13'te sera uygulamalarında kullanılan vermikülit gösterilmektedir. Tarım alanında da önemli bir yere sahip olan genleştirilmiş vermikülit, bahçelerde, spor sahalarında, golf sahalarında, parklarda ve daha birçok alanda toprağı düzenleyici olarak kullanılır ve gübrelere birlikte suyun düzenli salınımının sağlanması işlevini görür [8].

Genleştirilmiş vermikülit, motor ve debriyaj balatalarında sürtünme ile alakalı olarak, astar sektöründe ise asbestin yerine daha güvenilir malzeme olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.14'te de görüldüğü gibi iyi bir izolasyon malzemesi olmasından dolayı havuz

tabanlarında yastık görevi de yapar. Çimento esaslı bağlayıcılar kullanılarak hazırlanan bileşimler püskürtme metodu ile uygulanır.



Şekil 2.13 Genleştirilmiş vermikülit'in seracılıkta kullanımı.



Şekil 2.14 Havuz tabanında püskürtme genleştirilmiş vermikülit uygulaması.

Şekil 2.15'te gösterilen vermikülit, yüksek performanslı conta, keçe ve köpük üretiminde de kullanılmaktadır [8].



Şekil 2.15 Vermikülit'in conta ve keçe üretiminde kullanımı.

Vermikülit, tampon görevi yapması için düzensiz şekilli nesnelerin etrafına dökülerek taşıma sırasında koruyucu görev yapar. Şekil 2.16'da gösterilen fotoğrafta vermikülit taşıma ve paketlenme sektöründe kullanılmaktadır.



Şekil 2.16 Genleştirilmiş vermikülit'in paketlemede kullanımı.

Vermikülit, büyükbaş hayvan yetiştiriciliğinde, pekmez ve vitaminlerle karıştırılarak yem olarak verilir. Su tutma özelliğinden dolayı, iyi bir dengeleyici olarak kabul edilmektedir [8].

2.5 Dünyada ve Türkiye'de Vermikülit

Dünyada bilinen en geniş vermicülit sahası Güney Afrika Cumhuriyeti'nde bulunan Palabora bölgesinde bulunmaktadır. Buna rağmen ABD'nin değişik eyaletlerinde dağınık halde bulunan vermicülit'in toplam rezervi çok daha fazladır. Türkiye'de bilinen vermicülit yatakları Sivas-Yıldızeli-Karakoç, Eskişehir-Sarıcakaya, Elâzığ-Harpüt-Arduçluk ve en önemli rezerv ise Malatya-Kuluncak tır. Karakoç (Sivas, Yıldızeli): Endüstriyel ve ekonomik olarak da işlenebilir bir yataktır. Rezervin yaklaşık olarak 2.750.000 tonu oldukça kaliteli ve yine yaklaşık olarak 2.475.000 tonu da daha düşük kaliteli olarak belirlenmiştir [29, 30]. Kuluncak (Malatya): Bu bölgede belirlenen rezervin ekonomik değeri zayıf, genişleme oranı da oldukça düşüktür. Buna rağmen muhtemel rezervin 6 ile 7 milyon ton arası olduğu belirlenmiştir [29].

2.5.1 Dünyada mevcut durum

2.5.1.1 Sektörde faaliyet gösteren başlıca kuruluşlar

Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunan en büyük vermicülit üreticisi Enoree ve Güney Carolina'daki açık ocaklardan mineral çıkaran WR Grace & Co. firmasıdır. Bunun yanı sıra diğer büyük üretici olan Virginia Vermiculite Lmd. firması da Woodruff, Güney Carolina ve Louisiana Eyaletindeki açık ocaklardan mineral çıkarımı gerçekleştirmektedir. Toplamda ABD'de 13 firma 20 adet tesiste faaliyet göstermektedir.

Dünya vermicülit ticaretindeki en büyük payın sahibi Güney Afrika'daki Palabora Mining Co. adlı firmadır. Dünyada faaliyet gösteren diğer büyük firmalar Avustralya'da Alice Springs yakınlarında üretim yapan Vermiculite Industries Pty. Lmd. ve Çin'de Xingiang bölgesinde üretim yapan kamu firmasıdır [7].

2.5.1.2 Ürün standartları

Genleşmiş vermicülitte aranan genel özellikleri şu şekilde ifade etmek mümkündür;

1. Düşük yığın yoğunluğuna sahip olarak yapının ölü yükünü azaltmalı ve fiziksel taşıma işlerine yardımcı olmalı,
2. Isı ve ses izolasyon özellikleri son derece yüksek olmalı,
3. Malzeme ateşe karşı dayanıklı olmalı ve erime noktası altındaki alev sıcaklıklarında fiziksel değişikliklere uğramamalı,
4. Dayanıklı olmalı ve kullanım yerine ulaşıncaya kadar mekanik bozunmaya uğramamalıdır.

Ürünün sınıflandırma işlemi üretici veya tüketiciye göre farklılıklar göstermekte olup; uluslararası birim sistemi dahilinde Çizelge 2.2’de, metrik sisteme göre sınıflandırması Çizelge 2.3’te verilmektedir [7].

Çizelge 2.2 Yığın yoğunluğu ve partikül boyutu dağılımına göre genişletilmiş vermikülit sınıflandırılması.

Kalite	Yığın yoğunluğu (g/cm ³)	Elek açıklığı (mm)
1	0.065-0.110	6.70-1.40
2	0.065-0.130	2.36-1.18
3	0.080-0.145	1.70-0.43
4	0.095-0.160	0.60-0.21
5	0.130-0.175	-0.425

Çizelge 2.3 Güney Afrika Cumhuriyeti Palabora vermikülit’i metrik sisteme göre sınıflandırması.

Yeni Palabora Tanımı	Eski Palabora Kalite No'su	Maksimum Boyut (mm)
Çok İri	6	16
İri	4	8
Orta	3	4
İnce	2	2
Çok İnce	1	1
Mikron	0	0.5

Çizelge 2.4 Ülkelere göre üretim miktarları (ton).

ÜLKE	1994	1995	1996	1997	1998
Güney Afrika	223.478	221.748	186.082	211.001	210.000
ABD	177.000	171.000	---	---	---
Rusya	40.000	40.000	30.000	25.000	25.000
Brezilya	17.223	18.806	21.999	23.000	23.000
Japonya	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000
Zimbabwe	8.184	13.742	10.249	14.481	14.804
Kenya	1.110	457	734	800	500
Mısır	500	483	447	500	500
Meksika	300	225	350	295	---
Arjantin	32	44	40	---	822
Toplam	485000	484.000	267.000	293.000	292.000

2.5.1.3 Üretim miktarı

1994-1998 yılları arasında ülkeler bazında gerçekleştirilen vermikülit üretim miktarları yıllara göre ton olarak Çizelge 2.4'te verilmektedir [31].

2.5.1.4 Tüketim miktarı

Dünyada üretilen vermikülit'in tüketimine bakıldığında, ham vermikülit olarak çok küçük bir kısmının ve genişletilmiş olarak büyük bir bölümünün yer aldığı görülmektedir. ABD'de satışı gerçekleştirilen ham ve genişletilmiş vermikülit'in yıllara göre miktarları ve satış fiyatı Çizelge 2.5'te verilmektedir [31].

Çizelge 2.5 ABD vermikülit tüketim miktarları (1000 ton ve 1000 dolar).

	1994	1995	1996	1997	1988
Konsantre	177	171	---	---	---
Genleşmiş	130	130	135	155	170
Toplam Değer	\$43.600	\$39.400	\$45.300	\$49.400	\$53.300
Ortalama Fiyat	\$335	\$306	\$334	\$318	\$313

2.5.2 Türkiye'de vermikülit'in rezerv ve üretim-tüketim durum

Türkiye'deki vermikülit minerali yataklarının en önemlisi Malatya-Darende-Kuluncak olmak üzere, Sivas-Yıldızeli-Karakoç, Eskişehir-Sarıcakaya ve Elâzığ-Harput-Arduçluk bölgeleridir. M.T.A.'nın etüt ettiği ve ayrı sektörden oluşan Malatya-Darende-Kuluncak bölgesi vermikülit cevherleşmeleri ultra bazik kütleler içinde yer almakta ve oluşumları bu ultrabazik kütleleri kesen alkali intrüziyflere bağlanmaktadır. Isıl işlem sonucu genişleme oranları epey düşük olan (hacimce ~2 kat genişleme) mineral, ekonomik değere ulaşmamaktadır. Yapılan rezerv hesapları bu bölgelerde 6 ila 7 milyon ton arasında değişen olası rezervin olduğunu göstermektedir [29].

Sivas-Yıldızeli-Karakoç bölgesinde son yıllarda yapılan incelemeler, bu cevherleşmenin de jeolojik açıdan Kuluncak sahasıyla benzerlik gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu cevherleşme de piroksen ve amfibol içeriğinin yüksek olduğu ultramafik kütlelerin alkali damar kayaçlarıyla kesilmesi sonucu meydana gelmiştir. MTA Genel Müdürlüğü tarafından yapılan saha gözlemleri ve değerlendirmeler sonucunda genişleme özelliği daha iyi olan 2.750.000 ton muhtemel rezervli tüvenan vermikülit ile düşük kaliteli 2.475.000 ton muhtemel rezervli tüvenan vermikülit cevheri belirlenmiştir.

Yapılan testlerde genleşme oranının ortam koşullarına göre 13 ile 18 kat arasında olduğu ve elde edilen malzemenin yığın yoğunluğuna göre yapılan sınıflamaya göre ikinci sınıf malzeme kalitesinde olduğu belirlenmiştir [30]. Yıldızeli-Karakoç cevherinin Çizelge 2.6’da gösterilen kimyasal bileşimi ideal flogopit bileşimine yakındır. Ancak saha çok geniş olduğu için yatağın bazı kısımlarının vermikülit ihtiva etmesi de mümkündür.

Çizelge 2.6 Karakoç cevherlerinin ve flogopitin ideal kimyasal bileşimleri.

	Flogopit	Karakoç cevheri
SiO ₂	40.0	36.28
MgO	26.0	16.99
Al ₂ O ₃	17.0	16.37
K ₂ O	10.0	7.98
FeO	2.8	6.63
Fe ₂ O ₃	0.2	4.69
H ₂ O	3.0	4.29

Çizelge 2.7 Türkiye konsantre ve genleşmiş vermikülit ithalatı (ton).

Yıl	Konsantre	Genleşmiş	Toplam
1994	9	150	159
1995	60	442	502
1996	115	499	614
1997	97	640	737
1998	158	1.183	1.341
1999	68	217	285

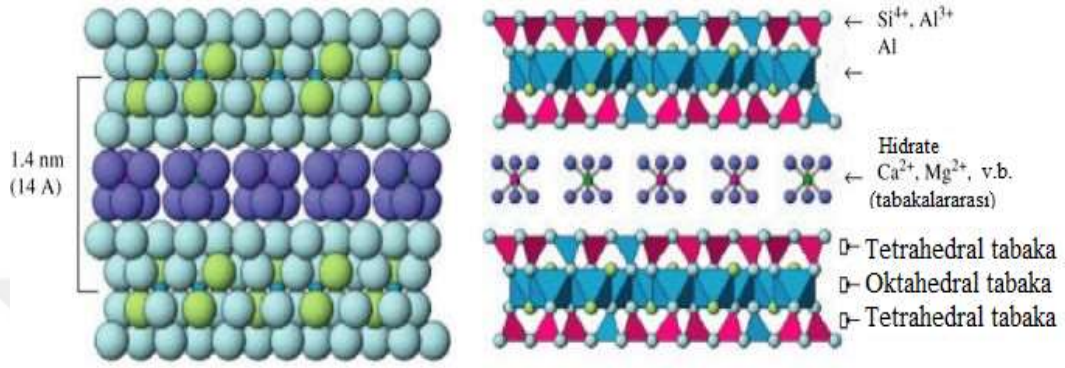
Detaylı araştırmalarla dünyanın en büyük flogopit ve vermikülit yataklarından birisi olan Yıldızeli Karakoç sahasının rezervleri artırılabilir. Ocaklarda yüksek kaliteli Feldspat damarları da bulunmaktadır. Türkiye’deki mevcut yataklardan Sivas Yıldızeli bölgesinde birkaç firma ocak işletmeciliği yapmaktadır. Ocaklardan çıkarılan vermikülit ham olarak satışa sunulmaktadır. Tüketicie ulaşmadan önce tesislerde genleştirme işlemleri yapılmaktadır. Türkiye ‘de yıllara göre gerçekleşen ham-konsantre ve genleşmiş vermikülit ithalatı Çizelge 2.7’de verilmektedir [31].

2.6 Vermikülit’in Özellikleri

2.6.1 Kristal yapısı

Vermikülit’in kristal yapısı, Mg ve Fe iyonlarınca oluşturulan oktahedral koordinatlı bir tabakanın, SiO₄'ce oluşturulan iki adet tetrahedral tabaka arasında yer alması ile

oluşmaktadır (Şekil 2.17) [6]. Bu 2:1 oranlı kompozit tabakalar arasında hidroksit kationlar yer almaktadır. Alüminyumun, silisyumun yerini almasından dolayı oluşan yük farkı genellikle tabakalar arası magnezyum ile dengelenmektedir. Yüzeyde bulunan oksijen ve tabakalar üzerindeki kationlar birbirlerine hidrojen bağı ile bağlıdır. Su moleküllerinin oluşturduğu tabakalar ise birbirlerine magnezyum ile bağlıdır.



Şekil 2.17 Vermikülit'in kristal yapısı.

Çizelge 2.8 Farklı kationlar ve sıvılarca doyurulmuş vermikülit'in bazal refleksiyon d(001) değerlerindeki değişimler.

Doyurulan Kation	Mg	Ca	Ba	H	Li	Na	K	NH ₄	Rb	Cs
İyonik Çap (Å)	0.65	0.99	1.35	0.30	0.60	0.95	1.33	1.48	1.48	1.69
Katyon Yüğü	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
Refleksiyon	Su ile işlem den geçirilmeden önce									
	14.33	15.07	12.56	14.33	12.56	12.56	10.42	11.24	11.24	11.97
Bazal (001)Å	Su ile işlem den geçirildikten sonra									
	14.47	15.41	15.41	---	15.07	14.76	10.57	11.22	11.22	11.97
Bazal (001)Å	Gliserol ile işlem den geçirildikten sonra									
	14.33	14.18	14.33	---	14.33	14.33	10.64	11.22	11.22	11.97

Vermikülit'in c-ekseni yönünde şişmesi 14 Å ile 10 Å arasında değişmektedir. Bu duruma tabaka arası kationun tipi, yükü, iyonik çapı ve oluşan tabaka sayıları neden olmaktadır. Barshad [31] vermikülit in bu özelliğini incelemiş ve Çizelge 2.8'de verilen sonuçları elde etmiştir. Vermikülit'in magnezyum dışındaki kationlar ile doyurulması sonrasında gliserol ve su ile işleme tabi tutulduğunda c-ekseni yönünde değişik miktarlarda şişme göstermektedir [32].

Makroskobik vermikülit'lerin kristal yapısı ve kristallenme derecesinin oldukça iyi ve diğer türlere göre tabaka yükünün daha büyük olmasından dolayı bu türü çalışmak daha kolaydır. Psödo-hekzagonal boşlukların ana mika mineralinde bulunan tabaka arası potasyum tarafından doldurularak sıkıca kapatılması sonucu mikalarda düzenli kristal yapılar oluştururlar. Fakat vermikülit'lerin yapısında tabaka arası potasyum olmadığı için nadir düzenli istiflenme olur tabaka arası katyonların büyüklükleri farklıdır. Tabaka arası katyonların büyüklükleri uygun olmadığından tabakaların birbirlerine göre durumlarını ve psödo-hekzagonal boşlukların şekillerini bozarlar. İşte bu nedenle vermikülit'ler çoğunlukla düzensiz veya yarı düzenli kristal yapıya sahiptir [32].

2.6.2 Fiziksel Özellikleri

Muntazam dizinime sahip olan vermikülit, monoklinik sistemde kristallenir. Dış görünüş olarak renkleri yeşil, sarımsı kahve ve hatta siyah olabilir. Sertlik değeri mohs skalasına göre 1,2 ile 2,0 arasında ve özgül ağırlığı ise 2,4-2,7'dir. Aniden ısı şokuna tabi tutulan vermikülit akordeon gibi uzamaktadır. Bu karakteristik genişlemenin yapıda bulunan kristal suyunun ani olarak buharlaşması sonucu oluşan buhar basıncından kaynaklandığı düşünülmektedir. Isıya bağlı genleşme olayının tam olarak açıklanamamasının nedeni olarak, toplam aynı miktarda ağırlıkça su içeren numunelerin dahi değişik oranlarda genleşebilmeleridir. Genleşme olayını etkileyen diğer önemli bir parametre ise kimyasal birleşim ve yapraklar arasında bulunan su moleküllerinin hangi bağlarla yapıya tutunduğudur. Bu genleşme sonucu malzemenin bulk yoğunluğu, ~ 10 kat azalarak 0,8 g/cm³'ten 0,08 g/cm³'e düşmektedir. Bu düşüş, vermikülit kalitesine ve genleştirme yapılan fırının performansına bağlıdır. Isıl işlem sonucunda hacimsel olarak yaklaşık 30 katlık bir genleştirme sağlanabilmektedir [33].

Vermikülit kalitesine göre çeşitli sınıflara ayrılır. Bu sınıflamalar tüketici veya üretici ülkelere göre değişiklik göstermektedir. Çizelge 2.9'da Türkiye'de kaliteyi belirleyen ve TSE tarafından da standardize edilen, tane boyuna göre yapılan sınıflama esas alınmaktadır [2].

Çizelge 2.10'da Amerika'da kullanılan saf vermikülit'in tane boyu ve yoğunluğuna göre sınıflandırılması verilmiştir. Çizelge 2.11'de ise üzerinde kalan miktarı ve yoğunluğuna göre sınıflandırılması görülmektedir [33, 34].

Çizelge 2.9 Vermikülit'in tane boyu dağılımına göre sınıflandırılması.

Sınıflar	Kare elek açıklığına sahip elek üzerinde kalan miktar, ağırlıkça%						
	Elek açıklığı, mm						
	9.50 mm	4.75 mm	2,36 mm	1.18 mm	0.06 mm	0.30 mm	0.15 mm
1	30-80	-	80-100	-	-	-	-
2	0-10	-	-	90-100	-	-	-
3	-	0.10	45-90	-	95-100	-	-
4	-	-	0-10	-	90-100	60-98	90-100
5	-	-	-	0.5	-	-	-

Çizelge 2.10 Amerika'da kullanılan saf vermikülit'in tane boyu ve yoğunluğuna göre sınıflandırılması.

Sınıflar	Tane Boyu (μm)	Yoğunluk (kg/m^3)
1	6.680-1.700	800-1.040
2	2.360-1.180	800-1.040
3	1.700-425	800-1.040
4	600-212	720-1.040
5	-425	640-800

Çizelge 2.11 Amerika'da kullanılan, saf vermikülit'in elekten geçen miktarı ve yoğunluğuna göre sınıflandırılması.

Sınıf	1	2	3	4	5
Elek Açıklığı	Elek üstünde kalan miktar, (%)				
9.05 mm	0-10	-	-	-	-
4.75 mm	30-60	0.5	-	-	-
2.36 mm	65-95	20-80	0-10	-	-
1.18 mm	85-100	75-99	20-60	0-5	-
600 mm	-	90-100	65-95	15-65	0-10
300 mm	-	-	75-98	60-98	10-50
150 mm	-	-	90-100	90-100	55-85
Yoğunluk (kg/m^3)	64-112	64-128	80-128	96-160	128-176

2.6.3 Kimyasal Özellikleri

Vermikülit minerali monoklinik sistemde kristallenir. X-ışınları analizleri vermikülit'in mika veya klorit mineralinden farklı olarak belirli bir tip oluşturduğunu göstermektedir. Genel olarak vermikülit'in kimyasal bileşenlerinin büyük bir kısmı SiO_2 , Al_2O_3 ve MgO 'dan meydana gelmektedir. Çizelge 2.12'de tipik bir vermikülit kimyasal analizi görülmektedir [8].

Çizelge 2.12 Tipik vermikülit kimyasal analizi.

Bileşim	Ağırlıkça oranı (%)
SiO ₂	38 - 46
Al ₂ O ₃	10 - 16
MgO	16 - 35
CaO	1 - 5
K ₂ O	1 - 6
Fe ₂ O ₃	6 - 13
TiO ₂	1 - 3
H ₂ O	8 - 16
Diğer	0.2 - 1.2

2.7 Vermikülit'in Karakteristik Özellikleri

2.7.1 Termal analiz yöntemleri

Bu yöntemin temeli, bir maddenin sıcaklığının değişmesine istinaden madde de meydana gelen fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar sonucunda özelliklerindeki değişimlerin ölçülerek yorumlanmasıdır [34]. Kullanımı oldukça yaygın olan üç termal analiz yöntemi, termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC), diferansiyel termal analiz (DTA) analizidir.

Dehidratasyon, kil grubuna 500 °C'ye kadar uygulanan ısı işlem sonrası, öncelikle genişleme suyu, sonra gözenek suyu daha sonra da adsorplanmış su ve vermikülit'in yapısına bağlı olmak kaydı ile bünyede bulunan kristal suyu tamamen uzaklaşmaktadır. Dehidratasyon sonucu sıcaklık 900 °C olduğunda kristal yapıya bağlı olan hidroksil grupları da bünyeden uzaklaşır. Bu olaya da dehidroksilasyon denir [35]. Sıcaklık arttıkça killerin kristal yapıları bozulmakta ve giderek çökmektedir. Yapı artık metal oksitlerden müteşekkil inorganik faza sahiptir. Bu zincirleme olaya sinterleme denir. Elde edilen nihai ürüne de seramik adı verilir.

Şekil 2.18'de geliştirilmiş vermikülit'e ait fotoğraflar verilmiştir. Vermikülit aniden ısıtıldığında c-ekseni üzerine akordiyon gibi uzamaktadır. Yapının bu şekli almasının nedeni olarak da bünyede bulunan kristal suyunun aniden buharlaşması ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Isısal genişleme olayı ise hala bir bilinmeyen olarak karşımızda durmaktadır. Bu bilinmeyene sebep olan hadise ise aynı miktarda su içeren taneler dahi farklı oranlarda genişlemektedir. Genleşmeyi etkileyen diğer bileşenler ise vermikülit'in kimyasal bileşimi ve yaprakları arasında bulunan su moleküllerinin bağ yapılarıdır.

Vermikülit'in genleşmesi sonucu yığın yoğunluğu 10 kat düşerken bu düşüş vermikülit'in kalitesine ve fırının verimine bağlıdır. Bu da yaklaşık 30 kata kadar bir genleşme sağlamaktadır. Sıcaklık, pH, katyon değiştirme kapasitesi (CEC) ve çözeltinin derişimi rol oynar. Buna ilaveten kil minerallerinin metal iyonlarını tutması, atığın veya kirlenmiş suyun kompozisyonuna ve kilin durumuna da bağlıdır [3].



Şekil 2.18 Genleştirilmiş vermikülit'in tipik şekli.

2.7.2 Termogravimetrik analiz (TGA)

Bir maddenin değişik şartlar altında kütlesini koruması olayını (termal stabilite) incelemek için "Termo Balance" en uygun tekniklerden biridir. Termogravimetri'nin ana ögesi, bir madde üzerinde sıcaklık tesiriyle meydana gelen, bir veya birkaç gaz türünün bünyeyi terk etmesi veya bünyeye tutulması yani ağırlık kaybı veya ağırlık artışı ile oluşan bir veya birkaç reaksiyonun ısıya tabi tutulan numunenin bir terazi yardımı ile sürekli olarak incelenmesidir. Bu cihazlara da Termo Balance ismi verilmektedir [36, 37]. Kısaca bu analiz türü (TGA) numunenin kütlesindeki değişiklikleri sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeder.

Numunenin bileşenlerini TGA eğrisi ile tanımak oldukça zordur. Fakat yine de kantitatif analiz yapmak için termal analiz metotları içinde en uygun olanı termogravimetri'dir. Ölçülerek elde edilen farklı ağırlıkların sayısal değerleri, reaksiyonların stokiyometrik durumlarını çözümlenerek net hesaplar yapılmasını sağlar [38]. Termogravimetrik analiz için numune ağırlıkları 1 ila 300 miligram arasında, ağırlık değişimi birkaç mikrogram ve sıcaklık alanı da 1200 °C'ye kadardır [39]. Literatürde vermikülit üzerine yapılan TGA çalışmalarına örnek olarak; A. Mumcu, 2006 Hekimhan (Malatya) yöresi vermikülit'leri üzerine yaptıkları TGA çalışmasına göre 100 ila 200 °C de örnek yüzeyinden higroskopik

su uzaklaşmaktadır. Ham vermikülit için ise dehidrasyonla kütlelerinde %3 kayıp oluşmuştur. 650-750 °C arası ise dehidroksilasyon ile OH⁻ grupları uzaklaşmaya başlamıştır. İncelenen numunenin kütlelerinde de %6.38'lik kayıp meydana gelmiştir [40].

2.7.3 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz, faz dönüşümlerini belirleyerek yapı içerisindeki endotermik ve ekzotermik reaksiyonları ortaya çıkarır. Bu yöntemde numune ile baz alınan referans malzeme aynı anda ısıtılır. Referans olarak alınan malzeme ile örnek üzerindeki ısı değişimi farklıdır. Bir kimyasal reaksiyon oluşur ise (endotermik veya ekzotermik) referans ile örnek arasında bir sıcaklık farkı oluşur. Her iki madde arasındaki ısı farkı elektro motor kuvvette bir değişim meydana getirir. Yapılan analiz sırasında adı anılan örnekte meydana gelen ısı değişimi sıcaklık farkı ölçülerek belirlenir. Endotermik reaksiyon sonucu ortaya çıkan faz dönüşümleri elde edilen grafikte çukur, ekzotermik reaksiyon sonucu ise elde edilen grafikte pik şeklinde karşımıza çıkar. ΔH (aktivasyon enerjisi) pozitif ise örnek ısı alır, negatif ise örnek ısı açığa verir. Termal analiz yapılan kil mineralinde sırası ile şu olaylar meydana gelmektedir [41].

Dehidrasyon: tabakalar arası suyun, 100-300 °C arasında uzaklaşmasına ait, DTA eğrisindeki minimum pik, endotermik olayı belirtir.

Dehidroksilasyon: yapı birimlerinde bulunan OH gruplarının 300-900 °C arasında uzaklaşmasından meydana gelen minimum pik, endotermik bir olayı gösterir.

Faz dönüşümü: 900 °C'nin üzerinde yeniden kristallenme veya birleşme olmaktadır. Bunun sonucunda görülen minimum pik ekzotermik bir olayı gösterir.

A. Mumcu 2006 Hekimhan yöresine ait vermikülit mineralleri üzerine yaptığı DTA çalışmasına istinaden; ham haldeki vermikülit mineralinin 99.58°C'de bünyesinde bulundurduğu tabakalar arası suyunun uzaklaşarak dehidrasyona maruz kaldığını görmüştür. Termal olarak aktive edilen vermikülit numunesinde ise dehidrasyon pikine rastlanmamıştır. 746.24°C'de ham vermikülit'in yapısında bulunan CaCO₃'ün bozunma pikleri görülmektedir. Termal olarak aktive edilen numunenin yapısı değişerek 423.17 °C'de kalsine olmaktadır. Vermikülit mineraline ait OH⁻ deformasyonundan (dehidroksilasyon) kaynaklanan endotermik pik 550°C'lerde görülmektedir [40].

Perez-Rodriguez vd., İspanya'da Santa Olalla bölgesi vermikülit'leri üzerinde yaptıkları analiz üzerine TGA eğrisine istinaden 100 ile 150 °C'ye kadar dış yüzeyden higroskopik suyun uzaklaştığını gözlemlemişler, bu işlem sonucu yaklaşık olarak %15'lik bir kütle kaybı meydana geldiğini tanımlamışlardır. 150 ile 950 °C aralığının da vermikülit tabaka arası suyunu kaybetmiş, ortalama olarak %3 kütle kaybı olduğu görülmüştür [42].

2.7.4 X-Işınlari Difraktometresi (XRD)

(XRD) X-ışını difraksiyonu spektroskopisi, ultraviyole ışıandan güçlü fakat gamma ışınından zayıf enerjiye sahip ışın kullanarak analiz yapan bir yöntemdir. X-ışınları difraktometresi olarak adlandırılan bu cihazlar ile yapılan karakterizasyon yönteminin, incelenen numune türüne göre farklı uygulamaları vardır. Çalışma prensibi, örnek üzerine X-ışınları göndererek ışınların örnekten gerisin geriye yansımaları sonucu kırılma ve dağılma indislerinin veri şeklinde toplaması olarak açıklanabilir. Kristal yapısına göre gönderilen ışını farklı açı ve şiddette kıran numuneler oldukça hassas analiz değerleri vermektedir.

XRD'yi kolay ve aynı zamanda kullanışlı yapan en önemli husus, kristal yapılarından çok detaylı veri toplayabilmesi ve bu veriler ışığında çok hassas sonuçlar sunmasıdır. XRD birim kafes parametrelerinin belirlenmesi ve kristal yapının ortaya çıkarılmasına olanak sağladığından katı hal özelliklerinin karakterize edilmesinde kullanılmaktadır. Bu sebeptendir ki XRD analiz yöntemleri katılarda termal aktivasyon sonucu ortaya çıkan değişim ve dönüşümlerin incelenmesinde çok faydalı bir yöntemdir. Bu nedenle vermikülit'in kristal yapısında da termal aktivasyon sonucu oluşan değişimlerin karakterizasyonu için XRD analizi yapılmıştır.

A. Mumcu, 2006 Malatya (Hekimhan) vermikülit'lerini incelediğinde ham numunenin çoğunlukla vermikülit minerali bulundurduğunu tespit etmiştir. Bu örneğin, vermikülit minerali içerdiği 14.61 Å'daki güçlü refleksiyon pikiyle açıklanmıştır. Diğer taraftan 14.62 Å'da pik veren klorit ve smektit vermikülitten ayrılmalıdır. Vermikülit mineralinde en belirgin ve en güçlü refleksiyon 14 Å çizgisindedir. Dolayısıyla vermikülit, klorit ve smektitten farklıdır. Ayrıca 2.0, 3.10, 7.3 ve 10 Å'da bulunan bazal refraksiyonlar çok daha zayıf karakterlidir [40].

2.7.5 X-Işınları Floresansı (XRF)

Maddelerin element bileşiminin tespit edilmesini sağlayan en önemli yöntemlerden biri de X-ışınları Floresans Spektroskopisi (XRF)'dir. XRF'nin çalışma prensibi şöyledir; atom çevresine yakın yörüngedeki elektronlar, atom yüksek enerjili radyasyona sahip X ışınları ile uyarıldığında, daha yüksek enerji bandına çıkarlar. Bu elektronlar ilk enerji düzeyine döndüklerinde kazandıkları bu fazla enerjiyi 0.1 ile 50 Å arası dalga boyuna sahip X ışını olarak geri verirler. Ortaya çıkan bu ışınların dalga boyu her element için farklı olmakla beraber aynı zamanda da ayırt edici bir özelliktir. Hangi cins element olduğunu ışınların dalga boyunun saptanması ile nitel olarak, saptanan bu ışının yoğunluğunun belirlenmesi ile de element derişimi (nicel) belirlenir. O. Duman ve S. Tunç, Şangay (Çin) vermikülit'lerinin ham ve genişletilmiş şeklinin XRF analiz sonuçları Çizelge 2.13'te gösterilmiştir [43].

Çizelge 2.13 Ham ve genişletilmiş vermikülit'in XRF analiz sonuçları.

Bileşim	Ham Vermikülit	Genleştirilmiş Vermikülit
SiO ₂	36.9	37
MgO	28.8	29.1
K ₂ O	7	6.4
TiO ₂	1.9	1.9
CaO	1.8	1.7
Fe ₂ O ₃	10.0	10.1
Al ₂ O ₃	12.0	12.2
TOPLAM	98.40	98.40

2.7.6 Yüzey alanı ölçümü (BET)

Bir mineralin karakterizasyonunda, mineral taneciğinin çevresiyle ara yüzey etkileşimini doğrudan belirlediği için önce yüzey alanının dikkate alınması gerekir. BET yüzey alan ölçümü ile yüzey gerilimi, yüzeyin yapısı ve kimyasal bileşimi, yüzey yükü gibi fiziksel özellikleri ve kimyasal reaktivite gibi kimyasal özellikleri belirlenebilir. Artan sürelerde öğütme yapılmasının mineral tanelerinin yüzey alanı üzerinde iki türlü tipik etkisi olur. Öğütme başlangıcında yüzey alanı hızla artar fakat belirli bir süreden sonra yüzey alanı değeri yeniden küçülmeye başlar. Çok küçük boyutlu, hatta nano boyutlu taneler birleşip (aglomerasyon) bir tanecik kümesi (agregat) oluşturarak ya da mikron boyutlu bir tanenin yüzeyini kaplayarak yüzey alanında düşüşe sebep olurlar.

Vermikülit hakkında yapılan BET yüzey alanı analizleri O. Duman ve S. Tunç'un Çin (Şangay) vermikülit'leri (-100 μ) üzerine yaptıkları BET analizlerine göre ham vermikülit'in yüzey alanı 7,8 m²/g, genişleştirilmiş vermikülit'in ise 9,8 m²/g olarak bulunmuştur [43]. A. Mumcu Malatya (Hekimhan) vermikülit'leri (-74 μ) üzerine yaptıkları BET analizlerine göre ham vermikülit'in yüzey alanı 7,605 m²/g, genişleştirilmiş vermikülit'in ise 1,725 m²/g olarak bulunmuştur [40].



3.SERAMİK MALZEMELER

3.1 Seramiğin Tanımı

Geleneksel bir anlatım diliyle seramiği tanımlayacak olursak: “Organik olmayan malzemelerin oluşturduğu bileşimlerin, çeşitli yöntemler ile şekil verildikten sonra, sırlanarak veya sırlanmayarak sertleşip dayanıklılık kazanmasına varacak kadar pişirilmesi bilim ve teknolojisidir” şeklinde ifade edebiliriz [44].

Seramik kelimesi, yunan dilinde kil anlamında kullanılan “keramos” sözcüğünden türemiştir. Seramik, en basit tarifıyla, çok yüksek sıcaklıkta “pişirilmiş toprak” demektir. Bugün seramik deyince anorganik ve metal dışı materyallerden oluşan malzemelerin şekillendirilmesi, sırlanması ve pişirilmesi prosesleri yoluyla sert mamül imalatına yönelik bilim teknolojisi ve sanatı anlaşılır. Bilimsel tanımlamaya göre seramikler, çoğul olarak kullanıldığı zaman, metaller ve alaşımları hariç, kimyasal açıdan anorganik olan, genellikle yüksek ısıda işlemlerle elde edilen ürün ya da maddelerin tümü olarak tanımlanır. Seramik-metal karışımı bileşimler ya da düşük miktarda organik içeren bileşimler çoğu zaman seramik malzeme olarak değerlendirilir [45-47].

Seramik, doğadan elde edilen kil, kaolen, kuvars ve feldspat minerallerinin belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilir. Bu hammaddeler çamur ya da hamur haline getirildikten sonra farklı yöntemler ile şekillendirilir ve 1100 °C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda pişirilir. Seramiklerin yüzeyleri genellikle “sır” adını verdiğimiz koruyucu camsı bir tabaka ile kaplanır. Seramikler doğal yollarla elde edilen hammaddelerden yapıldıkları için sağlıklıdır ve ekolojik bir üründür. Seramik denildiğinde oluşturulacak listenin içerisine porselen, cam, çimento, kiremit, tuğla, çömlek, drenaj boruları, zımpara taşları, ferro elektrikler, metal manyetikler, sentetik kristaller ve nükleer yakıt elemanları girmektedir [47].

3.2 Seramik Hammaddeler

Seramik kaplama malzemeleri olan karo ve fayans üretiminde kullanılan başlıca hammaddeler; kil, kaolen, feldspat, kuvars, kireçtaşı, dolomit, mermer ve bentonit'tir. Bunun yanı sıra; frit, zirkon, korund, çinko oksit, boraks, borik asit, talk, renk verici asitler ve seramik boyaları gibi yardımcı hammaddeler kullanılmaktadır. Ülkemizde hammadde kaynakları Bozüyük-Eskişehir, Aydın, Uşak, İzmir, Kütahya ve Çanakkale bölgelerinde bulunmaktadır. İstanbul ve çevresinde kullanılabilirlik açısından zengin kil yatakları

mevcuttur. Seramik sektöründeki firmaların büyük bölümü hammaddeye olan ihtiyaçlarını kendi maden ocaklarından sağlamakta ve hammadde üretimlerini kendi bünyeleri içerisinde sürdürmektedir. Anorganik bileşikler kullanılarak oluşturulan çamura “seramik bünye” adı verilir. Bu çamurun içerisinde kil, kaolen, feldispat ve kuvars bulunur. Kil şekillendirilen parçanın kurutulduktan sonra şeklinin kalıcı olması için gerekli plastikliği sağlar. Kuvars gibi plastik olmayan hammaddeler, plastikliğin ayarlanmasında rol alır. Feldispat minerali ergimeyi sağlayarak kristallerin birbirine bağlanmasına yardımcı olur. Ancak yüksek oranda feldispat kullanılması halinde deformasyon meydana gelir [32].

Seramik maddelerinin pek çok çeşitleri bulunmaktadır. Seramik bünyesinin yapımı için kullanılan hammaddeler genel olarak üç grupta toplanır:

- 1) Kil ve kaolen grubu hammaddeler,
- 2) Feldspat grubu hammaddeler,
- 3) Kuvars grubu hammaddeler.

3.3 Seramiklerin Üretim Yöntemleri

3.3.1 Hammadde seçimi ve reçete oluşturulması

Üretilen seramiğin sürekli aynı özelliklere sahip olabilmesi için kullanılan hammaddelerinde aynı özellikte olmaları gerekir. Bu durumu sağlamak için hammadde hazırlama ve zenginleştirme proseslerinde hammaddeler kırılıp öğütüldükten sonra, homojenleştirme tesislerinde yatay katlar halinde yayılmakta sonra dikine olarak ekskavatör ile toparlanmaktadır. Dağılım bantlarının ve ekskavatörün otomatik, programlı hareketi yardımıyla etkin bir homojenleştirme sağlanabilmektedir.

Seramik çamurunun hazırlanışı esnasında, kırıcılarda kırılarak boyutları küçültülen hammaddeler reçeteye uygun olarak harmanlanır ve bilyeli değirmenlere doldurulur. Silindirik yapıya sahip değirmenlerin içinde öğütme ortamı olarak bilyeler ve sıvı olarak su bulunur. Değirmenin dönmesi sonucu oluşan hareket, içindeki malzemeyle birlikte bilyeleri harekete geçirir. Böylece birbirine sürtünme yoluyla öğütme başlamış olur. Sulu öğütmede değirmenin iç hacminin 1/3'ü kadar boşluk, öğütülecek kuru madde kütlesi kadar bilye koymak gerekir. Bilye büyüklüğü; büyük, orta, küçük boy oranları 1/3 olacak şekilde ayarlanmalıdır [44].

Killer plastikleştirici ve bağlayıcı olarak üretilecek ürünlerin reçetelerinde yer almaktadır. Kil mineralleri belli sıcaklıklar, basınçlar, iyonlar vb. gibi spesifik jeokimyasal ve fiziksel koşulların konfigürasyonu sonucunda oluşur. Genellikle kil mineralleri şu beş tip jeokimyasal proses içerisinde oluşabilir:

- Ayrışma
- Sedimentasyon
- Gömülme
- Diyajenez
- Hidrotermal alterasyon.

Kil mineralleri genellikle tek mineralli yataklar oluşturmazlar. Killer, sulu alüminyum silikat olup bu sınıflama içerisindeki tüm mineraller için partikül boyu, elek açıklığı ile ifade edilecek olursa 1/256 mm veya 4 mikron olarak verilmektedir [45].

Kil, doğal oluşmuş, başlıca ince taneli minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su katılınca genellikle plastikleşen ve kuruma veya pişmeyle sertleşebilen malzemeler için kullanılır. Kil minareli ise, tabakalı silikat grubu mineraller ile killere plastiklik veren kuruma ve pişmeyle sertleşen minerallere denir [48].

Sulu alüminyum silikatlar; su ile karıştırıldıklarında plastiklik kazanma özelliklerine sahiptirler fakat kil-su karışımında bulunan su, kurumayla buharlaşarak uzaklaştırıldığı zaman kilin plastikliği kaybolur. Sonuç olarak şekillendirilen ürün şeklini muhafaza eder. Bu sebeple seramik bünyede bulunan kil minerali aşağıdaki fonksiyonları yerine getirir.

- Alümina (Al_2O_3) ve silika'nın (SiO_2) düşük maliyetli kaynağını oluşturur.
- Bağlayıcı görevi yapar.
- Plastiklik özelliğinden dolayı ıslak haldeki şekile ve kurutulmuş seramik bünyeye mekanik olarak güç verir [45].

Seramik prosesinde kil kullanılmasının bir diğer temel amacı da, malzemeye ham mukavemet ve pişme mukavemeti sağlamasıdır. Ancak kullanılacak kilin oranları iyi ayarlanmalıdır. Yüksek miktarda kil kullanılacak olursa küçülme miktarı fazla olacağından dolayı sırla uyumsuzluk problemleri oluşturmaktadır.

3.3.2 Şekillendirme yöntemleri

Seramik malzemelerin elde edilebilmesi için pişirme öncesi ham bünyeler uygun yöntemler kullanılarak şekillendirilmelidir. Bu yöntemler seramik süspansiyonlar için;

filtre presleme, daldırmalı kaplama, asıltı döküm ve şerit döküm, seramik hamurlar için; ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama, kuru formdaki seramik tozlar için, kuru presleme, izostatik presleme ve dekorasyon preslemesi olabilmektedir [49].

Seramik malzemelerin üretiminde şekillendirme yönteminin seçimini etkileyen önemli parametreler vardır. Bunlar; seramik ürün çamurunun bileşimi ve yapısı, kullanma alanı ve amacı, üretimin sayısal verimliliği, yeni çamur teknolojilerinden yararlanma olanakları, ürünün biçimsel yapısı şeklinde olmaktadır.

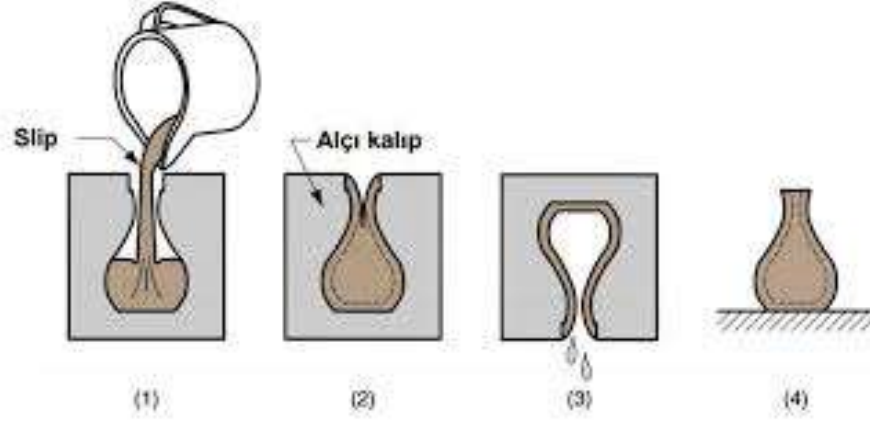
3.3.2.1 Slip döküm

Şekillendirme aşamasında kullanılacak olan ve reçeteye uygun hammaddeleri (oksitler, karbürler, nitrürler v.b.) içeren akışkan sıvı çamura ‘slip’ denir. Slip çamurunu oluşturan katı ve sıvı katkıları mikser, bilyeli değirmen, vibrasyonlu öğütücü gibi farklı cihazlarda karıştırılarak hazırlanabilirler.

Slip döküm, toz formundaki hammaddenin uygun bir taşıyıcı sıvı içerisinde çözünme olmaksızın askıda tutularak sıvı emici özelliğe sahip kalıp içine dökülmesi temeline dayanır. Kalıp içerisine dökülen slipteki sıvı kalıbın ihtiva ettiği poroziteler tarafından emilir. Emilen sıvı ile harekete geçen tanecik formundaki hammadde kalıbın slip ile temas eden yüzeylerine yapışır ve zamana bağlı olarak bir tabaka oluşturur. Bu tabakanın istenilen kalınlığa ulaşması sonrasında slip çamur kalıptan boşaltılır. Kalıp duvarlarının şeklini alan form bir süre sonra büzülerek kalıp duvarından kendini bırakır. Kalıptan ayrılan bu form kurutulur ve daha sonra sinterlenir. Slip döküm prosesi Şekil 3.1.’de şematik olarak gösterilmiştir.

Slip döküm yöntemi ile seramik üretiminde kalıp malzemesi olarak genellikle %40-50 porozite içeren alçı hammaddesi kullanılır. Alçı hammaddesinin su ile karışımının şekillendirilip kurutulması sonrasında oluşan alçı kalıbın por boyutu 5 µm, porozitesi ise %50 civarındadır. Yüksek porozite suyun emilebilirliği açısından ne kadar istense de kalıbın mukavemetini ve kullanım ömrünü düşürmektedir. Alçı hammaddesinin (CaSO₄.2H₂O) su ile reaksiyonu denklem 3.1’de gösterilmektedir [50].





Şekil 3.1 Slip döküm aşamaları.

Düşük maliyet, kolay şekillendirilebilme, uygun porozite oranı ve küçük por boyutu, hassas detayların elde edilebilmesi, yüzey kalitesi, kısa zamanda üretilebilirliği ve boyutsal kararlılığı gibi özellikler alçıyı slip döküm yönteminde kullanılan en önemli kalıp malzemesi olarak tanımlamaktadır.

Alçı kalıpların dezavantajları; düşük basma mukavemetleri, aşınma mukavemeti, su içerisinde çözünabilirliği, düşük termal şok dayanımları ve kurutulurken çatlama riskleridir. Alçı kalıpların kullanım ömürleri asidik süspansiyonlar veya alkol içeren ortamlarda nispeten düşük olmaktadır. Kuruma sırasında döküm parçasının kalıptan ayrılması için kullanılan stearatlar ya da talk gibi yüzey ayırıcılar parçanın kalıptan kolayca alınabilirliğini artırdığından dolayı yüzeyde meydana gelen aşınmalar daha az olmakta ve kalıbın kullanım ömrünü artırmaktadır.

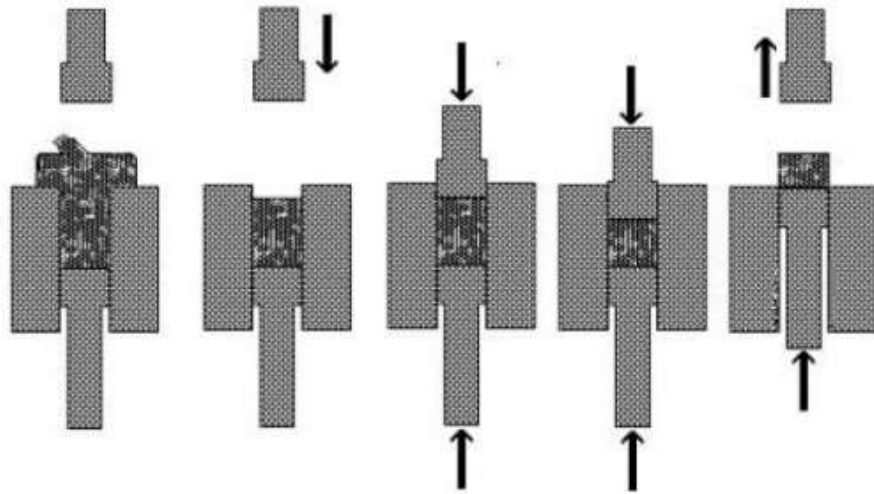
Kalıpta bulunan gözeneklerin slip çamurundaki suyu daha hızlı emmesiyle daha az sürede kalınlık oluşması için kalıba itici güç olarak vakum, basınç veya santrifüj gibi yöntemlerde uygulanabilmektedir. Fakat bu tür uygulamalarda alçı kalıbın dayanım mukavemeti yetersiz kaldığından dolayı kalıp olarak polimer esaslı malzemeler kullanılmaktadır. Geliştirilen bu kalıp malzemeleri ne kadar uzun ömürlü olsalar da uygulamada üretilebilirlikleri, ölçüsel toleransları, yüzey kalitesi ve detayları gibi bazı problemlere sahip olmaktadır [50].

3.3.2.2 Kuru Presleme

Kuru presleme yöntemi seramik endüstrisinde en yaygın kullanılan üretim yöntemlerden bir diğeridir. Basit geometrik şekillere sahip ürünleri çok hızlı ve kesin ölçüler içerisinde hatasız olarak üretmeye imkân sağlar. Bu yöntem genellikle ağırlıkça %2 den daha az su

ihativa eden karışımlarda, yarı kuru karışımlarda ya da %5-20 aralığındaki oranlarda su içeren karışımlarda kullanılır [51].

Kuru preslemede malzeme üzerine uygulanan basınç yoğunluk farklılıklarına sebep olabilir. Bu sebepten dolayı bir kalıp kullanmak bu tür sorunları ortadan kaldırır fakat kullanılacak kalıpta yüksekliğin yarıçapa olan oranı 0,5'ten küçük bir değer olması gerekir. Kuru presleme ile şekillendirme 10-100 MPa basınç aralığında yapılır. Malzemeye ve basınç türüne bağlı olarak çıkılabilecek basınç en fazla 300 MPa'dır [52]. Şekil 3.2'de gösterilen kuru presleme ile şekillendirme yöntemi genel olarak kalıbın toz ile doldurulması, tozların sıkıştırılması ve sonrasında yoğunlaşmış ürünün kalıptan çıkarılması olarak 3 temel adımda gerçekleştirilir. Yöntem kalıp ve zımbanın hareketlerine göre 3 farklı şekilde yapılabilir. Tek eksenli preslemede üst zımba hareketli kalıp ve alt zımba sabitken, çift eksenli preslemede ise iki zımba hareketli ve kalıp sabittir. Kayar kalıp presleme yönteminde üst zımba ve kalıp hareketli olurken alt zımba sabit kalmaktadır.



Şekil 3.2 Kuru pres aşamaları.

Kuru presleme yönteminin birinci basamağı, toz ve bağlayıcı malzemelerin karışım işlemidir. Sıkıştırılacak olan seramik toz en fazla %5 uygun katkı maddesi eklenerek karıştırılır [52]. Endüstriyel üretim sahasında katkı maddelerinin presleme sonrasındaki uçuculuk özelliği çok önemlidir. Fakat ince taneli tozlardan uygun karışım elde etmek zordur bu sebeple genelde püskürtmeli kurutma prosesine tabi tutmak gerekir. Bazı faktörler hazırlanan karışımın partikül dağılımını etkiler.

Tanecik paketlenmesi partikül dağılması ile ilişkilidir ve genellikle %45-55 arasında bir değer olması gerekir. Tanecik paketlenmesi homojenliği, püskürtmeli kurutma işlemine ve oluşturulan süspansiyonun kararlılığına bağlıdır. Taneler çoğunlukla topaklanmış çamurdan hazırlandıkları için çok homojen değildirler. Şayet bağlayıcı püskürtmeli kurutma işleminde dış yüzeyden ayrılırsa dış yüzeyde tanecik paketlenme oranı çok düşük olur.

Tanelerin sertliği ve kullanılan bağlayıcıya bağlı olarak sert tanelerin oluşmasına sebep olur. Diğer taraftan yumuşak tane veya bağlayıcı kullanmak düşük tanecik paketlenmesine sebep olur. Düz tane yüzeyleri taneler arasında meydana gelen sürtünme ve kalıp duvarıyla olan sürtünmeyi düşürür.

Tanecik paketlenme yoğunluğuna etki eden bir diğer faktörde kalıpla doğrudan ilgilidir. Tanecik boyutu, kalıp geometrisi, tane yüzeyi, dolun metodu gibi etkenler ana parametrelerdir [53].

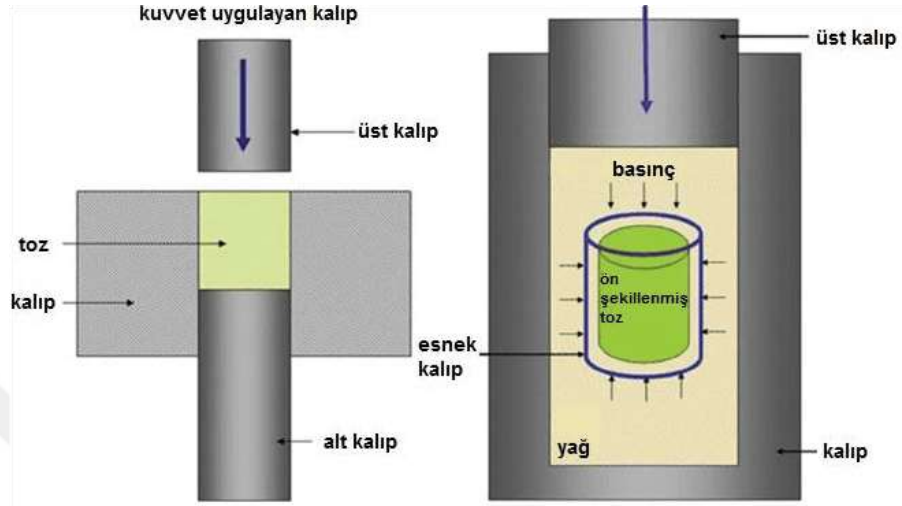
Tanelerin yoğunlaşma miktarı doğrudan uygulanan basınçla alakalıdır. Eğer şartlar uygun ise yeniden oluşma ve bunu takip eden kayma aşamasıyla tek basamakta tamamlanır. Fakat düşük yoğunluklu karışımda birinci aşamada yeniden oluşma ve kayma ile geniş boşluklarda azalma ve topaklanmalarda dağılma meydana gelirken ikinci aşamadaysa yine yeniden oluşma ve kaymayla küçük boşluklar azalır. Yoğunlaşan taneler plastik deformasyonla yeni bir şekil alır ve kalıptan çıkarma esnasında çatlamlar görülebilir [53].

3.3.2.3 Soğuk izostatik presleme

İzostatik presleme yöntemi toz içeren yumuşak malzemedan yapılmış kapsülün her noktasından eşit basınç uygulayarak toza şekil verme yöntemidir. Basınç uygulanması sırasında yırtılmaya ve patlamaya önlem amaçlı dayanıklı bir plastik torba veya plastik kalıp kullanılır. Islak torba ve kuru torba olarak iki farklı çeşide ayrılır.

Islak torba metodunda seramik toz ile doldurulmuş olan plastik kalıp sıvı veya yağ içeren kapalı bir kazan içine konulup yüksek basınca maruz bırakılarak parçaya şekil verilir. Bu metod karmaşık şekilli ve büyük parçaların üretiminde idealdir. Diğer bir metod olan kuru torba metodunda ise esnek plastik kalıp yine bir basınç kazanının içine konulur ve kalıp sabitlenir. Uygulanan yüksek basınç etkisiyle seramik toza üretilmek istenilen şekil verilir. Bu metod ıslak torba metoduna nazaran seri üretime daha uygundur [54]. Fakat

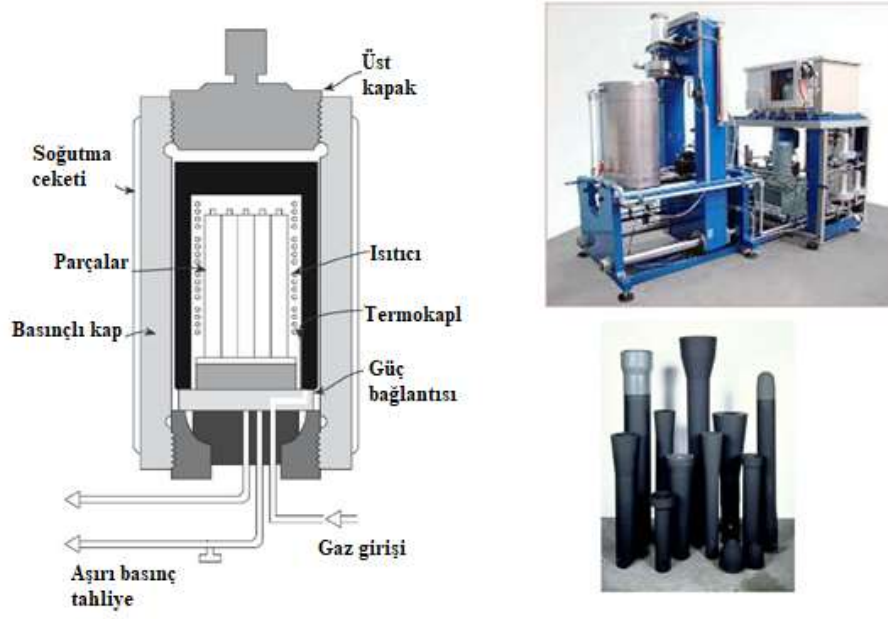
bu yöntemde basıncın kontrol edilememesi durumunda veya işlem sonunda basıncın aniden parçanın üstünden ayrılması durumunda sıkıştırılan seramik tozlarda katmanlara ayrılma ve çatlak oluşumu gözlenebilir [55]. Şekil 3.3'te soğuk izostatik presin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.3 İzostatik presleme şematik çalışma prensibi.

3.3.2.4 Sıcak izostatik presleme

Sıcak izostatik presleme yöntemi metal ve seramik ihtiva eden malzemelerin üretiminde ve geliştirilmesinde önemli bir role sahiptir [56]. Bu yöntemde yüksek sıcaklık ve basınç uygulanması tam yoğun ve izotrop olacak şekilde malzeme üretimini mümkün kılar. Sıcak izostatik preslemede malzemenin kesin ölçüsüne erişmek onu diğer şekillendirme yöntemlerinden üstün ve araştırılmaya değerli kılmaktadır. Sıcak izostatik presleme metodu tozun mukavemetini arttırmak için; döküm parçaya, soğuk preslenmiş veya sinterlenmiş parçaya da uygulanır. Bu proseste sıcaklık ve basıncın yükseltilmesi iç yapıda meydana gelecek mikro büzölmeleri ortadan kaldırır ve havacılık sanayisi gibi özel parçalara ihtiyaç duyulan sektörlerde yükselen bağlanma sorunlarına çözüm teşkil eder. Bu yöntem yüksek gerilme altında çalışan parçalar ve kritik parçalarda mühendislere parçaları dizayn edebilme fırsatı sağlar. Yöntemin şematize edilmiş hali Şekil 3.4'te gösterilmektedir [55]. PSZ, Si₃N₄ ve SiC malzemeler, yüksek performans seramiklerinin önem kazanmasıyla son yıllarda sıcak izostatik presleme uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil 3.4 Sıcak izostatik presleme yöntemleri.

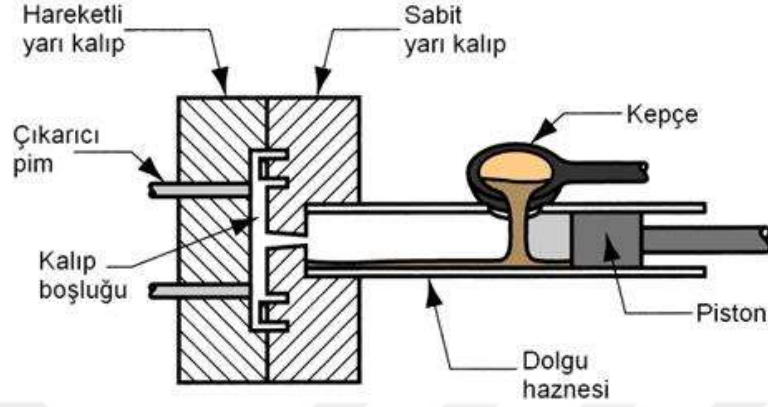
3.3.2.5 Enjeksiyonlu kalıplama

Seramik malzemelerin üretiminde kullanılan enjeksiyonlu kalıplama sistemi plastik enjeksiyonlu kalıplama sistemine benzer ve plastik malzemeler için kullanılan donanımlar seramiklerin üretiminde de kullanılmaktadır. Seramik malzemelerin bu yöntemle üretilmesi; tozun bağlayıcı ile karıştırılması, karışımın homojenleştirilmesi, peletlenmiş malzemenin üretilmesi, düşük sıcaklıkta bağlayıcıların uzaklaştırılması ve yüksek sıcaklıkta sinterlemenin gerçekleşmesi aşamalarından oluşur.

Küresel şekillerde ve ince taneli toz kullanımı geniş parçacık dağılımına yardımcı olarak yüksek yoğunluğa ve mukavemete olanak sağlar, bağlayıcıların yapıdan uzaklaşması zorlaşır. Karışıma eklenecek bağlayıcı miktarının ayarlaması çok önemli bir adımdır. Çünkü çok az miktarda değişim gösterecek bağlayıcı madde, karışımın viskozitesinin yükselmesine aynı zamanda yapının içerisinde hapsolmuş hava kabarcıklarının kalmasına sebebiyet verebilir.

Hazırlanan karışımın vida adımlı bir presle kalıp içerisine basılması sırasında üretimi zorlaştıran parametreler, malzemenin düşük kırılma tokluğu ile yüksek viskozite değerleridir. Karışım kalıp içerisine basıldıktan sonra hızlı bir şekilde soğutulup kalıptan çıkarılır. Küçük ve karmaşık şekle sahip parçaların üretiminde enjeksiyon kalıplama

yöntemi ideal olmasına karşın, üretim sırasında sıklıkla hatalarla karşılaşılın bir prodestir [51]. Şekil 3.5'te enjeksiyon kalıplanın şematik görünümü verilmiştir.



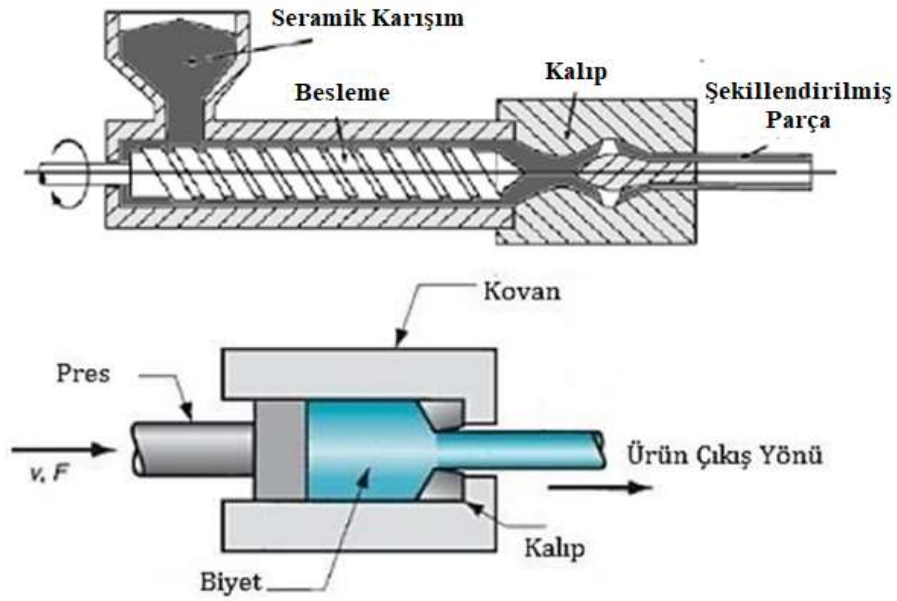
Şekil 3.5 Enjeksiyon kalıplama.

3.3.2.6 Ekstrüzyon kalıplama

Ekstrüzyon belirli bir kuvvet kullanılarak spesifik ve rijit bir kalıp çıkışından özellikle bir malzemenin şekillendirilmesi olarak adlandırılabilir. İstenilen kalıpta ve istenilen şekilde ekstrüzyon ağzından çıkan malzemenin enine kesiti değiştirilemezken boyuna kesiti istenildiği gibi sonlandırılabilen plastik yarı bir mamuldür. Şekillendirilecek malzemenin plastiklik özelliği, içerisine katılan ve bağlayıcılık sağlayan malzemelerle sağlanabilmektedir. Bağlayıcı killer ve organik bağlayıcılar en iyi örnek olarak verilebilir [57].

Ekstrüzyon işlemi uygulanabilirliği açısından oldukça geniş bir yelpazeye sahiptir laboratuvar ortamında gramla nitelendirilebilecek küçük miktarlar içinde, endüstriyel olarak tonlarla telaffuz edilecek miktarlar için de kullanılır. Geleneksel yapı seramiklerine örnek verecek olursak; birtakım refrakterler, çeşitli porselen izolatörler, seramik filtreler bu yöntem ile kolaylıkla üretilebilirler [57]. Ekstrüzyon işlemi yapılacak hammadde işlem öncesi birçok prosese tabii tutularak hazırlanır. Genellikle bu işlem mikserler veya yuvarlak beşikler ile yapılır. Ekstrüzyon öncesi hammadde dengeli bir tane boyut dağılımına ve belirli bir nem miktarına sahip olmalıdır. Hammadde de kullanılacak olan bağlayıcı toz şeklinde olmalı ve hâlihazırda ki hammadde yığına eklenmelidir [57].

Ekstrüzyon işlemi hammaddenin plastikliğine, mineralojisine ve barındırdığı nem içeriğine bağlıdır. Ekstrüzyona tabi tutulacak hammaddenin nemi %18 ile %30 arasında olmalıdır. Ekstrüzyon çalışma prensibi temelde; bir hazne içerisindeki sonsuz vida şeklindeki milin etrafında mamulün sıkışması ve toplanmasıdır. Bu sıkıştırma kuvveti ile mamul prizmatik bir şekilde makinanın ağız boşluğundan çıkar. Mamulün ağız boşluğundan çıkma aşamasında içerisinde barındırdığı hava kabarcıklarından kurtarılması için vakum işlemi de uygulanabilir. Bu işleme “bünneyi havadan arındırma işlemi” denir. Burgu şeklindeki mil havası alınmış mamulü sıkıştırır ve kompakt hale getirir. Mil ve ağızlık arasında herhangi bir mekanik aksam bulunmamaktadır. Ekstrüzyon işlemi sonsuz ve sürekli bir şekilde olduğu için prizmatik bünneyin boyut kararlılığı zamanla ağızlığın aşınması ve deforme olması yüzünden farklılıklar gösterebilir [57].



Şekil 3.6 Ekstrüzyon ağızlığından çıkan ürünün şematik gösterim.

Extrüder içerisindeki burgu şeklindeki milin döngüsel hareketinden dolayı dağıttığı basınç ağız kısmına doğru yaklaştıkça maksimum seviyeye ulaşır. Mamul ağızdan çıkar çıkmaz basınç düşer. Artan basınç hazne ve mil arasındaki sürtünme kuvvetini de oldukça artırır. Şekil 3.6’da oluşan basınca karşı sürtünme kuvvetinin durumu şematize edilmiştir [57].

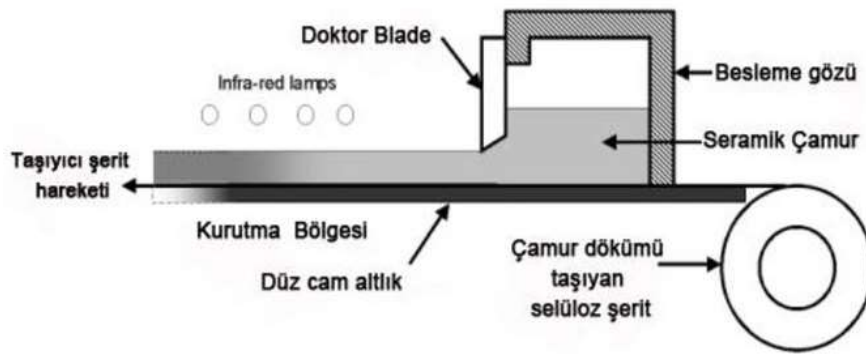
Yüksek sürtünme kuvveti sebebiyle ekstrüzyon iç duvarında aşınma ve ağızlıkta boyut değişimi sorunu olmaktadır. Yarı mamul malzeme göstermiş olduğu plastik özellikte

ekstrüzyon sorunlarını ekstrapan artırmaktadır. Oluşan basıncın etkisiyle oldukça yüksek plastik özelliğe sahip yarı mamulün içermiş olduğu seramik parçacıkların kaymaları gözenekliliği ve dolayısıyla üretim miktarını artırmaktadır. Basınç doğal olarak ekstrüzyon hızının bir fonksiyonudur ve plastiklik özelliği ile birebir bağlantılıdır. Yani plastiklik özelliği ne kadar fazla ise kullanılan basınç da o kadar az olan mamulün nem miktarı, ekstrüzyon basıncı ve hızı bünyenin özelliklerini belirler [57].

3.3.2.7 Şerit döküm

Ham mamul olarak yoğrulmuş olan çamurun metal veya plastik bir tabaka üzerinde dökülmesi ve daha sonra sıyırıcı bıçak yardımıyla düzleştirilmesi işlemine “şerit döküm” denilmektedir. Şerit şeklindeki döküm esnasında şerit boyları döküm işlemi belirler şöyle ki; uzun şeritlerin dökümünde çamurun döküldüğü tabaka hareketli ve sıyırıcı bıçak sabit iken, kısa şeritlerin dökümünde bıçak hareketli, çamurun döküldüğü tabaka sabittir. Çamura katılan bağlayıcılar kurutma işlemi esnasında buharlaşır fakat bağlayıcı olarak polimer kullanıldığı zaman mamul altlığa yapışabilmektedir. Kurutma işlemi sonrası materyal, üretilecek malzemenin niteliğine göre rulo veya şeritler halinde alınarak istenilen boyutta kesilir. Döküm işlemi 10 μ -1 mm arasında kalınlıklar için uygulanabilir [52].

Şerit döküm ile üretilmek istenen yapı oldukça ince olduğundan bünyeye katılan katkı maddelerinin miktarlarının ayarlanması oldukça hassas ve önemlidir. Özellikle de dağıtıcı miktarının çok iyi ve dengeli bir şekilde ayarlanması gerekir. Döküm yapılırken bıçak boşluğu olması gerektiğinden fazla olursa topaklanma veya yapıda gözenek oluşur. Şekil 3.7’de şerit döküm yöntemi şema ile gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Şerit döküm yöntemi.

3.3.3 Kurutma

Yapı seramiklerinin kalitesini mamul üretimi için seçilmiş olan kompozisyon ve pişirme rejimi belirler. Bilim insanları bu konulara yoğunlaştılar da asıl dikkat edilmesi gereken konu seramiklerin kuruma süreçleridir ki; seramik ürünlerdeki ilk hasar genellikle kurutma nedeniyle oluşmaktadır. Maciualitis v.d. 2008’de malzemedeki nemin ısı yardımı ile buharlaştırılması olayı kurutma sürecidir. Malzemenin kurutulması esnasında bir difüzyon olayı gerçekleşir, gerçekleşen bu difüzyon süreci sırasında nem malzemenin iç katmanlarından dış yüzeyine doğru difüze olur ve son tabakadan sonra atmosfere buharlaşır. Malzemede nem üç halde bulunur. Serbest nem, adsorpsiyon nemi ve kimyasal olarak bağlı haldeki nemdir. Serbest nemin diğer adları da “mekanik veya kapiler nem”dir. Serbest nem malzeme bünyesinde oluşan boşluklarda bulunur. Bu nem kurutma esnasında bünyeden rahatlıkla uzaklaştırılır [58].

Yapısal nem olarak adlandırılan adsorpsiyon nemi küçük kılcal boşluklarda bulunur. Adsorpsiyon nemi kurutma esnasında bünyeden tamamıyla uzaklaştırılmaz. Serbest durumda bulunmayan kimyasal nem (kristalin, hidrate) ise kurutma işlemi ile uzaklaştırılmaz [59]. Difüzyon hızını artıran diğer bir etken ise yapıda bulunan gözeneklerin geometrisinin su buharının moleküler difüzyonuna ne kadar izin verdiğidir [60]. Günümüzde kilin gözenekli yapısının nem difüzyon hızı hakkında literatürdeki bilgiler oldukça kısıtlıdır [61].

Gözenekli malzemelerde nem difüzyon hızının belirlenmesi için belli başlı deneysel metodlar şunlardır; kurutma verilerinin analiz edilmesi, Soğurma kinetiği ve geçirgenlik ölçümüdür [60-62].

Kurutma datalarının verilerinden yola çıkarak nem difüzyon hızının değerlendirilebilmesi için kuruma eğrisi eğimi veya deneysel kurutma eğrilerinin Fick kuralı kullanılması ile analitik çözümleri hesaplanır ya da sayısal çözümler karşılaştırılabilir [63-65].

Kilden müteşekkil malzemelerin hızlıca kurutulmaları sonucu kuruma derecesinin yüksekliği ve yine kurutma derecesindeki yerel değişimler, malzemelerde çatlak ve dolayısıyla deformasyonlara sebep olur. Yarı mamul yaş malzemenin kurutulması sırasında yoğunlaşma sebebiyle nem konsantrasyondaki değişiklikler ve kilin bünyesindeki suyun alınması sonucu farklı bölgelerde farklı çekilmeler yaş mamulde gerilim noktaları oluşmasına neden olur. Gerilimlerin büyüklüğü ve malzemeye olan

etkileri ürünün şekline ve yine ürünün plastik özelliklerine bağlı olarak farklılıklar gösterir [66].

Ürünün sahip olduğu geometri, malzeme özelliği ve kurutma şartları yapılan ekstrüzyon veya pres işlemleri yine önemli faktörler arasındadır. Hâlihazırda ekstrüzyon işlemi uygulanmış yaş ürün üzerinde gerilimler oluşur, bir de bu gerilimlerin üzerine kurutma geriliminin de etki etmesinden dolayı kurutma işleminin başarısız olması ihtimalini artırır. Ayrıca ekstrüzyon işlemi sırasında üründe oluşan katmanlar nem geçirgenliğini negatif yönde etkileyerek bünyedeki boşlukları artırıp ürünün iç kısmının kurummasını engellemektedir [66].

Kurutma esnasında ki bu olaylar oldukça değişken yapıya sahip ve yine bu olaylar arasındaki ilişki oldukça karmaşıktır. Yaş haldeki ürünün kurumaya karşı sergilemiş olduğu davranış belirlenerek kurutma olayının hasarsız bir şekilde meydana gelmesi kurutmanın hızı ve bunlara bağlı olarak kurutma süreci tespit edilmelidir [66].

Üreticiler açısından kuruma problemlerini çözmek ve çok daha hızlı kurutma yöntemleri geliştirmek için kuruma süreci, araştırılan aşamaların en önemlilerinden biridir. Kurutmanın tam manası ile anlaşılabilmesi için seramik bünyesindeki kuruma süreci detaylıca irdelenmelidir. Çünkü, her bir seramik hammaddesi ve ürünü birbirinden farklı kuruma davranışları göstermektedir [66].

Kuruma oranını direkt olarak sıcaklık, hava akış hızı ve bağıl nem etkilemektedir. Her kurutma fırınının olmazsa olmazı bu parametredir. Devamlı suretle kurutulmaya tabi tutulan ürünün boyut ve küçülmeleri sistematik bir şekilde kaydedilmelidir. Kurutma işlemindeki bu kritik öneme sahip faktörler her kurutma fırınının yüzde bağıl nemi ve kuruma küçülmesini göstermediğinden dolayı tespit edilmemektedir [66].

Kurutmanın kontrolü oldukça sınırlıdır. Çünkü birçok klasik kurutma fırını, bağıl nemi ve hava akışını değiştirmez veya kontrol edemez [66].

Sıvı maddenin katı maddeden ayrılması olayına kurutma denir. Bu olay mekanik kuvvetlere bağlıdır. Örnek olarak; ısı girişinin merkezkaç ve filtreleme işlemleriyle sıvının su buharına dönüşmesi sonucu katı maddeden uzaklaşmasıdır. Bir diğer deyişle kurutma, sıvının malzemeden difüze olması ve buharlaşma yolu ile atmosferdeki doymamış bir gaz içerisine nüfuz etmesidir [66].

Seramik üretiminde mekanik esaslı kurutma uygulanamaz ekseriyetle konveksiyon kurutma türlü kullanılır [66]. Herhangi bir kile plastik özelliği katmak için kullanılması gereken su miktarı kilden kile farklı miktardadır [67, 68]. Kilin tipine bağlı olmak kaydı ile alınması gereken su miktarı kütlece %10- 40 arasındadır [69].

Düşük plastikliğe sahip iri taneli killere nazaran yüksek plastikliğe sahip ince taneli killere daha fazla su katmak gerekir. Fazla su katılması nedeniyle ince taneli plastik killer daha uzun sürede kurur. Bu tip killerin kuruma küçülmesi oldukça büyük olmaktadır [67, 68]. Yaş seramik mamullerin kurutulması işleminde, fırın rejimi, kilin mineral yapısı, geometrisine bağlı olarak arta kalan nem kütlece %5- 6 civarındadır [69].

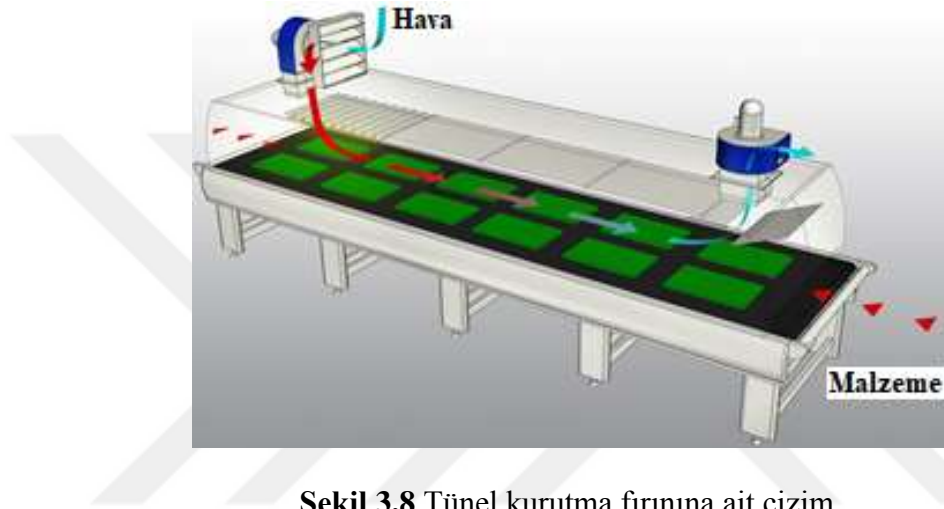
Enerji yoğunluğuna bağlı olarak sıvıların buharlaşma süreci ve kuruma etkisi oldukça önemli bir durumdur. Bu sebeptendir ki kuruma daima kontrol altında tutulmalıdır. İşlem sırasında ki diferansiyel çekme veya oluşan gaz basıncı ürünlerin hasar görmesine neden olmaktadır [70].

Yarı ürün seramiklerde oluşan hataların nedeni serbest haldeki suyun sürüklenmesidir. Bünyedeki kil parçacıkları birbirlerine çok yakın bir şekilde hareket eder ve dolayısıyla ürün boyutları küçülür. Bünyede bulunan suyun hızlı bir şekilde taşınması sonucu küçülme sırasında mekanik gerilmeler meydana gelir, böyle bir olay sonucunda üründe pişirim süreci başlamadan çatlaklar meydana gelmiş olur [71].

Kilden müteşekkil bünye kurutulduğu zaman, kuruma hızı belirli bir noktaya ulaşıncaya kadar stabil ve sabittir. Daha sonrasında ise zamanla azalır. Kuruma zamanını kısaltan etkenler ise sıcaklık artışı, kuruma bölgesindeki hava akımını hızlandırma ve ortamın neminin azaltılmasıdır [67, 68].

Lewis (2000) ve Briscoe (1998) kurutma sürecini iki aşamada lineer kurutma (nemin kılcal boşlukları terk ettiği zaman), nonlineer olarak ise (nemin gözeneklerden difüze olduğu zaman) olarak değerlendirmişlerdir. Seramiklerin kuruma işlemini buharlaşma ile su arasındaki ilişkiye, kurutma sıcaklığına ve atmosfer şartlarına bağlı olarak açıklamışlardır [72, 73]. Farklı olarak başka araştırmacılar ise gözenekli yapıya sahip bünyelerin kurutma işlemlerinin üç aşamada açıklanabileceğini savunmuşlardır [74, 75]. Birinci aşama; iç kısmındaki kılcal boşluklardan suyun yüzeye doğru hareket ettiğini ve bünyenin barındırdığı nem oranına, sıcaklığa, geometrisine ve boyutlarına bağlı olduğunu

belirtmişlerdir. İkinci aşamada ise su buharlaşmasının örnek içerisinde ilerlemesidir ki, bu olaya su buharının meydana getirdiği basınç etkili olmaktadır. Üçüncü aşamada ise örnekteki tüm boşluklara buhar difüzyonunun olmasıdır. En riskli aşama ilk aşamadır çünkü bu aşamada malzeme içinde yüksek gerilim oluşur, kurutma rejiminin yanlış seçilmesinde ise olay çatlaklar ve parçalanmalar ile neticelenir. Genellikle et kalınlığı fazla olan malzemelerin kurutma süresi daha uzun sürer. Burada amaç parçaları eşit oranda ve miktarda kurutmak olmalıdır. Bu durum kurutma hızını artırmakla elde edilmez [67, 68].



Şekil 3.8 Tünel kurutma fırınına ait çizim.

Geleneksel kurutma işlemi genellikle havadar dış ortamlarda nemin az olduğu alanlarda ve yaz mevsiminde gerçekleştirilir. Aynı zamanda kamara kurutma, suni veya tünel kurutma yöntemleri de uygulanmaktadır. Kamara kurutma yönteminde elde edilen ürünler “ramka” olarak adlandırılan tahta altlıklar üzerine konularak kapalı ortamlara yerleştirilirler. Kamara kurutma sistemi doldur-boşalt yöntemi ile çalışır. Bu sistemde kurutma işlemi mamulün boyutuna, geometrisine, şekline ve kütlesine göre değişse de sıcaklık değeri, nem oranı ve kurutma rejimi belirlendiği sürece üretimin fire oranı her zaman düşük olacaktır. Tünel kurutma, kamara tipi kurutmaya göre daha yeni bir teknolojidir. Tünel kurutmanın sürekli sistem olması ve yüksek kapasite ile çalışabilmesi oldukça avantaj sağlamaktadır Şekil 3.8’de tünel kurutma sistemi gösterilmektedir.

Tünel kurutma sistemlerinde ürünler metal altlıklara konularak sehpa olarak adlandırılan arabalara istiflenerek, süreklilik arz eden sistem çalışması, bant usulü mantığı ile çalışmaktadır. Kurutmanın hem üst hem de alt tarafında belirli bir düzende nem çekerler ve yine sehpa aralarında da sıcak hava besleyicileri bulunmaktadır. Bu elemanlar

sistemin ayrılmaz bir parçasıdır. Nem çekerlerin görevi orta bölümlerden nemi uzaklaştırarak kurumayı hızlandırmak, hava besleyicilerinin görevi de ortam ısını sağlamak. Şekil 3.9’da tünel kurutmanın iç görünümü verilmiştir [76].

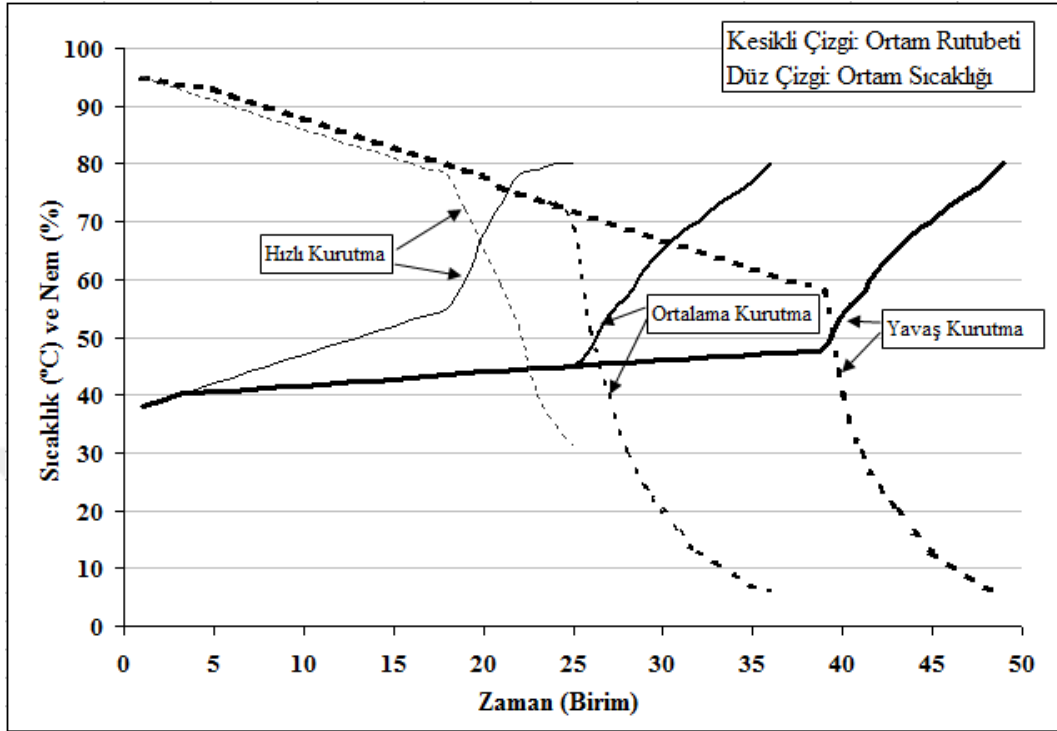


Şekil 3.9 Tünel kurutmaların iç kısımlarına ait görünüm.

Giriş bölgesinde ortamın nem miktarı oldukça fazla iken ortam sıcaklığı da düşüktür. Bu ortama ihtiyaç duyulmasının nedeni, ürünlerde çatlak oluşmadan iç kısımlarından kurumaya başlayabilmeleri içindir. Kurutmanın orta bölümünde sıcaklık ve nem birbirleriyle dengelidir. Bu kritik nokta, ürünlerin çatlayarak deforme olmadan kurmalarını sağlar. Kurutmanın son bölümü olan çıkış noktası ise, nem miktarı olarak düşük, ortam sıcaklığı olarak da oldukça yüksektir. Bu bölgeyi terk eden ürünler kuru ürün olarak pişirime hazır konumdadır [76].

Şekil 3.10’da verilen grafikte kurutmanın 3 farklı ortamı simüle edilmiştir. Hemen her kurutma tasarımı için uygun kurutma ortamı çeşitli kurutma simülasyonları ile deneme ve yanılma yöntemleri ile bulunur. Ortamın nem ve sıcaklık döngüsü çok yavaş bir şekilde sağlanırsa prosesin gereksiz olarak yavaşlamasına ve kapasite kayıplarına neden olacaktır. Yine döngünün çok hızlı olması durumunda kurutma süreci zorlaşacak, ürünler optimum çıkış nemine ulaşmadan yaş bir şekilde çıkacak, bunun sonucunda kurutma

çatlakları ve deformasyonlar artacak ve dolayısı ile fire oranı da artacaktır. Bu nedenle; ısıtmanın üretim miktarına göre seçilmesi son derece önemlidir [76].



Şekil 3.10 Üç farklı hızdaki tünel kurutmanın ortam nemi ve sıcaklık grafiği.

3.3.4 Pişirme (Sinterleme)

Şekillendirilerek kurutma işlemine tabi tutulan ham seramik malzeme su ve kimyasal maddelere dayanıklı ve yine kararlı bir yapıya dönüşebilmesi için malzemenin bileşim ve niteliğine göre 700-2000 °C arasında pişirilir. Materyal bu aşamadan sonra sırlanma işlemine tabi tutulacak ise sırn gelişmesi için tekrar pişirilmesi, eğer üzerine dekor yapılacaksa üçüncü veya dördüncü kez tekrar pişirilmesi gerekir. Sırlanması istenilen bünye 3 değişik şekilde pişirilir.

Malzemenin yapısına göre bisküvi pişirimi yüksek sıcaklıkta yapıldıktan sonra, ürün sırlanarak ürünün pişirme sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta sırn olgunlaşması sağlanır.

Bisküvi pişirimi düşük sıcaklıkta yapılır, sonrasında ürün sırlanarak ürün ve sırn tekrar yüksek sıcaklıkta olgunlaştırılır.

Bünye pişirilmeden sır uygulaması yapılır ve tek seferde bünye ve sır pişirilerek geliştirilir. Seramik üretiminin en önemli aşaması pişirme sürecidir. İyi bir ürün elde edebilmek için, fırın sıcaklık dağılımı uygun olmalı, ürün pişirme hızı ve pişirme süresi iyi seçilmeli ve son olarak soğutma daima kontrol altında tutulmalıdır.

Mikroyapıda bir değişim olması için bünyenin sağlamlaşması ve gözenekliliğinin azalması gerekmektedir. Mikroyapıda bu değişimler ile bünyenin yüzey gerilimi kuvvetleri etkisiyle sağlamlaşması sağlanır. Bu süreç içerisindeki oluşan hacimsel küçültme gözeneklilik azalışı ile doğru orantılıdır. Bünyedeki bu değişiklikler uygulama süreci ve pişen bünyenin yoğunlaşmasıyla birebir ilintilidir. Pişirme süresince küçülme lineer bir artış göstermiyorsa veya bünyenin belirli bir bölgesi küçülmeye maruz kalmıyorsa, bünyede ortaya çıkan bu gerilimler sonucu çatlamlar ve çarpılmalar görülür.

Pişirme süresine etki eden parametreler şöyledir:

- Malzemenin ebatı
- Fırın ısısının homojenliği
- Fırının hacmi
- Fırının kullanılması (ısıtma hızı)
- Bünye cinsi

Seramik oluşumunda pişirme aşamasının gerçekleştiği fırınlar, birtakım sınıflara ayrılırlar. Özelliklerine göre bu ayırım şu şekilde yapılır:

- Fırının şekli
- Yakıtın türü
- Pişme işlemindeki ateşin durumu
- Fırının çalışma prensibi

Seramik pişirme fırınları çalışma prensiplerine göre; Periyodik çalışanlar ve sürekli çalışanlar olarak iki gruba ayrılırlar. Periyodik çalışan fırınlar; pişirilmeye hazır malzeme fırına beslenir, pişirilir, soğutulur ve malzeme tekrardan dışarı alınır. Bu işlem sonrası fırın tekrardan ikinci pişirmeye hazır hale gelir [72].

Sürekli çalışan fırınlarda; ürün pişme sıcaklığı sürekli sağlandığından dolayı fırının belli bir bölgesi özellikle orta kısmı daima sıcak haldedir. Pişecek olan ürün bu sıcak bölgeye

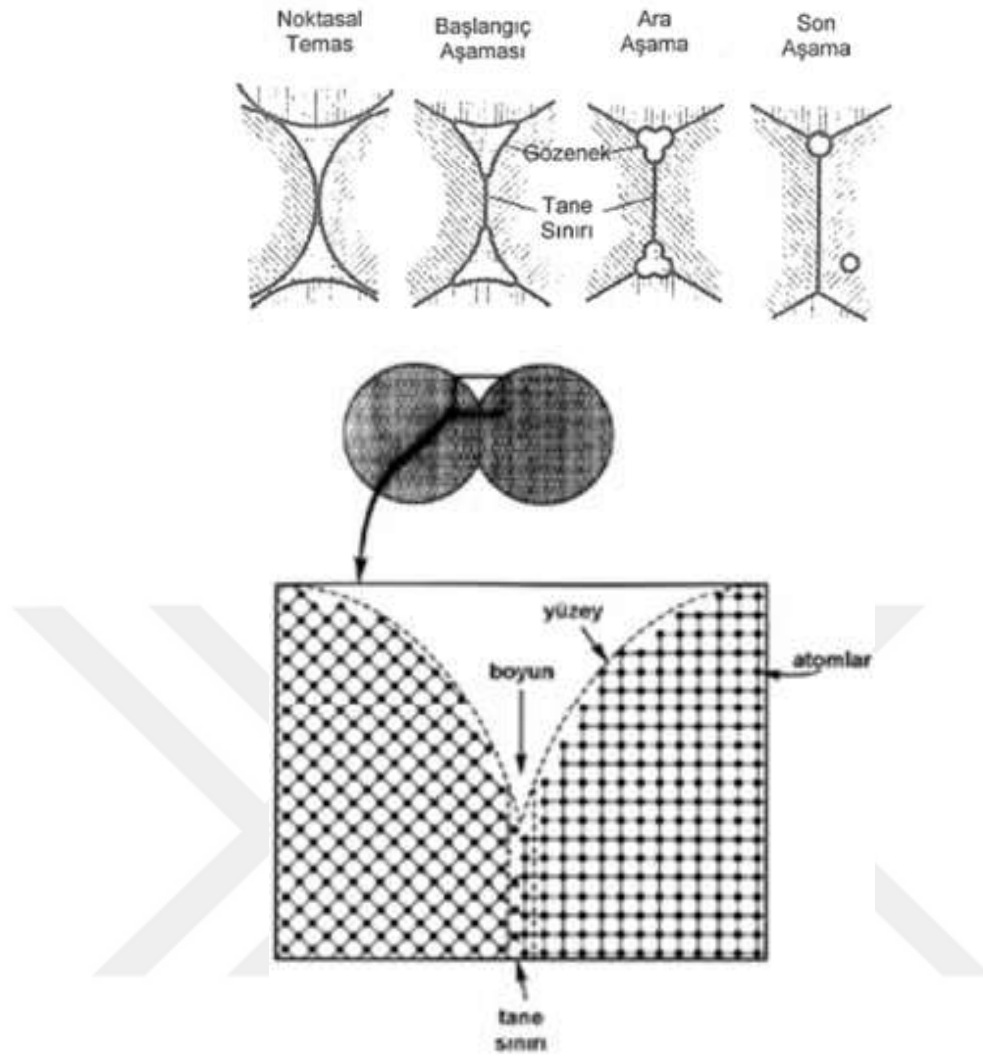
geldikçe pişer. Hâlihazırda fırını söndürüp boşaltmaya gerek olmadan, fırını doldurma ve boşaltma işlemi devamlı suretle yapılır [77].

Sinterleme işlemi termal enerji kullanarak kontrollü bir şekilde malzemeyi arzu edilen yoğunluğa ulaştırma işlemidir [53]. Seramik malzemelerde mikro yapıyı istenilen düzey ve yoğunluğa kavuşturmak için sinterleme işlemi yapılır. Sinterleme, birbirine temas eden küçük parçacıkların yüksek sıcaklıklara tabii tutularak birbirine bağlanmasını sağlar. Bu bağlanma işlemi ise, ergime sıcaklığının hemen altında katı hal atomlarının hareketleri ile meydana gelir [53]. Sinterleme işlemi ile, malzemelerin tane boyutu, yoğunluğu, gözenekliliği ve mikroyapıları kontrol edilebilmektedir.

Malzeme karakteristiğini etkileyen faktörler, sinterleme sıcaklığı, basınç, tane büyüklüğü, ortam atmosferi gibi kontrol altında tutulabilen parametreler doğrudan etkilerken; paketlenme yoğunluğu, mikro yapıdaki tanelerin farklı büyüklükte olması malzeme karakteristiğine dolaylı olarak etki etmektedir.

Sinterleme prosesinde sinterleme olayının gerçekleşmesi için birtakım itici güçler bulunmaktadır. Bu güçler, yüzey eğrilikleri, eğrilik nedeniyle oluşan kimyasal reaksiyon ve yüzey basınçları olarak adlandırılır. Eğri yüzeylerin birbirleri ile teması sonucu boyun vermeye başlayarak yüzey enerjisini azaltır ve tane büyümesi gerçekleşir. Şekil 3.11'de tanelerin birbirlerine temas etmesi sonucu yüzey enerjileri azalır, tane sınırları yeniden belirlenmeye başlar ve yapıdaki boşluklar eriyerek taneler birleşir. Yüzey enerjisinin azalması sonucu daha iri taneler ve yeni tane sınırları oluşur [76].

Tane yüzeylerinin teması esnasında dışbükey yüzeylerde pozitif, içbükey yüzeylerde ise negatif gerilmeler meydana gelir. Bu nedenle sinterleme işlemi esnasında içbükey yüzeyler basma gerilmesine maruz kalırken, dışbükey yüzeylerde çekme gerilmesine maruz kalır. Bu gerilmelere maruz kalan tanelerin sınırları yeniden şekillenir ve büyür. Tane sınırlarında birikmiş olan gözenekler sinterleme işlemi ile yok edildiği takdirde itici güç haline gelirken, bu gözenekler yok edilemediği takdirde tane sınırlarında gözenek olarak kalırlar, ve hatta bu gözenekler içerisinde gaz barındırıyorsa yoğunlaşmayı da negatif yönde etkiler ve durdurabilir [73].



Şekil 3.11 Sinterleme işleminde tanelerin oluşum mekanizması.

Sinterleme, yüksek sıcaklıklarda bünyede bulunan küçük parçacıkların yüzey enerjilerinin düşmesi ve atom yayınımları ile gerçekleşmektedir. Parçacık boyutu ile yüzey enerjisi ters orantılıdır. Şöyle ki, yüksek yüzey alanına sahip küçük parçacıklar yüksek enerjiye sahip olup daha hızlı sinterlenirler. Bu durumda yüzey enerjisinin hepsi sinterlenmeye harcanmaz. Kristal yapıya sahip katılarda parçacıkların temas noktalarını tane sınırı enerjisine sahip taneler oluşturur. Bu nedenle yüzey enerjisini azaltan boyun büyümesi tane sınırı enerjisini yükseltir. Doğal olarak yüzey enerjisindeki azalma tane sınırı enerjisinden yüksek olması sonucunu doğurur [53].

3.3.4.1 Katı Hal Sinterleme

Katı hal sinterlemesi üç aşamadan oluşur. Birinci aşama, ara aşama ve final aşaması olarak adlandırılır. Birinci aşamada taneler arasında boyun verme işlemi %2-3 arasında

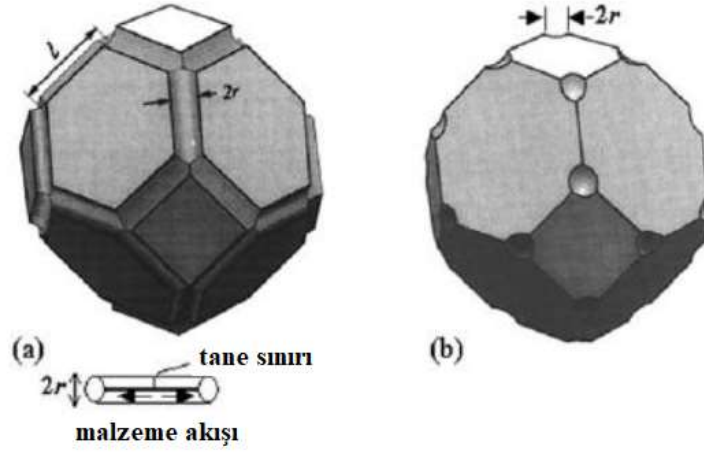
büzülme olayının gerçekleştiği aşamadır. İkinci yani ara aşamada gözeneklerin izole edilmesinden hemen önce malzeme yoğunluğu %93 civarındadır. Son aşama ise yani final aşaması gözeneklerdeki yoğunlaşmanın tamamlanmasıdır [78]

Sinterlemenin 1. aşamasında tane ara yüzeylerinde birbirleri ile temas etmeleri başlar. Bu esnada taneler arasında sınır değişimleri meydana gelir. Buhar difüzyonu ve plastik deformasyonlar meydana gelir. Tanelerin birbirleriyle temas etmesi arttıkça itici güçler vesilesiyle boyun verme olayları başlar. Yapıda oluşan boşlukların basıncı zamanla azalır, gözenekler çökerek kaybolmaya başlar. Bu boşluklara yüksek enerjili taneler yerleşmeye başlar.

2. aşamada ise sinterlemenin büyük kısmı gerçekleşmiştir. Bu aşamada gözenekler yuvarlaklaşır, taneler büyür ve olay yoğunluk artışı ile sonlanır. Tane sınırlarının gözenekler ile kesişmesi sonucu gözenekler küçülür, taneler büyür ve sinterleme olayı yavaşlar. Sinterleme işleminin birinci ve final aşamalarında, tane sınırlarında oluşan tanelerin şeklinin silindirik yapıya sahip gözeneklerin bulunduğu varsayılır.

Yine bu aşamada yoğunlaşma tane sınırı yayını ve hacim ile gerçekleşmektedir. Tane sınırlarında var olan gözenekler kaybolurken bünyede bulunan diğer gözenekler kararlı hallerini sürdürürler. Ara aşama sinterlemesi sonucu gözeneklerin yuvarlaklaşması ve hareket etmelerinden de anlaşılacağı üzere yüzey taşınımı meydana gelmektedir [78].

Sinterleme aşamasında gözenekler kapalıdır. Şekil 3.12'de gösterildiği gibi gözenekler aynı zamanda izole ve küre şeklini alma eğilimindedirler. Kapalı gözenekler hareket halinde iseler tane büyümesi esnasında tane sınırları ile beraber hareket eder ve yoğunlaşmanın sürmesine neden olurlar. Tane sınırından ayrılan gözenek küre şeklini alır ilaveten gözenek büyümesi de meydana gelir. Buna istinaden gözenek sayısında azalma olurken gözenek boyutu da artmaktadır. Sonuç olarak, ürün yapısının yoğunluğunu artırmak oldukça zorlaşır [78].



Şekil 3.12 Sinterlemenin ortasında ve finalinde tanelerin şematik şekli.

3.3.4.2 Sıvı Faz Sinterleme

Sinterleme sırasında oluşan sıvı faz sinterleme hızında büyük ölçüde etkindir. Sıvı fazın buradaki fonksiyonu taneleri birbirine bağlama ve sıvı yayılım olan bağlantıyı oluşturmaktır. Sıvı faz sinterlemenin oluşması için ıslatma olmalıdır.

Sıvı film ıslatma sonucunda yoğunlaşmaya yardımcı yüzey gerilmesi meydana getirir. Islatma olayı, katının sıvı içerisinde çözüldüğü durumlarda meydana gelir.

Sıvı fazla sinterlemede 3 aşamada yoğunlaşma olur. Bu aşamaları sırasıyla, sıvı yayılımı, çökme ve kaynaşma olarak adlandırılabilir. Olayın başında ıslatma esnasında tanelerin arasında katı hal sinterlemesi ile bağlar oluşur. Sıvı ilk oluşmaya başladığında, tanelerin yeniden düzenlenmesi sonucu bir yoğunluk artışı meydana gelir. Oluşan bu sıvı faz çevresindeki katıyı ıslatarak taneler arasındaki katı bağlarını çözer ve tekrar düzenlenmesine neden olur [78].

İri taneli ve çözünürlüğü düşük sistemlerde yoğunlaşma oldukça yavaştır. Ortamdaki sıvı miktarı arttıkça yoğunlaşma olayı kolaylaşır fakat, bünyeye etkiyen yer çekimi kuvveti dolayısıyla ham parçada çökme sorunu ortaya çıkar. Sistemde sıvı olmaması durumunda sinterleme hadisesi katıhal işlemleri ile meydana gelirken ortamda fazla sıvı varsa bu durumda da parça bütünlüğünü ve şeklini koruyamayabilmektedir.

Katının sıvı ile teması, kararlı bir katı-sıvı yapısı meydana getirir. Katı haldeki tane kendini çepeçevre saran sıvı ile kararlı bir boyun meydana getirdikten sonra dengelenir. Sıvı fazlı sinterleme esnasında katı taneler şekil değişimine uğrayarak komşu taneler ile daha sıkı bir düzende yer almayı sağlayan düz yüzeyler oluşmasına neden olur. Bu şekil

tanelerin yerleşmesi sıvı fazı serbest hale getirerek geriye kalan gözeneklerin doldurulmasını sağlar. Sıvı fazla sinterlemenin diğer bir parçası da tane irileşmesidir. Tane büyümesinin oldukça büyük bir kısmı çözelti ve tekrar çözülme aşamasında meydana gelir. Sıvı fazlı sinterlemede tanelerin boyut dağılımı kendisine has bir durum sergiler. Yani ilk parçacık boyutu ile sinterlenmiş tane boyutları aynı özellikte homojen dağılım gösterirler [78]

3.4. Seramiklerin Özellikleri

Seramik malzemeler yapısı itibariyle gevrek malzemelerdir. Talaş kaldırma yöntemi ile aşındırılabilirler. Bu malzemelerin yüzeylerinde ve yüzeylerinin hemen altında çatlak oluşabilir. Sonrasında bu küçük çatlaklar birleşerek seramik malzemeler de parça kopmalarını ortaya çıkarır.

Bu malzemeler, basma ve çekme gerilmeleri yüksek olduğu durumlarda oldukça hassas davranışlar gösterirler. Polimer ve metal malzemeler, basma gerilmeleri karşısında kırılma olayı meydana gelmeden hemen önce plastik deformasyona uğrarlar. Seramik malzemeler sadece hidrostatik basınç altında plastik deformasyon gösterebilirler, seramik malzemenin uğradığı bu plastik deformasyon, metal ve polimer malzemelerin plastik deformasyonu ile kıyaslanamayacak kadar küçüktür.

Seramik malzemenin plastik deformasyon potansiyelini artırmak için, malzemenin sıcaklığını ergime sıcaklığının yaklaşık 0.6 katına kadar artırarak dislokasyonlara belirli bir hareketlilik kazandırılabilir. Seramik malzemeler gevrek veya yarı gevrek bir davranış sergilerler.

Gevrek malzemelerde kayma sürtünmesi olduğu zaman ortaya çıkan deformasyon aşınmaya neden olur. Aşınmaya erozyon ve abrazyon eşlik ettiği takdirde problem daha da büyür. Seramiklerin ısı iletkenliklerinin düşük olması nedeniyle, sürtünme esnasında meydana gelen ısı, büyük ısı eğilimleri ve bundan dolayı sıcak noktalar oluşturabilir. Seramik malzeme hızlıca soğutma işlemine tabi tutulursa, bu sıcak noktaların çekme gerilmesi oluşturması sonucu malzemede çatlaklar oluşabilir. Malzemede oluşan çatlaklar sonucu malzeme yüzeyinden parça kopmaları, yüzey aşınmasında artışlar meydana gelir.

Seramik malzemeler deformasyon hızına karşı da oldukça duyarlıdır. Buna istinaden artan kayma hızı ve ortaya çıkan sürtünme ısınması ile beraber çatlakların meydana gelme

olasılığı da artar. Bu duyarlılık; erozif aşınma ve darbeye karşı seramiklerin kullanılmasını gündemden düşürmektedir. Katı partikül erozyonunda, partikülün çarpma açısı malzemenin kopma hızını artırır. Metal malzemelerde ortaya çıkan maksimum erozif aşınma, 20^0 ile 40^0 arasında partikül çarpma açılarında meydana gelir. Seramik malzemelerde açı 90^0 'lere kadar yaklaştığı zaman erozyon aşınma hızı artış gösterir. Erozyon mekanizmaları için bir diğer önemli parametre de seramik malzemenin ve aynı zamanda aşındırıcı ortamın bağlı sertliğidir. Aşındırıcı, seramik malzemeye göre ister yumuşak isterse seramik malzeme ye eşdeğer sertlikte olsun, aşındırıcının sertliğinden meydana gelen en küçük bir artış, erozyon aşınmasında oldukça büyük artışlara neden olur. Eğer aşındırıcı, seramik malzemedden sert olursa mikroyapı ve kırılma tokluğu erozyon hızını etkiler. Karşılaşılan bu durumlarda, erozyon hızını minimum düzeye düşürmek için tane boyutu küçültülür ve porozite azaltılır [78].

3.4.1 Kimyasal özellikler

Endüstriyel seramiklerin belli başlı olanları oksitlerdir (oksijen bileşikleri). Ama birtakım karbürler (ağır metal ve karbon bileşikleri), borürler (bor bileşikleri), nitrürler (azot bileşikleri) ve silisidler (silisyum bileşikleri) de kullanılmaktadırlar. Mesela alüminyum oksit herhangi bir seramiğin ana bileşeni olabilir. Seramiklerin içeriğinde %85-90 oranında alüminyum oksit bulunur.

Seramiklerin korozyon direnci plastik ve metallere göre çok daha fazladır. Seramikler genellikle, alkaliler, sıvılar, gazlar ve asitlerle reaksiyona girmezler. Seramik malzemelerin birçoğunun ergime sıcaklığı oldukça yüksektir ve bir takım seramik çeşitleri ergime noktalarına yakın sıcaklıklarda rahatlıkla kullanılabilir [79].

3.4.2 Fiziksel özellikler

Endüstriyel seramiklerin geneli, metaller ve yarı metaller ile oksijen, karbon ve azotun yapmış olduğu bileşiklerdir. Bu nedenle seramikler, birçok metalden çok daha düşük bir yoğunluğa sahiptirler, aynı ebatlara sahip ağır bir metale nazaran, daha hafif bir seramik parça aynı dayanıklılığı gösterebilir. Seramikler aynı zamanda çok yüksek bir aşınma direncine sahiptir. Günümüzde bilinen en sert malzeme elmadır, elmanın hemen ardından kübik kristal forma sahip bor nitrür gelmektedir. Aynı zamanda silisyum karbür ve alüminyum oksit de oldukça sert malzemelerdir. Bu malzemeler metal yüzeylerden talaş kaldırılması, kesilmesi, yaranması ve parlatılması için kullanılırlar [80].

3.4.3 Mekanik özellikler

Seramikler basma ve eğilme dirençleri oldukça yüksek ve aynı zamanda sert malzemelerdir. Seramiklerin dayanımlarının belirlenmesinde eğilme direnci sıkça kullanılan bir yöntemdir. Seramiklerin en dayanıklı çeşitlerinden biri olan zirkonyum dioksit (ZrO_2), hemen hemen çeliğe eşdeğer bir eğilme mukavemeti sergiler. Zirkonya $2000^{\circ}C$ 'nin üzerinde dahi bu mukavemet değerini koruyabilmektedir. Eğilme mukavemet değeri silisyum karbür (SiC) ve silisyum nitrür (SiN) için ise $1400^{\circ}C$ 'ye kadar çıkmaktadır. Bu tür silisyum içerikli malzemeler, çok yüksek sıcaklık değerlerinde çalışılmakta olan, gaz türbin motor parçalarında kullanılmaktadır. Seramik malzemeler Sert, rijit ve sıcaklığa dayanıklı olsalar da yapıları gereği oldukça kırılgandırlar. Herhangi bir ani darbe karşısında veya hızlıca ısıtılıp soğutulduklarında çabucak kırılırlar [81].

3.4.4 Elektriksel özellikler

Seramikler çoğunlukla yalıtkan malzemelerdir, fakat bazı seramik çeşitleri elektriği iletirler. Örnek olarak, krom dioksit (Cr_2O_3) elektriği birçok metal malzeme kadar iyi şekilde iletir. Ayrıca yarı iletken malzeme yapımında elektrik iletkenliği iyi olmayan silisyum karbür (SiC) kullanılmaktadır. Alüminyum oksit (Al_2O_3) gibi bazı seramikler ise tamamen yalıtkan olup elektriği iletmezler. Bu seramik türleri yalıtkan olarak bir takım elektrikli aletlerde ve yine elektronik devrelerde kullanılır. Seramiğin bir türü olan porselen ise düşük sıcaklıklarda yalıtkan tavır sergilerken, yüksek sıcaklıklarda iletken bir tavır sergiler [44].

3.4.5 Manyetik özellikler

İçeriğinde demir oksit (Fe_2O_3) bulunan seramikler; kobalt ve demir nikel gibi manyetik özellikli malzemeler ile benzer manyetik özellikler sergileyebilirler. Demir oksit içerikli bütün seramikler ferrit olarak da adlandırılır. Seramiklerin manyetik özellikler sergileyen diğer çeşitleri ise, mangan, baryum ve nikel oksittir. Manyetik özellikli seramikler, elektronik devrelerde ve elektrik motorlarında sıklıkla kullanılmaktadır [82].

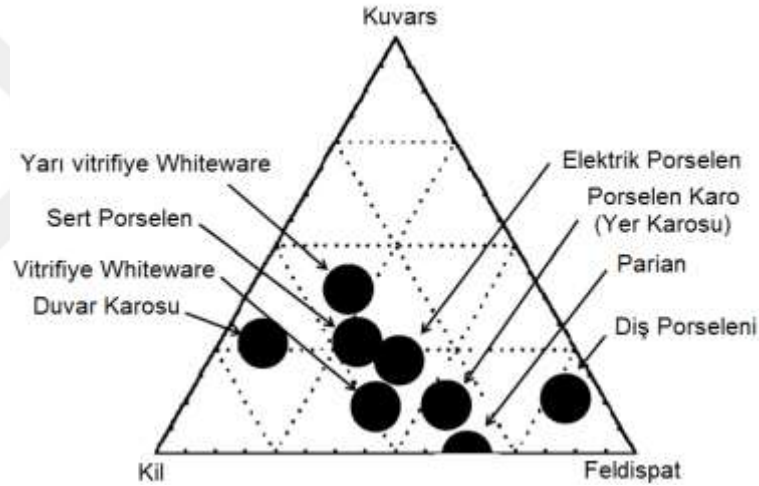
3.4.6 Termal özellikler

Seramik türlerinin ekseriyeti yüksek ergime noktasına sahiptir ve birçok malzemeye istinaden mukavemetlerini yüksek sıcaklıklarda kaybetmezler. Örneğin, silisyum nitrür (SiN) ve silisyum karbür (SiC) içerikli seramikler birçok metale istinaden sıcaklık değişimlerine oldukça yüksek bir direnç sergilerler. Fakat ani sıcaklık değişimleri seramikleri oldukça zayıflatabilir [83].

4. SERAMİK ÜRÜNLER

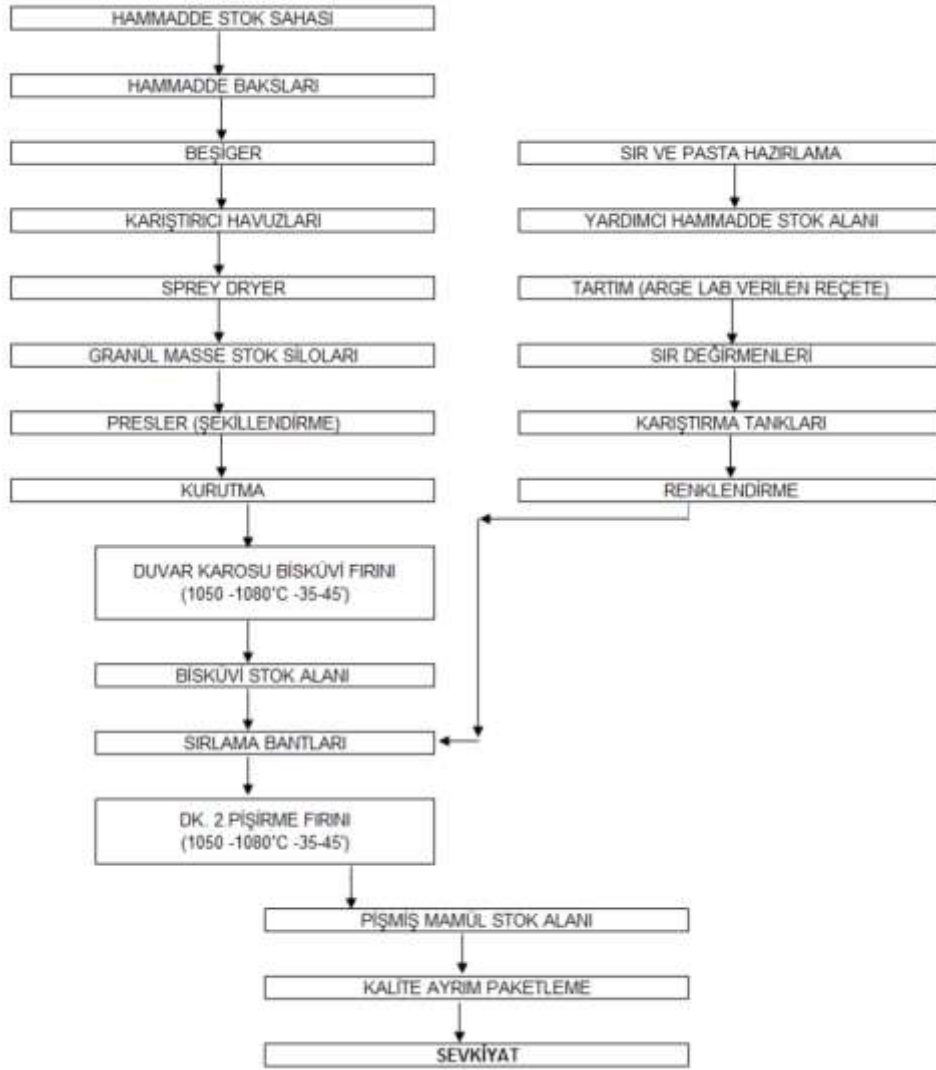
4.1 Karo

Avrupa Seramik Üreticileri Birliği'nin yaptığı tanıma göre önce ve yine Avrupa standartları uyarınca 'karo'; kil veya başka organik madde ihtiva eden, genellikle binalarda duvar ve yer kaplamalarında kullanılan, pres, ekstrüzyon ve birtakım değişik süreçlerle oda sıcaklığında üretilen ve kurutma işleminin ardından, uygun sıcaklık aralığında pişirilerek, arzu edilen özellikler kazandırılan, sırlı veya sırsız, alevden etkilenmeyen, yanmayan, ince levha şeklindeki malzemelere verilen tanımlamadır [84]. Şekil 4.1 'de yapısında genelde kuvars, kil, kalsit ve feldispat kullanılan duvar karosunun da içine dahil olduğu seramik ürünlere ait üçlü kompozisyon diyagramı verilmiştir.



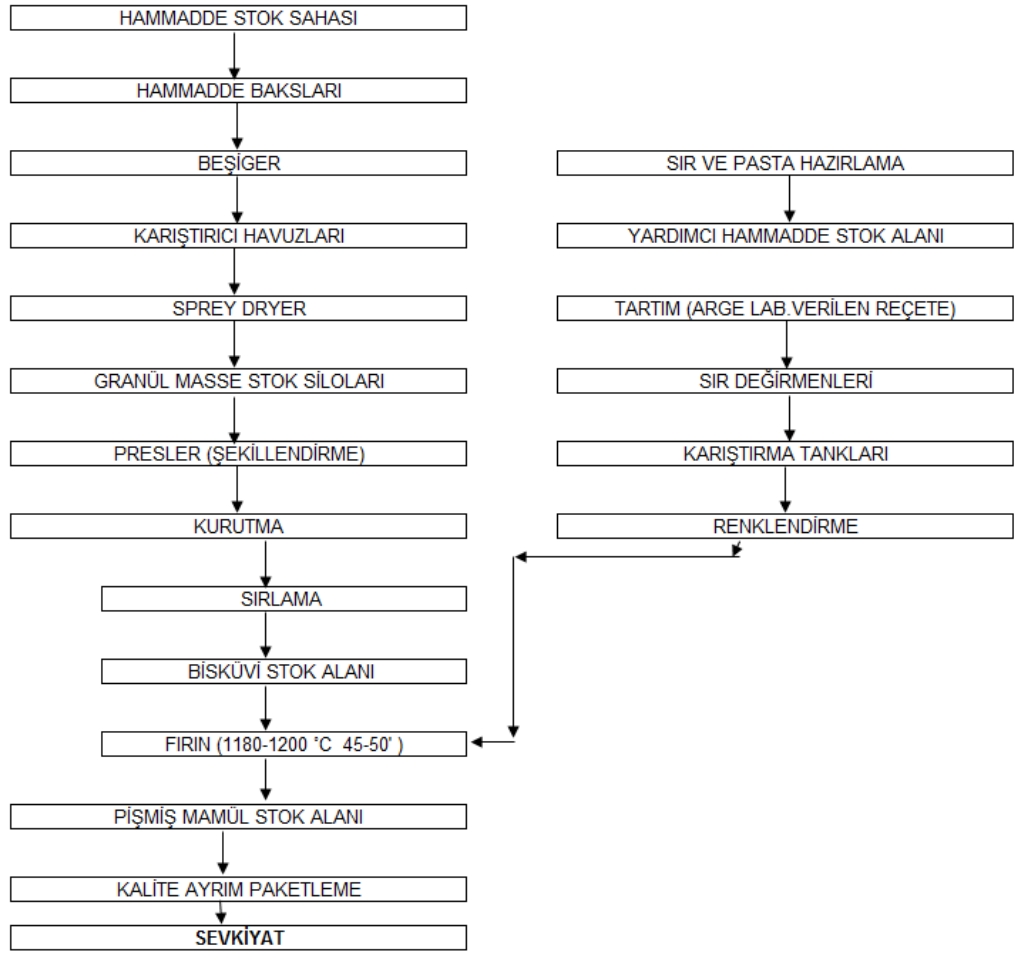
Şekil 4.1 Seramik ürünlere ait üçlü diyagram.

Su emme oranı en az %10 olan, tek ve çift hızlı pişirim tekniği ile üretilen poroz yapılar duvar karosu denir. Buna istinaden yer karoları ise su emme yüzdeleri %3 ün altında donmaya karşı dayanıklı, yapıların iç veya dış ortamında yer döşemesi olarak kullanılan ürünlerdir. Sırlanmış granit karolar ise, mekanik mukavemetleri yüksek, su emmeleri %0,5 in altında olan ürünlerdir. 1980'li yılların ortalarında tünel fırınlarda duvar karosu üretimine başlanmıştır. Gelişimsel olarak ilk adımda, yeni nesil bir fayans bünyesi yapılırken aynı anda pişme zamanının kısaltılarak tek pişirim sürecinin modern hale gelmesi sonucunda roller fırınlara geçilmiştir. Günümüzde duvar karosu üretim zamanı ve sıcaklık aralıkları 1000 - 1200 ° C / 30 - 60 dakikadır [85].



Şekil 4.2 Duvar karosu akım şeması

Yeni kurulan teknolojik tesislerde son yıllarda genellikle model olarak tek pişirim duvar karosu üretilmektedir. Yer karosu üretimi ne ise 1970'li yılların başından itibaren yavaş pişirim işleminden hızlı pişirme işlemine geçilmiştir. Yer karosu bünyesinde, engop ve sırlarda çok farklı türde çalışmalar yapılmıştır [86]. Güncel şartlarda yer karoları 1180-1210°C, 28-45 dakikada tek pişirim yöntemi ile üretilmektedir. Ticari bir işletmeye ait duvar karosu üretimine ait akım şeması Şekil 4.2'de ve yer karosu üretimine ait akım şeması Şekil 4.3'te verilmiştir [87].



Şekil 4.3 Yer Karosu akım şeması.

4.2 Porselen

Porselen, eski çağlardan beri seramik imalatçılarınin elde ettiği çok başarılı bir ürün olup, mukavemetli yarı saydam, sırlı ve sırsız olarak, teknik, sanatsal veya görsel amaçlı kullanılan seramik bir malzemedir.

Porselen'in kesin bir dille bilimsel tanımını yapmak oldukça zordur, çünkü bileşik bir yapıda görünmesine rağmen iç yapısında bileşik bir bünye oluşturmamaktadır. Tanım olarak; genellikle silika, kaolen ve feldispattan oluşan, üç eksenli bir seramik malzeme olarak tanımlanabilir. Ana hatlarıyla porselen yapı %50 kaolen, %25 kuvars ve %25 feldsipattan oluşmaktadır.

Başka bir ifade ile; iki kısımdan oluşan bisküvi ve sır şeklinde tanımlanabilir. Bisküvi; şekillendirilmiş, kurutma yapılmış ve pişirilmiş fakat henüz sırla kaplanmamış seramik

ürünlerin genel adıdır. Üründeki çeşitli maddeler, cam veya camla birlikte bulunan diğer kristaller pişirilerek yerleşmeleri sağlanmaktadır.

Porseleni, sentetik olmayan doğal kaynaklı ham maddelerden üretilen ve beyazlığını kullanılan bu doğal maddelerden alan, 1400°C sıcaklıkta pişirilerek, yarı saydam, sağlıklı bir ürün olarak tanımlayabiliriz.

Porselenler kullanım amaçlarına göre; sağlık gereçleri, sofraya eşyası, kimyasal, elektriksel ve teknik porselenler olarak sınıflandırılmaktadır. Uygun oranlarda karıştırılan kil, kaolen, kuvars ve feldispat gibi doğal minerallerin belirli oranlarda karışımının 1350-1400°C sıcaklıkta pişirilmesi sonucu bünyesinde fazlaca camsı faz bulunduran ve bu nedenle poroz olmayan beyaz, sert, yarı saydam yapıda ve oldukça sağlıklı bir üründür [87].

Bir diğer sınıflandırma ise pişirim sıcaklığına göredir. Bu sınıflandırma yönteminde porselen, sert ve yumuşak olmak üzere ikiye ayrılır. Sert porselen'in pişirme sıcaklığı 1380-1400°C iken, yumuşak porselen'in pişirme sıcaklığı 1200-1250°C aralığındadır. Yumuşak porselen'in üretim maliyeti, enerji maliyetinin düşük olmasından dolayı sert porselenden daha uygundur [88].

Sert porselen malzeme içeriği olarak %50 kaolen, %25 kuvars ve %25'te feldispattan meydana gelir. Pişirilmiş sert porselenin bünyesi beyaz, ışık geçirgenliği iyi, yüzeyi sert ve dayanıklılığı oldukça yüksektir. Üzerine uygulanan sır şeffaf olduğundan dolayı sır içerisi ve sır altı dekorlamaya oldukça uygundur [88].

Yumuşak porselenlere bisküvi pişirimi için yüksek sıcaklıklar uygulanırken, sır pişirimi ise bisküvi pişiriminden daha düşük sıcaklıkta yapılmaktadır. Bir diğer yumuşak porselen türü ise % 50–65 oranında kemik külü ihtiva eden kemik porselenleri (bone china) dir [88].

Genel olarak porselen üretiminde kullanılan hammaddeleri iki grupta sınıflandırabiliriz. Birinci grup Çizelge 4.1'deki bünye reçetelerinde kullanılan ham maddeleri, 2. grup ise sır yapımında kullanılan Çizelge 4.2'deki hammaddeleri göstermektedir [89]. Bünye de kullanılan ham maddelerden kil, kuvars ve feldispatın ürünün yaş ve pişirim sürecine etkileri Çizelge 4.3'te verilmiştir [87].

Çizelge 4.1 Geleneksel sofraya eşyası üretiminde kullanılan birincil hammaddeler.

Hammadde	Kompozisyon	Genel Empürüteler
Kaolen	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Kuvars, Montmorillonit, TiO_2 , Fe_2O_3
Sodyum Feldispat	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	K_2O , CaO, MgO, Kuvars
Potasyum Feldispat	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	Na_2O , CaO, MgO, Kuvars
Nefelin Siyenit	$K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$	CaO, MgO, Kuvars
Alümina	Al_2O_3	Na_2O
Kuvars	SiO_2	TiO_2 , Fe_2O_3

Çizelge 4.2 Geleneksel sofraya eşyası üretiminde kullanılan ikincil hammaddeler.

Hammadde	Kompozisyon	Genel Empürüteler
Bentonit/Montmorillonit	$Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Değişken
Camsı Frit	Değişken	Değişken
Petalit	$LiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	Na_2O , K_2O
Kemik Külü	$Ca_3(PO_4)_2$	Bilinmiyor
Talk	$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Kristolit, CaO
Mermer	$CaCO_3$	$MgCO_3$
Zirkon	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	Değişken

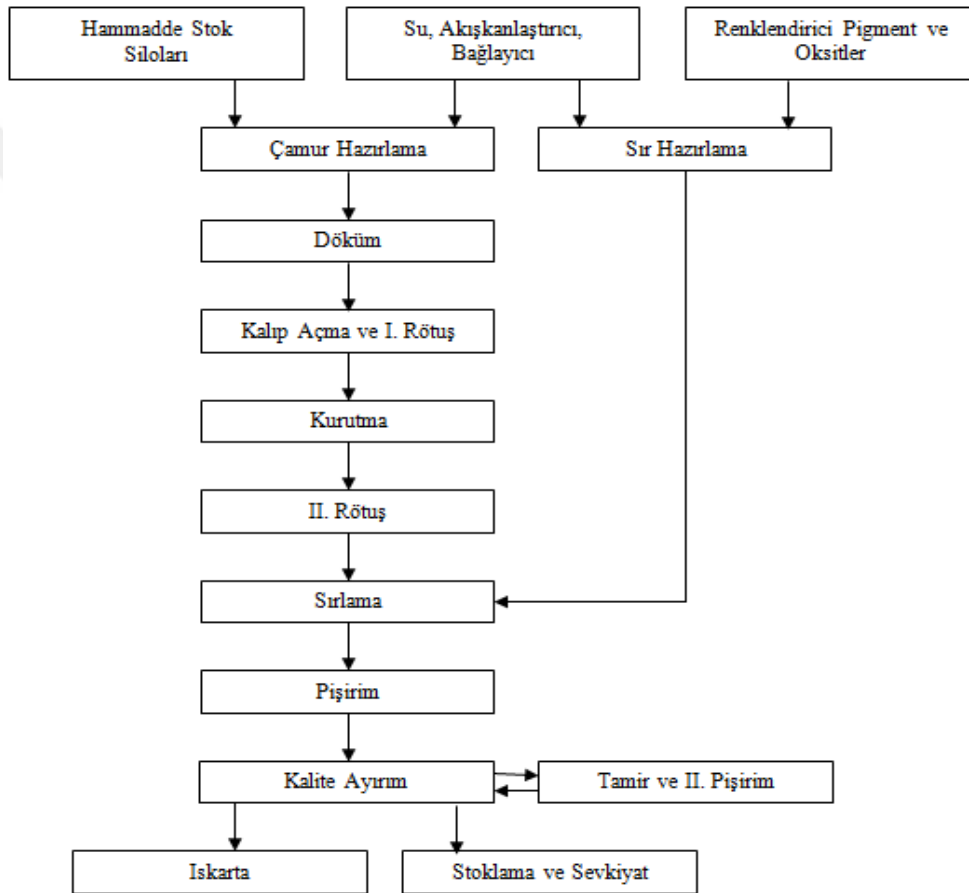
Çizelge 4.3 Bünyede kullanılan hammaddelerin yaş ürüne ve pişirim sürecine etkileri.

HAMMADDE	YAŞ ÜRÜNE ETKİSİ	PİŞİRİM SÜRESİNCE ETKİLER
KİL	Bünyeye plastiklik vererek kolay şekillendirme sağlarlar, ayrıca yaş mukavemeti artırırılar.	Bünyenin pişme rengini verirler, istenen mikroyapı eldesinde başlangıç noktasıdırılar.
FELDİSPAT	Tane boyutları killere kıyasla daha büyük olduğu için paketlenme davranışını artırırılar. Kuruma küçülmesi ve kuruma hatalarını azaltırılar.	Alkali oksitler nedeni ile bünyede ilk sıvı fazı oluştururlar, vizkoziteyi düşürüp yoğunlaşmayı sağlar.
KUVARS	Tane boyutları killere kıyasla daha büyük olduğu için paketlenme davranışını artırırılar. Kuruma küçülmesi ve kuruma hatalarını azaltırılar.	Bünyenin eğrilmesini ve distorsiyonunu önler ve pişme küçülmesini düşürür.

4.3 Sağlık Gereçleri (Vitrifiye)

Genel olarak seramikten mamul sağlık gereçleri; inorganik-metalik bir yapıya sahip olmayan hammaddelerin belirlenmiş bir oran dahilinde karıştırılarak viskozitesi yüksek bir çamur haline getirilip, sentetik reçine veya alçı kalıplar yardımı ile şekillendirilerek 1200–1250°C dolaylarında pişirilerek su emme değeri oldukça düşük (%0,75) olan ürünlerdir. Burada temel yapıyı kil, kaolen, kuvars ve feldispat gibi inorganik malzemeler oluşturur. Ürün yelpazesi oldukça geniş olan sağlık gereçlerine örnek olarak; lavabo,

pisuvar, klozet, duş teknesi verilebilir. Bu ürünler renkli veya beyaz olarak üretilebilir [89, 90]. Vitrifiye türü seramiklerde genelde 4 tür ana hammadde kullanılır. Bu hammaddeler kaolen, plastik kil, kuvars ve feldispattır. Bu hammaddelerden özlü olan ikisi kil ve kaolen, özsüz olanları ise kuvars ve feldispattır. Seramik sağlık gereçleri üretimi döküm yöntemi ile yapılmaktadır [90]. Genel anlamda üretim akış şeması Şekil 4.4'te verilmiştir. Üretim metodunun ilk kademesi çamur ve dökümün yapılacağı kalıbın hazırlanmasıdır. Çamur yapımında kullanılan hammaddeler ve katkı maddeleri su yardımı ile karıştırılarak değirmenlerde öğütme işlemi yapılır.



Şekil 4.4 Sağlık gereçleri üretim akış şeması.

Daha sonra elde edilen çamur arzu edilen tane boyut aralığına ve dağılımına ulaştığında viskozitesi ve tiksotropisi optimize edilir, çeşitli döküm teknolojileri ile alçı kalıplar veya sentetik kalıplar yardımı ile şekillendirilir. Üretilmek istenen ürünlerin iki boyutta hazırlanan tasarımlarından, üç boyutlu modelleri imal edilir. İmal edilen bu modeller üzerinden, ürünlerin üretilebileceği kalıplar hazırlanır.

Dökümhaneye alınan kalıp öncelikle döküm testine tabi tutularak, deneme ürünü üretilir. Deneme ürünü pişirilerek fonksiyon ve boyut olarak değerlendirilmesi yapılır. Gerekli görülmesi halinde kalıpta tadilatlar ve tamiratlar yapılır veya onaylanan ürünün prototip kalıbı gerçek ürün kalıbının hazırlanması için kalıp hazırlama şubesine sevk edilir ve gerekli sayıda iş kalıbı hazırlanır. Basınçlı döküm işleminde polimer esaslı kalıplar kullanılırken, klasik döküm işlemi için alçı kalıplar kullanılır. Klasik döküm işleminde, alçı kalıp da bulunan porozitenin oluşturduğu kapiler etkilerden faydalanırken, basınçlı sistemde ise polimer esaslı kalıplara dışarıdan belirli bir basınç uygulanarak yarı mamul ürün elde edilir. Arzu edilen kalınlığa ulaşan döküm parçaları kalıptan alınarak fazla kısımları kesilir, daha sonrasında yüzey rötuşlama yapılır.

Şekillendirilmiş olan yarı mamul ürünlerin bünyesinde bulunan nem kurutma işlemi ile giderilir. Kurutma işlemine tabi tutulacak ürün 33-36°C ve %40-60 bağıl nemli ortamda ürünün geometrisine ve yapısının karmaşıklığına bağlı olarak en az 1 gün süre ile bekletilir. Nem oranı % 15-17 arasına düşürülen yarı ürün 80 – 100°C sıcaklığa sahip fırınlarda 10-13 saat arasında kurutulur [91]. Kurutulmuş ürünlere çeşitli tekniklerle sırlama işlemi (Robot, pistole veya elektrostatik sırlama gibi) yapılır. Ürünler sırlama işlemi sonrası işletme ortamında kurutularak 1200 – 1250°C civarında pişirilir. Pişirim sonrası nihai üründe kalite kontrol birimlerinde kontrol edilerek uygun olanları depoya, hatalı olanları ise soğuk veya sıcak tamire tabii tutulur. Sıcak tamir uygulaması yapılan ürünler, pişirme işlemine sevk edilir. Tamiri mümkün olmayan hatalı ürünler ise geri dönüşüme gönderilir.

4.4 Tuğla

Tuğla imalatında geleneksel olarak halen geçmiş yüzyıllarda ki uygulanan adımlar takip edilir. Fakat son yıllarda teknolojik gelişmeler sayesinde, modern tuğla fabrikaları da yeterli düzeye gelmiştir. Aynı zamanda teknolojik gelişmeler tuğla kalitesini de önemli ölçüde artırmıştır. Tuğla hammaddelerinin kalitesi, özellikleri daha da iyi anlaşılacak, pişirme işlemlerinin kontrolü, fırınların daha modern olarak dizayn edilmesi ve sahip oldukları mekanik aksamları daha modern bir endüstriyi beraberinde getirmiştir [92].

Tuğla ve kiremit killeri bünyelerinde illit, montmorillonit, kuvars, demir mineralleri, kaolinit, suda çözülebilen tuzlar ve az miktarda organik maddeler bulundurlar [92]. Hammaddelerin üretimde kullanılabilmesi için homojen yapıda olmaları gereklidir ve yeni hammadde içerisinde kırılmayacak sertlikte ve büyüklükte çakıllar bulunmamalıdır.

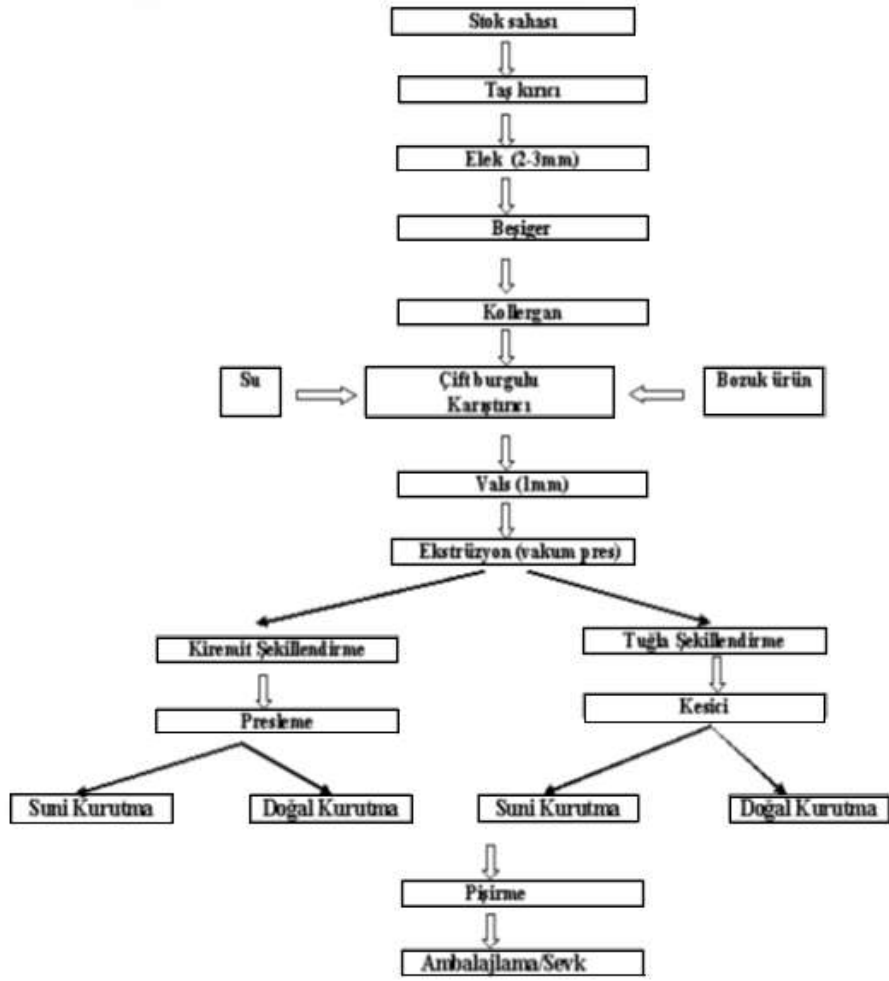
Ham madde yapısında silis, feldispat ve illit oldukça küçük tane boyutuna sahip olmalı ve yaklaşık %25 civarında olmalıdır. Hammadde içerisindeki iri tanelerin oranı %1 ve boyutu 2 mm'den büyük olmamalıdır. Montmorillonit cinsi kil oldukça az olmalıdır. Aksi takdirde pişince pişme küçülmesi oranı artar ve bünyede çatlaklar oluşur. Kaolinit miktarı da fazla olmamalıdır. Çizelge 4.4'te tuğla kiremit killere ait ortalama kimyasal bileşim miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.4 Tuğla kiremit killerin ortalama kimyasal yapısı.

OKSİT	%MİKTAR
SiO ₂	64-42
Al ₂ O ₃	21-16
Fe ₂ O ₃	7-28
CaO	9.5-0.7
MgO	6.2-0.8
K ₂ O	3.6-1.0
Na ₂ O	0.8-0.1
TiO	1.25-0.35
SO ₃	0.3-0
Kızdırma Kaybı	11-6

Smektit grubu mineraller mineralojik içeriği açısından killerde pek istemezler. Bu mineraller kilin plastiklik değerini artıracığından kuruma ve pişme sırasında sorun oluştururlar. Kaolinit sıcaklığını artırır ve dolayısıyla pişme maliyeti yükselir. Mika, ince levhalar halinde killerde bulunur. Kilin ihtiva ettiği mika miktarı fazla olur ise, bu killere üretilen kiremit ve tuğlaların su geçirme oranları oldukça yüksek olur. Bu sebepten dolayı mika istenmeyen maddelerdendir. Kil içerisinde bulunan kömür, pişme sırasında ürünün çatlamasına ve kabarmasına da neden olur [93].

Şekil 4.5'te tuğla ve kiremit üretim akım şeması verilmiştir. Tuğla ve kiremit üretimi için hammadde zenginleştirme aşaması her iki ürün içinde aynı prosesi izlemekle beraber şekillendirme prosesinde birbirinden ayrılır. Tuğla üretiminde kullanılan ekstrüzyon ağzına monte edilen farklı kalıplarla şekillendirme işlemi yapılırken, kiremit üretiminde ise ekstrüzyon işlemi sonrası presler kullanılır. Ayrıca üretim esnasında kullanılan hammadde farklılıklarından dolayı her fabrikanın tüm üretim basamakları diğer fabrikaların üretim basamaklarına göre farklılıklar arz eder.

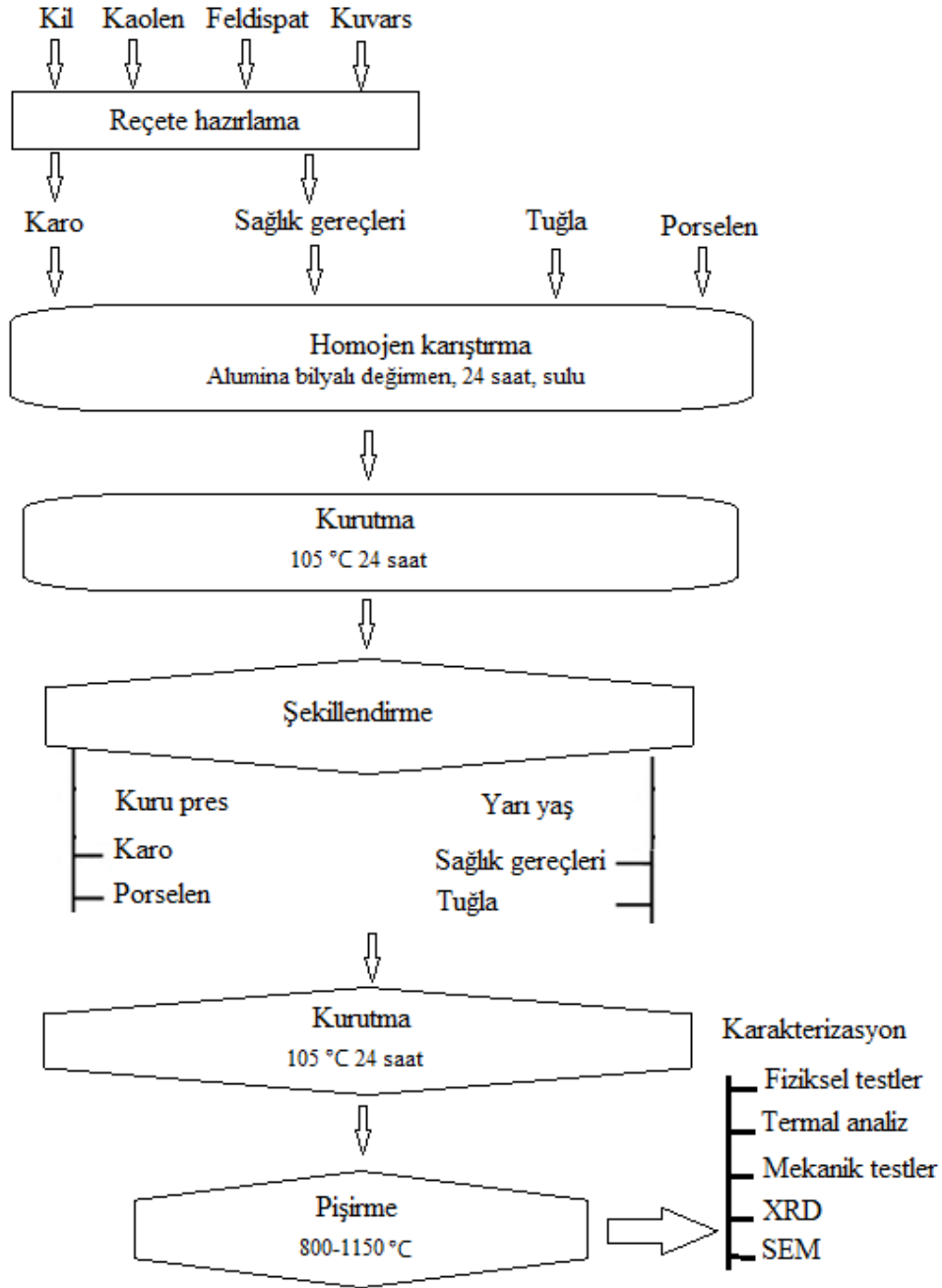


Şekil 4.5 Tuğla kiremit kilerinin ortalama kimyasal yapısı.

5.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada genişleyen hammaddeler grubunda yer alan vermikülit'in seramik sektöründe kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla tuğla, vitrifiye, karo ve porselen üretiminde değerlendirilmesi incelenmiştir.



Şekil 5.1 Deneysel akım şeması.

Deneysel çalışmalarda kullanılan vermikülit Sivas-Yıldızeli-Karakoç bölgesinden (Organik Madencilik A.Ş.) temin edilmiştir. Porselen tozu (Refsan, Kütahya) ve tuğla (Çorum Tuğla) karışımları hazır karışım olarak, sağlık gereçleri (vitrikiye) ve karo bileşimleri kaolen-feldispat-kuvars (Ece Banyo, Refsan) üçlü denge diyagramı yardımıyla hammaddeden uygun reçeteye göre Cumhuriyet Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Seramik laboratuvarında hazırlanmıştır. Üretilen seramik numunelere ait deneysel çalışma akım şeması Şekil 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan vermikülit’in kimyasal bileşimi.

Oksitler	Kalsine Vermikülit, %
SiO ₂	36,9
Al ₂ O ₃	17,7
Fe ₂ O ₃	11,2
CaO	3,54
MgO	16,4
Na ₂ O	0,15
K ₂ O	2,64
TiO ₂	2,18
Ateş ziyatı	9,2



Şekil 5.2 Ham, kalsine edilmiş ve genişmiş vermikülitte ait fotoğraflar.

Yıldızeli yöresine ait Organik Madencilik 'ten temin edilen ham vermikülit elektrikli kamara tip fırında 1050 °C'de 1 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsine edilmiş Vermikülitin kimyasal bileşimi Çizelge 5.1'de verilmektedir. Ham, kalsine edilmiş ve genişmiş vermikülite ait fotoğraflar Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Kimyasal, mineralojik ve morfolojik özellikleri bu bölümde açıklanmıştır.

5.1.1 Tuğla, Vitrikiye, Karo ve Porselen Çamuru Özellikleri

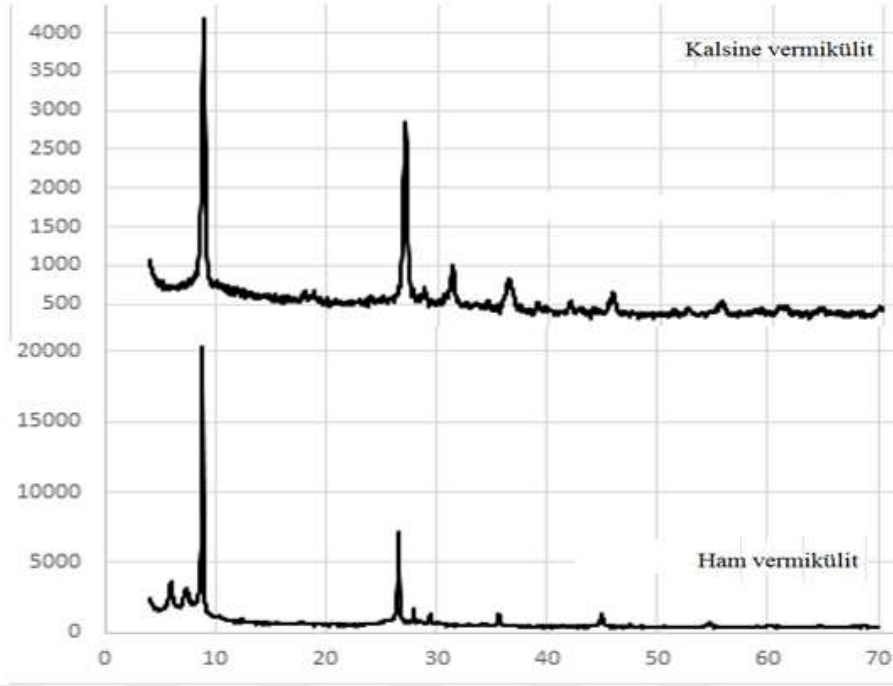
Hammaddelere ait XRF analizleri Şekil 5.3'te gösterilen Thermo ARL marka ve ARL Advant XP modelindeki cihazda yapılmış ve sonuçları Çizelge 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.3 XRF cihazı.

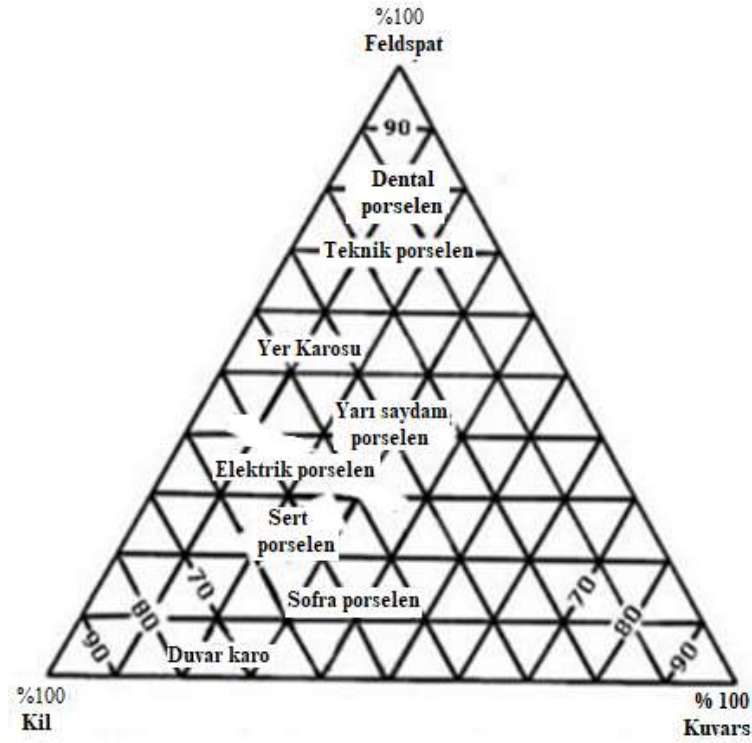
Çizelge 5.2 Deneylerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	KK
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Ham vermikülit	36,90	17,70	2,18	11,20	3,54	16,4	0,15	2,64	0,15	9,14
Kalsine vermikülit	40,61	19,48	2,40	12,31	3,90	18,05	0,17	2,91	0,17	0,00
Feldspat	68,60	17,72	0,25	0,18	1,48	0,80	10,60	0,16	0,02	0,19
Kaolen	46,50	28,91	0,15	1,58	0,62	0,52	0,22	1,17	0,03	20,30
Kil	51,26	19,87	1,13	6,26	0,39	0,61	0,15	2,6	0,00	17,73
Kuvars	97,67	0,92	0,00	0,22	1,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17
Porselen	66,50	22,70	0,10	0,30	0,20	0,10	3,00	0,40	0,00	6,70
Tuğla	46,60	15,30	1,10	10,17	7,35	6,54	1,21	2,52	0,00	9,21



Şekil 5.4 Ham vermikülit ve kalsine vermikülit'in XRD analizi sonucunu.

Hammaddelerin X-ışınları difraktometresi (Rigaku Dmax III) ($\text{CuK}\alpha$ ($d=1,54056 \text{ \AA}$) ışıması kullanılarak $2^\circ/\text{dk}$ ile saptanmıştır. Şekil 5.4'te ham vermikülit ve kalsine vermikülit'in XRD analizi sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 5.5 Feldspat-Kuvars- Kaolen üçlü denge diyagramı.



Şekil 5.6 Hassas terazi

Porselen, Karo, Vitrifiye (Sağlık Gereçleri) ve Tuğla numunelerine ait hazırlanan reçeteler Şekil 5.5'te verilen denge diyagramlarından yararlanılarak Çizelge 5.3'te verilen % ağırlıkça oranlara göre hassas terazi (Şekil 5.6) yardımıyla tartılarak hazırlanmıştır. Numuneler % ağırlıkça katkı oranlarına göre kodlanmıştır.

5.2 Numunelerin Hazırlanması ve Üretimi

Temin edilen hammaddelerin ve vermikülit'in bünyelerindeki nemi gidermek amacıyla, her biri ayrı ayrı Şekil 5.7'deki etüv de (C.Ü. Metalurji ve Malzeme Müh. Seramik lab. Binder) 105 °C'de 24 saat bekletilmiştir. Her bir numuneden 3 er adet numune hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerde kodlama işleminde ürünlerin ilk harfi (T,S,K,P), Vermikülit katkı oranları (00,10,20), pişme sıcaklıkları (800-1150), kullanılarak kodlama işlemi yapılmıştır. Önek alırsak "K20V1100" %20 vermikülit katkılı 1100 °C'de pişirilmiş karo numunesini ifade etmektedir. Deneylerde kullanılan hammaddelere ait kimyasal bileşim analiz sonuçları Çizelge 5.3'te, kodlamalara göre hammadde ve vermikülit katkı miktarı Çizelge 5.4'te gösterilmiştir.



Şekil 5.7 Deneysel çalışmalarda kullanılan etüv.

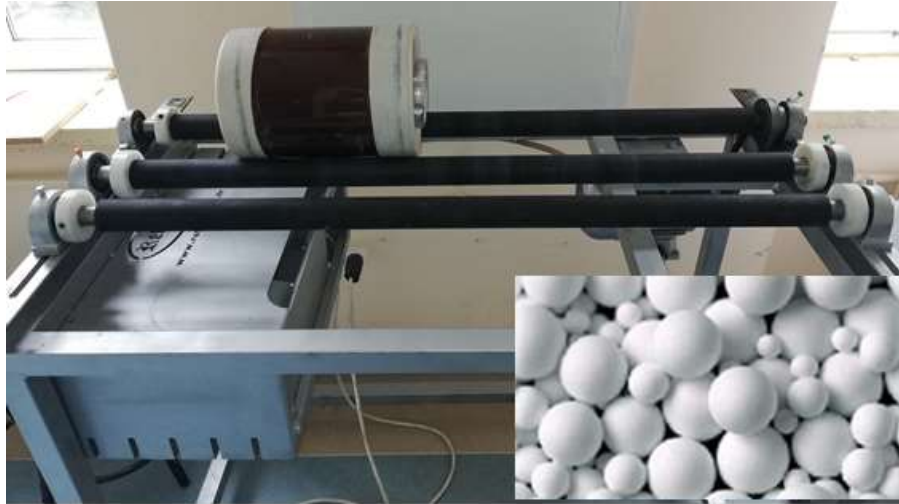
Çizelge 5.3 Deneylerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri (%ağ.).

	Vermikülit % ağ.	Porselen % ağ.	Kil % ağ.	Kaolen % ağ.	Feldspat % ağ.	Kuvars % ağ.	Tuğla % ağ.
P0V	---	100	---	---	---	---	---
P10V	10	90	---	---	---	---	---
P20V	20	80	---	---	---	---	---
K0V	---	---	20	15	55	10	---
K10V	10	---	18	13,5	49,5	9	---
K20V	20	---	16	12	44	8	---
S0V	---	---	20	25	35	20	---
S10V	10	---	18	22,5	31,5	18	---
S20V	20	---	16	20	28	16	---
T0V	---	---	---	---	---	---	100
T10V	10	---	---	---	---	---	90
T20V	20	---	---	---	---	---	80

Çizelge 5.4 Numunelerin oluşturulmuş reçeteleri ve kodları.

Tuğla	Vitrifiye (Sağlık gereçleri)	Karo	Porselen % hammadde	Vermikülit
T00V800	S00V1050	K00V1050	P00V1050	-
T10V800	S10V1050	K10V1050	P10V1050	10
T20V800	S20V1050	K20V1050	P20V1050	20
T00V900	S00V1100	K00V1100	P00V1100	-
T10V900	S10V1100	K10V1100	P10V1100	10
T20V900	S20V1100	K20V1100	P20V1100	20
T00V1000	S00V1150	K00V1150	P00V1150	-
T10V1000	S10V1150	K10V1150	P10V1150	10
T20V1000	S20V1150	K20V1150	P20V1150	20

Tüm karışımlar yaş olarak karıştırılmıştır. Bilye: Toz: Su 3:1:1 oranlarına göre Şekil 5.8'deki değirmen hacminin 1/3 ünü dolduracak hacimde, 60 dev/dk dönme hızında 24 saat karıştırılmıştır.



Şekil 5.8 Deneylerde kullanılan bilye ve değirmen.

Sonra Şekil 5.9'daki kalıp kullanılarak tuğla ve vitrifiye yarı yaş karo ve porselen kuru 100 MPa basınç altında Şekil 5.10'da gösterilen hidrolik presle şekillendirilmiştir. Sivas Tüdemsaş firması tarafından üretilmiş özel kalıplar kullanılarak, firmaya ait hidrolik pres yardımıyla şekillendirme işlemleri yapılmıştır. Numunelerin şekillendirilmesinde 10x30x70 mm boyutlarında kalıp kullanılmıştır. Numuneler kalıptan çıkarıldıktan sonra 24 saat 105 °C' de etüv de kurutulduktan sonra belirlenen kodlarla preslenen numunelerin ölçüm ve tartım işlemleri yapılarak sonuçlar kaydedilmiştir.



Şekil 5.9 Pres ile şekillendirmede kullanılan sertleştirilmiş çelik kalıp.



Şekil 5.10 Tozların şekillendirilmesinde kullanılan hidrolik pres.

Sinterleme işlemi öncesinde deney numuneleri etüv de (Şekil 5.7) 105 °C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Porselen, karo ve sağlık gereçlerine ait kodlanmış numuneler Şekil 5.11'de gösterilen seramik fırınlar (C.Ü. Müh. Fak Metalurji ve Malz. Müh. Seramik Lab. da Refsan RS150 ve Protherm) kullanılarak 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarda elektrik ısıtmalı kamara tipi yüksek sıcaklık fırınında 1'er saat süreyle pişirilmiştir.

Tuğlaya ait kodlanmış numuneler ise 800°C, 900°C ve 1000 °C de 1'er saat süreyle pişirilmiş ve atmosfer şartlarında 2 °C/dak ısıtma hızında maksimum sıcaklığa çıkıp 1 saat bekletilme ve fırın içerisinde normal soğutma yöntemiyle yapılmıştır. Pişirilmiş numunelere ait makro fotoğraflar Şekil 5.12'de gösterilmiştir.



Şekil 5.11 Elektrik ısıtmalı yüksek sıcaklık fırınları.



Şekil 5.12 Sinterlenmiş Numuneler.

5.3 Numunelere Uygulanan Test ve Deneyler

Sinterlenen numunelere belirlenmiş olan; Fiziksel Testler (% küçülme, yoğunluk, porozite ve su emme testleri), Mekanik testler (sertlik ve 3 nokta eğme mukavemet testi), Termal analiz testleri, Donma Çözülme Testi, Renk Analiz testleri, Taramalı Elektron

Mikroskobu (SEM) ve EDX Analizi ile faz analizleri için XRD yapılmıştır. Ölçümler ve hesaplamalar 3 tekrarlı olarak yapılmış ve bunların aritmetik ortalamaları alınmıştır.

5.3.1 Termal testler (DTA/TG)

Bünyede meydana gelen reaksiyonların tespiti için 10 °C/dak ısıtma hızı kullanılarak 1100 °C sıcaklığa kadar numunelerin DTA/TG analizi yapılmıştır. Elde edilen veriler sonucunda gösterilen DTA/TG grafiklerinde kırmızı çizgiler bünyede meydana gelen ağırlık kayıplarını gösteren TG çizgileri olup, siyah çizgilerde (DTA) bünyede oluşan endotermik ve ekzotermik reaksiyonları ve sıcaklıklarını açıklamaktadır.

5.3.2 Fiziksel testler ve deneyler

5.3.2.1 Küçülme testleri

Pişmiş numunelerin toplu % boyca küçülmesi dijital kumpas kullanılarak ölçülmüş ve eşitlik 5.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Ölçümlerde Şekil 5.13'te gösterilen dijital kumpas kullanılmıştır.

$$[(L_0 - L_p)/L_0] \times 100 \quad [5.1]$$

L_0 = Presleme işlemi sonrasındaki numune uzunluğu (mm)

L_p = Sinterleme işlemi sonrasındaki numune uzunluğu(mm)



Şekil 5.13 Deneysel çalışmalarda numune boyut ölçümlerinde kullanılan kumpas

5.3.2.2 Yoğunluk, porozite ve su emme testleri

105°C'de etüvde 24 saat kuruma işlemine tabi tutulan numuneler oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletilip, tartımları alınmıştır ve belirlenen bir kaba konan numunelerin hepsi su içinde kalacak şekilde, su ilavesi yapılmıştır. Yoğunluğu ölçülecek numunelerin gözeneklerinde mevcut olan havanın çıkarılması ve gözeneklerin suyla dolması için her bir numune 4 saat süreyle kaynatılmıştır. 4 saat kaynayan suda bekletilen numunelerin

yüzeyleri kabaca kurulama yapıldıktan sonra yeniden tartım alınarak doymun ağırlıklarının ölçümü yapılmıştır. Eşitlik 5.2’de gösterilen formül ile su emme miktarı hesaplanmıştır [94-98].

% Su Emme miktarı:

$$\left[\frac{W_2 - W_1}{W_1} \right] \times 100 \quad [5.2]$$

W_1 : Kuru ağırlık (gr),

W_2 : Su emdirilmiş doymuş ağırlık (gr),

Sinterlenmiş olan numunelerin Şekil 5.14’teki Arşimet prensibine göre porozite ve yoğunluk hesaplamaları eşitlik 5.3 ve 5.4’te gösterilen formül ile hesaplanmıştır.



Şekil 5.14 Arşimed deney düzeneği.

% Görünür Porozite:

$$\frac{(W_3 - W_1)}{(W_3 - W_2)} \times 100 \quad [5.3]$$

W_1 : Numunenin etüv kurusu ağırlığı (gr),

W_2 : Kaynatma ile suya doymun hale getirilmiş numunenin su içindeki asılı ağırlığı (gr),

W_3 : Kaynatma ile suya doymun hale getirilmiş numunenin havadaki ağırlığı (gr).

Bulk Yoğunluk:

$$\left[\frac{W_1}{W_3 - W_2} \right] \times 100 \quad [5.4]$$

W1: Numunenin etüv kurusu ağırlığı (gr),

W2: Kaynatma ile suya doymun hale getirilmiş numunenin su içindeki asılı ağırlığı (gr),

W3: Kaynatma ile suya doymun hale getirilmiş numunenin havadaki ağırlığı (gr).

5.3.2.3 Renk analizi

Numunelerin renk analizleri görünür ışık altında çıplak gözle değerlendirilmiştir. Artan katkı oranları ve pişirme sıcaklıkları göz önünde bulundurularak renklerde meydana gelen değişimler artan/azalan koyulaşma ve renk farklılıkları olarak tespit edilmiştir.

5.3.3 Mekanik testler

5.3.3.1 Üç nokta eğme mukavemet testi

Numunelerin mukavemet testleri Şekil 5.15'te gösterilen Yüksel Kaya Makine üretimi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Seramik Laboratuvarında bulunan 1 N yük hassasiyetli ve 5 kN gücündeki mekanik test cihazında yapılmıştır. Her bir numune için 5'er adet ölçüm yapılmış ve ortalama sonuçlar numunelerin mukavemet değerleri olarak kabul edilmiştir.



Şekil 5.15 3 nokta eğme test cihazı.

Pişmiş olan Numunelerin mukavemeti TS EN ISO 10545-4 standardına uygun olarak üç noktalı eğme testi ile bulunmuştur. Makineye yerleştirilen numunelere artan yüklerle kırılıncaya kadar basınç uygulanmış ve eşitlik 5.5'teki denklem kullanılarak pişmiş mukavemeti belirlenmiştir.

$$\sigma = \frac{3 \times P \times L}{2 \times b \times h^2} \times 100 \quad [5.5]$$

P: Kırılma Yüğü (N)

L: Destekler Arası Uzaklık (mm)

b: Numunenin Kırılan Yüzeyinin Eni (mm)

h: Numunenin Kırılan Yüzeyinin Yüksekliğı (mm)

5.3.3.2 Zımparalama ve Parlatma

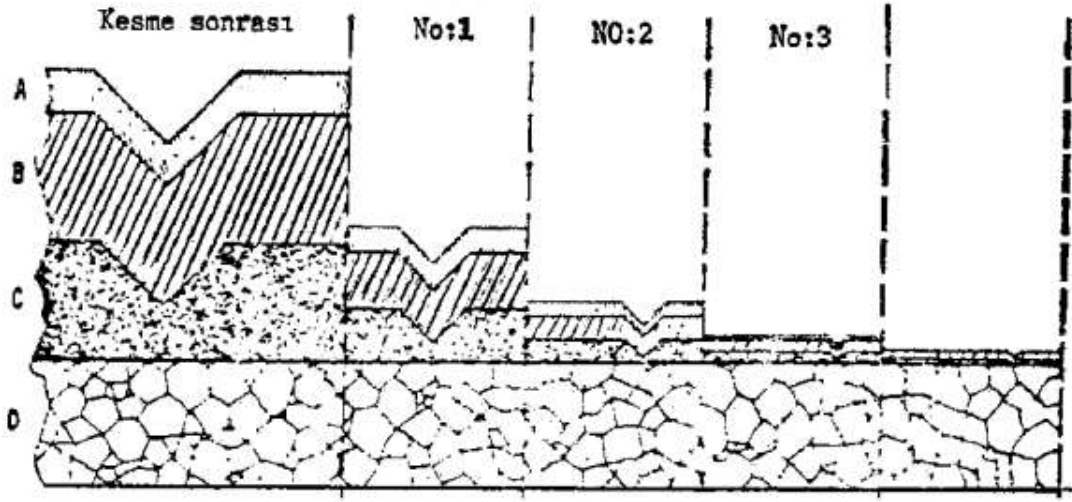
Numuneler uygun boyutlarda kesildikten sonra bazı analizler için zımparalanıp parlatılması gerekmektedir.

Numunenin yüzeyinde, numuneyi kestiğimiz aletin izleri bulunur. Ayrıca kesme esnasında numunenin yüzeyi bir miktar deforme olur. Şekil 5.16'da kesilmiş numunedeki yüzey durumunu şematik olarak gösterilmiştir. Numuneyi orijinal yapı temsil ettiğinden, toplam deformasyona uğramış tabakanın ortadan kaldırılması parlatmanın amacıdır. Bu iş başlıca dört kademede yapılır; a) Kaba zımparalama kademesi, b) İnce zımparalama kademesi, c) Kaba parlatma kademesi, d) Nihai parlatma kademesi.

Zımparalama işlemi 400, 800, 1200, 2000 grid'lik zımpara kağıtları ile kalın zımparadan inceye doğru yapılmıştır. Numunenin ısınmaması ve kopan parçacıkların numune yüzeyini çizmesini engellemek, bunları bu bölgeden uzaklaştırmak için su kullanılmış ve zımpara akan su altında yapılmıştır. Bir ince zımparaya geçildiğinde, numune 90° döndürülmüş ve numune diskin dış yüzeylerinden merkeze doğru hareket ettirilerek zımparalama işlemi yapılmıştır. Her aşamadaki zımparalama süresi, bir önceki zımparanın çizikleri yok edilinceye kadar devam etmiştir.

Parlatma 150- 600d/dk hızla dönen bir kadife çuha kaplı döner disk üzerinde 1 µ'luk elmas solüsyon kullanılarak yapılmıştır. Parlatma sırasında çok sık ve fazla olmamakla birlikte arada bir parlatma süspansiyonu ilave edilmiştir. Numune disk üzerinde dönme

yönüne ters hareket ettirilmiş ve arada bir de çeyrek tur döndürülmüştür. Parlatmanın yeterli olup olmadığı gözle kontrol edilerek karar verilmiştir.



Şekil 5.16 Kesilmiş numunedeki yüzey durumu ve zımparalama kademelerinin bu bölgeye etkisi (A, B, C tabakaları kesme sonucu deformasyona uğrayan bölgeyi ve D orijinal iç yapıyı göstermektedir).

Şekil 5.17’de gösterilen Hardway marka zımparalama ve parlatma cihazında numuneler zımparalanmış ve parlatılmıştır.

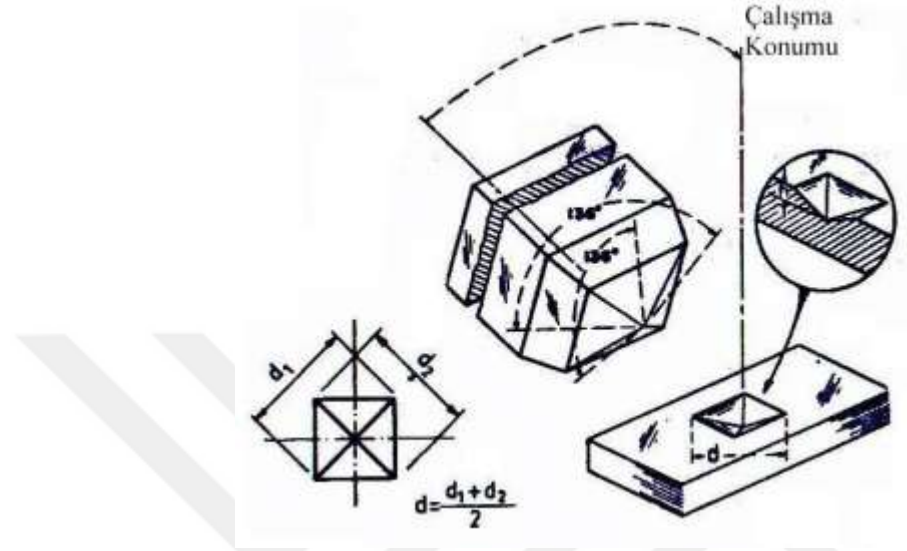


Şekil 5.17 Zımparalama ve parlatma cihazı.

5.3.3.3 Sertlik

Vickers sertlik deneyinde kare tabanlı piramit üzerinde zıt yüzeyleri arasında 136° tepe açılı elmas piramit batıcı uç, 15-20 saniye uygulanan F yükü altında malzemeye batırılır

(Şekil 5.18). Oluşan iz, taban köşegeni kare olan piramittir ve tepe açısı batıcı ucun tepe açısının aynıdır (~136°). Yük kaldırıldıktan sonra malzeme yüzeyinde kalan izin iki köşegeni (d1 ve d2) bir mikroskop yardımıyla ölçülür ve aritmetik olarak ortalama d hesaplanır.



Şekil 5.18 Vickers sertlik deneyi prensip şeması.

Vickers sertlik deneyinde oluşturulan piramit izi iş parçasını çok az miktarda hasara uğratabilir. Bu avantajlarına rağmen, Vickers sertlik deneyi, numune yüzeyinin dikkatle hazırlanması gerektiğinden, köşegen uzunluğunun belirlenmesinde kişisel hatalara izin vermesinden ve yavaş olmasından dolayı yaygın olarak kullanılmamaktadır.

Sertliği ölçülecek numune örs üzerine yerleştirilir ve batıcı ucun uç noktasına yaklaşıncaya kadar yükseltilir. Batıcı uca yük yavaş yavaş uygulanır ve sonra yük kaldırılır. Deneyden sonra Vickers sertlik değerini bulmak için kare şeklindeki izin köşegenlerini Vickers deney cihazına ekli metalurji mikroskobu yardımıyla ölçmek gerekir; numune üzerinde meydana getirilen izin görüntüsü mikroskop yardımıyla ölçme ekranına aktarılır. Ölçme ekranındaki hareketli iki cetvel yardımıyla köşegenlerin uzunlukları 0,001 mm hassaslıkla ölçülüp ortalaması alınır.

Sertlik testleri sinterlenmiş zımparalanmış ve parlatılmış numunelere yapılmıştır. Parlatılan numuneler Alfred Amsler&Co marka vickers sertlik ölçme cihazında (Şekil 5.19) 1 kg ve 2 kg yük altında 136 derece tepe açısına sahip kare piramit şekilli elmas uç kullanılarak diyagonal alan izleri oluşturulmuştur. Sertlik değerleri hesaplanırken 5 er

ölçüm alınarak sonuçlar ortalama olarak verilmiştir. Sonuçlar uygulanan yüke göre HV1 ve HV2 türünde hesaplanmıştır. Denklem 5.6'da; HV: numunenin Vickers sertlik değeri, F: uygulanan yük, d ise Vickers baticı ucun malzeme yüzeyinde oluşturduğu izin köşegen uzunluğudur.

$$HV= 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad [5.6]$$



Şekil 5.19 Sertlik cihazı.

5.3.4 Donma çözülme testi

Donma çözülme testi sadece tuğla Bu test için belirlenen numuneler suya doymuş hale getirilip dondurucuya yerleştirilmiştir. Dondurucu sıcaklığı kontrol edilip -20 °C'ye düşünce ortalama 2 saat sabit -20°C'de bekletilmiştir. Numuneler dondurucudan alınıp 25°C sıcaklığındaki su içerisine, tamamı suyun altında kalacak şekilde yerleştirilip 2 saat burada bekletilip çözülme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numuneler tekrardan dondurucuya yerleştirilip -20°C' ye getirilip soğutulmuştur. Bu yöntemle donma ve

çözülme işlemi 30 defa tekrarlanıp her defasında tuğla numunelerinde meydana gelmiş olan gözle görülür değişimler kaydedilmiştir.

5.3.5 X Işını difraksiyonu (XRD) analizi

Sinterlenmiş numuneler, ham vermikülit, kalsine vermikülit ve vermikülit katkısı olmayan porselen, karo, sağlık gereçleri (vitrifiye), tuğlaya ait başlangıç tozlarından hazırlanan reçetelere Şekil 5.18'deki Maden Tetkik Arama (MTA) bünyesinde bulunan Panalytical X'Pert Powder XRD Analiz Cihazı kullanılarak 4° ile 70° 2-teta aralığında X-ışınları analizi yapılmıştır. Cu-K α radyasyonu kullanılan tüpün voltajı, analiz yapılırken 40 kV ve akımı 30 mA olarak belirlenmiştir. K-Alpha1 1,54060 Å, K-Alpha2 1,54443 Å ve K-Beta 1,39225 Å değerlerinde ölçüm yapılmıştır. XRD paternlerinin faz analizlerinin tespiti Pananalytical X'Pert High Score programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.20 Panalytical X'Pert Powder XRD Analiz Cihazı.

5.3.6 SEM mikroyapı analizi

Numunelerin mikroyapı görüntülerinin alınabilmesi için numuneler, metalografik numune hazırlama işlemlerinden geçirilmiştir. Uygun boyutlarda numuneler hazırlanmış zımparalama işlemine tabi tutulmuş, daha sonra numunelerin yüzey iletkenliklerini sağlamak için Şekil 5.19'da gösterilen C.Ü. Teknokent bünyesindeki Quorum Q150R ES Sputter Coater (Au-Pd) marka kaplama cihazı ile numune yüzeylerinin altın ile kaplanması sağlanmıştır. Numunelerin SEM ile mikroyapı incelemesi ve EDS i analizi

de C.Ü. Teknokent bünyesinde bulunan ve Şekil 5.20’de gösterilen Mira3XMU FE-SEM (Tescan®, Çek Cumhuriyeti) marka cihaz ile yapılmıştır.



Şekil 5.21 Quorum Q150R ES Sputter Coater (Au-Pd) marka kaplama cihazı

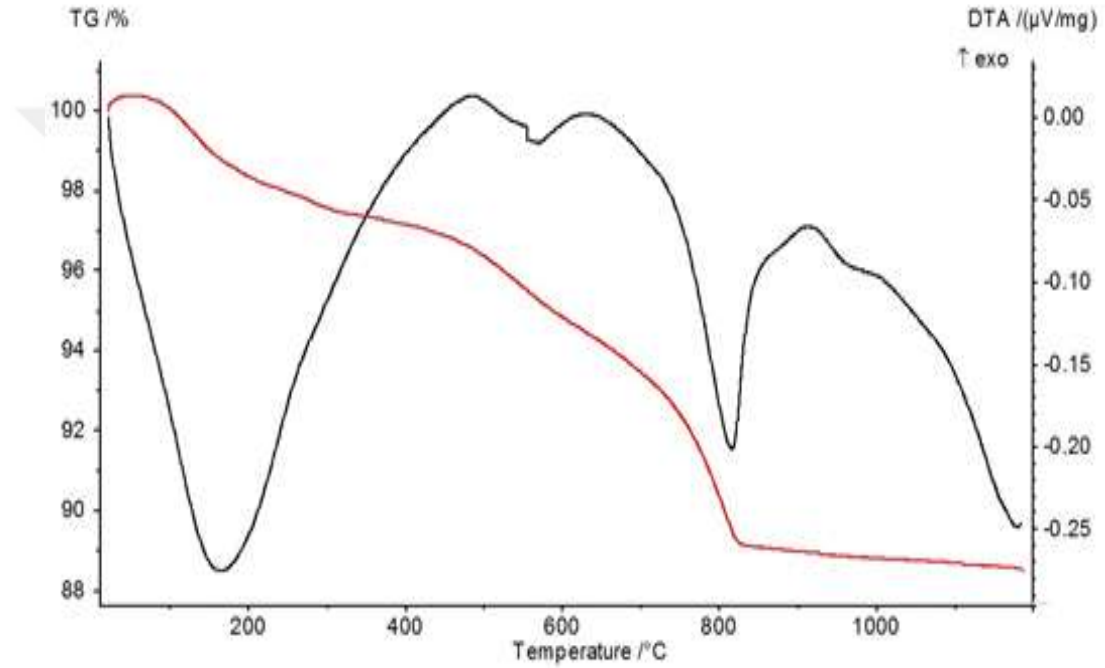


Şekil 5.22 Mira3XMU FE-SEM (Tescan®, Çek Cumhuriyeti) marka taramalı elektron mikroskobu

6.DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Sinterlenen numunelere belirlenmiş olan; Fiziksel Testler (% küçülme, yoğunluk, porozite ve su emme testleri), Mekanik testler (sertlik ve 3 nokta eğme mukavemet testi), Termal analiz testleri, Donma Çözülme Testi, Renk Analiz testleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX Analizi ile faz analizleri için XRD yapılmıştır. Ölçümler ve hesaplamalar 3-5 tekrarlı olarak yapılmış ve bunların aritmetik ortalamaları alınmıştır.

6.1 Termal Testlerin Sonuçları (DTA/TG)

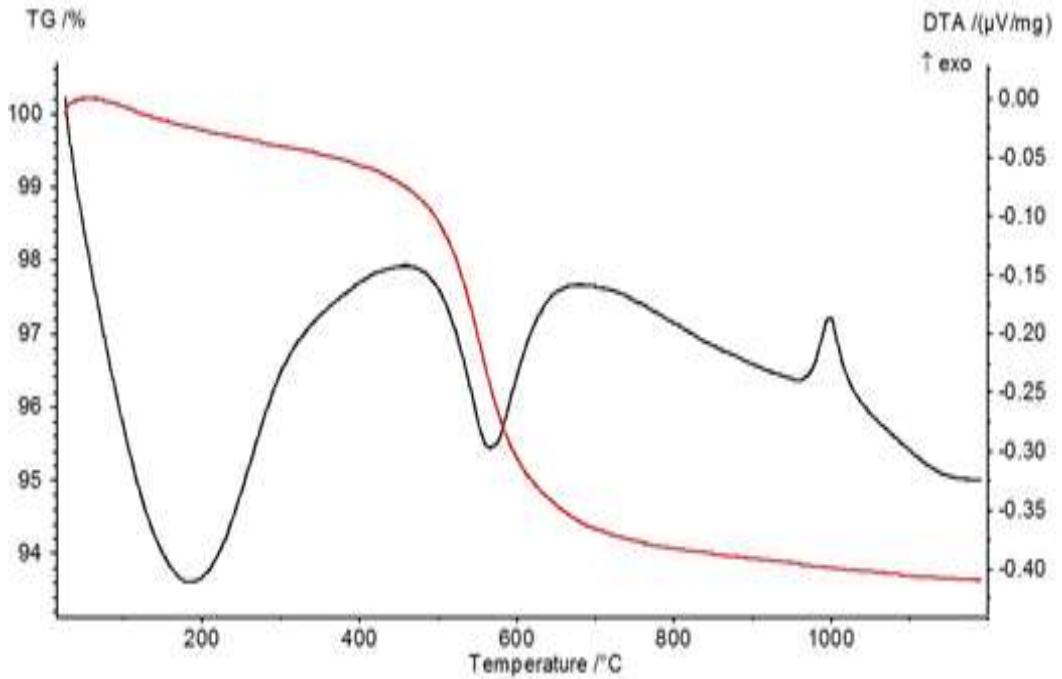


Şekil 6.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan Tuğla Masse DTA-TG eğrisi

Şekil 6.1’de gösterilen tuğla numunesine ait DTA/TG grafiğine baktığımızda 25-200 °C sıcaklık aralığında serbest suyun uzaklaştığı görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında ölçülen kayıp ağırlıkça %1 kadardır. 200-400 °C aralığında yine bünyeden higroskopik su uzaklaşmakta olup kayıp ağırlıkça %1 olarak ölçülmüştür. 400-600 °C aralığındaki TG eğrisinde görülen kayıp numunedeki kil ve kaolinlerin sırasıyla kristal suyunu kaybetmesinden kaynaklanmakta olup ağırlık kaybı bu aralıkta %3 ölçülmüştür. TG eğrisinde 600°C’den sonra farklı bir kademe şeklinde gözlenen ve 800°C’ye kadar devam eden yaklaşık %6 ağırlık kaybı ise karbonatların bozulmasından kaynaklanmaktadır [99]. 800-850 °C de DTA eğrisinde de endotermik bir reaksiyon görülmekte olup bu bozulmayı

desteklemektedir. Toplamda numunede %11 ağırlık kaybı olmuştur. 900-950 °C ler de DTA eğrisinde görülen ekzotermik pikin nedeni bir fazın oluşumundan kaynaklanmaktadır. Pişirim sonrası XRD verilerinden yola çıkılarak bu fazın Anortit fazı olduğu söylenebilir.

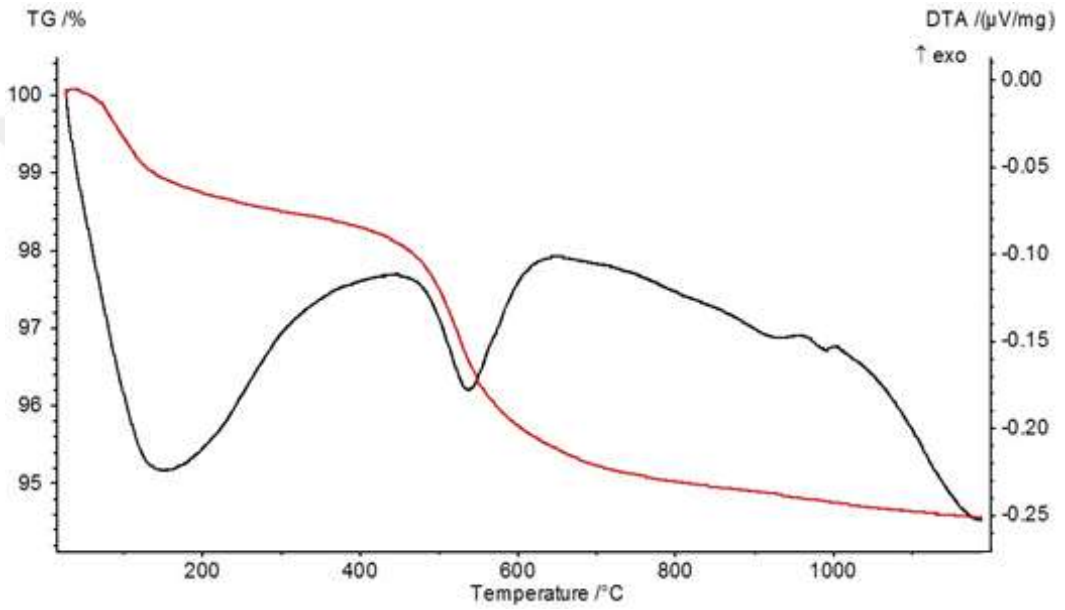
Şekil 6.2’de Vitrikiye numunesine ait DTA/TG grafiği verilmiştir. 25-200 °C sıcaklık aralığında serbest suyun uzaklaştığı görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında ölçülen kayıp ağırlıkça %0,2 kadardır. 200-400 °C aralığında yine bünyeden higroskopik su uzaklaşmakta olup kayıp ağırlıkça %0,2 olarak ölçülmüştür. 400-600 °C aralığındaki TG eğrisinde görülen kayıp numunedeki kil ve kaolinlerin sırasıyla kristal suyunu kaybetmesinden kaynaklanmakta olup ağırlık kaybı bu aralıkta %4,6 ölçülmüştür. 500-600 °C aralığında DTA eğrisinde görülen endotermik pikin nedeni kaolinitin yapısındaki suyun yapıdan uzaklaşarak meta kaolinit formuna dönüşmesinden kaynaklanmaktadır [99, 100]. Toplamda numunede %6 ağırlık kaybı olmuştur 980 °C de görülen ikinci pik ise mullit kristalizasyonu ile oluşan yapıya aittir [100]. 1000 °C den sonra sistemde ağırlık kaybı ve DTA piki görülmemektedir.



Şekil 6.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan Vitrikiye Masse DTA-TG eğrisi

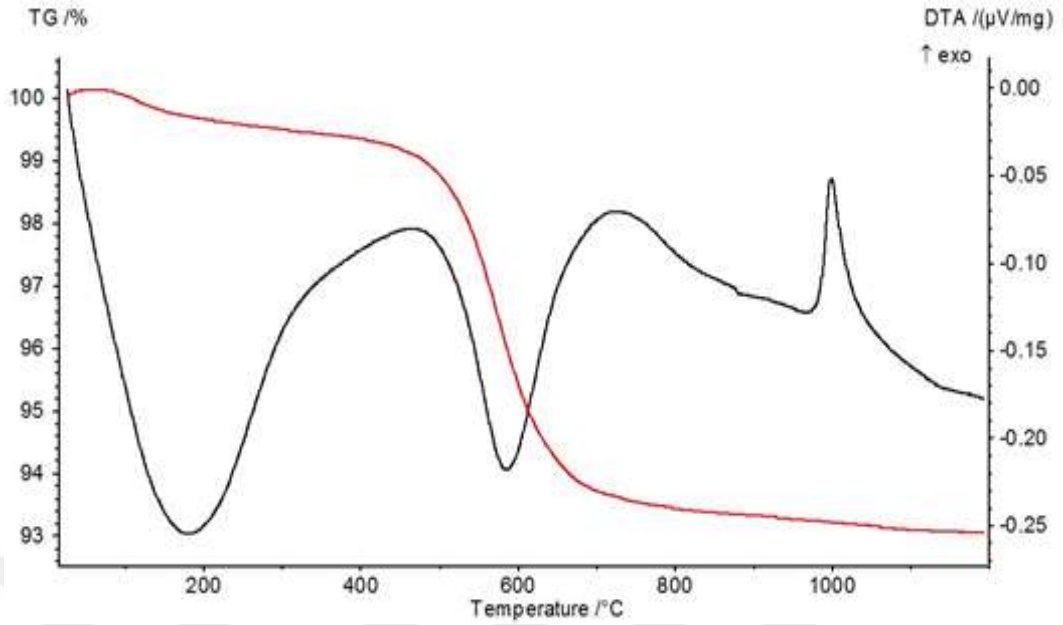
Şekil 6.3’te karo reçetesine ait tozun DTA/TG grafiği verilmiştir. 25-200 °C sıcaklık aralığında serbest suyun uzaklaştığı görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında ölçülen kayıp

ağırlıkça %1 kadardır. 200-400 °C aralığında yine bünyeden hidroskopik su uzaklaşmakta olup kayıp ağırlıkça %0,5 olarak ölçülmüştür. 400-600 °C aralığındaki TG eğrisinde görülen kayıp numunedeki kil ve kaolenlerin sırasıyla kristal suyunu kaybetmesinden kaynaklanmakta olup ağırlık kaybı bu aralıkta %3 ölçülmüştür. 550-600 °C civarında DTA eğrisinde görülen endotermik pikin nedeni kaolinitin yapısındaki suyun yapıdan uzaklaşarak meta kaolinit formuna dönüşmesinden kaynaklanmaktadır [99, 100]. Toplamda numunede %5 ağırlık kaybı olmuştur 1000 °C de görülen ikinci pik ise mullit kristalizasyonu ile oluşan yapıya aittir.



Şekil 6.3 Deneysel çalışmalarda kullanılan Karo Masse DTA-TG eğrisi

Şekil 6.4'te Porselen numunesine ait DTA/TG grafiği verilmiştir. 25-200 °C sıcaklık aralığında serbest suyun uzaklaştığı görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında ölçülen kayıp ağırlıkça %0,2 kadardır. 200-400 °C aralığında yine bünyeden higroskopik su uzaklaşmakta olup kayıp ağırlıkça %0,3 olarak ölçülmüştür. 400-600 °C aralığındaki TG eğrisinde görülen kayıp numunedeki kil ve kaolinlerin sırasıyla kristal suyunu kaybetmesinden kaynaklanmakta olup ağırlık kaybı bu aralıkta %5,5 ölçülmüştür. 550-600 °C aralığında DTA eğrisinde görülen endotermik pikin nedeni kaolinitin yapısındaki suyun yapıdan uzaklaşarak meta kaolinit formuna dönüşmesinden kaynaklanmaktadır [99, 100]. Toplamda numunede %7 ağırlık kaybı olmuştur 1000 °C de görülen ikinci pik ise müllit kristalizasyonu ile oluşan yapıya aittir. 1000 °C den sonra sistemde ağırlık kaybı ve DTA piki görülmemektedir.



Şekil 6.4 Deneysel çalışmalarda kullanılan Porselen Masse DTA-TG eğrisi

6.2 Fiziksel Testlerin Sonuçları

Karo, porselen, sağlık gereçleri ve tuğla numunelerine yapılan fiziksel test sonuçları olan % su emme, bulk yoğunluk, % gözenek ve pişme küçülmesi değerleri sırasıyla Çizelge 6.1, Çizelge 6.2, Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4 arasında gösterilmiş olup sonuçlar sonraki bölümlerde detaylı olarak irdelenmiştir.

Çizelge 6.1 Karo numunelerin fiziksel test sonuçları.

NUMUNE	SU EMME %	BULK YOĞ. %	GÖZENEK %	PİŞME KÜÇ. boy
K0V1050	11,95	2,00	23,85	1,45
K0V1100	11,76	2,11	19,85	1,51
K0V1150	8,09	2,13	17,25	3,65
K10V1050	11,68	2,01	23,42	2,45
K10V1100	7,37	2,17	15,53	2,77
K10V1150	7,20	2,18	14,72	5,95
K20V1050	11,49	2,03	23,30	2,90
K20V1100	6,83	2,18	13,25	3,25
K20V1150	7,01	2,19	12,35	6,15

Çizelge 6.2 Porselen numunelerin fiziksel test sonuçları.

NUMUNE	SU EMME %	BULK YOĞ.	GÖZENEK %	PİŞME KÜÇ. boy
P0V1050	15,25	1,88	28,62	1,23
P0V1100	11,41	2,01	22,91	2,76
P0V1150	4,53	2,25	10,18	6,44
P10V1050	13,18	1,99	25,84	1,64
P10V1100	7,26	2,16	16,22	4,60
P10V1150	0,66	2,43	1,60	7,90
P20V1050	11,83	2,01	23,77	2,31
P20V1100	4,12	2,17	15,46	4,88
P20V1150	0,45	2,45	0,90	8,56

Çizelge 6.3 Sağlık gereçleri numunelerin fiziksel test sonuçları.

NUMUNE	SU EMME %	BULK YOĞ.	GÖZENEK %	PİŞME KÜÇ. boy
SG0V1050	14,91	1,91	30,70	0,42
SG0V1100	14,31	2,06	27,26	2,10
SG0V1150	3,94	2,20	8,90	6,52
SG10V1050	13,46	1,96	26,34	1,40
SG10V1100	8,09	2,14	17,27	3,70
SG10V1150	0,42	2,26	0,27	6,95
SG20V1050	13,33	1,99	26,33	1,57
SG20V1100	7,19	2,17	15,61	4,80
SG20V1150	0,31	2,45	0,69	7,25

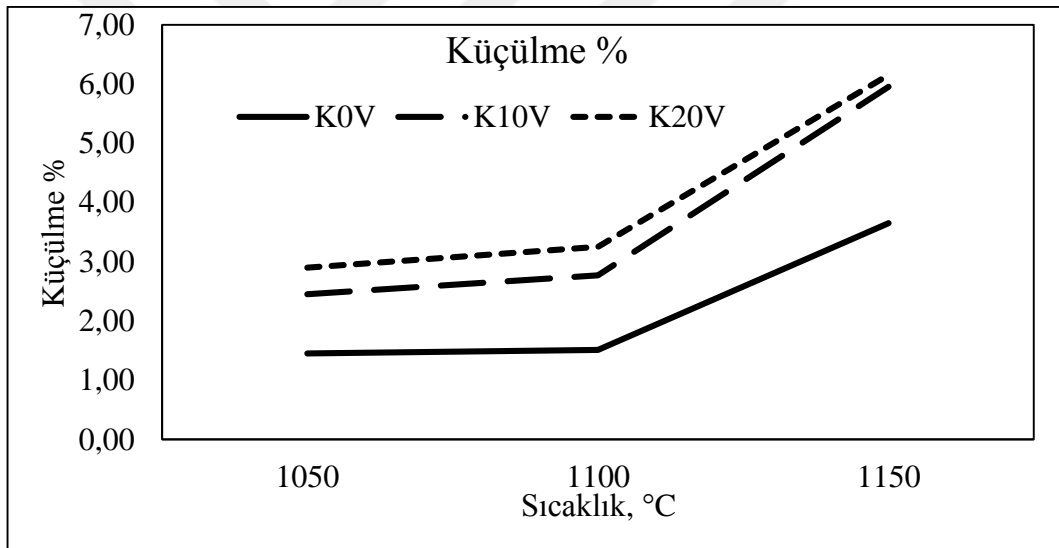
Çizelge 6.4 Tuğla numunelerin fiziksel test sonuçları.

NUMUNE	SU EMME %	BULK YOĞ.	GÖZENEK %	PİŞME KÜÇ. boy
T0V800	25,06	1,55	39,87	5,51
T0V900	24,29	1,58	38,45	6,02
T0V1000	23,48	1,61	37,59	6,52
T10V800	24,04	1,59	36,52	5,55
T10V900	23,61	1,60	35,01	6,41
T10V1000	22,40	1,62	33,56	7,35
T20V800	20,44	1,61	35,52	5,62
T20V900	19,89	1,62	33,52	6,82
T20V1000	19,63	1,63	30,02	7,75

6.2.1 Küçülme, yoğunluk, porozite ve su emme test sonuçları

Deneysel çalışmaların sonuçlarında % boyca küçülme için eşitlik 5.1 kullanılmış ve hesaplamalar yapılarak sonuçlar aşağıda grafik halinde verilmiştir.

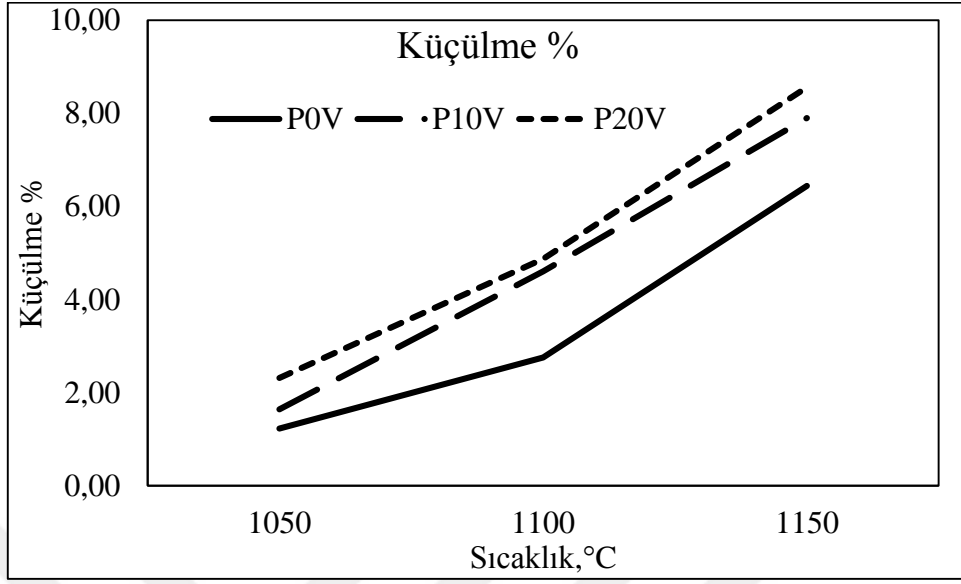
Şekil 6.5'te gösterilen grafikte de görüldüğü gibi karo numunelerinde vermikülit katkısının ve pişirme sıcaklığının artması ile numunelerdeki boyca % küçülme artmıştır. K0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş karo numune) numunelerindeki ortalama küçülme %1,45 iken K0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş karo numune) numunelerindeki ortalama küçülme %3,65 olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde K20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş karo numune) numunelerindeki ortalama küçülme %2,90 iken K20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş karo numune) numunelerindeki ortalama küçülme %6,15 olarak ölçülmüştür.



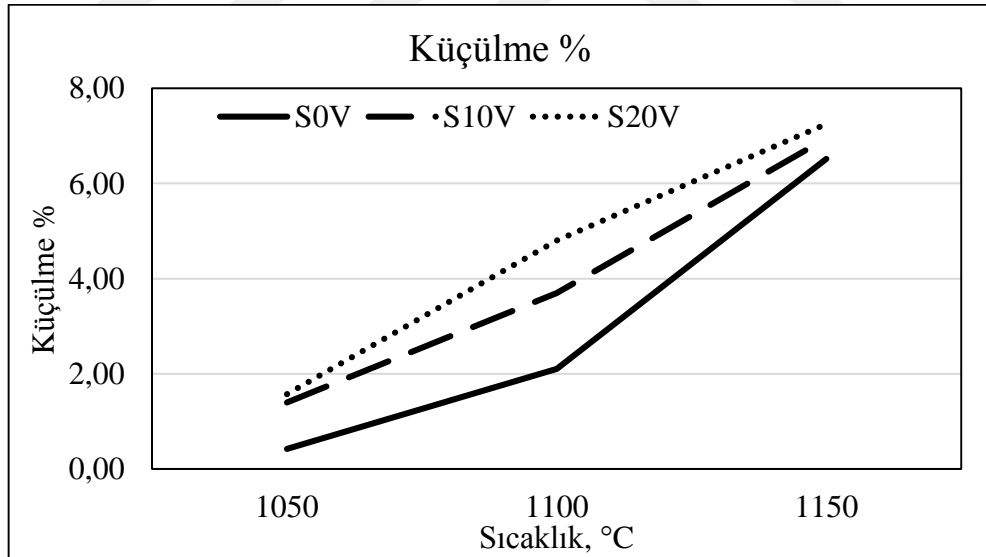
Şekil 6.5 K0V (katkısız karo), K10V (%10 vermikülit katkılı karo) ve K20V (%20 vermikülit katkılı karo) karo numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % Küçülme grafiği.

Şekil 6.6'daki grafiğe bakıldığında porselen numunelerinde vermikülit katkısının ve pişirme sıcaklığının artması ile numunelerdeki boyca % küçülme artmıştır. P0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş porselen numune) numunelerindeki ortalama küçülme %1,23 iken P0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş porselen numunesi) numunelerindeki ortalama küçülme %6,44 olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde P20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş porselen numune) numunelerindeki ortalama küçülme % 2,31 iken

P20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş porselen numune) numunelerindeki ortalama küçülme % 8,56 olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.6 P0V (katkısız porselen), P10V (%10 vermikülit katkılı porselen) ve P20V (%20 vermikülit katkılı porselen) porselen numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % Küçülme grafiği.

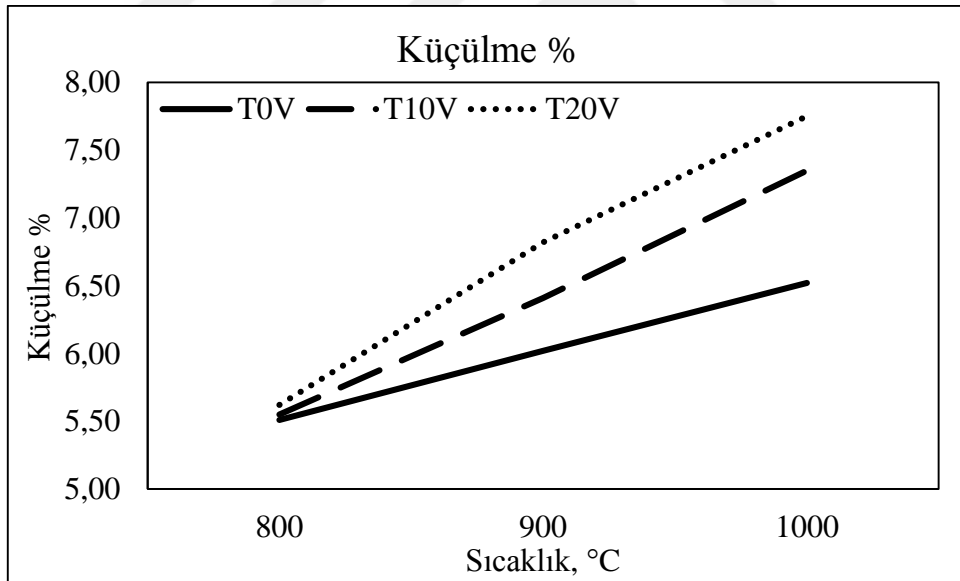


Şekil 6.7 S0V (katkısız sağlık gereçleri), S10V (%10 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) ve S20V (%20 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) sağlık gereçleri(vitrifiye) numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % Küçülme grafiği.

Şekil 6.7’de verilen grafikte de görüldüğü gibi sağlık gereçleri (vitrifiye) numunelerinde vermikülit miktarının ve pişirme sıcaklığının artması ile numunelerdeki boyca % küçülme

artmıştır. S0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş vitrifiye numune) numunelerindeki ortalama küçülme %0,42 iken S0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş vitrifiye numunesi) numunelerindeki ortalama küçülme %6,52 olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde S20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş vitrifiye numune) numunelerindeki ortalama küçülme %1,57 iken S20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş vitrifiye numune) numunelerindeki ortalama küçülme %7,25 olarak ölçülmüştür.

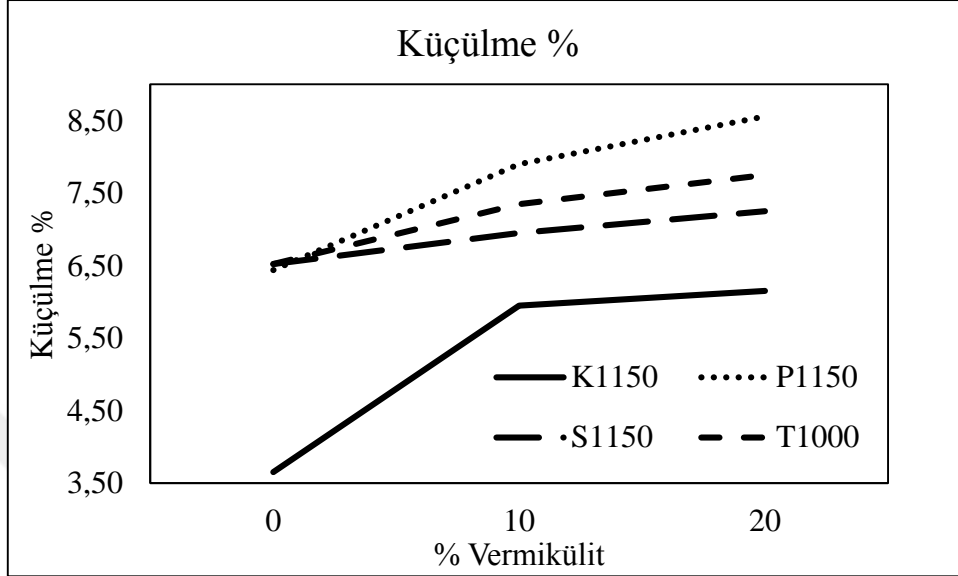
Şekil 6.8’deki grafiğe baktığımızda tuğla numunelerinde vermikülit miktarının ve pişirme sıcaklığının artması ile numunelerdeki boyca % küçülme artmıştır. T0V800 (katkısız 800 °C de pişmiş tuğla numune) numunelerindeki ortalama küçülme %5,521 iken T0V1000 (katkısız 1000 °C de pişmiş tuğla numunesi) numunelerindeki ortalama küçülme %6,52 olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde T20V800 (%20 vermikülit katkılı 800 °C de pişmiş tuğla numune) numunelerindeki ortalama küçülme %5,62 iken T20V1000 (%20 vermikülit katkılı 1000 °C de pişmiş tuğla numune) numunelerindeki ortalama küçülme %7,75 olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.8 T0V (katkısız tuğla), T10V (%10 vermikülit katkılı tuğla) ve T20V (%20 vermikülit katkılı tuğla) tuğla numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % küçülme grafiği.

Şekil 6.9’daki grafik eğrileri üzerinden karo, porselen, vitrifiye ve tuğlaya birlikte baktığımızda, artan vermikülit oranına göre en fazla küçülme porselende görülmektedir. En az küçülme oranı ise sağlık gereçleri yani vitrifiye de olmuştur.

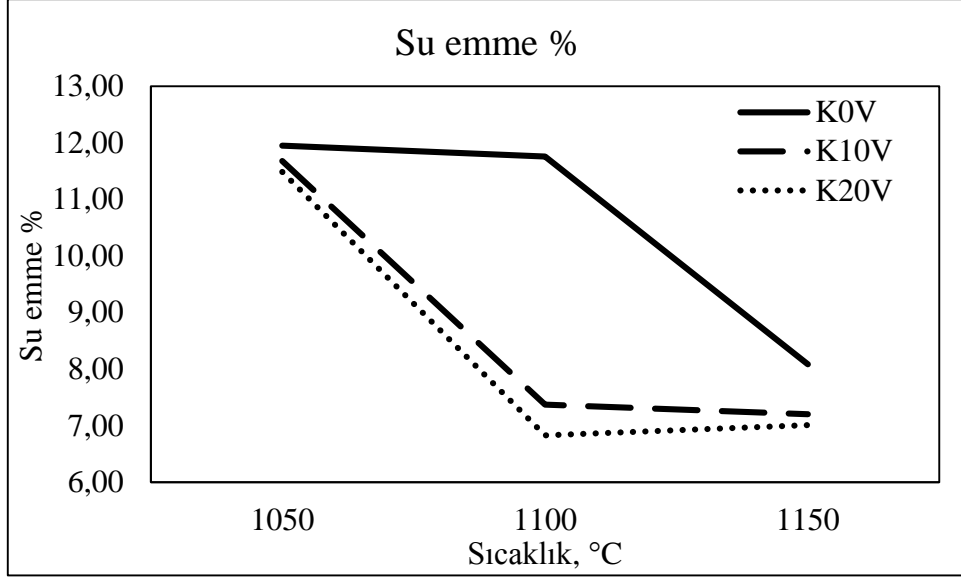
Deneysel çalışmaların sonuçlarında yoğunluk, porozite ve su emme değerleri için eşitlik 5.2, 5.3 ve 5.4 kullanılmış ve hesaplamalar yapılarak sonuçlar aşağıda grafikler halinde verilmiştir.



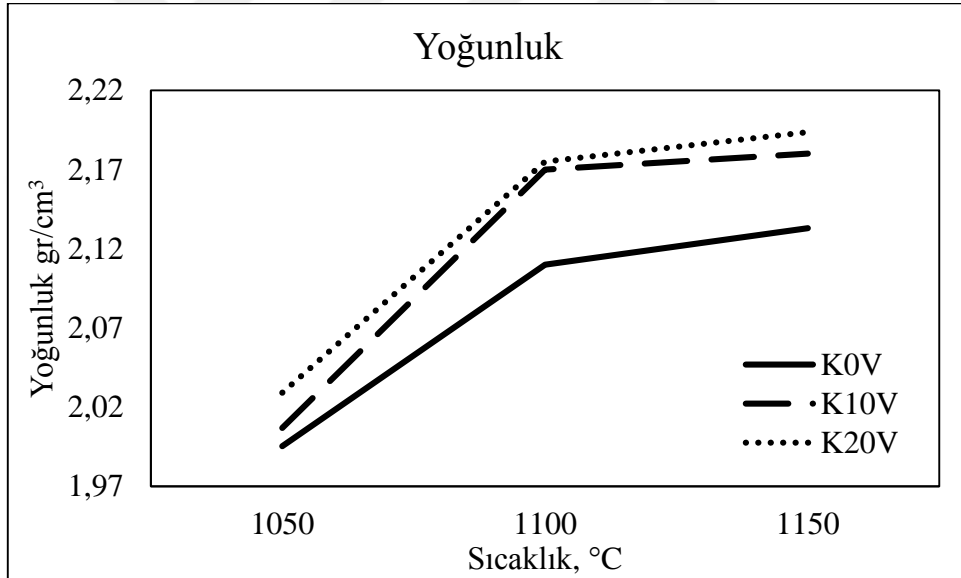
Şekil 6.9 Katkısız, %10 vermicülit katkılı ve %20 vermicülit katkılı numunelerin 1150 (tuğla için 1000) °C de ki vermicülit katkısına göre % Küçülme grafiği.

Şekil 6.10, 6.11 ve 6.12’de karo numunesine ait sırasıyla su emme, yoğunluk ve porozite grafikleri verilmiştir. Karo numunelerinde vermicülit miktarının ve pişirme sıcaklığının artması ile numunelerdeki su emme ve porozite oranları azalırken bulk yoğunluğu ise artmıştır. K0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş karo numune) numunelerindeki ortalama su emme %11,95, porozite %23,85 ve yoğunluk 2,00 gr/cm³ iken K0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş karo numune) numunelerindeki ortalama su emme %8,09, porozite %17,25 ve yoğunluk 2,13 gr/cm³ olarak ölçülmüştür.

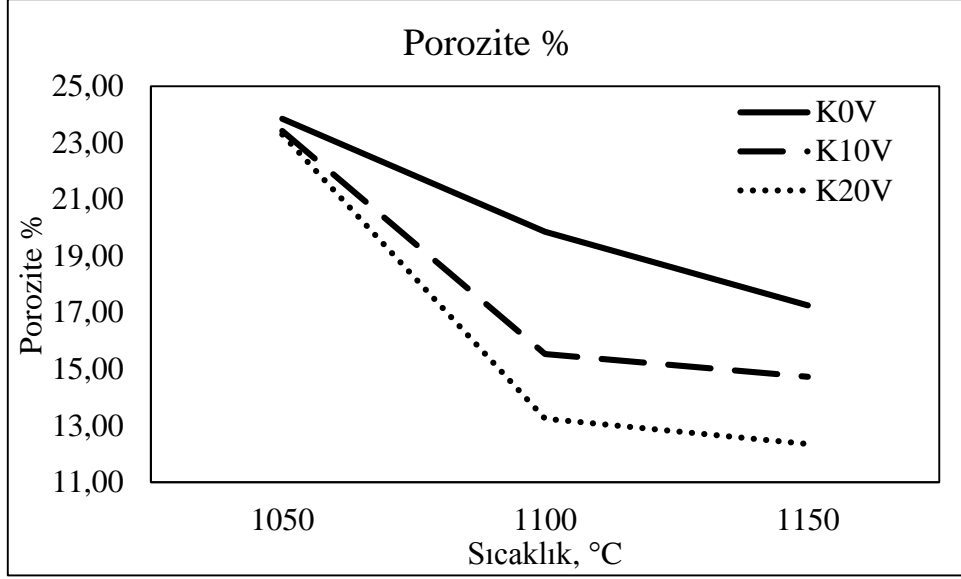
Benzer şekilde K20V1050 (%20 vermicülit katkılı 1050 °C de pişmiş karo numune) numunelerindeki ortalama su emme %11,49, porozite %23,30 ve yoğunluk 2,03 gr/cm³ iken K20V1150 (%20 vermicülit katkılı 1150 °C de pişmiş karo numune) numunelerindeki ortalama su emme %7,01, porozite %12,35 ve yoğunluk 2,19 gr/cm³ iken olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.10 K0V (katkısız karo), K10V (%10 vermikülit katkılı karo) ve K20V (%20 vermikülit katkılı karo) karo numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % su emme grafiği.



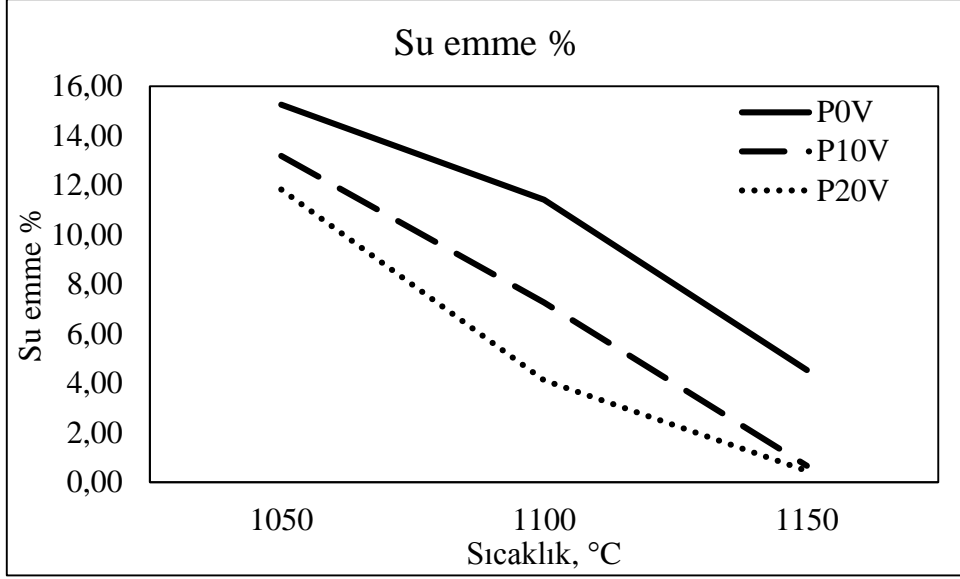
Şekil 6.11 K0V (katkısız karo), K10V (%10 vermikülit katkılı karo) ve K20V (%20 vermikülit katkılı karo) karo numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre yoğunluk grafiği.



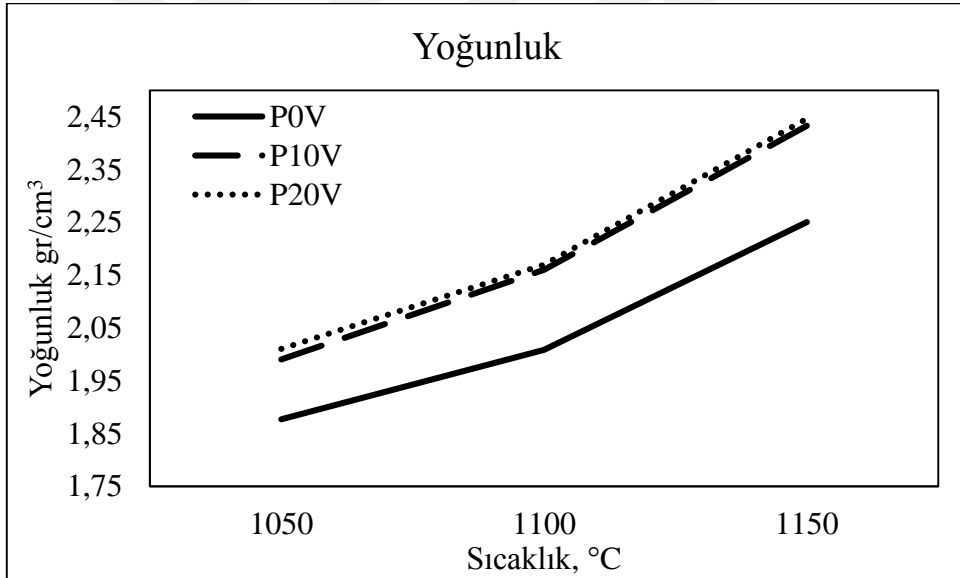
Şekil 6.12 K0V (katkısız karo), K10V (%10 vermikülit katkılı karo) ve K20V (%20 vermikülit katkılı karo) karo numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişirme sıcaklığına göre % porozite grafiği.

Şekil 6.13, 6.14 ve 6.15'te porselen numunesine ait sırasıyla su emme, yoğunluk ve porozite grafikleri verilmiştir. Porselen numunelerinde vermikülit miktarının ve pişirme sıcaklığının artması ile numunelerdeki su emme ve porozite oranları azalırken bulk yoğunluğu ise artmıştır. P0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş porselen numune) numunelerindeki ortalama su emme %15,25, porozite %28,62 ve yoğunluk $1,88 \text{ gr/cm}^3$ iken P0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş porselen numune) numunelerindeki ortalama su emme %4,53, porozite %10,18 ve yoğunluk $2,25 \text{ gr/cm}^3$ olarak ölçülmüştür.

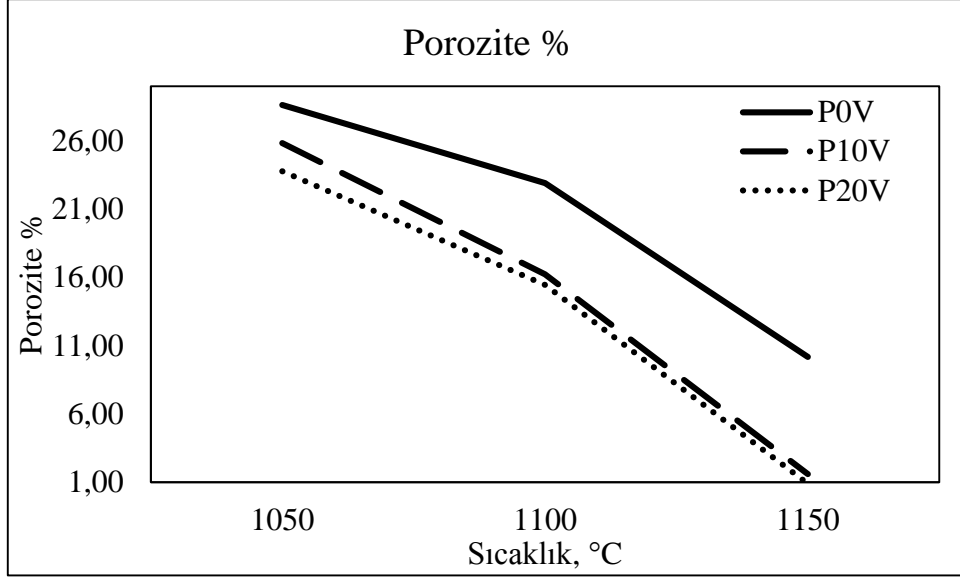
Benzer şekilde P20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş porselen numune) numunelerindeki ortalama su emme %11,83, porozite %23,77 ve yoğunluk $2,01 \text{ gr/cm}^3$ iken P20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş porselen numune) numunelerindeki ortalama su emme %0,45, porozite %0,90 ve yoğunluk $2,45 \text{ gr/cm}^3$ iken olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.13 P0V (katkısız porselen), P10V (%10 vermikülit katkılı porselen) ve P20V (%20 vermikülit katkılı porselen) porselen numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % su emme grafiği.



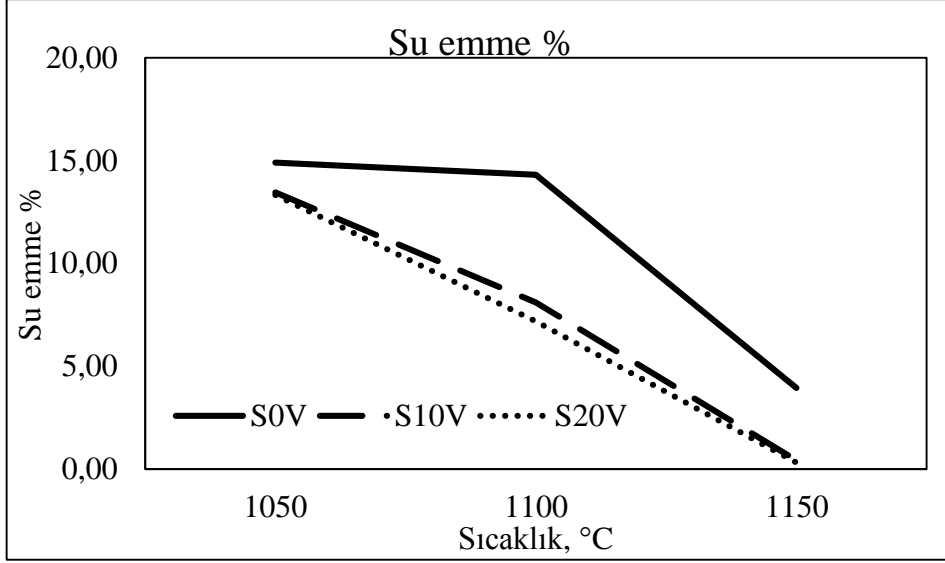
Şekil 6.14 P0V (katkısız porselen), P10V (%10 vermikülit katkılı porselen) ve P20V (%20 vermikülit katkılı porselen) porselen numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre yoğunluk grafiği.



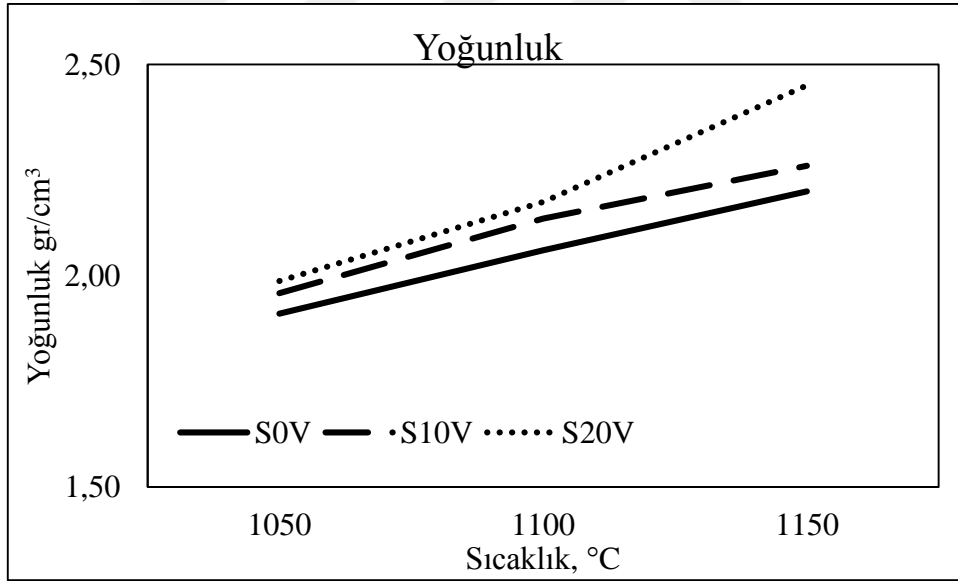
Şekil 6.15 P0V (katkısız porselen), P10V (%10 vermikülit katkılı porselen) ve P20V (%20 vermikülit katkılı porselen) porselen numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % porozite grafiği.

Şekil 6.16, 6.17 ve 6.18’te sağlık gereçleri numunesine ait sırasıyla su emme, yoğunluk ve porozite grafikleri verilmiştir. Sağlık gereçleri (vitrifiye) numunelerinde vermikülit miktarının ve pişirme sıcaklığının artması ile numunelerdeki su emme ve porozite oranları azalırken bulk yoğunluğu ise artmıştır. S0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş vitrifiye numune) numunelerindeki ortalama su emme %14,91, porozite %30,70 ve yoğunluk 1,91 gr/cm³ iken S0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş vitrifiye numune) numunelerindeki ortalama su emme %3,94, porozite %8,90 ve yoğunluk 2,20 gr/cm³ olarak ölçülmüştür.

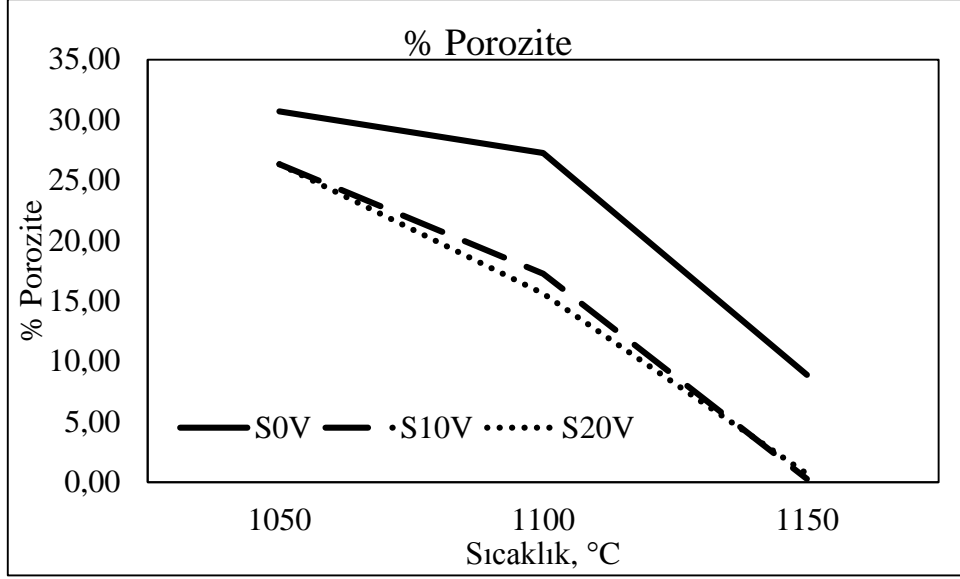
Benzer şekilde S20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş vitrifiye numune) numunelerindeki ortalama su emme %13,33, porozite %26,33 ve yoğunluk 1,99 gr/cm³ iken S20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş vitrifiye numune) numunelerindeki ortalama su emme %0,31, porozite %0,69 ve yoğunluk 2,45 gr/cm³ iken olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.16 S0V (katkısız sağlık gereçleri), S10V (%10 vermikülit katkıli sağlık gereçleri) ve S20V (%20 vermikülit katkıli sağlık gereçleri) sağlık gereçleri(vitrifiye) numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısi için pişme sıcaklığına göre % su emme grafiği.



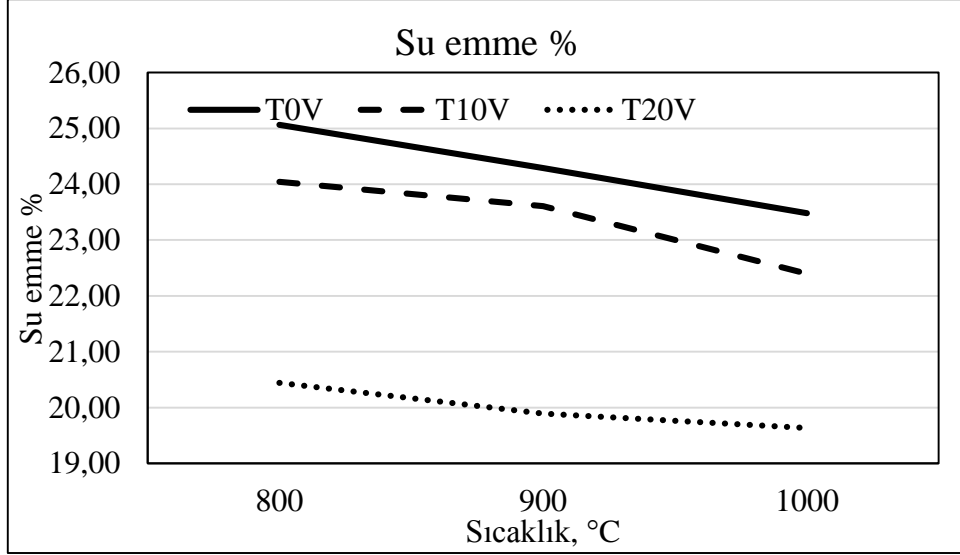
Şekil 6.17 S0V (katkısız sağlık gereçleri), S10V (%10 vermikülit katkıli sağlık gereçleri) ve S20V (%20 vermikülit katkıli sağlık gereçleri) sağlık gereçleri(vitrifiye) numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısi için pişme sıcaklığına göre yoğunluk grafiği.



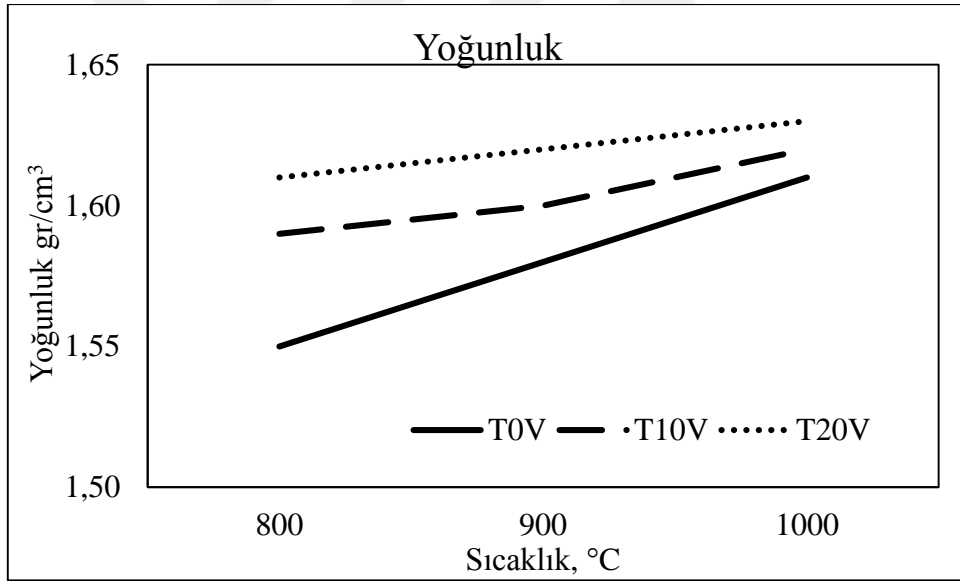
Şekil 6.18 S0V (katkısız sağlık gereçleri), S10V (%10 vermikülit katkıli sağlık gereçleri) ve S20V (%20 vermikülit katkıli sağlık gereçleri) sağlık gereçleri(vitrifiye) numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısi için pişme sıcaklığına göre % porozite grafiği.

Şekil 6.19, 6.20 ve 6.21’de tuğla numunesine ait sırasıyla su emme, yoğunluk ve porozite grafikleri verilmiştir. Tuğla numunelerinde vermikülit miktarının artması su emme ve porozite değerlerini düşürürken, bulk yoğunluk değerlerini de artırmıştır. T0V800 (katkısız 800 °C de pişmiş tuğla numune) numunelerindeki ortalama su emme %25,06, porozite %39,87 ve yoğunluk 1,55 gr/cm³ iken T0V1000 (katkısız 1000 °C de pişmiş tuğla numune) numunelerindeki ortalama su emme %23,48, porozite %37,59 ve yoğunluk 1,61 gr/cm³ olarak ölçülmüştür.

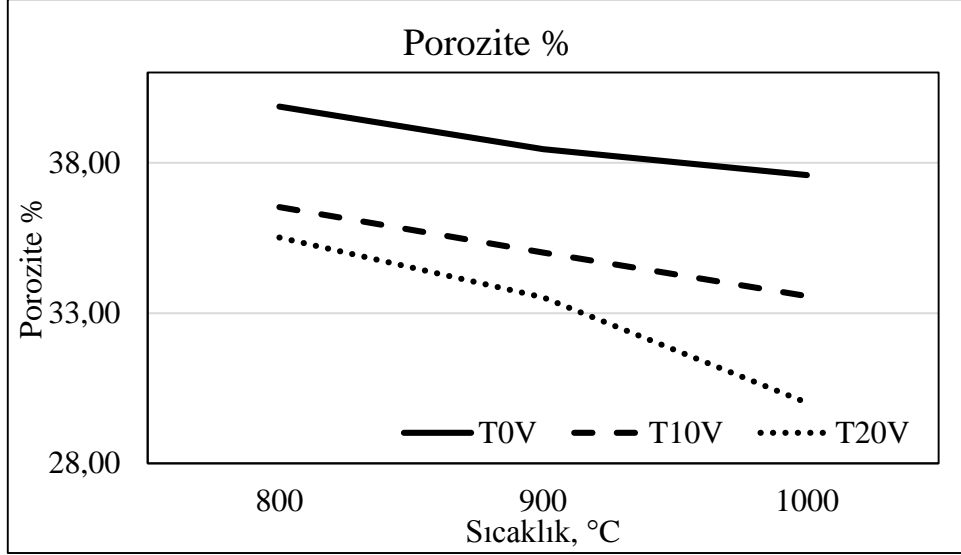
Benzer şekilde T20V800 (%20 vermikülit katkıli 800 °C de pişmiş tuğla numune) numunelerindeki ortalama su emme %20,44, porozite %35,52 ve yoğunluk 1,61 gr/cm³ iken T20V1000 (%20 vermikülit katkıli 1000 °C de pişmiş tuğla numune) numunelerindeki ortalama su emme %19,63, porozite %30,02 ve yoğunluk 1,63 gr/cm³ iken olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.19 T0V (katkısız tuğla), T10V (%10 vermikülit katkıli tuğla) ve T20V (%20 vermikülit katkıli tuğla) tuğla numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % su emme grafiği.



Şekil 6.20 T0V (katkısız tuğla), T10V (%10 vermikülit katkıli tuğla) ve T20V (%20 vermikülit katkıli tuğla) tuğla numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre yoğunluk grafiği.



Şekil 6.21 T0V (katkısız tuğla), T10V (%10 vermikülit katkılı tuğla) ve T20V (%20 vermikülit katkılı tuğla) tuğla numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre % porozite grafiği.

6.3 Renk Analizi

Numunelerin renk analizleri görünür ışık altında çıplak gözle değerlendirilmiştir. Artan katkı oranları ve pişirme sıcaklıkları göz önünde bulundurularak renklerde meydana gelen değişimler artan/azalan koyulaşma ve renk farklılıkları olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.22 Pişmiş karo numunelerde renkler.

Şekil 6.22, 6.23, 6.24 ve 6.25'te sırasıyla karo, porselen, sağlık gereçleri ve tuğla numunelerine ait pişme sonrası renk değişimlerini gösteren makro fotoğraflar verilmiştir. Genel olarak pişme sıcaklığının ve vermikülit oranının artması ile numunelerde renk kırmızı- kahverengi yoğunlaşmasına gitmiştir. Buda vermikülit içerisindeki demir oksitten kaynaklanmaktadır. Tuğlada ise, renk değişimi daha azdır. Bunun nedeni ise tuğlanın kendi bileşiminde de demir oksit vardır.



Şekil 6.23 Pişmiş porselen numunelerde renkler.



Şekil 6.24 Pişmiş vitrifiye numunelerde renkler.



Şekil 6.25 Pişmiş tuğla numunelerde renkler.

Şekil 6.26'da en yüksek pişme sıcaklığındaki tüm numuneler katkı miktarına göre karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Karoda koyu kiremit rengine dönüşüm, porselende koyu gri ve sağlık gereçlerinde koyu yeşile doğru renk dönüşümleri çıplak gözle görülmektedir. Tuğla numunelerinde ise katkının çok bariz bir renk dönüşümü gerçekleştirmediği açıktır. Bu durum tuğla reçetesinde bulunan demir oksit ihtivası ile açıklanmıştır.



Şekil 6.26 1150 °C de pişmiş katkısız, %10 ve %20 vermikülit katkılı karo, porselen vitrikiye ve tuğla numunelerinde renkler.

6.4 Mekanik Testler

Çizelge 6.5, 6.6, 6.7 ve 6.8'de sırasıyla karo, porselen, sağlık gereçleri ve tuğla numunelerine ait mekanik test sonuçlarının değerleri verilmiştir. Sonuçlar ilerleyen bölümlerde detaylı olarak irdelenmiştir.

Çizelge 6.5 Karo numunesine ait kırılma mukavemeti ve sertlik değerleri.

NUMUNE	KIRILMA MUKAVEMETİ	SERTLİK
	Mpa	Hv
K0V1050	9,66	335,50
K0V1100	15,79	375,00
K0V1150	24,59	457,60
K10V1050	17,17	387,00
K10V1100	22,91	426,00
K10V1150	27,44	527,00
K20V1050	18,10	450,00
K20V1100	24,95	572,00
K20V1150	31,33	614,30

Çizelge 6.6 Porselen numunesine ait kırılma mukavemeti ve sertlik değerleri.

NUMUNE	KIRILMA MUKAVEMETİ	SERTLİK
	Mpa	Hv
P0V1050	17,52	65,00
P0V1100	23,45	143,00
P0V1150	24,70	490,00
P10V1050	25,45	84,00
P10V1100	29,15	175,00
P10V1150	36,92	569,00
P20V1050	30,26	111,00
P20V1100	34,52	211,00
P20V1150	40,54	629,00

6.4.1 Üç nokta eğme mukavemet testi sonuçları

Numunelerin mukavemet testleri Cumhuriyet Üniversitesi, Müh. Fak. Metalurji ve Malz. Mühendisliği Seramik Laboratuvarında bulunan Mekanik Test cihazında yapılmıştır (Şekil 5.15). Pişmiş olan numunelerin mukavemeti TS EN ISO 10545-4 standardına uygun olarak üç noktalı eğme testi ile bulunmuştur. Makineye yerleştirilen numunelere artan yükü kırılincaya kadar basınç uygulanmış ve eşitlik 5.5'te ki formül kullanılarak pişmiş mukavemeti belirlenmiştir.

Çizelge 6.7 Sağlık gereçleri numunesine ait kırılma mukavemeti ve sertlik değerleri.

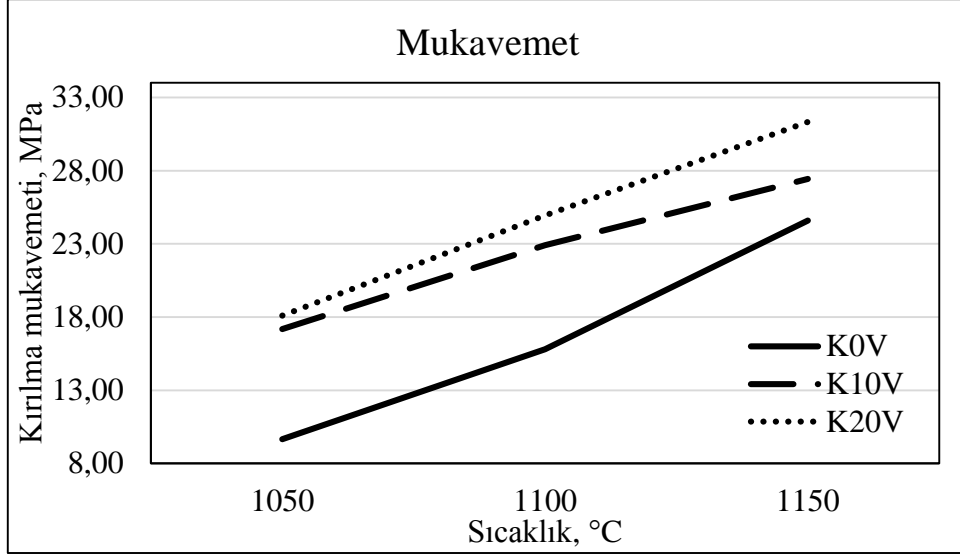
NUMUNE	KIRILMA MUKAVEMETİ	SERTLİK
	Mpa	Hv
SG0V1050	4,79	213,00
SG0V1100	9,35	250,00
SG0V1150	24,70	420,00
SG10V1050	13,15	257,00
SG10V1100	29,51	285,00
SG10V1150	36,58	445,00
SG20V1050	14,98	269,00
SG20V1100	35,56	325,00
SG20V1150	46,20	460,00

Çizelge 6.8 Tuğla numunesine ait kırılma mukavemeti değerleri.

NUMUNE	KIRILMA MUKAVEMETİ
	Mpa
T0V800	9,19
T0V900	10,52
T0V1000	14,15
T10V800	9,24
T10V900	11,02
T10V1000	14,83
T20V800	9,51
T20V900	11,25
T20V1000	15,96

Şekil 6.27'deki grafiğe bakıldığında, karo numunelerinde vermikülit miktarının ve pişirme sıcaklığının artması ile numunelerdeki kırılma mukavemeti artmıştır. K0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş karo numune) numunelerindeki ortalama kırılma mukavemeti 9,66 MPa iken K0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş karo numune) numunelerindeki ortalama kırılma mukavemeti 24,59 MPa olarak ölçülmüştür.

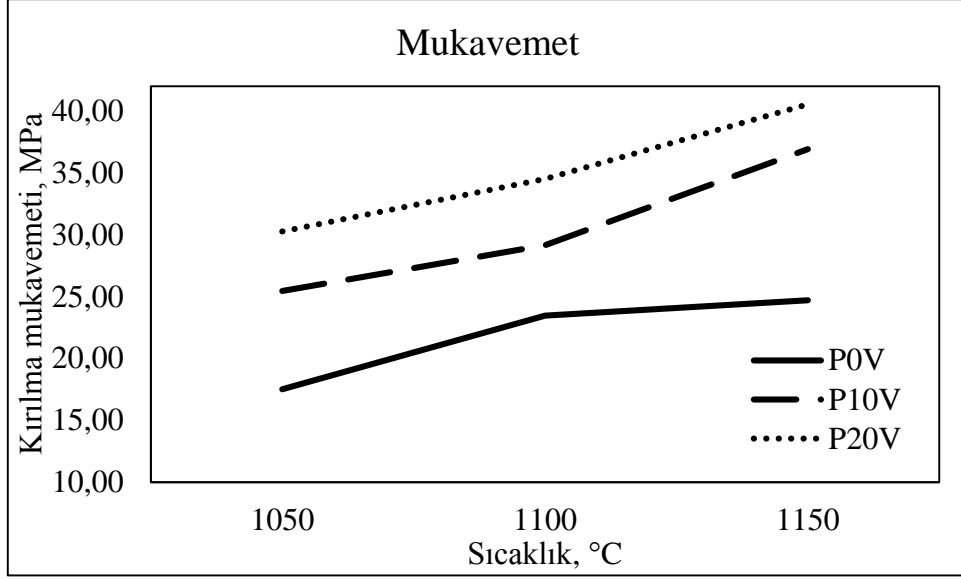
Benzer şekilde K20V1050 (%20 vermikülit katkı 1050 °C de pişmiş karo numune) numunelerindeki ortalama kırılma mukavemeti 18,10 MPa iken K20V1150 (%20 vermikülit katkı 1150 °C de pişmiş karo numune) numunelerindeki ortalama kırılma mukavemeti 31,33 MPa olarak ölçülmüştür.



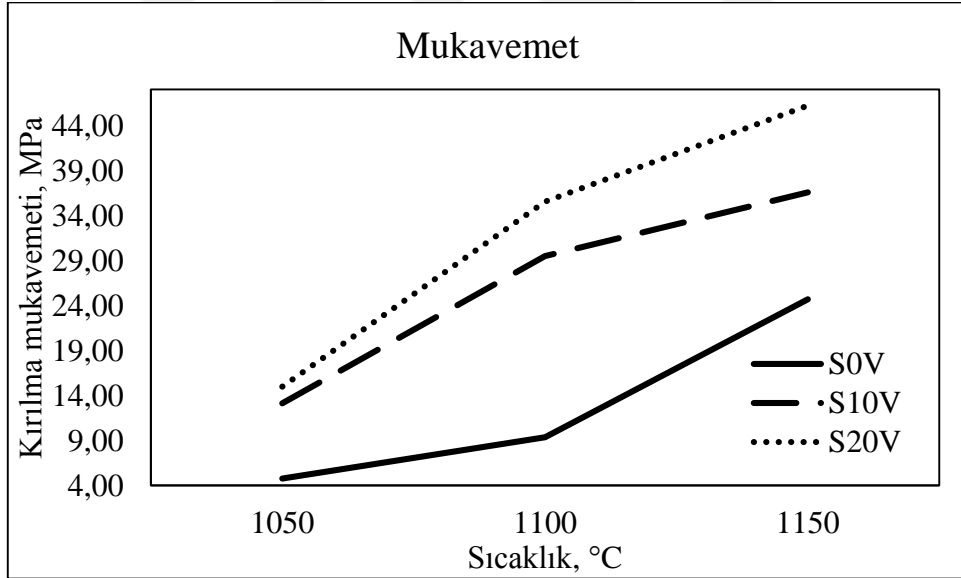
Şekil 6.27 K0V (katkısız karo), K10V (%10 vermikülit katkılı karo) ve K20V (%20 vermikülit katkılı karo) karo numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişirme sıcaklığına göre kırılma mukavemeti grafiği.

Şekil 6.28’de porselen numunelerinde vermikülit miktarının ve pişirme sıcaklığının artması ile numunelerdeki kırılma mukavemeti artmıştır. P0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş porselen numune) numunelerindeki ortalama kırılma mukavemeti 17,52 MPa iken P0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş porselen numunesi) numunelerindeki ortalama kırılma mukavemeti 24,70 MPa olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde P20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş porselen numune) numunelerindeki ortalama kırılma mukavemeti 30,26 MPa iken P20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş porselen numune) numunelerindeki ortalama kırılma mukavemeti 40,54 MPa olarak ölçülmüştür.

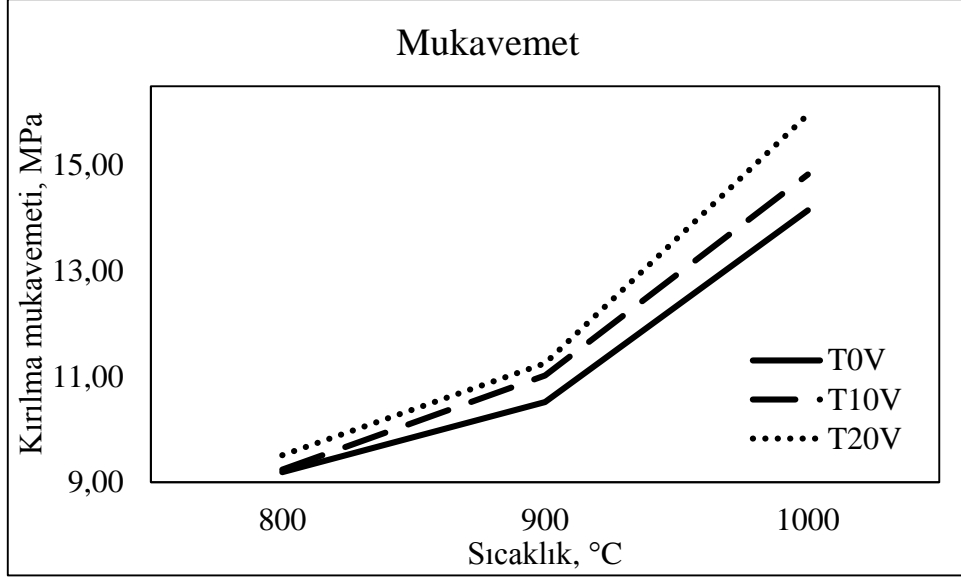
Şekil 6.29’a bakıldığında sağlık gereçleri (Vitrifiye) numunelerinde vermikülit miktarının ve pişirme sıcaklığının artması ile numunelerdeki kırılma mukavemeti artmıştır. S0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş vitrifiye numune) numunelerindeki ortalama kırılma mukavemeti 4,79 MPa iken S0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş vitrifiye numunesi) numunelerindeki ortalama kırılma mukavemeti 24,70 MPa olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde S20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş vitrifiye numune) numunelerindeki ortalama kırılma mukavemeti 14,98 MPa iken S20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş vitrifiye numune) numunelerindeki ortalama kırılma mukavemeti 46,20 MPa olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.28 P0V (katkısız porselen), P10V (%10 vermikülit katkılı porselen) ve P20V (%20 vermikülit katkılı porselen) porselen numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre kırılma mukavemeti grafiği.



Şekil 6.29 S0V (katkısız sağlık gereçleri), S10V (%10 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) ve S20V (%20 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) sağlık gereçleri(vitrifiye) numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre kırılma mukavemeti grafiği.



Şekil 6.30 T0V (katkısız tuğla), T10V (%10 vermikülit katkıli tuğla) ve T20V (%20 vermikülit katkıli tuğla) tuğla numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre kırılma mukavemeti grafiği.

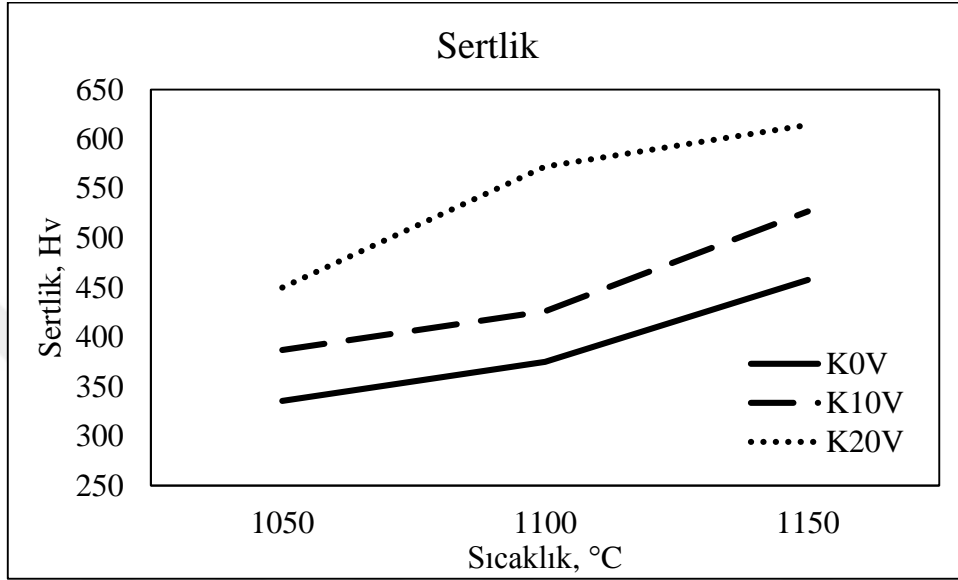
Şekil 6.30’da tuğla numunelerinde vermikülit miktarının ve pişirme sıcaklığının artması ile numunelerdeki kırılma mukavemeti artmıştır. T0V800 (katkısız 800 °C de pişmiş tuğla numune) numunelerindeki ortalama kırılma mukavemeti 9,19 MPa iken T0V1000 (katkısız 1000 °C de pişmiş tuğla numunesi) numunelerindeki ortalama kırılma mukavemeti 14,15 MPa olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde T20V800 (%20 vermikülit katkıli 800 °C de pişmiş tuğla numune) numunelerindeki ortalama kırılma mukavemeti 9,51 MPa iken T20V1000 (%20 vermikülit katkıli 1000 °C de pişmiş tuğla numune) numunelerindeki ortalama kırılma mukavemeti 15,96 MPa olarak ölçülmüştür.

6.4.2 Sertlik

Sertlik testleri sinterlenmiş zımparalanmış ve parlatılmış numunelere yapılmıştır. Parlatılan numuneler Alfred Amsler&Co marka vickers sertlik ölçme cihazında (Şekil 5.19) 1 kg ve 2 kg yük altında 136 derece tepe açısına sahip kare piramit şekilli elmas uç kullanılarak diyagonal alan izleri oluşturulmuştur. Sertlik değerleri hesaplanırken 5 er ölçüm alınarak sonuçlar ortalama olarak verilmiştir. Sonuçlar uygulanan yüke göre HV1 ve HV2 türünde hesaplanmıştır [94-98].

Şekil 6.31’de karo numunelerinde vermikülit miktarının ve pişirme sıcaklığının artması ile numunelerdeki sertlik artmıştır. K0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş karo numune) numunelerindeki ortalama sertlik 335,5 Hv iken K0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş

karo numune) numunelerindeki ortalama sertlik 457 Hv olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde K20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş karo numune) numunelerindeki ortalama sertlik 450 Hv iken K20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş karo numune) numunelerindeki ortalama sertlik 614,3 Hv olarak ölçülmüştür.

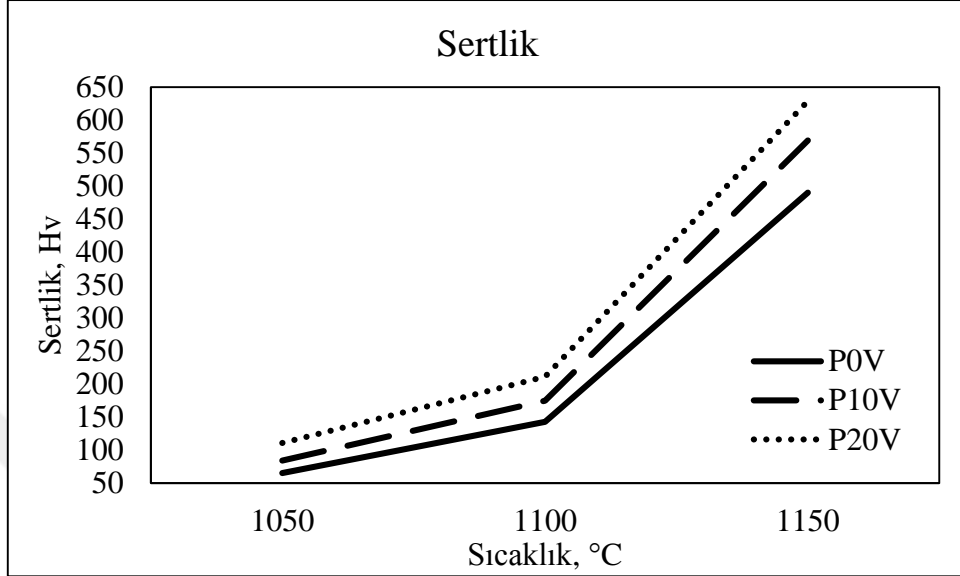


Şekil 6.31 K0V (katkısız karo), K10V (%10 vermikülit katkılı karo) ve K20V (%20 vermikülit katkılı karo) karo numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre sertlik grafiği.

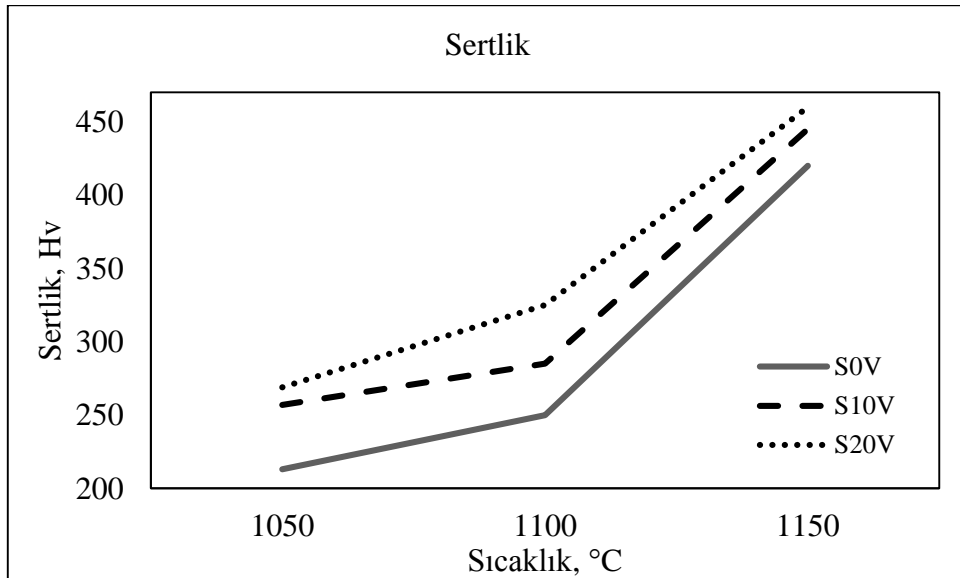
Şekil 6.32’de porselen numunelerinde vermikülit miktarının ve pişirme sıcaklığının artması ile numunelerdeki sertlik artmıştır. P0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş porselen numune) numunelerindeki ortalama sertlik 65 Hv iken P0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş porselen numunesi) numunelerindeki ortalama sertlik 490 Hv olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde P20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş porselen numune) numunelerindeki ortalama sertlik 111 Hv iken P20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş porselen numune) numunelerindeki ortalama sertlik 629 Hv olarak ölçülmüştür.

Şekil 6.33’te sağlık gereçleri (Vitrifiye) numunelerinde vermikülit miktarının ve pişirme sıcaklığının artması ile numunelerdeki sertlik artmıştır. S0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş vitrifiye numune) numunelerindeki ortalama sertlik 213 Hv iken S0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş vitrifiye numunesi) numunelerindeki ortalama sertlik 420 Hv olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde S20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş

vitrikiye numune) numunelerindeki ortalama sertlik 269 Hv iken S20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş vitrikiye numune) numunelerindeki ortalama sertlik 460 Hv olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.32 P0V (katkısız porselen), P10V (%10 vermikülit katkılı porselen) ve P20V (%20 vermikülit katkılı porselen) porselen numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre sertlik grafiği.



Şekil 6.33 S0V (katkısız sağlık gereçleri), S10V (%10 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) ve S20V (%20 vermikülit katkılı sağlık gereçleri) sağlık gereçleri(vitrikiye) numunelerine ait %0,10 ve 20 vermikülit katkısı için pişme sıcaklığına göre sertlik grafiği.

6.5. Donma Çözülme Testi

Bu test için belirlenen tuğla numuneler suya doymuş hale getirilip dondurucuya yerleştirilmiştir. Dondurucu sıcaklığı kontrol edilip -20°C 'ye düşünce ortalama 2 saat -20°C 'de bekletilmiştir. Daha sonra numunelere dondurucudan alınıp $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ sıcaklığındaki su içerisine, tamamı suyun altında kalacak şekilde yerleştirilip en az 2 saat burada bekletilip buzlarının çözülme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonra numuneler tekrardan dondurucuya yerleştirilip -20°C 'ye getirilip soğutulmuştur.

Çizelge 6.9 Tuğla numuneler donma testi sonuçları.

Çevrim sayısı	800°C			900°C			1000°C		
	0	10	20	0	10	20	0	10	20
1	√	√	√	√	√	√	√	√	√
2	√	√	√	√	√	√	√	√	√
3	√	√	√	√	√	√	√	√	√
4	√	√	√	√	√	√	√	√	√
5	√	√	√	√	√	√	√	√	√
6	√	√	1	√	√	√	√	√	√
7	√	√	1	√	√	√	√	√	√
8	√	√	1	√	√	√	√	√	√
9	√	√	1	√	√	√	√	√	√
10	√	√	2	√	√	0	√	√	√
11	√	√	2	√	√	0	√	√	√
12	√	√	2	√	√	0	√	√	√
13	1	√	3	√	√	0	√	√	√
14	1	√	3	√	√	0	√	√	√
15	1	√	3	√	√	1	√	√	√
16	5	√	4	√	√	1	√	√	√
17	5	√	4	√	√	1	√	√	√
18	5	√	4	√	√	1	√	√	√
19	5	√	4	√	√	1	√	√	√
20	5	√	4	√	√	1	√	√	√
21	6	√	6	√	√	3	√	√	√
22	6	√	6	√	√	3	√	√	√
23	6	√	6	√	√	3	√	√	√
24	6	√	6	√	√	3	√	√	√
25	6	√	6	√	√	3	√	√	√
26	6	√	6	√	√	3	√	√	√
27	6	√	6	√	√	3	√	√	√
28	6	√	6	√	√	3	√	√	√
29	6	√	6	√	√	3	√	√	√
30	6	√	6	√	√	3	√	√	√

√ : sağlam numune 1 : % 20 yüzey kaybı 4 : % 20 hacimsel kayıp
0: küçük kopmalar 2: % 80 yüzey kaybı 5: Çatlak oluşumu
3 : % 100 yüzey kaybı 6: Deformasyon ve parçalanma

Bu yöntemle donma ve çözülme işlemi 30 defa tekrarlanıp her defasında tuğla numunelerinde meydana gelmiş olan gözle görülür değişimler kaydedilmiştir. Çizelge

6.9'da elde edilen sonuçlar verilmiştir. İlk 5 çevrime kadar 0,10 ve 20 katkılı ve 800, 900, 1000 °C deki pişirilmiş numunelerde herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. 5. çevrimden sonra %20 katkılı ve 800 °C'de sinterlenen numunelerin yüzeyinden tırnak büyüklüğünde parçaların koptuğu tespit edilmiştir. %0 ve %10 katkılı numunelerde ise herhangi bir deformasyona rastlanmamıştır.

9. çevrimden sonra %20 katkılı ve 800 °C'de sinterlenmiş numunelerin yüzeyleri yaklaşık olarak %80 civarında deformasyona uğramıştır. %20 katkılı ve 900 °C'de sinterlenen numunelerde tırnak büyüklüğünde parçaların koptuğu tespit edilmiştir. %0 ve %10 katkılı numunelerde ise herhangi bir deformasyona rastlanılmamıştır. 12. çevrimden sonra %20 katkılı ve 800 °C'de sinterlenmiş numunelerin yüzeyi tamamen aşınmış ve deformasyona uğramıştır. %0 katkılı ve 800 °C'de sinterlenmiş numunelerin yüzeylerinden tırnak büyüklüğünde parçaların koptuğu gözlemlenmiştir. %10 katkılı numunelerde ise herhangi bir deformasyona rastlanılmamıştır.

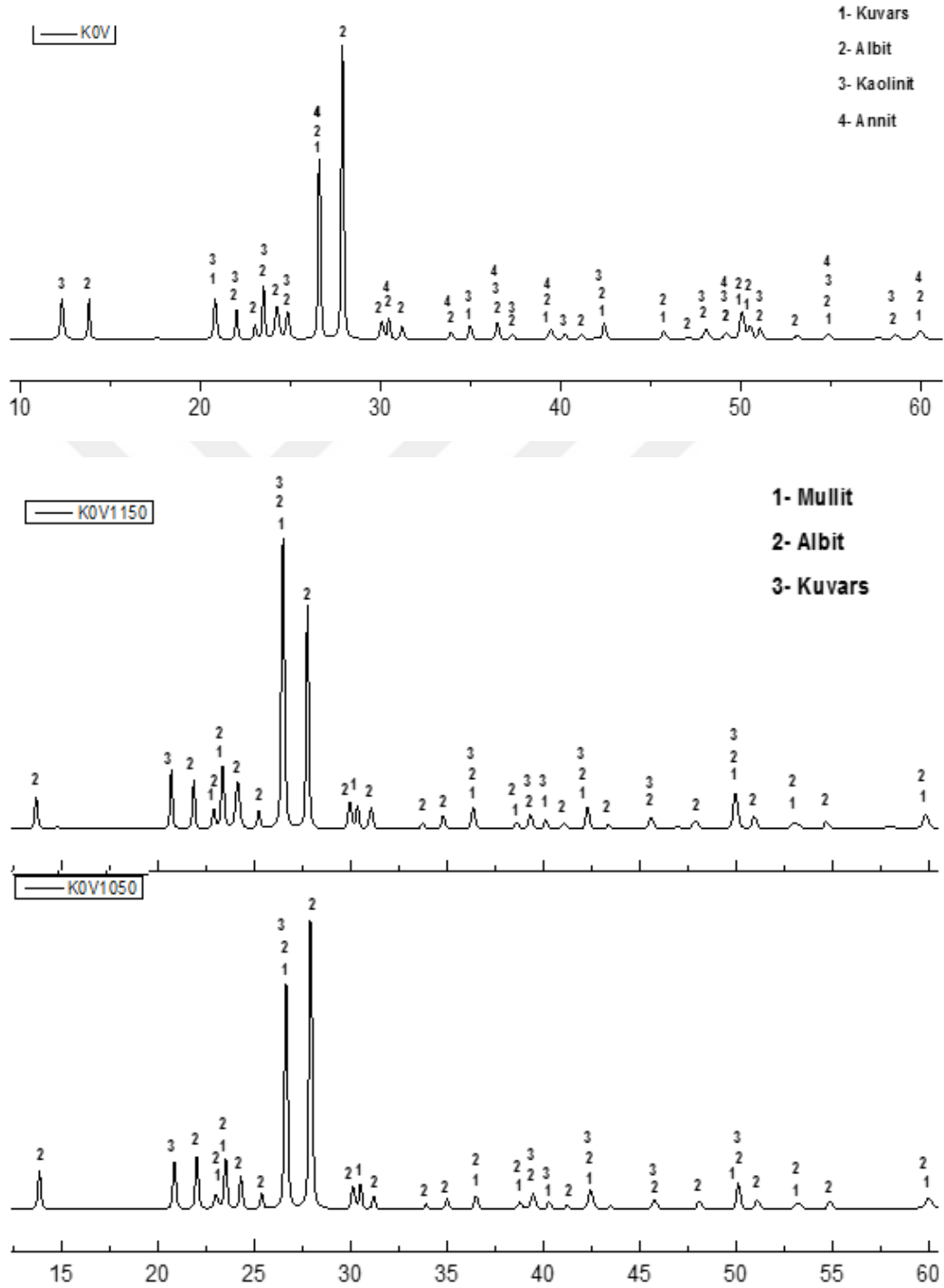
15. çevrimden sonra %0 katkılı ve 800 °C'de sinterlenmiş numunelerde çatlakların oluştuğu tespit edilmiştir. %20 katkılı ve 800 °C'de sinterlenmiş numunelerin yüzeyleri tamamen deforme olmuştur. %20 katkılı ve 900 °C'de sinterlenmiş numunelerin yüzeylerinden tırnak büyüklüğünde parçaların koptuğu gözlemlenmiştir. %0 katkılı ve 800 °C'de sinterlenmiş numunelerde çatlak ilerlemeleri artmış ve numuneler tamamen deformasyona uğrayarak dağılmıştır. %10 katkılı numunelerde ise herhangi bir deformasyon gözlemlenmemiştir. 20. çevrimden sonra %20 katkılı 1000°C'de sinterlenen numuneler ile %0 katkılı 900 ve 1000 °C'de sinterlenmiş numunelerde herhangi bir deformasyon gözlemlenmemiştir.

6.6 X Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi

Sinterlenmiş numuneler, ham vermikülit, kalsine vermikülit ve vermikülit katkısı olmayan porselen, karo, sağlık gereçleri (vitrifiye), tuğlaya ait başlangıç tozlarından hazırlanan reçetelere Şekil 5.17'deki Panalytical X'Pert Powder XRD Analiz Cihazı kullanılarak 4° ile 70° 2-teta aralığında x-ışınları analizi yapılmıştır. XRD paternlerinin faz analizlerinin tespiti Panalytical X'Pert High Score programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

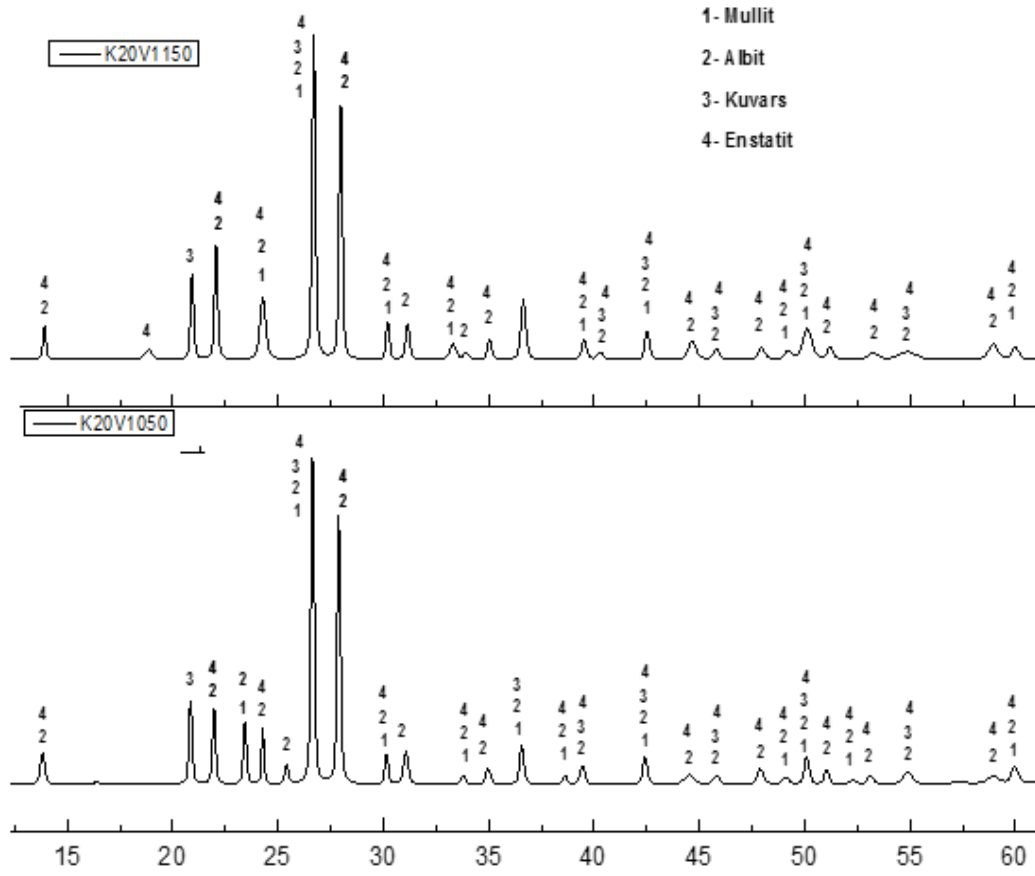
Şekil 6.34'te K0, K0-1050 ve K0-1150 numunelere ait XRD paternleri verilmiştir. K0 kodlu katkısız karo hammaddeye ait grafikte (96-900-9667) Kuvars, (96-900-1632) Albit,

(96-101-1046) Kaolinit ve (96-900-2314) Annit fazları tespit edilmiştir. Tespit edilen fazların oksit bileşenleri ile XRF sonuçları karşılaştırıldığında, numune reçetesinde kullanılan kil, kaolen, feldspat ve kuvars hammaddelerini karşılamaktadır.



Şekil 6.34 Katkısız K0 (katkısız karo hammadde), K0-1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş karo) ve K0-1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş karo) numunelerine ait XRD diyagramı.

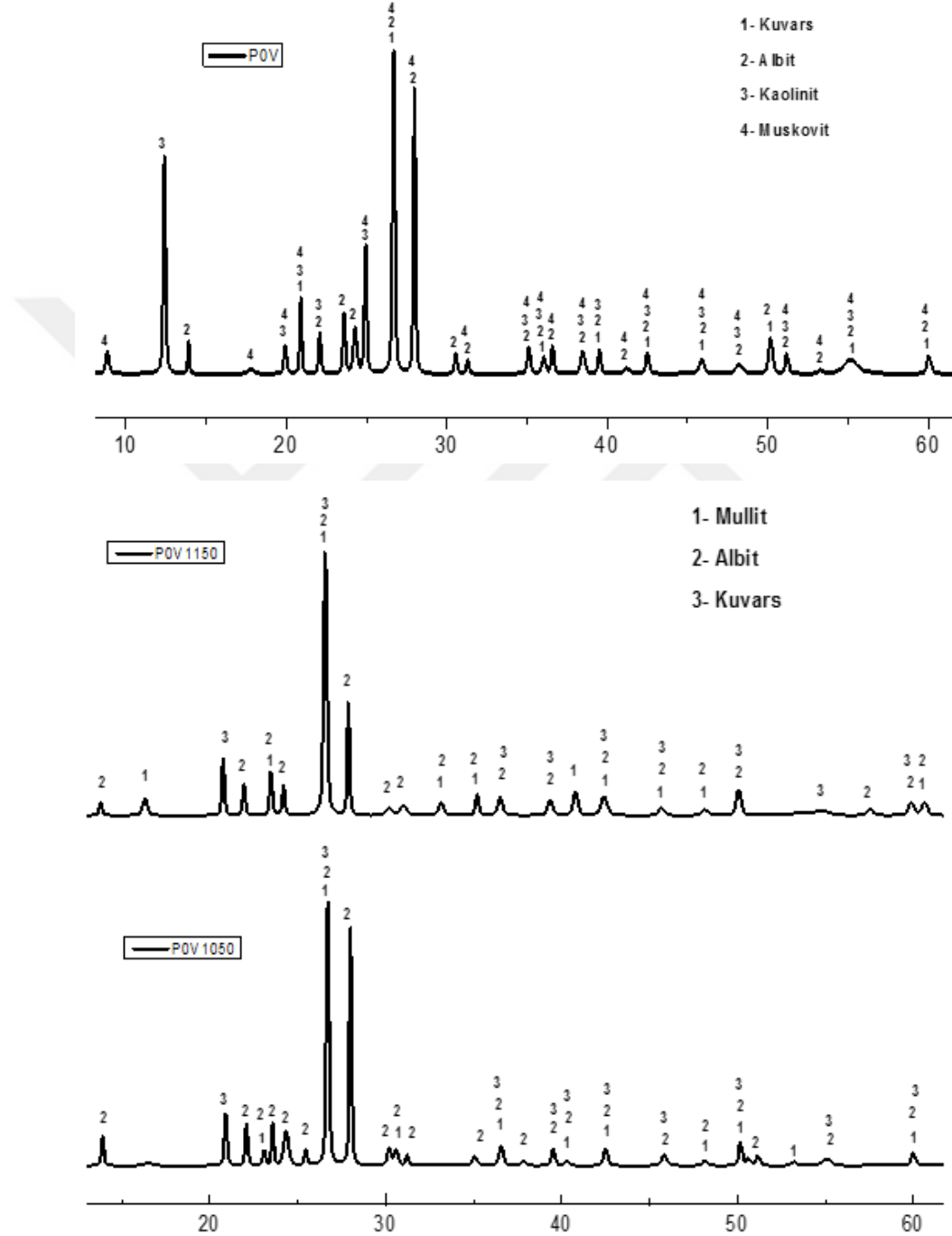
K0-1050 ve K0-1150 numunelerine ait XRD paternlerine bakıldığında (96-900-1622) Mullit, (96-900-1632) Albit ve (96-900-9667) Kuvars fazlarının pikleri görülmektedir. K0-1050 kodlu numunede birincil mullit kristalleri oluşmaya başlamıştır. K0-1150 kodlu numuneye bakıldığında mullit piklerinin şiddetlerinin ve görünür piklerinin artması ile birlikte mullit kristallerinin arttığı tespit edilmiştir. Albit piklerinin şiddetlerinin azalması 1150°C sıcaklıkta albitin sıvı faza geçmeye başladığı numunelerdeki camsı fazın artması ile bağlantılıdır [101].



Şekil 6.35 K20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş karo) ve K20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °Cde pişmiş karo) numunelerine ait XRD diyagramı.

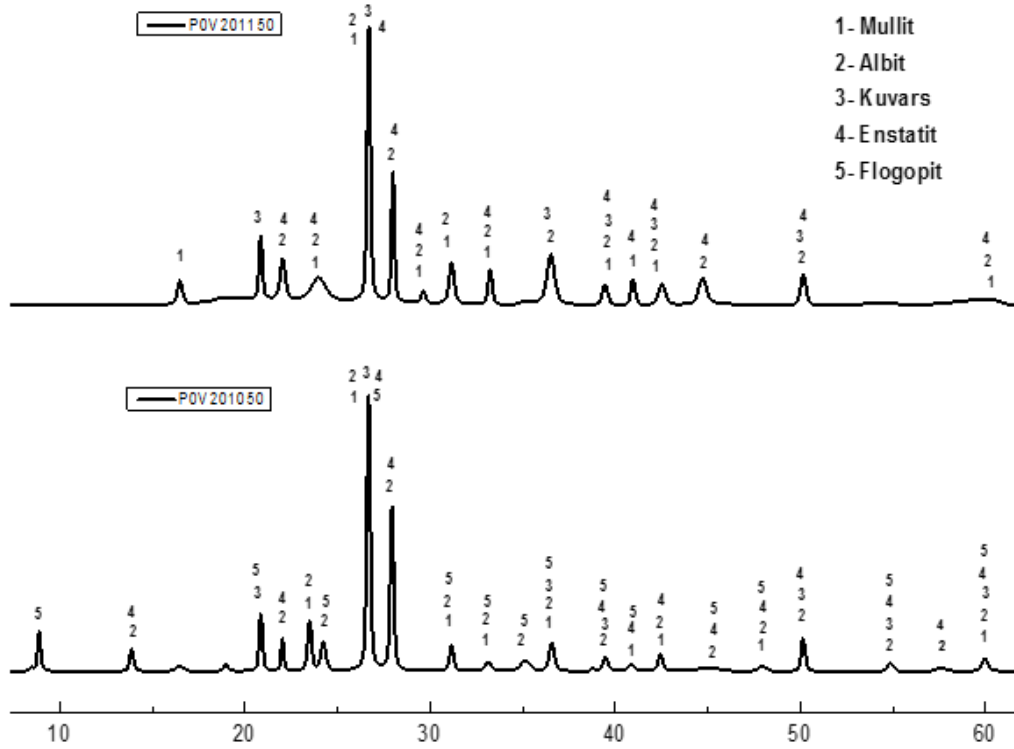
Şekil 6.35'te vermikülit katkılı numunelere ait XRD paternleri verilmiştir. Her iki numunede de (96-900-1622) Mullit, (96-900-1632) Albit, (96-900-9667) Kuvars ve (96-901-0898) Enstatit fazları tespit edilmiştir. K20V1050 ve K20V1150 numuneleri karşılaştırıldığında her iki numunede aynı fazlar görülmekte olup sıcaklığın 1150 °C ye çıkmasıyla birlikte mullit ve enstatite pik şiddetleri artmıştır. Yine K20V1150 kodlu numunede albit piklerinde düşüş görülmekte olup bu durum albitin sıvı faz

oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Enstatit piklerinin varlığı vermikülit minerali katkısından kaynaklanmaktadır. 1000 °C üzerindeki sıcaklıklarda vermikülit mineralinde enstatit fazının oluşumu bilinmektedir [102].



Şekil 6.36 Katkısız P0 (katkısız porselen hammadde), P0-1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş porselen) ve P0-1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş porselen) numunelerine ait XRD diyagramı.

Şekil 6.36'da P0V, P0V1050 ve P0V1150 kodlu numunelere ait XRD paternleri verilmiştir. P0 kodlu katkısız porselen hammaddeye ait grafikte (96-900-9667) Kuvars, (96-900-1632) Albit, (96-101-1046) Kaolinit ve (96-900-5014) Muskovit fazları tespit edilmiştir. Tespit edilen fazların oksit bileşimleri ile XRF sonuçları karşılaştırıldığında ticari hammadde olan porselen reçetesini karşılamaktadır. P0V1050 ve P0V1150 numunelerine ait XRD paternlerine bakıldığında (96-900-1622) Mullit, (96-900-1632) Albit ve (96-900-9667) Kuvars fazlarının pikleri görülmektedir. P0V1050 kodlu numunede birincil mullit kristalleri oluşmaya başlamıştır. P0V1150 kodlu numuneye bakıldığında mullit piklerinin şiddetlerinin ve görünür piklerinin artması ile birlikte mullit kristallerinin arttığı tespit edilmiştir. Albit piklerinin şiddetlerinin azalması 1150°C sıcaklıkta albitin sıvı faza geçmeye başladığı numunelerdeki camsı fazın artması ile bağlantılıdır.



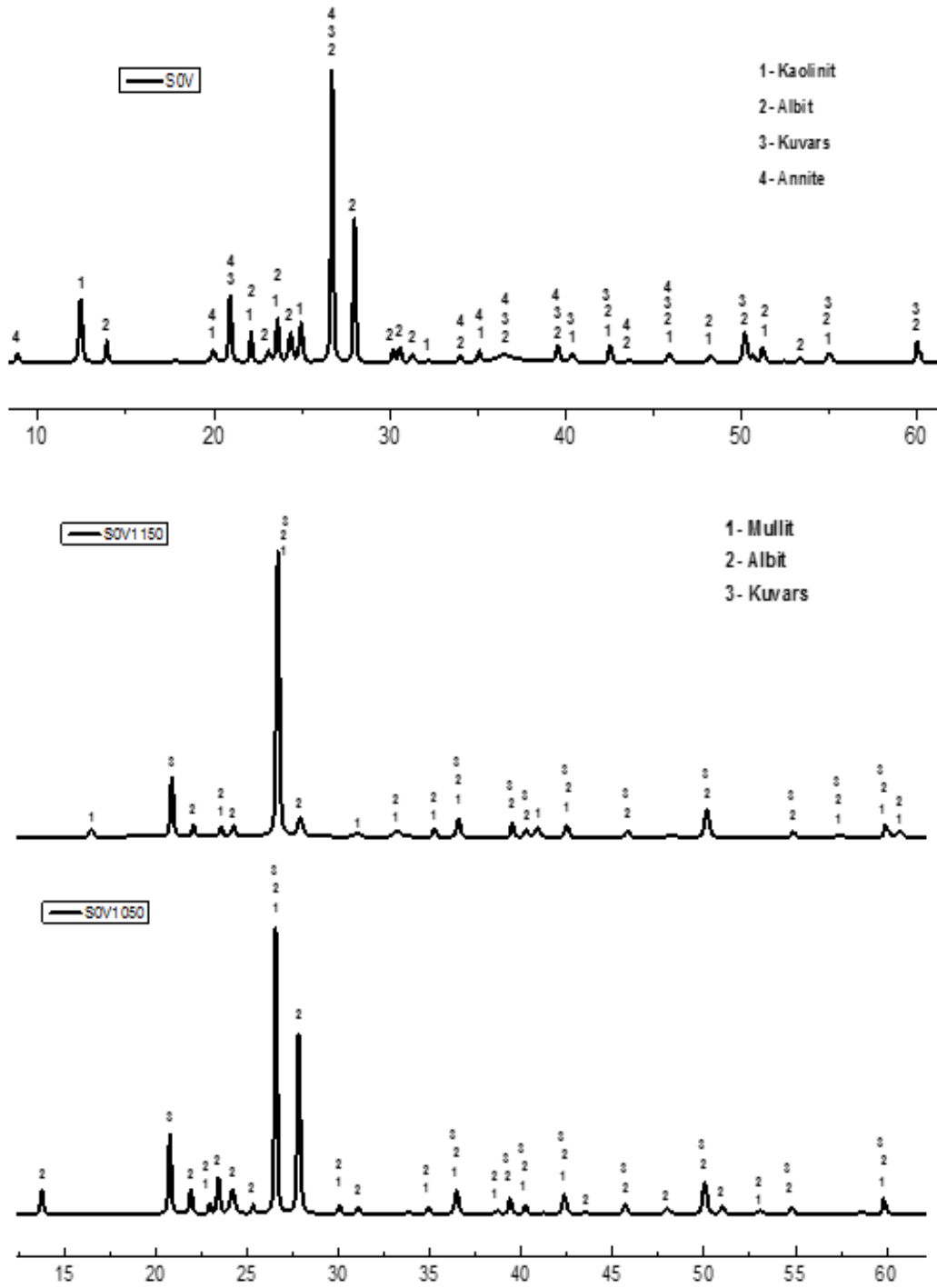
Şekil 6.37 %20 Vermikülit katkılı P20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş porselen) ve P20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş porselen) numunelerine ait XRD diyagramı.

Şekil 6.37'de P20V1050 ve P20V1150 numunelerine ait XRD paternleri verilmiştir. P20V1050 kodlu numunede (96-900-1622) Mullit, (96-900-1632) Albit, (96-900-9667)

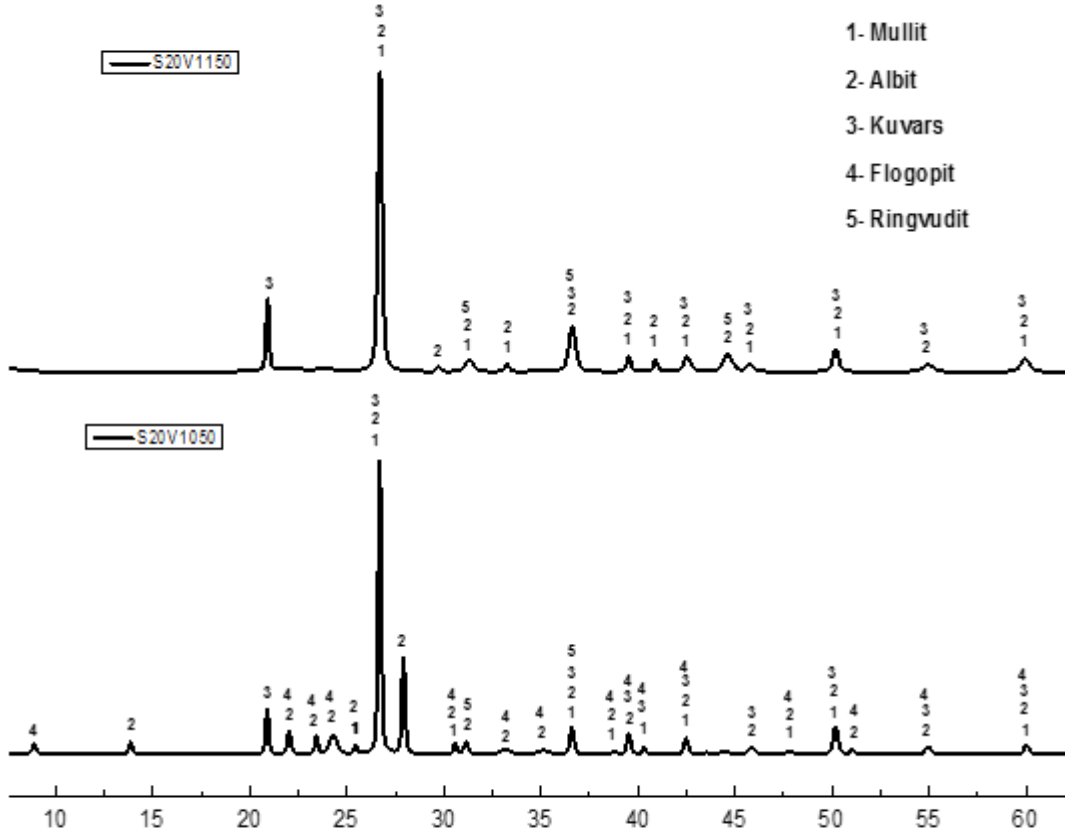
Kuars, (96-901-0898) Enstatit ve (96-900-0075) Flogopit fazları tespit edilmiştir. P20V1150 kodlu numunede de Flogopit fazı dışındaki diğer 4 faz tespit edilmiştir. Enstatit ve flogopit fazları vermikülit minerali katkısı nedeniyle yapıda faz oluşturmuştur. Sıcaklığın artmasıyla birlikte P20V1150 kodlu numunede mullit ve enstatit piklerinin görünür pik sayıları ve pik şiddetleri artmıştır. Yine aynı numunede sıcaklık artışından dolayı yapıdaki albit camsı faz oluşturduğu için pik şiddetlerinde düşüş görülmektedir.

Şekil 6.38’de S0, S0V1050 ve S0V1150 numunelere ait XRD paternleri verilmiştir. K0 kodlu katkısız karo hammaddeye ait grafikte (96-900-9667) Kuvars, (96-900-1632) Albit, (96-101-1046) Kaolinit ve (96-900-2314) Anit fazları tespit edilmiştir. Tespit edilen fazların oksit bileşenleri ile XRF sonuçları karşılaştırıldığında, numune reçetesinde kullanılan kil, kaolen, feldspat ve kuvars hammaddelerini karşılamaktadır. S0V1050 ve S0V1150 numunelerine ait XRD paternlerine bakıldığında (96-900-1622) Mullit, (96-900-1632) Albit ve (96-900-9667) Kuvars fazlarının pikleri görülmektedir. K0-1050 kodlu numunede birincil mullit kristalleri oluşmaya başlamıştır. K0-1150 kodlu numuneye bakıldığında mullit piklerinin şiddetlerinin ve görünür piklerinin artması ile birlikte mullit kristallerinin arttığı tespit edilmiştir. Albit piklerinin şiddetlerinin azalması 1150 °C sıcaklıkta albitin sıvı faza geçmeye başladığı numunelerdeki camsı fazın artması ile bağlantılıdır.

Şekil 6.39’da vermikülit katkılı numunelere ait XRD paternleri verilmiştir. S20V1050 kodlu numunede (96-900-1622) Mullit, (96-900-1632) Albit, (96-900-9667) Kuvars (96-901-0171) Flogopit ve (96-901-5248) Ringvudit fazları tespit edilmiştir. S20V1150 kodlu numunede Flogopit dışındaki diğer 4 faz görülmektedir. S20V1050 ve S20V1150 numuneleri karşılaştırıldığında her iki numunede aynı fazlar görülmekte olup sıcaklığın 1150°C’ye çıkmasıyla birlikte mullit ve ringvudit pik şiddetleri artmıştır. Yine S20V1150 kodlu numunede albit piklerinde düşüş görülmekte olup bu durum albitin sıvı faz oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Ringvudit piklerinin varlığı vermikülit minerali katkısından kaynaklanmaktadır. S kodlu numunelerin reçeteleri göz önüne alındığında feldspat miktarının fazlalığı nedeni ile camsı faz daha fazla görülmektedir. Yapıdaki ringvudit (Magnezyum silikat) fazının kristallenmesi durumu alkalilerin ve demir oksitin camsı yapı bünyesine geçtiğinden dolayı kaynaklandığı ve magnezyum silikat olarak kristallendiği düşünülmektedir.



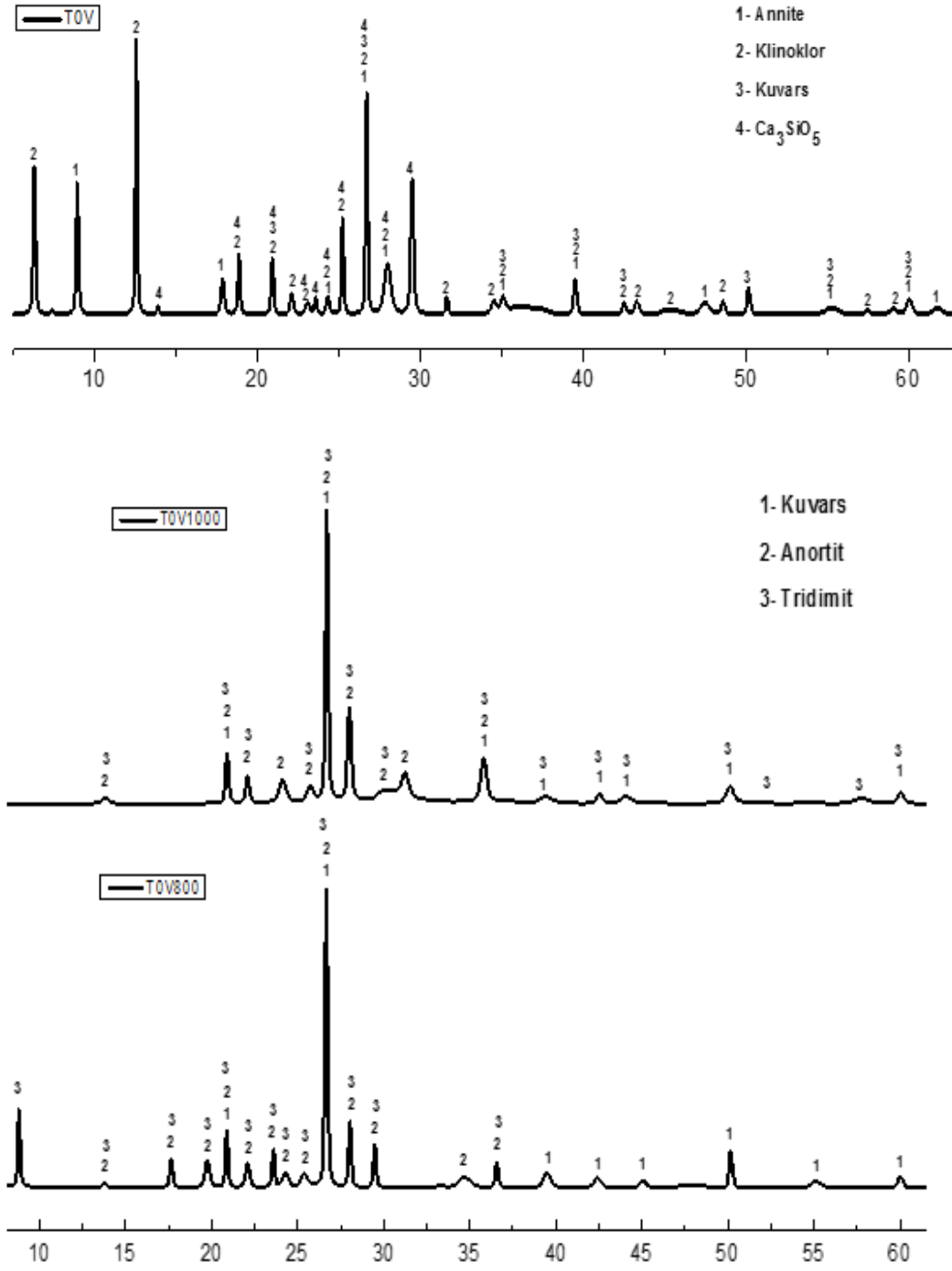
Şekil 6.38 Katkısız S0 (katkısız vitrifiye hammadde), S0-1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş vitrifiye) ve S0-1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş vitrifiye) numunelerine ait XRD diyagramı.



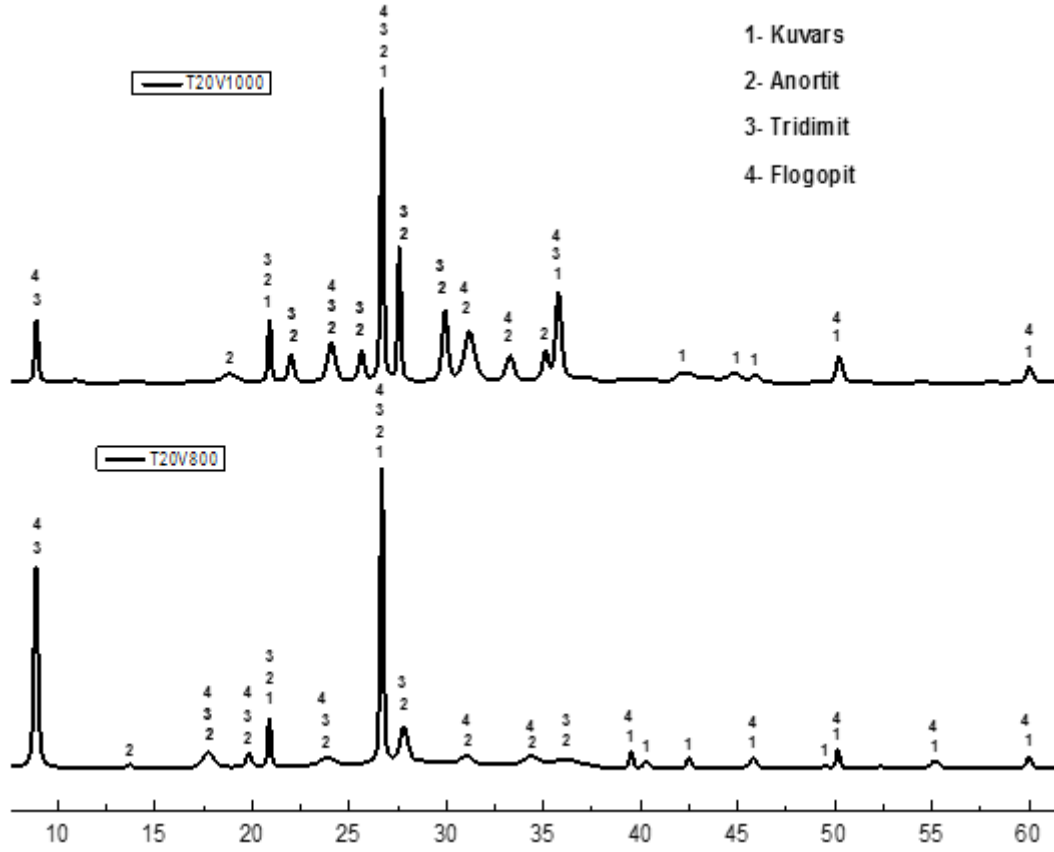
Şekil 6.39 S20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş vitrifiye) ve S20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş vitrifiye) numunelerine ait XRD diyagramı.

Şekil 6.40'ta T0V, T0V800 ve T0V1000 kodlu numunelere ait XRD paternleri verilmiştir. T0V kodlu katkısız tuğla hammaddesine ait paternde (96-900-2316) Annit, (96-901-0130) Klinoklor, (96-900-9667) Kuvars ve (96-900-8367) Ca_3SiO_5 bileşimleri tespit edilmiştir. Pişirim işleminden sonra katkısız T0V800 ve T0V1000 kodlu numunelerde (96-900-9667) Kuvars, (96-900-0363) Anortit ve (96-901-3394) Tridimit fazları tespit edilmiştir. Pişirim sıcaklığının artması ile birlikte anortit ve tridimit fazlarına ait görünür piklerin ve şiddetlerinin arttığı gözlemlenmiştir.

Şekil 6.41'de vermikülit katkılı numunelere ait XRD paternleri verilmiştir. Her iki numunede de Kuvars, Anortit, Tridimit ve Flogopit fazları tespit edilmiştir. T20V1000 kodlu numunenin pişirim sıcaklığının artması ile birlikte malzemede kristallenen anortit ve tridimit fazlarının pik şiddetlerinde artış gözlemlenmiştir.



Şekil 6.40 Katkısız T0 (katkısız tuğla hammadde), T0-800 (katkısız 800 °C de pişmiş tuğla) ve T0-1000 (katkısız 1000 °C de pişmiş tuğla) numunelerine ait XRD diyagramı.

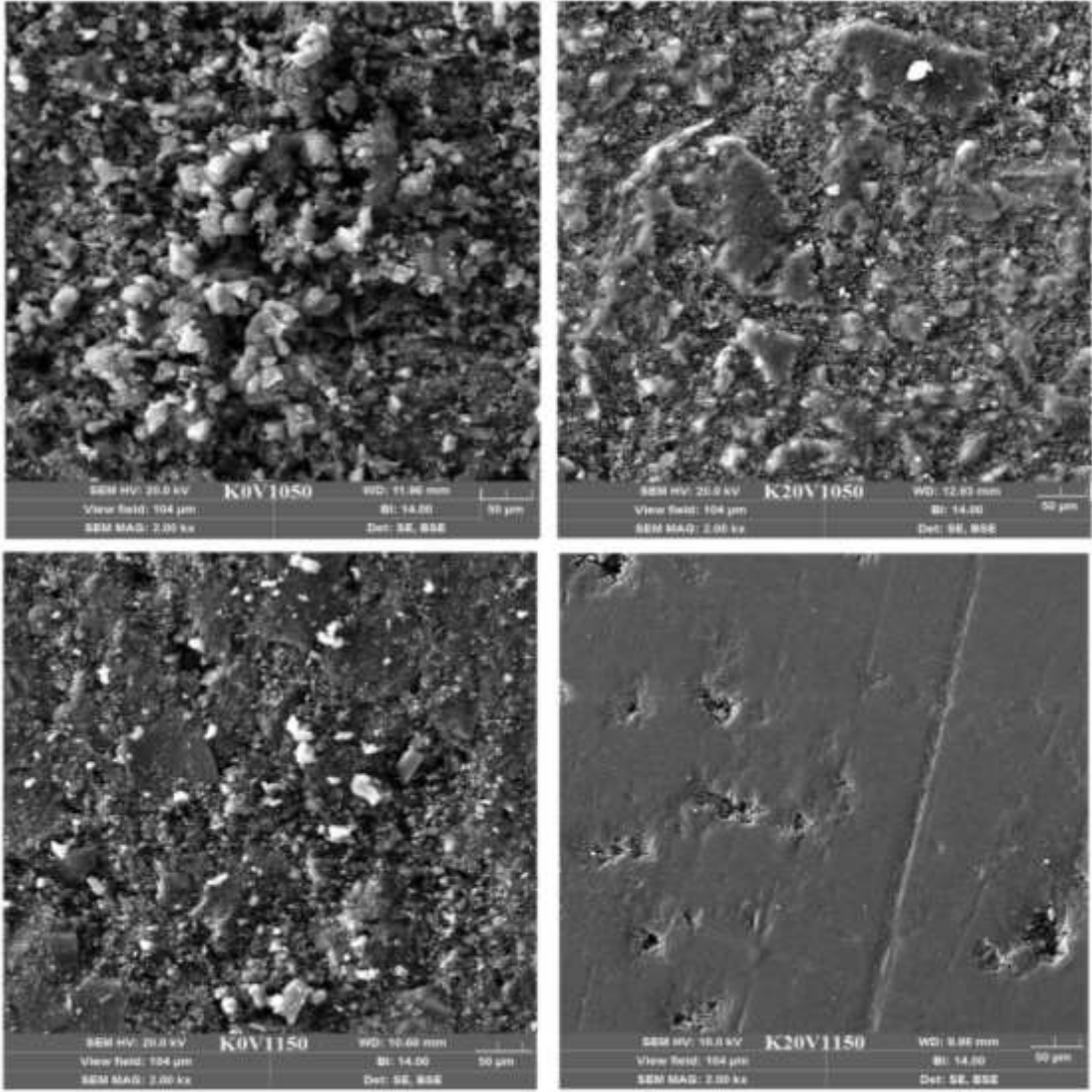


Şekil 6.41 %20 Vermikülit katkılı T20V800 (%20 vermikülit katkılı 800 °C de pişmiş tuğla) ve T20V1000 (%20 vermikülit katkılı 1000 °C de pişmiş tuğla) numunelerine ait XRD diyagramı.

6.7 SEM Mikroyapı Analizi

Numunelerin mikro yapı görüntülerinin alınabilmesi için numuneler, numune hazırlama işlemlerinden geçirilmiştir. Uygun boyutlarda numuneler hazırlanmış zımparalama işlemine tabi tutulmuş, daha sonra numunelerin yüzey iletkenliklerini sağlamak için Şekil 5.18’de gösterilen Quorum Q150R ES Sputter Coater (Au-Pd) marka kaplama cihazı ile numune yüzeylerinin altın ile kaplanması sağlanmıştır. Numunelerin SEM ile mikroyapı incelemesi ve EDS i analizi Şekil 5.19 deki Mira3XMU FE-SEM (Tescan®, Çek Cumhuriyeti) marka cihaz ile yapılmıştır.

Şekil 6.42’de Karo malzemesine ait değişik pişirim sıcaklıklarında pişirilmiş numunelerin elektron mikroskop görüntüleri verilmiştir. Numunelerde pişirim sıcaklığının artması ile gözeneklerin azaldığı doğru orantılı olarak görülmektedir. Vermikülit katkısının da mikro gözenekli yapıyı azalttığı SEM görüntülerinde tespit edilmiştir.

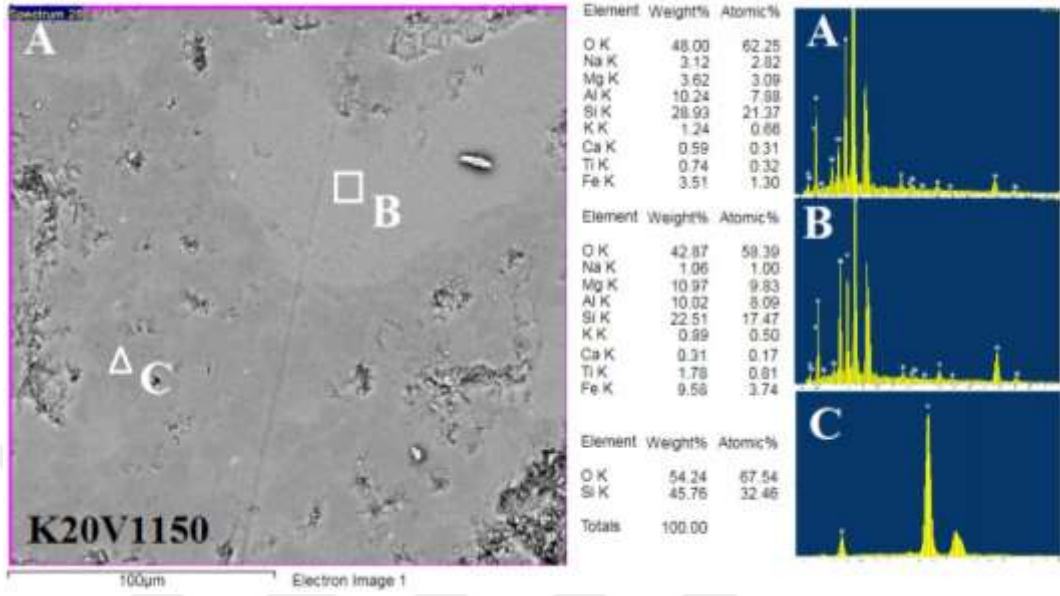


Şekil 6.42 K0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş karo), K0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş karo), K20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş karo) ve K20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş karo) numunelerine ait 2000X büyütmedeki SEM resimleri.

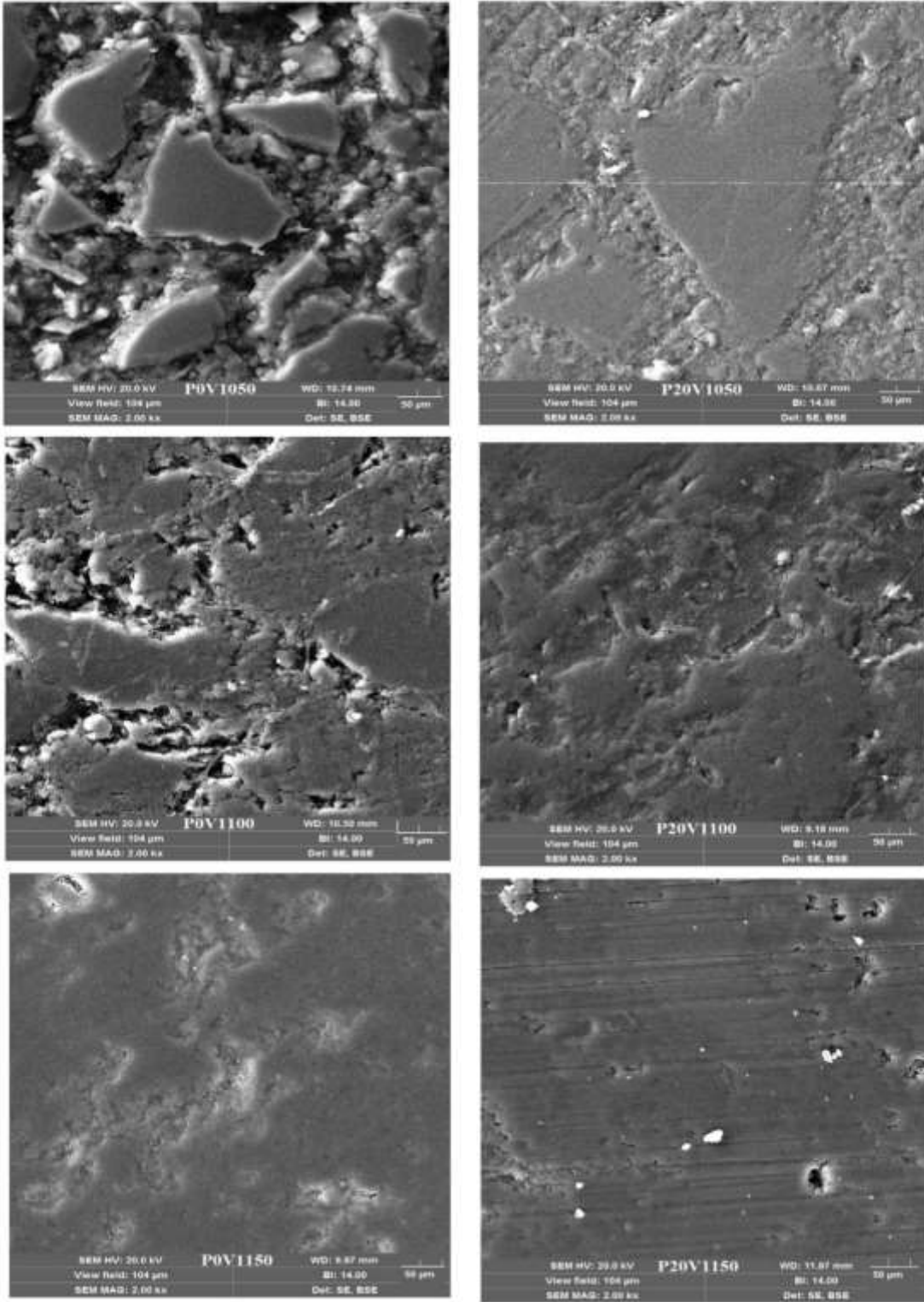
Şekil 6.43'te K20V1150 kodlu numuneye ait EDS analizi verilmiştir. Genel alan taraması yanı sıra B ve C noktalarından da elementel ölçüm alınmıştır. Genel alan taramasına ait sonuçlar XRF verileri ile uyumluluk göstermektedir. B noktası enstatit fazının ve C noktası da kuvarın yapıda olduğunu ve XRD patern sonuçları ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.44'te değişik sıcaklıklarda pişirilmiş Porselen numunelerine ait elektron mikroskop görüntüleri verilmiştir. Numunelerin mikro yapılarına bakıldığında artan pişirim sıcaklığının ve artan vermikülit katkısının yapıdaki mikro poroziteleri azalttığı

tespit edilmiştir. Bu durum porselen numunelerine yapılan fiziksel testler ile uyumlu sonuçlar vermektedir.

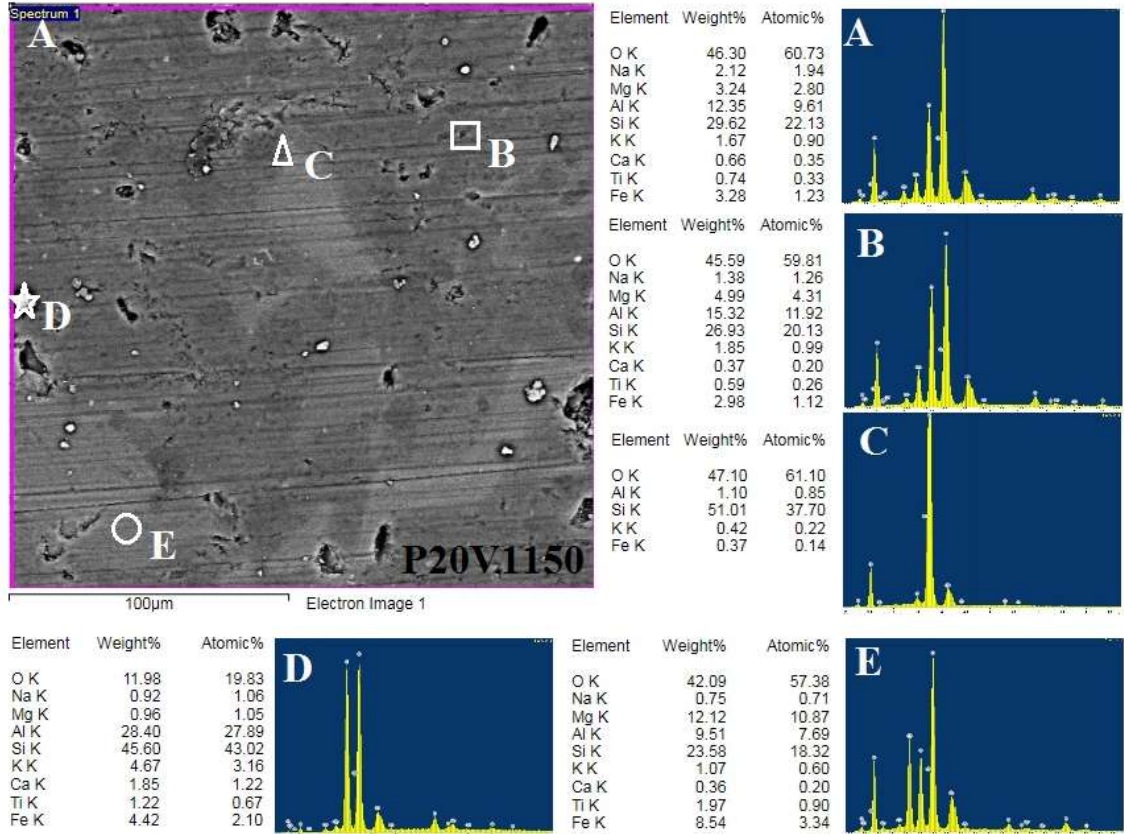


Şekil 6.43 K20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş karo) numunesine ait SEM-EDS analizi.



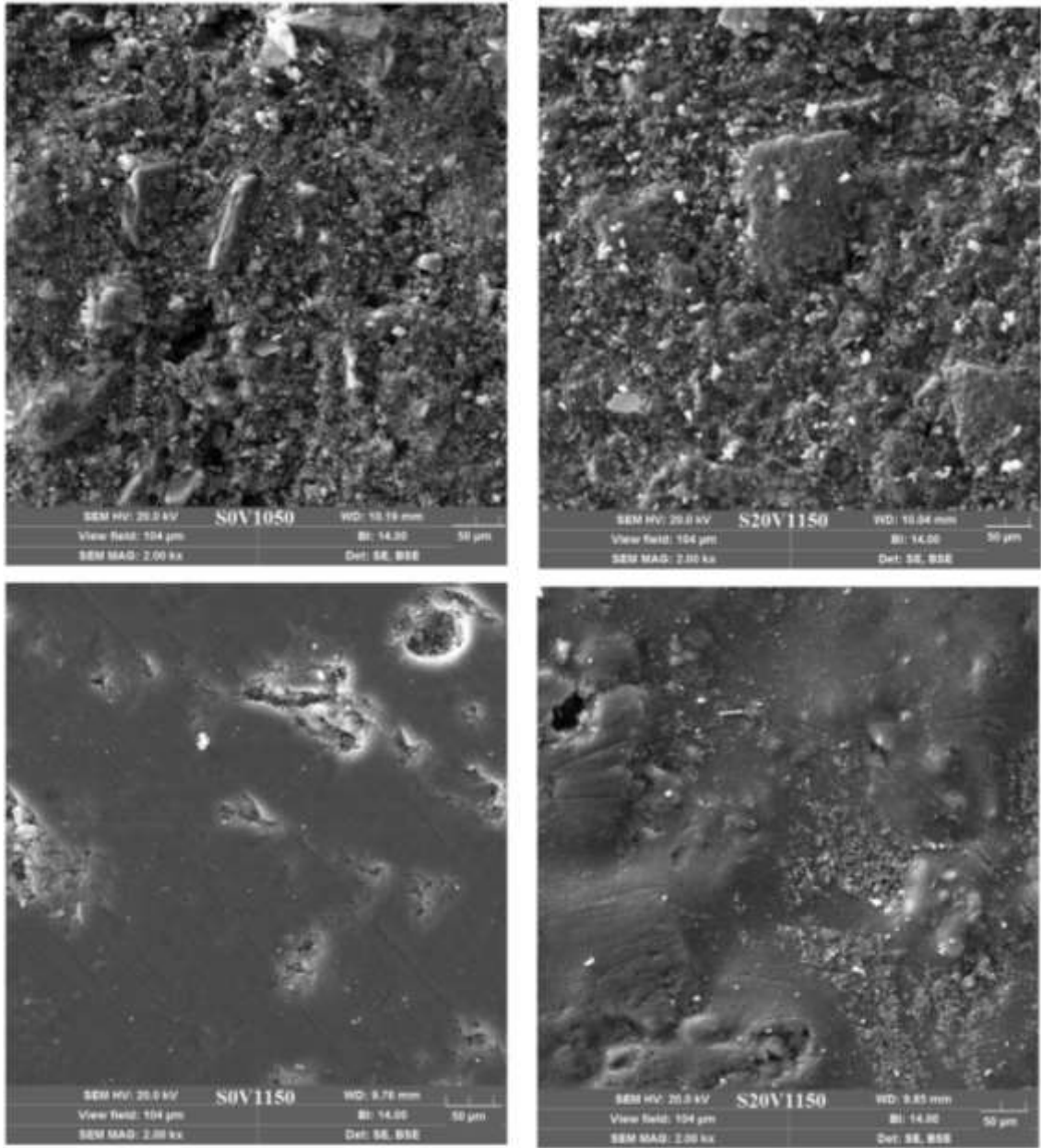
Şekil 6.44 P0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş porselen), P0V1100 (katkısız 1100 °C de pişmiş Porselen), P0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş porselen), P20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş porselen), P20V1000 (%20 vermikülit katkılı 1100 °C de pişmiş porselen) ve P20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş porselen) numunelerine ait 2000X büyütmedeki SEM resimleri.

Şekil 6.45'te P20V1150 kodlu numune üzerinde yapılan EDS analizi sonuçları görülmektedir. SEM görüntü alanı ile B, C, D ve E noktalarından elementel ölçümler alınmıştır. Alan ölçümü sonucuna bakıldığı zaman porselen numunesinin minerolojik reçetesini karşılayan elementel değerler görülmektedir. B, C, D ve E noktalarından alınan EDS sonuçları numunenin XRD paternleri ile uyum göstermektedir.



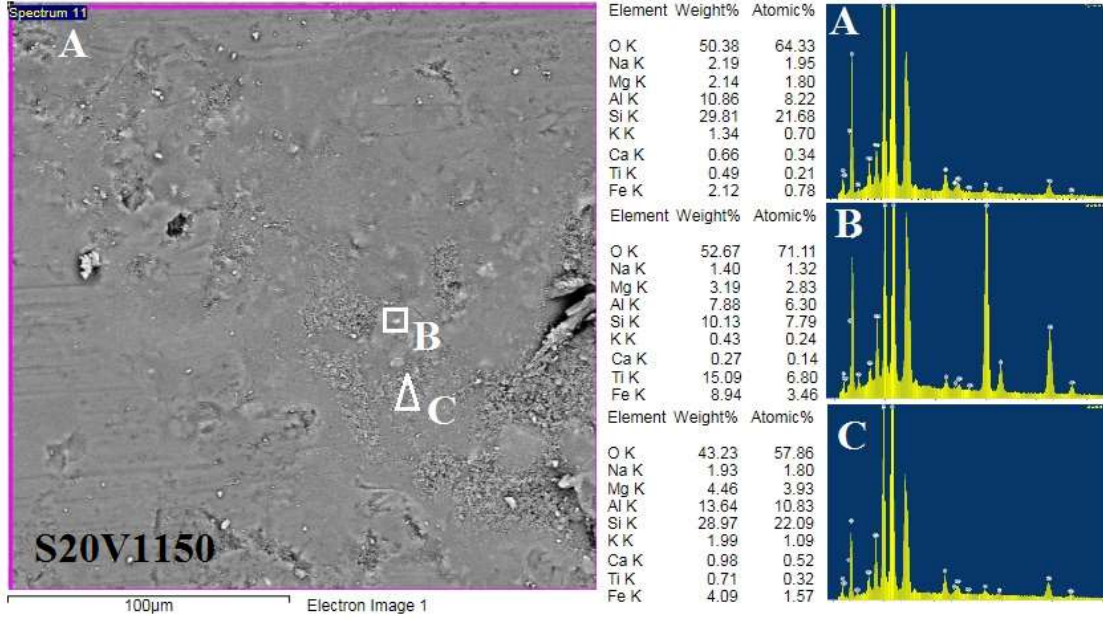
Şekil 6.45 P20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş porselen) numunesine ait SEM-EDS analizi.

Şekil 6.46'da değişik pişirim sıcaklıklarındaki Sağlık gereçleri numunelerine ait elektron mikroskop görüntüleri verilmiştir. SEM fotoğraflarına bakıldığında artan pişirim sıcaklığı ve artan vermikülit katkısının yapıdaki camlaşmayı artırdığı ve görünür mikro poroziteleri azalttığı gözlemlenmiştir. Bu durum sağlık gereçleri numunelerinin reçetelerinde bulunan feldspat miktarının fazla olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Fiziksel test sonuçları da bu durumla uyumludur.



Şekil 6.46 S0V1050 (katkısız 1050 °C de pişmiş sağlık gereci), S0V1150 (katkısız 1150 °C de pişmiş sağlık gereci), S20V1050 (%20 vermikülit katkılı 1050 °C de pişmiş sağlık gereci) ve S20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş sağlık gereci) numunelerine ait 2000X büyütmedeki SEM resimleri.

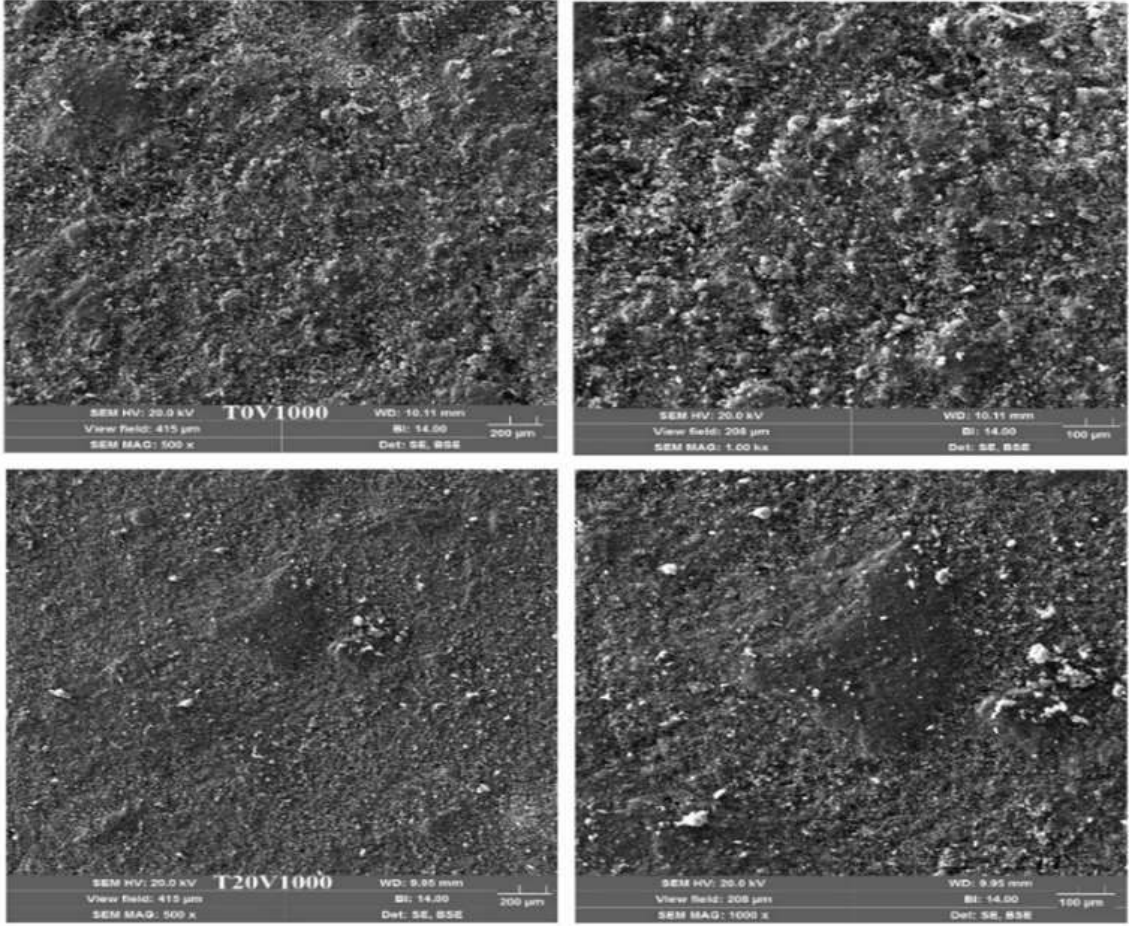
Şekil 6.47’de S20V1150 kodlu numune üzerinde yapılan EDS analizi sonuçları verilmiştir. Elementel analizler genel alan, B ve C noktası üzerinden yapılmıştır. Genel alan üzerinden alınan sonuçlara bakıldığında numuneye ait reçete ile uyumlu olduğu görülmektedir. B ve C nokta analizleri de S20V1150 kodlu numunenin XRD patern sonuçları ile örtüşmektedir.



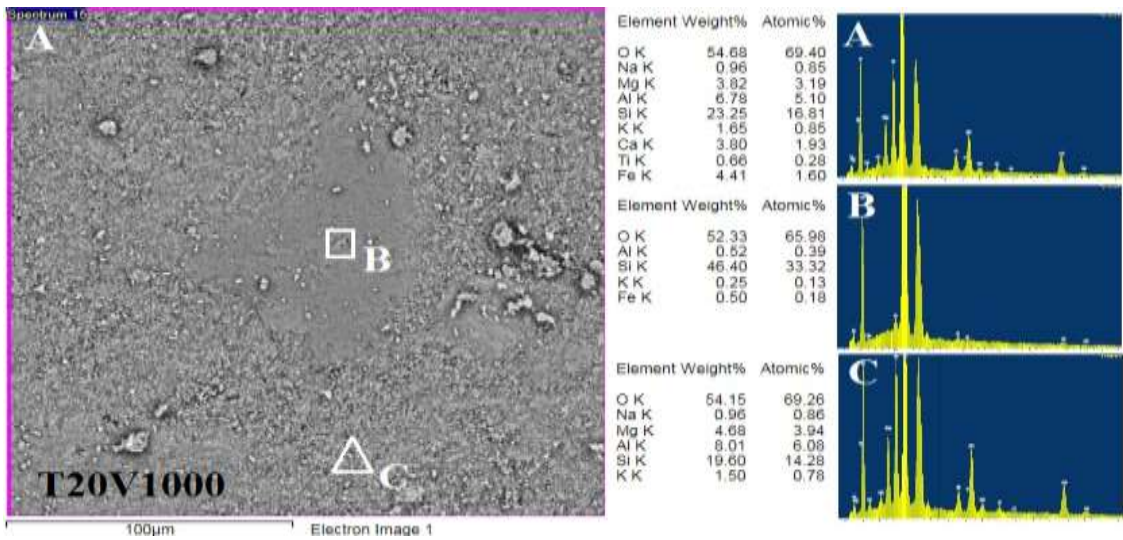
Şekil 6.47 S20V1150 (%20 vermikülit katkılı 1150 °C de pişmiş sağlık gerci) numunesine ait SEM-EDS analizi.

Şekil 6.48’de Tuğla numunelerine ait elektron mikroskop görüntüleri verilmiştir. SEM fotoğraflarına bakıldığında vermikülit katkısının ve pişirim sıcaklığının mikroyapıda görülen poroziteyi düşürdüğü tespit edilmiştir.

Şekil 6.49’da T20V1000 kodlu numuneye ait EDS analiz sonuçları verilmiştir. SEM fotoğraf alanı, B ve C noktalarından elementel ölçümler alınmıştır. Ölçüm sonuçlarına bakıldığında genel tarama numunenin XRF ve reçete bileşimi ile uyumluluk göstermektedir. B ve C noktaları ise numunenin XRD patern sonuçları ile uyumludur. B noktası kuvarsın varlığını ve C noktası da Flogopit fazının varlığını göstermektedir.



Şekil 6.48 TOV1000 (katkısız 1000 °C de pişmiş tuğla), TOV1000 (katkısız 1000 °C de pişmiş tuğla), T20V1000 (%20 vermikülit katkılı 1000 °C de pişmiş tuğla) ve T20V1000 ((%20 vermikülit katkılı 1000 °C de pişmiş tuğla) numunelerine ait 500X ve 1000X büyütmedeki SEM resimleri.



Şekil 6.49 T20V1000 (%20 vermikülit katkılı 1000 °C de pişmiş tuğla) numunesine ait SEM-EDS analizi.

7. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

- Vermikülit mineralinin seramik ürünler yapımında kullanılabilirliği incelenmiş ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir.
- Vermikülit katkısı ile doğru orantılı olarak üretilen malzemelerin bulk yoğunlukları da artmıştır. Bulk yoğunlukları artıran vermicülit katkısı su emme ve porozite değerlerini de düşürmüştür. Artan katkı miktarı ile birlikte malzemelerin pişme küçülmeleri de artmıştır. En fazla % küçülme porselen malzemelerde görülürken en az % küçülme karo malzemelerde gerçekleşmiştir.
- Numunelere yapılan renk analizi sonuçlarına bakıldığında, porselen, karo ve sağlık gereçleri malzemelerinde vermicülit katkısının artmasıyla birlikte görünür renklerde kahverengi tonunda bir koyulaşma gerçekleşmiştir. Tuğla numunelerde bu durum daha az hissedilmekte olup nedeni ise tuğla hammaddesinde bulunan Fe_2O_3 içeriğinden kaynaklanmaktadır.
- 3 nokta eğme mukavemet testleri sonucunda artan vermicülit katkısı tüm malzemelerde mukavemet değerini artırmıştır.
- Sağlık gereçleri, porselen ve karo numunelerine yapılan mikro sertlik sonuçlarına bakıldığında artan vermicülit miktarı ile doğru orantılı olarak malzemelerin sertlik değerleri artmıştır.
- Tuğla numunelerine uygulanan donma çözülme testi sonuçlarına bakıldığında 1000 °C de pişirilen katkılı/katkısız tuğlalar 30 çevrime dayanıklı olup deformasyona uğramamışlardır. 800 °C %10 katkılı ve 900 °C katkısız ile %10 katkılı olanları da yine 30 çevrime dayanıklı olup deformasyon görülmemiştir. 800 °C de pişirilen katkısız ve %20 katkılı tuğla numuneleri 20. çevrim sonrası tamamen deformasyona uğramıştır.
- XRD sonuçlarına bakıldığında karo, porselen ve sağlık gereçleri numunelerinin hepsinde mullit oluşumu tespit edilmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte numunelerdeki albit ve kuvars pik şiddetlerinde düşüş görülmektedir. Bu durum artan sıcaklıkla mullit dönüşümünün artması ve feldspatin camsı yapı oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Vermikülit katkısı ile birlikte yapıda enstatit fazı da oluşmuştur. Vermikülitin 1000 °C üzerindeki sıcaklıklara çıkıldığında enstatit fazı oluşturduğuna literatürde de yer verilmektedir. Porselen ve sağlık gereçleri numunelerinin 1050 °C pişirim sıcaklıklarında flogopit fazına da rastlanmış olup

bu durum Vermikülitin tamamen enstatite dönüşmemesiyle açıklanabilir. Tuğla numunelerine ait XRD paternlerine bakıldığında yapıda anortit fazının oluştuğu ve bir miktar kuvarsın da tridimite dönüştüğü tespit edilmiştir. Vermikülit katkısı ile birlikte yapıda flogopit pikleri de tespit edilmiş olup bu durum tuğlanın pişme sıcaklığının 1000 °C ye kadar olmasından kaynaklı Vermikülitin enstatite dönüşmemesi ile açıklanabilir.

- SEM analizi sonucu numunelerden alınan mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde artan pişirim sıcaklığının mikro gözenekleri azalttığı bilinen bir sonuç olup tüm numunelerde gözlemlenmiştir. Artan vermikülit katkısının da yapıdaki gözenek miktarını düşürdüğü ve camsı yapıların oluşumunu arttırdığı SEM fotoğraflarından açıkça görülmektedir. Bu durum numunelerin su emme sonuçlarıyla birebir uyumludur.
- SEM-EDS analizi sonuçları incelendiğinde, numunelerin mikroyapıları üzerinden alınan genel alan ve noktasal analizlerin elementel bileşimleri incelendiğinde; Genel alan elementel analizlerin numunelere ait reçetelerden alınan XRF analizleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Noktasal element analizlerin sonuçları irdelendiğinde de numunelere ait XRD paternlerinde tespit edilen kristal yapılar ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmaların neticesinde bundan sonraki çalışmalarda ışık tutması amacıyla aşağıdaki öneriler çıkarılmıştır.

- İleri teknoloji seramiklerinde vermikülit katkısının incelenmesi
- Cam seramik malzemelerde vermikülit katkısının incelenmesi
- Kalsine vermikülit ve ham vermikülit katkısının etkilerinin karşılaştırılmalı incelenmesi.
- Farklı yörelere ait vermikülitler çalışılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Url-1** < <http://tr.wikipedia.org/wiki/Vermik%C3%BClit.>>, alındığı tarih: 23.01.2019.
- [2] **Toksoy, F.** (1997). Vermikülit: Mineraloji, jeolojik oluşum, endüstriyel kullanım ve Türkiye'deki durumu, 2. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 16-17, İZMİR.
- [3] **Loughbrough, R.** (1991). Minerals In Lightweight Insulation. Filling The Market. *J Industrial Minerals*, 289, 21-35.
- [4] **Davis, J.M.G.** (1993). In vivo assays to evaluate the pathogenic effects of minerals in rodents, Mineralogical Society of America, Washington, DC (United States).
- [5] **Malandrino, M.** (2006). Adsorption of heavy metals on vermiculite: influence of pH and organic ligands. *Journal of colloid and interface science*, 299(2), 537-546.
- [6] **Malla, P.B.** (2003). Vermiculite. *Sedimentology*, 1265-1269.
- [7] **Meisinger, C.A.** (1985). Vermiculite, in Mineral Facts and Problems, *US Bureau of Mines*, 917-923, United States.
- [8] **Kaya, M.** (2011). Genleştirilmiş vermikülit kullanılarak üretilen silis dumanı katkıçimento esaslı kompozitlerin yüksek sıcaklık dirençleri. *Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 128s, Yozgat.
- [9] **Url-2** < http://grow.ars-informatica.ca/grow_topic.php?subject=med4>, alındığı tarih: 23.01.2019.
- [10] **Url-3** < <http://www.marbleport.com/dogal-kaynaklar/63/vermikulit>>, alındığı tarih: 23.01.2019.
- [11] **Ruiz, C., José, M.**, (2006). Chemical and structural evolution of “metamorphic vermiculite” in metaclastic rocks of the Betic Cordillera, Málaga, Spain: A synthesis. *The Canadian Mineralogist*, 44(1), 249-265.
- [12] **Ruthrtjpf, R.F.**, (1941). Vermiculite and hydrobiotite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 26(8): 478-484.
- [13] **Url-4** < <http://www.madehow.com/Volume-6/Vermiculite.html>>, alındığı tarih: 26.12.2018.
- [14] **Kaya, M.K.**, (2017). Vermikülitlerin Mikrodalga Genleşme Özellikleri. *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi). 41s, Ankara.
- [15] **Huo, X., Wu, L., Liao, L., Xia, Z., & Wang, L.** (2012). The effect of interlayer cations on the expansion of vermiculite. *Powder Technology*, 224, 241-246.
- [16] **Muiambo, H. F., Focke, W. W., Atanasova, M., Van der Westhuizen, I., & Tiedt, L. R.** (2010). Thermal properties of sodium-exchanged palabora vermiculite. *Applied Clay Science*, 50(1), 51-57.
- [17] **Drosdoff, M., & Miles, E. F.** (1938). Action of hydrogen peroxide on weathered mica. *Soil Science*, 46(5), 391-396.
- [18] **Mamina, A. K., Kotelnikova, E. N., Muromtsev, V. A.**, (1990). Influence of the structural perfection of phlogopite crystals on their cleavability by hydrogen-peroxide. *Inorganic Materials*, 26(11), 2104-2107.
- [19] **Obut, A., & Girgin, İ.** (2002). Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite. *Minerals Engineering*, 15(9), 683-687.
- [20] **Suquet, H., Chevalier, S., Marcilly, C., & Barthomeuf, D.** (1991). Preparation of porous materials by chemical activation of the Llano vermiculite. *Clay Minerals*, 26(1), 49-60.
- [21] **Üçgül, E., & Girgin, İ.** (2002). Chemical exfoliation characteristics of Karakoc phlogopite in hydrogen peroxide solution. *Turkish Journal of Chemistry*, 26(3), 431-440.

- [22] **Muromtsev, V. A., Zolotukhina, N. M., & Mamina, A. K.** (1990). X-ray, IR spectroscopic, and chemical-analysis of products of reaction between vermiculite and hydrogen-peroxide solution. *Inorganic Materials*, 26(5), 868-871.
- [23] **Wada, T.** (1973). U.S. Patent No. 3,758,415. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [24] **Collins, M. J., & Manchester, D. P.** (1989). U.S. Patent No. 4,835,354. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [25] **Dodds, C., Dimitrakis, G., & Kingman, S.** (2014). U.S. Patent No. 8,728,348. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [26] **Jennings, W. E., Manchester, D. P., King, E. E., & Barclay, D. A.** (1998). U.S. Patent No. 5,796,080. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [27] **Miao, Z., Peng, T. J., Xi, Y. G., & Yang, W.** (2010). Preparation of expanding vermiculite by chemical and microwave methods. *In Advanced Materials Research* (Vol. 96, pp. 155-160). Trans Tech Publications.
- [28] **Evans, A. M.** (2009). Ore geology and industrial minerals: an introduction. John Wiley & Sons.
- [29] **Aras, A.** (1984). Malatya-Darende-Kuluncak-Darılı vermikülit zuhuru jeoloji raporu. MTA Rapor, (1725).
- [30] **Üçgül, E.** (1997). Sivas-Yıldızeli-Karakoç Flogopit Cevherinin Isısal ve Kimyasal Genleşme Özellikleri. *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), Ankara.
- [31] **Barshad, I.** (1950). The effect of the interlayer cations on the expansion of the mica type of crystal lattice. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 35(3-4), 225-238.
- [32] **DPT.** (2001). T. D. Ü. S. Ö. Komisyonu Raporu (Seramik Kaplama Malzemeleri, Seramik Sağlık Gereçleri, Teknik Seramik). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı.
- [33] **Lefond, S. J.** (1983). Industrial minerals and rocks (Nonmetallic other than fuels), fifth 5th edition, Vol. 2, AIME. Inc, 1391-1431, New York.
- [34] **Popescu, C., & Segal, E.** (1982). On the differences between linear and non-linear temperature programmes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 24(2), 309-310.
- [35] **Koster van Groos, A. F., & Guggenheim, S.** (1989). Dehydroxylation of Ca-and Mg-exchanged montmorillonite. *American Mineralogist*, 74(5-6), 627-636.
- [36] **Banks, C. V.** (1965). Principles and methods of chemical analysis (Walton, Harold F.) *Journal of Chemical Education*, 42(8), 460.
- [37] **Cebeci, A.** (2007). Muğla Diasporitinin Termal Özelliğine Mekanik Aktivasyonun Etkisi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya.
- [38] **Kienitz, H.** (1962). Instrumental Methods of Chemical Analysis, *McGraw-Hill Book Co., Inc.*, New York-Toronto-London.
- [39] **Terem, H.F.** (1975). Termogravimetri Ve Türkiye'deki Tatbikatı, *Tübitak V. Bilim Kongresi, Müh. Araştırma Grubu Tebliğleri*. 1-25, İstanbul.
- [40] **Mumcu, A.** (2006). Modifiye edilmiş vermikülitin fiziksel karakterizasyonu ve malahit yeşili adsorpsiyonunun incelenmesi. *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 81s, Malatya.
- [41] **Önal, Y.** (1988). Malatya ili killilerinin fizikokimyasal özelliklerinin araştırılması ve analitik amaçlı uygulamaları. *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi) 121s, Malatya.
- [42] **Haro, M. J., Pérez-Rodríguez, J. L., Poyato, J., Pérez-Maqueda, L. A., Ramírez-Valle, V., Justo, A., ... & Wagner, F. E.** (2005). Effect of ultrasound on

- preparation of porous materials from vermiculite. *Applied clay science*, 30(1), 11-20.
- [43] **Duman, O., & Tunç, S.** (2008). Electrokinetic properties of vermiculite and expanded vermiculite: Effects of pH, clay concentration and mono-and multivalent electrolytes. *Separation Science and Technology*, 43(14), 3755-3776.
- [44] **Arcasoy, A.**, (1983). Seramik teknolojisi. *Marmara Üniversitesi Yayinevi*, 276s, İstanbul.
- [45] **Özdemir, A.** (2006). Seramik malzemelerin kırılma tokluğu değerlerinin üç boyutlu sonlu elemanlar yöntemi ile teorik olarak belirlenmesi. *DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Doktora Tezi), 64s, İzmir.
- [46] **Ermış, A.** (2005). ‘Türk Seramik Sektörünün Rekabet Gücü. *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), Zonguldak.
- [47] **Köktürk, U.** (1991). Endüstriyel hammaddeler. *Dokuz Eylül Üniversitesi yayını*, 205, İzmir.
- [48] **Işık, İ.** (1996). Kil ve Kil Minerali Tanımı: AIPEA ve CMS Terminoloji Komitelerinin Ortak Raporu (Çeviri) Seramik Dünyası Dergisi. Temmuz-Ağustos sayısı.
- [49] **Ring, T. A.** (1996). Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis. *Elsevier*.
- [50] **Reed, J. S.** (1988). Introduction to the principles of ceramic processing. *NY: Wiley*, New York.
- [51] **Bengisu, M.** (2006). Seramik bilimi ve mühendisliği. *Nobel*.
- [52] **Carter, C. B., & Norton, M. G.** (2007). Ceramic materials: science and engineering. (Vol. 716, p. 712) *Springer*, New York.
- [53] **Rahaman, M. N.** (2003). Ceramic processing and sintering. *M. Dekker*, New York.
- [54] **Richerson, D. W., & Lee, W. E.** (2018). Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design. *CRC press*.
- [55] **Karataş, A.** (2014). İkili seramik malzemelerin birlikte Presleme-sinterleme, mikroyapı ve mekanik özelliklerinin karakterizasyonu. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 78s, Manisa.
- [56] **Bocanegra-Bernal, M. H.** (2004). Hot isostatic pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics. *Journal of Materials Science*, 39(21), 6399-6420.
- [57] **Reed, J. S.** (1995). Principles of ceramics processing. Chapter 17, 2p, *J. Wiley&Sons*,
- [58] **Mačiulaitis, R., Malaiškiene, J., & Kičaitė, 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.
- [59] **Mačiulaitis, R., Malaiškienė, J., & Kičaitė, A.** (2007). Influence of drying on the final properties of ceramics. *The selected papers The 9th international conference*, 113-118, Vilnius, Lithuania.
- [60] **Saravacos, G. D.** (1967). Effect of the drying method on the water sorption of dehydrated apple and potato. *Journal of food science*, 32(1), 81-84.
- [61] **Chemkhi, S., & Zagrouba, F.** (2005). Water diffusion coefficient in clay material from drying data. *Desalination*, 185(1-3), 491-498.
- [62] **Agoua, E., Zohoun, S., & Perré, P.** (2001). A double climatic chamber used to measure the diffusion coefficient of water in wood in unsteady-state conditions: determination of the best fitting method by numerical simulation. *International journal of heat and mass transfer*, 44(19), 3731-3744.

- [63] **Okos, M. R., Narsimhan, G., Singh, R. K., & Weitnauer, A. C.** (1992). Food Dehydration Handbook of Food Engineering. Ch, 1, 1-10.
- [64] **Karathanos, V. T., Villalobos, G., & Saravacos, G. D.** (1990). Comparison of two methods of estimation of the effective moisture diffusivity from drying data. *Journal of food science*, 55(1), 218-223.
- [65] **Bakshi, A. S., & Sing, R. P.** (1982). Modelling rice parboiling process. *Food science & technology*.
- [66] **Uz, V.** (2004). İnorganik, organik ve biyolojik bazlı ilavelerin killerin seramik özellikleri üzerine etkisi. *Eskişehir Osman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Doktora Tezi), 557s, Eskişehir.
- [67] **Von Chiari, B.** (1986). Investigations on Drying Sensitivity. I. *Ceram. Forum Int.* (Vol. 63, No. 9, pp. 410-412).
- [68] **Von Chiari, B.** (1986). Investigations on Drying Sensitivity. II. *Ceram. Forum Int.* (Vol. 63, No. 9, pp. 10-86).
- [69] **Bender, W. F., & Ash, E. A.** (1982). Brick and tile making: procedures and operating practice in the heavy clay industries. Bauverl.
- [70] **Ryan, W.** (2013). Properties of ceramic raw materials. *Elsevier*.
- [71] **Dovzhenko, I. G.** (2014). Effect of metallurgical slags on the drying properties of ceramic bodies for the production of facing brick production. *Glass and Ceramics*, 70(11-12), 444-447.
- [72] **Briscoe, B. J., Biundo, G. L., & Özkan, N.** (1998). Drying kinetics of water-based ceramic suspensions for tape casting. *Ceramics International*, 24(5), 347-357.
- [73] **Lewis, J. A.** (2000). Colloidal processing of ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(10), 2341-2359.
- [74] **Krischer, O. and W.** (1978). Kast, Trocknungstechnik erster Band, in Die Wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik. *Springer Verlag Berlin*, New York.
- [75] **Sadūnas, A.** (1997). Durability of aluminium silicate products. *Vilnius, VPU*.
- [76] **Barsoum, M.W.** (2003). Sintering and grain growth, fundamentals of ceramics, Chapter 10. *Institute of Physics Publishing Ltd*, London.
- [77] **Ak, L.** (2006). Mikro yapıda müllit fazı gelişiminin anortit bazlı vitrifiye seramiklerin mekanik özellikleri üzerine etkisi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, 106s, Gebze
- [78] **Başman, G., Atar, E., & Kayalı, S.** (2001). Seramik Malzemelerin Aşınma Davranışı. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, *Metalurji Dergisi*, (127), 39.
- [79] **Çeştepe, H., & Ermiş, A.** (2007). Türk seramik sektörünün rekabet gücü (1996-2002). *Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 12(1), 127-143.
- [80] **SÜMER, G.** Seramik Sanayiinde Üretim Teknolojisi. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 15(3), 37-43.
- [81] **Köktürk, U.** (1995). Zeolit madenciliği ve çevre sağlığına etkileri. *Endüstriyel hammaddeler sempozyumu*, 21-22.
- [82] **Woo, K.** (2004). Easy synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 16(14): p. 2814-2818.
- [83] **Kingery, W. D.** (1976). Introduction to ceramics. *John Wiley & Sons*, New York.
- [84] **Binal, G.** (2013). Manyezit atıklarının seramik karo özelliklerine etkisinin incelenmesi. *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Doktora Tezi), 187s, Eskişehir.
- [85] **Ibanez, A., & Sandoval, F.** (2002). Addition of quartz to fast-fired wollastonite-based wall tile. *American Ceramic Society Bulletin*, 81(6), 53-55.

- [86] **Kayacı, K.** (2007). Karaköy (Bilecik) Yöresi Mikrogranitinin Jeolojisi ve Seramik Bünyelerde Kullanım Olanaklarının Araştırılması, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Doktora Tezi), İstanbul.
- [87] **Özkan, S.** (2014). Farklı deflokulantların yumuşak porselen döküm çamuru reolojisi üzerindeki etkileri. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 87s, Kütahya.
- [88] **Güngör, F.E.** (2012). Daha az enerji ile yumuşak porselen üretiminin incelenmesi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 168s, Eskişehir.
- [89] **D.P.T.** (2007). Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), M.Ö.İ. Komisyonu, 200s.
- [90] **Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş.** (2005). Seramik Sağlık Gereçleri. 58s, Ankara.
- [91] **Fortuna, D.** (2000). Sanitaryware. Gruppo Editoriale Faenza Editrice SPA, 55-61.
- [92] **Ceylan, A., & Ebeoğlu, M. F.** Hafif ve ısı yalıtımı geliştirilmiş yapı tuğlası üretiminde kil-genleştirilmiş perlit kullanımının araştırılması. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, (003), 91-98.
- [93] **Şahin, S.** (2001). Türkiyede Tuğla-Kiremit Sanayisinin Genel Görünümü ve Çorum İli Örneği. *Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 21(2).
- [94] **Boyraz, T.** (1998). Dış Porselen Tozları. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 131s, Sakarya.
- [95] **Boyraz, T.** (2011). Farklı Yöntemlerle Şekillendirilmiş CaO/MgO Katkılı Stabilize Edilmiş ZrO₂ Esaslı Seramiklerin Fiziksel Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, 150s, İstanbul.
- [96] **Çıtak, E.** (2014). Alüminyum titanat/YSZ dental seramiklerin üretilmesi ve karakterizasyonu, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 102s, Sivas.
- [97] **Önen, U.** (2013). Alüminyum titanat/spinel seramik kompozitlerin üretilmesi ve karakterizasyonu, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 85s, Sivas.
- [98] **Saçlı, M.** (2014). Alüminyum titanat katkı porselenlerin üretilmesi ve karakterizasyonu, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 148s, Sivas.
- [99] **Djangang, C. N., Elimbi, A., Melo, U. C., Nkoumbou, C., Lecomte, G., Yvon, J., ... & Njopwouo, D.** (2007). Characteristics and ceramic properties of clays from Mayoum deposit (West Cameroon). *Industrial ceramics*, 27(2), 79-88.
- [100] **Romero, M., Martín-Márquez, J., & Rincón, J. M.** (2006). Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(9), 1647-1652.
- [101] **Url-5** <<http://csmgeo.csm.jmu.edu/geollab/fichter/ignrx/solidsol.html>>, alındığı tarih: 25.01.2019.
- [102] **Poyato, J., Perez-Maqueda, L. A., De Haro, M. J., Perez-Rodriguez, J. L., Šubrt, J., & Balek, V.** (2002). Effect of Na⁺ and NH₄⁺ cations on microstructure changes of natural vermiculite during heat treatment. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 67(1), 73-82.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Şaban TAPİK
Doğum Yeri ve Tarihi	Sivas, 02.03.1975
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	TÜDEMSAŞ A.Ş. Sivas
E-posta Adresi	tapik58@hotmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Nuri Demirağ Endüstri ve Meslek Lisesi, 1992
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2015
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2019

İş Tecrübesi

Gezer Ayakkabıcılık	İstanbul
TÜDEMSAŞ A.Ş.	Sivas