

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SERAMİK HAMMADDE VE MALZEMELERİN
STA İLE KARAKTERİZASYONU VE REAKSİYON
KİNETİĞİNİN HESAPLANMASI

REYHAN BAŞAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SERAMİK HAMMADDE VE MALZEMELERİN
STA İLE KARAKTERİZASYONU VE REAKSİYON
KİNETİĞİNİN HESAPLANMASI

REYHAN BAŞAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. FAİK MİKAILZADE
II. DANIŞMANI
DOÇ. DR. RASİM CEYLANTEKİN

GEBZE
2016

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**SIMULTANE THERMAL ANALYSIS AND
CHARACTERIZATION OF CERAMIC RAW
MATERIALS AND SUPPLIES AND CALCULATION
OF REACTION KINETICS**

REYHAN BAŞAR
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS**

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. FAİK MİKAILZADE
II. THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. RASİM CEYLANTEKİN

GEBZE

2016



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTC Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 30/11/2015 tarih ve 2015/69 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04/12/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan REYHAN BAŞAK'ın tez çalışması FİZİK Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : PROF. DR. FAİK MİKAILZADE

ÜYE

: PROF. DR. MİRHASAN SEYİTSOY

ÜYE

: PROF. DR. HÜSEYİN YILMAZ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada jeolojik hammaddelerin ve seramik malzemelerin kontrollü sıcaklık programı uygulanarak ısı değişimleri incelenmiştir. Kaolinit hammaddesinin farklı ısıtma hızı ve numune miktarlarında deneyleri yapılarak diğer hammadde ve malzemeler için optimum ısıtma hızı ve ağırlık belirlenmiştir. Belirlenen ısıtma hızı ve numune miktarıyla halloysit, kalsit, dolomit, vitrifiye çamuru, duvar karosu, yer karosu ve firitin analizleri ve yorumları yapılmıştır. Firit için ayrıca kristalleşme kinetiği hesaplanmıştır. Deneylerde simultane termal analiz (STA) cihazı kullanılmış çıkan sonuçların yorumlarının desteklenmesi için x ışınları difraktometresi (XRD) ve x ışınları floresans spektrometresi (XRF) analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Simultane termal analiz (STA), Kaolinit, Halloysit, Kalsit, Dolomit, Vitrifiye çamuru, Yer karosu, Duvar karosu, Firit.

SUMMARY

In this study, thermal changes were examined by applying controlled temperature program of geological raw materials and ceramic materials. Optimum heating rate and the amount for other raw materials and materials was determined by testing kaolinite in different heating rate and sample weight. Determining the heating rate and sample quantities of halloysite, calcite, dolomite, vitrified clay, wall tile, floor tile and frit analysis and comments were made and also the crystallization kinetics was calculated for frit. In the experiments, Simultaneous thermal analysis (STA) apparatus was used. To support the interpretation of the results of X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence spectrometry (XRF) analyzes were performed.

Key Words: Simultaneous thermal analysis (STA), Kaolinite, Halloysite, Calcite, Dolomite, Vitrified clay, Floor tiles, Wall tiles, Frit.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım süresince tüm sıkıntılarımda bana destek olup yardımlarını ve önerilerini benden esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE'ye ve tez çalışmasında beni destekleyen, bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, bilgisini ve değerli zamanını esirgemeyen ikinci danışmanım Sayın Doç. Dr. Rasim CEYLANTEKİN'e teşekkür ederim.

Gerçek dostluk ve arkadaşlıklarını esirgemeyen Zehra TÜRK, Tuğba KÜÇÜK, Bahar PEKGÖZ ve Arş. Gör. Pınar ÖZEN' e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen sevgili babam Ahmet BAŞAR, annem Münevver BAŞAR, erkek kardeşim Tahsin BAŞAR ve kız kardeşim Havva Sude BAŞAR' a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. TERMAL ANALİZ	2
2.1. Termik Metodların Uygulama Alanları	3
2.2. Enstrümantasyon	3
2.2.1 Terazi	3
2.2.2. Fırın	4
2.2.3. Programlayıcı	4
2.2.4. Kaydedici	4
2.3. Termogravimetri	4
2.3.1. Termogravimetrimin Optimum Çalışma Şartları	5
2.3.2. Termogravimetrik Eğrileri Etkileyen Faktörler	6
2.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	7
2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	8
2.6. Termodinamik Kavramlar	9
2.6.1. Sıcaklık ve Isı	9
3. KİLLER VE ÖZELLİKLERİ	11
3.1. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı	11
3.2. Kaolen Grubu	12
3.3. Halloysit	14
3.4. Kalsit	15
3.4.1. Köken ve Oluşumu	15

3.4.2. Mineralojik Bileşim	16
3.5. Dolomit	17
3.5.1. Tanım ve Sınıflandırma	17
3.5.2. Dolomitin Termal Bozunma Süreci	18
3.6. Deneysel Çalışmalar	19
3.6.1. Amaç	19
3.6.2. Malzeme ve Metod	19
3.6.2.1. Malzemeler	19
3.6.2.2. Metodlar	19
3.6.3. Deneyleerin Yapılışı	20
3.6.4. Sonuçlar	20
3.6.4.1. Kaolinit'in Kimyasal Analizi	20
3.6.4.2. Kaolinit'in X-Işınları Difraksiyonu Analizi	21
3.6.4.3. Kaolinit'in Termal Analizi	23
3.6.4.4. Halloysit'in Kimyasal Analizi	26
3.6.4.5. Halloysit'in X-Işınları Difraksiyonu Analizi	26
3.6.4.6. Halloysit'in Termal Analizi	28
3.6.4.7. Kalsit'in Kimyasal Analizi	29
3.6.4.8. Kalsit'in X-Işınları Difraksiyonu Analizi	29
3.6.4.9. Kalsit'in Termal Analizi	31
3.6.4.10. Dolomit'in Kimyasal Analizi	32
3.6.4.11. Dolomit'in X-Işınları Difraksiyonu Analizi	33
3.6.4.12. Dolomit'in Termal Analizi	34
4. PORSELEN	36
4.1. Porselenlerin Özellikleri	36
4.2. Porselenlerin Sınıflandırılması	36
4.3. Porselen Hammaddeleri	37
4.3.1. Kil Minerali	37
4.3.1.1. Kaolen	37
4.3.2. Ergiticiler	38
4.3.2.1. Feldspatlar	38
4.3.3. Dolgu Malzemeleri	38

4.3.3.1. Silis	38
4.4. Porselen Karo	40
4.4.1. Porselen Karo Hammaddeleri ve Özellikleri	40
4.5. Deneysel Çalışmalar	41
4.5.1. Amaç	41
4.5.2. Malzeme ve Metod	41
4.5.2.1. Malzemeler	41
4.5.2.2. Metodlar	42
4.5.3. Deneylerin Yapılışı	42
4.5.4. Sonuçlar	43
4.5.4.1. Vitrifiye Çamuru'nun Kimyasal Analizi	43
4.5.4.2. Vitrifiye Çamuru'nun X-Işınları Difraksiyonu Analizi	43
4.5.4.3. Vitrifiye Çamuru'nun Termal Analizi	44
4.5.4.4. Duvar Karosu'nun Kimyasal Analizi	46
4.5.4.5. Duvar Karosu'nun X-Işınları Difraksiyonu Analizi	46
4.5.4.6. Duvar Karosu'nun Termal Analizi	48
4.5.4.7. Yer Karosu'nun Kimyasal Analizi	49
4.5.4.8. Yer Karosu'nun X-Işınları Difraksiyonu Analizi	49
4.5.4.9. Yer Karosu'nun Termal Analizi	51
5. CAM SERAMİK SİSTEMLERİ	52
5.1. Sırların Kompozisyonu	53
5.2. Firit ve Firit Üretimi	53
5.2.1. Cam Seramik Firitlerinin Sinterleme Davranışları	54
5.3. Reaksiyon Kinetiğinde Temel Kavram ve Tanımlar	55
5.3.1. Reaksiyon Hızı	55
5.3.2. Reaksiyon Hız Sabiti	56
5.4. Kissinger-Akahira-Sunose Methodu	57
5.5. Deneysel Çalışmalar	57
5.5.1. Amaç	57
5.5.2. Malzeme ve Metod	58
5.5.2.1. Malzemeler	58
5.5.2.2. Metodlar	58

5.5.3. Deneylerin Yapılışı	58
5.5.4. Sonuçlar	59
5.5.4.1. Firit'in Kimyasal Analizi	59
5.5.4.2. Firit'in X-Işınları Difraksiyonu Analizi	59
5.5.4.3. Firit'in Termal Analizi	61
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	71

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

dk	:	Dakika
DPÜ-İLTEM	:	Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Merkezi
DSC	:	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	:	Diferansiyel termal analiz
GTÜ	:	Gebze Teknik Üniversitesi
mg	:	Miligram
STA	:	Simultane Termal Analiz
TG	:	Termogravimetri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:	Sayfa
2.1: Tek basamaklı TG bozunma eğrisi.	6
2.2: DSC analizi endotermik ekzotermik reaksiyon grafiği.	8
3.1: Tetrahedron, oktahedron tabakaları; 1:1 ve 2:1 tabakalı kil minerallerinin yapısı.	12
3.2: Halloysit'in yapısı.	15
3.3: Isıl işlem yapılmamış kaolinitin XRD analiz sonucu.	21
3.4: 1100 °C'ye kadar ısıtılan kaolinitin XRD analiz sonucu.	22
3.5: 1300 °C'ye kadar ısıtılan kaolinitin XRD analiz sonucu.	22
3.6: Kaolinit'in 60mg ağırlık 10°C/dk ısıtma hızındaki TG/DSC eğrisi.	24
3.7: Kaolinit'in 60mg ağırlık 5, 10, 20 °C/dk ısıtma hızlarında DSC eğrisi.	24
3.8: Kaolinit'in 60mg ağırlıkta 5, 10, 20 °C/dk ısıtma hızlarında TG eğrisi.	25
3.9: Kaolinit'in 10, 30, 60 mg ağırlığında 10 °C/dk ısıtma hızındaki DSC eğrisi.	25
3.10: Kaolinit' in 10, 30, 60 mg ağırlığında 10 °C/dk ısıtma hızında TG eğrisi.	26
3.11: Isıl işlem yapılmamış halloysit'in XRD analiz sonucu.	27
3.12: 700 °C'ye kadar ısıtılmış halloysit'in XRD analiz sonucu.	27
3.13: 1200 °C'ye kadar ısıtılmış halloysit'in XRD analiz sonucu.	28
3.14: Halloysit' in 50mg ağırlık 10 °C/dk ısıtma hızı TG/DSC eğrisi.	29
3.15: Isıl işlem yapılmamış kalsitin XRD analiz sonucu.	30
3.16: 1300 °C'ye kadar ısıtılan kalsitin XRD analiz sonucu.	30
3.17: Kalsit'in 50 mg ağırlık 10 °C/dk ısıtma hızı 30 ml/dk akış hızı TG/DSC eğrisi.	32
3.18: Kalsit'in 50 mg ağırlık 10 °C/dk ısıtma hızı 90 ml/dk akış hızı TG/DSC eğrisi.	32
3.19: Isıl işlem yapılmamış dolomitin XRD analiz sonucu.	33
3.20: 1200 °C'ye kadar ısıtılmış dolomitin XRD analiz sonucu.	34
3.21: Dolomit'in 50 mg ağırlık 10 °C/dk ısıtma hızı TG/DSC eğrisi.	35
4.1: Silika'nın polimorfları.	39

4.2:	Seramik ürünlere ait üçlü kompozisyon diyagramı.	40
4.3:	Isıl işlem yapılmamış vitrifiye çamuru'nun XRD analiz sonucu.	44
4.4:	1100°C'ye kadar ısıtılmış vitrifiye çamuru'nun XRD analiz sonucu.	44
4.5:	Vitrifiye çamuru'nun 50 mg ağırlık 10 °C/dk ısıtma hızı TG/DSC eğrisi.	45
4.6:	Isıl işlem yapılmamış duvar karosunun XRD analiz sonucu.	47
4.7:	910°C'ye kadar ısıtılmış duvar karosunun XRD analiz sonucu.	47
4.8:	1100°C'ye kadar ısıtılmış duvar karosunun XRD analiz sonucu.	48
4.9:	Duvar karosu'nun 50 mg ağırlık 10 °C/dk ısıtma hızı TG/DSC eğrisi.	49
4.10:	Isıl işlem yapılmamış yer karosunun XRD analiz sonucu.	50
4.11:	1100°C'ye kadar ısıtılan yer karosunun XRD analiz sonucu.	50
4.12:	Yer karosu'nun 50 mg ağırlık 10 °C/dk ısıtma hızı TG/DSC eğrisi.	51
5.1:	Cam seramiklerde iyi yoğunlaşma için istenen sinterleme davranışı.	55
5.2:	Isıl işlem yapılmamış firit'in XRD analizi.	60
5.3:	750°C'ye kadar ısıl işlem yapılmış firit'in XRD analizi.	60
5.4:	950°C'ye kadar ısıl işlem yapılmış firit'in XRD analizi.	61
5.5:	Firit'in 5, 10, 20, 30 °C/dk ısıtma hızlarında DSC eğrisi.	62
5.6:	$\ln(\beta/tp^2)$ 'nin $1/t$ 'ye karşı grafiği.	63

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Kaolinit kimyasal analiz sonucu (%).	20
3.2: Halloysit kimyasal analiz sonucu (%).	26
3.3: Kalsit kimyasal analiz sonucu (%).	29
3.4: Dolomit kimyasal analiz sonucu (%).	33
4.1: Vitrikiye çamuru kimyasal analiz sonucu (%).	43
4.2: Duvar karosu kimyasal analiz sonucu (%).	46
4.3: Yer karosu kimyasal analiz sonucu (%).	49
5.1: Firit'in kimyasal analiz sonucu (%).	59
5.2: Firit'in 5, 10, 20, 30 °C/dk ısıtma hızlarında 1. ve 2. ekzotermik reaksiyon sıcaklıkları.	62
5.3: Firitin 1. ve 2. ekzotermik reaksiyon için $1/T_p$ değerleri.	63
5.4: Firitin 1. ve 2. ekzotermik reaksiyon için β/T_p^2 ve $\ln(\beta/T_p^2)$ değerleri.	63
5.5: Firitin 1. ve 2. ekzotermik reaksiyon için aktivasyon enerjileri.	64

1. GİRİŞ

Termal analiz yöntemleri malzemenin ısı işlem karakterizasyonunda kullanılan önemli bir yöntemdir. Simültane termal analiz (STA) yöntemiyle ise sıcaklığa bağlı olarak malzeme sıcaklığındaki ve kütlesindeki değişimler eş zamanlı ölçülebilmektedir. STA cihazı ile karakteristik reaksiyon sıcaklıkları, cam geçiş sıcaklığı, ergime-kristalizasyon sıcaklıkları, polimorfik dönüşümler, spesifik ısı kapasitesi, reaksiyon ısı, reaksiyon kinetiği ve ısı kararlılık belirlenebilmektedir. Bu çalışmanın amacı; farklı çekim koşullarında jeolojik ve seramik malzemelerin ısı karakterizasyonunu yapmak ve cam-seramik firitlerin reaksiyon kinetiğini hesaplamaktır.

Tez çalışması ile Türkiye’de önemli bir iş kolu olan Seramik sektöründe kullanılan hammaddelerin ısı davranışları hakkında geniş bir veri tabanı oluşturulacak, üretilen malzemelerin kalite kontrolünün yapılması sağlanacak ve özellikle reaksiyon kinetiği hesapları yeni malzeme geliştirilmesinde büyük yarar sağlayacaktır.

2. TERMAL ANALİZ

Numune sıcaklığı kontrollü bir şekilde değiştirilirken numunenin herhangi bir fiziksel özelliğinin sıcaklıkla değişiminin sürekli bir şekilde ölçüldüğü yöntemler topluluğuna termal yöntemler denir [1].

İnsanoğlu ısının maddeler üzerindeki etkisi ile sürekli ilgilenmiştir. Bakır, kalay ve demir gibi metallerin eritilmesi M.Ö 3500 yıllarına kadar uzanır. Isıyla maddelerin özelliklerinin geliştirilmesi ile ilgili bilgileri tarihi buluntularda görülmektedir. 18. yüzyılda termometrenin keşfi termal çalışmalara hız vermiştir. 1786 yılında Josiah Wedgwood kil numunelerle bazı ölçümler yapmıştır. Bu ölçümler genelde termomekanik analizlerdir (Isıtmada küçülme ve termogravimetri). Seramik, 200 yıldır termal analizciye başlıca ilgi kaynağı olmuştur. 19. Yüzyılda, sıcaklık ölçme cihazlarında daha ileri gelişmeler olmuş, 1887'de Le Chatelier değişik kil numunelerinde ısınma eğrileri elde etmiştir. Bu ısınma eğrilerinde endotermik ve ekzotermik etkiler ayırt edilmiştir [1].

Termal yöntemlerin termoanalitik olarak kabul edilebilmesi bazı şartlara bağlıdır [2];

- Kütle, sıcaklık, entalpi gibi fiziksel nicelikler ölçülebilmelidir.
- Yapılan ölçüm sıcaklığın fonksiyonu olarak doğrudan yada dolaylı olarak gösterilebilmelidir.
- Gerçekleştirilen ölçüm kontrollü sıcaklık programı ile yapılmalıdır.

Termal analiz çalışmaları sabit ısıtma hızında statik olarak yapılabilirken, farklı ısıtma hızlarında dinamik olarak ta yapılabilir. Isıtma hızı arttıkça reaksiyonun oluşma sıcaklığı artarken, reaksiyonun oluşum aralığı azalır. Numune istenilen ortamda reaksiyona giren veya girmeyen atmosfer koşullarında isteğe bağlı olarak analiz edilebilir [3].

2.1. Termik Metodların Uygulama Alanları

- Termal verilerin tayini
- Faz değişmelerinin araştırılması
- Yapısal Değişmeler
- Termal Kararlılık
- Kimyasal Reaktiflik [1].

2.2. Enstrümantasyon

Termobalans temelde hassas bir terazi, sıcaklık programı ile kontrol edilen bir fırın ve bir kaydediciden (veya veri kaydetmeye yarayan başka vasıtalarından) ibarettir [1].

Numunedeki kütle kaybı termobalans ile ölçülmektedir. Termobalans fırının elektronik mikrobalans ve sıcaklık programlamasının kombinasyonundan oluşur [4]. Bir termobalans sıcaklığın (T) veya zamanın (t) fonksiyonu olarak numune ağırlığını sürekli ve doğru bir şekilde kaydetmelidir. Numune kabının fırın içinde düzenli sıcaklık bölgesinde olacak şekilde yerleştirilmesi termobalans dizaynında önemlidir. Numune fırın sınırlarıyla manyetik etkileşimlere girmemelidir. Aksi durumda sahte ağırlık değişmeleri meydana gelebilir [1].

2.2.1 Terazi

Diğer analitik terazilerde olduğu gibi doğruluk, duyarlılık ve tekrarlanabilirlik önemli özelliklerindedir. Makul bir kapasite yüksek kararlılık ve hızla cevap vermesi gereklidir.

2.2.2. Fırın

Termobalansın kalbi olarak bilinir. Buraya numune kabı yerleştirilir ve doğrusal ısıtma hızı çok geniş bir sıcaklık aralığında yapılabilir. İzotermal şekilde bir işlem yapılabilmesi de mümkündür. Tel sargı seramik maddelerle kaplanır ve bir izolatörle sarılır. Bu kısmın soğutma imkanı vardır ve fırın doğrudan programlayıcıya bağlıdır.

Fırındaki numunenin sıcaklığı değişik aletlerle ölçülebilir. Thermocouple (ısı çifti)'lar en yaygın kullanılanlarıdır. 1000°C' ye kadar Chromel-Alumel, 1600°C' ye kadar platin-metal alaşımlı thermocouple'lar kullanılabilir.

2.2.3. Programlayıcı

Doğrudan fırınla bağlantılıdır ve deney boyunca fırını kontrol eder. Eğer fırın termobalansın kalbiyse programlayıcı da olayı yöneten beynidir. Programlayıcının fırınla doğrudan temasta olan bir sensörü vardır. Bu sensör bilgileri programlayıcıya gönderir ve bu şekilde fırına gönderilecek elektrik gücü kontrol edilir

2.2.4. Kaydedici

Sıcaklığa karşı numune ağırlığının ve enerji farkının sürekli kaydedilmesi kaydedicinin görevidir. Bu kaydedici, aletin kontrol sisteminden gönderilen sinyallerle, ağırlık, enerji farkı ve sıcaklığı bağımsız olarak kaydeder [1].

2.3. Termogravimetri

Termogravimetrik analiz, numune üzerinde uygulanan kontrollü sıcaklık programının numunede meydana gelen ağırlık kaybı ya da artışını zamanın ya da sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçmesidir.

Sıcaklığın ya da zamanın bir fonksiyonu olarak numune üzerinde ağırlığa bağlı değişimleri gösteren grafiğe "termogram" veya "termal bozunma eğrisi" denir [5].

Termogravimetrik analizde, izotermal çalışmalar için ağırlık zamanın bir fonksiyonu olarak çizilirken, sabit ısıtma hızındaki deneylerde ise ağırlık, sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak çizilir [6].

2.3.1. Termogravimetrimin Optimum Çalışma Şartları

- TG eğrilerinde büyük hacimli numuneler kullanıldığında TG kayıtlarında reaksiyonlar daha zor ayırtedilebilir. Bu durum, büyük hacimli numunelerde, önemli miktarda sıcaklık gradienti olmasından ve büyük numuneden uçucu ürünlerin uzaklaşmasında ki zorluktan kaynaklanır. Bundan dolayı terazi için uygun büyüklükte olacak kadar, mümkün olduğu kadar küçük numune kullanılır.
- Numune ile çevresindeki gaz arasındaki etkileşmenin tesiri karmaşıktır. Bozunma ürünü olan gaz ile atmosfer zenginleştirilirse ısıtılan maddenin bozunma sıcaklığı daha yüksek sıcaklıklara kayacaktır. Çünkü numunenin bozunması zorlaşacaktır.
- Numune sıcaklığı ile kaydedilen sıcaklık arasındaki farklılık ısıtma hızı ile artacaktır. TG/DSC eğrisinin ayrışması da azalır. Bundan dolayı, mümkün olduğu kadar yavaş ısıtmak en iyisidir. Pratik şartlar zorlanmadıkça ısıtma hızı $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk'}$ yı geçmemelidir.

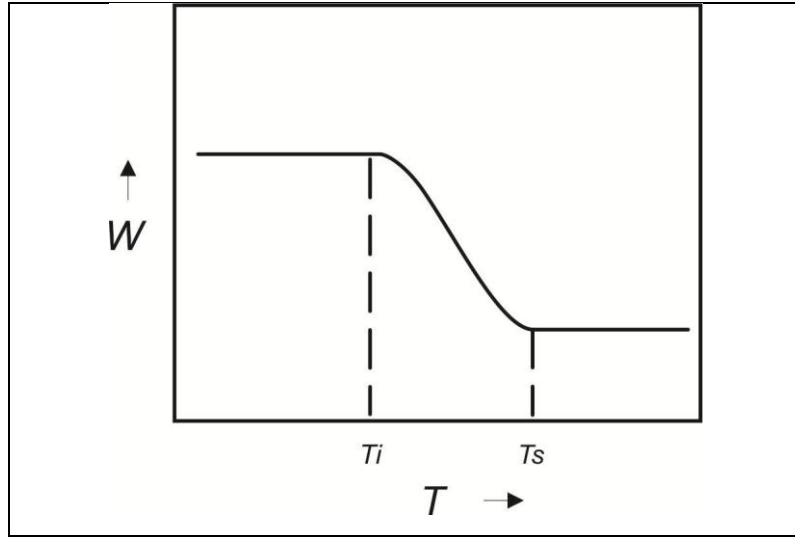
TG eğrileri numune ağırlığındaki (W) değişimi sıcaklık (T) veya zamana (t) bağlı olarak gösterir. DTG eğrisi ise ağırlık değişme hızını sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak gösterir. DTG eğrilerinin TG eğrilerine göre iki avantajı vardır. Bunlar;

- Bazı termal bozunma olayları karmaşık olup belirli bir sıcaklık aralığında birden fazla reaksiyon meydana gelebilir. Bu örtünen reaksiyonlar DTG eğrileri ile TG'ye göre daha açık bir şekilde ayırt edilebilir. DTG eğrileri genelde bu olaya karşılık elde edilen DTA ve DSC eğrilerine benzer ve bu numuneler arasında daha anlamlı mukayeselerin yapılmasına imkan verir.
- DTG sinyali sayesinde maksimum ağırlık değişme hızının hangi sıcaklıkta olduğu görülür [1].

2.3.2. Termogravimetrik Eğrileri Etkileyen Faktörler

Ağırlık kayıpları ve herhangi bir sıcaklık aralığında bir maddenin kararlı mı yoksa kararsız mı olduğunu TG eğrilerinden öğrenmek mümkündür. Fakat bununla birlikte TG eğrilerini ve karakteristiklerini deney şartları (numune miktarı, ısıtma hızı, ortam atmosferi) önemli ölçüde etkiler.

Şekil 2.1.' de tek basamaklı termal bozunma eğrisi gösterilmektedir. İncelenen numunenin başlangıç sıcaklığı T_i bitiş sıcaklığı T_s olarak belirtilmiştir. İncelenen maddenin bozunma sıcaklığı olarak başlangıç sıcaklığı T_i ' yi görmek yanıltıcıdır.



Şekil 2.1: Tek basamaklı TG bozunma eğrisi.

Gerçekte T_i sadece belirli şartlar altında çalışan termal terazinin ağırlık değişimini tespit edebildiği en düşük sıcaklığı gösterir. Bundan dolayı ne T_i ne de T_s ' nin mutlak bir önemi vardır. Bu bize bozunma sıcaklığının sabit olmadığını, çalışmanın yapıldığı deneysel prosedüre (numune miktarı, ısıtma hızı, ortam atmosferi) bağlı olduğunu hatırlatır.

Termoterazilerin çoğunun tasarımı ya atmosferik şartlarda ya da statik veya dinamik bir gaz atmosferinde ısıtılması esasına göre yapılmıştır. Bu gaz atmosferin değişmesi TG Sonuçlarında büyük değişmelere sebep olur.



Eğer A numunesi çevresinde C gazı olan bir atmosferde A'nın bozunmasını yürütülürse B'nin oluşumu gecikerek daha yüksek bir sıcaklıkta gerçekleşir. TG olaylarında numunenin bozunması sonucu oluşan uçucular numune çevresini sarar. Eğer bu uçucular numune çevresini terk etmede zorlanırlarsa bunların varlığı daha fazla bozunmayı yavaşlatır ve olayı daha karmaşık hale getirirler.

2.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

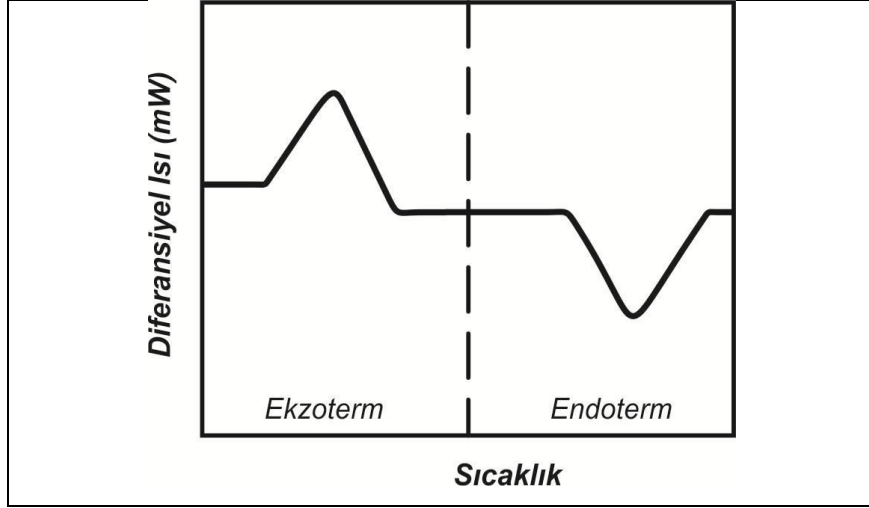
DTA'da iki hücre kullanılır. Biri referans materyal örneğini içerirken, diğeri artan/azalan sıcaklık programına karşı davranışı incelenecek örneği içerir. Referans materyal ve örnek arasındaki sıcaklık farkı (ΔT) zaman veya sıcaklığa karşı çizilir. Geleneksel olarak endotermik pikler aşağı doğru, ekzotermik pikler yukarı doğru çizilir [7].

Termal bir tepkime oluştuğunda DTA eğrisi üzerinde bir pik oluşur. Bu pik ekzotermik ya da endotermik olabilir, pike ait alan soğurulan yada salınan enerjinin büyüklüğüyle orantılıdır [8].

2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Isıtılan ya da soğutulan bir madde ile ortam arasında, sabit basınçtaki ısı alışverişinin, sıcaklığa bağlı olarak izlenmesine diferansiyel taramalı kalorimetri denir [2].

Bu eğrilerde numuneye verilen diferansiyel ısı ordinat, sıcaklık (T) ve zaman (t) ise apsis olarak kaydedilir.



Şekil 2.2: DSC analizi endotermik ekzotermik reaksiyon grafiği.

Normal DTA/DSC çalışmalarında en iyi şartları temin etmek için aşağıdaki faktörlerin optimizasyonu gereklidir.

- Numune miktarı seçimi analitik problemin özelliğine bağlıdır. Örneğin; polimerlerde ikinci derece veya camsı geçiş (TG) sıcaklığı gibi şiddeti az olan termal etkiler ölçülmek istenirse daha çok miktarda numune kullanılması gerekmektedir. Ergime noktası gibi termal olaylarda ise fazla miktarda numuneye ihtiyaç duyulmaz.

Az miktardaki numunelerde;

- Maksimum miktardaki pik ayrılması gözlenir.
- En iyi kalitatif sonuçlar elde edilir.
- Numune kabı ile en iyi temasa imkan verir.
- Uçucu bozunma ürünlerinin iyi bir şekilde uzaklaşmasına müsaade eder.
- Numunedeki termal gradienti en aza indirir.
- Yüksek ısıtma hızında test yapılmasına müsaade eder.

Fazla miktardaki numunelerde;

- Küçük termal etkileri daha kolay tespit eder.
- Daha kolay nicel ölçümlere imkan tanır.
- Eğer çıkan gazın analizi (EGA) yapılacaksa yeterince uçucu madde üretilmesini temin eder.
- Az miktardaki numuneler 10 °C/dk veya daha fazla ısıtma hızını kullanılmasına imkan verirler. Fazla miktardaki numunelerde ise 5 °C/dk veya daha az ısıtma hızında ısıtılmalıdırlar.

Camsı geçiş sıcaklığı (TG) değeri bazı malzemelerin sert yapıdan eğrilebilir yapıya geçtiği sıcaklığı gösterir. Bu geçişte ısı kapasitesinde bir değişme olur neticede temel çizgiden kayma gözlenir. Camsı geçiş etkisi, erime noktası etkisine göre oldukça küçük şiddettedir. Bundan dolayı ikinci derece etki denir [1].

2.6. Termodinamik Kavramlar

2.6.1. Sıcaklık ve Isı

Sıcaklık kavramı ilk olarak bir cisme dokunduğumuz vakit onun soğuk, ılık, sıcak vb. olduğunu söylemekle bildirdiğimiz kavram olarak ortaya çıkmıştır. Bunu sonra termometrelerle daha iyi değerlendirme olanağı doğmuştur. Bir cismin atom veya moleküllerinin ortalama kinetik enerjisi onun sıcaklığıyla orantılıdır.

Isı ise bir cismin sıcaklığının değişimine neden olan bir enerji iletimi ile tanımlanmış olup, sıcaklık farkı sonucunda bir nesnenin bir başka nesneye aktardığı enerjidir.

TG ve DSC/DTA termal metodlarının herbiri kendiliğinden peş peşe olan kimyasal reaksiyonların ağırlık veya enerji değişimlerinin incelenebilmesinde kullanılabilirler. Kimyasal reaksiyon;



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(2.3)

- ΔG : Sistemin serbest enerji değişmesidir.
- ΔH : Sistemin entalpisindeki değişimi.
- T : Sıcaklık.
- ΔS : Sistemin entropisindeki değişimi.

Gibbs enerjisi bir sistemin sabit basınç veya sıcaklık altında üretebildiği kullanılabilir iş miktarıdır [11]. Gibbs enerjisindeki değişim kimyasal reaksiyonlara sebep olur [12].

Sağ taraftaki ürünlerin serbest enerjilerinin toplamı sol taraftakilerin serbest enerjileri toplamından az ise o zaman serbest enerji değişimi $\Delta G < 0$ denir. Bu durumda reaksiyon kendiliğinden ok yönünde yürür ve TG/DTA veya DSC termal yöntemlerinden biri veya ikisi ile (reaksiyonda açığa çıkan enerji değişimi veya ağırlık değişimine bağlı olarak) incelenebilir. Bununla birlikte $\Delta G > 0$ ise reaksiyon kendiliğinden ilerlemez. $\Delta G = 0$ ise sistem dengededir.

Numunenin entalpsi ısı içeriğini gösterir. Termal analiz esnasında sabit basınçta entalpi değişmesi reaksiyon ısısına karşılık gelir ve genelde ΔH ile gösterilir. Bir sistemin veya numunenin termodinamik bir özelliğinin değişmesi bu özelliğin son değerinden ilk değerinin çıkarılması ile ifade edilir, yani belirli bir reaksiyonda ürünlerin değeri diye gösterilir.

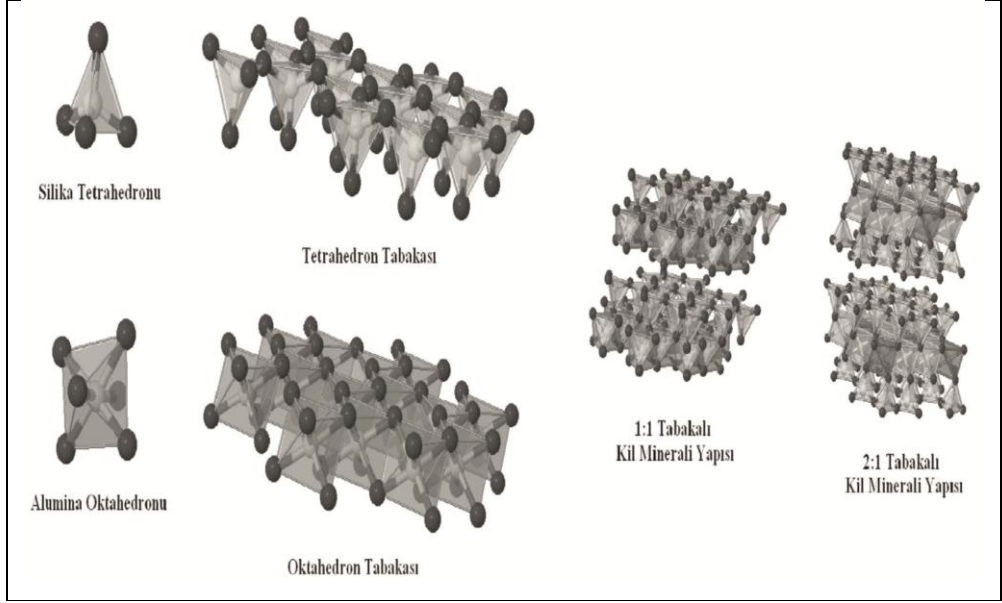
3. KİLLER VE ÖZELLİKLERİ

Kil, geleneksel seramik malzemelerin en temel bileşenidir. Killer ilk olarak agricola tarafından 1546 yılında tanımlanmıştır. Bu tanımlama zaman içerisinde birçok özelliğinin sabit kalmasının yanı sıra; plastiklik, tane boyutu ve sertleşmesi gibi, bilimin gelişmesi ile yeni özellikleri sayesinde pek çok kez değiştirilmiştir. Kil; doğal olarak oluşmuş, başlıca ince taneli minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su katılınca genellikle plastikleşen veya pişmeyle sertleşebilen malzemedir [13]. Kimyasal çalışmalarla killerin yapıları açıklanmaya çalışılmış fakat yapılarının karmaşık olması sebebiyle tek bir kimyasal formülde açıklanamamıştır. Killerin yapılarının aydınlatılması, killeri oluşturan mineral kavramı altında incelenmesi ile mümkün olmuştur [14].

3.1. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı

X-ışınları difraksiyonu çalışmaları kil minerallerini tetrahedron (düzgün dörtyüzlü) ve oktahedron (düzgün sekizyüzlü) olmak üzere iki yapı taşından oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.1). Tetrahedron yapının merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen iyonları bulunmaktadır. Oktahedron yapının da merkezinde alüminyum iyonu köşelerinde ise oksijen ve hidroksit iyonları yer almaktadır [15].

Kimyasal formülü SiO_4^{4-} şeklinde yazılabilen düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlemde kalacak şekilde köşelerinden oksijen köprüleri ile altılı halkalar vererek birleşmesinden tetrahedron tabakası (T) ortaya çıkmaktadır. Kimyasal formülü AlO_6^{6-} şeklinde yazılabilen düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlemde kalacak şekilde köşelerinden oksijen köprüsü ile birleşmesinden oktahedron tabakası (O) oluşmaktadır [16].



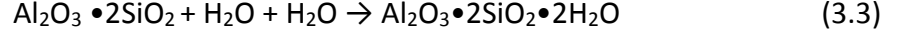
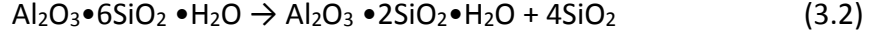
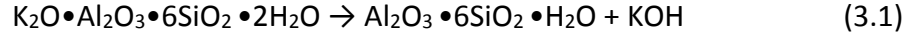
Şekil 3.1: Tetrahedron, oktahedron tabakaları; 1:1 ve 2:1 tabakalı kil minerallerinin yapısı.

Tetrahedron ve oktahedron tabakalarının farklı sayılarda bir araya gelmesiyle kil mineralleri oluşmaktadır. Bir tetrahedron tabakası ile bir oktahedron tabakasının oluşturduğu 1:1 (TO) tabakalı kil mineralleri kaolen ve serpentin grubunu oluşturur. İki tetrahedron tabakasının arasında bir oktahedron tabakası bulunan 2:1 (TOT) tabakalı kil mineralleri simektit, vermikulit, klorit, talk-pirofilit ve mika grubunu içerir [67].

3.2. Kaolen Grubu

Kaolen, kil mineralleri sınıflandırması içinde bir grup kil mineraline verilen isimdir. En önemli minerali Kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) olan grubun diğer mineralleri dikit, nakrit ve halloysitdir. Kaolinit alüminyum hidro silikat bileşimli bir kil mineralidir. Kristal yapılarına göre yapılan kil sınıflandırmalarında, eş boyutlu ve bir yönde uzamış olanlar Kaolinit grubu olarak diğerlerinden ayrılmaktadır.

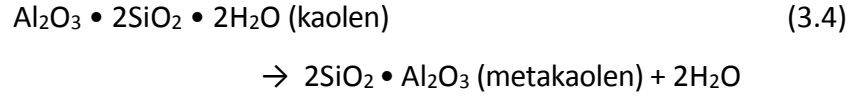
Oluşum itibariyle, feldspat içeren granitik veya volkanik kayaların feldspatlarının değişime uğrayarak kaolinit mineraline dönüşmesi sonucu kaolenler oluşmaktadır. Ana kayaç içindeki alkali ve toprak alkali iyonların, çözünür tuzlar şeklinde ortamdan uzaklaşması sonucu Al_2O_3 içerikli sulu silikatça zenginleşen kayaç kaoliniti oluşturur [18].



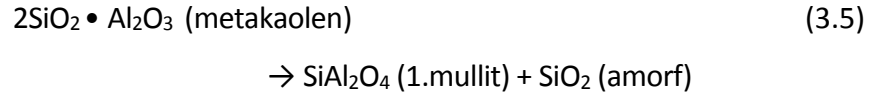
Kaolen kristalleri tam Şekilli ve boyları killere oranla daha büyüktür, killer de köşelerden kırılmalar oluşmuş ve boyları daha küçüktür. Bu nedenle killer daha plastiktirler ve kuru mukavemetleri daha fazladır. Kaolenlerin kristal saflığı ve kristal büyüklüğü bünyenin beyazlığını ve alümina oranını arttırmakta ateşe dayanım kabiliyetini arttırıp, pişme küçülmelerini killere göre azaltmaktadır [19].

Kaolen için sıcaklık etkisi ile faz dönüşümleri:

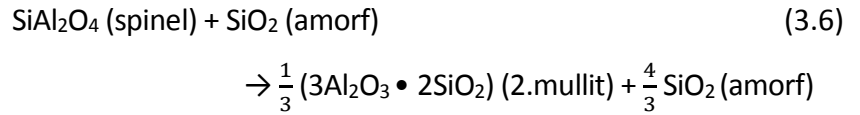
~500 °C



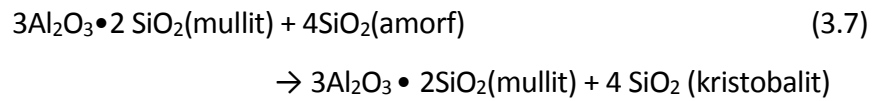
~ 980 °C



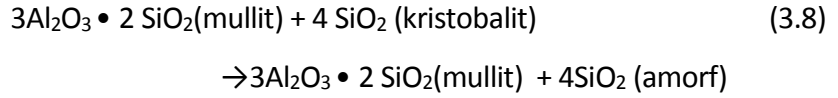
~ 1100 °C



~ 1200 °C



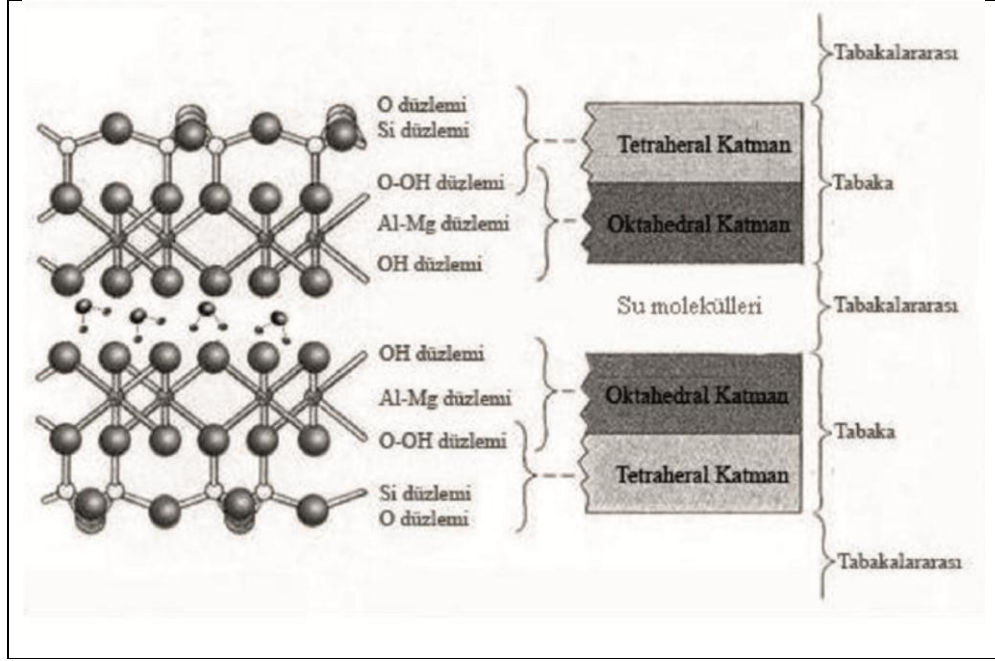
~ 1500 °C



Denklemler saf kaolenler için geçerli olup içerisinde bulunan safsızlıklar sıvı faz oluşumuna sebep olmaktadır. Belirtilen bu fazlar sıvı faz oluşumundan etkilenmekte, fazların oluşum sıcaklığını ve miktarını değiştirebilmektedir [20].

3.3. Halloysit

Halloysit iki katmanlı tabakalardan oluşan serpantin-kaolin grubunda yer alır. Silika tetrahedralarının tepeleri ile alümina tabakasındaki oktahedraların bir yüzeyindeki köşelerden bazılarının oksijen köprüleri ile birbirine bağlanmasından kaolinit mineralinin tetrahedra-oktahedra şeklinde simgelenen birim katmanı oluşur [21]. Halloysit kaolinitin aksine birden fazla formda bulunabilir. Hidrate halloysit su içeren şeklidir. Normal halloysit kompozisyon olarak kaolinit mineraline benzer ve hidrate halloysitin tabakalar arası suyu kaybetmiş şeklidir. Kaolinit minerali katmanlarının arasına 2 mol fazla su girmesiyle minerolojik formülü $\text{Al}_2\text{O}_3 \bullet 2\text{SiO}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ olan halloysit minerali oluşur (Şekil 3.2:) [22]. Kaolinit partikülleri kalınlığı 0,7 nm olan çok sayıdaki birim tabakaların üst üste istiflenmesiyle, halloysit minerali ise bu partiküllerin gelişigüzel bir araya toplanmasıyla ortaya çıkmıştır [23]. Halloysit partikül kalınlığı ise 1 nm' dir. [24].



Şekil 3.2: Halloysitin yapısı.

Tabakalar arasındaki su zayıf bağlarla tutulmakta olup düşük sıcaklıklarda tabakalardan uzaklaşır ve susuz halloysit elde edilir, elde edilen susuz halloysitin tabaka kalınlığı 0,7 nm'dir [25].

3.4. Kalsit

3.4.1. Köken ve Oluşumu

Kirecin hammaddesi olan kireçtaşı veya kalker, genellikle kalsiyum karbonat (CaCO_3)'dan oluşur. İçindeki kalsiyum karbonat oranını temel alarak yapılan sıralamaya göre kireçtaşı cinsleri şöyle sıralanır:

3.4.2. Mineralojik Bileşim

- Çok yüksek kalsiyumlu kireçtaşı (KT) → CaCO_3 : min. % 97
- Yüksek kalsiyumlu KT → CaCO_3 : min. % 95
- Yüksek karbonatlı KT → $(\text{CaCO}_3+\text{MgCO}_3)$: min. % 95
- Kalsitik KT → MgCO_3 : % 5
- Magnezyumlu KT → MgCO_3 : % 5 - 20
- Dolomitik KT (Dolomit) → MgCO_3 : % 20 - 40
- Yüksek magnezyumlu dolomit → MgCO_3 : % 40 - 46

Kireç, en az % 90 CaCO_3 içeren kireçtaşının kireç fırınlarında 900 - 1000 °C' nin üzerinde kalsinasyonu sonucunda kalsiyum oksite dönüşmesiyle elde edilir.



Kalsiyum oksidin ticari adı sönmemiş kireçtir. Kalsiyum oksit, suyla reaksiyona sokulması sonucunda kalsiyum hidroksite veya ticari adıyla sönmüş kirece dönüşür:



Kireçtaşı, sönmemiş kireç ve sönmüş kireçten oluşan ürün grubuna 'kireç ürünleri' adı verilir. Kirecin hammaddesi olan ve doğada bol miktarda bulunan kireçtaşı, karbonatlı tortul kayaç ve fosiller için kullanılan genel bir deyim olup, yapısında prensip olarak kalsiyum karbonat veya kalsiyum karbonat/magnezyum karbonat bileşikleri ($\text{CaCO}_3 / \text{MgCO}_3$) kombine halde bulunur. Bunun yanı sıra içinde değişik oranlarda demir, alüminyum, silisyum, kükürt gibi safsızlıklara da rastlanabilir. Dünya' da çok çeşitli formasyon ve tiplerde kireçtaşı mevcuttur. Bunlar mineralojik yapı, kristal yapısı, kimyasal bileşim, renk ve sertlik özelliklerine göre gruplandırılır (örneğin Tebeşir, Marn, Traverten gibi).

3.5. Dolomit

3.5.1. Tanım ve Sınıflandırma

Bileşimi $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ olan ve bir çift karbonat bileşiği olan dolomitin kalsitten ayrı özellikte bir mineral olduğu ilk defa Fransız Jeolog Dolomiev Syluoin tarafından belirlenmiştir (1750-1801). Bünyedeki kalsit ve dolomit oranlarına göre bazı araştırmacılar tarafından aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

- % 10 dan az kalsit, % 90 dan fazla dolomit → Dolomit
- % 50-10 kalsit, % 50-90 dolomit → Kalkerli Dolomit
- % 90-50 kalsit, % 10-50 dolomit → Dolomitik Kireçtaşı
- % 95-90 kalsit, % 5-10 dolomit → Magnezyumlu Kireçtaşı
- % 95 den fazla kalsit, % 5 den az dolomit → Kireçtaşı

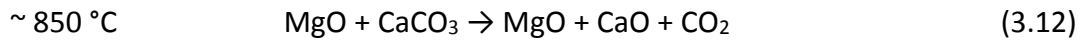
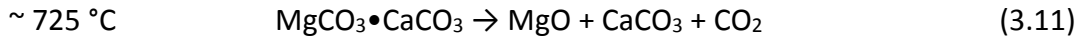
Kireçtaşı ve dolomit olarak kayaç türü ayırımı yapılmasında ve geçiş kayalarının tespitinde kayacın içerdiği kalsit ve dolomit minerallerinin miktarı asıl rolü üstlenmektedir. Ticari saflıktaki dolomitin ergime noktası 1924-2495 °C arasında değişmektedir. İhtiva ettiği organik malzeme miktarı arttıkça koyulaşmakla beraber genellikle pembe, kirli beyaz, beyaz-gri, siyah ve kahve renklidir. Dolomit % 30.4 CaO, % 21.8 MgO ve % 47.8 CO₂ içerir.

Ticari anlamda dolomitin türleri için çeşitli sıcaklık derecelerinde işlemler yapılır. Kalsinasyon işlemi uygulanmamış dolomite "Ham dolomit", 1100 °C' de ısıtılma işlemi tabi tutulmuş dolomite "Kalsine dolomit", 1850-1950 °C arasında ısıtılma işlemi tabi tutulması ile elde edilen ürüne de "Sinter dolomit" ismi verilmektedir. Dolomitin 1650 °C civarında demir oksitle birlikte yakılması ile elde edilen ürün ise Dead-burned dolomit olarak isimlendirilmektedir [28].

3.5.2. Dolomitin Termal Bozunma Süreci

Dolomit ortamdaki karbondioksitin yoğunluğuna ve basıncına bağlı olarak hızlı bir şekilde kalsine olur. Kalsiyum karbonatın karbondioksit atmosferinde bozunma sıcaklığı 898 °C olarak bulunmuştur [29] . Bu sıcaklık gaz akışkan bir ortamda ise 800 – 900 °C arasında değişmektedir [30]. Dolomitin içerisinde ki bileşiklerin oranı değiştii için bozunma sıcaklığı da buna bağlı olarak değişir. Dolomitteki magnezyum karbonatın bozunma sıcaklığı, saf magnezyum karbonatından daha yüksektir [31]. Dolomitin bileşiminde bulunan magnezyum karbonatın bozunma sıcaklığı 725 °C'dir, kalsiyum karbonat ise bu sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklıkta bozunmaya uğrar bu sebepten dolayı ısıtılma işlemi gören dolomit 2 basamakta bozunmaya uğrar [32].

Dolomitin bozunma tepkimeleri;



Dolomitin farklı sıcaklıklarda gerçekleşen iki kademeli ayrışmasında kalsiyum oksitin oluştuğu yüksek sıcaklıklarda magnezyum oksit sinterleşebilmektedir [33].

3.6. Deneysel Çalışmalar

3.6.1 Amaç

Farklı ağırlık ve ısıtma hızları kullanılarak kaolinitin 30 - 1400° C sıcaklık aralığında ki değişimleri eş zamanlı olarak ölçülmesi amaçlanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda simultane termal analiz yöntemi kullanımı sırasında optimum ağırlık ve ısıtma hızı saptanacaktır. Bu şekilde numunenin belirlenen sıcaklık aralığında ki değişimleri tespit edilirken daha kolay ve doğru veri yorumlaması yapılabilecektir. Belirlenen optimum ısıtma hızı ve ağırlık ile dolomit ve kalsitin 30 – 1300 °C aralığında, halloysitin 30 – 1400 °C aralığında ki değişimleri incelenerek bu sıcaklık aralıklarında değişimlerin yorumlaması yapılacaktır.

3.6.2. Malzeme ve Metod

3.6.2.1. Malzemeler

Deneylerde kaolinit, halloysit, kalsit ve dolomit kullanılmıştır. Kullanılan malzemeler malzeme mühendisliği laboratuvarından temin edilmiştir.

3.6.2.2. Metodlar

Deneyde kaolinit, halloysit, kalsit ve dolomitin termal analizi (TG/DSC), X ışınları difraksiyonu (XRD) ve X ışınları floresans spektrometresi (XRF) yapılmıştır.

Termal analizler (TG/DSC) için 30 – 1600 °C arasındaki sıcaklıklarda çalışabilen SETARAM marka Labsys Evo modeli Simultane Termal Analiz cihazı kullanılmıştır. Faz analizleri için PANalytical Empyrean yüksek çözünürlüklü X-ışınları difraktometre (XRD) (Cu K α radiation, K- α_1 : 1.54060 Å, K- α_2 : 1.54443 Å, K- β : 1.39225 Å, K- α_2 / K- α_1 Oran: 0.5, Ni β filtre) cihazı kullanılmıştır. Kimyasal analizler için Panalytical marka Axios Max modeli X ışınları floresans spektrometresi (XRF) cihazı kullanılmıştır.

3.6.3. Deneylerin Yapılışı

Termal analiz için; numunelerde herhangi bir ön işleme gerek duyulmamış, kaolinit için 60 mg, 30 mg ve 10 mg olarak üç farklı ağırlık kullanılmış ve her bir ağırlık için 5°C/dk, 10°C/dk ve 20°C/dk ısıtma hızı kullanılmıştır. Belirtilen ağırlıkta ki numuneler platin krozelere konulmuştur. Cihaza bağlı bilgisayar yardımıyla belirtilen ısıtma hızlarında numuneler 30 °C – 1400 °C sıcaklıkları arasında ısıtılmıştır. Halloysit, kalsit ve dolomit için 50 mg ağırlığında numuneler ve 10°C/dk ısıtma hızı kullanılmıştır. Belirtilen miktardaki numuneler platin krozelere konulmuştur. Cihaza bağlı bilgisayar yardımıyla kalsit ve dolomit için belirtilen ısıtma hızında numuneler 30 °C – 1300 °C sıcaklıkları arasında halloysit için 30 °C – 1400 °C sıcaklıkları arasında ısıtılmıştır.

XRD analizi için; numunelerde herhangi bir ön işleme gerek duyulmamış; kaolinit, halloysit, kalsit ve dolomit numunelerinden yaklaşık 1gr kullanılmıştır. Cihazın özel aparatına konulan numuneler cihazın içine yerleştirilmiş ve cihaz programı 2θ değeri 5 – 70 derece olacak şekilde ayarlanmış ve analizleri yapılmıştır.

XRF analizleri için; kaolinit, halloysit, kalsit ve dolomit numunelerinden 9 gr numune kullanılmış, numunelere ek olarak her bir numuneye ayrı ayrı 0,9 gr wax eklenerek preslenmiştir. Cihazın özel aparatına yerleştirilen numuneler cihaz programı hazırlanarak analizleri yapılmıştır.

3.6.4. Sonuçlar

3.6.4.1. Kaolinit'in Kimyasal Analizi

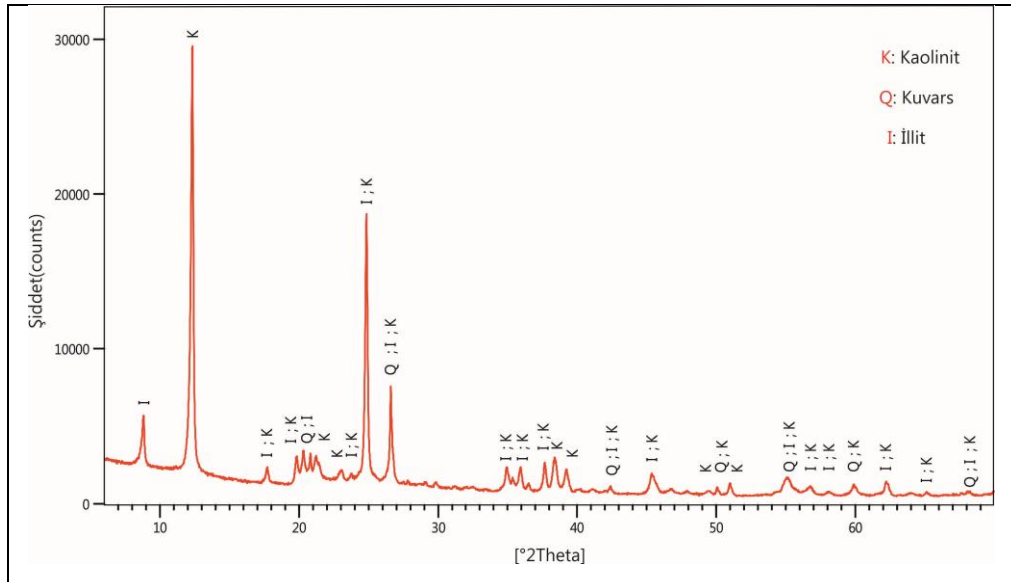
Kaolinit örneğinin kimyasal analiz sonucu tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Kaolinit kimyasal analiz sonucu (%).

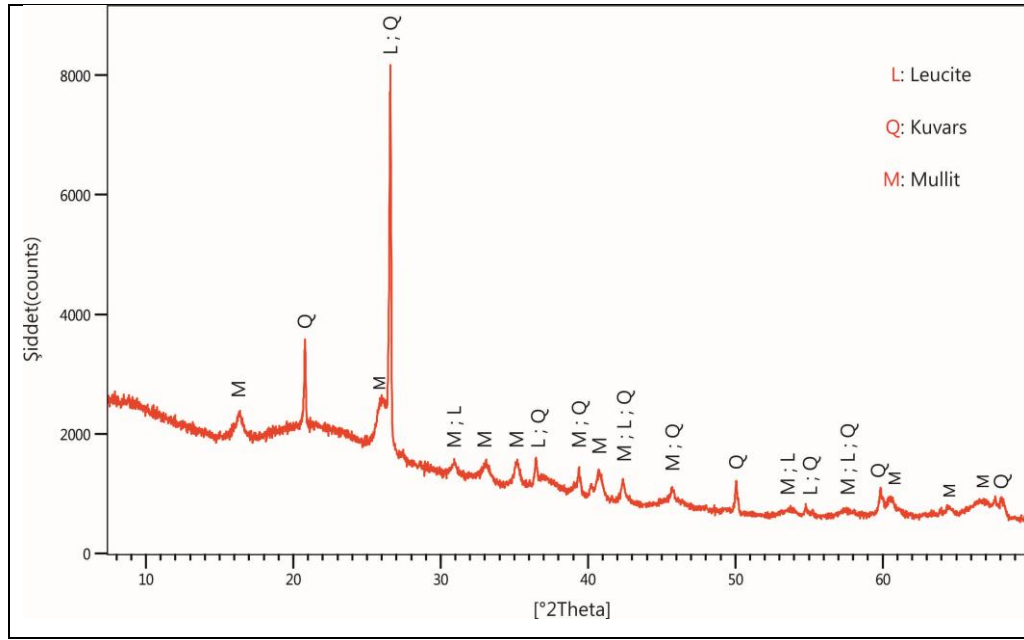
K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	A.Z	Toplam
2,23	0,35	35,89	49,12	0,85	0,10	0,15	11,3	100

3.6.4.2. Kaolinit'in X-Işınları Difraksiyonu Analizi

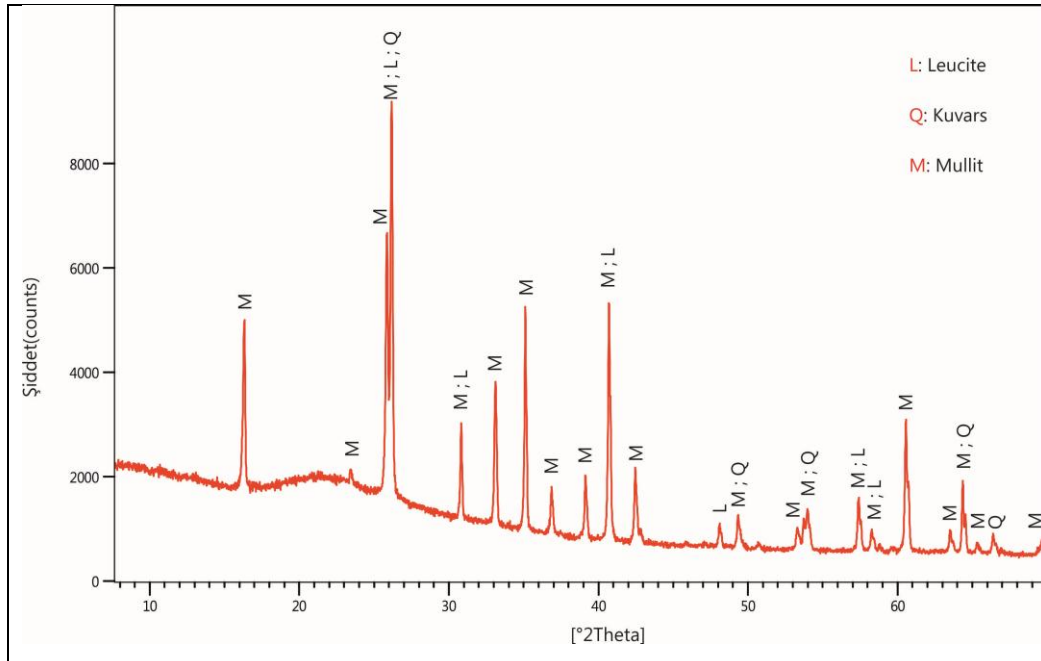
Şekil 3.3.' de ısıtılmamış kaolinit numunesinin faz analizi, Şekil 3.4.'de 1100 °C' ye kadar ısıtılan numunenin faz analizi, Şekil 3.5.' de 1300°C'ye kadar ısıtılan numunenin faz analizi görülmektedir. Şekil 3.3.'e göre ısıtılmamış kaolinitin kaolinit, kuvars ve illitten oluştuğu belirlenmiştir. Numunenin 1100°C'ye kadar ısıtılmasıyla numunede değişiklikler meydana gelmiş ve numunedeki kaolinit ve illit fazları kaybolmuştur. Isıl işlem sonucunda kaolinitin yapısı bozunarak mullit fazını [68], illitin yapısı bozunarak leucite fazını oluşturmuştur[69]. 1100 - 1300°C arasında fazlarda bir değişiklik görülmemiş ve oluşan fazlar mullit, leucite ve kuvars olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.3: Isıl işlem yapılmamış kaolinit'in XRD analiz sonucu.



Şekil 3.4: 1100 °C'ye kadar ısıtılan kaolinit'in XRD analiz sonucu.



Şekil 3.5: 1300 °C'ye kadar ısıtılan kaolinit'in XRD analiz sonucu.

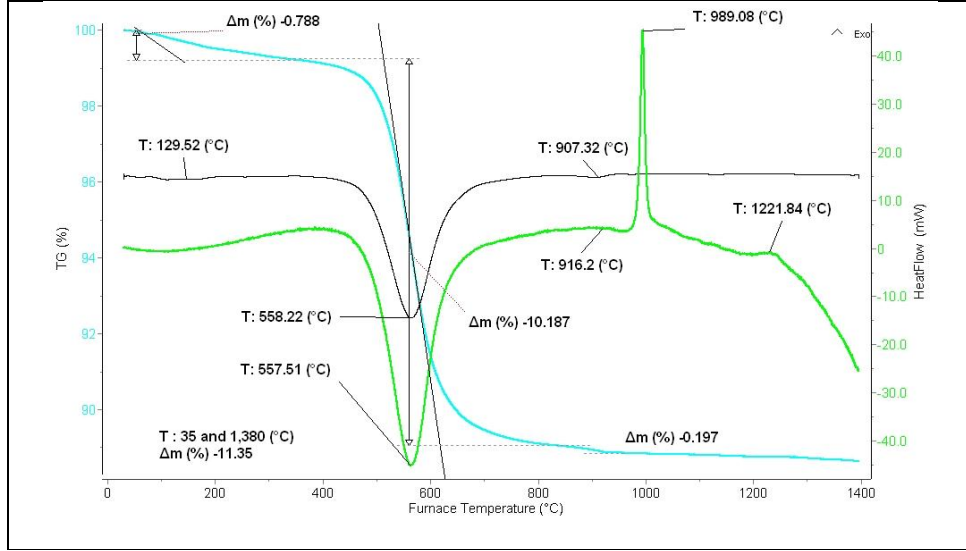
3.6.4.3. Kaolinit'in Termal Analizi

Şekil 3.6.'da kaolinit hammaddesinin 10 °C/dk hızla 60 mg ağırlığındaki TG/DSC analizi görülmektedir. Oda sıcaklığından itibaren ısıtılmaya başlanan numunede 400°C'ye kadar olan %0,78 ağırlık kaybı illitin tabakalar arasındaki suyunun bünyeden uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [70]. Numunede oluşan ikinci değişim 420 – 700 °C arasındaki endotermik reaksiyon ve %10,1 ağırlık kaybıdır. Bu sıcaklık aralığında kaolinitin ve illitin yapısı bozunarak kimyasal suyu bünyeden uzaklaştırır. Numunede oluşan üçüncü değişim 916 °C civarında oluşan endotermik reaksiyon ve %0,2 ağırlık kaybıdır, bu değişim yapıda bozunmadan kalan hidroksil grupların uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [71]. Numunede oluşan dördüncü değişim 989 °C civarında oluşan ekzotermik reaksiyondur. Bu sıcaklık civarında kaolinitin yapısının bozunmasıyla birinci mullit oluşumu ya da Al-Si spinel yapı oluşumu meydana gelmektedir [68]. Bünyede bulunan illitin yapısı ise leucite'e dönüşmüş birinci mullit'in ekzotermik piki bu reaksiyonu kapatmıştır. Bu oluşumlar XRD analiz sonucu ile desteklenmektedir. Numunede oluşan beşinci değişim birinci mullitin ikinci mullite dönüşümünü 1221 °C sıcaklık çevresinde oluşan ekzotermik reaksiyondur [68].

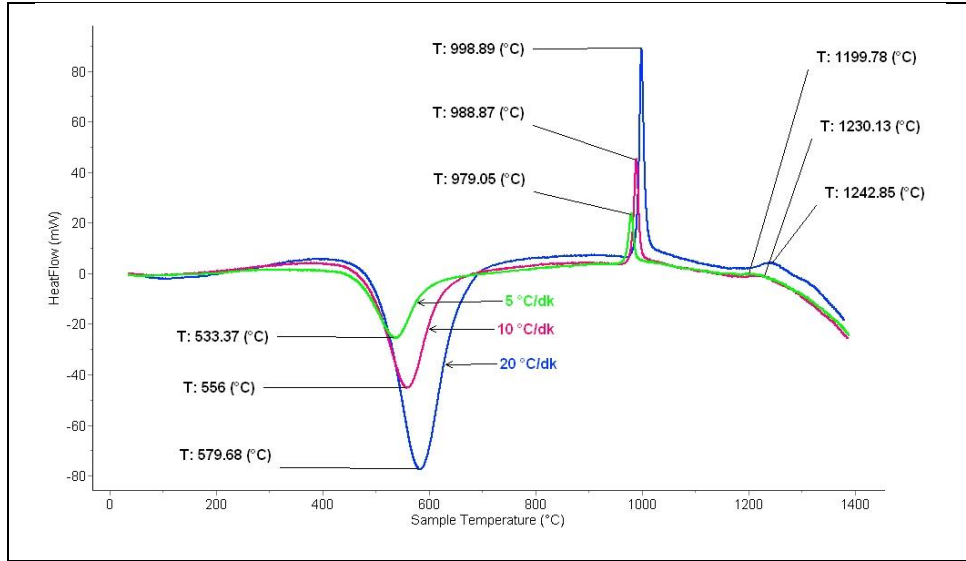
Şekil 3.7.'de kaolinit hammaddesinin 60 mg numune için 5°C/dk, 10°C/dk ve 20°C/dk ısıtma hızları olmak üzere üç farklı hızda ki DSC Sonuçları verilmiştir. 5°C/dk hızla ısıtılan numune de oluşan endotermik reaksiyon 533°C, ilk ekzotermik reaksiyon 980°C'de, 10°C/dk hızla ısıtılan numune de oluşan endotermik reaksiyon 553°C ilk ekzotermik reaksiyon 989°C'de ve 20°C/dk hızla ısıtılan numune de oluşan endotermik reaksiyon 579°C ilk ekzotermik reaksiyon 998°C'de oluşmuştur. Analiz sonuçları incelendiğinde ısıtma hızı arttıkça numunede oluşan reaksiyonlar daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Bunun yanı sıra ısıtma hızının artması sinyaldeki hassasiyeti azaltmıştır. Şekil 3.8.' de kaolinitin TG ve dTG Sonuçları verilmiştir. Isıtma hızı arttıkça numunenin yapısının bozunma sıcaklığının arttığı gözlemlenmiştir.

Şekil 3.9.' da kaolinit hammaddesinin 10°C/dk ısıtma hızı için 10 mg, 30 mg ve 60 mg olmak üzere üç farklı ağırlıkta ki DSC Sonuçları verilmiştir. Numune miktarının artması ile reaksiyon sıcaklıkları yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Şekil 3.10.' da kaolinit hammaddesinin 10°C/dk ısıtma hızı için 10 mg, 30 mg ve 60 mg

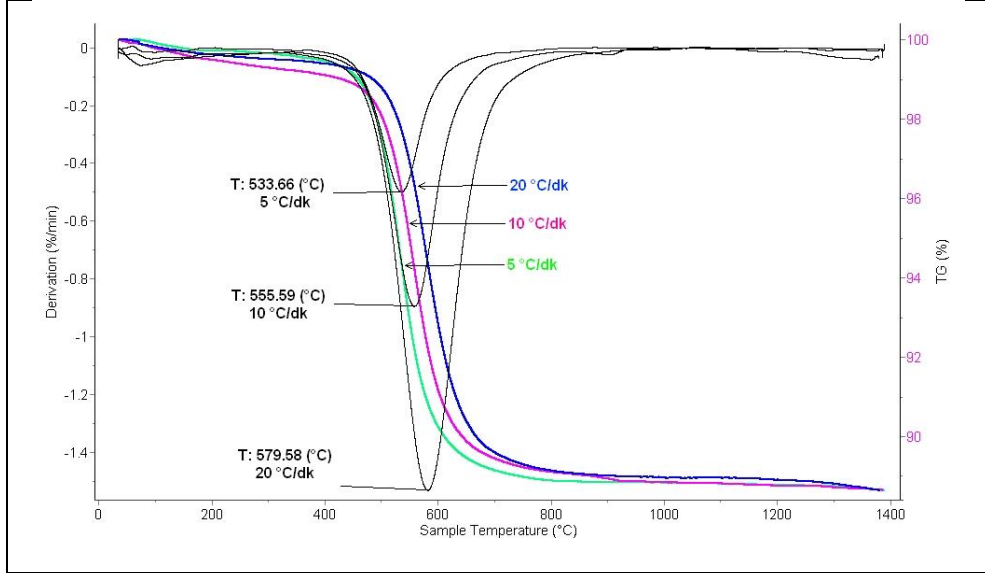
olmak üzere üç farklı ağırlıkta ki TG Sonuçları verilmiştir. Ağırlık arttıkça numunenin yapısının bozunma sıcaklığının arttığı gözlemlenmiştir.



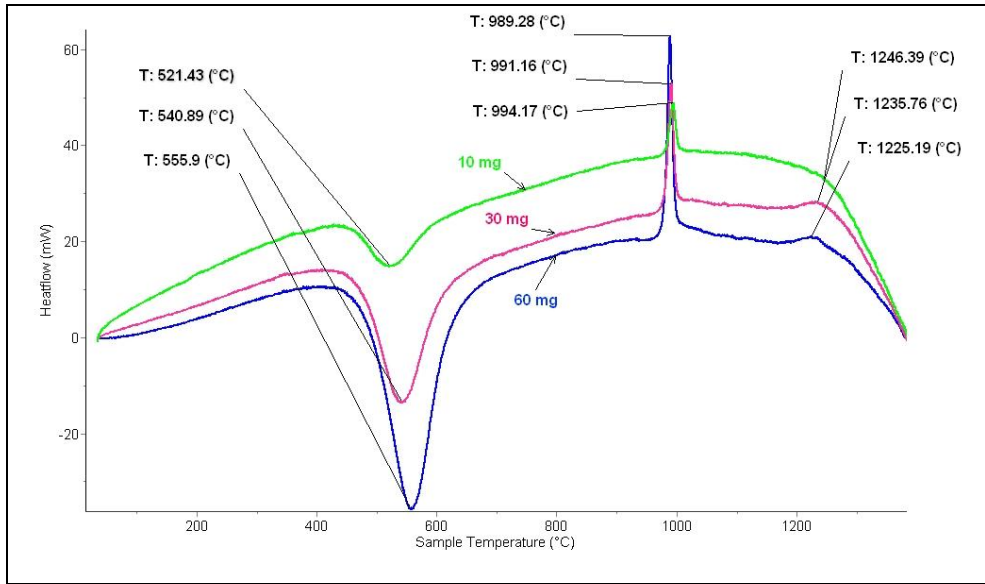
Şekil 3.6: Kaolinit'in 60mg ağırlık 10°C/dk ısıtma hızındaki TG/DSC eğrisi.



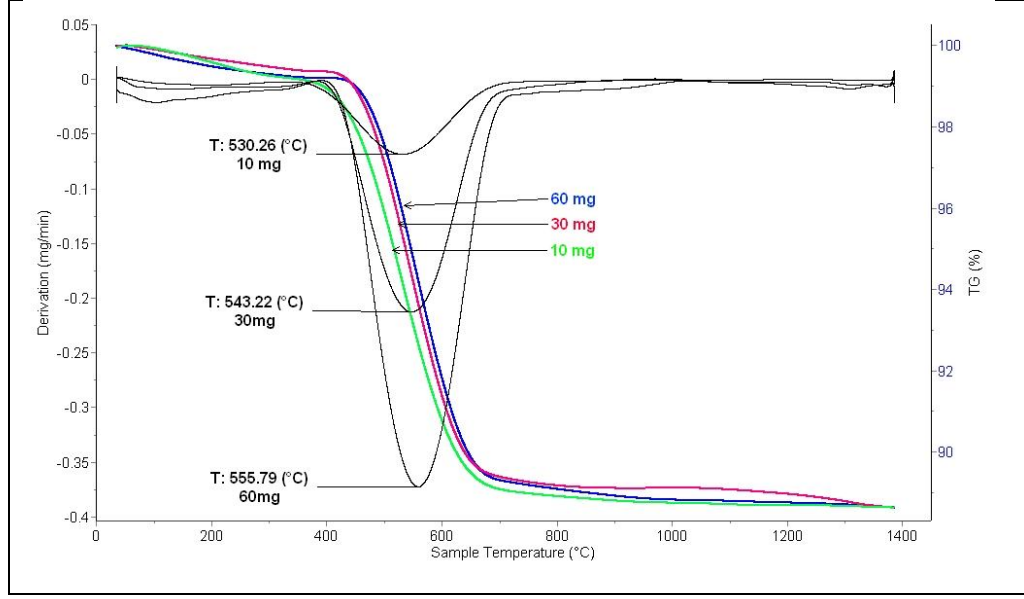
Şekil 3.7: Kaolinit'in 60mg ağırlık 5, 10, 20 °C/dk ısıtma hızlarında DSC eğrisi.



Şekil 3.8: Kaolinit'in 60mg ağırlıkta 5, 10, 20 °C/dk ısıtma hızlarında TG eğrisi.



Şekil 3.9: Kaolinit'in 10, 30, 60 mg ağırlığında 10 °C/dk ısıtma hızındaki DSC eğrisi.



Şekil 3.10: Kaolinit'in 10, 30, 60 mg ağırlığında 10 °C/dk ısıtma hızında TG eğrisi.

3.6.4.4. Halloysit'in Kimyasal Analizi

Halloysit örneğinin kimyasal analiz sonucu tablo 3.2'de verilmiştir. Halloysit ve kaolinit 1:1 tabakalı, sulu alüminyum silikat grubu minerallerdir. Halloysit, kaolinitten farklı olarak tabakalar arasında su bulundurduğu için ateş zayıyatı değeri daha yüksek çıkmıştır.

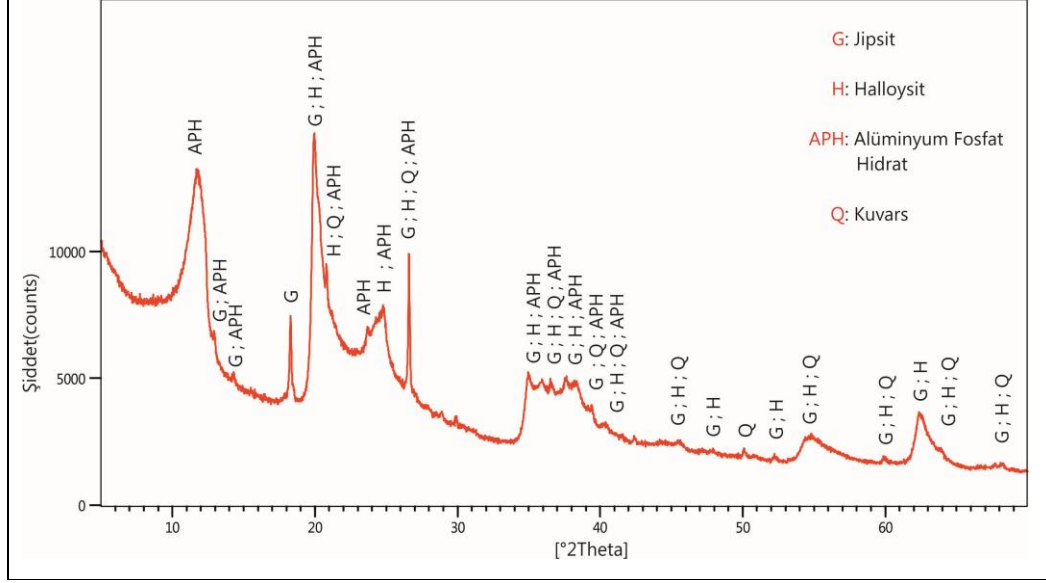
Tablo 3.2: Halloysit kimyasal analiz sonucu (%).

CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	A.Z	Toplam
0,30	0,06	38,62	42,28	0,15	1,40	0,22	16,9	100

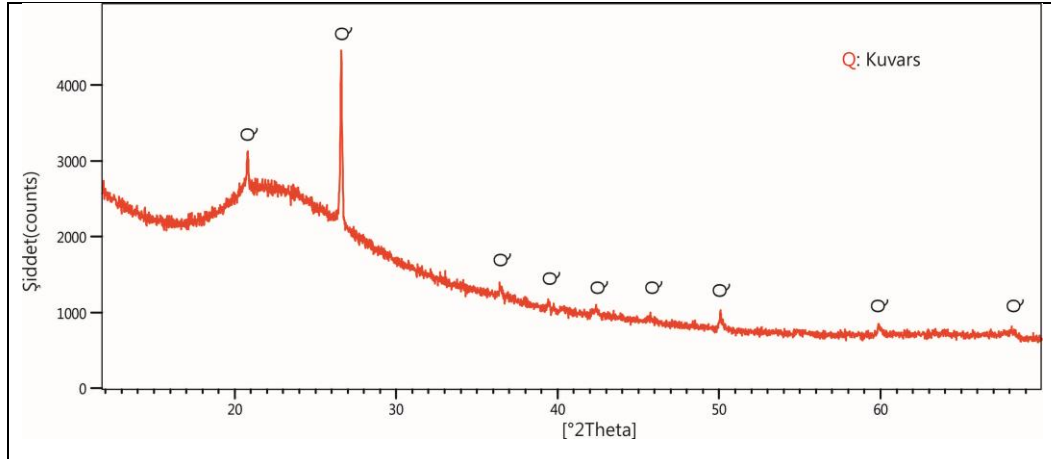
3.6.4.5. Halloysit'in X-Işınları Difraksiyonu Analizi

Şekil 3.11.'de ısıtılmamış hallosit numunesinin faz analizi, Şekil 3.12.'de 700 °C'ye kadar ısıtılan numunenin faz analizi, Şekil 3.13.'de 1200°C'ye kadar ısıtılan numunenin faz analizi görülmektedir. Şekil 3.11.'e göre ısıtılmamış hallositin; hallosit, jipsit, alüminyum fosfat hidrat ve kuvarstan oluştuğu belirlenmiştir. Numunenin 700°C'ye kadar ısıtılmasıyla numunede değişiklikler meydana gelmiş ve numunedeki hallosit, jipsit ve alüminyum fosfat

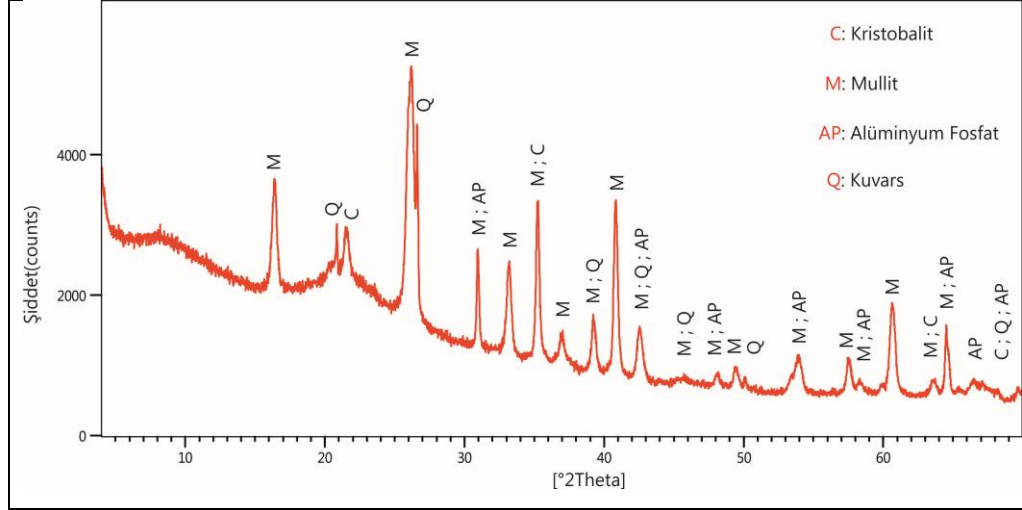
hidratin yapılarının bozunmasından dolayı fazlar kaybolmuş sadece kuvars fazı kalmıştır. 1200 °C 'ye kadar ısıtılan numunede halloysitin bozunmasından sonra oluşan birinci mullit fazı [72], alüminyum fosfat hidratin yapısının bozunmasından sonra oluşan alüminyum fosfat fazı [73], kristobalit fazı ve kuvars fazı gözlenmiştir.



Şekil 3.11: Isıl işlem yapılmamış halloysit'in XRD analiz sonucu.



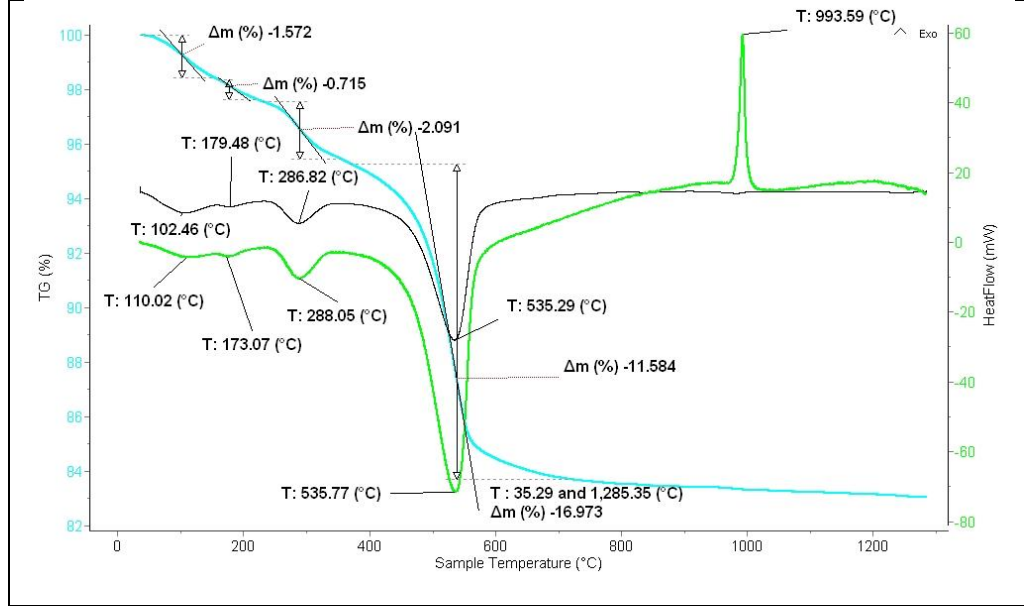
Şekil 3.12: 700 °C'ye kadar ısıtılmış halloysit'in XRD analiz sonucu.



Şekil 3.13: 1200 °C'ye kadar ısıtılmış halloysit'in XRD analiz sonucu.

3.6.4.6. Halloysit'in Termal Analizi

Şekil 3.14.'te halloysit hammaddesinin TG/DSC analizi görülmektedir. Oda sıcaklığından itibaren ısıtılmaya başlanan halloysit numunesinde 110°C civarında endotermik reaksiyon ve %1,5 ağırlık kaybı görülmektedir. Oluşan bu reaksiyon halloysitin yapısında bulunan tabakalar arası suyun ilk aşamada bünyeden ayrılmasıdır, bu şekilde yapı metahalloysite dönüşmüştür [72]. Numunede ki ikinci değişim 173 °C civarında oluşan endotermik reaksiyon ve %0,7 ağırlık kaybıdır. Oluşan bu reaksiyon bünyede var olan alüminyum fosfat hidratin yapısının bozunmasından kaynaklanmaktadır 700 °C'ye kadar ısıtılan halloysit numunesinin XRD analiz sonucu bu yorumu desteklemektedir [75]. Numunede oluşan üçüncü değişim 288 °C civarında oluşan endotermik reaksiyon ve %2 ağırlık kaybıdır. Oluşan bu reaksiyon bünyede var olan jipsitin yapısının bozunmasından kaynaklanmaktadır [74]. Numunede oluşan dördüncü değişim 535 °C civarında oluşan endotermik reaksiyon ve %11,5 ağırlık kaybıdır. Bu sıcaklık civarında metahalloysitin yapısının bozunarak bünyesinde bulunan kristal su uzaklaşmıştır [72]. Numunede ki beşinci değişim 993 °C civarında oluşan ekzotermik reaksiyon yapısı bozulan metahalloysitin birinci mullit oluşumunu göstermektedir. Bu sıcaklık aralığında yapısı bozulan alüminyum fosfat hidrat alüminyum fosfata dönüşmüştür [73]. Bu dönüşümler 1200 °C'ye kadar ısıtılan numunede XRD analizleri ile desteklenmiştir.



Şekil 3.14: Halloysit'ın 50mg ağırlık 10 °C/dk ısıtma hızı TG/DSC eğrisi.

3.6.4.7. Kalsit'in Kimyasal Analizi

Kalsit örneğinin kimyasal analiz sonucu tablo 3.3'te verilmiştir.

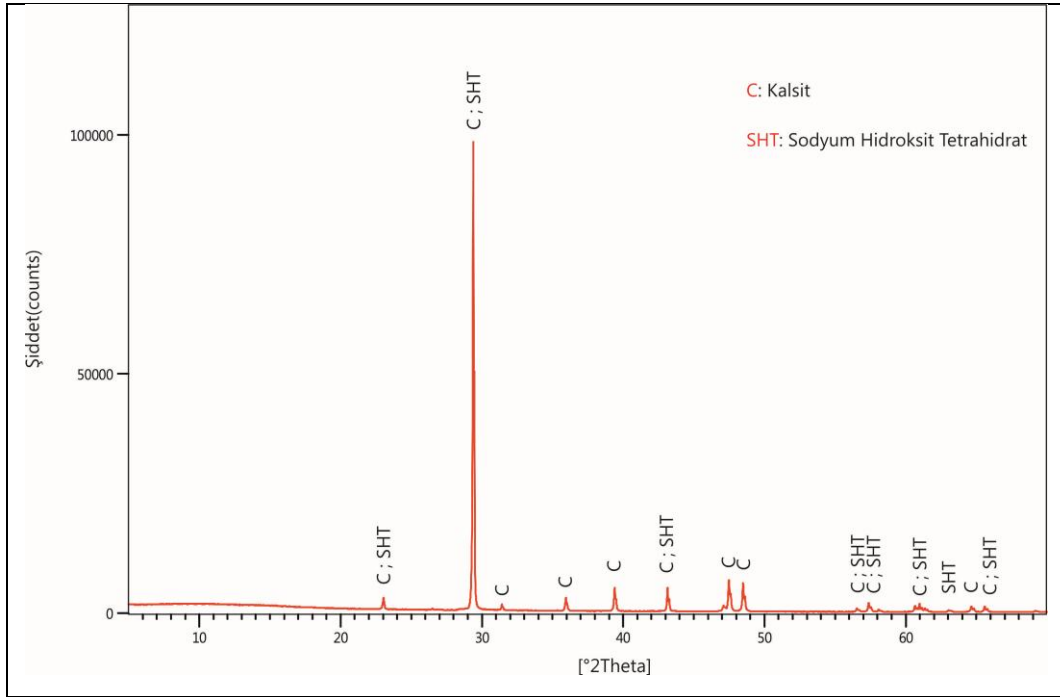
Tablo 3.3: Kalsit kimyasal analiz sonucu (%).

Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SrO	A.Z	Toplam
0,57	55,13	0,05	0,03	0,05	0,45	43,7	100

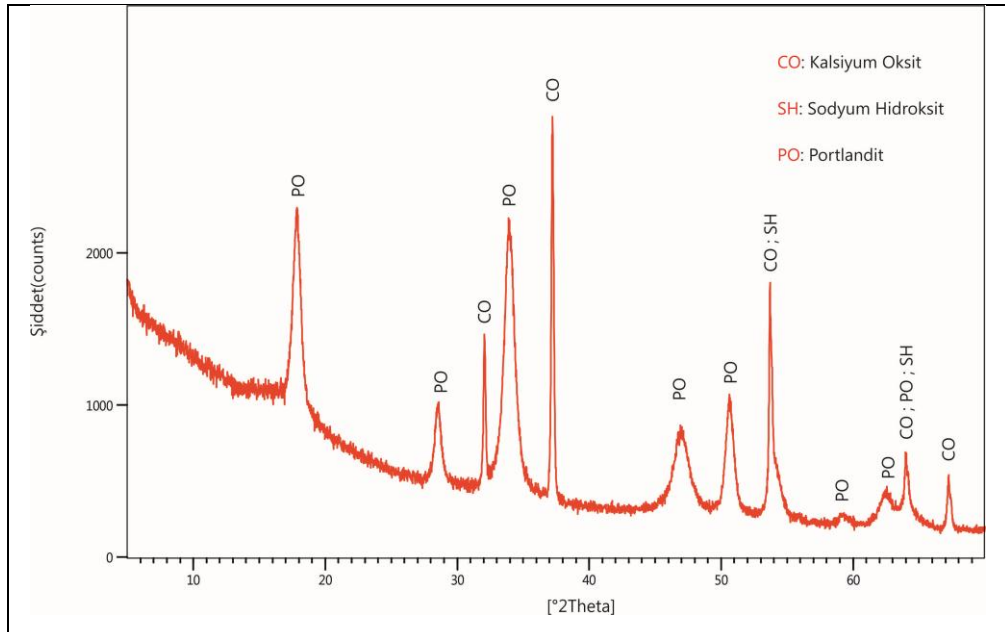
3.6.4.8. Kalsit'in X-Işınları Difraksiyonu Analizi

Şekil 3.15.'te ısı işlem görmemiş kalsit (CaCO₃) numunesinin faz analizi, Şekil 3.16.'da 1300 °C'ye kadar ısıtılan numunenin faz analizi görülmektedir. Şekil 3.15.'e göre ısı işlem görmemiş kalsitin; kalsit ve sodyum hidroksit tetrahidrattan (NaH₉O₅) oluştuğu belirlenmiştir. Numunenin 1300°C'ye kadar ısıtılmasıyla numunede değişiklikler meydana gelmiş kalsitin ve sodyum hidroksit tetrahidratın yapısı bozunmuştur. Kalsitin yapısının bozunmasıyla kalsiyum oksit, sodyum hidroksit tetrahidratın yapısının bozunmasıyla sodyum hidroksit oluştuğu belirlenmiştir. Isıl işleme tabi tutulan numune XRD analizi öncesinde etüvde bekletilmediği için

numune ortamda ki suyu adsorplayarak bünyesinde bulunan kalsiyum oksit (CaO) portlandite (Ca(OH)₂)'e dönüşmüştür [76].



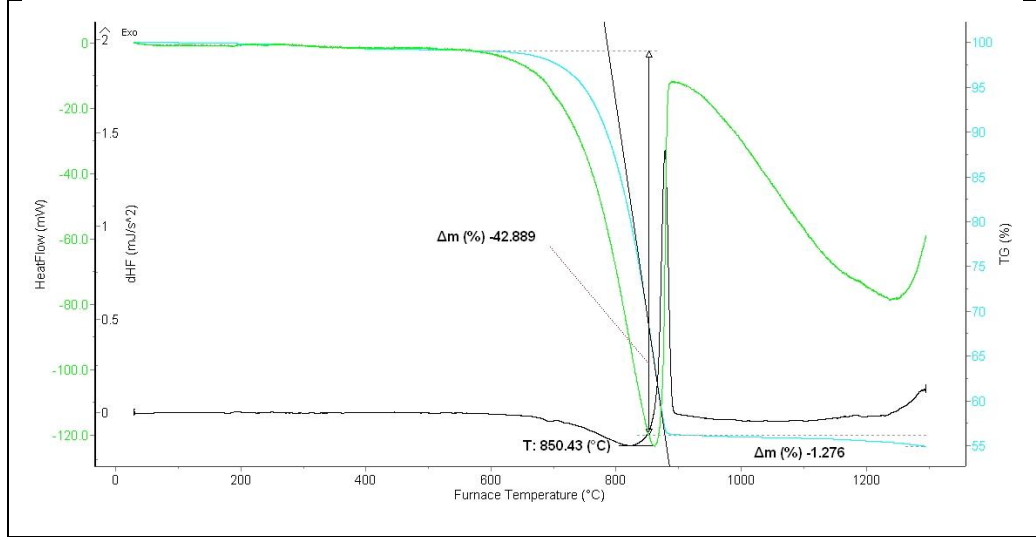
Şekil 3.15: Isıl işlem yapılmamış kalsitin XRD analiz sonucu.



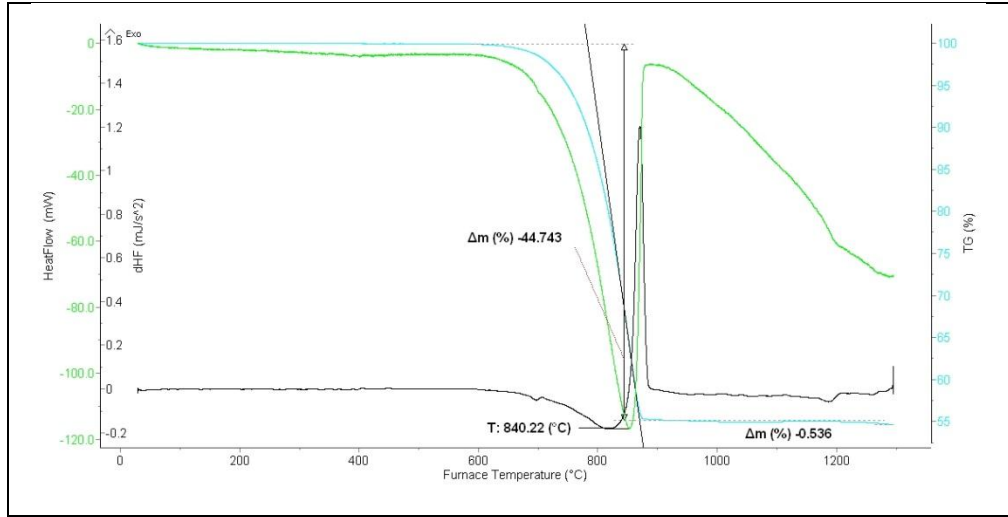
Şekil 3.16: 1300 °C'ye kadar ısıtılan kalsitin XRD analiz sonucu.

3.6.4.9. Kalsit'in Termal Analizi

Şekil 3.17.'de Kalsit' in 50 mg ağırlık 10 °C/dk ısıtma hızı ve 30 ml/dk taşıyıcı gaz akış hızı şartları ile kaydedilen TG/DSC eğrisi görülmektedir. Oda sıcaklığından itibaren ısıtılmaya başlanan kalsit numunesi 850 °C'ye kadar belirgin bir reaksiyon göstermemiştir. TG/DSC eğrisinde oluşan belirgin değişim 850 °C sıcaklık çevresinde kalsitin bünyesinde bulunan CaCO₃' in bozunmasından meydana gelen endotermik reaksiyon ve %42,8 ağırlık kaybıdır. Bu sıcaklık sonrasında 1300°C'ye kadar geniş bir endotermik reaksiyon ve %1,2 ağırlık kaybı belirlenmiştir. Kalsitin kimyasal analizi incelendiğinde bu denli geniş bir endotermik reaksiyon oluşturabilecek safsızlık bulunmamış, numunede oluşan bu reaksiyonun dekompozisyonunu tamamlayamayan kalsitin yüksek sıcaklıklarda bozunmasının devam etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Oluşan endotermik reaksiyon, çıkan CO₂ gazının bünyeden uzaklaşamayıp difüzyon mekanizmasını geciktirmesinden dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sebeple kalsit aynı koşullar altında gaz akışı 90 ml/dk olarak analizi tekrarlanmıştır. Analiz sonucunda 600 – 900 °C sıcaklıkları arasındaki ağırlık kaybı %44,7, 900 – 1300 °C sıcaklıkları arasındaki ağırlık kaybı %0,5 olarak belirlenmiştir. Şekil 3.17. için 600 – 900 °C sıcaklıkları arasında oluşan endotermik reaksiyonun alanının değeri 62,19 joule iken Şekil 3.18. için 58,4 joule olarak hesaplanmıştır. Her iki analizin ağırlık kayıpları eşleştirilirse şekil 3.17.' deki analiz dekompozisyonunu 1300 °C' ye kadar tamamlayamamıştır. Şekil 3.18.' deki ağırlık kaybının %44' ten fazla oluşu XRD analizi sonucunda çıkan sodyum hidroksit tetrahidratı açıklamaktadır.



Şekil 3.17: Kalsit'in 50 mg ağırlık 10 °C/dk ısıtma hızı 30 ml/dk akış hızı TG/DSC eğrisi.



Şekil 3.18: Kalsit'in 50 mg ağırlık 10 °C/dk ısıtma hızı 90 ml/dk akış hızı TG/DSC eğrisi.

3.6.4.10. Dolomit'in Kimyasal Analizi

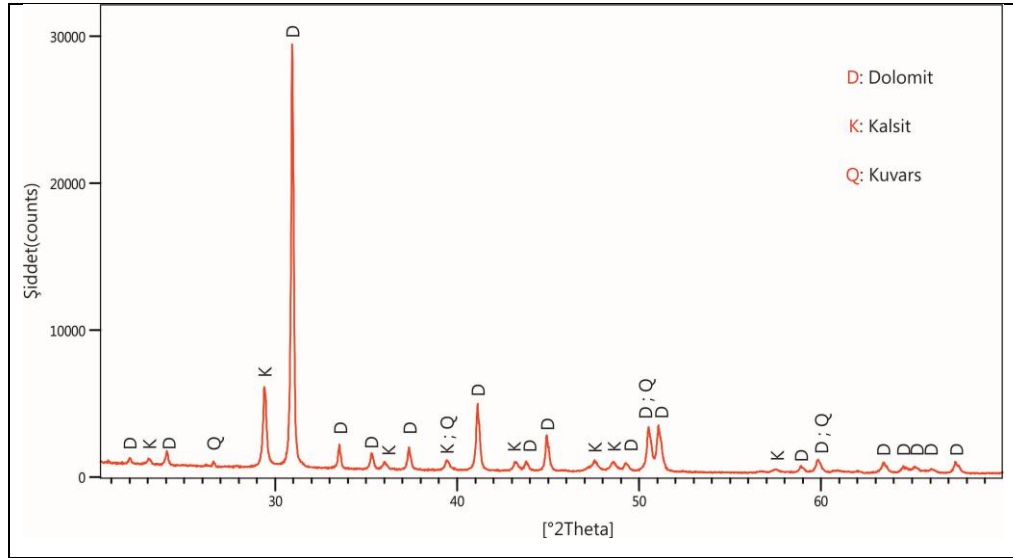
Dolomit örneğinin kimyasal analiz sonucu tablo 3.4'te verilmiştir. Stokiyometrik dolomit içinde ağırlıkça CaO = %30,43, MgO = %21,74, CO₂ = %47,83 oranlarında bulunmalıdır. Kimyasal analiz sonuçları ile stokiyometrik dolomit karşılaştırıldığında, hammadde içinde ağırlıkça %21,91 oranında serbest kalsit bulunduğu hesaplanmıştır.

Tablo 3.4: Dolomit kimyasal analiz sonucu (%).

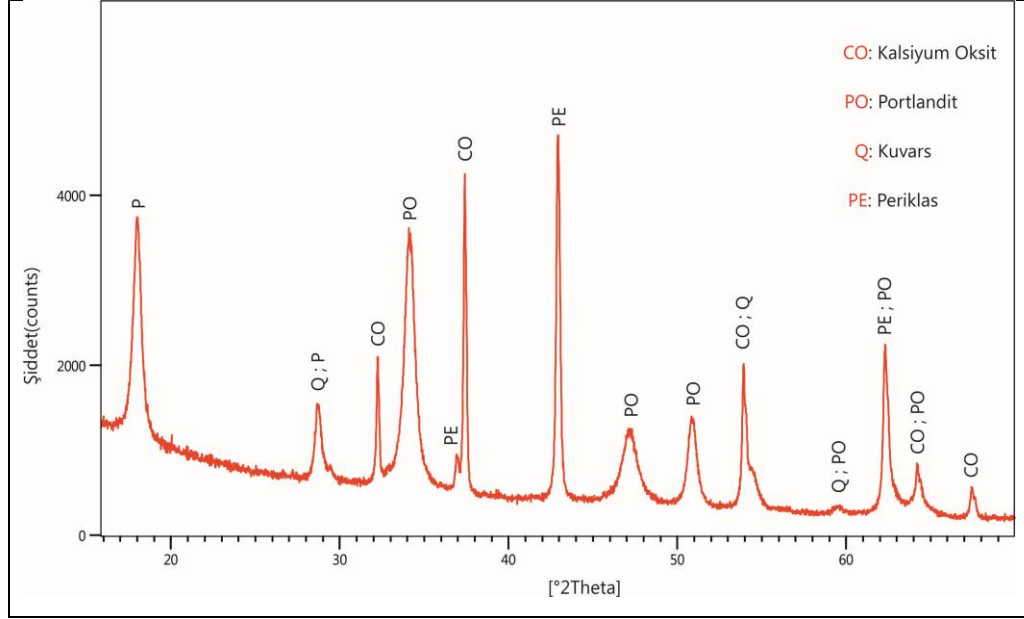
K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SrO	A.Z	Toplam
0,21	40,19	13,06	0,05	0,46	0,02	0,03	45,98	100

3.6.4.11. Dolomit'in X-Işınları Difraksiyonu Analizi

Şekil 3.19.'da ısıtılmamış dolomit numunesinin faz analizi, Şekil 3.20.'de 1200 °C'ye kadar ısıtılan numunenin faz analizi görülmektedir. Şekil 3.19.' e göre ısıtılmamış dolomitin; dolomit, kalsit ve kuvarstan oluştuğu belirlenmiştir. Numunenin 1200°C' ye kadar ısıtılmasıyla numunede değişiklikler meydana gelmiş dolomitin ve kalsitin yapısı bozunmuştur. Dolomitin yapısı bozunarak kalsiyum oksit ve periklas fazları, kalsitin yapısı bozunarak kalsiyum oksit fazı oluşmuştur. Isıtılma tabi tutulan numune XRD analizi öncesinde etüvde bekletilmediği için numune ortamda ki suyu adsorplayarak bünyesinde bulunan kalsiyum oksit (CaO) portlandite Ca(OH)₂' e dönüşmüştür [76].



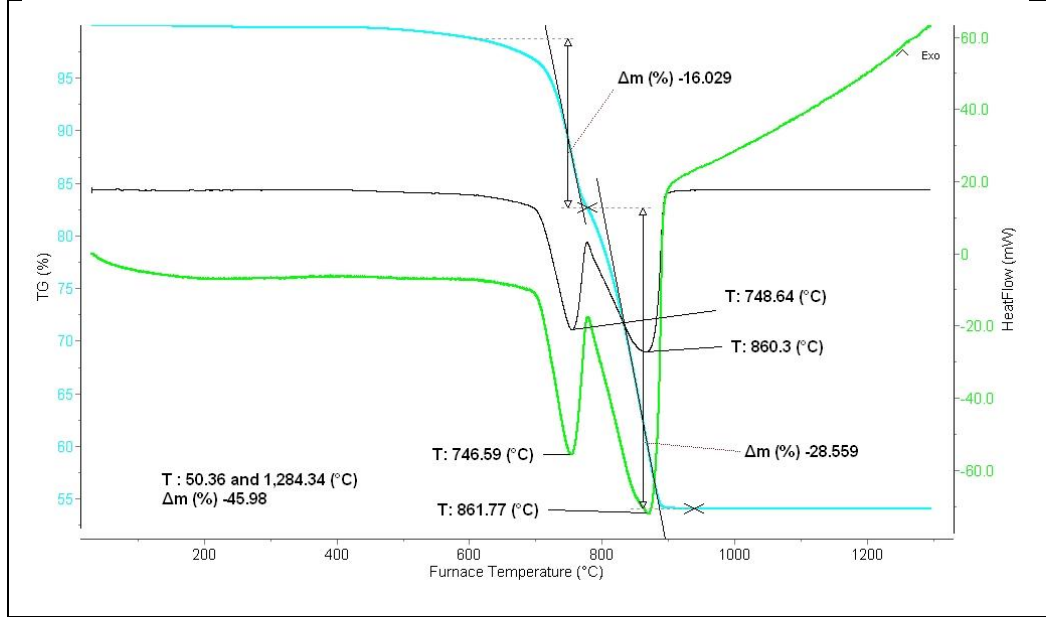
Şekil 3.19: Isıtılmamış dolomit'in XRD analiz sonucu.



Şekil 3.20: 1200 °C'ye kadar ısıtılmış dolomitin XRD analiz sonucu.

3.6.4.12. Dolomit'in Termal Analizi

Şekil 3.21.'de dolomit hammaddesinin TG/DSC analizi görülmektedir. Oda sıcaklığından itibaren ısıtmaya başlanan dolomit numunesinde 650°C'ye kadar herhangi bir reaksiyon görülmemiştir. Numunede ki ilk değişim 746 °C civarında endotermik reaksiyon ve %16 ağırlık kaybıdır. Oluşan bu reaksiyon dolomitin yapısında bulunan $MgCO_3$ ' in yapısının bozunarak bünyesinden CO_2 salınımı yapmasından kaynaklanmaktadır. İkinci değişim 861 °C civarında oluşmuş endotermik reaksiyon ve %28,5 ağırlık kaybıdır dolomitin yapısında bulunan $CaCO_3$ ' in yapısının bozunarak CO_2 salınımı yapmasından kaynaklanır. Teorik olarak dolomitin bünyesinde bulunan $MgCO_3$ ve $CaCO_3$ oranı 1:1' dir, analiz sonucunda $CaCO_3$ 'ta oluşan ağırlık kaybı daha fazladır bunun sebebi dolomitin bünyesinde ayrıca kalsitin bulunmasıdır. Bu tarz dolomitlere kalkerli dolomit denmektedir [28].



Şekil 3.21: Dolomit'in 50 mg ağırlık 10 °C/dk ısıtma hızı TG/DSC eğrisi.

4. PORSELEN

Porselen, gözeneksiz, beyaz renkli ve yarı saydam seramik bir malzeme olup kaolen-feldispat-kuvars üçlü sisteminin içinde yer alır [34].

4.1. Porselenlerin Özellikleri

Porselenler, önemli olan birçok üstün niteliklere sahip malzemelerdir. Bunlar;

- Beyazlık, yarı saydamlık, dekoratif kalite, sertlik
- Gaz ve sıvıları geçirmeme,
- Isıl, mekanik ve dielektrik mukavemet,
- Asitlere karşı yüksek korozif direnç özelliğidir [35].

Kullanım amaçlarına göre bu özelliklerden bir veya birkaçına daha fazla önem verilmek suretiyle porselenler üretilebilir. Mesela yumuşak porselenden daha ziyade sofraya eşyaları ve süs eşyaları üretilir. Dolayısıyla bu ürünlerde beyazlık, saydamlık ve dekoratif kalite ön plandadır. Sert porselenden ise izolatör, kimyasal porselen, laboratuvar porselenleri, çeşitli sanayi porselenleri ve mutfak eşyaları üretilir. Dolayısıyla, porselen hangi amaç için üretiliyorsa, o özellik dikkate alınarak üretim yapılmalıdır [36].

4.2. Porselenlerin Sınıflandırılması

Pişirim sıcaklığına göre porselenler sert porselen ve yumuşak porselen olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Sert porselenler 1380 – 1400 °C sıcaklık aralığında pişirilirken, bu sıcaklık yumuşak porselenlerde 1200 – 1250 °C olarak değişir. Enerji tüketimi dikkate alındığında üretim maliyeti yumuşak porselenlerde daha düşüktür. [37]. Sert porselen içeriği %50 kaolen, %25 kuvars ve %25 feldispat karışımından oluşur [38]. Yumuşak porselen içeriği ise % 25 – 35 Kaolen, % 25 Kuvars ve % 20 – 35 feldispattan oluşmaktadır [39].

4.3. Porselen Hammaddeleri

Porselenler 3 bileşenden oluşmaktadır. Killer (kaolen), ergiticiler (feldspatlar) ve dolgu malzemeleri (silis). Killer plastikliği sağlayarak şekillendirmeyi kolaylaştırır ve bünyenin ham mukavemetini arttırır. Ergiticiler, pişme sırasında eriyerek camsı faz oluşturur ve pişme sıcaklığını düşürür, ürünün son halinin mukavemetini sağlar. Dolgu malzemeleri, pişmiş bünyenin termal genişmesini kontrol edilmesini sağlar [40].

4.3.1. Kil Minerali

4.3.1.1. Kaolen

Seramik üretiminde, kaolinitin 1000 °C'de yapısının değişip, iğnemsı bir form almasıyla mullit kristalleri oluşur. Kaolinitin bu formu sert, kimyasal etkilere dayanıklı, mekanik mukavemeti fazla ve yalıtıcıdır. Mullit oluşumunda bünyede oluşan SiO₂ başka minerallerle birleşerek farklı bir yapıya dönüşür ya da bünyede serbest silis olarak kalır. Porselen bünyenin beyazlığını sağlamak amacıyla kullanılacak kil mineralinin kaolinitik yapısının fazla olması gerekir. Halloysit ve montmorillonit gibi kil mineralleri özel durumlar haricinde fazla oranda kullanılmaz [41].

4.3.2. Ergiticiler

4.3.2.1. Feldspatlar

Yüksek oranda alkali ve toprak alkali metal içeren ergiticiler, içerdikleri bu oranlar arttıkça ergitme kapasiteleri artar. Alüminyum silikat yapısına sahip feldspatlar üç boyutlu ağ yapısına sahiptir [42].

Alkali içeriklerine göre feldspatlar; potasyum feldspat veya ortoklas ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), sodyum feldspat veya albit ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), kalsiyum feldspat veya anortit ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) olarak adlandırılır [40].

Feldspatlar bünyedeki viskoz sıvı oluşum sıcaklığını düşürür, sıvı faz bünyedeki diğer bileşenler ile reaksiyona girerek mikroyapıdaki tanecikler arasına yayılır ve yoğunlaşmayı sağlar [44].

Ergiticiler bünyede sıvı faz oluşturarak, tüm bileşenleri birbirine bağlar [45]. Feldspatların ergiticilik değerleri kimyasal kompozisyonuna, alkali oranına ve tipine bağlıdır [46].

4.3.3. Dolgu Malzemeleri

4.3.3.1. Silis

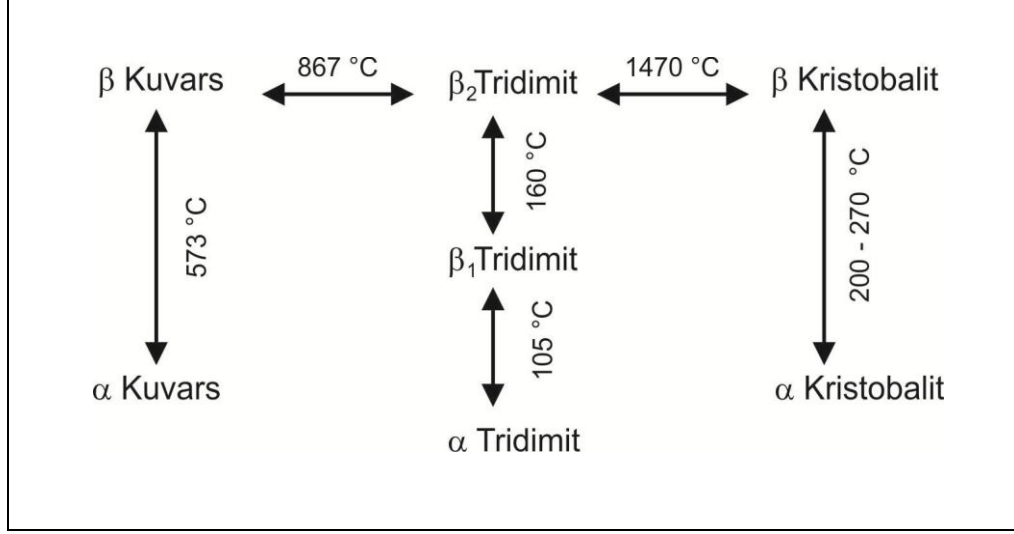
Kimyasal formülü SiO_2 (silisyum dioksit)'tir. Silis doğada çeşitli kristal yapıda bulunur. Üç belirgin kristal şekli tanımlanır; kuvars, tridimit ve kristobalit [47].

Silisin bütün minerallerinin yapısı bağlanmış $(SiO_4)^{4-}$ tetrahedrası üzerine kurulmuştur. Tetrahedraların farklı bağlanması sonucu yapıda değişim meydana gelir. İki tetrahedra ortak bir oksijen atomu ile birbirine bağlanırsa üç ihtimal ortaya çıkar ve kuvars, tridimit ve kristobalit minerallerinin yapıları meydana gelir [48].

Her bir form kendi içinde iki veya üç yer değiştirme olarak isimlendirilen polimorfik dönüşümlere sahiptir. Bu dönüşümler beraberinde hacimsel değişikliklere sebep olur [49].

Silisin üretiminde ve kullanımında bu üç mineral arasındaki bağlantı büyük öneme sahiptir [47].

Silikanın üç temel ve dört ara yapısıyla toplam 7 katı polimorfu mevcuttur. Bu yapılar Şekil 4.1'te gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Silika'nın polimorfları.

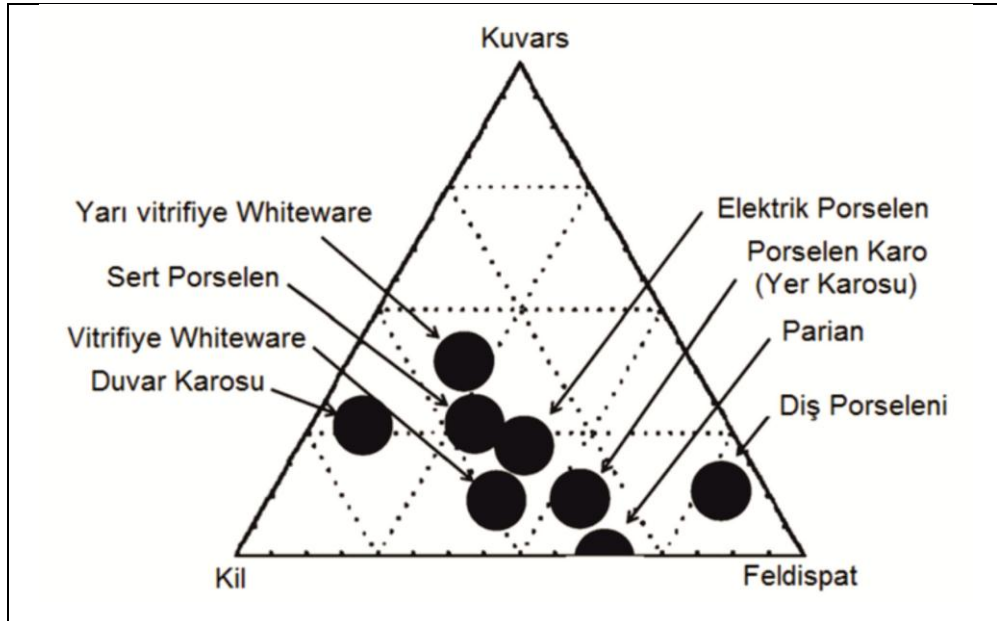
α -kuvars oda sıcaklığında kararlı bir yapıya sahiptir. 573 °C' de kristal yapısında değişiklik meydana gelerek β -kuvars'a dönüşür. 867 °C' de yavaş bir şekilde β_2 - tridimite, 1470 °C'de β -kristobalite dönüşür. β -kuvars, β_2 -tridimit ve β -kristobalit dönüşümleri tersinirdir. 573 °C' de β -kuvars formunda bulunan yapı oda sıcaklığına soğutulursa α -kuvars formuna dönüşür. 867 °C' de β_2 -tridimit formunda bulunan yapı 160 °C' ye soğutulursa β_1 -tridimit, 105 °C' ye soğutulursa α -tridimite dönüşür. 1470 °C'de β -kristobalit halinde bulunan yapı 200-270 °C'ye soğutulursa α -kristobalit haline geçer [51].

Silikanın bir formdan diğerine dönüşmesi kolay bir süreç değildir. Her bir dönüşüm için Si – O bağlarının kırılıp tetrahedraların birbirinden ayrılması ve yeni yapının oluşması için yeniden birleşmesi gerekmektedir. Yapının yeniden oluşması için şekil 4.1.'de belirtilen sıcaklıklara ulaşılması gerekir. Bunlar β -kuvars, β_2 -tridimit ve β -kristobalit dönüşümleri içindir [52].

4.4. Porselen Karo

Yer ve duvar gibi açık alanların kaplanmasında kullanılan porselen karolar, düşük su emme, yüksek kırılma mukavemeti, yüksek dona dayanım, yüksek aşınma dayanımı ve yüksek kimyasal dayanım gibi teknik özelliklere sahip kaplama malzemeleridir [53].

Şekil 4.2.' de bünyesinde genelde kil, kuvars, feldspat kullanılan yer/duvar karosunun da içinde dahil olduğu seramik ürünlere ait üçlü kompozisyon diyagramı görülmektedir.



Şekil 4.2: Seramik ürünlere ait üçlü kompozisyon diyagramı.

4.4.1. Porselen Karo Hammaddeleri ve Özellikleri

Porselenler bünyelerinde ağırlıkça % 30 – 40 kil, % 10 – 15 kuvars ve %40 – 50 feldspat hammaddeleri içerir ve geleneksel seramikler sınıfında yer almaktadır [55].

Porselen bünyelerde kullanılan hammaddeler; üretim süreci, bitmiş ürünün mikroyapısı ve özelliklerine etkide bulunduğu için, hammadde seçimi karo üretiminde önemlidir. Hammaddelerden killeri, bünyenin plastikliğini ve kuru mukavemetini sağlar, diğer bileşenler üzerinde bağlayıcı etkiye sahiptir. Feldspatlar

ergiticilik özelliği sayesinde diğer bileşenlerle tepkimeye girerek sıvı faz oluşturur. Bu şekilde bünyenin yoğunluğunu arttırarak poroziteyi azaltır. Refrakter özelliği yüksek olan kuvars ise doldurucu hammadde olarak kullanılarak bünyelerin deformasyonunu engeller, pişme küçülmelerini ayarlar ve mekanik performansın artmasını sağlar [56].

Porselen karo bünyelerinden istenilen özelliklerinin sağlanması temelde pişmiş karonun mikro yapısıyla ilgilidir. Mullit ve anortit gibi camsı yapı ile temas halinde bulunan kristal fazların miktarı yapının mekanik özelliklerini iyileştirecek kabiliyette olmalıdır. Porselen karo mikroyapısında genellikle hacimce % 50–65 camsı yapı, % 10–25 kuvars, % 10'dan az miktarda mullit, % 3–7 kapalı porozite ve % 0–10 ergimemiş kalıntı feldspat bulunmaktadır. Bu mikroyapının elde edilmesi ancak uygun hazırlama koşulları ve üretim sürecinin sağlanması ile elde edilir [57].

4.5. Deneysel Çalışmalar

4.5.1. Amaç

Yer ve duvar karosu 30 – 1300 °C, vitrifiye çamuru 30 – 1500 °C sıcaklık aralığında ki değişimleri incelenerek bu sıcaklık aralıklarında ki değişimlerin yorumlanması yapılacaktır.

4.5.2. Malzeme ve Metod

4.5.2.1. Malzemeler

Deneyde vitrifiye çamuru, yer karosu ve duvar karosu granülü kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan vitrifiye çamuru, yer ve duvar karosu granülleri ticari bir işletmeden temin edilmiştir.

4.5.2.2. Metodlar

Deneyde vitrifiye çamuru, yer karosu ve duvar karosunun termal analizi (TG/DSC), X ışınları difraksiyonu (XRD) ve X ışınları floresans spektrometresi (XRF) yapılmıştır.

Termal analizler (TG/DSC) için 30 – 1600 °C arasındaki sıcaklıklarda çalışabilen SETARAM marka Lasys Evo modeli Simultane Termal Analiz cihazı kullanılmıştır. Faz analizleri için PANalytical Empyrean yüksek çözünürlüklü X-ışınları difraktometre (XRD) (Cu K α radiation, K- α_1 : 1.54060 Å, K- α_2 : 1.54443 Å, K- β : 1.39225 Å, K- α_2 / K- α_1 Oran: 0.5, Ni β filtre) cihazı kullanılmıştır. Kimyasal analizler için Panalytical marka Axios Max modeli X ışınları floresans spektrometresi (XRF) cihazı kullanılmıştır.

4.5.3. Deneylerin Yapılışı

Çamur kıvamında olan vitrifiye çamuru termal analiz, XRD ve XRF öncesinde 1 hafta 80 °C' de etüvde bekletilmiştir. Vitrifiye çamuru, yer karosu ve duvar karosu havanda toz haline getirilmiştir.

Termal analiz için; 50 mg ağırlık ve 10°C/dk ısıtma hızı kullanılmıştır. Belirtilen ağırlıktaki numune platin krozeje konulmuştur. Cihaza bağlı bilgisayar yardımıyla belirtilen ısıtma hızında numune 30 °C – 1500 °C sıcaklıkları arasında ısıtılmıştır.

XRD analizi için; toz haline getirilen numune cihazın özel aparatına konulan numuneler cihazın içine yerleştirilmiş ve cihaz programı 2 θ değeri 5 – 70 derece olacak şekilde ayarlanmış ve analizleri yapılmıştır.

XRF analizleri için; toz haline getirilmiş numuneden 9gr alınarak numuneye 0,9 gr wax eklenerek preslenmiştir. Cihazın özel aparatına yerleştirilen numuneler cihaz programı hazırlanarak analizleri yapılmıştır.

4.5.4. Sonuçlar

4.5.4.1. Vitrikiye amuru'nun Kimyasal Analizi

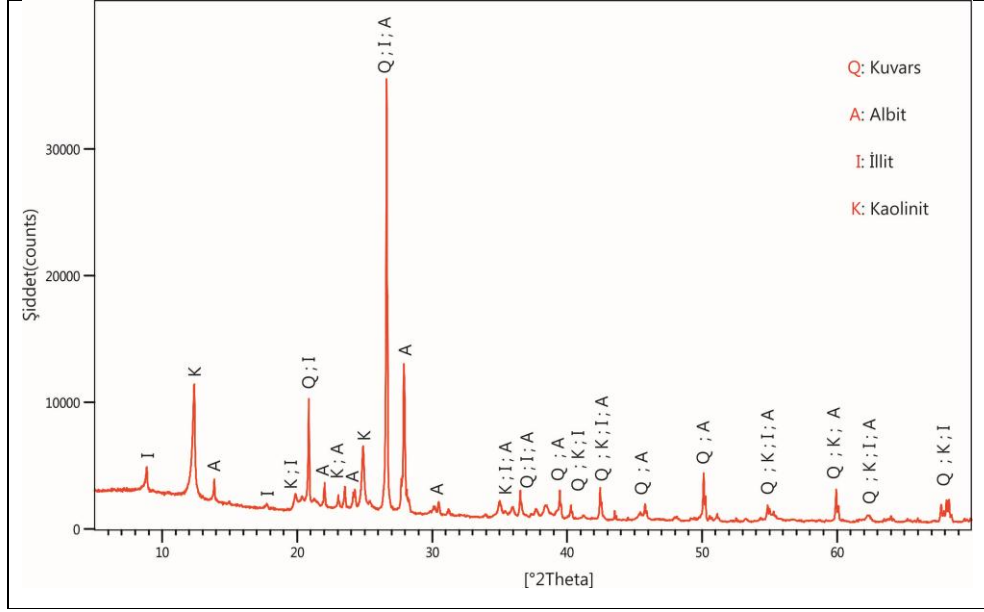
Vitrikiye amurunun kimyasal analiz sonucu tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1: Vitrikiye amuru kimyasal analiz sonucu (%).

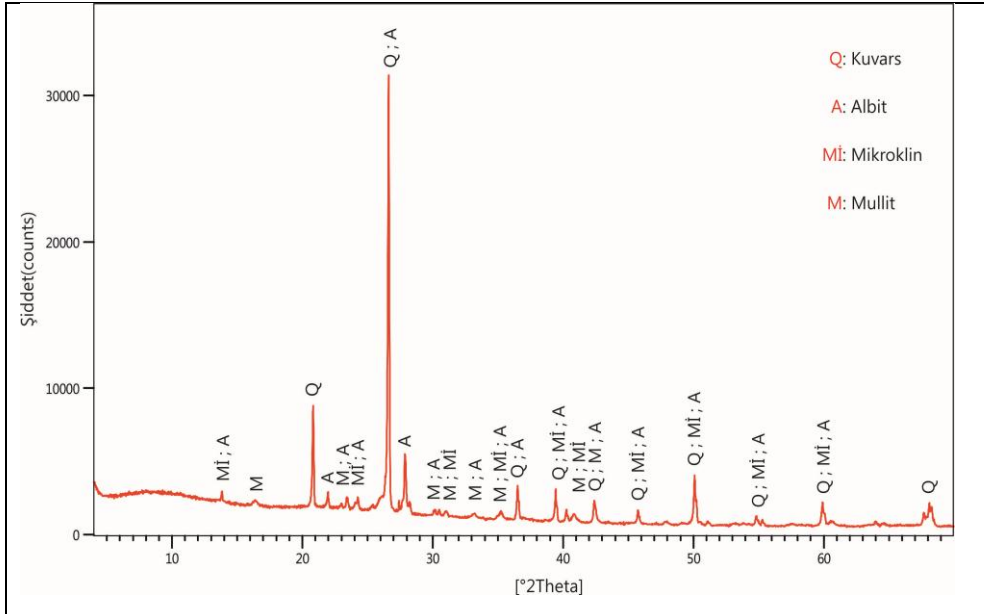
Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	A.Z	Toplam
1,59	1,33	0,26	0,29	24,89	61,60	0,66	0,45	8,8	100

4.5.4.2. Vitrikiye amuru'nun X-Işınları Difraksiyonu Analizi

şekil 4.3.'de ısıtılmamış vitrikiye çamurunun faz analizi, şekil 4.4.'te 1100 °C'ye kadar ısıtılan numunenin faz analizi görülmektedir. şekil 4.3.'e göre ısıtılmamış vitrikiye çamurunun; kuvars, albit, illit ve kaolinitten oluştuğu belirlenmiştir. Numunenin 1100°C'ye kadar ısıtılmasıyla numunede değişiklikler meydana gelmiş kaolinit ve illitin yapısı bozunmuştur. şekil 4.4.' te ısıtılmamış vitrikiye çamurunun; kuvars ve albit, kaolinitin yapısının bozunmasından mullit, illitin yapısının bozunmasından ise mikroklin oluşmuştur.



Şekil 4.3: Isıl işlem yapılmamış vitrifiye çamuru'nun XRD analiz sonucu.

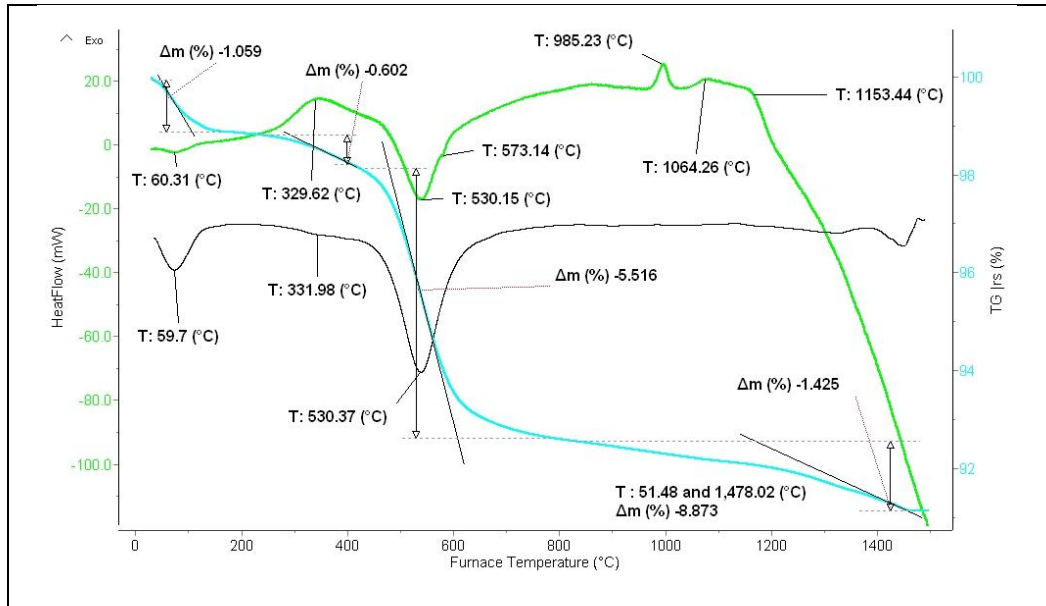


Şekil 4.4: 1100°C'ye kadar ısıtılmış vitrifiye çamuru'nun XRD analiz sonucu.

4.5.4.3. Vitrifiye Çamuru'nun Termal Analizi

Şekil 4.5.'te vitrifiye çamurunun TG/DSC analizi görülmektedir. Oda sıcaklığından itibaren ısıtılan numune ilk değişim 200 °C'ye kadar olan %1 ağırlık kaybı ve endotermik reaksiyondur bu sıcaklıkta illitin yapısında bulunan tabakalar arası fiziksel su bünyeden uzaklaşmıştır [77]. Numunede oluşan ikinci değişim 329 °C

sıcaklık civarında bünyede bulunan organik maddelerin yanmasıyla oluşan ekzotermik reaksiyon ve %0,6 ağırlık kaybıdır [58]. Üçüncü değişim 530 °C sıcaklık civarında oluşan bünyede bulunan kaolinitin yapısının bozunarak kimyasal suyunun (OH) uzaklaşmasıyla oluşan endotermik reaksiyon ve %5,5 ağırlık kaybıdır. Bu reaksiyon tüm kil minerallerinde bulunur, yapıda sadece kaolinit varsa kaolinitten kaynaklandığı söylenebilir. 573 °C'de oluşan dördüncü değişim bünyede bulunan α -kuvars' ın β -kuvars' a dönüşümünü gösteren endotermik reaksiyondur. 985 °C sıcaklıkta oluşan beşinci değişim birinci mullit oluşumunu gösteren ekzotermik reaksiyondur. Bu oluşum XRD analizi ile desteklenmiştir. 1050 °C sıcaklığında bulunan altıncı değişim bünyede bulunan albitin ergimesiyle oluşan endotermik reaksiyondur [59]. Bünyede oluşan altıncı değişim 1064 °C sıcaklık civarında bulunan ekzotermik reaksiyondur bu reaksiyonla yapısı bozulan illit mikrokline dönüşmüştür, bu dönüşüm XRD analizi ile desteklenmiştir.



Şekil 4.5: Vitriye çamuru'nun 50 mg ağırlık 10 °C/dk ısıtma hızı TG/DSC eğrisi.

4.5.4.4. Duvar Karosu'nun Kimyasal Analizi

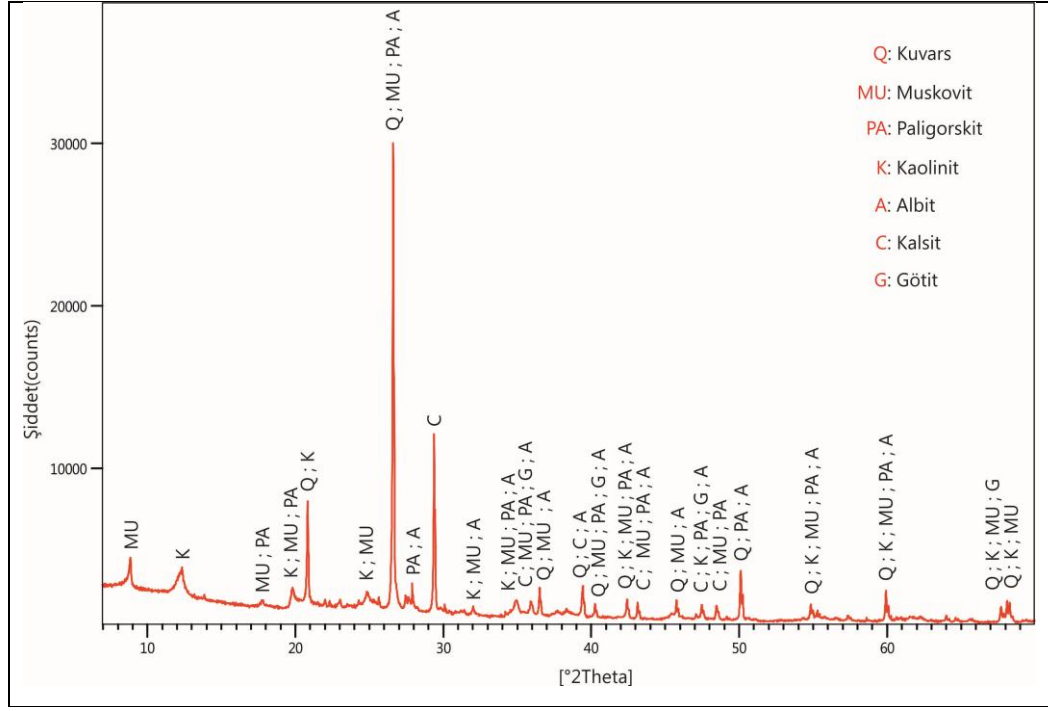
Duvar karosunun kimyasal analiz sonucu tablo 4.2'te verilmiştir.

Tablo 4.2: Duvar karosu kimyasal analiz sonucu (%).

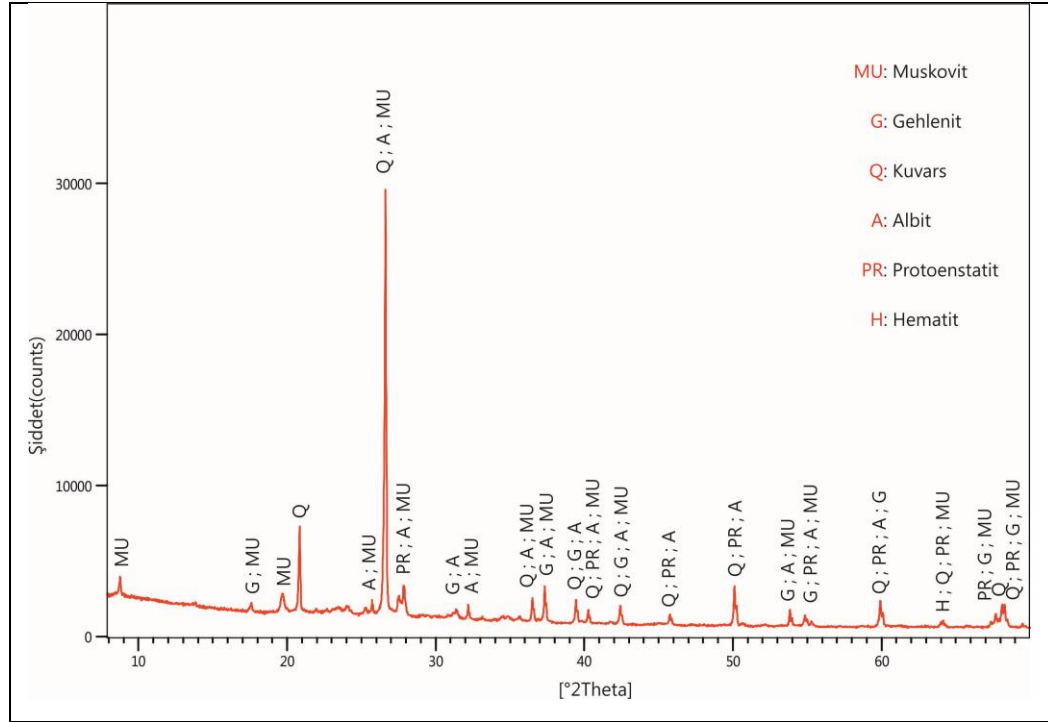
Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	A.Z	Toplam
0,37	3,05	8,27	0,6	20,62	53,41	3,13	1,09	9,5	100

4.5.4.5. Duvar Karosu'nun X-Işınları Difraksiyonu Analizi

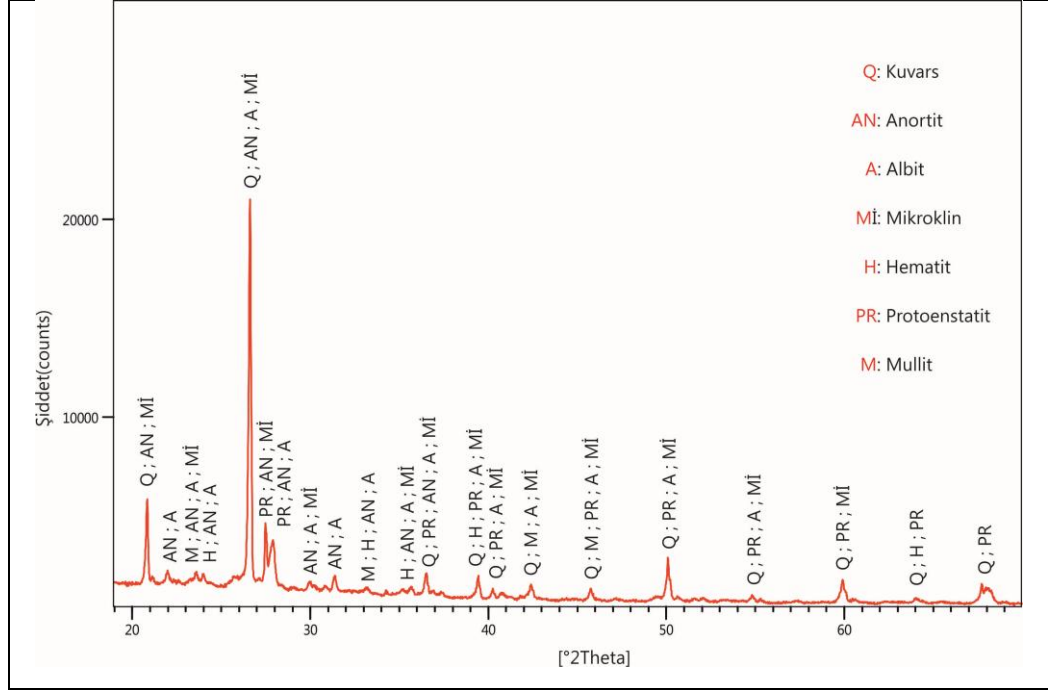
Şekil 4.6.'de ısı işlem görmemiş duvar karosunun faz analizi, Şekil 4.7.'de 910 °C'ye kadar ısıtılan numunenin faz analizi görülmektedir. Şekil 4.6.'a göre ısı işlem görmemiş duvar karosu; kuvars, muskovit, paligorskit, kaolinit, albit, kalsit ve götitten oluştuğu belirlenmiştir. Şekil 4.7.' de 910 °C'ye kadar ısı işlem yapılmış duvar karosunun kuvars, albit, muskovitin aynı kaldığı paligorskitin yapısının bozunmasıyla protoenstatit [78], götitin yapısının bozunmasıyla hematit [79], kalsitin yapısının bozunması ve yapısı bozunmuş kaolinitle reaksiyona girmesi sonucunda gehlenit [80] ten oluştuğu belirlenmiştir. Şekil 4.8.'de 1100 °C' ye kadar ısı işlem yapılmış duvar karosunun kuvars, albit, protoenstatit, hematit, muskovitin yapısının bozunmasıyla mikroklin, gehlenitin yapısının bozunması ile anortit [80], kaolinitin yapısının bozunmasıyla mullit oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 4.6: Isıl işlem yapılmamış duvar karosu'nun XRD analiz sonucu.



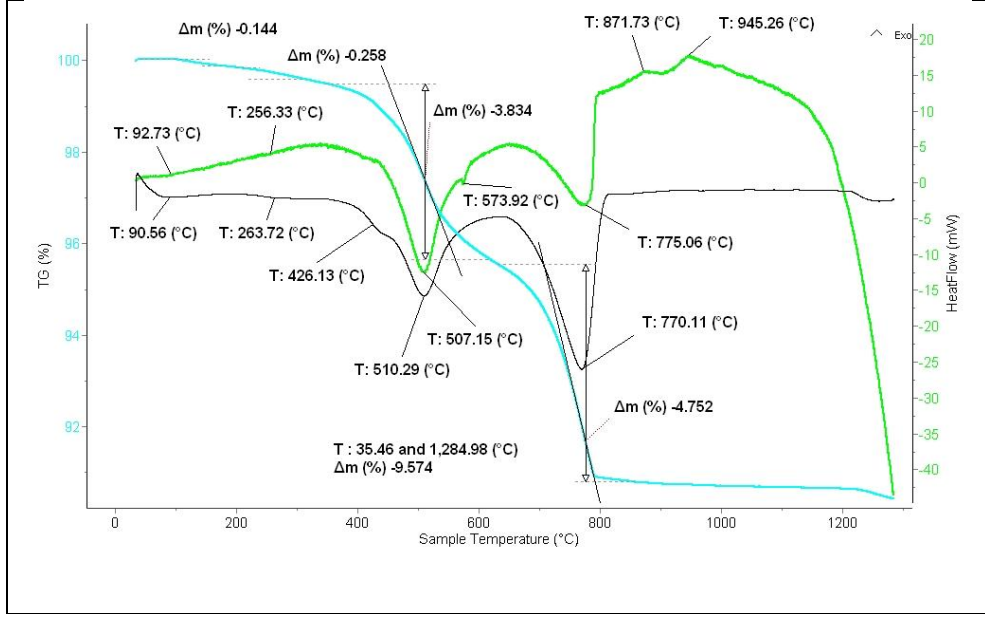
Şekil 4.7: 910°C'ye kadar ısıtılmış duvar karosu'nun XRD analiz sonucu.



Şekil 4.8: 1100°C'ye kadar ısıtılmış duvar karosu'nun XRD analiz sonucu.

4.5.4.6. Duvar Karosu'nun Termal Analizi

Şekil 4.9.'de duvar karosunun TG/DSC analizi görülmektedir. Oda sıcaklığından itibaren ısıtılan numune 426 °C sıcaklık civarına kadar olan ağırlık kaybı ve endotermik reaksiyonlar muskovit, götit ve paligorskitin yapısındaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanır [78], [79]. 510 °C sıcaklık civarında oluşan endotermik reaksiyon ve ağırlık kaybı kaolinitin yapısının bozunup bünyesindeki kimyasal suyun uzaklaşmasından kaynaklanır. 573 °C'de oluşan değişim bünyede bulunan α -kuvars'ın β -kuvars' a dönüşümünü gösteren endotermik reaksiyondur. 775 °C sıcaklık civarında oluşan değişim bünyede bulunan kalsitin dekompozisyonunu gösteren endotermik reaksiyon ve %4,7 ağırlık kaybıdır. 871 °C sıcaklık civarında oluşan ekzotermik reaksiyon yapısı bozulan kalsitin metakaolinit ile reaksiyon oluşturması sonucu ortaya çıkan gehlenittir [80]. Bu oluşum XRD analizi ile desteklenmiştir (şekil 4.7.). 945 °C sıcaklık aralığındaki değişim birinci mullit oluşumunu gösteren ekzotermik reaksiyondur. 1000 °C sıcaklık civarında oluşan küçük ekzotermik reaksiyonlar gehlenitin anortite dönüşümü ve mikroclin oluşumunu göstermektedir. Bu oluşum XRD analizi ile desteklenmiştir (şekil 4.8.).



Şekil 4.9: Duvar karosu'nun 50 mg ağırlık 10 °C/dk ısıtma hızı TG/DSC eğrisi.

4.5.4.7. Yer Karosu'nun Kimyasal Analizi

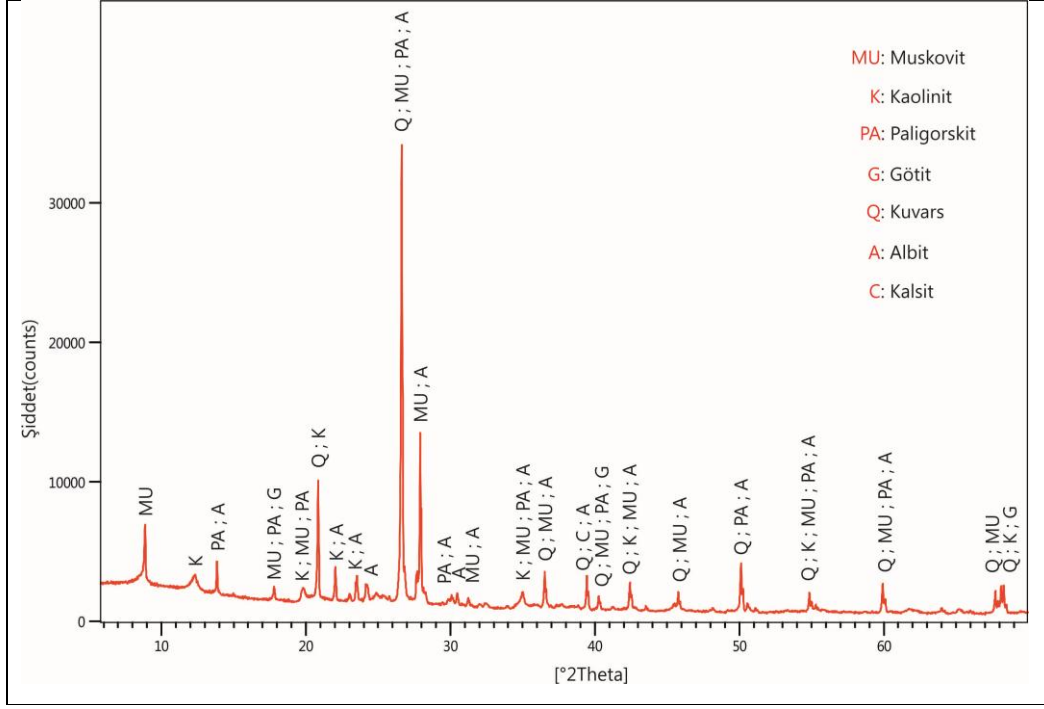
Yer karosunun kimyasal analiz sonucu tablo 4.3' te verilmiştir.

Tablo 4.3: Yer karosu kimyasal analiz sonucu (%).

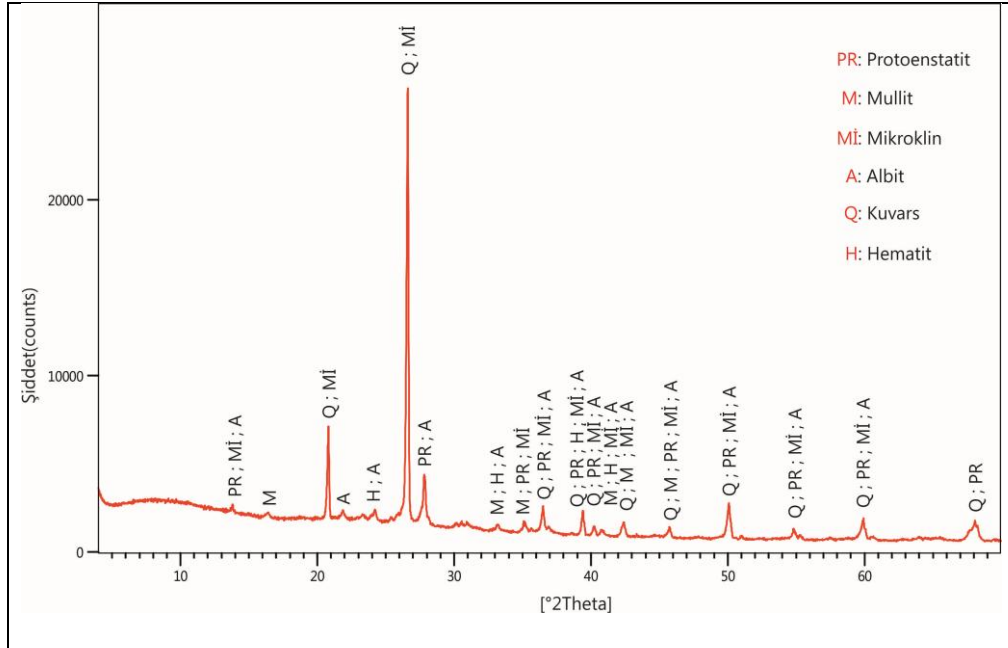
Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	A.Z	Toplam
1,53	2,94	0,63	1,69	19,33	65,35	2,35	0,62	5,5	100

4.5.4.8. Yer Karosu'nun X-Işınları Difraksiyonu Analizi

Şekil 4.10.' da ısı işlem görmemiş yer karosunun faz analizi, Şekil 4.11.' de 1100 °C' ye kadar ısıtılan numunenin faz analizi görülmektedir. Şekil 4.10.' a göre ısı işlem görmemiş yer karosu; kuvars, muskovit, paligorskit, kaolinit, albit, kalsit ve götitten oluştuğu belirlenmiştir. Şekil 4.11.' de 1100 °C'ye kadar ısı işlem yapılmış yer karosunun kuvars, albit, muskovitin yapısının bozunmasıyla mikroklin, paligorskitin yapısının bozunmasıyla protoenstatit [78], götitin yapısının bozunmasıyla hematit [79], kaolinitin yapısının bozunmasıyla mullitten oluştuğu belirlenmiştir.



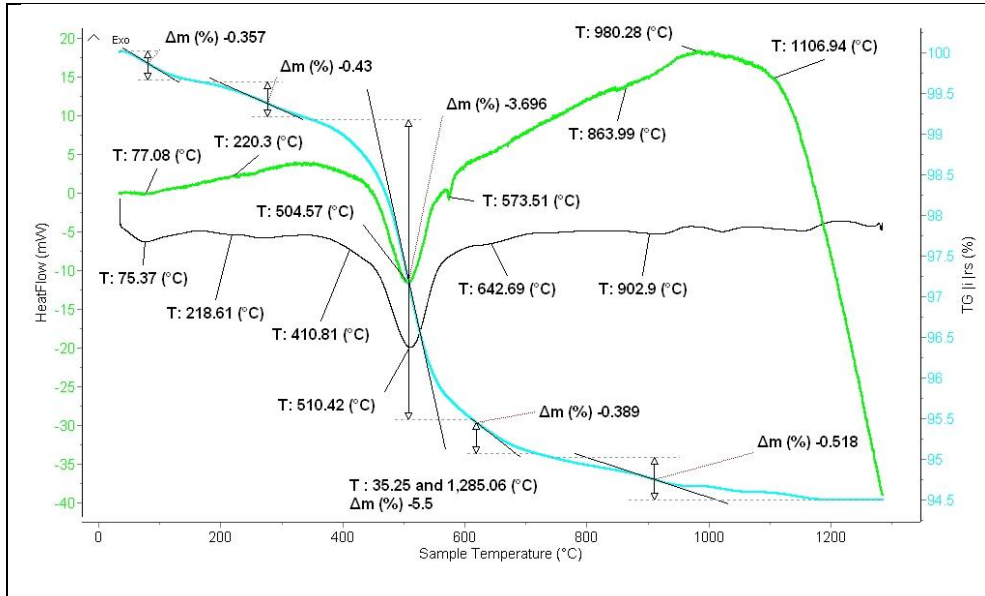
Şekil 4.10: Isıl işlem yapılmamış yer karosu'nun XRD analiz sonucu.



Şekil 4.11: 1100°C'ye kadar ısıtılan yer karosu'nun XRD analiz sonucu.

4.5.4.9. Yer Karosu'nun Termal Analizi

Şekil 4.12.'de yer karosunun TG/DSC analizi görülmektedir. Oda sıcaklığından itibaren ısıtılan numunede 440 °C sıcaklık civarına kadar olan ağırlık kaybı ve endotermik reaksiyonlar muskovit, götit ve paligorskitin yapısındaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanır [78], [79]. 510 °C sıcaklık civarında oluşan endotermik reaksiyon ve %4 ağırlık kaybı kaolinitin yapısının bozunup bünyesinde ki kimyasal suyun uzaklaşmasından kaynaklanır. 573 °C' de oluşan değişim bünyede bulunan α -kuvars' ın β -kuvars' a dönüşümünü gösteren endotermik reaksiyondur. 775 °C sıcaklık civarında oluşan değişim bünyede bulunan kalsitin dekompozisyonunu gösteren endotermik reaksiyon ve %0,5 ağırlık kaybıdır. 980 °C sıcaklık aralığındaki değişim birinci mullit oluşumunu gösteren ekzotermik reaksiyondur. 1000 °C sıcaklık civarında oluşan küçük ekzotermik reaksiyon mikroklin oluşumunu göstermektedir. Bu oluşum XRD analizi ile desteklenmiştir (şekil 4.11.).



Şekil 4.12: Yer karosu'nun 50 mg ağırlık 10 °C/dk ısıtma hızı TG/DSC eğrisi.

5. CAM SERAMİK SİSTEMLERİ

Cam seramikler, camların kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen poli-kristalin katılardır. Kristalleşme, uygun camlara kontrollü ısıl işlem programı uygulanmasıyla, camda çekirdek oluşturulması ve bu çekirdeklerin etrafında ana kristallerin büyütülmesi şeklinde gerçekleşir. Bu işlemler sırasında genellikle camın tamamı kristalleştiği halde bazen az miktarda cam fazı da kalabilir [63].

Yapılan son çalışmalarda, bazı cam seramik formülasyonlarının seramik karo sırası ve astarı olarak kullanılabilceği gösterilmiştir. Bu çalışmalarda temel hammadde kristallendirilebilir firit kompozisyonlarıdır. Bu cam seramik sırlar yüksek aşınma direnci ve yüzey sertliğine sahiptir. Ayrıca, hızlı çift pişirim rejiminde kristallendirilebilir firit kompozisyonlarının ilave edildikleri bünyenin, hem mekaniksel özelliklerini hem de transparanlığı arttırmaları dolayısıyla beyazlık değerini yükselttikleri yapılan çalışmalarda belirtilmiştir [64].

Malzemelerin sırlanma sebepleri [65];

- Ürüne elektriksel, optik ve kimyasal özellikler kazandırmak.
- Çevreden gelebilecek zararlı etkileri azaltmak.
- Ürünün dayanımını artırmak.
- Görsel açıdan hoş görünebilecek kaplama sağlamak.

Sır tabakası, bileşimine bağlı olarak ışığı geçiren parlak, şeffaf, mat veya parlak transparan özellik taşıyabilir. Seramik bünyenin tamamen örtülerek kapatılması arzu edildiğinde transparan veya mat görüntüyü oluşturabilecek sır bileşimleri, alt bünye veya desenin görünmesi istendiğinde şeffaflık sağlayabilecek bileşimler seçilir. Bu görüntüler sır tabakasının bileşiminden kaynaklanan etkilere bağlı olarak ortaya çıkar. Porselen ve sağlık gereçleri üretiminde transparan sırlar uygulanır. Yer karoları üretiminde ise mat ve kısmen mat sırlar kullanılır [66].

5.1. Sırların Kompozisyonu

Cam yapmak için oksit formunda çok farklı elementler kullanılabilir. Bunların farklı yüzdelerde bir araya getirilmesi ile farklı nihai karakteristiklere sahip, çok değişik tipte cam oluşturulması mümkündür. Temel özellikleri ile birlikte seramik sırlarında genel olarak kullanılan oksitler şunlardır:

Silika (SiO_2): Ana cam yapıcı oksit olarak her zaman ve genellikle yüksek yüzdelerde kullanılır. Yüksek silika içeriğine sahip bir cam HF dışındaki asitlere karşı oldukça dayanıklıdır ve yüksek ergime noktası sergiler.

Alümina (Al_2O_3): Ana cam dengeleyici olarak her zaman yapıda bulunur ve hem alkali oksitler hem de silika ile birleşebilir. Camın kimyasal dayanım ve mekanik mukavemetini artırır, genleşme katsayısını düşürür. Matlaştırıcı katkı olarak davranır.

Bor Oksit (B_2O_3): Genelde silika ile birlikte ana cam yapıcı olarak davranır ve renkleri iyi dağıtma özelliğine sahiptir. Yüksek yüzdelerde kullanıldığında cama bulanık bir görüntü verir.

Alkali Oksitler (Li_2O , Na_2O , K_2O): Camın ergime sıcaklığını ve viskozitesini düşürdükleri için hemen her zaman kompozisyonda bulunurlar. Çözünbildikleri ve camın kimyasal dayanımını düşürme eğiliminde oldukları, aynı zamanda camın genleşme katsayısını arttırdıkları için hiçbir zaman yüksek yüzdelerde kullanılmazlar.

Toprak Alkali Oksitler (CaO , MgO): Alkali oksitlerin çözünebilirliğini azaltan ve genleşme katsayısını nispeten daha az yükselten, cam modifiye edici ve dengeleyicilerdir. Kalsiyum oksit yüksek oranlarda matlaştırma etkisine sahiptir. [67]

5.2. Firit ve Firit Üretimi

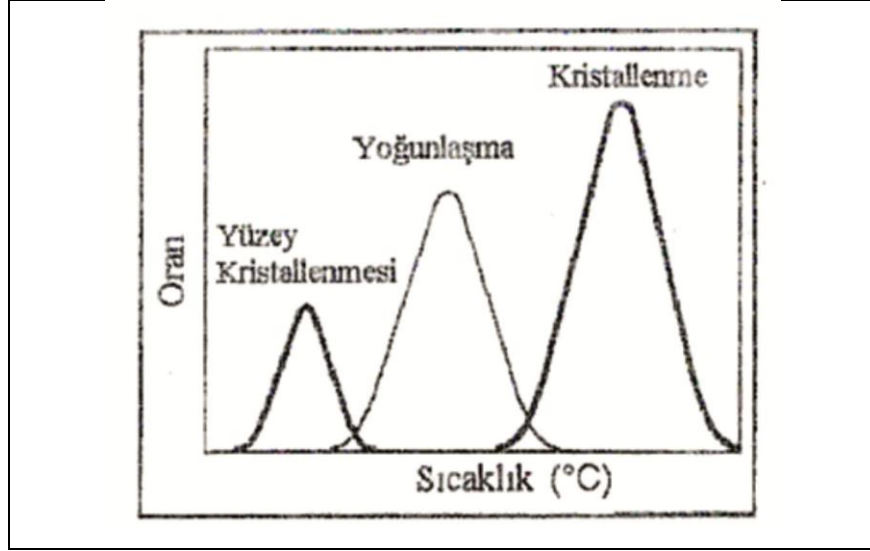
Sır yığınının özünü firit oluşturur. Karşılık geldiği hammadde miktarından kapladığı yer daha azdır. Ayrışmanın ve reaksiyonların olduğu ısıl süreçler tamamlanmış olmasından dolayı kimyasal açıdan daha az aktiftir. Bundan dolayı, firit kullanıldığında bünyedeki ve sır altı renklerdeki sorunlar minimuma indirilir.

Firitleştirilmiş sır daha ince bir tabaka şeklinde uygulanır ve bu sayede de ürün hatlarına daha iyi uyum sağlar [21].

Firitler şoklama yoluyla üretilen camın parçacık formudur ve firit esaslı sırların ana bileşenidirler. Çeşitli hammaddelerin toz halde karıştırılması ve özel firit fırınlarında viskoz sıvı haline dönüştürülmesi ile üretilirler. Bu işlemde sonra su veya hava yardımıyla hızla soğutulan firit, granül veya camsı ince parçalar halini alır. Bir firit diğer firitlerle veya uygun miktarda camsı olmayan hammaddeler ile karıştırılırsa, kolayca tekrar ergitilebilir ve ilave edilen bileşenleri kendi yapısına katar. Böylece başlangıçtakinden farklı karakteristiklere sahip homojen bir cam oluşturur. Bu özellik sınırlı sayıda firit ve hammaddelerden çok farklı sayıda farklı sır oluşturmayı olanaklı kılar [39].

5.2.1. Cam Seramik Firitlerinin Sinterleme Davranışları

Cam seramik malzemeler, yüksek spesifik yüzey alanına sahip olan cam tozlarının (firit) tek ısıl işlemle sinterlenmesi sonucu üretilmektedirler. Sinterleme şu şekilde gerçekleşmektedir; ilk olarak cam geçiş sıcaklığının biraz üzerinde viskoz akış sayesinde yoğunlaşma olmaktadır. Yoğunlaşmanın olduğu sıcaklıklarda, kristal tozlarda difüzyon meydana gelmemektedir. Cam tozları ısıtmaya devam ettirildiğinde, viskozite düşmekte ve bütün tozlar küresel şekle dönüşmektedir. Bu sırada partiküller arasındaki sıvı faz, taneleri ıslatır, sıcaklığın belirli bir viskozite değerine kadar yükselmesi ile taneler boyun oluşturmaya başlayarak sinterlenirler. Cam tozlarının sinterlenmesinde istenen durum Şekil 5.1.'de belirtildiği gibi yoğunlaşmanın kristalizasyondan önce tamamlanmasıdır. Bu şekilde sinterlenen tozlar ile düşük poroziteli, yoğunluğu yüksek cam seramikler üretilmektedir [64].



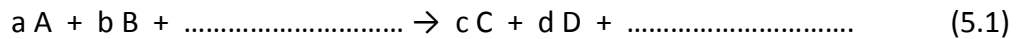
Şekil 5.1: Cam seramiklerde iyi yoğunlaşma için istenen sinterleme davranışı.

5.3. Reaksiyon Kinetiğinde Temel Kavram ve Tanımlar

Kimyasal reaksiyonları içerdiği fazlarına ve bu fazların sayısına göre homojen ve heterojen olarak sınıflandırmaktadır. Tek bir faz homojen reaksiyonu tanımlarken en az iki faz heterojen fazı tanımlamaktadır [61].

5.3.1. Reaksiyon Hızı

Hız, birim zamanda meydana gelen olayı belirtmek için kullanılan terimdir. Kimyasal tepkimelerde ise tepkime hızı bir tepken ya da ürünün konsantrasyonunun zamana göre nasıl değiştiğini gösterir [50]. Stokiyometrik olarak aşağıdaki genel reaksiyonun hızı, r , tepken ve ürünlere göre farklı eşitliklerle yazılabilmektedir.



$$r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{a}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = +\frac{a}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{a}{d} \frac{d[D]}{dt} = \dots \quad (5.2)$$

(-) işaret tepken konsantrasyonunun zamanla azalışını, (+) işaret ise ürün konsantrasyonunun t zamanına göre artışını belirtmektedir. Ayrıca reaksiyon hızı, (tepkenlerin konsantrasyonu, sıcaklık gibi) temel fiziksel etkenlere göre de değişim göstermektedir [43].

5.3.2. Reaksiyon Hız Sabiti

Hız kanunu, reaksiyon hızı ve konsantrasyon arasındaki ilişkiyi veren cebirsel eşitlik ya da kinetik ifade olarak tanımlanır. Reaksiyon hız sabiti ise gerçekte sabit olmayıp sadece reaksiyonda yer alan türlerin konsantrasyonundan bağımsız bir nicelik olup spesifik reaksiyon hızı olarak da adlandırılır [43].

Reaksiyon hızı ile reaksiyon hız sabitinin karıştırılmaması gerekir. Reaksiyon hızı, konsantrasyona ve hız sabitine bağlıdır. Ancak, hız sabiti sıcaklığa ve aktivasyon enerjisi E_a ' ya bağlı olup Arrhenius denklemi ile ifade edilmektedir.

Arrhenius denklemi;

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5.3)$$

- k : hız sabiti.
- E_a : Aktivasyon enerjisidir, birimi kJ/mol' dür.
- T : Sıcaklıktır, birimi Kelvindir.
- A : Uygun bir şekilde çarpışan moleküllerin sayısıdır, birimi s^{-1} .
- R: Evrensel gaz sabitidir, birimi 8,314 j/mol K' dir.

Frekans faktörü A uygun konumda çarpışan moleküllerin sayısı için bir ölçüdür. Reaksiyon esnasında çarpışan moleküllerin yalnız küçük bir kısmı ürüne dönüşecek şekilde çarpışırlar ve çarpışan moleküller arasında da küçük bir kısmın enerjisi ürünü oluşturacak sayıdadır. Aktivasyon enerjisi sıcaklığa bağlı reaksiyon değişimi tepkenlerin ürüne dönüşebilmesi için eşik enerjisini açıklar [27].

Arrhenius denklemi; reeaksiyon hızının, kinetik enerjisi en az E_a kadar olan molekül sayısına bağlı olduğunu göstermektedir. Verilen Arrhenius denkleminin eşitlik 5.3' te logaritması alınırsa;

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5.4)$$

denklemi elde edilir bu denklemden k ' nın $1/T$ ' ye karşı grafiğin doğrusal olduğu ve eğimin aktivasyon enerjisiyle orantılı olduğu görülür [17].

5.4. Kissinger-Akahira-Sunose Methodu

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi [9]. Eşitlik 5.5'te verilen denkleme dayalıdır.

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (5.5)$$

Denklemden β ısıtma hızı, T sıcaklık, A frekans faktörü, R evrensel gaz sabiti olarak verilmiştir. Aktivasyon enerjisi çeşitli ısıtma hızında $\ln (\beta/T^2)$ ' nin $1/T$ ' ye karşı çizilen eğiminden elde edilir.

5.5. Deneysel Çalışmalar

5.5.1. Amaç

Firitin 30 – 1100 °C sıcaklık aralığında ki 5 °C/dk, 10 °C/dk, 20 °C/dk, 30 °C/dk ısıtma hızları kullanılarak değişimleri incelenerek reaksiyon kinetiğini hesaplamaktır.

5.5.2. Malzeme ve Metod

5.5.2.1. Malzemeler

Deneyde firit kullanılmıştır. Firit ticari bir işletmeden temin edilmiştir.

5.5.2.2. Metodlar

Deneyde firitin, termal analizi (TG/DSC), X ışınları difraksiyonu (XRD) ve X ışınları floresans spektrometresi (XRF) yapılmıştır.

Termal analizler (TG/DSC) için 30 – 1600 °C arasındaki sıcaklıklarda çalışabilen SETARAM marka Labsys Evo modeli Simultane Termal Analiz cihazı kullanılmıştır. Faz analizleri için PANalytical Empyrean yüksek çözünürlüklü X-ışınları difraktometre (XRD) (Cu K α radiation, K- α_1 : 1.54060 Å, K- α_2 : 1.54443 Å, K- β : 1.39225 Å, K- α_2 / K- α_1 Oran: 0.5, Ni β filtre) cihazı kullanılmıştır. Kimyasal analizler için Panalytical marka Axios max modeli X ışınları floresans spektrometresi (XRF) cihazı kullanılmıştır.

5.5.3. Deneylerin Yapılışı

Numune analiz öncesi değirmende öğütülerek boyutları küçültülmüştür.

Termal analiz için; 50mg ağırlık 5°C/dk, 10°C/dk, 20°C/dk ve 30°C/dk ısıtma hızları kullanılmıştır. Belirtilen ağırlıkta ki numuneler platin krozelere konulmuştur. Cihaza bağlı bilgisayar yardımıyla belirtilen ısıtma hızlarında numuneler 30 °C – 1100 °C sıcaklıkları arasında ısıtılmıştır.

XRD analizi için; numuneden yaklaşık 1gr kullanılmıştır. Cihazın özel aparatına konulan numuneler cihazın içine yerleştirilmiş ve cihaz programı 2 θ değeri 5 – 70 derece olacak şekilde ayarlanmış ve analizleri yapılmıştır.

XRF analizi için; 9gr numune kullanılmış, numuneye ek olarak 0,9 gr wax eklenerek preslenmiştir. Cihazın özel aparatına yerleştirilen numuneler cihaz programı hazırlanarak analizleri yapılmıştır.

5.5.4. Sonuçlar

5.5.4.1. Firit'in Kimyasal Analizi

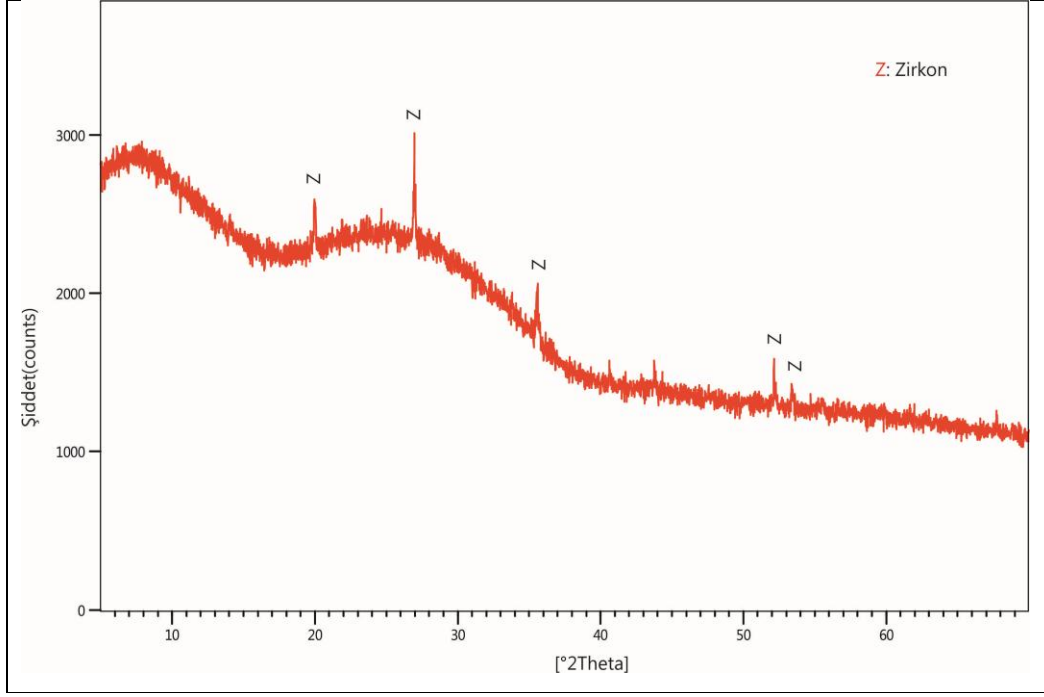
Firit'in kimyasal analiz sonucu tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Firitin kimyasal analiz sonucu (%).

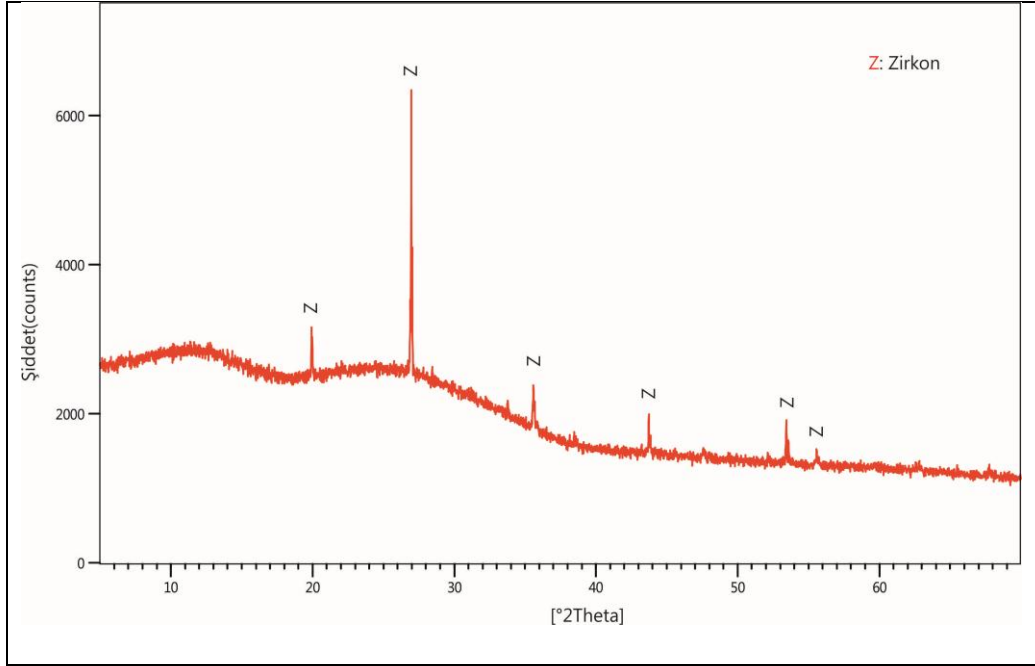
K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	ZnO	A.Z	Toplam
4,58	10,00	3,21	4,54	47,57	13,36	16,10	0,54	100

5.5.4.2. Firit'in X-Işınları Difraksiyonu Analizi

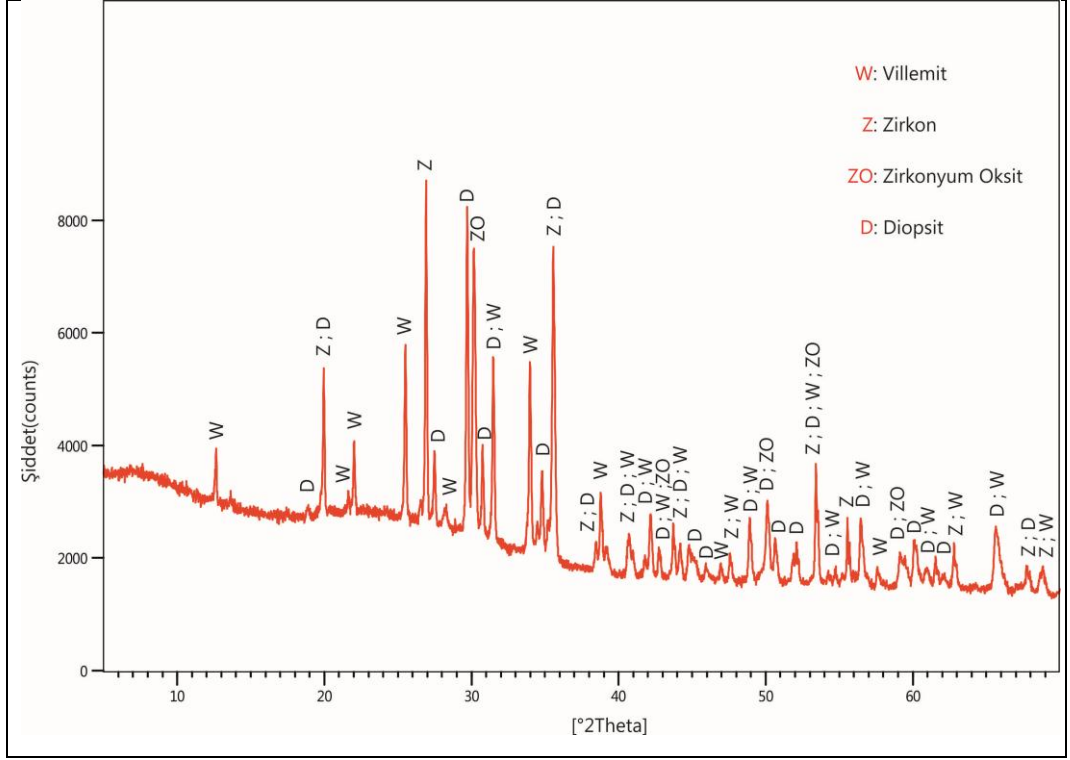
şekil 5.2.'de ısıl işlem görmemiş firit'in faz analizi, şekil 5.3.'de 750 °C'ye kadar ısıtılan numunenin faz analizi, şekil 5.4.'de 950 °C'ye kadar ısıtılan numunenin faz analizi görülmektedir. şekil 5.2.' e göre ısıl işlem görmemiş firit'in; zirkondan oluştuğu belirlenmiştir. şekil 5.3.' de 750 °C' ye kadar ısıl işlem yapılmış firit' in zirkondan(ZrSiO₄) oluştuğu fakat amorf faz miktarının azaldığı pik şiddetlerinin arttığı belirlenmiştir. Ham halde ki amorf faz miktarı % 95,75 iken numune 750 °C' ye kadar ısıtıldıktan sonraki amorf faz miktarı % 93,42' ye düşmüştür. şekil 5.4.' te 950 °C' ye kadar ısıl işlem yapılmış firit'te yeni fazlar oluştuğu belirlenmiş bu fazlar; villemite(ZnSiO₄), zirkon(ZrSiO₄), zirkonya(ZrO₂) ve diopsittir (CaMgSi₂O₆).



Şekil 5.2: Isıl işlem yapılmamış firit'in XRD analizi.



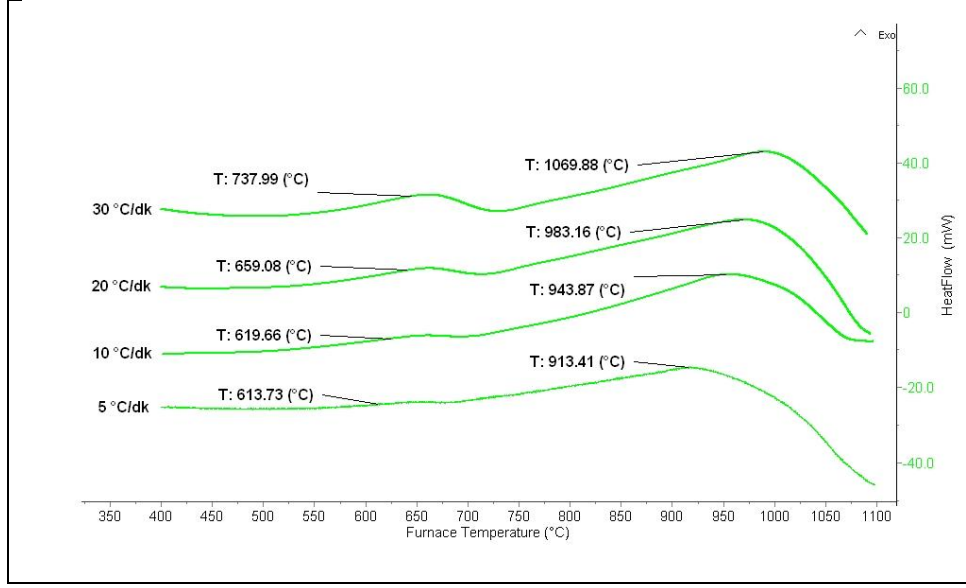
Şekil 5.3: 750°C'ye kadar ısıl işlem yapılmış firit'in XRD analizi.



Şekil 5.4: 950°C'ye kadar ısıl işlem yapılmış firit'in XRD analizi.

5.5.4.3. Firit'in Termal Analizi

Şekil 5.5.' te firitin 5 °C/dk, 10 °C/dk, 20 °C/dk ve 30 °C/dk DSC analizi görülmektedir. Firit, ısıtmaya bağlı olarak iki tane ekzotermik reaksiyon göstermektedir (Tablo 5.2). Isıtma hızının yükseltilmesi ile her iki ekzotermik reaksiyonun maksimum sıcaklığı yüksek sıcaklıklara kaymaktadır.



Şekil 5.5: Firit'in 5, 10, 20, 30 °C/dk ısıtma hızlarında DSC eğrisi.

Tablo 5.2: Firit'in 5, 10, 20, 30 °C/dk ısıtma hızlarında 1. ve 2. Ekzotermik reaksiyon sıcaklıkları.

	1. Ekzotermik	2. Ekzotermik
Isıtma hızı (°C/dk)		
5	613.73	913.410
10	619.66	943.870
20	659.08	983.160
30	737.99	1069.880

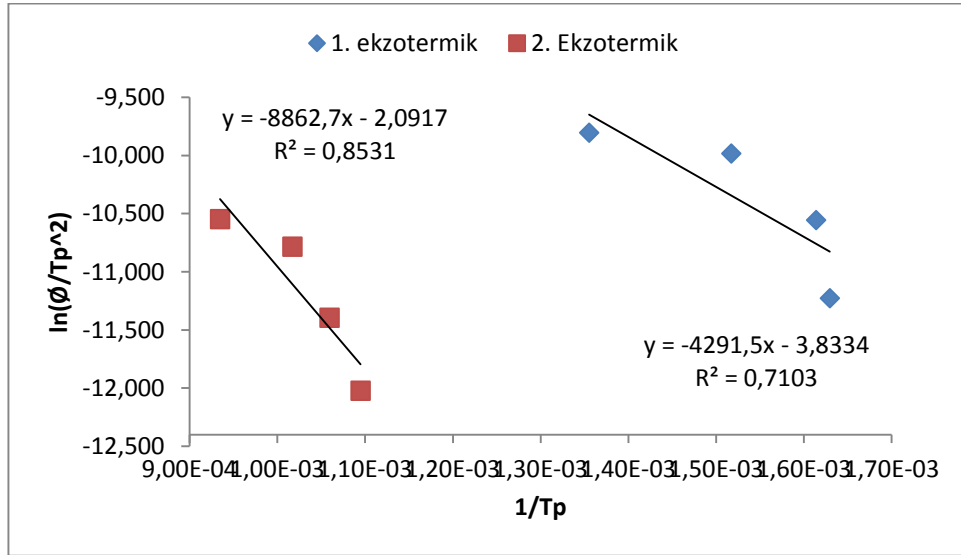
Oluşan her iki ekzotermik reaksiyonun aktivasyon eğrisinin hesaplanmasında kullanılan $1/T_p$, β/T_p^2 , $\ln(\beta/T_p^2)$ değerleri tablo 5.3 ve 5.4' te verilmiştir. Elde edilen sonuçlar $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T$ grafiği üzerinde tanımlanarak (şekil 5.6.) her iki kristallenme reaksiyonu için doğrusal denklemler oluşturulmuştur. Doğrusal denklemlerin eğimleri kullanılarak kristalleşme reaksiyonların aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır (tablo 5.5).

Tablo 5.3: Firit'in 1. ve 2. Ekzotermik reaksiyon için $1/T_p$ değerleri.

1/ T_p	
1.Ekzotermik	2.Ekzotermik
0.001629	0.001095
0.001614	0.001059
0.001517	0.001017
0.001355	0.000935

Tablo 5.4: Firit'in 1. ve 2. Ekzotermik reaksiyon için β/T_p^2 ve $\ln(\beta/T_p^2)$ değerleri.

β/T_p^2		$\ln(\beta/T_p^2)$	
1.Ekzotermik	2.Ekzotermik	1.Ekzotermik	2.Ekzotermik
1.32744E-05	5.99292E-06	-11.230	-12.025
2.60431E-05	1.12247E-05	-10.556	-11.397
4.6042E-05	2.0691E-05	-9.986	-10.786
5.50833E-05	2.6209E-05	-9.807	-10.549



Şekil 5.6: $\ln(\beta/T_p^2)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiği.

Tablo 5.5: Firit'in 1. ve 2. Ekzotermik reaksiyon için aktivasyon enerjileri.

Aktivasyon enerjisi= Eğrinin eğimi x R			J/mol	kJ/mol
1. ekzotermik	4291.5	8.31434	35680.990	36
2. Ekzotermik	8862.7	8.31434	73687.501	74

Hesaplanan aktivasyon enerjisine göre birinci ekzotermik reaksiyonun oluşması için gerekli olan enerji ikinci ekzotermik reaksiyonun oluşması için gerekli olan enerjiden daha azdır. Bu sonucun en büyük nedeni; birinci ekzotermik reaksiyon ile tek bir faz kristalleşirken ($ZrSiO_4$), ikinci ekzotermik reaksiyon ile dört farklı fazın (zirkon, diopsit, villemite, zirkonya) kristalizasyona uğramasıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Erdoğan B., (2003), "Termal Yöntemler", 1. Baskı, Bizim Büro Basımevi.
- [2] Yıldız A., Genç Ö. ve Bektaş S. (1997), "Enstrümental Analiz Yöntemleri", 1. Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
- [3] Warne S.St.J., (1992), "Introduction to Thermal Analysis", 1th Edition, Clarendon Press.
- [4] Brown E. M., (1988), "Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications", 2th Edition, Kluwer Academic Publishers.
- [5] Gündüz T., (2002), "İnstrümental Analiz", 1. Baskı, Gazi Kitabevi.
- [6] Podder J., Hossain T. ve Manan Kh.M., (1995), "An Investigation into the Thermal Behaviour of Bangladeshi Coals", Thermochimica Acta, 12, 221-226.
- [7] Keattch C.J. ve Dollimore D., (1975), "An Introduction to Thermogravimetry", Thermochimica Acta, 21, 102-111.
- [8] Yariv S., (2004), "The Role of Charcoal on DTA Curves of Organo-clay Complexes: An Overview", Applied Clay Science, 24, 225-236.
- [9] Kissinger H., (1957) "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," Analytical Chemistry, 11, 1702-1706.
- [10] Uyar T., Aksoy S., (2008), "Genel Kimya 2 İlkeler ve Modern Uygulamalar", 1. Baskı, Palme Yayınevi.
- [11] Haine P. J., (2002), "Principles of thermal analysis and calorimetry", 1th Edition, The Royal Society of Chemistry.
- [12] Brown E. M.,(1998), "Handbook of thermal analysis and calorimetry", 1th Edition, Elsevier Science B.V.
- [13] Işık İ., (1996), "Kil ve Kil Minerali Tanımı", Seramik Dünyası Dergisi, 15, 30-35.
- [14] Koroğlu Ç., (2007), "Ağaçlı-Bolluca (İstanbul) Yöresi Seramik Killerinin Malzeme Özelliklerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [15] Eser N., (2010), "Bazı Halloysit-Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.

- [16] Grim R.E., (1968), "Clay Mineralogy", 2th Edition, McGraw-Hill.
- [17] Benson S. W., (1976), "Thermochemical Kinetics", 2th Edition, John Wiley & Sons.
- [18] DPT, (2001), "Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri 1 Seramik Killeri-Kaolen-Feldspat-Pirofillit-Wollastonit-Talk Çalışma Grup Raporu", Devlet Planlama Teşkilatı.
- [19] Tanışan H.H. ve Mete Z., (1998), "Seramik Teknolojisi ve Uygulaması", 1. Baskı, Birlik Matbaası.
- [20] Chen C.Y., Lee G.S. , Ivan W. H., (2000), "Microstructural Evolution of Mullite During Sintering of Kaolen Powder", Ceramics International, 26, 715-720.
- [21] Parmelee C. W. ve Harman C. G., (1973), "Ceramic Glazes", 1th Edition, CBI Publishing.
- [22] Pattanayak A., Jana, S. C., (2005), "Synthesis Of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites Of Reactive Nanoclay By Bulk Polymerization Methods", Polymer, 46, 3275-3288.
- [23] Bristow C.M., (1979), "A Classification For Sedimentary Kaolinitic Formations of Economic Importance", Acta Mineralogica Petrographica, 24, 19-25.
- [24] Churchman G.J. ve Carr R.M., (1975), "The Definition and Nomenclature Of Halloysites", Clays and Clay Minerals, 23, 382-388.
- [25] Alexander L.T., Faust G.T., Hendricks S.B., Insley H. ve McMurdie H.F., (1943), "Relationship Of The Clay Minerals Halloysite and Endellite", American Mineralogist, 28, 1-18.
- [26] DPT, (2001), "Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Yapı Malzemeleri : 1 Alçı, Kireç, Kum, Çakıl, Mıçır, Boya Toprakları, Tuğla Kiremit Çalışma Grubu Raporu", Devlet Planlama Teşkilatı.
- [27] Saçak M., (1993), "Kimyasal Kinetik", Birinci Baskı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Döner Sermaye İşletmesi Yayınları.
- [28] DPT, (1995), "Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu", ÖİK:477, Devlet Planlama Teşkilatı.

- [29] Johnston J., (1910), "Results of Spirit Leveling in Kansas", Chemical Society, 32, 938.
- [30] Boynton R.S., (1980), "Chemistry and Technology of Lime and Limestone", 2th Edition, John Wiley and Sons.
- [31] Azbe V. J., (1944), "Chloride Salt Effects On The Decomposition of Dolomite" Thermochimica Acta, 68, 1-8.
- [32] Goldsmith J.R., Newton R.C., (1969), "An Experimental Determination of The 456 References", American Journal of Science, 267, 160-190.
- [33] Kurt C. H., (2010), "Dolomit Cevherinin Kalsinasyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.
- [34] Arcasoy A., (1995), "Seramik Teknolojisi", Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anasanat Dalı Yayınları, İstanbul.
- [35] Özer Turgay A., (2009), "Yumuşak Porselen Bünyede Vollastonit Kullanımının Bünyeye Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [36] Bengisu M., (2006), "Seramik Bilimi ve Mühendisliği", 1. Baskı, Nobel Yayın Dağıtım.
- [37] Tulyaganov D.U., Agathopoulos S., Fernandes H.R. ve Ferreira J.M.F., (2007), "The Influence of Incorporation of Zn-Containing Glazes on The Properties of Hard Porcelains", Journal of the European Ceramic Society, 27, 1665–1670.
- [38] Singer F., Singer S.S., (1963), "Industrial Ceramics", 1th Edition, Chapman Hall.
- [39] Kilerci D. K., (2002), "Aşınma Direnci Yüksek Yer Karosu Sırlarının Üretim İmkanın Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [40] Ryan W. ve Radford C., (1997), "Whitewares : Production, Testing and Quality control", 1th Edition, Optichrome.
- [41] Arcasoy A., (1995), "Seramik Teknolojisi", 1. Baskı, Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anasanat Dalı Yayınları.
- [42] Kibici Y., (2002), "Seramik Hammaddeleri ve Teknolojik Özellikleri", 1. Baskı, Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayınları.
- [43] Erdem B., (2007), "Esterleşme Reaksiyon Mekanizmalarında Kinetik, Katalitik ve Termodinamik Parametrelerin Deneysel Yöntemlerle İzlenmesi ve İrdelenmesi", Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi.

- [44] Iqbal Y., Lee E. W. (2000), "Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain", *Journal of the European Ceramic Society*, 83, 3121 – 3127.
- [45] Manfredini, T., Pellacani G., Romagnoli M., Pennisi L. (1995), "Porcelanized Stoneware Tile", *American Journal of Science*, 74, 76-79.
- [46] Moreno A., (2006), "Ceramic Tiles: Above and Beyond Traditional Applications", *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica*, 45, 65-69.
- [47] Worrall W.E., (1975), "Clays and Ceramic Raw Materials", 2th Edition, Elsevier Applied Science Publishers.
- [48] Barba A. (2005), "From Chemical Engineering to Ceramic Technology", *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica*, 44, 155-168.
- [49] Richerson D.W., (1992), "Modern Ceramic Engineering", 1th Edition, Marcel Dekker.
- [50] Uyar T., Aksoy S., (2008), "Genel Kimya 2 İlkeler ve Modern Uygulamalar", 1. Baskı, Palme Yayınevi.
- [51] Erkmen, E., (1996), "Seramik Faz Diyagramları", 1. Baskı, Anadolu Üniversitesi Basımevi.
- [52] Worrall W.E., (1982), "Ceramic Raw Materials", 1 th Edition, Pergomon Press.
- [53] Zanelli C., Baldi G., Dondi M., Ercolani G., Guarini G. ve Raimondo M., (2008), "Glass–Ceramic Firits for Porcelain Stoneware Bodies: Effects on Sintering, Phase Composition and Technological Properties", *Ceramic Society*, 34, 455–465.
- [54] Agenor De Noni Jr., Hotza D., Soler V.C. ve Vilches, E.S., (2010), "Influence of Composition on Mechanical Behaviour of Porcelain Tile Part 1: Microstructural Characterization and Developed Phases After Firing", *Materials Science and Engineering*, 527, 1730-1735.
- [55] Martin-Marquez J., Ma. Rincon, J. Ma. ve Romero M., (2008), "Effect of Firing Temperature on Sintering of Porcelain Stoneware Tiles", *Ceramic International*, 34, 1867–1873.
- [56] Beltrao M.S.S., Oliveira H.A., Gimenez I.F. ve Barreto L.S., (2008), "Characterization of Ceramic Tiles Prepared From Two Clays From Sergipe–Brazil", *Applied Clay Science*, 39, 160–165.
- [57] Junior A. D. N., Hotza D., Soler, V. C. ve Vilches, E. S., (2008), "Analysis of The Development of Microscopic Residual Stresses on Quartz Particles In Porcelain Tile", *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 2629–2637.

- [58] Post E., Blumm J., Hagemann L., Henderson J.B., (2001), "Thermal Analysis for Ceramic Materials", 1th Edition, Netzsch Industrial Applications.
- [59] Johnson L. A., McCauley R. A., (2005), "The Thermal Behavior of Albite as Observed by DTA", Journal of the European Ceramic Society, 19, 76–85.
- [60] Perez-Maqueda A., Blanes M., Pascual J, Perez-Rodriguez L., "The Influence of Sonication on The Thermal Behavior of Muscovite and Biotite", Journal of the European Ceramic Society, 42, 180-192.
- [61] Levenspiel O., (1972), "Chemical Reaction Engineering", 2th Edition, John Wiley & Sons.
- [62] Çavaç M., (2003), "Diopsit Esaslı Porselen Seramikler", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [63] Ayaz İ., (2000), "Cam Seramikler", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [64] Gönül A., (2005), "ZrO₂–CaO–MgO–SiO₂(ZrCMS) Firit Esaslı, Yüksek Aşınma Dayanımlı Yer Karosu Sırlarının Geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [65] Eppler, R. A. ve Eppler D. R. (1998), "Glazes and Glass Coatings", 1th Edition, Pergamon Press.
- [66] Taylor J. R. ve Bull A. C., (1980), "Ceramics Glaze Technology", 1th Edition, Pergamon Press.
- [67] Noyan H. (2007), "Sütunlanmış Killerin Hazırlanması ve Bazı Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi", Doktora tezi, Ankara üniversitesi.
- [68] Chakraborty A. K. (2014), "Phase Transformation of Kaolinite Clay", 1th Edition, Springer.
- [69] Lan Y., Cheng P., and Jianqing W. (2011), "Fabrication of Superfine Leucite-Reinforced Dental Material by Hydrothermal Precursor and Low-Temperature Frit", Applied Clay Science, 28, 42-53.
- [70] D.L. Carroll , T.F. Kemp , T.J. Bastow , M.E. Smith, (2005), "Solid-State NMR Characterisation of The Thermal Transformation of A Hungarian White Illite", Applied Clay Science, 10, 165-182.
- [71] Ceylantekin R., (2014), "Production of Mono-Anorthite Phase Through Mechanical Activation", Ceramics International, 9, 353-361.

- [72] D. Prodanovi, Z.B. Zivkovic, S. Radosavijevi., (1997), "Kinetics of The Dehydroxylation and Mullitization Processes of The Halloysite From The Farbani Potok Locality", *American Journal of Science*, 12, 109-121.
- [73] Liu Le-ping, Cui Xue-min, He Yan, Liu Si-dong, Gong Si-yu., (2011), "The Phase Evolution of Phosphoric Acid-Based Geopolymers at Elevated Temperatures", *Thermochimica Acta*, 20, 12-23.
- [74] Zeng, Wenming Z., Hong C., Qiyuan C., (1993), "Kinetics of Thermal Decomposition of Synthetic Gibbsite", *Journal of the European Ceramic Society*, 190, 121-140.
- [75] Charfi A., Sahnoun R. D., Bouaziz J., (2012), "Characterization and Mechanical Properties of Phosphate-Kaolin Clay", *Journal of the European Ceramic Society*, 49, 295-300.
- [76] Gunasekaran S., Anbalagan G., (2007), "Thermal Decomposition of Natural Dolomite", *Applied Clay Science*, 527, 1730-1735.
- [77] Vaculíková L., Plevová E., (2005), "Identification of Clay Minerals and Micas in Sedimentary Rocks", *Ceramic International*, 27, 1650–1658.
- [78] Frini- Srasra N., Srasra E., (2008), "Effect of Heating on Palygorskite and Acid Treated Palygorskite Properties", *American Journal of Science*, 32, 938-942.
- [79] Walter D., Buxbaum G. And Laqua W., (2000), "The Mechanism of The Thermal Transformation from Goethite to Hematite", *Ceramic International*, 28, 12–28.
- [80] Traore T., Kabre T., Blanchart P., (2002), "Gehlenite and Anorthite Crystallisation from Kaolinite and Calcite Mix", *Ceramic International*, 210, 328-333.

ÖZGEÇMİŞ

Reyhan BAŞAR 21 Ocak 1985 yılında İstanbul'da doğdu. 2003 yılında başladığı Selçuk Üniversitesi Fizik Bölümü'nü 2008 yılında tamamlayarak, 2009 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda başladı. 2013 yılından bu yana Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezinde uzman olarak çalışmaktadır.