

SEDİMANTER SEPİYOLİT KULLANARAK
SERAMİK BÜNYELER İÇİN SENTETİK DİOPSİT
ÜRETİMİ
Seçil CERİT
Yüksek Lisans Tezi
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Aralık - 2009

SEDİMANTER SEPİYOLİT KULLANARAK SERAMİK BÜNYELER İÇİN SENTETİK
DİOPSİT ÜRETİMİ

Seçil CERİT

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Veli UZ

Aralık - 2009

KABUL ve ONAY SAYFASI

Seçil CERİT'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Farklı Hammaddeler Kullanılarak Diopsit Bazlı Seramik Bünye Üretimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

15/12/2009

Üye : Prof. Dr. İskender IŞIK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Gürsel YANIK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Veli UZ (Danışman)

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

SEDİMANTER SEPIYOLİT KULLANILARAK SERAMİK BÜNYELER İÇİN SENTETİK DİOPSİT ÜRETİMİ

Seçil CERİT

Seramik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2009

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Veli UZ

ÖZET

Diopsit, seramik malzemelerde mekanik özelliklerin gelişimine katkıda bulunması, aşınma direncini artırması, kırınım indisinin yüksek olmasıyla beyazlığı artırması gibi ürün kalitesini geliştirici özelliklerinden dolayı önemlidir.

Bu çalışmada dolomit içeren -1mm elek altı atık Sivrihisar sepiyoliti kullanılarak seramik bünyeler için diopsit fazı üretilmiş ve üretilen diopsit fazının gelişimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere SiO₂ kaynağı olarak Kuvars ve CaO kaynağı olarak Kalsit Kütahya Porselen A.Ş.'den, sepiyolit Sivrihisar bölgesinden temin edilmiştir.

Farklı CaO/MgO ve CaO+MgO/SiO₂ oranlarına göre sekiz adet kompozisyon hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozisyonlar ilk aşamada 1200 °C'de pişirilmiş ve gelişen fazlar incelenmiştir. 1200 °C'de CaO/ MgO oranlarına göre ayarlanan kompozisyonlarda diopsit fazının yanında CaO oranı yüksek fazların (mervinit, montisellit, akermanit) geliştiği görülmüştür. 1200 °C'de saf diopsit kristalleri oluşturulmadığı için kristalleşme sıcaklığının görülebilmesi amacı ile yapılan DTA analizine göre kompozisyonların sinterleme sıcaklığı 1350°C'ye çıkarılmıştır. Belirlenen bu sıcaklıkta seçilen üç farklı kompozisyon pişirilerek mineralojik incelemesi yapılmıştır. 1350 °C'de saf diopsit fazının oluştuğu görülmüştür.

1200 °C'de ana faz olarak akermanitin, 1350 °C'de diopsitin oluştuğu iki kompozisyon farklı sıcaklıklarda pişirilerek akermanit ve diopsit fazlarının gelişimleri yanında fiziksel özellikleri de incelenmiştir.

1200 °C'de akermanit fazının yüksek olduğu kompozisyonun farklı sıcaklıklardaki fiziksel ve mineralojik gelişimleri incelendiğinde; sıcaklık arttıkça akermanit fazının attığı, akermanit fazının artışına bağlı olarak da fiziksel özelliklerinin arttığı ve beyazlığın yüksek olduğu belirlenmiştir. 1350 °C'de diopsit fazının oluşturulduğu kompozisyonun farklı sıcaklıklardaki mineralojik ve fiziksel özelliklerinin gelişimleri incelendiğinde ise; sıcaklık arttıkça diopsit fazının gelişiminin arttığı ve diopsit fazının artışına bağlı olarak fiziksel özelliklerin arttığı tespit edilmiştir. Renk gelişimi olarak akermanit ve diopsitin beraber

geliştiği örneklerde beyazlığın arttığı, saf diopsit kristalinin olduğu örneklerde ise rengin saf diopsit kristalinin doğal rengi olan yeşil tonlara kaydđı belirlenmiştir.

Atık olarak stoklanan ve kullanılmayan -1mm altı Sivrihisar sepiyoliti kullanılarak hazırlanan ve 1200°C’de pişirilen örneklerde CaO/MgO oranı azaldıkça diopsit fazı gelişiminin arttığı ancak saf diopsit fazının oluşmadığı belirlenmiştir. 1350 °C de pişirilen numunelerde ise CaO/MgO oranı arttıkça camsı faz oranının azaldığı tespit edilmiştir. CaO/MgO:1.89, CaO+MgO/SiO₂:0.94 oranındaki kompozisyonda 1350 °C’de dolomitik sepiyolit kullanılarak saf diopsit fazı oluşturulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Diopsit, Cam Seramikler, CaO-MgO-SiO₂ Sistemleri, Sepiyolit

PRODUCTION OF SYNTHETIC DIOPSITE FOR CERAMIC BODIES BY USING SEDIMENTARY SEPIOLITE

Seçil CERİT

Ceramic Engineering, M.S.Thesis, 2009

Thesis Supervisor: Asist. Prof. Veli UZ

SUMMARY

Diopside is important for such characteristics as contributing to the development of mechanical characteristics of ceramic materials, increasing wearing resistance, and increasing whiteness thanks to its high diffraction index.

In this study, diopside phase was produced for ceramic bodies by using -1mm undersize waste Sivrihisar sepiolite, which includes dolomite, and development of the outcome- diopside phase- was analysed. In order to be used in experimental studies, quartz, as a source of SiO₂, and calsit, as a source of CaO, were obtained from Kütahya Porselen A.Ş while sepiolite was obtained from Sivrihisar area.

Eight compositions were prepared according to different CaO/MgO and CaO+MgO/SiO₂ rates. These compositions were first fired at 1200 °C and then the resulting phases were analysed. It was seen that in compositions prepared at 1200°C according to CaO/MgO rates, as well as diopside phase, phases with high CaO rate (e.g. mervinite, montisellite, akermanite) also developed. Because pure diopside crystals couldn't be obtained at 1200°C, depending on DTA analysis to see the crystallisation heat, the sintering heat of the composition was arisen to 1350°C., Three different compositions were chosen to be fired at this temperature and their mineralogical analysis were carried out after firing. As a result, development of pure diopside phase was observed at 1350°C.

After firing the two compositions at different temperatures; that is, one giving akermanite at 1200°C as main phase and the other giving diopside at 1350 °C, the development of akermanite and diopside phases were analysed as well as their physical properties.

Analysing the physical and mineralogical developments of the composition, in which akermanite phase was high at 1200°C, at different temperatures, it was determined that as the temperature increased, so did the akermanite phase, and depending on this increase, the physical properties of the composition also rose as well as its whiteness. Analysing the physical and mineralogical developments of the composition, in which diopside phase was high at 1350°C, at

different temperatures, it was determined that as the temperature increased, so did the diopside phase, and depending on this increase, the physical properties of the composition also rose as well. It was also determined that in samples in which akermanite and diopside developed together as colour development whiteness increased, whereas in samples in which pure diopside crystals developed, the colour shifted to the green shades which is the natural colour of diopside crystal.

It was determined that in samples prepared by using -1mm undersize Sivrihisar sepiolite, which were stocked as waste and not used, and fired at 1200°C, as CaO/MgO rate decreased the diopside phase increased, but pure diopside phase couldn't be obtained. In samples fired at 1350°C, on the other hand, it was determined that as CaO/MgO rate increased vitreous phase rate decreased. In the composition whose CaO/MgO rate was 1.89 and CaO+MgO/SiO₂ rate was 0.94, pure diopside phase was obtained by using sepiolite at 1350°C.

Keywords: Diopside, Glass-Ceramics, CaO-MgO-SiO₂ systems, Sepiolite.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarında göstermiş olduğu ilgi ve yönlendirici yardımlarından dolayı danışmanım Yrd. Doc. Dr. Veli UZ'a, laboratuvar çalışmalarında yardımlarını ve ilgisini esirgemeyen değerli hocam Araştırma Görevlisi Eda HOCAOĞLU'na laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan arkadaşlarım Zeliha GÖKYER, İsmail ÜZÜLMEZ'e ve Yavuz Selim YENİÇERİ'ye, tez yazımı konusunda bilgi ve düşüncelerini benden esirgemeyen değerli arkadaşım Araştırma Görevlisi Hediye AYDIN'a teşekkür ederim.

Tez yazımı ve literatür araştırmalarımada maddi ve manevi yardımlarından dolayı arkadaşlarım Şengül SEVİNÇ, Ersin ÇINAR ve Gürcan ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım için fabrika imkânlarından yararlanmamı sağlayan Kütahya Seramik A.Ş. personeline ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Mikroyapı karakterizasyon analizlerinde göstermiş oldukları ilgiden dolayı Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne teşekkür ederim.

Kütahya'da bana kapılarını açan ve her konuda destek olan sevgili arkadaşlarım Ayşegül İŞLEK, Sevda KARATAŞ ve değerli ailelerine teşekkür ederim.

Her konuda yanımda olan desteklerini hiç esirgemeyen değerli aileme ve yoğun çalışmalarımada sonra yanlarında neşe bulduğum yeğenlerim Dilek Asya CERİT ve Ekin CERİT'e sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. SEPIYOLİT	3
2.1 Kristal Yapısı	3
2.2 Sepiyolitın Özellikleri	4
2.2.1 Mineralojik özellikleri	4
2.2.2 Fiziksel özellikleri.....	4
2.2.3 Fizikokimyasal özellikleri.....	5
2.2.4 Kolloidal özellikleri	5
2.2.5 Reolojik özellikleri	5
2.2.6 Absorpsiyon özelliği	6
2.2.7 Katalitik özellik.....	6
3. DİOPSİT VE KULLANILDIĞI SİSTEMLER.....	7
3.1 Cam Seramikler.....	9
3.2 Fritler.....	11
3.3 Sırlar.....	11
4. MALZEME VE METOD	21
4.1. Malzeme.....	21
4.2 Metod	23
4.2.1 Reçete hazırlama	23
4.2.2 Numune hazırlama	24
4.2.3 Hazırlanan numunelere uygulanan testler	25
4.2.3.1 Tane boyut analizi.....	25
4.2.3.2 Kuru küçülme ve pişme küçülmesi tayini.....	25
4.2.3.3 Su emme deneyi.....	26
4.2.3.4 Kuru ve pişmiş mukavemet tayini	27
4.2.3.5 Mineralojik Analiz.....	27
4.2.3.6 Termal analiz	28
4.2.3.7 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikro yapı karakterizasyonu ...	28

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5. BULGULAR.....	29
6. SONUÇLAR.....	48
KAYNAKLAR DİZİNİ	51
EKLER	
1. CaO-MgO-SiO ₂ Faz diyagramı.	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Diopsitin kristal yapısı.....	7
3.2. Seramik sırlar içindeki matlık mekanizmasının şematik olarak gösterimi.....	14
4.1. Sepiyolitın XRD grafiği.....	21
4.2. Kuvarsın XRD grafiği.....	22
4.3. Kalsitin XRD grafiği.....	22
4.4. Hazırlanan numunelerin tane boyut analizi.....	25
5.1. S2 kompozisyonunun 1200 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.....	29
5.2. F1 kompozisyonunun 1200 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.....	30
5.3. A1 kompozisyonunun 1200 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.....	31
5.4. A1 reçetesinin DTA/TG eğrisi.....	32
5.5. Farklı sıcaklıklarda pişirilen A1 kompozisyonunun XRD paternleri.....	33
5.6. 1200 °C’de pişirilen A1 kompozisyonunun mikro yapı görüntüleri.....	35
5.7. 1200 °C’de pişirilen A1 kompozisyonunun mikro yapı görüntüleri.....	35
5.8. 1200 °C’de pişirilen A1 kompozisyonunun mikro yapı görüntüleri.....	36
5.9. S3 kompozisyonunun 1200 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.....	37
5.10. RD1 kompozisyonunun 1200 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.....	38
5.11. S1 kompozisyonunun 1200 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.....	38
5.12. S4 kompozisyonunun 1200 °C de pişirilen örneğin XRD paterni.....	39
5.13. S5 kompozisyonunun 1200 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.....	40
5.14. S1 kompozisyonunun 1350 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.....	41
5.15. RD1 kompozisyonunun 1350 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.....	42
5.16. F1 kompozisyonunun 1350 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.....	42
5.17. F1 kompozisyonunun DTA/TG eğrisi.....	43
5.18. Farklı sıcaklıklarda pişirilen F1 kompozisyonunun XRD paternleri.....	44
5.19. S1 kompozisyonunun 1350 °C’de pişirilmiş örneklerin mikro yapı görüntüleri.....	46
5.20. S1 kompozisyonunun 1350 °C’de pişirilmiş örneklerin mikro yapı görüntüleri.....	46
5.21. S1 kompozisyonunun 1350 °C’de pişirilmiş örneklerin mikro yapı görüntüleri.....	47

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Diopsitin kimyasal ve kristal özellikleri.....	8
3.2. Seramik karo bünyelerinin özelliklerini iyileştirmek için kullanılan cam-seramik sistemleri.	10
4.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri.....	21
4.2. Hazırlanan kompozisyonlar.	23
4.3. Hazırlanan kompozisyonların kimyasal bileşimleri.....	23
4.4. Hazırlanan kompozisyonların kimyasal bileşimleri(ateş zayıtsız).	24
4.5. Çalışılan reçetelerin kompozisyon detayları.	24
5.1. Farklı sıcaklıklarda pişirilen A1 kompozisyonunun $L^* a^* b$ değerleri.	33
5.2. Farklı sıcaklıklarda pişirilen A1 kompozisyonunun fiziksel özellikleri	34
5.3. Farklı sıcaklıklarda çalışılan F1 kompozisyonunda $L^* a^* b$ değerleri.	44
5.4. Farklı sıcaklıklarda çalışılan F1 kompozisyonuna ait küçülme, mukavemet ve su emme değerleri	45
6.1. 1200 °C’de pişirilen numunelerin XRD sonuçları.	48
6.2. 1350 °C’de pişirilen kompozisyonların XRD sonuçları.	49

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
°C	Santigrat Derece
α	Alfa
Mpa	Mega Paskal
cm	Santimetre
μm	Mikrometre
\approx	Yaklaşık
g	Gram

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
XRD	X-Işını Difraksiyonu

1. GİRİŞ

Seramik malzemeler, metal ve ametal (metal olmayan) elementlerin birbirlerine birinci derecede iyonik ve/veya ortaklaşım bağıyla bağlandığı inorganik, metal dışı malzemelerdir. Seramik malzemelerin kimyasal bileşimi, basit bileşiklerden karmaşık fazlara kadar geniş bir aralıkta değişir [1].

Seramik üretiminde genel olarak kullanılan hammaddeler kil-kaolen, feldspat ve kuvarstır. Kil-kaolen grubu hammaddeler seramik ürüne ham mukavemet sağlar. Kuvars temel iskelet yapıcı hammaddedir. Feldspatlar ise camsı faz oluşturarak yapıda sinterlemeyi sağlar ve poroziteleri kapatır. Bu ana hammaddelerin yanı sıra, kalsit ve manyezit de özellikle Ca ve Mg ihtiyacını karşılamak için sıkça kullanılan hammaddelerdir. Bu hammaddeler pişme küçülmesini azaltırken, bünyenin mukavemetini arttırmaktadır [2].

Seramik malzemeler genel olarak metallere oranla yüksek sıcaklıklarda aşınmaya ve kimyasal etkilere karşı daha dayanıklıdır. Bu avantajlarına karşın tokluk ve sünekliklerinin düşük olması kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Söz konusu dezavantajı ortadan kaldırmak için seramik malzemelerde mikro yapının geliştirilmesi, mekanik özelliklerin iyileştirilmesi yoluna gidilmektedir [3].

Mekanik özellikleri iyileştirilmiş ve endüstriyel uygulamada metallerin yerine kullanılmaya yönelik ileri teknoloji seramikleri içerisinde en önemli grup cam seramik malzemelerdir [4].

Cam seramik sisteminde elde edilen fritlerin, karo bünyesinde çeşitli oranlarda kullanımı ile hem mukavemet hem de beyazlık gibi fiziksel özelliklerin iyileştirilebileceği yapılan çalışmalarda belirtilmektedir [5].

Ancak bu tip fritlerin hazırlanması yüksek sıcaklık gerektirdiği için enerji maliyetini yükseltmekte ve fritleştirme işlemi ikinci bir maliyet oluşturmaktadır. Bu nedenle CaO-MgO-SiO₂ esaslı fazlar oluşturan hammaddeleri firit yapmadan doğrudan kullanmak bu maliyeti ortadan kaldıracaktır.

CaO-MgO-SiO₂ üçlü sisteminde camsı kompozisyonun kristalizasyonundan meydana gelen cam seramikler forsterit, diopsit, protoenstatit ve akermanit gibi kristalin fazlara ayrılırlar[6].

Bu fazlardan diopsit kristalleri hem beyazlığı arttırması hem de yoğun bir kristal yapı oluşturmasından dolayı ile mekanik özellikleri geliştirmektedir.

Seramik bünyelerde beyazlık ve mekanik özellikleri arttırması nedeniyle önemli olan diopsit kristallerinin CaO-MgO-SiO_2 içeren farklı hammaddeler kullanılarak düşük sıcaklıklarda üretilmesi her geçen gün önem kazanmaktadır. Bu amaçla yapısında CaO ve MgO olarak dolomit bulunan lifli zincir yapısına sahip magnezyum silikat içeren dolomitik sepiyolitin kullanımıyla saf diopsit kristallerinin oluşturulması amaçlanmıştır. Aynı zamanda işletmelerde atık olarak stoklanan sepiyolitin diopsit oluşumunda kullanımı çevresel açıdan da önemli olacağı düşünüldüğü için atık sepiyolitin seramik ürün bazında değerlendirilmesi de sağlanarak hem çevresel açıdan hem de ekonomik açıdan önem kazanacaktır.

2. SEPIYOLİT

Sepiyolit lifli, sulu bir magnezyum silikat olup, $\text{Si}_{12}\text{O}_3\text{O Mg}_8 (\text{OH})_4 (\text{H}_2\text{O})_4 8\text{H}_2\text{O}$ yapısal formüle sahiptir [7]. Sepiyolitler 3 piroksen tipi zincir içerir. Oksijenlerin bağlı olduğu zincirler birbirlerine çift olarak bağlıdır, yapısı zeolit tipi kanallardan meydana gelir [8]. Sepiyolit, şerit benzeri uzun yapılar boyunca bir araya gelip sıkışarak lifleri oluşturan talk bezleri tabakalardan oluşmaktadır [9]. Bu tabakalar 2-tetrahedral silika tabakası ve Mg içeren 1 merkezi oktahedral oksit tabakalardır. Harici silikat tabakalarının devam etmesinden dolayı, bu mineralin yüzeyinde önemli sayıda silanol grupları (Si-OH) yer almaktadır [10]. Latince “imaging” ile gözlemlenen çapraz kesitle talk benzeri şerit şekilli yapıların lif eksenine paralel kanallarla birbirlerinden ayrılmış dereceli dizilerde çok sayıda (110) yüzlerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Bu kanallar yapısal mikroporlar olarak bilinmektedir. (Büyüklik $13,4 \times 6,7\text{\AA}$) [9]. Bu kanallar su veya organik moleküller ile doldurulabilir. Su kısmen bu kanallarda dizilir ve su molekülleri aynı zamanda Mg (Al, Fe) brüst tip şerit köşelerinin magnezyum köşelerine bağlıdır [8]. Lifler arasında çapları $20\text{--}200\text{\AA}$ arasında olan büyük porlar bulunmaktadır [9].

Sepiyolit tabiatta iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan α -sepiyolit, ikincisi ise; küçük yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan β -sepiyolittir [11].

2.1 Kristal Yapısı

Sepiyolit amfibol tipi çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifli yapısı) nedeniyle, tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden ayrılmaktadır. Sepiyolitin lifli yapısı, talk ve benzeri zincirlerden ileri gelmekte olup; iki tabaka silika tetrahedral birimi, oksijen atomları vasıtasıyla, merkezi olarak bulunan bir magnezyumlu oktahedral tabakaya bağlanmaktadır. Böylece tetrahedral silika tabakalar süreklilik gösterirken, her altı tetrahedral biriminden sonra bu takaların tepe oluşturan yönelimleri tersine dönmektedir. Bu dizilim, lif eksenini boyunca kanal yapısının oluşmasına neden olmaktadır. Bu kanallar su ve diğer sıvı ve gazların absorp yada adsorplanmasına uygundur [12].

Sepiyolit, ortorombik sistemde kristalleşir. Taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ile brüst benzeri oktahedral (sekiz yüzlü) tabakalardan oluşan bir kristal yapıya sahiptir. Burada, tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedronlar, Xeksenine paralel olarak uzanan şeritleri oluştururken, zıt yönde olanları da oktahedral katyonlara bağlanarak lif doğrultusunda (X-ekseni boyunca) sürekli, dik doğrultuda (Y-ekseni boyunca) sınırlı boyutta 2:1 katmanlı yapı oluştururlar [13].

Bu mineral grubunun tanımına uygun olarak T_2O_5 ($T = Si, Al, Be...$) bileşimli, iki yönlü sürekli tetrahedral tabaka, buna karşılık diğer tabaka silikatlarından farkı olarak süreksiz oktahedral tabakalardan oluşur [14]. Bu tür bir dizilim dikdörtgen kesitli kanal yapısını meydana getirmektedir.

Bu oluşan şeritler de üç piroksen zincirinin birbirlerine bağlanmasıyla oluşan genişlikleri vardır. Şeritler arasındaki dikdörtgen kanallarda, Ca ve Mg iyonları ile değişen miktarlarda zeolitik su bulunur. Yapı formülünde $(OH)_2$ olarak gösterilen su molekülleri ise şerit kenarlarındaki oktahedral Mg'a koordine olurlar [15].

Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere, sepiyolit yapılarında mevcut olan dört çeşit su molekülü tanımlanmıştır. Bunlar;

I. Higroskopik su (Kaba nem): Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülüdür.

II. Zeolitik su: Sepiyolit yapısındaki kanal boşluklarına yerleşmiş sudur. Kendi aralarında ve bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yapar.

III. Bağlı su (Kristal suyu): Sepiyolit yapısındaki talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülüdür.

IV. Hidroksil suyu (Yapı suyu): Yapıda oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülüdür [10].

2.2 Sepiyolitın Özellikleri

2.2.1 Mineralojik özellikleri

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Bu tip sepiyolitlerde, sepiyolit minerali, bileşiminde %90'ı aşan oranlarda bulunur ve buna eşlik eden minerallerde: genelde dolomit ve simektit grubu killer ile manyezit, paligorskit ve detnritik minerallerdir [16].

2.2.2 Fiziksel özellikleri

Kaygan görümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir. Organik madde içeriğine bağlı olarak, Sivrihisar güneyi Neojen havzasındaki bazı türlerde olduğu gibi koyu kahverengi ve siyahımsı da olabilir. Sepiyolit gözenekli bir yapıya sahiptir ve ortalama mikrogözenek çapı 15\AA mezogözenek yarıçapı ise $15-45\text{\AA}$ arasında değişmektedir. Yoğunluğu $2-2,5\text{ g/cm}^3$ arasında

olup, çok gözenekli olan türlerin yoğunluğu zaman zaman birin altına düşebilmektedir. Kuruduğu zaman yoğunluğu düşeceğinden suda yüzme özelliği gösterir. Nemli olduğunda tırnakla çizilebilir, dil ile dokunulduğunda kil gibi dile yapışır. Sepiyolitın kuruma sıcaklığı 40°C; erime sıcaklığı ise 1400–3450°C arasında değişmektedir [15].

2.2.3 Fizikokimyasal özellikleri

Fizikokimyasal özellikler, kil minerallerinin mikro yapısını ve jeoteknik özelliklerini etkilemektedir. Bu özelliklerin bilinmesi, kil mineralinin değişik çevre şartları altındaki davranışlarının tahmininde önemli bir rol oynamakta ve teknolojik uygulamalara baz teşkil etmektedir [15].

2.2.4 Kolloidal özellikleri

Sepiyolitın kolloidal davranışını belirleyebilmek için Eskişehir- Sivrihisar kahverengi sepiyoliti ile %10 katı oranında hazırlanan süspansiyonda doğal, asidik ve bazik pH'larda zamana bağlı olarak yapılan ölçümlerde, sepiyolitın kendi tabi denge pH'na (pH=8.5) yaklaşık 18 dakikada ulaştığı; buna karşılık başlangıç pH'ı 3'e ayarlanan sepiyolit süspansiyonunun 14 dakika içinde, başlangıç pH'ı 11'e ayarlanan süspansiyonun ise 3.5 saat içinde tabi denge pH'na sına ulaştığı belirlenmiştir. Buradan sepiyolit süspansiyonlarının her ortamda pH=8.5 civarında tampon bir pH oluşturdukları anlaşılmaktadır [15].

Katyon değişiminden dolayı montmorillonit tipi minerallerde kenarlardaki kalsiyum gibi katyonların yüzeyin yükünü belirlemede önemli rol oynadıkları bulunmuştur. Sepiyolitte ise katyon değişimi Si^{+4} 'nin üç değerlikli Al^{+3} tarafından yer değiştirmesi sonucunda elektriksel yükün dengelenmesi ve lif kenarlarındaki kırık bağların varlığına atfedilmektedir. Söz konusu kırılmış kimyasal bağların, özellikle iyi kristallenmiş sepiyolitlerde, katyon değişim kapasitesinin başlıca nedenlerinden birisi olduğu savunulmaktadır [15].

2.2.5 Reolojik özellikleri

Sepiyolit ve paligorskit jel oluşturma özelliğine sahip en önemli iki kil mineralidir. Bunlar diğer killere nazaran nispi olarak düşük konsantrasyonlarda, su ve yüksek-düşük polariteye sahip diğer organik çözücüler ile yüksek viskoziteli ve duyarlı süspansiyonlar oluşturabilir [15]. Sepiyolit ayrıca diğer killere göre tuzlu ortamlarda daha duyarlıdır ve bu nedenle özellikle petrol sondajlarında çamur malzemesi olarak kullanılır. pH~8'e kadar faydalı özelliklerini muhafaza eder ancak pH>9 olduğu koşullarda peptizasyon vizkozitede ani bir düşüşe neden olur [17].

2.2.6 Absorpsiyon özelliği

Zincir yapısına sahip mineralin kristal yapısında üç tür aktif absorpsiyon merkezi mevcuttur. Bunlar; (1) tetrahedral tabakalardaki oksijen iyonları, (2) yapısal zincirlerin kenarlarındaki magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri (3) lif eksenleri boyunca uzanan SiOH gruplarıdır. Genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile nispeten daha az miktarda metil ve etil alkoller sepiyolitın kanallarına girebilmesine karşın, polar olmayan gazlar ve organik bileşikler kanallara giremez. Isıtma işlemi mineralin absorpsiyon özelliğini azaltır, çünkü yapısal değişime bağlı olarak mikro gözenekler yıkılır [17].

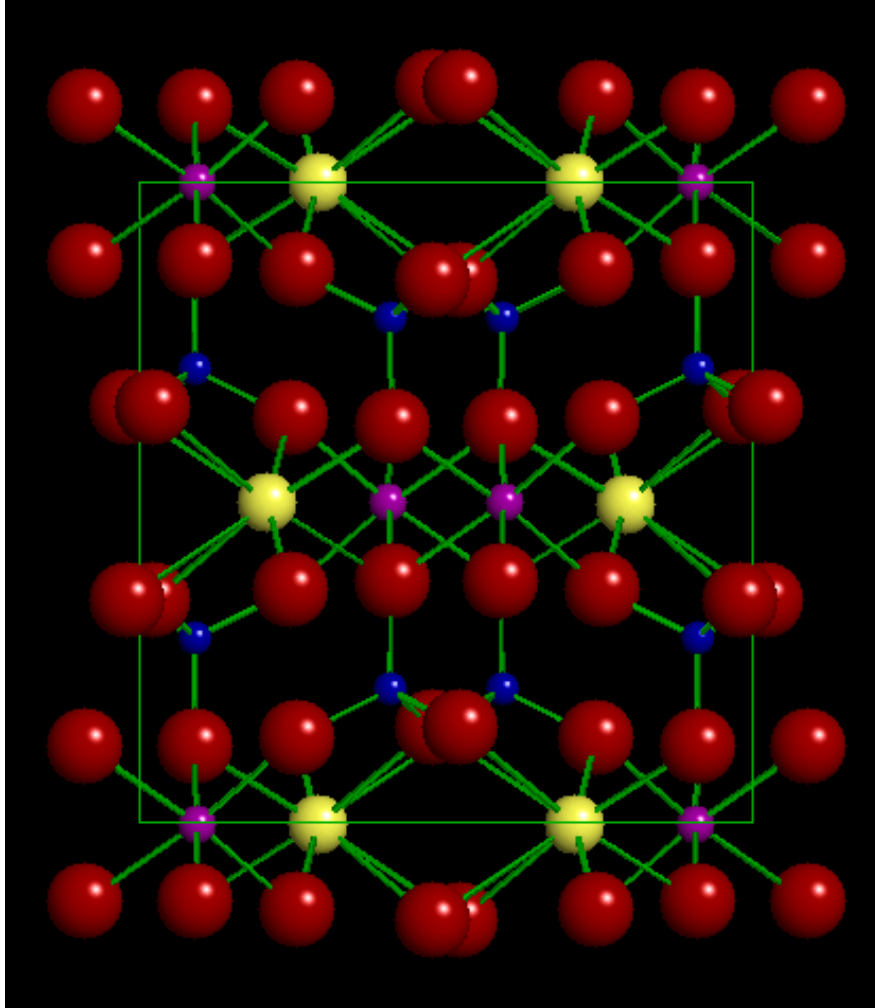
2.2.7 Katalitik özellik

Büyük yüzey alanı, mekanik dayanım ve termal duyarlılığından dolayı son zamanlarda sepiyolit granülleri, katalizör taşıyıcı olarak simektit ve kaolin grubu minerallere kıyasla tercih edilmektedir. Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Sepiyolit partiküllerinin yüzeyindeki Silanol (Si-OH) grupları, belli derecede asit özelliğe sahiptir ve katalizör ya da reaksiyon merkezi olarak davranabilir. Bu gruplar, mineralin lif eksenleri boyunca 5Å ara ile sıralanmışlardır. Sepiyolitın asitle muamelesi, adsorbe katyonların uzaklaştırılması ve yüzey alanında artışa yol açar; gözenek dağılımı ve kristallik derecesini etkiler [17].

3. DİOPSİT VE KULLANILDIĞI SİSTEMLER

Diopsit, CaO-MgO-SiO_2 üçlü sisteminde (Ek 1) kristalleşen bir fazdır. Diopsit kristalinin kimyasal ve kristal özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Diopsit piroksen grubuna aittir [18]. Piroksenler basit SiO_4 tetraederiyle bağlanmış SiO_3 zincirlerinden oluşur. Genelde Si’in yerinde az miktarda Al ve diğer küçük katyonlar yer alır[41]. Monoklinik latiste kristalleşen diopsitte, silikat zincirinin düzensiz oktahedral tabakalar Ca la doldurulur. Düzenli oktahedral tabakalarda ise Mg atomları bulunur [18]. Şekil 3.1.de Mg atomları SiO_3 zincirinin tepe noktalarında bulunurken Ca atomları ise onların tabanlarında yer aldığı görülmüştür [41].



Şekil 3.1 Diopsitin kristal yapısı [20].

Mavi : Si, Sarı : Ca, Mor : Mg Kırmızı : O₂

Çizelge 3.1 Diopsitin kimyasal ve kristal özellikleri [6].

ÖZELLİK	AÇIKLAMA
Kimyasal Formül	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
Molekül Ağırlığı	216,55gm
Kompozisyon	%25,90CaO,%18,61 MgO,%55,49SiO ₂
Kırınım İndisi	1,85
Kristal Yapısı	Monoklinik

Diopsit kırınım indisi yüksek (1,85) bir faz olması dolayısıyla seramik karo ürünlerinde sır ve angob için alternatif opaklaştırıcı olabileceği, aynı zamanda bu cam seramik sisteminde elde edilen fritlerin karo bünyesinde çeşitli oranlarda kullanımı ile hem mukavemeti hem de beyazlık gibi fiziksel özelliklerin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar literatür çalışmalarında kritik edilmiştir.

Diopsit kristal yapısı içersisinde Fe atomunun Fe⁺² formunda kristal yapıda yer aldığı bilinmektedir. Fe⁺² formundaki demir iyonu beyaz renk verdiği için, diopsit içeren angob kompozisyonlarında özellikle demir oranı yüksek killerin renk özelliklerini değiştirmeden kullanılabilmesi mümkündür [6].

Diopsit kristalleri ile amorf yapı arasındaki büyük yoğunluk farkından dolayı, diopsit kristalleri sadece yüzey kristalizasyonu ile oluşur. Ancak çekirdeklendiriciler uygun biçimde kullanıldıklarında diopsit yığın kristalizasyonu ile oluşur [34].

Cam seramiklerin sinterlenmesi ile oluşan diopsit, önemli miktarlarda poroziteye, yüksek miktarlarda camsı faza, yüksek kristal boyutuna, yüksek bağ mukavemetine ve Young modülüne sahiptir [37].

Diopsit ilave olarak kullanıldığında da sertlik, bağ mukavemeti ve kırılma dayanımı üzerinde etkilidir [38]. Diğer ilaveler ile karşılaştırıldığında diopsit, düşük maliyetli olduğu için avantajlıdır ve sinterleme sıcaklığını düşürdüğü, poroziteyi arttırdığı ve mekanik özellikleri geliştirdiği incelenen çalışmalarda belirtilmiştir [43].

Diopsitin bu özellikleri nedeniyle birçok farklı kullanım alanı vardır. Diopsit özellikle cam-seramikler, fritler ve sırlarda kullanılmaktadır. Kullanım alanlarına göre diopsitin etkileri ve kullanım şekilleri farklı olmaktadır. Diopsitin kullanım alanlarına göre özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

3.1 Cam Seramikler

Cam seramikler, camların kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen polikristalin katılardır. Kristalleşme, uygun camlara kontrollü ısıl işlem uygulanması ile, camda çekirdeklenme oluşturması ve bu çekirdeklerin etrafında ana kristallerin büyütülmesi şeklinde gerçekleşir. Bu işlemler sırasında genellikle camın tamamı kristalleştiği halde bazen az miktarda cam fazı da kalabilir [21].

Cam-seramikler genel olarak düşük termal genleşme katsayısına, yüksek kimyasal dirence, termal şok direncine ve yüksek opaklığa sahip olduklarından dolayı dış cephe kaplama, yer döşemesi, hammadde hazırlama, kimyasal madde depolama ve taşıma gibi çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir [22].

Cam-seramikler geleneksel toz-prosesi ile üretilen seramiklere göre önemli avantajlara sahiptirler. İç porozitenin olmayışı cam-seramiklerin önemli özelliklerinden bir tanesidir. Mikro yapıları homojendir ve homojen ergitme prosesi uygulanarak yeniden üretilebilirler. Örneğin bu özelliklerinden dolayı, görülebilir ışık dalga boyundan küçük kristaller olarak üretildiklerinde transparan bir görünüm sergilerler [23].

Yapılan son çalışmalarda, bazı cam seramik formülasyonlarının seramik karo sırtı ve angobu olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir. Bu çalışmalarda temel hammadde kristallendirilebilir frit kompozisyonlarıdır [19,24].

Yer karosu sırtı için dizayn edilen cam seramikler, başlangıç malzemesi olarak frit kullanılarak hem teknik hem de ticari olarak üretilebilmektedir. Bu cam seramik sırtlar yüksek aşınma direnci ve yüzey sertliğine sahiptir. Ayrıca hızlı pişirim rejiminde kristallendirilebilir frit kompozisyonlarının ilave edildikleri bünyenin, hem mekaniksel özelliklerini hem de opaklığı arttırmaları dolayısıyla beyazlık değerini yükselttiği yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. Bu cam-seramik sistemlerinden bazıları Çizelge 3.2'de görülmektedir [24].

Çizelge 3.2 Seramik karo bünyelerinin özelliklerini iyileştirmek için kullanılan cam-seramik sistemleri [24].

Kullanılan Oksitler	Genel kompozisyon	Adı
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO	α -Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₈	İndialit
	MgAl ₂ Si ₃ O ₁₀	Al-Mg silikat
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, TiO ₂ , ZnO, LiO ₂	LiAlSi ₃ O ₈	Li-Al Silikat
	Zn ₂ SiO ₄	Villemit
	TiO ₂	Rutil
	Mg SiO ₃	Enstatit
	Mg ₂ TiO ₄	Kuadilit
SiO ₃ , Li ₂ O, ZrO ₂	Zr ₂ SiO ₄	Zirkon
	Li ₂ SiO ₃	Li-Silikat
	ZrO ₂	Badeleyit
	SiO ₂	Moganit
	SiO ₂	Stişovit
SiO ₂ , ZrO ₂ , K ₂ O, CaO	Ca ₃ Zr(Si ₂ O ₉)O ₂	Bagdetit
	K ₃ ZrSi ₃ O ₉	Vadeyit
	Zr ₂ SiO ₄	Zirkon
	CaSiO ₃	Vollastonit
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZnO, B ₂ O ₃	ZnAl ₃ O ₄	Gahnit
	Zn ₂ SiO ₄	Villemit
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , CaO, BaO	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	Selsian
	α -BaAl ₂ Si ₂ O ₈	Al-Ba Silikat
	Ba ₂ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂	Ba-ZrSilikat
	BaCa ₂ Si ₃ O ₉	Volstromit
SiO ₂ , MgO, ZrO ₂ , CaO	CaMg(SiO ₃) ₂	Diopsit
	Mg ₂ SiO ₄	Fosterit
	ZrO ₂	Badeleyit
	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Akermanit
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, CaO	Ca(Mg,Al)(Si,Al) ₂ O ₆	Diopsit (Alüminyumlu)
	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Anortit

Cam seramikler camlaşmanın tamamlanması ile oluşan mikrokristalin malzemelerdir. Genellikle yüksek kimyasal ve termal şok direnci ile birlikte düşük termal genleşme katsayısına ve geniş bir uygulama alanına sahiptir. Son zamanlarda, geliştirilen mekanik özellikleri ile, aşınma ve sürtünme direnci artırılan duvar karo ürünlerinde uygulanmaktadır. CaO-MgO-SiO₂ üçlü sisteminde camsı kompozisyonun kristalizasyonundan meydana gelen cam seramikler bazı kristalin fazlara ayrılırlar. Bu fazlar Forsterit, Diopsit, Protoenstatit ve akermanit fazlarıdır. Silikat fazların mekanik özellikleri ve dayanıklılığı sayesinde cam seramik malzemeler oluşturulur ve bu cam seramik malzemeler yüksek kimyasal direnç gösterirler [21].

3.2 Fritler

Fritler; camın özel olarak üretilmiş, kırık haldeki formudur ve sırnın ana bileşenini oluşturur. Çeşitli hammaddelerin toz halde karıştırılması ve özel frit fırınlarında eritilerek viskoz sıvı haline dönüştürülmesi ile üretilirler. Bu işlemden sonra su veya hava yardımıyla hızla soğutulan frit, granül veya camsı ince parçalar halini alır [2].

Sırnın ana bileşenini oluşturan fritler özel bir çeşit cam olduğu için, camların ana karakteristiklerini bilmek, frit kompozisyonlarının geliştirilmesi, üretilmesi ve kullanılmasında çok önemlidir [2].

Camlar genel karakteristikleri açısından incelenirken kimyasal özellikleri, mekanik özellikleri, optik, termal ve elektriksel özellikleri önemli parametrelerdir [2].

Camlar genellikle çok iyi kimyasal dirence sahiptir. Camlarda olduğu gibi cam seramik sırları da genellikle alkali ve asitlere karşı iyi kimyasal dirence sahiptir. Başka bir deyişle sırlara kimyasal direnç özelliğini, bir çeşit cam olan fritler vermektedir [2].

Firitli sırlarda Zr ilavesi, yüksek kırınım indisleri sağlar, kimyasal dayanımı artırır. Düşük miktarlarda bulunması opaklık için yeterli değildir. Sırda opaklık eldesi için zirkonyum silikata ihtiyaç duyulur [6]. Fakat bu sırlar maliyetli olduğu için araştırmalar daha az maliyetli sistemlere yönelmektedir. Bunlardan biriside CaO-MgO-SiO₂ sistemleridir. Bu sistemde gelişen önemli fazlardan biriside diopsittir.

3.3 Sırlar

Nihai ürünlere teknik ve estetik özellikler sağlayan seramik sırlar seramik üretim prosesinde çok önemli rol oynar. Yer ve duvar karosu sektöründe gerek dekoratif gerekse çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerin eldesi açısından çok çeşitli sır kompozisyonları kullanılmaktadır. Özellikle yer karosu sırlarının yüksek basma mukavemeti ve çizilme dayanımlarının yanı sıra çeşitli aşındırıcılara karşı kimyasal karalılıklarının da gayet iyi olması istenir [3].

Seramik sırlarında istenen bir diğer özellikte aşınma direncinin yüksek olmasıdır. Aşınma direncinin yükselmesi, sır sertliğinin artırılması ile sağlanır [24]. Sır sertliğini artırmanın alternatif yolu; camsı fazda genellikle daha sert bir kristal faz içeren cam-seramik sistemlerinin geliştirilmesidir. Cam-seramikler, cam fazdan kristalleşme ile elde edilen mikrokristalin malzemelerdir. Camsı fazda yer alan kristalin faz, genellikle matristen daha serttir. Cam-seramikler genellikle yüksek yumuşama noktası, bünyeyi iyi kaplama yeteneği, yüksek ısı

şok direnci, kimyasal dayanım ve geniş uygulama alanının yanında, düşük lineer termal genleşme katsayısına sahiptirler. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, bu özelliklerle birlikte yüksek aşınma direnci ve iyi mekanik özellikler de sağlayabildiklerini göstermiştir [25].

Karo sırlarının üretiminde kullanılan cam seramik sistemler, hızlı tek pişirim teknolojileri için dizayn edilen seramik karoların sırları için gerekli olduğu düşünülür. Endüstriyel uygulamalar için karo sırları $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, CaO-MgO-SiO_2 ve $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ cam seramik sistemleri ile geliştirilmiştir [26]. Pişmiş sırn opaklığı sırdaki opaklaştırıcı fazın konsantrasyonuna, partikül boyutuna, cam ve opaklaştırıcı faz arasındaki kırınım indisi farkına ve sır kalınlığına bağlıdır. Bu da sır bileşiminde yer alan ve kristalin formunu koruyan ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 , SeO gibi ilaveler ile sağlanır [3].

Yer ve duvar karosu sırlarında opaklaştırıcı olarak zirkon tercih edilir [3]. Opaklaştırıcı olarak zirkonyumu ele alırsak;

Zirkonyum, zirkon gibi spesifik bir faz halinde bulunur. Zr içeren sırlar transparandan yüksek opaklığa, puslu görünümünden tamamen mata değişen özellikte olup her tür seramik altlık üzerine uygulanır. Opaklığın derecesi alüminyum ve çinko gibi diğer sır bileşenlerine bağlıdır. Mineralojik incelemelerde pişirilmiş sırlarda, ana opaklaştırıcı fazın zirkon olduğu saptanmıştır. Fritle kullanıldığında opaklaştırıcı fazın önce zirkonya, ısıtma işlemi sonucunda da Zr olduğu tespit edilmiştir [21].

Beyaz seramik sırlarının pek çoğu zirkonyum fritleri kullanılarak elde edilir. Bu fritlerde opaklık seramik karoların pişirimleri sırasında ortaya çıkan çeşitli kristal fazlarından kaynaklanmaktadır. Temel kristal faz Zr_2SiO_4 'tür. Başlangıç fritinin kimyasal bileşimine bağlı olarak diopsit, wollastonit vb. çeşitli fazlarda oluşabilmektedir. Zirkonyum sırlarının seramik yer ve duvar karosu kaplamalarında kullanılması sadece yüksek beyazlık indisi sağlamalarından kaynaklanmaz. Aynı zamanda mükemmel mekanik ve kimyasal özelliklere sahiptirler ve endüstride kullanılan pişirim çevrimlerine kolay uyum sağlarlar [21].

Opak sırların yanında estetik görünüm açısından mat sırlar da geniş bir kullanım alanına sahiptir.

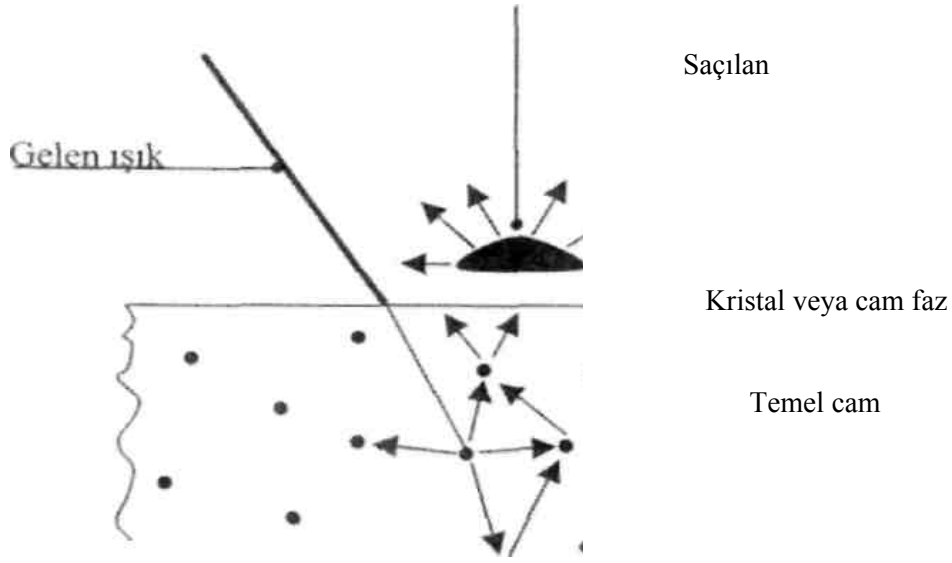
Kristal boyutunun daha da düşürülmesi sonucu mat sırlar elde edilir. Mat sırlar adından da anlaşılacağı gibi seramik ürüne mat görünüm veren, ürünün kalitesini artırıcı özellikteki sırlar olarak tanımlanabilir. Böyle sırların kullanılmasıyla bünyede bulunabilecek ucuz ancak kirlilik içeren hammaddelerin tolere edilme olanağı da artar [3]. Seramik yüzeylerde opaklık, matlık ışığın kırınımı ve yüzeylerin kırınım indisi ile ilişkilidir.

Işık yayılımı, kırınım indisi farklı bir ortama geçtiğinde ışığın bir kısmı yüzeyden yansıtılır. Katının indisi arttıkça yansımada artar [6]. Seramiklerde matlık ve opaklık oluşumu ışığın kırınım indisinin farklı değerleriyle olmaktadır. Kırınım indisi bünyenin camsı olması veya kristal oluşumlarının oranına bağlı olarak değişmektedir. Buna göre opaklık ve matlık oluşumu incelendiğinde;

Opaklık, ışığının sıra içindeki partiküller veya kabarcıklardan dolayı meydana gelen difüzyonu, yansımaları ve kırılması sonucudur. Saçılım sırda bulunan ve camsı fazdan farklı kırınım indisi değerlerine sahip partiküllerden dolayı ortaya çıkar. Ayrıca cam eriğinin kristalleştirilmesi veya cam harmanına birbiri içinde çözünmeyen iki ayrı camsı faz oluşturacak şekilde bileşiklerin ilavesi ile de opaklık sağlanabilir. Daha önceleri SnO₂ bu açıdan yaygın bir biçimde kullanılmış ancak günümüzde yerini daha ucuz olan zirkona bırakılmıştır.

Yapılan araştırmalar diğer opaklaştırıcılarla birlikte kullanıldığı takdirde TiO₂'in opaklığı artırdığını göstermiştir. Opaklaştırıcıların parlaklık derecesinin opaklaştırıcı cinsine göre farklılık gösterdiği de bulunmuştur. Örneğin TiO₂ içeren sıranın parlaklığı artan pişirim sıcaklığıyla hızlı bir şekilde düşerken, zirkon içerikli ve SnO₂'li sıraların parlaklığının sıcaklıkla pek fazla değişmediği belirlenmiştir. Ayrıca opaklaştırıcının tane boyutu da nihai ürünün kalitesi açısından önemlidir. Tane boyutu büyüdüğü zaman pişirim sıcaklığı yükseldikçe beyazlık derecesindeki düşüş arttığı gibi aynı sıcaklıkta pişmiş numunelerde tane boyu büyük olanın beyazlık derecesinin düşük olduğu görülmektedir. Şayet opaklaştırıcı olarak zirkon kullanılıyorsa ve tanecik boyu 1µm altındaysa sıranın beyazlık derecesi fazla etkilenmeyecektir. Tanecik boyu büyüdükçe opaklaştırıcının fiyatı belki ucuzlayacaktır ancak beyazlık derecesi düşük olacağı gibi sıcaklık farklılıkları daha açık bir şekilde kendini gösterecektir [21].

Sırlarda matlık oluşumu ise sıra gelen ışığın camsı faz içindeki mikro-heterojenliklerden saçılması sonucu oluşmaktadır. Bu mikro-heterojenlikler sır içindeki kristalin fazlar veya ana cam faz içinde çözünmeyen bir diğer camsı faz olabilir. Şekil 3.2'de seramik sırlar içindeki opaklık ve matlık mekanizması verilmektedir [28].



Şekil 3.2 Seramik sırlar içindeki matlık mekanizmasının şematik olarak gösterimi [28]

Sır şayet camsı faz içinde devitrifiye olmuş kristalin bir faz içeriyorsa, bu kristallerin kırınım indisi sırnın matlığını önemli derecede etkilemektedir. Kristallerin kırınım indisi ne kadar yüksekse aynı yoğunlukta kristalin faz içeren bir sır için matlık ta o derece artacaktır. Ayrıca sır içinde devitrifiye olmuş kristalin fazlar içeriyor ve bu kristallerin boyutu sır yüzeyinde pürüzlülük yaratacak seviyede ise bu mekanizmada sırnın matlığını arttırmada önemli bir parametredir [28].

Mat sırlar camsı sırlardan daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahiptirler, bu yüzey pürüzlülüğü ışığın yansımalarını azaltarak mat görüntü verir. [28].

Normal olarak mat sırda yüzey pürüzlülüğü, sır içinde kristallerin üretilmesine rağmen kristallerin yüzeyin altında veya üstünde ya da erimiş durumda oluşması sonucu pürüzlülüğün meydana gelmesi hakkında henüz yeterli veri bulunmamaktadır. Herhangi bir yüksek viskoziteli sır kristalleşmeden soğutulursa bu da mat bir görünüm sergiler, bunun nedeni yüzeyin yetersiz derecede düzleşmesindedir [28].

Literatür araştırması;

Agathopoulos ve arkadaşları

CaO-MgO-SiO₂ sisteminde hazırlanan camlar 1400 °C de 1 saat ergitilerek B₂O₃, P₂O₃, Na₂O ve CaF₂ ile doplanmışlardır. Camların yapısında bulunan fosfat ve borat birimlerinin spectrada görüldüğü belirtilmiştir. X-ray analizinde 750 °C ve yüksek sıcaklıklarda devitrifiye

olmuş camlar incelenmiş ve diopsit ve wollastonit kristal fazlarının dominant, fakat düşük pikler olarak akermanit ve fluorapatit olduğunu belirlemişlerdir. B_2O_3 , Na_2O ve CaF_2 doplarının kristal fazlar üzerinde önemsiz bir etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Fakat $CaO-MgO-SiO_2$ sisteminde oluşan benzer camlarla karşılaştırıldıklarında kristalizasyon sıcaklığının azalmasına neden olduğunu tespit etmişlerdir [29].

Goel ve arkadaşları

$CaMg_{0,8}Al_{0,4}Si_{1,8}O_6$, $CaMg_{0,75}Al_{0,5}Si_{1,75}O_6$, $CaMg_{0,7}Al_{0,6}Si_{1,7}O_6$ ve $CaMg_{0,65}Al_{0,7}Si_{1,65}O_6$ kompozisyonlar ile birlikte dört cam reçetesini $1580\text{ }^\circ\text{C}$ de 1 saat alümina kapta eriterek elde etmişlerdir. Diopsit Ca- Tshermak bazlı seramiklerin üretimi amaçlanmıştır. Camların kristalizasyon ve sinterleme davranışlarını hesaplayarak kristalizasyon aktivasyon enerjileri, farklı şartlarda ısıtma oranı, sıcaklık ve zaman ile farklı ısıtma davranışlarını araştırmışlardır. Deneysel sonuçlara göre mono- mineral cam-seramiklerin üretiminde dikkate alınması ve teknolojik olarak önemli olan %30 mol diopsit içinde çözünmüş Ca- Tshermakın önemli olduğunu göstermişlerdir [30].

Marques ve arkadaşları

Cam tozlarının sinterlemesi ve kristalizasyonu ile anortit/diopsit ağırlık oranı 60/40, 50/50 ve 45/55 olan cam-seramiklerin üretimini 800 ve $950\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki farklı sıcaklıklarda araştırmışlardır. Araştırılan kompozisyonlar Anortit-Diopsit ikili sistemine ağırlıkça %4,8 ilave edilen, fluoapatit-An-Di üçlü sistemine yakın çapraz bölümde yer almaktadır. İki farklı grup cam tozları 2 ve $10\text{ }\mu\text{m}$ partikül boyutunda hazırlanmış ve kullanılmıştır. Deneysel sonuçlarda sinterlemenin $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tamamlandığını, kristalizasyondan önce yüzey kristalizasyon mekanizmasının olduğunu belirtmişlerdir. Üretilen cam seramiklerin önemli özelliklerinin An-Di ötektik noktasına yakın kompozisyonlar için iyi olduğu, fırın sıcaklığının artmasıyla doğru mikro yapı ve krisralin faz evriminin olduğunu belirtmişlerdir [18].

Dimanov ve arkadaşları

İnce taneli sentetik diopsit ve iki fazlı anortit-diopsit agregalarının plastik deformasyonları üçlü basınç ve torsiyon kuvvetlerini araştırmışlardır. Sıcaklık, iç basınç ve stres sırasıyla $950-1180\text{ }^\circ\text{C}$ arasında, $200-400\text{ MPa}$ ve $5-500\text{ MPa}$ 'dır. Su içeren örneklerde ağırlıkça H_2O yüzdesi yaklaşık $0,005\pm 0,002$ ve $0,075\pm 0,0025$ tir. Bütün örnekler üs $1,0\pm 0,2$ olacak şekilde bir stresle lineer-viskoz çekme ile deforme edilmiştir. Örnekler aynı mikroyapıda, önemli farklılıklarla nispeten benzer akma kurallarıyla torsion kuvvetinde ve

basınçta deforme olmuşlardır. İki fazlı örneklerin deformasyonu, faz karışımı, gözeneklilik ve dislokasyon prosesleri elektron mikroskobunda incelenmiştir [31].

Karamanow ve arkadaşları

Kristalizasyon sırasıyla %30 ve %60 diopsit-albit ten oluşan üç cam modelini araştırmışlar. Sinterleme üzerindeki yığın kristalizasyonu cam örneklerin bir tanesinde %0,7 Cr₂O₃ ilavesi ile çalışılmıştır. Sinterleme derecesi, gerçek yoğunluğun artmasıyla görünür yoğunluk çeşitliliği ile değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak densifikasyon üç cam kompozisyonunun çeşitli miktarlarında etkilenmemektedir. Fakat densifikasyon yığın çekirdeklenmesinin olduğu yerdeki diopsit oluşumu ile engellenmiştir. Bu diopsit kristalizasyonun hacim çeşitliliğinden dolayı olduğu belirtilmiştir. Küresel porlar cam-seramiklerde oluşmuştur. Bu porozite miktarına kristalizasyon porozitesinin neden olduğunu rapor etmişlerdir [32].

Romero ve arkadaşları

Bir diopsit cam-seramik sisteminin kristalizasyonunda demir oksidin etkisi K₂O-ZnO-MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ sistemli bir cam seramik friti ve granit temelli bir cam kullanılarak incelenmiştir. XRD, SEM, ve EDX mikroanalizlerinde, franklinite ve hematit(ZnFe₂O₄ ve Fe₂O₃) olarak bilinen farklı kristalin fazların arasındaki Fe⁺³ iyonlarının dağılımı, orijinal diopsit karışımında Fe içeriğine bağlı olarak görülmektedir. Böylece demir içeriği %2 ve%15 ten fazla olduğunda hematit ve franklinite olarak orijinal sır kristalleri oluştuğunu söylemişlerdir. [33]

Baldi ve arkadaşları;

Çalışılan CaO-MgO- SiO₂ cam seramik sisteminde TiO₂, ZrO₂ ve P₂O₅ oksitlerinin ilavesi ile kristalizasyon etkisinin sağlandığı belirtilmiştir. Devitrifikasyon prosesi termal davranışlardan bağımsızdır. XRD analizine göre çalışılan cam-seramik sisteminde diopsit fazının diğer fazlara göre termodinamik olarak daha kolay oluştuğunu belirlemişlerdir. Çekirdeklendiricilerin etkisi yapılarına bağlı olarak ;TiO₂, aktivasyon enerjilerini düşürmektedir. ZrO₂ ve P₂O₅ ise aktivasyon enerjilerini arttırmaktadır. Dop ilave edilmiş cam seramiklerin SEM görüntüsünde kristallerin dağılımı dop ilave edilmemiş olana göre daha düzgündür. Hızlı ısıtma oranı ile bu formülasyonların karo sırası olarak veya karo sır bileşeni olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir [22].

Karamanow ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada;

Farklı miktarlardaki (%30,50,65) diopsitin yüzey kristalizasyonu ile oluşmuş diopsit-albit sistemlerinden birine ait olan sinterlenmiş cam-seramik serilerinin bir tanesi araştırılmıştır. %0,7 Cr_2O_3 'in hacim kristalizasyonunun üzerindeki etkisini görmek için kompozisyona eklenerek çalışılmıştır.

Kristalizasyon, toplam porozite, lineer çekme, densifikasyon derecesi, yoğunluk ölçümü ve DTA ile değerlendirilmiştir. Bu sonuçlar SEM ve XRD ile doğrulanmıştır. Son cam-seramiğin mekanik özellikleri, yüzde oran olarak kristal oluşumu ve kristalizasyon tipi belirlenmiştir. Sonuç olarak sinterlenmiş cam seramiklerin yüksek mekanik özelliklerinin diopsit-albit sistemlerinin sentezlenmesi ile elde edilebileceği görülmüştür.

Artan diopsit yüzdesi ile özelliklerin gelişimi olsa bile son cam-seramikteki kristalin fazın arttığı ve yüksek porozitenin oluştuğu görülmüştür. Kristal fazda oluşan porozitenin %30 u kapalı, %50-65'i açık porozitedir.

Cr_2O_3 ilavesi yığın çekirdeklenmesine neden olmuştur, böylece faz oluşum oranı artmıştır ve densifikasyon engellenmiştir. Sonuç olarak porozitenin arttığını ve mekanik özelliklerin azaldığını belirtmişlerdir [34].

Abdel ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada;

Atık hammaddelerden CaO-MgO- SiO_2 sisteminin kristalizasyon prosesi, cam ve cam-seramikler için kimyasal dayanıklılık, polarizasyon mikroskobu ve DTA ile incelenmiştir. Morfolojideki gelişim ve yığın kristalizasyonu üzerindeki kompozisyon içeriği etkileri de çalışılmıştır. β wollastonit ve diopsit ısı artışı ile belirlenmiştir.

Sonuç olarak kristalin cam fazların oluşumunun ısı artışı ile oluştuğu görülmüştür. CaO/MgO oranının artışı ince taneli kristal gelişimini sağladığını belirtmişlerdir [27].

Dias ve arkadaşları;

Seramik karo sırlarının aşınma direncini arttırmak ve bu yüksek direnci sağlayan mekanizmaların daha iyi anlaşılması için, güçlendirici elemanlar olarak kristalleri içeren camsı matrisli sistemlerde çalışmışlardır. Test numuneleri, ana bileşenler olarak ticari firitler içeren iki matrise farklı oranlarda (%5, 10, 15, 20 ve 25) kristallerin (alumina, mullit, titanyum oksit ve zirkonya) ilavesi ile elde edilmiştir. Pişmiş sır özellikleri mikro yapısal karakteristiklere göre belirlenmiştir ve bu karakteristiklerin ilişkileri özel olarak tasarlanmış test ile yapılan malzeme hacim kaybına dayalı aşınma direnci ölçümleri ile elde edilmiştir.

Sonuç olarak hem anortit esaslı cam-seramik sır, hem de spinel-anortit-selsiyan esaslı cam-seramik sır porselen karo pişirim çevrimlerine uygun şekilde geliştirilmiştir. Elde edilen her iki sır da, nihai ürün yüzeyinin mekaniksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmiştir. Ürünler, parlatılmaksızın ve bünye lekelenmesi olmaksızın dekor yapılabilecek şekilde elde edilmiştir[35].

Selverajan ve arkadaşları;

CaO-MgO-SiO₂ cam seramiklerini transferli ark plazma ile eriterek üretmişlerdir. Cam-seramik sentezi üzerindeki proses zamanının etkisini incelemek amacı ile üç farklı proses zamanı kullanmışlardır. Geniş proses zamanında kristallenmenin yüksek olduğunu XRD ile tespit etmişlerdir. Sentezlenen malzemedeki devitrifikasyonu da SEM sonuçlarının doğruladığını belirtmişlerdir. Hazırlanan örneklerin küresel porlarının farklı boyutlarda ve düzensiz dağılımda olduklarını optik mikroskop ve SEM kullanarak göstermişlerdir. Uzun proses zamanının devitrifiye olmuş mikro yapı ve yüksek miktarlarda kristalin fazların oluştuğu cam-seramik üretimi için yararlı olduğunu söylemişlerdir [36].

Karamanov ve arkadaşları;

%40 albite benzer camlardan ve %60 kristalin fazdan oluşan diopsit ve wollastonit bazlı cam seramiklerin yapılarını ve özelliklerini karşılaştırmışlardır. Her iki kompozisyonunda iyi sinterlenebildiğini ve yüzey kristalizasyonu ile oluştuğunu fakat kristalizasyonun hacim çeşitliliğinden dolayı diopsit ve wollastonitin farklı porozitelere sahip olduğunu belirtmişlerdir. Diopsit cam seramiklerin hacimce %8 poroziteye ve %70 daha kuvvetli bağ mukavemetine sahip olduğunu tespit etmişlerdir [37].

Changxia ve arkadaşları;

İnce yapılı alümina matriks seramik malzemeleri basınçsız sinterleyerek üretmişlerdir. Al-Ti-B alaşımları ve diopsit alümina matriksli seramik bileşiklerini hızla sinterlemişlerdir. Sıvı faz, sinterleme sırasında, mekanik özelliklerinin gelişmesine ve sınır tanelerinin güçlenmesine katkıda bulunarak alümina matriks ve ilaveler arasında ara faz reaksiyonları sırasında üretilmiştir. Bileşime hacimce %4 Al-Ti-B alaşımı ve %6 diopsit ilave ederek 16.0 GPa sertlik, 370 MPa bağ mukavemeti ve 5.1 MPam^{1/2} kırılma dayanımı tespit etmişlerdir.

Al-Ti-B alaşımlarının ve diopsitin ilave edilmesi ile ince yapılı alümina matriksli seramiklerde porozitenin azaldığını belirtmişlerdir. Bileşiklerin mekanik özelliklerinin gelişmesine katkı sağladığını tespit etmişlerdir [38].

Karasu ve arkadaşları;

$K_2O-MgO-CaO-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ cam seramik sistemlerinde hazırlanan frit bazlı sır kompozisyonları endüstriyel tek hızlı pişirim için duvar karosu sırları için yeniden sentezleyerek hazırlamışlardır. Cam seramik sırları olarak öncü seçilen fritler üretim şartları ile birlikte teknik ve ticari uygunluğa da sahip olduğundan cam seramik duvar karosu üretiminde kullanmışlardır. Bu çalışmanın amacını zirkonsuz, frit bazlı, başlangıç frit kompozisyonlarında Al_2O_3 /alkali oranı ve CaO/MgO oranını düzenleyerek duvar karoları için camsı opak cam-seramik geliştirmek olarak belirtmişlerdir. Frit üretimi, sır hazırlama, uygulama ve tek hızlı pişirim duvar karoları ilk olarak laboratuvar şartlarında davranışları incelenmiş ve sonra uygun reçeteyi endüstriye adapte etmişlerdir. Firitin kristalizasyon ve kapasitesini ve kristalizasyon sıcaklığını DTA ile belirlemişlerdir. Termal genleşme katsayılarını dilatometre ile belirlemişlerdir. Cam seramik sırlarının tek hızlı pişirim karakterizasyonunu XRD, SEM ve EDX ile göstermişlerdir. Renk ve parlaklık analizleri (son ürünün) sırasıyla spectrophometer ve glossmeter ile ölçerek belirlemişlerdir.

Firitlerden zirkonu CaO/MgO ve Al_2O_3 /alkali oranlarını ayarlayarak elimine etmişlerdir. Camsı matriks ve kristalin faz miktarlarının artması ile parlak sırları doğal olarak geliştirmişlerdir. Çalışmadaki yüksek oranlardaki alüminanın yüzey gerilmesi üzerindeki etkilerinden dolayı yüzey kalitesinin bozulduğunu belirtmişlerdir. Zirkonsuz, diopsit ve wollastonit kristalizasyonu ile elde edilen opaklığın ve son ürün özelliklerinin olumlu olduğunu ve tek hızlı pişirim opak duvar karosu sırların üretimi için geliştirilen fritlerin üretim maliyetinin %55-60 oranında azaldığını tespit etmişlerdir [39].

Baykara ve arkadaşları;

Türkiye'nin çeşitli bölgelerindeki sepiyolit içeren minerallerin geniş sıcaklık aralığında sinterleme davranışlarını incelemişlerdir. Sinterlemeyi BET ve mercury porozimetresi ile incelemişlerdir. Mikroyapısal özelliklerini SEM ve TEM teknikleri ile araştırmışlardır. Fiziko-kimyasal ve mikroyapısal karakterizasyon sinterlenmiş seramik bünyelerde $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda tutulduğunda olağan üstü por yapılarının olduğunu kanıtlamışlardır. $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de %7,28 den düşük linear küçülmeye sahip olduğunu, filtreleme alanında moleküler eleklerde ve yüksek sıcaklık adsorpsiyonunda umut verici uygulamalar olduğunu belirtmişlerdir[40].

Ventura ve arkadaşları;

Akermanit bazlı cam-seramiklerin 750 ve 800 °C arasında düşük sıcaklıklarda cam tozlarını sinterleme ve kristalizasyon ile $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O-F}$ sisteminde üretmişlerdir. Al_2O_3 miktarının artmasıyla diopsit gibi ikincil fazların oluşumunun engellendiğini tespit etmişlerdir.

Üretilen akermanit bazlı cam seramiklerin ucuz hammaddelerden oluşması, düşük erime sıcaklığı ve hızlı pişirim özelliklerinden dolayı dış laboratuvarlarında kullanımlarının mümkün olduğunu belirtmişlerdir [44].

4. MALZEME VE METOD

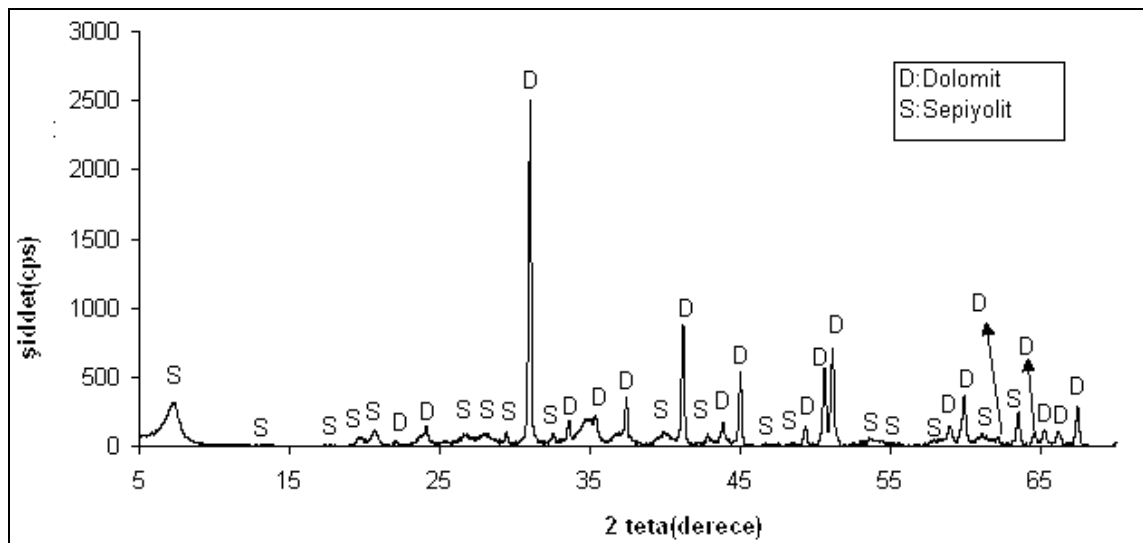
4.1. Malzeme

Çalışmalarda kullanılan sepiyolit Sivrihisar bölgesinden temin edilmiştir. Sepiyolit 1mm üzeri kedi kumu olarak üretilmektedir. 1 mm elek altı, atık olarak fabrikada değerlendirilmeden stoklanmaktadır. Deneylerde kullanılan sepiyolit atık sedimanter sepiyolittir. Kalsit (CaCO_3) CaO kaynağı, kuvars (SiO_2) silis kaynağı olarak Kütahya Porselen A.Ş. den temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizi Kütahya Porselen Ar-Ge laboratuvarında Spectro X-Lab 2000 XRF cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Hammaddelerin mineralojik analizleri Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği bölümünde Rigaku Miniflex X-Işınları Diffraktometresi kullanılarak (Cu-K α , 2 θ , 2°/dk) yapılmıştır. Hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.1. de verilmiştir. Şekil 4.1 de sepiyolit, Şekil 4.2 de kuvars, Şekil 4.3 de kalsitin mineralojik analizleri verilmiştir.

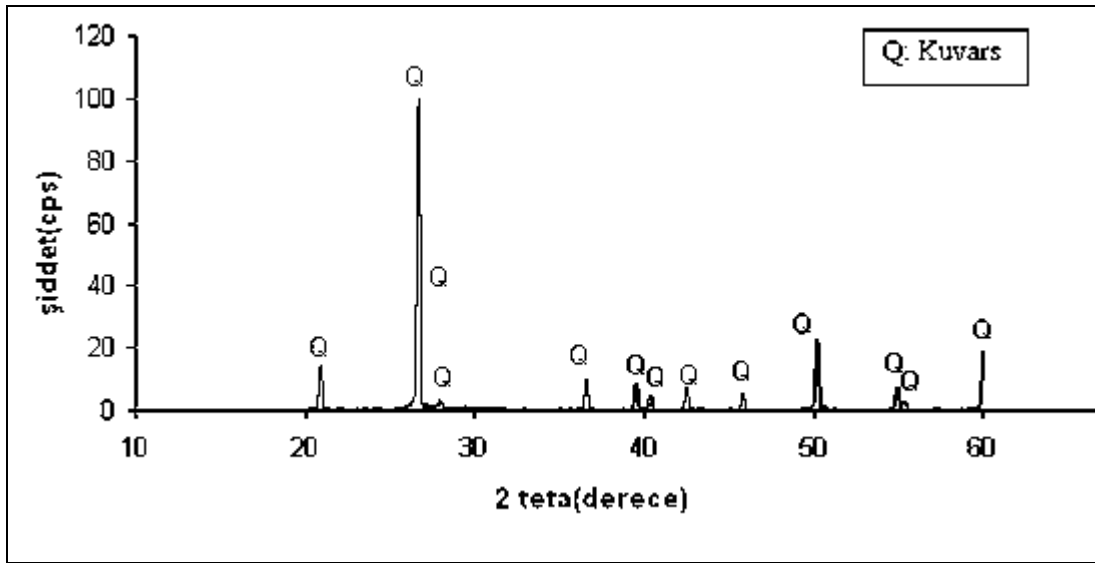
Çizelge 4.1 Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri.

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	SO ₃	a.z	Toplam
Sepiyolit	0,07	0,07	11,01	23,36	0,82	0,32	39,51	0,01	0,36	24,46	99,99
Kuvars	0,49	1,10	0,73	0,24	4,21	0,45	91,85	0,16	0,10	1,00	100,3
Kalsit	0,65	0,06	52,84	0,09	1,50	0,06	1,51	0,01	0,59	42,48	99,79

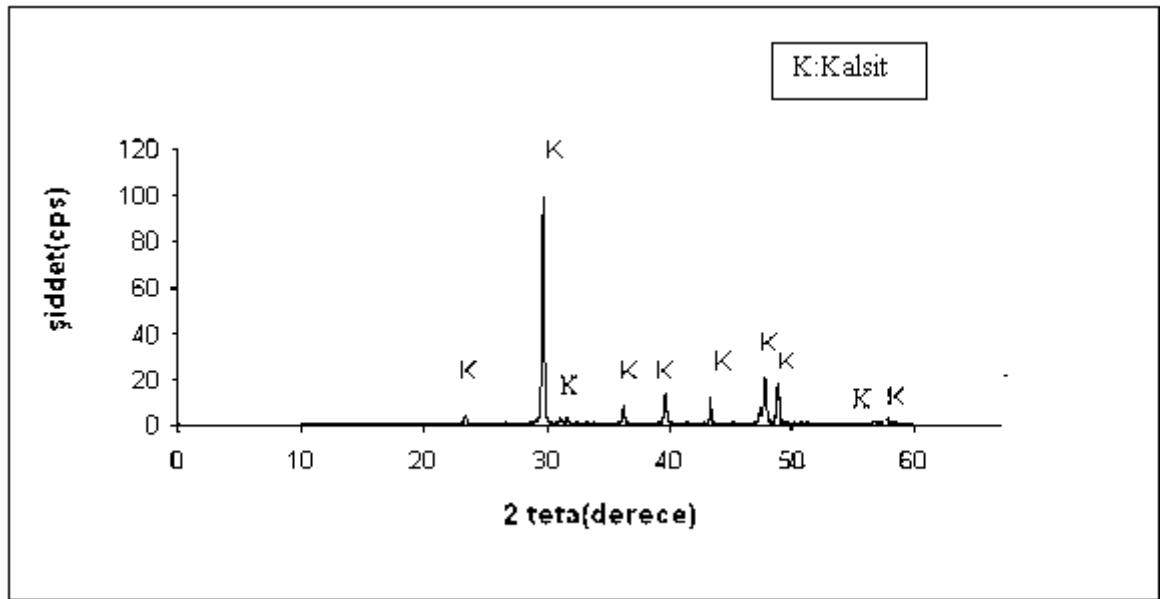
Mineralojik analizlerde, sepiyolitin yanında dolomit görülmektedir. Kalsit ve kuvarstan mineralojik analizinde ise kalsit ve kuvarstan başka mineral görülmemektedir.



Şekil 4.1 Sepiyolitin XRD grafiği.



Şekil 4.2 Kuvarsın XRD grafiği.



Şekil 4.3 Kalsitin XRD grafiği.

4.2 Metod

4.2.1 Reçete hazırlama

Oluşturulan kompozisyonlarda CaO, MgO ve SiO₂ oranları değiştirilerek 8 farklı kompozisyon hazırlanmış ve kodlamaları yapılmıştır. Diopsit oluşturmak amacıyla hazırlanan kompozisyonlarda mümkün olduğunca fazla oranda sepiyolit kullanılmaya çalışılmıştır. Hazırlanan reçetelerin hammadde karışım oranları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Hazırlanan kompozisyonlar.

Hammaddeler	RD1	S1	S2	S3	S4	S5	A1	F1
Sepiyolit	57	64,4	46,3	47,5	72	68	51,1	50,6
Kalsit	23	12,8	37,3	19,1	---	---	30,8	31,9
Kuvars	20	22,6	16,2	33,3	28	32	17,9	17,3

Çizelge 4.2’ye göre farklı oranlarda hammadde karışımları ile hazırlanan kompozisyonların kimyasal bileşimleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Hazırlanan kompozisyonların kimyasal bileşimleri.

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	SO ₃	a.z	Toplam
RD1	0,28	0,27	18,5	13,3	1,65	0,28	41,23	0,04	0,36	23,91	99,82
S1	0,23	0,30	14,0	15,0	1,67	0,31	46,38	0,04	0,32	21,41	99,66
S2	0,35	0,23	24,9	10,8	1,62	0,24	33,73	0,03	0,4	27,33	99,63
S3	0,32	0,41	15,5	11,1	2,07	0,31	49,64	0,05	0,31	20,06	99,77
F1	0,32	0,24	22,5	11,8	1,62	0,25	36,36	0,03	0,38	26,1	99,74
A1	0,32	0,25	22,0	12,0	1,63	0,26	37,09	0,03	0,38	25,76	99,72
S4	0,18	0,35	8,13	16,8	1,76	0,35	54,16	0,05	0,28	17,89	99,95
S5	0,20	0,39	7,72	15,9	1,9,0	0,36	56,25	0,05	0,27	16,95	99,99

Pişirim sonrası, hazırlanan kompozisyonlarda sadece oksitlerin kalması ve kristal oluşumunda bu oksitlerin rol oynaması nedeni ile ateş zayıyatı diğer oksitlere dağıtılarak, ateş zayıatsız kompozisyon bazında kimyasal analizler hesaplanarak Çizelge 4.4.’te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Hazırlanan kompozisyonların kimyasal bileşimleri(ateş zayıtsız).

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Toplam
RD1	2,69	2,68	22,7	17,0	4,2	2,6	47,7	99,7
S1	2,39	2,47	17,5	18,6	3,9	2,4	53,1	100
S2	3,11	2,98	30,1	14,6	4,5	2,9	39,8	98,1
S3	2,35	2,45	19,0	14,2	4,2	2,3	56,6	101
F1	2,96	2,87	27,3	15,5	4,3	2,8	42,6	98,9
A1	2,92	2,85	26,7	15,7	4,3	2,8	43,3	98,9
S4	1,98	2,17	10,7	20,2	3,7	2,1	61,3	102
S5	1,91	2,12	10,1	19,1	3,7	2,0	63,5	102

Kompozisyon detayları oksitlerin birbirleri ile olan ilişkileri dolayısı ile hesaplanarak Çizelge 4.5 te verilmiştir.

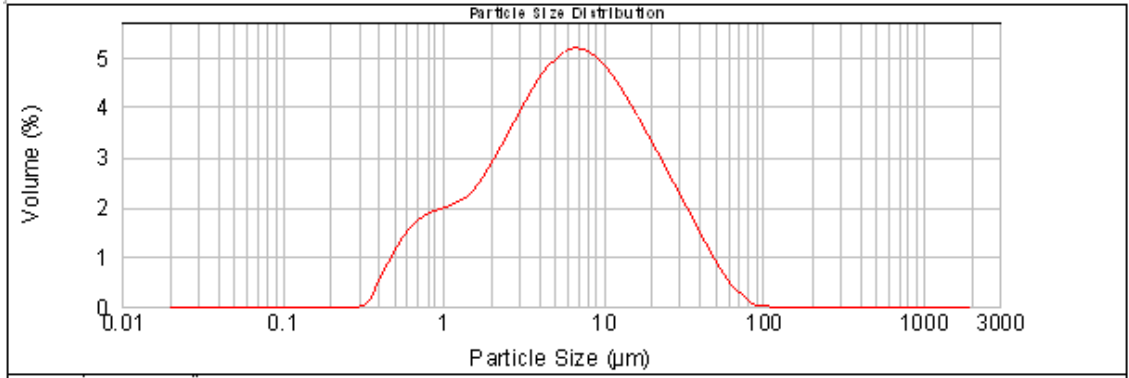
Çizelge 4.5 Çalışılan reçetelerin kompozisyon detayları.

	CaO/MgO	Al ₂ O ₃ /RO	Al ₂ O ₃ /R ₂ O	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	CaO+MgO/SiO ₂
S2	2,30	0,08	3,83	0,04	0,98
F1	1,89	0,07	3,38	0,04	0,94
A1	1,83	0,07	3,32	0,04	0,91
S3	1,40	0,05	3,22	0,04	0,84
RD1	1,39	0,04	2,87	0,03	0,77
S1	0,56	0,04	2,79	0,03	0,53
S5	0,48	0,04	2,18	0,03	0,46
S4	0,47	0,03	2,16	0,02	0,42

4.2.2 Numune hazırlama

Hazırlanan kompozisyonlara göre hammaddeler tartılmış elde edilen karışımlar halkalı ve bilyalı değirmenlerde iki aşamada kuru öğütme yöntemi ile öğütülmüştür. Halkalı değirmende öğütme yapılmasının amacı tane boyu iri olan sepiyolitin tane boyutunu azaltmaktır. Bilyalı değirmende öğütülen hammaddelerin tane boyutunu belirlemek amacı ile Mastersizer Hydro 2000 G (Malvern Instrument LTD, UK) marka lazer difraksiyon cihazı ile tane boyut analizi yapılmıştır. Hazırlanan numunelerin tane boyut analizi Şekil 4.4'de verilmiştir. Tane boyu analizinde, öğütülen kompozisyonların %90'ı 25,22µm'nin altındadır. Öğütülen numuneler püskürtme yöntemi ile %8 nemlendirilerek kapalı olarak 2 saat nemin homojenleşmesi için bekletilmiştir. Nemi homojenleştirilen örnekler kuru presleme yöntemi ile 400 kg/cm² basınçla 10cm*10cm*0,6cm boyutlarında Gabrielli marka hidrolik preste şekillendirilmiştir. Şekillendirilen örnekler 110°C'de sabit ağırlığa gelene kadar kurutulduktan sonra Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Laboratuvarında protherm marka fırında sinterleme sıcaklığına saatte 250°C'de yükseltilmiş, sinterleme sıcaklığında 30 dk bekletilmiş

daha sonra doğal soğutmaya bırakılarak pişirilmiştir. Örneklere uygulanan testlerde her örnekten 3 numunenin değerleri alınarak ortalama değerleri verilmiştir.



Şekil 4.4 Hazırlanan numunelerin tane boyut analizi.

4.2.3 Hazırlanan numunelere uygulanan testler

4.2.3.1 Tane boyut analizi

Bilyalı değirmende öğütülen hammaddelerin tane boyutunu belirlemek amacı ile Mastersizer Hydro 2000 G (Malvern Instrument LTD, UK) marka lazer difraksiyon cihazı ile tane boyut analizi yapılmıştır.

4.2.3.2 Kuru küçülme ve pişme küçülmesi tayini

Küçülmenin bilinmesi kuruma ve pişme sırasında malzemenin istenen boyutlarda olabilmesi için kalıp boyutlarının bu küçülmelere göre ayarlanmasına imkan sağlar. Seramik mamullerin kurutulduklarında bünyenin küçülmesi, şekillendirme suyunun bünyeden uzaklaşması ile açıklanabilir. Taneciklerin arasındaki su bünyeden uzaklaşınca taneler birbirine yaklaşarak küçülme olur. Küçülme genellikle yüzde olarak ifade edilirse de doğrusal, alansal veya hacimsel olarak ayrı ayrı belirlenebilir. Kuru küçülmenin tespiti için plakalar halindeki numuneler 0.1 mm hassasiyetindeki kumpas ile ölçülür. Bir çubukta doğrusal çekme önemli iken, bir karoda alansal çekme daha önemli olmaktadır. Buna göre kuru küçülme, pişme küçülmesi ve toplam küçülmenin hesaplanması aşağıda verilmiştir.

$$\%KK = \frac{(\dot{I}B - KB)}{\dot{I}B} * 100$$

KK:Kuru Küçülme

İB: İlk Numune Boyutu

KB: Kuru Numune Boyutu

Ürünlerin sadece pişme sonrasında gösterdikleri küçülme miktarı pişme küçülmesi olarak bilinir ve aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\%PK = [(KB - PB) / KB] * 100$$

PK: Pişme Küçülmesi

PB: Pişmiş Numune Boyutu

KB: Kuru Numune Boyutu

Toplam küçülme de kuru küçülme gibi ölçülerek ölçüm değerine göre toplam küçülme hesaplanır.

$$\%TK = [(İB - PB) / İB] * 100$$

TK: Toplam Küçülme

PB: Pişmiş Numune Boyutu

İB: İlk Numune Boyutu

4.2.3.3 Su emme deneyi

Pişmiş ürünlerin su emme (ISO 10545-3), bulk density, yoğunluk ve porozite değerlerinin hesaplanmasında Archimed metodu kullanılmıştır.

Su emme; pişen ürünün açık gözeneklerine alabildiği su miktarı olarak tanımlanır. Su emmeyi etkileyen faktörler, üründeki malzemelerin plastikliği, hammadde karışımında plastik olan ve olmayan malzemelerin oranı, şekillendirme yöntemi, kurutma sıcaklığı, pişirme sıcaklığı ve pişme rejimidir. Pişirme sıcaklığı arttıkça ürünün su emme miktarı azalır. Ürünün su emme değeri verildiğinde hangi sıcaklıkta pişirildiği de belirtilmelidir.

Su emme deneyinde; numunelerin su emme deneyi için ilk ağırlıkları alınmıştır(m_1). Her bir numune birbirine deymeyecek şekilde su emme ızgarasının üzerine yerleştirilmiştir. Numunelerin üzerini 1-2 parmak seviyesi geçecek şekilde su konmuş ve 4 saat boyunca kaynatılmıştır. Kaynatılan numuneler soğuduktan sonra nemli bir bez ile silinmiş ve nemli tartımları alınmıştır (m_2) ve su emme değerleri aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\%SE = [(m_2 - m_1) / m_1] * 100$$

SE : Su Emme

m_1 : İlk Tartım(Kuru Tartım)

m_2 : İkinci Tartım(Yaş Tartım)

4.2.3.4 Kuru ve pişmiş mukavemet tavini

Mukavemet değerleri Kütahya Seramik A.Ş. proses kontrol laboratuvarında Gabrielli marka üç nokta kırma cihazında tespit edilmiştir.

Deneye başlamadan önce numunenin eni, boyu ve kalınlığı kumpas yardımı ile ölçülür. Kalınlık ölçümünde dikkat edilecek hususlar; kumpas çeneleri, numunenin kalınlık ölçümü yapılacak olan kısmına dik açı yapacak şekilde yerleştirilip sabit tutularak kumpas üzerindeki değer tespit edilir. Kalınlık ölçmedeki bu işlem karonun her bir köşesine uygulanır. Boyut ölçümünde ise; boyutları ölçülecek numuneler düzgün ve temiz bir yüzey üzerine yerleştirilir. Kumpas, ebat ölçümü yapılacak kenara paralel yerleştirilip kumpas çeneleri kenarlara dik, köşelere paralel olacak şekilde sıkıştırılarak kumpas sabit tutularak kumpas üzerindeki değer okunur.

Ölçümler yapıldıktan sonra numuneler mukavemet cihazı üzerinde mesnetlere göre simetrik olacak şekilde ve mesnetler ile yükleme parçası numunenin her iki tarafından aynı miktarda taşacak şekilde yerleştirilir. Ölçülen değerler cihazın dijital göstergesine girilir ve cihaz çalıştırılır. Numunelerin mukavemet değerleri aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$F_e = (3 \cdot F \cdot L) / (2 \cdot b \cdot h^2)$$

F_e : Eğilme Dayanımı (mukavemet)(kgf/cm²)

F : Uygulanan Kuvvet (kgf)

L : Mesnetler Arası Mesafe (cm)

b : Numunenin Deneyden Önce Ölçülen Genişlik Ortalaması (cm)

h : Kırılmış Numunede Kırılma Kesitinde 0.1 mm Duyarlılıkla Dört Yerden Ölçülen Kalınlıkların Ortalaması (cm)

4.2.3.5 Mineralojik Analiz

Sinterleme sonrasında oluşan kristal fazların türünü tespit etmek, numunelerin farklı sıcaklıklarda ve aynı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda kristal gelişimini incelemek için XRD ile faz analizleri yapılmıştır. Bu analiz Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği bölümünde Rigaku Miniflex X-Işınları Diffraktometresi kullanılarak (Cu-K α , 2 θ 10-60°, 5°/dk) yapılmıştır.

4.2.3.6 Termal analiz

Hazırlanan numunelerin cam geçiş, kristallenme, ergime sıcaklıklarının ve meydana gelen reaksiyonların tespiti ve bünynenin ağırlık kayıplarının kaç derecede olduğunu görmek için Dumlupınar Üniversitesi Ar-Ge laboratuvarında Linseis,L-81 germany marka DTA/TG cihazı kullanılmıştır. Numuneler 10 C/dk ısıtma hızı ile 1350 °C'ye çıkılarak analiz edilmiştir.

4.2.3.7 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikro yapı karakterizasyonu

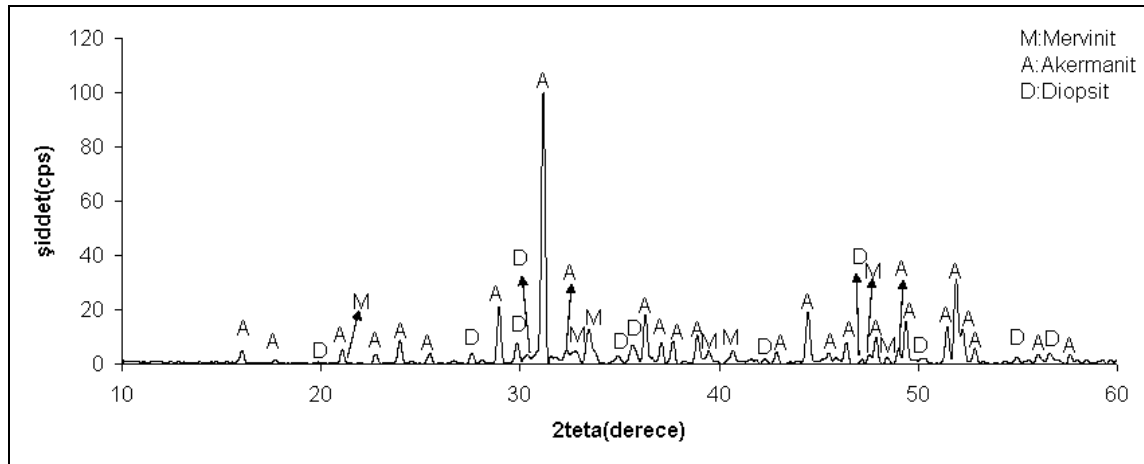
Numunelerde kristalleşme miktarı ve oluşan kristallerin morfolojisini gözlemlemek için Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümü laboratuvarında Zeiss Supra 50 VP marka cihazda, örnekler HF ile işlem yapılarak yüzeyi Au kaplanarak yüzey görüntüleri incelenmiştir.

5. BULGULAR

CaO/MgO oranı ve CaO+MgO/SiO₂ oranlarının sıralamasına göre hazırlanan kompozisyonlarda CaO/MgO oranları azaltılmış, CaO+MgO/SiO₂ oranı azaltılarak, SiO₂ oranı CaO/MgO oranına göre artırılmıştır.

CaO/MgO oranı en yüksek olan S2 kompozisyonu 1200 °C’de pişirilmiştir. Pişirilen örneklerin mineralojik analizi Şekil 5.1’de verilmiştir. S2 kompozisyonunda 1200°C’de akermanit (2CaO.MgO.2SiO₂), mervinit (3CaO.MgO.2SiO₂) ve diopsit (CaO.MgO.2SiO₂) kristallerinin oluştuğu tespit edilmiştir.

Akermanit (2CaO.MgO.2SiO₂) ve mervinit (3CaO.MgO.2SiO₂) fazlarının görülmesi CaO oranının istenilenden yüksek olduğunu göstermektedir.

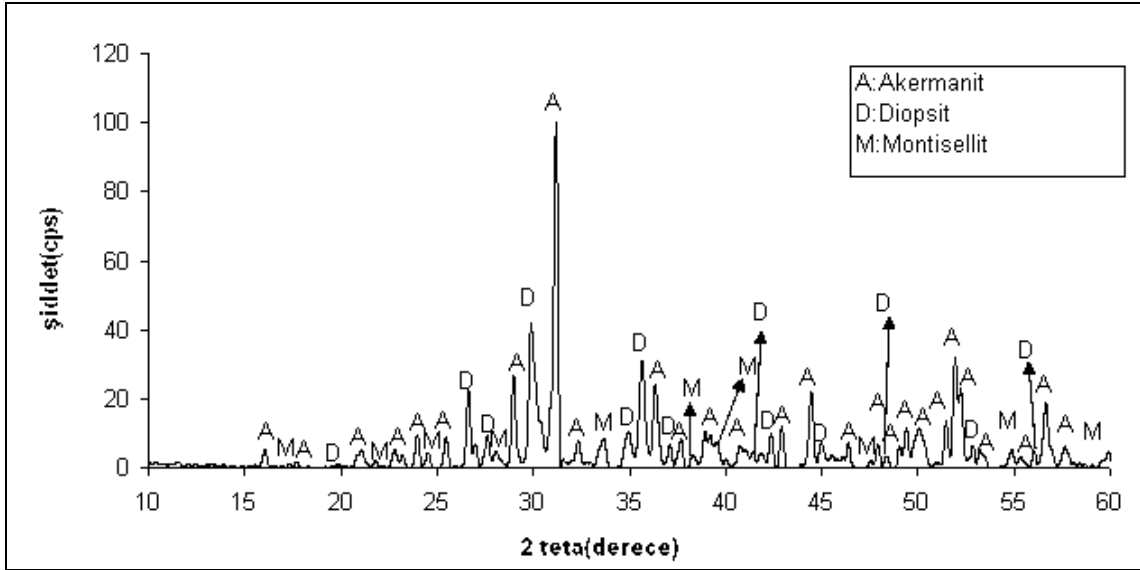


Şekil 5.1 S2 kompozisyonunun 1200 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.

S2 kompozisyonunda 2,30 olan CaO/MgO oranı CaO oranı yüksek olmasından dolayı F1 kompozisyonunda 1.89’a düşürülmüştür. Hazırlanan F1 kompozisyonunun bileşiminde CaO oranı S2 kompozisyonuna göre azalmış, buna paralel olarak MgO oranı artmıştır. CaO+MgO/SiO₂ oranı 0,94 olmuştur. F1 kompozisyonunun 1200 °C’de pişirilmesi ile oluşan fazların X-ışınları difraksiyon paterni Şekil 5.2’de görülmektedir.

Oluşan fazların akermanit (2CaO.MgO.2SiO₂), diopsit (CaO.MgO.2SiO₂) ve montisellit (CaO.MgO.SiO₂) olduğu tespit edilmiştir. F1 kompozisyonunda S2 kompozisyonundaki mervinit fazı görülmemiştir. Azalan CaO oranı ile mervinit (3CaO.MgO.2SiO₂) oluşumu yerine daha az CaO içeren montisellit (CaO.MgO.SiO₂) fazı oluşmuştur. CaO-MgO-SiO₂ faz

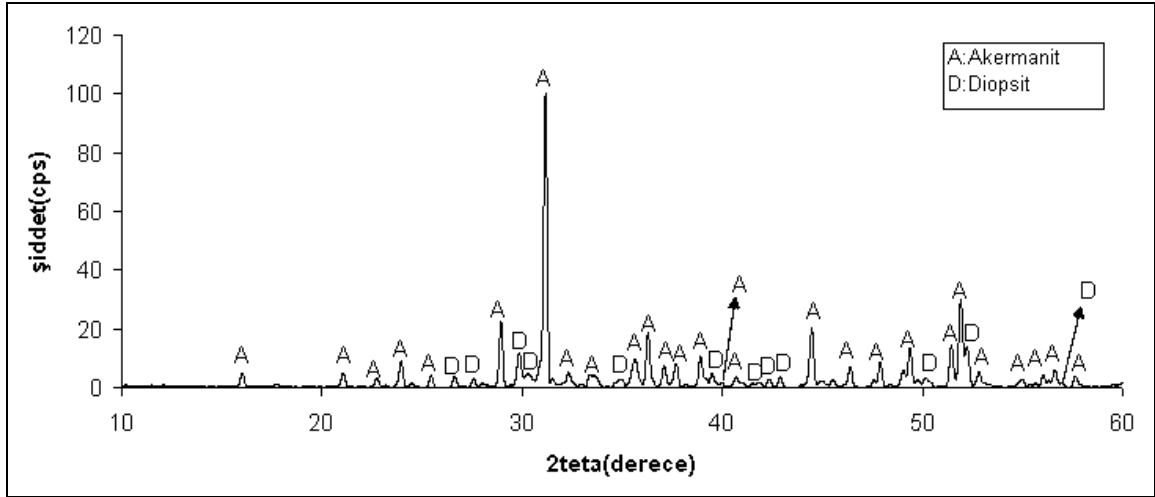
diyagramına (Ek1) bakıldığında montisellit fazının 1500 °C'de oluştuğu görülmektedir. F1 reçetesinde 1200 °C'de montisellit oluşmuştur.



Şekil 5.2 F1 kompozisyonunun 1200 °C'de pişirilen örneğin XRD paterni.

F1 kompozisyonunda 1,89 olan CaO/MgO oranı A1 kompozisyonunda azaltılarak 1,83'e düşürülmüştür. Hazırlanan A1 kompozisyonunun 1200°C'de pişirilmesi ile oluşan fazların akermanit ($2\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$) ve diopsit ($\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$) olduğu görülmektedir.

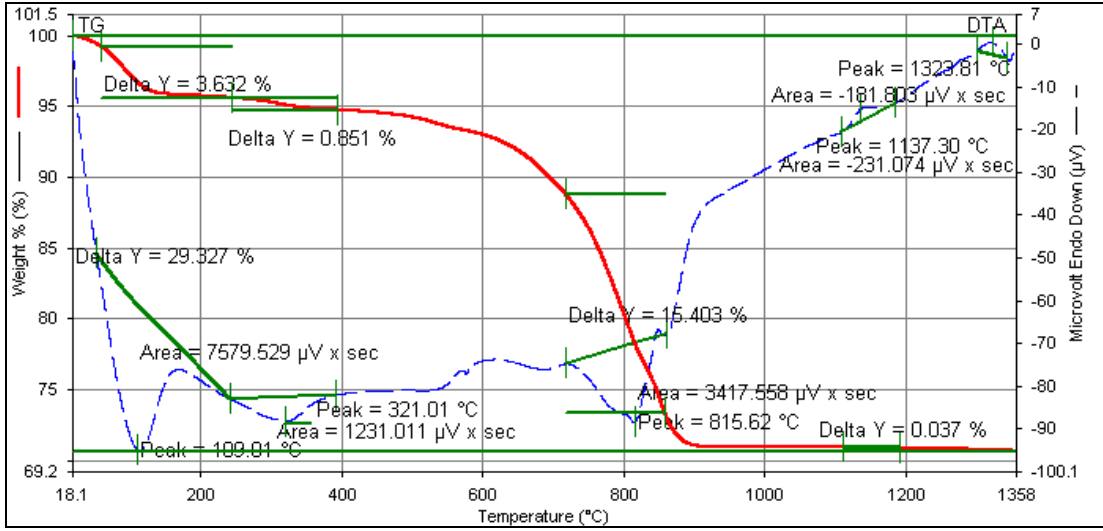
CaO/MgO oranının azaltılmasıyla S2 ve F1 kompozisyonlarının 1200°C'de pişirilmesi sonucu oluşan montisellit ($\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$) ve mervinit ($3\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$) kristallerinin 1200°C'de pişirilen A1 kompozisyon örneklerinde oluşmadığı tespit edilmiştir. Ana fazın akermanit ($2\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$) olduğu görülmüştür.



Şekil 5.3 A1 kompozisyonunun 1200 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.

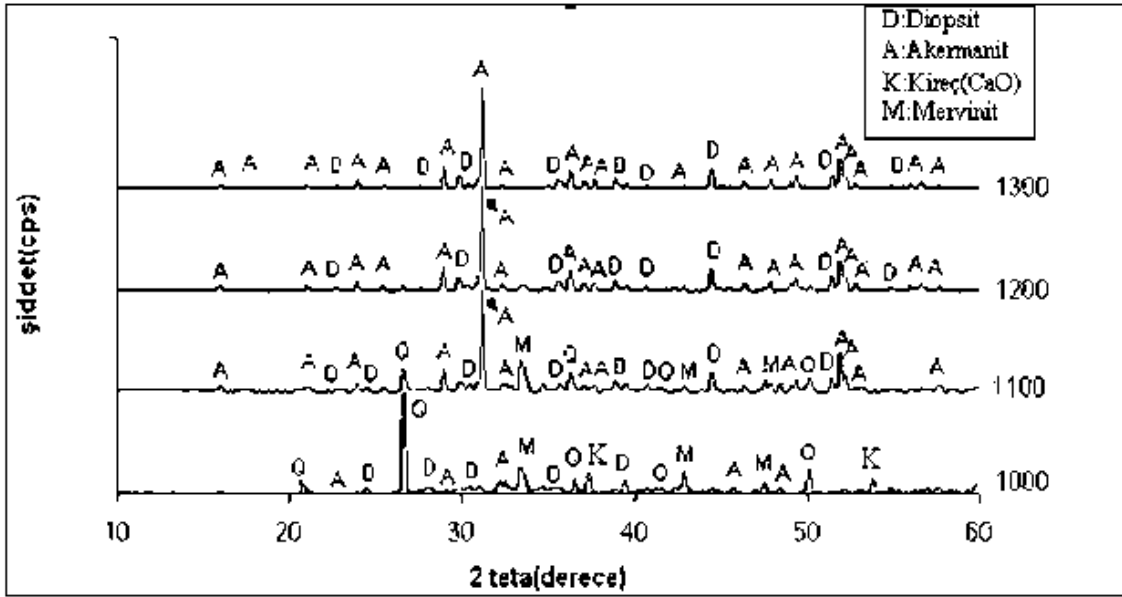
1200 °C’de pişirilen A1 kompozisyonunda ana faz olarak akermanit ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) fazının bulunması ve örneklerin pişme renklerinin görsel olarak iyi olması ve beyazlığının yüksek olması nedeniyle A1 kompozisyonu farklı sıcaklıklarda pişirilerek mineralojik gelişimi ve fiziksel özellikleri incelenmiştir.

A1 kompozisyonunun termal davranışının tespit edilmesi amacıyla DTA analizi yapılmıştır. Kompozisyonun DTA’sı 10 °C/dk ısıtma hızı ile çekilmiştir. DTA eğrisinde 321°C’ye kadar iki endotermik pik gözlemlenmiştir. Birinci endotermik pik, sepiyolit minerali yapısındaki fiziksel suyunun uzaklaşmasıdır ve 109 °C’de gözlemlenmiştir. İkinci endotermik pik ise kristal su kaybını açıklamaktadır ve 321 °C’de oluşmuştur. Sepiyolit yapısında magnezyum koordinasyonunda bulunan bağlı su, yapıyı iki basamakta terk eder. Bağlı suyun bir kısmının minerali terk etmesi ile yapıda yeni düzenlemeler oluşmaktadır. Bu düzenlemeler kristal yapıda oluşmakta ve yapı kanallarının da değişiklikler yapmaktadır [42]. 800-850 °C arasında iki endotermik pik dolomitin bozuştuğunu sıcaklığı belirtmektedir. 1137 °C’de görülen exotermik pikin XRD sonuçlarına da bakılarak kuvarsın, mervinit fazının bozuşması ve akermanit fazının oluşumunun arttığı sıcaklık olduğu mineralojik analizle (Şekil 5.5) birlikte tespit edilmiştir. 1323 °C’de oluşan exotermik pik bu sıcaklıkta bir kristal yapı oluşumunu göstermektedir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 A1 reçetesinin DTA/TG eğrisi.

A1 kompozisyonunun DTA'sında görülen 1137 °C'deki ekzotermik reaksiyonun ve kristal gelişimin incelenmesi amacıyla kompozisyon 1000, 1100, 1200 ve 1300 °C'de pişirilmiştir. Pişirilen örneklerin mineralojik incelemesi yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda pişirilen A1 kompozisyonunun mineralojik analizini gösteren XRD paternleri Şekil 5.5'te verilmiştir. 1000 °C'de görülen kuvars 1100°C'azalmaktadır ve 1200 °C'de görülmemektedir. 1000°C ve 1100 °C'de görülen mervinit (3CaO.MgO.2SiO_2) 1200 °C'de görülmemektedir. 1300 °C'de oluşan temel fazın akermanit fazı olduğu, bunun yanında çok az da olsa diopsit fazının da oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5 Farklı sıcaklıklarda pişirilen A1 kompozisyonunun XRD paternleri.

A1 kompozisyonunun farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerinin L* a* b kromatik skalasına göre renk değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir. Renk değerlerine bakıldığında en yüksek L değerinin 1100 °C ve 1200 °C'de elde edildiği görülmüştür. 1300 °C'de L değerinin azaldığı, b değerinin yükseldiği tespit edilmiştir ve rengin yeşile doğru kayması ile b değeri 10,97 olarak ölçülmüştür.

Çizelge 5.1 Farklı sıcaklıklarda pişirilen A1 kompozisyonunun L *a* b değerleri.

A1	L	a	b
1100°C	95,54	-0,1	4,57
1200°C	95,80	-0,27	4,91
1300°C	92,61	-1,31	10,97

Farklı sıcaklıklarda pişirilen A1 kompozisyonuna ait küçülme, mukavemet ve su emme değerleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Hazırlanan kompozisyonların kuru küçülmelerinin ortalama %0,67 ve kuru mukavemetlerinin ortalama 8,2 kg/cm² olduğu tespit edilmiştir.

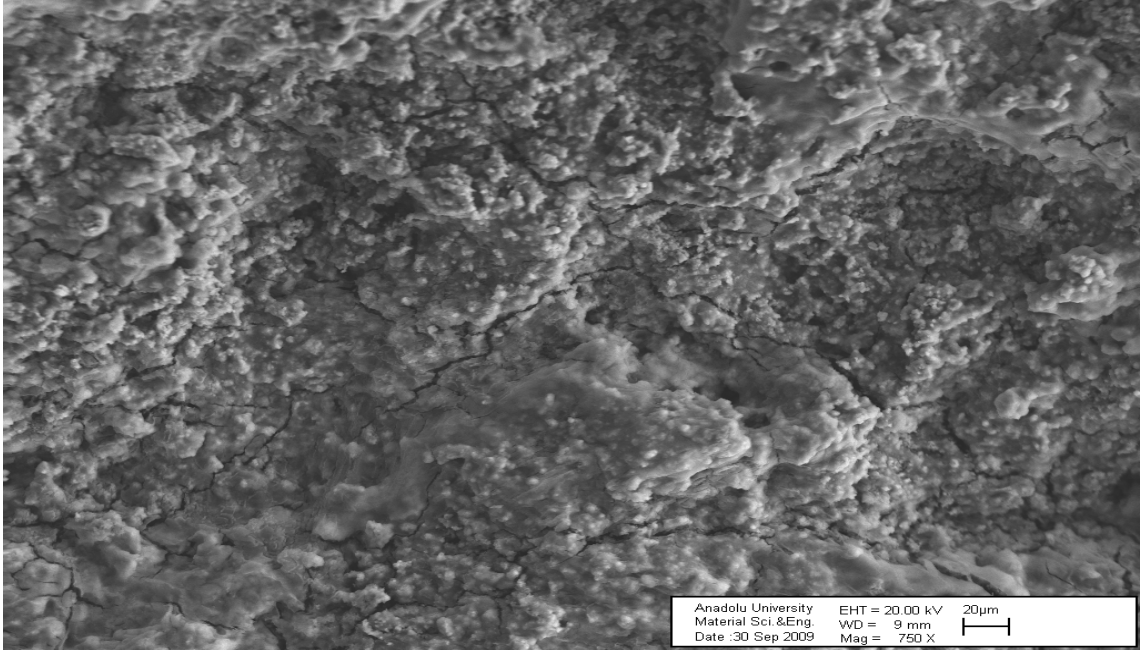
A1 kompozisyonunun fiziksel özellikleri incelendiğinde sıcaklık arttıkça pişme küçülmesinin, toplam küçülmenin, yoğunluğun ve pişmiş mukavemetlerin arttığı, su emme ve açık porozitenin azaldığı görülmektedir.

Çizelge 5.2 Farklı sıcaklıklarda pişirilen A1 kompozisyonunun fiziksel özellikleri

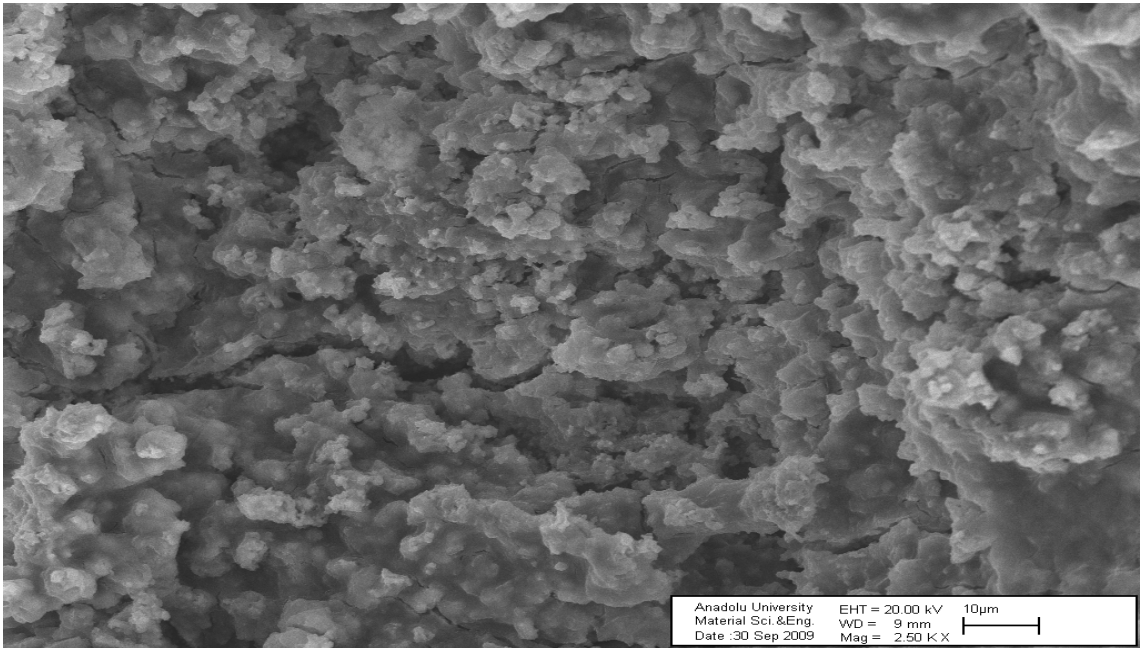
A1	Pişme küçülmesi (%)	Toplam küçülme (%)	Pişmiş mukavemet (kg/cm ²)	Yoğunluk (g/cm ³)	Su emme (%)	Açık porozite (%)
1100 °C	2,88	3,52	42,9	2,0	14,9	29,81
1200 °C	4,04	4,72	63,7	2,11	10,68	24,36
1300 °C	5,87	6,58	103,6	2,27	8,1	18,46

1200 °C’de pişirilen örneklerin diğer sıcaklıklarda pişirilen örneklere göre L değerinin yüksek olması nedeniyle 1200 °C’de pişirilen örneğin SEM incelemesi yapılmıştır. Farklı büyütmelerde SEM görüntüleri Şekil 5.6, 5.7, 5.8’de verilmiştir.

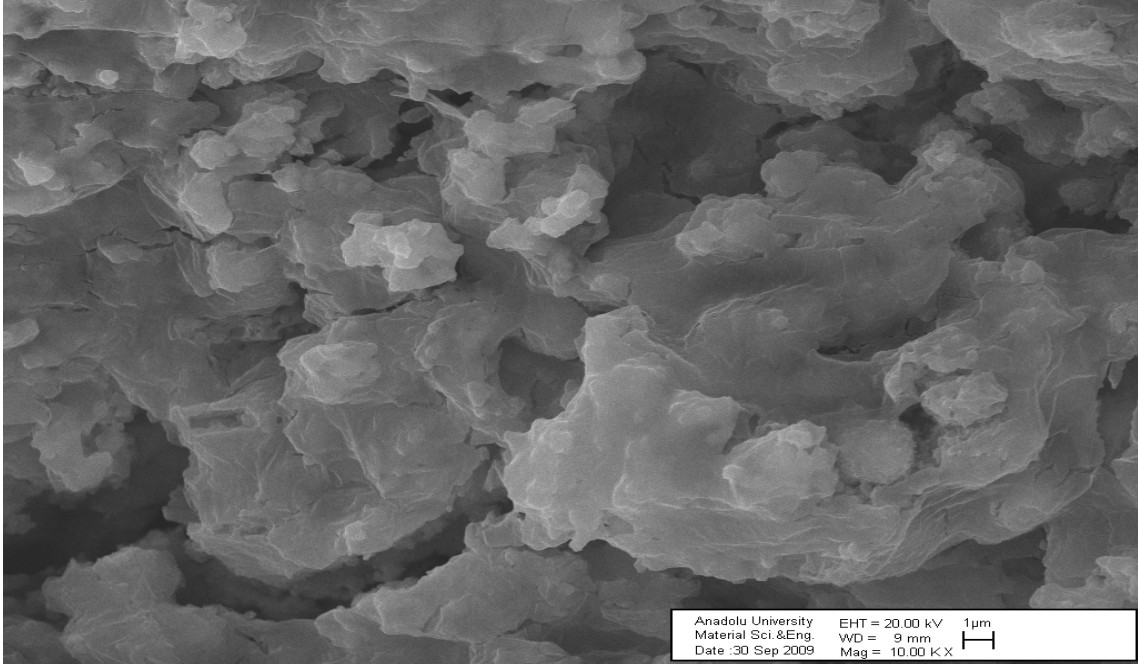
Dağlanmış kırık yüzey görüntülerinde yoğun kristal oluşumu gözlenmektedir. Yoğun olarak oluşan kristallerin camsı yapıda görünümüne sahip olmasına karşın mineralojik analizinde (Şekil 5.6, 5.7, 5.8) amorflik görülmemektedir. Akermanit ve diopsit kristallerinin olduğu örnekte yoğun kristallerin oluşumunun yanında çatlaklarında olduğu gözlenmiştir. Mineralojik analizinde sadece akermanit ve diopsit fazlarının olduğu camsı yapının olmadığı tespit edilen örnekte kristallerin 2-4 µm boyutlarında yuvarlak şekilli olduğu tespit edilmiştir. Yuvarlak şekilli kristallerin yanında daha yüksek büyütmelerde geniş ve üst üste dizilmiş tabakalar şeklinde camsı yapı görünümünde kristallerde görülmektedir. Yuvarlak şekilli kristallerin geniş tabakalı camsı görünümündeki kristallerin içine gömülmüş halde olduğu tespit edilmiştir. Geniş tabakalı camsı yapıdaki kristaller, beyazlık değerinin yüksek olmasının sebebi olarak düşünülmektedir.



Şekil 5.6 1200 °C’de pişirilen Al kompozisyonunun mikro yapı görüntüleri.



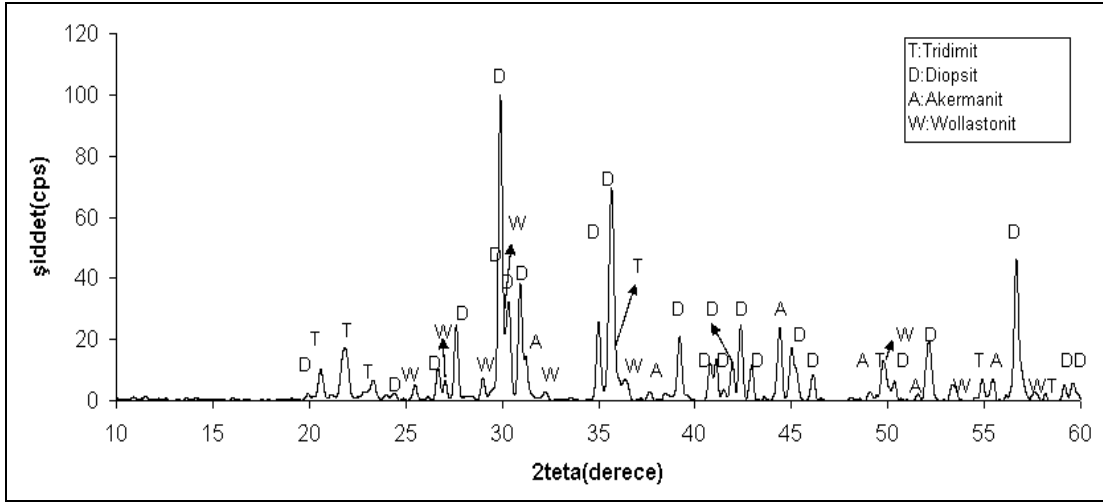
Şekil 5.7 1200 °C’de pişirilen Al kompozisyonunun mikro yapı görüntüleri



Şekil 5.8 1200 °C’de pişirilen A1 kompozisyonunun mikro yapı görüntüleri.

A1 kompozisyonunda akermanit fazının ana faz ve diopsitin ikinci faz olarak daha az oranda olmasından dolayı S3 kompozisyonunda CaO oranı azaltılarak CaO/MgO oranı 1.40’a düşürülmüştür. SiO₂ oranı ise %13 arttırılmıştır.

S3 kompozisyonunun 1200°C’de pişirilmesi ile oluşan fazların X-ışınları difraksiyon paterni Şekil 5.9.’da görülmektedir. Oluşan fazların diopsit (CaO.MgO.2SiO₂), wollastonit (CaO.SiO₂), Tridimit (SiO₂) ve akermanit (2CaO.MgO.2SiO₂) olduğu görülmüştür. Akermanit fazı A1 kompozisyonuna göre önemli ölçüde azalmıştır. Fakat SiO₂ nin artmasıyla birlikte tridimit (SiO₂) fazı ortaya çıkmıştır.

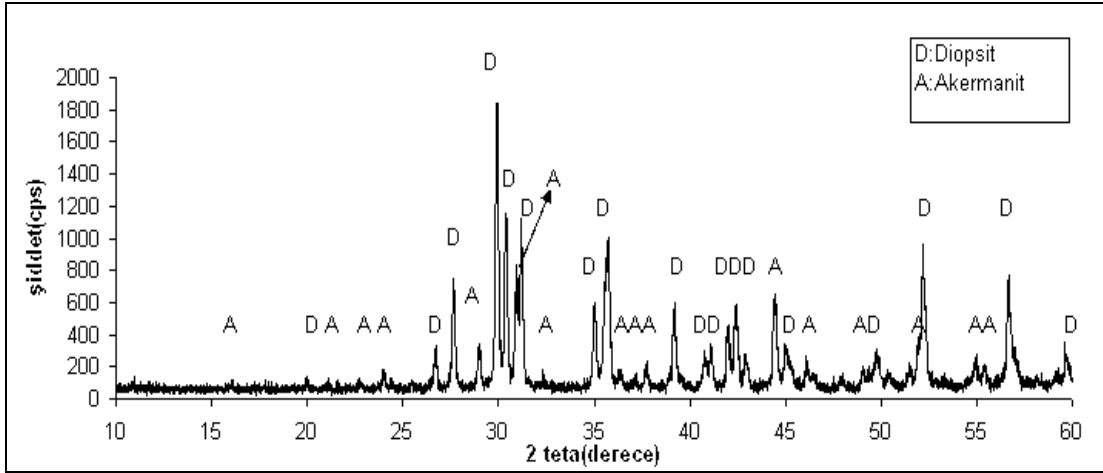


Şekil 5.9 S3 kompozisyonunun 1200 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.

1200 °C’de pişirilen S3 kompozisyonunda tridimit fazının ortaya çıkması nedeniyle SiO_2 %9 oranında azaltılmıştır. Ayrıca S3 kompozisyonunda tridimit yanında wollastonit ve akermanit fazının tespit edilmesi nedeniyle CaO/MgO oranında RD1 kompozisyonunda 1.39’a düşürülmüştür.

RD1 kompozisyonunun 1200 °C’de pişirilmesi ile oluşan fazların X-ışınları difraksiyon paterni şekil 5.10’da görülmektedir.

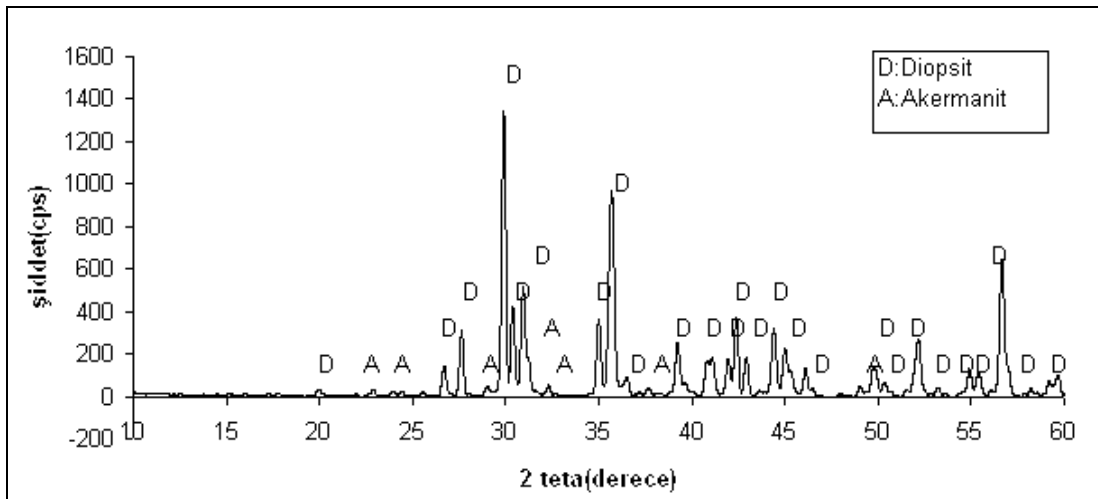
CaO/MgO ve SiO_2 oranlarındaki azalma ile wollastonit (CaO.SiO_2) ve tridimit fazlarının oluşmadığı görülmüştür. Ana faz olarak diopsit kristalleri oluşmuştur. Diopsit kristalleri yanında akermanit kristalleride tespit edilmiştir. Fakat akermanit (2CaO.MgO.2SiO_2) kristalleri daha önceki kompozisyonlara göre azalmıştır.



Şekil 5.10 RD1 kompozisyonunun 1200 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.

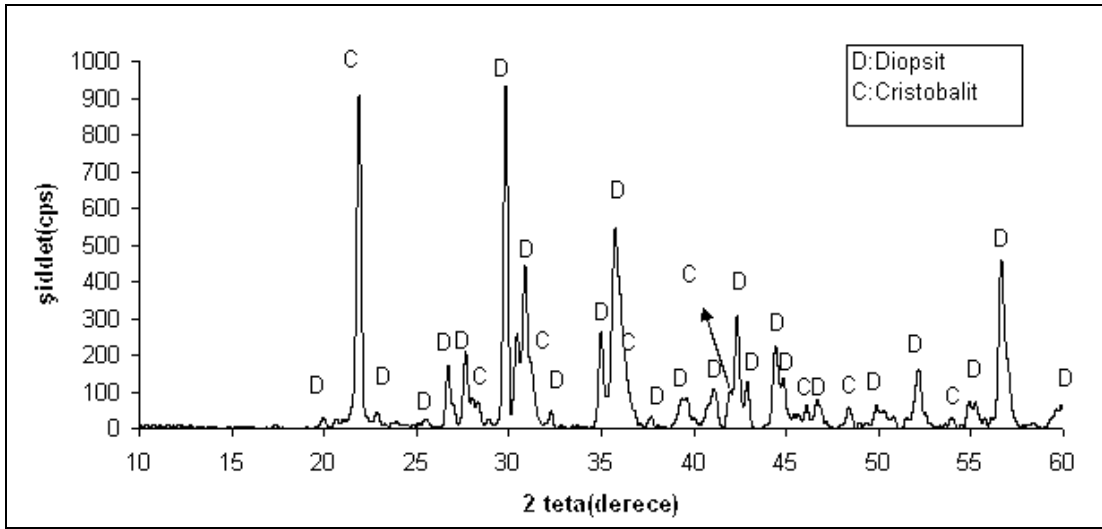
RD1 kompozisyonunun 1200 °C’de pişirilmesiyle oluşan akermanit fazının azaltılması ve ana faz olarak diopsitin oluşturulabilmesi için S1 kompozisyonunda CaO/MgO oranı azaltılarak 0,56’ya düşürülmüştür.

1200°C’de pişirilen S1 kompozisyonunun mineralojik analizi Şekil 5.11’de verilmiştir. S1 kompozisyonunda RD1 kompozisyonuna göre akermanit ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) fazının azaldığı diopsit ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) fazının arttığı tespit edilmiştir. RD1 kompozisyonunda diopsit fazının belirgin olarak arttığı görülmüştür.



Şekil 5.11 S1 kompozisyonunun 1200 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.

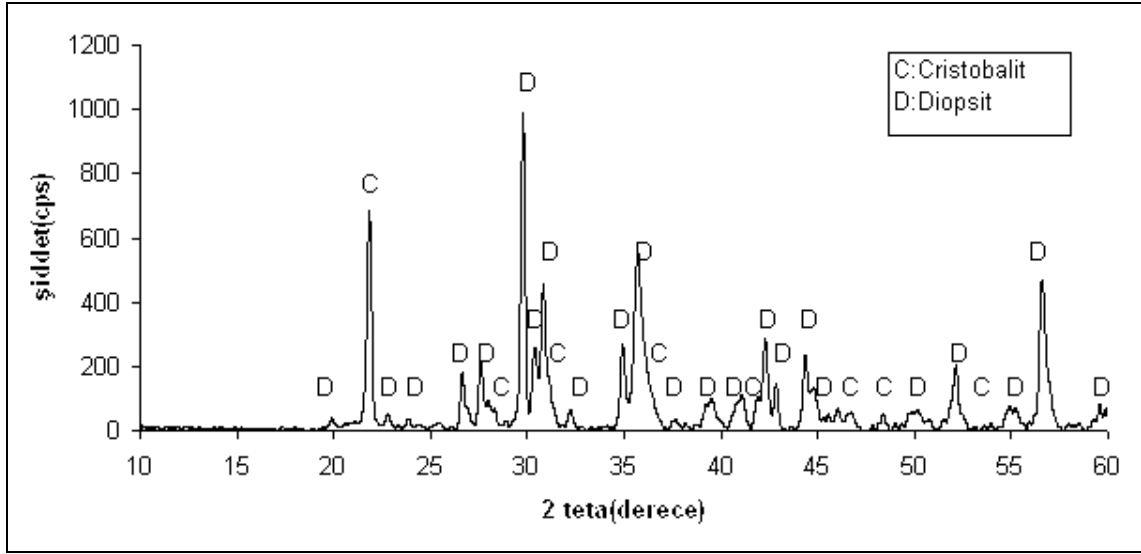
CaO oranının azaltılması ile diopsit (CaO.MgO.2SiO_2) fazının oluşumunun arttığı tespit edilmiştir. Bu nedenle CaO oranının azaltılması için kompozisyonda kullanılan kalsitin tamamı kompozisyondan çıkarılmıştır. Kalsitin tamamen çıkarılması ile oluşturulan S4 kompozisyonunun $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesi ile oluşan fazlar incelenmiştir. S4 kompozisyonunun $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesi ile oluşan fazların kristobalit (SiO_2) ve diopsit (CaO.MgO.2SiO_2) olduğu Şekil 5.12'de tespit edilmiştir.



Şekil 5.12 S4 kompozisyonunun $1200\text{ }^\circ\text{C}$ de pişirilen örneğin XRD paterni.

Kalsit kullanılmadan hazırlanan S4 kompozisyonunun $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesi ile diopsitin yanında kristobalit oluşmasından dolayı kalsit kullanılmadan SiO_2 oranı %2 azaltılarak S5 kompozisyonu hazırlanmıştır.

$1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de pişirilen S5 kompozisyonunda diopsit kristalinin yanında kristobalit kristali olduğu görülmüştür. Fakat S5 kompozisyonun da $(\text{CaO/MgO})/\text{SiO}_2$ oranı S4 kompozisyonuna göre daha düşük olmasından dolayı kristobalit fazı azalmıştır.

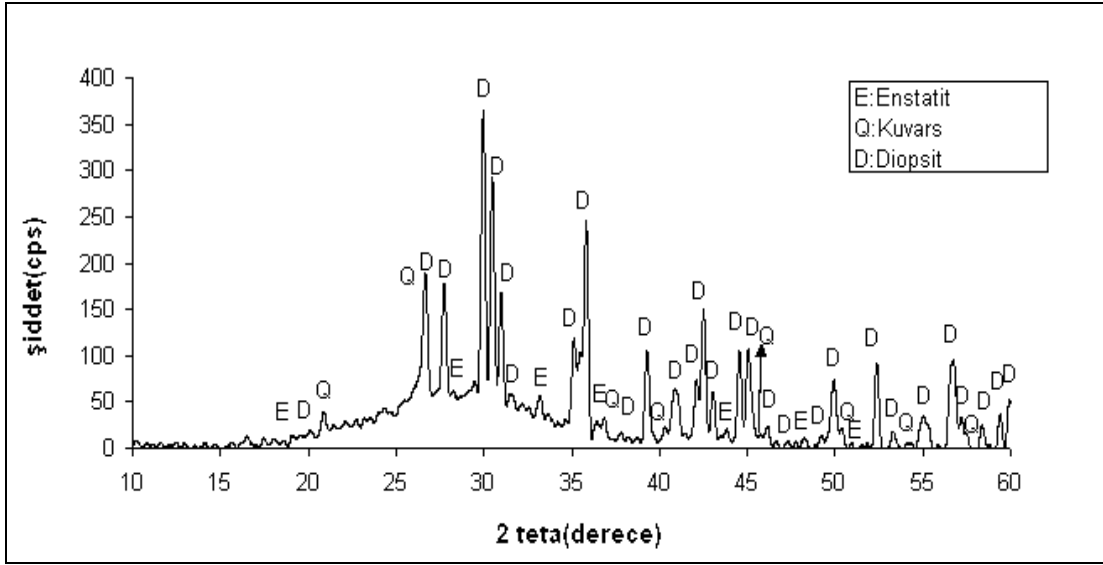


Şekil 5.13 S5 kompozisyonunun 1200 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.

Farklı CaO/MgO ve CaO+MgO/ SiO₂ oranlarında hazırlanarak 1200 °C’de pişirilen kompozisyonlarda diopsit (CaO.MgO.2SiO₂) fazının yanında CaO oranı fazla olan akermanit (2CaO.MgO.2SiO₂), montisellit (CaO.MgO.SiO₂), mervinit (3CaO.MgO.2SiO₂) ve wollastonit (CaO.SiO₂) fazları görülmüştür. 1200°C’de pişirilen kompozisyonlarda saf diopsit (CaO.MgO.2SiO₂) elde edilememiştir.

Şekil 5.4’teki A1 kompozisyonunun DTA/TG eğrisi incelendiğinde 1323 °C’de bir ekzotermik reaksiyon görülmektedir. DTA eğrisinde görülen ekzotermik reaksiyonu incelemek amacıyla diopsit oluşumunun gerçekleşebileceği düşünülen 3 farklı kompozisyon seçilmiş, 1350 °C’de pişirilmiş ve bu sıcaklıkta gelişen kristallerin incelenmesi yapılmıştır.

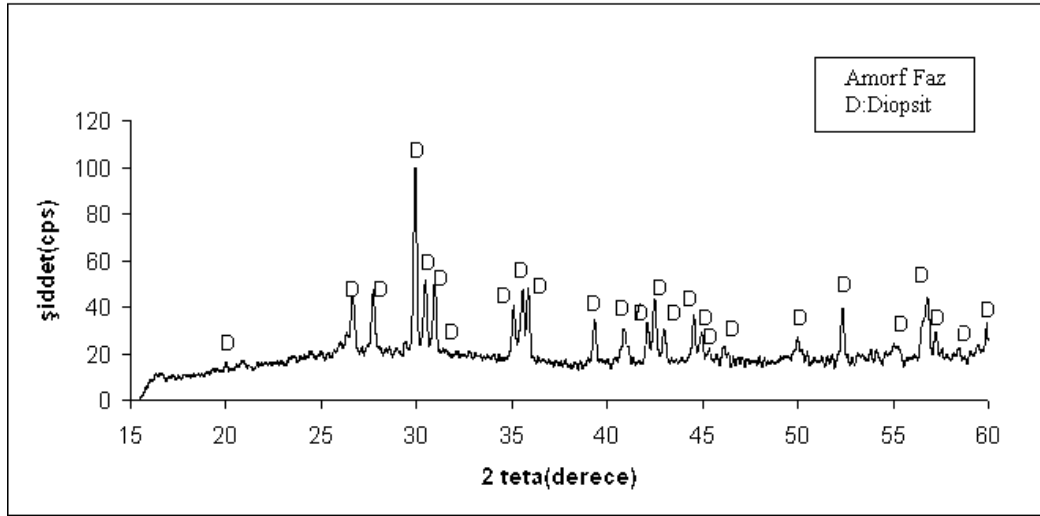
1350 °C’de pişirilen ilk kompozisyon kalsit kullanılarak oluşturulan, CaO/MgO oranı en düşük kompozisyon olan S1 kompozisyonu seçilmiştir. 1350 °C’de pişirilen S1 kompozisyonunun mineralojik analizi incelendiğinde diopsit, kuvars, enstatit ve amorf faz tespit edilmiştir.



Şekil 5.14 S1 kompozisyonunun 1350 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni

S1 kompozisyonunda MgO oranı yüksek (%25) olduğu için enstatit ($MgO.SiO_2$), bunun yanında SiO_2 oranı yüksek olması sebebiyle amorf faz oluşmuştur. Diopsit kristallerinin yanında azda olsa kuvars, enstatit ve amorf fazın olması nedeniyle S1 reçetesine göre daha fazla CaO/MgO içeriği olan RD1 kompozisyonunun diopsit kristallerinin 1350 °C’de ana faz oluşturabileceği düşünülerek pişirilmiş ve incelemesi yapılmıştır.

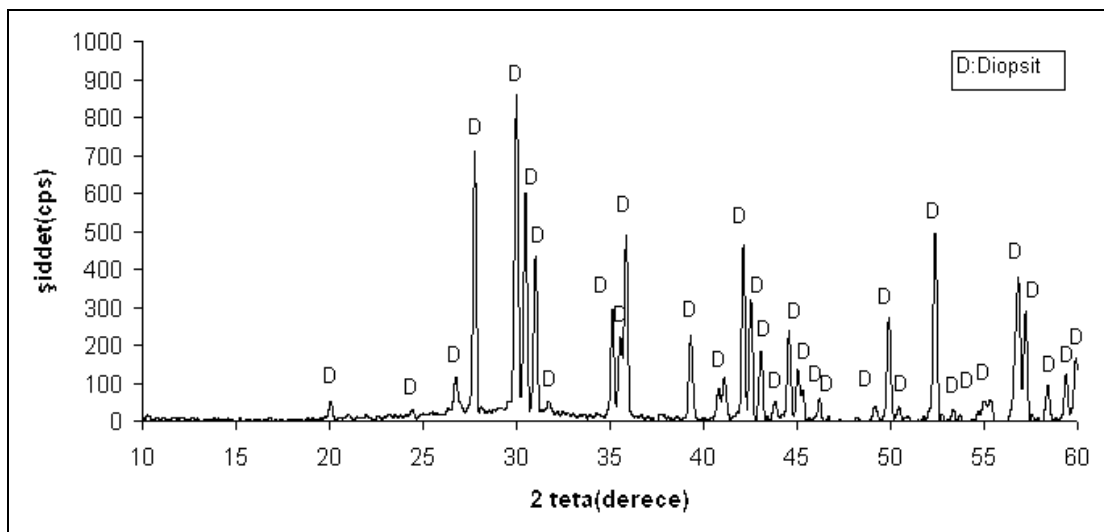
RD1 kompozisyonunun 1350 °C’de pişirilmesi sonucu oluşan fazların diopsit ($CaO.MgO.2SiO_2$) ve amorf faz olduğu Şekil 5.15’de görülmektedir. RD1 kompozisyonunun 1350 °C’de pişirilmesi ile S1’de bulunan kuvars ve enstatit fazı görülmemektedir. Diopsit fazının yanında amorf yapı mineralojik incelemede görülmüştür. Buna göre amorf fazında azaltılabilmesi amacıyla RD1’in CaO/MgO oranından daha yüksek olan F1 kompozisyonunun 1350 °C’de pişirimi yapılmıştır.



Şekil 5.15 RD1 kompozisyonunun 1350 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.

RD1 kompozisyonunun 1350 °C’de pişmesi sonucu oluşan amorf faz oluşmasından dolayı CaO/MgO oranı yüksek, SiO₂ miktarı düşük F1 kompozisyonu 1350°C’de pişirilerek örneğin mineralojik analizi Şekil 5.19’da verilmiştir.

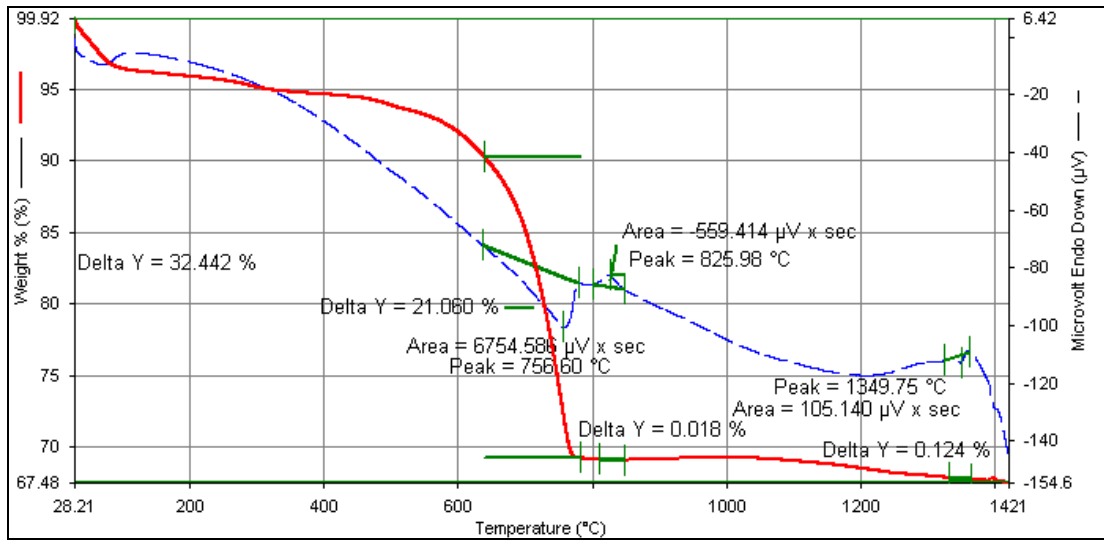
F1 kompozisyonunun mineralojik analizi incelendiğinde amorf fazın oluşmadığı, yalnızca diopsit (CaO.MgO.2SiO₂) kristallerinin oluştuğu tespit edilmiştir. F1 kompozisyonunun saf diopsit kristallerinin oluşturulmasında uygun kompozisyon olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.16 F1 kompozisyonunun 1350 °C’de pişirilen örneğin XRD paterni.

1350 °C’de saf diopsit kristallerinin elde edildiği F1 kompozisyonunun sıcaklığa bağlı olarak fiziksel ve mineralojik özelliklerinin gelişiminin incelenmesi amacıyla farklı sıcaklıklarda pişirimi yapılmıştır. F1 kompozisyonunun termal davranışlarının tespit edilmesi amacıyla DTA/TG’ si çekilmiş Şekil 5.17’de verilmiştir.

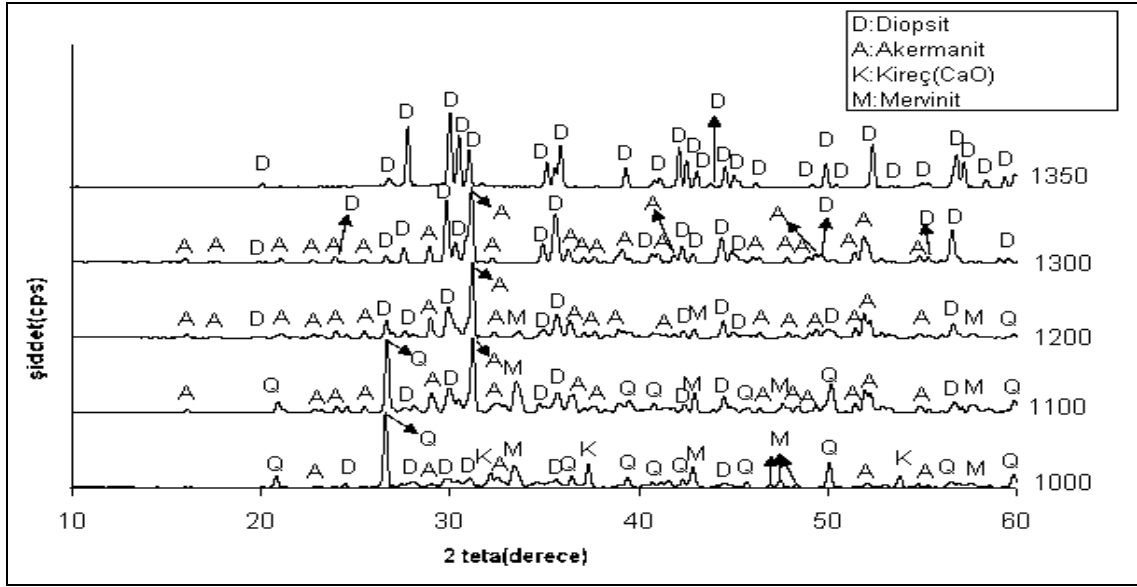
DTA/TG eğrilerine göre 756 °C’ye kadar olan endotermik pikler ve ağırlık kaybı sepiyolit yapısında magnezyum koordinasyonunda bulunan bağlı suyun yapıyı terk etmesiyle açıklanabilir [42]. 1349 °C’de görülen ekzotermik pik noktasının diopsit kristallerinin oluşum sıcaklık noktası olduğu 1350 °C’de pişen örneğin mineralojik analiz sonucu ile doğrulanmaktadır. 1350 °C’deki ekzotermik pik diopsit kristallerinin oluşumunu göstermektedir.



Şekil 5.17 F1 kompozisyonunun DTA/TG eğrisi.

F1 kompozisyonunun farklı sıcaklıklarda gelişimini incelemek amacıyla 1000, 1100, 1200, 1300 ve 1350 °C’de pişirilmiştir. F1 kompozisyonunun farklı sıcaklıklarda pişirilmesi ile elde edilen mineralojik analiz sonuçları Şekil 5.18’de görülmektedir.

Mineralojik analizlere göre 1000 ve 1100 °C’de kuvars piki görülmektedir. Kuvarsın yanında mervinit, akermanit, diopsit ve kireç (CaO) oluşmuştur. 1100 °C’de kireç kaybolmaktadır. 1200 °C’de kuvars piki, 1300 °C’de mervinit fazı görülmemektedir. 1300°C’de diopsit ve akermanit fazları görülürken 1350 °C’de sadece diopsit kristalleri görülmektedir. 1300°C’ye kadar akermanit (2CaO.MgO.2SiO₂) oluşumu devam etmektedir. 1350 °C’de saf diopsit (CaO.MgO.2SiO₂) oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.18 Farklı sıcaklıklarda pişirilen F1 kompozisyonunun XRD paternleri.

F1 kompozisyonunun farklı sıcaklıklardaki pişirimine bağlı olarak örneklerin $L^* a^* b$ kromatik skalasına göre renk değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda pişirilen F1 kompozisyonunda 1200 °C'ye kadar L ve a değerleri azalmaktadır. 1300 °C'den sonraki sıcaklıklarda L değeri azalmakta b değeri ise artmaktadır. 1300 °C'den sonraki sıcaklıklarda örneklerin renginin yeşile doğru kaydığını tespit edilmiştir. Mineralojik analizlerde camsı yapının olmaması ve saf diopsit piklerinin görülmesi nedeniyle yeşil rengin, saf diopsit kristalinin kendi renginin yeşil olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.3 Farklı sıcaklıklarda çalışılan F1 kompozisyonunda $L^* a^* b$ değerleri.

F1	L	a	b
1000°C	94,82	0,37	4,97
1100°C	95,50	0,07	4,71
1200°C	95,34	-0,03	5,23
1300°C	91,41	-0,49	12,10

Farklı sıcaklıklarda çalışılan F1 kompozisyonuna ait küçülme, mukavemet ve su emme değerleri Çizelge 5.4'da verilmiştir. Hazırlanan reçetelerin kuru küçülmelerinin ortalama %0,66 ve kuru mukavemetlerinin ortalama 1,0 kg/cm² olduğu tespit edilmiştir.

F1 kompozisyonunun farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerinin fiziksel özellikleri incelendiğinde sıcaklık arttıkça pişme küçülmesinin, toplam küçülmenin, yoğunluğun ve pişmiş mukavemetlerin arttığı su emme ve açık porozitenin azaldığı görülmektedir. 1300 °C'de

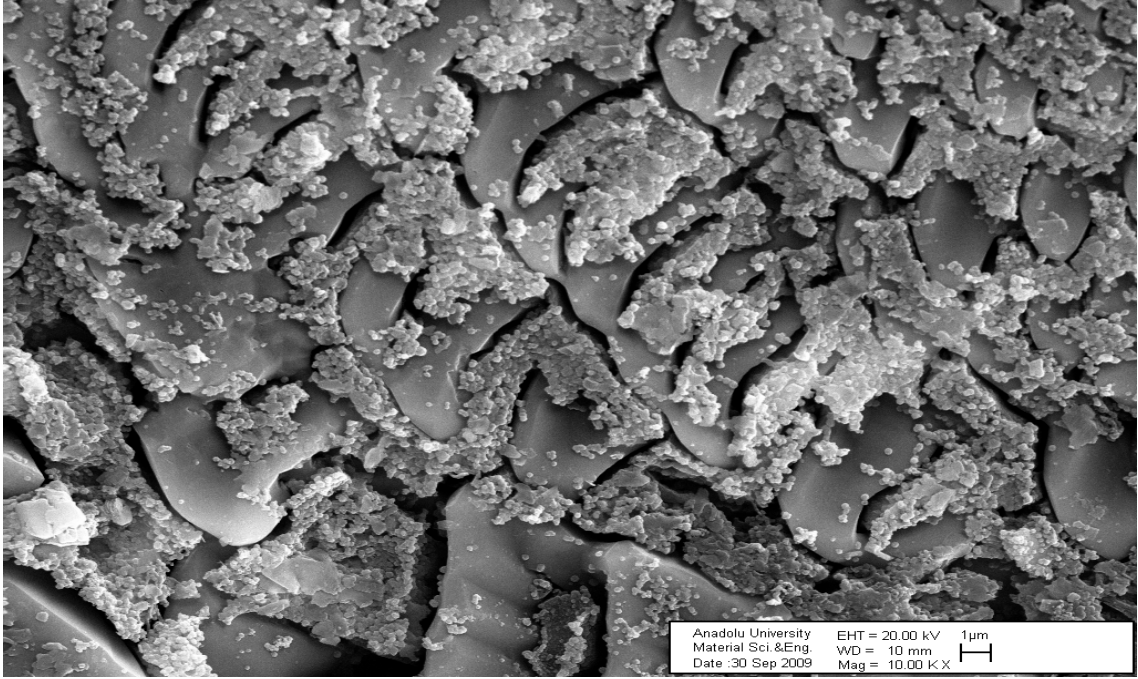
pişirilen örneklerin fiziksel özelliklerinin artan sıcaklıklarda bağlı olarak pişirilen diğer örneklerle göre belirgin bir değişim gösterdiği görülmektedir. 1350 °C’de pişen örneklerde erime gözlenmiş ve şekillendirilen örneklerde şekil bozukluğu olmuştur. Erime ve şekil bozukluğu olmasına rağmen XRD verilerinde amorf yapı görülmemektedir. Şekillendirilen örneklerin deformasyonu nedeni ile fiziksel özelliklerin ölçümü yapılamamıştır.

Çizelge 5.4 Farklı sıcaklıklarda çalışılan F1 kompozisyonuna ait küçülme, mukavemet ve su emme değerleri

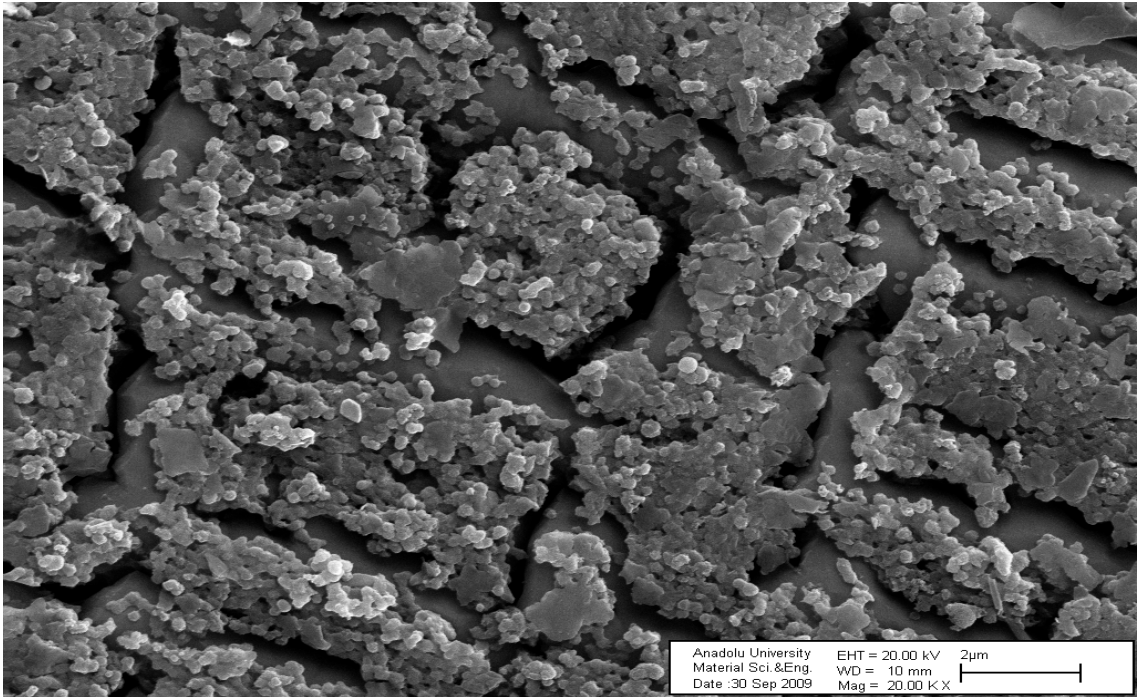
F1	Pişme küçülmesi (%)	Toplam küçülme(%)	Pişmiş mukavemet (kg/cm ²)	Yoğunluk (g/cm ³)	Su emme(%)	Açık porozite(%)
1000 °C	2,27	2,91	62,67	2,02	15,2	30,81
1100 °C	2,37	3,08	66,03	2,1	12,5	26,32
1200 °C	2,56	3,2	112,52	2,24	9,86	22,16
1300 °C	4,03	4,7	135	2,45	6,20	15,21

F1 kompozisyonunun 1350 °C’de pişirilen örneklerinin üzerinde yapılan mikro yapı çalışmaları Şekil 5.16’da verilmiştir.

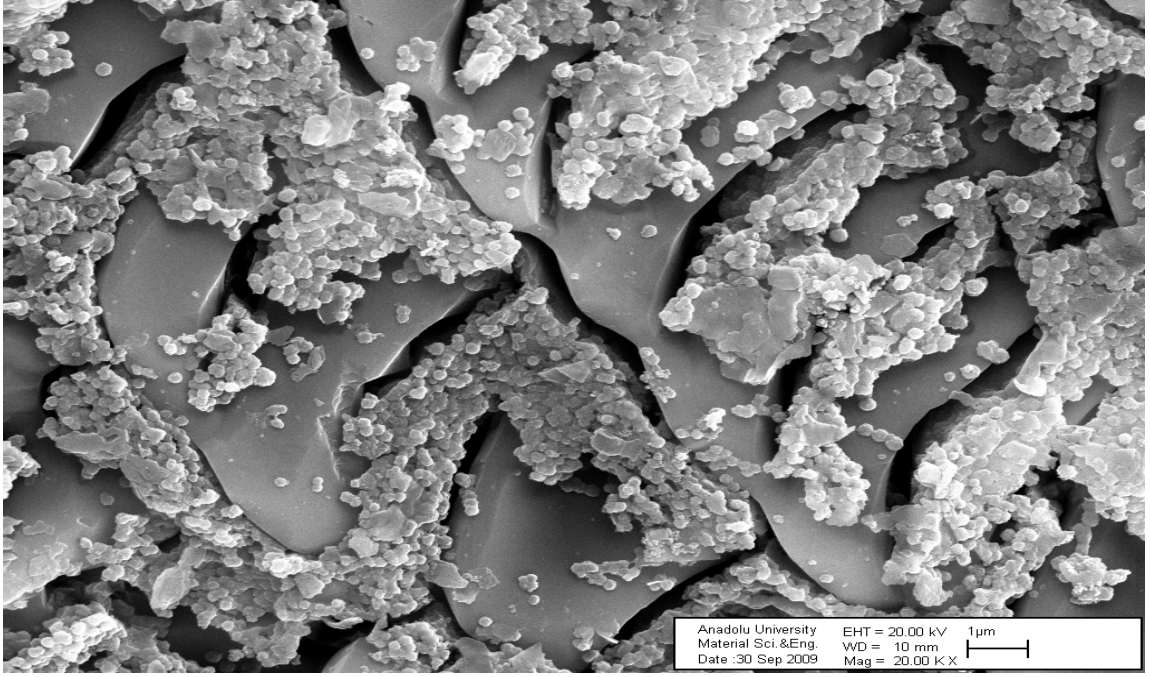
1350 °C’de pişirilen F1 kompozisyonunun dağlanmış yüzey incelemelerinde düzenli tabakalı şekilde dizilmiş 6µm uzunluğunda 1-2 µm kalınlığında diopsit kristallerinin olduğu gözlenmiştir. Art arda dizilim gösteren diopsit kristalleri konkav şekilli oluşmuştur. Konkav şekilli diopsit kristallerinin üzerinde küçük yuvarlak taneli kristallerin oluşumu gözlenmektedir. 1350 °C’de pişirilen F1 kompozisyonunda yönlenmiş ve üst üste dizilmiş olarak diopsit kristallerinin üretildiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.19 S1 kompozisyonunun 1350 °C’de pişirilmiş örneklerin mikro yapı görüntüleri.



Şekil 5.20 S1 kompozisyonunun 1350 °C’de pişirilmiş örneklerin mikro yapı görüntüleri.



Şekil 5.21 S1 kompozisyonunun 1350 °C’de pişirilmiş örneklerin mikro yapı görüntüleri.

6. SONUÇLAR

- Dolomitik sepiyolit kullanılarak hazırlanan kompozisyonların sulu öğütmesinin reolojik problemlerinden dolayı kuru öğütme yapılmıştır. Sepiyolit içeren kompozisyonların kuru öğütmelerinde herhangi bir problemle karşılaşılmamıştır. Sepiyolit içeren kompozisyonların kuru öğütme ile hazırlanmasının mümkün olduğu görülmüştür. Sulu öğütmeye göre kuru öğütme ile hazırlanan kompozisyonların kurutulması gerekmediği için hazırlama maliyeti de düşecektir.
- Kuru presle şekillendirilen sepiyolit içeren kompozisyonların kuru mukavemet değerleri 8 kg/cm^2 'nin üzerinde olmuştur. Şekillendirilen örneklerin yüzeyleri görsel olarak pürüzsüz ve düzgün görünümündedir.
- Farklı CaO/MgO ve CaO+MgO/SiO₂ oranlarında hazırlanan kompozisyonların 1200 °C'de pişirilmesi sonucunda oluşan fazlar toplu olarak Çizelge 6.1 de verilmiştir. 1200 °C'de pişirilen kompozisyonlarda diopsit kristalinin yanında mervinit, montisellit, akermanit, wollastonit, tridimit fazları da tespit edilmiştir.

Çizelge 6.1 1200 °C'de pişirilen numunelerin XRD sonuçları.

KOMPOZİSYON	FAZLAR			
	Diopsit	Akermanit	Mervinit	
S2	Diopsit	Akermanit	Mervinit	
F1	Diopsit	Akermanit	Montisellit	
A1	Diopsit	Akermanit		
S3	Diopsit	Akermanit	Wollastonit	Tridimit
RD1	Diopsit	Akermanit		
S1	Diopsit	Akermanit		
S5	Diopsit	Kristobalit		
S4	Diopsit	Kristobalit		

- CaO/MgO ve CaO+MgO/SiO₂ azaldıkça 1200 °C'de diopsit fazının arttığı tespit edilmiştir. Ancak saf diopsit fazı üretilmemiştir.
- 1200 °C'de pişirilen örneklerde saf diopsit fazı oluşmadığından DTA sonuçları da referans alınarak sinterleme sıcaklığı 1350 °C'ye çıkarılmıştır.
- DTA/TG eğrilerine göre 1300 °C'nin üzerinde görülen ekzotermik reaksiyonun kristal oluşumunu göstermesi nedeniyle 1200 °C'de pişirilerek saf diopsit

oluşturulamayan 3 kompozisyon seçilmiş ve 1350 °C’de pişirilmiştir. Pişirilen kompozisyonların mineralojik içeriği çizelge 6.2 de verilmiştir.

Çizelge 6.2 1350 °C’de pişirilen kompozisyonların XRD sonuçları.

KOMPOZİSYON	FAZLAR			
	S1	Diopsit	Kuvars	Enstatit
Rd1	Diopsit			Cam faz
F1	Diopsit			

- Seçilen üç kompozisyonun 1350 °C’de pişirilmesi ile CaO/MgO oranı en düşük olan kompozisyonda (S1 kompozisyonu) diopsit, enstatit, kuvars ve camsı faz oluşmuştur.
- CaO/MgO oranı en düşük olan kompozisyonda kuvars, enstatit ve camsı faz oluşması nedeni ile CaO/MgO oranı bu kompozisyondan yüksek olan başka bir kompozisyon (RD1 kompozisyonu) seçilmiş ve 1350 °C’de pişirilmiştir. Pişirilen kompozisyonun mineralojik analizinde diopsit ve camsı fazın oluştuğu enstatit fazının oluşmadığı görülmüştür.
- CaO/MgO oranı arttırılarak hazırlanan kompozisyonda (RD1 kompozisyonu) camsı faz oluşumunu engellemek için bu kompozisyondan (RD1 kompozisyonundan) da yüksek CaO/MgO oranına ve daha az SiO₂ oranına sahip kompozisyon 1350 °C’de pişirilmiştir ve saf diopsit kristalleri elde edilmiştir. Hazırlanan kompozisyonlarda 1200 °C’de akermanit fazının yüksek olduğu kompozisyonun(A1) ve 1350 °C’de saf diopsit fazının oluştuğu kompozisyonun (F1) sıcaklığa bağlı mineralojik ve fiziksel gelişimleri incelendiğinde; 1200 °C’de akermanit oluşturan kompozisyonun 1200 °C’den sonra ana fazın akermanit ikincil fazın diopsit olarak geliştiği ve artan sıcaklıklarla akermanit fazının arttığı tespit edilmiştir. Akermanit fazının artmasıyla fiziksel özelliklerinde arttığı özellikle beyazlığın yüksek olduğu belirlenmiştir. 1350 °C’de diopsit fazının oluşturulduğu kompozisyonun farklı sıcaklıklardaki mineralojik ve fiziksel özelliklerinin gelişimleri incelendiğinde ise sıcaklık arttıkça diopsit fazının gelişiminin arttığı buna bağlı olarak fiziksel özelliklerin arttığı tespit edilmiştir. Renk gelişimi olarak akermanit ve diopsitin beraber geliştiği örneklerde beyazlığın arttığı, saf diopsit kristalinin oluştuğu örneklerde rengin saf diopsit kristalinin doğal rengi olan yeşil tonlara kaydığı belirlenmiştir.

- Sonuç olarak saf diopsit kristali 1200 °C'de oluşturulamamıştır. 1200 °C'de diopsitin yanında mervinit, montisellit, akermanit, tridimit, kristobalit fazları olduğu tespit edilmiştir. Saf diopsit kristallerinin oluşum sıcaklığının tespit edilmesi amacı ile yapılan termal analiz sonuçlarına göre 1350 °C'de kristal oluşumu olduğu belirlenmiştir. Belirlenen ekzotermik reaksiyon sıcaklığında pişirilen örneklerde saf diopsit kristalinin olduğu belirlenmiştir. DTA analizinde 1350 °C'de ekzotermik reaksiyonun diopsit kristalinin oluşum sıcaklığı olduğu tespit edilmiştir. Atık olarak stoklanan ve kullanılmayan -1mm altı dolomitik sepiyolit içeren kompozisyonlarda saf diopsit 1350 °C'de oluşturulmuştur.

ÖNERİLER

- Sepiyolit kullanılarak hazırlanan kompozisyonun maliyet hesabı yapılmalıdır.
- Oluşturulan diopsit kristallerinin seramik bünyelerde denemeleri yapılmalıdır.
- Saf diopsit kristallerinin oluşturulduğu kompozisyona ergiticiler ekleyerek daha düşük sıcaklıkta diopsit bazlı seramik ve cam-seramik bünye üretimi araştırılmalıdır.
- Diopsit kullanarak üretilen seramik bünyelerde diopsit kullanım maliyetinin hesabı yapılmalıdır.
- Akermanit içeren kompozisyonların seramik uygulamaları yapılmalıdır.
- Farklı hammaddeler kullanılarak diopsit oluşumu incelenmelidir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] W. F. Smith ‘Malzeme Bilimi ve Mühendisliği’ Yıldız Teknik Üniv. İstanbul.
- [2] Kilerci, K. D., Aşınma Direnci Yüksek Yer Karosu Sırlarının Üretim İmkanlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir. Türkiye (2002)
- [3] Gönül, A., (2005), ZrCMS Firit Esaslı, Yüksek Aşınma Dayanımlı Yer Karosu Sırlarının Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir. Türkiye
- [4] S.A.M.Abdel-Hammed and A.A.ElKhesheh’ thermal and chemical properties of Diopsit-wollastonit glass ceramics in the SiO₂-CaO-MgO system from Raw Materials’Ceramic International,2002.
- [5] Çavaç,. M., (2003), Diopsit Esaslı Porselen Seramikler, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir. Türkiye
- [6] Hocaoğlu, E., (2003), Diopsit Esaslı Angop Kompozisyonlarının Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir. Türkiye
- [7] Santaren, J., Sanz J., Torres Ruiz, J., Gonzales Lopez, J.M., Clays Clay Miner. 31, 63-68, 1996.
- [8] Frost, R.L., ve Ding, Z., Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites Thermochimica Acta 397, 119–128, 2003.
- [9] Grillet, Y., Casese, J.M., Francois, M., Rouqural, J., and Poirer, J.E., Modification of the porous structure and surface area of sepiolite under vacuum thermal treatment, Clays and Clays Minerals, 36 (3), 733-242, 1988.
- [10] Balcı, S., Thermal decomposition of sepiolite and variations in pore structure with and without acid pre-treatment, J.Chem Tech Biotechnol., 66, 72–78 , 1996.
- [11] Sariiz, K., Nuhaoğlu, İ., *Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, 636, 338-343, Eskişehir, 1992.
- [12] Alvarez, A., Sepiolite: Properties and Uses, In: A. Singer and Galan, E., eds. Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses, Developments in Sedimentology, Elsevier, Amsterdam, 37, 253-287, 1984.
- [13] Jones, B.F. and Galan, E., Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas). In: S.W. Bailey (Editor), Sepiolite and palygorskite, reviews in mineralogy, Mineralogical Society of America, Ch. 19(16), 631-667, 1988.
- [14] Brindley, G.W., ve Pedro G., Reportof the AIPEA Nomenclature Committee, AIPEA Newsletter, 4, 3-4, 1972.
- [15] Sabah, E. ve Çelik, M. S., *Sepiyolit*, Dizgi:RADAR Grafik & Tasarım.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- [16] Kiyohiro, T., Otsuka, R., Sepiolite dehydration mechanism of bound water in sepiolite, *Thermochimica Acta*, 147, 127-138, 1989.
- [17] İrkeç, T. ve Kırkoğlu, M., Ankara-Bey pazarı-Uşakköy yaylası civarında bulunan ÖİR-3726 (AR-39913) no.lu sepiyolit ruhsat sahasına ait maden jeolojisi raporu, Ankara, 1993.
- [18] V.M.F. Marques , D.U. Tulyaganov , S. Agathopoulos , J.M.F. Ferreira Low temperature production of glass ceramics in the anorthite–diopside system via sintering and crystallization of glass powder compacts
- [19] M.Çavaç, F.Kara V. Ceramics congress with international participations, ‘Alternatif Duvar Karosu Angop Kompozisyonları’ 2001
- [20] John D. Winter Major Elements power point sunum
- [21] Ayaz, İ., Cam-Seramikler, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir. Türkiye
- [22] Baldi, G., Generali, E., Leonelli, C., Manfredini, T. ve Siligardi, C., (1995), Effect of Nucleating Agents on Diopside Crystallisation in New Glass-Ceramic for Tile-Glaze Application, *Journal of Materials Science*, 30, 3251-3253
- [23] Quiterio, E., Boschi, A.O., Leonelli, C., Manfredini, T. ve Siligardi, C., (2002), Glass-Ceramic System Compatible With the Firing Conditions Used in the Ceramic Tile Industry, VII World Congress on Ceramic Tile Quality, La Givana, Castellon, Spain, P., GI-301-311
- [24] Çavaç, M., (2003), Diopsit Esaslı Porselen Seramikler, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir. Türkiye
- [25] Fischer, P., (1995), The Tile Surface-Unexplored Area, *Tile Brick Int*, 11, 25-29.
- [26] Ferrarri, A. M., Barbieri, L., Leonelli, C., Manfredini, T., Siligardi, C. ve Corradi, A.B., (1997), Feasibility of using cordierite glass-ceramics as tile glazes, *J.Am.Ceram.Soc.*, 80,1757-1766
- [27] Hammed, S.A.M. Abdel- and Elkheshen, A.A., (2002), Thermal and Chemical Properties of Diopsit-Wollastonit Glass-Ceramic in the SiO₂-CaO- MgO System from Raw Materials, *Ceramic International*
- [28] Alptekin, K., (2003), Cam-Seramik Sırların Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir. Türkiye
- [29] Agathopoulos, S., Tulyaganov, D.U., Ventura, J.M.G., Kanan, S., Saranti, A., Karakassides, M.A., Ferreira, J.M.F., ‘Structurual Analysis and Devitrification of Glasses Based on the CaO-MgO-SiO₂ System With B₂O₃, Na₂O, CaF₂ and P₂O₅ Additives’ *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006
- [30] Goel, A., Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Ribeiro, M.J., Ferreira, J.M.F., “Crystallization Behaviour Structure and Properties of Sintered Glasses in the Diopside-Ca-Tschermak Sytem” *Journal of the European Ceramic Society*, 2007

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- [31] Dimanov, A. Rybacki , E. Wirth , R. Dresen G. ‘Creep and Strain- Dependent Microstructures of Syntetic Anortite- Diopside Aggregates’ Journal of Structural Geology, 2007
- [32] Karamanov, A., Pelino, M., ‘Sinter – Crystallization in the Diopside-Albite System Part I Formation of Induced Crystallization Porosity’ Journal of the European Ceramic Society, 2005
- [33] M. Romero, J.Ma, Rincon, Acosta, A., ‘Effect of Iron Oxide Content on the Crystallisation of a Diopside Glass Ceramic Glaze’ Journal of the European Ceramic Society, 2002
- [34] Karamanov, A., Arrizza, L., Matekovits, I., Pelino ‘Properties of Sintered Glass-Ceramic in the Diopside –Albite System’ Ceramics International, 2004
- [35] Dias, L.L., Quinterio, E. ve Boschi, A.O., (2000), Effect of Presence of Crystals on Glaze Wear Resistance. Qualicer VI World Congress on Ceramic Tile Quality, I, P. G1 17-25
- [36] Yoganand, C.P., Selverjan V., Lusvarghi, L., ‘CaO-MgO-SiO₂ glass ceramics: Transferred Arc Plasma (TAP) Synthesis and Microstructural Characterization’ Current Applied Physics, 2008
- [37] Karamanov, A., Pelino, M., ‘Induced Crystallization Porosity and Properties of Sintereds Diopside and Wollastonite Glass-Ceramics’ Journal of the European Ceramic Society, 2007
- [38] Changxia, L., Junlong, S., Xihua, Z., Yongbiao, M., Ning, Q., ‘Pressureless Sintering of Alümina Matrix Ceramic Materials Improved by Al-Ti-B Master Alloys and Diopside’ Ceramics International 2008
- [39] K. Pekkan , B. Karasu ‘Zircon-Free Frits Suitable For Single Fast-Firing Opaque Wall Tile Glazes and Their Industrial Productions’ Journal of the European Ceramic Society, 2009
- [40] A. A. Goktas, Misirli ,T. Baykara ‘Sintering Behaviour of Sepiyolit’ TUBITAK-Marmara Research Centre, Materials Research Department, P.O.B. 21, Gebze, Turkey, 1996
- [41] Çelik, M. ve Karakaya, N., 1998, Sistematik Mineraloji, Konya
- [42] Yılmaz Y., ‘Eskişehir Yöresi Sepiyoliti’ nin Termal Özelliklerinin İncelenmesi ’ Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi ,2007
- [43] Junlong, S., Changxia,L., Xihua, Z., Baowei, W., Xiuying, N., ‘Effect of Diopside Addition on Sintering and Mechanical Properties of Alumina’ Ceramics International, 2008.
- [44] J.M.G. Ventura , D.U. Tulyaganov , S. Agathopoulos , J.M.F. Ferreira, ‘Sintering and crystallization of akermanite-based glass–ceramics’ Materials Letters, 2005.

EKLER

Ek 1. CaO-MgO-SiO₂ Faz diyagramı.

