

KİLLERİN PİŞİRME DAVRANIŞLARI

Çiğdem BİÇERER

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Ekim - 2008

# KİLLERİN PİŞİRME DAVRANIŞLARI

Çiğdem BİÇERER

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

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Veli UZ

Ekim - 2008

## KABUL ve ONAY SAYFASI

Çiğdem BİÇERER'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "KİLLERİN PİŞİRME DAVRANIŞLARI" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.../.../2008

Üye : Prof. Dr. İskender IŞIK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Veli UZ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Gürsel YANIK

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

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## KİLLERİN PİŞİRME DAVRANIŞLARI

Çiğdem BİÇERER

Seramik Mühendisliği, Tez Çalışması, 2008

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Veli UZ

### ÖZET

Bu çalışmada Türkiye'nin farklı bölgelerinden temin edilen Ca ve Mg içerikli killerin pişirme davranışları incelenmiştir. Killerde bulunan Ca ve Mg içerikli minerallerin pişiriminde oluşacak yeni minerallerin saptanması amaçlanmıştır.

Manisa, Isparta, Eskişehir, Çorum, Bilecik ve Kütahya bölgelerinden temin edilen killer CaO ve MgO oranlarına göre sıralanarak kodlanmıştır. Kil örneklerinin ham olarak plastiklik, termal analiz, kimyasal analiz, tane boyu ve fiziko-mekaniksel özellikleri incelenmiştir. Şekillendirilen kil örnekleri farklı sıcaklıklarda (900-1000-1100°C) pişirilmiş ve pişmiş örneklerin fiziko-mekaniksel özellikleri ile mineralojik gelişimi tespit edilmiştir.

Kil ürünlerin pişmiş bünyelerinde 1000°C üstünde alkali içerenlerde daha çok cam faz, toprak alkali içerenlerde ise 850°C'den sonra başlayan sinterleme ile yeni mineraller oluşmaktadır. Farklı sıcaklıklarda pişirilen CaO içerikli killerde anortit, vollastonit, gehlenit gibi ikincil minerallerin, MgO ve CaO içeren killerde ise diyopsit, akermanit, montisellit, forsterit minerallerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Ca ve Mg içerikli killerin pişiriminde oluşan ikincil minerallerin nihai ürünün fiziko-mekaniksel özellikleri üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kil, Pişirme, XRD, XRF, DTA, Tane Boyu Dağılımı.

## SINTERING BEHAVIORS OF CLAYS

Çiğdem BİÇERER

Ceramic Engineering, M.S. Thesis, 2008

Thesis Supervisor: Asist. Prof. Veli UZ

### SUMMARY

In this study, clays including Ca and Mg were investigated. It was confirmed that after sintering clays new minerals were aimed.

Clays are coded according to their ratios of CaO and MgO. Before sintering plasticity, thermal and chemical analyses, size distribution and pyhsico-mechanical properties were performed for clay samples. Clays were shaped and sintered 900-1100°C. And pyhsico-mechanical properties and mineral developments were investigated for sintering clays.

At the fired alkaline bodies of clays, over 1000°C, there were obtained much glassy phase. On the other hand, at rare earth containing bodies over 850°C some minerals were observed. CaO containing clays performed anorthite, wollastonite, and gehlenite as secondary minerals at different firing temperatures. CaO and MgO containing clays, diopside, akermanite, monticellit, and forsterite minerals were occurred at different firing temperature.

The forming secondary minerals when containing Ca, and Mg were found effective the pyhsico-mechanical properties of final products.

**Key Words:** Clay, Sintering, XRD, XRF, DTA, Particulate Size Distribution,

## TEŐEKKÜR

Öncelikle, yüksek lisans tezi çalışmamda fikir ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Veli UZ 'a, bize sağladığı olanaklardan dolayı Seramik Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. İskender IŞIK 'a teőekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan Seramik Mühendisliği laboratuvar sorumlusu Bahri YILDIRIM'a, çalışmalarımı yaptığım Akdemir Toprak San. A.Ő. Yönetim Kurulu Başkanı Mehmet AKDEMİR'e, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve Seramik Mühendisi olan Tuba ERGÜLER, ő. Evren őAHİN, E. Aytaç TÜRE ve Ebru DENGİZ'e teőekkürlerimi sunarım.

Çiğdem BIERER

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. KİL ve KİL MİNERALLERİNİN TANIMI .....	2
2.1. Kil Mineralojisi ve Kimyasal Bileşimi .....	2
2.2. Kil Minerallerinin İçerdiği Safsızlıklar ve Etkileri.....	3
2.2.1. Silis .....	4
2.2.2. Alümina .....	4
2.2.3. Alkali bileşikleri .....	5
2.2.4. Demir bileşikleri .....	5
2.2.5. Kalsiyum bileşikleri.....	6
2.2.6. Magnezyum bileşikleri .....	6
2.2.7. Titanyum bileşikleri.....	6
3. KİL MİNERALLERİNİN SINIFLANDIRILMASI .....	7
3.1. Ana Kil Mineral Gruplarının Kökeni .....	7
3.1.1. Kaolen grubu kil mineralleri.....	7
3.1.2. İllit grubu kil mineralleri .....	9
3.1.3. Simektit grubu kil mineralleri.....	10
3.1.4. Klorit grubu kil mineralleri.....	12
3.1.5. Sepiyolit ve atapuljit grubu kil mineralleri .....	13
4.KİL MİNERALLERİNİN OLUŞUM ORTAMLARI .....	14
5.KİLLERİN İÇERDİĞİ BAZI MİNERALLER.....	15
5.1. Feldspat.....	15
5.2. Kuvars .....	15
5.3. Kalsit.....	16
5.4. Dolomit .....	17
5.5. Jips.....	17

## İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
6.KURUTMA .....	18
7.KİL ÜRÜNLERİNİN PIŞIRILMESİ .....	20
7.1.Killerin Pişme Renkleri .....	20
7.1.1. Kil içindeki demir bileşenleri .....	20
7.1.2. Pişme sırasında renk veren bileşiklerin oluşumu .....	21
7.1.3. Hematit kırmızısı .....	21
7.1.4. İndirgen renkler .....	21
7.1.5. Demiri diğer mineraller içine gömerek hematit rengini açmak (bleaching)	
7.1.6. Titanyum sarısı .....	21
7.1.7. Tuz hareketi ve çiçeklenme nedeniyle rengin bozulması .....	21
7.2. Kil Bünyelerinde Pişme Sırasında Oluşan Fiziksel ve Kimyasal Reaksiyonlar .....	22
7.3. Killerin Pişme Özellikleri İle İlgili Daha Önce Yapılan Çalışmalar .....	23
8.MALZEME ve YÖNTEM .....	30
8.1. Deney Numunelerini Hazırlanması .....	31
8.2. Numunelere Uygulanan Fiziksel ve Mekaniksel Testler .....	31
8.2.1. Pfefferkorn plastiklik testi .....	31
8.2.2. Kuru küçülme, pişme küçülmesi, toplam küçülme deneyleri .....	32
8.2.3. Kuru mukavemet testi .....	33
8.2.4. Su emme deneyi .....	34
8.2.5. Gözeneklilik tayini .....	34
9.BULGULAR .....	35
9.1. K-1 Kilinin Özelliklerini Tespit Edilmesi .....	35
9.1.1. K-1 kilinin mineralojik özellikleri .....	35
9.1.2. K-1 kilinin kimyasal analizi .....	36
9.1.3. K-1 kilinin tane boyu analizi .....	36
9.1.4. K-1 kilinin termo-fiziksel özellikleri .....	37
9.1.5. K-1 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri .....	38
9.2. K-2 Kilinin Özelliklerini Tespit Edilmesi .....	39
9.2.1. K-2 kilinin mineralojik özellikleri .....	39
9.2.2. K-2 kilinin kimyasal analizi .....	40
9.2.3. K-2 kilinin tane boyu analizi .....	40
9.2.4. K-2 kilinin termo-fiziksel özellikleri .....	40
9.2.5. K-2 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri .....	41
9.3. K-3 Kilinin Özelliklerini Tespit Edilmesi .....	42
9.3.1. K-3 kilinin mineralojik özellikleri .....	42



## İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
9.3.2. K-3 kilinin kimyasal analizi.....	43
9.3.3. K-3 kilinin tane boyu analizi .....	43
9.3.4. K-3 kilinin termo-fiziksel özellikleri .....	44
9.3.5. K-3 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri.....	45
9.4. K-4 Kilinin Özelliklerini Tespit Edilmesi .....	46
9.4.1. K-4 kilinin mineralojik özellikleri .....	46
9.4.2. K-4 kilinin kimyasal analizi.....	47
9.4.3. K-4 kilinin tane boyu analizi .....	47
9.4.4. K-4 kilinin termo-fiziksel özellikleri .....	48
9.4.5. K-4 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri.....	49
9.5. K-5 Kilinin Özelliklerini Tespit Edilmesi .....	50
9.5.1. K-5 kilinin mineralojik özellikleri .....	50
9.5.2. K-5 kilinin kimyasal analizi.....	51
9.5.3. K-5 kilinin tane boyu analizi .....	51
9.5.4. K-5 kilinin termo-fiziksel özellikleri .....	52
9.5.5. K-5 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri.....	53
9.6. K-6 Kilinin Özelliklerini Tespit Edilmesi .....	53
9.6.1. K-6 kilinin mineralojik özellikleri .....	53
9.6.2. K-6 kilinin kimyasal analizi.....	54
9.6.3. K-6 kilinin tane boyu analizi .....	54
9.6.4. K-6 kilinin termo-fiziksel özellikleri .....	55
9.6.5. K-6 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri.....	56
9.7. K-7 Kilinin Özelliklerini Tespit Edilmesi .....	56
9.7.1. K-7 kilinin mineralojik özellikleri .....	56
9.7.2. K-7 kilinin kimyasal analizi.....	57
9.7.3. K-7 kilinin tane boyu analizi .....	58
9.7.4. K-7 kilinin termo-fiziksel özellikleri .....	58
9.7.5. K-7 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri.....	59
9.8. K-8 Kilinin Özelliklerini Tespit Edilmesi .....	60
9.8.1. K-8 kilinin mineralojik özellikleri .....	60
9.8.2. K-8 kilinin kimyasal analizi.....	61
9.8.3. K-8 kilinin tane boyu analizi .....	61
9.8.4. K-8 kilinin termo-fiziksel özellikleri .....	61
9.8.5. K-8 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri.....	62
9.9. K-9 Kilinin Özelliklerini Tespit Edilmesi .....	63
9.9.1. K-9 kilinin mineralojik özellikleri .....	63
9.9.2. K-9 kilinin kimyasal analizi.....	64
9.9.3. K-9 kilinin tane boyu analizi .....	64
9.9.4. K-9 kilinin termo-fiziksel özellikleri .....	65
9.9.5. K-9 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri.....	66

## İÇİNDEKİLER (devamı)

	<b><u>Sayfa</u></b>
9.10. K-10 Kilinin Özelliklerini Tespit Edilmesi .....	67
9.10.1. K-10 kilinin mineralojik özellikleri .....	67
9.10.2. K-10 kilinin kimyasal analizi .....	67
9.10.3. K-10 kilinin tane boyu analizi .....	68
9.10.4. K-10 kilinin termo-fiziksel özellikleri .....	68
9.10.4. K-10 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri .....	69
10. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	71
11 .ÖNERİLER .....	74
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	75

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1.Tetrahedral yapı ve ağları, oktahedral yapı ve ağları .....	3
3.1.Kaolinit yapısının kesiti .....	9
3.2.İllit yapısının kesiti .....	10
3.3.Montmorillonit yapısının kesiti .....	11
3.4.Klorit yapısının kesiti .....	12
3.5.Sepiyolit yapısının kesiti .....	13
4.1.Kil minerallerinin oluşumu ve değişimi.....	14
5.1.Silikanın kristal dönüşümleri .....	16
7.1.Tuğla yapımında kullanılan killerdeki mineral topluluklarında pişme esnasında gözlenen değişme .....	23
7.2.300-1100°C arasında sıcaklık değişimleri ile dolomitli killerdeki mineralojik geçişlerin şematik gösterimi.....	24
7.3.300-1100°C arasında sıcaklık değişimleri ile kalsitli killerdeki mineralojik geçişlerin şematik gösterimi .....	26
7.4.Organik içerikli killin 400-1100°C arasındaki sıcaklık değişimleri ile mineralojik geçişlerin şematik gösterimi .....	27
7.5.Sıcaklık artışı ile meydana gelen mineralojik geçişlerinin şematik gösterimi .....	28
9.1.K-1 kilinin ham ve farklı sıcaklıklarda XRD eğrileri .....	36
9.2.K-1 kil numunesinin tane boyu analiz sonucu grafiği.....	37
9.3.K-1 kil numunesinin DTA eğrisi.....	37
9.4.K-1 kilinin farklı sıcaklıklardaki pişmiş numune resmi.....	38
9.5.K-2 kilinin ham ve farklı sıcaklıklarda XRD eğrileri .....	39
9.6.K-2 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği .....	40
9.7.K-2 kil numunesinin DTA eğrisi.....	41
9.8.K-2 kilinin ham ve farklı sıcaklıklardaki pişmiş numune resmi .....	42
9.9.K-3 kilinin ham ve farklı sıcaklıklarda XRD eğrileri .....	43
9.10.K-3 kil numunesinin tane boyu analiz sonucu grafiği.....	44
9.11.K-3 kil numunesinin DTA eğrisi.....	45
9.12.K-3 kilinin ham ve farklı sıcaklıklardaki pişmiş numune resmi .....	46
9.13.K-4 kilinin ham ve farklı sıcaklıklarda XRD eğrileri .....	47
9.14.K-4 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği .....	48
9.15.K-4 kil numunesinin DTA eğrisi.....	49
9.16.K-4 kilinin ham ve farklı sıcaklıklardaki pişmiş numune resmi .....	50

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
9.17.K-5 kilinin ham ve farklı sıcaklıklarda XRD eğrileri .....	51
9.18.K-5 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği .....	52
9.19.K-5 kil numunesinin DTA eğrisi.....	52
9.20.K-5 kilinin ham ve farklı sıcaklıklardaki pişmiş numune resmi .....	53
9.21.K-6 kilinin ham ve farklı sıcaklıklarda XRD eğrileri .....	54
9.22.K-6 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği .....	55
9.23.K-6 kil numunesinin DTA eğrisi.....	55
9.24.K-6 kilinin ham farklı sıcaklıklardaki pişmiş numune resmi .....	56
9.25.K-7 kilinin ham ve farklı sıcaklıklarda XRD eğrileri .....	57
9.26.K-7 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği .....	58
9.27.K-7 kil numunesinin DTA eğrisi.....	59
9.28.K-7 kilinin ham ve farklı sıcaklıklardaki pişmiş numune resmi .....	60
9.29.K-8 kilinin ham ve farklı sıcaklıklarda XRD eğrileri .....	60
9.30.K-8 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği .....	61
9.31.K-8 kil numunesinin DTA eğrisi.....	62
9.32.K-8 kilinin ham ve farklı sıcaklıklardaki pişmiş numune resmi .....	63
9.33.K-9 kilinin ham ve farklı sıcaklıklarda XRD eğrileri .....	64
9.34.K-9 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği .....	65
9.35.K-9 kil numunesinin DTA eğrisi.....	65
9.36.K-9 kilinin ham ve farklı sıcaklıklardaki pişmiş numune resmi .....	66
9.37.K-10 kilinin ham ve farklı sıcaklıklarda XRD eğrileri .....	67
9.38.K-10 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği .....	68
9.39.K-10 kil numunesinin DTA eğrisi.....	69
9.40.K-10 kilinin ham ve sıcaklıklardaki pişmiş numune resmi.....	70

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
7.1.Killerin termal dekompozisyon reaksiyonları ve buna bağlı mineral oluşumları .....	24
9.1.K-1 kilinin kimyasal analiz sonucu .....	36
9.2.K-1 fiziko-mekaniksel özelliklerinin sonucu .....	38
9.3.K-2 kilinin kimyasal analiz sonucu .....	40
9.4.K-2 fiziko-mekaniksel özelliklerinin sonucu .....	41
9.5.K-3 kilinin kimyasal analiz sonucu .....	43
9.6.K-3 fiziko-mekaniksel özelliklerinin sonucu .....	45
9.7.K-4 kilinin kimyasal analiz sonucu .....	47
9.8.K-4 fiziko-mekaniksel özelliklerinin sonucu .....	49
9.9.K-5 kilinin kimyasal analiz sonucu .....	51
9.10.K-5 fiziko-mekaniksel özelliklerinin sonucu .....	53
9.11.K-6 kilinin kimyasal analiz sonucu .....	54
9.12.K-6 fiziko-mekaniksel özelliklerinin sonucu .....	56
9.13.K-7 kilinin kimyasal analiz sonucu .....	57
9.14.K-7 fiziko-mekaniksel özelliklerinin sonucu .....	59
9.15.K-8 kilinin kimyasal analiz sonucu .....	61
9.16.K-8 fiziko-mekaniksel özelliklerinin sonucu .....	63
9.17.K-9 kilinin kimyasal analiz sonucu .....	64
9.18.K-9 fiziko-mekaniksel özelliklerinin sonucu .....	66
9.19.K-10 kilinin kimyasal analiz sonucu .....	68
9.20.K-10 fiziko-mekaniksel özelliklerinin sonucu .....	69
10.1.Killerin, ham ve farklı sıcaklıklardaki minerallerinin toplu sonuçları .....	71
10.2.Killerin kimyasal analiz sonuçları .....	72
10.3.Killerin, tane boyut dağılımlarının ve plastikliklerinin sonuçları .....	73

**SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ****Simgeler** $\text{\AA}$  $^{\circ}\text{C}$  $\alpha$ 

mm

 $\mu\text{ m}$  $\lambda$ **Açıklama**

Angstrom

Santigrad derece

Alfa

Milimetre

Mikrometre

Lamda

**Kısaltmalar**

DPÜ

XRD

KDK

**Açıklama**

Dumlupınar Üniversitesi

X-Işını Difraksiyonu

Kation Değişirme Kapasitesi

## 1. GİRİŞ

Kayıtlı tarihin başlangıcından beri, kendilerine ait üstün kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı insanoğluna çok yönlü yararlı bir malzeme olan killer, doğada yaygın olarak bulunan ve önemli endüstri kollarının ana hammaddesini oluşturan bir malzemedir [1].

Kompleks fiziksel, kimyasal ve mineralojik karakteristiklerinden dolayı killer genellikle kendi doğal yapılarına bağlı olarak eşsiz özelliklere sahiptir. Kil kaynakları, farklı killer ile farklı tabakaları, kil olmayan öğeleri bulundurlar [2].

Son yıllarda, kil minerallerinin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması sırasında gerçekleşen reaksiyonlara ilgi artmıştır. Bu ilgi için iki temel neden vardır. İlk olarak, orijinal minerallerin yapısını daha iyi anlayabilmek için, belli bir kil minerallerinden oluşan fazların incelenmesi ile yeni mineral gelişiminin kontrolünü yapmak mümkün olur. İkinci olarak, seramik endüstrisi gibi belirli amaçlar için endüstriyel uygulamalarda kullanılan killer, kil mineralinin termal davranışlarına bağlıdır. Eğer beklenen termal reaksiyonlar ve değişimler küçük miktarlarda mineralize bileşenlerin eklenmesi ile kataliz olabilirse, ürünlerin pişirme sıcaklıklarını düşürmek mümkün olabilir [3].

Ülkemizde endüstrinin ihtiyaçlarına cevap verecek kil üretimini karşılamak, mevcut kil rezervlerini en iyi şekilde değerlendirmek ve özellikle üretimdeki kalite standartlarını sağlayabilmek açısından bu mineraller üzerindeki araştırmaları geliştirmek detaylandırmak ve irdelemek gerekliliği büyük bir önem arz etmektedir [4].

Seramik üretim sürecinde pişirmenin amacı, nihai ürünün bütün geometrik, estetik ve fonksiyonel karakteristiklerini dayanıklı ve kalıcı yapmaktır. Killerin bütün özellikleri nihai ürüne yansımaktadır. Bu araştırmada CaO ve MgO içeren killerin, sıcaklık artışıyla meydana gelecek faz değişiminin belirlenmesi ve fiziko-mekaniksel özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Killerin pişirme davranışlarının bilinmesi ile kilin kullanıldığı ürünlerde pişirmede oluşan hataların çözümlenmesi, enerji ve zaman sarfiyatının engellenmesi, üretim miktarının artması, istenilen kalitede ve özellikle ürünlerin elde edilmesi amaçlanmaktadır.

## 2. KİL VE KİL MİNERALİNİN TANIMI

Kilin tanımı ilk defa 1546 yılında Agricola tarafından yapılmıştır. Her ne kadar plastiklik, tane boyu ve pişirilince sertleşmeyi içeren esaslar çoğunlukla sabit kalmışsa da, bu tanım o zamandan beri birçok kez değiştirilmiştir. Kil; doğal olarak oluşmuş, başlıca ince taneli minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su katılınca genellikle plastikleşen ve kuruma veya pişmeyle sertleşebilen malzemedir [5].

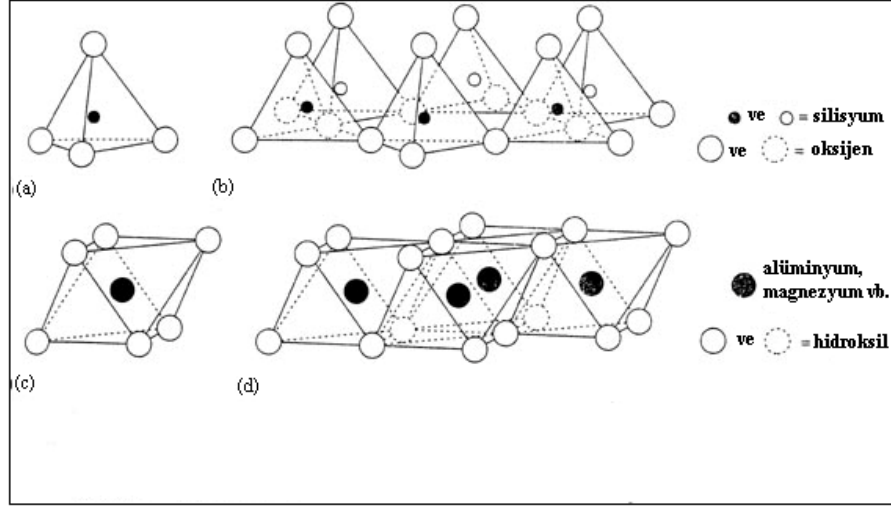
Kil mineralinin tanımı, tabakalı silikat grubu mineraller ile killere plastiklik veren kuruma veya pişirmeyle sertleşen mineraller için kullanılır [5].

### 2.1. Kil Mineralojisi ve Kimyasal Bileşimi

Silika-oksijen tabakasında; silikon atomları dört oksijen atomu ile koordine olmuştur. Oksijen atomları düzenli tetrahedra yapıda silika atomu merkezde olacak şekilde dört köşeye yerleşmiştir. Tabakada, her tetrahedrandaki dört oksijen atomunun üç tanesi diğer üç komşu tetrahedra ile paylaşır. Silika-oksijen tabakası “tetrahedral tabaka” ya da “silika tabakası” olarak adlandırılır.

Al-,Mg-O,OH tabakasında; Al veya Mg atomları altı oksijen atomu ile koordine olmuştur veya düzenli oktahedranın altı köşesinde ve Al veya Mg atomlarının çevresine yerleşmiş OH grupları ile koordine olmuştur. Oksijen atomları ve hidroksil grupları, alüminyum veya magnezyum atomları arasındaki düzlemlerde, iki paralel düzleme uzanmış durumdadır. Oksijen atomları ve hidroksil grupları hegzagonal sıkı paket formu oluşturmaktadır. Bu tabaka; “oktahedral tabaka” ya da “alüminyum, magnezyum tabakası” olarak adlandırılır. Ayrıca jibbsit ya da brusit tabaka olarak ta tanınır [6].





Şekil 2.1. Tetrahedral yapı ve ağları (a-b), oktahedral yapı ve ağları (c-d) [7]

Killer içinde kil minerallerine ilaveten kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller kil olmayan malzeme olarak bulunurlar. Birçok kil malzemeleri de organik maddeleri ve suda çözülebilen tuzları ihtiva ederler [8].

## 2.2. Kil Minerallerinin İçerdiği Safsızlıklar ve Etkileri

Kildeki safsızlıklar etkilerini aşağıdaki faktörlere bağlı olarak gösterirler:

- Kullanılan kilin kökenine
- Kil mineralleri ve aksesuar minerallerin oranına, tane boyuna ve morfolojisine
- Seramik bünyenin üretim şartlarına
  - a) Maksimum sıcaklık
  - b) Isıtma ve soğutma hızı
  - c) Fırın atmosferi
  - d) Mevcut olan diğer maddelerin etkileri [9].

Kil içindeki kimyasal bileşimler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir

- Silis
- Alümina

- Alkali ve toprak alkali içerikli mineraller
- Demir bileşikleri
- Kalsiyum bileşikleri
- Magnezyum bileşikleri
- Titanyum bileşikleri
- Tuz kompleksleri

### 2.2.1. Silis

Silis kil içinde iki şekilde bulunabilir;

1. Serbest silis: kuvars; amorf, hidrate ve koloidal silis şeklinde.
2. Diğer elementlerle birlikte
  - a) Alüminyumla kil minerallerini oluşturur.
  - b) Alkaliler ve alümina ile feldspat, mika veya alümina-silikatları oluşturur.
  - c) Çeşitli bazlarla basit silikatları oluşturur.

Kil içindeki serbest silisin seramik çamuruna ve bünyesine bazı etkileri şöyle sıralanabilir.

1. Plastikliği düşürür.
2. Kuruma ve pişme küçülmesini azaltır.
3. Tane boyutu çok küçük olmadığında çekme ve kırma mukavemeti azalır [10].

### 2.2.2. Alümina

Alümina ( $Al_2O_3$ ) sadece kil mineralleri içinde bulunmaz; feldspat, mika ve andalusit, sillimanit, mullit gibi diğer alimüna-silikatların atom yapısında da yer alır.

Kil minerali haricinde bulunan alüminyum bileşikleri şu etkilere sahiptir:

1. Kaolende kilin plastikliğini azaltır
2. Alüminanın toplam oranı %5'ten daha fazla olduğunda kilin refrakterliği artar [10].

### 2.2.3. Alkali bileşikleri

Kildeki temel alkaliler şu şekilde bulunur

1. Silikatlar veya alümina silikatlara feldspat mikalar ve sulu-mika örnek gösterilebilir. Buradaki mika ve sulu-mineraller gerçekte kil mineralleridir. Alkali içerikli mineraller seramik üretiminde vitrifikasyon sıcaklığını düşürür.

2. Kil minerali kristallerinin yüzeyinde adsorplanan katyonlar: adsorpsiyon derecesi kil minerallerin doğasına ve yüzey alanı değerine bağlıdır. Montmorillonitler bu şekilde %3'e kadar alkali miktarı içerebilirler ancak kaolinitlerde %3'ü geçtikleri çok nadirdir.

3. Çözülebilir tuzlar: potasyum sülfat, sodyum sülfat ve sodyum klorit ve bunların türevleri.

Kil içindeki alkalilerin en önemli etkisi vitrifikasyon sıcaklığını düşürmesidir. Alümina ve silikle bileşerek düşük sıcaklıkta (700°C) sıvı faz oluşur ve killerin pişirilmesi ile cam faz kalır.

Çözünür alkali tuzları killerin koloidal ve plastiklik özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir. Alkali içerikli minerallerin çoğu plastik olmadıkları için bünyenin kuru mukavemetini düşürür [10].

### 2.2.4. Demir bileşikleri

Killerde oluşumlarına göre çeşitli demir bileşikleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir

- a) Ferrik oksit ( $Fe_2O_3$ )
- b) Ferrous oksit ( $FeO$ )
- c) Manyetit ( $Fe_3O_4$ )
- d) Demir sülfatlar ( $FeS$  ve  $FeS_2$ )
- e) Demir karbonatlar ( $FeCO_3$ )
- f) Ferrik ve ferrous hidroksitler
- g) Ferro-silikatlar ve ferro-alümina silikatlar
- h) Ferrous alüminat

i) Çözülebilir demir tuzları (temel olarak ferrous sülfat)

j) Kloritler (silikat türevleri)

Kildeki demir bileşenleri temel etkileri şunlardır:

1. Pişme rengini etkilerler.
2. Kilin refrakterliğini azaltırlar.
3. Çözülebilir demir bileşenleri ürün üzerinde çiçeklenmeye yol açabilir.
4. Pişmiş kil ürünleri üzerinde noktalar halinde demir lekeleri oluşturabilir [10].

### 2.2.5. Kalsiyum mineralleri

Kalsiyum bileşiklerinin kil üzerindeki temel etkileri şunlardır:

1. Kalsiyum oksit tuğlada 1050°C'ye kadar ergitici özelliği yoktur. Ancak kil mineralleri ile düşük sıcaklıkta vollostonit veya anortit oluşturur.

2. Reaksiyon sıcaklığının altında kalsiyum bileşikleri pişme küçülmesini düşürür.

3. Kırmızı rengin olduğu sıcaklıkta kalsiyum bileşikleri demir mineralleri ile birleşerek rengin açılmasına neden olur. Renk daha fazla açılmak istendiğinde kalsiyum mineralleri çok ince taneli olarak yapı içinde dağıtılmalıdır.

4. Kalsiyum karbonat yaklaşık 900°C'de bozularak kirece dönüşür ve soğutma sırasında bu şekilde kalırsa havanın nemini ve karbondioksitini çekerek hacmini artırır ve bunun sonucunda seramik bünyelerde patlamalara neden olur.

5. Yaklaşık 900°C'de karbondioksit çıkışı nedeni ile seramik bünyelerin mukavemetini düşürür ve su emmeyi artırır [10].

### 2.2.6. Magnezyum mineralleri

Kil içinde küçük oranlarda bulunur; manyezit, dolomit, klorit, spinel, magnezyum-silikatlar veya magnezyum alümina silikatlar şeklinde bulunabilir [10].

### 2.2.7. Titanyum mineralleri

TiO<sub>2</sub> rengi etkile ve alüminyum ile beraber bulunması durumunda erime noktasını yükseltirler [8].

### 3. KİL MİNERALLERİNİN SINIFLANDIRILMASI

Kil mineralleri bileşim ve sınıflandırma bakımından en karmaşık sanayi mineralleri arasında yer alır. Pek çok araştırmacı tarafından killerin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri esas alınarak sınıflama türleri geliştirilmiştir. Fakat hala kesin bir sınıflama mümkün değildir. Killerin sınıflandırılmasına geçmeden önce bilinmesi gereken bazı önemli özellikler vardır. Bunlar;

A- Temel Yapı Elementleri: Killerin iki ayrı tipte tabakanın ardışıklı olarak tekrarlanmasından meydana gelmiş karakteristik bir yapıları vardır. Bunlar genellikle sürekli tabakalardan oluşan tetrahedral (dört köseli) ve oktahedral (sekiz köseli) tabakalı sulu alüminyum silikatlarıdır. Oktahedral yapıdaki tabakalar kenarlarda her bir  $Al^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  katyonlarının etrafında yer alan oksijen ve hidroksit iyonlarının kompozisyonlarıdır. Tetrahedral tabakalarda köşelerde olmak üzere etken olarak  $Si^{+4}$  daha az miktarda  $Al^{+3}$  ve nadiren de  $Fe^{+3}$  katyonları bulunur. Alüminyum katyonları oktaederin merkezinde ise oktahedral merkezlerin sadece üçte ikisi doludur. Buna dioktahedral denir. Magnezyum katyonları merkezde ise tüm oktaeder merkezleri doludur. Buna trioktahedral denir [1].

B- Temel Tabaka Tipleri: En basit fillosilikat kil minerali yapısı, tek alüminyum oktaeder tabakası ve 1:1 yapısındaki tek silikat tetrahedral katmanlarının birleşimidir. 2:1 tabaka yapısındaki 2 tetrahedral ve 1 oktahedral tabakaları içeren başka ana tabaka türleri de vardır. Üç tabaka ya dioktahedral ya da trioktahedral olabilir. Bu bireysel katmanlar ya nötrdür veya ara tabakalardaki boşluktaki katyonlarca dengelenen negatif yükleri taşırlar. Katyon yükü her iki tabakadaki katyonların bileşimince kontrol edilir [1].

#### 3.1. Ana Kil Mineral Gruplarının Kökeni

##### 3.1.1. Kaolen grubu kil minerali

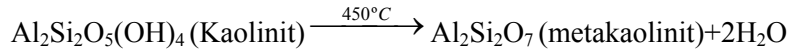
Kaolenit, bir tetrahedral ve bir oktahedralden oluşan tabaka yapısına sahiptir (Şekil 3.1.). Her tabaka çiftinde tetrahedral tabakalar aynı taraftadır. Bundan dolayı üst yüzey ile alt yüzey aynı değildir. Tabakalar içinde elektriksel nötrlük sağlanmıştır, tabakalar arasında ise zayıf Van der Waals bağı vardır [11].

Çeşitli türleri arasındaki temel değişim, birim tabakalarının istiflenme geometrisidir. Kaolinit grubunun üyeleri; kaolinit, dikit, nakrit ve halloysittir. Kaolen minerallerinin tümü ideal  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  kompozisyonundan oluşur ve sadece tabakaların birbirine göre düzenlenmeleri farklıdır [6].

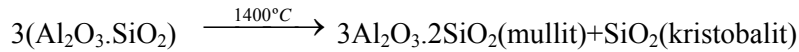
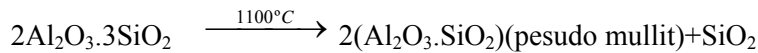
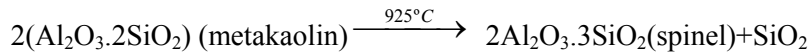
Dikit ve nakrit, kaolinit ile aynı bileşimde olup kaolinitten farklı yapıda ve daha ender rastlanan türlerdir. Halloysit, katmanları rulo biçiminde kıvrılmış olup elektron mikroskobu altında genellikle borucuklar halinde lifsel bir morfoloji gösterir [12].

Halloysit yapısında bir su molekülü bulunur ve kaolinitin karakteristik  $d_{001} \sim 7.2 \text{ \AA}$  dan  $\sim 10 \text{ \AA}$  büyür. Halloysit suyunu kaybedince  $d_{001} \sim 7 \text{ \AA}$  iner. Halloysitte tabaka dizilimi iki tabakalı hücre oluşturur ve hidrojen bağı ile hidrojenler en uygun şekilde bağlanmış olmasına rağmen, yapılarında yüksek düzeyde düzensizlik vardır [11].

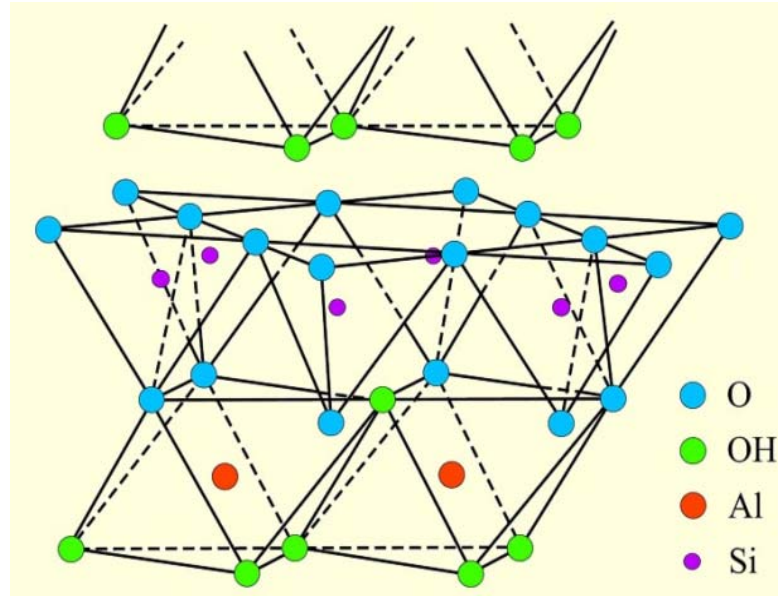
Kaolinit grubuna giren kil mineralleri, DTA eğrilerinde büyük ekzotermik ve endotermik eğrileri verirler. Kaolinitin düşük sıcaklıklarda endotermik eğri vermesine karşın, halloysit  $150^\circ\text{C}$  dolayında, adsorbsiyon suyunun çıkmasını belirleyen bir endotermik bir reaksiyon gösterir. Yaklaşık  $450^\circ\text{C}$ 'de görülen endotermik reaksiyon ise, kristal suyun verilmesi ile bozulan kristal yapının belirtisidir [13,14].



Endotermik reaksiyonun yüksek sıcaklıklara kayması, mineralin iyi kristalize olma durumu ile orantılıdır. Farklı tane iriliklerinin varlığı ve dağılımı da, endotermik eğrinin başlangıç ve bitiş noktaları üzerinde etkili olur. Geniş eğrilerde kaba, dar eğrilerde ise ince tanelerin yoğunluk kazandığı saptanır.  $950\text{-}1000^\circ\text{C}$ 'de ekzotermik eğri mullittin çekirdeklenmesini gösterir [13,14].



Nakrit ve dikitin termal analizleri de kaolinite benzer şekildedir. Dikitin  $650^\circ\text{C}$ 'deki endotermik piki kaolen mineralinden daha büyüktür [13].



Şekil 3.1. Kaolinit yapısının kesiti [7]

### 3.1.2. İllit grubu kil mineralleri

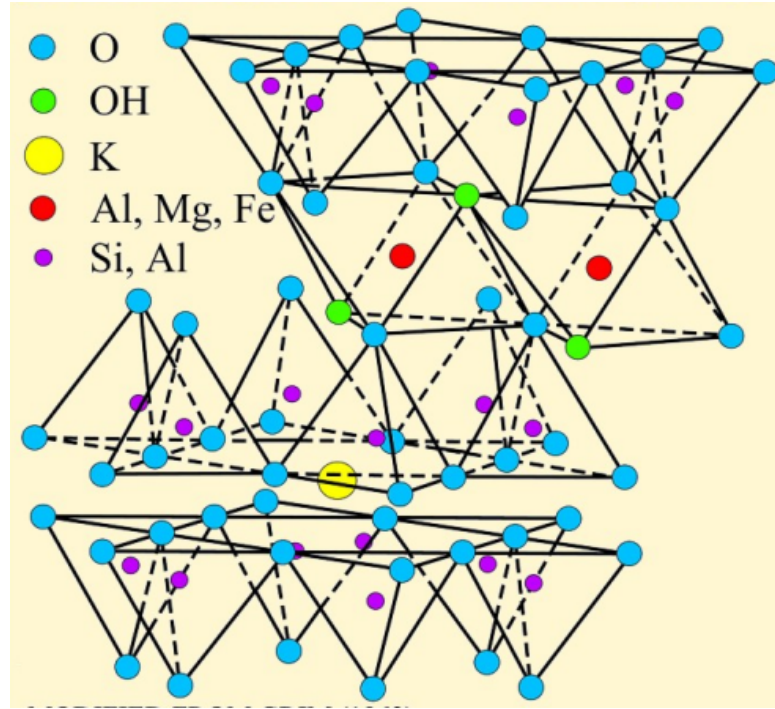
İllitler, simektitler ve vermikülitler kil minerali olup, yapısal olarak mikalara benzerler. En büyük benzerlik illit grubu minerallerde görülür, muskovitin yapısında olduğu gibi tabaka arası katyon  $K^+$  katyonudur. İllitlerin çoğu muskovit gibi di-oktahedraldir, fakat biyotite benzer tri-oktahedral illitlerde vardır. İllitin formülü  $K_yAl_4(Si_{8-y},Al_y)O_{20}(OH)_4$  şeklinde verilebilir, formülde  $y < 2$ dir ve çoğunlukla  $\sim 1.5$  dur. Böylece illit muskovitten daha fazla silika ve daha az  $K^+$  içerir [11].

İllitlerin bazal yansımaları dizilim düzensizliklerinden etkilenmez, bu nedenle illitler 10 Å daki kuvvetli yansımalarıyla ve bu yansımaları takip eden diğer şiddetli pikleri ile tanınırlar. Bu durumu montmorillonitteki değişken iyonun potasyum olduğu durumla aynıdır. İllit mineralleri tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki değişme ile elde edilir (Şekil 3.2.). Yer değiştirme sonucu oluşan toplam net negatif kafes yükü ve bundan kaynaklanan değişken iyonları olan potasyum iyonları 1 veya 1,5 kat daha fazladır. İllit killerinde birim tabakalar arasındaki potasyum iyonlarının bağlanması sonucu oluşan doğal özellik, bu kilin şişmemesidir. Bunu hegzagonal oksijenlerle bitişik olan birim katmanlar ile yaparlar ve buradaki boşluklar sayesinde rahatça yapıya yerleşirler [6,11].

Potasyum iyonları ile böylesi bağlı tabakaların kuvveti, montmorillonitte de potasyum iyonları varken de olduğu düşünülür. Bununla birlikte potasyumlu montmorillonit ara tabaka

şışmesi gösterir. Potasyum, illit ve montmorillonitte iki değişik sebepten olabilir. Birincisi; çok fazla potasyum iyonlarının varlığı illitte böylesi bağların çok fazla olmasına sebep olabilir. Montmorillonitte ki bu ihtimal 1 – 1,5 kat daha fazladır. İkincisi; montmorillonitte bu bağlar daha zayıf olabilir. Negatif latis yükünün oktahedral tabaka tarafından yer değişmesi sonucu çok büyük mesafe oluşur [6].

İllitte latis yer değiştirme izomorflarının derecesi çok yüksek olmasına rağmen, illit killerinin dış yüzey katyon değiştirme kapasitesi montmorillonitten daha küçüktür. İllit olarak adlandırılan gruptaki birçok türler, tipine ve izomorf yer değiştirme derecesine göre değişir [6].



Şekil 3.2 İllit yapısının kesiti [7]

### 3.1.3. Simektit grubu kil mineralleri

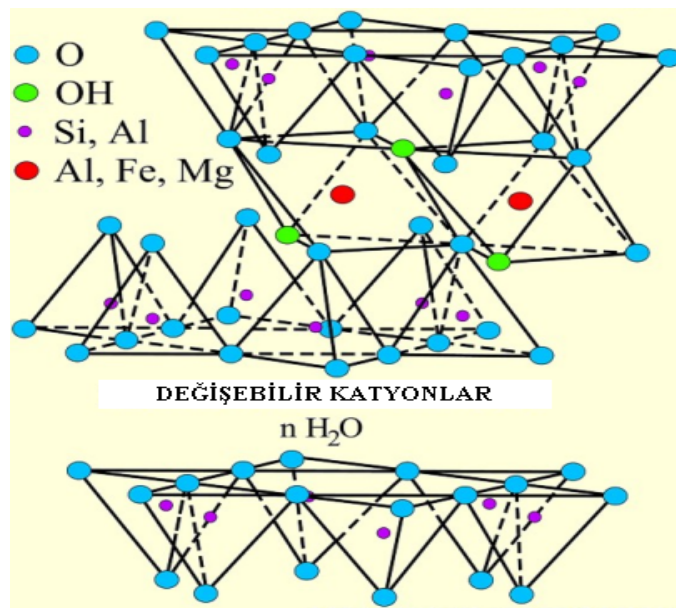
Simektitler yapılarında genişleme gösteren, tabakalar arası su ve organik molekülleri alabilen ve katyon değiştirme kapasiteleri yüksek olan kil mineralleridir (Şekil 3.3.). En önemli simektit mineralleri di-oktaedrik olan (2:1) montmorillonit, baydellit ve nontronit ile tri-oktaedrik yapılı saponit, hektorit ve sokonittir. Bu gruplar yapısal olarak sırayla pirofillit ve talkla ilişkilidir [11].



Tetrahedral tabakada,  $\text{Si}^{+4}$  bazen kısmi olarak  $\text{Al}^{+3}$ 'nin yerini alır. Oktahedral tabakada;  $\text{Al}^{+3}$  ile  $\text{Mg}^{+2}$  oktahedral boşluk dolmadan yer değiştirebilir.  $\text{Al}^{+3}$  atomları; ayrıca Fe, Cr, Zn, Li ve diğer atomlarla da yer değiştirebilir. Böylesi küçük boylu atomlar küçük olan  $\text{Al}^{+3}$  ve  $\text{Si}^{+4}$  atomlarla yer değişmesine neden olur. Bundan dolayı bu yer değiştirme genellikle izomorf yer değiştirme olarak tanımlanabilir. Birçok minerallerde düşük valanslı atomlar yüksek pozitif valanslı atomlarla yer değiştirir ve sonuç olarak; pozitif yükte eksiklik olur veya diğer bir deyişle aşırı negatif yüklenir. Latisteki bu aşırı negatif yük; katmanların yüzeyine adsorbe olan katyonlarla yer değiştirir [6].

Montmorillonit partikülleri formunda olan istiflenmiş birim tabakalarının içinde, her bir katmanın her bir yüzeyine istiflenecek şekilde yerleşmiştir. Bu nedenle bunlar sadece dış yüzeyde mevcut değildir, iç tabakalarda da mevcuttur. Yapıda bulunmaları c mesafesini biraz olsun arttırır. Burada pirofillit mukayese edilir ise 9,13 Å olan c mesafesi bu katyonlarla kuru kil için 9,6 Å'a yükselir. Pirofillit ile montmorillonitin c mesafesindeki farklılıklar arada mevcut olan katyonların çapına göre daha azdır. Buradan anlaşılan; bu katyonların bazı kısımları tetrahedral tabakadaki boşlukları doldurur [6].

Absorbe haldeki tabakalar arası suyun miktarı simektitin türüne, tabakalar arası katyonların özeliğine ve fiziksel şartlara göre değişir. Genellikle Ca simektitler iki veya daha fazla su molekülünü yapıda tutarken; Na simektitler sürekli olarak değişen miktarlarda su bulundurulur ve şişme kapasiteleri yüksektir [11].



Şekil 3.3 Montmorillonit yapısının kesiti [7]

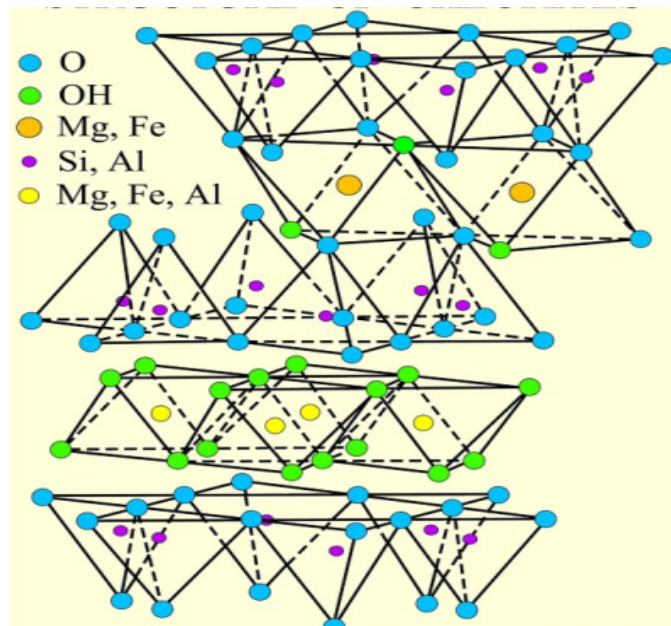
### 3.1.4 Klorit grubu kil mineralleri

Kloritler tabakalı bir mineral grubu olup birçok yönden mikalara benzer. Kloritlerin yapısı, negatif yüklü, 2:1 şeklinde tetrahedral-oktahedral-tetrahedral tabakalarının düzenli aralanmasıyla oluşur (Şekil 4.4.) [10]. Klorit grubu mineralleri penin, kemererit, klinoklor, şamozit, turingit, sudoyit, nimittir [11].

Kloritlerin çoğunluğunda birim hücrede oktahedral ve tetrahedral bölgelerde yaklaşık eşit miktarlarda Al bulunur. Kloritlerin çok azında birim hücredeki  $(O_{20}(OH)_{16})$  oktahedral katyonların sayısı  $\leq 10$ . Bu türler dioktahedral olarak tanımlanır. Dioktahedral 2:1 tabakası ve trioktahedral tabaka aralarında (brusit tipi) veya iki dioktahedral tabakadan oluşur. Bu iki tür dioktahedral kloritler; di-trioktahedral ve di-dioktahedral klorit olarak tanımlanır [10].

Tetrahedral katlarda  $Si^{+4}$ 'un yerine başlıca  $Al^{+3}$  olmak üzere üç valanslı katyonlar geçebilir. Oktahedral katlardaki başlıca iyonlar ise  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Al^{+3}$  ve  $Fe^{+3}$  olup bazı türlerde önemli miktarlarda Cr, Ni, Mn, V, Cu ve Li yer almalarına da rastlanır. Meydana gelen katı eriyik ilişkilerinin sonucunda örneğin şamozit, klinoklor gibi çeşitli klorit türleri meydana gelir [12].

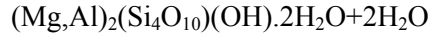
Kloritlerin DTA eğrilerinde endotermik pikleri yaklaşık  $600^{\circ}C$  ve  $850^{\circ}C$  dır, birinci pik yapıda brusit tabakasının, ikincisi ise talk tabakalarının su kaybını belirtir, ekzotermik pik ise yaklaşık  $900^{\circ}C$ 'da olup, konumu bileşimle değişir [11].



Şekil 3.4 Klorit yapısının kesiti [7]

### 3.1.5. Sepiyolit ve atapuljit grubu kil mineralleri

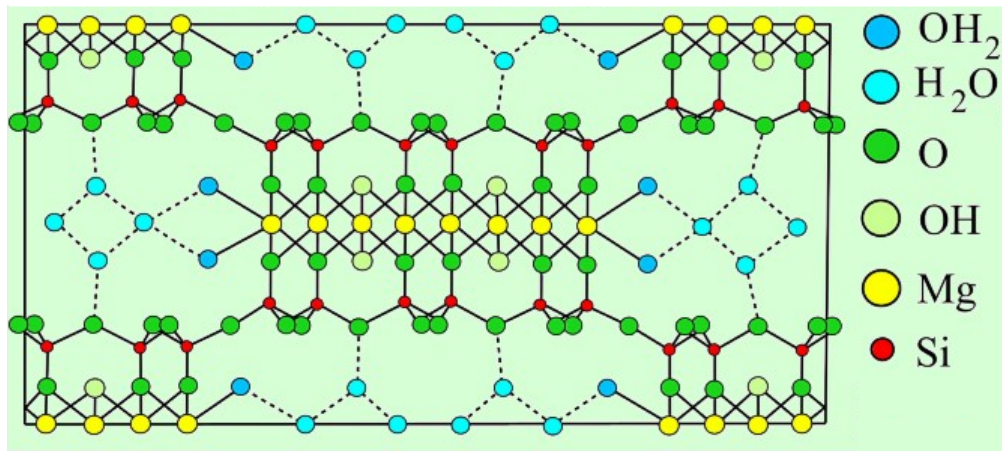
Oktahedral ve tetrahedrallerde elementlerin tümüyle değişik prensip ve pozisyonlarına sahip birim hücreleri atapuljit veya paligorskit mineralinde bulunur. Birim hücre; su moleküllerinin ve değişebilen katyonların yerleştiği dar kanallara sahiptir. Atapuljit kristalleri uzun formdadır. Kimyasal formülü



şeklinde gösterilebilir. Sepiyolit-Paligorskit gurubu mineralleri piroksen ve amfibollerin zincir yapısına benzer fakat silisyum tetrahedralerden oluşan zincirler arasındaki boşluklarda su molekülleri bulunur. Yapı silisyum-oksijen tetrahedralerinin oluşturduğu üçlü zincir içerir ( $Si_{12}O_{31}$ ). Böylece tabakalı zincir yapıları silikatlar arasında bir geçiş teşkil eder [11].

Sepiyolit 2:1 yapılı bir mineraldir. İdeal birleşimi % 24,88MgO, %55,65 SiO<sub>2</sub>, %19,47 H<sub>2</sub>O içerir. Mg başlıca oktahedral bileşendir. Mg<sup>+2</sup>'un yerinde az miktarda Fe, Mn ve Ni yer alabilir. Ayrıca tetrahedral katta da Si<sup>+4</sup>'un yerine çok az Fe<sup>+3</sup> veya Al<sup>+3</sup> geçebilir. Yapıda oktahedral katlar a eksenini yönünde devamlı b eksenini yönünde ise kesiklidir. Tetrahedral katlar iki yönde de devamlıdır ve tepe oksijenleri b eksenini yönünde belirli aralıklarla terslenerek oktahedral bağlara bağlanır. Bu nedenle tek yönde aşırı uzayan ve lif yapısı kazanan mineralde, lif eksenine paralel yönde uzanan dikdörtgen kesitli kanallar yer alır (Şekil4.5).

Kuru halde çok hafif olması, toprağımsı türünün suda kolayca dağılması, masif türünün de su ile ıslatıldığında kolayca kesilmesi ve yontulması ile tanınır [12].

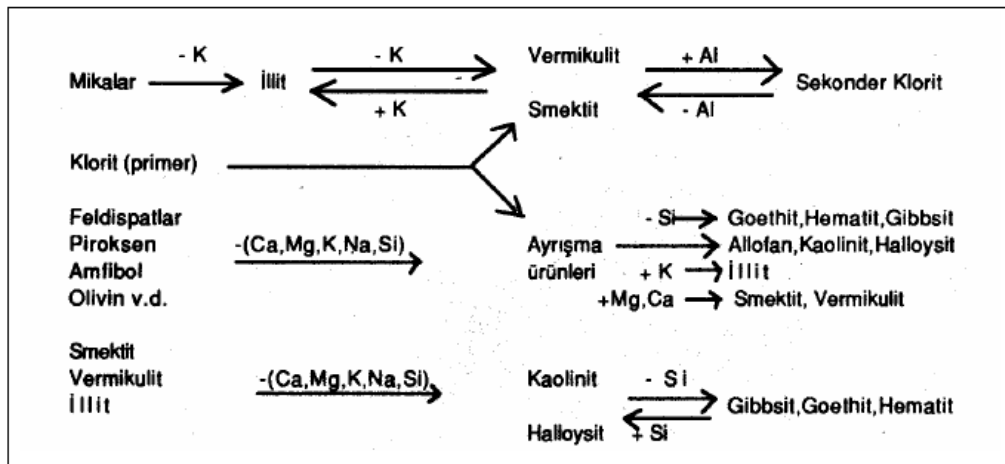


Şekil 3.5 Sepiyolit yapısının kesiti [7]

#### 4. KİL MİNERALLERİNİN OLUŞUM ORTAMLARI

Metamorfik kayaların oluşum süreçleri ve kil tabanlı seramiklerin pişme süreçleri arasındaki yakın benzerlik birçok yazar tarafından işaret edilmiştir. Kil tabanlı seramikleri endüstriyel metamorfizma sonucu oluşan yapay taşlar olarak kabul edebiliriz. Bu şekilde oluşan bünyeler ile metamorfik kayaların mineralojilerinin saptanması benzerlik göstermektedir. Pişmiş bünye mineralojisini ham maddelerin kimyasal bileşimlerinden çok mineralojik bileşimleri kontrol etmektedir. Killi kayaçların kontak metamorfizması ile oluşan mineraller ile yan yana gelişmektedir. Bu yeni minerallerin oluşumu pişme sıcaklığı kadar killerle karışım halinde bulunan diğer minerallerin oluşturdukları bünye içindeki “microsite”lere bağlıdır [15].

Kil mineralleri alüminyum silikatlarının değişimi sonucu, ayrışma ve düşük ısı ile oluşmuşlardır. Normal ısıda asit çözeltilerinin kaolinit, bazik çözeltilerinde montmorillonitin oluşumunu sağlar. Killerin büyük bir kısmı kendilerinden önce oluşan tortuların ürünleridirler ve genellikle kendi buldukları yerde oluşmamışlardır.  $K^+$ ’un illitin oluşması için gerekli olduğu fikri, uzun zamandan beridir potasyum gübresi kullanılan topraklarda illitin oluşması ile destek bulmuştur. Ayrıca bu montmorillonitin kısmen illite dönüşebileceği de KCl ve KOH içeren çözeltilerinin kaynatılmaları ile kanıtlanmıştır. İllit aynı zamanda çöllerdeki alkali topraklarının  $K^+$  içeren sokulum kayaçlarında oluşan toprakların ana mineralidir [16].



Şekil 4.1. Kil minerallerinin oluşumu ve değişimi [17]

## 5. KİLLERİN İÇERDİĞİ BAZI MİNERALLER

### 5.1. Feldspat

Feldspatlar, potasyum, sodyum, kalsiyum ve baryum alüminyum silikattır. Kimyasal yönden katyon türlerine bağlı olarak, K- feldspat ortoklas,  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , Na – feldspat albit,  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , Ca – feldspat ve Ba – feldspat olarak ayrılırlar. Sodyum feldspat 1120°C’de, K – feldspat ise 1170°C’de tamamen erir. Eridikten sonra bünyelerinde % 90 camı faz, % 10 serbest silis içerirler [18,19].

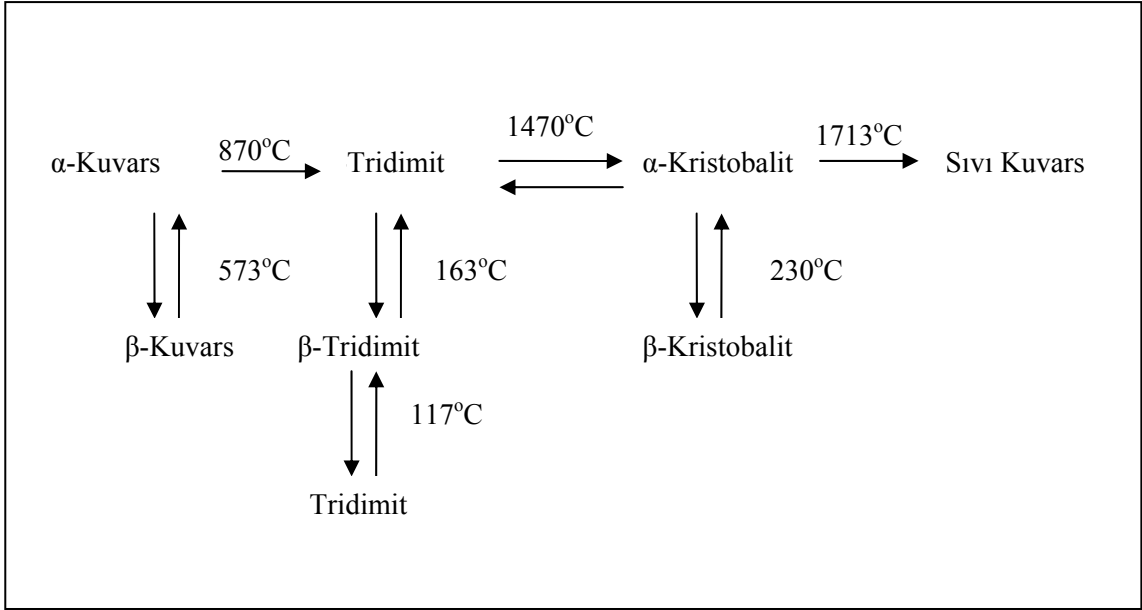
### 5.2. Kuvars

Kuvars yeryüzünün incelenmiş kısmının % 25’ini oluşturur. Oksijenden sonra dünyada en çok rastlanan silisyumun bir bileşimidir [20]. Kimyasal formülü  $SiO_2$  olup, mol ağırlığı 60, sertlik derecesi Mohs’a göre 7’dir. Camı ve yağmsı parlaklık gösteren kuvars genellikle renksiz ve beyazdır, ancak içerdiği yabancı maddelere bağlı olarak değişik renkler gösterir. İçerdikleri renkler kuvars türlerinin tanınmasında kullanılır. Saydam ve yarı saydamdır. Saf kuvars % 46.7 Si ve % 53.3 O içerir [21].

Kuvars, yapının kuruma küçülmesini azaltır, plastikliğini düzenlemeye yardımcı olur ve pişme sırasında deformasyon olmaksızın gaz çıkısına izin verir [22].

Kuvars ısıtıldığında çeşitli modifikasyonları oluşur. Silisyumdioksitin oda sıcaklığında değişmez formu  $\alpha$  -kuvarstır. Beta kuvarsın 573°C’ye kadar ısıtılması ile bu sıcaklıkta  $\beta$ -kuvars oluşur. Bu reaksiyon geriye dönüşümlü olup, hacimce % 2’lik büyüme gösterir. Isıtmanın yavaş sürdürülmesi ile  $\alpha$ -kuvars 870°C’de  $\alpha$ -tridimite dönüşür. Hacim %12 artar. 1470°C’de ise  $\alpha$ -kristobalitin eriyerek kuvars camı haline gelir.

Silisyum dioksitin dönüşümleri sonucu ortaya çıkan formlarının hepsi farklı özgül ağırlıklara sahiptirler. Kuvarsın dönüşüm sıcaklıklarında hacim değişiklikleri olacağından ani sıcaklık değişimlerinden sakınmak bu noktalardan yavaş geçmek gerekir. Aksi takdirde çatlama meydana gelebilir [ 23, 24, 25,26].



Şekil 5.1. Silikannın kristal dönüşümleri [14]

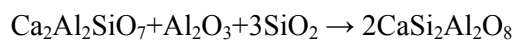
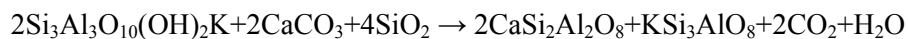
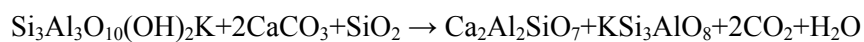
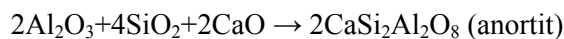
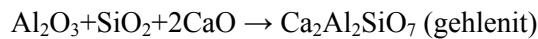
### 5.3. Kalsit

Triklinik yapıda olan kalsitin, sertliği 3, yoğunluğu  $2.7 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Rengi çoğunlukla beyazdır. Fakat safsızlıklar nedeniyle oldukça çeşitli renkler alabilmektedir [27].

Kalsiyum karbonat- kalsit mineralinde ve kalker kayaçlarında bulunur ki, bu kayaçlar aynı zamanda mermer, kireç, tebeşir ve kalker kireci de bulunur. Kalkerli kireçten kalsiyum oksit zengin killere kadar devamlı bir seri mineralde bulunurlar [28].

900°C dolayında ısıtılırsa  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  reaksiyonuna göre (sönmemiş kireç) CaO meydana gelir. CaO su ile karıştırılırsa şişer, ısı verir ve sertleşerek sönmüş kireç meydana gelir [29].

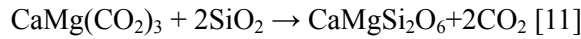
Kalsiyum karbonat içeren killerin karışımlarında ya da killerin sinterlenmesinde kristalin fazların şekillenmesinde aşağıdaki gibi kimyasal reaksiyonlar elde edilir [30];



#### 5.4. Dolomit

Bileşimi  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 'dir (%56  $\text{CaCO}_3$  ve %44  $\text{MgCO}_3$ ). Renksiz, beyaz, bej, sarımsı ve kahverengi tonlarda oluşabilen dolomitler, bazen içerdikleri bazı safsızlıklar nedeniyle başka renklerde olup, özgül ağırlığı 2.85 gr/cm<sup>3</sup>, sertliği Mohs sertlik çizelgesine göre 3,5 – 4'tür. Ticari saflıktaki dolomitin ergime noktası 1925 – 2485°C arasında değişir [31].

Diyopsit, silisli dolomitlerin ilerleyen metamorfizmasında ilk oluşan mineraldir.



#### 5.5. Jips

Alçıtaşı (Jips) iki molekül su içeren kalsiyum sülfattır ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Saf alçıtaşının içerisindeki kristal suyunun ağırlık olarak oranı %20,90'dır. Alçıtaşının yapısında bulunan ve ağırlığının %20,90'ını oluşturan iki molekül suyun fiziksel veya kimyasal yöntemlerle, kısmen veya tamamen alınması olayına dehidrasyon denir. Sıcaklık artışına bağlı olarak alçıtaşının kristal suyu kaybı oranı (ağırlığındaki azalmayı) ve elde edilen ürünleri aşağıdaki şekilde sıralanmıştır [32].

i - Alçıtaşı 95 - 165°C arası sıcaklıklarda bünyesindeki kristal suyunun %75'ini kaybeder ve ağırlığı % 15,68 oranında azalır.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$

ii - Alçıtaşı 190 - 210°C ısıtılınca içerdiği kristal suyunun tümünü kaybeder ve ağırlığı %20.90 oranında azalır.  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Bu aşamada elde edilen ürün Anhidrit III veya çözünür anhidrittir. Anhidrit III alçıdan daha az plastiktir ancak uygun şartlarda tekrar suyla birleştiği zaman (rehidrasyon) alçıdan daha yoğun ve dayanımı daha yüksek bir kütle oluşturur.

iii - Sıcaklık 340–480°C'lara ulaşınca ekzotermik bir reaksiyon gelişir ve Anhidrit III, Anhidrit II veya çözünemez anhidrit adı verilen bir maddeye dönüşür. Anhidrit II'nin su ile birleşerek katılaşma özelliği yoktur ve kalsiyum sülfat formları içerisinde en az çözünebilir olanıdır.

iv - Anhidrit II ısıtılmaya devam edilirse 900- 1200°C sıcaklıklarda anhidrit I e dönüşür. Bu sıcaklıklarda kalsiyum sülfat ayrışmaya ve bünyesindeki sülfürü  $\text{SO}_2$  gazı olarak serbest bırakmaya başlar. Dolayısıyla malzeme içindeki kalsiyum oksit oranı artar. Bu nedenle Anhidrit I, suyla karıştırıldığı zaman alçıtaşının diğer ürünlerine göre daha yavaş katılaşır. Katılaşığı zaman ise diğer ürünlerden daha yoğun, sert ve mukavemetli bir kütle oluşturur [32].

## 6. KURUTMA

Kurutma, kil içinde mevcut ve şekillendirmeye uygun bir kıvama getirmek için katılan suyun değişik yöntemlerle bünyeden çıkarılma işlemidir [33].

Bir kili plastikleştirmek için gerekli su miktarı kilden kile farklılık gösterir. Kil tipine bağlı olarak kurutmada alınacak su miktarı kütlece 10-40%'dır. Yüksek plastikliğe sahip killer, düşük plastikliğe sahip iri taneli killere göre daha fazla su gerekir. Bu nedenle ince taneli plastik killerin kuruması daha uzun zaman alır ve bu killerin kuruma küçülmesi büyük olur. Seramik malzemelerin kurutulmasında, yaş malın kurutulmasında, kil tipine ve fırın rejimine, geometrisine ve moduna bağlı olarak arta kalan rutubet kütlece 5-6%'dır [34].

Şekillendirme sırasında çamura verilen su, kuruma sırasında tersine bir yol izleyip çamurdan uzaklaşır. İlk kuruma yüzeyde ve kenarlarda başlar, porlardan gelen su yüzeyden buharlaşarak çıkar. Ancak kurutmayı sadece buharlaşma ile suyun kaybı olarak ele almamak, aynı zamanda bünye içinde nemin hareketini de hesaba katmak gerekir. Uygulamada seramikçiler kurutma işleminde başlıca iki safha tanımlanır:

1-Kil taneleri çevresindeki suyun, taneler birbiri ile temas halinde gelinceye kadar bünyeden uzaklaşması

2-Taneler arasında oluşmuş ağdaki boşluklarda tutulan suyun giderilmesi

Plastik kil tanelerindeki kil plakalar “bağlı su” olarak bilinen yalnızca birkaç molekül kalınlığında bir su tabakasıyla çevrili olduğuna inanılmaktadır. Su kütlesi taneler arası gözenek boşluklarında bulunur. Bu su bünyenin yüzeyinde buharlaşan suyun yerine geçmek için yüzeye hareket eder. Bu nedenle bünyenin içinden dış yüzeyine doğru sürekli bir nem hareketi vardır [34].

Başlangıçta bu nem malzemenin yüzeyinde buharlaşacaktır. Ancak kuruma ilerledikçe nemli yüzey malzemenin yüzeyinden içlere doru hareket eder. O zaman buharlaşma, boşluk sistemi ile malzemenin yüzeyinden ayrılan yayılmış buhar arasında meydana gelir.

Kil taneleri arasındaki kapiler su giderek uzaklaşırken, malzeme küçülür. Bu durum partiküllerin birbiriyle temas haline geçeceği kurumanın 2. safhasına ulaşıncaya kadar devam eder. Boşlukların hala su ile dolu olduğu ve tanelerin temasta olduğu bu halde ki kil bünye sert kösele olarak tanımlanır.



Genel olarak bir kil bünye eğer sert kösele safhasında sağlam kalmışsa, ileri safha kurutmada muhtemelen çatlamaz. Ancak bir bünyenin yüzeyi her zaman için önce kösele haline ulaşmalıdır ve malzemenin içinden dışına doğru olan kesitinde devamlı bir nem gradyeni vardır. Yüzeyden buharlaşma oranı ne kadar hızlı olursa, nem gradyeni o kadar büyük olur. Daha büyük nem gradyenleri, daha büyük kuruma gerilimleri oluşturur. Bu da çatlak ya da çarpıklık riskini oluşturur. Bu sırada kurutma sıcaklığının artması sakıncalı olabilir. Bu sakınca yüzeyin önce kuruyup içinden gelen suyun geçmesine engel olacak kadar küçülmesidir. Bu durumda oluşan gerilimler, kuruma çatlaklarına ve deformasyona yol açar [34].

## 7. KİL ÜRÜNLERİNİN PİŞİRİLMESİ

### 7.1. Killerin Pişme Renkleri

Fischer (1984)'e göre killer pişirildiğinde genellikle kırmızı, kırmızımsı-kahverengi, sarı- kahverengi veya gri renk alır. Pişme rengi beyaz olan kil oldukça nadirdir. Pişme rengini etkileyen en önemli faktörlerden biri; mamulün pişirme sıcaklığıdır. Tuğla ve kiremit gibi yapı malzemelerinde rengi veren esas olarak demir elementidir. Ancak kimyasal reaksiyonlar ve fiziksel faktörler de göz önünde bulundurulmalıdır.

Fischer (1984)'de bildirildiğine göre pişme rengi ile ilgili saptamaları ilk kez Seger yapmıştır. Yazara göre Seger: Renk şiddeti sadece demir miktarına değil, aynı zamanda kilin uğradığı oksidasyon evrelerine de bağlı olduğu belirtmiştir. Yani çok geniş bir aralıkta renk elde edilebilir. Bünyede oluşan gözenek miktarı da rengi etkiler. Demir oksidin bulunuş durumu (pigment veya bileşikte hazır olarak bulunması) rengi etkileyen başka bir parametredir. Sistemde karbonat bulunduğunda renk daha düşük sıcaklıklarda elde edilir [9].

Demir düşük oksijen içerdiğinde FeO'nun oranına bağlı olarak yeşil, mor veya siyah renk elde edilir. Ancak bu durum özellikle yapı malzemelerinde istenmeyen bir durumdur. Kil içinde bulunan organik malzemeler yandığında lokal olarak oluşan redüktif atmosfer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ü indirgeyebilir. Bunun neticesinde renk değişir. Ancak oksijenin bol olduğu atmosferde oluşan FeO tekrar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e dönüşür. Killerin indirgen atmosferde pişirilmelerinden sonra oksitleyici atmosferde tekrar pişirilmesi ile rengin pembe olmasının nedeni: indirgeme sırasında demir sülfat oluşması ve tekrar oksitlenme ile sistemdeki Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarının artmasıdır.

Karbonatça zengin sarı pişirimli tuğlaların sülfürlü atmosferde pişirildiklerinde kırmızı renk almalarının nedeni ise, sistemde kalsiyumun alüminyum-silikat yerine kalsiyum-sülfat oluşması ve bu şekilde kalsiyum beyazlatıcı etkisinin ortadan kalkmasıdır [33].

#### 7.1.1. Kil içindeki demir bileşenleri

Tuğla ve kiremit gibi yapı malzemelerinde renklenmeye neden olan en önemli parametre demirdir. Ancak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO ve MgO gibi diğer oksitler de rengi etkilemektedir demir kil içinde çeşitli formlarda yer alabilir.

Üç tabakalı kil minerallerinde daha fazla demir bulunur ve demir genellikle Al<sup>3+</sup>'nın bulunduğu yerde yer alır [9].

### **7.1.2. Pişme sırasında renk veren bileşiklerin oluşumu**

Kil içindeki mevcut pigmentin vereceği renk; yüzeyin kaba, gözenekli veya yoğun olmasından etkilenir. Ayrıca pigmentler bünyedeki diğer bileşenlerden etkilenir. Cam faz kendi rengine sahiptir ve pigmentler bu cam faz içine gömülürse renk değişir. Yüzeyde bulunan noktalar ve tabakalar renkte değişmelere neden olur. Renk pigmentinin tane boyutu da önemlidir. Tane boyu arttıkça renk spektrumu artar, net renk elde edilemez [9].

### **7.1.3. Hematit kırmızısı**

Demir içerikli killerin oksitleyici atmosferde pişirilmesi ile saf demir pigmentleri kırmızı hematit'e dönüşür. Aynı etki demir içeren killerde de görülür. Vitrifikasyon sıcaklığının biraz altında baskın renk kırmızıdır. Daha düşük demir içeriklerinde ise renk pembe olur [9].

### **7.1.4. İndirgen renkler**

Sıcaklık arttıkça hematit  $FeO+O_2$  olma eğilimindedir. Cam eriyiklerinin bulunduğu durumda bu eğilim daha da kuvvetlidir. Düşük demir içerikli killer  $1000^{\circ}C$ 'nin altında sinterlenme başladığında gri renk alır. Çünkü demir oksit oluşan cam faz içinde indirgenir ve renk grimsi-mavimsi olur. Yüksek demir içerikli killerde cam faz içinde daha fazla demir indirgenir ve hematit'in sahip olduğu renk absorplanır cam faz yeşil renk alır [9].

### **7.1.5. Demiri diğer mineraller içine gömerek hematit rengini açmak (bleaching)**

Kireç ve demir içeren killer soluk bir renge sahip olurlar. Çünkü vollastonit, gehlenit, anortit, diyopsit minerallerin oluşumu ile demir trivalent iyon olarak bu minerallerin kafeslerinde izomorfik olarak absorplanır. Bunun sonucunda mevcut hematit miktarı azalır ve renk gölgeli sarı olur [9].

### **7.1.6. Titanyum sarısı**

Sarı bir bünye elde edebilmek için (%2.5'ten yüksek) ,  $TiO_2$  içerikli kil kullanılmalıdır.  $TiO_2$  pigmentleri oluşur. Sarı pigmentlerin oluşumunda hematit ve rutil minerali etkilidir. Oksitleyici atmosfer kullanılır [9].

### **7.1.7. Tuz hareketi ve çiçeklenme nedeniyle rengin bozulması**

Kırmızı renge sahip bünyelerin yüzeyinde genellikle sarı renkler gözlenir. Bunun nedeni genellikle sülfat içerikli çözünen kalsiyum tuzlarıdır. Çözünen tuzlar yüzeyde birikerek sarı renk oluştururlar. Daha yoğun sinterlenmiş bünyelerde vitrifikasyon nedeniyle bu renklenme artar. Reduction- reoxidation ile bu renklenme etkilenir. %2-3 demir içeren tuğla bu teknikle

kahverengi tuz camı ile kaplanır. Yüzeyde cam tabakası oluştuğunda aynı şekilde demir bu cam içinde indirgenir ve renk bozulur [9].

## 7.2. Kil Bünyelerinde Pişirme Sırasında Oluşan Fiziksel ve Kimyasal Reaksiyonlar

Kil ürünleri sahip oldukları özelliklerine pişirme işlemi sonucunda ulaşır. Aynı zamanda hammaddenin mineralojik bileşimi ve bünyede bulunan aksesuar mineraller de nihai ürün özelliklerini etkiler.

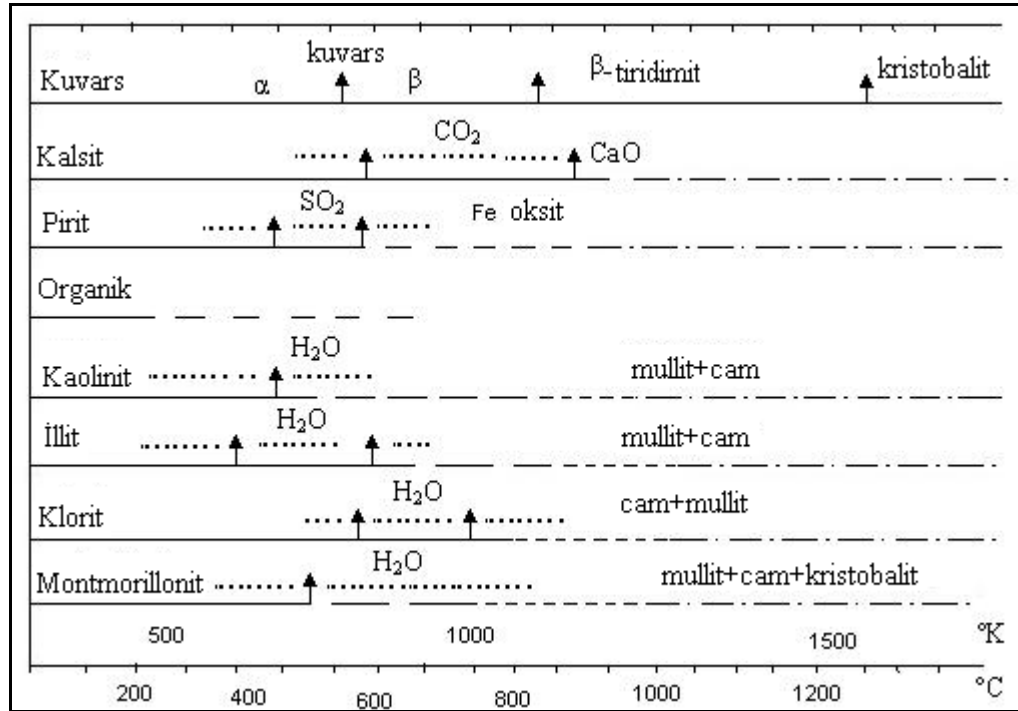
Pişirme sırasında meydana gelen değişiklikler ve yeni oluşumlar şu şekilde sıralanabilir:

- Fiziksel su kaybı
- Yanıcı bileşenlerin oksidasyonu
- Kristal suyun uzaklaşması
- Pirit dekompozisyonu ve sülfat oluşumu
- $\alpha$ - $\beta$  reversibl kuvars dönüşümü
- Kireç dekompozisyonu ve bozulması
- Flor'un uzaklaşması
- Sinterleme
- Yeni mineralojik oluşumlar
- Cam fazın gelişimi
- Silikat bağlanması
- Renk gelişimi
- Çiçeklenmeye neden olan potansiyel bileşenlerin üretilmesi
- Soğutma sırasında kuvars dönüşümleri

Bu reaksiyon ve prosesler sonucu oluşan hacim değişimi, ağırlık kaybı, endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar termal analiz cihazlarıyla tespit edilebilir [33].

### 7.3. Killerin Pişme Özellikleri İle İlgili Daha Önce Yapılan Çalışmalar

Emilliani & Vincenzini 1974; Grim 1962; Grimshaw 1971; Mertan 1956; Prentice 1978 ve Stegmüller 1956 tarafından düzenlenmiş olan, mineraller de pişirme sırasında meydana gelen değişiklikler Şekil 7.1'de şematik olarak gösterilmiştir [35].



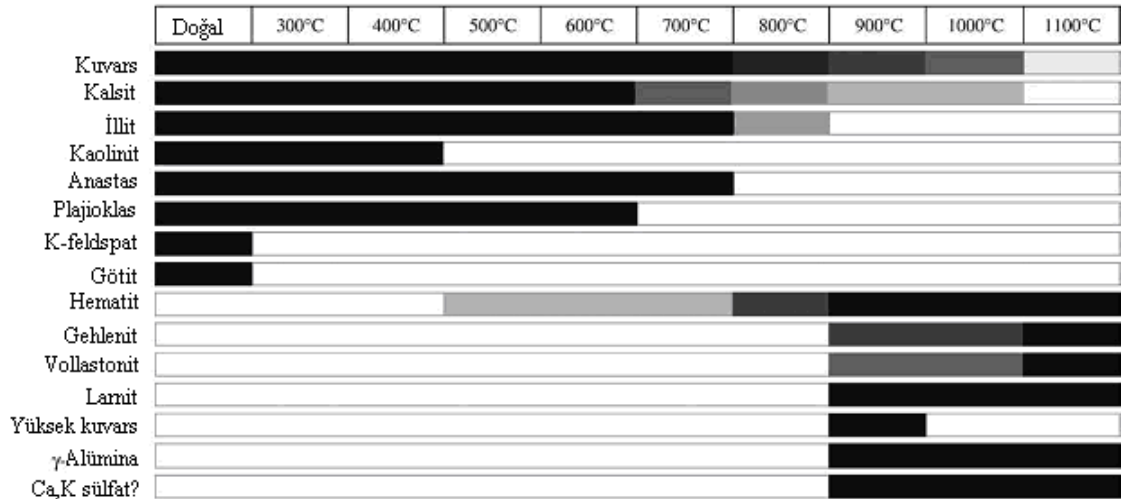
**Şekil 7.1.** Tuğla yapımında kullanılan killerdeki mineral topluluklarında pişme esnasında gözlenen değişim ( Sürekli çizgi: Kafes yapısı büyük ölçüde devam eder. Uzun kesik çizgiler: Kafes parçalanırken, yüksek reaktif fazlar. Kısa kesik çizgiler: Yeni oluşan mineral fazlar, bazen sadece geçici olarak. Nokta çizgiler: Yeni mineral fazların stabilizasyonu. Noktalar: Gaz bileşiklerin serbest kalması. Oklar özellikle şiddetli gaz oluşumlarının sıcaklık derecesini gösterir) [35].

Grimshaw R.W., (1971) tarafından; killerin termal dekompozisyon reaksiyonları tablo 7.1 verilmiştir [10].

**Çizelge 7.1.** Killerin termal dekompozisyon reaksiyonları ve buna bağlı mineral oluşumları

Mineral	Dehidroksilasyon Sıcaklığı °C (D.T.A. değerleri)	Ara Kristal Fazları	Son Kristal Fazı ve Sıcaklığı
Jipsit $Al(OH)_3$	300	Böhmit $AlO.OH \xrightarrow{450} \gamma \xrightarrow{750} \delta \xrightarrow{1000} \theta + \alpha Al_2O_3$	1200°C. korundum $\alpha-Al_2O_3$
Demir hidroksit	200 – 300	Götit $FeO.OH \rightarrow$ kompleks form $\rightarrow$	400°C. hematit $\alpha-Fe_2O_3$
Brüst $Mg(OH)_2$	435	Kararsız oksit $\rightarrow$	1200°C. periklas $\alpha-MgO$
Kaolinit $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	550	Meta kaolin $\xrightarrow{700-900} \gamma$ alümina yada spinel $\rightarrow$	980°C. mullit $3Al_2O_3, 2SiO_2$ +kristobalit $SiO_2$
Profilit $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	750	Dehidroksilat $\rightarrow$	1200°C.mullit + kristobalit
Montmorillonit	700	Dehidroksilat $\xrightarrow{1000} \rightarrow$ spinel	1200°C.mullit + kristobalit
Muskovit $K_2Al_4(Al_2Si_6)O_{20}(OH)_4$	700	Dehidroksilat $\xrightarrow{1050} \rightarrow$ spinel +(KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) sanidin $\rightarrow$	1300°C.mullit + (lōsit)
Krisolit $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	635	$Mg_2SiO_4$ foforit dönüşümü $\rightarrow$	1100°C. forsterit + enstatit $MgSiO_3$
Talk $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	950	$MgSiO_3$ enstatit dönüşümü $\rightarrow$	900°C. enstatit
Vermikülit	800 – 900	$MgSiO_3$ enstatit dönüşümü $\rightarrow$	900°C. enstatit

Trindade M.J., ve diğ. (2008) yaptıkları çalışmada, kalsitli ve dolomitli killerin pişirilmesi ile gelişen mineralojik gelişimleri incelemiştirlerdir. Kalsitli killerin pişirilmesinde ortaya çıkan mineral değişimleri şekil 7.2’de verilmiştir [36].

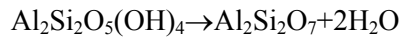


**Şekil 7.2.** 300-1100°C arasındaki sıcaklık değişimleri ile kalsitli killerdeki mineralojik geçişlerin şematik gösterimi [36]

İlk geçiş 300°C götittin yok olması ile başlar. Götit 230-280°C duyarsız hale gelir ve hematit formuna dönüşür.  $2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Hematit XRD'ye göre 500°C'de tanımlanır ve 900°C'den sonra spesifik piklerini vererek kristalleşir.

Kaolinit 500°C'de metakaoline dönüşür (silikat latislerindeki hidroksil grubunun ayrışması ile)

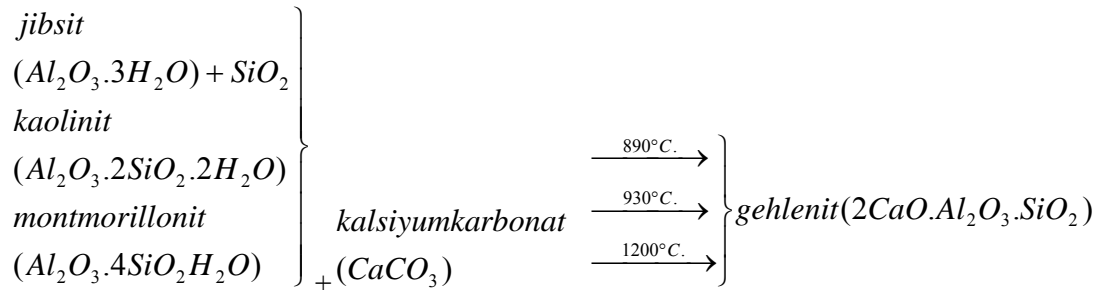
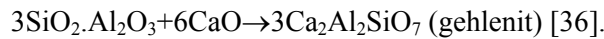


Yaklaşık 10 Å; mika benzeri fazlar (illit, muskovit) kendini gösterir. Bu fazın pik şiddeti sıcaklık 700°C'den 800°C'ye doğru artarken azalma gösterir ve 900°C kaybolur. Anatas 700°C'den sonra yok olur ve feldspat sadece doğal killerde tanımlanır.

700°C'de  $\text{CaCO}_3$ , CaO'e parçalanmaya başlar ( $\text{CO}_2$  nin pişmiş bünyelerde ayrılması ile) bu proses 800°C de çok etkilidir ve kalsit maksimum pişme sıcaklığında neredeyse yok olur. Kuvars 800°C den 1100°C e kadar dekompoze olur ve 1100°C tamamen azalır. Dekompoze ve yok olan fazlar farklı sıcaklıklarda şekillenir ve 800°C de ortaya çıkar ancak hematit şekillenmesinde yeni kristalleşme yoktur.

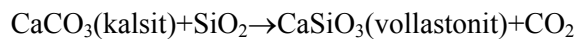
900°C'de yeni kristaller çekirdeklenir ve gehlenit+wollastonit+larnit+yalümina gibi çeşitli mineraller gelişir ki bunlar 900-1000°C arasında tanımlanır.

700°C'den sonra serbest kalan CaO, serbest silika ve alümina ile reaksiyona girerek, illit dekompozisyonuyla türevlenir.



Gehlenit yukarıdaki minerallerden de oluşur [10].

Vollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) diğer bir amorf fazdır ve şöyle şekillenir:

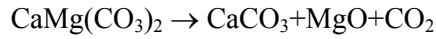


Kalsitik kilde; hem gehlenit, hem vollastonit 800-900°C arasında çekirdeklenir ve daha yüksek sıcaklıklarda önem kazanır. Gehlenit ve vollastonit 1100°C’de duyarlı hale gelirler.

Larnit ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), kireç ve kuvars arasında minör bir faz olarak şekillenir.

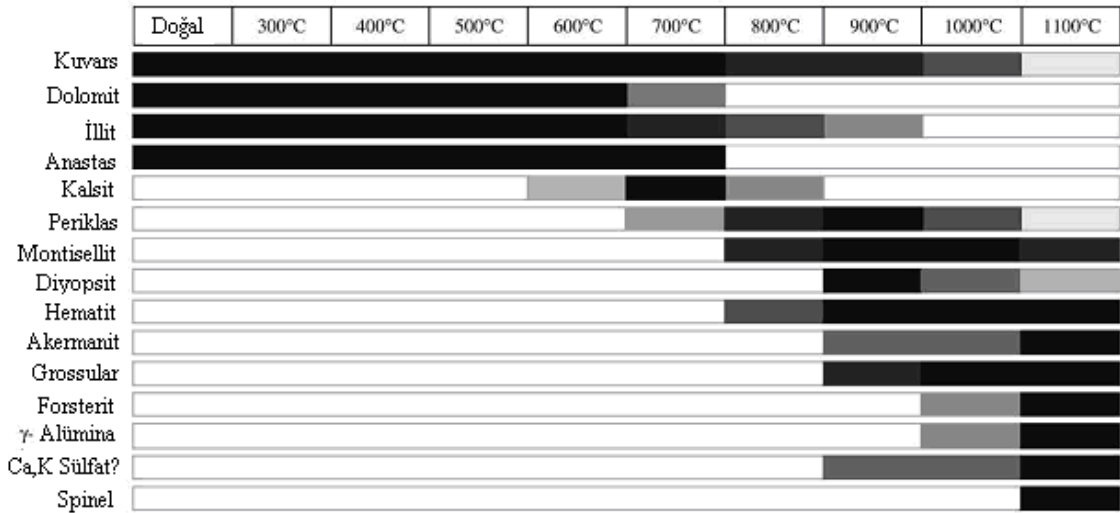


Dolomitik kil 600°C’ye kadar değişime uğramaz ( Şekil 7.3.).



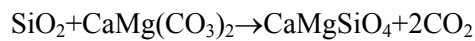
Kalsit 600°C’de kristallenmeye başlar, 700°C ‘de maksimum değere ulaşır ve 800°C’de yok olur.

Periklas, dolomit dekarbonatlaşması diğer bir ürün olup, 700-1000°C arası oluşur ve maksimum 900°C’de kendini gösterir [36].

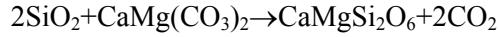


**Şekil 7.3.** 300-1100°C arasındaki sıcaklık değişimleri ile dolomitli killerdeki mineralojik geçişlerin şematik gösterimi [36]

Dolomitik killerde 800°C’de XRD’de kuvars ve fillosilikatlar ve yeni kristalize mineraller; örneğin kalsit, periklas, montisellit ve hematit oluşur. Ca-Mg silikatların şekillenmesi montisellit ve diyopsite benzer, 800-900°C’de başlar ve muhtemel olarak dolomit-kuvars iç yapısında şu reaksiyonlar oluşur.



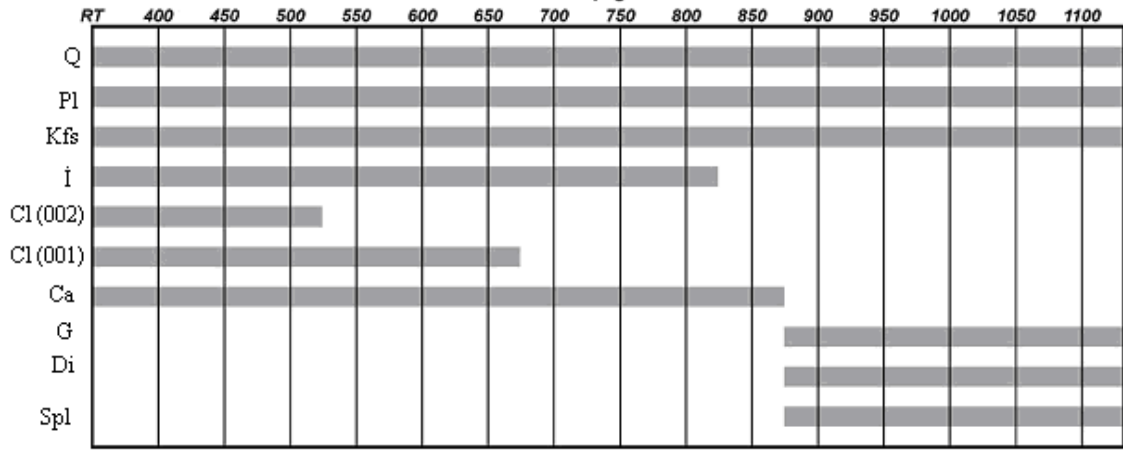




Şekil 7.3.'de forsterit 1000°C'de şekillenmeye başlar ve 1100°C de en belirgin hale gelir. Forsterit, diyopsitin bir uzantısı olarak şekillenir ve 1000°C'de şiddeti azalır, 1100°C'de yok olur.

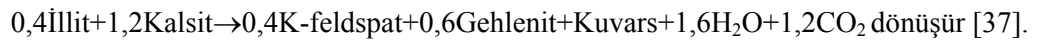
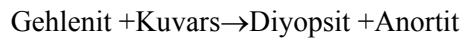


Maritan L., ve diğ. (2006) yaptıkları çalışmada, organik içeren killerin pişirilmesiyle ortaya çıkan mineral değişimleri incelemiştir (Şekil 7.4) [37]. Buna göre;

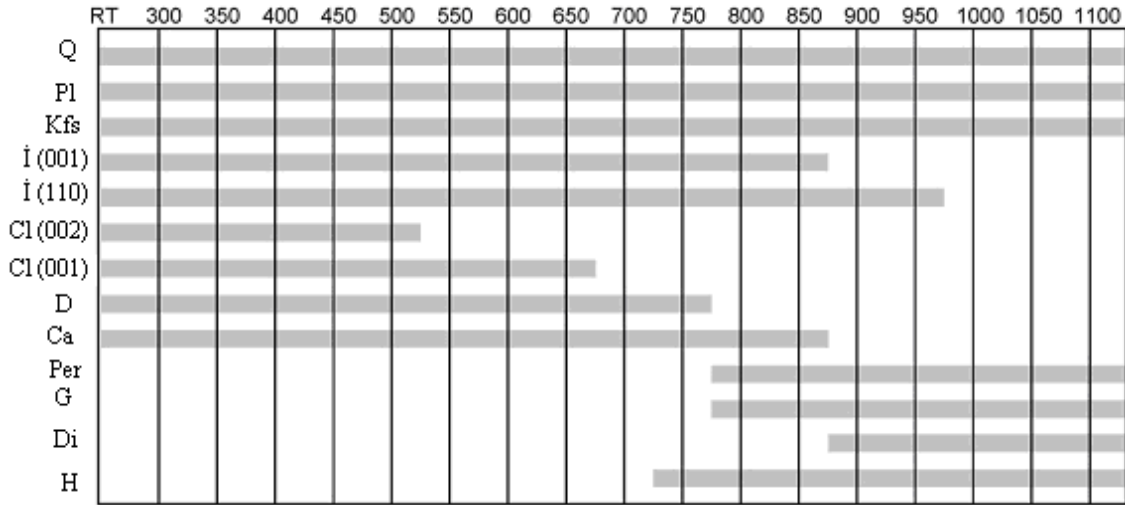


**Şekil 7.4.** Organik içerikli kilin 400-1100°C arasındaki sıcaklık değişimleri ile mineralojik geçişlerin şematik gösterimi ( Q: kuvars; Pl: plajiyoklas; Kfs: potasyum feldspat; Cl: klorit; Ca: kalsit; G: gehlenit; Di: diyopsit; Spl: spinel ) [37]

Klorit 500°C'de dekompoze olmaya başlar 650°C'de yok olur. İllit dekompozisyonu 800°C'de görülür. Sıcaklık artışı gehlenitin kristallenmesine ve kalsitin de dekarbonatlaşması ve 850-950°C spinel ve diyopsitin görülmesine neden olur.



Nodari L., ve diğ. (2007), yaptıkları çalışmada, çömlek ürünlerinde kullanılan karbonatlı kilin pişmesiyle hematit çekirdeklenmesi ve büyümesini incelemiştir (Şekil 7.5) [38]. Buna göre;



**Şekil 7.5.** Sıcaklık artışı ile meydana gelen mineralojik geçişlerin şematik gösterimi( Q: kuvars; Pl: plajiyoklas; Kfs: potasyum feldspat; İ: illit; Cl: klorit; D: dolomit; Ca: kalsit; Per: periklaz; G: gehlenit; Di: diyopsit; H: hematit ) [38]

Silikatlar 700-900°C reaksiyon oluştururken, oluşan hücrelerin hücre sınırlarında SiO<sub>2</sub> fazları oluşur ve 900°C demir üzerinde bu bağlar cam faza dönüşür. K-feldspat ve gehlenit artar.

Demir minerali düşük sıcaklıkta oluşmaktadır. 400°C oksitlenmesi tamamlanır ve iki farklı paramanyetik demir oluşur.

Karbonat 750-800°C parçalanır. Gehlenit ve diyopsit 750-900°C kristallenir. Hematit 750-850°C de başlar 950°C nin üzerine çıkıldıkça hematit kristallenmeleri artmaktadır. SEM analizinde hematit kristallerinin 1050°C ile 1100°C camsılaştığı belirtilmiştir [38].

Kahraman S., (2006) tarafından; illit bakımından zengin killerde 950 °C'dan kil yapısına bağlı demirin serbestleşmesiyle renk tonlarının arttığını ve maksimum renk tonunun 1000 °C'da oluştuğunu, kaolinitçe zengin kilde ise maksimum renk tonu illit bakımından zengin kile oranla daha yüksek sıcaklıkta (1250°C) oluştuğunu belirtilmiştir [39].

Müftüoğlu M., (1983) tarafından; tuğla topraklarında demir bileşiklerinin renk vermesi yanında sertlik ve su emme yüzdesine etkisi incelenmiştir. Demir oksitlerin pişme sonucunda sertliğin daha fazla olmasını sağladığı, su emmeyi düşürdüğü belirtilmiştir [40].

Ferrari S., Gualtieri A.F., (2006) göre; illitik killerde illit miktarı arttıkça cam faz yüzdesi artar ve su emme düşer. Lineer küçülme artar. İllit içerikli killerde illit miktarı artışı;

mullit, kristobalit ve kuvarsın pişmiş ürünlerdeki oranını azaltır. İllitik yapı plastiklik özelliğini artırır [41].

Aras A., (2004), tarafından; kaolinit ve illitçe zengin killer farklı sıcaklıklarda pişirilip XRD'leri çekilerek yapılarındaki değişiklikler incelenmiştir. Bu değişimde kaolinit, illit ve kuvarsın oranlarının etkisi, ısıl davranışlarının etkisi, pişen ürünlerde feldspatların etkisi araştırılmıştır. Araştırmada üç farklı kil kullanılmış olup kaolence zengin, illit ve kuvarca zengin, kaolinit ve illitin doğal karışımı çalışılmıştır. Çalışılan bu killerde sıcaklıkla oluşan kristalin fazlar kristobalit, mullit, kuvars ve hematit olduğu belirtilmiştir [42].

Bohor B.F., (1959) tarafından; beş farklı illitik kilin ısıtılmasıyla oluşan yeni fazların gelişimi incelenmiştir. İllit ısıtıldığında spinel ve forsteritin yaklaşık 1000 °C'de ve mullitin 1100°C'de görüldüğü gözlenmesine rağmen, sadece bu yeni oluşan kristalin materyallerin her biri az miktarda gelişmiştir ve 1250°C'de füzyon yoluyla tamamı kaybolmuştur. Genel olarak yüksek potasyum içeren illitlerin faz gelişimlerinin oldukça zayıf olduğu belirtilmiştir [43].

Sümer G., (1997) tarafından ; Eskişehir kırmızı kilinin fiziksel özellikleri ve seramik bünyelerde kullanımı incelenmiştir. 1000°C kırmızı ve 1200°C'de kahverengi renk vermiştir. Bünye tamamen sinterlenmiş olup su emmesi sıfır bulunmuştur. Özellikle fiziksel özellikler ile döküm özellikleri iyi sonuç vermiş olup standart ürünler elde edilmiştir [44].

Stegmüller L., (1956) göre; montmorillonit grubu minerallerinin, değişken bir kimyasal kompozisyonu vardır. Çoğunlukla kafes yapısında, 800°C civarında hematit olarak serbest kalan ve yeterli konsantrasyonlarında seramik bünyeye kırmızı renk veren demir içerdiğini belirtmiştir [45].

Brownell W.E., (1976)göre; kloritler değişken kimyasal kompozisyona sahiptirler. Onlar değişmez bir şekilde, kristal kafesinde, 550°C'de hematit olarak serbestleşen demir minerali içerirler. Mikalar (özellikle muskovit, serizit) onların yüksek potasyum içeriğinden dolayı ergiticidirler. Sinterlenme aralıkları dardır. Bu yüzden yüksek mika içerikli kilde, 1000°C'den az sıcaklıklarda sıvı faz bileşenleri meydana geldiği için pişirmenin zor olduğu belirtilmiştir [46].

## 8. MALZEME ve YÖNTEM

Deneysel çalışmalarda kullanılan killeri Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Laboratuvarından temin edilmiştir. Temin edilen killeri seğıer analiz sonuçlarına göre zengin kalsit içeren killerden fakir kalsit içeren killere doğru kodlanmıştır.

K-1 → Osmanieli / BİLECİK

K-2 → Senirkent / ISPARTA

K-3 → Zümrüt Kiremit/ ÇORUM

K-4 → Muttalıp Köyü / ESKİŞEHİR

K-5 → Kulubetepe / MANİSA

K-6 → Ömerdere /MANİSA

K-7 → Söğüt / BİLECİK

K-8 → Salihli / MANİSA

K-9 → Tavşanlı / KÜTAHYA

K-10 → Tavşanlı / KÜTAHYA

Yukarıda kodlanmış killerden 5'şer kilogram alınmıştır. Killeri 80°C'de etüvde kurutulduktan sonra merdaneli kırıcıda öğütölüp 1mm altına indirilmiştir. Hazırlanan killeri ham kil olarak adlandırılmıştır.

Ham ve farklı sıcaklıklarda pişirilen killerin sıcaklıkla oluşan mineralojik değişimlerinin belirlenmesi ve bu değişimlerin fiziksel özelliklerine etkilerinin araştırılması için ham toz killere XRF, XRD, DTA, farklı sıcaklıklarda pişirilen killerde XRD analizi yapılmıştır.

Killerin, mineral içeriğı D.P.Ü. Seramik Mühendisliği Laboratuvarındaki Rigaku Miniflex X-ışınları difraktometresinde ( $CuK_{\alpha}$  ışınması) kullanılarak 2°/dk ile saptanmıştır. DTA ve TG analizi (Perkin Elmer Diamond TG/DTA) Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında yapılmıştır. Kimyasal analizleri (Spectro XLAB 2000 marka) ve tane boyutu analizleri (Malvern Instruments Mastersizer 2000 marka) Kütahya Porselen A.Ş. laboratuvarında yapılmıştır. Mukavemet Testi (SRL Gabtec marka ) Uşak Seramik A.Ş. laboratuvarında yapılmıştır.

### 8.1. Deney Numunelerinin Hazırlanması

Plastiklik testine göre 24mm'ye karşılık gelen su miktarlarında hazırlanan hamurlar, streç filme sarılıp paket haline getirilir. Bir gün süreyle bekletilen hamur boyutları 15cmx2,5cmx1,5cm olan dikdörtgenler prizması şeklindeki alçı kalıpta şekillendirilmiştir. Şekillendirme işlemi hamurun kalıp içine çekiçle dövülmesi ile gerçekleştirilmiştir. Dikdörtgenler prizması şeklindeki örneklerin ağırlıkları ölçülmüş ve yüzeylerine kuru küçülmelerinin tespiti için 10 cm'lik ( ön ve arka yüzeylere 2, yan yüzeylerine 1 adet ) işaretler konulmuştur.

Şekillendirilen örnekler kurutulmak üzere etüve ( 80°C ) yerleştirilmiş ve etüvde sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuşlardır.

Pişirme işlemi D.P.Ü. Seramik Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında bulunan Protherm marka fırında yapılmıştır.

Kurutulan numuneler farklı sıcaklıklarda ( 900°C,1000°C ve 1100°C'de ) killerin fiziksel özelliklerinde oluşan değişimi ve bu sıcaklıkların killerin özelliklerini nasıl etkilediğini gözlemlemek için pişirilmiştir. Saatte 250°C'lik sıcaklık artışı ile pişme sıcaklığına çıkmış ve yarım saat bekletildikten sonra fırın doğal soğumaya bırakılmıştır.

### 8.2. Hazırlanan Deney Numunelerine Uygulanan Fiziksel ve Mekaniksel Testler

Bu çalışmada hazırlanan numunelere Pfefferkon plastiklik testi, kuru küçülme, pişme küçülmesi, toplam küçülme, su emme, ham ve pişmiş mukavemet testleri uygulanmıştır.

#### 8.2.1 Pfefferkorn plastiklik testi

Plastiklik ölçümü yapılacak olan kil numunesi toz halinde plastikleşebilmesi için gerekli olan minimum miktarda su ile yoğrularak silindirik metal kalıpta şekillendirilir. Şekillendirilen örnek pfefferkorn aletinde ezilir. Burada bir önemli noktada ilk ezilme yüksekliğinin 24mm'nin altında olmamasıdır. Numune hazırlandıktan sonra deneye geçilir.

Numune hazırlandıktan sonra silindirik metal kalıptan, istatistiksel olarak en az dört tane kil silindir oluşturulur. Ezilme yükseklikleri kumpasla ölçülür. Daha sonra her bir silindirin iç kısımlarından az miktarda alınır ve metal kaba konur. Yaş ağırlığı tartılır ve etüve konur. Bu işlem en az dört defa tekrarlanır. Etüvde numuneler yaklaşık olarak 24 saat bekler. Etüvden alınan numuneler tekrar tartılır (kuru ağırlık). Daha sonra bu numunelerin nem miktarı aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\%Nem = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100$$

$m_1$ = Yaş yapı birimi kütlesi (g)

$m_2$ = Kuru yapı birimi kütlesi (g)

Her numunenin ortalama yüksekliği ve nem miktarı bulunur. Bu değerler grafiğe aktarılırlar. Grafikte bilgisayar ortamında 24mm'lik yüksekliğe karşılık gelen nem miktarı okunur ve kilin plastikliği için ideal olan su miktarı bulunur.

### 8.2.2. Kuru küçülme, pişme küçülmesi ve toplam küçülme deneyleri

Küçülmenin bilinmesi, kuruma ve pişme sırasında malzemenin istenen boyutlarda olabilmesi için kalıp boyutlarının bu küçülmelere göre ayarlanmasına imkan sağlar. Seramik mamullerin kurutulduklarında bünyelerin küçülmesi, şekillendirme suyunun bünyeden uzaklaştırılması ile açıklanabilir. Hammadde tanecikleri arasındaki su sıcaklık ile bünyeden uzaklaşınca taneler birbirine yaklaşarak küçülme olur. Küçülme genellikle yüzde olarak ifade edilse de doğrusal, alansal veya hacimsel olarak ayrı ayrı belirlenebilir. Kuru küçülmenin tespiti için plakalar halindeki numuneler 0.1 mm hassasiyetindeki kumpas aleti ile her numuneden ölçülen değerlerin aritmetik ortalaması 0.1 mm.ye yuvarlatılarak ölçülür. Bir çubukta doğrusal çekme önemli iken, bir karoda alansal çekme daha önemli olmaktadır. Buna göre çekme, pişme çekmesi ve toplam çekme şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\%S_r = \frac{L_i - L_k}{L_i} \times 100$$

$S_r$  = % Kuru küçülme

$L_i$  = numunenin kurumadan önceki uzunlukları ( mm )

$L_k$  = Numunenin kurumadan sonraki uzunlukları ( mm )

Kurutulan ürün pişirmeye gider ve pişirmedeki küçülme de hesaplanıp, toplam küçülme olarak tespit edilir. Toplam küçülme de kuru küçülme gibi ölçülerek, ölçüm değerine göre toplam küçülme hesaplanır.

Toplam küçülmenin hesaplanması:

$$\%S_r = \frac{L_i - L_p}{L_i} \times 100$$

$S_t$  = Toplam küçülme ( % )

$L_i$  = Numunenin kurumadan önceki uzunlukları ( mm )

$L_k$  = Numunenin pişmeden sonraki uzunlukları ( mm )

Ürünlerin sadece pişme sonrasında gösterdikleri küçülme miktarı ise pişme küçülmesi olarak tanımlanır ve aşağıdaki denklem formülasyonu ile hesaplanır:

$$\%S_p = \frac{L_i - L_k}{100 - S_t} \times 100$$

$S_p$  = Pişme küçülmesi ( % )

$S_t$  = Toplam küçülme ( % )

$S_k$  = Kuruma küçülmesi ( % )

### 8.2.3. Mukavemet testi

Alçı kalıplarda şekillendirilen mukavemet çubukları içerdikleri suyu atmaları için sabit ağırlığa gelinceye kadar etüvde 80°C’de kurutulur. Kurutulan numuneler mesnet çubukları üzerine uygun yüzeyi yukarı gelecek şekilde yerleştirilir ve mesnetler arası mesafeler ayarlanır. Yükleme çubuğu, mesnet çubuklarını ortalayacak şekilde yerleştirilir. Uygulanan kuvvet saniyede 1±0.2 N/mm<sup>2</sup> lik bir gerilim artışı sağlayacak şekilde uygulanır. Ortalama değeri hesaplamak için en az beş kabul edilebilir sonuç alınmalıdır. Kırılma mukavemet testi (  $\delta$  ), aşağıdaki formül ile N/mm<sup>2</sup> olarak hesaplanır. Pişirilen numunelere de benzer bu yöntem uygulanarak tespit edilen verilen veriler aşağıdaki formüle yerleştirilerek pişme mukavemeti bulunur.

$$\delta = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times h^2}$$

F = Çubukların kırıldığı anda uygulanan kuvvet ( N )

L = Mesnetler arası mesafe ( mm )

b = Çubuk uzunluğu ( mm )

h = Deney numunesinin kırılan kenarı üzerinde ölçülen en küçük kalınlığı ( mm )

#### 8.2.4. Su emme deneyi

Su emme pişen ürünün açık gözeneklerine alabildiği su miktarı olarak tanımlanır. Su emmeyi etkileyen faktörler, üründeki malzemelerin plastikliği, hammadde karışımındaki plastik olan ve plastik olmayan malzeme miktarı, şekillendirme yöntemi, kurutma sıcaklığı, pişirme sıcaklığı ve pişirme rejimidir. Pişirme sıcaklığı arttıkça ürünün su emme miktarı azalır. Ürünün su emme miktarı söylenirken hangi sıcaklıkta pişirildiği de belirtilmelidir. Bu sıcaklık belirtilmezse tanımlama eksik yapılmış olur. Su emme deneyi uygulamada, 105°C de numuneler sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulur. Kurutulan numuneler desikatörde soğutulur ve tartım yapılır. Daha sonra numuneler birbirine değmeyecek şekilde damıtık su içinde düşey olarak altında ve üstünde 5cm su bulunacak şekilde yerleştirilir. Su kaynayıncaya kadar ısıtılır ve kaynamaya başladıktan sonra 4 saat daha kaynatmaya devam edilir. Isı kaynağı çekilerek numuneler tamamen suyun içine batırılmış durumda soğumaya bırakılır. Bu işlem ardından her bir numune tartılır ve sonuçlar kaydedilir. Formül olarak su emmenin (SE) hesaplanması şöyledir:

$$\%SE = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

$m_1$  = Kuru yapı birimi kütlesi (g)

$m_2$  = Su emmiş yapı birimi kütlesi (g)

#### 8.2.5. Gözeneklilik tayini

Porozite deneyinde, porozitesi ölçülecek malzeme etüvde kurutulur. Kuru tartımı alınır ve su içinde kaynatma işlemine tabi tutulur. 4 saat su içinde kaynadıktan sonra numune su içinde soğumaya bırakılır. Soğutma işleminden sonra numune, bir kabın içindeki suya daldırılır ve tamamen su ile örtülmüş olarak tartılır. Numuneler sudan çıkartılır ve beklemeksizin üzerindeki su damlaları bir bezle silinir ve tartılır. Porozite miktarı aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$P = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100$$

P = Porozite (%)

$m_1$  = Yapı biriminin kuru ağırlığı (g)

$m_2$  = Su emmiş deney yapı biriminin su içindeki ağırlığı (g)

$m_3$  = Su emmiş yapı biriminin ağırlığı (g)



## 9. BULGULAR

### 9.1. K-1 Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi

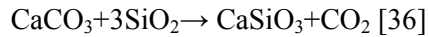
#### 9.1.1. K-1 kilinin mineralojik özellikleri

K-1 kilinin (Osmaneli/Bilecik) ham ve farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerin XRD verileri:

Ham kilde; kalsit, kuvars, illit/mika, kaolinit ve feldspat mineralleri bulunmaktadır (Şekil 9.1).

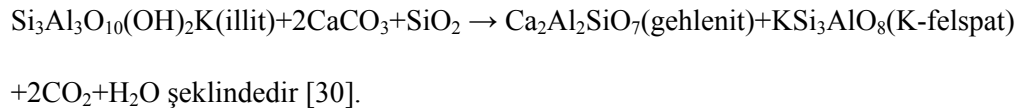
900°C’de pişirilen örneklerde plajiyoklas, vollastonit, gehlenit mineralleri oluşmaya başlamakta, 1100°C’de gehlenit pikinin şiddeti azalmakta plajiyoklas mineralinin pik şiddeti artış göstermektedir.

900°C’de vollastonit mineralinin oluşumu vardır.



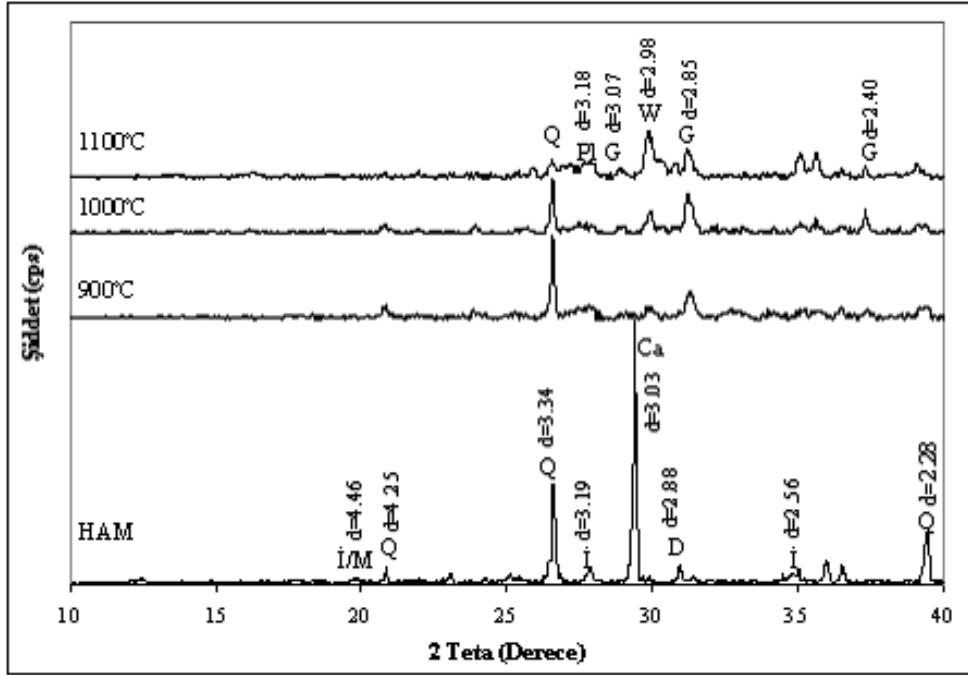
Vollastonit pikinin şiddeti 1000°C ve 1100°C de artmaktadır.

Ham kilde bulunan illit, kuvars ve kalsit mineralleri arasında sıcaklıkla oluşan reaksiyonların görülmesi beklenir:



1100°C’deki gehlenit ve kuvarsın pik şiddetlerinin azalması ile plajiyoklas mineralinin pik şiddetinin artması aşağıdaki reaksiyonla açıklanabilir.





Şekil 9.1. K-1 kilinin ham ve farklı sıcaklıklar da XRD eğrileri (Q: kuvars; Ca: kalsit; K:kaolinit; İ/M: illit/mika; G: gehlenit; W: vollastonit; Pl:Plajiolklas)

### 9.1.2. K-1 kilinin kimyasal analizi

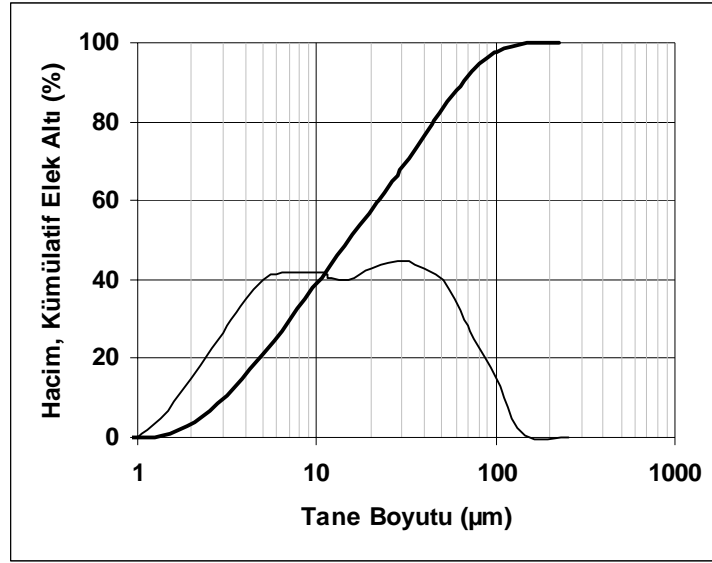
K-1 kilinin kimyasal analizi sonuçları çizelge 9.1. de verilmiştir.

Çizelge 9.1. K-1 Kilinin kimyasal analizi sonucu

Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	a.z
0.36	2.23	18.6	3.3	0.1	12.43	5.9	38.46	0.71	0.07	0.12	18.2

### 9.1.3. K-1 kilinin tane boyu analizi

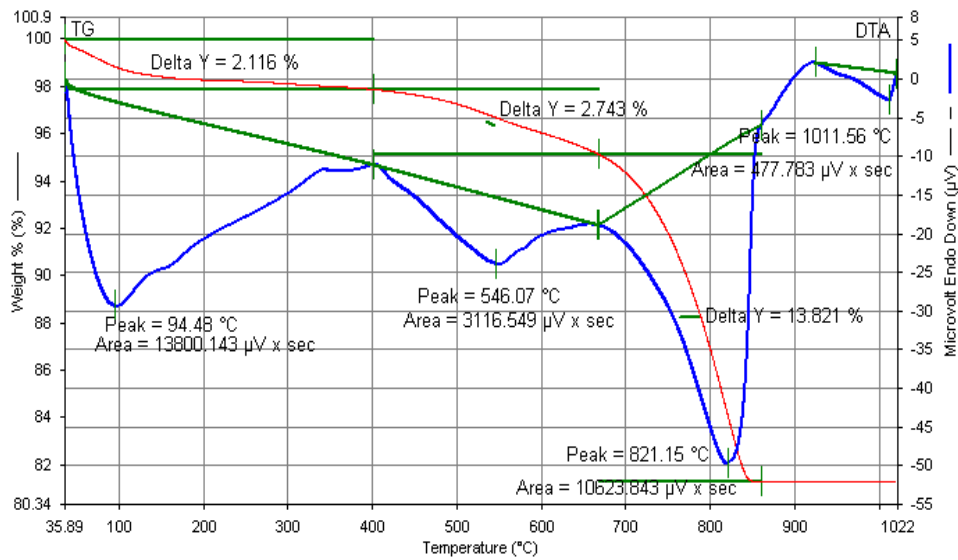
K-1 kilinin tane boyut dağılımı d(0,5)=15,130 µm ve d(0,9)=65,253 µm'dur. K-1 kil numunesinin lazer yöntemi ile yapılan tane boyut analizi grafiksel olarak sonucu Şekil 9.2 verilmiştir.



Şekil 9.2. K-1 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği

#### 9.1.4. K-1 kilinin termo-fiziksel özellikleri

DTA grafiğinde (Şekil 9.3) yaklaşık 100°C ve 175°C'deki endotermik pikler fiziksel suyun ayrıldığını gösterir. 350°C ve 400°C'de iki ekzotermik pik organik maddelerin oksidasyonunu gösterir. 546°C'deki endotermik pik latislerdeki su formundaki hidroksil gruplarının kaybını gösterir. ≈ 920°C'den sonra oluşan ekzotermik pik ise yeni mineral oluşumundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 9.3. K-1 kil numunesinin DTA eğrisi

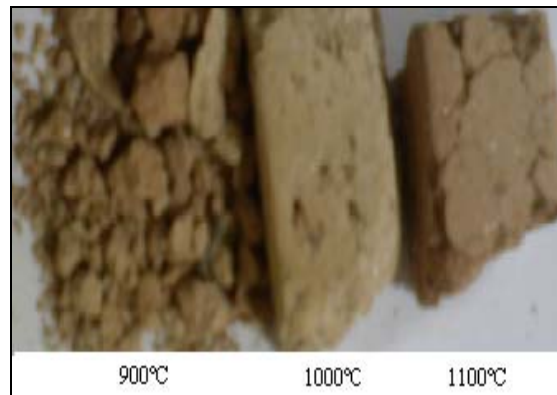
### 9.1.5. K-1 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri

K-1 kil numunesinin fiziko-mekaniksel özellikleri çizelge 9.2’de verilmiştir. K-1 kilinin fiziko-mekaniksel test sonuçlarına göre şekillendirme için ortalama %23,11 oranında su kullanılmıştır. Fazla oranda ve serbest halde bulunan  $\text{CaCO}_3$  700-800°C’da CaO, nemli ortamda ise  $\text{Ca(OH)}_2$  şekline dönüşerek hacmini genişletmekte ve çatlamalara neden olmakta 900°C’nun üzerinde numunenin rengini açık renge çevirmektedir [39].

K-1 kilinin ham rengi gridir ve sıcaklık artışı ile kahverengine dönmektedir. Pişmiş numunelerde kireç patlamaları gözlenmiştir. Karbonat ve demir içeren killer soluk bir renge sahip olurlar. Çünkü vollastonit, gehlenit, anortit, diyopsit minerallerin oluşumu ile demir trivalent iyon olarak bu minerallerin kafeslerinde izomorfik olarak adsorplanır. Bunun sonucunda mevcut hematit miktarı azalır ve renk gölgeli sarı olur [9].

**Çizelge 9.2.** K-1 kilinin ham ve pişmiş örneklerinin fiziko-mekaniksel özellikleri

Özellik	Ham	Pişirim Sıcaklığı(°C)		
		900	1000	1100
Küçülme (%)	3,96	0	0,71	1,62
Ağırlık Kaybı (%)	16,32	14,74	18,73	19,83
Mukavemet (%)	19,20	-	-	-
Su Emme (%)	-	-	-	-
Porozite (%)	-	-	-	-
Plastiklik (%)	23,11	-	-	-



**Şekil 9.4.** K-1 kilinin farklı sıcaklıklardaki pişmiş örneklerin görüntüsü

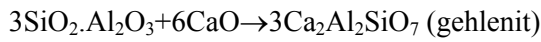
## 9.2. K-2 Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi

### 9.2.1. K-2 kilinin mineralojik özellikleri

K-2 kilinin (Senirkent/Isparta) ham ve farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerin XRD verileri:

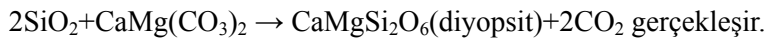
Ham kilde; kuvars, kalsit, illit, dolomit ve feldspat bulunmaktadır (Şekil 9.5).

800°C'den sonra CaO, silika ve alümina ile reaksiyona girerek gehlenit oluşturur [36].

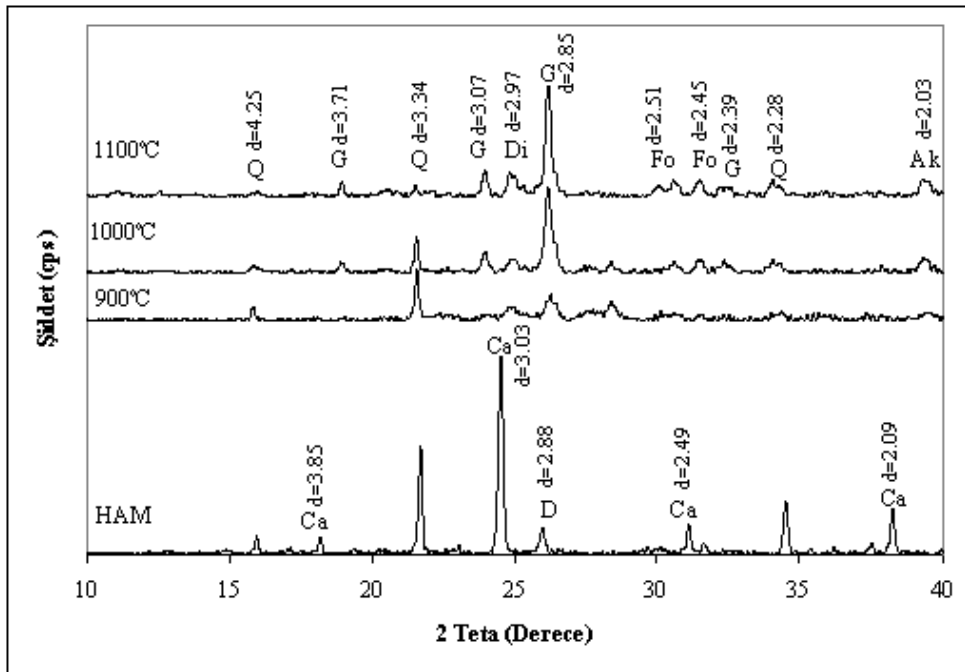


Sıcaklık artışı ile gehlenit mineral gelişimi artmaktadır.

Dolomit ve kuvars reaksiyonları [36]:



Forsterit mineralinin oluşumu 1000°C'de başlamaktadır. 1100°C'de forsterit mineralinin pik şiddeti 1000°C'de artış göstermektedir.



Şekil 9.5. K-2 kilinin ham ve farklı sıcaklıklar da XRD eğrileri (Q: kuvars; Ca: kalsit; F: feldspat; D: dolomit; İ/M: illit/mika; G: gehlenit; Di: diyopsit; Fo:forsterit)

### 9.2.2. K-2 kilinin kimyasal analizi

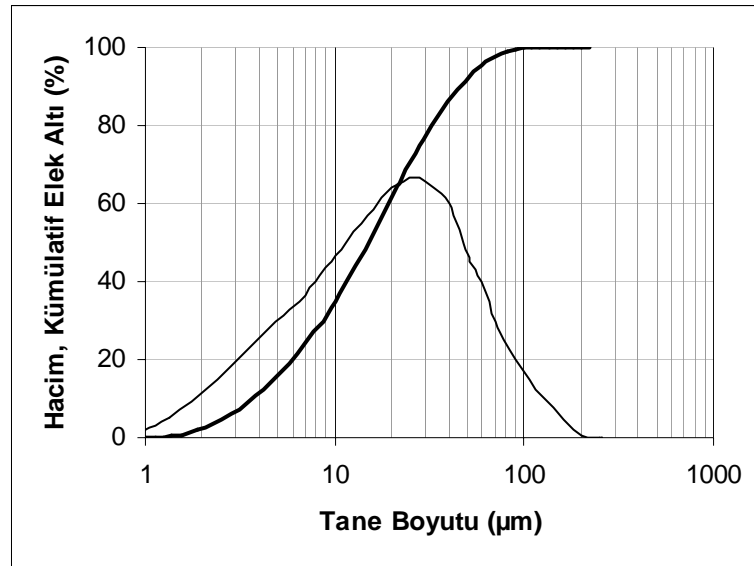
K-2 kilinin kimyasal analizi sonuçları çizelge 9.3'de verilmiştir.

**Çizelge 9.3.** K-2 Kilinin kimyasal analizi sonucu

Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	a.z
0.35	1.29	26.6	5.57	0.13	6.28	3.97	31.98	0.5	0.12	0.09	23.6

### 9.2.3. K-2 kilinin tane boyu analizi

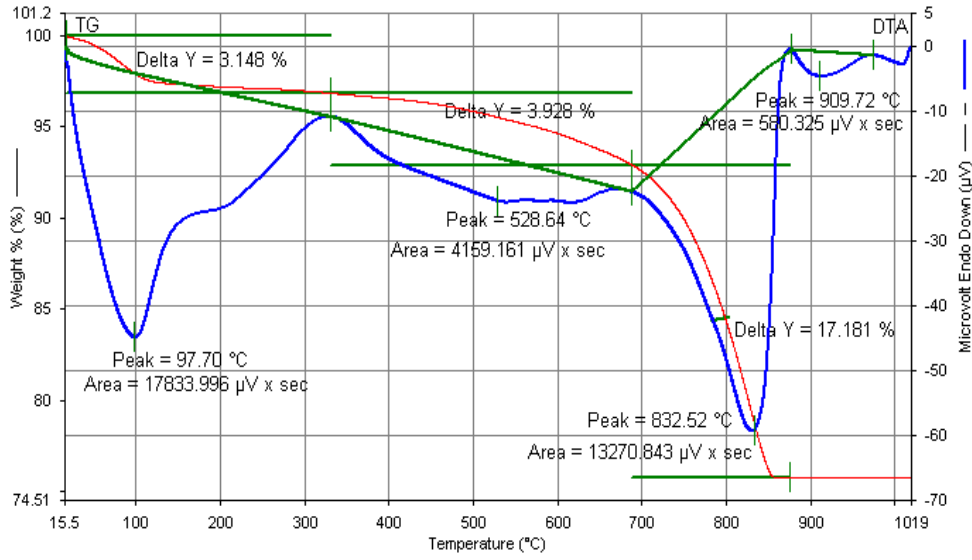
K-2 kilinin tane boyut dağılımı  $d(0,5)=15,072 \mu\text{m}$  ve  $d(0,9)=45,638 \mu\text{m}$ 'dur (Şekil 9.6).



**Şekil 9.6.** K-2 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği

### 9.2.4. K-2 kilinin termo-fiziksel özellikleri

DTA grafiğinde ( Şekil 9.7) ilk endotermik pikler yaklaşık 100°C ve 175°C'de ara tabaka tarafından adsorbe edilen suyun ayrıldığını gösterirken, 350°C'deki ekzotermik pik yanıcı maddelerin oksidasyonunu gösterir. 528°C'deki endotermik pik krisal suyun ayrıldığını, 832°C'deki endotermik pik ise kalsit mineralinin bozunmasını gösterir.  $\approx 870^\circ\text{C}$  ve  $950^\circ\text{C}$  oluşan ekzotermik pikler ise yeni mineral oluşumlarını gösterir.



Şekil 9.7. K-2 kil numunesinin DTA eğrisi

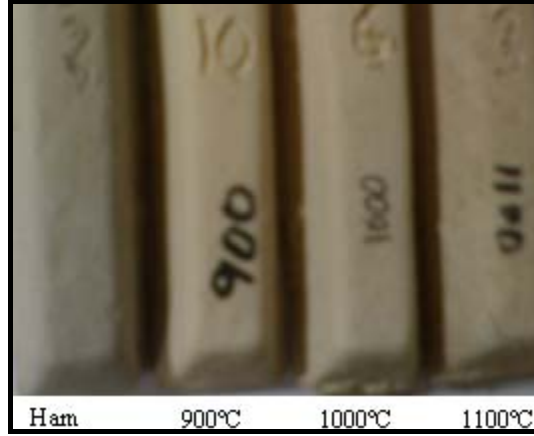
### 9.2.5. K-2 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri

K-2 kil numunesinin fiziko-mekaniksel özellikleri çizelge 9.4.'de verilmiştir. K-2 kilinin fiziko-mekaniksel test sonuçlarına göre şekillendirme için ortalama %36,01 oranında su kullanılmıştır.

K-2 kilinin ham rengi gridir ve sıcaklık artışı ile krem rengine dönmektedir. Pişmiş numunelerde kireç patlamaları gözlenmiştir. Kireç ve demir içeren killer soluk bir renge sahip olurlar. Çünkü vollastonit, gehlenit, anortit, diyopsit minerallerin oluşumu ile demir trivalent iyon olarak bu minerallerin kafeslerinde izomorfik olarak adsorplanır. Bunun sonucunda mevcut hematit miktarı azalır ve renk gölgeli sarı olur [9].

Çizelge 9.4. K-2 kilinin ham ve pişmiş örneklerinin fiziko-mekaniksel özellikleri

Özellik	Ham	Pişirim Sıcaklığı(°C)		
		900	1000	1100
Küçülme (%)	9,3	1,2	1,4	5,32
Ağırlık Kaybı (%)	29,38	22,05	28,26	28,44
Mukavemet (%)	19,41	23,98	26,09	79,31
Su Emme (%)	-	39,02	38,20	35,55
Porozite (%)	-	53,33	51,42	48,48
Plastiklik (%)	36,01	-	-	-



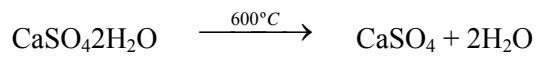
Şekil 9.8. K-2 kilinin ham ve farklı sıcaklıklardaki pişmiş örneklerin görüntüsü

### 9.3. K-3 Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi

#### 9.3.1. K-3 kilinin mineralojik özellikleri

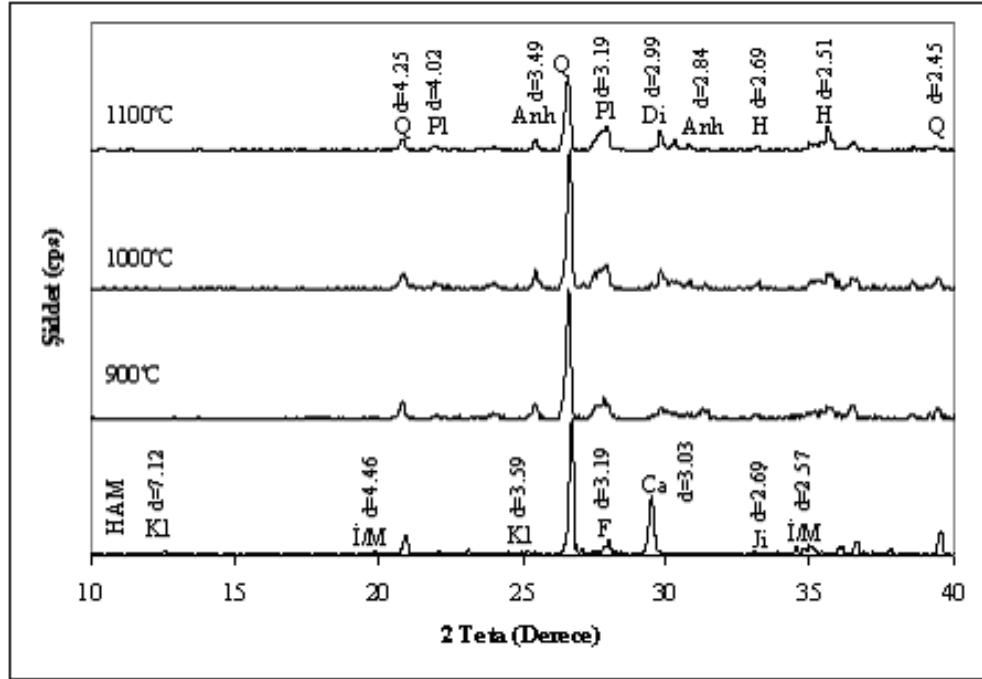
K-3 kilinin (Zümrüt Kiremit/Çorum) ham ve farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerin XRD verileri:

Ham kilde; kuvars, kalsit, illit, feldspat, jips ve klorit bulunmaktadır (Şekil 9.9.). Jipsin 600°C de ısıtılmasıyla anhidrit oluşur [11].



1200°C'de,  $\text{CaSO}_4$  ayrışmaya ve bünyedeki  $\text{SO}_2$  gazı olarak serbest bırakmaya başlar, anhidrit içindeki kalsiyum oksit oranı artar [32].





**Şekil 9.9.** K-3 kilinin ham ve farklı sıcaklıklar da XRD eğrileri (Q: kuvars; Ca: kalsit; F: feldspat; Ji: jips ; İ/M: illit/mika; Kl: klorit; Di: diyopsit; Anh: anhidrit; Pl:plajiyoklas; H: hematit)

### 9.3.2. K-3 kilinin kimyasal analizi

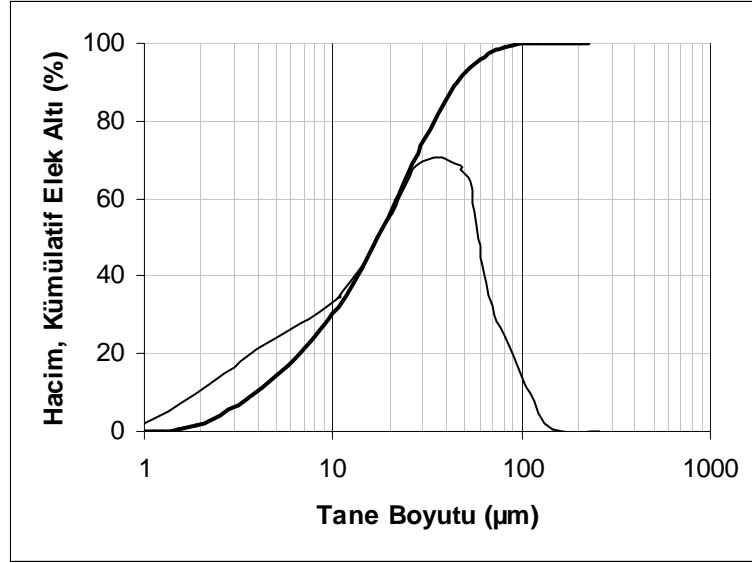
K-3 kilinin kimyasal analizi sonuçları çizelge 9.5’de verilmiştir.

**Çizelge 9.5.** K-3 Kilinin kimyasal analizi sonucu

Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	a.z
0.81	2.22	9.58	3.9	0.12	12.9	6.79	45.8	0.84	2.04	0.06	11.1

### 9.3.3. K-3 kilinin tane boyu analizi

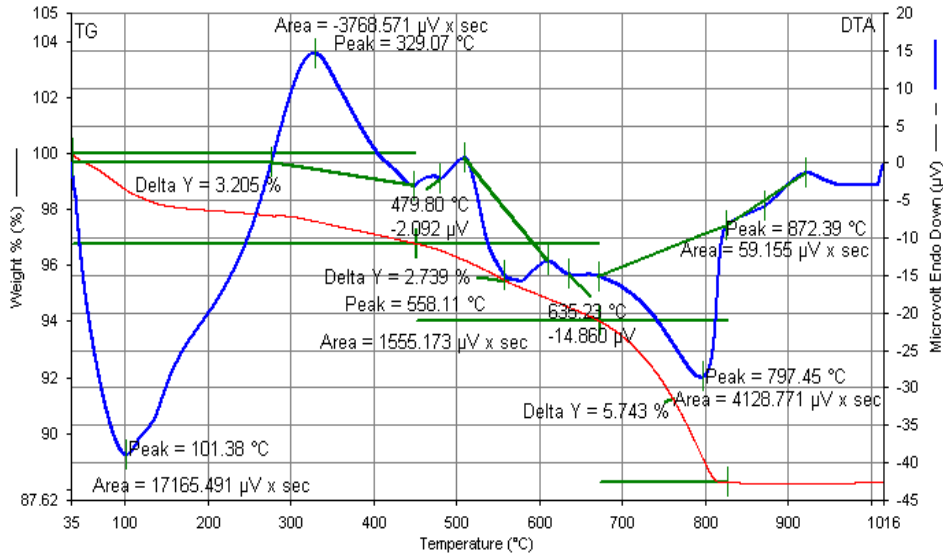
K-3 kilinin tane boyut dağılımı d(0,5)=17,305 µm ve d(0,9)= 45,666 µm’dur (Şekil 9.10).



Şekil 9.10. K-3 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği

#### 9.3.4. K-3 kilinin termo-fiziksel özellikleri

DTA grafiğinde ( Şekil 9.11) ilk endotermik pikler yaklaşık 100°C ve 200°C'de görülmektedir. Bu pikler, yapıdan fiziksel suyun ayrıldığını gösterir. 300-500°C'de kil örneği içerisinde bulunan organik maddelerin uzaklaşmasından kaynaklanan ekzotermik bir pik vermektedir. 480°C'de başlayan küçük ekzotermik pik anhidrit dönüşümünden kaynaklanmaktadır [32]. 800°C'deki endotermik pik kalsiyum karbonatın bozunduğunu gösterir. 920°C dolaylarındaki ekzotermik pik yeni mineral oluşumlarını gösterir.



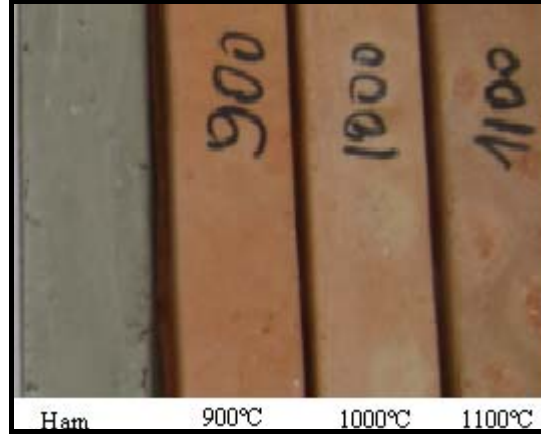
Şekil 9.11. K-3 kil numunesinin DTA eğrisi

### 9.3.5. K-3 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri

K-3 kil numunesinin fiziko-mekaniksel özellikleri çizelge 9.6’da verilmiştir. K-3 kilinin fiziko-mekaniksel test sonuçlarına göre şekillendirme için ortalama %28,24 oranında su kullanılmıştır. K-3 kilinin ham rengi gridir ve sıcaklık artışı ile turuncu rengine dönüşmüştür (Şekil 9.12).

Çizelge 9.6. K-3 kilinin ham ve pişmiş örneklerinin fiziko-mekaniksel özellikleri

Özellik	Ham	Pişirim Sıcaklığı(°C)		
		900	1000	1100
Küçülme (%)	5,77	0,48	0,58	1
Ağırlık Kaybı (%)	15,36	12,8	13,06	14,25
Mukavemet (%)	45,01	136,74	140,30	173,91
Su Emme (%)	-	17	16,47	14,83
Porozite (%)	-	29	28,57	26,13
Plastiklik (%)	28,24	-	-	-



Şekil 9.12. K-3 kilinin ham ve farklı sıcaklıklardaki pişmiş örneklerin görüntüsü

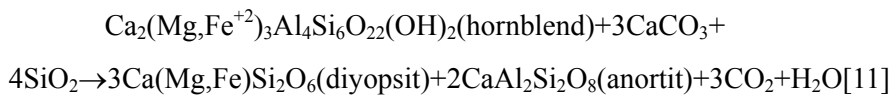
#### 9.4. K-4 Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi

##### 9.4.1. K-4 kilinin mineralojik özellikleri

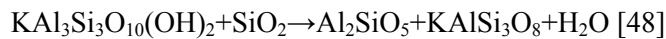
K-4 kilinin (Muttalıp Köyü/Eskişehir) ham ve farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerinin XRD verileri:

Ham kilde; illit-muskovit, kuvars, klinoklor, kalsit, kaolinit, magnezyumhornblend ve feldspat bulunmaktadır (Şekil 9.13).

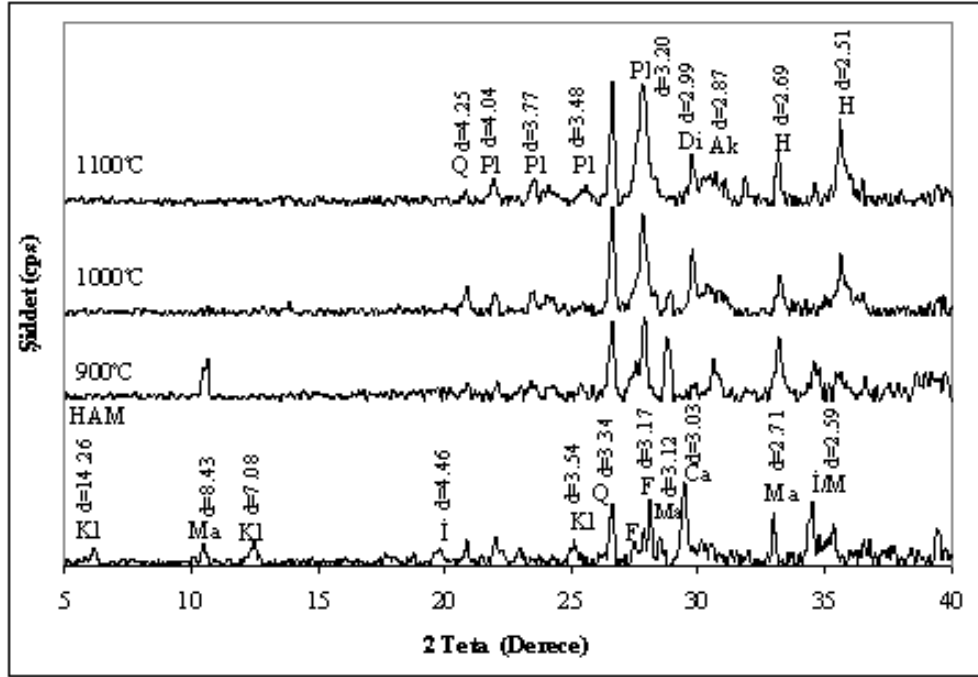
Klinoklor → Forsterit +Enstatit+Spinel+Su buharı



Muskovit+Kuvars → Alüminasilikat+Sanidin+Su buharı



900°C'de hematit oluşumu vardır. 1000°C'de diyopsit oluşumu görülmektedir ve 1100°C'de şiddeti azalmaktadır. 1100°C'de plajiyoklas fazının şiddeti daha da artmakta ve ana faz olarak görülmektedir. Magnezyumhornblend fazının şiddeti 900°C'de artmış, 1000°C'de azalmıştır.



**Şekil 9.13.** K-4 kilinin ham ve farklı sıcaklıklar da XRD eğrileri (Q: kuvars; Ca: kalsit; F: feldspat; İ/M: illit/mika; Kl: klorit; K: kaolinit; Ma: hornblend; Pl:plajiyoklas; H: hematit; Di: diyopsit; Ag: ojit; Ak: akermanit)

#### 9.4.2. K-4 kilinin kimyasal analizi

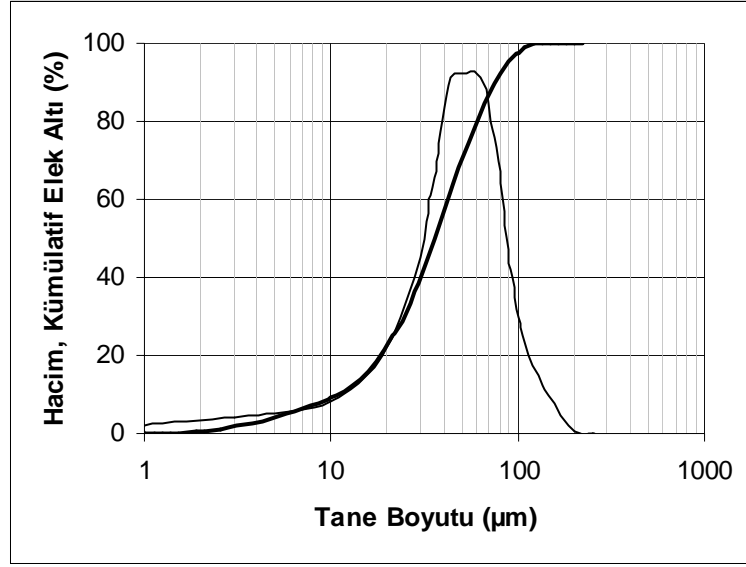
K-4 kilinin kimyasal analizi sonuçları çizelge 9.7’de verilmiştir.

**Çizelge 9.7.** K-4 Kilinin kimyasal analizi sonucu

Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	a.z
0.42	1.59	10.6	6.02	0.24	12.46	11.26	40.99	1.66	0.45	0.16	9.48

#### 9.4.3. K-4 kilinin tane boyu analizi

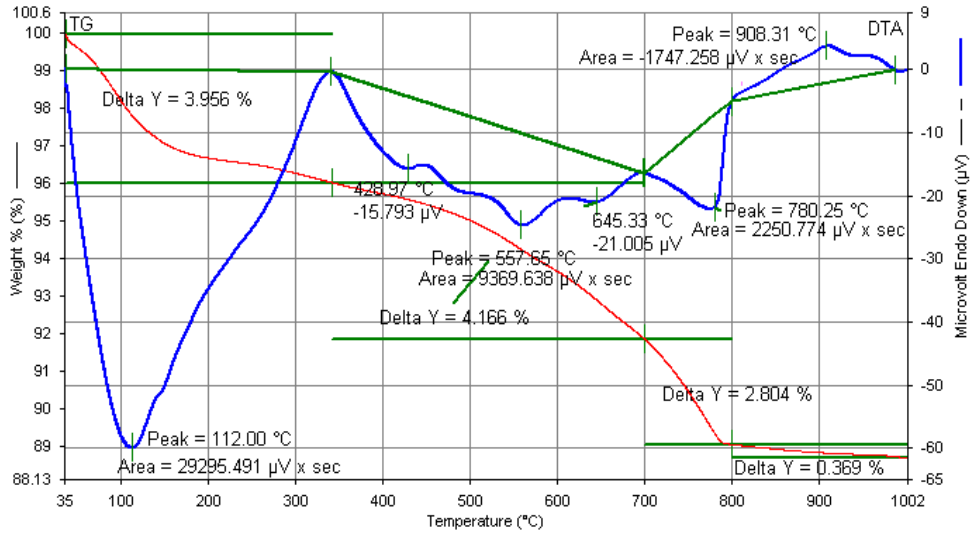
K-4 kilinin tane boyut dağılımı  $d(0,5)= 25,914 \mu\text{m}$  ve  $d(0,9)= 75,492 \mu\text{m}$ ’dur (Şekil 9.14).



Şekil 9.14. K-4 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği

#### 9.4.4. K-4 kilinin termo-fiziksel özellikleri

DTA grafiğinde ilk endotermik pik  $100^{\circ}\text{C}$ 'de görülmektedir. Bu pik kilden fiziksel suyun ayrıldığını gösterir.  $250^{\circ}\text{C}$ - $450^{\circ}\text{C}$  arasında organik maddelerin oksidasyonu nedeniyle ekzotermik pik oluşur. Kaolinitin  $429^{\circ}\text{C}$ 'de, kristal suyu ayrışır. İllit ve kloritin dehidroksilasyonu  $400^{\circ}\text{C}$  de başlar. İllitten hidroksilin ayrılması yaklaşık  $400^{\circ}\text{C}$  de başlar ve  $900^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar devam edebilir. Kloritin dehidratasyonu yaklaşık  $650^{\circ}\text{C}$ 'de görülmektedir.  $780^{\circ}\text{C}$ 'deki endotermik pik kalsitin bozunduğunu gösterir.  $900^{\circ}\text{C}$ 'de oluşan ekzotermik pik yeni mineral oluşumunu göstermektedir.



Şekil 9.15. K-4 kil numunesinin DTA eğrisi

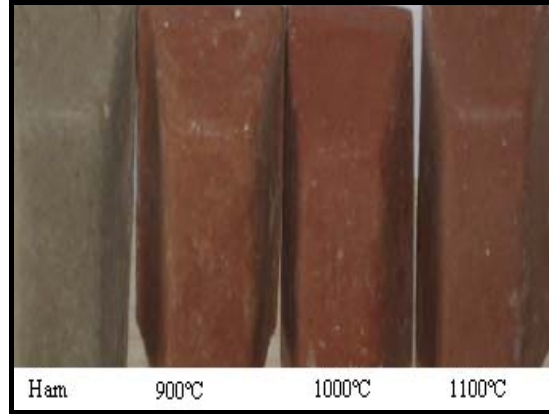
#### 9.4.5. K-4 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri

K-4 kilinin fiziko-mekaniksel test sonuçlarına göre şekillendirme için ortalama %20 oranında su kullanılmıştır (Çizelge 9.8). Sıcaklığın etkisi ile 900-1000-1100°C’de gözeneklilik azalmış ve buna bağlı olarak su emme oranı da düşük çıkmıştır.

K-4 kilinin ham rengi açık kahverengidir, pişme rengi kırmızıdır (Şekil 9.16).

Çizelge 9.8. K-4 kilinin ham ve pişmiş örneklerinin fiziko-mekaniksel özellikleri

Özellik	Ham	Pişirim Sıcaklığı(°C)		
		900	1000	1100
Küçülme (%)	4,72	0,27	0,55	0,6
Ağırlık Kaybı (%)	8,65	9,76	10	10,12
Mukavemet (%)	54,84	99	134,96	155,97
Su Emme (%)	-	24,37	9,39	7,53
Porozite (%)	-	36,61	14,92	12,90
Plastiklik (%)	20	-	-	-



**Şekil 9.16.** K-4 kilinin ham ve farklı sıcaklıklardaki pişmiş örneklerin görüntüsü

## 9.5. K - 5 Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi

### 9.5.1. K-5 kilinin mineralojik özellikleri

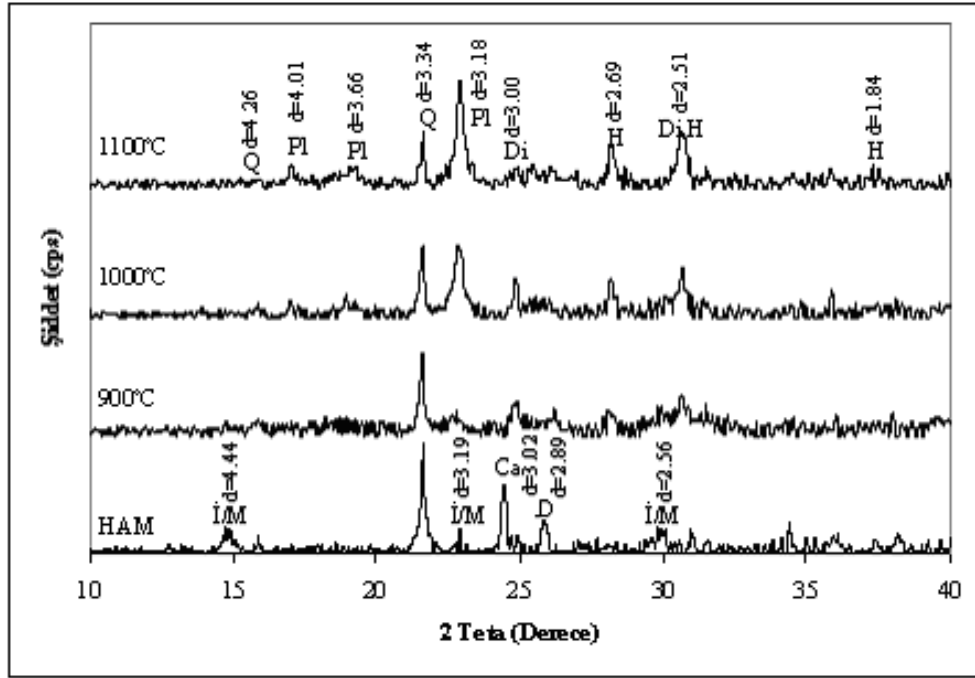
K-5 kilinin (Kulubetepe/Manisa) ham ve farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerin XRD verileri

Ham kilde; İllit, kuvars, dolomit ve kalsit bulunmaktadır (Şekil 9.17). K-5 kili illitik bir kildir.

900°C de dolomitin bozulmasıyla diyopsit ve ojit oluşmaya başlar [36].







Şekil 9.17. K-5 kilinin ham ve farklı sıcaklıklar da XRD eğrileri (Q: kuvars; Ca: kalsit; D: dolomit; İ/M: illit/mika; Pl: plajiyoklas; Di: diyopsit; Ag: ojit; H: hematit)

### 9.5.2. K-5 kilinin kimyasal analizi

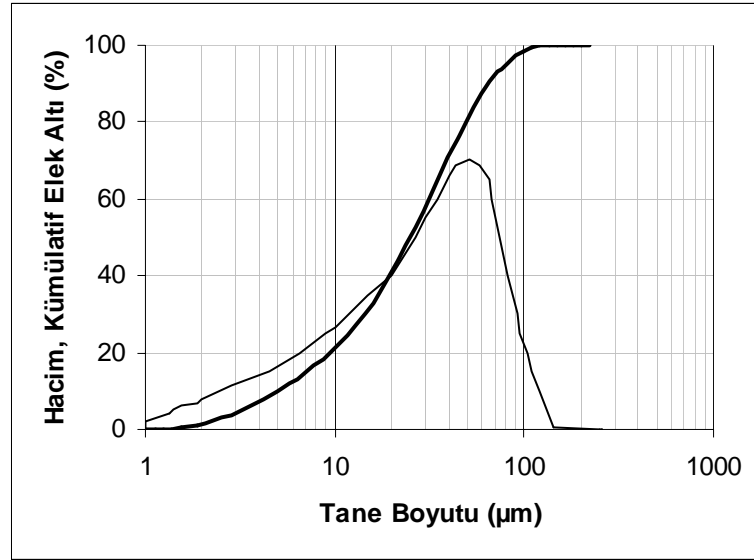
K-5 kilinin kimyasal analizi sonuçları çizelge 9.9’de verilmiştir.

Çizelge 9.9. K-5 Kilinin kimyasal analizi sonucu

Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	a.z
0.06	2.75	7.84	4.7	0.18	14.66	8.14	46.38	0.6	0.13	0.1	13

### 9.5.3. K-5 kilinin tane boyu analizi

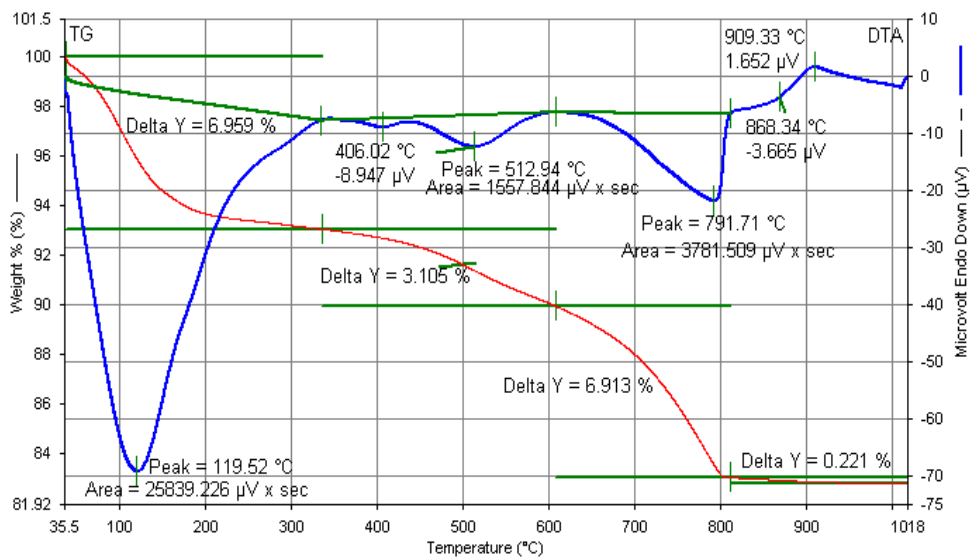
K-5 kilinin tane boyut dağılımı  $d(0,5)= 25,043 \mu\text{m}$  ve  $d(0,9)= 65,119 \mu\text{m}$ ’dur (Şekil 9.18).



Şekil 9.18. K-5 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği

#### 9.5.4. K-5 kilinin termo-fiziksel özellikleri

DTA grafiğinde 119°C'deki endotermik pik fiziksel su kaybı olduğunu göstermektedir. Bu pik kilden fiziksel suyun ayrıldığına gösterir. İllitten hidroksilin ayrılması yaklaşık 400°C de başlar ve 900°C ye kadar devam edebilir. 791°C'deki endotermik pik kalsitin bozunduğunu gösterir. 900°C dolaylarındaki ekzotermik pik yeni mineral oluşumlarını gösterir.



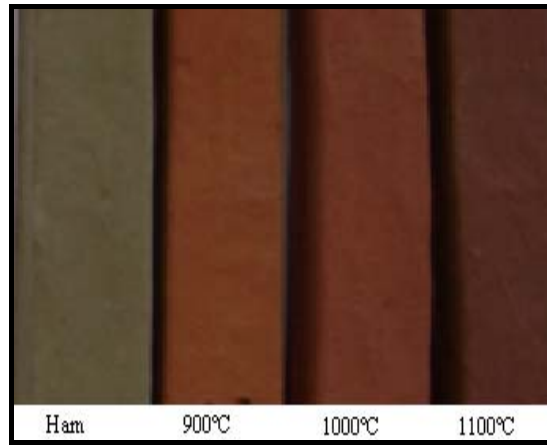
Şekil 9.19. K-5 kil numunesinin DTA eğrisi

### 9.5.5. K-5 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri

K-5 kilinin fiziko-mekaniksel test sonuçlarına göre şekillendirme için ortalama %45,77 oranında su kullanılmıştır(Şekil 9.20). 1100°C’de su emmenin düşük çıkmasının nedeni feldspatların camsı faz oluşturmasından kaynaklanabilir.

**Çizelge 9.10.** K-5 kilinin ham ve pişmiş örneklerinin fiziko-mekaniksel özellikleri

Özellik	Ham	Pişirim Sıcaklığı(°C)		
		900	1000	1100
Küçülme (%)	12	2,32	2,41	4,9
Ağırlık Kaybı (%)	30,59	13,50	13,95	14,05
Mukavemet (%)	12	57,48	58,40	59,58
Su Emme (%)	-	26,02	18,08	4,82
Porozite (%)	-	14,82	9,82	2,43
Plastiklik (%)	45,77	-	-	-



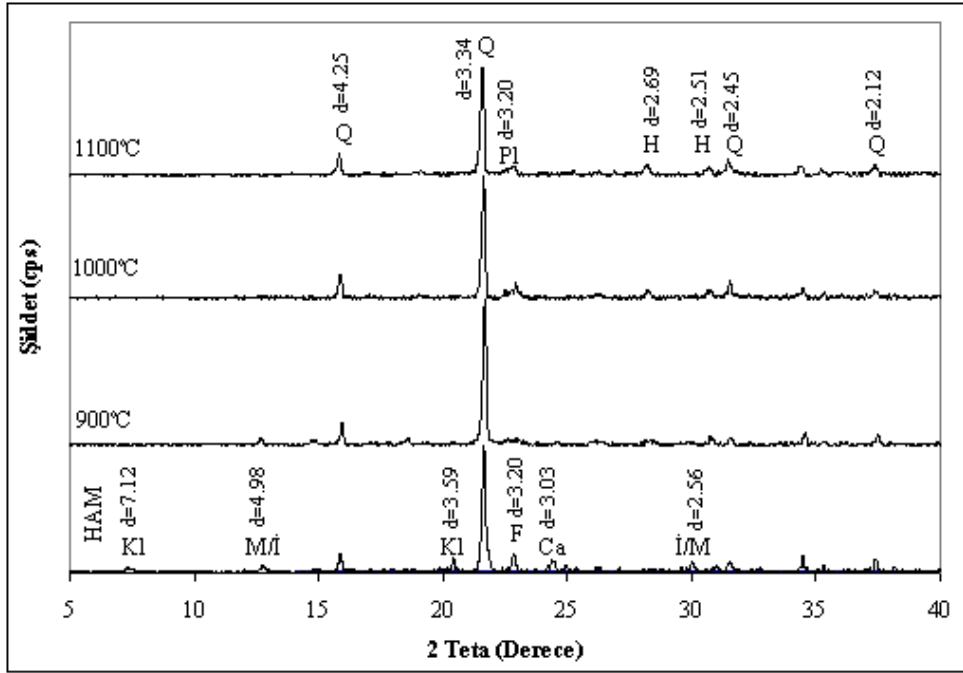
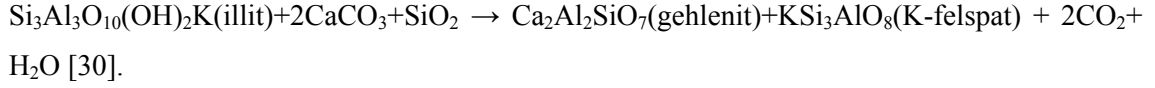
**Şekil 9.20.** K-5 kilinin ham ve farklı sıcaklıklardaki pişmiş örneklerin görüntüsü

## 9.6. K - 6 Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi

### 9.6.1. K-6 kilinin mineralojik özellikleri

K-6 kilinin (Ömerdere/Manisa) ham ve farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerin XRD verileri:

Ham kilde; kuvars, illit/mika, kalsit, klinoklor ve feldspat bulunmaktadır (Şekil 9.21).



Şekil 9.21. K-6 kilinin ham ve farklı sıcaklıklar da XRD eğrileri (Q: kuvars; Ca: kalsit; F: feldspat; İ/M: illit/mika; Kl: klinoklor; Pl: plajiyoklas; H: hematit;)

### 9.6.2. K-6 kilinin kimyasal analizi

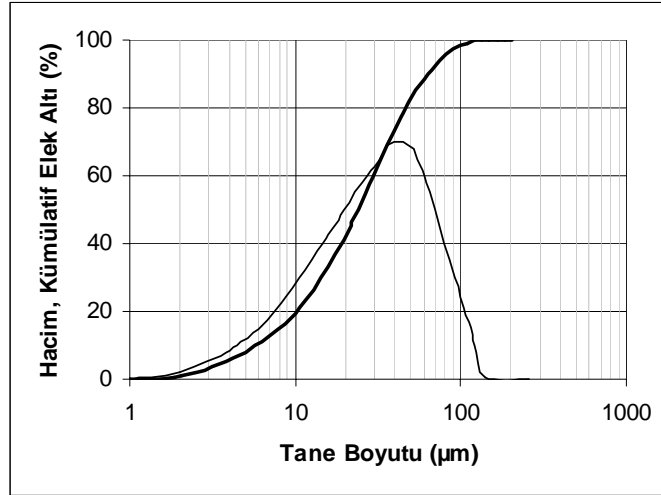
K-6 kilinin kimyasal analizi sonuçları çizelge 9.11. de verilmiştir.

Çizelge 9.11. K-6 Kilinin kimyasal analizi sonucu

Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	a.z
0.61	3.05	3.85	2.34	0.15	19.03	7.25	51.54	0.8	0.07	0.07	7.31

### 9.6.3. K-6 kilinin tane boyu analizi

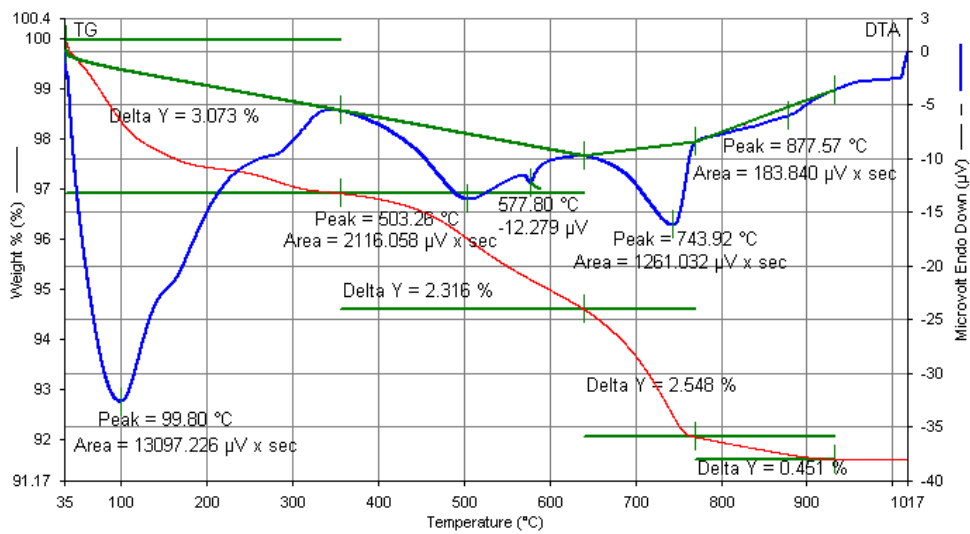
K-6 kilinin tane boyut dağılımı; d(0,5)=23,900 µm ve d(0,9)= 63,132 µm'dur (Şekil 9.22)



Şekil 9.22. K-6 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği

#### 9.6.4. K-6 kilinin termo-fiziksel özellikleri

DTA grafiğinde ilk endotermik pik 100°C ve 175°C'de görülmektedir. Bu pikler kilden fiziksel suyun ayrıldığını gösterir. 350°C'de organik maddelerin oksidasyonu nedeniyle ekzotermik pik oluşur. 500°C'de endotermik pik kristal suyun uzaklaşmasındandır. 577°C'de endotermik pik kuvars dönüşümünden kaynaklanmaktadır. 743°C'deki endotermik pik kalsitin bozunduğunu gösterir. 900°C dolaylarındaki ekzotermik pik yeni mineral oluşumlarını gösterir.



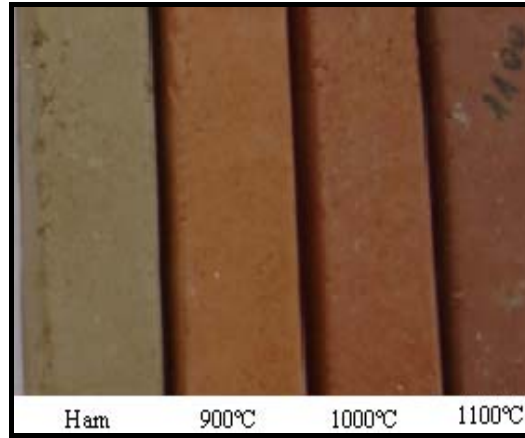
Şekil 9.23. K-6 kil numunesinin DTA eğrisi

### 9.6.5. K- kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri

K-6 kilinde şekillendirme için ortalama %23,78 oranında su kullanılmıştır. K-6 kilinin ham rengi açık kahverengidir ve sıcaklık artışı ile kırmızı renge dönüşür.

**Çizelge 9.12.** K-6 kilinin ham ve pişmiş örneklerinin fiziko-mekaniksel özellikleri

Özellik	Ham	Pişirim Sıcaklığı(°C)		
		900	1000	1100
Küçülme (%)	3	0,6	1,05	3,4
Ağırlık Kaybı (%)	15	9,58	9,62	9,65
Mukavemet (%)	20,65	81,61	90,26	107,66
Su Emme (%)	-	17,01	16,11	12,5
Porozite (%)	-	29,72	27,10	22,6
Plastiklik (%)	23,78	-	-	-



**Şekil 9.24.** K-6 kilinin ham ve farklı sıcaklıklardaki pişmiş örneklerin görüntüsü

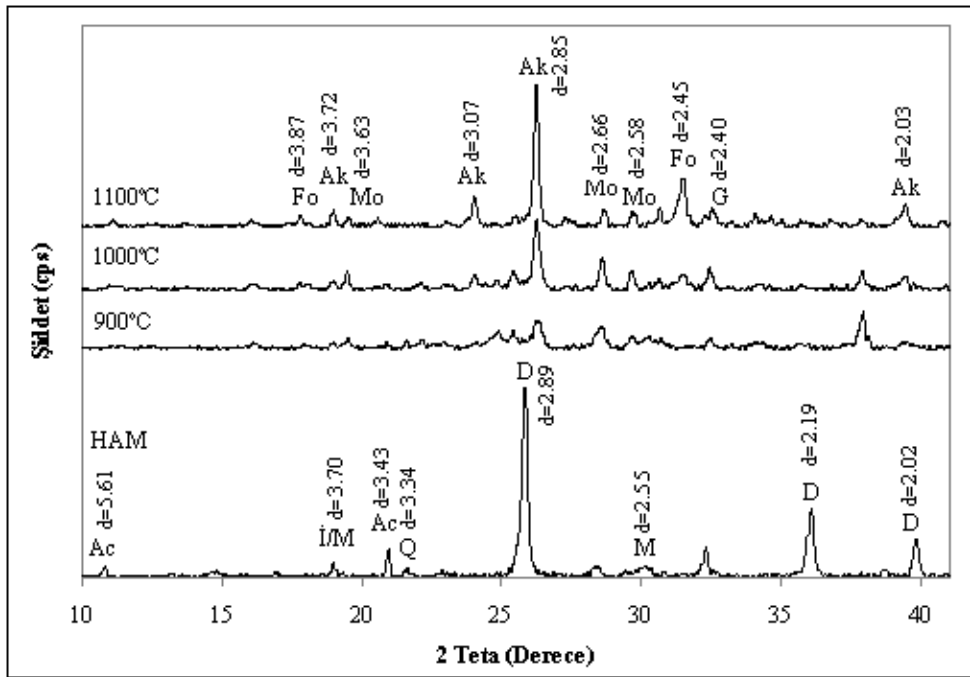
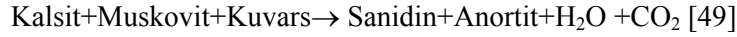
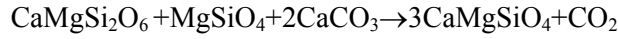
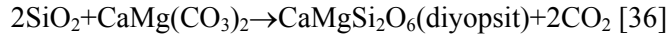
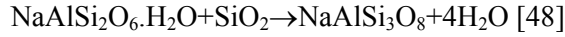
## 9.7. K - 7 Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi

### 9.7.1. K-7 kilinin mineralojik özellikleri

K-7 kilinin (Söğüt/Bilecik) ham ve farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerin XRD verileri:

Ham kilde; kuvars dolomit, illit, analsim ve kalsit bulunmaktadır (Şekil 9.25).

Analsim+ Kuvars→Albit+Su buharı



**Şekil 9.25.** K-7 kilinin ham ve farklı sıcaklıklar da XRD eğrileri (Q: kuvars; Ca: kalsit; Ac: analsim; F:feldspat; D: dolomit; İ/M: illit/mika; Ak: akermanit; Di: diyopsit; Mo: montisellit; Fo:forsterit; Pl: plajiyoklas; Sn: sanidin; Ag: ojit)

### 9.7.2. K-7 kilinin kimyasal analizi

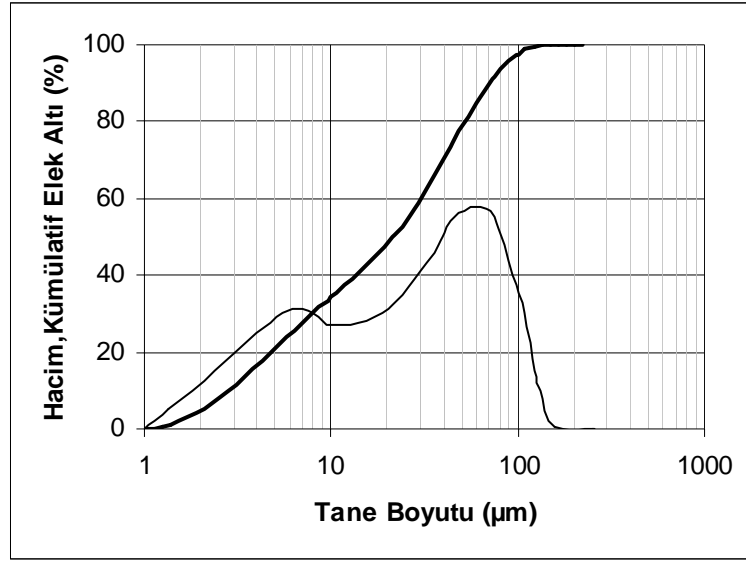
K-7 kilinin kimyasal analizi sonuçları çizelge 9.13. de verilmiştir.

**Çizelge 9.13.** K-7 Kilinin kimyasal analizi sonucu

Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	a.z
0.32	1.34	18.9	14.93	0.04	6.88	3.64	25.9	0.41	0.06	0.07	29

### 9.7.3. K-7 kilinin tane boyu analizi

K-7 kilinin tane boyut dağılımı  $d(0,5)= 21,497 \mu\text{m}$  ve  $d(0,9)= 70,482 \mu\text{m}$ 'dur (Şekil 9.26)

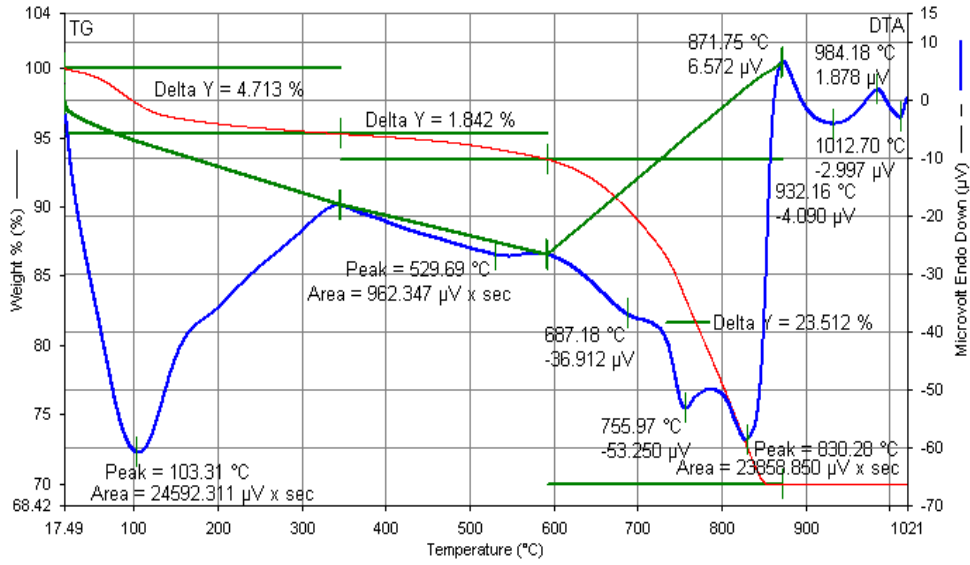


Şekil 9.26. K-7 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği

### 9.7.4. K-7 kilinin termo-fiziksel özellikleri

DTA grafiğine bakıldığında ( Şekil 9.27)  $\approx 103^{\circ}\text{C}$ 'de endotermik pik fiziksel adsorbe edilen suyun uzaklaşmasından,  $350^{\circ}\text{C}$ 'de ekzotermik pik organiklerin yanmasından,  $500-600^{\circ}\text{C}$ 'e arasındaki endotermik pik kristal suyunun kaybindan dolayıdır. Dolomit için iki tane endotermik pik karakteristiktir.  $755^{\circ}\text{C}$ 'de  $\text{MgCO}_3$ ,  $830^{\circ}\text{C}$ 'de  $\text{CaCO}_3$  bozunur.  $871^{\circ}\text{C}$  ve  $984^{\circ}\text{C}$  oluşan ekzotermik pikler yeni mineral oluşumlarını göstermektedir.





Şekil 9.27. K-7 kil numunesinin DTA eğrisi

#### 9.7.5. K-7 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri

K-7 kilinin fiziko-mekaniksel test sonuçlarına göre şekillendirme için ortalama %32,54 oranında su kullanılmıştır (Çizelge 9.14). Pişme esnasında dolomit bozuşması ile sistemde kuvars ile akermanit oluşturur. Ham rengi gridir ve sıcaklığın etkisi ile sarı renge dönüşür. Numuneler üzerinde kireç patlamaları gözükmemektedir.

Çizelge 9.14. K-7 kilinin ham ve pişmiş örneklerinin fiziko-mekaniksel özellikleri

Özellik	Ham	Pişirim Sıcaklığı(°C)		
		900	1000	1100
Küçülme (%)	7,6	0	-0,6	1,1
Ağırlık Kaybı (%)	24,34	15,16	22,75	22,78
Mukavemet (%)	35,71	107,06	100,38	108,57
Su Emme (%)	-	27,65	30,18	26,08
Porozite (%)	-	39,39	42,10	37,5
Plastiklik (%)	32,54	-	-	-



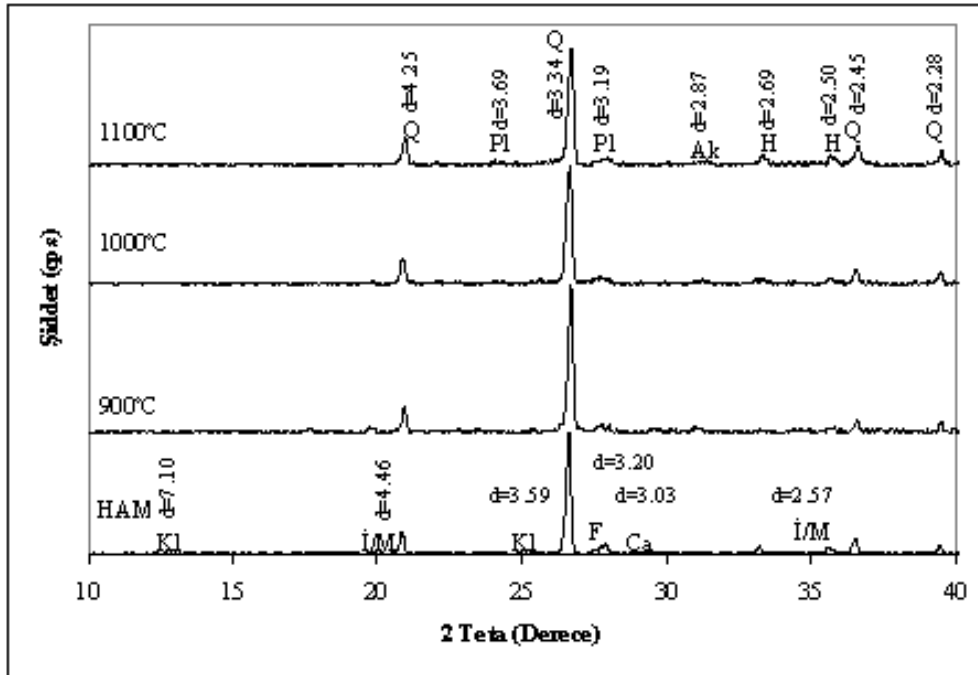
Şekil 9.28. K-7 kilinin ham ve farklı sıcaklıklardaki pişmiş örneklerin görüntüsü

## 9.8. K - 8 Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi

### 9.8.1. K-8 kilinin mineralojik özellikleri

K-8 kilinin (Salihli/Manisa) ham ve farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerin XRD verileri:

Ham kilde; kuvars, muskovit, kalsit, feldspat ve klinoklor görülmektedir.



Şekil 9.29. K-8 kilinin ham ve farklı sıcaklıklarda XRD eğrileri (Q: kuvars; Ca: kalsit; F: feldspat; Kl: klinoklor; İ/M: illit/mika; Pl: plajiyoklas; H: hematit; Ak: akermanit)

### 9.8.2. K-8 kilinin kimyasal analizi

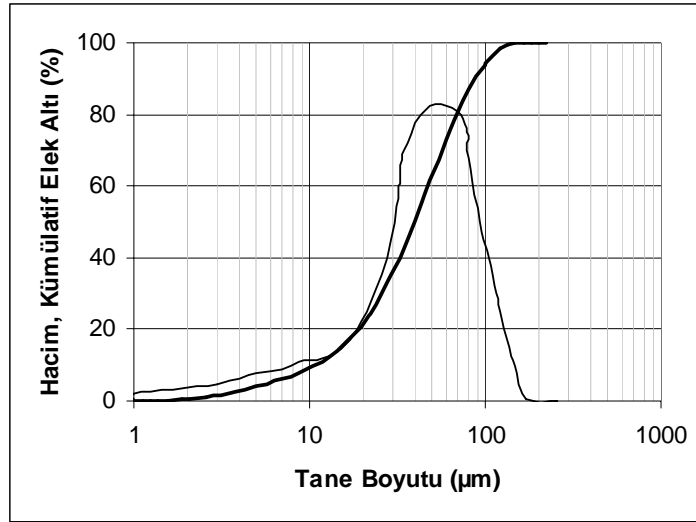
K-8 kilinin kimyasal analizi sonuçları çizelge 9.15’de verilmiştir.

**Çizelge 9.15.** K-8 Kilinin kimyasal analizi sonucu

Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	a.z
0.56	2.77	2.88	2.45	0.14	17.19	6.42	52.58	0.83	0.08	0.08	5.85

### 9.8.3. K-8 kilinin tane boyu analizi

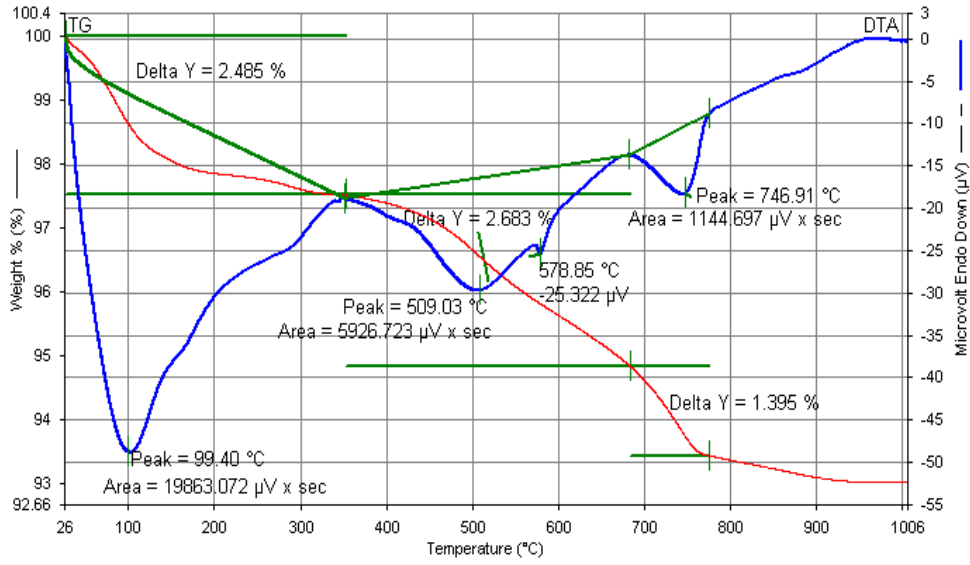
K-8 kilinin tane boyut dağılımı;  $d(0,5)=39,422 \mu\text{m}$  ve  $d(0,9)= 87,262 \mu\text{m}$ ’dur (Şekil 9.30).



**Şekil 9.30.** K-8 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği

### 9.8.4. K-8 kilinin termo-fiziksel özellikleri

DTA grafiğine bakıldığında ( Şekil 9.31) ilk endotermik pik 100°C ile 175°C’de görülmektedir. Bu pikler, kilden fiziksel suyun ayrıldığını gösterir. 350°C’de organik maddelerin oksidasyonu nedeniyle ekzotermik pik oluşur. İllitten hidroksilin ayrılması yaklaşık 400°C de başlar ve 900°C ye kadar devam edebilir. 578°C’de endotermik pik kuvars dönüşümünü gösterir. 746°C’deki endotermik pik kalsitin bozunduğunu gösterir. 900°C dolaylarındaki ekzotermik pik mineral oluşumlarını gösterir.



Şekil 9.31. K-8 kil numunesinin DTA eğrisi

#### 9.8.5. K-8 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri

K-8 kilinin fiziko-mekaniksel test sonuçlarına göre şekillendirme için ortalama %26,97 oranında su kullanılmıştır.

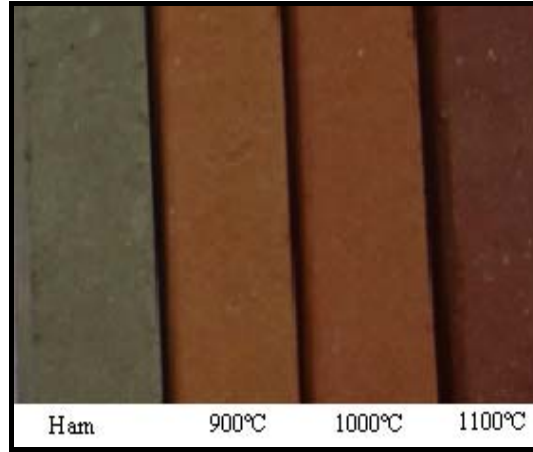
K-8 kilinin ham rengi açık kahverengidir ve sıcaklık artışı ile kırmızı renge dönüşmüştür (Şekil 9.32).

Killerin doğal renkleri pişme sırasında tamamen değişir. Ürünlerin kırmızı rengi, pişirme sırasında diğer minerallerin ayrışmasına uygun üretilen hematit oluştuğunda oluşur. Hematit fazının ürüne verdiği renk pişirme sıcaklığına bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda hematit bünyeye turuncu rengi verir, ancak sıcaklık artışı ile birlikte canlı kırmızı bir renk alır [39].

Kloritler değişken kimyasal kompozisyona sahiptirler. Onlar değişmez bir şekilde, kristal kafesinde, 550°C'de hematit olarak serbestleşen demir içerirler [46].

**Çizelge 9.16.** K-8 kilinin ham ve pişmiş örneklerinin fiziko-mekaniksel özellikleri

Özellik	Ham	Pişirim Sıcaklığı(°C)		
		900	1000	1100
Küçülme (%)	2,5	0,1	0,35	1,9
Ağırlık Kaybı (%)	15,18	6,38	6,52	6,59
Mukavemet (%)	13,22	51,29	63,73	97,98
Su Emme (%)	-	16,85	15,59	12,27
Porozite (%)	-	29,70	27,61	18,90
Plastiklik (%)	26,97	-	-	-



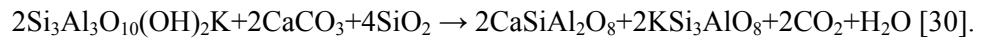
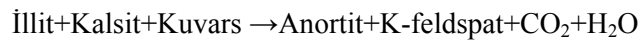
**Şekil 9.32.** K-8 kilinin ham ve farklı sıcaklıklardaki pişmiş örneklerin görüntüsü

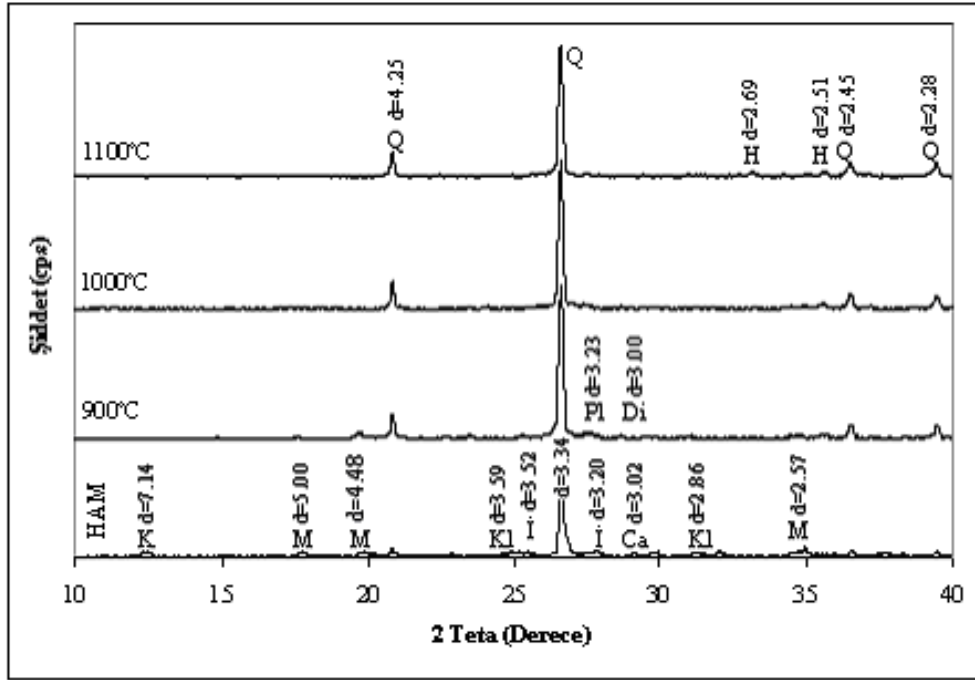
## 9.9. K - 9 Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi

### 9.9.1. K-9 kilinin mineralojik özellikleri

K-9 kilinin (Tavşanlı/Kütahya) ham ve farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerin XRD verileri:

Ham kilde; kuvars, kalsit, illit/mika, klinoklor ve kaolinit bulunmaktadır.





Şekil 9.33. K-9 kilinin ham ve farklı sıcaklıklar da XRD eğrileri (Q: kuvars; Ca: kalsit; F: feldspat; K: Kaolenit; İ/M: illit/mika; Pl: plajiyoklas; Di: diyopsit; H: hematit)

### 9.9.2. K-9 kilinin kimyasal analizi

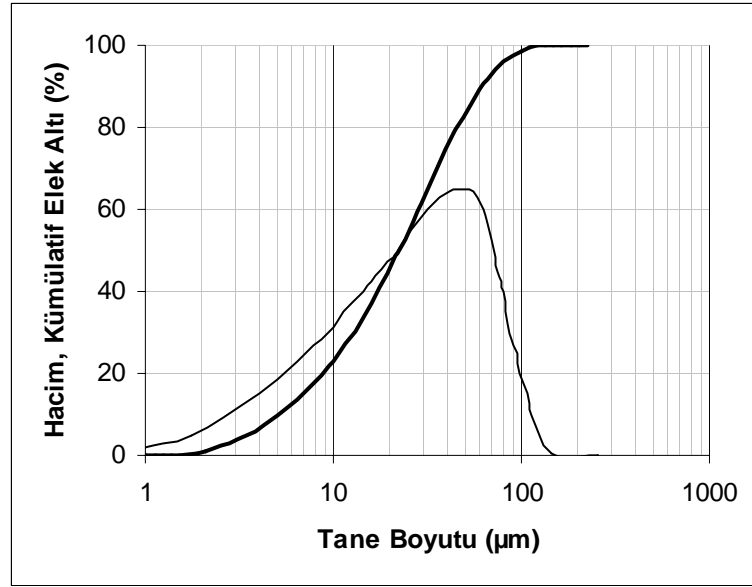
K-9 kilinin kimyasal analizi sonuçları çizelge 9.17’de verilmiştir.

Çizelge 9.17. K-9 Kilinin kimyasal analizi sonucu

Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	a.z
0.51	3.75	0.48	2.38	0.12	18.36	4.93	59.02	0.78	0.3	0.04	9.58

### 9.9.3. K-9 kilinin tane boyu analizi

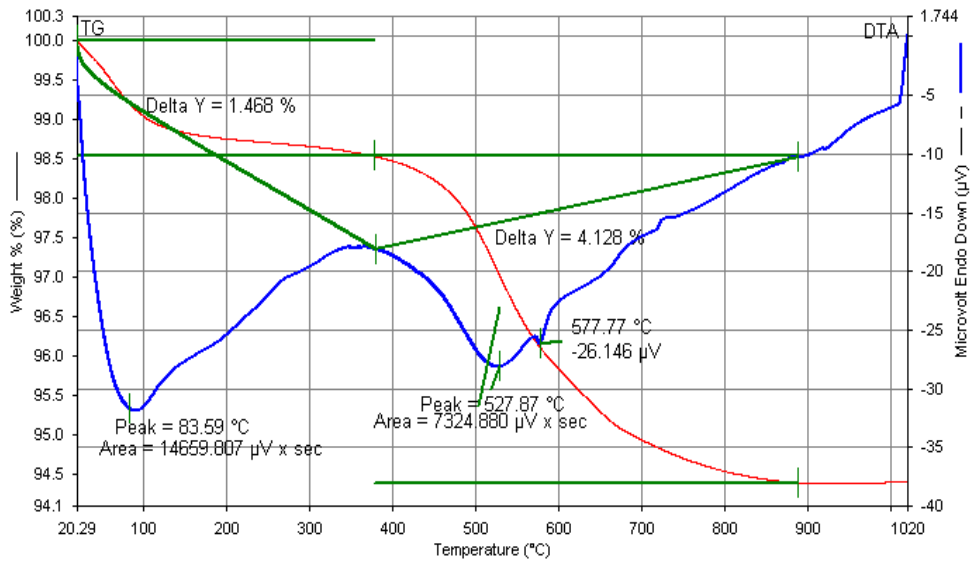
K-9 kilinin tane boyut dağılımı; d(0,5)=22,274 µm ve d(0,9)= 61,753 µm’dur (Şekil 9.34)



Şekil 9.34. K-9 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği

#### 9.9.4. K-9 kilinin termo-fiziksel özellikleri

DTA grafiğine bakıldığında ( Şekil 9.35) 100-200°C arasında endotermik pik fiziksel suyun ayrıldığı gösterir. 350-400°C'de organiklerin yanması ekzotermik pik olarak gözükmemektedir. 527°C'de endotermik pik kristal suyun kaybını gösterir. 577°C'deki endotermik pik kuvars dönüşümünden kaynaklanır.



Şekil 9.35. K-9 kil numunesinin DTA eğrisi

### 9.9.5. K-9 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri

K-9 kilinin fiziko-mekaniksel test sonuçlarına göre şekillendirme için ortalama %24,85 oranında su kullanılmıştır (Çizelge 9.18).

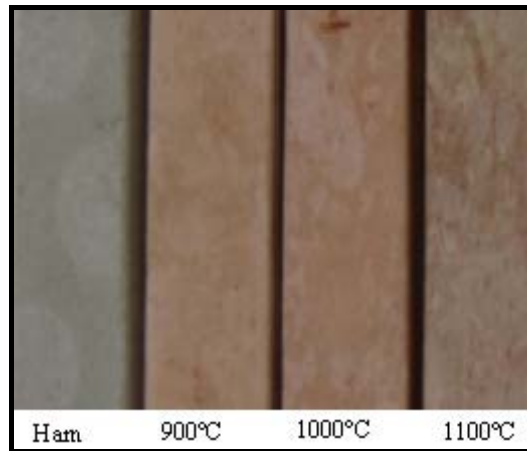
K-9 kilinin ham rengi gridir ve sıcaklık artışı ile kırmızı renge dönüşür (Şekil 9.36).

Killerin doğal renkleri pişme sırasında tamamen değişir. Ürünlerin kırmızı rengi, pişirme sırasında diğer minerallerin ayrışmasına uygun üretilen hematit oluştuğunda oluşur. Hematit fazının ürüne verdiği renk pişirme sıcaklığına bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda hematit bünyeye portakal rengi verir, ancak sıcaklık artışı ile birlikte kırmızı bir renk alır [39].

Kloritler değişken kimyasal kompozisyona sahiptirler. Onlar değişmez bir şekilde, kristal kafesinde, 550°C’de hematit olarak serbestleşen demir içerirler [46].

**Çizelge 9.18.** K-9 kilinin ham ve pişmiş örneklerinin fiziko-mekaniksel özellikleri

Özellik	Ham	Pişirim Sıcaklığı(°C)		
		900	1000	1100
Küçülme (%)	2,35	0,25	2,05	5,37
Ağırlık Kaybı (%)	15,63	5,87	5,95	6,11
Mukavemet (%)	12,68	49,50	76,2	162,2
Su Emme (%)	-	19,79	16,82	6,89
Porozite (%)	-	32,47	28,84	14,14
Plastiklik (%)	24,85	-	-	-



**Şekil 9.36.** K-9 kilinin ham ve farklı sıcaklıklardaki pişmiş örneklerin görüntüsü

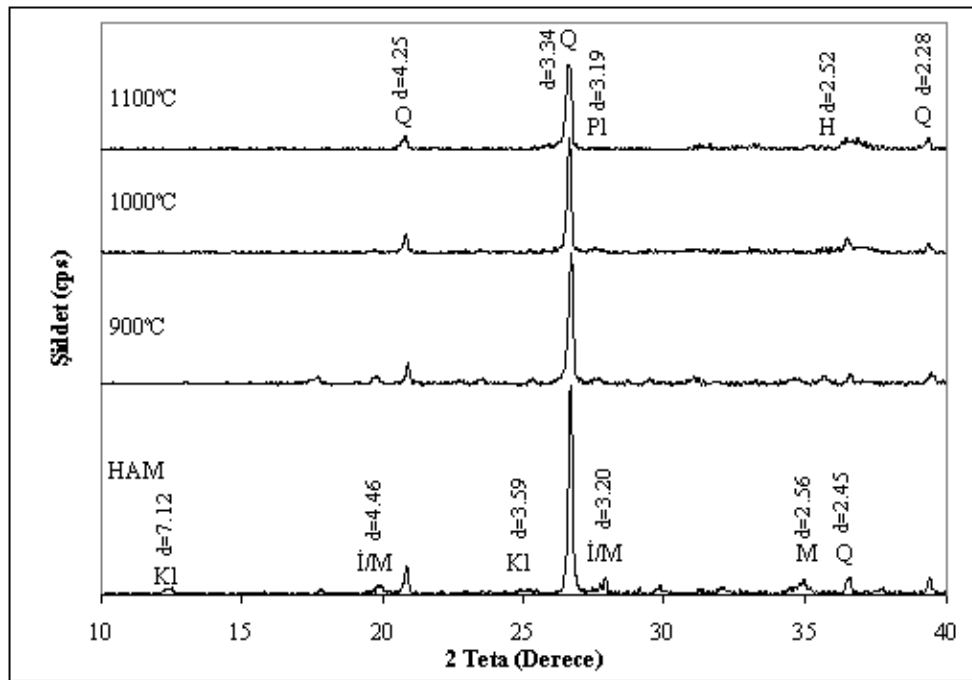
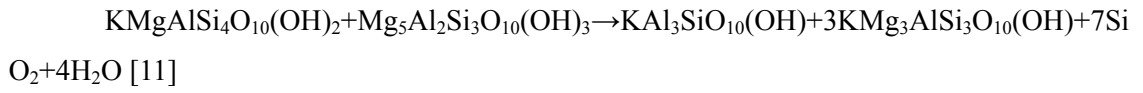
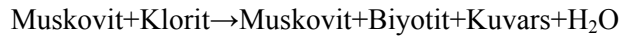


## 9.10. K - 10 Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi

### 9.10.1. K-10 kilinin mineralojik özellikleri

K-10 kilinin (Tavşanlı/Kütahya) ham ve farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerin XRD verileri:

Ham kilde; kuvars, klinoklor, illit/mika, kaolinit bulunmaktadır. 900 °C de, muskovit ve flagopit oluşumları görülmektedir.



Şekil 9.37. K-10 kilinin ham ve farklı sıcaklıklar da XRD eğrileri (Q: kuvars; Ca: kalsit; K: kliniklor; İ/M: illit/mika; Pl: plajiyoklas; H: hematit)

### 9.10.2. K-10 kilinin kimyasal analizi

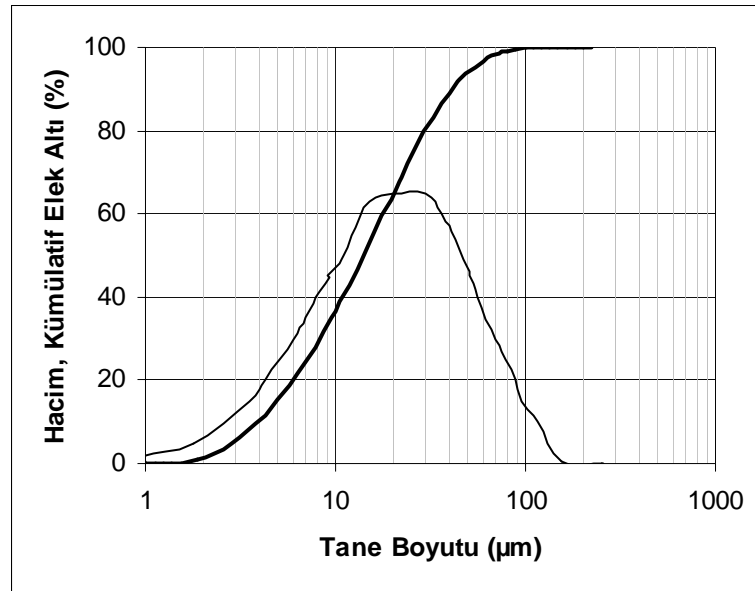
K-10 kilinin kimyasal analizi sonuçları çizelge 9.19. de verilmiştir.

**Çizelge 9.19.** K-1 Kilinin kimyasal analizi sonucu

Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	a.z
0.55	4.73	0.29	2.68	0.05	23.43	4.96	57.1	0.87	0.1	0.02	6.17

### 9.10.3. K-10 kilinin tane boyu analizi

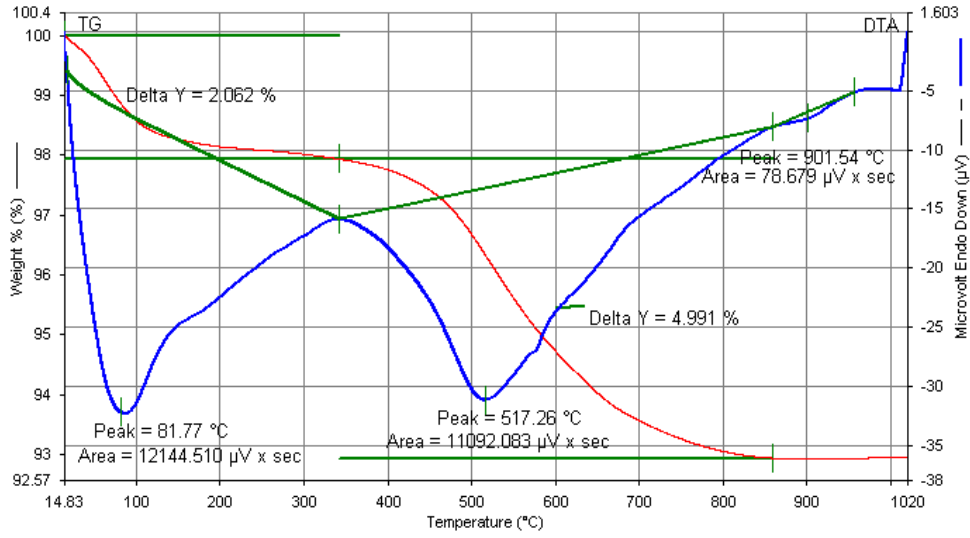
K-10 kilinin tane boyu dağılımı;  $d(0,5)=14,044 \mu\text{m}$  ve  $d(0,9)= 41,050 \mu\text{m}$ 'dur (Şekil 9.38).



**Şekil 9.38.** K-10 kil numunesinin tane boyut analiz sonucu grafiği

### 9.10.4. K-10 kilinin termo-fiziksel özellikleri

DTA grafiğine bakıldığında ( Şekil 9.39) 100-200 °C arasında endotermik pik fiziksel suyun ayrıldığını gösterir. 350°C'de organiklerin yanması ekzotermik pik olarak gözükmemektedir. 517°C'de endotermik pik kristal suyun kaybını gösterir.



Şekil 9.39. K-10 kil numunesinin DTA eğrisi

#### 9.10.5. K-10 kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri

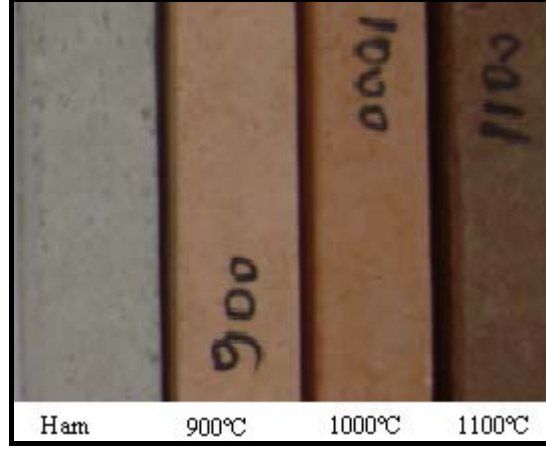
K-10 kilinin fiziko-mekaniksel test sonuçlarına göre şekillendirme için ortalama %31,79 oranında su kullanılmıştır.

K-10 kilinin ham rengi gridir ve sıcaklık artışı ile kırmızı renge dönüşür. Killerin doğal renkleri pişirme sırasında tamamen değişir. Ürünlerin kırmızı rengi, pişirme sırasında hematit oluştuğunda oluşur. Hematit fazının ürüne verdiği renk pişirme sıcaklığına bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda hematit bünyeye portakal rengi verir, ancak sıcaklık artışı ile birlikte canlı kırmızı bir renk alır [39].

Kloritler değişken kimyasal kompozisyona sahiptirler. Onlar değişmez bir şekilde, kristal kafesinde, 550°C'de hematit olarak serbestleşen demir içerirler [46].

Çizelge 9.20. K-10 kilinin ham ve pişmiş örneklerinin fiziko-mekaniksel özellikleri

Özellik	Ham	Pişirim Sıcaklığı(°C)		
		900	1000	1100
Küçülme (%)	3,2	0,05	3,2	8,05
Ağırlık Kaybı (%)	19,71	5,90	6	6,27
Mukavemet (%)	3,65	19,4	25,2	49,25
Su Emme (%)	-	18,12	11,49	1,91
Porozite (%)	-	30,52	21,97	4,34
Plastiklik (%)	31,79	-	-	-



Şekil 9.40. K-10 kilinin ham ve farklı sıcaklıklardaki pişmiş örneklerin görüntüsü

## 10. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Killi bünyeler pişirilmesi sonucu oluşan küçülme ile, gözenek hacminde ve gözenek boyutunda değişiklikler meydana gelir. Pişirme sonucu sistemde cam faz oluşur. Cam faz ferdi taneleri birleştirerek ürünün mukavemetini artırır. Küçülme, gözenek boyut ve hacmindeki değişim ve cam faz oluşumunun yanında kil bünyelerin pişirilmesi sırasında yeni mineral oluşumları da başlar. CaO ve MgO oranlarına göre grüpladığımız killerde; CaO'li killerde anortit, volastonit, gehlenit gibi yeni mineraller oluşur. MgO ve CaO içeren killerde ise diyopsit, akermanit, montisellit, forsterit meydana gelir (Çizelge 10.1).

**Çizelge 10.1.** Killerin ham ve farklı sıcaklıklardaki minerallerinin sonuçları

Hammadde	Ham	900°C	1000°C	1100°C
K-1	Q,İ/M,Ca,D,K	Q,G,Pl,W	Q,G,Pl,W	Q,G,Pl,W
K-2	Q,İ/M,Ca,F,D	Q,Di,G	Q,Fo,G,Di	Q,Fo,G,Di
K-3	Q,İ/M,Ca,F,İ,kl	Q,Pl,Anh,Di,H	Q,Pl,Anh,Di,H	Q,Pl,Anh,Di,H
K-4	Q,F,K,kl,İ/M,Ma,Ca	Q,Pl,Ma,Fo,H	Q,Pl,Ma,Di,Ak,H	Q,Pl,Ag,Sn,H
K-5	Q,İ/M,Ca,D	Q,Pl,Ag,Di,H	Q,Pl,Di,H	Q,Pl,Di,H
K-6	Q,İ/M,kl,F,Ca	Q,M,İ,H,Pl	Q,Pl,H	Q,Pl,H,Di
K-7	Q,Ca,İ/M,D,Ac	Di,Mo,Ak,Fo	Ag,Mo,Ak,Fo	Ag,Mo,Ak,Pl,Fo
K-8	Q,Ca,İ/M,kl,F	Q,Pl,H	Q,Pl,H	Q,Pl,H,Ak
K-9	Q,İ/M,K,Ca,kl	Q,Di,Pl,H	Q,Pl,H	Q,Pl,H
K-10	Q,İ/M,K,kl	Q,Ph,M,H	Q,Pl,H	Q,Pl,H

(Q: kuvars; Ca: kalsit; F: feldspat; D: dolomit; İ/M: illit/mika; Pl: plajiyoklas; H: hematit; Sn: sanidin, Kl: klorit; K: kaolinit; Ma: hornblend; Pl: plajiyoklas; H: hematit; Fo: forsterit; Di: diyopsit; Ag: augit; Ak: akermanit; G: Gehlenit; W: vollastonit; Mo: montisellit; Ji: jips; Anh: Anhidrit; Ph: flagopit)

Numunelerin kimyasal analiz sonuçları çizelge 10.2'de verilmiştir.

**Çizelge 10.2.** Killerin kimyasal analiz sonuçları

Hammadde	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	a.z
K-1	0.36	2.23	18.6	3.3	0.1	12.43	5.9	38.46	0.71	0.07	0.12	18.2
K-2	0.35	1.29	26.6	5.57	0.13	6.28	3.97	31.98	0.5	0.12	0.09	23.6
K-3	0.81	2.22	9.58	3.9	0.12	12.9	6.79	45.8	0.84	2.04	0.06	11.1
K-4	0.42	1.59	10.6	6.02	0.24	12.46	11.26	40.99	1.66	0.45	0.16	9.48
K-5	0.06	2.75	7.84	4.7	0.18	14.66	8.14	46.38	0.6	0.13	0.1	13
K-6	0.61	3.05	3.85	2.34	0.15	19.03	7.25	51.54	0.8	0.07	0.07	7.31
K-7	0.32	1.34	18.9	14.93	0.04	6.88	3.64	25.9	0.41	0.06	0.07	29
K-8	0.56	2.77	2.88	2.45	0.14	17.19	6.42	52.58	0.83	0.08	0.08	5.85
K-9	0.51	3.75	0.48	2.38	0.12	18.36	4.93	59.02	0.78	0.3	0.04	9.58
K-10	0.55	4.73	0.29	2.68	0.05	23.43	4.96	57.1	0.87	0.1	0.02	6.17

Yüksek K<sub>2</sub>O miktarları ise illit ve muskovit varlığını göstermektedir.

Kaolin ile CaO birleşerek anortit fazını oluşturmuştur. Anortit fazı lifli bağ yapısına sahiptir. Küçülmelerin azalması, ham mukavemetleri ve su emme değerlerinin artması anortit fazının artmasından kaynaklanır.

Fiziko-mekaniksel test sonuçlarına göre plastikliği (%45,77) en yüksek K-5 kilidir. Şekillendirme suyu fazla olduğundan en çok, kuru-pişme küçülmeleri ve ağırlık kaybı K-5 kilinde görülmüştür. K-1 kilinin pişmiş numuneleri parçalandığı için mukavemet, su emme, porozite testleri yapılamamıştır. 1000-1100°C'de ki mukavemet sonuçlarına göre en yüksek değer K-3 kiline aittir. K-2 kilinin su emmesi tüm test numunelerinin arasında en yüksek değere sahiptir. Bu sonuçla orantılı olarak en yüksek porozite değerini de vermektedir. 1100°C'deki en düşük poroziteye sahip K-5 kilinde, camlaşma olduğu tahmin edilmektedir. Tane boyu dağılımı ve plastiklik sonuçları çizelge 10.3'de verilmiştir.

**Çizelge 10.3.** Killerin, tane boyut dağılımlarının ve plastikliklerinin sonuçları

Hammadde	d (0,5)	d (0,9)	Plastiklik (%)
K-1	15,130	65,253	23,11
K-2	15,072	45,638	36,01
K-3	17,305	45,666	28,24
K-4	25,914	75,492	20
K-5	25,043	65,119	45,77
K-6	23,900	63,132	23,78
K-7	21,497	70,482	32,54
K-8	39,422	87,262	26,97
K-9	22,274	61,753	24,85
K-10	14,044	41,050	31,79

Killerin, DTA eğrileri incelendiğinde, kalsitli killer yaklaşık 850°C’de endotermik pik verir. Dolomitli killer ise 2 endotermik pik vererek bozunur. İlk endotermik pik yaklaşık 750°C’de görülür ve MgCO<sub>3</sub> bozunduğunu gösterir, ikinci endotermik ise yaklaşık 850°C’de görülür ve CaCO<sub>3</sub> bozunduğunu gösterir. Kloritlerin DTA eğrilerinde endotermik pikler yaklaşık 600°C ve 850°C dir. Birinci pik yapıda brusit tabakasının, ikincisi ise talk tabakalarının su kaybını belirtir, ekzotermik pik ise yaklaşık 900°C de olup, konumu bileşimle değişir.

## 11. ÖNERİLER

- 900-1000-1100°C’de pişirilen ve testleri yapılan numuneleri değişik sıcaklıklarda da pişirerek mineralojik gelişimlerinin incelenmesi yapılmalıdır.
- Daha fazla bölgeden değişik killerin incelemesi yapılmalıdır.
- Killeri değişik oranlarda karıştırarak pişme davranışlarının incelenmesi yapılmalıdır.



## KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Kyle, P. R., 1990, Clay Minerals, Geochemistry 443, 18 p.
- [2] Vieira C. M. F., Sanchez R., Monteiro S. N., 2005, Characteristics Of Clays And Properties Of Building Ceramics In The State Of Rio de Janeiro, Brazil, Construction And Building Materials 781-787 p.
- [3] Wahl f. M., Grim R. E., High-Temperature DTA And X-Ray Diffraction Studies Of Reactions, University Of Illinois 69-81 p.
- [4] Malayoğlu, U., ve Akar, A., Nisan 1995, Killerin Sınıflandırılmasında Ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranan Kriterlerin İrdelenmesi, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 125-133 s.
- [5] Isık, İ., 1996, Kil Ve Kil Minerali Tanımı, AIPEA ve CMS Terminoloji Komitelerinin Ortak Raporu, Seramik Dünyası Dergisi, Temmuz-Agustos, 15 s. (Çeviri).
- [6] Olphen, H.van., 1963, An Introduction To Clay Colloid Chemistry, Shell Development Company, Houston, Texas
- [7] <http://pubs.usgs.gov>
- [8] Akıncı, Ö., 1968, Seramik killeri ve jeolojisi, Maden Teknik ve Arama Dergisi 71, 63-73 s.
- [9] Ceylantekin, R., 2002, Organik ve inorganik gözenek yapıcı madde katkılarının yapı malzemelerine etkisi, D.P.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği anabilim Dalı, Yüksek lisans Tezi (yayınlanmamış), 99 s.
- [10] Grimshaw, R. W., 1971, The Chemistry And Physics Of Clays And Allied Ceramic Materials 1024 p.
- [11] Karakaya M.Ç., ve Karakaya N., 2007, Sistemantik mineraloji, Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Konya 454 s.
- [12] Yenyol, M., 2004, Mineraloji, İstanbul Üniv. Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İstanbul 324 s.
- [13] Worrall, W. E., 1986, Clays and Ceramic Raw Materials, Elsevier, Science Publishing Co., In., 52, Vanderbilt Avenue, New York, NY 10017, USA, 172-196 p.
- [14] Arcasoy, A., 1983, Seramik teknolojisi, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Yayınları, İstanbul 277 s.
- [15] Aras, A., Demirhan H., Handit, Talk, Hidromanyezit Ve Sepiyolitli-Dolomit'in Seramik Bünyelerde Davranışı MTA, MAT Dairesi 06520, Ankara
- [16] Akyol, A., İnan, K., Suner, F., 1985, Jeokimyaya Giriş, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası Gümüşsuyu 166-191 s.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [17] Uğur, F. A., 2005, Kil Minerallerinin Radyoaktif Maddeleri Tutma Özelliklerinin, Kilin Yapısına Ve İşlem Koşullarına Bağlılığının İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Adana, 182 s.
- [18] Rösler, H.J., 1991, Lehrbuch Der Mineralogie 428-430 p.
- [19] Bozdoğan, I., 1985, Seramik Sanayi Hammadde Sorunları, Çözüm Önerileri, Seramik Teknik Kongresi Bildiriler Kitabı, TMMOB, Kimya ve Metalürji Mühendisliği Odaları, Ankara, 82-88 s.
- [20] Doğan, S. 1985, Seramik Teknolojisi, Birsen Yayıncılık Yayınevi, İstanbul 24-25 s.
- [21] Aktürk, A. ve Ergül H., 1978, Endüstriyel Hammaddeler Jeolojisi, Jeoloji Etütleri dairesi Kitaplığı No: 91, Diyarbakır, 25-50 s.
- [22] [22] Tanısan, H.H. ve Mete, Z., 1988, Seramik Teknolojisi ve Uygulaması, Birlik Matbaası Söğüt, 7-22 s.
- [23] Knopf, A.A., 1985, The Auduban Society Field Guide To North American Rocks And Minerals, Chanticleer Pres, New-York, 501-506 p.
- [24] Uz, B., 1990, Mineraller Kristalografi-Mineraloji, İ.T.Ü., İstanbul, 436 s.
- [25] Materials Handbook For Refractories Traditional And Advanced Ceramics, 1990, Ceramic Industry, January, 48-103 p.
- [26] Rado D., 1988, An Introduction To The Technology Of Pottery, Formerly Research Manager Worcester Royal Porcelain Company Ltd. Worcester Uk. 7-11 p.
- [27] Çelik, M. ve Karakaya N., 1998, Sistemantik Mineraloji, Bizim Bura Yayınevi, Konya, s.380.
- [28] Sümer, G., 1988, Seramik Sanayi El Kitabı, Anadolu Üniversitesi Yayım, Eskişehir, 434 s.
- [29] Gök, S., 1973, Kil Mineralleri ve Killerin Jeolojisi, M.T.A. Endüstriyel Hammaddeler Daire Başkanlığı, 1-48 s.
- [30] Yılmaz, B., 2004, Silikatların Fizikokimyası, D.P.Ü. Lisans Ders Notları, Kütahya, (Yayınlanmamış).
- [31] Uz, V., 1999, Sivrihisar Yenidoğan (Eskişehir) Sepiyolitleri Kullanarak İnce Karo İmalat Olanaklarının Araştırılması, Dumlupınar Üniv. Fen Bil. Ens. Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, 109 s. (Yayınlanmamış).
- [32] İstanbulluoğlu, Y. S., 1997, Alçıtaşı Ve Anhidrit Üzerine Bir Çalışma, Madencilik, cilt 36, sayı 2-3, 13-23 s.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [33] Uz, V. 2004, İnorganik, Organik ve Biyolojik Bazlı İlavelerin Killerin Seramik Özellikleri Üzerine Etkisi, Osmangazi Üniv.Fen Bil. Ens. Doktora Tezi, Eskişehir, 507 s.
- [34] Caran, G., 2003, Bazı Kil Minerallerinin Ve Kil Bazlı Seramiklerin Kuruma Davranışlarının İncelenmesi, Dumlupınar Üniv. Fen Bil. Ens. Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, 113 s. (Yayınlanmamış).
- [35] Stein, V., The raw materials for brick and tile making, 73-89 p.
- [36] Trindade, M. J., Dias, M. I., Coroado, J., Rocha, F., 2008, Mineralogical Transformations Of Calcereous Rich Clays With Firing: A Comparative Study Between Calcite And Dolomite Rich Clays From Algarve, Portugal, Applied Clay Science 1-11 p.
- [37] Maritan, L., Nodori, L., Mazzoli, C., Milano, A., Russo, U., 2006, Influence Of Firing Conditions On Ceramic Products: Experimental Study On Clay On Clay Rich In Organic Matter, Applied Clay Science 31, 1-15 p.
- [38] Nodari, L., Marcuz, E., Maritan, L., Mazzoli, C., Russo, U., 2007, Hematite Nucleation And Growth In The Firing Of Carbonate-Rich Clay For Pottery Production, Journal Of The European Ceramic Society 27, 4665-4673 p.
- [39] Kahraman, S., (2006), Yapı tuğlalarında renk oluşumu, KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi,9(1), 125-128s.
- [40] Müdüroğlu, M., (1999), Tuğla Yapımında Kullanılan Kil Hammaddelerin Özelliklerinin İncelenmesi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 101s.
- [41] Ferrari, S., Gualtieri, A.F., (2006), The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics, Applied Clay Science, Volume 32, 73-81p.
- [42] Aras, A., 2004, The cahange of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies, Applied Clay Science 24, 257-269 p.
- [43] Bohor, B.F., (1959), High-Temperature phase development in illitic clays, Continental Oil Co., Ponca City, Okla, 233-246 p.
- [44] Sümer, G., (1997), Kayakent, Eskişehir Kırmızı Kilinin Fiziksel Özellikleri ve Seramik Bünyelerde Kullanımı, VIII. Ulusal Kil Sempozyumu, DPÜ, Kütahya 337-343 s.
- [45] Stegmüller, L., (1956), Beziehungen zwischen Mineralbestand und Technologischen Eigenschaften der Lehme. Die Ziegel-industrie 9 H.1, Wiesbaden2-7p
- [46] Brownell, W.E., (1976), Structural Clays Products, Springer Verlag,9,231p
- [47] Molera J., Pradell T., Vendrellsaz M., (1998), The Colours Of Ca-Rich Ceramic Pastes: Origin And Characterization, Applied Clay Science 13, 187-202p

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)**

- [48] Alpaslan, M., Boztuğ, D., 1995, Metamorfizma Basınç Ve Sıcaklık Koşullarının Belirlenmesi ( Jeotermobaromeire): Yıldızeli (Sivas Batısı) Yöresinde Bir Uygulama, Jeoloji Mühendisliği 46,1-27 s.
- [49] Mader. U. K., Berman R. G., 1991, An Equation Of State For Carbon Dioxide To High Pressure And Temperature, American Mineralogist Volume 76, 1547-1559 p.