

Kaolinitik ve İllitik Seramik Killerinin Farklı
Sıcaklıklarda Mineralojik Yapılarının, Plastikliklerinin ve
Fiziksel Özelliklerinin Değişimi
Firdevs DEMİRBEK
Yüksek Lisans Tezi
Seramik Anabilim Dalı
Temmuz - 2007

KAOLİNİTİK VE İLLİTİK SERAMİK KİLLERİNİN FARKLI SICAKLIKLARDA
MİNERALOJİK YAPILARININ, PLASTİKLİKLERİNİN VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
DEĞİŞİMİ

Firdevs DEMİRBİLEK

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

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Veli UZ

Temmuz - 2007

KABUL ve ONAY SAYFASI

Firdevs DEMİRBİLEK'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Kaolinitik ve İllitik Seramik Killerinin Farklı Sıcaklıklarda Mineralojik Yapılarının, Plastikliklerinin ve Fiziksel Özelliklerinin Değişimi" Başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...../...../.....

Üye: Prof. Dr. İskender IŞIK

Üye: Doç. Dr. Alpagut KARA

Üye: Yrd. Doç. Dr. Veli UZ

Fen Bilimleri Enstitüsünün Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

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

**KAOLİNİTİK VE İLLİTİK SERAMİK KİLLERİNİN FARKLI SICAKLIKLARDA
MİNERALOJİK YAPILARININ, PLASTİKLİKLERİNİN VE FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN DEĞİŞİMİ**

Firdevs Demirbilek

Seramik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2007

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Veli Uz

ÖZET

Seramik üretiminde kullanılan hammaddelerin her birinin bünyeye farklı etkileri vardır. Feldispatlar sinterleşmeyi, dolomit-kuvars kumu iskelet ve gözenekliliği sağlarken, kil mineralleri plastik özellikleri nedeniyle şekillendirmeyi sağlamaktadır. Killeri oluşturan minerallerin seramik ürünlerin üretim aşamasında reolojik özelliklere ve pişirme davranışlarına etkileri farklıdır. Bu çalışmada kaolinit ve illit minerallerinden oluşan killer ham ve farklı sıcaklıklarda pişirilerek plastikliğin ve fiziko mekaniksel özelliklerin değişimi incelenmiştir.

Seramik ürünlerin üretiminde kullanılan kaolinit, mika minerali, illit, muskovit, kuvars, montmorillonit içeren beş farklı kil örneği kullanılmıştır. Kil örneklerinin ham olarak plastiklik, termal analiz ve fiziko-mekaniksel özellikleri, farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerin ise plastiklik, fiziko-mekaniksel özellikleri ile mineralojik gelişimi incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre kaolinitik killerin plastik özelliğinin olmadığı, kaolinit ile birlikte illit mineralinin varlığının kilin plastik özellik göstermesine neden olduğu görülmüştür. Kaolinit içeriği yüksek illit içeriği az olan killerin plastik özelliğini kurumayla kaybettikleri, illit içeriği yüksek kaolinitik killerin ise yüksek sıcaklıkla yapı sularının bünyeden uzaklaşması ile plastikliklerini kaybettikleri görülmüştür. Killerin seramiksel özelliklerinin ham ve farklı sıcaklıklarda gösterdiği değişimin yapıda bulunan minerallere göre farklılık gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: DTA, Düşük Sıcaklık, İllit, Kaolinit, Plastiklik, Tane Boyut Dağılımı, XRD

THE CHANGE IN THE PHYSICAL CHARACTERISTICS, MINERALOGIC STRUCTURE AND PLASTICITY OF KAOLIN AND ILLITE CERAMIC CLAYS

Firdevs Demirbilek

Ceramic Engineering, Masters Thesis, 2007

Thesis Instructor: Assistant Prof. Veli Uz

ABSTRACT

Every raw material used in ceramic production has different effects on the structure of the product. Feldspar, for instance, enables sintering, while dolomite-quartz yields skeleton and porosity and clay minerals provides handling thanks to their plasticity. The minerals that compose the clay have different impact on the rheological properties and firing behaviours of ceramic products during the production stage. In this study, the change in the plasticity and physical-mechanical characteristics of clays composed of kaolin and illite was analysed by firing them raw and at various temperatures.

During the production of the ceramic products, five different clay samples containing kaolin, mica mineral, illite, muscovite, quartz and montmorillonite were used. Plasticity, thermal and physical-mechanical characteristics of raw clay samples and plasticity, mineralogical development and physical-mechanical characteristics of those fired at various temperatures were analysed.

According to the results, it was seen that kaolin clays don't have plasticity characteristics and that the existence of kaolin with illite mineral cause the clay to show plasticity character. It was also noted that clays with lower illite content and higher kaolin content lose their plasticity characteristics by drying, while kaolin clays with higher illite content lose their plasticity characteristics when their structural water is lost at higher temperatures. It was concluded that the change ceramic properties of clays undergo raw and at different temperatures varies depending on their mineral content.

Key Words: DTA, Low Temperature, Illite, Kaolin, Plasticity, Grading, XRD

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda katkılarından dolayı tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Veli UZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasınca yardımcı olan Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği öğrencisi Seçil CERİT'e, Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği bölümü teknikeri Bahri YILDIRIM ve Mehmet AKKAŞ'A yardımlarından dolayı teşekkürlerimi belirtmeyi borç bilirim. Tez çalışmam sırasında kimyasal deneylerde bana yardımını esirgemeyen Kütahya Porselen A.Ş. AR-GE Müdürü Müzeyyen ŞİRİN'e sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak, bana eğitimim ve öğretimim boyunca maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen babam Mustafa ŞEN'e ve annem Fadime ŞEN'e, çalışmamda bana maddi ve manevi destek olan eşim Jeoloji Yüksek Mühendisi Arş. Gör. Mehmet DEMİRBİLEK'e, ders çalışırken rahatsız etmeyen oğlum Kağan DEMİRBİLEK'e sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KİL	2
2.1 Kil Mineralleri	2
2.2 Killerin Sınıflandırılması	4
2.3 Killerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	6
2.4 Katyon Değişim Kapasitesi	7
2.5 Anyon Değişim Kapasitesi	8
2.6 Killerin Dehidratasyonu	9
2.7 Killerin Plastisite Özelliği	10
2.7.1 Plastikliğin doğası	11
2.7.2 Plastikliği etkileyen faktörler	12
2.6.3 Plastisiteyi arttırmak ve azaltmak	15
3.1 Deney Numunelerinin Hazırlanması	19
3.1.1 Pfefferkorn plastiklik testi	19
3.1.2 Şekillendirme	21
3.1.3 Kurutma	21
3.1.4 Pişirme	21
3.2 Hazırlanan Deney Numunelerine Uygulanan Fiziksel ve Mekaniksel Testler	22
3.2.1 Kuru küçülme, pişme küçülmesi ve toplam küçülme deneyleri	22
3.2.2 Kuru mukavemet testi	23
3.2.3 Su emme deneyi	24
4. BULGULAR	25
4.1 K-Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi	25
4.1.1 K-Kilinin kimyasal analizi	25
4.1.2 K-Kilinin mineralojik özellikleri	25
4.1.3 K-Kilinin termo-fiziksel özellikleri	25
4.1.4 K-Kilinin farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerin XRD verileri	27
4.1.5 K-Kil'inin Pfefferkorn plastik limitinin tespit edilmesi	27
4.1.6 K-Kilinin tane boyu analizi	29
4.1.7 K-Kil'inin fiziko-mekaniksel özellikleri	30
4.2 K-İ Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi	30
4.2.1 K-İ Kilinin kimyasal analizi	30
4.2.2 K-İ Kilinin mineralojik özellikleri	31
4.2.3 K-İ Kilinin termo-fiziksel özellikleri	31
4.2.4 K-İ Kilinin XRD verileri	32

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.5 K-İ Kil'inin pfefferkorn plastik limitinin tespit edilmesi	33
4.2.6 K-İ Kil'inin tane boyu analizi.....	35
4.2.7 K-İ Kil'inin fiziko-mekaniksel özellikleri.....	36
4.3 İ-Q-K Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi.....	38
4.3.1 İ-Q-K Kilinin kimyasal analizi.....	38
4.3.2 İ-Q-K Kilinin mineralojik özellikleri	38
4.3.3 İ-Q-K Kilinin termo-fiziksel özellikleri	38
4.3.4 İ-Q-K Kilinin XRD verileri	40
4.3.5 İ-Q-K Kilinin pfefferkorn plastik limitinin tespit edilmesi	41
4.3.6 İ-Q-K Kilinin tane boyu analizi.....	43
4.3.7 İ-Q-K Kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri	44
4.4 İ-M-Q Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi	45
4.4.1 İ-M-Q Kilinin kimyasal analizi	45
4.4.2 İ-M-Q Kilinin mineralojik özellikleri.....	45
4.4.3 İ-M-Q Kilinin termo-fiziksel özellikleri.....	45
4.4.4 İ-M-Q Kilinin XRD verileri	47
4.4.5 İ-M-Q Kilinin pfefferkorn plastik limitinin tespit edilmesi.....	47
4.4.5 İ-M-Q Kilinin tane boyu analizi.....	49
4.4.6 İ-M-Q Kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri	50
4.5. Kil 1'in Özelliklerinin Tespit Edilmesi	50
4.5.1 Kil 1'in kimyasal analizi	50
4.5.2 Kil 1'in mineralojik özellikleri.....	51
4.5.3 Kil 1'in termo-fiziksel özellikleri.....	51
4.5.4 "Kil 1" Kilinin XRD verileri	52
4.5.5 Kil 1'in pfefferkorn plastik limitinin tespit edilmesi.....	53
4.5.6 Kil 1'in fiziko-mekaniksel özellikleri	55
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	57
KAYNAKLAR DİZİNİ	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Oktahedral yapı ve ağları.....	3
2.2 Tedrahedral yapı ve ağları.....	4
2.3 Kaolinit yapısının kesiti.....	4
3.1 Pfefferkorn aleti.....	20
4.1 K-kilinin DTA-TG grafiği.....	26
4.2 K-kilinin Dilatometre grafiği.....	26
4.3 K kilinin farklı sıcaklıklar da XRD eğrileri.....	27
4.4 K kilinin farklı sıcaklıklarda Pfefferkorn eğrisi.....	28
4.5 K kilinin farklı sıcaklıklarda tane boyut dağılımı.....	29
4.6 K-İ kilinin DTA / TG grafiği.....	31
4.7 K-İ kilinin dilatometre grafiği.....	32
4.8 K-İ Kil'inin farklı sıcaklıklarda XRD verileri.....	33
4.9 K-İ Kil'inin farklı sıcaklıklarda Pfefferkorn eğrisi.....	34
4.10 K-İ kilinin farklı sıcaklıklarda tane boyut dağılımı.....	35
4.11 İ-Q-K kilinin DTA / TG grafiği.....	39
4.12 İ-Q K kilinin dilatometre grafiği.....	39
4.13 İ-Q-K Kilinin farklı sıcaklıklarda XRD eğrileri.....	41
4.14 İ-Q-K Kilinin farklı sıcaklıklarda Pfefferkorn eğrisi.....	42
4.15 İ-Q-K kilinin farklı sıcaklıklarda tane boyut dağılımı.....	43
4.16 İ-M-Q kilinin DTA / TG grafiği.....	46
4.17 İ-M-Q kilinin dilatometre grafiği.....	46
4.18 İ-M-Q kilinin farklı sıcaklıklarda XRD eğrileri.....	47
4.19 İ-M-Q kilinin farklı sıcaklıklarda Pfefferkorn eğrisi.....	48
4.20 İ-M-Q kilinin farklı sıcaklıklarda tane boyut dağılımı.....	49
4.21 "Kil 1" kilinin DTA grafiği.....	51
4.22 "Kil 1" kilinin dilatometre grafiği.....	52
4.23 "Kil 1" kilinin farklı sıcaklıklarda XRD eğrileri.....	52
4.24 "Kil 1" kilinin farklı sıcaklıklarda Pfefferkorn eğrisi.....	53
4.25 Kil 1'in farklı sıcaklıklarda tane boyut dağılımı.....	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	5
2.2 Önemli kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri.....	8
2.3 Kil minerallerinin anyon değişim kapasiteleri.....	9
2.4 Bazı minerallerinin genel olarak DTA'ları.....	10
4.1 K-Kilinin kimyasal analizi aşağıdaki gibidir.....	25
4.2 K-Kil'inin plastik limit değerleri.....	28
4.3 K-Kil'inin regresyon denklemi ve korelasyon katsayısı.....	29
4.4 K-Kil'inin tane boyu değerleri.....	30
4.5 K-Kil'inin fiziko-mekaniksel özellikleri.....	30
4.6 K-İ Kilinin kimyasal analizi.....	30
4.7 K-İ Kil'inin plastik limit değerleri.....	34
4.8 K-İ Kil'inin regresyon denklemi ve korelasyon katsayısı.....	35
4.9 K-İ Kil'inin tane boyu değerleri.....	36
4.10 K-İ Kil'inin fiziko-mekaniksel özellikleri.....	37
4.11 İ-Q-K Kilinin kimyasal analizi aşağıdaki gibidir.....	38
4.12 İ-Q-K Kilinin plastik limit değerleri.....	42
4.13 İ-Q-K Kilinin regresyon denklemi ve korelasyon katsayısı.....	43
4.14 İ-Q-K Kilinin tane boyu değerleri.....	44
4.15 İ-K-Q Kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri.....	44
4.16 İ-M-Q kilinin kimyasal analizi.....	45
4.17 İ-M-Q kilinin plastik limit değerleri.....	48
4.18 İ-M-Q Kilinin regresyon denklemi ve korelasyon katsayısı.....	49
4.19 İ-M-Q kilinin tane boyu değerleri.....	50
4.20 İ-M-Q kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri.....	50
4.21 Kil 1'in kimyasal analizi aşağıdaki gibidir.....	50
4.22 Kil 1'in plastik limit değerleri.....	54
4.23 Kil 1'in regresyon denklemi ve korelasyon katsayısı.....	54
4.24 Kil 1'in tane boyu değerleri.....	55
4.25 Kil 1'in fiziko-mekaniksel özellikleri.....	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
µm	mikron
mm	milimetre
mg	miligram
°C	santigrat derece
%	yüzde
gr	gram

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
Al	albit
Ca	kalsit
D	dikit
İ	illit
K	kaolinit
Kl	klorit
M	muskovit
Mo	montmorillonit
Mu	mullit
Q	kuvars
S	serisit
Sn	sanidin
Sp	spinel faz
T	tridimit

1. GİRİŞ

Bir kayaç terimi olarak kilin tam anlamıyla tanımlanması güçtür. Çünkü; kil olarak bilinen materyallerin oldukça geniş bir kapsamı vardır. Genel anlamda killer, su ile karıştırıldığında plastik özellik kazanan, ince taneli, hidratlaşmış alüminyum silikatlardır. Bazı minerallerde, alüminyumun yerini kısmen veya tamamen demir veya magnezyum almıştır.

Kil minerallerinin oksit olarak genelleştirilmiş kimyasal formülü;

$(A_2O)_x(BO)_y(C_2O_3)_z(SiO_2)_m(H_2O)_n$ şeklindedir.

A: tek değerli katyonlar (Na , K , Li , vs)

B: iki değerli katyonlar (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , vs)

C: üç değerli katyonlar (Al^{+3} , Fe^{+3} , vs.)

Killer küçük parçacıklar halinde bulunurlar. Parçacık boyutları 10-2000 μm arasında değişir. Bu boyutlar koloidal sınırlara yakındır. Jeolojide yaygın bir biçimde kullanılan Ventworth ölçeğinde, killer 4 μm 'dan küçük taneli doğal materyaller olarak belirtilmiştir. Toprak araştırmalarında ise bu üst sınır 2 μm ' dir. Birçok araştırmada görülmüştür ki kil olarak bilinen doğal materyalin büyük bir çoğunluğu 2 μm 'nin altında tane büyüklüğüne sahiptir.

Killer havada kurutulduklarında sertleşirler. Su ile ısıtıldıklarında ise tekrar yumuşak hale gelirler. Isıtıldıklarında 80-160 °C arasında adsorpsiyon sularını, 400-600 °C arasında ise yapı sularını kaybederler. Bu sıcaklık aralıkları, kil mineralinin türüne göre farklılık gösterebilir.

Kil mineralleri pek çok kullanım alanına sahiptir. Bunlardan bazıları; seramik endüstrisi, dökümcülük, petrol endüstrisi, sondaj çamuru, şarap ve likörlerin arıtılması, çimento sanayi, kağıt endüstrisi, ilaç sanayi, lastik sanayi, sabun ve temizlik maddeleri yapımı, gübre sanayi, yangın söndürücüler, boya endüstrisi, yağ endüstrisi, tarım ilaçları, tekstil endüstrisi, dolgu maddesi yapımı ve kozmetik sanayidir.

2. KİL

2.1 Kil Mineralleri

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 [16].

Killer sulu alüminyum silikatlardır. Feldspatlı volkanik kayaların bozunmaları sonucu oluşmuşlardır. Bazı minerallerde alüminyumun yerini kısmen veya tamamen, demir veya magnezyum alır. Nispeten düşük sıcaklık ve basınç altında, feldspatları oluşturan kompleks silikatların asidik ortamda bozunmasıyla kaolin türü kil minerali oluşur. Volkanik küllerin sağladığı bazik çözeltilerde, volkanik kayaların bozunması ise bentonit türü kil mineralini oluşturur.

Birinci kil tiplerinin moleküler bileşimi kabaca $H_4Al_2Si_2O_9$ (kaolin) ve $HAISi_2O_6$ (montmorillonit) şeklinde yazılabilir. Fakat bu formüller kil minerallerinin davranışları hakkında hiçbir şey açıklamaz. Hakiki bileşimleri bu kadar basit olmayıp Si/Al oranlarında değişiklik gösterirler, su içerikleri farklıdır ve bir miktar da magnezyum, demir, kalsiyum ve alkali metal içerirler. Bileşim ve özellikleri arasında belli bir bağıntı yoktur. Aynı bileşimli iki kil minerali plastisite ve iyon alış verişi bakımından büyük farklılıklar gösterebilirler. Bileşimleri çok farklı iki kil mineralinin de özellikleri şaşırtıcı derecede birbirine benzeyebilir[21].

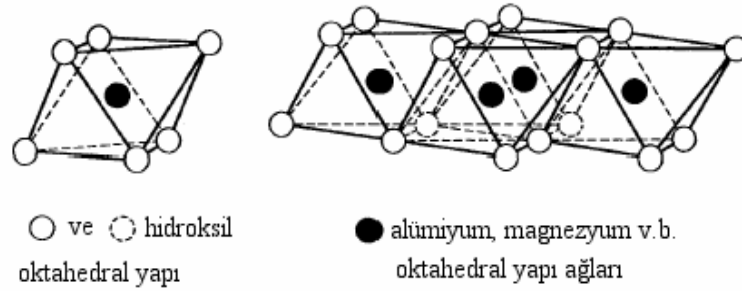
Killer, kil olmayan öğeleri de içerirler. Bunların başlıca kuvars, feldspat ve mikadır. Ayrıca volkanik tozlar, fosil parçaları, sülfatlar, sülfidler ve karbonatlardır.

Karakteristik olarak kil mineralleri çok ince taneli olup, normal mikroskoplar kristal morfolojisini inceleyebilmek için yetersizdir. Kil minerallerinin özelliklerinin bilinmesi için X-ışını difraksiyon yöntemleri ve elektron mikroskoplarından yararlanılmıştır. Bu yöntemler yardımı ile kil minerallerinin yapısı ortaya çıkarılmış, kimyasal bileşimlerdeki anormallikler açıklanabilmiş ve kil mineralleri gözle görülebilen özelliklerine uygun düşen bir sınıflamaya sokulmuştur [21].

Kil minerallerinin çoğunun atomik örgüleri iki tür yapı birimi içerir. Birincisi silika dörtyüzlüsü (tetrahedrali), ikincisi de alümina sekizyüzlüsüdür (oktahedrali) .

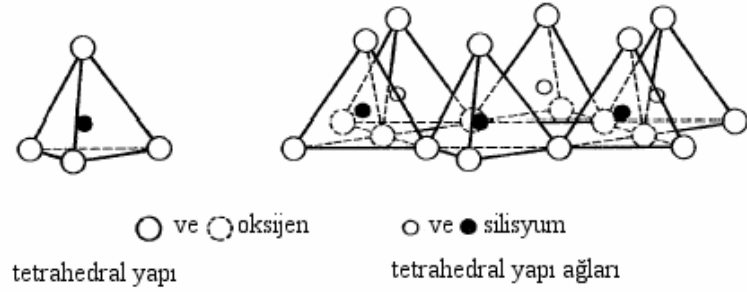
Oktahedral ve Tetrahedral Tabakalar

Kil mineralleri, birkaç istisna dışında, fillosilikatlardan olup mikalar gibi devamlı tabaka yapılarıdır. Bu yapı kil parçalarının küçük pullar halinde kalkmasından anlaşılabilir. Mikalara olan benzerlikleri de bazı killerin hegzagonal pullar şeklinde görülmesindedir. Mikalar ve killerin iki ayrı tipte tabakanın ardışıklı olarak yinelenmesinden meydana gelmiş karakteristik bir yapıları vardır. Tabakalardan birisi Al^{+3} , O^{-2} ve OH^{-1} içerir; negatif iyonlar Al^{+3} etrafında oktahedreler oluştururlar ve O^{-2} ve OH^{-1} 'ın bağıl numaraları bütün yapının değerliliğini doyuracak şekilde ayarlanır. O^{-2} ve OH^{-1} bitişik oktahedreler tarafından paylaşılır ve bu yüzden de yapı daima iki boyutludur (Şekil 2.1).

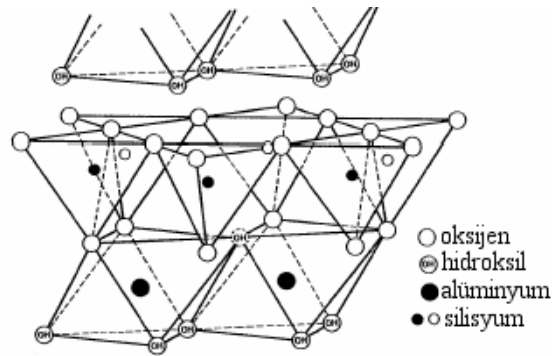


Şekil 2.1 Oktahedral yapı ve ağları. [12]

Yapının bu kısmı kendi başına jibbsit $[Al_2(OH)_6]$ yapısının aynısıdır ve bu yüzden bu yapıya kil yapısının «jibbsit tabakası» veya «oktahedral tabakası» adı verilir. İkinci tip tabaka Si^{+4} , O^{-2} ve OH^{-1} iyonlarından meydana gelmektedir. Her Si^{+4} oksijen iyonlarının, meydana getirdiği tetrahedrallerin merkezindedir. Tetrahedraller hep aynı istikamete yönelmişlerdir, ayrıca alttaki oktahedreler ile hegzagonal halkalar oluşturacak şekilde bağlanmışlardır (Şekil 2.2). Bu tabaka kil yapısının «tetrahedral tabakası» veya «silikat tabakası»dır. Kil yapısının (veya mika yapısının) tümü, bu oktahedral ve tetrahedral tabakaları çeşitli bağlantılarından birisi tarafından meydana gelmişlerdir. En basit bağlantı olan kaolinitin tabakalı yapısı Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Tek bir oktahedral tabakası bazı oksijen iyonlarını paylaşarak, diğer tetrahedral tabakası ile bağıntılı halindedir. Bu iki tabaka iki boyutta sürekli olarak uzanmaktadır ve kil yapısı da bu çift tabakaların birbiri üzerine gelmesinden oluşmuştur [21].



Şekil 2.2 Tetrahedral yapı ve ağları [12].



Şekil 2.3 Kaolinit yapısının kesiti [12].

2.2 Killerin Sınıflandırılması

Çok çeşitli kil mineralleri vardır. Ralph E. Grim (1968)'e göre kil minerallerinin sınıflandırılması çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Kil minerallerinin sınıflandırılması [10].

KİL MİNERALLERİ				
Kristal Mineraller				Amorf Mineraller
İki Tabakalı Tip	Üç Tabakalı Tip	Düzensiz Karışık Tabakalı Tip	Zincir Yapılı Tip	•Allofan grubu
Kaolen grubu *Kaolinit *Halloysit *Nakrit *Dikit	Montmorillonit-İllit grubu *Montmorillonit *İllit *Vermikülit *Saponit *Nontronit *Hektorit *Beidellit	Klorit grubu	• Sepiyolit • Attapuljit • Palygorskit	

Killer öncelikle iki tabakalı ve üç tabakalı kil tipleri olarak ayrılırlar. İki tabakalılar (kaolin) bir tetrahedral ve bir de oktahedral tabakası, üç tabakalılar ise (montmorillonit ve illit) iki tetrahedral tabakası arasında bir oktahedral tabakası içerirler. Genel olarak, kaolinit killeri daha sıkı olarak bağlanmış tabakalar oluştururlar ve bu yüzden Al^{+3} ve Si^{+4} in başka iyonlar tarafından ornatılmalarına müsaade etmez. Bu yapısal fark kaolinit killerinin daha az iyon alışverişine yatkın olduğunu ve soğurulmuş su oranının da az olmasından dolayı daha az plastik özellik göstermesini sağlar [21].

İki tabakalı killer kendi aralarında, jibsit tabakalarındaki oktahedral bölümlerinin dolma oranlarına göre sınıflandırılırlar. Kaolinit grubundaki mineraller Al^{+3} mevcut boşluklarının üçte ikisini doldurur ve bunlara di-oktahedral killer denilir. Serpantin (veya septeoklorit) grubunda Mg^{+} veya diğer katyonlar bütün boşlukları doldurur, bunlara trioktahedral killer denilir (her yarım birim hücrede üç adet). Kaolinit grubu killerin bir diğer sınıflanması ardışıklı tabakaların ne şekilde birbiri üzerine yığıldıklarına göre yapılır. Bunlar kaolinit, dikit, nakrit ve halloysittir[21].

Üç tabakalı killerde alt sınıflama tabakaların birbirinden ayrılabilme özelliklerine göre yapılmaktadır. Yapısal olarak bu K^{+} un, tetrahedral tabakasında negatif yükleri çekim gücü ile tabakaları birbirine kuvvetli olarak bağlı illit ve muskovit gibi killeri, oktahedral tabakasında daha yaygın negatif yüklerden ötürü katyonlar tarafından üst üste gelen tabakaların kuvvetli bağlarla bağlanmamış montmorillonit gibi killerden ayırt etmek anlamına gelir. Montmorillonit killeri uzanan bir kafese sahiptir ve tabakaları soğurulmuş sular ile itilmiştir. Fakat illit, uzantısı olmayan bir kafese sahiptir. Gözle görülebilen farklılık, montmorillonitin su içinde şişmesi ve

iri iyon alış verişi yapabilmesidir. Montmorillonit çeşitleri bileşimlerine bakılarak ayrılabilir. Alüminyumun diğer bazı iyonlar tarafından oktahedral tabakası içinde ornatılması sonucu başka mineraller oluşur ve bunlar (Fe^{3+}) nontronit, (Mg) Saporit, (Zn) Saukonit, (Li) Hektorittir. Vermikulit bu yapıya benzer bir mineraldir ve oktahedral tabakaları Mg^{+2} ve Fe^{+2} tarafından tamamen doldurulmuş ve Al montmorillonitten daha fazla Si' in yerini almıştır [21].

Sınıflama sınırları geniş tutulduğunda diğer bazı ayrışma ürünü olan veya yüzeye yakın koşullar altında oluşmuş olan sulu silikatlar kil mineralleri olarak gruplandırılır. Özellikle klorit mineralleri bunlardan sayılabilir. Bu minerallerde bileşimleri $(Mg,Fe)_6 (Si,Al)_3 O_{20} (OH)_4$ olan mikaya benzer tabakalar, bileşimleri $(Mg, Al)_6 (OH)_{12}$ olan brusit yapısındaki tabakalar ile ardışıktır. Bu yapının bir diğer tanımlama yolu da kloriti illitle karşılaştırmak suretiyle verilir, Ancak kloritte ardışıklı tabakalar K^+ yerine (Mg, Al) (OH) ile birbirine bağlanmıştır. Glokonit bir illit tipidir ve oktahedral tabakasındaki Al'un büyük bir kısmı Fe tarafından, tabakalar arasındaki K^+ da Ca^{+2} ve Na^+ tarafından ornatılmıştır. Palygorskit, sepiyolit ve attapuljit diğer sulu silikatlardandır. Bu minerallerin yapıları kesin olarak bilinmemekle beraber mikalardan ziyade amfibollerini andırdıkları yani silis-oksijen zincirinden oluştuğu zannedilmektedir. Bu minerallerin lifli yapıları zincir yapısını yansıtmaktadır [21].

Son olarak X-ışınlarında amorf olarak gözüken ve allofan denen killerden söz edilebilir. Bu killerde bile belki oktahedral tabakalarında Al ve O düzeni ve tetrahedral tabakalarında ise Si ve O düzeni vardır. Fakat birimler o kadar küçük ve birbirine oranla o kadar düzensizdir ki X-ışınları bu birimlerden yansımazlar [21].

2.3 Killerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kil bileşenlerinin çok ince taneli olması ve suyu sevmesi, ayrıca bu tanelerin negatif bir elektrik yük almasına neden olan asidik karakterleri nedeniyle bu maddeler koloidal özellikler taşır. Bunun dışında killer, türlerine göre farklı sıcaklıklarda dehidratasyona uğrarlar.

Killerin, genel olarak özellikleri küçük tane boylarına bağlanabilir. Kil örneklerinin büyük bir kısmında tane boylarının hemen hepsi veya büyük bir kısmı koloidal ölçek içindedir ve bu parçacıklar uzun zaman suda asılı kalabilirler (suspansiyon) veya elektrolitler vasıtasıyla kümelenebilirler. Çözeltilerden iyonları soğurabilirler ve soğurulmuş iyonlar çözeltinin yoğunluğu değiştiğinde ornatılabilirler. Küçük parçacıkları sayesinde killer su ve organik maddeleri soğurarak plastik hale gelirler veya bir başka deyim ile ıslandıkları zaman istenilen şekle sokulabilirler. Bu özellik hemen her kil minerallerde görülmesine rağmen bir kil mineralinden diğerine değişebilir [4].

Kil ve Kaolin Arasındaki Farklar:

- Kaolinler primer oluşurlar. Yapısında yabancı maddeler az olduğundan tabii görünüşleri gibi pişme renkleri de beyazdır.
- Kaolin kristalleri kil kristallerinden daha büyüktür. Bu nedenle killeri daha plastiktirler ve kuru mukavemetleri daha fazladır.
- Kaolinlerin kristal büyüklüğü ve saflığı ateşe dayanım kabiliyetini artırır. Bu nedenle killeri daha çabuk sinterleşir. Kaolin ise ateşe daha fazla dayanıklıdır ve pişme çekmeleri de daha azdır.
- Kaolinde kristaller tam şekillidir, killerde ise köşelerden kırılmalar olmuştur ve boyları daha küçüktür [20].

Kaolinit grubu mineralleri yapıdaki tabakalar O^{2-} ve OH^- iyonları sayesinde kuvvetle bağlı olduklarından ve Al^{3+} , Si^{4+} kationlarının diğer kationlar ile yer değiştirmemesinden ötürü diğer killere oranla başka iyonları ve suyu yüzeye soğurmazlar. Montmorillonit bu yüzden kaolinite oranla daha plastiktir. Plastiklik yüzeye soğurulmuş iyonlara bağlı olup Na ve K montmorillonitleri için plastiklik en fazla, Ca montmorillonitleri için ise en düşüktür. Montmorillonit killerinin sondaj çamurlarında ve suyun ve diğer sıvıların istenmeyen iyonlarını atabilmek amacı ile filtre olarak kullanılması bu killerin yüzeye soğurma yeteneklerinden ileri gelmektedir. Yapısal tabakaların kısmen yer değiştirmeyen kationları ile birbirine bağlı bulunan illit ve klorit killeri orta derecede plastik ve iyon değiştirme yeteneğine sahiptirler. Vermikulitin yüzeye soğurma yeteneği montmorillonit kadar fazladır, fakat plastikliği sınırlıdır[21].

2.4 Kation Değişim Kapasitesi

Kil mineralleri bazı kation ve anyonları adsorbe ederek onları değiştirebilen durumda tutarlar, bunlar değiştirebilen iyonlardır. Değişme reaksiyonları stokiometrik olup basit adsorbe olayından farklıdır [18]. Kil taneciklerinin üzerindeki negatif yük, kationların adsorplanmasıyla denkleştirilmiştir. Suyun varlığında şişen killeri zıt yüklü iyonları dış yüzeyleri üzerinde ve tabakalar arasında tutarlar. Oysa şişmeyen killeri zıt yüklü iyonları yalnızca dış yüzeyleri üzerinde taşırlar.

Değiştirebilen iyonlar silika-alümina tabaka yapısının aralarında ve uçlarında yer alırlar ve değişim reaksiyonları silika-alümina yapısına etki etmez. Genellikle değiştirebilen kationlar Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ ve Li^+ gibi kationlarla, SO_4^{-2} , Cl^- , PO_4^{-3} , NO_3^- gibi iyonları adsorblayarak

değişebilen durumda tutarlar. Killerin kullanıldığı çeşitli alanlarda katyon değişimi özelliği çok önemlidir. Çünkü killerin fiziksel özelliği genellikle değişebilen katyonlara bağlıdır [20].

Değişik kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Önemli kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri [10].

Mineral	KDK (cmol/kg)
Kaolinit	5-15
Montmorillonit	80-120
İllit	25-40
Vermikülit	100-150
Klorit	5-15

Katyon değişim kapasitesinin nedenleri şöyle özetlenebilir;

1. Kırılan bağlar: Kil yapısındaki silika ve alümina tabakalarının kenarlarında kırılan bağlar doymamış yükler meydana getirir ve bunlar adsorbe edilen katyonlarla dengelenir. Kilin tane iriliği azaldıkça kırılan bağ sayısı artar. Ayrıca birim yapıdaki bükülmelerde kırılan bağları artırır. Kırılan bağlar yüksek katyon değişim kapasitesinin ancak %20-25 oranını karşılamakta aradaki fark ise bu teoriye göre açıklanamamaktadır. Bu nedenle kaolinit killerin KDK birim yapısındaki katyonların bazılarının yer değiştirmesi ile izah edilebilir [20].

2. Yapı içi yer değiştirmeler: Tetrahedral tabakadaki Si^{+4} , un yerine Al^{+3} veya oktahedral tabakadaki Al^{+3} , un yerine Mg^{+2} iyonları geçince yapıda dengelenmeyen yükler oluşur. Bu yük dengesizliği, yapı dışında yer alan alkali veya toprak alkali katyonlarla dengelenir. Smektit grubu killerde yapıdaki bu tür değişiklik, katyon değişim kapasitesinin toplamının %80 nini tutar. Çeşitli katyonlar aynı kolaylıkla diğerinin yerini alamazlar. Bazı katyonlar şu sıraya göre yer değiştirirler. $Na^{+} < K^{+} < Ca^{+2} < Mg^{+2} < NH_4^{+}$ bunun anlamı Ca^{+2} iyonu kolaylıkla Na^{+} iyonunun yerini alır. Fakat Na^{+} aynı kolaylıkla Ca^{+2} iyonunun yerini alamaz [20].

2.5 Anyon Değişim Kapasitesi

Birçok toprak alkali killerinin mineral bileşenlerinde anyon değişim reaksiyonlarının olduğu belirtilmiştir. Anyon değiştirme kapasitesi genellikle meq/100 g cinsinden bir kil mineralinin adsorbe ettiği değişebilir anyonların toplamı olarak tanımlanır. Bir kil mineralince taşınan pozitif yüklerin ölçümü şeklinde düşünülür. Grim (1968) tarafından kil mineralinde anyon değişimi üç tür halinde tanımlanmıştır:

1. Hidroksil gruplarının yerleşimi: bir yüzey tepkimesi, örneğin kaolinitin fosfatı adsorbsiyonu

2. Silis tertahedrali ile benzer geometrik boyutta anyonlar (örneğin fosfat, arsenat, borat) kil minerallerinin kenarlarında, yüzey tepkimesi şeklinde, adsorbe olabilir.

3. Serbest değişebilir alüminyum ve demir değişilen anyonlar ile çözünmez tuzlar oluşturabilir, bu durum değişimin bu nedenle mi yoksa kil minerali ile mi ilgili olduğunu belirsizleştirir [10].

Bazı kil minerallerinin anyon değişim kapasiteleri Çizelge 2.3'de verilmiştir. Katyon/anyon değişim kapasitesi oranının ortalaması kaolinit için yaklaşık 0,5; illit için 2, 3; montmorillonit için 6,7 olduğu belirtilmiştir.

Çizelge 2.3 Kil minerallerinin anyon değişim kapasiteleri [15].

Mineral	Anyon değişim kapasitesi (meq/100 g)
Montmorillonit (Geisenheim)	31,0
Montmorillonit (Wyoming)	23,0
Beideİllit (Unterrupsroth)	21,0
Nontronit (Untergriehach)	20,0
Nontronit (Pfreimdtal)	12,0
Saponit (Groschlattengrun)	21,0
Vermikülit (Kuzey Afrika)	4,0
Kaolinit (kolloidal)	20,2
Kaolinit (Melos)	13,3
Kaolinit (Schnaittenbach)	6,6

2.6 Killerin Dehidratasyonu

Kil minerallerinin dehidratasyonu, adsorplanmış su, tabakalar arası su veya yapı suyunun uzaklaşması ile ilgilidir. Yüksek sıcaklıklarda ısıtılan kil minerallerinde meydana gelen değişimler, dehidratasyon reaksiyonları ile ilgili değildir. Bazı kil mineralleri, yüksek sıcaklıklarda ısıtıldıktan sonra soğurken suyu geri kazanır. Yüksek sıcaklıklara ısıtılan maddenin ağırlığında azalma olur ve sıcaklıklar kaydedilerek, sıcaklığa karşı ağırlık azalması grafiği çizilir.

Numune, verilen bir sıcaklıkta ağırlık kaybı olmayıncaya kadar ısıtılır. Sonra daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılır ve ağırlık kaybı olmayıncaya kadar tutulur. Bu işlem, daha fazla ağırlık kaybı olmayan bir sıcaklığa ulaşınca kadar tekrarlanır [19, 26].

Saf olmayan doğal killerde ölçülen ağırlık kaybı, sadece su kaybından değil, karbonatlardan CO₂ kaybı ve kil olmayan bileşenlerde bulunabilen uçucu maddelerin kaybından da kaynaklanabilir. İki değerlikli demir ve/veya mangan varsa, bunların oksidasyonu ağırlıkta artışa neden olur. Minerallerin tanecik boyutu, kristallenme, adsorplanan iyonların doğası gibi özelliklerdeki farklılık dehidratasyon ve diferansiyel termal analiz sonuçlarını etkiler.

DTA metodu, ısıtma ile meydana gelen termal reaksiyonları inceler. Kil minerallerinde, dehidratasyon ve kristal yapının bozulmasından dolayı endotermik reaksiyonlar, artan sıcaklıklarda yeni fazların oluşumundan dolayı ekzotermik reaksiyonlar gözlenir. DTA, killerdeki yüksek sıcaklık reaksiyonlarının ve hidratasyon olayının incelenmesinde çok kullanışlıdır. Bazı minerallerinin genel olarak DTA' ları incelendiğinde oluşan reaksiyonlar şunlardır (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4 Bazı minerallerinin genel olarak DTA' ları [18].

Mineral	Ağırlık Kaybı	Tepkime	DTA Pik (°C)
Kaolinit	14	hidroksil kaybı	550-600 (Endotermik)
		γ-Alümina	900-1000 (Ekzotermik)
İllit	5	su kaybı	100-200 (Endotermik)
		hidroksil kaybı	500-800 (Endotermik)
		hidroksil kaybı	900-920 (Endotermik)
		Rekristalizasyon	920-950 (Ekzotermik)
Montmorillonit	5	su kaybı	100-250 (Endotermik)
		hidroksil kaybı	670-710 (Endotermik)
		hidroksil kaybı	850-900 (Endotermik)
		Rekristalizasyon	900-1000 (Ekzotermik)

2.7 Killerin Plastisite Özelliği

'Plastik' terimi kile uygulandığında 'kilin tanımı' su emdiğinde plastik olan ve basınç uygulandığında kırılmadan deforme olan, ancak basınç bırakıldığında yeni şeklini koruyan bir malzemedir. Eğer nispeten kurutulursa, deforme olma özelliği tedrici olarak kaybolur ve kil nispeten sertleşir. Malzemeye su ilave edildiğinde üzerine bastırıldığı zaman parmak izlerini açıkça gösteren, fakat ele yapışmayan kil normal plastik hale gelmiş demektir. Kurutulmuş kilin

bu hale gelinceye kadar aldığı su miktarı yüzdesine, kilin plastisite sayısı denir. Killerin plastisitesi ihtiyaca göre suni olarak azaltılabilir ve çoğaltılabilir. Plastisite oldukça kompleks bir özelliktir. Bir kili deforme yapmak için partiküllerin birbiri üzerinde akışkanlığı olması gerekir. Şekli muhafaza etmek için akışa karşı bir mukavemeti olmalıdır.

Plastisite minerallerin tane inceliğine ve ayrıca nispi çekmenin ve itici kuvvetlerin görüldüğü katyon değişim kapasitesi ve yüküne bağlıdır. Yüksek katyon değişimli minerallerin yüksek plastisitesi vardır, fakat plastisitesi katyonik çevre değişimlerine daha hassastır. Genelde ifade edilirse yüksek yükte küçük katyonlar, yüzeyinde daha kuvvetli ve daha fazla su tutan kil kolloidine neden olmaktadır. Özel taneler çevresindeki su filmi, bir tek plastik parça verecek şekilde birleşir. Parçayı koparmak için gerekli kuvvet, su bağının kil yüzeyine olan derecesine bağlıdır.

Killerin plastiklik ve kaplayıcılık özelliği kristallerinin ince levhacıklar şeklinde olmasından ileri gelir. Kil içerisinde levhacıklar üst üste birikmiş paketler halinde bulunur. Su ile çamur yapıldığında su levhacıklar arasına girer. Çamur bir taraftan basıldığında levhacıklar birbiri üzerinde kayarak verilen şekli alır. İki cam levha ıslatıldığında nasıl birbiri üzerinde kayarsa killerde öyle kayar. Islak olan iki cam levhayı birbirinden ayırmak nasıl güç ise kil levhaları da aynen böyle olup sağlamlık kazanırlar.

2.7.1 Plastikliğin doğası

Plastiklik genellikle kolloidal boyuttaki taneciklerin birleşmesi olarak kabul edilir. Kilin karakteristik özelliği uygun oranda homojen olarak, su ile karıştırıldığında yapışkan bir kütle haline gelmesidir, bu özelliği sayesinde istenilen şekli kazanması sağlanabilir [13].

Reolojik bakış açısından, kilin plastik bünyeleri süspansiyonlara benzemez, ana fark şekillendirmede katı konsantrasyonun daha yüksek olmasıdır.

Plastiklik; her bir tanecik etrafındaki kalınlığın kesin bir düzeni, su filmlerinin oluşumu ile birleştirilmiştir. Gerekenden fazla miktarda susuzlukla ürünün azalan plastiklik özellikleri çatlaklara imkan sağlar. Daha düşük su içeriğinde, birleştirilmiş tanecikler dağınık ve plastiklik yok olur. Plastiklik su içeriğinin bir fonksiyonudur ve yeterli miktarda ıslatılmış olan yüzey alanına bağlıdır. Bu emilmiş su filmleri, bağlantı da olanlarla yüzeyin gücü ile meydana gelmiş bir yapıya sahip görünürler ve sürekli sertlik derecesi aynı zamanda deformasyon kolaylığı sağlar ve bütün tanecikleri kuşatarak şekillendirme sağlanmış olur [13].

2.7.2 Plastikliği etkileyen faktörler

Killerin miktarına ve kalitelerine göre plastiklikleri çok farklıdır. Yağlı killer küçük bir gücün uygulanmasında şeklinde değişiklik geçirir; yağsız killer şekillerinde daha küçük değişim geçirir ve değişim için gerekli güç daha büyüktür; bazı killer hem sağlam hem de serttir, bunların deformasyonu için gereken güç daha büyüktür ve şekilleri kopmadan önce biraz değişim gösterir. Bundan dolayı, killerin plastikliğinin karşılaştırılmasında, şekil değişikliğinin miktarı gereklidir [13].

Ürün için, plastiklikte yağın kullanımının gerekli olduğu veya sudan başka katılan maddeler kilin plastikliğini etkiler. Plastisiteyi etkileyen birçok faktör bulunur. Bu faktörlerden en önemlileri ise şunlardır [13].

1. Su İçeriğinin (Miktarının) Etkisi: Su içeriği etkisi killerin plastisitesinin de oldukça dar bir alan gösterir. Kesin bir değer olarak kil kütlesi çamur veya çamurdan kuru hale geçme süresince neredeyse plastisitelikten mahrumdur. Bir kilin maksimum plastikliği her tanecik etrafında yaklaşık 2000⁰A'luk film ile uygun gelen spesifik bir su içeriğinde geliştirilir. Birçok kil için, bu ağırlığının % 15-25'i oranda su içeriği ile olur [13].

Killerde plastisiteyi orta derecede yüksek olmasının belir bir sınırı vardır. Bu aralık az bir miktar su ile hazırlanan bir bünye kuru görünebilir ve plastik değildir, fakat bünye kolayca akacaktır ve yüksek basınç altında deforme olduğunda plastikliğin durumunu gösterir. Su içeriğinin karşılıklı ilişkisi ve uygulanan basıncın biçimlendirmeye ilişkisi çok etkili olmayabilir, fakat plastiklik el ile kil hamurunun hazırlanmasındaki özellikleri ile değerlendirilmektedir.

2. Tane Boyutunun Etkisi: Çeşitli araştırmacılar plastisiteyi malzemenin tane boyut küçüklüğüne bağlamaktadır. Çünkü genellikle plastisite özelliği olmayan çeşitli malzemelerde oldukça ince taneli bir şekilde su ile birlikte, az miktarda plastisite özellikleri gelişebilir. Kuvars ve kireçtaşı 200 meş'lik bir elekten geçirilip az bir miktar su ile karıştırıldığında zayıf bir plastisiteye sahip olur. Fakat kuruma ile plastisitesini yitirir [13].

Plastisitesi olmayan malzemelerin oldukça küçük öğütülmeleri ile plastisite gelişmiştir. Tane boyutu plastisiteyi etkileyen faktörlere dahil edilmiştir. Tane boyutu karmaşık faktörlerden sadece biridir. Bir kilden ince tanelerin kaldırılması kilin plastisitesini yok edecektir. Kalsinasyon (600°C-800°C) benzer etkilere sahiptir fakat son tane boyutu aşırı etkilenmez.

3. Tane Boyut Dağılımının Etkisi: Plastiklik paketlenme derecesiyle ilgidir. Moore ve Lokett iyi paketlenen tanelerin benzer yüksek yığınsal hacimli sistemlerden çok daha iyi

plastiklik değerleri verdiğini gstermiştirler. Tamamen ince tanelerden oluşan bazı killerin kaba taneli killere eklenmesi ile plastisite veya bünyeyi geliştirmişlerdir. Fakat genellikle iyi dengelenmiş kilde kaba ilaveler plastikliği zayıflatır [13].

4. Tanelerin Kompozisyonlarının Etkisi: Plastisitenin geniş mekanik özellikleri olduğu ve plastisitenin kilin kompozisyonlarından bağımsız olduğu bazen belirtilir. Bu doğru değildir. Kilin plastisitesi ve kilin daha çok bileşenleri arasında basit bir ilişki olmamasına rağmen plastisite ve çok ince tanelerin miktarı arasında oldukça belirli bağlantı vardır.

Mineral tiplerinin plastisite üzerine olan etkisi çeşitli nedenler için tespit edilememektedir. İki farklı mineralin plastisitesini kıyaslamak için şekilleri ve tane boyutları aynı olacak şekilde hazırlanmiş. Ölçümlerde çeşitli değişken bileşenleri yok edilen mineralin diğer mineralden çok daha iyi plastisite göstermesi imkansız olarak grlmştir [13].

Curric çeşitli kaolin mineral tanelerinin yüzey alanında plastisiteyi kıyaslama denemeleri yapmıştır ve sabit veriler bulmuştur. Çeşitli mineraller değişik davranışlar göstermesine rağmen tane boyutu, tane şekli ve elektrolit içeriğinin (miktarı) etkileri yzeyssel bir şekilde kıyaslanmıştır. Bazı katkı maddeleri eklendiğinde plastisitenin artmasının olası olmadığı durumlarda ince taneli doğal killer tanelerinin ince artışı çok olduğundan dolayı tercih edilebilir [13].

Bentonitler plastik olmayan bünyelere plastikliği artırmak için ilave edilir. Bununla birlikte şüphesiz böyle killer ilave edildiği bünyelerin hem yaş hem de kuru mukavemetlerini arttırır, bentonit içeren malzemeler kırılmadan önce çok kısa bir çalışma aralığına sahiptirler. Livesite olarak adlandırılan, illit veya serisit killeri bu durumda daha iyidir, çünkü kolayca deforme olurlar ve kopmadan önceki önemli bozukluklara dayanabilirler; Fakat bu killer bentonit kadar büyük mukavemet veremezler.

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

Tanen, lignin ve humus içeren çeşitli organik kolloidler kilin içinde mevcut olabilirler ve plastikliği etkilerler. Kil taneleri etrafında koruyucu kolloidler şeklinde biçimlenirler ve kollaidal özellikleri arttırırlar. Lignin içeriği bulunan çoğu ball killeri yüksek plastisite özelliklerine sahiptir, fakat organik olmayan madde içeren diğer killer aynı derecede plastiktirler [13].

5. Tanelerin Yapı ve Şekillerinin Etkisi: Killerin plastikliği sık sık onların doğal lamel veya tabakalı yapılarına bağlanmaktadır. Bu bazı minerallerin karakteristik tabakalı veya lifli yapıya sahip glauconit, mika, pyrophyllit ve talk gibi bazı mineraller ince taneli oldukları zaman plastisiteyi geliştirmektedir. Halbuki kübik ve rombohedral gibi daha düzgün kristal davranışına sahip diğer mineraller parçalandıkları ezildikleri zaman bile (plastisitesi gelişen mineraller kadar ince taneli oldukları zaman bile) iyi bir plastisiteden oldukça uzaktır [13].

Sadece doğal lamel yapılar yüksek plastisite için elverişli değildir. Aynı zamanda attapulgit, halloysite veya herhangi başka bir mineralde bulunan fiber kristallerde plastisitesi yüksek bünyelerin üretimi için uygundur. Şüphesiz, taneciklerin yüzey alanı vasıtasıyla birim ağırlığı plastikliğe katkıda bulunan faktörlerdendir ve bu nedenden dolayı lifli ve tabakalı yapıdaki tanecikler küresel veya kübik şekildedekilerden üstün olmaktadır, fakat kristallerin yönelme veya paketlenmeleri daha büyük önem taşır [13].

6. Tanelerin Topaklanmasının Etkisi: En büyük taneciklerin yapısını gösteren ve daha büyük olanların topaklanmasının plastiklik üzerindeki önemli bir etkiye sahiptir. Mellor, maksimum plastiklik veren en yakın mümkün olan paketlemeye imkan sağlayan çeşitli boyutlardaki taneciklerin dağılımını ortaya atmıştır [13]. Buna göre de;

- a. Kil taneciklerinin gevşek bağlanmış topakları sıklaştırılmış olanlarından daha plastiktir.
- b. İnce taneli topaklar kaba taneli olanlardan daha plastiktir.
- c. Floküle olmuş topaklar defloküle olanlardan daha plastiktir.
- d. Floküle olmuş topaklar bağlanmış olanlardan daha plastiktir.

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

7. Moleküller Arası Çekiciliğin ve Yüzey Alanının Etkisi: Çok ince tane miktarlarına bağlı olarak yüzey alanı çok büyük olan plastik killerin taneleri buna bağlı olarak çok belirgin bir yüzey fenomenini (Moleküller arası çekicilik ve kolloidal özellikleri) sergilerler [13]. Tabaka ve lif tanecikler, küresel ve kübiklerden daha fazla elastiklik gösterir [32].

8. Elektrolit ve Flokülantların Etkisi: Çözülebilir tuzların eklenmesi killerin plastisitesini çok etkiler. İtici kuvvetler katyon veya anyon absorpsiyonunun bir sonucu olarak kütle içindeki taneleri değiştirebilir aynı zamanda sıvı ortamın yüzey gerilimide değişir. Her iki durumda kil kütlelerinin plastisitesinde güçlü bir etkiye sahiptir [13].

9. Diğer Malzemelerin Eklenmelerinin veya Bulunmasının Etkisi: Killerin plastisitesi diğer maddelerin ilaveleri ile azalır veya bunlardan çoğunun işlem yönü açıkça anlaşılabilir. Sentetik karışımlar ile aynı kompozisyona sahip doğal killerin plastisiteyi nadiren aynı olmasına rağmen kolloid ilavelerinin plastisiteyi arttırmasını anlamak zor değildir. Plastisitesi olmayan ilaveler ise plastisite davranışını azaltmaktadır. Bunlara örnek olarak kuvars veya grog (fired clay) verilebilir [13].

Hava ile kil hamurunun birleşimi kilin plastisitesini ters yönde etkiler. Fakat düşük basınç altında çeşitli yöntemlerle havası geri alınırsa plastisite özelliği eskisi gibi olur. Hamur ve bünye hazırlanmasında sık sık ciddi boyuttaki bu ters yönde etki fark edilir [13].

10. Bünyedeki Taneciklerin Yönelmesinin (Bulunuş) Etkisi: Kil bünyenin plastikliği özellikle plaka şeklindeki çoğunlukta olan minerallerin taneciklerinin sıralanmasıyla kesinlikle etkilidir. Bu çok kolay bir şekilde, içinde hava olmayan bir kil süspansiyonu hazırlanmış yönelmiş kütle hazırlanarak vakum altında dikkatli bir şekilde fazla suyun kaptan boşaltılarak veya emme ile geri alınması ile kolayca tespit edilebilir. Böyle bir bünye içindeki mineral plakalar bir kütleyle benzer şekilde tespit yönüne dik açıda bazal bölümleri düzenlenebilir [13].

11. Killerin Geçmişinin Etkisi (Killerin Oluşumu): Killerin geçirdikleri işlemlerin (doğal veya suni evreler) plastisitesi üzerine geniş etkileri vardır. Birincil killer sadece zayıf plastisitededir. Çünkü bu killer plastisitenin geliştirilebileceği koşullara sahip değildirler. Çoğu ikincil killer ise tam aksine doğal durumlarda yüksek plastisiteye sahiptirler. Fakat killerin kompres (sıkıştırma) derecesi önemli bir ilişkidir. Bir kil kuruduğu zaman plastisitesini kaybeder fakat uygun oranda su ile karıştırıldığında plastisitesi hemen düzelir. Fakat bir kil yapay olarak ısıtılırsa veya bazen tropikal koşullarda korumasız bırakılırsa su ile karıştırıldıktan sonra kilin kısmen ayrışmasından dolayı su ile karıştırıldıktan sonraki plastikliği düşüktür. 500 °C 'nin üzerinde uzun süre ısıtılan killerde kalıcı olarak plastikliklerinin bir kısmını kaybederler. Kolloidal maddelerin davranışlarını değiştirmek plastisiteyi etkiler. Bütün bu değişimler killerin plastikliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [13].

2.6.3 Plastisiteyi arttırmak ve azaltmak

Birçok doğal killer gerçek plastiklikten ziyade muhtemel plastiktir; bundan dolayı plastiklikleri uygun oranda suyla karıştırılmaları veya diğer yollarla arttırılabilir. Aksine bazı killer doğal durumlarında kullanım için çok plastik veya çok yapışkandır, bundan dolayı plastiklikleri bazı yollarla azaltılmalıdır [13].

Plastisiteyi Arttırmak: Seramik malzemelerin ve killerin plastisitesinin artırılmasının yöntemlerini araştırmalar çok zorluklar olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan kütlelerin gerçek plastisitesi ile çeşitli yöntemlerle belki geliştirilmiş potansiyel plastisite arasında fark edilmesi zordur [13].

Seramik malzemelerin plastikliği şu yollarla artırılabilir:

1. Uygun oranda suyun ilavesi veya geri alınması
2. Mevcut plastik malzemelerin ve suyun daha mükemmel birleştirilmesi
3. Plastik olmayan mevcut malzemelerin bazılarının bünyeden uzaklaştırılması
4. Slip için floküle edici madde ilavesi
- A. Hunic, tannic veya asetik asit gibi zayıf asitlerin ilavesi.
- B. Fermantasyon veya diğer dekompozisyon gibi serbest asit üreten maddelerinin kullanılması
- C. Diğer flokülasyon veya koagülasyon (koyulaştırıcı) etmenlerin ilavesi.
5. Doğal kolloidal maddelerin eklenmesi. Bu depolamayı uzatan veya asit ile işlemler ile jeli değiştiren diğer killeri, jelleri veya maddeleri kapsayabilir. (kolloidal silika, alümina, çözünebilir demir tuzları, karışık organik çeşitleri v.b.).
6. Malzemedeki elektriksel yükü tersine çevirecek elektriksel davranış.
7. Hidroliz miktarını arttırmak ve tanecik boyutunu azaltmakla ilgili olarak sulu veya susuz öğütme ve ezme.
8. Kil bünyesindeki titroskopi şartlarının geliştirilmesi.
9. Kilin öğütülmesinde veya kurutulmasında su yerine yağın kullanılması. Bu mekanik basınç ile küçük nesnelere şekillendirilmesinde ve pota yapımında kullanılır.
10. Vakumla bünyedeki havanın uzaklaştırılması. İlaveler atıldığındaki gibi çok iyi bünye sağlar.

Plastikliğin Azaltılması: Plastikliğin artırılması için kullanılan metotların tersi ile plastiklik azaltılabilir. Bunların içinde iyi verimli olan metotlardan birisi kili yaklaşık 200°C 'de ısıtmaktır. Uygun ısıtma davranışı ile arzu edilen plastikliği azaltma değeri elde edilir. Plastisiteyi tamamen yok edebilmek için ısıtma işlemi 500°C'de yapılabilir [13].

Seramik sektörü kilin yapısında bulunan kaolen, illit, montmorillonit, kuvars gibi önemli minerallerin pişirme davranışlarının kilin plastikliğine ve fiziko-mekaniksel özelliklerine etkisini bilmemekte ve deneme yanılma yöntemi ile killeri kullanmaktadır. Kaolen ve kuvars gibi plastik özelliği olmayan, mika mineralleri gibi plastik özelliği olan ve her birinin farklı ısıl davranış göstermelerinden dolayı farklı mineralojik içeriğe sahip killer seçilmiştir. Bu

çalışma kapsamında kilin yapısında bulunan farklı minerallerin ve bu minerallerin ısı davranışlarının plastikliğe ve fiziko-mekaniksel özelliklere nasıl etki yaptığı araştırılmıştır. Bu konu kapsamında yapılan benzer çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Literatür çalışması:

Aras A., (2004), tarafından; Kaolinit ve illitçe zengin killer farklı sıcaklıklarda pişirilip XRD 'leri çekilerek, yapılarında ki değişiklikler incelenmiştir. Bu değişimde kaolinit, illit ve kuvarsın oranlarının etkisi, ısı davranışlarının etkisi, pişen ürünlerde feldispatların etkisi araştırılmıştır. Araştırmada üç farklı kil kullanılmış olup kaolence zengin (HB), illit ve kuvarsa zengin (KW), kaolinit ve illitin doğal karışımı (P1) olarak adlandırılmıştır. Çalışılan bu killerde sıcaklıkla oluşan kristalin fazlar kristobalit, mullit, kuvars ve hematittir.

Jacobs J.Ch.H. ve diğ.tarafından; kaolinit, illit ve kuvars minerallerinin farklı oranlarından oluşan altı değişik minerolojik içeriğe sahip killerin plastiklik limiti, 2 µm dan küçük tane boyutu, kuru küçülme, pişme küçülmesi, 1200 °C de su emme ve porozite özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara bu killerin hangi seramik sektöründe kullanılabileceği hakkında bilgi verilmiştir.

Chakraborty K. A., (2003), tarafından; Kaolinitik kilin ısıtılması ile oluşan endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar incelenmiştir. Kaolen de düşük sıcaklıklarda iki endotermik reaksiyon oluştuğu, 980 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda da birden fazla ekzotermik reaksiyonlar oluştuğu belirtilmiştir.

Sainz M. A., ve diğ., (2000), tarafından; Kaolen ve alümina karışımından oluşan elde edilen mullit fazının 1150-1700 °C 'ler arasında mikroyapı analizleri yapılmıştır. XRD ile birlikte SEM-EDS, TEM-AEM elektron mikroskopları ile birinci mullit ve ikinci mullit yapıları incelenmiştir.

Milheiro F. A. C., ve diğ. (2005), tarafından; Kırmızı pişen Brezilya kilinin sıcaklıkla densifikasyon davranışları incelenmiştir. Kaolinitik kil 750-1150°C arasında pişirilerek, bu aralıkta oluşan fazlar ve bunların densifikasyon miktarları bulunmuştur. Densifikasyon spesifik yüzey, lineer çekme, su absorpsiyonu, yoğunluk ve sıkıştırılmalı çekme deneyleri kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlarda sıcaklığa göre farklı sinterleme mekanizmalarının etkili olduğu görülmüştür.

Hajjaji ve diğ. (2001) tarafından; Qurika (Morocco) vadisinden getirilen kilin mineralojisi ve pişirme karakteristik özellikleri incelenmiştir. Kile DTA-TG-XRD- yoğunluk gibi analizler uygulanmıştır. Sonuçlar bu kilin % 27 kaolinit, % 39 mika minerali, % 21 kuvars,

% 6 zayıf kristalize göthite ve hematite içerdiğini göstermiştir. Liner çekme, yoğunluk ve açık porozite ölçümlerine göre 900 °C'nin altında ve üzerinde ki sıcaklıklarda farklı sinterleme mekanizmalarının etkili olduğunu göstermiştir. 800-900-1000 ve 1075 °C'ler de çekilen XRD verilerine göre kilde alüminyum eksikliği ve muskovit mineralinin varlığından dolayı Sanidin ($KAlSi_3O_8$) minerali oluşmuştur, ki bu çalışmada tanınan tek fazdır.

Viaene W. ve diğ. tarafından; pişirilen kil ürünlerin mikro yapı ve faz kompozisyonları belirlenerek, bu özelliklerin pişirilen kil ürünlerin fiziksel özelliklere etkisi araştırılmıştır. Kimyasal ve mineralojik içeriklerin farklı olduğu altı değişik kil seçilmiştir. Hammaddelerin özellikleri arasında şekillendirme prosesin de, pişirme davranışlarında ve mikro yapıları arasındaki ilişkiler belirlenmiştir.

3. MATERYAL ve METOD

Seramik üretiminde de kullanılan beş farklı kil seçilmiştir. Birinci kil kaolinit içeriği yüksek ve çok az miktarda illit-kuvars içerdiğinden dolayı “K kili” yani kaolinit kili olarak, ikinci kil kaolinit ve illit minerallerinden oluşan, fakat illite göre kaolinitin daha fazla olduğu “K-İ kili ” yani kaolinit - illit kili, üçüncü kil illit-serisit/ mika minerali miktarı yüksek olan, kuvars-kaolinit ve kalsit içeren “ İ-Q-K kili ” yani illit – kuvars – kaolinit kili, dördüncü kil illit içeriği yüksek, muskovit ve kuvars da içeren “İ-M-Q kili” yani illit-muskovit-kuvars kili, beşinci kil ise Klorit, Albit, Kuvars, Enstatite, İllit, Kaolinit ve Kalsit’den oluşan ve çok karışık yapıya sahip olduğu için “Kil 1” olarak adlandırılmıştır.

K- kili Kütahya’ nın Tavşanlı bölgesinden, İ-M-Q kili Antalya’nın Akseki bölgesinden, “Kil 1” kili Eskişehir’in Muttalıp bölgesinden ve İ-K-Q kili de Uşak bölgesinden çıkarılmaktadır. K-İ kili gralüke kaolen olup, İ-K-Q kili ile birlikte Kütahya Porselen A.Ş. de Porselen üretiminde, “Kil 1” kili ise Tuğla- Kiremit üretimin de kullanılmaktadır.

Temin edilen killer ilk önce etüvde 80 C⁰ de kurutulmuş, öğütülüp 1 mm ‘lik elekten geçirilerek homojenleştirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan killer pişirilmemiş-ham kil olarak adlandırılmıştır. Daha sonra killer farklı sıcaklıklarda aynı fırın rejiminde (200⁰C -300⁰C -400⁰C -500⁰C -600⁰C -700⁰C -800⁰C -900⁰C -1000⁰C) toz olarak pişirilip, plastiklikleri ve kuru küçülmeleri tespit edilmiştir. Pişirilmemiş ve farklı sıcaklıklarda pişirilip şekillendirilebilen numuneler 900 ⁰C -1000 ⁰C’ler de tekrar pişirilerek pişme küçülmeleri, su emmeleri ve pişme mukavemet değerleri belirlenmiştir.

Pişirilmemiş ve farklı sıcaklıklarda pişirilen killerin sıcaklıkla oluşan mineralojik değişimlerinin belirlenmesi ve bu değişimlerin plastikliğe, fiziksel özelliklere etkilerinin araştırılması için ham toz killere XRF, XRD, DTA, Dilatometre testleri, farklı sıcaklıklarda pişirilen toz killere de XRD analizi uygulanmıştır. Yapılan analizlerde XRD testi (Rigaku Miniflex marka XRD cihazı) Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölüm Laboratuvarın da, XRF testi (SPECTRO XLAB 2000 cihazı), DTA ve TG testi (STA 409EP cihazı), Dilatometre testi (DIL 402 EP), Tane boyut testi (Malvern Hydro 2000 G cihazı), Mukavemet testi (NETZSCH 401 cihazı) Kütahya Porselen Laboratuvarın da yapılmıştır.

3.1 Deney Numunelerinin Hazırlanması

3.1.1 Pfefferkorn plastiklik testi

Deney için numune hazırlanması: Ölçümü yapılacak olan kil numunesi toz halinde ise plastikleşebilmesi için gerekli olan minimum miktarda su ile yoğrulur. Yoğurma işlemi el ile

yapılmalıdır. Bu sayede kilin plastiklik kazanıp kazanmadığı da anlaşılmış olur. Su ile plastikleşen kil silindirik metal şablona doldurulur ve tokmakla üç-dört kere vurulur. Üzeri spatulayla düzeltilir. Burada her kil numunesi hazırlarken eşit basınçla vurulmasına dikkat edilmelidir. Hazırlanan kil numunesi şablondan çıkartılır ve Pfefferkorn aletinde (Şekil 3.1) ezilir. Basıncın etkisiyle hazırlanan numunenin dağılmaması gerekmektedir. Eğer kil numunesi dağılıyorsa biraz daha su katarak yoğurma işlemi yapılır. Kil numunesi dağılmayana kadar aynı işlemler uygulanır. Burada bir önemli noktada numunenin ilk ezilme yüksekliğinin 24 mm.nin altında olmamasıdır. Numune hazırlandıktan sonra deneye geçilir.



Şekil 3.1 Pfefferkorn aleti

Deneyin Yapılışı: Numune hazırlandıktan sonra silindirik metal şablonda, istatistiksel olarak en az dört tane aynı basınçlı kil silindirleri oluşturulur. Her biri ayrı ayrı olmak üzere Pfefferkorn aletinde ezilir. Ezilme yükseklikleri kumpasla ölçülür. Yüksekliklerin ortalaması hesaplanır. Daha sonra her bir silindirin iç kısımlarından az miktar alınır ve metal kaba konur. Yaş ağırlığı tartılır ve etüve konur. Silindir numuneler tekrar sulandırılmak üzere ilk hazırlanan numuneye karıştırılır. Bu numuneye dereceli silindir yardımıyla 10-15 ml su ilave edilir (ekleme suyu miktarı kil çeşidine göre değişmektedir) ve yoğrulur. Tekrar aynı şekilde en az dört adet silindirik kil numunesi hazırlanır ve Pfefferkorn aletinde ezilir. Numunelerin yükseklikleri kumpasla ölçülür ve yüksekliklerin ortalaması alınır. Yine aynı şekilde bu numunelerin içlerinden birer parça alınır ve metal kaba koyularak tartılır (yaş ağırlık). Tartıldıktan sonra metal kap 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:

$$\text{Nem} = \frac{\text{Yaş ağırlık} - \text{Kuru ağırlık}}{\text{Kuru ağırlık}} \times 100$$

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

Bilimsel araştırmaların birçoğunda, bir değişkenin diğer değişkenlerin değişiminden nasıl etkilendikleri gözlemlenir. Bu gözlem değerlerinin elde edilmesinden sonra ise, değişkenler arası ilişkiler regresyon ve korelasyon analizleri olarak isimlendirilen istatistiksel yöntemlerle incelenerek, değişkenler arasında anlamlı ilişkiler olup olmadığı belirlenir. Değişkenler arasında anlamlı bir fonksiyonel ilişkinin varlığının belirlenmesinden sonra, bu fonksiyon yardımıyla bir değişken değeri için diğer değişkenin alabileceği değerin tahmini yapılabilmektedir. Her kilin pfefferkorn plastik limit eğrisine göre x-y değişkenleri arasında ki ilişki regresyon denklemi olarak, bu değişkenler arasındaki ilişkinin doğruluğunun oranı korelasyon katsayısı olarak aşağıda verilmiştir.

3.1.2 Şekillendirme

Plastiklik testi ile belirlenen su miktarında hazırlanan çamurlar streç filme sarılıp paket haline getirilir. Bir gün süreyle bekletilmiş olan çamur, 7cmx1cmx1,2cm boyutlarındaki dikdörtgenler prizması şeklindeki alçı kalıpta şekillendirilmiştir. Şekillendirme işlemi çamurun kalıp içine çekiçle dövülmesi ile gerçekleştirilmiştir. Dikdörtgenler prizması şeklindeki örneklerin ağırlıkları ölçülmüş ve yüzeylerine kuru küçülmelerinin tespiti için 5 cm' lik (ön ve arka yüzeylere 2, yan yüzeylerine 1 adet) işaretler konulmuştur.

3.1.3 Kurutma

Şekillendirilen örnekler kurutulmak üzere etüve yerleştirilmiş ve etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuşlardır. Hazırlanan karışımların 24 saat sonra yapılan ölçümleri ile elde edilen kuruma davranışları tespit edilmiştir.

3.1.4 Pişirme

Farklı sıcaklıklarda kurutulan numuneler 900 °C ve 1000 °C'ler 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 çıkılmış ve yarım saat bekletildikten sonra fırın soğumaya bırakılmıştır.

3.2 Hazırlanan Deney Numunelerine Uygulanan Fiziksel ve Mekaniksel Testler

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

Pfefferkorn Plastiklik testi ile tespit edilen bu su miktarının killere uygulanmasıyla hazırlanan çamurlar nem homojenliğinin sağlanabilmesi için 24 saat naylon torbalarda bekletilmiştir. Yoğrulan çamur, düz bir yüzey üzerine vurularak içerisindeki havanın çıkması sağlanmıştır. Çamurun elle hazırlanmasından kaynaklanabilecek homojen olmayan nem dağılımını önlemek için çamur, hava girmeyecek şekilde streç filmle sarılmıştır. Nemin çok olan yerden az olan yere hareketini sağlamak için güneş ışığından uzakta 24 saat süreyle bekletilmiştir. Daha sonra hazırlanan bu çamurlardan belli ölçülerde çubuklar hazırlanarak fiziksel özellikler tespit edilmiştir.

3.2.1 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 bünyelerinin küçülmesi, şekillendirme suyunun bünyeden uzaklaşması ile açıklanabilir. Hammadde tanecikleri arasındaki su sıcaklık ile bünyeden uzaklaşınca taneler birbirine yaklaşarak küçülme olur. Küçülme genellikle yüzde olarak ifade edilirse de doğrusal, alansal veya hacimsel olarak ayrı ayrı belirlenebilir. Kuru küçülmenin tespiti için plakalar halindeki numuneler 0.1mm hassasiyetindeki kumpas aleti ile her numuneden ölçülen değerlerin aritmetik ortalaması 0.1mm'ye yuvarlatılarak ölçülür. Bir çubukta doğrusal çekme önemli iken, bir karoda alansal çekme daha önemli olmaktadır. Buna göre kuru çekme, pişme çekmesi ve toplam çekme şu şekilde hesaplanmıştır.

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

S_p = %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:

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

S_T = Toplam küçülme (%)

L_i = numunenin kurumadan önceki uzunlukları (mm)

L_p = numunenin pişmeden sonraki uzunlukları (mm)

Ürünlerin sadece pişme sonrasında gösterdikleri küçülme miktarı ise pişme küçülmesi olarak tanımlanır ve şu şekilde tespit edilir:

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

S_p = Pişme küçülmesi (%)

S_t = toplam küçülme (%)

S_k = kuruma küçülmesi (%)

3.2.2 Kuru 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 mesafe ayarlanır. Yükleme çubuğu, mesnet çubukları ortalayacak şekilde yerleştirilir. Uygulanan kuvvet saniyede $1 \pm 0.2 \text{ N/mm}^2$ lik bir gerilim artışı sağlayacak şekilde uygulanır. Ortalama değeri hesaplamak için en az beş kabul edilebilir sonuç alınmalıdır. Kırılma mukavemet testi (δ), aşağıdaki formülle N/mm^2 olarak hesaplanır. Pişirilen numunelere de benzer bu yöntem uygulanarak tespit edilen veriler aşağıdaki formüle yerleştirilerek pişme mukavemeti bulunur.

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

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).

3.2.3 Su emme deneyi

Su emme pişen ürünün açık gözeneklerine alabildiği su miktarı olarak tanımlanır. Su emmeyi etkileyen faktörler, üründeki malzemelerin plastikiği, hammadde karışımındaki plastik olan ve plastik olmayan malzeme miktarı, şekillendirme yöntemi, kurutma sıcaklığı, pişirme sıcaklığı ve pişirme rejimi'dir. 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 içine düşey olarak altında ve üstünde 5 cm 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 işlemin ardından her bir numune tartılır ve sonuçlar kaydedilir. Formül olarak su emmenin hesaplanması şöyledir:

$$\% \text{Su emme} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

m_1 = kuru yapı birimi kütlesi (g)

m_2 = su emmiş yapı birimi kütlesi (g)

4. BULGULAR

4.1 K-Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi

4.1.1 K-Kilinin kimyasal analizi

Çizelge 4.1 K-Kilinin kimyasal analizi aşağıdaki gibidir.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	A.Z.
46,66	36,8	0,67	0,29	0,05	0,32	0,13	0,06	0,07	1,00	13,9

4.1.2 K-Kilinin mineralojik özellikleri

K-Kilinin mineralojik içeriğinde çoğunluk sırasına göre Kaolinit, Dikit, Kuvars, Muskovit mineralleri bulunur.

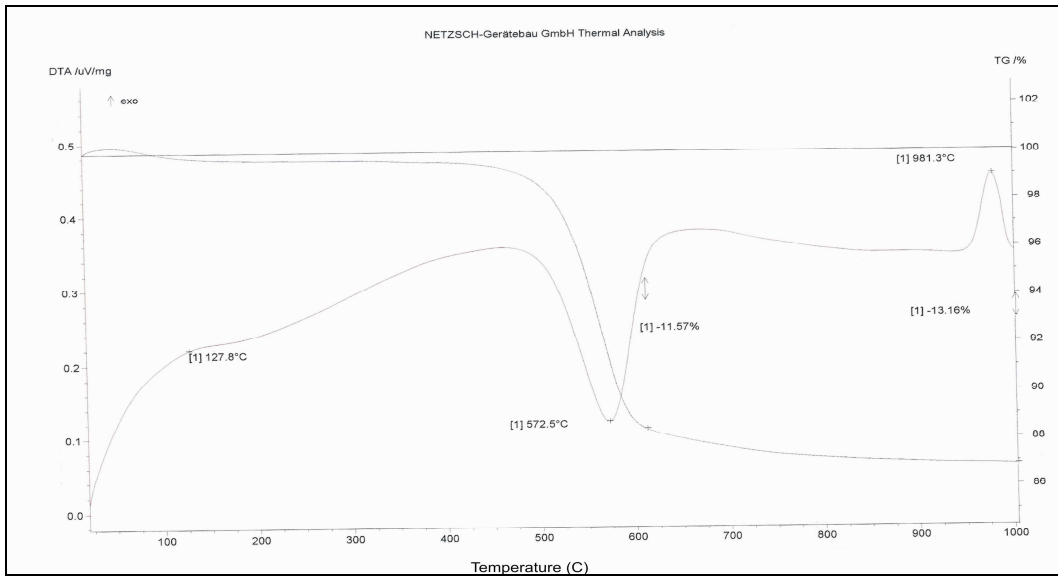
4.1.3 K-Kilinin termo-fiziksel özellikleri

DTA grafiğine bakıldığında (Şekil 4.1) iki endotermik ve bir ekzotermik reaksiyon oluşur. ~ 120 °C'deki endotermik pik fiziksel absorbe edilen suyun taşınmasından, 550 - 650 °C 'e arasındaki endotermik pik ise yapı suyunun kaybindan dolayıdır [15]. Düşük sıcaklıktaki endotermik reaksiyon, kilin yapısındaki mika minerali muskovitten kaynaklanır. Çünkü kaolen'de fiziksel su kaybı gözlenmez. Kaolen'in yapısında O²⁻ ve OH⁻ iyonları arasında ki çekim gücü çok kuvvetli olduğundan, tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasındaki mesafe dar olup yüzey kimyası suyu tabakalar arasına giremez. Bu nedenle 100-200 °C'ler arasında su çıkışı görülmez.

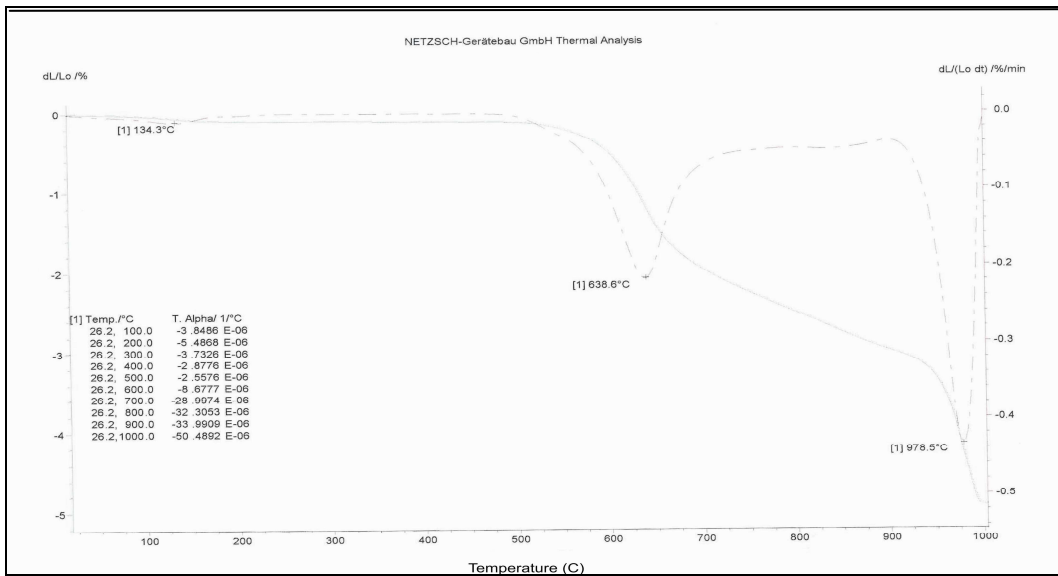
Kaolinit için dehidroksilasyon 400-525 °C arasında başlar ve bu kaolinitten kaolinite değişir. Todor (1976)'a göre 540 °C civarındaki endotermik pik ile kaolinitin dehidroksilasyonu kanıtlanır. Bu sıcaklıkta kaolinitin dehidroksilasyonundan dolayı büyük bir ağırlık kaybı oluşur ve kaolinit metakaolinit formuna dönüşür. Oktahedral tabakanın (gibsite tabakası) OH gruplarını kaybetmesinden dolayı bu tabakanın atomik sırası değişir. Fakat tetrahedral tabakada (silika tabakası) SiO₄ kendi formunu koruduğu için bu durumdan daha az etkilenir [7]. Sonuçta toplam ağırlık kaybı saf kaolinit için % 13,9 dur.

~950 °C de oluşan ekzotermik pik birinci mullit ve Si içeren γ -Al₂O₃ (spinel faz) oluşumundan kaynaklanır [21,22]. Metakaolinitin bileşenleri arasındaki reaksiyondan spinel faz, mullit ve amorf silika oluşumu kaçınılmazdır [17].

Şekil 4.2 dilatometre eğrisinde ~ 639 °C deki maximum küçülmenin kristal suyu çıkışının bitimi noktasında olduğu DTA eğrisinde bu aralığın ~ 640 °C ler de bitmesi ile doğrulanmaktadır. Dilatometrede ~ 900 °C den sonra başlayan ani büzüşme illit-muskovit mineralinin varlığını doğrulamaktadır. 1000 °C de spinel faz ve mullit fazlarının oluşumu ile dilatometre de genişlemenin görülmesi beklenir.



Şekil 4.1 K-kilinin DTA-TG grafiği.



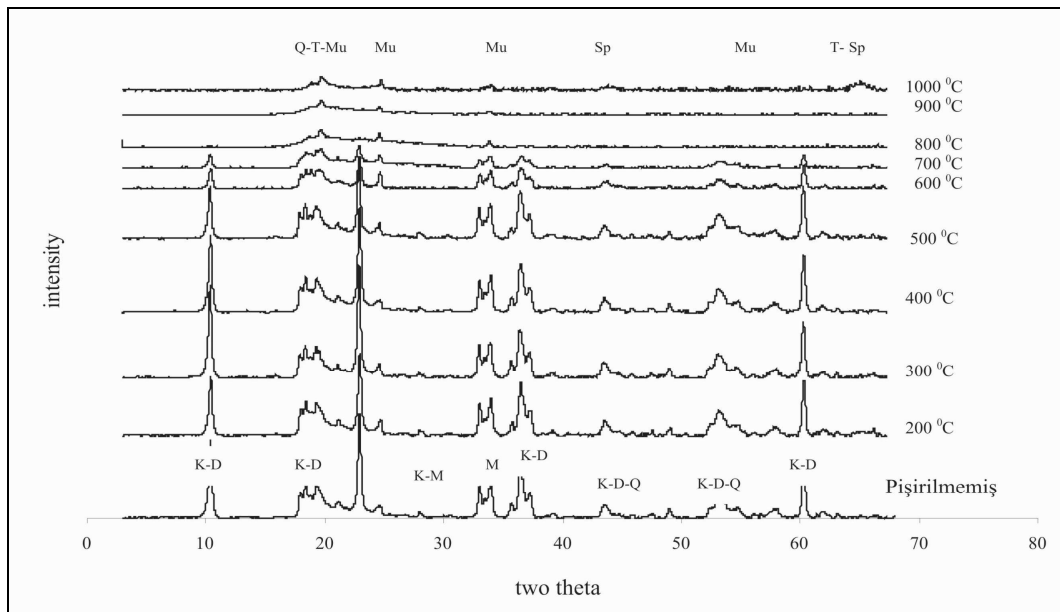
Şekil 4.2 K-kilinin Dilatometre grafiği

4.1.4 K-Kilinin farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerin XRD verileri

Şekil 4.3’de XRD verilerine bakıldığında 200 °C de Kaolinit, Dickit, Muskovit piklerinin şiddetinde çok az azalma görülürken, kuvars pikinde çok az artış olur. 300 °C de ise Kaolinit, Dikit, Muskovit piklerin şiddetinde artış olur ve bu sıcaklıktan sonra giderek azalır. Dehidroksilasyon’dan sonra metakaolinit yapısı oluşur, kaolinitin metakaolinite değişimi ile kristal yapı değişir ve bazı pikler 550 °C ve 750 °C de yok olur. Kaolinitin diğer pikleri artan sıcaklıkla yok olurken 4,48 Å kaolinit piki 1000 °C ye kadar devam eder [23].

800 °C de Kaolinit ve Dickit pikleri yok olurken, Kuvars ve Muskovit pikleri mevcuttur. Bu sıcaklıkta kuvarşın tridimit pikleri de oluşur. Kuvarşın tridimit formu 870 °C ve 1470 °C ler arasında karalıdır [24]. %3 den daha az miktarda serbest kuvarşın bulunduğu bu kilde de 800 °C de kuvarşın tridimit formunun oluşması pişirme rejimi ile alakalı olabilir.

Kilin 1000 °C ye kadar ısıtılmasıyla, yapı bozulmaya devam eder ve bu sıcaklıktan itibaren 2.37, 1.98 ve 1.40 spinel pikleri ve mullit pikleri oluşur [13].

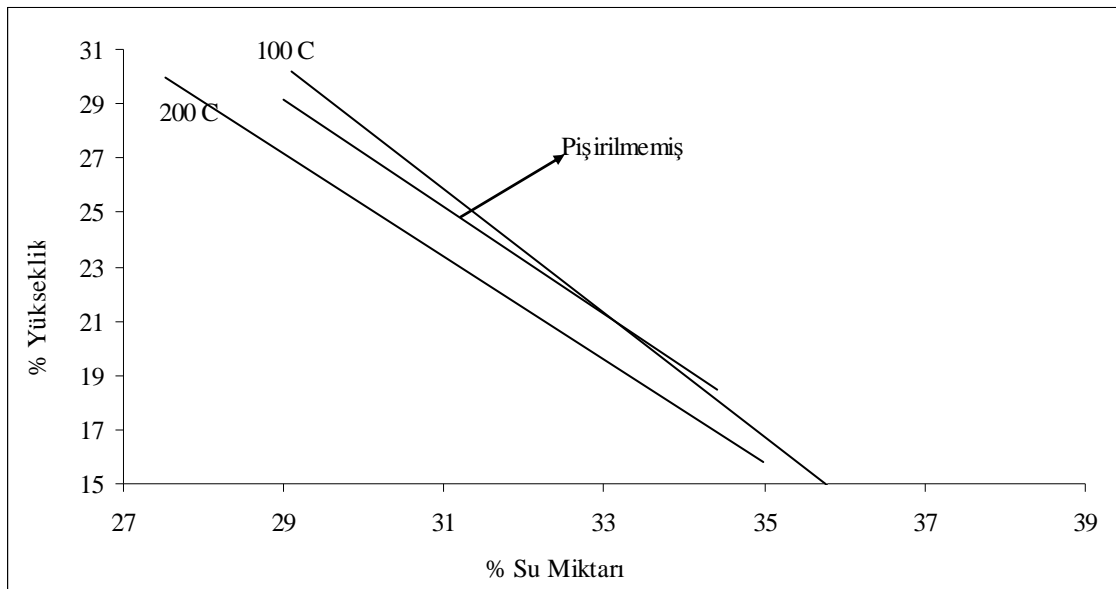


Şekil 4.3 K kilinin farklı sıcaklıklar da XRD eğrileri.

4.1.5 K-Kil’inin Pfefferkorn plastik limitinin tespit edilmesi

Pişirilmemiş ve farklı sıcaklıklarda pişirilen killerin Pfefferkorn Plastiklik eğrileri Şekil 4.4 de çizilmiş, bu eğrilerden elde edilen 24 mm yüksekliğe göre plastiklik limiti değerleri Çizelge 4.2’ de verilmiştir.

Çizelge 4.2. de görüldüğü gibi pişirilmemiş kilin plastisite sayısı % 31,07 iken, 100 °C de % 2,38 'lik artış göstermiş ve % 31,81 olmuştur. Kilin 200 °C de pişirilmesi ile plastiklik azalmış % 30,67 olmuştur. Literatür kaolinit mineralinin plastik özelliğe sahip olmadığını söylese de, saf yakın kaolinit mineralinden oluşan K-kili Pfefferkorn Plastiklik testine göre plastik özellik göstermektedir. Fakat pişmemiş -100 °C - 200 °C ler de pişirilen ve plastiklik değerleri belirlenen killerden hazırlanan çubukların kuru ve pişme mukavemetlerin düşük olması, ayrıca fırına girmeden önce şekillendirilen çubukların birçoğunun kırılması bu plastikliği kurumayla korumadıklarını göstermektedir.



Şekil 4.4 K kilinin farklı sıcaklıklarda Pfefferkorn eğrisi.

Çizelge 4.2 K-Kil'inin plastik limit değerleri.

	Plastik Limiti (24 mm)
Pişmemiş Kil	31,07
100 °C	31,81
200 °C	30,67
300 °C	Plastiklik yok

Killerin Regresyon Denkleminde (Çizelge 4.3) hesaplanan eğimlerine göre, 100 °C de pişirilen kilin eğiminin diğer killere göre düşük olması bu kilin farklı su içeriklerinde çalışma

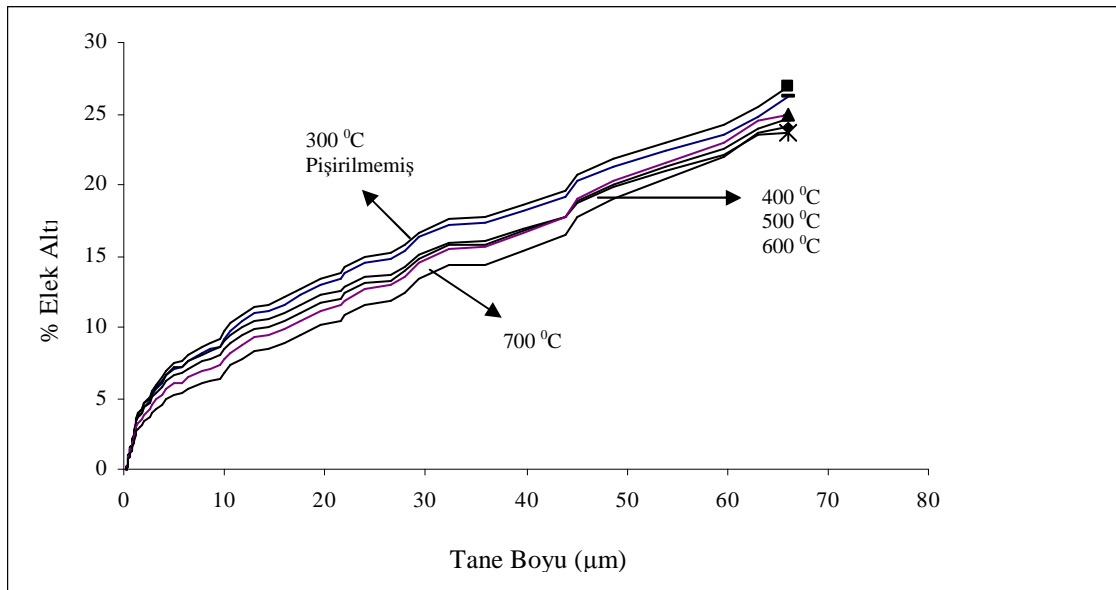
aralığının daha geniş olduğunu ve kilin daha fazla su içeriğinde kendini tutabildiğini göstermektedir. Korelasyon Katsayısı ise x-y bileşenleri arasındaki ilişkinin % 99 doğru olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.3 K-Kil'inin regresyon denklemi ve korelasyon katsayısı.

Piştirilmemiş kil	$y = -1,9737x + 86,406$	$R^2 = 0,999$
100 °C	$y = -1,2146x + 55,879$	$R^2 = 0,9995$
200 °C	$y = -1,8932x + 82,088$	$R^2 = 0,9992$

4.1.6 K-Kilinin tane boyu analizi

Şekil 4.5'e bakıldığında piştirilmemiş kile göre 300 °C de piştirilen kilin daha fazla küçük tane içerdiği, 400-500-600-700 °C ler de piştirilen killerin ise daha az küçük tane içerdikleri görülmektedir. Piştirilmemiş kilin farklı sıcaklıklarda ısıtılması ile 300 °C hariç, diğer piştirme sıcaklıklarında tane boyutunda artış olduğu görülmektedir (Çizelge 4.4).



Şekil 4.5 K kilinin farklı sıcaklıklarda tane boyut dağılımı

Çizelge 4. 4 K-Kil'inin tane boyu değerleri

	20 µm>	2 µm-20 µm	2 µm<
Pişirilmemiş Kil	93,44	6,09	0,47
300 °C	93,04	6,5	0,46
400 °C	93,32	6,2	0,48
500 °C	93,76	5,78	0,46
600 °C	94,38	5,24	0,38
700 °C	95,12	4,57	0,31

4.1.7 K-Kil'inin fiziko-mekaniksel özellikleri

Şekillendirilen numunelerin fiziko-mekaniksel özelliklerine bakıldığında (Çizelge 4.5) K-kilinde 20 µm> kısım çok fazla olduğundan kuru küçülme ve mukavemet değerleri düşük, su emme değeri yüksektir. 200 °C de kurutulan kilin 20 µm> tane boyutunda çok az artış olması, kuru küçülme ve mukavemet değerlerinin pişirilmemiş kile göre daha az olmasına neden olmuştur. 300 °C den itibaren pişirilen killer şekillendirilemediği için fiziksel testler uygulanamamıştır.

Hazırlanan numuneler 900 °C ve 1000 °C sıcaklıklarında tekrar pişirilerek, bu sıcaklıkların numunelerin fiziksel özelliklerine etkisi araştırılmıştır. 1000 °C de pişirilen numunelerin 900 °C de pişirilen numunelere göre daha fazla pişme küçülmesi ve daha fazla mukavemet, daha az su emme değerleri gösterdiği görülmüştür.

Çizelge 4.5 K-Kil'inin fiziko-mekaniksel özellikleri

Numune	Kuru Küçülme	Pişme Küçülmesi (%)		Su Emme (%)		Mukavemet (Kg/cm ²)	
		900 C ⁰	1000 C ⁰	900 C ⁰	1000 C ⁰	900 C ⁰	1000 C ⁰
Pişirilmemiş Kil	2,4	2,36	3,42	32,47	30,77	6,55	13,72
200 °C	0,8	2,02	3,41	32,90	30,88	4,7	12,24

4.2 K-İ Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi

4.2.1 K-İ Kilinin kimyasal analizi

Çizelge 4.6 K-İ Kilinin kimyasal analizi

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	A.Z.
47,06	37,21	0,64	0,24	0,33	0,14	1,93	0,07	0,2	12,18

4.2.2 K-İ Kilinin mineralojik özellikleri

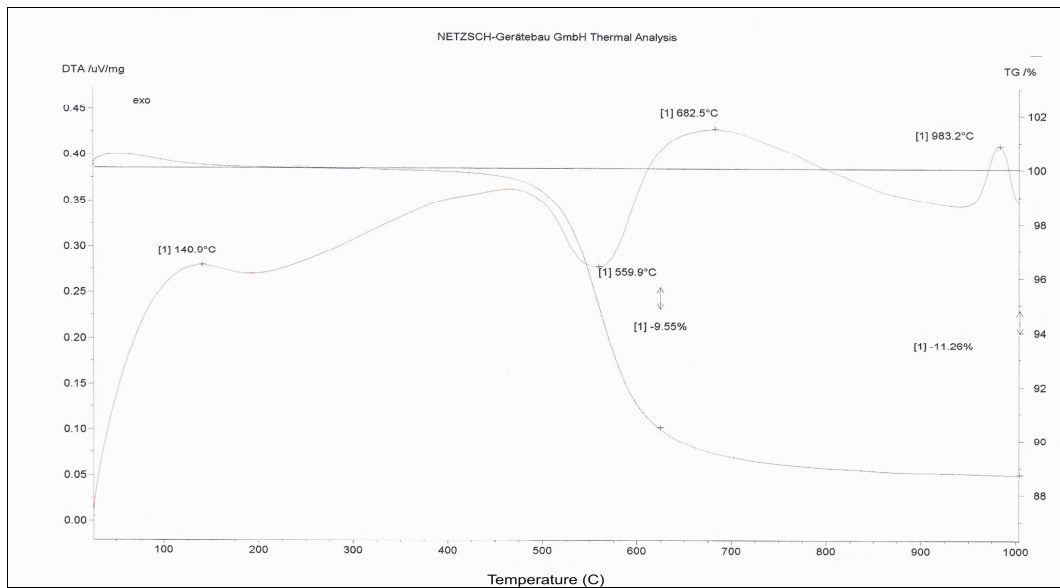
K-İ Kilinin mineralojik içeriğinde çoğunluk sırasına göre kaolinit ve illit bulunmaktadır.

4.2.3 K-İ Kilinin termo-fiziksel özellikleri

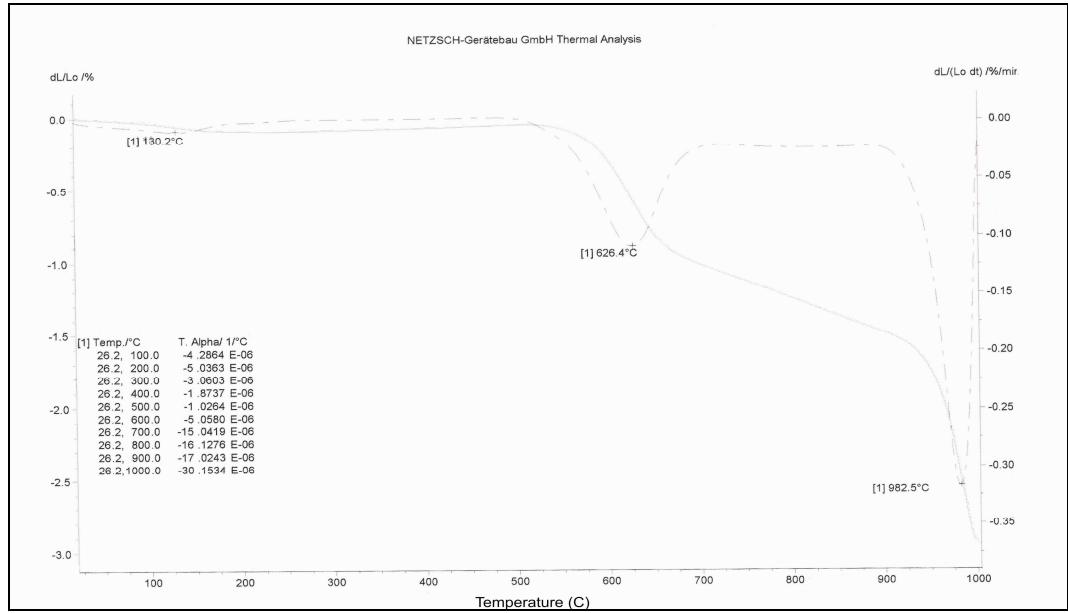
DTA grafiğine bakıldığında (Şekil 4.6) ~120 °C'da küçük endotermik pik İllit'ten kaynaklanır. Bu sıcaklıkta ki endotermik etki, başlıca mika içeren mineraller tarafından görülen higroskopik suyun kaybidir [16]. K-İ kilinin yapısında az miktarda illit'in bulunması bunu destekler.

~500 °C de başlayan büyük endotermik pik, kaolinitin kimyasal suyunu kaybetmesinden kaynaklanır. Kimyasal su kaybından dolayı % 11,46 ağırlık kaybı olur ve ateş zayıyatı olarak kimyasal analizde ortaya çıkar. Bu suyun geri kalan % 2-3 lük kısmı daha sonra artan sıcaklık ile kaybolur. Bu sıcaklık aralığında kaolinitin metakaolinit formuna dönüşmesi ve illitin yapı suyunun bir kısmını kaybetmesi dilatometre de (Şekil 4.7) büzüşmenin görülmesine neden olmaktadır.

İllit mineralinin yapı suyunun geri kalanını kaybetmesinden dolayı dilatometre de ~900 °C de ani büzüşme görülmektedir. DTA da 980 °C de tepe noktası veren ekzotermik reaksiyonel spinel faz ve mullit fazlarının oluşması ve dilatometre de ise genişlemenin görülmesine neden olması beklenir.



Şekil 4.6 K-İ kilinin DTA / TG grafiği

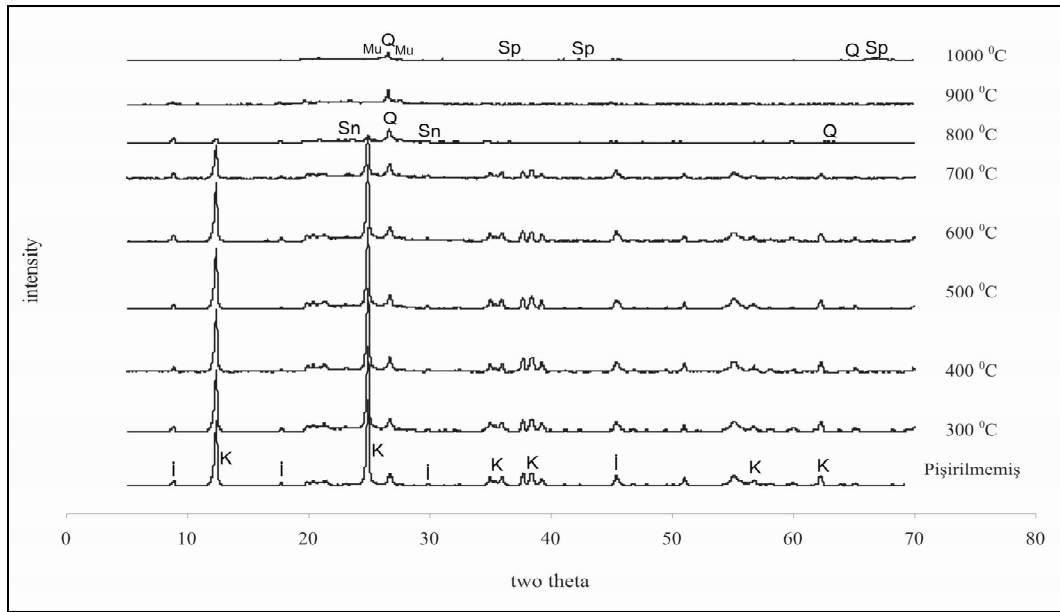


Şekil 4.7 K-İ kilinin dilatometre grafiği

4.2.4 K-İ Kilinin XRD verileri

Şekil 4.8 'de XRD verilerine bakıldığında; pişmemiş kilde kaolinit piklerinin şiddeti, illit piklerinin şiddetinde fazladır. 300 °C ve 500 °C'ler de kaolinit ve illit piklerinin şiddetinde değişme olmazken, 600 °C de kaolinit piklerinin şiddetinde çok az azalma görülür.

Kaolinitin yapı suyunu kaybetmesi sonucu, kaolinitin metakaolinit'e dönüşümü ile kristal yapı değişir ve bazı pikler 550 °C ve 750 °C de yok olur (3.85 de ki pik). 4,48 Å kaolinit piki, diğer kaolinit pikleri yok olurken 1000 °C ye kadar sürer [23]. Bazı çalışmalara göre kireç içermeyen, kaolen ve mika karışımından oluşan killerin pişirilmesinde, sanidin oluşumu ($KAlSi_3O_8$) gözlenir [10]. Kaolinit piklerinin 700 °C' den sonra kaybolması ve ortamda illit mineralinin de bulunması, yeni bir mineralin oluşmasına neden olmaktadır. K-İ kilinde 800 °C de sanidin pikleri oluşurken, bu oluşum sırasında serbest kuvars da oluşur. Kilin 1000 °C de ısıtılması ile sanidin piklerinin şiddetinde azalma görülür [16]. Bu sıcaklıkta sanidin piklerinin yanı sıra illit ve kuvars piklerinin şiddetinde de azalma olur. 900 °C ve 1000 °C arasında ki ekzotermik reaksiyon sonucu spinel faz ve mullit oluşur.

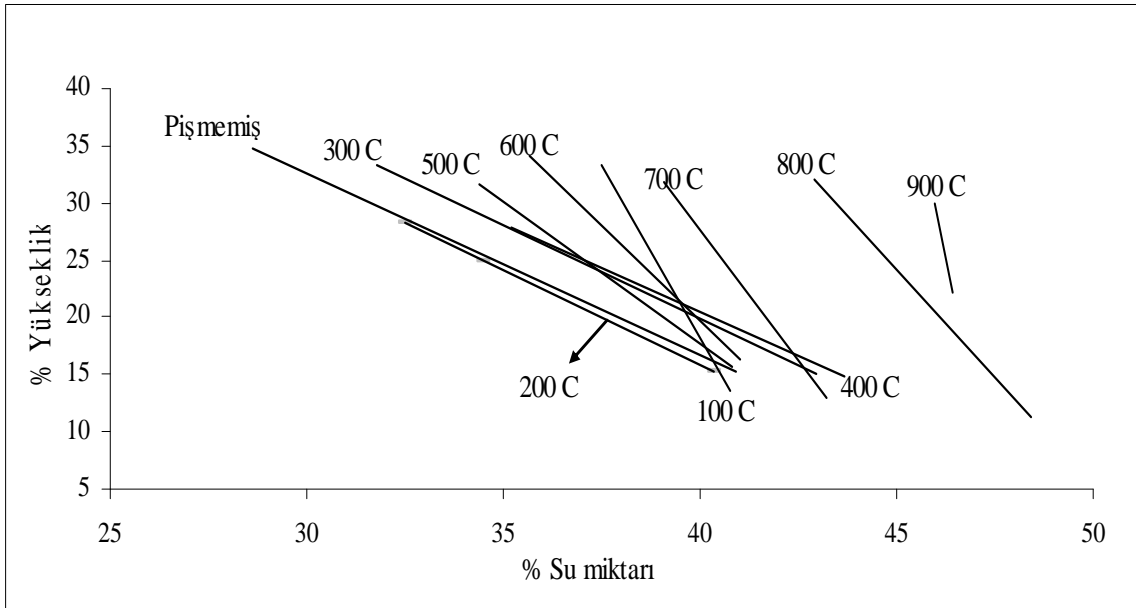


Şekil 4.8 K-İ Kil'inin farklı sıcaklıklarda XRD verileri.

4.2.5 K-İ Kil'inin pfefferkorn plastik limitinin tespit edilmesi

Pişirilmemiş ve farklı sıcaklıklarda pişirilen killerin Pfefferkorn Plastiklik eğrileri Şekil 4.9 de çizilmiş, bu eğrilerden elde edilen 24 mm yüksekliğe göre plastiklik limiti değerleri Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7 de görüldüğü gibi pişirilmemiş kilin plastikliği 24 mm' de % 35,59 'tur. Kaolinitin plastik özelliğe sahip olmadığı bilindiğine göre buradaki plastikliğin kilin yapısındaki illit mineralinin varlığından ve tane boyut dağılımından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kilin 100 °C ye ısıtılması ile plastiklik % 11,49 lik artış göstermiş ve %39,50 olmuştur. 200 °C ısıtılması ile plastiklik tekrar azalmış ve % 35,11 olmuştur. 300 °C de pişirilen kilin plastikliği tekrar artmış ve % 37,94 olmuştur. 500 °C de plastiklik çok fazla değişmemiş ve bu sıcaklıktan sonra tamamen kaybolmuştur. 600 °C den itibaren pişirilen killerin Pfefferkorn plastiklik limit değerleri ölçülse de, kuru ve pişme mukavemet değerlerinin düşük olması ve şekillendirme işleminin yapılamaması bu killerin plastikliğini kurumayla kaybettiklerini göstermektedir.



Şekil 4.9 K-İ Kil'inin farklı sıcaklıklarda Pfefferkorn eğrisi.

Çizelge 4.7 K-İ Kil'inin plastik limit değerleri.

Pişme Derecesi	Plastik Limiti (24 mm)
Pişmemiş Kil	35,59
100 °C	39,50
200 °C	35,11
300 °C	37,94
400 °C	37,66
500 °C	37,3
600 °C	38,77
700 °C	41,05
800 °C	45,62
900 °C	46,27
1000 °C	Plastiklik yok

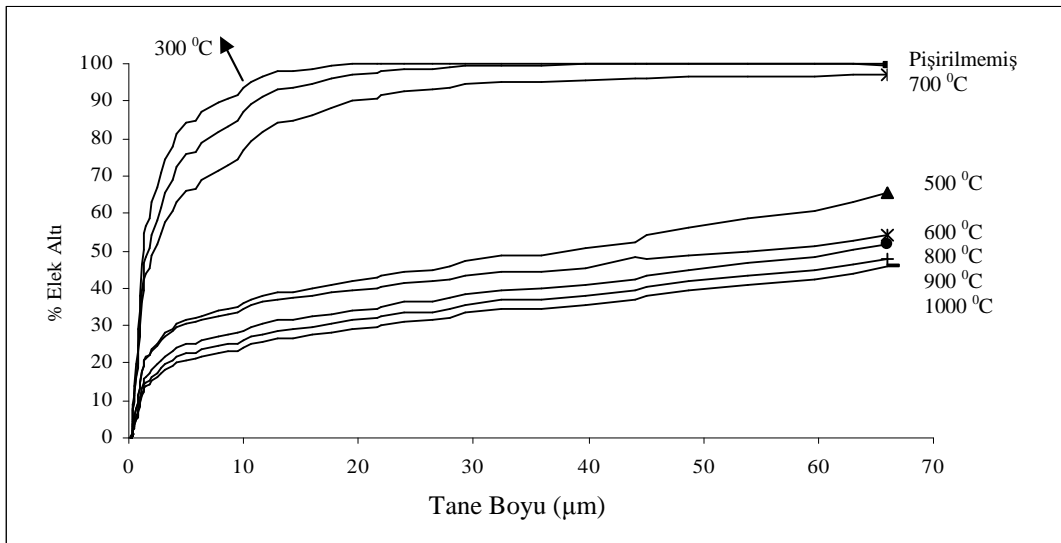
Killerin Regresyon Denkleminde bakıldığında (Çizelge 4.8) pişmemiş ve 400 °C pişirilen kilin eğimlerinin diğerlerine göre çok düşük olması, bu killerin daha geniş su içeriğinde kendini tutabildiğini ve plastiklik özelliğini koruduğunu göstermektedir. Eğimin giderek artması ve su aralığının daralması istenmeyen bir durumdur. Çünkü kil bu su aralığını geçince kendini tutamayıp, plastik özelliğini koruyamadığı için akacaktır. 100 °C de pişirilen kilin plastikliği oldukça yüksektir fakat eğim -6,0994 olduğu için çalışma su aralığı çok dar olduğu için bu kilin üretimde kullanımı tercih edilmeyecektir.

Çizelge 4.8 K-İ Kil'inin regresyon denklemi ve korelasyon katsayısı.

Pişmemiş	$y = -1,5855x + 80,174$	$R^2 = 0,9961$
100 °C	$y = -6,0994x + 262,23$	$R^2 = 0,9955$
200 °C	$y = -1,6397x + 81,562$	$R^2 = 1$
300 °C	$y = -1,6407x + 85,544$	$R^2 = 0,9816$
400 °C	$y = -1,5212x + 81,297$	$R^2 = 1$
500 °C	$y = -2,4758x + 116,87$	$R^2 = 0,9965$
600 °C	$y = -3,3575x + 153,9$	$R^2 = 0,9988$
700 °C	$y = -4,5543x + 209,62$	$R^2 = 0,9974$
800 °C	$y = -3,7456x + 192,7$	$R^2 = 0,9971$
900 °C	$y = -15,563x + 745,05$	$R^2 = 0,9971$

4.2.6 K-İ Kil'inin tane boyu analizi

Sıcaklıkla K-İ kilinin tane boyut dağılım grafiğine bakıldığında da (Şekil 4.10) pişirilmemiş kilin % 97 'si, 300 °C de pişirilen kilin % 99 'u, 500 °C de pişirilen kilin % 42 'si, 600 °C de pişirilen kilin % 40 'ı, 700 °C de pişirilen kilin % 90 'u, 800 °C de pişirilen kilin % 34'ü, 900 °C de pişirilen kilin % 31'i, 1000 °C de pişirilen kilin % 29'u 20 µm'luk elek altında kalmaktadır. Kilin pişirilmesiyle (Çizelge 4.9) ; ham kil ve 300 °C de pişirilen kilin tane boyutları 20 µm'dan daha küçük elek aralığına sahip eleklerde % tane boyut değerleri benzerdir. 500 °C den itibaren sıcaklık arttıkça tane boylarında ki artış ile elek altına geçen % tane boyutu giderek azalmış ve iri taneler artmıştır. Yalnız 700 °C de pişirilen kilde, kilin bu sıcaklıkta pişirilmesiyle oluşan reaksiyonlar sonucu tane boyutunda azalma olmuş ve 20 µm' luk elek altına geçen kısım artmıştır.

**Şekil 4.10** K-İ kilinin farklı sıcaklıklarda tane boyut dağılımı

Çizelge 4.9 K-İ Kil'inin tane boyu değerleri

	20 µm>	2 µm-20 µm	2 µm<
Piştirilmemiş Kil	27,56	68,1	4,34
300 °C	76,33	18,8	4,87
500 °C	69,56	28,3	2,14
600 °C	70,34	27,55	2,11
700 °C	58,88	36,73	4,39
800 °C	75,98	22,62	1,40
900 °C	78,37	20,44	1,19
1000 °C	79,96	18,91	1,13

Artan sıcaklıkla beraber killerin tane boyutlarında meydana gelen değişim killerin fiziko mekaniksel özelliklerini de farklı etkiler. Tane boylarındaki bu büyüme artan sıcaklık ile kil taneleri arasında oluşan sinterlemenin büyük agregalar oluşumuna neden olmasıdır. 700 °C de piştirilen kilin tane boyutunda azalma olduğu görülmüştür. Yapıda ki bu değişikliğin sebebi kaolen-illit 'in bu sıcaklıkta neden olduğu sanidin varlığı olabilir. XRD de sanidin piklerinin oluşmaya başlaması bunu destekler. Fakat burada kaolen ve illit minerallerinin oranları önemlidir, çünkü K-kilinde de kaolinitle beraber çok az muskovit bulunmasına rağmen sanidin oluşumu gözlenmemiştir.

4.2.7 K-İ Kil'inin fiziko-mekaniksel özellikleri

Piştirilmemiş ve farklı sıcaklıklar da piştirilen K-İ kilinin fiziko-mekaniksel özelliklerine bakıldığında (Çizelge 4.10) pişmemiş kilin kuru küçülme değeri % 4,8 – kuru mukavemet değeri % 19,6 – pişme mukavemet değerleri % 44,5 ve 64 (900 °C -1000 °C) iken, artan sıcaklıklarda piştirilen numunelerin bu değerleri giderek azalmıştır.

Lineer çekme 950 °C'nin altında ve üzerinde farklı davranır. Bu farklı sinterleme mekanizmalarının baskın olduğu durumlara bağlıdır. 950 °C'nin altında küçük lineer çekmenin oluşumunda, muhtemelen yüzey difüzyonu tarafından, baskın sinterleme mekanizması katı hal sinterlemesidir [26]. Bağlantı noktaları arasındaki boyunlar gelişir ve tanelerin düzleşmiş yüzeyleri oluşur. Mullit ve spinel fazın oluşumu sıkılaştırmaya veya daha yoğun bir yapının oluşmasına neden olur. Bu nedenle porlu metakaolinit yapısı yerine daha az porlu yapı geçer [18]. Böylece 950 °C'nin üzerine lineer çekme piştirilmemiş kilde olduğu gibi 0,20 den 2,07'ye artar.

950 °C'nin üzerinde ki sıcaklıkta oluşan cam viskoz faz, yapının porları arasına süzülür ve sıvı faz sinterlemesi tarafından densifikasyona neden olur. Densifikasyon mekanizması

viskoz akıştır. Bu mekanizma densifikasyon için katı hal yayınından daha etkilidir. Cam faz tarafından oluşturulan densifikasyon miktarının belirlenebilmesi için üç önemli parametre vardır: cam fazın miktarı, onun viskozitesi ve yapının katı fraksiyonun da bu fazın ıslanabilirliği. Viskozite ve miktarı sıcaklıkla etkilenir. Cam fazın oluşumu bir ergime değildir fakat difüzyona bağlı bir reaksiyondur ki bu aşırı sıcaklık aralıklarında meydana gelir. Yüksek sıcaklıkla düşük viskozite ve cam fazın geniş miktarı oluşur. Bu yüzden sıcaklık artışı ile densifikasyonun da artması beklenir [18].

Açık porların miktarı ve su absorpsiyonu bir biri ile ilişkilidir. Su absorpsiyonu da densifikasyon ile ilişkilidir. Sıvı faz sinterleme oranı sırasında, katı hal sinterleme oranında daha yuvarlak ve daha küçük olan porlar sinterleme sırasında gelişir. Böylece porlar dış yüzeyden izole edilir ve sonunda porlar kapanır. ~950 °C'nin üzerinde sinterleme hızlanır ve cam faz oluşur. Bu faz porların içine girer, onları kapatır ve komşu porlardan da izole eder. Böylece bu sıcaklıklarda su absorpsiyonu da azalır. Hazırlanan numunelerin yapısında ne kadar fazla por mevcutsa, basınca karşı dayanım da o kadar küçük olur. Bu sıcaklıktan sonra yoğunlaşmanın artması sonucu porların kapanması, gözenekli yapının azalmasına neden olurken mukavemet değerlerini de artırır.

Çizelge 4.10 K-İ Kil'inin fiziko-mekaniksel özellikleri

Numune	Kuru Küçülme	Kuru Muk.	Pişme Küçülmesi (%)		Su Emme (%)		Mukavemet (Kg/cm ²)	
			900 C ⁰	1000 C ⁰	900 C ⁰	1000 C ⁰	900 C ⁰	1000 C ⁰
Piştirilmemiş Kil	4,8	19,6	0,20	2,07	28,96	27,24	44,5	64
300 °C	3,6	16,1	0,70	2,0	29,65	28,33	37	51
500 °C	3,5	9,43	0,47	1,95	32,31	31,5	27,3	33
600 °C	2,8	6,56	1,23	1,81	35,02	34,03	23,5	28
700 °C	1,6	5,8	0,35	0,81	36,8	35,8	19,9	23
800 °C	1,2	5	0,28	0,75	37,3	34,93	15,8	17
900 °C	Şekillendirme yapılamadı							

4.3 İ-Q-K Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi

4.3.1 İ-Q-K Kilinin kimyasal analizi

Çizelge 4.11 İ-Q-K Kilinin kimyasal analizi aşağıdaki gibidir.

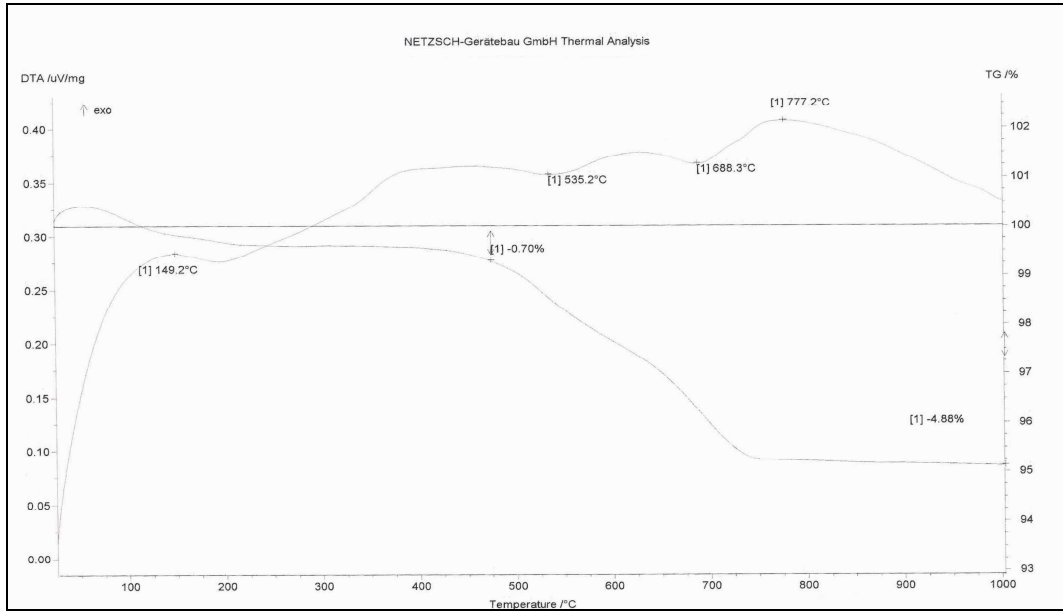
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	A.Z.
67,74	19,38	0,76	0,80	0,64	0,40	4,54	0,12	0,30	5,32

4.3.2 İ-Q-K Kilinin mineralojik özellikleri

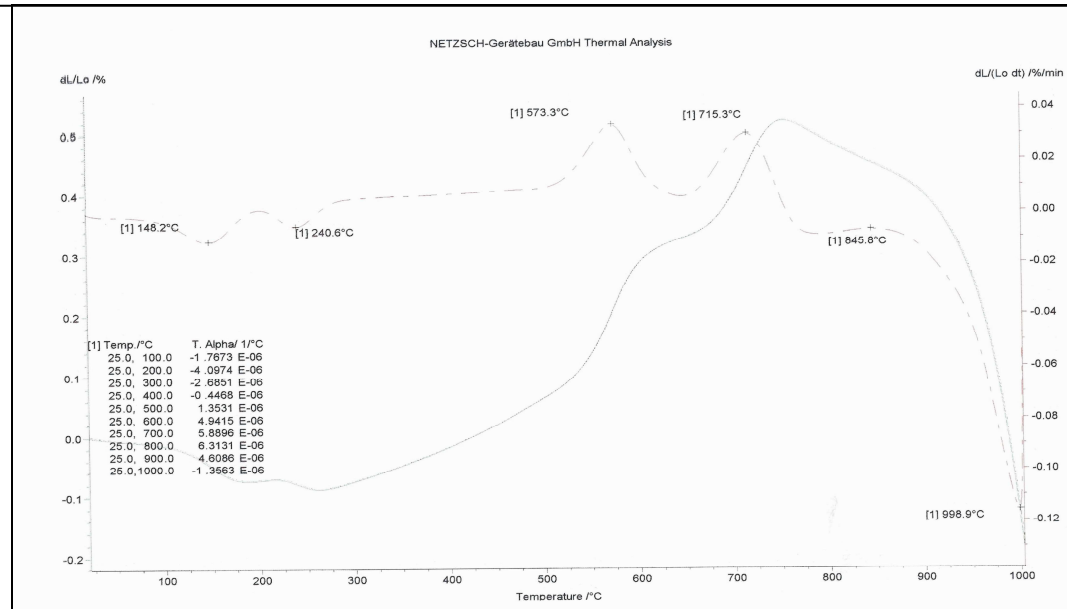
İ-Q-K Kil'inin mineralojik içeriği çoğunluk sırasına göre illit- serisit / mika minerali, kuvars, kaolinit, kalsit bulunmaktadır.

4.3.3 İ-Q-K Kilinin termo-fiziksel özellikleri

DTA grafiğine bakıldığında (Şekil 4.11) illitin fiziksel su adsorpsiyon özelliğinin yüksek olmasından dolayı, kademeli su çıkışı olmakta ve endotermik pik görülmektedir, ki bu dilatometrede büzülmenin görülmesine neden olur. 2. Endotermik pik ise 573 °C de kuvars dönüşümünden oluşur ve dilatometrede genişlemenin görülmesine neden olur (Şekil 4.12). ~700 °C de oluşan endotermik pik ile yapı bozulmaya başlar ve 800 °C'de sanidin oluşmaya başlar. XRD ' de 800 °C deki yeni oluşan sanidin pikleri bunu doğrulamaktadır. Dilatometrede merkezi 715 °C olan hacimsel genişleme serisit/mika minerali varlığından kaynaklanır. 800 °C ve 900 °C de arasındaki küçük bir genişlemede CaCO₃ 'ın bozunumundan kaynaklanır. ~900 °C de başlayan büyük bir büzülme ise illitin yapı suyunun geri kalan kısmını kaybetmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. 11 İ-Q-K kilinin DTA / TG grafiği.



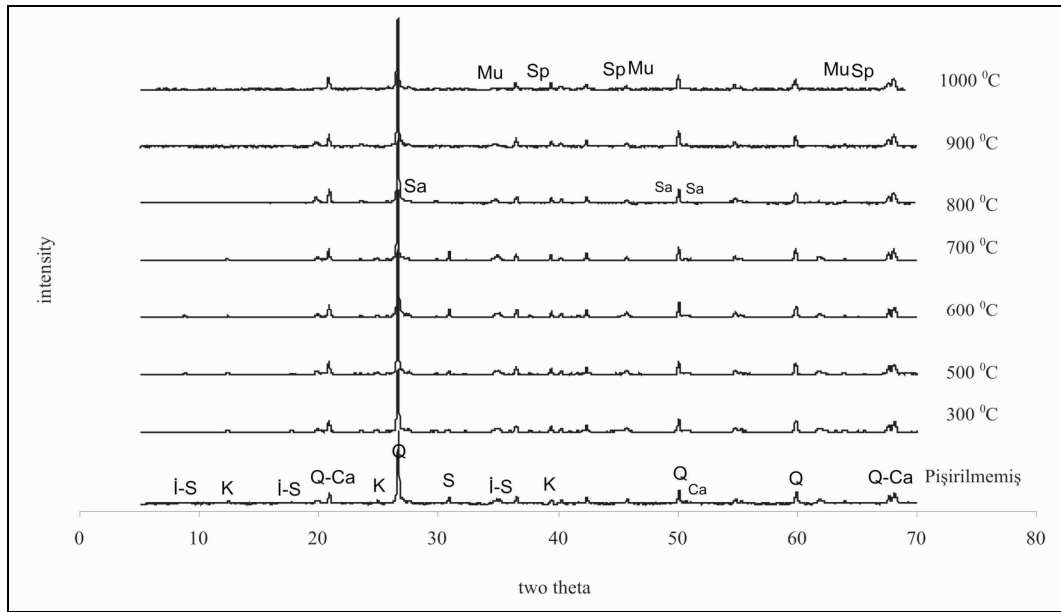
Şekil 4.12 İ-Q K kilinin dilatometre grafiği.

4.3.4 İ-Q-K Kilinin XRD verileri

Şekil 4.13’de XRD verilerine bakıldığında; pişmemiş kilde illit, serisit, kaolinit, kalsit ve kuvars pikleri bulunur. Bu piklerde 500 °C ye kadar değişiklik olmazken, 500 °C ve 700 °C arasında ise kuvars, illit ve serisit piklerinin şiddeti çok az artar.

İllit/serisit ve kaolinit karışımı yapılarda bu sıcaklık aralığında illit/serisit anhidrit ile metakaolinit yapıları oluşur. Kaolinitin metakaolinite dönüşümü ile kristal yapı değişir ve bazı pikler 550 ve 750 °C arasında yok olur (İ-Q-K kilinin 3,52 Å ve 7,19 Å gibi ana pikleri 800 °C de görülmemektedir). Kaolinitin diğer pikleri yok olurken, 4,48 Å piki 950 °C ye kadar devam eder [23]. İ-Q-K kilinin 1000 °C ısıtılmasında, bulunan bu pik serisit’ten kaynaklanır. Kaolen ve illit karışımı killerde metakaolinit ve illit/mika anhidrit piklerinin ayırt etmek oldukça zordur. İllitçe zengin killerde 1100 °C’nin üzerinde bile illit/serisit piklerinin varlığı İ-Q-K kilinde serisit/muskovit’ in varlığını gösterir [13].

700 °C de kuvars piklerinde azalma olurken, bu sıcaklıktan sonra sanidin pikleri oluşur. Kaolinit ve mika minerali içeren killerde kuvars piklerinin kısmi kaybolması ile sanidin pikleri gelişebilir. Sanidin oluşumuna kuvars piklerinin şiddetinin azalması da eşlik eder [8]. Yine bu sıcaklıkta kaolinit pikleri yok olurken, illit, serisit piklerinin şiddetleri de azalır. Dilatometrede 700 °C’de oluşan ani genleşme kilin yapısında ki serisit varlığını doğrular. Kilin yapısında 750 °C’den sonra da bozunuma uğrayan kalsit minerali pikleri bu sıcaklıktan sonra yok olurken, dilatometre de ise ~800 °C de genleşmenin görülmesine neden olur. 1000 °C de kuvars, illit/serisit, sanidin piklerinin yanı sıra spinel faz ve daha yüksek sıcaklıkta oluşması beklenen mullit fazı illit/ serisit anhidrit’ten dolayı çok küçük miktarda oluşur [13].



Şekil 4.13 İ-Q-K Kilinin farklı sıcaklıklarda XRD eğrileri

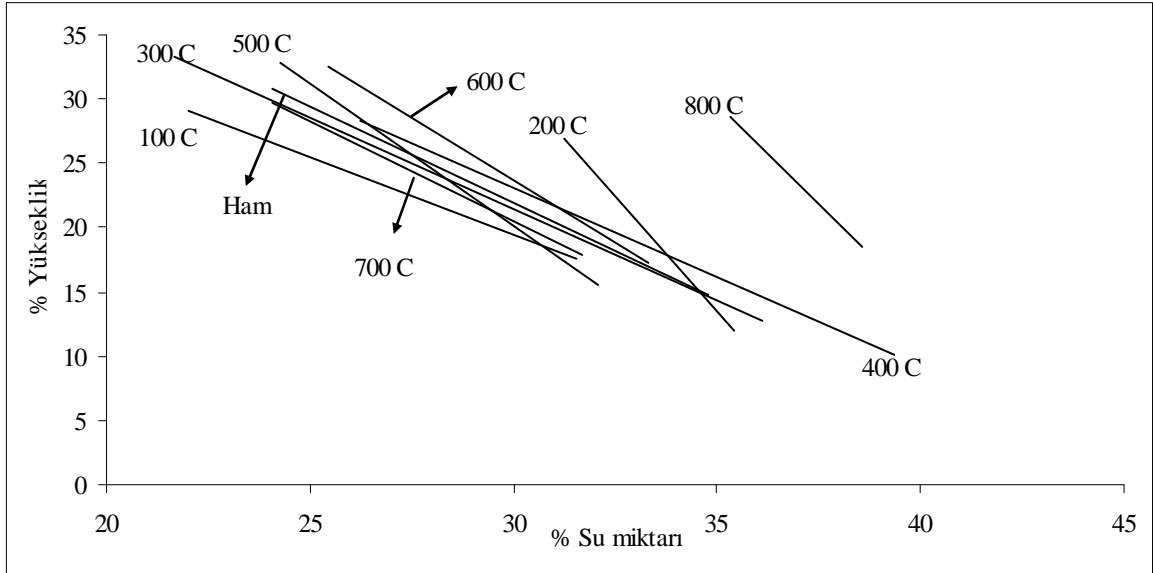
4.3.5 İ-Q-K Kilinin pfefferkorn plastik limitinin tespit edilmesi

Pişirilmemiş ve farklı sıcaklıklarda pişirilen killerin Pfefferkorn Plastiklik eğrileri Şekil 4.14 de çizilmiş, bu eğrilerden elde edilen 24 mm yüksekliğe göre plastiklik limiti değerleri Çizelge 4.12' de verilmiştir.

Çizelge 4.12 de görüldüğü gibi pişirilmemiş kilin plastikliği 24 mm' de % 28,66 iken, kilin 100 °C ye ısıtılması ile % 7,81 lik azalma göstermiş ve % 26,42 olmuştur. 200 °C de pişirilmesi ile de plastiklik tekrar artış göstermiş ve % 31,72 olmuştur. 300 °C de azalırken ve 400 °C de tekrar artış göstermiştir. Artan sıcaklıkla kilin plastikliği çok fazla değişmemiş, 500 °C de % 28,22, 600 °C de % 29,06, 700 °C de % 27,72, 800 °C de % 36,80 olmuştur.

700 °C de kil hala plastiklik özellik göstermekte olup, plastiklik değeri % 27,72 dir. Kaolinit ve illitçe karışık İ-Q-K ve K-İ killlerinde, yeni bir mineralin oluşumunun öncesindeki 700 °C' de tane boyut dağılımında önemli değişiklik olmaktadır. Fakat burada asıl önemli olan tane boyutunda ki azalmadan çok kilin yapısında baskın olan mineraldir. K-İ kilinde kaolinit kili baskın olduğu için plastiklik gelişmemiştir. İ-Q-K kilinde ise baskın olan illit / serisit mika mineralleridir. Bu yüzden bu sıcaklıkta kilin hala plastik özellik göstermesinin nedeni illit/mika minerallerinin varlığı olarak düşünülebilir. Plastikliğin devam ettiğini şekillendirilen numunelerin kuru küçülme, kuru ve pişmiş mukavemet değerlerinin yüksek olması doğrulamaktadır.

800 °C den sonra 20 µm> tane boyut miktarında fazla miktarda artış görülmektedir. Bu sıcaklıkta pişirilen kilden şekillendirilen çubukların fiziksel test sonuçları da kilin plastikliğini korumadığını göstermektedir.



Şekil 4.14 İ-Q-K Kilinin farklı sıcaklıklarda Pfefferkorn eğrisi.

Çizelge 4.12 İ-Q-K Kilinin plastik limit değerleri.

	Plastik Limiti (24 mm)
Pişmemiş Kil	28,66
100 °C	26,42
200 °C	31,72
300 °C	28,18
400 °C	29,18
500 °C	28,22
600 °C	29,06
700 °C	27,72
800 °C	36,80
900 °C	Plastiklik Yok

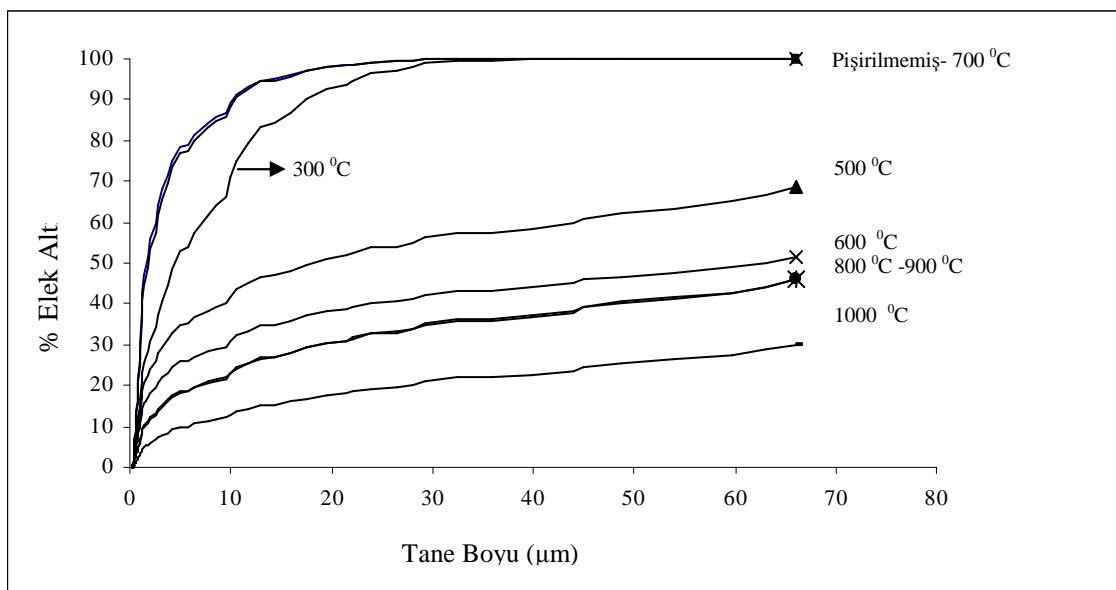
İ-Q-K kili pişirilmemiş ve farklı sıcaklıklarda pişirilen killerin regresyon denkleminde hesaplanan eğimlerine bakıldığında (Çizelge 4.13); plastik özellik gösteren pişmemiş – 200 °C – 300 °C – 400 °C – 500 °C – 600 °C - 700 °C ler de pişirilen killere göre 100 °C kilin eğiminin daha düşük olması, bu kilin kullanılacak su aralığının daha geniş olmasından dolayı üretimde daha rahat kullanılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.13 İ-Q-K Kilinin regresyon denklemi ve korelasyon katsayısı.

Pişmemiş	$y = -1,4987x + 66,875$	$R^2 = 0,9836$
100 °C	$y = -1,2146x + 55,879$	$R^2 = 0,9995$
200 °C	$y = -3,5557x + 138$	$R^2 = 0,9789$
300 °C	$y = -1,4203x + 64,056$	$R^2 = 0,9983$
400 °C	$y = -1,3805x + 64,51$	$R^2 = 0,9965$
500 °C	$y = -2,2303x + 87,034$	$R^2 = 0,9867$
600 °C	$y = -1,9341x + 81,708$	$R^2 = 0,9975$
700 °C	$y = -1,5387x + 66,709$	$R^2 = 0,9653$
800 °C	$y = -3,0743x + 137,11$	$R^2 = 0,9981$

4.3.6 İ-Q-K Kilinin tane boyu analizi

Sıcaklıkla İ-Q-K kilinin tane boyut dağılım grafiğine bakıldığında (Şekil 4.15); ham kilin % 98'i, 300 °C de pişirilen kilin % 92 'si, 500 °C de pişirilen kilin % 51'i, 600 °C de pişirilen kilin % 38 'i, 700 °C de pişirilen kilin % 97 'si, 800 °C de pişirilen kilin % 30,37 'si, 900 °C de pişirilen kilin % 30,41'i, 1000 °C de pişirilen kilin % 17,62 'si 20 µm'luk elek altında kalmaktadır. Kilin pişirilmesiyle sıcaklık arttıkça tane boylarında ki artış ile elek altına geçen % tane boyutu giderek azalmış ve iri taneler artmıştır (Çizelge 4.14). Yalnız 700 °C de pişirilen kilde, kilin bu sıcaklıkta pişirilmesiyle oluşan reaksiyonlar sonucu tane boyutunda azalma olmuş ve 20 µm' luk elek altına geçen kısım artmıştır. Pişirilmemiş kil ve 700 °C de pişirilen kilin tane boyut değerleri benzerdir.

**Şekil 4.15** İ-Q-K kilinin farklı sıcaklıklarda tane boyut dağılımı.

Çizelge 4.14 İ-Q-K Kilinin tane boyu değerleri.

	20 µm>	2 µm-20 µm	2 µm<
Pişirilmemiş	24,77	72,67	2,56
300 °C	51,29	46,72	1,99
500 °C	66,93	31,65	1,42
600 °C	75,45	23,2	1,35
700 °C	26,64	70,89	2,47
800 °C	82,47	16,76	0,77
900 °C	82,88	16,37	0,75
1000 °C	90,8	8,87	0,33

4.3.7 İ-Q-K Kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri

Pişmemiş ve farklı sıcaklıklara pişirilen killerin artan sıcaklıkla tane boyutlarında meydana gelen değişim, bu killerin artan sıcaklıkla daha az kuru küçülme, daha az kuru-pişme mukavemet değerleri göstermelerine neden olurken, su emme değerlerinin de artmasına neden olmuştur. 700 °C de pişirilen kilin tane boyutunda ki azalma bu kilin kuru küçülme, kuru mukavemet ve pişmiş mukavemet değerlerin artmasına neden olmuştur. Bu artış İ-Q-K kilini bu sıcaklıkta plastik özelliğe sahip olduğunu doğrulamaktadır. 800 °C de plastiklik testine göre plastikliğin arttığı görülse de kilin plastiklik özellik göstermediği kuru küçülme ve mukavemet değerlerinde ki azalmadan anlaşılmaktadır (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.15 İ-K-Q Kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri.

Numune	Kuru Küçülme	Kuru Mukv.	Pişme Küçülmesi (%)		Su Emme (%)		Pişmiş Mukav. (Kg/cm ²)	
			900 C ⁰	1000 C ⁰	900 C ⁰	1000 C ⁰	900 C ⁰	1000 C ⁰
Pişmemiş	6,74	31,08	-0,19	0,02	13,4	15,93	102	115,11
300 C ⁰	6,68	36	-0,32	0,12	17,73	16,34	69,2	99,7
500 C ⁰	5,3	26	-0,41	-0,40	20,94	18,80	61,6	86,2
600 C ⁰	4,7	23	-0,43	0,20	21,27	19,71	62,7	67,91
700 C ⁰	6,7	40	-0,21	-0,11	17,17	15,81	72,77	110,83
800 C ⁰	2,8	58,6	0,20	1,44	30,39	28,79	30,88	30,89
900 C ⁰	Plastiklik Yok							

4.4 İ-M-Q Kilinin Özelliklerinin Tespit Edilmesi

4.4.1 İ-M-Q Kilinin kimyasal analizi

Çizelge 4.16 İ-M-Q kilinin kimyasal analizi.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	A.Z.
64,60	18,52	4,70	0,20	1,17	0,25	3,45	0,88	0,12	0,27	5,74

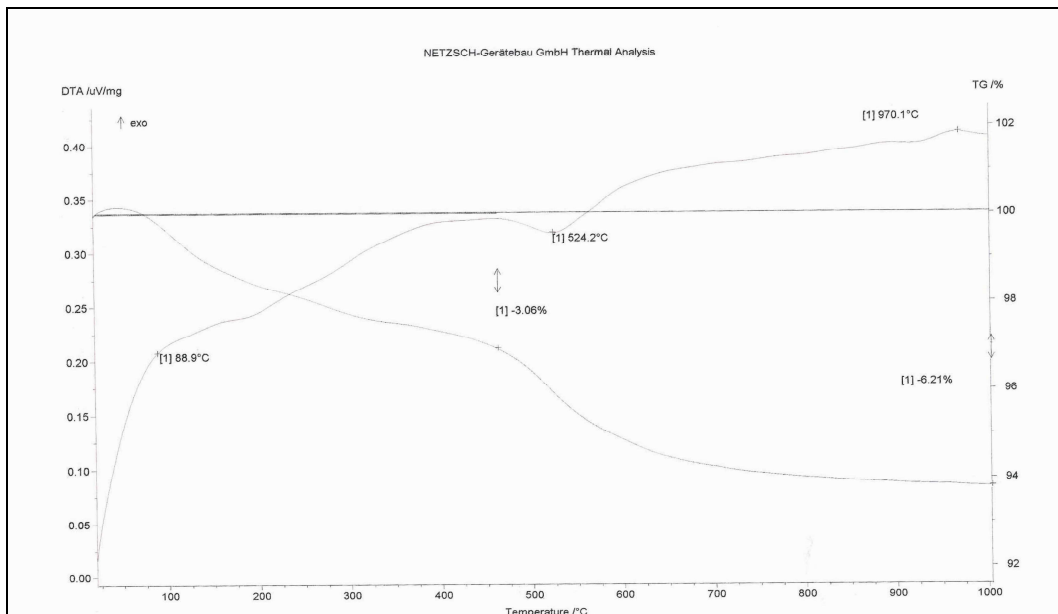
4.4.2 İ-M-Q Kilinin mineralojik özellikleri

İ-M-Q kilinin mineralojik içeriğinde çoğunluk sırasına göre illit-muskovit, kuvars bulunmaktadır.

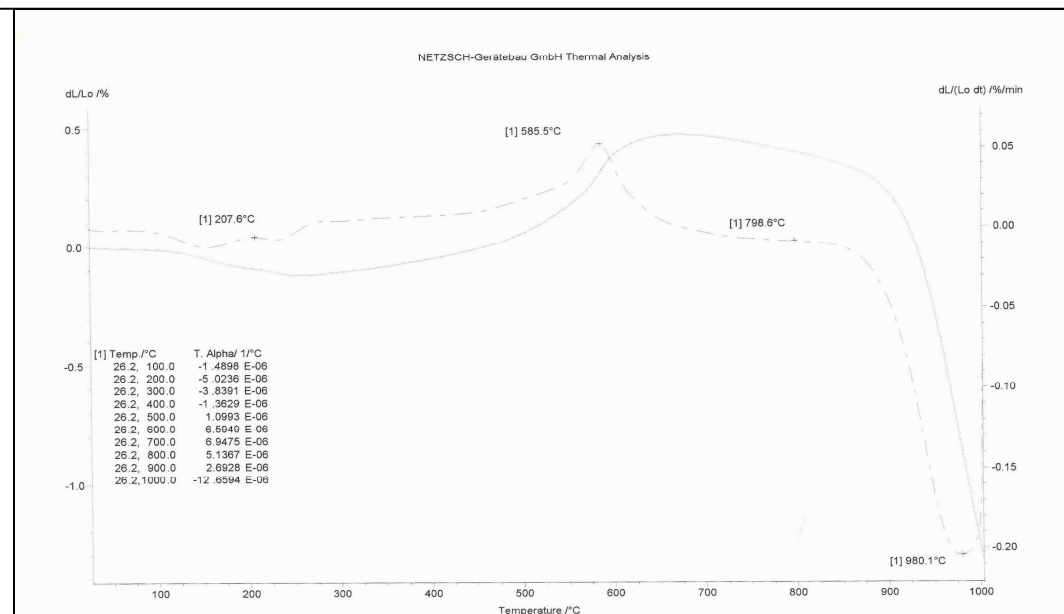
4.4.3 İ-M-Q Kilinin termo-fiziksel özellikleri

DTA eğrisinde (Şekil 4.16) illitin fiziksel su adsorpsiyon özelliğinin yüksek olmasından dolayı, ~200 °C ye kadar endotermik pik görülmektedir ki bu özellik muskovitte ve kuvarsta yoktur. 2. Endotermik pik 450 °C den sonra başlar, 650 °C de sona erer. Bu hem illitten hem de kuvarstan 573 °C de dönüşümünden kaynaklanır ve ağırlık kaybına neden olur. 900 °C ile 1000 °C arasındaki endotermik pik ise illitten kaynaklanır.

Dilatometre eğrisinde (Şekil 4.17) 350 °C ye kadar illit-muskovit kaynaklı büzüşme, 500 °C ile 600 °C arasında kuvarstan kaynaklanan genleşme, yaklaşık 800 °C de muskovitin kristal suyunu kaybetmesinden dolayı küçük bir büzülme, 900 °C' den sonra ise illit 'in yapı suyunun geri kalanını kaybetmesinden dolayı büyük bir büzülme görülür.



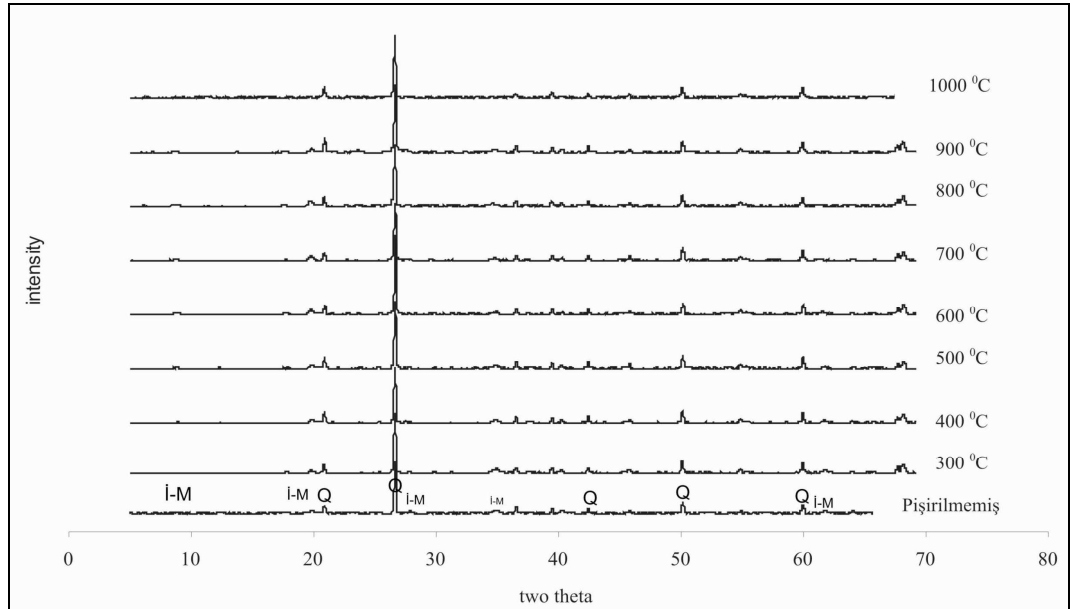
Şekil 4.16 İ-M-Q kilinin DTA / TG grafiği.



Şekil 4.17 İ-M-Q kilinin dilatometre grafiği

4.4.4 İ-M-Q Kilinin XRD verileri

XRD verilerine bakıldığında (Şekil 4.18) pişirilmemiş kilde illit, muskovit ve kuvars pikleri mevcuttur. 300 °C ye ısıtıldığında kuvarsın piklerinin şiddetinde artış gözlenirken, illit ve muskovitin piklerinin şiddetinde azalma olur. 400 °C de ise eser miktarda illit ve muskovit pikleri mevcut iken, kuvars piklerinin şiddetinde azalma olur. 800 °C ye kadar piklerde önemli bir değişiklik olmaz iken, bu sıcaklıkta kuvars piklerinin şiddetinde azalma olur. 900 °C de eser miktarda illit ve muskovit piki bulunurken, 1000 °C de sadece kuvars pikleri bulunmaktadır.



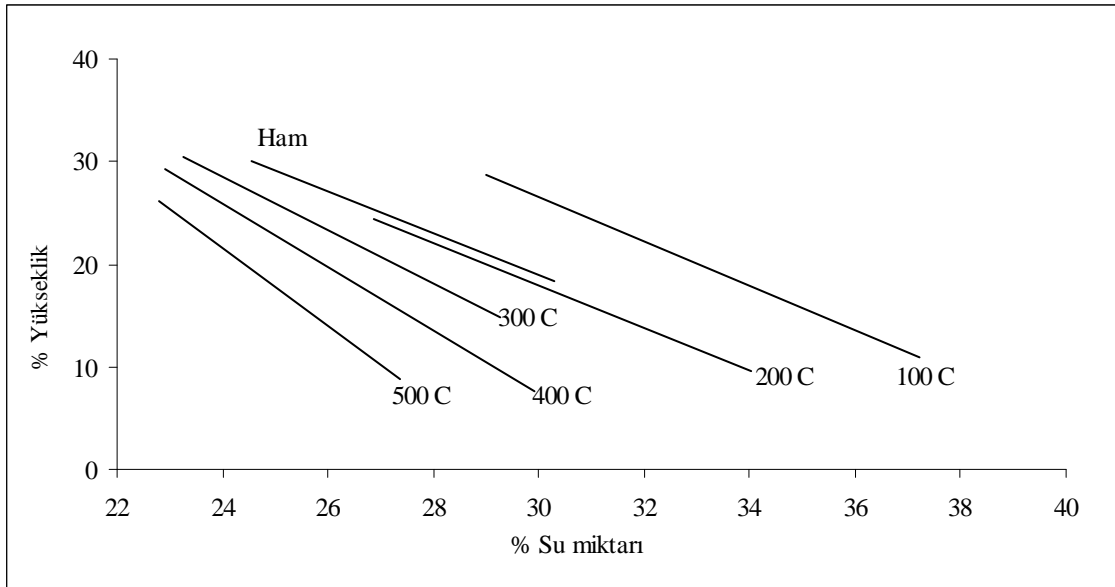
Şekil 4.18 İ-M-Q kilinin farklı sıcaklıklarda XRD eğrileri

4.4.5 İ-M-Q Kilinin pfefferkorn plastik limitinin tespit edilmesi

Pişirilmemiş ve farklı sıcaklıklarda pişirilen killerin Pfefferkorn Plastiklik eğrileri Şekil 4.19 de çizilmiş, bu eğrilerden elde edilen 24 mm yüksekliğe göre plastiklik limiti değerleri Çizelge 4.17' de verilmiştir.

Çizelge 4.17. de görüldüğü gibi pişirilmemiş kilin plastikliği 24 mm' de % 27,55 iken, 100 °C de % 13,17'lik artış göstermiş ve % 31,18 olmuştur. Kilin 200 °C ye ısıtılması ile plastiklik tekrar azalmış % 27,09 olmuştur. Artan sıcaklıkla birlikte kilin plastikliği düşer ve 300 °C de % 25,73, 400 °C de %24,6 iken 500 °C de 24 olmuştur. 500 °C den sonra plastiklik tamamen kaybolur.

İllit ve muskovit mineralleri kilin plastiklik özellik göstermesine neden olurken, serbest kuvars plastikliği azaltır. XRD 'ye göre pişirilmemiş kil de kuvars piklerinin şiddeti, illit ve muskovit piklerinin şiddetinden oldukça fazladır. Kil 300 °C ye ısıtıldığında kuvarsın şiddeti daha fazla artış gösterir ve plastikliğin düşmesine neden olur. 400 °C de kuvarsın şiddeti azalırken, illit ve muskovitin şiddetlerinde ise çok az artış gözlenir. Plastiklik çok az düşmektedir. 500 °C de ise kuvarsın şiddeti artar ve bu nedenle plastiklikte düşer. 600 °C de ise yine kuvarsın şiddeti artar, illit ve muskovitin şiddetleri azalır. Bu sıcaklıktan sonra ise plastiklik tamamen kaybolur. Sonuçta plastikliğin değişiminde illit ve muskovit 'in varlığı olumlu yönde etki yaparken, kuvars varlığı olumsuz yönde etki yapar. Plastikliğin değişiminde yapıda bulunan minerallerin yanı sıra tane boyut dağılımının önemli etkisi vardır.



Şekil 4.19 İ-M-Q kilinin farklı sıcaklıklarda Pfefferkorn eğrisi.

Çizelge 4.17 İ-M-Q kilinin plastik limit değerleri

	Plastik Limiti (24 mm)
Pişmemiş Kil	27,55
100 °C	31,18
200 °C	27,09
300 °C	25,73
400 °C	24,6
500 °C	24
600 °C	Plastiklik Yok

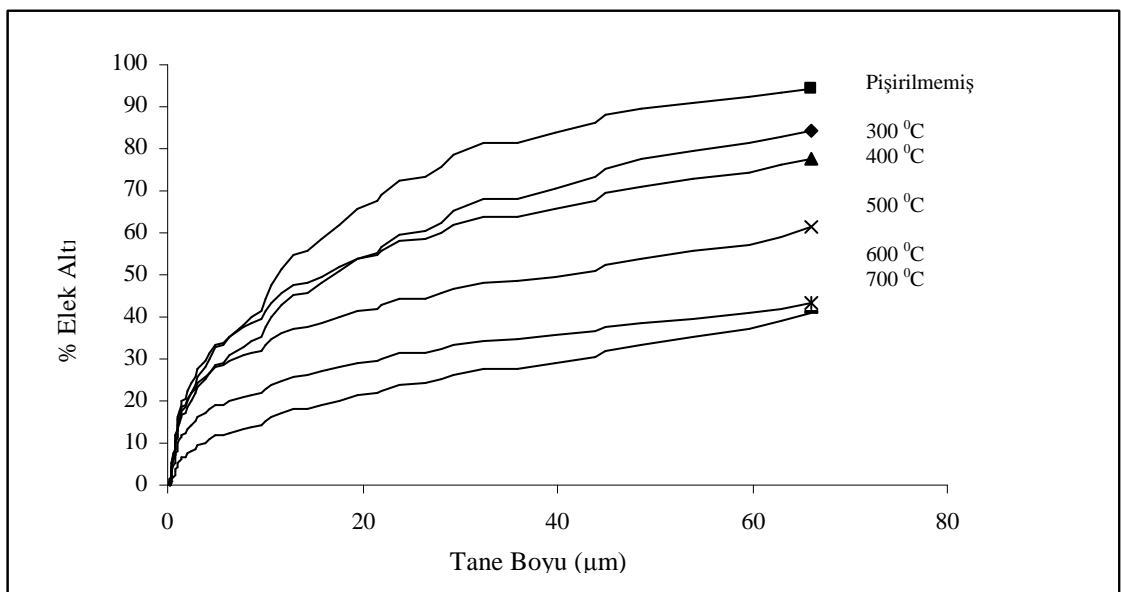
İ-M-Q kili pişirilmemiş ve farklı sıcaklıklarda pişirilen killerin regresyon denklemlerinden hesaplanan eğimlerine bakıldığında (Çizelge 4.18) plastik özellik gösteren 100 °C – 200 °C – 300 °C – 400 °C – 500 °C ‘ler de pişirilen killere göre pişirilmemiş kilin eğiminin daha düşük olması, bu kilin kullanılacak su aralığının daha geniş olmasından dolayı üretimde daha rahat kullanılabileceğini göstermektedir. Artan sıcaklıkla birlikte eğimin artması plastikliğin giderek azaldığını ve killerin çalışma su aralığının azaldığını göstermektedir.

Çizelge 4.18 İ-M-Q Kilinin regresyon denklemleri ve korelasyon katsayısı.

Pişmemiş	$y = -2,0537x + 80,527$	$R^2 = 0,994$
100 °C	$y = -2,169x + 91,627$	$R^2 = 1$
200 °C	$y = -2,0697x + 80,053$	$R^2 = 1$
300 °C	$y = -2,6165x + 91,354$	$R^2 = 0,9893$
400 °C	$y = -3,0823x + 99,867$	$R^2 = 0,9999$
500 °C	$y = -3,7748x + 112,14$	$R^2 = 0,9965$

4.4.5 İ-M-Q Kilinin tane boyu analizi

Sıcaklıkla İ-M-Q kilinin tane boyut dağılım grafiğine bakıldığında (Şekil 4.20) ham kilin % 91 i, 300 °C de pişirilen kilin % 79 u, 400 °C de pişirilen kilin % 73 ü, 500 °C de pişirilen kilin % 55 i, 600 °C de pişirilen kilin % 40 ı, 700 °C de pişirilen kilin % 35 i 20 µm’ luk elek altında kalmaktadır. Kilin pişirilmesiyle sıcaklık arttıkça tane boylarında ki artış sonucu elek altına geçen % tane boyutu giderek azalmış ve iri taneler artmıştır (Çizelge 4.19).



Şekil 4.20 İ-M-Q kilinin farklı sıcaklıklarda tane boyut dağılımı

Çizelge 4.19 İ-M-Q kilinin tane boyu değerleri

	20 µm>	2 µm-20 µm	2 µm<
Piştirilmemiş	69,78	28,55	1,67
300 °C	73,18	25,14	1,68
400 °C	68,53	29,45	2,02
500 °C	73,17	24,72	2,11
600 °C	82,04	16,70	1,26
700 °C	89,08	10,43	0,49

4.4.6 İ-M-Q Kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri

Azalan plastiklik değerleri ile birlikte kuru küçülme, kuru mukavemet değerlerinde azalma görülür. Buradan plastikliği yüksek olan kilin, düşük olan kile göre daha fazla küçüleceği ve daha sıkı bir yapı oluşacağı için kuru mukavemet değeri de yüksek olacağı çıkarılır. İ-M-Q kilinde plastikliği yüksek olan piştirilmemiş kilin kuru küçülme değeri % 6,4 iken, 300 °C de %6- 400 °C de % 4,4- 500 °C de % 4,04 olmuştur. Artan sıcaklıkla birlikte plastikliğin azalması ile kuru mukavemet ve pişme mukavemet değerleri de azalmıştır (Çizelge 4.20).

Çizelge 4.20 İ-M-Q kilinin fiziko-mekaniksel özellikleri.

Numune	Kuru Küçülme	Kuru Mukv.	(%) Pişme Küçülmesi		(%) Su Emme		Pişmiş Mukavemet (Kg/cm ²)	
			900 C ⁰	1000 C ⁰	900 C ⁰	1000 C ⁰	900 C ⁰	1000 C ⁰
Pişmemiş	6,4	31,34	0,726	2,35	16,41	12,05	101,68	160,64
300 C ⁰	6	25,18	-0,09	1,27	17,51	12,16	95,88	174,03
400 C ⁰	4,4	19,71	-0,20	1,07	18,69	15,07	67,99	112,99
500 C ⁰	4,04	14,24	-0,56	1,11	19,60	16,07	44,03	69,47
600 C ⁰	Plastiklik Yok							

4.5. Kil 1'in Özelliklerinin Tespit Edilmesi

4.5.1 Kil 1'in kimyasal analizi

Çizelge 4.21 Kil 1'in kimyasal analizi aşağıdaki gibidir.

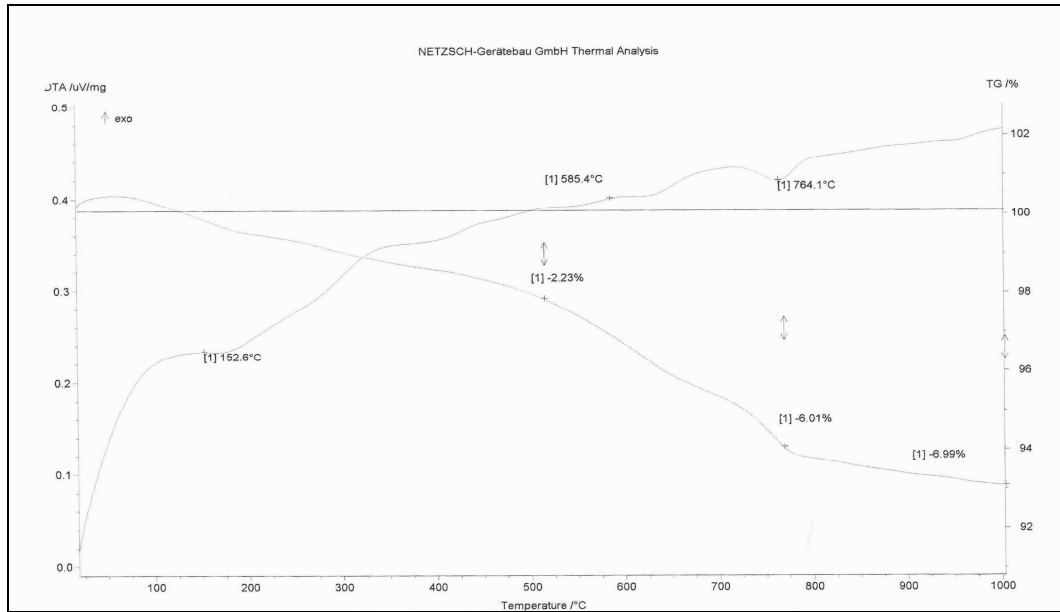
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	A.Z.
45,09	16,57	12,14	8,00	5,64	0,82	1,87	1,95	0,27	0,23	7,39

4.5.2 Kil 1'in mineralojik özellikleri

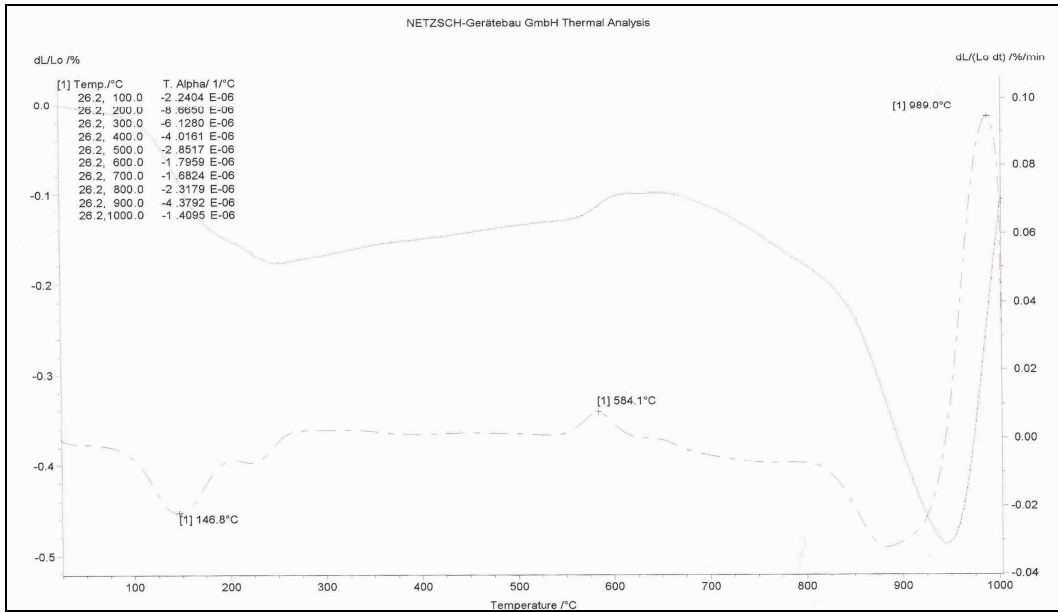
Kil mineralojik içeriği olarak İllit, Kaolinit, Montmorillonit, Klorit, Albit, Kuvars ve Kalsit içermektedir.

4.5.3 Kil 1'in termo-fiziksel özellikleri

Kil 1 kilinin DTA grafiğine bakıldığında (Şekil 4.21) ~100 °C -200 °C arası endotermik pik kil mineralinin tabakalar arası suyunu kaybetmesinden oluşur. Pikin iki basamaklı olması ve ~300 °C ye kadar sürmesi montmorillonite işaret eder. Dilatometrede (Şekil 4.22) ilgili sıcaklık aralığında dalgalı bir yapı göstermesi bunu doğrular. ~550 °C deki küçük endotermik pik kuvarsin dönüşümünü gösterir, dilatometrede bu sıcaklıkta genişleme görülmesi bunu doğrular. DTA'da ~700 °C deki endotermik pik montmorillonit ve kalsitten kaynaklanır. Montmorillonit için kristal su kaybının gecikmesi kalsit içinde bozunma reaksiyonundan kaynaklanır. Dilatometrede ~700 °C deki büzülme ve ~950 °C de ki genişleme kalsit bozunumu ve kalsiyum silikat; kalsiyum-alümina silikat oluşumunu gösterir [12].



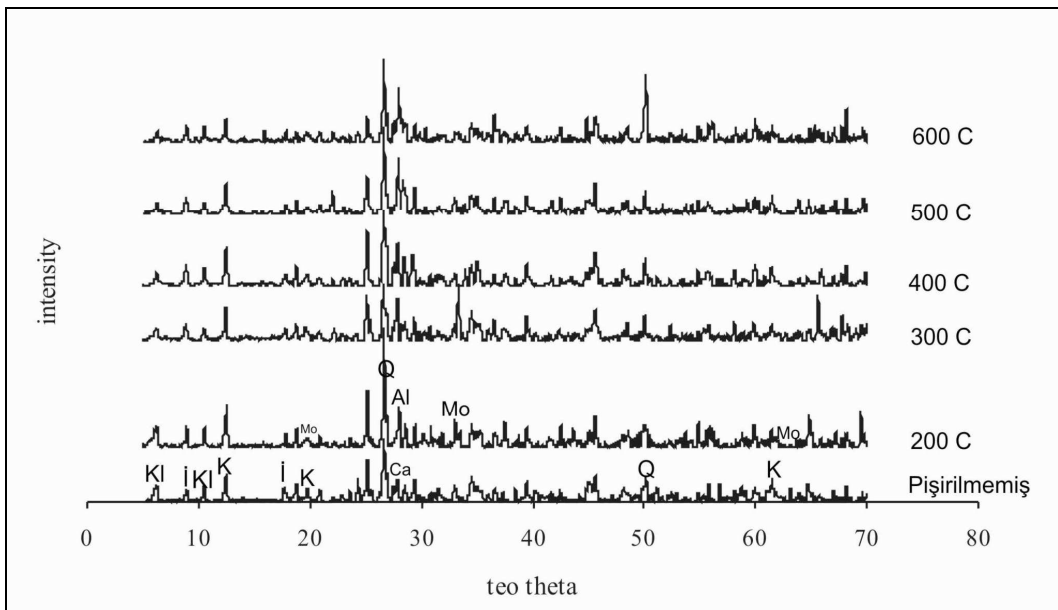
Şekil 4.21 “Kil 1” kilinin DTA grafiği.



Şekil 4.22 “Kil 1” kilinin dilatometre grafiği.

4.5.4 “Kil 1” Kilinin XRD verileri

XRD verilerine bakıldığında (Şekil 4.23) pişirilmemiş kilde illit, kaolinit, klorit, albit, montmorillonit, kalsit ve kuvars pikleri mevcuttur. Artan sıcaklıkla minerallerin piklerinin şiddetinde değişiklik olmamıştır. Yalnız kuvars piklerinin şiddeti artmıştır.



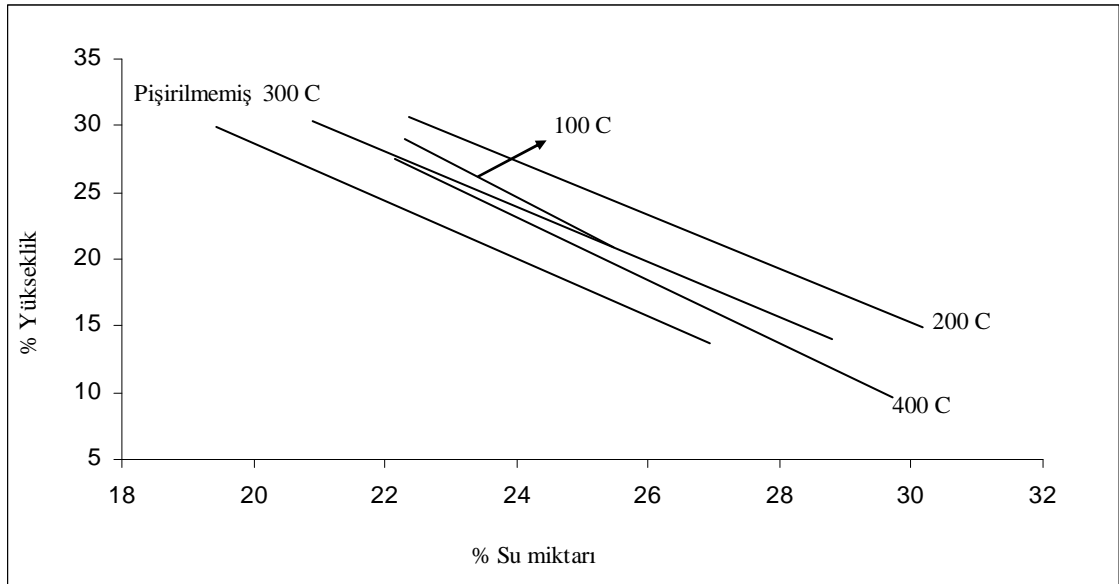
Şekil 4.23 “Kil 1” kilinin farklı sıcaklıklarda XRD eğrileri.

4.5.5 Kil 1'in pfefferkorn plastik limitinin tespit edilmesi

Piştirilmemiş ve farklı sıcaklıklarda piştirilen killerin Pfefferkorn Plastiklik eğrileri Şekil 4.24'de çizilmiş, bu eğrilerden elde edilen 24 mm yüksekliğe göre plastiklik limiti değerleri Çizelge 4.22' de verilmiştir.

Çizelge 4.22'de görüldüğü gibi piştirilmemiş kilin plastikliği 24 mm' de % 22,21 iken, 100 °C de ve 200 °C de piştirilen kilin plastikliği artar % 24,48 - % 25,71 olur. Artan sıcaklıkla birlikte kilin plastikliği düşer ve 300 °C de % 24,11 iken 400 °C de 23,58 olur. 500 °C den sonra plastiklik tamamen kaybolur. Plastikliğin değişimi ile killerin fiziko-mekaniksel özelliklerinde farklılıklar gözlenir.

Kilin yapısında plastik özelliği olmayan mineraller ile kil minerallerinin de bulunması plastikliği etkiler. Plastiklik suya ve katyon değiştirme kapasitesine bağlıdır. Kilin fazla miktarda montmorillonit ve az miktarda da muskovit içermesi plastikliğin varlığını olumlu yönde etkiler. Montmorillonit katyon değiştirme kapasitesinin ve iyonların fazla olmasından dolayı plastik özellik gösterir, tabakalar arasındaki bağların zayıf olması ve suyun yapıya kolaylıkla girmesi bu plastikliğinin yüksek olmasına neden olur. Farklı sıcaklıklarda piştirilmesi ile tane boyutlarında meydana gelen artış plastikliğin azalmasına neden olur.



Şekil 4.24 "Kil 1" kilinin farklı sıcaklıklarda Pfefferkorn eğrisi.

Çizelge 4.22 Kil 1'in plastik limit değerleri.

	Plastik Limiti (24 mm)
Pişmemiş Kil	22,21
100 °C	24,48
200 °C	25,71
300 °C	24,11
400 °C	23,58
500 °C	Plastiklik yok

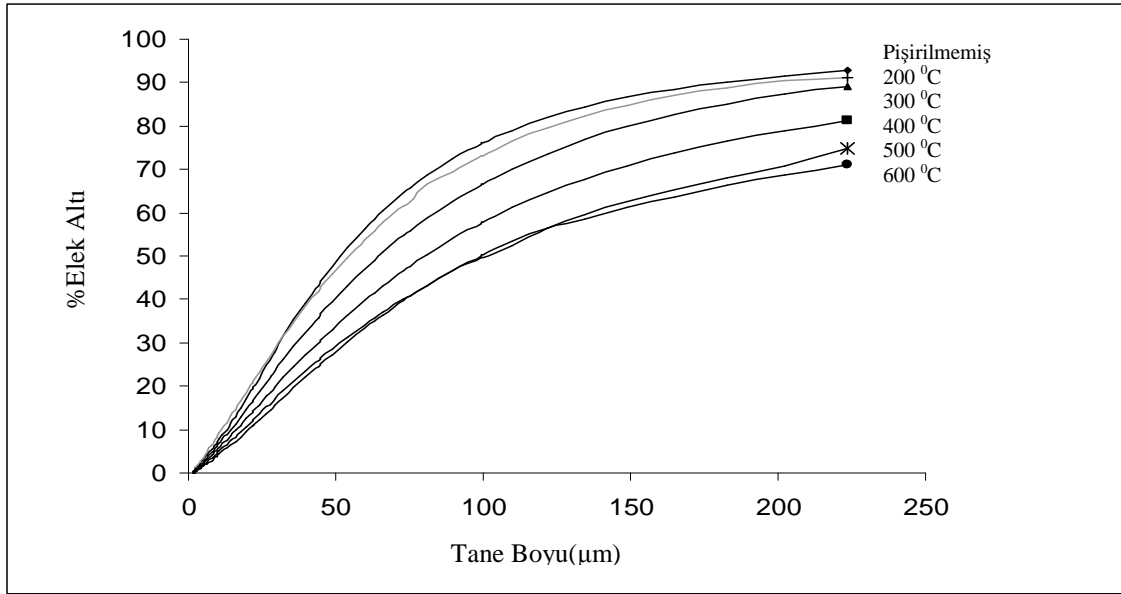
“Kil 1” kilinin pişirilmemiş ve farklı sıcaklıklarda pişirilen killerin regresyon denkleminde hesaplanan eğimlerine bakıldığında (Çizelge 4.23) plastik özellik gösteren pişirilmemiş – 100 °C– 300 °C – 400 °C ‘ler de pişirilen killere göre plastikliğin daha fazla olduğu 200 °C pişirilen kilin diğerlerine göre eğiminin daha düşük olması, bu kilin kullanılacak su aralığının daha geniş olmasından dolayı üretimde daha rahat kullanılabileceğini göstermektedir. Eğimin artması ile çalışma su aralığı daralacağı için, bu aralıktan sonra killer plastiklik özelliğini kaybedip akacaktır. Korelasyon katsayılarının 1'e yakın olması x-y bileşenleri arasındaki ilişkinin doğruluğunu göstermektedir.

Çizelge 4.23 Kil 1'in regresyon denklemi ve korelasyon katsayısı.

Pişmemiş Kil	$y = -2,1431x + 71,488$	$R^2 = 1$
100 °C	$y = -2,2355x + 78,724$	$R^2 = 1$
200 °C	$y = -2,0019x + 75,338$	$R^2 = 0,9947$
300 °C	$y = -2,0721x + 73,603$	$R^2 = 0,9999$
400 °C	$y = -2,3778x + 80,262$	$R^2 = 1$

4. 5. 5 Kil 1'in tane boyu analizi

Sıcaklıkla “Kil 1” kilinin tane boyut dağılım grafiğine bakıldığında (Şekil 4.25); ham kilin % 91'i, 200 °C de pişirilen kilin % 90 'ı, 300 °C de pişirilen kilin % 87 'si, 400 °C de pişirilen kilin % 70'i, 500 °C de pişirilen kilin % 68'i, 600 °C de pişirilen kilin % 66 'sı 200 µm' luk elek altında kalmaktadır. Kilin pişirilmesiyle sıcaklık arttıkça tane boylarında ki artış sonucu elek altına geçen % tane boyutu giderek azalmış ve iri taneler artmıştır (Çizelge 4.24).



Şekil 4.25 Kil 1'in farklı sıcaklıklarda tane boyut dağılımı.

Çizelge 4.24 Kil 1'in tane boyu değerleri.

	20 µm>	2 µm-20 µm	2 µm<
Pişirilmemiş Kil	83,09	16,51	0,40
200 °C	81,5	18,02	0,48
300 °C	85,47	14,18	0,35
400 °C	87,54	12,15	0,31
500 °C	90,55	9,28	0,17
600 °C	89,37	10,44	0,19

4.5.6 Kil 1'in fiziko-mekaniksel özellikleri

Plastiklik ile diğer özellikler karşılaştırıldığında da (Çizelge 4.25) 200 °C de pişirilen kilin plastikliği pişirilmemiş kile göre artar. Büyük tane boyutunun da azalmasından dolayı kuru küçülme değeri de artar. 900 °C ve 1000 °C 'ler deki pişme küçülmelerine bakıldığında 900 °C de pişirilmemiş kilin % 0,14 iken 200 °C de pişirilen kilin % 0,27 dir. Kil ne kadar fazla küçülürse o kadar az porozite içerir ve daha az su emme değeri gösterir. Mukavemet değerlerinde de artış gözlenir. 1000 °C deki pişme küçülmelerinde, kilin bu sıcaklıktan önce ekzotermik bir reaksiyona uğraması sonucu oluşan büzülmeden ve yüksek sıcaklıkta taneler daha sıkı paketleneyeceği için daha fazla küçülme olur. 20µm> tane boyutunun azalmasından dolayı da küçülme değerleri artar, su emme değerleri azalır. Azalan büyük taneler ile gözeneklilikte azalacağından mukavemet olumlu etkilenir.

Çizelge 4.25 Kil 1'in fiziko-mekaniksel özellikleri.

Numune	Kuru Küçülme		Pişme Küçülmesi (%)		Su Emme (%)		Mukavemet (Kg/cm ²)	
			900 °C	1000 °C	900 °C	1000 °C	900 °C	1000 °C
Ham Kil	4,2	24,24	0,14	0,50	19,83	16,80	50,01	110,2
200 °C	4,34	40,35	0,27	0,34	16,17	16,98	150,16	93,58
300 °C	3,85	25,42	0,22	0,64	17,97	16,31	77,15	81
400 °C	2,9	23,87	0,20	0,80	18,83	19,73	50,7	53,64
500 °C	Plastiklik Yok							

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sonuç olarak; Literatüre göre kaolinit mineralinin plastik özelliğe sahip olmadığı ve kurumayla bu özelliklerini koruyamadıkları görülmektedir. Plastik özelliği olmayan ve amorf yapı içeren kaolinitik killerin kuru mukavemet değerlerini ve pişmiş mukavemet değerlerini oldukça düşüktür. Kilin yapısında kaolinitle birlikte belirli miktardan sonra illit mineralinin bulunmasının plastikliğin gelişiminde olumlu etki yaptığı görülmüştür. Primer oluşuma sahip saf kaolinit mineralinin plastikliğinin gelişmediği, sekonder oluşuma sahip taşınarak tane boyutu azalan ve yapısında mika mineralleri de bulunduran kaolinitik killerin ise plastik özelliğe sahip oldukları görülmüştür.

Killer farklı sıcaklıklarda pişirildiğinde saf kaolinitik killerin artan sıcaklıkla plastikliklerini koruyamadıkları, illit içeriği yüksek kaolinitik killerin ise plastikliklerini 600 °C de kaybettikleri görülmüştür. İllit/ mika minerali içeriği yüksek ve az miktarda kaolinit minerali içeren killerin plastiklik özelliğe sahip oldukları ve bu plastikliği 700 °C de kadar korudukları görülmüştür. Kaolinit ve illit minerallerinden oluşan killerin yapısında, kilin 800 °C de ısıtılması ile “Sanidin” mineralinin oluştuğu görülmüştür. Sanidin mineralinin oluşumu 700 °C de tane boyutunda ani azalmaya neden olmuştur. Tane boyutundaki azalma ve kilin yapısında daha fazla bulunan minerale göre, kaolinit içeriği illit mineraline göre daha fazla olan kilde plastiklik gelişmezken, illit içeriği yüksek az miktarda kaolinit minerali içeren kilde 700 °C de plastiklik devam etmiş kuru ve pişmiş mukavemet değerleri artmıştır.

İllit-muskovit/ mika minerali içeren killerde, bu minerallerin katyon değiştirme kapasitelerinin yüksek ve yüzeye soğurdukları su iyonlarının fazla olmasından dolayı plastik özelliğe sahip oldukları görülmektedir. Plastikliğe olumsuz etki yapan kuvars minerali gibi minerallerinde kilin yapısında bulunması plastikliğin azalmasına neden olmaktadır. Bu tür killerin ısıtılması ile artan sıcaklıkla tane boylarında artışın olması ve yapı sularını da kaybetmelerinden dolayı plastikliğin azaldığı ve 500 °C den sonra tamamen kaybettikleri görülmüştür. Plastikliğin azalması ve tane boyutunun artması ile kuru mukavemet değerleri ve pişme mukavemet değerleri de azalmıştır.

Sonuçta plastik özelliğe sahip olan ve yüksek sıcaklıklarda bu özelliğini koruyan İ-Q-K kilinin üretimde kullanılabilirliğinin daha uygun olacağı görülmüştür. Porselen üretiminde kullanılıyor olması bunu desteklemektedir.

ÖNERİLER

- Bütün killerde endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar sonucunda, fiziksel özelliklerinde ki değişimler baz alınarak sektörde kullanımının araştırılması
- K-İ ve İ-K-Q killерinin yapısında 700 °C de oluşan tane küçülmesinin nedenlerinin araştırılması
- K-İ ve İ-K-Q killерinde sanidin oluşumunun K kilinde de aynı minerallerin bulunmasına rağmen, bu kilde neden oluşmadığının araştırılması
- İ-K-Q kilinin 700 °C de hala plastikliğe sahip olmasının sektörde kullanımına nasıl etki yapacağıının araştırılması

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] İssi, A., 2003, DPÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Kütahya
- [2] Krauskopf, K. B., 1985, Jeokimyaya giriş, 168-189 pp
- [3] Grim, R.E., 1953, Clay mineralogy, McGraw-Hill Book Company, NewYork
- [4] Grim, R. E., 1968, Clay mineralogy, McGraw-Hill, 2nd Edition, 596 pp
- [5] Çakıcıoğlu, F., Böke, N., Umaç, N. ve Peker, S., 1985, Killerin kuru yöntemle asit aktivasyonuna etki eden parametrelerin incelenmesi, II. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Ankara, s 187-203
- [6] Köseoğlu, K., 2003, Osmangazi Üniv., Maden Müh. Anabilim Dalı, Doktora Tezi
- [7] Karkaya, M. Ç., 2006, Kil minerallerinin özellikleri ve tanımla yöntemleri
- [8] Hoffman, U., Weiss, A., Koch, G, Mehler, A. and Scholz, A., 1956, Intracrystalline swelling, cation exchange and anion exchange of minerals of montmorillonite group and of kaolinite, Nail. Acad. Sci, Publ, 456, 273-287 pp
- [9] Kelley, W. P. , Jenny, H. and Brovm, S. M., 1936, Hydration of minerals and soil colloids in relation to crystal structure, Soil ScL, 41: 259-274 pp
- [10] Nutting, P. G., 1943, Some standard thermal dehydration curves of minerals, U. S. Geol. Surv., Profess. Paper 197 E, 197-216 pp
- [11] Grimshaw, R.W., 1971, The Chemistry and physics of clays, Teach. Books, 4 Williamsburg Court, India, 1023 pp
- [12] Uz. V., İnorganik,Organik ve biyolojik bazı ilavelerin killerin seramik özellikleri üzerine etkisi,Osmangazi Üniv., Fen Bil.Ens., Doktora Tezi, Eskişehir, 507 s
- [13] Aras, A., 2004, The change of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies, Applied Clay Science, 257-269 pp
- [14] Jacobs J.Ch.H., Schüller K.H., Clay-based materials for the ceramics industry, 7-15 pp
- [15] Chakraborty, A. K., 2003, DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region, Thermochimica Acta 398; 203-209 pp
- [16] Sainz, M. A., Serrano, F. J., Amigo, J. M., Bastida, J., Caballero A., 2000, XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite- alumina mixtures, Journal of the European Ceramic Society 20; 403-412 pp
- [17] Milheiro, F.A.C., Freire, M.N., Silva, A.G.P., Holanda, J.N.R, 2005, Densification behaviour of a red firing brazilian kaolinitic clay, Ceramics International, 757- 763 pp
- [18] Hajjaji M., Kacim S., Boulmane M., 2001, Mineralogy and firing characteristics of a clay from the valley of Qurika (Morocco), 203-211 pp
- [19] Viaene W., Opsommer A., Ottenburgs R., Fysico-chemische geologie, Katholieke Universiteit Leuven Celestijnenlaan 200 C, B-3030 Heverlee, Belgium
- [20] Todor, N.D., 1976, Thermal analysis of minerals. abacus press, Kent, England, 256 pp

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- [21] Chen, C.Y., Lan, G.S., Tuan, W.H., 2000, Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts, *Ceram. Int.* 26, 715-720 pp
- [22] G.W. Brindley, 1978, Thermal reactions of clays and clay minerals, *Ceramica* 24 (102), 217-224 pp
- [23] Rollet, A.P., Bouaziz, R., 1972. *Analyse thermique. tome 2*, Gauthier-Villars Editeur. Paris, 227 pp.
- [24] Çelik, M., Karakaya, N., 1998, *Sistematik mineroloji*, Konya, s 177
- [25] Aubouin, J., Brousse, R., Lehman, J.P., 1988. *Precis de geologic pctrologie*, JOUVE, Paris, France, 717 pp
- [26] W.D. Kingery, M. Berg, Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, Evaporation-Condensation, and Self-diffusion, *J. Appl. Phys.* 26 (10) (1955) 1205-1212 pp
- [27] Mohamed Hajjaji, M., Kacim S., Boulmane M., 2002, Mineralogy and firing characteristics of a clay from the valley of ourika (Morocco), *Applied Clay Science*, 203-212 pp