

KİREMİTLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim Yasin YARAR

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Taner KAVAS

SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2006

T.C.
AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİREMİTLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİNİN ARAŞTIRILMASI

İbrahim Yasin YARAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman
Yrd. Doç. Dr. Taner KAVAS

AFYON
2006

İbrahim Yasin YARAR'ın yüksek lisans / doktora tezi olarak hazırladığı
“Kiremitlerin Fiziksel Özelliklerinin İyileştirilmesinin Araştırılması” başlıklı bu
çalışma, lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy
birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

... / ... /

Jüri Üyesi :
(Başkan)

Jüri Üyesi :
(Danışman)

Jüri Üyesi :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nunGün
vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİREMİTLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİNİN ARAŞTIRILMASI

İbrahim Yasin YARAR

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Taner KAVAS

Bu tezde, kiremitlerin fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Kiremitlerin fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi daha uzun süreler kullanılabilirliği açısından büyük önem taşımaktadır. En önemli özellikler ise su emme ve eğme mukavemetidir. Bu amaç doğrultusunda, sepiyolit, şeker fabrikası atığı melas, bor ve metil hidroksi etil selüloz ile vinil asetat standart bünyeye ilave edilmiştir. Sepiyolit 500 µm altı ve 100 µm altı olarak iki farklı tane boyutunda ilave edilmiştir. 500 µm altı % 5, % 10, % 15 oranlarında, 100 µm altı % 1, % 2, % 3 oranlarında kullanılmıştır. Melas % 0.1, % 0.2, % 0.3, % 0.4 oranlarında, polimerler ise % 0.1, % 0.2, % 0.3, % 0.4, % 0.5, % 1, % 3, % 5 oranlarında bünyeye katılmıştır. Bor ise % 1, % 2, % 3 oranlarında kullanılmıştır. Ancak, bor katkılı denemelerde 900 °C ve 950 °C olmak üzere iki farklı sinterleme sıcaklığı ile çalışılmış ve sıcaklığın etkisi de gözlenmiştir. Standart reçetenin kimyasal analizi ve tane boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Kullanılan katkıları sonucunda

ıkan numunelerin fiziksel özelliklerine bakılmış ve standart reeteninkiyle karşılaştırmalar yapılmıştır.

Sonuç olarak 500  m altı sepiyolit katkılı deneme hariç su emme ve eğme mukavemetleri iyileşme göstermiştir. Ancak sepiyolit ve bor katkılı numunelerde taneler yüzeyde beyaz olarak görüldüğünden estetik açıdan görünüş bozukluğuna neden olmuşlardır.

2006, 99 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kiremit, su emme, eğme mukavemeti, sepiyolit, melas, bor, polimer, katkı

ABSTRACT

Ms.Sc

AN INVESTIGATION ON IMPROVING THE PHYSICAL PROPERTIES OF ROOFING TILE

Ibrahim Yasin YARAR

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Ceramic Engineering

Advisor: Asst. Prof. Dr. Taner KAVAS

Physical properties of roofing tile body were studied. Physical properties like water absorption and bending strength of roofing tile are very important in terms of determining service life. For this purpose; sepiyolit, molasses, boron, methylhydroxyethylcellulose and vinyl acetate were added to standart roofing tile body. Sepiyolit was used in particle sizes which are under 500 μm and 100 μm . Sepiyolit with the sizes of – 500 and – 100 μm were added to tile in proportion of 5, 10, 15 % and 1, 2, 3 % respectively. Molasses were added to tile in proportion of 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 %; polymers as 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 , 1 , 3, 5 % and boron as 1, 2, 3 %. However, samples containing boron were sintered at 900 °C and 950 °C for observeing temperature effect on tile. Standart recipe's chemical and particle size distribution analysis were done. Sample's physical properties were compared with those of standart tile body.

As a conclusion, the tile body's water absorption and bending strength properties were improved in all kind of addition but sepiyolit with the size of – 500 μm . However, tile surface's aesthetical appearance became bad with boron and sepiyolit additives.

2006, 99 pages

Key Words: Tile, water absorption, bending strength, sepiyolit, molasses, boron, polymer, additive

ÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KİLLER.....	3
2.1. Kil Minerallerinin Yapısı.....	4
2.2. Kil Minerallerinin Gruplandırılması.....	4
2.2.1. Kaolinit Grubu.....	5
2.2.2. Montmorillonit Grubu.....	5
2.2.3. İllit Grubu.....	5
2.2.4. Klorit Grubu.....	6
2.2.5. Sepiyolit Grubu.....	6
2.3. Kil Minerallerinin Özellikleri.....	6
2.3.1. İyon Değişirme.....	7
2.3.2. Kil Minerallerinin Organik Maddelerle Reaksiyonları.....	8
2.3.3. Kil-Su Karışımları ve Özellikleri.....	8
2.4. Killerin Kimyasal ve Mineralojik Kompozisyonları.....	11
2.4.1. Silika.....	11
2.4.2. Alümina.....	12
2.4.3. Alkali Bileşikler.....	12
2.4.4. Demir Bileşikleri.....	13
2.4.5. Kalsiyum Mineralleri.....	14
2.4.6. Magnezyum Mineralleri.....	15
2.4.7. Titanyum Mineralleri.....	16
3. TUĞLA VE KİREMİT	17
3.1. Tuğla ve Kiremitin Tarihçesi	17

3.2. Tuğla-Kiremit Üretiminde Kullanılan Kil Esaslı Hammaddeler.....	21
3.3. Mineralojik Kompozisyonun Şekillendirme, Kurutma ve Yaş Ürünün Özellikleri Üzerindeki Etkisi.....	23
3.4. Mineralojik Kompozisyonun Pişirim Davranışına ve Nihai Ürünün Özelliklerine Olan Etkisi.....	24
3.5. Kiremit Üretim Proses Akış Şeması.....	28
3.5.1. Hammadde Hazırlanması	29
3.5.2. Şekillendirme	31
3.5.3. Kiremit Ürünlerinin Kurutulması.....	32
3.5.4. Kiremit Ürünlerinin Pişirilmesi	36
3.6. Ağır Kil Bünyelerinde Pişirme Sırasında Oluşan Fiziksel ve Kimyasal Reaksiyonlar.....	38
3.6.1. Pişirme İle Seramik Bünyede Olan Değişiklikler.....	39
3.6.2. Isıtma Aralığı.....	40
3.6.2.1. Organik Maddeler.....	40
3.6.2.2. Kimyasal Bağlı Su.....	40
3.6.2.3. Isıtma Sırasında Kuvars Dönüşümü.....	40
3.6.2.4. Pirit Dekompozisyonu ve Sülfat Oluşumu.....	41
3.6.2.5. Kireç Dekompozisyonu.....	41
3.7. Pişirme Atmosferi.....	42
3.8. Pişirme Sıcaklığı ve Tutma Süresine Bağlı Olarak Yeni Mineral Oluşumları.....	42
3.9. Renk Gelişimi.....	42
3.10. Çiçeklenmeye Neden Olan Bileşikler.....	43
3.11. Soğutma Aralığı.....	43
4. MALZEME VE YÖNTEM.....	45
4.1. Deneysel Malzemeler.....	45
4.2. Deneysel Yöntemler.....	45
4.2.1. Nem Tayini.....	45
4.2.2. Kuru Küçülme ve Pişme Küçülmesi.....	46
4.2.3. Su Emme.....	46

Sayfa

4.2.4. Eğme Mukavemeti.....	47
4.2.5. Kireç Tayini.....	48
4.2.6. Sülfat Tayini.....	49
4.2.7. Tane Boyut Dağılımı.....	50
4.2.8. Isıl Analiz	51
4.2.9. X-Işınlari Kırınımı (XRD)	51
4.2.10. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	52
4.2.11. Şekillendirme.....	52
4.2.12. Deneyisel ve Endüstriyel Pişirimler.....	52
5. SONUÇLAR.....	54
5.1. Kireç ve Sülfat Tayinleri.....	54
5.2. XRF ile Kantitatif Kimyasal Analiz.....	55
5.3. Nihai Karışıma Ait Isıl Analiz (DTA-TG).....	56
5.4. Tane Boyut Dağılımları.....	57
5.4.1. Lazer Difraksiyon Tekniğı ile Tane Boyut Dağılım Ölçümü....	57
5.4.2. Yaş ve Kuru Elek Analizleri.....	57
5.5. Kıl Esaslı Hammaddelerin Fiziksel Özellikleri.....	59
5.6. Sepiyolit Katkılı Denemeler.....	63
5.7. Bor Katkılı Denemeler.....	72
5.8. Melas Katkılı Denemeler.....	80
5.9. Polimer Katkılı Denemeler.....	83
5.10. % 0,2 Metil Hidroksi Etil Selüloz + % 0,4 Vinil Asetat Katkılı Deneme	92
5.11 % 2 Sepiyolit + % 0,3 Melas Katkılı Deneme	92
6. ÖNERİLER.....	95
7. KAYNAKLAR.....	96
TEŞEKKÜR	
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Dünya harikası Babil’de, Zafer Yolu’nun tuğla duvarlarından bir ayrıntı	18
3.2. Babil Kulesi, M.Ö. 4. y.y.	18
3.3. Kiremit üretim akış şeması.....	29
3.4. Kiremit fabrikasına ait hammadde hazırlama ünitesinin görünüşü	30
3.5. Hammadde hazırlama bölümünde hazırlanan çamurun dinlendirilmesi.....	31
3.6. Ekstrüderden galet olarak çıkan plastik kıvamdaki çamurun görünüşü.....	31
3.7. Şekillendirmede kullanılan presin görünüşü	32
3.8. Yarı yaş şekillendirme akış şeması	32
3.9. Şekillendirilen kiremitlerin kurutmaya girmeden önceki latalardaki görünüşü.....	33
3.10. Tünel kurutmanın kesit görünüşü.....	34
3.11. Kiremit fabrikalarındaki tünel fırının görünüşü.....	37
4.1. Eğilme mukavemeti cihazı.....	48
4.2. Şekillendirmede kullanılan metal kalıp.....	52
4.3. Labaratuarda kullanılan elektrikli fırın.....	53
5.1. Nihai karışıma ait DTA ve TG grafiği.....	56
5.2. Nihai karışıma ait tane boyut dağılım analiz sonuçları.....	57
5.3. Standart sinterlenmiş bünyeye ait SEM görüntüleri.....	61
5.4. Standart sinterlenmiş numunelere ait XRD analizi.....	62
5.5. Çalışmada kullanılan sepiyolit DTA analizi.....	64
5.6. 500 µm altı sepiyolit katkılı sinterlenmiş numunelerin su emme değerleri.....	65
5.7. 106 µm altı sepiyolit katkılı sinterlenmiş numunelerin su emme değerleri.....	66

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.8. 500 µm altı sepiyolit katkılı sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemeti değerleri	66
5.9. 106 µm altı sepiyolit katkılı sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemeti değerleri.....	67
5.10. % 2 sepiyolit katkılı pişmiş ürünün SEM görüntüleri.....	70
5.11. Standart ve % 2 sepiyolit katkılı pişmiş numunelere ait XRD analizleri.....	71
5.12. 900 °C’de sinterlenmiş bor atığı katkılı numunelerin su emme değerleri	73
5.13. 950 °C’de sinterlenen bor atığı katkılı numunelerin su emme değerleri.....	73
5.14. 900 °C’de sinterlenen bor atığı katkılı numunelerin eğme mukavemeti değerleri.....	74
5.15. 950 °C’de sinterlenen bor atığı katkılı numunelerin eğme mukavemeti değerleri.....	74
5.16. 950 °C’de sinterlenen % 1 bor atığı katkılı ürünün SEM görüntüleri...	77
5.17. 950 °C’de sinterlenen % 1 bor atığı katkılı ve standart numunelerin XRD analizi.....	78
5.18. Standart, % 1 bor atığı katkılı ve % 2 sepiyolit katkılı pişmiş numunelere ait XRD analizleri.....	79
5.19. Melas katkılı sinterlenmiş numunelerin su emme değerleri.....	80
5.20. Melas katkılı sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemeti değerleri..	81
5.21. Melas katkılı sinterlenmiş ürünün SEM görüntüleri.....	83
5.22. Metil hidroksi etil selüloz katkılı sinterlenmiş numunelerin su emme değerleri.....	84
5.23. Metil hidroksi etil selüloz katkılı sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemeti değerleri.....	85
5.24. Metil hidroksi etil selüloz katkılı pişmiş ürünün SEM görüntüleri.....	87
5.25. Vinil asetat katkılı sinterlenmiş numunelerin su emme değerleri.....	88
5.26. Vinil asetat katkılı sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemeti değerleri.....	89

Sekil**Sayfa**

5.27.	Vinil asetat katkılı pişmiş ürünün SEM görüntüleri.....	91
-------	---	----

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri.....	7
4.1. Kireç miktarına bağlı olarak kil esaslı hammaddelerin sınıflandırılması.....	49
4.2. İşletme pişirimleri için kullanılan rejim.....	53
4.3. Laboratuar pişirimleri için kullanılan rejim.....	53
5.1. Kullanılan kil esaslı hammaddeler ve nihai karışıma ait % kireç ve sülfat miktarları.....	54
5.2. Killere ait kantitatif XRF analiz sonuçları.....	55
5.3. Çalışmada kullanılan nihai karışımdaki killerin % oranları.....	55
5.4. (A) kodlu kil esaslı hammaddeye ait tane boyut dağılım verileri....	57
5.5. (B) kodlu kil esaslı hammaddeye ait tane boyut dağılım verileri....	58
5.6. (C) kodlu kil esaslı hammaddeye ait tane boyut dağılım verileri....	58
5.7. (D) kodlu kil esaslı hammaddeye ait tane boyut dağılım verileri....	58
5.8. (E) kodlu kil esaslı hammaddeye ait tane boyut dağılım verileri....	58
5.9. (F) kodlu kil esaslı hammaddeye ait tane boyut dağılım verileri....	59
5.10. Kil esaslı hammaddelere ait fiziksel özellikler.....	59
5.11. Çalışmada kullanılan sepiyolit kimyasal kompozisyonu.....	64
5.12. Sepiyolit katkıli numunelerin fiziksel özellikleri.....	65
5.13. Çalışmada kullanılan bor atığının kimyasal kompozisyonu.....	72
5.14. Bor atığı katkıli numunelerin fiziksel özellikleri.....	73
5.15. Melas katkıli numunelerin fiziksel özellikleri.....	80
5.16. Metil hidroksi etil selüloz katkıli numunelerin fiziksel özellikleri...	84
5.17. Vinil asetat katkıli numunelerin fiziksel özellikleri.....	88
5.18. % 0,2 metil hidroksi etil selüloz + % 0,4 vinil asetat katkıli numunelerin fiziksel özellikleri.....	92
5.19. % 2 sepiyolit + % 0,3 melas katkıli numunelerin fiziksel özellikleri.....	92
5.20. Bütün denemelerde bulunan fiziksel özelliklerin genel gösterimi...	94

1.GİRİŞ

Kil esaslı hammaddelerin kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin, insanlık tarihinde medeni yaşamın oluşturulması ile birlikte ortaya çıktığı bilinmektedir. İnsanlığın ilk icatlarından sayılabilecek bu ürünler günümüze kadar gerek üretimleri, gerekse kullanımları açısından birçok evrimler geçirmiştir. Kil esaslı hammaddelerin şekillendirilip pişirilmesi ile elde edilen kiremit ve tuğlalar insanların barındıkları ve güvenliklerini sağladıkları yapıları oluşturmalarında en önemli yeri almışlardır. Tuğla-kiremit malzemelerin yapılara kazandırdığı doğallık ve estetik görünüm, bu malzemelerin yapı sektöründe özellikle tercih edilen malzemeler olmalarını sağlamaktadır.

Tuğla-kiremit ürünlerin temel hammaddesi olan killer genellikle doğada saf halde bulunmamaktadır. Kiremit üretimine olan uygunlukları mineralojik karakterlerine ve içerdikleri safsızlıkların cinsine ve miktarına büyük ölçüde bağlıdır. Aynı zamanda killerin kuru küçülme, pişme küçülmesi, su emme ve eğme mukavemeti gibi fiziksel özelliklerinin ölçülmesi de tuğla-kiremit üretimi esnasındaki süreçlerin kontrolü için önemli bir husustur. Hammadde seçiminin doğru yapılması istenen özelliklere sahip bir nihai ürünün elde edilmesi için gereklidir.

Türkiye'deki tuğla-kiremit endüstrisine bakıldığında, birkaç büyük firma haricinde modern üretim teknolojisinin gerisinde kaldığı görülmektedir. Teknolojinin gerisinde kalan yerlerin kalitesiz kiremit üretimi, hammadde sarfiyatı ve üretim kapasitesinin azlığı gibi sorunlar yaşadığı bilinmektedir.

Kiremit sektöründe teknolojinin arkasında kalmamak ve Avrupa ülkelerindeki kiremit üreticilerinin kalitesini ve çeşitliliğini yakalayabilmek için araştırma ve geliştirme çalışmalarının yapılması şarttır. Kiremit üretimindeki hataların azaltılması ve çözümlerinin kısa zamanda bulunabilmesi için killerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Böylece üretim esnasındaki süreçlerde müdahaleler daha kolay olacaktır.

Kiremitlerin en önemli fiziksel özellikleri sayılabilecek su emme ve eğme mukavemetleri, kiremidin kullanımı sırasında karşımıza çıkmaktadır. Çatıda suyu geçirmemesi ve üzerine yüklenen ağırlıklara dayanabilmesi için bu iki özelliğin istenen standartlarda olması gerekmektedir.

Bu çalışmada su emme ve eğme mukavemeti gibi fiziksel özelliklerin iyileştirilmesi için standart bünye kompozisyonuna değişik oranlarda sepiyolit, melas, bor ve polimerler ilave edilmiş, yarı yaş baskı yöntemi ile şekillendirme sonrası pişirim gerçekleştirilmiştir.

2. KİLLER

Kil, sedimanter kayaçların yada toprakların mekanik çözünmelerinde bir tane boyutu terimi olarak kullanılır. Bir kayaç terimi olarak kilin tam anlamı ile tanımlanması güçtür, çünkü kil olarak bilinen malzemelerin oldukça geniş bir kapsamı vardır. Genel anlamda kil terimi, sınırlı bir nicelikte su ile karıştırıldığında plastik özellik kazanan, ince taneli, doğal malzeme için kullanılır. Kimyasal çözümlemelerde, killerin esas olarak silika, alümina ve sudan oluştuğu, sık sık da önemli niceliklerde demir, toprak alkaliler ve alkaliler içerebildiği görülmektedir.

Kil teriminin kökensel bir anlamı yoktur. Bu terim, bozunma ürünü, sedimanter oluşumlu hidrotermal etkinliklerle oluşan malzeme için kullanılır.

Jeolojide yaygın bir biçimde kullanılan Ventvorth ölçeğinden de, killer dört mikrondan küçük, taneli, doğal malzeme olarak belirtilmiştir. Birçok araştırmada görülmüştür ki kil olarak bilinen doğal malzemenin büyük bir çoğunluğu iki mikronun altında tane büyüklüğüne sahiptir. Büyük kil minerali parçaları olarak bilinen maddeler bile (ki bunlar topraklaşmış killerdir) suda dağıtıldığında ayrılan tanelerin yine iki mikronun altında olduğu görülmüştür. Bugün tane boyu olarak iki mikron değerinin, killer ile kil olmayan malzemeleri birbirinden ayırmada oldukça doğru bir görece olduğu söz konusudur.

Killerin özelliklerini belirleyen başlıca etkenler şu şekilde sıralanırlar:

- Kil minerali kompozisyonu,
- Kil olmayan mineral kompozisyonu,
- Organik madde içeriği,
- Değiştirilebilir iyon ve çözünebilir tuz içeriği,
- Yapı ve doku

2.1. Kil Minerallerinin Yapısı

Kil minerallerinin büyük bir çoğunluğunun kristal kafesleri iki yapısal birimden oluşur. Bu birimlerden birincisi, birbirine yakın sıralanmış iki oksijen yada hidroksil tabakasından oluşan ve bu iki tabakanın arasında oktahedral koordinasyonlu bir alüminyum, demir yada magnezyum içeren yapıdır. Tek bir oktahedral birimde altı oksijen yada hidroksil bulunmaktadır. Yapıda alüminyum bulunduğunda, olası boşlukların yalnızca üçte ikisi doldurulabilmekte, böylece jibsit $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ yapısı oluşmaktadır. Magnezyum varlığında ise yapıdaki pozisyonların tümü dengelenmektedir ve daha sağlam olan brusit $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ yapısı oluşmaktadır.

İkinci birim yapı, silika tetrahedralarıdır. Silisyum atomu, köşelerdeki dört oksijenden (veya yapının dengelenmesi için gerek varsa hidroksilden) eşit uzaklıkta ve tetrahedrin ortasında yer alır. Silika tetrahedraları, hegzagonal bir kristal kafes oluşturacak şekilde dizilirler. Tekrarlanan tabakaların bileşimi $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$ şeklindedir. Bu hegzagonalı oluşturan tetrahedraların tabakaları aynı düzlem üzerindedir. Böylece en altta bir oksijen katmanı, onun üzerinde bir silisyum katmanı, onun üzerinde de her bir silisyumun tam üzerinde bir hidroksil yer almak üzere bir hidroksil katmanı oluşmaktadır. Ancak, bu tetrahedral birim yapının, kil minerallerinde bazı bozunumlar gösterdiği de kanıtlanmıştır. Ayrıca, kil minerallerinden amfibol yapısına benzer tipte olanlarında, bu silika tetraederlerinin çift zincir sistemi oluşturması da söz konusu olabilmektedir. (Kiper 1977)

2.2. Kil Minerallerinin Gruplandırılması

Kil mineralleri atomik iç yapılarına ve kimyasal bileşenlerine göre amorf ve kristalin olarak iki ana grupta sınıflandırılırlar. Amorf yapıya en iyi örnek alofondur. Kristalin killerde ise atomların iç dizilişleri SiO_2 ve Al_2O_3 tabakalaşmasıyla gerçekleşir. (Kibici 1986)

2.2.1. Kaolinit Grubu

Ana mineral olarak kaolinit içerirler. $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ veya $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşimli olup, elektron mikroskopunda ince levhalar halinde hegzagonal yapıda gözlenir. Kristallerin köşelerinden uzaklıkları kalınlıklarına oranla 5-25 misli fazladır. Saf bir kaolende Al_2O_3 miktarı hiçbir zaman % 39,5'i geçmez ve saf kaolen kristalleri 1750 °C'ta erir. Kuru büzülmesi plastikliği azdır. Çapları farklılık gösterip 1-5000 µm arasında değişir. Bu gruptaki kil mineralleri feldispatların asit ortamlarda, sıcak, soğuk ve hidrotermal eriyiklerin dolaysız etkisiyle oluşur. Bu grubun mineralleri kaolinit, dikrit, nakrit ve halloysit'tir. (Norton 1974)

2.2.2. Montmorillonit Grubu

Genel yapıları açısından kaolinit gibi alüminyum silikat olmalarına karşın farklı bir görünüme sahiptirler. Yapılarında Mg^{++} , Ca^{++} , Fe^{++} , Zn^{++} gibi elementler taşır. Bu nedenle $(\text{OH})_4(\text{Al}_4\text{Fe}_4\text{Mg})_4\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bileşimindedirler. Atomların iç dizilişi üç tabakalıdır. Şekilleri genellikle ufak pulcuklar halindedir.

Bu mineraller daha çok alkali ve toprak alkali tuzlardan oluşur. Çok plastik olmalarına karşın taşıdıkları safsızlıklar nedeniyle pişme renkleri değişiktir. Fazla su emmeleri nedeniyle 10-15 kat hacim artışı gösterirler. Bu gruba giren mineraller; montmorillonit, beidellit, nontronit, saponit, hektonit, saukonit ve vermiküllit'tir.

2.2.3. İllit Grubu

Yapı özellikleri mikaya benzemektedir. Muskovitin bozunması sonucu meydana gelirler. Muskovitin teorik yapısı $(\text{OH})_4\text{K}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{Al}_4\text{O}_{20}$ şeklindedir. İllitin teorik yapısı ise $(\text{OH})_4\text{K}_y(\text{Al}_4\text{Fe}_4\text{Mg}_4)\text{Si}_{8-y} \cdot \text{Al}_y\text{O}_{20}$ şeklinde olup $1,0 < y < 1,5$

arasında değişmektedir. Montmorillonitten farklı olarak potasyum içermektedir. Elektron mikroskopunda ufak, yassı ve düzgün olmayan levhalar halinde görünürler (Erguvanlı 1973). Atomların iç dizilişi üç tabakalı yapı şeklindedir. Bu grup mineralleri illit ve denizel kökenli glaukonit'tir.

2.2.4. Klorit Grubu

İnce tane iriliğine sahip olup iç yapısı bakımından illite benzer ve düzgün, karışık tabakalaşma gösterir. Atomların iç dizilişi üç tabakalı yapının yanı sıra iki tabakalı yapıda da olur. Bu grubun tipik minerali pennit'tir. (Tanışan ve Mete 1989)

2.2.5. Sepiyolit Grubu

$(OH)_4Mg_5Si_8O_{20} \cdot 4H_2O$ bileşiminde olup şekil olarak lifsi yapıdadır. Kristal iç yapısı zincirli halka tipindedir. Magnezyumca zengin ortamda meydana gelmiştir. En önemli minerali atapulgit'tir. (Kibici 1986)

2.3. Kil Minerallerinin Özellikleri

Killer, iyon değiştirme, su ile karışım, plastiklik, şekillenebilme, pişme, yağ emme, renk verme gibi endüstriyel önemi bulunan özelliklere sahiptir. Killerin, endüstriyel kullanımda gözetilen özellikleri, ayrıntılı bir şekilde incelenmiş geniş bir literatür ve bazı standartlar oluşmuştur.

2.3.1. İyon Değişirme

Kil mineralleri, sulu çözeltiler ile muamele edildiklerinde, kristal kafesinde tuttuğu bazı değişebilir iyonların yerine çözeltilerdeki bazı iyonları absorbe ederek iyon değişimi meydana getirebilir. İyon değişimi genellikle sulu ortamda meydana gelmekle birlikte bazen de sulu olmayan ortamda meydana gelebilir.

Tabii zeolit, permutit ve nötr karbon, suyun sertliğini gidermede kullanılan iyon değiştiricilerdir. Bazı küçük hacimli molekül yapısına sahip inorganik maddeler de iyon değiştirme özelliğine sahiptir.

İyon değiştirme miktarı miliekivalan/100 gr ölçüsü ile ifade edilir. İyon değiştirme kapasitesi tayinleri pH:7 olan ortamda yapılır.

Kil minerallerinin değişebilir katyonları, çokluk sıralarına göre Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , NH_4^+ ve Na^+ 'dır. Genellikle değişebilir anyonları SO_4^{-2} , Cl^- , PO_4^{-3} , NO_3^- 'dir. İyon değişimi kil minerallerinin endüstriyel kullanımında faydalanan önemli özelliklerindendir. Kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri Çizelge 2.1.'de verilmiştir. (Erdoğan 1976)

Çizelge 2.1. Kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri

Mineralin Cinsi	İyon Değişirme Miktarı (meq/100 gr)
Kaolinit	3 – 15
Halloysit 2 H ₂ O	5 - 10
Halloysit 4H ₂ O	10 – 40
Montmorillonit	80 – 150
İllit	10 -40
Vermikülit	100 – 150
Klorit	10 – 40
Sepiolit – Atapuljit	20 – 30
Zeolit Mineralleri	100 – 300
Bazı organik maddeler	150 - 500

2.3.2. Kil Minerallerinin Organik Maddelerle Reaksiyonları

Kil minerallerinin değişebilir katyonları ile organik bileşiklerin polar molekülleri iyon değiştirme reaksiyonları meydana getirebilirler. Organik katyonlar hacim ve diğer özelliklerine göre kil mineral tanelerinin yüzeyini birden fazla molekül kalınlığında tabakalar ile örter. Organik maddelerle örtülmüş böyle kil taneleri hidrofobik ve yağ emme özelliğine sahiptir. Bunlar organik bileşikler ile polimerize olabilirler. İyonlaşmayan ve polar özelliğe sahip organik bileşiklerde kil mineralleri tarafından absorbe edilir. Polar moleküller hidrojen bağlar ile kil minerallerine tutunur. Organik moleküllerin yüksek polariteye sahip olması halinde, kil minerallerinden bazıları (montmorillonit) bir molekül tabakasından fazla organik madde absorbe edebilir.

Kil minerallerinden, bazı organik sıvıların renklerinin giderilmesinde ve bazı organik bileşiklerin sentezinde katalizör olarak faydalanılır. (Gök 1983)

2.3.3. Kil-Su Karışımları ve   zellikleri

Kil kütleleri, oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda bünyelerinde bir miktar su tutar. 100-110   C kadar ısıtıldıklarında bu su, kil bünyesinden tamamen çıkar. Bu sıcaklıkta kil kitlelerini terk eden su, üç sınıfa ayrılmıştır.

1. Gözenek suyu: Kil minerallerini meydana getiren, kil mineral taneciklerinin etrafını saran ve taneler arasını dolduran sudur.

2. Tabaka arası su: Vermikülit, montmorillonit ve sulu halloysitin, kristal yapı ünitelerinin tabakaları arasında, ara tabaka olarak bulunan sudur. Bu su, nem ve sıcaklığa göre artıp azalabilir. Artması ile kil minerallerinin c ekseni büyür ve kilde şişme meydana gelir.

3. Sepiolit ve atapuljit minerallerinde, kristal ünite tabakalarının arasındaki boşlukları dolduran serbest sudur. Bu su, kristal hacminde bir değişiklik yapmaz, artması ile kilin özgül ağırlığı azalır.

Birinci tip su, oda sıcaklığında kitleyi tamamen terk eder ve kitleyi terk etmesi için az enerji gerekir.

Hidrate halloysit, oda sıcaklığında tabaka arası fazla suyunu tamamen terk eder ve tekrar bu suyu bünyesine almaz. Montmorillonit ve vermikülit, oda sıcaklığında tabaka arası sularını büyük ölçüde terk eder, su ile muamele edildiklerinde bu suyu tekrar bünyelerine alırlar. Bu mineraller 100 °C'ye kadar ısıtıldıklarında tabaka arası sularını tamamen terk eder ve bu suyu bünyelerine almazlar. Sepiolit ve atapuljit, düşük sıcaklıklarda tabaka içi suyunu terk eder ve bünyelerine alabilir. Değişik kil minerallerinin dehidrasyonu için gerekli enerji diferansiyel ısı analizlerinde görülür.

İkinci ve üçüncü maddelerde sözü edilen su, kil minerallerinin yapıları gereği mineral bünyesinde bulunan sulardır. Birinci maddede de sözü edilen gözenek suyu, absorbatif ve serbest su olarak iki bölümde incelenir. Absorbatif su, kil mineral tanelerinin veya cidarın çevresini kuşatan ve serbest hareket edemeyen sudur. Kil taneleri, yüzeylerine veya gözenek cidarlarına absorbe edilen su 3-10 molekül tabakasından meydana gelen bir kuşak oluşturur ve kalınlığı 8-28 °Å arasında değişir.

Düzgün kristal yapısına sahip kil mineralleri, daha çok absorbatif su alır. Bu tür killer, plastik özelliğe sahiptir ve seramik sanayinde aranan hammaddeleridir. Kil-su karışımlarında killer, içine ilave edilen su miktarına göre farklı fiziksel özellikler gösterir. Bu özellikler plastik, akıcı, kolloid ve tiksotropik olarak belirtilmiştir.

Plastik Özellik: Maddelerin, basınç altında, çatlamadan ve kırılmadan, kalıcı bir şekil değişikliği meydana getirmesidir. Maddeler, basınç kalktıktan

sonra da kazandıkları yeni şekli korurlar. Belli bir miktar su ile karıştırılan bütün killeri bu özelliğe sahiptir. Endüstride ve mühendislikte plastikliğin üç anlamı vardır:

- Basınç altında kırılmadan şekil değiştirme
- Şekillenebilme
- Ekonomik değer taşıma

Seramik sanayindeki anlamı ile killerin plastik özelliği, kilin gerekli miktarda su ile karıştırıldıktan sonra, çatlamadan, kırılmadan ve yapışmadan şekillenebilmesi ve bu şeklini koruyabilmesidir. Plastik özellik kazanabilmesi için, killere ilave edilen suya plastiklik suyu denir. Plastik kil örneği, 105 °C’de kurutulur, meydana gelen ağırlık kaybı, kuru örnek ağırlığının yüzdesi olarak ifade edilir. Suyun daha az olması durumunda, şekillendirilen kil çatlar, şekillenme güçleşir ve daha fazla güç sarfı gerekir. Daha fazla su olması durumunda, kitle yapışkan hale gelir ve şekillendirmeden sonra deforme olarak verilen şekil kaybolur.

Killi maddelerin plastiklik suyu miktarı, içerdiği kil minerali ve kil olmayan maddelerin miktarına, kil mineralleri cinslerine, kil minerallerinin tane boyu ve kristallenme derecesine, iyon değiştirme kapasitesine, değişebilir iyonların cinsine, tuz ve organik madde miktarına göre değişir.

Kaolinit, halloysit, illit ve klorit, yaklaşık aynı miktarda plastiklik suyu içerir. Montmorillonit ve vermikülit grubu kil minerallerinin plastiklik suyu daha çoktur. Bu minerallerin içerdiği değişebilir katyonların cinslerine göre de plastiklik suyu değişebilir. Sodyum montmorillonit, en fazla plastiklik suyu içeren kil mineralidir. (Gök 1983)

2.4. Killerin Kimyasal ve Mineralojik Kompozisyonları

Kil içindeki kimyasal bileşikler şu şekilde sınıflandırılabilir.

1. Silika
2. Alümina
3. Alkali içerikli mineraller
4. Demir bileşikleri
5. Kalsiyum bileşikleri
6. Magnezyum bileşikleri
7. Titanyum bileşikleri

2.4.1. Silika

Silika kil içinde iki şekilde bulunabilir;

1. Serbest silika: Kuvars veya diğer kristal durumlarda; amorf, hidrate ve kolloidal silika şeklinde.
2. Diğer elementlerle birlikte
 - a) Alüminyumla kil minerallerini oluşturur.
 - b) Flakslar ve alümina ile feldispat, mika veya alümina-silikatları oluşturur.
 - c) Çeşitli bazlarla basit silikatları oluşturur; vollastonit

Kil içindeki serbest silikanın etkileri şu şekildedir.

1. Plastikliği düşürür.
2. Kuruma ve pişme küçülmesini azaltır.
3. Partikül boyutu çok küçük olmadığında çekme ve kırma mukavemeti azaltır.

Kuvars formunda bulunmayan silika çok daha fazla reaktiftir. Tridimit ve kristobalite daha çabuk dönüşür ve flakslarla daha düşük sıcaklıklarda kombinasyon oluşturur. (Grimshaw 1971)

2.4.2. Alümina

Alümina sadece kil mineralleri içinde bulunmaz; feldispat, mika ve diğer alümina-silikatlar şeklinde de bulunabilir ve bunların tümü orta dereceli yuşama sıcaklığına sahiptir. Halloysit, jips $[Al(OH)_3]$ formunda serbest alümina içerir. Bu hammaddeler yüksek ergime sıcaklığı nedeniyle özellikle refrakter malzeme üretiminde kullanılmaktadır.

Kil haricinde bulunan alüminyum bileşikleri şu etkilere sahiptir.

1. Kilin plastikliğini azaltır.
2. Kilin refrakterliğini artırır.

2.4.3. Alkali Bileşikler

Kilde bulunan temel alkaliler şunlardır:

1. Silikatlar veya alümina-silikatlar: Feldispat, mikalar ve sulu-mika örnek olarak gösterilebilir. Buradaki mika ve sulu-mineralleri aslında kil mineralleridir. Alkali içerikli mineraller vitrifikasyon (camlaşma) sıcaklığını düşürür.
2. Kil minerali kristallerinin üzerine adsorplanan katyonlar: Montmorillonitler bu şekilde % 3'e kadar alkali miktarı içerebilirler. Ancak kaolinitlerin % 0,3'ü geçtikleri çok nadirdir.
3. Çözünür tuzlar: Potasyum sülfat, sodyum sülfat ve sodyum klorür.

Kil içindeki alkalilerin en önemli etkisi vitrifikasyon sıcaklığını düşürmesidir. Alümina ve silikayla birleşerek düşük sıcaklıkta (700 °C) sıvı oluşturur ve killerin pişirilmesi ile cam faz olarak kalır.

Çözünür alkali tuzları killerin koloidal ve plastiklik özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir.

Alkali içerikli minerallerin çoğu plastik olmadıkları için bünyenin kuru mukavemetini düşürür. (Grimshaw 1971)

2.4.4. Demir Bileşikleri

Killerde bulunan temel demir içerikli mineraller şunlardır.

Manyetit (Fe_3O_4): Ham killerde nadiren bulunur ancak pişirme sırasında ferrik oksidin kısmen indirgenmesi ile oluşabilir.

Hematit (Fe_2O_3): Aşınmaya maruz kalmış killerde fazla bulunmaz. Çünkü hidrate forma dönüşür (limonit). Pişmiş killerde en önemli renklendiricilerdendir. Hematit bazı killerde fazla miktarda bulunur ve bu killere kırmızı veya salmon-pembe olmasına neden olur.

Limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$): Sarı veya kahverengimsi amorf partiküllerinden oluşan hidrate demir oksittir. Limonit genellikle $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahiptir ancak diğer sulu demir oksitler içinde limonit terimi kullanılır. Killer genellikle belirli bir miktar limonit içerir. Ancak aşınma sonucu oluşan killerde daha fazla bulunur ve killere sarı renk verir. Isıtma ile limonit suyunu kaybeder ve ferrik okside dönüşür. Bu nedenle kırmızı rengin elde edilmesi için önemli bir kaynak oluşturur.

Götit ($\text{FeO}(\text{OH})$ veya $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$): Kahve-siyah, sarımsı veya kırmızımsı renklerde oluşan sulu demir oksittir. Killerin çoğunda mevcuttur ve diğer minerallerin çevresinde koloidal formda bulunur. Killerde limonit denilen minerallerin çoğu ince boylu götit'tir.

Ferrus oksit (FeO): Ham killerde genellikle bulunmaz ancak özellikle indirgen atmosferde pişirme sırasında oluşur.

Pirit (FeS_2): Sarımsak demir sülfattır.

Markazit (FeS_2): Pirit ile aynı kimyasal formüle sahiptir. Ancak iğnemiş şekilde oluşur. Markazit aşınma ile kolayca ferrous sülfat oksit olur ve kurutulmuş kilde beyazlıklar oluşturur. Pirit markazitin aksine kolaylıkla aşınmaz veya okside olmaz.

Siderit (FeCO_3): Sarı, kahverengi veya kırmızı renkte oluşan demir karbonattır. (Grimshaw 1971)

2.4.5. Kalsiyum Mineralleri

Kil içinde bulunan temel kalsiyum bileşikleri şunlardır.

1. Kalsit (CaCO_3): Beyaz veya gri renktedir.
2. Aragonit (CaCO_3): Beyaz, gri veya yeşilimsi renktedir.
3. Kalsiyum-silikat ve kalsiyum-alümina-silikat: Feldispat, mika.

Kalıntı killeri aşınma veya su taşınması sonucu oluştuğu için bu tür safsızlıkları daha fazla içermektedirler.

Kalsiyum bileşiklerinin kil üzerine temel etkileri şunlardır:

1. Flaks olarak davranırlar: Alümina ve silikayla birleşerek düşük ergime sıcaklığına sahip sıvı oluşturur.

2. Hareketli, yüksek korozyon etkiye sahip akışkan sıvı oluşturur. Soğutulduğunda sıkı bağlanmaya ve asitlere dirençli cam oluşturur. Cam düşük sıcaklıklarda yumuşar ve bünyede deformasyona neden olur.

3. Reaksiyon sıcaklığının altında kalsiyum bileşikleri küçülmeyi azaltır.

4. Kırmızı rengin oluştuğu sıcaklıkta kalsiyum bileşikleri demir minerali ile birleşerek rengin açılmasına neden olur. Renk daha fazla açılmak istendiğinde kalsiyum mineralleri çok ince taneli olarak yapı içine iyice dağıtılmalıdır.

5. Kalsiyum karbonat yaklaşık 900 °C’de dekompozisyona uğrayarak kirece dönüşür ve soğutma sırasında bu şekilde kalırsa havadan nem çekerek şişer ve bünyede çatlaklar oluşturabilir.

6. Kalsiyum sülfat pişirme sırasında kararludur ve düşük sıcaklıkta pişirilen tuğlalarda bulunabilir. Yüzey tuğlalarında çiçeklenmenin nedeni bu mineraldir. Doğal killerde genellikle bulunmamasına rağmen kalsiyum karbonat ve pirit içeren killerin pişirilmeleri sırasında oluşurlar.

7. Bazı tuğla killerinde küçük oranlardaki kalsiyum bileşikleri vitrifikasyon aralığını artırır.

8. Bünye ve sırlarda ergitici olarak kullanıldığında kalsiyum bileşikleri genleşmeyi azaltır. Ancak alkalilerin yerine kullanıldığında olgunlaşma sıcaklığını artırır.

9. Kalsiyum silikatlar nispeten düşük sıcaklıklarda erir ve kireç gibi flaks olarak davranır (daha yavaş). Kalsiyum-alümina-silikatlar basit silikatlara göre daha sıkı bağ yaptığı için tercih edilirler. (Grimshaw 1971)

2.4.6. Magnezyum Mineralleri

Kil içinde küçük oranlarda bulunur. Manyezit ($MgCO_3$), dolomit ($MgCO_3.CaCO_3$), klorit, spinel, kordiyerit, magnezyum silikatlar veya alümina-silikatlar şeklinde bulunabilir.

Magnezyum sülfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$): Tuğla killlerinde çok düşük miktarlarda bulunur. Ancak % 0,05'lik miktar dahi çiçeklenmeye neden olur. Kalıplama öncesi çok ince taneli baryum karbonat ilavesi ile bu negatif etki önlenabilir. Bazen pişirme sırasında magnezyum tuzları ile sülfür gazının birleşmesi sonucu da magnezyum sülfat oluşabilir. Bu durumda baryum ilavesi çiçeklenmeyi engellemez.

2.4.7. Titanyum Mineralleri

Aşınmaya karşı dayanıklı olduğu için kil içinde yaygın olarak bulunur. Bulunan ana mineraller; rutil, anataz ve brüst'tir (tümünün formülü TiO_2). Titanyum miktarı genellikle % 3'ü geçmez. Sedimanter killerde anataz, kalıntı killerde ise rutil daha yaygın olarak bulunur. (Grimshaw 1971)

3. TUĞLA VE KİREMİT

3.1. Tuğla ve Kiremitin Tarihçesi

Tuğla dünya tarihinde imalatı yapılan ilk yapı malzemesidir. Kil ile suyun buluşması ve ateş ile beraberliği tuğlanın doğuşunu oluşturmuştur. Çok eski çağlarda her bina önce bir tuğla üretim tesisi olmuş, üretilen tuğlalar daha sonra bu binanın yapımında kullanılmıştır. Şu halde ilk üretim tesisi, tuğladan yapılan ilk evdir.

Artık ilk yerleşim yerlerinin ve kültürlerinin tuğla yapımına da uygun olan alüvyonlu toprakların yer aldığı geniş nehir havzalarında kurulduğu bilinmektedir. Tuğla sanatının da başlangıcı bu dönemlere rastlar. Bu bölgeler Mezopotamya’da yer alan Nil Euprates/Tigris nehirlerinin aşağı bölgeleridir. Bu bölgelerde yapılan kazılarda en eski bulguların kalıplanmış kil tabletler ve duvar rölyeflerinden oluştuğu gözlenmiştir. Buda gösteriyor ki tuğla üretimi daha bu zamanlarda başlamış ve o zamanlar bile tapınaklar, en zengin yapılar bu tuğla tabletler ile inşa edilmiştir. Kullanılan bu pişmemiş kil tabletler zamanımızda kullanılan tuğlalara benzer boyutlarda ve elle düzeltilerek şekillendirilmişti. Bu kil tabletlerde (tuğla) yapılan Karbon 14 deneyleri ise M.Ö. 13000 yılını göstermektedir. Yani günümüzde tam tamına 15000 yıl önce ilk tuğlanın insan oğlunun elinde şekillendiğini söyleyebiliriz.



Şekil 3.1. Dünya harikası Babil’de, Zafer Yolu’nun tuğla duvarlarından bir ayrıntı

Bir süre sonra insanlar sağlam binalar daha yüksek kuleler inşa etmek istediler. Tabiki bu binalar daha hoş görünen binalar olacaktı. İşte bu aşamada pişmiş tuğla ortaya çıkmaktadır. Sıcak canlı bir renk ve daha sağlam bir yapı malzemesidir. Zaman ise M.Ö. 4. yüzyıldır.

1877-1917 yılları arasında Alman Arkeolog Robert Koldwey tarafından Babil şehrinde yapılan kazı ve araştırmalarda halen modern binalarda günümüzde de kullanılan tuğlalara benzer düzgün şekilli, keskin kenarlı, çok teknik, imal edilmiş tuğlalar bulunmuştur. Bu nedenle dünyanın 7 harikasından biri olan bu tarihi yapı, pişmiş tuğlanın sistemli ve düzenli ilk kullanıldığı bina olarak kabul



Şekil 3.2. Babil Kulesi, M.Ö. 4. y.y.

edilir. Bu yapı tuğla endüstrisi için bir simgedir çünkü yüksek kapasiteli ilk üretim tesisidir.

Bu dönemde ve daha sonra tuğla yapımının Anadolu'ya ve Avrupa'ya yayıldığını ve gittikçe yaygınlaştığını görüyoruz. Mezopotamya'da ise tuğla ve tuğla üretimi Asurlular, Persler, Sasaniler ve İslam kültürü ile gelişmiş değişik boyutlara taşmıştır. Doğu ve batı kültürü hemen hemen ortak ilerlemiş, sonuçta tuğla tüm yerleşim vazgeçilmez yapı malzemesi olma özelliğini korumuştur.

Yunanlı yazır Pindar, M.Ö. 5. yüzyılda Yunanlıların mermeri bularak heykel yapımında ve binalarda kullandığını anlatır. Yunanlılar mermeri önce binalarda duvar malzemesi olarak kullandılar fakat mermerin olumsuzlukları nedeni ile tekrar tuğlaya döndüler.

Bu arada pişmiş tuğlanın kullanılmaya başlanması ile birlikte çatı malzemesi boşluğu yaşandı. Bu boşluk ise yine Korintlerin Konkav kiremidi bulmuş olması ile doldu.

Çatılarımızda kullandığımız bugünkü yuvarlak kiremitlere benzer kiremitler imal ettiler. Tek farkları biraz daha kalın ve büyük boyutlu olmalarıydı. Yapılan araştırmalar ilk kullanılan kiremitlerin 2-3 cm kalınlığında, 50 cm eninde ve 80-100 cm boyunda olduğunu göstermiştir. Kiremiti daha sonra Yunanlılar geliştirmiş, onlardan da Romalılar devralmıştır. Batı Avrupa'da Romalılar Yunan kiremit formlarını mümkün olduğunca geliştirdiler. Özellikle yuvarlak kiremitte neredeyse bugünkü üretim kalitesine yaklaştıklarını söyleyebiliriz. (<http://www.tukder.com>)

Kiremit ve tuğlada ilk standartlar Romalılar tarafından geliştirilmiş ve uygulamaya sokulmuştur. Kalınlık nedeni ile oluşan kuruma ve pişirme problemlerini çözmeye çalışmışlar ve böylece ilk araştırma faaliyetleri de onlar sayesinde başlamıştır. Bu çalışmalar sonucunda mümkün olduğunca ince fakat eskisine göre çok daha sağlam malzemeler üretmişlerdir. İspanya, İngiltere,

Fransa, Belçika ve Almanya'ya tuğla ve kiremidi tanıtan, kullanımının yaygınlaşmasını sağlayan yine Romalılardır. O zamanlarda bina yapımında çalışan Romalı Lejyonerler gün kişi başına 120-140 büyük boy, 220-240 adet küçük boy tuğla üretiyorlardı.

Bir süre sonra tuğla artık sadece inşaat için imal edilen yapı malzemesi olmaktan çıkmış ve satılmak için imal edilmeye hatta 100 km kadar uzak bölgelere dahi deniz ve nehir yoluyla gönderilmeye başlanmıştır. Bunu da yine Romalılar başarmıştır. Zira tuğla ve kiremidi bir sanayi dalı haline getiren onlardır.

Anadolu'ya baktığımızda burada da gelişmelerin yukarıdaki tarihlere paralel olarak gerçekleştiğini görüyoruz. Tarih kitapları Anadolu'da ilk pişmiş tuğlanın endüstriyel anlamda üretim ve kullanımının M.Ö. 4. yüzyılda Lidyalılar tarafından başlatıldığını yazıyor. Bu dönem Babil kulesinin yapımı ile hemen hemen aynı dönemlere rastlamaktadır. Tuğla ve kiremit Anadolu'da Yunanlılardan sonra Bizanslıların katkılarıyla gelişmiştir. Daha sonra Selçuklular Bizanslılardan bu gelişmeyi devralmıştır. Selçukluların da bu konuda epeyce ilerledikleri bir gerçektir. Selçuklu mimarisinde tuğla özellikle taş ile birlikte önemli bir mimari birliktelik yaşamıştır. Bundan sonra Osmanlı döneminde geçiş yaşanıyor ve Osmanlılar zamanında kiremit ve tuğla üretimi önemli gelişmeler yaşıyor. Küçük ve Konkav Osmanlı Kiremitlerinin yapımı bu dönemde gerçekleşiyor. Anadolu'da kiremit ve tuğlaya ilk standart Osmanlılar döneminde getiriliyor. Fatih Sultan Mehmet dönemi tuğlaları 4.5*28*28 cm ebatlarında, hatıllarda kullanılanlar ise daha ince imal ediliyordu. Taban tuğlaları ise 25*25 cm boyutlarında ve kare şeklinde veya çapları 30-60 cm arasında değişen altıgenler biçimindeydi. Kullanılan standartlar dışına çıkan tuğlalar inşaatlarda kullanılmaz hatta satışına dahi izin verilmezdi. (<http://www.tukder.com>)

Bundan sonraki dönemde 18. yüzyıla kadar tuğla endüstrisinde önemli değişiklikler görülmemiştir. Fakat Rönesans sonrası sanayi devriminin başlaması ile bu endüstri dalı da gelişmeye başlamıştır. Her şeyden önce standardizasyon

alışmaları ve emek yoğun çalışmanın mümkün olduğunca azaltılması konusu her dalda olduğu gibi tuğla ve kiremit endüstrisinde de ön plandadır. Teknolojinin en son gelişmeleri tuğla ve kiremitte bugün çok yoğun kullanılmaktadır. Bu iki malzeme 21. yüzyılın vazgeçilmezleri olmaya adaydır. (<http://www.tukder.com>)

3.2. Tuğla-Kiremit Üretiminde Kullanılan Kil Esaslı Hammaddeler

Killer fiziksel ve kimyasal bakımdan birbirinden farklılık gösteren hammaddeler olduğundan, bu konuda bir sınıflandırma yapmak mümkün değildir. Diğer yandan bir genelleme yapmak gerekirse kiremit yapımına en uygun killer illit grubu killerdir. Montmorillonit ve halloysit grubundan killer bünyelerine fazla su aldıklarından dolayı yüksek oranda şişme gösterirler ve buna bağlı olarak su kaybı ile hacimsel küçülmeleri çok fazla olacağından kiremit üretiminde kullanılmaları uygun değildir. Killer genelde saf halde bulunmadıklarından, kiremit yapımında elverişliği safsızlıkların cinsine ve miktarına büyük ölçüde bağlıdır. Kiremit üretiminde kullanılacak olan killerde bulunabilen yararlı ve zararlı safsızlıklar aşağıda verilmektedir:

Kum: Kiremit üretiminde tercih edilecek killerde doğal olarak bulunan kum (serbest silika) genellikle küçük tane boyutuna bağlı olup, miktarı yaklaşık % 30-40 civarındadır. Kilin bünyeye sağlamış olduğu plastiklik özelliğini dengeleyerek kuruma ve pişme sırasındaki hacim değişikliklerinin kontrolü için dışarıdan kum, pişmiş atık, uçucu kül ve öğütölmüş cüruf gibi dolgu maddelerinin ilave edilmesi mümkün olabilir. Kum ilavesi söz konusu olduğunda, kumun % 70'inin ortalama tane boyutunun 0,2 ile 0,5 mm arasında olması tercih edilir. Kiremit üretiminde % 10 ile % 20 kum ilave edilebilir değerler arasındadır.

Demir: Bazı durumlarda demir sülfat formunda bulunmakla birlikte çoğunlukla demir oksit ve hidratları şeklinde bulunup kil içerisine dağılmıştır. Pişmiş ürüne kırmızı rengini veren bu son iki şekilde bulunan demirdir. Kilin içermiş olduğu fazla demir veya bölgesel olarak toplanmış biçimdeki demir sülfat

ve karbonatlar pişirim esnasında şişme çatlamalar yapar, ayrıca kullanılan kiremitlerin yüzeylerinde çiçeklenme (effluorescence) ve yağmur suyu ile akan ve boyayan lekelerle sebebiyet verebilirler. Bu nedenle bünye kompozisyonu içinde demir sülfat ve karbonatları mümkün olduğunca düşük miktarlarda bulunmalı, toplam demir oksit ve hidratlarının miktarı % 8-10 seviyesini geçmemelidir.

Kalker: Kalker ve diğer kalsiyum bileşikleri her türlü zeminde yaygın olarak bulunan malzemelerdir. İnce öğütülmüş ve kilin bünyesine homojen olarak karışmış kalsiyum oksit (CaO) genellikle fazla zararlı değildir. Ancak yüksek miktarda bulunduğunda pişmiş ürüne sarıya çalan bir renk verir ve pişme sırasında kiremitlerde şekil bozuklukları meydana getirebilir. Büyük granüller halindeki kalsiyum tuzları mamül kiremit kullanımında havanın nemi ile reaksiyona girerek Ca(OH)_2 şekline dönüşürken hacim genişlemesi nedeniyle kiremidin yüzeyinde bölgesel çatlaklar oluşturur. Kiremit üretiminde kullanılacak killerde bulunan ince öğütülmüş CaO miktarı % 8'in üzerinde olmamalıdır.

Organik maddeler: Killerin mavi, yeşil, gri ve siyah gibi farklı renklerde bulunması çoğunlukla bünyelerinde mevcut organik maddelerin cinsine ve miktarına bağlıdır. Pişme esnasında bu organik maddeler oksitlenerek gaz halde bünyeden uzaklaşırlar. Oksitlenmenin hangi sıcaklıklarda gerçekleşeceği organik maddenin cinsine bağlı olup, 200 °C-1000 °C arasında değişir. Eğer bir bünyede mevcut organikler pişirimin erken kademelerinde uzaklaştırılmaz ise porlar camsı faz ile kapanabilir. Bu durumda geriye kirlilik kalabilir. Bu nedenle organik esaslı kirliliklerin mümkün olduğunca az bulunması hem kiremidin görünümünü, hem de fiziksel özellikler açısından önemli bir husustur.

Çözünür tuzlar: Genellikle sülfat ve klorür esaslı tuzlardır. Bu tuzların % 1,5 ve altında bulunması iyi kalitede bir kiremit üretimi için gereklidir. Yüksek miktarda bulunan çözünür tuzlar kiremidin kullanım esnasında çiçeklenme yüzeyden dökülmeler (kireç patlağı) gibi daha önce de ifade edilen problemlerin meydana gelmesine yol açar. (Worrall 1982)

3.3. Mineralojik Kompozisyonun Şekillendirme, Kurutma ve Yaş Ürünün Özellikleri Üzerindeki Etkisi

İllitler ve bozunmuş kaolinitler: Yüksek plastikliğe sahip olup, kolay şekillenme ve normal kurutma davranışı gösterirler.

Klorit ve mikalar: Kilin plastikliğine katkıları yoktur. Kaba taneli formları ekstrüzyon sonrasında üründe tabakalanma yaratırlar.

Montmorillonitler: Yüksek miktarda bünyesinde tabaka suyuna sahip ve kuru çekmesi yüksektir. Ekstrüzyon ile şekillendirme problemlerle karşılaşılabilir. Düşük miktarlarda ise (< % 3) kilin plastikliğini artırır.

Doğrusal kuru küçülme değerleri mineralojik bileşime sahip olup, aşağıdaki değerler Grim tarafından verilmiştir:

Kaolinitler: % 3-10

İllitler: % 4-11

Montmorillonit: % 12-23

Montmorillonitler, kuruma işlemi sonrasında ortamdan nem alma kabiliyetleri yüksek olup, pişme esnasında ürün yüzeyinde dökülmelere, patlamlara neden olabilirler.

Karbonatlar: Özellikle ince taneli kalsit, plastikliği ve kuru çekmeyi azaltır. Aynı zamanda yaş ürünün mukavemetini de azaltıcı yönde rol oynar.

3.4. Mineralojik Kompozisyonun Pişirim Davranışına ve Nihai Ürünün Özelliklerine Olan Etkisi

Tuğla-kiremit ürünlerin kurutulması tamamen fiziksel esaslı bir süreç olmasına rağmen pişirme olayı kullanılan kil veya killerin mineralojik karakterlerinin değişimi, diğer bir deyişle kompleks faz dönüşümlerini içermektedir. Bu faz dönüşümleri sonucunda yeni kristal ve camsı fazlar meydana gelmektedir. Pişirim esnasında bünyede meydana gelen değişikliklerin tipi ve miktarı başlangıç hammaddelerinin mineralojik içeriğine, tane boyut dağılımına ve kimyasal kompozisyonuna bağlıdır. Ayrıca ısıtma hızı, erişilen maksimum pişirim sıcaklığı ve bu sıcaklıkta bekleme süresi, fırın atmosferi, buhar basıncı ve ürün şekli de etken faktörler olarak sayılabilir. Sinterleme olayı hacimsel bir küçülmeye sebebiyet verir. Grim'e göre killeri aşağıda verilen yaklaşık doğrusal pişme küçülmesi değerlerine sahiptirler.

Kaolenler	% 2-% 17
İllitler	% 9-% 15
Montmorillonitler	% 20

Diğer yandan amorf malzemeler yüksek ergitici içeriklerinden dolayı % 50'ye kadar küçülme gösterebilirler. Her bir mineralin pişme davranışına ve nihai ürünlerine olan etkisini incelemek amacıyla en yaygın olarak karşılaşılan minerallerin sıcaklığa bağlı olarak davranışları aşağıda tanımlanmaktadır.

Kaolen: Yüksek ergime sıcaklığına sahip olup, sinterleme sonrasında herhangi bir camsı faz oluşmadığı için yüksek sıcaklıklar gerektirirler (yaklaşık 1200 °C). Bu sıcaklıklarda müllit ve kristobalit fazları oluşur.

İllit: Yüksek K_2O içeriğinden dolayı, genelde düşük ergime sıcaklığına (1050 °C-1150 °C) sahiptirler. Pişme küçülmesi genelde 1030 °C'de başlayıp, 1100 °C ve daha yüksek sıcaklıklara kadar devam eder. İllitler genelde demir oksit içermekte olup yaklaşık 900 °C'de kırmızı rengi veren hematit (Fe_2O_3) formunun

oluşmasına sebebiyet verir. Daha yüksek sıcaklıklarda bünyenin kırmızı renginde bileşimde CaO olmadığı sürece herhangi bir değişiklik olmaz.

Montmorillonit: Bu gruba ait kil mineralleri, farklı kimyasal kompozisyonlara sahiptirler ve yüksek sıcaklıklarda pişirimleri sonucu oluşacak fazlar oldukça fazla sayıda olabilir. Homojen tane boyut dağılımına sahip, montmorillonit içeriği yüksek killer kolay şekillenme ve yaklaşık 1050 °C civarında toplam doğrusal küçülme değerlerine ulaşırlar.

Kloritler: Değişken bir kimyasal kompozisyona sahip olan ve talk ve mikalara benzer bir yapıda olan kloritlerin yüksek sıcaklıklarda davranışları hakkında fazla bilgi bulunmamaktadır. Kloritler kristal yapılarında farklı oranlarda demir içermekte olup 550 °C'de hematit fazının oluşumuna neden olur. Kloritin bozunumu sonucu açığa çıkan ürünler CaO ile reaksiyona girer ve daha sonra yaklaşık 1050 °C civarında bünyede camı faz oluştururlar. Yüksek magnezyum içeriklerinden dolayı (MgO camı fazın viskozitesini artırır) maksimum pişirim sıcaklığında artışa sebebiyet verirler.

Mika(özellikle muskovit ve serisit): yüksek K₂O içeriklerinden dolayı iyi bir ergiticidir. 950 °C'ye kadar düşük sıcaklıklarda camı fazın oluşmasını sağlarlar. Sinterleme aralıkları oldukça dardır. Bu nedenle yüksek miktardaki mika minerali içeren killerin sinterlenmeleri zordur. Bu tip killerin sinterlenebilme özelliğini iyileştirebilmek için CaO veya saf kaolinit ilavesi tavsiye edilir.

Röntgen amorf malzemeler: Montmorillonit ile birlikte bulunurlar. Kimyasal kompozisyonları, özellikle değişken miktarlardaki ergitici içerikleri hakkında literatürde fazla bir bilgi bulunmamaktadır. (Bender and Handle 1982)

Kuvars: Kil kompozisyonlarında yaygın olarak serbest kuvars bulunur. CaO içermeyen killerin pişirilmesinde seramik bünye için dolgu malzemesi olarak davranır ve sıcaklığa bağlı olarak kil mineralleri ile reaksiyona girer. Seramik bünyenin gaz geçirgenliğini artırır. Yüksek miktarlarda bünyenin basma

mukavemetini azaltır. Kuvarsın soğuma esnasında 573 °C'deki α - β dönüşümünün sebep olduğu hacimsel değişikliklerden dolayı çatlaklar oluşabilir. Kireç miktarı yüksek killerde kuvars 900 °C civarında CaO ile reaksiyona girerek kararlı kalsiyum silikatlar oluşur. Bu şekilde bünyedeki serbest kuvars miktarı azalır.

Karbonatlar: Birçok kilde bulunan karbonatların, kiremit üretimi için müsaade edilen miktarı % 30-35 civarındadır. Killerde karbonatları yaygın olarak görülen tipi kalsittir. İnce taneli ve homojen dağılmış kalsit, kil mineralleri ile reaksiyona girer ve kloritler, mikalar ve kuvars ile kalsiyum silikat fazını oluştururlar. 1000 °C-1050 °C sıcaklıkları arasında yeterli bünye mukavemetini sağlar. Yüksek sıcaklıklarda ani ergime davranışı gösterdiği için bekleme süresi oldukça kısadır. 950 °C üzerindeki sıcaklıklarda oluşan kalsiyum silikatlar yeterli miktarlarda ise yüksek bünye mukavemeti sağlanır. Diğer bir önemli faktör ise kalsitin ürünün pişme rengine olan etkisidir. % 7 üzerindeki CaO ile sarı renk verir. Yüksek karbonat içeriği kırmızı pişmiş kilin parlaklık kazanmasını sağlar. Diğer yandan bu renk değişim prosesi henüz tam olarak açıklanamamıştır.

Bünye kompozisyonunda kalsitin mevcudiyeti ve miktarı pişme çekmesi, yoğunluk, porozite, su emme ve dona dayanım gibi fiziksel özelliklere olan etkisi açısından önemlidir. Kalsit, pişme çekmesini azaltır. Bünyenin yoğunluğunu düşürür, böylelikle porozite miktarını ve su emmeyi artırır. Bünyenin uygun por yapısı dona dayanımını artırır. Kalın taneli kalsit(> 1 mm) pişirim esnasında tamamen kalsiyum silikatlara dönüşmez. Bünyede hidrasyon ve karbonizasyon sonucunda hacimsel artıştan dolayı kireç patlağı problemine neden olabilirler.

Dolomit: Killerde genelde % 5'ten küçük miktarlarda bulunur. Dolomitin ayrışması sonucunda oluşan MgO camsı faz içerisinde çözünerek, viskoziteyi artırır ve pişirim sıcaklığını yükseltir. 1100 °C üzerindeki sıcaklıklarda yüksek dolomit içeriği seramik bünyenin pişme küçülmesini artırıcı yönde rol oynar. (Bender and Handle 1982)

Demir oksit: Demir oksit ve demir hidroksitler % 4-8 içeriği ile (CaO ve MgO bulunmaması durumunda) kırmızı renk veren hematit bileşimine dönüşürler. Ürünün kırmızı rengi, pişirme esnasında diğer minerallerin ayrışmasına uygun üretilen hematit oluştuğunda oluşur. Hematit fazının ürüne verdiği renk pişirim sıcaklığına bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda hematit bünyeye portakal rengini verir, ancak sıcaklık artışıyla birlikte canlı kırmızı bir renk alır. İndirgeyici fırın atmosferinde siyah renk veren manyetit (Fe_3O_4) ve vüstit oluşur.

Organik malzemeler: Kömür yada hidrokarbonlar gibi organik malzemeler kiremitte ‘siyah çekirdek’ problemine neden olur. Bu yüzden mevcut organiklerin sıvı faz oluşmadan önceki sıcaklıklarda uzaklaştırılması gereklidir.

Feldispat ve benzeri mineraller: Normal kiremit pişirim sıcaklıklarında katkı malzemesi olarak davranırlar.

Piritler (pirit, markazit): Killerin bünyesinde bulunan piritler indirgenme çekirdeği ve kurutma problemlerine sebebiyet verebilir. Ayrıca fırın atmosferinde zararlı etkilere sahiptirler. Piritlerin dekompozisyonu sonucu açığa çıkan SO_3 , yakıt olarak kullanılan gazın yoğunlaşma noktasını artırır. Sülfür içeriği, seramik kil bünyede % 0,1’den düşük miktardadır (atık gazdan gelen sülfür). Baca gazındaki SO_3 ve SO_2 yüksek değerlerde ise, ön ısıtma aralığında yaş kiremide yeniden bağlanır. Üründe mevcut yüksek sülfür fırında sülfür sirkülasyonuna neden olur. Kireç açısından zengin kilerde bu olay, çiçeklenme problemine neden olabilir. (Bender and Handle 1982)

Alçı ve çözünebilir Mg, Na, K sülfatlar: Bu tip sülfatlar tuğla-kiremit yapımında kullanılan kilerde bulunurlar. Çözünebilir sülfatlar, BaCO_3 ile uygun bir şekilde bağlanmazlarsa, kiremitte çiçeklenme problemine yol açarak nihai ürünün görünümünü kötü yönde etkileyebilir. BaCO_3 ilavesinin yapıldığı durumlarda ürünün pişirime dikkat edilmelidir. Yüksek sıcaklıklarda, zararlı sülfatların ayrışmasından dolayı SO_2 ve SO_3 gazları açığa çıkar.

Florür: Florürler genelde illit, montmorillonit ve mika mineralleri ile bağlanırlar. Kiremit yapımı için tercih edilecek killerin florür içeriği % 0,03 ile 0,15 değerleri arasında olmalıdır. Florür 400 °C’de yavaşça, 900 °C üzerinde hızlıca çıkar. Bünyede yüksek miktarlarda florür erken sinterleşmeye neden olur. Düşük pişirim aralığı, uzun bekleme süresi ve yüksek olgunlaşma sıcaklıkları sonucunda florür yüksek emisyon aralığına sahiptir. Kilin karbonat içeriği, bünyede florürün bağlanmasını artırır ve emisyonu azaltır. (Bender and Handle 1982)

3.5. Kiremit Üretim Süreç Akış Şeması

Tuğla ve kiremit tesislerinde teknolojinin adlandırılması; kurutma sistemine (doğal kurutma-suni kurutma), üretim yöntemine (emek yoğun-teknoloji yoğun), otomasyon (otomatik-yarı otomatik), hammadde işleme ve şekillendirmeye (vakumlu-vakumsuz), pişirme sistemine (hoffman-tünel) göre yapılmaktadır.

Türkiye’de teknolojinin adlandırılması daha çok pişirme sistemine göre yapılmaktadır. Bu açıdan baktığımızda ülkemizde kullanılan en yaygın sistem hoffman sistemidir. Tünel fırın sistemi ile çalışan fabrika sayısı ise sınırlıdır.

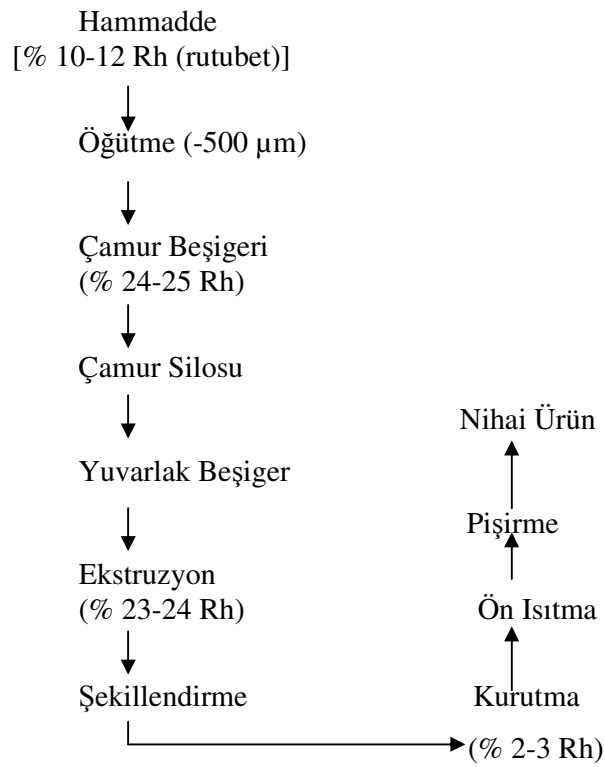
Zaman içinde bu sistemler kendi içlerine geçişler yaşamış, karma bir takım teknolojiler ortaya çıkmıştır. Hoffman pişirme teknolojisi yanında suni kurutma yapılmış, tünel fırın teknolojisi doğal kurutma ile beslenmiş, tünel pişirme sistemi hoffman ile karma yapılarak kemertünel fırın sistemi geliştirilmiştir.

Tuğla ve kiremit üretim kademeleri incelenerek üretim yönetimi daha iyi irdelenebilir.

- 1) Hammadde hazırlanması
- 2) Şekillendirme
- 3) Kurutma

- 4) Pişirme
- 5) Ambalajlama ve sevk

Kiremit üretimine ait genel proses akış şeması ve bu şema üzerindeki şekillendirme kademesine ait üç farklı şekillendirme yöntemi aşağıda verilmektedir.(www.ekutup.dpt.gov.tr)



Şekil 3.3. Kiremit üretim akış şeması

3.5.1. Hammadde Hazırlanması

Tuğla ve kiremit üretiminde kullanılan killeri, doğada genellikle rutubetli ve plastik bir kıvamda, bazen kuru ve toz haline getirilebilir bir şekilde, bazen de kaya menşeli olarak bulunur ve çıkarılır. Dolayısıyla doğadan elde edilen ve

Üretim tesislerine getirilen kil, gerek boyut olarak gerekse bileşim olarak uygun özelliklere sahip olması için bir dizi n hazırlıktan geçmesi gerekir.

Hammaddenin işlenebilirlik özelliği kazanabilmesi için önce öğütme işlemi yapılmaktadır. Hammaddenin homojen bir malzeme olması plastiklik ve kohezyon özelliklerinin gerçekleşebilmesi için iyice ufalanması ve ince partiküller halini alması gerekmektedir. Bu amaçla çeşitli makinelerle içindeki iri taşlar, çöpler ayıklanmakta (taş ayırıcı, vals ve kollergang vb.) ve istenilen tane çapına kadar öğütülmektedir.



şekil 3.4. Kiremit fabrikasına ait hammadde hazırlama ünitesinin görünüşü

Ayrıca homojen bir kil hamuru elde etmek için kilin yeterli miktarda su ile birlikte ezilmesi ve karıştırılması gerekmektedir. Kile azar azar su ilave edildiğinde plastikliği bir miktar artmaktadır. Su ilavesi öğütme öncesi yapılabildiği gibi, öğütme sonrasında da yapılmaktadır.

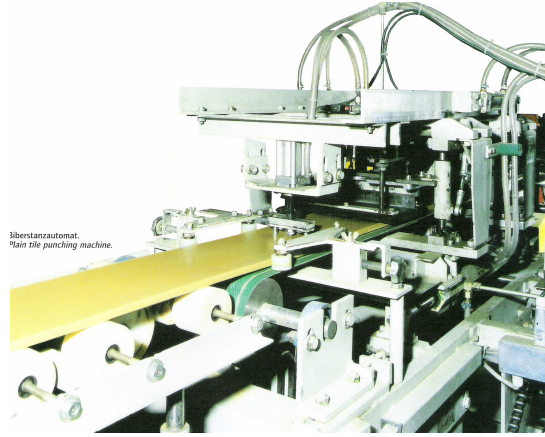
Dinlendirme, hammadde hazırlama aşamasının en önemlisidir. Üretilen malzemenin kalitesini etkileyen çok önemli bir unsurdur. Killerin tiksotropik özellikleri dolayısıyla yoğrulmuş çamur dinlenme esnasında direnç kazanmaktadır. Dinlendirme işlemi öğütme işlemlerinden önce veya sonra yapılmaktadır.



Şekil 3.5. Hammadde hazırlama bölümünde hazırlanan çamurun dinlendirilmesi (Nibra-Dach Keramik)

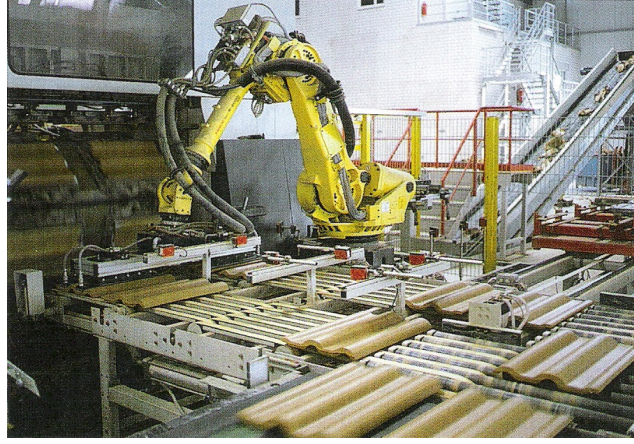
3.5.2. Şekillendirme

Hammadde hazırlama aşamasından sonra şekillendirmeye uygun bir nitelik kazanan hamur, değişik yöntemler kullanılarak şekillendirmekte ve değişik biçim ve boyutlarda yarı mamul kiremit elde edilmektedir.



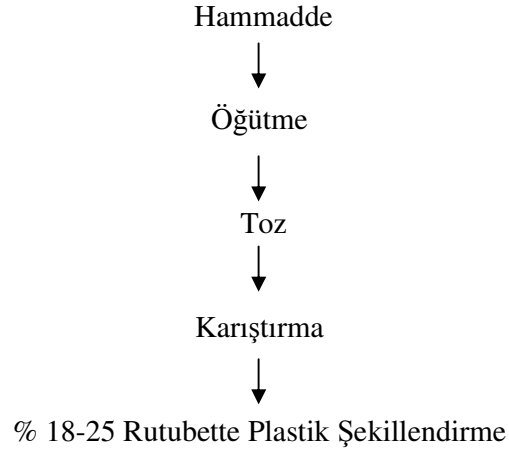
Şekil 3.6. Ekstrüderden galet olarak çıkan plastik kıvamdaki çamurun görünüşü (www.keller.hcw.de)

Şekillendirmede genellikle presleme yöntemi kullanılmaktadır. Ekstrüderden galet olarak hazırlanan hammaddeler çeşitli tip ve büyüklükteki presler ile kiremit şeklini almaktadır. (www.ekutup.dpt.gov.tr)



Şekil 3.7. Şekillendirmede kullanılan presin görünüşü (www.keller.hcw.de)

Şekillendirme işlemi için kullanılmakta olan yöntem aşağıda verilmektedir.



Şekil 3.8. Yarı yaş şekillendirme akış şeması (Bender and Handle 1982)

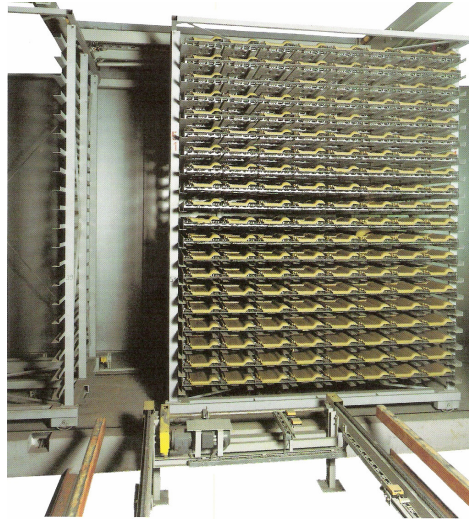
3.5.3. Kiremit Ürünlerinin Kurutulması

Kurutma işleminde doğal kurutma ve suni kurutma olarak iki yöntem kullanılmaktadır;

Doğal kurutma; ülkemizde çok yoğun olarak kullanılan ve atmosferdeki ısı enerjisinden faydalanma prensibine dayanan bir sistemdir. Ekstrüderden yaş

olarak çıkan mamüller genellikle kurutma sehpalарına belli bir düzenle dizilmekte, bu sehpalар geniş kapalı alanlara (saya) yada açık alanlara koyularak kurumaya terk edilmektedirler. Bu kurutma yöntemi kurutma işleminde ek bir enerji gerektirmediği için ekonomik görölmektedir. Fakat kurutma işlemi için geniş alanlara ihtiyaç duyulması, kurutmanın çok ağır ve uzun sürede yapılması, kontrolün yeterli olamaması, kurutmanın hava şartlarına (ısı, rutubet, rüzgar vb.) bağılı olması, işçiliğın fazla oluşu sakıncalarını oluşturmaktadır. (www.ekutup.dpt.gov.tr)

Suni kurutmada ise şekillendirilen kiremitler kurutulmak üzere latalara dizilerek yaş arabalara doldurulur ve tünel kurutma içerisine gönderilir. Killerin kurutulduktan sonra küçölme göstermelerinin nedeni, şekillendirme suyunun kilden uzaklaşmasıdır. Kil taneciklerinin arasında yer alan su, kilden uzaklaştıkça tanecikler birbirine yaklaşır ve küçölme ortaya çıkar. Killer ne kadar çok su ile şekillendirilirse kuru küçölmeleri o kadar fazla olacaktır. Genelde killerin küçölmelerini etkileyen en önemli özellik, kilin özlölük derecesidir. Özlöl killer, özsüz killere göre daha çok küçölürler.



Şekil 3.9. Şekillendirilen kiremitlerin kurutmaya girmeden önceki latalardaki görünüşü (Nibra-Dach Keramik)

Kurutulan bir kil, şekillendirme suyu tamamen uzaklaştıncaya kadar küçülür. Bu kuru küçülmeyi izleyen aşamada, kil pişirildiğinde de küçülme devam eder. Pişirim esnasında meydana gelen küçülmenin nedeni olarak; yapısındaki organik malzemelerin yanması, gazların uzaklaşması, kristal suyunun uzaklaşması ve farklı mineralojik ve kimyasal karakterdeki fazların oluşması verilebilir.



Şekil 3.10. Tünel kurutmanın kesit görünüşü (Nibra-Dach Keramik)

Kurutma, üretim esnasında seramik hammadde ve şekillendirme için önemli bir kademedir. Bu kademede ürün içerisinde enerji taşınmasını gerektirir. Bünyenin içerdiği fiziksel olarak bağlı su, porların içinden buharlaşma ile yüzeye taşınır. Bir kurutma sisteminde, ürün yüzeyinden ısı enerjisi verilmeli ve buhar taşınma ile uzaklaştırılmalıdır. Kil esaslı bünyenin kurutulması bünyenin şekillendirilebilmesi amacıyla katılan suyun değişik yöntemlerle uzaklaştırılması veya sıvı maddenin katı maddeden ayrılması olarak tanımlanabilir. Mekanik kuvvetler örneğin, filtrasyon ve merkezkaç hareketi gibi veya bir ısı uygulaması sonucu sıvının su buharına dönüştürülerek katı maddeden uzaklaştırılmasıyla gerçekleştirilir.

Kil tipine bağlı olarak, kurutmada uzaklaştırılacak su miktarı kütlece % 10-40 civarındadır. Seramik hammaddelerin ve yaş ürünün kurutulmasında, kil tipine ve fırın operasyonunun geometrisine ve moduna bağlı olarak bünyede kalması, gereken rutubet miktarının % 0,5-6 arasındaki değerlerde olması beklenir. (Konig 1998)

Konveksiyon kurutma esnasında ardışık olarak izlenen basamaklar aşağıda verilmektedir:

- Havadan yaş ürüne ısı transferi
- Suyun sıvı halden buhar haline dönüşümü
- Su buharının ürünün yüzeyinden uzaklaştırılması
- Katı malzeme içerisindeki sıvının buharlaşma yüzeyine transferi

Bu kademelerin gerçekleşmesinde ürün yüzeyini terk eden su, suyun yüzeye transfer yolu ve kilde suyun tutulma şekli önemli rol oynamaktadır. Kurutma işleminde kurutma havasının besleme hızı ve yönü, sıcaklığı ve içerdiği nem miktarı da kontrol edilmesi gereken parametrelerdir.

Kurutma işlemi esnasında dikkat edilmesi gereken önemli noktalardan biri de, uygun kurutma yapılmadığı durumlarda pişirmeye kadar görülmeyecek gerilmelerin ortaya çıkabilmesidir. Bazı pişirim çatlaklarının kurutma çatlakları olduğu ve pişirmeye kadar görülmeyeceğini unutmamak gerekir. Eğer başlangıç bölgesinde yüksek nem kullanılırsa sıcaklık kademeli olarak arttırılabilir. Sıcaklığın arttırılması, su damlasının yüzey gerilimini arttırır. Suyun malzeme içinde küçük boşluklarda kolaylıkla hareket etmesini sağlamak için yüzey gerilimini düşürmek gerekir. Başlangıçta çok kuru hava ve çok hızlı kurutma şartlarından kaçınılmalıdır. (Konig 1998)

Kurutma sürecine etki eden diğer faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Tane boyut şekli ve dağılımı
- Bünyeyi oluşturan hammaddelerin mineralojisi
- Bünyede çözünen tuzların olup olmadığı
- Ortamın nem miktarı
- Ortamdaki hava sıcaklığı
- Kurutulacak ürünün boyut, şekil ve içerdiği su miktarı arasındaki uyum

Kurutma işlemi sonunda kildeki şekillendirme suyu buharlaştığı için kil katılaşır ve çeker. Kurutma havası, kurutulacak ürünün yüzeylerine aynı miktarda etki yapmadığı takdirde kurutulacak ürünün her tarafı eşit olmayan bir şekilde kurur. Böylece önce kuruyan kısımlar çekmelerini aldıkları halde az kuruyan kısımlar bu kısımları engeller. Sonuçta üründe çatlama, yarılma gibi hatalar meydana gelebilir. Bu durum et kalınlığı fazla olan ürünlerde daha belirgin bir hal alır. Farklı çekmelerden kaçınmak için ürünün bütün bünyesinde mümkün olduğu kadar homojen bir kurutma işlemi uygulamak gereklidir.

Görülen diğer bir kurutma hatası da deformasyon ve eğilmelerdir. Hareketsiz zemin ve raflarda kurutulan büyük parçalarda bu hata görülür. Nedeni, parçanın yetersiz kuruması veya yalnızca yüzeyinin kurumasıdır. Ürünlerin kurutucu ortam içinde hızlı hareketi veya kurutma havasının iyi ayarlanamayan sıcaklığı ve hızı gibi etkenler de bu tip hataların oluşmasına katkıda bulunur. Hareketsiz kurutmalarda hep aynı yüzeyden kurutulan mamullerde, deformasyonun yanı sıra kurutma çatlakları da oluşabilir.

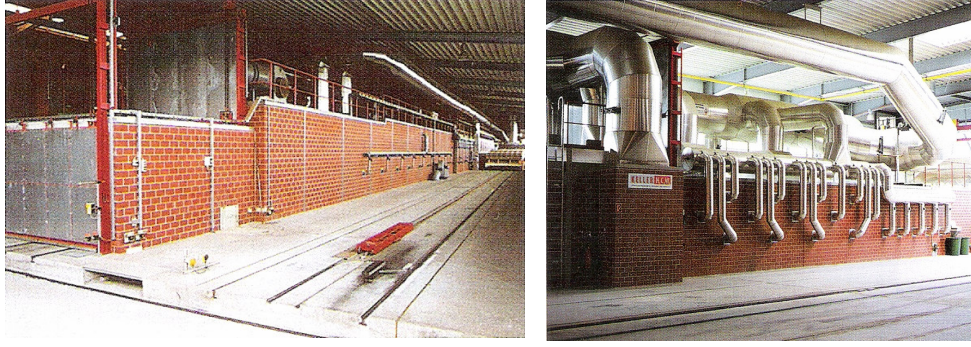
Kurutma esnasında yüzeye doğru hareket eden su, beraberinde ince taneleri taşıyabilir. Bu durumda yüzeyde ince tanelerden oluşan tabakalaşma hatasını ortaya çıkartabilir.

Eğer bünyenin yapısında çözünebilir tuzlar varsa, kuruma sırasında kolayca yüzeye taşınabilir ve yüzeyde çiçeklenme problemine neden olabilir. (Konig 1998)

3.5.4. Kiremit Ürünlerinin Pişirilmesi

En yoğun kullanılan fırın tipi Hoffman fırın'lardır. Daha sonraki yoğunluğu tünel fırınlar oluşturmaktadır. Hoffman-tünel fırın karışımı olan kemer tünel fırınlarda vardır.

Hoffman fırın: fırın kesiti dairesel tonoz biçimindedir. Ateş hareketli, ürünler sabittir. Bu fırın yakıttan elde edilen ısıyı çok yüksek verimle kullanan ve üretim kapasitesi ve hızı yüksek olan bir fırındır. Yanmanın tam pişme durumundaki malzemenin üzerinde olması, fırın içinde hareket eden havanın bir yandan pişmiş malzeme ile temas ederek ısınması, ısınmış havadan çığ malzemenin ısınması için yararlanılması bu fırının en önemli üstünlükleridir.



Şekil 3.11. Kiremit fabrikalarındaki tünel fırının görünüşü (Nibra-Dach Keramik)

Fırının üstündeki deliklerden yakıt püskürtülmekte, pişme safhası ilerledikçe püskürtme işlemi delikler boyunca ilerlemektedir. Yakıt olarak genellikle kömür vb. katı yakıtlar, nadiren sıvı yakıtlar kullanılmaktadır.

Hoffman fırınlarda, enerji kullanımı tünel fırınlara göre daha fazladır, emek-yoğun bir yapılanma gerektirdiği için maliyet yüksektir.

Tünel fırın: Ana prensip olarak ürünler hareketli, ateş sabittir. Uzun bir tünel ve içinde hareketli fırın vagonları vardır. Yarı mamul ürünler fırın vagonlarına fırının dışında istif edilmekte ve birbiri ardına vagonlar belli bir hızda, fırının içinde hareket etmektedir. Fırın içinde hareket eden ürünler ısı gitgide artan, rutubeti azalan bir hava ortamı ile karşılaşmaktadır. Bu bölge ısınma bölgesidir. Orta bölümde pişme bölgesi (cehennemlik) vardır. Burada pişen ürün ilerlemeye devam ederek daha önce pişmiş olan malzemenin üzerinden geçerek malzemeyi soğutmuş olan ve kendisi ısınan hava ile temas ettikçe giderek soğumaya başlamaktadır. Daha sonra fırın dışına çıkan ürünler fırın vagonları üzerinden alınmaktadır.

Pişirme bölgesinde genel olarak sıvı yakıt kullanılmakta, bazen katı yakıtlı sistemlerde yapılabilmektedir.

Tünel fırınlar, ürün kalitesi yüksek, yakıt ve emek tasarrufu sağlayan, fabrikasyon süresi kısa sistemlerdir. Ancak, ilk yatırım ve bakım maliyetleri çok yüksektir. Fırın debisi çok sık değiştirilememektedir. (www.ekutup.dpt.gov.tr)

3.6. Ağır Kil Bünyelerinde Pişirme Sırasında Oluşan Fiziksel ve Kimyasal Reaksiyonlar

Ağır kil ürünleri sahip oldukları özellikleri pişirme (sinterleme) prosesi sonucu kazanır. Pişirme sırasında meydana gelen değişiklikler ve yeni oluşumlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1. Yanıcı bileşenlerin oksidasyonu
2. Kimyasal bağlı suyun ayrışması
3. Isıtma sırasında kuvars dönüşümü
4. Pirit dekompozisyonu ve sülfat oluşumu
5. Kireç dekompozisyonu
6. Florun uzaklaşması
7. Sinterleme
8. Yeni mineralojik oluşumlar
9. Cam fazın gelişimi
10. Silikat bağlanması
11. Renk gelişimi
12. ieklenmeye neden olan potansiyel bileşenlerin retilmesi
13. Soğutma sırasında kuvars dönüşümleri

Bu reaksiyon ve prosesler; hacim değişimi, ağırlık kaybı, endotermik ve ekzotermik reaksiyonlarla tespit edilebilir. (Fischer, 1984)

Ağır kil hammaddesi tek bir kil mineralinden oluşmaz. Kil içinde baskın olarak kil mineralleri bulunmaktadır. Ancak kil mineralinin haricinde çeşitli bir çok mineral de kil içinde bulunabilir. Kil yatakları mineralojik kompozisyon açısından birbirinden farklıdır. Ancak, birkaç istisna hariç kil yataklarının mineral içeriği yaklaşık benzerdir.

Tuğla-kiremit üretiminde tek bir yataktan elde edilen kil gerekli özelliklerin sağlanmasında yeterli değilse kil karışımları kullanılır. Killer genellikle plastikliği arttırmak, kuruma hassaslığını azaltmak, pişirme davranışını geliştirmek için karıştırılır. Bazı kil minerallerinin sahip olduğu yanıcı bileşenler, pirit ve topaklanmış kireç gibi bileşenler nihai üründe problem oluşturmaktadır.

3.6.1. Pişirme İle Seramik Bünyede Olan Değişiklikler

Tuğla-kiremit bünyeler ne kadar kurutulsa da belirli bir miktar nem içermektedir. Fırının ön ısıtma bölgesinde ham mamülün nemi uzaklaştırılır. Bu durum fazla bir küçülmeye neden olmaz. Eğer çok fazla nem içeriği varsa hızlı kurutma çatlamalara neden olabilir. Aynı şekilde bünyede montmorillonit bulunuyorsa ön ısıtma çok dikkatli yapılmalıdır. Çünkü montmorillonit çok fazla su ihtiva eder ve ön ısıtma 230 °C'ye kadar dikkatli yapılmazsa hatalara neden olur. Uygun olarak kurutulmuş kiremit, bünyesinde denge halinde hala nem içerir (% 2-4 arasında). Kurutma sonrası kurutma fırını dışındaki atmosfer şartlarının değişken olması durumuna göre kiremit defalarca su absorblayıp sonra bırakabilir. Bu durum iç kısımlarda mikro çatlaklara neden olur ve kiremidin mukavemeti düşer. Fırının düşük sıcaklık bölgesinde ham kiremit yüzeyinde çeşitli tiplerde su çıkışı hataları meydana gelebilir. (Fischer, 1984)

3.6.2. Isıtma Aralığı

3.6.2.1. Organik Maddeler

Tuğla-kiremit yapımında kullanılan killerin çoğu önemli miktarda organik madde içerir. Artan organik madde içeriği hızlı ısıtmada negatif etki oluşturur. Oksijenin yetersizliğinden organik maddelerin tümü yanmaz ve ‘siyah çekirdek’ler oluşur. Aynı zamanda ürünlerde şişme de meydana gelebilir. Isıtma hızı arttıkça siyah çekirdek miktarı artar. Siyah çekirdekler temel olarak kiremidin dona dayanımını azaltır ve kullanım sırasında çiçeklenmeye neden olur. Siyah çekirdek oluşumunu engellemek için şu işlemler uygulanabilir.

1. Isıtma oranının azaltılması
2. Seramik bünye kesit alanında oluşacak değişiklikler (hazırlama)
3. Bünye yapısının gevşemesi (kum vs. gibi katkıların kullanılması)

3.6.2.2. Kimyasal Bağlı Su

Kafes silikat tabakalarında bulunan su 450-600 °C arasında uzaklaştırılır. Bu sıcaklıkta kil plastikliğini de kaybeder. Bu sıcaklıkta ilk kez yeni mineral oluşumu başlar ve ilk pişirme safhası başlar. Ürün boyutsal kararlılık kazanır ve hava direnci artmaya başlar. 450-600 °C arasında ısıtma çok hızlı yapılırsa ani su çıkışı nedeniyle seramik bünyede çatlamlar meydana gelebilir. TG’de gözlenen ağırlık kaybı DTA’da endotermik reaksiyon olarak gözlenir. Çünkü suyun buharlaşması için enerjiye ihtiyaç duyulur. (Fischer, 1984)

3.6.2.3. Isıtma Sırasında Kuvars Dönüşümü

Isıtma sırasında 573 °C’de kuvars dönüşümü meydana gelir. Genleşme oranı kuvarsın tane boyutu ve miktarına bağlıdır. Kuvars dönüşüm sıcaklığı çok

hızlı geçilirse ani genleşme nedeniyle seramik bünyede gerilmeler veya üründe çatlaklar meydana gelebilir.

3.6.2.4. Pirit Dekompozisyonu ve Sülfat Oluşumu

Yanma reaksiyonlarında olduğu gibi pirit dekompozisyonu için de oksijene ihtiyaç duyulur. Pirit dekompozisyonu sonucu açığa çıkan SO_2 ve SO_3 gazları magnezyum ve kalsiyum bileşenleri ile bileşik oluşturma eğilimindedir. Reaksiyon basamakları şu şekilde sıralanabilir:

- 300-600 °C: Pirit dekompoze olur.
- 300 °C : MgSO_4 (ve daha sonra) CaSO_4 oluşmaya başlar.
- MgSO_4 oluşumu 900°C'ye kadar devam eder. 600 °C'de maksimum oluşturur.
- Sülfürik bileşenlerin çoğu kalsiyum ile reaksiyona girer. 1000 °C'de maksimum oluşturur. (CaSO_4 miktarı MgSO_4 miktarına göre daha fazladır)
- Ancak CaSO_4 oluşumu 1300 °C'de tamamlanır ve bu sıcaklık tuğla-kiremit pişirme sıcaklığının üstünde olduğu için sistemde CaSO_4 kalır ve bu mineral kullanım sırasında çiçeklenmeye neden olur.

Ancak bu veriler teorik verilerdir ve pirit dekompozisyonu tane boyutu, bünye mukavemeti, ürün tipi, pişirme atmosferi ve yanıcı gazların akma oranı gibi faktörlerden etkilenir. (Fischer, 1984)

3.6.2.5. Kireç Dekompozisyonu

Ağır kil malzemeleri çeşitli oranlarda, ince dağılımlı veya topaklanmış halde kalsiyum karbonat içerir (CaCO_3). Aynı şekilde MgCO_3 veya dolomit gibi diğer bileşiklerde bulunabilir. Pişirme ile bu bileşikler dekompoze olarak CO_2 gazı açığa çıkarılırlar. TG ve diğer ısı analiz sonuçlarına göre:

- Saf kireçte ilk ağırlık kaybı 700 °C’de başlar.
- Bu süreç 1000 °C’ye kadar devam eder (ağırlığın % 41’i kaybedilir)
- DTA’da 850 °C’deki endotermik pik karbonatlar (Ca) için karakteristiktir.
- Mg ise CO₂’ini yaklaşık 500 °C’de kaybetmeye başlar.

3.7. Pişirme Atmosferi

Pişirme atmosferi temel olarak tuğla-kiremitlerin rengini etkilemektedir. İndirgen şartlarda pişirilen kiremitler hematitin bozunması sonucu kırmızı rengi kaybeder. Ancak indirgen atmosferin sağladığı bir diğer özellikte büzülmesinin daha fazla miktarda meydana gelmesidir.

3.8. Pişirme Sıcaklığı ve Tutma Süresine Bağlı Olarak Yeni Mineral Oluşumları

Kil bünyelerin pişirilmesi sonucu oluşan büzülme ile por hacminde ve por boyutunda değişiklikler meydana gelir. Pişirme sonucunda sistemde cam faz da oluşur. Cam faz ferdi taneleri birleştirerek ürünün mukavemetini artırır. Büzülme, por boyut ve hacmindeki değişim ve cam faz oluşumunun yanında kil bünyelerin pişirilmesi sırasında yeni mineral oluşumları da başlar. Anortit, hematit, vollastonit, gelenit, kordiyerit ve yüksek-sıcaklık-kristobalit gibi yeni mineraller oluşur. (Fischer, 1984)

3.9. Renk Gelişimi

Nihai ürünün rengi satış için önemli bir kriterdir. Pişme rengi; kil bünyesinin kompozisyonu ve sıcaklık, tutma süresi, atmosfer gibi pişirme şartlarına bağlıdır. Kırmızı pişirilmiş ürünlerde sıcaklık arttıkça daha fazla gölgelenme olur. Çünkü; oksitleyici şartlarda Fe₂O₃ hematit olarak bulunur.

Ancak 1000°C'nin üzerinde magnetit (Fe_3O_4) oluşumu başlar ve magnetit siyah renktedir. İndirgen şartlarda bu proses daha düşük sıcaklıklarda başlar; bu durum değişik renklerin elde edilmesinde kullanılır. Yüksek kireç içerikli killerde ise sarı rengin varyasyonları elde edilir. Bu durum mevcut kalsiyum-demir silikat oluşumuna bağlıdır. Sıcaklık arttıkça koyu sarı renk elde edilir.

Gölgeli çeşitli renkler elde edebilmek için aşağıdaki bileşikler kullanılır:

- Kırmızı : Demir oksit
- Sarı : TiO_2 , kireç
- Yeşil : Kobalt oksit

3.10. Çiçeklenmeye Neden Olan Bileşikler

Çözüldükten sonra oluşan sülfatların bir kısmı nihai pişirme sıcaklığına ulaşılmadan önce yeniden dekompoze olur. Bununla birlikte; yüksek sıcaklıkta dekompoze olan ve düşük çözünürlüğe sahip kalsiyum sülfatlar üründe hala yer almaktadır ve tekrar görünüm ile çiçeklenme tuzlarını oluşturur. Bu durumdan kaçınmak için bu bileşenler pişirme prosesi ile katı silikat bağlı bileşenler haline dönüştürülebilir. (Fischer, 1984)

3.11. Soğutma Aralığı

Soğutma sırasında oluşan reaksiyonlar şu şekilde görülebilir.

- 650-400 °C : Kuvars dönüşümü
- 230 °C : Kristobalit etkisi
- 140 °C : Tridimit etkisi

Bu sıcaklıklarda hızlı soğutma ile çatlaklar oluşuyorsa o kile 'soğutma hassas kil' denir. Kil bünyesinde fazla miktarda kuvars bulunuyorsa soğutma dikkatli yapılmalıdır. Kilde kuvars olup olmadığı DTA'da 573 °C civarında

oluşan pikle anlaşılır. Soğutma sırasında bu noktada yüksek kuvars, alçak kuvarsa dönüşür. Kuvars dönüşümünde oluşan hacim değişikliği sadece kil içindeki kuvars miktarına bağlı değildir, tane boyutu da önemlidir. Fazla kuvars miktarı, yüksek ortalama boyut veya büyük kuvars partikülleri yüksek soğutma hassasiyetine sahiptir. Eğer pişirme sıcaklığında kuvars-kristobalit dönüşümü sağlanırsa (1150 °C), soğutma sırasında 230 °C dikkatli geçilmelidir. (Fischer, 1984)

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Deneysel Malzemeler

Yapılan deneysel çalışmalarda Akdeniz ve Granada tipi çatı kiremidi üretiminde kullanılan A, B, C, D, E ve F olarak kodlanmış altı farklı kil esaslı hammadde ve bu hammaddelerin uygun oranlarda karıştırılması ile elde edilen nihai karışım üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Ayrıca, sepiyolit, bor atığı, şeker fabrikası atığı olan melas ve polimerler çeşitli oranlarda karışıma ilave edilmiştir. Sepiyolit 500 µm altı ve 100 µm altı olarak iki farklı tane boyutunda ve değişik oranlarda nihai karışıma ilave edilmiştir. Ayrıca bor katkılı numuneler 900 °C ve 950 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta sinterlenmiştir. Kullanılan bu katkıların sonucu oluşan değişiklikler bu bölümde detaylı bir şekilde verilmektedir.

4.2. Deneysel Yöntemler

4.2.1. Nem Tayini

Nem değerinin ölçülmesi istenen kil esaslı hammadde veya şekillendirilmiş üründen ilk olarak 100 gramdan az olmayacak şekilde bir temsili numune alınarak değişmez kütleye gelinceye kadar tartılmış daha sonra son ağırlığı tespit edilerek aşağıda verilen formül yardımıyla % rutubet değeri hesaplanmıştır. (Endel kiremit talimatlar kitabı)

$$\% \text{ Nem} = [(\text{İlk ağırlık} - \text{Son ağırlık}) / \text{Son ağırlık}] \times 100 \quad (4-1)$$

4.2.2. Kuru Küçülme ve Pişme Küçülmesi

Plastik şekillendirme kıvamına gelen kil esaslı karışımdan metal kalıplar içine 5x80x80 mm boyutlarında tabletler basılarak bu tabletler üzerinde, henüz yaşken logo ile birim uzunluklar belirlenir (örneğin 50 mm'lik). Tabletler deformasyona uğramaması için 105°C'de bir etüvde kurutulur. Kuruyan tabletler bir kumpas yardımıyla ölçülerek kuru uzunluk değerleri elde edilir. Kuru küçülme değerinin ölçülmesi genellikle birden fazla tablet üzerinde gerçekleştirilerek elde edilen uzunlukların ortalaması alınır. % kuru küçülme değeri şu formülle hesaplanmaktadır:

$$\% \text{ Kuru Küçülme} = [(\text{İlk uzunluk} - \text{Son uzunluk}) / \text{İlk uzunluk}] \times 100 \quad (4 - 2)$$

Küçülme değeri ölçülecek kil esaslı bünyenin hangi sıcaklıktaki pişme küçülmesi saptanmak isteniyorsa, kuru küçülmeleri ölçülen tabletler istenen sıcaklıkta pişirilir. Pişme küçülmesi maksimum pişme sıcaklığı ile doğrudan bağlantılı olduğundan dolayı pişme küçülmesi değerleri ifade edilirken bu sıcaklığında verilmesi gerekmektedir. % pişme küçülmesi ve % toplam küçülme değerleri aşağıdaki formüller yardımıyla bulunur. (Endel kiremit talimatlar kitabı)

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = [(\text{Kuru uzunluk} - \text{Pişmiş uzunluk}) / \text{Kuru uzunluk}] \times 100 \quad (4-3)$$

$$\% \text{ Toplam Küçülme} = [(\text{İlk uzunluk} - \text{Pişmiş uzunluk}) / \text{İlk uzunluk}] \times 100 \quad (4 -4)$$

4.2.3. Su Emme

Su emme değerinin saptanması istenen kil esaslı hammaddelerden şekillendirilen numuneler uygun pişirim koşullarında belirli bir maksimum sıcaklıkta pişirilirler. Pişme sonrası yaklaşık 105 °C sıcaklıktaki etüv içinde değişmez kütleye gelinceye kadar bekletilerek ağırlık tartımları yapılır. Tartımı yapılan numuneler oda sıcaklığında soğutulularak su emme kazanı içinde 2 saat

süreyle bekletilir ve daha sonra 4 saat kaynatma işlemine tabi tutulurlar. Kaynadıktan sonra oda sıcaklığına düşünceye kadar suyun içinde bekletilir. Suyun içinden çıkarılan numuneler, üzerindeki parlaklık tam olarak giderilmeden kurulanır ve hemen yaş tartımları yapılır. Bu tartımlarda birden fazla numune ile çalışıldığında elde edilen değerlerin ortalamaları alınır. Yaş tartım ile kuru tartım arasındaki fark, temsili numune veya numunelerin su emme miktarını verir.

% Su emme aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

$$\% \text{ Su Emme} = [(Yaş \text{ pişmiş ağ.} - Kuru \text{ pişmiş ağ.}) / Kuru \text{ pişmiş ağ.}] \times 100 \quad (4-5)$$

Kiremit üretiminde su emme değerinin TS 562'ye göre maksimum % 13 olması istenmektedir. (Endel kiremit talimatlar kitabı)

4.2.4. Eğme Mukavemeti

Eğme mukavemet değerleri ölçülecek olan pişmiş numuneler eğme mukavemet cihazında uygun bir mesnet açıklığında yerleştirilir. Daha sonra presin üst ayağı numunenin ortasına gelecek şekilde sabitlenerek artan bir kuvvet uygulanır. Kırma noktasında işlem durdurularak manometredeki kgf olarak eğme mukavemeti tespit edilir. Bu çalışmada tabletlere ilave edilen katkı miktarlarına bağlı olarak eğme mukavemeti değerlerinde değişim olduğu görülmüştür. Eğme mukavemeti kgf cinsinden aşağıdaki formül uygulanarak bulunur:

$$R = 3FL / 2bh^2 \quad (4-6)$$

F: Kırılma yükü, N

L: Mesnet çubukları arasındaki mesafe, mm

b: deney numunesinin genişliği, mm

h: Deneyden sonra kırılmış kenar boyunca ölçülen en küçük kalınlık, mm

Bu çalışmada kullanılan mesnet açıklığı 52 mm'dir.



Şekil 4.1. Eğilme mukavemeti cihazı

4.2.5. Kireç Tayini

Kil esaslı hammaddelerin içermiş oldukları kireç miktarının tayini, temsili numunenin seyreltik hidroklorik asit (HCl) ile ‘Scheibler’ kalsimetresinde işleme maruz bırakılması sonucu karbonatlardan (kalsit, dolomit ve manyezit gibi) reaksiyon sonucu açığa çıkan CO_2 gazının kapalı bir boruda tutularak hacminin ölçülmesi, daha sonrada bu hacimden yararlanarak numunedeki kireç miktarının hesaplanmasına dayanmaktadır. TS 8335 standardına göre yapılan bu tayinde 1 gram numune kullanılır. Temsili numunenin alınması ve hazırlanması TS 9923’de tarif edildiği üzere gerçekleştirilir. Numunenin içerdiği kireç miktarı CaCO_3 cinsinden 0°C ve 760 mmHg basıncına göre aşağıda verilen formül yardımıyla hesaplanır.

$$\% CaCO_3 = \frac{V_t(b-e)273}{760(273+T)} \times \frac{0.4464}{A} \quad (4-7)$$

Vt: Kalsimetrede okunan gaz hacmi, cm³

b: Barometre basıncı, mmHg

e: T sıcaklığındaki buhar basıncı, bar

A: Deney numunesinin ağırlığı, gr

0.4464: Katsayı

T: Sıcaklık, °C

Yukarıdaki formül yardımıyla elde edilen değerler sonucunda Çizelge 4.1.'de verilen değerlendirmeler yapılır. (Endel kiremit talimatlar kitabı)

Çizelge 4.1. Kireç miktarına bağlı olarak kil esaslı hammaddelerin sınıflandırılması

% Kireç Miktarı	Hammadde
0-5	Düşük kireçli
5-15	Orta kireçli
15-25	Fazla kireçli
25'ten fazla	Çok fazla kireçli

4.2.6. Sülfat Tayini

TS 9923 standardına göre alınan 20 gram numune 500 cc'lik bir beherde 200 cc'ye seyreltilerek üzerine 15 cc HCl ilave edilir ve kaynama noktasına kadar ısıtılır. Üzerine 1/10 normalitedeki BaCl₂ çözeltisi ilave edildikten sonra birkaç saat su banyosunda dinlendirilir. Üstteki berrak sıvıya tekrar BaCl₂ çözeltisi eklenerek çökmenin tam olup olmadığına bakılır. Değilse daha fazla BaCl₂ ilavesi yapılır. Süzme aracı olarak 'Gooch' krozesi veya mavi bant süzgeç kağıdı kullanılır. Süzme işlemi esnasında önce üstteki berrak sıvı aktarılır, daha sonra beherin dibinde kalan çökelek üzerine su dökülerek birkaç dakika beklenir ve en son o kısım süzülür. Beherin dibinde kalan çökelek su yardımıyla süzme aracı üzerine alınır ve sıcak su ile birkaç defa yıkanır. Süzgeç 110-120 °C'de ilk

ağırlığa getirilen kroze içerisine yerleştirilerek dikkatlice kurutulur. Kurutulan numune 400-500 °C’de sabit ağırlığa gelinceye kadar yakılır ve bir desikatörde soğutulduktan sonra tartılır. Elde edilen değerler aşağıdaki formüle koyularak % SO₄ miktarı hesaplanır. (Endel kiremit talimatlar kitabı)

$$\% \text{SO}_4 = 0.4115 \times (T_1 - T_2) \times 100 / T \quad (4-8)$$

T₁: Dolu kroze ağırlığı, gr

T₂: Boş kroze ağırlığı, gr

T: Alınan numune miktarı, gr

4.2.7. Tane Boyut Dağılımı

Bu çalışmada kullanılan kil hammaddelerinin tane boyut dağılımlarını tespit etmek amacıyla elek analizi (kuru ve yaş) yöntemi kullanılmıştır. Titreşimli elek kullanılarak eleme gerçekleştirilmiştir. Elek açıklıklarının tıkanmasını önlemek için titreşimli elekten sonra numuneler su ile birlikte elenmiştir. Eleme sırasında 500, 250, 106, 63 ve 45 µm’lik elekler kullanılmıştır.

Ayrıca nihai karışımın tane boyut dağılımı lazer difraksiyon tekniğiyle de tespit edilmiştir. Bu teknik için kullanılan cihaz Hydo 2000G Mastersizer (Malvern Instruments Ltd., UK) marka bir ölçüm cihazıdır. Ölçümü yapılacak hammaddeden alınan temsili numunenin ölçüm öncesi su içinde iyi bir şekilde dağılmasını sağlamak ve dolayısıyla daha gerçekçi bir sonuç elde etmek amacıyla bir gece su içinde bekletilmiştir. Daha sonra temsili çözelti 63 µm elekten süzülerek analiz için hazır hale getirilmiştir. Analiz esnasında deflokülan olarak uygun miktarda STTP (sodyum tripolifosfat) ilavesi yapılmıştır. Numune ve suya ait kırınım indeksleri sırasıyla 1,555 ve 1,33 olarak alınmıştır.

4.2.8. Isıl Analiz

Isıl analiz belli bir maddenin kontrollü bir sıcaklık değişimi karşısında fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimlerin ölçülmesi olarak tanımlanabilir. Günümüzde seramik hammaddelerinin karakterizasyonunda ısı analiz teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlıca ısı analiz teknikleri olarak diferansiyel ısı analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) verilebilir. Bu çalışmada nihai karışımda oda sıcaklığı ile 900 °C arasındaki sıcaklıklarda normal atmosferik koşullarda meydana gelmesi beklenen endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar, ayrıca bu reaksiyonlara bağlı olarak oluşan ağırlık değişimleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu deney Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi'ne (SAM) yaptırılmıştır.

4.2.9. X – Işınları Kırınımı (XRD)

Bu çalışmada nihai yapıda oluşan kristal esaslı fazların tipi ve miktarı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla standart numunede, % 2 100 µm altı sepiyolit katkılı numunede ve 950 °C'de sinterlenen % 1 bor atığı katkılı numunede bu teknik kullanılmıştır. Bu inceleme Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi'nde yaptırılmıştır.

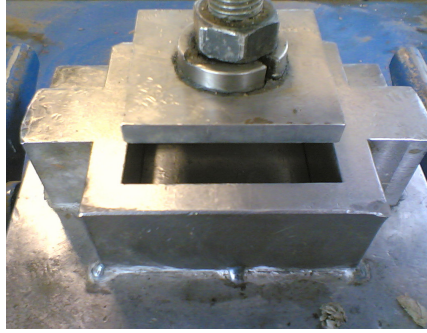
Ayrıca bu çalışmada kullanılan her bir kil esaslı hammaddenin kimyasal analizinin belirlenmesi için XRF analizi yapılmıştır. Bu analiz ise Afyon Kocatepe Üniversitesi'nde yaptırılmıştır.

4.2.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) vasıtasıyla pişirim sonucu elde edilen nihai mikroyapının morfolojik özellikleri incelenmeye çalışılmıştır. Bu analizlerde Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi'nde yaptırılmıştır.

4.2.11. Şekillendirme

Bu çalışmada kullanılan şekillendirme yöntemi kiremit üretiminde kullanılan şekillendirme yönteminin aynısıdır. % 23-30 su ilavesi ile plastik şekillendirme kıvamına getirilen karışım bir el presinde sabit bir basınç (100 bar) uygulanmak suretiyle metal kalıplar içine 5x80x80 mm boyutlarında plakalar halinde basılmıştır. Ancak şekillendirme suyunun homojen bir şekilde dağılması amacıyla plastik haldeki çamur bir gün süreyle hava almayacak şekilde poşetler içerisinde bekletilmiştir.



Şekil 4.2. Şekillendirmede kullanılan metal kalıp

4.2.12. Deneysel ve Endüstriyel Pişirimler

Şekillendirilen deney numunelerinin pişirimleri işletme koşullarında gerçekleştirilmiştir. Ancak sadece bor katkısının sıcaklık farklılığında nihai ürünün fiziksel özellikleri üzerindeki etkisini görmek amacıyla laboratuvar koşullarında da pişirimi gerçekleştirilmiştir. Her bir deneme için 10 adet numune

kullanılmıştır. Laboratuvar pişirimi için kullanılan fırın tel sargılı bir elektrik fırını olup sadece 950 °C’de pişirim yapmak için kullanılmıştır. Kullanılan rejim işletme rejimine yakın tutulmaya çalışılmıştır. İşletmede kullanılan fırın ise bir tünel fırın olup, maksimum pişirim sıcaklığı yaklaşık 900 °C’dir. Laboratuvar ve endüstriyel pişirimlere ait yaklaşık fırın rejimleri Çizelge 4.2. ve 4.3.’de verilmektedir.



Şekil 4.3. Laboratuvarda kullanılan elektrikli fırın

Çizelge 4.2. İşletme pişirimleri için kullanılan rejim

Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
420	3
730	16,8
900	6
600	1,8
450	8,4
250	11
25	4

Çizelge 4.3. Laboratuvar pişirimleri için kullanılan rejim

Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
400	3
750	10
950	5,5
650	2,1
550	5
25	7

5. SONUÇLAR

5.1. Kireç ve Sülfat Tayinleri

Çizelge 5.1.'de bu çalışmada kullanılan kil esaslı hammaddelerdeki ve nihai karışımdaki % kireç ve sülfat miktarları verilmektedir.

Çizelge 5.1. Kullanılan kil esaslı hammaddeler ve nihai karışıma ait % kireç ve sülfat miktarları

Hammadde Kodu	% Kireç	% Sülfat
A	6,47	0,41
B	6,98	0,22
C	6,84	0,29
D	7,14	0,31
E	6,15	0,34
F	6,92	0,28
Nihai Karışım	6,29	0,39

Yukarıda verilen çizelgede görüleceği gibi % kireç içeriği 6,15 ile 7,14 arasında değişmektedir. Değerler birbirine oldukça yakın bulunmaktadır. Bu değerler hammaddelerin Çizelge 4.1.'e göre orta kireçli grubuna dahil olduğunu göstermektedir.

Hammaddeler sülfat içeriği bakımından incelendiğinde en fazla sülfat içeren hammadde % 0,41 ile (A) hammaddesi, en az olanı ise % 0,22 ile (B) hammaddesidir. Sülfat tuzlarının nihai üründe kurutma ve pişirme işlemleri sonrası farklı karakterlerde görsel problemlere yol açtığı bilinmektedir. Bu çalışmada da nihai ürünlerin özellikle sürekli ıslatılıp kurutulması sonrası çiçeklenme hatası verdiği görülmektedir.

5.2. XRF ile Kantitatif Kimyasal Analiz

Bu çalışmada kullanılan kil esaslı hammaddelerin kantitatif kimyasal analizleri Çizelge 5.2.'de verilmektedir.

Çizelge 5.2. Killere ait kantitatif XRF analiz sonuçları

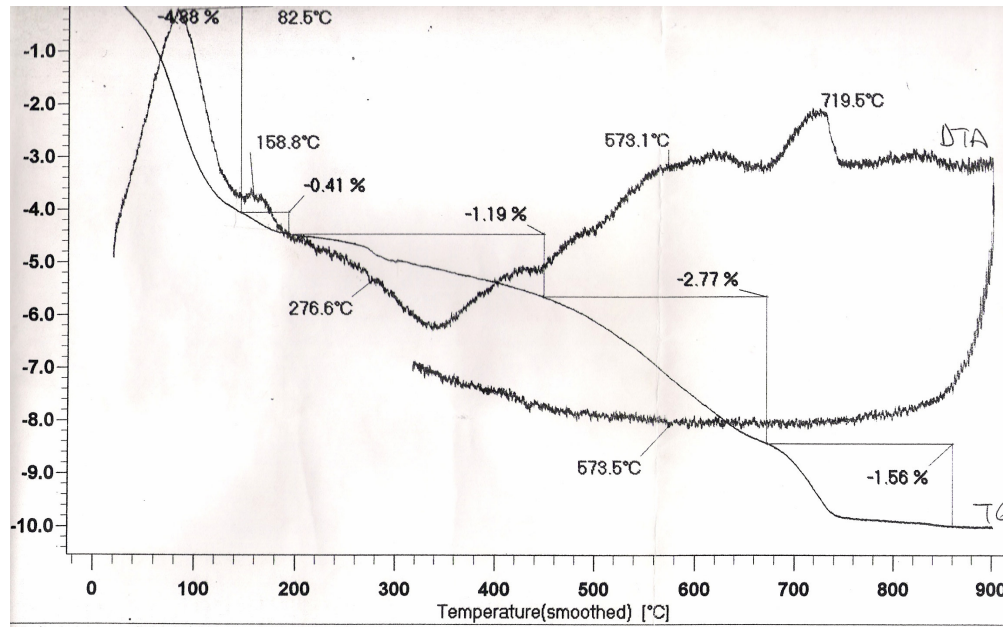
	A	B	C	D	E	F
SiO ₂	47,99	46,86	47,81	46,99	48,34	45,36
Al ₂ O ₃	14,00	13,72	13,87	14,05	14,12	13,06
Fe ₂ O ₃	11,94	11,72	11,45	11,43	12,13	11,70
CaO	9,98	9,65	10,00	8,75	8,06	10,57
MgO	6,31	6,08	5,52	5,99	6,31	6,14
SO ₃	0,29	0,24	0,26	0,31	0,27	0,28
K ₂ O	0,88	0,98	0,96	1,20	1,13	1,05
Na ₂ O	1,19	0,93	1,09	0,74	0,81	0,87
K.K.	7,40	9,81	9,03	10,53	8,79	10,93
Toplam	99,98	99,99	99,99	99,99	99,96	99,96

Elde edilen XRF sonuçlarına bakıldığında kil esaslı hammaddelerin içinde en fazla temel yapıyı oluşturan SiO₂ görülmektedir. Ayrıca kiremit üretiminde kırmızı rengin elde edilmesini sağlayan demir oksitin de fazla olması göze çarpmaktadır. Hammaddeler birbirleri ile karşılaştırıldıklarında genellikle bütün oksitlerin birbirine yakın değerlerdedir. Ayrıca burada kiremit üretimi göz önüne alındığında CaO miktarının biraz fazla olduğu görülmektedir. Ancak hammaddeler ince tane boyutlarına gelinceye kadar öğütüldüğü için bu miktar bir sorun teşkil etmemektedir. Çalışmada kullanılan nihai karışım aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 5.3. Çalışmada kullanılan nihai karışımdaki killerin % oranları

Hammadde Kodu	%
A	10
B	10
C	5
D	25
E	25
F	25

5.3. Nihai Karışıma Ait Isıl Analiz (DTA-TG)



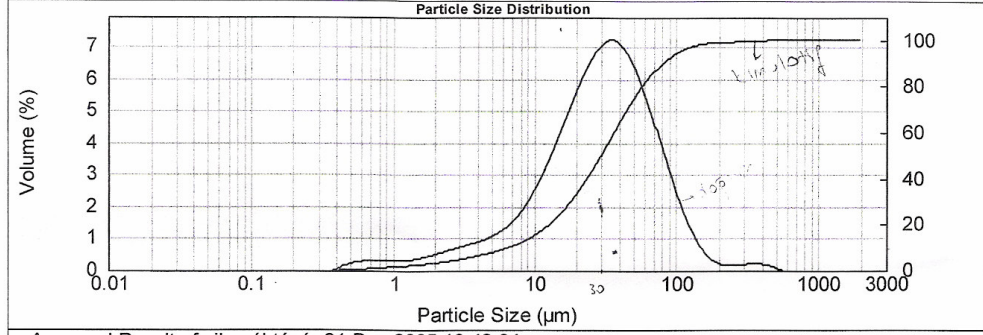
Şekil 5.1. Nihai karışıma ait DTA ve TG grafiği

Yukarıdaki grafikte görüleceği gibi 300 °C civarında kristal suyun atılması başlamış ve bunun sonucu bir endotermik reaksiyon meydana gelmiştir. 720 °C civarında ise karbonatların parçalanması sonucu bir ekzotermik reaksiyon oluşmuştur. Ağırlık kaybına bakıldığında 150 °C'den sonra orantılı bir şekilde düşüş görülmektedir. Ancak 700 °C'ye gelindiğinde karbonatların parçalanmasının başlamasıyla ani bir düşüş görülmekte ve 750 °C'den sonra ise ağırlık kaybı neredeyse hiç olmamaktadır.

5.4. Tane Boyut Dağılımları

5.4.1. Lazer Difraksiyon Tekniği ile Tane Boyut Dağılım Ölçümü

SİLO ÇIKTISI D10=6.565 D50=29.956 D90=80.574



Şekil 5.2. Nihai karışıma ait tane boyut dağılım analiz sonuçları

Şekil 5.2.'de nihai karışıma ait tane boyut grafikleri bulunmaktadır. Kümülatif elek altı ve tane boyut dağılımı birlikte gösterilmiştir. Nihai karışımın % 90'ı 80 µm altında, % 50'si 30 µm altında ve % 10'u 6,5 µm altında olarak görülmektedir.

5.4.2. Yaş ve Kuru Elek Analizleri

Bu çalışmada kullanılan kil esaslı hammaddelerin her birinin tane boyut dağılımları yaş elek analizi ile ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar çizelgelerde kümülatif elek altı (KEA) ve kümülatif (KEÜ) elek üstü olarak verilmiştir.

Çizelge 5.4. (A) kodlu kil esaslı hammaddeye ait tane boyut dağılım verileri

Elek Açıklığı (mm)	KEÜ (%)	KEA (%)
500	100	0
250	98,37	1,63
106	87,63	12,37
63	81,18	18,82
45	75,72	24,28
0	0	100

Çizelge 5.5. (B) kodlu kil esaslı hammaddeye ait tane boyut dağılım verileri

Elek Açıklığı (mm)	KEÜ (%)	KEA (%)
500	100	0
250	97,27	2,73
106	84,41	15,59
63	75,21	24,79
45	68,46	31,54
0	0	100

Çizelge 5.6. (C) kodlu kil esaslı hammaddeye ait tane boyut dağılım verileri

Elek Açıklığı (mm)	KEÜ (%)	KEA (%)
500	100	0
250	97,61	2,39
106	91,87	8,13
63	88,34	11,66
45	80,18	19,82
0	0	100

Çizelge 5.7. (D) kodlu kil esaslı hammaddeye ait tane boyut dağılım verileri

Elek Açıklığı (mm)	KEÜ (%)	KEA (%)
500	100	0
250	98,73	1,27
106	90,64	9,36
63	81,2	18,8
45	71,4	28,6
0	0	100

Çizelge 5.8. (E) kodlu kil esaslı hammaddeye ait tane boyut dağılım verileri

Elek Açıklığı (mm)	KEÜ (%)	KEA (%)
500	100	0
250	98,34	1,66
106	88,26	11,74
63	84,62	15,38
45	72,14	27,86
0	0	100

Çizelge 5.9. (F) kodlu kil esaslı hammaddeye ait tane boyut dağılım verileri

Elekt Açıklığı (mm)	KEÜ (%)	KEA (%)
500	100	0
250	98,73	1,27
106	85,46	14,54
63	76,8	23,2
45	68,4	31,6
0	0	100

Çizelgelerden de görüleceği gibi nihai karışımı oluşturan kil esaslı hammaddelerin yaş elekt analizi kullanılarak elde edilen tane boyut dağılımları arasında büyük farklılıklar bulunmamaktadır.

5.5. Kil Esaslı Hammaddelerin Fiziksel Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan kil esaslı hammaddelere ve nihai karışıma ait % kuru küçülme, % pişme küçülmesi, % toplam küçülme, su emme ve eğme mukavemeti değerleri Çizelge 5.10.'da verilmektedir. Ayrıca bu değerlerin ölçüldüğü temsili tabletlerin şekillendirilmesinde kullanılan % nem miktarı da çizelgede bulunmaktadır.

Çizelge 5.10. Kil esaslı hammaddelere ait fiziksel özellikler

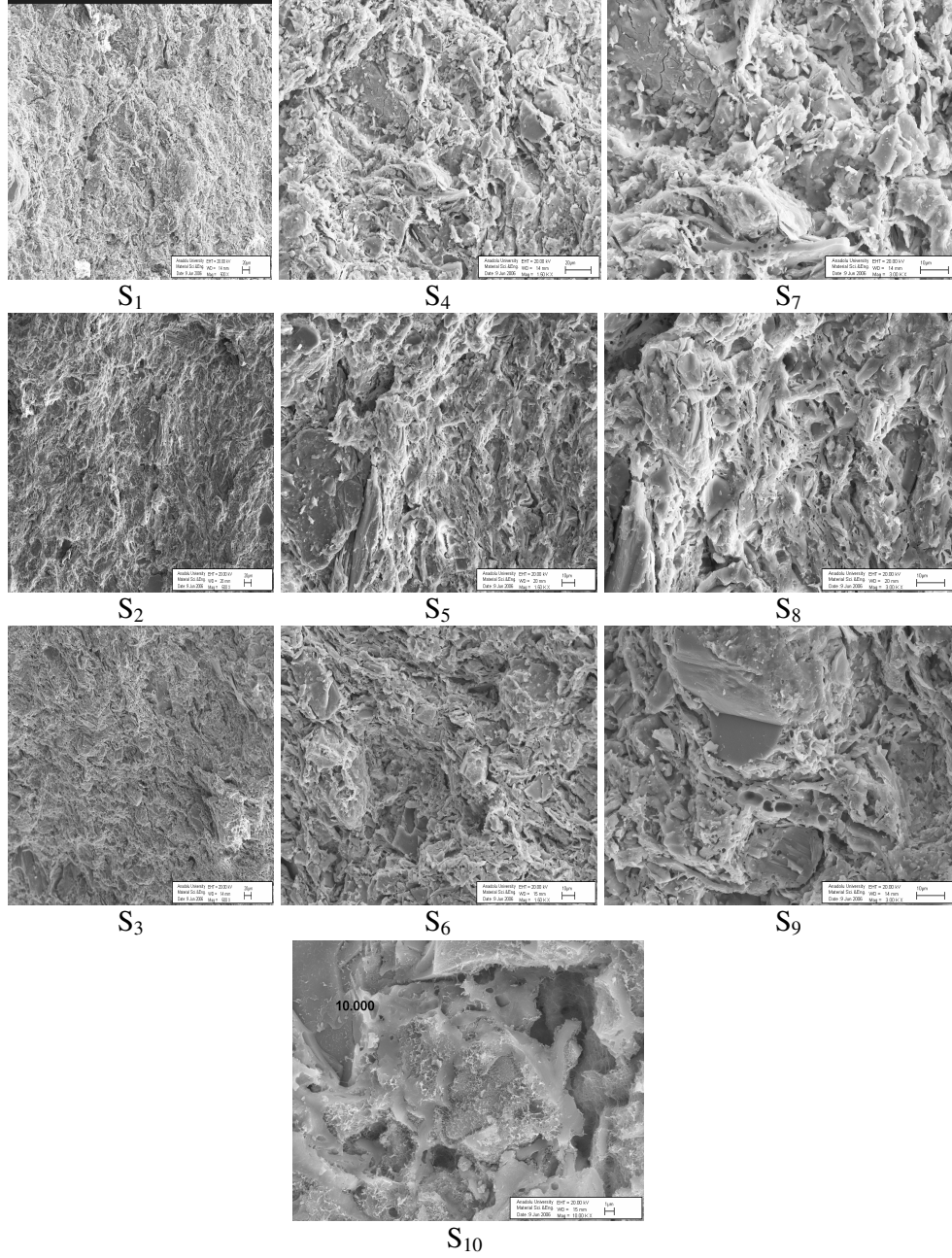
Hammadde Kodu	% Nem	% Kuru Küçülme	% Pişme Küçülmesi	% Toplam Küçülme	% Su Emme	Eğme Mukavemeti (Kgf)
A	22,67	3,64	0,54	4,18	22,08	60
B	22,84	4,85	0,34	5,19	19,97	90
C	22,67	9,80	0,10	3,90	21,96	93,3
D	22,78	6,52	0,71	7,23	16,13	140
E	22,82	5,80	0,23	6,03	18,74	107
F	22,89	5,74	0,74	6,48	16,90	120
N. Karışım	23,75	7,53	0,57	8,10	15,06	106,8

Şekil 5.3. (SEM) ve 5.4.(XRD)'te standart numuneye ait analiz sonuçları verilmiştir. SEM görüntülerine bakıldığında boşluklu bir yapının oluştuğu ve tanelerin birbirleri ile iyi kenetlenmediği görülmektedir. XRD analizine bakıldığında ise magnesiohornblende, krosit, albit, kuvars ve hematit fazlarının oluşmuştur. Bu oluşan fazların sertlikleri 6-7 arasındadır. Kuvars ve magnesiohornblende bünyenin mukavemeti açısından olumlu etki gösterirlerken krositalbit ve hematit gevrek kırılğan yapılar olduğundan eğme mukavemeti değerlerinin biraz düşük çıkmasına neden olmuşlardır. Yapıda oluşan boşluklar ise su emme değerlerini yüksek göstermiştir.

500 büyütme

1500 büyütme

3000 büyütme



S₁, S₂, S₃ : Standart bünyenin farklı bölgelerdeki 500 büyütmeli SEM görüntüleri
S₄, S₅, S₆ : Standart bünyenin farklı bölgelerdeki 1500 büyütmeli SEM görüntüleri
S₇, S₈, S₉ : Standart bünyenin farklı bölgelerdeki 3000 büyütmeli SEM görüntüleri
S₁₀ : Standart bünyenin 10000 büyütmeli SEM görüntüsü

Şekil 5.3. Standart sinterlenmiş bünyeye ait SEM görüntüleri

Kil esaslı hammaddelerin şekillendirilmesinde kullanılan su miktarları birbirine yakındır. Ancak standart karışımın şekillendirme suyu diğerlerine göre % 1 daha fazladır. Bu çalışmada plaka haline getirilecek plastik çamurun suyu, çamurun preslemeye uygun olması koşuluyla en düşük seviyede tutulmuştur. Nihai karışımında bu durumu açıkça görmekteyiz. Şekillendirme yapılabilmesi için % 23,75 nem verilmesi gerekmektedir; aksi halde çamur plastik kıvama gelmeyip şekillendirme yapılamamaktadır.

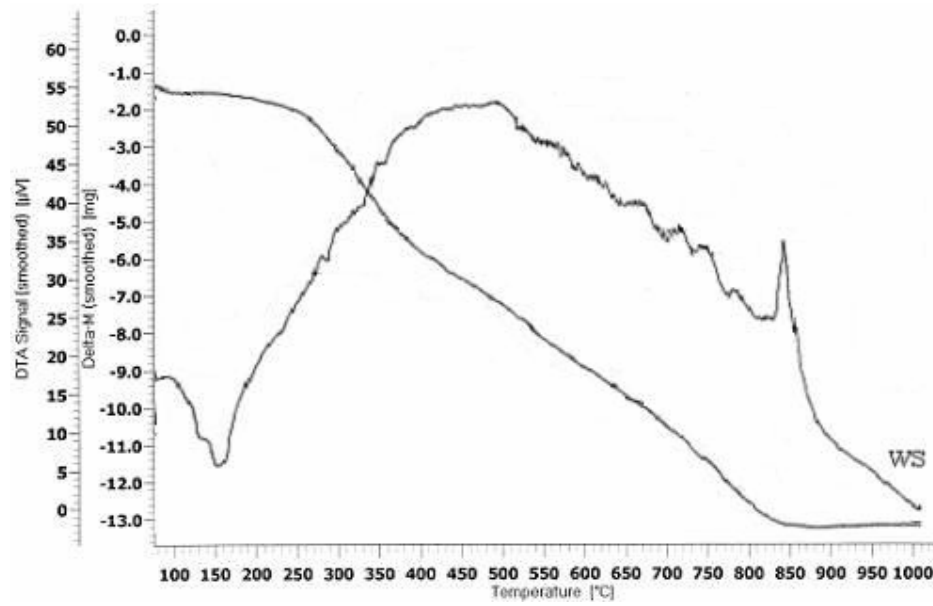
Standart karışımın, (D) ve (F) hammaddelerinin küçülmeleri fazla olduğundan yapıyı oluşturan taneler birbirine daha çok yaklaşmış ve daha az boşluklar bırakmıştır. Buna bağlı olarak su emme değerleri düşük, eğme mukavemetleri de diğerlerine göre yüksek bulunmuştur. (A), (B) ve (C) hammaddelerinin ise küçülmeleri düşük bulunmuş ve buna bağlı olarak su emmelerinin yüksek, eğme mukavemetlerinin düşük olduğu görülmüştür.

5.6. Sepiyolit Katkılı Denemeler

Bu çalışmada Eskişehir yöresinde çıkartılan beyaz sepiyolit kullanılmıştır. İki farklı tane boyutunda çalışılmıştır. Kiremit üretiminde kullanılan hammadde 500 µm altında olduğundan ilk çalışmada sepiyolit alümina bilyeli değirmende öğütülüp 500 µm'lik elekten geçirilip % 5, % 10, % 15 oranlarında katılmıştır. İkinci çalışmada ise sepiyolit öğütülüp 106 µm'lik elekten geçirilip % 1, % 2, % 3 oranlarında standart karışıma ilave edilmiştir. Sinterleme işletme koşullarında 900 °C'de 51 saat süreyle tünel fırında yapılmıştır.

Çizelge 5.11. Çalışmada kullanılan sepiyolitın kimyasal kompozisyonu

Kompozisyon	%
SiO ₂	54.26
Al ₂ O ₃	0.19
Fe ₂ O ₃	0.51
CaO	0.03
MgO	23.23
SO ₃	-
K ₂ O	0.02
Na ₂ O	0.02
Ateş zaiyatı	21.72



Şekil 5.5. Çalışmada kullanılan sepiyolitın DTA analizi

Şekil 5.5'te görüldüğü gibi sepiyolit 150 °C civarında fiziksel bağlı suyu kaybetmiştir. Burada endotermik bir reaksiyon söz konusudur. 850 °C civarında ise bir ekzotermik reaksiyon söz konusudur. Burada da sepiyolit içerisindeki karbonatların parçalandığını söyleyebiliriz.

Ağırlık kaybına bakıldığında 250 °C'ye kadar ağırlık kaybı az görülmektedir. Bu sıcaklıktan sonra organiklerin yanması, kristal suyun kaybedilmesi, MgCO₃'ün parçalanma başlamasıyla birlikte ağırlık kaybındaki artış hızlanmaktadır. Bu hızlı düşüş 825 °C civarında sıfıra yakın bir değere ulaşmaktadır. Yani ağırlık kaybı neredeyse hiç olmamaktadır.

Çizelge 5.12. Sepiyolit katkılı numunelerin fiziksel özellikleri

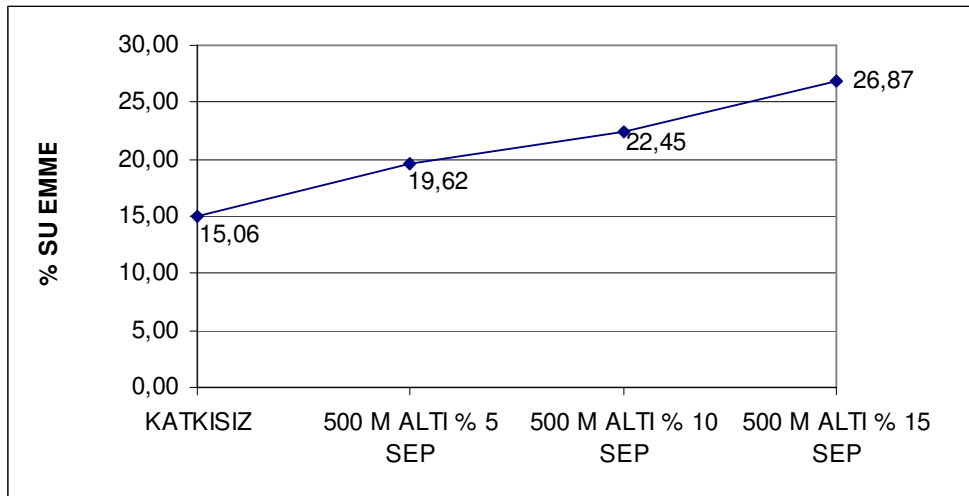
	% RH	% K.K.	% P.K.	% T.K.	% SU EMME	EĞME MUK. (kgf)
Katkısız	23,75	7,53	0,57	8,10	15,06	106,8
500 µm altı %15	37,24	6,83	1,61	8,44	26,87	84,38
500 µm altı % 10	31,67	6,98	1,31	8,29	22,45	96,50
500 µm altı % 5	26,40	6,02	1,08	7,11	19,62	87,83
106 µm altı % 3	24,59	8,45	1,06	9,51	13,43	153,5
106 µm altı % 2	25,54	8,99	0,97	9,95	13,66	153,5
106 µm altı % 1	25,83	9,45	0,94	10,39	13,55	147,1

% RH : Şekillendirme esnasında kullanılan su miktarı

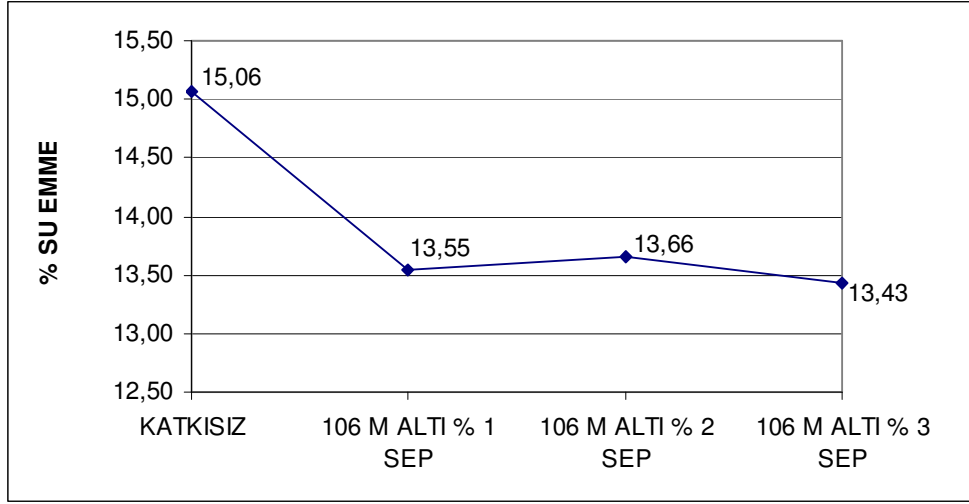
% K.K. : Numunelere ait % kuru küçülme değerleri

% P.K. : Numunelere ait % pışme küçülmesi değerleri

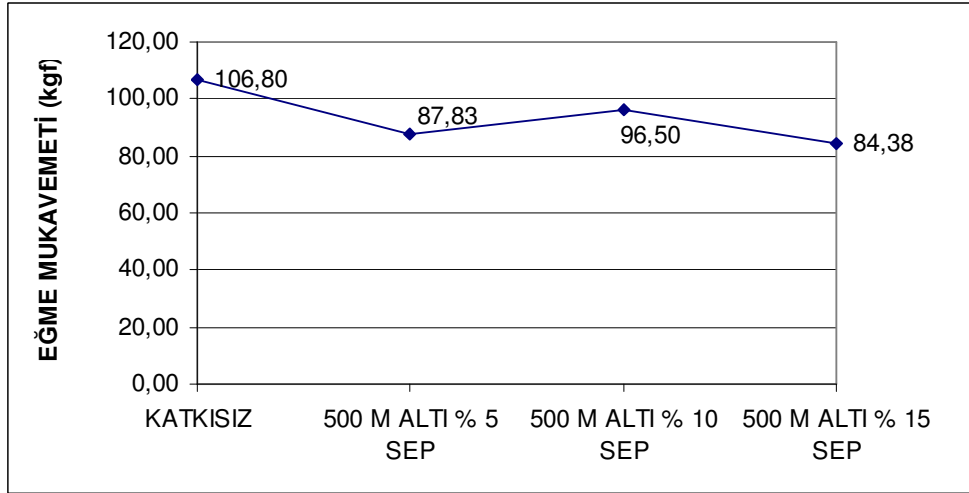
% T.K. : Numunelere ait % toplam küçülme değerleri



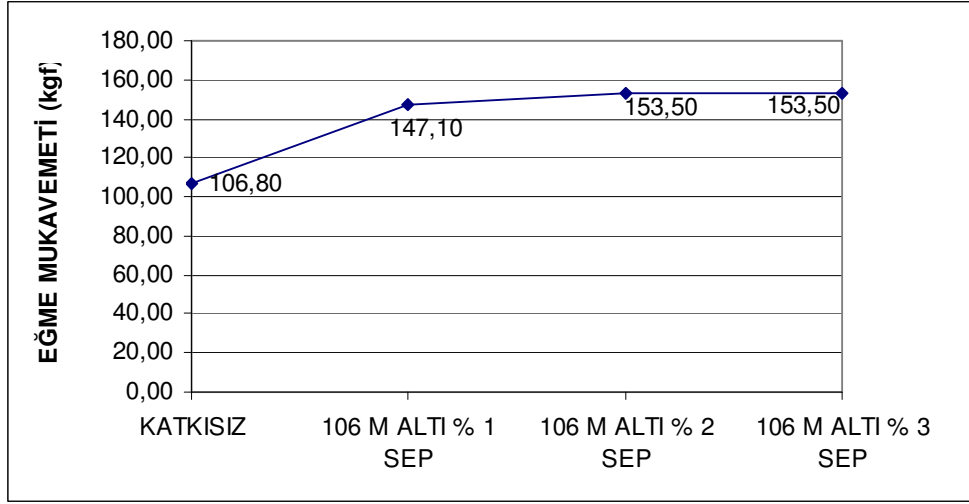
Şekil 5.6. 500 µm altı sepiyolit katkılı sinterlenmiş numunelerin su emme değerleri



Şekil 5.7. 106 µm altı sepiyolit katkıli sinterlenmiş numunelerin su emme değerleri



Şekil 5.8. 500 µm altı sepiyolit katkıli sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemeti değerleri



Şekil 5.9. 106 µm altı sepiyolit katkıli sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemeti değerleri

Çizelge 5.12.'de görüleceği gibi sepiyolit katkısı ile birlikte şekillendirme suyunda bir artış meydana gelmiştir. Sepiyolit tane boyutu seven yapısından dolayı karışımda sepiyolit miktarı arttıkça şekillendirme suyunda da ciddi artışlar gözlenmiştir. % 15 katkıli reçetede % 37.24, % 10 katkıli reçetede % 31.67 şekillendirme suyu kullanılmıştır. Katkı miktarı azaldıkça fazla su ihtiyacı da ortadan kalkmıştır. % 5 katkıli reçetede % 26.4, % 3 katkıli reçetede % 24.59, % 2 katkıli reçetede % 25.54 ve son olarak % 1 katkıli reçetede % 25.83 şekillendirme suyu kullanılmıştır. Bu değerlerden de anlaşılacağı gibi katkı miktarı % 5'e düştüğünde şekillendirme suyu miktarında önemli bir azalma görülmüştür.

Kuru küçülme değerleri 500 µm altı % 15 katkıli reçetede % 6.83, % 10 katkıli reçetede % 6.98 ve % 5 katkıli reçetede ise % 6.02 olarak bulunmuştur. Sepiyolit tane boyutu küçüldüğünde ve katkı miktarı azaldıkça kuru küçülme miktarlarında artış olduğu gözlenmiştir. 106 µm altı % 3 katkıli reçetede kuru küçülme değeri % 8.45, % 2 katkıli reçetede % 8.99 ve % 1 katkıli reçetede % 9.45 bulunmuştur. Sepiyolit tane boyutunda katıldığı reçetelerde şekillendirme suyu fazla olması rağmen, 106 µm tane boyutunda katıldığı reçetelerde kuru küçülme daha fazla çıkmıştır.

Pişme küçülmelerine bakıldığında sepiyolit katkısı arttıkça pişme küçülmelerinde de artış olduğu görülmektedir. % 15 katkıli nihai ürünün pişme

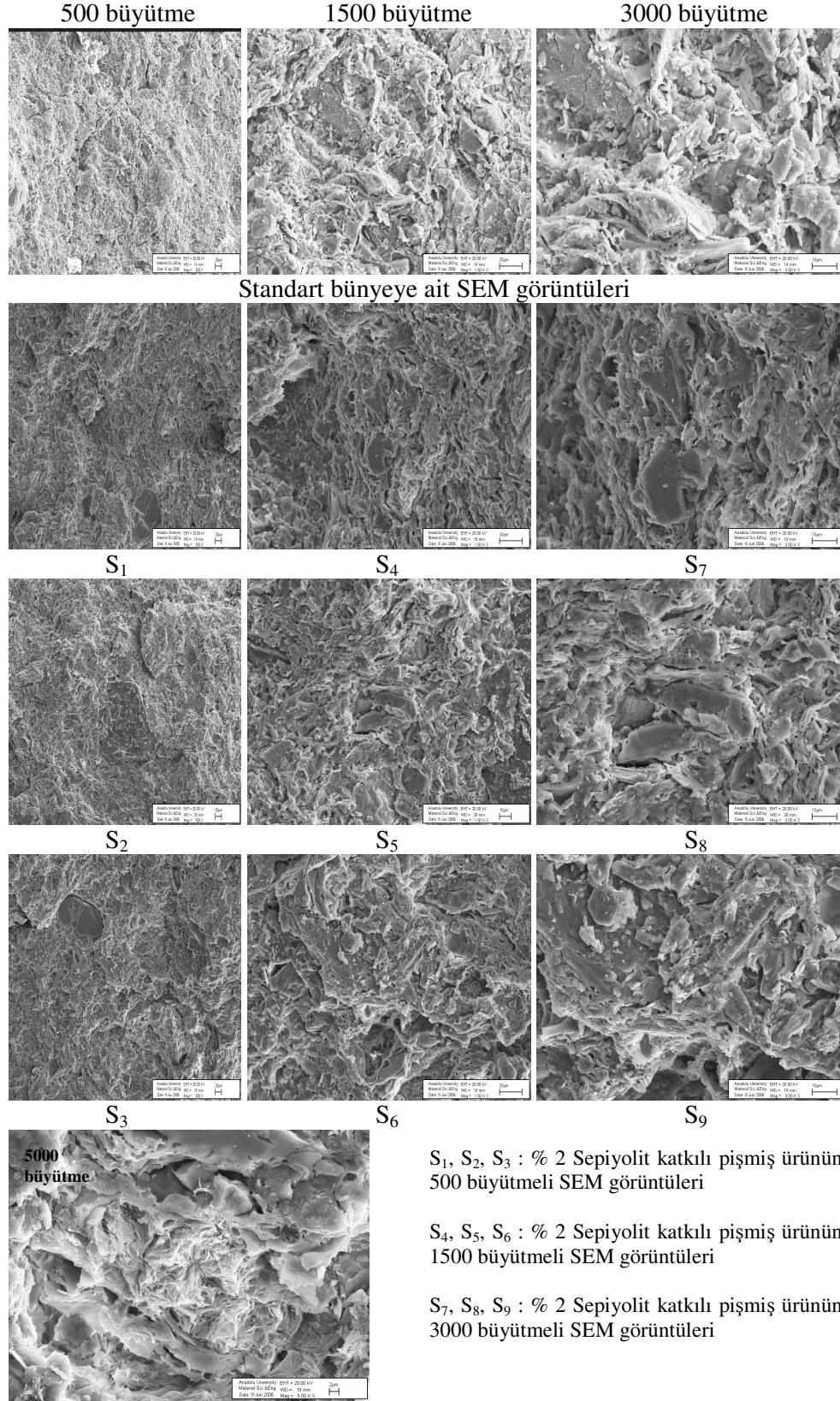
küçülmesi % 1.61 iken % 1 katkılı nihai ürünün pişme küçülmesi % 0.94 olarak bulunmuştur.

Su emme değerleri 500 µm altı % 15 sepiyolit katkılı reçetenin % 26.87, % 10 katkılı reçetenin % 22.45 ve % 5 katkılı reçetenin % 19.62 çıkmıştır. Bu değerler kiremit için oldukça yüksektir. Katkisız reçetenin de % 15.06 bulunan su emme değerine bakılırsa bu değerlerin yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Yüksek çıkmasının nedeni kuru küçülmelerinden anlaşılmaktadır. Çünkü kuru küçülmeleri yüksek su içeriklerine rağmen düşük çıkmış buda taneler arasında boşlukların fazla olduğunu belirtmektedir. Bu boşluklar sinterleme prosesi ile kapatılamadığı için su emme değerleri yüksektir. Ancak 100 µm altı % 3 sepiyolit katkılı reçetenin su emme değeri % 13.43, % 2 katkılı reçetenin % 13.66, % 1 katkılı reçeteninki ise % 13.55 bulunmuştur. Bu değerlerde standart reçetenin su emme değerinden düşük çıkmıştır. Bu reçetelerde sepiyolit katkısının azlığı ve tane boyutunun küçültülmesi göze çarpmaktadır. Tane boyutu küçültülerek tanelerin sinterleme esnasında reaksiyona girme kabiliyetleri artırılmış ve bünye ile reaksiyona girmesi sağlanıp su emme değerlerinde azda olsa bir düşüş sağlanmıştır.

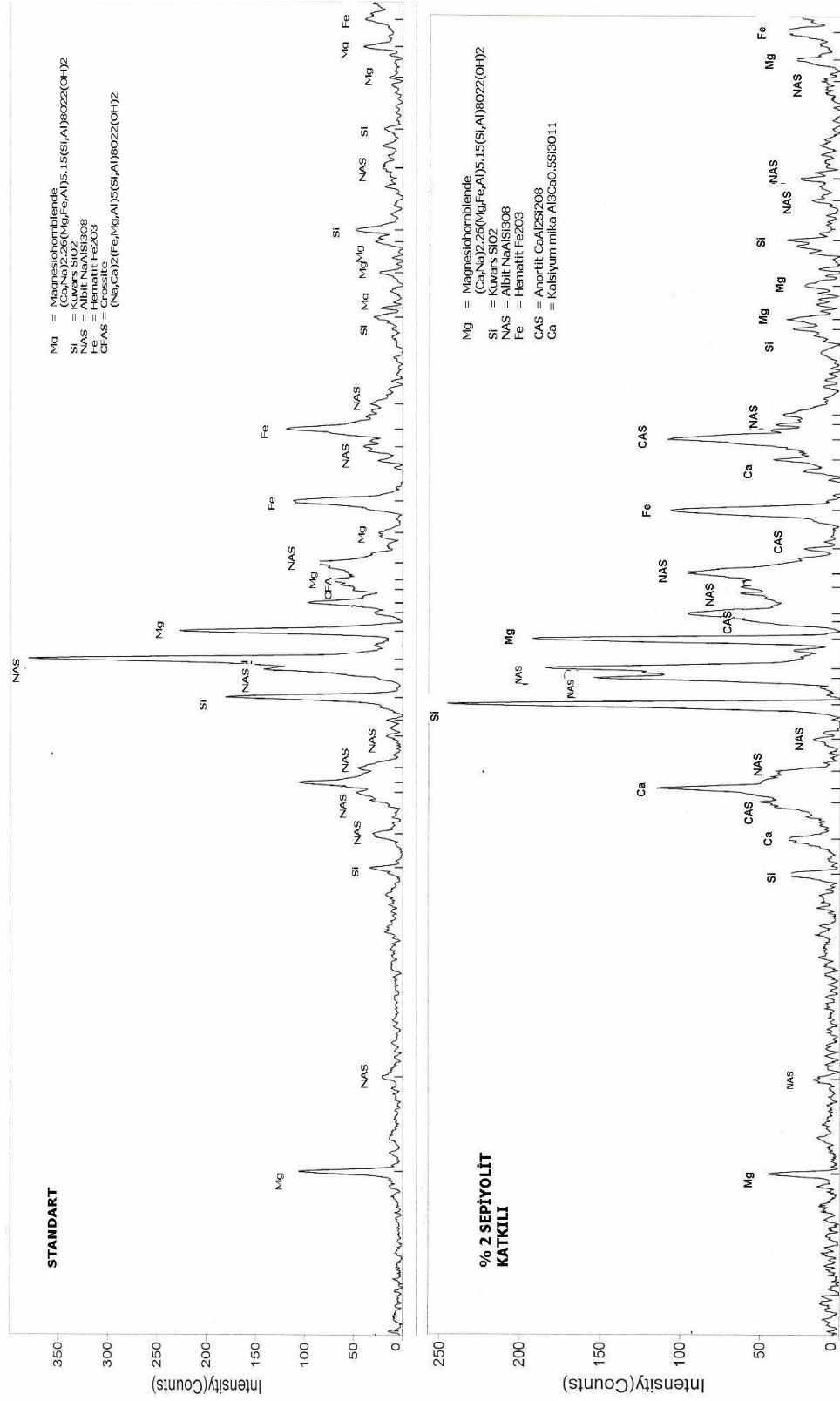
Eğme mukavemeti % 15 katkılıda 84.38, % 10 katkılıda 96.50, % 5 katkılıda ise 87.83 kgf bulunmuştur. Standart karışımın eğme mukavemetini göz önünde bulundurursak bir düşüş olduğunu anlamaktayız. Ancak % 3 katkılı reçetenin eğme mukavemeti 153.3, % 2 katkılının 153.5 ve % 1 katkılının 147,1 kgf çıkmıştır. Bu değerler eğme mukavemetinde yaklaşık % 50'lik bir artış olduğunu bize açıkça belirtmektedir. Bunun sebebi ise düşük tane boyutlu sepiyolitın daha iyi reaksiyona girerek bünyedeki boşluklarda lifimsi bir yapı oluşturması olarak açıklanabilir. Sepiyolitın yapısına bakıldığında lifimsi bir yapıda olduğunu görülmektedir ve bu lifimsi yapı da bünyede eğmeye karşı bir direnç oluşturduğundan eğme mukavemetinde artış meydana gelmiştir.

500 µm altı sepiyolit katkısı nihai ürünün yüzeyinde beyaz olarak rahatlıkla görülmekte ve kiremidin kırmızı rengi üzerinde rahatsız edici bir görünüş oluşturmaktadır.

Sepiyolit katkısından sonra oluşan yapının SEM görüntüleri ve oluşan mineralojik yapısı Şekil 5.10 (SEM)ve 5.11 (XRD)'de verilmiştir. SEM görüntülerine bakıldığında yapının birbirine daha iyi kenetlendiği görülmektedir. Bunda bünyeye katılan sepiyolitın etkisi büyüktür. Özellikle 5000 büyütme görüntü incelendiğinde sepiyolitın lifimsi olan özelliğinden kaynaklanan bir ağ görüntüsü göze çarpmaktadır. Sepiyolit yapıdaki boşluklarda bir örümcek ağı gibi yer alarak eğme mukavemetinin iyileşmesinde büyük rol oynamaktadır. Ayrıca XRD grafiği incelendiğinde standart reçetede 100'lük pik olan albit yerine burada kuvars bulunmaktadır. Kuvarsın eğmeye karşı dayanımı albite göre daha iyidir. Sepiyolit katkılı XRD'de kırılma yapısına sahip olan krosit'in yerine kalsiyum mika ve triklinik kristal kafese sahip anortit bulunmaktadır. Özellikle oluşan kalsiyum mika fazı bize eğme mukavemetindeki iyileşmeyi daha iyi açıklamaktadır. Çünkü mika özellikli fazlar eğme mukavemetine karşı çok iyi dayanım göstermektedirler ve sepiyolit katkılı XRD'de kalsiyum mika fazı açıkça görülmektedir.



Şekil 5.10. % 2 Sepiyolit katkılı pişmiş ürünün SEM görüntüleri



20

Şekil5.11. Standart ve % 2 sepiyolit katkılı pişmiş numunelere ait XRD analizleri

5.7. Bor Atığı Katkılı Denemeler

Bor atığı standart karışıma % 1, % 2, % 3 oranlarında ilave edilmiştir. Sepiyolit çalışmasında 106 µm altı tane boyutu olumlu sonuç verdiği için burada da bor 106 µm altında kullanılmıştır. Ancak bu denemelerde sıcaklığın etkisini de görmek amacıyla iki farklı sıcaklıkta 900 °C ve 950 °C’de pişirim gerçekleştirilmiştir. Pişirim sıcaklığı 1000 °C’ye çıkarıldığında sıvı faz fazla oluşmakta ve yapışmalar meydana gelmektedir. Bundan dolayı sadece iki pişirim sıcaklığı denenmiştir. Çizelge 5.14.’de denemelerin sonuçları verilmektedir.

Bor atığı sulu olarak Eti Maden Kırka Bor tesislerinden alınmış kurutulup istenilen tane boyutuna öğütülmüştür. Bor atığı tinkal formunda bulunmaktadır. Kimyasal kompozisyonu aşağıda verilmiştir. Kimyasal analiz de aynı tesisten alınmıştır.

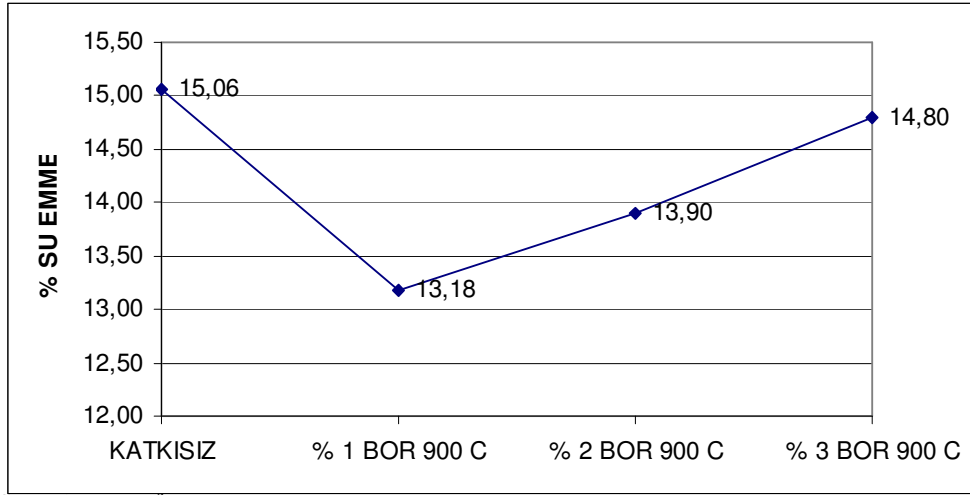
Çizelge 5.13. Çalışmada kullanılan bor atığının kimyasal kompozisyonu

Kompozisyon	%
B ₂ O ₃	16,58
SiO ₂	13,12
R ₂ O ₃	2,45
CaO	15,27
MgO	11,88
As ₂ O ₃	0,0018
K.K.	40,67
Toplam	99,97

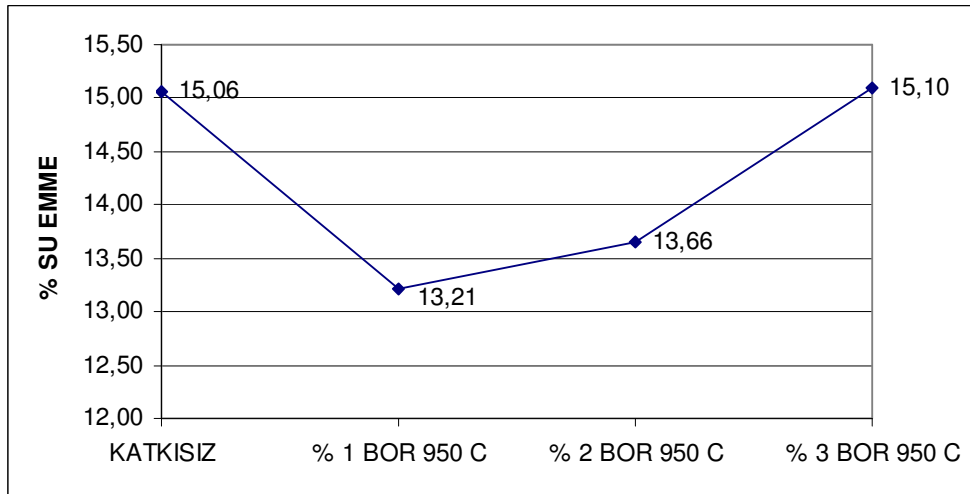
Bor atığı katkısının kimyasal analizinde görüldüğü gibi kızdırma kaybı oldukça yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni ise bor atığının içerisindeki kristal suyu miktarının fazla olmasıdır.

Çizelge 5.14. Bor atığı katkılı numunelerin fiziksel özellikleri

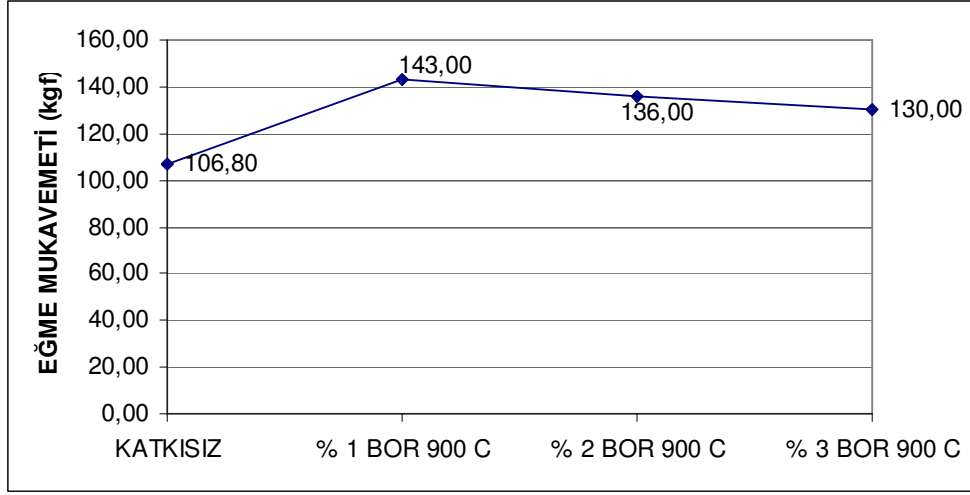
	% RH	% K.K.	% P.K.	% T.K.	% SU EMME	EĞME MUK. kgf
Katkısız	23,75	7,53	0,57	8,10	15,06	106,8
% 1 BOR 900 °C	24.48	9.41	0.98	10.39	13.18	143
% 2 BOR 900 °C	25.87	9.07	1.11	10.18	13.90	136
% 3 BOR 900 °C	25.75	8.46	1.16	9.61	14.80	130
% 1 BOR 950 °C	25.87	9.57	0.96	10.52	13.21	150
% 2 BOR 950 °C	25.77	9.20	0.96	10.16	13.66	141
% 3 BOR 950 °C	26.19	8.63	1.05	9.69	15.10	137



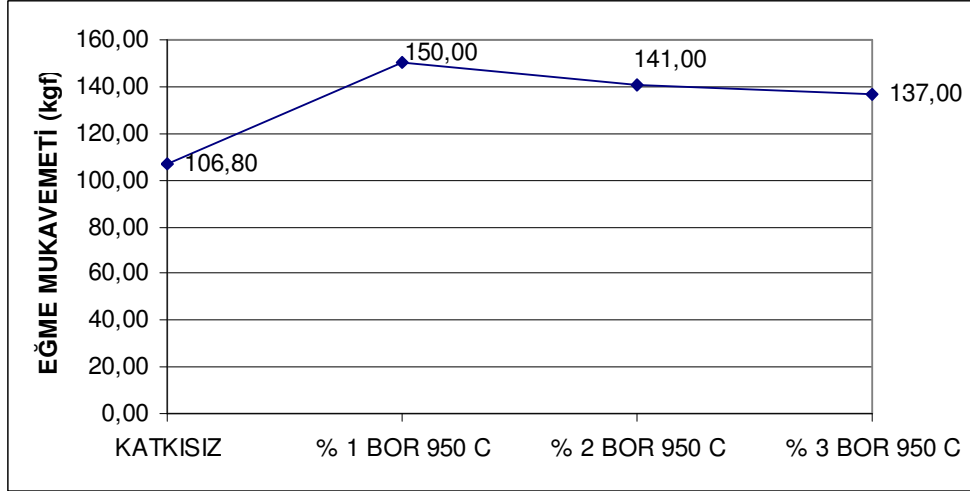
Şekil 5.12. 900 °C'de sinterlenmiş bor atığı katkılı numunelerin su emme değerleri



Şekil 5.13. 950 °C'de sinterlenen bor atığı katkılı numunelerin su emme değerleri



Şekil 5.14. 900 °C’de sinterlenen bor atığı katkılı numunelerin eğme mukavemeti değerleri



Şekil 5.15. 950 °C’de sinterlenen bor atığı katkılı numunelerin eğme mukavemeti değerleri

Çizelge 5.14.’te görüleceği gibi reçetelerin şekillendirme suları arasında önemli farklılıklar yoktur. Şekillendirme suları % 24.48’den % 26.19’a kadar değişmektedir. Ancak standart karışımın şekillendirme suyundan biraz daha fazla suya ihtiyaç duyulmaktadır.

Kuru küçülmelerine bakıldığında şekillendirme suyunun fazlalığından dolayı kuru küçülmeleri de standart karışıminkine göre biraz fazla çıkmıştır. % 1 bor atığı katkılı reçetede kuru küçülme % 9.49 bulunurken, % 2 bor atığı katkılıda % 9.14, % 3 bor atığı katkılıda % 8.55 bulunmuştur. Bor atığı içeriği fazlalaştıkça kuru küçülme değerlerinde azalma görülmüştür.

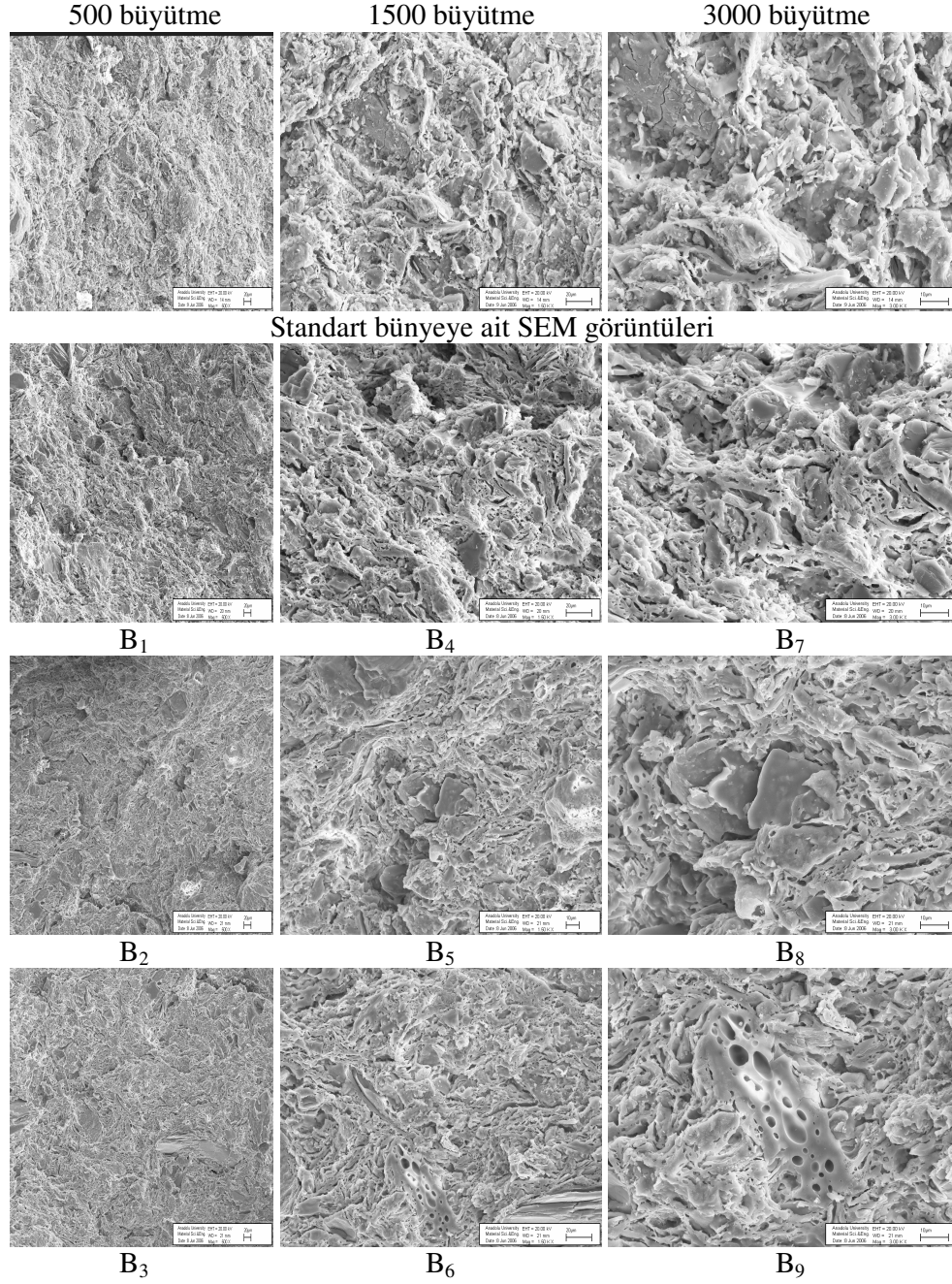
Pişme küçülmeleri bor atığı katkılı reçetelerin hepsinde birbirine çok yakın çıkmıştır. 900 °C’de sinterlenen % 1 katkılı reçetenin pişme küçülmesi % 0.98, % 2 katkılının % 1.11, % 3 katkılının % 1.16 olarak bulunmuştur. 950 °C’de sinterlenen % 1 katkılı reçetenin pişme küçülmesi % 0.96, % 2 katkılının % 0.96, % 3 katkılının % 1.05 olduğu görülmektedir. Standart karışımda bor atığı içeriği arttıkça pişme küçülmesi değerlerinin arttığı görülmektedir. Sinterleme sıcaklığı arttığında pişme küçülmesi değerleri çok az miktarda azalma göstermiştir.

Su emme değerleri, standart karışımın su emme değerinden daha düşük çıkmıştır. 900 °C’de sinterlenen % 1 katkılı reçetenin su emmesi % 13.18, % 2 katkılı reçetenin % 13.90, % 3 katkılı reçetenin % 14.80 bulunmuştur. 950 °C’de sinterlenen % 1 katkılı reçetenin su emmesi % 13.21, % 2 katkılı reçetenin % 13.66, % 3 katkılı reçetenin % 15.10 çıkmıştır. Bu sonuçlardan anlaşılabileceği gibi standart karışımda bor atığı ilavesi arttıkça su emme değerlerinde bir artış olduğu görülmektedir. Bor atığı ilavesi kuru küçülmeyi etkilemekte, bor atığı miktarı arttıkça küçülme azalmaktadır. Sıcaklık ve bor atığı miktarının artması su emme oranlarının artmasına neden olmuştur. Bunun nedeni SEM görüntülerinden de anlaşılabileceği gibi sıcaklık arttığında yapıda kaynama meydana gelmiş ve bor atığı miktarı arttıkça bu kaynama daha çok olmuştur. Böylece por miktarında bir artış olup su emme değerleri yükselmiştir.

Eğme mukavemetinde yaklaşık % 40’lık bir iyileşme gerçekleşmiştir. 900°C’de sinterlenen % 1 katkılı reçetede eğme mukavemeti 143, % 2 katkılı reçetede 136, % 3 katkılı reçetede 130 kgf olarak bulunmuştur. 950 °C’de sinterlenen reçetelerde % 1 katkılının eğme mukavemeti 150, % 2 katkılının 141, % 3 katkılının 137 kgf olarak çıkmıştır. Burada bor atığı miktarı arttıkça eğme mukavemetinde düşüş olduğu görülmektedir. Buda tanelerin bor miktarı arttıkça tanelerin birbirine daha zayıf bağlandığını göstermektedir. Sıcaklık artışıyla su emmenin pek değişmediği ancak mukavemetin arttığı görülmektedir. Ancak mukavemet artışı çok fazla miktarda olmamıştır. % 1 bor atığı katkılı reçetelerde 900 °C’de eğme mukavemeti 143 kgf gelirken, 950 °C’de 150 kgf bulunmuştur.

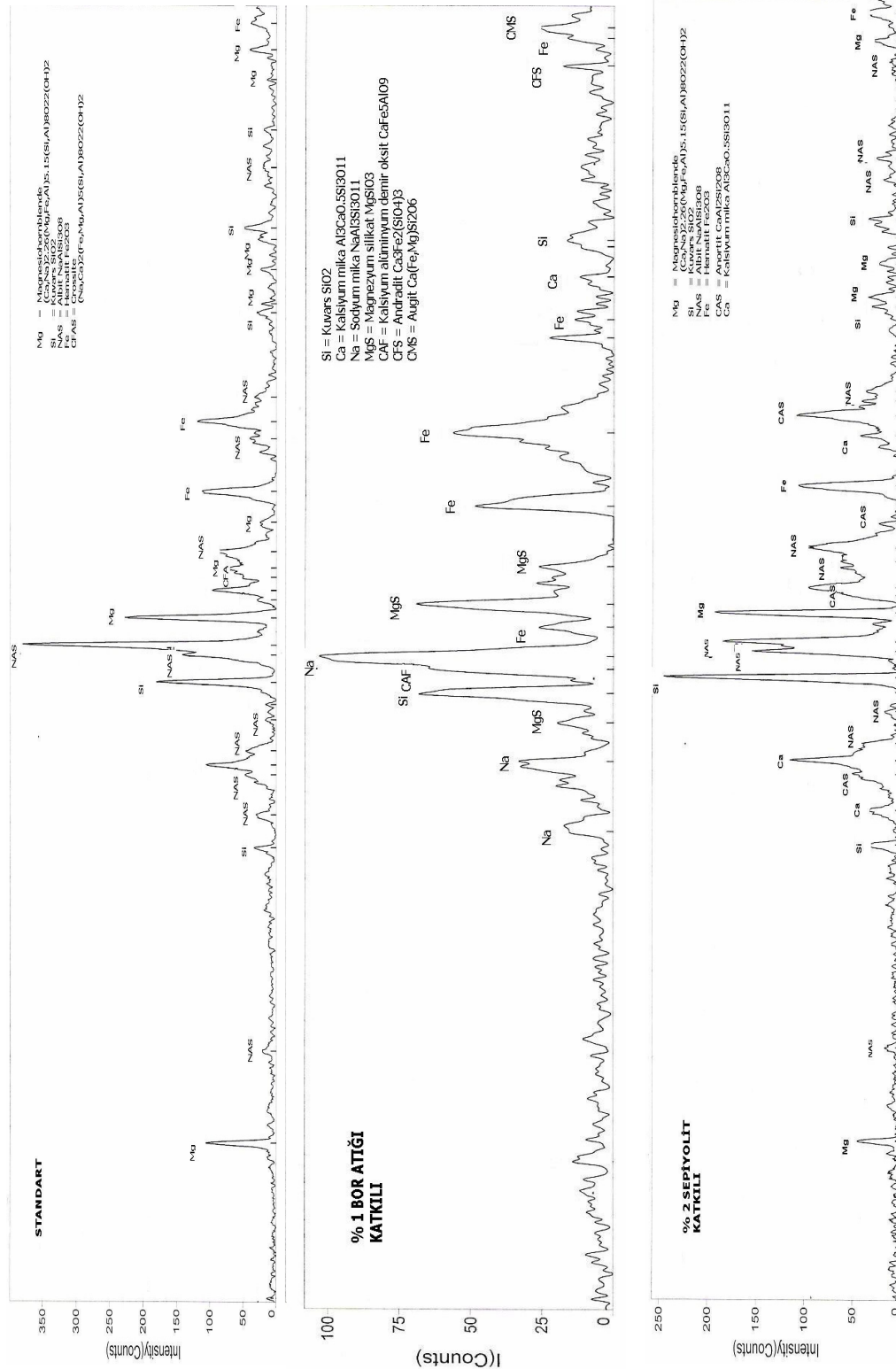
Aradaki bu fark yüksek sıcaklıkta sinterlemeye gerek duyulmayacak büyüklüktedir.

Bor atığı katkısıyla oluşan mikro yapı Şekil 5.16. (SEM)'da ve mineralojik analiz Şekil 5.17. (XRD)'de verilmiştir. SEM görüntülerine bakıldığında tanelerin birbirleri ile daha iyi kenetlendiği ve aralarında daha az boşluklar bıraktığı görülmektedir. Böylece sepiyolit katkılı ve standart bünyelere göre daha az su emme değerine sahip olmuştur. Ancak yapıda kaynamalar meydana geldiğinden dolayı mukavemet ve su emme değerleri kötüleşmeye başlamıştır. B₉ kodlu SEM görüntüsünde kaynama açıkça göze çarpmaktadır. Bu durum bor atığı katkısı bünyede fazlaştıkça su emme değerlerinin artmasından ve eğme mukavemeti değerlerinin azalmasından açıkça anlaşılmaktadır. XRD grafiğine bakıldığında ise çok farklı bir yapının oluştuğu görülmektedir. Yapıdaki fazlar kuvars, kalsiyum mika, sodyum mika, magnezyum silikat, kalsiyum alüminyum demir oksit, andradit ve augit'tir. Oluşan bu fazlardan andradit ve augit kırılğan yapıya sahiptir. Ancak standart bünyedeki kırılğanlığı arttıran hematit yerine kalsiyum alüminyum demir oksit oluşmuştur. Ayrıca kalsiyum mika ve sodyum mika gibi fazlarda yapıda bulunmaktadır. Bu fazların oluşması eğme mukavemetinin artmasında önemli rol oynamaktadır.



B₁, B₂, B₃ : 950 °C'de sinterlenen % 1 bor atığı katkılı ürünün 500 büyütmeli SEM görüntüleri
 B₄, B₅, B₆ : 950 °C'de sinterlenen % 1 bor atığı katkılı ürünün 1500 büyütmeli SEM görüntüleri
 B₇, B₈, B₉ : 950 °C'de sinterlenen % 1 bor atığı katkılı ürünün 3000 büyütmeli SEM görüntüleri

Şekil 5.16. 950 °C'de sinterlenen % 1 bor atığı katkılı ürünün SEM görüntüleri



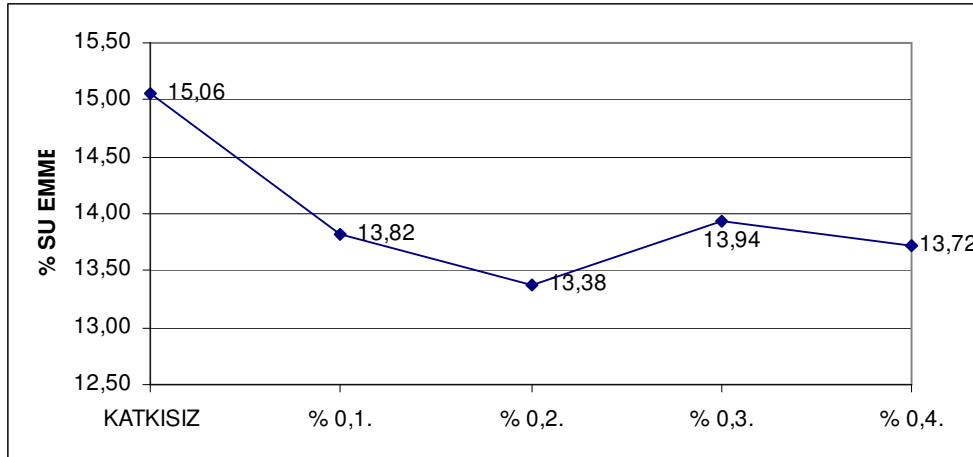
Şekil 5.18. Standart, % 1bor atığı katkılı ve % 2 sepiyolit katkılı pişmiş numunelere ait XRD analizleri

5.8. Melas Katkılı Denemeler

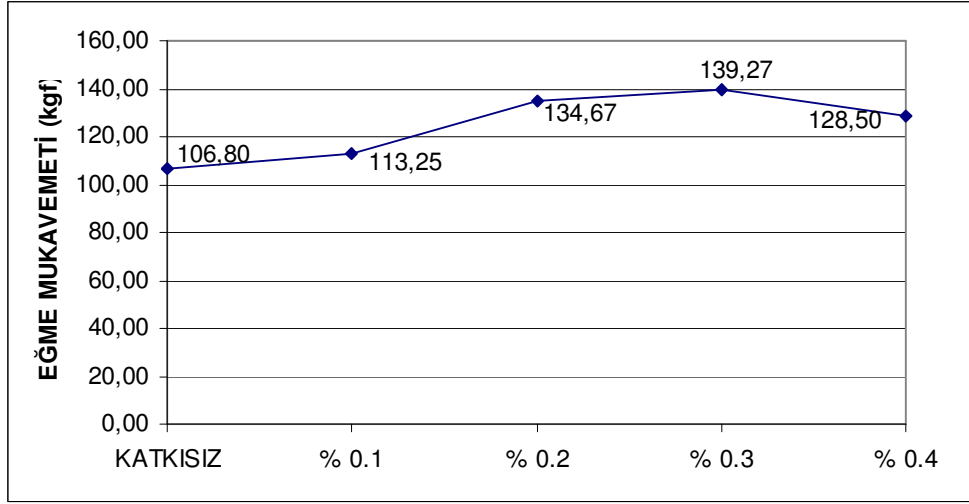
Melas şeker fabrikasının atığı olarak bilinmektedir. Pekmez görünümünde ve hemen hemen aynı kıvamdadır. Refrakter sanayinde bağlayıcı olarak kullanıldığı bilinmektedir. Melas, standart karışımın şekillendirme suyuna ilave edilerek katılmıştır. Nihai karışıma ilave edilecek şekillendirme suyu hesaplanıp melas eklenip mikserde 5 dakika karıştırılmıştır. Homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra standart karışıma ilave edilip plastik çamur elde edilmiştir. Melas standart karışıma kütlece % 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 oranlarında ilave edilmiştir. Sinterleme işlemi 900 °C’de işletme koşullarında tünel fırında yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.15’de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Çizelge 5.15. Melas katkılı numunelerin fiziksel özellikleri

	% RH	% K.K	% P.K.	% T.K.	% SU EMME	EĞME MUK. (kgf)
Katkısız	23,75	7,53	0,57	8,10	15,06	106,8
% 0.1	24.26	8.41	0.58	8.99	13.82	113.25
% 0.2	24.35	8.29	0.72	9.01	13.38	134.67
% 0.3	25.00	8.39	1.08	9.48	13.94	139.27
% 0.4	24.75	8.70	0.93	9.64	13.72	128.5



Şekil 5.19. Melas katkılı sinterlenmiş numunelerin su emme değerleri



Şekil 5.20. Melas katkılı sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemeti değerleri

Çizelge 5.15.'ten de görüleceği gibi melas katkılı reçetelerde standart karışıma göre % 1 daha fazla şekillendirme suyu kullanılmıştır. Melas katkılı reçetelerde kullanılan şekillendirme suları birbirine çok yakın olup; % 24.26 ile % 25.00 arasındadır.

Kuru küçülmelerine baktığımızda standart karışımınkine göre melas katkılı reçetelerin daha fazla küçüldüğü görülmektedir. Bunda birazda şekillendirme suyunun fazla olmasının etkisi bulunmaktadır. Standart karışımın kuru küçülmesi % 7.53 gelirken; % 0.1 melas katkılı reçetenin kuru küçülmesi % 8.41, % 0.2 katkılının % 8.29, % 0.3 katkılının 8.39, % 0.4 katkılının % 8.70 çıktığı belirlenmiştir. Kuru küçülmelerin katkı oranlarıyla orantılı bir şekilde değişmediği görülmektedir.

Pişme küçülmeleri standart karışıma göre daha fazla bulunmaktadır. Standart karışımın pişme küçülmesi % 0.57 çıkmaktadır. Ancak melas katkılı reçetelerde pişme küçülmesi daha fazla bulunmaktadır. % 0.1 melas katkılı reçetede % 0.58, % 0.2 katkılıda % 0.72, % 0.3 katkılıda % 1.08, % 0.4 katkılıda % 0.93 pişme küçülmesi bulunmuştur. Burada da görüldüğü gibi % 0.3 katkılı reçeteye kadar pişme küçülmesi artmış, % 0.4 katkılıda düşmüştür.

Su emmelerine bakıldığında standart karışıma göre bir düşüş yaşanmıştır. % 0.1 melas katkılı reçetenin su emmesi % 13.82, % 0.2 katkılıının % 13.38, % 0.3 katkılıının % 13.94 ve % 0.4 katkılıının % 13.72 bulunmuştur. Su emme oranlarının katkı oranlarıyla bir bağlantısı bulunmamaktadır. Değerler birbirine çok yakın çıkmaktadır. Kuru ve pişme küçülmeleri standart karşıminkine göre daha fazla çıktığı için su emme oranlarında da azalmalar gözlenmiştir. Çünkü küçülmeler arttıkça yapıyı oluşturan taneler birbirine daha çok yaklaşmış ve aralarında daha az boşluklar bırakmıştır. Böylece su emme oranları düşmüştür.

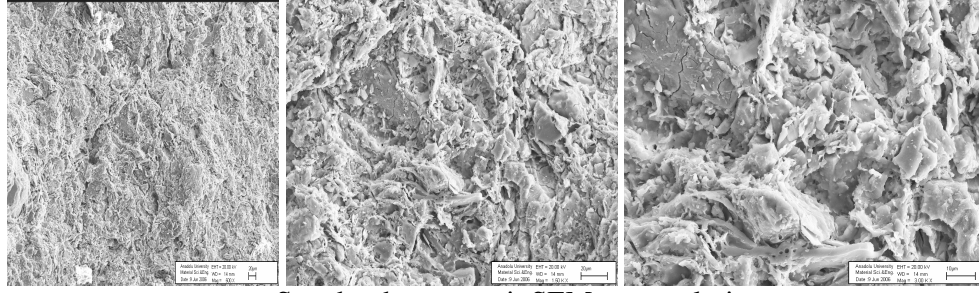
Eğme mukavemeti standart karışıma göre daha yüksek çıkmıştır. % 0.1 melas katkılı reçetenin eğme mukavemeti 113.25, % 0.2 katkılıının 134.67, % 0.3 katkılıının 139.27 ve son olarak % 0.4 katkılıının 128.5 kgf çıkmıştır. Eğme mukavemetinde maksimum % 30'luk bir artış gözlenmektedir. % 0.3 melas katkılı reçete en yüksek eğme mukavemeti değerini vermiştir. % 0.3 oranındaki katkıya kadar eğme mukavemeti giderek artmış ancak % 0.4 seviyesine geldiğinde bir düşüş meydana gelmiştir. Eğme mukavemeti 139.27'den 128.5'e düşmüştür. Melasın mukavemeti arttırmasının nedeni şekillendirme esnasında taneleri birbirine daha bağlamış ve kurutma prosesi esnasında buharlaşan suyun yerine kil tanelerinin geçmesine yardımcı olmuştur. Böylece kil tanelerinin birbirleri ile temas yüzeyi artmış ve daha sağlam bir yapı oluşup eğme mukavemeti artmıştır.

Melas organik bir katkı olduğundan sinterleme prosesi esnasında bünyeden ayrılmıştır. Melasın bünyeye etkisi şekillendirme ve kurutma proseslerinde olmuştur. Bağlayıcılık özelliği bulunduğu taneleri birbirine daha yakın tutmuş ve böylece daha az gözenekli bir yapı oluşturmuştur. Bu etkisi de aşağıdaki SEM görüntülerinden açık bir şekilde anlaşılmaktadır.

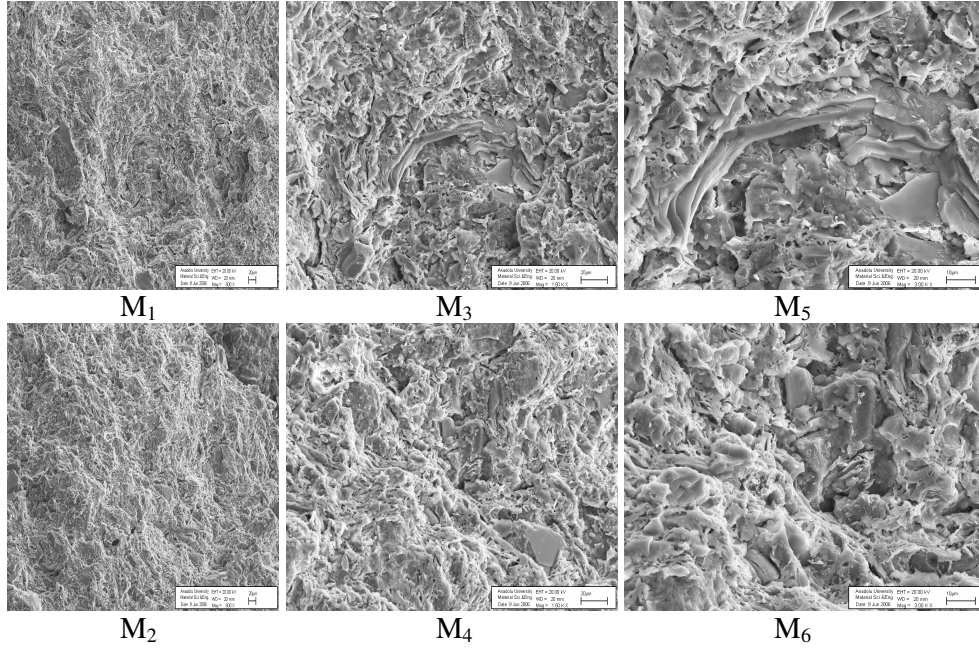
500 büyütme

1500 büyütme

3000 büyütme



Standart bunyeye ait SEM görüntüleri



M₁, M₂ : Melas katkılı sinterlenmiş ürünün 500 büyütmeli SEM görüntüleri
M₃, M₄ : Melas katkılı sinterlenmiş ürünün 1500 büyütmeli SEM görüntüleri
M₅, M₆ : Melas katkılı sinterlenmiş ürünün 3000 büyütmeli SEM görüntüleri

Şekil 5.21. Melas katkılı sinterlenmiş ürünün SEM görüntüleri

5.9. Polimer Katkılı Denemeler

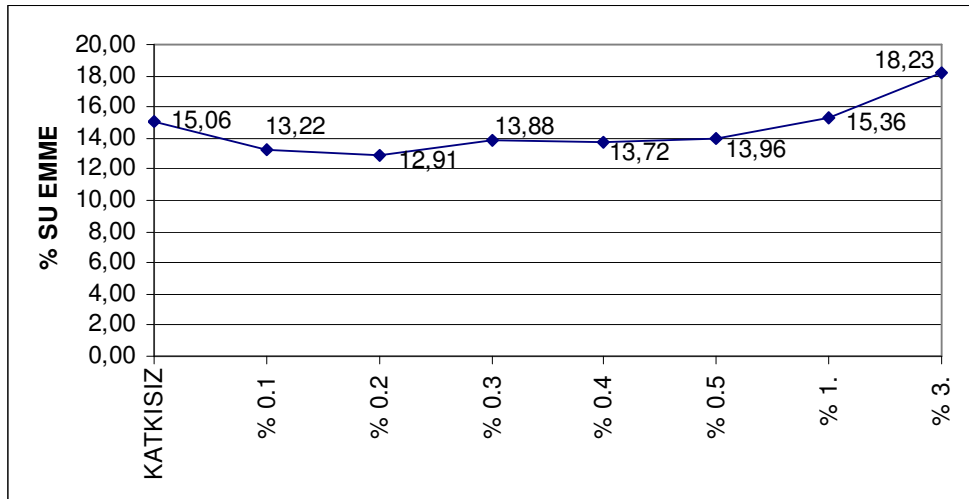
Bu çalışmada iki çeşit polimer kullanılmıştır. Birincisi metil hidroksi etil selüloz diğeri ise vinil asetatdır. Metil hidroksi etil selüloz su tutma özelliğine sahiptir. Yani hidrofilik özellikte bir polimerdir. Suyun içine fazla miktarda ilave edildiğinde su, jel halini almaktadır.

Vinil asetat ise akışkanlığı iyi, plastikliği arttıran, hızlı bir şekilde kararlı hale gelebilen bir polimerdir. Genellikle ince harçlarda yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır. Bulk yoğunluğu 440-580 kg/m³'tür. Suyu < % 1 oranlarında ilave edilmektedir ve 180 °C'de uçuculuk özelliğine sahiptir.

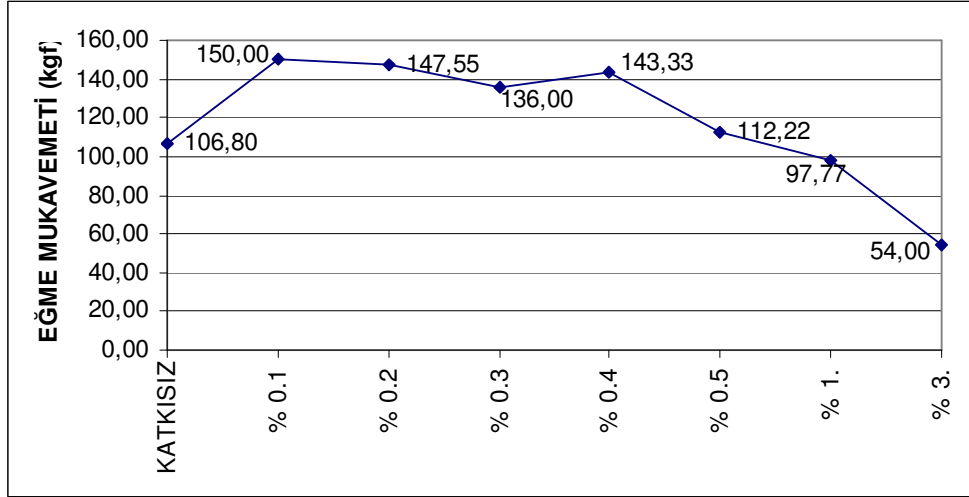
Metil hidroksi etil selüloz % 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1 ve 3 oranlarında nihai karışıma ilave edilmiştir. Vinil asetat ise % 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 3 ve 5 oranlarında ilave edilmiştir. Bu polimerlerin katıldığı standart karışımların sonuçları aşağıdaki çizelge ve şekillerde verilmektedir.

Çizelge 5.16. Metil hidroksi etil selüloz katkılı numunelerin fiziksel özellikleri

	% RH	% K.K.	% P.K.	% T.K.	% SU EMME	EĞME MUK.(kgf)
Katkısız	23,75	7,53	0,57	8,10	15,06	106,8
% 0.1	23.69	8.63	0.38	9.01	13.22	150.00
% 0.2	23.10	8.40	0.17	8.57	12.91	147.55
% 0.3	23,62	8.16	0.19	8.35	13.88	136.00
% 0.4	23,83	8.84	0.38	9.22	13.72	143.33
% 0.5	23.12	8.63	0.33	8.96	13.96	112.22
% 1	26.95	9.85	0.22	10.07	15.36	97.77
% 3	31.38	10.56	0.56	11.13	18.23	54.00



Şekil 5.22. Metil hidroksi etil selüloz katkılı sinterlenmiş numunelerin su emme değerleri



Şekil 5.23. Metil hidroksi etil selüloz katkılı sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemeti değerleri

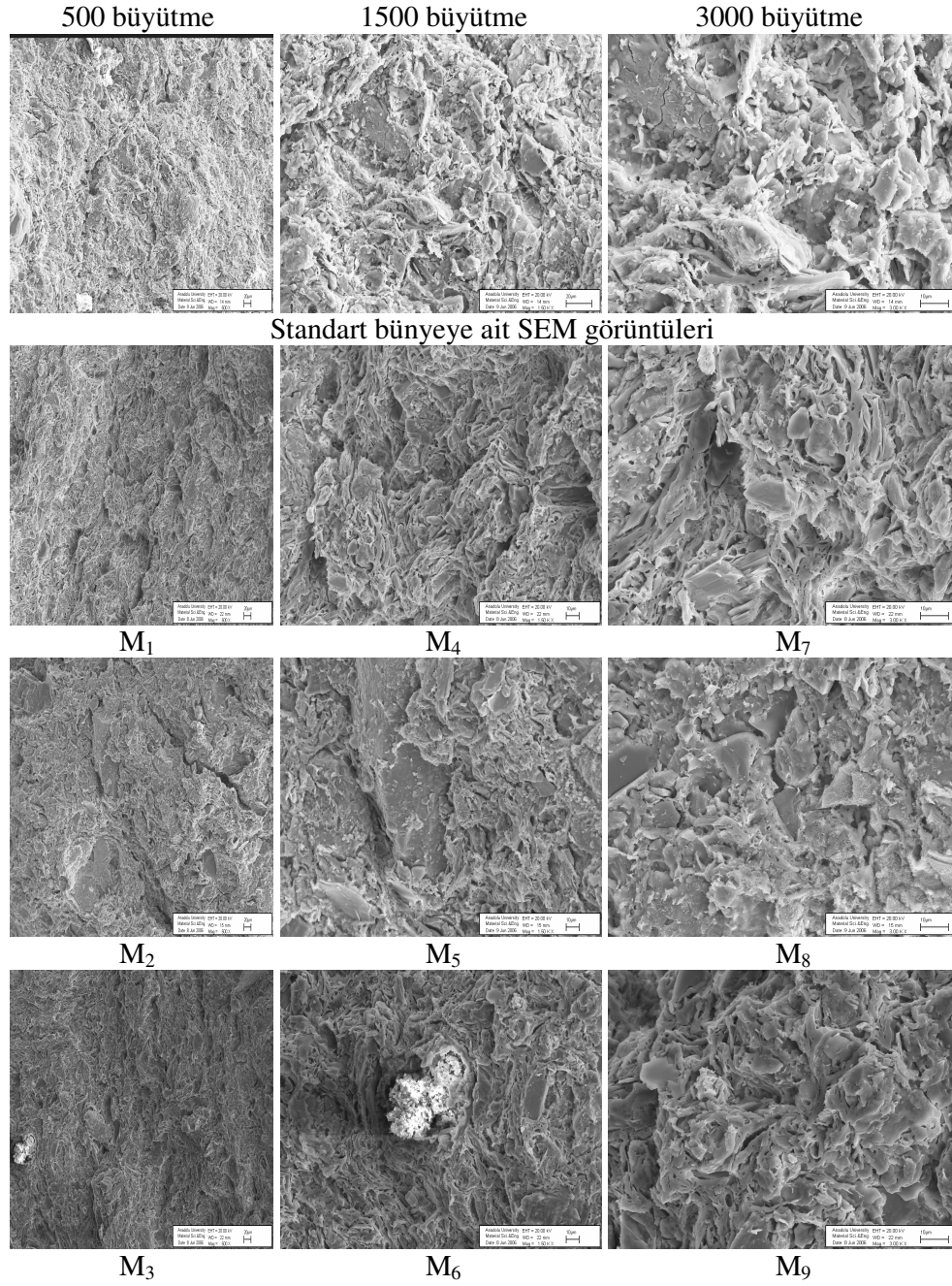
Metil hidroksi etil selüloz katkılı standart karışımın şekillendirme suları % 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 katkılılarda nihai karışımına göre biraz az çıkmıştır. Ancak ilave edilen polimer miktarı arttıkça su ihtiyacı da artmıştır. % 1 katkılı nihai reçetenin şekillendirme suyu % 23.69, % 0.5 katkılının % 23.12, % 1 katkılının % 26.95 ve % 3 katkılının % 31.38 olarak bulunmuştur. Buradan da görüldüğü gibi katkı miktarı arttıkça su ihtiyacı da artmıştır. Katkı miktarı % 1'e geldiğinde bu fark kendini göstermiştir. Bunun nedeni ise katılan polimerin hidrofilik özellikte olmasıdır. Suyun içinde karıştırıldığında suyu bünyesinde hapsedmektedir ve nihai karışımla plastik çamur elde edebilmek için daha fazla suya ihtiyaç duyulmaktadır.

Kuru küçülmelerine bakıldığında standart karışımın kuru küçülmesinden fazla küçülme göstermişlerdir. % 0.1 ve % 0.5 katkılı reçetelerin kuru küçülmesi % 8.63, % 0.2 katkılının % 8.40, % 0.3 katkılının % 8.16, % 0.4 katkılının % 8.84, % 1 katkılının % 9.85, % 3 katkılının ise % 10.56 çıkmıştır. Binde oranlarında polimer ilave edilen denemelerin şekillendirme suları nihai karışımına ile hemen hemen aynı olmasına rağmen küçülmeleri daha fazla bulunmuştur. % 1 ve % 3 katkılı reçetelerde şekillendirme suyu fazla kullanılmıştır. Bu yüzden de kuru küçülmeleri yüksek bulunmuştur.

Pişme küçülmeleri % 0.1 katkılı reçetenin % 0.38, % 0.2 katkılına % 0.17, % 0.3 katkılına % 0.19, % 0.4 katkılına % 0.38, % 0.5 katkılına % 0.33, % 1 katkılına % 0.22 ve % 3 katkılına % 0.56 olduğu görülmektedir. Bu değerler standart karışımın pişme küçülmesi değerinden daha küçüktür. Metil hidroksi etil selüloz katkısı arttıkça pişme küçülmesi değeri küçülmüştür. Bunun nedeni olarak suyun içinde iyi dağılmış olan polimerin, tanelerin etrafını daha iyi sarması ve selüloz içeriği ile bağlayıcı görevi üstlenmesi gösterilebilir.

Su emme değerleri % 0.1 katkılı reçetede % 13.22, % 0.2 katkılıda % 12.91, % 0.3 katkılıda % 13.88, % 0.4 katkılıda % 13.72, % 0.5 katkılı reçetede % 13.96, % 1 katkılı reçetede % 15.36, % 3 katkılı reçetede % 18.23 bulunmuştur. Burada görüldüğü gibi binde oranlarındaki katkılı reçetelerin su emme değerleri standart karışımdan daha düşük çıkmıştır. Selüloz içerikli olan bu polimer tanelerin birbirine daha çok bağlanmasını sağlamış ve daha az boşluk bırakarak su emmeyi düşürmüştür. Ancak polimer katkısı arttıkça, katkının içerisine atıldığı su jel halini almaya başlamış ve nihai karışımla homojen bir karışım elde edilmesini engellemiştir. Çamuru plastik hale getirmek için daha çok su kullanılmıştır ve bu su kurutma prosesi sırasında uzaklaştığında büyük boşluklar bırakmış, su emme yüzdesi de artmıştır. Bu durum % 3 katkılı reçetede açıkça görülmektedir.

Eğme mukavemetleri de % 0.1 katkılı reçetede 150, % 0.2 katkılıda 147.55, % 0.3 katkılıda 136, % 0.4 katkılıda 143.33, % 0.5 katkılıda 112.22, % 1 katkılıda 97.77, % 3 katkılıda 54 kgf bulunmuştur. % 0.1 metil hidroksi etil selüloz katkılı reçete eğme mukavemetini 106.8 kgf'ten 150 kgf'e çıkartmıştır. Katkı miktarı arttıkça eğme mukavemeti düşüş göstermiştir. Bunun nedeni daha önceden de açıklandığı gibi numunelerde kurutma sonrası kalan boşluklardır. Jel haline gelen polimer nihai karışımla tam olarak karıştırılamamıştır. Şekillendirilen numunelerde büyük kütleler halinde jeller görülmekte ve bunlar kurutulduktan sonra büyük boşluklar bırakmaktadır. Durum böyle olunca eğme mukavemeti de giderek düşüş göstermiştir.



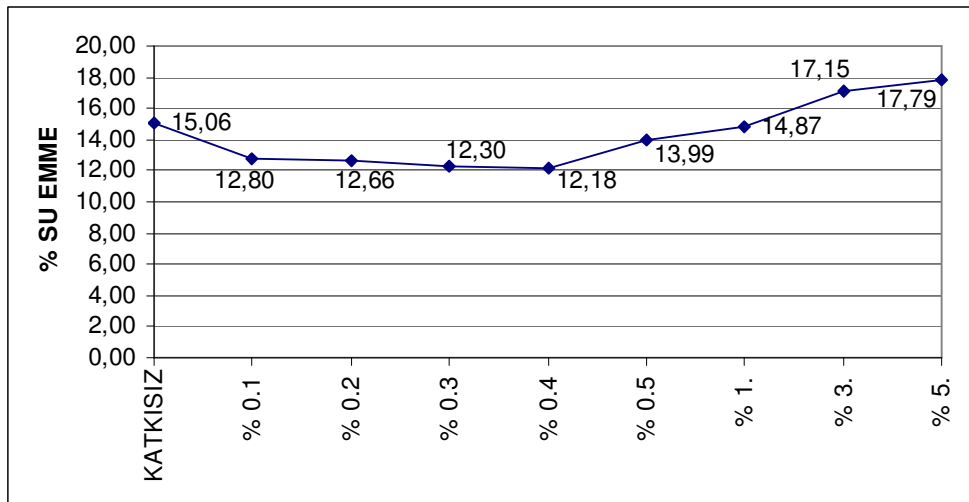
M₁, M₂, M₃ : Metil hidroksi etil selüloz katkılı pişmiş ürünün 500 büyütmeli SEM görüntüleri
M₄, M₅, M₆ : Metil hidroksi etil selüloz katkılı pişmiş ürünün 1500 büyütmeli SEM görüntüleri
M₇, M₈, M₉ : Metil hidroksi etil selüloz katkılı pişmiş ürünün 3000 büyütmeli SEM görüntüleri

Şekil 5.24. Metil hidroksi etil selüloz katkılı pişmiş ürünün SEM görüntüleri

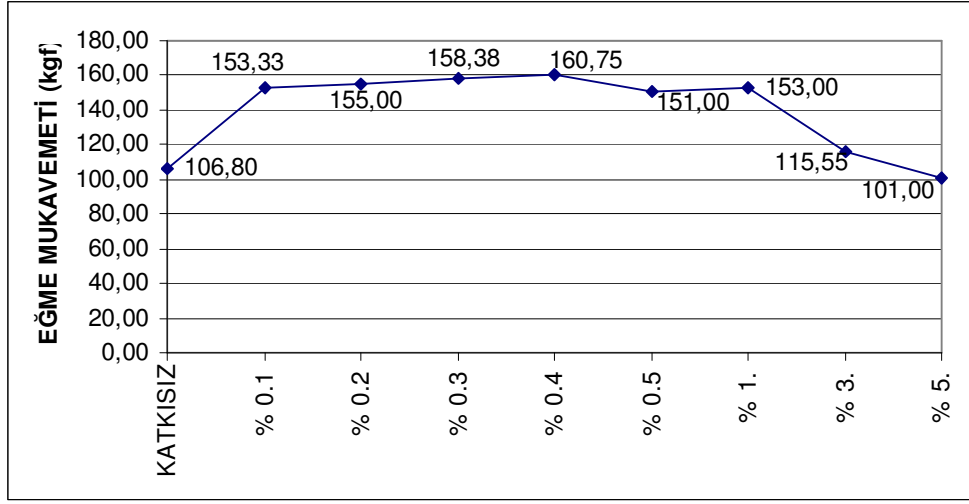
Diğer katılan polimer, vinil asetatdır. Bu polimer suyun içerisinde çözölmektedir. Plastikliğı arttırıcı olarak standart karışına ilave edilmiştir. Suda çözöndüğünde süt görönlömlü bir sıvı elde edilmektedir. Nihai karışına katıldığında ne gibi sonuçlar doğurduğu Çizelge 5.17’te verilmiştir.

Çizelge 5.17. Vinil asetat katkılı numunelerin fiziksel özellikleri

	%	%	%	%	% SU	EĞME
	R.H.	K.K.	P.K.	T.K.	EMME	MUK.(kgf)
Katkısız	23,75	7,53	0,57	8,10	15,06	106,8
% 0.1	23.91	8.83	0.56	9.40	12.80	153.33
% 0.2	24.68	9.12	0.33	9.45	12.66	155.00
% 0.3	25.45	9.17	0.32	9.49	12.30	158.38
% 0.4	25.93	9.69	0.24	9.93	12.18	160.75
% 0.5	24.21	8.82	0.34	9.16	13.99	151.00
% 1	23.00	8.30	0.35	8.65	14.87	153.00
% 3	24.59	8.76	0.27	9.03	17.15	115.55
% 5	23.76	8.77	0.60	9.37	17.79	101.00



Şekil 5.25. Vinil asetat katkılı sinterlenmiş numunelerin su emme değerleri



Şekil 5.26. Vinil asetat katkılı sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemeti değerleri

Vinil asetat polimeri nihai karışıma katıldığında kullanılan şekillendirme suyunda fazla bir değişiklik olmamıştır. Şekillendirme suları % 23.00 ile % 25.93 arasında değişmektedir. Ancak katkı oranlarıyla kullanılan su miktarı arasında bir ilişki bulunmamaktadır.

Kuru küçülmeleri standart karışımın kuru küçülmesinden daha yüksek çıkmıştır. % 0.1 katkılı reçetenin kuru küçülmesi % 8.83, % 0.2 katkılına % 9.12, % 0.3 katkılına % 9.17, % 0.4 katkılına % 9.69, % 0.5 katkılına % 8.82, % 1 katkılına % 8.30, % 3 katkılına % 8.76 ve % 5 katkılına % 8.77 bulunmuştur. Burada polimer miktarının kuru küçülmeye orantılı olmadığını görmekteyiz. Ancak % 1 katkılı reçetenin şekillendirilmesinde % 23 su kullanılmasına rağmen kuru küçülmesi % 8.30 çıkmıştır. Buna karşılık nihai karışımın şekillendirme suyu % 23.75 ve kuru küçülmesi % 7.53 görülmektedir. Yani polimer katkısından sonra az su ile şekillendirme yapılsa da küçülmenin fazla olduğu ortaya çıkmaktadır. % 0.4 katkılı reçeteye kadar şekillendirme suyunda ve kuru küçülmeye bir artış gözlenmekte ve % 0.5 katkılıdan itibaren bu değerlerde bir düşüş yaşanmaktadır. Bunun nedeni ise polimerin binde oranlarında daha kararlı bir yapı göstermesidir. % 0.4 katkıya gelindiğinde en iyi etkiyi göstermiştir.

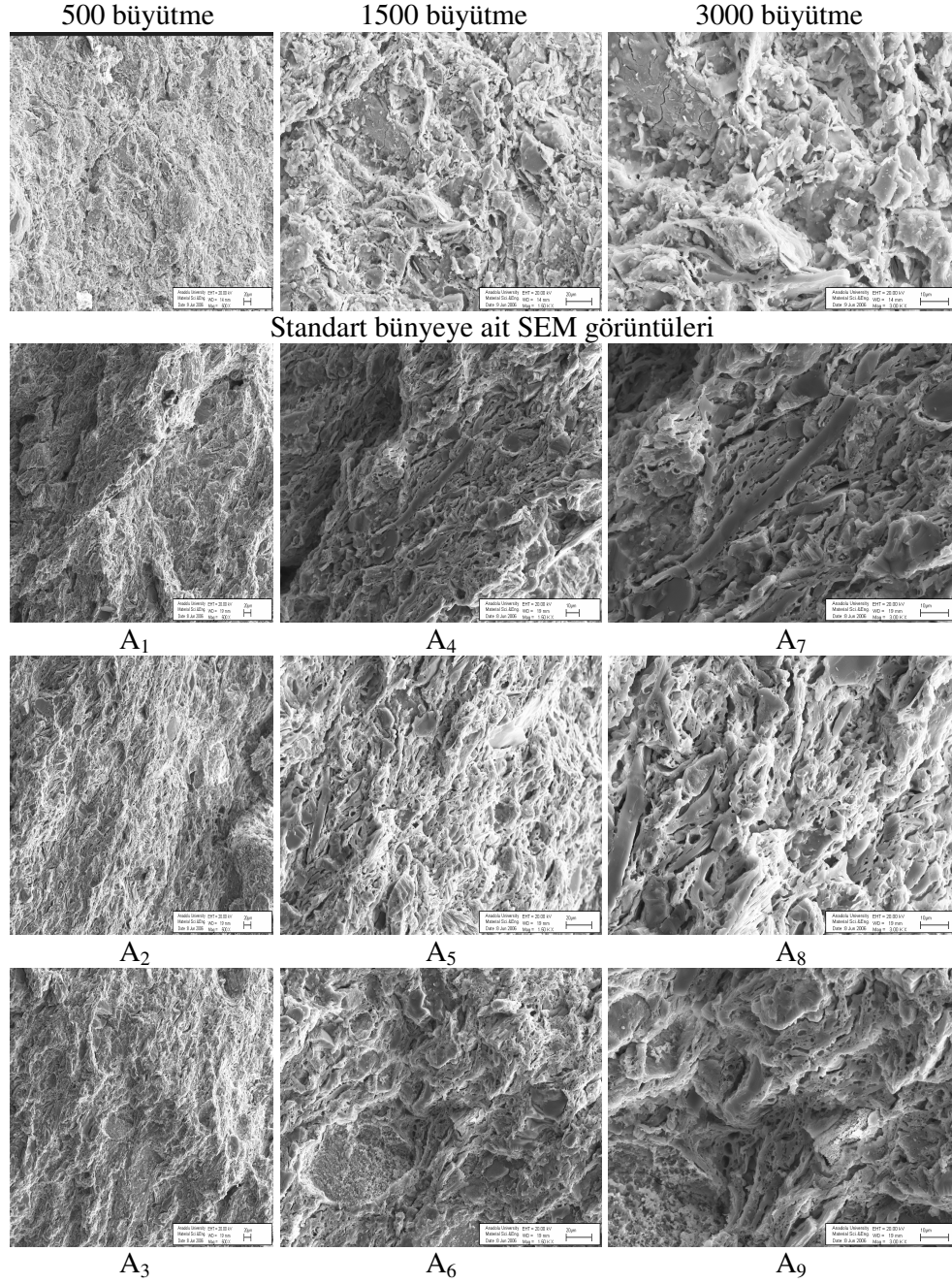
Pişme küçülmelerine baktığımızda % 0.1 katkılına % 0.56, % 0.2 katkılına % 0.33, % 0.3 katkılına % 0.32, % 0.4 katkılına % 0.24, % 0.5

katkılıının % 0.34, % 1 katkıının % 0.35, % 3 katkıının % 0.27 ve % 5 katkıının % 0.60 çıkmıştır. Burada da aynı olay söz konusudur. % 0.4 katkılı reçeteye kadar pişme küçülmesi değerleri azalmakta ve % 0.5 değerine gelindiğinde bir artış gözlenmektedir. Ancak % 5 katkılı reçetede pişme küçülmesi diğerleri ile orantılı çıkmamış biraz yüksek bir değer bulunmuştur. Bunun nedeni ise kurutma prosesinde tam bir kuruma gerçekleştirememiş olmasıdır.

Su emmeleri % 0.1 katkııda % 12.80, % 0.2 katkııda % 12.66, % 0.3 katkııda % 12.30, % 0.4 katkııda % 12.18, % 0.5 katkııda % 13.99, % 1 katkııda % 14.87, % 3 katkııda % 17.15 ve % 5 katkııda % 17.79 bulunmuştur. % 0.4 katkılı reçeteye kadar su emme değerleri düşüş göstermekte ve % 0.5 katkılı reçeteden itibaren artmaya başlamıştır. % 3 polimer katkısından itibaren su emme hızlı bir şekilde artmıştır.

Eğme mukavemetlerine bakıldığında ise % 0.1 katkılı reçetenin 153.33, % 0.2 katkıının 155, % 0.3 katkıının 158.38, % 0.4 katkıının 160.75, % 0.5 katkıının 151, % 1 katkıının 153, % 3 katkıının 115.55 ve % 5 katkıının 101 kgf çıkmıştır. Burada da % 3 polimer katkısından itibaren eğme mukavemetinde düşüş olduğu görülmektedir. % 3 polimer katkısından itibaren suyun akışkanlığı düşmüş ve plastik çamur elde etmek zorlaşmıştır. Şekillendirilen numunelerde taneler arasında polimerler birikmiş ve sinterleme esnasında uçunca boşluklar kalmıştır. Bu boşluklarda su emmenin artmasına, eğme mukavemetinin azalmasına neden olmuştur. Bütün denemeler arasında en iyi değerler % 0.4 katkılı reçetede bulunmuştur. Su emme değeri yaklaşık % 20, eğme mukavemeti ise yaklaşık % 50 oranında iyileşme göstermiştir.

Çalışmada kullanılan polimerler sinterleme prosesi esnasında 180°C civarında uçmaktadırlar. Bu yüzden bünyede olan değişiklikleri sinterlemeye gelmeden önce yapmışlardır. Plastikliği arttırıcı etkisi olan bu polimerler şekillendirme esnasında daha sık bir yapı oluşturarak su emmenin düşüp, eğme mukavemetinin artmasına sebebiyet vermişlerdir. Bu etkileri SEM görüntülerinden daha iyi anlaşılmaktadır.



A₁, A₂, A₃ : Vinil asetat katkılı pişmiş ürünün 500 büyütmeli SEM görüntüleri
A₄, A₅, A₆ : Vinil asetat katkılı pişmiş ürünün 1500 büyütmeli SEM görüntüleri
A₇, A₈, A₉ : Vinil asetat katkılı pişmiş ürünün 3000 büyütmeli SEM görüntüleri

Şekil 5.27. Vinil asetat katkılı pişmiş ürünün SEM görüntüleri

5.10. % 0,2 Metil Hidroksi Etil Selüloz + % 0,4 Vinil Asetat Katkılı Deneme

Polimerlerin kendi başlarına gösterdikleri etkilerden sonra birbirleri ile karıştırıldıktan sonraki etkilerini görmek amacıyla bu deneme yapılmıştır. Şekillendirme suyunun içine % 0.2 metil hidroksi etil selüloz ve % 0.4 oranında vinil asetat ilavesi yapılarak plastik çamur elde edilmiştir. Çıkan sonuçlar aşağıdaki çizelgede verilmektedir.

Çizelge 5.18. % 0,2 metil hidroksi etil selüloz + % 0,4 vinil asetat katkılı numunelerin fiziksel özellikleri

% R.H.	% K.K.	% P.K.	% T.K.	% SU EMME	EĞME MUK.(kgf)
27.26	10.11	0.49	10.60	13.22	153.33

Yukarıdaki çizelgeye bakıldığında şekillendirme suyunun standart karışımına göre fazla olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak kuru küçülmede fazla çıkmıştır. Pişme küçülmesinde küçük bir azalma görülmektedir. Su emme değerine bakıldığında standart karışımına göre daha az bir değer bulunmaktadır. Ancak bu değer polimerlerin kendi başlarına verdikleri sonuçtan daha kötü bir değerdedir. Aynı durum eğme mukavemetinde de söz konusudur.

5.11. % 2 Sepiyolit + % 0,3 Melas Katkılı Deneme

Bu denemenin amacında, sepiyolit ve melas denemelerinde en iyi sonuçları verenlerin birlikte kullanılarak karşılaştırma yapılmasıdır. En iyi sonuçları verenler % 2 sepiyolit ve % 0,3 melas olduğu için bu iki katkı birlikte kullanılmıştır. Bu denemenin sonuçları aşağıdaki çizelgede verilmektedir.

Çizelge 5.19. % 2 sepiyolit + % 0,3 melas katkılı numunelerin fiziksel özellikleri

% R.H.	% K.K.	% P.K.	% T.K.	% SU EMME	EĞME MUK.(kgf)
25.22	8.94	0.23	9.17	12.56	155.00

Bu denemede şekillendirme suyu standart karışımına göre fazla olduğundan kuru küçülmesi daha fazla çıkmıştır. Pişme küçülmesi de standart karışımına göre düşük çıkmıştır. Su emme değerinde bir iyileşme söz konusu iken eğme mukavemeti sepiyolit denemesindekiyle aynı bulunmuştur.

Bu denemede sepiyolit lifsi yapısından dolayı eğme mukavemetini arttırmıştır. Sepiyolit denemesinde de mukavemet zaten yüksek bulunmaktadır. Su emmesine bakıldığında melas bağlayıcı özelliğini göstermiş ve taneler arasındaki boşlukları azaltarak bir iyileşme sağlamıştır. Yani kendi başlarına kullanıldıklarından daha iyi bir sonuç vermişlerdir.

Çizelge 5.20. Bütün denemelerde bulunan fiziksel özelliklerin genel gösterimi

Katkı	Katkı %	% R.H.	% K.K.	% P.K.	% T.K.	% SU EMME	EĞME MUK.
STANDART		23,75	7,53	0,57	8,10	15,06	106,80
SEP. 500µm ALTI	5	26,40	6,02	1,08	7,11	19,62	87,83
	10	31,67	6,98	1,31	8,29	22,45	96,50
	15	37,24	6,83	1,61	8,44	26,87	84,38
SEP. 106µm ALTI	1	25,83	9,45	0,94	10,39	13,55	147,10
	2	25,54	8,99	0,97	9,95	13,66	153,50
	3	24,59	8,45	1,06	9,51	13,43	153,50
BOR 900 °C	1	24,48	9,41	0,98	10,39	13,18	143,00
	2	25,87	9,07	1,11	10,18	13,90	136,00
	3	25,75	8,46	1,16	9,61	14,80	130,00
BOR 950 °C	1	25,87	9,57	0,96	10,52	13,21	150,00
	2	25,77	9,20	0,96	10,16	13,66	141,00
	3	26,19	8,63	1,05	9,69	15,10	137,00
MELAS	0,1	24,26	8,41	0,58	8,99	13,82	113,25
	0,2	24,35	8,29	0,72	9,01	13,38	134,67
	0,3	25,00	8,39	1,08	9,48	13,94	139,27
	0,4	24,75	8,70	0,93	9,64	13,72	128,50
METİL HİDROKSİ ETİL SELÜLOZ	0,1	23,69	8,63	0,38	9,01	13,22	150,00
	0,2	28,10	10,40	0,17	10,57	12,91	147,55
	0,3	30,60	11,16	0,19	11,34	13,88	136,00
	0,4	29,33	10,84	0,38	11,22	13,72	143,33
	0,5	23,12	8,63	0,33	8,96	13,96	112,22
	1	26,95	9,85	0,22	10,07	15,36	97,77
	3	31,38	10,56	0,56	11,13	18,23	54,00
VİNİL ASETAT	0,1	23,91	8,83	0,56	9,40	12,80	153,33
	0,2	24,68	9,12	0,33	9,45	12,66	155,00
	0,3	25,45	9,17	0,32	9,49	12,30	158,38
	0,4	25,93	9,69	0,24	9,93	12,18	160,75
	0,5	24,21	8,82	0,34	9,16	13,99	151,00
	1	23,00	8,30	0,35	8,65	14,87	153,00
	3	24,59	8,76	0,27	9,03	17,15	115,55
	5	23,76	8,77	0,60	9,37	17,79	101,00

6. ÖNERİLER

1. Eğme mukavemeti ve su emmeyi iyileştirecek yeni katkılar bulunup bu özelliklerin iyileştirilmesi sağlanmalıdır.
2. Melas ve bor atığı gibi, bir tesisin atığını kullanarak fiziksel özelliklerde iyileştirilme yapılmaya çalışılmalıdır. Böylece hem atıklar değerlendirilmiş, hem de maliyet açısından bir olumsuzluk yaşanmamış olur.
3. Sepiyolit ve bor kiremit yüzeyinde beyaz bir şekilde görülmektedir. Bunların yerine alternatif hammaddeler bulunmalıdır veya daha ince tane boyutunda denemeler yapılmalıdır.
4. Bu tezde kullanılan hammaddelerin birbirleriyle karıştırılarak daha iyi sonuçlar verecek yeni reçeteler hazırlanmalıdır.
5. Kiremit üreticileri, su emmesi düşük ve mukavemeti yüksek kiremitlerin bu sektöre neler katabileceği hakkında bilgilendirilmeli ve bu tür çalışmalara destek olmalarına teşvik edilmelidir.

7. KAYNAKLAR

- Kiper, B., 1977, “Killerin Jeolojik Özellikleri”, Millot (1970) ve Grim (1968)’den Çeviri, Ankara
- Kibici, Y., 1986, “Seramik Hammaddeleri”, Bilecik Meslek Yüksek Okulları Yayınları, Bilecik
- Norton, F. H., 1974, “Elements of Ceramics”, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Philippines, Second Edition
- Erguvanlı, K., 1973, “Mühendislik Jeolojisi”, İTÜ Yayınevi, İstanbul
- Tanışan, H. H. ve Mete, Z., 1989, “Seramik Teknolojisi ve Uygulaması”, İstanbul
- Erdinç, Ş., 1976, “Bentonitlerin Metalurjideki Uygulamaları Yönünden Araştırılması ve Reşadiye Bentonitlerinin Bu Açıdan İncelenmesi”, İTÜ Maden Fakültesi Yayınları, İstanbul
- Gök, S., 1983, “Kil Mineralleri ve Killerin Jeolojisi”, MTA Enstitüsü Kuzeybatı Anadolu Bölge Müdürlüğü, Balıkesir
- Grimshaw, R. W., 1971, The Chemistry and Physics of Clays, Tech Boks, 4012 Williamsburg Court, India, 1023p.
- Worrall, W.E., Ceramic Raw Materials, 2nd Ed., Pergamon Pres, Oxford, 1982
- Bender, W. and Handle F., 1998, Brick and Tile Making, Procedures and Operating Practice in the Heavy Clay Industries, Bauverlag GmbH
- Konig R., 1998, Drying Ceramics, Novokeram, 1st Ed., Krumbach

Fischer, P., 1984, Some Comments on the Colour of Fired Clays, Die Ziegelindustrie International, September

Nibra-Dach Keramik, Reprint Brick and Tile Industry, September 2002

Endel AŞ. Kiremit İşletmesi Talimatlar Kitabı, 18.07.2006

<http://www.tukder.com>, 26.05.2006

<http://www.ekutup.dpt.gov.tr/imalatsa/tastopra/oik546.pdf>, 28.05.2006

<http://www.keller.hcw.de>, 06.06.2006

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tez çalışması boyunca çalışmalara yön veren ve hiçbir özveriden kaçınmayan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Taner Kavas’a,

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bana olanak ve imkan sağlayan Endel A.Ş. Kiremit İşletmesi’ne,

Ellerinden gelen yardımı gösterdikleri için Endel A.Ş. Kiremit İşletmesi laboratuvar çalışanlarına,

Maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZGEÇMİŞ

İbrahim Yasin YARAR, 1982 yılında Eskişehir’de doğdu. İlk ve orta öğretimini Eskişehir’de tamamladı. Daha sonra yabancı dil ağırlıklı eğitim veren Eskişehir Gazi Lisesi’nden 2000 yılında mezun oldu ve aynı yıl Afyon Kocatepe Üniversitesi Uşak Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümünde lisans çalışmalarına başladı. 2004 yılında “Seramik Mühendisi” ünvanını aldı. Aynı yıl Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı tarafından açılan sınavı birincilikle kazandı ve yüksek lisans eğitimine başladı. Elinizde bulunan bitirme çalışması akabinde mezun oldu.

Temmuz 2006