

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TANDIŞ NOZULU ÜRETİMİNDE OLUŞAN ATIKLARIN
PORSELEN KARO MİKROYAPISI VE OPTİK ÖZELLİKLER
ÜZERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

GÖKHAN TUĞYANOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TANDIŞ NOZULU ÜRETİMİNDE OLUŞAN
ATIKLARIN PORSELEN KARO
MİKROYAPISI VE OPTİK ÖZELLİKLER
ÜZERİNE ETKİLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

GÖKHAN TUĞYANOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. NESLİHAN TAMSÜ SELLİ

GEBZE
2023

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

**INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF
TUNDISH NOZZLE PRODUCTION ON
PORCELAIN TILE MICROSTRUCTURAL
AND OPTICAL PROPERTIES**

GÖKHAN TUĞYANOĞLU

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR
DOC. DR. NESLİHAN TAMSÜ SELLİ**

**GEBZE
2023**



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13/07/2023 tarih ve 2023/39 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 28/07/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Gökhan Tuğyanoğlu'nun tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

:Doç. Dr. Neslihan Tamsü Selli

ÜYE

:Prof. Dr. Ebru Menşur Alkoy

ÜYE

:Dr. Öğr. Üyesi Ayşe Berksoy Yavuz

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Tandış nozulu demir-çelik endüstrisinde sıklıkla kullanılan refrakter malzemelerdir. Bu ürünlerin üretilmesi sırasında da belirli miktarlarda atıklar oluşmaktadır. Bu çalışmada, tandış nozulu oluşumu sırasında ortaya çıkan 3 farklı atık türünün porselen karolara katkılanıp hem mekanik özellikleri artırması hem de karolarda kullanılan beyazlatıcı hammaddelere alternatif olması amaçlanmıştır. 1. tip atık harç mikserinde kalan veya çeşitli sebeplerle dökümü tamamlanamayan atıklar, 2. tip atık döküm işlemi sonrası yüzey toleransına uygunluk için yapılan taşlama sırasında oluşan atıklar ve 3. tip ise tüm bu işlemlerin ardından yapılan kurutma işlemi sonrasında olası bazı üretim süreçleri problemler sebebiyle hatalı üretilen ürünlerin tekrar geri kazanımı sırasında oluşan atıklardır. Atıkların içerdikleri yüksek alüminyum dioksit bileşiminden dolayı, bu atıkların porselen karolara beyazlatıcı olarak değerlendirilebileceği fikrinden yola çıkılarak bu çalışma yapılmıştır. Ağırlıkça %1, 6 ve 12 oranlarında 3 tip atık ve ticari beyazlatıcı birleşimi (zirkonyum dioksit) porselen karolara katkılanmıştır. Kimyasal analizi X-ışını floresansı (XRF) kullanılarak yapılan atıkların, porselen karolara katkılandıktan sonraki oluşturdukları fazlar ve mikroyapı özellikleri sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Karoların mekanik özellikleri, elastisite modülü ve eğilme mukavemeti testleri ile belirlenmiş, yoğunlaşmanın tespiti için yoğunluk ölçümü ve su emme testi gerçekleştirilmiştir. Optik özelliklerin tespiti için renk ölçüm spektrofotometresi kullanılmış ve CIELAB yöntemiyle renk özellikleri belirlenmiştir. Özellikle 1. tip mikser atıklarının ticari beyazlatıcının sağladığı beyazlık ve renk özelliklerini sağladığı görülmüş, bu atıkların standart porselen karo mekanik özelliklerinde de olumsuz bir etki yaratmadığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tandış, Atık, Porselen Karo, Beyazlatıcı, Zirkonyum Dioksit.

SUMMARY

Tundish nozzle are refractory materials that are frequently used in the iron and steel industry. During the production of these products, certain amounts of waste are also generated. In this study, it is aimed that 3 different types of waste generated during the formation of the tundish nozzle are added to porcelain tiles to increase both the mechanical properties and to be an alternative to the whitening raw materials used in tiles. The wastes that remain in the 1st type waste mortar mixer or whose casting cannot be completed for various reasons, the wastes occurred during the grinding made to comply with the surface tolerance after the 2nd type waste casting process, and the 3rd type waste generated due to possible production processes problems after the drying process that are the wastes generated during the recycling of the waste products. This study was carried out based on the idea that these wastes can be used as a whitener for porcelain tiles due to the high aluminum dioxide compound, they contain. 3 types of waste and commercial whitening compounds (zirconium dioxide) at 1, 6 and 12 % weight were added to porcelain tiles. The phases and microstructure properties of the wastes, whose chemical analysis was performed using X-ray fluorescence (XRF), after doping on porcelain tiles, were characterized using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The mechanical properties of the tiles were determined by the modulus of elasticity and flexural strength tests, and the density measurement and water absorption test were carried out to determine the condensation. Color measurement spectrophotometer was used for the determination of optical properties and color properties were determined by CIELAB method. It has been observed that especially the 1st type of waste, mixer wastes, provide the whiteness and color properties provided by commercial whitening compound, and it has been determined that these wastes do not have a negative effect on the mechanical properties of standard porcelain tiles.

Key Words: Tundish, Waste, Porcelain Tile, Whitening, Zirconium Dioxide.

TEŞEKKÜR

Başta, af ile geri döndüğüm yüksek lisans eğitimimin tez aşamasında bana güvenerek beni kabul eden, çalışmalarımız boyunca desteğini esirgemeyen ve disiplini ile çalışma şeklime ilham olan, nihayetinde bu tezin oluşmasının yolunu açan değerli danışmanım Doç. Dr. Neslihan Tamsü Selli'ye,

Tez aşamasına başladığımdan bu yana bana destek olan, özellikle tez yazım sürecinde bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve hiçbir desteği esirgemeyen hocam Arş. Gör. Dr. Neslihan Başaran'a, deney aşamalarında sağladıkları tüm destek için Kübranur Çatalbaş ve Berkant İnceçam'a,

Tezimin deneysel çalışmalarının gerçekleşmesi aşamasında, hammadde ve ekipman desteği vererek sonsuz yardımda bulunan Ferroser Mümessillik ve Metal San. Ltd. Şti ailesine,

Ders aşamasında dersleri takip etmem için gerekli izin ve desteği veren eski işyerim Kroman Çelik A.Ş. Çelikhane Müdürlüğü yetkililerine,

Kendi tez dönemindeki yoğun çalışmasına rağmen çok uzun süren bu süreçte bana göstermiş olduğu sonsuz desteklerinden dolayı sevgili eşim Vildan Tuğyanoğlu'na ve hayatımızın en önemli hediyesi oğlum Uzay Mazhar'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xv

1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. KONU, KAPSAM VE LİTERATÜR ÖZETİ	2
2.1. Konu ve Kapsam	2
2.2. Literatür Özeti	2
2.3. Geleneksel Seramikler	7
2.3.1. Geleneksel Seramiklerin Tarihi	7
2.3.2. Geleneksel Seramiklerin Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	8
2.3.2.1. Killer	8
2.3.2.2. Kuvars	9
2.3.2.3. Feldspat	10
2.3.3. Geleneksel Seramiklerin Sınıflandırılması	11
2.4. Seramik Karolar	12
2.4.1. Duvar Karosu	13
2.4.2. Yer Karosu	14
2.4.3. Porselen Karo	14
2.4.3.1. Porselen Karonun Mekanik Özellikleri	17
2.4.3.2. Porselen Karonun Optik Özellikleri	18
2.4.3.3. Porselen Karonun Katkılanması	19
2.5. Refrakter Malzemeler	20
2.5.1. Refrakter Malzemelerin Tanımı	20

2.5.2. Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması	21
2.5.2.1. Refrakter Hammadde Çeşidine Göre Sınıflandırılması	21
2.6. Tandış ve Tandış Nozulu Hakkında Teorik Bilgi	21
2.6.1. Tandış Nozulu Üretim Süreci	23
2.6.2. Tandış Nozulunun Atık Olarak Kullanımı	24
2.7. Geleneksel Seramiklerin Isıl İşlemi	24
2.7.1. Vizkoz Akışlı Sinterleme	25
2.7.2. Sıvı Fazlı Sinterleme	25
2.7.3 Katı Hal Sinterleme	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
3.1. Porselen Karo Çamurunun Hazırlanması	29
3.2. Porselen Karo Atıklarının Katkılanması	29
3.3. Numune Hazırlama	31
3.4. Porselen Karonun Mekanik Testleri	32
3.4.1. Elastisite Modülü Testi	32
3.4.2. 3 Nokta Eğme Testi	34
3.4.3. Su Emme Testi	35
3.4.4. Pişme Çekmesi Testi	35
3.5. Renk Ölçümü	36
3.6. X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF)	37
3.7. X-Işını Difraktometresi (XRD)	38
3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDS)	39
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
4.1. XRF Sonuçları	41
4.2. XRD Sonuçları	43
4.3. SEM Sonuçları	47
4.4. EDS Sonuçları	54
4.5. Mekanik Test Sonuçları	55
4.5.1. Elastisite Modülü Testi	55
4.5.2. 3 Nokta Eğme Testi Sonucu	57
4.5.3 Su Emme Testi Sonucu	60
4.5.4 Pişme Çekmesi Testi Sonucu	62

4.5.5. Renk Ölçüm Testi Sonucu	64
5. GENEL SONUÇLAR	67
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	73



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
m	: Ağırlık
L*	: Beyazlık
>	: Büyüktür
Dk	: Dakika
D	: Destekler Arası Mesafe
°	: Derece
° C	: Derece Santigrat
T1	: Düzeltme Faktörü
E	: Elastisite Modülü (Young Modülü)
b	: Genişlik
ϵ	: Gerçek Gözeneklilik
GPa	: Gigapascal
ϵ_A	: Görünür Gözeneklilik
g	: Gram
Hz	: Hertz
ϕ_i	: İlk Çap
t	: Kalınlık
θ	: Kırınım Açısı
a*	: Kırmızılık ve Yeşillik
kV	: Kilovolt
a _k	: Kuru Ağırlık
<	: Küçüktür
MPa	: Megapaskal
m ²	: Metrekare
mT	: Metrikton
μm	: Mikrometre
mA	: Miliamper
mL	: Mililitre
d	: Numune Yüksekliği
q	: Numune Yüzeyindeki Gerilme
Tb	: Numunenin Tam Boyu
ΔE	: Renk Değişim Değeri

f_f	: Rezonans Frekansı
b^*	: Sarılık ve Mavilik
ϵ_c	: Sızdırmaz Gözeneklilik
ϕ_s	: Son Çap
F	: Uygulanan Yük
λ	: X- Işınları Dalga Boyu
EDS	: Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi
XO	: Farklı Oksit
IR	: Kıızıl Ötesi
MS	: Milattan SONra
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
TEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
ASTM	: Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
CIE	: Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
ISO	: Uluslararası Standartlaşma Organizasyonu
XRD	: X- Işını Difraktometresi
HR	: Yüksek Çözünürlük

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>		<u>Sayfa</u>
2.1:	Geleneksel seramiklerin sınıflandırılması.	12
2.2:	Porselen karo dahil olmak üzere üç eksenli seramik ürünlerin bileşim diyagramı.	15
2.3:	Porselen karo üretim prosesi.	16
2.4:	Fırınlama sırasında porselen karo gözenekliliğinin gelişimi.	17
2.5:	Tandiş, pota ve akış ekipmanları resmi.	23
2.6:	Viskoz akışlı sinterleme.	25
2.7:	Sıvı faz sinterleme.	26
2.8:	Katı hal sinterleme.	27
3.1	Bilyalı değirmen	29
3.2	Atıkların katkılanması için kullanılan mikser.	30
3.3:	Tozlardan granül hazırlamak için kullanılan ASTM 30 ve 60 mesh numaralı elekler.	32
3.4:	Grindo Sonic frekans ölçüm cihazı.	33
3.5:	Darbeli yöntem ile frekans ölçüm yöntemi.	34
3.6:	3 nokta basma test düzeneği.	35
3.7:	CIE Lab renk uzayı.	36
3.8:	XRF tespit sistemi şematik gösterimi.	37
3.9:	Rigaku D-max 2200 serisi XRD cihazı.	39
4.1:	Mikser atıkları ile hazırlanan kalsine edilmiş karışımların XRD	44
4.2:	Taşlama atıkları ile hazırlanan kalsine edilmiş karışımların XRD sonuçları	45
4.3:	Ölçü sorunlu nozul atıkları ile hazırlanan karışımların XRD sonuçları.	45
4.4:	Endüstriyel beyazları Zirkon ile hazırlanan karışımların XRD	46
4.5:	Taşlama atıkları ile hazırlanan kalsine edilmemiş karışımların XRD sonuçları	46
4.6:	Standart porselen karoya ait SEM görüntüsü.	47
4.7:	Farklı numunelerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri a) PK-M1, b) PK-M6 ve c) PK-M12	48

4.8:	Farklı numunelerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri a) PK-T1, b) PK-T6 ve c) PK-T12	50
4.9:	Farklı numunelerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri a) PK-A1, b) PK-A6 ve c) PK-A12.	51
4.10:	Farklı numunelerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri a) PK-ZR1, b) PK-ZR6 ve c) PK-ZR12	52
4.11:	Farklı numunelere ait aynı büyütmedeki dağlanmamış SEM görüntüleri a) PK-M1, b) PK-T1, c) PK-A1, d) PK-M6, e) PK-T6, f) PK-A6, g) PK-M12, h) PK-T12, ı) PK-A12	53
4.12:	Farklı numunelere ait aynı büyütmedeki dağlanmamış SEM görüntüleri a) PK-B, b) PK-A6.	54
4.13:	Standart porselen karoya ait SEM-EDS analiz sonuçları	54
4.14:	%12 Mikser atığı ile katkılanmış Standart porselen karoya a)SEM fotoğrafı ve b), c), d) ve e) EDS sonuçları.	55
4.15:	Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen Elastik Modülüs değerleri (GPa).	56
4.16:	Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen Eğilme Mukavemet değer grafiği (MPa).	59
4.17:	Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen Su emme değer grafiği (%).	61
4.18:	Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen Pişme Çekme değer grafiği (%).	63
4.19:	Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen optik L aydınlık değer grafiği.	65
4.20:	Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen optik a* kırmızı ve yeşillik değer grafiği.	65
4.21:	Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen optik b* sarı ve mavilik değer grafiği.	66

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>		<u>Sayfa</u>
2.1:	Oksitlerin kimyasal reaksiyon davranışına göre karakterizasyonu.	20
2.2:	Belirli seramik ürünlerin pişirme sıcaklıkları.	28
3.1:	Numunelerin isimlendirilmesi ve içerikleri.	31
4.1:	Mikser atığının XRF sonuçları.	42
4.2:	Taşlama atığının XRF sonuçları.	42
4.3:	A-atığının XRF sonucu.	43
4.4:	Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen Elastik Modülüs değerleri.	56
4.5:	Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen Eğilme Mukavemet değerleri (MPa).	58
4.6:	Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen Su emme değerleri.	60
4.7:	Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen Pişme Çekmesi değerleri.	62
4.8:	Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen renk değerleri.	64

1. GİRİŞ

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Türk sanayisi için demir çelik endüstri önemli bir sektördür. Hem iç piyasa hem de ihracat için Türkiye'nin gelişen ve dinamik bir sanayi koludur. Bu sektörde istenilen ürünlerin üretimi sırasında refrakter malzemeler çok önemli ve kritik bir rol oynamaktadır. Teze konu olması açısından da tandış refrakterleri özelinde açık döküm tandış nozulu üretim tesisinde oluşan üretim atığı malzemelerinin kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Bu bağlamda çıkan geri dönüş ürünleri yine Türkiye için önemli olan sanayi kollarından olan Seramik sanayisi hedef alınmıştır. Tez hazırlanması sırasında, üretimde oluşan artık Al_2O_3 ve ZrO_2 hammaddelerinin yeniden değerlendirilmesi için "Porselen Karolar için Beyazlatıcı" olarak kullanılabilirliği düşünülmüştür. Yapılacak olan çalışma aylık yaklaşık 20.000 adet tandış nozulu üretim kapasitesine sahip firmada 1. olarak harç mikserinde kalan veya çeşitli sebeplerle dökümü tamamlanamayan, 2. olarak döküm işlemi sonrası yüzey toleransına uygunluk için yapılan taşlama sırasında oluşan ve 3. olarak da tüm bu işlemlerin ardından yapılan kurutma işlemi sonrasında olası bazı işletmesel problemler sebebiyle hatalı üretilen ürünlerin tekrar geri kazanımını kapsamaktadır.

Tez çalışması sırasında atıkların eklenmesiyle porselen karoların mekanik ve optik özelliklerindeki değişim belirlenecektir. Atıkların porselen karoda oluşturduğu kristalin fazlar XRD tekniği ile belirlenecek, SEM/EDX tekniği ile mikroyapısal gelişimleri yorumlanacaktır. Renk değişim değerleri (ΔE) renk ölçer ile yeni kompozisyonların renk değerleri ölçülerek standart kompozisyon ile karşılaştırılacaktır. Çalışma sonunda beklenti, hem bir firmanın atıklarının farklı bir sektörde hammadde olarak kullanılabilmesi hem de mevcut durumdaki seramik sektöründe kullanılan beyazlatıcı hammaddelere ekonomik olarak alternatif yaratmak olacaktır.

2. KONU, KAPSAM VE LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Konu ve Kapsam

Bu çalışma ile Yalova-Hersek'te bulunan, Türk demir çelik sanayinde çelik üretiminde sırasında akış kontrolünde kullanılan ve aylık 20.000 adet Tandış nozulu üretimi kapasitesine sahip, Ferroser firmasının üretim sırasında çeşitli aşamalarda oluşan atıkların, karo üretimi sırasında beyazlatıcı media olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Araştırmaya konu olan nozulların kullanıldığı sürekli döküm makinaları üretim kapasiteleri doğrultusunda çelik üretiminde önemli bir adım haline geldi. Sürekli döküm yöntemi ile üretilen çeliğin dünya çapındaki payı son 25 yılda önemli ölçüde arttı. Bu üretim metodunda kullanılan tandışler ise, erimiş metalin sürekli döküm kalıbında katılaşmadan önce içinden aktığı son metalurjik kaptır. Tandışten metal transferi sırasında erimiş çelik, refrakterler, cüruf ve atmosfer ile etkileşime girer. Bu nedenle, katı bir bileşime ve kaliteye sahip çelik sağlamak için bir tandışin uygun tasarımı ve işletimi önemlidir. Tandışler de ise sıvı çeliğin yönlendirilmesi ve kontrolü içinde araştırmaya konu olan nozullar önem arz etmektedir. Bu sebeple bu ürünlerin belirli bir kalite standardını sağlayan ve üretim aşamalarının tehlikesi düşünüldüğünde güvenliği ön planda tutması gerekmektedir. Bu amaçla da nozulların üretimi sırasında çevre malzemesi için tabular alümina esaslı hammadde ve nozul ana malzemesi için yüksek yoğunluklu zirkonya hammadde kullanımı tercih edilmektedir.

2.2. Literatür Özeti

Yunanca keramos kelimesi çanak çömlek anlamına gelir. Seramik, antik çanak çömlek sanatı ve tekniğinden modern ve sofistike teknolojilerle ilişkili çok çeşitli farklı malzemelere kadar çok uzun bir süre içinde gelişmiştir. Seramikler, esas olarak oksitleyici olan ancak nitridik, karbidik veya silisidik de olabilen metalik olmayan inorganik bileşiklerden oluşan malzemelerdir. American Ceramic Society'nin seramik tanımı daha geneldir. Üretim veya uygulama sırasında yüksek sıcaklıklara maruz kalan metalik olmayan inorganik türden tüm malzemeleri içerir.

“Geleneksel seramik” terimi, daha yaygın olarak bilinen ve daha uzun süredir tanınan malzeme ve ürünlerden oluşan geniş bir grupla ilişkilendirilmiştir, ancak ileri ve geleneksel seramikler arasında net bir çizgi çizilmesi mümkün değildir. Geleneksel teriminin kullanılması, eski moda teknolojilerin kullanıldığı anlamına gelmez. Seramik endüstrilerinden gelen satışların büyük çoğunluğu kesinlikle geleneksel seramiklerdendir. Bu, geleneksel seramik endüstrisinin yüksek kaliteli ucuz ürünleri sürdürmek ve dünya pazarında rekabet gücünü korumak için neden her zaman modern, daha etkili teknolojiler aradığını açıklamaktadır [1].

Seramikler önemli sanayi ürünlerinden biridir. Günlük hayatta seramik malzemelerin kullanım alanı çok fazladır. Araba endüstrisi, sofrta takımları, pencere camları, elektrik izolatörleri, kuvvet emayeleri, refrakter seramikler, aşındırıcı olarak seramikler gibi seramikten yapılmış birçok ev ve endüstriyel eşya seramikten yapılmıştır [2–4]. Genel olarak seramik malzemelerin özellikleri, yüksek ısı direncine (yüksek ısı direnci), elektrik yalıtkanlarına, deformasyona karşı yüksek dirence, kırılma kırılmalara, düşük tokluğa (yasa tokluğuna) sahiptir. Fiziksel özellikler, mekanik özellikler, optik ve elektriksel yalıtkanlar gibi seramiğin özelliklerini sabitlemek için birçok çalışma yapılmaktadır. Seramikler genellikle tanecik halindeki ham maddelerden yapılır. Bu temel bileşenler geleneksel ve geleneksel olmayan yöntemlerle elde edilebilir. Katı bir malzemeyi daha basit parçalara ayıran kalsinasyon yöntemi gibi geleneksel yöntemlerden yararlanır. Öncelikli olarak öğütme işlemi, hammaddelerin tane boyutunu küçültmek ve homojen bir şekilde karıştırmak için yapılır. Seramik üretim süreci, öğütme, şekillendirme ve pişirme olmak üzere üç aşamaya ayrılmıştır. Geleneksel seramik yapımında kullanılan temel hammaddeler kil, feldspat, kaolin ve kuvarstır. Kil ve kaolen geleneksel seramik yapımında sıklıkla kullanılan ve son yıllarda kullanımını artan malzemelerdir [5].

Porselenler, bir yüzyıldan fazla bir süredir kullanılmaktadır. Porselenin ilk uygulaması Almanya'da telgraf kabloları için yalıtım malzemesi olarak tarihlenmiştir [15,16]. Porselen, kuvars (SiO_2) veya alümina (Al_2O_3), kil ve feldspattan oluşan özel bir üç eksenli sistem olan yüksek voltaj (HV) dış mekan yalıtkanları olarak kullanılmaya uygun bir bileşimdir. Porselen bünyenin oluşumu sırasında her bir ham maddenin kesin bir işlevi vardır. Örneğin, SiO_2 veya Al_2O_3 , pişirme aşamasında ürünün şeklini koruyarak dolgu maddesi görevi görür; kil, porselen karışımına esneklik sağlar ve feldspat, akış malzemesi olarak işlev görür [6,7].

Seramik sektörünün pazarladığı geniş ürün yelpazesi içerisinde porselen karo alanındaki gelişmeler oldukça dikkat çekicidir. Porselen karo (mevcut haliyle) 1970'lerin sonlarında İtalya'da [8], doğal bir görünümle karakterize edilen ve diğer seramik ürünlere göre doğal kaya veya taşa daha çok benzeyen, teknik olarak yüksek performanslı bir karo olarak ortaya çıkmıştır.

Porselen karo, baştan sona vitrifiye edilmiş ve son derece düşük gözenekliliğe sahip çok kompakt bir üründür. Bu düşük gözeneklilik, malzemeye mükemmel mekanik ve kimyasal özellikler sağlayan, donmaya karşı dirençli ve bu nedenle soğuk iklimlerde dış mekan döşeme ve duvar kaplaması için son derece kullanışlı olmasını sağlayan temel bir özelliktir. Kimyasal maddelere ve temizlik maddelerine karşı da oldukça dayanıklıdır. Aşınmaya karşı iyi direnç gösterir ve yüksek kırılma eşiğine sahiptir, bu da onu trafiğin yoğun olduğu ve endüstriyel alanlar için ideal hale getirir, ayrıca temizlemesi kolaydır ve bu nedenle hijyenin birinci derecede önemli olduğu döşeme alanları için mükemmeldir [9].

Teknik özelliklerin yanı sıra görünüm, renk stabilitesi ve gövde beyazlığı üretim için çok önemlidir. Özellikle beyaz zemin ve porselen karolarda beyazlatma maddesi olarak zirkon ($ZrSiO_4$) eklenir. Zirkon genellikle ithal olduğu için üretim maliyetini yükseltir ve piyasa spekülasyonlarından en çok etkilenen bu durum fiyatların değişmesine neden olur. Zirkon, opaklaştırıcı etkisinden dolayı beyaz porselen karo bileşiminde kullanılmıştır. Opaklık, opaklaştırıcının ve matrisin kırılma indeksindeki farkın sonucudur. Böylece opaklaştırıcı ve matrisin kırılma indeksleri arasındaki daha büyük fark, daha tatmin edici bir opaklık sağlar. Kristalit sayısının artırılması, malzemenin opaklığını iyileştiren yansıtıcı yüzeylerin sayısını artırır [10]. Öyleyse; bu durum, yani zirkonsuz yapıda farklı kristal fazlar oluşturmak için farklı alternatif bileşimler kullanarak beyaz karo üretmek, birçok bilim adamının ve teknoloji uzmanının dikkatini çekmiştir [11,12].

Santos ve arkadaşları, karo seramik hamurunda sinterizasyon işlemi sırasında pişim renginin beyazlatıcı bir ajan olarak sentetik bir fluks önermekte ve böylece kırmızı pişme rengi beyaza dönmektedir [13]. Salem ve ark. [14], porselen karo bileşimlerinde nefelin siyenit gibi alternatif malzemeleri incelemiştir. Nefelin siyenitin porselen karoların renklendirici davranışı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Nefelin siyenitin varlığı, porselen karoların sinterleme kinetiğini iyileştirmiştir. Kristal fazın opaklaştırıcı etkisini sağlayan bünyelerde serbest albit elde etmişlerdir. Yatsenko ve ark. [15], yüksek oranda demir oksit içeren seramik malzemelerin beyazlatma işlemi

hakkında çalışmışlardır. Bu çalışmada ağırlıkça %15-20 oranında kalsit ile yüksek miktarda demir oksit içeren killeri birlikte kullanırlar. Beyazlaşma olayı, başta melilit olmak üzere okermanit demir fazı, dikalsiyum ferrit, vollastonit ve anortitin kristalleşmesi nedeniyle meydana gelmiştir. Böylece, bileşimdeki kalsiyum karbonat konsantrasyonundaki artış, bu kristallerin büyümesine yardımcı oldu. Öte yandan serbest CaO oluşumunu ve gözenekliliği de arttırmış ancak seramiğin mekanik dayanımını düşürmüştür. Karasu ve ark. [16] zirkon içermeyen frit $K_2O-MgO-CaO-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ cam seramik sistemini incelemiştir. Frit matrisinde diyopsit ve wallastonit kristalleri oluşturmuşlardır. Dolayısıyla bu kristal fazlar sayesinde tek hızlı pişen opak duvar karosu sırları için zirkonsuz fritler elde etmişlerdir. Gines ve ark. [14] spodumenin beyazlatıcı bileşen olarak kullanımını incelemiştir. Özellikle parlak beyaz renk elde etmişlerdir ancak bu çalışmada pişirilmiş porselen karo örneklerinin özellikleri hakkında detaylı bilgi verilmemiştir. Hossain ve arkadaşları, seramik bünyede volastonitin artmasıyla beyazlatıcı ajan görevi gördüğünü bildirmişlerdir [17].

Dünya çapında porselen karo üretim kapasitesinin sürekli artması ve rekabet ortamının oluşması, hem üreticileri hem de araştırmacıları üretim teknolojileri geliştirmeye, maliyetleri düşürmeye ve mevcut malzemelerde yeni fonksiyonel özellikler sağlamaya yönelmektedir [18]. Son yıllarda seramik karo üretiminde daha ucuz maliyetli alternatif hammadde kaynakları üzerine yapılan çalışmaların sayısı artmıştır. Özellikle sır kompozisyonlarında zirkon yerine alternatif kaynakların kullanıldığını birçok çalışma belirtmiştir. Romero ve ark. [19], zirkonya bazlı sırların kristalleşme davranışını araştırdı. Farklı kompozisyonlar oluşturarak bu sırlarda oluşan gahnit ve diyopsit gibi fazların etkileri üzerinde durmuşlardır. Özellikle ferritik kristal yapıdaki Zn^{+2} yerine Fe^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının yer değiştirmesini XRD analizi ile yorumlamışlardır. Ancak sır kompozisyonu için yapılmıştır. Numunelerin beyazlığı üzerindeki etkisinden bahsedilmemiştir. Pekkan ve ark. [16], tek pişirim duvar karosu sırlarında zirkon içermeyen opak frit bileşimlerini incelediler. Tek pişirimli duvar karosu ($K_2O-MgO-CaO-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$) için sistem bileşimleri hazırlanmıştır. Çalışma, diyopsit ve volastonit fazlarının bir çekirdeklenme ajanına ihtiyaç duymadan oluştuğunu gözlemledi. Tek pişim frit bileşiminden zirkon tamamen çıkarılarak, frit bileşimindeki CaO/MgO ve Al_2O_3 /alkali oranları değiştirilerek yeni bileşimler hazırlanmıştır. Zirkonun sağladığı opaklık diyopsit ve volastonit fazları ile elde edilmiştir. Ancak bu çalışma aynı zamanda frit bileşimleri üzerine bir çalışmadır.

Güneş ve ark. [20] çalışmalarında sır kompozisyonlarında opasifikasyon çalışmaları yapmışlardır. Opaklaştırıcı olarak TiO_2 kullandılar. Bileşime kattıkları malzemelerle TiO_2 'nin sır sararma eğilimini engellemeye çalışmışlardır. Gajek ve ark. [21] çalışmalarında ganit fazlı beyaz sırları incelemişlerdir. Sır bileşimleri ($ZnO-R_2O-RO-Al_2O_3-SiO_2$) sisteminde hazırlandı. Özellikle reçete ganit fazının artmasıyla sıranın opaklığının arttığını belirtmişlerdir. Tarhan [22] porselen karoda diyopsit ve anortit fazları oluşturarak bünyenin beyazlığını artırmıştır. Bu çalışmada bünyede bulunan diyopsit frit ve bentonit hammaddeleri kullanılarak diyopsit ve anortit fazlarının beyazlık üzerine etkileri araştırılmıştır. Ancak bu çalışmada zirkon elimine edilmemiş, bileşime de dahil edilmiştir. Bünyede anortit fazları oluşturarak beyazlığın porselen bünyelere etkisi literatürde araştırılmıştır. Selli [23], çalışmasında porselen karo yapısında bir anortit fazı oluşturarak porselen karodaki beyazlatma etkisini araştırmıştır. Taşkiran ve ark. [8] anortit fazları oluşturarak porselen bünyeler üzerindeki beyazlık etkisini araştırmışlardır. Bunların yanı sıra özellikle enerji maliyetlerini düşürme çabaları ile atık malzemeler kullanılarak daha çevre dostu ürünler oluşturulmaktadır. Güngör ve ark. [24] sağlık gereçlerinde galvanizli atık kullanarak çinko oksidin etkilerini bildirmişlerdir. Çinko oksidin vücuttaki gahnit ($ZnAl_2O_4$) fazını oluşturduğunu belirtmişlerdir. Çinko oksit, seramik sağlık gereçleri malzeme gövdesinin sinterleme sıcaklığını düşürmüştür. Vücut rengine zarar vermediğini de vurgulamışlardır.

Literatürde endüstriyel atıkların ve alternatif hammaddelerin porselen karo üretiminde yeniden kullanımı ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır [25]. Torres ve ark. [26] kuvars ve granit çamurlarının seramik yer karosu bileşimleri üzerindeki etkisini göstermektedir. Bu çalışmanın sonuçları, eğilme dayanımı değerlerinin arttığını ve su emmenin azaldığını göstermektedir. Gennaro ve arkadaşları [27], çalışmalarında teknolojik özelliklerde bazı gelişmeler göstermişlerdir, ancak zeolit-feldispat epiklastik kayaçların yüksek kayma viskozitesi, daha kötü toz sıkıştırılabilirliği ve daha yüksek demir oksit ile ilgili daha koyu renkli olması endüstriyel üretim için uygun değildir. Rajamannan ve arkadaşları [28], uçucu külün daha yüksek basınç dayanımı, daha düşük gözeneklilik ve su emme ile yoğunlaşmayı geliştirdiğini göstermiştir.

Bu çalışmanın ilk araştırma amacı, atık malzeme olan tandiş nozulu üretimi sırasında oluşan atıkların zirkonyum oksit ikamesi olarak kullanılması ve ikinci amaç,

bu bileşimin ürünün teknolojik davranışı ve beyazlığı üzerindeki etkisini değerlendirmektedir.

2.3. Geleneksek Seramikler

Geleneksel seramikler toprak kapları, vitrifiye fayansları, sağlık gereçlerini, porselenleri (evsel veya endüstriyel), kordiyerit bazlı ürünleri ve geleneksel refrakterleri içerir. İlgili ana sistemler $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--XO}$ 'dur; burada XO, Na_2O , K_2O , MgO , CaO , Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi bir oksit karışımını temsil eder. SiO_2 miktarı nispeten büyüktür, silis genellikle kilde hem serbest durumda (kuvars olarak) hem de bileşik halde bulunur. Farklı oksitlerin (XO) mevcudiyeti, ya ham maddelerdeki safsızlıklardan ya da eritici maddelerin kasıtlı olarak eklenmesinden kaynaklanmaktadır [29].

2.3.1. Geleneksel Seramiklerin Tarihi

Pişmiş, şekillendirilmiş kilin en eski keşifleri yaklaşık 8000 yaşındadır. MÖ 1600 dolaylarında, Babil'de renkli sırlı tuğlalarla hayvan kabartmaları yapılmıştır. MÖ 600 dolaylarından kalma çatı katı vazoları, pişirilmeden önce illitik ve dolayısıyla demir içeren kil astarla kaplanmıştır. Fırının atmosferini değiştirmek, kırmızı bir gövde üzerinde siyah bir kaplama oluşturdu. MS 600'den sonra gelişmeye başlayan ve en yüksek kalitesine Sung (960-1127) ve d Ming (1368 - 1644) dönemlerinde ulaşan yumuşak porselen çok önemli bir giriş oldu. Avrupa'da taş işçiliği geliştirilmiştir, ardından İtalyan fayansı ve majolika toprak ürünleri gelmiştir. 1709'da Böttger, Avrupa sert porselenlerinin geliştiği ilk porseleni yarattı: bunlar yumuşak porselenden daha yüksek kaolin içeriğine sahiptir. 1745'te İngiltere'de oldukça yüksek kireç içeriğine sahip kemik çini üretilmiştir.

Sanayileşme sırasında ve özellikle kimya endüstrisinin genişlemesiyle birlikte, Avrupa sert porselenleri temelinde elektroseramik gibi teknik uygulamalar için seramiklerin gelişimi başlamıştır. Orijinal refrakter malzemeler on dokuzuncu yüzyılda üretilmiştir ve ilk çalışmalar 1920'lerde Al_2O_3 ve ZrO_2 ürünlerinin geliştirilmesi üzerine yapılmıştır.

Ondokuzuncu yüzyılın sonuna kadar seramikçinin bilgisi doğası gereği ampiriktir. Ancak daha sonra Seger (1839-1893) ve Le Chatelier (1850-1936) sistematik bilimsel araştırmalara başlamışlardır. Ortaya çıkan bilgi ve anlayış, geleneksel seramiklerle ortak özelliklere sahip olan ileri seramiklerin geliştirilmesi için faydalı olmuştur [1].

2.3.2. Geleneksel Seramiklerin Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

2.3.2.1. Killer

En eski seramik hammaddesi hiç şüphesiz ki kildir. Kil, su ile karıştırıldığında plastiklik özelliği kazanır. Kil bazı malzemelerin işlenmesinde plastiklik temel bir özelliktir, çünkü seramik bir kütleyi basınç uygulayarak belirli bir şekle dönüştürmek için teknik parametreleri tanımlar. Bu durumda ve özellikle kil mineral sistemlerinde plastisite, “bir malzemenin, deformasyona neden olmaya yeterli bir kuvvet uygulandığında kırılmadan tekrar tekrar deforme olmasına izin veren ve sonrasında şeklini korumasına izin veren özelliği” olarak tanımlanmaktadır. Yüksek plastisiteye sahip bir killi su sistemi, onu deforme etmek için daha fazla kuvvet gerektirir ve daha kolay deforme olan ve daha çabuk kırılan düşük plastisiteye sahip bir sistemden daha fazla çatlama olmaksızın deforme olur. Mineralojik bileşim, partikül boyutu dağılımı, organik maddeler ve katkı maddeleri killerin plastisitesini etkileyebilir [30].

Kil gibi bir malzeme, her şekildeki eşyaların yapımına uygundur. Kil nadiren saftır. Muhtemelen en eski seramik eşyalar tamamen kilden yapılmış olsa da, çok eski zamanlardan beri buna başka malzemelerin ilavelerinin yapıldığı bilinmektedir [31].

Kaolinit ($Al_2[Si_2O_5][OH]_4$) gibi kil mineralleri, magmatik kayaçların su, çözülmüş karbondioksit ve organik asitlerin etkisi altında ayrışmasıyla oluşan ikincil jeolojik yataklardır. En büyük birikintilerin, feldispatın ($KAlSi_3O_8$) granit gibi kayalardan aşınıp göl yataklarında biriktiği ve daha sonra kile dönüştüğü zaman oluştuğuna inanılmaktadır.

Kil minerallerinin geleneksel seramik geliştirme ve işlemedeki önemi ne kadar vurgulansa azdır. Alüminosilikatların birincil kaynağı olmanın yanı sıra, bu mineraller son derece küçük mikrometre boyutunda plaka şeklindeki parçacıklarla sonuçlanan katmanlı kristal yapılara sahiptir. Bu parçacıklar su içinde süspansiyon haline

getirildiğinde veya su ile karıştırıldığında, karışım alışılmadık reoloji veya basınç altında akış sergiler. Bu davranış, aşağıda açıklanan slip döküm ve plastik biçimlendirme gibi çok çeşitli işleme yöntemlerine izin verir. Bu nedenle kil mineralleri, karıştırılan bileşenlerin istenen şekle getirilmesine izin veren oluşturucular olarak kabul edilir.

Kaolinitin yapısı birbiri üzerine istiflenmiş 1:1 tabakalardan oluşur. Kaolinit oktahedral bölgelerde Al^{3+} ve tetrahedral bölgelerde Si^{4+} içerir (Şek. 4). 1:1 tabaka elektriksel olarak nötrdür ve bitişik tabakalar, tetrahedral tabakanın bazal oksijenleri ile komşu oktahedral tabakanın dış düzleminin hidroksilleri arasındaki hidrojen bağıyla bir arada tutulur. Kaolinit, tetrahedral veya oktahedral tabakalarda çok az izomorf süstitüsyona sahiptir ve çoğu kaolinit, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ideal formülüne yakındır. 1:1 katman, düşük ikame miktarı nedeniyle çok az kalıcı yüke sahiptir veya hiç yoktur. Sonuç olarak, katyon değişim kapasiteleri ve yüzey alanları tipik olarak düşüktür. Topraklardaki kaolinit tipik olarak ~ 2 μm genişliğe kadar olabilen ince, yuvarlak, psödoheksagonal kristaller halinde oluşur ve bu nedenle genellikle bir toprağın kaba kil fraksiyonunda yoğunlaşır [32]

Günümüzde çanak çömlek endüstrisinde kil ile birlikte kullanılan başlıca hammaddeler feldspat ve silislerdir. Refrakter endüstrisinde, özel refrakterlere yönelik artan talep, alümina, manyezit ve krom gibi çok az kil içeren veya hiç içermeyen ürünlerle sonuçlanmıştır; bu tür ürünler aynı zamanda "seramik" olarak da sınıflandırılır, çünkü genellikle ıslakken şekillendirilirler ve ardından sertleştirilmek üzere pişirilirlir.

2.3.2.2. Kuvars

Kuvars, doğada karşılaşılan en yaygın kristal silis formudur. Kuvars alfa ve beta (yüksek sıcaklık) formlarında bulunur. Alfa kuvars en yaygın biçimdir ve dünya çapında birçok kaya ve toprakta büyük miktarlarda bulunur. Kuvarsın çoğu olmasa da çoğu toprakta en bol bulunan mineraller arasında yer alması, onun kimyasal kararlılığının ve hava koşullarına karşı direncinin bir yansımasıdır. Kuvars o kadar yaygındır ki kuvars terimi genellikle kristal silis yerine kullanılır. Genel olarak yaygın kuvars oluşumunun istisnaları, dayanıklı kuvarsın bile ayrışma süreçleriyle kaybolduğu tropikal bölgelerin aşırı derecede hava koşullarına maruz kalmış

topraklarıdır. Tridimit ve kristobalit kristal silikanın diğer oldukça yaygın biçimleridir ve genellikle yüksek sıcaklıkta oluşan kayalarda (örneğin volkanik kayalar) bulunur. Koezit ve stişovit, yüksek basınçta oluşan iki nadir polimorftur (örneğin, göktaşı çarpma kraterleri ve bazı ultra yüksek basınçlı metamorfik kayalar). Alfa kuvars dışındaki tüm bu formlar, dünya yüzeyi sıcaklıklarında ve basınçlarında termodinamik olarak yarı kararlıdır ve yeterli zaman (milyonlarca yıl) verildiğinde yavaş yavaş alfa kuvarsına dönüşür. Mikrokristalin silis çeşitleri, muhtemelen amorf silis ile birleştirilmiş bu malzemenin küçük taneciklerini de içerir. Tripoli, çakmaktaşı, çört, jasper, kalsedon, akik, oniks ve silis unu örneklerdir.

Silika tipik olarak mineral tozunun birçok bileşeninden yalnızca biridir. Silikat ve silikat olmayan mineraller dahil olmak üzere çok çeşitli başka kaya ve toprak oluşturan mineraller de mevcut olabilir. Bununla birlikte, kuvars çoğu toprakta çok bol olduğundan, kristal silika tarımsal ortamlarda bulunan solunabilir tozun büyük bir kısmını temsil edebilir. Topraktan solunabilir tozdaki kuvars oranı bu nedenle toprak mineralojisi ve topraktaki kum (2000–50 µm çap), silt (50–2 µm çap) ve kil (≤ 2 µm çap) fraksiyonlarının nispi bolluklarıyla ilişkili olacaktır. Kristal silikanın bulunabileceği diğer malzemeler arasında çakıl, arduvaz, iki atomlu toprak, beton, harç, alçı, refrakter malzemeler, çanak çömlek kili, kireç taşı, şeyl, tuğlalar ve aşındırıcılar bulunur [33].

2.3.2.3. Feldspat

Feldspatlar, magmatik, metamorfik ve tortul kayalarda temel bir bileşen olan, birçok kayaç bileşiminin yaklaşık %58'ini kaplayan, yer kabuğunun en bol bulunan mineralojik grubunu oluşturan susuz alüminosilikatlardır [34]. Feldspatların doğadaki bolluğu, farklı malzeme karakterizasyon teknikleriyle (TEM, HRTEM, Raman ve IR spektroskopisi, XRD, NMR, nötron) yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerini karakterize etmeye çalışan çok sayıda çalışma ortaya çıkarmış ve tarih boyunca büyük ilgi görmüştür. Doğada bol miktarda bulunan feldspatlar, bol miktarda sunulan bu elementlerden Dünya hakkında değerli bilgiler elde etmek için yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerini farklı malzeme karakterizasyon teknikleriyle [35] karakterize etmeye çalışan çok sayıda çalışma ortaya çıkararak tarih boyunca büyük ilgi görmüştür. Bununla birlikte, feldspatların ilgisi temel jeoloji veya malzeme biliminin

ötesine geçer ve bileşimleri nedeniyle, feldspatlar camda yaklaşık %60 ve seramik üretiminde yaklaşık %35 hammadde olarak yaygın şekilde kullanılır. Feldspat hammaddeleri alümina (Al_2O_3), alkali (Na_2O ve K_2O) ve silis kaynağı olmalarının yanı sıra daha düşük sıcaklıklarda camsı bir faz oluşturmak için eritici ajan olarak kullanılırlar [[7], [8], [9]]. Alkali feldspatlar esas olarak cam yapımında ve seramikte, sodyumca zengin plajiyoklazlar çoğunlukla seramikte, kalsiyumca zengin plajiyoklazlar ise cam elyafı gibi çeşitli inşaat ürünlerinde veya cam takviyeli plastik ürünleri güçlendirmek için kullanılır [10]. Bununla birlikte, uygulamaları başka alanlara da yayılmıştır: dolgu maddeleri ve genişleticiler (boya, plastik ve kauçuk gibi uygulamalarda), biyomedikal uygulamalar için (diş porselenleri olarak) veya Yer Bilimleri ve Arkeolojide (K-Ar, Ar-Ar, lüminesans tarihleme vb), diğerleri arasında

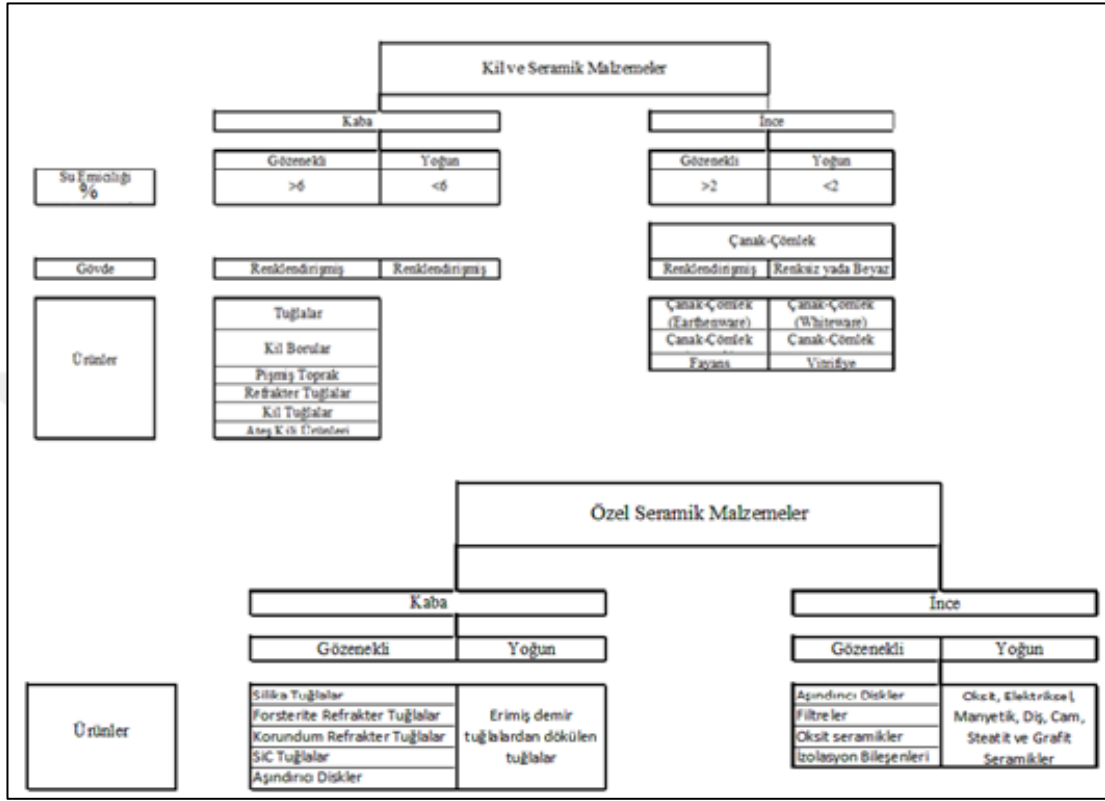
Ekonomik önemi göz önüne alındığında, dünyada önemli feldspat kaynaklarına sahip 70'ten fazla ülke arasında 40'tan fazla ülke önemli ölçüde feldspat çıkarmaktadır [10]. Dünyadaki yıllık feldspat üretimi 2019'da ~26 milyon metrik ton (Mt) olup, başlıca feldspat üreten ülkeler Türkiye (~7,5 Mt), İtalya (~4 Mt), Hindistan (~4 Mt) ve Çin'dir. (~2 Mt) [10,11]. 2017 yılında 547,0 milyon ABD doları olan dünya feldspat pazarının 2022 yılında 745,7 milyon ABD dolarına ulaşacağı tahmin edilmektedir.

Öte yandan, mineraller olarak yapısal zenginlikleri ve dikkate değer özellikleri, onları hidrotermal yol, sol-jel, katyonik değişim, cam-seramik yolu, vb.], [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20]]. Diğer çalışmalar, özelliklerinin sistematik olarak incelenmesine odaklanırken, son zamanlarda feldspat malzemelerinde bir adım daha ileri giderek, yeni işlevsellikler kazandırmak için yapısal ve mikroyapısal mühendislikleri geliyor. Tüm bu çalışmalar, sentetik feldspatların, diğerlerinin yanı sıra, yapı malzemeleri, elektronik veya optoelektronik sektörü gibi seramik gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanımları için çok umut verici malzemeler olduğunu göstermiştir [36].

2.3.3. Geleneksel Seramiklerin Sınıflandırılması

Aşağıdaki sınıflandırmada seramik malzeme ve ürünlerin çeşitliliği daha kolay anlaşılır hale gelmektedir. Şekil 1, ham partilerinde ağırlıkça %20'den fazla kil mineral içeriğine sahip kil seramik malzemeler ile oksidik ve oksidik olmayan bileşiklere sahip özel seramik malzemeler arasındaki net farkı göstermektedir. Bu iki grup içindeki ana ayırım, mikro yapıların homojenliğidir. Kaba ve ince seramik malzemeler arasındaki

çizgi, seramik mikroyapısındaki bileşenlerin boyutunun 0,2 mm'den büyük veya küçük olmasıyla çizilir; bu, çıplak gözün çözebileceği en küçük büyüklüktür [1].



Şekil 2.1: Geleneksel seramiklerin sınıflandırılması.

2.4. Seramik Karolar

Seramik karolar, yapı endüstrisinde yer ve duvar kaplamak için kullanılan malzemeler olarak tanımlanabilir ve su emme, mekanik dayanım, yüzey özellikleri (cılalı, sırlı veya sırsız) vb. özelliklerine göre sınıflandırılır. Karoların mikroyapısal ve fiziksel özellikleri, iç veya dış mekânlarda uygulamalarının belirlenmesinde önemli unsurlardır. Tipik karo gövdelerini (taş porselen karo) imal etmek için kullanılan ham maddeler feldspat, kil (top kili ve/veya kaolin) ve kuvarstır (silis kumu). Tipik karo formülasyonları kil (%30-40), feldspat (%45-55) ve kuvarstan (%5-20) oluşur. Her üretim şirketinin hammadde sınıfıyla ilgili kendi formülasyonları vardır. Yaygın porselen karoların mikro yapısı, matriste dağılmış bir miktar gözenekli heterojen camsı bir faza (%55-65) gömülmüş mullit (%12-16) ve kuvarstan (%20-25) oluşur.

İtalyan Seramik Makine ve Ekipman Üreticileri Derneği (ACIMAC), 2019 yılında dünya karo üretiminin ve tüketiminin sırasıyla 12,7 ve 12,4 milyar m²'ye ulaştığını bildirmişlerdir. Bu değerler, bu malzemelerin dünya çapında büyük ilgi gördüğünü göstermektedir. Bu anlamda, seramik karo endüstrisi 70'ler ve 80'ler boyunca teknolojiye devrim niteliğinde yenilikler yaşadı; en önemlilerinden bazıları, geleneksel çift pişirmenin yerini alan hızlı pişiren tekli işlem, silindirik fırınların uygulanması ve porselen karoların geliştirilmesidir. Karoların performansını olumlu bir şekilde değiştirmek için çeşitli çalışmalar, pişirme sıcaklığı, şekillendirme basıncı ve ham maddelerin parçacık boyutları gibi fabrikasyon parametrelerinin rolünü araştırmaya odaklanmıştır [37].

2.4.1. Duvar Karosu

Duvar karoları, konut ve ticari binalarda iç ve dış mekan kaplaması için yaygın olarak kullanılan yüksek gözenekli sırlı seramik ürünlerdir. ISO 13006 standardına göre, duvar karosu malzemeleri, su emme (>%10) ve eğilme mukavemeti (<7,5 mm kalınlık için >15 MPa ve 7,5mm> kalınlık için > 12 MPa) gereksinimlerini karşılaması gereken grup BIII'de sınıflandırılır. 7,5 mm). Ek olarak, bu karo türü, yüksek boyutsal kararlılık, iyi yapışma, düşük nem genişmesi ve metrekare başına düşük ağırlık gibi ilgili özelliklere sahiptir. Şu anda, yüksek tüketim talepleri nedeniyle büyük ölçekte üretiliyorlar. Aslında, dünya seramik duvar karosu pazarı 2018'de 68,6 milyar ABD doları değerindeydi ve önümüzdeki yedi yılda (2019–2025) yıllık %6,1'lik bir büyüme bekleniyor. Duvar karosu macunları, çeşitli miktarlarda olinitik ve illitik killer, kalkerli, kuvars, feldspatlar ve talk gibi doğal hammaddeler kullanılarak da yapılır. Bu tür duvar karosu macunları, kalsiyum bazlı kristal fazlar oluşturan karbonatlar (kalsit ve dolomit) açısından zengin, ağırlıkça %10 ila %16 doğal kireç gerektirir. Bu fazlar, duvar karosu malzemelerinin fiziksel ve mekanik özelliklerini elde etmek için çok önemli olan üç ana bileşen (kil/karbonat/kuvars) arasındaki pişirme işlemi sırasındaki karmaşık etkileşimlerden oluşur. Bu nedenle, duvar karosu macunları, katı atıklara değer kazandırmak için sürdürülebilir bir çözüm olarak önemli bir rol oynayabilir. Bu bağlamda, çeşitli katı atıkların duvar karosu malzemeleri üretiminde kullanımı test edilmiş ve umut verici sonuçlar sağlanmıştır. Mermer atığının esas olarak karbonatlardan (kalsit ve dolomit) oluştuğu düşünüldüğünde, duvar karosu macunlarında doğal kalkerin uygun bir ikamesi olabilir. Bugüne kadar, duvar karosu

macunlarında mermer atıklarının kullanımı hakkında çok az bilgi rapor edilmiştir. Spesifik olarak, literatür taraması, beyaz pişirim duvar karosu üretimi için üç eksenli seramik macunlarda (kil/karbonat/kuvars) mermer atıklarının kullanımına değinen yalnızca bir çalışmanın olduğunu göstermiştir. Son zamanlarda, top kili, mermer tozu, uçucu kül ve pişmiş kiremit artıklarının karışımları da duvar karosu üretmek için test edilmiştir. Bildiğimiz kadarıyla, mermer atığı Brezilya hammaddelerini kullanarak kırmızı pişirim duvar karoları üretmek için henüz test edilmemiştir. Bu nedenle, kırmızı pişirimli duvar karosu macunlarında mermer atığının kullanılması, hem süs taşı endüstrisi hem de seramik karo endüstrisi için çevresel ve ekonomik açıdan oldukça faydalı olabilir: 1) mermer atık bertarafının maliyetleri ve sonuçları ortadan kaldırılır; ve 2) duvar karosu malzemeleri üretmek için yüksek doğal kireç tüketimi azaltılır [38].

2.4.2. Yer Karosu

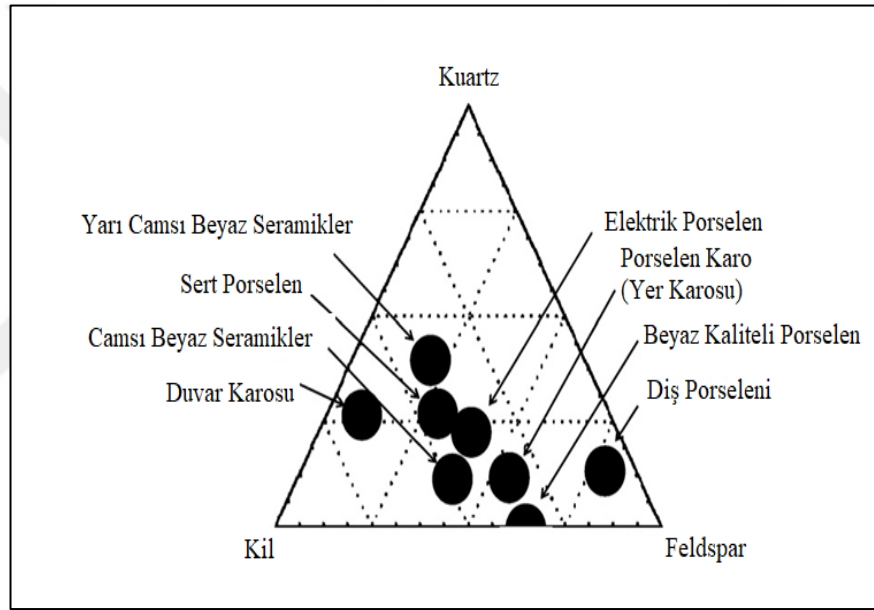
Yer karoları, özellikle zeminler için kullanılan bir karo türüdür. Çeşitli malzeme, renk, desen ve boyutlarda mevcuttur ve seramik, porselen, doğal taş ve hatta cam gibi malzemelerden yapılabilir. Seramik ve porselen yer karoları en yaygın yer karosu türleridir. Dayanıklıdır, temizlemesi kolaydır ve klasikten moderne çeşitli tarzlarda bulunurlar. Mermer, granit, traverten ve kayrak gibi doğal taş yer karoları da eşsiz güzellikleri ve dokuları nedeniyle popülerdir. Yer karoları, mutfak ve banyodan oturma odası ve yatak odasına kadar evin her odasında kullanılabilir. Temizlemesi ve bakımı kolay olduğu ve lekeler, çizilmelere, aşınmaya ve yırtılmaya karşı dayanıklı oldukları için popüler bir seçimdir. Yer karolarını seçerken, odanın boyutunu ve düzenini, ayrıca genel stil ve tasarım şemasını dikkate almak önemlidir. Daha büyük karolar küçük bir odayı daha büyük gösterebilirken, daha küçük karolar daha geniş bir alana doku ve ilgi katabilir. Kullanım amacına ve yerine uygun kayma direncine sahip karoların seçilmesi de önemlidir [39].

2.4.3. Porselen Karo

Porselen karo, üç eksenli bir karışımdan yapılmış yüksek performanslı seramik bir üründür: kil veya kaolin, kuvars ve feldispat.

Kil fraksiyonu, işleme sırasında plastisite ve kuru mekanik mukavemet sağlayarak, pişirme sırasında mullit ve camsı faz oluşturmaya yardımcı olur.

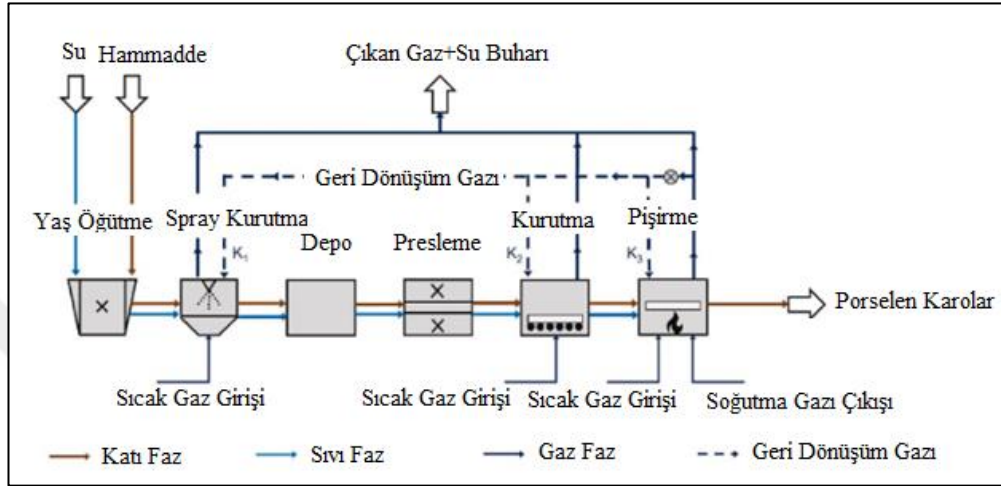
Feldspatlar, düşük sıcaklıklarda bir sıvı faz geliştirir ve neredeyse sıfır (<0,5) açık gözenekliliğe ve düşük seviyede kapalı gözenekliliğe (<10) izin vererek sinterleme işlemine yardımcı olur. Kuvars, yüksek erime noktası [40,41] sayesinde termal ve boyutsal kararlılığı destekler. Şekil 1, standart bir porselen karo bileşiminin yer aldığı üç eksenli seramik ürünlerin bileşimlerini temsil eden bir diyagramdır. Porselen karonun endüstriyel olarak işlenmesi üç ana aşamayı kapsar: (1) ham maddelerin ıslak öğütülmesi ve homojenleştirilmesi, ardından elde edilen süspansiyonun püskürtülerek kurutulması; (2) nem içeriği %5 ila %7 arasında olan püskürtülerek kurutulmuş tozun 40–50 MPa'da tek eksenli preslenmesi; (3) maksimum yoğunluğu elde etmek için 1180–1220 °C'de 40–60 dakika hızlı pişirme [42].



Şekil 2.2: Porselen karo dahil olmak üzere üç eksenli seramik ürünlerin bileşim diyagramı.

Başlangıç bileşimi, kil veya kaolin, kuvars ve feldspatın üç eksenli bir karışımından yapılmaktadır. Killer, işleme sırasında plastisite ve kuru mekanik mukavemet sağlayarak şekillenmeye yardımcı olur ve pişirim sırasında mullit ve camsı faz geliştirir. Feldspatlar, düşük sıcaklıklarda camsı faz geliştirerek (esas olarak sodyum feldspat kullanılır), sinterleme işlemine yardımcı olur ve neredeyse sıfır (<0,5) açık gözeneklilik ve düşük seviyede kapalı gözeneklilik (<10) elde edilmesini sağlamaktadır. Kuvars, yüksek erime noktası [43] sayesinde termal ve boyutsal kararlılığı desteklemektedir.

Porselen karonun endüstriyel olarak işlenmesi üç ana aşama içermektedir: (1) ham maddelerin ıslak öğütülmesi ve homojenleştirilmesi, ardından elde edilen süspansiyonun püskürtülerek kurutulması; (2) %5-7 nem içeriğine sahip püskürtülerek kurutulmuş tozun 35-45 MPa'da tek eksenli preslenmesi; (3) maksimum yoğunlaştırma elde etmek için 1180–1220 °C'de 40–60 dakika hızlı pişirilmesi.

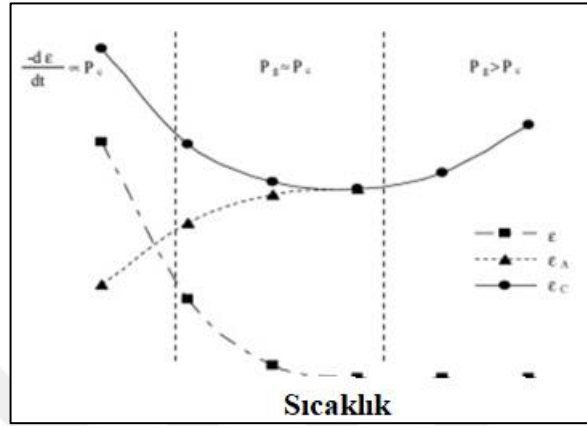


Şekil 2.3: Porselen karo üretim süreci.

Şekil 2.3, porselen karo üretiminin daha ayrıntılı üretim aşamalarını bunların malzeme ve enerji akışlarıyla bağlantılarını göstermektedir [44]. Islak öğütme, püskürtülerek kurutma, depolama, pres yoluyla şekillendirme, kurutma ve pişirmeden oluşmaktadır. Porselen hammaddeleri (kaolin, feldspat, kuvars ve kil) ağırlıkça yaklaşık 16:9 oranında su ile karıştırılmaktadır. Yaş öğütme sırasında bu karışım, istenen parçacık boyutuna sahip bir bulamaç oluşana kadar belirli bir süre boyunca bir bilyalı değirmende öğütülmektedir. Bundan sonra, elde edilen malzeme spray kurutucuya aktarılır ve burada bir veya daha fazla nozul kullanılarak küçük damlacıklar halinde atomize edilerek granüller oluşturulmaktadır. Püskürtülerek kurutma ünitesi nem içeriğini ağırlıkça yaklaşık %7'ye düşürür [9,45,46]. Elde edilen granüller, nem homojenizasyonu için silolarda yaklaşık 48 saat depolanır ve daha sonra sıkıştırma yoluyla karolara dönüştürülür. Preslemeden sonra karolar, nemin daha fazla azaltılması için kurutulur. Son aşamada, sinterleme yoluyla gözenekliliği en aza indirmek ve karonun mekanik direncini artırmak için sinterleme yapılır.

Şekil 2.4, görünür gözeneklilik, ϵ_A (birbirine bağlı gözenekler) ve kapalı gözeneklilik (tıkınmış gözenekler) açısından pişirme sırasında porselen karo

gözenekliliğinin gelişimini, gerçek gözenekliliği, ϵ ve sızdırmaz gözenekliliği ϵ_C , şematik olarak göstermektedir. Optimum sinterleme sıcaklığı, görünür gözenekliliğin kalmadığı ve kapalı gözenekliliğin henüz artmaya başlamadığı sıcaklıktır. Porselen karo için optimum sinterleme sıcaklığı genellikle 1190 ile 1220 °C arasındadır. Ürünün bu sıcaklıktaki gözenekli dokusu teknik özelliklerini belirler.



Şekil 2.4: Fırınlama sırasında porselen karo gözenekliliğinin gelişimi.

Porselen karo, diğer seramik karo türlerine kıyasla mükemmel teknik ve estetik özellikleri sayesinde son yıllarda dikkate değer bir büyüme göstermiştir. Porselen karolar pişirildikten sonra cilalandıklarında yüksek mekanik dayanım, yüksek aşınma ve leke direnci ve yüksek parlaklık gösterirler. Bununla birlikte, son araştırma çalışmaları, işlenebilirliklerini ve performanslarını iyileştirmek için porselen karonun özellikleri ile hammaddelerin başlangıç bileşimi ve bunların işlenmesi arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılmasına yönelik ihtiyaçların altını çizmiştir.

2.4.3.1. Porselen Karonun Mekanik Özellikleri

Porselen karolar, onları yüksek trafikli alanlar ve ağır hizmet uygulamaları için popüler bir seçim haline getiren mükemmel mekanik özellikleriyle bilinir. Porselen karoların temel mekanik özelliklerinden bazıları şunlardır:

- Sertlik: Porselen karolar son derece serttir ve çizilmelere ve aşınmalara karşı yüksek bir dirence sahiptir. Bu, onları ticari binalar ve kamusal alanlar gibi yüksek yaya trafiğinin olduğu alanlarda kullanım için ideal hale getirir.

- Mukavemet: Porselen karolar çok sağlamdır ve ağır yüklere çatlama ve kırılmadan dayanabilir. Diğer seramik karo türlerine göre ufalanmaya ve çatlama daha az eğilimlidirler, bu da onları döşeme için popüler bir seçim haline getirir.
- Su geçirmezlik: Porselen karolar suya ve neme karşı oldukça dirençlidir, bu da onları banyo, mutfak ve diğer ıslak alanlarda kullanıma uygun hale getirir.
- Leke direnci: Porselen karolar lekelerle karşı dayanıklıdır, bu da onların temizlenmesini ve bakımını kolaylaştırır.
- Termal şok direnci: Porselen karoların termal genişleme katsayısı düşüktür, bu da ani sıcaklık değişikliklerine çatlama ve kırılmadan dayanabilecekleri anlamına gelir.

Genel olarak, porselen karoların mükemmel mekanik özellikleri, onları geniş bir uygulama yelpazesi için dayanıklı ve pratik bir seçim haline getirir.

2.4.3.2. Porselen Karoların Optik Özellikleri

Porselen karoların optik özellikleri, görsel görünüşleri, renkleri ve dokuları ile ilgilidir. Porselen karoların temel optik özelliklerinden bazıları şunlardır:

- Renk: Porselen karolar, nötr tonlardan koyu ve parlak tonlara kadar geniş bir renk yelpazesinde mevcuttur. Porselen karoların rengi, pişirilmeden önce karo yüzeyine uygulanan renkli sırlar veya pigmentler kullanılarak oluşturulur.
- Doku: Porselen karolar pürüzsüz, cilalı bir yüzeye veya doğal taş görünümünü ve hissini taklit eden dokulu bir yüzeye sahip olabilir. Dokulu karolar daha iyi kayma direnci sağlayabilir, bu da onları ıslak alanlarda döşeme için iyi bir seçim haline getirir.
- Parlak: Porselen karolar çok parlak, parlak veya mat bir yüzeye sahip olabilir. Parlak bir yüzey, bir alana zarafet ve incelik duygusu katabilirken, mat bir yüzey daha yumuşak, doğal bir görünüm yaratabilir.
- Varyasyon: Porselen karolar tekdüze bir görünüme veya doğal, organik bir görünüm yaratan renk ve doku çeşitliliğine sahip olabilir. Bu varyasyon genellikle kasıtlıdır ve benzersiz ve ilginç bir tasarım oluşturmaya yardımcı olabilir.

- Yansıtıcılık: Porselen karolar, yüzey kaplamalarına ve dokularına bağlı olarak ışığı farklı şekillerde yansıtabilir. Bu, karonun farklı aydınlatma koşullarında nasıl görüldüğünü etkileyebilir ve derinlik ve boyut hissi yaratabilir.

Genel olarak, porselen karoların optik özellikleri, genel estetiklerinde önemli bir rol oynar ve bir alanda belirli bir görünüm ve his yaratmaya yardımcı olabilir.

2.4.3.3. Porselen Karonun Katkılanması

Porselen karonun katkılanması, fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmek için porselen karışımına katkı adı verilen az miktarda başka malzemelerin eklenmesi sürecini ifade eder. Porselen karo üretiminde en yaygın kullanılan katkı maddeleri alüminyum, silikon, magnezyum, titanyum ve zirkonyum gibi metallerin oksitleridir.

İşte katkılamanın porselen karoların özelliklerini nasıl etkileyebileceğine dair bazı örnekler:

- Renk: Katkılama, porselen karoların rengini değiştirmek için kullanılabilir. Örneğin, kırmızı veya kahverengi karolar oluşturmak için demir oksit eklenebilirken, yeşil veya mavi fayanslar oluşturmak için bakır oksit kullanılabilir.
- Mukavemet: Katkılama, porselen karoların mekanik mukavemetini artırarak onları çatlama ve kırılmaya karşı daha dirençli hale getirebilir. Örneğin, zirkonyum oksit eklenmesi porselen karoların sertliğini ve dayanıklılığını artırabilir.
- Su direnci: Katkılama, porselen karoların su direncini de artırabilir. Örneğin, magnezyum oksit eklenmesi karonun yoğunluğunu artırabilir ve gözenekliliğini azaltabilir, bu da onu su penetrasyonuna karşı daha dirençli hale getirir.
- Kimyasal direnç: Katkılama, porselen karoların kimyasal direncini de artırabilir. Örneğin, alüminyum oksit eklenmesi asit ve alkali kimyasallara karşı direnci artırabilir.

Genel olarak, katkılama, özelliklerini ve performansını artırmak için porselen karo üretiminde kullanılan önemli bir tekniktir. Kullanılan katkı maddesinin miktarı ve türü, karonun istenen özelliklerine ve özel uygulamasına bağlı olacaktır.

2.5. Refrakter Malzemeler

ASTM C71, refrakterleri "538° C'nin üzerindeki ortamlara maruz kalan yapılar veya sistemlerin bileşenleri olarak uygulanabilir kılan kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip metalik olmayan malzemeler" olarak tanımlar. Genel bir tanımlama ile de refrakter malzemeler, yüksek ergime sıcaklığına sahip, çalışma koşulları gereği sıvı metal, curuf, asit vb. korozif özellik gösteren maddelere mukavim, mekanik etki ve sürtünme etkilerine karşı fiziksel ve kimyasal özelliğini kaybetmeyen özelliklere sahip malzemelerdir. Bu fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle refrakter malzemeler, endüstride yüksek sıcaklığa direnç gerektiren tüm proseslerde, genel yapıyı koruma ve yapıyı bu etkilerden izole etme amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışma şartları değişkenliği nedeniyle, her türlü çalışma şartlarına uyabilen refrakter malzeme tanımı yapılması mümkün olmamaktadır.

2.5.1. Refrakter Malzemelerin Tanımı

Genel olarak refrakter malzeme üretiminde kullanılan 6 temel oksit bulunmaktadır. Bunlar SiO₂ (Silika), Al₂O₃ (Alümina), MgO (Magnezyum oksit), CaO (Kalsiyum oksit), Cr₂O₃ (Krom oksit) ve ZrO₂ (Zirkonya)'dır. Bu 6 temel oksidin birbirleri ile değişik oranlarda oluşturdukları farklı birleşikler ve gerektiğinde uygulanabilen karbon katkısı ile oluşturulan diğer malzemeler ile bu sayılar artmaktadır. Refrakter malzemeleri kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılmak istendiğinde 3 ana başlıkta toplamak mümkündür. Buna göre refrakter malzemeler asidik refrakterler, nötr refrakterler ve bazik refrakterler olarak sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırmanın esası refrakter malzemenin su ile yaptıkları reaksiyona göre isimlendirilir.

Tablo 2.1: Oksitlerin kimyasal reaksiyon davranışına göre karakterizasyonu.

Refrakterin Sınıfı	Reaksiyon	Refrakter malzeme
Asidik	Oksit + H ₂ O → Asit	Silika, Al ₂ O ₃ – SiO ₂ ürünleri, zirkon-silikat
Bazik	Oksit + H ₂ O → Baz (Hidroksit)	Magnezya ve dolomit esaslı malzemeler
Hemen hemen Nötr	Reaksiyon asidik değil, bazikte değil	Alümina, kromit, spinel, pikromit, fosterit

2.5.2. Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması

Refrakterlerin sınıflandırılmasında, değişik esaslara göre değişik sınıflandırmalar yapılmaktadır. Sıcaklık, refrakter malzemenin cinsi, kimyasal özellikleri, hammadde kaynakları, üretim türü, fiziksel şekli vb. hususlar esas alınarak yapılan sınıflandırmalar mevcuttur. Günümüzde en çok kullanılan sınıflandırma, fiziksel şekil esas alınarak yapılandır [47].

2.5.2.1. Refrakterlerin Hammadde Çeşidine Göre Sınıflandırılması

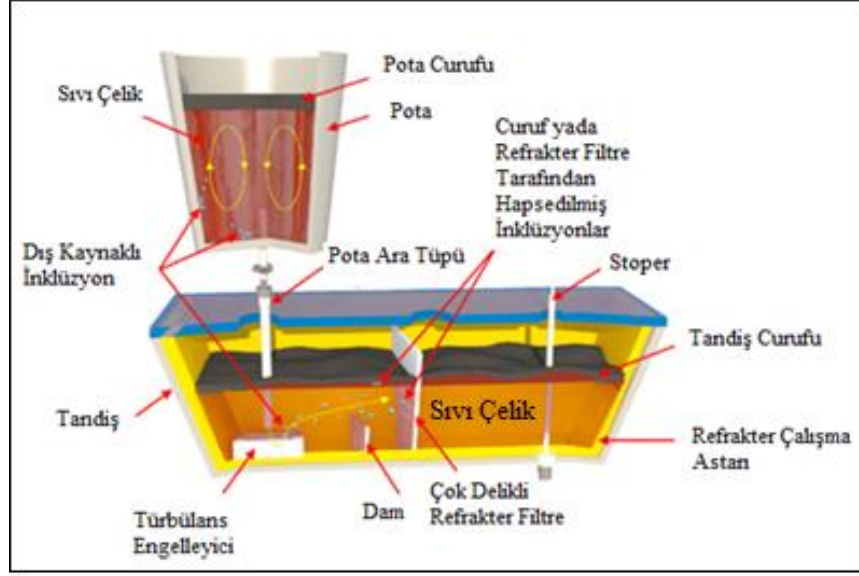
Bu sınıflandırmada refrakterliği veren esas madde kriter olarak alınmıştır. Bu sınıflandırmada bazen, sınıflandırılan grupların iç içe geçmeleri önlenemez. Örneğin; magnezit-krom ve krom magnezit refrakterler, magnezyum bazlı ve kromit bazlı sınıflar arasındaki birbiri içine girmeler için iyi bir örnek teşkil eder [48].

- Silis bazlı (kuvars),
- Alümina-silikatlar (şamot ve yüksek alüminalı refrakterler),
- Magnezyum bazlılar (magnezit esaslı refrakterler),
- Kromit bazlılar (kromit, magnezit-krom, krom-magnezit)
- Karbon bağlılar (grafit ve karbon içerikli refrakterler),
- Zirkon bileşikleri (zirkon oksit),
- Oksit olmayan refrakter malzemeler (karbid, silis ve nitridler)

2.6. Tandış ve Tandış Nozulu Hakkında Teorik Bilgi

Tandış, makro ve mikro inklüzyonların oluşumuna yol açan kontaminasyona neden olmadan, ergimiş metali tasarlanmış bir üretim hızı ve sıcaklıkta kalıplara iletmesi amaçlanan bir ara kaptır. Bir tandış ayrıca pota değiştirme süresi boyunca bir rezervuar görevi görür ve kalıba çelik eriyiği sağlamaya devam eder. Bir tandış, eriyikten kaynaklanan makro ve mikro inklüzyonların bir kısmını azaltma kabiliyetine sahiptir. Bir tandış, yüksek sıcaklığa dayanıklı astarlı bir ara havuzdur ve üst kısmında yine yüksek sıcaklığa dayanıklı astar bir kapağa sahiptir. Kapak, ağırlıklı olarak demir çerçeveden oluşmakta ve %70 alümina içeren düşük çimentolu dökülebilir ile refrakter

harç ile korunmaktadır. Tandış tabanı, metal akışını kontrol etmek için akış kontrol mekanizması veya durdurucu stoperleri bir veya daha fazla nozul portuna sahip olabilir. Tandışlar genellikle iki bölüme ayrılır; genellikle bir çarpma kutusu bulunan ve çelik eriyiğinin potadan beslendiği giriş bölümü ve eriyiğin kalıba beslendiği bir çıkış bölümü. Tandışteki akışın yönlendirilmesinde damlar, bentler ve delikli ara bölmeler gibi çeşitli akış kontrol cihazları, yüksek sıcaklığa dayanıklı tandışın uzunluğu boyunca düzenlenmiş, geleneksel ekipmanlardan bazılarıdır. Tandış astarı %70 alümina refrakterlerden üretilirler ancak bazen metalin aşındırıcı akışı olduğunda manyezit bazlı refrakterler kullanılır. Tandış akış ekipmanları erimiş çeliğin temizliğini iyileştirmek, erken tandış değişimini önlemek, termal ve kimyasal homojenlik sağlamak ve ayrıca döküm başlangıcındaki soğutma etkisini azaltmak için kullanılırlar. Damlar, tandış tabanına yerleştirilen bariyerler olarak çalışır. Çelik bentlerden aktığında, akan sıvıya yukarı doğru bir momentum sağlar ve bu nedenle inklüzyonlar yukarı doğru yüzme zorlanır ve tandış akışında emilir. Delikli ara bölmeler, tandış boyunca sabitlenen ve yüksek sıcaklığa dayanıklı plakalardır ve tandış tabanında sıvıyı aşağı doğru akmaya zorlayan bir yönlendirme yaparlar. Delikli ara bölmelerin birincil işlevi, taşınan pota cürufunun tandış nozullarına ulaşmasını önlemektir. Delikli bölmeler, tandışın her yerine yukarıdan aşağıya monte edilebilen önemli refrakterlerden biridir ve pota değişimi sırasında cüruf-metal karışımını önlemeye yardımcı olan çeliğin yönlü akışını sağlamak için bir dizi açılı delik içerir. Ek bir ekipman türü de darbe pedidir. Yüksek sıcaklığa dayanıklı tandış tabanına pota örtüsünün altına veya bazen türbülans önleyici kutunun altına yerleştirilir ve darbeli akım enerjisini azaltmak, akış özelliklerini optimize etmek ve kalıcı astara çelik penetrasyonuna karşı koruma sağlamak için kullanılır. Türbülans inhibitörü, ilk sıçramayı ortadan kaldırmak, gelen jetin kinetik enerjisini dağıtmak, tüm tandışteki türbülansı azaltmak ve şeritte geliştirilmiş empürite giderimi ve sıcaklık dağılımı için akışı optimize etmek üzere işlev gören özel olarak tasarlanmış bir refrakter akış kontrol cihazıdır [49].



Şekil 2.5: Tandış, pota ve akış ekipmanları resmi.

2.6.1. Tandış Nozulu Üretim Süreci

Tandış çelik üretim proseslerinden biri olan sürekli döküm makinasında kullanılan, makro ve mikro inklüzyonların oluşumuna yol açan kontaminasyona neden olmadan, ergimiş metali tasarlanmış bir üretim hızı ve sıcaklıkta kalıplara iletmesi amaçlanan bir ara kaptır. Bir tandış ayrıca pota değiştirme süresi boyunca bir ara havuz görevi görür ve kalıba sıvı çelik sağlamaya devam eder. Bir tandış, eriyikten kaynaklanan makro ve mikro inklüzyonların bir kısmını azaltma kabiliyetine sahiptir. Bir tandış, çelik ana gövdenin sıvı çelik ile temas yüzeyi çeşitli refrakter uygulamaları ile kaplanmış ve yüksek sıcaklığa dayanıklı bir teknedir ve üst kısmında yine refrakter uygulamalı bir kapağa sahiptir. Tandış tabanı, metal akışını kontrol etmek için bir akış sistemine veya durduruculu bir veya daha fazla nozul portuna sahiptir. Bu çalışmaya konu olan nozullar ise genellikle açık döküm olarak tabir edilen, Silisyum ile deokside edilmiş çeliğin akışının yönlendirilmesinde kullanılan ve genellikle zirkonya hammaddeler ve bu malzemeleri çevreleyen alümina/çelik malzemelerdir [49].

Zirkonya nozullar, hizmet uygulamasına bağlı olarak farklı türde hammadde, kimyasal içerik, fiziksel özellikler ve boyutlarda üretilmektedir. Ana malzeme olarak yüksek yoğunluklu zirkonya kullanılmaktadır. Termal şok stabilitesini iyileştirmek için karışıma MgO, Y₂O₃, CaO gibi stabilize edici maddeler eklenir. Bu katkılar ayrıca kullanım ömrünü de uzatır. Genel olarak yurt dışından hazır olarak temin edilen bu zirkonya nozullar, bir metal gövde içerisinde kalıplanır ve metal gövde ve nozul arasında

kalan kısım tabular alümina bazlı bir harç ile doldurulur. Dökülen harcın prizlenmesinin ardından nozullar yaklaşık 200°C’de kurutulur ve devamında yüzey pürüzsüzlüğü için nozul yüzeyleri taşlanır. Son olarakta nozul yüzeyleri çalışacakları yerde hareketin daha stabil yapılabilmesi için yüzeye grafit uygulaması yapılır.

2.6.2. Tandış Nozulunun Atık Olarak Kullanımı

Tandış nozulu üretim aşamalarında 3 ana noktada atık oluşumu gözlenmektedir. Bunlardan ilki alümina harç ile yapılan döküm işleminde gerek döküm işleminin uzaması gerekse hazırlanan karışım miktarına yeter sayıda kalıp hazırlanamaması neticesinde mikserde kalan harçlardır. Bir diğer atık oluşum noktası ise döküm işleminin tamamlanmasının ardında yüzey için yapılan taşlama esnasında oluşan tozlardır. Bu tozlar içerik olarak hem alümina hem zirkonya hem de çelik atıklarından oluşmaktadır. Son olarak atık oluşumu görünen aşama ise tüm prosesi tamamlanmış ancak çeşitli ölçüsel ve fiziki kusurlardan standart dışı üretim yapılmış nozulların oluşturduğu atıklardır. Bu aşamada metal gövde ve zirkonya insört bu nozullardan ayrılıp ölçüsel olarak bir problem olmadığında yeniden kullanılmakta ancak alümina harç tekrar kullanılamamaktadır.

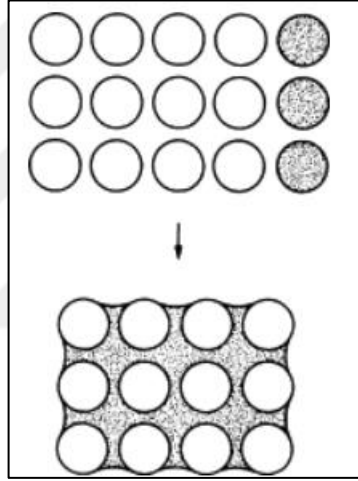
2.7. Geleneksel Seramiklerin Isıl İşlemi

Geleneksel seramiklerin kalitesinin iyileştirilmesi genellikle her zaman sinterleme oranıyla ilişkilendirilir. Sürenin uzunluğundan dolayı sinterleme seramiğin mikro yapısını değiştirmeyi etkiler. Sinterleme hızı zamanla azalır, böylece daha iyi seramik özellikleri elde etmek için daha uzun sinterleme yapılır ve bu artık pratik değildir. Süreç kontrolü için zaman baskın değişken değildir. Seramik tane boyutu kontrolü çok önemlidir, çünkü sinterleme oranı tane boyutu ile ters orantılıdır ve daha iyi seramik özellikleri elde edilebilir.

İlgili hammaddelerin genel olarak yüksek erime noktaları nedeniyle, seramik malzemelerin imalatı genellikle, halihazırda gerekli şekle getirilmiş olan bir tozun yoğun bir katıya dönüştürüldüğü bir ısıl işlemi içerir. Bu konsolidasyonun gerçekleşebileceği üç ana işlem kategorisi vardır; bunlar, pişirilen bileşime ve özellikle ısıl işlem sırasında bir sıvı fazın oluşma derecesine bağlıdır.

2.7.1. Viskoz Akışlı Sinterleme

Tekdüze kürelerden oluşan bir tozun rastgele paketlenmesinin, gözenek hacmini (artık gaz alanı) toplamın yaklaşık %36'sına indirgeyebildiğine dayanarak, orijinal katının yaklaşık %20 veya daha fazlasının dönüştürüldüğü kalan gözeneklerin doldurulması için sıvı sağlamak için pişirme sıcaklığında sıvıya karışım yeterli olacağı görülebilir. (Şekil 2.6). Bu nedenle, malzemenin birleşmesi, sıvının oluşması, sıvının tozun uyguladığı kılcal kuvvetler altında akması ve soğutma sırasında sıvının kristalleşmesi veya vitrifikasyonu (cam oluşumu) ile gerçekleşebilir. Sonuç yoğun bir üründür. Bu viskoz akışlı sinterleme veya vitrifikasyon işlemi, killer gibi doğal olarak mevcut ham maddelerden oluşan ürünler için özellikle önemlidir.

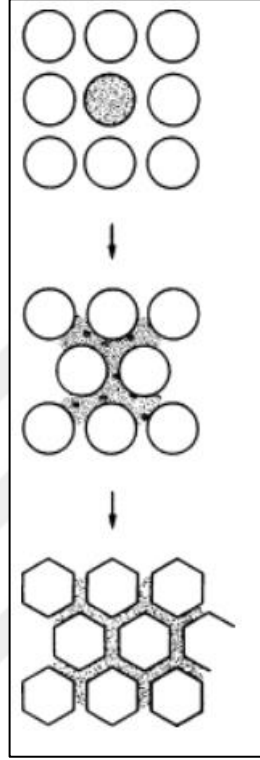


Şekil 2.6: Viskoz akışlı sinterleme.

2.7.2. Sıvı Fazlı Sinterleme

Bu kategoride, bileşim ve ateşleme sıcaklığı, bir miktar sıvı oluşacak, ancak artık gaz fazını basitçe viskoz akışla doldurmak için yetersiz bir miktarda olacak şekilde seçilir. Bu koşullar altında, tam yoğunlaştırmanın elde edilmesi, katı taneciklerin şeklinde bir miktar değişiklik gerektirir, böylece artık gaz hacmi sonunda sıvının onu doldurabileceği noktaya kadar azalır (Şekil 2.7). Bu sıvı fazlı sinterleme işlemi, katı parçacıkların temas ettiği yerde düzleştirmeyi içerir ve bu nedenle katı fazın sıvı içinde bir dereceye kadar çözünürlüğünü gerektirir. Viskoz akışlı sinterlemede olduğu gibi, yoğunlaştırma için itici güç, sıvı ve gaz fazları arasındaki arayüzey alanındaki azalmadan kaynaklanan yüzey enerjisinin azalmasında yatmaktadır (bkz. Şekil 2).

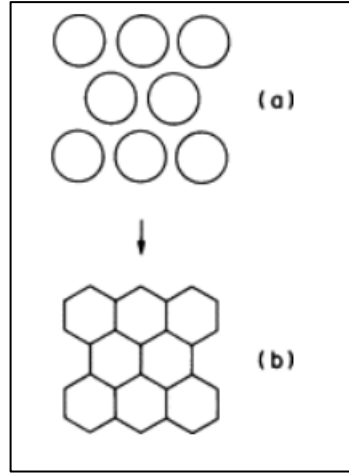
Diğer itici kuvvetlerin mevcut olduğu durumlarda (örneğin, kimyasal kuvvetlerden kaynaklananlar), diğer mikroyapısal değişiklikler, yoğunlaşma ile eş zamanlı olarak meydana gelecektir. Bu işlem, temel refrakterler, alümina yalıtkanlar ve baryum titanat dielektrikler gibi birçok seramik ürün için önemlidir.



Şekil 2.7: Sıvı faz sinterleme.

2.7.3 Katı Hal Sinterleme

Katı hal sinterlemede, bileşim ve fırınlama sıcaklığı sıvı oluşmayacak şekildedir, tüm yoğunlaştırma tozun yeniden şekillendirilmesiyle sağlanır. En yaygın olarak atomların katı hal difüzyonu ile elde edilen bu yeniden şekillendirme, katı-gaz arayüzünün ortadan kaldırılması ve bunun bir katı-katı arayüzü ile değiştirilmesiyle elde edilen enerji azalmasıyla sağlanır (Şekil 2.8). Bu işlem, alümina lamba zarfları ve ferrit manyetik seramikler gibi yüksek kaliteli teknik seramikler için kullanılır. Makul zamanlarda konsolidasyon sağlamak için yeterli atom difüzyonuna izin vermek için ince tozların ve yüksek sıcaklıkların kullanılmasını gerektirir.



Şekil 2.8: Katı hal sinterleme.

Genel olarak, ince tozların ve yüksek sıcaklıkların kullanılmasıyla üç işlemin her birinin konsolidasyon hızı artar, sıvı miktarı azaldıkça bu daha kritik hale gelir. Prosesin seçimi genellikle üründe gerekli olan özelliklere bağlıdır: bunlar oda sıcaklığında geçirimsizlik gibi öğelerle sınırlı olduğunda, viskoz akışlı sinterleme, kolaylık ve kolayca bulunabilen ham maddeler için kendisini önerir; yüksek sıcaklıkta mekanik yüklerin taşınması gibi taleplerin çok özel olduğu durumlarda, bu koşullar altında sıvı fazların önlenmesi kritik hale gelir ve katı hal işleme tercih edilir. Sıvı fazlı sinterleme, toz kalitesi ve yüksek sıcaklık gereklilikleri genellikle katı hal sinterlemesinden daha az katı olduğundan, uzlaşmacı bir konum olarak görülebilir; sıvı fazın dağılımının, miktarının ve nihai doğasının (örn. soğutma sırasında kristalleşme) dikkatli kontrolü, özellik iyileştirme için daha fazla fırsat sunar [50].

Tablo 2.2: Belirli seramik ürünlerin pişirme sıcaklıkları.

Ürün	Maksimum pişirme sıcaklığı(°C)	Karakter özelliği
Kanalizasyon tuğlaları	960-1180	Özel bir ayarlama yok
Klinker tuğlaları	1040-1250	
Çömlekler	950-1050	Açık gözenekli ürünler, Su emici
Beyaz seramik Duvar	1200	Açık gözenekli ürünler, Su emici
Karolar	1120 G	
Beyaz seramik masa ürünleri	1250-1180 G	
Bölünmüş tuğlalar, yer karoları	1120-1280	Yoğun sinterlenmiş malzemeler
Vitrifiye	1250-1300	Sinterlenene kadar pişirildi
Yüksek gerilim izolatörleri	1380 den 1200 e indirgeyici atmosferden	
Laboratuvar porselenleri	900-1480 G	iki aşamalı pişirim tekniğinde yarı saydam gövdeli yoğun homojen malzemeler
Sofra porseleni	900-1350 G,	
Steatite insulatörler	1250-1380	Hammadde olarak pudra
İnce porselen	1280-1080 G	sinterleme yardımcısı olarak kalsine ince porselen ve feldspat
Al ₂ O ₃ -oksit seramik ceramic, 99% Al ₂ O ₃ , yoğun	1700-1800	korundum kristallerinin tek bileşenli sinterlenmesi
Kalıcı manyetik malzemeler, BaO, 6Fe ₂ O ₃ dışında	1310	oksitleyici atmosferde tek bileşenli sinterleme
Şamot refrakter tuğlalar	1200-1400	kilden ve önceden yakılmış kilden yığın
Grafit potalar	1280	Kil bağlı grafit
SiO ₂ tuğlalar	1450-1550	SiO ₂ fazlarının yeni oluşumu (kristobalit)
MgO refrakter tuğlalar	1550-1750	sinterlenmiş MgO, MgO ve MgCO ₃ önpişirimli
"G" sıranın pişmesini gösterir		

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Porselen Karo Çamurunun Hazırlanması

Porselen karo çamurunun hazırlanabilmesi için her seferde 300 gram porselen karosu, 262,5 ml su ve 225 gram alüminyum bilya ölçüldükten sonra alümina pota konuldu. Karışımın tamamlanmasının ardında 30 dk boyunca öğütme işlemi gerçekleştirildi. Ardında da oluşan karışım 170 ASTM (90 mikron) elekten geçirilerek porselen karo çamuru hazırlandı. Tüm numuneleri hazırlayabilme için bu miktarlar 2 kez hazırlandı.



Şekil 3.1: Bilyalı değirmen.

3.2. Porselen Karo Atıklarının Katkılanması

Bu çalışmada kullanılmak üzere 3 tip atık belirlendi. Bunlar üretim aşamasında hammaddelerin reçeteye uygun şekilde hazırlanan kuru karışımın ortam şartları gözetilerek yaklaşık %5,1 su ile mikserde karıştırılması sonucu elde edilen ürününün yeterli kalıp hazırlanmaması ya da harcın prizlenme süresi içerisinde kullanılamaması sonucu oluşan ve mikser içerisinde kalan malzemeye “mikser atığı” denilmiştir. Bir diğer atığımız ise hazırlanan tandış nozullarının gerekli ölçü toleransının sağlanması ve yüzey pürüzsüzlüğü için uygulanan yüzey taşlama sonucu ortaya çıkan ve filtreler ile toplanan toza “taşlama artığı” denilmiştir. Son olarak tüm üretim aşamalarında

sonra herhangi bir sebeple uygunsuz bulunan nozulların sa gddeden ayrılan harca “atık” denilmiştir. Belirtilen atıkların içeriğini, ağırlıkça yüzdesi ve nunume isimlendirmesini gösterir özet tablo aşağıda verilmiştir (Tablo 3.1). Bu katkılama yüzdelерinin tercih edilmesinin nedeni ise endüstride ticari olarak kullanılan zirkonyum oksit, beyaz karolar için %6 oranında, mükemmel beyaz karolar için ise %12 oranında katkılanmasıdır. Ticari beyazlatıcı olarak kullanılan zirkonyum oksit ikamesi olarak kullanılacak atık malzemeler de karşılaştırma yapabilmek adına bu oranlarda katkılanmıştır.



Şekil 3.2: Atıkların katkılanması için kullanılan mikser.

Tablo 3.1 : Numunelerin isimlendirilmesi ve içerikleri.

	Malzeme	Numune adı	İçeriği	Kütlece Oran(%)
1	Mikser atığı	PK-M-1	0,6 g atık-60 g Karo çamuru	1
2		PK-M-6	3,6 g atık-60 g Karo çamuru	6
3		PK-M-12	7,2 g atık-60 g Karo çamuru	12
4	Taşlama atığı (Kalsine edilmiş)	PK-T-1-K	0,6 g atık-60 g Karo çamuru	1
5		PK-T-6-K	3,6 g atık-60 g Karo çamuru	6
6		PK-T-12-K	7,2 g atık-60 g Karo çamuru	12
7	Atık (Ölçü hatalı ürün)	PK-A-1	0,6 g atık-60 g Karo çamuru	1
8		PK-A-6	3,6 g atık-60 g Karo çamuru	6
9		PK-A-12	7,2 g atık-60 g Karo çamuru	12
10	Taşlama atığı (Kalsine edilmemiş)	PK-T-1	0,6 g atık-60 g Karo çamuru	1
11		PK-T-6	3,6 g atık-60 g Karo çamuru	6
12		PK-T-12	7,2 g atık-60 g Karo çamuru	12
13	Zirkonyum Oksit	PK-ZR-1	0,6 g zirkon-60 g Karo çamuru	11
14		PK-ZR-6	3,6 g zirkon-60 g Karo çamuru	6
15		PK-ZR-12	7,2 g zirkon-60 g Karo çamuru	12
16	Katkısız karo çamuru	PK-Boş	60 g Karo çamuru	0

3.3. Numune Hazırlama

Katkılaması yapılmış şekilde hazırlanan numuneler etüve alındı. Etüve 1 saat boyunca 120°C'de bekledikten sonra alınan numuneler, granülasyon için havana alındı. Öncelikle havanda dövülen numuneler, kuru presleme ile şekillendirilebilmesi için, ASTM 30 (600 mikron) ve ASTM 60 (250 mikron) eleklerden geçirildi. Elenen tozlar bir miktar su püskürtülerek karıştırıldı ve tanelerin küreselleşmesi sağlandı.

Granülasyonu tamamlanan bu numunelerden 2'şer adet pelet 2'şer adette çubuk numunesi yapabilmek adına toplamda 20 gram numuneler hazırlandı. Numuneler soğuk presleme yapılması için tartılarak kalıplara yerleştirildi ve hidrolik pres ile hazırlandı. Tüm numuneler hazırlandıktan sonra ise hazırlanan numuneler fırında 1220°C'de 10 dk pişirildi. Ölçümlere hazır hale geçirilen numunelerin tabloda detayı görüleceği üzere ağırlıkları ve fiziksel boyutları ölçüldü.



Şekil 3.3: Tozlardan granül hazırlamak için kullanılan ASTM 30 ve 60 mesh numaralı elekler.

3.4. Porselen Karonun Mekanik Testleri

3.4.1. Elastisite Modülü Testi

Bu test için çubuk şeklinde hazırlanmış numuneler kullanılmıştır. Bu testi yapabilmek için ASTM C1259-94 standardına dayanılarak geliştirilmiş ve numunelere tahribat yaşatmadan malzemelerin frekans ölçümü Grindo-Sonic marka cihaz ile tamamlanmıştır (Şekil 3.4). Bu ölçüm için numune boyuna göre değiştirilen destekler arası mesafe (hesaplanması Eşitlik 3.1'de gösterilmiştir) değerleri hesaplanmıştır. Ardından hazırlanan düzenekte küçük bir tokmak yardımı ile numuneye titreşim

verilerek indüklenen titreşim sinyalinin mikrofon denilen cihazın yardımıyla kaydedilmesi sonucu elde edilen 6 değerin ortalaması alınmıştır (Şekil 3.5). Bulunan bu değerler ise aşağıda verilen eşitlikte yerine koyularak elastisite modülü değerleri elde edilmiştir.

$$D = (T_B - (T_B \times 0,448)) - 3,1 \quad (3.1)$$

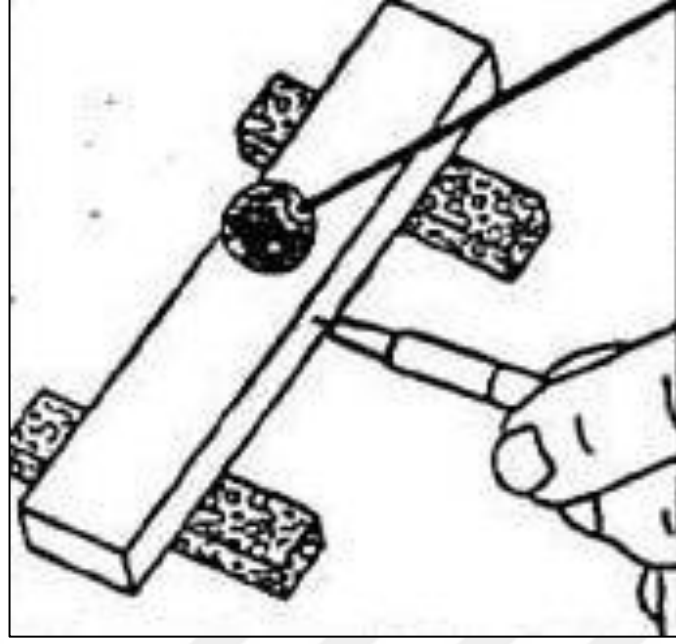
Burada D, destekler arası mesafe ve T_B , numunenin tam boyudur.

$$E = 0,9465 \left(\frac{m \times f^2}{b} \right) \left(\frac{l^3}{t^3} \right) \times T_1 \quad (3.2)$$

Burada E, elastisite modülü (GPa), m, çubuk numunenin ağırlığı (g), b, genişliği (mm), L, uzunluğu (mm), t, kalınlığı (mm), f_f rezonans frekansı (Hz), T_1 ise düzeltme faktörüdür.



Şekil 3.4: Grindo Sonic frekans ölçüm cihazı.

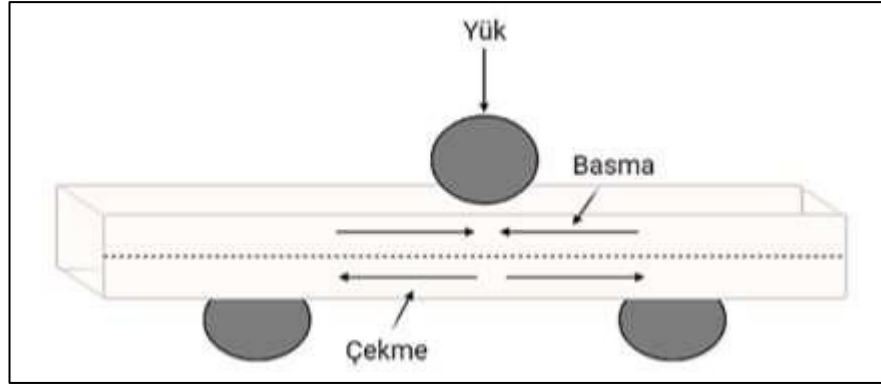


Şekil 3.5: Darbeli yöntem ile frekans ölçüm yöntemi.

3.4.2. 3 Nokta Eğme Testi

Sinterleme işlemi tamamlanmış çubuk numunelerin mukavemet ölçümlerini yapabilmek için bu test kullanılmıştır. Bu test için Instron markan 5569 model Universal basma çekme cihazında yapılmak üzere tasarlanmış eğme test düzeneği kullanılmıştır. Numuneler, şekilde görünen test düzeneği ile kullanılarak numuneler iki desteğin üzerine yerleştirilmiş ve yük bu iki desteğin ortasından ters yönde uygulanmıştır. Test uygulanırken destekler arası mesafe “50 mm” olarak ayarlanmış ve testler 1mm/dk çapraz kafa hızında ve oda sıcaklığında tamamlanmıştır. Uygulama esnasında numunelerin kırılma anındaki yük, kırılma dayanımı olarak kabul edilmiş ve eğilme mukavemet değerleri ise bu yük dayanımı kullanılarak hesaplanmıştır. Eğilme dayanımı hesaplanması için Eşitlik 3.3 kullanılmıştır.

$$\sigma = \frac{(3xP \times L)}{2 \times a^2 \times b} \quad (3.3)$$



Şekil 3.6: 3 nokta basma test düzeneği.

Burada; σ , orta noktada numune yüzeyindeki gerilme (N/mm^2), F, uygulanan yük (N), L, İki destek arası mesafe (mm), b, numunenin genişliği (mm) ve d, numunenin yüksekliğidir (mm).

3.4.3. Su Emme Testi

Seramiklerde su emme değerleri, seramik ürünlerin kalitesini ölçmek için önemli bir fiziksel performans indeksidir. Su emme testi, numunelerin fiziksel ve mekanik ölçümleri tamamlandıktan sonra pelet olarak hazırlanmış numuneler kullanılarak, su yer değiştirme yöntemiyle yapılmıştır. Bu test için pelet numuneler su içerisine yerleştirilmiş ve su 4 saat kadar $105^{\circ}C$ 'de kaynatılmıştır. Kaynatma işleminde sonra numuneler 24 saat su içerisinde bekletilir ve nemli kalacak şekilde kurulanırlar. Daha sonra da pelet numunelerin nemli ağırlıkları hassas terazi ile ölçülür. Aşağıda verilen Eşitlik 3.4 ile de yüzde olarak su emme değeri hesaplanır.

$$\%su\ emme = \frac{a_y - a_k}{a_k} \quad (3.4)$$

3.4.4. Pişme Çekmesi Testi

Pişme çekmesi ise sinterleme işleminden sonra malzemelerin fiziksel boyutlarındaki değişimi saptamak için kullanılır. Sinterleme işleminden önce çapları ölçülen numunelerin işlem sonunda tekrar ölçülmesi ve çapta kaydedilen farkın ilk çapa oranlanması ile bulunur. Tüm numuneler aynı kalıpta preslendiği için sinterleme işlemine tabi tutulmamış numunelerin çapları birbiri ile eşit olarak kabul edilir ve bu

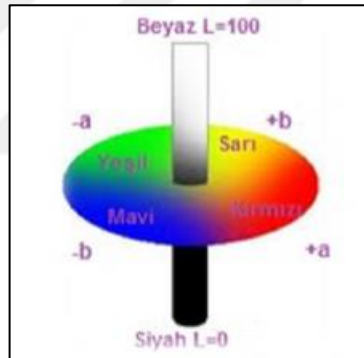
değer kullandığımız kalıp için 31,5 mm'dir. % pişme çekmesinin hesaplanmasında aşağıda verilen eşitlik 3.5 kullanılır.

$$\%pişme\ çekmesi = \frac{c_i - c_s}{c_i} \quad (3.5)$$

3.5. Renk Ölçümü

Sinterlenen numunelerin renk ölçümü için 3nh Focus on Color cihazı NR100 modeli spektrofotometresi kullanılmıştır. Oluşan rengin yeni rengin belirlenmesinde $L^*a^*b^*$ (L^* : beyaz; -a:yeşil, +a:kırmızı; b:mavi, +b:sarı) CIE(Commission Internationale de L.Eclairage: Uluslararası Aydınlatma Komisyonu) Lab yöntemi kullanılmıştır.

Ölçümler sonucu elde edilen L, a ve b değerleri aşağıda detayı verilen renkleri ifade etmektedir.



Şekil 3.7: CIE Lab renk uzayı.

L^* : Siyah ile beyaz arasındaki renk dengesini belirler, “0” değeri siyahı verirken, “100” değeri dağılmış beyaz rengi verir.

a^* : Kırmızı ile yeşil arasındaki renk dengesini belirtir, eksi değerler yeşili gösterirken artı değerler kırmızıyı gösterir.

b^* : Sarı ile mavi arasındaki renk dengesini belirtir, eksi değerler maviyi gösterirken artı değerler sarıyı gösterir.

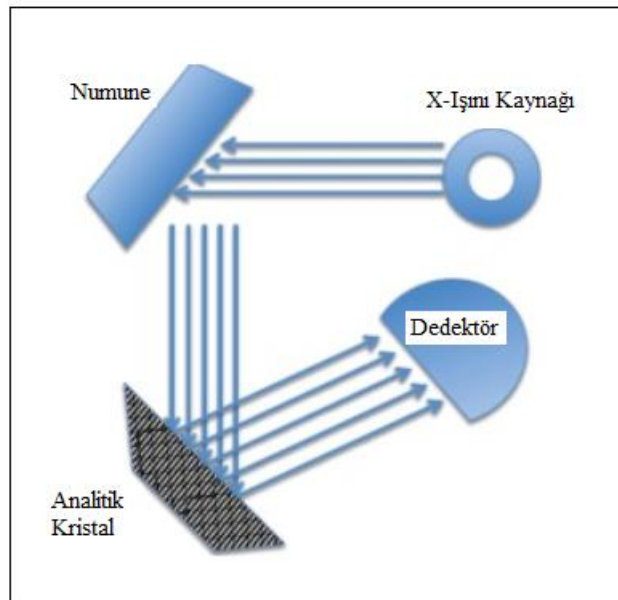
Boş numune ve katkılanmış numuneler arasındaki toplam renk farklılığı (ΔE^*) aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (3.6)$$

ΔL^* , Δa^* ve Δb^* boş numune ile katkılanmış numunelerin L^* , a^* ve b^* parametreleri arasındaki farktır. Boş numune ile farklı oranlarda katkılanma yapılmış numunelerin yüzeyleri arasındaki renk farklılığı ΔE^* olarak ifade edilmiştir.

3.6. X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF)

X-ışını floresansı (XRF), kantitatif kimyasal bilgi sağlayan temel bir analiz tekniğidir. XRF'nin tespit limiti EDS'ninkinden daha iyidir ve eser elementlerin konsantrasyonu XRF kullanılarak tespit edilebilir. EDS ve XRF arasındaki en büyük fark, sinyal toplama mekanizmasıdır. EDS bir Si (Li) detektörü kullanırken, XRF numune yüzeyinden çıkan X-ışınlarını ayırt etmek için bir analitik kristal kullanır. Bu, XRF tepe çözünürlüğünü EDS'den daha iyi yapar. Bilinen bileşime sahip bir analitik kristal, kristal içindeki atomların düzlemleri arasında sabit düzlemler arası boşluk sağlar ve bu da, araştırılmakta olan bir numuneden yayılan X-ışınlarının farklılaşmasını kolaylaştırır. Şekil 3.8, tipik bir XRF tespit sisteminin şematik diyagramını göstermektedir [51].



Şekil 3.8: XRF tespit sistemi şematik gösterimi.

3.7. X-Işını Difraktometresi (XRD)

Katkılama ve sinterleme sonucunda hazırlanan numunelerin mikroyapısında gelişen kristal fazların belirlenebilmesi için X-Işını difraktometresi kullanılmıştır. Bu analiz metodu temelde kırınım prensibine dayanır. Kırınım, ışığın bir nesnenin kenarından geçerken veya bir engel veya açıklıkla karşılaştığında hafifçe bükülmesidir. Oluşma derecesi, karşılaştığı engelin veya açıklığın boyutlarına kıyasla bir dalga boyunun göreceli boyutuna bağlıdır. Bu sebeple oluşturulan X ışınları numune yüzeyine gönderilir ve Bragg yasasına göre geri yansır. Gönderilen ve numune yüzeyine çarpıp geri dönen X ışını arasındaki şiddet ve açı farkı faz özelliklerini ortaya çıkarır. Elde edilen kırınım indisi pikleri ise malzemelerin hangi fazlardan meydana geldiğinin belirlenmesinde yardımcı olur. Bragg yasasını gösteren eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.7)$$

- d = Kristal Düzlemler Arası Mesafe
- λ = X-ışınları Dalga Boyu
- n = Yansıma Derecesi
- θ = Kırınım Açısı

Numunelere analizin uygulanmasında Rigaku D-max marka 2200 serisi cihaz kullanılmıştır. Analiz için CU-K α radyasyonu kullanan tüpün voltaj değeri 40 kV ve akım şiddeti 40 mA olarak set edilmiştir. Numuneler 2°C/dakika tarama hızında ve 0,1 tarama kademesinde 5-70 ° arasında analiz edilmiştir. Modellerde ortaya çıkan kırınım tepe noktaları, veriler özel bir yazılım aracılığıyla standart JCPDS dosyalarıyla karşılaştırılarak çözülmüştür.



Şekil 3. 9: Rigaku D-max 2200 serisi XRD cihazı.

3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDS)

Hazırlanan numunelerin katkılama ve sinterleme sonucunda mikroyapılarındaki fazların ve oluşan “faz” yapısı ve dağılımlarının incelenmesi hakkında bilgi alabilmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu kullanılarak görüntü ve elementel analiz yapılmıştır. Numunelerin SEM’de incelenebilmesi için öncelikli olarak öncelikle olarak numune yüzeyleri ölçüm için hazır hale getirilmiştir. Bu amaçla öncelikle numuneler kalıplara yerleştirilip 12 gram reçine ve 1,5 gram sertleştirici kullanılarak hazırlanan karışım homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra kalıp dolduruldu. Ardından oluşan kalıplar 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı. Hazırlanan kalıplar sırası ile 80, 120, 180, 320, 500, 800, 1000, 1200, 2000, 2400 ve 4000’lük SiC Struers Rotopol-11 marka zımpara-parlatma makinası ile en az 5’er dakika zımparalanmıştır. Bu süreçte ara ara optik mikroskop kullanılarak yüzeylerdeki çizikler kontrol edilmiş ve ihtiyaç durumunda zımparalama işlemi tekrarlanmıştır. Zımparalama sırasında ısınmanın engellenebilmesi ve oluşan tozların numuneleri çizmemesi için yalnızca su kullanılmıştır. Optik mikroskop ile yapılan incelemeler sonucunda yüzeylerinden emin olunan numunelerin yarısı dağlama yapılmadan önce bantlanır. Bu vesile ile bantlanan bölümler dağlama reaktifinden etkilenmez. Ardından numuneler %5’lik HF çözeltisinde 1 dakika dağlama işlemine tabi tutulduktan sonra saf su ile temizlenmiş ve bantlı kısımlar sökülerek analiz için gönderilmiştir.

Enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) tekniği, çoğunlukla malzemelerin kalitatif analizi için kullanılır, ancak yarı kantitatif sonuçlar da sağlayabilir. Tipik olarak, SEM

enstrümantasyonu, SEM monitöründe gözlemlenen özelliklerin kimyasal analizine izin vermek için bir EDS sistemi ile donatılmıştır. Eşzamanlı SEM ve EDS analizi, nokta analizinin geçerli bir sonuca varmada son derece önemli hale geldiği başarısızlık analizi durumlarında avantajlıdır. Bir SEM/EDS sisteminde üretilen sinyaller, morfolojik analiz için görüntü oluşturmada kullanılan ikincil ve geri saçılan elektronların yanı sıra saptanabilir konsantrasyonlarda bulunan kimyasalların tanımlanması ve miktarının belirlenmesi için kullanılan X ışınlarını içerir. EDS'deki tespit limiti numune yüzey koşullarına bağlıdır, yüzey ne kadar pürüzsüzse tespit limiti o kadar düşüktür. EDS, ağırlıkça %10'dan (majör) daha yüksek konsantrasyonlara sahip ana ve küçük elementleri ve küçük konsantrasyonları (ağırlıkça %1 ila %10 arasındaki konsantrasyonlar) tespit edebilir. Dökme malzemeler için tespit limiti ağırlıkça %0,1'dir, bu nedenle EDS eser elementleri tespit edemez (ağırlıkça %0,01'in altındaki konsantrasyonlar). Tipik bir EDS spektrumu Şekil 2.4'te, petrol ve gaz endüstrisi için saha konum testinde oksijenli suda kullanılan boru geri alınabilir emniyet valfi düzeneğinin yay muhafazası arızasından üretilmiştir. Spektrum, demir bazlı alaşımın korozyon ürünleri nedeniyle Fe ve O gibi beklenen ana elementleri ve kirlenmeden kaynaklanan Cl, Ca ve Si gibi küçük elementleri gösterir [51].

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde; hazırlanan kompozisyonlardan tek aşamalı reaksiyon sinterlemesi yöntemi ile karo massesi kullanılarak Tablo 4.1’de XRF sonuçları gösterilen tandiş nozulu üretim artıkları kütlece %1-6-12 oranında ilave edilerek numuneler hazırlanmış ve hazırlanan numunelerin sinterleme davranışları ve mekanik özellikleri üzerine olan etkisinin ortaya çıkarılması için bir önceki bölümde anlatılan deneysel metotlar kullanılarak yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlar arasında bağlantı kurulmasına dair yorumlar paylaşılacaktır.

Yapılan çalışma ile, 3 farklı atık hammadde kütlece %1-6-12 oranında seramik massesine ilave edilerek hazırlanan 9 farklı kompozisyon, yine mikser atığının aynı kütle oranı ile hazırlanmış ancak kalsine edilmemiş 3 farklı kompozisyon, endüstriyel uygulamalarda kullanılan Zr_2O_3 ile hazırlanmış 3 farklı kompozisyon ve son olarakta 1 adet boş seramik karo massesi ile beraber toplam 16 adet farklı tipte numune hazırlanmıştır. Bu hazırlanan numuneler $1220^{\circ}C$ sıcaklığa hızlı sinterleme metodu ile; 5 gramlık her numuneden 2 adet çubuk ve 2 adet pelet numuneler XX saat süresince sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Sinterlenmiş numunelerin kimyasal analizi X-ışını floresansı (XRF) kullanılarak yapılan atıkların, porselen karolara katıldıktan sonraki oluşturdukları fazlar ve mikroyapı özellikleri sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Karoların mekanik özellikleri, elastisite modülü ve eğilme mukavemeti testleri ile belirlenmiş, yoğunlaşmanın tespiti için yoğunluk ölçümü ve su emme testi gerçekleştirilmiştir. Optik özelliklerin tespiti için renk ölçüm spektrofotometresi kullanılmış ve CIELAB yöntemiyle renk özellikleri belirlenmiştir. Fiziksel, mekanik ve mikro yapı incelemesi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde yapılan katkıların porselen karolardaki mekanik özelliklere ve özellikle optik özelliklere üzerine etkisi araştırılmıştır.

4.1. XRF Sonuçları

Tandış nozulu üretim aşamalarında 3 ana noktada atık oluşumu gözlenmektedir. Bunlardan ilki alümina harç ile yapılan döküm işleminde gerek döküm işleminin uzaması gerekse hazırlanan karışım miktarına yeter sayıda kalıp hazırlanamaması neticesinde mikserde kalan harçlardır. Mikser atığının XRF’i Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Mikser atığının XRF sonuçları.

Bileşenler	A-atığı
Al ₂ O ₃	92,9
CaO	6,10
SiO ₂	0,424
Na ₂ O	0,359
Fe ₂ O ₃	0,169
Ga ₂ O ₃	0,0150
ZnO	0,0068
SrO	0,0054

Bir diğer atık oluşum noktası ise döküm işleminin tamamlanmasının ardında yüzey için yapılan taşlama esnasında oluşan tozlardır. Bu tozlar içerik olarak hem alümina, hem zirkonya hem de çelik atıklarından oluşmaktadır. Taşlama atığının XRF'i Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Taşlama atığının XRF sonuçları.

Bileşenler	A-atığı
Al ₂ O ₃	87,8
ZrO ₂	5.30
CaO	3,63
Fe ₂ O ₃	2,10
Na ₂ O	0,659
SiO ₂	0,292
MgO	0,143
CuO	0,0783
ZnO	0,0166
NiO	0,0141
Ga ₂ O ₃	0,0083

Son olarak atık oluşumu görünen aşama ise tüm prosesi tamamlanmış ancak çeşitli ölçüsel ve fiziki kusurlardan standart dışı üretim yapılmış nozulların oluşturduğu atıklardır. Bu aşamada metal gövde ve zirkonya insört bu nozullardan

ayrılıp ölçüsel olarak bir problem olmadığında yeniden kullanılmakta ancak alümina harç tekrar kullanılamamaktadır. A-atığının XRF'i Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3: A-atığının XRF sonucu.

Bileşenler	A-atığı
Al ₂ O ₃	93,3
CaO	5,53
SiO ₂	0,618
Na ₂ O	0,324
Fe ₂ O ₃	0,157
Ga ₂ O ₃	0,0114
ZnO	0,0077
SrO	0,0036

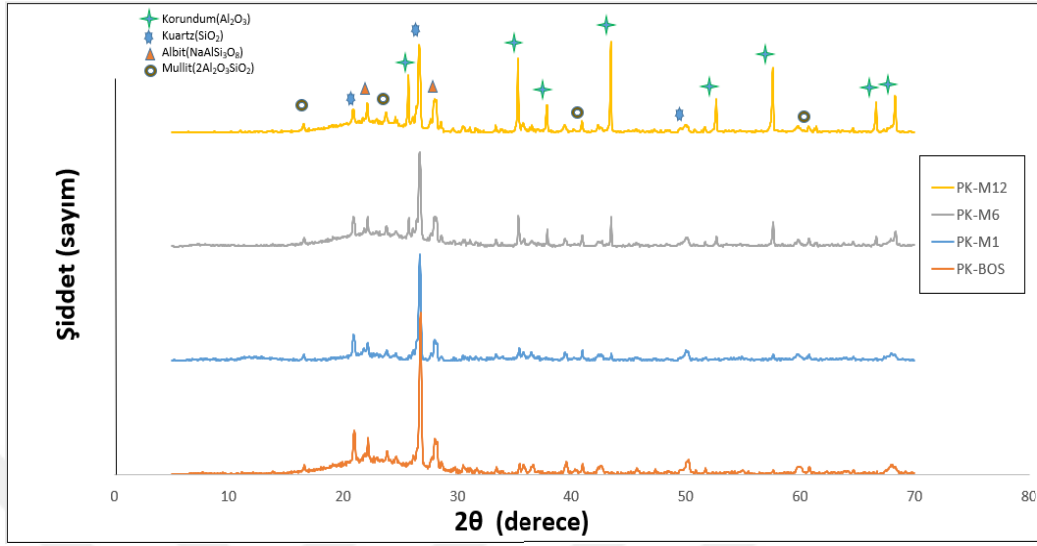
XRF sonuçlarına bakıldığında, mikser atığı ve son çıkan A-atığından benzer sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir. Taşlama sonrası oluşan atıkta ise bünyeye demir oksit de karışmıştır.

4.2. XRD Sonuçları

Üç tip atığın belirli oranlarda katkılanması ile hazırlanan karışımlardan hazırlanan numunelerin 1220°C sıcaklığa hızlı sinterleme metodu ile sinterlenme sonrasında mikroyapılarında gelişen kristal fazlarının belirlenmesi amacıyla tüm numunelerin X ışınları difraktometresi ile analiz edilmişlerdir. Bu test metodu ile; yapıdaki oluşan kristal formunda olan baskın faz ve yanıl fazlarla birlikte reaksiyona girmeden yapıda bulunan kalıntı fazlar tespit edilmiştir. Mikroyapıda gelişen ve tespit edilen kristal fazların hangileri olduğunu belirten detaylar, her bir numune için ayrı ayrı, Şekil 4.2 ile 4.2. arasında verilen grafikler üzerinde; Korundum (Al₂O₃) (JSPDS card#46-1212), Kuartz(SiO₂) (JCPDScard#46-1045), Albit(NaAlSi₃O₈) (JCPDScard #9-0466) , Mullit(2Al₂O₃SiO₂) (JCPDScard #15 - 776) ve Zirkon(ZrS₄O) (JCPDS card #81-1544) fazları tespit edilmiştir.

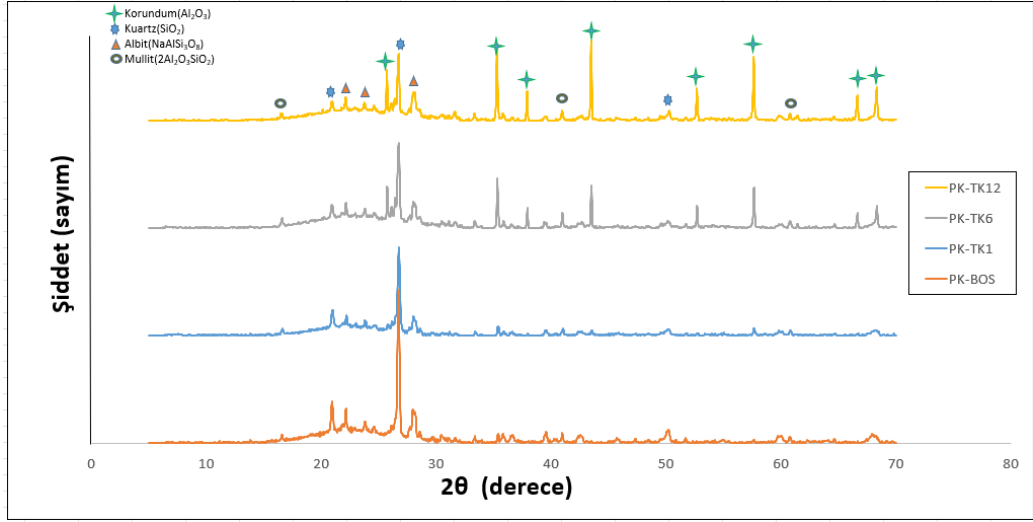
Mikser atıkları ile hazırlanan karışımların XRD sonuçları incelendiğinde boş seramik messesinde bulunan Kuartzın atık oranı artırılarak hazırlanan numunelerde yoğunluğunun azaldığı buna karşın yapıda bulunan korundum miktarının bariz şekilde

yükseldiği görülmektedir. Bu yapı ile beraber bir miktar albit yapısında yoğunluğu atık ilave miktarı ile beraber artış gösterdiği görülmektedir.



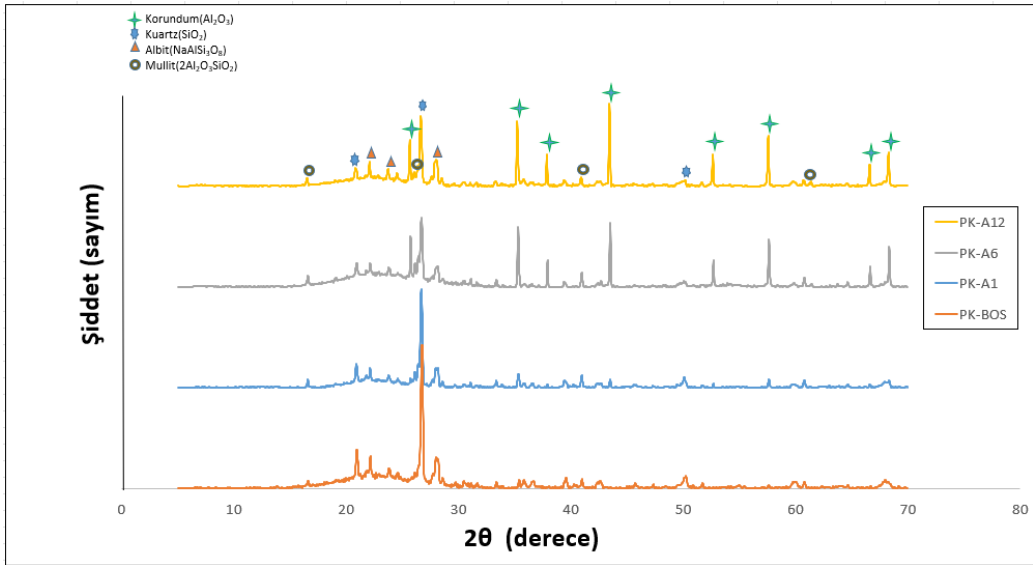
Şekil 4.1: Mikser atıkları ile hazırlanan karışımların XRD sonuçları.

Kalsine edilmemiş taşlama atıkları ile hazırlanan karışımların XRD sonuçları incelendiğinde boş seramik messesinde bulunan Kuartzın yine atık oranı arttırılarak hazırlanan numunelerde yoğunluğunun azaldığı buna karşın yapıda bulunan korundum miktarının bariz şekilde yükseldiği görülmektedir. Bu yapı ile beraber bir miktar albit yapısında yoğunluğu atık ilave miktarı ile beraber artış gösterdiği görülmektedir. Ancak miktarsal olarak bakıldığında mikser atıkları ile hazırlanan numunelere benzer faz oluşumları oluşmasına rağmen açılarda alınan şiddet miktarı bir miktar daha düşük görülmektedir.

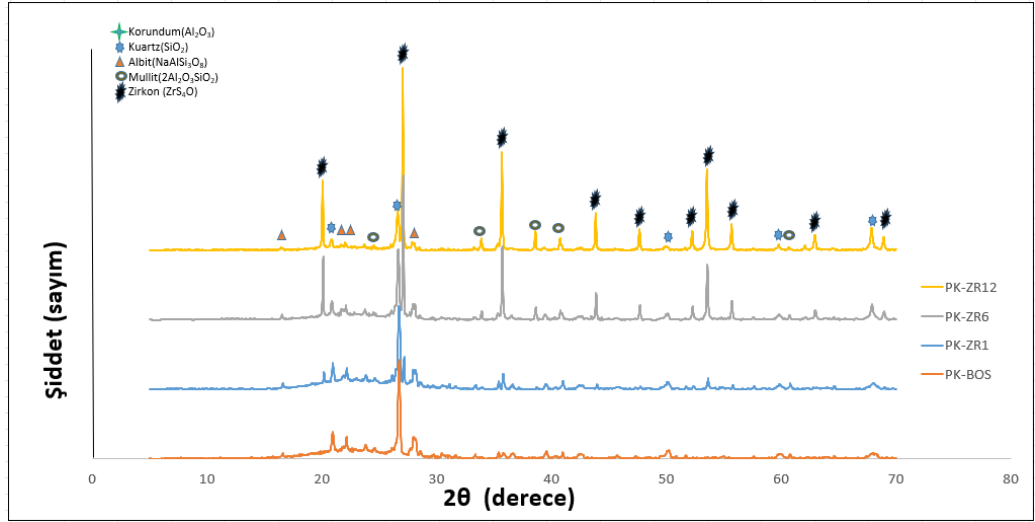


Şekil 4.2: Taşlama atıkları ile hazırlanan kalsine edilmiş karışımların XRD sonuçları.

Ölçüsel nedenlerden dolayı oluşan atıkları ile hazırlanan karışımların XRD sonuçları incelendiğinde boş seramik messesinde bulunan Kuartzın atık oranı artırılarak hazırlanan numunelerde yoğunluğunun azaldığı buna karşın yapıda bulunan korundum miktarının bariz şekilde yükseldiği görülmektedir. Bu yapı ile beraber bir miktar albit yapısında yoğunluğu atık ilave miktarı ile beraber artış gösterdiği görülmektedir. Bu atıklarla hazırlanan numunelerin şiddet değerleri ise kalsine edilmemiş taşlama atıkları ile beraber hazırlanan numunelere yakın değerde olduğu görülmektedir.

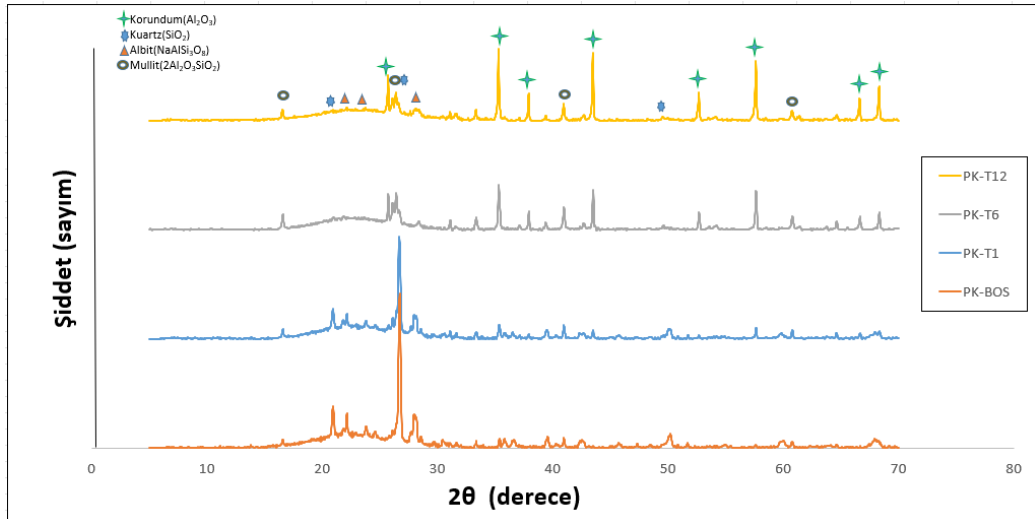


Şekil 4.3: Ölçü sorunlu nozul atıkları ile hazırlanan karışımların XRD sonuçları.



Şekil 4.4: Endüstriyel beyazları Zirkon ile hazırlanan karışımların XRD.

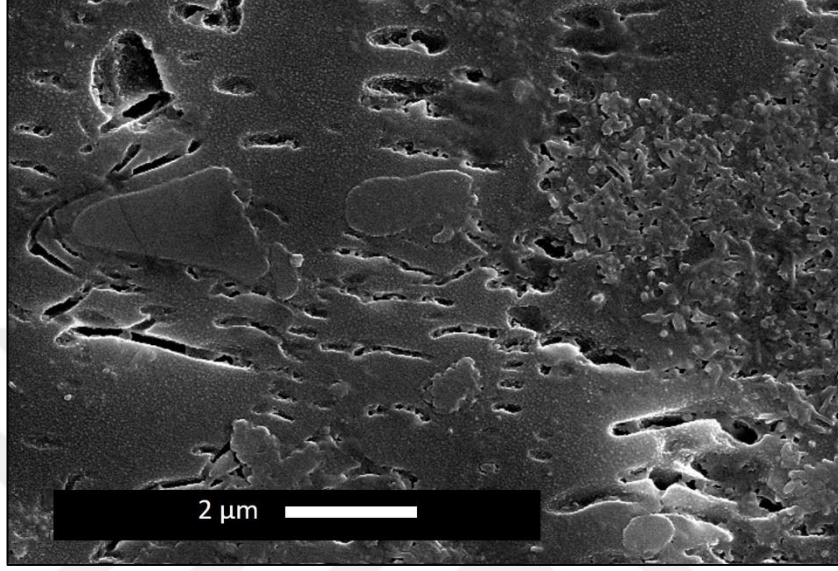
Kalsine edilmemiş taşlama atıkları ile hazırlanan karışımlarında XRD sonuçları incelendiğinde boş seramik messesinde bulunan Kuartzın yine atık oranı artırılarak hazırlanan numunelerde yoğunluğunun azaldığı buna karşın yapıda bulunan korundum miktarının bariz şekilde yükseldiği görülmektedir. Bu yapı ile beraber bir miktar albit yapısında yoğunluğu atık ilave miktarı ile beraber artış gösterdiği görülmektedir. Ancak miktarsal olarak bakıldığında kalsine edilmiş taşlama atıkları ile hazırlanan numunelere benzer faz oluşumları oluşmasına rağmen açılarda alınan şiddet miktarı bir miktar daha düşük görülmektedir.



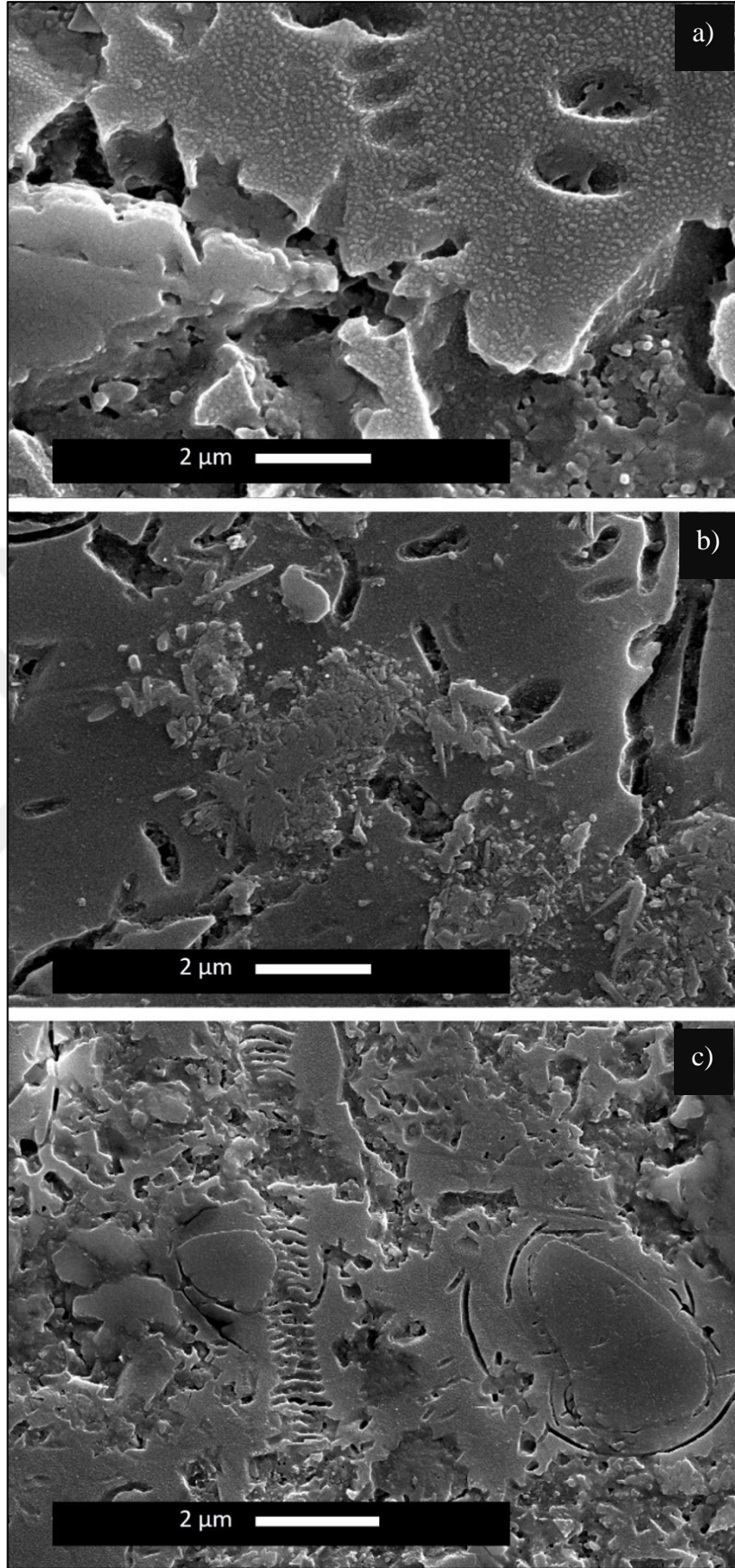
Şekil 4.5: Taşlama atıkları ile hazırlanan kalsine edilmemiş karışımların XRD sonuçları.

4.3. SEM Sonuçları

Standart porselen karonun SEM görüntüsü Şekil 4.6'da görülmektedir. Standart porselen karoda mullit, albit ve kuvars fazları bulunmaktadır.



Şekil 4.6: Standart porselen karoya ait SEM görüntüsü.



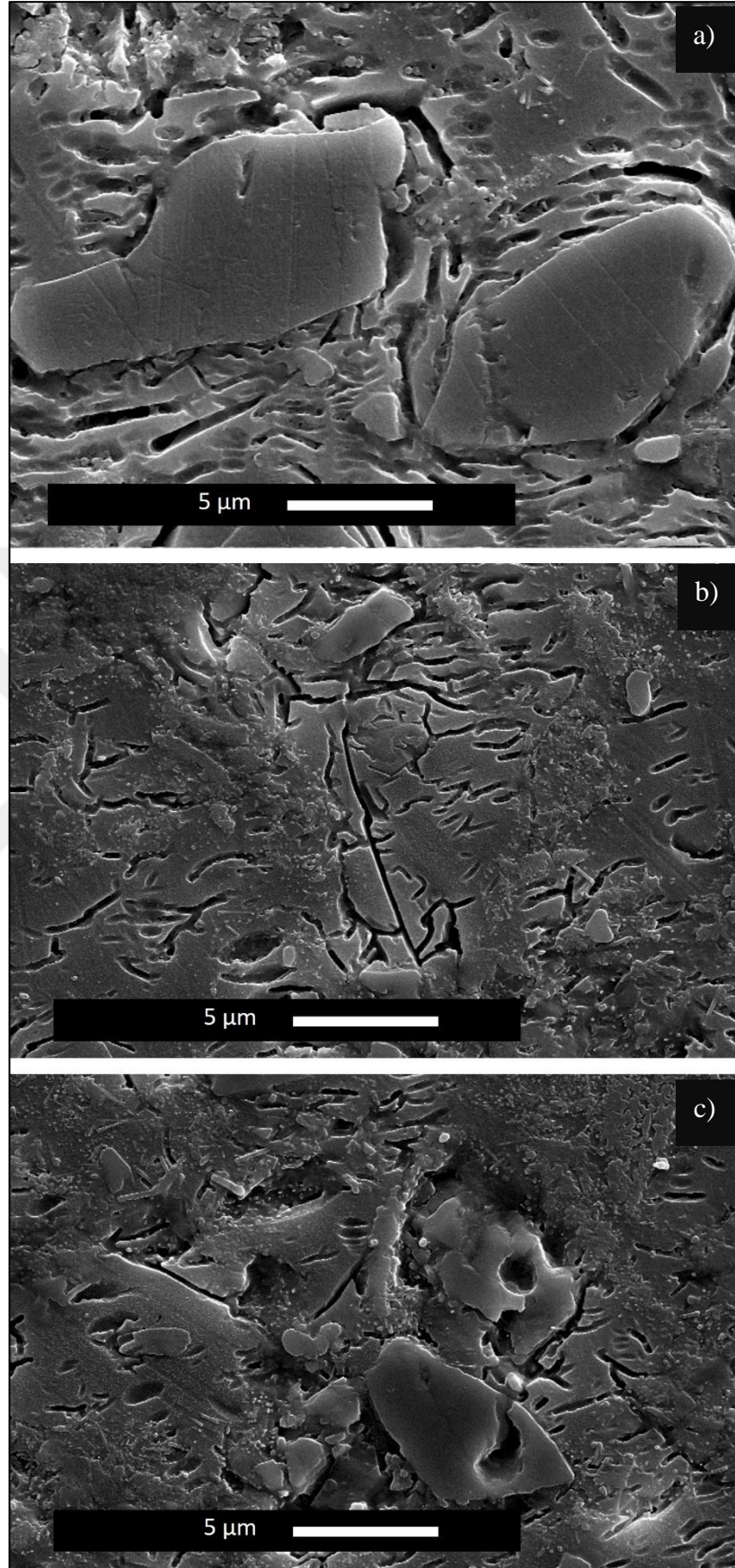
Şekil 4.7: Farklı numunelerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri a) PK-M1, b) PK-M6 ve c) PK-M12.

Mikser atığına ait SEM görüntüleri Şekil 4.7’de bulunmaktadır. XRD sonuçlarına bakıldığında ve diğer atıklar ile karşılaştırıldığında en fazla albit oluşumu mikser atıklarıyla katkılanan numunelerde gerçekleşmiştir (Şekil 4.1). Bu sonuçlar SEM sonuçları ile de desteklenmiştir. Diğer atıkların SEM görüntülerinde albit kristalleri baskın değilken mikser atıklarıyla katkılanan numunelerin SEM görüntülerinde albit kristalleri net bir şekilde görülmektedir.

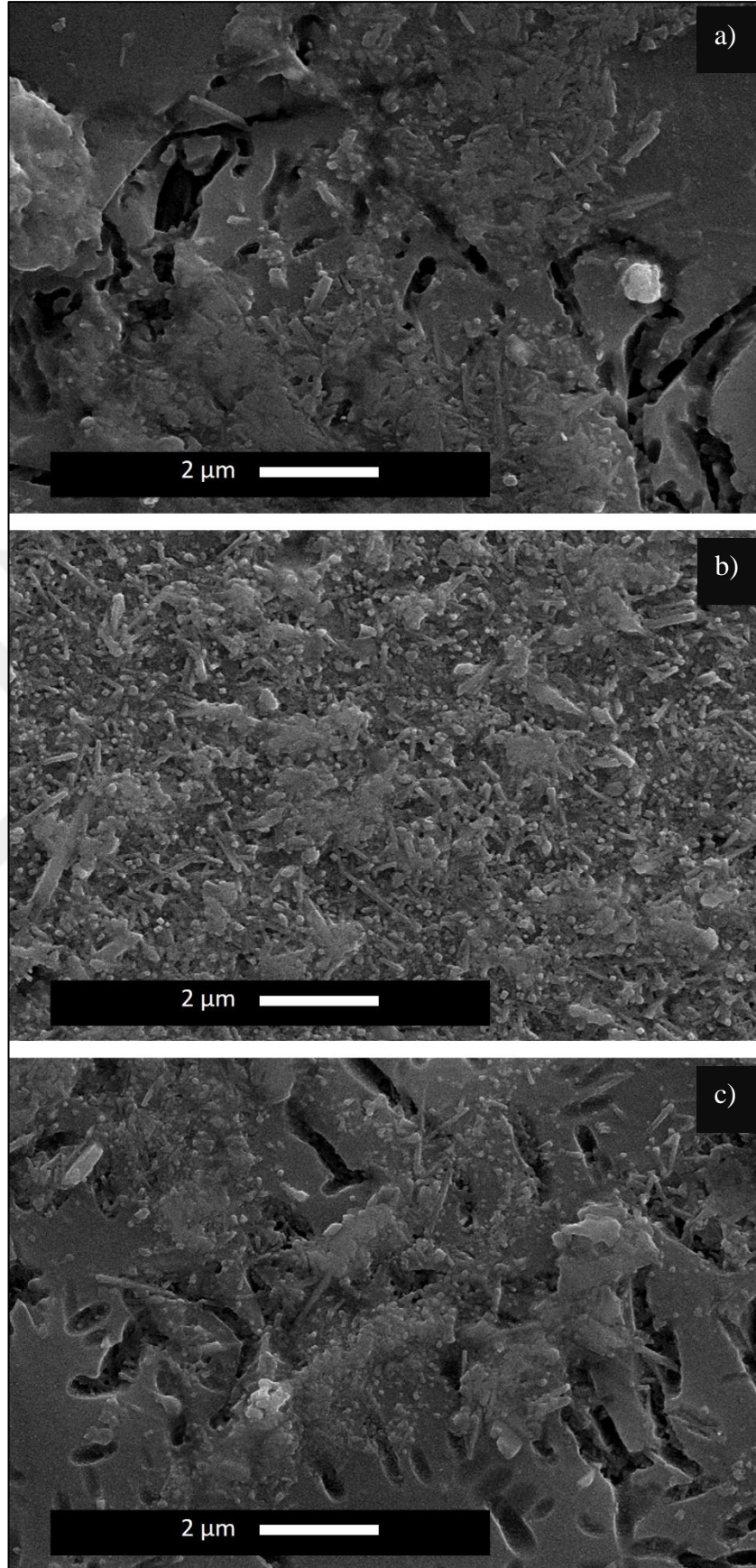
Şekil 4.8’de taşlama atığı ile katkılanan numuneler görülmektedir. Şekil 4.8a’ya bakıldığında çok fazla kuvars çatlakları içerdiği görülmektedir. XRD sonuçları, PK-T1’in fazla miktarda kuvars içerdiği sonucunu desteklemektedir. Yüksek miktarda korundum fazı içeren PK-T12’nin SEM görüntülerine bakıldığında ise diğer oranlara göre daha fazla korundum kristali olduğu görülmektedir.

Şekil 4.9’da ölçüsel nedenlerden dolayı oluşan atıklar olan A-atığına ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. Özellikle PK-A6’da yüksek miktarda mullit ve korundum kristalleri görülmektedir. XRF sonuçları ile karşılaştırıldığında, standart karoda olmayan korundum fazının atığın içerdiği yüksek miktardaki Al_2O_3 ’ten geldiği tespit edilmiştir. Bunun da numuneye mukavemet sağlaması beklenmektedir.

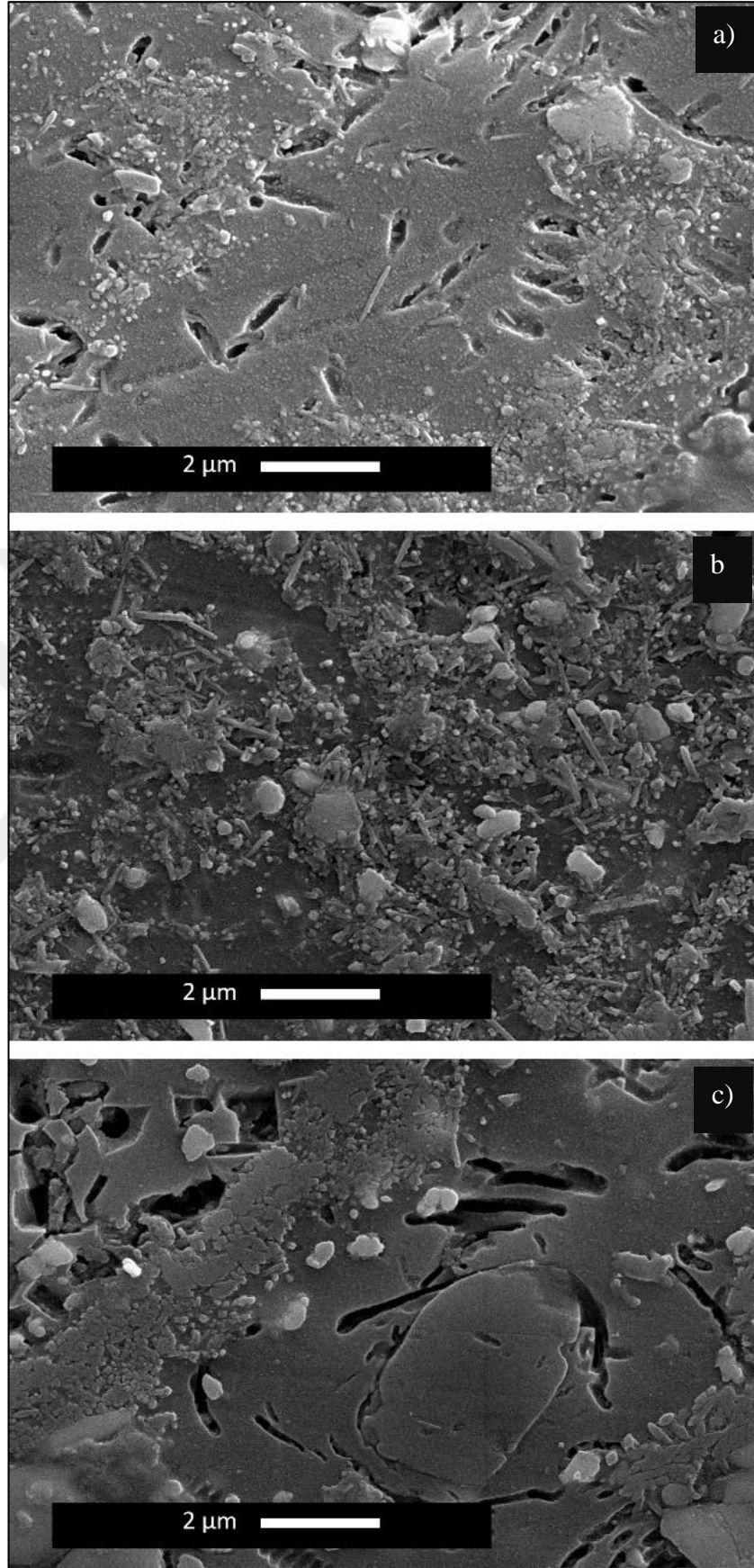
Şekil 4.10’da zirkonyum oksit ile katkılandırılmış porselen karoların SEM görüntüleri bulunmaktadır. Diğer kompozisyonlara göre ekstradan zirkonyum oksit fazı gözlemlenmiştir. Şekil 4.10’da görülen küçük beyaz taneler zirkonyum oksit fazlarına aittir.



Şekil 4.8: Farklı numunelerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri a) PK-T1, b) PK-T6 ve c) PK-T12.

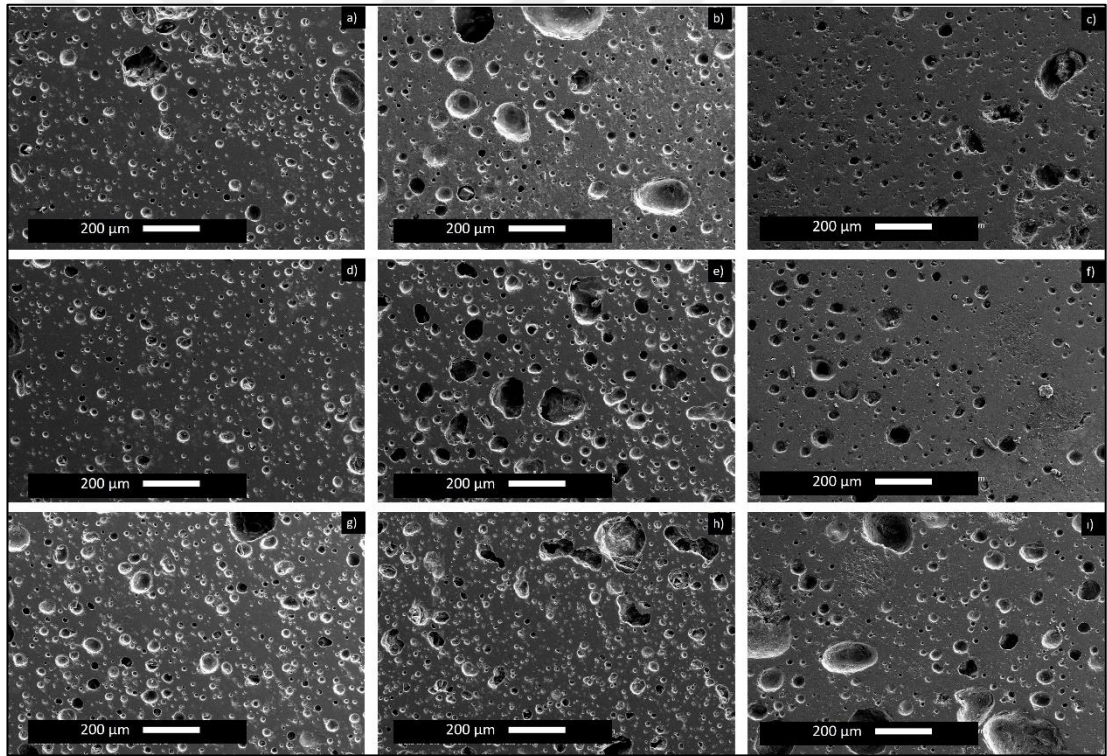


Şekil 4.9 : Farklı numunelerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri a) PK-A1, b) PK-A6 ve c) PK-A12.



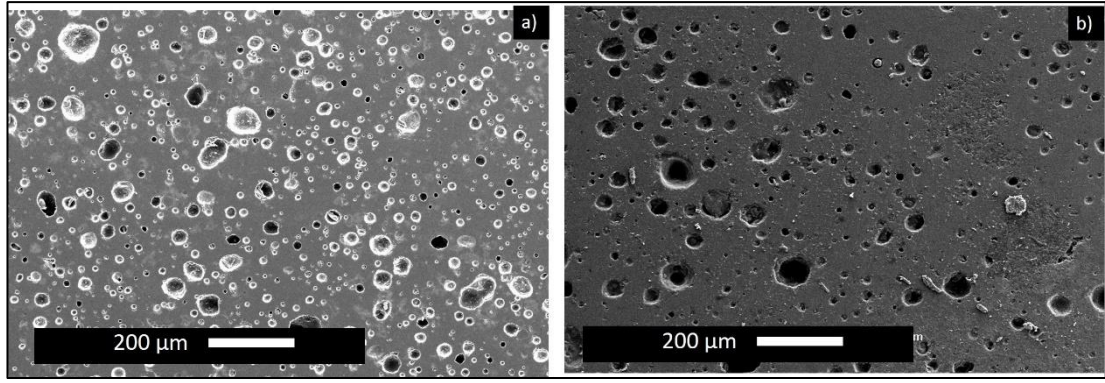
Şekil 4.10: Farklı numunelerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri a) PK-ZR1, b) PK-ZR6 ve c) PK-ZR12.

Numunelerin gözenekliliğini göstermek için Şekil 4.11'deki dağlanmamış SEM görüntüleri verilmiştir. İlk atık olan mikser atığının gözenekli olduğu görülmektedir. Fakat ikinci atık olan ve XRF sonuçlarına göre içinde metal atıkları da barındıran taşlama atığı homojen bir şekilde dağılım olmadığından ve diğer atıklara göre daha düşük alümina içeriğinden ötürü çok daha düşük yoğunluğa sahiptir ve bu da SEM görüntülerinden belli olmaktadır. Özellikle PK-T6 çok fazla miktarda ve büyük gözeneklere sahiptir. PK-T6'nın en düşük eğilme mukavemetine sahip olmasının sebebinin bu olduğu söylenebilir. Son atık olan A-atığı ise yüksek miktarda alümina içermektedir ve özellikle PK-A6'da diğerlerine oranla daha az miktarda gözenek bulunmaktadır. Bunun sebebinin diğer fazlara göre yüksek miktarda korundum ve çubuksu yapıdaki mullit kristallerini içeriyor olmasıdır.



Şekil 4.11: Farklı numunelere ait aynı büyütmadaki dağlanmamış SEM görüntüleri a) PK-M1, b) PK-T1, c) PK-A1, d) PK-M6, e) PK-T6, f) PK-A6, g) PK-M12, h) PK-T12, i) PK-A12.

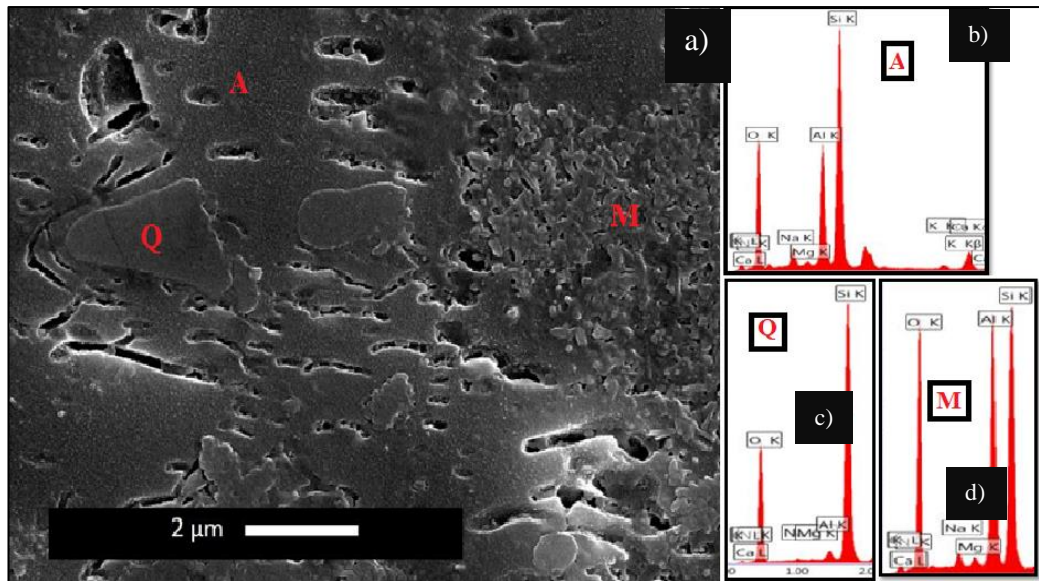
Şekil 4.12'de standart duvar karosu ile en yüksek mukavemet değerine sahip PK-A6 numunesinin dağlanmamış SEM görüntüleri bulunmaktadır. %62 oranında mukavemetin artmış olmasının sebebi gözle görülür bir şekilde azalan gözeneklerden dolayıdır.



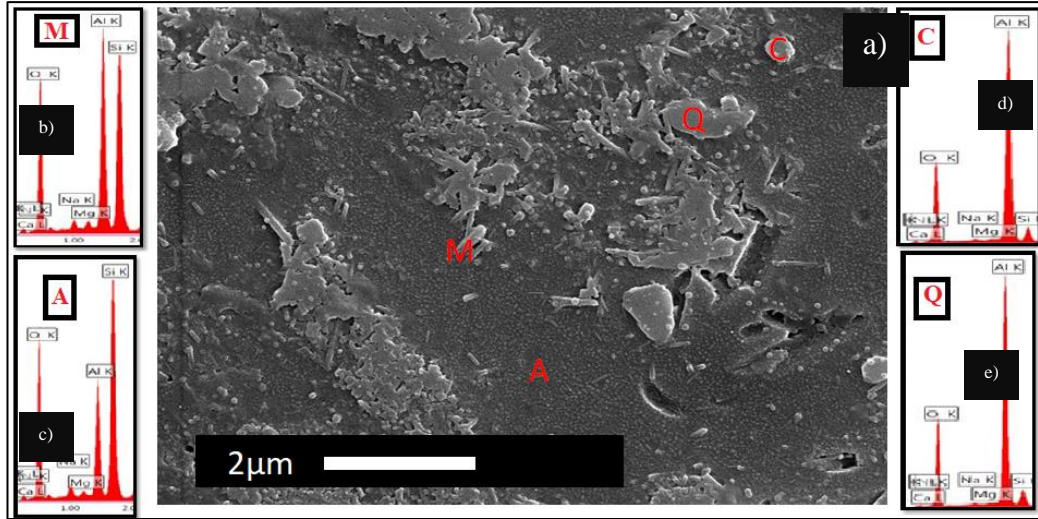
Şekil 4.12: Farklı numunelere ait aynı büyütmadaki dağlanmamış SEM görüntüleri a) PK-B, b) PK-A6.

4.4. EDS Sonuçları

Standart porselen karonun SEM görüntüsü üzerinde EDS yardımı ile tayin edilen kristaller fazlar buldukları bölgeler ile Şekil 4.13’de görülmektedir. Şekil 4.13’de A ile gösterilen bölgenin detayı Şekil 4.13a’da görüleceği üzere Na, Al, Ca, O ve Si elementleri içeren minik minik noktalar halinde albit kristalleri görülmektedir. Yine Şekil 4.13a’da Q ile gösterilen bölgenin detayı Şekil 4.13c’de görüleceği üzere O ve Si elementleri içeren köşeli parçalar halinde Kuartz kristalleri görülmektedir. Şekil 4.13a’da M ile gösterilen bölgenin detayı Şekil 4.13d’de görüleceği üzere Al, O ve Si elementleri içeren çubuksu yapıda mullit kristalleri görülmektedir.



Şekil 4.13: Standart porselen karoya ait a)SEM fotoğrafı ve b), c) ve d) EDS sonuçları.



Şekil 4.14: %12 Mikser atığı ile katkılanmış Standart porselen karoya a)SEM fotoğrafı ve b), c), d) ve e) EDS sonuçları.

%12 Mikser atığı ile katkılanmış standart porselen karonun SEM görüntüsü üzerinde EDS yardımı ile tayin edilen kristaller fazlar buldukları bölgeler ile Şekil 4.14'de görülmektedir. Şekil 4.14'c'de A ile gösterilen bölgenin detayı Şekil 4.14b'de görüleceği üzere Na, Al, Ca, O ve Si elementleri içeren minik minik noktalar halinde albit kristalleri görülmektedir. Yine Şekil 4.14c'de Q ile gösterilen bölgenin detayı Şekil 4.14e'de görüleceği üzere O ve Si elementleri içeren köşeli parçalar halinde quartz kristalleri görülmektedir. Şekil 4.14c'de M ile gösterilen bölgenin detayı yine Şekil 4.14a'da görüleceği üzere Al, O ve Si elementleri içeren çubuksu yapıda mullit kristalleri görülmektedir. Şekil 4.14d'de Al ve O elementleri içeren SEM görüntüsünde C ile gösterilen korundum kristallerine ait olduğu görülmektedir.

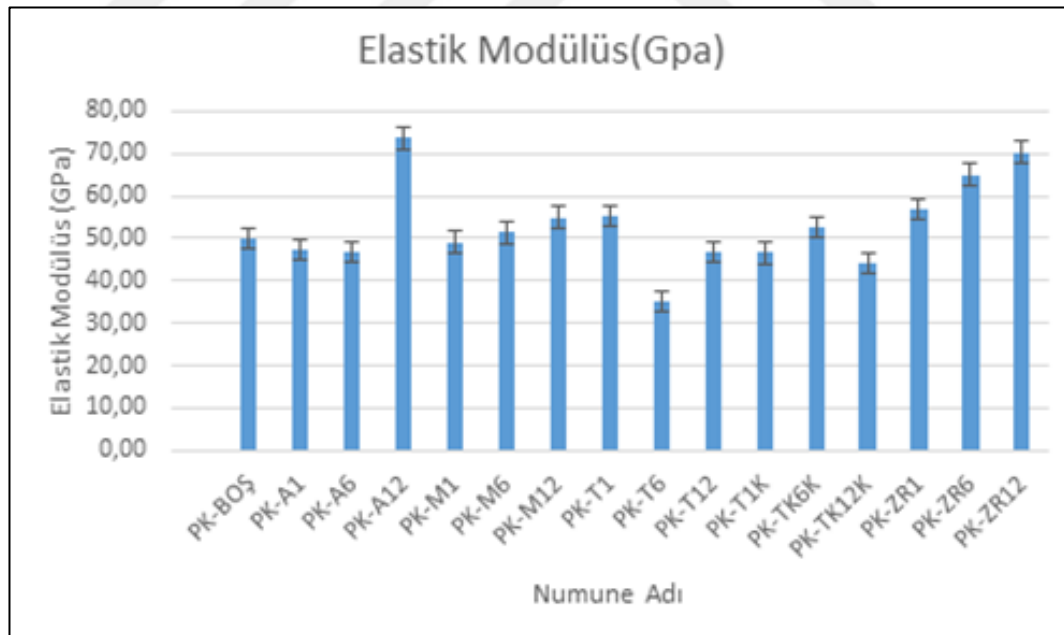
4.5. Mekanik Test Sonuçları

4.5.1. Elastisite Modülü Testi

Farklı kompozisyonlardan elde edilen ve sinterlenen toplam 32adet çubuk şeklindeki numunelerin oluşan ortalama elastik modülüs davranışı Tablo 4.4'de görülmektedir.

Tablo 4.4: Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen Elastik Modülüs değerleri.

Numune adı	Elastiklik Modülüsü(GPa)	Boş karo çamuruna göre yüzdesel değişim
PK-BOŞ	46,88	0,00%
PK-M1	50,15	6,96%
PK-M6	47,24	0,77%
PK-M12	46,90	0,03%
PK-T1K	73,64	57,07%
PK-TK6K	49,16	4,86%
PK-TK12K	51,35	9,53%
PK-A1	55,00	17,32%
PK-A6	55,27	17,89%
PK-A12	35,24	-24,83%
PK-ZR1	46,59	-0,63%
PK-ZR6	52,49	11,97%
PK-ZR12	44,32	-5,46%
PK-T1	56,88	21,32%
PK-T6	65,10	38,85%
PK-T12	70,38	50,13%



Şekil 4.15: Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen Elastik Modülüs değerleri.

Elastik modülüs değerleri numunedeki yapı sıklığının bir ölçüsüdür. Sinterlenmiş numunelerin elastik modülüs değerleri yapılan katkıyla birlikte değişim göstermektedir. Yapılan katkıyla neticesinde mikser atığı ile yapılan

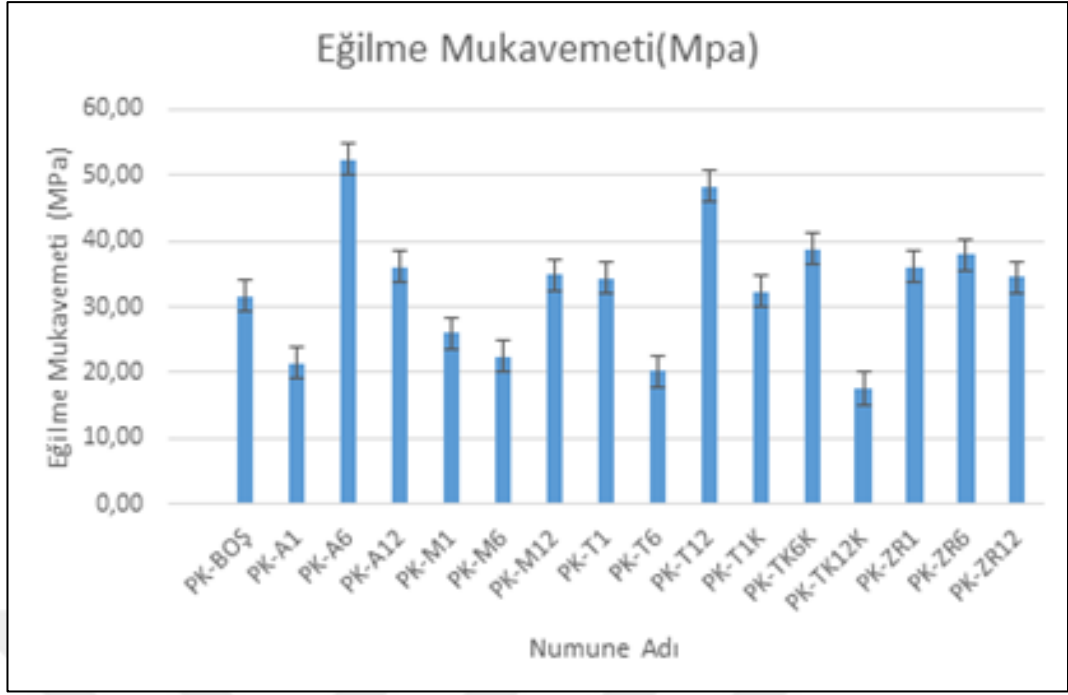
katkılamalarda PK-M1 50,15 iken yüzde 6 mikser atığı içeren PK-M6 da değer 47,24 olarak ölçülmüştür. PK-M12 de ise değer PK-Boş olarak isimlendirilen boş porselen karo messe değerine çok yakın olarak 46,90 olarak saptanmıştır. Kalsine edilmiş taşlama atığı olan PK-T1K numunesinde elde edilen en yüksek değer olan 73,64'e ulaşmıştır. Ölçüm sonuçları PK-T6K numunesi için 49,16 iken PK-T12K için 51,35 olarak ölçülmüştür. Kalsine edilmeden hazırlanan PK-T1 numunesinde değer 56,88, PK-T6 numunesinde 65,10 ve PK-T12 için 70,38'e ulaşmıştır. Atık olarak isimlendirilen PK-A1 numunesinde elastik modülüs değeri 55,00, PK-A6 için 55,27 ve PK-A12 numunesi için 35,24 olarak elde edilen en düşük değer olmuştur. Endüstride beyazlatma ajanı olarak kullanılan ZrO_2 ile hazırlanan PK-ZR1 numunesinde elastik modülüs değeri 46,59, PK-ZR6 numunesi için 52,49 ve PK-ZR12 numunesi için 44,32 değeri elde edilmiştir.

4.5.2. 3 Nokta Eğme Testi Sonucu

Eğilme mukavemeti ölçülmesinde önceki tahribatsız deneylerde kullanılan her bir karışım için hazırlanmış olan 2'şer adet toplam 32 adet numuneye 3 nokta eğme testi uygulanmıştır. Yapılan bu test ile numunelere uygulanan yükün kırılmadan hemen önce ulaştığı maksimum değer ölçülmüştür. Elde edilen değerler tablo 4.5 de verilmiştir.

Tablo 4.5: Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katılanan numunelere ait elde edilen Eğilme Mukavemet değerleri.

Numune adı	Eğilme Mukavemeti (MPa)	Boş karo çamuruna göre yüzdesel değişim
PK-BOŞ	31,72	0,00%
PK-A1	21,52	-32,15%
PK-A6	52,43	65,32%
PK-A12	36,08	13,76%
PK-M1	26,09	-17,74%
PK-M6	22,43	-29,29%
PK-M12	34,81	9,74%
PK-T1	34,35	8,29%
PK-T6	20,26	-36,12%
PK-T12	48,39	52,56%
PK-T1K	32,29	1,80%
PK-TK6K	38,76	22,21%
PK-TK12K	17,63	-44,41%
PK-ZR1	36,11	13,84%
PK-ZR6	37,98	19,74%
PK-ZR12	34,52	8,83%



Şekil 4.16: Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katılan numunelere ait elde edilen Eğilme Mukavemet değer grafiği.

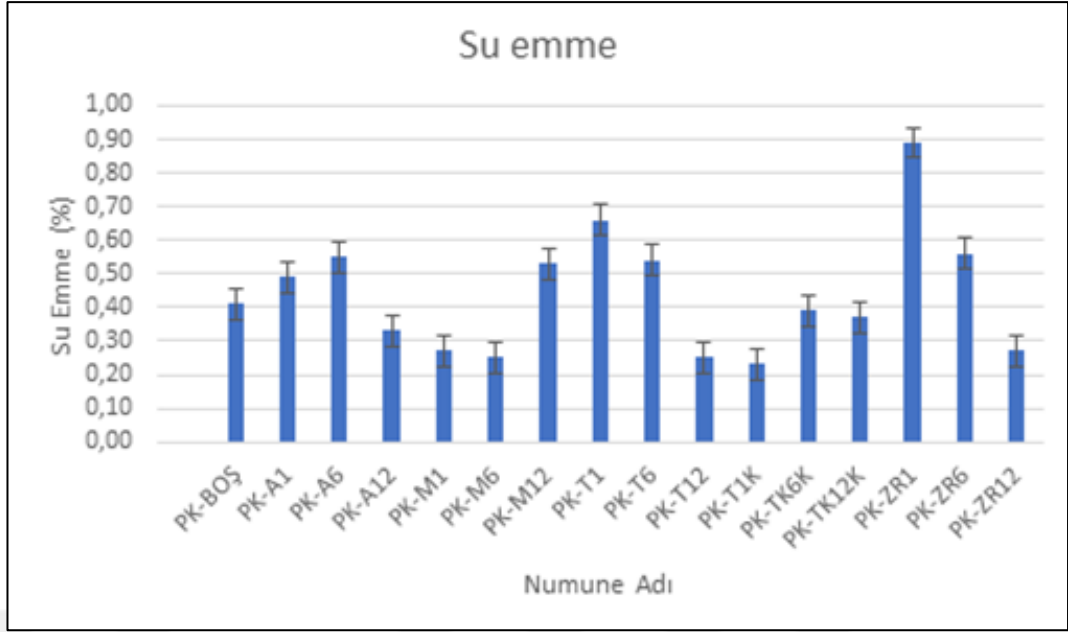
Test sonuçlarına göre, en yüksek eğilme mukavemet değeri 52,43 ile ölçüsel sorunlardan kaynaklı atıktan ağırlıkça %6 katılarak hazırlanan numuneden elde edilmiştir. Diğer tüm numunelerde eğilme mukavemet değerleri boş seramik massesine göre %1,80 ile başlayıp %65,32 oranına kadar artış göstermiştir. Ancak ölçüsel sorunlardan kaynaklı atıktan ağırlıkça %1 katılarak hazırlanan numunede olan PK-A1, %1 ve %6 oranda katılan mikser atığı PK-M1 ve PK-M6, kalsine edilmemiş %6 taşlama atığı ilave edilmiş PK-T6 ve kalsine edilmiş %12 taşlama atığı ilave edilmiş numunelerde ise %17,74 ile %44,41 oranında eğilme mukavemet değerlerinde azalma değeri ölçülmüştür. Çeşitli oranlarda yapılan atık katkılarını ile elde edilen mukavemet değerleri porselen karo üretimi için yeterli değerlerdir. Ancak katkılamanın karo çamurunda her koşulda homojen karıştırmanın sağlanamaması ve yüksek alümina içeriğinin oluşturduğu korundum fazının sinterleme sıcaklığını yükseltmesinden dolayı 1220°C’de yeteri kadar yoğunluk kazanıma sebep olmadığı sonucuna varılmıştır.

4.5.3 Su Emme Testi Sonucu

Su emme testi numunelerin tüm fiziksel ölçümü tamamladıktan ve yoğunluk testleri tamamladıktan sonra sinterlenen numunelere uygulanmıştır. Bu test ile amaçlanan genel anlamda hazırlanan numunelerin açık gözeneğe sahip oldukları hakkında fikir edinmektir. Yapılan testler sonucu elde edilen değerler tablo 4.6 de verilmiştir.

Tablo 4.6: Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen Su emme değerleri.

Numune adı	Su emme (%)	Boş karo çamuruna göre yüzdesel değişim
PK-BOŞ	0,41	0,00%
PK-A1	0,49	19,51%
PK-A6	0,55	34,15%
PK-A12	0,33	-19,51%
PK-M1	0,27	-34,15%
PK-M6	0,25	-39,02%
PK-M12	0,53	29,27%
PK-T1	0,66	60,98%
PK-T6	0,54	31,71%
PK-T12	0,25	-39,02%
PK-T1K	0,23	-43,90%
PK-TK6K	0,39	-4,88%
PK-TK12K	0,37	-9,76%
PK-ZR1	0,89	117,07%
PK-ZR6	0,56	36,59%
PK-ZR12	0,27	-34,15%



Şekil 4.17: Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen Su emme değer grafiği.

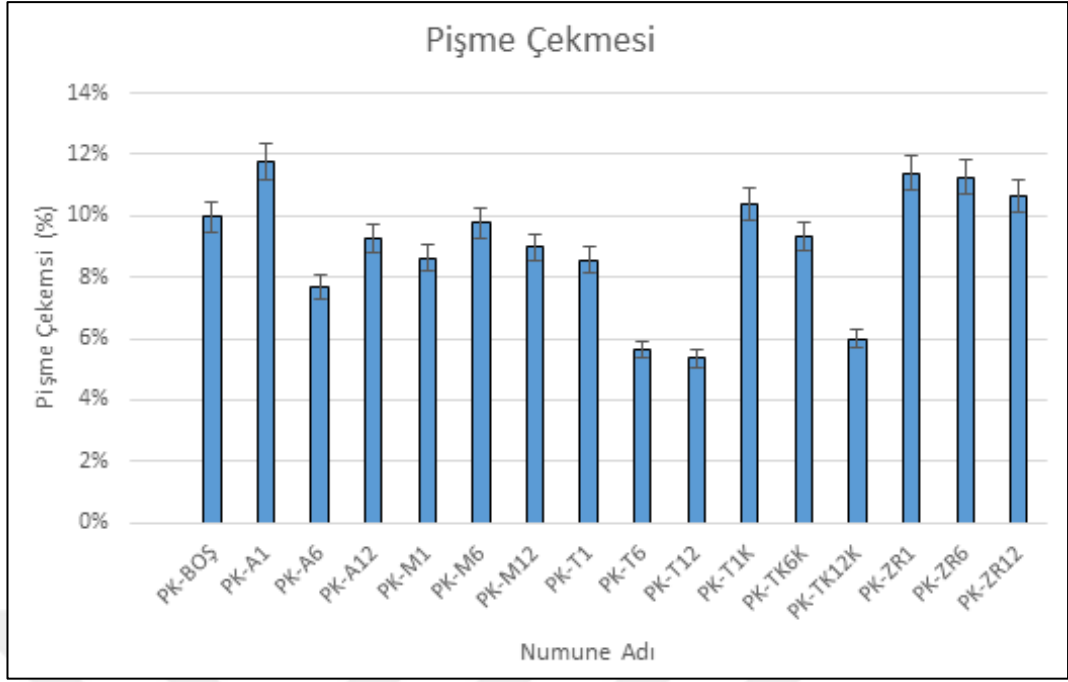
Değerler incelendiğinde endüstride beyazlatma ajanı olarak kullanılan PK-ZR1-6-12 numuneleri dışında tutarlı bir seyir görünmemektedir. Bu numunelerde artan katkılama oranı ile beraber değer porselen karı massesinin değeri olan %0,41'den %1 ilaveli PK-ZR1'de % 0,89'a, PK-ZR6 'da 0,56'ya çıktıktan sonra PK-ZR12 numunesi ile beraber %0,27'ye düştüğü görülmüştür. Ölçüsel sorunlardan kaynaklı atıkların katkılanması sonucu ise ağırlıkça %1 katılarak hazırlanan numunede olan PK-A1% 0,49, ağırlıkça 61 katılarak hazırlanan numunede olan PK-A6 % 0,55 ve ağırlıkça %12 katılarak hazırlanan numunede olan PK-A12 % 0,33 su emme değerine ulaşmıştır. Mikser atığı ile sırasıyla %1-6 ve 12 katkılanan PK-M1-M6-M12 numuneleri ise %0,27, %0,25 ve %0,53 oranında su emdiği ölçülmüştür. Benzer seyir kalsine edilmiş taşlama atığı numunelerinde de gözlenmiş ve %1 ve %6 katkılama numuneler PK-T1K ve PK-T6K sırasıyla %0,23 ve % 0,39 değerleri ölçülmüşken PK-T12K numunesinde bu değer %0,37'ye düşmüştür. Genel olarak Su emme değeri; numunelerin bünyesinde bulunan çeşitli gazların sinterleme ile beraber artan sıcaklıkla beraber gazların numune yüzeyine ulaşması ve atmosfer basıncının etkisiyle numune yüzeyinden kopan parçaların oluşan boşluklara kaynama sırasında suyun penetre etmesinden dolayı olduğu değerlendirilmektedir.

4.5.4 Pişme Çekmesi Testi Sonucu

Farklı kompozisyonlardan elde edilen ve sinterlenen toplam 32 adet pelet şeklindeki numunelerin oluşan ortalama % çekme davranış değerleri Tablo 4.7’de görülmektedir.

Tablo 4.7: Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katılanan numunelere ait elde edilen Pişme Çekmesi değerleri.

Numune adı	Pişme Çekmesi		
	İlk Ölçüm	Son Ölçüm	Çekme %
PK-BOŞ	31,5	28,36	9,97%
PK-A1		27,80	11,75%
PK-A6		29,08	7,70%
PK-A12		28,58	9,27%
PK-M1		28,79	8,62%
PK-M6		28,43	9,76%
PK-M12		28,68	8,97%
PK-T1		28,80	8,57%
PK-T6		29,73	5,63%
PK-T12		29,82	5,35%
PK-T1K		28,24	10,37%
PK-TK6K		28,56	9,35%
PK-TK12K		29,62	5,98%
PK-ZR1		27,91	11,40%
PK-ZR6		27,96	11,25%
PK-ZR12		28,15	10,63%



Şekil 4.18: Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen Pişme Çekme değer grafiği.

Elde edilen bu değerler sinterleme prosesi öncesinde hazırlanmış ve farklı oranlarda katkılanması neticesinde, atıkların taneciklerindeki paketleme oranı ve yapılan katkılama oranlarının yüzde dağılımları ile değişmekle beraber, sinterlemenin yapıldığı sıcaklığa bağlı olarak numunelerde meydana gelen reaksiyonların sonucunda oluşan kayıplar ile birlikte farklı oranlarda gerçekleşebilir.

Değerler incelendiğinde PK-Boş olarak isimlendirilen boş porselen karo messe değeri % 9,97 olarak bir çap kaybı ölçülmüştür. Bu değer %1 ölçüsel sorunlardan kaynaklı atıktan yapılan katkılama PK-A1’de % 11,75 iken, artan katkılanma oranları ile PK-A6’da değer % 7,70’3 PK-A12 de ise % 9,27 olarak ölçülmüştür. Mikser atığı ile sırasıyla %1-6 ve 12 katkılanan PK-M1-M6-M12 numuneleri ise % 8,62, %9,76 ve % 8,97 oranında sinterleme sonucunda numune çaplarında daralma ölçülmüştür. Kalsine edilmemiş taşlama atığı ile hazırlanan numunelerdeki çekme oranları ise diğer numunelere göre oldukça düşük kalıp PK-T1 için 8,57, PK-T6 için 5,63 ve PK-T12 için % 5,35 olarak ölçülmüştür. Aynı atığın kalsine edildikten sonra benzer oranlarda katkılar ile hazırlanan numunelerin % pişme çekmeleri ise PK-T1K için % 10,37, PK-T6K için % 9,35 ve PK-T12K için % 5,98’tir. Endüstriyel beyazlatıcı olarak kullanılan ve % 1-6-12 oranında katkılanan numunelerde ise artan katkılama oranına ters orantı

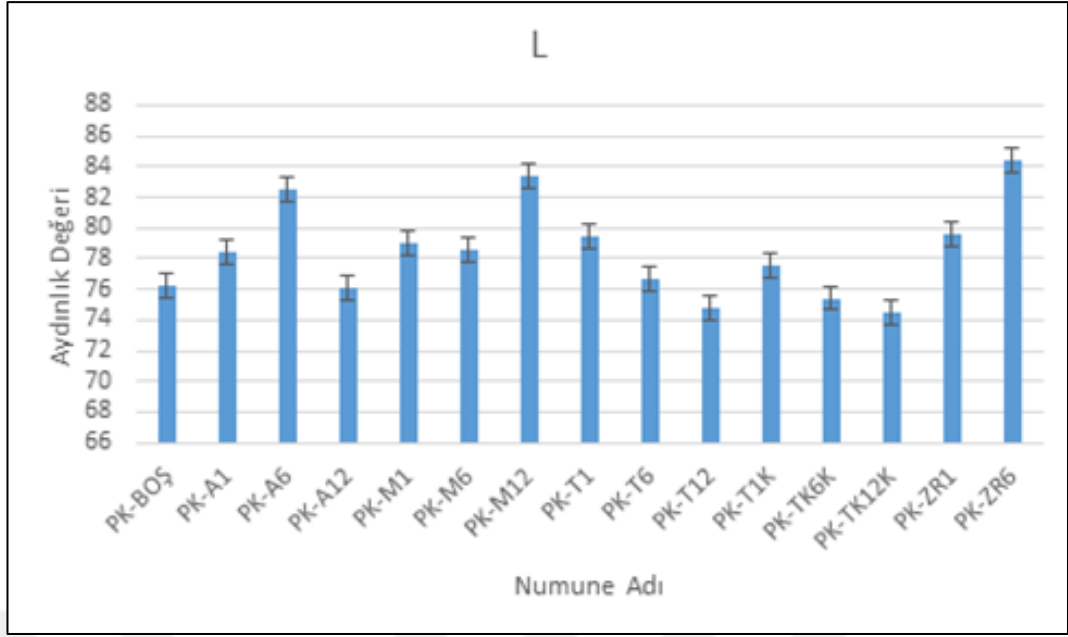
ile PK-ZR1 için %11,40, PK-ZR6 için %11,25 ve PK-ZR1 için %10,63 olarak sonuçlar elde edilmiştir.

4.5.5. Renk Ölçüm Testi Sonucu

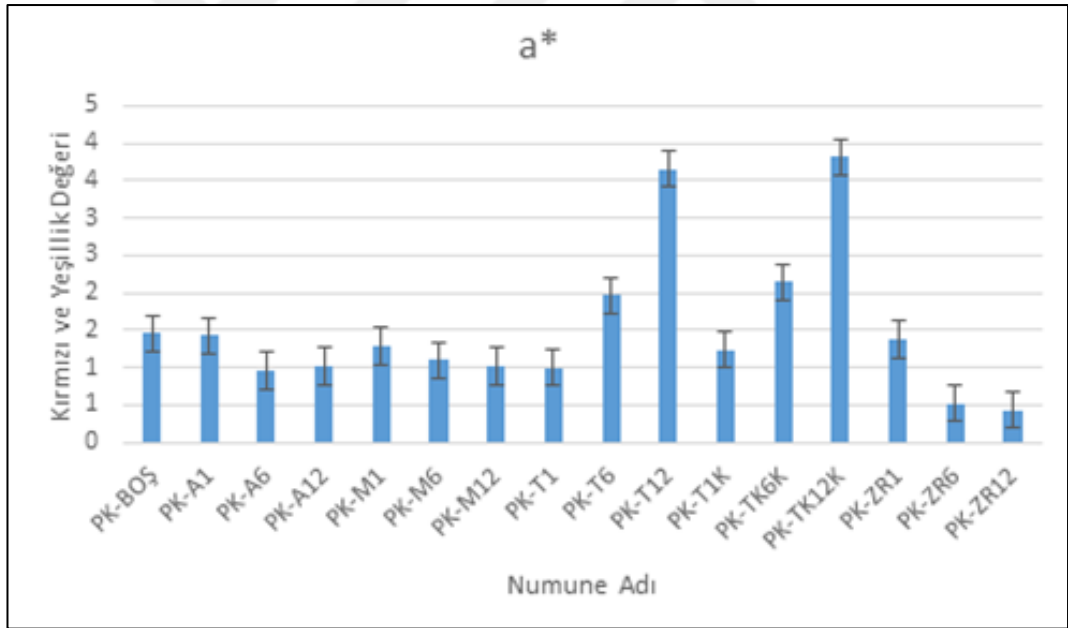
Optik özelliklerin tespiti için renk ölçüm spektrofotometresi kullanılmış ve CIELAB yöntemiyle renk özellikleri belirlenmiştir. Yapılan testin ardından elde edilen değerler Tablo 4.8 de verilmiştir.

Tablo 4.8: Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katılanan numunelere ait elde edilen renk değerleri.

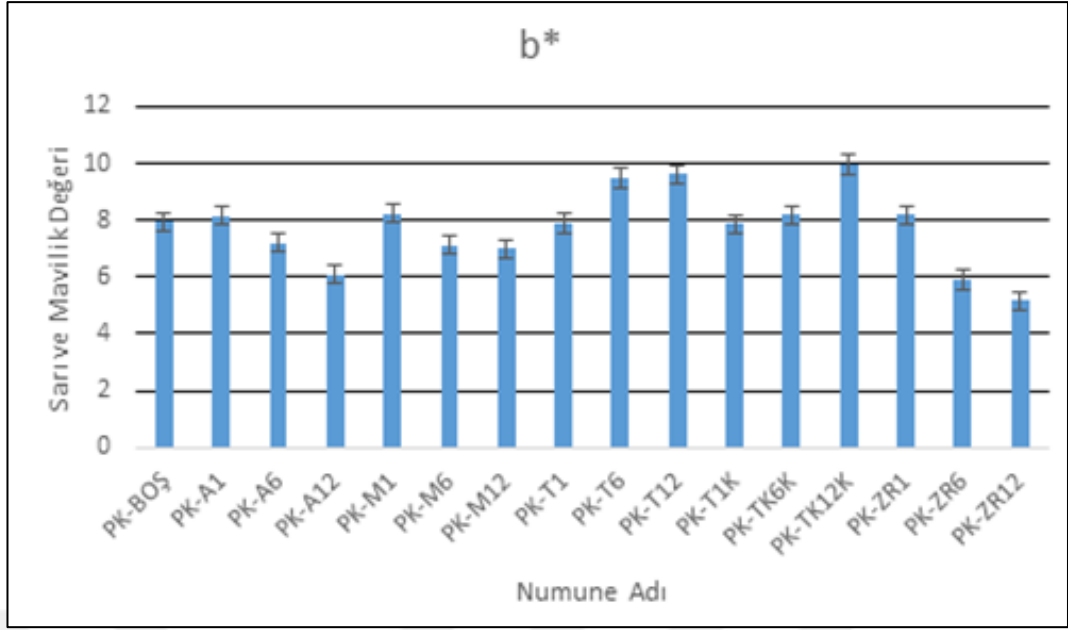
Numune adı	L	a*	b*	ΔE
PK-BOŞ	76,23	1,46	7,96	76,66
PK-M1	78,99	1,29	8,25	79,43
PK-M6	78,60	1,10	7,11	78,93
PK-M12	83,43	1,02	6,99	83,73
PK-T1	79,40	1,00	7,89	79,80
PK-T6	76,74	1,97	9,48	77,35
PK-T12	74,76	3,66	9,62	75,47
PK-A1	78,46	1,43	8,16	78,90
PK-A6	82,56	0,96	7,21	82,88
PK-A12	76,14	1,02	6,08	76,39
PK-ZR1	79,62	1,38	8,18	80,05
PK-ZR6	84,45	0,52	5,90	84,66
PK-ZR12	88,73	0,43	5,15	88,88



Şekil 4.19: Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen optik L aydınlık değer grafiği.



Şekil 4.20: Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katkılanan numunelere ait elde edilen optik a* kırmızı ve yeşillik değer grafiği.



Şekil 4.21: Kullanılan atık ve karo çamuruna farklı oranlarda katılan numunelere ait elde edilen optik b* sarı ve mavilik değer grafiği.

Kalsine edilmemiş ağırlıkça %12 taşıma atığı içeren numune olan PK-T12 dışında tüm diğer numunelerde L değeri artmıştır. En yüksek elde edilen değerler ise PK-A6, PK-M12, PK-ZR6 ve PK-ZR12 için sırasıyla elde edilen 82,56, 83,43, 84,45 ve 88,73 değerleridir. a* değeri için ise PK-T6, PK-T12, PK-TK6 ve PK-TK12 sırasıyla 1,97, 3,66, 2,14 ve 3,82 ölçülerek bu numuneler dışındaki tüm numuneler için boş porselen messesi değeri olan 1,46'dan daha düşük değerler ölçülmüştür. b* değerinde ise PK-A1 numunesi için 8,16, PK-M1 numunesi için 8,25, PK-T6 numunesi için 9,48, PK-T12 numunesi için 9,62, PK-TK6K numunesi için 8,20, PK-TK12K numunesi için 9,96 ve PK-ZR1 numunesi için 8,18 değeri ölçülmüş ve bu değerler boş porselen messesi değeri olan 7,96'dan daha yüksek değerler ölçülmüştür.

5. GENEL SONUÇLAR

- Standart porselen karo massesi, tandış nozulu üretimi sırasında oluşan üç farklı atık ile katkılandırılmıştır.
- Standart porselen karoların XRD analizi sonuçlarında kuvars, albit ve mullit fazları gözlemlenirken, yüksek miktarda Al_2O_3 içeren mikser tozu katkılı M kodlu numunelerde standart numunelerden farklı olarak korundum fazı oluşmuştur.
- Mikser tozu içeren M kodlu numunelerin porselen karo üretimi için gerekli olan tüm mekanik özellikleri sağladığı tespit edilmiştir. PK-M12 numunesi standart porselen karodan daha yüksek mekanik özellikler göstermiştir. Bunun sebebinin bünyede atık katkılanmasıyla oluşan korundum fazından olduğu düşünülmektedir. SEM sonuçlarına bakıldığında gözenekliliğinin standart porselen karodan biraz daha düşük olduğu görülmektedir.
- Porselen karoların teknik özellikleri kadar görünümü, beyazlığı ve estetik kalitesi de önemlidir. M kodlu numunelerin renklerinin istenildiği gibi daha açık tonlara dönüştüğü renk ölçüm testleri ile belirlenmiştir. Bu sonuç, porselen karolarda beyazlatma ajanı olarak zirkonyum oksit yerine kullanılabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] H.W. Hennicke, A. Hesse, (1991), "Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials", Permagon, 488-494.
- [2] P. Sinuhaji, Z. Sitorus, A. Maghfirah, R. Amelia, N.H. Nasution, (2020), "Manufacturing process and characterization of traditional ceramics using kaolin, quartz, feldspar, and clay raw materials", AIP Conference Proceedings. 2221, 110020.
- [3] Z.U. Elakhame, F. Ifebhor, W. Asotah, (2016), "Development and production of ceramic tiles from waste bottle powder (milled glass)", Kathmandu University Journal of Science, Engineering and Technology, 12(2), 50-59.
- [4] N. Basaran, N. Tamsu Selli, (2021), "Üleksit ve Manyezit Karışım Kompozisyonunun Porselen Karo Sinterlemesi Üzerine Etkisinin İncelenmesi", Journal of the Turkish Ceramics Society, 1(2) 26–32.
- [5] P. Sinuhaji, N.H. Nasution, R. Amelia, (2020), "Particle size influence of raw material grains on the characteristics of traditional ceramics", AIP Conference Proceedings 2221, 110017.
- [6] J.E. Contreras, J. Taha-Tijerina, J.F. López-Perales, F. Banda-Muñoz, L. Díaz-Tato, E.A. Rodríguez, (2021), "Enhancing the quartz-clay-feldspar system by nano-Al₂O₃ addition for electrical insulators: From laboratory to prototype scale", Materials Chemistry and Physics 263, 124389.
- [7] P.W. Olupot, S. Jonsson, J.K. Byaruhanga, (2010), "Development and characterisation of triaxial electrical porcelains from Ugandan ceramic minerals", Ceramics International 36(4), 1455–1461.
- [8] E. Sánchez, (2003), "Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process", InterCeram: International Ceramic Review 52, 132–139.
- [9] E. Sánchez, J. García-Ten, V. Sanz, A. Moreno, (2010), " Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution", Ceramics International 3, 831–845.
- [10] E. Fraser, (1998), "Investment Basics: XXXV. Do averaging strategies add value?", Investment Analysts Journal 27(47), 53–57.
- [11] N. Tamsü Selli, (2015), "Development of anorthite based white porcelain stoneware tile compositions", Ceramics International 41, 7790–7795.
- [12] M. Ambrosi, S. Santoni, R. Giorgi, E. Fratini, N. Toccafondi, P. Baglioni, (2014), "High-performance and anti-stain coating for porcelain stoneware tiles based on nanostructured zirconium compounds", Journal of Colloid and Interface Science 432, 117–127.

- [13] G.R. dos Santos, A.R. Salvetti, M.D. Cabrelon, M.R. Morelli, (2014), "Synthetic flux as a whitening agent for ceramic tiles", *Journal of Alloys and Compounds* 615, 459–S461.
- [14] S. Salem, S.H. Jazayeri, F. Bondioli, A. Allahverdi, M. Shirvani, (2011), "Characterizing thermal behavior of ceramic glaze containing nano-sized cobalt-aluminate pigment by hot stage microscopy", *Thermochimica Acta.* 521 191–196.
- [15] N. Yatsenko, V. Rat'kova, (2006), "Regularities of tinting ceramics based on low-melting clays", *Glass and Ceramics* 63, 265–266.
- [16] K. Pekkan, B. Karasu, (2009), "Zircon-free Frits Suitable for Single Fast-firing Opaque Wall Tile Glazes and Their Industrial Productions", *Journal of the European Ceramic Society* 29, 1571–1578.
- [17] S.K.S. Hossain, V. Ranjan, R. Pyare, P.K. Roy, (2019), "Study the effect of physico-mechanical characteristics of ceramic tiles after addition of river silts and wollastonite derived from wastes", *Construction and Building Materials* 209, 315–325.
- [18] N. Tangboriboon, S. Pornsimma, A. Sirivat, (2016), "Embedding Eggshell as Flux in Porcelain Clay Products to Reduce Firing Temperature via Extrusion Process", *Middle East Journal of Scientific Research* 24(5).
- [19] M. Romero, J.M. Rincón, A. Acosta, (2003), "Crystallisation of a zirconium-based glaze for ceramic tile coatings", *Journal of the European Ceramic Society.* 23, 1629–1635.
- [20] S. Sun, H. Ding, A. Weihua, Y. Liu, L. Chang, J. Zhang, (2020), "Preparation of a CaCO₃-TiO₂ composite based opaque glaze: Insight into the mechanism of opacification and glaze yellowing inhibition", *Journal of the European Ceramic Society* 40(15).
- [21] M. Gajek, J. Partyka, M. Leśniak, A. Rapacz-Kmita, Ł. Wójcik, (2018), "Gahnite white colour glazes in ZnO–R₂O–RO–Al₂O₃–SiO₂ system", *Ceramics International* 44.
- [22] M. Tarhan, (2019), "Whiteness improvement of porcelain tiles incorporated with anorthite and diopside phases", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 138(1).
- [23] N.T. Selli, (2015), "Development of anorthite based white porcelain stoneware tile compositions", *Ceramics International* 41(6), 7790–7795.
- [24] F. Güngör, I. Işık, E. Gungor, E. Gultekin, (2019), "Usage of ZnO containing wastes in the sanitaryware bodies", *Journal of the Australian Ceramic Society* 55(2).

- [25] B. Tarhan, M. Tarhan, T. Aydin, (2017), "Reusing sanitaryware waste products in glazed porcelain tile production", *Ceramics International* 43(3), 3107–3112.
- [26] P. Torres, R.S. Manjate, S. Quaresma, H.R. Fernandes, J.M.F. Ferreira, (2007), "Development of ceramic floor tile compositions based on quartzite and granite sludges", *Journal of the European Ceramic Society* 27(16), 4649–4655.
- [27] R. de Gennaro, M. Dondi, P. Cappelletti, G. Cerri, M. de' Gennaro, G. Guarini, A. Langella, L. Parlato, C. Zanelli, (2007), "Zeolite–feldspar epiclastic rocks as flux in ceramic tile manufacturing", *Microporous and Mesoporous Materials* 105(3), 273–278.
- [28] B. Rajamannan, C.K. Sundaram, G. Viruthagiri, N. Shanmugam, (2013), "Effects of fly ash addition on the mechanical and other properties of ceramic tiles", *Int. J. Latest Res. Sci. Technol.* 2, 486–491.
- [29] M.R. Anseau, F. Cambier, A. Leriche, (1991), "Vitrification", *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, 506–509.
- [30] F.A. Andrade, H.A. Al-Qureshi, D. Hotza, (2011), "Measuring the plasticity of clays: A review", *Applied Clay Science* 51(1-2), 1–7.
- [31] F. Bergaya, G. Lagaly, (2006), "Chapter 1 - General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science", *Hand book of clay science vol.1*, 1–19.
- [32] E.S. Schulze, (2023), "Earth systems and Environmental Sciences", *Mineral components of the soil clay fraction*, Elsevier.
- [33] R.J. Southard, X. Li, E.A. Eisen, K.E. Pinkerton, (2014), "Silica, Crystalline, in: P.B.T.-E. of T", *Academic Press, Oxford*, 266–269.
- [34] S.K. Haldar, J. Tišljarić, (2014), Chapter 2 - Basic Mineralogy, in: S.K. Haldar, J.B.T.-I. to M. and P. Tišljarić (Eds.), Elsevier, 39-79.
- [35] J. Freeman, A. Wang, K. Kuebler, B. Jolliff, L. Haskin, (2008), "Characterization of natural feldspars by Raman spectroscopy for future planetary exploration", *The Canadian Mineralogist* 46, 1477–1500.
- [36] V. Fuertes, J.J. Reinoso, J.F. Fernández, E. Enríquez, (2022), "Engineered feldspar-based ceramics: A review of their potential in ceramic industry", *Journal of the European Ceramic Society* 42, 307–326.
- [37] D.A. Alonso-De la Garza, A.M. Guzmán, C. Gómez-Rodríguez, D.I. Martínez, N. Elizondo, (2022), "Influence of Al₂O₃ and SiO₂ nanoparticles addition on the microstructure and mechano-physical properties of ceramic tiles", *Ceramics International* 48, 12712–12720.
- [38] J. Carlos R. Ramos, P.G.S. Passalini, J. Nilson F. Holanda, (2023), "Utilization of marble waste as a sustainable replacement for calcareous in the manufacture of red-firing wall tiles", *Construction and Building Materials* 377, 131115.

- [39] L. Kherraf, H. Hebhouh, A. Abdelouahed, W. Boughamssa, (2022), "Comparative study on the performance of sand-based mortars from marble, floor tile and cinder block waste", *Journal of Building Engineering* 45, 103433.
- [40] C. Leonelli, F. Bondioli, P. Veronesi, M. Romagnoli, T. Manfredini, G.C. Pellacani, V. Cannillo, (2001), "Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach", *Journal of the European Ceramic Society* 21, 785–793.
- [41] E. Sanchez, M.J. Orts, J. García-Ten, V. Cantavella, (2001), "Porcelain tile composition effect on phase formation and end products", *American Ceramic Society Bulletin* 80, 43–49.
- [42] A. De Noni Jr, D. Hotza, V. Soler, E. Vilches, (2010), "Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile, Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing", *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 527, 1730–1735.
- [43] A. Barba, V. Beltrán, C. Felú, J. García-Ten, F. Ginés, E. Sánchez, V. Sanz, (2002), "Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas (Raw Materials for Manufacturing Floor and Wall Tiles)", Instituto de Tecnología Cerámica.
- [44] C.L. Alves, V. Skorych, A. De Noni, D. Hotza, S.Y. Gómez González, S. Heinrich, M. Dosta, (2023), "Improving the sustainability of porcelain tile manufacture by flowsheet simulation", *Ceramics International* 49(14), Part B.
- [45] A. De Noni, D. Hotza, V.C. Soler, E.S. Vilches, (2010), "Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing", *Materials Science and Engineering A* 527, 1730–1735.
- [46] C.L. Alves, A. De Noni Jr, R. Janssen, D. Hotza, J.B. Rodrigues Neto, S.Y. Gómez González, M. Dosta, (2021), "Integrated process simulation of porcelain stoneware manufacturing using flowsheet simulation", *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology* Vol 33, 473–487.
- [47] Ali Serkan Gökçe, (2023), "Antioksidan Katkıların Magnezya-Karbon Refrakterlerin Oksidasyon Davranışına Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [48] H. Aygül Yeprem, (2003), "Dolomit üretiminde kullanılacak yerli bir dolomitin sinterlenme karakterizasyonu", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [49] Web 1, <https://metalworldinsight.com/tundish-design-and-furniture>. (Erişim Tarihi: 14/06/2023).
- [50] R.J. Brook, (1991), *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, Pergamon.

[51] S. Nasrazadani, S. Hassani, (2016), " Chapter 2 - Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries", in: A.S.H. Makhlof, M.B.T.-H. of M.F.A. with C.S. from the O. and G.I. Aliofkhazraei (Eds.), Butterworth-Heinemann, 39–54.



ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise eğitimini Eskişehir’de tamamladıktan sonra, 2001 yılında başladığı Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü 2006 yılında başarıyla tamamlayarak, 2010 yılında başladığı yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. 2008-2021 yılları arasında Kroman Çelik San. A.Ş.’de Çelikhane Refrakter Hazırlama ve Sürekli Döküm Makinası şefi olarak çalıştı. 2021 yılı Haziran ayından itibaren başladığı Sheffield Refrakter A.Ş.’de Teknik Satış Müdürü olarak çalışmaktadır.

