T.C. SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SERAMİK PARLATMA ATIKLARININ YALITIM MALZEMESİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ

DOKTORA TEZİ

Derya KIRSEVER

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı

: Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN

Aralık 2018

T.C. SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SERAMİK PARLATMA ATIKLARININ YALITIM MALZEMESİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ

DOKTORA TEZİ

Derya KIRSEVER

Enstitü Anabilim Dalı

: METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 28 / 12 /2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN Jüri Başkanı

Prof. Dr. Süleyman Can KURNAZ

Prof. Dr. Ali Osman KURT Üye

Prof. Dr.

Taner KAVAS Üye

Prof. Dr. **Münevver** CAKI Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Derya KIRSEVER 03.12.2018

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam, Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bölüm başkanımız, sayın Prof. Dr. Cuma BİNDAL başta olmak üzere bölüm hocalarımıza, analizlerde emeği geçen uzmanlara, tez sürecim boyunca fikir ve görüşleri ile çalışmalarıma yön veren tez izleme jürimdeki değerli hocalarım, Prof. Dr. Taner KAVAS ve Prof. Dr. Ali Osman KURT'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarımda kullanılan porselen parlatma atıklarının temin edildiği Dura-Tiles firmasına ve selüloz hammaddesinin temin edildiği Aktül Kağıt A.Ş.'ye desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Bugünlere gelmem de maddi manevi her türlü desteği sağlayan, her zaman yanımda olan, emek ve desteklerini benden bir an olsun eksik etmeyen sevgili annem, babam ve ablama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bana kendimi her zaman şanslı hissettiren, aldığım kararlarda bana hep destek veren, gösterdiği anlayış, sabır ve emeği için sevgili eşim Sinan KIRSEVER'e ve varlığı ile bana en büyük gücü veren, en kıymetlim, biricik kızım Elif KIRSEVER'e çok teşekkür ederim. Bu tez, senin pırıl pırıl parlayan gözlerine ithaf edilmiştir.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLOLAR LİSTESİ	xii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xv

BÖLÜM 1.

BÖLÜM 2.

PORSELEN KAROLAR HAKKINDA GENEL BİLGİ	3
2.1. Porselen Karo Tanımı	3
2.2. Porselen Karo Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	4
2.2.1. Kil	4
2.2.2. Kaolen	5
2.2.3. Feldispat	5
2.2.4. Kuvars	6
2.3. Porselen Karo Üretim Süreçleri	7
2.4. Porselen Karo Parlatma Atıkları	11
2.4.1. Porselen Karo Parlatma Atıklarının Kullanımına Yönelik	
Yapılan Çalışmalar	14

BÖLÜM 3.

GÖZENEKLİ MALZEMELER	
3.1. Gözenekli Malzemelerin Sınıflandırılması	21
3.2. Gözenekli Malzemelerin Özellikleri ve Kullanım Alanları	22
3.3. Gözenekli Seramik Malzemeler	24
3.3.1. Gözenekli seramik malzemelerin üretim yöntemleri	27
3.3.2. Gözenekli seramik malzemelerin termal iletkenliği	32
3.4. Porselen Karo Parlatma Atıklarından Üretilen Gözenekli	
Malzemelerin Termal İletkenliği Üzerine Yapılan Çalışmalar	36

BÖLÜM 4.

MATERYAL VE YÖNTEM	41
4.1. Deney Programı	41
4.2. Karakterizasyon Çalışmaları	44
4.2.1. Porselen Parlatma Atığının Karakterizasyonu	45
4.2.1.1. Kimyasal analiz	45
4.2.1.2. X- ışınları difraksiyon analizi (XRD)	45
4.2.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları	45
4.2.1.4. Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetri	
(TG) analizi	45
4.2.2. Katkısız, kil katkılı ve Selüloz Katkılı Gözenekli Seramik	
Malzemelerin Karakterizasyonu	46
4.2.2.1. X-ışınları difraksiyon analizi	46
4.2.2.2. Mikroyapının SEM ile incelenmesi	46
4.2.2.3. Toplu ağırlık kaybı, toplu pişme ve hacimsel	
küçülmenin hesaplanması	46
4.2.2.4. Bulk yoğunluk tespiti	47
4.2.2.5. Su emme testi	48
4.2.2.6. Üç nokta eğme testi	49
4.2.2.7. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	49

4.2.2.8. Termal difüzivite ve termal iletkenlik analizi 50

BÖLÜM 5.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	52
5.1. Porselen Parlatma Atığı ve Hazırlanan Komposizyonların	
Karakterizasyonu	52
5.1.1. XRF analiz sonuçları	52
5.1.2. XRD analiz sonuçları	54
5.1.3. SEM analiz sonuçları	55
5.1.4. DTA-TG analiz sonuçları	56
5.2. Kil Katkılı ve Selüloz Katkılı Gözenekli Seramik Malzemelerin	
Karakterizasyonu	59
5.2.1. Toplu Ağırlık Kaybı	59
5.2.2. Toplu Pişme Büyümesi	67
5.2.3. Toplu Hacimsel Büyüme	76
5.2.4. Bulk Yoğunluk	85
5.2.5. Su Emme Miktarı	94
5.2.6. Mikroyapı Analizi	103
5.2.7. Faz Analizi	117
5.2.8. Termal Difüzivite ve Termal İletkenlik Özellikleri	121
5.2.9. Mekanik Özellikleri	135

BÖLÜM 6.

SONUÇ VE ÖNERİLER	144
6.1. Sonuç	144
6.2. Öneriler	147

KAYNAKLAR	148
ÖZGEÇMİŞ	154

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

MPa	: Mega Pascal
Pg	: Kapalı kaplardaki gaz basıncı
3	: Porozite
ηs	: Efektif viskozite
Pc	: Gaz Basıncı
γ	: Yüzey gerilimi
IUPAC	: Uluslar arası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği
α	: Termal difüzivite
k	: Termal iletkenlik
ρ	: Bulk yoğunluk
ср	: Spesifik Isı
XRF	: X ışınları fluoresan cihazı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
DTA	: Diferansiyel termal analiz
TG	: Termogravimetri
Wo	: Pesleme sonrası numune ağırlığı
Wp	: Sinterleme sonrası numune ağırlığı
ho	: Presleme sonrası numune yüksekliği
hp	: Sinterleme sonrası numune yüksekliği
Vo	: Presleme sonrası numune hacmi
Vp	: Sinterleme sonrası numune hacmi
γw	: Saf suyun yoğunluğu
Р	: Kırılma Noktası yükü
L	: Span ağırlığı
В	: Numunenin eni
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Kaolen-feldspat-kuvars üçlü faz diyagramında çeşitli porselen bölgeler	4
Şekil 2.2. Silika camı içerisine gömülmüş iri kuvars tanecikleri içeren ticari	
porselen mikroyapısı	7
Şekil 2.3. Porselen mikroyapısı. (P) birincil müllit, (S) ikincil müllit ve (Q)	
kuvars taneleri	10
Şekil 2.4. SiC' ün oksidasyon reaksi' ün oksidasyon reaksiyonunun çeşitleri	16
Şekil 3.1. Farklı gözenek morfolojilerinin şematik gösterimi	21
Şekil 3.2. Gözenek boyutuna göre gözenekli malzemelerin sınıflandırılması	22
Şekil 3.3. Farklı gözenek konfigürasyonları	26
Şekil 3.4. Makroporoz seramiklerin üretiminde kullanılan üretim yöntemleri	28
Şekil 3.5. Gözenekli malzemelerde kullanılan 5 temel modelin efektif termal	
iletkenlik eğrileri	36
Şekil 4.1. Deneysel çalışmalarda takip edilen akış diyagramı	42
Şekil 4.2. Netsch marka LFA 447 modeli flaş cihazının şematik gösterimi	51
Şekil 5.1. Porselen parlatma atığının XRD analizi	54
Şekil 5.2. Porselen karo parlatma atığının SEM görüntüsü	55
Şekil 5.3. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerine ait DTA-TG grafikleri	57
Şekil 5.4. S1, S2 ve S3 bileşimlerine ait DTA-TG grafikleri	58
Şekil 5.5. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak	
meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi	60
Şekil 5.6. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak	
meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi	61
Şekil 5.7. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde kil ilavesine bağlı	
olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi	62

Şekil 5.8. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana	
gelen toplu ağırlık kaybı değişimi	64
Şekil 5.9. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak	
meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi	65
Şekil 5.10. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde selüloz ilavesine	
bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı grafikleri	66
Şekil 5.11. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak	
meydana gelen toplu pişme büyümesi değişimi	68
Şekil 5.12. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak	
meydana gelen toplu pişme büyümesi değişimi	69
Şekil 5.13. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde kil ilavesine bağlı	
olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı grafikleri	70
Şekil 5.14. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana	
gelen toplu pişme büyümesi değişimi	72
Şekil 5.15. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak	
meydana gelen toplu pişme büyümesi değişimi	73
Şekil 5.16. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde selüloz ilavesine	
bağlı olarak meydana gelen toplu pişme büyümesi grafikleri	74
Şekil 5.17. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak	
meydana gelen toplu hacimsel büyümesi değişimi	78
Şekil 5.18. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak	
meydana gelen toplu hacimsel büyümesi değişimi	79
Şekil 5.19. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde kil ilavesine bağlı	
olarak meydana gelen toplu hacimsel büyüme grafikleri	80
Şekil 5.20. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana	
gelen toplu hacimsel büyümesi değişimi	82
Şekil 5.21. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak	
meydana gelen toplu hacimsel büyümesi değişimi	83
Şekil 5.22. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde selüloz ilavesine	
bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel büyümesi grafikleri	84
Şekil 5.23. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak	
meydana gelen bulk yoğunluk değişimi	87

Şekil 5.24. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak	
meydana gelen bulk yoğunluk değişimi	88
Şekil 5.25. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde kil ilavesine bağlı	
olarak meydana bulk yoğınluk değişimi	89
Şekil 5.26. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana	
gelen bulk yoğunluk değişimi	91
Şekil 5.27. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak	
meydana gelen bulk yoğunluk değişimi	92
Şekil 5.28. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde selüloz ilavesine	
bağlı olarak meydana gelen bulk yoğunluk grafikleri	93
Şekil 5.29. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak	
meydana gelen su emme değişimi	96
Şekil 5.30. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak	
meydana gelen su emme değişimi	97
Şekil 5.31. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde kil ilavesine bağlı	
olarak meydana gelen su emme değişimi	98
Şekil 5.32. S1, S2, S3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana	
gelen su emme değişimi	100
Şekil 5.33. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak	
meydana gelen su emme değişimi	101
Şekil 5.34. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde selüloz ilavesine	
bağlı olarak meydana gelen su emme grafikleri	102
Şekil 5.35. 1000°C sinterleme sıcaklığında 60 dk. boyunca sinterlenmiş K0, K1,	
K2 ve K3 bileşimlerinin SEM görüntüleri	104
Şekil 5.36. 1000°C sinterleme sıcaklığında 300 dk. boyunca sinterlenmiş K0, K1,	
K2 ve K3 bileşimlerinin SEM görüntüleri	105
Şekil 5.37. 1050°C sinterleme sıcaklığında 60 dk. boyunca sinterlenmiş K0, K1,	
K2 ve K3 bileşimlerinin SEM görüntüleri	106
Şekil 5.38. 1050°C sinterleme sıcaklığında 300 dk. boyunca sinterlenmiş K0, K1,	
K2 ve K3 bileşimlerinin SEM görüntüleri	107
Şekil 5.39. 1100°C sinterleme sıcaklığında 60 dk. boyunca sinterlenmiş K0, K1,	
K2 ve K3 bileşimlerinin SEM görüntüleri	108

Şekil 5.40. 1100 ⁰ C sinterleme sıcaklığında 300 dk. boyunca sinterlenmiş K0, K1,	
K2 ve K3 bileşimlerinin SEM görüntüleri	109
Şekil 5.41. 1000 ⁰ C sinterleme sıcaklığında 60 dk. boyunca sinterlenmiş K0, S1,	
S2 ve S3 bileşimlerinin SEM görüntüleri	111
Şekil 5.42. 1000°C sinterleme sıcaklığında 300 dk. boyunca sinterlenmiş K0, S1,	
S2 ve S3 bileşimlerinin SEM görüntüleri	112
Şekil 5.43. 1050°C sinterleme sıcaklığında 60 dk. boyunca sinterlenmiş K0, S1,	
S2 ve S3 bileşimlerinin SEM görüntüleri	113
Şekil 5.44. 1050°C sinterleme sıcaklığında 300 dk. boyunca sinterlenmiş K0, S1,	
S2 ve S3 bileşimlerinin SEM görüntüleri	114
Şekil 5.45. 1100°C sinterleme sıcaklığında 60 dk. boyunca sinterlenmiş K0, S1,	
S2 ve S3 bileşimlerinin SEM görüntüleri	115
Şekil 5.46. 1100°C sinterleme sıcaklığında 300 dk. boyunca sinterlenmiş K0, S1,	
S2 ve S3 bileşimlerinin SEM görüntüleri	116
Şekil 5.47. 1000, 1050 ve 1100°C sinterleme sıcaklıklarında 60 dk. boyunca	
sinterlenmiş K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin XRD grafikleri	117
Şekil 5.48. 1000, 1050 ve 1100°C sinterleme sıcaklıklarında 300 dk. boyunca	
sinterlenmiş K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin XRD grafikleri	118
Şekil 5.49. 1000, 1050 ve 1100°C sinterleme sıcaklıklarında 60 dk. boyunca	
sinterlenmiş K0, S1, S2 ve S3 bileşimlerinin XRD grafikleri	119
Şekil 5.50. 1000, 1050 ve 1100°C sinterleme sıcaklıklarında 300 dk. boyunca	
sinterlenmiş K0, S1, S2 ve S3 bileşimlerinin XRD grafikleri	120
Şekil 5.51. 1100 ⁰ C sinterleme sıcaklıklarında 60 dk. boyunca sinterlenen K0, K1,	
K2 ve K3 bileşimlerine ait termal diffüzivite ve termal iletkenlik	
grafikleri.	122
Şekil 5.52. 1100°C sinterleme sıcaklıklarında 120 dk. boyunca sinterlenen K0,	
K1, K2 ve K3 bileşimlerine ait termal diffüzivite ve termal iletkenlik	
grafikleri.	123
Şekil 5.53. 1100°C sinterleme sıcaklıklarında 180 dk. boyunca sinterlenen K0,	
K1, K2 ve K3 bileşimlerine ait termal diffüzivite ve termal iletkenlik	
grafikleri.	124

Şekil 5.54. 1100°C sinterleme sıcaklıklarında 300 dk. boyunca sinterlenen K0,	
K1, K2 ve K3 bileşimlerine ait termal diffüzivite ve termal iletkenlik	
grafikleri.	125
Şekil 5.55. 1100° C sinterleme sıcaklıklarında 60 dk. boyunca sinterlenen S1, S2	
ve S3 bileşimlerine ait termal diffüzivite ve termal iletkenlik	
grafikleri.	127
Şekil 5.56. 1100 ⁰ C sinterleme sıcaklıklarında 120 dk. boyunca sinterlenen S1, S2	
ve S3 bileşimlerine ait termal diffüzivite ve termal iletkenlik	
grafikleri.	128
Şekil 5.57. 1100 ^o C sinterleme sıcaklıklarında 180 dk. boyunca sinterlenen S1, S2	
ve S3 bileşimlerine ait termal diffüzivite ve termal iletkenlik	
grafikleri.	129
Şekil 5.58. 1100°C sinterleme sıcaklıklarında 300 dk. boyunca sinterlenen S1, S2	
ve S3 bileşimlerine ait termal diffüzivite ve termal iletkenlik	
grafikleri.	130
Şekil 5.59. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin 25°C de ölçülen termal iletkenlik	
değerlerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi	131
Şekil 5.60. S1, S2 ve S3 bileşimlerinin 25°C de ölçülen termal iletkenlik	
değerlerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi	132
Şekil 5.61. Ytong marka gaz betonun termal difüzivite ve termal iletkenlik	
değerlerinin sıcaklıkla değişimi	134
Şekil 5.62. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin sinterleme süresine bağlı olarak	
meydana gelen eğilme mukavemeti grafikleri	136
Şekil 5.63. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak	
meydana gelen eğilme mukavemeti grafikleri	137
Şekil 5.64. 1000, 1050 ve 1100°C sinterleme sıcaklıklarında kil ilavesine bağlı	
olarak meydana gelen eğilme mukavemeti grafikleri	138
Şekil 5.65. S1, S2 ve S3 bileşimlerinin sinterleme süresine bağlı olarak meydana	
gelen eğilme mukavemeti grafikleri	140
Şekil 5.66. S1, S2 ve S3 bileşimlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak	
meydana gelen eğilme mukavemeti grafikleri	141

Şekil 5.67. 1000, 1050 ve 1100⁰C sinterleme sıcaklıklarında selüloz ilavesine bağlı olarak meydana gelen eğilme mukavemeti grafikleri 142



TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Kil hammaddesinin kimyasal analizi	43
Tablo 4.2. Kil katkılı gözenekli seramik malzemenin reçete ve kodlama sistemi	43
Tablo 4.3. Selüloz hammaddesinin kimyasal analizi	43
Tablo 4.4. Selüloz katkılı gözenekli seramik malzemenin reçete ve kodlama	
sistemi	44
Tablo 5.1. Porselen parlatma atığının kimyasal analizi	53
Tablo 5.2. Reçeteye göre kimyasal bileşim	53
Tablo 5.3. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, K1, K2 ve K3	
bileşimlerinin % toplu ağırlık kaybı değerleri	59
Tablo 5.4. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, S1, S2 ve S3	
bileşimlerinin % toplu ağırlık kaybı değerleri	63
Tablo 5.5. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, K1, K2 ve K3	
numunelerinin % toplu pişme büyümesi değerleri	67
Tablo 5.6. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, S1, S2 ve S3	
numunelerinin % toplu pişme büyümesi değerleri	71
Tablo 5.7. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, K1, K2 ve K3	
numunelerinin % toplu hacimsel büyüme değerleri	77
Tablo 5.8. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, S1, S2 ve S3	
numunelerinin % toplu hacimsel büyüme değerleri	81
Tablo 5.9. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, K1, K2 ve K3	
numunelerinin bulk yoğunluk değerleri	86
Tablo 5.10. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, S1, S2 ve S3	
numunelerinin bulk yoğunluk değerleri	90
Tablo 5.11. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, K1, K2 ve K3	
numunelerinin % su emme değerleri	95

Tablo 5.12. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak S1, S2 ve S3
numunelerinin su emme değerleri
Tablo 5.13. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, K1, K2 ve K3
numunelerinin 25°C'de ölçülen termal iletkenlik değerleri 121
Tablo 5.14. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, S1, S2 ve S3
numunelerinin 25°C'de ölçülen termal iletkenlik değerleri 126
Tablo 5.15. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, K1, K2 ve K3
numunelerinin eğilme mukavemeti değerleri 135
Tablo 5.16. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, S1, S2 ve S3
numunelerinin eğilme mukavemeti değerleri 139
Tablo 6.1. 1100 ^o C' de 120 dakika boyunca sinterlenen K0, K1, K2, K3, S1, S2,
S3 bileşimlerine ve Ytong'a ait deneysel çalışmalar sonucu elde

edilen fiziksel ve mekanik özellikleri 147

xiii

ÖZET

Anahtar kelimeler: porselen parlatma atığı, gözenekli seramikler, yalıtım malzemesi, termal iletkenlik

Dünya üzerinde her geçen gün milyonlarca ton porselen parlatma atığı üretilmektedir. Bu atıklar, atık depolama sahalarında bertaraf edilmekte ve genellikle yeterli işlemden geçirilmeden ekosisteme tekrar geri boşaltılmaktadır. Yeniden kazanma ve geri dönüşüm, endüstriyel atıkların miktarını azaltmak ve hammaddelerin tüketimini azaltmak için en iyi çevresel çözümdür. Bu çalışmada, farklı sinterleme sıcaklığı ve sürelerde, parlatma prosesi esnasında açığa çıkan porselen parlatma atığına, farklı oranlarda kil ve selüloz ilaveleri yapılarak, termal yalıtım malzemesi olarak üretilmesi araştırılmıştır.

K0, K1, K2, K3 ve S1, S2, S3 kodlu olmak üzere yedi farklı bileşim çalışılmıştır. Kil ve selüloz ilavesi içermeyen bileşim K0, ağırlıkça % 2,5 kil ilavesi içeren bileşim K1, ağırlıkça % 5 kil ilavesi içeren bileşim K2, ağırlıkça % 10 kil ilavesi içeren bileşim K3, ağırlıkça % 2,5 selüloz ilavesi içeren bileşim S1, ağırlıkça % 5 selüloz ilavesi içeren bileşim S2, ağırlıkça % 10 selüloz ilavesi içeren bileşim S3 olarak kodlanmıştır. Kuru olarak preslenip şekillendirilen numuneler, 1000, 1050 ve 1100⁰C'de 60, 120, 180 ve 300 dakikalık sürelerle sinterlenmiştir.

Üretilen numunelerin ağırlık kaybı, pişme büyümesi, hacimsel büyüme, bulk yoğunluk, su emme miktarı, termal difüzivite, termal iletkenlik, üç nokta eğme, mikroyapı ve faz analizleri ile fiziksel, termal ve mekaniksel özellikleri belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonrasında, numunelerde 1000 ve 1050^oC'de yoğunlaşma meydana gelirken; 1100^oC'de yoğunluklarının 0,5 g/cm3 düştüğü ve gözenekli bir yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. Gözenekli yapıya rağmen, su emme miktarı değerleri, % 2'nin altındadır. 1100^oC'de 120 dakika boyunca sinterlenen ağırlıkca % 2,5 selüloz ilaveli numunelerde termal iletkenlik değeri, 0,097 W/m*K, eğilme mukavemeti ise 3,09 MPa olarak elde edilmiştir. Bu değerler, aynı şartlarda ölçülen Ytong marka gaz beton da ise sırasıyla, 0,179 W/m*K ve 0,73 MPa olarak elde edilmiştir.

THE USABILITY OF CERAMIC POLISHING RESIDUES AS THE INSULATION MATERIAL

SUMMARY

Keywords: porcelain polishing residues, porous ceramics, insulation material, thermal conductivity

Around the world, millions of tons inorganic wastes are produced every day. Traditionally, these wastes have been disposed of in landfills and often dumped directly into ecosystems without adequate treatment. Restoration and recycling is the best environmental solution to save raw materials and to reduce the amount of industrial wastes discarded. In this study, different amounts of clay and cellulose additions were made at different sintering temperature and time to the porcelain polishing waste exposed during the polishing process and the production of thermal insulation material was investigated.

Seven different compounds were studied: K0, K1, K2, K3 and S1, S2, S3. Composition without clay and cellulose addition is marked as K0. Thus, composition addition with 2,5 wt % clay is as K1, composition addition with 5 wt % clay is as K2, composition addition with 10 wt % clay is as K3, the composition addition with 2,5 wt % cellulose as S1, composition addition with 5 wt % cellulose as S2 and composition addition with 10 wt % cellulose marked as S3. The all samples are dry pressed and all pellets are sintered at 1000, 1050 and 1100^oC for different sintering times as 60, 120, 180 and 300 minutes.

Physical, thermal and mechanical properties of the samples were determined by weight loss, firing shrinkage, volume shrinkage, bulk density, water absorption, thermal diffusivity, thermal conductivity, three point bending, microstructural and phase analysis. As a result of the studies, densification was observed at 1000 and 1050° C, while at 1100° C the density decreased to 0,5 g / cm³ and obtained porous ceramic materials. Although the porous microstructure, water absorption values are under % 2. Thermal conductivity was obtained as 0,097 W/m*K in S2 samples with addition 2,5 wt % cellulose sintered at 1100° C for 120 minutes. Also, the flexure resistance was obtained as 3,09 MPa. On the other hand, at the same conditions, termal conductivity and the flexure resistance were measured for Ytong gas concrete as 0,179 W/m*K and 0,73 MPa, respectively.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Porselen yer karolarının estetik görünümlerini geliştirmek ve diğer doğal taş ürünlerle rekabetini arttırmak amacıyla yüzey parlatma işlemi uygulanmaktadır. Parlatma prosesi sırasında, yüzeyden porselen malzeme uzaklaştırılarak büyük miktarlarda parlatma atığı oluşumuna yol açmaktadır. Bu parlatma atıkları, geçici olarak su arıtma tesislerinde depolanarak suyun önemli bir kısmı uzaklaştırıldıktan sonra kalan çamur, katı atık sahalarında biriktirilmektedir. Porselen parlatma atıkları, yapı endüstrisinde kullanılan hammaddelerde de bulunan SiO₂ ve Al₂O₃ bileşimlerince zengindir. Bu durum, geleneksel yapı malzemelerinin üretiminde parlatma atıkların, geri dönüşüm için uygun kılmaktadır [1].

Son zamanlarda, Avrupa Birliği politikası, çok hızlı bir şekilde artan atıkların neden olduğu çevresel problemlere dikkat çekmektedir. Yeni yönergeler, atıkların, katı atık sahalarında depolanmasına destek vermezken, atık önleme veya geri dönüşüm çalışmalarını desteklemektedir. Bu doğrultuda, katı atık sahalarında depolamaya alternatif olarak, porselen parlatma atıklarının porselen karoların üretiminde kullanımı ile yeniden dönüşümü sağlanabilir [2]. Porselen parlama atıklarının yeniden dönüşümü, bu atıkları bertaraf etme problemini çözerek doğal hammaddelerin tüketiminin de azalmasını sağlayacaktır. Seramik endüstrisinde maaliyeti azaltma, bu iki sorunun çözümü ile doğrudan bağlantılıdır. Porselen parlatma atığının kullanımı ile diğer hammaddelerin nakliye ve depolama masraflarından tasarruf edilebilmektedir [2].

Zaman içerisinde, doğal kaynakların tükenip azalmaya başlaması ve katı atıkların önemli miktarlarda artması ciddi çevresel problemlere yol açmaktadır. Katı atıklar, bütün üretim proseslerinde oluşmaktadır. Bu nedenle, geri dönüşüm ve yeniden kullanım sayesinde çevreyi korumakla birlikte, atıklardan üretilen yan ürünlerin değerinin artması, katı atık sahalarında depolanan atıkların bertarafını önlemek için alternatif oluşturabilmektedir [3].

Ülkemizde yaklaşık 80 adet seramik fabrikası bulunmaktadır. Ortalama bir seramik fabrikasından günlük 100 ton seramik atık çamuru meydana geldiği göz önüne alınırsa yıllık 2.880.000 ton atık çamur oluşmaktadır. Bu çamurların hiçbir ekonomik değeri bulunmamaktadır. Tez kapsamında atık çamuru ilave hammaddelerle karıştırıp değirmende öğüterek ve bir reçete oluşturarak, ekonomik değeri olmayan atık çamuru bertaraf etmeyi ve oluşacak köpük izolasyon malzemesini ekonomik bir ürüne dönüştürmek amaçlanmaktadır.

Konutların ve binaların dış cephelerinin termal yalıtımlarının geliştirilmesi, enerji tüketiminin azaltılması için önemlidir. Termal yalıtım, endüstriyel proseslerde ve yapıların ısınmasında harcanan enerjinin azaltılması için gereklidir. Piyasada termal iletkenliği çok düşük, polistiren gibi organik malzeme esaslı veya mineral tozlar ve/veya fiberler içeren inorganik kompozit esaslı ürünler, insan sağlığı için tehlikelidir. Bundan dolayı, son zamanlarda geleneksel seramik malzemelerin termal özelliklerini araştıran çalışmalar artmaktadır [4, 5].

Porselen karo üretiminde parlatma prosesi esnasında açığa çıkan atık çamur kullanılarak elde edilecek köpük izolasyon malzemesinin ülkemizde üretimi bulunmamaktadır. Yurtdışında ise bu tür karışımları hazırlayarak izolasyon malzemesi üreten firmalar bulunmaktadır. Ancak atık çamurdan köpük izolasyon malzemesi üretimi yapan firma bulunmamaktadır. Bu açıdan değerlendirildiğinde geliştirilmesi düşünülen gözenekli köpük izolasyon malzemesi, tamamen bir yenilik olarak değerlendirilebilir. Porselen parlatma atıklarından üretilmesi düşünülen gözenekli seramik malzeme, mevcutta iyi bir izolasyon malzemesi olan gazbeton ile kıyaslanacaktır.

BÖLÜM 2. PORSELEN KAROLAR HAKKINDA GENEL BİLGİ

2.1. Porselen Karo Tanımı

Porselen karolar, yüksek yoğunluk (2380-2450 kg/m³), düşük su emme (< % 0.5) ve küçük por boyutu (<50 μ m) ile düşük poroziteye sahip, camsı faz içine gömülmüş yeni ve kalıntı olan kristalin fazlardan oluşan kompakt bir seramik malzemedir [2, 6, 7]. Porselen karolar, yüksek kırılma mukavemeti, yüksek donmaya karşı dayanım, yüksek aşınma dayanımı ve yüksek kimyasal dayanım gibi mükemmel teknik özellikleri sayesinde yapı endüstrisinde, iç ve dış zemin kaplamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [6, 8].

Sırlı veya sırsız vitrifiye seramik ürünler olan porselen bünyelerin kompozisyonu, kil veya kaolen, kuvars ve feldispat hammaddelerinin üç eksenli (triaksiyal) karışımından oluşan en kompleks seramik malzemelerden biridir [9-11]. Ticari porselen karoların kompozisyonu genellikle ağırlıkça % 40-50 kaolen killeri, % 35-45 feldispat ve % 10-15 kuvars içermektedir [10]. Bununla birlikte, kuvars yerine alümina kullanılarak nihai üründe mekanik mukavemet arttırılmaktadır. Bazen, feldispat yerine de nefelin siyenit tercih edilmektedir [11].

Şekil 2.1'de kaolen-feldispat-kuvars üçlü faz diyagramında farklı porselen türleri gösterilmiştir. Isıl işlem neticesinde, triaksiyal porselen sistemleri, hammaddelerin kimyasal yapısı ve prosese bağlı olarak cam ve kristalin fazlar karışımı olarak şekillenmektedir. K₂O-Al₂O₃-SiO₂ ve Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz diyagramları, endüstriyel porselenlerin farklı kompozisyonları için yararlı bilgiler sağlamaktadır [11].



Şekil 2.1. Kaolen-feldispat-kuvars üçlü faz diyagramında çeşitli porselen bölgeleri [12].

2.2. Porselen Karo Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

2.2.1. Kil

Kil mineralleri, AIPEA (Association Internationale Pour L'Etude Des Argiles) komitesi tarafından doğal olarak oluşmuş, ince taneli, yeterli su miktarı ile karıştırıldığında plastik olan ve kurutulduğunda yada pişirildiğinde sertleşen yapılar olarak tanımlanmıştır [13]. Seramik karo bünyelerin kompozisyonlarında önemli bir hammadde olan kil, şekillendirme sırasında yapıya plastiklik kazandırırken, kuru mukavemeti de arttırmaktadır. Kaolen ve bağlanma kili olarak ikiye ayrılır ve her ikisi de kaolinit yapıdadır. Killer, ana impurite olarak kuvars, minör impurite olarak da Fe₂O₃ ve TiO₂ içermektedir. Yapısında bulunan impuriteler, nihai ürünün rengini etkilemektedir [9, 14, 15].

2.2.2. Kaolen

Kaolen (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O), porselen kompozisyonunun ana hammaddesidir. Kaolen hammaddesi olan kaolinit, granitoid kayaçlarının alterasyonu (bozunması) sonucu oluşur ve minör impürite olarak mika grup mineralleri, Fe/Ti oksitleri ve kuvars içermektedir [16]. Kaolen ısıl işlemi sırasında, 550⁰C'de civarında endotermik bir reaksiyon olan dehidroksilasyona uğrar ve metakaolen (Al₂O₃.2SiO₂) oluşur. Daha sonra, 950-1000⁰C sıcaklık aralığında, metakaolen, amorf silikanın serbest kalmasıyla yarı kararlı Al-Si spinel faz yapısına (Si₃Al₄O₁₂) dönüşür. Bu sıcaklık aralığında silika ile feldispat reaksiyona girerek ötektik oluşturur. Ötektik sıcaklığı, feldispatın çeşidine bağlı olarak değişir. 1000⁰C'nin üzerinde viskoz akış sinterlemesiyle yoğunlaşma başlar ve Al-Si spinel fazlar müllite (3Al₂O₃.2SiO₂) dönüşür. 1200⁰C civarında ise bir miktar kuvars, kristobalite dönüşür, çeşitli kompozisyonlarda cam yapılar oluşur, müllit büyür ve feldispat tanelerinde kalır. Dolayısıyla, porselen bünyelerin mikroyapısı, kompleks cam matrisinin içinde yer alan kuvars ve müllit ana kristalin fazlarından oluşmaktadır [11, 17].

2.2.3. Feldispat

Ergitici özelliği olan feldispatlar, alkali alümina silikatlardır ve sıvı fazın oluşum sıcaklığını düşürmektedirler. Sıvı faz, diğer bileşenlerle reaksiyona girerek mikroyapıya nüfuz edip yoğunlaşmaya sebep olmaktadır. Böylece, sinterleme prosesine yardım ederek açık porozitenin neredeyse sıfıra (< % 0.5), kapalı porozitenin ise çok düşük seviyelere ulaşmasına (< % 10) olanak sağlamaktadırlar [9, 18].

Porselenlerde sıklıkla kullanılan potasyum feldispat (ortoklas, K₂O.Al₂O₃.6SiO₂), nadir olarak saf haldedir, genellikle sodyum feldispat (albit, Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂) ve kalsiyum feldispat (anortit, CaO.Al₂O₃.2SiO₂) minerallerini içermektedir. Potasyum feldispat, ortoklas gibi monoklinik formda ve mikroklin gibi triklinik formda kristalleşirken; sodyum ve kalsiyum feldispatlar, sırasıyla triklinik albit ve anortit olarak kristalleşmektedir. Feldispat miktarı arttıkça, bünyenin camlaşma sıcaklığı azalmaktadır.

Nefelin siyenit ise pişme sıcaklığını düşürürek ve cam fazındaki alkali oranını arttırarak birçok ticari porselen kompozisyonunda feldispatların yerini almaktadır. Nefelin siyenit, nefelin (Na₃KAl₄Si₄O₁₆), albit ve mikroklin (KAlSi₃O₈) minerallerinden oluşurken feldispatların alkali:silika oranına (1:6) kıyasla yüksek alkali:silika (4:9) oranına sahiptir [15, 18].

2.2.4. Kuvars

Doldurucu hammadde olarak kullanılan kuvars, yüksek ergime sıcaklığına sahiptir ve pişme sıcaklıklarında (<1300^oC) kimyasal olarak kararlıdır. Kuvars, pişirim sırasında porselen bünyenin pişme küçülmesini ve deformasyonunun azalmasını sağlarken, yüksek ergime noktasından dolayı termal ve boyutsal kararlılığa katkıda bulunmaktadır [9, 18]. Bununla birlikte, kuvars yerine alümina kullanılarak da nihai üründe mekanik mukavemet arttırılmaktadır [11, 15].

Şekil 2.2'de silika camı içerisine gömülmüş iri kuvars tanecikleri içeren ticari porselen mikroyapısı gösterilmiştir. Buna göre, oda sıcaklığında α -kuvars kararlıdır, 573°C'de β -kuvarsa dönüşür. 1250°C'nin altında kuvars çözülemezken 1250°C'nin üstünde kuvarsın çözünmesi, kuvars taneleri etrafında silikaca zengin amorf çözeltisi şeklindedir. Kuvarsın çözünmesi, boyutuna bağlı olup kaba taneli kuvarsın çözünmesi, ince taneli kuvarsa göre daha yavaştır. 20 µm'den büyük kuvars taneleri, 1350°C'de tamamen çözünmektedir ve 1400°C'nin üzerinde porselen bünyeler, çok az kuvarsla birlikte müllit ve cam içermektedir [18].



Şekil 2.2. Silika camı içerisine gömülmüş iri kuvars tanecikleri içeren ticari porselen mikroyapısı [12].

2.3. Porselen Karo Üretim Süreçleri

Porselen karoların endüstriyel prosesi; (1) sulu öğütme ve hammaddelerin homojenizasyonu ile karışımın sprey kurutuculardan geçirilmesi; (2) nem miktarı % 5-7 olan sprey kurutucudan geçirilmiş tozun 35-45 MPa basınç ile eşeksenli preslenmesi; (3) maksimum yoğunlaşmanın sağlanabilmesi için 1180- 1200⁰C'de 40-60 dakika hızlı pişirilmesini içeren üç ana aşamadan oluşmaktadır. Üretimin ilk aşamasında nem değeri hesaba katılarak nihai ürünün kompozisyonuna uygun olarak hammadde miktarları hesaplanır. Sinterleme prosesi ve pişmiş ürünlerin mikroyapısal karakteristiği üzerinde porselen karoların kompozisyonunda bulunan hammaddelerin tane boyutunun etkisi önemlidir. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki; sinterleme sırasında gözenek boyutunun büyümesi, yaş karoların sahip olduğu gözenek boyutuna bağlıdır [9]. Bundan dolayı, porselen karo hammaddelerinin öğütme işlemi, tane boyutunun azaltılması ile yüksek yüzey alanına sahip tozlar elde edilmesini sağlar. Böylece, öğütme işlemi ile yüksek reaksiyon kabiliyetine sahip tozlar elde edilmektedir [19]. Porselen karoların üretiminde seramik tozlar, 45 µm eleğin üstünde kalan toz miktarı % 4.5'e ulaşıncaya kadar bilyeli değirmenlerde sulu olarak öğütülür. Karıştırma homojenizasyon, elekten havuzunda geçirme ve demir impüritelerinin uzaklaştırılmasından sonra çamur, püskürtmeli kurutucuya pompalanır. Burada, çamur, 400-550⁰C sıcak hava ile aniden kurutulurak ince granüllere dönüştürülür [20]. Yüksek akışa sahip, yoğun, deforme edilebilir granüller, pres sonrası uygun mikroyapıya sahip porselen karo bünyelerinin üretimi için gereklidir [9]. Kuru presle sekillendirmeden sonra preslenen numunelerdeki nemi gidererek kuru mukavemeti arttırmak amacıyla etüvlerde kurutma işlemi yapılmaktadır. Tercihe bağlı olarak sırlama yapıldıktan sonra pişirme işlemi gerçekleştirilir. Pişirme sıcaklığı, pişirme zamanı ve firin atmosferi, porselen bünyelerin mikroyapısal gelişimini ve kimyasal reaksiyonları etkilemektedir [15]. Optimum pişme sıcaklığı, görünür gözenekliliğin aynı kalmadığı, kapalı porozitenin ise henüz artmaya başlamadığı sıcaklıktır. Porselen karoların optimum pişme sıcaklığı, 1190 ve 1220°C arasındadır. Porselen karolar, firmin içinde 90 dakikadan fazla kalmayacak şekilde 60-90 dakika cold to cold süren hızlı bir pişirme sürecinde üretilmektedirler [9, 21].

Porselen karoların pişirilmesi sırasında hammaddeye bağlı olarak birçok kimyasal reaksiyon ve fiziksel dönüşüm meydana gelmektedir. Tipik bir kil- kuvars- feldispat sisteminde, pişirme sırasında su ve organiklerin uzaklaşması dışında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda gösterilmektedir [15].

 Kaolinitin kristal yapısında bulunan hidroksil gruplarının 550°C'de dehidratasyona uğramasıyla metakaolin oluşumu.

 $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \longrightarrow Al_2O_3.2SiO_2 + 2H_2O^{\uparrow}$

- (2) 573^{0} C'de $\alpha \rightarrow \beta$ kuvars dönüşümü.
- (3) 700-1000⁰C arasında Sanidin (alkali feldispat karışımı) oluşumu. Oluşum sıcaklığı, sodyum:potasyum oranına bağlıdır.
- (4) Metakaolinin 950-1000°C'de spinel tipi yapıya ve amorf serbest silikaya dönüşümü.

$$3(Al_2O_3.2SiO_2) \longrightarrow 0.28Al_8(Al_{13.33} \ominus_{2.66})O_{32} + 6SiO_2$$

ya da
$$3(Al_2O_3.2SiO_2) \longrightarrow 0.562Si_8(Al_{10.67} \ominus_{5.33})O_{32} + 3SiO_2$$

Bu kimyasal denklemde Θ , boşluğu ifade etmektedir. γ - alümina tipi faz (0.28Al₈(Al_{13.33} $\Theta_{2.66}$)O₃₂) ve alümina silikat spinel (0.562Si₈(Al_{10.67} $\Theta_{5.33}$)O₃₂) reaksiyon ürünleridir. Diğer reaksiyon ürünü silika ise amorf yapıdadır.

- (5) 990°C'de amorf silika, metakaolinin bozunması sırasında reaktiftir ve ötektik eriyik oluşumuna yardım eder.
- (6) Kil içeren sistemlerde müllit oluşumu, doğal hammaddelerin içinde bulunan impüriteler nedeniyle karmaşıktır. Kil bileşenlerinin pişirilmesi sonucu, birincil müllit; kil bileşenleri ve ergitici malzemenin (özellikle alkalice zengin feldispatlar) reaksiyonu sonucu, ikincil müllit oluşmaktadır [22]. 1075^oC'nin üzerinde müllit dönüşüm reaksiyonları;

 $0.28Al_8(Al_{13.33} \Theta_{2.66})O_{32} \longrightarrow 3Al_2O_3.2SiO_2 + 4SiO_2$ ya da

 $0.562Si_8(Al_{10.67} \Theta_{5.33})O_{32} \longrightarrow 3Al_2O_3.2SiO_2 + 4SiO_2$

- (7) 1200°C'de eriyiğin, silika-kuvars çözünmesinin sona ermesiyle doygun hale gelmesi ve kuvars-kristobalit dönüşümünün başlaması.
- (8) Son aşamada (>1200⁰C) müllit kristallerinin çubuksu şekilde feldispat taneleri içinde büyümeye başlaması [15].

Şekil 2.3.' de porselen mikroyapısı gösterilmektedir. Standart bir porselen karo, kuvars taneleri, birincil müllit kristalleri, ikincil müllit kristalleri, silikaca zengin amorf faz ve porozite içermektedir. Ticari porselen karoların tipik mineralojik kompozisyonu, genellikle % 55- 65 camsı faz, % 20-25 kuvars ve % 12-16 müllit'tir. Diğer yandan, porselen karoları genellikle % 0'a yakın açık porozite, % 2-10 kapalı poroziteye sahiptirler [21].



Şekil 2.3. Porselen mikroyapısı. (P) birincil müllit, (S) ikincil müllit ve (Q) kuvars taneleri [12].

Porselen karoların yoğunlaşması, sıvı faz sinterleme prosesi ile sağlanmaktadır. Pişirme esnasında, yaklaşık olarak 900-1000^oC sıcaklıklarda sıvı fazın önemli bir bölümü oluşur, parçacıkların temas noktasında kapiler basınç (P_C) meydana gelerek parçacıkları birbirine yaklaştırır. Böylece, por boyutu ve şekli aynı anda değişirken küçülme artar ve porozite azalır. Sıvı faz sinterlemenin orta aşamasında, porlar arası bağlantı kaybolarak porlar kapanmaya başlar. Kapalı porlar, por duvarlarına doğru basınç uygulayan gaz içermektedir. 1200^oC civarındaki sıcaklıklarda, kapalı porlardaki gaz basıncı (Pg) yüksektir ve kapiler basıncı etkisiz hale getirirerek malzemenin şişmesine neden olur. Bu malzemelerde sinterleme hızı, aşağıdaki Denklem 2.1 ve Denklem 2.2 ile hesaplanabilmektedir.

$$-\frac{d\varepsilon}{\varepsilon dt} = \frac{3}{4\eta_S} (P_C - P_g) \tag{2.1}$$

$$P_C = \frac{-2\gamma}{r} \tag{2.2}$$

Burada, ε ; porozite, η_S ; efektif viskozite, Pg; kapalı porlardaki gaz basıncı, P_C ise yüzey gerilimi (γ) ve por çapına (r) bağlı olan sıvı fazın kapiler basıncı ifade etmektedir. Sıvı faz sinterlemede itici güç, oluşan sıvı fazın yüzey gerilimidir. Sinterleme hızı ise camsı fazın vizkozitesinin kontrolü ile sağlanmaktadır. Köpükleştirici madde ilavesi ile yüksek sıcaklıklarda açığa çıkan gaz basıncı (P_g), şişme (bloating) sıcaklığını düşürür ve genleşme prosesini hızlandırır [6, 9].

Porselen karoların estetik görüntülerinin geliştirilmesi için nihai ürüne parlatma işlemi uygulanabilmektedir. Endüstriyel parlatma prosesi ile karo yüzeyinden 0,4 ile 0,8 mm aralığında malzeme uzaklaştırılmaktadır. Nihai porselen karolar, 'doğal' (pişirilmiş, parlatılmamış) ve parlatılmış olarak iki türde tanımlanmaktadır. Doğal porselen karolar, pişirme sonrası işlem görmemektedir ve görünüşleri, doğada bulunan kaya, memer veya granit gibi taşları anımsatmaktadır.

Parlatılmış porselen karolar, pişirim sonrası parlatma işlemine tabi tutularak parlak mermer veya granit görünüşüne sahiptirler. Bu parlatma işlemleri, hem çatlak ve kusurların ortaya çıkmasına hem de seramik bünyede meydana gelen kapalı porların açılmasına neden olduğu için porselen karoların karakteristik özelliklerinin kayda değer bir şekilde düşmesine neden olmaktadır [8, 9].

2.4. Porselen Karo Parlatma Atıkları

Ekonomik büyüme, iki temel çevresel problemi de beraberinde getirmekle birlikte endüstriyel faaliyetlerin indekslerinin artmasını gerektirmektedir. Bunlardan birincisi; gittikçe azalan ve yakın zamanda tükenecek olan doğal, geri dönüşümü olmayan kaynakların kullanılması, ikincisi ise; atık malzemelerin gittikçe artması ve bu atık malzemerin bertaraf edilmesinin zorlaşmasıdır. Dünya üzerinde her geçen gün milyonlarca ton inorganik atıklar üretilmektedir. Bu atıklar, atık depolama sahalarında bertaraf edilmekte ve genellikle yeterli işlemden geçirilmeden ekosisteme tekrar geri boşaltılmaktadır. Alternatif üretim döngüsüne atıkların da dahil edilmesi, yeniden kullanılabilir hale getirmenin alternatif formu olarak gösterilebilir.

Restorasyon ve geri dönüşüm, hammaddeleri koruyan ve ıskartaya çıkartılmış endüstriyel atıkların miktarını azaltan en iyi çevresel çözümdür. Bu bakımdan, özellikle yapı malzemesi üretimine ayrılan geleneksel seramik endüstrisinde elverişli imkanlar bulunmaktadır. Atık malzemelerin en büyük problemi, homojen olmaması ve içine katıldığı formulasyonda sürekli değişime neden olan kararsız özellikte olmasıdır.

Kil esaslı seramik ürünlerin üretiminde kullanılan doğal hammaddeler ise geniş bir kompozisyon aralığına sahiptir ve bu hammaddeler kullanılarak üretilen ürünler, heterojendir. Bu nedenle, bu seramik ürünler kompozisyondan ve hammaddeden kaynaklanan değişimleri tolere edebilmektedir. Dolayısıyla, seramik karo ve tuğla gibi ürünlerin üretiminde kompozisyona farklı özellikteki atıklar katılabilir [23, 24].

Endüstriyel porselen üretim prosesinin son aşaması olan parlatma işlemi, porselen karonun estetik görünümünü iyileştirmek, diğer doğal taş ürünlerle rekabetini arttırmak, yüzeyinde düz ve parlak bir görüntü elde etmek amacıyla uygulanmaktadır. Parlatma prosesi sırasında su soğutmalı makinalarda SiC/elmas zımparalarının (papuçlarının) hareketiyle karo yüzeyinden, 0,4-0,8 mm kalınlığında malzeme uzaklaştırılmaktadır. Endüstriyel parlatma prosesi, ürünün estetik görünümünü geliştirirken çeşitli sorunlara da yol açmaktadır. Bunlar; parlatma ile birlikte kapalı porların açık porlara dönüşmesiyle geri dönüşü bulunmayan yüzey hatalarının oluşması ve çamur formundaki porselen parlatma atıklarının bertaraf edilmesiyle önemli bir çevresel sorunun ortaya çıkmasıdır [6, 25-28].

PPR olarak adlandırılan porselen parlatma atıkları, seramik endüstrisinde oluşan atıkların çoğunluğunu oluşturmaktadır. Parlatma atığı çamuru, aşınmış seramik yüzeyi ve aşınmış zımpara atıklarından oluşmakla birlikte, genel olarak parlatma disklerinden gelen ağırlıkça % 1-5 silisyum karbür aşındırıcı ve % 2-6 magnezyum oksiklorit yapıştırıcı impüriteleri içermektedir [2, 26, 27].

Bu parlatma atıkları, geçici olarak su arıtma tesislerinde depolanır ve suyun önemli bir kısmı uzaklaştırıldıktan sonra oluşan çamur, katı atık sahalarında biriktirilir. Seramik çamurundan atık su arıtma tesislerinde arıtılan su; hammaddelerin sulu öğütme işleminde süspansiyonun hazırlanmasında, yaş plakaların nemlendirilmesinde, ekipmanları yıkama işleminde, ısı alışverişi için akışkan olarak farklı alanlarda kullanılabilmektedir. Atık su uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan çamur, katı atık sahalarında biriktirilerek bertaraf edilmektedir. Bu durum, katı atık sahalarında büyük bir alanın işgal edilmesine, mineral kaynaklarının israf edilmesine ve çevresel sorunlara yol açmaktadır [2, 3, 6, 26]. Porselen parlatma atığı, akciğerlere doğrudan nüfus edebilecek kadar küçük boyutta, çapı 2.5 µm'den az olan toksik ağır metaller, tehlikeli organik çevre kirleticiler, bakteri ve virüsler gibi partiküller içermektedir. Bu atıklar, herhangi bir işlem görmeden katı atık depolama sahalarında bertaraf edilerek çevreye zarar vermektedir.

Yaş ve kuru proseslerde, 100.000 m² seramik karo için 10 ton çamur üretimi göz önünde bulundurulduğunda 2012'de tüm dünyada 860.000 tondan daha fazla çamur üretilmiştir. Son yıllarda, çoğunluğu parlatılmış olanlar olmak üzere porselen karoların üretiminde ciddi bir artış söz konusudur. Sadece İtalya'da, 5 yılda, toplam karo üretimi % 22.3'den % 64,7'ye yükselmiştir [2, 3]. Brezilya'da son 15 yıldır, seramik karo üretimi dört kat büyümüş ve 2013 yılında, 913 milyon metrekare üretimle dünyada ikinci sırada yer almıştır [29]. Dünyadaki en büyük porselen üreticilerinden olan Çin'de ise her geçen gün artış gösteren porselen üretimi, 3800 üretici firma ve 8,99 milyar metrekare üretim ile dünyadaki toplam porselen üretiminin yarısını karşılamaktadır [25] ve 2014 yılında Çin'de 10 milyar metrekareye ulaşmıştır. Çin'de yıllık parlatma atığı miktarı ise, 7 milyon tonu aşmaktadır [26].

Son zamanlarda, Avrupa Birliği politikası, çok hızlı bir şekilde artan atıkların neden olduğu çevresel problemlere dikkat çekmektedir. Yeni yönergeler, atıkların, katı atık sahalarında depolanmasına destek vermemektedir, fakat, atık önleme veya geri dönüşüm çalışmalarını desteklemektedir. Bu doğrultuda, katı atık sahalarında

depolamaya alternatif olarak, porselen parlatma atıklarının yeniden dönüşümü sağlanabilir [2].

2.4.1 Porselen karo parlatma atıklarına yönelik yapılan çalışmalar

Zaman içerisinde, doğal kaynakların tükenip azalmaya başlaması ve katı atıkların önemli miktarlarda artması ciddi çevresel problemlere yol açmaktadır. Katı atıklar, bütün üretim proseslerinde oluşmaktadır. Bu nedenle, aynı proses içerisinde atıkların geri dönüşümü ve yeniden kullanımı, çevreyi korumanın makul bir yolu olabilir. Bununla birlikte, atıklardan üretilen yan ürünlerin değerinin artması, katı atık sahalarında depolanan atıkların bertarafını önlemek için alternatif oluşturabilmektedir [3]. Çevresel mevzuat da global eğilim, endüstriyel proseslerde daha temiz üretim uygulamalarını ve ürünlerin yaşam döngüsü boyunca çevresel etkilerini dikkate almayı içermektedir. Bu durumda, amaç, katı atık sahalarındaki atık miktarını, doğal kaynakların tüketimini, üretim boyunca çevresel etkilerin ve maaliyetin azaltılmasıdır [29].

Seramik karo üretiminde katı atıklar, sırlama ve pişirme öncesi ve sonrası atıklar olarak ayrılmaktadır. Sırlama ve pişirme öncesi atıklar, genellikle kil karışımı artıkları veya kırılan seramik parçaları içerir ve bunlar, karo üretiminde yeniden kullanılabilmektedir. Sırlama ve pişirme sonrası atıklar ise üretime yeniden dahil etmek için çok fazla impurite içerdiği için genellikle ıskartyaya çıkartılmaktadır [29].

Temel olarak seramik çamur, SiO₂, Al₂O₃, alkali ve toprak alkali metal oksitler, kurşun, kadminyum ve krom gibi ağır metaller içermektedir. Bu nedenle, seramik çamuru, 1. Sınıf (Class-1) tehlikeli atık olarak sınıflandırılmaktadır. Çevresel sorunların yanında, bu atıkları depolama, taşıma gibi giderleri arttıran ekonomik sorunlar da göz önüne alındığında, atıkların geri dönüştürülmesini sağlamak son derece önemlidir. Diğer yandan, ürünün özellikleri ve prosesin teknik niteliklerine ilişkin olarak seramik çamur, hammaddelerin yerine geçebilecek bir alternatiftir. Seramik karo üreticilerinin atık su arıtma tesislerinden gelen çamur, fiziksel ve kimyasal özelliği ve miktarından

dolayı önemli bir rol oynar. Geri dönüşüm, tüm dünyada olağan bir eylem durumuna gelmiştir. Böylece, yüksek potansiyele sahip, çeşitli endüstriyel atıkların yeniden kullanımı için, amaçlarına uygun kompozisyonlar geliştirilerek çeşitli çalışmalar yapılmaktadır [3].

Sinterleme aşamasında, seramik karo parçalar, yaklaşık olarak 1200^oC civarında sinterlenirken hammaddelerin içinde bulunan bileşenler vasıtasıyla yüksek mukavemet, yüksek aşınma direnci, uzun kullanım ömrü, kimyasal kararlılık, toksik içermeme, ısıya ve yangına karşı dayanım, elektriksel direnç gibi üstün özellikler kazanmaktadır. Parlatma prosesi, üretim hattının sonunda, su yardımıyla SiC/elmas aşındırıcı cihazlarda yapılır ve seramik karoların aynı boyutlarda olması için kenarlarından fazla malzemenin uzaklaştırılmasını sağlar. Ana ürünle aynı özelliklere sahip olan parlatma aşamasında oluşan atık, yapı endüstrisinde yeniden kullanılabilecek potansiyele sahiptir [29].

Son zamanlarda, endüstriyel parlatma hattında aşındırıcı tüketimi ve porselen parlatma atık miktarının azaltılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bu teknolojik yenilikler, parlatma hattında kullanılan silisyum karbür içeren sırasıyla organik ve inorganik matris, polyester reçine, magnezit yerine daha güçlü aşındırıcı olan sentetik elmas içeren polimerik matris kullanılmasını içermektedir [2].

Porselen parlatma atığı içerisinde bulunan silika (SiO₂), alüminyum oksit (Al₂O₃) ve eritici (flaks) oksitler (K₂O, Na₂O, CaO ve MgO), seramik malzeme kompozisyonu ile benzerdir. Porselen parlatma atıklarının yeniden dönüşümü, geleneksel seramiklerin üretimi için umut verici bir yaklaşımdır. Bununla birlikte, seramik bünyelerde kullanılan porselen parlatma atıkları, SiC içeriğinden dolayı seramiklerin yoğunlaşmasını engelleyebilmektedir. SiC, yüksek sıcaklıklarda (> 1000⁰C) bozunarak, silika (SiO₂) ve karbondioksit (CO₂) oluşmaktadır ve gözenekli bir mikroyapıya neden olmaktadır. Bu nedenle, düşük yoğunluklu seramik ürünler üretilmek istendiğinde, porselen parlatma atıklarının yeniden dönüşümü sağlanabilir [2, 26]. Şekil 2.4.'de görüldüğü üzere SiC'ün oksidasyon reaksiyonunda, SiC'ün köpürme mekanizması iki formda gerçekleşmektedir. Şekil 2.4. (a)'da görüldüğü üzere SiC, kararlı yapıdadır. Çünkü, SiC partikülünün çevresi, SiO₂ koruyucu tabakasıyla çevrelendiğinden, O₂ ile teması engellenmiştir. Oksijenin difüzyon hızı 10¹⁴-10¹⁵ cm²/s olduğunda, SiO₂ koruyucu tabakasını aşarak, SiC ile reaksiyona girmektedir. Şekil 2.4. (b)'de ise, yüksek sinterleme sıcaklıklarında, SiO₂ koruyucu tabakası, oluşan sıvı fazın korozif etkisiyle zarar görmektedir. O₂'nin SiC partikülüne difüzyonu ile oluşan oksidasyon sonucu ise, CO₂ gazı açığa çıkmaktadır.



Şekil 2.4. SiC' ün oksidasyon reaksi' ün oksidasyon reaksiyonunun çeşitleri [30].

Silisyum karbür içeren porselen parlatma atığı miktarı, birkaç yıl öncesine kadar, bu atıkların porselen karoların üretiminde kullanılarak yeniden dönüşümünü sağlayan çalışmaların artması nedeniyle azalmıştır. Rambaldi ve arkadaşları, porselen karoların üretilmesinde sodyum feldispatın yerini alarak porselen parlatma atıklarının yeniden kazanımını sağlayan çalışmalar yapmışlardır. Seramik kompozisyonunda sodyum feldispat miktarı çok fazla değildir, bu nedenle porselen parlatma atıklarından faydalanma oranı da düşük olup yaklaşık ağırlıkça % 10 civarındadır. Bu çalışmada, porselen karoların üretiminde porselen parlatma atıklarının ana hammadde olarak kullanımının olasılığı araştırılmıştır. Hazırlanan numunelerde ağırlıkça % 10-70 arasında porselen parlatma atığı kullanılmış ve 1100-1180⁰C'de sinterlenmiştir [2, 26].

Bu araştırmayla birlikte, doğal hammaddelerden birinin miktarını değiştirerek hazırlanan porselen karo kompozisyonunda porselen parlatma atıklarının değerlendirilmesini amaçlamaktadır. Bu atıkların yeniden dönüşümü sağlanarak; atıkları bertaraf etme problemi ve doğal hammaddelerin tüketiminin azaltılması gibi iki önemli çevresel sorunun da çözüme ulaşması sağlanmaktadır. Seramik endüstrisinde maaliyeti azaltma, bu iki sorunun çözümü ile doğrudan bağlantılıdır. Porselen parlatma atığının kullanımı ile diğer hammaddelerin nakliye ve depolama masraflarından da tasarruf edilebilmektedir. Diğer yandan, porselen parlatma atığının içeriğindeki düşük miktarlardaki kalsit, magnezit ve feldispat varlığı, seramik yapının sinterlenmesini desteklemektedir [2].

Seramik atıkların geri dönüşümü üzerine yapılan çalışmalara bakıldığında, seramik elektrik izolatör ve sağlık gereçleri atıklarının, kaba agregalar olarak, kırılmış seramik atıklardan elde edilen tozların, kaba ve ince agregalar olarak çimentoda kullanımını içermektedir. Yine, seramik karo üretiminde oluşan ince ve kaba partiküller içeren atık çamurunun beton blok üretiminde kullanıldığı üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda, seramik atıklar öğütüldükten sonra kaba, ince agregalar ve seramik tozlar elde edilmiştir [29].

Hafif gözenekli malzemeler ve cam seramik köpükler, düşük yoğunluk, yüksek sertlik, basma ve termal şok dayanımı, yanmazlık ve toksik olmayan, suya, neme ve bakteriye karşı dayanıklı olması gibi özgün özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedirler. Cam seramik köpükler, genellikle köpürtücü ajan etkisiyle elde edilen poroz, ısı yalıtımı ve ses geçirmez özelliklerine sahip yapı malzemeleridir. Cam tozu, köpürtücü ajan ve bazen de diğer mineral ajanlardan oluşan karışıma, viskoz akış sinterlemesine katkı sağlayacak uygun sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmaktadır. Isıl işlem süresince, köpürtücü ajanlar, cam fazının oluştuğu sırada gaz üretmektedirler. Bu gaz, cam fazı ile çevrelenerek sinterleme sonunda poroz yapıyı oluşturmaktadır. Köpükleşme, karbonatların veya sülfatların dekompozisyonunundan ya da karbon esaslı köpürtücü ajanların (grafit, karbon karası, kömür vb.) ve SiC'ün oksidasyon reaksiyonlarından kaynaklanabilir [25].

Cam seramik köpüklerin maaliyetleri, yapı endüstrisindeki kullanımları için dezavantaj oluşturmaktadır. Günümüzde, köpük malzemelerin üretim maliyetini azaltmak için, kömür ve uçucu küller gibi farklı çeşitlerde endüstriyel atıklar kullanılmaktadır. Porselen katı atıkları ile karbon külü atıklarından kurtulmanın alternatif yolu, yeni ürünler yapmaktır. Yüksek miktarda SiO₂ içeriğinden dolayı parlatma atığı, yüksek sıcaklıklarda viskoz sıvı fazı olarak şekillenmektedir. Dolayısıyla, SiC varlığı ile hammaddelerden açığa çıkan gazlar, viskoz sıvı faz tarafından hapsedilerek, bu atıklardan hafif poroz malzemelerin üretilebilebilmesine olanak sağlamaktadır. Diğer C içeren köpürtücü ajanlar gibi karbon külü atığı, firin atmosferinde oksijen ile reaksiyona girerek CO2 veya CO gazı üretip gözenekli malzemelerin köpükleşmesine yardımcı olmaktadır. Köpükleşme prosesi için gerekli olan oksijen, numunelerin sinterlendiği fırın atmosferinden sağlanmaktadır. Karbon külü atığı, ticari olarak kullanılan SiC köpürtücü ajanından çok daha fazla etkilidir. Bununla beraber, birkaç araştırmada metal endüstrisinde ortaya çıkan karbon külü atıklarının yeniden kullanımıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır. Köpük cam üretiminde köpürtücü ajan olarak kullanılan karbon külü, endüstriyel atıkların yeniden kazanımını, bu atıkların çevre ve ekonomiye verdiği zararların azaltılmasını olumlu olarak etkilemektedir [25].

Seramik parlatma atıkları, seramik karoları da içeren çeşitli ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, çimento esaslı malzemelerde porselen parlatma atığının yeniden kullanılabilirliği ile ilgili çalışmalar çok azdır. Parlatma atıkları, çimentoda dolgu malzemesi olarak katkı sağlamaktadır. Aynı zamanda, yüksek miktarda içerdikleri amorf silika ve alümina ile çimentodaki (Portland cement) hidrasyon prosesini maksimuma çıkararak pozzolanic reaksiyonları desteklemektedir. Parlatmadan dolayı tane boyutu küçülen atık tozları, hidrasyon sırasında çekirdeklenme merkezi olarak etki göstermektedir [27].

Rambaldi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda, ağırlıkca % 10 ile % 20 parlatma atığı katılan çimento harcının 56 gün sonra basma mukavemeti % 50 artmıştır. Aynı çalışmada, termogravimetri ölçümleri göstermiştir ki; portlandit (kalsiyumhidroksit),
pozzolanic reaksiyonu ile C-S-H formunu oluşturmak üzere atık kompozisyonunda bulunan silika ile reaksiyona girmektedir. Andreola ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise parlatma atıklarının kullanıldığı çimento malzemelerinin basma mukavemetinde artış ve porozite miktarında da azalma gözlemlemişlerdir [27].

Porselen atıkları, seramik karoların hammaddesi olan kaolen, feldispat ve silikadan oluşmaktadır. Özellikle, feldispattan oluşan camsı faz, geleneksel porselenin sinterleme sıcaklığını düşürmektedir. Dong Seok Seo ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, porselen üretiminde daha iyi sinterleme davranışı sağlayabilmek için porselen atıklarının kullanımı rapor edilmiştir. Porselenlerin yoğunlaşması ve mikroyapısında sinterleme sıcaklığı ve geri dönüştürülmüş hammaddelerin kullanımının etkisi araştırılmıştır [28].

Seramik karoların üretiminde hammadde olarak kullanılan atıklar ile üretilen plakalarda su emme ve eğilme mukavemetinin geliştirilmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Benzer sonuçlar, tuğla üretiminde de elde edilmiştir. Bernardin ve arkadaşları, porselen parlatma prosesinde ortaya çıkan silisyum karbit içerikli seramik çamurundan gözenekli seramiklerin üretilmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Camilo ve arkadaşları da, seramik karoların yüzey parlatma uygulaması için koruyucu cila (wax) üretiminde bu atıkların kullanımı üzerine çalışmıştır. Seramik çamur ve geri dönüştürülmüş cam, yer karolarının üretiminde uygulanan astarın (engobe) elde edilmesinde kullanılmaktadır. Dal Bo, Bernardin ve Hotza yaptıkları çalışmada, astar elde edilmesinde ağırlıkça % 20 geri dönüştürülmüş cam kullanımışlardır. Sonuçlar göstermiştir ki; yüksek miktarda geri dönüştürülmüş cam içeren numunelerde, lineer çekme artarken, termal genleşme katsayısı ve su lekesi azalmaktadır [3].

Garcia-Ten ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, parlatma atıkları kullanılarak üretilen seramik yapılarda, SiC varlığının seramiğin yoğunlaşmasına engel olduğunu raporlamışlardır. SiC tozu, yüksek sıcaklıklarda SiO₂ ve CO/CO₂ gazı şeklinde bozunarak gözenekli bir yapı oluşumuna yol açmaktadır. Bununla birlikte, son

zamanlarda yapılan çalışmalarda, porselen karoların mikroyapısı ve sinterlenmesi üzerinde SiC etkisi araştırılmaktadır. Parlatma atıklarının kompozisyonunun kompleks olması nedeniyle, porselen karoların köpürme (foaming) davranışı ve faz kompozisyonu hala tam olarak anlaşılmamaktadır. Örneğin, parlatma atıklarından gelen az miktardaki müllitin, porselen karo matrisinin kristal faz gelişimini, mikroyapısını nasıl değiştirdiği bilinmemektedir. Bu çalışmada, endüstriyel porselen karo kompozisyonuna farklı oranlarda parlatma atığı katılarak seramik bünyeler hazırlanmıştır [1].

Diğer alternatifler ise, tuğla ve yer karolarının üretiminde ve seramik karoların sır üretiminde bu atıkların kullanımını içermektedir. Seramik çamurun ve geri dönüştürülmüş camın kimyasal ve mineralojik kompozisyonu düşünülürse sır ve astar oluşturmak için kullanılan fritlerin üretiminde bu atıklar, potansiyel bir alternatiftir. Frit, sır ve astarın ana bileşenidir ve seramik malzemelerin bileşiminde kullanılarak yüksek homojenliğe sahip kompozisyonların elde edilmesini sağlamaktadır [3].

BÖLÜM 3. GÖZENEKLİ MALZEMELER

3.1. Gözenekli Malzemelerin Sınıflandırılması

Gözenekli (poroz) malzemeler, gözenek içeren katılar olarak tanımlanmaktadır. Genel anlamda, gözenekli malzemeler % 2- 95 arasında porozite içerir. Porozitenin anlamı, gözenek hacminin toplam hacme oranıdır. Gözenekler açık ve kapalı gözenekler olarak ikiye ayrılmaktadır. Şeki 3.1.'de gösterildiği gibi, açık gözenekler, malzemenin dış yüzeyiyle bağlantılı, kapalı gözenekler ise dış yüzeyden izole olmuştur ve bazen sıvı içerebilmektedir. Penetre olmuş gözenekler (penetreting pores) ise bir çeşit açık gözenek olup, bunlar poroz malzemenin en az iki kenarında en az iki açıklığa sahip olarak yerleşmişlerdir [31].



Şekil 3.1. Farklı gözenek morfolojilerinin şematik gösterimi [31].

Gözenekli malzemelerin özellikleri, malzemenin çeşidine, poroziteye, gözenek boyutuna ve gözenek geometrisine bağlıdır. Gözenekli malzemeler, istenilen gözenek boyutuna göre farklı yöntemlerle üretilmektedir. Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi, IUPAC (Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği), gözenekli malzemeleri, gözenek boyutuna göre sınıflandırmaktadır. Buna göre, gözenek boyutu 50 nm'den büyük olanlar, *makro poroz* (d > 50 nm), 2 nm'den küçük olanlar *mikro poroz*, 2 ile 50 nm arasında olanlar ise *mezo poroz* olarak adlandırılmaktadır [31].



3.2. Gözenekli Malzemelerin Özellikleri ve Kullanım Alanları

Gözenekli metaller, seramikler ve camlar endüstriyel uygulamalarda, kimyada, makine mühendisliğinde, biyoteknoloji ürünlerinde ve elektronikte çok önemli bir yere sahiptir. Endüstriyel uygulamalarda en çok açık gözenekli malzemeler tercih edilmektedir. Filtre olarak, katalizörler için taşıyıcı olarak ya da biyoreaktörlerde kullanılan gözenekli malzemelerde, yüksek oranda açık gözenek içermesi istenmektedir. Gaz dağıtımı ve filtre gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılan gözenekli malzemelerin penetre olmuş gözeneklere sahip olması gerekmektedir Açık gözenekli malzemelerin diğer uygulamaları ise, modern endüstride kullanılan içme suyunu saflaştırma veya yarı iletken üretiminde yüksek saflıktaki proses gazlarından tozların arındırılmasıdır. Kapalı gözenekli malzemeler ise genellikle sonik veya termal yalıtkanlar için ya da düşük özgül ağırlığa sahip yapısal bileşenlerde kullanılır [31]. Açık gözenekli malzemelerin üretimi malzeme özelliklerini değiştirir. Bu özelliklerden en önemlileri, yoğunluğun azalması ve spesifik yüzey alanının artmasıdır. Bu değişimler, sıvı geçirgenliği, filtrasyon etkileri, termal ve akustik yalıtım kapasitesi gibi yararlı özellikler meydana getirmektedir. Gözenekli filtreler için dar gözenek boyutu dağılımı filtrasyon açısından önemlidir ve seçici filtrasyona izin verir. Çift modlu gözenek boyut dağılımına sahip malzemeler ise biyoreaktörler için önemlidir. Küçük gözenekler enzimlerin veya bakterilerin burada hareketsiz kalmasını sağlarken, büyük gözenekler kimyasal tepkimeye katılan maddelerin ve ürünlerin taşınması için bir kanal olarak kullanılır. Dar gözenek boyutu dağılımı her iki durumdaki uygulamalar içinde gereklidir [31].

Geniş spesifik yüzey alanı, katalizler için gereklidir. Gözenekli malzemelerin birçok uygulamasında yüksek açık gözeneklilik, spesifik yüzey alanını veya sıvı geçirgenliğini arttırmak için istenen bir durumdur. Fakat, gözeneklilik artışı mekanik mukavemeti düşürmektedir. Düşük mekanik mukavemet, gözenekli malzemelerin çalışma koşullarını sınırlandırır ve gerekli olan boyutlarını arttırır. Hem yüksek açık gözeneklilik hem de yüksek mekanik dayanım, ağır çalışma koşulları altında gözenekli malzemelerin kullanımında gerekebilir [31].

Gözenekli malzemelerin farklı uygulamaları için farklı gözenek boyutları gerekmektedir. Örneğin, gaz ayrıştırma ve kataliz için atomik skalada gözenekler gereklidir. Zeolitler, silika jel vb. atomik skaladaki gözeneklerinden dolayı bu uygulamalarda kullanılmaktadır. Uzaklaştırılan partiküllerin boyutuna bağlı olarak, 0.1-100 µm gözenek boyutuna sahip poroz malzemeler kullanılarak sudan partiküller uzaklaştırılmaktadır. Mikron skalasındaki gözeneklere sahip poroz malzemeler, sinterleme ile elde edilmektedir [31].

3.3. Gözenekli Seramik Malzemeler

Son birkaç yıldır, gözenekli seramik malzemelerin kullanımına ve üretimine olan ilgi önemli derece artmıştır. Bu durum, bu malzemelerin yüksek yüzey alanı, yüksek geçirgenlik, düşük yoğunluk, düşük spesifik ısı ve yüksek termal yalıtkanlık gibi özellikleri ile ilişkilidir. Bu karakteristikleri, katalizör destekleyici, eriyik metaller, sıcak gazlar ve iyon değişimi için filtre, fırınlarda refraktör astarı, termal koruyucu sistem, ısı değiştirici ve biyomalzeme alanında poroz implantlar gibi teknolojik uygulamalar için uygundur. Gözenek (hücre) boyutu, morfolojisi ve karşılıklı bağlantı derecesi bu malzemelerin potansiyel uygulamalarını etkileyen önemli parametrelerdir. Genellikle, kapalı gözenekli malzemeler, ısı yalıtıcıları olarak gerekirken açık gözenekli, karşılıklı bağlantı malzemeleri, sıvı taşınımında kullanılan filtre ve katalizörler için gereklidir [32].

Son dönemlerde gözenekli seramikler, yüksek sıcaklıkta kararlı, dayanımlı, katalitik aktiviteye ve erozyon direncine sahip olmalarından dolayı araştırılmaktadırlar. Gözenekli seramiklerin mükemmel özellikleri, diğer gözenekli polimerler, camlar ve metallerle kıyaslandığında onları ağır çalışma şartları açısından kullanışlı hale getirmiştir. Bu mükemmel özelliklerine rağmen gözenekli seramikler, çok iyi bilinen bazı problemler nedeniyle geniş bir uygulama alanına sahip olamamaktadır. Bu problemler; kırılganlık (gevreklik), entegre olabilecek malzemelerin ve üretim sisteminin yokluğu, gözenek boyutunun kontrol edilememesi, devamlı bir proses metodunun olmaması, sinterleme prosesinde kullanılan araçların tokluk nedeniyle sınırlanması, birleştirme teknolojisinin yokluğu, mekanik özelliklerle gözenek yapısının ilişkilendirildiği bir modelin bulunmamasıdır. Bu sorunların üstesinden gelebilmek için, araştırmacıların malzemelerdeki bu problemlere bilimsel açıdan yaklaşması, hammaddeden toz üretimine ve son nihai ürüne kadar tüm kalite kontrollerinin dikkatli bir şekilde araştırması ve geliştirmesi gerekmektedir [31].

Çoğu gözenekli seramik malzeme, köpüktür. Tipik köpükler, 0.7-0.95 arasındaki oranlarda açık gözenekliliğe sahiptir. Bu konfigürasyon, seramik çamurunun köpürtülmesi, çok miktarda gözenek şekillendirici ajanların kullanımı veya polimer köpüğün seramik malzeme ile kaplanmasını takiben polimerin uçurulması ile elde edilir (Şekil 3.3 (a)). Birbiri ile bağlantılı ağsı gözenek yapısı ise poroz camlarda gözlemlenir ve spinoidal dekompozisyon ile sonuçlanan liçing tekniği ile üretilmektedir. Gözeneklerin şekli ve boyutu homojendir (Şekil 3.3 (b)).

Toz kompaktları, partiküller arası boşlukların geometrisine sahiptir. Esas itibariyle, gözenek şekli köşelidir (Şekil 3.3 (c)). Tabakasal partiküllerden oluşan tozlar ile üretilen gözenekli malzemeler, tabakalar arasındaki boşluk geometrisine sahiptir. Tabakasal partiküller yığıldığında porozite azalır (Şekil 3.3 (d)). Fiber şeklinde partiküller içeren gözenekli malzemeler ise fiberler arası boşluk geometrisine sahiptir. Genellikle, bu konfigürasyona sahip gözenekli malzemelerin porozitesi yüksektir, fakat, fiberler yığıldığında porozite azalır (Şekil 3.3 (e)).

Şekil 3.3 (f)'de ise büyük gözenekler küçük gözenekler ile bağlantılıdır. Gözenek şekillendirici ajanlar ile sinterlenen gözenekli malzemelerin gözenek geometrisi, bu konfigürasyona sahiptir Şekil 3.3 (g)'de de hem küçük gözenekler hem de büyük gözenekler arasında ağsı bağlantı vardır. Poroz partiküller içeren gözenekli malzemeler bu gözenek geometrisi konfigürasyonuna sahiptir [31].



Şekil 3.3. Farklı gözenek konfigürasayonları [31].

Gözenek geometrisini anlamak için geliştirilen yeni yaklaşımlarda, gözenek geometrisinin oransal analizleri araştırılmaktadır. Gözenek boyutunun oransal boyutları sinterlemeye katılan ilavelerin miktarına, sinterleme koşullarına göre değişmektedir. Malzemeleri sınıflandırmak gözenekli malzemelerin kullanımı açısından da önemlidir. Daha önce de bahsedildiği gibi, gözenekli metaller, camlar, seramikler endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Mekanik dayanım, kimyasal kararlılık, yüksek sıcaklık direnci gibi istenilen özelliklere göre gözenekli malzemeler seçilmelidir [31].

3.3.1. Gözenekli seramik malzemelerin üretim yöntemleri

Metalik ve polimerik gözenekli yapıların aksine, gözeneklerden seramik bileşenlerde gevrek yapılarından dolayı kaçınılmaktadır. Fakat, son zamanlarda artan uygulama alanlarından dolayı gözenekli seramiklere ihtiyaç artmıştır. Özellikle, yüksek sıcaklık, aşınma ve korozif ortamları içeren çevre koşullarında gözenekli seramikler kullanılmaktadır. Örneğin; eriyik metal filtrelenmesi, yüksek sıcaklık ısı, katalitik reaksiyonlar için destekleyici, dizel motor egzoz gazlarından partiküllerin filtrelenmesi ve çeşitli endüstriyel proseslerde sıcak korozif gazların filtrelenmesi gibi uygulamalarda gözenekli seramiklerin avantajları, yüksek ergime noktası, uygun elektronik özellikler, yüksek korozyon ve aşınma direncidir. Bileşendeki boşluklar ile katı malzemenin yer değiştirmesi ile kazanılan özellikler de düşük termal kütle, düşük termal iletkenlik, kontrollü geçirgenlik, yüksek yüzey alanı, düşük yoğunluk, yüksek spesifik mukavemet ve düşük dielektrik sabitidir [33].

Bu özellikler, her spesifik uygulama için gözenekli seramiğin mikroyapı ve kompozisyon kontrolü ile sağlanır. Açık ve kapalı porozitedeki değişim, gözenek boyut dağılımı ve gözenek morfolojisi malzemenin özellikleri üzerinde baskın bir etkiye sahiptir. Bütün bu mikroyapısal özellikler, gözenekli seramik üretimi için kullanılan proses yönteminden etkilenir. Gözenekli seramiklerin hazırlanması için proses yöntemleri, başlangıçta poroz toz kompaktlarının kısmi sinterlemesi veya gözenek oluşumuna sebep olan katı-hal reaksiyonlarına uğratılan toz karışımlarının sinterlenmesidir. Bu metod, düşük poroziteye (hacimce<% 60) yol açar ve gözenekler, mikroyapı içinde homojen dağılmıştır [33].

Hücreli seramiklerin yeni potansiyel uygulamalarının sayısı arttıkça mikroyapı kontrollü yeni üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Porozite, gözenek morfolojisi ve boyut dağılımını ayarlamaya izin veren birçok teknik, farklı kimyasal kompozisyona sahip seramik malzemelere uygulanabilmektedir. Spesifik kimyasal kompozisyonların ve uygun mikroyapıların gerektiği son uygulamalar, katı yakıt hücreleri ve piller için

destekleyiciler, kemik yerine geçen ve doku mühendisliği için iskeletler, kimyasal sensörler, sonar radyasyon dönüştürücülerdir. Köpükler, bal peteği yapıları ve bağlantılı çubuklar, fiberler, oyuk küreler gibi hücreli seramikleri hazırlamak için ana proses metotları, Colombo ve arkadaşları tarafından gözden geçirilmiştir. Gözenekli seramiklerin üretimi için birçok yöntem vardır. Bu yöntemler, 3 temel kategoride olmak üzere Şekil 3.4.'de gösterilmiştir [33].



Şekil 3.4. Makroporoz seramiklerin üretiminde kullanılan üretim yöntemleri [33].

Bunlardan en eski yöntem, replika tekniği olarak bilinen, seramik çamuruna uygulanan polimer köpük replikasyonudur. Gözenekli yapının, seramik süspansiyonuna emdirilmesi ile orjinal poroz malzeme ile aynı morfolojiye sahip makroporoz seramik üretimini içermektedir [32, 33]. Replika metodu, makroporoz seramiklerin üretimi için kullanılan ilk metodtur. 1960'ların başında Schwartzwalder ve Somers, polimerik süngerleri kalıp olarak kullanarak çeşitli gözenek boyutlarına, poroziteye ve kimyasal kompozisyonlara sahip seramik hücreli yapılar hazırlamıştır. Sünger replika tekniği, makroporoz seramikleri üretmek için en popüler metot haline gelmiş ve eriyik metal filtrasyonu için seramik filtrelerin hazırlanması için endüstride kullanılmıştır [32].

Polimer replika metodunda, yüksek poroz polimerik sünger (poliüretan), iç gözenekler seramik malzemeyle dolana kadar seramik süspansiyona daldırılır. Daldırılmış sünger daha sonra merdaneden geçirilerek fazla süspansiyon uzaklaştırılır, orijinal hücreli yapının üzerinde ince seramik kaplama oluşumu sağlanır. Bu aşamada, çamur, merdane ile uygulanan kayma kuvvetleri altında kısmi olarak uzaklaşabilen yeterli akıcılığa ve kalan seramik kaplama da akmadan süngerde kalabilecek yeterli viskoziteye sahip olmalıdır. Bunun için seramik süspansiyonlar, polimerik kalıbı verimli bir şekilde kaplayabilmesi için pseudoplastik (shear-thinning) davranışı göstermelidir. Süspansiyonun viskozitesi, kayma hızı (shear rate) 5 s⁻¹'de 1-30 Pa.s'den 100 s⁻¹'de 1-6 Pa.s'ye düsmektedir. Bu pseudoplastik (shear-thinning) davranışı, kil, kolloidal silika, karboksimetilselüloz ve polietilenoksit gibi tiksotropik ve yoğunlaştırıcı ilaveler kullanılarak sağlanır [32]. Daha sonra, seramik çamur kurutulur, polimer sablonlar uçurulduktan sonra sinterleme yapılır. Bu yöntemle, açık ve ağsı köpükler oluşurken polimerin uçurulması ile oluşan zarar görmüş oyuklar son ürünün mekanik özelliklerinin düşmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla, bu yöntemle geniş miktarlarda üretilen köpükler, eriyik metal filtrelenmesi için kullanılmaktadır [32, 33].

Gözenekli seramiklerde, sünger replika metodu ile % 40-95 aralığında açık porozite seviyesine ulaşılmaktadır. 200 µm ve 3 mm boyut aralığında, birbiri ile bağlantılı, ağ yapısında gözenekler elde edilir. Yüksek oranda gözenek bağlantısı, poroz yapıdan sıvı

ve gaz geçirgenliğini arttırmaktadır. Bu ağsı malzemeler, yüksek filtreleme için çok uygundur. Replika metodu ile üretilmiş poroz seramiklerin minimum gözenek boyutu, aşırı dar gözenekli polimerik süngerlere emdirmenin zorluğu nedeniyle 200 µm ile sınırlıdır. Çoğunlukla, bu metot ile açık poroz yapılı malzemeler üretilmektedir. Son üründeki açık gözeneklerin kapalı gözeneklere oranı, süspansiyonun vizkozitesi ve shear thinning davranışı kontrolü ile ayarlanabilir [33].

Sünger replika tekniğinin dezavantajı; polimerik kalıbın pirolizi sırasında ağ yapısının bağlantı yerlerinin çatlamasıdır. Bu durum, poroz seramiğin mekanik mukavemetini azaltır. Çatlaklar, replika metodu ile üretilen poroz seramiklerin basma mukavemetinin teorikten daha düşük çıkmasına neden olur. Bu durumdan kaçınmak için süspansiyonun ıslatmasını geliştirmek üzere ilaveler eklenebilir, yapıdaki çatlakların dolması için daldırma işlemi 2 kez tekrarlanabilir veya yapı bütünlüğünü sağlaması için fiber ya da reaktif bileşenlerin katılması sağlanabilir [33].

İkinci temel yöntem ise seramik matris içinde homojen olarak dağılmış, sentetik veya doğal, boncuk ve benzeri küresel şekilli ilaveler katılarak gözenekli yapı elde edilmesidir. İlave edilen miktara bağlı olarak, yapıda açık veya kapalı gözeneklilik oluşur [32]. Küresel şekilli ilave malzeme olarak doğal ve sentetik organikler, tuzlar, sıvılar, metaller veya seramik bileşikler kullanılmaktadır. Sentetik ve doğal organikler, 200⁰C-600⁰C arasındaki sıcaklıklarda uzun ısıl işlemler uygulayarak piroliz sonucu çıkarılırlar. Organik bileşenlerin pirolizi için uzun periyotlar gerekir ve proses sırasında çok fazla gaz çıkışı oluşur. Ayrıca, organik ve inorganik fazlar arasında ısıl genleşme katsayısındaki uyumsuzluk, piroliz sırasında poroz yapıda çatlak oluşumuna yol açmaktadır [32, 33].

Diğer yandan, tuzlar, seramik ve metalik parçacıkların çıkarılması daha çok kimyasaldır. Tuz çıkışı için kompozit, su ile defalarca yıkanmalıdır. Seramik ve metalik parçaçıklar ve fiberler ise asidik liçing ile uzaklaştırılır [33]. Bu üretim yöntemi ile, % 20- % 90 arasında poroziteye ve 1-700 µm aralığında gözenek boyutuna

sahip makroporoz seramiklerin üretimi sağlanabilmektedir. Aynı zamanda, farklı morfolojiye sahip açık gözenekler üretilebilmektedir. Bu yöntemdeki en önemli aşama ilave fazın piroliz, buharlaşma veya süblimleşme ile uzaklaştırılmasıdır. Bu yöntemle üretilen gözenekli seramiğin mekanik mukavemeti ise replika yöntemi ile karşılaştırıldığında daha yüksektir [33].

Üçüncü gözenekli malzeme üretim yöntemi de mekanik karıştırma veya gaz oluşumu ile seramik çamurunun köpüklendirilmesidir. Bu yöntemde, süspansiyonun veya sıvı ortamın içinde hava kabarcıkları oluşturulduktan sonra yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemi yapılarak yüksek mukavemetli gözenekli seramiklerin elde edilmesi sağlanmaktadır [33]. Bu yaklaşım, geniş aralıkta gözenekli seramik sağlamaktadır. Fakat, replikasyon ile üretilen köpükler ile karşılaştırıldığında daha az açık gözeneğe sahiptirler [32]. Bu yöntem ile kolay, hızlı ve ucuz bir yolla % 40- % 97 aralığında açık veya kapalı poroziteye sahip makroporoz seramikler üretilebilmektedir. Diğer yandan, bu yaklaşım ile sinterleme öncesi piroliz aşamasına gerek kalmadan, seramik süspansiyonunun içine hapsedilen hava kabarcıkları sayesinde gözenekler oluşturulmaktadır.

Gözenek boyutunu, ıslak köpüğün kararlılığı belirlemektedir. Bu yüzden, süspansiyonda oluşturulan hava kabarcıklarının kararlılığı, bu yöntemde en kritik konudur [33]. Yüzeyi etkileştirici maddelerle stabilize edilen köpükler, ortalama 35 µm ile 1,2 mm aralığında gözenek boyutu sergilemektedirler. Replika yöntemiyle hazırlanan gözenekli seramiklere göre gözenek yapısında çatlak içermemesinden dolayı mekanik mukavemet daha yüksektir. Kararlı ıslak köpüklerden üretilen gözenekli seramikler, % 87-90 arasında porozite miktarına ve 16 MPa basma mukavemetine sahiptirler.

3.3.2. Gözenekli seramik malzemelerin termal iletkenliği

Termal iletkenlik, termal difüzivite ve spesifik 1s1, 1s1 transfer hesaplamaları için gerekli olan, malzemenin üç önemli fiziksel özelliğidir. Bu özelliklerle ilişkili olan denklem ise Eşitlik 3.1'de gösterilmektedir.

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \tag{3.1}$$

Burada; α = termal difüzivite (m²/s), k= termal iletkenlik (W/(m.K)), ρ = bulk yoğunluk (kg/m³), c_p= spesifik 1s1 (J/(kg.K))'dır [34].

Termal iletkenlik, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan refrakter malzemelerinin performansında önemli bir rol oynamaktadır. Düşük termal iletkenlik değerleri, ısı kayıplarını minimuma indirmek amacıyla gereklidir. Diğer yandan, bir yüzeyden diğer yüzeye ısı transferi istenildiğinde ise yüksek termal iletkenliğe sahip rekrakterler tercih edilmelidir. Bu yüzden, spesifik uygulamalarda en iyi performansı sergileyebilsin diye güvenilir termal iletkenlik değerleri, esastır [34].

Termal iletkenlik, malzemenin çalışma sıcaklığının seviyesini belirleyen özelliktir ve kararlı durum ısı transferini içeren problemlerde önemli bir parametredir. Bununla birlikte, ölçüm ile fiziksel büyüklüğünü belirlemek çok zordur ve hesaplamalarda gerekli parametrelerin belirlenmesinde, yüksek hassasiyet gereklidir. Spesifik ısı (birim ağırlık başına düşen ısı kapasitesi), yüksek sıcaklık uygulamalarında, seramik malzemeler için kritik bir özelliktir. Küçük ve homojen numuneler için belirlenmesi kolay bir termodinamik niceliktir. Fakat, büyük gözeneklere sahip refrakterler veya kaba taneli heterojen malzemeler için, mevcut tüm fazları içeren yapının spesifik ısısının ölçümü ve tüm yapıyı temsil eden küçük numune hazırlamanın zorluğu nedeniyle zahmetlidir. Termal difüzivite ise malzeme boyunca ısının yayılma hızının

ölçümüdür. Kararsız haldeki ısı iletimini içeren problemlerde, önemli bir özelliktir [34].

Son zamanlarda, gözenekli malzemeler, filtreler, membranlar, katalizörler, katı oksit yakıt hücreleri, termal yalıtkanlar başta olmak üzere birçok endüstriyel uygulama için ilgi çekmektedirler [35]. Konutların ve binaların dış cephelerinin termal yalıtımlarının geliştirilmesi, enerji tüketiminin azaltılması için önemlidir. Termal yalıtım, endüstriyel proseslerde ve yapıların ısınmasında harcanan enerjinin azaltılması için gereklidir. Piyasada termal iletkenliği çok düşük, polistiren gibi organik malzeme esaslı veya mineral tozlar ve/veya fiberler içeren inorganik kompozit esaslı ürünler, insan sağlığı için tehlikelidir. Bundan dolayı, son zamanlarda geleneksel seramik malzemelerin termal özelliklerini araştıran çalışmalar artmaktadır. Avrupa'da yapılan düzenlemeler doğrultusunda binaların dış cephe kaplamalarında kullanılan malzemeler arasında, özellikle soğuk bölgelerde seramik ürünlerin yerine geçebilmek için yoğun bir rekabet söz konusudur [4, 5].

Seramik malzemelerin termal iletkenliği, porozite ve bulk yoğunluğa bağlıdır ve köpükleştirici ilaveler kullanılarak bulk yoğunluğunu azaltan birçok çalışma yapılmıştır. Termoelektrik serilerde kullanılan 0,30- 0,65 g/cm³ aralığındaki görünür yoğunluğa sahip yüksek kaliteli hafif seramik malzemeler, yakıt tüketimini % 20- 70 arasında azaltmaktadır. Belirtilen görünür yoğunluğa sahip malzemenin termal iletkenliği, gözenek boyutu, yapısı, parçacıklar arası temas, kristalin ve camsı bileşenlerin termal iletkenliği ve sıcaklığa bağlıdır.

Diğer yandan, yapılan çalışmalar göstermiştir ki; termal iletkenlik sadece bulk yoğunluğa bağlı olmamakla birlikte faz kompozisyonuna, mikroyapıya, neme ve çözünebilir tuzların varlığına da bağlıdır [4, 36]. Bu değişkenlerin etkisi ve literatürdeki sistematik çalışmaların yokluğu, termal iletkenlik ile bulk yoğunluk arasındaki ilişki üzerine yapılan deneysel çalışmalar ve modellemelerin yoğunlaşmasına neden olmaktadır. Endüstriyel tuğla üretiminde, hammadde karışımlarının ve üretim prosesinin farklılığı, deneysel dataların dağılımını genişletmektedir. Bununla birlikte, istatistiksel tekniklerin kullanımı, yüksek kuvars ve kalsiyum kristalin fazı içeren tuğlanın termal iletkenliğini arttırdığı gibi kesin sonuçlar elde edilmesine imkan sağlamaktadır [4].

Gözenekli seramik malzemeler, termal yalıtkan olarak kullanıldığında, malzeme, yüksek gözenek hacim oranına sahip olmalıdır. Şu ana kadar, birçok yöntem ile yüksek poroz malzemeler üretilmiştir. Yapıya katılan köpük polistiren, sakkaroz, talaş gibi ilavelerin yakılması sonucuyla oluşan porozite miktarı, % 70- 80 iken; gözenek boyutu da 0,1-4,0 mm'ye ulaşmaktadır. Nihai ürün, azımsanmayacak miktarda mikro çatlaklara ve zayıf parçacıklar arası temasa sahiptir ve bu durum, düşük mukavemet ve düşük elastik modüle neden olurken, gaz geçirgenliğini ve ısı dayanımını arttırmaktadır. Gözenekli malzemeler, aynı zamanda köpürtücü ajanlarla birlikte fosfat bağlayıcılar kullanılarak (örneğin; alüminyum tozu ve kalsiyumoksit hidrat veya fosforik asit) kimyasal şişme/genişlemeyle veya seramik süspansiyonun organik köpüklere emdirilmesi yöntemleri ile de üretilebilmektedir. Son olarak, Mao ve arkadaşları, yüksek poroz seramik üretimi için yeni bir proses geliştirmişlerdir. Doğrudan köpürme methodu ve nişasta konsolidasyon methodunu birleştirerek geliştirdikleri bu teknikle, ekonomik, pratik ve çevreye duyarlı olarak yüksek poroz seramik üretimişlerdir. [35, 36].

Yapılan bir diğer çalışmada, % 70 oranında gözenek hacmi içeren zirkonya seramiklerinde oda sıcaklığında 0.1 W(m.K)⁻¹ termal iletkenlik elde edilmiştir. Ayrıca, porozitedeki artış, uygun mekanik mukavemet için malzemede sürekli katı faz gerektirmektedir. Bu durum, termal performansın gelişimi için sınırlandırıcı bir faktördür. 0,1 W(m.K)⁻¹'in altında termal iletkenlik değerleri elde etmek için katı faz seçimi ve mikroyapı çeşidi önemli hale gelmektedir. Kaolen içeren kil kullanımı ve yüksek gözenek hacim oranı birlikte düşünüldüğünde, maaliyeti düşük yalıtım malzemesi üretimi için idealdir. Michot ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, kaolen, tamamen yoğun katı faz içinde 0,4 W(m.K)⁻¹ termal iletkenlik değeri ile dikkat çekmektedir [5].

Porozite arttırılarak termal iletkenlik azaltılmaya çalışıldığında, sonrasında mekanik mukavemetin azalması da göz önünde bulundurulmalıdır. Bu durum, kompozisyonun ve mikroyapının mekanik mukavemet üzerindeki etkisine ilgiyi arttırmaktadır. Yapılan çalışmalarda, küçük gözeneklerle şekillenmiş yapılarda daha iyi mekanik mukavemet sağlandığı görülmektedir [4]. Bir diğer yandan, termal iletkenlik sadece sinterlenmiş ürünlerin toplam porozitesine bağlı değildir. Sinterleme aşamasına bağlı olarak mikroyapı ve gözenek boyut dağılımı da göz önünde bulundurulmalıdır [37].

Gözenekli malzemeler, yoğun katı iskelet ve havadan oluşan iki fazlı bir sistem olarak göz önünde bulundurulabilir ve etkili termal yalıtkanlık, bu kompleks sistem aracılığıyla gerçekleşen ısı transferi olarak tanımlanır. Bunun üzerine, iki fazlı malzeme sisteminin termal yalıtkanlığı üzerinde porozitenin etkilerini açıklayan birçok analitik model vardır. Gözenekli malzemelerde kullanılan beş yapısal model olan seri, paralel, Maxwell-Eucken (iki farklı form) modellemeleri ve EMT eşitliği, etkili termal yalıtkanlık eğrilerini göstermektedir. Şekil 3.5'de görüldüğü üzere, farklı modellemeler ile öngörülen termal yalıtkanlık değerleri arasında büyük farklılıklar söz konusudur. Bu durum, iki fazlı sistemlerde termal iletkenliğin, porozite ile birlikte mikroyapıya da bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu modellerin her biri, Şekil 3.5.'de görüldüğü gibi belli bir fiziksel yapıyı varsaymaktadır ve bütün bu yapı çeşitleri, mümkün olmayabilir. Bu nedenle, termal iletkenliğin kesin olarak poroziteye bağlı olduğunu kanıtlamak için uygun bir model seçmek zordur [35].



Şekil 3.5 Gözenekli malzemelerde kullanılan 5 temel modelin efektif termal iletkenlik eğrileri [35].

3.4. Porselen Karo Parlatma Atıklarından Üretilen Gözenekli Malzemelerin Termal İletkenliği Üzerine Yapılan Çalışmalar

Ekonomik büyüme, endüstriyel faaliyetlerin yüksek oranlarda artmasına yol açmaktadır. Bu durum, iki önemli probleme neden olmaktadır; doğal, yenilenemeyen kaynakların hızla tükenmesi ve atık malzemelerin artmasıyla bunların depolanmasının günden güne zorlaşmasıdır. Tüm dünyada, her gün milyonlarca inorganik atık üretilmektedir. Genel olarak, bu atıklar, katı atık sahalarında depolanır ve sık sık herhangi bir işlem uygulanmadan doğrudan ekosisteme atılırlar. Fakat, mümkün olan yeniden kullanım veya yeniden dönüşüm alternatifleri araştırılmalı ve uygulanmalıdır. Dolayısıyla, yenileme ve geri dönüşüm, endüstriyel atıkların miktarını azaltmak ve hammaddelerin tüketimini azaltmak için en iyi çevresel çözümdür [38].

Teknolojik, ekonomik ve çevresel nedenlerden dolayı yeni geri dönüşüm teknolojilerine ilgi artmaktadır. Bu bakımdan, sektör olarak özellikle yapı malzemeleri üretimi ile yer alan geleneksel seramik endüstrisi için yeni olanaklar söz konusudur. Kil esaslı seramik ürünlerin üretiminde kullanılan doğal hammaddeler, kompozisyonda geniş aralıklarda farklılıklar gösterebilirken, elde edilen ürünler de heterojen özelliklerdedir. Bu nedenle, bu seramik ürünler, kompozisyondaki farklılıkları ve hammadde değişimlerini tolere edebildiği için farklı türdeki atıkların seramik karo ve tuğlaların üretimine katılmasına imkan tanımaktadır [38].

Geri dönüşüm, metaller sürekli olarak işlem gördüğünde Sanayi Devrimi ile birlikte kabul edilmiştir. Son günlerde, geri dönüşüm uluslararası bir endüstridir. Her çeşit malzeme toplanır, ayrıştırılır, işleme tabi tutulur ve standart özelliklerine göre tanımlanarak tüm dünyaya ticareti yapılır. Geri dönüşümle üretilen ikinci ürünün kullanımı, birincil üretime kıyasla çok büyük enerji tasarrufu sağlamaktadır. Çeşitli hammaddeler, seramik endüstrisinden gelen endüstriyel katı atıkların yeniden dönüştürülmesi ile sağlanabilmektedir [39].

Avrupa Birliği'nin 'geri dönüşüm topluluğu', atıkların artmasını engellemek ve atıkların yeni bir kaynak olarak kullanımını sağlamak üzere kurulmuştur. Bu kuruluş, edindiği veriler doğrultusunda Avrupa'da 850 milyon tondan daha fazla endüstriyel atık olduğunu tahmin etmektedir. Bu durum, yeniden kullanıma yönelik alternatiflerin geliştirilmesinin önemini göstermektedir. Seramik endüstrisi ve çimento üretim proseslerinde, yanma ürünlerinin kalori değerleri kullanılarak veya malzemenin yapısına katkı elemanı olarak atıkların yeniden kullanımı sağlanabilmektedir [40].

Seramik atıklar, herhangi bir ayrıştırma yapılmadan katı atık sahalarında ıskartaya çıkartılır. Seramik parlatma atıkları, karoların parlatılmasında kullanılan klormagnezyum bağlayıcılı silisyum karbür veya elmas partiküllü aşındırıcıdan kopan parçacıkları içeren bir çamurdur [39]. Seramik bünyede toz olarak kullanılan porselen parlatma çamuru, CER 101299 koduyla tehlikeli olmayan atık sınıfında yer almaktadır. Bu çamur, parlatma yada kesme cihazında (çelik veya SiC) aşındırıcı hareketler sonucunda ham taş bloklardan ağırlıkça % 20-25 ya da seramik karolardan ağırlıkça % 5-15 tozun uzaklaştırılması sonucunda oluşmaktadır [41].

Seramik atık toplanır, depolanır ve atık suyu uzaklaştırmak için su arıtma tesislerinde filtrelenir. Geriye kalan çamur, katı atık sahalarında depolanır ve bu durum çevresel sorunlara yol açar. Bu seramik atıkların ıskartaya çıkartılmasına alternatif ise onları, yeni bir malzeme üretiminde kullanmaktır [39, 41]. Bernardin ve arkadaşları yaptığı çalışmada, parlatma atıklarını kullanarak termal ve akustik özelliklere sahip yapı malzemesi olarak kullanılabilecek düşük yoğunluklu seramikler üretmişlerdir. Daha önce belirtildiği gibi, parlatma atıkları, porselen karoların parlatma prosesi esnasında üzerinden kaldırılan toz, su ve organik maddelerin karışımıdır [39].

Porselen karolar, yoğun bir mikroyapı ile birlikte az miktarda kapalı porozite içermektedir. Porselen karolar da sıvı faz içine gömülmüş, müllit ve kuvars olarak şekillenmiş kristalin fazlar mevcuttur [39]. Porselen karoların yoğunlaşması, sıvı faz sinterlemeyi içermektedir. Pişme sırasında, 900-1000^oC'lerde sıvı fazın önemli bir kısmı oluşur ve tanelerin temas noktasında kapiler basınç (P_C) oluşarak tanelerin birbirine yaklaşıp çekmenin artmasına, porozitenin azalmasına neden olur. Bu aşamada, gözenek boyutu ve şekli de değişmektedir. Ara aşamada, gözenekler arası bağlantılar elimine edilerek gözenekler kapanmaya başlar. Kapalı gözeneklerin içerdiği gaz, gözenek çeperlerine basınç (P_g) uygulayarak yoğunlaşmaya engel olmaktadır. Sıcaklık 1200^oC civarına ulaştığında, kapalı gözenek basıncı yüksektir ve kapiler basınca karşı gelerek malzemenin şişmesine neden olmaktadır. Bu tip malzemelerin sinterleme hızı, Eşitlik 3.2 ve Eşitlik 3.3'de ifade edilmiştir.

$$-\frac{d\varepsilon}{\varepsilon dt} = \frac{3}{4\eta_S} \left(P_C - P_g \right) \tag{3.2}$$

$$P_C = \frac{-2\gamma}{r} \tag{3.3}$$

Burada; ε , porozite, η_s , efektif vizkozite, P_g , kapalı gözeneklerdeki gaz basıncı ve P_C , yüzey gerilimi (Y) ve gözenek çapına (r) bağlı olan sıvı fazın kapiler basıncıdır. Köpürtücü ajanların ilavesi, şişme sıcaklığını düşürerek kapalı gözeneklerdeki gaz basıncının (P_g) daha düşük sıcaklıkta açığa çıkmasına yol açar ve malzemedeki şişmeyi hızlandırır [42].

Önceki çalışmalarda, porselen karoların parlatma aşamasında, aşındırma disklerinden gelen SiC partikülleri içeren atıkların geri dönüşümü üzerine araştırmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, 1000^oC'nin üzerindeki sıcaklıklarda SiC partikülleri oksitlenerek sinterleme yoğunluğunu azaltmakta ve porselen karoların gözenek boyutunu arttırmaktadır. Porselen karoların üretiminde bu etkinin sağlanabilmesi için atık miktarı, % 15'e kadar ilave edilebilir. Bu atıkların yeniden dönüşümü için diğer bir alternatif ise yapı endüstrisi için gözenekli seramik malzemelerin üretimidir.

1000⁰C'nin üzerinde parlatma aşındırıcılarında bulunan silisyum karbür, oksijen varlığı ile bozunur. Bozunma sonrasında, $(SiC+2O_2 \rightarrow SiO_2+CO_2)$ silika ve karbondioksit meydana gelir. Bu sebeple, SiC'ün bozunma sıcaklığı ile aynı sıcaklıkta ergiyen camsı malzeme karışımı, karbondioksit gazı çıkışıyla gözenekli seramik malzeme olarak sonuçlanır. Genleşmenin miktarı, camsı malzemede bulunan SiC partiküllerinin parçacık boyutu ve sayısı ile ilişkilidir. Soğuma sonrasında yapı, geniş ve yuvarlak porlar içeren camsı malzeme olarak şekillenmektedir [39, 42].

Yapı sektörü, minimum enerji tüketen binalar yapabilmek için yeni altenatifler geliştirmektedir. İspanya'da tüm yeni binaların enerji performans sertifikasına sahip olması istenmektedir. Binaların enerji tüketimi, toplam enerji tüketiminin % 33'ünü oluşturmakta ve bunun yarısı da duvarlar üzerinden kaybolan enerjidir. Avrupa standartları EN832'ye göre, yer ve iklime bağlı olarak duvarların 0.4-0.7 W/m.K arasında ısı transfer katsayısına sahip malzemeden yapılmış olması gerekmektedir. Sonuç olarak, bu standartların amacı, enerji tüketimini azaltmaktır. 2020'de

başlayacak olan 2010/91/31/UE-EPBD yönetmeliğine göre bütün binalar, minimum enerji tüketimine sahip olacaktır. Bu mevzuat, termal yalıtım tuğlaların üretimine yönelim sağlamaktadır. Bununla birlikte, atıklar kullanılarak yapılan ürünlerin özellikleri, atık içermeyen ürünlere göre daha iyidir. Garcia-Ten ve arkadaşları, 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada, tarım atıkları gibi köpükleştirici etki gösteren katkı elemanları ilave ederek seramik malzemenin termal iletkenliğini azaltmayı amaçlamışlardır. Elde edilen sonuçlarda, mekanik özellikler azalmıştır. Bu durum, kompozisyon yada üretim yöntemini değiştirmeyi gerektirebilir. Araştırmacılar, bu atıkların içerdiği enerji kullanımı üzerine çalışmamışlardır [40].

Bu çalışmada, porselen karo üretiminde parlatma prosesi esnasında, açığa çıkan atık çamur kullanılarak elde edilecek gözenekli malzemenin fiziksel, termal ve mekaniksel özellikleri incelenecektir. Elde edilen veriler, doğal hammaddeler tüketilerek üretilen mevcut gaz beton ile karşılaştırılacaktır. Böylelikle, günden güne büyüyen porselen karo sektöründe ortaya çıkan ve katı atık sahalarında hiçbir işlem yapılmadan bekletilen, çevreye ve insan sağlığına zarar veren parlatma atıklarının geri kazanımı sağlanacaktır.

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Deney Programı

Deneysel çalışmalarda takip edilen akış diyagramı, Şekil 4.1.'de görülmektedir. Ana hammadde olarak kullanılan porselen karo parlatma atığı, Duratiles firmasından temin edilmiştir. Tane boyutunu küçültmek amacıyla, Retsch RS 100 marka halkalı değirmende öğütülmeden önce 110^oC'de 24 saat süreyle etüvde kurutulmuştur.

Deneysel çalışmaların birinci aşamasında, porselen karo parlatma atığının plastikliğini arttırmak ve şekil verilebilirliği kolaylaştırmak amacıyla sisteme farklı oranlarda kil ilavesi yapılmıştır. Kil hammaddesinin (Kalemaden-Kil 220), kimyasal analizi Tablo 4.1.'de, bu hammadde ile oluşturulan reçete ve kodlama sistemi ise Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında ise üretilmek istenilen gözenekli malzemedeki porozite miktarını arttırmak amacıyla porselen karo parlatma atığına katkı olarak farklı oranlarda selüloz (Aktül Kağıt A.Ş.) ilavesi yapılmıştır. Selüloz hammaddesinin kimyasal analizi Tablo 4.3.'de, selüloz katkısı ile oluşturulan reçete ve kodlama sistemi ise Tablo 4.4.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Deneysel çalışmalarda takip edilen akış diyagramı

Tablo 4 1	Kil hamn	naddesinin	kimvasa	1 analizi
14010 4.1.	ixii iiaiiiii	laudesiiiiii	KIIIIyasa	i ananzi

		Bileşenler (%)								
Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	SO ₄	A.Z.* (1000 ⁰ C)
Kil	66,80	21,00	1,80	0,10	2,00	0,10	0,60	0,60	0,20	6,70
	Tablo 4.2.	Kil katkıl	ı gözenek	li seram	ik malze	emenin re	çete ve k	odlama s	sistemi	
ę	Tablo 4.2. Hamm	Kil katkıl addeler	lı gözenek	li seram	ik malze	emenin re Ko	çete ve k dlama	odlama s	sistemi	
	Tablo 4.2. Hamma (%	Kil katkıl addeler Ağ.)	lı gözenek	li seram	ik malze	emenin re Ko K1	çete ve k dlama	odlama s K2	sistemi K.	3
	Tablo 4.2. Hamma (% eramik Pa	Kil katkıl addeler Ağ.) rlatma A	lı gözenek – tığı	li seram K0	ik malze	emenin re Ko K1 97,5	çete ve k dlama	odlama s K2 95	sistemi K. 90	3

Tablo 4.3. Selüloz hammaddesinin kimyasal analizi

	Bileşenler (%)								
Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MnO	MgO	TiO ₂	SO ₃
Selüloz	<0,001	<0,003	<0,0001	0,02	0,01	0,002	0,04	0,04	0,08

Hammaddeler		Kodlar	na	
(% Ağ.)	K0	S1	S2	S3
Seramik Parlatma Atığı	100	97,5	95	90
Selüloz	0	2,5	5	10

Tablo 4.4. Selüloz katkılı gözenekli seramik malzemenin reçete ve kodlama sistemi

Katkısız, kil ve selüloz katkılı olarak hazırlanan 7 farklı kompozisyon için başlangıç tozları, hassas terazide tartılmıştır. Tüm tozlar, alümina bilyalar ve su yardımıyla plastik kap içerisinde 2 saat boyunca bilyeli değirmende homojen olarak karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan karışımlar, 110°C'de 48 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Şekillendirme işleminde ise 25 mm çapında ve disk şeklindeki çelik kalıba karışımlardan 3'er g konularak, eş eksenli kuru preste 1 dakika süre ile 60 MPa basınç uygulanmış ve karışımlar pelet haline getirilmiştir. Şekillendirme sonrası boyutları ölçülen numunelere, Nabertherm P330 marka fırında, 5°C/dk ısıtma hızı ile 1000, 1050 ve 1100°C sinterleme sıcaklıkları için 60, 120, 180 ve 300 dakika bekleme sürelerinde sinterleme işlemi uygulanmıştır. Sinterleme sonrası numunelerin ağırlığı tartılmış ve boyutları ölçülmüştür.

4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Karakterizasyon çalışmaları, kullanılan ana hammadde olan porselen parlatma atık tozunun ve farklı katkılarla hazırlanıp sinterlenmiş gözenekli seramik malzemelerin karakterizasyonu olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır.

4.2.1. Porselen parlatma atığının karakterizasyonu

4.2.1.1. Kimyasal analiz

Kullanılan ana hammadde olan porselen parlatma atığının içerisinde bulunan kimyasal bileşimleri ve miktarlarını belirlemek için Panalytical Zetium marka X ışınları fluoresans cihazı (XRF) analiz cihazı kullanılmıştır.

4.2.1.2. X ışınları difraksiyon analizi (XRD)

Porselen parlatma atığının faz analizi, Rigaku marka bir cihazla CuKα (α= 1,5418 Å) radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları

Porselen parlatma atığının öğütme sonrası toz morfolojisi ve toz boyut dağılımını belirlemek amacıyla yapılan mikroyapı analizi, Jeol 6060 LV marka bir taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.1.4. Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetri (TG) analizi

Katkısız K0 ve kil katkılı K1, K2 ve K3 bileşimleri ile selüloz katkılı S1, S2 ve S3 bileşimlerine ait tozların kuru hava ortamında, 5^oC/dk ısıtma hızı ve 1200^oC'ye kadar termal analizleri, Netsch DTA-TG cihazı ile yapılmıştır.

4.2.2. Katkısız, kil katkılı ve selüloz katkılı gözenekli seramik malzemelerin karakterizasyonu

4.2.2.1. X-ışınları difraksiyon analizi

1000, 1050 ve 1100^oC sinterleme sıcaklıklarında 60, 120, 180 ve 300 dakika boyunca sinterlenen katkısız K0 ve kil katkılı K1, K2 ve K3 numuneleri ile selüloz katkılı S1, S2 ve S3 numuneleri öğütülüp toz haline getirilerek Rigaku Ultima marka X-Ray difratometre cihaz ile CuK α (λ = 1.54056 Å) radyasyonu kullanılarak faz analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.2.2. Mikroyapının SEM ile incelenmesi

1000, 1050 ve 1100^oC sinterleme sıcaklıklarında 60, 120, 180 ve 300 dakika boyunca sinterlenen katkısız K0 ve kil katkılı K1, K2 ve K3 numuneleri ile selüloz katkılı S1, S2 ve S3 numunelerin kırık yüzeylerinden yapılan mikroyapı incelemeleri, Joel marka 6060 LV model taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

4.2.2.3. Toplu ağırlık kaybı, toplu pişme ve toplu hacimsel büyümenin hesaplanması

Kil ve selüloz katkılı sinterlenmiş numunelerde meydana gelen toplu ağırlık kaybı, toplu pişme büyümesi ve toplu hacimsel büyüme, Denklem 4.1, Denklem 4.2 ve Denklem 4.3 eşitlikleri yardımıyla hesaplanmıştır. Ölçümler ve hesaplamalar 3'er numune üzerinden yapılmış ve aritmetik ortalamaları alınmıştır. Ölçümlerde dijital kumpas ve 1/10000 hassasiyette terazi kullanılmıştır.

% Toplu Ağırlık Kaybı =
$$\frac{W_{0-} W_P}{W_0} \times 100$$
 (4.1)

 W_0 = presleme sonrası numune ağırlığını (gr), W_p = sinterleme sonrası numune ağırlığını (gr) göstermektedir.

% Toplu Pişme Büyümesi =
$$\frac{h_0 - h_p}{h_o} \times 100$$
 (4.2)

 h_0 = presleme sonrası numune yüksekliğini (mm), h_p = sinterleme sonrası numune yüksekliğini (mm) göstermektedir.

% Toplu Hacimsel Büyüme =
$$\frac{V_0 - V_p}{V_0} \times 100$$
 (4.3)

 V_0 = presleme sonrası numune hacmini (mm³), V_p = sinterleme sonrası numune hacmini (mm³) göstermektedir.

4.2.2.4. Bulk yoğunluk tespiti

Kil ve selüloz katkılı numunelerin bulk yoğunluk değerleri, Arşimed prensibinden yararlanılarak hesaplanmıştır. 1000°C ve 1050°C'de sinterlenen tüm numuneler, etüvde 100°C'de 2 saat süreyle kurutulduktan sonra tartilip (W_a) , cam beher içerisine konmuş numunenin yarısına kadar saf su ile doldurulmuş ve 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra numunelerin tümü su içerisinde kalacak şekilde behere su ilave edilerek manyetik ısıtıcıda kaynama noktasına kadar ısıtılarak 5 dakika bekletilip soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulmuş numunelerin saf su içerisinde askıdaki ağırlığı (W_b) tespit edilmiş, daha sonra sudan çıkarılan numunelerin yüzeyi nemli ıslak bir bezle hafifçe silinerek ağırlığı (W_c) ölçülmüştür.

Bu tartımlar sonucunda aşağıdaki eşitlik Denklem 4.4 kullanılarak numunelerin bulk yoğunluğu (d_b) hesaplanmıştır.

Bulk Yoğunluk
$$(d_b) = \frac{W_a}{W_c - W_b} \times \gamma_w$$
 (4.4)

 $\gamma_w = \text{saf suyun yoğunluğunu (1 gr/cm^3) ifade etmektedir.}$

1100°C'de sinterlenen gözenekli numunelerin yoğunluğu, R.de Gennaro et al.'un Arşimed prensibine uyarak kullandığı eşitlik (Denklem 4.5) referans alınarak hesaplanmıştır [43, 44].

Bulk Yoğunluk
$$(d_b) = \frac{W_3 \times \gamma_w}{W_1 - W_2 + W_3} \times \gamma_w$$
(4.5)

 W_3 = numunelerin kuru ağırlığını (gr), W_1 = 10 ml saf su dolu beherin ağırlığını (gr), W_2 = 10 ml saf su dolu beher ile birlikte numunenin ağırlığını (gr), γ_w = saf suyun yoğunluğunu (1 gr/cm³) göstermektedir.

4.2.2.5. Su emme testi

 100° C'de 2 saat süreyle etüvde kurutulan tüm numuneler, oda sıcaklığına soğutularak tartılmış (W_3), daha sonra bir kaba konarak tamamının su içinde kalması sağlanarak su ilave edilmiştir. Numuneler, 72 saat su içerisinde bekletildikten sonra yüzeyleri nemli ıslak bir bezle hafifçe kurulanmış ve ağırlıkları (W_w) ölçülmüştür. Bu tartımlardan elde edilen değerler ile su emme miktarı aşağıdaki eşitlik (Denklem 4.6) kullanılarak hesaplanmıştır [43].

Su Emme (%) =
$$\frac{W_w - W_3}{W_3} \times 100$$
 (4.6)

4.2.2.6. Üç nokta eğme testi

1000°C, 1050°C ve 1100°C sinterleme sıcaklıklarında 60, 120, 180 ve 300 dakika boyunca sinterlenen katkısız K0, kil katkılı K1, K2 ve K3 numuneleri ile selüloz katkılı S1, S2 ve S3 numunelerinin üç nokta eğme testi, ASTM C1161 standartı [45] referans alınarak span aralığı 20 mm, bilya çapı 5 mm ve yükleme hızı 0,2 mm/dk olarak Instron marka 3367 modeli cihaz yardımıyla ölçülmüştür. Eğilme mukavemeti ise aşağıdaki eşitlik (Denklem 4.7) yardımıyla hesaplanmıştır.

Eğilme mukavemeti =
$$\frac{(3 \times P \times L)}{(2 \times b \times d^2)}$$

P = kırılma anındaki yükü (N), L= span aralığını (mm), b= numunenin enini (mm), d= numunenin kalınlığını (mm) göstermektedir.

4.2.2.7. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi

1000°C, 1050°C ve 1100°C sinterleme sıcaklıklarında 60, 120, 180 ve 300 dakika boyunca sinterlenen katkısız K0, kil katkılı K1, K2 ve K3 numuneleri ile selüloz katkılı S1, S2 ve S3 numuneleri öğütülüp toz haline getirildikten sonra ısıl iletkenlik sabiti (cp) değerleri belirlenmek üzere kuru hava ortamında 10°C/dk ısıtma hızı ve 500°C'ye kadar olan DSC analizleri, Netsch marka 200F3 modeli cihaz ile yapılmıştır.

(4.7)

4.2.2.8. Termal yayılım katsayısı ve ısıl iletim katsayısı analizi

1000°C, 1050°C ve 1100°C sinterleme sıcaklıklarında 60, 120, 180 ve 300 dakika boyunca sinterlenen katkısız K0, kil katkılı K1, K2 ve K3 numuneleri ile selüloz katkılı S1, S2 ve S3 numunelerinin termal yayılım katsayısı değerleri, her adımda 25°C sıcaklık artışı ile 300°C'ye kadar Netcsh marka LFA447 modeli cihaz yardımıyla flaş yöntemi ile ölçülmüştür. Ölçüme başlanmadan önce tüm numuneler, zımparalama işlemiyle numune tutucuya uygun olan inceliğe getirildi ve yüzey paralelliği sağlandı. Ayrıca, Xenon ışığı enerji emilimini ve sıcaklık dedektörüne IR radyasyonu yayılımını sağlamak amacıyla numunelerin alt ve üst yüzeyleri sprey yardımıyla grafit kaplandı [46]. Termal yayılım katsayısı değerleri tespit edildikten sonra, Proteus LFA analysis programı yardımıyla, ısıl iletim katsayısı değerleri hesaplamıştır.

Flaş yöntemi, yüksek sıcaklıklarda ölçüm yapabilme imkanı sağlaması, hızlı ölçüm alınabilmesi ve basit geometride küçük numunelerin kullanılabilmesi gibi avantajlara sahip olması nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemde, Xenon flaş lambası kaynağı tarafından üretilen yüksek yoğunluktaki ani ısı sinyalleri numunenin alt yüzeyinden emilmekte ve ön yüzeyine iletilen sıcaklık artışı, IR dedektörü yardımıyla ölçülmektedir [46]. Sistemde istenilen sıcaklığa ulaşıncaya kadar numunenin ölçülen sıcaklık verileri, bilgisayar tarafından kaydedilerek ısıl yayılım katsayısı değerleri elde edilmektedir. Termal yayılım katsayısı, numune kalınlığı (d) ve ısı transfer yarı süresi (t_{1/2}) kullanılarak aşağıdaki eşitlik (Denklem 4.8) yardımıyla hesaplanmaktadır [47].

$$\alpha = \frac{1,37 \times d^2}{\pi \times t_{\frac{1}{2}}} \tag{4.8}$$

Flaş yöntemiyle ölçüm yapılan malzemenin sıcaklığa bağlı olarak, ısı iletim katsayısı değerlerini hesaplayabilmek için, Proteus LFA analiz programı kullanılmaktadır. Bunun için, numunenin ölçüm yapılan sıcaklıklardaki özgül ısı değerlerini ve numune

yoğunluğunu bilmek gerekmektedir. Buna göre ısı iletim katsayısı, aşağıdaki eşitlik (Denklem 4.9) kullanılarak hesaplanmaktadır [47].

$$k = \alpha \times \rho \times C_P \tag{4.9}$$

Sistemde grafit ile kaplanmış numunenin alt yüzeyine flaş lamba tarafından üretilen ısı sinyalleri uygulanılmakta ve parabolik ayna ile radyasyonun büyük bir kısmı numune üzerine gönderilmektedir. Numunenin ön yüzeyinde meydana gelen sıcaklık artışı, IR dedektör tarafından tespit edilerek kaydedilmektedir. Sistemde soğutma amacıyla sıvı azot kullanılmaktadır [47]. Netcsh marka LFA447 modeli flaş cihazının şematik gösterimi, Şekil 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Netsch marka LFA 447 modeli flaş cihazının şematik gösterimi [48].

BÖLÜM 5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Porselen Parlatma Atığı ve Hazırlanan Kompozisyonların Karakterizasyonu

5.1.1. XRF analiz sonuçları

Porselen parlatma atığının kimyasal bileşimini tespit etmek amacıyla yapılan XRF analiz sonucu, Tablo 5.1.'de verilmiştir. Ayrıca, deneylerde hazırlanan 7 farklı kompozisyona ait reçetelerin kimyasal bileşimleri de Tablo 5.2.'de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre, porselen parlatma atığı tozunda, yüksek kuvars ve alümina ile Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O ve K₂O toplamı olan ağırlıkça % 13,53 flaks içeriği görülmektedir. Fe₂O₃ içeriği, aşındırıcı ortamdan ve kesme cihazlarından kopan parçalardan kaynaklanabilir [49]. Diğer yandan, porselen parlatma atığı tozunda alkali ve toprak alkali oksitlerin varlığı, sistemde iyi vitrifikasyon (camlaştırma) oluşacağını göstermektedir [39, 50].

Porselen parlatma atığı içeren kompozisyonlarda, flaks oksitlerin miktarının fazla olması, sinterlemeyi desteklemektedir. Düşük miktarda karbonatların varlığı ise daha düşük sıcaklıklarda viskoz sıvı fazın gelişimini destekleyerek, boşluklara doğru kolaylıkla nüfuz ederek yoğunlaşmaya katkıda bulunmaktadır [51].

Tablo 5.1. Porselen parlatma atığının kimyasal analizi

Difeşemer (70)	Bil	eşen	ler	(%)
----------------	-----	------	-----	-----

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K2O	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	ZrO ₂	SO ₃	BaO	P ₂ O ₅	Nb2O5	CI
Porselen Parlatma Atīğı	64,8	19,93	0,56	1,00	1,24	6,23	4,50	0,47	0,63	1,04	0,12	0,13	0,001	0,20

Bileşenler	Kompozisyon										
(%)	K0	K1	K2	К3	S1	S2	S3				
SiO ₂	65,55	65,7	65,85	66,14	65,55	65,55	65,55				
Al ₂ O ₃	20,14	20,19	20,25	20,37	20,14	20,14	20,14				
Fe ₂ O ₃	0,57	0,60	0,63	0,70	0,57	0,57	0,57				
CaO	1,01	0,99	0,97	0,92	1,01	1,01	1,01				
K ₂ O	1,25	1,27	1,3	1,34	1,25	1,25	1,25				
Na ₂ O	6,29	6,15	6,0	5,71	6,29	6,29	6,29				
MgO	4,55	4,45	4,36	4,18	4,55	4,55	4,55				
TiO ₂	0,47	0,48	0,48	0,49	0,48	0,48	0,48				
ZrO ₂	0,64	0,62	0,61	0,58	0,64	0,64	0,64				

Tablo 5.2. Reçeteye göre kimyasal bileşim

5.1.2. XRD analiz sonuçları

Porselen karo parlatma atığı tozunun XRD faz analizi, Şekil 5.1.'de gösterilmektedir. Buna göre, porselen parlatma atığında kuvars, müllit ve albit fazlarının baskın olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.1. Porselen parlatma atığının XRD analizi.
5.1.3. SEM analiz sonuçları

Porselen karo parlatma atığının SEM görüntüsü, Şekil 5.2.'de yer almaktadır. Halkalı değirmende mekanik öğütme işleminden dolayı toz morfolojisi, köşeli bir yapıya sahip olup, homojen bir tane boyut dağılımı görülmemektedir.



Şekil 5.2. Porselen karo parlatma atığının SEM görüntüsü.

5.1.4. DTA-TG analiz sonuçları

Porselen karo parlatma atığı tozunun (K0), kil katkılı K1-K2-K3 bilesimlerinin DTA-TG analizi grafikleri, Şekil 5.3. verilmiştir. Buna göre, TG eğrilerine bakıldığında, K0 bilesiminde 40-970°C arasında parlatma ve atık işleminden gelen polimerik organiklerin yanmasından ve fiziksel suyun buharlaşmasından kaynaklanan % 1,5'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Diğer yandan, 800°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, parlatma işleminde kullanılan SiC'ün hava atmosferinde oksidasyona uğramasından dolayı 970-1200°C arasında % 0,31'lik bir ağırlık artışı olmuştur. Guo ve arkadaşlarının parlatma atığı tozunun hava atmosferi verine inert atmosferde yaptığı termal analiz çalışmasında, 800°C'nin üzerinde bu ağırlık artışının oluşmadığı görülmektedir [52, 53]. K1, K2 ve K3 bileşimlerinde ise sırasıyla, 40-1018°C, 40-1000°C, 40-1028°C sıcaklıkları arasında parlatma işlemi esnasında parlatma pabuçlarından geçen polimerik organiklerin ve yapıda bulunan fiziksel suyun buharlaşmasından kaynaklanan sırasıyla, % 2,61, % 2,37 ve % 3,97'lik ağırlık kaybı meydana gelirken, 1018-1200°C, 1000-1200°C, 1028- 1200°C sıcaklıkları arasında, SiC'ün hava atmosferinde oksidasyona uğramasından kaynaklanan, % 0,19, % 0,26 ve % 0.31'lik ağırlık artışı gözlenmektedir. Kil ilavesi artışı ile ağırlık değişimlerinde artış olusmaktadır.

K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin DTA eğrileri incelendiğinde ise 40-100^o C' de fiziksel suyun buharlaşmasıyla küçük bir endotermik pik oluşurken, artan sıcaklıkla 1000^oC'ye doğru organik maddelerin termal bozunmasından kaynaklanan geniş bir endotermik pik meydana gelmektedir. Porselen parlatma atığının ergimesi, SiC'un bozunmaya ve camsı fazın oluşmaya başlamasıyla beraber, 1100^oC'lerde endotermik bir pik başlangıcı görülmektedir [39, 50, 52].



Şekil 5.3. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerine ait DTA-TG grafikleri.

Şekil 5.4.'deki S1, S2 ve S3 bileşimlerine ait DTA-TG grafiklerine bakıldığında TG eğrilerinde selüloz ilavesinden kaynaklanan üç aşamalı bir ağırlık kaybının meydana geldiği gözlenmektedir. S1, S2 ve S3 bileşimleri için, 40-270°C aralığında fiziksel suyun ve parlatma pabuçlarından geçen polimerik organiklerin yanmasından kaynaklanan sırasıyla % 0,76, % 0, 49 ve % 1,12'lik bir ağırlık kaybı oluşmaktadır. 250- 350°C aralığında ise, selülozun oksidasyon reaksiyonu gerçekleşirken S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sırasıyla, % 1,56, % 3,29 ve % 6,62'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. 440-850°C aralığındaki üçüncü aşamada ise yapıda karbon içeren atıkların oksidasyonu ile sırasıyla % 1,79, % 1,67 ve % 3,53' lük ağırlık kaybı gözlenirken, 800-1200°C'de aralığında da SiC'ün bozunmaya başlamasıyla sırasıyla, % 0,33, % 0,59 ve % 0,33'lük ağırlık artışı görülmüştür [54].

S1, S2 ve S3 bileşimlerinin DTA eğrileri incelendiğinde ise, 40-100^oC arasında fiziksel suyun buharlaşmasıyla küçük bir endotermik pik oluşurken, 330^oC civarında selülozun iki aşamalı dekompozisyonun birincisi aşaması olan selülozun oksidasyonu ile

ekzotermik bir pik meydana gelmektedir. 450°C civarında ise karbon içeren atıkların oksidasyonu ile ikinci aşama gerçekleşerek ekzotermik bir pik daha oluşmaktadır. Ayrıca, porselen parlatma atığının ergimesi, SiC'un bozunmaya ve camsı fazın oluşmaya başlamasıyla beraber 1100°C'lerde başlayan endotermik pik gözlenmektedir [39, 50, 52, 54]



Şekil 5.4. S1, S2 ve S3 bileşimlerine ait DTA-TG grafikleri.

5.2. Kil Katkılı ve Selüloz Katkılı Gözenekli Seramik Malzemelerin Karakterizasyonu

5.2.1. Toplu ağırlık kaybı

Kil ilaveli numunelerde sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve kil ilavesine bağlı olarak meydana gelen % toplu ağırlık kaybı verileri, Tablo 5.3.'de yer almaktadır. K0 bileşimi maksimum % 3,7, K1 bileşimi % 4,2, K2 bileşimi % 4, K3 bileşimi ise % 4,2 oranında ağırlık kaybına uğramaktadır.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme		Toplu Ağırlık Kaybı (%)		
	Süresi — (dk)	K0	K1	К2	K3
	60	2,6	3,1	3,4	3,4
1000	120	2,9	3,2	3,8	3,6
1000	180	2,5	3,3	3	3,6
	300	2,9	3,6	3,1	3,1
	60	2,7	3,3	3,7	3,8
	120	3	3,4	3,7	3,9
1050	180	2,6	3,5	3,1	3,8
	300	3,1	3,7	2,8	3,9
	60	3	3,4	3,8	4,2
1100	120	3,7	3,8	4	4
1100	180	2,9	4	3,8	3,9
	300	3,6	4,2	2,7	4,1

Tablo 5.3. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin % toplu ağırlık kaybı değerleri.

Şekil 5.5.'de yer alan K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen % toplu ağırlık kaybı grafikleri incelendiğinde, artan sinterleme süresinin ağırlık kaybı artışına etkisi önemsenmeyecek kadar azdır. K0 bileşimi için tüm sıcaklıklarda 180 dakika sinterleme süresinde bir miktar azalma gözlenmiştir.



Şekil 5.5. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi.

K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı meydana gelen % toplu ağırlık kaybı grafikleri de Şekil 5.6.'da gösterilmektedir. Buna göre, artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte ağırlık kaybı artarken, sinterleme süresinin etkisi önemsenmeyecek kadar azdır. Sinterleme süresi, K0, K1 ve K3 bileşimleri için 300 dakika, K2 bileşimi için 120 dakikada maksimum ağırlık kaybı değerleri elde edilmiştir.



Şekil 5.6. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi.

1000, 1050 ve 1100^oC sinterleme sıcaklıklarında kil ilavesine bağlı olarak meydana gelen % toplu ağırlık kaybı grafikleri, Şekil 5.7.'de gösterilmektedir. Artan sıcaklık ve kil ilavesi miktarıyla ağırlık kaybı bir miktar artmaktadır. Sinterleme süresinin değişimi ile ağırlık kaybında çok büyük bir farklılık gözlenmemiştir. % 5 kil ilaveli K2 bileşiminde, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde ağırlık kaybı, diğer bileşimlere oranla bir miktar azalmaktadır.



Şekil 5.7. 60,120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde kil ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi.

Selüloz ilaveli numunelerde ise sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve selüloz ilavesine bağlı olarak % toplu ağırlık kaybı verileri, Tablo 5.4.'de gösterilmektedir. % 2,5 selüloz ilaveli S1 bileşimi için % 8, % 5 selüloz ilaveli S2 bileşimi için % 9,9 ve % 10 selüloz ilaveli S3 bileşimi için % 14,6 oranında maksimum ağırlık kaybı meydana gelmektedir.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme		Toplu Ağırlık Kaybı (%)			
	Süresi — (dk)	KO	S 1	82	83	
	60	2,6	8	8,5	12,2	
1000	120	2,9	5,9	8,4	13,3	
1000	180	2,5	6,1	8,3	13,1	
	300	2,9	6,1	8,2	13,3	
	60	2,7	6	8,4	13,6	
1050	120	3	6	8,4	13,3	
1050	180	2,6	6,9	8	13,1	
	300	3,1	6	8,7	14,6	
	60	3	5,9	8,3	13,5	
1100	120	3,7	6,1	8,7	13,5	
1100	180	2,9	6,2	8,5	13,8	
	300	3,6	6,5	9,9	13,6	

Tablo 5.4. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, S1, S2 ve S3 bileşimlerinin % toplu ağırlık kaybı değerleri,

S1, S2 ve S3 bileşimlerinin sinterleme süresine bağlı olarak % toplu ağırlık kaybı grafikleri de Şekil 5.8.'de gösterilmektedir. Buna göre, S1, S2 ve S3 bileşimleri için üç farklı sıcaklıkta sinterleme süresinin artışı ile ağırlık kaybı değerlerinde bir miktar artış gözlenirken, sinterleme süresinin etkisi önemsenmeyecek kadar azdır.



Şekil 5.8. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi.

S1, S2 ve S3 bileşimlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen % toplu ağırlık kaybı grafikleri de Şekil 5.9.'da gösterilmektedir. Buna göre, S1 ve S2 bileşimleri için tüm sinterleme sürelerinde sıcaklık artışıyla ağırlık kaybı bir miktar azalırken, 1100°C'de tekrar artmaya başlamıştır. S3 bileşiminde ise 60 ve 120 dakika için aynı durum söz konusu iken, 180 ve 300 dakika için 1050°C'de artan ağırlık kaybı miktarı, 1100°C'de azalmaya başlamıştır.



Şekil 5.9. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi.

1000, 1050 ve 1100^oC sinterleme sıcaklıklarında selüloz ilavesine bağlı olarak meydana gelen % toplu ağırlık kaybı grafikleri, Şekil 5.10.'da gösterilmektedir. Selüloz ilavesi içermeyen K0 bileşiminde tüm sinterleme sürelerinde, ağırlık kaybı miktarı, % 3 civarındadır. Selüloz ilavesinin artmasıyla ağırlık kaybı da artış göstermektedir. % 10 selüloz ilaveli S3 bileşimlerinde ağırlık kaybı, selüloz ilavesi içermeyen K0 bileşimlerine göre, % 10 civarında artış göstermektedir.



Şekil 5.10. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde selüloz ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı grafikleri.

Kil ve selüloz ilaveli tüm bileşimler için toplu ağırlık kaybı sonuçlarına bakıldığında, K0, K1, K2 ve K3 bileşimleri için maksimum ağırlık kayıpları sırasıyla % 3,7, % 4,2, % 4 ve % 4,2 olarak 1100° C sinterleme sıcaklığında meydana gelmektedir. S1, S2 ve S3 bileşimleri için maksimum ağırlık kayıpları ise sırasıyla % 8, % 9,9 ve % 13,8 olarak gerçekleşmektedir. Selüloz ilaveli bileşimlerde ağırlık kaybı miktarı, kil ilaveli bileşimlere oranla % 4,3-9,6 daha fazladır. Mısra ve arkadaşlarının katkı içermeyen vitrifiye karo parlatma atıkları ile yaptıkları çalışmada, 1100°C'de ağırlık kaybı değerlerinin % 3-6,5 arasında değiştiğini belirtmişlerdir [53]. Bu değerler, 1100°C'de sinterlenen K0 bileşiminde elde edilen değerlerle benzerlik göstermektedir. Porselen parlatma atığındaki ağırlık kaybı, parlatma çuhasındaki reçine bağlayıcı gibi organik aşındırıcı impuriteler, partiküller ve diğer karbon içeren impuritelerden kaynaklanmaktadır [53].

5.2.2. Toplu pişme büyümesi

Sinterlenen numunelerin sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve kil ilavesine bağlı olarak meydana gelen % toplu pişme büyüme verileri, Tablo 5.5.'de gösterilmektedir. 1000 ve 1050°C'de sinterlenen numunelerde pişme küçülmesi meydana gelirken; 1100°C' de sinterlenen numunelerde pişme büyümesi meydana gelmektedir. Tabloda (-) olarak ifade edilen değerler, o numunelerde pişme küçülmesi görüldüğü anlamına gelmektedir. Buna göre, maksimum pişme büyümesi, K0 bileşiminde % 91,8, K1 bileşiminde % 80,8, K2 bileşiminde % 106,4, K3 bileşiminde ise % 69,8 oranında görülmektedir. 1000 ve 1050°C'de gerçekleşen maksimum pişme küçülmesi ise, K0 bileşiminde % 13,4, K1 bileşiminde % 14,8, K2 bileşiminde % 14,4 ve K3 bileşiminde % 15,5 olarak gözlenmektedir.

	Sinterleme	Toplu Pişme Büyümesi (%)				
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Süresi – (dk)	KO	K1	K2	К3	
	60	-8.2	-7.8	-8	-7.7	
1000	120	-6.9	-7	-7.2	-11.2	
1000	180	-7	-8.5	-9.4	-11.8	
	300	-9.4	-10.4	-7.4	-10.7	
	60	-13.4	-14.8	-14.4	-15.5	
1050	120	-11.3	-11.6	-3.8	-12.2	
1050	180	-5.2	-6.9	-2.1	-6.4	
	300	-2.1	-3.7	-11.9	-2.1	
1100	60	31.3	32.4	34.5	21.5	
	120	32.5	50.4	60.7	49.6	
	180	71.7	63.1	70	39.6	
	300	91.8	80.8	106.4	69.8	

Tablo 5.5. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, K1, K2 ve K3 numunelerinin % toplu pişme büyümesi değerleri.

K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen % toplu pişme büyümesi grafikleri, Şekil 5.11.'de gösterilmektedir. 1000^oC'de artan sinterleme süresiyle birlikte pişme küçülmesi artarken; 1050^oC'de artan sinterleme süresiyle birlikte pişme küçülmesi azalmaktadır. 1100^oC'de sinterlenen numunelerde ise her bileşim için artan süre ile birlikte pişme büyümesi de artmaktadır.



Şekil 5.11. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu pişme büyümesi değişimi.

K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen % toplu pişme büyümesi grafikleri de Şekil 5.12.'de gösterilmektedir. 1000⁰C'de 60, 120, 180 ve 300 dakika dört bileşim için pişme küçülmesinde küçük bir artış gözlenmektedir. 1050⁰C'de K0, K1 ve K3 bileşimleri için minimum pişme küçülmesi 300 dakikada K2 bileşimi için 180 dakikada, maksimum pişme küçülmesi ise dört bileşim içinde 60 dakikada elde edilmektedir. 1100⁰C'de ise numunelerde tüm bileşimleri için pişme büyümesi gerçekleşmektedir. K0, K1, K2 ve K3 bileşimleri için

minimum pişme büyümesi 60 dakikada gerçekleşirken, maksimum pişme büyümesi 300 dakikada gerçekleşmektedir.



Şekil 5.12. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu pişme büyümesi değişimi.

K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin kil ilavesine bağlı olarak meydana gelen % toplu pişme büyümesi grafikleri Şekil 5.13.'de gösterilmektedir. 1000^oC'de kil ilavesinin ve sürenin artmasıyla pişme küçülmesinde genel olarak bir artış olmakla birlikte, maksimum pişme küçülmesi, 180 dakikada sinterleme süresinde, % 10 kil ilaveli K3 bileşiminde gerçekleşmektedir. 1050^oC'de de artan kil ilavesi ile birlikte pişme küçülmesi artarken, artan süre ile birlikte pişme küçülmesi azalmakta, maksimum pişme küçülmesi 60 dakika sinterleme süresi ile % 10 kil ilaveli K3 bileşimi için gerçekleşmektedir. 1100^oC'de meydana gelen pişme büyümesi, artan sinterleme süresiyle birlikte artarken maksimum değere % 5 kil ilavesi ve 300 dakika sinterleme



Şekil 5.13. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde kil ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı grafikleri.

Selüloz ilaveli numunelerin sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve selüloz ilavesine bağlı olarak meydana gelen % toplu pişme büyüme verileri, Tablo 5.6.'da gösterilmektedir. 1000^oC ve 1050^oC'de sinterlenen numunelerde pişme küçülmesi meydana gelirken, 1100^o C'de sinterlenen tüm bileşimlerde pişme büyümesi meydana gelmektedir. Tabloda (-) olarak ifade edilen değerler, o numunelerde pişme küçülmesi görüldüğü anlamına gelmektedir. Buna göre, maksimum pişme büyümesi değerleri, 1100^oC'de 300 dakika boyunca sinterlenen S1 bileşiminde % 68,5, S2 bileşiminde % 93,3, S3 bileşiminde ise % 78,4 olarak elde edilmiştir. Maksimum pişme küçülmesi ise 1050^oC'de sinterlenen S1 bileşiminde % 15,4, S2 bileşiminde % 15,9 ve S3 bileşiminde % 15,8 olarak görülmektedir.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme	Toplu Pişme Büyümesi (%)			
	Süresi – (dk)	K0	S1	S2	S3
	60	-8,2	-8,6	-8,8	-8,6
1000	120	-6,9	-8,3	-11,2	-7,6
1000	180	-7	-9,7	-12,9	-8,5
	300	-9,4	-8,4	-11,4	-7,5
	60	-13,4	-12,5	-15,9	-12,2
	120	-11,3	-14,3	-10,7	-14,3
1050	180	-5,2	-15,4	-14,1	-15,8
	300	-2,1	-13,4	-4,4	-10,3
	60	31,3	27,6	45	27,3
	120	32,5	54,6	29,3	52
1100	180	71,7	62,7	61,1	72,5
	300	91,8	68,5	93,3	78,4

Tablo 5.6. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, S1, S2 ve S3 numunelerinin % toplu pişme büyümesi değerleri.

S1, S2 ve S3 bileşimlerinin sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen % toplu pişme büyümesi grafikleri, Şekil 5.14.'de gösterilmektedir. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde 1000^oC'de artan sinterleme süresiyle birlikte pişme küçülmesi azalırken, 180 dakikada bir miktar artıp, 300 dakikada tekrar azalmaktadır. 1050^oC'de S1 ve S3 bileşimlerinde artan sinterleme süresiyle birlikte pişme küçülmesi artarken, 300 dakikada tekrar azalmaktadır. 1050^oC'de S2 bileşiminde ise artan süreyle birlikte pişme küçülmesi azalırken sadece 180 dakikada bir artış görülmektedir. 1100^oC'de sinterlenen numunelerde ise her bileşim için artan süre ile birlikte pişme büyümesi de artarak 300 dakika maksimum değerlere ulaşmaktadır.



Şekil 5.14. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu pişme büyümesi değişimi.

S1, S2 ve S3 bileşimlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen % toplu pişme büyümesi grafikleri de Şekil 5.15.'de gösterilmektedir. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığı, 1000^oC'den 1050^oC'ye artarken pişme küçülmesi de artmaktadır. Maksimum pişme küçülme miktarı, 1050^oC'de 180 dakika süre boyunca sinterlenen % 10 selüloz ilaveli S3 bileşiminde % 15,8 olarak elde edilmiştir. 1100^oC'de ise tüm bileşimlerde pişme büyümesi meydana gelmektedir. Maksimum pişme büyüme miktarı ise, % 78,4 olup S3 bileşimi için 1100^oC'de 300 dakika süre ile meydana gelmektedir.



Şekil 5.15. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu pişme büyümesi değişimi.

S1, S2 ve S3 bileşimlerinin selüloz ilavesine bağlı olarak meydana gelen % toplu pişme büyümesi grafikleri, Şekil 5.16'de gösterilmektedir. 1000⁰C'de tüm sürelerde ve 1050⁰C'de 60 dakikada artan selüloz ilavesi ile birlikte pişme küçülmesi, % 5 selüloz ilavesine kadar artarken % 10 selüloz ilavesi ile tekrar azalma göstermektedir. 1050⁰C'de 120,180 ve 300 dakikada ise selüloz ilavesi ile pişme büyümesi azalırken % 10 selüloz ilavesi ile pişme büyümesi azalırken % 10 selüloz ilavesi ile tekrar artmaya başlamaktadır.



Şekil 5.16. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde selüloz ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu pişme büyümesi grafikleri.

Toplu pişme büyümesi sonuçlarına göre, hem kil hem de selüloz ilaveli tüm numunelerde 1000 ve 1050°C'de pişme küçülmesi meydana gelirken, 1100°C'de pişme büyümesi meydana gelmektedir. Kil ilaveli bileşimlerde maksimum pişme küçülmesi, 1050°C'de 60 dakika sinterlenen % 10 kil ilaveli K3 bileşiminde % 15,5 olarak görülmektedir. Selüloz ilaveli bileşimlerde ise maksimum pişme küçülmesi, % 15,8 olup, 1050°C'de 180 dakika sinterlenen % 10 selüloz ilaveli S3 bileşimine aittir. 1100°C'de meydana gelen maksimum toplu pişme büyümesi değerleri incelendiğinde ise, 300 dakika sinterlenen % 5 kil ilaveli K2 bileşimi ve % 5 selüloz ilaveli S2 bileşiminde sırasıyla, % 106,4 ve % 93,3 olarak meydana gelmektedir.

1000 ve 1050°C'de sinterlenen kil ve selüloz ilaveli numunelerde pişme küçülmesinin meydana gelmesi, aynı zamanda sinterlemenin gerçekleşmesinin bir göstergesidir. Porselen parlatma atıkları, porselen karoların parlatma prosesi esnasında üzerinden kaldırılan toz, SiC aşındırıcıdan kopan parçacıklar ve organik maddelerden oluşmaktadır. Dolayısıyla, parlatma prosesinden önce, porselen karoların yoğunlaşması, sıvı faz sinterlemeyi içermektedir. Bu durumda, porselen hammaddelerinde bulunan SiO₂, CaO, Na₂O ve K₂O gibi cam yapıcı oksitlerin varlığı ile 900-1000°C'lerde sıvı fazın önemli bir kısmı oluşmaktadır. Sıvı faz, tanelerin temas noktalarında kapiler basınç oluşturarak, tanelerin birbirine yaklaşıp çekmenin artmasına, dolayısıyla pişme küçülmesinin meydana gelmesine sebep olmaktadır [42].

1100^oC'de sinterlenen kil ve selüloz ilaveli numunelerde pişme büyümesinin gözlenmesinin nedeni, porselen parlatma atıklarında bulunan ve porselen karoların parlatma aşamasında, aşındırma disklerinden gelen SiC partikülleridir. 1000^oC'nin üzerinde parlatma aşındırıcılarında bulunan silisyum karbür, oksijen varlığı ile bozunarak, silika ve karbondioksit gazı meydana getirmektedir [39]. Tablo 5.1.'de görüldüğü üzere, porselen parlatma atığının yüksek miktarda SiO₂ içermesi sebebiyle, SiC'ün bozunma sıcaklığı ile aynı sıcaklıkta viskoz sıvı faz oluşarak karbondioksit gazını bünyede hapsederek porozite oluşumuna, dolayısıyla pişme büyümesine neden olmaktadır [39, 52].

5.2.3. Toplu hacimsel büyüme

Kil ilaveli numunelerin sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve kil ilavesine bağlı olarak meydana gelen % toplu hacimsel büyüme verileri, Tablo 5.7.'de gösterilmektedir. Toplu pişme büyümesinde olduğu gibi, 1000 ve 1050°C'de sinterlenen numunelerde hacimsel küçülme meydana gelirken, 1100°C sinterlenen numunelerde hacimsel büyüme meydana gelmektedir. Tabloda (-) olarak ifade edilen değerler, o numunelerde hacimsel küçülme görüldüğü anlamına gelmektedir. 1000°C' de sinterlenen numunelerde meydana gelen maksimum hacimsel küçülme, K0 bileşiminde % 27,9, K1 bileşiminde % 31,4, K2 bileşiminde % 31,3 ve K3 bileşiminde % 32,9 olarak gözlenmiştir. 1050°C' de sinterlenen numunelerde ise maksimum hacimsel küçülme, K0 bileşimi için % 36,8, K1 bileşimi için % 40,4, K2 bileşimi için % 39,6, K3 bileşimi için % 41,1 olarak görülmektedir. 1100°C'de ise K0 bileşimi, % 221,3, K1 bileşimi, % 209,8, K2 bileşimi, % 228,6, K3 bileşimi ise % 177,7 oranında maksimum hacimsel büyüme göstermektedir.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme				
	(dk)	K0	K1	K2	К3
	60	-24	-26.8	-28.4	-27.7
1000	120	-23.9	-28	-29.4	-31.5
1000	180	-25.6	-30.2	-31.3	-32.9
	300	-27.9	-31.4	-29.8	-32.8
	60	-36.8	-40.4	-39.6	-41.1
1050	120	-35.2	-37.7	-25.3	-35.7
1050	180	-25.7	-27.9	-21	-23.3
	300	-20.1	-24.1	-20.9	-18.5
1100	60	59.1	68.8	75.6	47.3
	120	72.5	122.4	152.2	112.5
	180	171.1	154.9	184	92.9
	300	221.3	209.8	228.6	177.7

Tablo 5.7. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, K1, K2 ve K3 numunelerinin % toplu hacimsel büyüme değerleri.

K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen % toplu hacimsel büyüme grafikleri, Şekil 5.17.'de gösterilmektedir. 1000⁰C'de artan sinterleme süresiyle birlikte hacimsel küçülme artarken, 1050⁰C'de artan sinterleme süresiyle birlikte hacimsel küçülme azalmaktadır. Maksimum toplu hacimsel küçülme, 1000⁰C'de 180 dakika boyunca sinterlenen K3 bileşiminde % 32,9 iken 1050⁰C'de 60 dk boyunca sinterlenen K3 bileşiminde % 41,1 olarak gözlenmektedir. 1100⁰C'de sinterlenen numunelerde ise her bileşim için artan süresi ile birlikte hacimsel büyüme artmakta olup maksimum değer, 1100⁰C'de 300 dakika boyunca sinterlenen K2 bileşimi için % 228,6 olarak meydana gelmektedir.



Şekil 5.17. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel büyümesi değişimi.

K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen % toplu hacimsel büyüme grafikleri, Şekil 5.18.'de gösterilmektedir. 1000⁰C'de tüm sinterleme sürelerinde dört bileşim için hacimsel küçülme de küçük bir artış gözlenmektedir. 1050⁰C'de ise K0, K1 ve K2 bileşimleri için artan sinterleme süresiyle birlikte hacimsel küçülme azalmaktadır. 60 ve 120 dakika için, tüm bileşimlerde artan sıcaklıkla birlikte hacimsel küçülme artarken, 180 ve 300 dakikada azalmaktadır. 1100⁰C'de meydana gelen hacimsel büyüme sinterleme süresiyle birlikte artmaktadır.



Şekil 5.18. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel büyümesi değişimi.

K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde kil ilavesine bağlı olarak meydana gelen % toplu hacimsel büyüme grafikleri, Şekil 5.19.'de gösterilmektedir. 1000⁰C'de kil ilavesinin artmasıyla hacimsel küçülme de artarken, maksimum hacimsel küçülme, % 32,9 olup % 10 kil ilavesi ile gerçekleşmektedir. 1050⁰C'de artan kil ilavesi ile birlikte 60 ve 120 dakika boyunca sinterlenen numunelerde hacimsel küçülme artarken, 180 ve 300 dakika boyunca sinterlenen numunelerde ise hacimsel küçülme azalmaktadır. Bu sıcaklıkta, maksimum hacimsel küçülme, % 41,1 olup yine % 10 kil ilavesi ile gerçekleşmektedir. 1100⁰C'de meydana gelen hacimsel büyüme, 60 ve 120 dakika boyunca sinterlenen numunelerde % 5 kil ilavesine kadar artarken % 10 kil ilavesi yapılan numunelerde azalma göstermiştir. Aynı sıcaklıklarda, 180 ve 300 dakika boyunca sinterlenen numunelerde ise hacimsel büyüme, % 2,5 kil ilavesiyle azalırken, % 5 kil ilavesiyle maksimum değere ulaşıp % 10 kil ilavesiyle minimum değere düşmektedir. Maksimum hacimsel büyüme değeri, % 228.6 olup % 5 kil ilavesiyle K3 bileşimine aittir.



Şekil 5.19. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde kil ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel büyüme grafikleri.

Sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve selüloz ilavesine bağlı olarak meydana gelen % toplu hacimsel büyüme verileri, Tablo 5.8.'de gösterilmektedir. 1000 ve 1050^oC'de sinterlenen numunelerde, hacimsel küçülme meydana gelirken, 1100^oC sinterlenen numunelerde hacimsel büyüme meydana gelmektedir. Tabloda (-) olarak ifade edilen değerler, o numunelerde hacimsel küçülme görüldüğü anlamına gelmektedir. 1000^oC' de sinterlenen numunelerde meydana gelen maksimum hacimsel küçülme, S1 bileşiminde % 29, S2 bileşiminde % 35,5 ve S3 bileşiminde ise % 28 olarak gözlenmiştir. 1050^oC' de sinterlenen numunelerde ise maksimum hacimsel küçülme, S1 bileşimi için % 40,5, S2 bileşimi için % 42,7 ve S3 bileşimi için % 42,7 olarak görülmektedir. 1100^oC'de ise S1 bileşimi, % 165,4, S2 bileşimi, % 167,6 ve S3 bileşimi, % 143,6 oranında maksimum hacimsel büyüme göstermektedir.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme		Toplu Hacimsel Büyüme (%)			
	Süresi – (dk)	K0	S1	82	83	
	60	-24	-26.8	-29.2	-28	
1000	120	-23.9	-27.3	-33.8	-26.2	
1000	180	-25.6	-29	-35.5	-27.1	
	300	-27.9	-28.4	-34.2	-27	
	60	-36.8	-36.9	-42.7	-36.4	
1050	120	-35.2	-39.6	-36.9	-39.5	
1050	180	-25.7	-40.5	-40	-42.7	
	300	-20.1	-38.9	-27.7	-37.5	
	60	59.1	44.8	65	70.3	
1100	120	72.5	129.9	61.2	88.2	
1100	180	171.1	146.7	121.8	130.4	
	300	221.3	165.4	167.6	143.6	

Tablo 5.8. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, S1, S2 ve S3 numunelerinin % toplu hacimsel büyüme değerleri.

S1, S2 ve S3 bileşimlerinin sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen % toplu hacimsel büyüme grafikleri, Şekil 5.20.'da gösterilmektedir. 1000^oC'de artan sinterleme süresiyle birlikte tüm bileşimlerde hacimsel küçülme artarken, 300 dakikada bir miktar azalma gözlenmektedir. 1050^oC'de artan sinterleme süresiyle birlikte S1 ve S3 bileşimlerinde hacimsel küçülme artarken, 300 dakikada azalma meydana gelmektedir. S2 bileşiminde ise artan süreyle hacimsel küçülme azalırken 180 dakikada bir miktar artma görülmektedir. 1100^oC'de sinterlenen tüm bileşimlerde ise artan süreyle birlikte hacimsel büyüme de artmaktadır.



Şekil 5.20. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel büyümesi değişimi.

S1, S2 ve S3 bileşimlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen % toplu hacimsel büyüme grafikleri, Şekil 5.21.'de gösterilmektedir. Sinterleme sıcaklığı, 1000°C'den 1050°C'ye yükseldiğinde hacimsel küçülme artmaktadır. Sadece S2 bileşiminde 300 dakikada bir miktar azalma görülmektedir. 1100°C'de meydana gelen hacimsel büyüme, tüm bileşimlerde sinterleme süresi ile birlikte artmaktadır.



Şekil 5.21. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel büyümesi değişimi.

S1, S2 ve S3 bileşimlerinin selüloz ilavesine bağlı olarak meydana gelen % toplu hacimsel büyüme grafikleri, Şekil 5.22.'de gösterilmektedir. 1000^oC'de tüm sürelerde selüloz ilavesinin artmasıyla hacimsel küçülme artarken, % 10 selüloz ilavesiyle hacimsel küçülme de azalma gözlenmektedir. Aynı şekilde, 1050^oC'de 60 dakikada artan selüloz ilavesi ile hacimsel küçülme artarken, % 10 selüloz ilavesiyle hacimsel küçülme de tekrar azalma gözlenmektedir. 120, 180 ve 300 dakikalarda ise selüloz ilavesiyle hacimsel küçülme azalırken, % 10 selüloz ilavesiyle tekrar bir artış görülmektedir. 1100^oC'de meydana gelen hacimsel büyüme, 60, 120 ve 180 dakikalarda % 5 kil ilavesine kadar artarken; % 10 kil ilavesi yapılan numunelerde azalma göstermektedir. 300 dakika sinterlenen numunelerde ise hacimsel büyüme, % % 10 kil ilavesine kadar artma göstermektedir.



Şekil 5.22. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde selüloz ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel büyümesi grafikleri.

Toplu hacimsel büyüme sonuçlarına bakıldığında, hem kil hem de selüloz ilaveli tüm numunelerde 1000 ve 1050°C'de hacimsel küçülme meydana gelirken, 1100°C'de hacimsel büyüme meydana gelmektedir. Kil ilaveli bileşimlerde maksimum hacimsel küçülme, 1050°C'de 60 dakika sinterlenen % 10 kil ilaveli K3 bileşiminde % 41,1 olarak görülmektedir. Selüloz ilaveli bileşimlerde ise maksimum hacimsel küçülme, % 42,7 olup, 1050°C'de 180 dakika sinterlenen % 10 selüloz ilaveli S3 bileşimine aittir. 1100°C'de meydana gelen maksimum toplu pişme büyümesi değerleri incelendiğinde ise, 300 dakika sinterlenen % 5 kil ilaveli K2 bileşimi ve % 5 selüloz ilaveli S2 bileşiminde sırasıyla, % 228,6 ve % 167,6 olarak meydana gelmektedir.

Toplu pişme küçülmesi ve toplu hacimsel küçülme ifadeleri birbiriyle ilişkili kavramlardır. Dolayısıyla, 1000 ve 1050°C'de sinterlenen kil ve selüloz ilaveli numunelerde hacimsel küçülmenin meydana gelmesi, bünyede sinterlenmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Shanjun Ke ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [55], porselen parlatma atığı numunelerinde sıcaklıkla birlikte hacimsel küçülmenin arttığı ve 1060°C'de maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Aynı çalışmada, 1080°C'de hacimsel küçülme sıfıra doğru azalarak, hacimsel büyümenin başladığı gözlenmiştir. Bu durum, SiC partiküllerinin yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başlayarak, SiO₂ ve CO₂'ye dönüşmesiyle ilişkilendirilmiştir [55]. Kil ve selüloz ilaveli numunelerde de 1050°C'de maksimum hacimsel küçülme değerleri elde edilerek aynı sonuç gözlenmiştir. Ayrıca, 1100°C'de porselen parlatma atığında, parlatma prosesi esnasında aşınma diskinden gelen SiC'ün bozunmasıyla oluşan poroziteyle birlikte hacimsel büyüme görülmüştür ve numunelerde boyutsal deformasyonlar gözlenmiştir.

5.2.4. Bulk yoğunluk

Sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve kil ilavesi ile üretilen numunelerin yoğunluk değerleri, Tablo 5.9.'da gösterilmektedir. 1000 ve 1050^oC'de sinterlenen numunelerde yoğunlaşma gözlenirken, 1100^oC'de sinterlenen numunelerde artan poroziteyle birlikte yoğunluk 1 gr/cm³'ün altına düşmektedir. Buna göre, numunelerin yoğunluk değerleri, K0 bileşimi için maksimum 2,30 gr/cm³, minimum 0,47 gr/cm³, K1 bileşimi için maksimum 2,30 gr/cm³, minimum 0,47 gr/cm³, K1 bileşimi için maksimum 2,34 gr/cm³, minimum 0,50 gr/cm³, K3 bileşimi için maksimum 2,34 gr/cm³, minimum 0,44 gr/cm³'tür.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme				
	Süresi — (dk)	K0	K1	K2	К3
	60	1,88	1,93	2,00	1,98
1000	120	1,93	2,00	2,05	2,05
1000	180	1,98	2,02	2,08	2,10
	300	2,08	2,04	2,02	2,10
	60	2,30	2,33	2,34	2,34
1050	120	2,25	2,29	1,98	2,20
1050	180	1,99	1,95	1,82	1,80
	300	1,75	1,84	2,01	1,72
	60	0,49	0,50	0,49	0,50
1100	120	0,49	0,50	0,50	0,50
1100	180	0,47	0,50	0,50	0,44
	300	0,49	0,50	0,50	0,50

Tablo 5.9. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, K1, K2 ve K3 numunelerinin bulk yoğunluk değerleri.

K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen bulk yoğunluk grafikleri, Şekil 5.23.'de gösterilmektedir. 1000^oC'de K0 ve K1 bileşimleri için artan süre ile birlikte bulk yoğunluk artarken, K2 ve K3 bileşimlerinde 180 dakikaya kadar bulk yoğunluk artarken daha sonra azalmaya başlamıştır. 1050^oC'de ise artan süre ile birlikte bulk yoğunluk azalmakta olup, sadece K2 bileşimi için 180 dakikadan sonra bulk yoğunluk da bir miktar artış gözlenmiştir. 1100^oC'de porozitenin artmasıyla bulk yoğunluk 1 gr/cm³'nin altına düşmektedir. Artan sinterleme süresiyle birlikte bulk yoğunluk değerlerinde çok fazla bir değişim görülmemektedir. En düşük bulk yoğunluk değeri, 180 dakika boyunca sinterlenen K3 bileşimine ait olup, 0,44 gr/cm³'tür.



Şekil 5.23. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen bulk yoğunluk değişimi.

K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen bulk yoğunluk grafikleri, Şekil 5.24.'de gösterilmektedir. Artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte 60 ve 120 dakika boyunca sinterlenen K0, K1 ve K3 bileşimleri bulk yoğunluk değerleri artarken, K2 bileşimi için sadece 60 dakika boyunca sinterlenen numunlerde bulk yoğunluk artış göstermektedir. Sinterleme sıcaklığı, 1050°C'den 1100°C'ye arttığında, bulk yoğunluk da ciddi bir azalma gözlenmektedir.



Şekil 5.24. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen bulk yoğunluk değişimi.

Sinterlenen numunelerin kil ilavesine bağlı olarak meydana gelen % toplu pişme büyümesi grafikleri Şekil 5.25.'de gösterilmektedir. 1000^oC'de 60 ve 120 dakika boyunca sinterlenen numunelerde bulk yoğunluk değerleri, % 5 kil ilavesine kadar artarken daha sonra artan kil ilavesiyle birlikte bir miktar düşmektedir. 180 dakika boyunca sinterlenen numunelerde ise artan kil ilavesiyle birlikte bulk yoğunluk değerleri de artmaktadır. 300 dakika boyunca sinterlenen numunelerde ise bulk yoğunluk, % 5 kil ilavesine kadar azalırken; % 10 kil ilavesiyle bir miktar artış göstermektedir. 1050^oC'de ise 60 dakika boyunca sinterlenen numunelerde artan kil ilavesiyle birlikte bulk yoğunluk artmaktadır. 120 dakika boyunca sinterlenen numunelerde bulk yoğunluk ise % 5 kil ilavesine kadar artarken; % 5 kil ilavesiyle minimum değere ulaşıp % 10 kil ilavesiyle bir miktar artış göstermektedir. 180 dakika boyunca sinterlenen numunelerde bulk yoğunluk, kil ilavesiyle birlikte azalma göstermektedir. 300 dakika boyunca sinterlenen numunelerde ise bulk yoğunluk, kil ilavesiyle birlikte azalma ilavesiyle birlikte artarak % 5 kil ilavesiyle maksimum değere ulaşıp daha sonra azalma göstermektedir. 1100^oC'de ise kil ilavesiyle birlikte bulk yoğunluk da ciddi bir azalma ya da artma gözlenmemektedir.



Şekil 5.25. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde kil ilavesine bağlı olarak meydana bulk yoğınluk değişimi.

Sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve selüloz ilavesi ile üretilen numunelerin yoğunluk değerleri, Tablo 5.10.'da gösterilmektedir. 1000 ve 1050^oC'de sinterlenen numunelerde yoğunlaşma gözlenirken, 1100^oC'de sinterlenen numunelerde artan poroziteyle birlikte yoğunluk, 1 gr/cm³'ün altına düşmektedir. Buna göre, numunelerin yoğunluk değerleri, S1 bileşimi için maksimum 2,27 gr/cm³, minimum 0,48 gr/cm³, S2 bileşimi için maksimum 2,26 gr/cm³, minimum 0,47 gr/cm³, S3 bileşimi için maksimum 2,11 gr/cm³, minimum 0,48 gr/cm³'tür.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme				
	Süresi — (dk)	K0	S1	S2	S 3
	60	1,88	1,84	1,79	1,66
1000	120	1,93	1,86	1,91	1,62
1000	180	1,98	1,87	1,95	1,59
	300	2,08	1,91	1,97	1,70
	60	2,30	2,20	2,27	1,91
1050	120	2,25	2,23	2,09	1,96
1050	180	1,99	2,24	2,16	2,11
	300	1,75	2,27	1,96	1,98
	60	0,49	0,49	0,48	0,48
1100	120	0,49	0,49	0,48	0,49
1100	180	0,47	0,49	0,49	0,49
	300	0,49	0,49	0,49	0,49

Tablo 5.10. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, S1, S2 ve S3 numunelerinin bulk yoğunluk değerleri.

S1, S2 ve S3 bileşimlerinin sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen bulk yoğunluk grafikleri, Şekil 5.26.'da gösterilmektedir. 1000⁰C'de S1 ve S2 bileşimlerinin artan süre ile birlikte bulk yoğunlukları artarken S3 bileşiminin bulk yoğunluğu, 180 dakikaya kadar azalıp daha sonra artmaya başlamıştır. 1050⁰C'de ise tüm bileşimler için artan süre ile birlikte bulk yoğunluk artarken, S2 ve S3 bileşimleri için 180 dakikadan sonra bulk yoğunluk da bir miktar azalma gözlenmiştir. 1100⁰C'de porozitenin artmasıyla bulk yoğunluk 1 gr/cm³'nin altına düşmektedir. Artan sinterleme süresiyle birlikte bulk yoğunluk değerlerinde çok fazla bir değişim görülmemektedir. En düşük bulk yoğunluk değeri, 60 dakika boyunca sinterlenen S2 bileşimine ait olup, 0,48 gr/cm³'tür.


Şekil 5.26. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen bulk yoğunluk değişimi.

S1, S2 ve S3 bileşimlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen bulk yoğunluk grafikleri, Şekil 5.27.'da gösterilmektedir. 1000⁰C'den 1050⁰C'ye artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte S1 ve S3 bileşimleri için bulk yoğunluk artarken, S2 bileşimi için sadece 300 dakika sinterlenen numunelerde bulk yoğunluk önemsenmeyecek kadar azalma göstermektedir. Sinterleme sıcaklığı, 1050⁰C'den 1100⁰C'ye artarken, bulk yoğunluk da ciddi bir azalma gözlenmektedir.



Şekil 5.27. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen bulk yoğunluk değişimi.

Sinterlenen numunelerin selüloz ilavesine bağlı olarak meydana gelen bulk yoğunluk grafikleri, Şekil 5.28.'de gösterilmektedir. 1000^oC'de 60 dakika boyunca sinterlenen numunelerde bulk yoğunluk değerleri, artan selüloz ilavesiyle birlikte bir miktar düşmektedir. 120, 180 ve 300 dakika boyunca sinterlenen numunelerde ise artan kil ilavesiyle birlikte bulk yoğunluk değerleri, % 5 selüloz ilavesi ile artarken, % 10 selüloz ilavesiyle bir miktar azalma göstermektedir. 1050^oC'de ise 60 dakika boyunca sinterlenen numunelerde artan selüloz ilavesiyle birlikte bulk yoğunluk değerleri, % 5 selüloz ilavesi ile artarken, % 10 selüloz ilavesiyle birlikte bulk yoğunluk değerleri, 1050^oC'de ise 60 dakika boyunca sinterlenen numunelerde artan selüloz ilavesiyle birlikte bulk yoğunluk, % 5 selüloz ilavesi ile artarken, % 10 selüloz ilavesiyle bir miktar azalma göstermektedir. 120 ve 180 dakika boyunca sinterlenen numunelerde ise bulk yoğunluk, artan selüloz ilavesiyle birlikte azalmaktadır. 300 dakika boyunca sinterlenen numunelerde ise % 5 selüloz ilavesine kadar azalırken; % 10 selüloz ilavesiyle birlikte bulk yoğunluk da ciddi bir azalma ya da artma gözlenmemektedir.



Şekil 5.28. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde selüloz ilavesine bağlı olarak meydana gelen bulk yoğunluk grafikleri.

Bulk yoğunluk sonuçlarına bakıldığında, hem kil hem de selüloz ilaveli tüm numunelerde 1000 ve 1050^oC'de yoğunlaşma meydana gelirken, 1100^oC'de sinterlenen numunelerde artan poroziteyle birlikte yoğunluk, 1 gr/cm³'ün altına düşmektedir Kil ilaveli bileşimlerde maksimum bulk yoğunluk, 1050^oC'de 60 dakika sinterlenen % 5 ve % 10 kil ilaveli K2 ve K3 bileşiminde 2,34 gr/cm³ olarak hesaplanmıştır. Minimum bulk yoğunluk ise, 1100^oC'de 180 dakika sinterlenen % 10 kil ilaveli K3 bileşiminde 0,44 gr/cm³ olarak meydana gelmektedir. Selüloz ilaveli bileşimlerde ise maksimum bulk yoğunluk, 1050^oC'de 300 dakika boyunca sinterlenen % 2,5 selüloz ilaveli S1 bileşiminde 2,27 gr/cm³'tür. Minimum bulk yoğunluk ise, 1100^oC'de 60 dakika sinterlenen % 5 selüloz ilaveli S2 bileşimine ait olup, 0,48 gr/cm³'dür.

Shanjun Ke ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [55], porselen parlatma atığı numunelerinde, 1000-1040^oC'de sinterleme sıcaklığı artarken bulk yoğunluk, 1040-1200^oC'de hacimsel büyümenin meydana gelmesiyle birlikte 2,22'den 0,50 g/cm³'e azalmaktadır. Kil ve selüloz ilaveli numunelerinde de benzer durum gözlenerek, sinterleme sıcaklığının 1000^oC'den 1050^oC'ye artmasıyla bulk yoğunluk artarken, 1100^oC'de parlatma atığında bulunan ve köpürtücü ajan görevi gören SiC'ün oksidasyonuna bağlı olarak gaz açığa çıkmasıyla, numuneler şişerek yoğunlukları azalmaktadır [53].

5.2.5. Su emme miktarı

Sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve kil ilavesi ile üretilen numunelerin su emme miktarında meydana gelen değişimler, Tablo 5.11.'de gösterilmektedir. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerine ait maksimum su emme miktarları, 1000^oC' sinterlenen numunelerde gözlenirken; sırasıyla, % 14,3, % 12,7, % 11,6 ve % 11,7'dir. Minimum su emme miktarları ise 1050^oC'de sinterlenen numunelerde gözlenirken, 1100^oC'de sinterlenen tüm numunelerde ise su emme miktarı % 2'nin altına düşmektedir.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi – (dk)	Su Emme (%)				
		K0	K1	K2	К3	
1000	60	14.3	12.7	11	11.7	
	120	12	11.4	5.9	10.4	
	180	11.1	10.2	8.7	8.4	
	300	10.1	10.7	11.6	8.5	
1050	60	2.4	0.4	2.9	1.2	
	120	1.2	1.7	0.6	0.3	
	180	0.3	0.6	1	0.6	
	300	0.5	0.3	0.4	0.4	
1100	60	1.7	1.1	1.9	0.9	
	120	1.4	0.9	0.8	0.8	
	180	1.2	0.8	1.6	1.7	
	300	1.7	1.3	1.9	1.2	

Tablo 5.11. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, K1, K2 ve K3 numunelerinin % su emme değerleri.

Sinterleme süresine bağlı olarak K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerine ait su emme miktarları, Şekil 5.29.'de gösterilmektedir. 1000^oC'de K0 bileşimi için su emme miktarı, artan sinterleme süresiyle birlikte azalma gösterirken, K1 ve K3 bileşimleri için 180 dakikaya kadar azalmış, 300 dakikada ise bir miktar artmıştır. K2 bileşiminde ise 120 dakikaya kadar azalıp sonra artan süre ile birlikte su emme miktarı, ciddi bir artış göstermektedir.

1050°C'de K0 bileşimi için su emme miktarları, 180 dakikaya kadar azalmış, 300 dakikada ise bir miktar artmıştır. K1 bileşimi için su emme miktarı 120 dakikaya kadar artmış, daha sonra artan süre ile azalmıştır. K2 bileşiminde ise 120 dakikaya kadar azalıp sonra artan süre ile su emme miktarı artış göstermiştir. K3 bileşiminde ise, su emme miktarı, 120 dakikaya kadar azaldıktan sonra 180 dakikada bir miktar artıp daha

sonra tekrar bir azalma göstermiştir. 1100^oC'de K0 ve K1 bileşimlerinde su emme miktarları, 180 dakikaya kadar azalmış, 300 dakikada ise bir miktar artmıştır. K2 ve K3 bileşimlerinde ise su emme miktarları, 120 dakikaya kadar azaldıktan sonra artan sinterleme süresiyle artarken, sadece K3 bileşiminde 300 dakikada bir miktar düşüş gözlenmektedir.



Şekil 5.29. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen su emme değişimi.

K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen su emme miktarı grafikleri, Şekil 5.30.'de gösterilmektedir. Buna göre, sinterleme sıcaklığı, 1000⁰C'den 1050⁰C'ye arttığında K0, K1, K2 ve K3 bileşimleri için su emme miktarında ciddi bir düşüş meydana gelerek minimum değerlere ulaşmaktadır. Sinterleme sıcaklığı, 1050⁰C'den 1100⁰C'ye arttığında ise numunelerin su emme miktarı çok az bir artış ile yükselmektedir.



Şekil 5.30. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen su emme değişimi.

Sinterlenen numunelerin kil ilavesine bağlı olarak meydana gelen su emme miktarı grafikleri, Şekil 5.31.'da gösterilmektedir. 1000⁰C'de 60 ve 120 dakika boyunca sinterlenen numunelerde su emme miktarı, % 5 kil ilavesi ile minimum değere ulaşırken 180 ve 300 dakika boyunca sinterlenen numunelerde % 10 kil ilavesi ile tekrar artmaktadır. 1050⁰C'de 60 dakika boyunca sinterlenen numunelerde % 2,5 kil ilavesiyle su emme miktarında % 0,4 ile minimum değere ulaşılırken 120 dakika boyunca sinterlenen numunelerde % 0 kil ilavesi ile, 300 dakika boyunca sinterlenen numunelerde % 0 kil ilavesi ile, 300 dakika boyunca sinterlenen numunelerde ise % 5 kil ilavesi ile , % 0.3 olarak minimum değere ulaşılımıştır. 1100⁰C'de 120 dakika boyunca sinterlenen numunelerde % 5 ve % 10 kil ilavesi ile, 180 dakika boyunca sinterlenen numunelerde % 2,5 kil ilavesi ile dakika boyunca sinterlenen numunelerde % 5 ve % 10 kil ilavesi ile, 180 dakika boyunca sinterlenen numunelerde % 2,5 kil ilavesi ile dakika boyunca sinterlenen numunelerde % 5 ve % 10 kil ilavesi ile, 180 dakika boyunca sinterlenen numunelerde % 2,5 kil ilavesi ile minimum su emme miktarı % 0,8 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.31. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde kil ilavesine bağlı olarak meydana gelen su emme değişimi.

Sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve selüloz ilavesi ile üretilen numunelerin su emme miktarında meydana gelen değişimler, Tablo 5.12.'de gösterilmektedir. S1, S2 ve S3 bileşimlerine ait maksimum su emme miktarları, 1000^oC' sinterlenen numunelerde gözlenirken sırasıyla, % 14,9, % 12,7 ve % 23,5'dir. Minimum su emme miktarları ise 1100^oC'de sinterlenen numunelerde gözlenirken, % 0,5-1,8 aralığındadır.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi — (dk)	Su Emme (%)				
		K0	S1	82	S 3	
1000	60	14,3	14,9	17	21,3	
	120	12	14,7	12,7	22,7	
	180	11,1	13,8	12,1	23,5	
	300	10,1	13,2	11,3	19,8	
1050	60	2,4	5,9	2	13	
	120	1,2	4,7	1	11,1	
	180	0,3	4,3	2,6	6	
	300	0,5	2,7	1,9	4,2	
1100	60	1,7	0,6	0,9	1,1	
	120	1,4	0,7	0,8	0,6	
	180	1,2	0,5	0,7	0,6	
	300	1,7	1,8	1,6	1,8	

Tablo 5.12. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak S1, S2 ve S3 numunelerinin su emme değerleri.

Sinterleme süresine bağlı olarak S1, S2 ve S3 bileşimlerine ait su emme miktarları, Şekil 5.32.'de gösterilmektedir. 1000^oC'de S1 ve S2 bileşimleri için su emme miktarı, artan sinterleme süresiyle birlikte azalma gösterirken, S3 bileşimi için su emme miktarı, 180 dakikaya kadar artarken, 300 dakikada ise bir miktar azalma meydana gelmektedir. 1050^oC'de S1 ve S3 bileşimleri için su emme miktarları, artan süreyle birlikte azalmaktadır. S2 bileşiminde ise 180 dakikaya kadar azalırken; daha sonra bir miktar artma gösterip 300 dakikada tekrar azalmaktadır. 1100^oC'de ise S1, S2 ve S3 bileşimlerinde su emme miktarları, artan süreyle birlikte 180 dakikaya kadar azalarak minimum değere ulaşırken, 300 dakikada bir artış gözlenmektedir.



Şekil 5.32. S1, S2, S3 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen su emme değişimi.

S1, S2 ve S3 bileşimlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen su emme miktarı grafikleri, Şekil 5.33.'de gösterilmektedir. Buna göre, sinterleme sıcaklığı, 1000°C'den 1050°C'ye arttığında S1, S2 ve S3 bileşimleri için su emme miktarında ciddi bir düşüş meydana gelmektedir. Sinterleme sıcaklığı, 1050°C'den 1100°C'ye arttığında ise tüm bileşimlerin su emme miktarı, ciddi bir düşüş göstererek minimum değere ulaşmaktadır.



Şekil 5.33. S1, S2 ve S3 bileşimlerinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen su emme değişimi.

Sinterlenen numunelerin selüloz ilavesine bağlı olarak meydana gelen su emme miktarı grafikleri, Şekil 5.34.'de gösterilmektedir. 1000°C'de tüm sinterleme sürelerinde su emme miktarı, % 5 selüloz ilavesi ile minimum değere ulaşırken % 10 selüloz ilavesi ile tekrar artmaktadır. 1050°C'de de tüm sinterleme sürelerinde su emme miktarı, % 5 selüloz ilavesiyle minimum değere ulaşırken % 10 selüloz ilavesi ile birlikte bir artış görülmektedir. 1100°C'de 60 dakikada su emme miktarı, selüloz miktarı ile birlikte artmaktadır. 120 ve 180 dakikalarda ise su emme miktarı, % 5 selüloz ilavesiyle artarken, % 10 selüloz ilavesiyle tekrar bir düşüş göstermektedir. 300 dakikada da su emme miktarı, % 5 selüloz ilavesi ile azalarak, % 10 selüloz ilavesiyle bir miktar artmaktadır.



Şekil 5.34. 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde selüloz ilavesine bağlı olarak meydana gelen su emme grafikleri.

Su emme miktarı sonuçlarına bakıldığında, hem kil hem de selüloz ilaveli tüm numunelerde 1000° C'de oldukça yüksektir. Kil ilaveli numunelerde maksimum su emme miktarı, % 14,3 olarak 1000° C'de 60 dakika boyunca sinterlenen kil ilavesi içermeyen K0 bileşimine aittir. Minimum su emme miktarı da, 1050° C'de sinterlenen bileşimlerde elde edilmiştir. Selüloz ilaveli numunelerde ise, 1000° C' de maksimum su emme miktarları elde edilmektedir. 180 dakika boyunca sinterlenen % 10 selüloz ilaveli S3 bileşimi, % 23,5 su emme miktarı ile maksimum değere sahiptir. Minimum su emme miktarı ise, 1100° C'de 180 dakika boyunca sinterlenen % 2,5 selüloz ilaveli S1 bileşimine ait olup, % 0,5'tir.

Su emme miktarı, sinterlenmiş numunelerin açık gözenekleri ile ilişkili önemli bir fiziksel özelliktir. Artan sıcaklıkla birlikte, sıvı faz sinterleme etkisiyle görünür porozitenin azalmasından dolayı, su emme miktarı azalmaktadır. Diğer yandan, 1100⁰C'de sinterlenen kil ve selüloz ilaveli numunelerde, SiC'ün bozunma sıcaklığı ile aynı sıcaklıkta ergiyen camsı malzeme karışımı, karbondioksit gazı çıkışıyla gözenekli seramik malzeme olarak sonuçlanır. Soğuma sonrasında yapı, geniş ve yuvarlak porlar içeren camsı malzeme olarak şekillenmektedir [39]. Dolayısıyla, 1100^oC'de sinterlenmiş numunelerin su emme miktarının düşmesinin nedeni, camsı faz içerisine hapsolan biribiriyle bağlantılı porlardır [52].

5.2.6. Mikroyapı analizi

1000⁰, 1050⁰C ve 1100⁰C'de 60 ve 300 dakika boyunca sinterlenmiş K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin mikroyapı analizi, Şekil 5.35.-40.'de gösterilmektedir. 1000⁰C ve 1050⁰C'de sinterlenen numunelerde artan süre ile birlikte porozite miktarı azalmaktadır. Bu durum, 1000⁰C ve 1050⁰C'de sinterlenen numunelerin toplu pişme küçülmesi, toplu hacimsel küçülme ve yoğunluk değerlerindeki artış ile ilişkilidir. 1050⁰C'de 300 dakika sinterleme süresinde, kil ilavesiyle ile birlikte mikroyapıda ince porların oluşmaya başladığı ve porozitenin de arttığı görülmektedir. 1100⁰C'de makroporlar oluşmakla birlikte artan süre ve kil ilavesi ile birlikte por boyutu da artmaktadır. Porlar kapalı ve küresel şekle sahiptir, por boyutu ise 100 μm'den büyüktür.

Yüksek miktarda SiO₂ içeriğinden dolayı parlatma atığı, yüksek sıcaklıklarda viskoz sıvı fazı olarak şekillenmektedir, 1050 ve 1100⁰C'de havadaki oksijenin içeriye doğru difüzyonu ve seramik parlatma atığında bulunan SiC'ün SiO₂ ve CO/CO₂ gazı olarak bozunması ile CO/CO₂ gazının dışarıya doğru difüzyonu, numunelerin mikroyapısında meydana gelen gözenekli yapının nedenidir. SiC oksidasyon reaksiyonu meydana geldiğinde, üretilen gaz dışarıya doğru tahliye edilir. Artan sıcaklık ile birlikte SiC oksidasyonu reaksiyonu yoğunlaşır, sıvı faz oluşumu ve yoğunlaşma hızlanır, üretilen gazın dışarıya difüzyonu zorlaşır. SiC varlığı ile hammaddelerden açığa çıkan gazlar, viskoz sıvı faz tarafından hapsedilerek malzemedeki porozite miktarını arttırmaktadır. Bu durum, numunenin mikroyapısında daha fazla ve büyük porların oluşmasına neden olmaktadır. Sinterleme sıcaklığının artması ile kapalı porlarda bulunan CO/CO₂ gazının porları büyütmesinden dolayı da por boyutu artış gösterir [30, 56-58]. Diğer

yandan, yüksek SiO₂/ flaks (Fe₂O₃+MgO+CaO+Na₂O+K₂O) oranı da, sıvı fazın vizkozitesini yükseltmektedir. Dolayısıyla, viskoz yapı, gaz kabarcıklarını hapsederek daha poroz bir yapı oluşmasını sağlamaktadır [43].



Şekil 5.35. 1000^oC sinterleme sıcaklığında 60 dk. boyunca sinterlenmiş K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin SEM görüntüleri.





Şekil 5.36 1000°C sinterleme sıcaklığında 300 dk. boyunca sinterlenmiş K, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin SEM görüntüleri.

 K0
 K1

 2ak0
 2250

 2bl
 250

 20k0
 250

 10
 20

 2ak0
 250

 2ak0
 250

 2ak0
 250

 2ak0
 250

 2ak0
 250

 2ak0
 250

 2ak0
 250

 2ak0
 250

 2ak0
 250

 2ak0
 250

 2ak0
 250

 2ak0
 250

 2ak0
 250

 2ak0
 250

Şekil 5.37 1050°C sinterleme sıcaklığında 60 dk. boyunca sinterlenmiş K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin SEM görüntüleri.



Şekil 5.38 1050°C sinterleme sıcaklığında 300 dk. boyunca sinterlenmiş K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin SEM görüntüleri.



Şekil 5.39 1100^oC sinterleme sıcaklığında 60 dk. boyunca sinterlenmiş K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin SEM görüntüleri.



Şekil 5.40 1100°C sinterleme sıcaklığında 300 dk. boyunca sinterlenmiş K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin SEM görüntüleri.

1000⁰, 1050⁰C ve 1100⁰C'de 60 ve 300 dakika boyunca sinterlenmiş K0, S1, S2 ve S3 bileşimlerinin mikroyapı analizi, Şekil 5.41.-46.'de gösterilmektedir. Kil ilaveli numunelerde görüldüğü gibi, 1000⁰C'de sinterlenen numunelerde artan süre ile birlikte porozite miktarı azalmaktadır. 1050⁰C'de ise artan süre ve selüloz ilavesiyle ile birlikte mikroyapıda ince porların oluşmaya başladığı ve porozitenin de arttığı görülmektedir. Kil ilavesinden farklı olarak, selüloz ilaveli numunelerde porozite artışı, 1050⁰C'de 60 dakika sinterleme süresiyle birlikte görülmeye başlamıştır. Bu durum, 1050⁰C' 60 dakika sürede sinterlenen selüloz ilaveli bileşimlerin bulk yoğunluğunun, aynı sıcaklık ve sürede sinterlenen kil ilaveli bileşimlere oranla daha düşük elde edilmesi ile ilişkilidir. 1100⁰C'de makroporlar oluşmakla birlikte artan süre ve selüloz ilavesi ile birlikte por boyutu iyice artmaktadır. Gaz çıkışından kaynaklanan por yapısı kapalı, birbiriyle bağlantılı ve küresel morfolojiye sahiptir. Por boyutu ise 100 μm'den büyüktür. Ayrıca, üzerinde küçük porların olduğu gözenek duvarının boyutu yaklaşık 30 µm civarındadır. Bu durum, çoklu porozitenin, por kabalaşması denilen, büyük porları oluşturma eğilimini desteklemektedir [30].

Kil ilaveli bileşimlerde gözlendiği gibi, porselen parlatma atığında bulunan SiC'ün 1000⁰C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oksidasyona uğramasıyla birlikte açığa çıkan CO/CO₂ gazı, yapıda porozite miktarını arttırırken, bulk yoğunluğu da düşürmektedir. Diğer bir ifadeyle, porselen karo yapısı, alkali ve toprak alkali oksitlerin şekillendirdiği camsı faz içine gömülmüş kuvars ve müllit kristallerinden oluşmaktadır. Bu oksitlerin, aynı zamanda, SiC partikülleri yüzeyinde SiO₂'nin oluşturduğu koruyucu tabaka üzerinde önemli bir korozif etkisi vardır. Dolayısıyla, bu durum, SiC ve oksijen arasındaki kimyasal reaksiyonun artmasına ve daha düşük sıcaklıklarda (900-1100⁰C) gerçekleşerek CO/CO₂ gazının çıkmasına neden olmaktadır. Sıcaklık 1100⁰C'ye ulaştığında bu gazın dışarı tahliye edilmesi zorlaşıyor ve sıvı içinde daha fazla gaz birikerek kapalı porların oluşmasına neden olur [59]. Dolayısıyla, 1100⁰C'de sinterlenen kil ve selüloz ilaveli bileşimlerde, porozitenin artmasıyla birlikte yoğunluk azalmakta ve hacimsel büyüme gerçekleşerek şişme gözlenmektedir.





Şekil 5.41. 1000^oC sinterleme sıcaklığında 60 dk. boyunca sinterlenmiş K0, S1, S2 ve S3 bileşimlerinin SEM görüntüleri.





Şekil 5.42. 1000°C sinterleme sıcaklığında 300 dk. boyunca sinterlenmiş K0, S1, S2 ve S3 bileşimlerinin SEM görüntüleri.



Şekil 5.43. 1050°C sinterleme sıcaklığında 60 dk. boyunca sinterlenmiş K0, S1, S2 ve S3 bileşimlerinin SEM görüntüleri.



Şekil 5.44. 1050°C sinterleme sıcaklığında 300 dk. boyunca sinterlenmiş K0, S1, S2 ve S3 bileşimlerinin SEM görüntüleri.



Şekil 5.45. 1100°C sinterleme sıcaklığında 60 dk. boyunca sinterlenmiş K0, S1, S2 ve S3 bileşimlerinin SEM görüntüleri.



Şekil 5.46. 1100°C sinterleme sıcaklığında 300 dk. boyunca sinterlenmiş K0, S1, S2 ve S3 bileşimlerinin SEM görüntüleri.

5.2.7. Faz analizi

1000[°], 1050[°]C ve 1100[°]C'de 60 ve 300 dakika boyunca sinterlenmiş K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinde bulunan fazların analizi, sıcaklığa bağlı olarak Şekil 5.47. ve Şekil 5.48.'de gösterilmektedir. Buna göre, tüm bileşimler için mevcut fazların kuvars, müllit ve albit olduğu tespit edilerek, bunun yanı sıra camsı fazın da oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, 1000[°]C'de 60 dakika sinterlenen K1 bileşiminde, SiC pikine rastlanmaktadır.



Şekil 5.47. 1000, 1050 ve 1100°C sinterleme sıcaklıklarında 60 dk. boyunca sinterlenmiş K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin XRD grafikleri.



Şekil 5.48. 1000, 1050 ve 1100^oC sinterleme sıcaklıklarında 300 dk. boyunca sinterlenmiş K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin XRD grafikleri.

1000[°], 1050[°]C ve 1100[°]C'de 60 ve 300 dakika boyunca sinterlenmiş S1, S2 ve S3 bileşimlerinde bulunan fazların analizi, sıcaklığa bağlı olarak Şekil 5.49. ve Şekil 5.50.'de gösterilmektedir. Buna göre, tüm bileşimler için mevcut fazların kuvars, müllit ve albit olduğu tespit edilerek, bunun yanı sıra camsı fazın da oluştuğu görülmektedir.

1000, 1050 ve 1100^oC sinterleme sıcaklıklarında, 60 ve 300 dakika sinterlenen kil ve selüloz ilaveli bileşimlerin faz analizleri incelendiğinde, kuvars ve müllitin ana fazlar olduğu, albitin ise minor faz olarak yapıda bulunduğu söylenebilir. Artan sinterleme sıcaklığı ve süresiyle, amorf camsı faz oluşumunun artması ve kuvars fazının camsı fazın içerisinde çözünmeye başlaması nedeniyle, XRD analizi sonuçlarında, kuvars fazının şiddeti azalmaktadır [53].

Porselen parlatma atığı içerisinde, silika (SiO₂), alüminyum oksit (Al₂O₃) ve eritici (flaks) oksitler (K₂O, Na₂O, CaO ve MgO) bulunması nedeniyle, seramik malzeme kompozisyonuna benzerlik göstermektedir [26]. Sinterlenmiş porselen karoların mikroyapısında, sıvı faz içine gömülmüş, müllit ve kuvars olarak şekillenmiş kristalin fazlar mevcuttur. Alkali ve toprak alkali oksitlerin varlığında, 900-1000^oC arasında oluşan sıvı faz, 1000^oC'nin üzerinde SiC'un bozunmasıyla oluşan CO/CO₂ gazının dışarı tahliyesini engelleyerek porozite miktarının artması sağlanır. Bu sebeple, SiC'ün bozunma sıcaklığı ile aynı sıcaklıkta ergiyen camsı malzeme karışımı, karbondioksit gazı çıkışıyla, soğuma esnasında geniş ve yuvarlak porlar içeren camsı malzeme olarak şekillenmektedir [39].



Şekil 5.49. 1000, 1050 ve 1100^oC sinterleme sıcaklıklarında 60 dk. boyunca sinterlenmiş K0, S1, S2 ve S3 bileşimlerinin XRD grafikleri.



Şekil 5.50. 1000, 1050 ve 1100^oC sinterleme sıcaklıklarında 300 dk. boyunca sinterlenmiş K0, S1, S2 ve S3 bileşimlerinin XRD grafikleri.

5.2.8. Termal iletkenlik özellikleri

Sinterlenen numunelerde sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi, kil ilavesine bağlı olarak, oda sıcaklığında, flaş yöntemiyle ölçülen termal iletkenlik değerleri, Tablo 5.13.'de yer almaktadır. Buna göre, en düşük termel iletkenlik değerleri, K0 bileşimi için 0,144, K1 bileşimi için 0,122, K2 bileşimi için 0,127 ve K3 bileşimi için 0,131 W/m^{*}K olarak ölçülmüştür.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi – (dk)	Termal İletkenlik (W/m*K)				
		K0	K1	К2	К3	
1000	60	0,744	0,797	0,78	0,756	
	120	0,718	0,741	0,824	0,663	
	180	0,687	0,673	0,692	0,683	
	300	0,596	0,658	1,008	0,852	
	60	0,794	1,021	1,041	1,012	
1050	120	0,817	1,237	0,918	0,847	
1050	180	0,888	0,93	0,819	0,943	
	300	0,767	0,775	0,935	0,635	
1100	60	0,144	0,139	0,154	0,137	
	120	0,159	0,122	0,171	0,148	
	180	0,163	0,189	0,127	0,131	
	300	0,212	0,221	0,160	0,159	

Tablo 5.13. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, K1, K2 ve K3 numunelerinin 25°C'de ölçülen termal iletkenlik değerleri.

Kil ilaveli numunelerden 1100^oC'de 60 dakika boyunca sinterlenen K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin oda sıcaklığından 300^oC'ye kadar ölçülen termal diffüzivite ve termal iletkenlik grafikleri, Şekil 5.51.'de gösterilmektedir. Artan ortam sıcaklığı ile birlikte termal diffüzivite değerleri, K0, K1, K2 ve K3 bileşimleri için, oda sıcaklığında

sırasıyla 0,52, 0,50, 0,53 ve 0,49 mm²/s iken 300^oC'ye doğru çok az bir miktar düşerek sırasıyla 0, 49, 0,43, 0,46 ve 0,44 mm²/s olarak ölçülmüştür. Diğer yandan, artan ortam sıcaklığı ile birlikte termal iletkenlik değerleri, K0, K1, K2 ve K3 bileşimleri için, oda sıcaklığında sırasıyla, 0,144, 0,139, 0,154 ve 0,137 W/m^{*}K iken 300^oC'ye doğru artan sıcaklıkta önemsenmeyecek miktarda azalma göstermiştir.



Şekil 5.51. 1100^o C sinterleme sıcaklıklarında 60 dakika boyunca sinterlenen K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerine ait termal diffüzivite ve termal iletkenlik grafikleri.

1100^oC'de 120 dakika boyunca sinterlenen K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin oda sıcaklığından 300^oC'ye kadar ölçülen termal diffüzivite ve termal iletkenlik grafikleri, Şekil 5.52.'de gösterilmektedir. Artan ortam sıcaklığı ile birlikte termal diffüzivite değerleri, K0, K1, K2 ve K3 bileşimleri için, oda sıcaklığında sırasıyla 0,62, 0,49, 0,64 ve 0,59 mm²/s iken 300^oC'ye doğru azalarak sırasıyla 0,52, 0,46, 0,63 ve 0,54 mm²/s olarak ölçülmüştür. Diğer yandan, artan ortam sıcaklığı ile birlikte termal iletkenlik değerleri, K0, K1, K2 ve K3 bileşimleri için, oda sıcaklığı asırasıyla, 0,159, 0,122,



0,171 ve 0,148 W/m^{*}K iken; 300^oC'ye doğru az miktarda artış göstererek sırasıyla, 0,167, 0,128, 0,203 ve 0,169 W/m^{*}K değerlerine ulaşmıştır.

Şekil 5.52. 1100^o C sinterleme sıcaklıklarında 120 dakika boyunca sinterlenen K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerine ait termal diffüzivite ve termal iletkenlik grafikleri.

1100^oC'de 180 dakika boyunca sinterlenen K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin oda sıcaklığından 300^oC'ye kadar ölçülen termal diffüzivite ve termal iletkenlik grafikleri, Şekil 5.53.'de gösterilmektedir. Artan ortam sıcaklığı ile birlikte termal diffüzivite değerleri, K0, K1, K2 ve K3 bileşimleri için, oda sıcaklığında sırasıyla 0,54, 0,63, 0,43 ve 0,53 mm²/s iken; 300^oC'ye doğru azalarak sırasıyla 0,50, 0,62, 0,39 ve 0,50 mm²/s olarak ölçülmüştür. Diğer yandan, artan ortam sıcaklığı ile birlikte termal iletkenlik değerleri, K0, K1, K2 ve K3 bileşimleri için, oda sıcaklığında sırasıyla, 0,163, 0,178, 0,127 ve 0,131 W/m^{*}K iken; 300^oC'ye doğru artış göstererek sırasıyla, 0,175, 0,187, 0,14 ve 0,143 W/m^{*}K değerlerine ulaşmıştır.



Şekil 5.53. 1100^o C sinterleme sıcaklıklarında 180 dakika boyunca sinterlenen K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerine ait termal diffüzivite ve termal iletkenlik grafikleri.

1100°C'de 300 dakika boyunca sinterlenen K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin oda sıcaklığından 300°C'ye kadar ölçülen termal diffüzivite ve termal iletkenlik grafikleri, Şekil 5.54.'de gösterilmektedir. Artan ortam sıcaklığı ile birlikte termal diffüzivite değerleri, K0, K1, K2 ve K3 bileşimleri için, oda sıcaklığında sırasıyla 0,62, 0,49, 0,64 ve 0,59 mm²/s iken; 300°C'ye doğru azalarak sırasıyla 0,52, 0,46, 0,63 ve 0,54 mm²/s olarak ölçülmüştür. Diğer yandan, artan ortam sıcaklığı ile birlikte termal iletkenlik değerleri, K0, K1, K2 ve K3 bileşimleri için, oda sıcaklığında sırasıyla, 0,159, 0,122, 0,171 ve 0,148 W/m*K iken 300°C'ye doğru artan sıcaklığında sırasıyla, 0,159, 0,122, göstererek sırasıyla, 0,167, 0,128, 0,203 ve 0,169 W/m*K değerlerine ulaşmıştır.



Şekil 5.54. 1100⁰ C sinterleme sıcaklıklarında 300 dakika boyunca sinterlenen K0, K1, K2 ve K3 bileşlimlerine ait termal diffüzivite ve termal iletkenlik grafikleri.

Selüloz ilaveli numunelerde ise, sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi, selüloz ilavesine bağlı olarak, oda sıcaklığında, flaş yöntemiyle ölçülen termal iletkenlik değerleri, Tablo 5.14.'de yer almaktadır. Buna göre, en düşük termal iletkenlik değerleri, K0 bileşimi için 0,144, S1 bileşimi için 0,097, S2 bileşimi için 0,126 ve K3 bileşimi için 0,137 W/m^{*}K olarak ölçülmüştür.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi – (dk)	Termal İletkenlik (W/m*K)				
		K0	S1	S2	S3	
1000	60	0,744	0,55	0,604	0,479	
	120	0,718	0,832	0,566	0,464	
	180	0,687	0,846	0,61	0,451	
	300	0,596	0,568	0,81	0,506	
1050	60	0,794	0,661	0,592	0,554	
	120	0,817	0,915	1,153	0,885	
	180	0,888	1,267	1,162	1,029	
	300	0,767	0,521	0,76	0,716	
1100	60	0,144	0,158	0,138	0,137	
	120	0,159	0,097	0,126	0,164	
	180	0,163	0,179	0,16	0,17	
	300	0,212	0,199	0,203	0,137	

Tablo 5.14. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, S1, S2 ve S3 numunelerinin 25°C'de ölçülen termal iletkenlik değerleri.

Selüloz ilaveli numunelerin termal iletkenlik özellikleri incelendiğinde ise, 1100^oC'de 60 dakika boyunca sinterlenen S1, S2 ve S3 bileşimlerinin oda sıcaklığından 300^oC'ye kadar ölçülen termal diffüzivite ve termal iletkenlik grafikleri, Şekil 5.55'de gösterilmektedir. Artan ortam sıcaklığı ile birlikte termal diffüzivite değerleri, S1, S2 ve S3 bileşimleri için, oda sıcaklığında sırasıyla 0,559, 0,551 ve 0,581 mm²/s iken; 300^oC'ye doğru bir miktar düşerek sırasıyla 0,507, 0,483 ve 0,535 mm²/s olarak ölçülmüştür. Diğer yandan, artan ortam sıcaklığı ile birlikte S1 bileşimine ait termal iletkenlik değerleri, 150^oC'ye kadar artış göstererek 0,168 W/m^{*}K olup, sıcaklık 300^oC'ye doğru artarken azalmaya başlayarak 0,154 W/m^{*}K değerine ulaşmaktadır. S2 ve S3 bileşimlerinin termal iletkenlik değerleri ise, oda sıcaklığında sırasıyla 0,231 ve 0,164 W/m^{*}K iken 300^oC'ye doğru artan sıcaklıkta artış göstererek sırasıyla 0,231


Şekil 5.55. 1100^o C sinterleme sıcaklıklarında 60 dakika boyunca sinterlenen S1, S2 ve S3 bileşimlerine ait termal diffüzivite ve termal iletkenlik grafikleri.

1100°C'de 120 dakika boyunca sinterlenen S1, S2 ve S3 bileşimlerinin oda sıcaklığından 300°C'ye kadar ölçülen termal diffüzivite ve termal iletkenlik grafikleri, Şekil 5.56.'de gösterilmektedir. Artan ortam sıcaklığı ile birlikte termal diffüzivite değerleri, S1, S2 ve S3 bileşimleri için, oda sıcaklığında sırasıyla 0,729, 0,551 ve 0,581 mm²/s iken, 300°C'ye doğru bir miktar düşerek sırasıyla 0,677, 0,483 ve 0,535 mm²/s olarak ölçülmüştür. Diğer yandan, artan ortam sıcaklığı ile birlikte termal iletkenlik değerlerinde artış gözlenerek, S1, S2 ve S3 bileşimlerinin termal iletkenlik değerleri, oda sıcaklığında sırasıyla, 0,097, 0,126 ve 0,164 W/m*K iken 300°C'ye doğru artan sıcaklıkta birlikte artarak sırasıyla, 0,223, 0,231 ve 0,315 W/m*K değerlerine ulaşmaktadır.



Şekil 5.56. 1100^o C sinterleme sıcaklıklarında 120 dakika boyunca sinterlenen S1, S2 ve S3 bileşlimlerine ait termal diffüzivite ve termal iletkenlik grafikleri.

1100^oC'de 180 dakika boyunca sinterlenen S1, S2 ve S3 bileşimlerinin oda sıcaklığından 300^oC'ye kadar ölçülen termal diffüzivite ve termal iletkenlik grafikleri, Şekil 5.57.'de gösterilmektedir. Artan ortam sıcaklığı ile birlikte termal diffüzivite değerleri, S1 ve S2 bileşimleri için, oda sıcaklığında sırasıyla, 0,648 ve 0,58 mm²/s iken, 225⁰'de en düşük değeri aldıktan sonra artan sıcaklıkla birlikte bir miktar artarak 300^oC'de 0,637 ve 0,557 mm²/s olarak ölçülmüştür. S3 bileşiminde ise, artan ortam sıcaklığı ile birlikte termal diffüzivite değeri de azalarak 0,565'den 0, 528 mm²/s'ye düşmektedir. Diğer yandan, artan ortam sıcaklığı ile birlikte termal iletkenlik değerleri, oda sıcaklığında sırasıyla, 0,179, 0,16 ve 0,17 W/m^{*}K iken 300^oC'ye doğru artan sıcaklıkla birlikte artarak sırasıyla, 0,39, 0,287 ve 0,292 W/m^{*}K değerlerine ulaşmaktadır.



Şekil 5.57. 1100°C sinterleme sıcaklıklarında 180 dakika boyunca sinterlenen S1, S2 ve S3 bileşlimlerine ait termal diffüzivite ve termal iletkenlik grafikleri.

1100°C'de 300 dakika boyunca sinterlenen S1, S2 ve S3 bileşimlerinin oda sıcaklığından 300°C'ye kadar ölçülen termal difüzivite ve termal iletkenlik grafikleri, Şekil 5.58.'de gösterilmektedir. Buna göre, artan ortam sıcaklığı ile birlikte azalan termal diffüzivite değerleri, S1 ve S2 bileşimleri için, oda sıcaklığında sırasıyla, 0,675 ve 0,719 mm²/s iken; 225° den sonra bir miktar artarak 300°C'de 0,658 ve 0,689 mm²/s olarak ölçülmüştür. S3 bileşiminde ise, artan ortam sıcaklığı ile birlikte termal diffüzivite değeri de azalarak 0,566'den 0, 51 mm²/s'ne düşmektedir. Diğer yandan, artan ortam sıcaklığı ile birlikte termal iletkenlik değerlerinde artış gözlenerek, S1, S2 ve S3 bileşimlerinin termal iletkenlik değerleri, oda sıcaklığında sırasıyla, 0,199, 0,203 ve 0,137 W/m*K iken 300°C'ye doğru artan sıcaklıkta birlikte artarak sırasıyla, 0,211, 0,219 ve 0,146 W/m*K değerlerine ulaşmaktadır.



Şekil 5.58. 1100°C sinterleme sıcaklıklarında 300 dakika boyunca sinterlenen S1, S2 ve S3 bileşimlerine ait termal difüzivite ve termal iletkenlik grafikleri.

Kil ilaveli K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin oda sıcaklığında ölçülen termal iletkenlik değerlerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi, Şekil 5.59.'da gösterilmektedir. Buna göre 60, 120 ve 180 dakika boyunca sinterlenen numunelerde sinterleme sıcaklığı, 1000^oC'den 1050^oC'ye yükselirken termal iletkenlik, tüm bileşimlerde artmaktadır. Bu durum, 300 dakika boyunca sinterlenen numunelerde, K0 ve K1 bileşimleri içinde geçerliyken, K2 ve K3 bileşimleri için sinterleme sıcaklığının artmasıyla termal iletkenlik azalmaktadır. Sinterleme sıcaklığı, 1100^oC'ye yükseldiğinde ise tüm bileşimlerde termal iletkenlik, keskin bir düşüşle minimum değerlere düşmektedir. 1100^oC sinterleme sıcaklığında en düşük termal iletkenlik değerleri, 60 dakikada 0,137 W/m^{*}K ile K3 bileşimine, 120 dakikada 0,122 W/m^{*}K ile K1 bileşimine, 180 dakikada 0,127 W/m^{*}K ile K2 bileşimine, 300 dakikada 0,159 W/m^{*}K ile K3 bileşimine aittir.



Şekil 5.59. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin 25C'de ölçülen termal iletkenlik değerlerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi.

Selüloz ilaveli S1, S2 ve S3 bileşimlerinin oda sıcaklığında ölçülen termal iletkenlik değerlerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi ise, Şekil 5.60.'da gösterilmektedir. Buna göre sinterleme sıcaklığı, 1000^oC'den 1050^oC'ye yükselirken termal iletkenlik, 60 dakikada S2 bileşimi ve 300 dakikada S1 ve S2 bileşimi için azalırken, diğer sürelerde tüm bileşimler için artmaktadır. Sinterleme sıcaklığı, 1100^oC'ye yükseldiğinde ise tüm bileşimlerde termal iletkenlik değerleri, ciddi bir şekilde en düşük değerlerine ulaşmaktadır. 1100^oC sinterleme sıcaklığında en düşük termal iletkenlik değerleri, 60 dakikada 0,137 W/m^{*}K ile S3 bileşimine, 120 dakikada 0,097 W/m^{*}K ile S1 bileşimine, 180 dakikada 0,16 W/m^{*}K ile S2 bileşimine, 300 dakikada 0,137 W/m^{*}K ile S3 bileşimine, 300 dakikada 0,137 W/m^{*}K ile S3 bileşimine, 300 dakikada 0,137 W/m^{*}K ile S4 bileşimine, 300 dakikada 0,13



Şekil 5.60. S1, S2 ve S3 bileşimlerinin 25C'de ölçülen termal iletkenlik değerlerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi.

Kil ve selüloz ilaveli bileşimlerin termal difüzivite ve termal iletkenlik sonuçları incelendiğinde, 1100^oC'de sinterlenen tüm bileşimlere ait numunelerin oda sıcaklığındaki termal difüzivite değerleri, sinterleme süresiyle ciddi bir değişim göstermemekle birlikte, ortam sıcaklığının artması ile bir miktar azalma gözlenmektedir. Kil ilaveli bileşimlerde, en düşük termal iletkenlik değeri, 1100^oC'de 120 dakika süre ile sinterlenen, % 2,5 kil ilaveli K1 bileşimine ait olup, 0,122 W/m*K'dir. Selüloz ilaveli bileşimlerde ise en düşük termal iletkenlik değeri, 1100^oC'de 120 dakika süre ile sinterlenen, % 2,5 selüloz ilaveli S1 bileşimine ait olup, 0,097 W/m*K'dir. Gözenekli malzemelerin termal yalıtım malzemesi olarak kullanılabilmesi için, termal iletkenliğinin 0,174 W/m*K değerinden küçük olması gerekmektedir [35]. Çalışmada elde edilen termal iletkenlik verileri, bu değerin altındadır. Wu ve arkadaşları [60], seramik parlatma atıklarından 1170^oC'de ürettikleri seramik karoların termal iletkenliğini, 0,123 W/m*K olarak bulmuşlardır. Aynı çalışmaya zirkonyum silikat ilavesi yaptıklarında ise, termal iletkenlik değerleri, 0,39 ile 0,57 W/m*K arasında değişmektedir.

Porozite miktarı, malzemelerin termal iletkenliğini etkileyen önemli bir faktördür [4]. Seramik malzemelerin termal iletkenliği, sadece porozite ve bulk yoğunluğa bağlı olmamakla birlikte faz kompozisyonuna, mikroyapıya, neme ve çözünebilir tuzların varlığına bağlıdır. Buna göre, kuvars içeren kompozisyonlarda, kuvarsın termal iletkenliğinin yüksek olması sebebiyle (7,7 W/m*K), termal iletkenlikte azalma meydana gelmektedir. Kuvars, kalsit ve dolomit termal iletkenliği arttırırken, potasyum feldispat ve kaolinit kil (2,3 W/m*K), katı faz sürekliliğini azaltarak, matriste poroziteye sebep olmasından dolayı termal iletkenlik azalmaktadır [37]. Bu durum numunelerde, kil ilavesinin artmasıyla termal iletkenlik değerlerinin azalmasını açıklamaktadır.

1000 ve 1050°C'de sinterlenen kil ve selüloz ilaveli numunelerde meydana gelen sıvı faz sinterlemesi ile oluşan viskoz sıvı faz, gözenekleri elimine ederek hacimsel küçülmeyi arttırmış ve poroziteyi azaltmıştır. 1050°C'de sıvı faz olşumu ile matrisin porozitesi azalır, küçük poların elimine olmasıyla birlikte büyük porların boyutu artarak por kabalaşması meydana gelir [4]. Dolayısıyla, 1000 ve 1050°C'de sinterlenen kil ve selüloz ilaveli numunelerde, termal iletkenliğin yüksek olması, yoğunluk ve porozite ile ilişkilidir. 1100°C'de parlatma atığında bulunan SiC partiküllerinin bozunmaya başlamasıyla birlikte gözeneklerde hapsolan CO/CO₂ gazının dışarı tahliye olmasıyla, porozite miktarı artar, yoğunluk düşer ve dolayısıyla, termal iletkenlik katsayısı da azalır.

Şekil 5.61.'de Ytong marka ticari gaz betonun oda sıcaklığından 300⁰C'ye kadar olan termal difüzivite ve termal iletkenlik değerlerinin değişimi görülmektedir. Buna göre, termal difüzivite ve termal iletkenlik değerleri, sıcaklık artışıyla birlikte artmaktadır. Oda sıcaklığında, Ytong'un termal difüzivite ve termal iletkenlik değerleri, 0,675 mm²/s ve 0,179 W/m*K iken, artan sıcaklıkla birlikte artarak 0,85 mm²/s ve 0,381 W/m*K' ne ulaşmıştır. Oda sıcaklığında, kil ilaveli bileşimlerde en düşük termal iletkenlik değeri, K1 bileşimine ait olup 0,122 W/m*K olarak çıkmıştır. Selüloz ilaveli bileşimlerde ise en düşük termal iletkenlik değeri, S1 bileşiminde 0,097 W/m*K olarak gözlenmiştir. Bu durumda, kil ilaveli bileşimlerde termal iletkenlik değeri, Ytong'a kıyasla % 31,8, selüloz ilaveli bileşimlerde ise % 45,8 daha düşüktür. Bununla beraber, artan ortam sıcaklığı ile birlikte neredeyse değişime uğramamaktadır.



Şekil 5.61. Ytong marka gaz betonun termal difüzivite ve termal iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Sinterlenen kil ilaveli numunelerde sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve kil ilavesine bağlı olarak, üç nokta eğme testi yapılarak tespit edilen eğilme mukavemeti değerleri, Tablo 5.15.'de yer almaktadır. Buna göre, en yüksek eğilme mukavemeti değerleri, 1050^oC'de sinterlenen numunelerde elde edilmiş olup, K0 bileşimi için 39,87 MPa, K1 bileşimi için 45,61 MPa, K2 bileşimi için 33,44 MPa, K3 bileşimi için 27,47 MPa'dır.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi - (dk)	Eğilme Mukavemeti (MPa)					
		K0	K1	К2	K3		
1000	60	15,15	11,69	15,94	22,04		
	120	16,29	15,96 13,45		13,34		
	180	23,36	27,50	13,07	13,28		
	300	10,53	30,48	24,03	27,73		
1050	60	15	14,97	33,44	15,25		
	120	28,94	14,80	32,15	15,30		
	180	39,87	7 45,61 12,81		14,26		
	300	36,38	12,04	23,55	27,47		
1100	60	11,61	7,30	9,31	6,05		
	120	7,43	7,75	4,54	8,42		
	180	3,44	3,21	3,93	5,28		
	300	3,12	2,37	2,84	4,83		

Tablo 5.15. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, K1, K2 ve K3 numunelerinin eğilme mukavemeti değerleri.

Şekil 5.62.'de sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin eğilme mukavemeti değerleri verilmektedir. 1000⁰C'de sinterlenen numunelerin eğilme mukavemeti değerleri incelendiğinde, K0 bileşimi için artan süre

ile birlikte mukavemet artarken 180 dakikada maksimum 23,36 MPa'a ulaşarak, sinterleme süresi 300 dakikaya ulaştığında birden 10,53 MPa düşmektedir. K1 bileşimi için, artan süre ile birlikte mukavemet artarak 300 dakika sinterlenen numunelerde 30,48 MPa olarak elde edilmiştir. K2 ve K3 bileşimlerinde ise mukavemet, 180 dakikaya kadar artan süre ile azalırken, 300 dakikada artarak sırasıyla, 24,03 ve 27,73 MPa değerlerine ulaşmıştır. 1050°C'de ise K0 ve K1 bileşimleri için artan süre ile mukavemet artarken, 180 dakikada sırasıyla, 39, 87 ve 45,61 MPa olarak elde edilmektedir. 300 dakika ise tekrar düşüş gözlenmiştir. K2 ve K3 bileşimleri için mukavemet, 180 dakikaya kadar düşerken, 300 dakikada artarak sırasıyla, 23,55 ve 27,47 MPa değerlerine ulaşmaktadır. 1100°C'de ise tüm bileşimlerde, artan sinterleme süresiyle eğilme mukavemeti azalarak, minimum değerler elde edilmiştir.



Şekil.5.62. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen eğilme mukavemeti grafikleri.

136

K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin eğilme mukavemeti değerleri, sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Şekil 5.63.'de gösterilmektedir. Buna göre, 60 dakika sinterleme süresinde, K0 ve K3 bileşimlerinin mukavemet değerleri artan sıcaklıkla birlikte azalırken, K1 ve K2 bileşimleri için artan sıcaklıkla 1050°C'de artıp 1100°C'de azalma göstermektedir. 120 dakika sinterleme süresinde ise, K0, K2 ve K3 bileşimleri için artan sıcaklıkla 1050°C' ye kadar mukavemet artarken, bu sıcaklıktan 1100°C' ye kadar tekrar azalmaktadır. K1 bileşimi için ise artan sıcaklıkla mukavemet sürekli azalma göstermektedir. 180 dakika sinterleme süresinde, K0, K1 ve K3 bileşimleri için mukavemet artan sıcaklıkla önce artıp, sıcaklık 1100°C' ye ulaştığında azalmaktadır. K2 bileşimi için ise mukavemet artan sıcaklıkla azalmaktadır. 300 dakika sinterleme süresinde ise K1, K2 ve K3 bileşimleri için mukavemet sıcaklıkla azalırken, K1 bileşiminde mukavemet sıcaklıklar artarken; 1100°C'de azalma görülmektedir.



Şekil.5.63. K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen eğilme mukavemeti grafikleri.

K0, K1, K2 ve K3 bileşimlerinin eğilme mukavemeti değerleri, kil ilavesine bağlı olarak Şekil 5.64.'de gösterilmektedir. Buna göre, en yüksek eğilme mukavemeti değeri, 1050⁰C'de 180 dakika sinterlenen % 2,5 kil ilaveli K1 bileşiminde elde edilmiş olup, 45,61 MPa'dır. En düşük eğilme mukavemeti değeri de, 1100⁰C'de 300 dakika sinterlenen %2,5 kil ilaveli K1 bileşiminde olup 2,37 MPa'dır.



Şekil 5.64. 1000, 1050 ve 1100⁰C sinterleme sıcaklıklarında kil ilavesine bağlı olarak meydana gelen eğilme mukavemeti grafikleri.

Sinterlenen selüloz ilaveli numunelerde sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve selüloz ilavesine bağlı olarak, üç nokta eğme testi yapılarak tespit edilen eğilme mukavemeti değerleri, Tablo 5.16.'da yer almaktadır. Buna göre, en yüksek eğilme mukavemeti değerleri, 1050^oC'de sinterlenen numunelerde elde edilmiş olup, S1 bileşimi için 39,87 MPa, S2 bileşimi için 43,23 MPa, S3 bileşimi için 36,59 MPa'dır.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi – (dk)	Eğilme Mukaveti (MPa)					
		K0	S1	82	S3		
1000	60	15,15	15,81	13,68	6,32		
	120	16,29	6,68	18,46	11,60		
	180	23,36	6,82	6,71	6,27		
	300	10,53	15,34	7,02	6,70		
1050	60	15	17,69	21,46	7,93		
	120	28,94	41,26	43,23	13,62		
	180	39,87	35,65	35,65 12,92			
	300	36,38	34,89	36,78	36,59		
1100	60	11,61	6,45	3,89	9,26		
	120	7,43	3,09	2,33	3,43		
	180	3,44	3,26	2,14	5,07		
	300	3,12	1,67	1,59	2,14		

Tablo 5.16. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak K0, S1, S2 ve S3 numunelerinin eğilme mukavemeti değerleri.

Şekil 5.65.'de sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen S1, S2 ve S3 bileşimlerinin eğilme mukavemeti grafikleri verilmektedir. 1000^oC'de sinterlenen numunelerin eğilme mukavemeti değerleri incelendiğinde, S1 bileşimi için 60 dakika, S2 ve S3 bileşimleri için 120 dakika süre ile en yüksek mukavemet değerleri elde edilmiştir. 1050^oC'de ise S1 ve S2 için 120 dakika, S3 için 300 dakika süre ile en yüksek mukavemet değerine ulaşılmıştır. 1100^oC'de 300 dakika süre ile tüm bileşimlerde minimum eğilme mukavemetleri gözlenmektedir.



Şekil.5.65. S1, S2 ve S3 bileşimlerinin sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen eğilme mukavemeti grafikleri.

S1, S2 ve S3 bileşimlerinin eğilme mukavemeti değerleri, sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Şekil 5.66.'da gösterilmektedir. Buna göre, 60, 120, 180 ve 300 dakika sinterleme süresinde, tüm bileşimlerde mukavemet değerleri, artan sıcaklıkla 1050°C'de artıp 1100°C'de azalma göstererek minimum değerlere ulaşmaktadır.



Şekil 5.66. S1, S2 ve S3 bileşimlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen eğilme mukavemeti grafikleri.

S1, S2 ve S3 bileşimlerinin eğilme mukavemeti değerleri, selüloz ilavesine bağlı olarak Şekil 5.67.'de gösterilmektedir. Buna göre, en yüksek eğilme mukavemeti değeri, 1050°C'de 120 dakika sinterlenen % 5 selüloz ilaveli S2 bileşiminde ait olup 43,23 MPa'dır. En düşük eğilme mukavemeti değeri de, 1100°C'de 300 dakika sinterlenen % 5 selüloz ilaveli S2 bileşiminde olup 1,59 MPa'dır.



Şekil 5.67. 1000, 1050 ve 1100°C sinterleme sıcaklıklarında farklı sürelerde selüloz ilavesine bağlı olarak meydana gelen eğilme mukavemeti grafikleri.

1000 ve 1050°C' sinterlenen kil ve selüloz ilaveli bileşimlerin eğilme mukavemeti değerleri karşılaştırıldığında, eğilme mukavemetinin sinterleme sıcaklığı ile birlikte arttığı gözlenmiştir. Buna göre, kil ilaveli bileşimlerde, en yüksek eğilme mukavemeti değeri, 1050^oC'de 180 dakika sinterlenen % 2,5 kil ilaveli K1 bileşiminde, 45,61 MPa olarak elde edilmiştir. En düşük eğilme mukavemeti de, 1000°C'de 300 dakika sinterlenen kil ilavesiz K0 bileşiminde 10,53 MPa olarak gözlenmiştir. Aynı şekilde, selüloz ilaveli bilesimler incelendiğinde, en yüksek eğilme mukavemeti değeri, 1050°C'de 120 dakika sinterlenen % 2,5 selüloz ilaveli S2 bileşiminde, 43,23 MPa olarak elde edilmiştir. En düşük eğilme mukavemeti de, 1000°C'de 180 dakika sinterlenen kil ilaveli % 10 selüloz ilaveli S3 bileşiminde 6,27 MPa olarak gözlenmiştir. Sıcaklık 1100°C'ye ulaştığında bulk yoğunluğun düşerek, porozitenin artmaya başlamasıyla birlikte mekanik mukavemet de ciddi bir düşüş gözlenmektedir. Bu durum. mekanik mukavemetin poroziteyle üssel olarak artmasıyla ilişkililendirilebilir [42, 61]. Dolayısıyla, bulk yoğunluğun artması sonucu, porozitenin

azalması ve ortalama por boyutunun küçülmesiyle mekanik mukavemet artmaktadır [4, 62].

Mekanik mukavemet, porozite ve kullanılan hammaddelerin parçaçık boyutunun büyük olmasından kaynaklanan mikroyapısal çatlak boyutu ile azalmaktadır Diğer yandan, kompozisyonda bulunan kaba taneli kuvars, pişirme esnasında çözünmez ve mikroyapısal çatlakların boyutunu arttırır. Soğuma sırasında, 573^{0} C'de kuvarsın β 'dan α 'ya allotropik dönüşümü ile kuvars parçacıkları önemli derecede küçülerek, etrafını çevreleyen kil matrisinden ayrılır ve mikroyapısal çatlak boyutunu arttırır [37].

Simon ve arkadaşlarının [63] yüksek poroz alümina köpüğünün mekanik özelliklerinin incelediği çalışmada, yoğunluğu 0,360 g/cm³ olan alümina köpük malzemede eğilme mukavemeti, 4,55 MPa olarak bulmuşlardır. Wu ve arkadaşlarının [60] seramik parlatma atıklarından ürettikleri ve 1170^oC'de sinterleyerek elde ettikleri, 0,69 g/cm³ yoğunluğa sahip gözenekli seramik karolarda, eğilme mukavemetini 11,6 MPa olarak bulmuşlardır.

Ayrıca, Ytong marka gaz betona aynı şartlar altında yapılan üç nokta eğme deneyi sonucunda, eğilme mukavemeti değeri, 0,73 MPa olarak hesaplanmıştır. Bu değerin, kil ve selüloz ilaveli bileşimlerin eğilme mukavemeti değerleriyle kıyaslandığında oldukça düşük olduğu görülmektedir.

BÖLÜM 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

- Porselen parlatma atığı tozunun kimyasal bileşimi, yüksek kuvars ve alümina ile Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O ve K₂O toplamı olan ağırlıkça % 13,53 ergitici (flaks) içeriği görülmektedir. Parlatma atığı tozunda alkali ve toprak alkali oksitlerin varlığı, sistemde iyi vitrifikasyon (camlaştırma) oluşacağını göstermektedir.
- Mekanik öğütmeden kaynaklanan köşeli toz morfolojisine sahip olan porselen karo parlatma atığı tozunun faz yapısında kuvars, müllit ve albit fazlarının baskın olduğu görülmüş ve parlatma pabuçlarından geçen aşındırıcı SiC partiküllerinin varlığı tespit edilmiştir.
- 3. Kil ilaveli K0, K1, K2 ve K3 ve selüloz ilaveli S1, S2, S3 bileşimlerinin artan sinterleme sıcaklığı birlikte ağırlık kaybı artarken, sinterleme süresinin etkisi önemsenmeyecek kadar azdır. Maksimum ağırlık kaybı, kil/selüloz ilave miktarıyla artarken % 10 kil ilaveli K3 bileşimi ise % 4,2, % 10 selüloz ilaveli S3 bileşimi için % 14,6 oranında meydana gelmektedir.
- 4. 1000 ve 1050°C'de sinterlenen numunelerde sinterlemeyle birlikte yoğunlaşma sonucu, pişme küçülmesi/hacimsel küçülme meydana gelirken; 1100°C sinterlenen numunelerde oluşan köpükleşme sonucu, pişme büyümesi/ hacimsel büyüme meydana gelmektedir.
- 5. Artan süre ile artan maksimum pişme büyümesi/hacimsel büyüme, 300 dakika için K2 bileşiminde % 106,4, 300 dakika S2 bileşimi için % 93,3 olarak elde edilmiştir. Maksimum toplu hacimsel büyüme, 300 dakika için K2 bileşiminde % 228,6, 300 dakika S2 bileşimi için % 167,6 olarak gözlenmiştir.

- 1000 ve 1050°C'de sinterlenen numunelerde yoğunlaşma gözlenirken, 1100°C'de sinterlenen numunelerde artan poroziteyle birlikte yoğunluk 1 gr/cm³'ün altına düşmektedir.
- Tüm bileşimlere ait numunelerin maksimum yoğunluk değerleri, K1 bileşimi için 2,30 gr/cm³ ve S1 bileşimi için 2,27 gr/cm³ olup 1050⁰C sinterleme sıcaklığında elde edilmiştir. 1100⁰C'de ise K3 bileşimi 0,44 g/cm³, S2 bileşimi için 0,48 g/cm³ olarak elde edilmiştir.
- Kil ve selüloz ilaveli bileşimlerine ait maksimum su emme miktarları, 1000°C' sinterlenen numunelerde gözlenirken sırasıyla, K0 bileşimi için % 14,3, S1 bileşimi için % 23,5 olarak meydana gelmektedir. 1100°C'de sinterlenen tüm numunelerde ise su emme miktarı % 2'nin altına düşmektedir.
- 9. 1100^oC'de sinterlenen kil ve selüloz ilaveli bileşimlerde, porozitenin artmasıyla birlikte yoğunluk azalmakta ve hacimsel büyüme gerçekleşerek şişme gözlenmektedir.
- 10. 1100°C'de makroporlar oluşmakla birlikte artan süre ve selüloz ilavesi ile birlikte por boyutu iyice artmaktadır. 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda SiC'ün oksidasyona uğramasıyla birlikte açığa çıkan CO/CO2 gazı, yapıda porozite miktarını arttırırken, bulk yoğunluğu da düşürmektedir. Gaz çıkışından kaynaklanan por yapısı kapalı, birbiriyle bağlantılı ve küresel morfolojiye sahiptir.
- Kil ve selüloz ilaveli üm bileşimler için mevcut fazların kuvars, müllit ve albit olduğu tespit edilerek, bunun yanı sıra camsı fazın da oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, 1000⁰C'de 60 dakika sinterlenen K1 bileşiminde, SiC pikine rastlanmaktadır.

- 12. Oda sıcaklığında, kil ilaveli bileşimlerde en düşük termal iletkenlik değeri, K1 bileşimine ait olup 0,122 W/m*K olarak çıkmıştır. Selüloz ilaveli bileşimlerde ise en düşük termal iletkenlik değeri, S1 bileşiminde 0,097 W/m*K olarak gözlenmiştir. Bu durumda, kil ilaveli bileşimlerde termal iletkenlik değeri, Ytong'a kıyasla %31,8, selüloz ilaveli bileşimlerde ise % 45,8 daha düşüktür.
- 13. Sıcaklık 1100°C'ye ulaştığında bulk yoğunluğun düşerek, porozitenin artmaya başlamasıyla birlikte mekanik mukavemet de ciddi bir düşüş gözlenmektedir. Buna göre, kil ilaveli bileşimlerde, en yüksek eğilme mukavemeti değeri, 1050°C'de 180 dakika sinterlenen K1 bileşiminde, 45,61 MPa olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde, selüloz ilaveli bileşimler incelendiğinde, en yüksek eğilme mukavemeti değeri, 1050°C'de 120 dakika sinterlenen S2 bileşiminde, 43,23 MPa olarak elde edilmiştir.
- 14. Sıcaklık 1100^oC'ye ulaştığında bulk yoğunluğun düşerek, porozitenin artmaya başlamasıyla birlikte numunelerin mekanik mukavemetinde ciddi bir düşüş görülmekle birlikte, Ytong marka gaz betonla karşılaştırıldığında yüksektir.
- 15. Kil ve selüloz ilaveli numunelerin en düşük termal iletkenlik değerlerinin elde edildiği, 1100°C'de 120 dakika boyunca sinterlenen K0, K1, K2, K3, S1 S2, S3 bileşimlerine ve Ytong'a ait fiziksel ve mekanik özelliklerinin sonuçları, Tablo 6.1'de gösterilmiştir.

	Bileşimler							
Fiziksel ve Mekaniksel Özellikler	K0	K1	K2	К3	S 1	S2	S3	Ytong
Toplu Ağırlık Kaybı (%)	3,7	3,8	4,0	4,0	6,1	8,7	13,5	-
Toplu Pişme Büyümesi (%)	32,5	50,4	60,7	49,6	54,6	29,3	52	-
Toplu Hacimsel Büyüme (%)	72,5	122,4	152,2	112,5	129,9	61,2	88,2	-
Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	0,494	0,498	0,497	0,496	0,492	0,483	0,488	0,400
Su Emme Miktarı (%)	1,4	0,9	0,8	0,8	0,7	0,8	0,6	70-90
Termal Difŭzivite (mm ² /s)	0,627	0,493	0,644	0,602	0,728	0,550	0,579	0,675
Termal İletkenlik (W/m*K)	0,159	0,122	0,171	0,148	0,097	0,126	0,164	0,179
Eğilme Mukavemeti (MPa)	7,43	7,75	4,54	8,42	3,09	2,33	3,43	0,73

Tablo 6.1. 1100°C' de 120 dakika boyunca sinterlenen K0, K1, K2, K3, S1, S2, S3 bileşimlerine ve Ytong'a ait deneysel çalışmalar sonucu elde edilen fiziksel ve mekanik özellikleri.

6.2. Öneriler

- 1. Farklı ilaveler katarak gözenekli malzeme üretimi çalışmaları yapılabilir.
- 2. Farklı gözenekli malzeme üretim yöntemleri deneyerek kıyaslamalar yapılabilir.
- 3. Farklı ilaveler katarak gözenek oluşum sıcaklığı düşürülebilir.
- Üretilen numunelerin gaz betonla kıyaslamak için ses yalıtım, yangına dayanıklılık gibi özellikleri ölçülebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Xian, Z., Zeng, L., Cheng, X., Wang, H., Effect of polishing waste additive on microstructure and foaming property of porcelain tile and kinetics of sintercrystallization. Journal Thermal Analysis and Calorimetry, 122, 997-1004, 2015.
- [2] Rambaldi, E., Esposito, L., Tucci, A., Timellini, G., Recycling of polishing porcelain stoneware residues in ceramic tiles. Journal of the European Ceramic Society, 27, 3509-3515, 2007.
- [3] Nandi V.S., Raupp-Pereira F., Montedo O.R.K., Oliveira, A. P. N., The use of ceramic sludge and recycled glass to obtain engobes for manufacturing ceramic tiles, Journal of Cleaner Production, 86, 461-470, 2015.
- [4] Garcı'a Ten J., Orts M.J., Saburit A., Silva, G., Thermal conductivity of traditional ceramics. Part I: Influence of bulk density and firing temperature, Ceramics International, 36, 1951-1959, 2010.
- [5] Bourret J., Michot A., Tessier-Doyen N., Nait-Ali B., Pennec F., Alzina A., Vicente J., Peyratout C.S., Smith, D. S., Thermal Conductivity of Very Porous Kaolin-Based Ceramics. Journal American Ceramic Society, 1-7, 2014.
- [6] García-Tena, J., Saburit, A., Bernardo, E., Colombo, P., Development of lightweight porcelain stoneware tiles using foaming agents, Journal of the European Ceramic Society, 32, 745-752, 2012.
- [7] Cavalcante, P. M. T., Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., Almendra, E. R., The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware, Ceramic International, 30, 6, 953-963, 2004.
- [8] Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., Rocha e Almendra, E., Tenorio Cavalcante, P. M., The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles, Journal of the European Ceramic Society, 25(4), 357-365, 2005.
- [9] Sa'nchez, E., Garcı'a-Ten, J., Sanz, V., Moreno, A., Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution, Ceramics International, 36, 831-845, 2010.

- [10] Martín-Márquez, J., Rincón, J. M., Romero, M., Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles, Ceramics Internacional, 34, 1867-1873, 2008.
- [11] Das, S. K., Dana, K., Differences in densification behaviour of K- and Nafeldspar-containing porcelain bodies, Thermochimica Acta, 406, 199-206, 2003.
- [12] http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/48931/38764/14._hafta.pdf., Erişim Tarihi: 06.12.2018.
- [13] Annabi-Bergaya, F., Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications, Microporous and Mesoporous Materials, 107(1), 141-148, 2008.
- [14] Das S. Kr., Dana K.,Singh N., Sarkar, R., Shrinkage and strength behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile compositions, Applied Clay Science, 29, 137-143, 2005.
- [15] Carty, W. M., Senapati, U., Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior, Journal American Ceramic Society, 81(1), 3-20, 1998.
- [16] Chen, Y. F., Wang, M. C., Hon, M. H., Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, Journal of the European Ceramic Society, 24(8), 2389-2397, 2004.
- [17] Chen, C. Y., Tuan, W. H., The processing of kaolin powder compact, Ceramics International, 27(7), 795-800, 2001.
- [18] Iqbal, Y., Lee, W. E., Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain, Journal of the American Ceramic Society, 83(12), 3121-3127, 2000.
- [19] Reed, J. S., Principles of Ceramic Processing, 2nd. Wiley-Interscience, 1995.
- [20] Ergin, H., Kılıç, M., Durgut, E., Kayacı, K., Altıntaş, A., Yıldırım, Y., Development of a Semi-Wet Process for Ceramic Floor Tile Granule Production, Advances in Science and Technology, 92, 115-120, 2014.
- [21] Romero, M., Perez, J. M., Relation between the microstructure and technological properties of porcelain stoneware. A review, Materiales De Construcción, 65(320), 1-16, 2015
- [22] Lee, W. E., Souza, G. P., McConville, C. J., Tarvornpanich, T., Iqbal, Y., Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics., Journal of the European Ceramic Society, 28(2), 465-471, 2008.
- [23] Menezes, R. R., Neto, H. G. M., Santana, L. N. L., Lira, H. L., Ferreira, H. S., Neves, G. A., Optimization of wastes content in ceramic tiles using statistical design of mixture experiments, Journal of the European Ceramic Society, 28(16), 3027-3039, 2008.

- [24] Misra, S. N., Machhoya, B. B., Savsani, R. M., Thermo Physical Characteristics Of Vitrified Tile Polishing Waste For Use In Traditional Ceramics-An Initiative Of Cgcri, Naroda Centre, International Journal of Modern Physics: Conference Series, 22, 118-133, 2013.
- [25] Guo Y., Huang H., Meng X., Liu Y., Tu S., Li, B., Novel glass ceramic foams materials based on polishing porcelain waste using the carbon ash waste as foaming agent, Construction and Building Materials, 125, 1093-1100, 2016.
- [26] Ke S., Wang Y., Pan Z., Ning C., Zheng, S. 2016. Recycling of polished tile waste as a main raw material in porcelain tiles, Journal of Cleaner Production, 115, 238-244, 2016.
- [27] Steiner L.R., Bernardin A.M., Pelisser, F., Effectiveness of ceramic tile polishing residues as supplementary cementitious materials for cementmortars, Sustainable Materials and Technologies, 4, 30-35, 2015.
- [28] Seo D.S., Han H.G., Hwang K.H., Lee, J. K., Recycling of waste porcelain for ceramic ware, Journal of Ceramic Processing Research, 11(4), 448-452, 2010.
- [29] Penteado C.S.G., Carvalho E.V., Lintz, R. C. C., Reusing ceramic tile polishing waste in paving block manufacturing, Journal of Cleaner Production, 112, 514-520, 2016.
- [30] Wang H., Chen Z., Liu L., Ji R., Wang, X., Synthesis of a foam ceramic based on ceramic tile polishing waste using SiC as foaming agent, Ceramics International, 44, 10078-10086, 2018.
- [31] Ishizaki, K., Komarneni, S., Nanko, M., Porous Materials, Process Technology and Applications, Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [32] Scheffler, M., Colombo, P., Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications, Wiley, 33, 2005.
- [33] Studart, A. R., Gonzenbach, U. T., Tervoort, E., Gauckler, L. J., Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review, Journal of American Ceramic Society, 89(6), 1771-1789, 2006.
- [34] Santos, W. N. D., Experimental Investigation of the Effect of Moisture on Thermal Conductivity and Specific Heat of Porous Ceramic Materials, Journal of Materials Science, 35, 3977-3982, 2000.
- [35] Gong L., Wang Y., Cheng X., Zhang R., Zhang, H., Thermal conductivity of highly porous mullite materials, International Journal of Heat and Mass Transfer, 67, 253-259, 2013.
- [36] Yu. N. Kryuchkov, V. P. Mineev, S. V. Troyanskaya, Tkach, V. V., A Heat-Insulating Lightweight Material, Glass and Ceramics, 56, 158-159, 1999.

- [37] Garcı'a-Ten J.,Orts M.J., Saburit A., Silva, G., Thermal conductivity of traditional ceramics Part II: Influence of mineralogical composition, Ceramics International, 36, 2017-2024, 2010.
- [38] Menezes R.R., Malzac Neto, H.G., Santana L.N.L., Lira H.L., Ferreira H.S., Neves, G. A, Optimization of wastes content in ceramic tiles using statistical design of mixture experiments, Journal of the European Ceramic Society, 8, 3027-3039, 2008.
- [39] Bernardin, A. M., Silva, M. J., Riella, H. G., Characterization of cellular ceramics made by porcelain tile residues, Materials Science and Engineering: A, 437(2), 222-225, 2006.
- [40] Martínez C., Cotes T., Corpas, F. A., Recovering wastes from the paper industry: Development of ceramic materials, Fuel Processing Technology, 103, 117-124, 2012.
- [41] Gennaro R.de, Graziano S.F., Cappelletti P., Colella A., Dondi M., Langella A., Gennaro, M., Structural concretes with waste-based lightweight aggregates: from landfill to engineered materials, Environmental Science & Technology, 43, 7123-7129, 2009.
- [42] García-Ten, J., Saburit, A., Bernardo, E., Colombo, P., Development of lightweight porcelain stoneware tiles using foaming agents, Journal of the European Ceramic Society, 32(4), 745-752, 2012.
- [43] Gennaro R. de, Cappelletti P., Cerri G., Gennaro M. de', Dondi M., Langella, A. 2004. Zeolitic tuffs as raw materials for lightweight aggregates, Applied Clay Science, 25, 71-81, 2004.
- [44] Gennaro R. de, Langella A., D'Amore M., Dondi M., Colella A., Cappelletti P., Gennaro, M. d., Use of zeolite-rich rocks and waste materials for the production of structural lightweight concretes, Applied Clay Science, 41, 61-72, 2008.
- [45] ASTM C1161 Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.
- [46] Pinto C.S.C., Massard H., Paulo Couto P., Orlande H.R.B., Cotta R.M., Ambrosio, M. C. R., Measurement of Thermophysical Properties of Ceramics by the Flash Method. Brazilian Archives of Biology and Technology, 48, 31-39, 2006.
- [47] Altun, Ö. Lazer Flaş Yöntemini Kullanarak Malzemelerin Isı İletim Katsayısının Deneysel Olarak Tayin Edilmesi ve Örnek Bir Uygulama. in VII. Ulusal Ölçüm Bilim Kongresi, İzmir, 2008.
- [48] Pinto C.S.C., Fonseca H.M.D., Couto P., Orlande H.R.B., Cotta R.M., Ambrosio, M. C. R, 2006. Measurement of thermophysical properties of ceramics by the flash method, Brazilian Archives of Biology and Technology, 49, 31-40, 2006.

- [49] Gennaro R. de', Graziano S.F., Cappelletti P., Colella A., Dondi M., Langella A., Gennaro, M.de, 2009. Structural Concretes with Waste-Based Lightweight Aggregates: From Landfill to Engineered Materials. Environmental Science & Technology, 43, 7123-7129, 2009.
- [50] Bernardin A. M., Silva M. J., Silva H. C., Riella, H. G., Physical, Structural and Mechanical Characterization of Expanded Ceramics Obtained from Polishing Residues, Proc. Qualicer, 189-196, 2006.
- [51] Rambaldi E., Esposito L., Tucci A., Timellini, G., Recycling of polishing porcelain stoneware residues in ceramic tiles, Journal of the European Ceramic Society, 27, 3509-3515, 2007.
- [52] Guo Y., Zhang Y., Huang H., Men X., Liu Y. Tu S., Li, B., Novel glass ceramic foams materials based on polishing porcelain waste using the carbon ash waste as foaming agent, Construction and Building Materials, 125, 1093-1100, 2016.
- [53] Misra S. N., Machhoya B. B., Savsani, R. M., Thermo Physical Characteristics of Vitrified Tile Polishing Waste for Use in Traditional Ceramics-An Initiative of CGCRI, Naroda Centre, International Journal of Modern Physics: Conference Series, 22, 118-133, 2013.
- [54] Rantuch P., Chrebet, T., Thermal Decomposition of Cellulose Insulation, Cellulose Chemistry and Technology, 48(5-6), 461-467, 2014.
- [55] Ke S., Wang Y., Pan Z., Ning C., Zheng, S., Recycling of polished tile waste as a main raw material in porcelain tiles, Journal of Cleaner Production, 115, 238-244, 2016.
- [56] Guo Y., Zhang Y., Huang H., Meng X., Liu Y., Tu S., Li, B., Novel glass ceramic foams materials based on polishing porcelain waste using the carbon ash waste as foaming agent, Construction and Building Materials, 125, 1093-1100, 2016.
- [57] García-Ten J., Saburit A., Bernardo E., Colombo, P., Development of lightweight porcelain stoneware tiles using foaming agents, Journal of the European Ceramic Society, 32, 745-752, 2012.
- [58] Xia X., Shui A., Li Y., Wang, Y. Abe H., Naito, M., Effects of magnesium oxychloride and silicon carbide additives on the foaming property during firing for porcelain ceramics and their microstructure, Journal of the European Ceramic Society, 32, 3035-3041, 2012.
- [59] Xi X., Xu L, Shui A., Wang Y., Naito, M., Effect of silicon carbide particle size and CaO content on foaming properties during firing and microstructure of porcelain ceramics. Ceramics International, 40, 12931–12938, 2014.
- [60] Wu Q., Xie D., Ku Y., Study on Key Factors of Affecting Thermal Conductivity of Multi-Pore Ceramic Tiles Prepared by Ceramic Polished Waste, The 30th International Thermal Conductivity Conference, 2009.

- [61] Meillea S., Lombardi M., Chevalier J., Montanaro, L., Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior, Journal of the European Ceramic Society, 32, 3959-3967, 2012.
- [62] Bernhard M., Justnes H., Wiik, K., 2013. Mechanical properties of lightweight aggregates. Journal of the European Ceramic Society, 33, 2731-2743, 2013.
- [63] Seeber B.S.M., Gonzenbach U. T., Gauckler L. J., Mechanical Properties of Highly Porous Alumina Foams, Material Research, 28, 2281-2287, 2013.



ÖZGEÇMİŞ

Derya Kırsever, 27.01.1984'de Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2002 yılında Figen Sakallıoğlu Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2003 yılında, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başladı ve 2008 yılında mezun oldu. 2008 yılında, yüksek lisans eğitimine başladığı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimi boyunca Araştırma Görevlisi olarak çalıştı. 2010 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2011 yılında, doktora eğitimine Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde başladı. Sakarya Ünivesitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde 2011 yılından beri Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır..