

**MANYEZİT ATIKLARININ SERAMİK
KARO ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Gülfem BİNAL
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Mart-2013

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gülfem BİNAL'ın "**Manezit Atıklarının Seramik Karo Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi**" başlıklı **Seramik Mühendisliği** Ana Bilim Dalındaki, Doktora Tezi 28.01.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisans Üstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı):	Prof. Dr. NURAN AY
Üye	: Prof. Dr. ALPAGUT KARA
Üye	: Prof. Dr. YAŞAR KİBİCİ
Üye	: Doç. Dr. MÜNEVVER ÇAKI
Üye	: Doç. Dr. TANER KAVAS

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....tarih ve.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü



ÖZET

Doktora Tezi

MANYEZİT ATIKLARININ SERAMİK KARO ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Gülfem BİNAL

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuran AY

2013, 170 sayfa

Bu çalışmada manyezit atıklarının duvar karosu, seramik karo ve yer karosu özelliklerine olan etkisi araştırılmıştır. Manyezit atıkları ultrabazik bir kayaç olan serpantin ile kuvars enstatit ve manyezit içermektedir. Manyezit atıklarının kimyasal, mineralojik ve petrografik özellikleri belirlenmiştir. Manyezit atıkları duvar karosu bünyelerinde mermerin yerine %2-10 oranında; özel hazırlanan seramik karo bünyelerinde %20-80 oranlarında ve yer karosu bünyelerinde %40-50 oranlarında kullanılmıştır. Tüm numuneler üzerinde küçülme, renk, su emme, yoğunluk, gözenek, mukavemet ölçümleri yapılmıştır. Örneklerin sinterleme davranışı optik dilatometre, mineralojik ve faz analizleri X-ışınları difraktometresi (XRD), mikroyapı incelemesi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Manyezit atıkların kullanımıyla pişirim sıcaklıklarında düşüş sağlanmıştır. Elde edilen test sonuçları değerlendirildiğinde manyezit atıklarının seramik bünyelerde alternatif hammadde olarak ekonomiye kazandırılabilceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Manyezit Atıkları, Serpantin, Forsterit, Enstatit, Su Emme

ABSTRACT

PhD Dissertation

INVESTIGATION OF MAGNESITE WASTES' EFFECT ON CERAMIC TILE PROPERTIES

Gülfem BİNAL

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Nuran AY
2013, 170 pages**

In this work, the influence of magnesite wastes on wall tile, ceramic tile and floor tile properties were investigated. Magnesite wastes include serpentine (which is an ultrabasic rock), quartz, enstatite and magnesite. Chemical, mineralogical and petrographic properties of magnesite wastes were determined. Magnesite wastes were added to wall tile bodies in the amount of 2-10 wt. % instead of marble, to ceramic tile bodies in the amount of 20-80%wt and to floor tile bodies in the amount of 40-50 wt. % Shrinkage, colour, water absorption, density, porosity, strength measurements of all samples were determined. The vitrification behaviour of tile bodies was evaluated using an optical non-contact dilatometer, mineralogical and phase analysis of samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), microstructure analysis were analyzed by Scanning electron microscope (SEM). Firing temperature of tiles were decreased by using magnesite wastes. After evaluating test results it has been seen that magnesite wastes can be used in ceramic bodies as an alternative raw material.

Keywords: Magnesite Wastes, Serpentinite, Forsterite, Enstatite, Water Absorbtion

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, hiç bir zaman desteğini ve emeğini esirgemeyen saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Nuran Ay'a, en derin şükranlarımı sunarım. Çalışmalarımın yönlendirilmesinde ve değerlendirilmesinde değerli görüşleriyle bana yol gösteren tez izleme jürimdeki değerli hocalarım Prof. Dr. Yaşar Kibici ve Prof. Dr. Alpagut Kara'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın yapılmasındaki katkılarından dolayı Magnesit A.Ş. yetkililerine ve fabrika imkanlarından yararlanmamı sağlayan Termal Seramik San. ve Tic. A.Ş. Genel Müdür Yrd. Sayın Kağan Kayacı'ya teşekkür ederim.

Petrografik çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi Sayın Mehmet Demirbilek'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada emeği geçen Seramik Araştırma Merkezi personeli Sayın Mustafa Çobancı, Erkan Sarın ve Aslan Gencer'e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Desteklerini ve yardımlarını hiçbir zaman benden esirgemeyen değerli arkadaşlarım Zahide Bayer Öztürk, Aslı Çakır ve Nazım Kunduracı' ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ayrıca tez çalışmalarım sırasınca karşılaştığım her türlü zorluğu benimle paylaşıp yanımda olan annem Şenay Binal, babam Adil Murat Binal ve ablam Alanur Binal Aybar' a, derinden minnettarlığımı ve sevgilerimi sunarım. Son olarak dünyaya geldiğinden beri neşe kaynağım olan her sıkıldığım anda kendimi yanında bulduğum biricik yeğenim Aylin Aybar' a sonsuz teşekkürler.

Gülfem BİNAL

Mart 2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. MANYEZİT OLUŞUMUNDAKİ MİNERLLER	3
2.1. Manyezit	3
2.2. Serpantin.....	5
2.1.2. Serpantin grubu minerallerin ısı reaksiyonu.....	8
3. MADEN ATIKLARI VE ÇEVREYE ETKİLERİ	15
3.1. Maden Atıklarıyla İlgili Avrupa Birliğindeki Yasal Mevzuat	17
3.2. Ülkemizdeki Maden Atıklarıyla İlgili Mevzuatın İncelenmesi.....	20
3.3. Literatürde Atıkların Seramiklerde Kullanımına Yönelik Yapılan Çalışmalar	22
4. SERAMİK KARO	26
4.1. Seramik Karo Hammaddeleri	27
4.1.1. Özlü hammaddeler	27
4.1.2. Özsüz hammaddeler	29
4.2. Seramik Karoların Üretim Süreci.....	31
4.2.1. Öğütme	32
4.2.2. Püskürtmeli kurutma.....	33

4.2.3. Şekillendirme.....	34
4.2.4. Kurutma.....	35
4.2.5. Sırlama.....	35
4.2.6. Pişirim.....	36

5. METERYAL VE YÖNTEM 40

5.1. Kullanılan Hammaddeler	40
5.2. Kullanılan Cihazlar	55
5.3. Seramik Karo Bünyelerinin Hazırlanması	56
5.4. Hazırlanan Çamurlara Uygulanan Testler.....	60
5.4.1. Litre ağırlığı.....	60
5.4.2. Akma zamanı.....	60
5.4.3. Elek bakiye	60
5.5. Pişmiş Ürüne Uygulanan Testler.....	61
5.5.1. % Pişme küçülmesi değerinin belirlenmesi.....	61
5.5.2. Su emme ve yığınsal yoğunluk ölçümü.....	61
5.5.3. Teorik yoğunluk ölçümü	62
5.5.4. Mukavemet ölçümleri.....	62
5.5.5. Renk ölçümü.....	63
5.5.6. Sinterleme davranışı	63
5.5.7. Isıl genişleme davranışı	63
5.5.8. Faz Analizi.....	63
5.5.9. Mikroyapı Analizi.....	64

6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR 65

6.1. Kullanılan Manyezit atıklarının Karakterizasyonu	65
6.2. Harman Pasa İçeren Duvar Karosu Çalışma Sonuçları.....	80
6.2.1. Harman pasa içeren duvar karolarının termal analiz sonuçları	83
6.2.2. Harman pasa içeren duvar karolarının sinterleme davranışı	85
6.2.3. Harman pasa içeren duvar karolarının mineralojik faz analizi.	87
6.2.4. Harman pasa içeren duvar karolarının ısıl genişleme analizi	89

6.2.5. Harman pasa içeren duvar karolarının mikroyapı karakterizasyonu	91
6.3. Tesis Pasa İçeren Duvar Karosu Çalışma Sonuçları	93
6.3.1. Tesis pasa içeren duvar karolarının termal analiz sonuçları.....	95
6.3.2. Tesis pasa içeren duvar karolarının sinterleme davranışı	96
6.3.3. Tesis pasa içeren duvar karolarının mineralojik faz analizi	97
6.3.4. Tesis pasa içeren duvar karolarının ısıl genleşme analizi.....	98
6.3.5. Tesis pasa içeren duvar karolarının mikroyapı karakterizasyonu	99
6.4. Manyezit Pasa İçeren Seramik Karo Çalışmaları.....	101
6.4.1. Harman pasa içeren seramik karo çalışma sonuçları.....	104
6.4.1.1. Harman pasa içeren seramik karoların termal analiz sonuçları.....	110
6.4.1.2. Harman pasa içeren seramik karoların sinterleme davranışı.....	112
6.4.1.3. Harman pasa içeren seramik karoların mineralojik faz analizi.....	113
6.4.1.4. Harman pasa içeren seramik karoların ısıl genleşme analizi.....	116
6.4.1.5. Harman pasa içeren seramik karoların mikroyapı karakterizasyonu	119
6.4.2. Tesis pasa içeren seramik karo çalışma sonuçları	122
6.4.2.1. Tesis pasa içeren seramik karoların termal analiz sonuçları	125
6.4.2.2. Tesis pasa içeren seramik karoların sinterleme davranışı	127
6.4.2.3. Tesis pasa içeren seramik karoların mineralojik faz analizi.....	129
6.4.2.4. Tesis pasa içeren seramik karoların ısıl genleşme analizi.....	130
6.4.2.5. Tesis pasa içeren seramik karoların mikroyapı karakterizasyonu	132

6.5. Manyezit Pasa İçeren Yer Karosu Çalışmaları	135
6.5.1. Harman pasa içeren yer karosu çalışma sonuçları.....	138
6.5.1.1. Harman pasa içeren yer karolarının sinterleme davranışı.....	139
6.5.1.2. Harman pasa içeren yer karolarının mineralojik faz analizi.....	140
6.5.1.3. Harman pasa içeren yer karolarının ısı genleşme analizi.....	141
6.5.1.4. Harman pasa içeren yer karolarının mikroyapı karakterizasyonu	143
6.5.2. Tesis pasa içeren yer karosu çalışma sonuçları	146
6.5.2.1. Tesis pasa içeren yer karolarının sinterleme davranışı	146
6.5.2.2. Tesis pasa içeren yer karolarının mineralojik faz analizi .	147
6.5.2.3. Tesis pasa içeren yer karolarının ısı genleşme analizi.....	148
6.5.2.4. Tesis pasa içeren yer karolarının mikroyapı karakterizasyonu	150
6.6. Karoların Gözeneklilik Tayini	152
7. GENEL SONUÇLAR	157
8. ÖNERİLER	159
KAYNAKLAR	160

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Tabakalı silikatların kristal yapısı	6
2.2. Bazı tabakalı silikatların kristal yapılarının şematik görünümü	7
2.3. Serpentine ait TG-DTA analizi	9
2.4. Serpantin numunelerine ait TG/DTA analizi	11
2.5. Krizotilin ısıl bozunma reaksiyonlarının şematik gösterimi	14
3.1. Maden atık türleri.....	15
4.1. Seramik ürünlere ait üçlü kompozisyon diyagramı	26
4.2. Seramik karo üretimi akış şeması	31
4.3. CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü faz diyagramı.....	39
5.1. Dutluca ocağının yol durum haritası.....	40
5.2. Dutluca jeoloji haritası	42
5.3. Kumlu kile ait XRD paterni	44
5.4. Kil 101'e ait XRD paterni	45
5.5. Kil 102'ye ait XRD paterni	45
5.6. Kil 102-G' ye ait XRD paterni.....	46
5.7. Kil 103'e ait XRD paterni	46
5.8. Kil 3'e ait XRD paterni	47
5.9. Mermere ait XRD paterni	47
5.10. Pegmatitine ait XRD paterni	48
5.11. Na-feldspata ait XRD paterni.....	48
5.12. Kumlu kile ait TG-DTA analiz sonucu.....	49
5.13. Kil 101'e ait TG-DTA analiz sonucu.....	50
5.14. Kil 102'ye ait TG-DTA analiz sonucu.....	50
5.15. Kil 102-G' ye ait TG-DTA analiz sonucu.....	51
5.16. Kil 103'e ait TG-DTA analiz sonucu.....	51
5.17. Kil 3'e ait TG-DTA analiz sonucu.....	52
5.18. Mermere ait TG-DTA analiz sonucu	52
5.19. Pegmatite ait TG-DTA analiz sonucu	53
5.20. Na-feldispata ait TG-DTA analiz sonucu.....	53

5.21. MgO+CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ faz diyagramına göre standart, harman pasa ve tesis pasa içeren duvar karosu reçetelerinin çalışma bölgesi (%ağ.).....	59
6.1. Harman pasa içerisinde gözlenen Serpantin (sp), Olivin (olv), ve Kromit (kr) mineralleri a) Çift nikol, b) Tek nikol.....	66
6.2. Tesis pasa içerisinde gözlenen Olivin (olv), Antigorit (ant) mineralleri ve manyezit dolgusu a) Çift nikol, b) Tek nikol	69
6.3. Harman pasaya ait XRD paterni	73
6.4. Tesis pasaya ait XRD paterni	73
6.5. Harman pasaya ait SEM görüntüsü.....	74
6.6. Tesis pasaya ait SEM görüntüsü, S:Serpantin elek dokusu, M:Manyezit kristalleri	74
6.7. Harman pasaya ait TG-DTA analiz sonucu	76
6.8. Tesis pasaya ait TG-DTA analiz sonucu.....	76
6.9. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş harman pasanın XRD paterni	78
6.10. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş tesis pasanın XRD paterni	79
6.11. Harman pasa ilavesine bağlı olarak % su emme ve % pişme küçülmesi değerlerinin değişimi.....	82
6.12. Harman pasa ilavesine bağlı olarak yığınsal yoğunluk ve pişme mukavemeti değerlerinin değişimi	83
6.13. Standart bünyeye ait TG-DTA analiz sonucu	84
6.14. H3 kodlu bünyeye ait TG-DTA analiz sonucu	84
6.15. STD, H1, H3, H5 bünyelerinin sinterleme davranışı	87
6.16. Harman pasa içeren numunelere ait XRD paterni.....	88
6.17. Harman pasa içeren bünyelere ait dilatometre ve diferansiyel ısı genleşme analizi.....	90
6.18. Standart numuneye ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	91
6.19. H3 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analizi sonucu.....	92
6.20. H5 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analizi sonucu.....	93
6.21. Tesis pasa ilavesine bağlı olarak % su emme ve % pişme küçülmesi değerlerinin değişimi.....	95

6.22. Tesis pasa ilavesine bağlı olarak yığmsal yoğunluk ve pişme mukavemeti değerlerinin değişimi	95
6.23. T3 kodlu bünyeye ait TG-DTA analiz sonucu	96
6.24. STD, T1, T3, T5 bünyelerinin sinterleme davranışı	97
6.25. Tesis pasa içeren numunelere ait XRD paterni	98
6.26. Tesis pasa içeren bünyelere ait dilatometre ve diferansiyel ısı genleşme eğrileri.....	99
6.27. T3 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analizi sonucu	100
6.28. T5 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	100
6.29. MgO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ faz diyagramına göre harman pasa ve tesis pasa içeren seramik karo reçetelerinin çalışma bölgesi (%ağ.)	104
6.30. Harman pasa ilavesine bağlı olarak % su emme ve % pişme küçülmesi değerlerinin değişimi	107
6.31. Harman pasa ilavesine bağlı olarak % toplam gözenek ve pişme mukavemeti değerlerinin değişimi	107
6.32. H6 kodlu bünyeye ait TG-DTA analiz sonucu	111
6.33. H9 kodlu bünyeye ait TG-DTA analiz sonucu	111
6.34. Termal Seramikte pişirilen STD, H6, H7 numunelerinin sinterleme davranışı.....	112
6.35. Laboratuarda pişirilen STD, H8, H9, H10, H11, H12 numunelerinin sinterleme davranışı	113
6.36. STD, H6, H7 numunelerine ait XRD paterni	115
6.37. H8, H9, H10, H11, H12 numunelerine ait XRD paterni.....	115
6.38. STD, H6, H7 numunelerine ait dilatometre ve diferansiyel ısı genleşme eğrileri.....	117
6.39. Harman pasa içeren numunelere ait dilatometre eğrileri	117
6.40. Harman pasa içeren numunelere ait kuvars dönüşümünün olduğu sıcaklıklarda diferansiyel ısı genleşme eğrileri	118
6.41. H6 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu.....	120
6.42. H8 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu.....	120
6.43. H9 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analizi sonucu.....	121
6.44. H11 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analizi sonucu.....	121

6.45. Tesis pasa ilavesine bağlı olarak % su emme ve % pişme kücülmesi değerlerinin değişimi	124
6.46. Tesis pasa ilavesine bağlı olarak % toplam gözenek ve pişme mukavemeti değerlerinin değişimi	125
6.47. T6 kodlu bünyeye ait TG-DTA analiz sonucu	126
6.48. T9 kodlu bünyeye ait TG-DTA analiz sonucu	126
6.49. STD, T6, T7 bünyelerinin sinterleme davranışı	128
6.50. STD, T8, T9, T10, T11, T12 bünyelerinin sinterleme davranışı	128
6.51. STD, T6, T7 numunelerine ait XRD paterni	129
6.52. T8, T9, T10, T11, T12 numunelerine ait XRD paterni	130
6.53. Standart ve tesis pasa içeren T6, T7 numunelerine ait dilatometre ve diferansiyel ısı genleşme eğrileri	131
6.54. Tesis pasa içeren seramik karo numunelerine ait dilatometre eğrileri	131
6.55. Tesis pasa içeren seramik karo numunelerine ait diferansiyel ısı genleşme eğrileri	132
6.56. T7 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	133
6.57. T8 numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü	134
6.58. T9 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	134
6.59. T11 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	135
6.60. MgO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ faz diyagramına göre harman ve tesis pasa içeren yer karosu reçetelerinin çalışma bölgesi (%ağ.)	138
6.61. Harman pasa içeren H13, H14, H15 ve H16 bünyelerinin sinterleme davranışı	140
6.62. Harman pasa içeren H13, H14, H15 ve H16 numunelerine ait XRD paterni	141
6.63. Harman pasa içeren yer karosu numunelerine ait dilatometre eğrileri	142
6.64. Harman pasa içeren yer karosu numunelerine ait diferansiyel ısı genleşme eğrileri	142
6.65. H13 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	144
6.66. H14 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	144
6.67. H15 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	145

6.68. H16 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu.....	145
6.69. Tesis pasa içeren T13, T14 ve T15 bünyelerinin sinterleme davranışı.....	147
6.70. Tesis pasa içeren T13, T14 ve T15 numunelerine ait XRD paterni.....	148
6.71. Tesis pasa içeren yer karosu numunelerine ait dilatometre eğrileri.....	149
6.72. Tesis pasa içeren yer karosu numunelerine ait diferansiyel ısı genleşme eğrileri.....	149
6.73. T14 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	151
6.74. T15 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	151
6.75. Standart bünyeye ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b).....	153
6.76. H5 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b).....	153
6.77. T5 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b).....	154
6.78. T6 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b).....	154
6.79. H7 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b).....	154
6.80. H9 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b).....	155
6.81. T8 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b).....	155
6.82. H14 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b).....	155
6.83. T14 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b).....	156
6.84. H16 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b).....	156

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. Maden atıkları ile ilgili Avrupa Birliği atık yönergeleri	17
3.2. Maden atıkları ile ilgili Türkiye’de mevcut mevzuat.....	21
4.1. Duvar karosu teknik özellikleri.....	27
4.2. Tabakalarına göre kil minerallerinin sınıflandırılması.....	28
4.3. Pişirim esnasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal olaylar	37
5.1. Manyezit atıklarının kimyasal analizleri (% ağırlıkça).....	43
5.2. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri (% ağırlıkça).....	43
5.3. Kullanılan hammaddelerin ısı analiz sonuçları	54
5.4. Manyezit pasaları içeren duvar karosu bünye reçeteleri	56
5.5. Standart ve harman pasa içeren duvar karosu bünye reçetelerinin Seğer analizleri	57
5.6. Standart ve tesis pasa içeren duvar karosu bünye reçetelerinin Seğer analizleri	57
5.7. Standart ve harman pasa içeren duvar karosu bünye reçetelerinin hesaplanmış kimyasal kompozisyonu.....	58
5.8. Standart ve tesis pasa içeren duvar karosu bünye reçetelerinin hesaplanmış kimyasal kompozisyonu.....	58
6.1. Çalışmada kullanılan manyezit atıklarının fiziksel özellikleri.....	80
6.2. Harman pasa içeren duvar karosu numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri.....	82
6.3. Harman pasa içeren numunelere ait kantitatif faz analizi sonuçları.....	89
6.4. Harman pasa içeren bünyelere ait ısı genleşme katsayı değerleri.....	90
6.5. Tesis pasa içeren duvar karosu numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri	94
6.6. Tesis pasa içeren numunelere ait kantitatif faz analizi sonuçları.....	98
6.7. Tesis pasa içeren bünyelere ait ısı genleşme katsayı değerleri	99
6.8. Manyezit pasa içeren seramik karo bünye reçeteleri	101
6.9. Harman pasa içeren seramik karo bünye reçetelerinin Seğer analizleri	102
6.10. Tesis pasa içeren seramik karo bünye reçetelerinin Seğer analizleri.....	102

6.11. Harman pasa içeren seramik karo bünye reçetelerinin hesaplanmış kimyasal kompozisyonu	103
6.12. Tesis pasa içeren seramik karo bünye reçetelerinin hesaplanmış kimyasal kompozisyonu	103
6.13. Termal Seramik işletme şartlarında pişirilen STD, H6, H7 numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri	105
6.14. 1165 °C/37 dak pişirilen harman pasa içeren seramik karo numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri	106
6.15. Harman pasa içeren numunelere ait kantitatif faz analizi sonuçları.....	116
6.16. Harman pasa içeren numunelere ait ısıl genleşme katsayı değerleri	118
6.17. Kristal bileşiklerin genleşme katsayıları	118
6.18. Termal Seramik işletmesinde pişirilen STD, T6, T7 numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri.....	122
6.19. 1165 °C/37 dak pişirilen tesis pasa içeren seramik karo numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri.....	124
6.20. Geliştirilen bünyelere ait kantitatif faz analizi sonuçları	130
6.21. Tesis pasa içeren seramik karo numunelerine ait ısıl genleşme katsayı değerleri.....	132
6.22. Manyezit atığı içeren yer karosu bünye reçeteleri	136
6.23. Manyezit atığı içeren yer karosu bünye reçetelerinin Seger analizi	137
6.24. Manyezit atığı içeren yer karosu bünyelerinin hesaplanmış kimyasal kompozisyonu.....	137
6.25. Manyezit atığı içeren reçetelerin kümülatif elek altı değerleri	137
6.26. Harman pasa içeren yer karosu numunelerinin teknolojik özellikleri	139
6.27. Harman pasa içeren yer karosu numunelerine ait kantitatif faz analizi sonuçları.....	141
6.28. Harman pasa içeren yer karosu numunelerine ait ısıl genleşme katsayı değerleri	143
6.29. Tesis pasa içeren yer karosu numunelerinin teknolojik özellikleri.....	146

6.30. Tesis pasa içeren yer karosu numunelerine ait kantitatif faz analizi sonuçları.....	148
6.31. Tesis pasa içeren yer karosu numunelerine ait ısıl genleşme katsayı değerleri.....	150
6.32. Standart ve atık ilaveli numunelerin % gözenek miktarı	156

1. GİRİŞ

Seramik kaplama malzemeleri sektörü ülkemize istihdam ve döviz girdisi sağlayan, ülke ekonomisinde etkin ve önemli yeri olan bir sanayi dalıdır. Büyük oranda yerli girdiler kullanan sektör, yıllık 1 Milyar ABD Dolarlık üretim değeri, 400 Milyon ABD Dolarlık ihracatı ile ülkemizin rekabet gücü en yüksek sektörlerinden biridir. Ülkemiz seramik kaplama malzemeleri üretimi ve ihracatı bakımından başta Avrupa olmak üzere dünya genelinde önemli bir konuma sahiptir. Özellikle 1990'lı yıllardan itibaren hızla gelişen ve büyüyen Türk seramik sektörü, bugün 100'den fazla ülkeye ihracat yapmaktadır. Ülkemiz seramik kaplama malzemeleri üretiminde Avrupa'da üçüncü Dünyada ise yedinci ülkedir. İhracatta ise ülkemiz Avrupa'da İtalya ve İspanya'dan sonra üçüncü ülke, dünyada ise beşinci ülke konumundadır (Anonim 2008).

Seramik karolar temel olarak duvar karosu, yer karosu ve porselen karo olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Duvar karoları, yüksek porozite ve %10-20 arasında su emme değerine sahip 1120-1150 °C sıcaklık aralığında pişirilen seramik karolardır. Su emme değeri %3'ün altında olan yer karoları, 1180-1190 °C gibi daha yüksek sıcaklıklarda 30-45 dakikada pişirilmektedir. Porselen karolar %0,5'in altında su emmeye sahiptir ve yüksek vitrifiye yapısı nedeni ile yer karosuna kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda (1200-1220 °C) ve daha uzun sürelerde (50-60 dakika) üretilmektedir (Anonim 2002a; Biffi 1999).

Ülkemiz nüfusunun her geçen gün büyümesinin bir sonucu olarak inşaat yapı malzemelerine duyulan ihtiyaç artmaktadır. Seramik sanayiinde kullanılan hammaddelerin gerek saflık gerekse elde edilebilirlik açısından ileride karşılaşacağı zorluklar düşünüldüğünde, alternatif başlangıç malzemesi arayışlarına yönelik çabaların önemi ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle literatürde çeşitli atıkların seramikte kullanımına ait çalışmalar bulunmaktadır. (Karasu ve ark 2002; Kurama ve ark 2006; Ramalho ve ark 2006; Chakraborty ve ark 2007; Souza ve ark 2010; Raupp-Pereira ve ark 2006).

Atık, elinde bulundurmanın elden çıkardığı ya da yürürlükteki ulusal mevzuat hükümlerine göre atmak zorunda olduğu herhangi bir madde olarak tanımlanabilir. Tüm endüstriyel faaliyetlerde olduğu gibi madenlerin işletilmesi

sonucunda da atık meydana gelmektedir. Ülkemizde ve Avrupa’da oldukça büyük miktarlarda maden atık oluşumu söz konusudur. Örneğin, Avrupa Birliğinde (AB) madencilik faaliyetleri sonucu oluşan atık miktarı, Avrupa’da oluşan yıllık atık miktarının %29’unu oluşturmaktadır. Diğer bir ifadeyle meydana gelen maden atıkları yıllık 400 milyon tonu aşmaktadır (Çetiner ve ark. 2006). Günümüzde çevre bilinci nedeniyle atıkların çeşitli şekilde değerlendirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada ekonomik değeri olmayan madencilik sektörüne ait katı atıklardan, Eskişehir iline 35 km, Bozüyük ilçesine 29 km uzaklıkta, Dutluca Köyü’ nün kuzeydoğusunda bulunan Magnesit A.Ş.’ne ait tesis atığı olan manyezit pasası kullanılmıştır. Tesisin toplam yıllık atık miktarı 3.580.000 tondur. Manyezit atıklarının bir kısmı inşaat sektöründe ve yol yapımında kullanılabilir. Ancak, uygulamada çıkartılan atıkların çoğu maden sahasının yakınlarında oluşturulan yığınlar halinde depolanmakta ve üzeri ağaçlandırılmaktadır.

Bu çalışmada manyezit üretimi esnasında oluşan atıkların çevre kirliliğini önlemek ve atığı ekonomiye kazandırmak amacıyla duvar karosu gibi seramik ürünlerin bünyesinde alternatif hammadde olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. MANYEZİT OLUŞUMUNDAKİ MİNERALLER

2.1. Manyezit

Manyezit tek başına ısıtıldığında refrakterdir. Diğer maddelerle karıştırıldığında eritken vazifesi görür. Manyezit, bünyenin pişme sırasında sinterleşmesini ve sağlamlaşmasını sağlar (Bor 1997).

Manyezit minerali kimyasal olarak ($MgCO_3$) şeklinde yazılır ve teorik olarak %47,7 MgO ve %52,3 CO_2 içerir. Mineral genellikle iri kristalli (Spatik manyezit) ve çok küçük kristalli (Kriptokristalin – jel/amorf manyezit) hallerinde bulunmaktadır. Jel manyezit iri kristalli manyezite oranla daha saf olmaktadır (Sarıiz ve Nuhoglu 1992).

Kristal sistemi hekzagonal, sertliği 4-4,5, özgül ağırlığı 3,1 ve kırılma indisi 1,515 – 1,71 olan manyezit renksiz, gri, beyaz ve sarı renklerde bulunabilir. Genellikle saydam ve yarı saydam haldedir (Sarıiz ve Nuhoglu 1992).

Manyezit ısıtılınca CO_2 içeriğini kaybetmektedir. 700 ile 1000 °C arasında ısıtılarak kostik kalsine manyezit, 1450-1750 °C arasında yapılan ısıl işlem ile %0,5 CO_2 içeren oldukça yoğun ve sert sinter manyezit, % 0,1'in altında Fe içeren saf manyezit elektrik fırınlarında 1700 °C'nin üstünde ısıl işleme tabi tutularak ergitilmiş magnezyum oksit elde edilir (Erdoğan ve Yıldız 1995).

Manyezit, başta refrakter malzeme endüstrisi olmak üzere tarım, ilaç, kağıt, inşaat, lastik ve plastik endüstrilerinde, nükleer reaktörler, roket enjektörleri, süper iletken tabanlarının yapımında ve optik amaçlar için kullanılmaktadır.

Oluşum itibarıyla manyezit yatakları, serpantinleşmiş ultrabazik kayalar içerisinde kompakt ve kriptokristalin manyezit yatakları, metazomatik kireçtaşı ve dolomitler içinde kristalin manyezit yatakları, bazı çökel formasyonlar içindeki sedimanter manyezit yatakları olmak üzere üç grupta toplanabilir (Sarıiz ve Nuhoglu 1992).

- 1) Serpantinleşmiş ultrabazik kayalar içinde kompakt ve kriptokristalin manyezit yatakları: Çok ince kristalli, hatta yer yer amorf olan, hemen hemen hiç demir içermeyen bu tip yataklar, çoğunlukla serpantinit kayaları içinde çeşitli şekil ve boyutlarda bulunur. Önemli miktarda

CO₂ kapsayan yağmur suları, atmosfer ve yer yer biyojen olaylarının etkisiyle ultrabazik kayalar kütlelerini alterasyona uğratmaktadır. Alterasyonda ilk mobilize olup suda erir duruma gelen iyon Mg⁺² kationu olmaktadır. Geride ise SiO₂ ve oksitlenmiş halde Al ve Fe kalmakta ve böylece magnezyum ekstraksiyonu gerçekleşebilmektedir. Serpantin kütlesinden ayrılan Mg⁺² kationları yağmur suları ile mevcut çatlak sistemleri boyunca ya yeraltı suyuna karıştırmakta veya yerüstü su sistemi vasıtasıyla denize ulaşmaktadır. Özellikle magnezyumlu suyun çatlaklar boyunca yeraltı suyuna karışması esnasında çevredeki serpantininden magnezyum ekstraksiyonu gittikçe artarak doyum noktasına erişmektedir. Böylece magnezyumun bir kısmı yağmur suyundan gelen CO₂ ile birleşerek manyezit, bir kısmı da Mg(OH)₂ şeklinde çatlağı doldurmaktadır (Erdoğan ve Yıldız 1995).

- 2) Metazomatik kireçtaşı ve dolomitler içinde kristalin manyezit yatakları: Bu tipe, iri kristalli, çoğunlukla bol demir içeren ve büyük yataklar şeklinde daha çok, yaşlı kayalarla beraber bulunan manyezit yatakları dahildir. Yataklanmanın yer aldığı kayalar genellikle dolomit, kireçtaşı ve grafitçe zengin kumlu, killi ve silisli şistler ile yer yer evaporitlerdir (Sarıöz ve Nuhoglu 1992).
- 3) Tortul manyezit yatakları: Mobilize olan magnezyumlu yerüstü sularının kapalı havzalarda toplanması ve çökmesi sonucu sedimenter manyezit yatakları da oluşabilmektedir. Ancak buradaki nihai manyezit oluşumu daha çok diyajenetik safhada gerçekleşmektedir (Erdoğan ve Yıldız 1995).

Manyezit üretimi, maden yatağından cevherin üretimi ile başlar. Maden yatağından genellikle açık işletme metotlarıyla, nadiren de kapalı işletme metotlarıyla üretilen cevher genel olarak bir zenginleştirme işlemine tabii tutulur. Zenginleştirme işlemi; cevheri, gang minerallerinden ayırmadan ibarettir. Kristalin manyezitin karakteristik gang mineralleri dolomit, biyotit, grön, talk, kuvars, jel manyezit'in ise serpantin ve opal'dir (Erdoğan ve Yıldız 1995).

Genel olarak manyezit için; tavuklama (el ile zenginleştirme), ağır ortamlı zenginleştirme, magnetik ayırma, elektrostatik ayırma, flotasyon ile

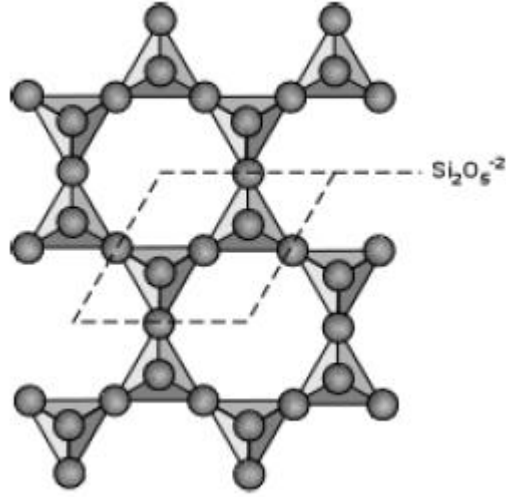
zenginleştirme yöntemleri söz konusudur. Diğer zenginleştirme yöntemleri ise hidrasyon yoluyla ayırma, dereceli kalsinasyon yoluyla ayırma, kalsinasyon ve gravite yoluyla ayırmadır (Erdoğan ve Yıldız 1995, Bentli ve ark. 2004).

2.2. Serpantin

Serpantin mineralleri genellikle, dunit, peridotit ve piroksenit gibi ultrabazik kayaların uygun ortam koşullarında bünyelerine su almaları (hidrotermal alterasyonu) ile serpantinleşme adı verilen bir süreç sonucunda oluşur (Okay 1967; Çelik ve Karakaya 1998; Gürtekin ve Albayrak 2006; Kurt ve Arık 2003). Serpantinleşme, başlangıçta ince-ağsı damarlar şeklindedir minerallerin kenarlarından, dilinim ve çatlaklarından itibaren başlar ve giderek tüm kayacın dokusunu değiştirir ve kayaç elek dokusu şeklini alır (Yılmaz 2008).

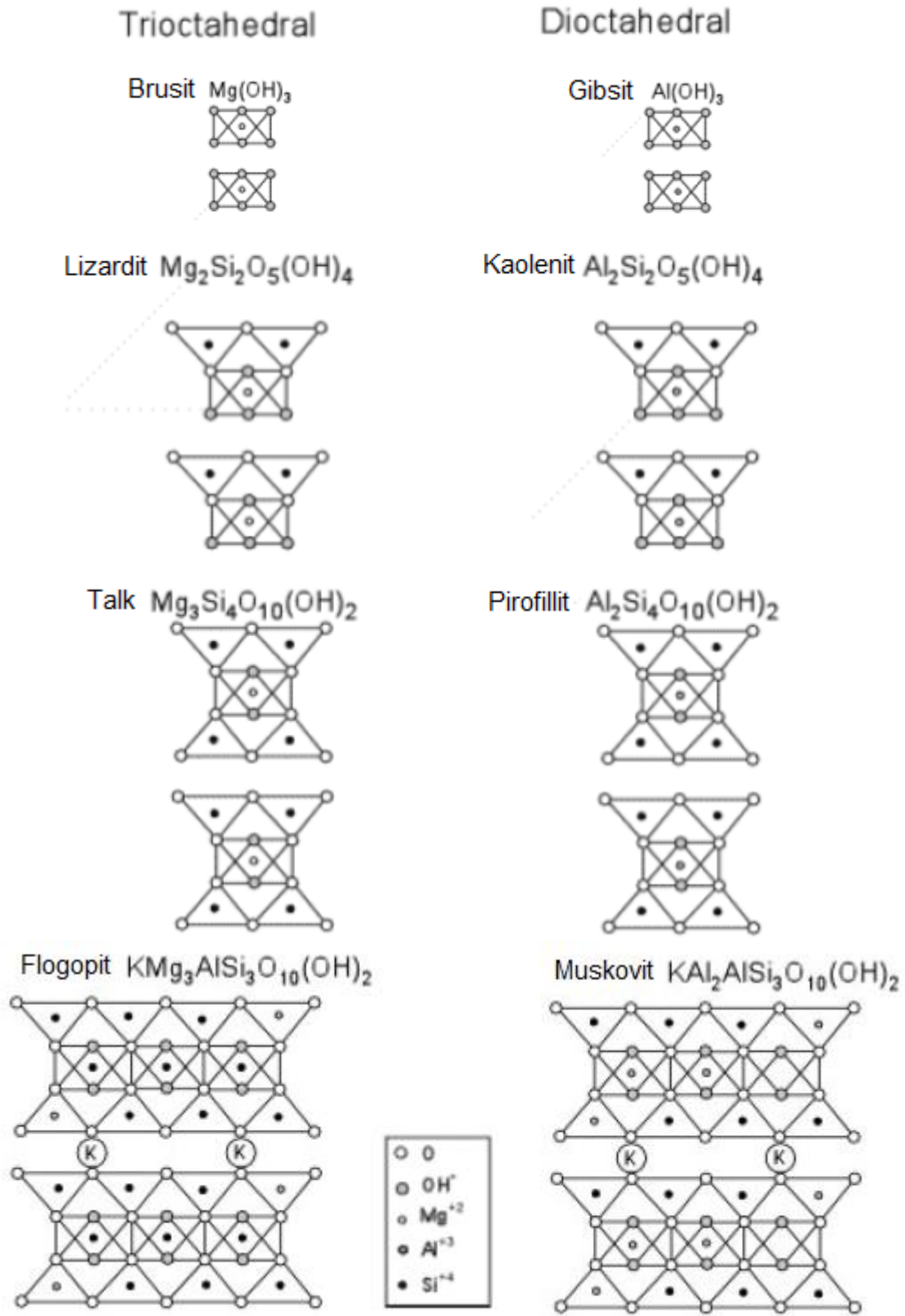
Serpantin grubu minerallerinin en sık rastlanılan türleri krizotil, lizardit ve antigorittir (Gürtekin ve Albayrak 2006). Serpantin kimyasal bileşimi yaklaşık olarak %43 MgO, %44,1 SiO₂ ve %12,9 H₂O şeklindedir. Sertlikleri 2,5-3,5, yoğunlukları 2,5-2,6'dır (Hurlbut ve Klein 1977; Çelik ve Karakaya 1998). Krizotil lifler, lizardit çok ince levhalar, antigorit ise iri pullar, levhalar halinde bulunur (Kurt ve Arık 2003). Serpantin rengi yeşil rengin çeşitli tonlarında ve sarımsı, kırmızımsı, kahverengi ve siyahımsı olur (Okay 1967).

Serpantin grubu mineraller Mg₃Si₂O₅(OH)₄ genel kimyasal formülüne sahip trioktahedrik (1:1) tabakalı silikatlar (fillosilikatlar) olarak tanımlanırlar (Gürtekin ve Albayrak 2006; Nelson 2011). Bu gruptaki minerallerin kristal yapıları (SiO₄) tetrahedraların oluşturduğu tabakalar üzerine kurulur. Tetrahedralar bir düzlemdeki üç noktalarıyla birbirlerine kenetlenmişlerdir. Dolayısıyla bu düzlemde altıgen halkalar oluşur. Fillosilikatlarda tetrahedraların üç köşeleriyle buldukları düzlemler birbirlerine tetrahedraların dördüncü köşeleriyle bağlanmışlardır (Şekil 2.1). Bu bağlanma oldukça zayıf olduğundan fillosilikatlar çok kolay ayrılabilen yapraksı dilinim gösterirler (Kurt ve Arık 2003).



Şekil 2.1. Tabakalı silikatların kristal yapısı (Nielson 2011)

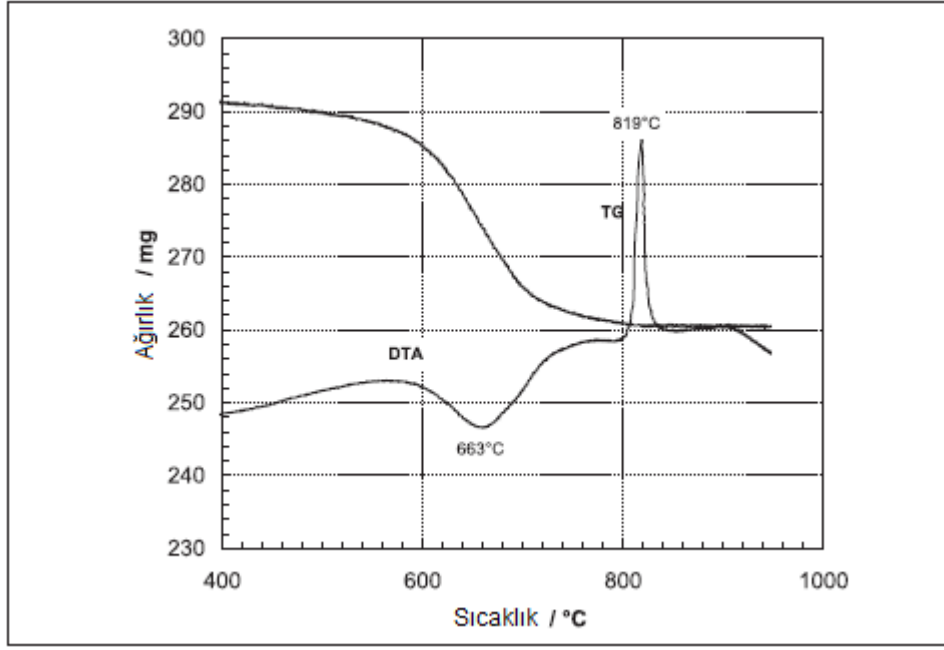
Tetrahedraların tabanları bir düzlem içindedir ve üç oksijen paylaşarak birleşir. Tetrahedraların tepe noktaları bir yöndedir ve buradaki oksijenler tetrahedra tabakalarının dışındaki katyonlarla birleşirler. Her tabaka, bir bütün olarak altı dönümlü simetriye sahiptir. Tabakalar oktahedral oksijen ve OH^- grupları ile çevrenir ve bir tabaka meydana getirirler (Kurt ve Arık 2003). Bu oktahedral tabaka yapıda Mg^{+2} ve Fe^{+2} gibi +2 değerlikli iyonlar içeriyorsa brüsit $[\text{Mg}(\text{OH})_3]$ tabakası; Al^{+3} gibi +3 değerlikli iyonlar içeriyorsa gibsit $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ tabakası adını alır (Nelson 2011) (Şekil 2.2). Serpantinde bulunan Si-tetrahedraları yapılarında bulunan dört oksijenden üçünü paylaşarak birleşmektedir. Paylaşılmayan dördüncü oksijen ise oktahedral tabakadaki magnezyum atomlarıyla bağlanmaktadır (Gualtieri ve ark. 2012).



Şekil 2.2. Bazı tabakalı silikatların kristal yapılarının şematik görünümü (Nelson 2011)

2.2.1. Serpantin grubu minerallerin ısıl reaksiyonu

Bu minerallerin ısıl davranışı birçok araştırmacı tarafından incelenmiş olmakla birlikte asıl önem bir asbest çeşidi olan krizotile verilmiştir (Viti 2010; Gualtieri ve ark. 2012). Diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TGA), X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve kızıl ötesi spektroskopisi (IR) ısı özelliklerin ve serpantin dönüşümü sırasında oluşan yapıların incelenmesinde kullanılan yöntemlerdir (Santos ve Yada 1979). Serpantine ait tipik bir termal analiz grafiği Şekil 2.3’de görülmektedir. “Santos ve Yada (1979)” 150 °C’nin altında serpantinde bulunan yüzeysel suyun uzaklaştığını belirtmektedir. “Zaremba ve Peszko (2008)” krizotil asbest atıklarına yapmış oldukları DTA analizinde yüzeysel suyun 150-500 °C arasında, kristal yapıda bulunan suyun ise 600 °C’den 800 °C’ye kadar olan sıcaklık aralığında gerçekleşen endotermik reaksiyonla uzaklaştığını tespit etmişlerdir. Şekil 2.3’de ki DTA eğrisinde karakteristik bir endotermik pik ile görülen bu reaksiyon mineral yapının bozulduğunu ve serpantin anhidrit olarak adlandırılan amorf yapının oluştuğunu göstermektedir. 800 °C’nin üzerinde forsterit kristalizasyonunu gösteren bir ekzotermik pik tespit etmişlerdir. “Cattaneo ve ark. (2003)” krizotil asbeste yapmış oldukları DTA analizinde 600-800 °C sıcaklık aralığında % 12 ağırlık kaybıyla kristal suyun uzaklaştığını belirtmiştir. “Hrsak ve ark. (2008)” ana fazı antigorit olan bir serpantin mineraline yapmış oldukları DTA analizinde 660 °C civarında % 13 ağırlık kaybıyla serpantin kristal yapısının bozulduğunu gösteren bir endotermik reaksiyon ile 819 °C’de forsterit oluşumunu gösteren bir ekzotermik reaksiyon tespit etmişlerdir. “Cheng ve ark. (2002)” serpantin kesim atıklarına yapmış oldukları DTA analizinde 740-780 °C sıcaklık aralığında endotermik reaksiyonla kristal suyun uzaklaştığını, 800-850 °C sıcaklık aralığında serpantin kristal yapısının ekzotermik reaksiyonla bozulması sonucu forsterit ve enstatit fazlarının oluştuğunu görmüşlerdir.



Şekil 2.3. Serpentine ait TG-DTA analizi (Hrsak ve ark. 2008)

“Viti (2010)” termal analiz yöntemiyle serpantin minerallerinin bir birlerinde ayrılabilirliğini gösterdiği çalışmasında antigorit (ATG2, ATG7, ATG18), lizardit (LIZ MFN3, LIZ MFN4), poligonal serpantin (POL481) ve krizotil (CHRvalm, CHRvall) numunelerine TG/DTA analizi uygulamıştır. 990 °C’de tüm numunelerde toplam ağırlık kaybı serpantin yapılarında bulunan teorik su miktarıyla uyumlu olarak %12-14 arasındadır. Toplam ağırlık kaybı antigorit, lizardit, poligonal serpantin, krizotil numunelerinde en az antigoritte en fazla krizotilde olmak üzere artmaktadır. Şekil 2.4’de görülen TG/DTA analizinde tüm serpantin numuneleri bazı genel özellikleri paylaşmaktadır.

1) 550 °C’nin altındaki sıcaklıklarda ağırlık kaybı oldukça düşüktür. Tüm serpantin mineralleri düşük sıcaklıklarda orta derecede bir ağırlık kaybı göstermektedir. 0-550 °C sıcaklık aralığında ağırlık kaybı %1-2 civarındadır ve genelde yaklaşık 40-50 °C civarında gerçekleşir (krizotil ve poligonal serpantin lifli yapıya sahip olduklarından ağırlık kaybı daha fazladır). Bu kayıp DTA eğrisinde endotermik piklerle görülmektedir.

2) 550-800 °C aralığında belirgin ağırlık kaybı oluşmaktadır.

3) 550-800 °C aralığında DTG/DTA eğrilerinde çift pik görülmektedir. Asıl ağırlık kaybının gerçekleştiği bu sıcaklık aralığında iki aşamalı bir kayıp söz

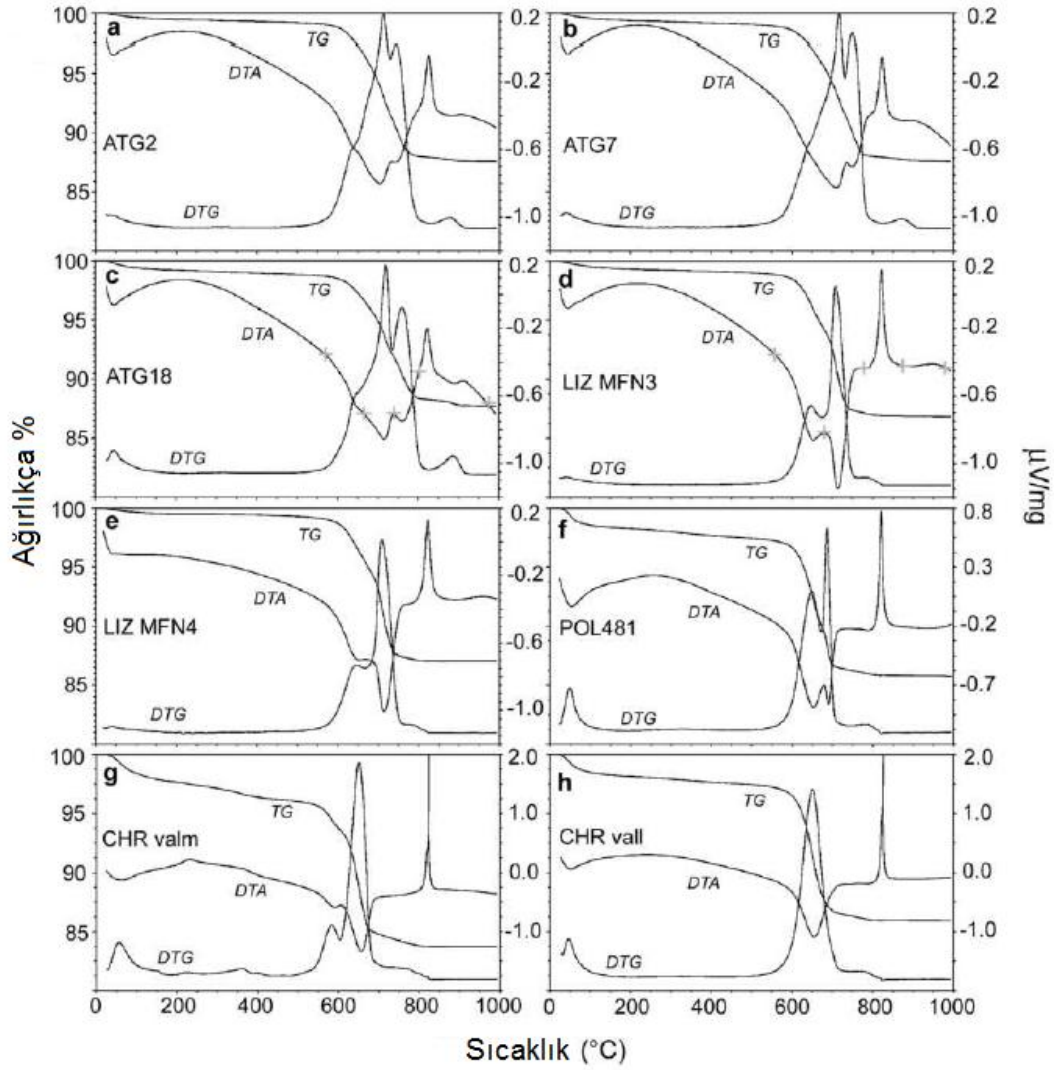
konusudur ve DTA eğrisinde iki belirgin endotermik pik ile görülmektedir. Ayrıca, DTG eğrisinde maksimum noktada görülen çift piklerde bu kaybı belirtmektedir. DTG ve DTA eğrilerinde görülen bu çift piklerin özellikleri (pik pozisyonu, yüksekliği ve şekli) serpantin yapısına göre belirgin değişiklikler gösterir. Pik yüksekliği antigorit, lizardit, poligonal serpantin ve krizotilde bu sırayı takip ederek artmaktadır. Dehidratasyon sıcaklıkları (endotermik piklerin oluştuğu sıcaklık) aynı sırayı takip ederek azalma göstermektedir. Dehidratasyon sıcaklığındaki bu azalma serpantin tek kristalinin boyutu ve tabakalar arası bağ mukavemetine bağlı olarak değişmektedir.

4) DTA eğrisinde 820 °C'ye yaklaştıkça keskin bir ekzotermik pik oluşmaktadır. 800 °C'de ağırlık kaybı tamamlanmaktadır. Bu sıcaklık üzerinde tüm DTA eğrilerinde 820-826 °C sabit sıcaklıkta oluşan keskin bir ekzotermik pik görülmektedir.

Değişik tane boyutları ve ısıtma hızlarında gerçekleştirilen deneylerde pik pozisyonlarının kayması dışında önemli bir değişim oluşmamıştır. Tane boyutunun düşmesi piklerin birkaç derece düşük sıcaklıkta; ısıtma hızının artması ise piklerin birkaç derece yüksek sıcaklıkta oluşmasına yol açmıştır.

DTA/DTG eğrilerinde görülen çift pikler dehidratasyon (kristal suyun uzaklaşması) sırasında oluşan ara fazlardan kaynaklanabilir. Bu hipotez serpantin dehidratasyonunun incelendiği önceki çalışmalarla desteklenmektedir (Ball ve Taylor 1963; Brindley ve Hayami 1965; Martin 1977; Santos ve Yada 1977; MacKenzie ve Meinhold 1994; Gualtieri ve ark. 2012).

Krizotilin ayrışmasını inceledikleri çalışmalarında “Ball ve Taylor (1963)” dehidratasyon ve yeniden kristallenme reaksiyonlarının birlikte gerçekleşen reaksiyonlar olduğu sonucuna varmışlardır. Hava ortamında serpantin dehidratasyon ve yeniden kristallenme reaksiyonları dört aşamada gerçekleşmektedir.



Şekil 2.4. Serpantin numunelerine ait TG/DTA analizi (Viti 2010)

Dehidratasyon: İlk aşamada alıcı ve verici bölgeler meydana gelmektedir. Protonlar reaksiyon bölgesine göç etmekte ve su molekülleri serbest kalmaktadır. Aynı zamanda magnezyum ve silisyum iyonları karşı göç gerçekleştirmekte ve Mg:Si oranı az çok değişmeden kalırken (3:2) oksijen paketlenmesi değişmemektedir. Suyun uzaklaştığı bölge gözenekli bir hale gelmekte ve kalan oksijenler tüm magnezyum ve silisyum iyonlarını barındırmaktadır. Oluşan anhidrit ürün kısmen düzensizdir ve amorfudur.

Kasyonların yeniden düzenlenmesi: Magnezyum ve silisyum iyonları farklı yönlerde hareket ederler böylece magnezyumca zengin ve silisyumca zengin bölgeler oluşur.

Forsterit oluşumu: Katyonların düzenlenmesi ve oksijen paketlenmesindeki değişiklik sonucu magnezyumca zengin bölgeler forsterite dönüşür.

Enstatit oluşumu: Silisyumca zengin bölgeler enstatite dönüşür. Fakat bu aşama diğer üç aşamaya göre daha zor gerçekleşir ve reaksiyon üçüncü aşamanın sonunda kolayca durabilir.

“Brindley ve Hayami (1965)” yaptıkları çalışmada dehidratasyonun ilk aşamasını ve amorf fazın oluşumunu doğrulamışlardır. Fakat çalışmaları ilerledikçe ince boyutta forsterit oluştuğunu (enstatit değil) ve forsterit miktarının sıcaklığın yükselmesi ve zamanla %75-80’e kadar arttığını belirtmektedirler. Bu durum serpantin kompozisyonundan gelen bütün MgO’in forsterite dönüştüğünü düşündürmektedir. Tüm magnezyumun kullanılmasıyla saf amorf silikadan oluşan kalıntı bir faz oluşmakta ve bu faz yüksek sıcaklıklarda forsteritle reaksiyona girerek enstatit fazını oluşturmaktadır.

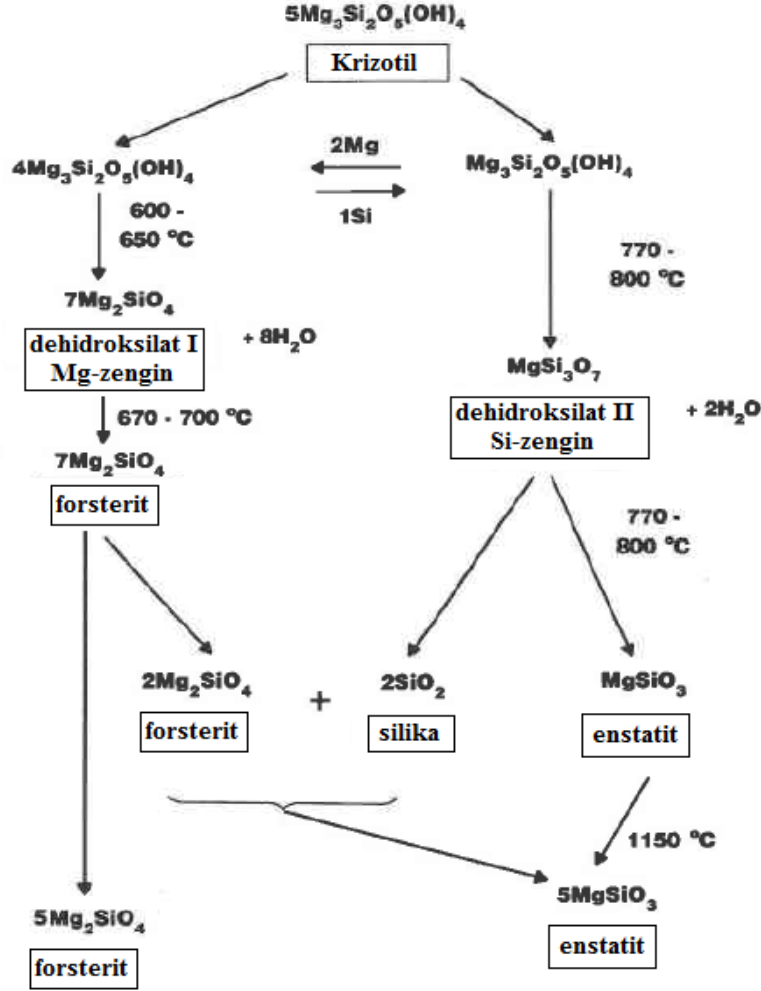
“Martin (1977)” elektron mikroskobu kullanarak krizotilin ayrışmasını incelediği çalışmasında 800 °C’nin altındaki sıcaklıklarda Mg ve Si ayrışmasının az miktarda gerçekleştiğini ve bu sıcaklığın altında düzensiz anhidrit bölgelerinde bulunan magnezyumun tüketilmesiyle forsterit oluştuğunu öne sürmektedir. Martin’e göre Mg ve Si iyonlarının karşıt göçü 800 °C civarında hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ve forsterit ile enstatitin kendiliğinden kristalizasyonu ile sonuçlanmaktadır. Bu reaksiyon DTA eğrisinde 810 °C’de oluşan ekzotermik pik ile açıklanmaktadır. Ayrıca geçirimli elektron mikroskobuyla krizotil lifleri boyunca lif duvarlarında suyun uzaklaşmasından kaynaklanan geniş gözenekler oluştuğunu görmüştür.

“Santos ve Yada (1979)” krizotilin ısıl dönüşümünü yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu kullanarak araştırmışlardır. Krizotil 600 °C’ye kadar ısıtıldığında herhangi bir morfolojik dönüşüm meydana gelmemektedir. 650 °C’nin üzerine ısıtıldığında krizotil paterni azalmakta ve forsterit paterni oluşmaya başlamaktadır. 800-900 °C sıcaklıkta forsterit paterni iyice belirginleşmektedir. 1000 °C’de forsterit, enstatite dönüşmeye başlamaktadır ve bu sıcaklıkta forsterit, enstatit ve amorf silika aynı anda mevcuttur. Dönüşüm 1300 °C’de tamamlanmaktadır. 1300 °C’de forsterit kristalleri silikayı absorbe etmekte ve enstatite dönüşmektedir.

“MacKenzie ve Meinhold (1994)” krizotilin ısı dönüşümünü nükleer manyetik rezonans yöntemiyle inceledikleri çalışmalarında krizotilin ısı davranışının daha önce X-ışınları ve elektron mikroskoplarıyla yapılan çalışmalarda belirtilenden daha karmaşık olduğunu vurgulamaktadır. MacKenzie ve Meinhold’a göre iki farklı tipte anhidrit yapı oluşmaktadır. İlk önce atomlar arası mesafesi ve Mg koordinasyon sayısı krizotilden farklı olmayan yazarlar tarafından Dehidroksilat I olarak adlandırılan anhidrit yapı (600-650 °C) oluşmaktadır. Dehidratasyon süreci ilerledikçe bu amorf fazdan forsterit kristalleri oluşur. Bu sırada Dehidroksilat I’e göre silisyumca zengin ve daha yüksek ısı kararlılığına sahip olan amorf Dehidroksilat II fazı da (770-800 °C) oluşmaktadır. 800 °C’nin üzerinde bir ekzotermik reaksiyon meydana gelmektedir. Bu sıcaklıktan sonra forsterit oluşmaya devam etmekte; Dehidroksilat II kaybolmakta serbest silika ile enstatit oluşmaktadır. 1150 °C’nin üzerinde enstatit oluşumu forsteritin amorf silikayla reaksiyonu sonucu hızlanmaktadır. Krizotilin ısı reaksiyonlarının MacKenzie ve Meinhold tarafından hazırlanan şematik gösterimi Şekil 2.5’de verilmiştir.

“Gualtieri ve ark. (2012)” serpantin grubu minerallerin dehidroksilasyonunu inceledikleri çalışmalarında MacKenzie ve Meinhold’un krizotil ile yapmış olduğu çalışma ile uyumlu sonuçlar elde etmişlerdir. Krizotilin dehidratasyon reaksiyonu sırasında Mg-O-Si ve Si-O-Si bağlarının kopmakta, Mg göçüyle magnezyumca zengin, Si karşı göçüyle silisyumca zengin bölgeler oluşmaktadır. Difraksiyon verileri amorf faz oluştuğunu göstermektedir. Magnezyumca zengin bölgede 750 °C sıcaklıkta forsterit (ağırlıkça %57) kristallenmektedir. Silisyumca zengin bölge amorfudur ve hesaplanmış kompozisyonu ağırlıkça %17 MgO ve %26 SiO₂ içerir. Yüksek sıcaklıklarda magnezyumca zengin bölgelerde forsterit kristalizasyonu devam ederken silisyumca zengin bölgelerde enstatit kristalizasyonu başlar. Tüm kullanılabilir Mg tükendiğinde forsterit oluşumu biter. 1000 °C’de ağırlıkça %81 forsterit, %8 enstatit ve sadece SiO₂ den oluşan %10 oranında kalıntı amorf faz mevcuttur. 1000-1200 °C sıcaklık aralığında kalan silisyumca zengin amorf faz forsterit ile birleşerek enstatit kristalleri oluşturur. Antigorit ve lizardit ısıtıldığında forsterit ve amorf fazın yanında kararsız talk

benzeri bir faz oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda talk benzeri faz ve amorf fazın reaksiyonu sonucu enstatit kristalleri oluşmaktadır.

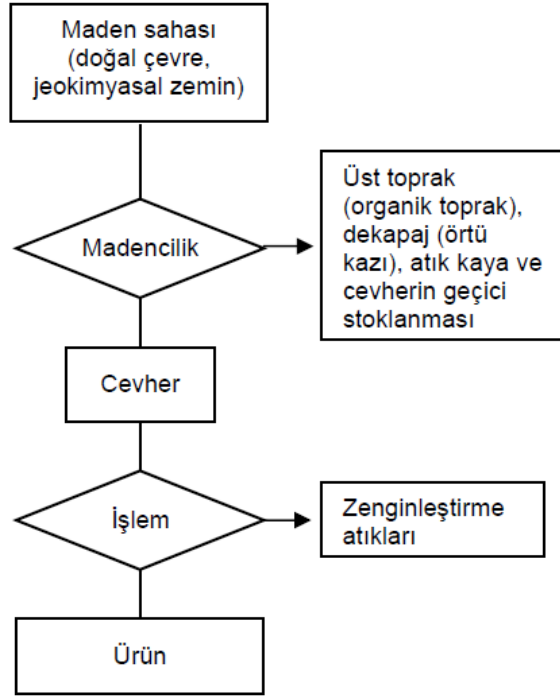


Şekil 2.5. Kriozitilin ısı bozunma reaksiyonlarının şematik gösterimi (MacKenzie ve Meinhold 1994)

3. MADEN ATIKLARI VE ÇEVREYE ETKİLERİ

Dünya ekonomisinde madencilik sektörünün önemi sadece işlenmiş malzemelerin miktarından değil aynı zamanda oluşan atıkların miktarından da kaynaklanmaktadır. Maden atıkları endüstriyel faaliyetlerde oluşan atıkların önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Madencilik endüstrisinin çevresel etkisi iki alanda hissedilir. Bunlardan ilki katı atıklar, atık sular, tortular ve çamurlardır. İkincisi ise karbondioksit emisyonu ve önemli iklim değişikliklerine sebep olan sera gazlarıdır (Menezes 2012).

Maden atıkları; üst toprak, örtükazı (dekapaj), atık kaya ve zenginleştirme atıklarından meydana gelmektedir. Madencilik faaliyetlerinin farklı aşamalarında ortaya çıkan maden atık türleri Şekil 3.1’de gösterilmektedir (Çetiner ve ark. 2006).



Şekil 3.1. Maden atık türleri (Çetiner ve ark. 2006)

Üst toprak yüzeydeki veya yüzeye yakın (0-20 cm) olan verimli toprak tabakasını ifade eder. Madencilik faaliyetleri sona erdikten sonra arazi ıslahı çalışmalarında kullanılabilmesi amacıyla belli bir alanda depolanır. Dekapaj ve atık kaya; mineral kaynağına veya cevhere ulaşmak için yapılan örtü kazı işlemi sırasında ortamdan uzaklaştırılan kayalar ve yan taşlardır. Bu atık kayalar daha sonra dolgu olarak veya inşaat işlerinde kullanılabilir. Ancak, uygulamada çıkartılan bu atık kayaların çoğu maden sahasının yakınlarında oluşturulan pasa harmanlarında yığınlar halinde depolanır. Zenginleştirme atıkları, çeşitli tekniklerle çıkartılan cevherin zenginleştirilmesi işlemi sonucunda artan değersiz kısım olarak tanımlanabilir. Cevher, maden yatağından çıkartıldıktan sonra, cevher hazırlamada ilk adım, genellikle kırma ve öğütmedir. Daha sonra ince taneli cevher, serbest haldeki değerli minerali değersiz minerallerden ayırmak için zenginleştirme işlemine tabi tutulur. Bu işlem; fiziksel, fizikokimyasal ve/veya kimyasal ayırma tekniklerini içerir. Zenginleştirme işlemleri atıklara birçok kimyasal maddenin karışmasına yol açmakta, atıkların çevreye olan olumsuz etkilerini çok yönlü hale getirmektedir. Zenginleştirme tesisinden çıkan ve çöktürme havuzlarına iletilen sular, ekonomik değer taşımayan mineraller ve değerli minerallerden oluşan askıda katı tanecikleri, çözünmüş katıları, metal iyonlarını, radyoaktif maddeleri, ağır sıvıları, kimyasal reaktifleri ve/veya taşınma esnasında ortamda gerçekleşen reaksiyon ürünlerini içerebilir. Çöktürme havuzlarındaki atık su, tekrar kullanılmak üzere tesise geri beslendiği veya bir arıtma işlemine tabi tutulmadığı durumlarda doğaya boşaltılmaktadır (Çetiner ve ark. 2006) .

Maden atıklarının fiziksel ve kimyasal özellikleri jeokimya ve mineralojilerine, madencilik gereçlerinin tipine, elde edilen ürünün tane boyutu ve nem miktarına göre değişmektedir (Menezes 2012).

Teknolojik gelişmelere bağlı olarak yeni yöntem ve ekipmanların geliştirilmesi ile cevherlerin ekonomik tenörleri aşağılara çekilmekte, atık konumundaki birçok depolanmış yığın da bu sayede değerlendirilmektedir. Atıkların uygun bir şekilde değerlendirilmesinde elde edilecek avantajları aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür (Bentli ve ark. 2002).

- Atıkların stoklamadan doğan sorunları ve stoklama maliyeti azalacaktır.

- Çevre kirliliği en az seviyeye inecektir
- Üretilen yeni ürünle ek bir kazanç elde edilecektir.
- Atıkların yer altı ve yer üstü sularını kirletmesi önlenecektir.

3.1. Maden Atıklarıyla İlgili Avrupa Birliğindeki Yasal Mevzuat

Avrupa'da madencilik faaliyetleri sonucu oluşan atıkların yönetimini düzenleyen Yönerge taslağı ilk defa Ekim 2000 tarihinde AB Komisyonu tarafından yayınlanmıştır. Bu taslak Yönerge 2003 yılında son şeklini almıştır. Maden atıkları ile ilgili söz konusu AB yönergelerinin tanımlarını ve atık bertarafı açısından değerlendirilmelerini içeren kısa özetleri Çizelge 3.1'de sunulmaktadır (Çetiner ve ark. 2006). Avrupa politikası atık yönetimi ilkelerinde öncelik atıkların önlenmesidir bunu geri kazanım ve atığın güvenli bir şekilde bertarafı izlemektedir. Atıkların önlenmesi, atık üretimi ve tehlikeliliğinin azaltılması ile gerçekleştirilebilir (Andreola ve ark. 2001). Geri kazanım ve geri dönüşüm hammaddelerin korunmasında, endüstriyel atıkların azaltılmasında ve çevre kirliliğinin önlenmesinde en iyi çözüm yoludur (Menezes ve ark. 2012).

Çizelge 3.1. Maden atıkları ile ilgili Avrupa Birliği atık yönergeleri (Çetiner ve ark. 2006)

AB Yönergesi	AB Yönergesinin Tanımlanması	Maden Atıklarının Bertarafı Açısından Değerlendirme
1. Atık Çerçeve Yönergesi 15 Temmuz 1975 (75/442/EEC) 91/156/EEC Konsey Yönergesiyle yeniden Düzenlenmiştir.	Atık yönetimi konusunda genel hüküm ve prensipleri ortaya koyar. Yönergede 16 atık kategorisi belirlenmiştir. Avrupa Atık Kataloğu (2000/532/EC sayılı Komisyon Kararı-EWC) adı altında Atık Çerçeve Yönergesi çerçevesinde sözkonusu atık kategorilerine ait atıkların listelenmesi için bir sistem oluşturulmuştur. Avrupa Atık Kataloğu 91/689/EEC (Tehlikeli Atık Yönergesi) Konsey Yönergesi de dikkate alınarak hazırlanmıştır.	Maden atıklarını, eğer başka bir yönetmelik kapsamında değerlendiriliyorsa kapsam dışı tutar (Madde 2 (1) b) Maden atıklarının özel atık türleri olarak değerlendirildiği Yönergede bu tür atıkların yönetiminde özel kuralların olması gerekliliği açıkça belirtilmektedir. Maden atıklarına uygulanabilecek özel bir yönetmelik olmadığı için Atık Çerçeve Yönergesi bu tür atıklar için de uygulanmaktadır.

Çizelge 3.1. (Devam) Maden atıkları ile ilgili Avrupa Birliği atık yönergeleri (Çetiner ve ark. 2006)

AB Yönergesi	AB Yönergesinin Tanımlanması	Maden Atıklarının Bertarafı Açısından Değerlendirme
2. Tehlikeli Atık Yönergesi (91/689/EEC) 94/31/EC Konsey Yönergesiyle yeniden düzenlenmiştir	Üye Devletlerin tehlikeli atıkların kontrolü yönetimine ilişkin kanunlarının yakınlaştırılmasını hedeflemektedir. Yönerge, tehlikeli atıkların özellikleri göz önünde bulundurularak, Atık Çerçeve Yönergesine ek olarak daha sıkı kurallar getirmektedir. Tehlikeli atıklar Yönergenin Ek 1 ve Ek 2 bölümlerinde listelenmiştir. Tehlikeli Kabul Edilen Atıkların Özellikleri Listesi ise Yönergenin Ek 3 listesinde bulunmaktadır.	Avrupa Atık Kataloğu (EWC) eklerinde, 75/442/EEC Yönergesi madde 1(a) ve 91/689/EEC Yönergesi madde 1(4)'e göre hazırlanmış olan atık listeleri bulunmaktadır. EWC atık listesinde (01) bölümünde minerallerin aranması, işlenmesi, zenginleştirmesinden ve taş ocaklarından kaynaklanan atıklar yer almaktadır. Bu listede yer alan maden atıklarının "tehlikeli atık" olarak sınıflandırılması için EWC listesinde yer almasının yanı sıra Yönergenin Ek 3 listesinde bulunan özelliklerden (örn.patlayıcı, yanıcı, tahriş edici, zehirli, kanserojen, vs.) bir ya da birden fazla özelliğe sahip olması gerekmektedir.
3. Atıkların Düzenli Depolanmasına İlişkin Yönerge (Landfill Directive 1999/31/EC)	Depolanan atıkların miktarını azaltmayı ve düzenli depolama alanlarının olumsuz çevresel etkilerini azaltmayı amaçlar. Düzenli depolama alanları; tehlikeli atıklar, tehlikeli olmayan atıklar ve inert atıklar için olmak üzere sınıflandırılır. Kirlenmemiş toprak yığınları veya maden arama, çıkarma, işleme ve depolanması ve taş ocaklarından kaynaklanan tehlikesiz inert atıklar Yönergenin kapsamından çıkartılmıştır (madde 3(2))	Bazı hükümleri maden atıklarının yönetiminde problem oluşmasına neden olabilir. Bu hükümler; - Sıvı atıkların araziye doldurarak bertarafını yasaklar. Bu durum madencilik faaliyetleri için vazgeçilmez olan atık havuzlarını yasal olmayan duruma getirir. - Tehlikeli olmayan atıkların tehlikeli atıklarla veya asal (inert) atıklarla birlikte bertarafını yasaklar. Oysa, madencilik faaliyetleri sonucu oluşan atıklar tehlikeli, tehlikeli olmayan ve inert malzemelerden meydana gelebilir. - Yeraltı suyu kirliliğini önlemek için depolama alanının altına astar yerleştirme zorunluluğu vardır. Maden atıklarını içeren tesislerde astar veya bariyer eklenmesinin çevresel açıdan net bir yararı her zaman sözkonusu olmayabilir.
4. ÇED Yönergesi (85/337/EEC Konsey Yönergesi 97/11/EC İle Değiştirilmiş)	Çevre üzerinde önemli etkileri olabilecek olan projeler, yatırım izni verilmeden önce bir çevresel etki değerlendirmesine (ÇED) tabi tutulmak zorundadır. ÇED, çevre üzerinde oluşabilecek önemli olumsuz etkileri önlemek veya azaltmak için alınması gereken önlemleri içine alır.	Taş ocakları, açık veya kapalı maden ocakları ÇED Yönergesi kapsamında yer almaktadır.

Çizelge 3.1. (Devam) Maden atıkları ile ilgili Avrupa Birliği atık yönergeleri (Çetiner ve ark. 2006)

AB Yönergesi	AB Yönergesinin Tanımlanması	Maden Atıklarının Bertarafı Açısından Değerlendirme
5. Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Yönergesi (96/61/EC IPPC)	Amacı; havaya, suya veya toprağa verilen emisyonları, atık yönetimini de dikkate alarak, mümkünse önlemek; mümkün değilse, çevreyi bir bütün olarak yüksek bir düzeyde korumayı başarmak için kirliliği en aza indirmektir. Yönerge kapsamındaki tüm yatırımlar için; yetkili otorite tarafından işletme izni alınması gerekmektedir. IPPC izinleri emisyon sınır değerlerini veya eşit parametreleri içermelidir. Emisyon sınır değerleri ve eşdeğer parametreler; Mevcut En İyi Tekniklere (Best available techniques - BAT) dayandırılmalıdır.	Madencilik faaliyetleri açık olarak Yönergede belirtilmemiştir. Bununla birlikte; belirli metalurjik işlemler, cevher zenginleştirme, kimyasal madde üretim ve düzenli depolama faaliyetleri (daha çok asal olmayan atıkların düzenli depolanması) Yönergenin kapsamındadır. Böylece, eğer yapılan madencilik faaliyeti, Yönergenin kapsamında yer alan faaliyetlerle doğrudan ilgiliyse IPPC iznine tabidir. Madencilik faaliyetlerindeki atıkların yönetimi için Mevcut En İyi Teknikler Referans Dokümanı (Best available techniques-BAT), AB IPPC Bürosu tarafından hazırlanarak Temmuz 2004 tarihinde uygulamaya girmiştir.
6. Tehlikeli Maddeleri İçeren Büyük Kazaların Kontrolü Yönergesi (Seveso II)	Yönerge, ilk defa 1982 yılında belirli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklı büyük kazaların kontrolü ve önlenmesi ile ilgili olarak Seveso adıyla yürürlüğe girdi. Kapsamının genişletilmesi ve daha iyi bir risk yönetimi sağlanması amacıyla 9 Aralık 1996 yılında revize edildi (Seveso II) Öncelikli olarak tehlikeli maddelerden kaynaklı büyük kazaların önlenmesini amaçlamaktadır. İkincil olarak, bu tür kazalar meydana geldiğinde insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmayı hedefler. Genel olarak adreslenen işletmeler; kimyasal tesisler ve oldukça büyük miktarlarda tehlikeli maddelerin depolandığı tesislerdir. Yönerge son olarak 20 Şubat 2003 tarihinde revize edilmiştir.	Seveso II Yönergesinin 4(e) maddesi madencilik faaliyetlerinin önemli bir kısmını kapsam dışında bırakmaktadır (arama, minerallerin çıkarılması ve taş ocakları veya sondaj kuyuları) Ayrıca; Madde 4 (f), düzenli atık depolama alanlarını da kapsam dışı bırakır. Seveso II, 2003 yılında revize edilerek madencilik faaliyetleri Yönerge kapsamına alınmıştır (Yönergenin Ek 1 bölümünde tanımlanan tehlikeli maddeleri içeren madencilik faaliyetlerine ilişkin depolama ve kimyasal-ısı işlemler kapsama alınmıştır)
7. Su Çerçeve Yönergesi (2000/60/EC)	Tüm su kaynaklarının (nehirler, göller, kıyı suları ve yeraltı suları) korunması için genel bir çerçeve oluşturur. Kirliliği kaynağında önlemeyi amaçlar ve tüm kirlenici kaynakların sürekli olarak yönetimini sağlayan kontrol mekanizmalarını ortaya koyar. Yönergenin ana gerekliliği nehir havza yönetim planlarının hazırlanmasıdır.	Su kirliliğine neden olan noktasal kaynaklar (örneğin atık havuzlarından, maden atıkları yığınları veya maden ocaklarındaki boşluklardan kaynaklanan asit drenajı gibi); nehir havzalarındaki baskıların ve etkilerin tanımlanmasında kullanılmak zorundadır. Madencilik faaliyetleri sonucu terkedilmiş atık tesislerinden kaynaklanan kirliliği tam anlamıyla adreslemektedir.

3.2. Ülkemizdeki Maden Atıklarıyla İlgili Mevzuatın İncelenmesi

Avrupa Birliğinde olduğu gibi ülkemizde de maden atıkları özel atıklar kapsamında değerlendirilmiş, bu atıklarının yönetimine dair yönetmeliğin Çevre ve Orman Bakanlığı ile Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığınca müştereken çıkarılması öngörülmüştür. Mevzuatımızda, hali hazırda, maden atıklarının yönetimine dair ayrı bir yönetmeliğin henüz yürürlükte olmadığı görülmektedir. Ancak, AB Maden Atık yönetimi yönergesinin Ulusal Mevzuata aktarım çalışmaları ilgili Bakanlıklarca müştereken başlatılmış ve çalışmaları devam etmektedir (Karapınar 2011).

Ülkemizin atık yönetim politikası; a) kaynağında atık azaltılması yani az atık üretimi, b) mümkün olduğu durumlarda atıkların yeniden kullanılması, c) geri kazanım d) geri dönüşüm şeklindedir. Tüm bu seçeneklerin değerlendirilemeyeceği durumlarda ise atıkların bertaraf edilmesi söz konusudur. Atıkların bertarafı bir anlamda, kirliliğin bir noktadan başka bir noktaya taşınması demek olduğundan, az atık üretilmesi atık yönetiminin ilk basamağını oluşturmaktadır. Ülkemizde atıkların yönetimine ilişkin halen yürürlükte olan yönetmelikler, 1991 yılında yürürlüğe giren “Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği”, 1995 yılında yürürlüğe giren “Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği” dir. Türkiye'deki maden atıkları ile ilgili, kanun ve yönetmeliklerin tanım ve değerlendirmesine ilişkin özet bilgiler Çizelge 3.2’de sunulmaktadır.

Çizelge 3.2. Maden atıkları ile ilgili Türkiye’de mevcut mevzuat (Çetiner ve ark. 2006)

Kanun/Yönetmelik	Kanun/Yönetmelik Tanımlanması	Maden Atıklarının Bertarafı Açısından Değerlendirme
Çevre Kanunu	1983 yılında çıkarılan Çevre Kanunu, çevre yönetimi ve çevre mevzuatının çerçevesini belirlemektedir.	Atık bertarafı konusunda genel ilkeleri ortaya koyar
Maden Kanunu	Madenlerin aranması, işletilmesi, üzerinde hak sahibi olunması ve terk edilmesi ile ilgili esas ve usulleri düzenler	Ruhsat sahibi maden sahasında gerekli emniyet tedbirlerini almak ve sahanın son durumunu gösterir imalât haritası ve maden jeoloji haritasını vermek suretiyle terk talebinde bulunabilir
ÇED Yönetmeliği	Planlanan bir faaliyetin yol açabileceği bütün olumsuz çevresel etkilerinin önceden tespit edilerek gerekli önlemlerin alınmasını sağlamayı amaçlar.	Madencilik projeleri ÇED Yönetmeliğinin Ek 1 ve Ek 2 listelerinde yer almaktadır.
Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (KAKY)	Her türlü atık ve artığın çevreye zarar vermeyecek şekilde, doğrudan veya dolaylı bir biçimde alıcı ortama (hava, su, toprak) verilmesi, depolanması, taşınması, uzaklaştırılması ve bertarafı ile ilgili teknik ve idari esasları belirler.	Maden atıkları bertarafı ile ilgili herhangi bir hüküm içermemektedir.
Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (TAKY)	Gelişmiş ülkelerden ülkemize olan yasa dışı atık trafiğinin önlenmesi amacıyla Basel Sözleşmesi 1989 yılında imzalanmış ve 1994 yılında onaylanmıştır. Tehlikeli atık yönetim sisteminin oluşturulmasını amaçlayan TAKY Basel Sözleşmesi temel alınarak hazırlanmış ve 1995 yılında yürürlüğe girmiştir.	Maden atıkları; TAKY madde 48’de özel atıklar bölümünde yer almaktadır. Yönetmelikte, özel atıkların toplanması, taşınması, işlenmesi ve bertarafına ilişkin esasların Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından belirleneceği ifade edilmektedir. Maden atıkları “özel atıklar” sınıfına dahil edilerek bu konuda ayrı bir mevzuat hazırlanması hususu hükme bağlanmıştır.
Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği	Ülkenin yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin korunması ve en iyi biçimde kullanımının sağlanması için, su kirlenmesinin önlenmesini sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde gerçekleştirmek üzere gerekli olan hukuki ve teknik esasları ortaya koyar.	Alıcı su ortamlarına her türlü evsel ve/veya endüstriyel nitelikli atık suların doğrudan deşarj edilmesi izne tabidir. Yönetmelikte madencilik faaliyetleri ile ilgili olarak deşarj edilebilecek standart değerler listesi verilmektedir.
Toprak Kirliliğın Kontrolü Yönetmeliği	Alıcı ortam olarak toprakların kirlenmesinin önlenmesi ve kirliliğın giderilmesi için gerekli tedbirlerin alınmasını sağlamayı amaçlar.	Her türlü atık ve tehlikeli maddenin Yönetmelikte yer alan sınır değerlere aykırı olarak toprağa deşarjı, depolanması yasaklanmıştır

3.3. Literatürde Atıkların Seramiklerde Kullanımına Yönelik Yapılan Çalışmalar

Son yıllarda tüketimin artması ve buna bağlı olarak artan sanayi üretimi kullanılabilir doğal kaynaklarda (hammadeler ve enerji kaynakları) hızlı bir azalmaya yol açmıştır. Diğer taraftan büyük miktarda üretim atıkları oluşmuştur, bunların birçoğu geri dönüştürülememektedir (Ferreira ve ark. 2002).

Doğal hammaddelerden üretilen kil esaslı geleneksel seramikler büyük oranda kompozisyonel değişim göstermektedir ve elde edilen ürünler oldukça heterojendir. Seramik ürünler kompozisyonel dalgalanmaları ve hammadde değişikliklerini tolere edebildiğinden seramik endüstrisi çeşitli atık malzemelerin fazla miktarlarda kullanımı için uygundur (Menezes ve ark 2012; Segadaes 2006; Ferreira ve ark 2002). Bu sebeple atık malzemelerin kullanılabilirliğine yönelik araştırmalar durmadan artmaktadır.

“Diaz ve Torrecillas (2007)” yaptıkları çalışmada dünit ocağından elde edilen serpantin çamurlarının porselen karo üretiminde kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Çamur numunelerinin kimyasal bileşimi XRF, ısıl özellikleri TG/DTA yöntemiyle belirlenmiştir. Pişmiş seramik numunelerin mekanik ve fiziksel özellikleri incelenmiş ayrıca XRD yöntemiyle mineralojik analiz yapılmıştır. Bu incelemeler sonucunda dünit ocaklarından elde edilen atık serpantin çamurlarının seramik endüstrisinde kullanılabileceği görülmüştür. Bu atıklar porselen karo üretimi için uygun mineralojik, kimyasal, ısıl ve mekanik özellikler göstermektedir.

“Gur’eva (2009)” yaptığı çalışmada magnezyum içeren hammaddelerin dekoratif seramiklerin üretiminde kullanılabilirliğini incelemiştir. Maden zenginleştirme çalışmalarından elde edilen serpantin içerikli yan ürünün dekoratif seramiklerin teknolojik özelliklerine etkisi, yan ürünün belli oranlarda kil ile yer değiştirmesiyle yapılan reçeteler ile gözlenmiştir. Kompozisyonda yan ürün miktarının artması döküm yöntemiyle üretilen numunelerin kuruma özelliklerini geliştirmekte, pişmiş numunelerde su emmeyi artırmakta, mukavemeti ise azaltmaktadır. Magnezyum içeren başlangıç malzemeleriyle düşük sıcaklık

pişirimi ile elde edilen dekoratif seramik ürünler memnun edici fiziksel ve mekanik özellikler sergilemektedir.

“Mervat (2008)” yaptığı çalışmada Mısır serpantinlerinin magnezyumca zengin kil minerallerini kalsine ederek mikroyapılarını incelemiştir. İki çeşit serpantin DSC-TG, XRD, IR ve SEM yöntemleriyle incelenmiştir. Deneyle 600-1200 °C sıcaklık aralığında ve 2-4 saat süresince ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde magnezyumca zengin minerallerin ısıtılmasıyla kristalin forsterit ve enstatit oluştuğunu göstermektedir. Bu fazlar 800 °C’den 1200 °C’ye kadar antigorit, talk ve klinoklorun ayrışması sonucunda kristallenmektedir.

“Zaremba ve Peszko (2008)” çalışmalarında asbest atıklarının ısı modifikasyon yoluyla seramik formülasyonlarında kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Asbest mineralleri yapısal olarak serpantinler ve amfiboller olmak üzere iki gruba ayrılır. Serpantinler antigorit, lizardit ve krizotil olmak üzere üç polimorfu olan sulu magnezyum silikatlarıdır. 600-800 °C sıcaklık aralığında krizotil tamamen susuzlaşır ve serpantin anhidrite dönüşür. 840 °C’de forsterit transformasyonu gerçekleşir. Krizotil asbestin 1000 °C’de kalsinasyonu sonucu krizotil fiberleri forsterit şeritlerine dönüşür. Asbestin kalsinasyonu forsterit refrakter üretiminde kullanılmasına olanak sağlamaktadır.

“Marino ve ark. (1995)” yaptıkları çalışmada asbest içeren atıklar ile volkanik tüflerin kesim atıklarını ağırlıkça %50’ye kadar asbest içerecek oranlarda karıştırmışlar ve kuru öğütme sistemiyle öğüttükleri karışımı presleme yöntemiyle şekillendirmişlerdir. Hazırladıkları numuneleri 1060 °C’den 1180 °C’ye kadar değişen sıcaklıklarda sinterlemişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda krizotil asbest içeren numuneler 1110 °C gibi düşük sıcaklıklar da tamamen sinterleşmiştir. Sinterlenen ürünlerin mikroyapısında tuf içinde bulunan sanidinin oluşturduğu camsı faz ile krizotil asbestin 810 °C üzerindeki transformasyonu sonucu oluşan forsterit kristalleri bulunmaktadır. Su emme ve porozite ölçümleri sonucu elde edilen veriler bu ürünlerin yer karosu olarak kullanılabilmesini göstermiştir.

“Ediz ve ark. (2002)” Etibor Kırka Boraks İşletmesi elek üstü atığının duvar karosu bünyesinde dolgu malzemesi olarak kullanılabilirliğini araştırdıkları çalışmada, atığın belirli oranlarda, duvar karosu bünyesine silis kumunun içine ilavesiyle bünye üzerindeki fiziksel ve mekanik etkileri incelemişlerdir. Yapılan

deneyler sonucunda bor içeren elek üstü atığının kaplama sektöründe silis kumu ile birlikte dolgu malzemesi olarak kullanılabilceği saptanmıştır.

“Karasu ve ark. (2002)” Etibor Kırka Boraks Tesisleri'nden alınan bor atıklarının belirli oranlarda duvar karosu bünye reçetesinde alternatif akışkanlaştırıcı olarak kullanımının son ürünün çeşitli özelliklerini nasıl etkileyeceği araştırmış ve sonuçta endüstriyel koşullarda ilgili reçetede herhangi bir probleme yol açmaksızın % 10'a kadar değerlendirilebileceğini görmüşlerdir.

“Kurama ve ark. (2006)” yaptıkları çalışmada kırmızı pişen bir yer karosu reçetesinde konsantre tinkal minerali atığı kullanarak farklı pişme rejimi uygulanan bünyenin su emme ve mukavemet değerlerini ölçmüşlerdir. Bor atığının bütün sıcaklıklarda (1050 °C, 1100 °C, 1150 °C) sinterlemeyi hızlandırdığı, düşük su emme ve yüksek eğme mukavemeti sağladığı tespit edilmiştir. Atık içerisindeki bor ve yüksek toprak alkali oksit yüzdesi maksimum sinterleme sıcaklığında düşük viskoziteli sıvı fazın oluşmasına yardımcı olmuş ve sinterlemeyi hızlandırmıştır.

“Segades ve ark. (2005)” kil ürünlerinin değerini arttırmak için granit ve mermer atıklarının kullanımı ile ilgili çalışmalarında; temel kaya kesim atıklarının (mermer ve granit) eklenmesiyle yer karosu üretimindeki ve endüstriyel kil karışım özelliklerindeki değişimleri açıklanmaya çalışmışlardır. Granit ve mermer atıkların kullanımındaki temel amaç, bu atıkların sahip oldukları alkali ve yüksek orandaki toprak alkali oksitlerdir. Numuneler % 30 ve üzerinde atık içermekte olup preslenmiş ve elektrikli fırında (1100 – 1150 °C'de 2 saat) sinterlenmişlerdir. Tüm numunelerin faz analizi, kimyasal bileşimi, ısıl analizleri, pişme küçülmeleri, su emmeleri ve mekanik mukavemet testleri yapılmıştır. Hazırlanan numuneler normal pişme rejimlerinden daha düşük sıcaklıklara tabi tutulmalarına rağmen, içeriğindeki alkali ve toprak alkali oksitler ergime sıcaklığını düşürmüş ve sinterleşme sağlayarak teknolojik parametreler üzerinde olumlu etki yapmışlardır.

“Menezes ve ark. (2009)” yaptıkları çalışmada kaolen işleme ve granit kesim atıklarının seramik karolarda kullanımını araştırmışlardır. Kaolen işleme atığı; kaolinit, mika ve kuvarstan oluşmaktadır, tane boyut dağılımı geniştir. Granit kesim atıklarında kuvars, mika, kalsit, sodyum ve potasyum feldspat bulunmaktadır. Tane boyutu kaolen işleme atığında daha incedir Granit atıkları

paketlenme ve yoğunlaşmayı olumlu yönde etkilemektedir. Seramik karolarda atıklar % 60'a kadar kullanılabilir. Uygun oranda kaolen işleme ve granit kesim atığının kullanılmasıyla düşük sıcaklıkta sinterlenen (1150 °C), %0,5 su emmeye sahip karolar üretilebilmektedir.

“Montero ve ark. (2009)”, taş endüstrisinden sağlanan kalsiyum karbonat atıklarını seramik karo üretiminde kullanmışlardır. Çalışmada kullanılan kil kaolinit, illit, klorit, illit/smektit, klorit/smektit, kuvars ve az miktarda kalsit, dolomit ve hematit içermektedir. %15, 20, 25, 30 oranında atık eklenerek hazırlanan reçeteler 975, 1000, 1025 ve 1050 °C tepe sıcaklıklarında pişirilmiştir. Pişmiş bünyelerde kuvars, plajioloklas, ojit, gehlenit, spinel, hematit, vollastonit ve ortoklas fazları gözlenmektedir. Atık eklenmesi reaktifliği artırmaktadır, böylelikle sinterlenme standart bünyeye göre daha iyi olmaktadır. Atık miktarının artmasıyla, su emme artmakta ve eğme mukavemeti azalmaktadır

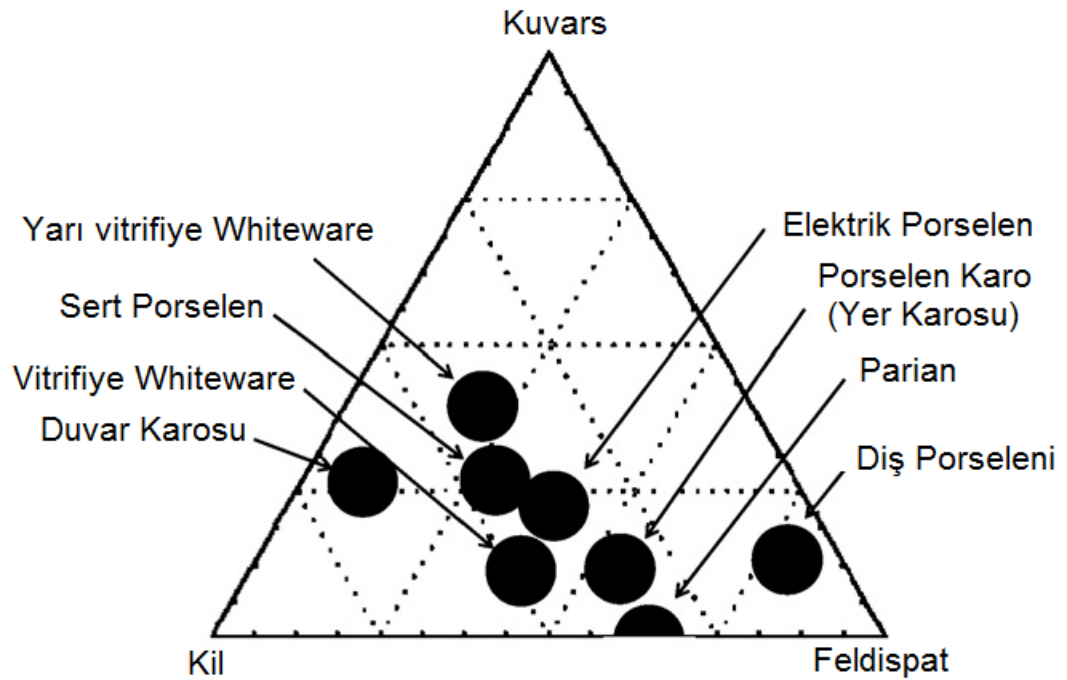
“Youssef (2003)” çalışmasında duvar karosu bünyesinde %4 oranında kullanılan dolomiti, dolomit ocağından gelen ince atıklarla değiştirmiştir. Numuneler 1125°C'de 5, 10, 15 dakika bekleme süreleriyle sinterlenmiştir. Sinterlenen bünyeler ISO standartlarında duvar karosu için istenen su emme değerlerini sağlamaktadır. Yığınsal yoğunluk değerleri yüksektir. İnce dolomit atıklarıyla oluşturulan numuneler standart bünyeye göre daha yüksek mukavemet değeri sergilemektedir. Son olarak ince dolomit atıklarının kullanılması vitrifikasyon parametrelerini geliştirmektedir.

“Abalı ve Şahin (2006)” yaptıkları çalışmada, Kütahya yöresinde bulunan Tunçbilek termik santrali uçucu kül atıklarına ağırlıkça %30 oranında Söğüt kili katarak yer karosu bünyeleri hazırlanmış ve bu karo bünyelerinin fizikomekaniksel analizlerini yaparak, uçucu külün seramik endüstrisinde yer karosu olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Bu amaçla öncelikle uçucu külün kimyasal analizi ve mineralojik analizleri tespit edilmiştir. Uçucu kül öğütülerek ayrı ayrı ve Söğüt kili katılarak presleme yöntemi ile şekillendirilmiş ve elde edilen karo örnekleri farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Kimyasal ve mineralojik analiz sonuçları ile su emme, mukavemet ve pişme küçülmesi değerleri göz önüne alındığında, uçucu külün ortoklasa alternatif bir hammadde olarak kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

4. SERAMİK KARO

Avrupa Seramik Üreticiler Birliği (CU, Cerame Unie) tanımlamasına göre ve Avrupa Standardı EN 14411 uyarınca seramik karoları ‘kil ve/veya başka organik hammaddeler içeren, genellikle yer ve duvar kaplamalarında kullanılan ve ekstrüzyon, presleme ve oda sıcaklığında başka süreçlerle üretilen ve kurutulmasının ardından uygun sıcaklıklarda pişirilerek istenilen özellikler kazandırılan, sırlı veya sırsız yanmaz ve alevden etkilenmeyen ince levha şekilli malzemelerdir’ (Anonim 2009).

Şekil 4.1.’de bünyesinde genelde kil, kuvars, feldspat ve kalsit kullanılan duvar karosunun da içinde bulunduğu seramik ürünlere ait üçlü kompozisyon diyagramı görülmektedir.



Şekil 4.1. Seramik ürünlere ait üçlü kompozisyon diyagramı (Agenor de Noni 2010)

Duvar karoları genellikle yüksek porozite, nem adsorbsiyonuyla düşük genleşme ve yüksek boyutsal kararlılık özellikleriyle karakterize edilirler (Escardino ve ark. 2006). TS-EN 14411 BIII (159 BIII, TS 202) standardına göre duvar karolarının su emme değeri %10 ile 20 arasında olmalıdır. Duvar karosunun teknik özellikleri TS EN 14411 standartlarına göre Çizelge 4.1’ de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Duvar karosu teknik özellikleri (TSE 2008)

Teknik Özellikler	Test Standartları	Standart Değerler
Uzunluk ve Genişlik (%)	TS EN ISO 10545-2	Max. -0,5/+0,5
Kalınlık (%)	TS EN ISO 10545-2	Max. -10/+10
Kenar Düzgünlüğü (%)	TS EN ISO 10545-2	Max. -0,3/+0,3
Gönyeden Sapma (%)	TS EN ISO 10545-2	Max. -0,5/+0,5
Su Emme (E) (%)	TS EN ISO 10545-3	10 < E < 20
Kırılma Dayanımı (N)	TS EN ISO 10545-4	Kalınlık \geq 7,5 mm ise Min. 600 Kalınlık < 7,5 mm ise Min. 200
Eğilme Dayanımı (N/mm ²)	TS EN ISO 10545-4	Kalınlık \geq 7,5 mm ise Min. 15 Kalınlık < 7,5 mm ise Min. 12
Çatlamaya Dayanım	TS EN ISO 10545-11	Gereklidir (5 Atm. basınçta 2 saat)
Isıl Şok Dayanımı	TS EN ISO 10545-9	Gereklidir (150 °C'de 10 çevrim)

4.1. Seramik Karo Hammaddeleri

Seramik sanayinde kullanılan hammaddelerin fiyatı ve kalitesi, ürün kalitesini ve maliyetini doğrudan etkiler. Hammadde özelliklerindeki olumsuz bir değişim nihai ürün özelliklerini de olumsuz yönde değiştirir (Abalı ve Şahin 2006). Seramik hammaddeleri özlü ve özsüz hammaddeler olmak üzere iki gruba ayrılır.

4.1.1. Özlü hammaddeler

Kil ve kaolenler özlü (plastik) olan seramik hammaddelerdir. Su ile yoğrulabilen, dağılmadan kolaylıkla şekillendirilebilen, kurdukları zaman verilen şekli koruyabilen hammaddelerdir (Güner 1987).

Kil ve kaolenler, feldispat içeren granitik veya volkanik kayaların tabiat şartlarında kimyasal ve fiziksel bozunmasından meydana gelmişlerdir. Kaolinitte kristaller tam şekillidir, killer de ise köşelerden kırılmalar olmuştur ve boyları daha küçüktür. Kaolinitlerin yapısında yabancı maddeler az olduğundan pişme renkleri beyazdır. Kaolinit kristalleri, kil kristallerinden daha büyüktür. Bu nedenle killer daha plastiktirler ve kuru mukavemetleri daha fazladır. Kaolinitlerin

kristal büyüklüğü ve saflığı ateşe dayanım kabiliyetini artırır, pişme küçülmeleri killere göre daha azdır (Tanışan ve Mete 1998).

Kil ve kaolen grubu mineraller tabakalı silikatlar olarak tanımlanırlar. Tabaka iki geometrik yapıdan oluşurlar. Birinci geometrik yapı düzgün sekizyüzlü oktahedral olup merkezde alüminyum, (demir ve Mg atomları yer alan atom olarak bulunabilir) köşede ise hidroksil iyonları bulunmaktadır. İkinci geometrik yapı düzgün dörtyüzlü tetrahedral olup merkezde silisyum atomu ve köşelerde ise merkez atomdan eşit uzaklıkta oksijen ve hidroksil iyonları yer almaktadır (Reed 1995). Tetrahedral tabakadaki (Silika tabakası) tetrahedraların tepeleri ve oktahedral tabakadaki oktahedraların bir yüzeyindeki bazı oksijen iyonlarının ortaklaşa kullanılmasıyla, kaolinit mineralinin (TO) şeklinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur (Freeman 2006). Çok sayıda birim katmanının üst üste istiflenmesiyle kaolinit partikülleri ve bu partiküllerin gelişi güzel dağılarak bir araya gelmesiyle kaolinit minerali oluşur. Tabakalarına göre kil minerallerinin sınıflandırılması Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Tabakalarına göre kil minerallerinin sınıflandırılması (Karakaya 2006).

Yapı	Grup	Cins
2 Tabakalı olanlar	Kaolinit Grubu	Kaolinit
	a- Eş boyutlu olanlar	Dikit
	b- Bir yönde uzamış olanlar	Halloysit
3 Tabakalı olanlar	Smektit Grubu	Montmorillonit
		Bedielit
	İllit Grubu	İllit
4 Tabakalı olanlar	Vermikülit Grubu	Vermikülit
	Klorit Grubu	Klorit
Zincir Yapısı olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit
		Atapulgit
		Paligorskit

Kaolen grubu mineralleri, sulu alüminyum silikatlar olup kimyasal formülü $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ şeklinde ifade edilebilir. Kaolinit en çok rastlanan kaolen grubu mineralidir. 1000°C civarında ısıtılırsa, müllit kristalleri oluşur. Halloysitin kimyasal bileşimi $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ şeklindedir. Halloysit 60°C'de suyunu kaybetmekle metahalloysite dönüşür. Montmorillonit, teorik olarak $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$ dur. Fakat teorik formülden, şebeke yapısına giren ilavelerle

değişebilir. Alüminyum, çinko ile yer değiştirdiği zaman sasonit, demir ile yer değiştirdiği zaman nontronit, Mg ile yer değiştirdiği zaman hektorit meydana gelir. İllit, mikaya benzer kil minerallerine verilen genel bir isimdir. Potasyum iyonlarının birim tabakaları arasında köprü vazifesi görmesi ve bunları bağlamalarından dolayı genişlemezler (Akıncı 1968).

Benzer partikül boyutundaki diğer tozlarla karşılaştırıldığında killer, tabakalı morfolojileri nedeniyle daha yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir. Yüksek spesifik yüzey alanı ve tabakalı yapı, kil-su sistemlerinin plastikliğini sağlar. Killerin plastikliği, kili işlenebilir bir çamur haline getirebilmek için verilmesi gereken su miktarı ile belirlenir. Killer kendi sahip oldukları suyu kaybettikçe sertleşir ve mukavemetlerinin yanı sıra kırılabilirlikleri de artar (Vario 2003).

4.1.2. Özsüz hammaddeler

Çok ince öğütülmüş bile su ile kolayca şekil verilemeyen, şekil verilse bile bir dış etken ile şeklini kaybedip dağılan hammaddelerdir. Genelde çamurun kuru mukavemet, kuru küçülme ve pişme küçülmesini azaltırlar. Özsüz seramik hammaddeleri çamurun pişme özelliklerini ve pişme sıcaklık aralığını etkiler (Arcasoy 1983).

Kuvars yer kabuğunda en çok bulunan minerallerdendir. Seramik yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutar. Ergime esnasında sistemin genleşme katsayısını düşürür. Tam olarak ergimemesi durumunda sistemin genleşme katsayısını artırır. Ateşe dayanımları yüksektir. Kuvars, yapının kuruma ve pişme küçülmesini azaltır, aside dayanımı artırır, plastikliği düzenlemeye yardımcı olur ve pişme sırasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir (Arcasoy 1983). 10-30 µm aralığında düşük tane boyutlu kuvars mekanik mukavemeti artırır. Buna karşılık kuvars tane boyutunun fazla olması mikro çatlak oluşumuna duyarlılığı arttırdığından mekanik mukavemeti azaltır. Bu durum hacim değişimine yol açan kuvars allotropik dönüşümünün (573 °C) bir sonucudur (Vieira ve ark. 2006).

Feldispat özsüz bir hammadde olmasına karşın, çamurlarda belirli bir pişme sıcaklığına çıkıldığı zaman, çamurları pekiştirecek, eriticilik özelliği gösterir.

Seramik bünyenin pişmesi sürecinde, kuvars ile birlikte cam fazı oluşturarak bünyenin mukavemet gücünü artırır. Seramikte sinterleşmeyi sağlamak amacıyla kullanılır. Pişme sırasında eriyerek erimeyen maddeler arasındaki boşlukları doldurur. Mermerle karıştırıldığında erime aralığı daha da düştüğünden sır üretiminde kullanılır (Tanışan ve Mete 1998, Kibici 2002). Seramik bünyelerde genel olarak potasyum feldispat (mikroklin veya ortoklas), sodyum feldispat (albit) ve kalsiyum feldispat (anortit) kullanılır. Saf potasyum feldispatın ergime sıcaklığı 1150 °C, saf sodyum feldispatın ise 1118 °C'dir. Sodyum feldispat potasyum feldispata göre daha düşük viskozitede eriyik oluşturur ve ergime aralığı dardır (Fortuna 2000).

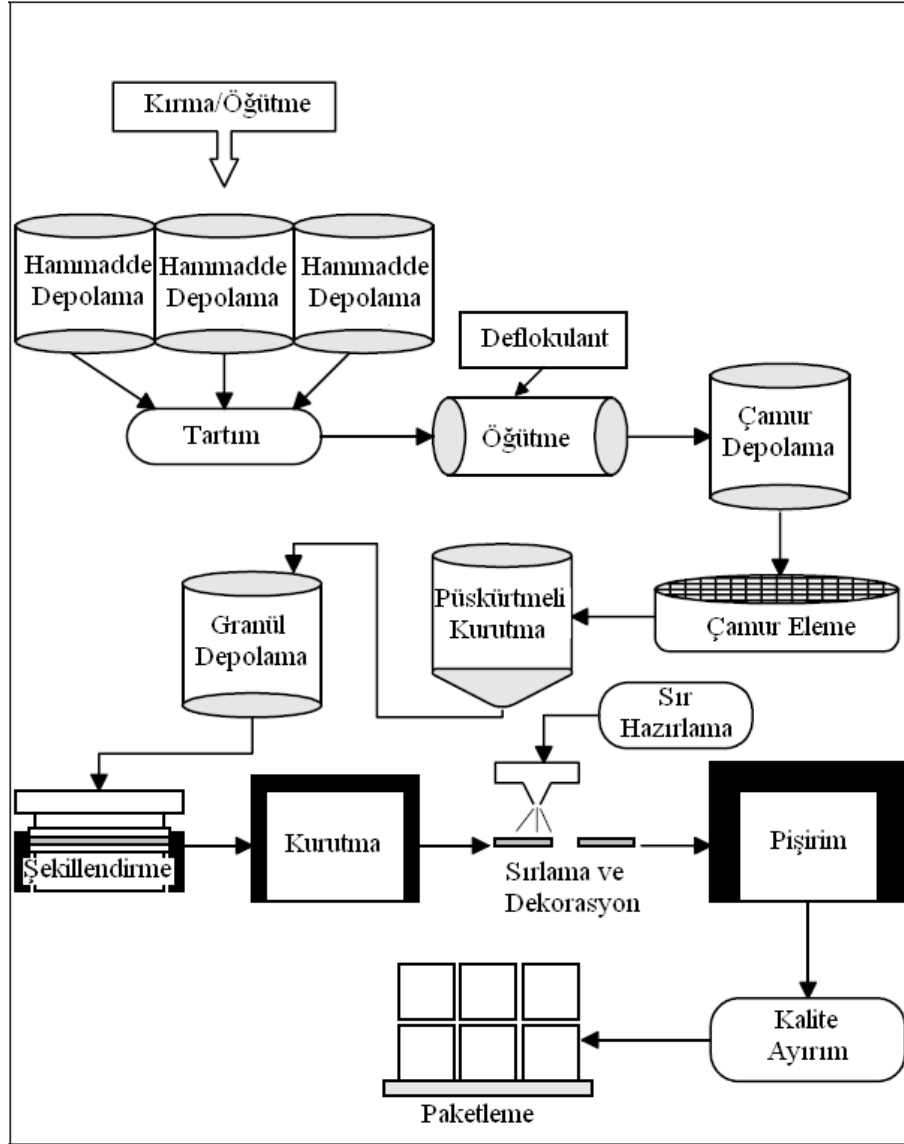
Pegmatit; kuvars, feldspat ve mikadan oluşan granit kökenli magma ürünü yarı derinlik kayacı olup, çoğunlukla bir feldspat yatağı olarak değerlendirilebilir. Genelde, %30 serbest kuvars, %60-70 feldspat, %5-10 mika grubu mineralleri içerir. Pegmatit içinde pişmiş ürünün rengini olumsuz etkileyecek demir ve titan olmamalıdır (Kibici 2005). Pişme süresince davranışı, aynı alkali oksitleri içeren feldspatlara benzer şekildedir. Yüksek SiO₂ içeriği (%85 üstü) ve düşük alkali miktarı pegmatitleri yüksek sıcaklık ergiticileri yapar (Vari 2000).

Mermer, küçük kristalli ve basınç altında sağlamlaşmış kalsiyum karbonattır (CaCO₃). Seramikte kullanılacak mermerde demir ve renk verici yabancı maddelerin bulunmaması gerekir. Mermer, saf feldspatla ısıtılacak olursa feldispatın 1280 °C olan ergime noktasını düşürerek daha kolay eriyen bir cam meydana getirir. Bu özelliğinden dolayı sır üretiminde kullanılır. Çamur ile sır arasında ara tabakanın daha iyi oluşumunu sağlar. Duvar karosunda mukavemeti arttırmak için kullanılır (Tanışan ve Mete 1993).

Dolomit, kalsiyum karbonat ile magnezyum karbonattan oluşmuştur. CaCO₃.MgCO₃ bileşiminde CaCO₃ %56, MgCO₃ %44 oranında yer alır. Seramik çamur ve sırlarında CaO ve MgO ihtiyacının birlikte olduğu hallerde kullanılır (Güner 1987).

4.2. Seramik Karoların Üretim Süreci

Seramik karo üretimi genel olarak öğütme, püskürtmeli kurutucu ile granül eldesi, şekillendirme, sırlama ve pişirim kademelerini içermektedir. Şekil 4.2.'de seramik karo üretimine dair genel bir akış şeması verilmektedir.



Şekil 4.2. Seramik karo üretimi akış şeması (Mooney 1996)

4.2.1. Öğütme

Seramik sistemlerde öğütme bir malzemenin ortalama tane büyüklüğünü düşürmek, safsızlıkları uzaklaştırmak, tanelerin gözeneğini düşürmek, tane boyut dağılımını arttırmak, aglomereleri dağıtmak, kolloid içeriğini arttırmak ve tane şeklini geliştirmek için kullanılan en yaygın yöntemdir (Reed 1995, Richerson 1982).

Öğütme işleminin reolojiye, üretim davranışına, sinterleme davranışına, mikro yapının iyileşmesine önemli bir etkisi vardır. Bu yüzden sürecin en önemli aşamalarından sayılır (Bor 1997, Reed 1995). Öğütmede kullanılacak değirmenler; maliyet, kapasite, öğütme döngüsünün hızı, tane boyut dağılımı ve malzemenin özellikleri bir bütün halinde göz önünde bulundurularak seçilir.

Seramik bünyelerde kullanılan hammaddeler kuru veya yaş öğütme teknolojisi kullanılarak öğütülebilirler. Kural olarak, yaş öğütmenin, karışım içerisinde tane boyutlarını daha iyi azalttığı ve daha iyi homojenlik sağladığı söylenebilir. Kuru öğütme teknolojisi hammaddenin morfoloji ve sertlik açısından homojen olduğu hammaddeler için kullanılabilir. Yaş öğütme ile hammaddeler sulu çözelti içerisinde beraber öğütülerek boyutları azaltılır. Bu proses sonucu elde edilen ürünün adı çamur'dur (Anonim 2002b). Yaş öğütme için, viskozitenin tane hareketini engelleyecek ve taneleri darbe bölgesinde tutacak kadar çok olması gerekir.

Öğütme esnasında basma, kayma ve darbe kuvvetleri sürtünme oluşturarak öğünmeyi sağlar. Öğütücü ortamdaki sürtünme ve tanelerin birbirine uyguladığı basma kuvvetleri ile taneler küçük parçalara ayrılır.

Poroz tek pişirim bünyelerde hammaddelerin öğütme miktarı, diğer kimyasal ve fiziksel faktörlerle birlikte pişirim esnasında karbonatların bozunma ve CO₂ gazı çıkış sıcaklığını etkileyebilir. Öğütme derecesi sinterlenen bileşenlerin reaktifliğini ve yeni oluşan bileşenlerin derecesini de etkileyebilir (Anonim 2002a).

Duvar karosu üretiminde reçeteye göre hammaddeler %36-40 su ve %0,4-0,6 elektrolitler yardımıyla bilyeli değirmenlerde değişik öğütme sürelerinde yaş öğütme metoduna göre öğütürler. Öğütme 63 mikron elekte yaş sistemle elenerek

%5-8 bakiye verecek tane iriliğine kadar devam eder. Reçetede ki maddelere ek olarak %0,34 oranında sodyum silikat ile %0,17 oranında sodyum karbonat kullanılmaktadır. Bu iki maddeden başka katkı maddeleri de kullanılabilir.

4.2.2. Püskürtmeli kurutma

Granüller, kontrollü aglomereler içeren yarı kuru besleme malzemesi olarak oluşturulmuş bir toz sistemidir. Granüller genel olarak püskürtmeli kurutucularda çamurun bir kurutma odası içine püskürtülmesiyle oluşur (Reed 1995). Granül özelliklerini belirleyen en önemli faktörler tane boyutu, görünür yoğunluk, akışkanlık, boyutsal kararlılık ve mekanik mukavemettir (Tomas ve Vidal 2006).

Çamur yüksek basınçla (25-30 bar) kurutma odası içine püskürtülür, burada 500-600 °C'deki hava ile temasa eder. Türbülanslı hareket nedeniyle oluşan ısı değişim katsayısı, damlacıkların yüksek spesifik yüzey alanı, çamur ve hava arasındaki yüksek sıcaklık farkı suyun neredeyse anında buharlaşmasına yol açar. Sonuç olarak presleme için uygun nem miktarı (%4-7) ve tane boyut dağılımına sahip yuvarlak şekilli granüller kurutma odasının altında toplanır (Vari 2003).

Damlacığın boyutu ve buharlaşan su miktarı arasında bir ilişki vardır. Damlacık büyüdükçe içerdiği su miktarı artar. Damlacık ağır olduğundan püskürtmeli kurutucunun dibine daha çabuk ulaşır, su daha az buharlaştığından granül fazla nemli kalır (Vari 2003).

Granül büyüklüğü sıvı yüzdesinin artması ile artarken kurutma sıcaklığının artmasıyla azalır. Püskürtmeli kurutucularla üretilen granüller yoğun ve yuvarlak granüllerdir. Püskürtmeli kurutuculara beslenen çamurun katı yüzdesinin fazla olması beklenir. Bunun teknik sebeplerinin yanında enerji verimini ve kurutma verimini arttırmak gibi sebepleri de vardır. Ayrıca çamurun hava kabarcıkları içermemesi gerekir, bunun sebebi ise hava kabarcıklarının hem çamurun hem de granüllerin yoğunluğunu düşürmesidir (Reed 1995).

Kurutucu sıcaklığı; kurutucunun tasarımı, ürünün oluşma zamanı ve ürünün ısı sınırlarıyla ilgilidir. Hızlı kurutma damlacık içerisindeki sıvıyı hızlı buharlaştırır, bu da buhar kabarcıklarının oluşmasına ve aglomerelerin büyümesine yol açar (Reed 1995). Damlacık fazla nemliyen püskürtmeli

kurutucunun duvarlarıyla temas ederse duvara yapışır ve kabuk oluşturur. Zamanla kalınlaşan kabuk, püskürtmeli kurutucunun verimini düşürür (Vari 2003). Duvar karosu karosu masse nem oranları her işletmeye göre farklı olmakla beraber genel olarak %5,5-6,5 arasında değişir.

4.2.3. Şekillendirme

Hidrolik preslerle kuru presleme en yaygın karo şekillendirme yöntemidir. Şekillendirme kalıp içinde granüllerin mekanik olarak sıkıştırılması ile meydana gelir. Preslemenin amacı, olası en yüksek yaş karo yoğunluğunu elde etmektir (Anonim 2002a). Preslenmiş karodaki tane sıklaşması organik maddelerin oksidasyonuna ve pişirim sırasında oluşan gazların çıkışına izin verecek şekilde olmalıdır (Anonim 2004).

Kalıbın doldurulması en önemli presleme basamağıdır. Yüzey nemi tarafından meydana getirilen Van der Waals kuvvetleri ve adhezyon granüllerin yapışmasına yol açabilir. Pürüzsüz yapışmayan yüzey ile büyük, küresel, yoğun granüller en iyi akabilirliğe sahiptir. Homojen yoğunluğa sahip karo elde etmek için kalıba granül beslemesi hassas bir şekilde yapılmalıdır. Homojen doldurma besleme donanımının geometrisine ve granül akabilirliğine bağlıdır. En yaygın problem kalıp köşelerinde ve kenarlara yakın yerlerde doldurma yoğunluğunun düşük olmasıdır (Reed 2000).

Kuru preslemenin aşamaları tanelerin kayması ve yeniden düzenlenmesi, granül deformasyonu ve yoğunlaşmadır (Bengisu 2006). Granül deformasyonu taneler arası gözeneyi düşürür, taneler arası temas alanı ve sayısını artırır. (Reed 2000). Yüksek basınçlarda ideal olarak deforme olmuş granüller arasındaki geniş gözenekler yok olur ve granüller arası ara yüzeyler bulunmaz (Reed 1995). Duvar karolarında spesifik presleme basıncı 200-250 kg/cm² civarındadır (Anonim 2002a)

Sıkıştırılmış malzemede biriken elastik enerji kalıptan çıkarma sırasında preslenmiş parçanın boyutlarında geri esneme adı verilen artışa yol açar. Nem gibi bağlayıcı sisteminin plastikliğini arttıran katkıların varlığı geri esnemeyi azaltır (Reed 1995).

4.2.4. Kurutma

Nem içeriği ham karo mukavemetini olumsuz etkileyeceğinden sırlama işlemi öncesi seramik bünye içerisinde kalan nemin (%4-7) kontrollü olarak buharlaştırılması gerekmektedir. Karo yüzeyinde veya köselerinde oluşabilecek çatlakların önlenmesi için kurutma esnasında meydana gelecek boyut değişimi %0-0,3 aralığında olmalıdır (Anonim 2002a).

Seramik karoların kurutma sürecinde dikey ve yatay kutucular kullanılmaktadır. Kurutma sıcaklıkları 110-120 °C aralığındadır. Kurutma süresi kurutulacak olan parçanın tipine, boyutuna ve kalınlığına bağlıdır. Dikey kurutucularda kurutma süresi 35-70 dakika iken yatay kurutucularda bu süre 6-20 dakikaya kadar hızlandırılabilir. Genelde seramik endüstrisinde kullanılan kurutucularda ısı sıcak gazlardan karo yüzeyine konveksiyonla ya da bu gazlardan ve kurutucu duvarlarından karo yüzeyine radyasyon ile iletilir (Anonim 2002a).

İlk kuruma yüzeyde başlar, porlardan gelen su yüzeyden buharlaşarak uzaklaşır. Bu sırada kurutma sıcaklığının artması yüzeyin çok önce kuruyup, içeriden gelen suyun geçmesine engel olacak kadar küçülmesine neden olabilir. Bu durumda oluşan gerilimler, kuruma çatlaklarına ve deformasyona yol açar (Arcasoy 1983).

4.2.5. Sırlama

Sırlar hazırlandıktan sonra, kurutulmuş veya bisküvi pişirimi uygulanmış karolara çan (kampana) ünitesi, şelale ünitesi, dönen diskler, püskürtme tabancaları gibi cihazlar kullanılarak uygulanabilir (Anonim 2002b).

Tek pişirim duvar karolarının sırlanmasında sırların reolojik karakteristikleri, sırlama uygulama araçlarının performansı, ve kurutma sonrası karo özellikleri (ham mukavemet, karo sıcaklığı, kalan nem miktarı) gibi değişkenlere dikkat edilmesi gerekmektedir (Anonim 2002a).

4.2.6. Pişirim

Duvar karosu bünyeleri yüksek porozite ve boyutsal kararlılığa sahiptir. Bu özellikler pişirim aşaması boyunca kalsiyum silikatlar ve alümina silikatlar (gehlenit, anortit, vollastonit) gibi bazı kristal fazların kil ve kalsit gibi hammaddelerin ayrışması sonucu elde edilir (Escardino ve ark. 2006). Pişirim esnasında hammaddeler arasında meydana gelen reaksiyonlar fırın atmosferi, maksimum sinterleme sıcaklığı, ısıtma ve soğutma hızı, pişirim süresi gibi pişirim koşullarından etkilenmektedir (Vieira ve ark. 2005; Pardo ve ark. 2011; Krgovic ve ark. 2005).

Pişirme süreci üç aşamaya ayrılabilir (Ibanez ve Sandoval 2002).

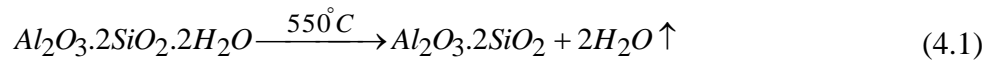
- Isıtma aşaması boyunca ham karo kuru, sıkıştırılmış ve kırılğan bir bünyedir.
- 900 °C'den yüksek sıcaklıklarda, karoda camsı faz oluşmaya başlar, bu fazın miktarı olgunlaşma sıcaklığına ulaşıncaya kadar artar.
- Soğutma aşaması boyunca karo gerçek bir seramik bünye haline gelir.

Duvar karosu bünyelerinde yer alan geleneksel hammaddeler karmaşık minerolojik kompozisyona sahiptir (Sousa ve Holanda 2005). Pişirim esnasında duvar karosu bünyesinde bulunan kalsit, 700 °C üzerinde CaO ve CO₂'e ayrışır. Pişirim süreci uygun dizayn edildiğinde küçük tane boyutuna sahip kalsit partikülleri sıran ergime sıcaklığının altında ayrışır. Ancak durum böyle olmazsa bünyeden çıkan CO₂ eriyen sır tabakasında kalır ve küçük kabarcıklar oluşturur. Bu kabarcıklar sır yüzeyinde iğne deliği kusuruna sebep olabilir (Escardino ve ark 2000; Escardino ve ark 2006, Amoros ve ark. 2010). Çizelge 4.3. pişirim esnasında seramik bünyede meydana gelen fiziksel ve kimyasal olayları göstermektedir (Anonim 2002b).

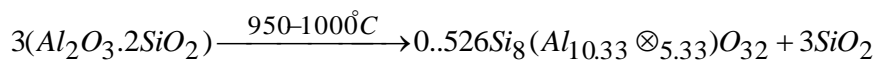
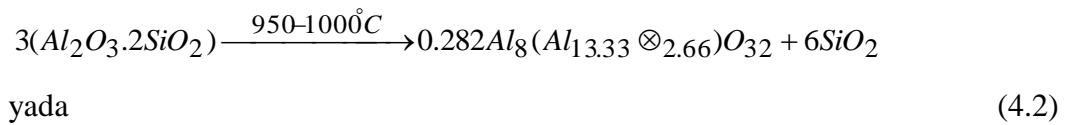
Çizelge 4.3. Pişirim esnasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal olaylar (Anonim 2002b)

Sıcaklık	Meydana gelen reaksiyonlar
< 100°C	Kalan nemin buharlaşması
< 200°C	Zeolitik ve tabakalar arası suyun kaybı
350-850°C	Organik bileşiklerin ve sülfürlü bileşiklerin (örneğin pirit) oksidasyonu
450-650°C	Kimyasal suyun uzaklaşması Kil kristal yapısının bozulması
500-600°C	α - β Kuvars dönüşümü
600-800°C	Demir sülfat oksidasyonu
800-950°C	Karbonatların ayrışması
900-1000°C	Silikatlar ve alümina arasındaki reaksiyonların başlaması Spinel oluşumları Cam oluşumunun başlaması
> 1000°C	Ötektiklerin oluşumu Cam oluşumunun artması

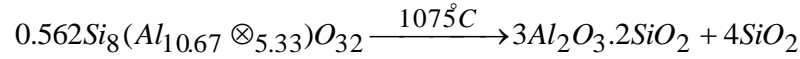
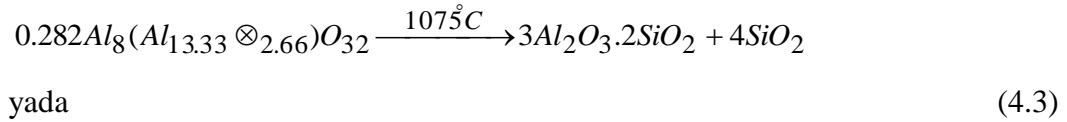
Kil-kuvars-feldispat sisteminde bulunan bir seramik bünye pişiriminde yaklaşık 550 °C'de kaolinitik kil kristal yapısında bulunan hidroksil grubunun uzaklaşmasıyla Eşitlik (4.1)'de görülen endotermik reaksiyon ile metakaolenite dönüşür (Carty ve Senepati 1998; Das ve Dana 2003).



Metakaolen $3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$, 950–1000 °C civarında dengede olamayan spinel (γ - Al_2O_3) tipi yapıya ve amorf silikaya (SiO_2) dönüşür (Eşitlik 4.2). Eşitlikte \otimes boşlukları temsil etmektedir (Carty ve Senepati 1998; Das ve Dana 2003).

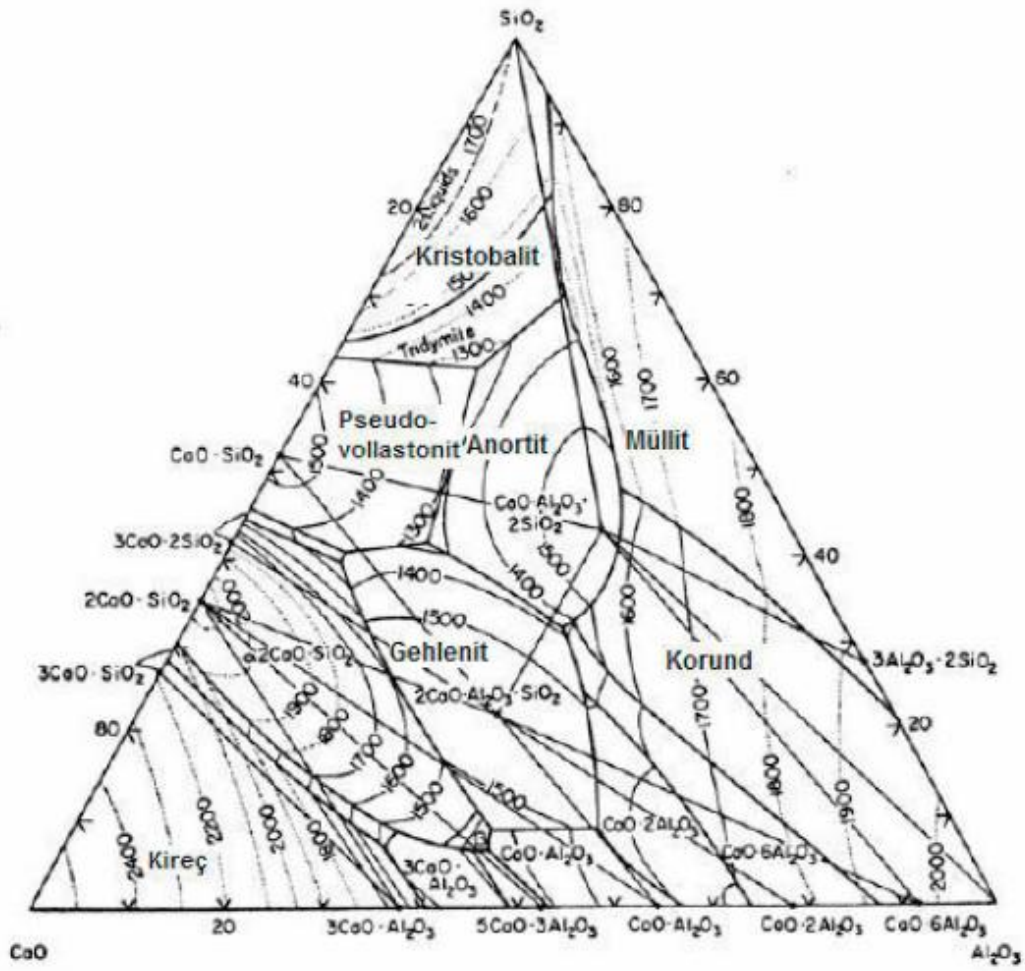
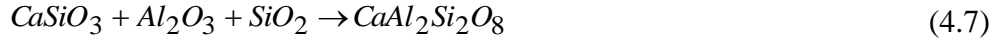
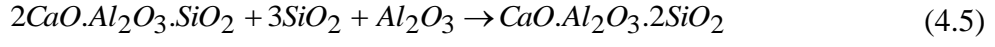
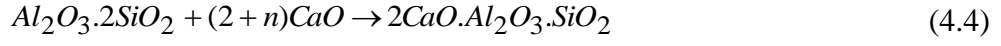


Spinel ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) yapının oluşması sonucu serbest kalan amorf silika yüksek oranda reaktiftir ve ötektik oluşturacak şekilde feldispatla reaksiyona girer. Ötektik sıcaklık feldispatın tipine bağlıdır. Ötektik eriyik K-feldispat için 990 °C de oluşurken, Na-feldispat için 1050 °C de oluşmaya başlar. Spinel ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 1075 °C civarında Eşitlik (4.3)'de görüldüğü gibi müllit kristallerine dönüşür (Carty ve Senepati 1998; Das ve Dana 2003).



İki çeşit müllit oluşumu mevcuttur. Bunların ilki düşük sıcaklıkta kil kalıntılarından oluşan birincil müllit, diğeri ise yüksek sıcaklıkta feldispatça zengin eriyikten çözünme, yeniden kristallenme yoluyla oluşan iğnemsî şekilli ikincil müllittir (Carty ve Senepati 1998; Kara ve ark. 2006).

Duvar karolarında yüksek oranda kalsiyum karbonat bulunur. Karbonatlar alümina ve silika ile ötektik oluşturarak ergime noktasını düşürürler (Das ve ark. 2005). $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde yer alan duvar karosu bünyelerinde oluşabilecek kristal fazlar Şekil 4.3' de gösterilmektedir (Anonim 2002a). Pişirim esnasında kalsiyum karbonatın ayrışmasıyla ortaya çıkan CaO, metakaolenit fazıyla reaksiyona girerek gehlenit ara fazını oluşturmaktadır. Daha sonra gehlenit ile metakaolenitten gelen alümina ve silikanın reaksiyonundan anortit fazı oluşur (Sousa ve Holanda 2003; Kara ve ark. 2006; Traore ve ark. 2003). Oluşum reaksiyonları Eşitlik (4.4) ve Eşitlik (4.5)' de görülmektedir (Montorsi ve ark. 2006). Bu sistemde oluşabilecek bir diğeri ara faz ise vollastonittir, serbest silikanın kalsitle reaksiyonu sonucu oluşur. (Eşitlik 4.6). Vollastonit SiO_2 varlığında kararsızdır ve Eşitlik (4.7)' de görüldüğü gibi kil minerallerinden gelen Al_2O_3 ve SiO_2 ile reaksiyona girerek anortit fazını oluşturur (Andji ve ark. 2009; Trindade ve ark. 2009).



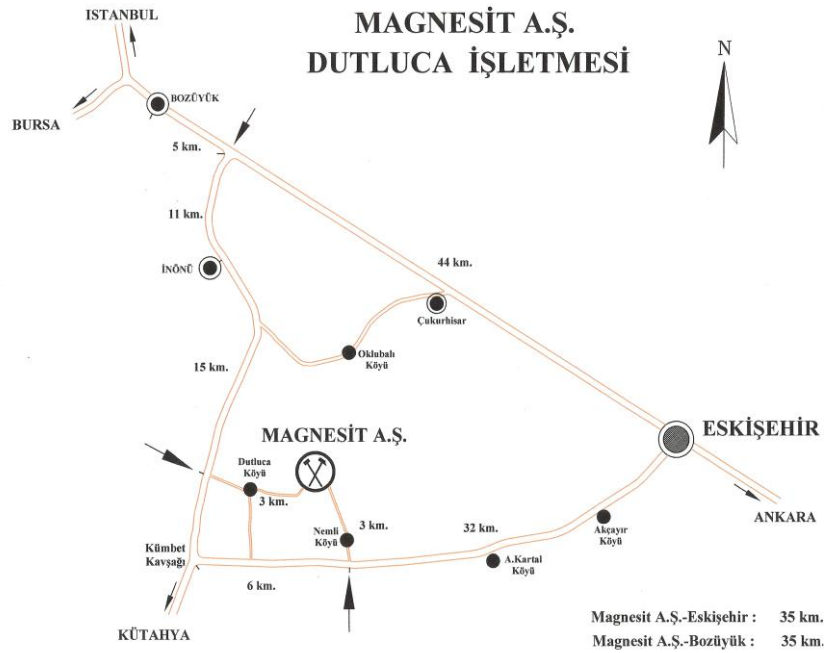
Şekil 4.3. CaO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz diyagramı (Anonim 2002a)

5. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada manyezit üretimi esnasında oluşan atıkların farklı seramik karo bünyelerindeki etkileri araştırılmıştır. Termal Seramik San. ve Tic. A.Ş. işletmesinde standart duvar karosu bünye reçetesine mermerin yerine çeşitli oranlarda atık ilave edilerek ve laboratuarda farklı miktarda atık içeren duvar, seramik, yer karo reçeteleri hazırlanarak manyezit atıklarının karo özelliklerine etkileri incelemiştir.

5.1. Kullanılan Hammaddeler

Deneylerde kullanılan manyezit atıkları Nemli ve Dutluca (Eskişehir) köyleri arasında bulunan (Şekil 5.1) Magnesit A.Ş.'ne ait manyezit ocağından temin edilmiştir. Dutluca köyü manyezit yatakları Alpin tipi ultramafik kayaların serpantinleşmiş dunit ve harzburjitleri içinde yer alır. Manyezit mineralizasyonu bu kayaların kırık ve çatlakları içinde bireysel damarlar ve stokverk damarlar şeklinde oluşmuştur. Dutluca manyezit oluşumlarının hepsi kar beyazı, masif, karnabahar görümlü, porselen kırınımlıdır Yan kayaçla dokanak ilişkisi belirgin ve keskindir. Manyezit oluşumlarının yan kayacı serpantinittlerdir (Yılmaz 2008).

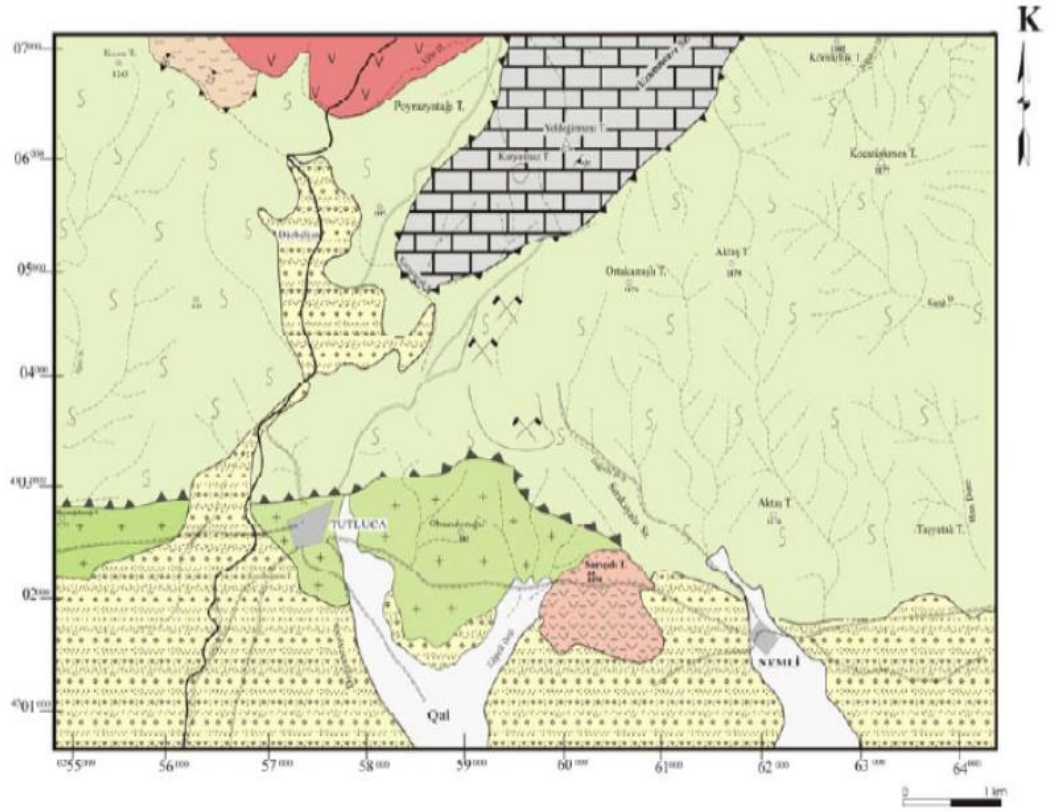


Şekil 5.1. Dutluca ocağının yol durum haritası

Örneklerin alındığı alan ve çevresi (Şekil 5.2); peridotit, serpantinit, triyas, ofiyolitik kaya formasyonunda bulunmaktadır.

Serpantinitler; Eskisehir-Kütahya asfaltı kuzeyinde, morfolojik olarak yükselmiş sahayı kaplamaktadırlar. Güneye doğru konglomeraların altından devam ederek, Musaözü-Mollaoğlu hattının güneyinde yeniden aflöre edip, Porsuk barajına kadar inerler ve barajın güneyinde Miyosenin marnlı kireçtaşları altında, doğuda ise oligosen konglomeraların altında kaybolurlar. Yenisoğça köyü civarında tüfler tarafından hudutlandırılmışlardır. Bölgede geniş bir şekilde tezahür etmekte olan serpantinitler, umumiyetle serpantin grubu minerallerini içerirler. Serpantinitler, peridotitlerin değişiminden teşekkül etmişlerdir. Yer yer ufak mostralar halinde enstatit ve bronzit felslere rastlanır. Serpantin bazen kromit ihtiva etmekte olup, tali olarak manyetit de bulunur. Serpantinleşmeye başlayan olivin parçacıklarının içinde elek dokusu bariz olarak görülebilir. Kalseduan halinde silis mevcuttur. Bölgede bu sahireler sık sık manyezit damarlarıyla katedilmişlerdir. Peridotit-Serpantinit kayaçlar; deformasyona uğramış dağ silsileleri ve ada zincirleri boyunca yer almış, küçük ve büyük oluşumlar halinde ortaya çıkan ultrabazik bünyeleri içine almakta olup umumiyetle gabro ve bazik volkanik kayaçlarla beraber tezahür etmektedirler. Bu kayaçların preorojenik, sinorojenik ve postorojenik gibi farklı zamanlarda diğer sedimanter kayaçlar içine yerleşmeleri bir birinden tamamen farklı mineral fasiyesleri husule getirmiştir. Ofiyolitik serpantinitler sedimanlarla kontak halinde buldukları zonlarda yüksek sıcaklık da bir metamorfizmaya işaret eden mineral toplulukları göstermezler. Bu yüzden serpantinitler muhtemelen düşük sıcaklıklarda ve katı bir durumda sedimanlara yerleşmişlerdir (Anonim 2011).

Dutluca köyü manyezit yatağından manyezitin çıkarılması esnasında gerçekleştirilen örtü kazı işlemi ile ortaya çıkan atık kayaçların depolandığı yığından alınan atık numunesi **harman pasa**, zenginleştirme işlemi sırasında ortaya çıkan atıklardan alınan numune ise **tesis pasa** olarak adlandırılmıştır. Atıklarının (harman pasa ve tesis pasa) kimyasal analizi Rigaku ZSX Primus marka XRF cihazı ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1’de verilmiştir. Kullanılan diğer hammaddeler Termal Seramik San. ve Tic. A.Ş.’den temin edilmiş olup kimyasal analizleri Çizelge 5.2’dedir.



		AÇIKLAMALAR	SEMBOLLER
Kuvaterner	Qal	Alüvyon	
		Uyumsuzluk	
Pliyosen	Ilica Formasyonu		
Triyas	Ayrılmamış Ofiyolitler		
	İnönü Metamorfitleri		

Şekil 5.2. Dutluca jeoloji haritası (Yılmaz 2008)

Çizelge 5.1. Manyezit atıklarının kimyasal analizleri (% ağırlıkça)

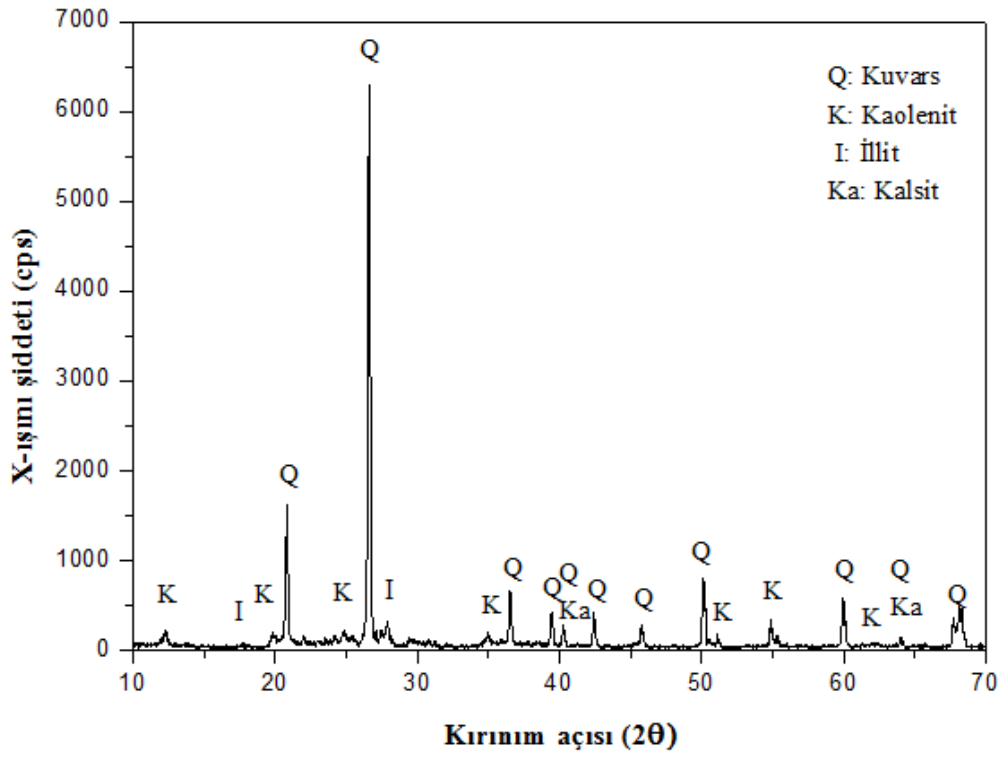
Oksitler %	Harman Pasa	Tesis Pasa
MgO	38,0396	40,3686
Al ₂ O ₃	0,6909	0,7336
SiO ₂	35,5590	25,7497
Na ₂ O	-	0,0457
P ₂ O ₅	0,0069	0,0110
SO ₃	0,2348	0,1634
CaO	1,3173	2,3016
Cr ₂ O ₃	0,3865	0,3371
MnO	0,1186	0,0983
Fe ₂ O ₃	7,8140	6,2645
NiO	0,3173	0,2468
Co ₂ O ₃	0,0221	-
CuO	-	0,0127
Ateş Zayıtı	15,4930	23,6670

Çizelge 5.2. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri (% ağırlıkça)

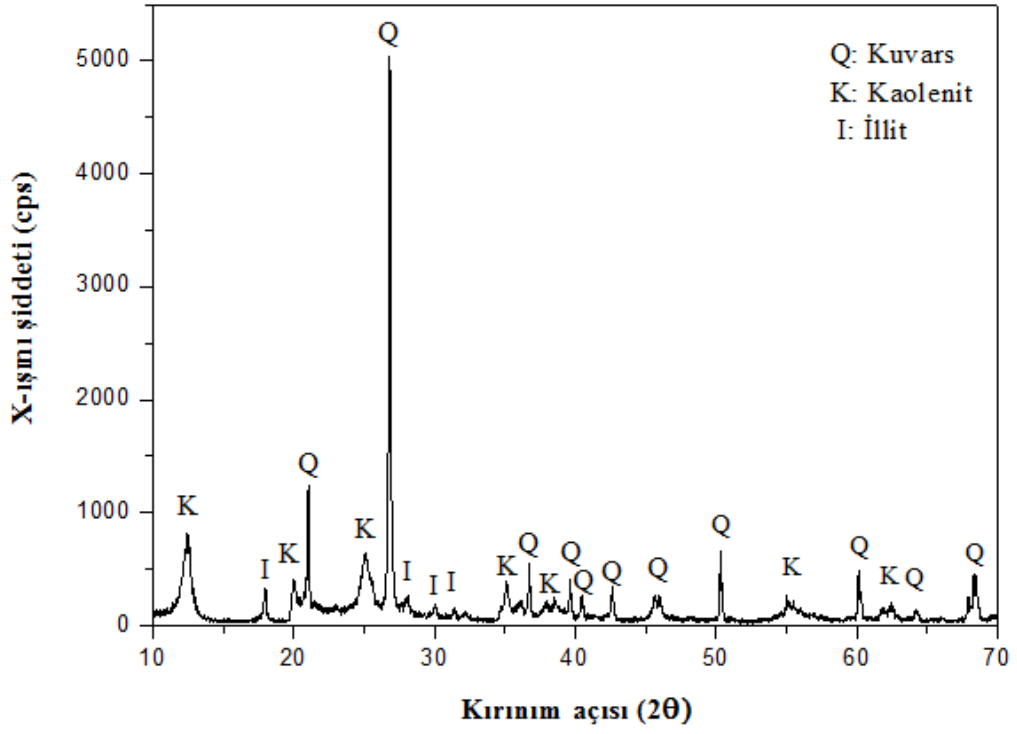
Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	A.Z.*
Kumlu Kil	77,02	11,09	2,58	0,54	1,32	0,65	0,95	1,89	3,93
Kil 101	62,04	23,01	3,14	1,21	0,24	0,56	0,25	2,31	7,13
Kil 102	60,21	23,47	3,49	1,66	0,22	0,64	0,18	2,04	7,85
Kil 102-G	64,59	20,79	2,72	1,14	0,17	0,56	0,11	2,16	7,63
Kil 103	59,93	21,14	4,83	1,15	0,30	0,83	0,24	3,87	8,57
Kil 3	58,63	24,72	3,34	1,63	0,27	0,85	0,23	2,35	7,96
Mermer	0,63	-	0,09	-	56,39	0,07	-	0,04	42,69
Pegmatit	73,54	16,96	1,10	0,57	0,21	0,28	0,89	1,26	5,71
Na-feldispat	68,40	19,12	0,03	0,05	0,97	0,04	10,21	0,27	0,13

*A.Z. Ateş Zayıtı

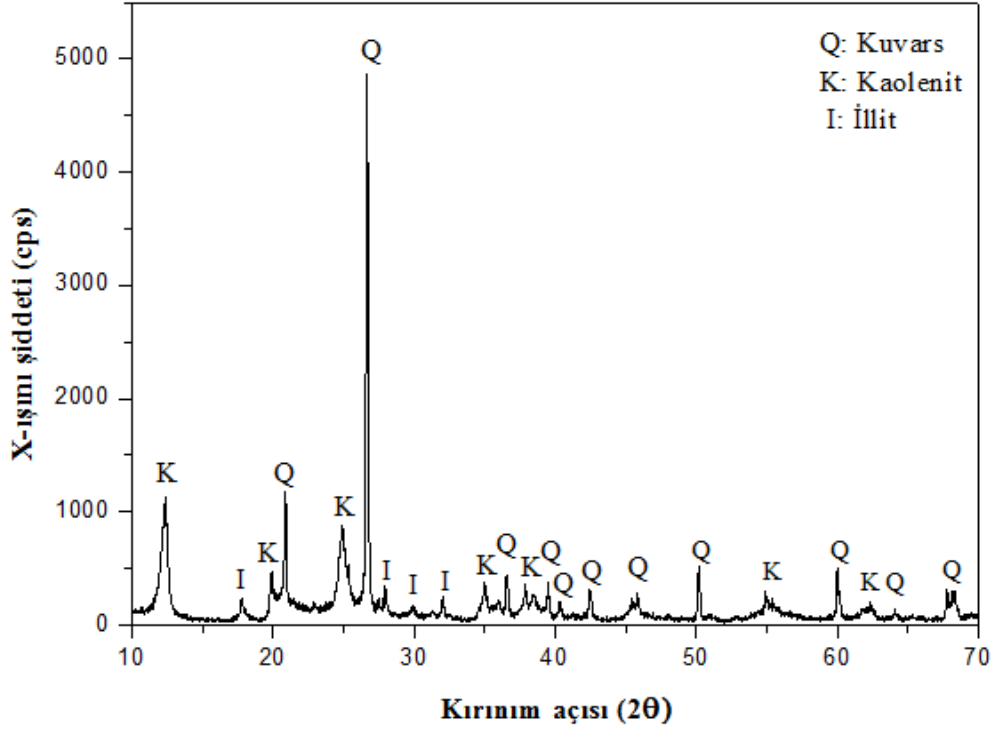
Hammaddelerin faz analizleri Rigaku Rint 2200 marka cihazla yapılmıştır. Killerin XRD analiz sonuçları Şekil 5.3-5.8’de verilmiştir. Buna göre killerin yapılarında kuvars, kaolinit ve illit fazları belirlenmiştir ve fazların miktarları killere göre değişim göstermektedir. Mermerin XRD analiz (Şekil 5.9) sonuçlarına göre yapıda kalsit ve dolomit fazları belirlenmiştir. Heybetli pegmatitin XRD analizinde (Şekil 5.10) kuvars, kaolinit, illit, mikroklin ve albit fazları, Na-feldspatın XRD analizde ise (Şekil 5.11) kuvars ve albit fazları tespit edilmiştir.



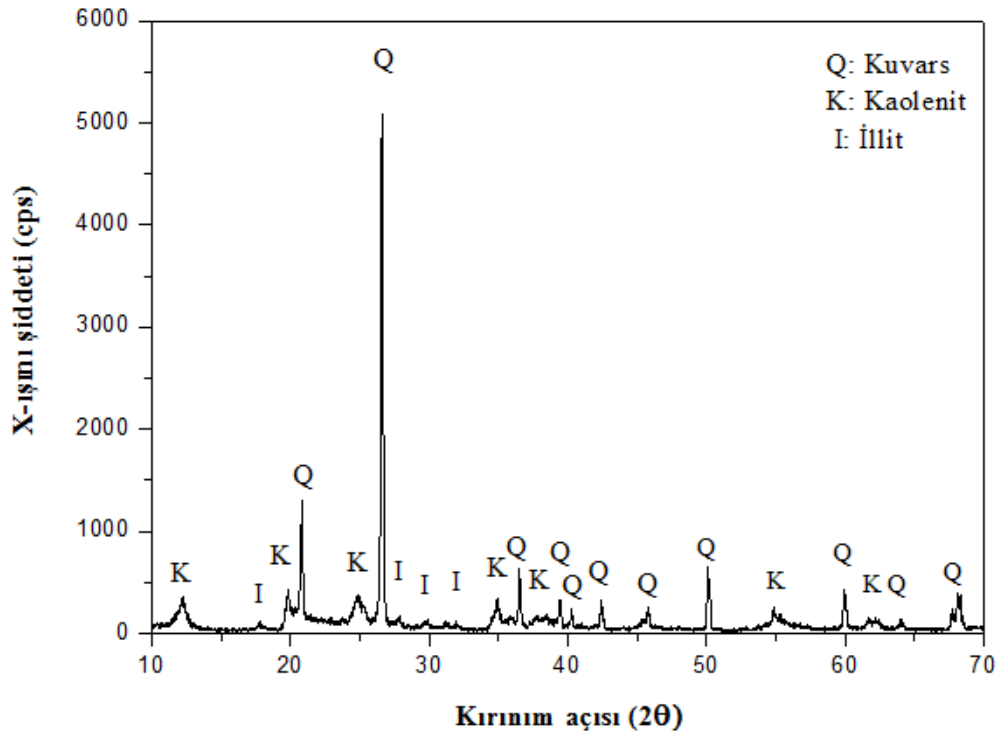
Şekil 5.3. Kumlu kile ait XRD paterni



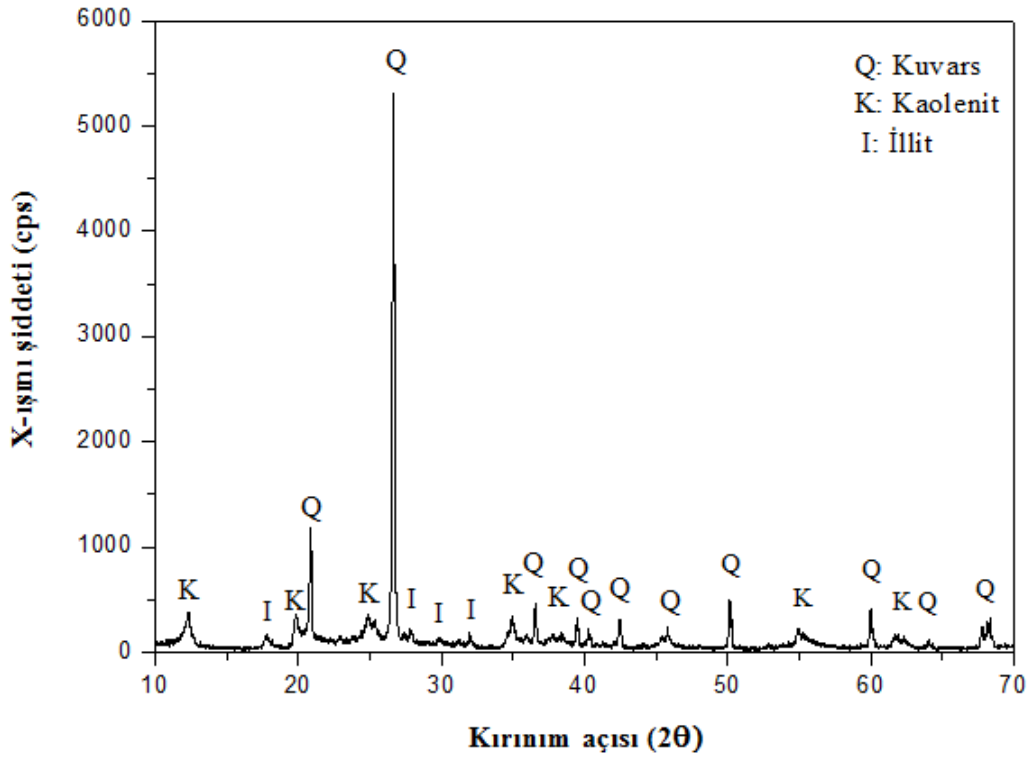
Şekil 5.4. Kil 101'e ait XRD paterni



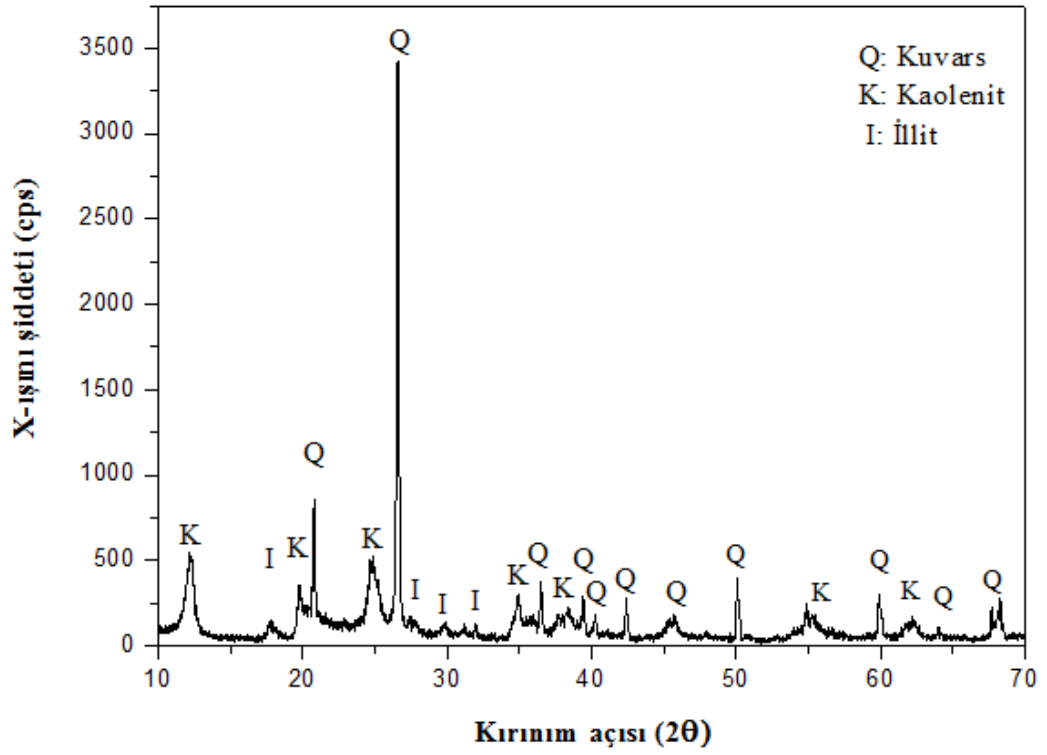
Şekil 5.5. Kil 102'ye ait XRD paterni



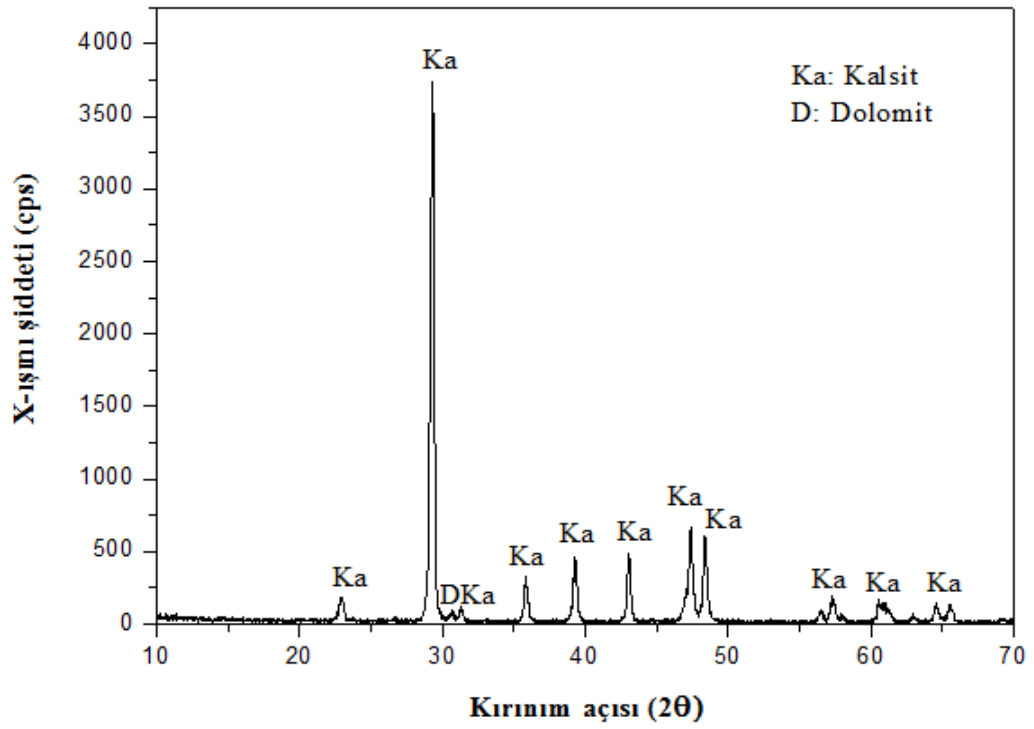
Şekil 5.6. Kil 102-G' ye ait XRD paterni



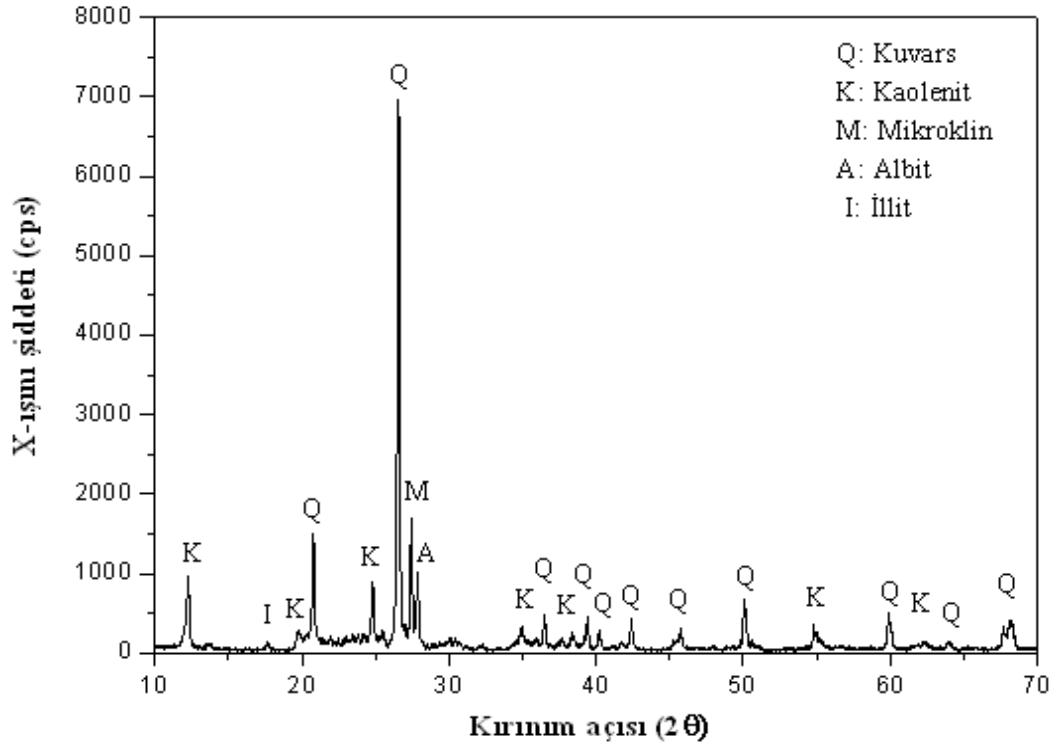
Şekil 5.7. Kil 103'e ait XRD paterni



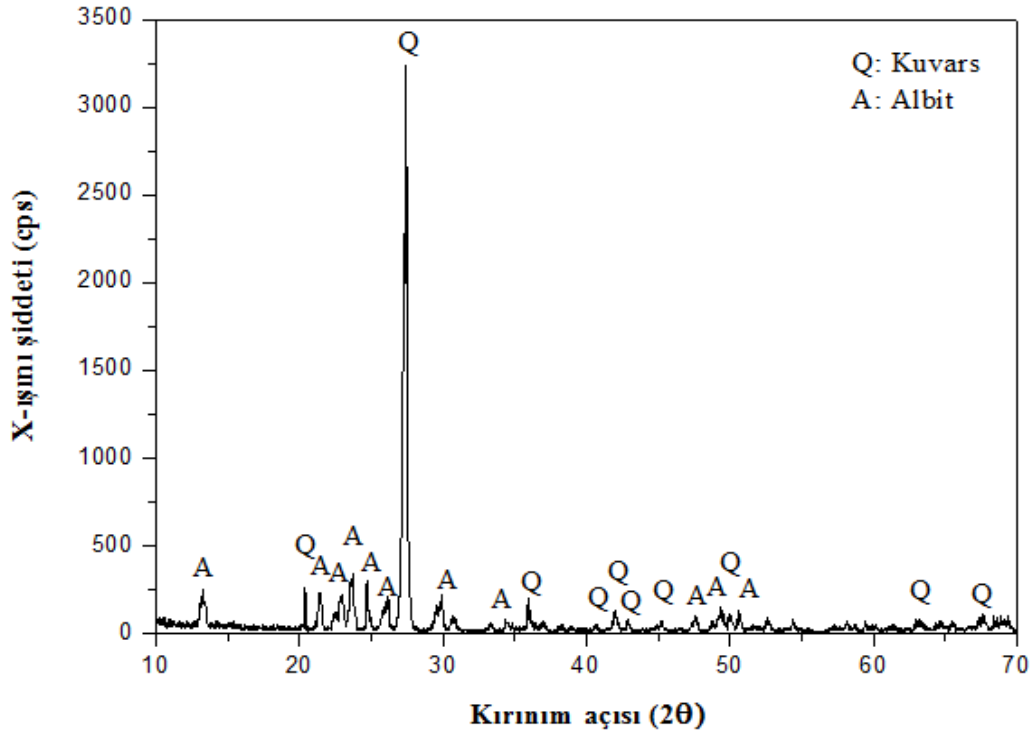
Şekil 5.8. Kil 3'e ait XRD paterni



Şekil 5.9. Mermere ait XRD paterni

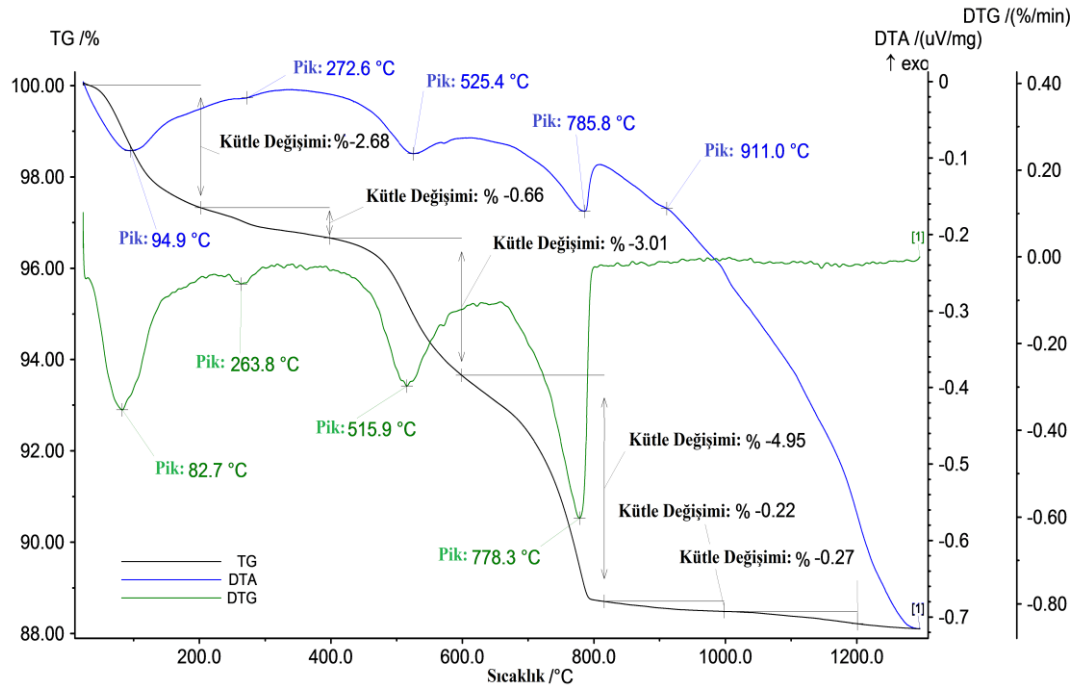


Şekil 5.10. Pegmatitine ait XRD paterni

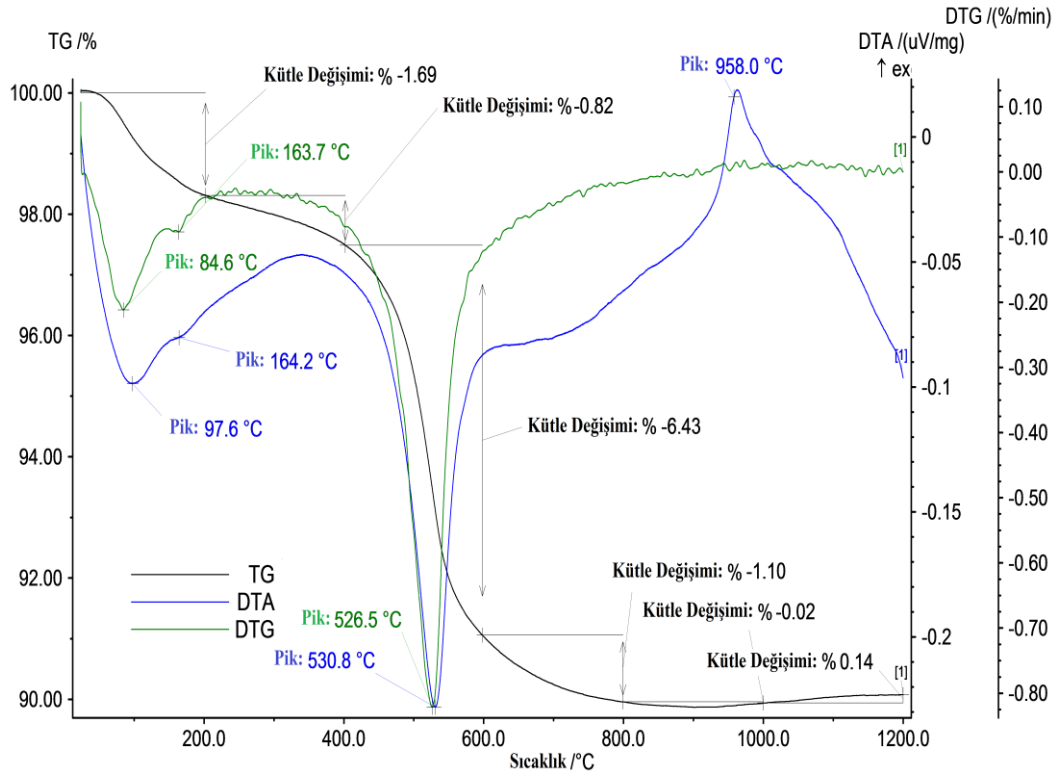


Şekil 5.11. Na-feldspata ait XRD paterni

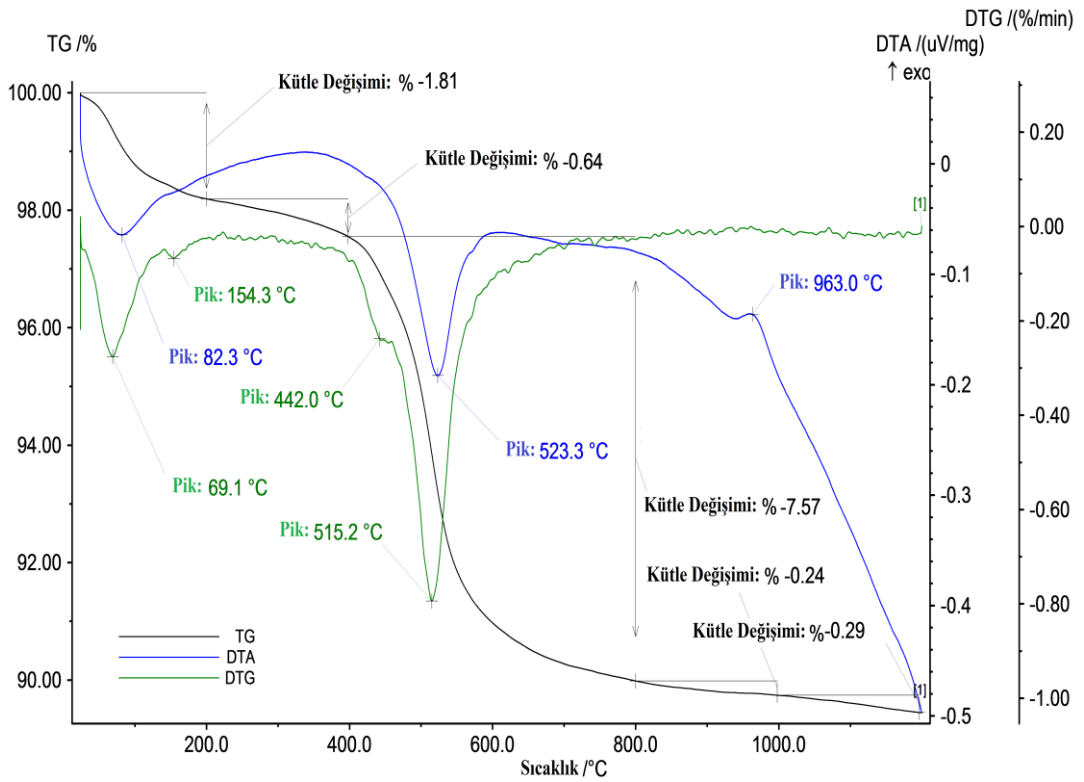
Hammaddelerde ısıl işlem sırasında meydana gelen reaksiyonlar TG-DTA analiziyle tespit edilmiştir. Kumlu kile ait TG-DTA analizi Şekil 5.12’de verilmiştir. TG-DTA analizi incelendiğinde, TG eğrisinin türevinde (DTG) belirlenen 82,7 °C’deki pik ve TG eğrisinde gözlenen kütle kaybı, kaolinitin 263,8 °C’deki pik ve TG eğrisinde gözlenen kütle kaybı ise illit fazının yapısındaki tabakalar arası fiziksel su kaybından kaynaklanmaktadır. DTA eğrisinde 94,9 °C gözlenen endotermik pik kaolinitin, 272,6 °C’deki pik ise illitin fiziksel suyunun uzaklaşmasından dolayıdır. DTA eğrisinde 525,4 °C’deki endotermik pik kaolinit ve illitin yapısındaki kristal suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır ve TG eğrisinde toplam %3,01’lik kütle kaybı gözlenmektedir. DTG eğrisinde de bu sıcaklığa yakın olarak 515,9 °C’de pik görülmektedir. DTA eğrisinde 785,8 °C’deki endotermik pik karbonatların yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 911 °C’de görülen ekzotermik pik ise kaolinitin kimyasal suyunu kaybetmesiyle oluşan metakaolenin amorf silika ve γ -Al₂O₃ spinel fazına dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Çalışmada kullanılan diğer hammaddelere ait TG-DTA analiz eğrileri Şekil 5.12’den Şekil 5.20’ye kadar ve benzer şekilde değerlendirilen analiz sonuçları Çizelge 5.3’te verilmektedir.



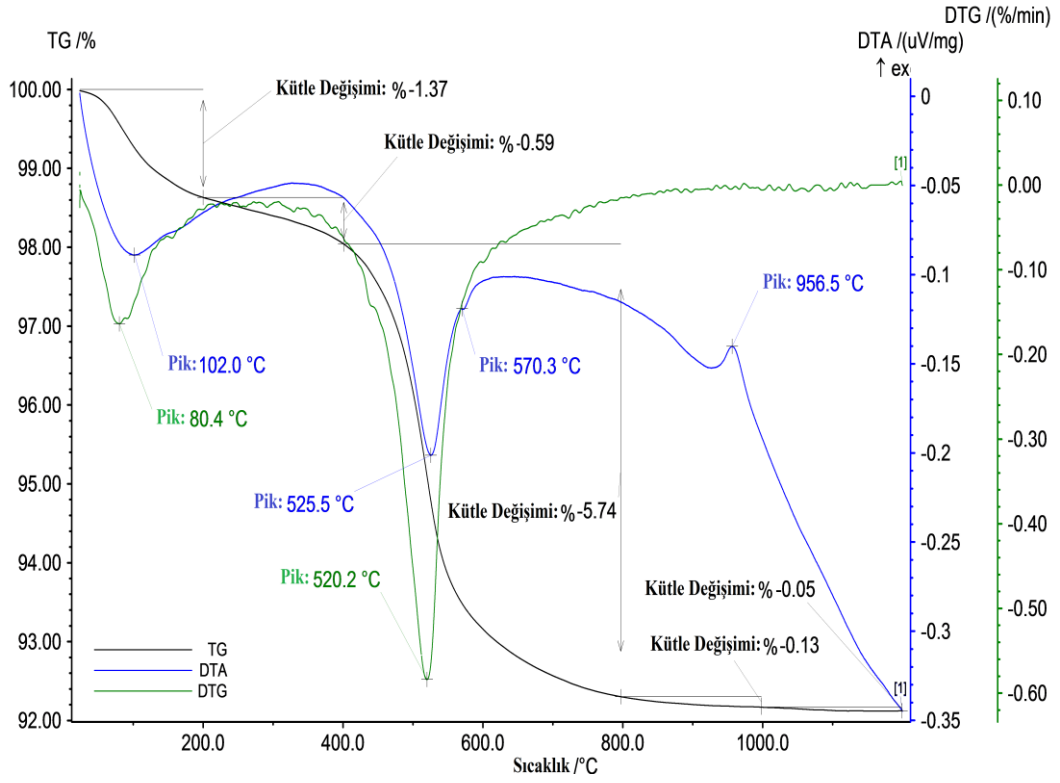
Şekil 5.12. Kumlu kile ait TG-DTA analiz sonucu



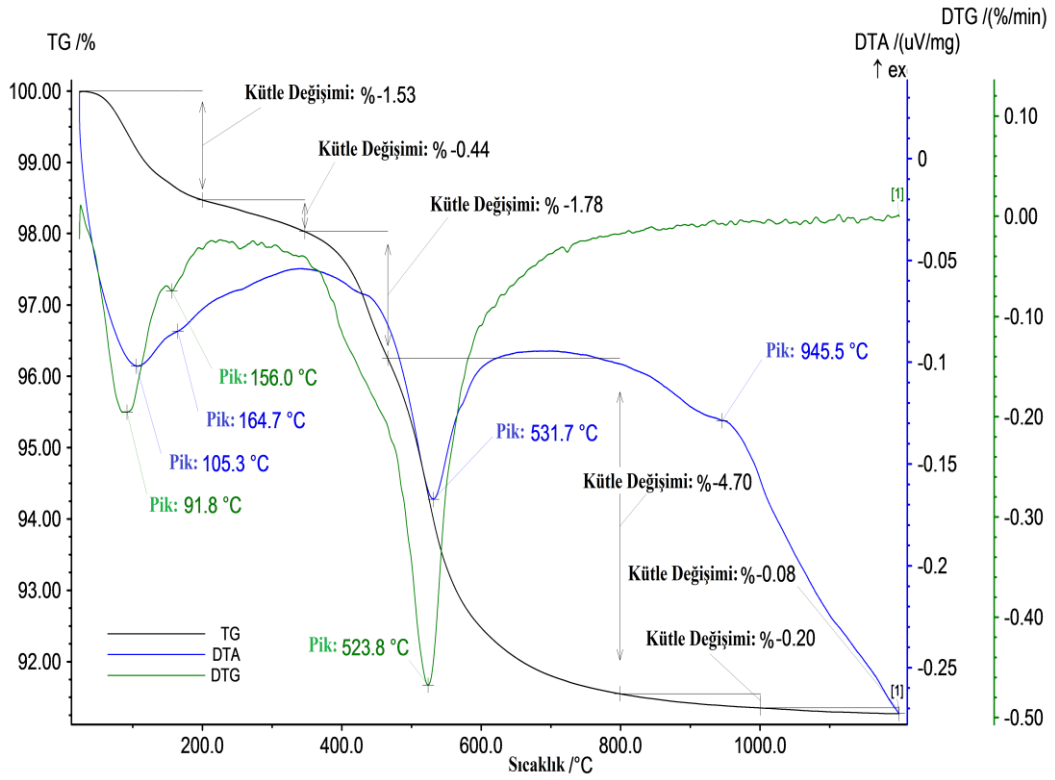
Şekil 5.13. Kil 101'e ait TG-DTA analiz sonucu



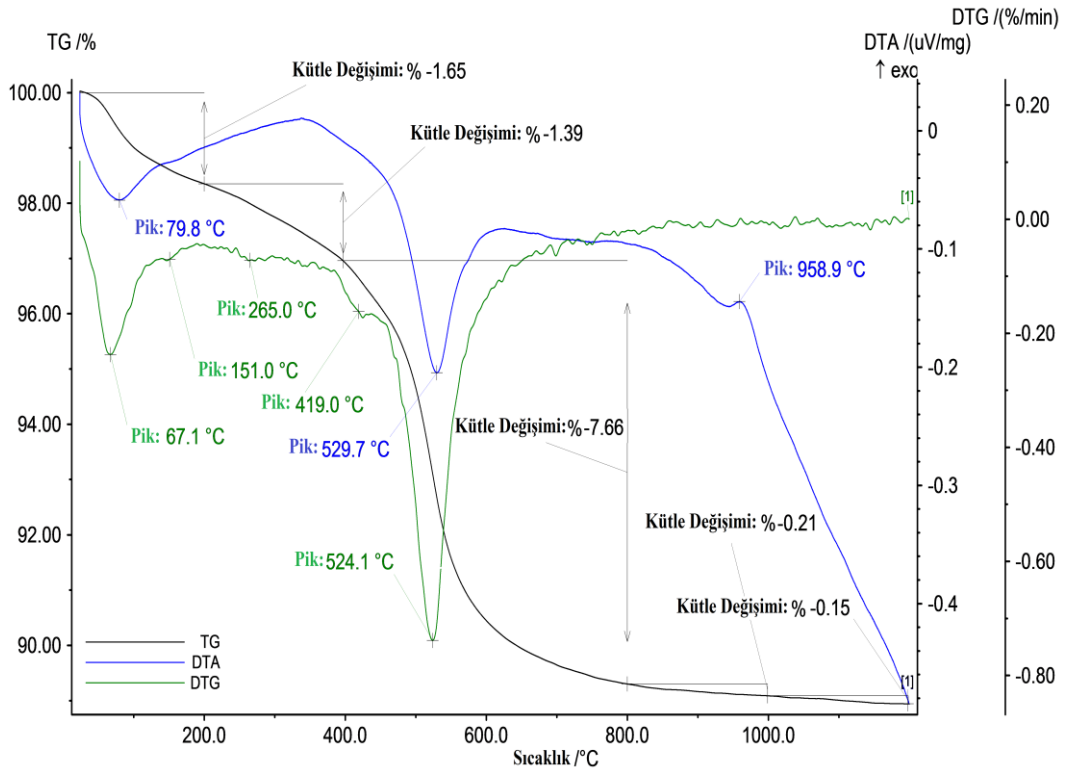
Şekil 5.14. Kil 102'ye ait TG-DTA analiz sonucu



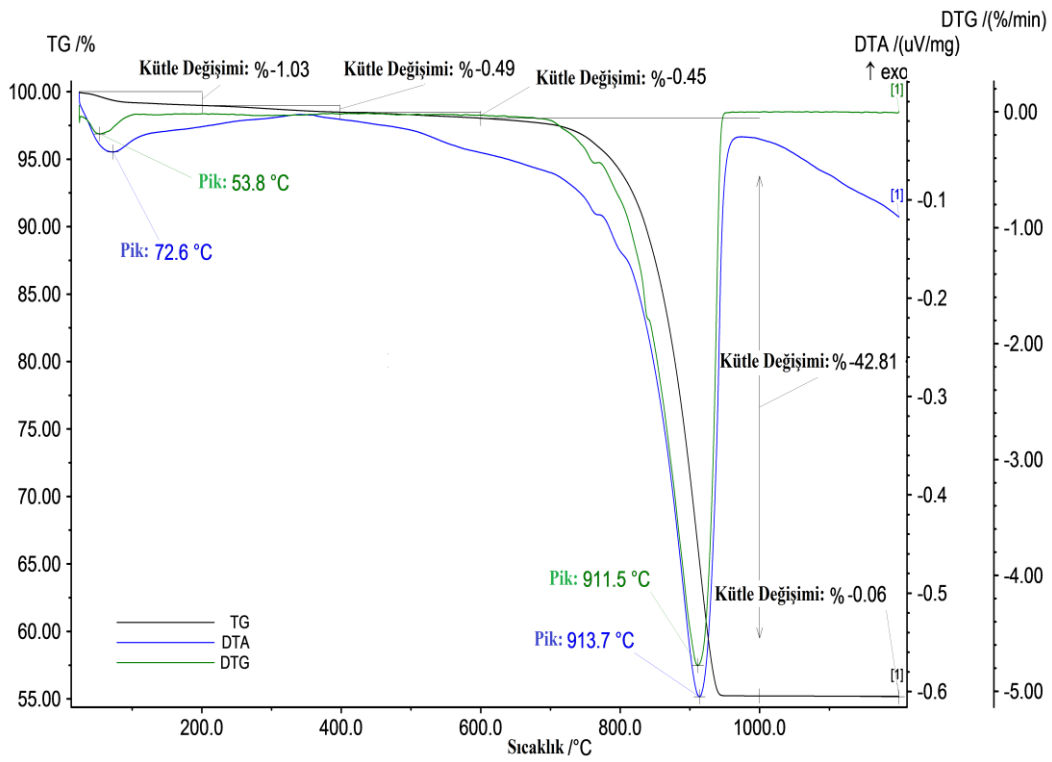
Şekil 5.15. Kil 102-G' ye ait TG-DTA analiz sonucu



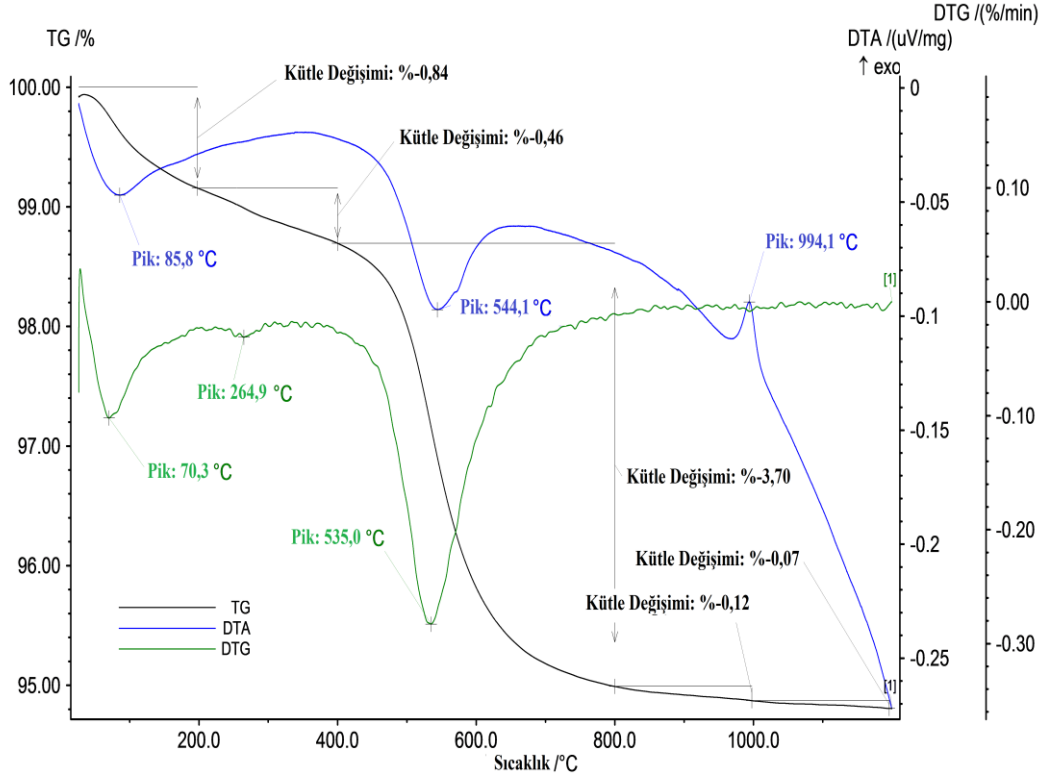
Şekil 5.16. Kil 103'e ait TG-DTA analiz sonucu



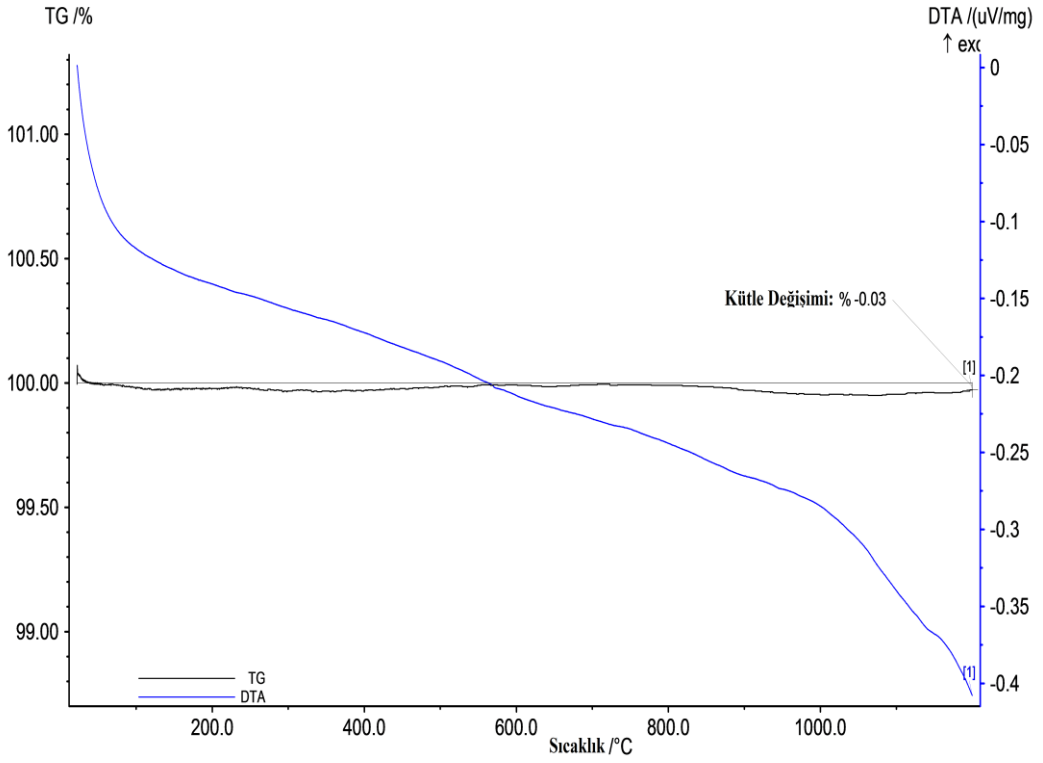
Şekil 5.17. Kil 3'e ait TG-DTA analiz sonucu



Şekil 5.18. Mermere ait TG-DTA analiz sonucu



Şekil 5.19. Pegmatite ait TG-DTA analiz sonucu



Şekil 5.20. Na-feldspata ait TG-DTA analiz sonucu

Çizelge 5.3. Kullanılan hammaddelerin ısı analiz sonuçları

Hammadde	Kütle Kaybı (%)	Endotermik Pik Sıcaklığı (°C)	Oluşan Reaksiyon	Ekzotermik Pik Sıcaklığı (°C)	Oluşan Reaksiyon
Kumlu Kil	2,68	94,9	Kaolinit tabakaları arasındaki fiziksel suyun uzaklaşması	911,0	Metakaolenin amorf silika ve γ - Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
	0,66	272,6	İllit tabakaları arasındaki fiziksel suyun uzaklaşması	-	-
	3,01	525,4	Kaolinit ve illit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması (Kaolen-metakaolen dönüşümü)	-	-
	4,95	785,8	CaCO ₃ bozunumu	-	-
Kil 101	2,51	97,6/163,7	Kaolinit/ illit tabakaları arasındaki fiziksel suyun uzaklaşması	958,0	Metakaolenin amorf silika ve γ - Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
	6,43	530,8	Kaolinit ve illit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması (Kaolen-metakaolen dönüşümü)	-	-
Kil 102	1,81	82,3	Kaolinit ve illit tabakaları arasındaki fiziksel suyun uzaklaşması	963,0	Metakaolenin amorf silika ve γ - Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
	7,57	523,3	Kaolinit ve illit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması (Kaolen-metakaolen dönüşümü)	-	-
Kil 102-G	1,37	102,0	Kaolinit ve illit tabakaları arasındaki fiziksel suyun uzaklaşması	956,5	Metakaolenin amorf silika ve γ - Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
	5,74	525,5	Kaolinit ve illit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması (Kaolen-metakaolen dönüşümü)	-	-
	-	570,3	α - β kuvars dönüşümü	-	-

Çizelge 5.3. (Devam) Kullanılan hammaddelerin ısı analiz sonuçları

Hammadde	Kütle Kaybı (%)	Endotermik Pik Sıcaklığı (°C)	Oluşan Reaksiyon	Ekzotermik Pik Sıcaklığı (°C)	Oluşan Reaksiyon
Kil 103	1,97	105,3/164,7	Kaolinit/ illit tabakaları arasındaki fiziksel suyun uzaklaşması	945,5	Metakaolenin amorf silika ve γ - Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
	4,70	531,7	Kaolinit ve illit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması (Kaolen-metakaolen dönüşümü)	-	-
Kil 3	1,65	79,3	Kaolinit ve illit tabakaları arasındaki fiziksel suyun uzaklaşması	958,9	Metakaolenin amorf silika ve γ - Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
	7,66	529,7	Kaolinit ve illit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması (Kaolen-metakaolen dönüşümü)	-	-
Mermer	1,03	72,6	Fiziksel suyun uzaklaşması	-	-
	42,81	913,7	$CaCO_3$ bozunumu	-	-
Pegmatit	0,84	85,8	Kaolinit ve illit tabakaları arasındaki fiziksel suyun uzaklaşması	944,1	Metakaolenin amorf silika ve γ - Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
	3,70	544,3	Kaolinit ve illit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması (Kaolen-metakaolen dönüşümü)	-	-
Na-feldspat	0,03	-	-	-	-

5.2. Kullanılan Cihazlar

Deneylerde tartımlar Sartorius marka terazide, nem ölçümleri Sartorius marka nem ölçer cihazında yapılmıştır. Öğütme işlemlerinde 500 g kapasiteli laboratuvar tipi alümina bilyalı porselen değirmen kullanılmıştır. Şekillendirme işlemi Nannetti marka tek yönlü kuru preste gerçekleştirilmiş şekillendirilen numuneler Nüve marka laboratuvar tipi etüvde 100 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Numuneler ticari bir fırında ve laboratuvar tipi Nabertherm LS12/13 hızlı pişirim fırınında sinterlenmiştir. Mukavemet ölçümleri Gabrielli CR5 marka mukavemet

cihazında yapılmıştır. Yoğunluk ölçümlerinde Archimed prensibi kullanılmıştır. Pişirilen numunelerin kromatik koordinatları (L^* , a^* , b^*) Minolta CM-3600d renk ölçüm cihazı ile, faz analizi Rigaku Rint 2200 serisi x-ışınları difraktometresinde (XRD), mikroyapıların incelenmesi ve EDX analizleri Zeiss EVO 50 EP ve Zeiss SUPRA 50 VP marka taramalı elektron mikroskoplarında (SEM), kimyasal analizler Rigaku ZSX Pirimus marka XRF cihazında yapılmıştır. Bünyelerin sinterleme davranışlarının belirlenmesinde Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka çift kameralı temassız optik dilatometre cihazı kullanılmıştır. Isıl genleşme davranışları Netzsch marka 402 EP model dilatometre kullanılarak belirlenmiştir. Sinterlenen numunelerin teorik yoğunlukları Quantochrome Multi Pycnometer marka He piknometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

5.3. Seramik Karo Bünyelerinin Hazırlanması

Manyezit pasalara yapılan kimyasal analizden yola çıkılarak manyezit atıklarının ateş zaiyatının yüksek olmasından dolayı %2, %4, %6, %8 ve %10 oranlarında duvar karosu bünyelerinde kullanılmasına karar verilmiştir. Pasa ilavesi yapılırken aynı oranda mermer reçeteden çıkarılmıştır. %8 ve %10 oranında pasa içeren reçetelerde mermer kullanılmamıştır. Bu şekilde hazırlanan reçeteler Çizelge 5.4’de ve harman pasa içeren reçetelerin seger analizleri Çizelge 5.5’de tesis pasa içeren reçetelerin Seger analizleri ise Çizelge 5.6’de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Manyezit pasaları içeren duvar karosu bünye reçeteleri

Reçete kodu	STD	H1	H2	H3	H4	H5	T1	T2	T3	T4	T5
Hammadde adı	Ağırlıkça (%)										
Kumlu Kil	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
Kil-101	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Kil-102	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Kil-3	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Mermer	8	6	4	2	-	-	6	4	2	-	-
Pegmatit	33	33	33	33	33	31	33	33	33	33	31
Harman Pasa	-	2	4	6	8	10	-	-	-	-	-
Tesis Pasa	-	-	-	-	-	-	2	4	6	8	10

Çizelge 5.5. Standart ve harman pasa içeren duvar karosu bünye reçetelerinin Seger analizleri

RO ve R ₂ O GRUBU	STD	H1	H2	H3	H4	H5
FeO	0,181	0,193	0,204	0,216	0,227	0,212
CaO	0,566	0,439	0,314	0,192	0,072	0,066
MgO	0,077	0,194	0,309	0,422	0,533	0,573
K ₂ O	0,109	0,108	0,107	0,106	0,105	0,093
Na ₂ O	0,066	0,066	0,065	0,065	0,064	0,057
TOPLAM	1	1	1	1	1	1
R₂O₃ GRUBU						
Al ₂ O ₃	0,956	0,948	0,940	0,933	0,925	0,819
Fe ₂ O ₃	0,181	0,193	0,204	0,216	0,227	0,212
RO₂ GRUBU						
SiO ₂	6,791	6,802	6,813	6,824	6,834	6,108
TiO ₂	0,060	0,059	0,059	0,058	0,058	0,051

Çizelge 5.6. Standart ve tesis pasa içeren duvar karosu bünye reçetelerinin Seger analizleri

RO ve R ₂ O GRUBU	STD	T1	T2	T3	T4	T5
FeO	0,181	0,189	0,196	0,204	0,211	0,195
CaO	0,566	0,438	0,314	0,194	0,078	0,073
MgO	0,077	0,200	0,319	0,434	0,546	0,586
K ₂ O	0,109	0,107	0,106	0,104	0,102	0,090
Na ₂ O	0,066	0,066	0,065	0,064	0,063	0,056
TOPLAM	1	1	1	1	1	1
R₂O₃ GRUBU						
Al ₂ O ₃	0,956	0,941	0,928	0,914	0,902	0,796
Fe ₂ O ₃	0,181	0,189	0,196	0,204	0,211	0,195
RO₂ GRUBU						
SiO ₂	6,791	6,736	6,683	6,631	6,581	5,849
TiO ₂	0,060	0,059	0,058	0,057	0,056	0,050

Harman pasa içeren bünye reçetelerinin hesaplanmış kimyasal kompozisyonu Çizelge 5.7’de, tesis pasa içeren bünyeleri hesaplanmış kimyasal kompozisyonu ise Çizelge 5.8’dedir. Harman ve tesis pasanın kademeli ilavesi ile bünyelerdeki MgO, SiO₂ ve Fe₂O₃ değerleri standart reçeteye göre artış göstermektedir.

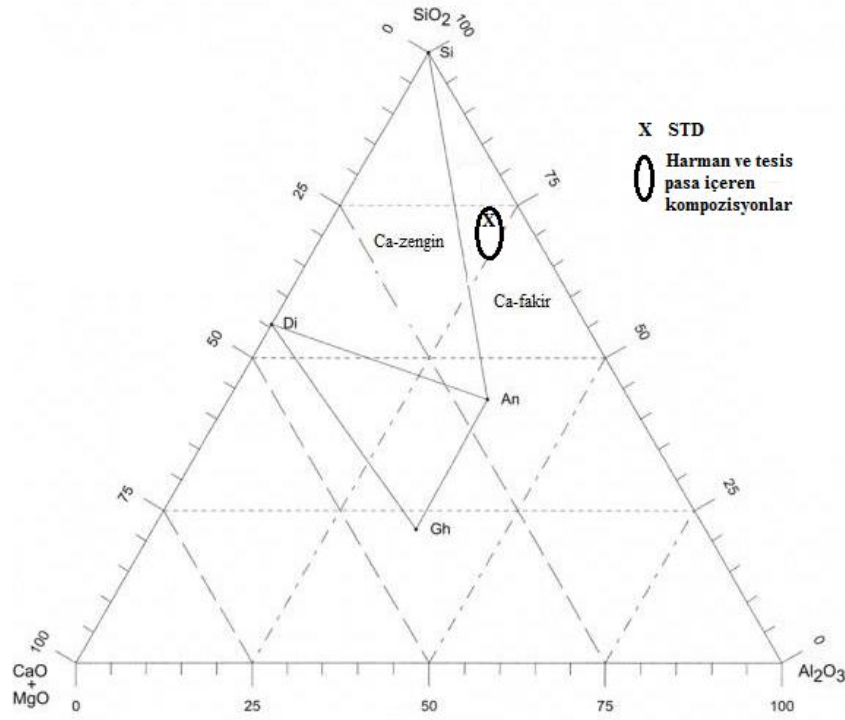
Çizelge 5.7. Standart ve harman pasa içeren duvar karosu bünye reçetelerinin hesaplanmış kimyasal kompozisyonu

Oksitler (%)	STD	H1	H2	H3	H4	H5
SiO ₂	65,22	65,92	66,62	67,31	68,01	68,72
Al ₂ O ₃	15,60	15,62	15,63	15,64	15,65	15,67
Fe ₂ O ₃	2,09	2,24	2,40	2,55	2,71	2,86
TiO ₂	0,77	0,77	0,77	0,76	0,76	0,77
CaO	5,07	3,97	2,87	1,77	0,66	0,69
MgO	0,50	1,26	2,01	2,77	3,53	4,25
Na ₂ O	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
K ₂ O	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
SO ₃	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04

Çizelge 5.8. Standart ve tesis pasa içeren duvar karosu bünye reçetelerinin hesaplanmış kimyasal kompozisyonu

Oksitler (%)	STD	T1	T2	T3	T4	T5
SiO ₂	65,22	65,72	66,22	66,73	67,23	67,74
Al ₂ O ₃	15,60	15,61	15,62	15,64	15,66	15,67
Fe ₂ O ₃	2,09	2,21	2,33	2,46	2,58	2,71
TiO ₂	0,77	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76
CaO	5,07	3,99	2,91	1,82	0,74	0,79
MgO	0,50	1,30	2,11	2,91	3,72	4,53
Na ₂ O	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
K ₂ O	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
SO ₃	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04

Şekil 5.21’de standart, harman pasa içeren ve tesis pasa içeren duvar karosu kompozisyonlarının çalışma bölgeleri CaO+MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz diyagramında işaretlenmiştir. Çalışılan kompozisyonlar kalsiyumca fakir anortit fazının olduğu bölgede yer almaktadır.



Şekil 5.21. MgO+CaO-SiO₂-Al₂O₃ faz diyagramına göre standart, harman pasa ve tesis pasa içeren duvar karosu reçetelerinin çalışma bölgesi (%ağ.)

Kullanılacak olan hammaddeler etüvde kurutulduktan sonra toplam ağırlık 500g olacak şekilde hazırlanan reçetelere göre tartımları yapılmıştır. Tartılan hammaddeler sulu ortamda laboratuvar tipi alümina bilyalı porselen değirmenlerde 63 µm elek bakiyesi %3-3,6 olacak şekilde öğütülmüştür. Elde edilen çamurun viskozitesi Fordcup Viskozimetresi ile tespit edilmiştir. Hazırlanan çamurlar etüvde kurutularak halkalı öğütücü ile toz haline getirilmiştir. Bu tozlar, su püskürtme metodu ile kontrollü bir şekilde nemlendirilip preslemeye hazır granül haline getirilmiştir. % 6 nem içeriğine sahip olacak şekilde hazırlanan granüller homojen nem dağılımı sağlanması amacıyla bekletilmiştir. Nemli granüller tek yönlü kuru preste 100 bar basınçla 50mm X 100mm boyutunda şekillendirilmiştir. Şekillendirilen karolar nemi uzaklaştırmak amacıyla etüvde kurutulmuştur. Kurutulan karolar, endüstriyel koşullarda 1147 °C’de 34 dakika süreyle pişirilmiştir.

5.4. Hazırlanan Çamurlara Uygulanan Testler

5.4.1. Litre ağırlığı

Hazırlanan çamurların litre ağırlığı TSE tarafından kalibrasyonu yapılmış darası 200 g olan 100 cm³'lük metal piknometre kullanılarak ölçülmüştür. Kuru ve temiz olan piknometre içerisine çamur doldurulur, piknometrenin delikli kapağı kapatılır. Kapakta bulunan delikten tasan çamur temizlendikten sonra piknometre tartılır. Tartım sonucundan piknometrenin darası çıkarılır ve kalan sonuç g/l cinsinden ifade edilmek üzere 10 ile çarpılır.

5.4.2. Akma zamanı

Hazırlanan çamurların akma zamanı ölçümü TSE tarafından kalibre edilmiş 4 mm çaplı deliğe sahip Fort-cup kullanılarak yapılmıştır. Deliği kapalı tutulan Fort-cup içerisine iyice karıştırılmış çamur doldurulur. Fort-cup'ın deliği açıldığında eş zamanlı olarak kronometre çalıştırılır. Kap içerisindeki çamur boşalır boşalmaz kronometre durdurulur. Kronometreden okunan değer çamurun saniye cinsinden akma zamanını verir.

5.4.3. Elek bakiye

100 g çamur içerisindeki kuru malzeme miktarı etüvde kurutularak belirlenir. 100 g çamur 63 µm'lik elek üzerine dökülür, elek üzerindeki çamur su ile iyice yıkanır. Elek üzerindeki malzeme pipet yardımı ile saat camı üzerine alınır ve etüvde kurutulur. Elde edilen değerler Denklem (5.1)'de yerine koyularak % elek bakiye değeri bulunur.

$$\% \text{ Elek Bakiye Değeri} = (B/M) * 100 \quad (5.1)$$

B= 100 g çamurun 63 µm üzeri elek bakiye değeri

M=100 g çamurun içerisindeki kuru malzeme miktarını temsil etmektedir

5.5. Pişmiş Ürüne Uygulanan Testler

5.5.1. % Pişme küçülmesi değerinin belirlenmesi

Hazırlanan 5mm x 10mm ebatlarındaki karoların kuru ve pişmiş boyutları kumpas yardımıyla ölçülmüş ve her bir numunenin % pişme küçülmesi değerleri Eşitlik (5.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = \left(\frac{l_1 - l_2}{l_1} \right) \times 100 \quad (5.2)$$

l_1 : Kuru numune boyu (mm)

l_2 : Pişmiş numune boyu (mm)

5.5.2. Su emme ve yığmsal yoğunluk ölçümü

Sinterlenen karolardan kesilen numuneler TS EN ISO 10545-3 standardına göre, kuru ağırlıkları tartıldıktan sonra saf su içerisinde 4 saat kaynatılır. Su soğuduktan sonra karolar su içerisinde teker teker alınıp bir bez yardımıyla hafifçe kurulularak yaş tartımları yapılır. Su emme oranları Eşitlik (5.3) ile ve sinterlenen numunelerin Archimed prensibine göre yığmsal yoğunlukları Eşitlik (5.4) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su emme} = \left(\frac{W_c - W_a}{W_a} \right) \times 100 \quad (5.3)$$

W_a : Kuru numunenin havadaki ağırlığı

W_c : Su ile sızdırılmış numunenin havadaki ağırlığı

$$\text{Yığmsal yoğunluk } B = \left(\frac{W_a}{W_c - W_b} \right) \times D_{H_2O} \quad (5.4)$$

W_a : Kuru numunenin havadaki ağırlığı

W_b : Su ile sızdırılmış numunenin asılı haldeki ağırlığı

W_c : Su ile sızdırılmış numunenin havadaki ağırlığı

5.5.3. Teorik yoğunluk ölçümü

Sinterlenen bünyelerin teorik yoğunlukları Quantochrome Multi Pycnometer marka He piknometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen teorik yoğunluk değerleri ile Archimed prensibine göre belirlenen yığınsal yoğunluk değerleri Eşitlik (5.5)'de yerine konularak bünyelerin sahip olduğu toplam porozite miktarları belirlenmiştir.

$$\% \text{ Toplam Porozite} = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_t} \right) \times 100 \quad (5.5)$$

ρ_b : Yığınsal yoğunluk

ρ_t : Teorik yoğunluk

5.5.4. Mukavemet ölçümleri

Kurutulan numunelerin kuru mukavemeti ve sinterlenen numunelerin pişmiş mukavemeti TS EN ISO 10545-4 standardına göre üç noktalı eğme cihazlarında ölçülmüştür. Cihazın destek ayakları üzerine yerleştirilen karoya giderek artan yükü kırılıncaya kadar basınç uygulanmış ve Eşitlik (5.6) kullanılarak kuru mukavemet ve pişmiş mukavemet belirlenmiştir.

$$\sigma = \left(\frac{3xPxL}{2xbxd^2} \right) \quad \text{N/mm}^2 \quad (5.6)$$

P: kırılma mukavemeti (N)

L: destekler arası uzaklık (mm)

b: numunenin kırılan yüzeyinin eni (mm)

d: numunenin kırılan yüzeyindeki yükseklik (mm)

5.5.5. Renk ölçümü

Pişmiş numunelerin kromatik koordinatları Minolta CR-300 model renk ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Yapılan renk ölçümleri sonucunda L^* , a^* ve b^* değerleri elde edilmiştir.

5.5.6. Sinterleme davranışı

Bünye sinterleme davranışını belirlemek amacıyla çift kameralı Misura 3.32 ODHT-HSM 1600/80 marka ve modelde temassız optik dilatometre kullanılmıştır. 5mmx5mmx15mm boyutlarında hazırlanan ham karo bünyelerin sinterleme davranışları, 1250 °C sıcaklık ile 50 °C/dk. ısıtma hızı rejimi uygulanarak incelenmiştir. Dikey olarak altlık üzerine yerleştirilen numunenin çift kamera düzeneği sayesinde mekanik bir etkiye maruz kalmaksızın zaman ve sıcaklığa bağlı olarak gösterdiği boyutsal değişim ile bu değişimin zamana bağlı türevi incelenebilmektedir.

5.5.7. Isıl genleşme davranışı

Pişmiş bünyelerin ısıl genleşme davranışları Netzsch marka 402 EP model dilatometre kullanılarak belirlenmiştir. Dilatometre ile kontrollü sıcaklık programına tabi tutulan bir maddenin boyutları sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülür.

5.5.8. Faz analizi

Numunelerde meydana gelen fazların analizleri X-ışınları difraktometresi kullanılarak tespit edilmiştir. Bu analizler, Rigaku Rint 2000 serisi X-ışınları difraktometre cihazı ile, Cu tüpüne 40kV gerilim ve 30mA akım uygulanarak elde edilen $Cu_{K\alpha}$ ışınımı ($\lambda=1,54046 \text{ \AA}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sinterlenen karolardan kesilen numuneler 63µm altına öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz numuneler 2θ , 5°'den 70°'ye tarama hızı 2°/dak ile incelenmiştir.

5.5.9. Mikroyapı analizi

Mikroyapısal analizler Zeiss EVO 50 EP ve Zeiss SUPRA 50 VP marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Mikroyapı görüntülerini elde etmek için kırık yüzeyler incelenmesinde ikincil elektronlarla görüntüleme tekniği, parlatılmış yüzeylerin incelenmesinde ise atom ağırlığına bağlı faz ayrımı sağlayan geri yansıyan elektronlarla görüntüleme tekniği kullanılmıştır.

İncelenecek olan kırık yüzey numuneleri 30 saniye süreyle %5 HF ile dağlanmış ve tüm numunelerin yüzeyleri vakum ortamı altında çok ince bir altın/paladyum tabakasıyla kaplanmıştır. Numunelerde oluşan kristallerin kimyasal analizleri Zeiss SUPRA 50 VP marka elektron mikroskobuna bağlı Oxford Instruments™ firmasına ait enerji saçınımlı X-ışını (EDX) dedektörü ve Zeiss EVO 50 EP elektron mikroskobuna bağlı Bruker marka AXS model EDX dedektörü ile yapılmıştır.

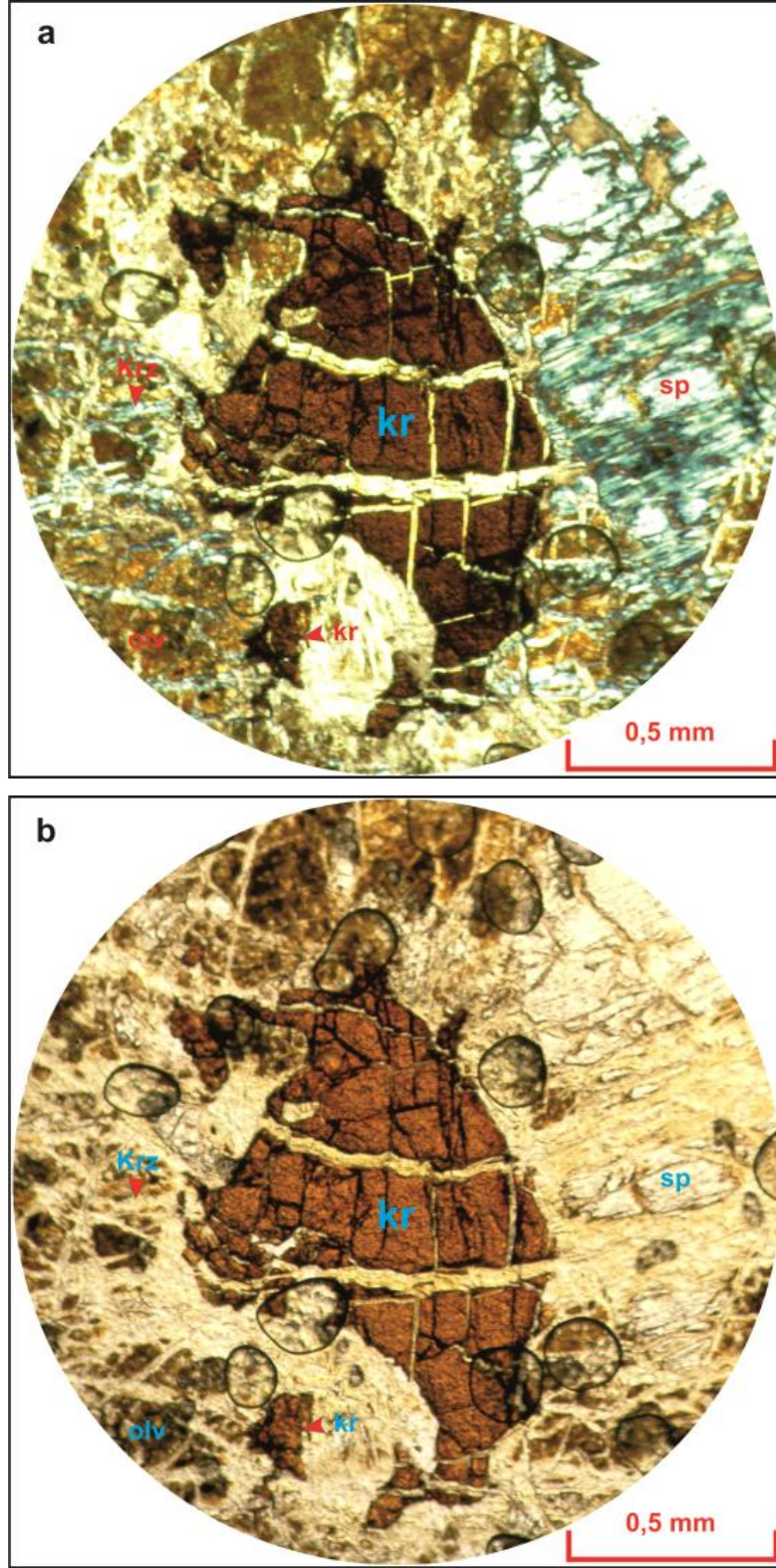
6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR

6.1. Kullanılan Manyezit Atıklarının Karakterizasyonu

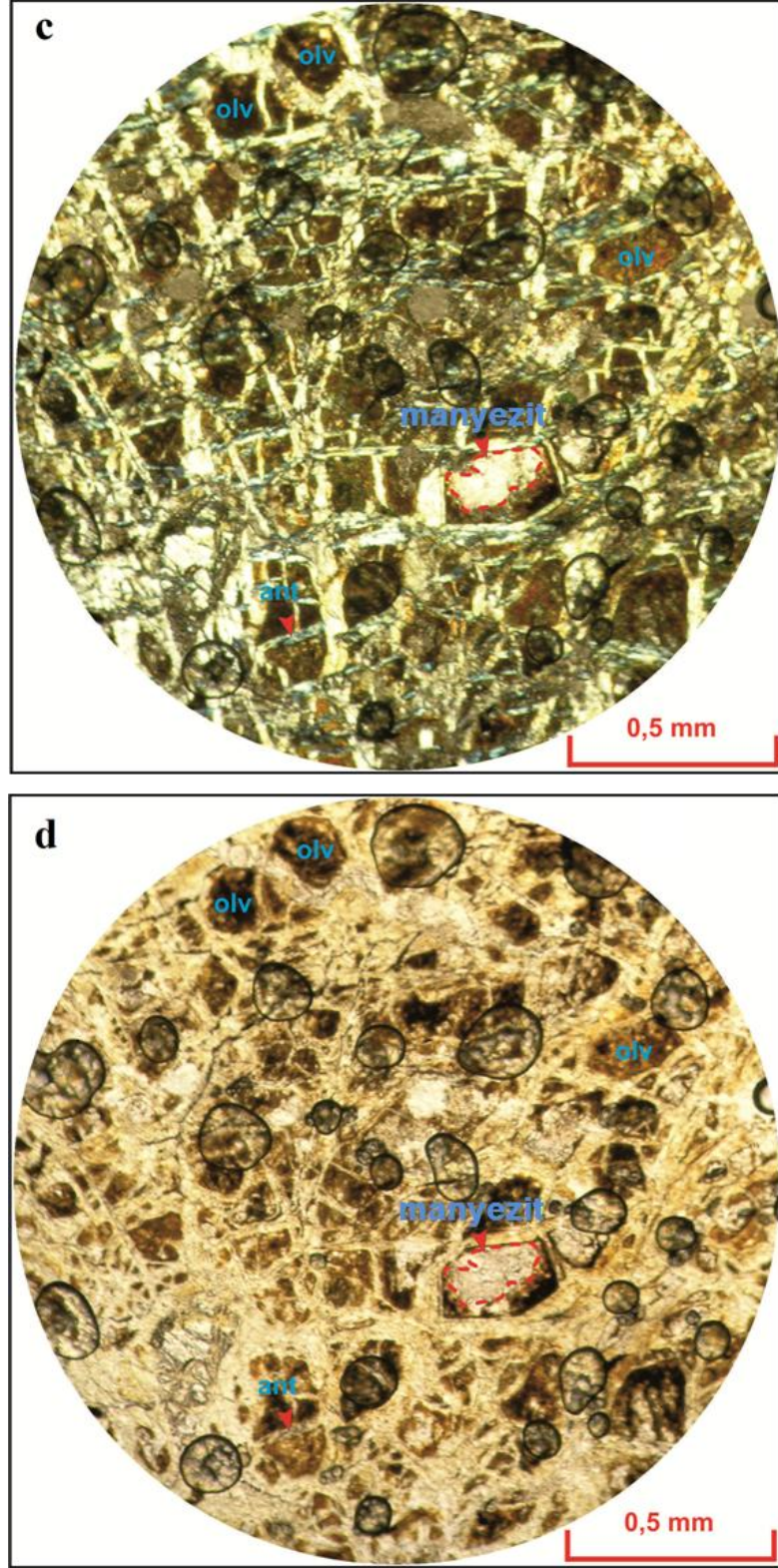
Çalışmada kullanılan manyezit atıkları harman ve tesis pasa olarak adlandırılmıştır. Ocaktan çıkan dekapaj atığı harman pasa, zenginleştirme tesisinden çıkan atık ise tesis pasadır. Pasa örneklerinin mineralojisini ve dokusunu belirlemek amacıyla Afyon Kocatepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Doğal Taş Analiz Laboratuvarında hazırlanan ince kesitler Dumlupınar Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünde incelenmiştir.

Harman pasa petrografik incelemelere göre ultrabazik kökenli olup serpantin (%70), kalıntı piroksen (%10) ve kalıntı olivin (%20)'den oluşmaktadır (Şekil 6.1). Koyu yeşil-kahverengi renklere sahip olan kayaç elek doku görünümündedir. Çatlak ve gözenek tespit edilmemiştir. Herhangi bir fosile rastlanmamıştır. Serpantin minerallerinden krizotil yaygın olarak gözlenmektedir ve lifsi yapıdadır. Tali mineral olarak kromit içermektedir.

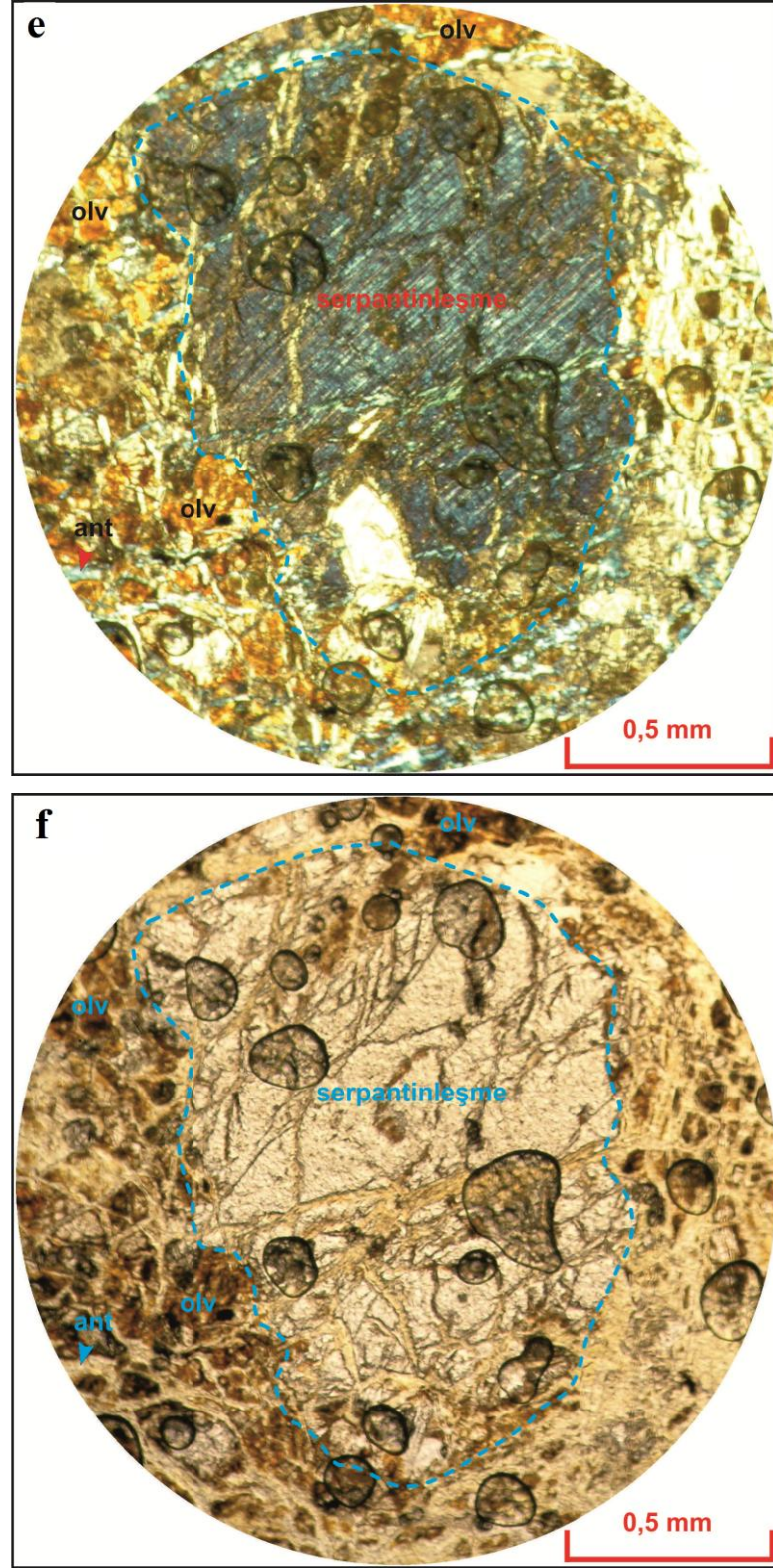
Tesis pasa petrografik incelemelere göre ultrabazik kökenli olup serpantin (%50), manyezit (%40) ve piroksenlerden (%10) oluşmaktadır (Şekil 6.2). Koyu yeşil renkte olan kayaç elek doku görünümündedir. Kayaç içerisindeki çatlakları manyezit mineralleri doldurmuştur. Gözenek tespit edilmemiştir.



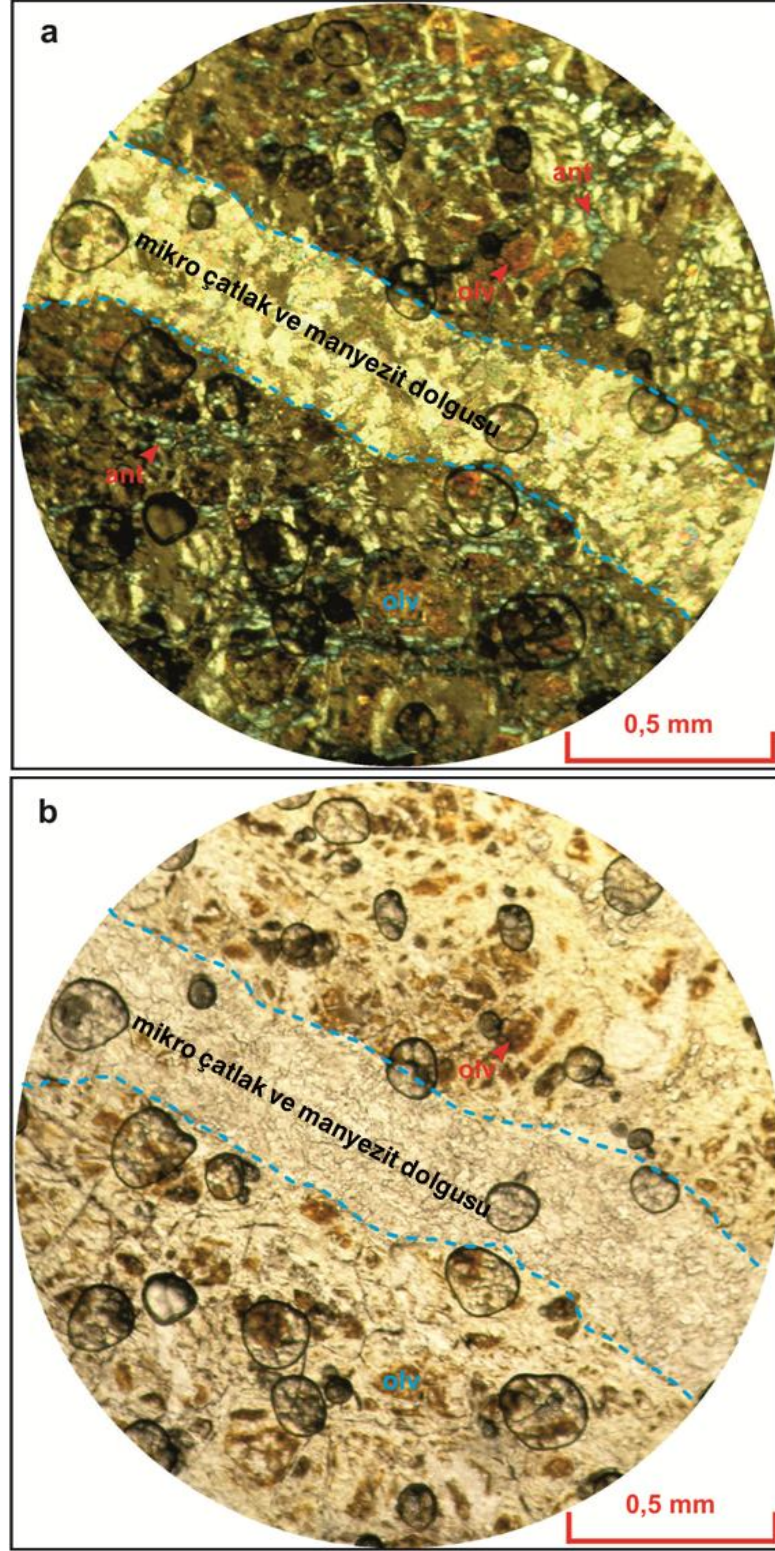
Şekil 6.1. Harman pasa içerisinde gözlenen Serpantin (sp), Olivin (olv), ve Kromit (kr) mineralleri a) Çift nikol, b) Tek nikol



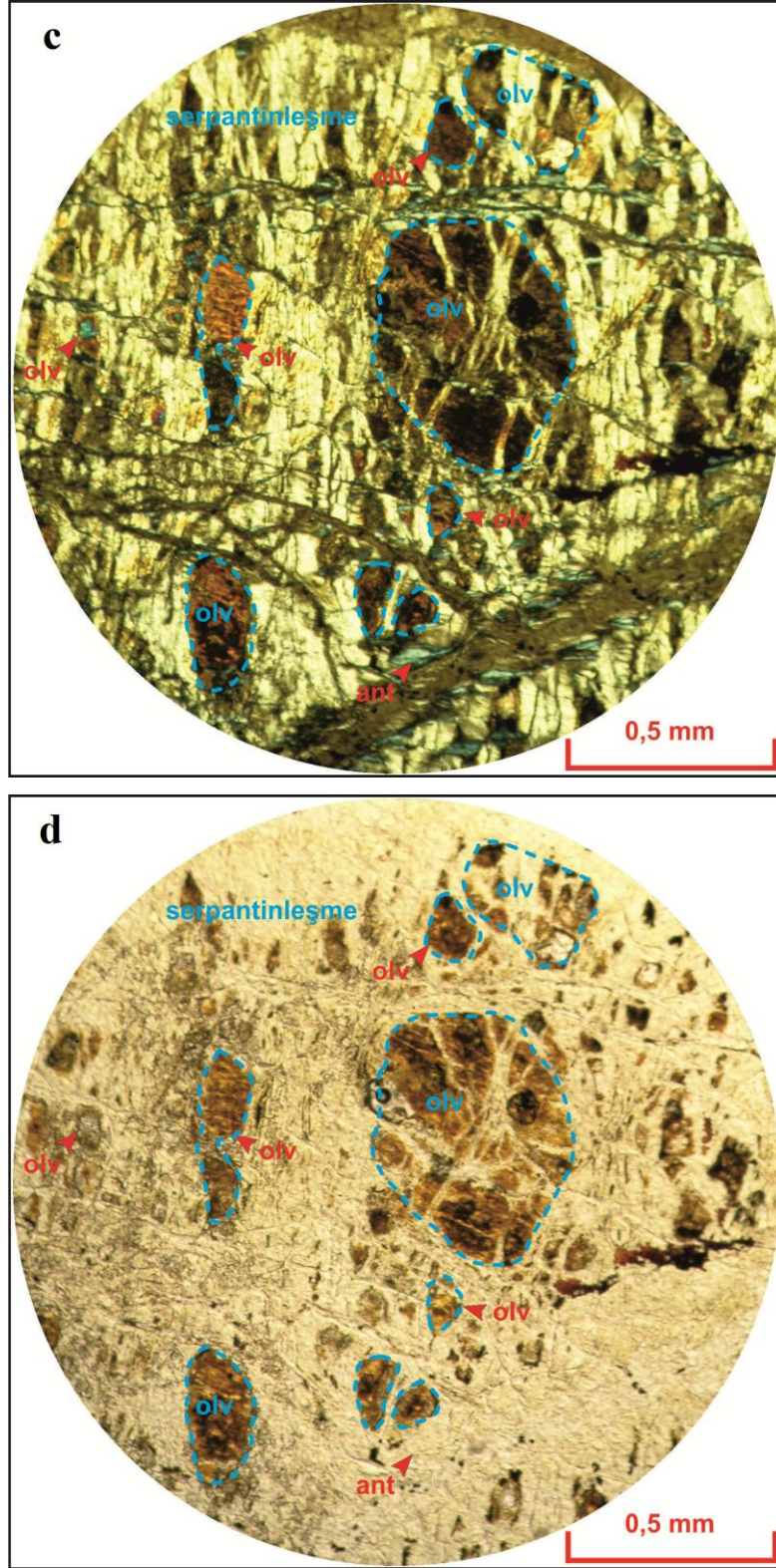
Şekil 6.1. (Devam) Harman pasa içerisinde gözlenen Olivin (olv), Antigorit (ant), manyezit mineralleri c) Çift nikel, d) Tek nikel



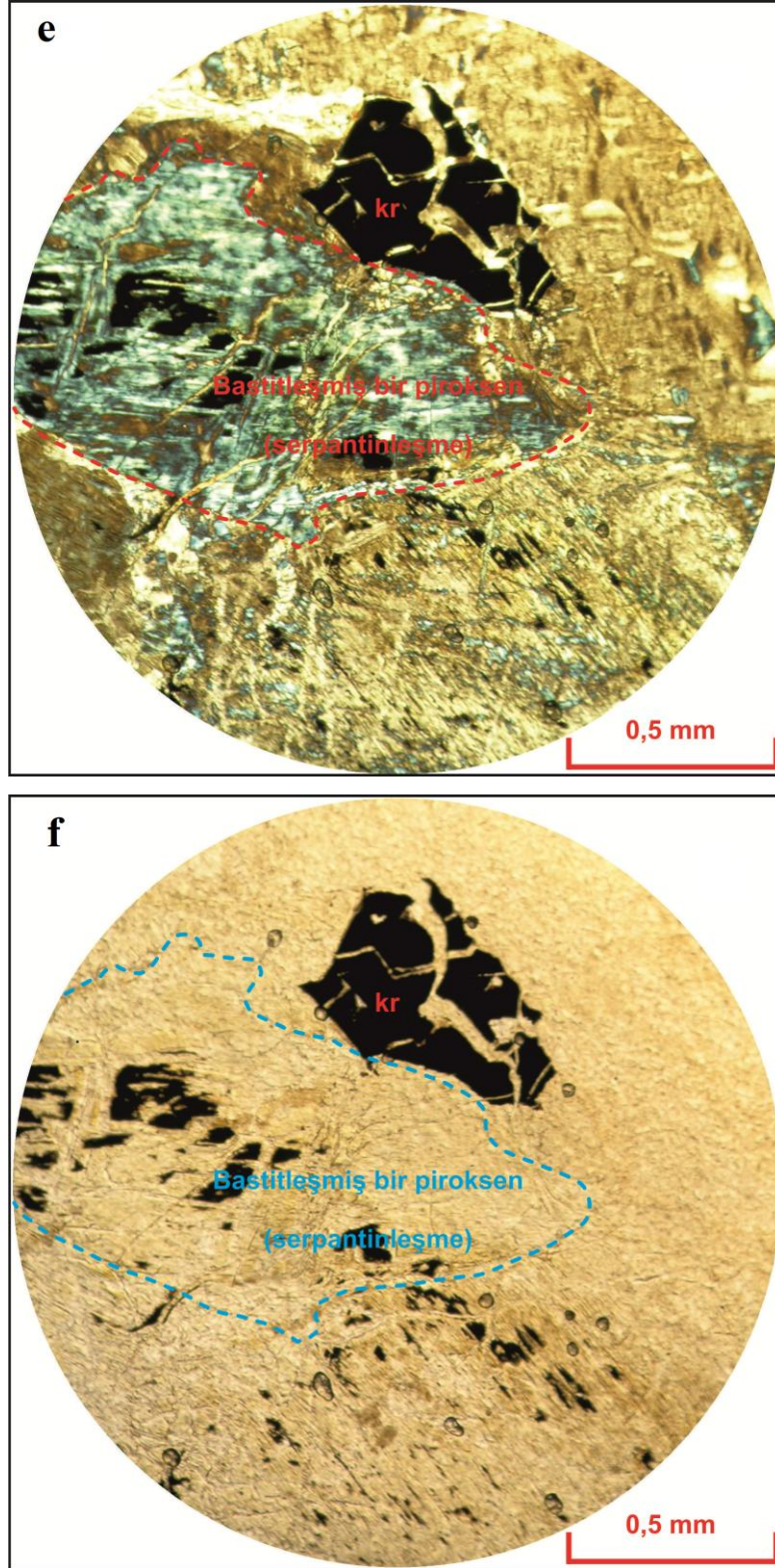
Şekil 6.1. (Devam) Harman pasa içerisinde gözlenen Serpantin (sp), Olivin (olv) ve Antigorit (ant) mineralleri e) Çift nikol, d) Tek nikol



Şekil 6.2. Tesis pasa içerisinde gözlenen Olivin (olv), Antigorit (ant) mineralleri ve manyezit dolgusu a) Çift nikol, b) Tek nikol



Şekil 6.2. (Devam) Tesis pasa içerisinde gözlenen serpantinleşme, Olivin (olv) ve Antigorit (ant) mineralleri c) Çift nikol, d) Tek nikol



Şekil 6.2. (Devam) Tesis pasa içerisinde gözlenen serpantinleşme ve kromit (kr) minerali e) Çift nikol, f) Tek nikol

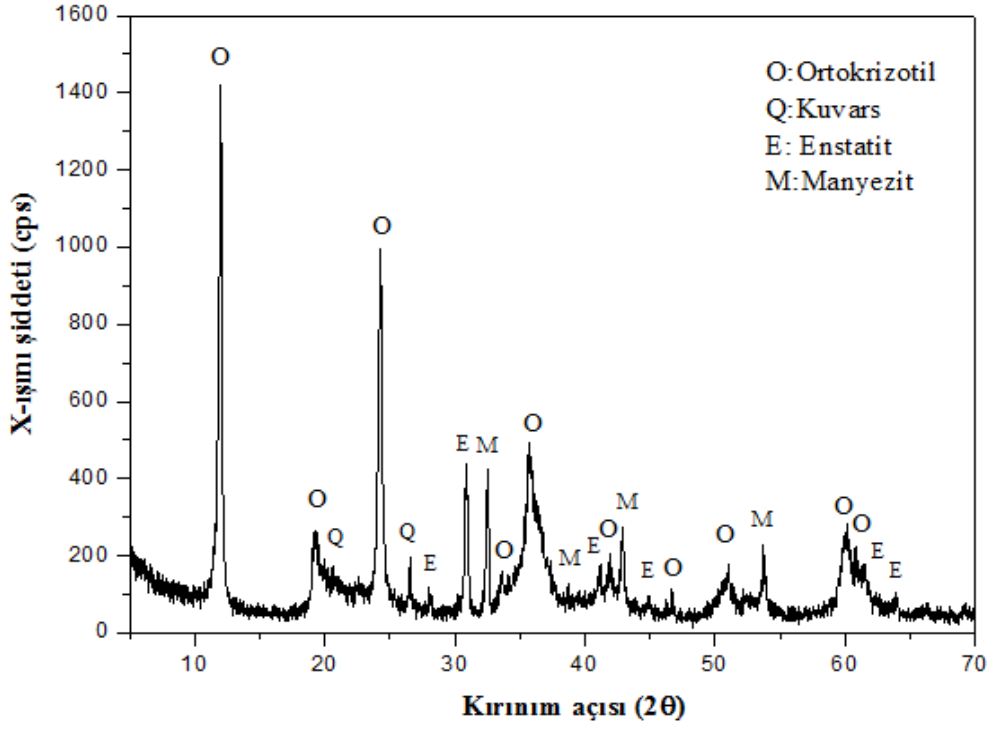
Kullanılan manyezit atıklarında yer alan fazlar Şekil 6.3 ve Şekil 6.4.'de görülmektedir.

Harman pasanın XRD analizi (Şekil 6.3) yapıldığında atıklarda ortokrizotil, kuvars, manyezit ve enstatit fazları belirlenmiştir. Yapıdaki ana faz ortokrizotil fazıdır. Bu atığın ağırlıklı olarak serpantin minerali içerdiğini göstermektedir. Bir serpantin minerali olan krizotilin; ortokrizotil (ortorombik), klinokrizotil (en yaygın monoklinik form) ve parakrizotil (lifler x-ekseni yerine y-ekseni boyunca yönelmiştir) gibi değişik türleri bulunur (Karakaya 2006). Harman pasada petrografik olarak tanımlanan antigorit ve kromit minerali miktarca az olmaları nedeniyle X-ışınları analizinde saptanamamıştır.

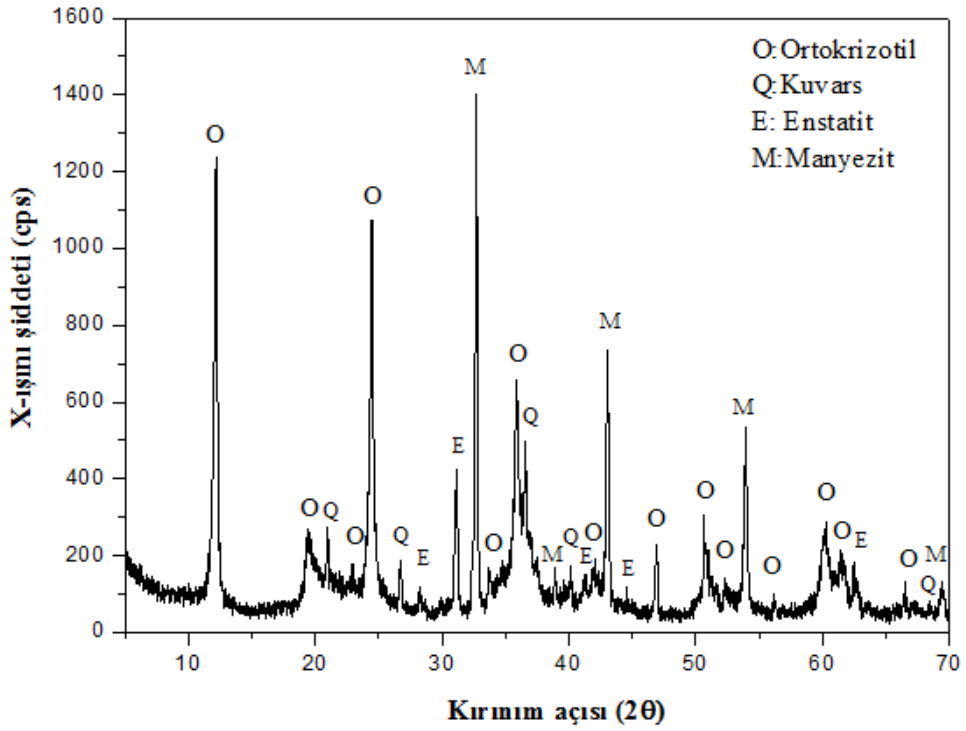
Tesis pasanın XRD analiz (Şekil 6.4) sonuçlarına göre yapıda ortokrizotil, manyezit, kuvars ve enstatit fazları belirlenmiştir. Tesis pasada petrografik olarak tanımlanan antigorit ve kromit minerali miktarca az olmaları nedeniyle X-ışınları analizinde saptanamamıştır.

XRD paternlerindeki pik şiddetleri ile kimyasal analiz sonuçlarından yola çıkarak tesis pasanın ateş zaiyatı ve MgO miktarının fazla; SiO₂ miktarının düşük olmasından bu atığın harman pasaya göre daha yüksek miktarda manyezit içerdiği söylenebilir ki bu petrografik incelemelerin sonuçlarıyla uyum göstermektedir.

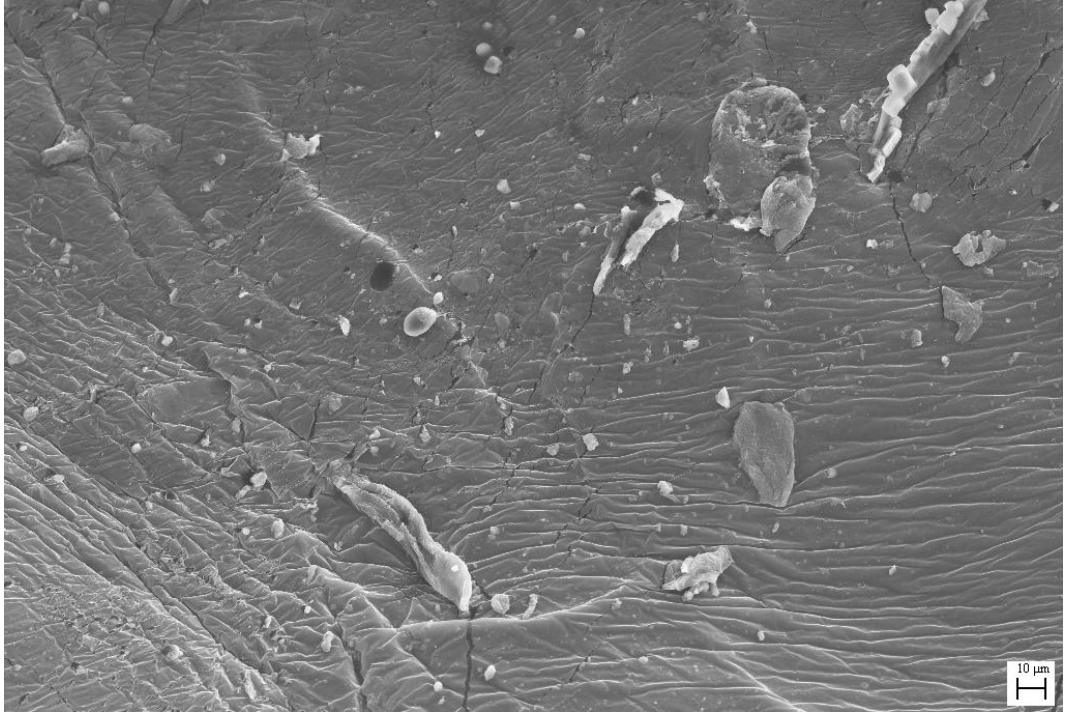
Harman ve tesis pasa numunelerine taramalı elektron mikroskobu (SEM Zeiss SUPRA 50) ile mikroyapısal analiz yapılmıştır. Mikroyapı görüntülerini elde etmek için ikincil elektronlarla görüntüleme tekniği kullanılmıştır. Şekil 6.5'de harman pasaya ait SEM görüntüsünde birçok serpantin bünyesinde rastlanan periyodik tabakalanma (Seipold ve Schilling 2003) görülmektedir. Bu tabakalanma önceki peridotit kayaçta oluşan magmatik farklılaşmadan kaynaklanır. Tabakaların kalınlıkları birkaç santimetreden bir metreye kadar değişebilir (Seipold ve Schilling 2003). Şekil 6.6'da tesis pasaya ait SEM görüntüsünde serpantin minerallerine ait tipik elek dokusu (Seipold ve Schilling 2003) ile manyezit kristalleri görülmektedir.



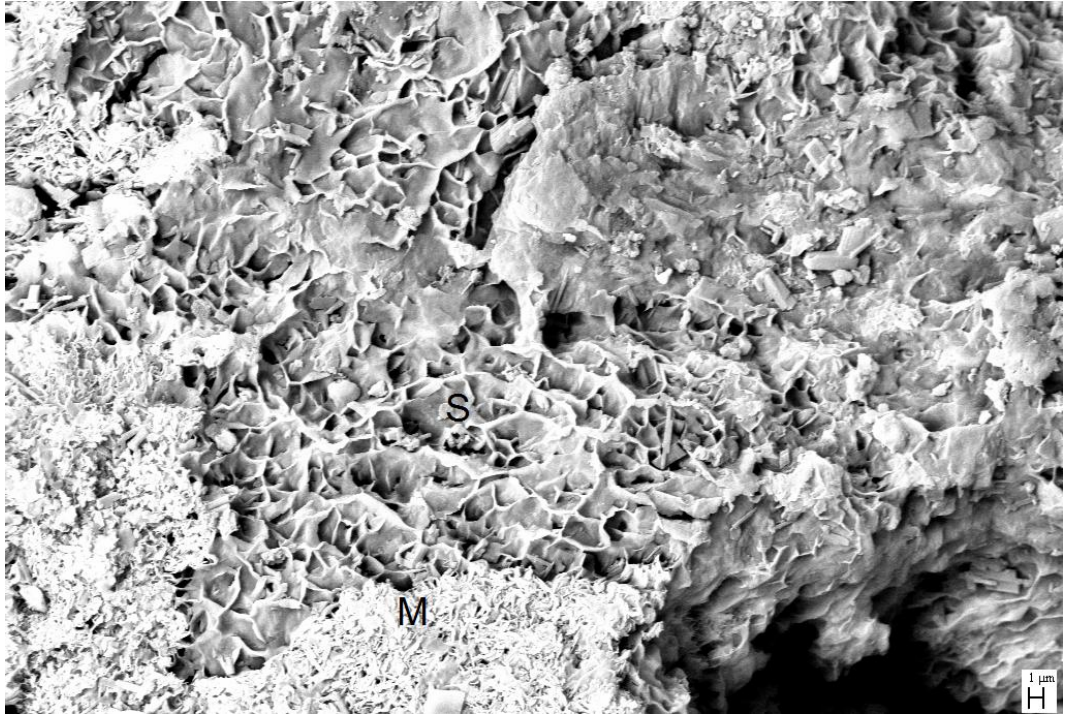
Şekil 6.3. Harman pasaya ait XRD paterni



Şekil 6.4. Tesis pasaya ait XRD paterni

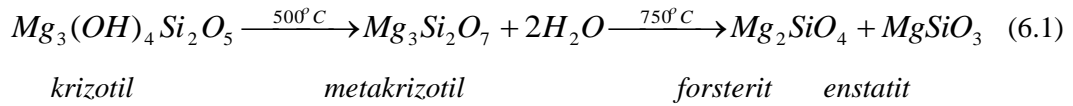


Şekil 6.5. Harman pasaya ait SEM görüntüsü



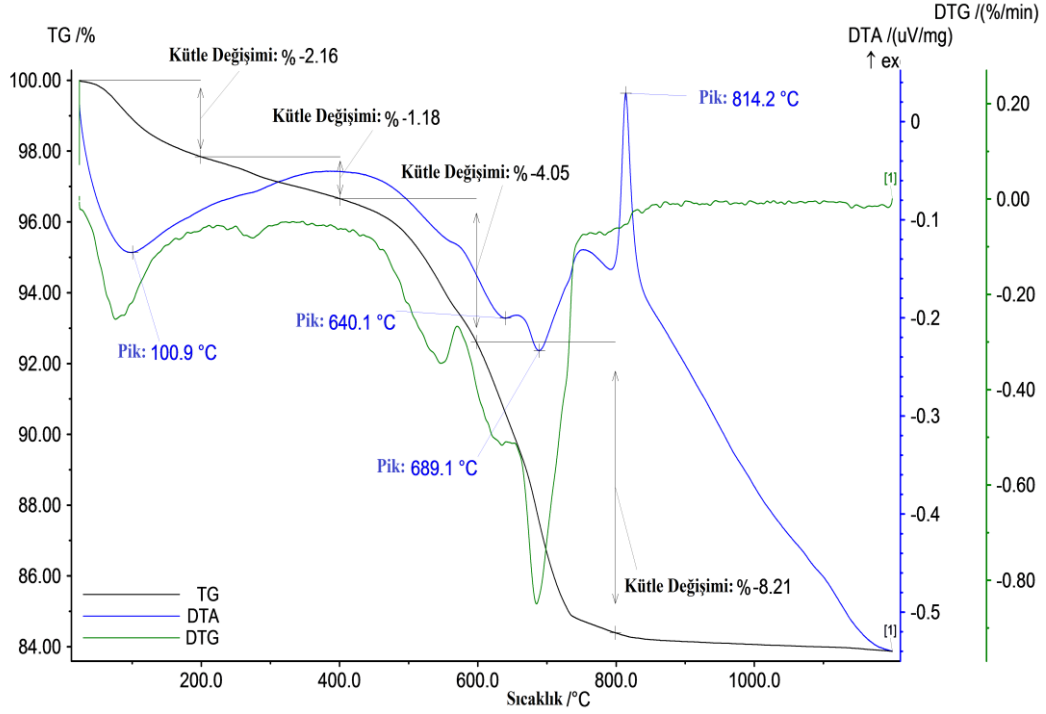
Şekil 6.6. Tesis pasaya ait SEM görüntüsü, S:Serpantin elek dokusu, M:Manyezit kristalleri

Atıkların ısı özellikleri TG/DTA analizleri ile belirlenmiştir. Harman pasanın TG-DTA analizine (Şekil 6.7) bakıldığında; yaklaşık 100,9 °C’de malzemenin fiziksel suyunu kaybettiği görülmektedir. Kaybedilen su miktarı 25-200 °C sıcaklık aralığında %2,16 olarak bulunmuştur. Asıl ağırlık kaybı krizotilin yapısındaki kristal suyun uzaklaşması sonucu 400 ile 800 °C arasında gerçekleşmekte olup toplam kayıp %12,26’dır. Bu kayıp DTA eğrisinde 640,1 ve 689,1 °C’de ki iki belirgin endotermik pik ile görülmektedir. Oluşan endotermik pikler ara fazlardan kaynaklanmaktadır (Ball ve Taylor 1963; Brindley ve Hayami 1965; Martin 1977; Santos ve Yada 1977; MacKenzie ve Meinhold 1994; Gualtieri ve ark. 2012). Krizotilin dehidratasyon reaksiyonu sırasında su molekülleri uzaklaşırken Mg-O-Si ve Si-O-Si bağları kopmakta, magnezyumca zengin ve silisyumca zengin bölgeler oluşmaktadır. Magnezyumca zengin bölgelerde forsterit, silisyumca zengin bölgelerde ise enstatit kristalizasyonu gerçekleşmektedir (MacKenzie ve Meinhold 1994; Gualtieri ve ark. 2012). DTA eğrisinde 814,2 °C’de gözlenen ekzotermik pik forsterit ve enstatitin Eşitlik (6.1)’de verilen reaksiyonla kristallenmesi sonucu açığa çıkan ısı nedeniyle oluşmaktadır (Gualtieri ve Tartaglia 2000). Forsterit ve enstatit oluşumu farklı sıcaklıklarda pişirilmiş harman pasa numunelerine yapılan XRD analiziyle (Şekil 6.9) desteklenmiştir.

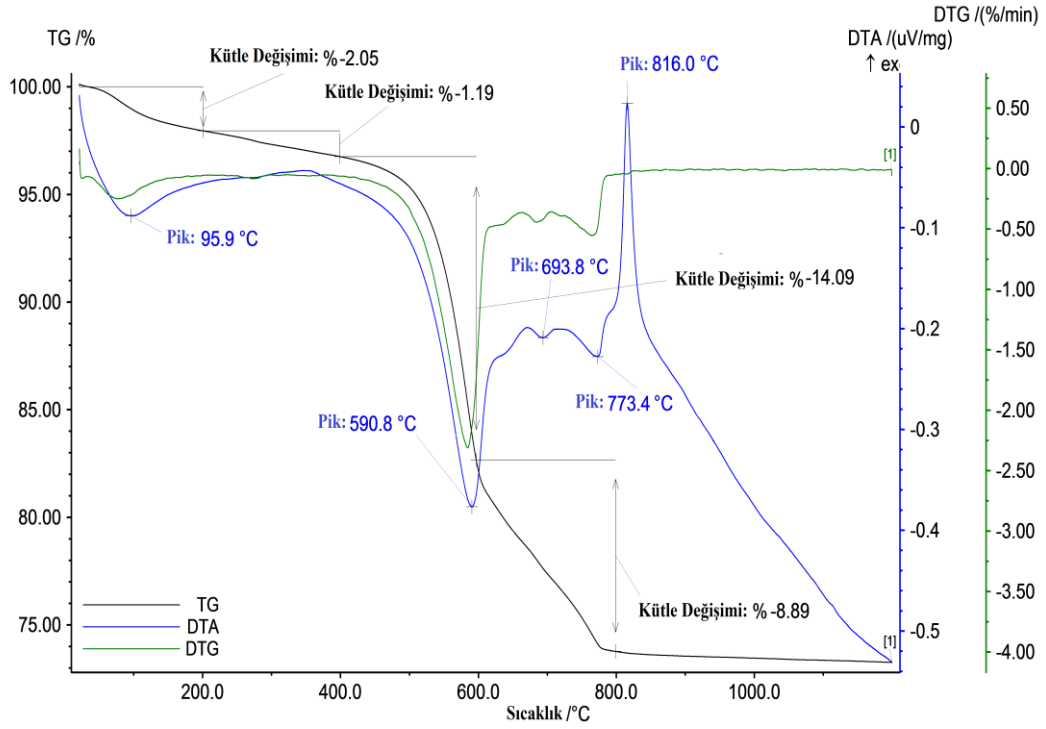


Tesis pasanın TG-DTA analizine (Şekil 6.8) bakıldığında; yaklaşık 95,9 °C’de malzemenin fiziksel suyunu kaybettiği görülmektedir. Kaybedilen su miktarı 25-200 °C sıcaklık aralığında % 2,05 olarak bulunmuştur. Kristal su kaybı 400 °C’de başlayıp, 800 °C’ye kadar devam etmektedir. Kristal su kaybı DTA eğrisinde 693,8 ve 773,4 °C’de ki iki belirgin endotermik pik ile görülmektedir. 600-800 °C’de kristal suyun uzaklaşması sonucu oluşan ağırlık kaybı TG eğrisinden anlaşıldığı üzere %8,89’dur. DTA eğrisinde 590,8 °C’deki endotermik pik %14,09 ağırlık kaybıyla manyezitin bozunması sonucu MgO ve CO₂

oluşumunu göstermektedir. DTA eğrisinde 816 °C'de gözlenen ekzotermik pik forsterit ve enstatitin kristallenmesi sonucu açığa çıkan ısı nedeniyle oluşmaktadır.



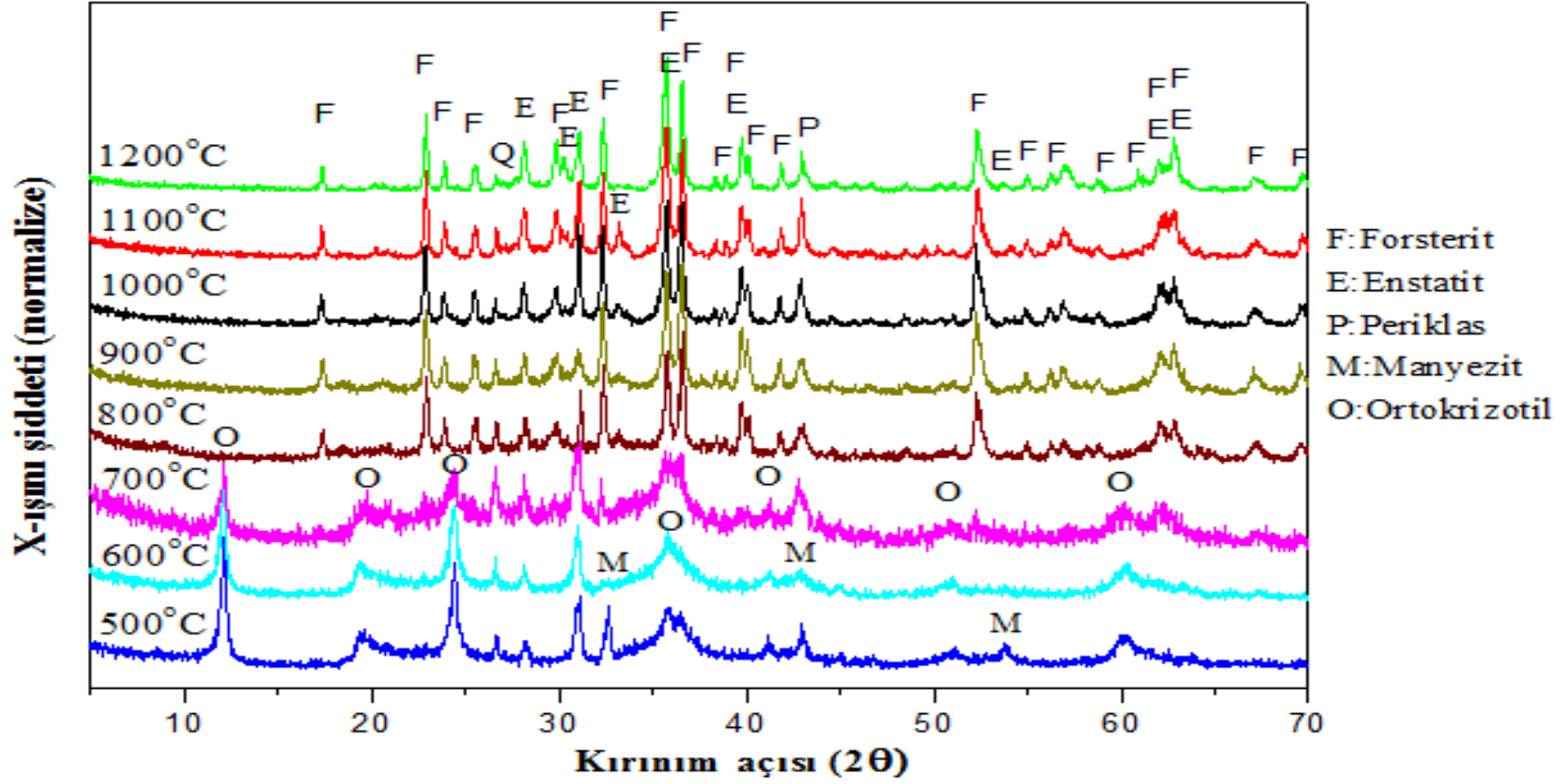
Şekil 6.7. Harman pasaya ait TG-DTA analiz sonucu



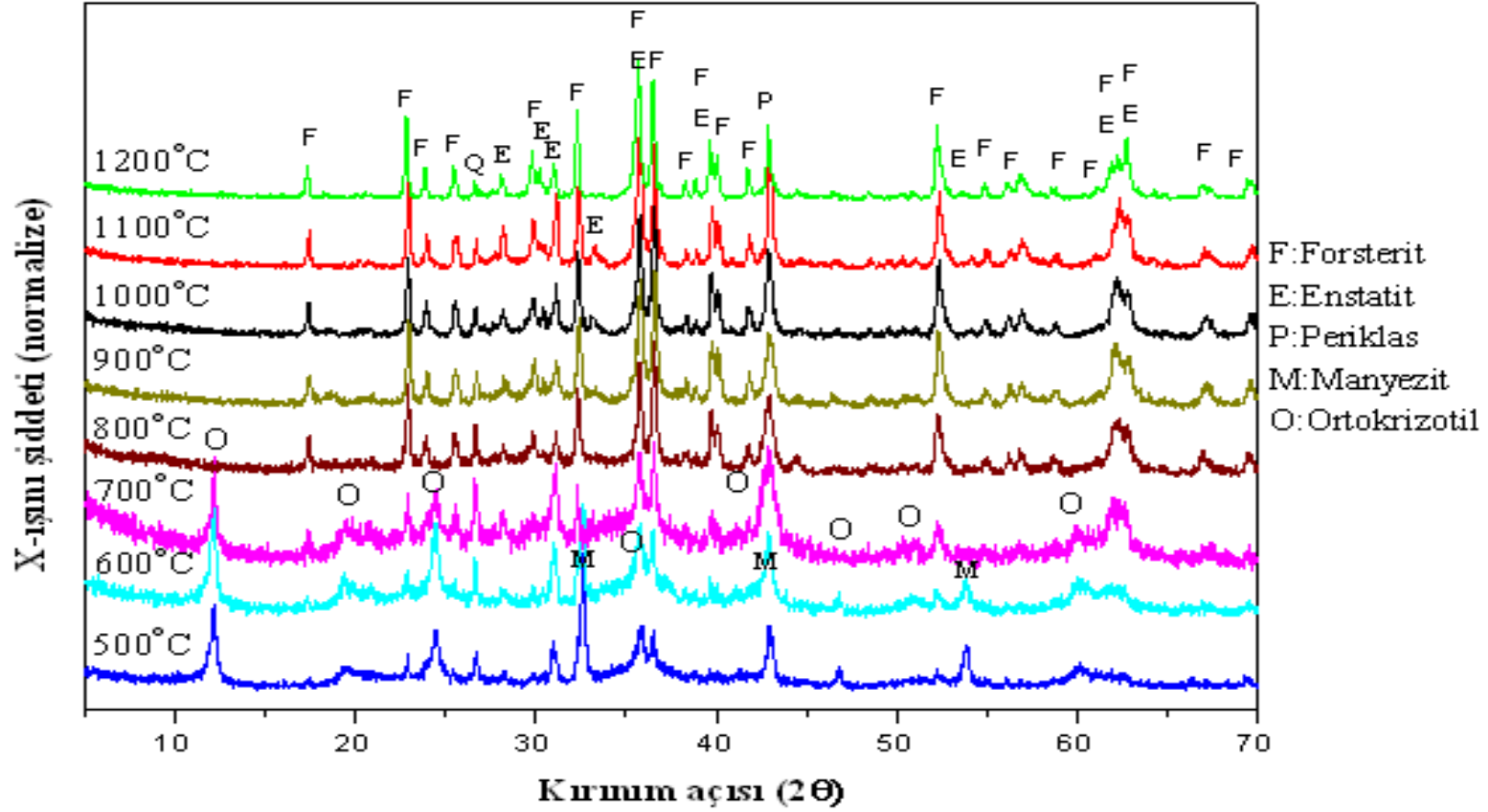
Şekil 6.8. Tesis pasaya ait TG-DTA analiz sonucu

Artan sıcaklık ile birlikte manyezit pasalarda meydana gelen faz değişimlerinin gözlenebilmesi için 500 °C’ den 1200 °C’ ye kadar 40 °C/dak ısıtma hızı ile ısıtılma tabii tutulan numunelere XRD analizleri yapılmıştır ve XRD paternleri Şekil 6.9 ve Şekil 6.10’da görülmektedir. Sıcaklığın yükselmesiyle oluşan ana kristal fazlar forsterit ve enstatittir. Ayrıca yapıda kuvars ve periklas fazları tespit edilmiştir. 700 °C’ye kadar manyezit pasaların ana kristal fazı olan ortokrizotil pikleri mevcutken 800 °C’de bu pikler kaybolmaktadır. Harman pasada forsterit oluşumu, 700 °C’de başlarken tesis pasada 500 °C’de forsterit pikleri görülmektedir. Her iki pasadada forsterit kristalizasyonu krizotil tamamen bozunmadan başlamaktadır. 600 °C’de manyezit pikleri kaybolmakta ve periklas fazı görülmeye başlamaktadır. 900 °C’nin üzerinde enstatit pik şiddetlerinde belirgin bir artış gözlenmektedir. Elde edilen sonuçlar serpantin örneklerinde forsterit ve enstatit kristallenmesi hakkında “MacKenzie ve Meinhold 1994”; “Viti 2010” ve “Gualtieri ve ark. 2012” tarafından yapılan çalışma sonuçlarını destekler niteliktedir.

Atıkların 1200 °C’de sinterlenmesiyle elde edilen fiziksel özellikleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. MgO miktarları yaklaşık olarak birbirine yakın olmasına rağmen (Harman pasa %38,04; Tesis pasa %40,36) yüksek miktarda SiO₂ içeren harman pasa numunesinde yoğunlaşma fazladır. Harman pasa numunesinde gözenek miktarı daha az, su emme değeri düşük, mukavemet değeri ise yüksektir. Atıkların tespit edilen su emme değerleri duvar karosu için gerekli olan su emme standardı (TS EN ISO 10545-3) sınırları (%10<E<%20) içerisindedir. Bu sebeple atıkların duvar karosu reçetesine ilave edilmesine karar verilmiştir.



Şekil 6.9. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş harman pasanın XRD paterni



Şekil 6.10. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş tesis pasanın XRD paterni

Çizelge 6.1. Çalışmada kullanılan manyezit atıklarının fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler	Harman Pasa	Tesis Pasa
Pişme Küçülmesi (%)	8,88	8,89
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	1,859	1,678
Pişme Mukavemeti (N/mm ²)	6,178	4,401
Su Emme (%)	16,58	18,96
Görünür Gözenek (%)	35,12	38,11
Renk L*	52,35	55,54
a*	14,03	15,36
b*	26,74	28,67

6.2. Harman Pasa İçeren Duvar Karosu Çalışma Sonuçları

Bölüm 5.3.'de belirtilen şekilde hazırlanan standart ve harman pasa içeren duvar karosu numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri Çizelge 6.2'de görülmektedir. Duvar karosu standardının pişme küçülmesi değeri %0,27; su emme değeri %12,12 iken, standart bünyeye artan oranlarda harman pasa ilavesinden sonra Şekil 6.11'de görüldüğü gibi su emme değerleri azalmış, pişme küçülmesi değerleri ise artmıştır. Bu durum harman pasa ilavesiyle birlikte bünye yoğunlaşmasının arttığını göstermektedir. Sinterleme süresince sıvı faz oluşumu ile meydana gelen yoğunlaşma ve küçülme; kapillarite ve yüzey gerilimi etkisi ile tanelerin yeniden düzenlenmesi sonucu gözenek miktarının azalmasıyla sağlamaktadır (Baccour ve ark.2008; Salem ve ark. 2009). Bünyede bulunan alkali ve toprak alkali oksitler ile Fe₂O₃ miktarının artması oluşan sıvı faz miktarını arttırmakta ve sinterleme sıcaklığını düşürmektedir (Baccour ve ark. 2008).

Standart bünyeye göre harman pasa ilaveli bünyelerin He piknometresi ile ölçülen teorik yoğunluk değerlerinde önemli bir değişiklik olmazken yığınsal yoğunluk değerleri pasa miktarının artmasıyla birlikte yükselmektedir. Sinterleme sırasında mermer ve killerden gelen uçucu bileşenler bünyenin poroz olmasına yol açmaktadır. Oluşan porlar ve boşluklar sinterleme süreci boyunca tamamıyla kaybolmadığından düşük yoğunluklu bir yapı elde edilmektedir. Artan oranda MgO ilavesi oluşan sıvı fazın miktarını arttırmaktadır. Oluşan sıvı faz,

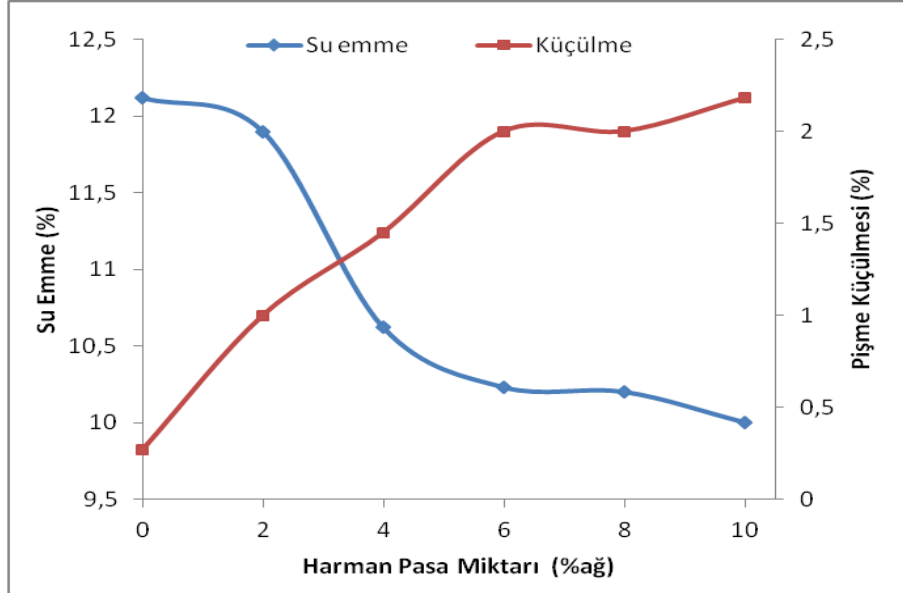
partiküllerin yeniden düzenlenmesini ve etkili paketlenmeyi destekleyerek yüksek yoğunluklu bir yapı oluşturmaktadır (Nour ve Awad 2008).

Standart bünyeye göre harman pasa ilaveli bünyelerin kuru mukavemet değerlerinde önemli bir değişiklik olmazken pişmiş mukavemet $18,361 \text{ N/mm}^2$ 'den $17,300 \text{ N/mm}^2$ 'ye kadar düşmüştür. Şekil 6.12'de harman pasa ilavesine bağlı olarak yığınsal yoğunluk ve pişme mukavemeti değerlerinin değişimi görülmektedir. Yoğunluğun artmasıyla birlikte mukavemet değerlerinin azaldığı görülmektedir. Porozitenin düşmesiyle birlikte yoğunlukta meydana gelen artışın mekanik mukavemeti geliştirmesi beklenmektedir. Ancak buradaki mukavemet düşüşü oluşan kristal faz miktarındaki azalmadan kaynaklanmış olabilir. CaO, MgO'ten daha reaktif olduğundan killerin bozunması sonucu oluşan alümina silikatlarla daha kolay reaksiyona girerek kararlı kristal fazlar (anortit) oluşturur (Montorsi ve ark. 2006). Alümina silikat matriste anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) kristallerinin üç boyutlu dağılım göstermesi, malzemenin mukavemetini, kimyasal kararlılığını ve yoğunluğunu artırır (Traore ve ark. 2003; Kara ve ark. 2006). Sistemde bulunan mermer miktarının azalması anortit fazı oluşumunu da azaltmaktadır. Harman pasadan gelen MgO ise camsı fazın bileşiminde yer almakta ve kristal oluşturmamaktadır.

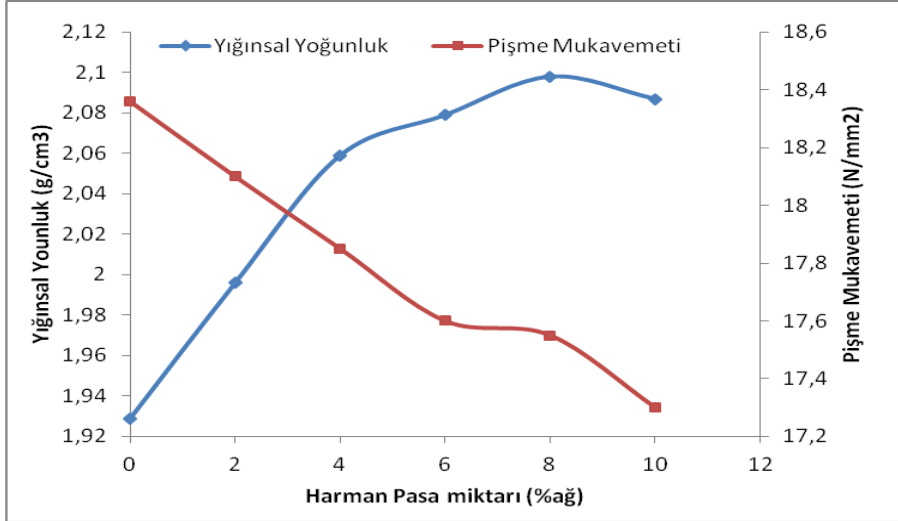
Harman pasa ilavesine bağlı olarak numunelerin L^* değeri düşerken b^* değeri artmaktadır. Yapıda bulunan kristal faz miktarının azalması ve camsı faz miktarının artması L^* değerinin azalmasına yol açmaktadır. L^* değerinin azalması bünye renginin koyulaştığının delilidir. Camsı faz miktarı fazla olan bünyelerde L^* değerinin düşük olması beklenmektedir (Kara ve ark. 2006; Kurama ve ark. 2006; Vilches 2002). L^* değerinin düşmesinin bünye bileşiminde bulunan renk verici eleman olan demirin sıvı (camsı) faz içinde yer almasından kaynaklandığı söylenebilir. Aynı renklendirici oksit miktarına sahip bünyelerde beyazlık sinterleme süresince oluşan fazların doğası ve oranına bağlıdır. Kristal faz miktarı arttıkça L^* değeri artarken b^* değeri azalmaktadır. Camsı faz içinde bulunan kristal fazlar, camsı faza göre refraktif indeskleri farklı olduğundan dolayı opaklaştırıcı etki göstermektedir. Camsı fazın artması kristal fazların opaklaştırıcı etkisini azaltmaktadır (Vilches 2002).

Çizelge 6.2. Harman pasa içeren duvar karosu numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri

Reçete No	STD	H1	H2	H3	H4	H5
Çamur Özellikleri						
Litre Ağırlığı (g/l)	1681	1674	1675	1681	1684	1669
Viskozite (s)	22	22	22	22	22	21
Elek Bakiye	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
Teknolojik Özellikler						
Pişme Küçülmesi (%)	0,27	1,00	1,45	2,00	2,00	2,18
Su Emme (%)	12,12	11,09	10,62	10,23	10,20	10,00
Ham Mukavemet (N/mm ²)	2,18	2,17	2,20	2,21	2,24	2,18
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	18,36	18,10	17,85	17,60	17,55	17,30
Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	1,929	1,996	2,059	2,079	2,098	2,087
Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	2,632	2,626	2,678	2,607	2,619	2,628
Toplam Gözenek (%)	26,728	23,998	23,094	20,243	19,871	20,603
Renk L*	71,38	66,21	65,38	65,47	66,16	67,51
a*	6,62	8,13	8,45	8,34	8,26	7,81
b*	16,74	17,61	17,7	18,16	17,62	17,95



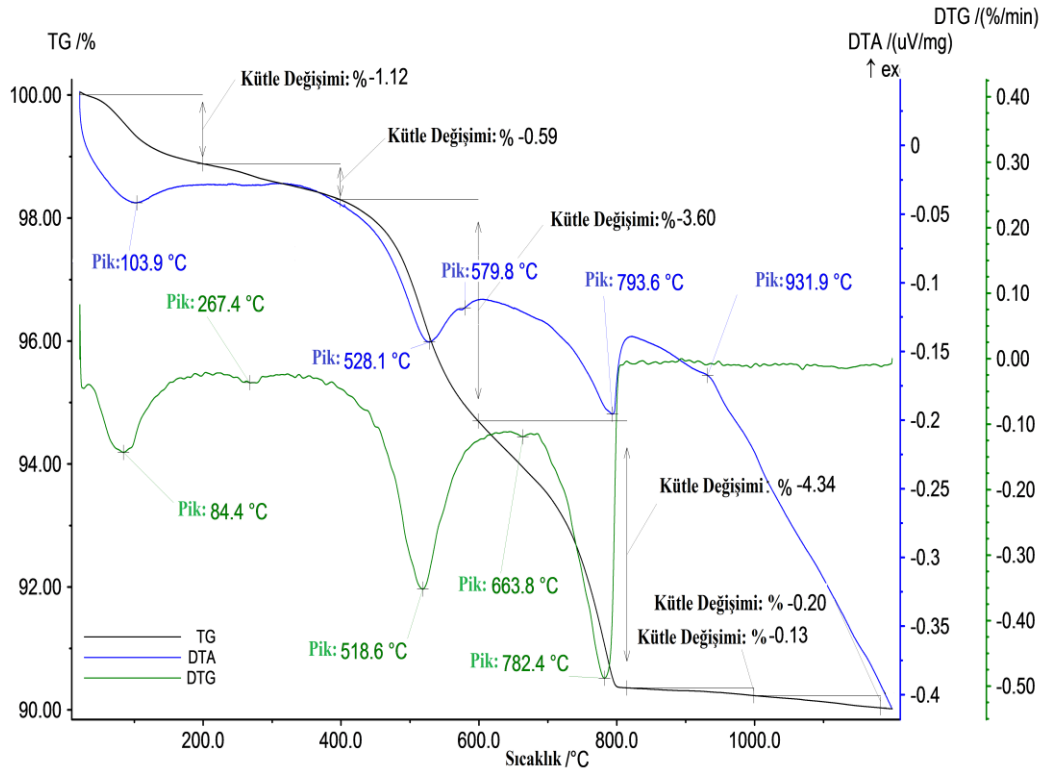
Şekil 6.11. Harman pasa ilavesine bağlı olarak % su emme ve % pişme küçülmesi değerlerinin değişimi



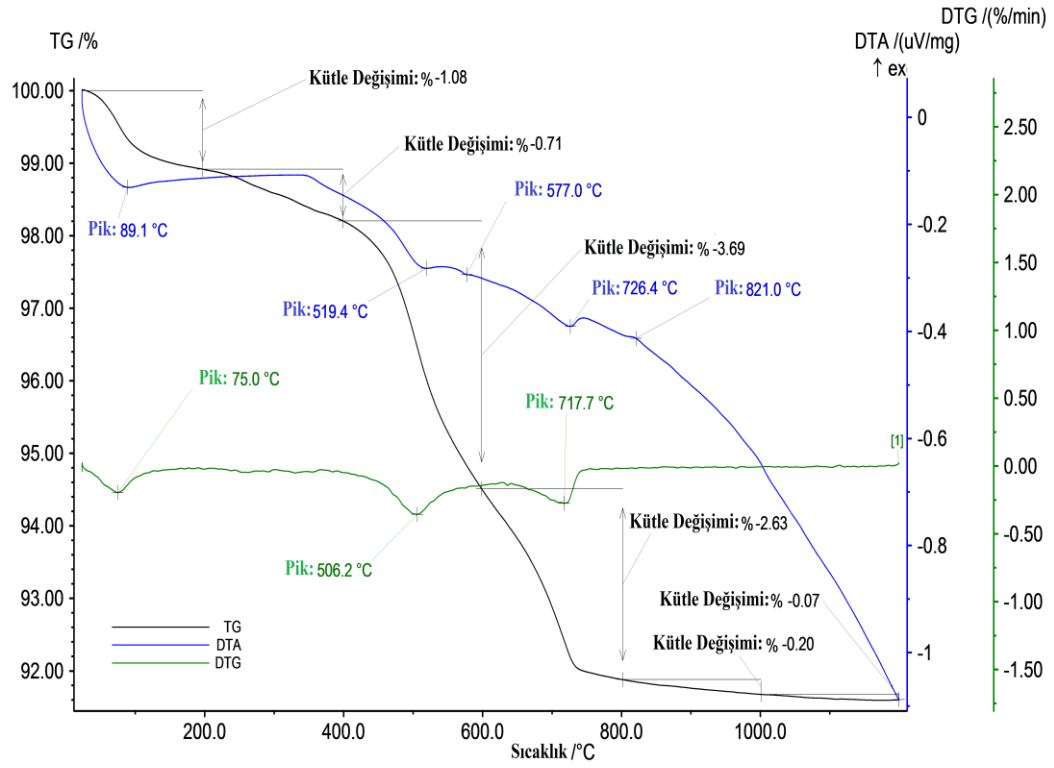
Şekil 6.12. Harman pasa ilavesine bağlı olarak yığınsal yoğunluk ve pişme mukavemeti değerlerinin değişimi

6.2.1. Harman pasa içeren duvar karolarının termal analiz sonuçları

Çalışmada standart (STD) ve %6 oranında harman pasa içeren (H3) bünyelere TG-DTA analizi uygulanmıştır. Şekil 6.13 ve Şekil 6.14’de verilen STD ve H3 kodlu bünyelere ait TG-DTA analizleri incelendiğinde sırasıyla 103,9-89,1 °C’de fiziksel suyun uzaklaşmasından kaynaklanan endotermik pik görülmektedir. 528,1-519,4 °C’de endotermik bir reaksiyon olan kaolenin metakaolene dönüşüm reaksiyonu ve 579,8-577,0 °C’de kuvars dönüşüm reaksiyonu gerçekleşmektedir. 793,6-726,4 °C’de kalsitin bozunma reaksiyonuyla birlikte ağırlık kaybı meydana gelmektedir. 931,9 de gerçekleşen ekzotermik reaksiyon Si içeren γ -Al₂O₃ gibi spinel ve/veya müllit yapıda yeni kristal fazların oluşumu ile ilgili olabilir (Sousa ve Holanda 2005). H3 kodlu bünyede 821,0 °C’de görülen ekzotermik pik harman pasada bulunan krizotilin dehidratasyonu sonucu forsterit ve enstatit kristallenmesinden kaynaklanmaktadır. Standart duvar karosu reçetesine artan oranlarda harman pasa eklenmesiyle sinterleme sırasında meydana gelen reaksiyon sıcaklıkları düşmektedir.



Şekil 6.13. Standart bünyeye ait TG-DTA analiz sonucu



Şekil 6.14. H3 kodlu bünyeye ait TG-DTA analiz sonucu

6.2.2. Harman pasa içeren duvar karolarının sinterleme davranışı

Standart bünye (STD) ve %2 (H1), %6 (H3) ve %10 (H5) oranında harman pasa içeren bünyelerin sinterleme davranışları incelenerek karşılaştırılmıştır. Numunelerin sinterleme davranışları 50 °C/dk ile 1250 °C tepe sıcaklığına çıkılarak incelenmiştir. Şekil 6.15’de verilen zamana karşı artan sıcaklık ve sinterleme oranını gösteren eğriler incelendiğinde sıcaklık artışı ile birlikte bünyelerin genleşmeye başladığı görülmektedir. Yaklaşık 573 °C’de genleşmede görülen artış α - β kuvars dönüşümü sebebiyle gerçekleşmektedir. Genleşme 900 °C’de en yüksek değerine ulaşmaktadır. Bu sıcaklık değerinden sonra küçülme süreci ile birlikte sinterleme başlamaktadır. 980-1100 °C sıcaklık aralığında standart bünyeye ait eğride görülen düzleşme kararlılık aralığı olarak tanımlanır. Bu aralıkta malzemede kayda değer boyutsal değişimler oluşmaz. Kristalizasyon süreci kararlılık aralığı oluşumunun belirleyicisidir ve uygulanan sıcaklık ve süre değişkenleri süreci kontrol etmektedir. (Garcia ve ark. 2008). Anortit kristalizasyonu sonucu oluşan kararlılık aralığı pasa ilavesinin artması sonucu anortit miktarının düşmesine bağlı olarak diğer eğrilerde giderek azalmaktadır.

Reçetelere artan oranda harman pasa eklenmesiyle sinterleme hızının maksimum olduğu sıcaklık değeri (flex sıcaklığı) düşmektedir. Bünyelerin flex sıcaklıklarında pasa miktarının artmasıyla 11 °C ’ye varan bir azalma söz konusudur. Bünyelerin küçülme değerleri ise artan oranda pasa ilavesiyle artmakta olup pişme küçülmesi analiz sonuçları ile uyumludur. Bu durumun bünyeye artan oranda ilave edilen harman pasa içinde bulunan MgO ve Fe₂O₃’in ergitici özelliklerinden dolayı mevcut camsı fazın miktarının arttırması ve viskozitesinin düşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

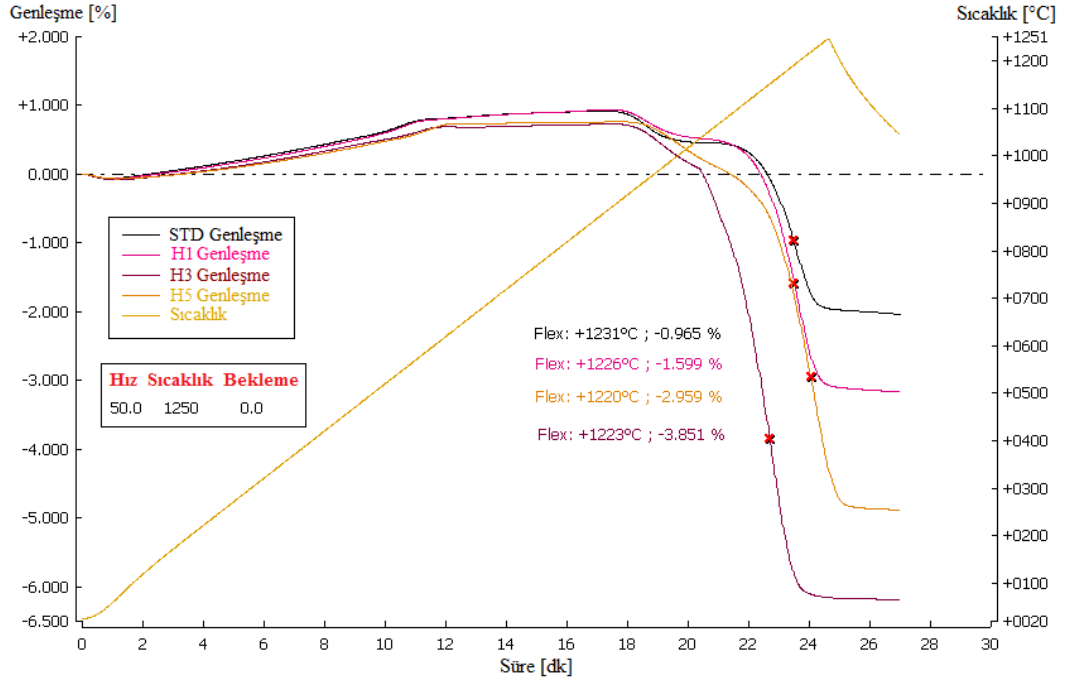
Fe₂O₃ etkili bir ergiticidir ve oluşan camsı fazın viskozitesini düşürerek yoğunlaşmayı arttırmaktadır (Mikhalev ve Vlasov 2007; Ediz ve Yurdakul 2009; El-Fadaly ve ark. 2010). Fe₂O₃’in seramik bünyelerin sinterleme sürecini geliştirdiği ve müllit oluşumunu etkilediğini gösteren çalışmalar mevcuttur (Baccour ve ark. 2009; Melnick ve ark. 2010). Fe⁺³ iyonları pişirim süresince camsı faz içinde bulunan Al⁺³ iyonlarıyla yer değiştirerek müllit oluşumuna katkı sağlamaktadır (Baccour ve ark. 2009).

Toprak alkali oksitlerin sinterleme sıcaklığını düşürdüğünü gösteren çalışmalar mevcuttur. Farklı Mısır killlerinde faz oluşumu ve müllit morfolojisi üzerine MgO etkisinin incelendiği çalışmada MgO'in camsı faz oluşum sıcaklığını düşürdüğü, camsı faz miktarını arttırdığı ve camsı fazın viskozitesini azalttığı belirlenmiştir. Bu üç etki kimyasal taşınımı teşvik etmekte ve müllit kristallerinin morfolojik değişimi ile çalışılan killerin yoğunlaşması ve mekanik özellikleri üzerinde önemli rol oynamaktadır (Nour ve Awad 2008).

“Mukhopadhyay ve ark. (2003)” illitik kil kompozisyonu içeren bünyelere yapılan talk ilavesinin termomekanik özellikler ve mikroyapı üzerine olan etkilerini incelemiştir. Talk, $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ formülüyle gösterilen magnezyum silikattır. Yapılan uygun ilaveyle oluşturulan talk/feldispat kompozisyonunun, vitrifikasyon sıcaklığını düşürdüğü gözlenmiştir. Talk ilavesiyle bünye kompozisyonuna giren MgO'in, olgunlaşma sıcaklığını düşürdüğü, düşük viskozitede daha fazla sıvı faz oluşumunu sağladığı, ancak bünyenin pişme aralığını daralttığı belirlenmiştir.

“Pooladvand ve ark. (2012)” andaluzitin müllite dönüşümü üzerine MgO ve CaO etkisini incelemiştir. Andaluzit 1100-1600 °C sıcaklık aralığında müllit ve silikaca zengin sıvı faza dönüşebilen refrakter malzemedir. MgO eklenmesiyle sıvı fazın oluşum sıcaklığı düşmekte, oluşan sıvı faz miktarı artmaktadır. Ayrıca MgO'in sıvı fazın viskozitesini düşürmesi sonucu difüzyon hızı artmaktadır. Bu nedenle MgO müllit oluşum sıcaklığını düşürmektedir. MgO müllit oluşumu üzerinde CaO'e göre daha etkilidir.

“Çiğdemir ve ark. (2005)” yaptıkları çalışmada Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının porselen karo bünye kompozisyonuna beraber ilavesinin teknik parametreler üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. Kalsit ve kaolen kullanımı ile yüksek beyazlık değerleri elde edilmekte ancak pişme sıcaklıkları önemli oranda yükselmektedir. Sinterleme sıcaklıklarının manyezit ilavesi ile düşürülebildiği gözlenmiştir. CaO kaynağı olarak kullanılan kalsit vitrifikasyon düzeyi ve pişme küçülmesini azaltırken su emmede artışa neden olmuştur. Kalsit ile birlikte MgO kaynağı olarak kullanılan yüksek reaktiviteye sahip Eskişehir kili vitrifikasyon karakteristiklerini geliştirmiştir. Uygun oranlarda manyezit/kalsit kullanımı ile pişme sıcaklıklarının 20-30 °C düşürülebildiği görülmüştür.



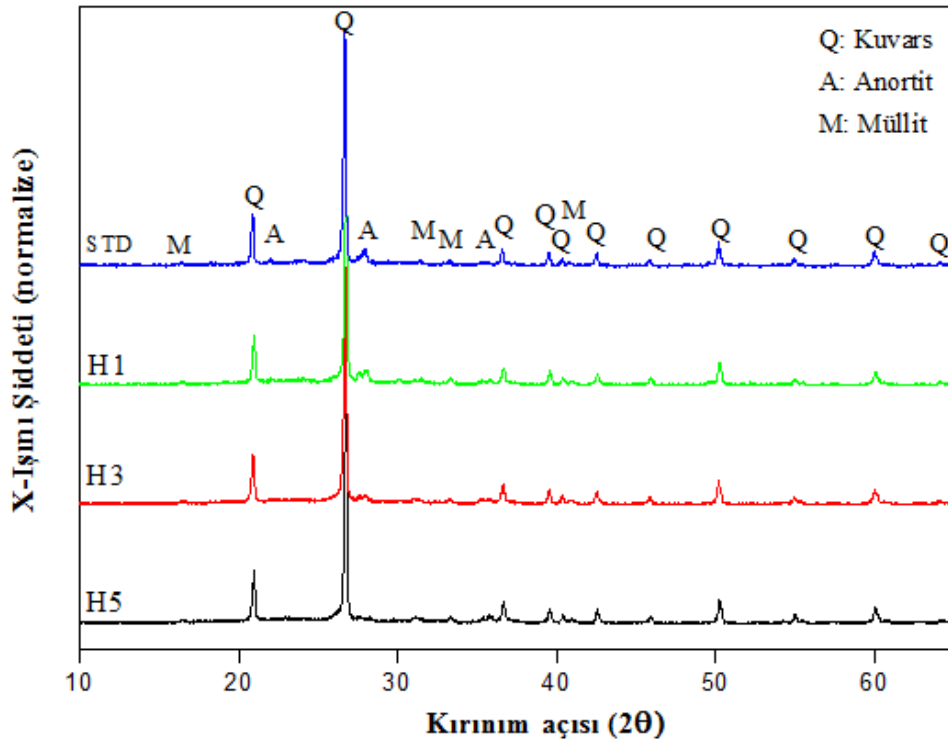
Şekil 6.15. STD, H1, H3, H5 bünyelerinin sinterleme davranışı

6.2.3. Harman pasa içeren duvar karolarının mineralojik faz analizi

Endüstriyel koşullarda 1147 °C sıcaklıkta pişirilen standart ve harman pasa içeren bünyelere ait XRD analiz sonuçları Şekil 6.16’da görülmektedir. Tek pişirim seramik bünyelerde sinterleme sıcaklığının artması malzemelerin reaktifliği için gerekli olan enerji eşiğinin aşılmasını sağlar ve yeni fazların oluşmasını ile diğer fazların kaybolmasını sağlayan bir dizi reaksiyon ve dönüşüm gerçekleşir (Sousa ve Holanda 2003). Standart duvar karosu bünyesi incelendiğinde; bünyede, kuvars, anortit ve müllit fazları tespit edilmiştir. Uygulanan hızlı pişirim rejiminden dolayı kuvarsın bir kısmı, ergimemiş halde kalıntı faz olarak yapıda kalmış, kalsit ise bozularak metakaolenit ile reaksiyon sonucu anortit fazını oluşturmuştur. Bünyelerde harman pasa ilavesinin artmasına ve mermerin azalmasına bağlı olarak, metakaolenitle reaksiyona girecek CaO miktarının azalmasından ötürü standart bünyeye göre, harman pasa ilaveli bünyelerde anortit fazının giderek azaldığı görülmektedir. “Aras ve Demirhan (2004)” yaptıkları çalışmada ağırlıkça %15’den çok ya da %5’den az miktarda CaCO₃ içeren bünyelerde anortit fazının azaldığını tespit etmişlerdir.

MgO'in müllit oluşumu üzerine etkilerinin incelendiği çalışmalar literatürde mevcuttur (Viswabaskaran ve Gnanam 2003; Pooladvand ve ark. 2012; Nour ve Awad 2008). “Viswabaskaran ve Gnanam (2003)” killerin müllitleşme davranışlarına MgO etkisini inceledikleri çalışmalarında ağırlıkça %2 MgO ilavesinin kilin müllitleşme derecesini en yüksek seviyeye çıkardığını görmüşlerdir. Ancak yüksek miktarda MgO (%6) tüm killerde oluşan müllit miktarını azaltmıştır. Harman pasa ilaveli bünyelerde müllit pik şiddetinin standart bünyeye kıyasla bir miktar artış gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan kantitatif faz analizinde belirlenen faz miktarları Çizelge 6.3’de verilmiştir.

Harman pasadan gelen MgO kristal faz oluşturmamakta, pişirim esnasında sıvı faz içinde yer alarak bünyelerin erken yoğunlaşmasına katkı sağlamaktadır.



Şekil 6.16. Harman pasa içeren numunelere ait XRD paterni

Çizelge 6.3. Harman pasa içeren numunelere ait kantitatif faz analizi sonuçları

Numune Kodu	Kuvars	Camsı Faz	Anortit	Müllit
STD	47,39 ± 0,34	33,06 ± 1,15	14,20 ± 0,43	5,34 ± 0,23
H1	51,78 ± 0,59	38,36 ± 0,73	7,02 ± 0,28	2,82 ± 0,21
H3	55,08 ± 0,48	37,00 ± 0,47	3,37 ± 0,21	4,54 ± 0,17
H5	57,01 ± 0,52	37,42 ± 0,62	1,98 ± 0,20	3,58 ± 0,21

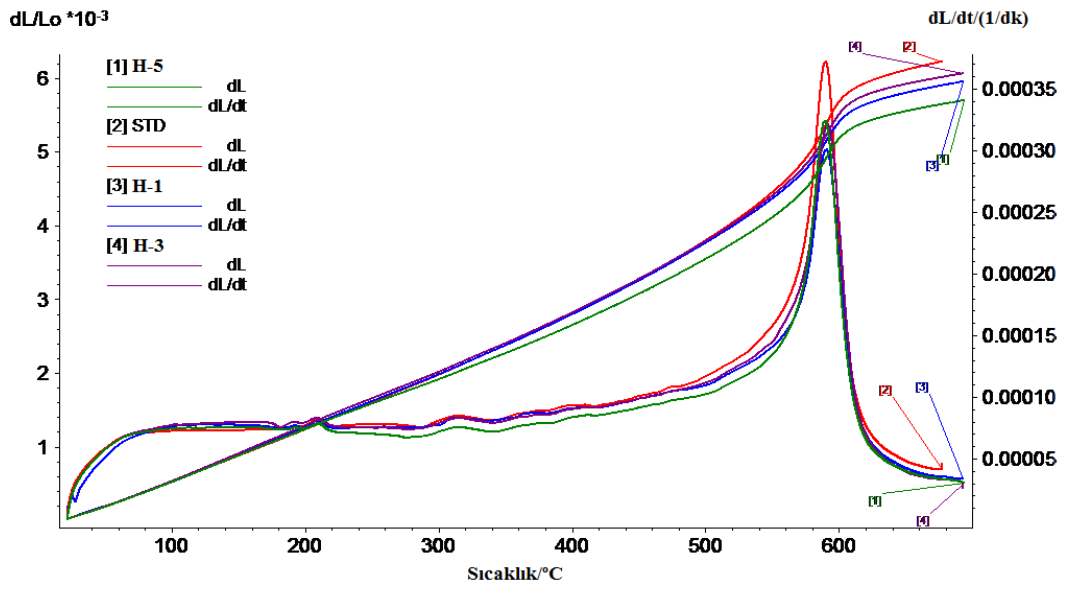
6.2.4. Harman pasa içeren duvar karolarının ısıl genleşme analizi

Standart ve harman pasa içeren bünyelerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ısıl genleşme davranışları Şekil 6.17’de, görülmektedir. Bütün bünyelerde kuvarsın allotropik dönüşüme uğradığı sıcaklığa kadar genleşme davranışı görülmektedir. Bünye kompozisyonunda mermerin kademeli olarak harman pasa ile değiştirilmesiyle oluşan camsı faz kuvarı çözdüğünden bünyelerde bulunan kalıntı kuvars miktarı azalmaktadır. Buna bağlı olarak kalıntı kuvars miktarına bağlı olarak değişen pik şiddeti düşmektedir.

Bünyelerin 400 °C deki ısıl genleşme katsayısı değerleri Çizelge 6.4’de verilmiştir. Buna göre mermer ile kademeli yer değiştiren harman pasanın artmasıyla bünyelerin ısıl genleşme katsayısı değerleri dalgalanma göstermektedir. Pişmiş bünyelerde bulunan kristal fazların ısıl genleşme katsayılarına bakıldığında en yüksek ısıl genleşme katsayısına sahip olan kuvars fazıdır. Kuvarsın kristal halindeki ısıl genleşme katsayısı amorf halinden oldukça yüksektir. Bu yüzden kuvarsın çözünerek camsı faza dahil olması ile bünyelerin ısıl genleşme katsayılarının düşmesi beklenmektedir. Ayrıca anortit fazının azalması da ısıl genleşme katsayısı düşürmektedir. Isıl genleşme katsayısında gözlenen dalgalanmanın artan oranda harman pasa ilavesiyle yüksek ısıl genleşme katsayısına sahip camsı faz miktarındaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. “Mukhopadhyay ve ark. (2003)” illitik kil kompozisyonu içeren bünyelere yapılan %3’e kadar talk ilavesinin ısıl genleşme katsayısını düşürdüğünü ancak daha yüksek oranda talk ilavesinin yüksek ısıl genleşme katsayısına sahip olan camsı fazın miktarının artmasına bağlı olarak bu etkiyi tersine çevirdiğini belirtmektedir. Talk, camsı matris oluşumunu arttırmaktadır, serbest kuvars miktarı azalmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe illitik kilde bulunan Fe₂O₃, CaO, Na₂O ve K₂O camsı matris

içinde çözünerek viskoziteyi düşürmekte ve ısıl genişlemeyi arttırmaktadır. Bu nedenle kuvarsın azalmasından kaynaklanan pozitif etki %3'ün üzerinde talk ilavesiyle tersine dönmektedir.

En düşük ısıl genişleme katsayısı değeri, bünye kompozisyonunda mermer bulunmayan H5 bünyesinde gözlenmektedir. H5 bünyesinde anortit oluşumu Şekil 6.16'da verilen XRD analizi grafiğinde görüldüğü gibi en az seviyededir. Kalıntı kuvars ve anortit fazlarının azalması ısıl genişleme katsayısını düşürmüştür.



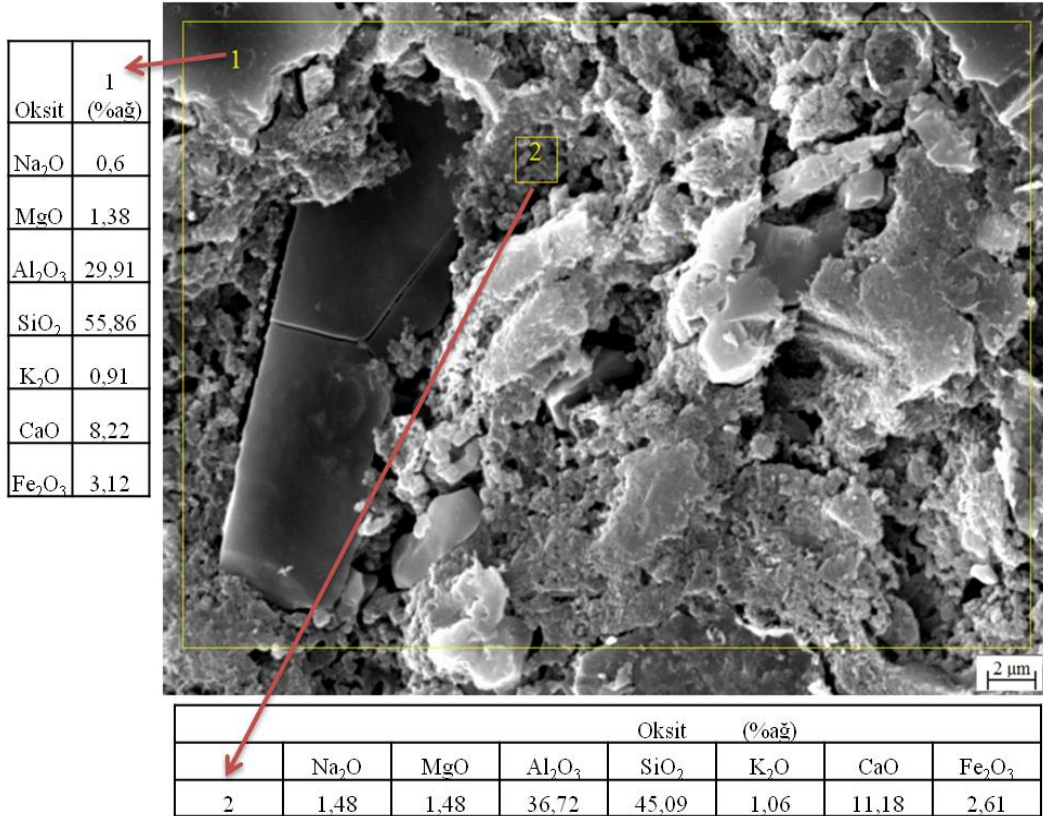
Şekil 6.17. Harman pasa içeren bünyelere ait dilatometre ve diferansiyel ısıl genişleme eğrileri

Çizelge 6.4. Harman pasa içeren bünyelere ait ısıl genişleme katsayı değerleri

Bünye Kodu	$\alpha \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}^{-1}$ (20-400 °C)
STD	73,9
H1	73,5
H3	74,3
H5	69,8

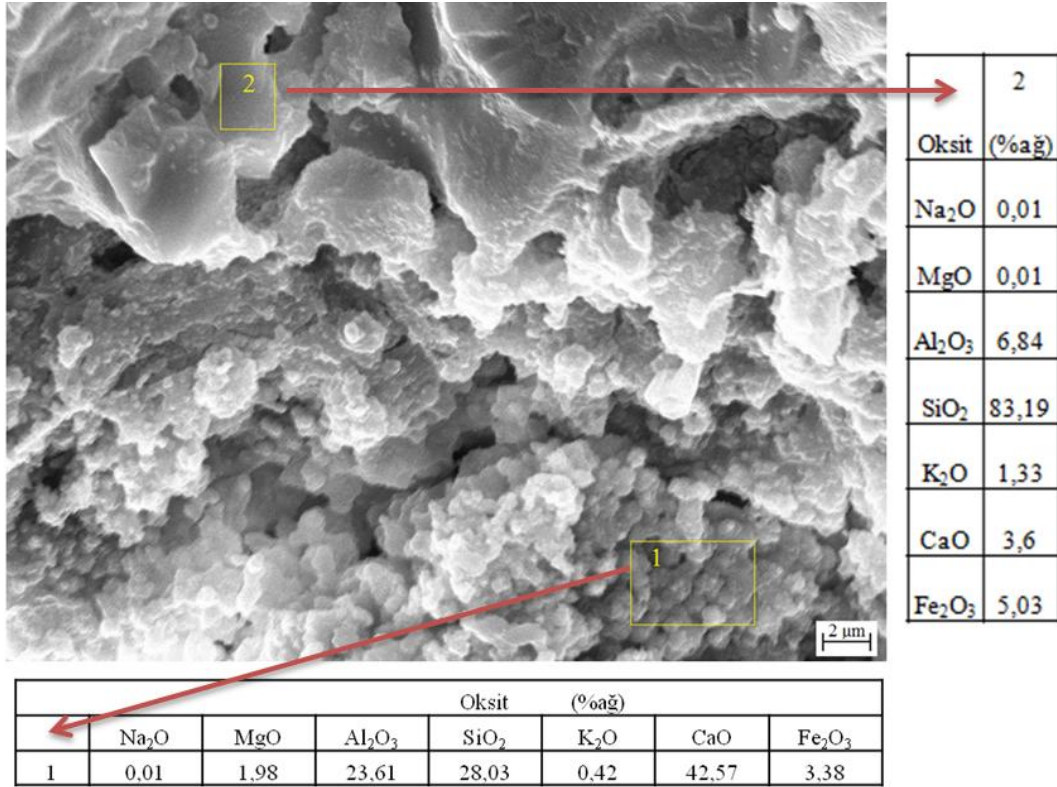
6.2.5. Harman pasa içeren duvar karolarının mikroyapı karakterizasyonu

Şekil 6.18’da standart duvar karosu bünyesinin dağlanmış kırık yüzeyinden alınan ikincil elektron görüntüsünde küresel şekilli anortit kristalleri, koyu gri renkli kalıntı kuvars tanesi ve geniş porlar görülmektedir. 2 numaralı bölgeden alınan EDX analizi küçük küresel kristallerin anortit olduğunu doğrulamaktadır. Kuvars tanesinin keskin köşeli oluşu sinterleme esnasında sıvı fazın az miktarda oluştuğunu göstermektedir. Kuvars tanesinin üzerindeki mikro çatlak soğutma sırasında yaklaşık 573 °C’de kuvars tanesi ve taneyi çevreleyen matris arasındaki ısıl genleşme uyumsuzluğundan kaynaklanmaktadır. Çatlaklar kuvars tanelerinin içinde yada çevresinde oluşabilir. Çatlaklar yapıdaki geniş porlarla birlikte bünyenin kırılmasına yol açan kusurlardır (Amoros ve ark. 2010). Kuvars tane sınırlarında oluşan anortit kristalleride çoğunlukla uzun mikroçatlaklara sebebiyet vermektedir (Zauberbas ve Riella 2002).



Şekil 6.18. Standart numuneye ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu

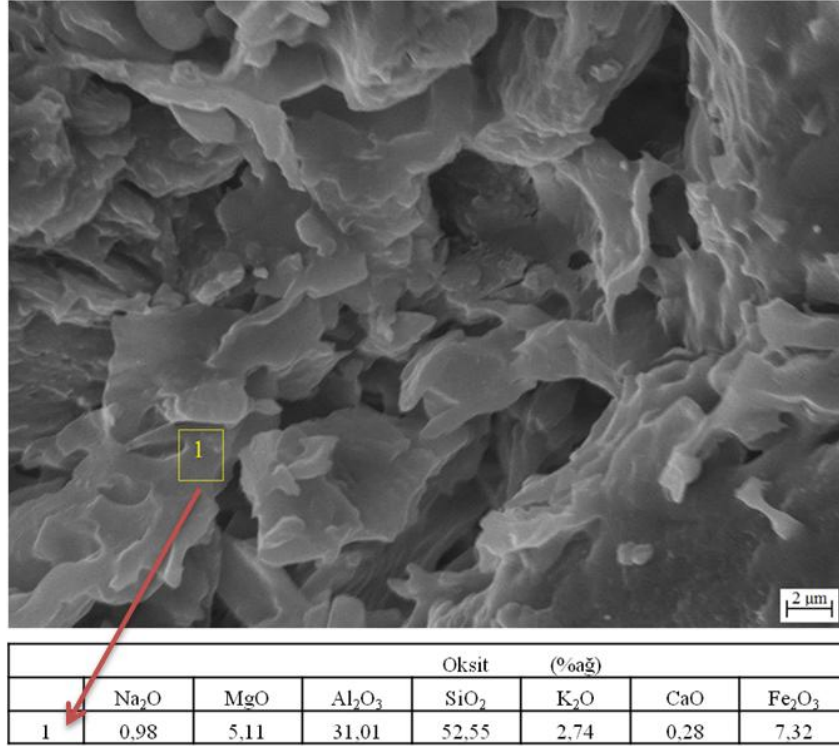
%6 oranında harman pasa içeren H3 bünyesine ait ikincil elektron görüntüsünde (Şekil 6.19) kuvars taneleri ve anortit kristalleri görülmektedir. 2 numaralı bölgeden alınan EDX analizi bu tanenin kalıntı kuvars olduğunu göstermektedir. Kuvars tanesinin köşelerinin standart bünyedeki kuvars tanesinin köşelerine göre daha yuvarlak oluşu sistemde sinterleme esnasında oluşan ve soğutma sırasında camsı faza dönüşen sıvı faz miktarının artmış olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.19. H3 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu

Şekil 6.20’de %10 oranında harman pasa içeren H5 bünyesine ait ikincil elektron görüntüsünde camsı faz ve porlar görülmektedir. Anortit kristallerine rastlanmayışı, mineralojik analiz sonuçlarını doğrulamaktadır. H5 bünye reçetesinde mermer olmadığından anortit kristalleri oluşmamıştır. Camsı faza yapılan EDX analizi, MgO’ın kristal oluşturmak yerine camsı faza geçtiğini göstermektedir. MgO camsı faz içinde çözünmektedir. Kaolen ve MgO arasındaki reaksiyon, ayrışan kaolene Mg⁺² ve O⁻² iyonlarının eş zamanlı

difuzyonu ile camsı faz oluşumu sonucu meydana gelmektedir (Nour ve Awad 2008).



Şekil 6.20. H5 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu

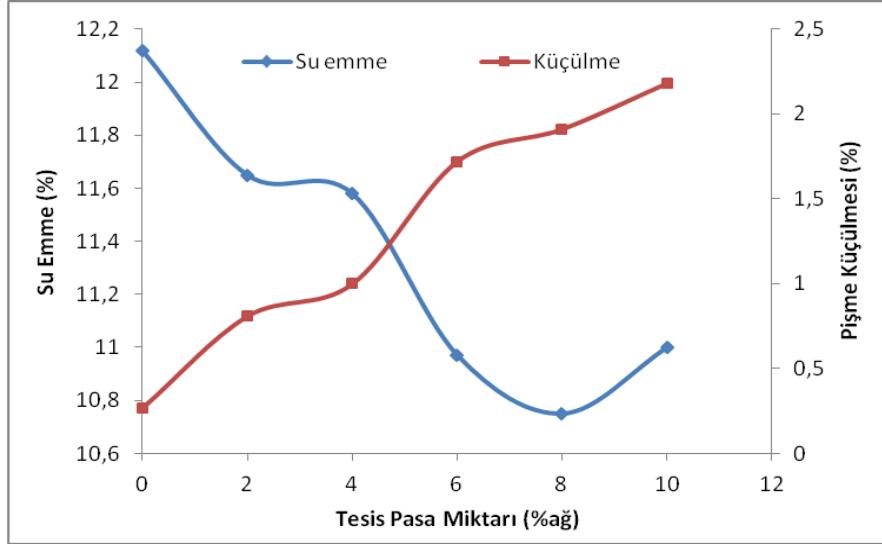
6.3. Tesis Pasa İçeren Duvar Karosu Çalışma Sonuçları

Bölüm 5.3’de belirtilen şekilde hazırlanan standart ve tesis pasa içeren duvar karosu numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri Çizelge 6.5’de görülmektedir. Standart bünyeye artan oranlarda tesis pasa ilavesinden sonra su emme değeri azalmış, pişme küçülmesi değeri (Şekil 6.21) artmıştır. Bu durum tesis pasa ilavesinin artmasıyla bünye yoğunlaşmasının arttığını göstermektedir. Standart bünyeye göre tesis pasa ilaveli bünyelerin He piknometresi ile ölçülen teorik yoğunluk değerlerinde önemli bir değişiklik olmazken yığmsal yoğunluk değerleri tesis pasa miktarının artmasıyla birlikte yükselmektedir. Standart bünyeye göre tesis pasa ilaveli bünyelerin kuru mukavemet değerlerinde önemli bir değişiklik olmazken, pişmiş mukavemet 18,361 N/mm²’den 17,300 N/mm²’ye kadar düşmüştür. Şekil 6.22’de tesis pasa ilavesine bağlı olarak yığmsal yoğunluk ve pişme mukavemeti değerlerinin

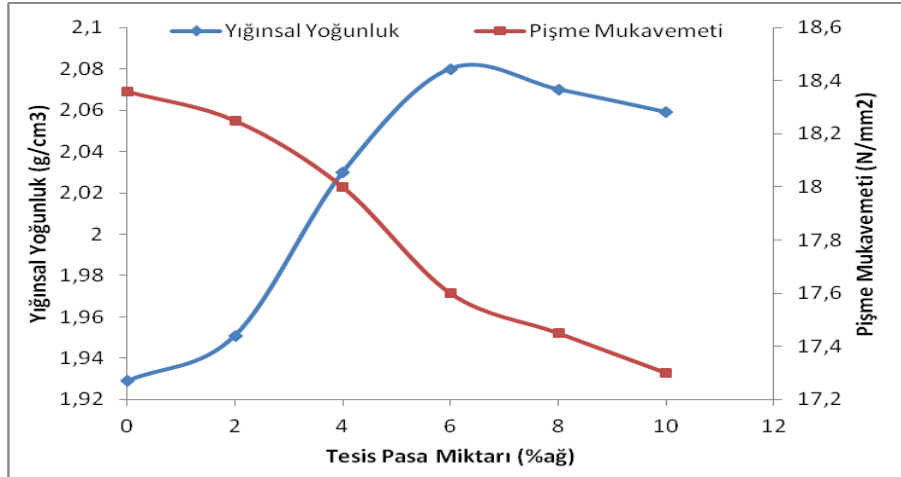
değişimi görülmektedir. Yoğunluğun artmasıyla birlikte mukavemet değerlerinin azaldığı görülmektedir. Mukavemet düşüşü, oluşan kristal faz miktarındaki azalmadan kaynaklanmış olabilir. Tesis pasa ilavesine bağlı olarak numunelerin L^* değeri düşerken b^* değeri artmaktadır. Elde edilen tüm sonuçlar harman pasa ilaveli bünyelerde karşılaşılan sonuçlarla uyumluluk göstermektedir.

Çizelge 6.5. Tesis pasa içeren duvar kerosu numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri

Reçete No	STD	T1	T2	T3	T4	T5
Çamur Özellikleri						
Litre Ağırlığı (g/l)	1681	1673	1674	1675	1673	1683
Viskozite (s)	22	21	22	22	21	22
Elek Bakiye	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
Teknolojik Özellikler						
Pişme Küçülmesi (%)	0,27	0,81	1,00	1,72	1,91	2,18
Su Emme (%)	12,12	11,65	11,58	10,97	10,75	11,00
Ham Mukavemet (N/mm ²)	2,18	2,22	2,25	2,25	2,24	2,26
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	18,36	18,25	18,00	17,60	17,45	17,30
Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	1,929	1,951	2,030	2,080	2,070	2,059
Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	2,632	2,589	2,607	2,613	2,610	2,601
Toplam Gözenek (%)	26,728	24,675	22,135	20,428	20,708	20,795
Renk L^*	71,38	69,65	68,3	66,38	66,51	66,04
a^*	6,62	6,78	7,31	8,19	8,72	7,30
b^*	16,74	17,89	17,16	17,39	16,70	16,72



Şekil 6.21. Tesis pasa ilavesine bağlı olarak % su emme ve % pişme küçülmesi değerlerinin değişimi

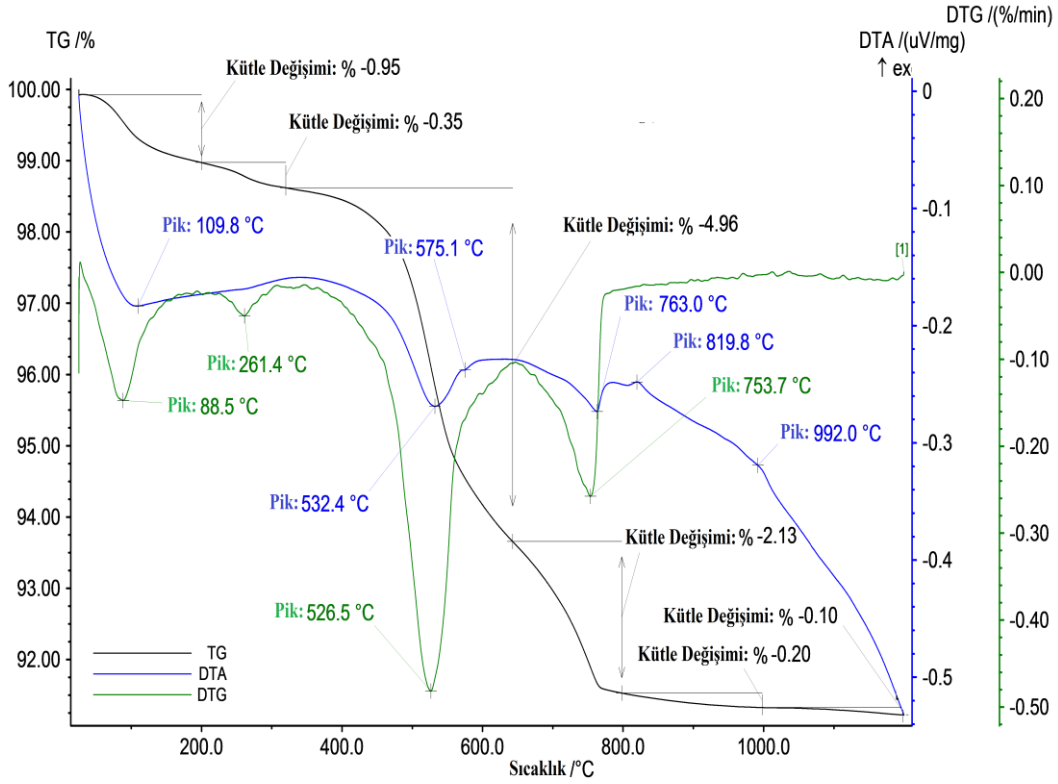


Şekil 6.22. Tesis pasa ilavesine bağlı olarak yığınsal yoğunluk ve pişme mukavemeti değerlerinin değişimi

6.3.1. Tesis pasa içeren duvar karolarının termal analiz sonuçları

%6 oranında tesis pasa içeren T3 kodlu bünyeye ait TG-DTA analizi incelendiğinde, 109,8 °C'de fiziksel suyun uzaklaşmasından kaynaklanan endotermik pik görülmektedir. 532,4 °C'de kaolenin metakaolene dönüşüm reaksiyonu ve 575,1 °C'de kuvars dönüşüm reaksiyonu, 763,0 °C'de kalsitin bozunma reaksiyonu meydana gelmektedir. 819,8 °C' de gerçekleşen ekzotermik

reaksiyon tesis pasada bulunan krizotilin dehidratasyonu sonucu forsterit ve enstatit kristallenmesinden kaynaklanmaktadır. 992,2 °C’ deki ekzotermik pik ise spinel ve/veya müllit yapıda yeni kristal fazların oluşumu ile ilgilidir.

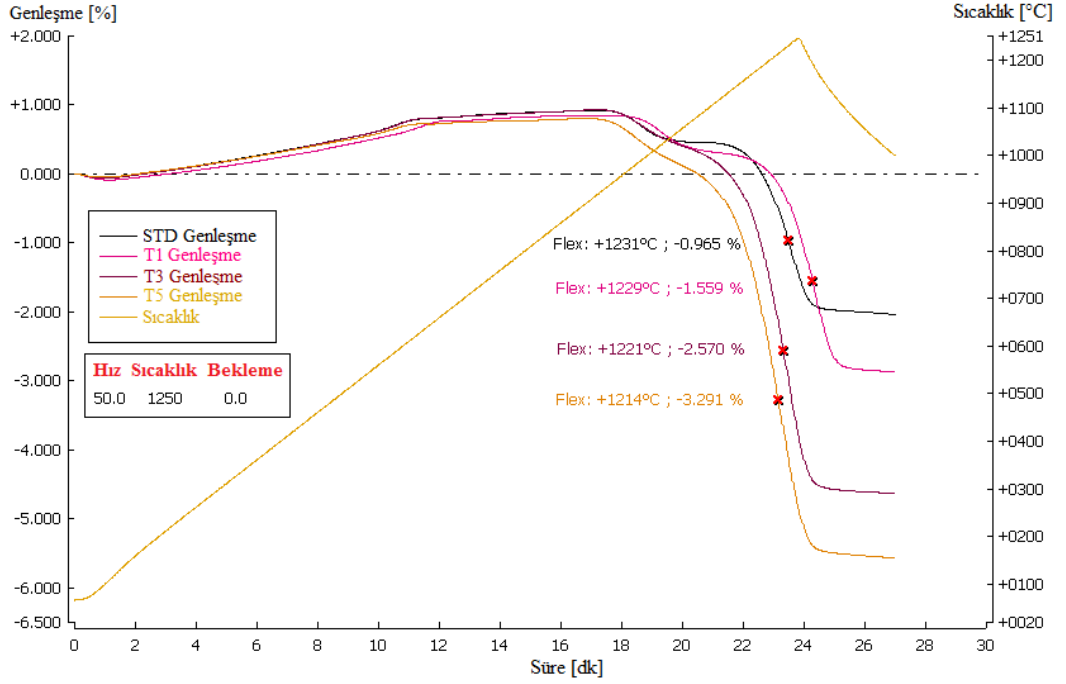


Şekil 6.23. T3 kodlu bünyeye ait TG-DTA analiz sonucu

6.3.2. Tesis pasa içeren duvar karolarının sinterleme davranışı

Standart bünye ve %2 (T1), %6 (T3), %10 (T5) oranında tesis pasa içeren bünyelerin sinterleme davranışları incelenerek karşılaştırılmıştır. Numunelerin sinterleme davranışları 50 °C/dk ile 1250 °C tepe sıcaklığına çıkılarak incelenmiştir. Şekil 6.24’de verilen zamana karşı artan sıcaklık ve sinterleme oranını gösteren eğriler incelendiğinde sıcaklık artışı ile birlikte bünyelerin genişmeye başladığı görülmektedir. Genleşme 920 °C’de en yüksek değerine ulaşmaktadır. Bu sıcaklık değerinden sonra küçülme süreci ile birlikte sinterleme başlamaktadır. Standart bünyede oluşan anortit kristalizasyonunun pasa ilavesinin artması sonucu azaldığı eğrilerden görülmektedir. Reçetelere artan oranda tesis pasa eklenmesiyle, bünyelerin flex sıcaklıklarında 17 °C ’ye varan bir azalma söz

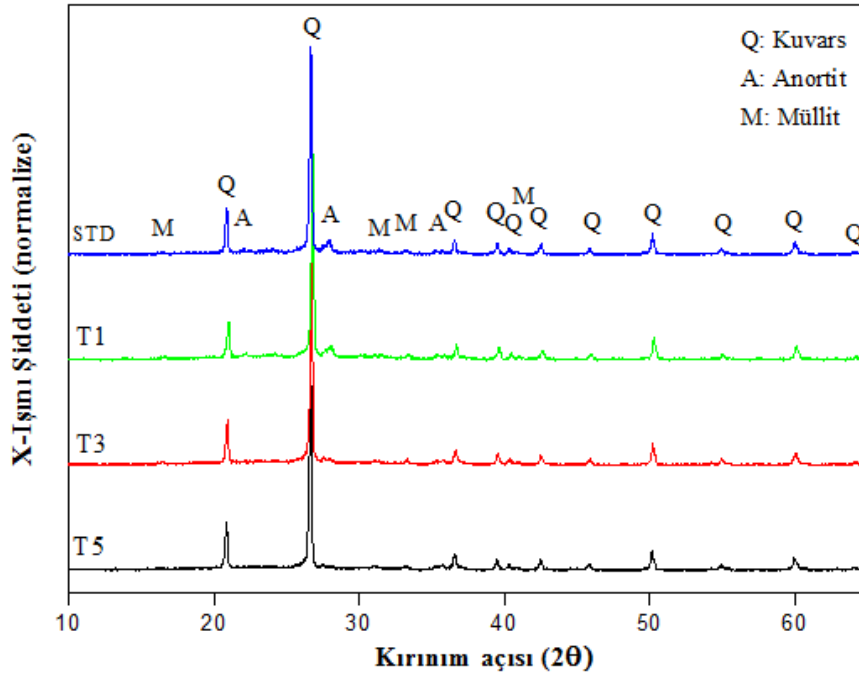
konusudur. Tesis pasa ilavesiyle flex sıcaklıklarında meydana gelen düşüş; bu atığın zenginleştirme tesisi atığı olmasından ötürü daha yüksek miktarda manyezit içermesi nedeniyle harman pasa ilaveli bünyelerden fazladır. Bünyelerin küçülme değerleri artan oranda pasa ilavesiyle artmakta olup pişme küçülmesi analiz sonuçları ile uyumludur.



Şekil 6.24. STD, T1, T3, T5 bünyelerinin sinterleme davranışı

6.3.3. Tesis pasa içeren duvar karolarının mineralojik faz analizi

Standart bünye ve tesis pasa içeren bünyelere ait XRD analiz sonuçları, Şekil 6.25'de görülmektedir. Standart ve tesis pasa içeren bünyeler kuvars, anortit ve müllit fazlarını içermektedir. Bünyelerde tesis pasa ilavesinin artmasına ve mermerin azalmasına bağlı olarak, anortit fazının giderek azaldığı görülmektedir. Yapılan kantitatif faz analizinde belirlenen faz miktarları Çizelge 6.6'da verilmiştir. Sonuçların harman pasa ilavesi ile elde edilen bünye sonuçlarıyla paralel olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.25. Tesis pasa içeren numunelere ait XRD paterni

Çizelge 6.6. Tesis pasa içeren numunelere ait kantitatif faz analizi sonuçları

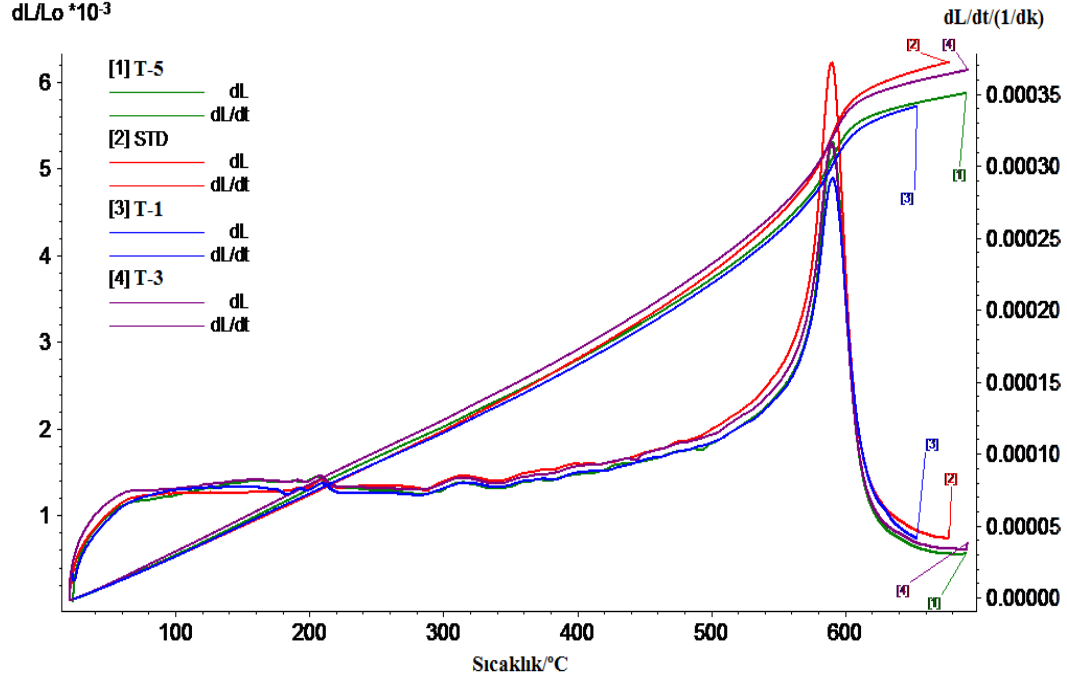
Numune Kodu	Kuvars	Camsı Faz	Anortit	Müllit
STD	47,39 ± 0,34	33,06 ± 1,15	14,20 ± 0,43	5,34 ± 0,23
T1	52,33 ± 0,59	40,28 ± 0,68	5,62 ± 0,25	1,77 ± 0,28
T3	52,80 ± 0,37	37,51 ± 0,47	2,91 ± 0,22	6,77 ± 0,21
T5	57,16 ± 0,41	35,52 ± 0,66	1,71 ± 0,14	5,60 ± 0,20

6.3.4. Tesis pasa içeren duvar karolarının ısı genleşme analizi

Standart bünye ve düşük miktarda tesis pasa içeren bünyelerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ısı genleşme davranışları Şekil 6.26’da, 400 °C deki ısı genleşme katsayısı değerleri Çizelge 6.7’de verilmiştir. Bütün bünyelerde kuvarsın allotropik dönüşüme uğradığı sıcaklığa kadar genleşme davranışı görülmektedir. Bünye kompozisyonunda mermerin kademeli olarak tesis pasa ile değiştirilmesiyle bünyelerde bulunan kalıntı kuvars miktarı azalmakta, kalıntı kuvars miktarına bağlı olarak değişen pik şiddeti düşmektedir.

Tesis pasanın artmasıyla bünyelerin ısı genleşme katsayısı değerleri dalgalanma göstermektedir. Isı genleşme katsayısında gözlenen dalgalanmanın

artan oranda tesis pasa ilavesiyle yüksek ısıl genişleme katsayısına sahip camsı faz miktarındaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir.



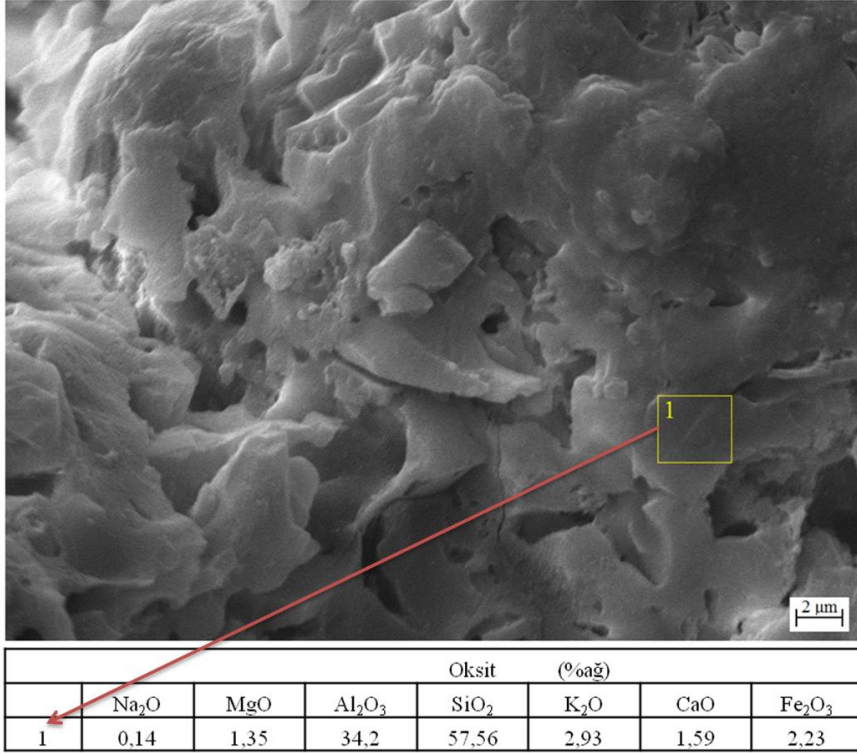
Şekil 6.26. Tesis pasa içeren bünyelerde ait dilatometre ve diferansiyel ısıl genişleme eğrileri

Çizelge 6.7. Tesis pasa içeren bünyelerde ait ısıl genişleme katsayı değerleri

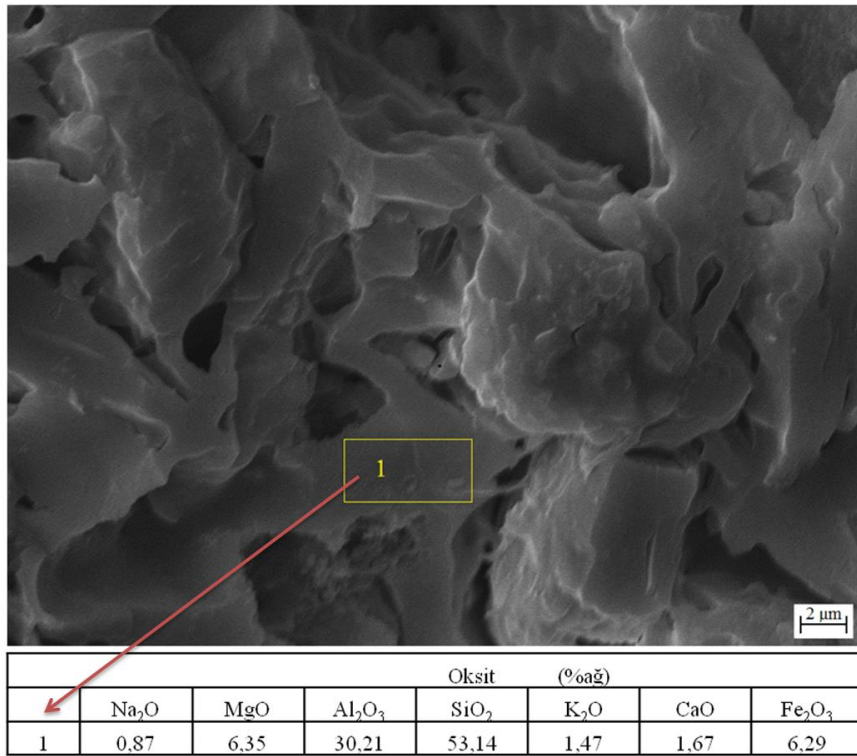
Bünye Kodu	$\alpha \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}^{-1}$ (20-400 °C)
STD	73,9
T1	71,9
T3	76,7
T5	73,7

6.3.5. Tesis pasa içeren duvar karolarının mikroyapı karakterizasyonu

Şekil 6.27’de %6 oranında tesis pasa içeren T3 ve Şekil 6.28’de %10 oranında tesis pasa içeren T5 bünyelerine ait ikincil elektron görüntüleri incelendiğinde camsı fazın artmış, oluşan kristal faz miktarının ise azalmış olduğu görülmektedir. EDX analiz sonuçları pasa miktarının artmasıyla, camsı faz içerisinde bulunan MgO miktarının arttığını kanıtlamaktadır.



Şekil 6.27. T3 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu



Şekil 6.28. T5 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu

Harman ve tesisi pasa kullanılarak geliştirilen duvar karosu bünye denemeleri olumlu sonuçlandığından, bu atıkların %80'e kadar artan oranlarda seramik bünyelere ilave edilmesine karar verilmiştir.

6.4. Manyezit Pasa İçeren Seramik Karo Çalışmaları

Deneylerde manyezit pasalar %20, %25, %40, %50, %60, %70, %80 oranlarında reçeteye ilave edilmiştir. Harman pasa içeren reçeteler H6, H7, H8, H9, H10, H11, H12; tesis pasa içeren reçeteler T6, T7, T8, T9, T10, T11 ve T12 ile kodlanmıştır. STD, H6, H7, T6, T7 kodlu numuneler Termal Seramik A.Ş. Karo Fabrikasında işletme şartlarına uygun olarak 1165 °C'de roller fırında 39 dakikada pişirilmiştir. H8, H9, H10, H11, H12, T8, T9, T10, T11 ve T12 kodlu numuneler ise Nabertherm marka laboratuvar tipi hızlı pişirim fırında 1165 °C' de 37 dakikada pişirilmiştir.

Geliştirilen reçeteler Çizelge 6.8'de, Seger analizleri Çizelge 6.9 ve 6.10'da, reçetelerinin hesaplanmış kimyasal kompozisyonu Çizelge 6.11 ve Çizelge 6.12'de gösterilmiştir. Harman ve tesis pasanın kademeli ilavesi ile bünyelerdeki MgO, SiO₂ ve Fe₂O₃ değerleri standart reçeteye göre artış göstermektedir.

Çizelge 6.8. Manyezit pasa içeren seramik karo bünye reçeteleri

Reçete kodu	STD	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
Hammadde adı	Ağırlıkça (%)														
Kumlu Kil	32	28	26	10	-	-	-	-	28	26	10	-	-	-	-
Kil-102 G	5	5	5	5	5	5	5	-	5	5	5	5	5	5	-
Kil-103	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Kil-3	12	12	12	12	12	12	12	10	12	12	12	12	12	12	10
Mermer	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pegmatit	33	25	23	23	23	13	3	-	25	23	23	23	13	3	-
Harman Pasa	-	20	25	40	50	60	70	80	-	-	-	-	-	-	-
Tesis Pasa	-	-	-	-	-	-	-	-	20	25	40	50	60	70	80

Çizelge 6.9. Harman pasa içeren seramik karo bünye reçetelerinin Seger analizleri

RO ve R ₂ O GRUBU	STD	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12
FeO	0,256	0,202	0,184	0,148	0,134	0,125	0,119	0,113
CaO	0,529	0,043	0,039	0,028	0,024	0,024	0,023	0,023
MgO	0,072	0,683	0,719	0,794	0,822	0,837	0,848	0,858
K ₂ O	0,101	0,051	0,042	0,023	0,016	0,012	0,009	0,006
Na ₂ O	0,042	0,021	0,016	0,007	0,003	0,002	0,001	0,001
TOPLAM	1	1	1	1	1	1	1	1
R₂O₃ GRUBU								
Al ₂ O ₃	0,874	0,438	0,359	0,223	0,171	0,123	0,087	0,056
Fe ₂ O ₃	0,256	0,202	0,184	0,148	0,134	0,125	0,119	0,113
RO₂ GRUBU								
SiO ₂	6,579	3,594	3,003	1,189	1,438	1,133	0,907	0,749
TiO ₂	0,055	0,028	0,023	0,014	0,010	0,008	0,006	0,004

Çizelge 6.10. Tesis pasa içeren seramik karo bünye reçetelerinin Seger analizleri

RO ve R ₂ O GRUBU	STD	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
FeO	0,256	0,181	0,161	0,125	0,111	0,102	0,095	0,089
CaO	0,529	0,053	0,050	0,041	0,037	0,037	0,037	0,037
MgO	0,072	0,697	0,733	0,805	0,832	0,847	0,858	0,868
K ₂ O	0,101	0,049	0,040	0,022	0,015	0,011	0,009	0,006
Na ₂ O	0,042	0,02	0,016	0,007	0,004	0,003	0,002	0,002
TOPLAM	1	1	1	1	1	1	1	1
R₂O₃ GRUBU								
Al ₂ O ₃	0,874	0,423	0,346	0,214	0,163	0,118	0,084	0,054
Fe ₂ O ₃	0,256	0,181	0,161	0,125	0,111	0,102	0,095	0,089
RO₂ GRUBU								
SiO ₂	6,579	3,356	2,773	1,660	1,240	0,945	0,727	0,574
TiO ₂	0,055	0,027	0,023	0,013	0,010	0,007	0,005	0,003

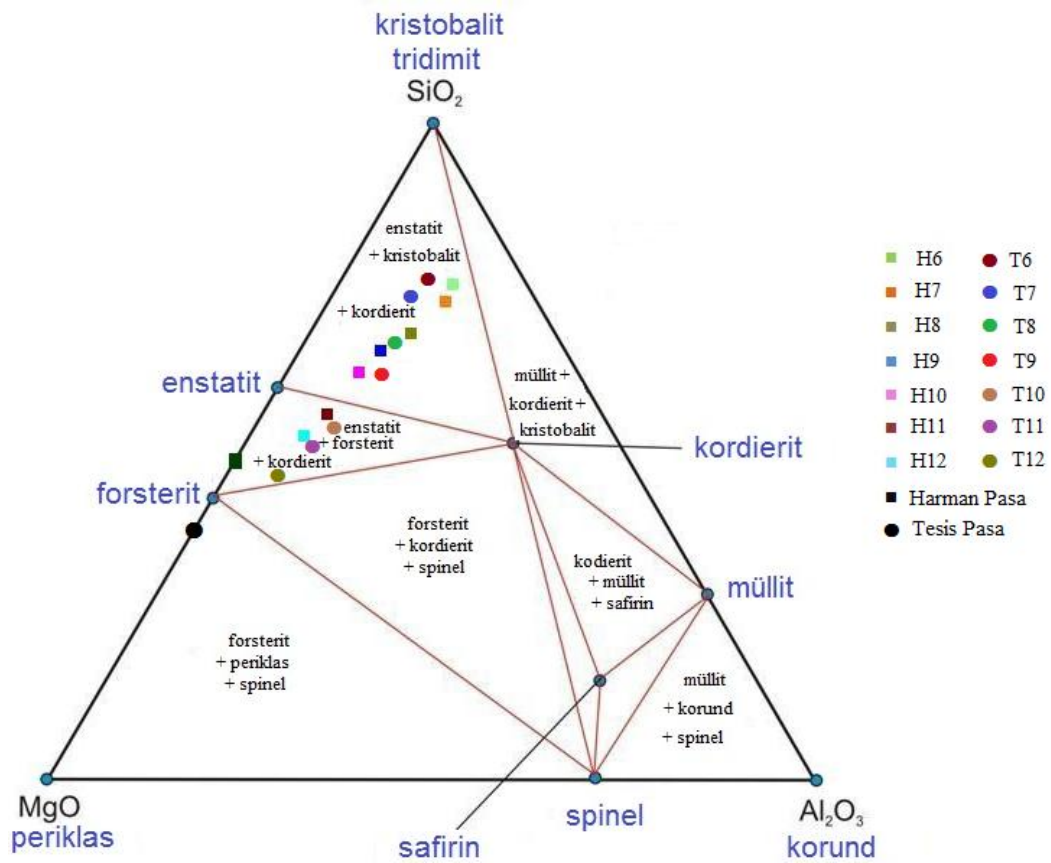
Çizelge 6.11. Harman pasa içeren seramik karo bünye reçetelerinin hesaplanmış kimyasal kompozisyonu

Oksitler (%)	STD	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12
SiO ₂	65,16	63,18	61,93	54,81	50,57	46,8	43,04	40,04
Al ₂ O ₃	14,71	13,09	12,6	11,12	10,21	8,63	7,05	5,10
Fe ₂ O ₃	3,05	4,27	4,54	5,21	5,68	6,21	6,75	7,23
TiO ₂	0,72	0,65	0,63	0,54	0,49	0,42	0,36	0,26
CaO	4,89	0,71	0,75	0,77	0,79	0,91	1,02	1,13
MgO	0,47	8,01	9,89	15,52	19,27	23,05	26,83	30,57
Na ₂ O	0,43	0,37	0,35	0,21	0,12	0,09	0,07	0,05
K ₂ O	1,57	1,4	1,35	1,07	0,89	0,78	0,67	0,48
P ₂ O ₅	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,91	0,01
SO ₃	0,02	0,07	0,08	0,12	0,14	0,16	0,19	0,21
Ateş Zaiyatı	9,24	8,27	8,84	10,47	11,59	12,51	13,44	14,22

Çizelge 6.12. Tesis pasa içeren seramik karo bünye reçetelerinin hesaplanmış kimyasal kompozisyonu

Oksitler (%)	STD	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
SiO ₂	65,16	61,22	59,48	50,88	45,67	40,92	36,17	32,19
Al ₂ O ₃	14,71	13,10	12,61	11,14	10,22	8,65	7,08	5,13
Fe ₂ O ₃	3,05	3,96	4,16	4,59	4,90	5,28	5,67	5,99
TiO ₂	0,72	0,65	0,63	0,54	0,48	0,42	0,36	0,26
CaO	4,89	0,91	0,99	1,16	1,29	1,49	1,70	1,91
MgO	0,47	8,47	10,58	16,45	20,44	24,45	28,46	32,45
Na ₂ O	0,43	0,38	0,36	0,23	0,15	0,12	0,10	0,09
K ₂ O	1,57	1,40	1,35	1,07	0,89	0,78	0,67	0,48
P ₂ O ₅	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01
SO ₃	0,02	0,05	0,06	0,08	0,10	0,12	0,13	0,14
Ateş Zaiyatı	9,24	9,91	10,88	13,74	15,68	17,42	19,16	20,76

Şekil 6,29’da harman pasa, harman pasa içeren bünye kompozisyonları ile tesis pasa ve tesisi pasa içeren bünye kompozisyonlarının çalışma bölgeleri MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz diyagramında işaretlenmiştir. Çalışılan bölgelerin kompozisyon aralıkları kristobalit, kordierit, enstatit ve forsterit fazlarının bulunduğu kısımda yer almaktadır.



Şekil 6.29. MgO-SiO₂-Al₂O₃ faz diyagramına göre harman pasa ve tesis pasa içeren seramik karo reçetelerinin çalışma bölgesi (%ağ.)

6.4.1. Harman pasa içeren seramik karo çalışma sonuçları

Termal Seramik işletme şartlarında hazırlanan ve pişirilen STD H6 ve H7 numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri Çizelge 6.13’de görülmektedir. Standart bünyeye %20 ve %25 oranlarında yapılan harman pasa ilavesinden sonra su emme değeri azalmış, küçülme değeri ise %3,55’e kadar çıkmıştır. Bu durum harman pasa ilavesinin artmasıyla bünye yoğunlaşmasının

arttığını göstermektedir. Standart seramik karo bünyeye göre harman pasa ilaveli seramik karo bünyelerin teorik yoğunluk değerlerinde önemli bir değişiklik olmazken yığınsal yoğunluk değerleri artmaktadır. Teorik yoğunluk ve yığınsal yoğunluk değerleriyle hesaplanan toplam gözenek miktarlarının düşmesi de bünye yoğunlaşmasının bir göstergesidir. Standart bünyenin pişmiş mukavemeti 25,80 N/mm² iken %25 pasa ilavesiyle bu değer 27,02 N/mm²'ye çıkmıştır. Mukavemetteki artış porozite miktarının azalması ve standart bünyede oluşan anortit kristallerinin yerini alan forsterit ve enstatit kristallerinin varlığından kaynaklanmaktadır. Forsterit ve enstatit fazları seramik bünyelerde sinterlemeyi, mekanik mukavemeti ve aşınma direncini geliştirmektedir (Dagounaki ve ark. 2008). Forsteritin genişmesi ve ısı iletkenliği düşük, hacimsel kararlılığı yüksektir (Othman ve Khalil 2005). Bu özelliklerden dolayı forsterit ve enstatit pişmiş bünyelerde istenen mineral fazlardandır

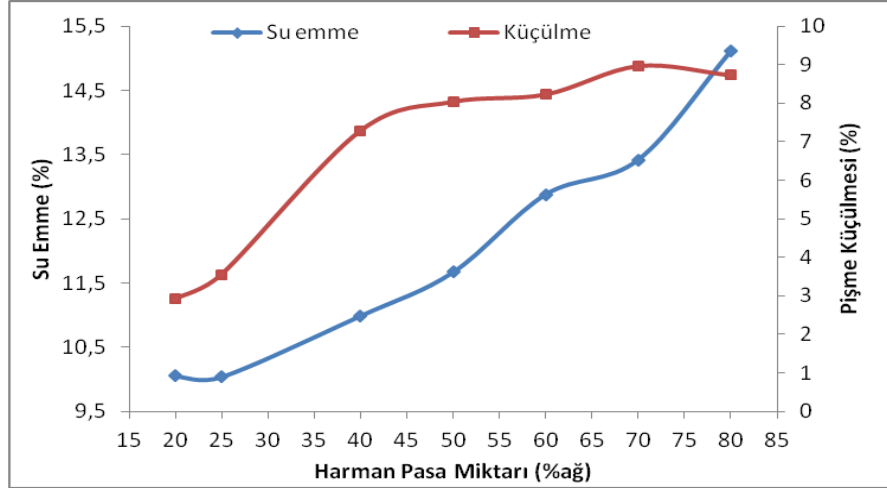
Çizelge 6.13. Termal Seramik işletmesinde pişirilen harman pasa içeren STD, H6, H7 seramik karo numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri

Reçete No	STD	H6	H7
Çamur Özellikleri			
Litre Ağırlığı (g/l)	1655	1663	1662
Viskozite (s)	20	21	21
Elek Bakiye	3,8	3,8	3,8
Teknolojik Özellikler			
Pişme Küçülmesi (%)	0,45	2,91	3,55
Su Emme (%)	12,08	10,05	10,04
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	25,80	24,21	27,02
Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	1,950	2,088	2,131
Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	2,567	2,649	2,642
Toplam Gözenek (%)	24,019	21,172	20,760
Renk L*	70,51	58,16	55,52
a*	6,44	6,13	6,28
b*	17,63	14,16	13,92

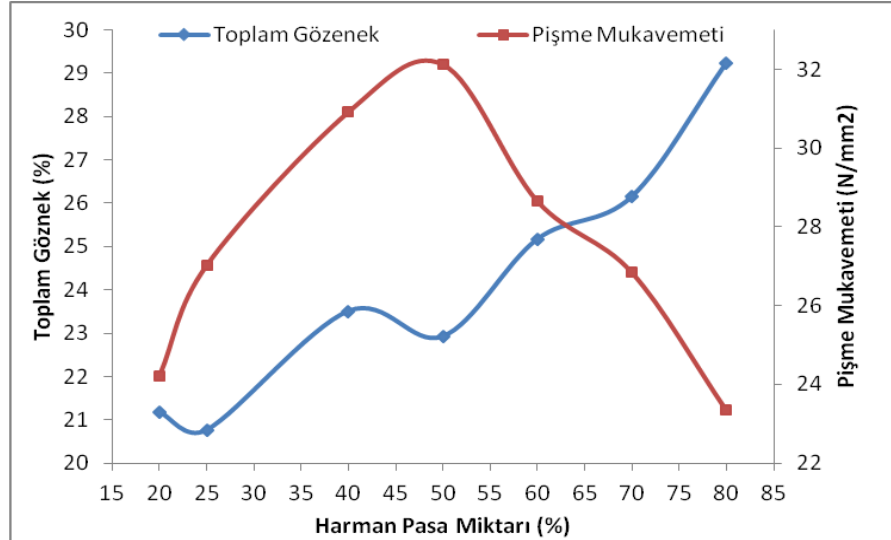
Laboratuarda 1165 °C/37 dak pişirilen STD, H8, H9, H10, H11, H12 numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri Çizelge 6.14’de görülmektedir. Şekil 6.30’da artan oranlarda harman pasa ilavesiyle su emme ve küçülme değerlerinin arttığı görülmektedir. Standart bünyeye göre harman pasa ilaveli bünyelerin teorik yoğunluk ve yığınsal yoğunluk değerleri artmaktadır. Teorik yoğunluktaki artış oluşan forsterit ve enstatit fazlarının yoğunluklarının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Enstatin yoğunluğu 3,21 g/cm³, forsteritin ise 3,27 g/cm³’tür. Bünyelerde forsterit ve enstatit faz miktarlarının artmasına bağlı olarak teorik yoğunluklar yükselmektedir. Teorik yoğunluk ve yığınsal yoğunluk değerleriyle hesaplanan toplam gözenek artış göstermektedir. Pişme mukavemeti değerlerine bakıldığında %50 harman pasa içeren bünyenin en yüksek mukavemete sahip olduğu görülmektedir (Şekil 6.31). Bünyede bulunan forsterit ve enstatit fazları mukavemeti arttırmaktadır. Ancak %60 ilaveden sonra gözenek miktarının artması mukavemeti düşürmektedir. Mukavemetteki düşüşe rağmen tüm numuneler TS EN ISO 10545 standardında duvar karesi için belirlenen su emme ve mukavemet değerlerini sağlamaktadır.

Çizelge 6.14. 1165 °C/ 37dak pişirilen harman pasa içeren seramik karo numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri

Reçete No	STD	H8	H9	H10	H11	H12
Çamur Özellikleri						
Litre Ağırlığı (g/l)	1667	1667	1667	1667	1667	1667
Viskozite (s)	21	55	76	Çamur boşalmıyor	Çamur boşalmıyor	Çamur boşalmıyor
Elek Bakiye	3,7	3,5	3,5	3,5	3,5	3,4
Teknolojik Özellikler						
Pişme Küçülmesi (%)	1,27	7,29	8,04	8,32	8,97	8,73
Su Emme (%)	15,83	10,99	11,67	12,88	13,42	15,11
Ham Mukavemet (N/mm ²)	2,91	1,93	2,13	1,83	1,68	1,84
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	29,00	30,91	32,12	28,65	26,84	23,34
Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	1,830	2,146	2,161	2,151	2,173	2,134
Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	2,523	2,805	2,804	2,874	2,943	3,016
Toplam Gözenek (%)	27,467	23,507	22,922	25,167	26,149	29,232
Renk L*	71,22	50,67	51,08	51,63	50,99	51,98
a*	7,68	8,34	7,99	9,11	9,63	10,91
b*	17,09	13,68	13,42	15,48	16,95	20,41



Şekil 6.30. Harman pasa ilavesine bağlı olarak % su emme ve % pişme küçülmesi değerlerinin değişimi



Şekil 6.31. Harman pasa ilavesine bağlı olarak % toplam gözenek ve pişme mukavemeti değerlerinin değişimi

Reçeteye artan oranda harman pasa ilavesi sonucu çamur viskozitesi yükselmektedir. %50 ve daha çok harman pasa ilavesinden sonra ise çamur değirmenden boşaltılamayacak duruma gelmektedir. Çeşitli elektrolitlerin (Na_2SiO_3 , STPP ve CMC) farklı oranlarda ayrı ayrı ve beraber kullanımıyla viskozite düşürülmeye çalışılmış, ancak başarılı sonuç elde edilememiştir. Hazırlanan çamurlar su ilave edilerek değirmenden boşaltılmıştır.

Serpantinler mika, klorit, talk ve kil minerallerini de içeren tabakalı silikatlar (fillosilikatlar) grubuna dahil minerallerdir. Fillosilikat mineralleri silika

tetrahedral (T) ve brusit oktahedral (O) tabakalarından oluşmaktadır. Krizotil mineralinde T ve O tabakaları eşit oranlarda bağlanarak T-O tabakalı yapısını oluştururlar. Fakat tabakalar arası atomik boşluklarda uyumsuzluk olduğundan T-O kafesinde gerilim oluşmaktadır. Bu gerilimler brusit tabaka dış yüzeyde, silika tabakası iç yüzeyde kalacak şekilde T-O tabakalarının tüp biçiminde kıvrılmasıyla giderilir (Ndlovu ve ark. 2011; Valentim ve Joekes 2006) . Magnezyumca zengin oktahedral tabakanın dış yüzeyde kalması yüzey yükünün brusitle benzer olması anlamına gelir. Krizotil tüplerinin sonunda oluşan T-O kenarlarının yüzey yükü ise silika ve brusit tabakalarının yüzey yüklerine bağlıdır. Brusit geniş bir pH aralığında (2-11 pH) izoelektrik noktası olmaksızın pozitif yüklüdür. Silika ise pH yükselmesiyle birlikte negatif yüklenmektedir. Silikanın izoelektrik noktası 2,5 pH'dır. Krizotilin yüzey potansiyeli brusit tabakası tarafından belirlenmektedir (Ndlovu ve ark. 2011a).

Mineral süspansiyonların reolojik davranışı yüksek oranda askıdaki partiküllerin yüzey yüküne bağlıdır. Belirli pH koşullarında yüzey potansiyeli partiküller arasında oluşan itme ve çekme kuvvetlerini ve dolayısıyla süspansiyondaki koagülasyon ve dağılma derecelerini belirlemektedir. Basit yapıya ve izotropik yüzey yüküne sahip minerallerde (kuvars) izoelektrik noktası mineralin gerçek sıfır yük noktasını vermektedir. Bu noktada çekici Van der Waals kuvvetleri baskındır ve bu durum sulu süspansiyonlarda maksimum partikül koagülasyonu ile sonuçlanmaktadır. Bu nokta aynı zamanda mineral çamurunun maksimum akma gerilimi noktasına denk düşmektedir (Johnson ve ark. 1998).

Anizotropik yüzey yüküne sahip minerallerde (krizotil) partikül düzlemlerinden biri genellikle elektrik yükü taşıdığından gerçek sıfır yük noktası bulunmamaktadır. Bu durumda maksimum koagülasyon noktası çekici Van der Waals kuvvetlerinin etkin olması ile sağlanmaz. Karşıt yüklü partikül düzlemlerinin arasında bulunan çekim kuvvetiyle (heterokoagülasyon) sağlanır. Bu sebeple anizotropik yüzey yüküne sahip minerallerin çamurlarında maksimum akma gerilimi noktası mineral yüzeyinin görünür izoelektrik noktasına karşılık gelmemektedir (Ndlovu ve ark. 2011a).

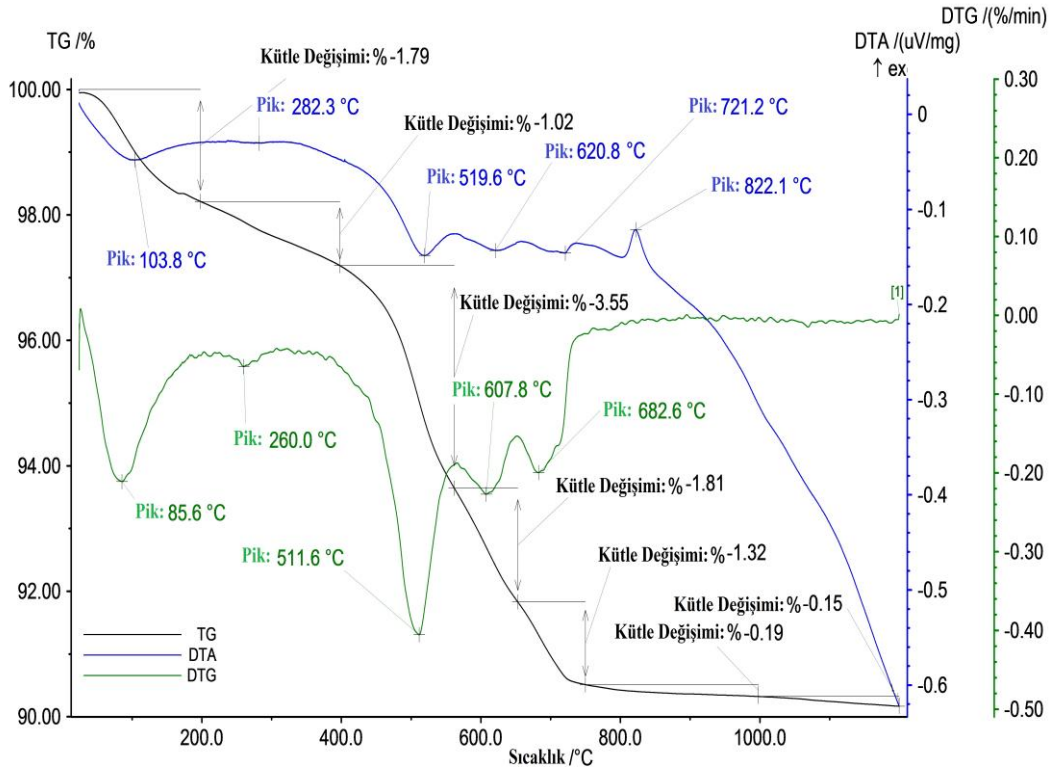
“Ndlovu ve ark. (2011a)” krizotilin mineralojik özelliklerinin krizotil süspansiyonlarının reolojisine etkilerini inceledikleri çalışmada süspansiyonlarının akma gerilimini pH’ın fonksiyonu olarak ölçmüşlerdir. Sonuçlar, birçok mineralin aksine krizotilin maksimum akma gerilimi noktasının tek pik değerine sahip olmadığını göstermektedir. Bunun yerine krizotil topaklanmasının olduğu bir pH aralığı (pH 5,5 - 9) mevcuttur. Krizotilin alışılmışın dışında akma gerilimi geniş pH aralığında zıt yüzey yüküne sahip silika ve brusit tabakalarının zeta potansiyeli dikkate alınarak açıklanabilir. Çekim kuvvetlerinin büyüklüğü tabakalar arası yük ayrımının büyüklüğüne bağlıdır. Düşük pH aralığında (pH 4-5,5) çekim kuvvetleri silikanın çok az negatif yüklü olmasından ötürü çok güçlü değildir. Bu durumda oluşan topaklanma düşük akma gerilimi değerine sahiptir. Ancak silika tabakasının negatif yükü kuvvetlendiğinde (pH 5,5-9) karşıt yük farkı artmakta ve tabakalar arasında güçlü çekim kuvvetleri oluşmaktadır. Bu durumda çamurların akma gerilimi artmaktadır. pH 9-11 aralığında çekim kuvvetleri, brusit tabakasının zeta potansiyeli pozitifliğinin azalmasından ötürü düşmektedir.

Yüksek oranda harman pasa içeren çamurların viskozite artışının silika tabakasının negatif, brusit tabakasının pozitif yüklü olmasından ötürü oluşan çekim kuvvetlerinin flokülasyona yol açmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çamurlarda bulunan kil plakalarının pH’dan bağımsız olarak negatif yüklenmesi de flokülasyonu arttırmaktadır. Sisteme katılan elektrolitler yeteri kadar elektrostatik itme ve sterik engelleme sağlayamadığından viskozite düşürülememiştir.

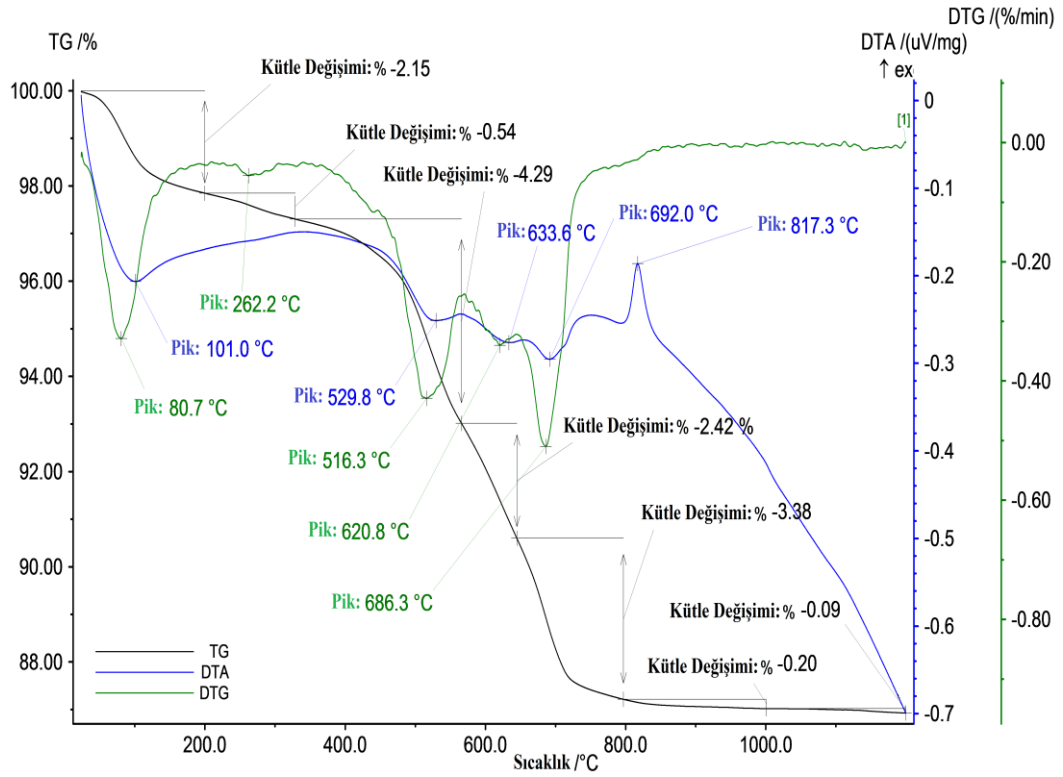
Krizotilin lifli yapısı liflerin kendi aralarında ve komşu liflerle dolaşmasına yol açar. Lifleri birbirinden ayırmak çok güç olduğundan viskozite artar (Ndlovu ve ark. 2011b). Harman pasa miktarının artması ve öğütme esnasında fiberlerin parçalanması sonucu küçük boyda ama çok sayıda fiber (visker) viskoziteyi artırmaktadır.

6.4.1.1. Harman pasa içeren seramik karoların termal analiz sonuçları

Çalışmada %20 ve %50 oranlarında harman pasa içeren H6 ve H9 kodlu bünyelere TG-DTA analizi uygulanmıştır. Şekil 6.32 ve Şekil 6.33’de verilen H6 ve H9 kodlu bünyelere ait TG-DTA analizleri incelendiğinde sırasıyla 103,8-101,0 °C’de fiziksel suyun uzaklaşmasından kaynaklanan endotermik pik görülmektedir. 519,6-529,8 °C’de kaolenin metakaolene dönüşüm reaksiyonu gerçekleşmektedir. 620,8-633,6 °C ve 721,2-692,0 °C’de iki aşamada harman pasada bulunan krizotilin kristal suyu uzaklaşmaktadır. DTA eğrisinde 822,1-817,3 °C’de gözlenen ekzotermik pik, krizotilin ayrışması sonucu forsterit ve enstatit fazlarının kristallenme reaksiyonundan kaynaklanmaktadır. Trioktahedral minerallerde (serpantin grubu) dehidratasyon pik sıcaklığı dioktahedral minerallerden (kaolen) daha yüksektir. Ekzotermik yeniden kristallenme pik sıcaklığı ise trioktahedral minerallerde oluşan amorf ara ürünün kararsız olması nedeniyle daha düşüktür (Mervat 2008). Krizotilin amorf hali son derece kararsız olduğundan forsteritçe zengin ve silikaca zengin bölgeler kolayca kümelenebilmektedir. Diğer taraftan kaolenin amorf hali (metakaolen) geniş bir sıcaklık aralığında kararlıdır ve 950 °C üzerinde müllit oluşturur. Bu fark Mg^{+2} ve Al^{+3} iyonlarının yapılarından kaynaklanmaktadır. İyonların silikat eriyiklerdeki davranışları göz önünde bulundurulduğunda Mg^{+2} cam yapısını modifiye edici, Al^{+3} ise cam yapıcıdır. Bundan dolayı Mg^{+2} ’ce zengin camlarda kristalizasyon Al^{+3} ’ca zengin camlardan daha kolay gerçekleşir (Cattaneo ve ark. 2003). Çok bileşenli sistemlerde kristalin katılma eğilimi katyonlar arasındaki alan kuvveti V/r^2 farkı büyüdükçe artar. Burada V değerlik r ise iyonik yarıçaptır. MgO’in alan kuvveti koordinasyon sayısı $Z=6$ olduğunda $45,4 \text{ nm}^{-2}$, $Z=4$ olduğunda ise $52,1 \text{ nm}^{-2}$ dir. Al_2O_3 ’da ise bu değerler $Z=6$ olduğunda $84,0 \text{ nm}^{-2}$, $Z=4$ olduğunda ise $95,8 \text{ nm}^{-2}$ dir. SiO_2 ise cam yapıcıdır ve alan kuvveti $156,3 \text{ nm}^{-2}$ dir ($Z=4$). Yüksek miktarda MgO içeren kompozisyonlarda Al_2O_3 içeren kompozisyonlara oranla cam oluşturma eğilimi düşük; kristalin katılma eğilimi ise yüksektir. Bunun sebebi SiO_2 ile MgO arasındaki alan kuvveti farkının daha fazla olmasıdır (Shieh ve ark. 1995).



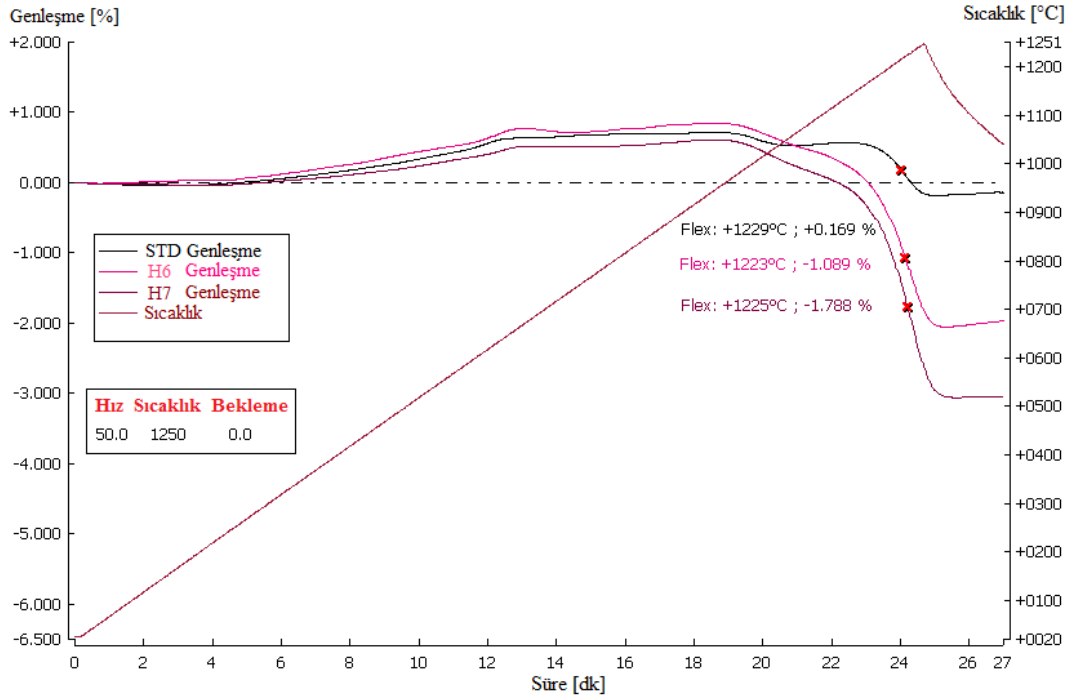
Şekil 6.32. H6 kodlu bünyeye ait TG-DTA analiz sonucu



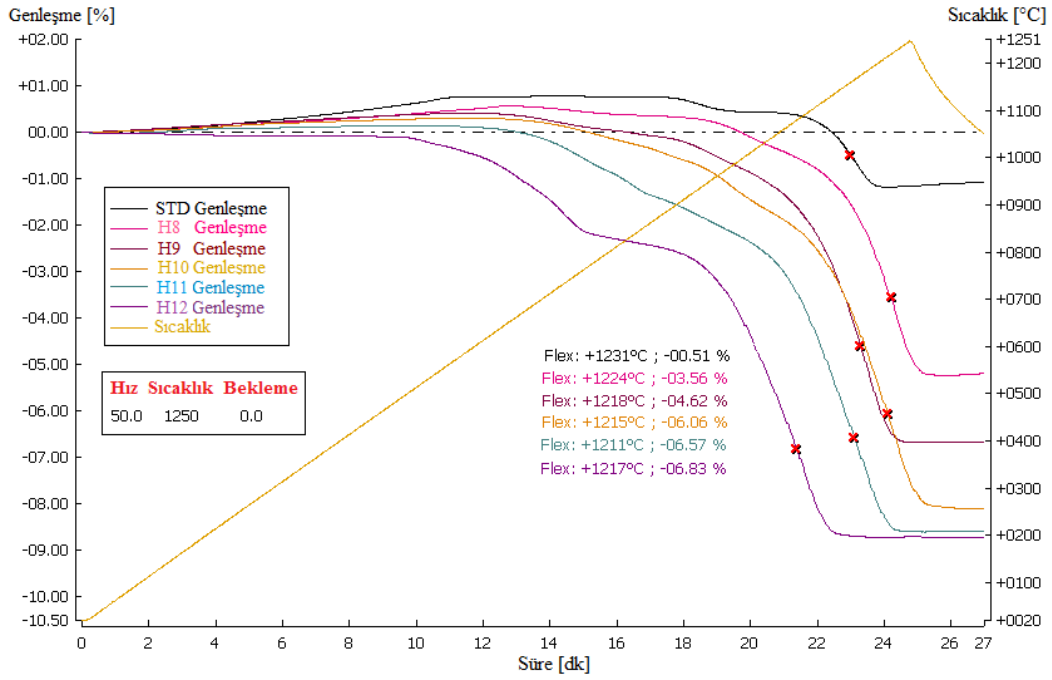
Şekil 6.33. H9 kodlu bünyeye ait TG-DTA analiz sonucu

6.4.1.2. Harman pasa içeren seramik karoların sinterleme davranışı

Termal Seramik işletme şartlarında sinterlenen STD, H6, H7 numunelerinin sinterleme davranışları Şekil 6.34’de verilmiştir. Laboratuarda sinterlenen STD, H8, H9, H10, H11, H12 numunelerin sinterleme davranışları ise Şekil 6.35’de verilmiştir. Eğriler incelendiğinde sıcaklık artışı ile birlikte bünyelerin genişlemeye başladığı görülmektedir. Genleşme standart bünye için 940 °C’de en yüksek değerine ulaşmaktadır. Bu sıcaklık değerinden sonra küçülme süreci başlamaktadır. Harman pasa ilavesinin artmasıyla birlikte bünyelerin küçülmeye başladığı sıcaklık düşmektedir. Standart bünyeye ait eğride görülen kristalizasyon süreci tarafından belirlenen küçülmenin olmadığı kararlılık aralığı diğer eğrilerde görülmemektedir. Ancak bu kristalizasyonun gerçekleşmediği anlamını taşımaz. H6 ve H7 bünyelerine ait eğrilerde yaklaşık 1070 ve 1130 °C’de eğri eğimlerinde meydana gelen değişim bu sıcaklık aralığında kristalizasyon oluşumunu göstermektedir. Diğer eğrilerde de aynı şekilde eğimde meydana gelen değişim kristalizasyonu ifade etmektedir. Reçetelere artan oranda harman pasa eklenmesiyle flex sıcaklığı düşmektedir. Küçülme değerleri ise artan oranda pasa ilavesiyle artmakta olup pişme küçülmesi analiz sonuçları ile uyumludur.



Şekil 6.34. Termal Seramikte pişirilen STD, H6 ve H7 numunelerinin sinterleme davranışı



Şekil 6.35. Laboratuarda pişirilen STD, H8, H9, H10, H11, H12 numunelerinin sinterleme davranışı

Bünyelerin pişirildiği 1165 °C’de sinterleme katı hal mekanizmasıyla gerçekleşmektedir. Şekil 6.30’de verilen harman pasa ilavesine bağlı olarak % su emme ve % pişme küçülmesi değerlerinin değişimi gösteren grafik incelendiğinde küçülme artarken su emme değerlerinin de arttığı görülmektedir. Daha önce Bölüm 2.1.1.’de de belirtildiği gibi “Martin (1977)” elektron mikroskobu kullanarak krizotilin ayrışmasını incelediği çalışmasında, krizotil lifleri boyunca lif duvarlarında suyun uzaklaşmasından kaynaklanan geniş gözenekler oluştuğunu ifade etmiştir. Sinterleme esnasında oluşan sıvı faz; harman pasa ilavesiyle birlikte artış gösteren poroziteyi azaltmaya yetmemektedir. Harman pasa oranının artmasıyla birlikte pegmatit ve kil içeriğinin azalması, sistemde oluşan sıvı faz miktarını da azaltmaktadır. Bu nedenle gözenekler kapatılamamaktadır.

6.4.1.3. Harman pasa içeren seramik karoların mineralojik faz analizi

Standart bünye ve harman pasa içeren seramik bünyelere ait XRD analiz sonuçları Şekil 6.36 ve Şekil 6.37’de görülmektedir. H6 ve H7 numunelerinde kuvars, müllit, enstatit ve forsterit fazları; H8, H9, H10, H11 ve H12

numunelerinde ise kuvars, forsterit ve enstatit fazları tespit edilmiştir. Harman pasa içeren bünyelerde görülen forsterit ve enstatit fazları pasa içerisindeki krizotilin dehidratasyonu ve killerden gelen serbest SiO_2 ile etkileşim sonucu oluşmakta ve elde edilen sonuç Şekil 6.32’de verilen TG/DTA analizi ile Şekil 6.29’de verilen faz diyagramı ile desteklenmektedir. Faz diyagramından anlaşıldığı gibi harman pasa miktarının artması ile reçeteden pegmatit ve killerin çıkarılması sonucu çalışılan kompozisyonlar müllit bölgesinden uzaklaşmaktadır. Bu nedenle H6 ve H7 (müllit bölgesine yakın) dışındaki bünyelerde müllit kristallerine rastlanmamaktadır.

“Dagounaki ve ark. (2009)” porselen bünyeler üzerine karbonatların etkisini inceledikleri çalışmada; kil minerallerinin bozunması ve dolomitten MgCO_3 ayrışması sonucunda enstatit ve forsterit fazları oluşmaktadır. Ergiticilerin etkisiyle kuvars erimeye başlamakta ve SiO_2 açığa çıkmakta ve dolomitten gelen serbest MgO ile birleşerek forsterit ve enstatit fazlarını oluşturmaktadır.

Bünyelerde bulunan fazların kantitatif analizleri Maud Rietveld programı ile yapılmıştır. Yapılan kantitatif faz analizinde belirlenen faz miktarları Çizelge 6.15’de verilmiştir. Harman pasa ilavesi ile camsı faz ve kalıntı kuvars miktarları azalmakta, forsterit ve enstatit miktarları ise artmaktadır. Enstatit miktarının forsterit miktarından fazla olması sıcaklık yükseldikçe forsterit kristallerinin killerden ve harman pasadan gelen serbest SiO_2 ile reaksiyona girerek enstatit kristalleri oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde serpantin grubu minerallerin dehidratasyonu sırasında sıcaklık yükseldikçe ($T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) forsterit kristallerinin serbest SiO_2 ile reaksiyon sonucu enstatit kristalleri oluşturduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur (Santos ve Yada 1979; MacKenzie ve Meinhold 1994; Gualtieri ve ark. 2012).

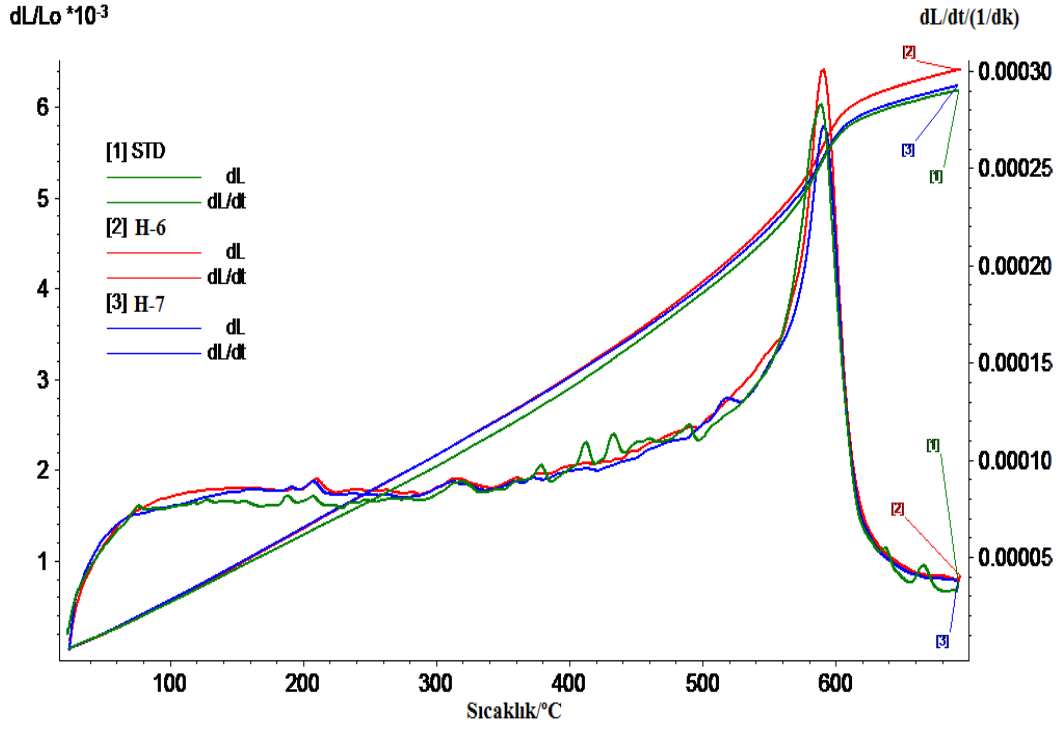
Çizelge 6.15. Harman pasa içeren numunelere ait kantitatif faz analizi sonuçları

Numune Kodu	Enstatit	Forsterit	Kuvars	Camsı faz
H6	4,89±0,33	2,53±0,24	49,14±0,42	43,42±2,77
H7	7,24±0,38	3,15±0,27	48,22±0,42	41,39±1,77
H8	30,29±1,07	4,83±0,32	33,83±0,43	31,04±1,42
H9	32,32±0,73	7,17±0,34	33,37±0,48	27,13±1,17
H10	36,80±0,70	8,15±0,35	26,68±0,48	28,37±1,13
H11	49,29±1,02	7,61±0,39	15,90±0,45	27,18±1,38
H12	49,57±0,71	28,43±0,51	6,51±0,15	15,47±0,56

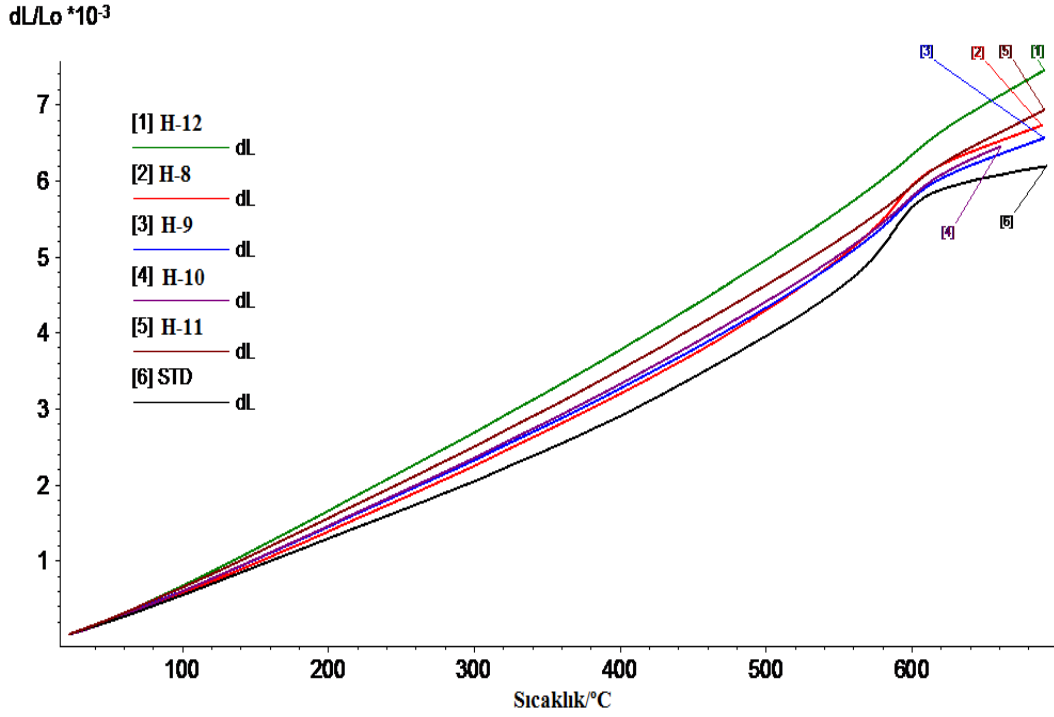
6.4.1.4. Harman pasa içeren seramik karoların ısıl genişleme analizi

Standart ve H6, H7 numunelerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ısıl genişleme davranışları Şekil 6.38'de; H8, H9, H10, H11, H12 numunelerinin ısıl genişleme davranışları ise Şekil 6.39 ve Şekil 6.40'da görülmektedir. Numunelerin 400°C deki ısıl genişleme katsayısı değerleri Çizelge 6.16'de verilmiştir. Harman pasanın artan oranda kullanılmasıyla bünyelerin ısıl genişleme katsayıları artmaktadır.

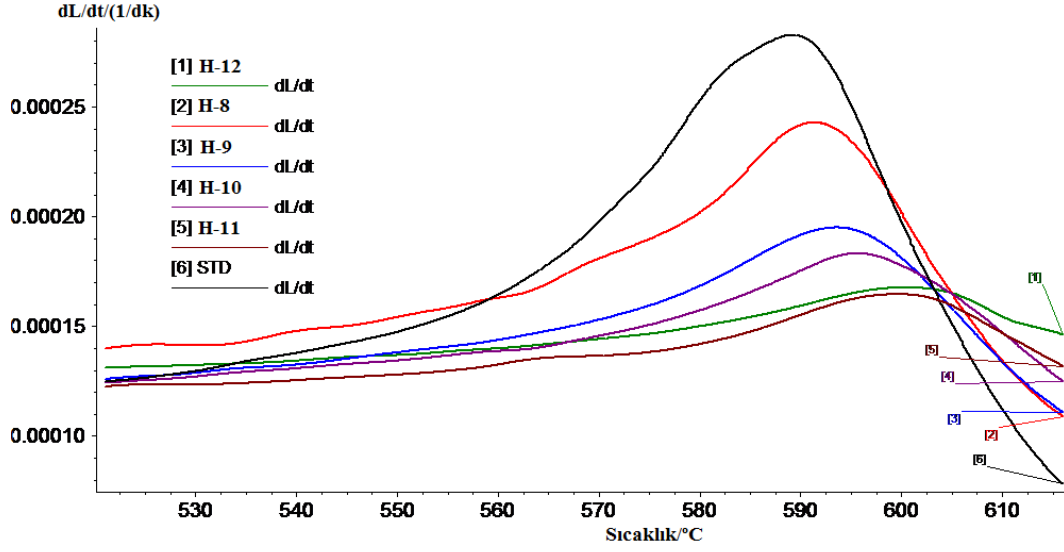
Seramik karo bünyelerinin doğrusal ısıl genişleme katsayıları, fazlara (kristal, camsı veya amorf), porozite ve ilgili sıcaklık aralığına bağlıdır (Cengiz 2011). Seramik bünyelerde oluşan kristallerin ısıl genişleme değerleri kıyaslamalı olarak Çizelge 6.17'de verilmektedir. Forsterit ve enstatit seramik bünyelerde bulunabilecek oldukça yüksek ısıl genişlemeye sahip fazlardandır. Kalıntı kuvars miktarına bağlı olarak değişen pik şiddeti düşmektedir. Kalıntı kuvars miktarının azalmasına rağmen bünyelerde oluşan forsterit ve enstatit faz miktarlarının artması ve camsı fazın azalması (Çizelge 6.15) ısıl genişleme katsayısını yükseltmektedir.



Şekil 6.38. STD, H6, H7 numunelerine ait dilatometre ve diferansiyel ısıl genişleme eğrileri



Şekil 6.39. Harman pasa içeren numunelere ait dilatometre eğrileri



Şekil 6.40. Harman pasa içeren numunelere ait kuvars dönüşümünün olduğu sıcaklıklarda diferansiyel ısı genleşme eğrileri

Çizelge 6.16. Harman pasa içeren numunelere ait ısı genleşme katsayı değerleri

Bünye Kodu	$\alpha \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}^{-1}$ (20-400 °C)
STD 2	76,2
H6	80,2
H7	79,8
H8	84,3
H9	86,2
H10	87,9
H11	92,6
H12	99,9

Çizelge 6.17. Kristal bileşiklerin genleşme katsayıları (Cengiz 2011)

Bileşik	Formülü	α 25-800 °C
Kuvars	SiO_2	170
Albit	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	78
Anortit	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	50
Diopsit	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	75
Gehlenit	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	81
Müllit	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	48
Spinel	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	85
Forsterit	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	94
Enstatit	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	120
p-vollastonit	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	107

6.4.1.5. Harman pasa içeren seramik karoların mikroyapı karakterizasyonu

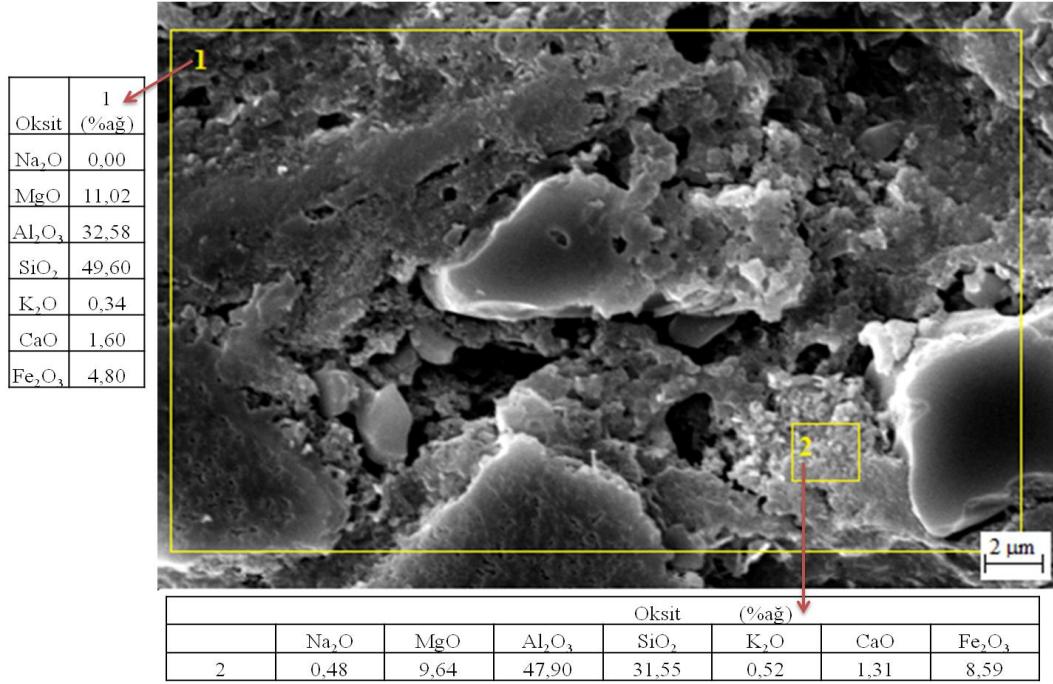
Harman pasa ilaveli seramik karo bünyelerine ait numunelerin dağlanmış kırık yüzeylerinden alınan ikincil elektron görüntüleri ve EDX analizleri Şekil 6.41-6.44'de verilmiştir. Şekil 6.41'de %20 harman pasa içeren H6 bünyesine ait görüntü incelendiğinde büyük koyu gri düzensiz şekilli kuvars taneleri görülmektedir. Küçük kristallerin ise forsterit ve enstatit kristalleri olduğu düşünülmektedir. H8 ve H9 numunelerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde kristallerin camsı fazın üzerinde geliştiği görülmektedir. Oluşan kristalleri EDX analizleri yardımıyla ayırt etmek mümkün olmamıştır. Çünkü EDX analizi yapılırken kristallerle birlikte camsı fazın bileşenleri de EDX sonuçlarına yansımaktadır. Geniş alandan yapılan EDX analizlerinden harman pasa miktarının artmasıyla yapıda bulunan MgO miktarının artmış, Al_2O_3 miktarının ise azalmış olduğu söylenebilir. Ayrıca camsı fazdan alınan EDX analizleri camsı fazında yüksek miktarda MgO içerdiği göstermektedir.

Harman pasa miktarının artmasıyla geniş porlar oluştuğu ve porların içinde kristal oluşumu gerçekleştiği görülmektedir.

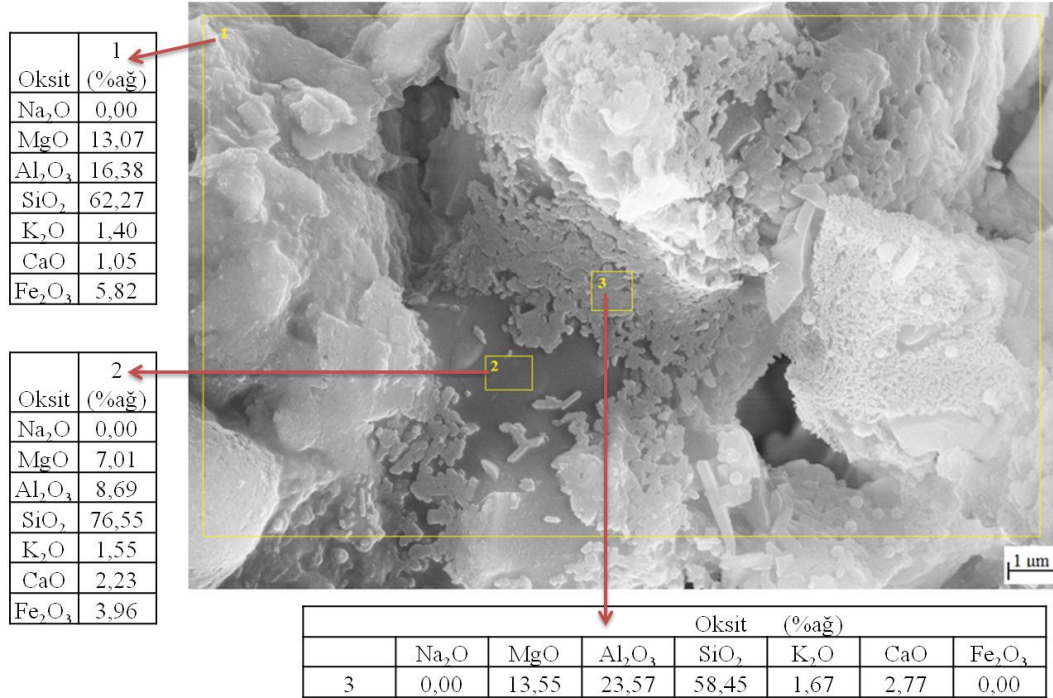
“Santos ve ark. (1995)” kil minerallerinin yüksek sıcaklık faz gelişimlerini inceledikleri çalışmalarında krizotil liflerini 1300 °C'ye kadar farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabii tutmuşlar ve elektron mikroskobu yardımıyla incelemişlerdir. 600 °C' de lif yapısının bozulmadan kaldığı görülmektedir. 650 °C'de liflerde pulsu forsterit çekirdeklerinin oluşmaya başladığı görülmüştür. 800 °C'de ayrı lifler tek ve kalın lifler oluşturacak şekilde birleşmektedir. 700 °C'den itibaren krizotil yapısı kaybolmaktadır. 1000 °C'de küçük enstatit taneleri forsterit taneleriyle karışmış şekilde oluşmaktadır. 1100-1300 °C arasında oluşan taneler büyümektedir. Forsterit ve enstatit tanelerinin birbiri içinde büyümesi ve tane boyutlarının SEM çözünürlük limitlerinin altında olması taneleri ayırt etmeyi zorlaştırmaktadır (Viti 2010).

Forsterit kristalleri silika ile birleşerek enstatit kristalleri oluşturmaktadır. Geliştirilen bünyelerde eklenen killerle birlikte serbest silikanın yüksek miktarda bulunması forsterit kristallerinin büyük bölümünü enstatit kristallerine

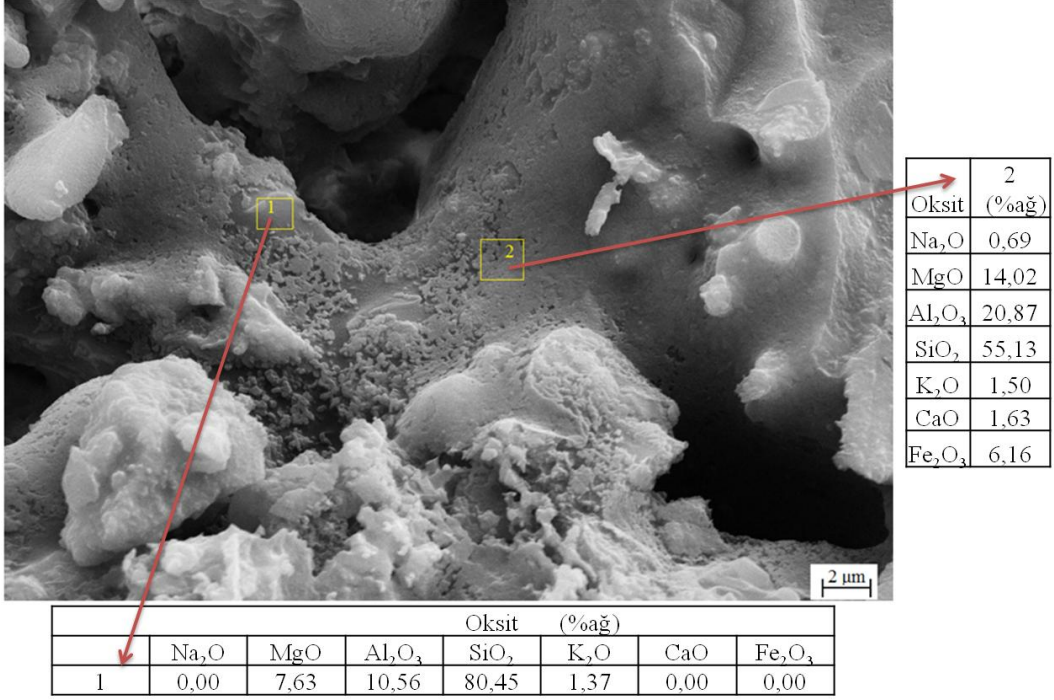
dönüştürmüştür. Çizelge 6.18’de verilen kantitatif faz analizi sonuçları bunu doğrulamaktadır. Bu yüzden görülen kristallerin büyük çoğunluğunun enstatit kristalleri olduğu düşünülmektedir.



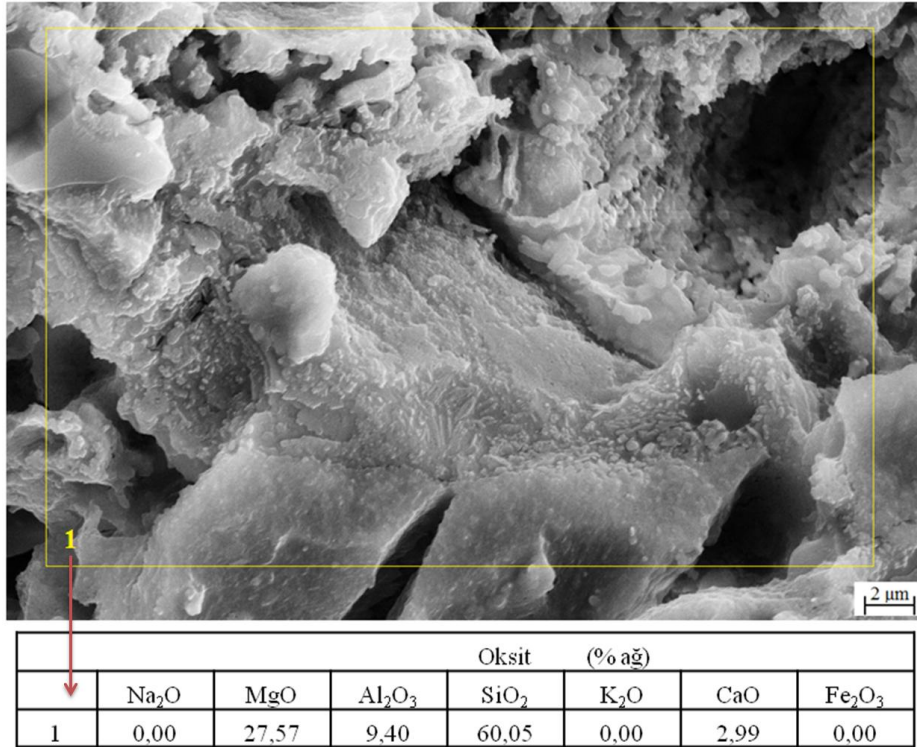
Şekil 6.41. H6 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu



Şekil 6.42. H8 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu



Şekil 6.43. H9 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu



Şekil 6.44. H11 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu

6.4.2. Tesis pasa içeren seramik karo çalışma sonuçları

Termal Seramik işletmesinde pişirilen STD, T6, T7 numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri Çizelge 6.18’de görülmektedir. Standart bünyeye %20 oranında yapılan tesis pasa ilavesiyle su emme değeri azalmış, çekme değeri ise %3,63’e kadar çıkmıştır. Bu durum standart bünyeye kıyasla tesis pasa ilavesinin bünye yoğunlaşmasını arttırdığını göstermektedir. Standart bünyeye göre tesis pasa ilaveli bünyelerin teorik yoğunluk ve yığmsal yoğunluk değerleri artmaktadır. Teorik yoğunluk ve yığmsal yoğunluk değerleriyle hesaplanan toplam gözenek miktarlarının düşmesi de bünye yoğunlaşmasının bir göstergesidir. Mukavemet pasa miktarının artmasıyla yükselmektedir. Mukavemet artışı porozite miktarının azalması ve forsterit ile enstatit kristallerinin varlığından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 6.18. Termal Seramik işletmesinde pişirilen tesis pasa içeren STD, T6, T7 seramik karo numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri

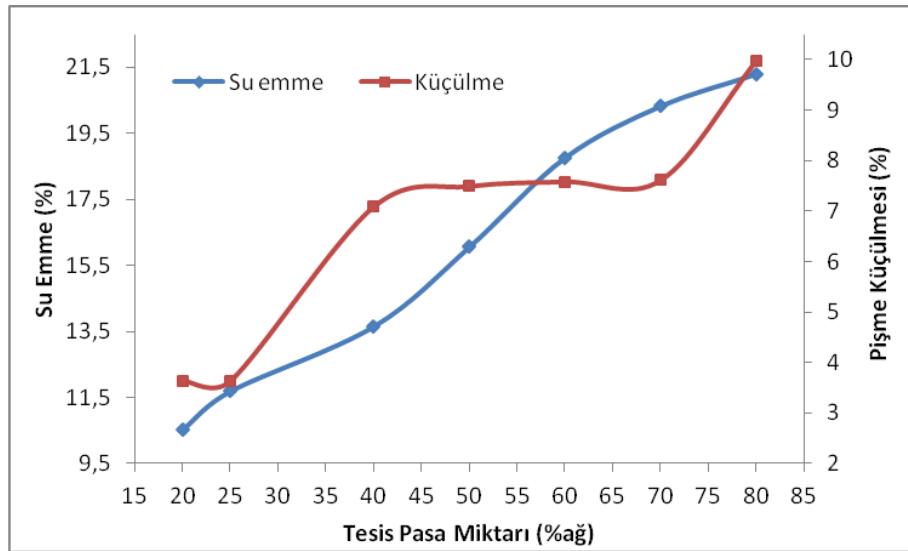
Reçete No	STD	T6	T7
Çamur Özellikleri			
Litre Ağırlığı (g/l)	1655	1666	1664
Viskozite (s)	20	21	21
Elek Bakiye	3,8	3,8	3,8
Teknolojik Özellikler			
Pişme Küçülmesi (%)	0,45	3,63	3,63
Su Emme (%)	12,08	10,53	11,69
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	25,8	32,205	23,409
Yığmsal Yoğunluk (g/cm ³)	1,950	2,097	2,131
Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	2,567	2,646	2,642
Toplam Gözenek (%)	23,923	20,760	23,628
Renk L*	70,51	61,3	61,27
a*	6,44	5,59	4,93
b*	17,63	15,3	15,43

Laboratuarda 1165 °C/ 37dak pişirilen STD, T8, T9, T10, T11, T12 seramik karo numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri Çizelge 6.19'de görülmektedir. Reçeteye artan oranda tesis pasa ilavesi sonucu çamur viskozitesi yükselmektedir. %50 ve daha çok tesis pasa ilavesinden sonra ise çamur değirmenden boşaltılamayacak duruma gelmektedir. Çeşitli elektrolitlerin kullanımını viskoziteyi düşürmemiştir. Hazırlanan çamurlar su ilave edilerek değirmenden boşaltılmıştır.

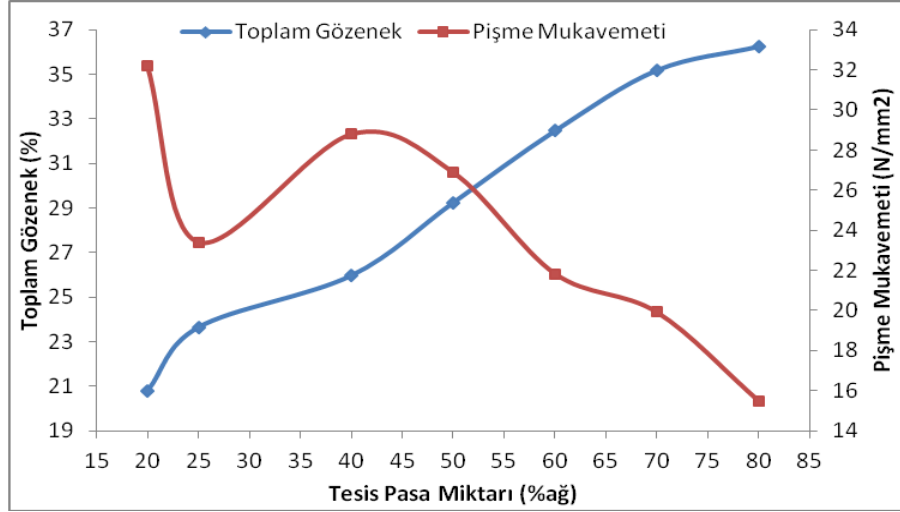
Artan oranlarda tesis pasa ilavesiyle su emme değeri ve çekme değeri artmaktadır (Şekil 6.45). Artan oranda tesis pasa ilaveli bünyelerin yığmsal yoğunluk değerleri azalmakta teorik yoğunluk değerleri ise artmaktadır. Teorik yoğunluktaki artış oluşan forsterit ve enstatit fazlarının yoğunluklarının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Teorik yoğunluk ve yığmsal yoğunluk değerleriyle hesaplanan toplam gözenek miktarı atık ilavesi ile birlikte yükselmektedir. Tüm bunlar atık ilavesiyle bünye yoğunlaşmasının azaldığını göstermektedir. Zenginleştirme tesisi atığı olan tesis pasanın içerisinde bulunan yüksek miktardaki manyezitin refrakter etki göstererek sinterleme sıcaklığını yükseltmesi sonucu bünyelerin yoğunlaşmadığı düşünülmektedir. Yoğunlaşmanın az olması gözenek miktarını arttırmakta ve mukavemeti düşürmektedir (Şekil 6.46). Tesis pasa kullanılarak geliştirilen bünyelerde %60'a kadar pasa ilavesiyle TS EN ISO 10545 standardında duvar karosu için belirlenen su emme ve mukavemet değerlerini sağlamaktadır; %70 ve %80 pasa içeren numunelerde ise bu değerler sağlanamamaktadır.

Çizelge 6.19. 1165 °C/37dak pişirilen tesis pasa içeren seramik karo numunelerinin çamur özellikleri ile teknolojik özellikleri

Reçete No	STD	T8	T9	T10	T11	T12
Çamur Özellikleri						
Litre Ağırlığı (g/l)	1667	1664	1664	1667	1667	1667
Viskozite (s)	21	57	78	Çamur boşalmıyor	Çamur boşalmıyor	Çamur boşalmıyor
Elek Bakiye	3,7	3,5	3,5	3,5	3,5	3,4
Teknolojik Özellikler						
Pişme Küçülmesi (%)	1,27	7,09	7,49	7,58	7,61	9,98
Su Emme (%)	15,83	13,65	16,06	18,76	20,32	21,29
Ham Mukavemet (N/mm ²)	2,91	2,11	1,65	1,69	1,43	1,36
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	29,00	28,79	26,89	21,83	19,91	15,47
Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	1,830	2,031	1,982	1,924	1,904	1,895
Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	2,523	2,743	2,801	2,850	2,938	2,973
Toplam Gözenek (%)	27,467	25,951	29,228	32,459	35,180	36,245
Renk L*	71,22	59,65	61,61	63,02	62,82	59,77
a*	7,68	7,43	7,46	7,88	8,38	10,54
b*	17,09	15,93	16,68	18,4	20,18	23,34



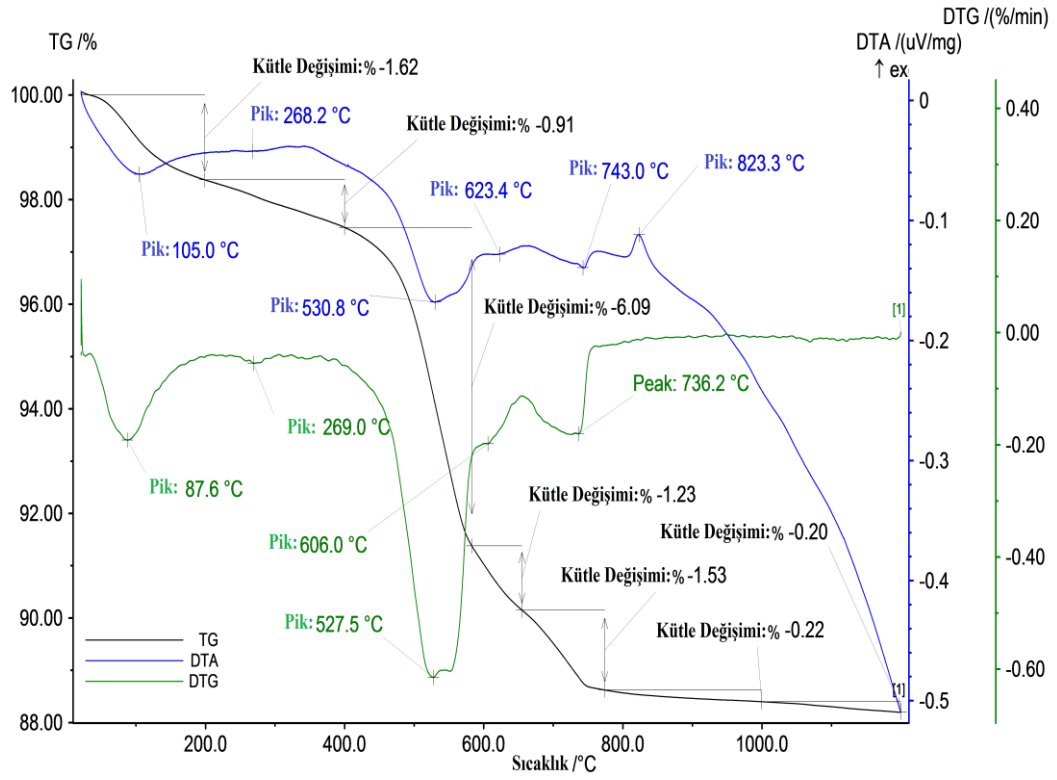
Şekil 6.45. Tesis pasa ilavesine bağlı olarak % su emme ve % pişme küçülmesi değerlerinin değişimi



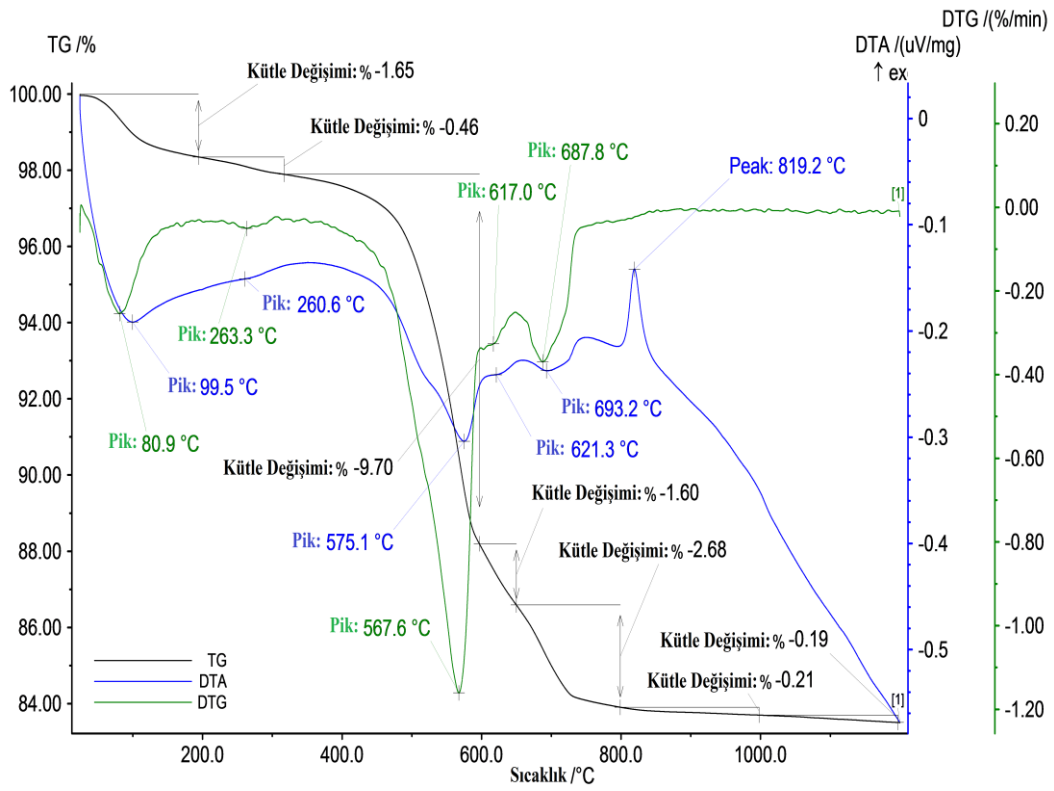
Şekil 6.46. Tesis pasa ilavesine bağlı olarak % toplam gözenek ve pişme mukavemeti değerlerinin değişimi

6.4.2.1. Tesis pasa içeren seramik karoların termal analiz sonuçları

Çalışmada %20 ve %50 oranlarında tesis pasa içeren T6 ve T9 kodlu bünyelere TG-DTA analizi uygulanmıştır. Şekil 6.47 ve Şekil 6.48’de verilen T6 ve T9 kodlu bünyelere ait TG-DTA analizleri incelendiğinde sırasıyla 105,0-99,5 °C’de fiziksel suyun uzaklaşmasından kaynaklanan endotermik pik görülmektedir. 530,8-575,1 °C’de kaolenin metakaolene dönüşüm reaksiyonu gerçekleşmektedir. Ayrıca tesis pasada bulunan manyezitin bozunma reaksiyonu da bu sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. 623,4-621,3 °C ve 743,0-693,2 °C’de iki aşamada tesis pasada bulunan krizotilin dehidratasyonu gerçekleşmektedir. DTA eğrisinde 823,3-819,2 °C’de gözlenen ekzotermik pik, krizotilin ayrışması sonucu forsterit ve enstatit fazlarının kristallenme reaksiyonundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.47. T6 kodlu bünyeye ait TG-DTA analiz sonucu



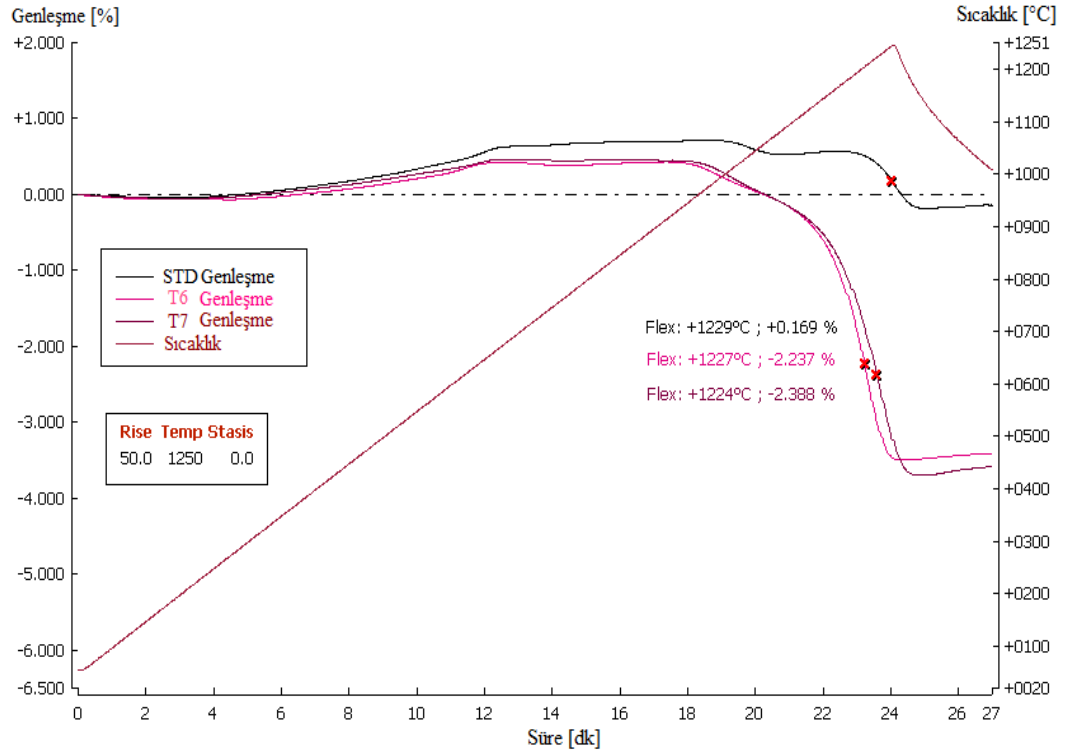
Şekil 6.48. T9 kodlu bünyeye ait TG-DTA analiz sonucu

6.4.2.2. Tesis pasa içeren seramik karoların sinterleme davranışı

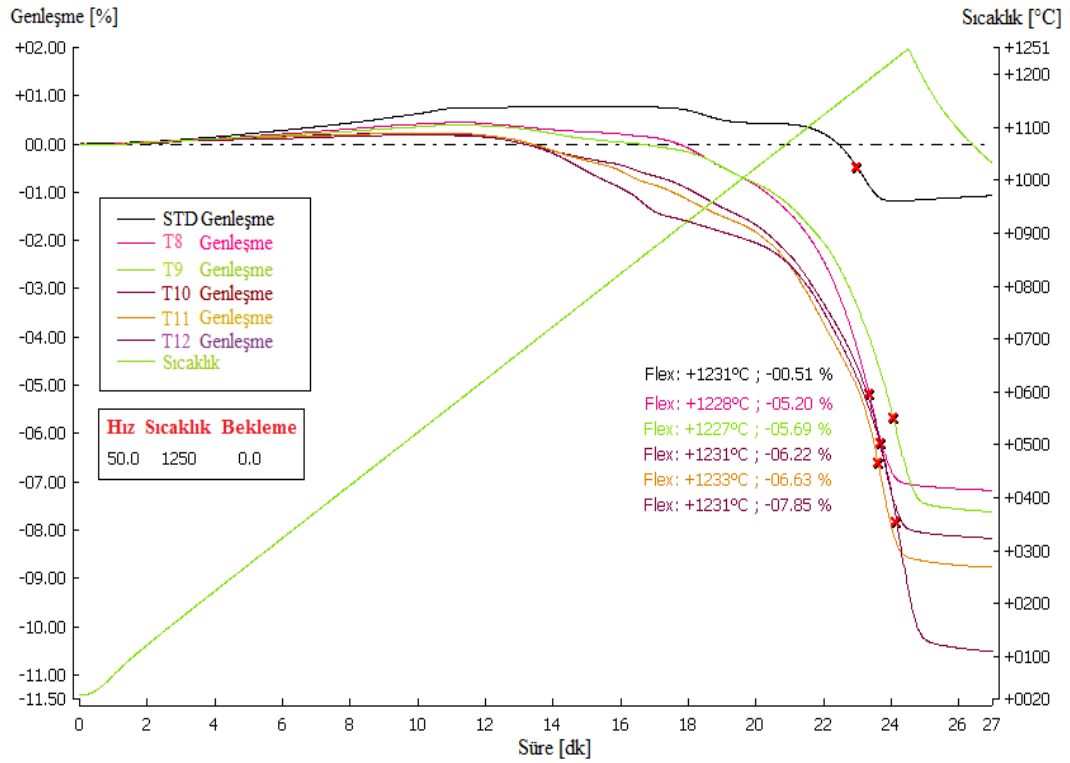
Termal Seramik işletme şartlarında sinterlenen STD, T6, T7 numunelerinin sinterleme davranışları Şekil 6.49'da, laboratuvar şartlarında sinterlenen STD, T8, T9, T10, T11, T12 numunelerinin sinterleme davranışları ise Şekil 6.50'de verilmiştir. Eğriler incelendiğinde sıcaklık artışı ile birlikte bünyelerin genişlemeye başladığı görülmektedir. Genleşme standart bünye için 940 °C'de en yüksek değerine ulaşmaktadır. Bu sıcaklık değerinden sonra küçülme süreci başlamaktadır. Tesis pasa ilavesinin artmasıyla birlikte bünyelerin küçülmeye başladığı sıcaklık düşmektedir. Eğri eğimlerinde meydana gelen değişim kristalizasyonu ifade etmektedir. Reçetelere artan oranda tesis pasa eklenmesiyle flex sıcaklığı %25 katkı oranına kadar düşmekte daha sonra ise yükselmeye başlamaktadır. Küçülme değerleri ise artan oranda pasa ilavesiyle artmakta olup pişme küçülmesi analiz sonuçları ile uyumludur.

Zenginleştirme tesisi atığı olan tesis pasa miktarının artmasıyla sisteme giren manyezit miktarı da artmaktadır. Kalsiyum ve magnezyum karbonatlar iyice dağıldıkları durumda silika ile düşük ergimeli ötektik oluşturduklarından dolayı etkili ergiticilerdir. Karbonatlı kil bazlı ürünler 1000°C üzerindeki sıcaklıklarda pişirildiklerinde kısa sıcaklık aralığında camsı faz hızlı bir şekilde oluşur (Kornilov 2005). Diğer taraftan yüksek sıcaklıklarda filosilikatların ayrışması sonucu Ca ve/veya Mg silikatlar ve diğer minerallerin yoğun kristalizasyonu yoğunlaşmayı sınırlar (Trindade ve ark. 2009).

MgO yüksek ergime sıcaklığına sahip olduğundan sisteme giren manyezit miktarının belli bir oranın üzerine çıkması flex sıcaklığını arttırmaktadır.



Şekil 6.49. STD, T6, T7 bünyelerinin sinterleme davranışı

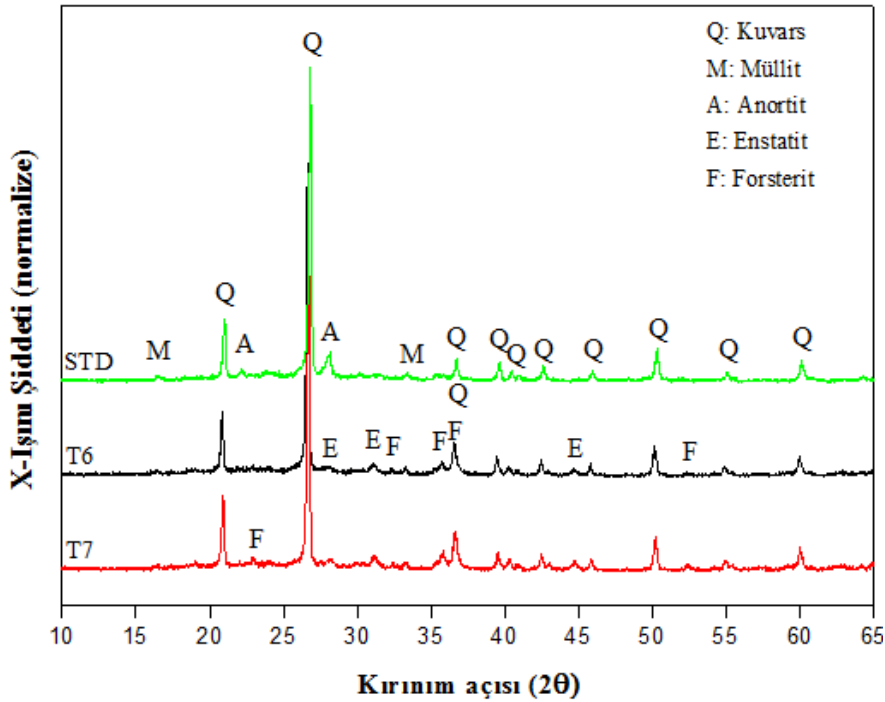


Şekil 6.50. STD, T8, T9, T10, T11, T12 bünyelerinin sinterleme davranışı

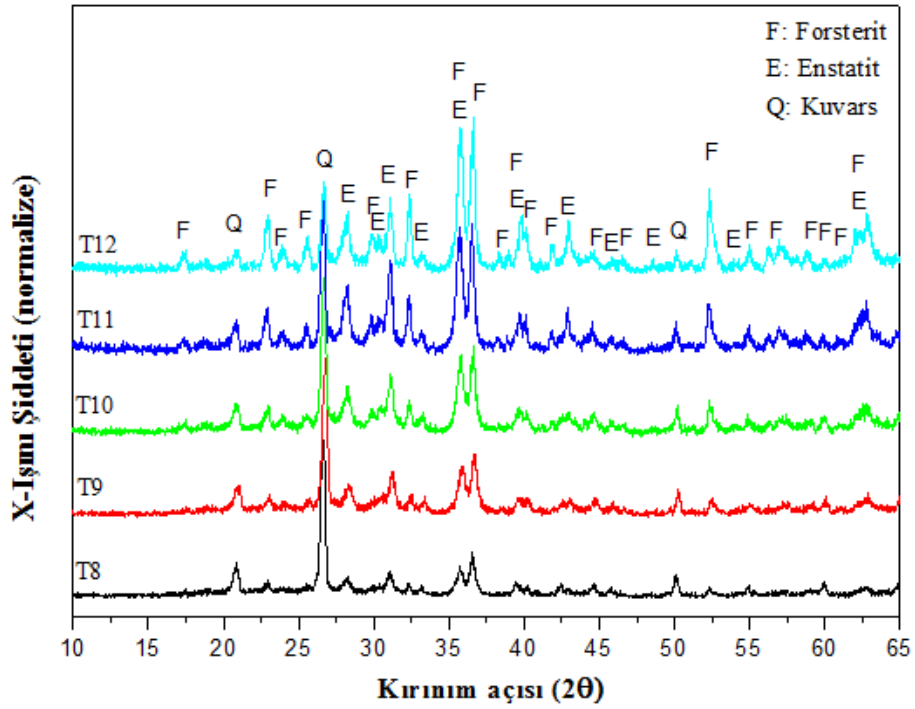
6.4.2.3. Tesis pasa içeren seramik karoların mineralojik faz analizi

Standart, T6, T7, T8, T9, T10, T11, T12 numunelerine ait XRD paternleri Şekil 6.51 ve Şekil 6.52’de görülmektedir. T6 ve T7 numunelerinde kuvars, müllit, enstatit ve forsterit fazları; T8, T9, T10, T11 ve T12 numunelerinde kuvars, forsterit ve enstatit fazları tespit edilmiştir. Tesis pasa içeren bünyelerde görülen forsterit ve enstatit fazları pasa içerisindeki krizotilin ayrışması sonucu oluşmakta ve elde edilen sonuç Şekil 6.48’de verilen TG/DTA analizi ve Şekil 6.29’da verilen faz diyagramı ile desteklenmektedir.

Bünyelerde meydana gelen fazların kantitatif analizleri Maud Rietveld programı ile yapılmıştır. Yapılan kantitatif faz analizinde belirlenen faz miktarları Çizelge 6.20’de verilmiştir. Tesis pasa ilavesi ile camsı faz ve kalıntı kuvars miktarları azalmakta, forsterit ve enstatit miktarları ise artmaktadır. Enstatit miktarı forsterit kristallerinin killerden ve harman pasadan gelen serbest SiO₂ ile reaksiyona girerek enstatit kristalleri oluşturmasından ötürü artmaktadır.



Şekil 6.51. STD, T6, T7 numunelerine ait XRD paterni



Şekil 6.52. T8, T9, T10, T11, T12 numunelerine ait XRD paterni

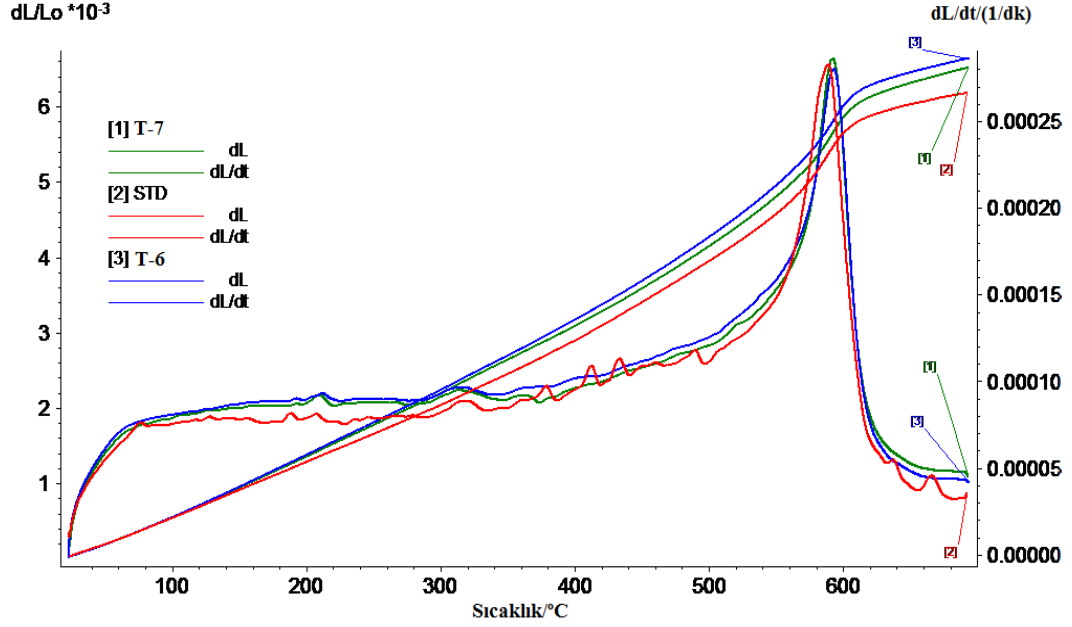
Çizelge 6.20. Geliştirilen bünyelerde ait kantitatif faz analizi sonuçları

Numune Kodu	Enstatit	Forsterit	Kuvars	Camsı faz
T6	4,88±0,32	2,53±0,23	45,77±0,40	46,18±2,53
T7	7,22±0,41	3,77±0,30	49,06±0,49	39,95±1,83
T8	31,40±0,95	4,52±0,30	35,97±0,43	28,09±1,34
T9	38,72±0,91	6,55±0,33	30,07±0,46	24,65±0,96
T10	44,58±1,01	8,05±0,32	25,10±0,42	22,25±0,87
T11	46,67±1,09	14,08±0,42	18,66±0,39	20,57±1,03
T12	41,51±0,65	43,05±0,48	6,85±0,14	8,57±0,56

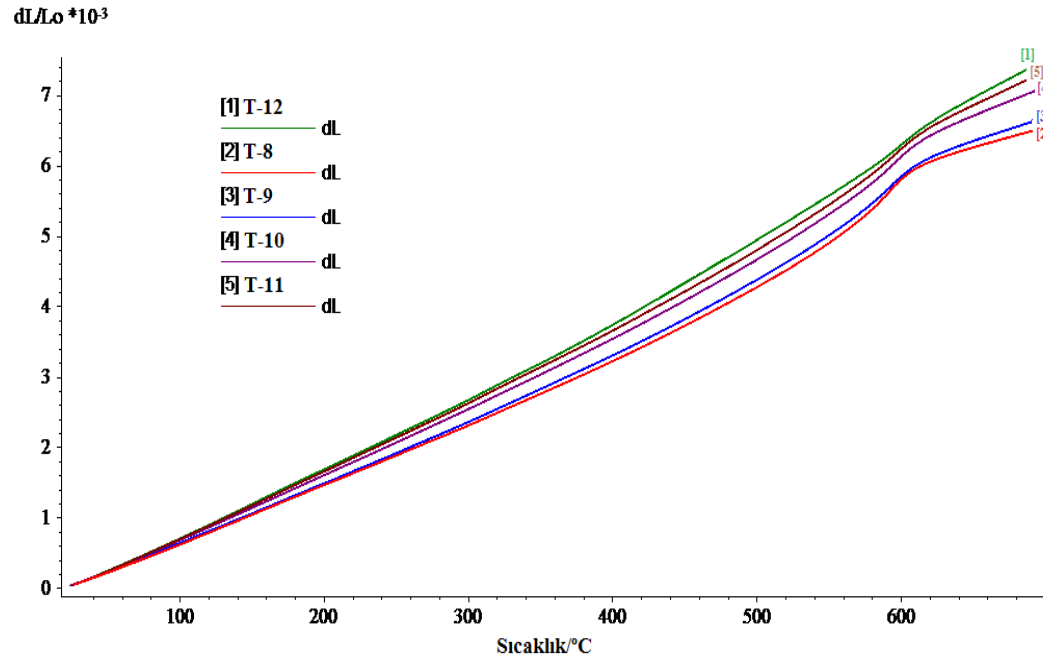
6.4.2.4. Tesis pasa içeren seramik karoların ısıl genişleme analizi

Standart ve tesis pasa içeren T6, T7 numunelerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ısıl genişleme davranışları Şekil 6.53’de, tesis pasa içeren T8, T9, T10, T11, T12 numunelerinin ısıl genişleme davranışları ise Şekil 6.54 ve Şekil 6.55’de görülmektedir. Bünyelerin 400°C deki ısıl genişleme katsayısı değerleri Çizelge 6.21’de verilmiştir. Tesis pasanın artan oranda kullanılmasıyla bünyelerin ısıl

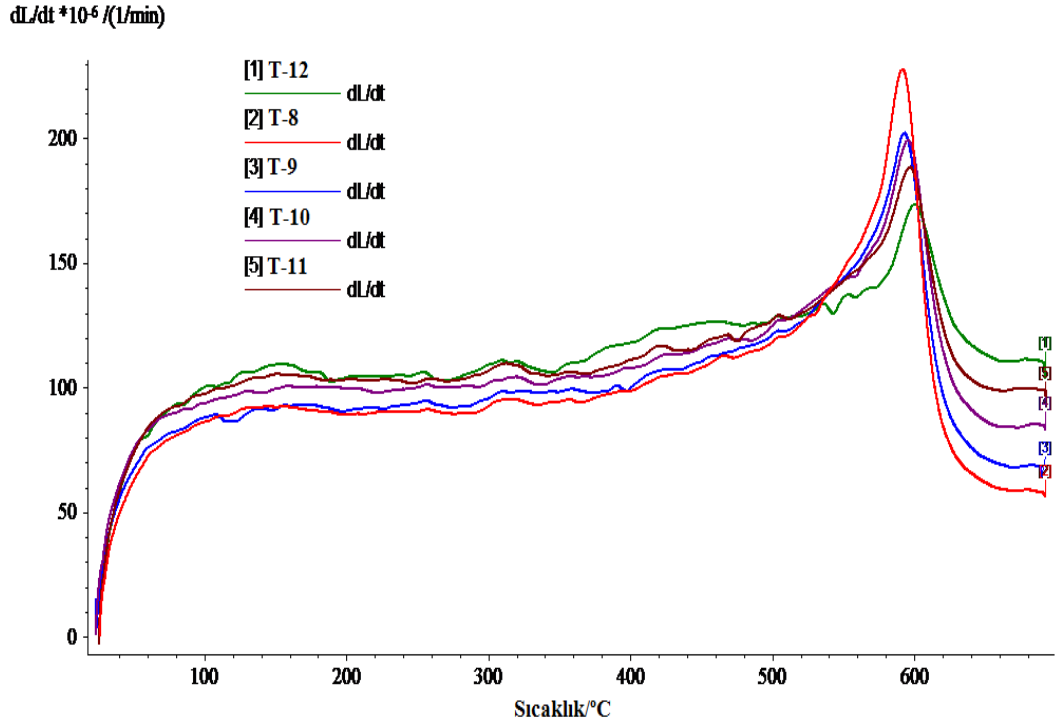
genleşme katsayıları artmaktadır. Kalıntı kuvars miktarına bağlı olarak değişen pik şiddeti düşmektedir. Kalıntı kuvars miktarının azalmasına rağmen bünyelerde oluşan forsterit ve enstatit faz miktarlarının artması ve camsız fazın azalması (Çizelge 6.20) ısıl genleşme katsayısını yükseltmektedir.



Şekil 6.53. STD ve Tesis pasa içeren T6, T7 numunelerine ait dilatometre ve diferansiyel ısıl genleşme eğrileri



Şekil 6.54. Tesis pasa içeren seramik karo numunelerine ait dilatometre eğrileri



Şekil 6.55. Tesis pasa içeren seramik karo numunelerine ait diferansiyel ısıl genleşme eğrileri

Çizelge 6.21. Tesis pasa içeren seramik karo numunelerine ait ısıl genleşme katsayı değerleri

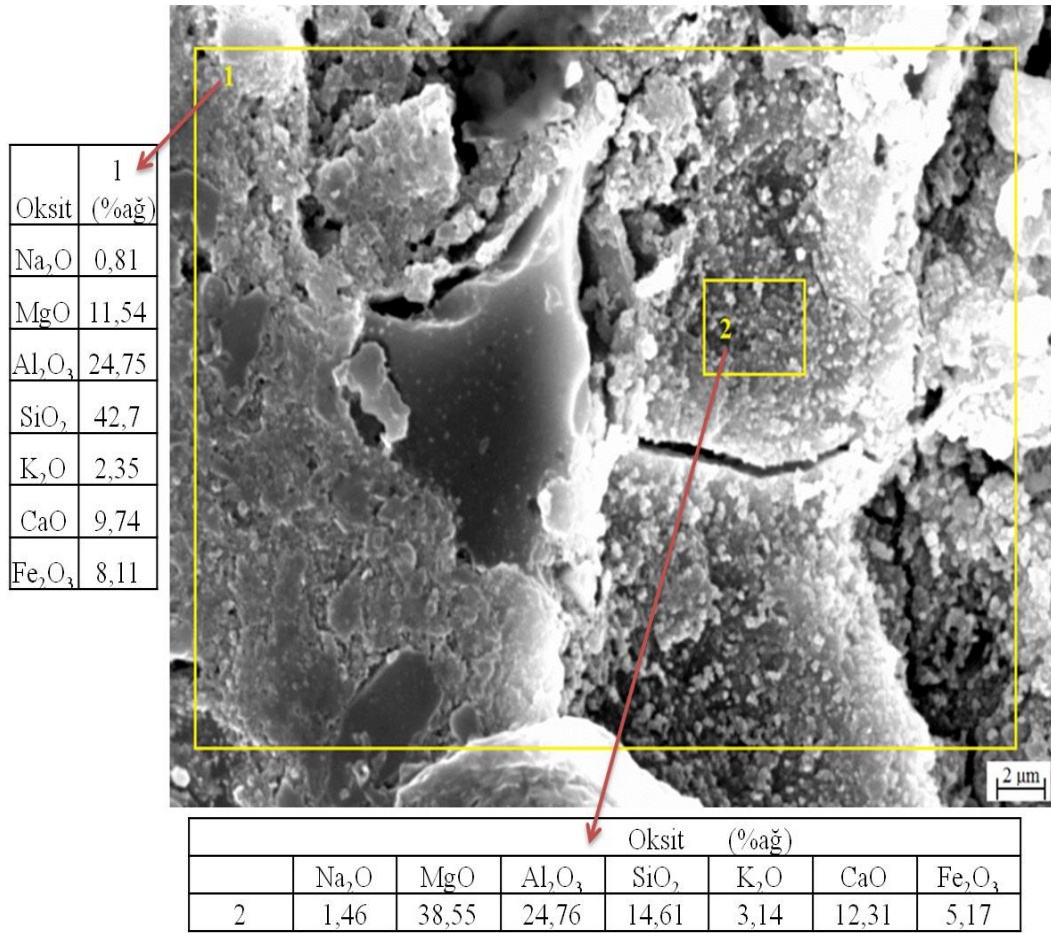
Bünye Kodu	$\alpha \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}^{-1}$ (20-400 °C)
STD	76,2
T6	83,9
T7	81,5
T8	85,1
T9	87,1
T10	93,5
T11	96,8
T12	99,0

6.4.2.5. Tesis pasa içeren seramik karoların mikroyapı karakterizasyonu

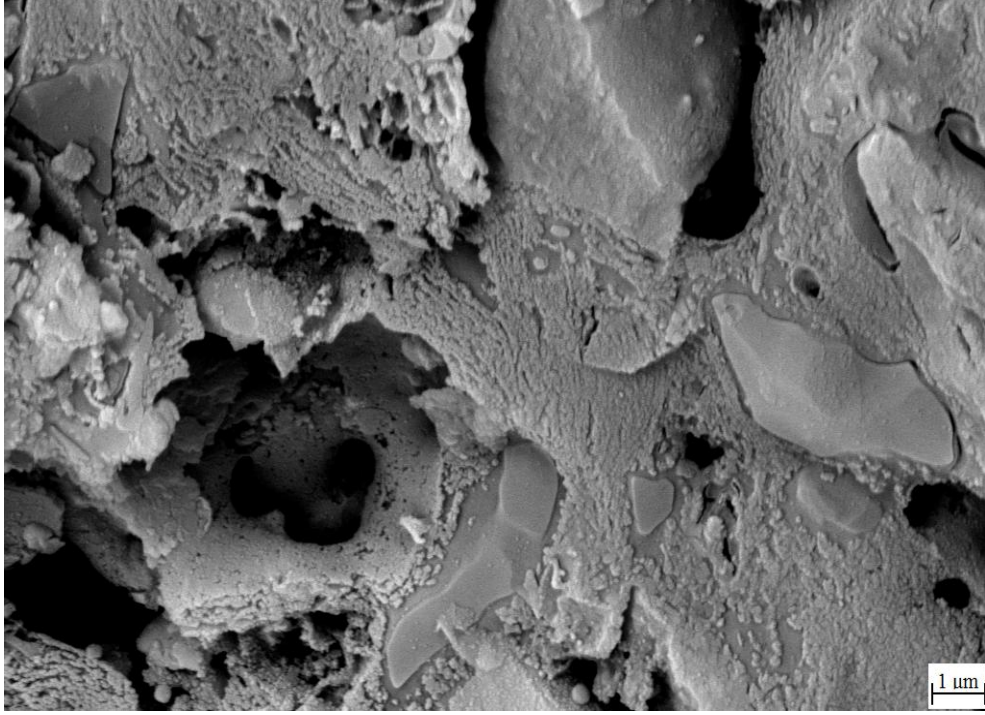
Tesis pasa ilaveli duvar karosu bünyelerine ait numunelerin dağlanmış kırık yüzeylerinden alınan ikincil elektron görüntüleri ve EDX analizleri Şekil 6.56-6.59'da verilmiştir. Şekil 6.56'da %25 tesis pasa içeren T7 bünyesine ait görüntü incelendiğinde büyük koyu gri düzensiz şekilli kuvars taneleri ve mikro çatlaklar görülmektedir. Küçük kristallerin ise forsterit ve enstatit kristalleri olduğu düşünülmektedir. Oluşan kristalleri EDX analizleri yardımıyla ayırt etmek

mümkün olmamıştır. Çünkü EDX analizi yapılırken kristallerle birlikte camı fazın bileşenleri de EDX sonuçlarına yansımaktadır. Geniş alandan yapılan EDX analizlerinden tesis pasa miktarının artmasıyla, yapıda bulunan MgO miktarının artmış, Al₂O₃ miktarının ise azalmış olduğu söylenebilir. Tesis pasa miktarının artmasıyla geniş porlar oluştuğu ve porların içinde kristal oluşumu gerçekleştiği görülmektedir.

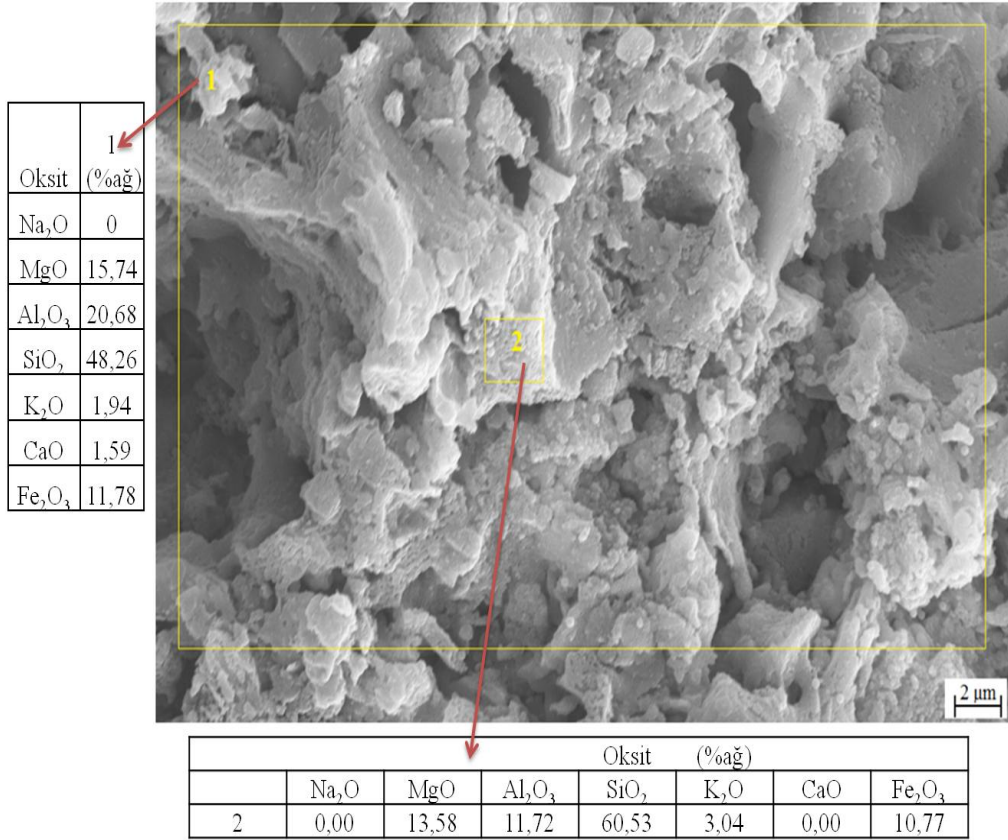
Şekil 6.57’de %40 tesis pasa içeren T8 bünyesine ait geriyanıyan elektron görüntüsü verilmiştir. Oluşan küçük kristaller arasında herhangi bir kontrast farkı yoktur. Bu nedenle forsterit ve enstatit kristalleri birbirinden ayıramamaktadır.



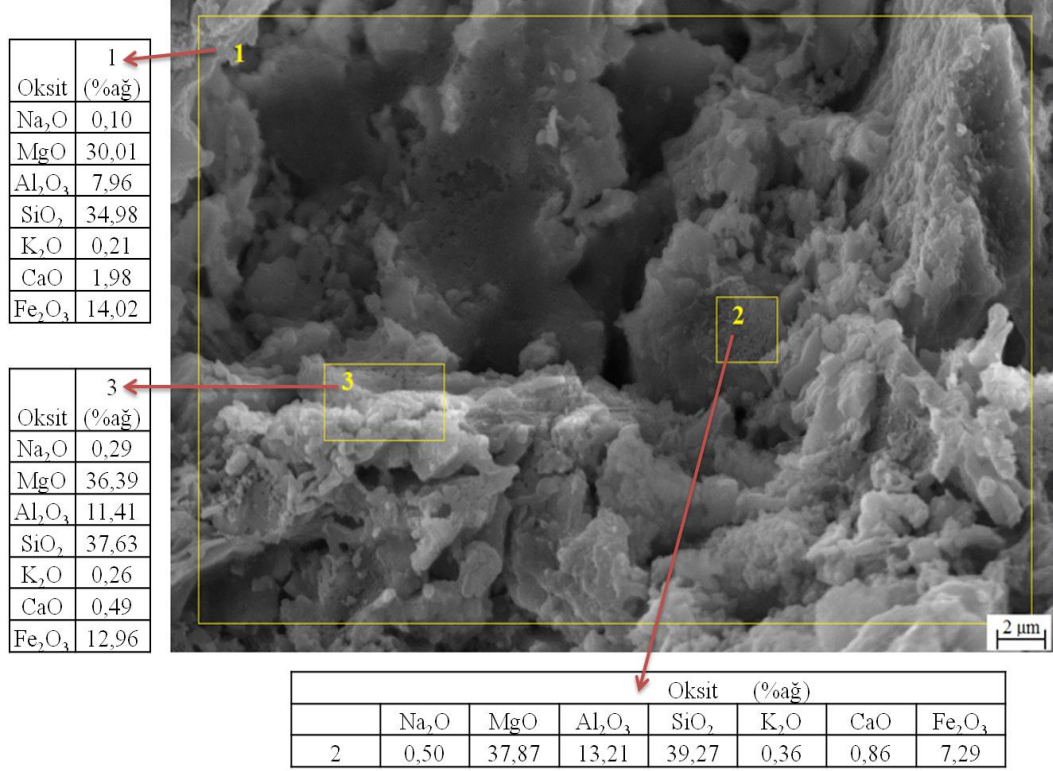
Şekil 6.56. T7 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu



Şekil 6.57. T8 numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü



Şekil 6.58. T9 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu



Şekil 6.59. T11 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu

6.5. Manyezit Pasa İçeren Yer Karosu Çalışmaları

Deneylerde harman ve tesis pasa %40 ve %50 oranlarında reçeteye ilave edilmiştir. Ayrıca harman pasa 700 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle kalsine edilmiş ve %50 oranında reçeteye (H15) ilave edilmiştir. Yaş öğütme sırasında viskozitenin çok yükselmesi nedeniyle değirmen boşaltılmasında zorluk yaşandığından H16 ve T15 kodlu numunelerin kuru öğütme sistemiyle hazırlanmasına karar verilmiştir. Kuru olarak öğütülen hammaddeler 150 µm'lik elekten elendikten sonra reçetede belirtilen oranlarda karıştırılmıştır Kuru öğütme yöntemi ile geleneksel yaş öğütme sistemine göre yakıt tüketimini %80 elektrik tüketimini ise %40 oranında azaltmak mümkündür. Yaş öğütme yönteminde kullanılan su miktarı %32–45 arasında iken, kuru sistemde bu değer %3'e düşmektedir (Schianchi 2005). Hazırlanan reçeteler Çizelge 6.22' de, Seger analizleri Çizelge 6.23'de, hesaplanmış kimyasal kompozisyonlar Çizelge 6.24'de, tane boyut dağılımları ise Çizelge 6.25'de görülmektedir. Reçetelerin tane boyut dağılımları incelendiğinde (d_{50}) ve (d_{90}) değerlerinin kuru öğütme ile hazırlanan bünyelerde arttığı

gözlenmektedir. Tane boyutunun artması bünyelerin sinterlenme davranışlarını etkilemektedir. Numuneler Nabertherm marka laboratuvar tipi hızlı pişirim fırında 1200 °C’de pişirilmiştir.

Şekil 6.60’da manyezit atığı içeren yer karosu kompozisyonlarının çalışma bölgeleri MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz diyagramında işaretlenmiştir. Çalışılan bölgelerin kompozisyon aralıkları enstatit, kordiyerit ve kristobalit fazlarının bulunduğu kısımda yer almaktadır.

Çizelge 6.22. Manyezit atığı içeren yer karosu bünye reçeteleri

Reçete kodu	H13	H14	H15	H16	T13	T14	T15
Hammadde adı	Ağırlıkça (%)						
Kumlu Kil	10	5	5	5	10	5	10
Kil-102 G	5	5	5	5	5	5	5
Kil-103	10	9	9	9	10	9	10
Kil-3	12	11	11	11	12	11	12
Pegmatit	23	-	-	-	23	-	-
Na-Feldspat	-	20	20	20	-	20	23
Harman Pasa	40	50	-	50	-	-	-
Kalsine Harman Pasa	-	-	50	-	-	-	-
Tesis Pasa	-	-	-	-	40	50	40
Kuru Öğütme	-	-	-	+	-	-	+

Çizelge 6.23. Manyezit atığı içeren yer karosu bünye reçetelerinin Seger analizi

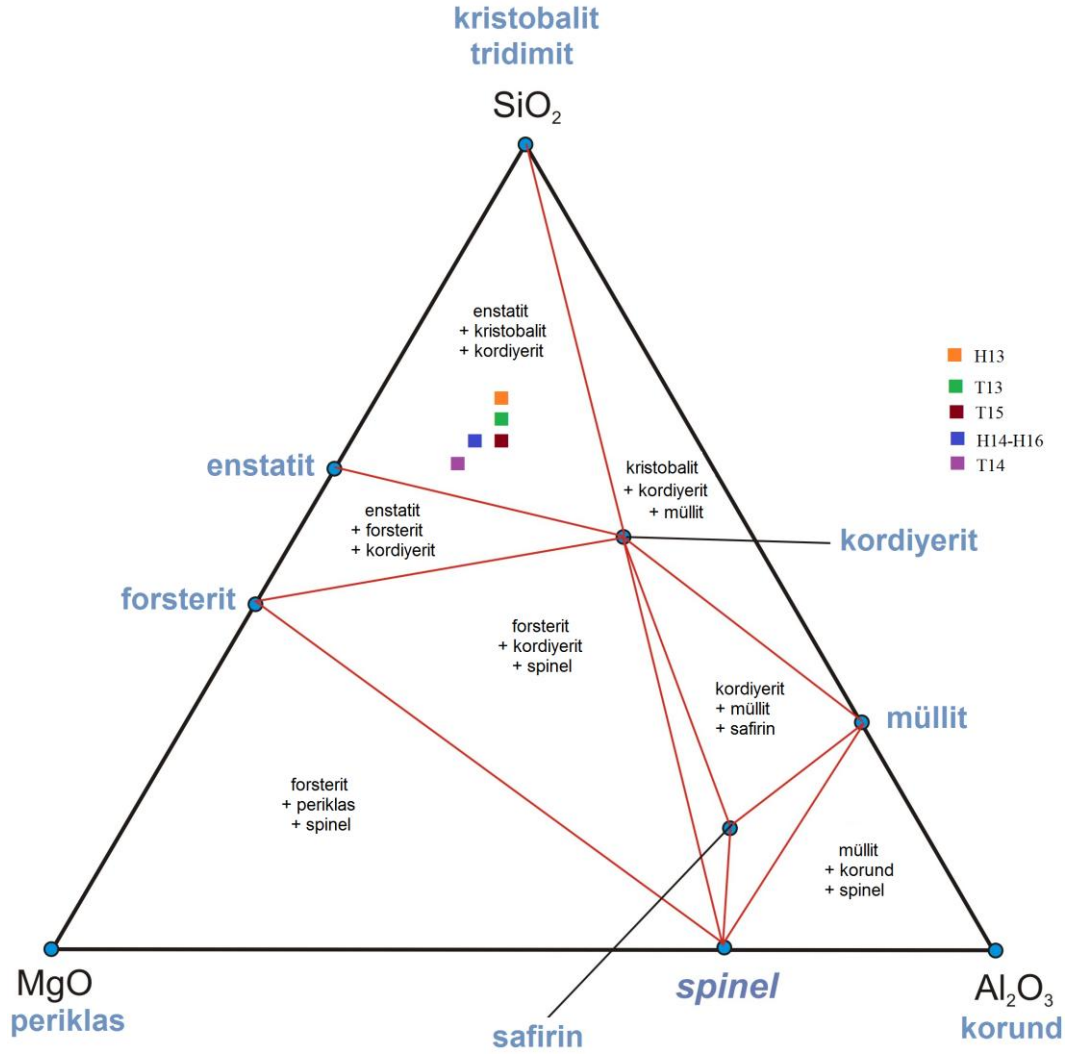
RO ve R₂O GRUBU	H13	H14-H16	T13	T14	T15
FeO	0,148	0,118	0,125	0,096	0,104
CaO	0,028	0,029	0,041	0,041	0,044
MgO	0,794	0,785	0,805	0,797	0,76
K ₂ O	0,023	0,013	0,022	0,012	0,017
Na ₂ O	0,007	0,056	0,007	0,054	0,075
TOPLAM	1	1	1	1	1
R₂O₃ GRUBU					
Al ₂ O ₃	0,223	0,165	0,214	0,158	0,213
Fe ₂ O ₃	0,148	0,118	0,125	0,1096	0,104
RO₂ GRUBU					
SiO ₂	1,189	1,364	1,66	1,178	1,536
TiO ₂	0,014	0,007	0,013	0,007	0,009

Çizelge 6.24. Manyezit atığı içeren yer karosu bünyelerinin hesaplanmış kimyasal kompozisyonu

Oksitler (%)	H13	H14-H16	T13	T14	T15
SiO ₂	54,81	50,14	50,88	45,24	49,77
Al ₂ O ₃	11,12	10,29	11,14	10,31	11,76
Fe ₂ O ₃	5,21	5,18	4,59	4,41	4,04
TiO ₂	0,54	0,35	0,54	0,35	0,41
CaO	0,77	0,99	1,16	1,48	1,34
MgO	15,52	19,23	16,45	20,40	16,41
Na ₂ O	0,21	2,14	0,23	2,16	2,51
K ₂ O	1,07	0,73	1,07	0,73	0,87
Ateş Zaiyatı	10,47	10,21	13,74	14,30	12,33

Çizelge 6.25. Manyezit atığı içeren reçetelerin kümülatif elek altı değerleri

Reçete Kodu	Kümülatif elek altı (µm)		
	d₁₀	d₅₀	d₉₀
H14	0,358	9,376	33,336
H15	1,768	11,691	36,806
H16	2,169	19,924	116,659
T14	0,431	9,163	32,617
T15	1,803	13,367	110,056



Şekil 6.60. MgO-SiO₂-Al₂O₃ faz diyagramına göre harman ve tesis pasa içeren yer karosu reçetelerinin çalışma bölgesi (%ağ.)

6.5.1. Harman pasa içeren yer karosu çalışma sonuçları

Harman pasa içeren yer karosu numunelerinin, teknolojik özellikleri Çizelge 6.26'da görülmektedir. Reçeteye pegmatit yerine sodyum feldispat ilave edilmesi yoğunlaşmayı dolayısıyla mukavemet değerlerini arttırmaktadır. Mukavemetin yüksek oluşu porozite miktarının azalması ve forsterit ile enstatit kristallerinin varlığından kaynaklanmaktadır. Ham harman pasa içeren (H14) numune ile aynı bileşime sahip kalsine harman pasa içeren (H15) numunenin pişme özellikleri kıyaslandığında kalsinasyon işleminin önemli bir etki sağlamadığı görülmüş ve bu işlemin getirdiği ekstra maliyet göz önüne alındığında yapılmasına gerek olmadı

sonucuna varılmıştır. Kuru öğütme sistemiyle hazırlanan numunenin pişme özellikleri incelendiğinde ise yaş öğütülen bünyelere göre mukavemet değerinin düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.26. Harman pasa içeren yer karosu numunelerinin teknolojik özellikleri

Reçete No	H13	H14	H15	H16
Teknolojik Özellikler				
Çekme (%)	9,55	13,2	14,54	10,99
Su Emme (%)	5,47	0,12	0,81	2,87
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	1,93	3,21	1,59	1,09
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	50,26	75,46	79,35	38,34
Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	2,369	2,630	2,574	2,539
Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	2,848	2,753	2,759	2,764
Toplam Gözenek (%)	16,806	4,440	6,692	8,155
Renk L	45,86	42,18	40,75	41,31
a	3,22	3,19	4,21	2,54
b	8,86	8,07	9,41	7,35

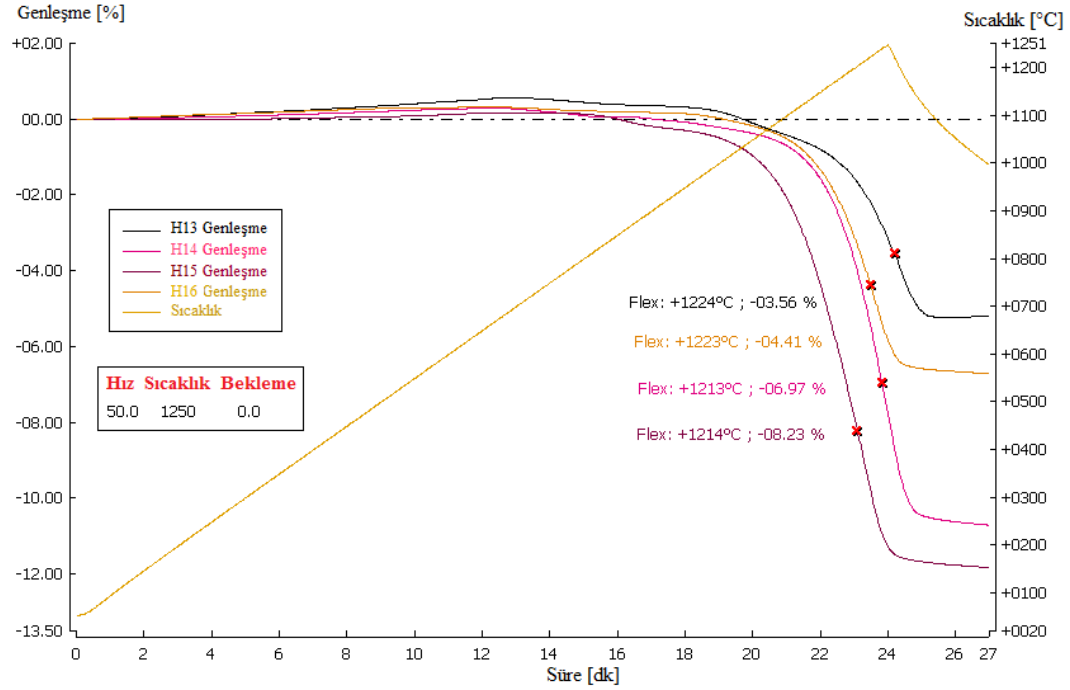
6.5.1.1. Harman pasa içeren yer karoların sinterleme davranışı

Harman pasa ilaveli yer karosu bünyelerine ait sinterleme eğrileri Şekil 6.61’ de verilmiştir. H13 kodlu bünye reçetesinde pegmatit diğer bünyelerde ise sodyum feldispat bulunmaktadır. Alkali içeriğinin az olmasından ötürü pegmatit içeren bünyenin maksimum sinterleme sıcaklığı (flex sıcaklığı) sodyum feldispat içeren bünyelere kıyasla daha yüksektir.

Kalsine edilmiş harman pasa içeren H15 kodlu bünye ile aynı bileşime sahip olan ancak ham harman pasa içeren H14 kodlu bünyenin sinterleme eğrileri karşılaştırıldığında kalsinasyon işleminin maksimum sinterleme sıcaklığını etkilemediği görülmektedir.

H14 kodlu bünye ile aynı bileşime sahip kuru öğütme sistemine göre hazırlanan H16 kodlu bünye daha yüksek tane boyutuna (Çizelge 6.25) sahip olduğundan reaksiyon hızı yavaşlamakta ve sinterlenme yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Tane boyut dağılımındaki değişimler; paketlenme, porozite,

por-boyut dağılımı, yüzey alanı, homojenite ve aglomerasyon üzerinde etkilidir. Tane boyutunun azaltılması ile değişik mineraller arasındaki temas artmakta, reaksiyonların meydana gelme olasılığı yükselmekte, dolayısıyla sinterleme hızını arttırmaktadır (Villages-Palacio ve Dinger 1996).

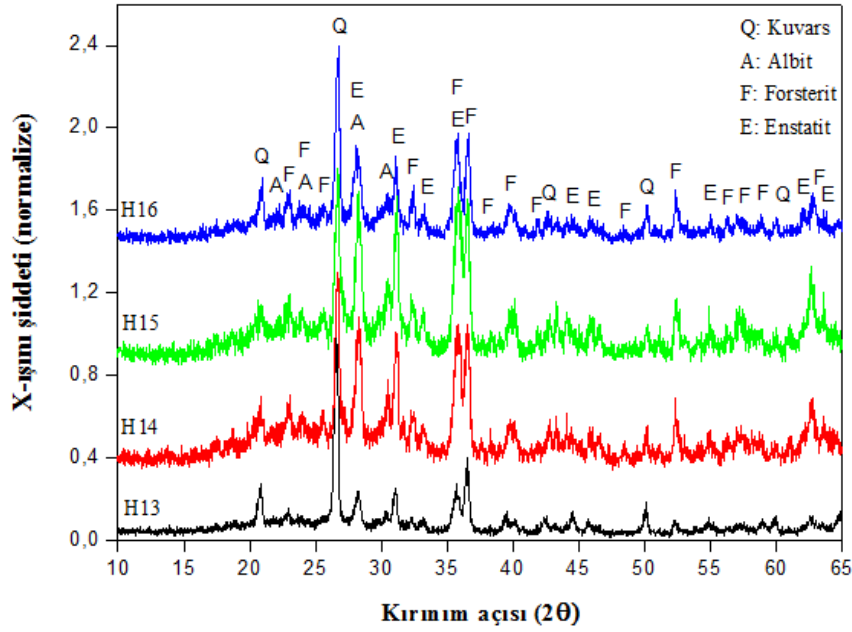


Şekil 6.61. Harman pasa içeren H13, H14, H15 ve H16 bünyelerinin sinterleme davranışı

6.5.1.2. Harman pasa içeren yer karolarının mineralojik faz analizi

Şekil 6.62’de harman pasa içeren yer karosu numunelerine ait XRD analiz sonuçları görülmektedir. Bünyelerde kuvars, forsterit, enstatit ve albit fazları tespit edilmiştir. Pasa içeren bünyelerde görülen forsterit ve enstatit fazları, pasa içerisindeki krizotilin ayrışması sonucu oluşmaktadır.

Bünyelere uygulanan kantitatif faz analizinde belirlenen faz miktarları Çizelge 6.27’de verilmiştir. Pegmatit yerine sodyum feldispat kullanımı, oluşan camsı fazın miktarını arttırmış, kalıntı kuvars miktarını azaltmıştır. Kuru öğütme yöntemiyle hazırlanan H16 numunesinde tane boyutunun büyük olmasından dolayı, albitin yüksek oranda ergimeden kaldığı görülmektedir. Kalıntı kuvars miktarlarında yaş öğütmeyle hazırlanan bünyelerden fazladır.



Şekil 6.62. Harman pasa içeren H13, H14, H15 ve H16 numunelerine ait XRD paterni

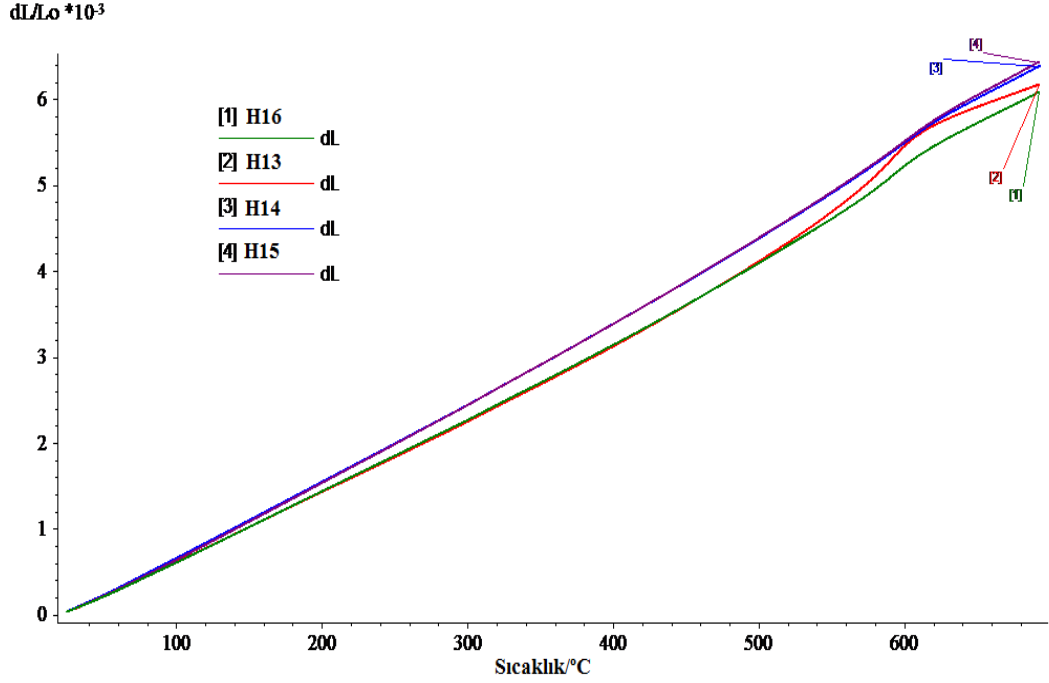
Çizelge 6.27. Harman pasa içeren yer karosu numunelerine ait kantitatif faz analizi sonuçları

Numune Kodu	Kuvars	Forsterit	Enstatit	Camsı faz	Albit
H13	28,73 ± 0,39	3,70 ± 0,28	33,57 ± 0,89	33,99 ± 0,82	---
H14	12,06 ± 0,21	4,38 ± 0,25	42,93 ± 0,91	38,73 ± 0,93	1,89 ± 0,19
H15	13,32 ± 0,48	5,81 ± 0,31	41,54 ± 0,95	38,60 ± 0,95	0,72 ± 0,13
H16	17,34 ± 0,51	6,15 ± 0,33	31,63 ± 0,91	31,24 ± 0,96	13,64 ± 0,37

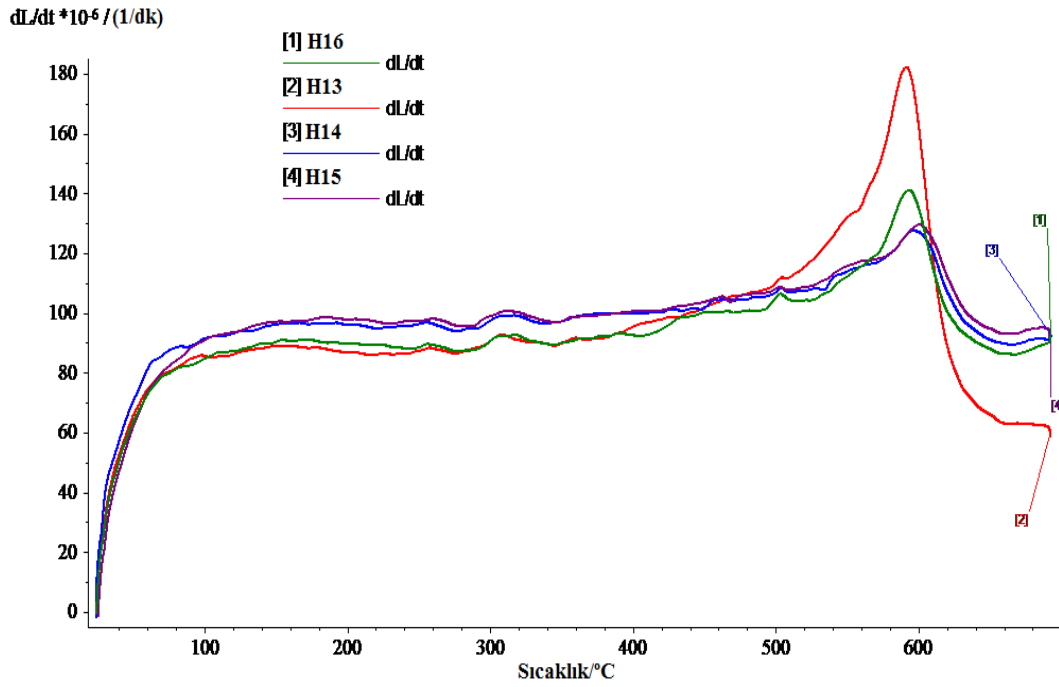
6.5.1.3. Harman pasa içeren yer karolarının ısı genleşme analizi

Harman pasa içeren H13, H14, H15 ve H16 numunelerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ısı genleşme davranışları Şekil 6.63 ve Şekil 6.64’de görülmektedir. Bünyelerin 400 °C deki ısı genleşme katsayısı değerleri Çizelge 6.28’de verilmiştir. Pegmatit yerine sodyum feldispat kullanılan bünyelerin ısı genleşme katsayıları yüksektir. Kalıntı kuvars miktarına bağlı olarak değişen pik şiddeti ise düşüktür. Kalıntı kuvars miktarının az olmasına rağmen bünyelerde oluşan forsterit ve enstatit faz miktarlarının fazla olması (Çizelge 6.27) ısı genleşme katsayısını arttırmaktadır. Kuru öğütme yapılan H16 bünyesinde aynı bileşime sahip H14 bünyesine göre ısı genleşme katsayısı düşüktür. Bu durum

kuru öğütme ile hazırlanan bünyede oluşan forsterit ve enstatit faz miktarlarının az olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.63. Harman pasası içeren yer karosu numunelerine ait dilatometre eğrileri



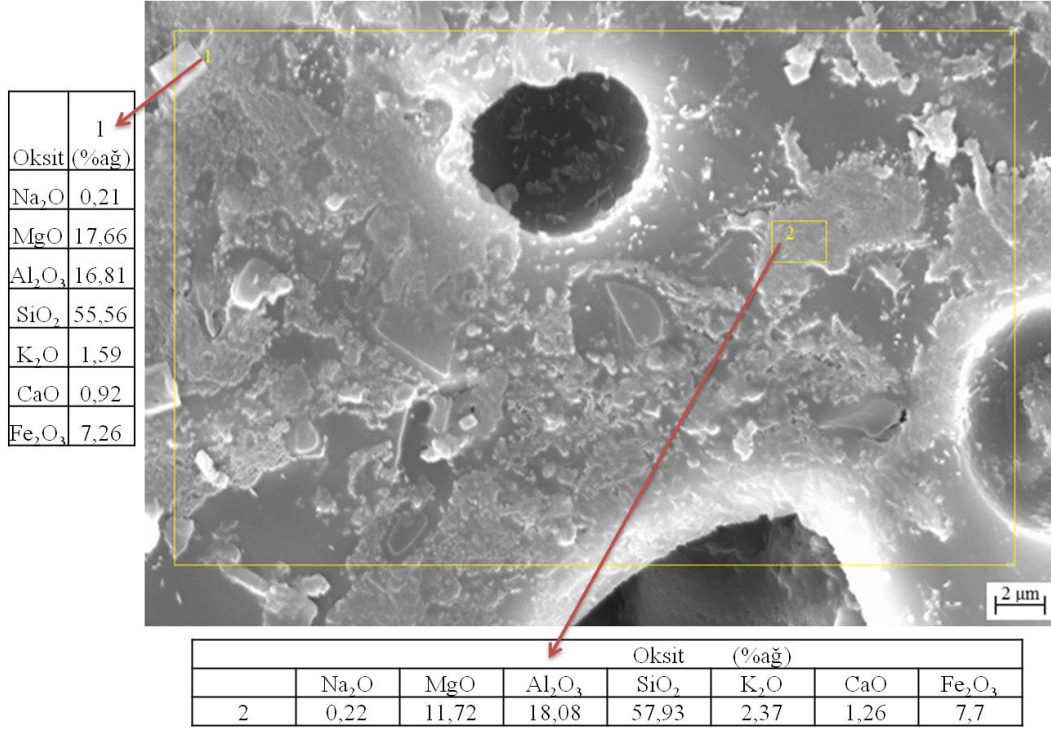
Şekil 6.64. Harman pasası içeren yer karosu numunelerine ait diferansiyel ısı genleşme eğrileri

Çizelge 6.28. Harman pasa içeren yer karosu numunelerine ait ısıl genleşme katsayı değerleri

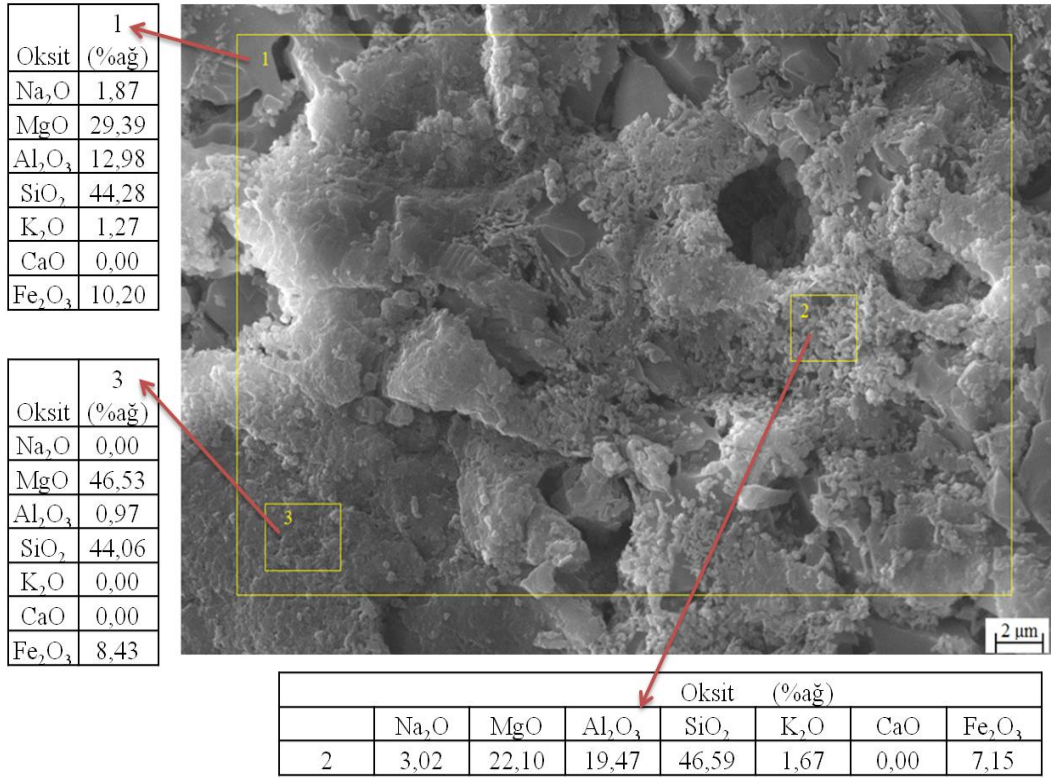
Bünye Kodu	$\alpha \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}^{-1}$ (20-400 °C)
H13	82,5
H14	89,4
H15	89,5
H16	82,9

6.5.1.4. Harman pasa içeren yer karolarının mikroyapı karakterizasyonu

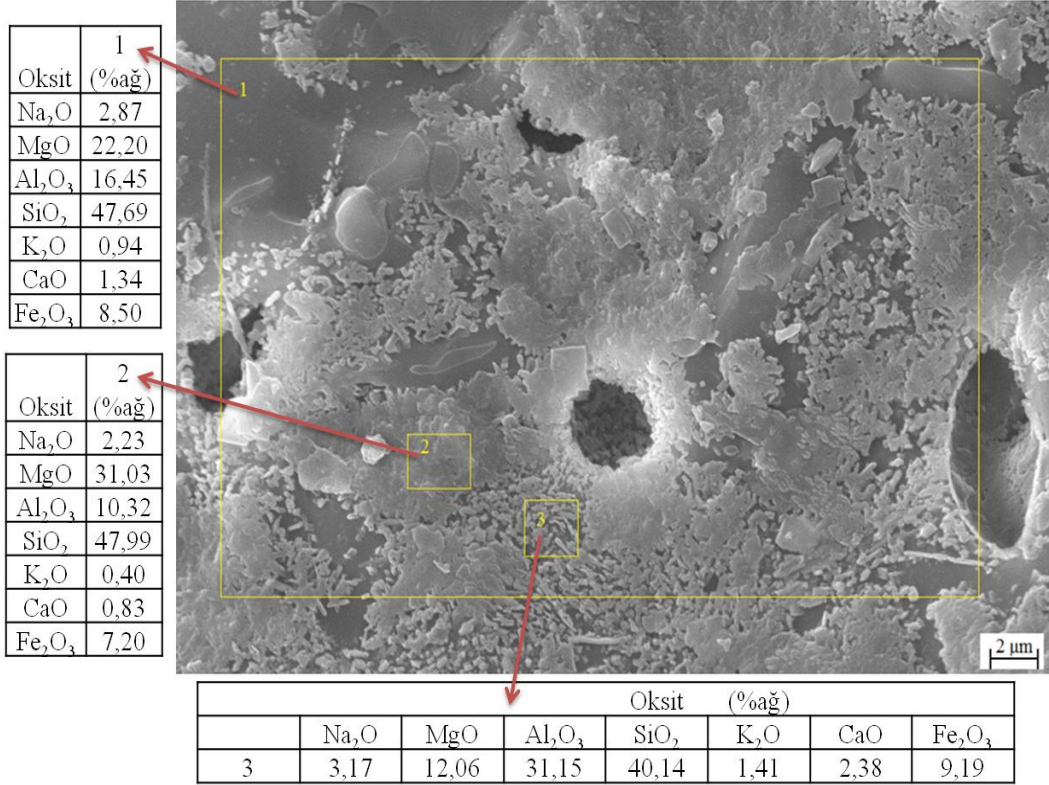
Harman pasa içeren yer karosu numunelerine taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapısal analiz yapılmış, mikroyapı görüntüleri kırık yüzeylerden ikincil elektronlarla görüntüleme tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 6.65-Şekil 6.68'de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde camsı faza gömülmüş şekilde forsterit ve enstatit kristalleri görülmektedir. Oluşan porlar yuvarlak şekillidir ve içlerinde kristal oluşumu mevcuttur. Kuvars kristallerinin köşeleri yuvarlaklaşmıştır. Şekil 6.68'de H16 bünyesine ait görüntüde 1 bölgesine uygulanan EDX analiz sonuçları görülen kristal kümesinin enstatit kristallerinden oluştuğunu düşündürmektedir. Teorik olarak enstatit kristalleri %34,71 MgO, %58,48 SiO₂ içermektedir. 2 bölgesinden alınan EDX analizi ise bu kristallerin forsterit kristalleri olduğunu düşündürmektedir. H16 kuru öğütme ile hazırlandığından tane boyutunun büyük olması, kristal oluşumunda etkilemiştir. Tane boyutu krizotilin ayrışması ve forsterit oluşumunu etkilemektedir. Farklı sıcaklıklarda yapılan incelemelerde iri tane boyutlu serpantinde forsterit oluşumu ince tane boyutlu serpantinden daha hızlı gerçekleşmektedir. Serpantin susuzlaşması ve forsterit oluşumu arasında ters bir ilişki vardır; susuzlaşma hızlı olduğunda forsterit oluşumu yavaşlamaktadır. Ayrıca susuzlaşma yavaş gerçekleştiğinde oluşan forsterit miktarı hızlı susuzlaşma sonucu oluşandan fazladır. Düşük tane boyutu krizotil susuzlaşmasının düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlamaktadır. Yüzey alanının artması OH⁻ iyonlarının kristal yapısını daha kolay terk etmesini sağlamaktadır (Crummet 2005). H16 kodlu bünyede tane boyutunun büyük olması forsterit kristallerinin gelişimi etkilemiştir.



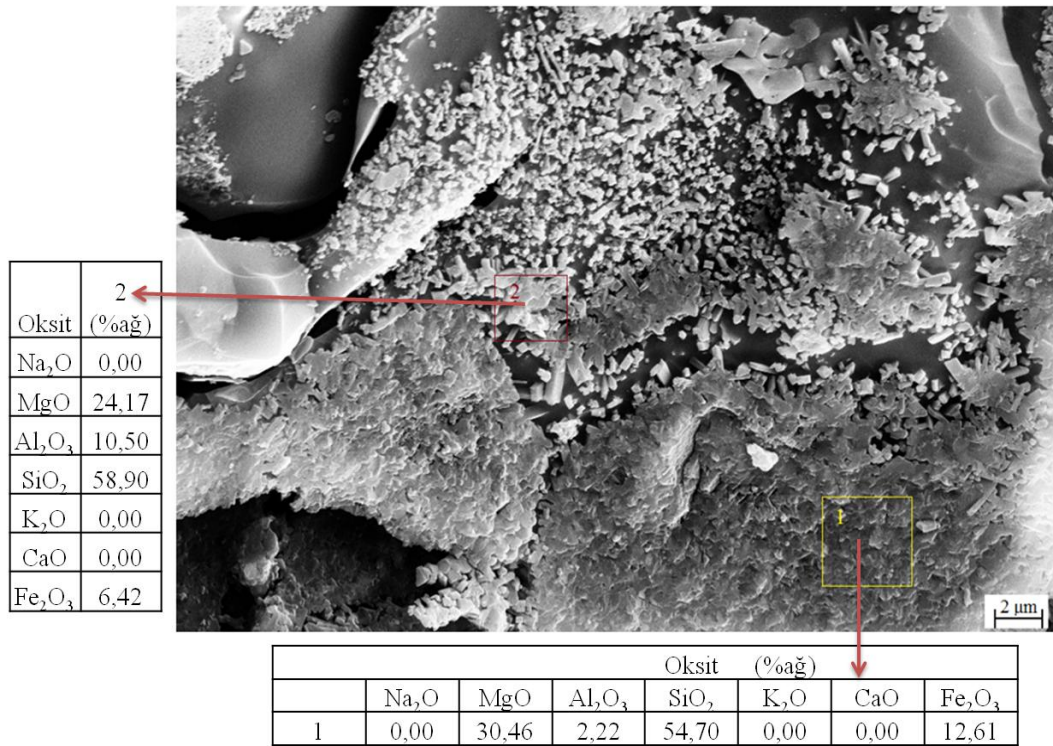
Şekil 6.65. H13 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu



Şekil 6.66. H14 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu



Şekil 6.67. H15 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu



Şekil 6.68. H16 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu

6.5.2. Tesis pasa içeren yer karosu çalışma sonuçları

Tesis pasa içeren yer karosu numunelerinin, teknolojik özellikleri Çizelge 6.29'da görülmektedir. Reçeteye pegmatit yerine sodyum feldispat ilave edilmesi gözenek miktarını düşürmektedir, mukavemet değerlerinde ise önemli bir değişiklik gözlenmemektedir. Kuru öğütme sistemiyle hazırlanan numunenin (T15) pişme özellikleri incelendiğinde ise yaş öğütülen bünyelere göre mukavemet değerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir.

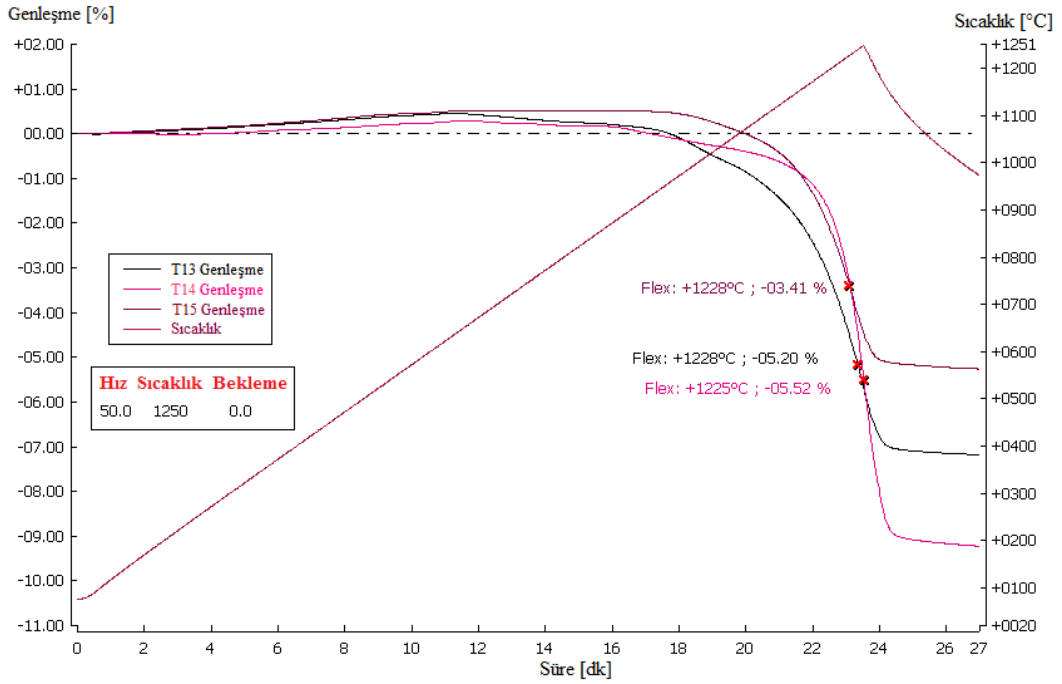
Çizelge 6.29. Tesis pasa içeren yer karosu numunelerinin teknolojik özellikleri

Reçete No	T13	T14	T15
Teknolojik Özellikler			
Çekme (%)	11,44	11,97	9,22
Su Emme (%)	3,96	0,64	3,22
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	2,11	2,92	1,15
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	61,39	59,50	26,42
Yığinsal Yoğunluk (g/cm ³)	2,401	2,529	2,458
Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	2,793	2,773	2,697
Toplam Gözenek (%)	14,010	8,787	8,858
Renk L	51,11	44,37	47,08
a	3,24	3,92	3,13
b	11,02	10,41	10,04

6.5.2.1. Tesis pasa içeren yer karoların sinterleme davranışı

Tesis pasa ilaveli yer karosu bünyelerine ait sinterleme eğrileri Şekil 6.69'da verilmiştir. Kuru öğütme yöntemiyle hazırlanan T15 kodlu bünye (Çizelge 6.25) daha düşük çekme göstermiş ve daha geç sinterlenmeye başlamıştır.

Yaş öğütme yöntemiyle hazırlanan T13 kodlu bünye pegmatit; T14 kodlu bünye ise sodyum feldispat içermektedir. T14 kodlu bünye içerisindeki sodyum feldispatın alkali miktarı pegmatitten yüksek olduğundan ergitici etkisi daha yüksektir bu nedenle T13 kodlu bünyeye oranla daha hızlı sinterlenmektedir ve maksimum sinterlenme sıcaklığı 3 °C daha düşüktür.

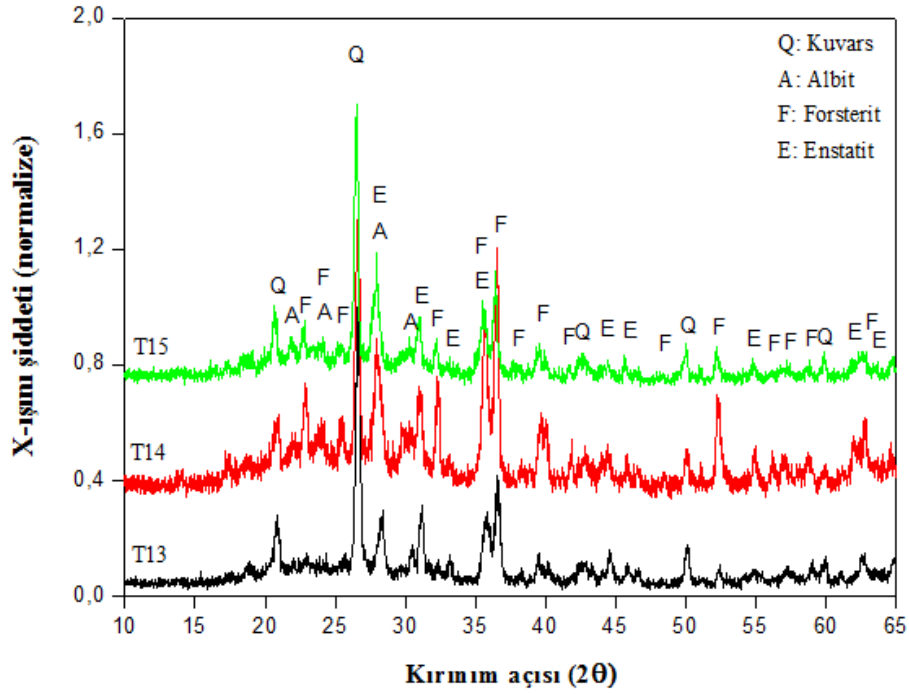


Şekil 6.69. Tesis pasa içeren T13, T14 ve T15 bünyelerinin sinterleme davranışı

6.5.2.2. Tesis pasa içeren yer karolarının mineralojik faz analizi

Şekil 6.70'de tesis pasa içeren yer karosu numunelerine ait XRD analiz sonuçları görülmektedir. Bünyelerde kuvars, forsterit, enstatit ve albit fazları tespit edilmiştir.

Bünyelere uygulanan kantitatif faz analizinde belirlenen faz miktarları Çizelge 6.30'da verilmiştir. Pegmatit yerine sodyum feldispat kullanımı oluşan camsı fazın miktarını arttırmış, kalıntı kuvars miktarını azaltmıştır. Kuru öğütme yöntemiyle hazırlanan T15 numunesinde tane boyutunun büyük olmasından dolayı albitin büyük oranda ergimeden kaldığı görülmektedir.



Şekil 6.70. Tesis pasa içeren T13, T14 ve T15 numunelerine ait XRD paterni

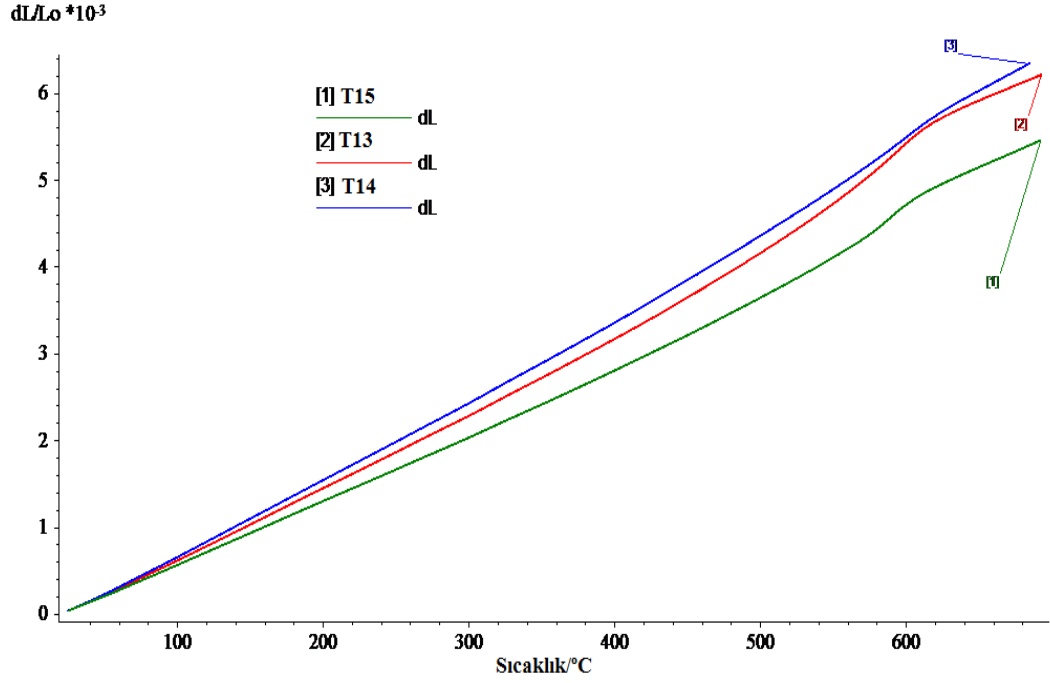
Çizelge 6.30. Tesis pasa içeren yer karosu numunelerine ait kantitatif faz analizi sonuçları

Numune Kodu	Kuvars	Forsterit	Enstatit	Camsı faz	Albit
T13	27,00 ± 0,39	3,11 ± 0,24	41,06 ± 0,81	28,81 ± 0,94	---
T14	18,18 ± 0,58	6,89 ± 0,34	31,22 ± 0,85	36,83 ± 1,02	6,87 ± 0,38
T15	24,75 ± 0,38	7,59 ± 0,23	25,28 ± 0,72	29,13 ± 0,96	14,24 ± 0,68

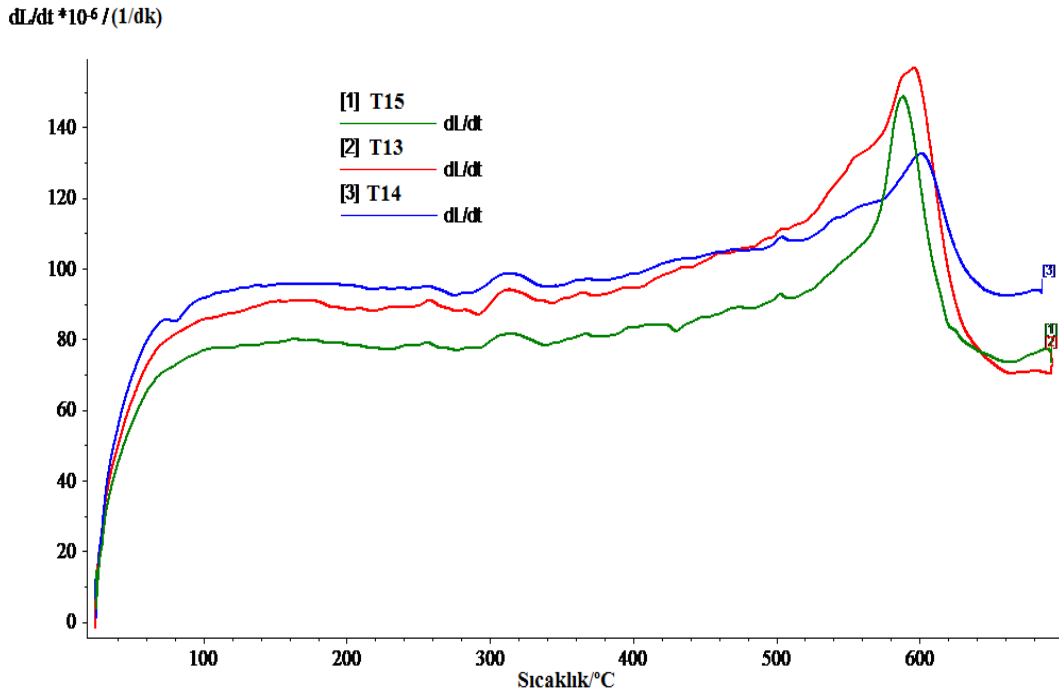
6.5.2.3. Tesis pasa içeren yer karolarının ısıl genleşme analizi

Tesis pasa içeren T13, T14 ve T15 numunelerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ısıl genleşme davranışları Şekil 6.71 ve Şekil 6.72’de görülmektedir. Bünyelerin 400 °C deki ısıl genleşme katsayısı değerleri Çizelge 6.31’de verilmiştir. Pegmatit yerine sodyum feldispat kullanılan bünyenin ısıl genleşme katsayısı yüksektir. Kalıntı kuvars miktarına bağlı olarak değişen pik şiddeti ise düşüktür. Kalıntı kuvars miktarının az olmasına rağmen, bünyelerde oluşan forsterit ve enstatit faz miktarlarının fazla olması (Çizelge 6.30) ısıl genleşme katsayısını arttırmaktadır. Kuru öğütme yapılan T15 bünyesinde ise ısıl genleşme

katsayısı oldukça düşüktür. Bu durum kuru öğütme ile hazırlanan bünyede oluşan forsterit ve enstatit faz miktarlarının az olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.71. Tesis pasa içeren yer karosu numunelerine ait dilatometre eğrileri



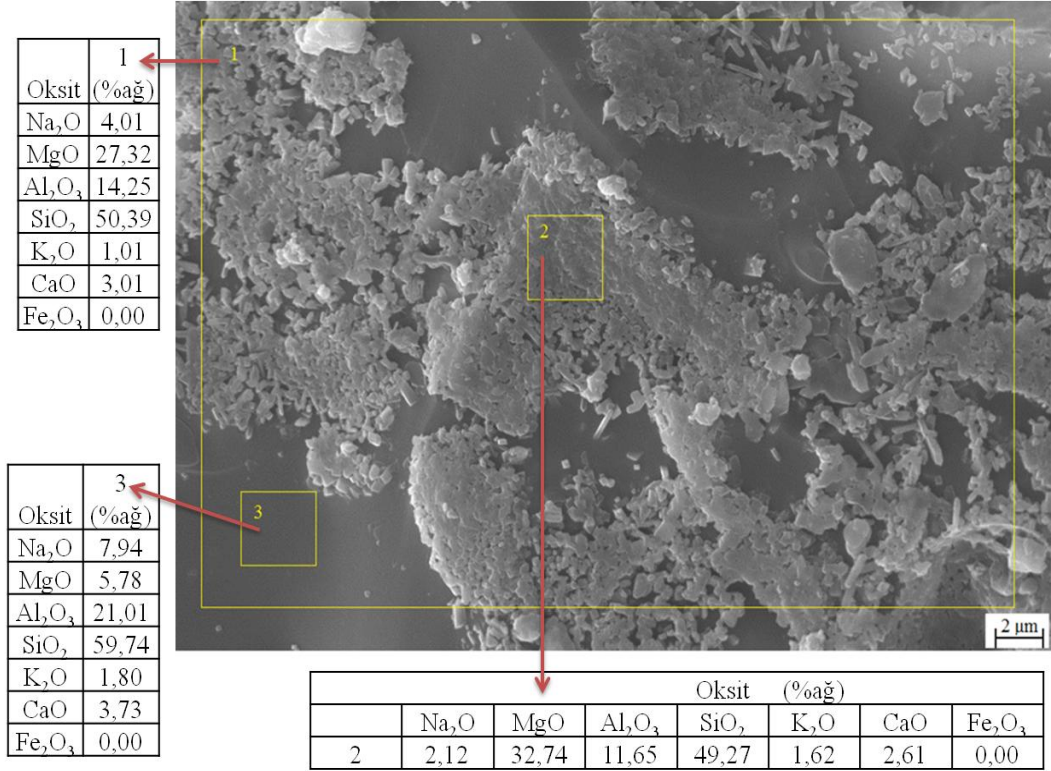
Şekil 6.72. Tesis pasa içeren yer karosu numunelerine ait diferansiyel ısı genleşme eğrileri

Çizelge 6.31. Tesis pasa içeren yer karosu numunelerine ait ısıl genleşme katsayı değerleri

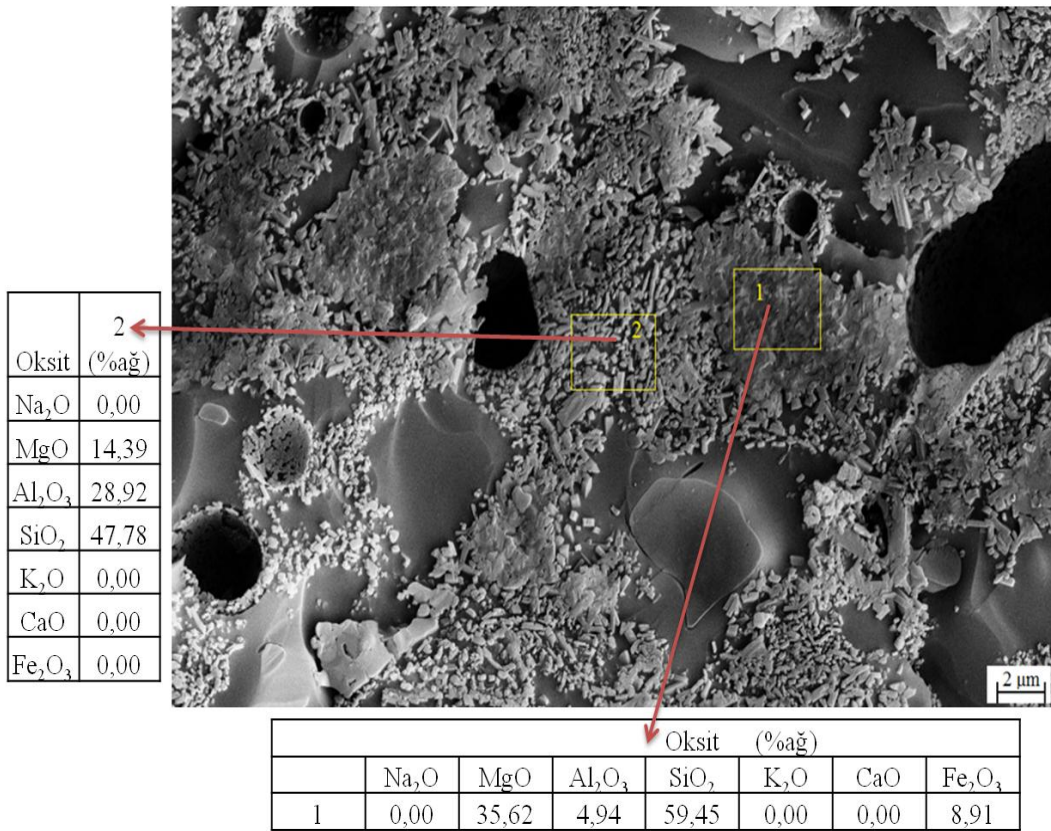
Bünye Kodu	$\alpha \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}^{-1}$ (20-400 °C)
T13	83,6
T14	88,6
T15	73,8

6.5.2.4. Tesis pasa içeren yer karolarının mikroyapı karakterizasyonu

Tesis pasa ilaveli yer karosu bünyelerinin mikroyapı görüntüleri Şekil 6.73 ve Şekil 6.74’de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde camsı faza gömülmüş şekilde forsterit ve enstatit kristalleri görülmektedir. Kuvars kristallerinin köşeleri yuvarlaklaşmıştır. Oluşan porlar yuvarlak şekillidir ve içlerinde kristal oluşumu mevcuttur. Şekil 6.73’de T14 bünyesine ait görüntüde 3 numaralı bölgeye uygulanan EDX analizi camsı fazın yüksek miktarda MgO içerdiğini göstermektedir. MgO’in tamamı kristal oluşumu esnasında tükenmemektedir. 2 numaralı bölgeye uygulanan EDX analiz sonuçları görülen kristal kümesinin enstatit kristallerinden oluştuğunu düşündürmektedir. Teorik olarak enstatit kristalleri %34,71 MgO, %58,48 SiO₂ içermektedir. EDX analizi esnasında seçilen bölgeye gönderilen karakteristik X-ışınları ile daha derin ve geniş bir alandan veri toplandığı için sonuçlar bir miktar teorik oranlardan uzaklaşmaktadır. Şekil 6.74’de görülen T15 numunesi kuru öğütme ile hazırlandığından tane boyutunun büyük olması kristal oluşumunda etkilemiştir.



Şekil 6.73. T14 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu



Şekil 6.74. T15 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu

6.6. Karoların Gözeneklilik Tayini

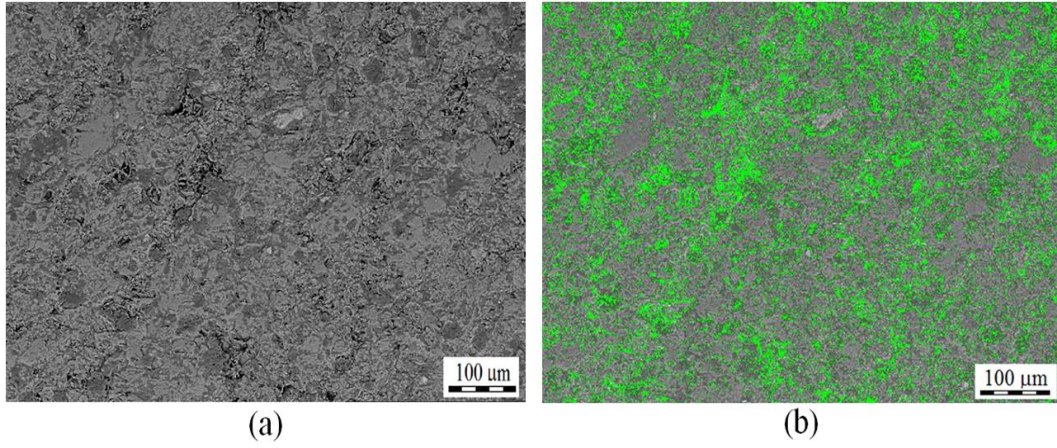
Görüntü analizi parlatılmış numunelerin elektron mikroskopunda incelenmesi sonucu elde edilen görüntülerin bilgisayarda analiz edilerek yorumlanmasını sağlar. Bu yöntem kullanılarak standart ve atık ilaveli pişmiş bünyelerin gözenek dağılımı ve şekillerinin değişimi incelenmiştir. Duvar karosu numunelerinden %10 oranında atık içeren numunelere (H5, T5) görüntü analizi uygulanmıştır. Termal Seramik işletmesinde pişirilen seramik karo numunelerinden en yüksek mukavemete sahip H7 ve T6 kodlu numuneler ile laboratuarda pişirilen seramik karo numunelerinden en yüksek mukavemete sahip H9 ve T8 numunelerine görüntü analizi uygulanmıştır. Sodyum feldispat içeren H14 ve T14 kodlu yer karosu numuneleri ile kuru öğütme yöntemiyle hazırlanan H16 kodlu numunede görüntü analizi için seçilmiştir. Taramalı elektron mikroskopunda alınan geri yansıyan elektron görüntüleri SCANDIUM görüntü işleme programında analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.76-6.85’de, görüntüler yardımıyla hesaplanan % gözenek miktarı Çizelge 6.32’de verilmiştir.

Görüntüler (Şekil 6.75-Şekil 6.81) incelendiğinde irili ufaklı ve küçük kanallar halinde porların bulunduğu göze çarpmaktadır. Gözeneklerin şekli bünyelerin tam olarak sinterlenmediğini göstermektedir. 1200 °C’de pişirilen bünyelere ait görüntüler (Şekil 6.82-6.84) incelendiğinde ise por sayısının azaldığı, porların birbirinden bağımsız hale geldiği ve küreselleştiği görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda daha yüksek miktarda ve düşük viskozitede sıvı faz oluşumu geniş porların kapanmasını sağlar. Küçük porlar azalır geniş porlar ise izole hale gelip yuvarlaklaşmaya başlar. Düşük viskoziteli eriyiklerde gaz kabarcıkları, küresel denge şekline yüksek viskoziteli eriyiklerden daha çabuk ulaşır. Bu nedenle por geometrisi, aynı ısı işleme tabi tutulmuş numunelerde oluşan eriyiklerin relatif viskoziteleri ve bünyelerin yoğunlaşma dereceleri hakkında bilgi verir (Kara ve ark. 2006).

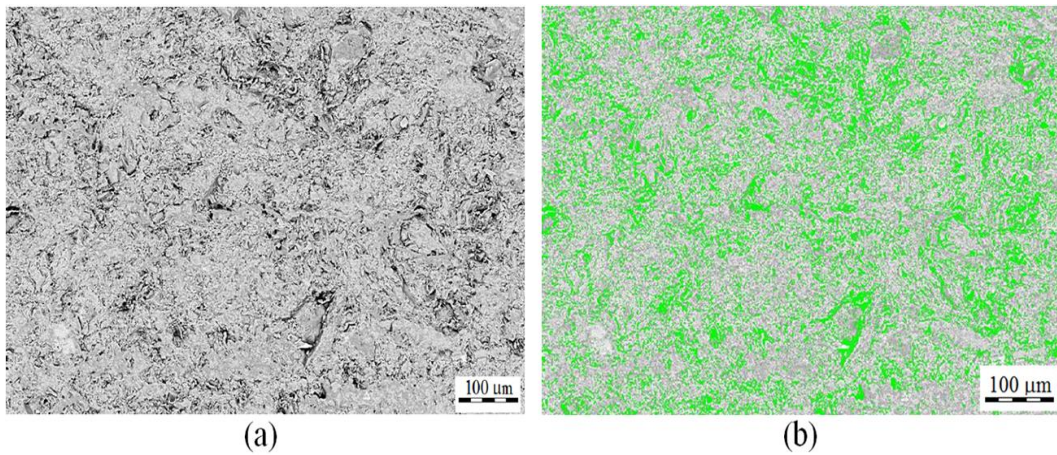
Elde edilen gözenek %’si değerleri (Çizelge 6.32), bünyelere eklenen atık miktarının artmasıyla porozitenin arttığını göstermektedir. Pişirim sıcaklığının yükselmesi ise yüksek miktarda sıvı faz oluşumu nedeniyle porozitenin düşmesine yol açmıştır. Elde edilen sonuçlar He piknometresi ile elde edilen toplam porozite

%'si ile paralellik göstermektedir. Ancak parlatma nedeniyle oluşabilen tane çıkması, elde edilen görüntülerin iki boyutlu olması gibi faktörler nedeniyle % 2'ye yakın bir fark söz konusudur (Eren ve Kurama 2010).

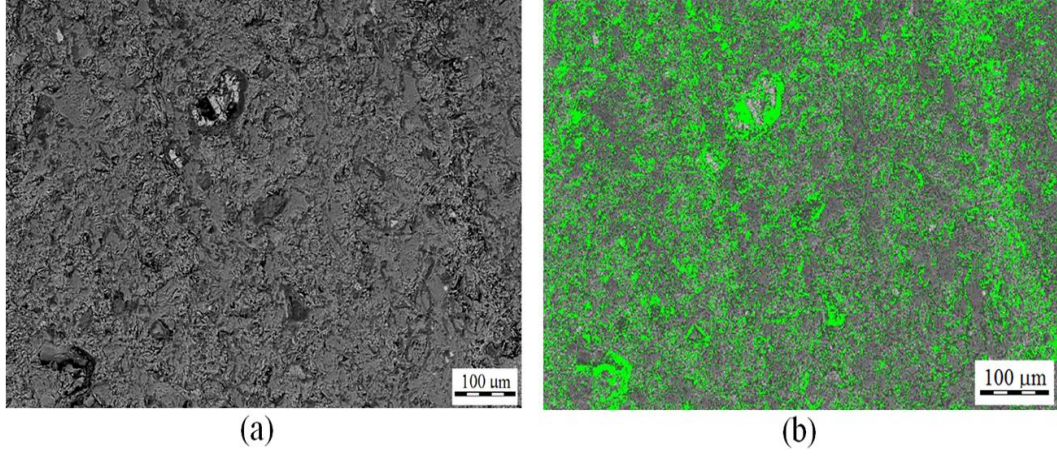
Kuru öğütme yöntemiyle hazırlanan H16 bünyesiyle aynı bileşime sahip yaş öğütmeyle hazırlanan H14 bünyesinde % gözenek miktarı daha düşüktür. Kuru öğütmede tane boyutunun yüksek olması, sinterleme sıcaklığını yükseltip reaksiyon hızını yavaşlattığından gözenek miktarı yükselmiştir. Şekil 6.82 ve Şekil 6.84 kıyaslandığında kuru öğütmeyle hazırlanan bünyenin daha geniş ve bağlantılı porlara sahip olduğu görülmektedir.



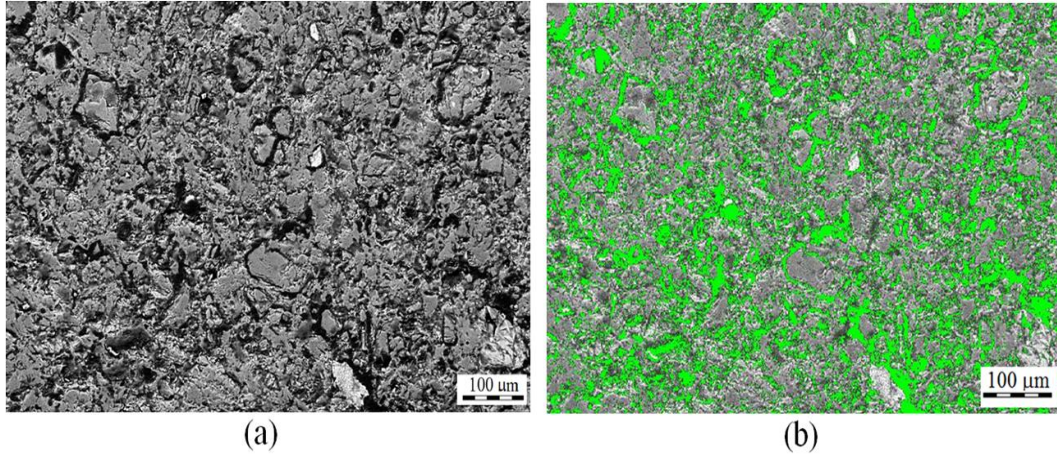
Şekil 6.75. Standart bünyeye ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b)



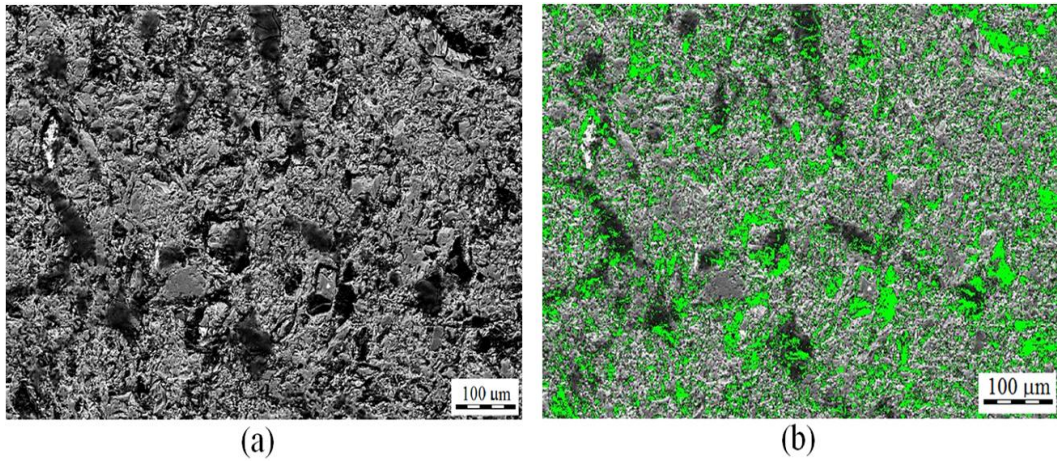
Şekil 6.76. H5 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b)



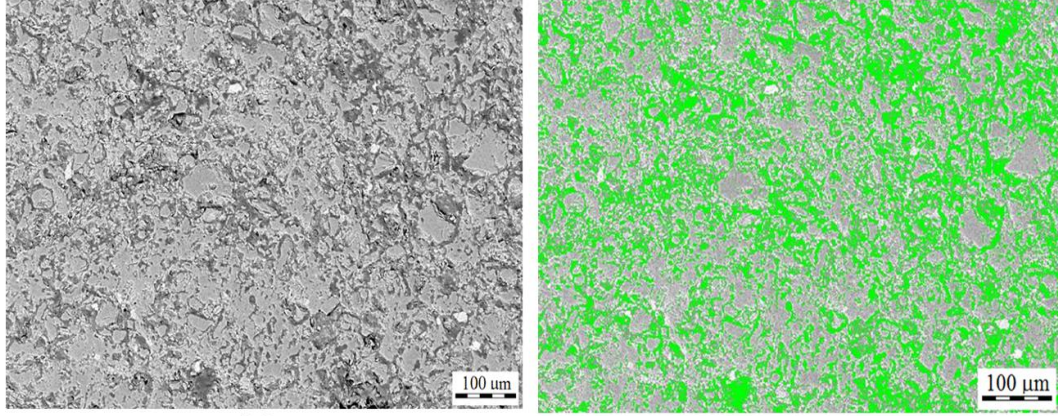
Şekil 6.77. T5 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b)



Şekil 6.78. T6 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b)



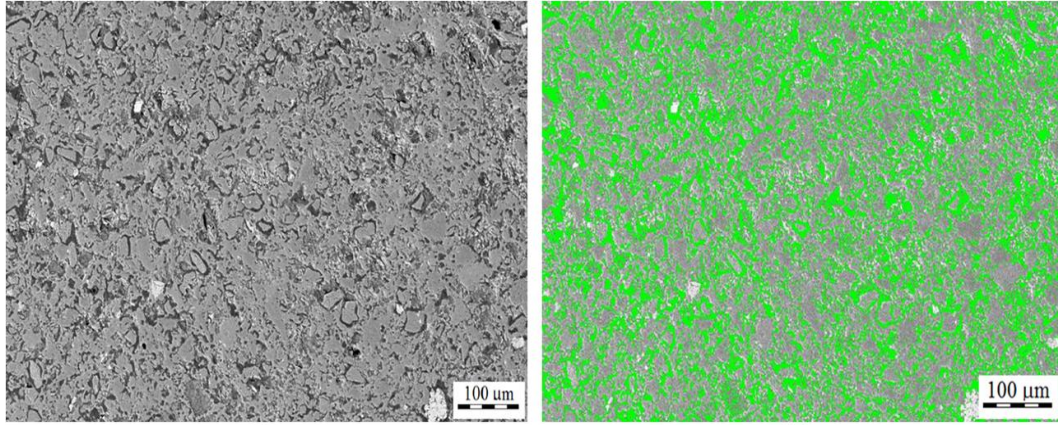
Şekil 6.79. H7 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b)



(a)

(b)

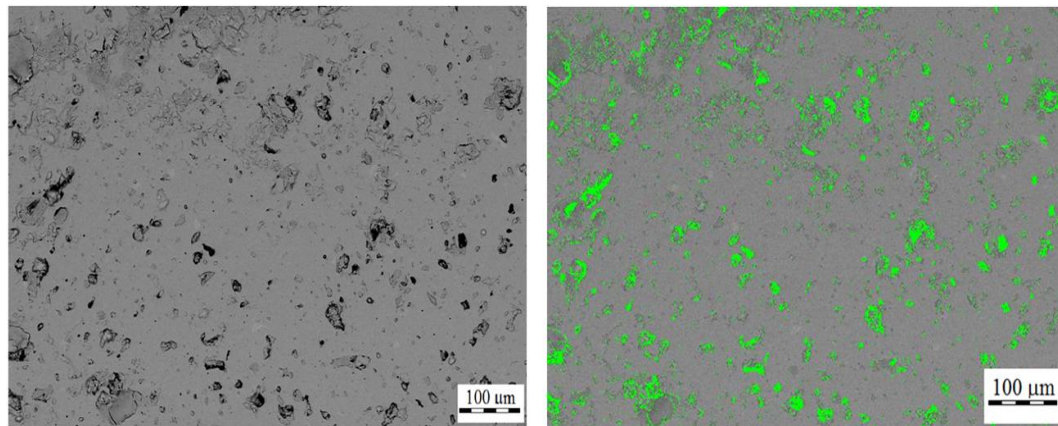
Şekil 6.80. H9 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b)



(a)

(b)

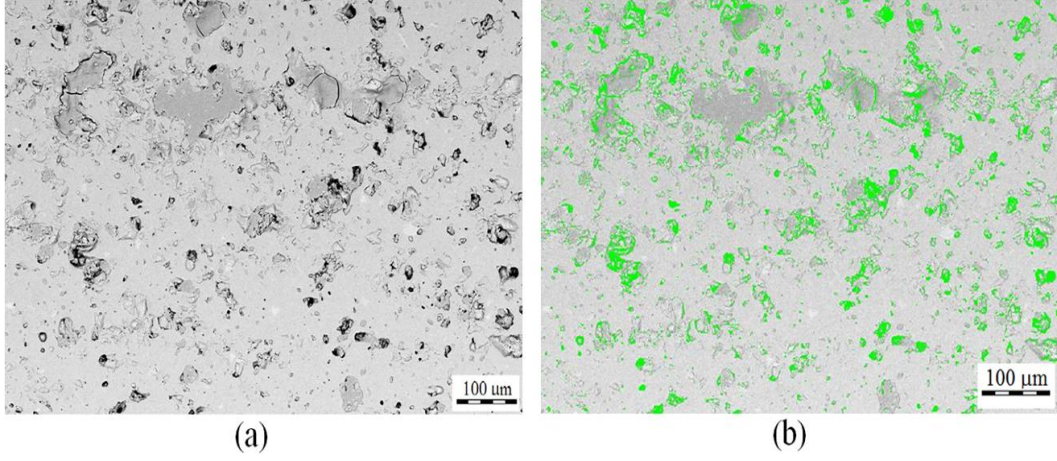
Şekil 6.81. T8 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b)



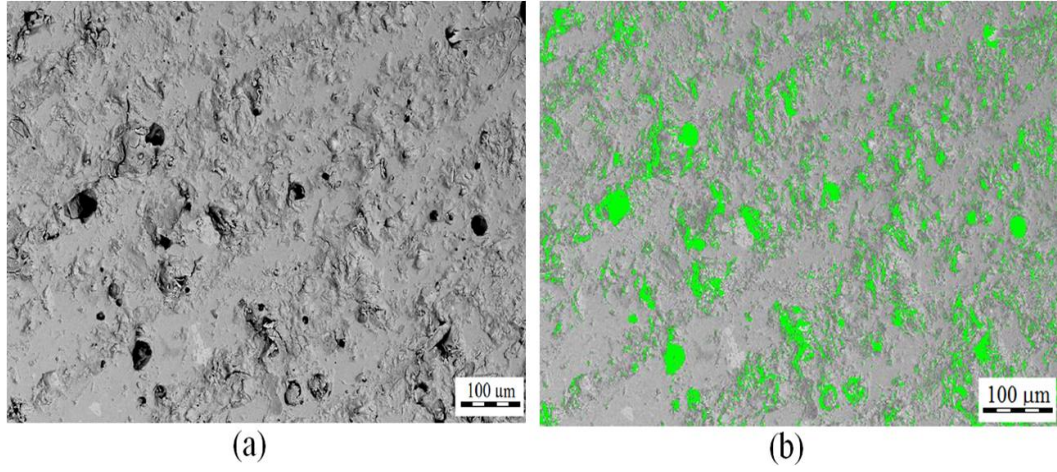
(a)

(b)

Şekil 6.82. H14 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b)



Şekil 6.83. T14 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b)



Şekil 6.84. H16 numunesine ait parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (a) ve bu görüntüye ait görüntü analizi (b)

Çizelge 6.32. Standart ve atık ilaveli numunelerin % gözenek miktarı

Numune Kodu	% Gözenek Miktarı
STD	21,05±1,11
H5	19,48±0,54
H6	17,82±0,28
H9	24,51±3,02
H14	4,94±0,25
H16	9,66±0,79
T5	23,74±0,72
T6	22,08±0,49
T8	30,01±0,63
T14	5,43±0,74

7. GENEL SONUÇLAR

Manyezit üretimi esnasında oluşan atıkların artan oranlarda duvar karosu, seramik karo ve yer karosu bünyelerinde kullanılabilirliğinin araştırıldığı çalışmada aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir.

1. % 80'e kadar artan oranlarda harman pasa kullanımıyla geliştirilen bünyeler TS EN ISO 10545 standardında duvar karosu için belirlenen su emme ve mukavemet değerlerini sağlamaktadır. Harman pasanın ateş zaiyatı fazla olduğundan küçülme değerleri istenilenin üzerinde çıkmaktadır. Optik dilatometre analizleri sonucu harman pasa kullanılarak oluşturulan bünyelerin sinterleme sıcaklığının standart bünyeye oranla düşük olduğu görülmüştür. Pişirim sıcaklığının düşmesi enerji maliyetlerini azaltmaktadır.
2. Tesis pasa kullanılarak geliştirilen bünyeler %60'a kadar pasa ilavesiyle TS EN ISO 10545 standardında duvar karosu için belirlenen su emme ve mukavemet değerlerini sağlamaktadır; %70 ve %80 pasa içeren numunelerde ise bu değerler sağlanamamaktadır. Dolayısıyla reçetede, tesis pasa en fazla %60 oranında kullanılabilir. Optik dilatometre analiz sonuçlarına göre %25 katkı oranına kadar ilave edilen tesis pasa pişirim sıcaklığını düşürmektedir. %40 ve üzerinde yapılan ilaveler ise tesis pasanın içerisinde manyezit bulundurmasından ötürü pişirim sıcaklığını arttırmaktadır.
3. XRD ile yapılan mineralojik analizler sonucunda bünyelerde kuvars, enstatit ve forsterit fazlarının bulunduğu tespit edilmiştir. Forsterit ve enstatit fazları seramik bünyelerde sinterlemeyi, mekanik mukavemeti ve aşınma direncini geliştirmektedir.
4. Yer karosu bünye reçetelerinde, pegmatit yerine sodyum feldspat kullanılması sinterleme hızını arttırmakta maksimum sinterleme sıcaklığını azaltmaktadır.

5. Kalsine edilmiş harman pasa ilaveli bünyenin pişme özellikleri ve sinterleme davranışı incelendiğinde, ham pasa katkılı bünyelerle arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür. Kalsinasyon işlemin getirdiği ekstra maliyet göz önüne alındığında yapılmasına gerek olmadı sonucuna varılmıştır.
6. Yaş öğütme sırasında viskozitenin çok yükselmesi nedeniyle değirmen boşaltılmasında zorluk yaşanmış ve kuru öğütme sistemi denenmiştir. Bu şekilde oluşturulan reçetelerin tane boyutları yaş öğütmeye göre daha büyüktür. Dolayısıyla sinterleme hızları yavaş ve sinterleme sıcaklıkları yüksektir. Harman pasa katkılı kuru öğütülmüş bünye; TS EN ISO 10545 standardında yer karosu için belirlenen su emme ve mukavemet değerlerini sağlamakta, tesis pasa katkılı kuru öğütülmüş bünye ise bu değerleri sağlayamamaktadır. Kuru öğütme sisteminin kullanılmasıyla, püskürtmeli kurutucu kullanım ihtiyacı ortadan kalkmakta ve bu sayede üretim maliyetlerinde düşüş elde edilmektedir.
7. Ekonomik değeri olmayan endüstriyel katı atıklardan manyezit pasası atık sahalarında depolanmak suretiyle bertaraf edilmektedir. Atığı bertaraf etmek yerine duvar ve yer karosu bünyelerinde alternatif hammadde kaynağı olarak kullanmak atığın geri dönüştürülebilmesi açısından oldukça önemlidir.

8. ÖNERİLER

Seramik karo ve yer karosu bünye reçetelerinde manyezit atıklarının kullanılması yaş öğütme sırasında viskozitenin yükselmesine yol açmaktadır. Kullanılan deflokulantlar bu sorunu çözmekte yeterli olmamıştır. Bünyeler için en uygun deflokulantın, eklendiğinde akışı bozmayan, viskozitede kararlı bir düşme sağlayan ve ekonomik olan deflokulant olduğu bilinmektedir. Bu etkileri sağlayacak deflokulantın bulunmasına yönelik çalışmaların pH ve zeta potansiyeli ölçümleriyle desteklenerek yapılması önerilmektedir.

Atık kullanımının endüstriyel ölçekte denenmesi çalışmanın teknik ve ekonomik uygulanabilirliğinin belirlenmesi açısından önerilmektedir.

Artan oranda manyezit pasa ilavesi bünyelerin ısıl genleşme katsayısını yükseltmektedir. Bu bünyelerle kullanılacak uygun genleşme katsayısına sahip manyezit pasa içeren ve/veya içermeyen sır geliştirme çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Abalı, S. ve Şahin, B. (2006), “Termik santral atıklarının yer karosu imalatında kullanım olanaklarının araştırılması”, *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi*, **144**, 21-25.
- Agenor De Noni, Jr., Hotza, D., Soler, V.C. ve Vilches, E.S. (2010), “Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile part 1: Microstructural characterization and developed phases after firing”, *Materials Science and Engineering A*, **527**, 1730-1735.
- Akıncı Ö. (1968), “Seramik killeri ve jeolojisi”, *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, **71**, 63-73.
- Amoros, J.L., Orts, M.J., Mestre, S., Garcia-Ten, J. ve Feliu, C. (2010), “Porous single-fired wall tile bodies: Influence of quartz particle size on tile properties”, *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, **30**, 17-28.
- Andji, J.Y.Y., Abba Toure, A., Kra, G., Jumas, J.C., Yvon, J. ve Blanchart, P. (2009), “Iron role on mechanical properties of ceramics with clays from Ivory Coast”, *Ceramics International*, **35**, 571-577.
- Andreola, F., Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti, I. ve Manfredini, T. (2001), “The possibility to recycle solid residues of the municipal waste incineration into a ceramic tile body”, *Journal of Materials Science*, **36**, 4869-4873.
- Anonim (2002a), *Applied Ceramic Technology*, Vol.1, Sacmi Imola (Ed: La Mandragora s.r.l.), Italy.
- Anonim (2002b), *Applied Ceramic Technology*, Vol.2, Sacmi Imola (Ed: La Mandragora s.r.l.), Italy.
- Anonim (2004) Sacmi *Fine Porcelainized Tiles*.
- Anonim (2008), T.C. Başbakanlık, Devlet Planlama Teşkilatı, Dokuzuncu Kalkınma Planı, Taş ve Toprağa Dayalı Sanayiler, Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Cilt 2, Ankara, 2008.
- Anonim (2009), Sector report for the ceramic industry, Ecofys, Frounhofer. http://ec.europa.eu/clima/policies/ets/benchmarking/docs/bm_study-ceramics_en.pdf

- Anonim (2011), *Magnesit A.Ş. Manyezit Pişirme, Ateşe Dayanıklı Ürünlerin İmalatı Tesisi Kapasite Artırımı, Eskişehir İli, İnönü İlçesi, Dutluca Köyü Mevkii, Nihai ÇED Raporu*, Eskişehir.
http://www.cedgm.gov.tr/CED/Files/cedsureci/nihai_edilen_proje/1160%20nihai.pdf
- Arcasoy, A. (1983), *Seramik Teknolojisi*, M.Ü. Yayınları Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Ana Sanat Dalı No:2, İstanbul.
- Baccour, H., Medhioub, M., Jamoussi, F. ve Mhiri, T. (2008), “Densification behaviour of a red firing Tunisian Triassic clay”, *Am. Jour. Appl. Sci.*, **5**, 263-269.
- Baccour, H., Medhioub, M., Jamoussi, F. ve Mhiri, T. (2009), “Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia”, *J. Mater. Process. Technol.*, **209**, 2812-2817.
- Ball, M.C. ve Taylor, H.F.W. (1963), “The dehydration of chrysotile in air and under hydrothermal conditions”, *Mineralogical Magazine*, **33**, 467-482.
- Bengisu, M. (2006), *Seramik Bilimi ve Mühendisliği*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- Bentli, I., Erdoğan, N., Birici, B., Topal, U. ve Şahbaz, O. (2004), “Manyezit ara ürünün kalsinasyon-manyetik ayırma yöntemleriyle zenginleştirilmesi”, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 216-221, İzmir.
- Bentli, T., Özdemir, O. ve Ediz, N. (2002), “Bor atıkları ve değerlendirilme stratejileri”, Kütahya I. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitapçığı, 250-258.
- Biffi, G., (1999), *Porcelain stoneware-production manual and methods of use*, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., Faenza.
- Bor, F.Y. (1997), *Ekstraktif Metalurji Prensipleri Kısım: 1*, İ.T.Ü. Kütüphanesi Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul.
- Brindley, G.W. ve Hayami, R. (1965), “Mechanism of formation of forsterite and enstatite from serpentine”, *Mineralogical Magazine*, **35**, 189-195.
- Carty, W.M., ve Senapati, U. (1998), “Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 3-20.

- Cattaneo, A., Gualtieri, A.F. ve Artioli, G. (2003), “Kinetic study of the dehydroxylation of chrysotile asbestos with temperature by in situ XRPD”, *Phys. Chem. Minerals*, **30**, 177-183.
- Cengiz, Ö. (2011), *Monoporoz (Monoporosa) Duvar Karolarının Pişirim Koşullarının Geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Chakraborty, A.K., Maiti, K.N. ve Pathak, D.D., (2007), “Effects of fly ash addition on thermomechanical properties of earthenware wall tile compositions”, *Advanced in Applied Ceramics*, **106**, 196-201.
- Cheng, T.W., Ding, Y.C. ve Chiu, J.P. (2002), “A study of synthetic forsterite materials using waste serpentine cutting”, *Minerals Engineering*, **15**, 271-275.
- Crummet, C.D. (2005), *Examination of Thermal Decomposition of Chrysotile*, Master of Science Thesis, Faculty of the Graduate School of the University of Maryland.
- Çelik, M. ve Karakaya, N. (1998), *Sistematik Mineraloji*, Bizim Büro Basımevi, Ankara.
- Çetiner, E.G., Ünver, B. ve Hindistan, B.A. (2006), “Maden atıkları ile ilgili mevzuat: Avrupa Birliği ve Türkiye”, *Madencilik*, **45**, 23-34.
- Çiğdemir, G., Kara, A. ve Kara, F. (2005), “Porselen karo bünyelerinin kompozisyon sinterleme davranışı ilişkilerinin incelenmesi”, SERES III. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri, 570-581.
- Dagounaki, C., Sikalidis, C., Kassoli-Fournaraki, A. ve Tsirambides, A. (2008), “The influence of carbonates on the technological properties of an industrial red clay”, *Industrial Ceramics*, **28**, 181-187.
- Dagounaki, C., Sikalidis, C., Kassoli-Fournaraki, A. ve Tsirambides, A. (2009), “The influence of carbonates on the technological properties of an industrial porcelain type bodies”, *Industrial Ceramics*, **29**, 99-105.

- Das, S.Kr. ve Dana, K. (2003), “Differences in densification behavior of K- and Na-feldspar containing porcelain bodies”, *Thermochimica Acta*, **406**, 199-206.
- Das, S.Kr., Dana, K., Singh, N. ve Sarkar, R. (2005), “Shrinkage and strength behaviour of quartzitic and kaolenitic clays in wall tile compositions”, *Appl. Clay Sci.*, **29**, 137-143.
- Diaz, L.A. ve Torrecillas, R. (2007), “Porcelain stoneware obtained from the residual muds of serpentinite raw materials”, *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, **27**, 2341-2345.
- Ediz, N., Yurdakul, H. ve İssi, A. (2002), “*Etibank Kırka Boraks İşletmesi DSM elek üstü atığının duvar karosu bünyesinde dolgu malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması*”, Kütahya I. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitapçığı, 246-249.
- Ediz, N. ve Yurdakul, A.(2009), “Characterization of porcelain tile bodies with colemanite waste added as a new sintering agent”, *Journal of Ceramic Processing Research*, **10**, 414-422.
- El-Fadaly, E., Bakr, I.M. ve Abo Breka, M.R. (2010), “Recycling of ceramic industry wastes in floor tiles recipes”, *Journal of American Science*, **6**, 241-247.
- Erdoğan, N. ve Yıldız, R. (1995), *Magnezit ve Bazik Refrakter Malzeme Teknolojisi*, Kütahya.
- Eren, E. ve Kurama S. (2010), “Using ultrasonic test method for porosity characterization of porcelain bodies”, *ICCPS-11 International Conference on Ceramic Processing Science Abstract Booklet*, Zurich, İsviçre, 195.
- Escardino, A., Garcia-Ten, J., Garcia, M.C. ve Vincent, M., (2000), “Calcium carbonate decomposition in porous wall tile bodies during firing influence of temperature”, *Qualicer*, Spain, Pos-27-Pos-29.
- Escardino, A., Garcia-Ten, J. ve Sorino, M. (2006), “Study of calcite decomposition during wall tile firing”, *Qualicer*, Spain, 23-42.

- Ferreira, J.M.F., Torres, P.M.C., Silva, M.S. ve Labrincha, J.A. (2002), “Recycling of granite sludges in brick-type and floor tile-type ceramic formulations”, *Euroceram News*, **14**, 1-4.
- Freeman, J. (2006), *Reology Applied to Ceramics*, S.A.L.A. , Modena, Italy.
- Garcia, A., Dominguez, C., Aguilar-Elguezabal, A. ve Bocanegra, M. (2008), “Use of thermally treated bentonitic clay in ceramic tile formulation”, *Qualicer*, Spain, 51-59.
- Gualtieri, A.F. ve Tartaglia, A. (2000), “Thermal decomposition of asbestos and recycling in traditional ceramics”, *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, **20**, 1409-1418.
- Gualtieri, A.F., Giacobbe, C. ve Viti, C. (2012), “The dehydroxylation of serpentine group minerals”, *American Mineralogist*, **97**, 666-680.
- Gur’eva, V.A. (2009), “Application of magnesium-bearing technogenic raw material in the production of decorative-finishing ceramics”, *Glass and Ceramics*, **66**, 3-4.
- Güner, Y. (1987), *Seramik*, Gençlik Kitabevi A.Ş., İstanbul.
- Gürtekin, G. ve Albayrak, M. (2006), “Antigoritin ısı reaksiyonu: XRD, DTA-Tg çalışması”, *MTA Dergisi*, **133**, 37-46.
- Hrsak, D., Sucik, G. ve Lazic, L. (2008), “The thermophysical properties of serpentine”, *Metalurgija*, **47**, 29-31.
- Hurlbut, C.S. ve Klein, C. (1977), *Manual of Mineralogy*, John Wiley & Sons, Inc., 19th Edition, USA.
- İbanez, A. ve Sandoval, F. (2002), “Addition of quartz to fast-fired wollastonite-based wall tile”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **81**, 53-55.
- Johnson, S.B., Russel A.S. ve Scales, P.J. (1998), “Volume effects in shear rheology and electroacoustic studies of concentrated mineral suspensions”, *Colloids and Surfaces*, **141**, 119-130.
- Kara, A., Özer, F., Kayacı, K. ve Özer, P., (2006), “Development of a multipurpose tile body: phase and microstructural development”, *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, **26**, 3769-3782.
- Karakaya. Ç.M. (2006), *Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri*, Bizim Büro Basımevi, Ankara.

- Karapınar, N. (2011), “Maden atık alanlarının kapatılması-örtü kaplamalar”, *Madencilik*, **50**, 3-21.
- Karasu, B., Kaya, G. Ve Yurdakul, H., (2002), “*Etibor Kırka Boraks İşletmesi konsantre ve türev atıklarının duvar karosu bünye özelliklerine etkisi*”, Kütahya I. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitapçığı, 224-228.
- Kibici, Y. (2002), *Seramik hammaddeleri ve teknolojik özellikleri*, Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayınları, Afyon, No:41.
- Kibici, Y. (2005), “*The ceramic raw materials and their technological properties*”, SERES III. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye Sır ve Boya Semineri, 17-27.
- Kornilov, A.V. (2005), “Reasons for the different effects of calcareous clays on strength properties of ceramics”, *Glass and Ceramics*, **62**, 391-393.
- Krgovic, M., Blagojevic, N.Z., Zejak, R. ve Jacimovic, Z., (2005), “The influence of temperature on the properties of clay-based sintered products”, *Interceram*, **54**, 111-113.
- Kurama, S., Kara, A. ve Kurama, H., (2006), “The effect of boron waste in phase and microstructural development of a terracotta body during firing”, *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, **26**, 755-760.
- Kurt, H. ve Arık, F. (2003), *Mineraloji*, Atlas Yayın Dağıtım, İstanbul.
- MacKenzie, K.J.D. ve Meinhold, R.H. (1994), “Thermal reactions of chrysotile revisited: A ²⁹Si and ²⁵Mg MAS NMR study”, *American Mineralogist*, **79**, 43-50.
- Marino, O., Palumbo, M. ve Mascolo, G. (1995), “Destruction of asbestos fibres by sintering asbestos-volcanic tuff mixtures”, *Environmental Technology*, **16**, 89-94.
- Martin, C.J. (1977), “The thermal decomposition of chrysotile”, *Mineralogical Magazine*, **41**, 453-459.
- Melnick, V., Pianaro, S.A., Cava, S. ve Tebcherani, S.M. (2010), “Application of oil shale mining by-products as raw materials in the determination of the vitrification curve of red porcelain stoneware tile by dilatometric method”, *Appl. Clay Sci.*, **50**, 311-314.

- Menezes, R.R., Farias, F.F., Oliveira, M.F., Santana, L.N.L., Neves, G.A., Lira, H.L. ve Ferreira, H.C. (2009), “Kaolin processing waste applied in the manufacturing of ceramic tiles and mullite bodies”, *Waste Management & Research*, **27**, 78-86.
- Menezes, R.R., Santana, L.N.L., Neves, G.A. ve Ferreira, H.C. (2012), *Recycling of mine wastes as ceramic raw materials: An alternative to avoid environmental contamination*, Environmental Contamination, Jatin Kumar Srivastava (Ed.), ISBN: 978-953-51-0120-8, InTech, <http://www.intechopen.com/books/environmental-contamination/recycling-of-mine-wastes-as-ceramic-raw-materials-an-alternative-to-avoid-environmental-contaminatio>
- Mervat, H. (2008), “Microstructure of calcined Mg-rich clay Minerals of Egyptian serpentinites”, *Per. Mineral*, **77**, 93-107.
- Mikhalev, V.V. ve Vlasov, A.S. (2007), “Properties of clays for manufacturing sanitary ware”, *Glass and Ceramics*, **64**, 78-81.
- Montero, M.A., Jordan, M.M., Almendro-Candel, M.B., Sanfeliu, T. ve Hernandez-Crespo (2009), “The use of calcium carbonate residue from the stone industry in manufacturing of ceramic tile bodies”, *Appl. Clay Sci.*, **43**, 186-189.
- Montorsi, M., Reginelli, M., Rovini, A., Settembre, D., Siligardi, C. ve Lugli, C. (2006), “Reactivities of carbonates with illite and kaolinite in monoporous bodies”, *Ceramic World Review*, **69**, 110-120.
- Mooney, J.F. (1996), *Ceramics & Glass*, Industrial Minerals and Their Uses - A Handbook and Formulary, 459-479.
- Mukhopadhyay, T.K., Das, M., Ghosh, S., Chakrabarti, S. ve Ghatak, S. (2003), “Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay”, *Ceramics International*, **29**, 587-597.
- Ndlovu, B.N., Forbes, E., Becker, M., Deglon, D.A., Franzidis, J.P. ve Laskowski, J.S. (2011a), “The effects of chrysotile mineralogical properties on the rheology of chrysotile suspensions”, *Minerals Engineering*, **24**, 1004-1009.

- Ndlovu, B.N., Becker, M., Forbes, E., Deglon, D.A. ve Franzidis, J.P. (2011b), “The influence of phyllosilicate mineralogy on the rheology of mineral slurries”, *Minerals Engineering*, **24**, 1314-1322.
- Nelson, S.A. (2011), *Phyllosilicates (Micas, Chlorite, Talc & Serpentine)*, Tulane University.
<http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/phyllosilicates.htm>
- Nour, W.M.N. ve Awad, H.M. (2008), “Effect of MgO on phase formation and mullite morphology of different Egyptian clays”, *J. Aust. Ceram. Soc.*, **44**, 27-37.
- Okay, A.C. (1967), *Mineralbilim*, Acar Matbaası, İstanbul.
- Othman, A.G.M. ve Khalil, N.M. (2005), “Sintering of magnesia refractories through the formation of periclase-forsterite-spinel phases”, *Ceramics International*, **31**, 1117-1121.
- Pardo, F., Meseguer, S., Jordan, M.M., Sanfeliu, T. ve Gonzalez, I., (2011), “Firing transformation of Chilean clays for the manufacture of ceramic tile body”, *Appl. Clay Sci.*, **51**, 147-150.
- Pooladvand, H., Baghshahi, S., Mirhadi, B., Souri, A.R. ve Arabi, H. (2012), “Effect of MgO and CaO on transformation of andalusite to mullite”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **21**, 1637-1644.
- Ramalho, M.A.F., Almeida, R.R., Santana, L.N.L., Lira, H.L., Ferreira, H.C. ve Neves, G.A., (2006), “The use of granite and kaolin residues as raw materials to obtain ceramic tile”, *Materials Science Forum*, 530-531, s. 432-437.
- Raupp-Pereira, F., Hotza, D., Segadaes, A.M. ve Labrincha, J.A., (2006), “Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products”, *Ceramics International*, **32**, 173-179.
- Reed, J.S. (1995), *Principles of Ceramic Processing*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Reed, J.S. (2000), “From batch to pressed tile: Mechanics and system microstructural changes”, *Qualicer*, Spain, 23-42.
- Richerson, D. W. (1982), *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design*, New York.

- Salem, A., Jazayeri, H.S., Rastelli, E. ve Timellini, G. (2009), “Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite”, *J. Mat. Process. Tech.*, **209**, 1240-1246.
- Santos, H.S. ve Yada, K. (1979), “Thermal transformation of chrysotile studied by high resolution electron microscopy”, *Clays and Clay Minerals*, **27**, 161-174.
- Santos, H.S., Kiyohara, P.K. ve Santos, P.S. (1995), “Topotactic development of high temperature phases from clay minerals”, *Acta Microscopica*, **4**, 1-10.
- Sarız, K. ve Nuhoglu, İ. (1992), *Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği*, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları No:62, Eskişehir.
- Sauza, A.J., Pinheiro, B.C.A. ve Holanda J.N.F., (2010), “Recycling of gneiss rock waste in the manufactures of vitrified floor tiles”, *Journal of Environmental Management*, **91**, 685-689.
- Schianchi.S. (2005), “The dry grinding process for ceramic products”, *Ceramic World Review*, **64**,122-126.
- Seipold, U. ve Schilling, F.R. (2003), “Heat transport in serpentinites”, *Tectonophysics*, **370**, 147-162.
- Segades, A.M., Carvalho, M.A. ve Acchar, W. (2005), “Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay product”, *Appl. Clay Sci.*, **30**, 42-52.
- Segades, A.M. (2006), “Use of phase diagrams to guide ceramic production from wastes”, *Advances in Applied Ceramics*, **105**, 46-54.
- Shieh, Y.N., Rawlings, R.D. ve West, D.R.F. (1995), “Constitution of laser melted Al₂O₃-MgO-SiO₂ ceramics”, *Materials Science and Technology*, **11**, 863-869.
- Sousa, S.J.G. ve Holanda, J.N.F. (2005), “Sintering behaviour of porous wall tile bodies during fast single-firing process”, *Materials Research*, **8**, 197-200.
- Tanişan, H.H. ve Mete, Z. (1998), *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*, Birlik Matbaası, Söğüt.

- Tomas, J., ve Vidal, R. (2006), “The effects of the spray-drying parameters on the manufacturing process of ceramic powders”, *Industrial Ceramics*, **26**, 135-139.
- TSE 2008, TS EN 14411, Seramik Karolar – Tarifler, Sınıflandırma, Özellikler ve İşaretleme.
- Traore, K., Kabre, T.S. ve Blanchart, P. (2003), “Gehlenite and anorthite crystallization from kaolenite and calcite mix”, *Ceramics International*, **29**, 377-383.
- Trindade, M.J., Dias, M.I., Coroado, J. ve Rocha, F. (2009), “Mineralogical transformation of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal”, *Appl. Clay Sci.*, **42**, 345-355.
- Valentim, I.B. ve Joekes, I. (2006), “Adsorption of sodium dodecylsulfate on chrysotile”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **290**, 106–111.
- Vari A. (2000), *Drying and Firing*, S.A.L.A., Modena, Italy.
- Vari, A. (2003), *Raw Material Preparation and forming of Ceramic Tiles*, S.A.L.A., Modena, Italy.
- Vieira, C.M.F., Sanchez, R. ve Monteiro, S.N., (2005), “Microstructure evolution in kaolinitic clay as a function of firing temperature”, *Interceram*, **54**, 258-270.
- Vieira, C.M.F., Peçanha, L.A. ve Monteiro, S.N. (2006), “Effect of kaolenitic clays from the State of Rio de Janeiro in the composition of whiteware floor tile bodies”, *Ceramica* **52**, 138-145.
- Vilches, E.S. (2002), “Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process”, *Qualicer*, Spain, Con-57.
- Villegas-Palacio, S. ve Dinger, D.R. (1996), “PSD effects on firing properties of porcelains I-II”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **75**, 71-83.
- Visbaskaran, V., Gnanam, F.D. ve Balasubramanian, M. (2003), “Effect of MgO on mullitization behavior of clays”, *Journal of Materials Science Letters*, **22**, 663-668.

- Viti C. (2010), "Serpentine minerals discrimination by thermal analysis", *American Mineralogist*, **95**, 631-638.
- Yılmaz, A. (2008), *Mardı-Taycılar-Sepetçi, Süleymaniye ve Tutluca (Eskişehir) Manyezit Yataklarının Jeolojik, Jeokimyasal Özellikleri ve Kökeninin Araştırılması*, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Youssef, N.F. (2003), "Dolomite fine quarry waste replaces raw dolomite in the manufacture of ceramic wall tiles", *Tile & Brick Internat.*, **19**, 152-156.
- Zaremba, T. ve Peszko, M. (2008), "Investigation of the thermal modification of asbestos wastes for potential use in ceramic formulation", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **92**, 873-877.
- Zauberas, R.T ve Riella, H.G. (2002), "Effects of quartz on wall tile mechanical properties and microstructure," *Acta Microscopica*, **11**, 23-26.