

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CaF₂ KATKISININ ATIKLARDAN ÜRETİLEN CaO –
Al₂O₃ – SiO₂ ESASLI SERAMİKLERİN
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aybars ÖZEN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Şenol YILMAZ

Haziran 2022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CaF₂ KATKISININ ATIKLARDAN ÜRETİLEN CaO –
Al₂O₃ – SiO₂ ESASLI SERAMİKLERİN
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aybars ÖZEN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 16/06/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

BEYAN

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

Aybars ÖZEN

20/05/2022

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi deneyimlerinden yararlandığım, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, sadece akademik konularda değil yaşam konusunda da bana yardımcı olan, tezin “teşekkür” kısmında formaliteden değil gerçekten tüm içtenliğimle teşekkür ettiğim, her türlü teşvik ve fedakârlığı esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Şenol YILMAZ’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü olanaklarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı’na, teknisyenlerine ve araştırma görevlilerine teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen dostluğu ve samimiyeti ile yanımda olan kıymetli dostum Tunahan BORA’ya, ilgili konularda yardımını esirgemeyen bir abi olarak gördüğüm Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Bilgehan GÜVEN’e, Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Ahmet Buğra KEYVANKLI’ya ve Metalurji ve Malzeme Mühendisi Melih TÜMER’e teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimimi tamamlayabilmemde en büyük paya sahip, maddi, manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen sevgili babam Ümit ÖZEN’e ve biricik kardeşim Ayşe Naz ÖZEN’e, anneannem Emine ATEŞ’e, teyzem Yasemin AVCI’ya, eniştem Zekai AVCI’ya, dayım İsmail ATEŞ’e ve hayatım boyunca varlığıyla bana güç veren canım annem Hatice ÖZEN’e tüm içtenliğimle teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLOLAR LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
--------------------	---

BÖLÜM 2.

SERAMİK MALZEMELER	5
2.1. Seramiklerin Tanımı ve Tarihçesi.....	5
2.2. Seramik Malzemelerin Sınıflandırılması.....	7
2.2.1. İnce ve beyaz pişmiş seramik ürünler.....	7
2.2.2. Pişmiş toprak ürünleri.....	9
2.2.3. Yüksek sıcaklığa dayanıklı seramikler.....	9
2.2.4. Mühendislik seramikleri.....	10
2.3. Geleneksel Seramik Malzemelerin Üretimi.....	11
2.4. Seramik Malzemelerin Kullanım Yerlerine Göre Sınıflandırılması.....	12
2.5. Niteliklerine Göre Seramik Malzemelerin Sınıflandırılması.....	14
2.6. Seramik Malzeme Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	16
2.6.1. Kil.....	16
2.6.2. Kaolen.....	17
2.6.3. Feldspat.....	19

2.6.4. Kuvars.....	20
2.7. Seramik Malzemelerin Üretim Yöntemleri.....	20
2.7.1. Hammadde tercihi.....	21
2.7.2. Hammadde öğütme işlemi.....	21
2.7.3. Seramik hamurunun şekillendirilmesi.....	21
2.7.3.1. Döküm yöntemi ile şekillendirme.....	22
2.7.3.2. Pres kullanarak şekillendirme.....	22
2.7.3.3. Plastik şekillendirme.....	22
2.8. Pişirme.....	23
2.9. Sinterleme.....	24

BÖLÜM 3.

SERAMİK YAPI MALZEMELERİ.....	26
3.1. Seramik Karo Yapı Malzemeleri.....	26
3.2. Seramik Karoların Kimyasal Yapılarının Hazırlanması.....	27
3.3. Karo Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	27
3.3.1. Kil.....	27
3.3.2. Kaolen.....	28
3.3.3. Feldspat.....	28
3.3.4. Kuvars.....	29
3.3.5. Pegmatitler.....	29
3.3.6. Magnezit.....	29
3.4. Fayans Grupları.....	30
3.4.1. Feldspat esaslı fayanslar.....	30
3.4.2. Kalker esaslı fayanslar.....	30
3.4.3. Magnezit esaslı fayanslar.....	31
3.5. Duvar ve Zemin Karolarının İmalatı.....	31

BÖLÜM 4.

ENDÜSTRİYEL ATIKLAR.....	33
4.1. Yüksek Fırın Cürufunun Tanımı ve Sınıflandırılması.....	33

4.1.1. YFC'ye uygulanan soğutma türleri ve endüstriyel olarak değerlendirilmesi.....	34
4.2. Manyezit Üretim Atıkları.....	35
4.3. Uçucu Küllerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	36
4.3.1. Termik santral uçucu küllerin toplanması.....	37
4.3.2. Termik santral uçucu küllerin kullanım alanları ve endüstriyel olarak değerlendirilmesi.....	38
4.4. Bor Atıklarının Tanımı ve Endüstride Değerlendirilmesi.....	39
4.4.1. Bor atıklarının endüstriyel anlamda değerlendirilmesi.....	40
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	42
5.1. Çalışma Programı.....	42
5.2. Numunelerin Hazırlanması.....	43
5.2.1. Deneylerde kullanılan hammaddeler ve bileşim oranları.....	43
5.2.2. Kalıplama ve şekillendirme.....	46
5.2.3. Kurutma ve sinterleme.....	47
5.3. Deney Numunelerine Uygulanan Testler.....	47
5.3.1. Pişme küçülmesi.....	48
5.3.2. Gözenek miktarı ve bulk yoğunluk ölçümü.....	48
5.3.3. Su emme testi.....	49
5.3.4. Donma testi.....	49
5.3.5. Pamuklaşma testi.....	50
5.3.6. Üç nokta eğme testi.....	50
5.3.7. X- ışını difraksiyon analizi (XRD).....	51
5.3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS analizi.....	51
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ.....	52
6.1. Isı Mikroskop Analizleri.....	52
6.2. Pişme Küçülmeleri.....	56
6.3. Gözenek Miktarı, Bulk Yoğunluk ve Su Emme Miktarları.....	59

6.4. Donma Testi.....	65
6.5. Pamuklaşma Testi.....	67
6.6. Üç Nokta Eğme Testi.....	69
6.7. Numunelerin X-Işınları Difraksiyon Analizleri (XRD).....	71
6.8. Numunelerin Mikroyapı Analizleri.....	76
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	89
7.1. Sonuçlar.....	89
7.2. Öneriler.....	91
KAYNAKLAR	92
ÖZGEÇMİŞ	99

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

W _a	: Numunenin kuru ağırlığı
W _b	: Numunenin su içerisindeki ağırlığı
W _c	: Sudan çıkarılıp kabaca kurulan numune ağırlığı
d _s	: Saf suyun yoğunluğu (1 g/cm ³)
σ	: Orta noktada giriş yüzeyindeki gerilme (N/mm ²)
P	: Yük sehim eğrisinin herhangi bir noktasındaki kuvvet (N)
L	: İki destek arası mesafe (mm)
b	: Giriş genişliği (mm)
d	: Girişin yüksekliği (mm)
h _k	: Numunenin kurutma sonrası çapı
h _p	: Numunenin pişme sonrası çapı
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
CaS0	: CaF ₂ içermeyen numune
CaS3	: % 3 CaF ₂ içeren numune
CaS6	: % 6 CaF ₂ içeren numune
CaS9	: % 9 CaF ₂ içeren numune
CaS12	: % 12 CaF ₂ içeren numune

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Refrakter malzemelerin sınıflandırılması.....	10
Şekil 2.2.	Sinterleme süreci.....	24
Şekil 5.1.	DeneySEL çalışmaların akım şeması.....	43
Şekil 5.2.	Deneylerde kullanılan bilyalı değİrmen.....	45
Şekil 5.3.	Deneylerde kullanılan pres.....	47
Şekil 5.4.	Üç nokta eğme testi için hazırlanan numune örnekleri.....	51
Şekil 6.1.	CaS0 kodlu numunenin ısı mikroskop analiz sonuçlarının grafiksel gösterimi.....	52
Şekil 6.2.	CaS3 kodlu numunenin ısı mikroskop analiz sonuçlarının grafiksel gösterimi.....	53
Şekil 6.3.	CaS6 kodlu numunenin ısı mikroskop analiz sonuçlarının grafiksel gösterimi.....	53
Şekil 6.4.	CaS9 kodlu numunenin ısı mikroskop analiz sonuçlarının grafiksel gösterimi.....	54
Şekil 6.5.	CaS12 kodlu numunenin ısı mikroskop analiz sonuçlarının grafiksel gösterimi.....	54
Şekil 6.6.	Artan CaF ₂ kompozisyonuna sahip numunelere uygulanan ısı mikroskop analiz sonuçlarının grafiksel gösterimi.....	55
Şekil 6.7.	5 farklı sıcaklıkta sinterlenmiş silindirik numunelerin içerdiği CaF ₂ miktar artışına bağlı olarak pişme küçülmelerinde meydana gelen değişim.....	58
Şekil 6.8.	Artan CaF ₂ kompozisyonuna sahip numunelerin artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak pişme küçülmelerinde meydana gelen değişim.....	58

Şekil 6.9.	5 farklı sıcaklıkta sinterlenmiş silindirik numunelerin artan CaF ₂ kompozisyonuna bağlı olarak gözenek miktarında meydana gelen değişim.....	61
Şekil 6.10.	Artan CaF ₂ kompozisyonuna sahip numunelerin artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak gözenek miktarlarında meydana gelen değişim.....	61
Şekil 6.11.	5 farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin artan CaF ₂ kompozisyonuna bağlı olarak su emme miktarlarında meydana gelen değişim.....	62
Şekil 6.12.	Artan CaF ₂ kompozisyonuna sahip numunelerin artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak su emme miktarlarında meydana gelen değişim.....	63
Şekil 6.13.	5 farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin artan CaF ₂ kompozisyonuna bağlı olarak bulk yoğunluk değerlerinde meydana gelen değişim.....	64
Şekil 6.14.	Artan CaF ₂ kompozisyonuna sahip numunelerin artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak bulk yoğunluk değerlerinde meydana gelen değişim.....	64
Şekil 6.15.	5 farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin artan CaF ₂ kompozisyonuna bağlı olarak donma testleri sonucu meydana gelen %ağırlık kaybı değerleri.....	66
Şekil 6.16.	Artan CaF ₂ kompozisyonuna sahip numunelerin artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak donma testleri sonucu meydana gelen %ağırlık kaybı değerleri.....	67
Şekil 6.17.	Pamuklaşma testi sonrası zayıf pamuklaşmanın tespit edildiği numunelerin görüntüsü.....	68
Şekil 6.18.	900°C’de sinterlenen beş farklı oranda (%0, %3, %6, %9, %12) CaF ₂ içeren numunelerin XRD grafiği.....	71
Şekil 6.19.	950°C’de sinterlenen beş farklı oranda (%0, %3, %6, %9, %12) CaF ₂ içeren numunelerin XRD grafiği.....	72
Şekil 6.20.	1000°C’de sinterlenen beş farklı oranda (%0, %3, %6, %9, %12) CaF ₂ içeren numunelerin XRD grafiği.....	73

Şekil 6.21.	1050°C’de sinterlenen beş farklı oranda (%0, %3, %6, %9, %12) CaF ₂ içeren numunelerin XRD grafiği.....	74
Şekil 6.22.	1100°C’de sinterlenen beş farklı oranda (%0, %3, %6, %9, %12) CaF ₂ içeren numunelerin XRD grafiği.....	75
Şekil 6.23.	900°C’de sinterlenmiş numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri; (a) CaS0, (b) CaS3, (c) CaS6, (d) CaS9, (e) CaS12.....	77
Şekil 6.24.	950°C’de sinterlenmiş numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri; (a) CaS0, (b) CaS3, (c) CaS6, (d) CaS9, (e) CaS12.....	78
Şekil 6.25.	1000°C’de sinterlenmiş numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri; (a) CaS0, (b) CaS3, (c) CaS6, (d) CaS9, (e) CaS12.....	79
Şekil 6.26.	1050°C’de sinterlenmiş numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri; (a) CaS0, (b) CaS3, (c) CaS6, (d) CaS9, (e) CaS12.....	80
Şekil 6.27.	1100°C’de sinterlenmiş numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri; (a) CaS0, (b) CaS3, (c) CaS6, (d) CaS9, (e) CaS12.....	81
Şekil 6.28.	1050 °C’de sinterlenmiş CaS12 kodlu numunenin SEM mikroyapı görüntüsü.....	82
Şekil 6.29.	1050°C’de sinterlenen CaS12 numunesinin verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 1 nolu bölgenin EDS analizi.....	83
Şekil 6.30.	1050°C’de sinterlenen CaS12 numunesinin verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 2 nolu bölgenin EDS analizi.....	84
Şekil 6.31.	1050°C’de sinterlenen CaS12 numunesinin verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 3 nolu bölgenin EDS analizi.....	85
Şekil 6.32.	1050°C’de sinterlenen CaS12 numunesinin verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 4 nolu bölgenin EDS analizi.....	86
Şekil 6.33.	1050°C’de sinterlenen CaS12 numunesinin verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 5 nolu bölgenin EDS analizi.....	87
Şekil 6.34.	1050°C’de sinterlenen CaS12 numunesinin verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 6 nolu bölgenin EDS analizi.....	88

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. Seramik karo türleri.....	26
Tablo 3.2. Karo seramik malzemeler ile ilgili Avrupa ve Türk Standartları.....	32
Tablo 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin ağırlıkça (%) kimyasal bileşimler.....	44
Tablo 5.2. Deneyde kullanılan CaF ₂ oranları ve numune kodları.....	45
Tablo 5.3. Hazırlanan bileşimlerin ağırlıkça (%) hesaplanan kimyasal analizleri.....	46
Tablo 6.1. Artan CaF ₂ kompozisyonuna sahip numunelere uygulanan ısı mikroskop analiz sonuçları.....	55
Tablo 6.2. Kurutma ve sinterleme sonrası silindirik numunelerin çapları.....	56
Tablo 6.3. Numunelerin % pişme küçülmeleri.....	57
Tablo 6.4. Numunelerin gözenek miktarı, su emme ve bulk yoğunlukları.....	59
Tablo 6.5. Numunelerin donma testi öncesi, sonrası ağırlık ölçümleri ve % ağırlık kaybı hesapları.....	65
Tablo 6.6. Numunelerin CaF ₂ oranları ve sinterleme sıcaklıklarına göre pamuklaşma testi sonuçları.....	68
Tablo 6.7. CaF ₂ içeriğine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak numunelerin üç nokta eğme testi sonuçları.....	70

ÖZET

Anahtar kelimeler: Atık cam, bor atığı, yüksek fırın cürufu, uçucu kül, CaF₂, seramik

Bu çalışmada granüle yüksek fırın cürufu, termik santral atık uçucu külü, bor üretim atığı, atık cam ve magnezit refrakter üretim atık karışımlarından CaO – Al₂O₃ – SiO₂ (CAS) esaslı seramiklerin özelliklerine CaF₂ katkısının etkisi incelenmiştir. Ağırlıkça % 0, 3, 6, 9 ve 12 oranlarında CaF₂, granüle yüksek fırın cürufu, termik santral uçucu külü, bor üretim atığı, magnezit refrakter atığı ve atık cam karışımına ilave edilerek bileşimler hazırlanmıştır. Silindirik numuneler preslenerek şekillendirilmiş ve 900, 950, 1000, 1050 ve 1100 °C sıcaklıklarda 2 saat süre ile sinterlenip karakterize edilmiştir. Bu amaçla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapıları, X-ışını difraksiyonu (XRD) ile de faz analizleri yapılmış olup sinterlenmiş numunelerin pişme küçülmesi, bulk yoğunluğu, görünür gözenekliliği, su emmesi, donma, pamuklaşma özellikleri ve eğilme mukavemeti değerleri belirlenmiştir. Böylece CaF₂ katkısının granüle yüksek fırın cürufu, termik santral uçucu külü, bor üretim atığı, magnezit refrakter atığı ve atık cam tozu karışımlarından üretilen seramiklerin özelliklerine etkileri incelenmiştir. CaF₂ katkısının sinterleme sıcaklığının artışıyla gözenek miktarında ve su emme değerlerinde azalmaya, bunun yanı sıra yoğunluk değerlerinde ise artışa sebep olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar atık karışımlarından üretilen CAS esaslı seramiklerin yapı malzemesi olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

THE EFFECT OF CaF₂ ADDITION ON THE PROCESSING OF CaO-Al₂O₃-SiO₂ BASED CERAMICS PROPERTIES FROM WASTE

SUMMARY

Keywords: Waste glass, boron waste, blast furnace slag, fly ash, CaF₂, ceramic

In this study, the effect of CaF₂ additive on the properties of CaO – Al₂O₃ – SiO₂ (CAS) based ceramics from granulated blast furnace slag, thermal power plant waste fly ash, boron production waste, waste glass, and magnesite refractory production waste mixtures was investigated. Compositions were prepared by adding 0, 3, 6, 9, and 12% by weight CaF₂ to the mixture of granulated blast furnace slag; thermal power plant fly ash, boron production waste, magnesite refractory waste, and waste glass. Cylindrical samples were shaped by pressing and sintered at 900, 950, 1000, 1050 and 1100 °C for 2 hours and characterized. For this purpose, microstructures with scanning electron microscopy (SEM) and phase analyses with X-ray diffraction (XRD) were made, and firing shrinkage, bulk density, apparent porosity, water absorption, freezing, cottonization properties, and compression strength values of sintered samples were determined. Thus, the effects of CaF₂ additive on the properties of ceramics produced from mixtures of granulated blast furnace slag, thermal power plant fly ash, boron production waste, magnesite refractory waste, and waste glass powder were investigated. It was observed that the CaF₂ additive caused a decrease in the amount of pores and water absorption values with the increase of the sintering temperature and an increase in the density values. The results showed that CAS-based ceramics produced from waste mixtures could be used as building materials.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Teknolojik gelişmeler ve mevcut endüstri kollarının gelişmesiyle birlikte her geçen gün rezervlerin azalması sebebiyle seramik sektöründe kaliteli hammadde elde edilmesi ve kullanımı giderek zorlaşmakta veya yetersiz kalmaktadır. Bu duruma alternatif olarak niteliksiz hammaddeler kullanılabilir. Niteliksiz hammadde kullanmak yerine üretim atıkları ya da diğer endüstri kollarından elde edilip ikincil hammadde olarak bilinen hammaddeleri yeniden kullanılabilir hale getirmek amacıyla yeni metotlar geliştirmek için sürekli araştırmalar yapılmaktadır [1, 2]. Her geçen yıl artan insan nüfusu ile birlikte yaşanan teknolojik gelişmeler neticesinde üretim endüstrilerinin enerji ihtiyacı artarak devam etmektedir [3, 4].

Genel olarak üretim endüstrileri ve ülkeler nezdinde atıkların üretime tekrar kazandırılması önemli bir hal almakta bununla birlikte beraberinde yasal yükümlülükler de getirmektedir. Günümüzde enerji ihtiyacının artması, fosil yakıt eldesinde kullanılan kaynakların tükenmeye başlaması, geri dönüşüm ve çevre özelinde birçok konferans düzenlenmekte olup bu konularla ilgili olarak yapılan yasal düzenlemeler uygulanmakta ve beraberinde yeni kurallar getirilmektedir [5]. Fosil yakıtların kullanımı sonucunda açığa çıkan zararlı gazların artması hem doğal dengeleri değiştirmekte hem de insanların geleceğini tehdit etmektedir. Bu sebeple artan enerji ihtiyacına paralel fosil yakıtların kullanımının artmasıyla birlikte tükenme noktasına gelmesi neticesinde enerji üretiminde doğal yaşamın bozulmaması adına birçok çalışma yürütülmektedir. Burada amaç artan enerji ihtiyacının karşılanmasında doğal yaşamın bozulmasını minimuma indirmektir [3, 4].

Gelişen teknolojiyi takiben üretimin artması sonrasında oluşan atıklar da giderek artmaktadır. Mevcut durumda atıkların bu bağlamda değerlendirilmesinde atıkların depolanarak saklanması veyahut yok edilmeye çalışılması kastedilmemektedir.

Burada amaç atık malzemelerin üretime tekrar kazandırılması hem çevresel atıkların çoğalmaması hem de ekonomik olarak katkıda bulunmasını sağlamaktır [6, 7]. Enerji üretimi konusu ülkemiz nezdinde incelendiğinde 2018 yılı baz alındığında elektrik enerjisinin yaklaşık olarak %37'lik bir kısmı termik santraller sayesinde gerçekleştirilmektedir. Yerli taş kömürü ve linyit kaynaklı kullanım seviyesi %21 iken, yaklaşık olarak %16'sı ithal kömürden üretilmiştir. Kullanılan kömürlerin farklı kimyasal içeriklere sahip olması sonucu özellik bakımından farklı tipte uçucu kül eldesi gerçekleşmektedir. Bununla birlikte ortalama 1000 MW üretim kapasitesi olan bir termik santral yılda yaklaşık olarak 700.000 ton uçucu kül üretilmektedir. Türkiye'de faaliyet gösteren termik santrallerin 20 GW kurulu gücü bulunmaktadır. 2012 verilerine bakıldığında yıllık uçucu kül üretimi ortalama 24 milyon ton kadar olmakta olup elde edilen uçucu küllerin %10'luk bir kısmı geri dönüşüm aşamasında kullanılmakta %90'lık kısmı ise depolanarak muhafaza edilmektedir. Uçucu küllerin kimyasal yapısına bakıldığında genel olarak S, Si, Ca, Al ve Fe oksitleri içermektedir. Yapılan çalışmalar nezdinde uçucu küller kimyasal yapısı ve sağladığı özellikler gereği birçok endüstriyel alanda kullanılmakta olup bu durum atıkların değerlendirilmesi konusunda yapılan veyahut gerçekleştirilecek çalışmalara ışık tutmaktadır [8, 9].

Yüksek fırın cürufu ise demir cevherinin yüksek sıcaklık neticesinde eriyerek dökme demire dönüşümü sırasında eriyik üzerinden sıyrılarak elde edilen suyla soğutulmuş atık maddelerdir [10]. Genel olarak bileşimleri incelendiğinde yüksek oranda CaO, MgO, SiO₂ ve Al₂O₃ gibi cam yapıcı oksitler içermektedir. Yüksek fırın cürufları üretim sektöründe endüstriyel atık olarak büyük bir grubu oluşturmakta olup üretime katkı sağlayarak ekonomik olarak değerlendirilmesinde gelişmiş batı ülkelerinde senelerdir araştırılmaktadır [11]. Buna karşın, ülkemizde ise sadece Ereğli Demir Çelik'te yılda yaklaşık olarak 822.627 ton granüle yüksek fırın cürufu (GYFC) oluşmakta olup cürufların değerlendirilmesine yönelik çalışmalar katma değer anlamında istenilen düzeye ulaşamamıştır [12].

Manyezit minerali (MgCO₃) kullanılarak eldesi gerçekleştirilen %90 oranındaki manyezit malzeme sinterleme işlemine tabi tutulmuş ve kostik kalsinasyon

gerçekleştirilmiş manyezit malzeme haline getirilir. Bu durumun sebebi sinter manyezitin bazik refrakter malzeme üretiminde ana hammadde olarak kullanılmasıdır. Ülkemizin yıllık kalsinasyon yapılmış ve sinterlenmiş manyezit üretim kapasitesi, yıllık olarak ortalama 300.000 ton civarında olup üretimin gerçekleşmesi için yaklaşık olarak 2.000.000 ton manyezit cevheri işlenmelidir. Cevher zenginleştirme işlemleri sırasında ortalama olarak %25 oranında bir malzeme toz haline gelmektedir ve ülkemizde yapılan üretim miktarına bakıldığında takdirde yaklaşık olarak yılda 500.000 ton toz elde edilmektedir. Bu denli yüksek miktarda üretilen malzemenin çevreye zararı da büyük miktarda olmaktadır. Bu nedenle ortaya çıkan manyezit refrakter üretim atığı kimyasal bileşimi gereği atıkların geri kazanılması aşamasında önemlidir [13].

Bor atıkları incelendiğinde ise mineralin yan kayacının içeriğinde yüksek miktarda kil minerali içermesiyle birlikte kilin seramik endüstrisinin ana hammaddelerinden birisi olduğu düşünüldüğünde bor atıklarının seramik sektöründe değerlendirilebileceği sonucu ortaya çıkmaktadır. Halihazırda seramik endüstrisinde bor atıkları çini yapımında, döküm çamuru eldesinde, yapı malzemesi olarak karo üretiminde, firit ve sır hazırlanmasında kullanılmaktadır [14].

Genel olarak seramik ürünlerin üretilmesinde uçucu kül, bor üretim atığı, magnezit refrakter üretim atığı, atık cam tozu, yüksek fırın cürufu vb. gibi endüstriyel atıkların kullanılabilmesi için kimyasal kompozisyonlarının uygun olmasının yanı sıra üretim maliyetini de daha düşük seviyelerde tutabilecek nitelikte olması gerçekleştirilecek çalışmalar açısından önemli hale gelmektedir.

Bu çalışmada GYFC, termik santral uçucu külü, bor üretim atığı, atık cam ve magnezit refrakter üretim atık karışımlarından $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (CAS) esaslı seramiklerin özelliklerine CaF_2 katkısının etkileri incelenmiştir. Ağırlıkça % 0, 3, 6, 9 ve 12 oranlarında CaF_2 , granüle yüksek fırın cürufu, termik santral uçucu külü, bor üretim atığı, magnezit refrakter üretim atığı ve atık cam karışımından hazırlanan ana bileşime ilave edilerek yeni bileşimler hazırlanmıştır. Bu bileşimlerden presleme yöntemiyle silindirik numuneler üretilmiş ve 900, 950, 1000, 1050 ve 1100 °C sıcaklıklarda 2 saat

süre ile sinterlenip karakterize edilmiştir. Bu amaçla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapıları, X-ışını difraksiyonu (XRD) ile de faz analizleri yapılmış olup sinterlenmiş numunelerin pişme küçülmesi, bulk yoğunluğu, görünür gözenekliliği, su emmesi, donma, pamuklaşma özellikleri ve üç nokta eğme mukavemet değerleri belirlenmiştir. Böylece CaF₂ katkısının GYFC, termik santral uçucu külü, bor üretim atığı, magnezit refrakter üretim atığı ve atık cam tozu bileşimlerinden elde edilen seramik malzemelerin özelliklerine etkileri incelenmiştir.

BÖLÜM 2. SERAMİK MALZEMELER

2.1. Seramiklerin Tanımı ve Tarihçesi

Uzun yıllardır uygarlıklar tarafından çokça kullanılan seramiğin literatürde birçok tanımı bulunmaktadır ancak herkesin anlayabileceği en genel tabiriyle seramik “Yüksek sıcaklık seviyelerine çıkılarak pişirme işlemi gerçekleştirilen toprak” demektir. Etimolojik olarak incelendiğinde “Ceram-” kökünden gelen tarihteki en antik sözcük Miken Uygarlığı’na ait Lineer B hece yazısında “seramik işçileri” anlamındaki ke-ra-me-we şeklinde bilinmektedir. Aynı zamanda birçok kaynakta karşımıza çıktığı üzere “Keramos” kelimesi Yunanca “pişirilmiş eşya” anlamına gelmektedir [15, 16, 17]. Metalik olmayan ve inorganik tüm malzemeleri seramik malzeme olarak sınıflandırmak mümkündür [18].

Anlaşılacağı üzere seramik malzemeler ile ilgili karşımıza çeşitli tanımlamalar çıkmaktadır. Kabul gören seramik tanımı; bir veya birden fazla metalin, metalik olmayan elementler ile kimyasal bileşik oluşturması sonucunda oluşan inorganik bileşiklerin, çeşitli yöntemler kullanılarak şekillendirilmesi sonrasında sinterlenerek elde edilen malzemelerdir [18,19, 20].

Seramik kelimesi duyulduğunda genel olarak basit malzemeler olarak tabir edilen genellikle evlerde kullanılan mutfak eşyaları veyahut süs eşyaları gibi malzemeler akla gelmektedir, ancak seramik malzemelerin kullanım alanı çok geniştir. Örneğin yapı malzemeleri, trafolardaki izolatörler, cam ürünler de seramik malzeme sınıfına giren malzemelerdendir. Bununla sınırlı kalmayıp günümüzde ileri teknoloji gerektiren uygulamalarda seramik malzemeler çokça kullanılmaktadır. Örnek vermek gerekirse uzay araçlarında, elektronik malzemelerin devrelerinde, elektronik malzemelerde, metal işlem fırınlarında, optik cihazlar gibi yüksek teknoloji alanlarında da

kullanılmaktadır. Malzeme biliminde gerçekleşen teknolojik gelişmelerle birlikte seramik teknolojilerinin de gelişmesi havacılık ve uzay endüstrisi, sağlık sektörü, haberleşme gibi sektörlerin gelişmesine doğrudan katkı sağlamıştır. Genel olarak baktığımızda seramik malzemeler insan hayatını kolaylaştıran, hayatın her yerinde karşımıza çıkan, kullanım alanı teknolojinin gelişmesiyle paralel ilerleyen bir malzeme grubudur [21, 22].

Seramikten elde edilen ürünlerde kullanılacakları alanlara göre çeşitli özellikleri bünyesinde barındırması beklenmektedir. Seramik malzeme üretiminde amaç nihai ürünün kullanılacağı alana göre gereken nitelikleri kazandırmaktır. Bu nedenle endüstriyel anlamda kullanılacakları alanlara göre seramik malzeme türleri şu şekilde sınıflandırılabilir [10, 21]:

- Seramik yapı malzemeleri
- Çini ve türleri
- Vitrikiye seramik malzemeler
- Porselen seramik malzemeler
- Elektroporselen seramik malzemeler
- İleri teknolojik seramik malzemeler

Teknolojik gelişmeler neticesinde endüstri kollarının gelişmesinde seramik malzemeler öncü konumundadır. Örneklendirmek gerekirse üretim endüstrisinde kullanılan refrakterler, otomotiv endüstrisi ve makine-takım aşındırıcıları, yüksek teknoloji gerektiren günümüzde enerji üretiminin temel taşlarından biri olan nükleer güç santrallerinin önemli parçalarından birisi haline gelmiştir. Bununla birlikte akla gelebilecek çoğu elektronik cihaz devresinde kullanılmaktadır. Aynı zamanda karbon seramik fren sistemleri günümüzde en güvenilir, uzun ömürlü ve performanslı sistemler olarak kullanılmaktadır. İleri teknoloji seramikler için de çeşitli çalışmalar yapılmaktadır [6].

Seramik malzemelerin üretim endüstrisinde birçok alanda yer alması ve kullanım yelpazesinin gün geçtikçe genişlemesi ile ilgili olarak başlıca sebepler aşağıda belirtilmiştir [6, 23]:

- 1) Aşınımına karşı mukavemetli olmaları
- 2) Yapısal olarak sert olmaları
- 3) Metal malzemelerle kıyaslandığında daha hafif olmaları
- 4) Üretimde kullanılan hammaddelerin kolay eldesi ve maliyetinin düşük olması
- 5) Yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olmaları
- 6) Kimyasal olarak kararlı yapıda olmaları
- 7) Oksitlenmeye çok az maruz kalması
- 8) Sürtünme katsayılarının düşük olması

2.2. Seramik Malzemelerin Sınıflandırılması

Kimyasal yapıları gereği seramik malzeme kompozisyonlarında meydana gelebilecek küçük değişiklikler sebebiyle kullanım alanları değişebileceğinden standart bir sınıflandırmaya tabii tutulması mümkün değildir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda çeşitli sınıflandırmalar yapılabilmektedir ancak kullanılan sınıflandırma şu şekildedir [22]:

- 1) İnce ve beyaz pişmiş seramik ürünler
- 2) Pişmiş toprak ürünleri
- 3) Yüksek sıcaklığa dayanıklı seramikler (Refrakterler vb.)
- 4) Mühendislik seramikleri

2.2.1. İnce ve beyaz pişmiş seramik ürünler

İnce ve beyaz pişmiş ürünler genellikle saflık derecesi yüksek hammaddelerden elde edilir. Mutfaklarda kullanılan porselenler, dekoratif süs eşyaları, elektrik sektöründe yalıtkan malzemeler, yer ve duvar yapı malzemeleri, banyo ürünleri ve laboratuvarında kullanılan bazı malzeme türleri bu grup içerisinde bulunmaktadır. Kimyasal yapılarına

bakıldığında genel olarak kil-kaolen, kuvars ve feldspat gibi saf hammaddelerden oluşmaktadır. Kaolenin plastiklik etkisinin az olması nedeniyle beyaz pişen seramik kili destekleyici etki yapmaktadır.

Bu zümre içerisinde değerlendirilen porselenlerin kimyasal yapıları kuvars, potasyum feldspat ve kaolenden oluşmaktadır. Kaolenle ilk tepkimeye giren hammadde ergime noktasının düşüklüğü sebebiyle feldspattır. Ergime sonrasında zamanla kuvars da erimektedir. Kaolenin bozulması sonucunda kristobalitle birlikte müllit fazını oluşturmaktadır. Saydam porselenler yapılarında serbest kuvars içermezler. Bununla birlikte sert porselenlerin yapısı yoğundur ve beyaz pişen ürün olarak sınıflandırılmaktadır. Yapılarında serbest kuvars ihtiva etmedikleri için termal şoklara karşı dirençli ve saydam yapıdadırlar. Bu tür porselenler için pişirim sıcaklığı 1280 - 1460°C aralığındadır. Sert porselenlere kıyasla yumuşak porselenlerin pişirim sıcaklığı daha düşük seviyelerdedir. İki çeşit porselenin de su emme oranları ve gözenek miktarları düşüktür. İçerisinde bulunan feldspat sebebiyle camsı bir yapıdadır. Bir başka porselen türü olan frit porseleni ise hammadde olarak feldspat yerine frit kullanılarak üretilmektedir. Literatürde yapay cam olarak geçen Japon porseleni bu grupta yer almaktadır. Belirtildiği üzere yapıda gerçekleştirilen küçük değişiklikler seramiklerin kullanım alanlarını da etkilemektedir. Örneğin başka bir tür porselen olan steatit porseleninin yapısında talk mevcut olup termal genleşme katsayısı düşük olup termal şoklara karşı dayanıklı yapıdadır ve elektrik sektöründe yalıtkan malzeme olarak tercih edilmektedir. Örnekleri çeşitlendirmek gerekirse alışılmışın aksine diğer porselen ürünlerinden daha maliyetli olan kemik porseleninin üretiminde hayvan kemiği külleri kullanılmaktadır. Maliyetinin yüksek olmasının temel sebebi üretim aşamasının zor oluşunun yanı sıra tecrübe gerektirmektedir.

Bu grupta değerlendirilen başka bir tür seramik malzeme olan genellikle sert çini olarak bilinen gre'nin ise su emme değerleri ortalama %5 seviyelerindedir. Genellikle yapı malzemesi olan yer karoları, dekoratif süs eşyaları, kimya endüstrisinde kullanılan reaktif maddelere karşı dirençli kaplar, sofr ürünleri şeklinde karşımıza çıkmaktadır. 250°C sıcaklıkta vitrifiye işlemine olanak sağlayan bazı sert çiniler killer hammaddesinden de üretilebilmektedir. Bu tür sert çinilere doğal gre denmektedir.

Kalker, feldspat, kil ve kaolenden oluşturulan karışımlar neticesinde elde edilen sıhhi tesisat ürünleri ve kalite bakımından yüksek izolatörler bu grup içerisinde yer almaktadır. İnce ve beyaz pişmiş seramik malzemeler grubunda yer alan ve genellikle fayans olarak bilinen akçinilerin su emme oranları ise gre ve porselene kıyasla daha yüksek olup %15 oranlarına kadar çıkabilmektedir. Poroziteleri daha yüksek olup şeffaf yapıda değildirler. Genellikle çeşitli yapı fayansları, süs eşyaları ve sofraya gereçleri olarak kullanılabilirler [6].

2.2.2. Pişmiş toprak ürünleri

Diğer seramik ürünlere kıyasla hammaddesi doğada çokça bulunmakta olup genel olarak rengi kırmızı ya da kırmızı tonlarında pişen seramik malzemeler pişmiş toprak (kil) ürünleri olarak adlandırılmaktadır. Renginin kırmızı ve tonlarında olmasının sebebi demir oksit bakımından zengin olmasıdır. Genellikle inşaat endüstrisinde aktif olarak kullanılmaktadır. Hammadde eldesinin nispeten daha kolay olması ve yapısal herhangi bir değişiklik gerektirmeksizin şekillendirilebilir olması sebebiyle kullanım yelpazesi çok geniştir. Bu durumla birlikte yük altında mukavemetlerinin düşük olması ve su emme değerlerinin yüksek olması nedeniyle sırlama işlemine tabii tutulduktan sonra dekoratif süs eşyası olarak da değerlendirilebilmektedir. En bilinen kullanım yeri olarak kiremitler, çeşitli inşaat tuğlaları, bahçe seramikleri yer almaktadır [6, 24].

2.2.3. Yüksek sıcaklığa dayanıklı seramikler

Yüksek sıcaklığa dayanıklı seramikler üretim endüstrilerinde genellikle refrakter malzemeler olarak adlandırılır. İnsan yaşamının birçok yerinde kullanılan malzemelerin büyük bir bölümü yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen üretim yöntemleri sonucunda elde edilmektedir. Yüksek sıcaklık gerektiren üretim yöntemlerine örnek vermemiz gerekirse metallerin üretimi ve şekillendirilmesinde, cam malzemeler, inşaat sektörünün temel malzemelerinden biri olan çimento gibi malzemelerin üretim yöntemleri verilebilir. Refrakter malzemeler, üretim endüstrisinde yüksek sıcaklıklarda işlem yapılan tavlama ve indüksiyon eritme fırınlarında iç astar ve potalarda pota malzemesi olarak kullanılır. Metallerle nazaran

daha yüksek sıcaklıklarda işlem yapılmasına olanak sağlaması sebebiyle metal astarın yeterli olamayacağı sıcaklıklarda üretimin sürdürülebilirliğini devam ettirmek adına kullanılan önemli bir endüstri malzemesidir. Bununla birlikte ekonomik olarak avantajlı olması da üretimin devamlılığı düşünüldüğünde verimlilik açısından önem arz etmektedir.

Refrakter malzemelerden istenen temel özellik, örnek vermemiz gerekirse fırın içerisindeki mevcut sıcaklığın fırın dışına olabilecek minimum seviyede çıkmasını sağlamak aynı zamanda herhangi bir deformasyona uğramadan üretimin devamlılığını sağlayabilmesidir. Bununla birlikte mevcut sistem içerisinde kimyasal, termal ve mekanik anlamda dayanıklılığını devam ettirmesi gerekmektedir. Refrakter malzemeler kimyasal yapısına, şekline, kullanılacağı sisteme vb. gibi çeşitli parametrelere göre sınıflandırılmaktadır ancak genel olarak sınıflandırılması aşağıdaki şekilde verilmiştir [25].



Şekil 2.1. Refrakter malzemelerin sınıflandırılması [22].

2.2.4. Mühendislik seramikleri (Teknik Seramikler)

Gelişen teknoloji ile birlikte endüstriyel gelişimin büyük bir parçası olan seramik malzemeler yalnızca geleneksel olarak değerlendirilmemekte olup günümüzde ileri teknoloji gerektiren birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Mühendislik seramikleri geleneksel seramik malzemelerle kıyaslandığında iyi elektriksel özellikleri, yüksek sertlik mukavemetleri ve piezoelektrik özellikleri mevcuttur. Bu nedenle ileri

teknolojinin gerekli olduğu havacılık ve uzay endüstrisi, nükleer santraller, elektronik devreler, elektronik cihazların üretiminde yaygın kullanıma sahiptir. Teknik seramik sınıfında yer alan temel seramik türleri şu şekildedir:

- a) Manyetik özelliğe sahip seramikler
- b) Seramik-metal malzemelerin birleşimi sonucu oluşan seramikler (Sermet)
- c) Piezoelektrik yapıda bulunan seramikler
- d) Saf karbür, saf nitrür ve saf oksit seramikler [6].

2.3. Geleneksel Seramik Malzemelerin Üretimi

Geleneksel seramiklerin ana hammaddesi olan kilden nihai ürün elde edilebilmesi için gerekli dört üretim aşaması mevcuttur. Bunlar:

- Seramik hamurunun oluşturulması
- Seramik hamurunun istenilen şekle getirilmesi
- Seramik hamurunun kurutulması
- Seramik hamurunun pişirilmesi

Geleneksel seramik malzeme üretiminin tüm aşamaları titizlikle yerine getirilmelidir. Üretim aşamalarında gerçekleşecek en küçük hata diğer aşamaları da etkilemekte olup, malzemede istenilen özellikleri değiştirecektir.

Seramik hamurunun oluşturulma aşaması ana hammadde olan kilin istenilen kompozisyonda gerekli olan malzemeler ile karıştırılması, çeşitli yöntemler ile ocaktan çıkartılması, dinlendirilmesi, öğütülmesi, inceltilmesi, gerektiği ölçüde nemlendirilmesi adımlarını içerir.

Seramik malzemenin istenilen biçime getirilebilmesi için hamurun şekillendirilme aşamasında kil çeşitli yöntemler ile şekillendirilmektedir.

Şekillendirme aşamasından sonra kilin istenilen biçime getirilmesini sağlayan suyun sıcaklık yardımı ile bünyeden uzaklaştırılması kurutma aşamasında gerçekleştirilir. Burada amaç hazırlanan malzemeyi pişmeye hazır hale getirmektir.

Üretimin son aşaması olan pişirme nihai ürüne esas niteliği kazandıran son kısımdır. Geleneksel seramik malzemelerin üretiminde mevcut olan dört aşamanın hatasız bir şekilde yerine getirilmesi sonucunda kil sertliği yüksek, mukavemetli, kimyasal ve fiziksel anlamda kararlı bir malzeme haline gelmektedir [26].

2.4. Seramik Malzemelerin Kullanım Yerlerine Göre Sınıflandırılması

Seramik malzemeler genel olarak kullanım yerlerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır:

Yapısal amaçlı kullanılan seramikler:

- Kiremit
- Kanalizasyon boruları
- Su boruları
- Yer karoları
- Duvar karoları
- Baca boruları
- Tuğla
- Banyo araç gereçleri

Ev eşyası olarak kullanılan seramikler:

- Dekoratif süs eşyaları
- Mutfak malzemesi
- Güveç, çömlek, saksı

Elektrik sektöründe kullanılan seramikler:

- Ateşleme bujileri
- Sigorta gereçleri
- Şalter gereçleri
- Yüksek veya alçak gerilim hat izolatörleri
- Yalıtkan seramikler

Elektronik seramikler:

- Dielektrik özelliğe sahip seramikler
- Manyetik özelliğe sahip seramikler
- Piezoelektrik özelliğe sahip seramikler

Yüksek sıcaklığa dayanıklı seramikler (Refrakter malzemeler):

- Seramik elyaflar
- Oksit refrakterler
- Grafit
- Monolitik refrakterler
- Refrakter harçlar
- Ateş tuğlası
- Bazik tuğla
- Karbon tuğla
- Silika tuğla
- Silisyum karbür

Aşındırıcı etkisi yüksek seramikler:

- Yapay elmas
- Zımpara taşları
- Zımpara tozları

Biyo-seramikler:

- Yapay kemikler
- İmplantlar
- Diş implantları

Nükleer sistemlerde kullanılan seramikler:

- Santral yakıt sistem seramikleri
- Radyasyona dayanıklı ağır betonlar

Mekanik sistemlerde kullanılan seramikler:

- Piston parça malzemesi
- Motor gövde parçası [6].

2.5. Niteliklerine Göre Seramik Malzemelerin Sınıflandırması

Niteliklerine göre seramik malzemeler aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır:

1. Kaba seramikler (Pişme sıcaklığı 900-1000°C)

- a) Sır uygulanmamış kırmızı kaba plakalar
- b) Tuğla
- c) Kiremit
- d) Çömlekçi seramikleri (güveç, kil saksı, çömlek)

2. Akçini (Pişme sıcaklığı 1000-1100°C)

- a) Dekoratif süs eşyası
- b) İç mekan için süsleyici seramikler
- c) Sırlı duvar karoları

3. Sert çiniler (Pişme sıcaklığı 1100-1200°C)
 - a) Kanalizasyon sistemlerinde kullanılan borular
 - b) Yer ve duvar karoları
 - c) Dış mekân için süsleyici seramikler
 - d) Mutfak seramikleri
4. Vitrifiye seramikler (Pişme sıcaklığı 1250-1290°C)
 - a) Genellikle banyolarda kullanılan seramik malzemeler
5. Porselen çeşitleri (Pişme sıcaklığı 1350-1480°C)
 - a) Biyoseramikler (implantlar, yapay kemik)
 - b) Dekoratif süs eşyaları
 - c) Mutfak eşyaları
 - d) Pres porselen
 - e) Laboratuvar porselenleri
 - f) Ateşleme ekipmanları
 - g) Yüksek gerilime dayanıklı izolatörler
 - h) PTT izolatörleri
6. Refrakter özelliğe sahip seramikler (Pişme sıcaklığı 1350-1700°C)
 - a) Fırın ve ısıtıcı içerisinde kullanılan astarlar
 - b) Isıyı yalıtan refrakterler
 - c) Uzay araç kılıfları
 - d) Uzay araçlarının kalkış pist platform refrakterleri
7. Teknik seramikler
 - a) Aşındırıcı olarak kullanılan seramikler

b) Oksit seramikler [6, 27].

2.6. Seramik Malzeme Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Seramik malzeme üretiminde kullanılan temel hammaddeler sınıflandırılırken özlü ve özsüz hammaddeler olmak üzere iki grupta kategorize edilir:

- a) Özlü seramik hammaddeler: Su kullanılarak şekil verilebilen, aldığı şekli dağılmadan muhafaza eden, kurutma işlemi sonrasında verilen şekli koruyan hammaddeler özlü seramik hammaddeler olarak adlandırılır.
- b) Özsüz seramik hammaddeler: Bu grupta bulunan hammaddeler ince öğütülmüş olmalarına karşın su yardımıyla şekil alamazlar. Belirli bir şekil verilse dahi aldıkları şekli koruyamayan ve kolayca dağılan bu gruba özsüz seramik hammaddeler denir.

Özlü seramik hammaddeler oluşma şartlarına, tane büyüklüğüne ve şekil alabilmeleri için gerekli su miktarına göre kendi içlerinde özlülük derecesine göre gruplandırılırlar. Bu sıralamaya göre en özlü hammadde olarak bentonit, daha az özlü hammadde olan killer ve son grupta kaolinler yer alır [6].

2.6.1. Kil

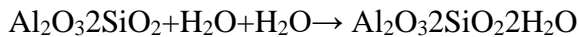
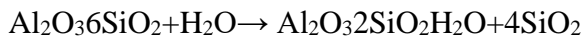
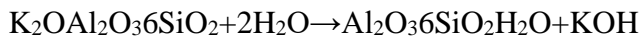
Killer temel olarak saflık derecesi yüksek alüminyum silikatların su etkisiyle oluşturduğu bileşiklerdir. Tane yapısı olarak incelikleri istenilen düzeyde olup ıslak yapıda iken plastiklik etkisi yüksek, uygun sıcaklıkta kurutulduğunda ise oldukça sert bir yapıdadır. Geleneksel seramiklerin temel hammaddelerinden birisi olan kilin doğada bolca bulunması sebebiyle uzun yıllardır eski uygarlıklar dahil olmak üzere çömlek, saksı vb. gibi birçok eşyanın üretiminde kullanımı mevcuttur [28]. Killer tane şekli, tane boyutu ve içerisinde su ihtiva eden alüminyum silikat olmalarından dolayı plastik yapıdadırlar. Bünyelerinde bulunan su haricinde yapılarında çeşitli alkali oksitler, karbon ve kükürt de içermektedirler. Bu durum neticesinde pişirme işlemi

esnasında yapılarında birçok kimyasal tepkime gerçekleşmektedir. Isıtılmaya başlandığında 200 °C civarında bünyelerinde bulunan fiziksel su buharlaşır. 200 °C – 650 °C aralığında yapısında bulunan sülfatlar ve karbonatlar çözülür. 980 °C seviyesinde mullit fazının oluşmaya başlamasıyla çekme gerçekleşir. Mullit fazının oluşmasıyla beraber 980°C’den itibaren camlaşma gerçekleşmektedir [29]. Kil grubu hammaddeler içerisinde yapılarında demir bulunduran alkali ve toprak alkali killer de bulunmaktadır. Kil grubu hammaddeler genel olarak dört başlık şeklinde sınıflandırılabilir [6]:

- Bağlama killeri,
- Bentonit,
- Ateş killeri (Şamot),
- Kaolin.

2.6.2. Kaolen

Temel hammaddesi kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) olan kaolen minerali yapısında alüminyum hidrasilikatlı bileşenler bulunan bir kil mineralidir. Yapılarında yüksek miktarda feldspat bulunduran Al_2O_3 bakımından zengin porfiritik bir dokuya sahip granitik ve volkanik kayaların çeşitli transformasyonları sırasında bünyelerinde bulundukları alkalilerin çözünerek uzaklaşması sonucunda olan kayalarda kaolen mineralinin temel hammaddesi kaolinit oluşmaktadır [6, 30].



Ana kayacın dış etkenler neticesinde taşınmayıp yerinde kalması durumunda kaolinit birikmesi sonucunda kaolinit yatakları meydana gelir. Bozunma gerçekleşmeden önce ana kayacın taşınıp depolanması ya da bozunma sonrası taşınıp sedimanter maden yataklarında depolanması neticesinde kaolinit bileşimine sahip kil yatakları oluşmaktadır. Volkanik ve granitik kayalarda kaolinit oluşumunu tetikleyen su,

kayaçların parçacıkları ile birlikte silika içerisinde bulunan Fe_2O_3 , CaO , S , MgO , K^+ , Na^+ ve SiO_2 kayacın yapısından su yardımıyla kısmen uzaklaştırılarak farklı bileşenlere dönüşmektedir. Silikanın bir kısmı kayaç içerisindeki mevcut alümina ile bileşim meydana getirerek kaolinit oluşumunu gerçekleştirmektedir, kalan fazla kısım ise bünyeden atılmaktadır. Kaolin oluşumuna yardımcı suların bünyeyi terk etmesi esnasında bir miktar silis yüzeyde kabuk şeklinde bir tabaka oluşturmaktadır. Dışarı uzaklaştırılmayanlar ise içeride serbest silis şeklinde silis bantları oluşturmaktadır. Mevcut silislerin çoğunluğunun uzaklaştırılması cevheri yüksek kaliteli hale getirmektedir. İçerisinde yüksek miktarda serbest silis barındıran kaolinler süzülebilir kaolin olarak değerlendirilmektedir.

Ana kayaç içerisinde mevcut olan demir (Fe_2O_3) kaolin cevherinin kalitesini düşürmekte ve istenmemektedir fakat gerçekleşen kimyasal işlem esnasında mevcut demirin bir bölümü bünyeden atılamamaktadır. Kaolinleşmenin gerçekleşmesi için yapıdaki feldspatların bozunması gerekmektedir. Feldspatlar yapıda ne kadar çok bozunmaya maruz kalırsa bünyeden o kadar oranda K_2O ve Na_2O uzaklaştırılıp kaolin oluşumunu teşvik eden Al_2O_3 oranını artıracaktır bu durum da kaolen kalitesini doğrudan etkilemektedir.

İdeal olarak kabul edilen kaolin bileşimi $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 'dur. Kaolenin temel hammaddesi olan kaolinitin içeriği %46,54 SiO_2 , %39,5 Al_2O_3 ve %13,96 H_2O 'dan oluşmaktadır. Al_2O_3 oranı ne kadar düşük olursa kaolin niteliği de o oranda düşük olacaktır. Kaolin niteliğini etkileyen bir başka durum ise ortamda mevcut olan alunit ve kükürttür. Gerçekleşen kimyasal tepkime sırasında bünyede kükürt mevcut olduğu takdirde sülfirik asit oluşumu gerçekleşecektir. Kaolinleşmenin gerçekleşmesi sırasında bünyedeki mevcut alkali K_2O 'nun çözünmesi esnasında K bünyeden tamamen uzaklaştırılmamaktadır. Al su içerisinde çözünebilir $Si(OH)_4$ ile tepkimeye girerek kaoliniti oluşturmaktadır. Bu durumda bünyeden tamamen uzaklaştırılmayan K , $Al_2(SO_3)_3$ ile bir araya gelerek $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (Alunit)'yu oluşturacaktır. Kaolin bileşimi içerisinde alunit mevcutsa SO_3 ve K_2O kaolinit yapısını etkileyecektir.

Pirit (Fe_2S) kaolin oluşumu esnasında açığa çıkan demir ve kükürdün tepkimesi sonucunda oluşmaktadır. Bünyeden K atılımı gerçekleşiyorsa SO_4 ortamda mevcut olacağı için kaolinlerde alunit oluşumu herhangi bir sorun oluşturmamaktadır. Bu durum SO_4 'ün tamamen bünyeden uzaklaştırılmadığını gösterir [31].

2.6.3. Feldspat

Seramik malzeme üretiminde kullanımı yaygın olan önemli hammaddelerden biri olan feldspat kimyasal yapısında KAlSi_3O_8 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ve $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ bulunduran bir mineral grubudur. Seramik üretimi için hazırlanan çamurun içerisine sodyum oksit, potasyum oksit ve kalsiyum oksidin girmesiyle beraber camsı yapı oluşmaya başlar. Sinterleme işlemi neticesinde camsı yapının oluşması yanı sıra sır oluşumunda da eritici etkiye sahiptir. Literatürde eriticiler olarak da geçen flaks yapıcılar, pişirme işlemi sırasında sıvı oluşumunu destekleyerek sıcaklık seviyesinin düşürülmesini sağlamaktadır. Kimyasal yapısı gereği bünyesinde bulunan alkaliler sayesinde feldspat erime sıcaklığını düşürücü etkide bulunmaktadır. Bu durumda standart bir seramik malzeme reçetesi düşünüldüğünde yapıda kil, feldspat ve kuvars bulunması mümkün olup yapıdaki feldspat yumuşar ve sıvı hale gelerek camsı fazın oluşumunu destekler. Bu durum karşısında yapıda katı halde bulunan kuvars ve kil arasında sıvı bir faz oluşturarak gözenekler arasında dağılır, oluşan yüzey gerilimi sayesinde taneler yakınlaşmaya başlar ve sıvı faz sinterlemesi gerçekleşir. Seramik malzeme üretiminin ilk aşamasında belli bir kimyasal kompozisyona göre hazırlanan seramik hamurları fiziksel ve mekanik işlemlerin gerçekleşmesi için sabit bir sıcaklığa ihtiyaç duyar. 1100-1300 °C aralığı genellikle bu işlemlerin gerçekleşmesi için yeterli bir pişme sıcaklığıdır.

Feldspatlar içerdikleri elementlere ve meydana geliş şekillerine göre plajiolklas feldspatlar, baryum feldspatlar ve alkali feldspatlar üç gruba ayrılmaktadır [29].

2.6.4. Kuvars

Kuvars minerali insan uygarlığı süresince çokça kullanılan en köklü mineral gruplarından biridir. Kimyasal olarak saf yapıda ya da saflık oranı yüksek silisyum dioksit kristallerinden oluşmaktadır. Mekanik olarak oldukça sert ve kristal yapıda bulunmaktadır. Uzun yıllardır özellikle mücevherat ve sanatsal taş oymalarda çokça tercih edilen bir mineral grubudur. Kuvars yeryüzünün yüzey kısmında görülen tortul kayalarda yaygın olarak bulunmaktadır. Bu durum neticesinde diğer bir kayaç türü olan metamorfik kayalarda da kuvars mineraline rastlanmaktadır. Akan suların yardımıyla dış etkilerle sürüklenerek artık mineral şeklinde akarsu tortullarında da bulunabilmektedir.

Kimyasal olarak incelendiğinde yoğunluğu $2,65 \text{ g/cm}^3$ olup mohs sertlik skalasına göre sertlik değeri 7'dir. Kuvars minerali doğada en çok bulunan mineral gruplarından biridir. Kuvars hegzagonal sistemde kristalleşmek olup doğada kristal ya da düzensiz (amorf) yapıda bulunmaktadır. Renksiz şeffaf kuvars, mora yakın bir renkte olan ametist, sarı renklerde bulunan sitrin, beyaz renge yakın sütlü kuvars, solgun bir pembe şeklinde bulunan gül kuvars, gri renk tonlarında bulunan dumanlı kuvars, yeşil tonlarında kloritli kuvars, pembe rengin baskın olduğu hematoyit kuvars gibi renklerine göre birçok kuvars çeşidi bulunmaktadır [32]. Seramik malzeme üretiminde önemli bir yere sahip olan kuvarsın ergime sıcaklığı $1780 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir [33]. Seramik sektöründe kuvars en yaygın şekilde kuvars kumu olarak değerlendirilir [29].

2.7. Seramik Malzemelerin Üretim Yöntemleri

Seramik malzemelerin üretim yöntemi belirlenmeden önce yapılması gereken ilk iş doğru hammadde seçimidir. Tercih edilen hammaddelerin uygun hale getirilmesi, seramik malzemenin hamurunun hazırlanması ve sonrasında çeşitli yöntemler ile şekillendirilmesi olarak devam etmektedir.

2.7.1. Hammadde tercihi

Seramik malzemelerin üretimi öncesi tercih edilen hammaddeler genellikle 4 kategoride sınıflandırılmaktadır:

- 1) İnorganik tozlar
- 2) Doğadaki kaynaklardan elde edilmiş, homojen olmayan hammaddeler
- 3) Çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucunda özellikleri iyileştirilmiş, saf veya saflık oranı yüksek hammaddeler
- 4) Bünyedeki minerallerin özelliklerini iyileştirmek için safsızlıklardan arındırılmış hammaddeler

Üretim gerçekleştirilmeden önce hammadde tercihi yukarıdaki seçeneklere göre yapılmaktadır. Nihai üründen beklenen özelliklere, üretim türünün maliyeti, hammadde maliyeti, vakit tasarrufu, üretim şartları hammadde seçiminde üzerinde durulması gereken parametrelerdir [34].

2.7.2. Hammadde öğütme işlemi

Seramik malzeme üretiminden önce hammaddelerin yer aldığı reçeteler oluşturulur. Oluşturulan reçetelerdeki hammaddeler birleştirilerek bir bileşim meydana getirilir. Üretilen bileşim bilyalı değirmen kullanılarak su yardımıyla ya da su olmadan karıştırılarak homojenliğin yüksek olması sağlanır. Uygulanan işlem öğütme olarak tanımlanır. Amaç homojenizasyonu sağlamış bir bileşim üretmektir. Sistemde kullanılan bilyeler genellikle alümina bilyelerdir. Öğütme işlemi uygulanacak hammadde türüne göre kullanılacak bilyeler de değişmektedir [34].

2.7.3. Seramik hamurunun şekillendirilmesi

Oluşturulan seramik hamurları genellikle aşağıda verilen yöntemler ile şekillendirilmektedir.

2.7.3.1. Döküm yöntemi ile şekillendirme

Genellikle basit yapıda olmayan seramik malzemelerin üretiminde kullanılır. Seramik malzemenin hangi şekle sahip olması isteniyorsa döküm kalıpları o şekle göre hazırlanır ve sonrasında elde edilen döküm çamurları alçı kalıplar içerisine doldurulur. Yapıdaki su alçı tarafından emildikten sonra kalıp yüzeyindeki çamurlar kalıbın şeklinde kabuksu bir tabaka oluşturur. İstenilen et kalınlığı elde edildiğinde fazla çamurlar boşaltıldıktan sonra kurutma uygulanır [6].

2.7.3.2. Pres kullanarak şekillendirme

Bu şekillendirme yönteminde seramik hamurları pres makinası içerisindeki kalıba otomatik olarak besleme yoluyla aktarılır. Kullanılan seramik hamurlarının nem oranı %4-10 aralığındadır. Gereken ölçüde uygulanan basınç ile birlikte hamurun boşlukları doldurması sağlanır. Mevcut nem oranının düşük olması küçülme miktarını da düşük seviyelerde tutacaktır. Kurutma işlemi sırasında seramik malzemelerde sıkça karşılaşılan hatalardan birisi olan çatlama veyahut şeklini kaybetmesine neden olacak deformasyonlar bu şekillendirme yönteminde ortaya çıkmamaktadır [6, 34].

2.7.3.3. Plastik şekillendirme

Seramik hamurlarına plastiklik özelliğini kazandırmak için hamur gereken ölçüde kil içermelidir. Bilindiği üzere kil bağlayıcı özellik göstermektedir. Eğer ki seramik hamurundaki kil miktarı yeterli seviyede değilse bünyeye organik bağlayıcılar ilave edilebilir. Plastisiteyi önemli ölçüde artıran su küçülme miktarını artırıcı etkiye bulunur. Yoğun bir kıvam alıp hareketli tablalara yerleştirilen seramik hamurlarına el ile ya da belirli bir kalıp yardımıyla şekil verilebilmektedir. Sonsuz vida kullanılarak düşük oranda su içeren plastiklik seviyesi yüksek, havası emilen kil hamurları dar bir ağza basılarak şekillendirilmektedir [6].

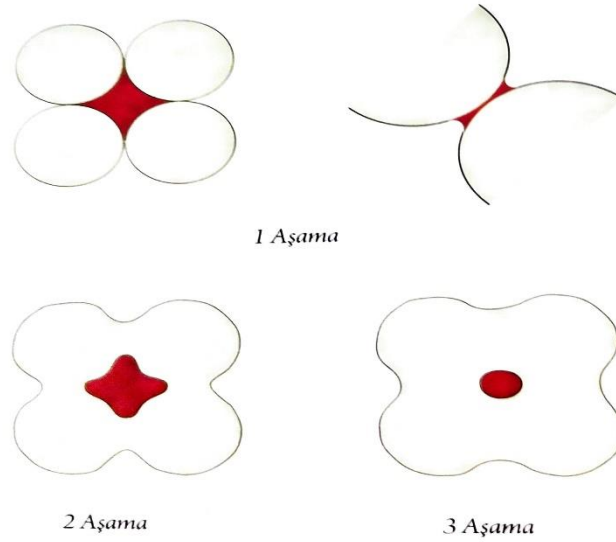
2.8. Pişirme

Seramik malzemelerin üretim safhasında önemi en yüksek proseslerden birisi de pişirmedir. Pişirme malzemeye istenilen şekil verilip kurutulduktan sonra seramik malzemelerin istenilen mekanik mukavemete, sıvılara karşı dayanıklılığa ve kimyasal anlamda kararlılığa sahip olduğu bir süreç olarak adlandırılabilir. Kabaca anlatmak gerekirse nihai ürün üretimi öncesinde ara süreçte elde edilen yarı mamul gerekli prosesler doğrultusunda gereken sıcaklığa kadar ısıtılır ve tekrar belirli bir sıcaklığa kadar soğutulur böylece pişirme aşaması gerçekleştirilmiş olur. Seramik malzemelerin genel olarak mukavemet kazanması ve kimyasal kararlılığa sahip olması için pişirme işlemi gerçekleştirilmektedir. Genel olarak pişirme sıcaklıkları 800-2000 °C aralığındadır.

Seramik malzemelerde pişirme işlemi sırlı ve sırsız pişirim olarak ikiye ayrılmaktadır. Sır uygulanmamış malzemelerde genellikle pişirme işlemi tek seferde gerçekleştirilir. Pişirme işlemi uygulanmadan önce hazırlanmış olan malzeme suya karşı dayanıksız yapıda olup işlem gerçekleştirildikten sonra kimyasal olarak meydana gelen değişiklikler sonucunda malzemenin sertliği artış gösterir ve suya karşı direnci yükselir. Bu değişikliklerin yanı sıra yapıda bulunan organik bileşikler uzaklaşır, malzeme yüzeyinde cama benzer bir tabaka oluşumu gerçekleşir ve malzemenin rengi çeşitli değişikliklere uğrar. Dekoratif ürünlerin pişirim işlemi yapılırken ekstra üçüncü pişirim gerçekleştirilir. İlk pişirme işlemi sırasında malzeme seramik ürün haline gelir bazı kaynaklarda bu durum bisküvi pişirimi şeklinde isimlendirilmektedir. Bu safhadan sonra gerçekleştirilen pişirimler, sır altı dekor, sırlı ve sır üstü dekor pişirimleri şeklindedir. Pişirme işlemleri sırasında sıcaklığın yükselme ve düşme hızı, sıcaklık seviyesi ve pişirme atmosferi gibi birçok değişken parametre mevcuttur. Pişirme esnasında genellikle suyun bünyeyi terk etmesi, bozunma ve yanma tepkimeleri, kristal faz değişiklikleri ve camsı faz oluşumu kimyasal olarak meydana gelen değişimlerdir [35].

2.9. Sinterleme

Sinterleme aşaması pişirme aşamasının bir parçası olarak adlandırılabilir ancak bir pişirme türü değildir. Sinterleme işlemi malzemenin ergime sıcaklığının daha altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Malzeme bu aşamada daha yoğun hale gelirken gözenekler küçülür, tozlar birleşerek kaynaşır ve malzeme üzerinde çekilme gerçekleşir. İşlemin ergime sıcaklığının altında uygulanması sebebiyle sinterleme işleminin gerçekleştiği yapılarda camsı faz oluşmamaktadır. Sinterleme süreci Şekil 2.2.'de gösterilmiştir [35].



Şekil 2.2. Sinterleme süreci [35].

Şekil 2.2. incelendiğinde ilk aşamada birbirlerine temas eden tanelerin boyun oluşturduğu gözükmektedir. İkinci aşamada ise malzeme yoğunluğu artarak %90-95 seviyelerine ulaşmaktadır. Bu aşamada gözenekler hala kendi aralarında bağlantılı haldedirler. Bünyede tane büyümesi söz konusu değilse gözenek miktarı zamanla azalmaktadır. Son aşamada tanelerin arasında kalan gözenekler difüzyon vasıtasıyla bünyeden uzaklaştırılır. Gözeneklerin uzaklaştırılması ilerleyişi yavaş olan bir süreçtir. Bu sebeple malzemedeki %100 teorik yoğunluk seviyesinin yakalanması oldukça zordur.

Sinterleme sıcaklığı malzemenin çalışma sıcaklığı baz alınarak belirlenmektedir. İşlemi gerçekleştirebilmek için sinter sıcaklığı çalışma sıcaklığından daha yüksek seviyelerde olmalıdır. Sinterleme sıcaklığı genel olarak çalışma sıcaklığının 200 °C üzerinde olmalıdır. Seramik tozlarının düşük sıcaklıklarda daha hızlı sinterlenmesinin sebebi kimyasal reaksiyonlara elverişli olmalarıdır. Bunun nedeni tane boyutlarının küçük olup yüzey alanlarının büyük olmasıdır. Üretim prosesleri gereği geleneksel seramiklere kıyasla daha maliyetli olan mühendislik seramiklerinde kullanılan toz boyutlarının çok ince tercih edilmesinin sebebi budur. Tanelerin arasındaki boşlukların azalması sebebiyle malzemenin yoğunluğunda artış gözlenirken malzeme hacminde gözle görülür bir küçülme yaşanır. Bu durum sinterleme sürecinin bir sonucu olarak gerçekleşir. Sinterleme işlemi sonrasında malzeme mukavemeti artmaktadır ancak bünye içerisinde safsızlıklar kalsine edilip bünyeden uzaklaştırılmadığı takdirde malzemede şişme gerçekleşebilir. Bu nedenle sinterleme işlemi yapılmadan önce bünyeden safsızlıklar uzaklaştırılmalıdır. Toz tanelerinin harekete geçip birleşmesi için gerekli bir sıcaklık noktası bulunmaktadır. Bu sıcaklık sinterleme işleminin gerçekleştiği gerçek sıcaklık olup “Tamman Sıcaklığı” olarak adlandırılır. Malzemenin ergime sıcaklığının $0,53 T_{ergime}$ ’sine denk gelmektedir. Bu duruma göre oluşan ilişki $T_{ergime} > T_{sinterleme} > T_{tamman}$ şeklindedir. Görüldüğü üzere sinterleme sıcaklığı ($T_{sinterleme}$), ergime sıcaklığı (T_{ergime}) ve Tamman sıcaklığı (T_{tamman}) arasındadır. Bu durum neticesinde Tamman sıcaklığı atom hareketliliğinin başladığı sıcaklık olarak kabul edilmektedir [35].

Sinterlemeyi etkileyen değişkenler;

- a) Tozların homojen bir biçimde sıkıştırılması,
- b) Sıcaklık artışı veya düşüşü (sıcaklığın artması sinterleme hızını arttırmaktadır),
- c) Toz boyutlarının ince veya kaba olması (ince tozların tercih edilme sebebi sinter süresini azaltmak ya da daha düşük sıcaklıklarda işlemi gerçekleştirebilmektir),
- d) Toz boyut dağılımı [36].

BÖLÜM 3. SERAMİK YAPI MALZEMELERİ

3.1. Seramik Karo Yapı Malzemeleri

Gözeneklilik derecesi ve su emme oranlarının hatırı sayılır yükseklikte olması yapı malzemesi olarak tercih edilmelerindeki en büyük iki sebep olan karo seramiklerin özellikleri ve türleri farklılık göstermektedir [37, 38]. En çok tercih edilen seramik karolar şu şekilde sıralanmaktadır:

- a) Fayanslar
- b) Zemin karoları
- c) Dış cephe karo seramikler
- d) Mozaik karolar

Tablo 3.1.'de bazı karo türleri, pişme sıcaklıkları, su emme değerleri, renkleri, fiziksel özellikleri ve kullanıldıkları yerlere göre karşılaştırılmıştır.

Tablo 3.1. Seramik karo türleri [6].

Karo Türleri	Karo Renkleri	Su Emme Değerleri (%)	Pişme Sıcaklıkları °C	Karo Özellikleri	Nihai Ürün
Fayans	Renkli veya beyaz	10-22	1000-1200	Mat, gözenekli, kırılğan yapıda	İç yapı karoları
Pekişmiş çini	Renkli veya beyaz	1-10	1200-1300	Gözeneklilik az, sert yapıda, mat	Dış cephe karoları, zemin karoları, iç yapı karoları
Porselenler	Beyaz	0-1	1280-1500	Yoğunluğu yüksek, sert yapıda	İç yapı karoları

Karo seramik malzemelerin üst tarafları parlak ve canlı gözükmektedir. Bunun sebebi üst taraflarının sırlı yapıda olmasıdır. Sır yapısı anorganik ve camlaşma gösteren oksitli tabakadan oluşmaktadır. Karoların alt tarafı ise sinterleme işlemine tabi tutulmuş toz karışımlardan oluşmaktadır. Genellikle evlerin iç ve dış cephelerinde ya da zeminlerinde tercih edilen karolar anorganik bileşiklerden meydana gelmektedir. Gelişen teknoloji ile beraber kullanılacakları yerlere ve istenilen özelliklere göre çeşitli biçimlerde üretilip, kullanılmaktadır [38, 39].

3.2. Seramik Karoların Kimyasal Yapılarının Hazırlanması

Karo seramik malzemeler üretilirken genellikle üç hammadde grubu tercih edilir. Bu hammaddeler:

- a) Feldspatlar
- b) Kaolinler
- c) Kuvarslar

Karo seramiklerin temel yapıları çoğunlukla kuvars, feldspat ve kaolin bileşimlerinden oluşmaktadır. Karo seramik üretiminde hazırlanmış olan reçetenin temeli bu bileşimlerden meydana gelmektedir [6].

3.3. Karo Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

3.3.1. Kil

Kil, yapısı gereği ince taneli, nem olarak doygun seviyedeysen plastiklik seviyesi yüksek, kuru halde iken oldukça sert olan bir hammaddedir. Kil doğal yaşamda oldukça kolay ve bolca bulunabilmektedir. Killi topraklar ve kil yardımıyla uzun yıllardır, geleneksel seramik eşyaların üretimi gerçekleştirilmektedir [28]. Üretilen seramik malzemeye göre hazırlanmış olan reçetedeki hammaddelerin bilyalı değirmende su katkısı ile öğütülmesi sonucu toz bir bileşim oluşmaktadır. Toz bileşim bünyesindeki su spreylili kurutucu yardımıyla yapıdan uzaklaştırılır. Bunun sonucunda

elde edilen toza masse adı verilir [40]. Massenin bünyeye yapacağı etkileri minimuma indirmek ve kilin işlevselliğini artırabilmek adına üç veya daha fazla kil grubu hammadde kullanılmaktadır. Kil grubu hammaddelerin bünyede plastiklik etkisinin yüksek olması massenin kuru mukavemetini artırmaktadır. Bu nedenle oluşan toz karışıma %7 oranında ilave edilebilmektedirler [6, 41].

3.3.2. Kaolen

Genellikle fayans üretiminde karışıma giren maddelerin beyazlatılması için kullanılır. Malzemenin temelini elde edilen karışım oluşturur. Fayans türü seramiklerin temel hammaddesi kaolendir. Yüksek kaliteli sayılabilecek bir kaolenin içerdiği Al_2O_3 oranı %39 seviyelerinde olmalıdır. Kaolenin yapısında mevcut olan kimyasal su 300-450 °C aralığında bünyeden uzaklaşmaktadır. Ergime sıcaklığı 1760 °C olan kaolenin ideal sinterleme sıcaklığı 1410 °C seviyelerindedir. Karışıma ilave edilmesinin temel nedenlerinden biri beyazlatıcı etkide bulunmasıdır. Bunun yanı sıra karışımdaki kaolen miktarı ne kadar artarsa üretilen fayansın mukavemeti de o ölçüde artmaktadır. Masseye ne kadar çok kaolen ilave edilirse oluşan karışımın pişirme derecesi yükselmekte olup termal olarak dirençleri artmaktadır. Tane boyutu iri olan kaolen karışımın porozite miktarını artırırken malzemede gerçekleşecek çekmeyi azaltıcı etkide bulunur. Küçük taneli bir yapıdaki kaolende ise tam aksi gerçekleşmektedir. Plastikliği yüksek bir hammadde olmasına karşın bağlayıcılığı yüksek değildir. Genel olarak karışıma beyaz renk verir ve oluşacak ürünün mukavemetini artırır [42].

3.3.3. Feldspat

Feldspatlar özsüz hammadde grubu içerisinde yer almalarına rağmen çamurlarda 1040 °C civarı sıcaklıklara çıktığında eritici etkide bulunması sebebiyle sertleştirici etkide bulunmaktadırlar. Eritici etkide bulunması sebebiyle sır yapılarında da kullanılmaktadır. Çanak, çömlek, tuğla, kiremit gibi kaba seramiklerin üretiminde kullanılan çamurlar için tercih edilen feldspatlardan yüksek saflık değerleri beklenmemektedir. Buna karşın üretilen seramik türünün ince veya kaba seramik

olması fark etmeksizin ince seramik çamurlarında ve sırlarda saflık seviyesinin yüksek olması istenmektedir [22]. Plastiklik seviyesini düşürücü etkide bulunmaktadırlar. Aynı zamanda bünyede artırılması durumunda sistemdeki kaolenlerin ergime sıcaklıklarını düşürücü etkide bulunabilmektedir. Pahalı bir hammadde olmaları sebebiyle masselerde kısıtlı oranlarda kullanılabilirler. Masselerde gözenekliliği azaltıcı etki yaparken mukavemetlerini artırıcı etkide bulunabilirler. En önemli alkali hammaddelerden birisi olan feldspatlar doğada saf olarak bulunmamaktadır [6, 43].

3.3.4. Kuvars

Silisyum ile oksijenin kimyasal bileşiği olan kuvars (SiO_2), mohs sertlik ölçü tablosuna göre sertlik değeri 7, moleküler ağırlığı 60 olan bir silisyum bileşimidir [22]. Karışım içerisindeki kuvars oranı ne kadar artarsa nihai ürün olan fayansın sertliği de artmaktadır. 1650-1710 °C aralığında ergime sıcaklığına sahip olan kuvars maliyeti oldukça düşük olan bir hammadedir. Bu nedenle sisteme olabildiğince ilave edilir. Fayans üretiminde etkisi oldukça yüksek olan kuvars öğütme işlemi sırasında ne kadar ince öğütülürse sistemdeki etkinliği o kadar yüksektir [42].

3.3.5. Pegmatitler

Ülkemizde yeteri kadar bulunan pegmatit grubu hammaddelerin ana mineralleri serbest kuvars ve feldspattır. Oran olarak bakıldığında %70 civarında feldspat %30 civarında serbest kuvars içermektedirler. Saflık oranı yüksek feldspatların zor bulunması sebebiyle pegmatit grubu hammaddelerin yeteri kadar bulunması bir avantaj olarak görülebilir. Pegmatitler renklendirici özelliktedirler ve genellikle sarı tonlarına yakın renkler vermekteler [6].

3.3.6. Magnezit

Kimyasal formülü MgCO_3 olan magnezit doğada kristal yapıda ve düzensiz şekilde sert parçalar halinde bulunmaktadır. Seramik çamurlarına ilave edildiğinde CaCO_3 ile aynı etkiyi göstermektedir. Saf haldeki MgCO_3 'ün sinterlenme sıcaklığı ile ergime

sıcaklığı arasındaki farkın yüksek olması sebebiyle genellikle ateşe dayanıklı magnezit ve kromit tuğla üretiminde kullanılırlar [22].

3.4. Fayans Grupları

3.4.1. Feldspat esaslı fayanslar

Feldspat esaslı fayans üretimi için hazırlanan hamurların pişme sıcaklıkları 1140-1300 °C aralığındadır. Genel olarak 1200 °C civarında pişirme işlemine tabi tutulan feldspat esaslı fayansların yüksek sıcaklıklarda pişirilmesinin sebebi sağlık araçları olarak değerlendirilmeleridir.

Feldspat esaslı fayanslar, kalker içeriği yüksek olan fayanslara kıyasla daha mukavemetli olup daha az gözenekliliğe sahiptir. Bunun sebebi ston, pegmatit ve feldspattan bünyeye katılan alkaliler sayesinde. İçerdiği safsızlıklar magnezit, kil ve kireçten kaynaklanmaktadır. Bu tür fayanslardaki silis ihtiyacı genellikle silis bakımından zengin olan silis kumlarından karşılanmaktadır. Verim anlamında en çok tercih edilen fayans türlerinden biridir. Feldspat esaslı fayansların yapısı genel olarak %40-50 aralığında kil, %40-55 aralığında kuvars ve %2-6 aralığında feldspat karışımından oluşmaktadır [6, 44].

3.4.2. Kalker esaslı fayanslar

Fayans türleri arasında 950-1130 °C aralığında en düşük pişirme sıcaklığına sahip fayans türüdür. Doğadan elde edilen killerde gereken miktarda alkali bulunmaması sebebiyle kalker esaslı fayansların üretiminde ekstra olarak dışarıdan CaO ve MgO takviyeleri yapılır. Yapılan MgO takviyesi ergime sıcaklığını düşürücü etki yapmaktadır [44]. Kalker esaslı fayansların yapıları %35-40 aralığında kuvars, %40-60 aralığında kil ve %15-25 aralığında mermerden oluşmaktadır. Kalker esaslı ak çinilerin pişirme sıcaklıkları 900-1200 °C aralığında değişmektedir bunun sebebi yapılarında bulduklarını mermer oranı ile ilgilidir. Seramik malzeme hamurlarının içerdiği feldspat veya mermer oranının belirli ölçülerde artırılması fayansların sertlik

mukavemetini artırıcı etkide bulunmaktadır. Duvarlarda kullanılan karo seramiklerin pişme sıcaklığı 1050 °C civarında olup bu malzemeler %10 seviyesine kadar mermer %5 seviyesine kadar da feldspat içerebilmektedir [6, 44].

3.4.3. Magnezit esaslı fayanslar

Magnezit esaslı fayansların pişme sıcaklığı 1260 °C olup seramik zemin karolarıyla birlikte pişirilebilmektedir. Bünyedeki hammaddelerin sinterleme işlemi %5 magnezit katkısıyla mümkün olmaktadır. Magnezit esaslı ürünlerle birlikte kalkerli ve feldspatlı ürünler beraber sırlanarak aynı fırında bisküvi pişirimine tabi tutulabilirler [6].

3.5. Duvar ve Zemin Karolarının İmalatı

Fayansların temel hammaddeleri olan kil, kaolen, feldspat, mermer ile birlikte diğer hammaddelerin miktarları istenilen kompozisyona göre hazırlanmış olan reçetedeki hesaplamalar baz alınarak tartım işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem sonrasında tartımı yapılan karışımlar değirmenlere koyulur. Sileks taşı ve aynı miktarda su ilavesi ile öğütme işlemi gerçekleştirilir. İşlem sonunda elde edilen kıvamı yoğun sulu çamur havuzda dinlendirildikten sonra homojenize hale getirilir. Çamur endüstriyel filtre presi kullanılarak basınçlı süzme aparatlarından geçirilir ve su uzaklaştırılır. Nemli plaka halini alan çamur, kurutma araçları vasıtasıyla kurutma kamaralarına gönderilir. Kamaralardaki sıcak havanın etkisiyle bünyedeki nem uzaklaştırılır ve kurutma aşaması tamamlanır.

Şekillendirme aşamasına geçmeden kurumuş olan çamur kollergank adı verilen makinelerde belirli tane boyutunda hafif nemli şekilde öğütülerek elenir ve şekillendirme silolarına sevk edilir. Öğütme işlemi tamamlanmış olan çamur pres makinalarının kalıplarına aktarıldıktan sonra yüksek basınçla preslenir ve sıkışmış bir yapı halini alır. Sonrasında hangi kalınlık ve boyutta isteniyorsa ona göre şekillendirilir. Aşamalar otomatik ve olabildiğince hızlı bir biçimde gerçekleştirilir. Bu ürüne ham fayans adı verilir. Mukavemet değerleri düşük olup kırılğandır. Bünyelerindeki nem tamamen uzaklaşana kadar tünel şeklindeki kurutucu fırınlarda

kurutulur. Elde edilen duvar karosu şeklindeki bisküvi tünel fırında 1040 °C’de diğer ürün de yer karosu fırınında 1260°C sıcaklıkta pişirme işlemine tabi tutulur. Fırından pişmiş bir şekilde çıkan bisküvi fayanslarının göz ile kontrolü sağlanır. Sonrasında kusurlu olanlar ve sağlam ürünler birbirinden ayrılır. Sağlam ürünler bir sonraki aşamanın gerçekleşmesi için otomatik sırlama (glazing) makinesine gönderilir. Makinede proses doğrultusunda sırlama işlemi gerçekleştirilir. Sırlanmış karo malzemeler mufl fırında 1000°C sıcaklıkta tekrar pişirme işlemine tabi tutulur. Burada yer karo ve duvar karo bisküvilerine aynı işlemler uygulanır. En son fırından çıkan nihai ürünlerin kalite kontrolü yapılır [6]. Gerekli şartları taşımayan ürünler ıskartaya ayrılarak duvar ve yer karosu atığı olarak çeşitli şekillerde değerlendirilir.

Karo seramik malzemeler için geçerli olan Avrupa ve Türk Standartları Tablo 3.2.’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Karo seramik malzemeler ile ilgili Avrupa ve Türk Standartları [45].

Duvar Karoları		
Standartlar		Türk ve Avrupa Standartları
Ebat	Uzunluk ve Genişlik	± % 0,5
Toleransı	Kalınlık	± % 10
Gönyeden Sapma		Max. ± % 0,5
Kenar Düzgünlüğü		Max. ± % 0,3
Düzlemden Sapma		+ % 0,5 _ - % 0,3
Yüzey Kalitesi		Max. % 5
Su Emme		% 10 - % 20
Eğilme Dayanımı		Min. 15

BÖLÜM 4. ENDÜSTRİYEL ATIKLAR

4.1. Yüksek Fırın Cürufunun Tanımı ve Sınıflandırılması

Üretim endüstrisinin önemli yapı taşlarından birisi olan demir-çelik tesislerinde yer alan yüksek fırınlar vasıtasıyla demir üretimi gerçekleştirilir. Demir üretimi esnasında endüstriyel atık olarak değerlendirilebilmesi mümkün olan yüksek fırın cürufu (YFC) olarak adlandırılan bir endüstriyel alanlarda tekrar kullanımı mümkün olan bir yan ürün ortaya çıkmaktadır. Temel olarak demir eldesinde tercih edilen hammaddeler kireç taşı, demir cevheri ve kok kömürüdür. Genellikle cevherler yapılarında çeşitli safsızlıklar barındırabilmektedir. Örneğin demir üretiminin temel hammaddesi olan demir cevheri yapısında demir oksit, silisyum, alüminyum oksit gibi bileşimler içermektedir. Demir üretiminde gerekli prosesler uygulandığında yüksek fırında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda bu maddeler yapıdan uzaklaştırılmaktadır. Kalsiyum karbonat bu işlemlerin gerçekleşmesinde yardımcı görev üstlenen bir hammaddedir. Yakıt ihtiyacı ise kok kömüründen sağlanır.

Dışarıdan sürekli hammadde ilavesi gerçekleştirilen yüksek fırınların hazne kısmındaki sıcaklık 1850°C civarlarına çıkmaktadır. Kimyasal reaksiyonların gerçekleşip metalin ergiyik hale gelmesi için gereken yüksek sıcaklık değerlerine çıktığında ergimiş metalin üst kısmında kaymak tabakasına benzer bir tabakada cüruflar toplanırken altta ise pik demir oluşur. Oluşan bu yapı fırının alt haznesinde toplanır. Pik demir ve cüruf yüksek fırının hazne kısmından ayrı ayrı boşaltılır. Sonrasında soğutma işleminin gerçekleştirilmesi gerekir. Tercih edilen soğutma yöntemi nihai ürünün niteliklerini ve kullanılacağı alanı belirlemektedir. Cürufların kimyasal yapıları değişmekte olup genel olarak yüksek oranda CaO, MgO, Al₂O₃ ve SiO₂ gibi cam yapıcı oksitleri içermektedir [46].

4.1.1. YFC'ye uygulanan soğutma türleri ve endüstriyel olarak değerlendirilmesi

Elde edilen yüksek fırın cürufları çeşitli yöntemlerle soğutulmaktadır.

Hava yardımıyla soğutma: Yüksek fırın cürufları yavaş bir şekilde normal atmosferik şartlarda havada soğutma işlemine tabi tutulur. İşlem sonucunda iri taneli yapıda bir malzeme oluşmaktadır. Camsı faz oluşumu düşük oranda gerçekleştiği için kırma işlemi sonrasında asfalt karışımlarında kullanılan agrega, beton ve stabilizasyon malzemesi olarak değerlendirilmektedir.

Genleştirme işlemi ile soğutma: Bu yöntemde, istenilen fiziksel ve kimyasal özellikler doğrultusunda yüksek fırın cürufları kontrollü bir biçimde basınçlı hava, buhar ve su yardımıyla soğutulmaktadır. Bu işlem sonrasında gözenekliliği yüksek, iri tane yapısına sahip bir malzeme oluşmaktadır. Fiziksel olarak hafif olması sebebiyle inşaat sektöründe beton malzeme üretiminde tercih edilmektedir.

Granüle işlemi yardımıyla soğutma: Genleştirme işleminde kullanılan su miktarı ile kıyaslandığında bu işlemde kullanılan su miktarı daha fazla olup malzemeye ani soğutma uygulanır. Bu işlem sonrasında düzensiz (amorf) yapıya sahip, hidrolik bağlayıcı özelliği yüksek granüle yüksek fırın cürufu (GYFC) elde edilir. Elde edilen malzeme bilyalı değirmende öğütülür. Ortalama on ton su harcanarak bir ton GYFC üretilir. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında daha verimli gözükse de maliyetlidir. Bu yöntemin alternatifi olarak peletleme yöntemi kullanılmaktadır [47, 48].

Genel olarak bakıldığında yüksek fırın cürufları günümüzde malzeme üretim endüstrisinde yaşanan nitelikli hammadde tedarikinin zorlaşması, üretim sonucu elde edilen atıkların depolanma problemleri, çevre kirliliği, geri dönüşüme katkı, üretim maliyetlerinin artması sonucu endüstrilerde alınan tasarruf tedbirleri ve beraberinde getirdiği yasal yükümlülükler gereği genellikle inşaat endüstrisi olmak üzere kullanılacağı yere göre istenilen şartları karşılaması durumunda katma değeri yüksek ürün üretiminde değerlendirilebilmektedir.

4.2. Manyezit Üretim Atıkları

Kimyasal formülü $MgCO_3$ olan manyezit mineralinden elde edilen manyezit seramik endüstrisinde, kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş sinter manyezit olarak bazik refrakter malzeme üretiminin temel hammaddesini oluşturmaktadır. Bünyesinde herhangi bir safsızlığa rastlanmadığı takdirde renksiz bir biçimde olan manyezit barındırdığı safsızlıklara göre çeşitli renklere sahiptir. İçerdiği silisyum oksit, kalsiyum oksit, alümina veya demir oksit miktarına göre kalitesi değişmektedir. MgO üretiminin gerçekleştirilmesi için 1400-1800 °C aralığına çıkılarak bünyede bulunan CO_2 'nin uzaklaştırılması gerekmektedir. Genel olarak manyezitler seramik malzeme ve kimyevi ürün eldesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [49, 50].

Genellikle manyezit cevheri seramik endüstrisinde bazik refrakter tuğlasının üretiminde değerlendirilmektedir. Bunun yanı sıra magnezyum esaslı tuz üretiminde ham şekilde kullanılırken, bazı ilaçların üretim safhasında, inşaat sektörünün temel malzemelerinden olan çimento üretiminde, kimya sektöründe kullanılan bir hammaddedir [51].

Çeşitli yöntemler kullanılarak manyezit cevheri, cevher zenginleştirme işlemine tabi tutulur. En çok kullanılan zenginleştirme yöntemleri; kalsinasyon, ağır ortam, manyetik, boyut küçültme, elektrostatik, elle ayıklama, optik ayırma ve flotasyondur. Günümüzde bunlardan farklı olarak laboratuvar ortamında aglomerasyon, flokülasyon, seçimli koagülasyon, seçimli hidrasyon, çözdürme-yeniden çöktürme gibi yöntemler çalışılmaktadır. Cevher zenginleştirme işlemleri sırasında ortalama olarak %25 oranında bir malzeme toz haline gelmektedir ve ülkemizin gerçekleştirdiği üretime bakıldığında yaklaşık olarak yılda 500.000 ton toz elde edilmektedir. Bu denli yüksek miktarda üretilen malzemenin çevreye zararı da büyük miktarda olmaktadır. Bu nedenle ortaya çıkan manyezit üretim atığı kimyasal bileşimi gereği atıkların değerlendirilmesi için önemlidir [13].

Manyezit üretimi sırasında değerlendirilmesi mümkün olan en önemli yan ürün atık manyezit tozudur. Güncel verilere bakıldığında dünya üzerinde var olan manyezit

kaynakları 3400 milyon ton seviyelerindedir. Üretim sonucu ortaya çıkan atık manyezit tozlarının büyük bir kısmı her yıl silolarda depolanarak muhafaza edilmekte olup %90'lık bir kısmının tane boyutunun 170 mikron seviyesinden düşük olduğu ve ortalama değerin ise 80 mikron olduğu tespit edilmiştir. Bilindiği üzere atıkların depolanıp muhafaza edilmesi zor bir süreç olup doğal dengenin korunabilmesi açısından tehlikeli hale gelmektedir. Tüm bu durumlar değerlendirildiğinde günümüz şartlarında atıkların değerlendirilmesi kapsamında manyezit üretim atıkları gerek karo seramik malzeme olarak gerekse hammadde kaynağı olarak seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Aynı zamanda katma değeri yüksek alternatif malzeme üretimlerinde kullanılabilmesi adına gerçekleştirilen araştırmalar sürdürülmektedir [52, 53].

4.3. Uçucu Küllerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Günümüzde enerji üretimi tüketime bağlı olarak artmaktadır. Artan tüketim ile birlikte gereken enerji ihtiyacı çeşitli enerji santralleri tarafından karşılanmaktadır. Termik santraller ülkemiz nezdinde gerekli enerjinin tüketime oranla büyük çoğunluğunu gidermektedir. Termik santrallerde kullanılan fosil katı yakıtların yanma işlemlerinin gerçekleştirilmesi sonucunda malzeme üretiminde değerlendirilebilecek atık statüsünde olan uçucu küller meydana gelmektedir [8, 9]. En önemli katı yakıt kaynaklarından birisi olan kömürler değirmenler vasıtasıyla öğütme işlemine tabi tutulup toz hale getirildikten sonra sıcak hava yardımıyla yanma fırınlarına püskürtmek suretiyle aktarılır. Aktarılan kömür tozlarının verimli bir şekilde yanması için gereken sıcaklık 1500-1700°C aralığındadır [54, 55, 56]. Yakılan kömür tozlarından meydana gelen uçucu küllerin %15-20 aralığındaki kısmı kazanların alt kısımlarında birikerek su yardımıyla uzaklaştırılır. Geriye kalan %75-80 oranındaki küller bacalarda oluşan gazlar yardımıyla taşınırken çeşitli filtreler ve filtreleme yöntemleriyle uçucu küllerin açık atmosfere karışmaları engellenir ve tesis dışında yer alan özel depolarda saklanır. Tane yapısı küresel olan uçucu küllerin tane boyutu 0,5-100 µm aralığındadır. Termik santrallerde kullanılan kömürlerin yakımı sonrasında meydana gelen uçucu küller %15-25 taş kömürlerinin, %25-45 ise linyit kömürlerinin yanması sonucu elde edilmektedir. Uçucu küller iki başlıkta kategorize edilmektedir:

- a) Linyit (kahverengi kömür) kömürü yakımı sonrası elde edilen uçucu küller
- b) Taş kömürü yakımı sonrası elde edilen uçucu küller [54].

Uçucu küller tane yapıları, soğutma türleri gibi değişkenlere dayanarak üç ayrı biçimde oluşmaktadır:

- 1) Bacalardaki gazlar vasıtasıyla taşınımı mümkün olan ince tane yapısına sahip uçucu küller,
- 2) Baca gazları vasıtasıyla taşınımı mümkün olmayan ve kazan bölümünün taban kısmına düşen iri tane yapısına sahip uçucu küller,
- 3) Yakımı gerçekleştirilen kömürlerin su yardımıyla soğutulması sonucunda oluşan ham küller [9].

Kimyasal olarak incelendiğinde uçucu küller yapılarında Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 ve CaO gibi bileşikler içermektedir, bu nedenle atıkların değerlendirilmesi aşamasında kullanılabilir. Uçucu küller genellikle içerdikleri kimyasal bileşiklere göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Genel olarak kimyasal yapısı, bulundurduğu sodyum trioksit (SO_3) ve kireç miktarına göre üç şekilde sınıflandırılabilir:

- Genellikle taş kömürlerinin yakımı sonucunda oluşan, SiO_2 ve Al_2O_3 bakımından zengin silikoalüminat yapıları silikoalüminoz olarak adlandırılan uçucu küller,
- Linyit kömürünün yakımı sonucunda meydana gelen ve diğer türlerine nazaran CaO ve SO_3 miktarının yüksek olduğu, sülfokalsik olarak adlandırılan uçucu küller,
- Yine linyit kömürünün yakımı sonucunda oluşan, yapısında bulunan silika ve kireç miktarı yüksek, silikokalsik olarak adlandırılan uçucu küller [9, 57].

4.3.1. Termik santral uçucu küllerin toplanması

Termik güç santrallerinde enerji eldesi için kullanılan kömürlerin yanması sonucunda oluşan uçucu küllerin bu kadar çeşitli olmasının birçok sebebi bulunmaktadır:

- Küllerin soğutma, temizleme işlemlerine göre,
- Kimyasal yapılarına göre,
- Kullanılan kömür türüne göre,
- İçerdikleri kül oranına göre,
- Kömür yakımında kullanılan kazan türüne göre,
- Kazanların besleme sistemlerine göre çeşitlilik göstermektedirler.

Uçucu küller rutubetlendirme, siklon, elektrofiltre yardımıyla, ultrasonik yöntemle çöktürme, filtreleme ve kontrol prosesleri gibi yöntemler uygulanarak toplanmaktadır.

Termik güç santrallerinde uçucu küller genellikle elektrostatik yöntemler kullanılarak elektrofiltreler ve siklonlar yardımı ile toplanmaktadır. Tane boyutunun iri veya küçük olmasına göre kullanılacak yöntemler değişmektedir. Örneğin küçük tane boyutuna sahip uçucu küller elektrofiltre vasıtasıyla toplanabilirken tane yapısı olarak daha iri haldeki uçucu küller tutucu siklon filtreler yardımıyla toplanmaktadır. Uçucu küllerin su yardımıyla çöktürülerek toplanmasına dayanan rutubetlendirme yöntemlerinin daha maliyetli olması ve yüksek su tüketimi gerektirdiği için günümüzde pek tercih edilmemektedir. Filtrelerin kullanımında ise gerekli kontrol süreçleri ve çöktürme işlemleri gerçekleştirilerek 1 µm tane boyutuna sahip uçucu küllerin toplanması mümkündür. Çevre kirliliğine sebebiyet vermesi nedeniyle uçucu küllerin toplanması önem arz etmektedir ancak kullanılan yöntemler maliyetlidir [54].

4.3.2. Termik santral uçucu küllerin kullanım alanları ve endüstriyel olarak değerlendirilmesi

İnşaat endüstrisinde oldukça fazla tercih edilen uçucu küller üretim sektörlerinde kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır. Genellikle kullanıldığı alanlar şu şekildedir:

- Çimento eldesinde hammadde kaynağı ve ilave katkı,
- Tane yapısı olarak ince taneye ya da iri taneye sahip ve hafif agrega malzeme eldesinde,
- Beton, tuğla, harman tuğlası üretiminde ilave katkı olarak,

- Bağlayıcılık özelliği sebebiyle kerpiç eldesinde,
- Seramik ve cam endüstrisinde yapı malzemesi üretiminde,
- Madencilikte ıslah çalışmalarında,
- Baraj, otoyol gibi projelerde ihtiyaç duyulan dolgu malzemelerinin üretiminde,
- Yalıtım malzemesi üretiminde.

Uçucu küllerin atıkların değerlendirilmesi ve tekrar üretime kazandırılması kapsamında tercih edilmesinin sebebi kimyasal ve fiziksel yapılarının istenilen özellikleri taşıması ve bunun yanı sıra minerolojik yapılarının da uygun olmasıdır. Bu sebeple inşaat endüstrisi yaygın olmak üzere malzeme üretim endüstrisi ve enerji sektöründe üretim maliyetlerini düşürücü etkide bulunması sektörlere ekonomik olarak katkı sağlamakta ve çevre kirliliğinin engellenmesi bakımından doğal dengenin korunmasına yardımcı olmaktadır [58].

Tarihsel olarak ülkemiz nezdinde ilk kez uçucu küllerin değerlendirilmesi 1960'lı yılların başlarında Devlet Su İşleri tarafından yürütülen uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. 1971'de yapılışı biten Gökçekaya Barajı'nın inşa aşamasında atık uçucu küllerden faydalanılmıştır. Ülkemizde yer alan termik güç santrallerinden yıllık olarak 20 milyon ton civarında uçucu kül eldesi sağlanmaktadır. Yaklaşık olarak %30'luk bir kısmı inşaat sektöründe beton malzeme üretiminde değerlendirilmektedir. Endüstriyel atıkların malzeme üretiminde değerlendirilmesi kapsamında beton malzeme üretimi için 2013 yılında 1.500.000 ton uçucu kül atığından faydalanılmıştır [9].

4.4. Bor Atıklarının Tanımı ve Endüstride Değerlendirilmesi

Ülkemizin elinde önemli ölçüde bulundurduğu bor minerali, endüstriyel anlamda yaygın kullanım alanına sahip olup teknolojik gelişmelerin hız kazanması sonucu önemi katlanarak artmaktadır. Karışık bir proses içermeyen bor cevherinin zenginleştirme işlemi dağıtma, yıkama ve boyutlarına göre sınıflandırma şeklinde gerçekleştirilmekte olup cevherin içeriğinde gang mineralleri başta olmak üzere kalsit, dolomit, yumuşak kil gibi karbonat mineralleri de bulunmaktadır. Bor konsantratör tesislerinde cevher zenginleştirilme işlemi tamamlandıktan sonra kimyasal içerik

bakımından zengin, katma değeri yüksek malzeme üretiminde hammadde veyahut katkı malzemesi olarak kullanımı mümkün olan endüstriyel bor atıkları oluşmaktadır. Bor atıklarının uygun yöntemler kullanılarak değerlendirilmesi sonucu malzeme üretim endüstrisine ekonomik katkı sağlamasının yanı sıra doğal dengenin korunabilmesi için oldukça önemlidir. Elde edilen bor atıklarının değerlendirilmesi konusunda yapılan çalışmalar en uygun yöntemin atıktaki mevcut borun yeniden kazanılması ve sonrasında kalan kil içeriği bakımından zengin minerallerin diğer üretim endüstrilerinde kullanılabilmesinin mümkün olduğunu göstermektedir. Bor atıkları genellikle seramik endüstrisinde karo malzeme üretiminde, döküm çamuru ve çini hamurlarının hazırlanmasında, seramik sır üretiminde, inşaat sektöründe ise çimento ve tuğla malzeme üretiminde katkı maddesi ya da hammadde kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Bor atıklarının üretim sektörüne geri kazandırılması üzerine yapılan çalışmalar kimyasal kompozisyonlarının uygun olması sebebiyle genellikle seramik malzeme üretiminde değerlendirilmesi üzerine yoğunlaşmaktadır. Endüstriyel atıkların değerlendirilmesi kapsamında bor atıklarının kullanılması katma değeri yüksek ürün üretiminin yanı sıra katkı maddesi olarak kullanıldığında mevcut malzemenin mekanik özelliklerini de etkilemektedir.

4.4.1. Bor atıklarının endüstriyel anlamda değerlendirilmesi

Üretim endüstrilerinde bor atıkları katkı malzemesi ya da hammadde kaynağı olarak birçok ürün eldesinde kullanılmakta olup ülkemizde genellikle seramik malzeme, tuğla, çimento, emaye ürünler ve refrakter üretiminde tercih edilmektedir.

Bor atıkları içerisinde yüksek oranlarda yer alan kil seramik endüstrisinin ana hammaddelerinden biridir. Bu durum neticesinde bor atıklarının seramik sektöründe değerlendirilebileceği sonucu ortaya çıkmaktadır. Halihazırda seramik endüstrisinde bor atıkları çini yapımında, döküm çamuru eldesinde, yapı malzemesi olarak karo üretiminde, firit ve sır hazırlanmasında kullanılmaktadır. İç ve dış yapılarda kullanılan zemin ve duvar karolarının üretiminde bor atığı gözeneklilik miktarını ve su emme değerlerini düşürücü etkide bulunmakta olup pişme sırasındaki mukavemeti artırması, aynı zamanda hammadde kaynaklı maliyeti düşürmesi sebebiyle tercih edilmektedir.

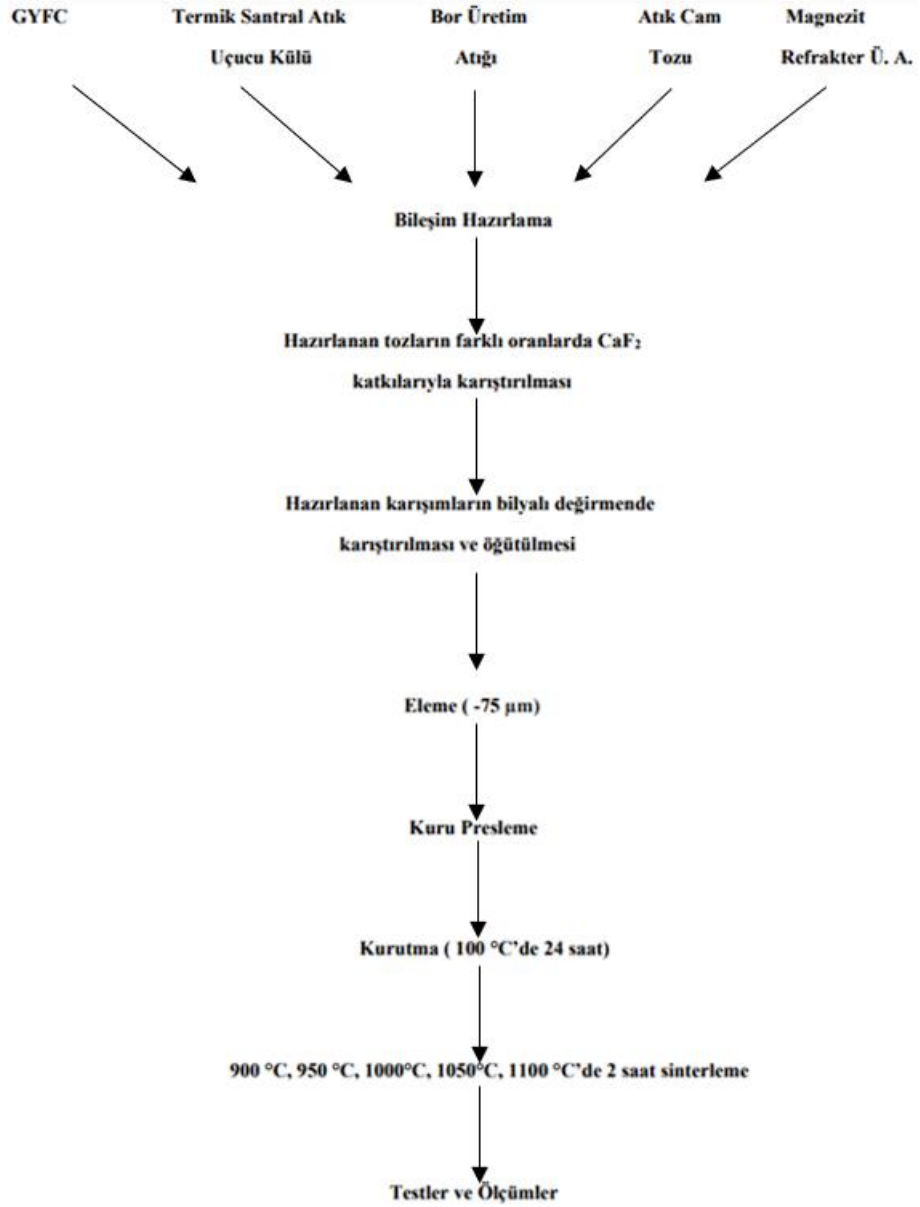
İnşaat endüstrisinde ise çimento ve tuğla üretiminde yaygın olarak bor atığı kullanılmaktadır. Çimento üretiminde bor atık ilavesi genellikle katkı maddesi olarak tercih edilmektedir. Standart kimyasal kompozisyona göre üretilen çimentodan elde edilen beton ile bor atığı ilavesi yapılarak üretilen çimentodan elde edilmiş olan beton kıyaslandığında kullanılan bor atığı katkısının mekanik özellikleri artırıcı etkide bulunduğu görülmüştür. Aynı zamanda yapılan ilave, ana hammadde maliyetini azaltmakta olup çimentonun yapısındaki suyun buharlaşma süresini kısaltmaktadır [14].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Çalışma Programı

Bu tez çalışmasında atıklardan üretilen $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (CAS) esaslı seramiklerin özelliklerine CaF_2 katkısının etkisi incelenmiştir. CAS sistemini oluşturmak için içerisinde camlaştırıcı oksitler barındıran granüle yüksek fırın cürufu (GYFC), bor üretim atığı, atık pencere camı, magnezit refrakter üretim atığı ve termik santral atık uçucu külü gibi endüstriyel atıklar kullanılmıştır. Böylece 5 farklı atık kullanılarak katma değeri yüksek bir ürün geliştirilip atıkların değerlendirilmesine katkı sağlanması amaçlanmıştır.

Ağırlıkça % 35 GYFC, % 35 termik santral atık uçucu külü, % 10 bor üretim atığı, % 15 atık cam ve % 5 magnezit refrakter üretim atığı kullanılarak CAS sisteminde anortit (anorthite) bölgesinde yer alacak şekilde hazırlanan temel bileşime ağırlıkça %0, %3, %6, %9, %12 CaF_2 ilave edilerek 5 bileşim hazırlanmıştır. CAS esaslı seramik sistemlerinde CaF_2 ilavesi ince taneli mikroyapının yanı sıra daha yoğun kristal yapılar oluşturmaktadır [59, 60]. Bununla birlikte F- iyonlarının viskoziteyi düşürücü etkide bulunduğu da bilinmektedir [61]. Bu karışımlar bilyalı değirmende 250 devir/dakikada 2 saat karıştırma işlemine tabi tutulup 75 μm 'lik elekten elenmiş ve çalışmalarda – 75 μm boyutlu tozlar kullanılmıştır. Bu tozlar daha sonra granüle edilip paslanmaz çelik kalıplarda preslenerek silindirik numuneler üretilmiştir. Numuneler kurutulduktan sonra 900, 950, 1000, 1050 ve 1100 °C sıcaklıklarda 2 saat süre ile sinterlenip karakterize edilmiştir. Bu amaçla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapıları, XRD ile de faz analizleri yapılmış olup ayrıca su emme, porozite, yoğunluk gibi testler de gerçekleştirilerek CaF_2 katkısının etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar ile ilgili proses akım şeması Şekil 5.1.'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Deneysel Çalışmaların Akım Şeması

5.2. Numunelerin Hazırlanması

5.2.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler ve bileşim oranları

Deneysel çalışmalarda kullanılan GYFC, bor atığı, atık cam, magnezit refrakter üretim atığı ve uçucu külün moleküler bileşimleri Tablo 5.1.'de verilmiştir. Bu 5 farklı atıktan % 35 GYFC, %35 termik santral uçucu külü, %10 bor üretim atığı, %15 atık cam, %5 magnezit refrakter üretim atığı kullanılarak hazırlanan ana bileşime ağırlıkça %0, %3,

%6, %9 ve %12 CaF₂ ilave edilerek 5 yeni bileşim hazırlanmıştır. Bileşimlerinin kodlama sistemi Tablo 5.2.'de ve temel bileşimin kimyasal analizi de Tablo 5.3.'de gösterilmiştir. Homojen bileşimler elde edebilmek için bilyalı değirmende 250 devir/dakikada 2 saat süreyle karıştırma ve öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra 75 µm 'lık elekten geçirilen tozlar presleme yöntemiyle seramik malzeme üretiminde kullanılmıştır.

Tablo 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin ağırlıkça (%) kimyasal bileşimleri.

Kimyasal Bileşik	Yüksek Fırın Cürufu	Bor Atığı	Atık Pencere Camı	Magnezit Refrakter Üretim Atığı	Uçucu Kül
SiO ₂	45,18	11,42	72,00	35,61	56,89
Al ₂ O ₃	11,51	1,52	2,00	2,04	17,24
CaO	33,58	25,17	12,00	2,73	4,31
Na ₂ O	0,30	10,56	14,00	0,08	0,58
Fe ₂ O ₃	1,25	0,28	-	6,04	10,62
K ₂ O	0,72	0,73	-	0,02	1,6
TiO ₂	0,93	-	-	0,22	0,67
MgO	5,02	8,02	-	33,34	5,63
SO ₃	-	0,26	-	-	2,39
B ₂ O ₃	-	14,68	-	-	-
K.K	1,51	27,36	-	19,92	0,12



Şekil 5.2. Deneylerde kullanılan bilyalı değirmen.

Tablo 5.2. Deneyde kullanılan CaF_2 oranları ve numune kodları.

Numune Kodları	CaF_2 katkısı ağırlıkça (%)
CaS0	-
CaS3	3
CaS6	6
CaS9	9
CaS12	12

Atık tozların karışımı ile elde edilmiş CaF_2 katkısı içeren seramik toz bileşimlerin yumuşama, sinterleme, yarım küre, küre ve ergime sıcaklıkları gibi termal özellikleri Misura HSML-ODLT 1400-30 model-markaya sahip makine ile $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ölçüm yapılarak belirlenmiştir. Isı mikroskobu ile ölçüm yapılabilmesi için numune olarak $-45\text{ }\mu\text{m}$ altı seramik tozlarından yararlanılmıştır. Gerekli ölçümler Gizem Seramik Frit ve Glazür San. Tic. A.Ş firması tarafından gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar sinterleme sıcaklıklarının belirlenmesinde değerlendirilmiştir.

Tablo 5.3. Hazırlanan bileşimlerin ağırlıkça (%) hesaplanan kimyasal analizleri.

Bileşim Ağırlıkça (%)	Numune Kodları				
	CaS0	CaS3	CaS6	CaS9	CaS12
SiO ₂	51,67	50,10	48,62	47,23	45,91
Al ₂ O ₃	11,09	10,76	10,44	10,14	9,86
TiO ₂	0,60	0,58	0,56	0,55	0,53
Fe ₂ O ₃	4,69	4,54	4,41	4,28	4,16
CaO	18,51	17,95	17,42	16,92	16,45
MgO	6,48	6,28	6,09	5,92	5,75
Na ₂ O	3,62	3,51	3,41	3,31	3,22
K ₂ O	0,91	0,88	0,85	0,83	0,81
SO ₃	0,90	0,87	0,85	0,82	0,80
B ₂ O ₃	1,53	1,49	1,44	1,40	1,36
CaF ₂	-	3,00	6,00	9,00	12,00

5.2.2. Kalıplama ve şekillendirme

Belirtilen bileşim oranlarında hazırlanan toz karışım yaklaşık %7 su ile nemlendirilip elek yardımıyla elenerek granüle hale getirilmiştir. Granüle tozlardan yaklaşık 4 gram tartılıp 160 MPa yük altında presleme vasıtasıyla 20 mm çapa sahip silindir şeklinde numuneler üretilmiştir (Şekil 5.3.).



Şekil 5.3. Deneylerde kullanılan pres.

5.2.3. Kurutma ve sinterleme

Kuru presleme ile oluşturulan tüm numuneler 100 °C’de 24 saat beklemek suretiyle kurutulmuştur. Hazırlanan numunelerin etüvde nemi uzaklaştırıldıktan sonra Protherm marka fırında 5°C/dk ısıtma hızı ile 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050°C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda 2 saat bekletilmek suretiyle sinterlenmiştir. Sonrasında oda sıcaklığına fırının içerisinde beklemek suretiyle soğutulmuştur.

5.3. Deney Numunelerine Uygulanan Testler

Sinterleme işlemi uygulanmış numunelerin pişme küçülmesi, bulk yoğunluğu, gözenek miktarı ve su emme miktarları hesaplanmış, donmaya karşı dayanıklılıkları ve pamuklaşma davranışları incelenmiş ve eğilme mukavemetleri ölçülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile analizleri gerçekleştirilen sinter işlemi uygulanan numuneler karakterize edilmiştir. Sinter işleminin uygulandığı sıcaklıkla bağıntılı olarak oluşan kristal fazlar da XRD analizi ile tespit edilmiştir.

5.3.1. Pişme küçülmesi

Farklı sıcaklıklarda sinter işlemine tabi tutulmuş silindir şeklindeki numunelerin ölçülen çaplarına göre pişme küçülme oranları hesaplanmıştır [62, 63].

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = [(h_k - h_p) / h_k] \times 100 \quad (5.1)$$

h_k = numunenin kuruttuktan sonra ölçülen çap.

h_p = numuneyi pişirdikten sonra ölçülen çap.

5.3.2. Gözenek miktarı ve bulk yoğunluk ölçümü

Sinter işlemine tabi tutulan numunelerin yoğunluk ölçümleri için Arşimet metodundan faydalanılmıştır. Ölçüm öncesi etüvde 100 °C’de kurutulan numunelerin kurutma sonrası ağırlıkları alınıp W_a olarak kayda geçirilmiştir. Daha sonra numuneler dezenfekte edilmiş bir kase içine koyularak mevcut kabın yarısına saf su ilave edilerek yaklaşık 5 dakika bekletilmiştir. Sonrasında yarısı saf su dolu kap ısıtıcının üzerine konularak kaynaması beklenmiş ve kaynamaya başladıktan sonra numunelerin üzerine çıkacak kadar saf su eklenerek 10 dakika kaynatılıp oda sıcaklığına soğutulmuştur. Numuneler daha sonra tartım düzeneğinde kurulan sistemde suyun içerisinde havada tartılmıştır. Bu veri W_b olarak kaydedilmiştir. Sonrasında numuneler sudan çıkarılarak yüzeylerindeki ıslaklık kâğıt yardımıyla kabaca giderilmiş ve tartım yapılmıştır. Bu veri ise W_c olarak kayda geçirilmiştir. Yapılan ölçümler aşağıda verilen denklemler üzerine yerleştirilerek numunelerin gözenek miktarları ve bulk yoğunlukları hesaplanmıştır [64].

$$\text{Bulk yoğunluk} = [W_a / (W_c - W_b)] \times d_s \quad (5.2)$$

$$\% \text{ Gözenek Miktarı} = [(W_c - W_a) / (W_c - W_b)] \times 100 \quad (5.3)$$

d_s : 1 g/cm³ olarak saf su yoğunluğu baz alınmıştır.

5.3.3. Su emme testi

24 saat 100°C’de kurutulan numunelerin tartım işlemi gerçekleştirildikten sonra temiz ve kuru bir kaba alınan tüm numuneler tamamen içerisinde kalacak şekilde su doldurulduktan sonra bir gün beklenmiştir. Kabaca numunelerin yüzeylerindeki ıslaklık giderilerek tartım işlemi yapılmıştır [65, 66].

$$\% \text{ Su Emme Miktarı} = [(W_d - W_k) / W_k] \times 100 \quad (5.4)$$

W_d = 24 saat suda kalması sonucu ölçülen numune ağırlığı (gr)

W_k = 100°C’de kurutulduktan sonra ölçülen numune ağırlığı (gr)

5.3.4. Donma testi

100°C sıcaklıkta kurutulmuş numuneler tartıldıktan sonra tamamen suyla dolu uygun kaplar içerisine yerleştirildikten sonra numune yüksekliğini 1/4 oranında geçecek kadar su doldurulmuştur. Bir saat sonra numunelerin yarısı, ikinci saatin sonrasında ise 3/4 ü ve takiben 24 saatin sonunda ise numunelerin tamamı suya batacak şekilde kaplara su eklenmiştir. 48 saat suda kalan numuneler daha sonra sudan çıkartılarak dondurucuya yerleştirilmiştir. Numuneler -20°C’de yaklaşık 2 saat bekletildikten sonra çıkartılarak tamamen içerisinde kalacak şekilde oda sıcaklığındaki suda don çözülene kadar bekletilmiştir. 10 kez aynı işlem tekrarlandıktan sonra numuneler oda sıcaklığında 24 saat kurutulup, tartılmıştır. Donma işlemleri neticesinde gerçekleşen kütle kaybı aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır [67, 68].

W_k = İşlem gerçekleştirilmeden oda sıcaklığındaki numune ağırlığı (gr)

W_d = Donma işlemleri neticesinde oda sıcaklığındaki numune ağırlığı (gr)

$$\% \text{ Ağırlık kaybı} = [(W_k - W_d) / W_k] \times 100 \quad (5.5)$$

5.3.5. Pamuklaşma testi

Pamuklanma seramik malzemelerdeki suda çözünebilen tuzların malzeme üzerinde mevcut olan kılcal gözenekleri kullanarak yüzeye ulaşması ve malzeme yüzeyindeki suyun buharlaşmasıyla birlikte yüzeyde birikmesiyle meydana gelen olaydır. Seramik malzemelerde pamuklaşmanın gerçekleşmesine sebep olan tuzlar karbonatlar, klorürler, nitratlar ve sülfürlerdir [54]. Literatürde mevcut olan bu bilgiler nezdinde katkı olarak CaF_2 içeren ve içermeyen numunelerde pamuklaşma olup olmadığı araştırılmıştır ve oluşan pamuklaşma seviyeleri tespit edilmiştir.

5.3.6. Üç nokta eğme testi

Üç nokta eğme testi için her bir bileşimden tozlar üç nokta eğme testi için hazırlanmış özel paslanmaz çelik kalıp kullanılarak preslenmiştir. 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C ve 1100 °C 'de 2 saat süreyle sinterlenerek test için numuneler hazırlanmıştır (Şekil 5.4.). Tablo 5.2.'de belirtilen oranlarda CaF_2 içeren numunelerin üç nokta eğme deneyleri Instorn marka universal basma-çekme test cihazı yardımıyla aşağıdaki denklem kullanılarak ölçülmüştür.

σ = Orta noktada kiriş yüzeyindeki gerilme (N/mm^2),

P = Yük sehim eğrisinin herhangi bir noktasındaki kuvvet (N),

L = İki destek arası mesafe (mm) ,

b = Kiriş genişliği (mm) ,

d = Kirişin yüksekliği (mm)

$$\sigma = 3PL/2bd^2 \quad (5.6)$$



Şekil 5.4. Üç nokta eğme testi için hazırlanan numune örnekleri.

5.3.7. X- ışını difraksiyon analizi (XRD)

RIGAKU XRD D/MAX/2200/PC marka model cihaz yardımıyla sinter işlemine tabi tutulmuş numunelerin yapısındaki fazların tespiti için X-ışınları difraksiyon analizleri (XRD) yapılmıştır. X- ışınları analizi gerçekleştirilirken tarama hızı 2°/dk, tarama açısı (2θ) 0-90° olacak şekilde ayarlanıp, $\text{CuK}\alpha$ adı verilen $\lambda=1,54054$ dalga boyuna sahip ışınlardan faydalanılmıştır.

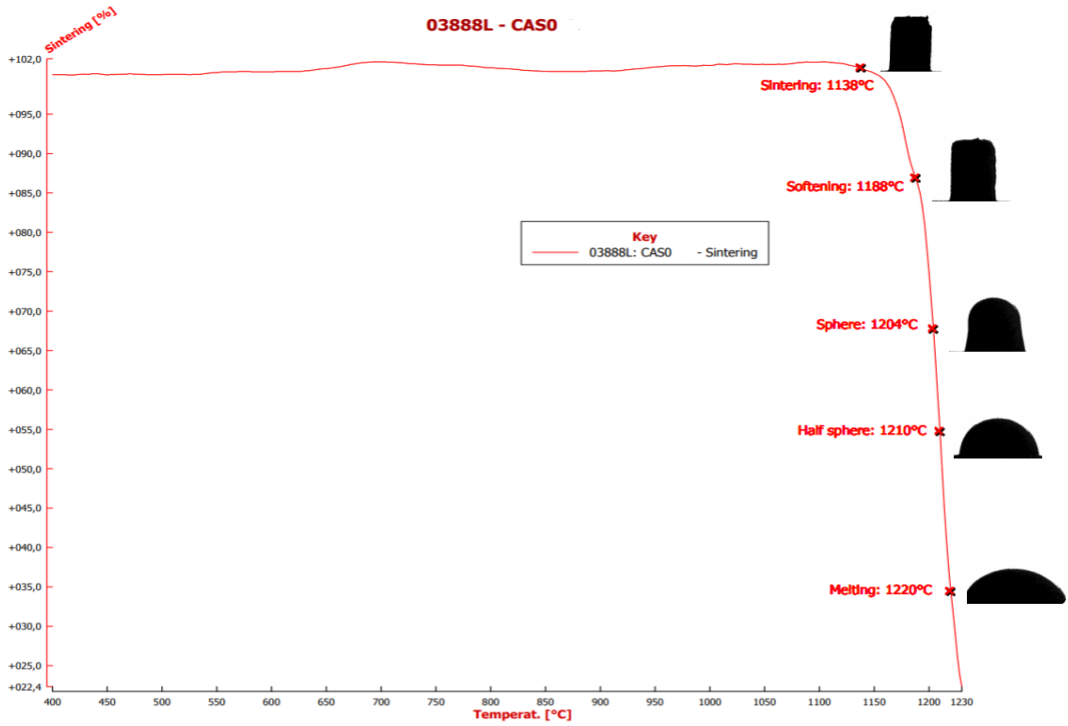
5.3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS analizi

Jeol, JSM-5410 marka model cihaz kullanılarak 10 kV'da görüntüleri elde edilen, sinter işlemine tabi tutulmuş silindirik şeklindeki numunelerin mikroyapıları incelenmiş olup, SEM cihazı üzerine entegre EDS (Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi) ünitesi kullanılarak incelenen mikroyapıların elemental analizleri de gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerin gerçekleştirilebilmesi adına numune iletkenliğinin sağlanabilmesi için numune yüzeyleri ince altın bir tabakayla kaplanmıştır.

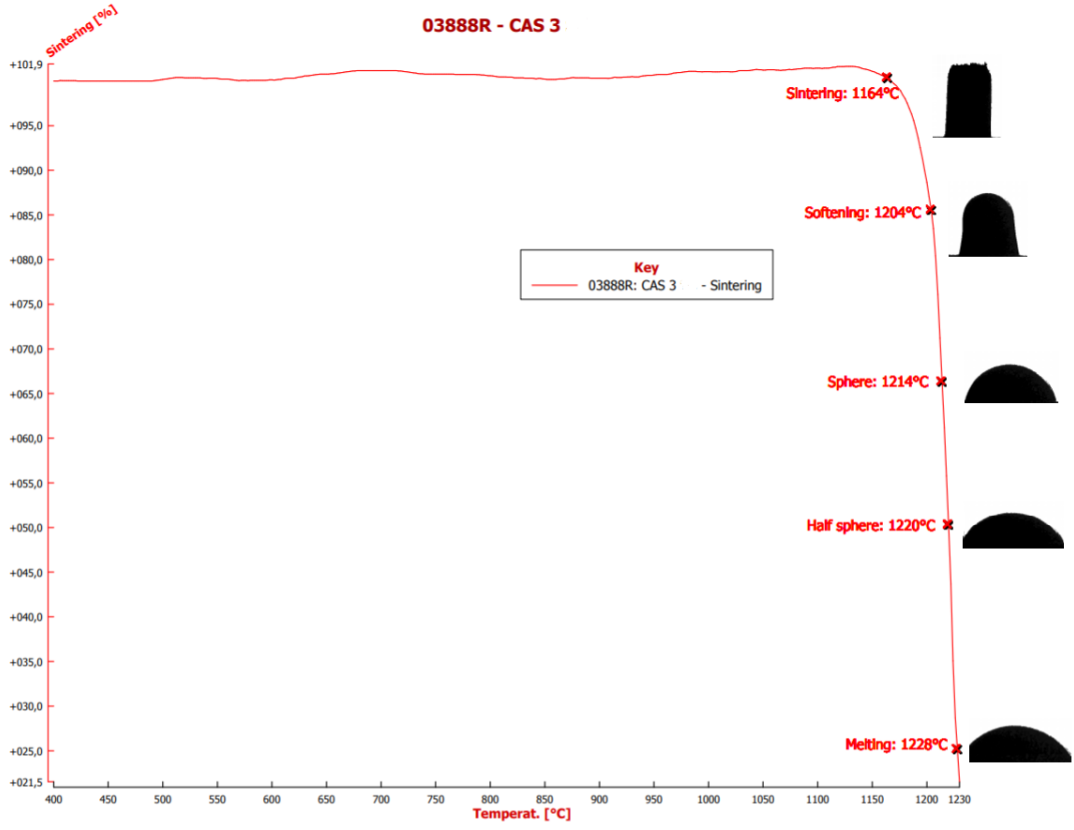
BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

6.1. Isı Mikroskop Analizleri

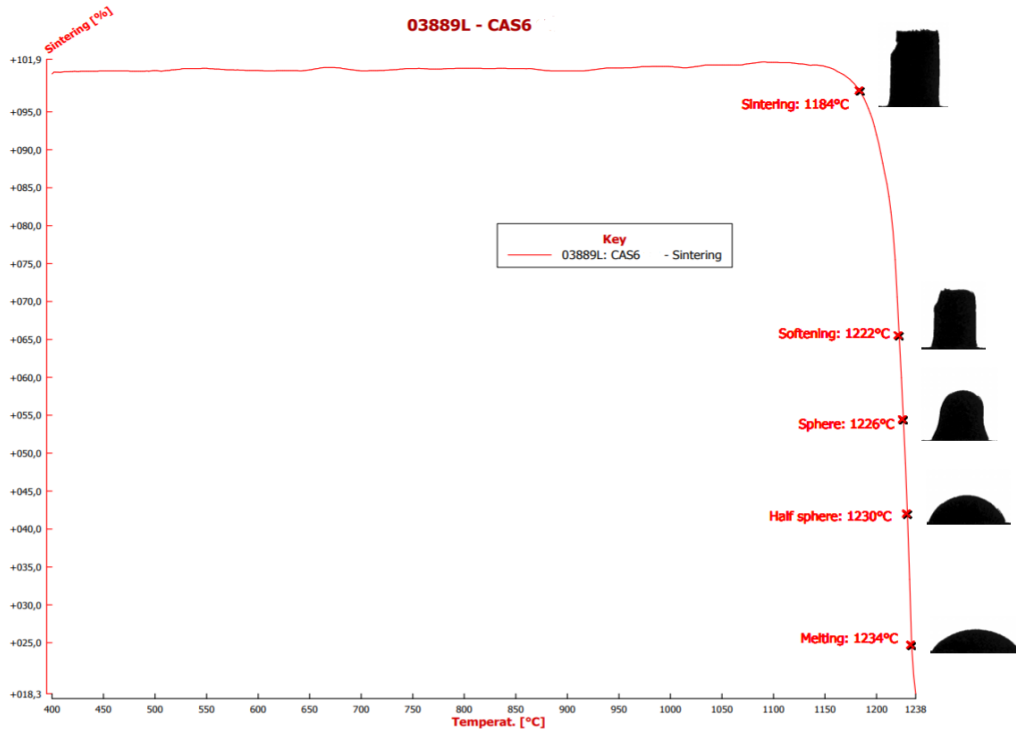
Atık tozların karışımı ile elde edilen CaF_2 katkılı seramik toz bileşimlerin yumuşama, sinterleme, yarım küre, küre ve ergime sıcaklıkları gibi termal özellikleri $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ölçüm yapılarak belirlenmiştir. Isı mikroskobu ile ölçüm yapılabilmesi için numune olarak $-45\text{ }\mu\text{m}$ altı seramik tozlarından yararlanılmıştır. Elde edilen sonuçlar sinterleme sıcaklıklarının belirlenmesinde değerlendirilmiştir.



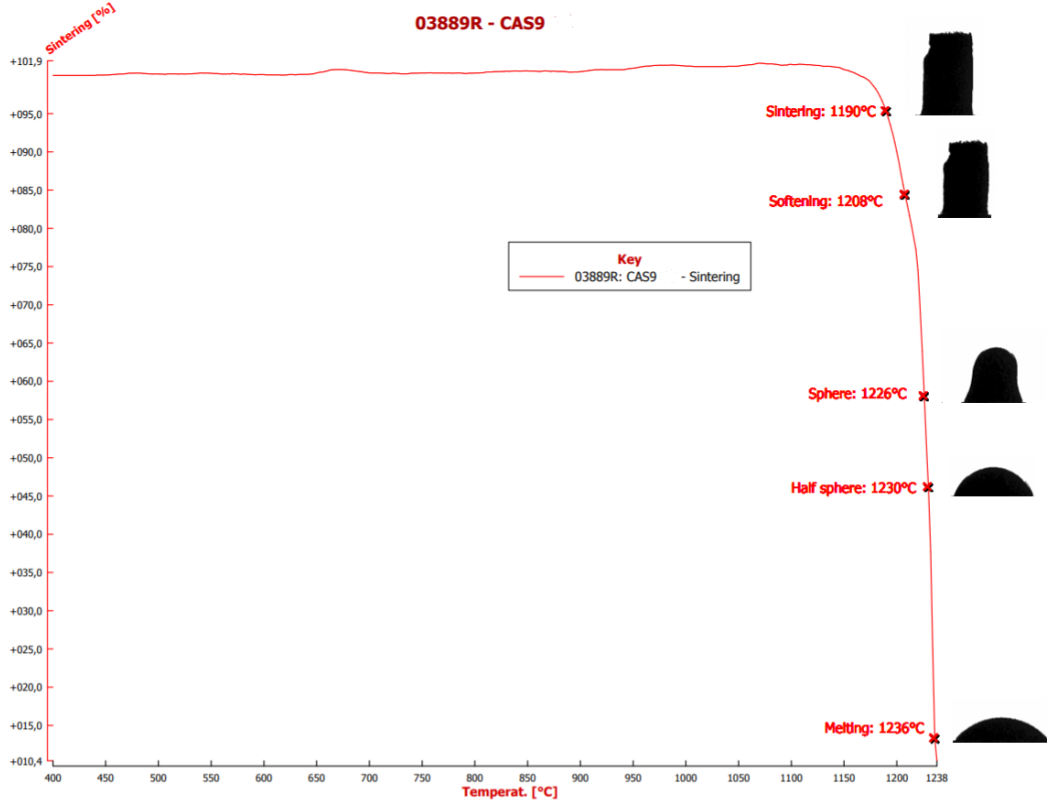
Şekil 6.1. CaSO kodlu numunenin ısı mikroskop analiz sonuçlarının grafiksel gösterimi.



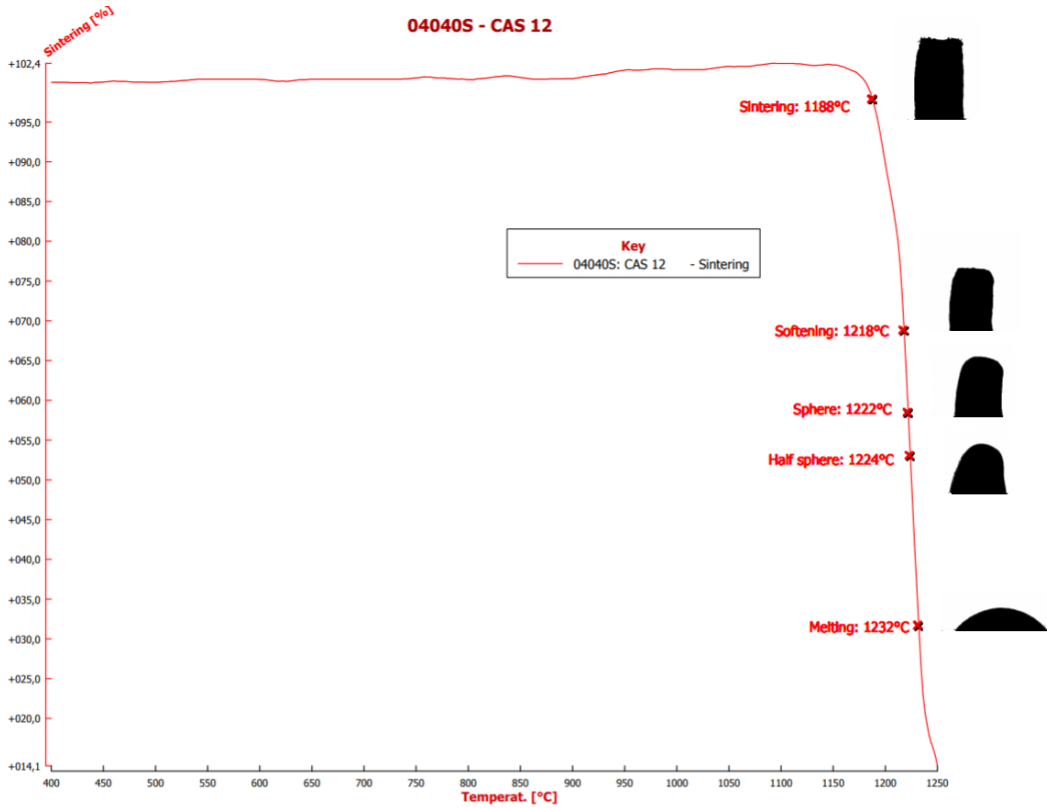
Şekil 6.2. CaS3 kodlu numunenin ısı mikroskop analiz sonuçlarının grafiksel gösterimi.



Şekil 6.3. CaS6 kodlu numunenin ısı mikroskop analiz sonuçlarının grafiksel gösterimi.



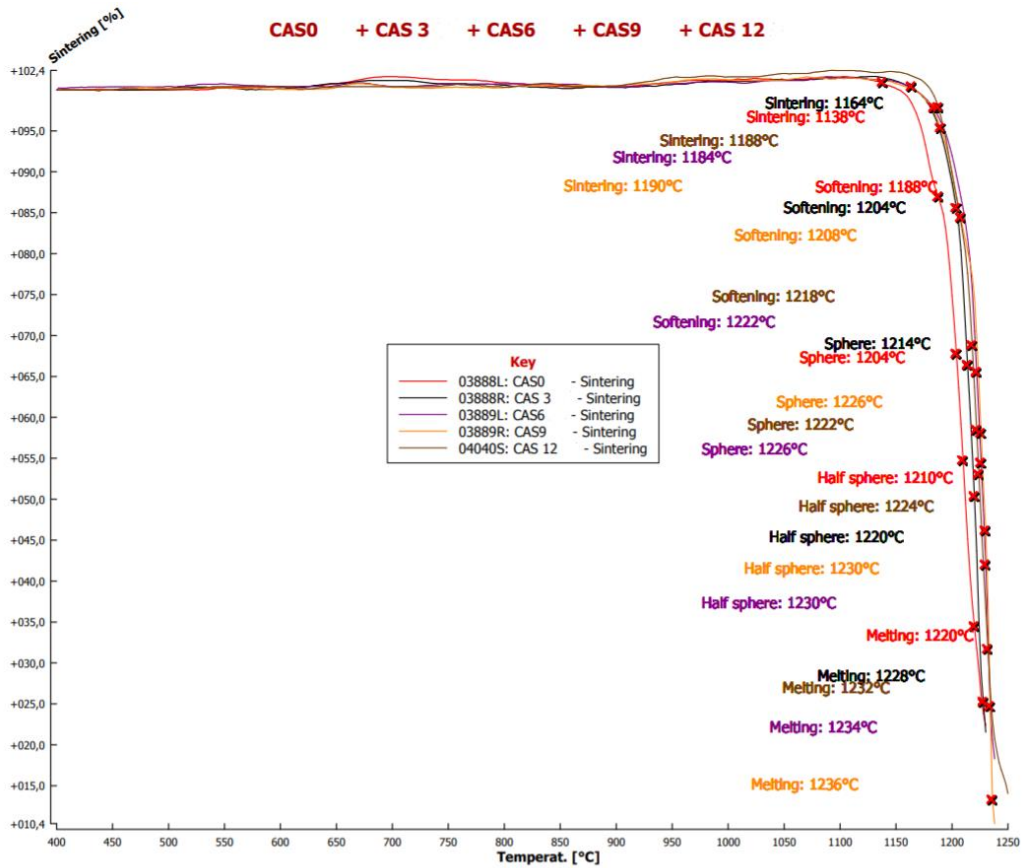
Şekil 6.4. CaS9 kodlu numunenin ısı mikroskop analiz sonuçlarının grafiksel gösterimi.



Şekil 6.5. CaS12 kodlu numunenin ısı mikroskop analiz sonuçlarının grafiksel gösterimi.

Tablo 6.1. Artan CaF₂ kompozisyonuna sahip numunelere uygulanan ısı mikroskop analiz sonuçları.

Analizler	Numune kodları				
	CaS0	CaS3	CaS6	CaS9	CaS12
Sinterleme	1138°C	1164°C	1184°C	1190°C	1188°C
Yumuşama	1188°C	1204°C	1222°C	1208°C	1218°C
Küre	1204°C	1214°C	1226°C	1226°C	1222°C
Yarım küre	1210°C	1220°C	1230°C	1230°C	1224°C
Erime	1220°C	1228°C	1234°C	1236°C	1232°C

Şekil 6.6. Artan CaF₂ kompozisyonuna sahip numunelere uygulanan ısı mikroskop analiz sonuçlarının grafiksel gösterimi.

Artan CaF₂ katkısı flaks etkisi yaparak viskoziteyi düşürmüş olup akışkanlığın artması ile birlikte gözenekler dolmuş ve büzölmeye sebep olmuştur [61, 69]. Aynı zamanda CaF₂ ilavesinin sonucu olarak F⁻ iyonlarının viskoziteyi düşürücü etkide bulunduğu bilinmektedir [61]. Bu durum sonucunda sinterleme sıcaklığı artışıyla sinterleme, küre, yarım küre ve erime sıcaklıkları kısmen değişmekle birlikte çok belirgin bir değişim görülmemektedir. Ayrıca yüksek CaF₂ oranlarında flaks etkisinin daha fazla

görüldüğü de göze çarpmaktadır. Ortaya çıkan sonuçlar nezdinde CaS0 kodlu numunenin sinter sıcaklığı referans alınarak maksimum sinterleme sıcaklığı 1100°C olarak tercih edilmiştir.

6.2. Pişme Küçülmeleri

Silindirik deney numunelerinin kurutma işlemleri 100 °C'de 24 saat sürede etüvde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin pişme küçülmesi değerlerini hesaplayabilmek için sinterleme öncesi ve sonrası çapları ölçülmüştür. Sinterleme ve kurutma işlemini takiben ölçülen numune çapları Tablo 6.2.'de verilmiştir.

Tablo 6.2. Kurutma ve sinterleme sonrası silindirik numunelerin çapları.

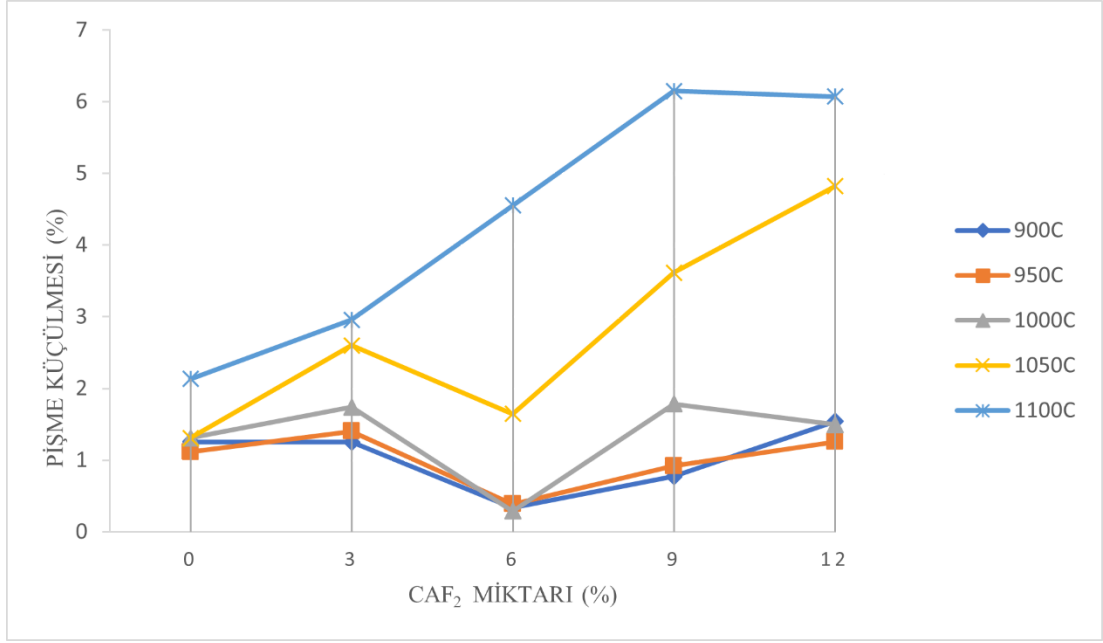
Bileşim No	Sinterleme Sıcaklıkları	Kurutma Sonrası Çap (mm)	Sinterleme Sonrası Çap (mm)
CaS0	900	20,67	20,41
	950	20,64	20,41
	1000	20,64	20,37
	1050	20,60	20,33
	1100	20,61	20,17
CaS3	900	20,76	20,50
	950	20,67	20,38
	1000	20,69	20,33
	1050	20,77	20,23
	1100	20,64	20,03
CaS6	900	20,61	20,54
	950	20,62	20,54
	1000	20,64	20,58
	1050	20,65	20,31
	1100	20,65	19,71
CaS9	900	20,69	20,53
	950	20,65	20,46
	1000	20,75	20,38
	1050	20,75	20,00
	1100	20,65	19,38
CaS12	900	20,76	20,44
	950	20,73	20,47
	1000	20,73	20,42
	1050	20,75	19,75
	1100	20,75	19,49

Pişme küçülmesi değerleri seramik malzeme üretiminde en önemli değişkenlerden biridir. Pişme küçülmesi üretilen nihai ürünlerin boyut ve şekillerinin belirlenmesini doğrudan etkileyebilmektedir [70]. Kurutma ve sinterleme sonrası ölçülen numune çapları kullanılarak denklem (5.1) yardımıyla hesaplanmış olan % pişme küçülme değerleri Tablo 6.3.'de verilmiştir.

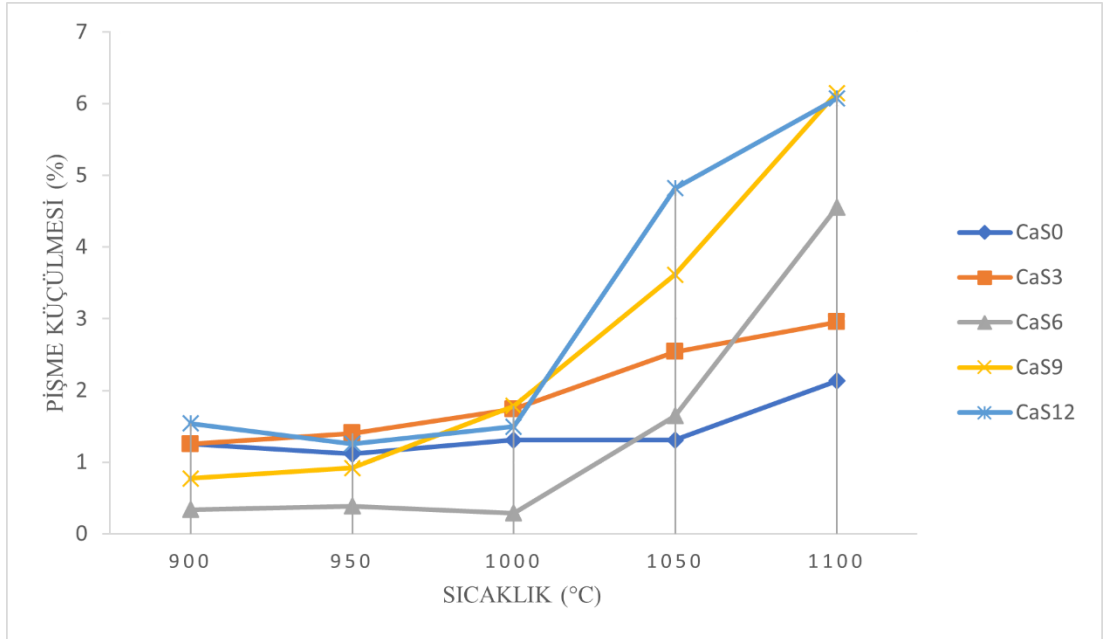
Tablo 6.3. Numunelerin % pişme küçülmeleri.

Bileşim No	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Pişme Küçülmesi (%)
CaS0	900	1,257
	950	1,114
	1000	1,308
	1050	1,310
	1100	2,134
CaS3	900	1,252
	950	1,402
	1000	1,739
	1050	2,599
	1100	2,955
CaS6	900	0,339
	950	0,387
	1000	0,290
	1050	1,646
	1100	4,552
CaS9	900	0,773
	950	0,920
	1000	1,783
	1050	3,614
	1100	6,150
CaS12	900	1,541
	950	1,254
	1000	1,495
	1050	4,819
	1100	6,072

5 farklı sıcaklıkta sinterlenmiş silindirik numunelerin CaF_2 katkı oranına ve sinterleme sıcaklıklarına göre pişme küçülmesi değişim değerleri Şekil 6.7. ve Şekil 6.8.'da verilmiştir.



Şekil 6.7. 5 farklı sıcaklıkta sinterlenmiş silindirik numunelerin içerdiği CaF₂ miktar artışına bağlı olarak pişme küçülmelerinde meydana gelen değişim.



Şekil 6.8. Artan CaF₂ kompozisyonuna sahip numunelerin artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak pişme küçülmelerinde meydana gelen değişim.

Seramik malzemelerde bilindiği üzere sinterleme işlemi esnasında malzeme üzerindeki porların/gözeneklerin daralması ile taneler birbirlerine yakınlaşmaktadır [70]. Bu malzemeler, katı seramik faz ve gazla dolu gözenekli faz gibi en az iki fazdan

oluşmaktadır. Gözenekler aracılığıyla çevre ile gaz alışverişi mümkün olduğundan, bu gözeneklerin gaz içeriği genellikle kendisini çevreye göre düzenler [70]. Grafiklerden de görüldüğü üzere numunelerin pişme küçülmesi değerleri incelendiğinde en düşük %0,29 ve en yüksek pişme küçülmesi değeri ise %6,15 olarak hesaplanmıştır. En küçük pişme küçülmesi değeri CaF_2 içeriği %6 olan 1000 °C 'de sinterlenmiş CaS6 kod adlı numunede elde edilmiştir. En yüksek pişme küçülmesi değeri ise CaF_2 içeriği %9 olan 1100 °C 'de sinterlenmiş CaS9 kod adlı numunede elde edilmiştir. Ayrıca %12 CaF_2 içeren ve 1100 C'de sinterlenen numunelerin pişme küçülmesi de %9 CaF_2 içeren 1100 °C sinterlenmiş numunelerin pişme küçülmesi değerlerine çok yakındır. CaF_2 içeriğinin artması ile sıvı faz sinterlemesi artmakta ve bunun sonucunda da pişme küçülmesi değerlerinde artış meydana gelmektedir [59]. Sinterleme sıcaklığının artması meydana gelen daha fazla sıvı faz sinterlemesine bağlı olarak gözeneklerin azalmasına sebep olduğundan pişme küçülmeleri artmaktadır. Artan CaF_2 katkısı flaks etkisi yaparak viskoziteyi düşürmüş olup akışkanlığın artması ile artan sıvı fazla birlikte gözenekler dolmuş ve büzölmeye sebep olmuştur. Bu durum sonucunda sinterleme sıcaklığı artışıyla birlikte pişme küçülmesi değerlerinde artış gözlenmiştir [59, 61, 69].

6.3. Gözenek Miktarı, Bulk Yoğunluk ve Su Emme Miktarları

Numunelerin gözenek miktarları, bulk yoğunluk değerleri ve su emme oranları 5.2, 5.3 ve 5.4 numaralı denklemler yardımı ile hesaplanmış olup Tablo 6.4.'de verilmiştir.

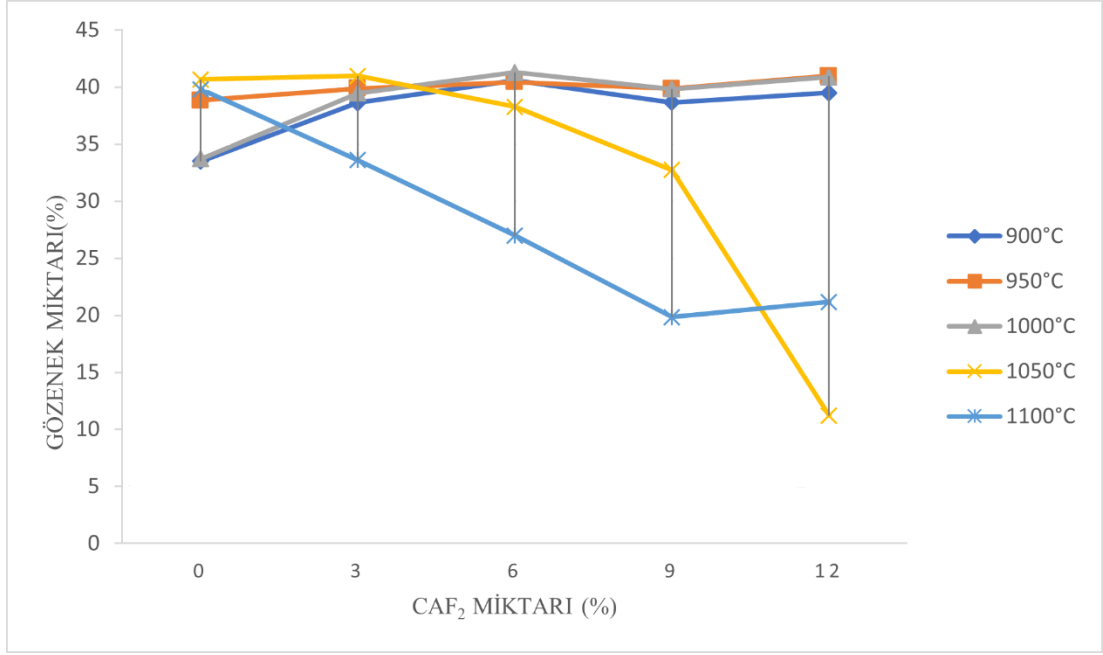
Tablo 6.4. Numunelerin gözenek miktarı, su emme ve bulk yoğunlukları.

Bileşim No	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Gözenek Miktarı (%)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Su Emme Miktarı (%)
CaS0	900	33,50	1,698	18,44
	950	38,82	1,601	22,54
	1000	33,70	1,716	16,69
	1050	40,66	1,594	20,21
	1100	39,80	1,646	17,32

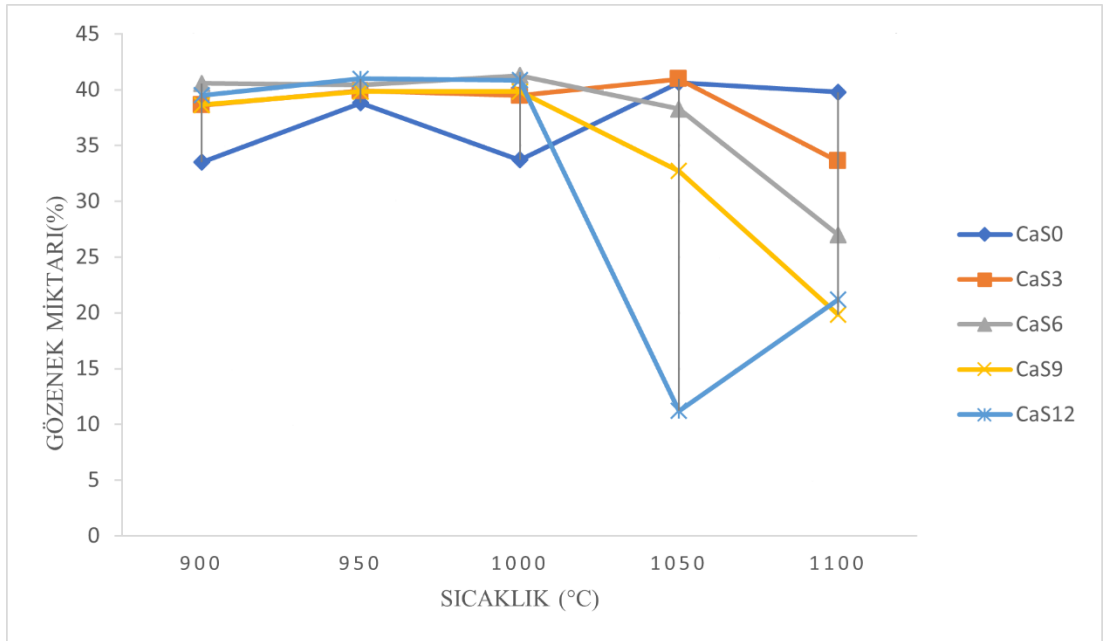
Tablo 6.4. (Devamı)

Bileşim No	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Gözenek Miktarı (%)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Su Emme Miktarı (%)
	900	38,62	1,644	20,34
CaS3	950	39,88	1,654	20,20
	1000	39,48	1,677	19,01
	1050	40,97	1,651	19,87
	1100	33,60	1,835	13,52
CaS6	900	40,56	1,626	21,98
	950	40,44	1,648	21,10
	1000	41,27	1,650	20,36
	1050	38,28	1,731	16,95
CaS9	1100	26,99	1,970	08,06
	900	38,64	1,684	20,73
	950	39,84	1,681	20,57
	1000	39,83	1,710	18,16
	1050	32,72	1,872	12,75
	1100	19,84	2,015	02,47
CaS12	900	39,49	1,667	21,30
	950	40,98	1,675	21,27
	1000	40,87	1,689	19,88
	1050	11,20	2,161	04,21
	1100	21,17	2,064	02,46

Şekil 6.9. ve 6.10.'da numunelere uygulanan sinterleme sıcaklıkları ve CaF₂ ilavesi ile bağıntılı %gözenek miktarlarının değişim oranları gösterilmiştir. 1000°C'de sinterlenmiş CaS6'da en yüksek gözenek miktarı %41,27 olarak tespit edilmiş olup, 1050 °C'de sinterlenmiş CaS12'de ise en düşük gözenek miktarı %11,20 olarak tespit edilmiştir. Tüm numunelerin gözenek miktarlarına bakıldığında %11,20 ile %41,27 aralığındadır.



Şekil 6.9. 5 farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin artan CaF₂ kompozisyonuna bağlı olarak gözenek miktarlarında meydana gelen değişim.



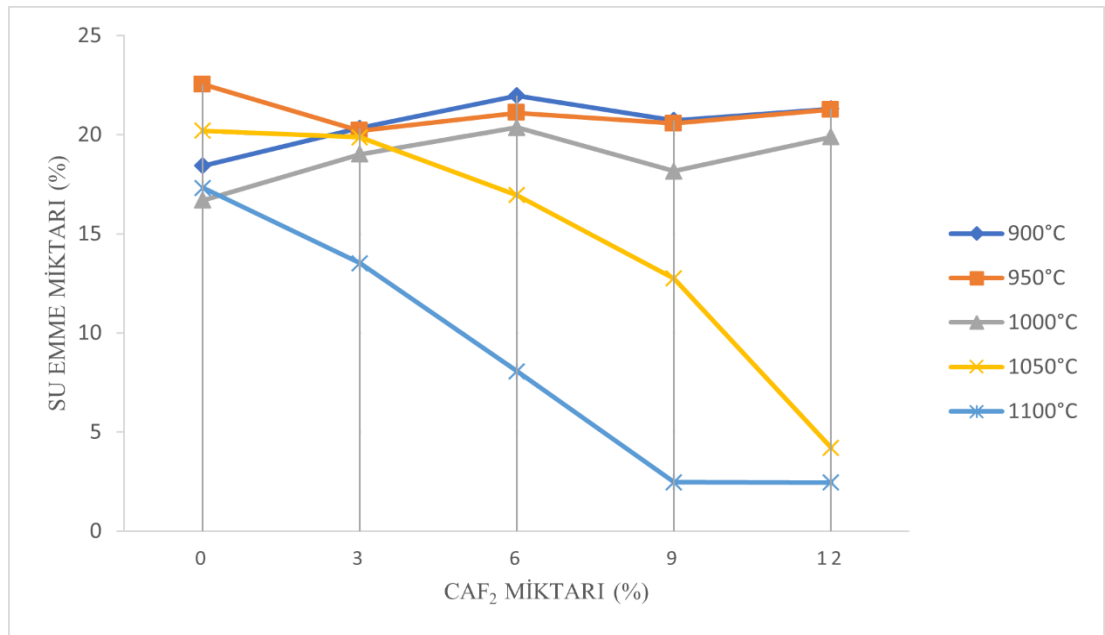
Şekil 6.10. Artan CaF₂ kompozisyonuna sahip numunelerin artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak gözenek miktarlarında meydana gelen değişim.

Şekil 6.9. ve Şekil 6.10.'da görüleceği gibi CaF₂ katkısının artışı yüksek sıcaklık seviyelerinde gözenek miktarında azalmaya neden olmaktadır. CaF₂ katkısı yüksek

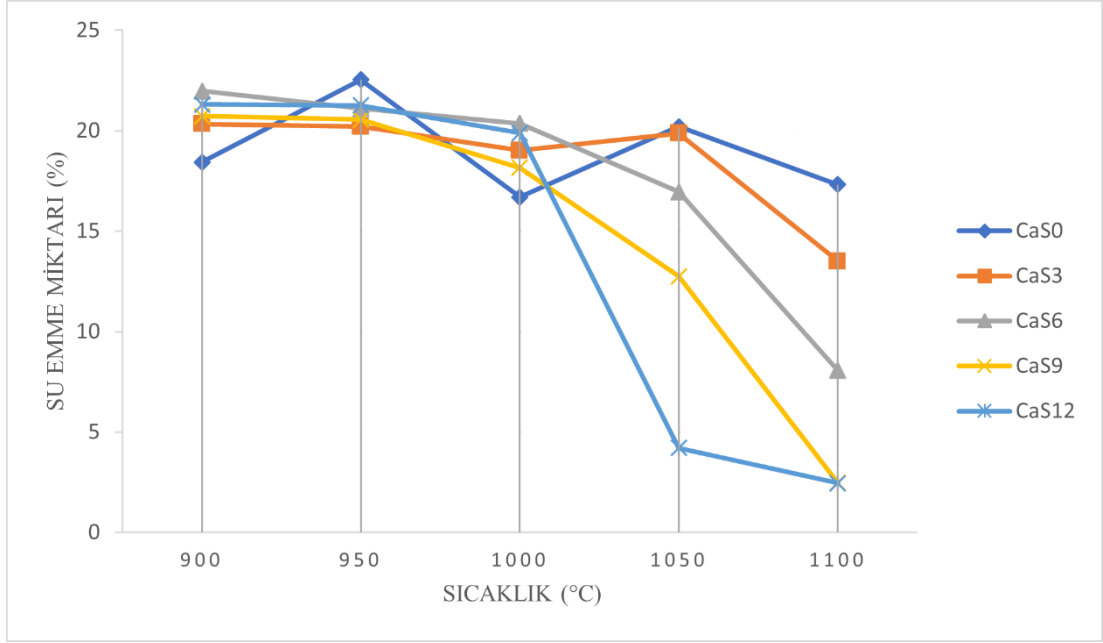
sıcaklık ile birleştiğinde meydana gelen sıvı faz sinterlemesinin etkisiyle genel olarak gözenek miktarlarında düşüşler görülmektedir. Literatürdeki mevcut çalışmalar ve mevcut tez çalışmasında yapılan deneyler nezdinde bakıldığında CaF_2 'nin flaks etkisi yaparak viskoziteyi düşürdüğü ve bu nedenle akışkanlığın artmasına bağlı olarak, numuneler üzerindeki gözeneklerin dolması ile birlikte gözle görülür büzülme meydana gelmektedir [59, 61, 69].

Sinterleme sıcaklığının artması numuneler üzerinde daha iyi sinterlemenin gerçekleşmesine sebep olmaktadır. CaF_2 katkısının ve sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte kullanılan atık malzemelerden hazırlanan bileşim içerisinde bulunan alkaliler ve silikatların oluşturduğu camsı faz da artmaktadır [59]. Bu durum neticesinde yüksek sıcaklık seviyelerinde ve CaF_2 katkılarında düşük oranlarda gözenek miktarı tespit edilmiştir.

Literatürdeki çalışmalar ve yapı malzemesi olarak üretilen seramik malzemelerin gözenek miktarlarının düşük seviyelerde olması istenmektedir [6, 45]. Gözenek miktarları göz önüne alındığında üretilmiş numunelerin seramik yapı malzemesi olarak kullanılabilirliği düşünülmektedir [6, 45].



Şekil 6.11. 5 farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin artan CaF_2 kompozisyonuna bağlı olarak su emme miktarlarında meydana gelen değişim.

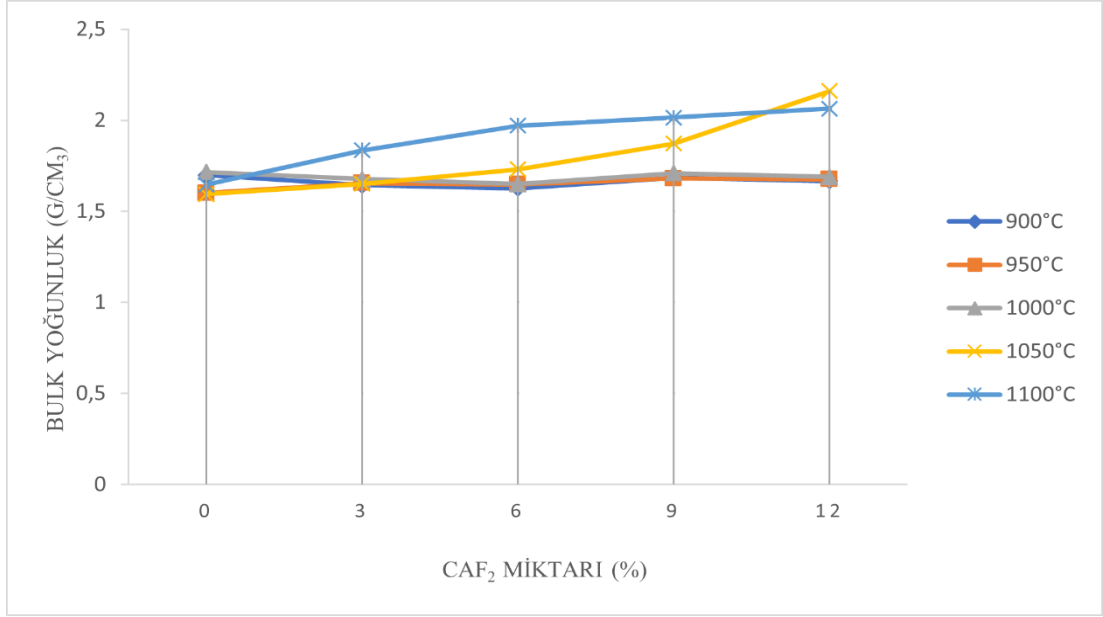


Şekil 6.12. Artan CaF_2 kompozisyonuna sahip numunelerin artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak su emme miktarlarında meydana gelen değişim.

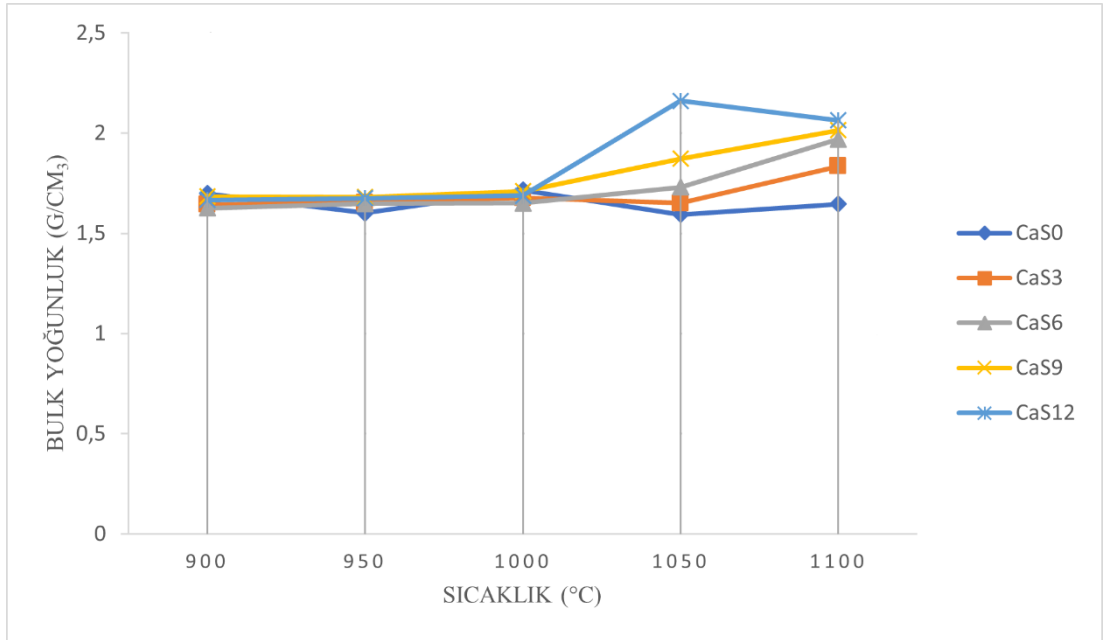
Şekil 6.11. ve 6.12.'de artan sinterleme sıcaklıkları ve CaF_2 kompozisyonu ile bağıntılı % su emme miktarlarındaki değişimler gösterilmiştir. 950°C'de sinterlenmiş olan CaS0'da en yüksek su emme miktarı %22,54 olarak tespit edilmiş olup en az su emme miktarının ise 1100°C'de sinterlenmiş olan CaS12'de %02,46 olduğu gözükmektedir. Kalan numunelerin su emme miktarları %02,46 ile %22,54 değerleri arasındadır. CaF_2 katkısı ve sinterleme sıcaklıklarının artışı ile mevcut sıvı fazın gözeneklilik oranının azalması ile ilgili olarak % su emme değerleri azalmaktadır. Mevcut çalışmalar göz önüne alındığında seramik yapı malzemelerin referans su emme miktarları %10-20 arasında görülmektedir [45].

Sonuçlara bakıldığında yapılan çalışmada 1000°C, 1050 °C ve 1100 °C'de sinterlenmiş numunelerin su emme değerlerinin büyük oranda standartlarda mevcut olan değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. CaF_2 katkısı ve sinterleme sıcaklığının artışıyla gözenek miktarı değerlerinde olduğu gibi meydana gelen sıvı faz sinterlemesinin sonucunda azalma meydana gelmektedir [6, 45, 59].

Şekil 6.13. ve 6.14.'de sinterleme sıcaklığına ve artan CaF_2 kompozisyonuna göre bulk yoğunluk değerleri verilmiştir.



Şekil 6.13. 5 farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin artan CaF₂ kompozisyonuna bağlı olarak bulk yoğunluk değerlerinde meydana gelen değişim.



Şekil 6.14. Artan CaF₂ kompozisyonuna sahip numunelerin artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak bulk yoğunluk değerlerinde meydana gelen değişim.

En yüksek bulk yoğunluk değeri 1050°C’de sinterlenmiş olan CaS12 kodlu numunede 2,161 g/cm³ olarak belirlenmiştir. En düşük bulk yoğunluk değeri ise 1050°C’de sinterlenmiş olan CaS0 kodlu numunede 1,594 g/cm³ olarak belirlenmiştir. Tüm numunelerin bulk yoğunluk değerlerine bakıldığında sonuçlar 1,594-2,161 g/cm³

aralığında ölçülmüştür. Artan CaF_2 katkısının flaks etkisi yapması nedeniyle viskozite düşmüş ve akışkanlığın artmasına bağlı olarak gözenek miktarlarında azalmaya sebep olmuştur [59, 60]. Bu durumla birlikte sinterleme sıcaklığının artış göstermesi de gözenek miktarının azalmasına katkı sağlamıştır. Sonuç olarak artan akışkanlıkla birlikte sıvı fazdaki mevcut gözenek miktarını düşürmesinden dolayı bulk yoğunluk değerleri artış göstermiştir. Literatürde dolu ve delikli tuğlaların bulk yoğunluk değerleri 1-1,8 g/cm^3 olarak verilmektedir. İlave CaF_2 katkılı veya katkısız numuneler belirtilen tuğlaların üretiminde değerlendirilebilir. 900°C, 950°C , 1000°C sıcaklıkta sinterlenen CaS0, CaS3, CaS6, CaS9, CaS12 kodlu numuneler bulk yoğunluk değerlerine bakıldığında 1,8 g/cm^3 'e en yakın olan numunelerdir. Bu nedenle bulk yoğunluk değerleri göz önüne alındığında seramik yapı malzemesi üretiminde değerlendirilebilecek düzeyde görülmektedir. Yalıtım özelliği aranan uygulamalarda yoğunluk değerleri düşük gözenek miktarları yüksek olan malzemeler kullanılabilir.

6.4. Donma Testi

Donma ve çözünme şeklinde 10 çevrim yapılan numunelerin başlangıç ve test sonrası ağırlıkları kullanılarak deney sonrası ağırlık kayıpları belirlenmiştir. Hesaplanan ağırlık kayıplarının artan CaF_2 kompozisyonu ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen değişimler Şekil 6.15. ve 6.16.'da sunulmuştur.

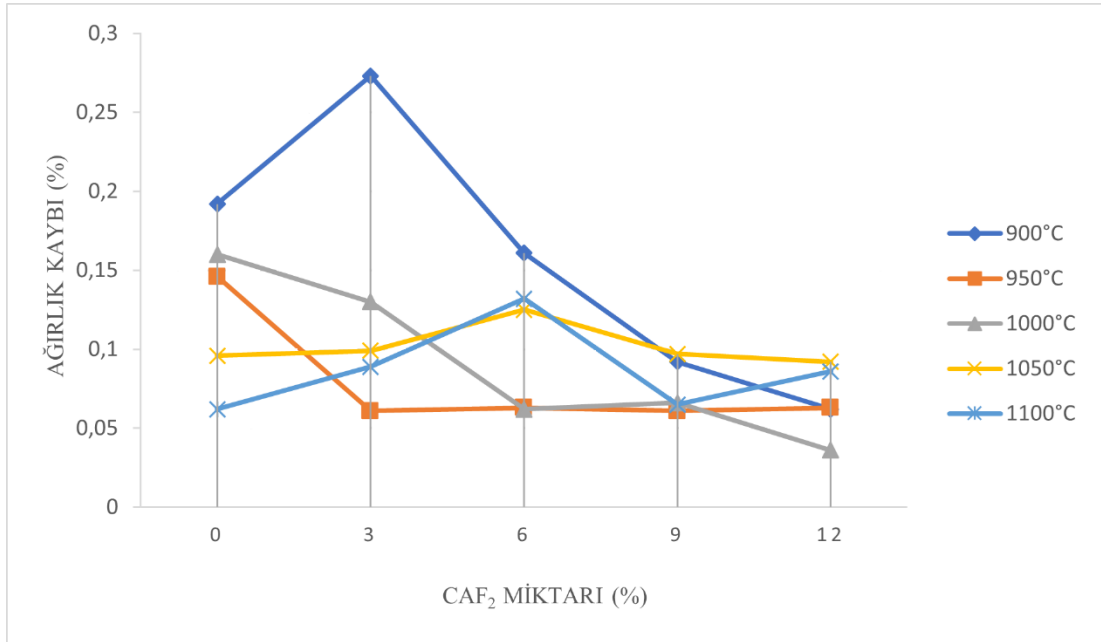
Tablo 6.5. Numunelerin donma testi öncesi, sonrası ağırlık ölçümleri ve % ağırlık kaybı hesapları.

Bileşim No	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Başlangıç ağırlıkları (gr)	Donma testi sonrası ağırlıklar (gr)	Ağırlık kaybı (%)
CaS0	900	2,604	2,599	0,192
	950	2,050	2,047	0,146
	1000	3,120	3,115	0,160
	1050	3,113	3,110	0,096
	1100	3,181	3,179	0,062
CaS3	900	2,929	2,921	0,273
	950	3,247	3,245	0,061
	1000	3,059	3,055	0,130
	1050	3,014	3,011	0,099
CaS6	1100	3,338	3,335	0,089
	900	3,102	3,097	0,161
	950	3,140	3,138	0,063
	1000	3,178	3,176	0,062
	1050	3,198	3,194	0,125
	1100	3,025	3,021	0,132

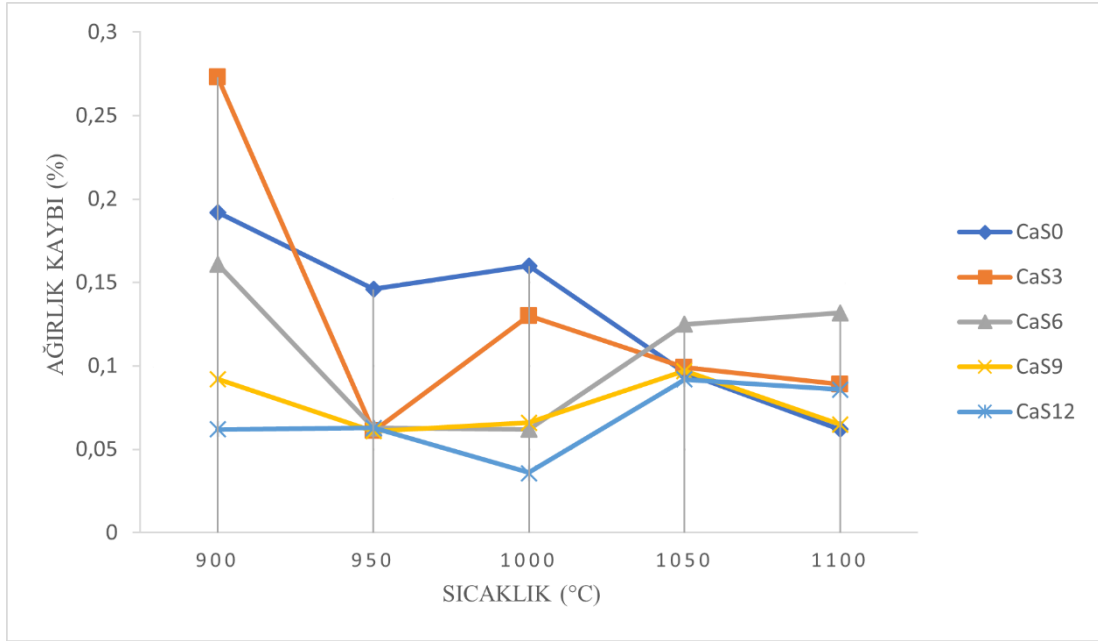
Tablo 6.5. (Devamı)

Bileşim No	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Başlangıç ağırlıkları (gr)	Donma testi sonrası ağırlıklar (gr)	Ağırlık kaybı (%)
CaS9	900	3,240	3,237	0,092
	950	3,263	3,261	0,061
	1000	3,027	3,025	0,066
	1050	3,075	3,072	0,097
	1100	3,054	3,052	0,065
CaS12	900	3,218	3,216	0,062
	950	3,165	3,163	0,063
	1000	2,774	2,773	0,036
	1050	3,228	3,225	0,092
	1100	2,300	2,298	0,086

Gerçekleştirilen donma testleri sonuçlarına bakıldığında en yüksek kütle kaybının 900°C sıcaklıkta sinterlenen CaS3 kod adlı numunede %0,273 olduğu görülmektedir. Hesaplanmış olan en düşük ağırlık kaybı ise 1000°C’de sinterlenmiş CaS12 kod adlı numunede %0,036’dır. Tüm numunelerin ağırlık kayıpları %0,036-0,273 aralığındadır.



Şekil 6.15. 5 farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin artan CaF₂ kompozisyonuna bağlı olarak donma testleri sonucu meydana gelen %ağırlık kaybı değerleri.



Şekil 6.16. Artan CaF_2 kompozisyonuna sahip numunelerin artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak donma testleri sonucu meydana gelen %ağırlık kaybı değerleri.

CaF_2 katkısı içeren ve içermeyen numunelere 10 çevrim şeklinde uygulanan donma-çözünme testi sonrasında yapılan göz ile kontrolde genel olarak numuneler üzerinde herhangi bir kopma, dağılma, pullanma veyahut çatlama gözükmemektedir. Sinterlenmiş numunelerin donma testi sonucunda hesaplanmış % ağırlık kayıpları birbirine yakın değerler olup düşük seviyededir. Artan CaF_2 katkısının donma-çözünme test sonuçlarına tamamen etkisi olduğu söylenemez ancak etkisi az da olsa yüksek CaF_2 katkısı içeren numunelerin artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte donma-çözünme testi sonrası daha az ağırlık kaybına uğradığı gözükmemektedir. Bu durum muhtemelen artan CaF_2 katkısı ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak daha iyi sinterlenmenin meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır.

6.5. Pamuklaşma Testi

Farklı sıcaklıklarda sinterlenme işlemine tabi tutulmuş deney numuneleri uygun kap içerisine yerleştirildikten sonra yüksekliklerinin 1/3'ü kadar saf su ilavesi yapılmıştır. Saf suyun emilip tamamen buharlaşıp uzaklaşmasından sonra tekrar aynı işlem uygulanarak pamuklaşma dereceleri aşağıdaki özelliklere göre belirlenmiştir [54].

- a) Zayıf pamuklaşma : Numunelerin yüzeyinde %10 seviyesini geçmeyecek miktarda tuz tabakasının bulunması.
- b) Orta pamuklaşma : Numunelerin yüzeyinde pullanma ve tozlanma gerçekleşmeksizin tuz tabakasının %50 seviyesine yaklaşan tuz tabakasının bulunması.
- c) Ağır pamuklaşma : Numunelerin yüzeyinde pullanma ve tozlanma gerçekleşmeksizin tuz tabakasının %50 seviyesinin üzerinde bulunması.
- d) Ciddi pamuklaşma : Numunelerin yüzeyinde pullanma ve tozlanmanın gerçekleşmesi ile birlikte yüksek oranda tuz tabakasının bulunması.

Tablo 6.6.'da numunelerin sinterleme sıcaklıklarına ve içerdiği CaF_2 miktarlarına göre pamuklaşma dereceleri verilmiştir. Test sonrası zayıf pamuklaşmanın tespit edildiği numune görüntüleri Şekil 6.17.'de verilmiştir.



Şekil 6.17. Pamuklaşma testi sonrası zayıf pamuklaşmanın tespit edildiği numunelerin görüntüsü.

Tablo 6.6. Numunelerin CaF_2 oranları ve sinterleme sıcaklıklarına göre pamuklaşma testi sonuçları.

Bileşim No	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Pamuklaşma Derecesi	Pamuklaşma Tipi
CaS0	900	Zayıf	Numune yüzeyinde %10'u geçmeyen ince tuz tabakası
	950	Zayıf	Numune yüzeyinde %10'u geçmeyen ince tuz tabakası
	1000	Zayıf	Numune yüzeyinde %10'u geçmeyen ince tuz tabakası
	1050	Zayıf	Numune yüzeyinde %10'u geçmeyen ince tuz tabakası
	1100	Zayıf	Numune yüzeyinde %10'u geçmeyen ince tuz tabakası
CaS3	900	Yok	Yok
	950	Yok	Yok
	1000	Yok	Yok
	1050	Yok	Yok
	1100	Yok	Yok

Tablo 6.6. (Devamı)

Bileşim No	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Pamuklaşma Derecesi	Pamuklaşma Tipi
CaS6	900	Yok	Yok
	950	Yok	Yok
	1000	Yok	Yok
	1050	Yok	Yok
	1100	Yok	Yok
CaS9	900	Yok	Yok
	950	Yok	Yok
	1000	Yok	Yok
	1050	Yok	Yok
	1100	Yok	Yok
CaS12	900	Yok	Yok
	950	Yok	Yok
	1000	Yok	Yok
	1050	Yok	Yok
	1100	Yok	Yok

Test sonuçlarına bakıldığında CaF_2 içermeyen ve CaF_2 içeren deney numunelerinde genel olarak pamuklaşmaya rastlanmamıştır. CaF_2 katkısı içermeyen CaS0 kodlu numunenin tüm sinterleme sıcaklıklarında zayıf pamuklaşma tespit edilmiştir. Bu numunelerde pamuklaşma neredeyse hiç yok denecek kadar belli belirsiz düzeydedir. Zayıf pamuklaşmanın tespit edildiği CaF_2 katkısı bulunmayan numunelerin test sonrası görüntüsü Şekil 6.17.'de verilmiştir. Görüldüğü üzere pamuklaşma derecesi düşük seviyede olup CaF_2 katkısının pamuklaşmaya sebep olmadığı anlaşılmıştır. Bu durum muhtemelen CaF_2 katkısıyla birlikte azalan gözenek miktarından kaynaklanmaktadır. Birinci sınıf tuğlada pamuklaşma olmazken, ikinci sınıf tuğlada pamuklaşma belirgin değildir [71]. Bu durum tüm numunelerin pamuklaşma özellikleri açısından yapı malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

6.6. Üç Nokta Eğme Testi

Farklı sıcaklıklarda sinterlenme işlemine tabi tutulmuş deney numunelerinin bileşim numaraları, sinterleme sıcaklıkları ve hesaplanan üç nokta eğilme dayanımı değerleri Tablo 6.7.'de verilmiştir.

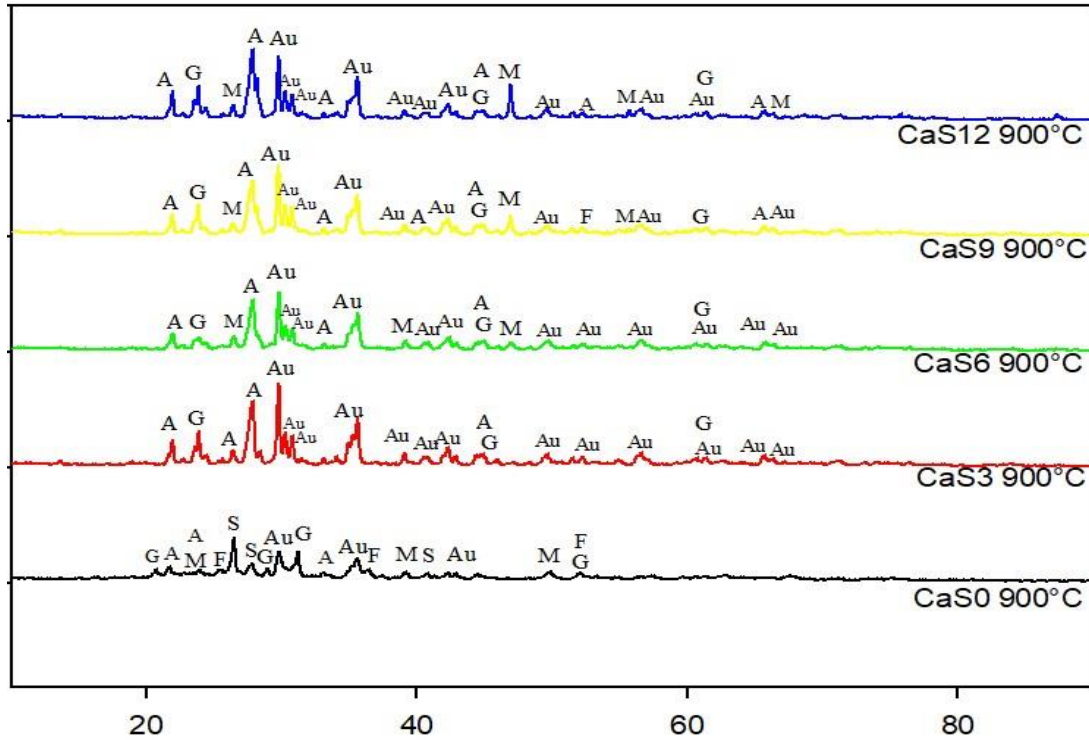
Tablo 6.7. CaF₂ içeriğine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak numunelerin üç nokta eğme testi sonuçları.

Bileşim No	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Eğilme Dayanımı (MPa)
CaS0	900	5,10
	950	7,81
	1000	13,11
	1050	19,52
	1100	27,63
CaS3	900	10,71
	950	13,94
	1000	14,69
	1050	24,50
CaS6	1100	25,11
	900	11,12
	950	13,56
	1000	15,35
CaS9	1050	23,57
	1100	41,17
	900	11,49
	950	13,90
	1000	16,80
CaS12	1050	30,37
	1100	40,10
	900	11,81
	950	15,82
	1000	15,40
	1050	39,59
	1100	27,76

Denklem (5.6) yardımıyla hesaplanan eğilme dayanımı değerleri göz önüne alındığında en düşük değer 5,10 MPa ve en yüksek değer ise 41,17 olarak hesaplanmıştır. Tüm deney numunelerinin hesaplanan eğilme dayanımı değerleri 5,10 MPa – 41,17 MPa aralığındadır. Artan sinterleme sıcaklıkları ile birlikte eğilme dayanımı değerlerinin de arttığı tespit edilmekle birlikte ağırlıkça %6, %9 CaF₂ içeren 1100 °C’de sinterlenmiş olan deney numunelerinin eğilme dayanımı değerlerinde önemli derecede bir artış gözlemlenmiştir. Sinterleme sıcaklığındaki artış ve CaF₂ katkısı ile mukavemet değerleri artmaktadır. X-Işınları difraksiyon analiz sonuçlarından da görüldüğü üzere genel olarak düşük sinterleme sıcaklıklarında anortit fazı yoğun olarak görülürken yüksek sıcaklıklarda anortitin yanı sıra augite fazının daha yoğun olduğu tespit edilmiştir. Hem anortit hem de augite fazları mukavemet veren fazlardır [72].

6.7. Numunelerin X-Işınları Difraksiyon Analizleri (XRD)

XRD analizleri ile sinterleme sıcaklıkları ve artan CaF_2 katkısıyla bağıntılı olarak meydana gelen kristal fazlar belirlenmiştir. Şekil 6.18. – 6.22.’de 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C ve 1100 °C sıcaklıklarda sinterlenmiş deney numunelerinin XRD grafikleri verilmiştir.

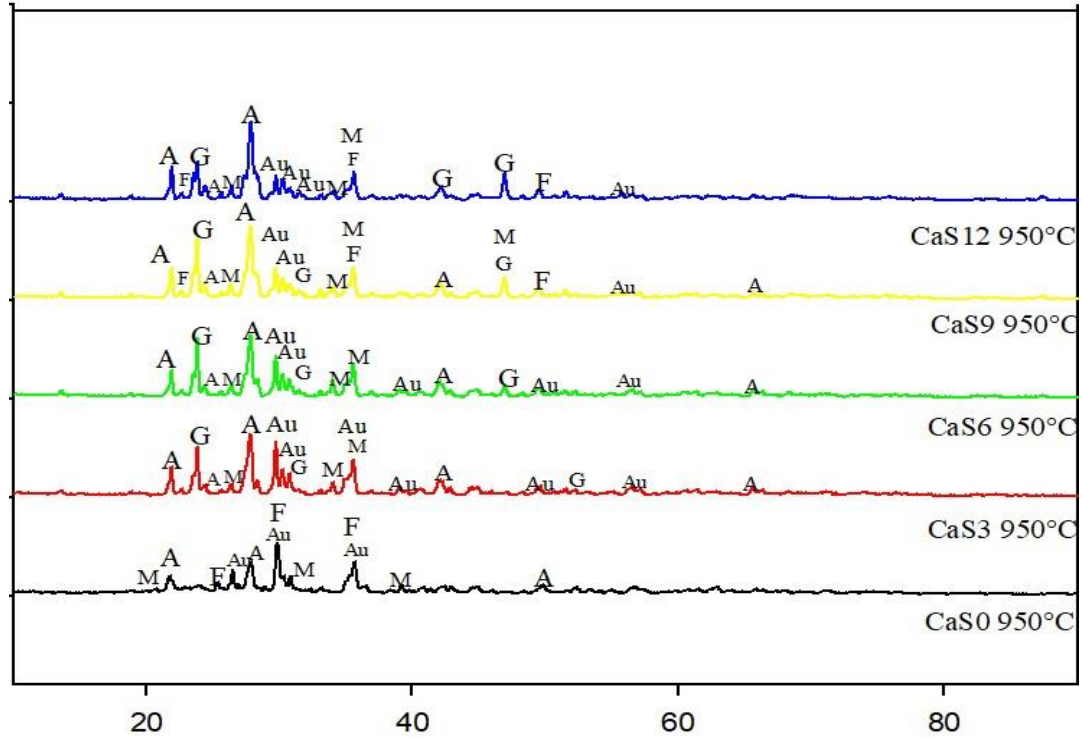


Şekil 6.18. Ağırlıkça beş farklı oranda (%0, %3, %6, %9, %12) CaF_2 içeren 900 °C’de sinterlenmiş numunelerin XRD grafiği.

[A: Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Au:Augite ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$), F: Forsterite (Mg_2SiO_4), G: Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$), M: Microcline (KAlSi_3O_8), S: Sillimanite (Al_2SiO_5).]

900 °C’de sinterlenmiş deney numunelerinin XRD analizleri Şekil 6.18.’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde artan CaF_2 katkısıyla birlikte Ca içeren fazların oluşmaya başladığı tespit edilmiştir. CaS0 kodlu numune bileşiminde Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$), Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Microcline (KAlSi_3O_8), Forsterite (Mg_2SiO_4), Sillimanite (Al_2SiO_5) ve Augite ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) fazları mevcut olup CaS3 kodlu numune bileşiminde CaF_2 katkısıyla Ca içeren fazların (Anorthite, Gehlenite, Augite) pik şiddetlerinin yükseldiği tespit edilmiş olup Sillimanite Anorthite’ye dönüşmüştür. CaS6, CaS9 ve CaS12 kodlu numune

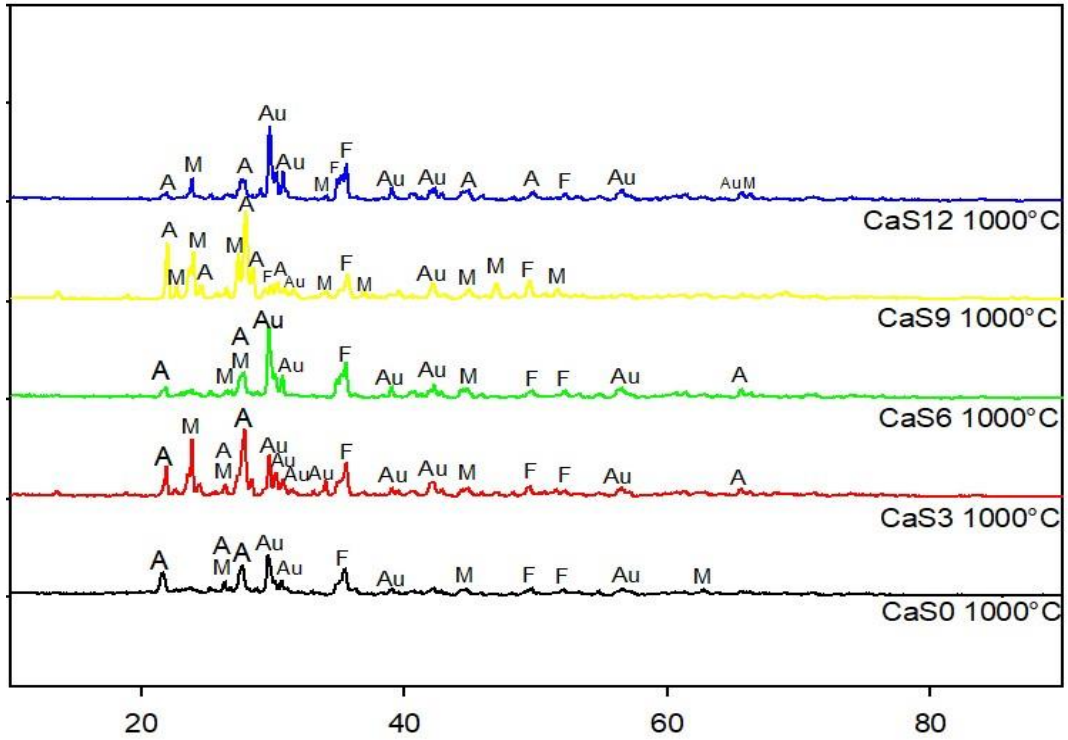
bileşimlerinde de artan CaF_2 katkısıyla birlikte Anorthite, Gehlenite ve Augite fazları grafikte görüldüğü üzere pik şiddetleri yükselmiştir.



Şekil 6.19. Ağırlıkça beş farklı oranda (%0, %3, %6, %9, %12) CaF_2 içeren 950 °C’de sinterlenmiş numunelerin XRD grafiği.

[A: Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Au:Augite ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$), F: Forsterite (Mg_2SiO_4), G: Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$), M: Microcline (KAlSi_3O_8).]

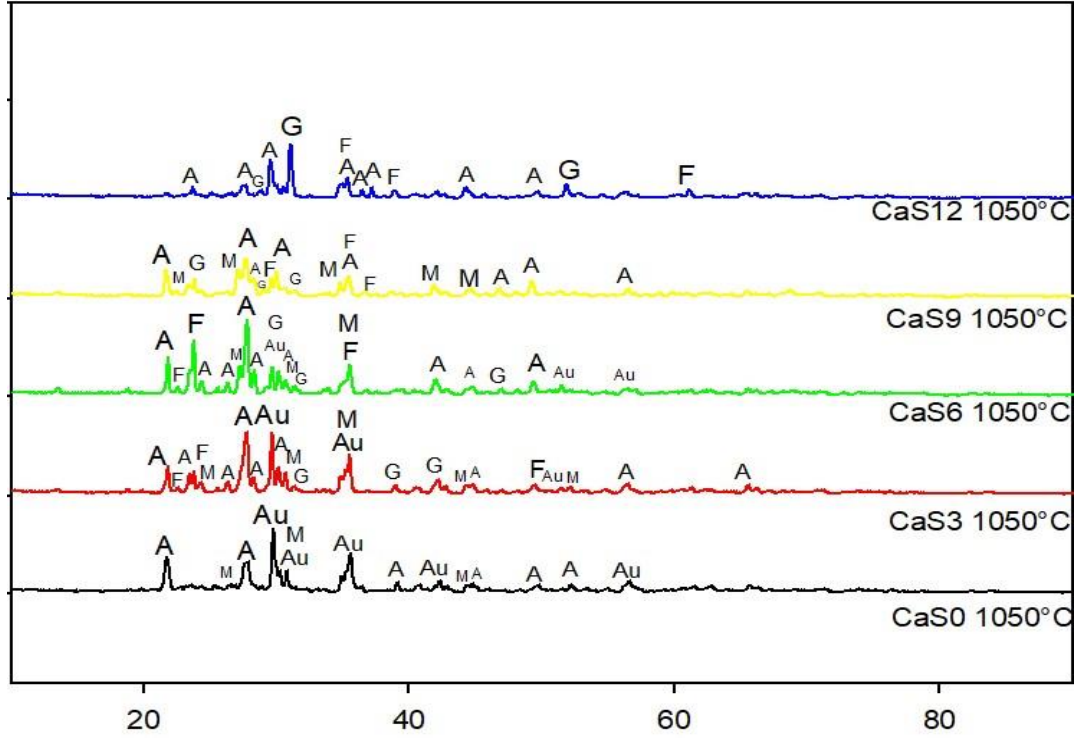
950°C’de sinterlenmiş deney numunelerinin XRD analizleri Şekil 6.19.’da verilmiştir. Şekil incelendiğinde CaS0 kodlu numune bileşiminde Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Forsterite (Mg_2SiO_4), Augite ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) ve Microcline (KAlSi_3O_8) fazları, CaS3 kodlu numune bileşiminde Forsterite (Mg_2SiO_4) kaybolmuş olup artan CaF_2 katkısıyla Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$) fazı oluşmaya başlamıştır. CaS6, CaS9 ve CaS12 kodlu numune bileşimlerinde ise artan CaF_2 katkısıyla Ca içeren Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ve Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$) fazları daha yüksek oranlarda tespit edilmiştir.



Şekil 6.20. Ağırlıkça beş farklı oranda (%0, %3, %6, %9, %12) CaF_2 içeren 1000°C 'de sinterlenmiş numunelerin XRD grafiği.

[A: Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Au: Augite ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$), F: Forsterite (Mg_2SiO_4), G: Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$), M: Microcline (KAlSi_3O_8).]

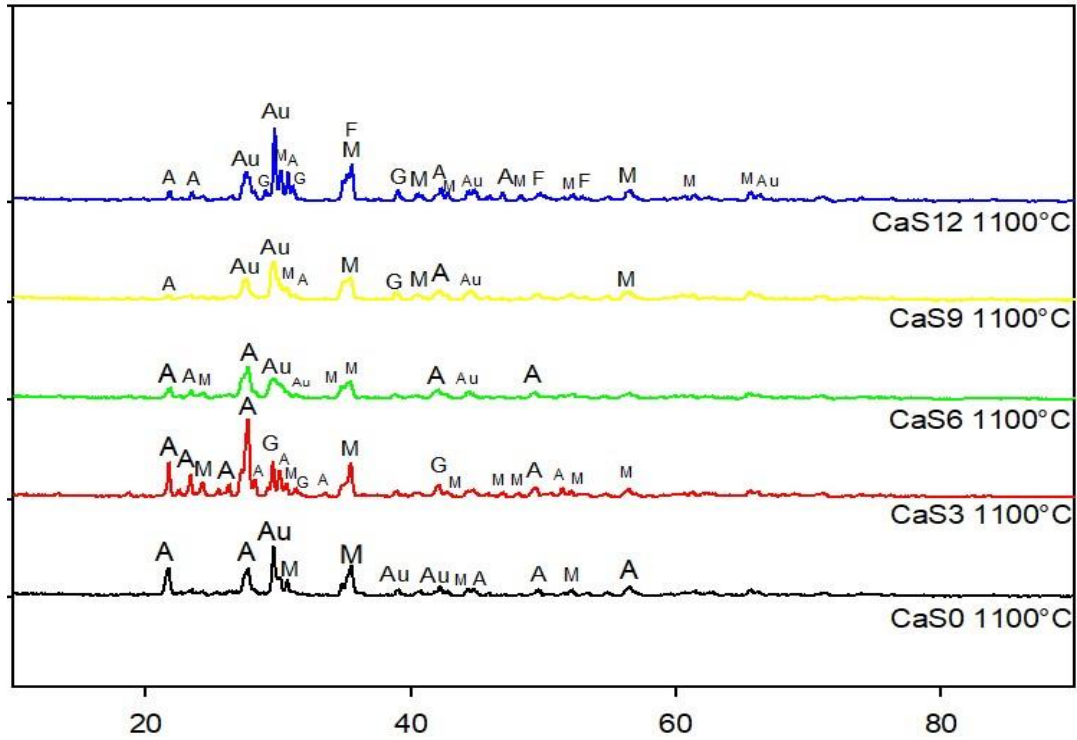
1000°C 'de sinterlenmiş deney numunelerinin XRD analizleri Şekil 6.20.'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde CaS0 kodlu numune bileşiminde Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Augite ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$), Forsterite (Mg_2SiO_4) ve Microcline (KAlSi_3O_8) fazları mevcuttur. CaS3 kodlu numune bileşiminde Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ve Microcline (KAlSi_3O_8) fazları artmaya başlamıştır. CaS6'da ise Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) fazı azalırken Augite ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) fazı artmaya başlamıştır. Artan CaF_2 katkısıyla Augite ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) fazı daha yüksek oranlarda tespit edilmiştir.



Şekil 6.21. Ağırlıkça beş farklı oranda (%0, %3, %6, %9, %12) CaF_2 içeren 1050°C 'de sinterlenmiş numunelerin XRD grafiği.

[A: Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Au: Augite ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$), F: Forsterite (Mg_2SiO_4), G: Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$), M: Microcline (KAlSi_3O_8).]

1050°C 'de sinterlenmiş deney numunelerinin XRD analizleri Şekil 6.21.'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde CaS0 kodlu numune bileşiminde Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Augite ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) ve Microcline (KAlSi_3O_8) fazları tespit edilmiştir. CaS3 kodlu numune bileşiminde Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$) fazları oluşmaya başlamış olup Augite ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) diğer fazlara dönüşmüştür. CaF_2 katkısının artmasıyla birlikte CaS6, CaS9 ve CaS12 kodlu numune bileşimlerinde de daha çok Ca içeren fazlara [Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$)] rastlanmaktadır.



Şekil 6.22. Ağırlıkça beş farklı oranda (%0, %3, %6, %9, %12) CaF_2 içeren 1100°C 'de sinterlenmiş numunelerin XRD grafiği.

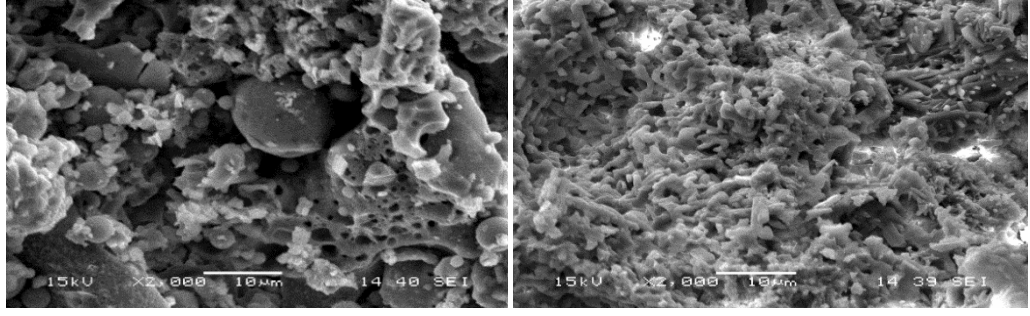
[A: Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Au: Augite ($((\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$), F: Forsterite (Mg_2SiO_4), G: Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$), M: Microcline (KAlSi_3O_8).]

1100°C 'de sinterlenmiş deney numunelerinin XRD analizleri Şekil 6.22.'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde CaS0 kodlu numune bileşiminde Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Augite ($((\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$), Microcline (KAlSi_3O_8) fazlarının mevcut olduğu görülmektedir. CaS3 kodlu numune bileşiminde Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) fazına daha fazla rastlanmakta olup Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$) fazı oluşmaya başlamıştır. CaS6 kodlu numune bileşiminde Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) fazına daha düşük oranlarda rastlanırken Augite ($((\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) fazı yükselmeye başlamıştır. CaS9 kodlu numune bileşiminde ise Augite ($((\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$), Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Microcline (KAlSi_3O_8) ve Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$) fazları tespit edilmiştir. CaS12 kodlu numune bileşiminde Microcline (KAlSi_3O_8) ve Augite ($((\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) fazları artış göstermiştir.

Ağırlıkça beş farklı oranda (%0, %3, %6, %9, %12) CaF₂ katkısı içeren ve beş farklı sıcaklıkta (900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C) sinterlenmiş deney numunelerinin XRD grafikleri genel olarak incelendiğinde CaF₂ katkısı bulunmayan ya da düşük oranlarda ihtiva eden bileşimlerde Microcline (KAlSi₃O₈) ve Forsterite (Mg₂SiO₄) gibi fazlar tespit edilirken artan CaF₂ katkısıyla birlikte Ca içeren Anorthite (CaAl₂Si₂O₈), Augite ((Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)₂O₆) ve Gehlenite (Ca₂Al[AlSiO₇]) fazları daha yüksek oranlarda tespit edilmiştir. CaF₂ katkısı flaks etkisi yaparak viskoziteyi düşürmesi sebebiyle akışkanlığı artırmakla birlikte sıvı faz oluşumuna katkı sağlayarak sinterlemeyi teşvik etmekle birlikte aynı zamanda kristal faz oluşumunun desteklenmesine yardımcı olmaktadır [4,5].

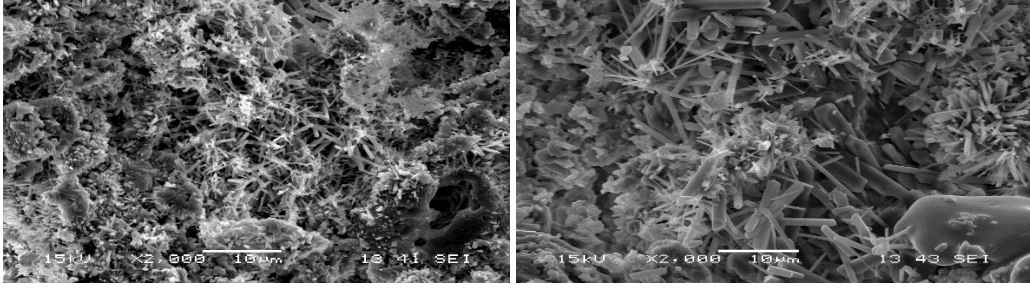
6.8. Numunelerin Mikroyapı Analizleri

Ağırlıkça beş farklı oranda (%0, %3, %6, %9, %12) CaF₂ katkısı içeren ve beş farklı sıcaklıkta (900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C) sinterlenmiş deney numunelerinin SEM mikroyapı analizleri Şekil 6.23. - 6.27.'de gösterilmiştir. Mevcut şekiller incelendiğinde XRD analizlerinde de tespit edilen kristalin yapılar ve gözenek oluşumları görülmektedir. CaF₂ katkısı arttıkça flaks etkisi gerçekleşerek viskozite düşmüş olup akışkanlığın artması ile birlikte gözenekler dolmuş ve akışkanlığın artmasına bağlı olarak gözenek miktarlarında azalmaya sebep olmuştur. Bu durum neticesinde sinterleme sıcaklığının da artış göstermesi iyi bir sinterleme gerçekleşmesine imkân tanıyarak gözenek miktarının azalmasına katkı sağlamıştır. Bahsedilen durum mikroyapı fotoğraflarında da görülebilmektedir.



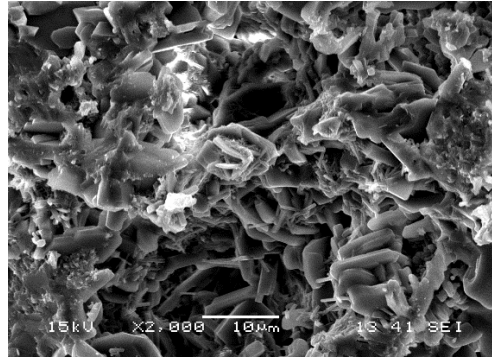
(a)

(b)



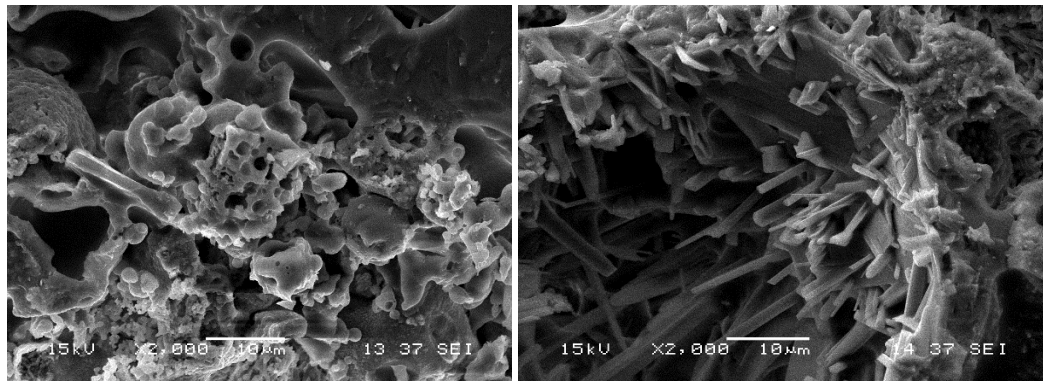
(c)

(d)



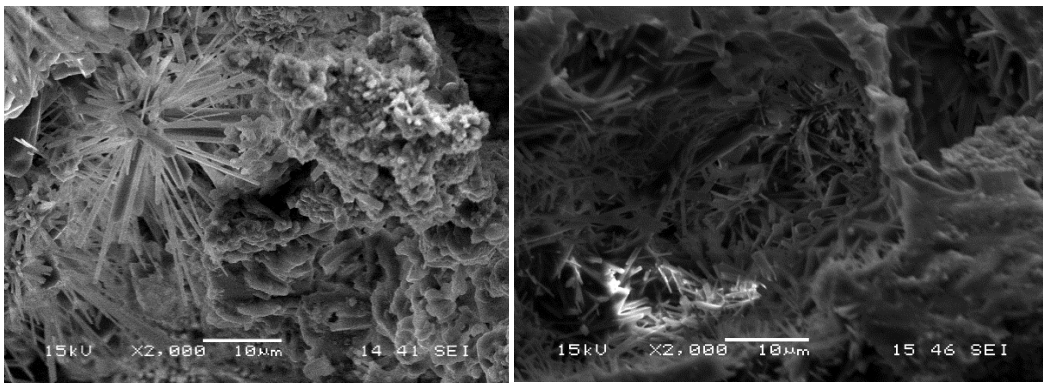
(e)

Şekil 6.23. 900 °C'de sinterlenmiş numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri; (a) CaS0, (b) CaS3, (c) CaS6, (d) CaS9, (e) CaS12.



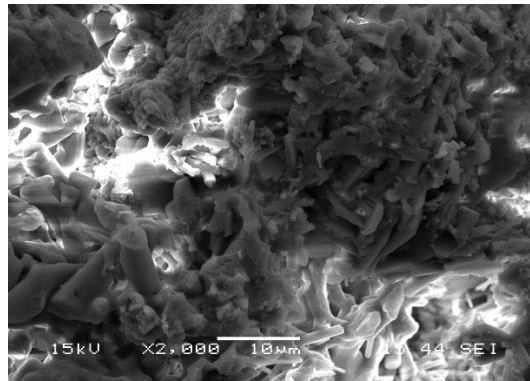
(a)

(b)



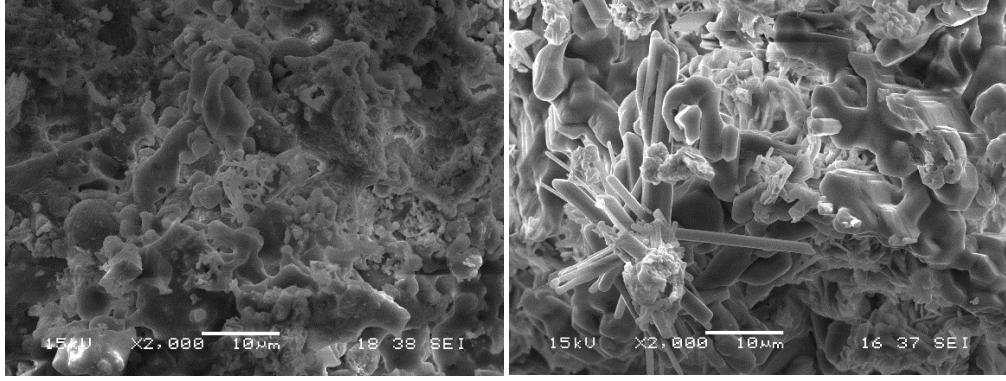
(c)

(d)



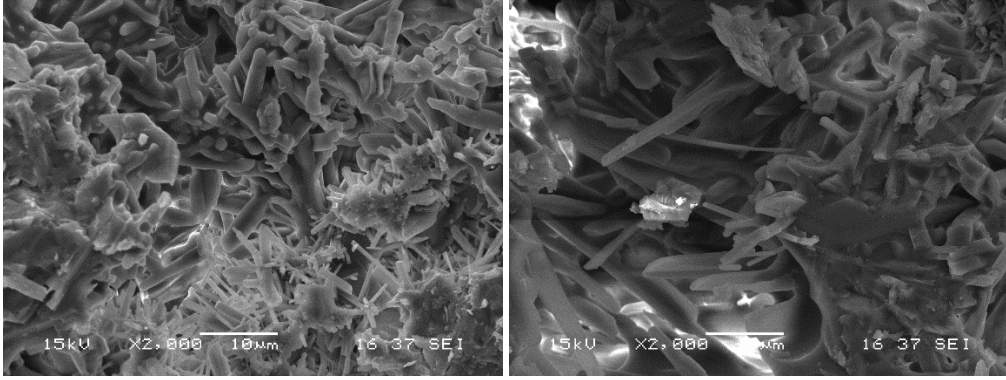
(e)

Şekil 6.24. 950 °C'de sinterlenmiş numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri; (a) CaS0, (b) CaS3, (c) CaS6, (d) CaS9, (e) CaS12.



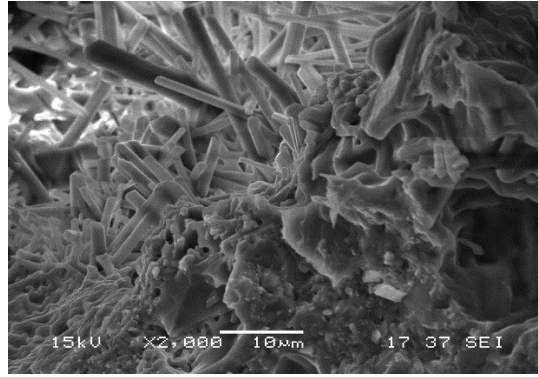
(a)

(b)



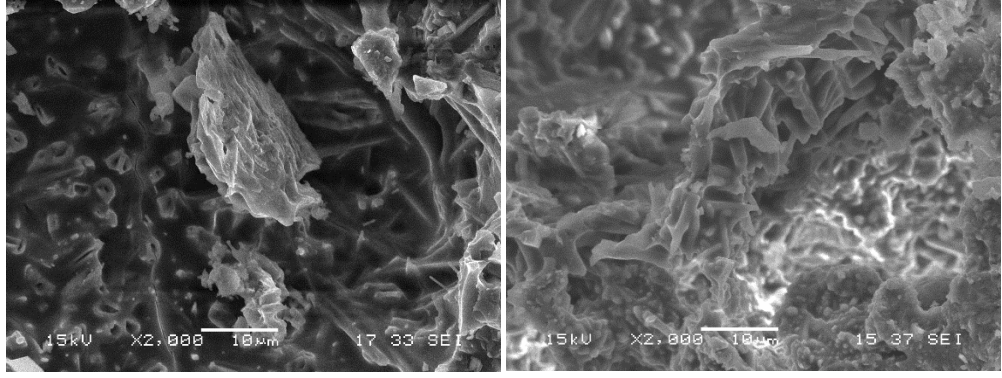
(c)

(d)



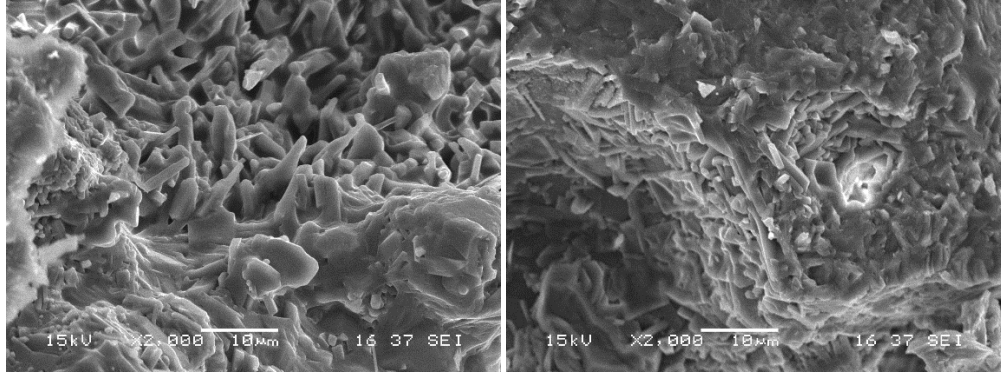
(e)

Şekil 6.25. 1000 °C'de sinterlenmiş numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri; (a) CaS0, (b) CaS3, (c) CaS6, (d) CaS9, (e) CaS12.



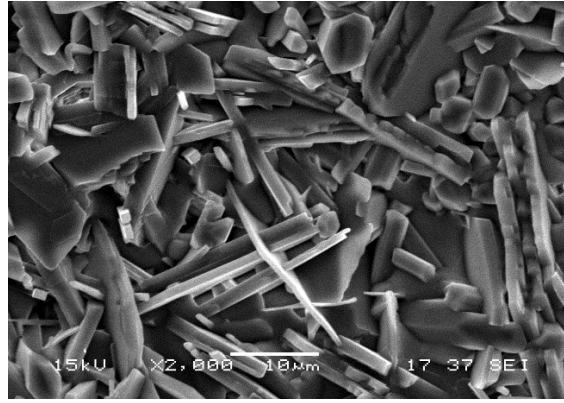
(a)

(b)



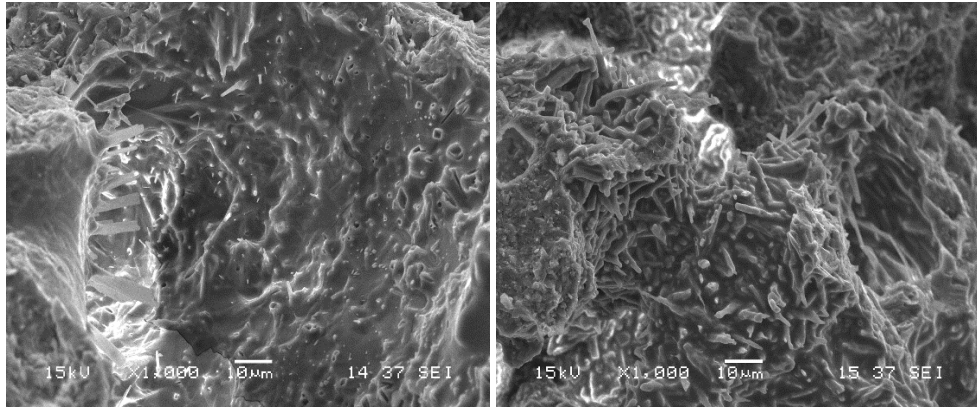
(c)

(d)



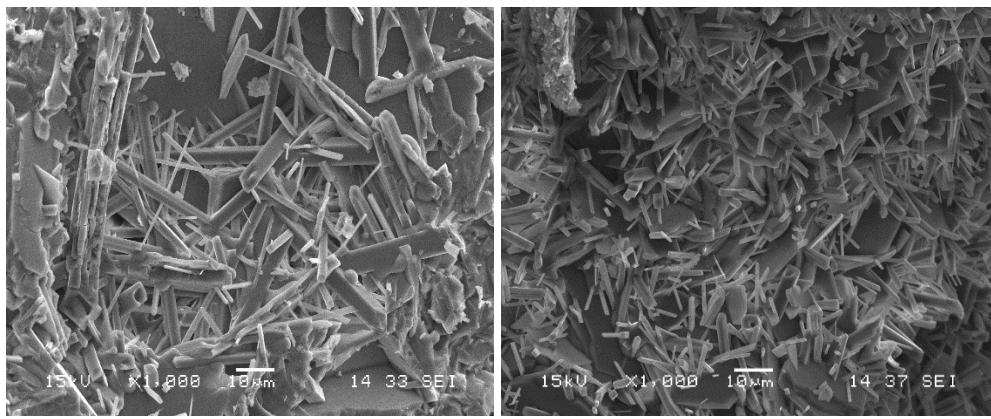
(e)

Şekil 6.26. 1050 °C'de sinterlenmiş numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri; (a) CaS0, (b) CaS3, (c) CaS6, (d) CaS9, (e) CaS12.



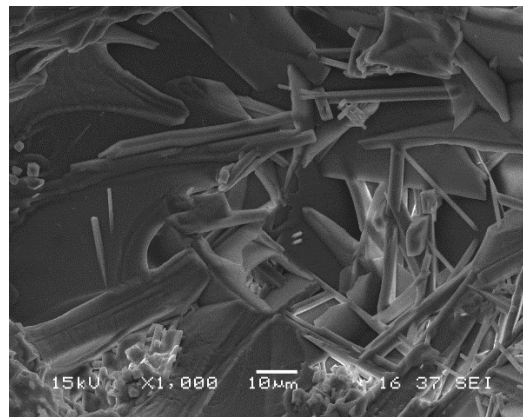
(a)

(b)



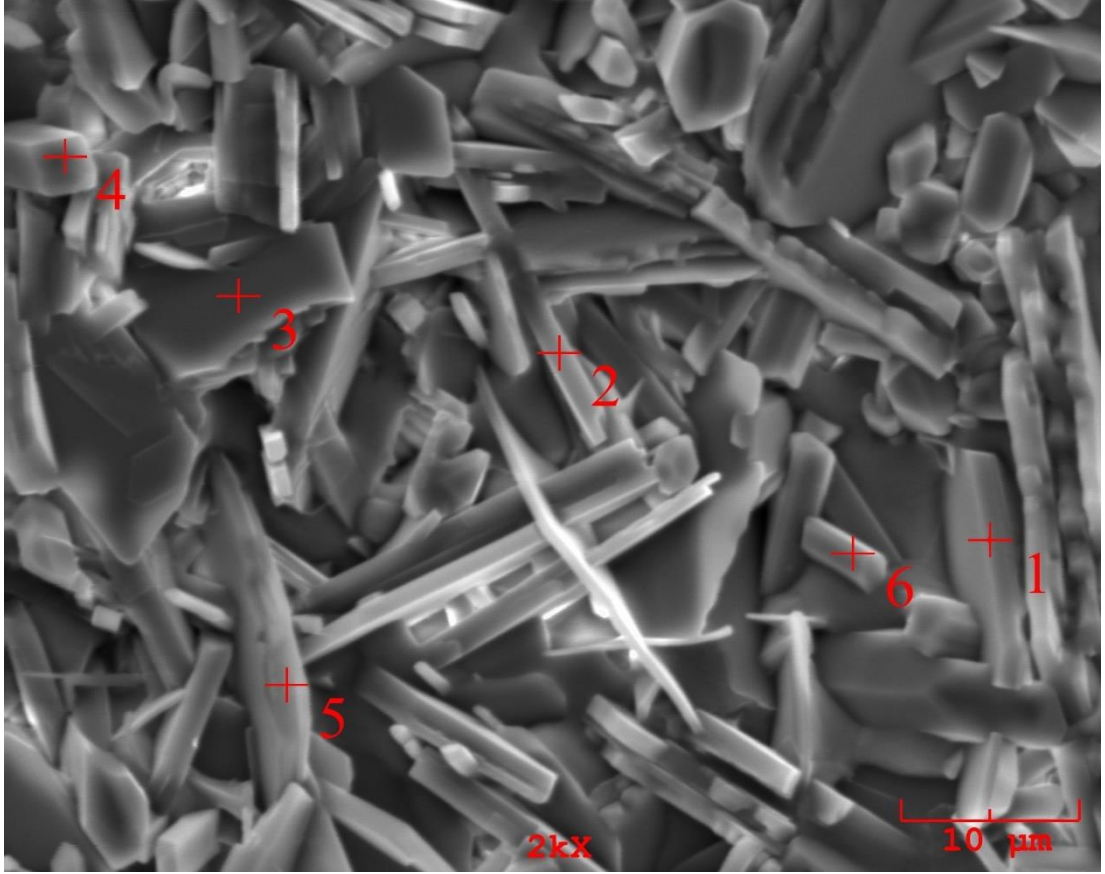
(c)

(d)



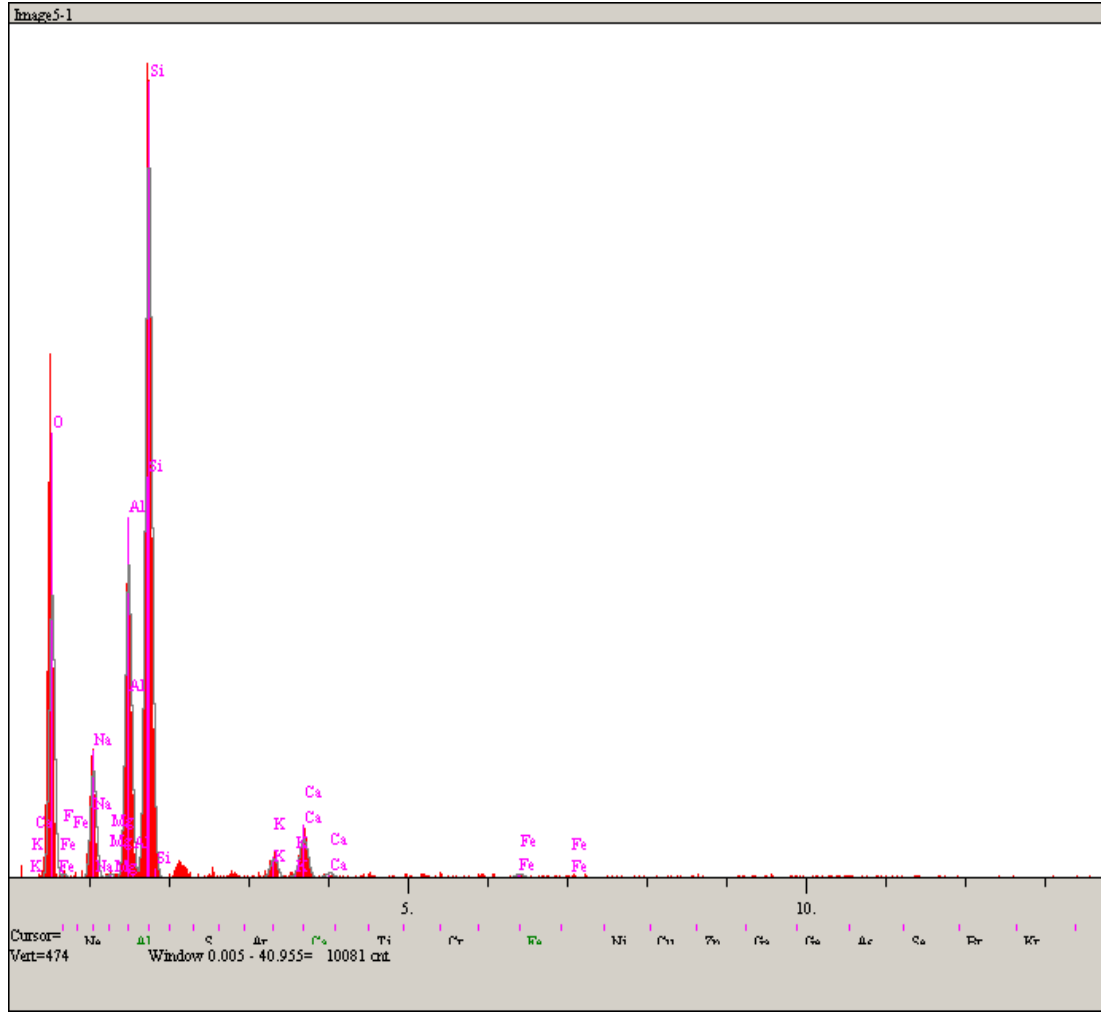
(e)

Şekil 6.27. 1100 °C'de sinterlenmiş numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri; (a) CaS0, (b) CaS3, (c) CaS6, (d) CaS9, (e) CaS12.



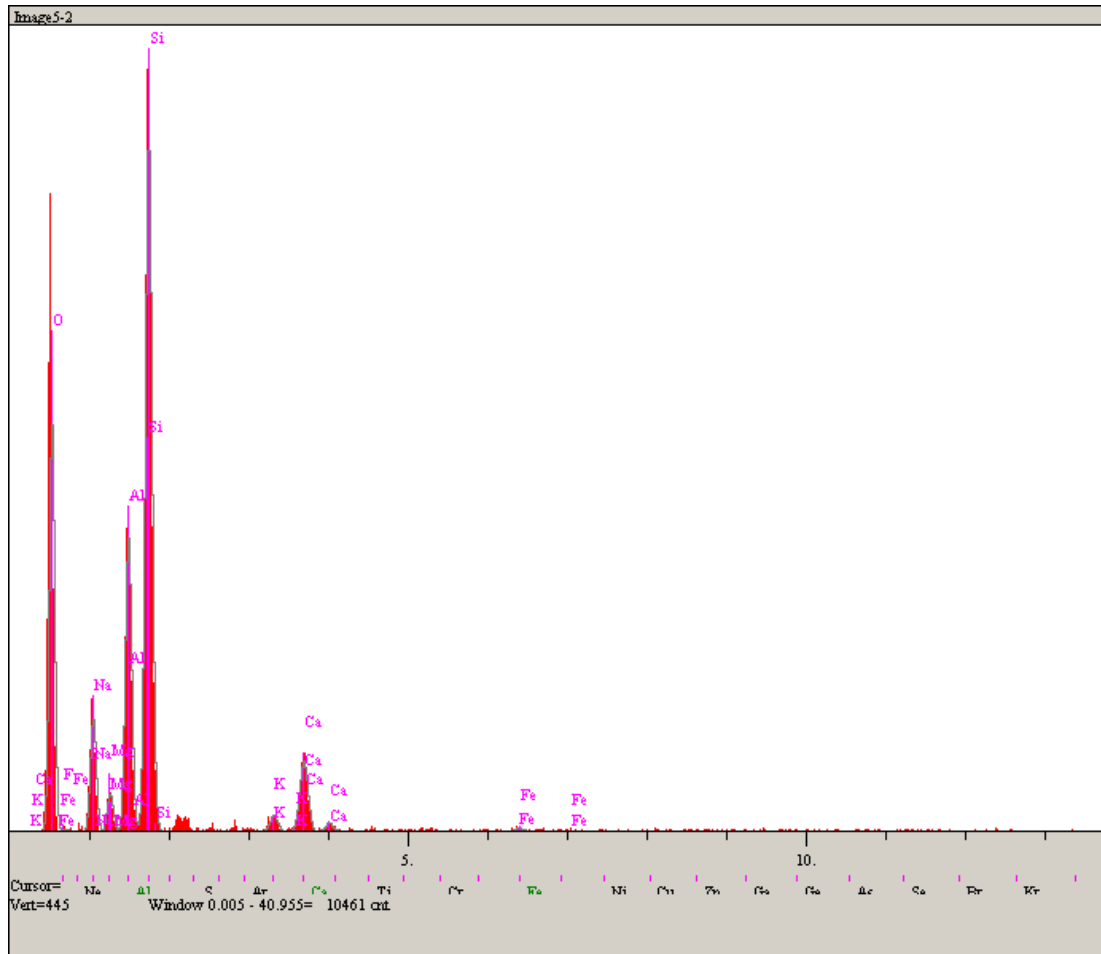
Şekil 6.28. 1050 °C'de sinterlenmiş CaS12 kodlu numunenin SEM mikroyapı görüntüsü.

Şekil 6.28.'de 1050 °C sıcaklıkta sinterlenmiş olan CaS12 kodlu numunenin SEM mikroyapı görüntüsü ve Şekil 6.29. – 6.34.'de CaS12 kodlu numuneden alınmış olan EDS analiz sonuçları verilmiştir. Verilen şekillerden anlaşıldığı üzere 1 numaralı bölgede Si ve Al piklerinin şiddetli olması sebebiyle kuvvetle muhtemel Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) fazını işaret etmektedir. 2 ve 3 numaralı bölgede ise Ca, Na piklerinin yükselmeye başlaması muhtemelen Augite ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) fazının yoğun olduğu bölge olduğunu göstermektedir. 4 numaralı bölgede Si, Ca ve Mg piklerinin yüksek olması Augite ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) ve Forsterite (Mg_2SiO_4) fazlarının mevcut olduğunu göstermektedir. 5 numaralı bölge ile 1 numaralı bölgenin benzerlik göstermesi Al ve Si piklerinin yüksek olması sebebiyle Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) fazının mevcut olduğu söylenebilir. 6 numaralı bölgede ise Ca piklerinin fazlaşması ve yükselmesi, Si pikinin yüksek oluşu Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$) fazını işaret etmektedir.



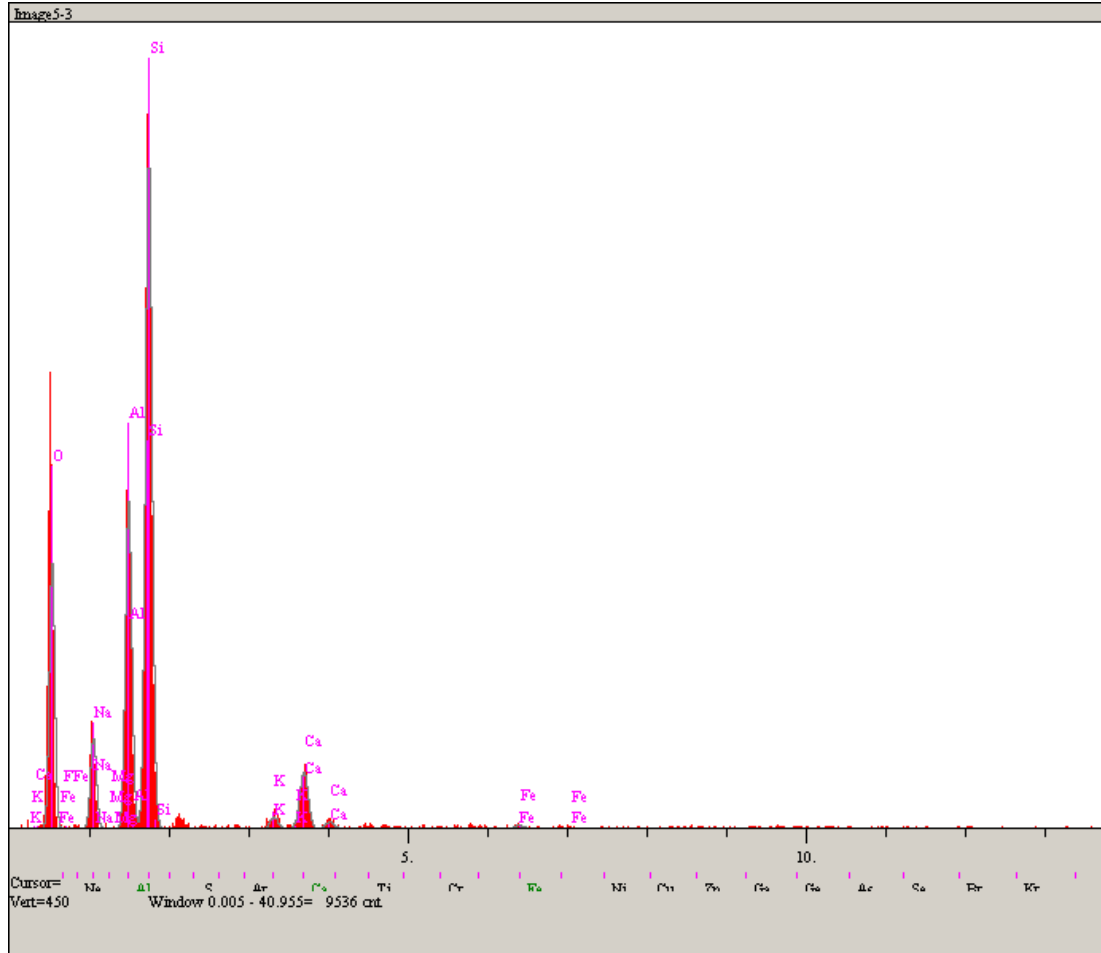
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units
O	Ka	135.39	7.359	35.171	wt.%
F	Ka	1.62	0.805	0.471	wt.%
Na	Ka	56.81	4.767	5.948	wt.%
Mg	Ka	2.06	0.907	0.181	wt.%
Al	Ka	173.49	8.330	14.231	wt.%
Si	Ka	418.42	12.937	37.776	wt.%
K	Ka	13.70	2.341	1.659	wt.%
Ca	Ka	28.47	3.375	3.634	wt.%
Fe	Ka	2.98	1.091	0.929	wt.%
				100.000	wt.%
					Total

Şekil 6.29. 1050 °C'de sinterlenmiş CaS12 kodlu numunenin Şekil 6.28.'de verilmiş olan SEM mikroyapı görüntüsü üzerindeki 1 numaralı bölgenin EDS analizi.



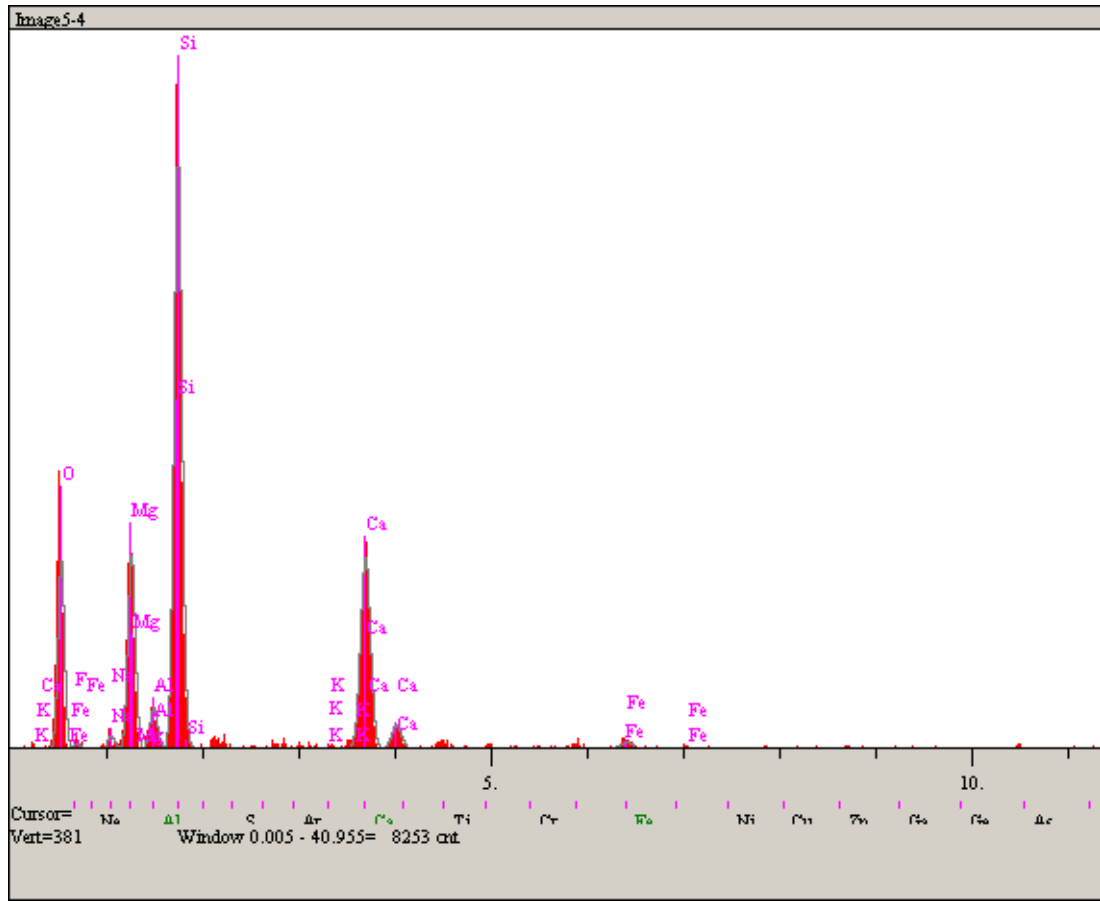
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units
O	Ka	193.16	8.790	42.087	wt.%
F	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%
Na	Ka	58.73	4.847	5.608	wt.%
Mg	Ka	20.46	2.860	1.610	wt.%
Al	Ka	161.84	8.046	11.986	wt.%
Si	Ka	399.21	12.636	31.357	wt.%
K	Ka	11.21	2.118	1.158	wt.%
Ca	Ka	49.38	4.444	5.403	wt.%
Fe	Ka	2.93	1.082	0.792	wt.%
				100.000	wt.%
					Total

Şekil 6.30. 1050 °C'de sinterlenmiş CaS12 kodlu numunenin Şekil 6.28.'de verilmiş olan SEM mikroyapı görüntüsü üzerindeki 2 numaralı bölgenin EDS analizi.



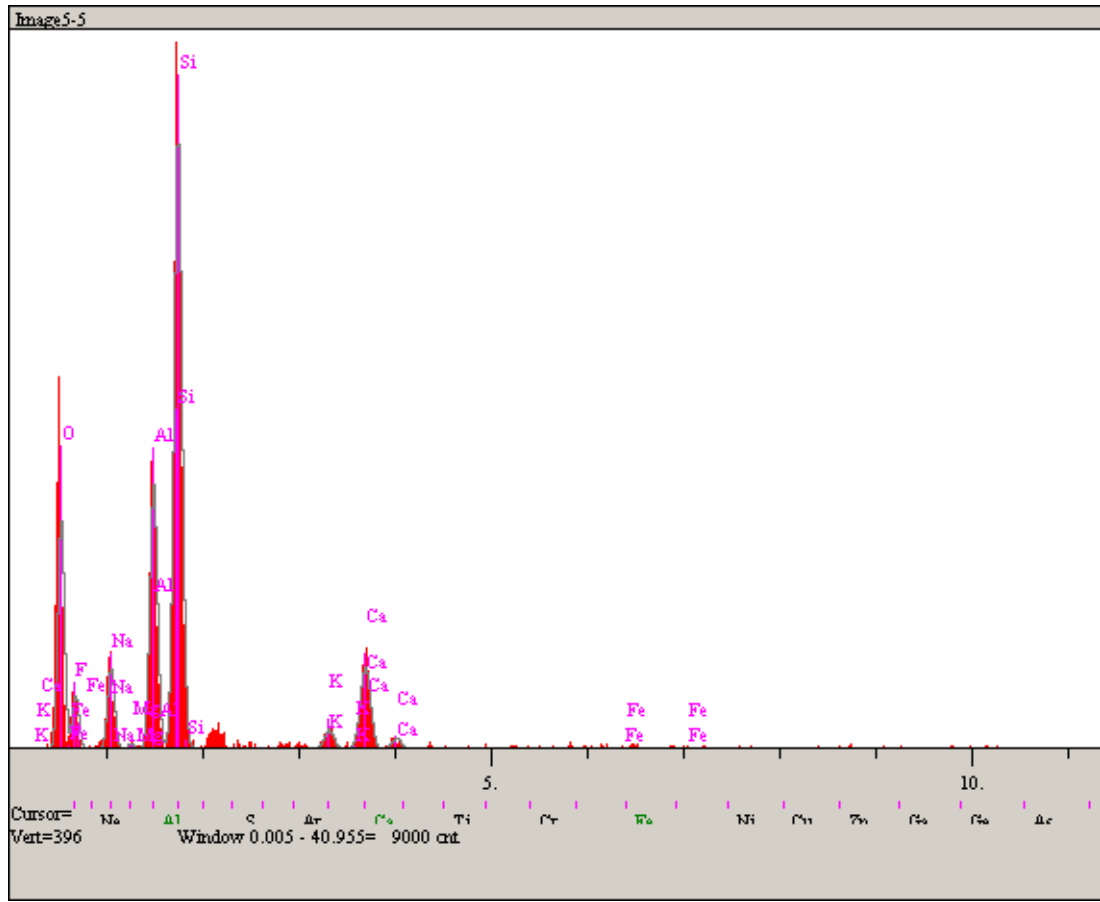
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units
O	Ka	127.08	7.128	35.250	wt.%
F	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%
Na	Ka	48.14	4.387	5.231	wt.%
Mg	Ka	0.38	0.391	0.034	wt.%
Al	Ka	182.58	8.543	15.385	wt.%
Si	Ka	391.31	12.507	36.710	wt.%
K	Ka	8.35	1.827	1.040	wt.%
Ca	Ka	41.15	4.056	5.406	wt.%
Fe	Ka	2.92	1.081	0.943	wt.%
				100.000	wt.%
					Total

Şekil 6.31. 1050 °C'de sinterlenmiş CaS12 kodlu numunenin Şekil 6.28.'de verilmiş olan SEM mikroyapı görüntüsü üzerindeki 3 numaralı bölgenin EDS analizi.



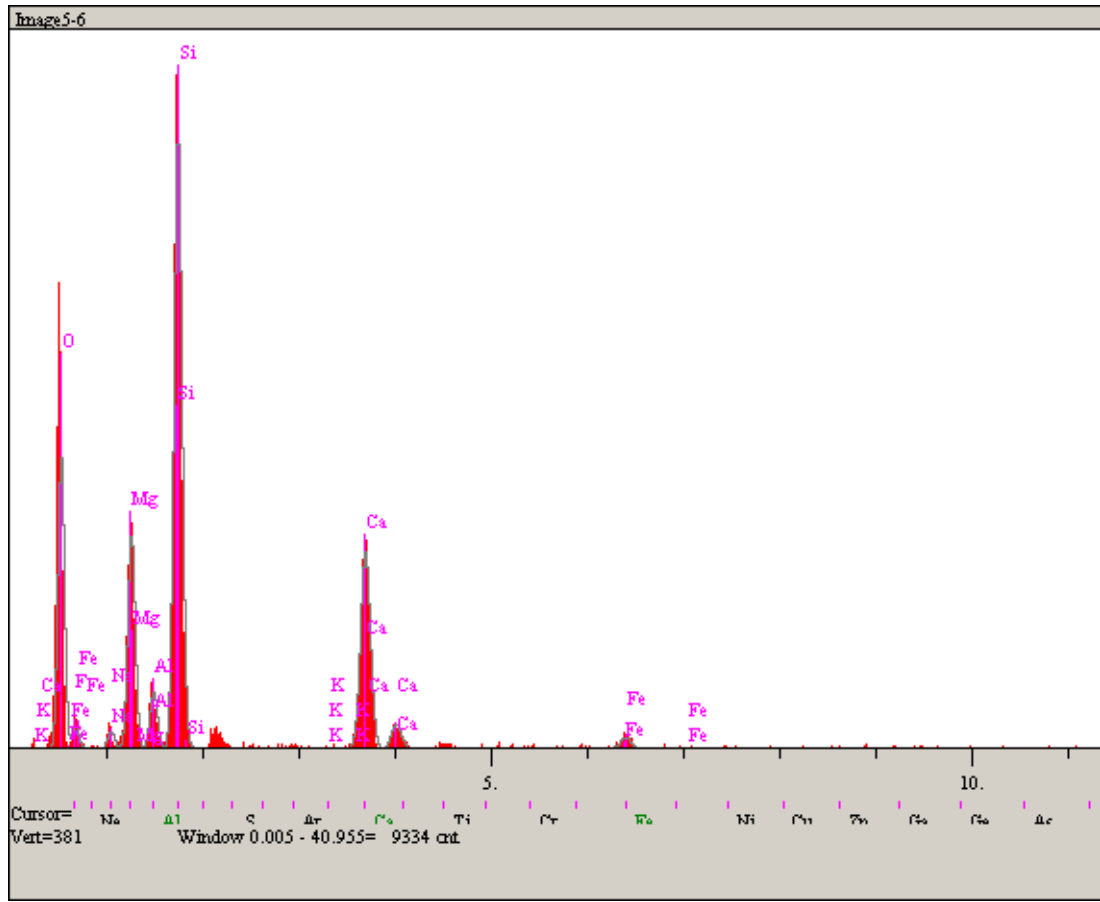
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units
O	Ka	85.55	5.849	33.539	wt.%
F	Ka	0.72	0.535	0.265	wt.%
Na	Ka	6.64	1.630	0.868	wt.%
Mg	Ka	100.39	6.336	10.110	wt.%
Al	Ka	21.60	2.939	2.241	wt.%
Si	Ka	326.80	11.431	32.163	wt.%
K	Ka	0.99	0.628	0.129	wt.%
Ca	Ka	130.23	7.216	18.390	wt.%
Fe	Ka	6.48	1.609	2.294	wt.%
				100.000	wt.%
					Total

Şekil 6.32. 1050 °C'de sinterlenmiş CaS12 kodlu numunenin Şekil 6.28.'de verilmiş olan SEM mikroyapı görüntüsü üzerindeki 4 numaralı bölgenin EDS analizi.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units
O	Ka	108.49	6.587	31.507	wt.%
F	Ka	25.85	3.215	7.659	wt.%
Na	Ka	41.91	4.094	4.867	wt.%
Mg	Ka	2.45	0.989	0.231	wt.%
Al	Ka	144.68	7.607	12.682	wt.%
Si	Ka	353.44	11.889	33.280	wt.%
K	Ka	13.08	2.287	1.626	wt.%
Ca	Ka	58.04	4.818	7.670	wt.%
Fe	Ka	1.47	0.766	0.478	wt.%
				100.000	wt.%
					Total

Şekil 6.33. 1050 °C'de sinterlenmiş CaS12 kodlu numunenin Şekil 6.28.'de verilmiş olan SEM mikroyapı görüntüsü üzerindeki 5 numaralı bölgenin EDS analizi.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units
O	Ka	132.48	7.279	37.834	wt.%
F	Ka	10.71	2.070	3.267	wt.%
Na	Ka	8.70	1.866	0.971	wt.%
Mg	Ka	109.89	6.629	9.364	wt.%
Al	Ka	30.29	3.480	2.619	wt.%
Si	Ka	340.45	11.668	27.835	wt.%
K	Ka	0.44	0.417	0.047	wt.%
Ca	Ka	133.54	7.308	15.372	wt.%
Fe	Ka	9.29	1.928	2.692	wt.%
				100.000	wt.%
					Total

Şekil 6.34. 1050 °C'de sinterlenmiş CaS12 kodlu numunenin Şekil 6.28.'de verilmiş olan SEM mikroyapı görüntüsü üzerindeki 6 numaralı bölgenin EDS analizi.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Granüle yüksek fırın cürufu (GYFC), bor üretim atığı, atık pencere camı, magnezit refrakter üretim atığı ve termik santral uçucu kül karışımına ağırlıkça %0-12 oranlarında CaF_2 katkısı ilave edilerek 5 bileşim hazırlanmıştır. Bu karışımlar ile oluşturulan numunelerin 5 farklı sıcaklıkta (900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C) sinterlenmesi ile üretilen $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (CAS) esaslı seramiklerin özelliklerine CaF_2 katkısının ve sinterleme sıcaklıklarının etkilerinin incelendiği tez çalışmasının sonuçları özet halinde sunulmuştur.

1. Beş farklı atık kullanılarak hazırlanan ana bileşime farklı oranlarda CaF_2 katkısı ile hazırlanan karışımlar çelik kalıplarda yapılan presleme ile başarılı bir şekilde şekillendirilmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Gerek şekillendirme ve gerek sinterlemede herhangi bir dağılma ve deformasyon gözlenmemiştir.
2. Farklı oranlarda CaF_2 katkısı sonucu numunelerin pişme küçülmesi değerlerinde dikkate değer değişimlerin olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte CaF_2 katkısının viskoziteyi düşürüp akışkanlığı artırması sonucu gözenekler dolmuş ve numunelerde büzölmeye sebep olmuştur. Bu durum sonucunda sinterleme sıcaklığı artışıyla birlikte pişme küçülmesi değerleri bir miktar artış göstermiştir.
3. Kullanılan atık malzemelerden hazırlanan bileşim içerisinde bulunan alkaliler ve silikatların oluşturduğu camsı fazın CaF_2 katkısı ile birlikte artış göstermesi sonucunda gözenek miktarlarında azalma gerçekleştirmiştir (% 11,20-%41,27).

CaF₂ katkısının artışı yüksek sıcaklık seviyelerinde gözenek miktarında azalma olarak etki etmektedir. Literatürdeki yapı malzemesi olarak üretilen seramik malzemelerin gözenek miktarlarının düşük seviyelerde olması istenmektedir. Hazırlanan bileşim içerisinde bulunan camlaştırıcı oksitler ve yüksek sinterleme sıcaklıkları sayesinde gözenek miktarının az oluşu üretilmiş numunelerin seramik yapı malzemesi olarak kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır.

4. CaF₂ katkısı ve sinterleme sıcaklıklarının artışı ile mevcut sıvı fazın gözeneklerinin azalması ile ilgili olarak su emme değerleri (%02,46 - % 22,54) azalmaktadır. Mevcut çalışmalar göz önüne alındığında seramik yapı malzemelerinin referans su emme miktarları %10-20 arasında görülmektedir. Değerlere bakıldığında yapılan çalışmada 1000°C, 1050 °C ve 1100 °C’de sinterlenmiş olan numunelerden elde edilen su emme değerleri ile önemli bir biçimde uyumlu gözükmektedir.
5. Genel olarak bulk yoğunluklar (1,594-2,161 g/cm³) artan sıcaklık ve CaF₂ ilavesi ile artış göstermektedir. Literatürde dolu ve delikli tuğlaların bulk yoğunluk değerleri 1-1,8 g/cm³ olarak verilmektedir. 900°C, 950°C , 1000°C ‘de sinterlenen CaS0, CaS3, CaS6, CaS9, CaS12 kodlu numuneler bulk yoğunluk değerlerine bakıldığında 1,8 g/cm³’e en yakın olan numunelerdir. Bu nedenle bulk yoğunluk değerleri göz önüne alındığında seramik yapı malzemesi üretiminde değerlendirilebilecek düzeyde olduğu görülmektedir.
6. Numunelere uygulanan donma-çözünme testi sonrasında yapılan göz ile kontrollerde genel olarak numuneler üzerinde herhangi bir kopma, dağılma, pullanma veyahut çatlama tespit edilmemiştir.
7. CaF₂ içermeyen ve CaF₂ içeren deney numunelerinde genel olarak pamuklaşmaya rastlanmamıştır. CaF₂ katkısı içermeyen CaS0 kodlu numunenin tüm sinterleme sıcaklıklarında zayıf pamuklaşma tespit edilmiştir.

CaF₂ katkısı içermeyen numunelerde pamuklaşma derecesi düşük seviyede olup CaF₂ katkısının pamuklaşmaya sebep olmadığı anlaşılmıştır.

8. Eğilme mukavemeti değerlerine (5,10 MPa – 41,17 MPa) bakıldığında artan sinterleme sıcaklıkları ile birlikte eğilme dayanımı değerlerinin de arttığı tespit edilmekle birlikte ağırlıkça %6, %9 CaF₂ içeren 1100 °C’de sinterlenmiş olan deney numunelerinin eğilme dayanımı değerlerinde önemli derecede bir artış gözlemlenmiştir. Bu durumun anortit ve augite fazlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.
9. Ağırlıkça beş farklı oranda CaF₂ katkısı içeren numunelerin XRD ve EDS analiz sonuçlarına bakıldığında Anorthite (CaAl₂Si₂O₈), Forsterite (Mg₂SiO₄), Gehlenite (Ca₂Al[AlSiO₇]), Microcline (KAlSi₃O₈), Sillimanite (Al₂SiO₅) ve Augite ((Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)₂O₆) fazları tespit edilmiştir.
10. Ağırlıkça %0, %3, %6, %9 ve %12 CaF₂ içeren bileşimlerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerinin SEM mikroyapı görüntülerinde kristalin yapıların oluştuğu görülmüştür. Artan CaF₂ katkısının sıvı faz oluşumunu desteklemesi ile birlikte gözeneklerin azalması ve sinterleme sıcaklıklarının artmasıyla sinterlemenin daha verimli gerçekleşmesi mikroyapı analizlerinde de gözlenmiştir.

7.2. Öneriler

1. Bileşimde değişiklikler yapılarak farklı bileşimler üzerinde CaF₂ etkileri araştırılabilir.
2. CaF₂ katkısı daha yüksek oranlarda ilave edilerek etkileri incelenebilir.
3. CaF₂ katkısı yerine farklı katkıların etkileri çalışılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Kaya, G. Turan, Yüksek Fırın Cürufunun Seramik Sektöründe Katma Değeri Yüksek Ürünlerin Eldesinde Değerlendirilmesi. Mühendis ve Makine, 45(536)48, 2004.
- [2] Bentli, İ., Özdemir, O., Çelik M.S., Ediz, N., Bor atıkları ve Değerlendirilme Stratejileri. I. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı, s 250-258, 2002.
- [3] Rashidi S., Esfahani J. A., Karimi N., Porous materials in building energy Technologies: A review of the applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 91, 229-247, 2018.
- [4] Memon S., A., Phase change material integrated in building walls: A state of the art review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 31, 870-906, 2014.
- [5] Roh S., Tae S., Suk S., J., Ford G., Evaluating the embodied environmental impacts of major building tasks and materials of apartment buildings in Korea. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 73, 135-144, 2017.
- [6] Özdemir, İ., Yüksek Fırın Cüruflarından Yapı Malzemesi Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2003.
- [7] Yılmaz Ş., Özdemir İ., Processing of unglazed ceramic tiles from blast furnace slag. Journal of Materials Processing Technology, 183, 13-17, 2007.
- [8] https://tr.wikipedia.org/wiki/Türkiye%27deki_kömür_yakıtlı_enerji_santralleri_listesi#cite_note-5 Erişim Tarihi: 05.02.2022
- [9] Kaya M., Farklı Tür Uçucu Küller Kullanılarak Üretilen Alkali Aktive Edilmiş Harçların Mekanik ve Durabilite Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2016.

- [10] Baycık, S., Granüle Yüksek Fırın Cüruflarının Karo Sektöründe Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2003.
- [11] Öveçoğlu M.L., Karabük Yüksek Fırın Cüruflarından Geliştirilen Cam-Seramiklerin Fiziksel Özellikleri. Türk Seramik Derneği Yayınları No:10, s 393-404, 1994.
- [12] https://celik.org.tr/wp-content/uploads/2016/12/4-TCUD-Curuf_Rapor.pdf
Erişim Tarihi: 27.04.2021
- [13] Erdoğan, N., Yıldız, R., Manyezit ve Bazit Refrakter Malzeme Teknolojisi. Kumaş, Kütahya, 150 s., 1995.
- [14] Oruç, F., Sabah, Z., Erkan, E., Türkiye’de Bor Atıklarının Sektörel Bazda Değerlendirme Stratejileri. II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 385-392, 2004.
- [15] <https://tr.wikipedia.org/wiki/Seramik> Erişim Tarihi 04.01.2022
- [16] Geçkinli, E., İleri Teknoloji Malzemeleri. İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fak. Müh. Bölümü, İstanbul, 1991.
- [17] Tolun R., İnce Seramik Hammaddeleri ve Porselen İmali. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 439-444, 1999.
- [18] Baykara, T., Toy, Ç., Seramikler. TÜBİTAK – Marmara Araştırma Merkezi, Bilim ve Teknik, Nisan, 1994.
- [19] Sümer, G., Endüstriyel Seramikler. Cilt no:2, Anadolu Üniv. Güzel Sanatlar Yüksek Okulu Yayınları, s. 1-15, Eskişehir, 1990.
- [20] Bulucu, E., Seramikler Ders Notları. Erciyes Üniversitesi Müh. Fak. Malzeme Bil. ve Müh. Böl., 2016.
- [21] Tabak, Y., Yer Karosu Atıklarının Beton Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2010.
- [22] Arcasoy, A., Seramik Teknolojisi Ders Kitabı. Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi, Yayın No: 457/2 İstanbul, 1983.

- [23] Yılmaz, Ş., Seramiklerin Fiziksel Özellikleri Ders Notu. Sakarya Üniversitesi Müh. Fak. Metalurji ve Malz. Müh. Böl., 2008.
- [24] Çakı M., Karasu B., Karaveli K., Mühürücü E., The Properties of Artvin Borçka Region Red Cly and Its Uses in Ceramic Slip and Engobes. Seres 07 Çalışması, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi ve Güzel Sanatlar Fakültesi, Eskişehir, 495-496, 2007.
- [25] Yılmaz, Ş., Seramik Malzemeler II Ders Notları. Sakarya Üniversitesi Müh. Fak. Metalurji ve Malz. Müh. Böl., 2008.
- [26] Ünal, O., Yapı Malzemesi Ders Notları, 3. Bölüm Seramik Malzemeler. Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- [27] Tanışan, H., Mete, Z., Seramik Teknolojisi ve Uygulaması. Cilt 1, s. 1-2, Şubat 1986.
- [28] Erol, M., Bölüm 2 Seramik Malzemeler Ders Notları. KYM 345 2007-2008.
- [29] Sayarer, G., Seramik Yer Karosu Bünyede Bazaltın Alternatif Bir Hammadde Olarak Kullanımı. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Cevher Hazırlama Bilim Dalında, Yüksek Lisans Tezi, Şubat 2006.
- [30] Akçıl A., Tuncuk A., Kaolenlerin safsızlaştırılmasında kimyasal ve biyolojik yöntemlerin incelenmesi. Kil Bilimi ve Teknolojisi Dergisi, Cilt (Vol): 2 No:1, 59-61, 2006.
- [31] Doğan, Ş., Seramik Teknolojisi, s. 5-8. Birsen Yayınevi, İstanbul.
- [32] <https://tr.wikipedia.org/wiki/Kuvars> Erişim Tarihi: 03.04.2021
- [33] Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Seramik – Refrakter – Cam Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu Cilt – 3 Kuvars, Kuvarsit, Kuvars Kumu, Döküm Kumu, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, DPT : 2418 – ÖİK: 477, Eylül 1995.
- [34] Kılıç A., Doğal Seramik Hammaddelerden Porselen Diş Yapımı ve Metal-Seramik Arayüzey Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2003.
- [35] Mete, Z., “Seramik Kimyası”, s. 189-194. Tibyan Yayıncılık, İzmir, 2020.

- [36] Geçkinli, E., İleri Teknoloji Malzemeler. İTÜ Matbaası, s. 1-5, İstanbul, 1992.
- [37] Karaveli K., Karasu B., Önal H.Ş., Production of Zircon-Free Opaque Frit And Frit-Based Single Fast Firing Wall Tile Glaze And Characterization. Seres 07 Çalışması, Anadolu Üniversitesi – Mimarlık Fakültesi, Eskişehir, 808-809, 2007.
- [38] Tarhan M., Perlit Kullanımının Seramik Duvar Karosu Teknik Özelliklerine Etkisi. International Journal Of Engineering Research and Development, Cilt (Vol): 10 No:1, 95-96, 2018.
- [39] Kayacı K., Karaköy (Bilecik) Yöresi Mikrogranitinin Jeolojisi ve Seramik Bünyelerde Kullanım Olanaklarının Araştırılması. Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [40] <https://malzemebilimi.net/seramik-yer-karosu.html> Erişim Tarihi: 21.02.2022
- [41] Demirel H., Karapınar N., Akça K., Bentonit ve Diğer Killerin Absorbant Olarak Kullanımı. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Hacettepe Üniversitesi Maden, Mühendisliği Bölümü, 21-23, 1995.
- [42] Kibici Y., Seramik Hammaddeleri ve Teknolojik Özellikleri. Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayınları, 2002.
- [43] Kayacı K., Kaşıkçı H., Çiftçi M., Aylakçı B., Türkiye Söğüt (Bilecik) Civarındaki Alkalili Hammaddelerin Yer-Duvar Karosu Masse Hammaddesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 37-38, 2004.
- [44] <https://docplayer.biz.tr/8588263-Fayans-mamullerin-yapisal-ozellikleri%20uzeri%20ne-inceleme-tulin-ayta.html> Erişim Tarihi: 13.01.2022
- [45] <https://www.ankaseramik.com.tr/teknik-ozellikler> Erişim Tarihi: 09.11.2021
- [46] Erdoğan, T. Y., Sorular ve Yanıtlarıyla Beton Malzemeleri. THBB Yayınları, 2004.
- [47] Winter, N., Understanding Cement. WHD Microanalysis Consultans, 2009.
- [48] Tokyay, M., ve Erdoğan, K., Cürufklar ve Cürufllu Çimentolar. TÇMB Yayınları, 2011.

- [49] Erdoğan, N., Atık manyezit cevherinin zenginleştirilmesi: Karakterizasyon, özellikler ve manyetik ayırıcı uygulaması. Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknik Dergisi, 3, 4, 2015.
- [50] Kalpaklı, Y., Gökmen, S., Özgen, S., Effect of binder type and other parameters in synthesis of magnesite chromite refractories from process waste. Journal of the European Ceramic Society 22, 755-759, 2002.
- [51] <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/manyezit> Erişim Tarihi 21.03.2021
- [52] Sadik, C., Moudden O., Bouari A., Amrani, I., Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite. Journal of Asian Ceramic Societies 4, 219-233, 2016.
- [53] Aşkın, A., Tatar, İ., Kılınç, Ş., Tezel, Ö., The Utilization of Waste Magnesite in the Production of the Cordierite Ceramic. Energy Procedia 107, 137-143, 2017.
- [54] Yılmaz Ş., Seyitömer Termik Santrali Atık Uçucu Küllerinin Yapı Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 1992.
- [55] Jambhulkar H.P., Montaha S.S., Kumar M.S., Indian scenari: A review Fly ash toxicity, emerging issues and possible implications for its exploitation in agriculture. Journal of Chemosphere, No: 213, 334-336, 2018.
- [56] Mo K.H., Ling T. C., Alengaram U.J., Yap S.P., Yuen C.W., Overview of supplementary cementitious materials usage in lightweight aggregate concrete. Journal of Elsevier, No:139, 408-410, 2017.
- [57] Çelik, Ö., Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2004.
- [58] Aruntaş, H. Y., Uçucu Küllerin İnşaat Sektöründe Kullanım Potansiyeli. Gazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 21, No 1, 193-203, Ankara, 2006.
- [59] Y. Xiong, Z. Y. Fu, H. Wang, Y. C. Wang, Q. J. Zhang., Microstructure and IR transmittance of spark plasma sintering translucent AlN ceramics with CaF₂ additive. Material Science and Engineering, B 123, 57-62, 2005.

- [60] Mukherjee, P. D., Das, S. K., SiO₂ – Al₂O₃ – CaO glass-ceramics: Effects of CaF₂ on crystallization microstructure and properties. *Ceramic International* 39, 571-578, 2013.
- [61] Jewon Park, Jae Ho Choi, Hyein Na & Hyeong-Jun Kim, Effect of CaF₂ on fluorocarbon plasma resistance and thermal properties of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 9:1, 334-340, 2021.
- [62] <https://malzeme.aku.edu.tr/wp-content/uploads/sites/26/2016/10/Malzeme-Uretim-Lab-I-Deney-Foyu.pdf>, Erişim Tarihi: 03.07.2021
- [63] https://www.ktu.edu.tr/dosyalar/14_14_00_e48a0.pdf, Erişim Tarihi: 03.07.2021
- [64] Gültekin, E., The Effect of Heating Rate and Sintering Temperature on the Elastic Modulus of Porcelain Tiles. *Ultrasonics*, 83, 120-125, 2018.
- [65] Öztürk, Z., Gültekin, E., Preparation of ceramic wall tiling derived from blast furnace slag. *Ceramic International* 41, 12020-12026, 2015.
- [66] Gültekin, E., Porselen karoların su emme, açık ve toplam gözenek miktarlarına sinterleme sıcaklığı ve ısıtma hızının etkilerinin deney tasarımı yöntemiyle incelenmesi. *ÖHÜ Müh. Bilim. Derg.*, 8(1): 538-548, 2019.
- [67] TS EN 771-1+A1, Kâgir birimler - Özellikler - Bölüm 1: Kil kâgir birimler, 2015
- [68] Mezquit , A., Monfort, E., Ferrer, S., Estevan, D., How to reduce energy and water consumption in the preparation of raw materials for ceramic tile manufacturing: Dry versus wet route. *Journal of Cleaner Production* 168 1566e1570 2017.
- [69] Zaid MHM., Matori KA., Sidek AA., Wahab ZA., Rashid SSA., Effect of sintering on crystallization and structural properties of soda lime silica glass. *Sci Sintering* 2017;49:409–17
- [70] Yang Z., Lin Q., Lu S., He Y., Liao G., Ke Y., Effect of CaO/SiO₂ ratio on the preparation and crystallization of glass-ceramics from copper slag. *Ceram. Int.* 40 (2014) 7297-7305

- [71] Harja, M., Gencil, O., Sari, A., Sutcu, M., Erdogmus, E., Hekimoglu, G., Production and characterization of natural clay-free green building brick materials using water treatment sludge and oak wood ash. *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 22:79, 2022.
- [72] Diana M., Valderrama A., Jairo A., Cuaspud G., Roether J.A., and Boccaccini A.R., Development and Characterization of Glass-Ceramics from Combinations of Slag, Fly Ash, and Glass Cullet without Adding Nucleating Agents. *Materials* 2019, 12, 2032; doi:10.3390/ma12122032

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Aybars ÖZEN

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2019
Lise	Tekirdağ Fatih Anadolu Lisesi	2014

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2021-2022	Adalı Kauçuk Ltd. Şti. & Adalı Makine Ltd. Şti.	Kalite Kontrol Mühendisi
2018-2019	Gesa Döküm Sanayi Tic. Ltd. Şti.	Metalurji Malzeme Mühendisi
2018-2019	T.C. K.K.K. 1'inci Ana Bakım Merkezi Komutanlığı Tank – Palet Fabrikası	Stajyer Mühendis
2017-2018	Trakya Döküm San. Ve Tic. A.Ş.	Stajyer Mühendis

YABANCI DİL

İngilizce

ESERLER

1. CaF₂ Katkısının Atıklardan Üretilen CaO – Al₂O₃ – SiO₂ Esaslı Seramiklerin Özellikleri Etkisinin İncelenmesi (ICAENS 2022)