

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK FIRIN CÜRUFU VE ATIK MANYEZİT TOZUNDAN
YAPI MALZEMESİ ÜRETİM KOŞULLARININ
ARAŞTIRILMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gözde YILMAZ AYGÜN**

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

Mayıs 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK FIRIN CÜRUFU VE ATIK MANYEZİT TOZUNDAN
YAPI MALZEMESİ ÜRETİM KOŞULLARININ
ARAŞTIRILMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

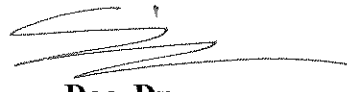
Gözde YILMAZ AYGÜN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 24/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Şenol YILMAZ
Jüri Başkanı



Doç. Dr.
Ediz ERCENK
Üye



Dr. Öğr. Üyesi
Günhan BAYRAK
Üye

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK FIRIN CÜRUFU VE ATIK MANYEZİT TOZUNDAN
YAPI MALZEMESİ ÜRETİM KOŞULLARININ
ARAŞTIRILMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gözde YILMAZ AYGÜN

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

**Bu tez 24/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile
kabul edilmiştir.**

Jüri Başkanı

Üye

Üye

BEYAN

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

Gözde Yılmaz Aygün

06/05/2019

TEŞEKKÜR

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

Deneyisel çalışmalarım sırasında her türlü olanaklarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na ve teknisyenlerine teşekkür ederim.

Laboratuar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen ve bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Arş.Gör. Dr. Tuba Yener hocama ve öğretim üyesi Doç. Dr. Ediz ERCENK'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen samimiyeti ile yanımda olan Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi arkadaşım Cansu KARAKAYA'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimimi tamamlayabilmemde en büyük paya sahip, maddi, manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen canım annem Zerrin YILMAZ 'a ve sevgili eşim ALİHAN AYGÜN '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.

YÜKSEK FIRIN CÜRUF LARI.....	3
2.1. Yüksek Fırın Cüruflarının Tanımı	3
2.2. Yüksek Fırın Cürufunun Özellikleri.....	4
2.3. Yüksek Fırın Cürufu Yapısı.....	6
2.4. Yüksek Fırın Cürufunun Avantajları.....	6
2.5. Yüksek Fırın Cürufu Kullanım Alanları.....	7
2.5.1. Yüksek fırın cürufu çimento.....	8
2.5.2. Yüksek fırın cürufu çimentonun betondaki yeri.....	9
2.5.3. Yüksek fırın cürufunun diğer kullanım alanları	9

BÖLÜM 3.

MANYEZİT ATIĞI.....	11
3.1. Manyezitin Tanımı.....	11
3.2. Manyezit Cevherinin Zenginleştirilmesi.....	12
3.3. Manyezit Mineralin Özellikleri.....	12
3.4. Manyezit Cevherinin Üretimi.....	14
3.5. Manyezit Kullanım Alanları.....	15

BÖLÜM 4.

KARO SERAMİK YAPI MALZEMELERİ.....	16
4.1. Karo Seramik Yapı Malzemelerinin Tanımı.....	16
4.2. Karo Seramik Bünyelerinin Hazırlanması.....	17
4.3. Seramik Karoların Hammaddeleri.....	17
4.3.1. Kaolenler.....	18
4.3.2. Killer.....	18
4.3.3. Kuvars.....	18
4.3.4. Feldspat.....	19
4.3.5. Pegmatitler.....	19
4.3.6. Kalker, mermer ve dolomit.....	20
4.3.7. Magnezit.....	20
4.4. Fayans (Ak Çini) Türleri.....	20
4.4.1. Feldspatik fayans.....	20
4.4.2. Kalkerli fayans.....	21
4.4.3. Magnezitli fayans.....	21
4.5. Yer ve Duvar Karolarının Üretimi.....	21

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	24
5.1. Deney Programı.....	24
5.2. Numunelerin Üretimi.....	25

5.2.1. Numune hazırlama.....	25
5.2.2. Harmanlama ve kalıplama.....	28
5.2.3. Kurutma ve sinterleme.....	28
5.3. Deney Numunelerine Uygulanan Testler.....	28
5.3.1. Pişme küçülmesi.....	28
5.3.2. Gözeneklilik ve yoğunluk ölçümü.....	29
5.3.3. Su emme.....	29
5.3.4. Donma testi.....	30
5.3.5. Pamuklaşma testi.....	30
5.3.6. X- Işını difraksiyon analizi (XRD).....	31
5.3.7. Optik mikroskop mikroyapı incelenmesi.....	31
5.3.8. Taramalı electron mikroskobu (SEM) ve EDS analizi.....	31
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ.....	33
6.1. Pişme Küçülmesi.....	33
6.2. Ağırlık Kaybı.....	36
6.3. Gözenek Miktarı, Bulk Yoğunluk ve Su Emme.....	38
6.4. Numunelerin Donma Testi Sonuçları.....	44
6.5. Numunelerin Pamuklaşma Testi Sonuçları.....	46
6.6. Optik Mikroskop Mikroyapı Analizi.....	47
6.7. X-Işınları Difraksiyon Analizleri (XRD).....	50
6.8. SEM Mikroyapı Analizi.....	59
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	68
7.1. Sonuçlar	68
7.2. Öneriler.....	69
KAYNAKLAR.....	70

ÖZGEÇMİŞ	74
----------------	----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

h_k	: Kurutma sonrası numune çapı
h_p	: Pişirme sonrası numune çapı
W_k	: 100°C 'de kurutma sonrası numune ağırlığı (gr)
W_p	: Pişme sonrası numune ağırlığı (gr)
W_b	: Numunenin su içerisindeki numune ağırlığı (gr)
W_c	: Numunenin sudan çıkarılıp silindiğindeki ağırlığı (gr)
W_a	: 100°C de kurutulan numunenin tartımı (gr)
d_b	: Bulk yoğunluk
d_s	: Saf suyun yoğunluğu (1 g/cm ³)
W_d	: Suda bekletilen numunenin ağırlığı (gr)
W_k	: Kurutma sonrası numune ağırlığı (gr)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
XRD	: X-ışınları Difraksiyonu
CM20	: %10 Cüruf, %10Magnezit ve %80 kil içeren numune
CM40	: %20 Cüruf, %20Magnezit ve %60 kil içeren numune
CM60	: %30 Cüruf, %30Magnezit ve %40 kil içeren numune
CM80	: %40 Cüruf, %40Magnezit ve %20 kil içeren numune
CM100	: %50 Cüruf ve %50 Magnezit
K100	: Tamamen kil içeren numune
ASTM	: Amerikan Malzeme Testleri Derneği

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	Konsantre manyezit cevher üretim akış şeması.....	14
Şekil 4.1.	Yapısal karo seramikler.....	22
Şekil 5.1.	Deneysel çalışmaların akım şeması.....	25
Şekil 5.2.	Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan SEM cihazı.....	32
Şekil 6.1.	Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenmiş numunelerin kil miktarındaki artışına bağlı olarak pişme küçülmesindeki değişim.....	35
Şekil 6.2.	Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak pişme küçülmesindeki değişimi.....	35
Şekil 6.3.	Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenmiş numunelerin kil miktarındaki artışına bağlı olarak ağırlık kaybındaki değişim.....	37
Şekil 6.4.	Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak ağırlık kaybındaki değişimi.....	38
Şekil 6.5.	Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenmiş numunelerin kil miktarındaki artışına bağlı olarak gözenek miktarındaki değişim.....	40
Şekil 6.6.	Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak gözenek miktarındaki değişimi.....	40
Şekil 6.7.	Farklı sinterleme sıcaklıklarında kil miktarındaki artışa bağlı olarak bulk yoğunluk değişimi.....	41
Şekil 6.8.	Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına	

	bağlı olarak bulk yoğunluk değişimi.....	42
Şekil 6.9.	Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenmiş numunelerin kil miktarındaki artışa bağlı olarak su emme miktarındaki değişim.....	43
Şekil 6.10.	Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak su emme miktarındaki değişimi.....	43
Şekil 6.11.	Farklı sinterleme sıcaklıklarında kil miktarındaki artışa bağlı olarak donma % ağırlık kaybı.....	45
Şekil 6.12.	Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % donma ağırlık kaybı.....	46
Şekil 6.13.	1100°C’de sinterlenen numunelerin mikroyapı görüntüleri; (a)CM20, (b)CM40, (c)CM60, (d)CM80, (e)CM100, (f)K100.....	48
Şekil 6.14.	1150°C’de sinterlenen numunelerin mikroyapı görüntüleri; (a)CM20, (b)CM40, (c)CM60, (d)CM80, (e)CM100, (f)K100.....	49
Şekil 6.15.	1200°C’de sinterlenen numunelerin mikroyapı görüntüleri; (a)CM20, (b)CM40, (c)CM60, (d)CM80, (e)CM100, (f)K100.....	50
Şekil 6.16.	1100°C’de sinterleme sıcaklığına bağlı olarak numunelerin XRD grafiği.....	51
Şekil 6.17.	1150°C’de sinterleme sıcaklığına bağlı olarak numunelerin XRD grafiği.....	52
Şekil 6.18.	1200°C’de sinterleme sıcaklığına bağlı olarak numunelerin XRD grafiği.....	53
Şekil 6.19.	K100 numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD grafiği	54
Şekil 6.20.	CM20 numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD grafiği ...	55
Şekil 6.21.	CM40 numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD grafiği ...	56
Şekil 6.22.	CM60 numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD grafiği ...	57
Şekil 6.23.	CM80 numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD grafiği ...	58
Şekil 6.24.	CM100 numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD grafiği..	59
Şekil 6.25.	1150°C’de sinterlenen numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri (a)CM20, (b)CM40, (c)CM60, (d)CM80, (e)CM100, (f)K100.....	60

Şekil 6.26.	1150°C'de sinterlenen CM20 numunesinin SEM mikroyapı görüntüsü.....	61
Şekil 6.27.	1150 °C'de sinterlenen CM20 numunesinin Şekil 6.26'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri (a)1 nolu bölge, (b)2 nolu bölge, (c)3 nolu bölge, (d)4 nolu bölge, (e)5 nolu bölge, (f)6 nolu bölge.....	67

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	Manyezit mineralinin optik ve mineralojik özellikleri.....	13
Tablo 4.1.	Karo seramik türleri.....	16
Tablo 4.2.	Seramik karolar ile ilgili Avrupa ve Türk Standartları.....	23
Tablo 5.1.	Manyezit üretim atığı, yüksek fırın cürufu ve kilin ağırlıkça (%) kimyasal bileşimleri.....	26
Tablo 5.2.	Deneyde kullanılan manyezit atığı, yüksek fırın cürufu ve kil oranları ve numune kodları.....	27
Tablo 5.3.	Hazırlanan bileşimlerin ağırlıkça (%) hesaplanan kimyasal analizleri.....	27
Tablo 6.1.	Kurutma ve pişme işlemi sonrası ölçüm sonuçları.....	33
Tablo 6.2.	Numunelerin % pişme küçülmeleri.....	34
Tablo 6.3.	Sinterleme sıcaklıklarına göre numunelerdeki (%) ağırlık kaybı oranları.....	36
Tablo 6.4.	Numunelerin gözenek miktarı, bulk yoğunluk ve su emme miktarları.....	39
Tablo 6.5.	Numunelerin donma testi ağırlık kayıpları.....	44

ÖZET

Anahtar kelimeler: Yüksek fırın cürufu, manyezit atığı, yapı malzemeleri, kil

Bu çalışmada yüksek fırın cürufu ve manyezit zenginleştirme atığı karışımına farklı oranlarda kil ilavesi yapılarak üretilen malzemelerin yapı malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Hazırlanan karışımlardan üretilen silindirik numuneler 1100, 1150 ve 1200 °C'de 2 saat süre ile sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin pişme küçülmesi, bulk yoğunluğu, görünür gözenekliliği, su emme, donma ve pamuklaşma özellikleri incelenmiştir. Ayrıca X-ışını difraksiyonu (XRD) ile faz analizleri, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile de mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Böylece kil katkısının yüksek fırın cürufu ve manyezit zenginleştirme atığı karışımlarından üretilen seramiklerin özelliklerine etkileri incelenmiş ve yapı malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

THE INVESTIGATION OF BUILDING MATERIAL PRODUCTION CONDITIONS AND ITS PROPERTIES BY USING BLAST FURNACE SLAG AND MAGNESITE WASTE

SUMMARY

Keywords: Blast furnace slag, magnesite waste, building Materials, clay

In this study, the effect of different amounts of clay addition to the blast furnace slag and magnesite refining waste mixture on usability of the materials as building material was investigated. The cylindrical samples produced from the mixtures were sintered at 1100, 1150 and 1200 ° C for 2 hours. Firing shrinkage, bulk density, apparent porosity, water absorption, freezing and efflorescence properties of sintered samples were investigated. In addition, X-ray diffraction (XRD) with phase analysis, optical microscope and scanning electron microscopy (SEM) were performed. Thus, the effects of clay addition on the properties of ceramics produced from blast furnace slag and magnesite refining waste mixtures and their usability as a building material were investigated.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde teknolojinin işlevleri arasında öncelikle kaynakların kullanımında verimliliğin artması, malzemenin dönüştürülerek yeniden kullanılması, daha hızlı ve ucuz üretim süreci, enerji tasarrufu ve verimlilik artışı yer almaktadır.

Gelişen teknoloji ile beraber sanayi tesislerinde oluşan atıklardaki artış, verimlilik ve enerji tasarrufu açısından büyük önem taşımaktadır. Ayrıca çevre sorunlarını önlem alma ihtiyacı endüstriyel üretimden vazgeçmeden, atıkların zararlı etkilerini en aza indirilmesi için önlemler geliştirilmeye başlanmıştır. Farklı sanayi sektörlerinde ele alınan önlemlerin başında endüstri ürünlerinin çevreye olan zararının azaltılması, üretim proseslerinin ıslahı, üretim sırasında veya sonrasında açığa çıkan atıkların değerlendirilmesi, yeniden kullanılması ve arıtma önemi gibi başlıklar önem taşımaktadır.

Yüksek fırın cürufu, demir- çelik sanayinde önemli atık maddesi haline gelmiştir ve atık olarak değerlendirildiğinde geri dönüşüm kazancı yüksek olduğundan, ekonomiye ve çevreye katkısı çok büyüktür. Kullanım alanı olarak yapı malzemesi, çimento, cam sanayinde alümina kaynağı, dolgu malzemesi olarak inşaat sektöründe yer alsada, fabrika içerisinde atık stoklama alanlarında ve atıkların uzaklaştırılması gibi çevreye olan zararını azaltmak maliyet açısından da yüksektir.

Bazik refrakter sanayinin en önemli girdi hammaddesi olan manyezit cevherinin zenginleştirilmesi sırasında, kaçınılmaz olarak yapılan kırma işlemi sırasında, ortalama % 25 malzeme toz haline gelmektedir. Bu tozlar boyutunun çok ince olmasından dolayı kullanılmadan atık olarak stoklanmaktadır.

Bu tez çalışmasında, yüksek fırın cürufu ve manyezit zenginleştirme atığı karışımına farklı oranlarda kil ilavesi yapılarak üretilen malzemelerin yapı malzemesi olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Hazırlanan karışımlardan üretilen silindirik numuneler 1100, 1150 ve 1200 °C'de 2 saat süre ile sinterlenmiş olup, sinterlenen numunelerin pişme küçülmesi, bulk yoğunluğu, görünür gözenekliliği, su emme, donma ve pamuklaşma özellikleri incelenmiştir. Ayrıca X-ışını difraksiyonu (XRD) ile faz analizleri, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile de mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Böylece kil katkısının yüksek fırın cürufu ve manyezit zenginleştirme atığı karışımlarından üretilen seramiklerin özelliklerine etkileri incelenmiş ve yapı malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

BÖLÜM 2. YÜKSEK FIRIN CÜRUF LARI

2.1. Yüksek Fırın Cüruflarının Tanımı

Atıkların evrimi, nüfus artışı ve artan sanayileşme nedeniyle önemli bir sosyal ve çevresel sorun haline gelmiştir. Bu konu atık depolama, nakliye, hava ve çevre kirliliği ile ilgili birçok ciddi sorun oluşturmaktadır. Sorunun çözülmesi, çevre kirliliğinin önlenmesi, üretim maliyetlerinin düşürülmesi ve enerji tasarrufu için önemli olan inşaat malzemeleri, beton ve çimento üretimi için endüstriyel atıkları değerlendirilmektedir. Bu nedenle, bu tür atıkların geri dönüşümü için yeni yöntemler geliştirme ihtiyacı büyük önem taşımaktadır [1,2].

Cüruf çeşitli cevherlerin pirometalurjik işlemlerinden çıkan bir atık üründür. Dünya çapında her yıl yüz milyonlarca ton üretilen büyük miktarlarda cürufa olan ilgi, giderek artmaktadır. Cüruf üzerine yapılan araştırmalar, genellikle cüruf atıklarının, hava koşullarına bağlı olarak, inşaat malzemesi olarak veya metal geri kazanımı için yeniden işleme ile ilgili potansiyel çevresel konularına odaklanılmaktadır.

Cürufun kimyası ve mineralojisi, malzemeyi yaratan metalurjik süreçlere bağlıdır ve kaderini atık olarak veya tekrar kullanılabilir bir ürün olarak etkilemektedir. Kullanılan çeşitli fırınlarda farklı türde cüruflar üretilmektedir.

Yüksek fırın cürufu demir ile eşzamanlı olarak, yüksek fırın içinde üretilir. Demir oksitler, kireçtaşı ,dolomit gibi bir akı ve kok gibi bir indirgeyici ekleyerek fırında erimiş demire indirgenir. Erimiş cürufu atmosferik şartlar altında, yavaş soğutma ile katılaşabilir (havada soğutmalı), kontrollü miktarlarda su ile ılımlı soğutma (genleştirilmiş veya köpüklü), havada hızlı soğutma ile (peletlenmiş) veya yüksek hacimli, yüksek basınçlı su spreyleri (granül haline getirilmiş) ile söndürme

yapılabilir. Soğutma oranı ve yöntemi, ticari kullanımlarını etkileyen cürufun özelliklerini de etkiler. Havada soğutulmuş cüruflar kristal olup, genişletilmiş gözenekli cüruflar kristal ve camsı bir malzemedir, peletlenmiş cüruflar camsı ve kristalli pelletler ve granüle cüruflar, camsı granüllerdir [3,4].

Yüksek fırın cürufu, demir ve çelik endüstrisinden elde edilen endüstriyel bir yan üründür. Yüksek fırın cürufu, dayanıklılığı artırmak, yüksek mukavemetli ve yüksek performanslı beton üretmek ve kaynak tasarrufu ile enerji tasarrufu gibi çevresel ve ekonomik faydaları bir araya getirmek için kullanılmaktadır [2].

2.2. Yüksek Fırın Cürufunun Özellikleri

Yüksek fırınlarda, gang ve metalik olmayan kirlilikler demir cevherinden ayrılarak nihai ürünler ham demir ve cüruftur. Ham demir ve erimiş cüruf yüksek fırında birikmekte ve cürufun yoğunluğu demirden daha düşük olduğu için ham demirin üzerine yerleşmektedir.

Cüruf fırından alındığında yüksek ısıya sahiptir ve fırın çıkışında ergiyik haldeki oluşum sıcaklığı 1400-1600°C'dir. Farklı soğutma yöntemleri cüruf bileşimini etkilemektedir. Yüksek sıcaklıktaki cürufun uygun bir soğutma işlemiyle gerekli şekilde işlenmesi, cüruf özelliklerini ve geri dönüşüm için uygulamalarını iyileştirmektedir. Ergimiş cürufun iki ayrı nihai katı halleri vardır. Birincisi erimiş cürufun yavaş soğumasından gelen kristal faz ve diğeri cürufun söndürülmesi veya hızlı soğumasından kaynaklanan amorf veya camsı fazdır.

Isı, elektrik üretimi veya yakıt olarak kullanılmak üzere, cüruftan enerji elde etmek için birçok girişimde bulunulmuştur, ancak bunların hiçbiri henüz ticarileşmemiştir. Bunun nedeni, sanayinin enerjiyi geri kazanmaktan ziyade çimentoda kullanılmak üzere camsı fazların oluşumunu teşvik etmeye daha fazla odaklanmasıdır. Enerji geri kazanımı için, tercih edilen camsı ve amorf fazı üretmek için cüruf yeterince hızlı soğutulmamalıdır. Kontrollü miktarda su ile soğutma yöntemiyle, camsı yüksek fırın cürufu (granüle yüksek fırın cürufu) üretilir.

Cüruf soğutması sırasında, katı fazlar gözlenmekte ve bu durum viskoziteyi arttırmaktadır. Sıvı fazdan katı faza sıcaklık düştüğünde, fazların bileşimi sürekli olarak değişecektir. Erime noktası, yüksek fırın cürufunun kimyasal içeriğiyle ilgili kritik özelliklerinden biridir. Yüksek fırın cürufunun erime noktası, CaO'nun SiO₂'ye oranı olan baziklik oranını arttırarak, artmaktadır. Bu oran kristalleşmeyi etkilediği için temel bir cüruf karakteristiğidir.

Demir ve çelik sektöründe açığa yaklaşık % 25-30'u oranında yüksek fırın cürufu çıkmaktadır. Cürufun içeriğinde kil olmaması, iyi bir sürtünme özelliğine sahip olmasına ve pürüzlü bir yüzeye sahip olmasında iyi adhezyon özelliği kazandırmasını sağlar. Bir diğer özellik ise, donma-çözünme karşı dayanımı fazla olmasıdır. Cüruf atığının karışımlarda kullanılmasının avantajları arasında yoğunluk değeri, su emme yüzde değerinin düşük olması ve bağlayıcılığı özelliği öğütüldüğünde arttırması olarak gösterilmektedir [5,6].

Yüksek miktarda SiO₂'nin yüksek fırın cürufun erime noktasını düşürürken, cürufta kristallerin oluşumunu geciktirir, mukavemeti ve su geçirgenliğini artırır. Bu nedenle, cürufun soğutulması prosesi, enerjinin geri kazanılmasını sağlaması ve uygun cüruf özellikleri üretmesi ile demir ve çelik üretiminde önemli bir yer tutmaktadır [8]. Gözenekli ve belli miktarda sahip olduğu su, buhar ve hava püskürtülmesi ile oluşan yüksek fırın cürufunun özgül ağırlığı, 1100-2200 kg/m³'tür. Renk açısından değerlendirirsek, açık krem rengindedir. Fiziksel özelliklerinde cüruflar değişiklik gösterebilir, işlenme kolaylığı özelliği, ısı izolasyonu yapılabilme özelliği, donma ve çözülmeye ve ateşe karşı oluşturdukları yüksek mukavemet sayesinde maliyette yaklaşık olarak %10-15 yapı sektörü için kazanç sağlamaktadırlar [5].

2.3. Yüksek Fırın Cürufu Yapısı

Camsı yapıya sahip olan yüksek fırın cürufunu kristal yapıdaki kuartza göre ele alıp, incelemek gerekmektedir. Kuartzın yapısını oluşturan SiO₄ tetrahedronları her köşesinden diğer tetrahedronlara bağlı bir aradaki düzgün yapısı kristal yapıyı

meydana getirir. Silikanın camı yapısındaki tetrahedronlarının dizilişinin düzgün dizilimi ve bu dizilimin tekrar eden yapıda olmasını bozan, kırılan Si-O-Si bağları yerine metal katyonlarının yer almasıdır. Bu yapıda her tetrahedronun dört köşede başka bir tetrahedrona komşu olması durumu 1-4 komşu tetrahedron olmasını sağlamıştır. Bu nedenle, üç boyutlu bir kafes yapıda ortadan kalkmıştır. Ayrıca camı cüruf yapısında ise bazı Si yer aldığı noktalarda diğer atomlar yer almıştır. Si^{+4} yerine Al^{+3} nın gelmesi ile SiO_2 'nin, bir AlO_2 ile yer değiştirmesini örnek verebiliriz. Nötr olan elektriksel yük ise eksi olmuştur. magnezyum ve kalsiyum katyonları arayagirerek nötr yapı korunmaktadır [8,9,10].

2.4. Yüksek Fırın Cürufunun Avantajları

Yüksek fırın cürufu ilk olarak 1774 yılında sönmüş kireçle beraber harç yapımı için değerlendirilmiştir. En önemli özelliklerinden biri olan bağlayıcı olma özelliğini ise, Almanya'da Emil Langen tarafından keşfedilmiş ve öğütülmüş yüksek fırın cürufu ilk kez Almanya'da 1800 yıllarında üretilmeye başlanmıştır. Yüksek fırın cürufunun fırından çıkışındaki uygulama yöntemi ile kullanım alanı belirlenmiş olduğu gibi özellikleride belirlenmiş olur. Örneğin, havada soğutma yöntemi ile iri kristalli yapı , asfalt yadabeton üretiminde kullanılırken, genleştirme yöntemiyle elde ettiğimiz ise hafif olması sebebiyle hafif beton üretiminde kullanılır. Granüle yüksek fırın cürufunun en önemli kullanım alanlarından biri ise çimento sanayisidir.

Yüksek fırın cürufunun çimento alanında kazandırdığı birtakım avantajları vardır. Cürufun camı pürüzsüz yapısı onun işlenebilirlik özelliği açısından olumlu etkilemektedir. En yararlı özelliği ise, çimetonun üretimi esnasında hidrasyon ısısını düşürmesidir. Ayrıca, yüksek fırın cürufu çimento çekme dayanımı açısından biraz da olsa olumlu etki etmektedir.

Betonun yapısında oluşan korozyona karşı, betonun geçirimsizlik özelliğini klorüre karşı oluşturdukları dirençle arttırırlar. Çünkü çimetonun içerisinde oluşan boşluk miktarı yüksek fırın cürufu miktarıyla azalır. Ayrıca yüksek fırın cürufu çimentolar

daha geçirimsiz olduklarından sülfatın beton da oluşturduğu çevresel sorunlara karşı direnç oluştururlar.

Çimentoda alkali tuzların (Na,K,OH) aktif silis barındıran agregalarla reaksiyona girer. Reaksiyon yavaş ilerler, hemen anlaşılmaz ve sonucunda hacim olarak genleşme meydana gelir. Yüksek fırın cürufu çimentoda ise, toplam alkali miktarı az olduğundan, cüruf miktarı reaksiyon sonucunda oluşacak genleşme ihtimalini azaltır [11,12,13].

2.5. Yüksek Fırın Cürufu Kullanım Alanları

Cüruf atığının çoğunluğu, inşaat malzemesi olarak kullanılmaktadır. Çevre kirliliğinin önlenmesi, üretim maliyetlerinin azaltılması ve enerji tasarrufu için önemli olan beton ve çimento üretimi için endüstriyel atıkların, inşaat malzemeleri olarak kullanılması gerekmektedir. Bu nedenle, bu tür atıkların geri dönüşümü için yeni yöntemler geliştirilmesi ihtiyacı büyük önem taşımaktadır [1,2].

Cürufun soğutulmasına bağlı olarak özellikleri ve kullanım alanları da çeşitlilik göstermektedir. Havada soğutulmuş cürufun sert ve yoğun yapısı, bir inşaat agregası olarak uygun olmasını sağlar. Granüle cürufun güçlü çimento özelliği, betona eklendiğinde uzun süreli mukavemetini artırır. Peletlenmiş ve genişletilmiş cüruf düşük yoğunluğu nedeniyle, hafif agrega olarak kullanılır [3,9].

Genel olarak cürufun kullanım alanlarını incelersek; çimento sanayisinde, beton ve asfalt agregası olarak, briket ve tuğla yapımında, cam üretim sanayisinde, tarım ve çevre uygulamalarıdır.

Doğrudan veya elenmiş olarak cürufları iki gruba ayırabiliriz.

Kullanılan alanları doğrudan olanlar:

- a. Hafif beton agregası
- b. Hafif dolgu malzemesi

- c. Beton agregası
- d. Yalıtım

Kullanılan alanları öğütölmüş olanlar:

- a. Çimento yapımı
- b. Cam Sanayi
- c. Harç Enjeksiyonu
- d. Zemin Stabilizasyonu

2.5.1. Yüksek fırın cürüflu çimento

Yüksek fırın cürüflu çimentonun üretiminde, hammadde olarak kiraçtaşı, silis, alümina ve demiroksit yaklaşık olarak 1400- 1500 °C 'de pişirilip klinker elde edilir. Daha sonra klinkere alçıtışı ile öğütme yapılarak Portland çimentosu elde edilir. Öğütme esnasında, klinker, alçıtışı, cüruf kullanılmaktadır. Diğer bir yöntem ise, cüruf ve çimento klinkeri ayrı ayrı öğütme işlemi uygulanıp, belirli oranlarda karıştırılmaktadır [12].

2.5.2. Yüksek fırın cürüflu çimentonun betondaki yeri

Çimento ve beton yapımında yüksek fırın cürufunun çok önemli bir puzolan olduğudur. Cüruf beton üretiminde ucuz üretime imkan sağladığı gibi mühendislik açısından da üstün etkiler yaratmıştır [5].

Böylelikle yüksek fırın cürufu kullanım açısından bir çok avantaj sağlamaktadır. Yüksek fırın cürufu ile yapılan beton, geliştirilmiş sülfata karşı dayanıklılık, işlenebilirlik, terlemeyi azaltmak ve ekonomik faydalar dahil olmak üzere birçok avantajlara sahiptir. Ayrıca, hidrasyon ısısını azaltma özelliği priz süresini uzun kullanım sağlamaktadır. Hidrasyon ısısı, betonda ısı gerilmelerine sebep olur, kütle betonda iç ve dış sıcaklık farkından kaynaklı ısı çatlaklar oluşmaktadır. Kütle betonlarda cüruf kullanımı bu durumu önlediğinden, daha idealdir. Diğer özellik,

terleme kapasitesini ve hızını cüruf azaltmaktadır. Çünkü cürufun su ihtiyacı azdır. İşlenebilirlik açısından bakarsak, cürufun yapısı, camsı ve pürüzsüz olması ile olumlu yönde etki sağlar. Uygun oranda yüksek fırın cürufu çimento, priz süresini yaz ayları içerisinde kısaltma yönünde katkı sağlamaktadır [12,14]. Ayrıca yüksek fırın cürufu; çimento ve beton gibi yapı malzemelerin üretiminde CO₂ ile oluşan zararı azaltan, atıkların değerlendirilmesi konusunda da çevreye olan olumlu etki yaratan yapıdır.

2.5.3. Yüksek fırın cürufunun diğer kullanım alanları

Cürufun çevre uygulamalarında kullanımı, fosfor, nitrojen gibi elementlerin çözüldüğüden uzaklaştırılması ve istenmeyen endüstriyel emisyonların kontrol edilmesi ile ilgili son yıllarda çalışmalar ile artmaktadır. Çok sayıda çalışma, çelik cürufunun fosfor suyunu atık sudan veya tarımsal akıştan uzaklaştırmak için etkinliğini tartışmaktadır. Buna ek olarak, ozon seviyelerini arttıracak, asit yağmuru oluşturabilen ve su ekosistemlerini asitleştirebilen nitrojen oksitlerin emisyonu, ateşleme sıcaklığını düşürerek klinker üretmek için kullanılan çimento fırınlarına çelik cürufu eklenmesiyle azaltılabilir. Cüruf, kömür ve baz metal işlemlerinden kaynaklanan asit-maden drenajının arıtılması için asit-nötrale edici bir madde olarak da kullanılmaktadır. Cüruf da toprak düzenleyici, gübre veya toprak kireçleme malzemesi olarak kullanılmaktadır.

BÖLÜM 3. MANYEZİT ATIĞI

3.1. Manyezitin Tanımı

Magnezyum karbonatın minerali olan manyezit, özellikle refrakter malzemesi olarak ve magnezyum oksit ile magnezyum alaşımları için hammadde kaynağıdır. Saf halde renksiz olup, saf olmadığı hallerde siyah, gri, sarı gibi renklerde bulunmaktadır. Manyezitin jeokimyasal yapısı, mineral özellikleri gibi faktörler manyezit yataklarının kökenlerini ve yapılarını belirlerler. SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO ve Al_2O_3 gibi yapılarda manyezitin olan kalitesini belirlemede yardımcı olurlar.

Ülkemizde manyezit yatakları yaygın olarak bulunmaktadır, manyezitler kimya sanayisinde ve seramik sektöründe kullanıldığı gibi refrakter malzemesi olarak da değerlendirilmektedir.

Manyezitin kalsinasyon yoluyla üretilen sinter manyezit veya magnezya (MgO), yaklaşık olarak $1400-1800^\circ\text{C}$ lerde ısıtılmayla CO_2 ortamdan uzaklaştırdıktan sonra, MgO üretimi gerçekleştirilir. Sinter manyezit daha çok yüksek kalitedeki manyezit yatak ve cevherlerinden elde edilir ve refrakter hammaddesi olarak değerlendirilir.

Manyezit cevherinde yüksek oranda MgO , düşük oranda da CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 bulunmaktadır, mineral olarak MgCO_3 ve dolomit ile aragonite barındırmaktadır [15,16].

3.2. Manyezit Cevherinin Zenginleştirilmesi

Manyezit cevherinin zenginleştirilmesi için birçok yöntem kullanılmaktadır. En yaygın aşağıda belirtilen yöntemler verilmektedir:

- 1) Elle Ayıklama
- 2) Boyut Küçültme
- 3) Manyetik Ayırma
- 4) Elektrostatik
- 5) Optik Ayırma
- 6) Flotasyon ve Kalsinasyon

Karbonat, hidroksit, sülfat, nitrat, asetat gibi ısıyla yatay döner veya dikey şaft fırınlarında oksit formuna dönüştürülmesine kalsinasyon işlemi denilmektedir. Kalsinasyon sonucunda oksitler meydana gelir ve CO₂, SO₂, H₂O uçucu ürünleri bünyeden ayrılır [17].

Manyezitlerin büyük kısmı, 1650-2000 °C arasında sinterlendikten sonra refrakter sanayinin hammaddesi olan sinter manyezit olarak ülkemizde değerlendirilmektedir [18].

3.3. Manyezit Mineralin Özellikleri

Sinter manyezitin kimyasal formülü MgO olup, molekül ağırlığı 40,304 gramdır. Manyezit mineralinin kimyasal formülü MgCO₃ olup molekül ağırlığı 84,314 gramdır. Erimez, ancak 700 °C'de ayrışır. Bileşiminde % 52,3 CO₂, % 47,7 MgO ve çok az miktarda Fe₂O₃ teorik olarak yer alır. Sertlik derecesi 3,4-4,5 arasında değişirken özgül ağırlığı 2,9-3,1 olan mineral yapısıdır.

Manyezitin inert bir azot atmosferinde ayrışması şu şekilde temsil edilebilir:



Manyezit mineralini, sinter manyezit elde etmek için, manyezit mineralinin yapısından CO₂'nin uzaklaştırılmaktadır. Bu dönüştürme işlemi sırasında; $84,314 (\text{MgCO}_3) / 40,304 (\text{MgO}) = 2,092$ oranında ağırlık kaybı oluşmaktadır [15,19].

Tablo 3.1. Manyezit mineralinin optik ve mineralojik özellikleri [15].

Parametre	Özellikler
Kimyasal Bileşimi	MgCO ₃
Kristal Sistemi	Hegzagonal
Kristal Biçimi	Kristalleri yaygın değildir; genellikle rombohedral; nadiren prizmatik; levhamsı, masif kompakt, orta-ince taneli, tebeşirimsi, bazen lamelli yâda lifsi
Sertlik	3,5-4,5 mohs
Özgül Ağırlık	2,7-3,1
Dilinim	Mükemmel
Renk ve Şeffaflık	Renksiz, beyaz, gri, sarımsı-kahverengi, şeffaf, yarı şeffaf
Çizgi Rengi	Beyaz
Parlaklık	Camsı, donuk, mat
Optik İşareti	(-) Negatif
Optik engebe	Mikroskop tablasının çevrilmesi esnasında, kalsit ve dolomitte olduğu gibi, Optik engebede bir değişim varlığı gözlenir.
Sönme	Dilinim izlerine göre simetrik sönme gösterir.
Çift kırma	Çok kuveetlidir. Girişim renkleri, yüksek dizilere ait beyaz-ince grisi renkleridir.
İkizlenme	Görülmez
Ayırıcı özellikleri	Kalsitte olduğu gibi, soğuk seyreltik HCl'den etkilenir ve köpürerek çözünür. Manyezit, kalsite göre daha az bulunur ve genellikle sedimanter kayalarda oluşur.
Bulunuşu	Magnezyumca zengin metamorfik ve magmatik kayaların karbonik asit içeren sularla altere edilmesi sonucu meydana gelir. Serpantinleşmiş kaya kütlelerinde sıkça rastlanır. Talkşist gibi magnezyumca zengin metamorfik kayalardaki damarlarda da oluşur.

Sinter manyezit içeriğinde; % 95'den fazla MgO, 2:1 CaO/SiO oranı ise 2 ve demir oranı ise Fe₂O₃ düşüktür. Kostik kalsine manyezitte ise; % 80-90 oranında MgO, % 2,5 oranında CaO, maksimum % 3,5 SiO₂ bulunmaktadır [20].

3.4. Manyezit Cevherinin Üretimi

Manyezit cevheri patlatma yöntemi kullanılarak manyezit işletmesinde patlatılıp, triyaj işleminin yapılacağı saha alanına iş makineleri yardımı ile getirilip, el ile

ayıklama işlemi gerçekleştirilir. Elenen atık manyezit cevheri stoklama alanında stoklanır.

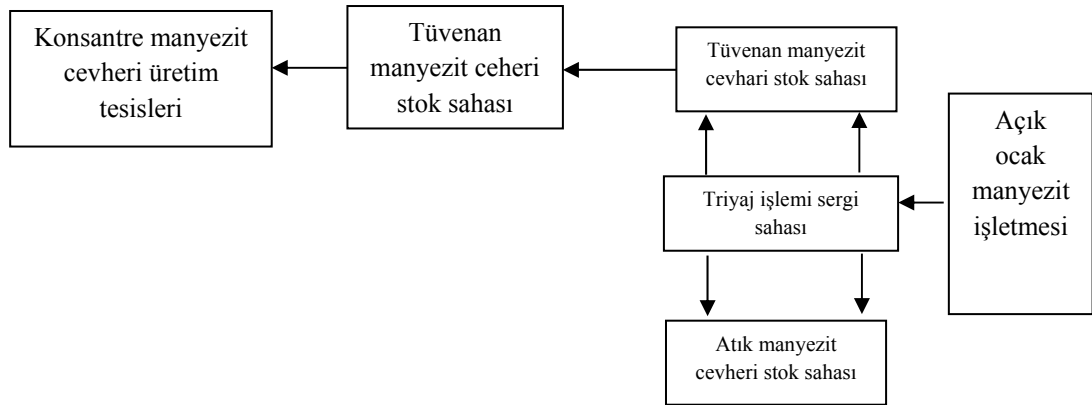
Manyezit üretiminin bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır [15,18].

a) Manyezitin üretiminin avantajları:

- 1) Üretiminde yüksek saflık içermesi,
- 2) Kimyasal analiz, müşteri isteğine göre belirlenebilir,
- 3) Yüksek yoğunluğa sinterlenebilme özelliği,
- 4) Kireç / silika oranı rahat bir şekilde ayarlanabilir.

b) Manyezitin üretiminin dezavantajları:

Yapısında yüksek bor içeriği bulunmaktadır. Bu özelliğin azaltılması için özel yöntem kullanılır. Enerji tüketimi doğal kökenlilere göre çok fazla olmasıdır [15].



Şekil 3.1. Konsantre manyezit cevheri üretimi akım şeması [15].

3.5 Manyezit Kullanım Alanları

Manyezit cevherinin büyük bir bölümü, kostik kalsine manyezit ve sinter manyezit elde edilerek bazik refrakter tuğla yapımında değerlendirilmektedir.

Diğer kullanım alanları; manyezitin ham hali, magnezyum tuzları eldesi ve ilaç yapımı aşamasında, çimento sanayisi, kimya sektörünün belli alanlarında, araba lastiği üretiminde, kağıt ve şeker sanayinde yer almaktadır [18].

Atık manyezit tozu ise, manyezit işlemleri sırasında toplanan en önemli atıktır. Dünya manyezit rezervi yaklaşık 3420 milyon ton civarındadır. Bu atık malzemenin yaklaşık 500.000 tonunun her yıl stoklandığı ve partikül büyüklüğünün ise % 80'inin 165 mikrondan küçük olduğu ortalama 79 mikron olduğu bilinmektedir. Atığın stoklanması zordur ve kaçınılmaz olarak çevreye zarar vermektedir. Atık manyezitin değerlendirilerek, seramik, duvar ve yer karoları, cam seramik endüstrilerinde kullanıldığı bilinmektedir [21,22].

BÖLÜM 4. KARO SERAMİK YAPI MALZEMELERİ

4.1. Karo Seramik Yapı Malzemelerinin Tanımı

Farklı özelliklerle yer alabilen, seramik esaslı malzeme olan karo seramikler, yüksek oranda porozite ve su emme değeri içermektedirler (Tablo 4.1.). Kullanımları özelliklerine göre aşağıdaki şekildedir:

1. Yer Karoları
2. Dış cephe seramikleri
3. Fayanslar
4. Mozaikler

Tablo 4.1. Karo seramik türleri [23].

Bünye Türleri	Bünye Renkleri	Su emme davranışları %	Piştirim sıcaklıkları °C	Bünyelerin Özellikleri	Elde edilen ürünler
Fayanslar	Beyaz ya da renkli	10-22	1000-1200	Yumuşak, opak, poroz.	İç yüzey seramikleri. Yer karoları, dış cephe seramikleri, iç yüzey seramikleri.
Pekişmiş Çiniler	Beyaz ya da renkli	1-10	1200-1300	Az porozite, sert ve opak.	Karolar, dış cephe seramikleri.
Porselenler	Beyaz	0-1	1250	Sert, yoğun.	cephe seramikleri.

Günümüzde seramik karoların kullanım yerleri çeşitlilik kazanmıştır. Konut duvarlarında yer aldığı gibi yerlerin yüzeylerinde, iç ve dış cephelerde sırlı veya sırsız olmak üzere bulunabilmektedir.

Seramik karolar, sintelerme sonrası oluşan yapılar alt kısmında yer aldığı gibi üstte ise camlaşabilen oksitli yapılar bulunmaktadır. Üst kısım ince tabakalar halinde sırlardan meydana gelmektedir [24,25].

4.2. Karo Seramik Bünyelerinin Hazırlanması

Karo seramik hammaddeleri içerisinde iki temel grup yer almaktadır. Feldspat içeren hammaddeler ve kaolen ya da kil içeren hammaddelerdir.

4.3. Seramik Karoların Hammaddeleri

Gözenekli yapıya sahip fayansların yüzeyinde sırlar olduğu gibi beyaz hamurdan oluşmaktadırlar. 1050-1250°C sıcaklık arasında pişerler ve onları porselenlerden ayıran en belirgin özellikleri sertleşme fayanslarda gerçekleşmemesidir [23].

Fayanslar mat yada parlak, değişik geometrik yapıda görünüme sahip olabilirler. Ayrıca üst kısımlarını oluşturan sırlardan kaynaklı çatlak ve benzeri açıklık yer almamaktadır. Sır yapıları dayanıklılık özelliklerinde etken olabilmektedir. Örneğin beyaz yada krem rengindeki fayanslarda uzun dayanım özelliği görülmektedir.

Sertlik derecesi fayansların en önemli özelliklerinden biridir. Bu tür fayanslar sert yapıda bulunurlar. Genel olarak fayansların özellikleri arasında aşağıdaki maddeleri sıralayabiliriz.

1. 90 derece köşelere sahip, düzgün ebatlarda yapılmalıdır.
2. Fayansların üst kısımları glazürlerle tam kapanmış olmalıdır.
3. Glazürler homojen yapıya sahip olmalıdır, benek gibi yapıları bulundurmamalıdır [23].

4.3.1. Kaolenler

Kaolinitler, kaolenleri meydana getirirler ve kaolenin hammaddesinin kimyasal yapısı ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) gösterilmektedir. Kaolinitler %39 Al_2O_3 yapısında barındıran kaolinitler, iri yapıdadırlar ve kaolinitler massenin temelini meydana getirirler.

Kaolenler $1430^\circ C$ 'de sinterlenebilme özelliğine ve $1710^\circ C$ 'de ise ergiyebilme özelliklerine sahiptirler. Ayrıca ince ve iri taneli halleride bulunan kaolenlerin, ince tanelileri poroziteyi azaltır.

4.3.2. Killer

Grovaklar, feldspat, kaolenlerden oluşan kayaçların aşınması sonucu ve topraklardan oluşan kil, genellikle iyi pirişilmiş olup, plastik özelliklerinden dolayı kuru mukavemette artış gösterilmesini sağlar.

4.3.3. Kuvars

Farklı hammaddelerinin kullanımının arttırılması işlemleriyle, yüksek saflıkta üretilebilen, kuvars yapısı çok büyük önem taşımaktadır. Kuvars eldesinde kullanılan hammaddeler ucuz oldukları için çeşitli kullanılabilir. Kuvarsın artışıyla beraber yapıdaki sertlik derecesi artmaktadır.

Isıtma ve pişirilme işlemleriyle farklı yapıya sahip kuvarslar birbirlerine dönüştürülebilmektedir. Düşük uzama katsayısında olan kuvarslar çatlama oluşumunu önleyebilmektedir.

4.3.4. Feldspat

Alkali hammaddeleri arasında yer alan içerisinde K_2O , CaO ve Na_2O bileşiklerini bulduran feldspatlar, doğada saf olarak bulunmaları için en önemli yapılarıdır.

Akışkanlık özellikleri olan feldspatlar, 1250°C'de eriyebilmektedirler. Yapıda feldspatların sayısı artarsa kaolenlerin erime derecelerinde düşüş yaşanmaktadır. Feldspat içeren yapılarda pembe benek şekli oluşmaktadır.

Seramikler için en önemli kategoride olan potasyumlu feldspatlar, erime ve yumuşayabilme dereceleri yakın olmadıklarından fırınlarda ayrı yerlerde ısınabildikleri gibi dereceleri yakın olan diğer hammaddelerle denge halinde yapının deformasyon oluşumunu önleyebilirler [23, 26].

4.3.5. Pegmatitler

Pegmatitler, renklendirici özelliğini olan içerisinde titan ve demir bulunan feldspat ve serbest kuvarslardan oluşan bileşimdir.

Renklendirici özelliği yapıda titanın ve demirin az bulunması halinde sarılık oluşumuna neden olmaları seramik yer karoları açısından önemli iken, fayanslar açısından ise önemsiz bir özelliktir.

4.3.6. Kalker, mermer ve dolomit

Yapısında %90 oranında yada daha fazla kalsitler yer alan kalkerli kaynakların basınç ve ısı yardımıyla metamorfozundan oluşan mermerler, dolomitlerle benzer etkileri vardır.

Uzama katsayılarını düşürdüklerinden, olumsuzlukları giderir ve yapıda fazla bulunmaları durumunda sarı benekler yada pembe benekler gözlenmektedir.

Su ile birleşme durumunda alkali özellikli mermerin, glazürdeki değişimi sonucu çatlaklar yada açıklıklar görülmektedir. Diğer yandan, zararlı etkilere korunmak amacı ile yaklaşık %1 oranında mermer yada dolomit yapıda bulundurulur.

4.3.7. Magnezit

Karbonatlı kalsitler grubunda bulunan magnezitler, amorf yada kristal faz olmalarını farklı renklerde olmalarıyla anlaşılmaktadırlar. Magnezitlerin hammaddeleri kalsit yada dolomit olmalarını HCl metot yardımı ile ayırt edilebilmektedirler. Örneğin, dolomit hammaddesi bulunan magnezite HCl metoduyla bakıldığında, az oranda köpürebildiği halde kalsitli hammaddeden oluşan yapıda çok fazla köpürme görülmektedir. Ayrıca magnezit yapısında görülen karbonat 900°C'de parçalandığından, fayansların içerisinde bulunmamaktadırlar.

4.4. Fayans Türleri

4.4.1. Feldspatik fayans

Sağlık amaçlı kullanım alanları olduğundan feldspatik fayansların, hamurlarının pişirilme sıcaklıkları yüksek ısılarda, 1140-1300°C'de yapılmaktadır.

Feldspatik fayanslar, içerisinde feldspat olduğundan kalkerli fayanslara kıyasla daha sert ve daha sağlam yapıdadırlar. Bir diğer özellikleri ise, daha az porozite içermeleridir.

Günümüzde verim açısından en uygun fayans feldspatik fayanstır. Bu fayans türünün yaklaşık %55 kil, %5 feldspat gibi karışımlar yer almaktadır.

4.4.2. Kalkerli fayans

Kalkerli fayans türünde, içerisinden yaklaşık %25 oranında mermer barındırdıklarından dolayı, en düşük sıcaklıkta pişirilme gerçekleştirilebilmektedir. Pişirilme sıcaklık aralığı 950-1200°C'de gösterebiliriz. Ayrıca kalkerli fayansların ergime dereceleri düşürülmesi MgO ilavesiyle gerçekleşmektedir [27].

Fayans hamurlarının karışım oranları farklı alınarak ve pişme dereceleri farklı tutularak sertlik derecelerinde değiştirilebilmektedir. Örneğin duvar karoları, seramik türü karolarında %10 mermer, %5 feldspat karışımı ve 1050°C pişirilme sıcaklığı ile yapılmaktadır.

4.4.3. Magnezitli fayans

Seramik yer karoları ile beraber yaklaşık 1260°C'de magnezitli fayans türleri üretilebildikleri gibi aynı fırın içerisinde feldispatlı yada kalkerli bisküvilerle sırlanabilir ve pişirilebilir.

4.5. Yer ve Duvar Karolarının Üretimi

Yer ve duvar karolarının üretim aşamasında oluşturulan reçeteler birbirinden farklılık göstermektedir.

Bütün hammaddelerin (kil, mermer, kaolen, feldispat gibi) ağırlıkları ölçülüp değirmenlere konulur. Sulu çamur eldesi için, bir miktar flint taşları yardımıyla su ilavesi yapılır. Suyun ayrışması için filter pres kullanılarak basınçlı süzme işlemi gerçekleştirilir. Böylelikle homojenizasyon yapılmaktadır. Kurutma arabaları ile oluşan çamurlar kurutma kamaralarına götürülür. Uygulanan sıcak havayla beraber suları uzaklaştırıp, tamamen kurutma gerçekleştirilir. Böylelikle, karoların içerisinde barındıkları %6 oranında nem %1 oranına düşürülmektedir [23,24].

Boyutsal kararlılıkları fazla ve şekillendirme açısından uygun seramik karolar elde edebilmek için kuru presleme metodu kullanılmaktadır. Hidrolik preslerle yapılan işlemin ardından yoğunluk oranları fazla karolar elde edilmektedir.



Şekil 4.1. Yapısal karo seramikler [28].

Pişme işlemi gerçekleştirilmiş, fırından çıkmış fayanslara bisküvi fayans denilir. Fırından çıkışın ardından çatlak yada kırık gibi kusurlu bisküviler ayıklanmakta ve sağlam olanlar sırlama işlemi için gönderilmektedir. Sırlama işlemi gerçekleştirildikten sonra, ikinci pişirilme işlemi için 1000°C'de olan fırınlara yerleştirilmektedirler. Bu işlemin ardından karolar kalite kontrol aşamasından geçirilmektedir [23,24].

Tablo 4.2. Seramik karolar ile ilgili Avrupa ve Türk Standartları [29].

Karo Seramik ile ilgili Türk ve Avrupa Standartları		
Seramik Duvar Karoları		
Ebat Toleransı	uzunluk ve genişlik	«12 cm ±0,5
		> 12 cm ±0,3
	kalınlık	< 250 cm ±0,5 mm
		>500 -1000 cm ±0,7 mm
		>1000 cm ±0,8 mm
Gönyeden sapma	max ±0,5	
Kenar Düzgünlüğü	max ±0,3	
Tablo 4.1. (Devamı)		
Yüzey Düzgünlüğü	merkezi eğrilik: % 0,5, -% 0,3	
		kenar eğrilik: % 0,5, -% 0,3
		çarpıklık: ± % 0,5
Yüzey Kalitesi	%5 Kusurlu	
Tablo 4.2. (Devamı)		
Su emme	% 10 - % 20	
Eğilme Dayanımı	ort. 15 ± 7,5 mm	
	ort. 12 ± 7,5 mm	
Sırlı Yüzey Sertliği	min. 3	
Isı Genleşme Kat Sayısı	max. 9X10 / °C	
Seramik Yer Karoları		

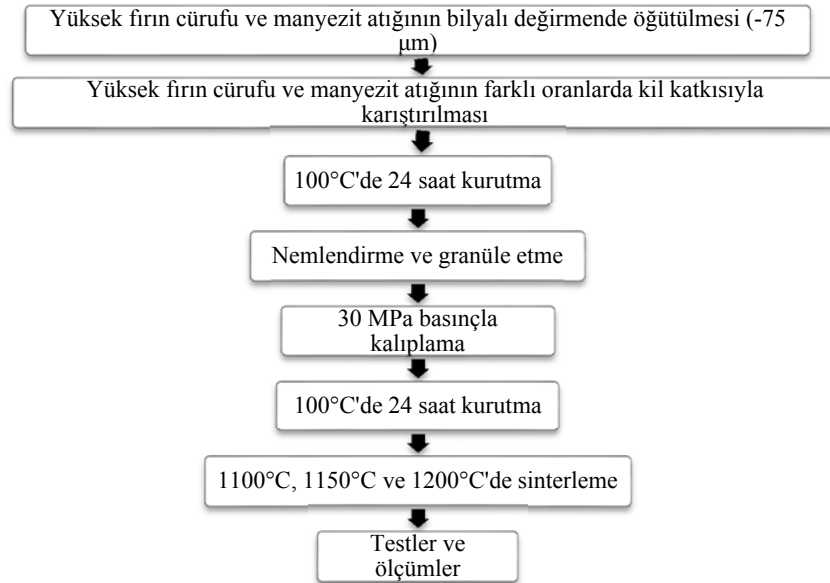
Tablo 4.2. (Devamı)

Ebat Toleransı	uzunluk ve genişlik	$190 < S \ll 410 \pm \% 0,75$
Tablo 4.2.(Devamı)		
		$S > 410 \pm \% 0,6$
		kalınlık $\pm \% 5$
Gönyeden sapma	$\pm \% 0,6$	
Kenar Düzgünlüğü	$\pm \% 0,5$	
Yüzey Düzgünlüğü	$\pm \% 0,5$	
Su emme	max. $\% 3$	
Eğilme Dayanımı	min. 27	
Yüzey Sertliği	min. 5	
Isı Genleşme Kat Sayısı	max. $9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deney Programı

Deneysel çalışmalarda, Kütahya Manyezit Sanayi A.Ş. (KÜMAŞ) manyezit zenginleştirme atığı ve Ereğli Demir ve Çelik Fab. T.A.Ş. (ERDEMİR) yüksek fırın cüruf karışımına farklı oranlarda kil (KALE kil 220) ilavesi yapılarak üretilen malzemelere kil katkısı ve sinterleme sıcaklığının etkileri araştırılmış, yapı malzemesi olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Ağırlıkça %50 manyezit atığı ve %50 yüksek fırın cürufundan meydana gelen ana karışıma ağırlıkça %0, %20, %40, %60, % 80 ve %100 kil ilave edilerek 6 bileşim hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlardan presleme yöntemiyle silindirik numuneler hazırlanmış ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Kil katkısının ve sinterleme sıcaklıklarının (1100°C, 1150°C, 1200°C) atıklardan üretilen seramik malzemelerin özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmalarla ilgili akım şeması Şekil 5.1.'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Deneysel çalışmaların akım şeması.

5.2. Numunelerin Üretimi

5.2.1. Numune hazırlama

Deneyleerde kullanılan manyezit zenginleştirme atığı, Kütahya'da bulunan Manyezit Sanayi A.Ş.'den (KÜMAŞ) temin edilmiştir. Diğer atık malzeme olan yüksek fırın cürufu ise Ereğli Demir ve Çelik Fab. T.A.Ş.'den (ERDEMİR) alınmıştır. Yüksek fırın cürufu ilk önce halkalı ve bilyalı değirmenlerde öğütülerek inceltilmiş daha sonra elenerek (-75 μm) deneyleerde kullanılmıştır. Toz halde temin edilen diğer malzemeler kil ve manyezit atığı da karışımlarda kullanılmadan önce elenmiştir (-75 μm). Numunelerin hazırlanmasında kullanılan KÜMAŞ manyezit üretim atığı, ERDEMİR yüksek fırın cürufu ve kilin (KALE kil 220) ağırlıkça (%) kimyasal bileşimleri Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Manyezit üretim atığı, yüksek fırın cürufu ve kilin ağırlıkça (%) kimyasal bileşimleri.

Kimyasal Bileşik	Manyezit Üretim Atığı (KÜMAŞ)	Yüksek Fırın Cürufu (ERDEMİR)	Kil (KALE kil 220)
SiO ₂	35,61	45,18	66,80
Al ₂ O ₃	2,04	11,51	21,00
TiO ₂	0,22	0,93	0,60
Fe ₂ O ₃	6,04	1,25	1,80
CaO	2,73	33,58	0,10
MgO	33,34	5,02	0,60
Na ₂ O	0,08	0,30	0,10
K ₂ O	0,02	0,72	2,00
MnO	-	1,18	-
P ₂ O ₅	-	-	-
K .K .	19,92	0,33	6,90

Manyezit atığı ve yüksek fırın cürufundan elde edilen ana bileşime ağırlıkça %0, %20, %40, %60, % 80 ve %100 kil ilave edilerek 6 yeni karışım hazırlanmıştır. Homojen karışımların elde edilebilmesi amacıyla Al_2O_3 bilyaların bulunduğu ortamda bilyalı değirmende 250 rpm'de 2 saat süreyle karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan numunelerin kodları ve ağırlıkça (%) kil oranları Tablo 5.2.'de verilmiştir. Ayrıca Tablo 5.3.'de 6 farklı bileşimde hazırlanan numuneler için hesaplanan kimyasal analizler gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Deneyde kullanılan manyezit atığı, yüksek fırın cürufu ve kil oranları ve numune kodları.

Numune kodu	% Ağırlıkça		
	Manyezit Atığı	Yüksek Fırın Curufu	Kil
CM20	10	10	80
CM40	20	20	60
CM60	30	30	40
CM80	40	40	20
CM100	50	50	-
K100	-	-	100

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

Bileşim ağırlıkça (%)	Numune Kodları					
	CM20	CM40	CM60	CM80	CM100	K100
SiO ₂	61,52	56,24	50,96	45,68	40,40	66,80
Al ₂ O ₃	18,16	15,31	12,47	9,62	6,78	21,00
TiO ₂	0,60	0,59	0,59	0,58	0,58	0,60
Fe ₂ O ₃	2,17	2,54	2,91	3,28	3,65	1,80
CaO	3,71	7,32	10,93	14,54	18,16	0,10
MgO	4,32	8,03	11,75	15,46	19,18	0,60
Na ₂ O	0,12	0,14	0,15	0,17	0,19	0,10
K ₂ O	1,67	1,35	1,02	0,70	0,37	2,00

Tablo 5.3. (Devamı)

MnO	0,12	0,24	0,35	0,47	0,059	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-
K. K.	7,54	8,19	8,84	9,48	10,13	6,90

5.2.2. Harmanlama ve kalıplama

Karışımlara yaklaşık %5 oranında su eklenerek nemlendirilmiş ve daha sonra elekten geçirilerek granülüzasyon yapılmıştır. Granüle tozlar SAE1040 çeliğinden yapılan kalıpta 30 MPa basınç altında preslenerek yaklaşık olarak 5 mm yüksekliğinde ve 20 mm çapında silindirik numuneler elde edilmiştir.

5.2.3. Kurutma ve sinterleme

Preslenerek hazırlanan numunelerin tamamı 100°C'de 24 saat süreyle etüvde kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Numuneler kurutulduktan sonra 1100°C, 1150°C ve 1200°C sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterlenmiş ve fırın içerisinde oda sıcaklığına soğutulmuştur.

5.3. Deney Numunelerine Uygulanan Testler

Sinterleme öncesi ve sonrası numunelerin ağırlıkları ve boyutları ölçülüp çeşitli testler uygulanmıştır. Sinterlenmiş numunelerin pişme küçülmesi, bulk yoğunluğu, görünür gözenekliliği, su emme miktarları hesaplanmıştır. Ayrıca donma ve pamuklaşma özellikleri belirlenmiştir. Daha sonra X-ışınları difraksiyonu (XRD), optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleriyle de sinterlenen numuneler karakterize edilmiştir.

5.3.1. Pişme küçülmesi

Sinterlenmiş silindirik numunelerin çap ölçülerine göre pişme küçülmeleri hesaplanmıştır [23,30]

d_k = numunenin kurutma sonrası çapı.

d_p = numunenin pişme sonrası çapı.

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

5.3.2. Gözeneklilik ve yoğunluk ölçümü

Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümleri Archimedes metoduyla gerçekleştirilmiştir. 100°C'de kurutulan numuneler tartılmıştır. Bu veriler W_a olarak kaydedilmiştir. Ardından numuneler temiz kap içerisine alınarak numunelerin yarı ölçüsü kadar su eklenerek 5 dk bekletilmiştir. Daha sonra kap bir ısıtıcının üzerine konulmuştur ve kap içerisindeki numuneler tamamen batacak şekilde su eklenerek 5 dk kaynatılıp oda sıcaklığına soğutulmuştur. Bu veri W_b olarak elde edilmiştir. Numuneler daha sonra sudan çıkarılarak yüzeyindeki ıslaklıkları gidermek amacıyla kâğıtla silinmiştir ve oda koşullarında tartılmıştır. Bu veriyse W_c olarak kaydedilmiştir. Elde edilen veriler aşağıda verilen denklemler kullanılarak bulk yoğunlukları ve gözenek miktarları hesaplanmıştır [30,31].

$$\% \text{ Gözenek Miktarı} = [(W_c - W_a) / (W_c - W_b)] \times 100 \quad (5.2)$$

$$\text{Bulk yoğunluk} = [W_a / (W_c - W_b)] \times d_s \quad (5.3)$$

d_s : Saf suyun yoğunluğu olup, 1 g/cm³ olarak alınmıştır.

5.3.3. Su emme

100°C’de kurutulan numuneler tartılmıştır. Ardından numuneler temiz bir kaba konularak tamamı su içerisinde kalacak biçimde 24 saat bekletilmiştir. Doygun haldeki numunelerin yüzeyleri kabaca silinerek tartılmıştır [1].

W_d = Numunenin 24 saat suda bekletilmesiyle elde edilen ağırlığı (gr)

W_k = Numunenin 100°C’de kurutulmasıyla elde edilen ağırlığı (gr)

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

5.3.4. Donma testi

100°C’de kurutulan numuneler tartılmış ardından tamamı suyla doldurulmuş kaplarda -20°C’de 2 saat süreyle dondurulmuş takiben 1 saat süreyle oda sıcaklığında suda bekletilmiştir. Bu şekilde 10 çevrim yapılan numuneler 24 saat süreyle oda koşullarında kurutularak, tartım işlemleri gerçekleştirilmiştir. Donma çevrimleri sonrasında numunelere ait ağırlık kayıpları aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır [32].

W_k = Numunenin başlangıçta oda sıcaklığında ağırlığı (gr)

W_d = Numunenin donma çevrimleri sonrasında oda sıcaklığında ağırlığı (gr)

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

5.3.5. Pamuklaşma testi

Pamuklaşma suda eriyebilen tuzları barındıran seramik malzemelerde tuzların küçük kılcal gözenekler yardımıyla dışarı çıkmaları ve suyun buharlaşmasıyla da tuzların birikmesinden meydana gelmektedir. Klorürler, karbonatlar, sülfatlar ve nitratlar pamuklaşmaya neden olan tuzlardandır. Meydana gelen pamuklaşma dereceleri zayıf

pamuklaşma, orta pamuklaşma, ağır pamuklaşma ve ciddi pamuklaşma olarak sınıflandırılmaktadır [33]. Bu sebeple deney numunelerinde pamuklaşma meydana gelip gelmediği ve eğer pamuklaşma olmuşsa, meydana gelen pamuklaşmaların seviyeleri tespit edilmiştir.

5.3.6. X- Işını difraksiyon analizi (XRD)

Sinterlenen numunelerin yapısında yer alan kristal fazları belirlemek maksadıyla RIGAKU XRD D/MAX/2200/PC cihazda X-ışınları difraksiyon analizleri(XRD) yapılmıştır. X- ışınları analizleri esnasında dalga boyu $\lambda=1,54054$ olan $\text{CuK}\alpha$ ışın demetlerinden yararlanılmış ve tarama açıları (2θ) $0-90^\circ$ arasında belirlenmiş, tarama hızı $2^\circ/\text{dk}$ olarak ayarlanmıştır.

5.3.7. Optik mikroskop mikroyapı incelenmesi

Mikroyapıda doğru ve anlaşılır sonuçlara ulaşabilmek için numune seçimi çok önemlidir. Malzemenin yapısını gösterebilen numuneler kullanılmalıdır. Metalografik olarak hazırlanan ve parlatılan numunelerin “Olympus BH2-UMA” cihazı yardımı ile mikroyapıları incelenmiştir.

5.3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS analizi

Sinterlenen silindirik numunelerin mikroyapıları SEM ile incelenmiştir. Ayrıca SEM cihazına entegre EDS ünitesiyle mikroyapılar üzerinden elementel analizler de yapılmıştır. Bu analizlerde deney numunelerinin yüzeyleri çok ince bir altın tabakasıyla kaplanmıştır. Numunelerin görüntüleri 10 kV ' da EDS (Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi) bağlantılı Jeol Markalı, JSM-5410 Model cihazı yardımıyla elde edilmiştir.



Şekil 5.2. Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan SEM cihazı

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

6.1. Pişme Küçülmesi

Deney numunelerinin kurutma ve sinterleme işlemi sonrası çapları Tablo 6.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 6.1. Kurutma ve pişme işlemi sonrası ölçüm sonuçları.

Bileşim No	Sinterleme sıcaklığı (°C)	Kurutma sonrası çap (mm)	Sinterleme sonrası çap (mm)
CM20	1100	20,16	19,65
	1150	20,15	19,58
	1200	20,10	19,27
CM40	1100	20,12	19,72
	1150	20,13	19,62
	1200	20,14	19,35
CM60	1100	20,15	19,83
	1150	20,14	19,69
	1200	20,14	19,42
CM80	1100	20,12	19,90
	1150	20,12	19,76
	1200	20,13	19,45
CM100	1100	20,12	19,98
	1150	20,12	19,90
	1200	20,13	19,48
K100	1100	20,10	19,48
	1150	20,12	19,35
	1200	20,13	18,02

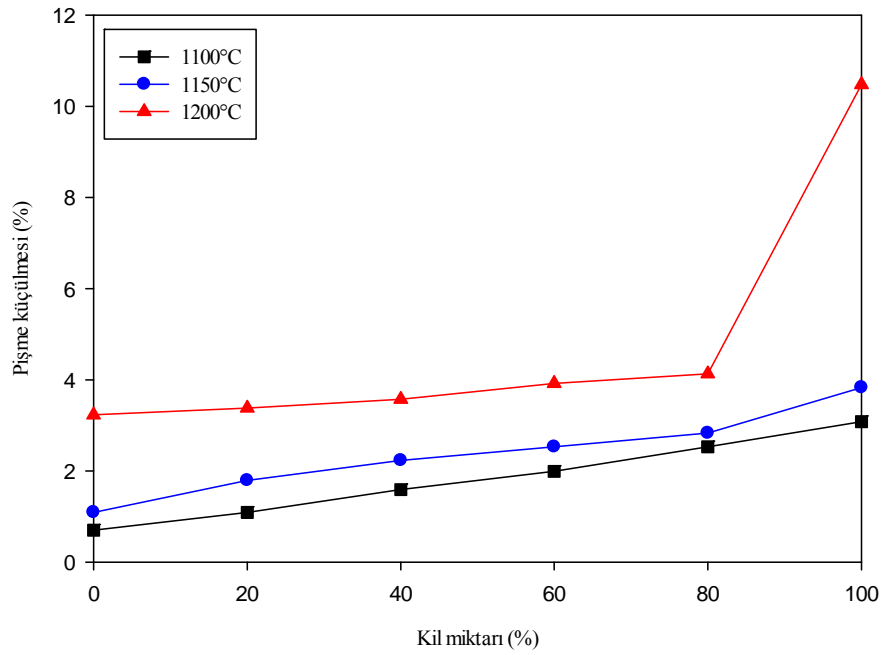
Pişme küçülmesi ölçüm sonuçları seramik malzeme elde edilmesinde en önemli kriterlerden biridir. Seramik malzemenin şekil ve boyutunun değerlendirilmesinde

pişme küçülmesi oranları önemli rol oynamaktadır [23]. Yapılan deney sonuçları pişme küçülmesi oranları Tablo 6.2.'de verilmiştir.

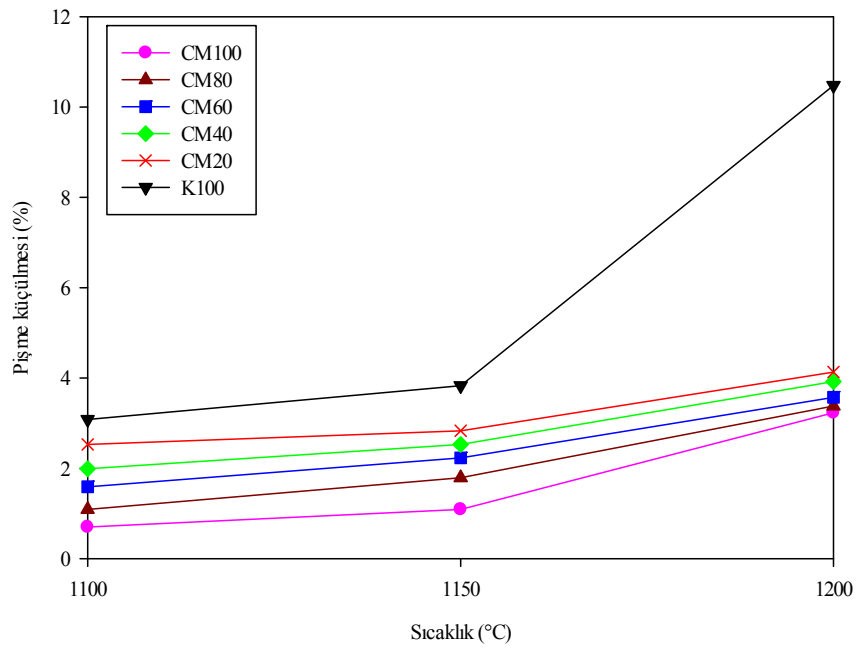
Tablo 6.2. Numunelerin % pişme küçülmeleri.

Bileşim No	Sinterleme sıcaklığı (°C)	Pişme Küçülmesi (%)
	1100	2,53
CM20	1150	2,83
	1200	4,13
	1100	1,99
CM40	1150	2,53
	1200	3,92
	1100	1,59
CM60	1150	2,23
	1200	3,57
	1100	1,09
CM80	1150	1,79
	1200	3,38
	1100	0,70
CM100	1150	1,09
	1200	3,23
	1100	3,08
K100	1150	3,83
	1200	10,48

Farklı sıcaklık değerlerinde sinterleme işlemi uygulanan numunelerin kil miktarlarına göre ve sinterleme sıcaklık değerlerine göre % pişme küçülmesi değerleri Şekil 6.1. ve Şekil 6.2.'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenmiş numunelerin kil miktarındaki artışına bağlı olarak pişme küçülmesindeki değişim.



Şekil 6.2. Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak pişme küçülmesindeki değişimi.

Sıcaklığın artışıyla beraber yapıdaki porlar küçülmeye uğramaktadır ve tanelerin birbirlerine yakınlaşmalarını sağlamaktadır [23]. Tablo 6.2.'de gösterildiği gibi en

küçük pişme küçülmesi değeri %0,70 olduğu gibi en büyük değer ise %10,48 olarak ölçülmüştür. En küçük pişme küçülmesinin görüldüğü değer, kilin olmadığı CM100 numunesinde, 1100°C'de olduğu noktada görülmektedir. Pişme küçülmesinin artması, sinterleme sıcaklığının yükselmesi ile beraber karışımdaki alkalilerin ergimesi sonucu ve silika ile yapılan sıvı fazın gözenekleri doldurmasından kaynaklanmaktadır. Kil ve sinterleme sıcaklığının artışına bağlı olarak en yüksek pişme küçülmesi değeri K100 numunesinde 1200°C sinterleme sıcaklığında gösterilmektedir. Çünkü kil ilavesinin artışı sıvı faz sinterlemesine katkı sağlayarak poroziteyi azaltmaktadır [34, 35].

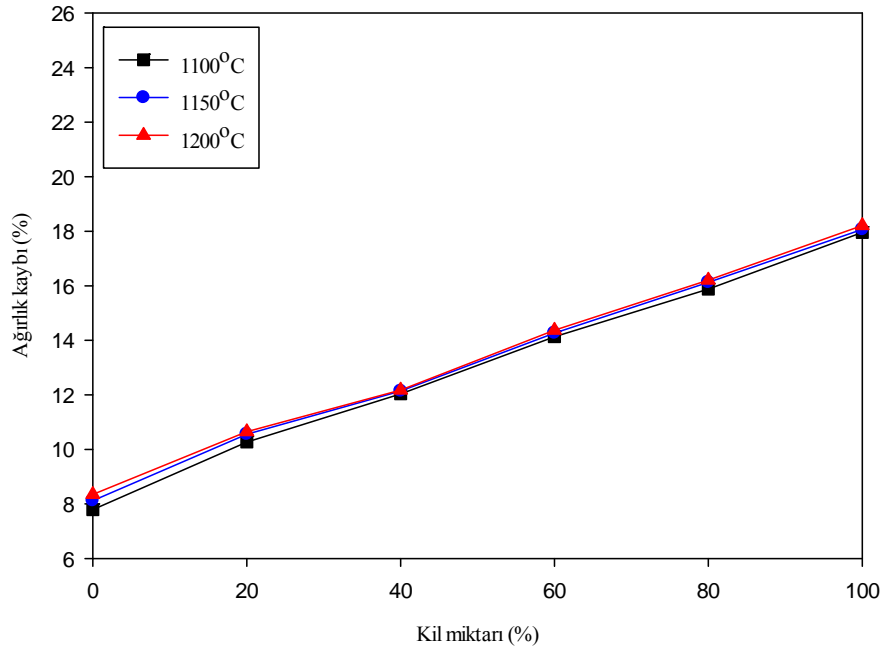
6.2.Ağırlık Kaybı

Ağırlık kaybı yüzde oranları Tablo 6.3.'de belirtilmiştir. Şekil 6.4.'de görüldüğü üzere, kimyasal suyun ve uçucuların uzaklaşması gibi nedenlerden dolayı sinterleme sıcaklığı ile beraber ağırlık kaybı miktarında artış olduğu görülmüştür.

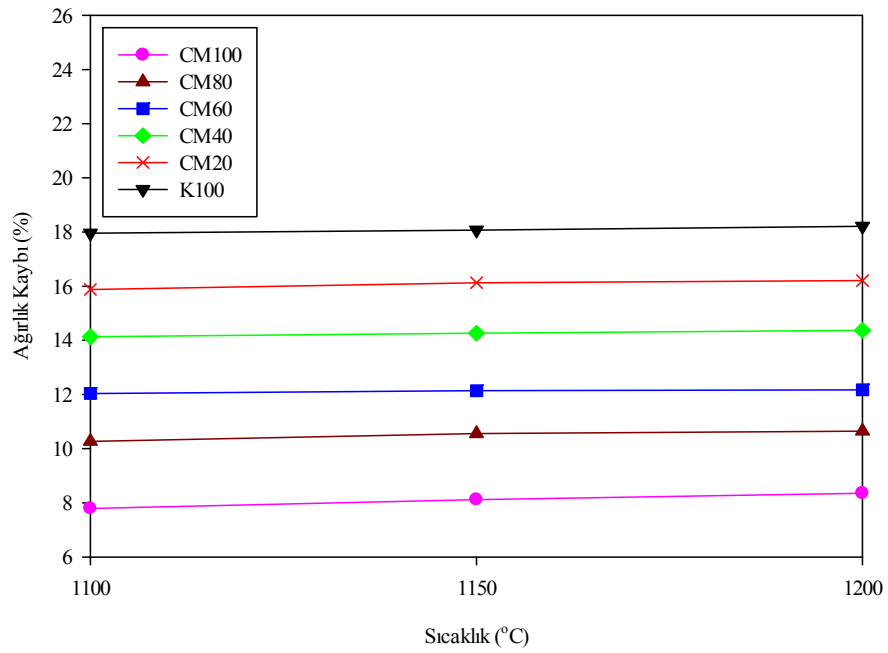
Cüruf ve manyezit karışımının miktarı arttıkça, kile göre suyun uzaklaşması ve uçucu oksitlerin kaybı azaldığından ağırlık kaybının azaldığı gözlenmiştir.

Tablo 6.3. Sinterleme sıcaklığına göre numunelerdeki (%) ağırlık kaybı oranları

Bileşim No	Sinterleme sıcaklığı (°C)	Ağırlık Kaybı (%)
	1100	15,88
CM20	1150	16,13
	1200	16,21
	1100	14,13
CM40	1150	14,26
	1200	14,37
	1100	12,04
CM60	1150	12,14
	1200	12,17
	1100	10,27
CM80	1150	10,56
	1200	10,65
	1100	7,79
CM100	1150	8,12
	1200	8,35
	1100	17,96
K100	1150	18,07
	1200	18,21



Şekil 6.3. Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenmiş numunelerin kil miktarındaki artışına bağlı olarak ağırlık kaybındaki değişim.



Şekil 6.4. Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak ağırlık kaybındaki değişimi.

6.3. Gözenek Miktarı, Bulk Yoğunluk ve Su Emme

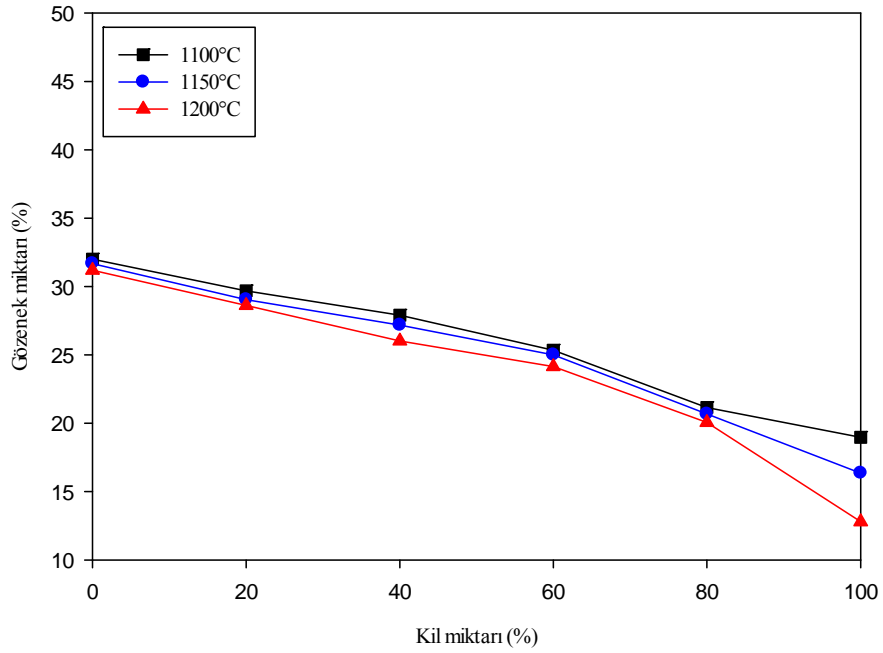
Gözenek miktarı, bulk yoğunluk ve su emme değerleri Tablo 6.4.'de verilmiştir. Numunelerdeki değişim grafikleri incelendiğinde artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte, alkalilerin ve silikatların ergiyip taneler arası boşluğu azaltması ve poroziteleri doldurmasından dolayı gözenek miktarını azalmakta ve bulk yoğunluk değerleri artmaktadır.

Şekil 6.5.'de ise kil miktarlarına göre değişim incelendiğinde kil miktarının artışının gözenek miktarını azalttığı görülmektedir. Kildeki alkali ve silikat camısı faz yaparak poroziteleri azaltmış olup cüruf ilavesiyle tam tersi durum gözlenmiştir.

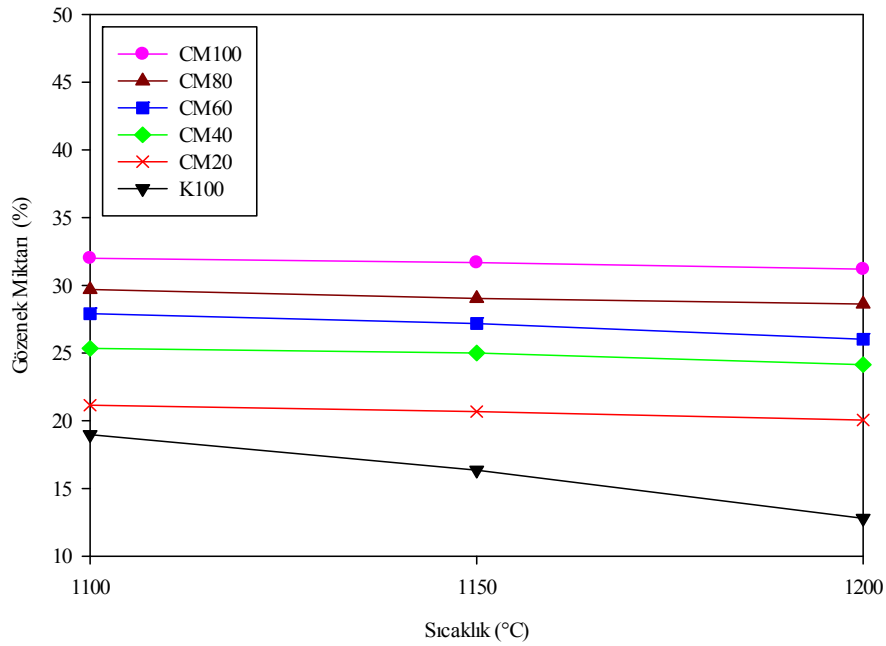
Tablo 6.4. Numunelerin gözenek miktarı, bulk yoğunluk ve su emme miktarları.

Bileşim No	Sinterleme sıcaklığı (°C)	Gözenek Miktarı (%)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Su Emme Miktarı (%)
CM20	1100	21,15	2,15	13,53
	1150	20,67	2,21	12,96
	1200	20,05	2,33	12,75
CM40	1100	25,34	2,05	15,35
	1150	25,00	2,11	14,44
	1200	24,14	2,14	13,65
CM60	1100	27,91	1,85	17,55
	1150	27,18	1,91	16,83
	1200	26,02	1,94	14,06
CM80	1100	29,69	1,73	18,98
	1150	29,04	1,78	18,10
	1200	28,62	1,80	16,26
CM100	1100	32,01	1,70	22,92
	1150	31,68	1,78	21,86
	1200	31,20	1,90	20,12
K100	1100	18,97	2,12	9,67
	1150	16,35	2,23	8,96
	1200	12,79	2,35	8,53

Şekil 6.5. ve Şekil 6.6.'da kil miktarının artışı ve sinterleme sıcaklığına bağlı grafiklerle gözenek miktarı değişimi gösterilmiştir. Gözenek miktarının en yüksek olduğu değer %32,01 CM100 numunesinin 1100°C'de olduğu değerdir. En az gözenek miktarı da K100 numunesi ve 1200°C sinterleme sıcaklığı ile %12,79'dur.



Şekil 6.5.Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenmiş numunelerin kil miktarındaki artışına bağlı olarak gözenek miktarındaki değişim.

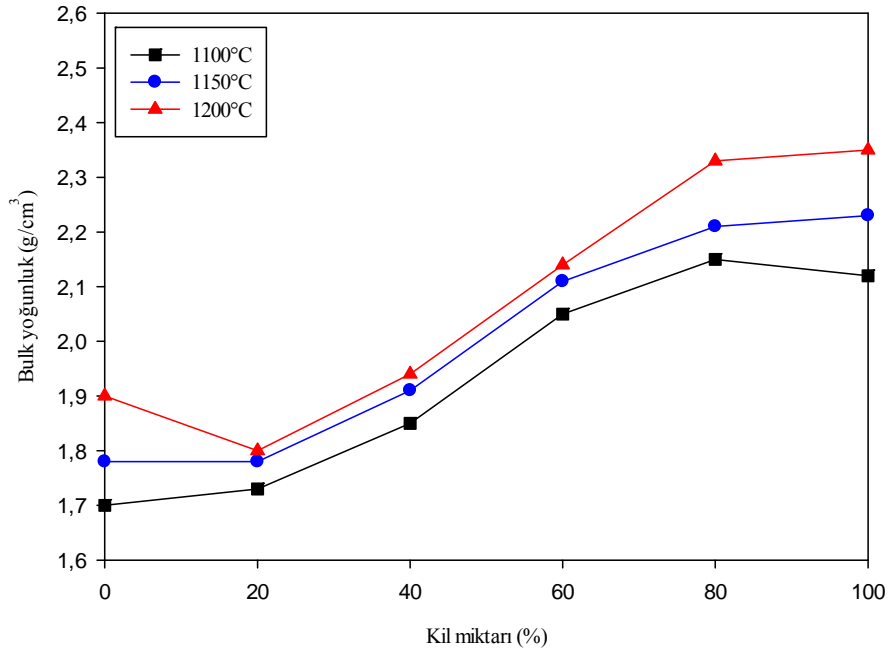


Şekil 6.6. Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak gözenek miktarındaki değişimi.

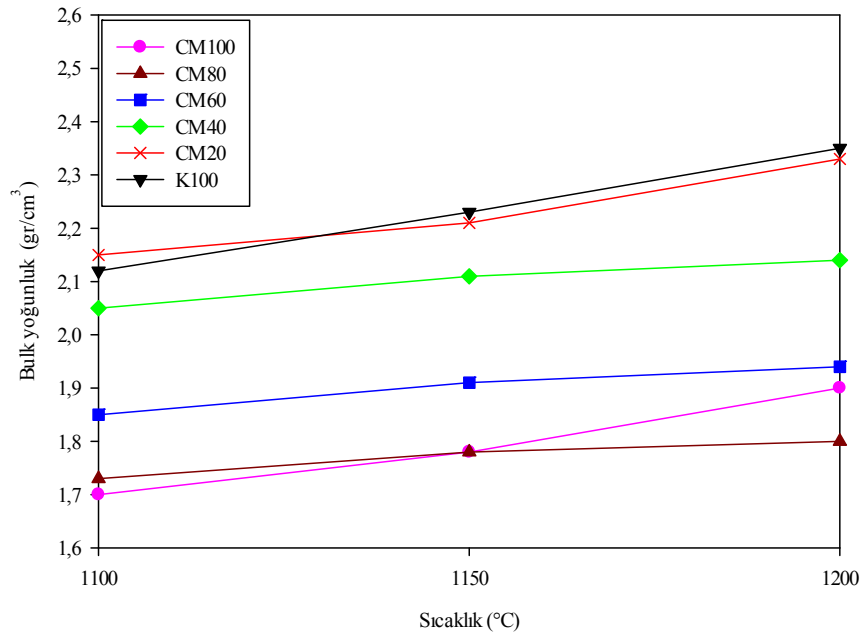
Kil ilavesinin artışı ile beraber Şekil 6.5.'de görüldüğü gibi gözenek miktarı azalmaktadır. Sıvı fazın görülme oranı kil katkısının artmasıyla artmaktadır. Bundan dolayı azalma meydana gelmektedir. Sinterleme sıcaklığının artışı da gözenek miktarını belirgin şekilde azalmaktadır. Çünkü sinterleme sıcaklığı yükseldikçe sinterleme işleminin daha da iyi olması, kil alkali ve silikatların camsı fazın oranını arttırması nedenlerinden dolayı azalma görülmektedir.

Seramik duvar karolarının gözenek miktarlarının düşük olması standartlara göre de daha ideal olduğunu göstermektedir. Numuneleri çıkan sonuçlara göre değerlerdirdiğimizde, duvar karoları kullanımı açısından uygun olduğu sonucuna varılmaktadır [23].

Şekil 6.7. ve Şekil 6.8.'de kil katkısı ve sinterleme sıcaklıklarına göre bulk yoğunluk değerlerinin değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 6.7. Farklı sinterleme sıcaklıklarında kil miktarındaki artışa bağlı olarak bulk yoğunluk değişimi.

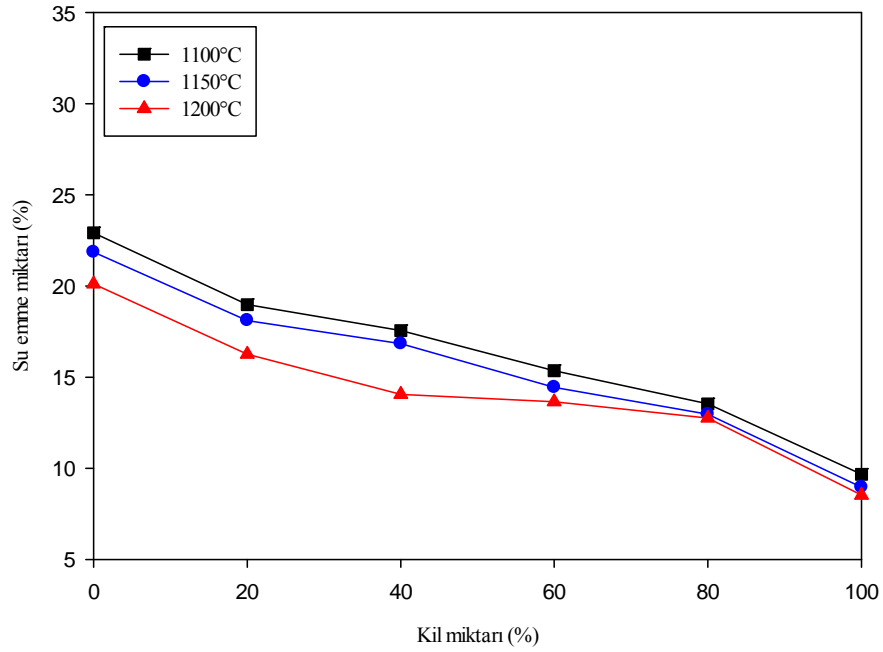


Şekil 6.8. Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak bulk yoğunluk değişimi.

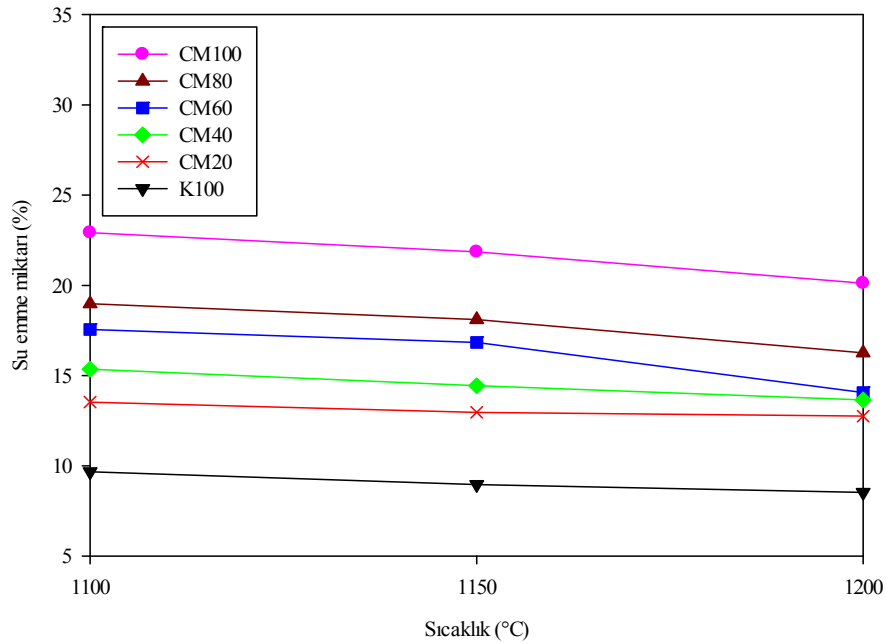
Bulk yoğunluk değerinin en yüksek olduğu değer K100 numunesinde ve 1200°C'de 2,35g/cm³ olarak görülmektedir. En düşük değer ise CM100 numunesi 1100°C'de sinterleme sıcaklığında 1,70 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Artan sinterleme sıcaklığı ve

kil ilavesinin artması, sıvı fazı attırıcı ve % gözenek miktarını azaltıcı etki yaptığından dolayı bulk yoğunluk değerleri artmaktadır [34,35].

Şekil 6.9. ve Şekil 6.10.'da kil miktarına ve sinterleme sıcaklığının artışına bağlı olarak oluşan su emme miktarlarındaki değişim gösterilmiştir. En yüksek su emme değeri %22,92 ve en düşük su emme miktarı %8,53 olarak verilmiştir.



Şekil 6.9. Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenmiş numunelerin kil miktarındaki artışına bağlı olarak su emme miktarındaki değişim.



Şekil 6.10. Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak su emme miktarındaki değişimi.

Kil katkısının artışı ve sinterleme sıcaklığı artışı ile beraber numunelerde su emme değerlerinde azalma gözlenmektedir. Çünkü sıvı fazın etkisi ile gözeneklerde azalma meydana geldiğinden % su emme miktarları da azalmaktadır [34,35].

Seramik duvar karolarının su emme miktarlarının standartlara göre %10-20 arasında olması gerektiği belirtilmektedir [23]. CM100 ve K100 numuneleri dışında kalan numunelerin değerleri bu aralıkta olup duvar karosu için uygun oldukları görülmektedir. %20 atık içeren CM20 bileşiminde su emme miktarları en az olup %12,75-13,53 arasındadır.

6.4. Numunelerin Donma Testi Sonuçları

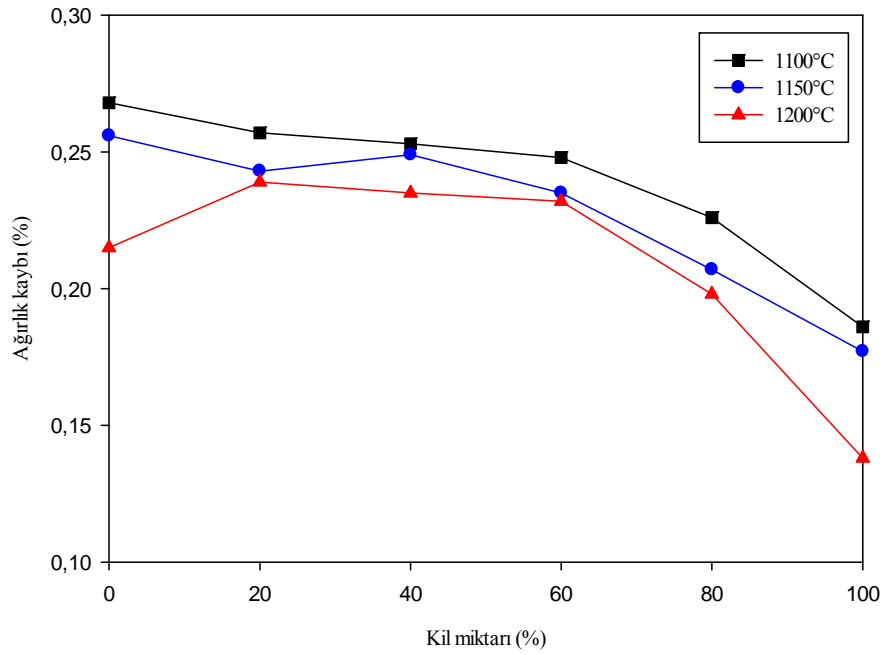
Donma-çözünme testleri sonucunda numunelerde oluşan ağırlık kayıpları sonuçları Tablo 6.5.'te verilmiştir. Değerler denklem (5.5) yardımı ile hesaplanmış olup, donma-çözünme işlemi 10 kere tekrarlanmıştır.

Şekil 6.11. ve Şekil 6.12.'de kil miktarının artışına bağlı ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak grafikler çizilmiştir.

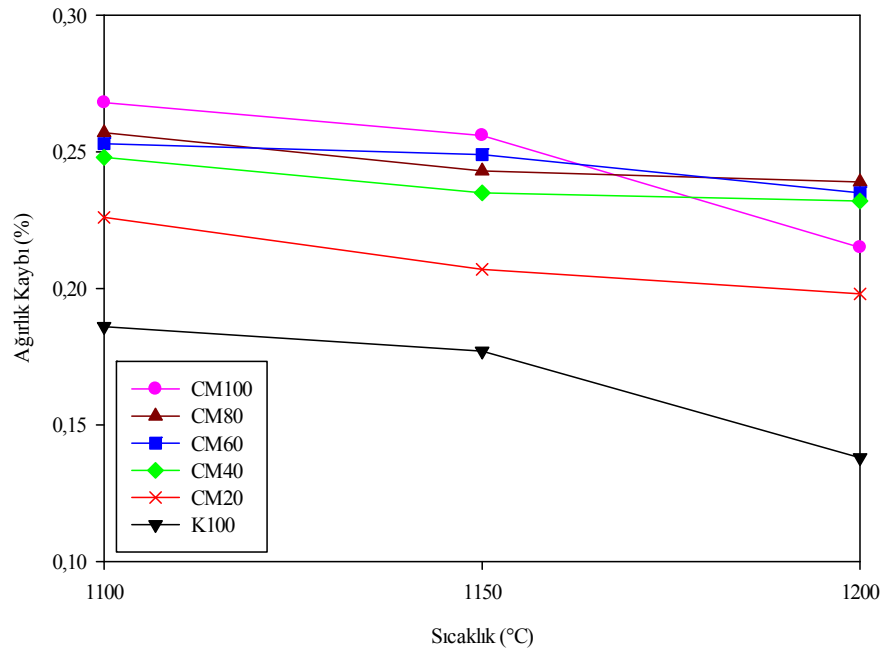
Tablo 6.5. Numunelerin donma testi ağırlık kayıpları.

Bileşim No	Sinterleme sıcaklığı (°C)	Başlangıç ağırlıkları (gr)	Ağırlık Kaybı (%)
CM20	1100	21,15	0,226
	1150	20,67	0,207
	1200	20,05	0,198
CM40	1100	25,34	0,248
	1150	25,00	0,235
	1200	24,14	0,232
CM60	1100	27,91	0,253
	1150	27,18	0,249
	1200	26,02	0,235
CM80	1100	29,69	0,257
	1150	29,04	0,243
	1200	28,62	0,239
CM100	1100	32,01	0,268
	1150	31,68	0,256
	1200	31,20	0,215
K100	1100	18,97	0,186
	1150	16,35	0,177
	1200	12,79	0,138

Donma-çözünme testinde, Tablo 6.5.'de belirtildiği gibi ağırlık kaybı en düşük değeri %0,14 olarak K100 numunesi 1200°C'de sinterlenme sıcaklığında görülmüştür. En yüksek değeri ise CM100 1100°C sinterleme sıcaklığında %0,27 olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.11. Farklı sinterleme sıcaklıklarında kil miktarındaki artışa bağlı olarak donma % ağırlık kaybı.



Şekil 6.12. Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % donma ağırlık kaybı.

Numuneler incelendiğinde yapılan donma-çözünme testinin ardından pullanma, çatlama yada kopma gibi kayıplar yaşanmamıştır. Donma-çözünme testi sonucu

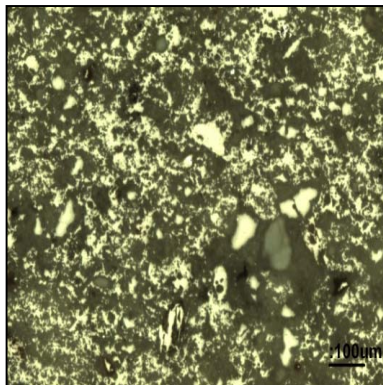
ağırlık kayıp değerleri birbirlerine yakın çıkmıştır. Kil içeren ve 1100°C,1150°C ve 1200°C'de sinterleme sıcaklıklarında ağırlık kayıpları düşük oranlarda çıkmıştır. Gözenekleri daha az miktarda suyun doldurmasından kaynaklı kil miktarının fazla olduğu ve sinterleme sıcaklığının yüksek olduğu numunelerde daha az ağırlık kaybı yaşanmıştır.

6.5. Numunelerin Pamuklaşma Testi Sonuçları

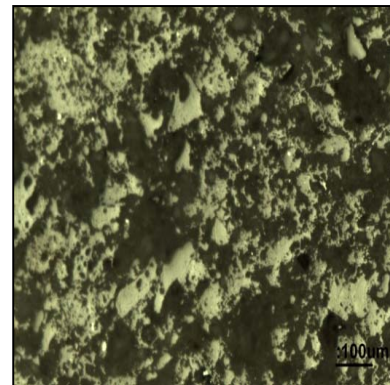
Sinterlenmiş deney numuneleri 24 saat suda bekletildikten sonra oda sıcaklığında 24 saat süreyle kurumaya bırakılarak pamuklaşma özellikleri gözlemlenmiştir. Numunelerde pamuklaşma genel olarak çok az görülmüştür. Oluşan pamuklaşma numune yüzeylerinin %10'unu geçmemekte olup (zayıf pamuklaşma) artan kil miktarı ile de azalma göstermektedir. Muhtemelen kil katkısıyla artan sıvı faz etkisine bağlı olarak gözeneklerin ve kılcal çatlakların azalmasından dolayı pamuklaşma gözlenmemiştir.

6.6. Optik Mikroskop Mikroyapı Analizi

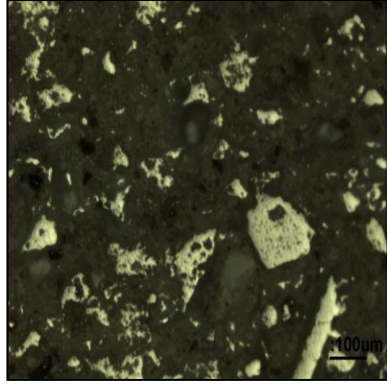
Mikroyapıların görüntüsüne bakıldığında sıcaklığın artmasıyla beraber iri kristaller meydana geldiği görülmüştür. Sinterleme sıcaklığı ve kil miktarı arttıkça porozite miktarında azalma görülmüştür. Optik mikroskopta numunelerin incelenmesi sonucu oluşan mikroyapı görselleri aşağıda verilmiştir.



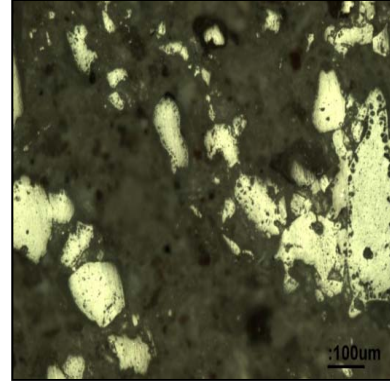
(a)



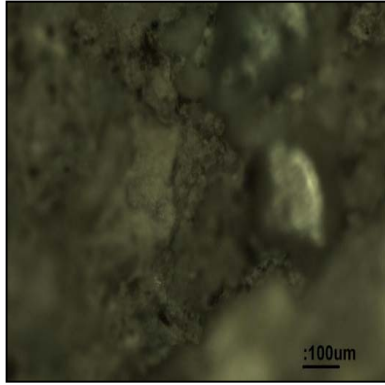
(b)



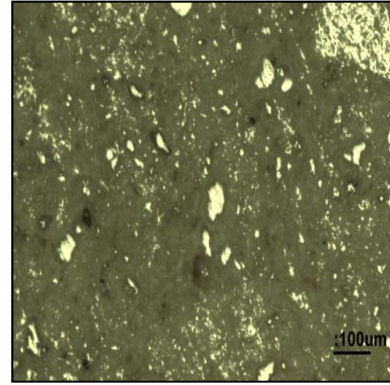
(c)



(d)

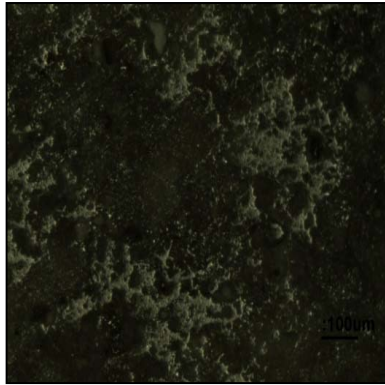


(e)

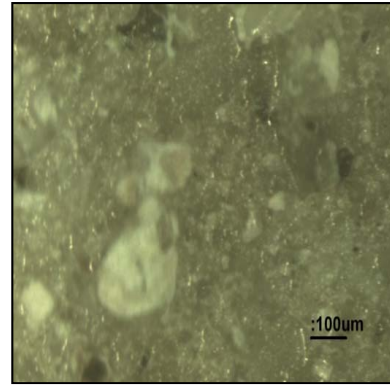


(f)

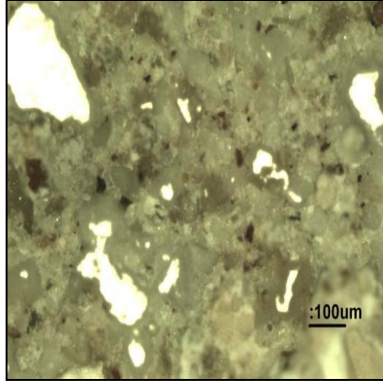
Şekil 6.13. 1100°C de sinterlenen numunelerin mikroyapı görüntüleri; (a) CM20, (b) CM40, (c) CM60, (d)CM80, (e) CM100, (f) K100.



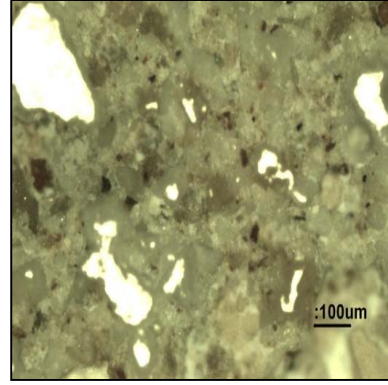
(a)



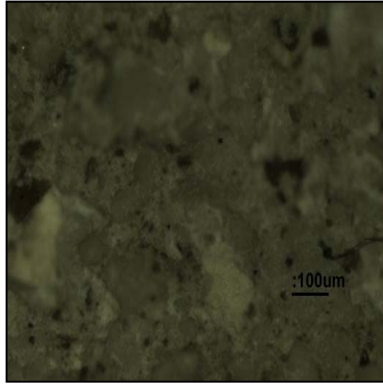
(b)



(c)

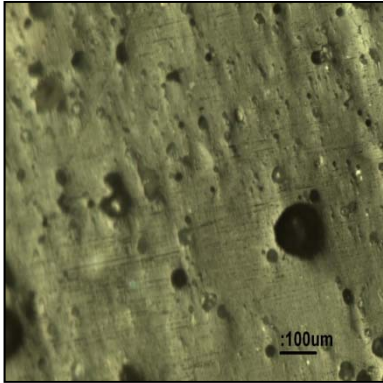


(d)

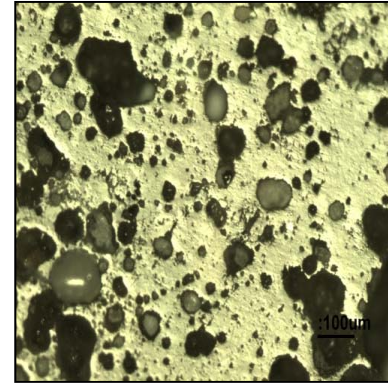


(e)

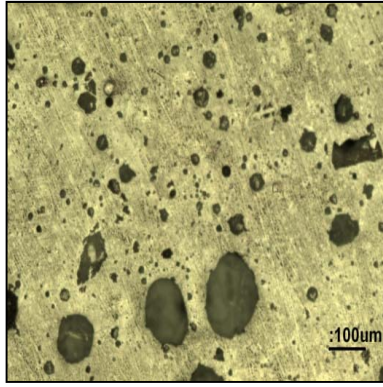
Şekil 6.14. 1150°C de sinterlenen numunelerin mikroyapı görüntüleri; (a) CM20, (b) CM40, (c) CM60, (d)CM80, (e) CM100.



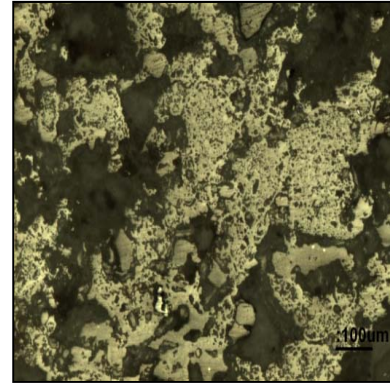
(a)



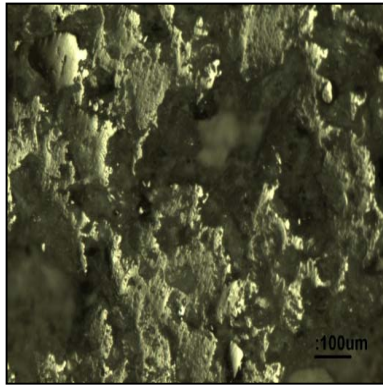
(b)



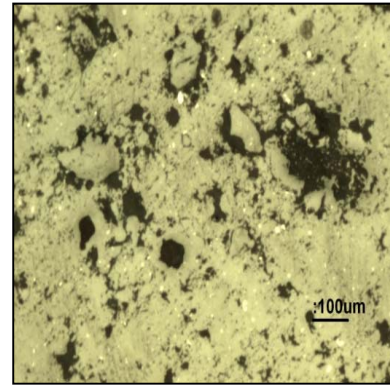
(c)



(d)



(e)

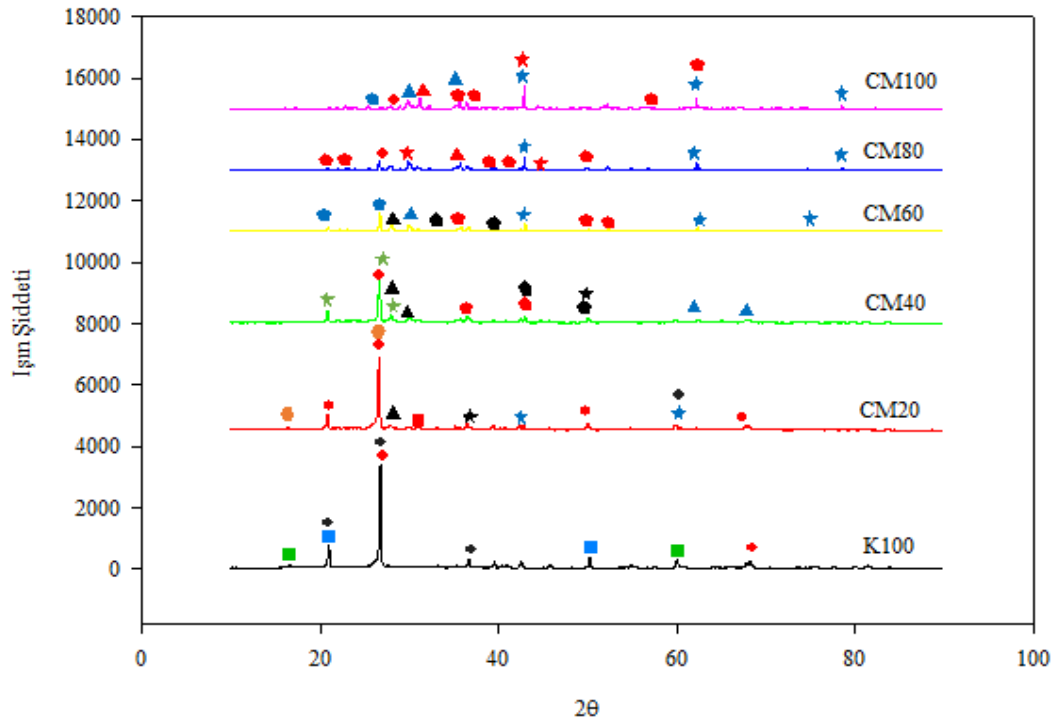


(f)

Şekil 6.15. 1200°C'de sinterlenen numunelerin mikroyapı görüntüleri (a) CM20, (b) CM40, (c) CM60, (d) CM80, (e) CM100, (f) K100.

6.7. X - Işınları Difraksiyon Analizleri (XRD)

Kil katkısı ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak oluşan kristal fazlar XRD analizleri ile belirlenmiştir. Şekil 6.16. ve Şekil 6.24.'de 1100°C, 1150°C, 1200°C'de sinterlenen numunelerin XRD grafikleri kil miktarına göre ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak gösterilmiştir.

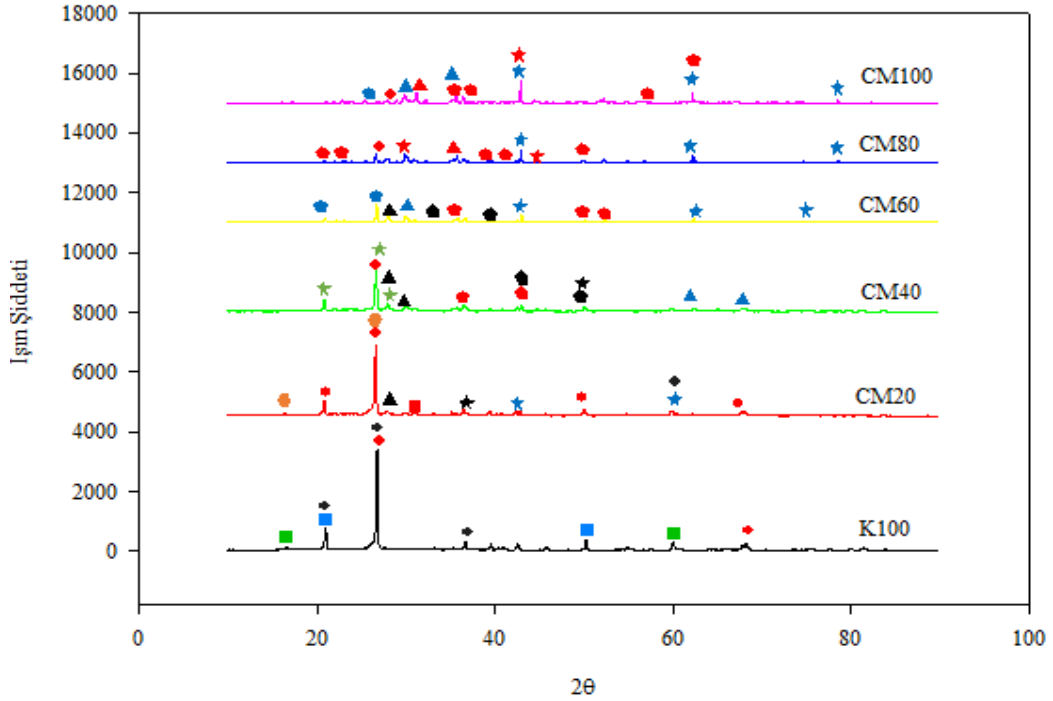


Şekil 6.16. 1100°C'de sinterleme sıcaklığına bağlı olarak numunelerin XRD grafiği.

[◆ Silisyum Oksit (SiO_2), ● Kuvars (SiO_2), ▲ Ojit ($\text{Ca}(\text{Mg}_{0.70}\text{Al}_{0.30})(\text{Si}_{1.70}\text{Al}_{0.30})\text{O}_6$), ▲ Akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), ◆ Forsterit (Mg_2SiO_4), ★ Kalsiyum Alüminyum Silikat (CaAl_2Si_2), ★ Periklaz (MgO), ▲ Anortit ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$), ◆ Enstatit ($\text{Mg}(\text{SiO}_3)$), ★ Kiyanit (Al_2SiO_5), ◆ Mullit ($\text{Al}_{4.59}\text{Si}_{1.41}\text{O}_{9.7}$), ◆ Mullit ($\text{Al}_2(\text{Al}_{2.5}\text{Si}_{1.5})\text{O}_{9.75}$), ◆ Ortoklaz ($\text{K}_4\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$), ● Mullit ($\text{Al}_{4.46}\text{Si}_{1.44}\text{O}_{9.72}$), ◆ Gehlenit ($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$).

1100°C sıcaklığında sinterlenen numunelerde XRD analizlerinin verildiği Şekil 6.16. incelendiğinde kil katkısının artması ile Si ve Al içeren faz oranı artmaktadır. K100 numunesinde Ortoklaz ($\text{K}_4\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$), Mullit ($\text{Al}_2(\text{Al}_{2.5}\text{Si}_{1.5})\text{O}_{9.75}$) fazları görülürken CM100 numunesinde Periklaz (MgO) ve Forsterit (Mg_2SiO_4) fazı gözlenmektedir.

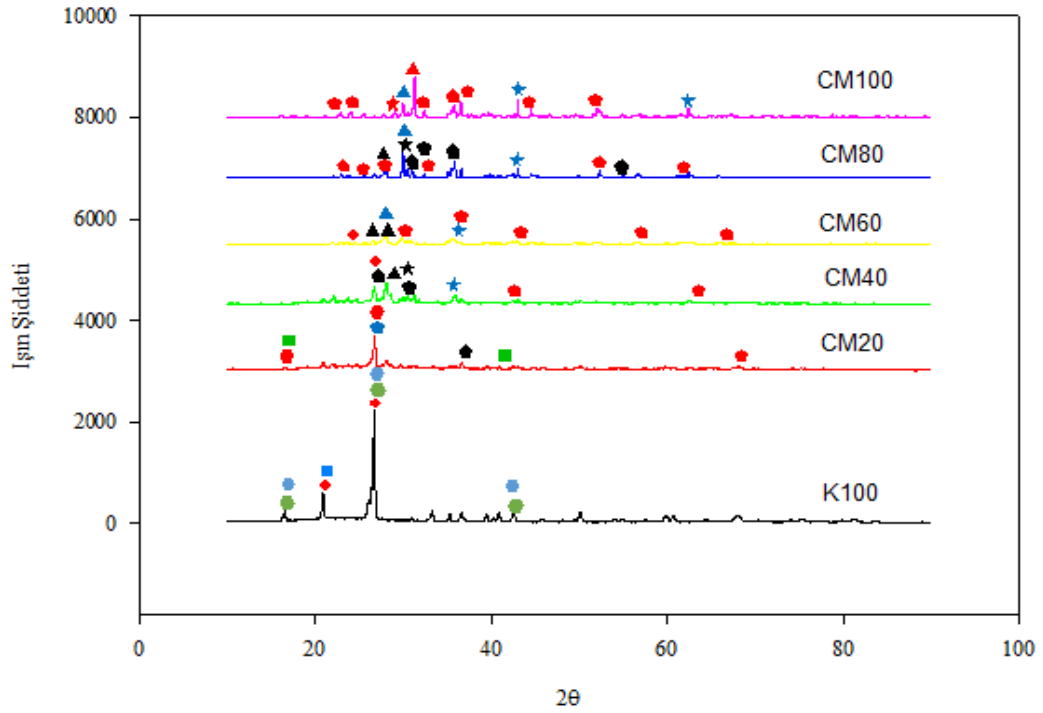
Kil oranı azaldıkça Periklaz fazı (MgO) artmaktadır. Ayrıca CM20, CM40, CM60 numunelerinde Anortit ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$) fazı da tespit edilmiştir.



Şekil 6.17. 1150°C'de sinterleme sıcaklığına bağlı olarak numunelerin XRD grafiği.

[◆ Silisyum Oksit (SiO_2), ● Kuvars (SiO_2), ▲ Ojit ($\text{Ca}(\text{Mg}_{0.70}\text{Al}_{0.30})(\text{Si}_{1.70}\text{Al}_{0.30})\text{O}_6$), ▲ Akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), ● Forsterit (Mg_2SiO_4), ★ Periklaz (MgO), ▲ Anortit ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$), ● Enstatit ($\text{Mg}(\text{SiO}_3)$), ■ Ortoklaz ($\text{K}_4\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$), ◆ Magnezyum Oksit (MgO), ▲ Magnezyum dialüminyum Oksit (MgAl_2O_4), ■ Mullite ($\text{Al}_{4.64}\text{Si}_{1.36}\text{O}_{9.68}$), ● Mullit ($\text{Al}(\text{Al}_{0.69}\text{Si}_{1.22}\text{O}_{4.85})$), ■ Mullit ($\text{Al}_2(\text{Al}_{2.5}\text{Si}_{1.5})\text{O}_{9.75}$), ★ Kalsiyum Alüminyum Silikat (CaAl_2Si_2), ◆ Kiyanit (Al_2SiO_5), ■ Gehlenit ($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$), ★ Diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), ● Mullit ($\text{Al}_{4.59}\text{Si}_{1.41}\text{O}_{9.7}$).]

Şekil 6.17.'de 1150°C'de sinterleme işlemi yapılan numunelerin XRD analizleri incelenmiştir. Kil miktarı azaldıkça, Forsterit (Mg_2SiO_4) ve Kalsiyum Alüminyum Silikat faz (CaAl_2Si_2) oranları artmıştır. CM100 numunesinde Ojit ($\text{Ca}(\text{Mg}_{0.70}\text{Al}_{0.30})(\text{Si}_{1.70}\text{Al}_{0.30})\text{O}_6$) ve Akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) fazları görülürken, K100 numunesinde Ortoklaz ($\text{K}_4\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$), Mullit ($\text{Al}_2(\text{Al}_{2.5}\text{Si}_{1.5})\text{O}_{9.75}$) fazları gözlenmektedir. Ayrıca CM40 numunesinde Kiyanit (Al_2SiO_5) fazı sadece bu bileşimde görülmüştür.

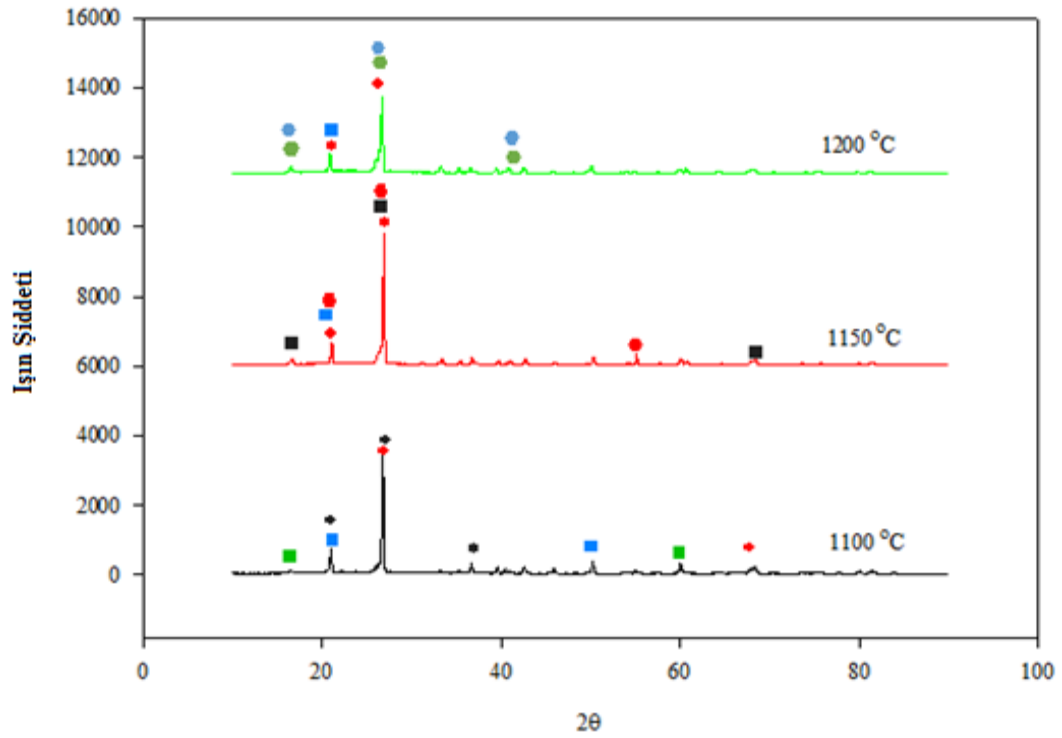


Şekil 6.18. 1200°C'de sinterleme sıcaklığına bağlı olarak numunelerin XRD grafiği.

[◆ Silisyum Oksit (SiO_2), ● Kuvars (SiO_2), ▲ Ojit ($\text{Ca}(\text{Mg}_{0.70}\text{Al}_{0.30})(\text{Si}_{1.70}\text{Al}_{0.30})\text{O}_6$), ▲ Akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), ◆ Forsterit (Mg_2SiO_4), ★ Periklaz (MgO), ▲ Anortit ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$), ◆ Enstatit ($\text{Mg}(\text{SiO}_3)$), ● Mullit ($\text{Al}_2(\text{Al}_{2.5}\text{Si}_{1.5})\text{O}_{9.75}$), ■ Ortoklaz ($\text{K}_4\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$), ● Mullit ($\text{Al}_{2.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{4.8}$), ■ Mullit ($\text{Al}_{4.75}\text{Si}_{1.25}\text{O}_{9.63}$), ★ Diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$).]

Şekil 6.18.'de 1200°C'de sinterleme işlemi yapılan numunelerin XRD analizleri incelenmiştir.

K100 bileşiminde Mullit ($\text{Al}_{4.75}\text{Si}_{1.25}\text{O}_{9.63}$) ve Ortoklaz ($\text{K}_4\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$) görülürken, CM100 numunesinde Forsterit (Mg_2SiO_4) ve Akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), fazları oldukça fazla gözlenmiştir. Bu arada CM20, CM40, CM60 ve CM80 numunelerinde Enstatit ($\text{Mg}(\text{SiO}_3)$) fazı da tespit edilmiştir.

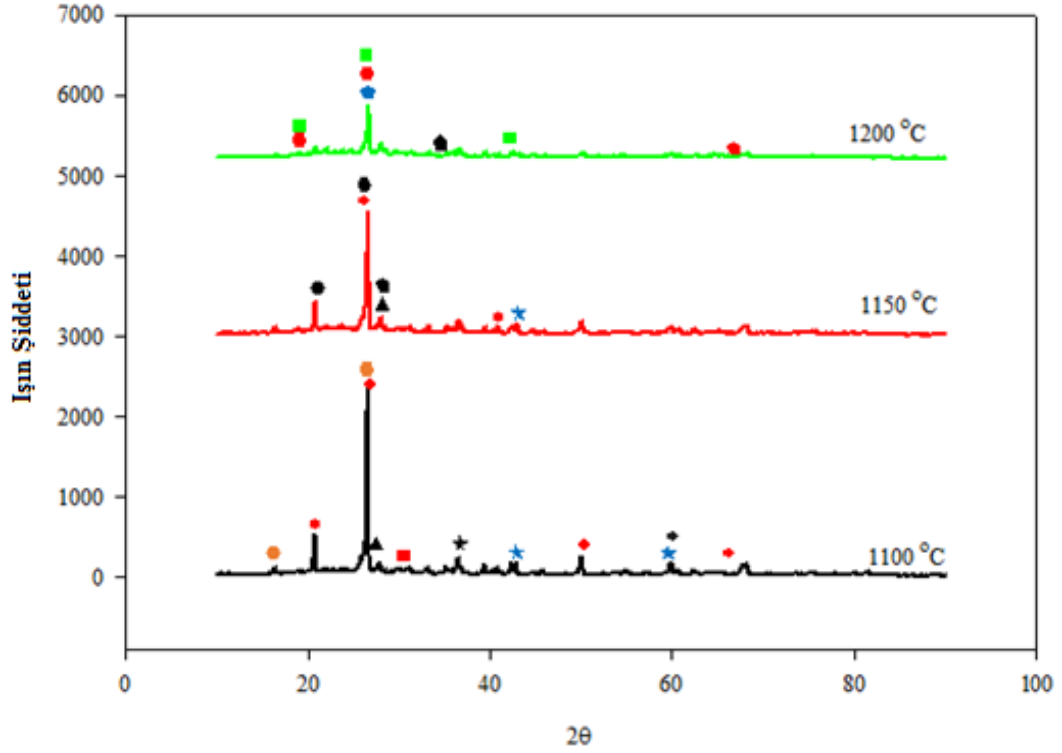


Şekil 6.19. K100 numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD grafiği.

[■ Mullit ($\text{Al}_2(\text{Al}_{2.5}\text{Si}_{1.5})\text{O}_{9.75}$), ■ Ortoklaz ($\text{K}_4\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$), ● Kuvars (SiO_2), ■ Mullite ($\text{Al}_{4.64}\text{Si}_{1.36}\text{O}_{9.68}$), ◆ Forsterit (Mg_2SiO_4), ● Mullit ($\text{Al}_{2.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{4.8}$), ● Mullit ($\text{Al}_{4.75}\text{Si}_{1.25}\text{O}_{9.63}$).]

Şekil 6.19.'da K100 numunesinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD analizleri gösterilmiştir.

K100 numunesinin 1100°C, 1150°C ve 1200°C'de her bir numunede alümina ve silika içeriğinden kaynaklı mullit fazları kristallenmiş durumdadır. Sıcaklık arttıkça daha iyi mullit oluşumu gözlenmektedir. Ayrıca tüm sıcaklık değerlerinde K100 numunelerinde Kuvars (SiO_2) gözlenmiş olup artan mullit oranıyla da azalmaktadır.

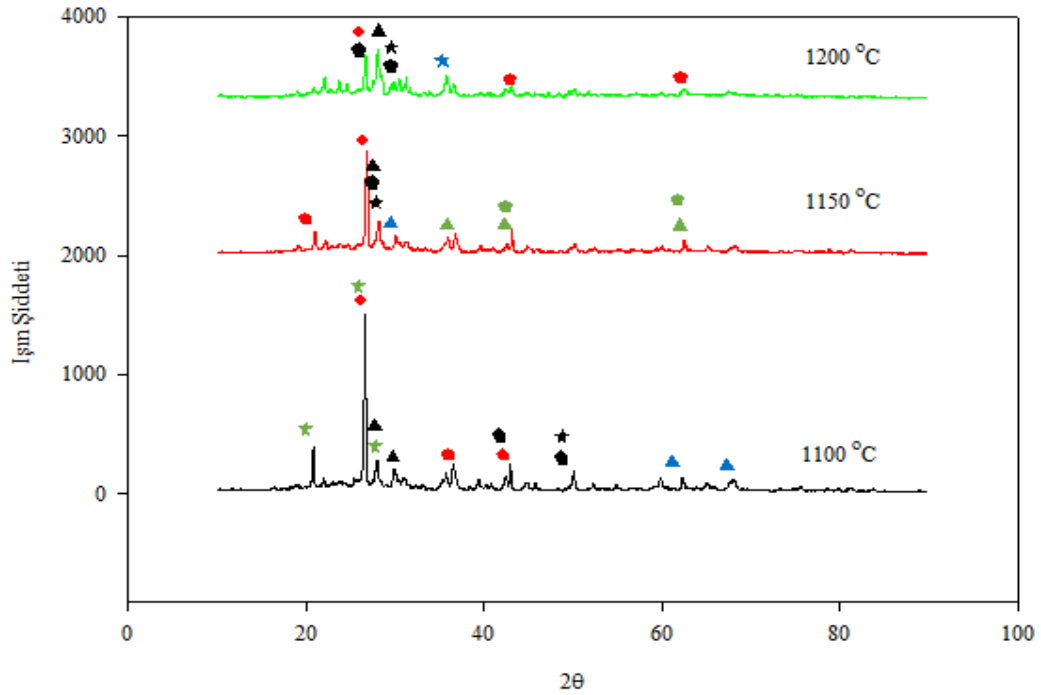


Şekil 6.20. CM20 numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD grafiği.

[◆ Mullit ($Al_{4.59}Si_{1.41}O_{9.7}$), ■ Gehlenit $Ca_2(Al(AlSi)O_7)$, ▲ Anortit ($Ca(Al_2Si_2O_8)$), ★ Periklaz (MgO), ☆ Diopsit ($CaMgSi_2O_6$), ● Kuvars (SiO_2), ◆ Enstatit ($Mg(SiO_3)$), ◆ Mullit ($Al(Al_{0.69}Si_{1.22}O_{4.85})$), ◆ Mullit ($Al_2(Al_{2.5}Si_{1.5})O_{9.75}$), ◆ Forsterit (Mg_2SiO_4), ◆ Silisyum Oksit (SiO_2).]

Şekil 6.20.'de CM20 numunesinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD analizleri gösterilmiştir.

1100°C sinterleme sıcaklığında, CM20 numunesi içeriğinde Anortit ($Ca(Al_2Si_2O_8)$), Gehlenit $Ca_2(Al(AlSi)O_7)$, Periklaz (MgO) ve Diopsit ($CaMgSi_2O_6$) fazları tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça CM20 numunesinde Mullit ($Al_2(Al_{2.5}Si_{1.5})O_{9.75}$) fazı gözlenmiştir. Ayrıca 1150°C ve 1200°C'de Enstatit ($Mg(SiO_3)$) fazıda görülmektedir.

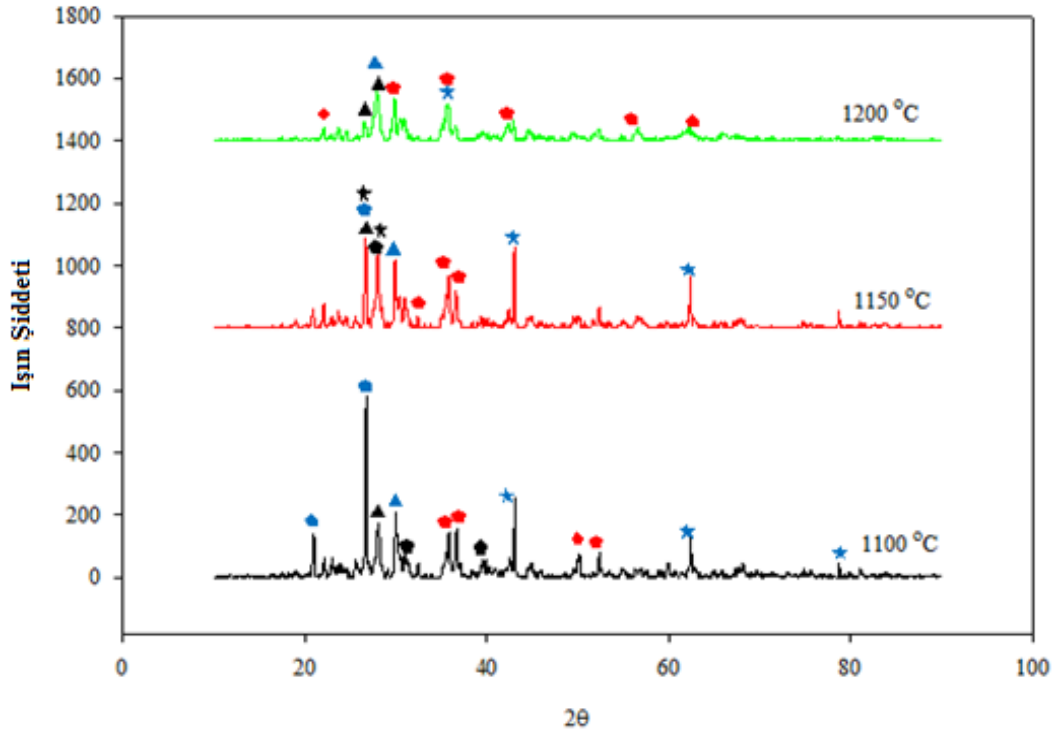


Şekil 6.21. CM40 numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD grafiği.

[★ Kyanit (Al_2SiO_5), ▲ Anortit ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$), ◆ Forsterit (Mg_2SiO_4), ■ Enstatit ($\text{Mg}(\text{SiO}_3)$), ★ Diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), ▲ Ojit ($\text{Ca}(\text{Mg}_{0.70}\text{Al}_{0.30})(\text{Si}_{1.70}\text{Al}_{0.30})\text{O}_6$), ▲ Magnezyum dialüminyum Oksit (MgAl_2O_4), ★ Periklaz (MgO).]

Şekil 6.21.'de CM40 numunesinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD analizleri gösterilmiştir. 1100°C'de Kyanit (Al_2SiO_5) fazı gözlenirken diğer sıcaklıklarda bu faz görülmemektedir. 1100°C, 1150°C ve 1200°C'de Anortit ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$) ve Forsterit (Mg_2SiO_4) fazları görülmüştür.

CM40 numunesinde, Ojit ($\text{Ca}(\text{Mg}_{0.70}\text{Al}_{0.30})(\text{Si}_{1.70}\text{Al}_{0.30})\text{O}_6$) fazı sıcaklık arttığında, 1200°C'de görülmemiştir. Ayrıca 1200°C'de Periklaz (MgO) fazı gözlenmiştir.

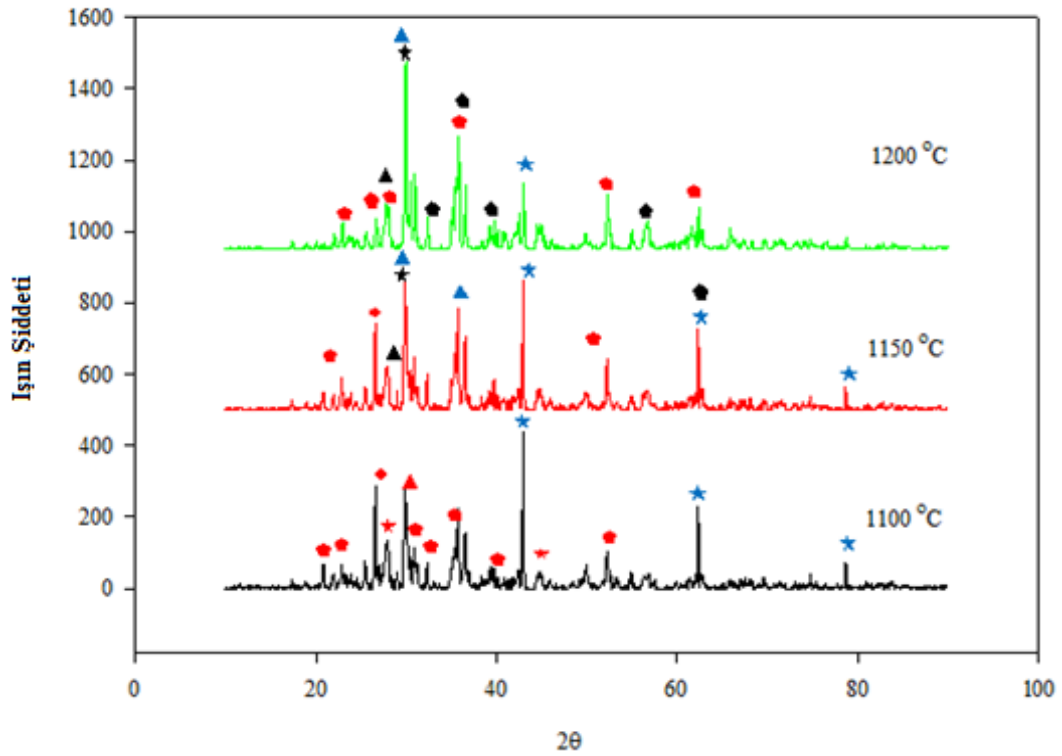


Şekil 6.22. CM60 numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD grafiği.

[◆ Silisyum Oksit (SiO_2), ◆ Forsterit (Mg_2SiO_4), ◆ Enstatit ($\text{Mg}(\text{SiO}_3)$), ★ Periklaz (MgO), ▲ Anortit ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$), ▲ Ojit ($\text{Ca}(\text{Mg}_{0.70}\text{Al}_{0.30})(\text{Si}_{1.70}\text{Al}_{0.30})\text{O}_6$), ★ Diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), ● Kuvars (SiO_2).]

Şekil 6.22.'de CM60 numunesinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD analizleri gösterilmiştir.

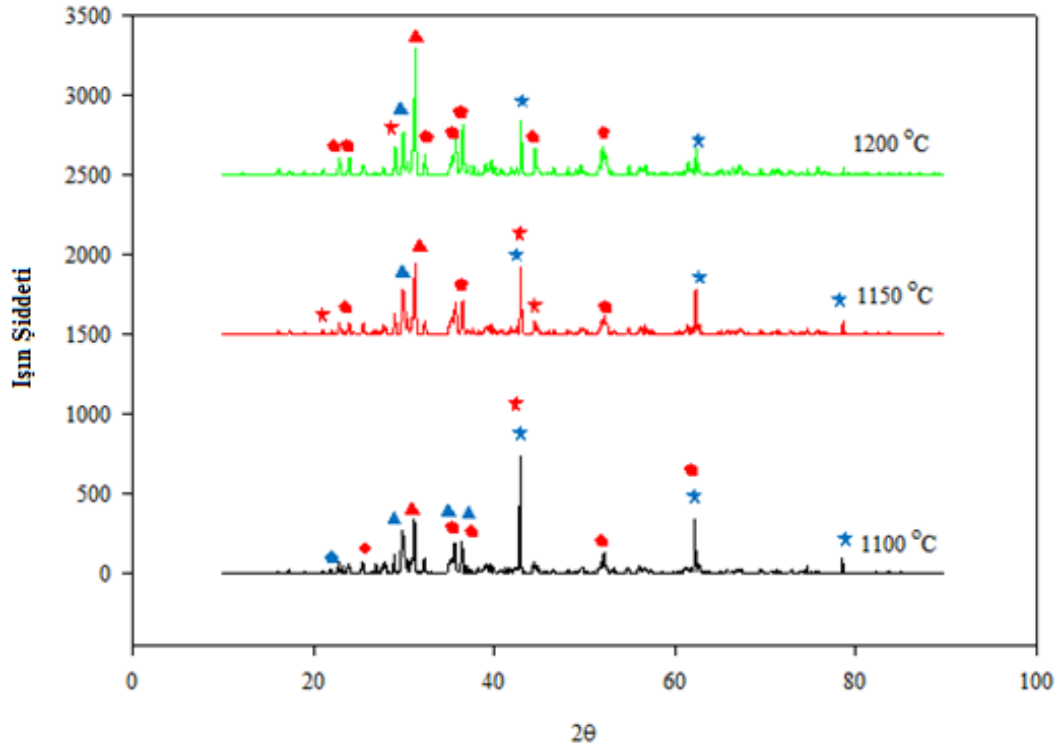
CM60 bütün numunelerinde Periklaz (MgO), Anortit ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$) ve Ojit ($\text{Ca}(\text{Mg}_{0.70}\text{Al}_{0.30})(\text{Si}_{1.70}\text{Al}_{0.30})\text{O}_6$), Forsterit (Mg_2SiO_4) fazları yer almaktadır. CM60 numunesinde 1150°C sinterleme sıcaklığında sadece Diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) fazı görülmüştür.



Şekil 6.23. CM80 numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD grafiği.

[▲ Anortit ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$), ▲ Ojit ($\text{Ca}(\text{Mg}_{0.70}\text{Al}_{0.30})(\text{Si}_{1.70}\text{Al}_{0.30})\text{O}_6$), ◆ Forsterit (Mg_2SiO_4), ★ Periklaz (MgO), ◆ Enstatit ($\text{Mg}(\text{SiO}_3)$), ★ Diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), ★ Kalsiyum Alüminyum Silikat (CaAl_2Si_2), ▲ Akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), ● Kuvars (SiO_2).]

Şekil 6.23.'de CM80 numunesinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD analizleri gösterilmiştir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça, CM80 numunesinde Enstatit ($\text{Mg}(\text{SiO}_3)$) ve Diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) fazı görülmüş, Kalsiyum Alüminyum Silikat (CaAl_2Si_2) fazı görülmemiştir.



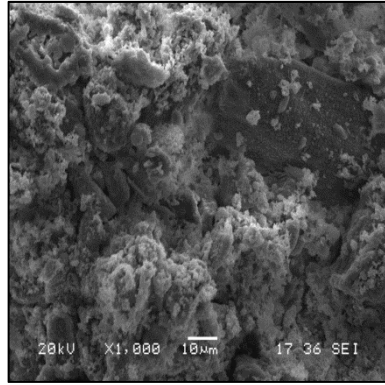
Şekil 6.24. CM100 numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD grafiği.

[▲ Ojite ($\text{Ca}(\text{Mg}_{0.70}\text{Al}_{0.30})(\text{Si}_{1.70}\text{Al}_{0.30})\text{O}_6$), ▲ Akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), ◆ Forsterit (Mg_2SiO_4), ★ Periklaz (MgO), ★ Kalsiyum Alüminyum Silikat (CaAl_2Si_2).]

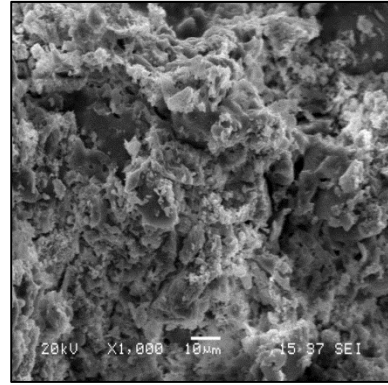
Şekil 6.24.'de CM100 numunesinin sinterleme sıcaklığına bağlı XRD analizleri gösterilmiştir. Yüksek atık içeren bileşimlerde olduğu gibi sıcaklık artışına bağlı fazlarda farklılık gözlenmemiştir. Bütün sinterleme sıcaklık değerlerinde Ojite ($\text{Ca}(\text{Mg}_{0.70}\text{Al}_{0.30})(\text{Si}_{1.70}\text{Al}_{0.30})\text{O}_6$), Akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), Forsterit (Mg_2SiO_4), Periklaz (MgO), Kalsiyum Alüminyum Silikat (CaAl_2Si_2) fazları tespit edilmiştir.

6.8. SEM Mikroyapı Analizi

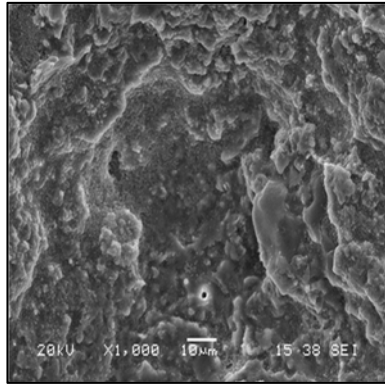
1150°C'de sinterlenen altı farklı numunenin mikroyapı görüntüleri incelenmiş olup, XRD analizinde görülen kristalin oluşumlar ile birlikte gözenekler de mevcuttur.



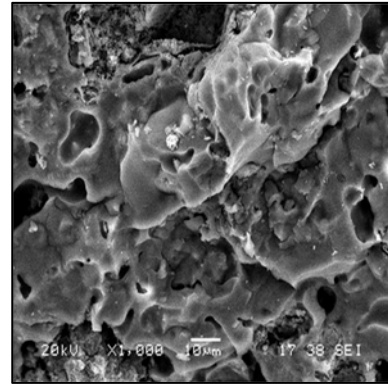
(a)



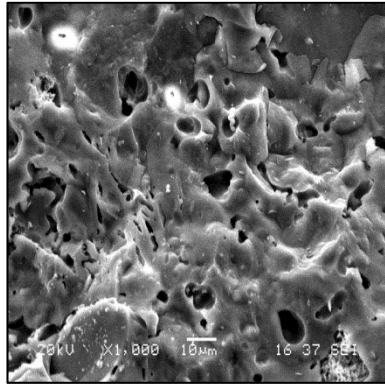
(b)



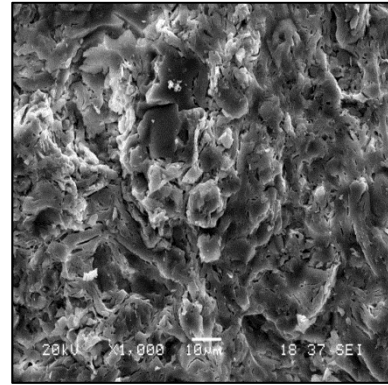
(c)



(d)



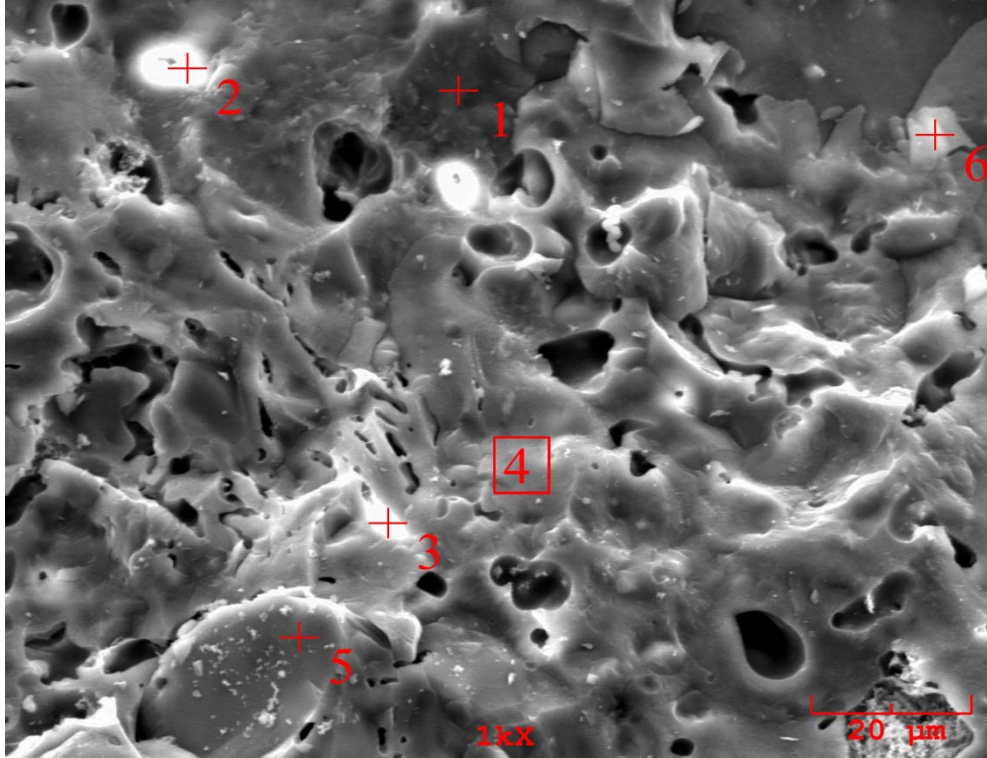
(e)



(f)

Şekil 6.25. 1150°C'de sinterlenen numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri (a) CM20, (b) CM40, (c) CM60, (d) CM80, (e) CM100, (f) K100.

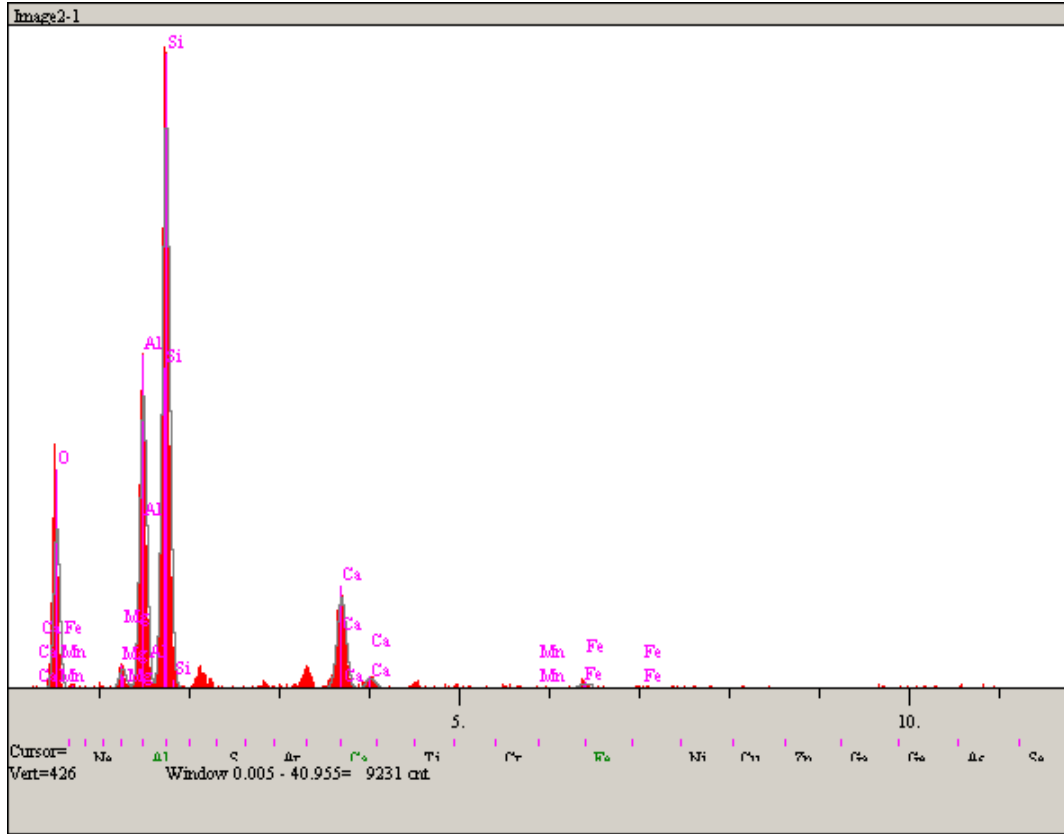
Standartlara göre duvar karosuna su emme oranına göre en uygun bileşim CM20 olarak (en yüksek oranda atık içeren) belirlendiği için, Şekil 6.26.'da CM20 mikroyapısı üzerinden alınan EDS analizleri incelenmiştir.



Şekil 6.26. 1150°C'de sinterlenen CM20 numunesinin SEM mikroyapı görüntüsü

Şekil 6.26.'da 1150°C'de sinterlenen CM20 numunesinin SEM mikroyapı görüntüsü verilmiştir.

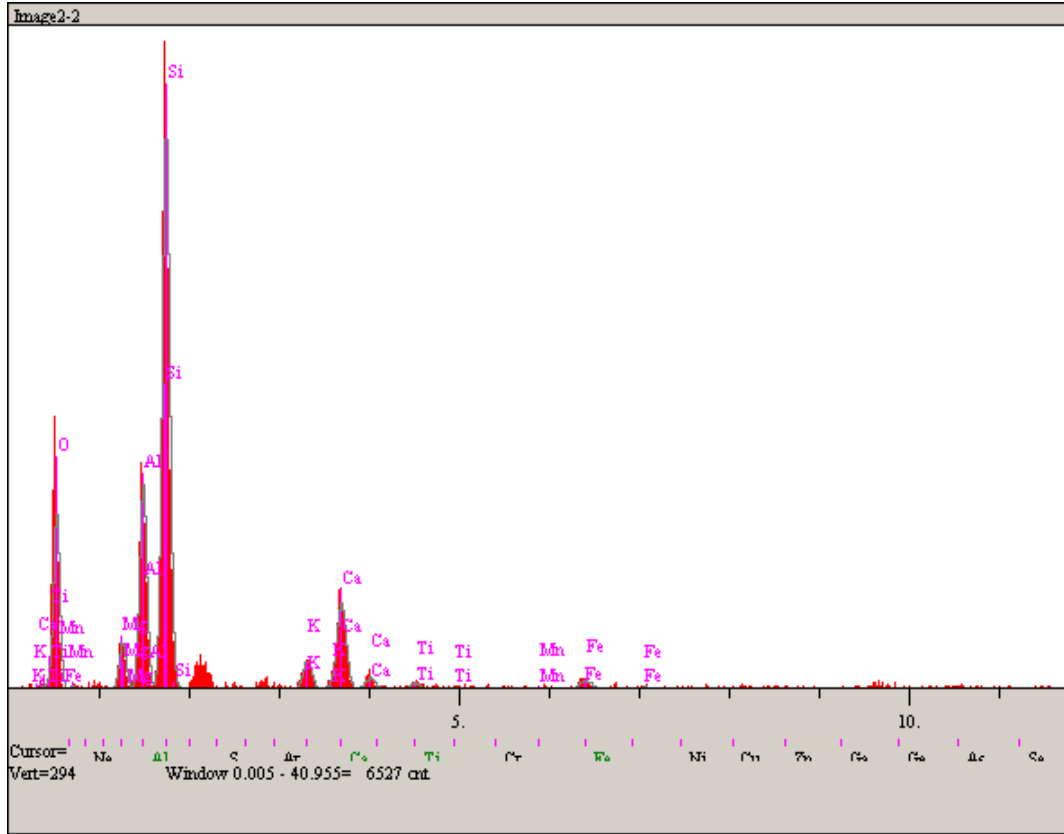
EDS analizleri veri sonuçlarına göre ve şekillerden görüldüğü üzere, 1 nolu bölgede Si, O, Ca ve Al pikleri çok fazla olduğundan muhtemelen Anortit ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$) fazının yoğun olduğu bölgedir. 2 nolu bölgede Ca, Si, Al ve Mg fazları şiddetli olduğundan Enstatit ($\text{Mg}(\text{SiO}_3)$) ve Gehlenit $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$ fazlarının olduğu düşünülmektedir. 3 nolu bölge 2 nolu bölgeyle benzer olduğu görülüp, Enstatit ($\text{Mg}(\text{SiO}_3)$) ve Gehlenit $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$ fazlarını işaret etmektedir. 4 nolu bölgede ise, yine Mg ve Si, O, Al olması muhtemelen Periklaz (MgO) ve Mullit ($\text{Al}_{4.59}\text{Si}_{1.41}\text{O}_{9.7}$) olduğunu göstermektedir. 5 nolu bölgede çok şiddetli derecede Si ve O olması Kuvarın (SiO_2) mevcut olduğuna işaret ettiği düşünülmektedir. 6 nolu bölgede ise Ca fazının oluşu bu bölgede Gehlenit $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$ fazının olabileceğini göstermektedir.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	89.07	5.967	37.720	wt.%	
Mg	Ka	12.78	2.261	1.215	wt.%	
Al	Ka	188.32	8.677	15.898	wt.%	
Si	Ka	382.51	12.366	36.340	wt.%	
Ca	Ka	74.78	5.468	7.687	wt.%	
Mn	Ka	0.14	0.241	0.024	wt.%	
Fe	Ka	5.93	1.540	1.116	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

(a)

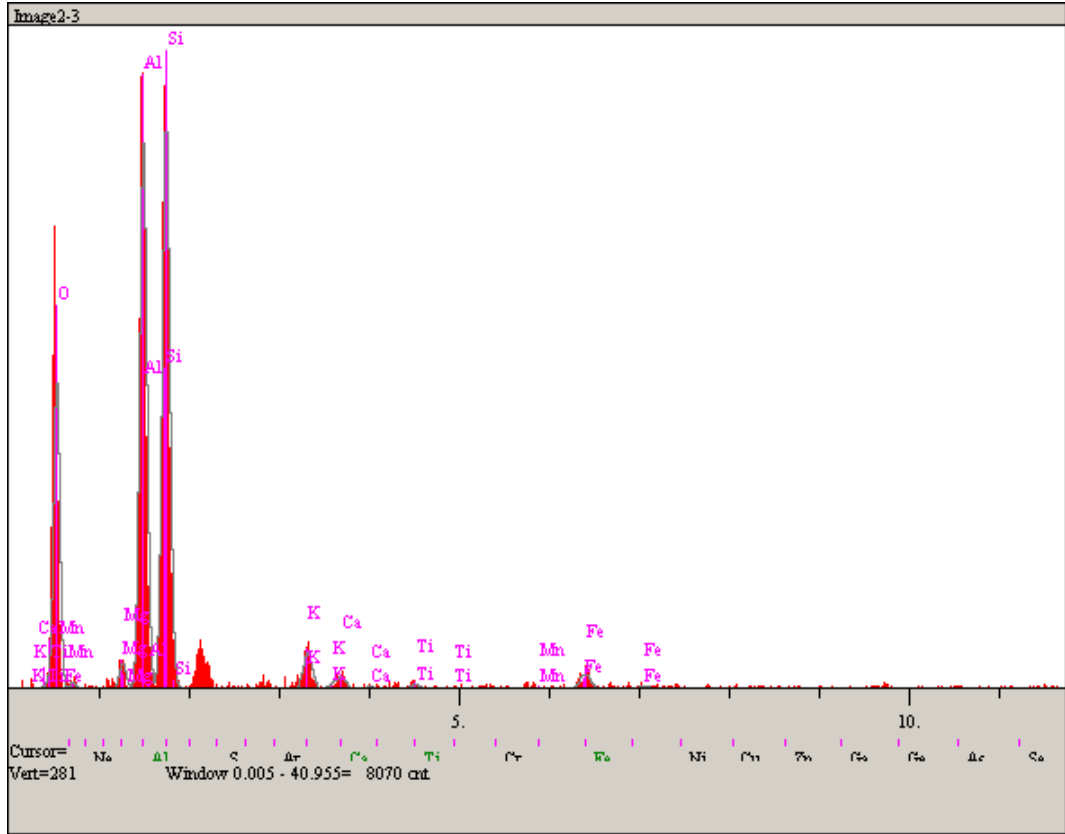
Şekil 6.27. 1150 °C'de sinterlenen CM20 numunesinin Şekil 6.26'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri (a) 1 nolu bölge, (b) 2 nolu bölge, (c) 3 nolu bölge, (d) 4 nolu bölge, (e) 5 nolu bölge, (f) 6 nolu bölge.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	66.94	5.173	40.539	wt.%	
Mg	Ka	19.41	2.785	2.722	wt.%	
Al	Ka	90.43	6.013	11.400	wt.%	
Si	Ka	258.84	10.172	33.978	wt.%	
K	Ka	15.03	2.452	2.147	wt.%	
Ca	Ka	48.44	4.400	7.058	wt.%	
Ti	Ka	3.17	1.126	0.569	wt.%	
Mn	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
Fe	Ka	5.95	1.542	1.587	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

(b)

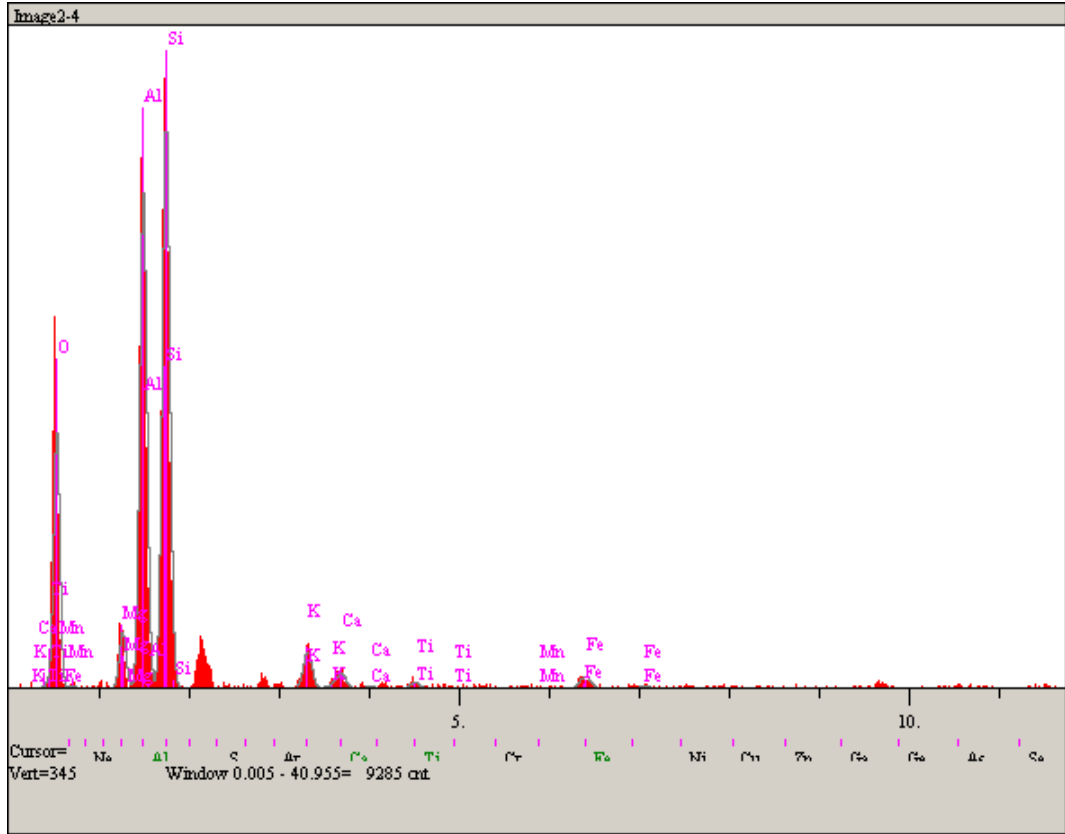
Şekil 6.27. (Devamı)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	K α	111.61	6.681	42.340	wt.%	
Mg	K α	10.47	2.046	1.127	wt.%	
Al	K α	231.16	9.615	22.143	wt.%	
Si	K α	250.72	10.014	29.089	wt.%	
K	K α	18.81	2.743	2.162	wt.%	
Ca	K α	5.97	1.546	0.692	wt.%	
Ti	K α	2.50	0.999	0.347	wt.%	
Mn	K α	0.64	0.506	0.120	wt.%	
Fe	K α	9.45	1.944	1.980	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

(c)

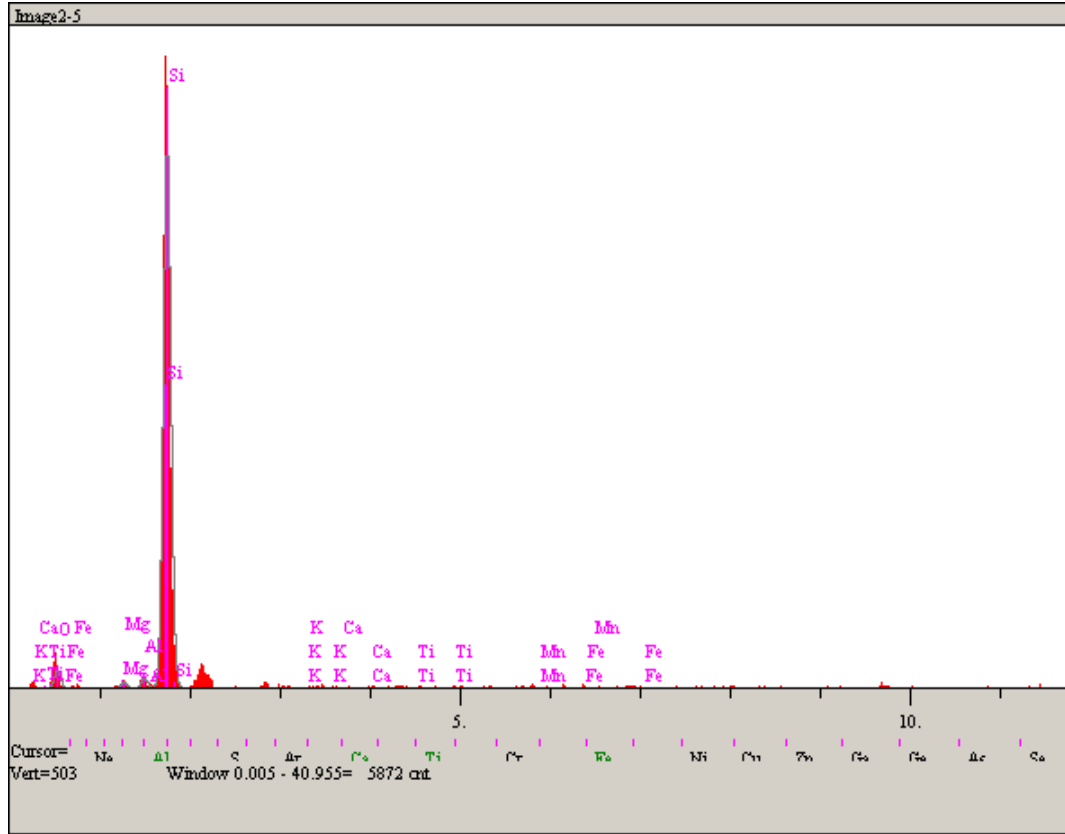
Şekil 6.27. (Devamı)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	K α	113.91	6.749	39.440	wt.%	
Mg	K α	28.07	3.350	2.561	wt.%	
Al	K α	257.69	10.151	21.524	wt.%	
Si	K α	308.47	11.106	30.910	wt.%	
K	K α	23.68	3.077	2.371	wt.%	
Ca	K α	9.72	1.972	0.982	wt.%	
Ti	K α	3.75	1.225	0.455	wt.%	
Mn	K α	0.18	0.270	0.030	wt.%	
Fe	K α	9.51	1.950	1.728	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

(d)

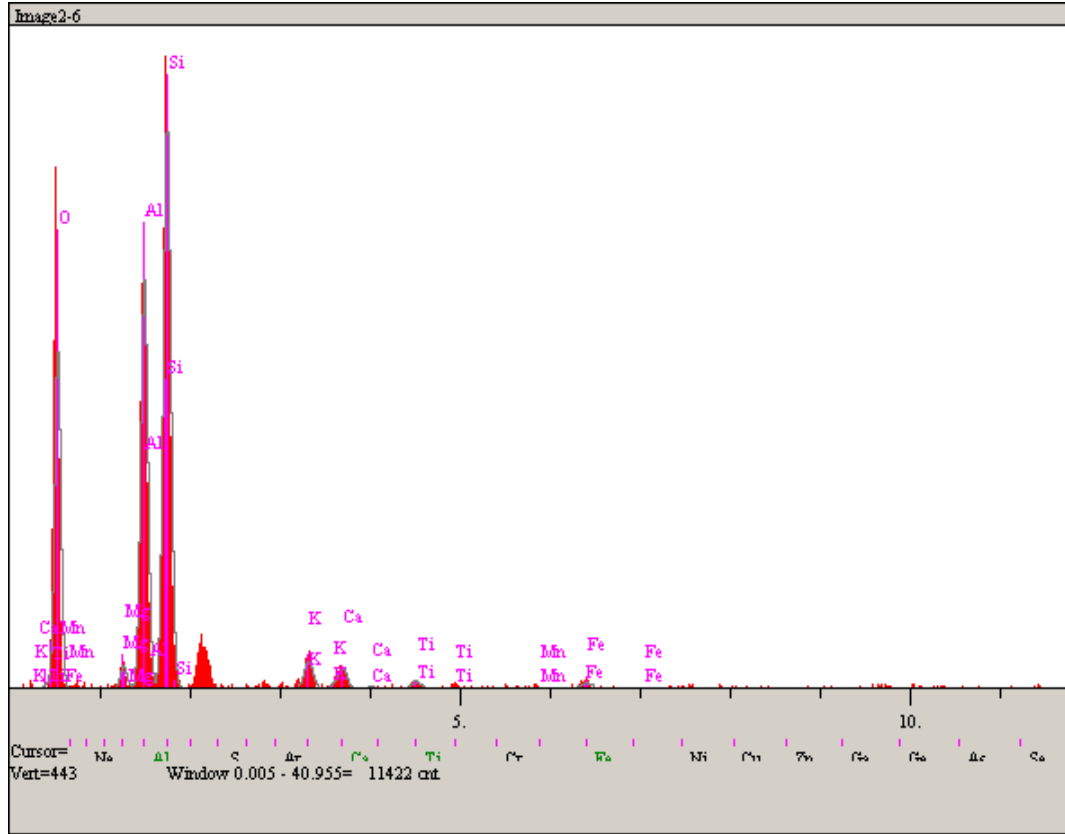
Şekil 6.27.(Devamı)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	11.86	2.178	15.229	wt.%	
Mg	Ka	4.50	1.341	0.913	wt.%	
Al	Ka	7.76	1.762	1.402	wt.%	
Si	Ka	429.85	13.108	80.536	wt.%	
K	Ka	1.23	0.701	0.370	wt.%	
Ca	Ka	0.18	0.268	0.053	wt.%	
Ti	Ka	1.47	0.766	0.505	wt.%	
Mn	Ka	0.61	0.495	0.279	wt.%	
Fe	Ka	1.41	0.751	0.713	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

(e)

Şekil 6.27. (Devamı)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	K α	193.76	8.802	47.627	wt.%	
Mg	K α	14.43	2.402	1.061	wt.%	
Al	K α	272.38	10.435	17.613	wt.%	
Si	K α	394.54	12.559	29.024	wt.%	
K	K α	22.92	3.027	1.730	wt.%	
Ca	K α	17.39	2.637	1.326	wt.%	
Ti	K α	6.85	1.655	0.632	wt.%	
Mn	K α	0.76	0.553	0.095	wt.%	
Fe	K α	6.42	1.602	0.893	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

(f)

Şekil 6.27. (Devamı).

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Atık yüksek fırın cürufu ve manyezit atığı karışımına kil ilavesi yapılarak hazırlanan silindirik numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmeleri sonucu (1100°C, 1150°C ve 1200°C) üretilen malzemelerin yapı malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yapılan deney ve incelemelerin sonuçları aşağıda belirtilmiştir.

1. Yüksek fırın cürufu ve magnezit atığı karışımına kil katkısı ile birlikte pişme küçülme değerleri artmaktadır.
2. Kil katkısı ve sıcaklığının artması sonucunda gözenek miktarını ve su emme miktarları azalırken bulk yoğunluk değerleri artmaktadır. Kil ilavesi camsı faz ve sıvı faz sinterlemesi arttırdığından gözenekler azalmaktadır. Su emme değerleri seramik duvar karosu standartları ile uyum göstermekte olup incelenen malzemelerin duvar karosuna uygun olduğu görülmektedir.
3. Donma testi sonrasında herhangi bir numunede kopma, pullanma ya da çatlama görülmemiştir.
4. Pamuklaşma testinde de pamuklaşma olmadığı görülmüştür.
5. XRD analizlerinde Silisyum Oksit (SiO_2), Kuvars (SiO_2), Ojit ($\text{Ca}(\text{Mg}_{0.70}\text{Al}_{0.30})(\text{Si}_{1.70}\text{Al}_{0.30})\text{O}_6$), Akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), Forsterit (Mg_2SiO_4), Periklaz (MgO), Anortit ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$), Enstatit ($\text{Mg}(\text{SiO}_3)$), Ortoklaz ($\text{K}_4\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$), Magnezyum Oksit (MgO), Magnezyum dialüminyum Oksit (MgAl_2O_4), Mullit ($\text{Al}_{4.64}\text{Si}_{1.36}\text{O}_{9.68}$), Mullit

(Al(Al_{0.69}Si_{1.22}O_{4.85})), Mullit (Al₂(Al_{2.5}Si_{1.5})O_{9.75}), Kalsiyum Alüminyum Silikat (CaAl₂Si₂), Kyanit (Al₂SiO₅), Gehlenit Ca₂(Al(AlSi)O₇), Diopsit (CaMgSi₂O₆) ve Mullit (Al_{4.59}Si_{1.41}O_{9.7}) fazları tespit edilmiştir. Kil ilavesiyle mullit fazında, atık içeriğiyle de periklaz fazında artışlar göze çarpmaktadır.

6. CM100 ve K100 numuneleri dışında kalan numunelerin su emme değerleri standartlardaki değerler aralığında olup duvar karosu için uygundur.
7. Mikroyapı incelemelerinde camsı matrikste kristalin yapılar ve poroziteler gözlenmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ve kil ilavesiyle daha iyi sinterleme oluşumu ve gözeneklerin azaldığı tespit edilmiştir.

7.2. Öneriler

1. Yüksek fırın curufu ve magnezit atığı miktarları değiştirilip yeni karışımlar araştırılabilir.
2. Geliştirilen malzemelerin sır uyumlarının görülmesi amacıyla sırlama çalışmaları gerçekleştirilebilir.
3. Farklı atıklar kullanılıp benzer çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Öztürk, Z., Gültekin, E., Preparation of ceramic wall tiling derived from blast furnace slag. *Ceramic International* 41, 12020-12026, 2015.
- [2] Ulubeyli, G., Artir, R., Sustainability for Blast Furnace Slag: Use of some construction wastes. *Procedia - Social and Behavioral Sciences* 195, 2191-2198, 2015.
- [3] Piatak, N., Parsons, M., Seal, R., Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry* 57, 236–266, 2015.
- [4] Zhao, Y., Gong, J., Zhao, S., Experimental study on shrinkage of HPC containing fly ash and ground granulated blast-furnace slag. *Construction and Building Materials* 155, 145–153, 2017.
- [5] Bilgen, G., Kavak, A., Yıldırım, S., Çapar, Ö., Yüksek fırın cürufunun inşaat sektöründeki yeri ve önemi. 2.Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi, Mersin, 505-514, 2010.
- [6] Li, Q., Li, Z., Yuan, G., Effects of elevated temperatures on properties of concrete containing ground granulated blast furnace slag as cementitious material. *Construction and Building Materials* 35, 687–692, 2012.
- [7] Yasipourtehrani, S., Strezov, V., Bliznyukov, S., Evans, T., Investigation of thermal properties of blast furnace slag to improve process energy efficiency. *Journal of Cleaner Production* 149, 137e145, 2017.
- [8] Tokyay, M., Erdoğan, K., Cüruflar ve Cürüflü Çimentolar. Araştırmaların Gözden Geçirilmesi ve Durum Değerlendirmesi Raporu. TÇMB / AR-GE / Y97-2, Ankara, 2009.
- [9] Kaya, G., Turan S., Yüksek fırın cürufunun seramik sektöründe katma değer yüksek ürünlerin eldesinde değerlendirilmesi. *Mühendis ve Makina* 45, Eskişehir, 536, 2010.
- [10] Patel, Y., Shah, N., Enhancement of the properties of Ground Granulated Blast Furnace Slag based Self Compacting Geopolymer Concrete by incorporating Rice Husk Ash. *Construction and Building Materials* 171, 654–662, 2018.

- [11] Tan, Y., Zhu, X., He, X., Ding, B., Wang, H., Liao, Q., Li, H., Granulation characteristics of molten blast furnace slag by hybrid centrifugal-air blast technique. *Powder Technology* 323, 176–185, 2018.
- [12] Engin, Y., Yüksek fırın cürufu ve yüksek fırın cürufu çimento üretimi özellikleri etkileri. 2015.
- [13] Bilim, C., Atış, C., Öğütülmüş Granüle Yüksek Fırın Cürufu İçeren Harçların Aşınma ve Mukavemet Özellikleri. *Politeknik Dergisi* 14, 2, 101-107, 2011.
- [14] Sekhar, D., Nayak, S., Utilization of granulated blast furnace slag and cement in the manufacture of compressed stabilized earth blocks. *Construction and Building Materials* 166, 531–536, 2018.
- [15] Erdoğan, N., Atık manyezit cevherinin zenginleştirilmesi: karakterizasyon, özellikler ve manyetik ayırıcı uygulaması. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknik Dergisi*, 3, 4, 2015.
- [16] 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.
- [17] Bentli, I., Erdoğan, N., Birici, B., Topal, U., Şahbaz, O., Manyezit Ara Ürünün Kalsinasyon-Manyetik Ayırma Yöntemleriyle Zenginleştirilmesi. *J. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, 13-14 Mayıs 2004.
- [18] www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/manyezit/, Erişim Tarihi: 11.12.2018.
- [19] Başaran, C., Canikoğlu, N., Toplan, H., Toplan N., The crystallization kinetics of the MgO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂ glass ceramics system produced from industrial waste. *J Therm Anal Calorim*, 125:695–701, 2016.
- [20] www.kumasref.com/sinter-manyezit-dbm-,KT_397.html, Erişim Tarihi: 25.12.2018.
- [21] Sadık, 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.
- [22] 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.
- [23] Özdemir, İ., Yüksek Fırın Curuflarından Yapı Malzemesi Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2003.
- [24] Kayacı K., Karaköy (Bilecik) Yöresi Mikrogranitinin Jeolojisi ve Seramik Bünyelerde Kullanım Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.

- [25] 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.
- [26] Kayacı K., Kaşıkçı H., Çifçi M., Aylakçı B., Türkiye Söğüt (Bilecik) Civarındaki Alkalili Hammaddelerin Yer-Duvar Karosu Masse Hammaddesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 37-38, 2004.
- [27] [https://docplayer.biz.tr/8588263 - Fayans-mamullerin-yapisal-ozellikleri-uzeri-ne-inceleme-tulin-ayta.html](https://docplayer.biz.tr/8588263-Fayans-mamullerin-yapisal-ozellikleri-uzeri-ne-inceleme-tulin-ayta.html), Erişim Tarihi: 12.09.2018.
- [28] <http://www.decdor.com/karo-seramik-zemin-kaplama>, Erişim Tarihi: 20.08.2018.
- [29] <http://www.ankaseramik.com.tr/teknik-ozellikler>, Erişim Tarihi: 01.08.2018.
- [30] Erdem A., Sözer Z., Seramik Testleri ve Hesaplamaları, Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Uyg. Güz. San. Yüksekokulu, Eskişehir, 1990.
- [31] Özkan O. T., Kınıkoğlu S., Taşar., M.S., Seramik Hammaddelerine Uygulanan Kimyasal Analiz ve Test Metotları, TÜBİTAK Marmara Bil. ve End. Arş. Un. Proje No: 03-1601-7801, 1979.
- [32] 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.
- [33] Yılmaz Ş., Seyitömer Termik Santrali Atık Uçucu Küllerinin Yapı Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 1992.
- [34] Lu Z., Li X., Lu J., Shao G., Effect of MgO addition on sinterability, crystallization kinetics, and flexural strength of glass-ceramics from waste materials, Journal of Elsevier, No: 42, 3452-3459, 2016.
- [35] Margionte M.A.L., Simoes A.Z., Riccardi C.S., Filho F.M., Ries A., Perazolli L., Varela J.A., WO₃ and ZnO-doped SnO₂ ceramics as insulating material, Journal of Elsevier, No: 32, 713-718, 2006

ÖZGEÇMİŞ

Gözde Yılmaz Aygün, 20.08.1988'de Kdz. Ereğli'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kdz. Ereğli'de tamamladı. 2006 yılında Kdz. Ereğli Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2007 yılında başladığı Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü 2013 yılında bitirdi. 2014 yılında Sakarya'da Ege Kimya AŞ.'de Kalite Kontrol Uzmanı olarak iki sene çalıştı. 2017 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji Malzeme Mühendisliği'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2018 senesinde Tatmetal Çelik Sanayi ve Ticaret A.Ş.'de mühendis olarak bir sene çalıştı.