

T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MERMER SANAYİ ATIKLARINDAN YAPAY KALSİYUM SİLİKAT  
ÜRETİMİNDE AŞIRI ÖĞÜTMENİN ETKİLERİNİN SERAMİK MALZEMELER  
ÜZERİNDE ARAŞTIRILMASI

MERYEM GÖKTAŞ

DOKTORA TEZİ  
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MALATYA  
KASIM, 2013

Tezin Başlığı : Mermer Sanayi Atıklarından Yapay Kalsiyum Silikat Üretiminde  
Aşırı Öğütmenin Etkilerinin Seramik Malzemeler Üzerinde  
Araştırılması

Tezi Hazırlayan : Meryem Göktaş

Sınav Tarihi : 08/10/2013

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Maden Mühendisliği Ana Bilim  
Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Sınav Jürisi Üyeleri**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU** .....  
İnönü Üniversitesi

**Prof.Dr. Musa SARIKAYA** .....  
İnönü Üniversitesi

**Prof.Dr. Salih AYDOĞAN** .....  
Selçuk Üniversitesi

**Yrd.Doç.Dr. H. Serdar MUTLU** .....  
İnönü Üniversitesi

**Yrd.Doç.Dr. Mustafa BOYRAZLI** .....  
Fırat Üniversitesi

**Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN**

Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “MERMER SANAYİ ATIKLARINDAN YAPAY KALSİYUM SİLİKAT ÜRETİMİNDE AŞIRI ÖĞÜTMENİN ETKİLERİNİN SERAMİK MALZEMELER ÜZERİNDE ARAŞTIRILMASI” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Meryem GÖKTAŞ

# ÖZET

## Doktora Tezi

### MERMER SANAYİ ATIKLARINDAN YAPAY KALSİYUM SİLİKAT ÜRETİMİNDE AŞIRI ÖĞÜTMENİN ETKİLERİNİN SERAMİK MALZEMELER ÜZERİNDE ARAŞTIRILMASI

Meryem Göktaş

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

214 +xxxiv sayfa  
2013

Danışman: Prof. Dr. Murat Erdemoğlu

Bu tezde, mermer işleme sanayi atık çamurlarından sağlanan kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) ve kuvars kumundan sağlanan kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) kullanılarak, kalsiyum silikat minerallerinden birisi olan vollastonitin ( $\text{CaSiO}_3$ ) ısıtılarak yapay olarak üretilmesi üzerinde durulmuştur. Atık mermer tozunun vollastonit oluşturmak üzere kuvars kumu ile birlikte kavrulması işleminden önce her iki hammadde bir arada aşırı sürelerde öğütülmesinin vollastonitin oluştuğu sıcaklık üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Mermer işleme sanayi atık depolama alanlarından sağlanan beyaz renkli mermer tozları, farklı stokiometrik oranlarda kuvars kumuyla karıştırılmış ve karışımlar bilyalı jet değirmen kullanılarak çeşitli sürelerde öğütülmüşlerdir. Elde edilen öğütülmüş karışımlar, tane boyu dağılımı analizi (PSD), X-ışınları kırınım difraktometrisi (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM ve EDX), termal gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termal analiz (DTA) gibi çeşitli fiziksel ve fizikokimyasal analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiş ve bulunan sonuçlar öğütülmemiş karışımların özellikleriyle karşılaştırılmışlardır. Öğütülmemiş ve öğütülmüş karışımlar  $900^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$  aralığında çeşitli sıcaklıklarda kavrularak çok sayıda karışım örneği için mermer tozundaki  $\text{CaCO}_3$ 'dan  $\text{CaO}$  oluşturma sıcaklıkları ve  $\text{CaO}$ 'un kuvars kumundaki  $\text{SiO}_2$  ile sinterleşerek  $\text{CaSiO}_3$  oluşturma sıcaklıkları, aşırı miktarda XRD analizleri uygulanarak belirlenmiştir. Elde edilen kavurma ürünleri özellikle XRD ve SEM kullanılarak karakterize edilerek vollastonit içerikleri ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca, üretilen yapay vollastonitin geleneksel yer karosu seramiklerindeki davranışı, doğal vollastonitle karşılaştırmalı olarak ortaya çıkarılmıştır. Ağırlıkça %5-20 aralığında çeşitli miktarlarda yapay vollastonit eklenen geleneksel yer karosu seramik çamurları  $1000^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$  aralığında çeşitli sıcaklıklarda pişirilmiştir; elde edilen seramiklere, su emme analizi, pişme küçülmesi analizi, renk değeri ölçümü, ısıtılma davranışı, mineralojik faz analizi, mikroyapı karakterizasyonu, otoklav testi ve asit ve baza dayanım testi gibi çok çeşitli testler uygulanmıştır. Üretilen yer karosu seramik tabletleri ayrıca sırlanarak yeniden pişirilmiştir ve sır tutma özellikleri saptanmıştır. Böylece, üretilen vollastonit ve diğer kalsiyum silikat katkılarının yer karolarının teknik özellikleri üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak ortaya çıkarılmıştır.

Bu tezde gerçekleştirilen çalışmaların sonucunda, kavurma işlemi öncesinde gerçekleştirilen ařırđ öğütme işleminin mermer atık tozu ve kuvars kumu kullanarak vollastonit üretiminde mermer tozundaki  $\text{CaCO}_3$ 'tan  $\text{CaO}$  oluşum sıcaklığında ve  $\text{CaO}$  ile  $\text{SiO}_2$  nin sinterleşme sıcaklığında dřēe yol açacak kadar bir mekanik aktivasyona neden olduğu belirlenmiştir.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Mermer atıkları, ařırđ öğütme, mekanik aktivasyon, yapay vollastonit, seramik malzeme

## **ABSTRACT**

### **Ph.D. Thesis**

# **INVESTIGATING THE EFFECTS OF INTENSIVE MILLING ON THE PRODUCTION OF SYNTHETIC CALCIUM SILICATE FROM MARBLE INDUSTRY WASTES, BY USING CERAMIC MATERIALS**

Meryem GÖKTAŞ

Inönü University

Institute of Natural and Applied Sciences

Department of Mining Engineering

214+xxxiv Pages  
2013

Supervisor: Prof. Dr. Murat Erdemoğlu

In this thesis, it was concerned on the synthetically production of wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ), one of the calcium silicate minerals, through thermal methods, by using calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) obtained from marble processing plant waste sludge and quartz ( $\text{SiO}_2$ ) obtained from silica sand. Determining the effects of co-milling of the raw materials at prolonged periods on the roasting temperature at which wollastonite forms, when accomplished before the roasting procedure where the waste marble is contacted with silica sand to manufacture wollastonite was aimed.

Marble dusts with white colour, purchased from marble processing plant waste depositing areas were mixed with silica sand powder at different stoichiometric ratios and mixtures were milled by jet ball mill at different periods. The milled mixtures obtained were characterized using various physical and physicochemical analysis methods such as particle size distribution analysis (PSD), X-ray powder diffractometry analysis (XRD), scanning electron microscopy analysis (SEM and EDX), thermal gravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), and the results were compared to the characteristics of the unmilled mixtures. By applying intensive XRD analysis for numerous of mixture samples, temperatures for conversion from  $\text{CaCO}_3$  to  $\text{CaO}$  and for manufacturing of  $\text{CaSiO}_3$  through sintering of  $\text{CaO}$  with  $\text{SiO}_2$  in the silica sand were determined by roasting the unmilled and milled mixtures at temperatures between  $900^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$ . By characterizing the roasting products especially through the XRD and SEM analyses, wollastonite contents were examined. Moreover, performance of the synthetically produced wollastonite in traditional floor tile ceramics was comparatively determined as regard to natural wollastonite. Traditional floor tile ceramic masses which synthetic wollastonite were added at different ratios between 5-20% by weight were fired at various temperatures between  $1000^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$ ; a wide variety of the tests such as water absorption analysis, firing shrinkage analysis, colour

index measurement, thermal dilatation behaviour analysis, mineralogical phases analysis, microstructure analysis, autoclave tests, and acid-base resistance tests were applied to the ceramics. The manufactured floor tile ceramics tablets were also glazed and then fired again and their glaze holding properties were determined. Thus, impact of the produced wollastonite and other calcium silicate additives on the technical properties of floor tiles were comparatively brought out.

At the end of studies conducted in this thesis, it was determined that intensive milling achieved before the roasting process causes mechanical activation giving rise to a decrease both at the formation temperature of CaO from  $\text{CaCO}_3$  found in the marble and the sintering temperature of CaO with  $\text{SiO}_2$  during wollastonite production using marble waste dust and silica sand.

**KEY WORDS:** Marble wastes, intensive milling, mechanical activation, synthetic wollastonite, ceramics material

## TEŞEKKÜR

Üniversite eğitimime ilk başladığım andan itibaren bütün eğitimim boyunca özveriyle bilgisini, sabrını ve insani ilgisini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU'na çıktığım bu yolda sonsuz desteği için teşekkürler.

Bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasında büyük emeği geçen Sayın Yrd.Doç.Dr. H. Serdar MUTLU'ya,

Tez çalışmamız için gerekli numunelerin teminini sağlayan Afyon İsechisar Kalkınma Kooperatifi Mermer Fabrikası ve Bilecik Bien Seramik çalışanlarına;

Deneysel çalışmalarım sırasında tane boyu analiz ve termal analiz deneyleri sırasında yardımını gördüğüm meslektaşım Muhammed ŞENER'e;

Tez çalışmamı destekleyen ve öğütme testleri için mevcut laboratuvarları kullanmama olanak sağlayan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Rektörlüğü'ne ve Bozüyük Meslek Yüksekokulu Müdürü Sayın Prof. Dr. Fahri ALTAY'a,

Tez çalışmalarımızda ihtiyaç duyduğumuz; XRF analizlerini yapan Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi A.Ş. çalışanlarına ve Sayın Yrd. Doç. Dr. İrfan TÖRE'ye, dilatometre analizlerini yapan Orta Doğu Teknik Üniveristesi ve EDX analizlerini yapan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına, XRD ve SEM analizlerini yapan üniversitemiz bilimsel ve teknik araştırma merkezi çalışanlarına,

Çalışmalarımıza 2012/14 numaralı proje ile maddi destek sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne,

Ayrıca, bugüne kadar olduğu gibi, doktora eğitimim süresince de maddi ve manevi her konuda desteklerini esirgemeyen GÖKTAŞ ailelerine teşekkürlerimi sunuyorum.

Yaşantımın her aşamasında, manevi desteğini sürekli hissettiğim sevgili eşim Ünal'a ve her zaman içten gülümsemesi ile sıcacık sarılan özellikle çalışmalarım süresince sabır ve özlemle annesine kavuşacağı günleri bekleyen biricik kızım Müjde Balım'a teşekkür ederim.

Meryem GÖKTAŞ

## İÇİNDEKİLER

|                                                                     |             |
|---------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>ÖZET.....</b>                                                    | <b>iii</b>  |
| <b>ABSTRACT.....</b>                                                | <b>v</b>    |
| <b>TEŞEKKÜR.....</b>                                                | <b>vii</b>  |
| <b>İÇİNDEKİLER.....</b>                                             | <b>viii</b> |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>                                         | <b>x</b>    |
| <b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>                                       | <b>xxi</b>  |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR.....</b>                                 | <b>xxv</b>  |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>                                                | <b>1</b>    |
| <b>2. KURAMSAL TEMELLER ve UYGULAMALAR.....</b>                     | <b>4</b>    |
| 2.1. Aşırı Öğütme ve Mekanik Aktivasyon.....                        | 4           |
| 2.2. Mermer Sanayi Atıkları.....                                    | 16          |
| 2.3. Vollastonit.....                                               | 18          |
| 2.3.1. Vollastonitin Jeolojik Oluşumu.....                          | 20          |
| 2.3.2. Vollastonitin Mineralojik Özellikleri.....                   | 21          |
| 2.3.3. CaCO <sub>3</sub> ve SiO <sub>2</sub> ’nin Kalsinasyonu..... | 22          |
| 2.3.4. Yapay Vollastonitin Kullanım Alanları.....                   | 23          |
| 2.3.5. Mermer Tozundan Vollastonit Üretim Yöntemleri.....           | 27          |
| 2.3.6. Dünya ve Türkiye’de Vollastonit Üretimi.....                 | 29          |
| 2.3.7. Önemli Vollastonit Yatakları.....                            | 34          |
| 2.4. Karakterizasyon Yöntemleri.....                                | 35          |
| 2.4.1. Termal Analiz Yöntemleri.....                                | 36          |
| 2.4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA).....                           | 37          |
| 2.4.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....                        | 39          |
| 2.4.4. Derivatografik Termogravimetrik Analiz (DTG).....            | 42          |
| 2.4.5. X-Işınları Difraktometrisi (XRD).....                        | 43          |
| 2.4.6. Tane Boyu Dağılım Analizi (PSD).....                         | 53          |
| 2.4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM ve EDAX).....              | 56          |
| <b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>                                   | <b>64</b>   |
| 3.1. Materyal.....                                                  | 64          |
| 3.2. Yöntem.....                                                    | 67          |
| 3.2.1. Numune Temini ve Karışım Hazırlanması.....                   | 68          |
| 3.2.2. Öğütme İşlemleri (Mekanik Aktivasyon).....                   | 69          |
| 3.2.3. Kavurma İşlemleri.....                                       | 70          |
| 3.2.4. Yapay Vollastonitin Değerlendirilmesi.....                   | 71          |
| 3.2.5. Karakterizasyon Çalışmaları.....                             | 78          |
| 3.2.6. Seramik Malzemelere Uygulanan Testler.....                   | 79          |
| 3.2.6.1. Su Emme Analizi.....                                       | 79          |
| 3.2.6.2. Pişme Küçülmesi Analizi.....                               | 80          |
| 3.2.6.3. Renk Değerleri Ölçümü.....                                 | 80          |
| 3.2.6.4. Dilatometre (Isıl Genleşme) Davranışı.....                 | 81          |
| 3.2.6.5. Mineralojik Faz Analizi.....                               | 81          |

|           |                                                                        |            |
|-----------|------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.2.6.6.  | Mikroyapı Karakterizasyonu.....                                        | 82         |
| 3.2.6.7.  | Otoklav Testi.....                                                     | 82         |
| 3.2.6.8.  | Asit ve Baza Dayanım Testi.....                                        | 82         |
| <b>4.</b> | <b>ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>                            | <b>84</b>  |
| 4.1.      | Hazırlık Çalışmaları ve Optimum Çalışma Koşullarının Belirlenmesi..... | 84         |
| 4.2.      | Öğütme Koşulları.....                                                  | 84         |
| 4.3.      | Kavurma Koşulları.....                                                 | 85         |
| 4.4.      | Öğütülmüş Numunelerin SEM Görüntüleri.....                             | 87         |
| 4.5.      | Tane Boyu Analiz Sonuçları.....                                        | 90         |
| 4.6.      | XRD Analiz Sonuçları.....                                              | 104        |
| 4.7.      | Termal Analiz Sonuçları.....                                           | 116        |
| 4.8.      | Kalsinasyon Çalışmaları.....                                           | 118        |
| 4.8.1.    | Kalsinasyon Ürünlerinin SEM Görüntüleri.....                           | 129        |
| 4.8.2.    | Kalsinasyon Ürünlerinin XRD Analiz Sonuçları.....                      | 133        |
| 4.9.      | Seramik Tabletlerin Üretilme Koşulları.....                            | 152        |
| 4.10.     | Pişme Sıcaklığının Belirlenmesi.....                                   | 153        |
| 4.11.     | Sır Denemeleri.....                                                    | 154        |
| 4.12.     | Yer Karolarına Uygulanan Testler.....                                  | 154        |
| 4.12.1.   | Tını/Sır İle Bünyenin Uyumu Testi.....                                 | 155        |
| 4.12.2.   | Renk.....                                                              | 155        |
| 4.12.3.   | Asitlere Dayanımı.....                                                 | 156        |
| 4.12.4.   | Pişme Küçülmesi.....                                                   | 160        |
| 4.12.5.   | Su Emme Testi.....                                                     | 170        |
| 4.12.6.   | Otoklav Testi.....                                                     | 174        |
| 4.12.7.   | Isıl Genleşme Katsayısı Tayini.....                                    | 176        |
| 4.12.8.   | SEM ve XRD Analizi.....                                                | 184        |
| <b>5.</b> | <b>SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>                                          | <b>194</b> |
| <b>6.</b> | <b>KAYNAKLAR.....</b>                                                  | <b>196</b> |
| <b>7.</b> | <b>EKLER.....</b>                                                      | <b>204</b> |
|           | <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                   | <b>214</b> |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1.  | Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 4  |
| Şekil 2.2.  | Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-sıkıştırma, R2-kesme, R3-çarpma, R4-çarpışma.....                                                                                                                                                                                                                                                               | 7  |
| Şekil 2.3   | Mekanik aktivasyon amacı ile kullanılan değirmenler (a) Döner tamburlu değirmen, (b) Gezegensel değirmen, (c) Titreşimli değirmen, (d) Karıştırmalı değirmen, (e) Milli değirmen.....                                                                                                                                                                     | 9  |
| Şekil 2.4.  | Sır hazırlamada kullanılan Gabbrielli Mill-2B marka bilyalı jet değirmen.....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 9  |
| Şekil 2.5.  | Yoğun enerji aktarmalı değirmen türleri (Parantez içerisinde, değirmende oluşan gerilme türleri verilmektedir) A: Bilyalı değirmen (R1-R4), B:Gezegensel (Planeteri) değirmen (R1-R4), C: Titreşimli bilyalı değirmen (R1- R4), D: Karıştırmalı bilyalı değirmen (Atritör) (R1- R4), E: Milli Değirmen (R1-R2), F: Valsli (Haddeli) Değirmen (R1-R3)..... | 10 |
| Şekil 2.6.  | Mineral yüzeylerinin Teras-Basamak-Köşe yapısının şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 11 |
| Şekil 2.7.  | Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme (a) çözünme olan uç bölge, (b) basamak sayısının artması, (c) basamak artmasının devamı ve yeni basamak uçlarının oluşumu.....                                                                                                                                                                                      | 12 |
| Şekil 2.8.  | Lurgi-Mitterberg prosesinin akım şeması.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 13 |
| Şekil 2.9.  | Activox prosesinin şematik görünümü.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 13 |
| Şekil 2.10. | Ozawa metoduna göre orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin (a) dehidratasyonunun ve (b) desülfatasyonunun aktivasyon enerjisindeki değişim.....                                                                                                                                                                                                      | 15 |
| Şekil 2.11. | a)Afyon-İscehisar mermer artık döküm sahasının görünümü, b) Afyon-İscehisar mermer artık döküm sahasında sulu artıkların depolanması.....                                                                                                                                                                                                                 | 17 |
| Şekil 2.12. | Doğal Vollastonite ait SEM görüntüleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 19 |
| Şekil 2.13. | PARTEX (Finlandiya) firmasınca uygulanan konsantre yöntemi akım şeması (konsantre vollastonit % 90 vollastonit, % 3 kalsit, % 2 kuvars ve diğer silikatları içermektedir).....                                                                                                                                                                            | 28 |
| Şekil 2.14. | Termik terazi diyagramı.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 38 |
| Şekil 2.15. | Mermer atıklarının termal davranışları: a)DTA ve b)TG.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 39 |
| Şekil 2.16. | DTA eğrisi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 40 |
| Şekil 2.17. | Termal analiz ünitesi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 41 |
| Şekil 2.18. | Stokiyometrik CaO:SiO <sub>2</sub> oranı 1:1 olan atıkların DTA eğrileri..                                                                                                                                                                                                                                                                                | 42 |
| Şekil 2.19. | X-Işını Toz Difraktometresinin bileşenleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 44 |
| Şekil 2.20. | Mekanik aktive edilmemiş ve 15 ile 30' mekanik aktive edilmiş alkali katkılı (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +CaO <sub>3</sub> ) boksit cevherinin X-ışınları analizleri.....                                                                                                                                                                            | 46 |
| Şekil 2.21. | Çeşitli süreler öğütülmüş ilmenit mineralinin XRD analizi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 47 |
| Şekil 2.22. | Orijinal Boksit ile Birlikte 15', 75' ve 300' Mekanik Aktivite Edilmiş Boksit Numunesinin XRD Analizi.....                                                                                                                                                                                                                                                | 48 |

|             |                                                                                                                                                                                         |    |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.23. | Çeşitli süreler öğütülmüş kromit cevherinin XRD analizi ((a) aktive edilmemiş, (b) 10 dakika aktive edilmiş, (c) 45 dakika aktive edilmiş).....                                         | 49 |
| Şekil 2.24. | Doğal vollastonitin X-ışını difraktometre (XRD) analizi (Q=kuvars, W=vollastonit).....                                                                                                  | 50 |
| Şekil 2.25. | X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi.....                                                                                                                         | 51 |
| Şekil 2.26. | Difraksiyon pikinin genişlemesinin nedenleri.....                                                                                                                                       | 52 |
| Şekil 2.27. | Mekanik aktivasyon süresiyle alunit yapısındaki amorflaşma eğilimi.....                                                                                                                 | 53 |
| Şekil 2.28. | Çeşitli süreler öğütülmüş ilmenit mineralinin PSD grafiği.....                                                                                                                          | 55 |
| Şekil 2.29. | Çeşitli süreler öğütülmüş hematit mineralinin PSD grafiği.....                                                                                                                          | 55 |
| Şekil 2.30. | Çeşitli süreler öğütülmüş boehmit mineralinin PSD grafiği.....                                                                                                                          | 56 |
| Şekil 2.31. | Taramalı elektron mikroskop blok diyagramı.....                                                                                                                                         | 59 |
| Şekil 2.32. | a) Orijinal, (b) 600 devir/dakika dönme hızında 75 dakika aktive edilmiş numunenin SEM görüntüsü.....                                                                                   | 61 |
| Şekil 2.33. | Çeşitli süreler öğütülmüş pirotit mineralinin SEM görüntüleri ((a) öğütülmemiş, (b) 10 dakika öğütme, (c) 820 dakika öğütme, (d) 40 dakika öğütme) .....                                | 62 |
| Şekil 2.34. | Çeşitli süreler öğütülmüş kaolin mineralinin SEM görüntüleri ((a) öğütülmemiş, (b) 4 saat öğütülmüş).....                                                                               | 63 |
| Şekil 3.1.  | 001 ve 002 kodlu numunelere ait XRD desenleri.....                                                                                                                                      | 66 |
| Şekil 3.2.  | Deneysel yöntemin akım şeması ve yapılan çalışmaların özeti.....                                                                                                                        | 67 |
| Şekil 3.3.  | Numune hazırlanması akım şeması.....                                                                                                                                                    | 69 |
| Şekil 3.4.  | Mekanik aktivasyon sırasında kullanılan Gabbrielli 2B Fast Mill marka 4 adet değirmen.....                                                                                              | 70 |
| Şekil 3.5.  | Mekanik aktivasyon sırasında kullanılan Gabbrielli 2B Fast Mill marka değirmene ait porselen havan ve alubit bilyalar.....                                                              | 70 |
| Şekil 3.6.  | Nüve marka MF120 model kül fırını.....                                                                                                                                                  | 71 |
| Şekil 3.7.  | (a)Doğal vollastonit (003 kodlu numune) ve (b)Yer karosu massesi.....                                                                                                                   | 71 |
| Şekil 3.8.  | Denver marka Bilyalı Değirmen.....                                                                                                                                                      | 72 |
| Şekil 3.9.  | Değişik oranlarda hazırlanan seramik çamurları.....                                                                                                                                     | 73 |
| Şekil 3.10. | 5×5×5 mm boyutlarında hazırlanan alçı kalıplar.....                                                                                                                                     | 74 |
| Şekil 3.11. | Hazırlanan seramik tabletlerin havada kurutulmuş görüntüleri .                                                                                                                          | 74 |
| Şekil 3.12. | Seramik tabletlerin pişirildiği Protherm marka HLF50 model kül fırını.....                                                                                                              | 75 |
| Şekil 3.13. | Su emme testlerinin yapıldığı Sonarex Super 10p marka titreşimli su banyosu.....                                                                                                        | 75 |
| Şekil 3.14. | Doğal vollastonit (003 kodlu numune) katkılı serisinin pişme öncesi görüntüsü.....                                                                                                      | 77 |
| Şekil 3.15. | Doğal vollastonit (003) serisiyle (115-116-117-118-119-120-121-122-123-124-125-126-127-128-129 kodlu numuneler) hazırlanan ve 1000, 1100 ve 1200°C de pişirilen tablet görüntüleri..... | 77 |
| Şekil 4.1.  | Karışımındaki kalsiyum karbonatın kütle kaybının sıcaklıkla değişimine öğütme işleminin etkisi .....                                                                                    | 86 |

|             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.2.  | Doğal vollastonitin (003 kodlu numune) SEM görüntüleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 87 |
| Şekil 4.3.  | Öğütülmemiş mermer tozu-kuars kumu karışımlarının (005 kodlu numune) SEM görüntüleri .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 87 |
| Şekil 4.4.  | 5 saat öğütülmüş mermer tozu- kuvars kumu karışımının (018 kodlu numune) SEM görüntüleri .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 88 |
| Şekil 4.5.  | Öğütülmemiş karışımların 1000°C’de kavurulmasıyla alınan ürünlerin (071 kodlu numune) SEM görüntüleri .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 88 |
| Şekil 4.6.  | Öğütülmüş karışımların 1000 °C’de kavurulmasıyla alınan ürünlerin(058 kodlu numune) SEM görüntüleri .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 89 |
| Şekil 4.7.  | Öğütülmemiş ham $\text{CaCO}_3$ (004 kodlu numune) ve $\text{SiO}_2$ karışımı, $\text{CaCO}_3$ (001 kodlu numune) ve $\text{SiO}_2$ (002 kodlu numune) örneklerine ait tane boyu dağılım eğrileri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 91 |
| Şekil 4.8.  | Öğütülmemiş ham $\text{CaCO}_3$ ve $\text{SiO}_2$ karışımı (005 kodlu numune) ve $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme (013 kodlu numune), $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme (031 kodlu numune) ve $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan sulu öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme (166 kodlu numune) örneklerine ait tane boyu dağılım eğrileri ..... | 91 |
| Şekil 4.9.  | Öğütülmemiş ham $\text{CaCO}_3$ ve $\text{SiO}_2$ karışımı (005 kodlu numune) ve 30' (019 kodlu numune), 60' (20 kodlu), 120' (21 kodlu), 180' (22 kodlu), 240' (23 kodlu), 300' (24 kodlu) öğütülen $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 Bilya:karışım oranı 20 olan öğütülmüş $\text{CaCO}_3$ ve $\text{SiO}_2$ karışım örneklerine ait tane boyu dağılım eğrileri.....                                                                                                                                                                                             | 92 |
| Şekil 4.10. | Öğütülmemiş ham $\text{CaCO}_3$ ve $\text{SiO}_2$ karışımı (005 kodlu) ve 30' (013 kodlu), 60' (014 kodlu), 120' (015 kodlu), 180' (016 kodlu), 240' (017 kodlu), 300' (018 kodlu numune) öğütülen $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1, Bilya:karışım oranı 10 olan öğütülmüş $\text{CaCO}_3$ ve $\text{SiO}_2$ karışım örneklerine ait tane boyu dağılım eğrileri.....                                                                                                                                                                                              | 92 |
| Şekil 4.11. | Öğütülmemiş ham $\text{CaCO}_3$ ve $\text{SiO}_2$ karışımı (005 kodlu) ve 30' (007 kodlu), 60' (008 kodlu), 120' (009 kodlu), 180' (010 kodlu), 240' (011 kodlu), 300' (012 kodlu) öğütülen $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1, Bilya:karışım oranı 5 olan öğütülmüş $\text{CaCO}_3$ ve $\text{SiO}_2$ karışım örneklerine ait tane boyu dağılım eğrileri .....                                                                                                                                                                                                     | 93 |
| Şekil 4.12. | Öğütülmemiş ham $\text{CaCO}_3$ ve $\text{SiO}_2$ karışımı (005 kodlu numune) ve 30' (037 kodlu numune), 60' (038 kodlu numune), 120' (039 kodlu numune), 180' (040 kodlu numune), 240' (041 kodlu numune), 300' öğütülen (041 kodlu numune) $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,2 Bilya:karışım oranı 20 olan öğütülmüş $\text{CaCO}_3$ ve $\text{SiO}_2$ karışım örneklerine ait tane boyu dağılım eğrileri.....                                                                                                                                                     | 93 |

|             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.13. | Öğütülmemiş ham $\text{CaCO}_3$ ve $\text{SiO}_2$ karışımı (005 kodlu numune) ve 30' (031 kodlu numune), 60' (032 kodlu numune), 120' (033 kodlu numune), 180' (034 kodlu numune), 240' (035 kodlu numune), 300' (036 kodlu numune) öğütülen $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,2, Bilya:karışım oranı 10 oranında öğütülmüş $\text{CaCO}_3$ ve $\text{SiO}_2$ karışım örneklerine ait tane boyu dağılım eğrileri.....                                                                                         | 94 |
| Şekil 4.14. | Öğütülmemiş ham $\text{CaCO}_3$ ve $\text{SiO}_2$ karışımı (005 kodlu numune) ve 30' (25 kodlu numune), 60' (26 kodlu numune), 120' (27 kodlu numune), 180' (28 kodlu numune), 240' (29 kodlu numune), 300' (30 kodlu numune) öğütülen $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,2, Bilya:karışım oranı 5 olan öğütülmüş $\text{CaCO}_3$ ve $\text{SiO}_2$ karışım örneklerine ait tane boyu dağılım eğrileri.....                                                                                                    | 94 |
| Şekil 4.15. | $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme (019 kodlu numune), $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme (037 kodlu numune), $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan sulu öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme (166 kodlu numune) karışım örneklerine ait tane boyu dağılım eğrilerinin karşılaştırılması..... | 95 |
| Şekil 4.16. | $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında (019 kodlu numune) 30' öğütülen örneklerle ait SEM görüntüleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 95 |
| Şekil 4.17. | $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme (019 kodlu numune) 30' öğütülen örneklerle ait element dağılımını içeren SEM-EDX analiz görüntüleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 96 |
| Şekil 4.18. | $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 60' öğütülmüş (020 kodlu numuneler) örneklerle ait SEM görüntüleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 96 |
| Şekil 4.19. | $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 120' öğütülmüş (021 kodlu numuneler) örneklerle ait SEM görüntüleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 97 |
| Şekil 4.20. | $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 180' öğütülmüş (022 kodlu numuneler) örneklerle ait SEM görüntüsü.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 97 |
| Şekil 4.21. | $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 240' öğütülmüş (023 kodlu numuneler) örneklerle ait SEM görüntüleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 98 |
| Şekil 4.22. | $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş (024 kodlu numuneler) örneklerle ait SEM görüntüleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 98 |

|             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.23. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' (019kodlu numune), 60' (020 kodlu numune), 120' (021 kodlu numune), 180' (022 kodlu numune), 240' (023 kodlu numune), 300' (024 kodlu numune) öğütülmüş örneklerle ait tane boyu dağılım eğrileri.....  | 99  |
| Şekil 4.24. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' (013kodlu numune), 60' (014 kodlu numune), 120' (015 kodlu numune), 180' (016 kodlu numune), 240' (017 kodlu numune), 300' (018 kodlu numune) öğütülmüş örneklerle ait tane boyu dağılım eğrileri ..... | 99  |
| Şekil 4.25. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' (007kodlu numune), 60' (008 kodlu numune), 120' (009 kodlu numune), 180' (010 kodlu numune), 240' (011 kodlu numune), 300' (012 kodlu numune) öğütülmüş örneklerle ait tane boyu dağılım eğrileri .....  | 100 |
| Şekil 4.26. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' (037kodlu numune), 60' (038 kodlu numune), 120' (039 kodlu numune), 180' (040 kodlu numune), 240' (041 kodlu numune), 300' (042 kodlu numune) öğütülmüş örneklerle ait tane boyu dağılım eğrileri ..... | 100 |
| Şekil 4.27. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' (031kodlu numune), 60' (032 kodlu numune), 120' (033 kodlu numune), 180' (034 kodlu numune), 240' (035 kodlu numune), 300' (036 kodlu numune) öğütülmüş örneklerle ait tane boyu dağılım eğrileri ..... | 101 |
| Şekil 4.28. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' (025 kodlu numune), 60' (026 kodlu numune), 120' (027 kodlu numune), 180' (028 kodlu numune), 240' (029 kodlu numune), 300' (030 kodlu numune) öğütülmüş örneklerle ait tane boyu dağılım eğrileri.....  | 101 |
| Şekil 4.29. | Öğütülmemiş mermer tozu (001) ve kuvars tozunun (002) XRD deseni.....                                                                                                                                                                                                                                       | 105 |
| Şekil 4.30. | (a) Öğütülmemiş (005) ve (b) 5 saat öğütülmüş mermer tozu-kuvars kumu karışımlarının (018) XRD desenlerinin karşılaştırılması .....                                                                                                                                                                         | 105 |
| Şekil 4.31. | 900 °(172), 1000° (071), 1100°(170) ve 1200°C'de (171) 300' kavrulan Öğütülmemiş CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan malzemenin kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması .....                                                                                              | 106 |
| Şekil 4.32. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya: Karışım oranı 20 olan mermer tozu ve kuvars tozunda hazırlanan, çeşitli sürelerde öğütülmüş ((30' (019), 60' (020), 120' (021), 180' (022), 240' (023), 300' (024)süre ile) karışımların XRD desenleri .....                                                | 107 |
| Şekil 4.33. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya: Karışım oranı 10 olan mermer tozu ve kuvars tozunda hazırlanan, çeşitli sürelerde öğütülmüş (30' (013), 60' (014), 120' (015), 180' (016), 240' (017), 300' (018) süre ile) karışımların XRD desenleri.....                                                 | 108 |

|             |                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.34. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya: Karışım oranı 5 olan mermer tozu ve kuvars tozunda hazırlanan, çeşitli sürelerde öğütülmüş (30' (007), 60' (008), 120' (009), 180' (010), 240' (011), 300' (012)) süre ile karışımların XRD desenleri..... | 109 |
| Şekil 4.35. | CaCO <sub>3</sub> için bilya/karışım oranı 20 (019-020-021-022-023-024), 10 (013-014-015-016-017-018) ve 5 (007-008-009-010-011-012) olan örneklerin 2θ değerlerinin karşılaştırılması.....                                                                | 112 |
| Şekil 4.36. | CaCO <sub>3</sub> için bilya/karışım oranı 20 (019-020-021-022-023-024), 10 (013-014-015-016-017-018) ve 5 (007-008-009-010-011-012) olan örneklerin pik yüksekliği değerlerinin karşılaştırılması.....                                                    | 112 |
| Şekil 4.37. | CaCO <sub>3</sub> için bilya/karışım oranı 20 (019-020-021-022-023-024), 10 (013- 014-015-016-017-018) ve 5 (007-008-009-010-011-012) olan örneklerin pik alanı değerlerinin karşılaştırılması.....                                                        | 113 |
| Şekil 4.38. | CaCO <sub>3</sub> için bilya/karışım oranı 20 (019-020-021-022-023-024), 10 (013- 014-015-016-017-018) ve 5 (007-008-009-010-011-012) olan örneklerin FWHM değerlerinin karşılaştırılması .....                                                            | 113 |
| Şekil 4.39. | SiO <sub>2</sub> için bilya/karışım oranı 20 (019-020-021-022-023-024), 10 (013- 014-015-016-017-018) ve 5 (007-008-009-010-011-012) olan örneklerin 2θ değerlerinin karşılaştırılması .....                                                               | 114 |
| Şekil 4.40. | SiO <sub>2</sub> için bilya/karışım oranı 20 (019-020-021-022-023-024), 10 (013- 014-015-016-017-018) ve 5 (007-008-009-010-011-012) olan örneklerin pik yüksekliği değerlerinin karşılaştırılması.....                                                    | 114 |
| Şekil 4.41. | SiO <sub>2</sub> için bilya/karışım oranı 20 (019-020-021-022-023-024), 10 (013- 014-015-016-017-018) ve 5 (007-008-009-010-011-012) olan örneklerin pik alanı değerlerinin karşılaştırılması .....                                                        | 115 |
| Şekil 4.42. | SiO <sub>2</sub> için bilya/karışım oranı 20 (019-020-021-022-023-024), 10 (013- 014-015-016-017-018) ve 5 (007-008-009-010-011-012) olan örneklerin FWHM değerlerinin karşılaştırılması .....                                                             | 115 |
| Şekil 4.43. | Mermer tozu (001) ve kuvars tozunun (002) TGA grafiği .....                                                                                                                                                                                                | 116 |
| Şekil 4.44. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan karışımın (Öğütülmemiş) (005 kodlu numune) TGA-DTA grafiği .....                                                                                                                                                     | 116 |
| Şekil 4.45. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan sulu öğütme ortamında 30' öğütülmüş (166 kodlu malzeme) malzemenin TGA-DTA grafiği.....                                                                                     | 117 |
| Şekil 4.46. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 (007), 10 (013), 20 (019) olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş (166 kodlu malzeme) malzemelerin TGA grafiklerinin karşılaştırılması.....                                           | 117 |
| Şekil 4.47. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan öğütülmemiş karışımın (005 kodlu malzeme) TGA ve Bilya/Karışım oranı 20 olan (019 kodlu numune), 30' süre ile öğütülmüş malzemenin TGA grafiği .....                                                                 | 118 |
| Şekil 4.48. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan öğütülmemiş 120' süre ile kavrulan malzemelerin kütle kaybının sıcaklıkla değişimi.....                                                                                                                              | 119 |

|             |                                                                                                                                                                                                           |     |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.49. | Öğütülmemiş $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ürünün kütle kaybının sıcaklıkla değişimi.....                                                                                                            | 120 |
| Şekil 4.50. | 1000°C'de farklı sürelerde kavrulan $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş ürünlerin kütle kaybı eğrileri.....                      | 120 |
| Şekil 4.51. | 1000°C'de farklı sürelerde kavrulan $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş ürünlerin kütle kaybı eğrileri.....                      | 121 |
| Şekil 4.52. | 1000 °C'de farklı sürelerde kavrulan Öğütülmemiş $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 ürünlerinin kütle kaybı eğrileri.....                                                                                     | 121 |
| Şekil 4.53. | 1000°C'de farklı sürelerde kavrulan Öğütülmemiş $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,2 ürünlerinin kütle kaybı eğrileri.....                                                                                      | 122 |
| Şekil 4.54. | Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan malzemelerin kütle kaybının süre ile değişimi grafiği .....                                                                                                         | 123 |
| Şekil 4.55. | Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan malzemelerin kütle kaybının süre ile değişimi grafiği .....                                                                                                         | 124 |
| Şekil 4.56. | Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan malzemelerin kütle kaybının süre ile değişimi grafiği .....                                                                                                          | 125 |
| Şekil 4.57. | $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında farklı sürelerde öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmasıyla elde edilen malzemelerin kütle kaybı grafiği.....  | 126 |
| Şekil 4.58. | $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında farklı sürelerde öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmasıyla elde edilen malzemelerin kütle kaybı grafiği..... | 126 |
| Şekil 4.59. | $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında farklı sürelerde öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmasıyla elde edilen malzemelerin kütle kaybı grafiği..... | 127 |
| Şekil 4.60. | Sulu öğütülmüş malzemenin kütle kaybı eğrisi.....                                                                                                                                                         | 128 |
| Şekil 4.61. | $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme (090) örneklerine ait SEM görüntüleri.....                 | 130 |
| Şekil 4.62. | $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 60' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme (091) örneklerine ait SEM görüntüleri.....                 | 130 |
| Şekil 4.63. | $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 120' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme (092) örneklerine ait SEM görüntüleri.....                | 131 |
| Şekil 4.64. | $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 180' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme (093) örneklerine ait SEM görüntüleri .....               | 131 |
| Şekil 4.65. | $\text{CaO/SiO}_2$ oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 240' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme (094) örneklerine ait SEM görüntüleri ....                | 132 |

|             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.66. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme (095) örneklerine ait SEM görüntüleri                                                                                                                                                                           | 132 |
| Şekil 4.67. | Öğütülmemiş mermer tozu-kuars tozu karışımının (a) 1000°C (066), (b) 1100°C (170) ve (c) 1200°C'de (171) kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin ve doğal vollastonitin XRD desenlerinin karşılaştırılması.....                                                                                                                                                       | 133 |
| Şekil 4.68. | 1000 (058), 1100 (168) ve 1200 (169) °C'de 300' kavrulan CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzemelerin ve doğal vollastonitin XRD desenlerinin karşılaştırılması .....                                                                                                              | 134 |
| Şekil 4.69. | 1000 °C'de farklı sürelerde kavrulan CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzemeler ve 900°C'de 30' kavrulan CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzemelerin (059) XRD desenlerinin karşılaştırılması..... | 136 |
| Şekil 4.70. | 1100, 1150 ve 1200°C de 15' (043-046-049), 30' (044-047-050) ve 60' (045-048-051) kavrulmuş CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 (öğütülmemiş) sonucu elde edilen ürünlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması.....                                                                                                                                                   | 137 |
| Şekil 4.71. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı =1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 20 olan mermer tozu ve kuvars tozu karışımlarından hazırlanan ve 30' öğütülmüş örneklerinin 1000 °C de farklı sürelerde kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri.....                                                                                                           | 139 |
| Şekil 4.72. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 10 olan mermer tozu ve kuvars tozu karışımlarından hazırlanan ve 30' öğütülmüş örneklerinin 1000 °C de farklı sürelerde kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri.....                                                                                                            | 140 |
| Şekil 4.73. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 5 olan mermer tozu ve kuvars tozu karışımlarından hazırlanan ve 30' öğütülmüş örneklerinin 1000 °C de farklı sürelerde kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri.....                                                                                                             | 141 |
| Şekil 4.74. | 1100°C de 15' (043), 30' (044) ve 60' (045) kavrulmuş CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan öğütülmemiş mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların XRD desenlerinin karşılaştırılması .....                                                                                                                                                           | 143 |
| Şekil 4.75. | 1150°C de 15' (046), 30' (047) ve 60' (048) kavrulmuş CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan öğütülmemiş mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların XRD desenlerinin karşılaştırılması .....                                                                                                                                                           | 144 |
| Şekil 4.76. | 1200°C de 15' (046), 30' (047) ve 60' (048) kavrulmuş CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan öğütülmemiş mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların XRD desenlerinin karşılaştırılması .....                                                                                                                                                           | 145 |

|             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.77. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,2 olan öğütülmemiş ve 1050 (202), 1100 (203), 1150 (204) °C’de 30' kavrulmuş ve CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım oranı 10 olan sulu öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000 (205)°C’de 30' kavrulmuş malzemenin XRD desenlerinin karşılaştırılması .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 146 |
| Şekil 4.78. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 (047) ve 1/1,2 olan (204), mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların 1150°C de 30' kavrulması sonucu elde edilen ürünlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 148 |
| Şekil 4.79. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,2 olan öğütülmemiş mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların 1000°C de 30' (072), 60' (073), 120' (74), 180' (75), 240' (76), 300' (77) kavrulması sonucu elde edilen ürünlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 149 |
| Şekil 4.80. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 20 olan mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan sulu karışımların 30' öğütülmesi sonucu elde edilen ürünlerin (166) XRD desenleri ve CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 20 olan mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan sulu karışımların 30' öğütülmesi (sulu öğütme ham XRD) ve 1000°C’de 30' süre ile kavrulan (096) ürünlerinin XRD desenlerinin karşılaştırılması.....                                                                                                                                                                                                                     | 150 |
| Şekil 4.81. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 20 olan mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların 30' öğütülmesi ve 1000°C de 30' kavrulması sonucu elde edilen ürünlerin (090) XRD desenleri, CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 10 olan mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların 120' öğütülmesi ve 1000°C de 30' kavrulması sonucu elde edilen ürünlerin (086) XRD desenleri, CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 5 olan mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların 180' öğütülmesi ve 1000°C de 30' kavrulması sonucu elde edilen ürünlerin (081) XRD desenleri..... | 151 |
| Şekil 4.82. | Seramik genel üretim akım şeması.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 152 |
| Şekil 4.83. | 1000°C’de pişirilen seramik tabletlerin vollastonit miktarına (%) bağlı (%) pişme küçülmesi değerleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 164 |
| Şekil 4.84. | 1100°C’de pişirilen seramik tabletlerin vollastonit miktarına (%) bağlı (%) pişme küçülmesi değerleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 164 |
| Şekil 4.85. | 1200°C’de pişirilen seramik tabletlerin vollastonit miktarına (%) bağlı (%) pişme küçülmesi değerleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 165 |
| Şekil 4.86. | 1000°C’de pişirilen seramik tabletlerin vollastonit miktarına (%)bağlı (%) kütle kaybı değerleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 169 |
| Şekil 4.87. | 1100°C’de pişirilen seramik tabletlerin vollastonit miktarına (%)bağlı (%) kütle kaybı değerleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 169 |
| Şekil 4.88. | 1200°C’de pişirilen seramik tabletlerin vollastonit miktarına (%)bağlı (%) kütle kaybı değerleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 170 |
| Şekil 4.89. | 1000°C’de pişirilen seramik tabletlerin vollastonit miktarına (%) bağlı (%) su emme değerleri .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 173 |

|              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.90.  | 1100°C'de pişirilen seramik tabletlerin vollastonit miktarına (%) bağlı (%) su emme değerleri .....                                                                                                                                                                                                | 173 |
| Şekil 4.91.  | 1200°C'de pişirilen seramik tabletlerin vollastonit miktarına (%) bağlı (%) su emme değerleri .....                                                                                                                                                                                                | 174 |
| Şekil 4.92.  | NO-0 nolu (206) (Vollastonit katkısız) numunenin dilatometre analiz sonuçları .....                                                                                                                                                                                                                | 178 |
| Şekil 4.93.  | DW-5 (207) (Karışımda ağırlıkça %5 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamur) nolu numunenin dilatometre analiz sonuçları .....                                                                                                                                                                     | 178 |
| Şekil 4.94.  | Karışımda ağırlıkça %5 oranında 1150°C'de 30' kavrulan öğütülmemiş CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 bulunan çamurdan elde edilen seramik tablete ait HW-5 (208) dilatometre analiz sonuçları .....                                                                                                 | 179 |
| Şekil 4.95.  | Karışımda ağırlıkça %5 oranında CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen seramik tablete ait ÖW1000-5 (209 nolu numune) dilatometre analiz sonuçları.....   | 179 |
| Şekil 4.96.  | Karışımda ağırlıkça %10 oranında CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen seramik tablete ait ÖW1000-10 (210 nolu numune) dilatometre analiz sonuçları..... | 180 |
| Şekil 4.97.  | Karışımda ağırlıkça %20 oranında CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen seramik tablete ait ÖW1000-20 (211 nolu numune) dilatometre analiz sonuçları..... | 180 |
| Şekil 4.98.  | DW-10 (212) (Karışımda ağırlıkça %10 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamur) nolu numuneden elde edilen seramik tablete ait dilatometre analiz sonuçları.....                                                                                                                                    | 181 |
| Şekil 4.99.  | DW-15 (213) (Karışımda ağırlıkça %15 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamur) nolu numuneden elde edilen seramik tablete ait dilatometre analiz sonuçları .....                                                                                                                                   | 181 |
| Şekil 4.100. | DW-20 (214) (Karışımda ağırlıkça %20 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamur) nolu numuneden elde edilen seramik tablete ait dilatometre analiz sonuçları .....                                                                                                                                   | 182 |
| Şekil 4.101. | Karışımda ağırlıkça %20 oranında 1150°C'de 30' kavrulan öğütülmemiş CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 bulunan çamurdan elde edilen seramik tablete ait HW-20 (215) dilatometre analizi sonuçları.....                                                                                               | 182 |
| Şekil 4.102. | 1000°C'de pişirilen seramik tabletlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması .....                                                                                                                                                                                                                   | 184 |
| Şekil 4.103. | 1100°C'de pişirilen seramik tabletlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması.....                                                                                                                                                                                                                    | 185 |
| Şekil 4.104. | a) NO-01 Kodlu vollastonitsiz seramik numunesinin (1000°C'de pişirilen)(115) ve (b) NO-02 Kodlu vollastonitsiz seramik numunesinin (1100°C'de pişirilen) (116) SEM görüntüleri.....                                                                                                                | 185 |

|              |                                                                                                                                                                                                                        |     |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.105. | DW 10-1 (121 kodlu numune) %10 oranında 1000°C’de pişirilen doğal vollastonitli seramik tabletlerin SEM görüntüleri.....                                                                                               | 186 |
| Şekil 4.106. | DW 10-1 (121) kodlu %10 oranında 1000°C’de pişirilen doğal vollastonitli seramik tabletlerinin XRD deseni .....                                                                                                        | 186 |
| Şekil 4.107. | DW 10-2 (122) kodlu %10 oranında 1100 °C’de pişirilen doğal vollastonitli seramik tabletlerin SEM görüntüleri.....                                                                                                     | 187 |
| Şekil 4.108. | (a)DW 20-1(127) kodlu %20 oranında 1000°C’de pişirilen doğal vollastonitli seramik tabletinin ve (b)DW 20-2 (128) kodlu %20 oranında 1100 °C’de pişirilen doğal vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri ..... | 187 |
| Şekil 4.109. | HW 10-1 (133) kodlu %10 oranında 1000°C’de pişirilen ham vollastonitli seramik tabletlerin SEM görüntüleri.....                                                                                                        | 188 |
| Şekil 4.110. | HW 10-1 (133) kodlu %10 oranında 1000°C’de pişirilen ham vollastonitli seramik tabletlerinin XRD deseni .....                                                                                                          | 188 |
| Şekil 4.111. | HW 10-2 (134) kodlu %10 oranında 1100°C’de pişirilen ham vollastonitli seramik tabletlerinin SEM görüntüleri.....                                                                                                      | 189 |
| Şekil 4.112. | (a)HW 20-1 (139) kodlu %20 oranında 1000°C’de pişirilen ham vollastonitli seramik tabletinin ve (b) HW 20-2 (140) kodlu %20 oranında 1100 °C pişirilen ham vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri .....      | 189 |
| Şekil 4.113. | ÖW-10-1 (145) kodlu %10 oranında 1000°C’de pişirilen öğütülmüş vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri ....                                                                                                   | 190 |
| Şekil 4.114. | ÖW-10-1 (157) kodlu %10 oranında 1100°C’de pişirilen öğütülmüş vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri ....                                                                                                   | 190 |
| Şekil 4.115. | ÖW-10-2 (146) kodlu %10 oranında 1000°C’de pişirilen öğütülmüş vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri ....                                                                                                   | 191 |
| Şekil 4.116. | ÖW-10-2 (158) kodlu %10 oranında 1100°C’de pişirilen öğütülmüş vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri ....                                                                                                   | 191 |
| Şekil 4.117. | ÖW-20-1 (151) kodlu %20 oranında 1000°C’de pişirilen öğütülmüş vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri ....                                                                                                   | 191 |
| Şekil 4.118. | ÖW-20-1 (163) kodlu %20 oranında 1100°C’de pişirilen öğütülmüş vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri ....                                                                                                   | 192 |
| Şekil 4.119. | ÖW-20-2 (152) kodlu %20 oranında 1000°C’de pişirilen öğütülmüş vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri ....                                                                                                   | 192 |
| Şekil 4.120. | ÖW-20-2 (164) kodlu %20 oranında 1100°C’de pişirilen öğütülmüş vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri....                                                                                                    | 193 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 2.1.  | Vollastonit Yerine Geçebilecek Mineraller.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 23  |
| Çizelge 2.2.  | Kullanım özelliklerine göre vollastonitin mineralojik özellikleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 24  |
| Çizelge 2.3.  | Önemli üreticilerin kullanım alanları ile ilgili vollastonit tipleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 27  |
| Çizelge 2.4.  | Potansiyel Vollastonit Üreticisi Ülkeler, Şirketler ve Bunlara Ait Yatakların Rezerv ve İçerikleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 29  |
| Çizelge 2.5.  | Dünya Vollastonit Üretimi (Metrik ton cinsinden veriler) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 32  |
| Çizelge 2.6.  | Vollastonit İhraç Eden Ülkeler ve Fiyatları .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 33  |
| Çizelge 2.7.  | Vollastonit İthal Eden Ülkeler ve Fiyatları .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 33  |
| Çizelge 2.8.  | Türkiye’de Bilinen Önemli Vollastonit Yataklarının Kimyasal Özellikleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 34  |
| Çizelge 2.9.  | Türkiye’de bilinen vollastonit yataklarının rezerv durumu[56]<br>1.Çanakkale–Bayramiç–Karaköy, 2.Bursa-İnegöl-Tahtaköprü,<br>3.Çanakkale Bayramiç-Yeşilköy, 4.Çanakkale-Yenice-Kurtlar,<br>5.Balıkesir-Kepsut-Sırçaören,6.Bursa-Mustafakemalpaşa-<br>Farafat,7.Çanakkale-Çan-Etili,8.Çanakkale-Yenice-Kireçlitepe<br>Görünür Rezerv; II: Muhtemel Rezerv; III: Mümkün Rezerv;<br>B: Belirsiz..... | 35  |
| Çizelge 2.10. | Termal Analiz Yöntemleri .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 37  |
| Çizelge 3.1.  | Mermer tozu (001) ve kuvars tozu (002) örneklerinin kimyasal analizler sonuçları .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 65  |
| Çizelge 3.2.  | Seramik tabletler elde etmek için doğal vollastonitle (003) hazırlanan çamur karışım oranları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 77  |
| Çizelge 3.3.  | 1000, 1100 ve 1200° C de pişirilen tablet kodları ve vollastonit oranları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 80  |
| Çizelge 4.1.  | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' (019kodlu numune), 60' (020 kodlu numune), 120' (021 kodlu numune), 180' (022 kodlu numune), 240' (023 kodlu numune), 300' (024 kodlu numune) öğütülmüş numunelerin PSD verileri .....                                                                                                        | 102 |
| Çizelge 4.2.  | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' (013kodlu numune), 60' (014 kodlu numune), 120' (015 kodlu numune), 180' (016 kodlu numune), 240' (017 kodlu numune), 300' (018 kodlu numune) öğütülmüş numunelerin PSD verileri.....                                                                                                         | 102 |
| Çizelge 4.3.  | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' (007kodlu numune), 60' (008 kodlu numune), 120' (009 kodlu numune), 180' (010 kodlu numune), 240' (011 kodlu numune), 300' (012 kodlu numune) öğütülmüş numunelerin PSD verileri.....                                                                                                          | 103 |
| Çizelge 4.4.  | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' (037kodlu numune), 60' (038 kodlu numune), 120' (039 kodlu numune), 180' (040 kodlu numune), 240' (041 kodlu numune), 300' (042 kodlu numune) öğütülmüş numunelerin PSD verileri.....                                                                                                         | 103 |

|               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 4.5.  | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' (031 kodlu numune), 60' (032 kodlu numune), 120' (033 kodlu numune), 180' (034 kodlu numune), 240' (035 kodlu numune), 300' (036 kodlu numune) öğütülmüş numunelerin PSD verileri .....                                                                                                                                                                 | 104 |
| Çizelge 4.6.  | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' (025 kodlu numune), 60' (026 kodlu numune), 120' (027 kodlu numune), 180' (028 kodlu numune), 240' (029 kodlu numune), 300' (030 kodlu numune) öğütülmüş numunelerin PSD verileri .....                                                                                                                                                                  | 104 |
| Çizelge 4.7.  | Öğütülmüş örneklerin XRD sonuçlarına göre CaCO <sub>3</sub> 'ün pik şiddetlerindeki 2 $\Theta$ , pik yüksekliği, pik alanı ve FWHM (Full Width at Half Maximum) değerleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                              | 110 |
| Çizelge 4.8.  | Öğütülmüş örneklerin XRD sonuçlarına göre SiO <sub>2</sub> pik şiddetlerindeki 2 $\Theta$ , pik yüksekliği, pik alanı ve FWHM değerleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 111 |
| Çizelge 4.9.  | 900 °C'de 30' kavrulan değişik oranlarda öğütülmemiş ve öğütülmüş Mermer-Kuvars karışımının kütle kaybına etkisi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 123 |
| Çizelge 4.10. | CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışımı ağırlıkça oranı 20 olan sulu öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzemenin, CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzemenin ve CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1150 °C'de 30' kavrulmuş malzemelerin kütle kayıplarının karşılaştırılması.... | 129 |
| Çizelge 4.11. | Vollastonit katkısız seramik çamurunun 1000, 1100 ve 1200°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait asit ve baza dayanım test sonuçları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 157 |
| Çizelge 4.12. | Karışımında ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında doğal vollastonit bulunan seramik çamurunun 1000, 1100 ve 1200°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait asit ve baza dayanım test sonuçları .....                                                                                                                                                                                                                                                 | 157 |
| Çizelge 4.13. | Karışımında ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında 1150°C'de 30' kavrulan öğütülmemiş CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 bulunan seramik çamurunun 1000, 1100 ve 1200°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait asit ve baza dayanım test sonuçları .....                                                                                                                                                                                               | 158 |
| Çizelge 4.14. | Karışımında ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (142, 145, 148, 151), 1100 (143, 146, 149, 152) ve 1200 °C (144, 147, 150, 153)'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait asit ve baza dayanım test sonuçları .....                                                       | 159 |

|               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 4.15. | Karışımında ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1100°C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (154, 157, 160,163), 1100 (155, 158, 161, 164) ve 1200 °C (156, 159, 162, 165)'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait asit ve baza dayanım test sonuçları ..... | 160 |
| Çizelge 4.16. | Vollastonit katkısız seramik çamurunun 1000 (115), 1100 (116) ve 1200 (117) °C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Pişme küçülmesi test sonuçları .....                                                                                                                                                                                                                                | 161 |
| Çizelge 4.17. | Karışımında ağırlıkça %5 ,10, 15 ve 20 oranında doğal vollastonit bulunan seramik çamurunun 1000, 1100 ve 1200°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Pişme küçülmesi test sonuçları.....                                                                                                                                                                                               | 161 |
| Çizelge 4.18. | Karışımında ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında 1150°C'de 30' kavrulan öğütülmemiş CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 bulunan seramik çamurunun 1000, 1100 ve 1200°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Pişme küçülmesi test sonuçları .....                                                                                                                                           | 162 |
| Çizelge 4.19. | Karışımında ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (142, 145, 148, 151), 1100 (143, 146, 149, 152) ve 1200 °C (144, 147, 150, 153)'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Pişme küçülmesi test sonuçları .....   | 162 |
| Çizelge 4.20. | Karışımında ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1100°C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (154, 157, 160,163), 1100 (155, 158, 161, 164) ve 1200 °C (156, 159, 162, 165)'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait asit ve baza dayanım test sonuçları ..... | 163 |
| Çizelge 4.21. | Vollastonit katkısız seramik çamurunun 1000 (115), 1100 (116) ve 1200 (117) °C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Kütle kaybı test sonuçları.....                                                                                                                                                                                                                                     | 166 |
| Çizelge 4.22. | Karışımında ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında doğal vollastonit bulunan seramik çamurunun 1000 (118, 121, 124, 127), 1100 (119, 122, 125, 128) ve 1200 (120, 123, 126, 129) °C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Kütle kaybı test sonuçları .....                                                                                                                                 | 166 |
| Çizelge 4.23. | Karışımında ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 oranında 1150°C'de 30' kavrulan öğütülmemiş CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 bulunan seramik çamurunun 1000 (130, 133, 136, 139), 1100 (131, 134, 137, 140) ve 1200 (132, 135, 138, 141)°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Kütle kaybı test sonuçları.....                                                                                  | 167 |

|               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 4.24. | Karışımında ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 oranında CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (142, 145, 148, 151), 1100 (143, 146, 149, 152) ve 1200 °C (144, 147, 150, 153)'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Kütle kaybı test sonuçları..... | 167 |
| Çizelge 4.25. | Karışımında ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 oranında CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1100°C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (154, 157, 160, 163), 1100 (155, 158, 161, 164) ve 1200 °C (156, 159, 162, 165)'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Kütle kaybı test sonuçları..... | 168 |
| Çizelge 4.26. | Vollastonit katkısız seramik çamurunun 1000 (115), 1100 (116) ve 1200 (117) °C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Su Emme test sonuçları.....                                                                                                                                                                                                                                 | 170 |
| Çizelge 4.27. | Karışımında ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında doğal vollastonit bulunan seramik çamurunun 1000 (118, 121, 124, 127), 1100 (119, 122, 125, 128) ve 1200 (120, 123, 126, 129) °C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Su Emme test sonuçları.....                                                                                                                              | 171 |
| Çizelge 4.28. | Karışımında ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında 1150°C'de 30' kavrulan öğütülmemiş CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 bulunan seramik çamurunun 1000 (130, 133, 136, 139), 1100 (131, 134, 137, 140) ve 1200 (132, 135, 138, 141) °C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Su Emme test sonuçları.....                                                                            | 171 |
| Çizelge 4.29. | Karışımında ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (142, 145, 148, 151), 1100 (143, 146, 149, 152) ve 1200 °C (144, 147, 150, 153)'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Su Emme test sonuçları.....    | 172 |
| Çizelge 4.30. | Karışımında ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1100°C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (154, 157, 160, 163), 1100 (155, 158, 161, 164) ve 1200 °C (156, 159, 162, 165)'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Su Emme test sonuçları.....    | 172 |
| Çizelge 4.31. | Su emme testi ve bünye-sır uyumunu denetleyen otoklav testi değerleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 175 |
| Çizelge 4.32. | Isıl genleşme katsayısı tayini (dilatometre ile) yapılan örneklerle ait özellikler.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 177 |

## SİMGELER KISALTMALAR DİZİNİ

- 001** Ham mermer tozu numunesi
- 002** Çalışmada kullanılan Kuvars tozu numunesi
- 003** Doğal vollastonit numunesi
- 004** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,0(Öğütülmemiş)
- 005** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1(Öğütülmemiş)
- 006** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,2(Öğütülmemiş)
- 007** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme
- 008** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 60' öğütülmüş malzeme
- 009** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 120' öğütülmüş malzeme
- 010** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 180' öğütülmüş malzeme
- 011** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 240' öğütülmüş malzeme
- 012** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 013** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme
- 014** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 60' öğütülmüş malzeme
- 015** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 120' öğütülmüş malzeme
- 016** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 180' öğütülmüş malzeme
- 017** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 240' öğütülmüş malzeme
- 018** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 019** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme
- 020** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 60' öğütülmüş malzeme
- 021** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 120' öğütülmüş malzeme
- 022** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 180' öğütülmüş malzeme
- 023** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 240' öğütülmüş malzeme
- 024** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 025** CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme
- 027** CaO/SiO<sub>2</sub>=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 120' öğütülmüş malzeme

- 028**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 180' öğütülmüş malzeme
- 029**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 240' öğütülmüş malzeme
- 030**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 031**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme
- 032**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 60' öğütülmüş malzeme
- 033**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 120' öğütülmüş malzeme
- 034**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 180' öğütülmüş malzeme
- 035**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 240' öğütülmüş malzeme
- 036**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 037**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme
- 038**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 60' öğütülmüş malzeme
- 039**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 120' öğütülmüş malzeme
- 040**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 180' öğütülmüş malzeme
- 041**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 240' öğütülmüş malzeme
- 042**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 043** 1100°C'de 15' kavrulmuş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  (Öğütülmemiş)
- 044** 1100°C'de 30' kavrulmuş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  (Öğütülmemiş)
- 045** 1100°C'de 60' kavrulmuş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  (Öğütülmemiş)
- 046** 1150°C'de 15' kavrulmuş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  (Öğütülmemiş)
- 047** 1150°C'de 30' kavrulmuş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  (Öğütülmemiş)
- 048** 1150°C'de 60' kavrulmuş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  (Öğütülmemiş)
- 049** 1200°C'de 15' kavrulmuş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  (Öğütülmemiş)
- 050** 1200°C'de 30' kavrulmuş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  (Öğütülmemiş)
- 051** 1200°C'de 60' kavrulmuş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  (Öğütülmemiş)
- 052** 1000°C'de 30', 60, 120, 180, 240, 300' kavrulan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş ürünlerin (052)  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş ürünler
- 053** 1000°C'de 30' kavrulan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 054** 1000°C'de 60' kavrulan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 055** 1000°C'de 120' kavrulan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme

- 056** 1000°C'de 180' kavrulan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 057** 1000°C'de 240' kavrulan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 058** 1000°C'de 300' kavrulan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 059** 900°C'de 30' kavrulan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 060** 1000°C'de 30' kavrulan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 061** 1000°C'de 60' kavrulan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 062** 1000°C'de 120' kavrulan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 063** 1000°C'de 180' kavrulan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 064** 1000°C'de 240' kavrulan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 065** 1000°C'de 300' kavrulan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 066** 1000°C'de 30' kavrulan Öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$
- 067** 1000°C'de 60' kavrulan Öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$
- 068** 1000°C'de 120' kavrulan Öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$
- 069** 1000°C'de 180' kavrulan Öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$
- 070** 1000°C'de 240' kavrulan Öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$
- 071** 1000°C'de 300' kavrulan Öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$
- 072** 1000°C'de 30' kavrulan Öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$
- 073** 1000°C'de 60' kavrulan Öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$
- 074** 1000°C'de 120' kavrulan Öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$
- 075** 1000°C'de 180' kavrulan Öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$
- 076** 1000°C'de 240' kavrulan Öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$
- 077** 1000°C'de 300' kavrulan Öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$
- 078**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 079**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 60' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 080**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 120' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 081**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 180' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 082**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 240' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 083**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 084**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 085**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 60' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 086**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 120' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme



- 112  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 180' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 113  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 240' öğütülmüş ve 1000 °C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 114  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 115 Vollastonit katkısız seramik çamurunun 1000°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 116 Vollastonit katkısız seramik çamurunun 1100°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 117 Vollastonit katkısız seramik çamurunun 1200°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 118 Karışımında ağırlıkça %5 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamurun 1000°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 119 Karışımında ağırlıkça %5 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamurun 1100°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 120 Karışımında ağırlıkça %5 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamurun 1200°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 121 Karışımında ağırlıkça %10 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamurun 1000°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 122 Karışımında ağırlıkça %10 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamurun 1100°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 123 Karışımında ağırlıkça %10 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamurun 1200°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 124 Karışımında ağırlıkça %15 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamurun 1000°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 125 Karışımında ağırlıkça %15 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamurun 1100°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 126 Karışımında ağırlıkça %15 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamurun 1200°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 127 Karışımında ağırlıkça %20 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamurun 1000°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 128 Karışımında ağırlıkça %20 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamurun 1100°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 129 Karışımında ağırlıkça %20 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamurun 1200°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 130 Karışımında ağırlıkça %5 oranında 1150°C'de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  bulunan çamurun 1000°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 131 Karışımında ağırlıkça %5 oranında 1150°C'de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  bulunan çamurun 1100°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 132 Karışımında ağırlıkça %5 oranında 1150°C'de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  bulunan çamurun 1200°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 133 Karışımında ağırlıkça %10 oranında 1150°C'de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  bulunan çamurun 1000°C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün

- 134** Karışımda ağırlıkça %10 oranında  $1150^{\circ}\text{C}$ 'de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  bulunan çamurun  $1100^{\circ}\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 135** Karışımda ağırlıkça %10 oranında  $1150^{\circ}\text{C}$ 'de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  bulunan çamurun  $1200^{\circ}\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 136** Karışımda ağırlıkça %15 oranında  $1150^{\circ}\text{C}$ 'de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  bulunan çamurun  $1000^{\circ}\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 137** Karışımda ağırlıkça %15 oranında  $1150^{\circ}\text{C}$ 'de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  bulunan çamurun  $1100^{\circ}\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 138** Karışımda ağırlıkça %15 oranında  $1150^{\circ}\text{C}$ 'de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  bulunan çamurun  $1200^{\circ}\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 139** Karışımda ağırlıkça %20 oranında  $1150^{\circ}\text{C}$ 'de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  bulunan çamurun  $1000^{\circ}\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 140** Karışımda ağırlıkça %20 oranında  $1150^{\circ}\text{C}$ 'de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  bulunan çamurun  $1100^{\circ}\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 141** Karışımda ağırlıkça %20 oranında  $1150^{\circ}\text{C}$ 'de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  bulunan çamurun  $1200^{\circ}\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 142** Karışımda ağırlıkça %5 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1000^{\circ}\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1000^{\circ}\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 143** Karışımda ağırlıkça %5 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1000^{\circ}\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1100^{\circ}\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 144** Karışımda ağırlıkça %5 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1000^{\circ}\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1200^{\circ}\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 145** Karışımda ağırlıkça %10 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1000^{\circ}\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1000^{\circ}\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 146** Karışımda ağırlıkça %10 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1000^{\circ}\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1100^{\circ}\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 147** Karışımda ağırlıkça %10 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1000^{\circ}\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1200^{\circ}\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün

- 148** Karışımda ağırlıkça %15 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1000^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1000^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 149** Karışımda ağırlıkça %15 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1000^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1100^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 150** Karışımda ağırlıkça %15 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1000^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1200^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 151** Karışımda ağırlıkça %20 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1000^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1000^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 152** Karışımda ağırlıkça %20 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1000^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1100^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 153** Karışımda ağırlıkça %20 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1000^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1200^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 154** Karışımda ağırlıkça %5 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1100^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1000^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 155** Karışımda ağırlıkça %5 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1100^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1100^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 156** Karışımda ağırlıkça %5 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1100^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1200^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 157** Karışımda ağırlıkça %10 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1100^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1000^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 158** Karışımda ağırlıkça %10 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1100^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1100^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 159** Karışımda ağırlıkça %10 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1100^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1200^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün

- 160** Karışımda ağırlıkça %15 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1100^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1000^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 161** Karışımda ağırlıkça %15 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1100^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1100^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 162** Karışımda ağırlıkça %15 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1100^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1200^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 163** Karışımda ağırlıkça %20 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1100^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1000^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 164** Karışımda ağırlıkça %20 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1100^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1100^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 165** Karışımda ağırlıkça %20 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1100^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun  $1200^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürün
- 166**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan sulu öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme
- 167**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve  $1100^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmuş malzeme
- 168**  $1100^\circ\text{C}$ 'de 300' kavrulan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 169**  $1200^\circ\text{C}$ 'de 300' kavrulan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme
- 170**  $1100^\circ\text{C}$ 'de 300' kavrulan Öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$
- 171**  $1200^\circ\text{C}$ 'de 300' kavrulan Öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$
- 172**  $900^\circ\text{C}$ 'de 300' kavrulan Öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$
- 173**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan öğütülmemiş 120' süre ile  $900^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyonu sonucu elde edilen ürün
- 174**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan öğütülmemiş 120' süre ile  $950^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyonu sonucu elde edilen ürün
- 175**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan öğütülmemiş 120'süre ile  $1050^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyonu sonucu elde edilen ürün
- 176**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan öğütülmemiş 120' süre ile  $1100^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyonu sonucu elde edilen ürün
- 177**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan öğütülmemiş 120' süre ile  $1150^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyonu sonucu elde edilen ürün
- 178**  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan öğütülmemiş 120' süre ile  $1200^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyonu sonucu elde edilen ürün
- 179**  $900^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme

- 180  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan öğütülmemiş 30' süre ile 900°C'de kalsinasyonu sonucu elde edilen ürün
- 181  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan öğütülmemiş 30' süre ile 900°C'de kalsinasyonu sonucu elde edilen ürün
- 182  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan sulu öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1050°C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 183  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan sulu öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1100 °C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 184  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan sulu öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1150°C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 185  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1150°C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 186  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1150°C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 187  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 60' kavrulmuş malzeme
- 188  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 120' kavrulmuş malzeme
- 189  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 180' kavrulmuş malzeme
- 190  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000 °C'de 240' kavrulmuş malzeme
- 191  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 300' kavrulmuş malzeme
- 192  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 60' kavrulmuş malzeme
- 193  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 120' kavrulmuş malzeme
- 194  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 180' kavrulmuş malzeme
- 195  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 240' kavrulmuş malzeme
- 196  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 300' kavrulmuş malzeme
- 197  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 60' kavrulmuş malzeme
- 198  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 120' kavrulmuş malzeme
- 199  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 180' kavrulmuş malzeme
- 200  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 240' kavrulmuş malzeme
- 201  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 300' kavrulmuş malzeme
- 202  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve 1050°C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 203  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve 1100°C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 204  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve 1150°C'de 30' kavrulmuş malzeme
- 205  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan sulu öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme

- 206** Vollastonit katkısız seramik çamurundan elde edilen tablet
- 207** Karışımda ağırlıkça %5 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamur
- 208** Karışımda ağırlıkça %5 oranında 1150°C’de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  bulunan çamurundan elde edilen tablet
- 209** Karışımda ağırlıkça %5 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C’de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen tablet
- 210** Karışımda ağırlıkça %10 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C’de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen tablet
- 211** Karışımda ağırlıkça %20 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C’de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen tablet
- 212** Karışımda ağırlıkça %10 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamurdan elde edilen seramik tablet
- 213** Karışımda ağırlıkça %15 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamurdan elde edilen seramik tablet
- 214** Karışımda ağırlıkça %20 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamurdan elde edilen seramik tablet
- 215** Karışımda ağırlıkça %20 oranında 1150°C’de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan bulunan çamurdan elde edilen seramik tablet
- 216** Karışımda ağırlıkça %5 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1100°C’de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen tablet
- 217** Karışımda ağırlıkça %15 oranında 1150°C’de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  bulunan çamurundan elde edilen tablet
- 218** Karışımda ağırlıkça %20 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1100°C’de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen tablet
- 219** Karışımda ağırlıkça %10 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1100°C’de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen tablet
- 220** Karışımda ağırlıkça %10 oranında 1150°C’de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  bulunan çamurundan elde edilen tablet

**d<sub>10</sub>** Ölçümü yapılan numunenin %10’unun sahip olduğu tane boyutu

**d<sub>50</sub>** Ölçümü yapılan numunenin %50’sinin sahip olduğu tane boyutu

**d<sub>90</sub>** Ölçümü yapılan numunenin %90’ının sahip olduğu tane boyutu

## 1. GİRİŞ

Öğütme, boyut küçültme işleminin son aşaması olup, cevherin toz haline getirilmesi için kullanılan araçlara ise ‘öğütücü’ ya da ‘değirmen’ adı verilir. Değirmenlerde öğütülecek malzeme; darbe, ezme, kesme ve sürtme kuvvetleri ile toz haline getirilir [1]. Bir tesiste cevheri öğütmenin başlıca üç amacı vardır:

1. Tane serbestleşmesini sağlamak ve belirli bir zenginleştirme işlemi için uygun tane boyutlu malzemeyi hazırlamak (örneğin çeşitli cevherlerin flotasyonu veya liçi için boyutunun küçültülmesi)
2. Mevcut haliyle kullanılabilir olan bir ürünün, başka bir kullanım alanı için gerekli olan tane boyutuna indirilmesi (örneğin termik santrallerde kömürün toz haline getirilerek yakılması gibi)
3. Teknolojik nedenler (Örneğin çimentonun hazırlanması için hammaddelerin öğütülme zorunluluğu veya albit ve kolemanit gibi bazı endüstriyel minerallerin ticari kullanımının toz boyutlarda olması)

Öğütme “kuru” veya “yaş” olmak üzere iki şekilde yapılabilmektedir. Kuru öğütmenin enerji sarfıyatı yaş öğütmeye göre yaklaşık % 30 daha fazladır [2]. Bunun başlıca nedeni; kuru öğütmede ince tanelerin daha hızlı topaklanması ve öğütücü ortamla teması keserek yastıklama etkisi sonucunda öğütmeyi yavaşlatmasıdır. Bu yüzden kuru öğütmelerde topaklanmayı önleyici bazı dağıtıcı kimyasallar da kullanılabilmektedir [3]. Ayrıca, birim değirmen ve öğütücü ortam ağırlığı dikkate alındığında kuru öğütme yaş öğütmeye göre kapasite yönünden daha düşüktür. Kuru öğütmenin bir diğer sakıncası ise değirmen gövdesinin aşırı ısınması ve bunun sonucunda yüksek hızlarda çalıştırılamamasıdır. Bu yüzden cevher hazırlama tesislerinde öğütme genellikle yaş olarak yapılmaktadır [4]. Halen ince öğütmede en yaygın kullanılan değirmen tipi konvansiyonel bilyalı değirmenlerdir. Ancak, bilyalı değirmenlerde kullanılan en küçük bilya boyutu 25 mm olmasından dolayı, değirmen içindeki çarpma hareketlerinden öğütülen cevhere aktarılacak enerji, küçük boyutlarda küçültme için yeterli olmamaktadır. Küçük tanelerin ufalanmasında basınç ve kesme kuvvetleri gereklidir. Çarpma ve aşınma kuvvetlerinin baskın olduğu bilyalı değirmenlerde öğütme iri boyutta kalmaktadır. Bilyalı değirmenlerin ekonomik öğütme sınırları 100  $\mu\text{m}$ ’ ye kadardır. Bu sınırların altına inildiğinde bilyalı değirmenlerin spesifik enerjileri üstel olarak artış gösterir [5]. Bilindiği gibi endüstriyel tesislerde

öğütme, enerjinin en yaygın ve en verimsiz olarak kullanıldığı işlem kademesidir. Özellikle, tane boyutu küçüldükçe tanelerin kırılmaya karşı olan dirençlerinin artmasıyla birlikte tüketilen enerji miktarları da aşırı bir şekilde artmaktadır. Öğütme konusunda yapılan çalışmaların çoğunda enerji-boyut küçültme arasındaki ilişki belirlenmeye çalışılmıştır. Böylece, en az enerji ile en fazla boyut küçültmenin yolları araştırılmıştır.

Mekanokimyasal bir ön işlem olan mekanik aktivasyon ise, kavurma ya da liçing gibi temel bir metalurjik süreç öncesinde mineralin bu süreçlerdeki reaktifliğini artırmak üzere uygulanır ve mekanik enerjinin yoğun biçimde aktarılabilirdiği öğütme değirmenlerinde gerçekleştirilir [5,6].

Mekanik aktivasyonun başlıca etkisi, fizikokimyasal özelliklerinde değişikliğe yol açacak şekilde mineral tanelerinin ufalanmasıdır. Mekanik aktivasyon sırasında mineralin kristal yapısı bozulur ve daha reaktif türler oluşur. Böylece, aşırı şartlar altında öğütülmüş mineral, elden geçirileceği metalurjik süreç sırasında artık daha aktif olarak davranacak ve bu durum sürecin hızını artıracaktır [7].

Mekanokimya, kimyasal, fiziksel ya da fizikokimyasal durum değişikliklerinin mekanik enerji aktarımının yoğun olduğu bir sistemde gerçekleşmesidir [5]. Mekanokimyasal tepkitme, mekanokimyasal liçing ve mekanik alaşımlama gibi mekanik aktivasyon da mekanokimyanın farklı uygulamalarından biridir. Mekanokimyasal süreçler, fonksiyonel seramiklerin sentezi, minerallerin kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerinin modifikasyonu, tungsten karbür gibi alaşımların veya bazı ilaçların sentezlenmesi, ZnS ya da TiO<sub>2</sub> gibi nano-boylu katalizörlerin üretimi, özel bazı organik maddelerin sentezi gibi küçük ölçekli ve pahalı teknolojilerin kullanıldığı süreçlerin verimliliğini artırmak üzere uzun yıllardır uygulanmaktadır.

Mekanik aktivasyona maruz bırakılan minerallerin ısı davranışının incelenmesi ise, kalsinasyon yoluyla ürün üretilen endüstriyel işlemlerde gelişmelere yol açabilmektedir. Kireçtaşıdan kireç elde edilmesi gibi mermer tozu ve kuvars tozunun kalsinasyonu sonucunda yapay kalsiyum silikat elde edilmektedir. Hem endüstriyel minerallerin mekanik aktivasyonu araştırmalarına, hem de mermer toz atıklarından seramik sanayinde kullanılacak yapay kalsiyum silikat üretimi araştırmalarına katkı sağlamak üzere, bu çalışmada mermer toz atıkları ve kuvars tozu örnek mineral olarak seçilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, aşırı öğütülmüş kuvars kumu ve mermer atık çamuru karışımlarından yapay kalsiyum silikatlardan olan vollastonit (CaSiO<sub>3</sub>) üretimidir. Mermer toz atıklarının değerlendirilmesi konusunda bugüne kadar yapılan çalışmaların

yeterli olmaması sebebiyle bu potansiyelin kullanımı, uygulamada mevcut değildir. Bu potansiyelin kullanımı ve ülke ekonomisine katkı sağlaması amacıyla pratikte uygulanabilir bir değerlendirme imkanı araştırılacaktır. Endüstriyel bakımdan, mermer tozlarının yapay kalsiyum silikatlardan olan vollastonite dönüşümü için yeni, daha verimli ve ekonomik yöntemlerin geliştirilmesi amacıyla kavurma davranışının aşırı öğütmeyle etkileşiminin ortaya çıkarılması bu çalışmanın temel çıktısıdır.

Böylece, hem endüstriyel minerallerin aşırı öğütülmesi sonucu yapılarındaki değişikliklerin araştırmasına, hem de vollastonitin daha düşük maliyetle üretimi araştırmalarına katkı sağlanmış olunacaktır.

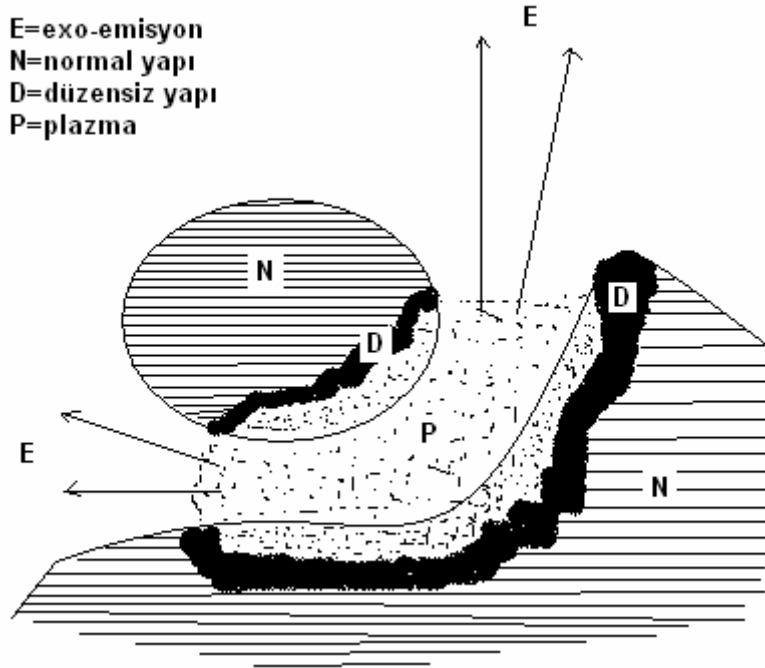
Bu amaçla, yapay kalsiyum silikat üretiminde kullanılan çeşitli oranlarda karıştırılmış mermer toz atığı ve endüstriyel kuvars tozu karışımları sır hazırlamada kullanılan jet değirmen yardımıyla çeşitli süreler öğütülmüştür. Elde edilen tozların bazı fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal özellikleri çeşitli analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Öğütülmüş karışımların değişik sıcaklıklarda 1000, 1100, 1150, 1200 °C’de ve değişik sürelerde 30', 60', 120', 180', 240' ve 300' süreyle kavrulması çalışmaları yapılmıştır. Bu deneysel çalışmalar sonucunda üretilen yapay vollastonitin seramik bünyesine katkı maddesi olarak eklenerek kullanımı araştırılmış ve böylece; doğal vollastonit ve üretilen yapay vollastonit kullanımının karşılaştırılması yapılmıştır. Her öğütülmüş karışımdan kalsinasyonla üretilen vollastonitin seramik üründe kullanılabilirliği incelenerek çalışma tamamlanmıştır. Vollastonit kullanılarak üretilen seramik parçaları üzerinde; renk ölçümü (yaş rengi ve pişme rengi), kimyasal dayanım testi (hidroklorik asit ile), su emme testi, ısıl genleşme katsayısı tayini (dilatometre ile), eğilme ve kırılma dayanımı tayini, termal iletkenlik testleri yapılmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER ve UYGULAMALAR

### 2.1. Aşırı Öğütme ve Mekanik Aktivasyon

Kimyanın bir dalı olan mekanokimya, mekanik enerji etkisi ile maddelerin kimyasal ve fizikokimyasal dönüşümlerini inceler. Heinicke tarafından 1984 yılında yapılan bu genel tanım günümüzde yaygın olarak kabul görmektedir [8] .

Mekanokimyasal tepkitme, mekanokimyasal liçing ve mekanik alaşımlama gibi mekanik aktivasyon da mekanokimyanın farklı uygulamalarından biridir. Mekanokimyasal süreçler, fonksiyonel seramiklerin sentezi, minerallerin kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerinin modifikasyonu, tungsten karbür gibi alaşımların veya bazı ilaçların sentezlenmesi, ZnS ya da TiO<sub>2</sub> gibi nano-boylu katalizörlerin üretimi, özel bazı organik maddelerin sentezi gibi küçük ölçekli ve pahalı teknolojilerin kullanıldığı süreçlerin verimliliğini artırmak üzere uzun yıllardır uygulanmaktadır.



Şekil 2.1. Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli [5]

Mekanokimyada ilk model Thissen tarafından Magma-Plazma Modeli olarak ortaya konmuştur. Modele göre, birbirleriyle çarpışan partiküllerin temas noktalarında büyük miktarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji, katı maddenin bir üst enerji seviyesine çıkmış kısımlarının, elektron ve fotonların yayılmasıyla

karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterli olmaktadır (Şekil 2.1). Temas eden partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olup bölgesel sıcaklıklar 10000 °C nin üzerine çıkabilmektedir. Thissen, enerji seviyesinin arttığı hal esnasında veya işlem tamamlanır tamamlanmaz partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların sonucu olarak ortaya çıkan plazma reaksiyonlarını fark etmiştir. Bu gözlemler tek bir mekanizmaya uymayan mekaniksel aktive edilmiş reaksiyonlar için önemli sonuçlar ortaya koymuştur [5].

Mekanokimya terimi ise; Ostwald tarafından 1887 yılında öne sürülmüştür. Ostwald'a göre [9] mekanokimya, termokimya ve elektrokimya gibi kimyanın bir dalıdır.

Mekanik aktivasyon terimi ise 1952 yılında Smekal [10] tarafından; değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlayan bir proses olarak tanımlanmıştır.

Böylece, aşırı şartlar altında öğütülmüş mineral, elden geçirileceği metalurjik süreç sırasında artık daha aktif olarak davranacak ve bu durum sürecin hızını artıracaktır. Buna göre, yapay kalsiyum silikat olarak üretilmesi planlanan yapay vollastonitin, hammaddelerin aşırı öğütülmesi yoluyla daha düşük sıcaklıklarda oluşturulması sağlanmaya çalışılacaktır.

Mekanik enerji etkisi altında kalmış minerallerin davranışı üç durumla açıklanmaktadır:

- Yapısal düzensizlik,
- Yapısal rahatlama,
- Yapısal hareketlilik.

Gerçek koşullar altında, bir mineralin reaktifliğini bu üç etkenin hepsi de kendiliğinden etkilemektedir [11].

Juhasz [12] ise 1974 yılında, mekanik aktivasyon sırasında gerçekleşen değişimlerin kaynağının, birincil ve ikincil olarak iki kısma ayrılmasını teklif etmiştir. Buna göre, birincil süreçler (iç ve yüzey enerjisinin artması, yüzey alanının artması, mineralin kohezyon enerjisinin azalması gibi) genellikle mineralin reaktifliğini artırır. İkincil süreçler (aglomerasyon, yüzesoğurum, yeniden kristallenme gibi) ise aktivasyon öğütmesi sırasında kendiliğinden oluşur, hatta öğütme tamamlandıktan sonra bile ortaya çıkabilir.

Minerallerin mekanik aktivasyonu, mekanokimyasal süreçler içerisinde ayrı bir bilim dalı olarak görülmektedir [13]. Geleneksel bilyalı değirmenlerden çok, yüksek-

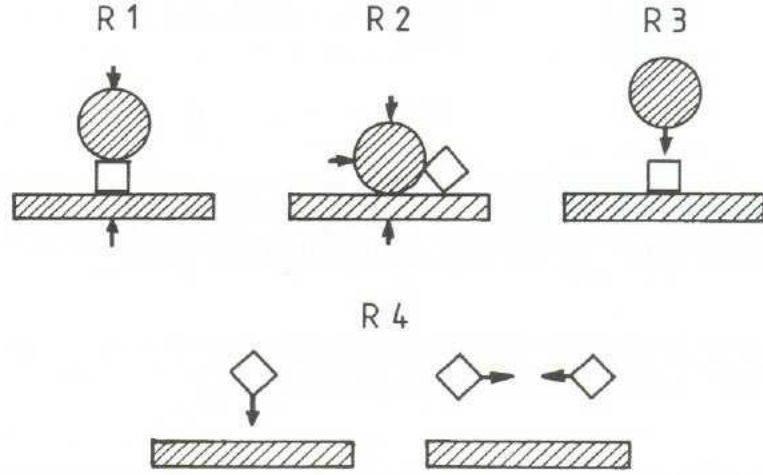
enerji değirmenlerinin kullanılmasının ilgilenilen katıların yüzey özelliklerinde ve yapılarında dramatik değişimlere yol açtığı bilinmektedir [5, 14, 15].

Mekanik aktivasyon, kavurma ya da liçing gibi temel bir metalurjik süreç öncesinde mineralin bu süreçlerdeki durum değişimleri sırasındaki reaktifliğini artırmak üzere uygulanan bir ön-işlemdir ve mekanik enerjinin yoğun biçimde aktarılabildiği öğütme değirmenlerinde gerçekleştirilir. Mekanik aktivasyonun başlıca etkisi ise, fizikokimyasal özelliklerinde değişikliğe yol açacak şekilde mineral tanelerinin ufalanmasıdır. Mekanik aktivasyon sırasında mineralin kristal yapısı bozulur ve daha reaktif türler oluşur [7].

Mekanik aktivasyonun mineral üzerindeki birincil etkisi ufalanma, yani tane boyu küçülmesidir. Mekanik aktivasyon sırasında, öğütle mineralin tane boyu küçülürken, mekanik enerji yoğunluğuna bağlı olarak kristal yapısında kusurlar oluşur. Böylece, daha önce hiçbir etkiye maruz kalmamış taze, temiz yüzeyler ve bunun sonucunda yarı-kararlı türler oluşur. Cevherler üzerine uygulandığında aşırı ince öğütmenin üç farklı mekanizmasından bahsetmek mümkündür. Bunlar, (1) Serbestleşme Etkisi (2) Taneler üzerinde oluşacak olan pasifleştirici film tabakasının uzaklaştırılması ve (3) Mekanik aktivasyon.

Aşırı öğütle, ince tane sayısı artmakta, böylece daha önce ortaya çıkmamış taze yüzeyler oluşmaktadır [16]. Mekanik aktivasyonun çoklu etkisini ortaya çıkarmak üzere değişik donanımların kullanılması gerekir.

Mekanik aktivasyon için kullanılan donanımlar değirmenlerdir. Aktivasyonla gerçekleştirilen temel gerilim tipleri; sıkıştırma, kesme (atrisyon-sürtünme, aşınma), çarpma (darbe, vurma) ve çarpışmadır [5]. Bunlar Şekil 2.2.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-sıkıştırma, R2-kesme, R3-çarpma, R4-çarpışma [5]

Ayrıca, öğütme amacıyla kullanılan bilyalar, çarpma (impact) enerjisini yeterince aktarabilecek kadar küçük çaplarda değildir. Düşük hızlarda dönen bir değirmende büyük öğütme ortamı başlıca çarpma ve aşındırma gerilmesi oluşturur ki bu da, mikron ve mikron-altı boylardaki tanelerin aktivasyonu için yeterli değildir.

Endüstriyel hammaddelerin üretiminde gerekli ürün inceliğini elde etmek için ilk adım öğütme prosesidir. Mekanik aktivasyon için kullanılan donanımlar değirmenlerdir. Ancak, ince öğütme amacıyla kullanılan bilyalı değirmenlerin temel yetersizliği, kritik hız üzerinde çalışıldığında merkezkaç etkisinin ortaya çıkmasıyla, değirmene sağlanan enerjinin artık öğütme için kullanılamamasıdır [11]. Seramik mühendisliğinde bu boyut genellikle 1mm nin altındadır. Öğütme işleminin maliyetli bir işlem olmasının yanında silisyum karbür (SiC) gibi sert seramiklerin öğütmeye karşı yüksek dirençli olmalarından dolayı öğütülmeleri güçtür. Bilyalı değirmenlerde bu materyallerin öğütülmesi sınırlı iken karıştırılmalı ortam değirmenleri ile mikron altı boyutlara öğütülmeleri yaygın bir şekilde uygulanmaktadır [17, 18]. İnce öğütülmüş kalsiyum karbonat yaygın bir şekilde plastik, kauçuk gibi maddelerde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte karışıma uygun olacak şekilde kalsiyum karbonatı su sever özellikli yapmak gerekmektedir. Bu amaçla karıştırılmalı değirmenlerde kalsiyum karbonatın yüzey modifikasyonu işlemi yapılmaktadır [6].

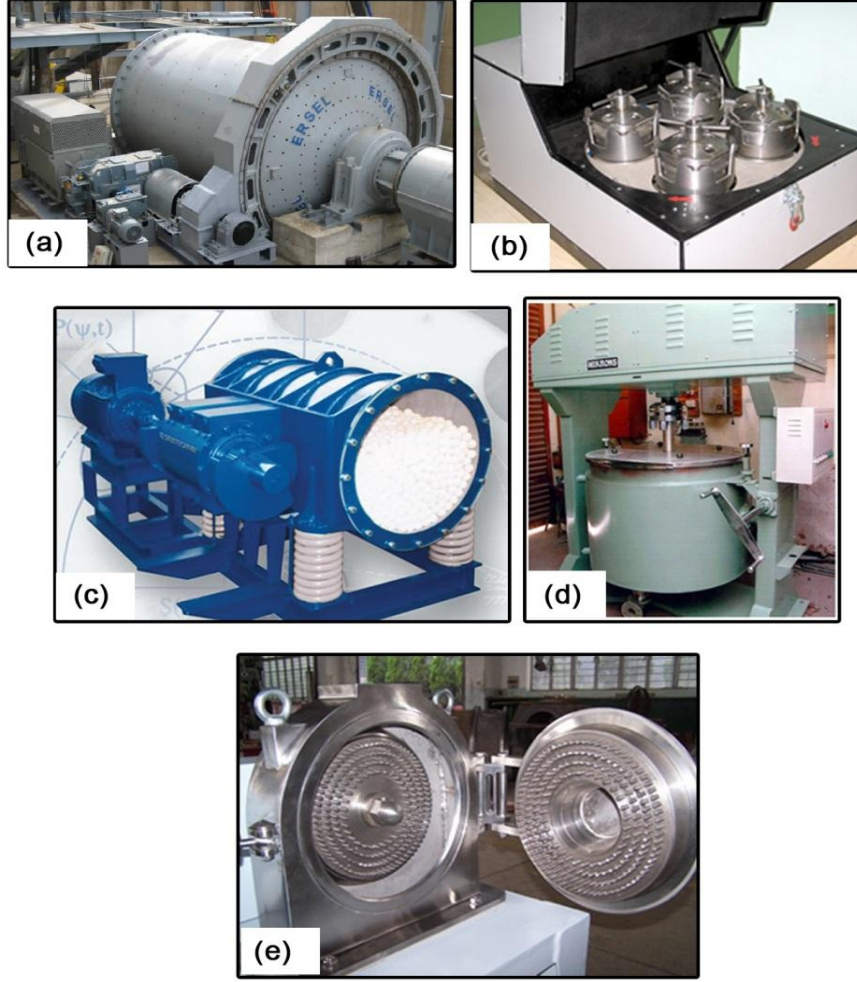
Bu nedenlerle, mekanik aktivasyon amacıyla farklı ve değişik çalışma rejimlerine sahip yoğun-enerji aktarmalı değirmenler kullanılmaktadır. Ayrıca, öğütme

süreçlerini etkileyen faktörler ve değirmenlerdeki çalışma değişkenlerinden başlıcaları aşağıda sıralanmaktadır:

- Değirmen türü,
- Öğütme ortamı çeşidi (bilya, çubuk ya da diğer şekiller),
- Öğütme ortamı malzemesi (paslanmaz çelik, tungsten karbür, zirkonyum oksit, alumina, porselen vb),
- Öğütme atmosferi (hava, inert gaz, indirgeyici gaz, vb),
- Öğütme biçimi (yaş, kuru),
- Bilya/mineral ağırlık oranı,
- Bilya/mineral boy oranı,
- Öğütme sıcaklığı,
- Değirmen hızı ve
- Öğütme süresi [8, 19].

Öğütücü olarak tasarlanan yoğun-enerji aktarmalı değirmenlerin mekanokimyasal süreçlerin uygulanmasında kullanılmasıyla, minerallerin mekanik aktivasyonu artık daha fazla incelenmeye başlanmıştır. Yoğun-enerji aktarmalı bir değirmende mekanik aktivasyon katıda bir gerilme (stres) bölgesi oluşturur. Stres gevşemesi birkaç biçimde kendini gösterir: (1) Isı boşalması, (2) taneciklerin kırılma çatlaklarının bir sonucu olarak yüzey alanında artış, (3) çeşitli yapısal kusurlar ve (4) katıda kimyasal tepkimenin tetiklenmesi. Tüm gevşeme yolları, öğütülmekte olan mineralin reaktifliğinde değişime yol açar. Ortaya çıkan duruma, işte bu yüzden, mekanik aktivasyon denilmektedir.

Vibrokinetik enerji değirmeni [20], planeteri (gezegensel hareketli) değirmenler [15, 21-23], santrifüj değirmeler [24], eksantrik titreşimli değirmenler [25-27], karıştırıcı bilyalı değirmenler [28] ve Şekil 2.4.'de verilen jet değirmenler [29, 30] bu amaçla kullanılan değirmenlerdir. Bu değirmenlerden endüstriyel olarak kullanılanları Şekil 2.3.'de yer almaktadır.



Şekil 2.3. Mekanik aktivasyon amacı ile kullanılan değirmenler (a) Döner tamburlu değirmen, (b) Gezegenel değirmen, (c) Titreşimli değirmen, (d) Karıştırıcı değirmen, (e) Milli değirmen



Şekil 2.4. Sır hazırlamada kullanılan Gabbrielli Mill-2B marka bilyalı jet değirmen

Bu değirmelerde oluşan gerilme türleri şunlardır:

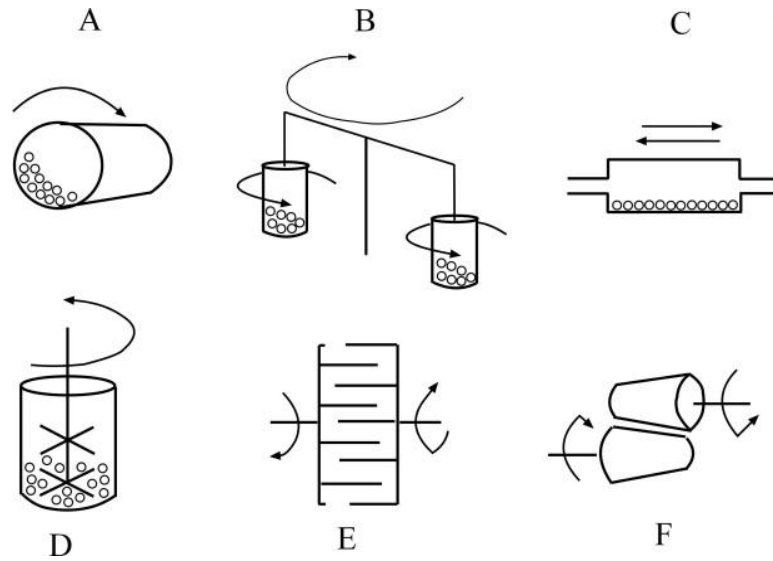
R1 – Basınç gerilmesi,

R2 – Makaslama gerilmesi,

R3 – Darbe (vurma) gerilmesi,

R4 – Darbe (çarpişma) gerilmesi.

Özgöl enerji tüketimini azaltan ve ürün kalitesini artıran yoğun-enerji aktarmalı değirmenlerden en sık kullanılanlarının çalışma prensibi ise Şekil 2.5.'de özetlenmiştir [31].



Şekil 2.5. Yoğun enerji aktarmalı değirmen türleri (Parantez içerisinde, değirmende oluşan gerilme türleri verilmektedir) A: Bilyalı değirmen (R1-R4), B:Gezegensel (Planeteri) değirmen (R1-R4), C:Titreşimli bilyalı değirmen (R1-R4), D: Karıştırıcı bilyalı değirmen (Atritör) (R1- R4), E: Milli Değirmen (R1-R2), F: Valsli (Haddeli) Değirmen (R1-R3) [31]

Katı hal dönüşüm sıcaklığını ve sulu tepkime sıcaklığını düşürmesi, çözünürlük miktarında ve hızında artış sağlaması ve suda çözünürlüğü fazla bileşiklerin hazırlanmasına elverişli olması, mekanik aktivasyonun sağladığı üstünlüklerden bazılarıdır. Ayrıca, mekanik aktivasyonun uygulandığı tesislerde, tepkimelerin artık daha kısa sürelerde gerçekleştiği, daha basit ve daha ucuz reaktörler ya da fırınlar kullanılmaktadır. Mevcut tesiste yapılan tek değişiklik, reaktör ya da fırından önce bir yoğun-enerji aktarmalı değirmen yerleştirilmesinden ibarettir. İnce öğütülmüş minerallerin çözünmesine mekanik aktivasyonun etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir.

Mekaniksel yolla çözünmenin ortaya konan başlıca sebepleri olarak;

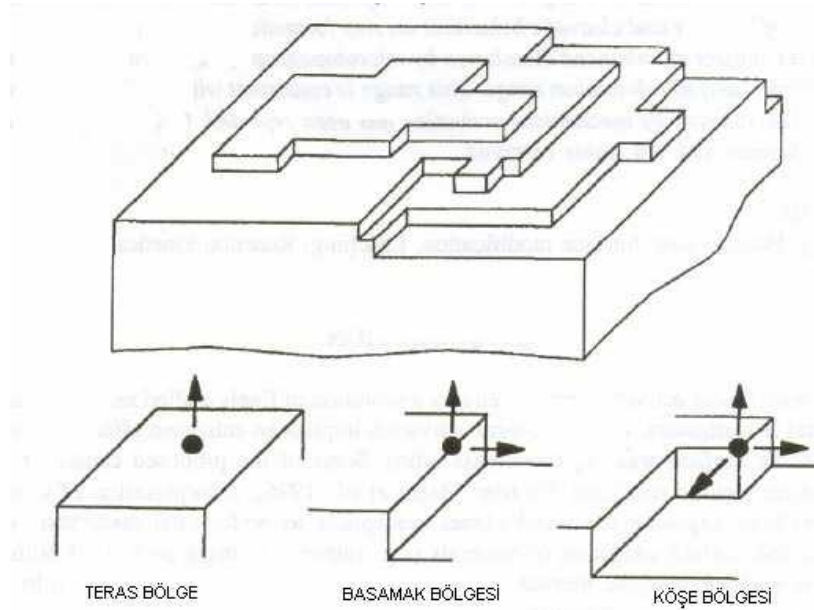
-yapısal düzensizlik

-mineral partiküllerinin amorflaşması

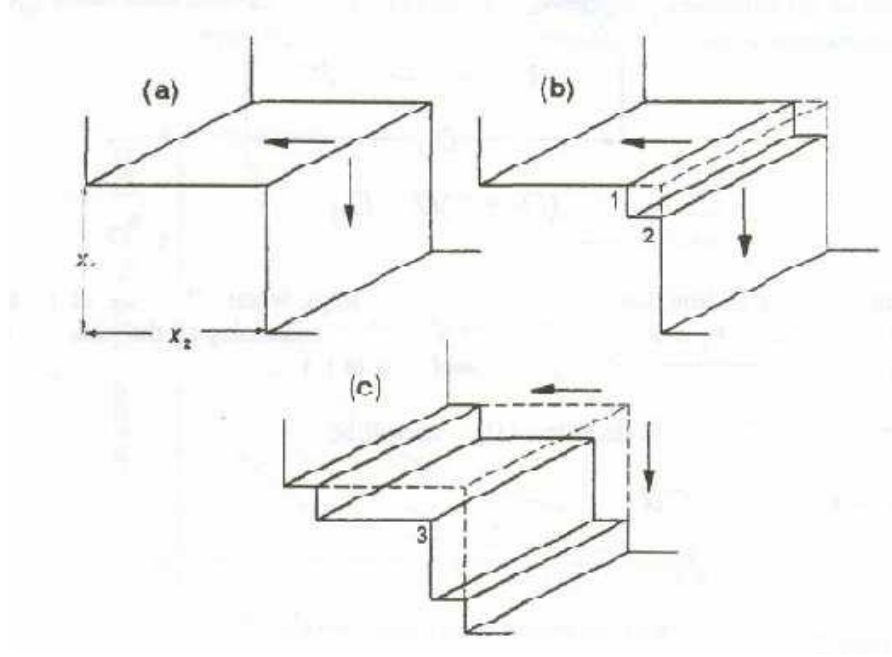
-tercihli çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması

-uzayan öğütme esnasında minerallerin yüzey oksidasyonu gösterilmiştir [32, 33].

Kristal yüzeyleri atomik olarak pürüzsüz değildir. Çok fazla sayıda mikrotopografik özellikler içerirler. Bu özelliklerden en önemli olanları Şekil 2.6.'da şematik olarak gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi mineralin yüzey yapısında atomik olarak düz bölgeler olarak kristalin teraslar, ayrıca basamak ve köşeler bulunmaktadır. Şekilde gösterilen oklar ise çözünme yönlerini göstermektedir. Özellikle basamakların yüksekliği tek atom boyutundan poli-atomik boyutlu yüksekliğe sahip olabilirler. Minerallerin öğütülmeleri, özellikle mekanik aktive edilmeleri sayesinde, Şekil 2.7.'de gösterildiği gibi, mineral partiküllerinin kırılması ve parçalanması esnasında üretilen, değişik boyutta ve şekilde teraslar ve basamaklar oluşmaktadır. Bu durum mineralin çözünme kabiliyetini arttırmaktadır [32-34].



Şekil 2.6. Mineral yüzeylerinin Teras-Basamak-Köşe yapısının şematik gösterimi [32-34]

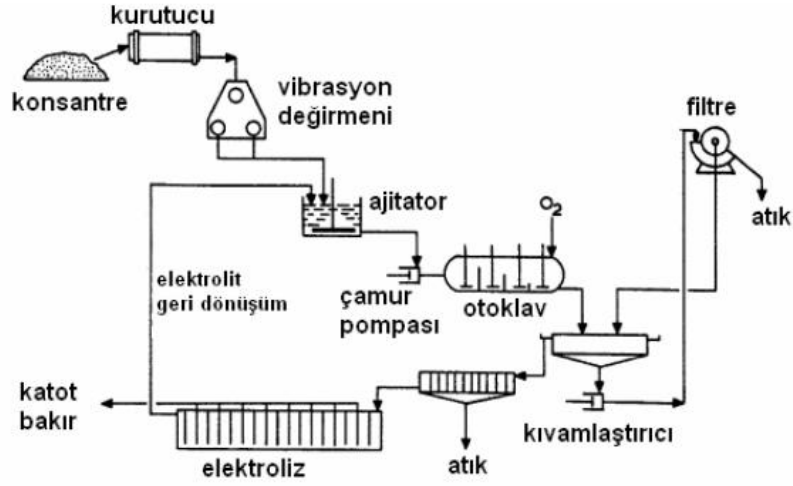


Şekil 2.7. Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme (a) çözünme olan uç bölge, (b) basamak sayısının artması, (c) basamak artmasının devamı ve yeni basamak uçlarının oluşumu [32-34]

Yüzey mikroyapısı mekanik olarak aktive edilmiş partiküllerin çözünmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Diğer bir ifadeyle düz yüzeylere (teras bölgeleri) nazaran basamak uçlarında reaksiyon hızı daha fazladır. Bunun nedenlerinin partiküllerdeki depolanan enerji ile amorf-polimorf dönüşümler olduğu ifade edilmiştir [32-34].

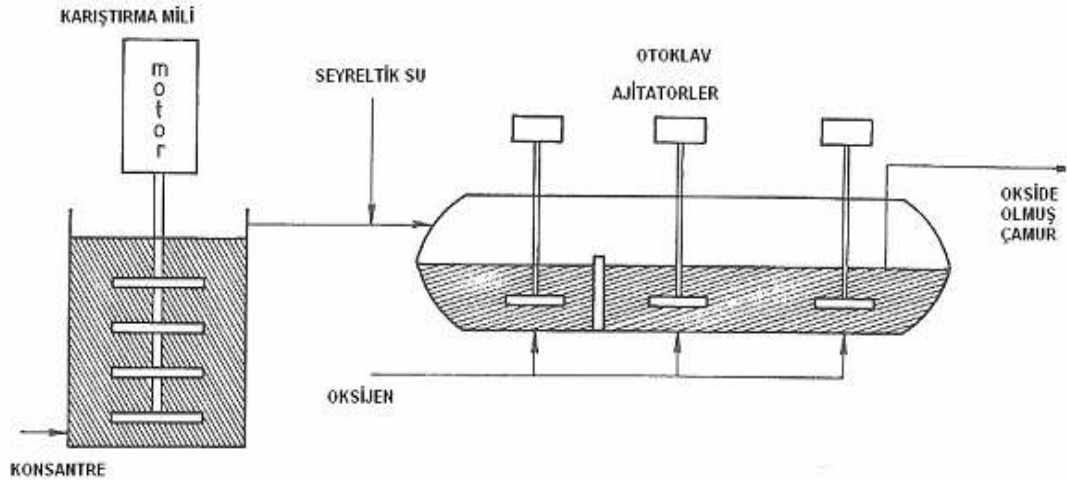
Örneğin; birçok avantajı olan mekanik aktivasyonun endüstriyel bazdaki uygulamalarının bazıları aşağıda kısaca anlatılmaktadır.

Şekil 2.8’de akım şeması verilen Lurgi-Mitterberg prosesi ile bakır eldesinde, kalkopiritin ( $\text{CuFeS}_2$ ) liç edilebilirliği, titreşimli bir değirmen vasıtasıyla mekanik aktive edilerek artırılmıştır. Kalkopirit konsantresinin liç işlemi endüstriyel skalada Lurgi-Mitterberg prosesinde test edilmiştir. Kalkopirit, liç edici maddelere karşı oldukça refrakterik özelliğe sahiptir. Yüksek basınç ve sıcaklıklar altında bile bakır kazanımı yaklaşık % 20’ler seviyesindedir. Böylelikle kalkopirit konsantresinden yaklaşık %96 verimle bakır kazanımı sağlanmıştır. Yetmişli yıllarda kullanımda olan bu prostesten yüksek operasyon maliyetleri ve yüksek enerji tüketimi nedeniyle vazgeçilmiştir [5].



Şekil 2.8. Lurgi-Mitterberg prosesinin akım şeması [5]

Son yıllarda Avustralya’da sülfürlü cevher konsantrelerinin kavrulması ön işlemine alternatif olarak geliştirilmiş olan Activox prosesinin şematik görünümü Şekil 2.9.’da verilmiştir. Bu proses, ultra-ince öğütme ve öğütme altında basınçlı oksidasyon olmak üzere iki operasyon ünitesi içermektedir. Mekanik aktivasyon genelde ilk kademedede gerçekleşir. İlk kademedan gelen seyretilmiş çamur, basınçlı oksidasyon işleminin gerçekleştiği otoklav kademesine geçer [5].



Şekil 2.9. Activox prosesinin şematik görünümü [5]

Eski Sovyetler Birliği’nde altın içeren bazı sülfürlü minerallerin siyanürleştirme liçi üzerine mekanik aktivasyonun etkisi olduğunun belirlenmesiyle geliştirilen yoğun çalışmalar, IRIGETMET prosesinde denenmiştir. Mekanik aktivasyon sonrasında siyanürleştirme süresi kısalmıştır. Mekanik aktivasyon işlemi ile altın

kazanımı %11 civarında artmış, siyanürleştirme süreci kısalmıştır. Mekanik aktivasyon işlemi ile altın kazanımında artış olmasına rağmen NaCN tüketiminde artış olmamaktadır [5].

Sunshine Mining & Refining Company isimli şirket 1984 yılında antımuhan, bakır ve gümüş içeren sülfürlü kompleks cevherlerin hidrometalurjik işlemine yeni bir yaklaşım ortaya koymuştur. Bu çalışma, nitrik asit uygulamalı sülfürik asit oksijen basınç liğine dayanmaktadır. Bu işlem, tetrahedritin alkali liğinden sonra oluşan katı atıktan gümüş ve bakır kazanımına izin vermektedir [5].

Çok sayıdaki altın yataklarından elde edilen cevherler, çok ince öğütme işlemine karşı dirençlidir. Metprotech prosesi'nde ise öğütme işlemi yapılacak besleme çamuruna siyanür ilavesi yapılmakta ve altının siyanürleştirilmesi değirmen içinde gerçekleştirilmektedir. Bu mekanokimyasal liğ işlemi, altının bir kısmının doğrudan değirmende kazanılmasını sağlamaktadır. Bu faktör de siyanürle yapılan kimyasal liğ işlemiyle altın kazanımı maliyetinde önemli avantaj sağlamaktadır. Bu prosesin ilk endüstriyel uygulaması 1988 yılında yapılmış, 1988-1998 yılları arasında Güney Afrika, Avustralya ve Yeni Zelanda'da da hizmete girmiştir [5].

1992 yılında Berlin Teknik Üniversitesi ile Slovakya Bilimler Akademisi ortaklaşa olarak yeni bir metodu test etmişlerdir. Bu yeni proses (MELT-Mechanochemical Leaching of Tetrahedrite) Slovakya'da yarı endüstriyel skaladaki atritörlerde denenmiştir [5, 34].

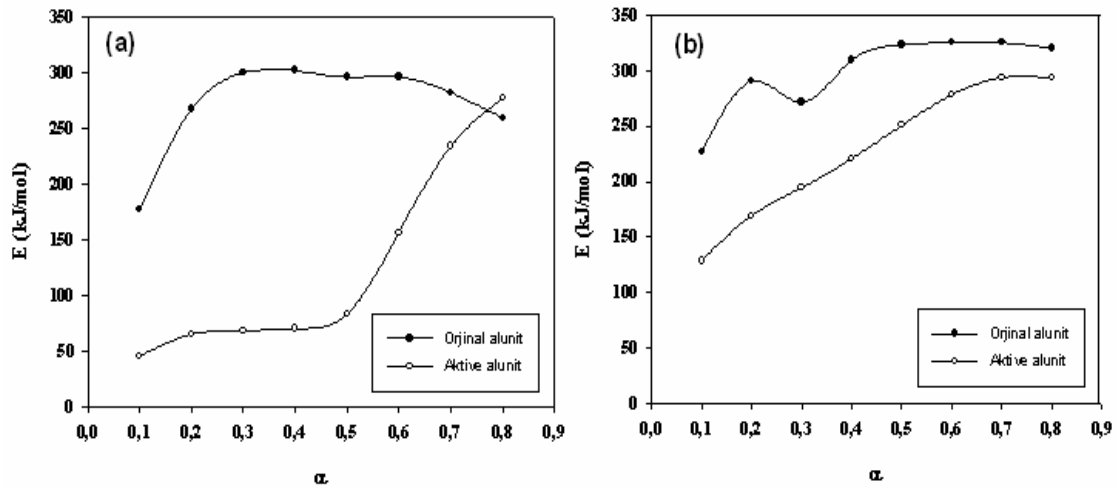
Bu nedenlerle mekanik aktivasyon, metalurjik süreçlerde çekici bir konu olmaktadır ve önemli endüstriyel minerallerin hidrometalurjik veya pirometalurjik elden geçirim süreçlerinde mekanik aktivasyonun etkisini inceleyen daha birçok çalışma bulunmaktadır.

Başka bir çalışmada, tungsten karbür üretmek için  $\text{CaWO}_4$  ve kokun karbotermik kavurma işlemi öncesinde birlikte öğütülmesinin karbotermik tepkime hızında belirgin artışlara yol açtığı bildirilmektedir [35-37]. Baláz ve Ebert'in [38] açıkladığı gibi, mekanik aktivasyon işlemi sülfürlü minerallerin termal süreçlerinde, oksidasyon, bozulma ve süblimleşme sıcaklıklarını düşürmektedir.

Pourghahramani ve Forssberg [39], planeteri bilyalı değirmende gerçekleştirilen mekanik aktivasyonun hematitin hidrojen gazıyla indirgenme davranışını değiştirdiğini; indirgenme sıcaklığının düşük sıcaklık zonunda gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Benzer şekilde, stronsiyum karbonat üretiminde kullanılan  $\text{SrS}$  üretmek amacıyla selestitin ( $\text{SrSO}_4$ ) kokla birlikte öğütülerek mekanik olarak

aktifleştirilmesi, SrS'ün 1100 °C'den daha düşük sıcaklıklarda oluşmasını sağladığı açıklanmaktadır [40, 41].

Bir başka çalışmada [42], orijinal ve 15 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin farklı ısıtma hızlarında alınan TG analizinden kinetik incelemesi yapılmıştır. Ozawa yöntemine göre yapılan kinetik incelemede mekanik aktivasyon işleminin, alunitin dehidratasyon ve desülfatasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjilerine etkileri incelenmiştir. Ozawa metodu gözönüne alınarak, orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin dehidratasyon ve desülfatasyon reaksiyonlarının reaksiyon gerçekleşme oranları ile aktivasyon enerjilerindeki değişimler karşılaştırmalı olarak ve Şekil 2.10. (a ve b)'de verilmiştir.



Şekil 2.10. Ozawa metoduna göre orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin (a) dehidratasyonunun ve (b) desülfatasyonunun aktivasyon enerjisindeki değişim [42]

Şekilden görülmektedir ki mekanik aktivasyon işlemi aktivasyon enerjisindeki değerler de oldukça etkili olmuştur. Alunit cevherinin kısmen de olsa amorflaşması, özellikle dehidratasyon kademesinin gerekenden daha erken sıcaklıklarda başlatmakta, bu reaksiyon için gereken aktivasyon enerjisi ise düşmektedir. Amorflaşmanın %100 oranında olmaması, daha ileri derecedeki reaksiyon kademesinde aynı aktivasyon enerjisi değerlerini gösterdiği ifade edilmiştir [42].

Tepkime sıcaklığını düşürmek, çözünürlük miktarı ve hızında artış sağlamak, suda çözünür bileşiklerin hazırlanması, basit ve daha ucuz reaktör üretimi ve daha kısa tepkime süresi gereksinimi mekanik aktivasyonun bazı üstünlüklerindendir. Bu nedenlerle, mekanik aktivasyon metalurjik süreçlerde çekici bir konu olmaktadır.

Çeşitli önemli endüstriyel minerallerin hidrometalurjik elden geçirim süreçlerinde mekanik aktivasyonun etkisini inceleyen bir çok çalışma bulunmaktadır [8, 35-37, 39-41, 43-47]

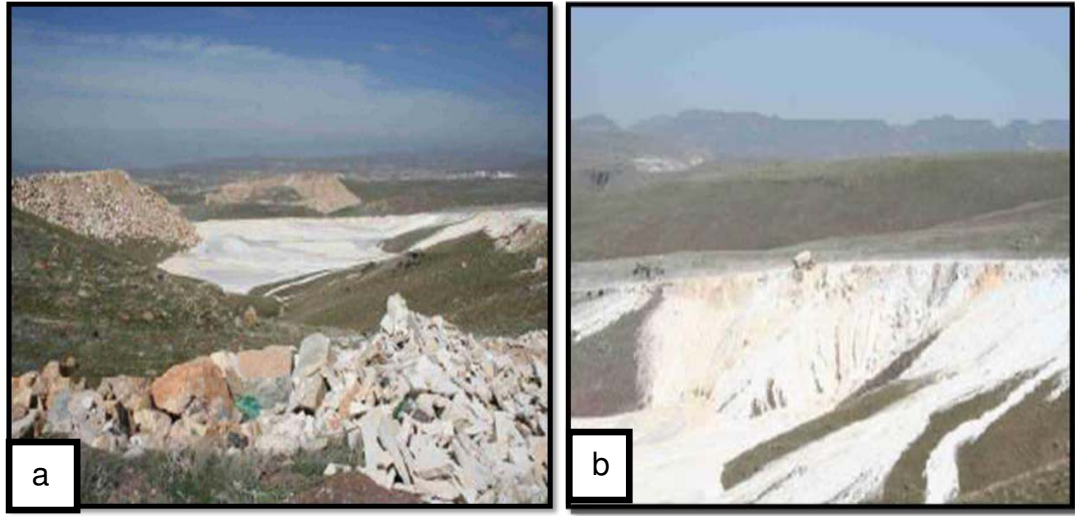
## **2.2.Mermer Sanayi Atıkları**

Binlerce yıl önce insan hayatına giren mermer, önceleri sadece yapı taşı olarak kullanılırken, uygarlığın ilerlemesine paralel olarak süsleme ve sanatsal tasarım amacı ile de kullanılmış ve güncel yaşamımızdaki önemini günümüze kadar arttırarak korumuştur [48]. Bilimsel olarak kireçtaşı ve dolomitik kireçtaşlarının yüksek sıcaklık ve basınç altında metamorfizmaya uğraması sonucu tekrar kristalleşerek yeni bir yapı kazanmasıyla oluşan kayalar mermer olarak tanımlanmaktadır. Endüstriyel anlamda ise; blok ve levha verebilen, kesilip cilalanabilen ve alım satımı yapılabilen veya dekoratif amaçla kullanılan tüm doğal taşlara mermer denilmektedir [49, 50]. Günümüzde özellikle endüstriyel anlamda mermerin yerine doğal taş terimi de kullanılmaktadır. MTA raporlarına göre Türkiye 5 milyar m<sup>3</sup> mermer rezervi (görünür + muhtemel + mümkün) ile dünya mermer potansiyelinin % 40' ına sahiptir. Toplam rezervi 1,9 milyar ton (yaklaşık 5,1 milyar m<sup>3</sup>) olan Türkiye'nin 1,6 milyar ton civarındaki görünür rezervi, bugünkü temposuyla dünya tüketimini 80 yıl karşılayacak düzeydedir. Pek çok çeşit, renk, desen ve kalitede mermer çıkarılan ülkemizde, rezervin büyük bölümü; Afyonkarahisar, Balıkesir, Çanakkale, Konya, Muğla, Eskişehir, Denizli, Elazığ, Tokat, Bilecik ve Kırşehir'de bulunmaktadır.

Mermer endüstrisi ülkemizde son on yılda çok büyük bir gelişim göstermiştir. Bu gelişim özellikle Batı Anadolu Bölgesinde olmak üzere Türkiye'nin birçok yerinde yeni mermer ocaklarının işletilmeye açılmasıyla sağlanmıştır. Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgelerinde birçok bakir mermer rezervi bulunmayı ve işletilmeyi beklemektedir. Bilindiği üzere ülkemizde faaliyet gösteren mermer ocakları % 20-25 verimle çalışmaktadır. Daha basit ifadeyle, çıkarılan 100 birim taşın 80 birimi atılmaktadır. Türkiye'deki mermer fabrikalarında işlenen mermerlerin ortalama %30'unun toz olarak atıldığı hesaplanmıştır. Yıllık mermer blok işleme miktarımız yaklaşık olarak 2.200.000 tondur [51]. Bu durumda, ülkemizde işlenen mermerlerin yaklaşık 660.000 tonunun toz olarak elde edildiği ve değerlendirilemeden atıldığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle mermer toz atıklarının değerlendirilmesi konusunda bulunabilecek alternatifler, mermer fabrika

işletmecilerine ve ülke ekonomisine kaynak sağlayacağı gibi bu fabrikaların evre kirletici özelliğini de tamamen ortadan kaldıracaktır.

Mermer fabrikalarından kesme ve parlatma işlemleri sırasında ortaya çıkan atık sularını arıtan ve mermer tozlarının seramik sanayinde kullanılmak üzere; yapay vollastonit üretiminde kullanılabilme imkanının araştırılması için mümkün olduğunca beyaz mermer işleyen fabrikaların bulunduğu Afyon-İscehisar'daki mermer ocaklarından gelen ve İscehisar Kalkınma Kooperatifi'nde işlenen mermer numunelerinin atıkları alınmıştır (şekil 2.11.a ve 2.11.b).



şekil 2.11.a) Afyon-İscehisar mermer artık döküm sahasının görünümü, b) Afyon-İscehisar mermer artık döküm sahasında sulu artıkların depolanması

Bu amaçla mermer atıkları birçok alanda kullanılmakla beraber inşaat sektöründe; sıva harcı karışımlarında, dolgu malzemesi olarak, mozaik üretiminde, kaplama ve döşemelerde, kireç üretiminde, mıcır olarak, paledyen olarak, karayolu ve demir yollarında kullanım alanı bulmaktadır. Yine mermer atıkları hem Normal Portland imentosu klinkeri hem de Beyaz Portland imentosu üretiminde kullanılmaktadır [52].

Toz mermer atıklarının kullanıldığı diğer kullanım alanları ise zirai kireçtaşı-zirai toprak ve zemin ayarlayıcı, yem ve mineralli besinler, sıva katkı malzemesi, kireç üretimi, kalsine dolomit üretimi, cüruf yapıcı malzeme, refrakter malzeme, asit nötrleştirme, cam üretiminde, kağıt üretiminde, çeker rafinasyonunda, baca gazından kükürtün gideriminde ve çalışmada seramik sanayine yarar sağlayacağı düşünülen yapay kalsiyum silikatlardan olan vollastonittir. Seramik sanayinde vollastonitin kullanımı ile gelişen pek çok özellikten bazıları şunlardır; ürün mukavemetinin

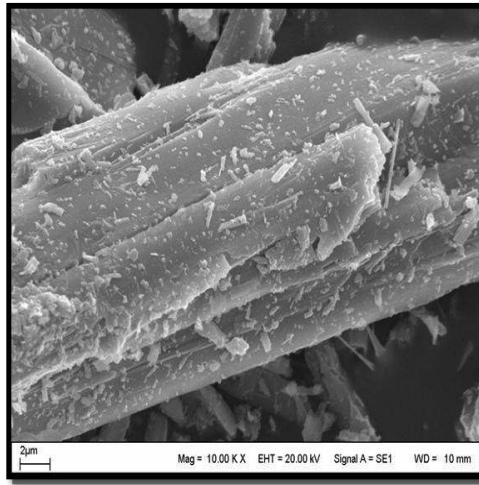
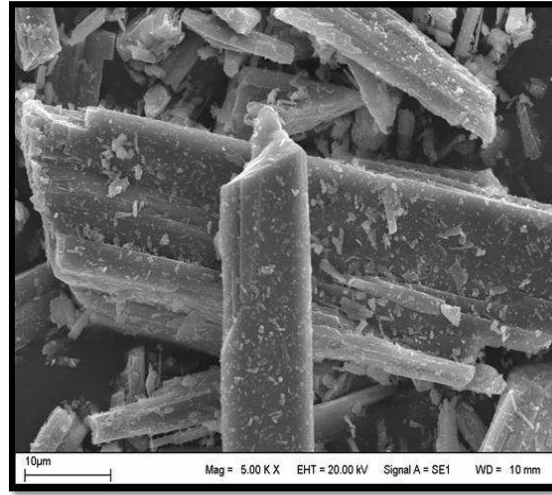
artması ve tek pişirim karolarda pişme süresinin önemli oranda azalmasına imkan vermesidir [53].

### 2.3.Vollastonit

Endüstriyel bir mineral olan vollastonit, doğal kalsiyum metasilikat olarak tanımlanır. İlk kez 1935 yılında Kaliforniya'da çıkarılan beyaz, çubuk şekilli bir minerale İngiliz kimyacı ve mineralogu olan William Pyde WOLLASTON'a izafeten "wollastonite" denilmiştir. Endüstriyel bir mineral olarak 1950 yılına kadar üretimi ve pazarlanması yapılamamıştır [54]. Araştırmalarda kaydedilen hızlı ilerleme, mineral için pek çok endüstriyel kullanım alanı ve geleneksel minerallerin yerine kullanıldığında, vollastonitin pek çok avantaja sahip olduğunu kanıtlamıştır. İmalat esnasında karışım içindeki vollastonitin birleştirici rolü, Amerikan seramik endüstrisinde geniş uygulama alanları yaratmıştır.

Vollastonit kullanımı ile gelişen pek çok özellikten bazıları şunlardır; ürün mukavemetinin artması ve tek pişirim karolarda pişme süresinin önemli oranda azalmasına imkan vermesidir. Vollastonitin teorik bileşimi % 48,5 CaO ve % 51,7 SiO<sub>2</sub>'den oluşur. Fakat doğada kalsiyum yerine demir, manganez ya da magnezyum ile bulunuşu da olabilir. Şekil 2.12.'de görüldüğü gibi saf halde beyaz lifsi görünümde olan mineral, çeşitli safsızlıklar nedeni ile gri ya da kahverengi renk kazanabilir.

Vollastonitin en önemli ayırıcı özelliği iki yönlü mükemmel klivaj gösteren iğne şekilli parçacıklardan oluşmasıdır. Kristal boyu genelde tane çapı ile 7-8/1 oranındadır. Vollastonit çok düşük ısıda sinterleşebilir. Yüksek ısıya dayanıklıdır, mekanik direnci yüksektir. Porozitesi kontrol edilebilir, izolasyon kabiliyeti iyidir ve kolayca preslenebilir [55].

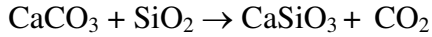


Şekil 2.12.Doğal Vollastonite ait SEM görüntüleri

Vollastonit ile ilgili bir diğer önemli konu, sentetik olarak da üretilebilmesidir. Yıllardır ABD, Danimarka, İtalya, Almanya ve Rusya sentetik metasilikatlar üretmektedirler. Danimarka'da sentetik kalsiyum metasilikatlar ülkede çok bulunan tebeşir ve kumdan elde edilerek synopal ticari adını alırlar.

### 2.3.1. Vollastonitin Jeolojik Oluşumu

Jeolojik olarak; skarn zonlarında kontak metamorfizma ürünü olarak, genellikle kireçtaşı, granit kontaktlarında oluşur. Skarnlar, magmadan kireçtaşlarına silikat, alüminyum, demir ve manganez transferi ile oluşmuştur. Meydana gelen reaksiyon skarn zonlarından, silikat ya da magmadan, silikat ve kireçtaşından kalsitin gelişi ile gerçekleşir. Vollastonit birçok kayacın bileşimine girer, ancak birkaç oluşumda ekonomik olarak bilinir. Genelde saf olmayan kireçtaşlarının kontakt metamorfizması ile oluşan vollastonit, kalkerli sedimanların metasomatizması ya da magmanın kristalizasyonu ile de oluşabilir. Kalsit tarzı, kireçtaşı ve granitik sillikat arasında 400-450°C deki reaksiyonla da aşağıdaki belirtilen şekilde vollastonit oluşabilir.



Bir atmosfer basınç altında gerçekleşen bu reaksiyon kuvars veya  $\text{SiO}_2$  eriyiği bitinceye kadar devam eder. Açığa çıkan  $\text{CO}_2$  basıncı arttırdığından sıcaklık 800-850°C'ye kadar yükselir. Kalsit ve kuvarsın reaksiyon, yapmadan daha yüksek ısıya devam etmeleri ihtimali yoktur. Vollastonitin oluşum, şartlarının korunabilmesi için çıkan  $\text{CO}_2$ 'in çatlaklardan çıkarak veya diğer uçucu elamanlarla birlikte bazı minerallerle reaksiyona girerek ortamdan uzaklaşması, böylece sıcaklığı ve basıncı daha fazla yükseltmemesi gerekir [55].

Vollastonit formasyonu ile,  $\text{CO}_2$  yayılımından dolayı basınç yükselir, böylece reaksiyonun devam edebilmesi için yüksek sıcaklık ihtiyacı daha da artar. Bu sırada,  $\text{CO}_2$  gazının doğal kırık ve çatlak zonlarına kaçma eğiliminden dolayı basınç azalır. Bu basınç düşüşü ile reaksiyon düşük sıcaklıklarda devam eder.

Fakat basınç yükseldiğinde reaksiyon sıcaklığı birdenbire artmaz. Reaksiyon tersi yönde, kalsit oluşumu yönünde gerçekleşir. İlişkili olduğu diğer mineraller; diyopsit ( $\text{CaMgSiO}_2$ ), tremolit ( $\text{Ca}_2(\text{MgFe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ), grossular tipinde granat ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ) ve andradit tipi granat ( $\text{Ca}_3\text{Fe}(\text{SiO}_4)_3$ )'tür [56].

### 2.3.2. Vollastonitin Mineralojik Özellikleri

Saf vollastonitin bazı fiziksel özellikleri aşağıdaki gibidir;

Sertlik (Mohs ölçeğine göre) = 4,5 - 5

Yoğunluk = 2800 – 3000 kg/m<sup>3</sup>

Molekül Ağırlığı = 116

Ergime noktası = 1540° C

Isısal genleşme katsayısı = 6,5 x 10<sup>-6</sup> mm / °C

Suda eriyebilirliği = 0,0095 g/100 ml

Kırılma indeksi =

$\alpha$  = 1,616 – 1,640

$\beta$  = 1,628 – 1,650

$\gamma$  = 1,631 – 1,653

Kristal sistemi = Monoklinik ya da triklinik

Olağan bulunuş şekli = İğne ya da bıçak şekilli kristal agregalarından oluşan kitleler

Polimorflar = Vollastonit (triklinik) - düşük sıcaklık oluşumlu

Paravollastonit (monoklinik) - düşük sıcaklık oluşumlu

Pseudovollastonit (triklinik) - yüksek sıcaklık oluşumlu

Pseudo-ortorombik ya da pseudo-hekzagonal - yüksek sıcaklık oluşumu

Parlaklık = Camsı, şeffaf, yarı-şeffaf

Renk = Genellikle beyaz, bazen krem ve gri

Vollastonitin bazı kristalleri kısa dalga ve uzun dalga ultraviyole ışınları altında floresan özellik verir ve sarı-turuncudan pembe-portakala kadar renk değiştirirler. Fosforesan özellik veren numuneler de vardır, 1120°C'de vollastonit, genleşme katsayısı artarak ve renk değiştirerek pseudovollastonite dönüşür. Bu dönüşümde saf iken beyaz olan vollastonit krem ya da kırmızı veya kahverenginin değişik tonlarında renkler alır. Bu renk değişimi, demir ve stonsiyumun varlığını işaret edebilir. Vollastonit-hidroklorik asitle muamele edildiğinde dekompoze olur ve bileşimlerindeki silikatlardan jel oluşturmada ayrılır [57].

### 2.3.3. $\text{CaCO}_3$ ve $\text{SiO}_2$ 'nin Kalsinasyonu

Vollastonit, seramik sanayinde çakmak taşı, kuvars kumu, feldspat, Çin kili ve diğer çeşit killerin yerine; cam sanayinde kireçtaşı ve kum yerine; aşınmaya dirençli malzemelerde asbestin yerine kullanılabilir. Sentetikler çoğu zaman sulu olup susuz tiplerinin hiçbiri doğal vollastonitin kristal yapısında değildir. Tebeşir ve kum, eritken rolü gören az miktarda dolomit ile çamur halde karışır. Bu çamur  $1560^\circ\text{C}$ 'de kavrulur. Katılaştınca elenir ve ikinci bir fırında  $1250^\circ\text{C}$  sıcaklıkta tekrar kavrulur. Nihai ürün hemen hemen köşeli, beyaz renkli ve opak olup % 50 kadar vollastonitten ibarettir. Ayrıca yanında  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (gehlenit) ve  $\text{MgCa}_2\text{SiO}_7$  (akarmanit) de vardır. Sentetik üretilen "synopal" mozaik yapımına, yer ve çatı kaplamalarındaki kullanıma uygundur [56].

İtalya'da sentetik vollastonit "wollanita" diye bilinir ve silis, kum, tebeşir ve dolomitten Danimarka'dakine benzeyen bir teknikle üretilir. Wollanita yol malzemesi, aşındırıcı olarak ve seramiklerde kullanılmaktadır [56].

Almanya'nın Rheinische Kalksteinwerke GmbH şirketi, Wulfrath'da uzun yıllardır kireçtaşı ve kireç üretmekte olup 1970'lerde deneysel olarak sentetik vollastonit üretimine başlamıştır. Kalsiyum karbonat, kalsiyum silikat ve sönmemiş kireç gibi malzemeler kuvars ile karıştırılarak elde edilen homojen karışım  $1450^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde kavrulmakta ve sonra öğütülmektedir. Ürünler içerdikleri  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yüzdelere göre değişik alanlarda kullanılmaktadır [56].

Belçika'da Eternit Group'un bir teknik kolu olan Redco SA., sulu kalsiyum silikat senteziyle, kristal yapısı vollastonite çok benzeyen xonotlite minerallerini oluşturmuştur. Ülkede üretilen sentetik vollastonit "promaxon" ticari adı ile bilinmektedir [56].

Sentetik vollastonitler  $\text{CaSiO}_3\text{-FeSiO}_3$  sisteminde bir katı solüsyon meydana getirirler. Bu kombinasyonda bazen silis yerine titan geçebilir. Bu takdirde vollastonitin pseudo-vollastonite dönüşüm ısısı artar. Vollastonitin seramikte kullanılabilmesi için fırınlama esasında hacim değişikliği olacağından titan elementinin karışımda olması istenir [56]. Çizelge 2.1.'de vollastonit yerine kullanılan mineraller verilmiştir.

Çizelge 2.1. Vollaştonit yerine geçebilecek mineraller [56]

| Kullanım Yeri     | Hammadde                                                                                                                                                        |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Seramik           | Kalsiyum karbonat, dolomit, kuvars, kaolin, talk, feldspat                                                                                                      |
| Dolgu             | Barit, kalsiyum karbonat, feldspat, kaolin, mika, nefelinli siyenit, perlit, pumis<br>profillit, talk, mikrokristalin kuvars, öğütölmüş kuvars, sentetik kuvars |
| Friction Materyal | Asbest, barit, attapuljit, kaolin, sepiolit, gröna, grafit, jips, pumis, profillit, kuvars, sleyt, vermikülit                                                   |
| İzolasyon         | Asbest, diatomit, perlit, pumis, vermikülit, zeolitler.                                                                                                         |

#### 2.3.4. Yapay Vollaŝtonitin Kullanım Alanları

Yapay vollaŝtonitin uygulamada başlıca kullanım alanları aşağıda özetlenmiştir:

**Boya Sanayi:** Vollaştonit, boya endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanılır. Bu sanayide kullanılması rengi, çubuksu özelliği ve düşük yağ absorbisyonu gibi özelliklerindendir. Vollaştonit boyalar, asidik ortamlar için uygun değildir. Vollaştonit katkılı boyalar düzgün bir yüzey sağlar ve küflenmeye karşı dayanıklıdır [58].

**Plastik Sanayi:** Vollaştonit, plastik ve kauçuk sanayinde yarı mukavim katkı maddesidir. Sentetik vollaştonit bu alanda daha çok kullanılır. Vollaştonit katkılı plastikler daha az absorbisyonu, daha düşük dielektrik katsayısı ve daha düşük viskozite gösterir. Vollaştonit ısı ile sertleşen, nemsiz emici, astara ve yine ısı ile yumuşayan kalıba şekil vermeyi şiddetlendirici özelliği nedeniyle plastikte kullanılmaktadır.

**Aşındırıcı:** Vollaştonit, aşındırıcı özelliği olan seramikler ve disk şeklindeki bileme taşlarının imalinde, çabuk aşınıp tükenmeyi engellemek için kullanılır.

**Mineral yünü:** Vollaştonit mineral yünü eldesinde kullanılır. Bu kullanım için hammadde öğütölür, sonra macun haline gelene kadar suda karıştırılarak 1500°C'deki fırınlara gönderilir ve ince fiberler elde edilir. Bu fiberler bir başka bölümde tabakalanır, sarılır, ambalajlanır ve ses-ısı izolasyonlarında çok geniş bir uygulama alanı bulur [55].

**Kaplama:** Vollaştonit kaplama ve kağıt endüstrisinde katkı maddesi olarak da kullanılır. Sentetik kalsiyum silikat, toprak düzenleyici ve verim artırıcı olarak kireçtaşı yerine tarımda kullanılmaktadır.

**Cam sanayi:** Vollaştonit mineral özelliğı nedeniyle cam sanayinde, parlaklığı ve sağlamlığı ile naylon sanayinde kalıplama işlerinde kullanılabilir.

**Diğer kullanım alanları:** Vollaştonit yer ve duvar karolarında, elektrik izolatörleri ile abrazif disk imalinde, ateşe dayanıklı (refrakter) mamul üretiminde, yapışkanlarda, sulayıcılarda kullanılır [56]. Çizelge 2.2.'de ticari vollaŝtonitin istenilen özellikleri belirtilmiştir.

Çizelge 2.2. Kullanım özelliklerine göre vollaŝtonitin mineralojik özellikleri [56]

| Kullanım Yeri             | İstenilen Özellik                                                                              |
|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Seramik kalitesi          | Minimum %90 vollaştonit, maksimum %4 ateş kaybı, maksimum % 0,3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Seramik ve sır kalitesi   | Minimum %95 vollaştonit, minimum %90 parlaklık                                                 |
| Boya yapımı               | Minimum %90 vollaştonit, %90'ın üzerinde parlaklık                                             |
| Plastik ve dolgu kalitesi | Minimum %95 vollaştonit, minimum, %90 parlaklık                                                |
| Metalurjik kalite         | Minimum %80 vollaştonit, %1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , S/P oranı 0,002                   |
| Mineral yünü kalitesi     | Minimum 20:1 aspekt oranı                                                                      |

**Seramik Sanayi:** Vollaŝtonitin ana kullanım alanı seramik sanayidir. Seramik üretiminde %5–6 oranında mermer tozu kullanılmaktadır. Seramik bünye ve sırlarında CaO olarak bünyeye alınan hammadde kaynakları genel olarak; kalsit, dolomit ve mermerdir. Karışık ve kalsitli akçini çamurlarının mineralojik bileşiminde % 5–20 arasında CaCO<sub>3</sub> kullanılmaktadır. Bu CaCO<sub>3</sub> çok ince öğütölmüş mermer halinde bileşime katılmaktadır. İri taneli ve iyi dağılmamış kalsit, çamur içinde hatalara yol açmakta, özsüz seramik hammaddesi olan kalsit türleri, seramik çamurlarında artan sıcaklık ile birlikte gözenekliliğı azaltmakta ve CaO sırdaki SiO<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek bir ara tabaka oluşturmaktadır. Bu ara tabaka seramik teknolojisinde çok önemlidir. CaO sır içindeki diğer oksitlerle birleşerek cam oluşumuna yardımcı olmaktadır [56].

Seramik malzemeler üretiminde feldspat, kalsit, kuvars, dolomit, talk gibi hammaddeler yerine veya seramik mamulün belirli özelliklerinin düzenlenebilmesinde vollastonit kullanılmaktadır. Bu sanayide vollastonit sıhhi tesisat ve çinilerde çatlamayı, sıkıştırmayı, kırılmayı ve mamüller üzerindeki ısı genleşmesini önlemesi bakımından aranan bir katkı maddesidir. Vollastonit kullanıldığında seramik ürünün gerek plastik halde, gerekse kurutulmuş halde iken dayanımı çok yüksektir. Vollastonit ayrıca kurumayı hızlandırmakta ve nemlilik genişlemelerini asgariye indirmektedir. Hamurdaki miktarı arttıkça fırınlama sürecinde kısılma söz konusu olduğundan yakıtta da tasarruf sağlanmaktadır [56].

Seramik bünyelerde vollastonit kullanımının en önemli avantajı; pişirim süresini düşürmesi ve düşük sıcaklıklarda sinterlenebilme kabiliyetidir. Bu faktörler, karo fayans gibi ürünlerin üretiminde, hızlı pişirim üretim kapasitesini arttırdığı için oldukça önemlidir. Vollastonit, aynı zamanda bünyenin akışkanlığını arttırmak için de kullanılabilir. Vollastonit duvar karolarında boyut kararlılığını sağlamak, deformasyonu azaltmak ve karbonatlara ilişkin CO<sub>2</sub> oluşumunu engellemek için kullanılmaktadır. Vitrifiye bünyelerinde çekme dayanımını arttırmak için de kullanılmaktadır [56].

Vollastonit, yüksek oranda CO<sub>2</sub> içerikli dolomit, kalsit gibi hammaddelerin yerine seramik bünyede kullanıldığında 1030-1080°C sıcaklık aralığında 30 dakika gibi bir sürede hızlı pişirilebilir. Vitrifiye mamüllerde % 2-5 oranında feldspat ve kuvarsın yerine kullanıldığında küçülmede ve vitrifikasyon sıcaklığında bir düşüş meydana gelmektedir [56].

Vollastonit kullanımıyla bünyelerde pişirim süresi değişik yollarla azalmaktadır. Vollastonit, kuruma süresini düşürdüğü ve daha kısa bir ön ısıtma fazı gerektirdiği için pişirim süresinin azalması mümkündür. Vollastonit oldukça etkili bir fluxlaştırıcıdır ve bu özellik seramik bünyenin çok hızlı olgunlaşmasını ve fluxlaştırıcı etki sır-bünye arasındaki bağın kuvvetlenmesini sağlamaktadır. Düşük ergime katsayısı, lineer termal genleşme eğrisi ve termal şoklara olan yüksek dayanım hızlı ısıtma ve soğutmayı mümkün kılarken bu proses aşamalarında bünyenin çatlama eğilimini azaltmaktadır [56].

Vollastonit tek başına önemli oranda nemlilik genleşmesine sahip değildir. Bu nedenle bütün seramik bünyelerin nemlilik genleşmesini önemli oranda düşürebilir. Düşük bir nemlilik genleşmesi çatlamayı engelleyen en önemli etkidir ve

vollastonitte CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'nun azlığı veya olmayışı pişirim prosesi boyunca hatalara sebebiyet veren gaz oluşumunu engeller.

Vollastonitin düşük lineer termal genleşmesi ısı şok ile meydana gelebilecek çatlamaya karşı büyük bir direnç ve hızlı pişirime imkan sağlamaktadır. Bu açıdan bakıldığında, vollastonitli bünyeler yer ve duvar karolarının hızlı pişirim prosesinde oldukça idealdir [56].

### **Vollastonitin Sırda Kullanımı**

Vollastonit, sırda CaO ve SiO<sub>2</sub> kaynağı olarak tercih edilen bir hammaddedir. Vollastonitin kimyası sır bünyeleri için doğal fritleştirilmiş CaO ve SiO<sub>2</sub> kaynağı sağlamakta ve sırda, kalsit ve kuvarsın yerine kullanılabilir. Hızlı pişirim saniteri mamülleri sırlarında % 10'un üzerinde başarı ile kullanılmaktadır.

Vollastonit alternatiflerine nazaran daha az refrakterlik özelliği gösterir, bu durum sır formülasyonunun pişme sıcaklığı üzerinde düşürücü bir etki yapmaktadır. Hızlı pişirim sırlarında, özellikle pişirim sıcaklığının düşürülmesinde etkilidir ve bu durum geniş bir pişme sıcaklığı aralığı veya ürünün esnekliğinin artmasına olanak sağlamaktadır. Vollastonit sırları geniş bir zaman aralığında sıvıdır ve böylelikle düşük sıcaklıklarda kaplama gücünü artırır. Bu nedenle sırnın bünye ile olan etkileşimi minimum seviyeye inmekte ve kurşunsuz ve hızlı pişirim sırlarında kullanıldığında belirli öneme sahip olmaktadır [59].

Vollastonit, kimyasal olarak hiç veya çok az CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O içerir ve % 1'den daha düşük kızdırma kaybına sahiptir. Diğer geleneksel hammaddelerle karşılaştırıldığında; pişirim prosesi esnasında düşük gaz oluşumuna sahiptir ve bu nedenle vollastonitli sırlar daha az gözenekli ve pürüzsüz bir yüzeye sahiptir [59].

### **Vollastonitin Fritte Kullanımı**

Vollastonit frit üretiminde de yaygın olarak kullanılan bir hammaddedir. Burada vollastonitin düşük ergime sıcaklığı belirgin bir avantajdır. Bu durum fritin camlaşma sıcaklığını düşürerek üretim kapasitesinde belirli bir artış sağlar.

Vollastonit yapısında çok az veya hiç CO<sub>2</sub> kimyasal bağı içermemesinden dolayı eşdeğer CaO kaynaklı karbonatlardan daha az ısı enerjisi gerektirir. Çizelge 2.3.'de vollastonit tiplerine göre önemli üreticilerin kullanım alanları verilmiştir [60].

Aynı zamanda fluxlaştırıcı (akışkanlığı arttırıcı) bir madde olan vollastonit feldspat gibi  $Al_2O_3$  içerikli komponentlerin sinterleme sıcaklığının düşürür. Sonuç olarak daha az maliyette daha dayanıklı frit üretilir.

Çizelge 2.3. Önemli üreticilerin kullanım alanları ile ilgili vollastonit tipleri [60].

| Vollastonit tipi                | Şirket                | Asbest yerine | Perfom dolgusu | Genel dolgu | Boya | Seramik | Eritken olarak |
|---------------------------------|-----------------------|---------------|----------------|-------------|------|---------|----------------|
| <b>Asikuler (iğne şekilli)</b>  | NYKO                  | +             | +              |             | 0    |         |                |
|                                 | WOLKEM                | +             | +              |             | 0    |         |                |
| <b>Mikronize (iğne şekilli)</b> | NYKO                  |               | +              | +           | +    |         |                |
|                                 | PARTEX                |               | +              | +           | +    |         |                |
| <b>Toz</b>                      | NYKO                  |               |                | +           | +    | +       | 0              |
|                                 | PARTEX                |               |                | +           | +    | +       | +              |
|                                 | VANDERBİLT            |               |                | +           | +    | +       | +              |
|                                 | ÇİN DEVLET ŞİRKETLERİ |               |                | +           | +    | +       | +              |
|                                 | SENTETİK              |               |                | 0           | +    | +       | +              |

+: Asıl kullanım alanı

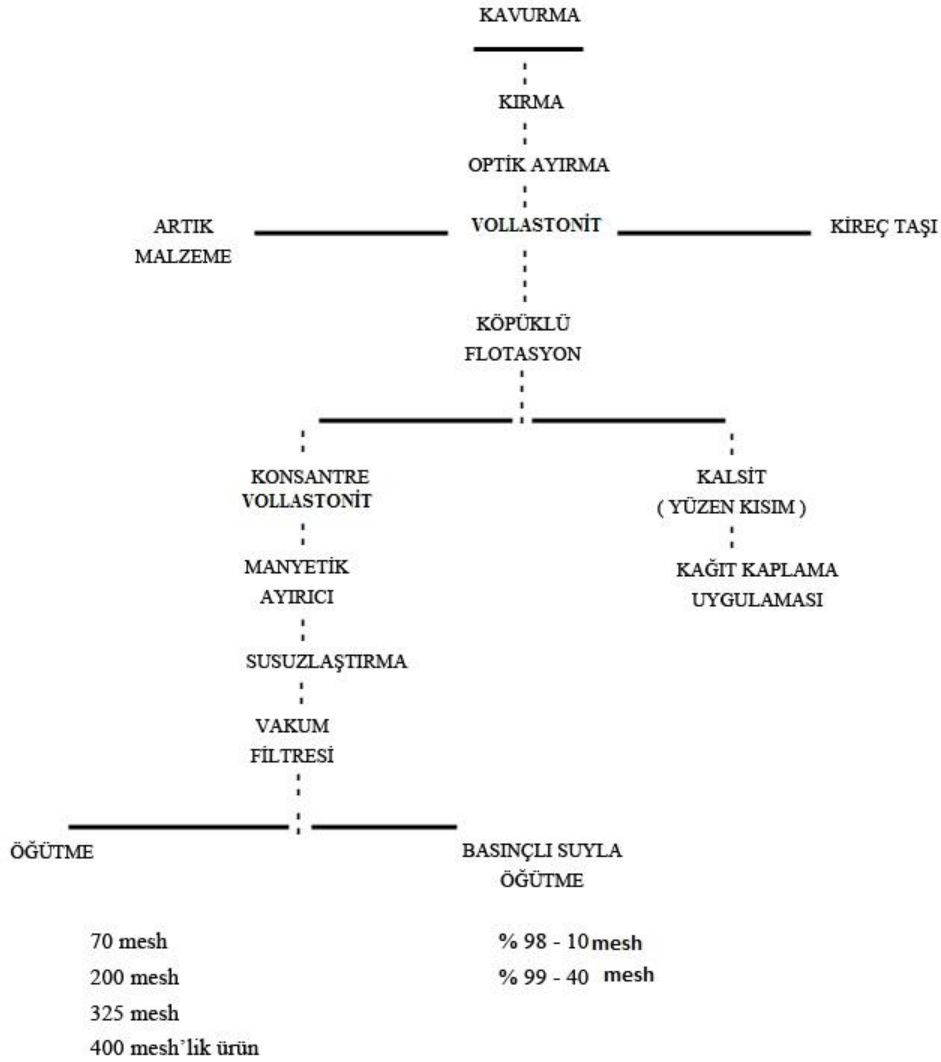
0: Yan kullanım alanı

### 2.3.5. Mermer Tozundan Vollastonit Üretim Yöntemleri

Dünyada cevherleşme ve oluşum sürecine göre değişken yöntemler uygulanmaktadır. Vollastonit üretiminde genel olarak açık işletmecilik yapılmaktadır. Üretilen cevher triyaj edilmekte, kırılarak uygun tane iriliğine getirilip manyetik seperasyon ve flotasyon gibi cevher zenginleştirme işlemlerine tabi tutulmaktadır. Kurutularak ince öğütme işleminden geçirilen numune % 51-53  $SiO_2$ , % 43-45  $CaO$ , % 0,5  $Al_2O_3$ , % 0,2  $Fe_2O_3$ , % 0,3  $MgO$  içeren - 50+200 mesh

boyutunda konsantre cevher olarak paketlenmektedir. Türkiye'de önceki yıllarda vollastonit üretim çalışmaları, kontakt metasomatik bir oluşum olan cevher kafaları izlenerek yapılmıştır. Bu yöntemde üretim düzensiz yarmalar şeklinde sürdürülmüş, cevher içinde lağım delinmesi ve ateşleme ile cevher parçalanmıştır. Daha sonra triyaj ile kalite ayırımı yapılmıştır.

Dünyanın iki önemli üreticisi Amerika'da Willsboro N.Y.'da NYCO tarafından işletilen ocak ve Finlandiya'da PARTEX'tir. Örnek olarak PARTEX firması tarafından uygulanan konsantre üretim yönteminin akım şeması Şekil 2.13.'de verilmiştir [57]. Cam ve seramik sanayii esas alınarak geliştirilen bir prosestir. Bu sistem vollastoniti kuvars ve feldspattan ayırmak amacıyla kurulmuştur. Kuvars ve feldspat flotasyon ile uzaklaştırılarak % 93-98 vollastonit içeriği elde edilmiştir.



Şekil 2.13. PARTEX (Finlandiya) firmasınınca uygulanan konsantre yöntemi akım şeması (konsantre vollastonit % 90 vollastonit, % 3 kalsit, % 2 kuvars ve diğer silikatları içermektedir) [57]

### 2.3.6. Dünya ve Türkiye’de Vollaſtonit Üretimi

Dünyada vollaſtonit üretimi talebe az çok paralel seyretmektedir. Avrupada bu ſektördeki büyüme esas olarak termal panel duvar uygulamalarında meydana gelmiſtir. Dünyanın vollaſtonit üreten baſlıca ülkeleri ve üretici kuruluſlarına iliſkin öz bilgiler Çizelge 2.4.’de sunulmuſtur.

Çizelge 2.4.Potansiyel Vollaſtonit Üreticisi Ülkeler, Ŗirketler ve Bunlara Ait Yatakların Rezerv ve İçerikleri [56]

| Ülke/Ŗirket                                                                                            | Yatak/Yer                                                                    | Yıllık Kapasite<br>(Ton)               | Açıklayıcı Bilgiler                                                                                                                                                                                                                                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A.B.D.</b>                                                                                          |                                                                              |                                        |                                                                                                                                                                                                                                                        |
| NYCO Minerals<br>Inc.<br>Willsboro<br>New York<br>R.T. Vanderbilt<br><br>New York                      | Lewis,<br>Willsboro<br>Hermosillo,<br>Meksika<br>Harrisville<br><br>New York | 100.000<br><br>40.000                  | Seramik kaliteli, asbest oranı 5:1, 15:1, 20:1 yani ürün olarak gröna üretir. En önemli A.B.D. Firması<br><br>Tüketim seramik ve boya sanayinde, Avrupa ülkelerine İhracat, vollaſtonit dışında bentonit, kaolen, profillit ve tremolitik talk üretimi |
| <b>Çin</b>                                                                                             |                                                                              |                                        |                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Lishu<br>Wollastonite<br>Mining Industry<br>Co, Daye<br>Wollastonite<br>Mine<br>(Devlet<br>Ŗirketleri) | Dadingshan<br>ve Panshi,<br>Xingu, Jianpin                                   | 300 000<br>(250 iſletmenin<br>toplamı) | Ülke içinde yıllık tüketim 100.000 ton, %50’si seramik sanayinde Lishu esas olarak iç tüketime çalışmaktadır.                                                                                                                                          |
| <b>Hindistan</b>                                                                                       |                                                                              |                                        |                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Wolkem India<br>Ltd. Rajasthan                                                                         | Bekapahar,<br>Kheratala<br>Rajasthan                                         | 125.000                                | İyi kaliteli vollaſtonit, Hindistan'ın tek vollaſtonit üreten Ŗirketi, Avrupa, Japonya, Kore, Avusturya, Orta Doğuya ihracat                                                                                                                           |

Çizelge 2.4.'ün devamı

| <b>Finlandiya</b>                                       |                                  |        |                                                                                                                                                                   |
|---------------------------------------------------------|----------------------------------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Partek Corp.<br>Lappeenranta<br>Güneydoğu<br>Finlandiya | Lappenn<br>ranta,<br>Savitaipale | 50.000 | Avrupa pazarında belirgin bir rol oynar. Şirketin ana pazarı İtalya, Almanya, İspanya, Fransa ve İngiltere. Üretimin %60'i seramikte, %15'i plastikte kullanılır. |

**ABD :** Dünyanın en büyük vollastonit üreticisi New York Willsboro'daki NYCO'dur. Şirket Levis'deki Seventy Mountain açık işletmesinde vollastonit üretmektedir. Vollastonit yanında ayrıca talk, mika ve kil de işletmektedir. Dünya pazarlarında kendine uygun bir yer edinebilmek için üretimini iyi kalite ve değişik kimyasal özellikli vollastonit konusunda odaklaştıran NYCO ürünleri 100, 325 ve 400 mesh'lidir.

Bir diğer ABD'li üretici R.T. Vanderbilt Co. Ltd., Harrisville'de düşük demirli, az kalsit ve prehnit ve çok az da diospit içeren vollastonit yataklarını işletmektedir. Şirketin 40.000 ton/yıllık üretimi seramikler için 200 mesh'lik, plastikler ve boyalar için 325 mesh'lik olarak hazırlanmaktadır. Vanderbilt ayrıca, Hollanda'daki Ankersmit Holding BV'ye 200 ve 325 mesh'e öğütülmek üzere ham malzeme de satmaktadır [57].

**Finlandiya :** Finlandiya Avrupa'daki en önemli vollastonit üreticisi ülkedir. Ülkenin büyük üreticisi Partex, Avrupa pazarındaki egemenliğini sürdürürken ABD ve Hindistan üreticileriyle de yarışmaktadır. Partex Lappeenranta'daki zengin yataklardan vollastonit üretmektedir.

40.000 ton/yıllık bir kapasiteye sahip olan şirket % 18-20 vollastonit içeren cevherlerin zenginleştirilmesi için, kalsiti yüzdürüp vollastoniti çökelten bir köpük flotasyonu tekniği uygulamaktadır. Şirket 70, 200, 325, 400, 625 mesh'lik toz ve 10, 20, 40, 63'lük iğne yapısında vollastonit üretmektedir. Ürünler seramik piyasası başta olmak üzere, plastik ve boya sanayinde tüketildiği bildirilmektedir [57].

**Hindistan :** Hindistan'daki tek vollastonit üreticisi Wolken PVT'dir. Şirket Belkapahar'daki madeninden vollastonit ve kalsit üretmektedir. Üretilen vollastonitin

bir kısmı toz, diğer bir kısmı parça şeklindedir. Toz tipi ürün (300, 200, 100, 60 mesh) Kemolit adı ile satılmaktadır.

Wolkem ürünleri seramik sırlarında, sıhhi tesisatta, çatı kaplamalarında, refrakterlerde ve plastiklerde kullanılmaktadır. İngiltere'deki Gorxtou+Garry ve Blue Circle şirketleri Wolkemden aldıkları ham malzemeyi kimyasal uygulamaları için işleyip Snawfort adı ile pazarladıkları bildirilmektedir [57].

**Meksika :** Meksika'da Minerales Y Maquilas Del Norte S.S.'in, La Blanca'daki madeninden 900 ton/yıl kapasiteyle vollastonit ürettiği; Meksika'daki diğer bir üretici olan General De Minerales'in ise 1990 yılında tahminen 6.000 tonluk bir üretim yaptığı bildirilmiştir [57].

**Kanada :** Kanada'da Toranto ve Ottawa arasındaki Delora yatağındaki vollastonit Cominco Ltd. ve Platinova Resources Ltd. şirketlerinin ortak olduğu bir şirket tarafından üretilmektedir.

Delora yatağı, kalsit, vollastonit ve diopsitten oluşmuştur. Önce flotasyon ile vollastonit ve diopsit kalsitten, sonra da manyetik ayırma ile vollastonit diopsitten ayrılarak, konsantre vollastonit kazanılmaktadır [57].

**Şili :** Ülke yüksek kaliteli vollastonit içeren tek yatak Valparaiso'dadır. Toplam üretimin 500 ton/yıl olduğu ve seramik, boya ve dolgu işleri için tüketildiği bildirilmektedir [57].

**Yugoslavya :** Government Research Organisation (GRO) vollastonit konusunda araştırmalar yapmaktadır. Şirket laboratuvar ölçeğinde flotasyon ve elektromekanik ayırma ile % 90'lık vollastonit konsantresi elde etmektedir. Bu konsantre % 1'den az  $\text{CaCO}_3$  ve max % 0,5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  içermektedir [57].

**Namibya :** Ülkede Usakas'daki madende çok saf, beyaz vollastonit üreten Martu-Robson Ltd. yılda 4.800 ton üretim yapmakta iken günümüzde üretimini durdurmuş olduğu belirtilmektedir [57].

**Yunanistan :** Kimmeria'daki vollastonitler için Metallic-Industrials Minerals Mevior S.A.'nın 500 ton/yıl kapasiteli bir pilot tesis kurduğu, yataktaki 300.000 tonluk cevherin % 60-70 vollastonit yanında kalsit de içerdiği rapor edilmektedir [57].

Bu şirketler sektördeki üretimin önemli bir bölümünü sağlamaktadır. Ayrıca Tacikistan ve Özbekistan'da vollastonit oluşumlarında başlangıç aşamasında üretimlerin varlığı bilinmektedir. Dünyada vollastonit üretimi talebe az çok paralel seyretmektedir. Avrupa'da bu sektördeki büyüme esas olarak termal panel duvar uygulamalarında meydana gelmiştir.

Çizelge 2.5.'de Dünya vollastonit üretimi yapan ülkelerin 2011 ve 2012 yıllarında yapmış oldukları üretimin metrik ton cinsinden değerleri verilmiştir.

Yine Çizelge 2.6. ve 2.7.'de ise 2009, 2010, 2011 ve 2012 yıllarında ihracat ve ithalat rakamları verilmiştir [61].

Çizelge 2.5. Dünya Vollastonit Üretimi (Metrik ton cinsinden veriler) [61]

| ÜLKELER             | 2011                 | 2012 <sup>e</sup> |
|---------------------|----------------------|-------------------|
| ABD                 | W                    | W                 |
| Çin                 | <sup>e</sup> 305.000 | 300.000           |
| Finlandiya          | <sup>e</sup> 15.000  | 16.000            |
| Hindistan           | <sup>e</sup> 150.000 | 150.000           |
| Meksika             | 47.000               | 40.000            |
| Diğer ülkeler       | <sup>e</sup> 8.000   | 8.000             |
| Dünyada (ABD hariç) |                      |                   |
| Toplam Üretim       | 525.000              | 510.00            |

<sup>e</sup>Tahmini değerler <sup>W</sup>Gizli veriler

Çizelge 2.6.Vollastonit İhraç Eden Ülkeler ve Fiyatları [61]

| ÜLKELER                | 2009-10   |                 | 2010-11   |                |
|------------------------|-----------|-----------------|-----------|----------------|
|                        | Miktar(t) | Değer TL ('000) | Miktar(t) | Değer TL('000) |
| <b>Bütün Ülkeler</b>   | 12880     | 5099,66         | 20151     | 7650,38        |
| <b>Belçika</b>         | 5940      | 2244,74         | 10727     | 4013,93        |
| <b>Japonya</b>         | 2163      | 684,7           | 3324      | 983,11         |
| <b>Almanya</b>         | 1392      | 770,91          | 1619      | 947,46         |
| <b>Hollanda</b>        | 301       | 95,02           | 1798      | 574,49         |
| <b>İngiltere</b>       | 122       | 58,04           | 680       | 310,08         |
| <b>Avustralya</b>      | 1251      | 547,92          | 425       | 194,52         |
| <b>ABD</b>             | 203       | 66              | 321       | 167,79         |
| <b>İran</b>            | 65        | 33,10           | 172       | 80             |
| <b>Suudi Arabistan</b> | 121       | 55,88           | 448       | 76,55          |
| <b>Belirtilmemiş</b>   | 959       | 345,33          | 224       | 101,62         |
| <b>Diğer Ülkeler</b>   | 363       | 197,97          | 413       | 200,79         |

Çizelge 2.7.Vollastonit İthal Eden Ülkeler ve Fiyatları [61]

| ÜLKELER              | 2009-10   |                | 2010-11   |                |
|----------------------|-----------|----------------|-----------|----------------|
|                      | Miktar(t) | Değer TL('000) | Miktar(t) | Değer TL('000) |
| <b>Bütün Ülkeler</b> | 351       | 128,98         | 2600      | 793,13         |
| <b>Malezya</b>       | -         | -              | 2232      | 524,57         |
| <b>Meksika</b>       | -         | -              | 65        | 101,22         |
| <b>Çin</b>           | 305       | 86             | 159       | 45,5           |
| <b>İspanya</b>       | 41        | 34,52          | 58        | 43,41          |
| <b>Finlandiya</b>    | 4         | 6,43           | 48        | 33,96          |
| <b>Almanya</b>       | -         | -              | 19        | 19,50          |
| <b>Japonya</b>       | 1         | 1,99           | 6         | 10,67          |
| <b>İtalya</b>        | -         | -              | 9         | 9,08           |
| <b>ABD</b>           | -         | -              | 4         | 5,17           |
| <b>Diğer Ülkeler</b> | ++        | 0,03           | -         | -              |

### 2.3.7. Önemli Vollastonit Yatakları

Dünyanın önemli vollastonit yatakları ABD, Rusya, Finlandiya, Romanya, İsveç, Meksika, Yugoslavya, Japonya, Avustralya, Özbekistan, Tacikistan, Kenya, Fas, Sudan, Avustralya, Şili, Pakistan, Hindistan, Yeni Zelanda, İspanya ve Kanada'da bulunmaktadır.

Türkiye'de ise Bursa, Çanakkale, Balıkesir'de vollastonit oluşumları bilinmektedir. Bunlar kireçtaşı, mermer ve granit kontaklarında düzensiz yataklar şeklinde oluşmuştur. Çizelge 2.8.'de Türkiye'de bilinen önemli vollastonit yatakları ve yataklar hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

MTA Genel Müdürlüğü kayıtlarına geçmiş bulunan Türkiye'deki bilinen vollastonit yataklarının rezerv durumu Çizelge 2.9.'de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Türkiye'de Bilinen Önemli Vollastonit Yataklarının Kimyasal Özellikleri [57]

| <b><u>YERİ</u></b>        | <b><u>TENÖR</u></b>    | <b><u>OLUŞUM</u></b><br><b><u>SEKLİ</u></b> | <b><u>REZERV</u></b>  |
|---------------------------|------------------------|---------------------------------------------|-----------------------|
| <b>Bursa İnegöl</b>       | %48 SiO <sub>2</sub>   | Mermer-Granit<br>Kontaktında                | 1.073.000<br>muhtemel |
| <b>Tahta Köprü</b>        | %48 CaO                | Mermer-Granit<br>kontaktında                | (Seramik<br>Kalitesi) |
| <b>Çanakkale Bayramiç</b> | %48 CaO                |                                             | 5.000 ton             |
| <b>Karaköy</b>            |                        |                                             | (Seramik kalitesi)    |
| <b>Çanakkale Çan</b>      | %44,5 SiO <sub>2</sub> | Mermer-Granit<br>kontaktında                | Belirsiz              |
| <b>Etili</b>              | %39,5 CaO              |                                             |                       |
| <b>Çanakkale Yenice</b>   | %45 SiO <sub>2</sub>   | Granit                                      | 5.000 ton             |
| <b>Kireçlitepe</b>        | %45-32 CaO             | Mermer<br>kontaktında                       |                       |
| <b>Balıkesir-Kepsut</b>   | %59 Tüvenan            | Granit-Kireçtaşı                            | 500.000 ton           |
| <b>Serçeören</b>          | vollastonit içerikli   | kontaktında                                 | (mümkün)              |

Çizelge 2.9.Türkiye’de bilinen vollastonit yataklarının rezerv durumu[56]  
1.Çanakkale–Bayramiç–Karaköy, 2.Bursa-İnegöl-Tahtaköprü, 3.Çanakkale Bayramiç-Yeşilköy, 4.Çanakkale-Yenice-Kurtlar, 5.Balıkesir-Kepsut-Sırçaören, 6.Bursa-Mustafakemalpaşa-Farafat, 7.Çanakkale-Çan-Etili, 8.Çanakkale-Yenice-Kireçlitepe. I: Görünür; II: Muhtemel; III: Mümkün Rezerv; B: Belirsiz

| (%)                                | 1     | 2                 | 3               | 4                   | 5                | 6             | 7               | 8     |
|------------------------------------|-------|-------------------|-----------------|---------------------|------------------|---------------|-----------------|-------|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 47,56 | 47,95             | 79,64           | 55,11               | 52,65            | 49-35         | 44,50           | 45,00 |
| <b>CaO</b>                         | 39,86 | 47,50             | 1,50            | 46-48               | 46,35            | 30,30         | 39,50           | 45,32 |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 1,33  | 0,58              | 0,99            | <1                  | 0,53             | 4,80          | B               | B     |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 4,76  | 2,37              | 11,31           | B                   | -                | B             | B               | B     |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 0,34  | 0,47              | B               | B                   | -                | B             | B               | B     |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 0,08  | 0,05              | B               | B                   | -                | B             | B               | B     |
| <b>MgO</b>                         | 1,06  | 0,78              | 0,25            | B                   | 0,90             | B             | B               | B     |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 0,05  | 0,14              | B               | B                   | -                | B             | B               | B     |
| <b>Rezerv ton</b>                  | 7.500 | 1.073.000<br>(II) | 5.000<br>(I+II) | 3.358<br>(I+II+III) | 500.000<br>(III) | 5.600<br>(II) | Belirsiz<br>(B) | 5.000 |

Yakın zamanlarda endüstriyel mineraller pazarında önemli bir yer kazanmış olan vollastonitin, yaygın kullanım alanı ve kendine özgü özellikleri nedeniyle önümüzdeki yıllarda da önemini koruyacağı; başta seramik ve plastik sanayi olmak üzere farklı endüstri dallarında, özellikle de otomotiv sanayinde önemli bir hammadde olamaya devam edeceği belirtilmektedir [56]. Sağlığa zararlı olan tremolit ve serpantin asbest mineralleri yerine kullanılabilir olması nedeniyle son yıllarda vollastonite olan ilginin arttığı; diğer yandan, seramik, plastik, boya, kağıt ve üretim metalürjisinde yeni tekniklerin devreye girmesi ve endüstrideki büyümlerin bu alanlardaki tüketimi olumlu yönde etkileyeceği vurgulanmaktadır [56]

#### 2.4. Karakterizasyon Yöntemleri

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan ve deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen malzemeleri tanımlamak üzere çeşitli analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır. Aşağıdaki bölümlerde bu yöntemlerin temel ilkeleri ve örnek uygulamalarından söz edilmektedir:

#### 2.4.1. Termal Analiz Yöntemleri

Termal Analiz Yöntemi, kontrollü bir sıcaklık değişimine tabi tutulan maddede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin ölçülmesidir. Sıcaklığa bağlı değişkenin ne olduğuna (enerji, ağırlık, boyut, vs) bakılmaksızın ölçüm yapılır. Bütün termal analiz yöntemlerinin çıktısını etkileyen iki değişken atmosfer ve termal değişimdir. Yapılacak işleme bağlı olarak, bütün termal analiz cihazlarında inert veya reaktif ortam, alçak veya yüksek basınç sağlanmalıdır. Bilinen en yaygın üç termal analiz yöntemi, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik (TGA) analizdir. DSC veya DTA termogramlarında egzotermik pikler genellikle kimyasal reaksiyonlara, polimerleşme veya kristallenme işlemleri ile endotermik pikler ise faz değişimleri, dehidrasyon, indirgenme ve bozunmalarla ilgilidir.

Bilinen bir diğer termal analiz yöntemi ise optik dilatometre analizi olup bu yöntemde yüksek ısıtma hızlarına çıkılarak endüstriyel pişirim rejimlerinde analiz yapmaya olanak tanımaktadır. Endüstriyel uygulamalar öncesi numunenin sinterleme davranışlarını incelemeye son derece kolaylık sağlamaktadır. Cihazda bulunan kameralardan bir tanesi numunenin üst yüzeyine diğeri alt yüzeyine odaklanmaktadır. Bu sayede sıcaklıkla birlikte numunede meydana gelen boyutsal değişimler incelenebilmektedir [62, 63]. Dilatometre özellikle hacim ve özellik değişimine yol açacak bileşiklerin yapısında meydana gelecek değişimleri saptamak için oldukça uygun bir tekniktir. Termal analiz yöntemleri, maddelerin yapı analizlerinde, saflıklarının kontrolünde, periyodik cetvelde bir periyotta veya grupta kafes enerjilerindeki eğilimlerin belirlenmesinde, özellikle kil, seramik, cam ve diğer dolgu maddelerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bilinen termal analiz yöntemleri Çizelge 2.10.'da bir arada görülmektedir. Bahsedilen bu yöntemlerle ilgili araçlar “Gelişmiş Gaz Analiz Aletine (Evolved Gas Analyser; EGA) bağlanarak aynı anda örnek maddenin birkaç özelliği birden incelenebilmektedir [64].

Çizelge 2.10.Termal Analiz Yöntemleri [64]

| Özellik                 | Yöntem                              | Kısa Gösterim |
|-------------------------|-------------------------------------|---------------|
| Kütle                   | Termogravimetri                     | TG            |
|                         | Derivatif Termogravimetri           | DTG           |
| Sıcaklık                | Diferansiyel Termal Analiz          | DTA           |
| Entalpi                 | Diferansiyel Taramalı Kalorimetri   | DSC           |
| Boyut                   | Termodilatometri                    |               |
| Mekanik Özellikler      | Termomekanometri                    | TMA           |
|                         | Dinamik Mekanik                     | DMA           |
| Optik Özellikler        | Termooptometri veya Termomikroskopi |               |
| Magnetik Özellikler     | Termomagnetometri                   | TM            |
| Elektriksel Özellikler  | Termoelektrometri                   |               |
| Akustik Özellikler      | Termosonometri ve Termoakustometri  | TS            |
| Radyoaktif Gaz Yayılımı | Çıkan Gaz Termal Analizi            | ETA           |
| Tanecik Yayılımı        | Termopartikül Analiz                | TPA           |

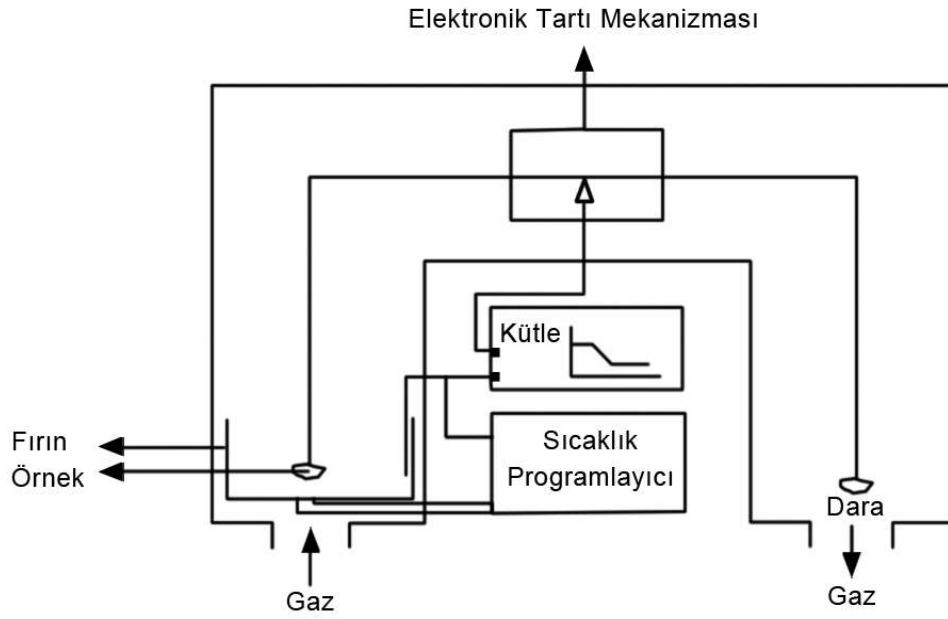
Termal analiz çalışmalarının pek çok uygulaması yanında mineral ve cevherler için de pek çok uygulaması bulunmaktadır. Özellikle faz dönüşümlerinin termal analizi DTA ve DSC gibi tekniklerle ve XRD yardımıyla yapılabilmektedir. XRD, fazlar ve faz dönüşümünü ortaya koyarken termal analiz de, fazların hangi sıcaklıkta ve ne kadar enerjiyle oluştuğunu söylemektedir.

Termal analiz teknikleri, minerallerin reaktifliğinin mekanik aktivasyonla nasıl etkilendiklerini ve bu etkilerin aktivasyon sırasındaki yapısal değişimlerle ilişkilerini belirlemek için kullanılmaktadır. Bu bağlamda tez çalışmaları sırasında, TGA-DTA ve optik dilatometre analiz çalışmaları yapılmıştır.

#### 2.4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

‘Thermal Gravitational Analyses’ TGA, Bir malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen ısısal (termal) ve kütleli (gravimetrik) değişimleri belirlemek için yapılan bir ölçümdür. Özellikle seramik ham maddelerinin sıcaklık artışı ile uğradığı kütle kayıpları (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi nedenlerle) bu ölçüm yöntemi kullanılarak tespit edilebilir. Genellikle, numunenin kütlesi numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçülür. Bu ölçüm için, numune belirli bir sıcaklık değerine kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta tutulur. Malzemede meydana gelen kütle kaybı genellikle TGA eğrilerinde bir basamak şeklinde meydana gelir.

Termogravimetri yöntemi, örnek maddenin kütlesinin sıcaklıkla değişiminin, termik terazi kullanılarak ölçülmesi tekniğine dayanır. Alet, sıcaklık kontrol ünitesi, fırın, ve uygun bir elektronik mikro terazinin bileşiminden oluşur. Terazî kısmı, istenilen gaz atmosferinde çalışılacak şekilde düzenlenebilir (Şekil 2.14.). Bu tür bir davranışa neden olan etkenleri; malzeme bünyesinde varolan uçucu bileşenlerin buharlaşması, örnekte meydana gelen kuruma, gaz emilimi, hava ya da başka bir gaz ortamında metalin oksitlenmesi, şeklinde sıralayabiliriz.

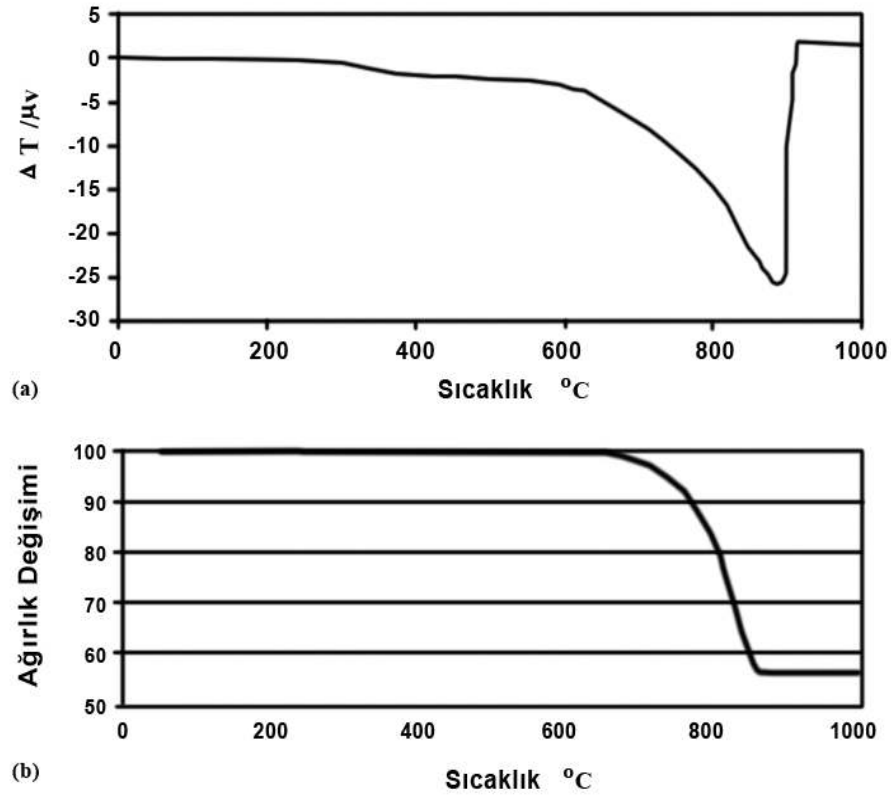


Şekil 2.14. Termik terazi diyagramı [63]

Kısaca, termogravimetrik analiz (TGA), numunenin kütlesindeki değişmeyi sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir.

Aşırı öğütmeye maruz bırakılan tanelerin, sıcaklığa bağlı olarak öğütme öncesi ve sonrası kütle değişimleri bu yöntemle belirlenebilmektedir.

Nour vd. [65] tarafından yapılan çalışmada; mermer atıklarının termal davranışlarını TG ve DTA grafikleriyle Şekil 2.15. (a) ve (b)'de verilmiştir. Mermer atığının DTA eğrisi Şekil 2.15.'de görülmekte olup  $\text{CaCO}_3$ 'ün reaksiyona girme sıcaklığı  $\sim 900^\circ\text{C}$  de keskin endotermik pik ile görülmektedir.



Şekil 2.15. Mermer atıklarının termal davranışları: a)DTA ve b)TG [65]

Buna göre; yaklaşık %95  $CaCO_3$  içerikli atıkta ağırlık kaybı ~%42 civarındadır.  $CaO:SiO_2$  oranı 1/1,1 olacak şekilde hazırlanan toz atıklardan stokiometrik DTA ve TG analizi için Shimatzu tipi ekipman kullanılarak yapılmış ve DT 50 sıcaklık oranı  $5^{\circ}C/dak.$  olarak sabit tutulmuştur. Daha sonra hazırlanan tozlar 1 saat süre ile bilyalı değirmende sulu öğütme yapılmış ve sonrasında kurutulmuştur. 2 cm yüksekliğinde ve 2,5 cm çapındaki silindir şeklindeki fırında yaklaşık 20 MPa basınç altında 1 saat süre ile fırında tutulmuştur [65].

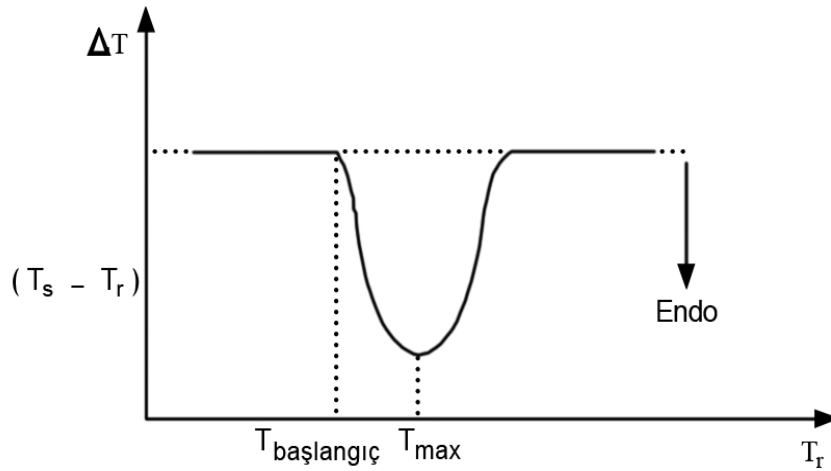
#### 2.4.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

DTA analizi ile örnekte egzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri tespit edilir. Özellikle seramik hammaddelerinin sıcaklık artışı ile uğradığı ağırlık kayıplarının ve bünyelerinde meydana gelen reaksiyonların hangi sıcaklıklarda meydana geldiği, reaksiyon cinsi ve şiddeti, böylelikle de hammaddelerin termal davranışları belirlenmektedir. Yöntem sabit bir hızda ısıtılan örnekte meydana gelen sıcaklık değişimi ile ilgilidir. Şekil 2.16.'da

DTA eğrisi verilen örnekte meydana gelen faz değişimleri endotermik veya egzotermik olarak adlandırılır. Endotermik reaksiyonlar sonucu örnek dışarıdan ısı alır ve bu durumda oluşan pik negatiftir.

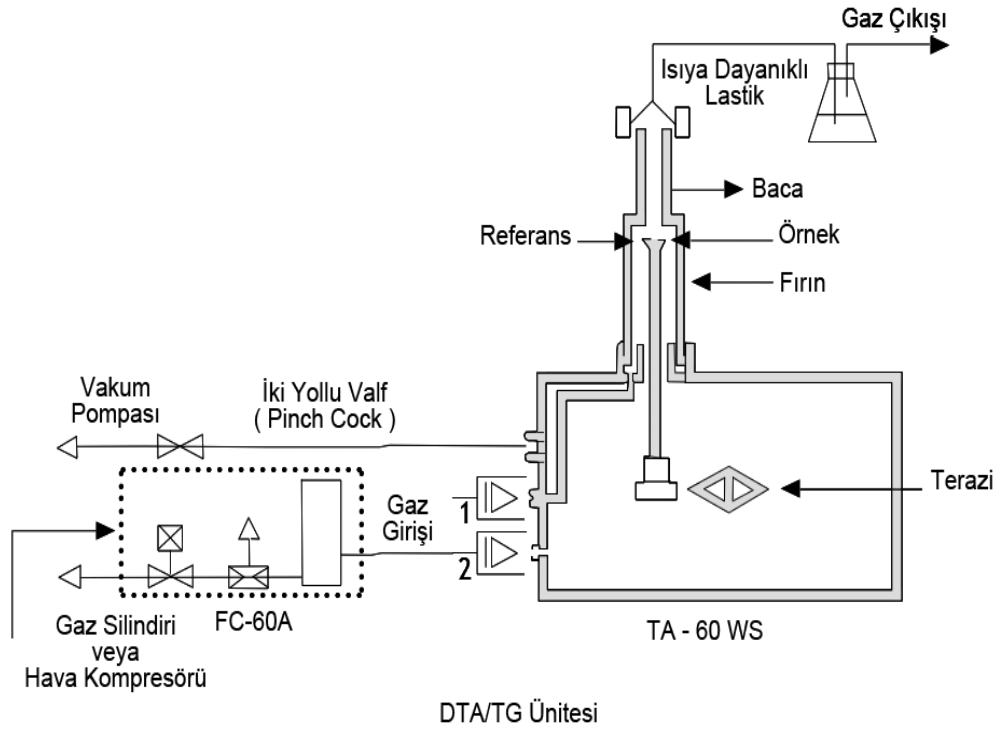
Egzotermik reaksiyonlarda ise, örnek dışarıya ısı verir ve bu durumda oluşan pik pozitiftir. Genellikle örnek içerisinde, CO<sub>2</sub> çıkışı, suyun uzaklaşması (kuruma), kristal yapının değişmesi, bozunma ve erime gibi fiziksel özellikler endotermik reaksiyonların sonucudur. Örnekte meydana gelen kristalleşmeler egzotermik pikler ile temsil edilir. Böylece DTA analizleri ile sinterleşme, erime ve diğer ısı işlemlerde oluşan yapısal ve kimyasal değişiklikler tespit edilebilir.

DTA ile analizde esas, deney maddesi ile standart inert bir maddenin (örneğin, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ısıtılmaları sırasında aralarındaki ısı farklarının doğurduğu termoelektrik akımın değerlendirilmesi sonucu T ve  $\Delta T$  arasında çizilen grafiğe dayanır. Minerallerin belirlenmesi ve özelliklerinin tespiti için uygulanan fiziksel dinamik bir metot olan DTA'nın sonuçları, daha çok deneysel şartlara bağlıdır. DTA sonuçlarının çok önemli bir özelliği pik sıcaklığıdır ki bu sıcaklık çok kesin bir şekilde ölçülebilir. Bu yüzden pik sıcaklığı DTA'nın en karakteristik özelliği olarak bilinmektedir [63].



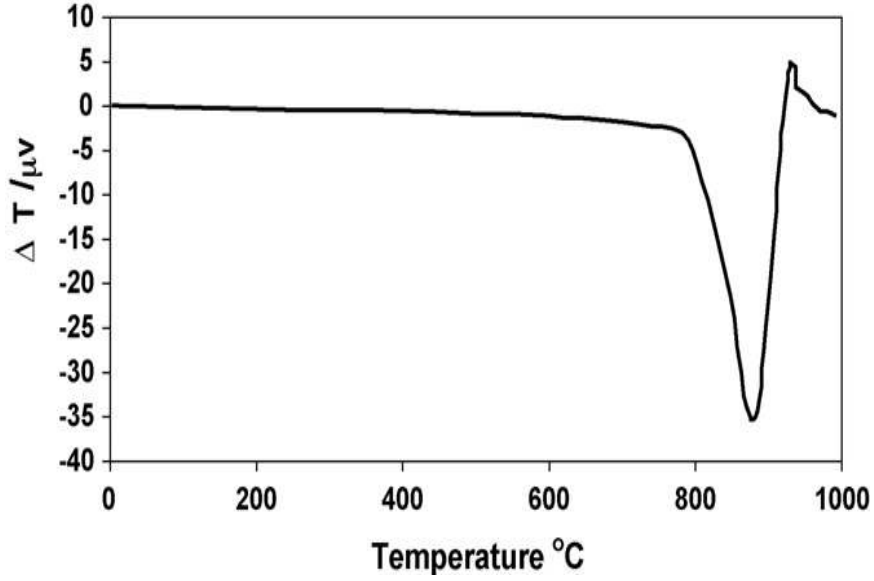
Şekil 2.16. DTA eğrisi [64]

Şekil 2.17.'de basit bir termal analiz ünitesi verilmiştir.



Şekil 2.17. Termal analiz ünitesi [64]

Konuyla ilgili Nour vd. [65] tarafından yapılan çalışmaya ait  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  oranı stokiometrik 1:1 olan atıkların; DTA eğrileri Şekil 2.18.'de görüldüğü gibi,  $\text{CaCO}_3$  ın reaksiyona girdiği  $\sim 900^\circ\text{C}$  de keskin endotermik pik görülmekte olup, metasilikatların oluşumu (kalsiyum ve magnezyum silikatlar)  $\sim 950^\circ\text{C}$ de egzotermik pik ile görülmektedir. Malzemeler endotermik ve egzotermik piklerin oluştuğu sıcaklık bölgelerinde başlangıç tozlarından daha farklı şekil ve boyutlara dönüşebilmektedir. Bu nedenledir ki DTA eğrilerinde görülen bu pik değerleri baz alınarak sinterleme sıcaklıkları tespit edilmiş ve malzemenin kristalleştirilmesi sağlanmıştır.



Şekil 2.18. Stokiyometrik CaO:SiO<sub>2</sub> oranı 1:1 olan atıkların DTA eğrileri [65]

#### 2.4.4. Derivatografik Termogravimetrik Analiz (DTG)

Termoanalitik metotlarla (TGA ve DTA) ölçme yapılırken termik dekompozisyon esnasındaki kinetik olayların aynı anda meydana gelmesi, ölçme hataları meydana getirebilmektedir. TG eğrisi ile bir numunedeki bileşenleri tanımak çok zordur. Ancak DTA ve TG'in beraber uygulanmaları halinde daha iyi sonuçlar alınmaktadır. Buna rağmen, bu metotla incelenen numunede ısı etkilerinin sebep olduğu ağırlık değişmelerinin hızı aynı anda ölçülememektedir. Bu yüzden, termo analitik çalışmalarda yeni ölçme prensiplerinin ortaya konulması ve yeni metotların geliştirilmesi gerekmiştir. Bu maksatla da derivatografik termal analiz (DTG) metodu geliştirilmiştir. Derivatografi tek kâğıt üzerine numunenin DTA, TG, DTG ve sıcaklık grafiklerini kaydedebilen termal analiz sistemidir.

Bu sistem analitik terazi, fırın, sıcaklık programlayıcısı, numune ve referans madde krezeleri, voltaj regülatörü, galvanometrik ışık kirişi, fotografik kaydediciden ibarettir. Çalışılan miktar 10 mg - 10 g arasındadır. Fırın atmosferik basınçta olduğunda yalnızca N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar gazı kullanılabilir. Bir mıknatıs ve indüksiyon bobini içeren çok basit bir aletten oluşmaktadır. Mıknatıs bir çubuk, bir terazinin koluna asılıdır ve bunun her iki kutbu da çok geniş bir dönme miktarına sahip iki bobin ile çevrelenmiştir. Terazi hareket etmediği sürece voltaj bobinlerde elektrik akımı meydana getirmez. Bir ağırlık değişimi olduğunda magnet hareket eder ve ağırlık değişimi ile orantılı olarak voltaj bobinde bir elektrik akımı meydana getirir. Böylece hareketlilikle onun oranı arasında derivativ bir ilgi olur. Bobinin sonuna

birleştirilmiş galvanometre ağırlık değişim oranını (DTG) kaydederken, terazinin ağırlık değişimini ölçüp kaydettiğini görmek kolaylaşır. Aynı zamanda derivatograf bir DTA aleti olarak da işler. Örnek ve referans maddesi özel şekilli platin potaya konur ve termokupllarla birleştirilmiş sayıcı, potanın altındaki girişe yerleştirilir. Termokupl devresindeki bir galvanometre, referans maddesi ve örnek arasındaki sıcaklık farkını ( $\Delta T$ ) ölçerken, örneğe birleştirilmiş başka termokupl ise örneğin sıcaklığını gösterir. Kantitatif tayin TG, kalitatif değerlendirme ise DTG eğrisi üzerinden yapılır. Fakat DTG eğrisi yardımıyla daha yüksek bir doğruluğa ulaşılabilir. DTG, ağırlık değişimi sırasında meydana gelen dönüşümleri ve onların karakteristik sıcaklıklarını, özellikle dönüşümlerin başlangıç ve bitişini DTA eğrisinden daha kesin bir şekilde gösterir [64].

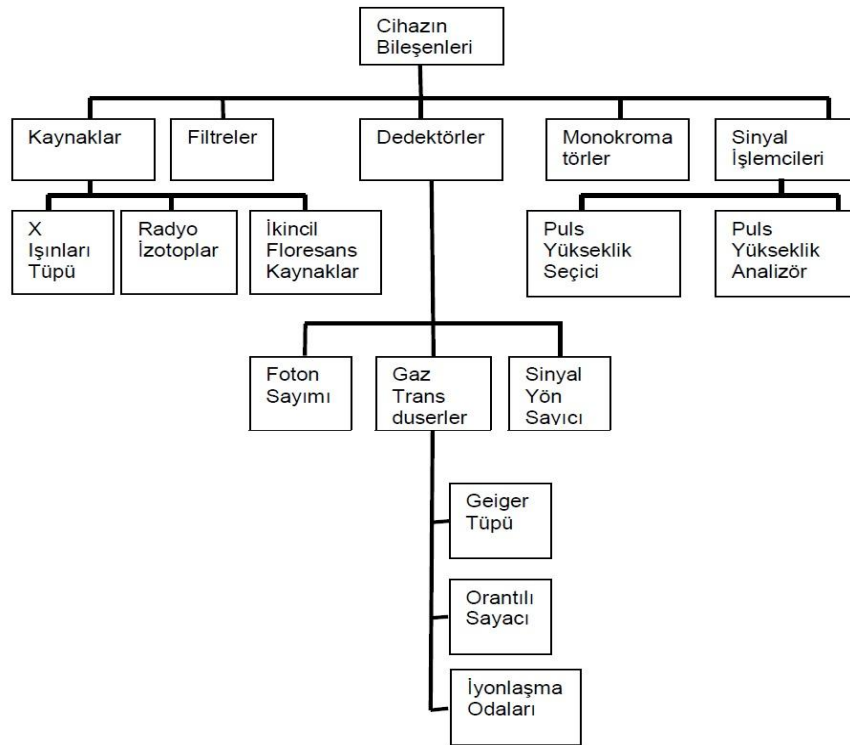
#### 2.4.5. X-Işınlari Difraktometrisi (XRD)

1912 yılında Von Laue tarafından keşfedildikten sonra, X-ışınları kırınımı bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağlamıştır. Örneğin; kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan kırınım çalışmalarıyla tayin edilmiştir. Ayrıca bu tür çalışmalar metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuşlardır. X-ışınları kırınımı son zamanlarda stereoidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık doğal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında da çok önemli rol oynamaktadır. X-ışınları kırınımı kristalin ve bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışınları toz kırınım yöntemi ise, katı bir numunedeki bileşikler hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir. Örneğin, toz yöntem ile bir katı numunedeki KBr ve NaCl yüzdeleri tayin edilebilirken diğer analitik yöntemlerle sadece numunedeki  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Br^-$  ve  $Cl^-$  iyon yüzdeleri tayin edilebilmektedir.

X-ışınları toz yöntemleri her bir kristal madde için X-ışını kırınım deseninin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin kırınım deseni karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki kırınım deseni ile tam uyuşursa (kırınım açıları aynı olursa), numunenin kimyasal bileşimi bulunabilir.

XRD yöntemi çoğunlukla ağır elementlerden oluşan, katı inorganik ve kristal halindeki maddelerin araştırılmasına uygun bir aygıtsal yöntemdir. XRD ölçümleri

için kullanılan cihazlar basit olarak Şekil 2.19.'daki blok diyagramına sahiptir. Yöntem, süper iletkenler, seramikler, metaller, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, korozyif maddeler, çelik kaplama malzemeleri, maden analizlerinde, toprak analizlerinde, safsızlık katkılanmış yarı iletkenlerde, böbrek ve mesane taşlarında, bazı adli konularda, bazı boyar maddelerde, pigmentlerde, çimentolarda, doğal veya yapay minerallerde, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayininde, inorganik polimerlerde, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması bazı kristal veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesinde olduğu gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir. Yaygın olmamakla birlikte bazı katı organik bileşiklerin, katı organik polimerlerin, plastiklerin, organik boyar maddelerin v.s. analizlerinde de kullanılmaktadır [64].



Şekil 2.19. X-Işını Toz Difraktometresinin bileşenleri [64]

X-Ray Diffraction (XRD) olarak bilinen X-Işını Difraksiyon spektroskopisi isminden anlaşılacağı üzere X-ışını denilen Ultraviyole ışıktan daha kuvvetli fakat Gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır.

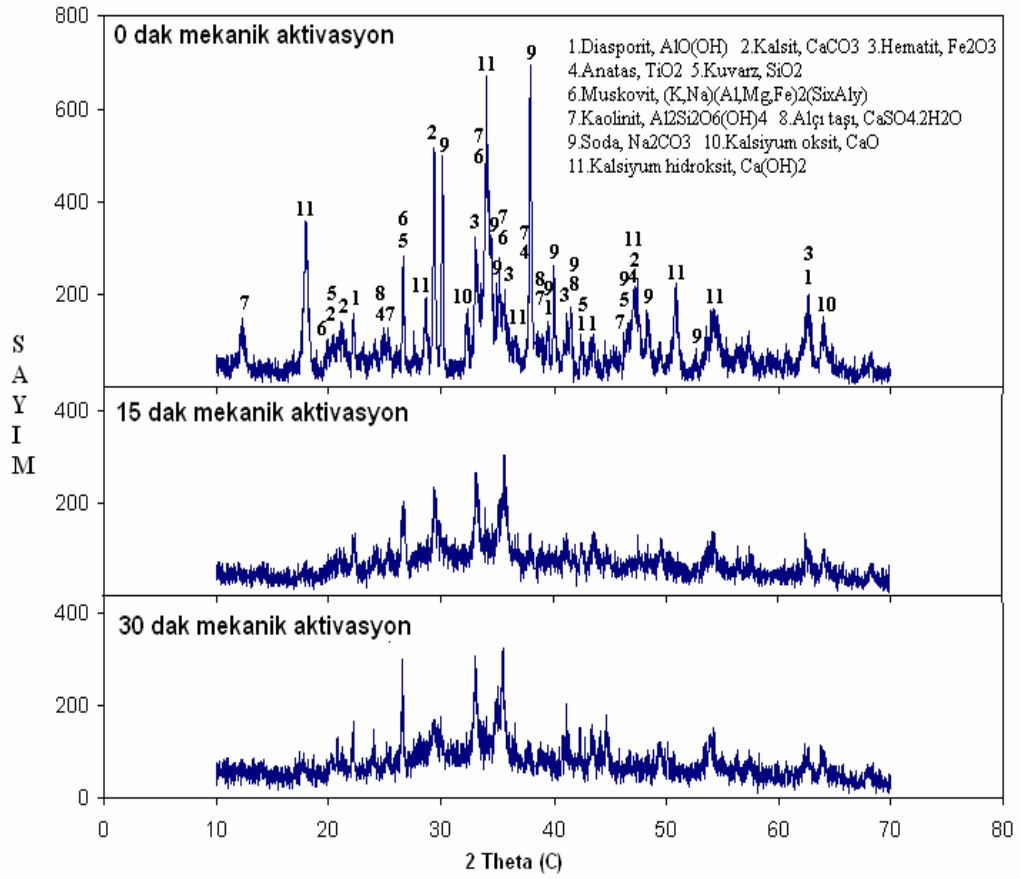
X-Ray Diffractometer denilen aletler ile yapılan bu karakterizasyonda örnek türüne göre değişik uygulamalar görülmektedir. Çalışma prensibi olarak örneğe X-

Işını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplaması söylenebilir. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde analiz edilebilmektedir.

XRD'yi çok kullanışlı yapan şey kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasında yatmaktadır.

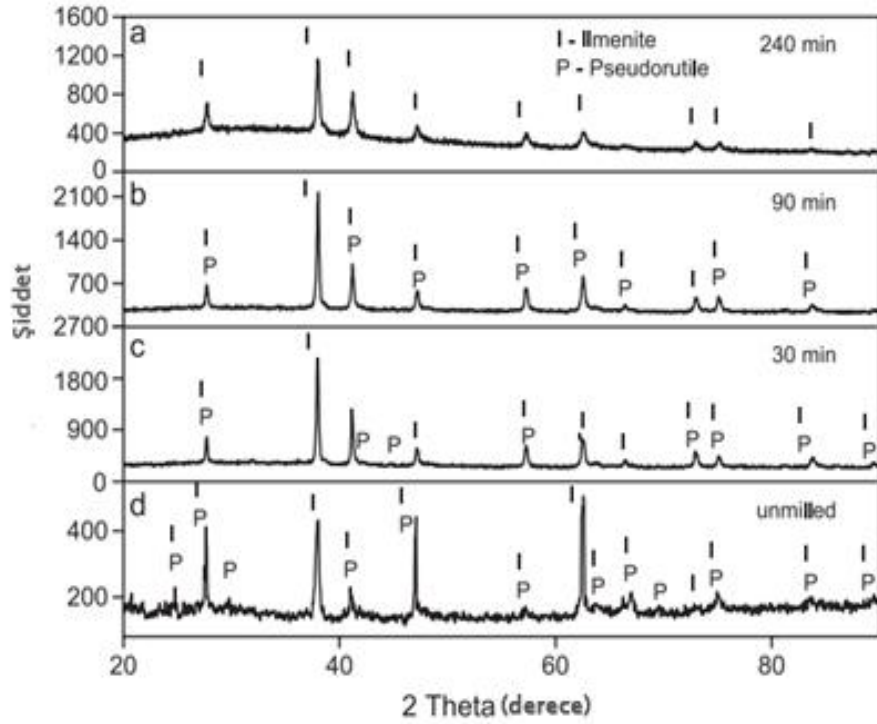
X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi, kristalit boyu ve yapı bozukluğunun belirlenmesi kadar, nitel ve nicel faz analizi, birim kafes parametrelerinin belirlenmesini ve kristal yapısının ortaya çıkarılmasını sağladığı için katı-hal özelliklerinin karakterizasyonunda önemli bir araç olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle XRD analizi, katılarda mekanik aktivasyonla ortaya çıkan dönüşümlerin ve değişimlerin incelenmesi için oldukça kullanışlı bir yöntemdir ve araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılmaktadır.

Taşkın vd. [45] yaptığı bir seri çalışmada boksit mineralinin mekanik aktivasyonu üzerinde çalışılmıştır. Diasporik boksit mineraline CaO ve soda külü katkısından sonra 15 ve 30 dakika süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Bu işlemler sonrası elde ettikleri numunelerin X-ışını difraksiyon analizi Şekil 2.20.'de verilmiştir. X-ışını analizi sonuçları, harmanda bulunan  $\alpha$ -kuvarz ve muskovitin yapısal kararlılığını koruduğunu, diasporit yapısında kısmen amorflaşma gerçekleştiğini, bunlara karşılık kalsit, hematit, kaolinit, soda, CaO ve  $\text{Ca(OH)}_2$  yapılarında ciddi oranda amorflaşma olduğunu ortaya koymuştur. Aktive edilmemiş boksit harmanının 600, 700 ve 800°C'de farklı sürelerdeki kalsinasyon ve oda sıcaklığındaki liç işlemleri sonrasında % 8-18 aralığında alumina elde edildiği, buna karşılık 15 dakika süreyle mekanik aktive edilmiş harmanın 800 °C'deki kalsinasyonu ve oda sıcaklığındaki liç işlemi sonrası % 70-77 aralığında alumina elde edildiği belirtilmiştir. Buradan da mekanik aktivasyon işleminin alumina kazanımını çok büyük bir hızla arttırdığını ortaya koymuşlardır.



Şekil 2.20. Mekanik aktive edilmemiş ve 15 ile 30' mekanik aktive edilmiş alkali katkılı ( $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{CaO}$ ) boksit cevherinin X-ışınları analizleri [45]

Sasikumar vd. [66] tarafından yapılan bir çalışmada ilmenit mineralinin mekanik aktivasyonu incelenmiştir. Bu çalışmanın Şekil 2.21.'de yer alan XRD sonuçları incelendiğinde, öğütülmemiş mineralde var olan pseudorutile aile piklerin, öğütme süresindeki artışa bağlı olarak azaldığı ve öğütme süresinin 240 dakikaya ulaşması ile tamamen yok olduğu belirlenmiştir.

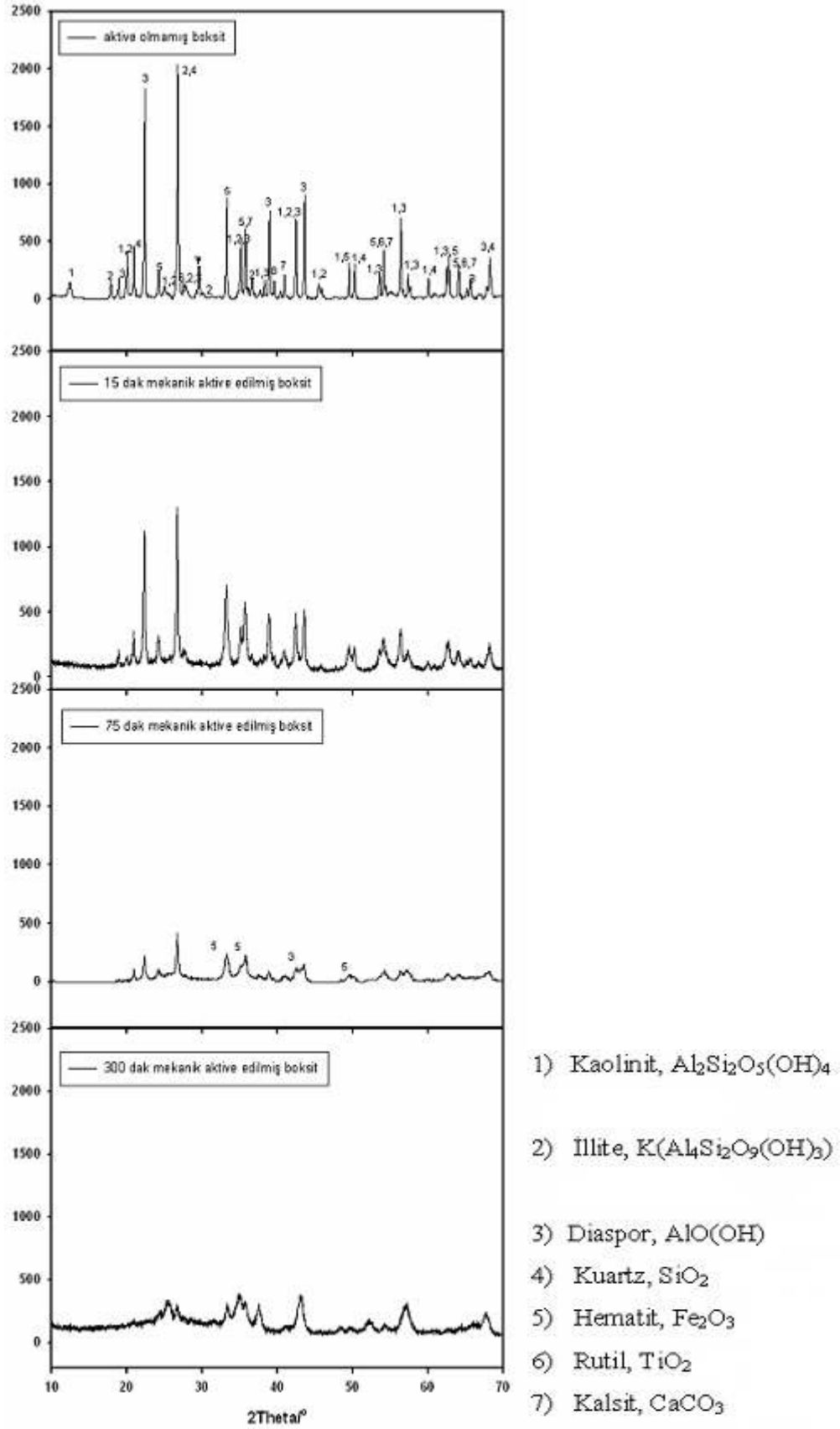


Şekil 2.21. Çeşitli süreler öğütülmüş ilmenit mineralinin XRD analizi [65]

Cebeci [67] tarafından yapılan çalışmalarda ise; Orijinal boksit ile 15', 75' ve 300' süre ile mekanik aktive edilmiş numunelerin X-ray eğrileri tek bir grafik üzerinde karşılaştırmalı olarak Şekil 2.22.'de verilmiştir. Şekil 2.22.'de, aktive edilmiş ve aktive edilmemiş boksit numunesinin pikleri karşılaştırıldığında, bütün difraksiyon pikleri, mekanik aktivasyon işleminin artan süresiyle gitgide artan oranda kısalmıştır. Bunun da nedeni boksit yapısındaki kısmi amorflaşma ve yapısal düzensizliklerin artmasıdır. Literatürde mekanik aktivasyonun mineral partiküllerin de amorflaşma sağladığı ifade edilmiştir.

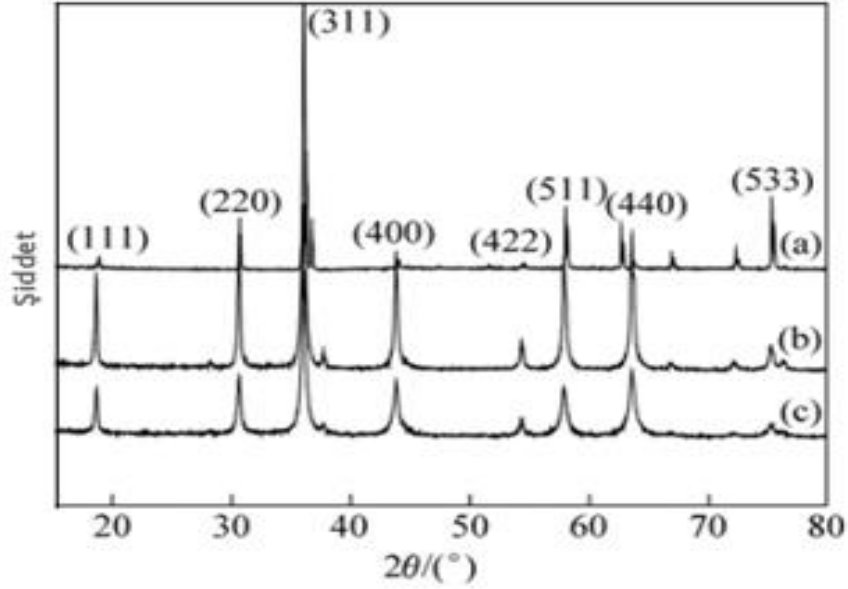
Tromans ve Meech [32] mekanik aktivasyon işleminin çok sayıda dislokasyon oluşumuna neden olduğunu, bunun da uzun mesafeli latis<sup>1</sup> periyodikliğinde azalmaya ve ötelemelere önderlik ettiğini belirtmişlerdir. Uzayan öğütme işlemleri sonrasında X-ışını paternlerindeki difraksiyon piklerindeki azalma ve kaybolmaların meydana gelmesiyle bu durumun yarı-kararlı bir amorf fazın oluşumu olarak sunulabileceğini de ifade etmişlerdir.

<sup>1</sup> Latis; Uzayı eşit aralıklı segmentlere bölen noktalar.



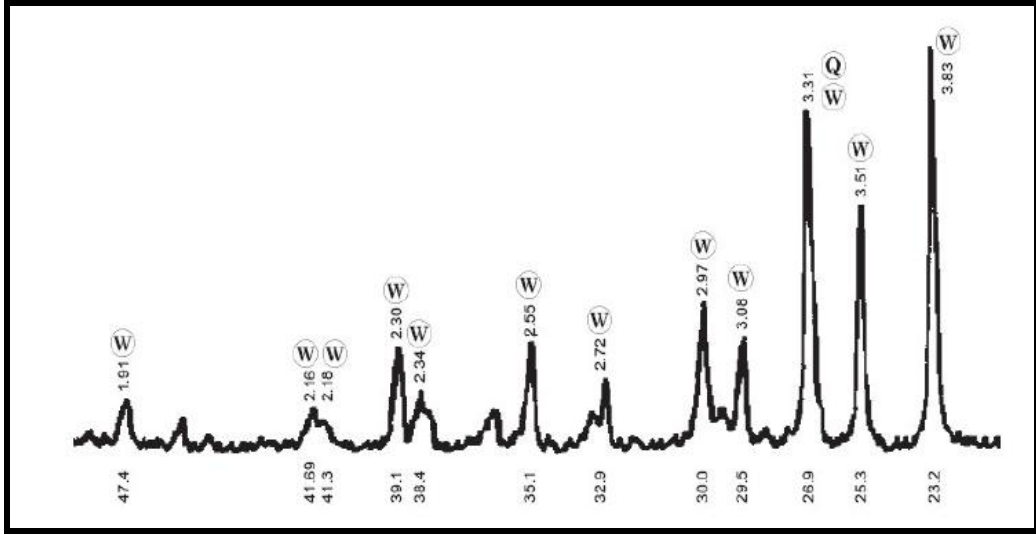
Şekil 2.22. Orijinal Boksit ile Birlikte 15', 75' ve 300' Mekanik Aktivite Edilmiş Boksit Numunesinin XRD Analizi [67]

Zhang vd. [68] tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, kromit cevherinin mekanik aktivasyonu incelenmiştir. Bu çalışmanın Şekil 2.23.'de yer alan XRD sonuçları incelendiğinde, öğütülmemiş mineralde düşük şiddette olan kromite ait piklerin ((111), (400), (422), (440)), öğütme süresindeki artışa bağlı olarak şiddetlerinde artış gözlenmiştir.



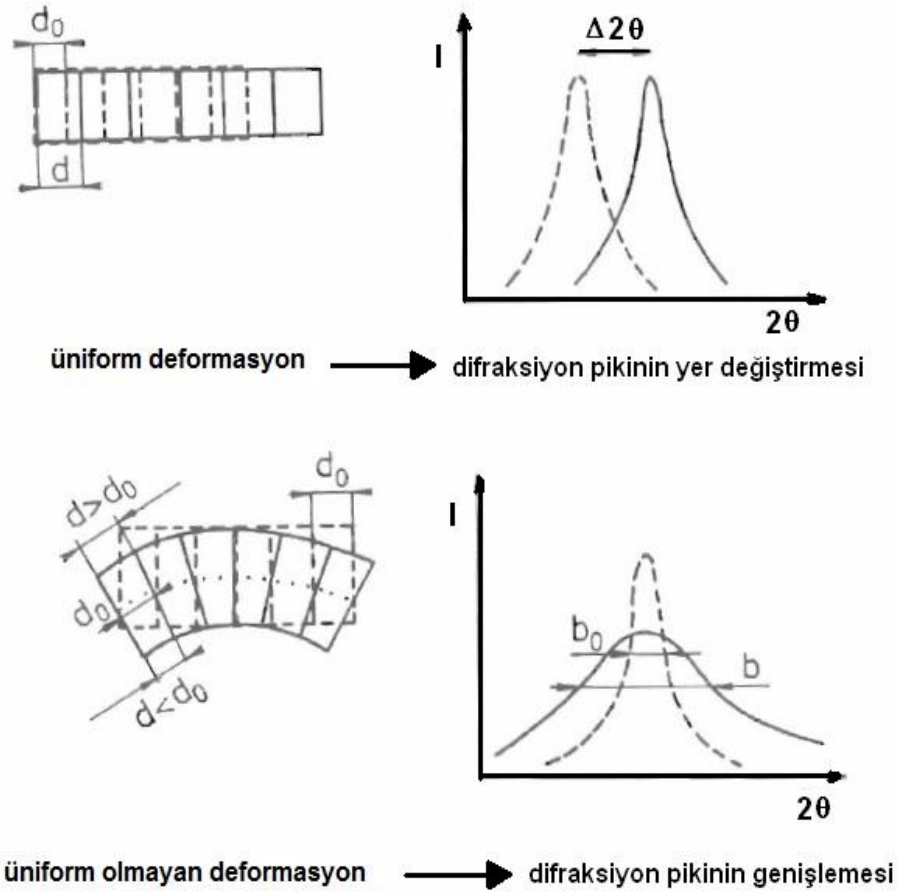
Şekil 2.23. Çeşitli süreler öğütülmüş kromit cevherinin XRD analizi ((a) aktive edilmemiş, (b) 10 dakika aktive edilmiş (c) 45 dakika aktive edilmiş) [68]

XRD ile vollastonit kayaçlarını tanımlamada temel olarak Şekil 2.24.'deki temel düzlem difraksiyonlarından yararlanılmış olan bir çalışmada [69] Cu K $\alpha$  ışımada, 3,83Å, 3,51Å, 3,31Å, 3,08Å ve 2,97Å latis mesafelerinin, sırasıyla 23,2°; 25,3°; 26,9°; 23,5° ve 30,0°  $2\theta$  açısız pozisyonundaki piklere karşılık geldiği bildirilmektedir. Vollastonitin çok stabil bir mineral olduğu, 1000°C'ye kadar herhangi bir kütle kaybına veya allotropik dönüşüme uğramadığından DTA ve TG'den herhangi bir bilgi alınamayacağı belirtilmektedir [69]. Ayrıca, başka mineraller de içerdiğinde, onların özgün termal reaksiyonlarının da kaydedileceği; fırınlanmamış parçaların dilatometrik testinde, ilerleyen lineer bir eğim göstereceğinden söz edilmektedir. Şekil 2.24.'de vollastonitin XRD analizi (Q=kuvars, W=vollastonit) yardımıyla elde edilen bulguları verilmiştir. Bu çalışma incelendiğinde, kuvars ve vollastonite ait pik şiddetleri belirgin bir şekilde gözlemlendiği anlaşılmaktadır [69].



Şekil 2.24.Doğal volastonitin X-ışını difraktometre (XRD) analizi (Q=kuvars, W=vollastonit) [69]

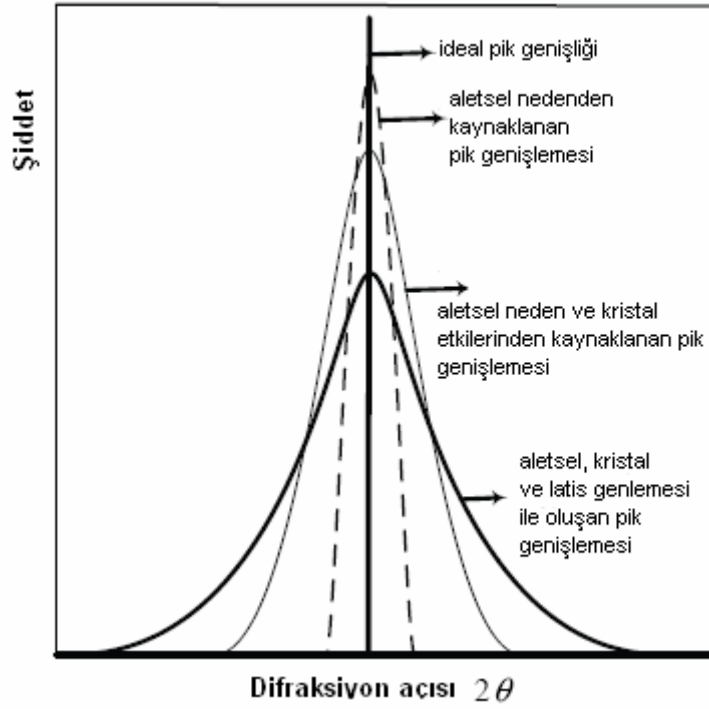
X-Işını difraksiyonu, kalitatif ve kantitatif faz analizlerini, birim hücre ve kristal yapı parametrelerinin hesaplanmasında, ayrıca kristal boyutu ve latis mesafelerinin tespit edilmesinde geniş şekilde kullanılmaktadır. Mekanik aktivasyonla katı yapılarda oluşturulan değişimlerin araştırılmasında da bu metottan yararlanılmaktadır. Bu değişimler, Şekil 2.25.'de gösterildiği gibi difraksiyon piklerinin kayması ve/veya genişlemesi şeklinde kendini göstermektedir [70].



Şekil 2.25. X-ışını difraksiyon piklerinin yer değışimi ve genişlemesi [70]

Şekil 2.25'den görüleceğı üzere, difraksiyon piklerindeki yer değışimi yapıda gerçekleşen uniform deformasyonun (makro genişleme olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşirken piklerdeki deformasyon üniform olmayan deformasyonların (mikro deformasyon olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşmektedir [70].

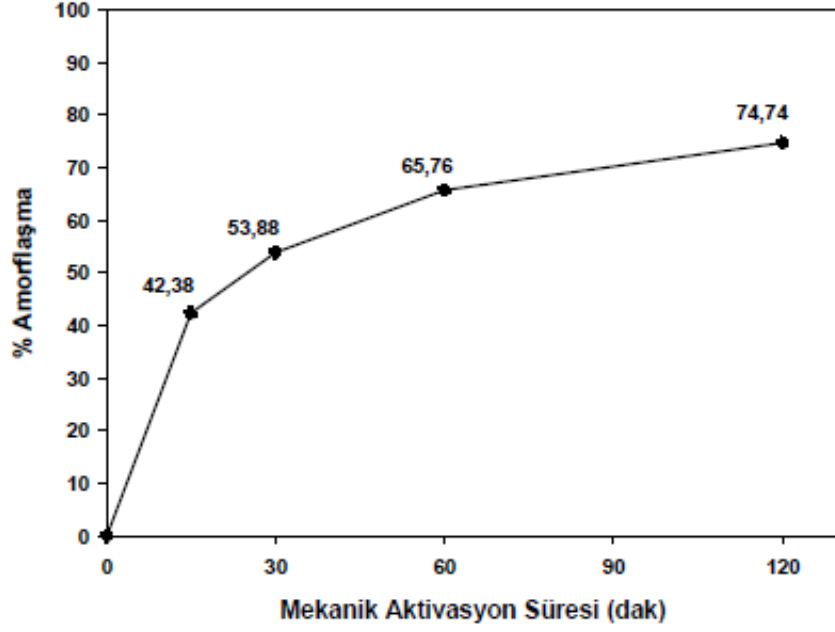
Pourghahramani [70] benzer şekilde mekanik aktive edilmiş malzemelerde plastik deformasyon ve kristal yapının düzensizleşmesi yani latis distorsiyonunun oluştuğı, ayrıca latis hataları ve amorflaşmanın meydana geldiğı, yapıda dislokasyon yoğunluğunun arttığı ifade etmiştir. Bu araştırmacı ideal bir pikin düz bir çizgiden ibaret olduğunu (Şekil 2.26.), ancak aletsel kaynaklardan, kristal hataları ve latis genişlemesi nedeni ile difraksiyonun pikinin boyunun kısalıp genişleme gösterdiğini ifade etmiştir.



Şekil 2.26. Difraksiyon pikinin genişlemesinin nedenleri [70]

Pourghahramani ve Forssberg [71] hematit üzerine yaptıkları çalışmada mekanik aktivasyonla sağlanan kristal yapısındaki değişimlerin X-ışını difraksiyon pikleri üzerindeki etkilerini ortaya koymuşlardır. Burada da pik boylarında kısalma, piklerde genişleme ve bir miktar pik kaymaları gözlenmiştir.

Mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak gerçekleşen ortalama amorfleşme miktarlarının değişimi Şekil 2.27.'de gösterilmiştir [72].



Şekil 2.27. Mekanik aktivasyon süresiyle alunit yapısındaki amorflaşma eğilimi [72]

Şekil 2.27.'de görüleceği üzere 15' mekanik aktivasyon sonrasında alunit yapısında yaklaşık % 42,38 lik amorflaşma görülmektedir. Bu değer 30' mekanik aktivasyon sonrası yaklaşık % 53, 88'e, 60' mekanik aktivasyon sonrası yaklaşık % 65, 76 ya ve 120' mekanik aktivasyon sonrası ise yaklaşık % 74,74 lük bir değere ulaşmıştır [72].

Yapıda amorflaşma olmasıyla alunitin reaksiyona girme kabiliyetinde artış olacağı ifade edilebilir.

Mekanik aktivasyon etkisini incelemek amacıyla XRD analizinin kullanıldığı benzer birçok çalışma literatürde yer almaktadır. Mermer tozu ve kuvars tozlarının öğütülmeleriyle kristal yapılarındaki mekanik aktivasyonla ortaya çıkan, amorflaşma, yeniden kristallenme veya bozuşma gibi değişimlerin tanımlanması amacıyla tez çalışmaları sırasında XRD analizi yoğun olarak kullanılmıştır.

#### 2.4.6. Tane Boyu Dağılımı Analizi (PSD)

Taneli bir malzemenin tanecik boyu dağılımı, malzemede var olan farklı boylardaki taneciklerin göreceli olarak tanımlanmasıdır.

Tanecik boyut dağılımı cevher hazırlama ve özellikle zenginleştirmede büyük öneme sahiptir. Taneciklerin kırma ve öğütme devrelerindeki, zenginleştirme

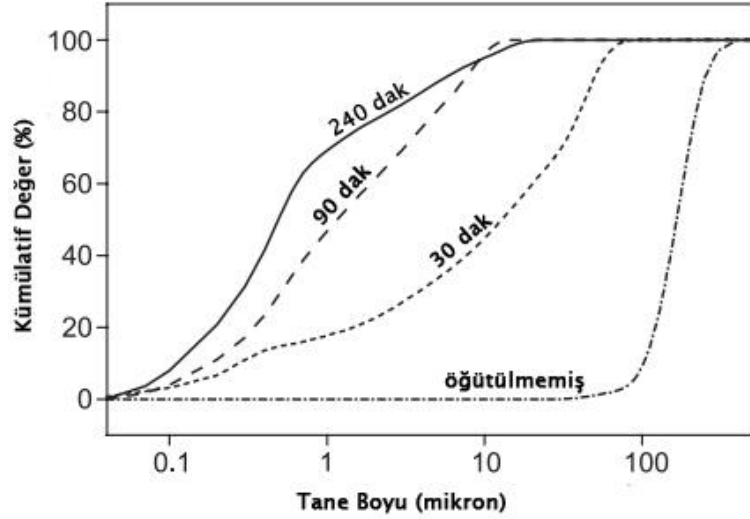
aygıtlarındaki, katı-su ayırım işlemleri, kavurma ve peletleme gibi metalurjik süreçlerdeki davranışları büyük oranda tanecik boyuna bağlıdır. Bu nedenlerle madencilik alanlarında yapılan araştırmalarda tane boyu ölçümü sıkça kullanılmaktadır.

Kireçtaşının tane boyutu, termal bozunma sürecini etkileyen en önemli değişkenlerden biridir. Ayrışma taneciğın merkezinden yüzeyine doğru ilerlediği için, büyük çaplı tanelerin ayrışması çok zordur ve fazla zaman gerektirmektedir. Büyük tanelerde, tanecik içinde oluşan karbon dioksit gazının açığa çıkmak için geçeceği yol uzadığından, gazın çıkabilmesi için gerekli basınca oldukça yüksek sıcaklıklarda ulaşılabilir. Termal bozunmanın yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi ise, tanecik yüzeyinde sinterleşmenin başlamasına neden olmaktadır [73]. Olumsuz ayrışma koşullarında, tanecik yüzeyinde sinterleşme ve/veya tekrar karbonatlaşma olabilmekte; tanecik merkezinde ise ayrışmamış karbonat çekirdeği kalabilmektedir. Bu koşullar altında, yoğunluğu fazla, aktifliği ve yüzey alanı düşük bir kireç oluşmaktadır.

Ayrıca termal bozunma sırasında tanecik içinde oluşan sıcaklık profili, artan ısıtma hızı ve tanecik çapı ile artmaktadır. Tanecik çapı büyükse veya termal bozunma süresi kısa ise bu profil, işlem süresince korunmaktadır. Karbon dioksitin açığa çıkmak için geçeceği yol kısa olduğundan küçük tanecikler, büyük taneciklerden daha düşük sıcaklıklarda ve daha hızlı kalsine olma eğilimindedir. Tane boyutunun küçük olmasının diğer bir sonucu da yüzey alanının artması ve ısı transferinin daha iyi gerçekleşmesidir [73].

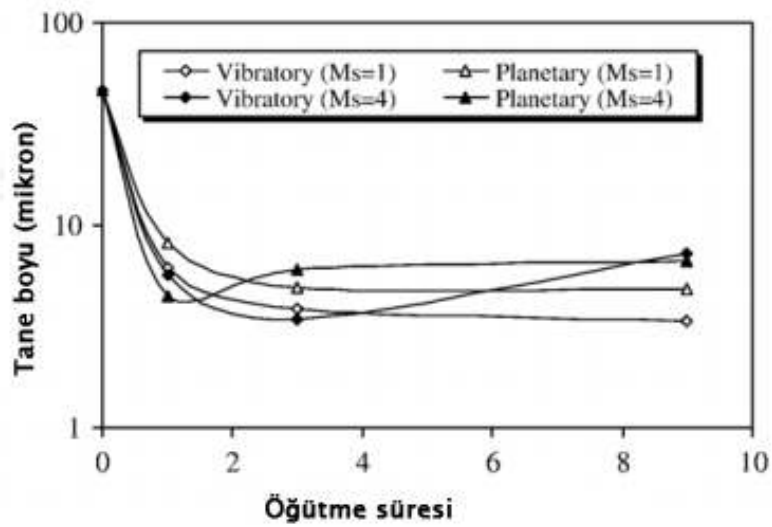
Tanecik çap aralıkları geniş aralıklarda değişen bir karışımın kalsine edilmesi istendiğinde, uygun ayrışma sıcaklığını belirlemek zordur; çünkü, küçük taneciklerin tamamen kalsine olduğu sıcaklık aralığında büyük tanecikler kalsine olmaz; büyük taneciklerin kalsine olduğu sıcaklık aralığında ise küçük tanecikler sinterleşme eğilimi göstermektedir. Sabit bir sıcaklıktaki, ayrışma hızı, tanecik çapı ile ters orantılı olmakta; yani, tanecik çapı küçüldükçe hız artmaktadır.

Sasikumar vd. [66] tarafından yapılan bir çalışmada ilmenit mineralinin mekanik aktivasyonu incelenmiştir. Bu çalışmanın Şekil 2.28.'de yer alan tane boyu analiz sonuçları incelendiğinde, ilmenit mineralinin tane boyunun 90 dakika öğütme süresine kadar küçüldüğü, ancak 90 dakika öğütme süresinden sonra arttığı belirlenmiştir.



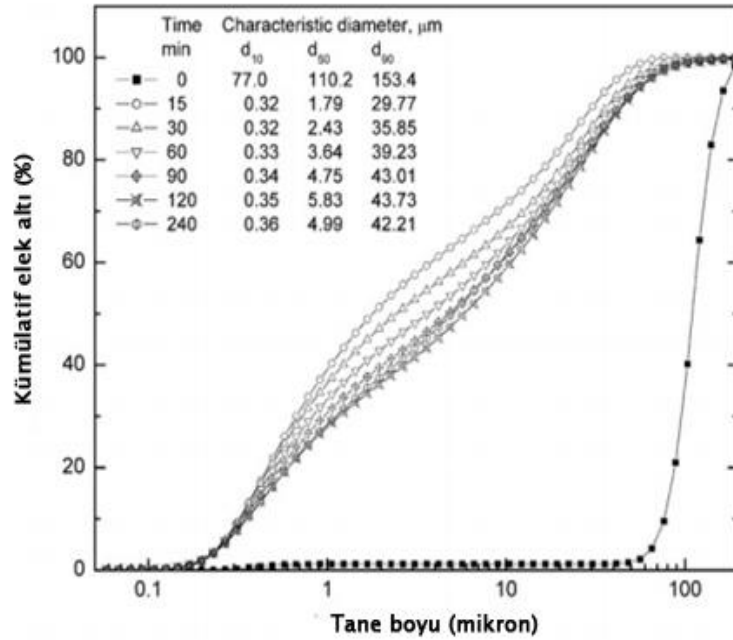
Şekil 2.28. Çeşitli süreler öğütülmüş ilmenit mineralinin PSD grafiği [66]

Pourghahramani vd. [71] tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, mekanik aktivasyonun hematit cevherinin indirgenme davranışı üzerine etkileri araştırılmıştır. Öğütücü ortam yüzey alanı ( $M_s$ )  $1 \text{ m}^2/\text{kg}$  ve  $4 \text{ m}^2/\text{kg}$  iken, titreşimli değirmen ile gezegensel değirmenin kullanıldığı çalışmanın Şekil 2.29.'da yer alan tane boyu analiz sonuçları incelendiğinde,  $M_s=1$  iken hematit cevherinin tane boyunun 2 saat öğütme süresine kadar azaldığı, 2 saatten sonra değişmediği belirlenmiştir. Ancak  $M_s=4$  olarak değiştirildiğinde, hematit tane boyunun gezegensel değirmende 1,5 saat, titreşimli değirmende ise 4 saat öğütme süresinden itibaren arttığı gözlenmiştir.



Şekil 2.29. Çeşitli süreler öğütülmüş hematit mineralinin PSD grafiği [71]

Alex vd. [74] tarafından yapılan bir çalışmada ise, mekanik aktivasyon yardımı ile gibsitte boehmit sentezi incelenmiştir. Bu çalışmanın Şekil 2.30'da yer alan tane boyu analiz sonuçları incelendiğinde, boehmit mineralinin tane boyunun 15' öğütme süresine kadar azaldığı, ancak 15 dakika öğütme süresinden sonra arttığı belirlenmiştir.



Şekil 2.30. Çeşitli süreler öğütülmüş boehmit mineralinin PSD grafiği [74]

Mekanik aktivasyon etkisini incelemek amacıyla PSD analizinin kullanıldığı benzer birçok çalışma literatürde yer almaktadır. Bu tez çalışmasında da, mekanik aktivasyonun, aşırı öğütülmüş mermer tozu ve kuvars tozu karışımlarının tanecik boyut dağılımını nasıl etkilediğini belirlemek üzere, tane boyu dağılımı analizleri yapılmış ve öğütülmüş örneklerdeki tane boyu değişimleri ortaya çıkarılmıştır.

#### 2.4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM ve EDAX)

Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lu yıllarda geliştirilmiştir. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil (secondary) elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur.

Kimyanın, malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük bir önem taşır. Bu tür bilgiyi sağlamanın klasik yöntemi yüzey karakterizasyonunda hala önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskoptur. Son zamanlarda çok daha yüksek çözünürlüğe sahip üç teknik kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır; bu teknikler taramalı elektron mikroskobu (SEM), taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM)'dur. Son iki yöntem bazen taramalı prop mikroskobu (SPM) şeklinde ortak bir isimle de adlandırılır. Bu tekniklerin her biri ile bir görüntü elde etmek için katı numunenin yüzeyi, hassas bir şekilde odaklanan elektron demetiyle (1) yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (örn. x yönünde) tarama yapılır, (2) demet başlangıç pozisyonuna döner ve (3) aşağı doğru (y yönünde) standart belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır. Bu işlem söz konusu yüzey alanı tamamen taranana kadar tekrarlanır. Bu tarama işlemi sırasında yüzey üstünde (z yönü) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürülmek üzere bir bilgisayar sisteminde toplanır.

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını flüoresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi (1) taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve (2) elektron mikroprob analizde kullanılan X-ışını emisyonudur.

Şekil 2.31.'de görülen manyetik kondensör ve objektif mercek sistemi, görüntüyü 5 ile 200 nm'lik numune üzerindeki son nokta boyutuna indirgeme görevi görürler. Bir veya daha çok sayıda mercekten oluşan kondensör mercek sistemi, elektron demetinin objektif merceklere ulaştırılmak üzere yönlendirilmesini sağlar, objektif mercekler ise numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumludur. Mercekler genel olarak silindirik simetrik olup, 10-15 cm yüksekliğindedir [64].

SEM ile tarama, objektif merceklerin arasına yerleştirilmiş iki çift elektromanyetik sarım ile sağlanır. Sarım çiftlerinden biri, demeti numune boyunca (x) yönünde kaydırırken, diğer çift (y) yönünde saptırır. Taramanın yapılabilmesi için tarama sarımlarından birine elektrik sinyali uygulanır ve elektron demeti mercek sisteminin merkez ekseninin bir yönünden numuneye çarpar. Bu sarım çiftine (yani x

sarımlarına) uygulanan elektrik sinyalinin zamanının bir fonksiyonu olarak değiştirmek suretiyle elektron demetinin numune boyunca düz bir doğru üzerinde hareket ettirilmesi ve daha sonra tekrar başlangıç (orijinal) pozisyonuna dönmesi sağlanır. Çizgi taraması tamamlandıktan sonra diğer sarım grubu (y sarımları) kullanılarak demet (y) yönünde biraz kaydırılır ve sonra (x) sarımlarını kullanarak (x) yönünde demet kaydırması tekrarlanır.

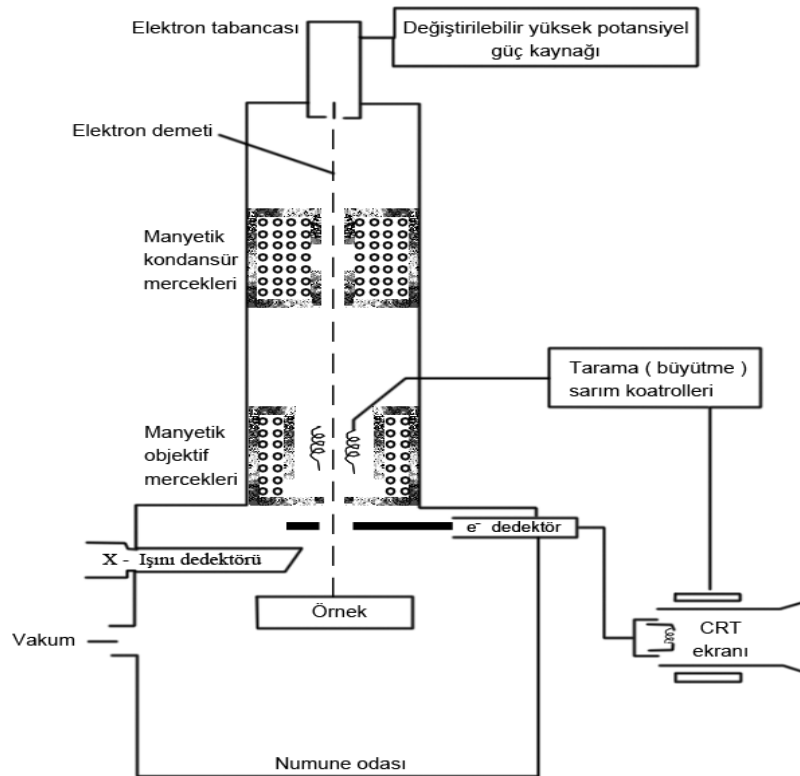
Demetin bu şekilde hızla hareket ettirilmesiyle tüm numune yüzeyi elektron demetiyle ışınlanabilir. Tarama sarımlarına uygulanan sinyaller ya analog ya da dijitaldir. Dijital taramanın üstünlüğü, elektron demetinin hareketinin ve incelenecek bölgeyi bulmasının çok iyi bir şekilde tekrarlanabilir olmasıdır. Numuneden alınan sinyal kodlanır ve demetin (x) ve (y) pozisyonlarını dijital olarak temsil eden formda hafızaya alınır.

Elektron demetinin (x) ve (y) yönünde tarama yapmasını sağlayan sinyalleri yöneten sistem, aynı anda katot ışınları tüpünün (CRT) dikey ve yatay eksenlerinin taranmasını sağlar. CRT üzerindeki nokta şiddetini kontrol eden bir dedektör çıkış sinyalini kullanarak numunenin bir haritasını oluşturur. Bunu yaparken numunenin yüzeyindeki belirli bir alanda oluşturulan sinyalin CRT ekranında buna karşı gelen bir nokta ile birebir korelasyonu sağlanır. SEM ile görüntüde sağlanabilecek büyütme (M);  $M = W / w$  ile verilir.

Burada W, CRT ekranın genişliği, w ise numune boyunca tek bir tarama çizgisinin genişliğidir. W bir sabit olduğundan w'yi azaltarak büyütme (M) arttırılabilir. Büyütme faktörü ile numune boyunca tarama genişliği arasındaki ters orantı nedeniyle sonsuz küçük bir noktaya odaklanan elektron demetiyle sonsuz bir büyütme sağlanabilir. Ancak diğer pek çok faktör, ulaşabilecek büyütme oranını 10 kat ile (10 x), 100 000 kat (100 000 x ) arasında sınırlar.

Numune ve numune tutucu, numune odaları numunelerin hızlı bir şekilde değiştirilebilmesine uygun olarak tasarlanmıştır. Normal basınçtan 10-4 torr veya daha düşük bir basınca hızla ulaşabilmek için yüksek kapasiteli vakum pompaları kullanılır. Numune tutucular veya raflar, çoğu cihazda bir kenarı birkaç cm'den fazla numuneleri tutabilecek özelliktedir. Ayrıca numune tutucular x, y ve z yönlerinde hareket ettirilebilir ve her bir eksen etrafından döndürülebilir. Sonuç olarak çoğu numunelerin yüzeyleri hemen hemen bir yönden gözlenebilir. Çalışması en kolay olan numuneler elektriği iletkenlerdir. Çünkü engellenmemiş veya yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan

yapay verileri en aza indirir. Ayrıca, elektrikçe iyi iletken numuneler genellikle ısıyı iyi iletiklerinden ısısal bozunma olasılığı da en azdır. Ancak, ne yazık ki çoğu biyolojik ve mineralojik numuneler iletken değildir. İletken olmayan numunelerin SEM görüntülerini elde etmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Fakat en çok uygulanan tekniklerde numune yüzeyine tozlaşma veya vakum da buharlaştırma uygulanarak ince bir metalik film tabakasıyla kaplanır. Kaplama işlemlerinde dikkat edilecek nokta, aşırı kalın kaplamanın yüzey ayrıntılarını örtmesidir. Bu nedenle optimum bir kalınlığın seçilmesi gerekir. Taramalı elektron mikroskoplarda elektron için en yaygın transduser tipi X-ışınları sintilasyon transduserlerine (dönüştürücülerinde) benzer fonksiyona sahip simülasyon düzenekleridir. Bunlarda katkılanmış bir cam veya plastik hedef üzerine bir elektron çarptığında görünür bölgede aşırı miktarda foton yayınlanır. Fotonlar, cihazın yüksek vakum bölgesi dışında yer alan bir foto çoğaltıcı tüpe bir ışık borusu vasıtasıyla iletilir. Sintilasyon dönüştürücülerinde ortalama 105 ile 106 katlık bir çoğaltma sağlanır.



Şekil 2.31. Taramalı elektron mikroskop blok diyagramı [64]

Amorf yapıdaki malzemelerin kristal dönüşümü atomlar arasındaki bağların kırılmasını gerektirir. Bu durum dışarıdan numuneye verilecek termal enerji ile

mümkün olmaktadır. Bu ısı malzemeye rastgele değil belirli sürelerde ve miktarlarda yani, kontrollü olarak verilir. Bu ısıyla ve gerekli ısı işlem süresince malzemede faz dönüşümü gerçekleşirken, iç yapıda boyutsal ve hacimsel dönüşümlerde gerçekleşmektedir.

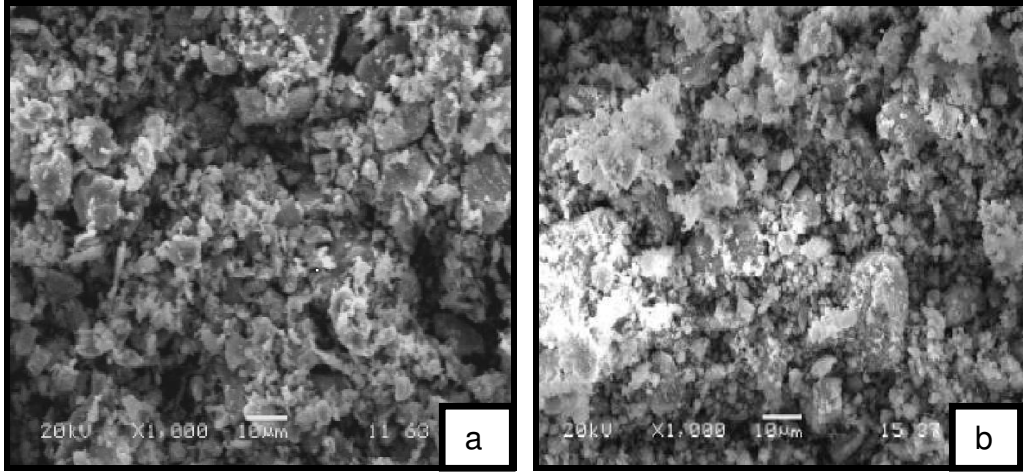
Belirli miktarlardaki ısı uygulama esnasında meydana gelen bu faz dönüşümleri, malzemenin içerisinde atomik anlamda farklı merkezlerde gerçekleşir.

Malzemenin kristalleşmesi ilk olarak çekirdekler halindeki küçük kristaller biçiminde oluşur. Bu nedenle kristalleşme işlemi; çekirdeklenme ve kristalleşme olarak iki şekilde gerçekleşir. Çekirdeklerin oluşumu esnasında kritik büyüklüğe erişildiğinde kararlı fazların gerçekleştiği bölgeler oluşur. Sonuçta ısı işlem sırasında kristaller bu çekirdekler üzerinde büyürler. Bu esnada ana fazın bütün elemanları kimyasal enerji ve yapısal anlamda özdeş yani homojen ya da yapıları boşluk veya safsızlıklar içeren bir heterojen şekilde olabilir.

Taramalı Elektron mikroskopu ile yapılan SEM analizleri bize malzemelerde ısı işlem süresince meydana gelen değişiklikleri yani çekirdeklenme, kristal büyümesi, atomik oranlar ve kristal yapısı gibi özellikler hakkında ayrıntılı bilgi sağlamaktadır. EDAX analizi ile yapıda mevcut elementler ve stokiyometrilere hakkında bilgi edinilir. Aktivasyon öncesi ve sonrası numunelerdeki birçok elementin mapping (haritalama) yönteminin kullanılması ile, yapıdaki dağılımları da incelenebilir.

Yüzey hakkında bilgi edinmek için yapılan diğer çalışmalara kıyasla daha güvenilir olduğundan, taramalı elektron mikroskopu ile görüntüleme yöntemi araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılmaktadır.

Cebeci [67] tarafından yapılan çalışmada, mekanik aktivasyonun boksitin termal bozulmasındaki etkisini incelemek üzere termal analizler (TG, DTG, DTA ve DSC) yapılmıştır. Hem orijinal, hem de 600 devir/dakika dönme hızında 75 dakika mekanik aktivasyonu sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 2.32.(a) ve Şekil 2.32.(b)'de görülmektedir.

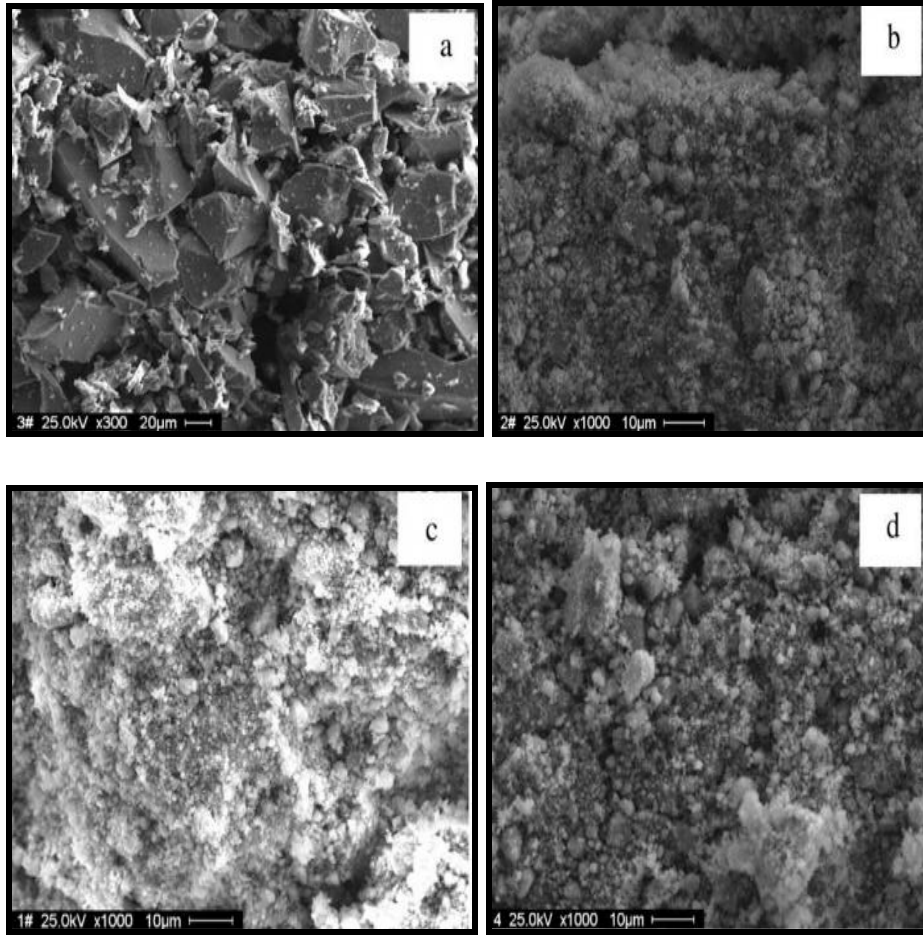


Şekil 2.32. (a) Orijinal, (b) 600 devir/dakika dönme hızında 75 dakika aktive edilmiş numunenin SEM görüntüsü [67]

Yukarıdaki şekillerden görüldüğü gibi halkalı değirmende ön öğütme işleminin de katkısı ile orijinal Muğla boksitinin 10  $\mu\text{m}$  altı ve üstü bir tane dağılımının olduğu görülmektedir. Fakat genellikle tanelerin 10  $\mu\text{m}$  ve üstü boyutlarında olduğu görülmektedir. Hâlbuki 600 devir/dakika dönme hızında 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, tanelerin oldukça ufalandığı ve tane boyut dağılımının hem daha homojen hale geldiği, hem de tamamının 10  $\mu\text{m}$  altına öğütüldüğü ve pülverize hale geldiği görülmektedir. Hatta tanelerin büyük kısmının çok küçük (yaklaşık 1  $\mu\text{m}$ ) hale gelip aktivasyonun etkisiyle de kısmen aglomera hale gelmeye başladığı anlaşılmaktadır.

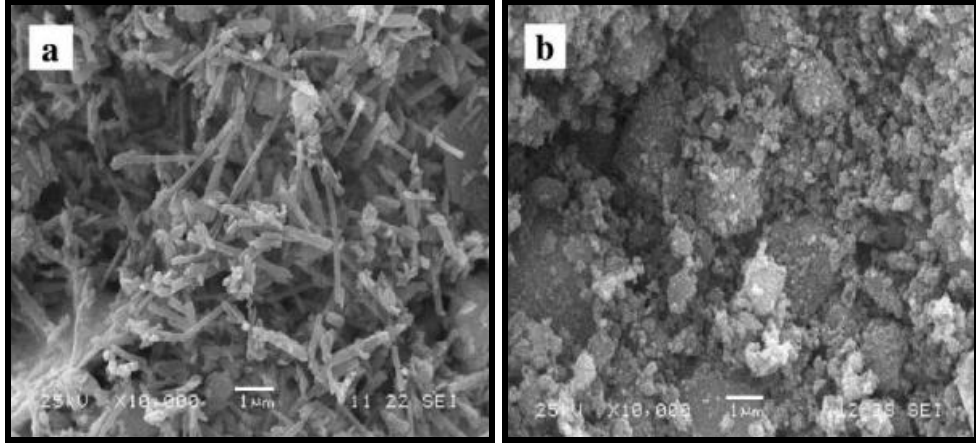
Cebeci [67] tarafından yapılan çalışmada, boksitin mekanik aktivasyonu çalışmalarında EDAX analizi incelendiğinde elde edilen spektrumlardan, numunede Al, Fe, Si, K, Ca, O, C ve Ti olduğu anlaşılmaktadır. Orijinal numunenin spektrumları, numunede en çok Al, O, Si ve Fe olduğunu göstermektedir. Bu elementlerin çeşitli bileşikleri, yapılan x-ray analizinde de tespit edilmiş ve bu veriler x-ray analizi tarafından da doğrulanmıştır. Aynı benzer sonuç aktive edilmiş numunenin EDAX analizinde de görülmektedir.

Zhao vd. [75] tarafından yapılan bir çalışmada, mekanik aktivasyonun pirotitin liç kinetiği üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmanın Şekil 2.33.'de yer alan SEM görüntüleri incelendiğinde tane boyunun öğütme süresine paralel olarak azaldığı ancak artan sürelerde agregasyonların gözlemlendiği belirtilmiştir.



Şekil 2.33. Çeşitli süreler öğütülmüş pirotit mineralinin SEM görüntüleri ((a) öğütülmemiş, (b) 10 dakika öğütme, (c) 820 dakika öğütme, (d) 40 dakika öğütme) [75]

Tang vd. [76] tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, mekanik aktivasyonun kaolin liçindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmanın Şekil 2.34.'de yer alan SEM görüntüleri incelendiğinde, öğütülmemiş cevherde gözlenen iğne şekilli tanelerin 4 saat öğütme süresi ile kaybolduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.34.Çeşitli süreler öğütülmüş kaolin mineralinin SEM görüntüleri ((a) öğütülmemiş, (b) 4 saat öğütülmüş) [76]

Öğütme sonucu minerallerin yüzey yapısını incelemek amacıyla SEM analizinin kullanıldığı benzer birçok çalışma literatürde yer almaktadır. Bu tez çalışmasında da, aşırı öğütülen mermer tozu ve kuvars tozu örneklerinin yüzey morfolojisini incelemek üzere taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda; aşağıdaki materyaller ve yöntemler kullanılmıştır.

#### 3.1. Materyal

- **Atık mermer tozu çamuru:** Afyon İscehisar Mermer Kalkınma Kooperatifi'nin atık havuzundan temin edilen beyaz mermer tozu çamuru numuneleri kurutularak yapılarındaki su uzaklaştırılmış ve deneyler sırasında ağzı kapalı kutularda saklanan kuru haldeki bu numuneler kullanılmıştır.

- **Kuvars tozu:** Eczacıbaşı-ESAN'dan temin edilen kuru haldeki kuvars tozu örneği ağzı kapalı kutularda muhafaza edilerek kullanılmıştır.

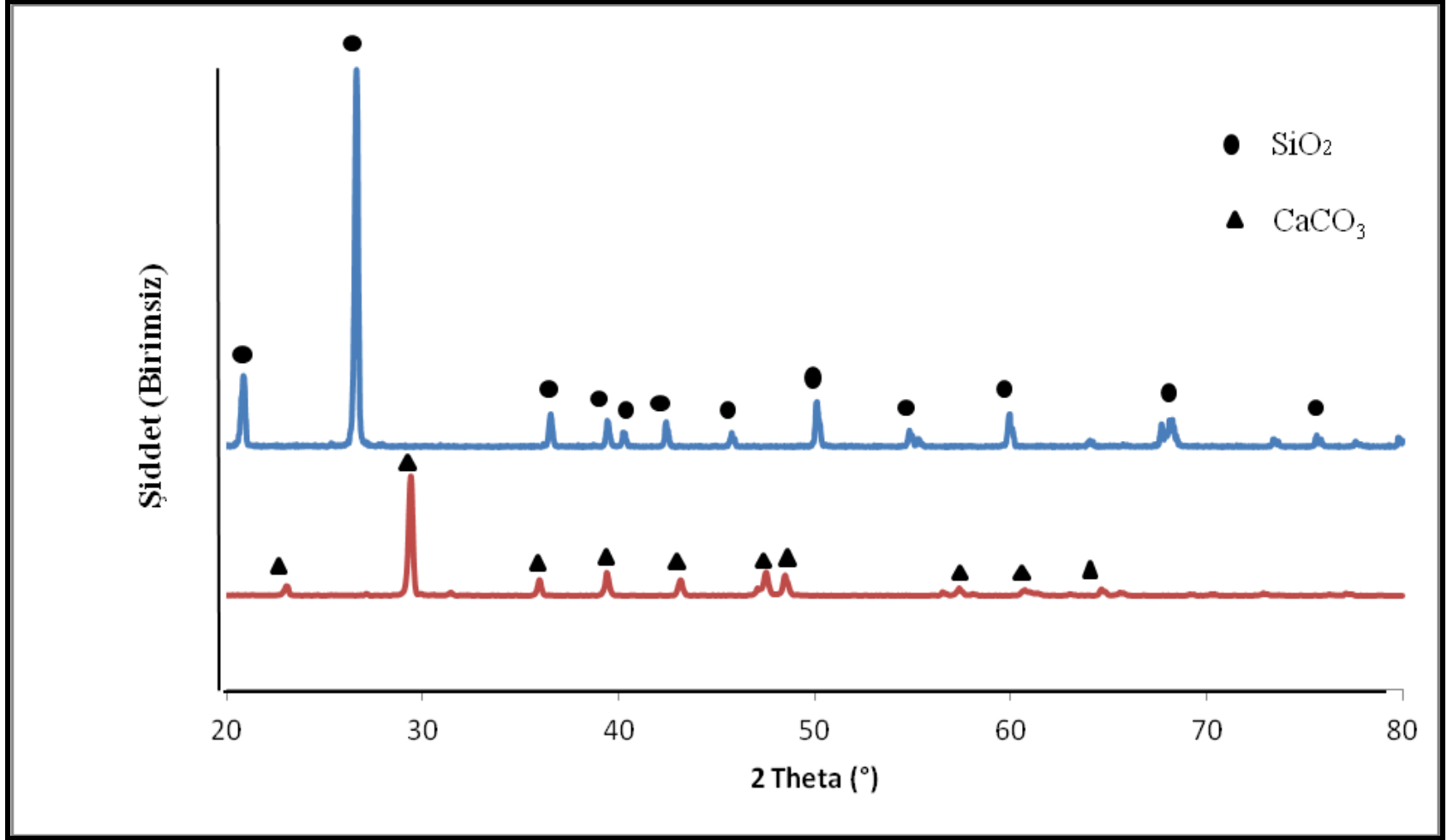
- **Seramik Yer Karosu Tozu:** Bilecik Bien Seramik A.Ş. tarafından sır, granül halde yer karosu massesi ve kuru halde temin edilen hammaddeler kullanılmıştır. Daha sonra laboratuvar ortamında değişik oranlarda seramik yer karosu çamuru haline getirilmiştir.

Afyon İscehisar'da üretimi yapılan mermer numunelerinin, kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.1.'de, XRD analiz sonuçları ise Şekil 3.1.'de yer almaktadır.

Çizelge 3.1. Mermer tozu (001) ve kuvars tozu (002) örneklerinin kimyasal analizler sonuçları

| Bileşen                        | %      |
|--------------------------------|--------|
| <b>Kuvars tozu</b>             |        |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,14   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,65   |
| SiO <sub>2</sub>               | 98,96  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,188  |
| Ateşte kayıp (1000°C)          | 0,06   |
| <b>Mermer tozu</b>             |        |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,102  |
| MgO                            | 0,205  |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,251  |
| CaO                            | 55,850 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,194  |
| Ateşte kayıp (1000°C)          | 43,39  |

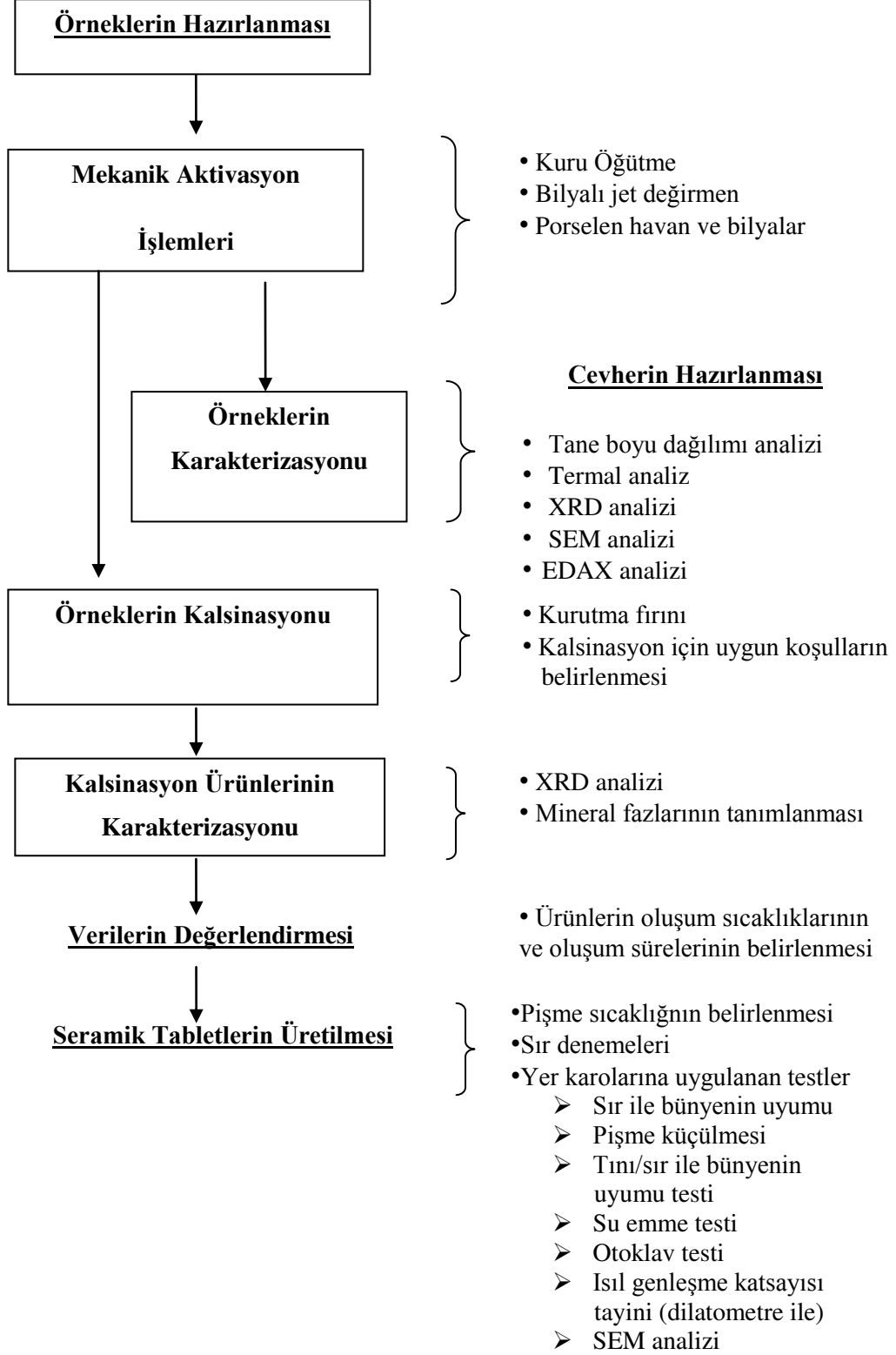
Kimyasal analiz sonuçlarıyla elde edilen hesaplamalar sonucunda kuvars tozunda SiO<sub>2</sub> miktarı yaklaşık % 98,96 olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde mermer tozunda CaO miktarı ise yaklaşık %55,86 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.1. 001ve 002 kodlu numunelere ait XRD desenleri

### 3.2. Yöntem

Tez kapsamında yapılan çalışmalar Şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Deneysel yöntemin akım şeması ve yapılan çalışmaların özeti

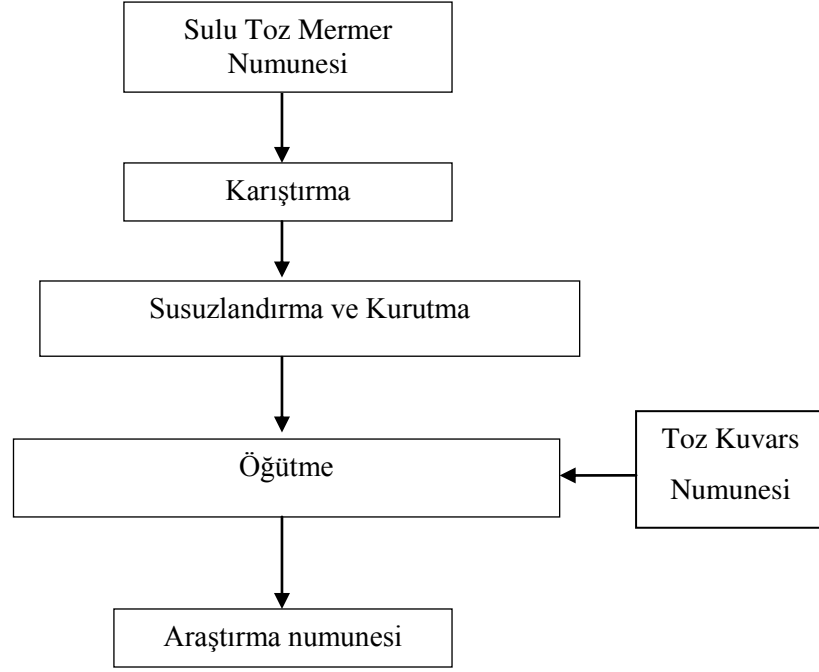
Tez kapsamında yapılan çalışmaları; numune temini ve karışım hazırlanması, ğtme işlemleri (mekanik aktivasyon), kavurma işlemleri, yapay vollastonitin değerlendirilmesi, karakterizasyon çalışmaları olarak beş başlık altında toplamak mümkündür.

### **3.2.1. Numune Temini ve Karışım Hazırlanması**

Toz boyutunda olan mermer numunesi fabrika atık havuzundan kürek yardımıyla örnekleme yapılarak sızdırmaz bidonlara konularak alınmış ve Bozüyük Meslek Yüksekokulu Seramik Atölyesi'ne nakledilmiştir. Getirilen ~25 kg ağırlığındaki sulu mermer numuneleri uygun homojenizasyon sağlanması için önce seramik atölyesinde bulunan karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış ve numunenin suyunun uzaklaştırılması için kurutma işlemi yapılmıştır.

Kurutulan mermer tozu karışımından konileme dörtleme yöntemi ile alınan numuneler gövdesi ve bilyaları porselenden imal edilmiş Gabbrielli 2B marka sır hazırlamada kullanılan bilyalı değirmende Eczacıbaşı Esan Firması'na ait kuvars tozu numunesiyle beraber farklı oranlarda ve farklı öğütme koşullarında kuru öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

Tez kapsamında yapılan bütün çalışmalarda ağzı kapalı plastik kaplarda muhafaza edilen bu numune kullanılmıştır. Numune hazırlanması akım şeması ise şekil 3.3.'te verilmektedir.



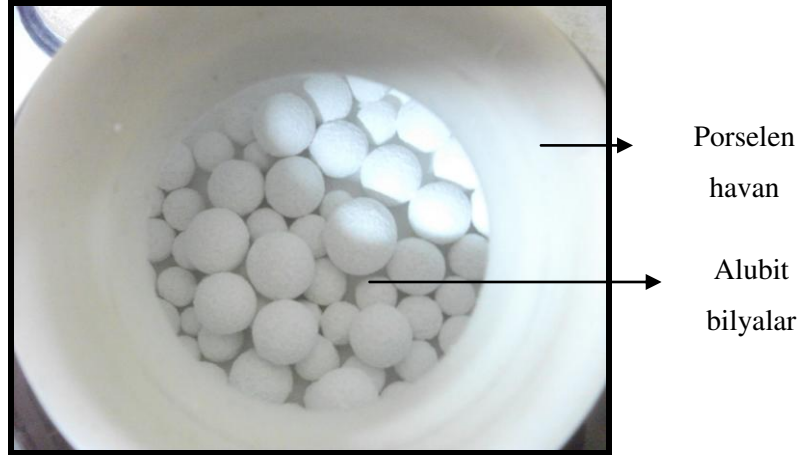
Şekil 3.3. Numune hazırlanması akım şeması

### 3.2.2. Öğütme İşlemleri (Mekanik Aktivasyon)

Mekanik aktivasyon işlemleri Şekil 3.4.'de bir fotoğrafı verilen Gabbrielli 2B Fast Mill marka (eksenel hareketle dönen) porselen bilyalı değirmen makinesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Seramikte sır hazırlama da kullanılmak üzere tasarlanmış değirmende öğütme ortamı olarak, porselenden üretilmiş  $1000 \text{ cm}^3$  hacminde porselen havan ile havanla aynı malzemeden üretilmiş değişik çaplı ve toplam 400 g ağırlıklı 25 adet alubit (alumina porselenden yapılmış) bilya kullanılmıştır (Şekil 3.5). Değirmende öğütme hareketi sağlamak için, ana disk ve havan yatağı aynı yönde hareket etmektedir.



Şekil 3.4. Mekanik aktivasyon sırasında kullanılan Gabbrielli 2B Fast Mill marka 4 adet değirmen



Şekil 3.5. Mekanik aktivasyon sırasında kullanılan Gabbrielli 2B Fast Mill marka değirmene ait porselen havan ve alubit bilyalar

### 3.2.3.Kavurma İşlemleri

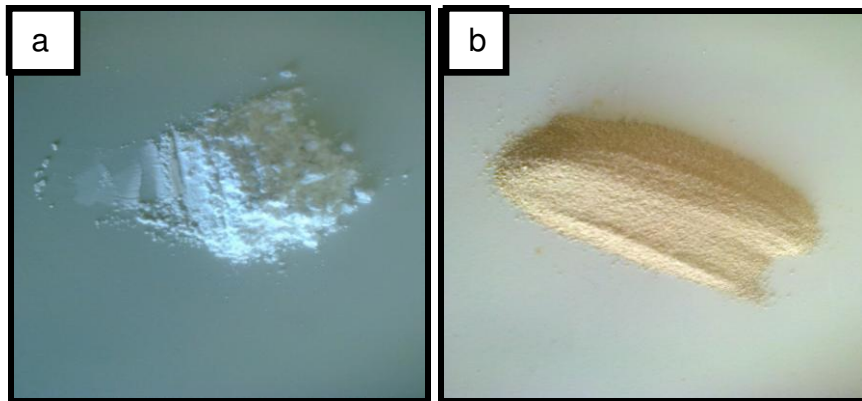
Kavurma çalışmaları için Şekil 3.6.'da fotoğrafı verilen Nüve marka MF120 model kül fırını ve porselen krozeler kullanılmıştır. Çalışmalar esnasında yapılan tüm tartım işlemlerinde Mettler Toledo marka AB104-S model hassas terazi kullanılmıştır.



Şekil.3.6.Nüve marka MF120 model kül fırını

#### 3.2.4. Yapay Vollastonitin Değerlendirilmesi

Yapay vollastonit katkısının seramik bünyesine etkisini belirlemek amacıyla seramik tabletler üretilmeye çalışılmıştır. Seramik tabletlerin üretilmesi için; elde edilen öğütülmüş ve kavrulmuş malzemelerle Bilecik Bien Seramik tarafından temin edilen yer karosu massesine (Şekil 3.7) vollastonit katkısının etkisini belirlemek üzere masse reçetesine % 0, 5, 10, 15 ve 20 oranlarında karışımlar eklenmiştir. Pişme sıcaklığının belirlenmesi, sır denemeleri yapılarak; yer karolarına uygulanan testlerden: sır ile bünyenin uyumu, renk, asitlere dayanımı, pişme küçülmesi, tını, su emme testi, otoklav testi ve SEM analizi yapılmıştır.



Şekil 3.7. (a)Doğal vollastonit (003 kodlu numune) ve (b)Yer karosu massesı

Bunun için ise 5 farklı örnekten vollastonit katkısız seramik çamurunun 1000, 1100 ve 1200°C’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürünler (115-116-117 kodlu numuneler), karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15, 20 oranında doğal vollastonit bulunan çamurun 1000, 1100 ve 1200°C’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürünler (118-119-120-121-122-123-124-125-126-127-128-129 kodlu numuneler), karışımda ağırlıkça oranı % 5, 10, 15, 20 olan 1150°C’de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı=1/1,1 olarak bulunan çamurun 1000, 1100 ve 1200°C’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürünler (130-131-132-133-134-135-136-137-138-139-140-141 kodlu numuneler) ve karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15, 20 oranında  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000, 1100 ve 1200 °C’de kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000, 1100 ve 1200°C’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürünlerin elde edilmesinde kullanılan karışımlar (142-143-144-145-146-147-148-149-150-151-152-153-154-155-156-157-158-159-160-161-162-163-164-165 kodlu numuneler) Çizelge 3.2.’de verilen oranlarda Şekil 3.8.’de fotoğrafı verilen Denver marka Bilyalı değirmende 30' süre ile karıştırılarak seramik tabletleri üretmek üzere seramik çamurları elde edilmiştir. 115, 116 ve 117 kodlu malzemeler tamamen vollastonitsiz olup referans tabletler elde etmek için hazırlanan seramik çamurlarıdır.



Şekil 3.8. Denver marka Bilyalı Değirmen

Çizelge 3.2.Seramik tabletler elde etmek için doğal vollastonitle (003) hazırlanan çamur karışım oranları

| Yer Karosu Massesi<br>(g) | Doğal Vallostonit<br>(003 kodlu numune)<br>(g) | Oran<br>(%) |
|---------------------------|------------------------------------------------|-------------|
| 1000                      | 0                                              | 0           |
| 950                       | 50                                             | 5           |
| 900                       | 100                                            | 10          |
| 850                       | 150                                            | 15          |
| 800                       | 200                                            | 20          |

Çizelge 3.2.'de verilen oranlarında hazırlanan karışımlardan, örneğin; 950 gr yer karosu massesi +50 gr doğal vollastonit karıştırılarak %5'lik karışım için 5 gr cam suyu katkısı ile ~1000 ml su katkısı ile 30' süre ile porselen değirmende karıştırılmak suretiyle Şekil 3.9.'da görüldüğü gibi seramik çamurları elde edildi.



Şekil 3.9. Değişik oranlarda hazırlanan seramik çamurları

Hazırlanan çamurlar Şekil 3.10.'da görülen 5×5×5mm ve 1×1×1mm boyutlar elde edilecek alçı kalıplara dökülmüş, böylece her bir oranda hazırlanan çamurdan 3 adet olmak üzere toplam 15 adet tablet ve 5 adet küçük tablet elde edilmiştir.



Şekil 3.10. 5×5×5mm boyutlarında hazırlanan alçı kalıplar

Daha sonra elde edilen tabletler havada kurutularak ağırlıkları ve boyutları ölçülmüştür. Bu tabletlerin genel görünüşleri Şekil 3.11'deki gibidir.



Şekil 3.11. Hazırlanan seramik tabletlerin havada kurutulmuş görüntüleri

Vollastonit katkısız seramik tabletler (115-116 ve 117 kodlu numuneler) ve doğal vollastonitle hazırlanan (118-119-120-121-122-123-124-125-126-127-128-129 kodlu numuneler) toplam 15 adet tablete kodlar verilerek havada kuru tartımları yapıp boyutları ölçülmüştür. Daha sonra kod verilen 15 adet tablet Protherm marka HLF50

model kül fırınında (Şekil 3.12) 1000°C (115-118-121-124-127 kodlu numuneler), 1100 °C (116-119-122-125-128 kodlu numuneler) ve 1200 °C’de (117-120-123-126-129 kodlu numuneler) 20' süreyle pişirilmişlerdir.



Şekil 3.12. Seramik tabletlerin pişirildiği Protherm marka HLF50 model kül fırını

Piştirilme sonrası ağırlıkları ve boyutları tekrar ölçülerek pişme küçülmeleri hesaplanmıştır. Su emme testleri ise piştirilen tabletlerin Şekil 3.13.’de görülen Sonarex Super 10p marka titreşimli su banyosunda ~24 saat süre ile 50 °C’de 2×10% titreşim ile su içerisinde bekletilen tabletlerin ağırlıklarındaki değişimin ölçülmesiyle yapılmıştır.



Şekil 3.13. Su emme testlerinin yapıldığı Sonarex Super 10p marka titreşimli su banyosu

Elde edilen örnek tabletlere verilen kodlar ile her bir orandan 3 adet tablet elde edilmiş olup her bir seride toplam 15 adet tablet üretilmiş ve 115-116-117 nolu tabletler vollastonitsiz olup vollastonit oranlarıyla birlikte tablet kodları Çizelge 3.3.'de verilmiştir. 115-118-121-124-127 ile kodlanan tabletler 1000°C de pişirilmiş, pişme öncesi ve sonrası ağırlık tartımları ve boyut ölçüleri alınarak pişme sonrası ağırlık ve boyutları ile karşılaştırılıp ağırlık kayıpları ve boyut küçülmeleri hesaplanmıştır.

Benzer şekilde 1100° ve 1200°C'de pişirilen tabletlere de aynı işlemler uygulanmıştır. Böylece elde edilen örneklerin pişme öncesi halleri Şekil 3.14.'de, 1000°, 1100° ve 1200°C' de pişirilmiş halleri ise Şekil 3.15.'de verilmiştir.

Çizelge 3.3.1000°, 1100° ve 1200° C de pişirilen tablet kodları ve vollastonit oranları

| Düşme Sıcaklığı (°C) | Pişirme Süresi (dak) | Doğal Vollastonit (003 kodlu numune) Oranları (%) |     |     |     |     |
|----------------------|----------------------|---------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
|                      |                      | 0                                                 | 5   | 10  | 15  | 20  |
| 1000                 | 20                   | 115                                               | 118 | 121 | 124 | 127 |
| 1100                 | 20                   | 116                                               | 119 | 122 | 125 | 128 |
| 1200                 | 20                   | 117                                               | 120 | 123 | 126 | 129 |



Şekil 3.14. Doğal vollastonit (003kodlu numune) katkılı serisinin pişme öncesi görüntüsü



Şekil 3.15. Doğal vollastonit (003) serisiyle (115-116-117-118-119-120-121-122-123-124-125-126-127-128-129 kodlu numuneler) hazırlanan ve 1000°, 1100° ve 1200 °C de pişirilen tablet görüntüleri

Öğütülmemiş  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  oranı 1/1,1 olan 40'gr lık karışımların 1150° 30' kavrulan (047 kodlu numune) örneği ile yer karosu massesi aşağıdaki oranlarda ve doğal vollastonitle hazırlanan örneklere benzer şekilde tabletler elde edilmiş ve pişme küçülmeleri, su emme testleri ve ağırlık kayıpları hesaplanmıştır.

Öğütülmüş  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  oranı 1/1,1 olan Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan karışımların 30' sır hazırlamada kullanılan değirmen yardımıyla öğütölüp (013 kodlu

numune) 1000°C’de (084 kodlu numune) ve 1100°C’de 30' kavrulmasıyla elde edilen öğütülmüş vollastonit (167 kodlu numune) örnekleri ile yer karosu massesi %0, 5, 10, 15 ve 20 oranlarında karıştırılarak seramik çamuru elde edilmiştir. Sonrasında Doğal vollastonit örneklerine benzer şekilde tabletler elde edilmiştir. Değişik sıcaklıklarda 20' pişirilip (1000°,1100° ve 1200 °C’de) pişme küçülmeleri, su emme testleri ve ağırlık kayıpları hesaplanmıştır.

Son olarak, vollastonit kullanılarak üretilen seramik parçaları üzerinde; renk ölçümü (yaş rengi ve pişme rengi), su emme testi, otoklav testi, pişme küçülmesi ve ısıl genleşme katsayısı tayini (dilatometre ile) testleri uygulanmıştır.

### **3.2.5 Karakterizasyon Çalışmaları**

Mekanik aktivasyonun etkisini ortaya çıkarmak için, aşırı şartlarda öğütülmüş mermer tozu ve kuvars tozu karışımları karakterize edilmiştir.

Örneklerin tanecik boylarını belirlemek üzere tane boyu dağılım analizleri yapılmış, bu amaçla Malvern marka Mastersizer 2000 model tane boyu analiz cihazı kullanılmıştır. Taneciklerin yüzey morfolojisini belirlemek üzere ise Leo marka Evo 40 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Tozların kristal yapısını tanımlamak üzere Rigaku marka RadB model cihaz kullanılarak X-ışınları difraktometresinden (XRD) yararlanılmıştır.

Aşırı öğütülmüş mermer tozu ve kuvars tozu karışımlarının ısı davranışını gözlemlemek üzere Setaram marka Labsys1600 model cihaz kullanılarak TGA ve DTA termal analizleri yapılmıştır.

Son olarak, aşırı öğütülmüş ve karakterizasyonu yapılmış karışımlar çeşitli sıcaklıklarda kavrulmuş ve XRD analizleri yardımıyla, kavrulmuş her bir karışımda vollastonit, kalsiyumoksit ve serbest silis izleri aranmıştır.

SEM görüntülerini elde etmek için numunelerin yalıtkan olması sebebi ile kaplama kullanılması gerekmiş, her bir numunenin kaplama işlemi için yaklaşık 15 nm kalınlığında altın-paladyum kullanılmıştır.

Örneklerin TGA, DTA gibi termal analizlerin tamamı Argon atmosferi kullanılarak, 10-20°C/dak ısıtma hızıyla ve 100-1200°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

Aşırı öğütmeye maruz kalmış tozların kristal yapıları, Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) radyasyon ortamında,  $2 \text{ min}^{-1}$  tarama hızında ve  $3-80^\circ$  aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilen X-Işını difraksiyon analizi yardımı ile incelenmiştir.

Kavurma çalışmaları için Nüve marka MF120 model kül fırını ve porselen krozeler kullanılmıştır. Çalışmalar esnasında yapılan tüm tartım işlemlerinde Mettler Toledo marka AB104-S model hassas terazi kullanılmıştır.

Karakterizasyon çalışmalarında elde edilen veriler kullanılarak aşırı öğütülmüş mermer tozu kuvars tozu karışımlarından optimum yapay vollastonit oluşum şartları belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda seramik testlerde kullanılmak üzere yapay vollastonit elde edilmiştir. Elde edilen yapay vollastonitin yer karolarının bünyelerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla değişik oranlarda ve değişik sıcaklıklarda pişirilerek yer karolarına uygulanan testlerden renk ölçümü (yaş rengi ve pişme rengi), su emme testi, otoklav testi, pişme küçülmesi ve ısı genleşme katsayısı tayini (dilatometre ile) testleri uygulanmıştır. Dilatometre analizi için Setaram Marka Dilatometre cihazı kullanılmıştır.

### **3.2.6.Seramik Malzemelere Uygulanan Testler**

Tez çalışmaları sırasında mermer atıkları ve kuvars tozunun öğütülmemiş ya da öğütülmüş karışımlarının kavrulmasıyla elde edilen yapay vollastonit seramik malzemelerde kullanılabilirliği de araştırılmıştır. Doğal ve yapay vollastonit katkısıyla hazırlanan seramik malzemelere aşağıdaki testler uygulanmıştır.

#### **3.2.6.1.Su Emme Analizi**

Su emme değeri hesaplanmasında TSEN 176 da belirtilmiş olan yöntem esasları kullanılmıştır [77]. Su emme testi sırasında Sonarex Super 10p marka titreşimli su banyosu kullanılmıştır. Kullanılan ultrasonik su banyosu  $50^\circ\text{C}$ 'de  $2 \times 10\%$  titreşim ile çalıştırılmıştır. Karolar, ısıtma cihazının (ultrasonik banyoda) içine karoların alt ve üst seviyesinden 30 cm yüksekliğinde su olacak ve birbirine değmeyecek şekilde düşey olarak yerleştirilmiştir. Karoların üst seviyesinden itibaren 30 cm yüksekliğinde su olması deney süresince sağlanmıştır. Su  $65^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmış ve 24 saat süre ile bekletilmiştir. Daha sonra nemli güderi ile yüzeydeki ince su filmi tabakası alınmıştır. Bu işlemten hemen sonra beklemeden her bir karo tartılmıştır. % Su emme değerleri aşağıdaki formül üzerinde hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su Emme: } \frac{\text{MD} - \text{MK}}{\text{MK}} \times 100$$

MD: Yaş Pişmiş Ağırlık

MK: Kuru Pişmiş Ağırlık

### 3.2.6.2. Pişme Küçülmesi Analizi

Alçı kalıplarda hazırlanan 500×500×100 mm boyutundaki numuneler 3 saat oda sıcaklığında daha sonra 65°C'lik etüvde 12 saat bekletildikten sonra kumpas yardımı ile boyutları ölçülmüştür. Elde edilen boyut değerleri kaydedildikten sonra numuneler işletme fırınında 1000°, 1100°, 1200°C'de 20 dakikada bisküvi pişirimine tabi tutulmuşlardır. Pişen numunelerin boyutları kumpas ile ölçülerek aşağıdaki formüle göre yerleştirilmiş ve pişme küçülmeleri hesaplanmıştır [77].

$$\%PK = [ (KB - PB) / KB ] \times 100$$

Burada;

PK: Pişme Küçülmesi

PB: Pişme Boyutu

KB: Kuru Boyut

### 3.2.6.3. Renk Değerleri Ölçümü

Tüm pişmiş bünyelerin üzerinde yapılan renk ölçümleri sonucunda L, a ve b değerleri belirlenmiştir. Burada L beyazlık, +a kırmızılık, -a yeşillik, + b sarılık, -b mavilik değerlerini ifade etmektedir. Bünyelerin renk değerlerine bu safsızlıkların yanı sıra pişirme sırasında oluşan kristallerin de miktarına bağlı olarak değişmektedir [77]. Bünyede yer alan müllit ve kuvars kristal fazlarının miktarının artmasıyla birlikte bünyelerin beyazlık değerleri artmakta sarılık değerleri düşmektedir. Çünkü kristal fazlar bünyelere opaklık kazandırmaktadır. Müllit kristallerinin boyutları kalıntı kuvars tanelerinden daha küçük olduğu için beyazlığa (opaklığa) etkisi daha fazladır.

#### 3.2.6.4.Dilatometre (Isıl Genleşme) Davranışları

Bünyelerin sinterleme davranışları Setaram marka optik dilatometre cihazı kullanılarak incelenir. Cihaz yüksek ısıtma hızlarına çıkabilmekte endüstriyel pişirim rejimlerinde analiz yapmaya olanak tanımaktadır. Endüstriyel uygulamalar öncesi numunenin sinterleme davranışlarını incelemeye son derece kolaylık sağlamaktadır. Cihazda numuneye temas eden bir aksamın bulunmaması geleneksel dilatometrelere oranla ölçümlerde daha doğru sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır. Cihazda bulunan kameralardan bir tanesi numunenin üst yüzeyine diğeri alt yüzeyine odaklanmaktadır. Bu sayede sıcaklıkla birlikte numunede meydana gelen boyutsal değişimler incelenebilmektedir.

Sinterleme davranışlarını incelemek üzere ham bünyelerden 1x1x0,5 cm boyutlarında numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin sinterleme davranışları endüstriyel pişirim rejimi uygulanarak incelenmiştir.

Pişmiş bünyelerin ısı genleşme davranışları dilatometre kullanılarak belirlenmiştir. Dilatometre ile kontrollü sıcaklık programına tabi tutulan bir maddenin boyutları sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülür. Bir diğeri deyişle dilatometre ortalama doğrusal ısı genleşme katsayısının ( $\alpha_{av}$ ) ölçülmesini sağlar [78].

$$(\alpha_{av}) = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T}$$

Burada,  $L_0$ ; numunenin ilk uzunluğu,  $\Delta L$  ise  $\Delta T$  sıcaklık değişiminde uzunlukta meydana gelen değişimdir. Dilatometre özellikle hacim ve özellik değişimine yol açacak bileşiklerin yapısında meydana gelecek değişimleri saptamak için oldukça uygun bir tekniktir. Pişmiş bünyelerin ısı genleşmeleri  $N_2$  atmosferinde ölçülür [78].

#### 3.2.6.5.Mineralojik Faz Analizi

Pişmiş bünyelerdeki kristal fazların analizinde X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi kullanılmıştır. Pişirilmiş bünyelerden alınan numuneler 63  $\mu m$  altına öğütülerek toz haline getirilmiştir. Tozların kristal yapısını tanımlamak üzere X-ışınları difraktometresinden (XRD) yararlanılmıştır.

### **3.2.6.6.Mikroyapı Karakterizasyonu**

Pişmiş bünyelerden hazırlanan numunelerin mikroyapı analizleri Leo marka Evo 40 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır [79].

Bütün numunelerin yüzeyleri iletkenliği sağlamak ve böylece elektronların yüzeye şarj olmasını engellemek amacıyla kaplama cihazında altın-paladyum kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Her bir numunenin kaplama işlemi için yaklaşık 15 nm kalınlığında altın-paladyum kullanılmıştır.

### **3.2.6.7.Otoklav Testi**

Deney örnekleri otoklav cihazının içine yerleştirilir. Numune seramikler su yüzeyinden en az 5 cm yukarıda bulunacak şekilde yerleştirilir. Otoklavın kapağı kapatılarak buhar boşaltma musluğu açılarak otoklavın ısıtılması sağlanır.

Musluktan buhar çıkmaya başladıktan 5 dak. sonra buhar boşaltma musluğu kapatılarak, en az 45 dak. otoklavın ısıtılmasına devam edilir. Buhar basıncı 4 kg/cm<sup>2</sup> olduğunda otoklavdaki buhar basıncının yavaş yavaş boşalması sağlanarak 20-25 °C'ye kadar soğuması beklenir. Soğuyan otoklavdan çıkarılan örnekler mürekkep damlatılarak incelenerek yüzeyde çatlak olup olmadığına bakılır [78].

### **3.2.6.8.Asit ve Baza Dayanım Testi**

Deney örneklerinin sırlı yüzeyleri üzerine yaklaşık 150 mm yükseklikte ve 80mm çapında bir cam beher yerleştirilir. Beherin yan tarafına sıvı düzeyinin değişip değişmediğini anlayabilmek amacı ile ince bir şerit halinde milimetrik kağıt yapıştırılır. Beherin üstündeki delikten % 18'lik hidroklorik asit (HCl) doldurularak sıvının seviyesi kaydedilir. Hazırlanan deney düzeni 20±5 °C sıcaklığında bir ortamda bekletilir ve her gün bir defa olmak üzere numune ve üzerine yerleştirilmiş asit çözeltisi dolu beher dikkatli olarak ve hafifçe çalkalanır. Bu şekilde ve her gün sıvı düzeyinin değişip değişmediğine de dikkat edilerek 4 gün beklenmiş ve beherdeki çözelti dökülmüştür. Behere yeniden %18'lik HCl çözeltisi konularak aynı ortamda ve aynı şekilde 3 gün daha bekletilir. Böylece toplam 7 gün sürdürülen deney sonunda asit çözeltisi dökülür ve beher kaldırılır.

Örneklerin sırlı yüzeyleri metil alkol ile yıkanıp temizlenerek incelenir. Sırda ve asit çözeltisinde herhangi bir değişiklik meydana gelip gelmediğine ve özellikle sırlı

yüzeyin renk ve parlaklık yönünden bir değişime uğrayıp uğramadığına bakılır. Sırın baza dayanım testi aynı şekilde yapılır, ancak kullanılan baz %18'lik sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisidir [77].

Ürün karakteristikleri, fabrika verimliliği, ürün performansı ve hammaddelerin teknik karakteristiklerinin iyi anlaşılmasındaki kararlılıkların elde edilmesi, üretim döngüsünün her aşamasında yarı-bitmiş ürünler üzerinde düzenli yapılması gerektirmektedir.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Hazırlık Çalışmaları ve Optimum Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Çalışmada; aşırı öğütülmüş kuvars kumu ve mermer tozu karışımları kullanılarak yapay kalsiyum silikatlardan olan vollastonit elde edilmesi planlanmıştır. Hem endüstriyel minerallerin aşırı öğütülmesi sonucu yapılarındaki değişikliklerin araştırmasına, hem de vollastonitin daha düşük maliyetle üretimi araştırmalarına katkı sağlamak üzere, bu çalışmada mermer tozu örnek mineral olarak seçilmiştir.

Tez kapsamında aşağıdaki çalışmalar gerçekleştirilmiştir:

**(1) Üretim Geliştirme:** Referans örneklerin hazırlanması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda aşağıdaki testler sıra ile yapılarak optimum koşullar saptanmış ve bir sonraki test aşamasına geçilmiştir.

- Sıcaklık Etkisi: (1/1,1, 5 saat) 900, 1000, 1100, 1200°C
- Süre Etkisi: (1/1,1, 1200°C)1, 2, 3, 4, 5 saat
- Oran Etkisi: 1/1,0, 1/1,1, 1/1,2

#### **(2) Hammadde Öğütme:**

- CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan karışımlar: Bilya/Yük : 5, 10, 20 oranlarında öğütülmüştür
- CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve 30', 60', 120', 180', 240', 300' öğütme sonuçlarında (013-014-015-016-017-018 kodlu numuneler) elde edilmiştir.

#### **(3)Kavurma:**

Öğütülmüş ve öğütülmemiş 1/1,1 oranlarındaki karışımların kavrulması: 900, 1000, 1100, 1200°C'de 2 saatte oluşan tanelerin temel özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

### 4.2.Öğütme Koşulları

Tez araştırmalarının temel konusu olan “mekanik aktivasyon” durumunu sağlamak üzere mermer atık çamuru, kuvars kumu ile birlikte öğütülmüştür. Birlikte öğütme işleminde, bilya/karışım ağırlıkça oranı ve öğütme süresi başlıca değişkenler

olarak seçilmiştir. Karışımlar değişik sürelerde öğütülerek, en uygun vollastonit üretimi sağlayan öğütme koşulları belirlenmeye çalışılmıştır.

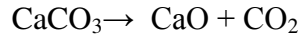
Öğütme işlemi, genelde sır hazırlamak üzere kullanılan ve bir tür jet değirmeni olan ~20 mm çaplı porselen bilyeli ve 1000 cm<sup>3</sup> porselen kavanozlu Gabbrielli 2-B marka değirmende gerçekleştirilmiştir. Jet değirmende öğütme ortamı olarak toplam 400 g 25 adet alumina porselen bilye kullanılmıştır (Şekil 4.1).

1/1, 1/1,1, 1/1,2 gibi değişik stokiyometrik oranlarda hazırlanan mermer tozu ve kuvars kumu karışımları, 20, 10, 5 gibi değişik bilya/karışım oranlarında değişik sürelerde öğütülmüştür. Öğütülmemiş ve öğütülmüş karışımlar, XRD, PSD, TGA, DTA ve SEM kullanılarak tanımlanmıştır.

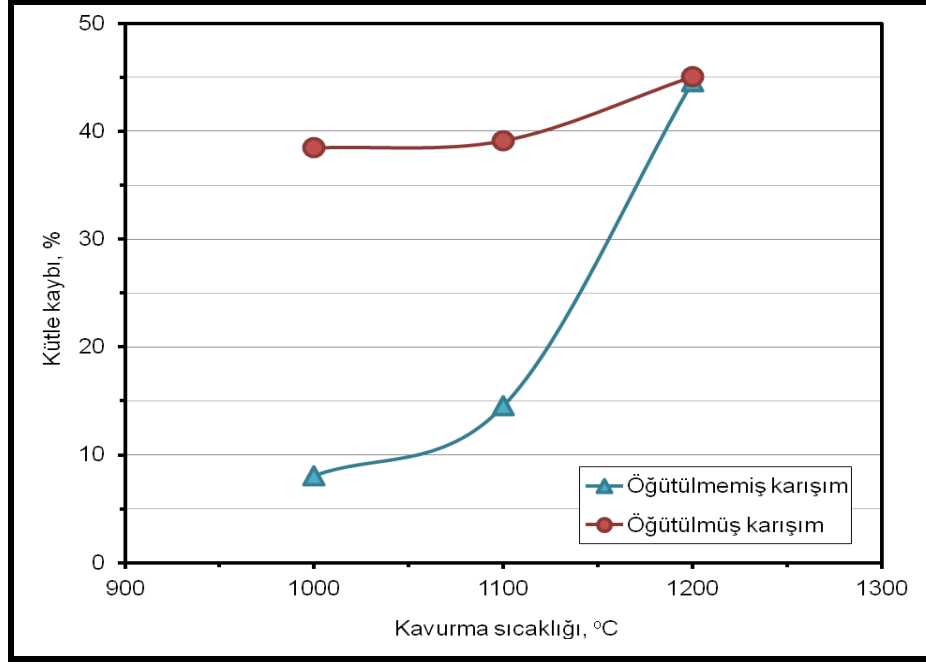
#### 4.3.Kavurma Koşulları

Öğütmenin kavurma sırasındaki kütle kaybı üzerine etkisinin belirlenmesi için öğütülmemiş ve öğütülmüş mermer tozu – kuvars kumu karışımları (005 kodlu numune ve 018 kodlu numune) çeşitli sıcaklıklarda beş saat kavrulmuş ve elde edilen ürünün kütlesi, kavurma öncesinde karışımda bulunan kalsiyum karbonatın başlangıç kütlesine oranlanarak kütle kaybı miktarı hesaplanmıştır.

Kalsiyum karbonatın;



tepkimesi gereğince tam kalsinasyona uğrayarak kirece dönüşmesi durumunda kütle kaybı stokiyometrik olarak en çok % 44 olmaktadır. Mermer tozunun ~% 99 CaCO<sub>3</sub> ve bunun yanında diğer karbonatları da içerdiği ve ayrıca kuvars kumunda da bir miktar kalsiyum karbonat bulunabileceği dikkate alındığında kütle kaybı değeri %44'den biraz yüksek olabilecektir.



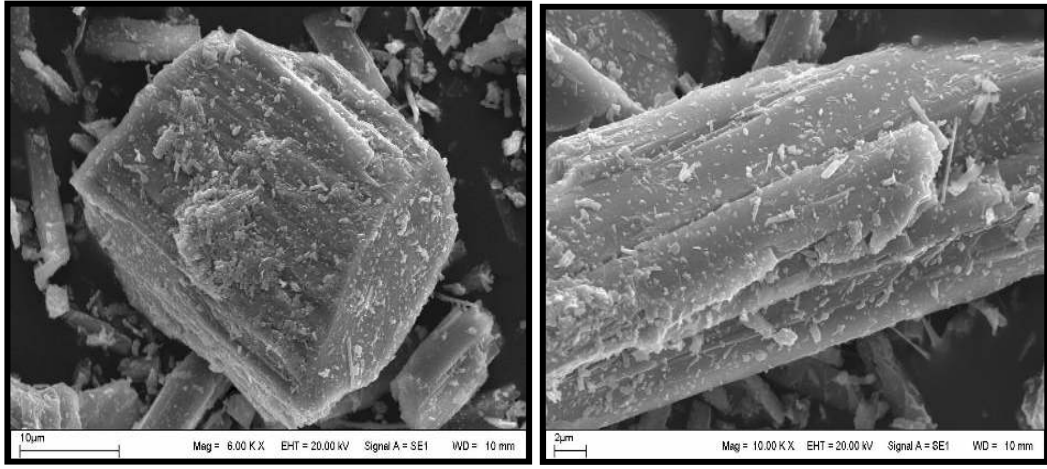
Şekil 4.1. Karışımdaki kalsiyum karbonatın kütle kaybının sıcaklıkla değişimine öğütme işleminin etkisi

Şekil 4.1.'de, öğütülmemiş ve öğütülmüş karışımlarda bulunan kalsiyum karbonatın kalsinasyonu sonucu ortaya çıkan kütle kaybı miktarları gösterilmektedir. Öğütülmemiş karışımın 1000°C (071 kodlu numune) ve 1100°C (170 kodlu numune) sıcaklıklarda kavrulmasıyla elde edilen ürünlerde hala kalsine olmamış kalsiyum karbonat bulunduğu, kütle kaybı miktarı %44 düzeyine yükselmiş olduğundan, 1200°C'de tüm karbonatın kalsine olduğu anlaşılmaktadır. Öğütülmüş karışımın ilk iki sıcaklıktaki kütle kaybı ise yaklaşık %39 olmuştur. 1200°C'de ise (171 nolu numune) kayıp %45,05'e ulaşmıştır. Buna göre, öğütme işleminin karışımdaki karbonatın kalsinasyon sıcaklığını önemli oranda değiştirdiği ortaya çıkmaktadır. Başka bir ifadeyle, öğütülmemiş karışıma kıyasla öğütülmüş karışımda kalsinasyon verimi daha yüksek olmakta ve daha düşük sıcaklıklarda kalsine ürün alınabilmektedir.

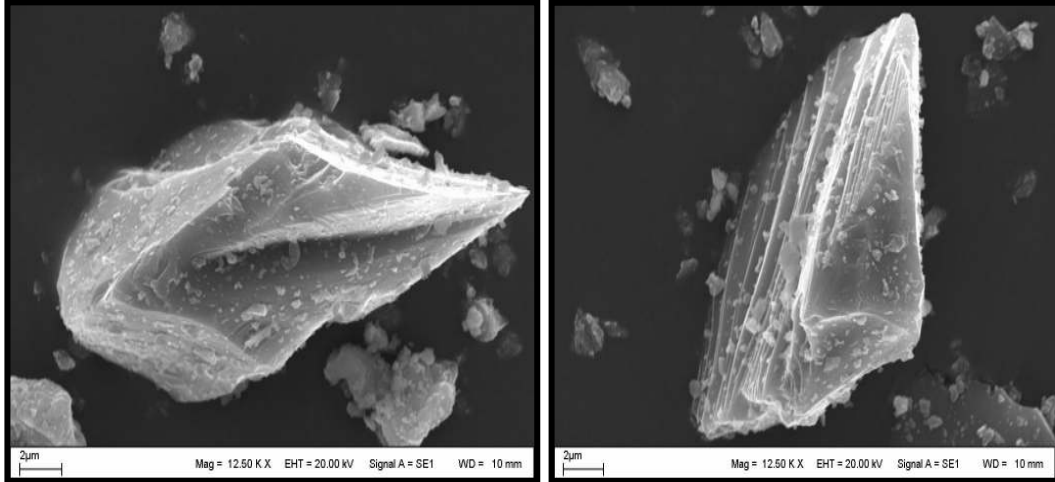
#### 4.4. Öğütülmüş Numunelerin SEM Görüntüleri

Çalışma doğal vollastonitin, öğütülmemiş mermer tozu-kuars tozu örneklerinin ve aşırı öğütülmüş ürünlerin yüzey yapıları taramalı elektron mikroskobu yardımı ile incelenmiştir. Elde edilen yüzey görüntüleri aşağıdaki şekillerde verilmektedir.

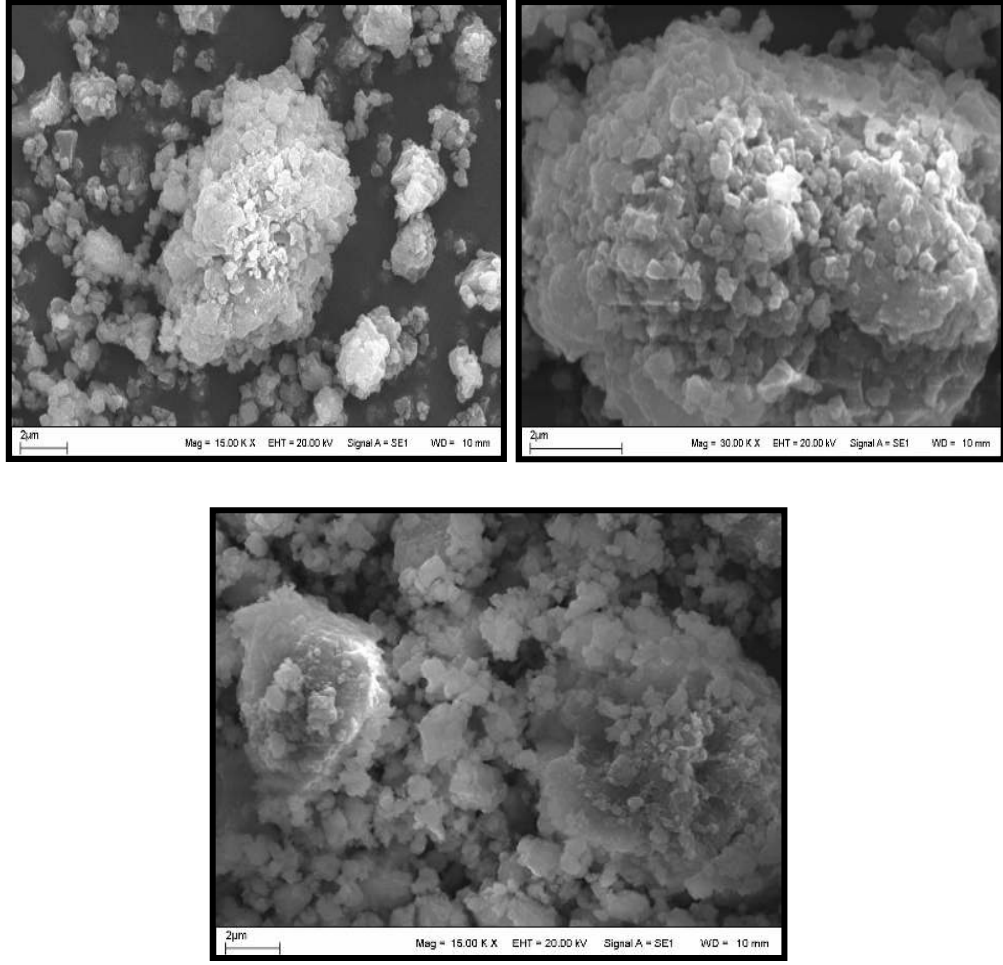
Şekil 4.2.'de yer alan 003 nolu referans numune (doğal vollastonit) ait elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde; tanelerin dilinimleri ve kılcal yapıları dikkat çekmektedir. Doğal vollastonitin SEM görüntüleri çekilerek daha sonrasında yapay olarak üretilen vollastonitin SEM görüntüleriyle karşılaştırılmıştır.



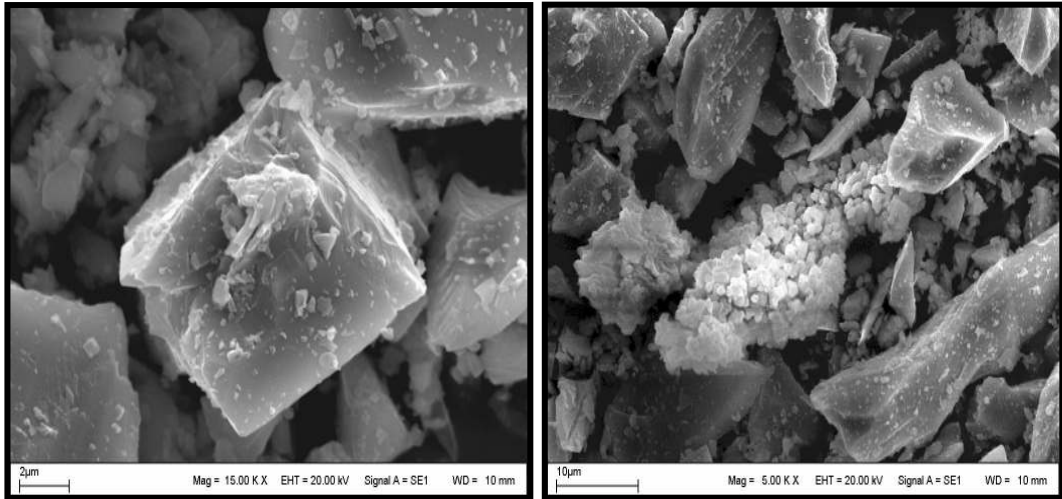
Şekil 4.2. Doğal vollastonitin (003 kodlu numune) SEM görüntüleri



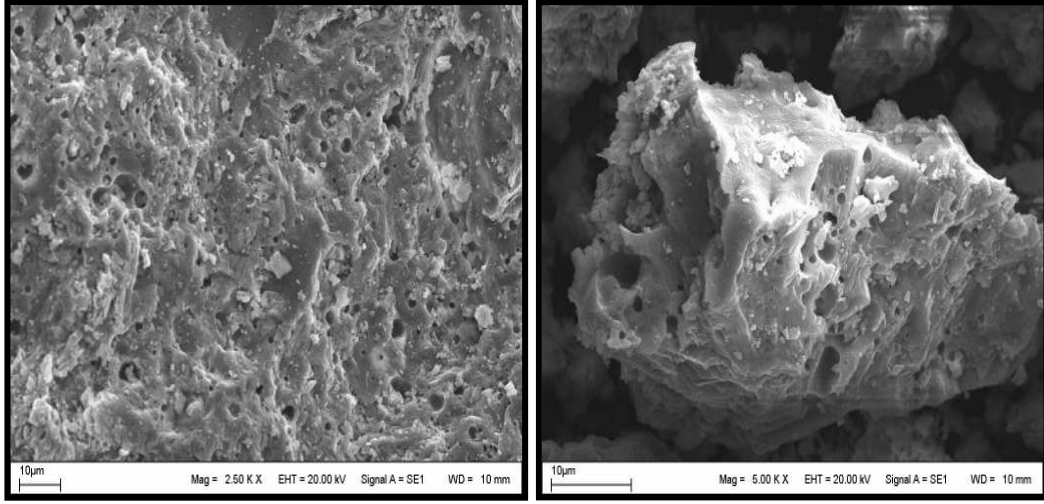
Şekil 4.3. Öğütülmemiş mermer tozu-kuars kumu karışımlarının (005 kodlu numune) SEM görüntüleri



Şekil 4.4. 5 saat öğütülmüş mermer tozu- kuvars kumu karışımının (018 kodlu numune) SEM görüntüleri



Şekil 4.5. Öğütülmemiş karışımların 1000°C’de kavurulmasıyla alınan ürünlerin (071 kodlu numune) SEM görüntüleri



Şekil 4.6. Öğütülmüş karışımların 1000°C’de kavurulmasıyla alınan ürünlerin (058 kodlu numune) SEM görüntüleri

Öğütülmemiş mermer tozu-kuars kumu karışımlarının SEM görüntüleri (Şekil 4.3) ile 5 saat öğütülmüş mermer tozu- kuvars kumu karışımının SEM görüntülerine (Şekil 4.4) bakıldığında öğütme işleminin tanelerin daha çok keskin köşeli yapısını bozarak köşesiz ve yuvarlatılmış yüzeyler sağladığı görülmektedir.

Öğütülmemiş ve öğütülmüş karışımların 1000°C’de kavurulmasıyla alınan ürünlerin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında (Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.); öğütülmemiş karışımların 1000°C’de kavurulmasıyla elde edilen üründe serbest kuvars taneleri gözlenmekle birlikte, mermer tozunun kalsine olarak üzüm salkımına benzer şekiller aldığı görülmektedir.

SEM görüntülerinde görüldüğü belirtilen fazlar Şekil 4.30.’da verilen XRD desenlerinde de ortaya çıkmıştır. Oysa 5 saat öğütülmüş mermer tozu-kuars tozu karışımının 1000 °C’de kavurulması ile elde edilen ürünün SEM görüntülerinde, serbest halde mermer tozu ve serbest kuvars tozu taneleri görülmemektedir. Gözenekli yapıdaki vollastonit tanecikleri bulunmakla beraber yer yer kireç taneleri izlenmektedir. XRD analizleriyle de ortaya konulduğu gibi öğütülmüş karışımda 1000°C’de vollastonit oluşumu ortay çıktığı anlaşılmaktadır.

Öğütme işleminin karışımdaki karbonatın kalsinasyon sıcaklığını önemli oranda değiştirdiği ortaya çıkmıştır. Başka bir ifadeyle, öğütülmemiş karışıma kıyasla öğütülmüş karışımda kalsinasyon verimi daha yüksek olmakta ve daha düşük sıcaklıklarda kalsine ürün alınabilmektedir.

Öğütülmemiş karışımın 1200°C’de beş saat kavurulmasıyla elde edilen üründe (170 kodlu numune) ise kuvars ve kirecin yanında ayrıca vollastonitin de bulunduğu

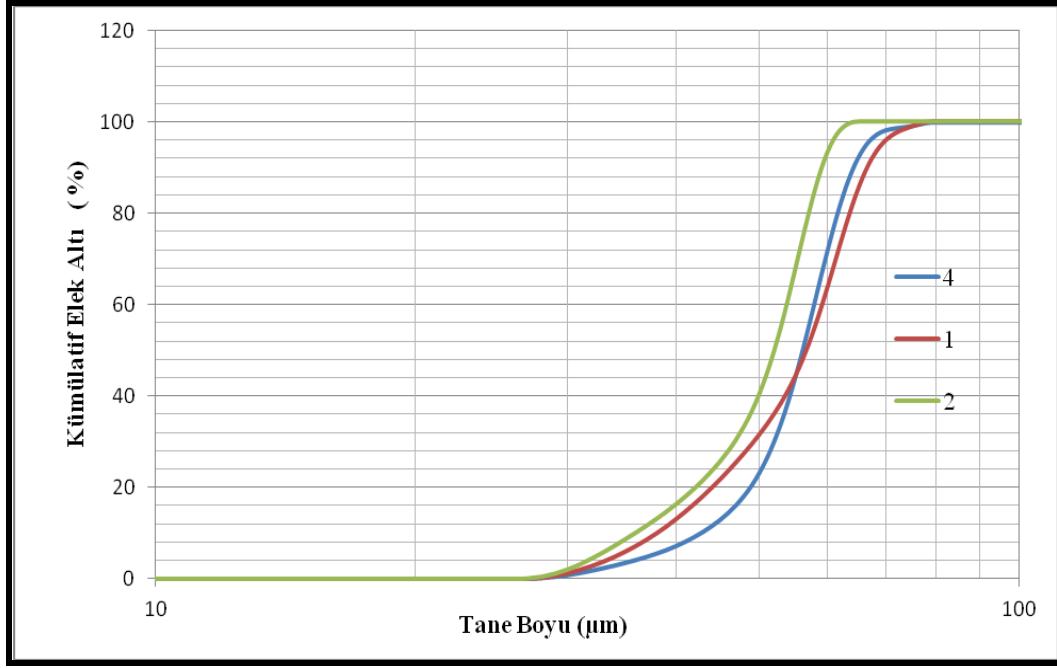
görülmüştür. Öğütülmemiş karışım 1100°C’de (171 kodlu numune) kavrulmasına rağmen, her ne kadar SEM görüntüsünde görülme de, Şekil 4.72.’de verilen XRD analizinde önemli miktarda kalsiyum karbonat ve kireç içerdiği görülmüştür.

Ancak, öğütme işlemi kalsinasyon sıcaklığını daha düşük sıcaklıklara çekerek, Şekil 4.73.’de verilen XRD analiz sonucuna göre vollastonitin oluşum sıcaklığını da düşürdüğü anlaşılmıştır. Bu bulgulara dayanarak, mermer tozu – kuvars kumu karışımının birlikte öğütülmesi işleminin, vollastonit oluşum sıcaklığını düşürmek üzere karışımdaki minerallerde “bir mekanik aktivasyona” yol açtığı sonucuna ulaşılmıştır.

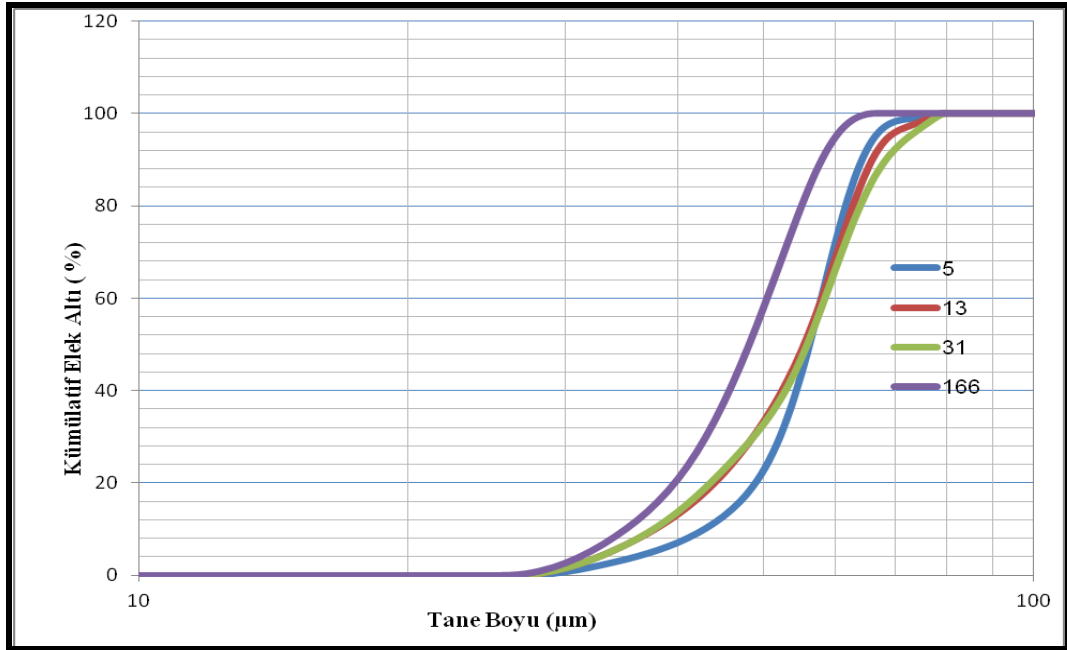
#### **4.5. Tane Boyu Analiz Sonuçları**

Şekil 4.7.’de öğütülmemiş ham  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  karışımı ile  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  örneklerine ait dağılım eğrileri görülmektedir.

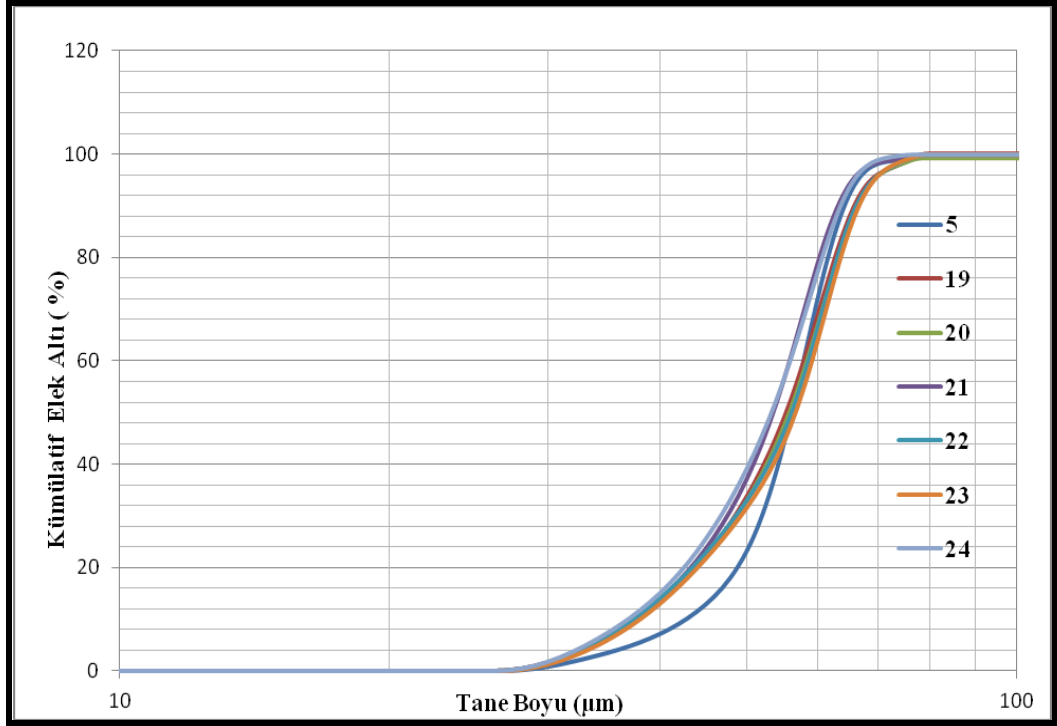
Öğütme süresine bağlı olarak tane boylarında çok az miktarda değişim gözlenmiş olup 30’ öğütme süresinde diğer sürelerde elde edilen değişimle tane boyu küçülmüş ancak daha uzun süre öğütmeyeyle elde edilen dağılım eğrilerinde tane boyunun iri boylara doğru arttığı belirlenmiştir. Söz konusu durum taramalı elektron mikroskobu görüntüleriyle de tespit edilmiştir. Ancak farklı öğütme sürelerinde öğütülmüş numuneler incelendiğinde ise, numunelerin tane boyunda artış gözlenmiştir. Söz konusu artışın Şekil 4.8.-4.15.’de gösterildiği üzere; küçük tanelerin daha büyük tanelere bağlanması sonucu olduğu düşünülmektedir.



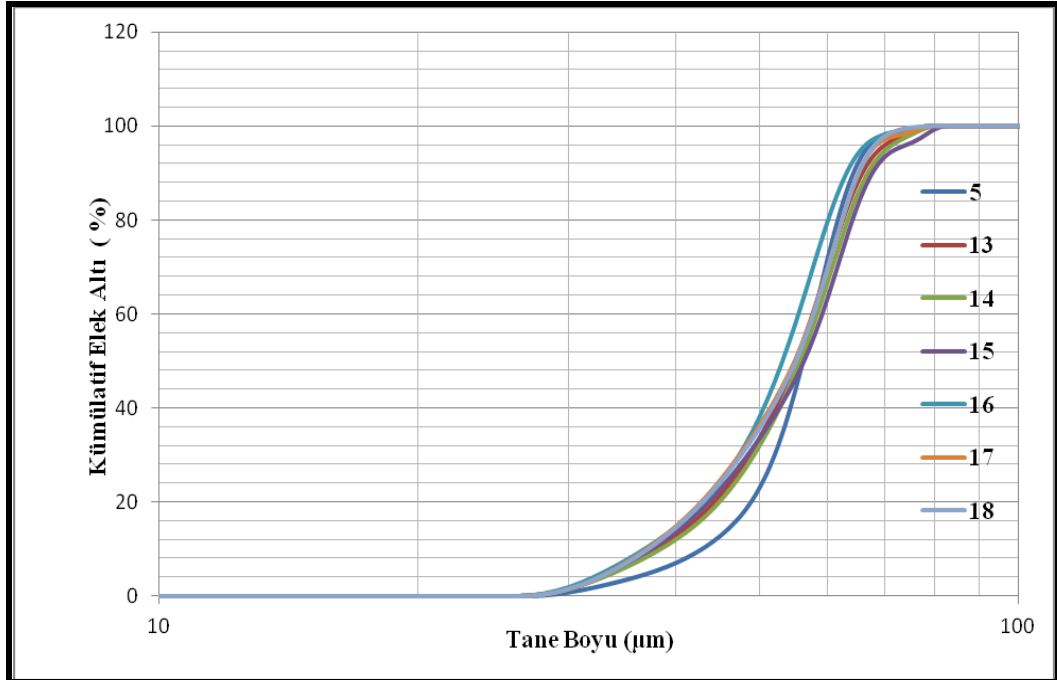
Şekil 4.7.Öğütülmemiş ham  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  karışımı (004 kodlu numune),  $\text{CaCO}_3$  (001 kodlu numune) ve  $\text{SiO}_2$  (002 kodlu numune) örneklerine ait tane boyu dağılım eğrileri



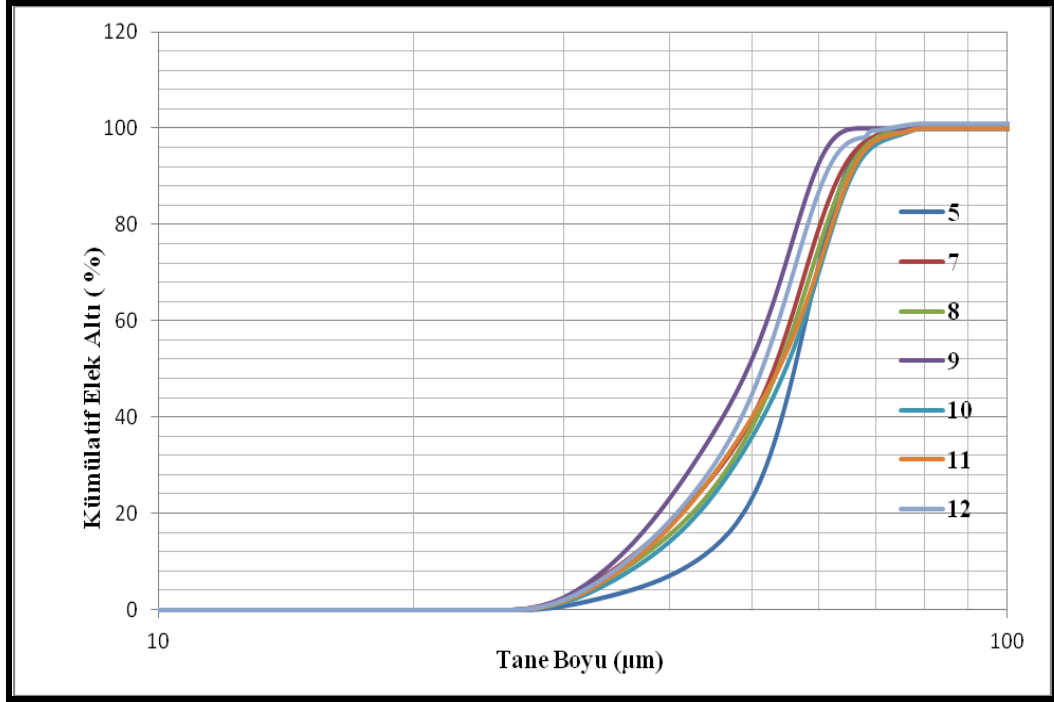
Şekil 4.8. Öğütülmemiş ham  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  karışımı (005 kodlu numune) ve  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme (013 kodlu numune),  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme (031 kodlu numune) ve  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ =1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan sulu öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme (166 kodlu numune) örneklerine ait tane boyu dağılım eğrileri



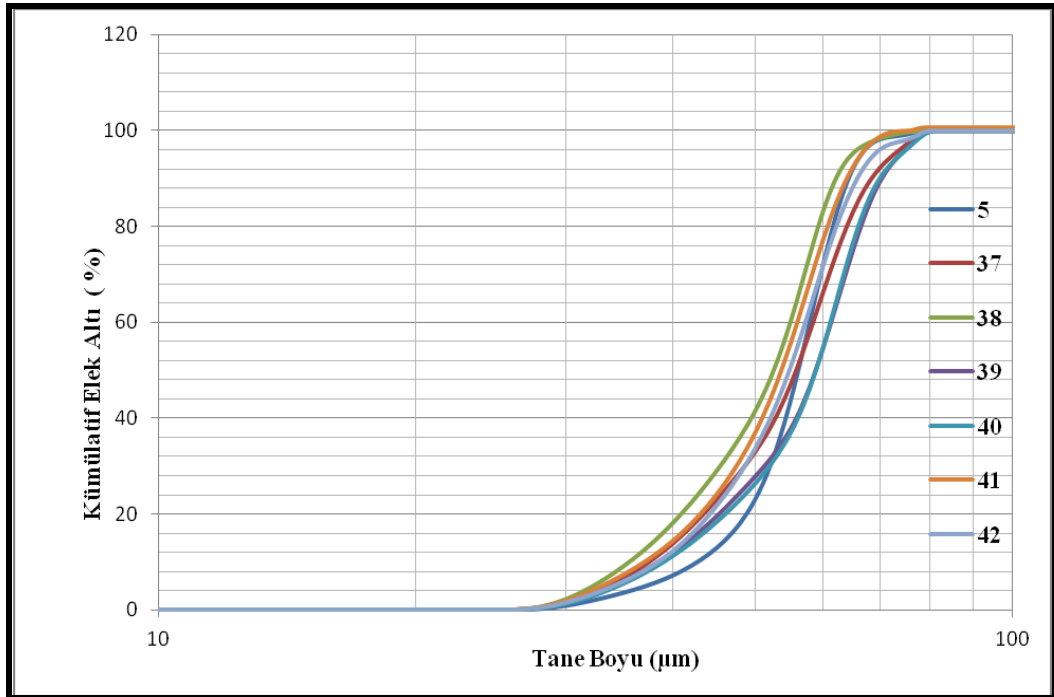
Şekil 4.9.Öğütülmemiş ham  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  karışımı (005 kodlu numune) ve 30' (019 kodlu numune), 60' (20 kodlu), 120' (21 kodlu), 180' (22 kodlu), 240' (23 kodlu), 300' (24 kodlu) öğütülen  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  oranı=1/1,1, Bilya:karışım oranı 20 olan öğütülmüş  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  karışım örneklerine ait tane boyu dağılım eğrileri



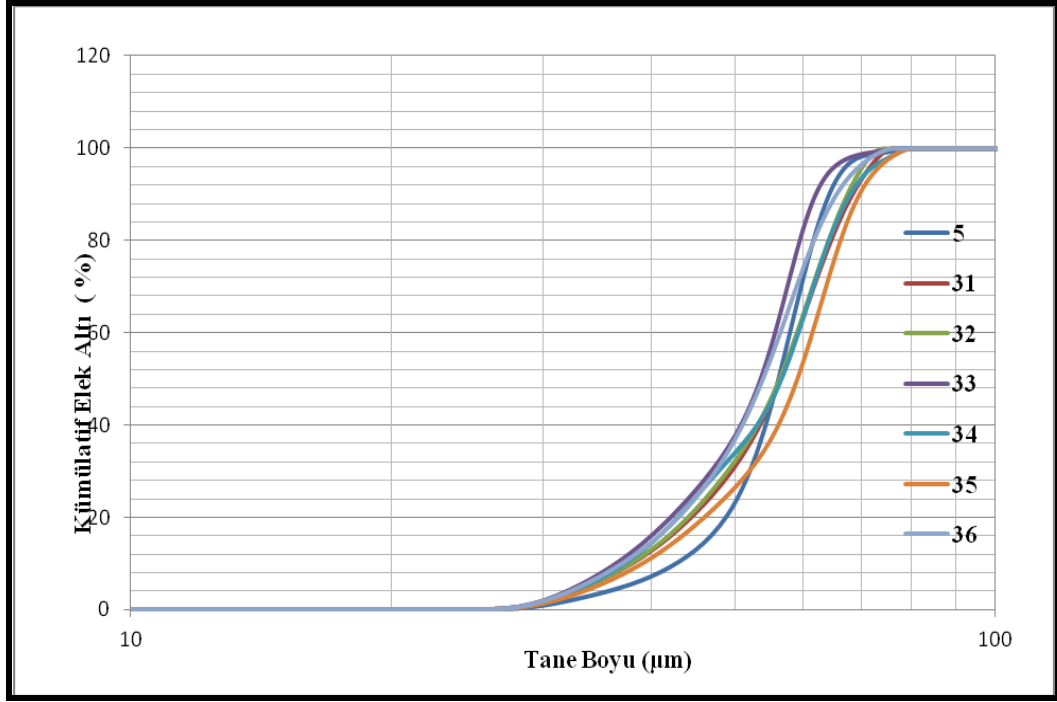
Şekil 4.10.Öğütülmemiş ham  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  karışımı (005 kodlu) ve 30' (013 kodlu) 60' (014 kodlu), 120' (015 kodlu), 180' (016 kodlu), 240' (017 kodlu), 300' (018 kodlu numune) öğütülen  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  oranı=1/1,1, Bilya:karışım oranı 10 olan öğütülmüş  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  karışım örneklerine ait tane boyu dağılım eğrileri



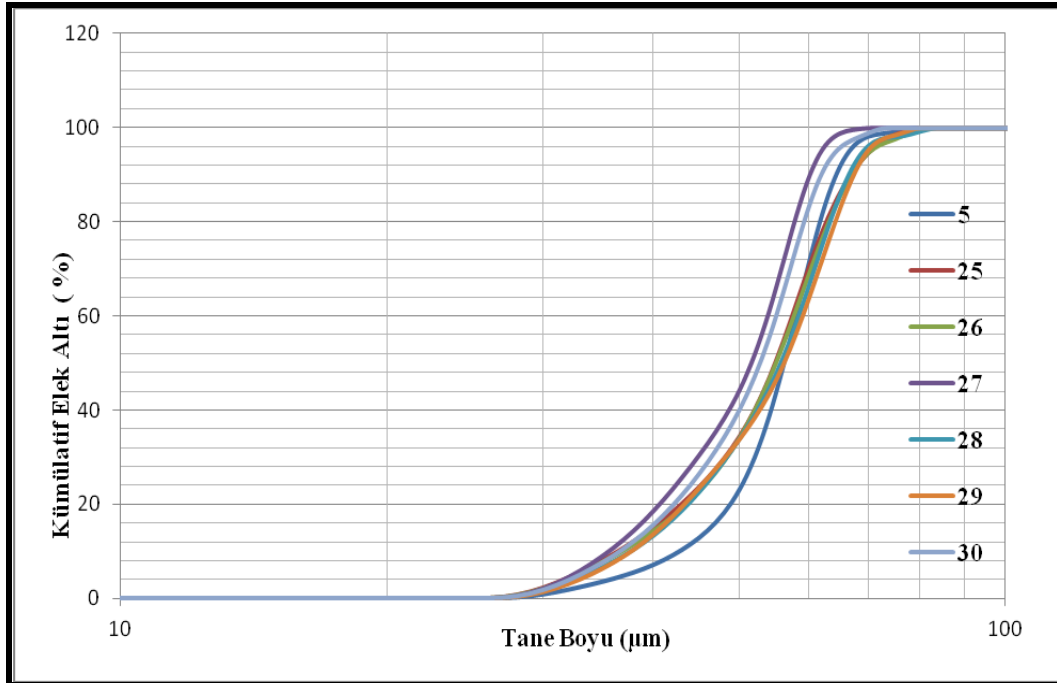
Şekil 4.11.Öğütülmemiş ham  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  karışımı (005 kodlu) ve 30' (007 kodlu) 60' (008 kodlu), 120' (009 kodlu), 180' (010 kodlu), 240' (011 kodlu), 300' (012 kodlu) öğütülen  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  oranı=1/1,1, Bilya:karışım oranı 5 olan öğütülmüş  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  karışım örneklerine ait tane boyu dağılım eğrileri



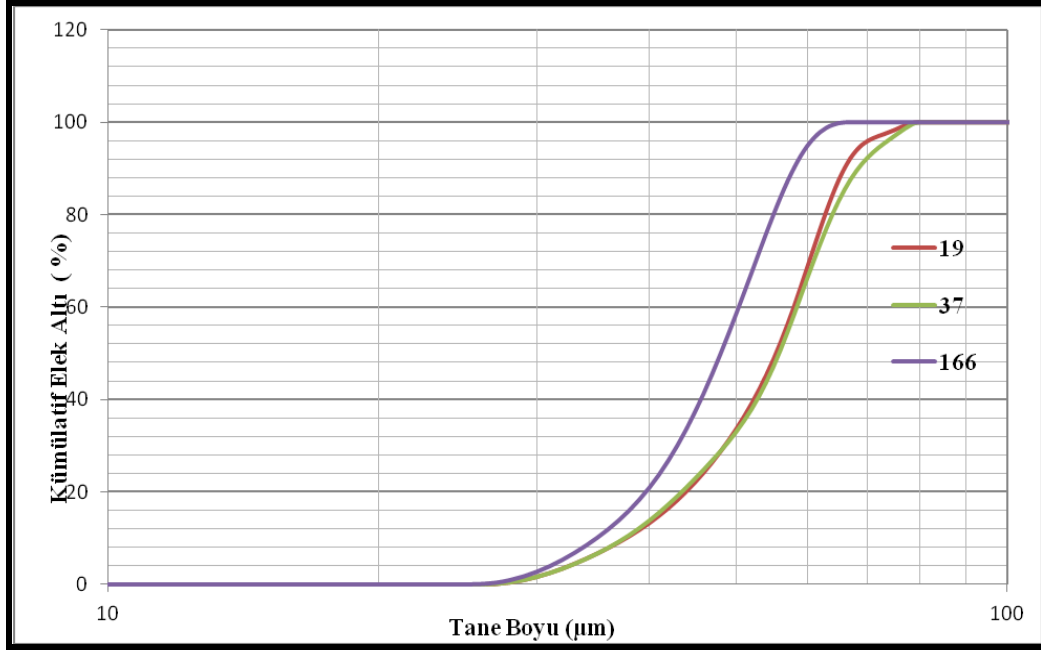
Şekil 4.12.Öğütülmemiş ham  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  karışımı (005 kodlu numune) ve 30' (037 kodlu numune), 60' (038 kodlu numune), 120' (039 kodlu numune), 180' (040 kodlu numune), 240' (041 kodlu numune), 300' öğütülen (041 kodlu numune)  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  oranı=1/1,2, Bilya:karışım oranı 20 olan öğütülmüş  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  karışım örneklerine ait tane boyu dağılım eğrileri



Şekil 4.13.Öğütülmemiş ham  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  karışımı (005 kodlu numune) ve 30' (031 kodlu numune), 60' (032 kodlu numune), 120' (033 kodlu numune), 180' (034 kodlu numune), 240' (035 kodlu numune), 300' (036 kodlu numune) öğütülen  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  oranı=1/1,2, Bilya:Karışım oranı 10 oranında öğütülmüş  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  karışım örneklerine ait tane boyu dağılım eğrileri

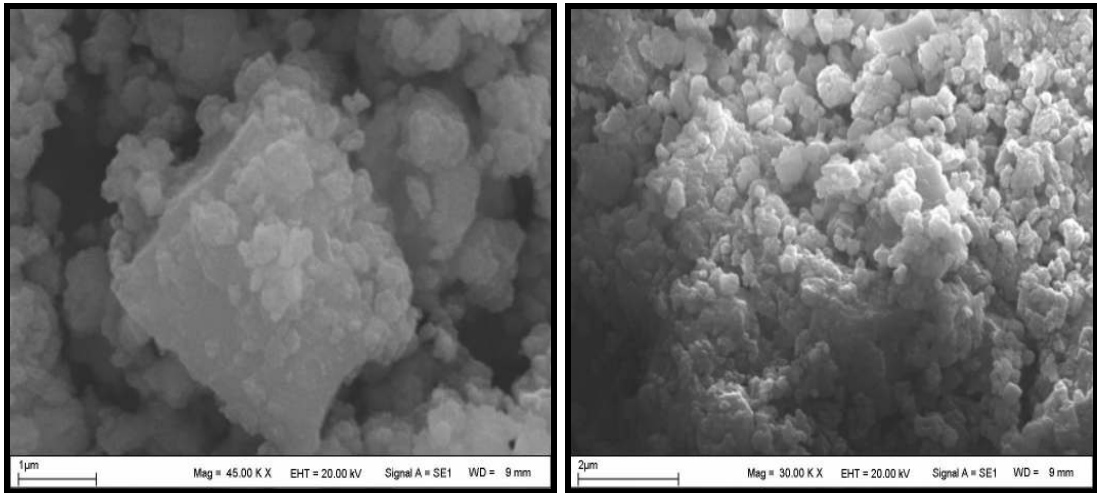


Şekil 4.14.Öğütülmemiş ham  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  karışımı (005 kodlu numune) ve 30' (25 kodlu numune), 60' (26 kodlu numune), 120' (27 kodlu numune), 180' (28 kodlu numune), 240' (29 kodlu numune), 300' (30 kodlu numune) öğütülen  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  oranı=1/1,2, Bilya:karışım oranı 5 olan öğütülmüş  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  karışım örneklerine ait tane boyu dağılım eğrileri



Şekil 4.15.  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme (019 kodlu numune),  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme (037 kodlu numune),  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan sulu öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzeme (166 kodlu numune) karışım örneklerine ait tane boyu dağılım eğrilerinin karşılaştırılması

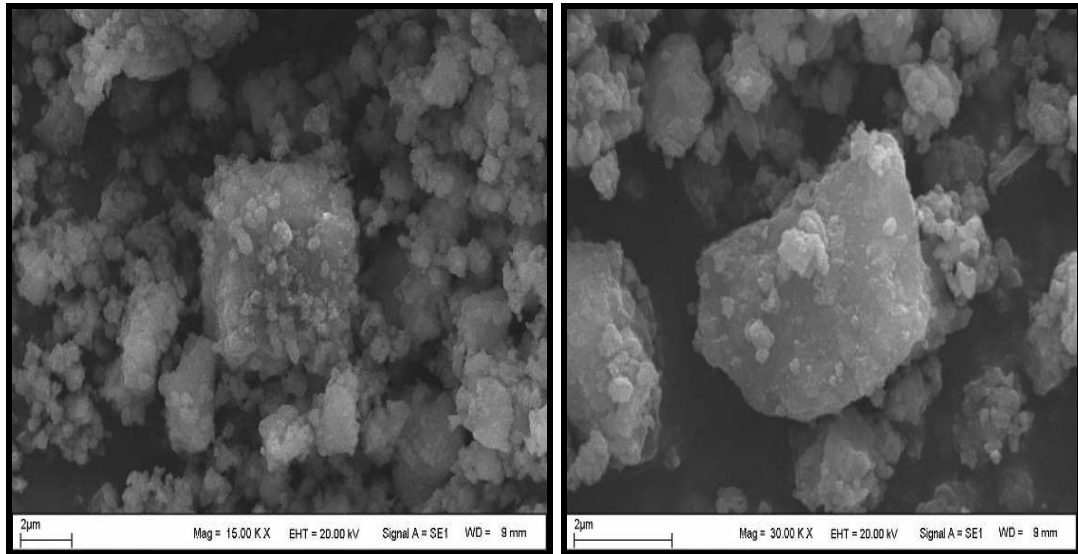
Şekil 4.16.- 4.22.'de 30, 60, 120, 180, 240 ve 300' süre ile öğütülen  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında öğütülen örneklerle ait SEM-EDX (Element Mapping Analysis) analizine ait görüntüler verilmiştir.



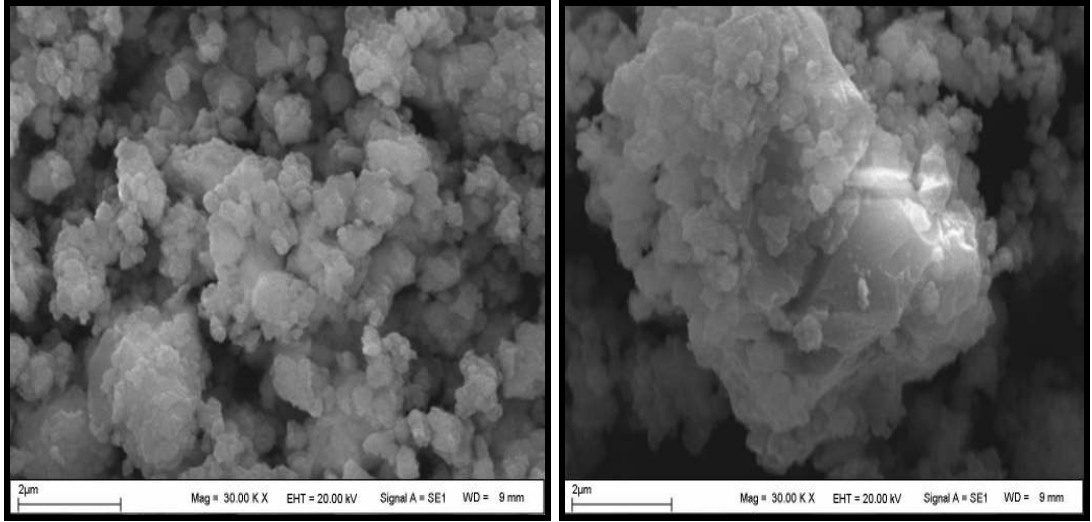
Şekil 4.16.  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında (019 kodlu numune) 30' öğütülen örneklerle ait SEM görüntüleri



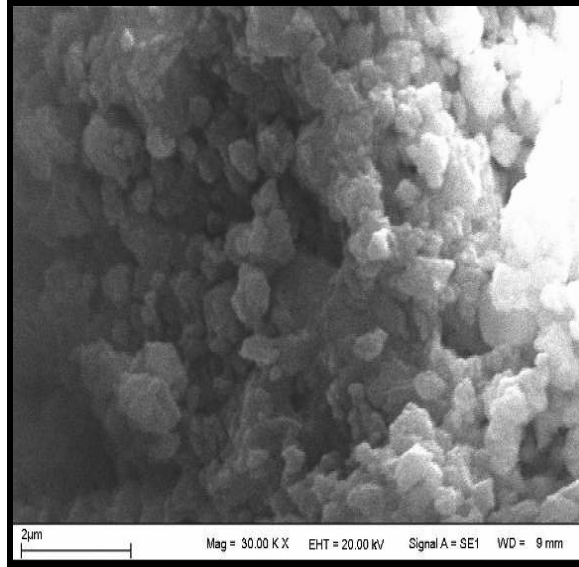
Şekil 4.17.  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülen (019 kodlu numune) örneklerine ait element dağılımını içeren SEM-EDX analiz görüntüleri



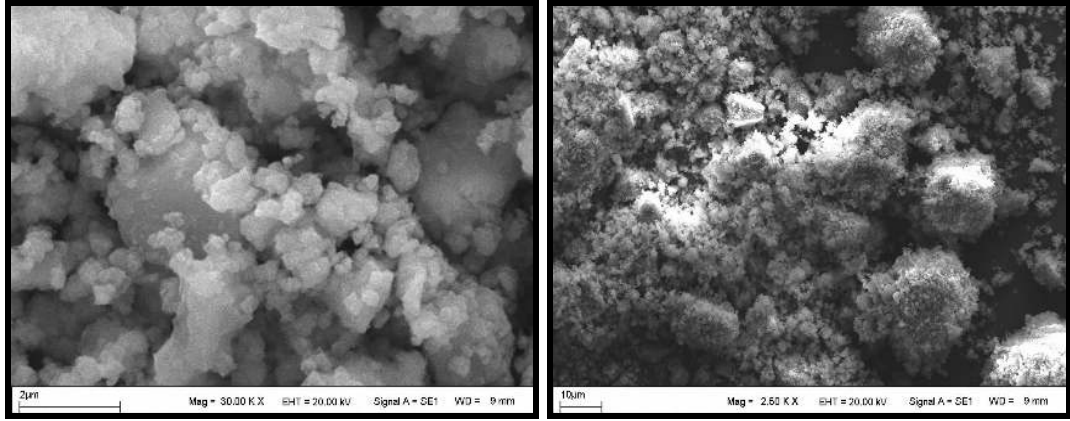
Şekil 4.18.  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 60' öğütülmüş (020 kodlu numuneler) örneklere ait SEM görüntüleri



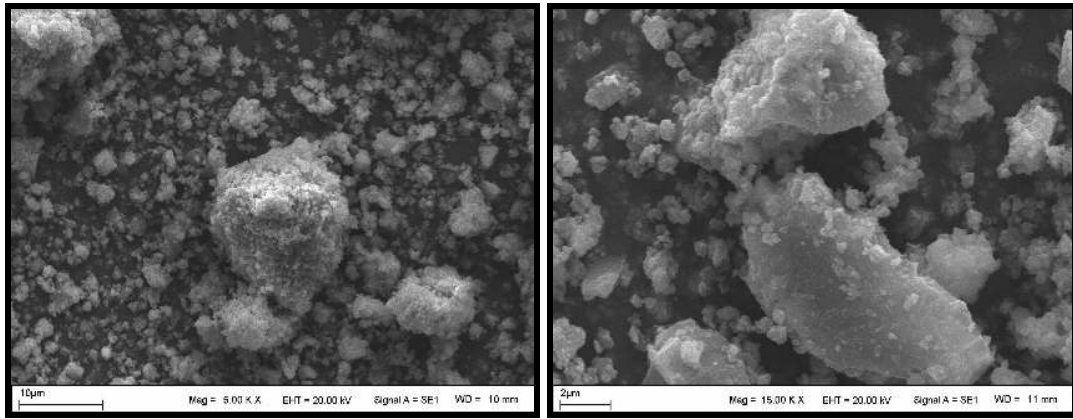
Şekil 4.19.  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 120' öğütülmüş (021 kodlu numuneler) örneklerle ait SEM görüntüleri



Şekil 4.20.  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 180' öğütülmüş (022 kodlu numuneler) örneklerle ait SEM görüntüsü

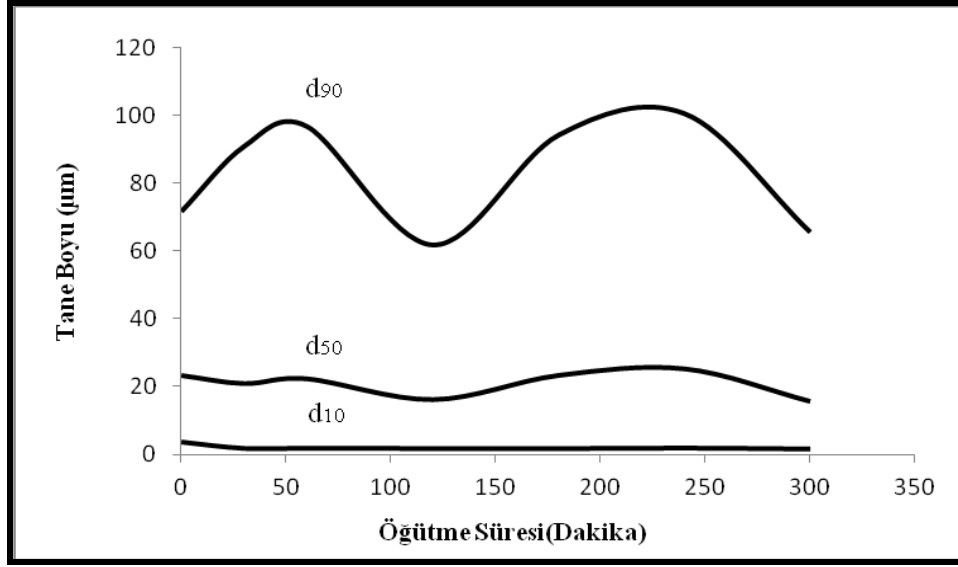


Şekil 4.21.  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 240' öğütülmüş (023 kodlu numuneler) örneklerle ait SEM görüntüleri



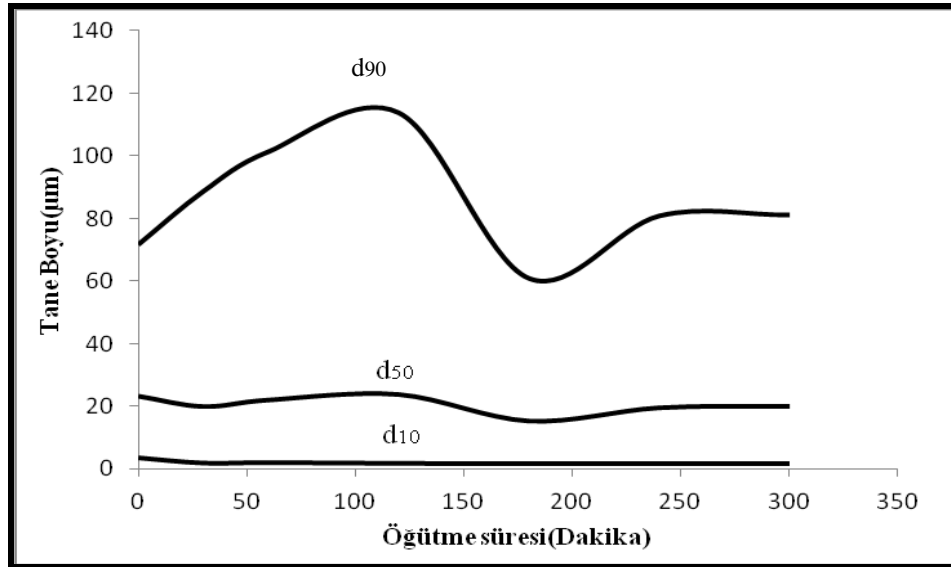
Şekil 4.22.  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş (024 kodlu numuneler) örneklerle ait SEM görüntüleri

Tane boyu dağılım eğrilerindeki değişimlerin gösterildiği Şekil 4.23.- 4.28. ve Çizelge 4.1.-4.6. incelendiğinde, öğütülmemiş karışımdaki tanelerin %10'unun  $-3 \mu\text{m}$  ( $d_{10} = -3 \mu\text{m}$ ), %50'sinin  $-23 \mu\text{m}$  ( $d_{50} = -23 \mu\text{m}$ ), %90'ının ise  $-71 \mu\text{m}$  ( $d_{90} = -71 \mu\text{m}$ ) olduğu anlaşılmaktadır. 120 dakika öğütme süresine kadar değirmene beslenen numunenin %10'unun tane boyu  $-2 \mu\text{m}$  ( $d_{10} = -2 \mu\text{m}$ ), %50'sinin tane boyu  $-16 \mu\text{m}$  ( $d_{50} = -16 \mu\text{m}$ ), %90'ının tane boyu ise  $-62 \mu\text{m}$  ( $d_{90} = -62 \mu\text{m}$ ) bulunmuştur. Ancak 180 dakikadan daha uzun sürelerdeki öğütme işlemlerinde örneğin 180 dakika öğütülen karışımın %10'unun tane boyunun  $-1,7 \mu\text{m}$ , %50'sinin tane boyunun  $-23,3 \mu\text{m}$ , %90'ının tane boyunun ise  $-94,2 \mu\text{m}$  bulunmasıyla daha kısa sürelerdeki öğütmelerde bulunan  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  ve  $d_{90}$  değerlerinden daha büyük tane boylarının ortaya çıktığı fark edilmiştir. Tane boyundaki artışın uzun süre öğütmelerde aglomerasyondan kaynaklandığı düşüncesini ortaya atmaktadır.

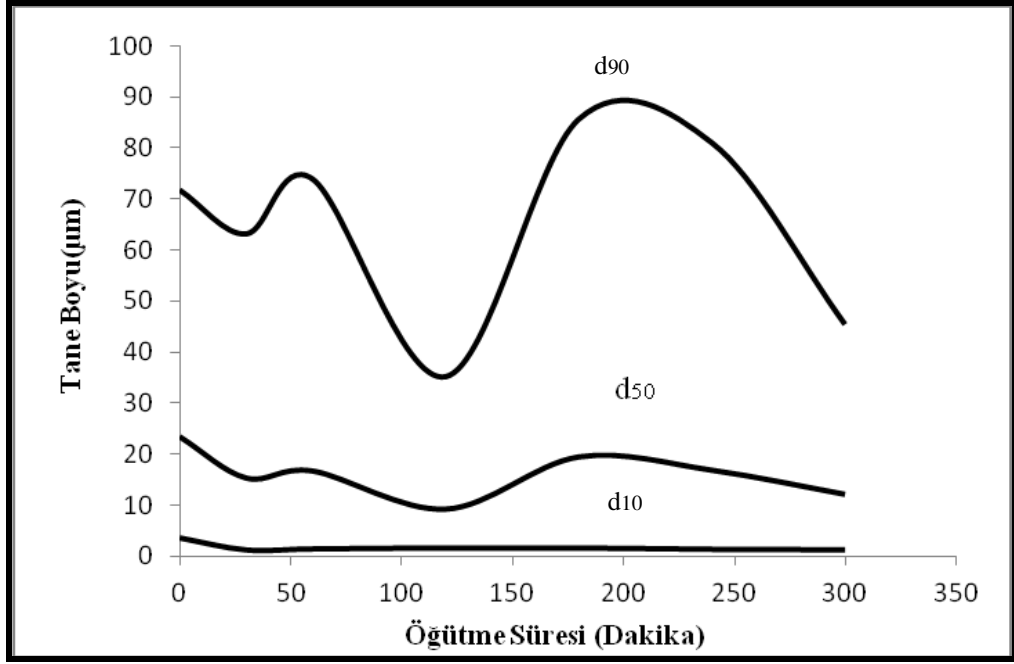


Şekil 4.23. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' (019kodlu numune), 60' (020 kodlu numune), 120' (021 kodlu numune), 180' (022 kodlu numune), 240' (023 kodlu numune), 300' (024 kodlu numune) öğütülmüş örneklerle ait tane boyu dağılım eğrileri

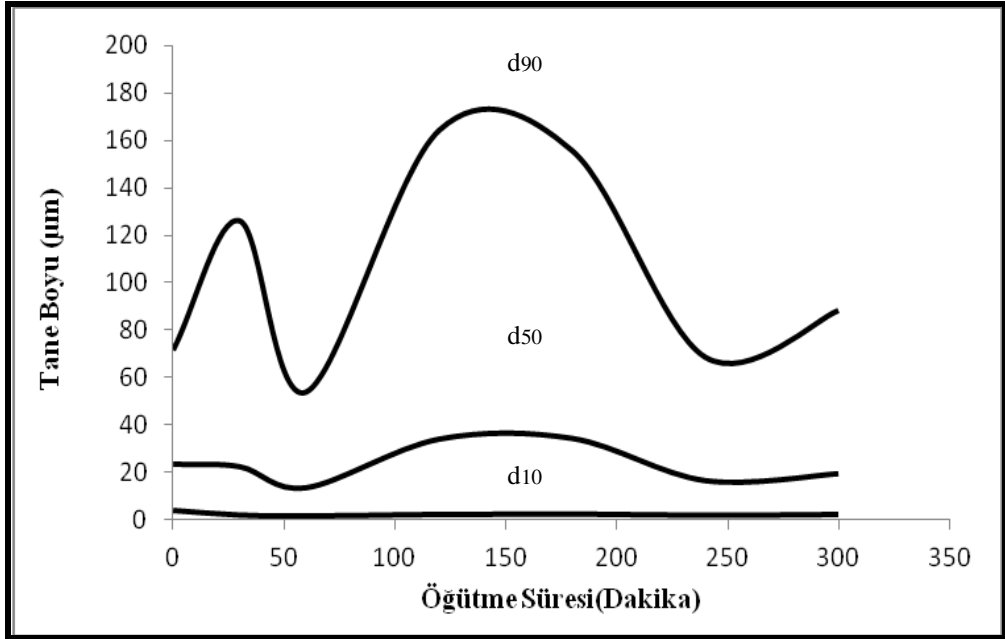
Mineraller fazla öğütmeye maruz bırakıldıklarında d<sub>90</sub> eğrisinde dalgalanmalar görülebilir. Bunun nedeni ise spesifik yüzey alanının artışının yanında oluşan mekanik aktivasyondan dolayı sonraki prosesi etkileyecek olan kimyasal ya da fizikokimyasal dönüşümlere maruz kalmalarındandır [5, 8].



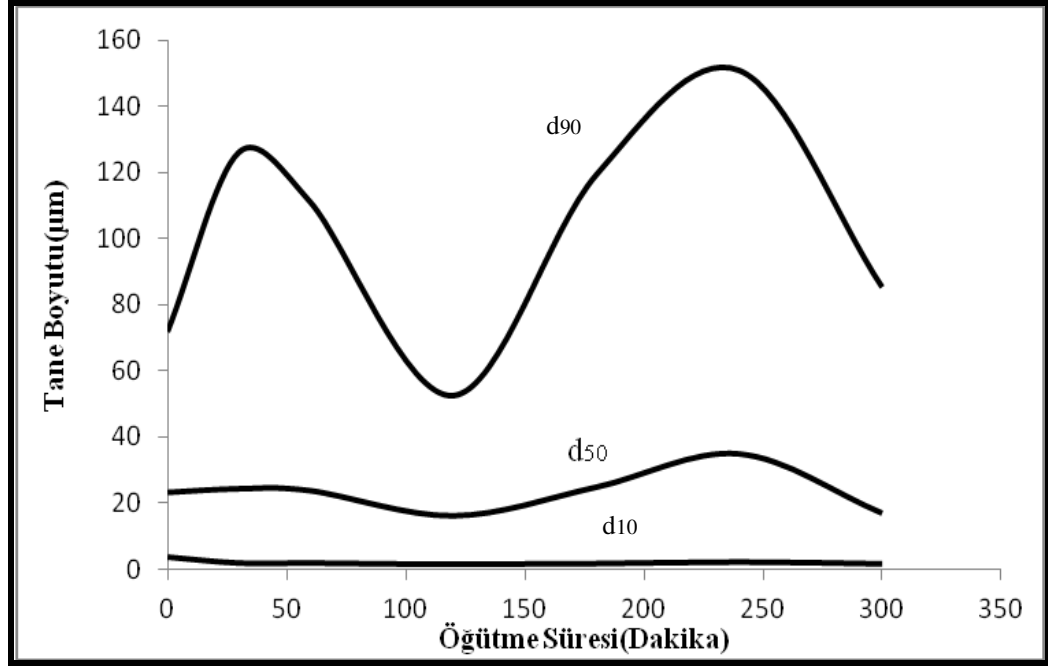
Şekil 4.24. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' (013kodlu numune), 60' (014 kodlu numune), 120' (015 kodlu numune), 180' (016 kodlu numune), 240' (017 kodlu numune), 300' (018 kodlu numune) öğütülmüş örneklerle ait tane boyu dağılım eğrileri



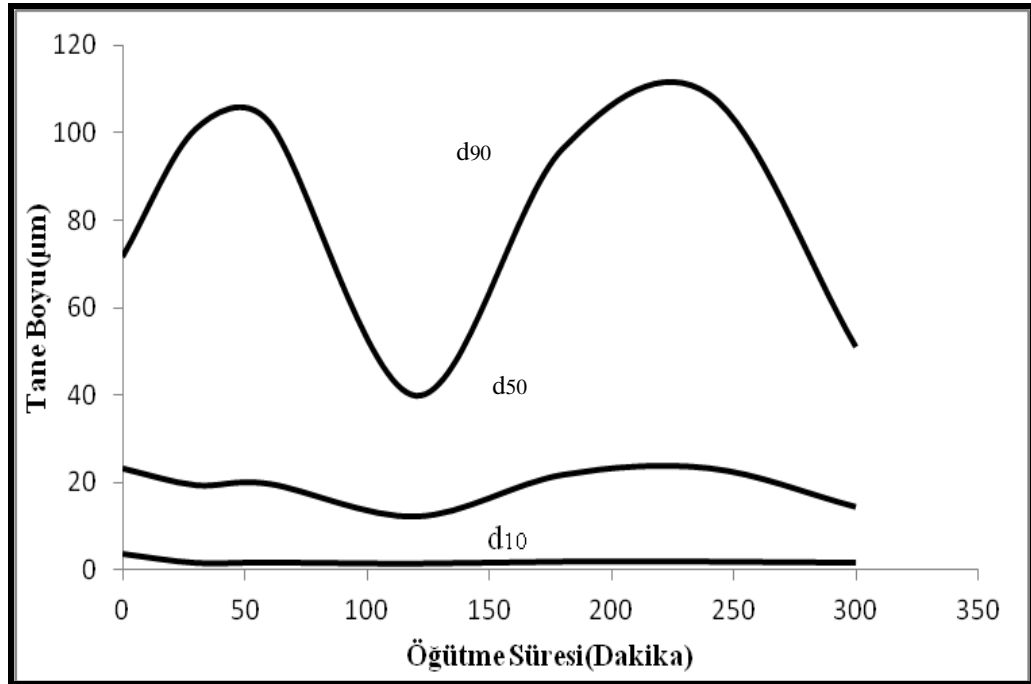
Şekil 4.25.  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' (007kodlu numune), 60' (008 kodlu numune), 120' (009 kodlu numune), 180' (010 kodlu numune), 240' (011 kodlu numune), 300' (012 kodlu numune) öğütülmüş örneklerle ait tane boyu dağılım eğrileri



Şekil 4.26.  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' (037kodlu numune), 60' (038 kodlu numune), 120' (039 kodlu numune), 180' (040 kodlu numune), 240' (041 kodlu numune), 300' (042 kodlu numune) öğütülmüş örneklerle ait tane boyu dağılım eğrileri



Şekil 4.27. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 öğütme ortamında 30' (031kodlu numune), 60' (032 kodlu numune), 120' (033 kodlu numune), 180' (034 kodlu numune), 240' (035 kodlu numune), 300' (036 kodlu numune) öğütülmüş örneklerle ait tane boyu dağılım eğrileri



Şekil 4.28. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' (025kodlu numune), 60' (026 kodlu numune), 120' (027 kodlu numune), 180' (028 kodlu numune), 240' (029 kodlu numune), 300' (030 kodlu numune) öğütülmüş örneklerle ait tane boyu dağılım eğrileri

Çizelge 4.1. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' (019kodlu numune), 60' (020 kodlu numune), 120' (021 kodlu numune), 180' (022 kodlu numune), 240' (023 kodlu numune), 300' (024 kodlu numune) öğütülmüş numunelerin PSD verileri

| Öğütme Süresi (dakika) | d <sub>90</sub> (μm) | d <sub>50</sub> (μm) | d <sub>10</sub> (μm) |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0                      | 71,721               | 23,326               | 3,7                  |
| 30                     | 90,898               | 20,974               | 1,824                |
| 60                     | 96,691               | 22,344               | 1,834                |
| 120                    | 61,91                | 16,31                | 1,783                |
| 180                    | 94,2                 | 23,347               | 1,758                |
| 240                    | 100,496              | 25,254               | 1,92                 |
| 300                    | 65,66                | 15,784               | 1,633                |

Çizelge 4.2. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' (013kodlu numune), 60' (014 kodlu numune), 120' (015 kodlu numune), 180' (016 kodlu numune), 240' (017 kodlu numune), 300' (018 kodlu numune) öğütülmüş numunelerin PSD verileri

| Öğütme Süresi (dakika) | d <sub>90</sub> (μm) | d <sub>50</sub> (μm) | d <sub>10</sub> (μm) |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0                      | 71,721               | 23,326               | 3,7                  |
| 30                     | 88,774               | 20,026               | 1,861                |
| 60                     | 101,452              | 22,104               | 1,989                |
| 120                    | 113,906              | 23,84                | 1,729                |
| 180                    | 60,928               | 15,417               | 1,59                 |
| 240                    | 80,937               | 19,637               | 1,636                |
| 300                    | 81,204               | 20,103               | 1,668                |

Çizelge 4.3. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' (007kodlu numune), 60' (008 kodlu numune), 120' (009 kodlu numune), 180' (010 kodlu numune), 240' (011 kodlu numune), 300' (012 kodlu numune) öğütülmüş numunelerin PSD verileri

| Öğütme Süresi (dakika) | d <sub>90</sub> (µm) | d <sub>50</sub> (µm) | d <sub>10</sub> (µm) |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0                      | 71,721               | 23,326               | 3,7                  |
| 30                     | 63,104               | 15,293               | 1,325                |
| 60                     | 73,837               | 16,653               | 1,517                |
| 120                    | 35,163               | 9,248                | 1,729                |
| 180                    | 85,581               | 19,402               | 1,713                |
| 240                    | 80,937               | 16,813               | 1,454                |
| 300                    | 45,398               | 12,125               | 1,35                 |

Çizelge 4.4. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' (037kodlu numune), 60' (038 kodlu numune), 120' (039 kodlu numune), 180' (040 kodlu numune), 240' (041 kodlu numune), 300' (042 kodlu numune) öğütülmüş numunelerin PSD verileri

| Öğütme Süresi (dakika) | d <sub>90</sub> (µm) | d <sub>50</sub> (µm) | d <sub>10</sub> (µm) |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0                      | 71,721               | 23,326               | 3,7                  |
| 30                     | 126,171              | 22,317               | 1,788                |
| 60                     | 54,081               | 13,553               | 1,406                |
| 120                    | 164,323              | 33,821               | 2,043                |
| 180                    | 155,7                | 34,083               | 2,204                |
| 240                    | 68,733               | 16,485               | 1,678                |
| 300                    | 88,421               | 19,404               | 2,04                 |

Çizelge 4.5. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' (031kodlu numune), 60' (032 kodlu numune), 120' (033 kodlu numune), 180' (034 kodlu numune), 240' (035 kodlu numune), 300' (036 kodlu numune) öğütülmüş numunelerin PSD verileri

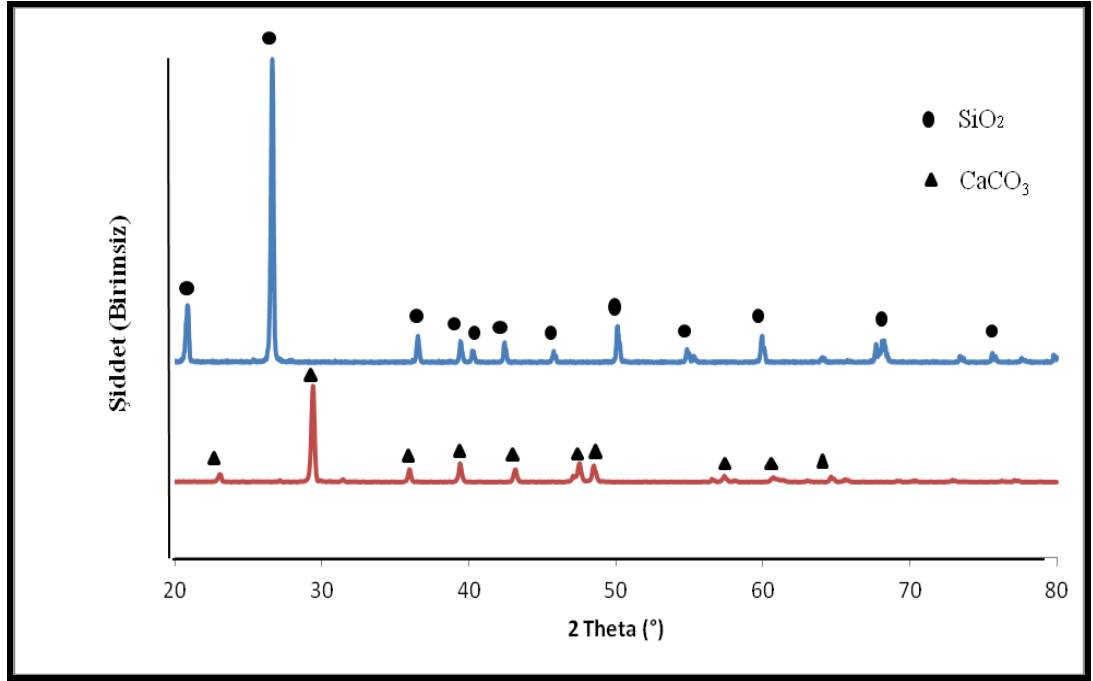
| Öğütme Süresi (dakika) | d <sub>90</sub> (µm) | d <sub>50</sub> (µm) | d <sub>10</sub> (µm) |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0                      | 71,721               | 23,326               | 3,7                  |
| 30                     | 126,159              | 24,421               | 1,909                |
| 60                     | 110,994              | 23,85                | 1,874                |
| 120                    | 52,39                | 16,278               | 1,536                |
| 180                    | 119,301              | 24,907               | 1,732                |
| 240                    | 150,935              | 34,915               | 2,222                |
| 300                    | 85,245               | 17,073               | 1,664                |

Çizelge 4.6. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' (025kodlu numune), 60' (026 kodlu numune), 120' (027 kodlu numune), 180' (028 kodlu numune), 240' (029 kodlu numune), 300' (030 kodlu numune) öğütülmüş numunelerin PSD verileri

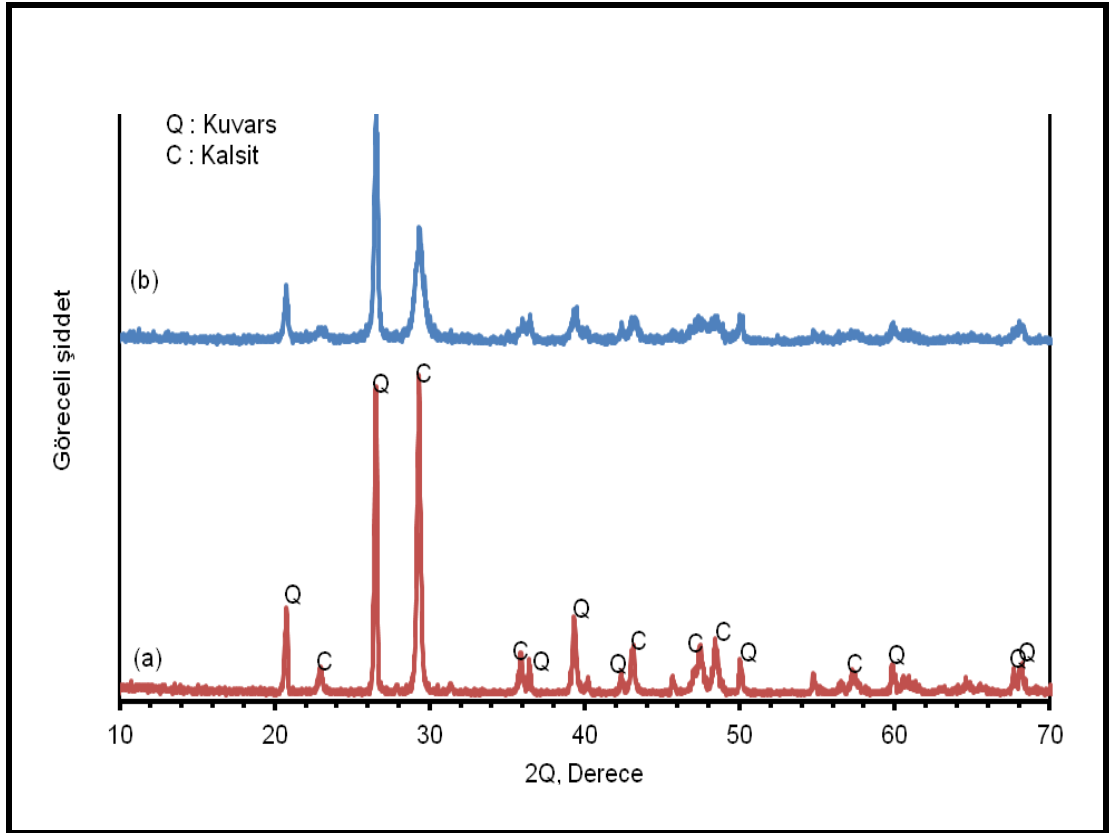
| Öğütme Süresi (dakika) | d <sub>90</sub> (µm) | d <sub>50</sub> (µm) | d <sub>10</sub> (µm) |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0                      | 71,721               | 23,326               | 3,7                  |
| 30                     | 100,991              | 19,52                | 1,541                |
| 60                     | 102,483              | 19,815               | 1,619                |
| 120                    | 39,938               | 12,398               | 1,37                 |
| 180                    | 96,397               | 21,85                | 1,826                |
| 240                    | 108,856              | 23,366               | 1,838                |
| 300                    | 51,113               | 14,576               | 1,579                |

#### 4.6. XRD Analiz Sonuçları

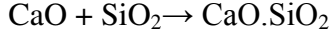
Tez çalışmalarında kullanılan mermer tozu ve kuvars tozunun mineral bileşenlerini belirlemek üzere XRD analizleri yapılmış olup bunlara ait XRD desenleri Şekil 4.29.'da verilmiştir.



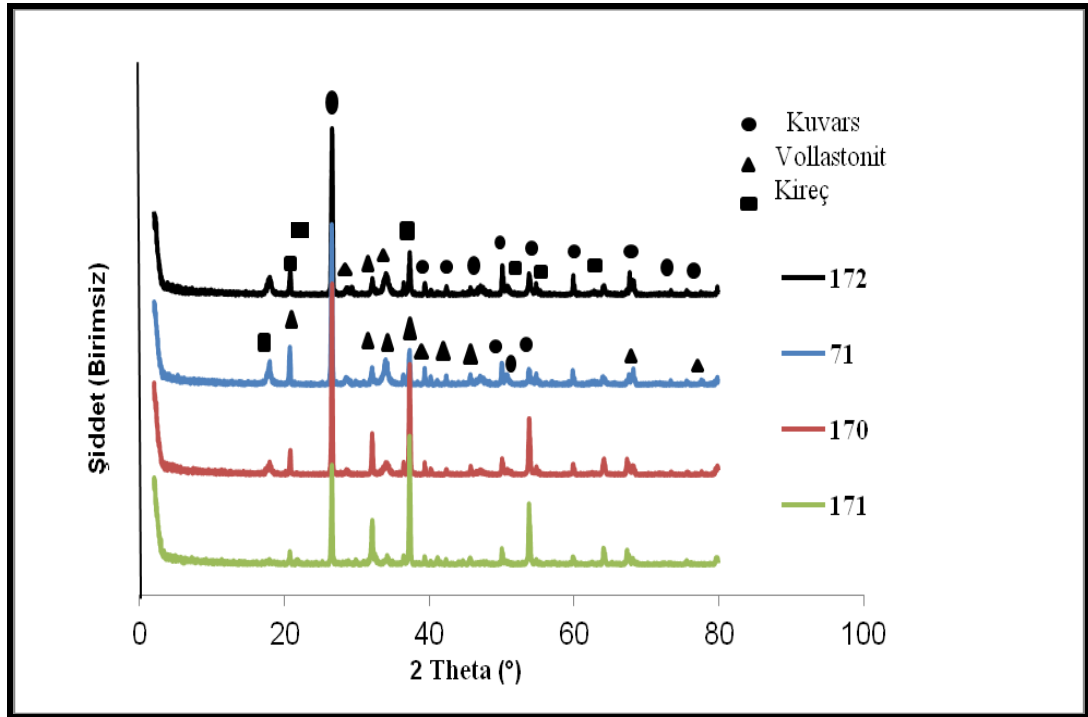
Şekil 4.29. Öğütülmemiş mermer tozu (001) ve kuvars tozunun (002) XRD deseni



Şekil 4.30. (a) Öğütülmemiş (005) ve (b) 5 saat öğütülmüş mermer tozu-kuvars kumu karışımlarının (018) XRD desenlerinin karşılaştırılması



tepkimesi gereğince  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı 1/1,1 olacak biçimde mermer tozu ve kuvars kumu kullanılarak hazırlanan karışımın XRD analizinde kuvars ve kalsiyum karbonata ait mineralojik izler belirgin şekilde izlenmektedir (Şekil 4.30.a). XRD pik genişliklerinin dar ve şiddetlerinin yüksek olması karışımdaki minerallerin kristal özelliklerinin bir sonucudur. Aynı biçimde hazırlanan ve daha sonra 5 saat öğütülen karışımın XRD deseninde ise kuvarsa ait pik genişliklerinde çok az bir büyümenin olduğu ancak genel olarak kuvarsin kristal özelliklerini koruduğu görülmektedir (Şekil 4.30. b). Öğütülmüş karışımın (018) XRD desenlerinde kalsiyum karbonata ait piklerin genişliklerinde ise belirgin şekilde bir genişlemenin ve pik şiddetlerinde ise kısalmaların olduğu gözlenmektedir. Öğütme işlemi, kalsiyum karbonatın kristal yapısını bozarak amorflaşmasına yol açmıştır.

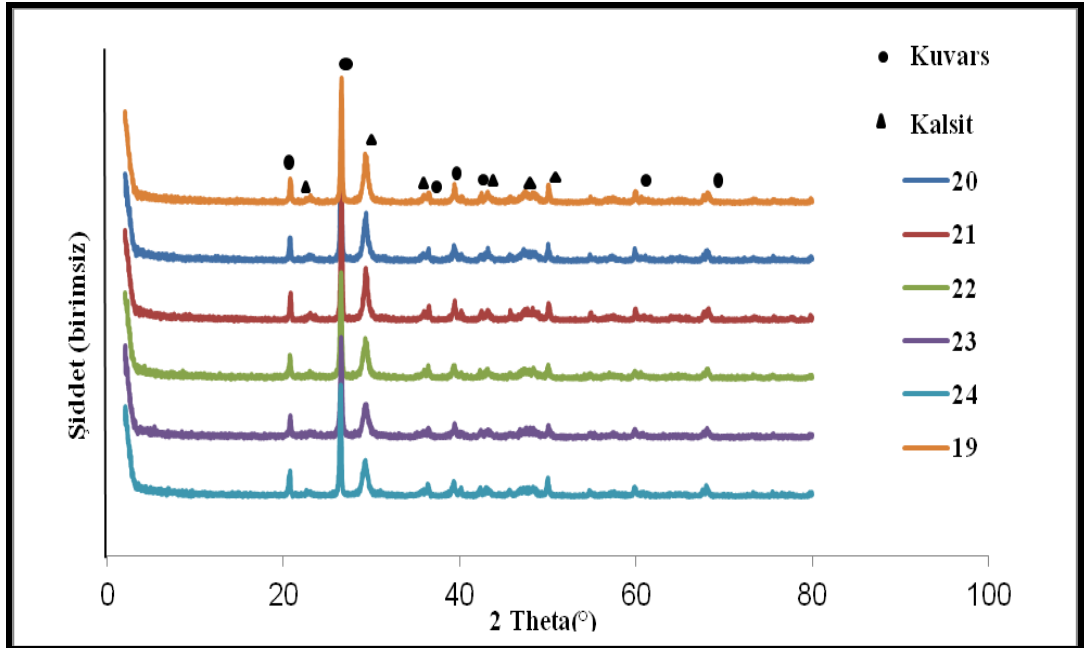


Şekil 4.31. 900° (172), 1000° (071), 1100° (170) ve 1200°C’de (171) 300' kavrulan Öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı=1/1,1olan malzemenin kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması

Öğütülmemiş karışım malzemeleri tepkimesi amacıyla ön testler yapılmış ve değişik sıcaklıklarda (900, 1000, 1100 ve 1200°C’de) 300' süre ile kavurma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde elde edilen ürünlere ait XRD desenleri

Şekil 4.31.'de verilmiştir. Buna göre 1000°C'de kavrulma sonucu (071 kodlu numune) vollastonit kristalleri görülmeye başlanmış olup, kuvars ve kirece ait pikler belirgin bir şekilde izlenmektedir. Genel anlamıyla kuvarsın kristal yapısını koruduğu gözlenmiştir. Öğütülmemiş karışımın 1200 °C'de 300' (171 kodlu numune) kavrulmasıyla elde edilen üründe ise vollastonitin yanında ayrıca kuvars ve kirecin de bulunduğu görülmektedir. Öğütülmemiş karışım 1100 °C'de kavrulmasına (170 kodlu numune) rağmen, her ne kadar XRD analizinde görülme de, önemli miktarda kalsiyum karbonat ve kireç içermektedir.

Öğütme işleminin mekanik aktivasyona nasıl yol açtığını gözlemlemek amacıyla, seramik sanayinde sır hazırlamada kullanılan bilyalı jet değirmeni yardımıyla CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan ve Bilya:Karışım oranı 20 olan mermer tozu ve kuvars tozunda hazırlanan karışım çeşitli sürelerde (30' (019), 60' (020), 120' (021), 180' (022), 240' (023), 300' (024)) öğütülmüştür. Elde edilen XRD desenleri ise Şekil 4.32.'de verilmiştir.

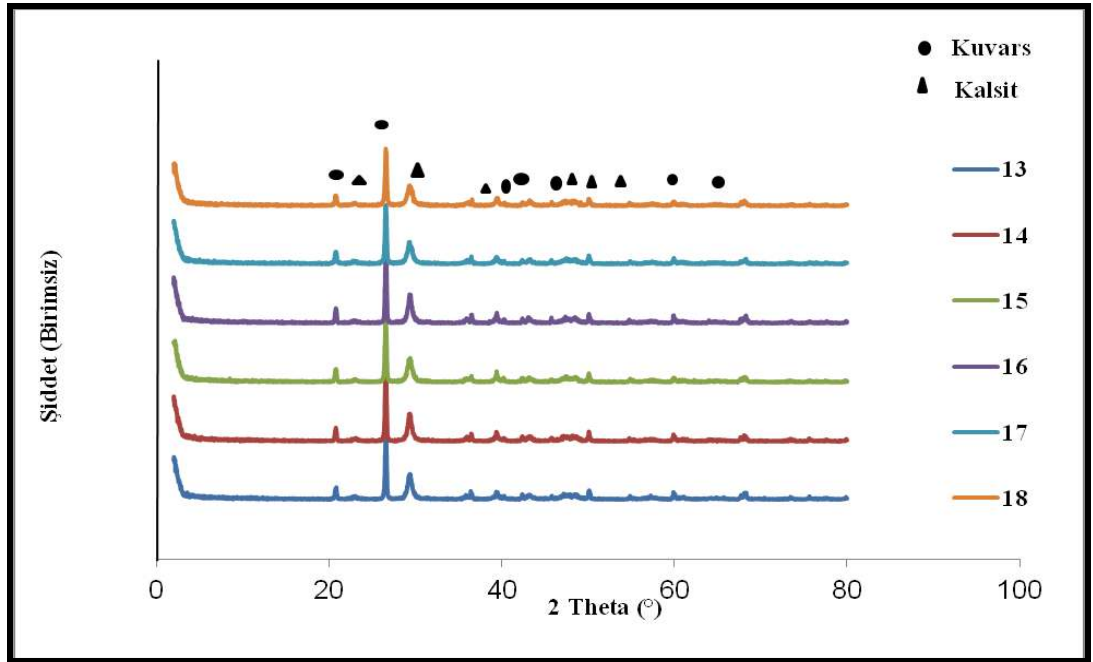


Şekil 4.32. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya: Karışım oranı 20 olan mermer tozu ve kuvars tozunda hazırlanan, çeşitli sürelerde öğütülmüş ((30' (019), 60' (020), 120' (021), 180' (022), 240' (023), 300' (024) süre ile) karışımların XRD desenleri

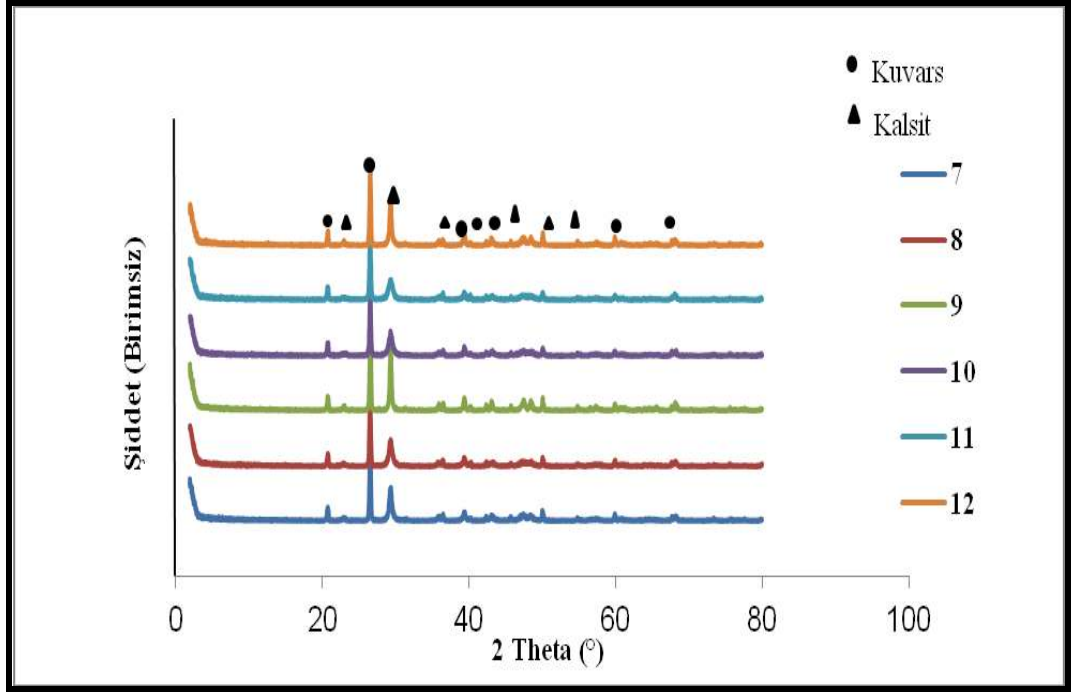
CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan ve Bilya: Karışım oranı 20 olan mermer tozu ve kuvars tozunda hazırlanan, çeşitli sürelerde öğütülmüş karışımların XRD desenlerinden de anlaşılacağı gibi 30' sürenin (019 kodlu numune) mekanik aktivasyon için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. Başka bir deyişle; öğütülmemiş karışıma kıyasla

öğütülmüş karışımın XRD desenlerinde kalsiyum karbonata ait piklerin genişliklerinde ise belirgin şekilde bir genişlemenin ve pik şiddetlerinde ise kısılmaların olduğu gözlenmiştir. Böylece yapılan çalışmalarda öğütme işleminin kalsiyum karbonatın kristal yapısını bozarak amorflaşmasına yol açtığı sonucuna varılmıştır.

CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan ve Bilya: Karışım oranı 10 olan mermer tozu ve kuvars tozunda hazırlanan, çeşitli sürelerde öğütülmüş (30' (013), 60' (014), 120' (015), 180' (016), 240' (017), 300' (018) süre ile) karışımların XRD desenleri Şekil 4.33.'de ve CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan ve Bilya: Karışım oranı 5 olan mermer tozu ve kuvars tozunda hazırlanan, çeşitli sürelerde öğütülmüş (30' (007), 60' (008), 120' (009) 180' (010), 240' (011), 300' (012) süre ile) karışımların XRD desenleri Şekil 4.34.'de verilmiştir.



Şekil 4.33. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya: Karışım oranı 10 olan mermer tozu ve kuvars tozunda hazırlanan, çeşitli sürelerde öğütülmüş (30' (013), 60' (014), 120' (015), 180' (016), 240' (017), 300' (018) süre ile) karışımların XRD desenleri



Şekil 4.34. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya: Karışım oranı 5 olan mermer tozu ve kuvars tozunda hazırlanan, çeşitli sürelerde öğütülmüş (30' (007), 60' (008), 120' (009), 180' (010), 240' (011), 300' (012)) süre ile karışımların XRD desenleri

CaCO<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> piklerinin şiddetleri arasında bir değişim olup olmadığı kontrol edilmiştir. Her bir toza ait XRD analiz raporunda CaCO<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> pikleri ayırt edilmiştir. Öğütülmemiş karışımda CaCO<sub>3</sub>'e ve SiO<sub>2</sub>'ye ait en yüksek pikleri bulup onların 2θ değeri (Çizelge 4.7 ve 4.8) saptanmıştır. Söz konusu 2θ açısına denk gelen pikin yüksekliği, alanı ve FWHM değerleri öğütülmüş tozların değerleriyle karşılaştırılmıştır.

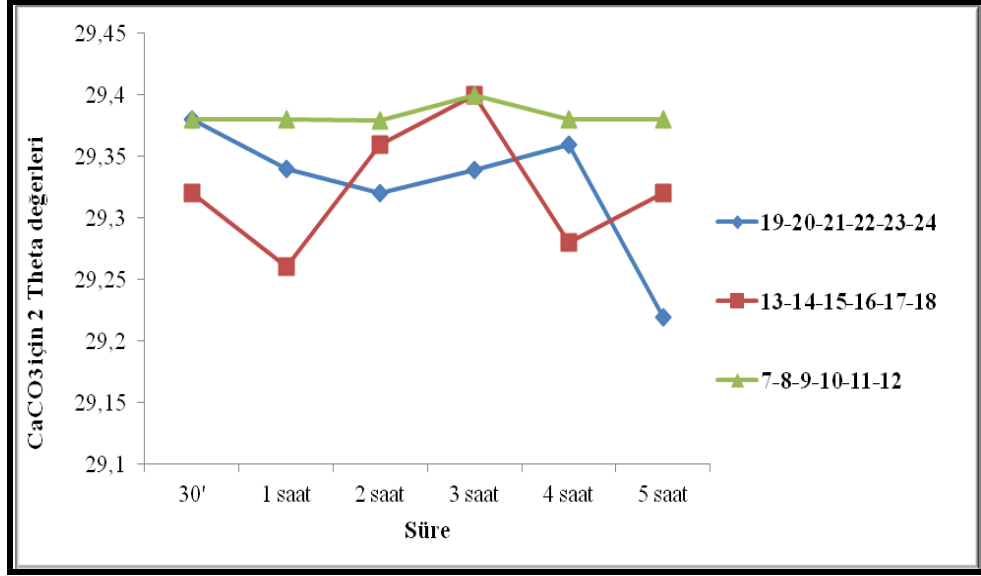
Çizelge 4.7. Öğütülmüş örneklerin XRD sonuçlarına göre  $\text{CaCO}_3$ 'ün pik şiddetlerindeki  $2\theta$ , pik yüksekliği, pik alanı ve FWHM (Full Width at Half Maximum) değerleri

| $\text{CaCO}_3$ için |           |           |      |       |
|----------------------|-----------|-----------|------|-------|
| 20 oranında          | $2\theta$ | Yükseklik | Alan | FWHM  |
| 30' (019)            | 29,38     | 136       | 4897 | 0,612 |
| 1 saat (020)         | 29,34     | 138       | 4314 | 0,531 |
| 2 saat (021)         | 29,32     | 158       | 4602 | 0,495 |
| 3 saat (022)         | 29,339    | 107       | 3872 | 0,615 |
| 4 saat (023)         | 29,36     | 96        | 3230 | 0,572 |
| 5 saat (024)         | 29,219    | 95        | 3438 | 0,615 |
| 10 oranında          | $2\theta$ | Yükseklik | Alan | FWHM  |
| 30' ((013)           | 29,32     | 157       | 5046 | 0,546 |
| 1 saat (014)         | 29,26     | 158       | 4855 | 0,522 |
| 2 saat (015)         | 29,36     | 144       | 5119 | 0,604 |
| 3 saat (016)         | 29,4      | 182       | 5568 | 0,520 |
| 4 saat (017)         | 29,28     | 130       | 4544 | 0,594 |
| 5 saat (018)         | 29,32     | 116       | 4307 | 0,631 |
| 5 oranında           | $2\theta$ | Yükseklik | Alan | FWHM  |
| 30' (007)            | 29,38     | 230       | 5671 | 0,419 |
| 1 saat (008)         | 29,38     | 182       | 5498 | 0,514 |
| 2 saat (009)         | 29,379    | 454       | 7299 | 0,273 |
| 3 saat (010)         | 29,4      | 132       | 4712 | 0,607 |
| 4 saat (011)         | 29,38     | 130       | 4624 | 0,605 |
| 5 saat (012)         | 29,38     | 303       | 6212 | 0,349 |

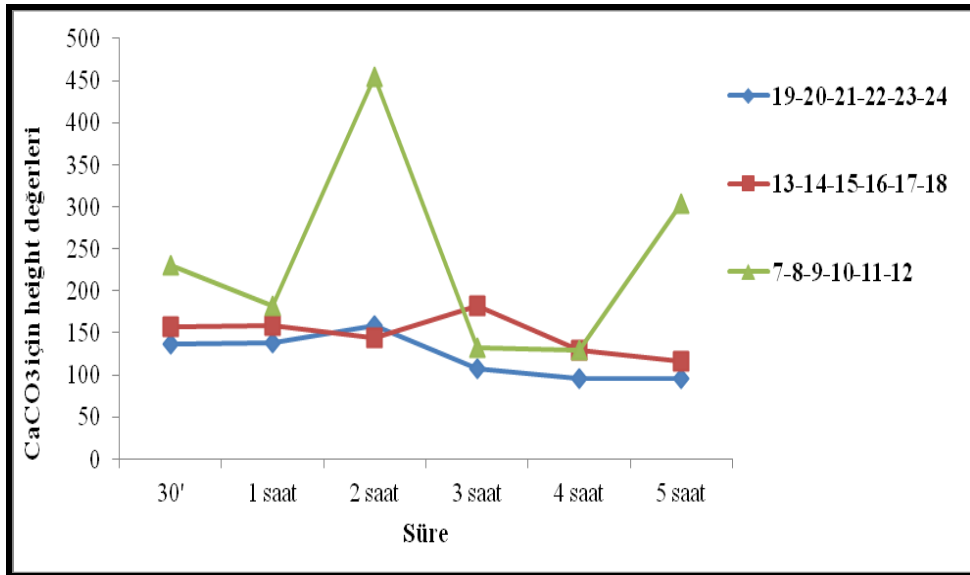
Çizelge 4.8. Öğütülmüş örneklerin XRD sonuçlarına göre SiO<sub>2</sub> pik şiddetlerindeki 2θ, pik yüksekliği, pik alanı ve FWHM değerleri

| SiO <sub>2</sub> için |        |           |      |       |
|-----------------------|--------|-----------|------|-------|
| 20 oranında           | 2 θ    | Yükseklik | Alan | FWHM  |
| 30' (019)             | 26,579 | 396       | 5329 | 0,229 |
| 1 saat (020)          | 26,52  | 403       | 5208 | 0,220 |
| 2 saat (021)          | 26,579 | 454       | 5762 | 0,216 |
| 3 saat (022)          | 26,519 | 347       | 5249 | 0,257 |
| 4 saat (023)          | 26,54  | 306       | 4933 | 0,274 |
| 5 saat (024)          | 26,46  | 364       | 5016 | 0,234 |
| 10 oranında           | 2 θ    | Yükseklik | Alan | FWHM  |
| 30' (013)             | 26,579 | 451       | 5629 | 0,212 |
| 1 saat (014)          | 26,579 | 491       | 5934 | 0,205 |
| 2 saat (015)          | 26,56  | 408       | 5463 | 0,228 |
| 3 saat (016)          | 26,581 | 531       | 6106 | 0,195 |
| 4 saat (017)          | 26,579 | 389       | 5460 | 0,239 |
| 5 saat (018)          | 26,581 | 370       | 5226 | 0,240 |
| 5 oranında            | 2 θ    | Yükseklik | Alan | FWHM  |
| 30' (007)             | 26,599 | 521       | 6317 | 0,206 |
| 1 saat (008)          | 26,58  | 468       | 5771 | 0,21  |
| 2 saat (009)          | 26,62  | 663       | 7288 | 0,187 |
| 3 saat (010)          | 26,581 | 432       | 5386 | 0,212 |
| 4 saat (011)          | 26,581 | 448       | 5895 | 0,224 |
| 5 saat (012)          | 26,581 | 524       | 6104 | 0,198 |

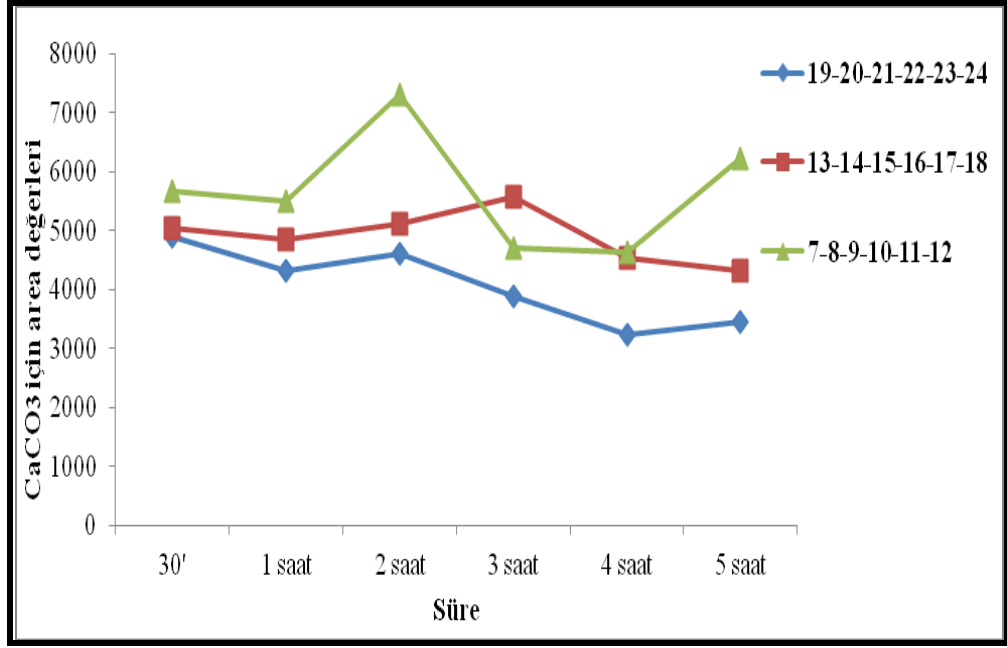
Deneyisel çalışmalarda kullanmak için öğütme koşulları öncelikle aynı olacak şekilde, sadece oran değiştirilerek yeterli miktarda karışım hazırlanmış ve öğütülmüştür. XRD raporlarında her tozun en yüksek pik değeri göz önüne alınıp bu 2θ değerlerindeki pik yüksekliğindeki, pik alanı ve FWHM değerleri (CaCO<sub>3</sub> için) (Şekil 4.35-4.38) bulunup diğer öğütme koşullarındaki malzemeler ile karşılaştırılmıştır.



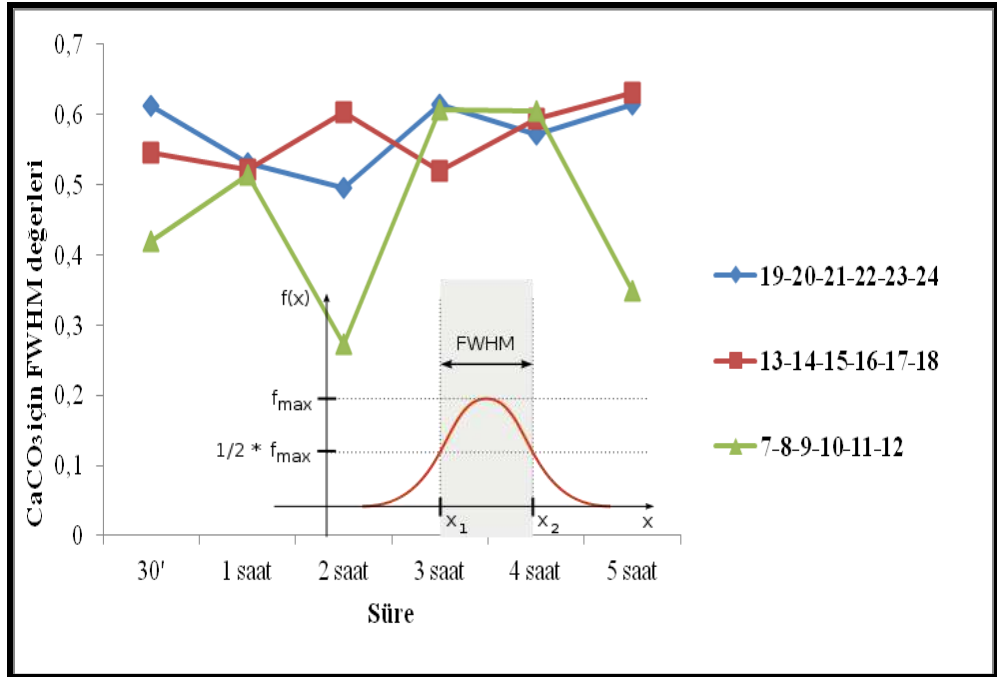
Şekil 4.35. CaCO<sub>3</sub> için bilya/karışım oranı 20 (019-020-021-022-023-024), 10 (013-014-015-016-017-018) ve 5 (007-008-009-010-011-012) olan örneklerin 2θ değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.36. CaCO<sub>3</sub> için bilya/karışım oranı 20 (019-020-021-022-023-024), 10 (013-014-015-016-017-018) ve 5 (007-008-009-010-011-012) olan örneklerin pik yüksekliği değerlerinin karşılaştırılması



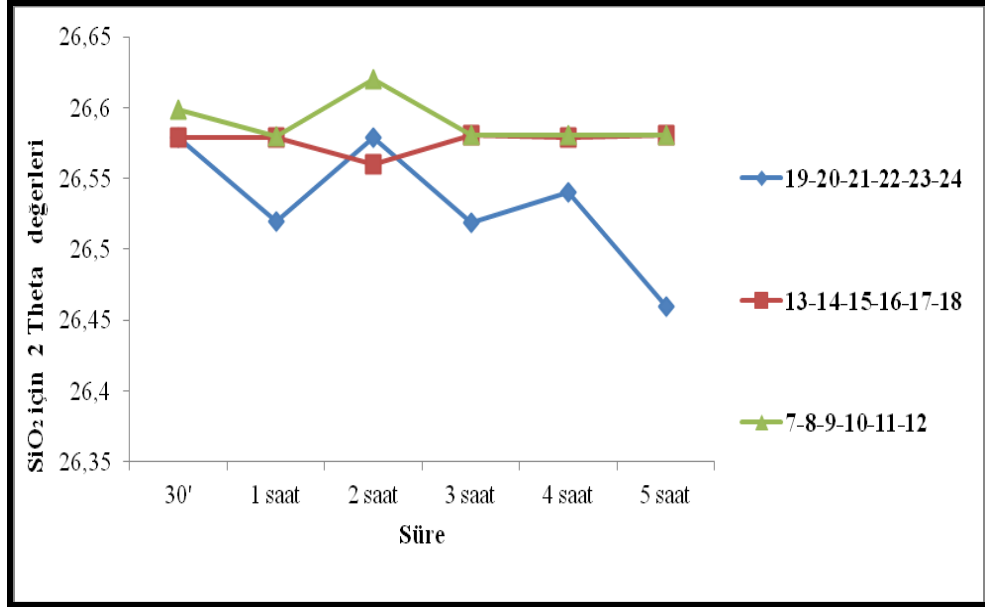
Şekil 4.37.  $\text{CaCO}_3$  için bilya/karışım oranı 20 (019-020-021-022-023-024), 10 (013-014-015-016-017-018) ve 5 (007-008-009-010-011-012) olan örneklerin pik alanı değerlerinin karşılaştırılması



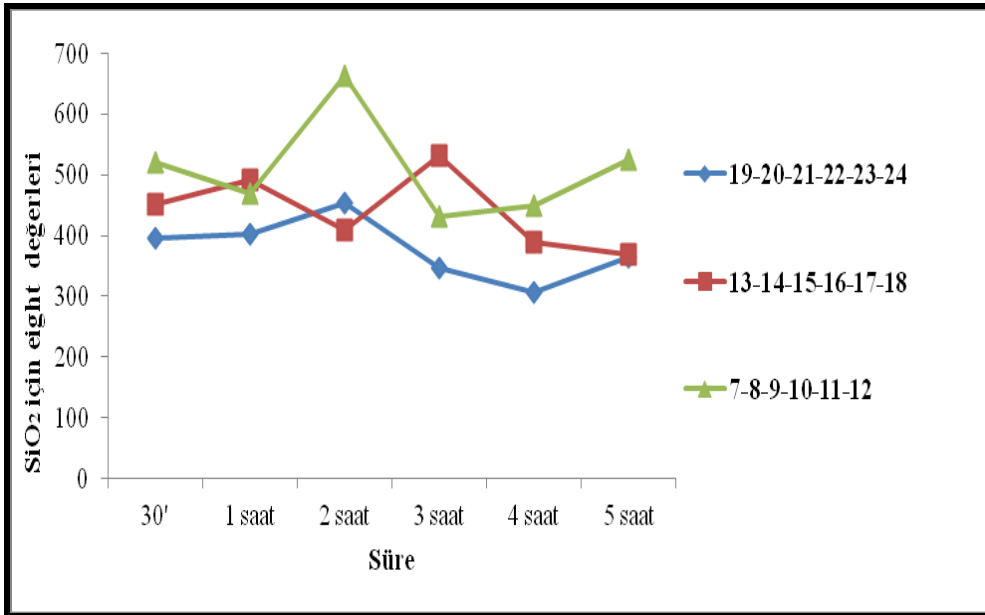
Şekil 4.38.  $\text{CaCO}_3$  için bilya/karışım oranı 20 (019-020-021-022-023-024), 10 (013-014-015-016-017-018) ve 5 (007-008-009-010-011-012) olan örneklerin FWHM değerlerinin karşılaştırılması

Aynı işlemler XRD desenlerinde  $\text{SiO}_2$  nin en yüksek piki için de (Şekil 4.39.-4.42.) yapılmıştır. Buna göre, öğütülmemiş ve öğütülmüş karışımlarda  $\text{SiO}_2$  için ortaya çıkan en yüksek pikin  $2\theta$  değeri karşılaştırılmıştır. Uzun süre öğütmeyele pik

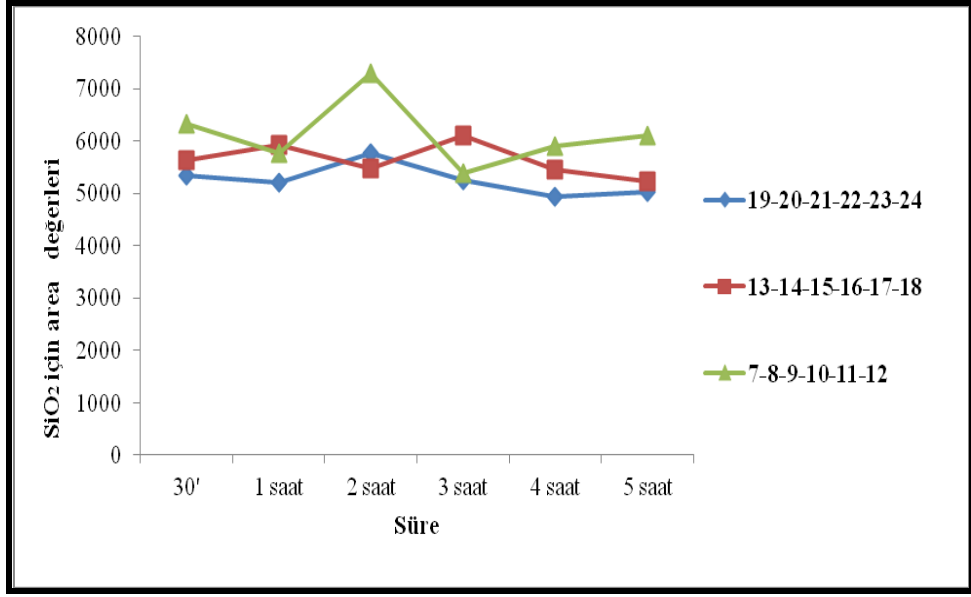
yüksekliğinde azalma meydana gelmesinin sebebinin öğütülmüş örneklerdeki kuvarsın amorflaşmaya başlaması olduğu sonucuna varılmıştır.



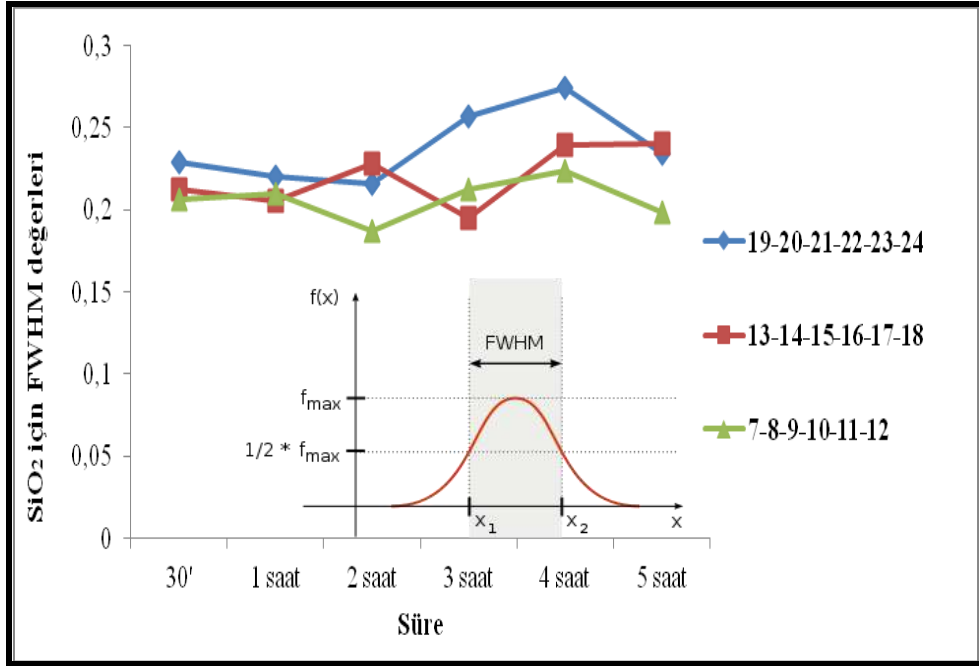
Şekil 4.39. SiO<sub>2</sub> için bilya/karışım oranı 20 (019-020-021-022-023-024), 10 (013-014-015-016-017-018) ve 5 (007-008-009-010-011-012) olan örneklerin 2θ değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.40. SiO<sub>2</sub> için bilya/karışım oranı 20 (019-020-021-022-023-024), 10 (013-014-015-016-017-018) ve 5 (007-008-009-010-011-012) olan örneklerin pik yüksekliği değerlerinin karşılaştırılması



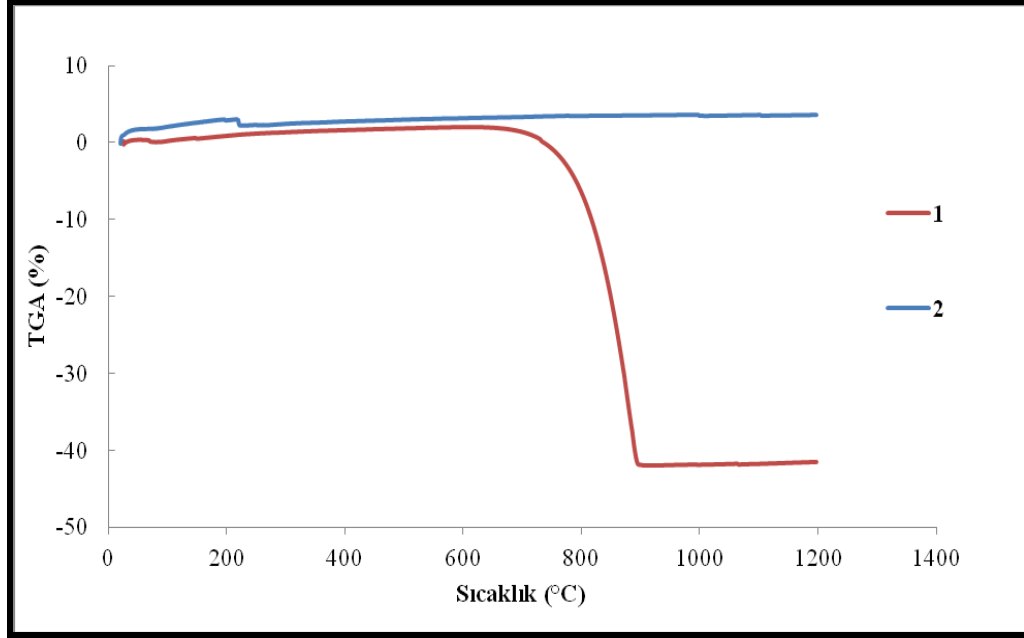
Şekil 4.41. SiO<sub>2</sub> için bilya/karışım oranı 20 (019-020-021-022-023-024), 10 (013-014-015-016-017-018) ve 5 (007-008-009-010-011-012) olan örneklerin pik alanı değerlerinin karşılaştırılması



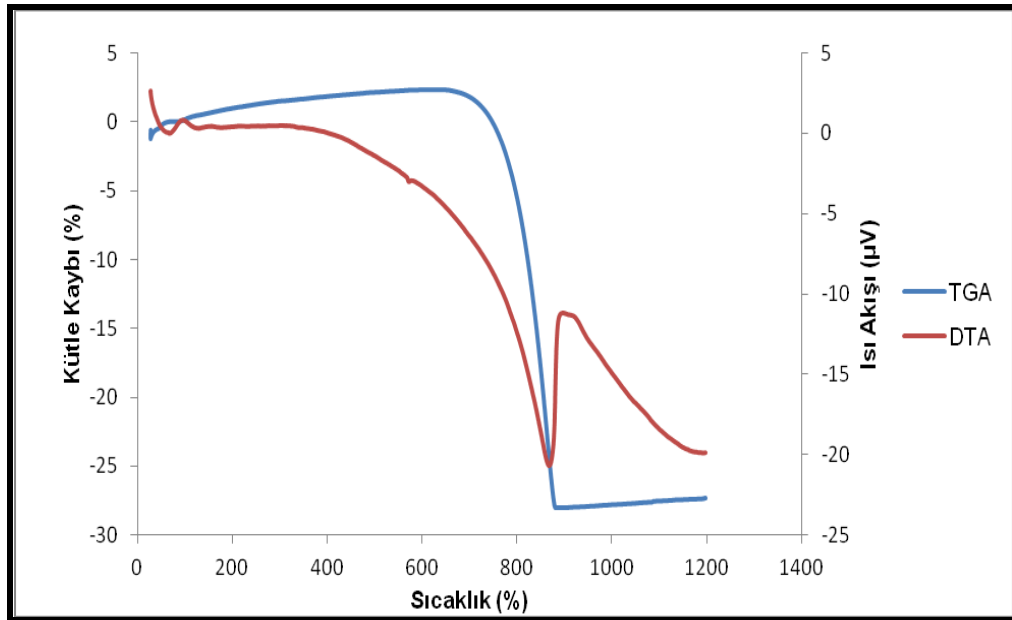
Şekil 4.42. SiO<sub>2</sub> için bilya/karışım oranı 20 (019-020-021-022-023-024), 10 (013-014-015-016-017-018) ve 5 (007-008-009-010-011-012) olan örneklerin FWHM değerlerinin karşılaştırılması

#### 4.7.Termal Analiz Sonuçları

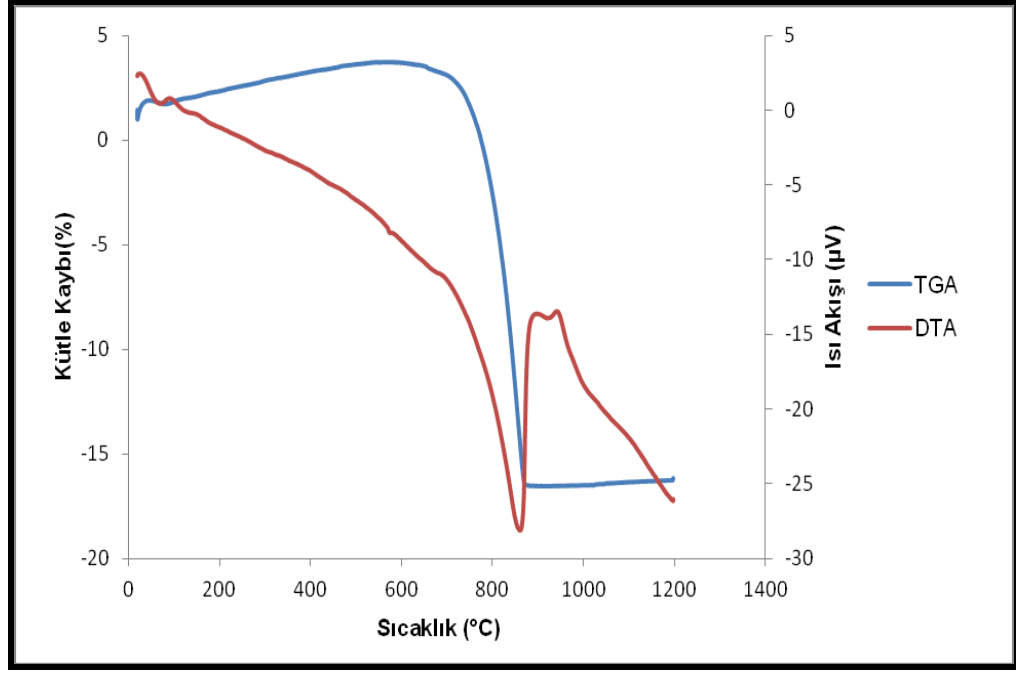
Öğütülmemiş ve öğütülmüş karışımların ısıl davranışları termal analiz yöntemleri yardımıyla incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.43.- 4.46.'da verilmiştir.



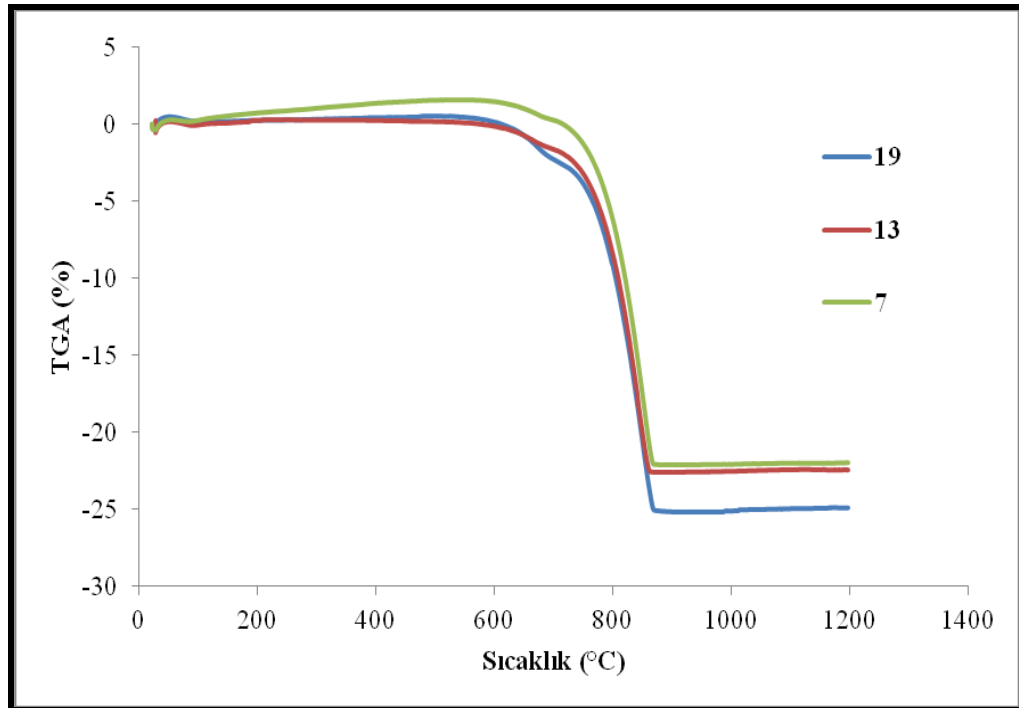
Şekil 4.43. Mermer tozu (001) ve kuvars tozunun (002) TGA grafiği



Şekil 4.44. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan karışımın (Öğütülmemiş) (005 kodlu numune) TGA-DTA grafiği

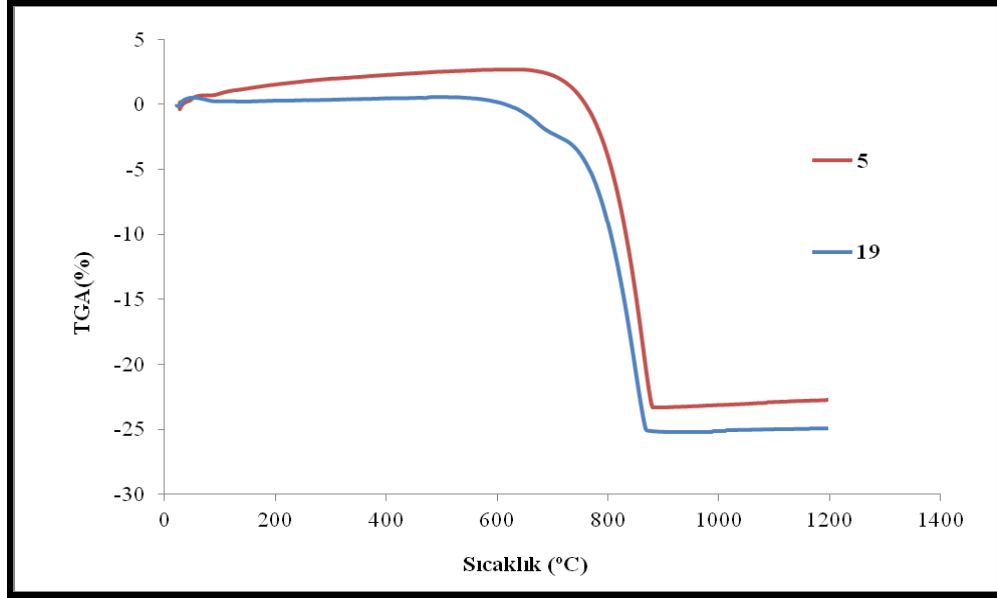


Şekil 4.45. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan sulu öğütme ortamında 30' öğütülmüş (166 kodlu malzeme) malzemenin TGA-DTA grafiği



Şekil 4.46. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 (007), 10 (013), 20 (019) olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş (166 kodlu malzeme) malzemelerin TGA grafiklerinin karşılaştırılması

CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan öğütülmemiş karışımın (005 kodlu malzeme) TGA'sı ve Bilya/Karışım oranı 20 olan (019 kodlu numune), 30' süre ile öğütülmüş malzemenin 1200-30°C'de 10°C/dak soğutma hızı ile TGA analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.47.'de verilmiştir.

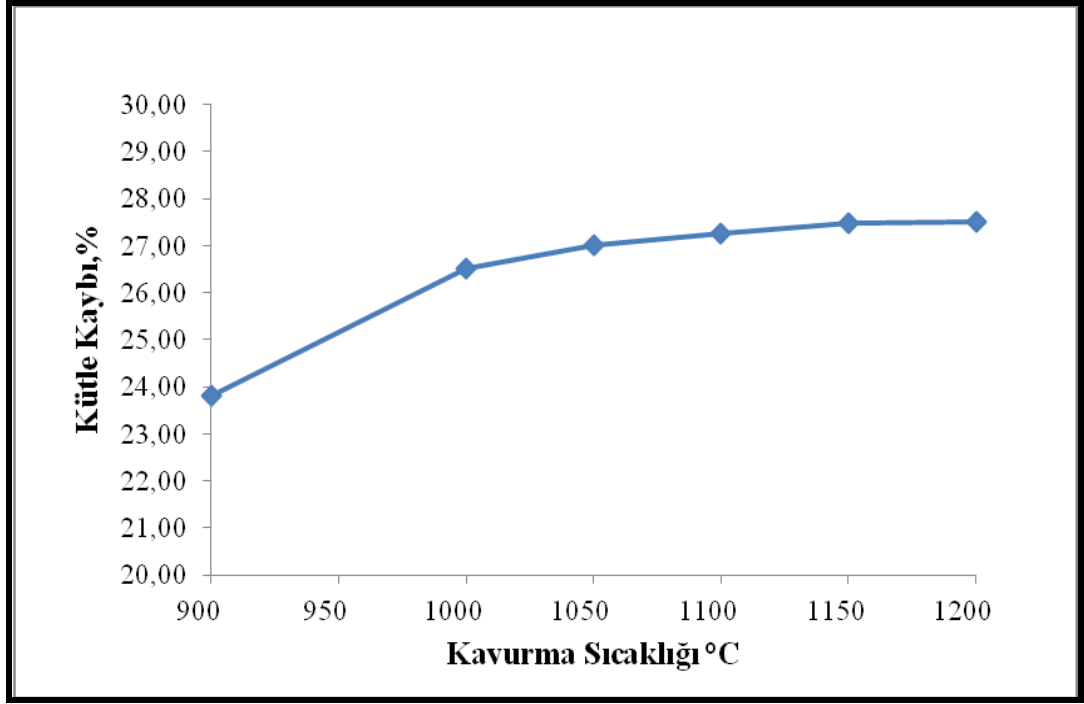


Şekil 4.47. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan öğütülmemiş karışımın (005 kodlu malzeme) TGA ve Bilya/Karışım oranı 20 olan (019 kodlu numune), 30' süre ile öğütülmüş malzemenin TGA grafiği

TGA analizleriyle elde edilen termogravimetrik eğrilerin (Şekil 4.47) karşılaştırılması sonucunda, öğütülmemiş karışımda ve 30 dakika öğütülmüş karışımda kütle kaybı ya da kalsinasyon sıcaklığında belirgin bir değişimin olduğu belirlenmiştir. Bu değişim, öğütülmüş karışımdaki karbonatın daha düşük sıcaklıklarda parçalanması şeklinde ortaya çıkmıştır. Buna göre, birlikte öğütme işleminin, aynı zamanda mermer tozu – kuvars tozu karışımının vollastonitin oluşum sıcaklığını düşürmek üzere bir aktivasyona yol açtığı da ortaya çıkarılmıştır.

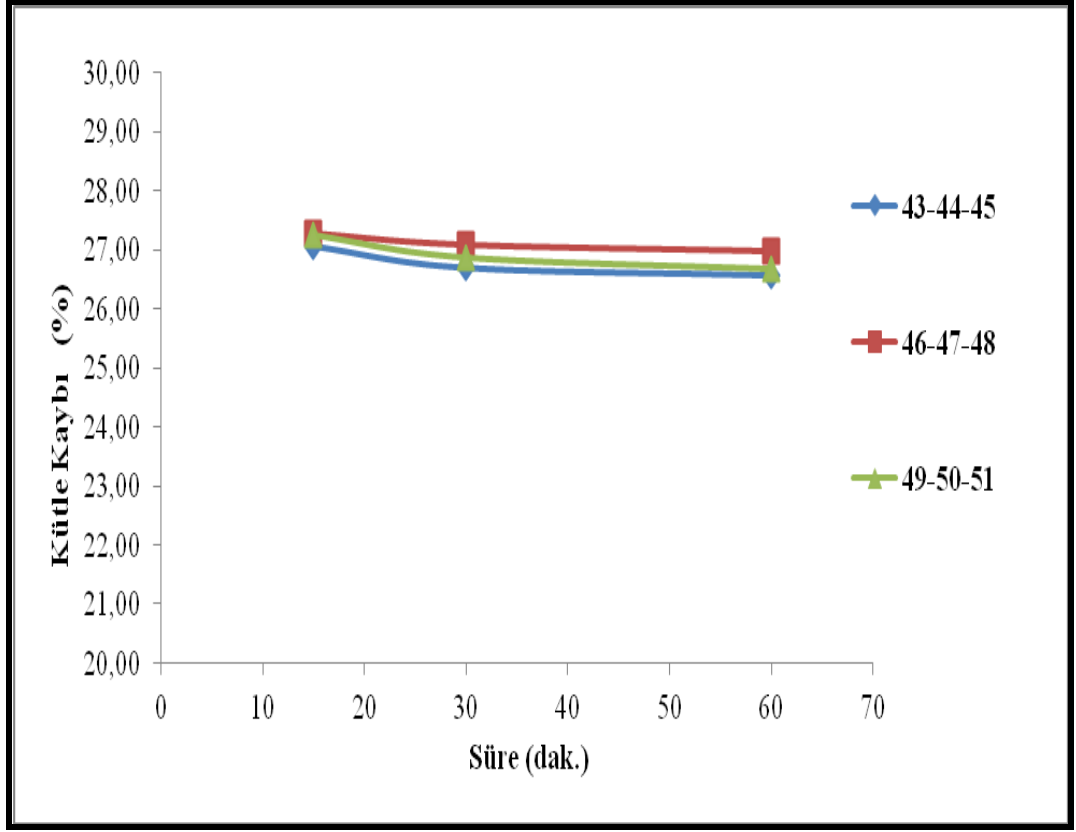
#### 4.8. Kalsinasyon Çalışmaları

Kalsinasyon işlemlerinde en az üç numune test edilerek kalsinasyon yapılmış ve bu numunelerin ortalama değerleri alınmıştır. Öğütülmemiş 40 gr'lık malzemelerin 2 saat kalsinasyonu sonucu elde edilen ürünün ve öğütülmüş örneklerinin kalsinasyonunu gözlemlemek amacı ile öğütülmemiş karışım (5 nolu numune) 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 °C'de kalsine edilmiştir ve kalsinasyon sonucu elde edilen termogramlar Şekil 4.48.'de verilmiştir.

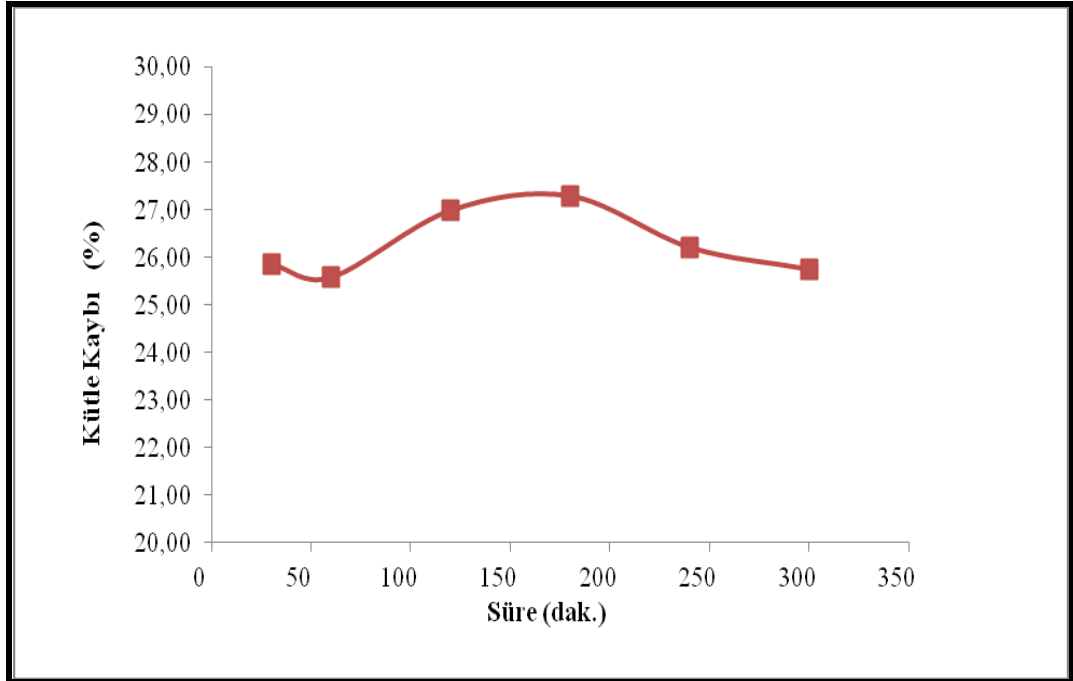


Şekil 4.48. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan öğütülmemiş malzemelerin 120' süre ile kavrulan malzemelerin kütle kaybının sıcaklıkla değişimi

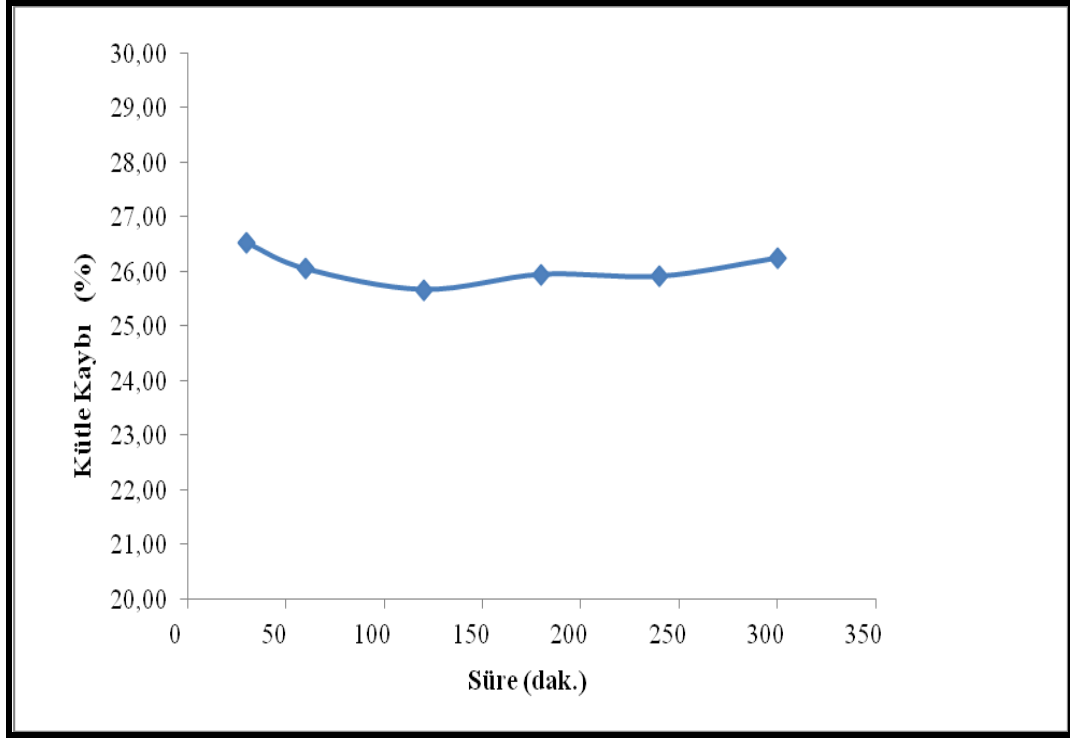
Şekil 4.49.'da CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan öğütülmemiş malzemelerin 1000°C'de 15 dakika (043), 30 dakika (044) ve 60 dakika (045); 1150°C'de 15 dakika (046), 30 dakika (047) ve 60 dakika (048); 1200 °C'de 15 dakika (049), 30 dakika (050) ve 60 dakika (051) kavrulmaları sırasında ortaya çıkan kütle kaybı miktarları arasındaki farkın % 0,85 oranında olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.50.'de ise 1000 °C'de 30 dakika (053) , 60 dakika (054), 120 dakika (055), 180 dakika (056), 240 dakika (057) ve 300' (058) kavrulan CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan karışımın bilya/karışımın ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300 dakika öğütülmüş ürünlerin ( 052), Şekil 4.51.'de 1000 °C'de 30 dakika (060) , 60 dakika (061), 120 dakika (062), 180 dakika (063), 240 dakika (064) ve 300 dakika (065) kavrulan CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,2 olan karışımın bilya/karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300 dakika öğütülmüş ürünlerin ve Şekil 4.52.'de 1000 °C'de 30 dakika (066), 60 dakika (067), 120 dakika (068), 180 dakika (069), 240 dakika (070) ve 300 dakika (071) kavrulan ürünlerle öğütülmemiş CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan ürünlerinin kütle kaybı eğrilerinin karşılaştırılması verilmiştir.



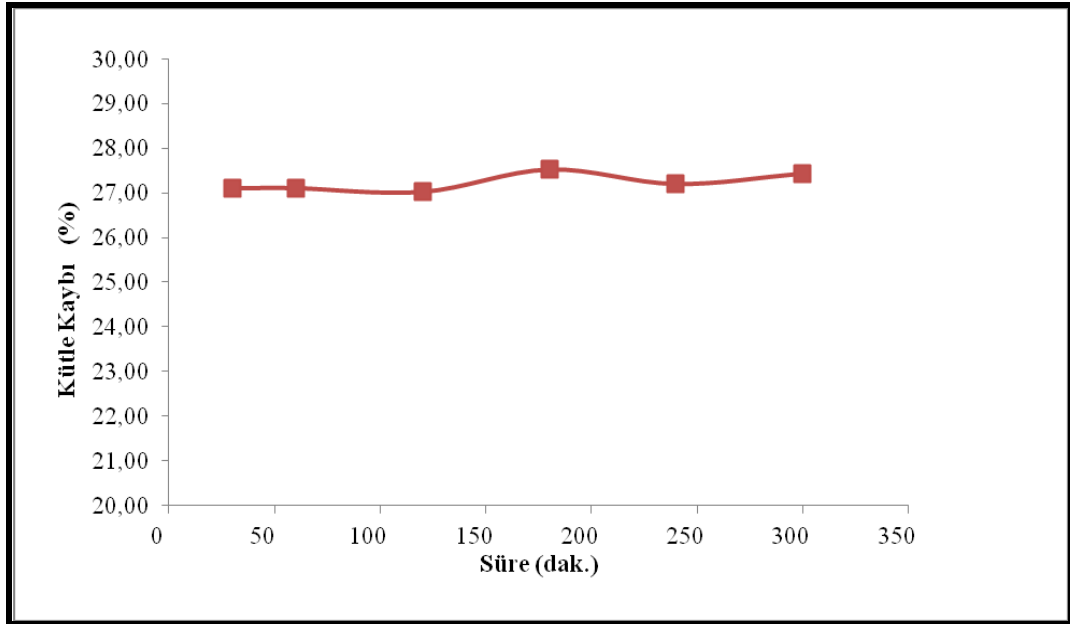
Şekil 4.49. Öğütülmemiş  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  oranı=1/1,1 olan ürünün kütle kaybının sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.50. 1000°C'de farklı sürelerde kavrulan  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş ürünlerin kütle kaybı eğrileri

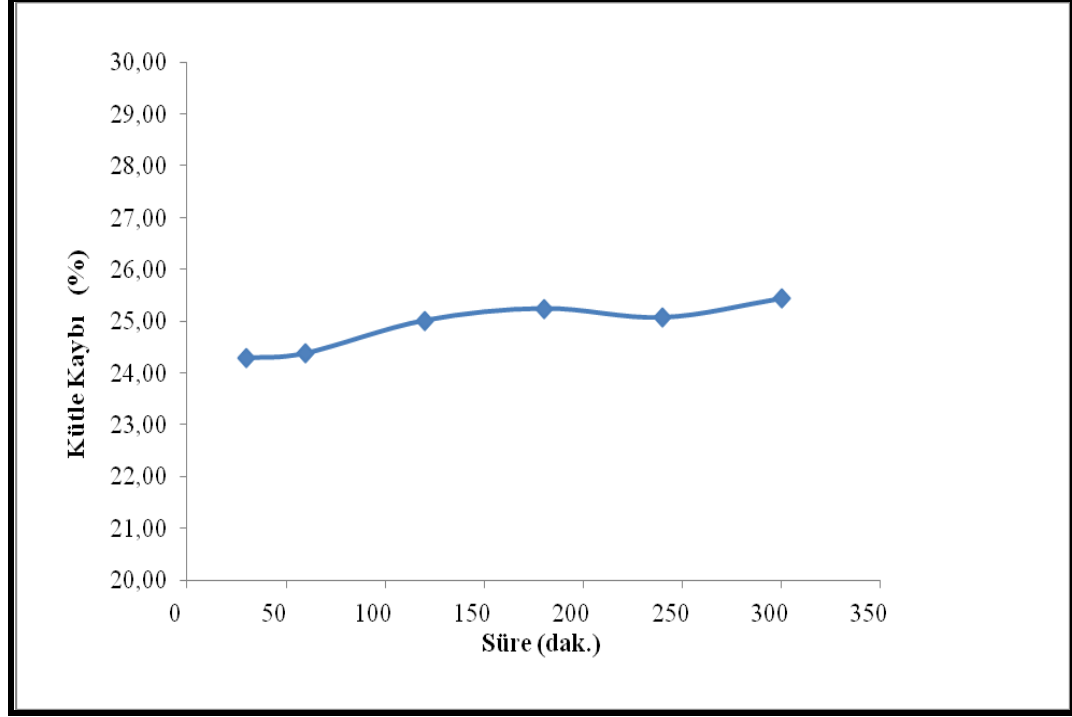


Şekil 4.51. 1000°C’de farklı sürelerde kavrulan CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300’ öğütülmüş ürünlerin kütle kaybı eğrileri



Şekil 4.52. 1000 °C’de farklı sürelerde kavrulan Öğütülmemiş CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 ürünlerinin kütle kaybı eğrileri

Şekil 4.53.'de 1000 °C'de 30' (072), 60' (073), 120' (074), 180' (075), 240' (076), 300' (077) kavrulan öğütülmemiş ve CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan karışımların ürünlerinin kütle kaybı grafiği incelenecek olursa 240' da kütle kaybının maksimum düzeye ulaştığı görülmüştür.



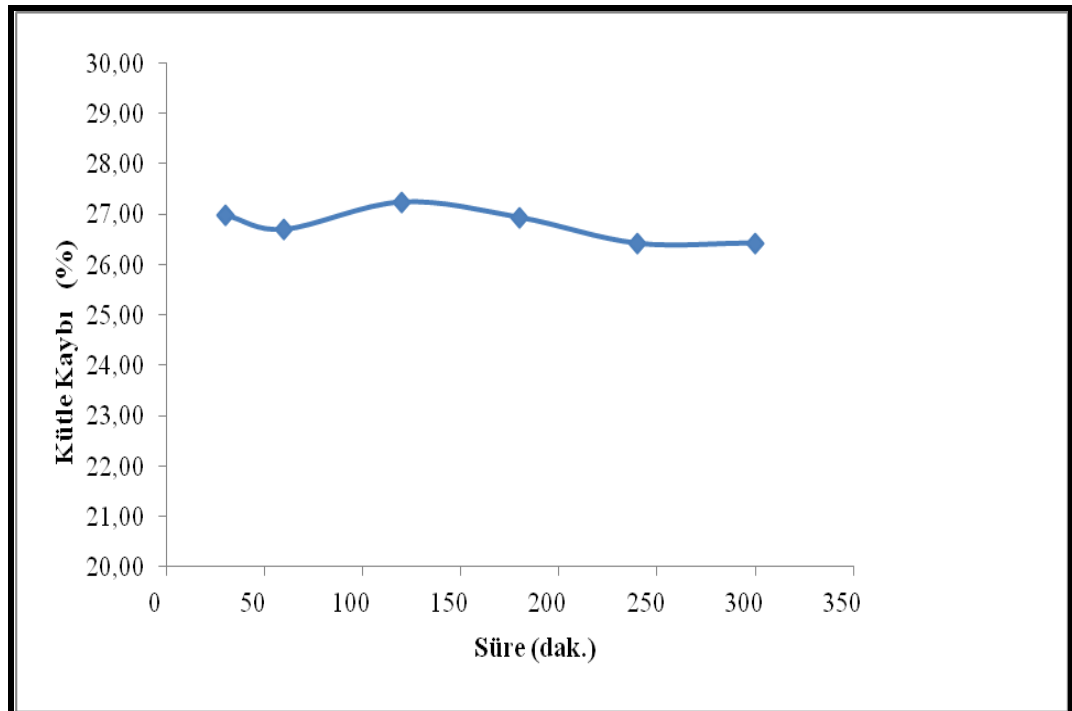
Şekil 4.53. 1000°C'de farklı sürelerde kavrulan Öğütülmemiş CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,2 ürünlerinin kütle kaybı eğrileri

Çizelge 4.9.'da 900°C'de 30' kavrulan CaO/SiO<sub>2</sub>=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme (059), 900 °C'de 30' kavrulan CaO/SiO<sub>2</sub>=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzeme (179), CaO/SiO<sub>2</sub>=1/1,1 olan öğütülmemiş 30' süre ile 900°C'de kalsinasyonu sonucu elde edilen ürün (180), CaO/SiO<sub>2</sub>=1/1,2 olan öğütülmemiş 30' süre ile 900°C'de kalsinasyonu sonucu elde edilen ürünlerin (181) kütle kaybı grafiği incelenecek olunursa öğütülmüş malzemelerin kalsinasyonları (059-179) sonucu kütle kaybı miktarlarının öğütülmemişlerin kütle kaybına göre (180-181) daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.9. 900 °C’de 30’ kavrulan değişik oranlarda öğütülmemiş ve öğütülmüş Mermer-Kuvars karışımının kütle kaybına etkisi

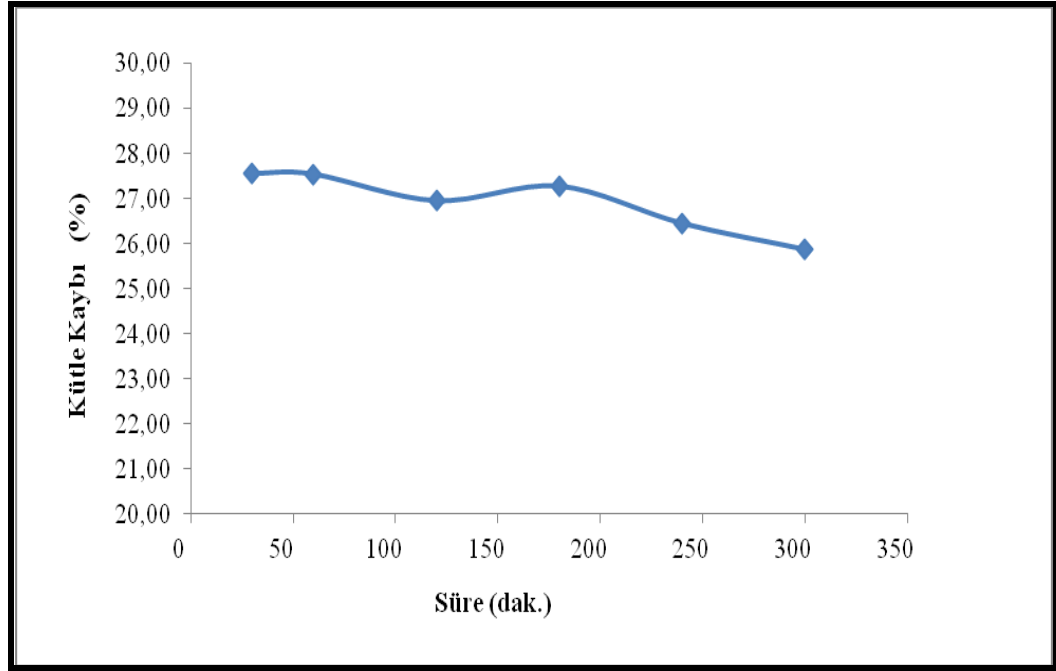
| Numune Adı                                               | Kavurma sıcaklığı (°C) | Süre (dak.) | TG (%)  |
|----------------------------------------------------------|------------------------|-------------|---------|
| 300’ öğütülmüş CaO/SiO <sub>2</sub> oranında             | 1150                   | 30          | 25,4247 |
| 300’ öğütülmüş CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,2 oranında | 900                    | 30          | 23,9395 |
| Öğütülmüş CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 oranında      | 900                    | 30          | 18,4588 |
| Öğütülmüş CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,2 oranında      | 900                    | 30          | 17,0948 |

Şekil 4.54.’de CaO/SiO<sub>2</sub>=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30’ (090), 60’ (091), 120’ (092), 180’ (093), 240’ (094), 300’ (095) sürelerde öğütülmüş ve 1000°C’de 30’ kavrulmasıyla elde edilen malzemelerin kütle kaybı grafiği verilmiştir.



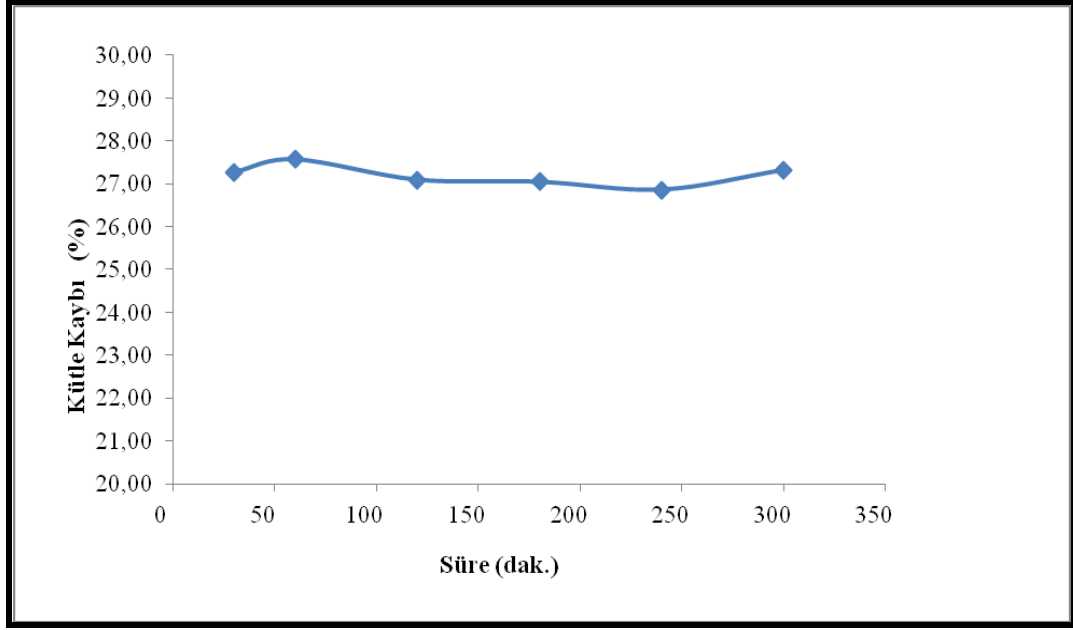
Şekil 4.54. Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan malzemelerin kütle kaybının süre ile değişimi grafiği

Şekil 4.55.'de  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' (084), 60' (085), 120' (086), 180' (087), 240' (088), 300' (089) sürelerde öğütülmüş ve  $1000^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmasıyla elde edilen malzemelerin kütle kaybı grafiğine bakılacak olursa 120' da kütle kaybının 26,80'ler civarında olduğu görülmüştür. %1,7'lik bir fark olduğu sonucuna varılmıştır.



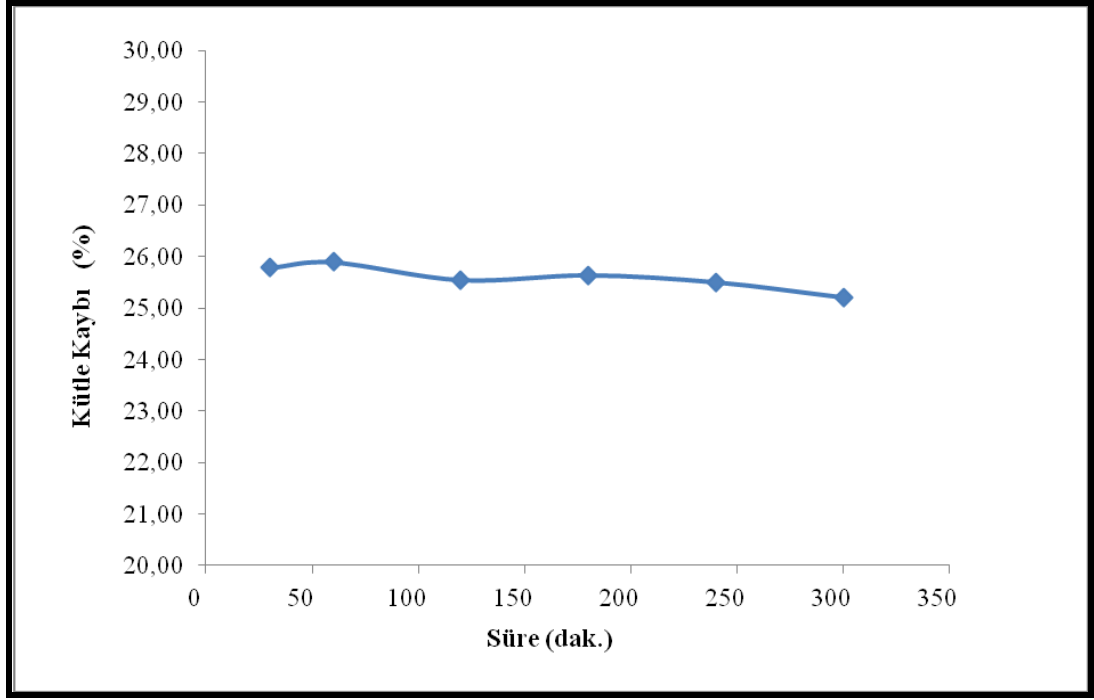
Şekil 4.55. Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan malzemelerin kütle kaybının süre ile değişimi grafiği

Şekil 4.56.'da görüldüğü gibi  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' (078), 60' (079), 120' (080), 180' (081), 240' (082), 300' (083) sürelerde öğütülmüş ve  $1000^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmasıyla elde edilen malzemelerin kütle kaybı grafiğinde incelenmiştir. 60' öğütmeden sonra kavrulan malzemelerde kütle kaybında çok az bir azalış olduğu görülmüş, bunu nedeninin ise sinterleşmeden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

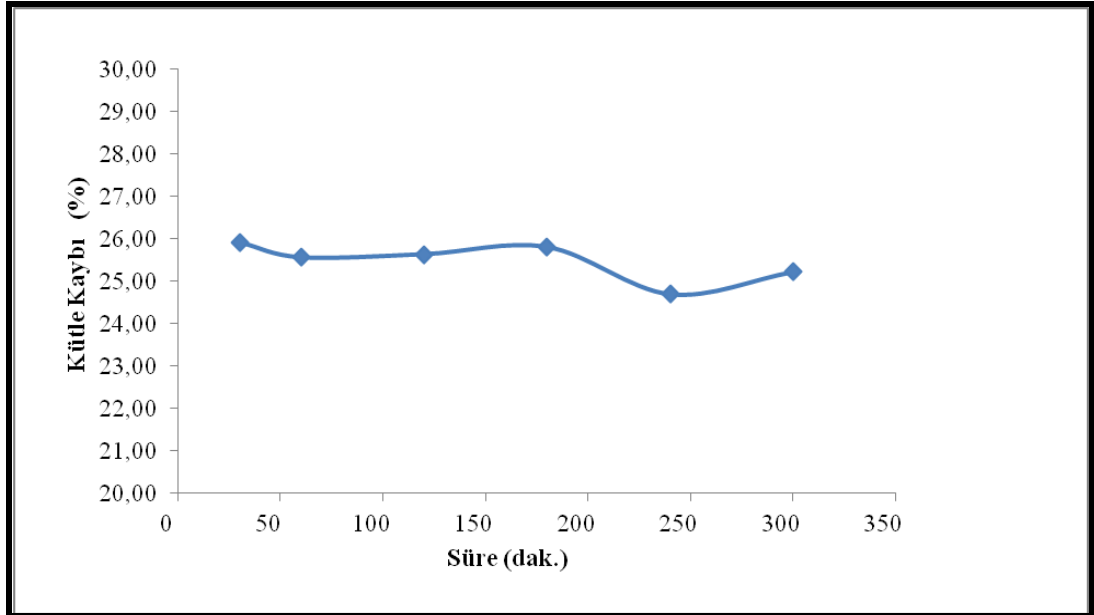


Şekil 4.56. Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan malzemelerin kütle kaybının süre ile değişimi grafiği

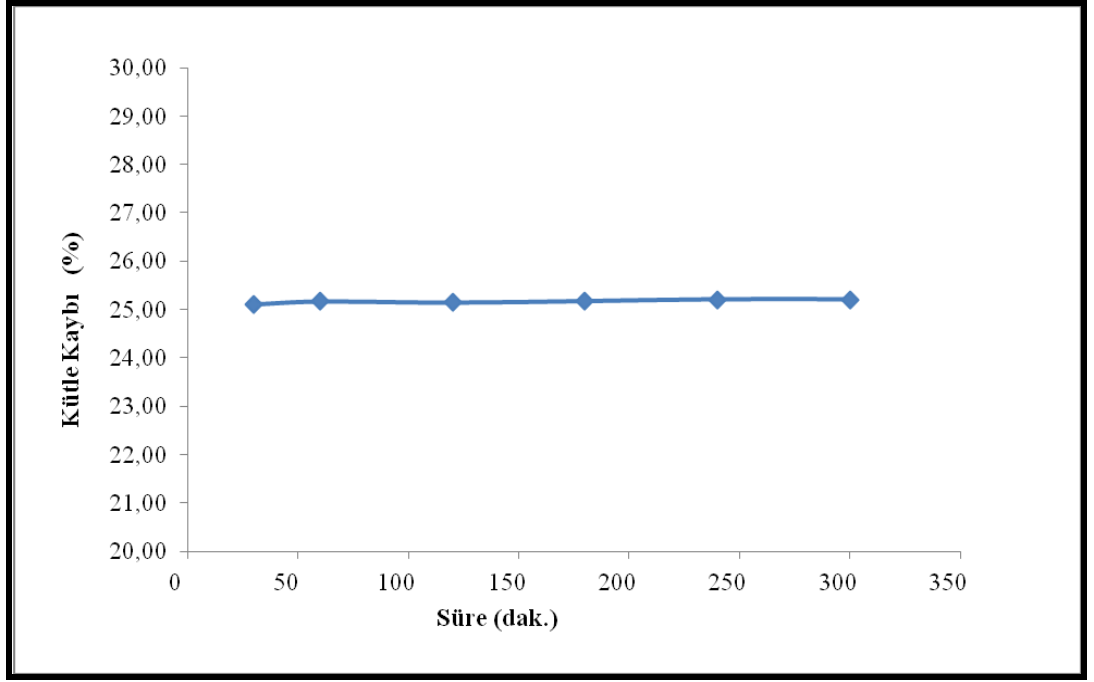
Şekil 4.57.'de  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında 30' (097), 60' (098), 120' (099), 180' (100), 240' (101), 300' (102) sürelerde öğütülmüş ve  $1000^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmasıyla elde edilen malzemelerin kütle kaybı grafiği, Şekil 4.58.'de  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 30' (103), 60' (104), 120' (105), 180' (106), 240' (107), 300' (108) sürelerde öğütülmüş ve  $1000^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmasıyla elde edilen malzemelerin kütle kaybı grafiği ne bakılacak olursa  $1000^\circ\text{C}$ 'den sonra kütle kaybı olmadığı için daha düşük sıcaklıklarda çalışılamamıştır. Şekil 4.59.'da  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' (109), 60' (110), 120' (111), 180' (112), 240' (113), 300' (114) sürelerde öğütülmüş ve  $1000^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmasıyla elde edilen malzemelerin kütle kaybı grafiği verilmiştir.



Şekil 4.57.  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 5 olan öğütme ortamında farklı sürelerde öğütülmüş ve  $1000^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmasıyla elde edilen malzemelerin kütle kaybı grafiği

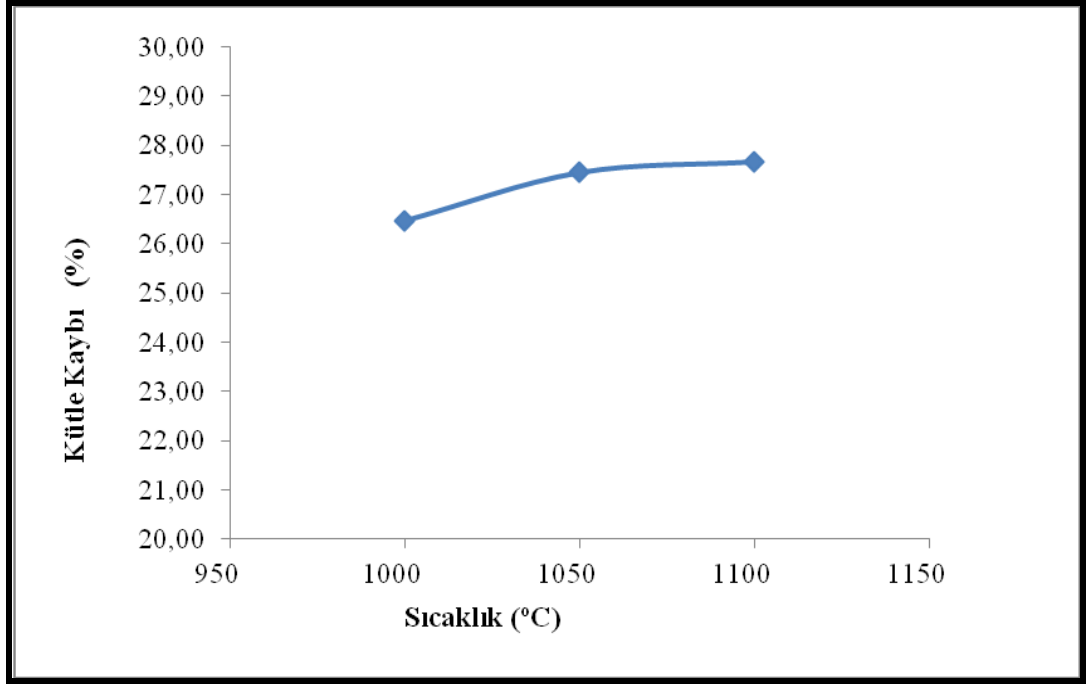


Şekil 4.58.  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında farklı sürelerde öğütülmüş ve  $1000^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmasıyla elde edilen malzemelerin kütle kaybı grafiği



Şekil 4.59.  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında farklı sürelerde öğütülmüş ve  $1000^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulmasıyla elde edilen malzemelerin kütle kaybı grafiği

Şekil 4.60.'de  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan sulu öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000 (096), 1050 (182) ve 1100 (183) $^\circ\text{C}$ 'de 30' kavrulma sonucu elde edilen ürünlerin kütle kaybı eğrileri verilmiştir.  $1000^\circ\text{C}$ 'den sonra kütle kaybı olmadığı için daha düşük sıcaklıklarda çalışılamamıştır. Buna göre sıcaklık artışıyla beraber kütle kaybında artış olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.60. Sulu öğütülmüş malzemenin kütle kaybı eğrisi

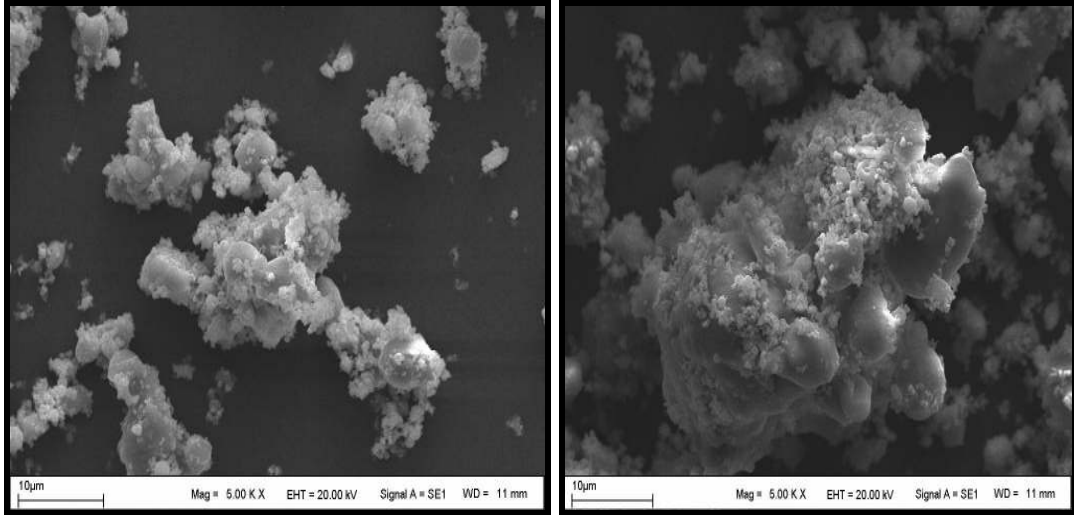
Çizelge 4.10.'da ise  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan sulu öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1150 °C'de 30' kavrulmuş malzeme (184),  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1150°C'de 30' kavrulmuş malzeme (185) ve  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,2$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1150°C'de 30' kavrulmuş malzemelerin (186) kütle kayıplarının karşılaştırıldığı grafik verilmiştir. Buna göre ise 184 kodlu malzemenin kütle kaybı miktarının 185 ve 186 kodlu malzemeye göre daha fazla olduğu görülmüş bunun nedeninin ise öğütme ortamındaki suyun varlığından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.10. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan sulu öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzemenin, CaO/SiO<sub>2</sub>=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş malzemenin ve CaO/SiO<sub>2</sub>=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1150 °C'de 30' kavrulmuş malzemelerin kütle kayıplarının karşılaştırılması

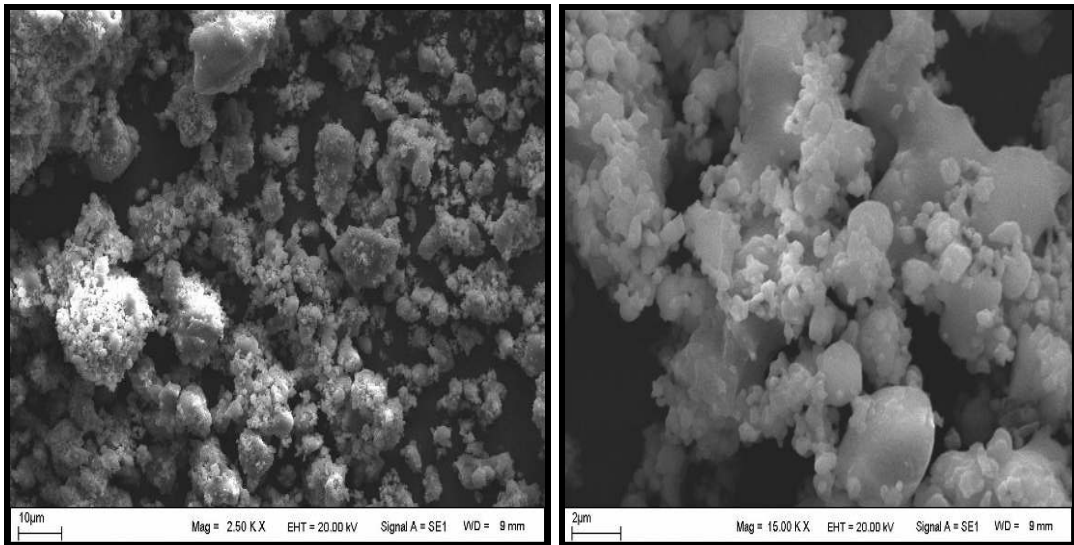
| Numune Adı                                                                                                                     | Kavurma sıcaklığı (°C) | Süre (dak.) | TG (%)  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------|---------|
| 30' sulu öğütme ortamında öğütülmüş CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 oranında ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan malzeme | 1150                   | 30          | 52,6642 |
| 30' kuru öğütme ortamında öğütülmüş CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,1 oranında ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan malzeme | 1150                   | 30          | 26,1455 |
| 30' kuru öğütme ortamında öğütülmüş CaO/SiO <sub>2</sub> oranı=1/1,2 oranında ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan malzeme | 1150                   | 30          | 25,9046 |

#### 4.8.1. Kalsinasyon Ürünlerinin SEM Görüntüleri

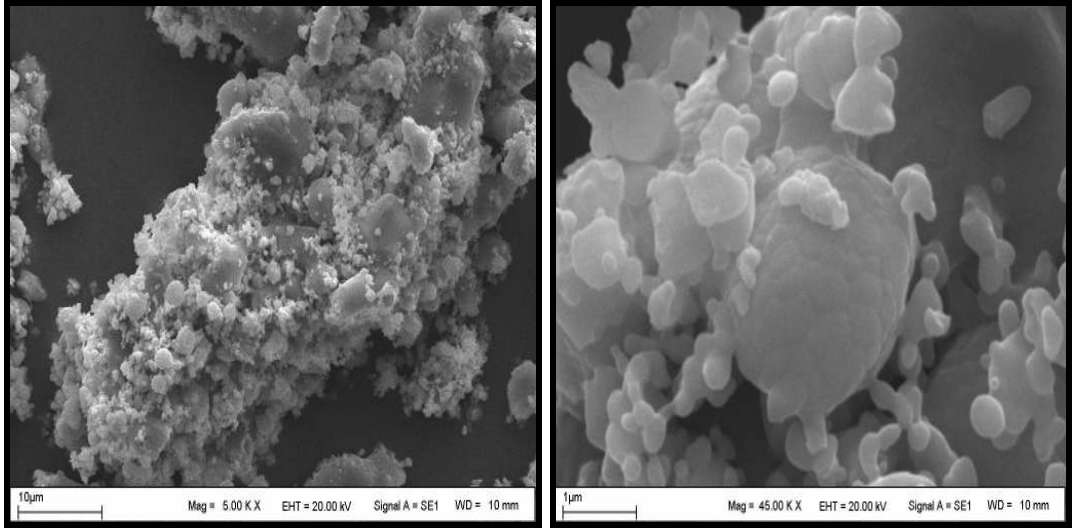
Numunelerinin 1000°C'de 30' (Şekil 4.61), 60' (Şekil 4.62), 120' (Şekil 4.63), 180' (Şekil 4.64), 240' (Şekil 4.65), 300' (Şekil 4.66) süre ile kalsinasyonu sonucu elde edilen görüntülerde, CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 ve Bilya: Karışım oranı 20 olan 30' süreyle öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kalsine olmuş örneklere ait SEM görüntülerinde (Şekil 4.61) vollastonite dönüşmüş numunelerin yanında çok az miktarda kirecte gözlenmiştir. Bunun yanında 090, 091, 092, 093, 094 ve 095 kodlu örneklere ait EDAX analiz sonuçları EK 4.-9.'da verilmiştir.



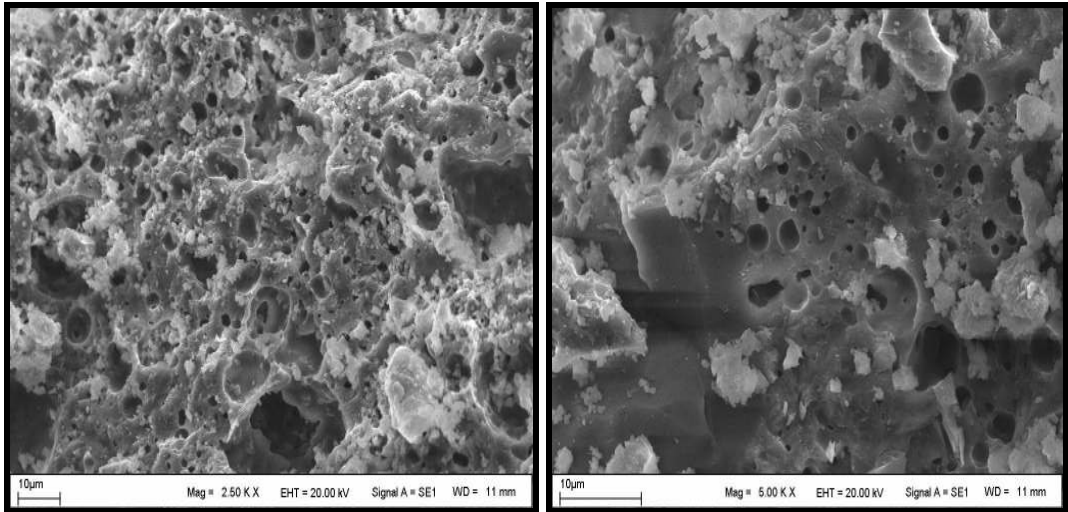
Şekil 4.61.  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000 °C'de 30' kavrulmuş malzeme (090) örneklerine ait SEM görüntüleri



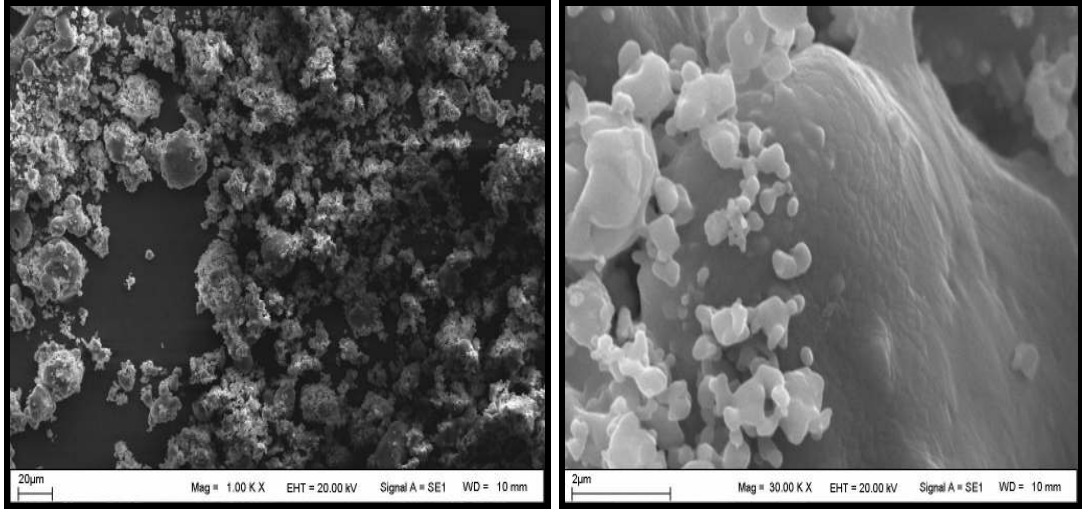
Şekil 4.62.  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı =1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 60' öğütülmüş ve 1000 °C'de 30' kavrulmuş malzeme (091) örneklerine ait SEM görüntüleri



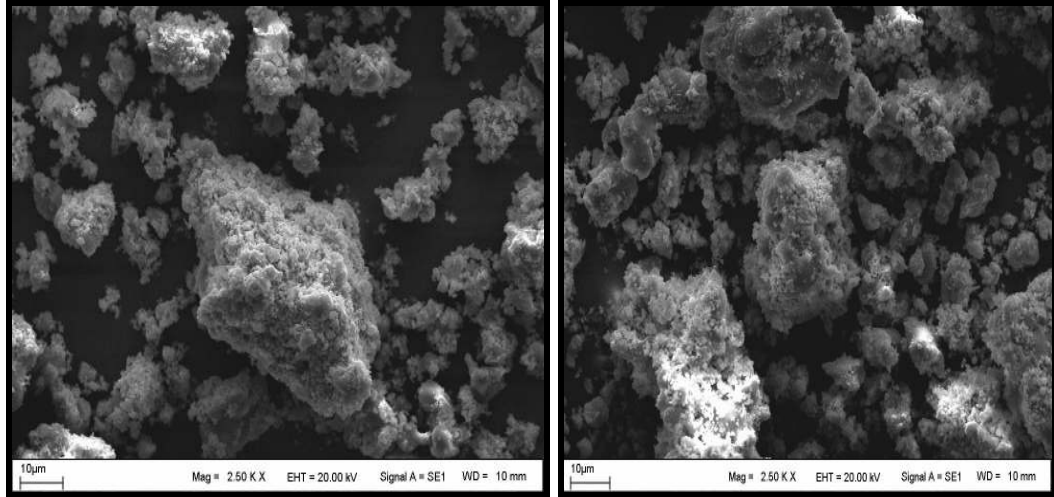
Şekil 4.63.  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı =1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 120' öğütülmüş ve 1000 °C'de 30' kavrulmuş malzeme (092) örneklerine ait SEM görüntüleri



Şekil 4.64.  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı =1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 180' öğütülmüş ve 1000 °C'de 30' kavrulmuş malzeme (093) örneklerine ait SEM görüntüleri



Şekil 4.65.  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı =1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 240' öğütülmüş ve 1000 °C'de 30' kavrulmuş malzeme (094) örneklerine ait SEM görüntüleri



Şekil 4.66.  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı =1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş ve 1000 °C'de 30' kavrulmuş malzeme (095) örneklerine ait SEM görüntüleri

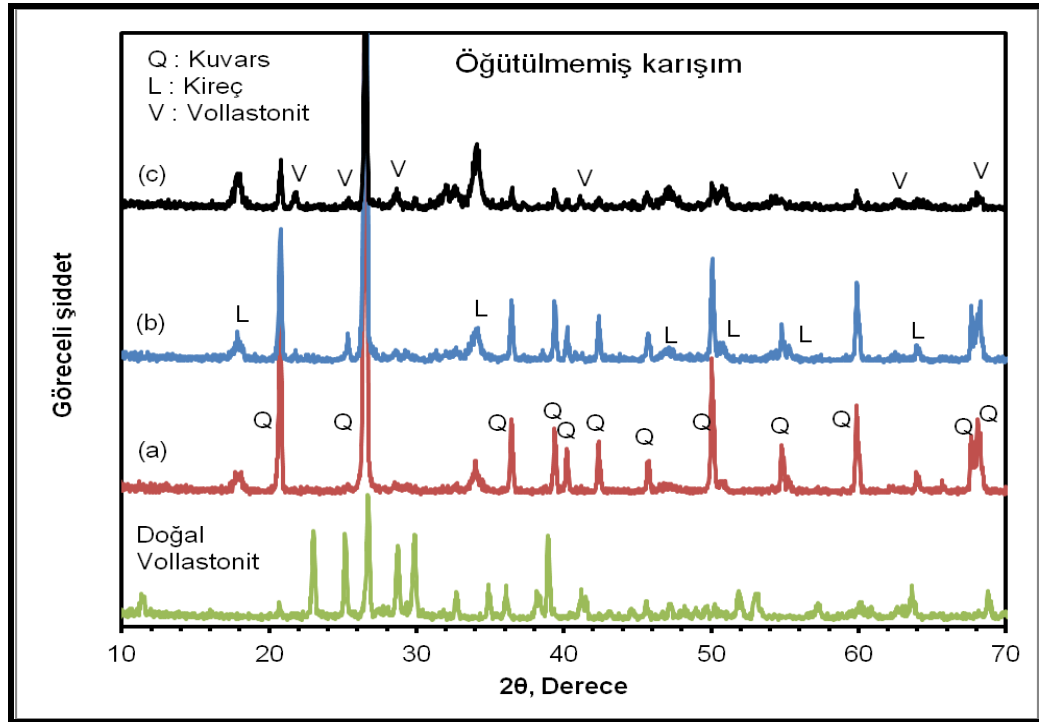
Bilya:Karışım oranı 20 olan mermer tozu ve kuvars tozu karışımlarından hazırlanan ve 30' süre ile öğütülmüş karışımın 1000 °C de 30' kavrulmasıyla elde edilen üründe (090) çok az miktarda kireç bulunmaktadır. Ancak elde edilen ürünün vollastonit olduğu belirlenmiştir.

Öğütülmemiş ve öğütülmüş karışımların 1000 °C'de kavrulmasıyla alınan ürünlerin (066 ve 090) SEM görüntüleri karşılaştırıldığında öğütülmemiş karışımların 1000 °C'de kavrulmaları sonucu elde edilen ürünlerde (066) kuvars olduğu gibi durduğu, sadece mermer tozunun kalsine olarak üzüm salkımı şeklinde topaklandığı anlaşılmaktadır. Oysa 30' öğütülmüş karışımının 1000 °C'de kavrulması

ile elde edilen ürünün (090) SEM görüntülerinde (Şekil 4.61), mermer tozu ya da kireç ve kuvars tozu görülmemekte, gözenekli yapıdaki vollastonit tanecikleri gözlenmektedir. Yer yer kireçlere de rastlanmakla birlikte, öğütülmüş malzeme 1000°C’de vollastonit oluşturmuştur. Öğütülmemiş karışıma kıyasla öğütülmüş karışımda daha düşük sıcaklıklarda ürün alınabilmektedir.

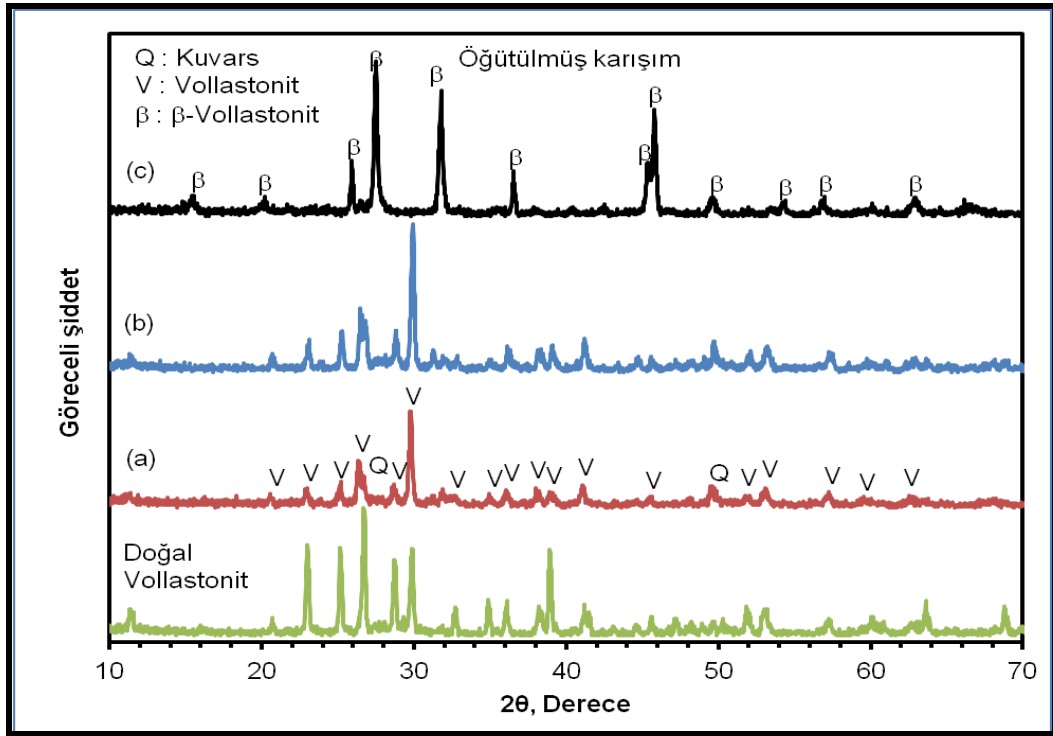
#### 4.8.2.Kalsinasyon Ürünlerinin XRD Analiz Sonuçları

Şekil 4.67.’de öğütülmemiş mermer tozu ve kuvars kumu karışımının 1000 (066), 1100 (170) ve 1200°C’de (171) 300' süre kavrulması sonucu elde edilmiş ürünlerin ve doğal vollastonitin (003) (triklinik) XRD pikleri karşılaştırılmaktadır. 1000 (066) ve 1100 °C’de (170) gerçekleştirilen kavurma işlemleri sonucunda üründe sadece kalsitin kalsinasyonu ile oluşan kirece ve kuvarsa ait pikler görülmektedir (Şekil 4.67. a ve b). Bu sıcaklıklarda elde edilen ürünlerde vollastonite rastlanmamıştır. Öğütülmemiş karışımın 1200°C’de 300' süreyle kavrulmasıyla elde edilen üründe (171) ise kuvars ve kirecin yanında ayrıca vollastonit de bulunduğu görülmektedir (Şekil 4.67. c).



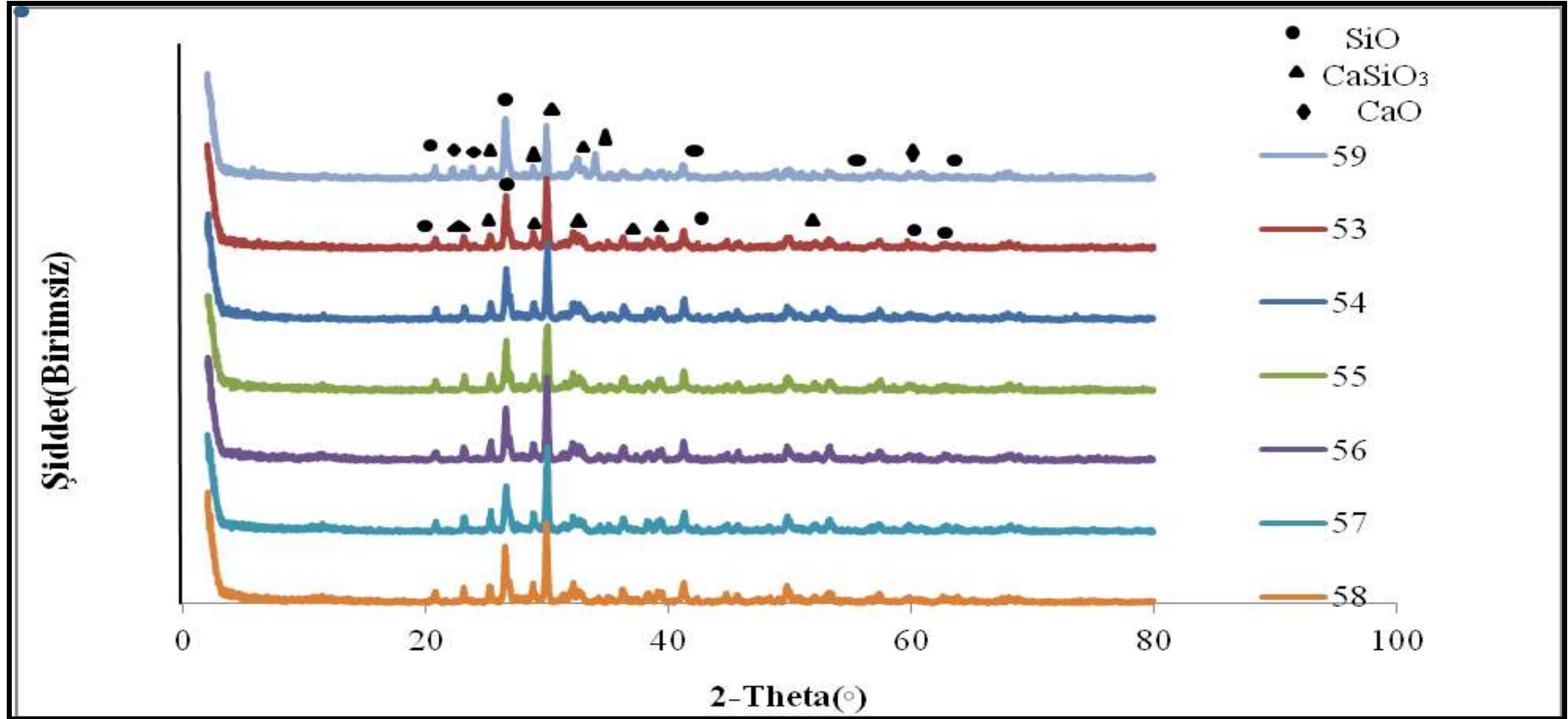
Şekil 4.67. Öğütülmemiş mermer tozu-kuvars tozu karışımının (a) 1000 °C (066), (b) 1100 °C (170) ve (c) 1200 °C’de (171) kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin ve doğal vollastonitin XRD desenlerinin karşılaştırılması

CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olacak biçimde hazırlanan mermer tozu ve kuvars tozu karışımının 300' öğütülmesinden sonra 1000 (058), 1100 (168) ve 1200°C (169)'de 300' süreyle kavrulması sonucu elde edilen ürünlerin ve doğal vollastonitin XRD desenleri Şekil 4.68.'de karşılaştırılmaktadır. Öğütülmüş karışımın 1000°C de 300' süreyle kavrulması sonucu elde edilen üründe (058) kireç bulunmamaktadır. Ürün, vollastonittir. Bu üründe kuvarsa ait iki pik de görülmekle birlikte en azından kristal yapılu kirece ait herhangi bir ize rastlanmamıştır (Şekil 4.68. a). 1100°C'de kavurmayla elde edilen ürün (168) ise 1000 °C'de elde edilenle benzer içeriğe sahip olmakla birlikte daha fazla kristal yapılu vollastonit içermektedir (Şekil 4.68. b). 1200°C'de (169) elde edilen ürün, önceki iki üründen tamamıyla farklı olarak vollastonitin yüksek sıcaklık fazı olan ve psödo-vollastonit de denilen  $\beta$  -vollastonit içermektedir (Şekil 4.68. c).

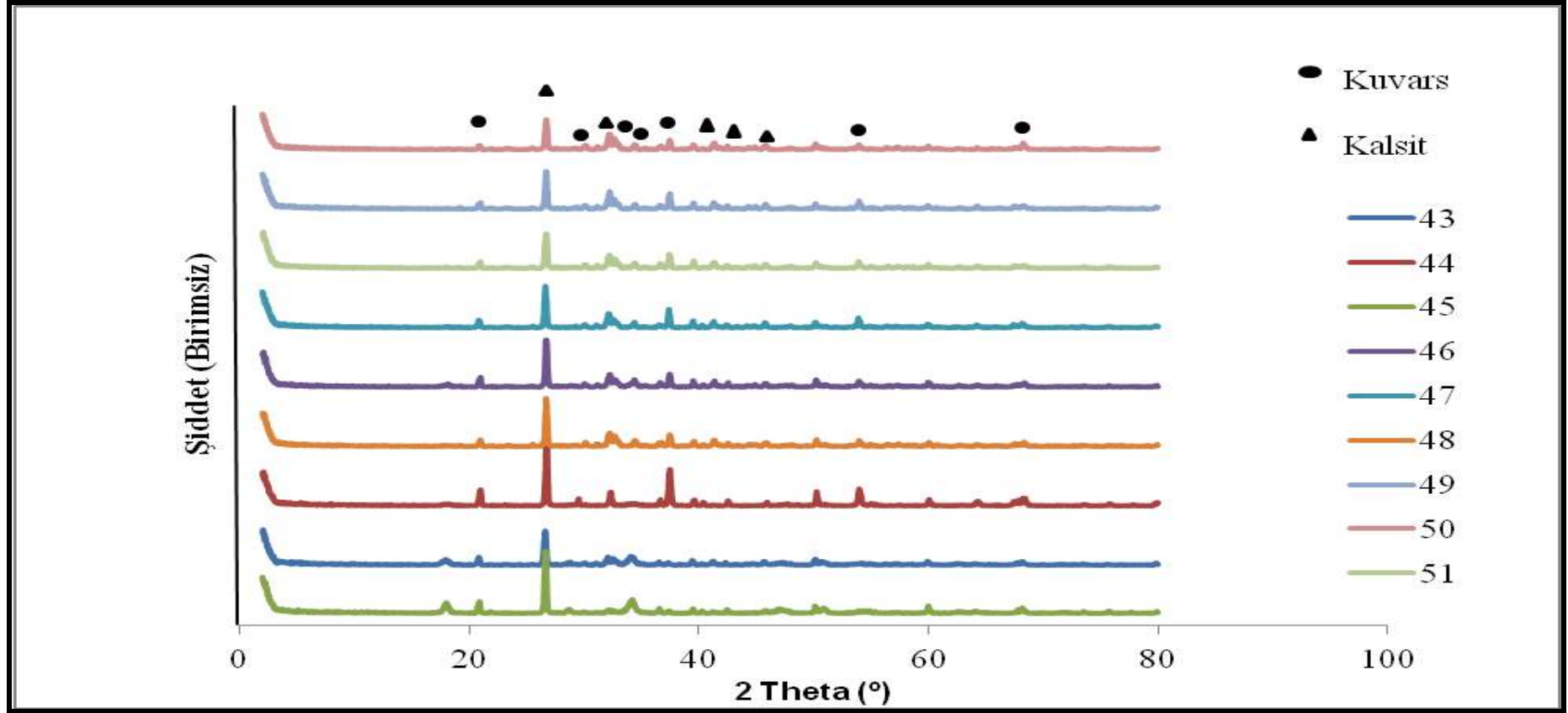


Şekil 4.68. 1000 (058), 1100 (168) ve 1200 (169) °C'de 300' kavrulan CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzemelerin ve doğal vollastonitin XRD desenlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.69.'da 1000°C'de 30' (053), 60' (054), 120' (055), 180' (056), 240' (057), 300' (058) kavru lan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzemeler ve 900 °C'de 30' kavru lan  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300' öğütülmüş malzemelerin (059) XRD desenlerinin karşılaştırılması, Şekil 4.70.'de ise 1100°C'de 15' kavru lan (043), 1100°C'de 30' (044), 1100 °C'de 60' (045) kavru lan, 1150°C'de 15' (046), 30' (047), 60' (048) kavru lmuş ve 1200°C'de 15' (049), 30' (050), 60' (051)  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  (öğütülmemiş) sonucu elde edilen ürünlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 4.69. 1000 °C’de farklı sürelerde kavrulan CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300’ öğütülmüş malzemeler ve 900°C’de 30’ kavrulan CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 10 olan öğütme ortamında 300’ öğütülmüş malzemelerin (059) XRD desenlerinin karşılaştırılması

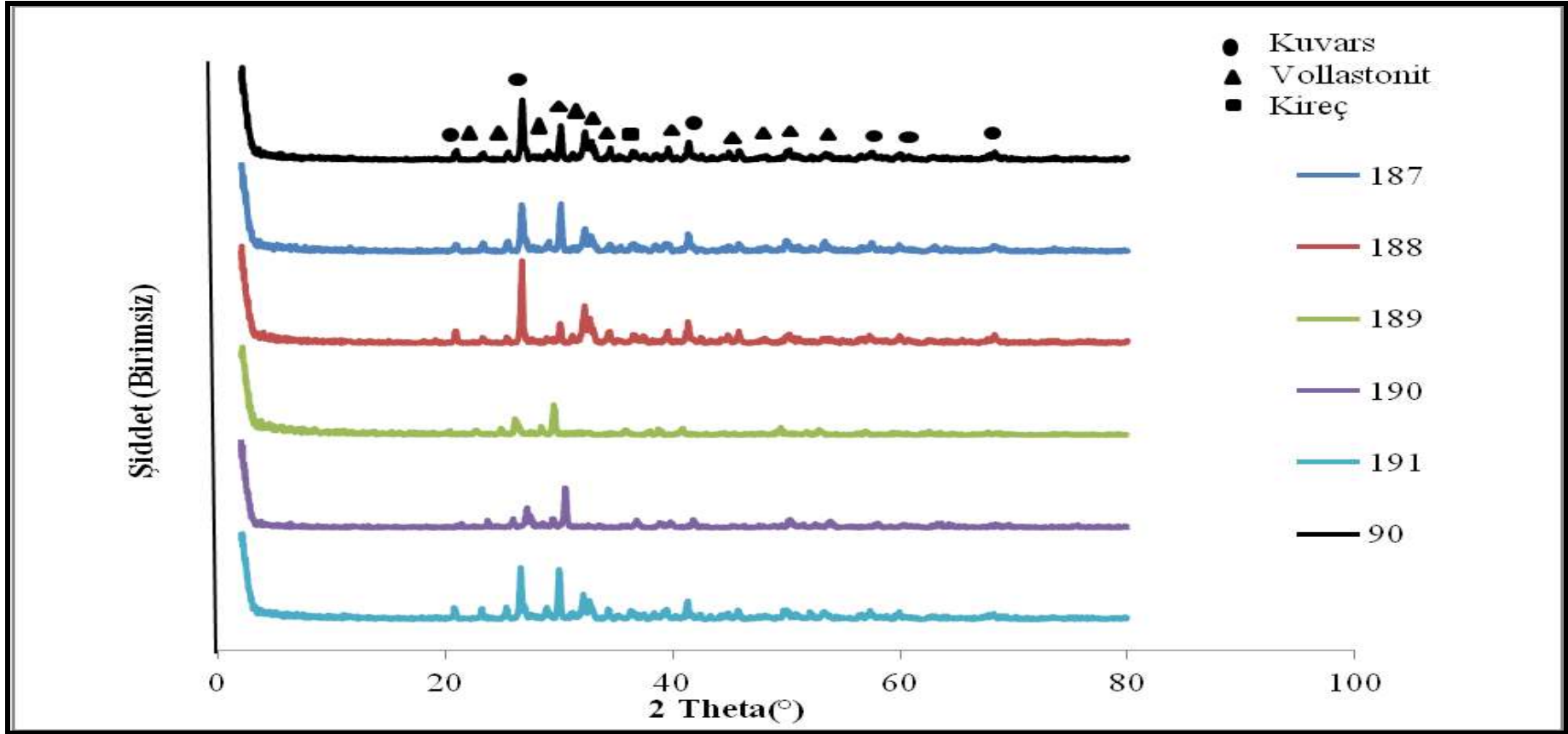


Şekil 4.70. 1100, 1150 ve 1200°C’de 15' (043-046-049), 30' (044-047-050) ve 60' (045-048-051) kavrulmuş  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı =1/1,1 (öğütülmemiş) sonucu elde edilen ürünlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması

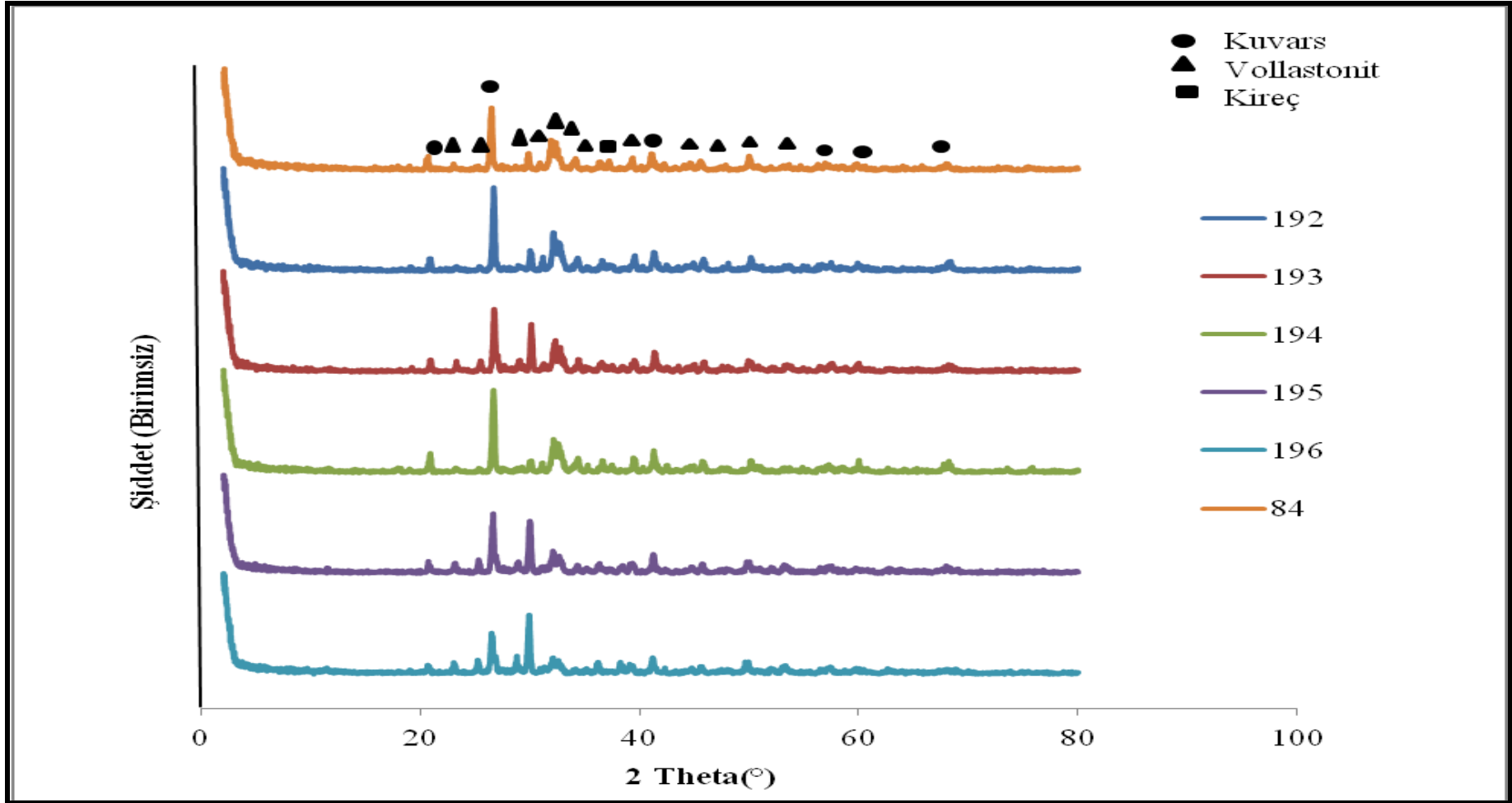
Öğütülmüş malzemelerin 1000°C’de kavrulması sonucu (058) vollastonit kristalleri görülmeye başlandığı için; 30' öğütülmüş karışım malzemeleri tepkimesi amacıyla 1000°C’de değişik sürelerde kavrurma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda; CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan ve Bilya:Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş örneklerinin 1000 °C de çeşitli sürelerde (30' (090), 60' (187), 120' (188), 180' (189), 240' (190), 300' (191)) kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılmış ve Şekil 4.71.'de verilmiştir.

Şekil 4.72.'de CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 10 olan mermer tozu ve kuvars tozu karışımlarından hazırlanan ve 30' öğütülmüş örneklerinin 1000 °C de çeşitli sürelerde (30' (084), 60' (192), 120' (193), 180' (194), 240' (195), 300' (196) süre) kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenlerine bakılacak olursa kirecin varlığının azaldığı görülmüştür.

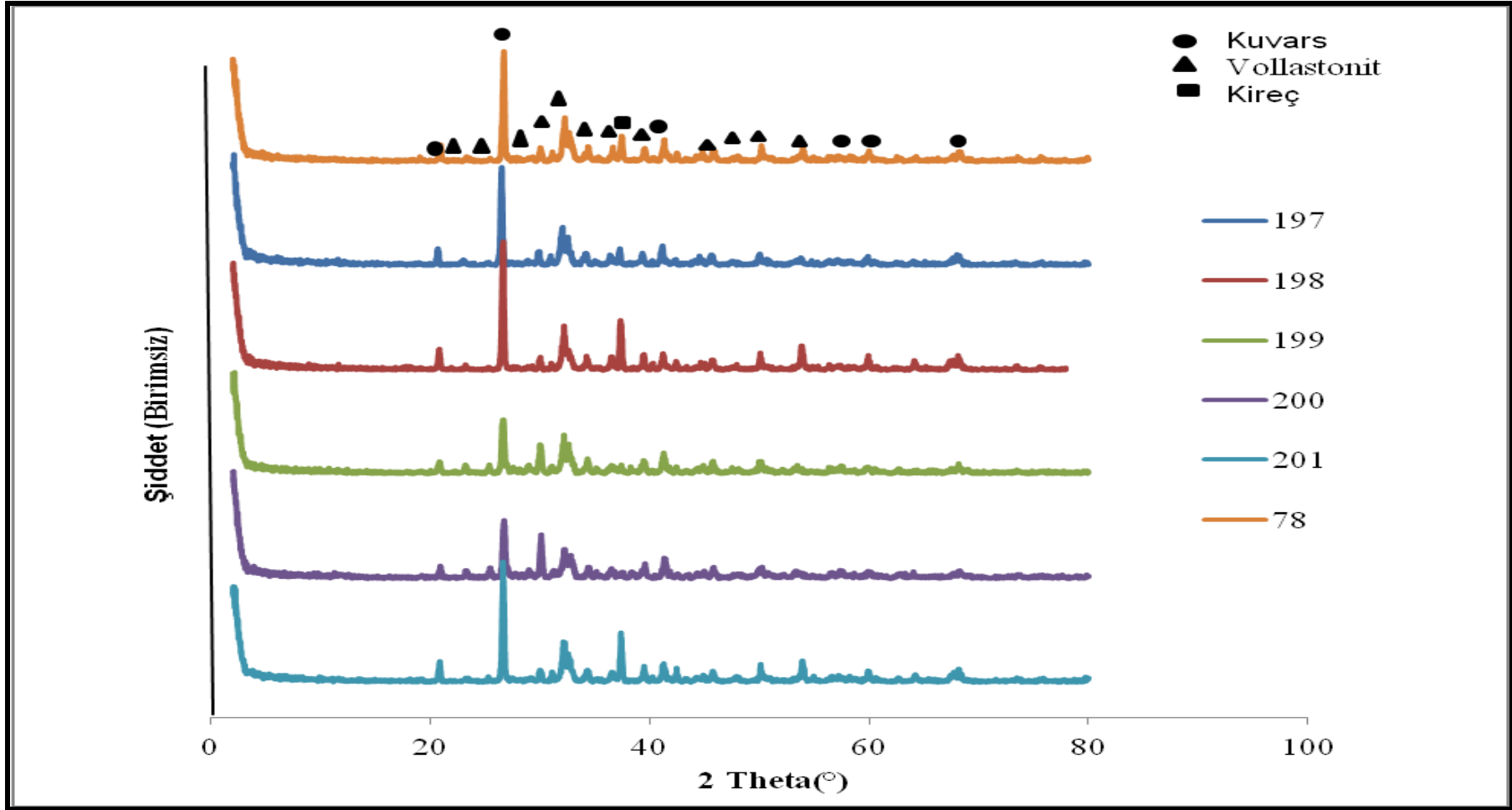
Şekil 4.73.'de ise CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 5 olan mermer tozu ve kuvars tozu karışımlarından hazırlanan ve 30' öğütülmüş örneklerinin 1000 °C de çeşitli sürelerde (30' (078), 60' (197), 120' (198), 180' (199), 240' (200), 300' (201) süre) kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri verilmiştir.



Şekil 4.71. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 20 olan mermer tozu ve kuvars tozu karışımlarından hazırlanan ve 30' öğütülmüş örneklerinin 1000 °C de farklı sürelerde kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri



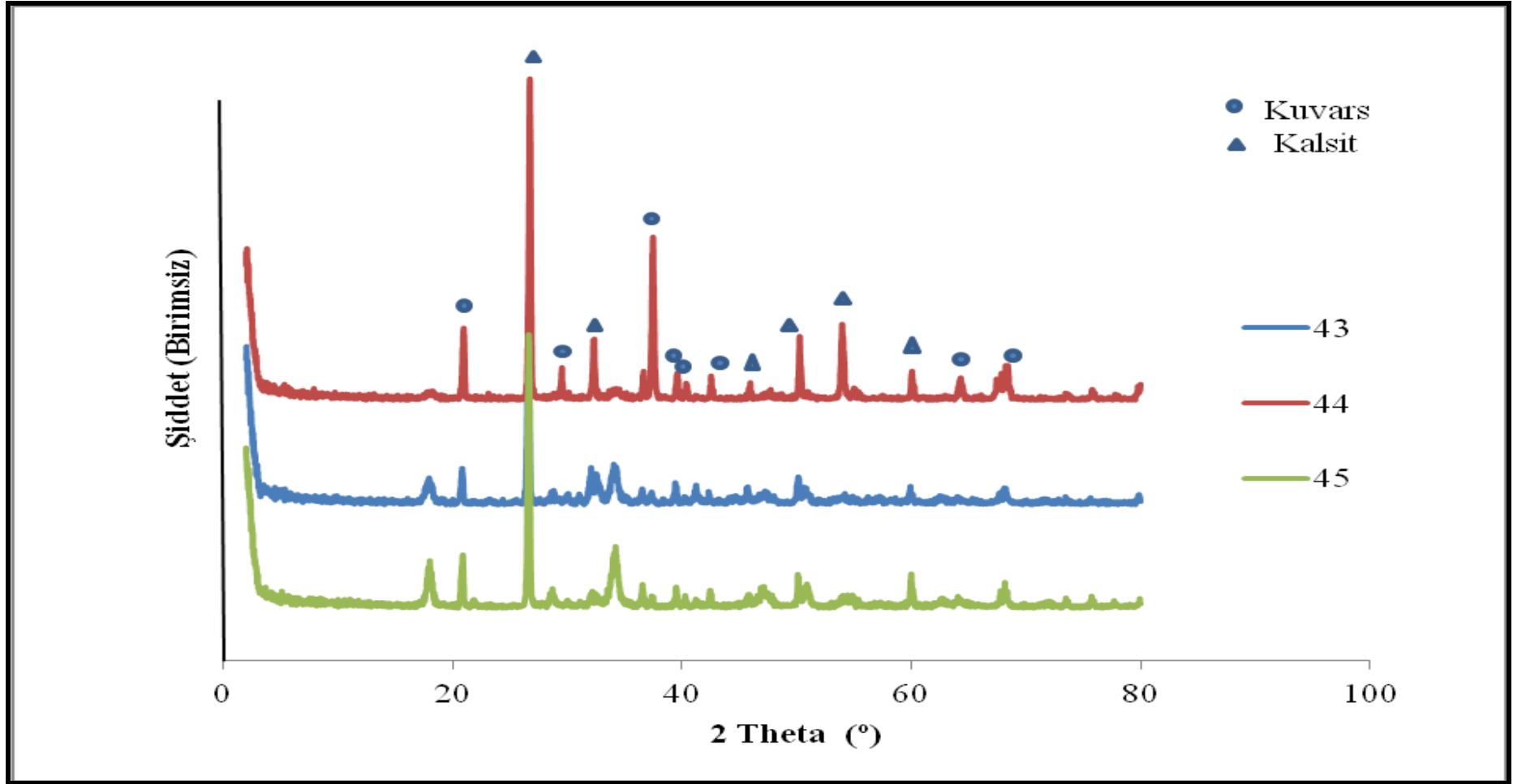
Şekil 4.72.  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı =1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 10 olan mermer tozu ve kuvars tozu karışımlarından hazırlanan ve 30' öğütölmüş örneklerinin 1000 °C de farklı sürelerde kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri



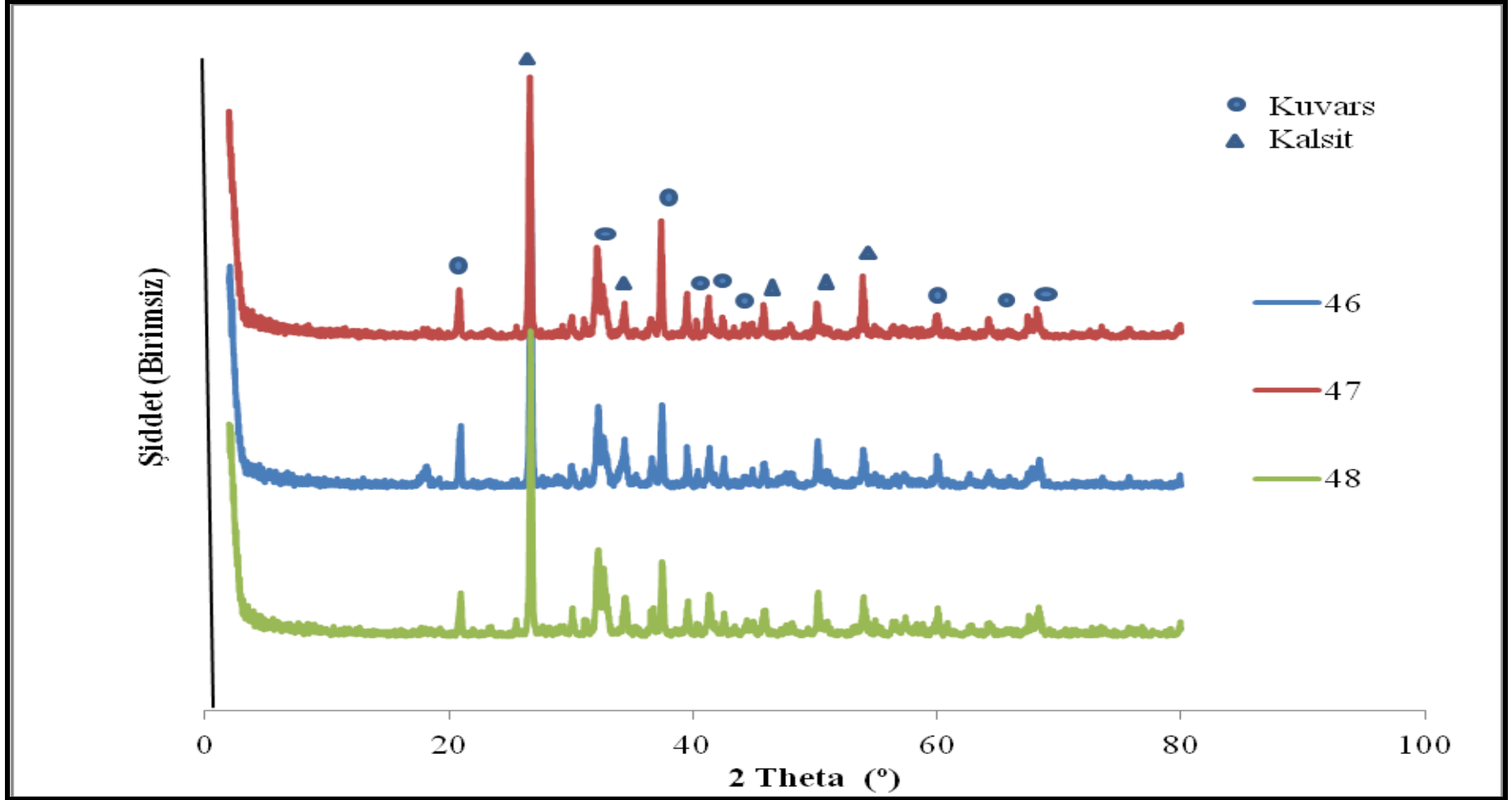
Şekil 4.73. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 5 olan mermer tozu ve kuvars tozu karışımlarından hazırlanan ve 30' öğütölmüş örneklerinin 1000 °C de farklı sürelerde kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri

Daha sonra ise 1100°C de 15' (043), 30' (044) ve 60' (045) kavrulmuş CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan öğütülmemiş mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların XRD desenlerinin karşılaştırılması amacıyla XRD analizi yapılmış, 1150°C de 15' (046), 30' (047) ve 60' (048) kavrulmuş CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan öğütülmemiş mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların XRD danalizi yapılmış, 1200°C de 15' (046), 30' (047) ve 60' (048) kavrulmuş CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan öğütülmemiş mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların XRD analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.74., 4.75., 4.76.'da verilmiştir.

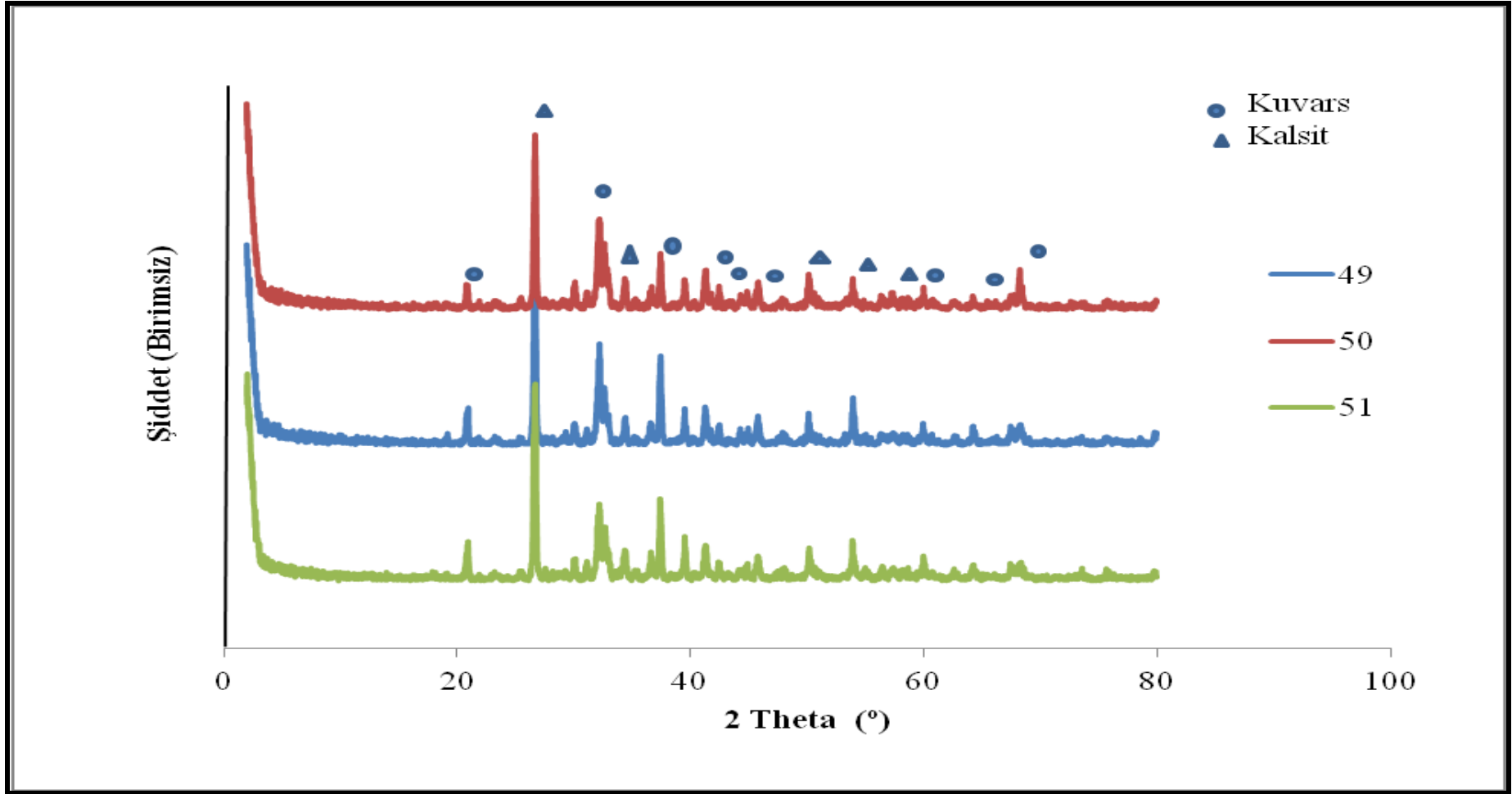
CaO/SiO<sub>2</sub>=1/1,2 olan öğütülmemiş ve 1050 (202), 1100 (203), 1150 (204)°C'de 30' kavrulmuş ve CaO/SiO<sub>2</sub>=1/1,2 olan ve Bilya/Karışım oranı 10 olan sulu öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000 (205)°C'de 30' kavrulmuş malzemenin XRD desenlerinin karşılaştırılması Şekil 4.77.'de verilmiştir.



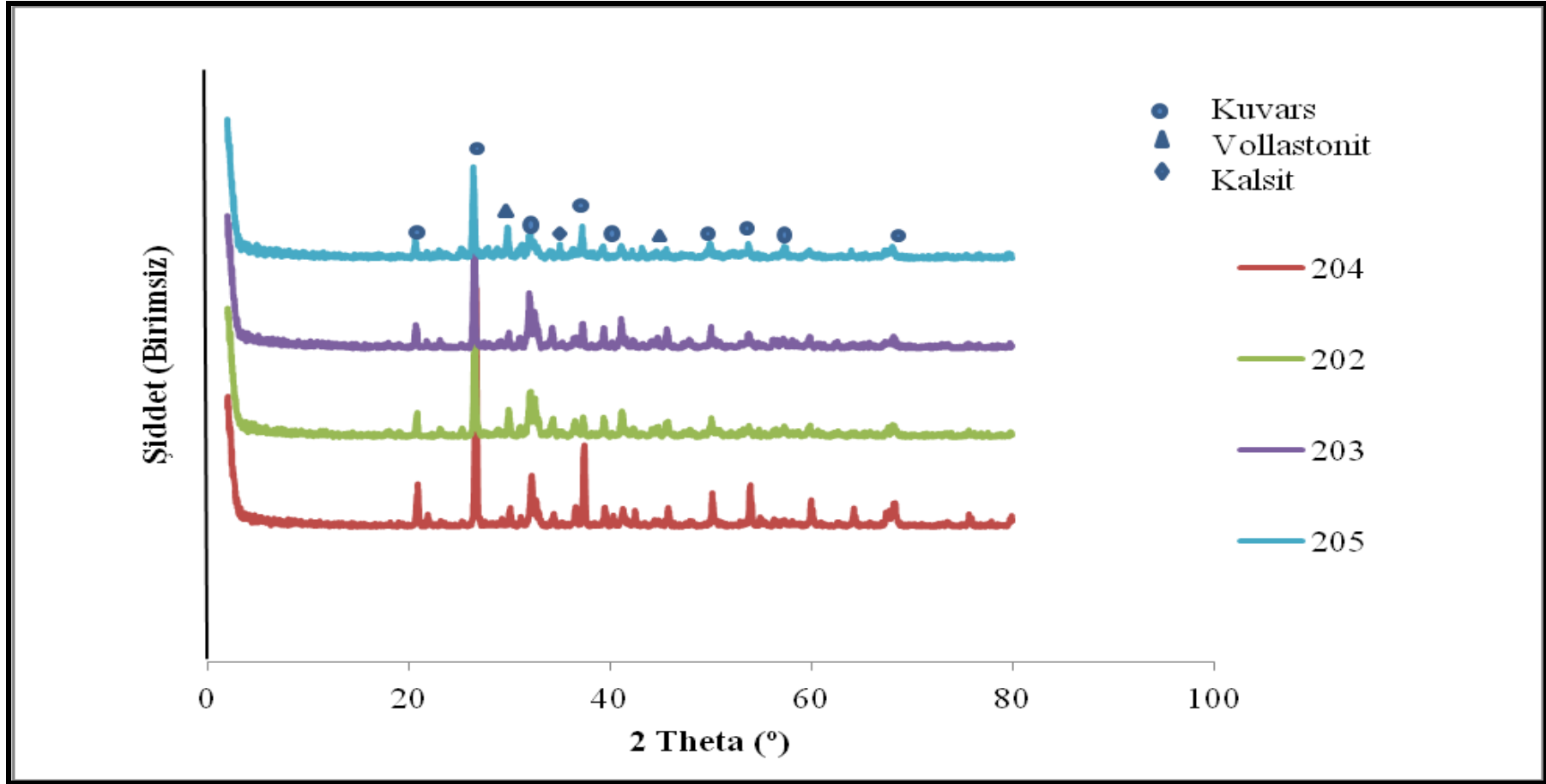
Şekil 4.74. 1100°C’de 15' (043), 30' (044) ve 60' (045) kavrulmuş CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 olan öğütülmemiş mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların XRD desenlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.75. 1150°C’de 15’ (046), 30’ (047) ve 60’ (048) kavrulmuş CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 olan öğütülmemiş mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların XRD desenlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.76. 1200°C de 15' (046), 30' (047) ve 60' (048) kavrulmuş  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı 1/1,1 olan öğütülmemiş mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların XRD desenlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.77. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,2 olan öğütülmemiş ve 1050 (202), 1100 (203), 1150 (204)°C’de 30’ kavrulmuş ve CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,2 olan ve Bilya/Karışım oranı 10 olan sulu öğütme ortamında 30’ öğütülmüş ve 1000 (205)°C’de 30’ kavrulmuş malzemenin XRD desenlerinin karşılaştırılması

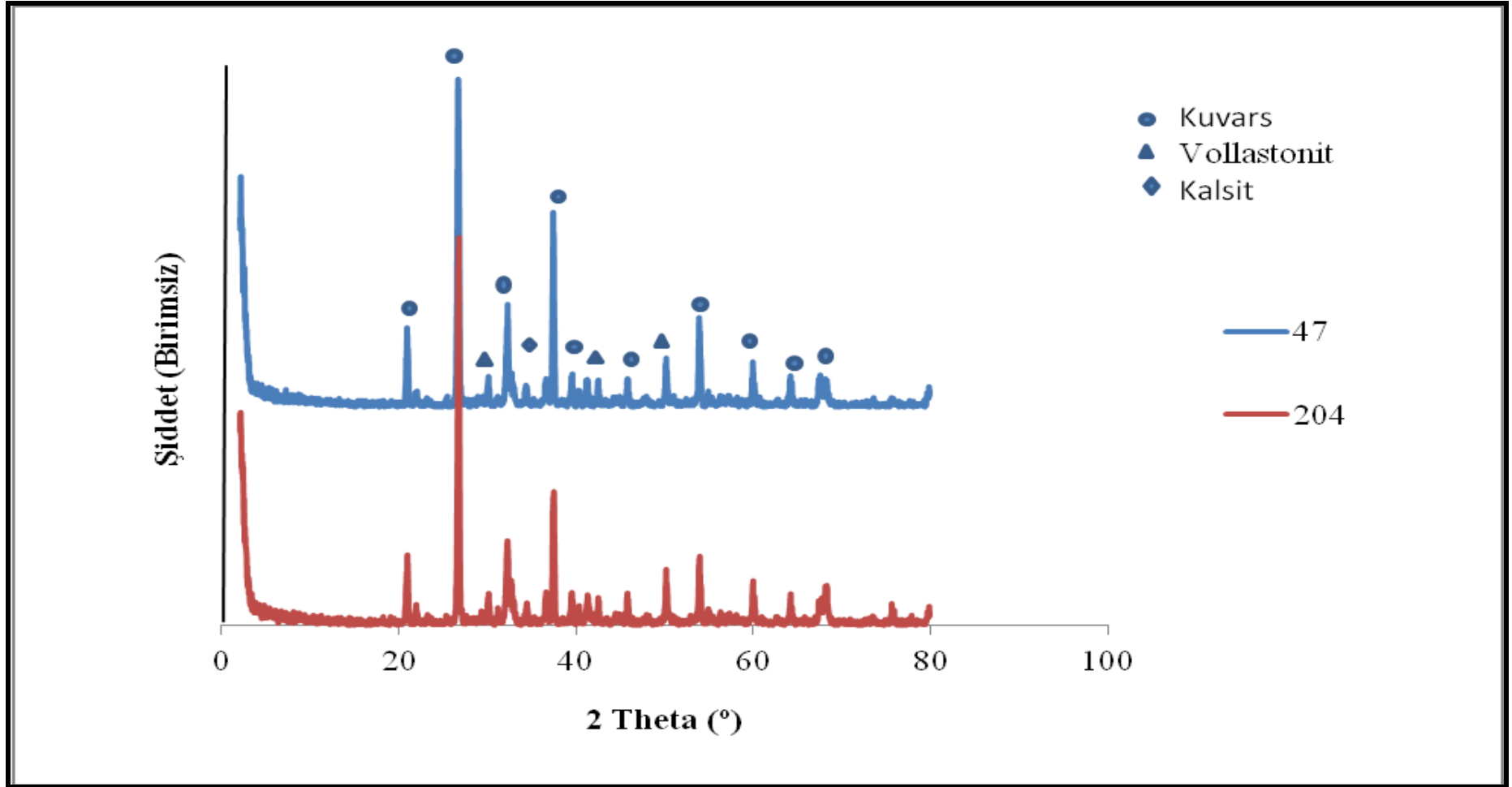
Karışımındaki mermer-kuvars oranındaki değişimin etkisini görmek amacıyla CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 (047) ve 1/1,2 olan (204), mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların 1150°C’de 30' kavrulması sonucu elde edilen ürünlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 4.78.’de verilmiştir.

Şekil 4.79.’da CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,2 olan öğütülmemiş mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların 1000°C de 30' (072), 60' (073), 120' (74), 180' (75), 240' (76), 300' (77) kavrulması sonucu elde edilen ürünlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması yapılarak CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan karışımda elde edilen fark ortaya çıkmıştır.

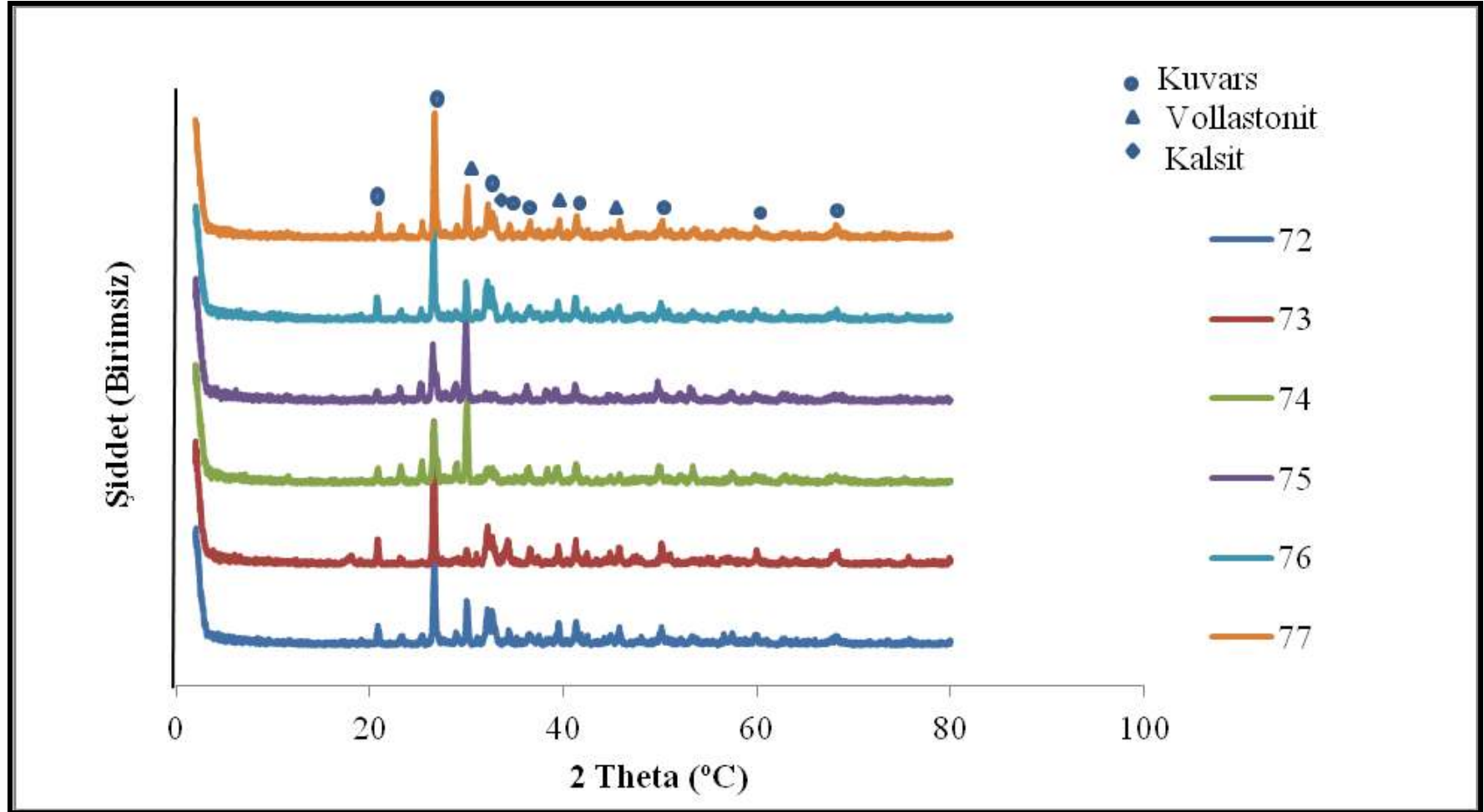
Şekil 4.80. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 20 olan mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan sulu karışımların 30' öğütülmesi sonucu elde edilen ürünlerin (166) XRD desenleri ve CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 20 olan mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan sulu karışımların 30' öğütülmesi (sulu öğütme ham XRD) ve 1000°C de 30' süre ile kavrulan (096) ürünlerinin XRD desenlerinin karşılaştırılması verilerek sulu öğütme ve kuru öğütme yapılan ürünlerde meydana gelen değişiklikler karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.81.’da CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 20 olan mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların 30' öğütülmesi ve 1000°C de 30' kavrulması sonucu elde edilen ürünlerin (090) XRD desenleri, CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 10 olan mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların 120' öğütülmesi ve 1000°C de 30' kavrulması sonucu elde edilen ürünlerin (086) ( XRD desenleri, CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 5 olan mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların 180' öğütülmesi ve 1000°C de 30' kavrulması sonucu elde edilen ürünlerin (081) XRD desenleri karşılaştırılmış ve bu serilerin benzer özellik gösterdiği sonucuna varılmıştır.

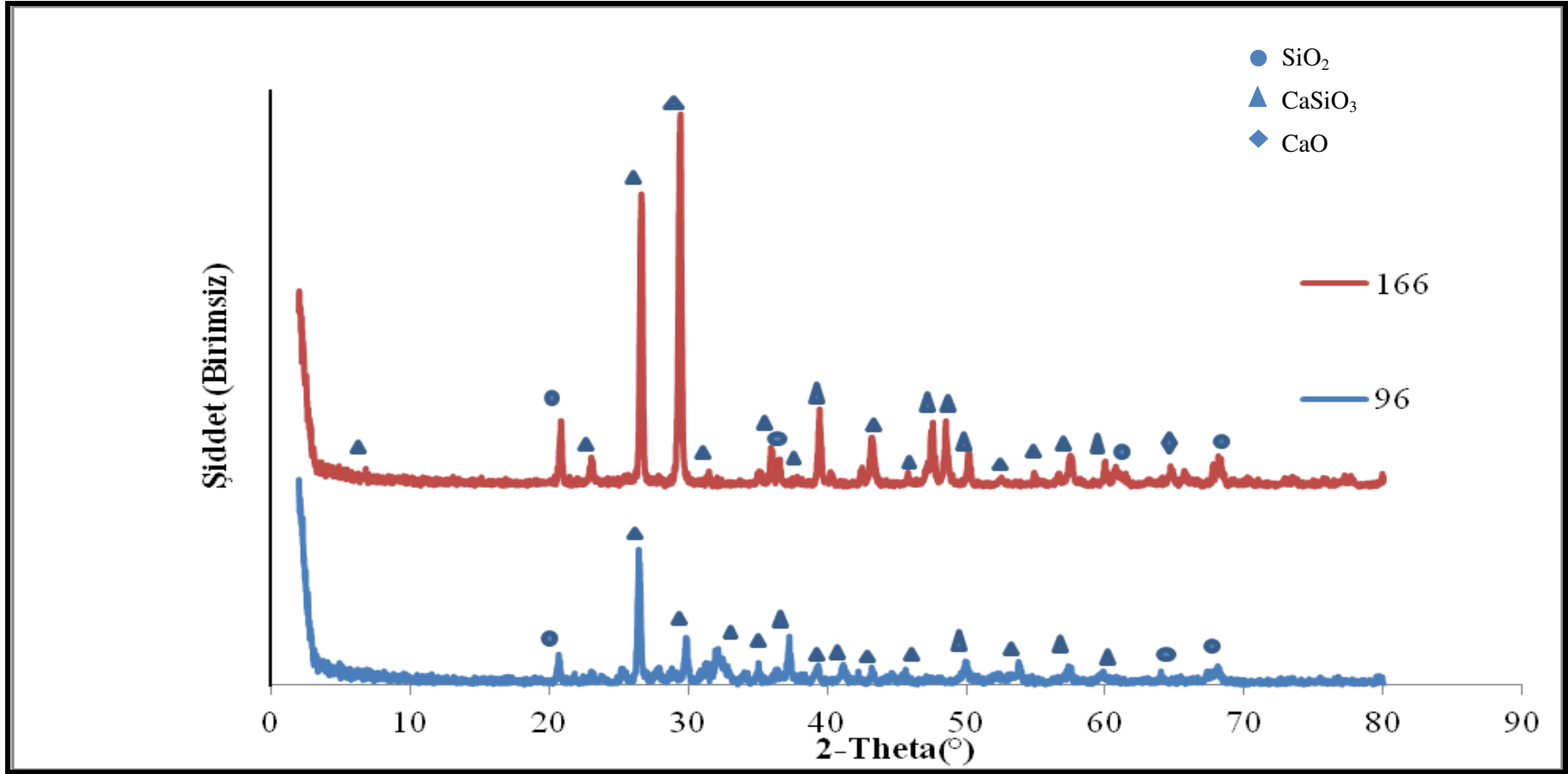
Ancak, 60' da değirmenden alınan malzeme miktarı CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 20 olan mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların 30' öğütülme süresinde maksimum düzeyde olduğundan bütün malzemeler CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 20 olacak şekilde 30' öğütülerek 1000°C de 30' (090) kavrulmuştur. Elde edilen ürünler seramik tabletlerin üretilme koşullarının belirlenmesi için kullanılmıştır.



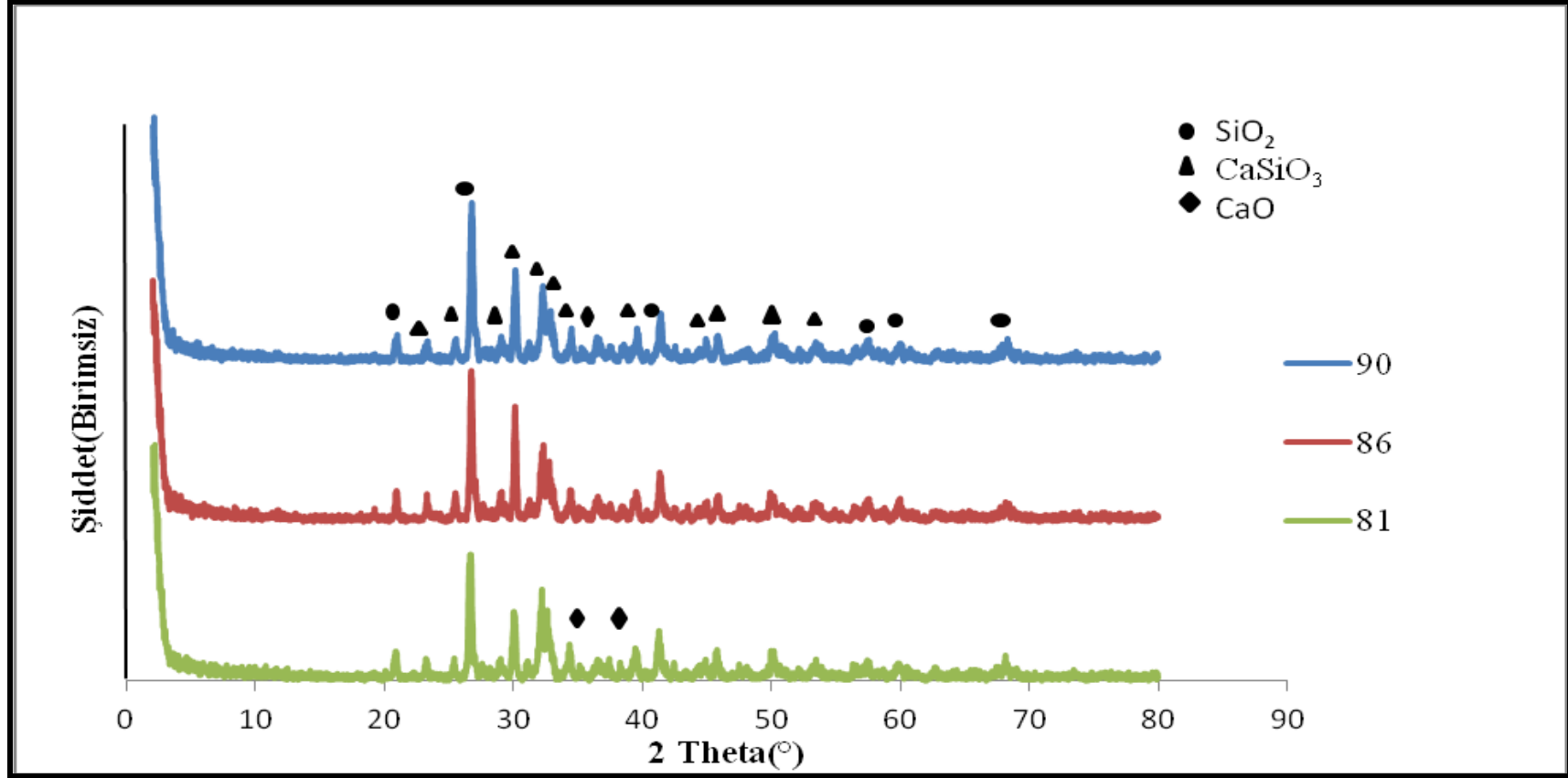
Ŗekil 4.78. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 (047) ve 1/1,2 olan (204), mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların 1150°C de 30' kavrulması sonucu elde edilen ürünlerin XRD desenlerinin karşılaŖtırılması



Şekil 4.79. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,2 olan öğütülmemiş mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların 1000°C de farklı sürelerde kavrulması sonucu elde edilen ürünlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması

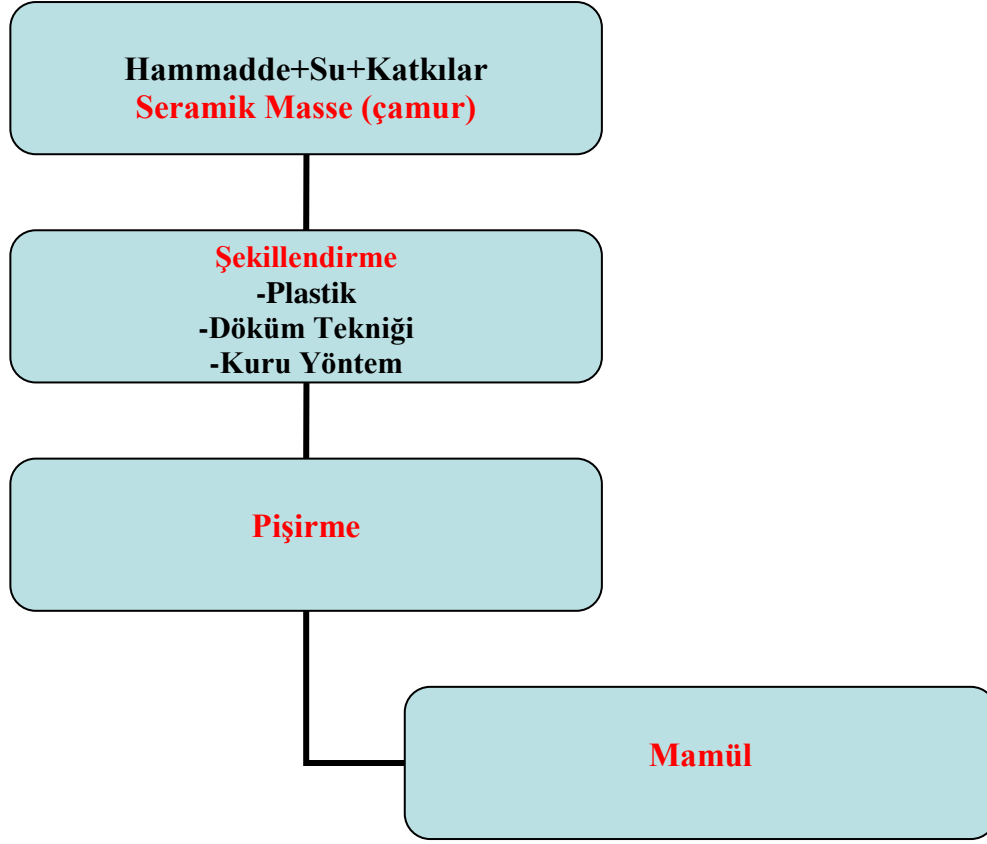


Şekil 4.80.  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  oranı =1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 20 olan mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan sulu karışımların 30' öğütülmesi sonucu elde edilen ürünlerin (166) XRD desenleri ve  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  oranı =1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 20 olan mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan sulu karışımların 30' öğütülmesi (sulu öğütme ham XRD) ve 1000°C de 30' süre ile kavru lan (096) ürünlerinin XRD desenlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.81. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 20 olan mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların 30' öğütülmesi ve 1000°C de 30' kavrulması sonucu elde edilen ürünlerin (090) XRD desenleri, CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 10 olan mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların 120' öğütülmesi ve 1000°C de 30' kavrulması sonucu elde edilen ürünlerin (086) XRD desenleri, CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 olan ve Bilya: Karışım ağırlıkça oranı 5 olan mermer tozu ve kuvars tozundan hazırlanan karışımların 180' öğütülmesi ve 1000°C de 30' kavrulması sonucu elde edilen ürünlerin (081) XRD desenleri

#### 4.9.Seramik Tabletlerin Üretilme Koşulları



Şekil 4.82. Seramik genel üretim akım şeması

Yapılan çalışmalarla, mermer sanayi atığı mermer tozunun kuvars tozuyla birlikte öğütülmesinin, yapay vollastonitin oluşum sıcaklığını düşürerek “mekanik aktivasyona” yol açtığı ortaya çıkarılmıştır. Ancak, üretilen yapay vollastonit ve ticari amaçla kullanılan doğal vollastonit, yer karosu üretimi için masseye belirlenen bir bileşimde ve değişik oranlarda eklenerek, ortaya çıkan seramik ürünlerin teknik özelliklerinin karşılaştırılması gerektiğinden yapay vollastonit katkısının seramik bünyesine etkisini belirlemek amacıyla seramik tabletler üretilmeye çalışılmıştır. Bu doğrultuda seramik genel üretim akım şeması Şekil 4.82.’de verilmiştir.

EK 1.’de ise Bilecik Bien Seramik tarafından temin edilen yer karosunun massesinin hammaddelerinin fırın ürününe ait özellikler verilmiştir.

Seramik tabletlerin üretilmesi için; elde edilen öğütülmüş ve kavrulmuş malzemelerle Bilecik Bien Seramik tarafından temin edilen yer karosu massesine (Şekil 3.7.) vollastonit katkısının etkisini belirlemek üzere masse reçetesine %0, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında karışımlar eklenmiştir. Vollastonitsiz karışım (NO) (115-116-117), doğal vollastonitli karışım (DW) (118-119-120-121-122-123-124-

125-126-127-128-129), öğütülmemiş karışım (HW) (130-131-132-133-134-135-136-137-138-139-140-141) ve öğütülmüş karışımlardan ÖW 1000 (141-142-143-144-145-146-147-148-149-150-151-152-153) ve ÖW 1100 (154-155-156-157-158-159-160-161-162-163-164-165) elde edilen numuneler yer karosu massesiyle (EK 2. ve EK 3.'de verilen oranlarda) %0, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında Denver marka bilyalı değirmende ~ 30' süre ile karıştırılarak seramik tabletleri üretmek üzere seramik çamurları elde edilerek 5 farklı çamur 5cm×5cm×1cm boyutlarında ve 1×1×1cm boyutlarında hazırlanan alçı kalıplara dökülmüş, her bir oranda hazırlanan çamurdan 3 adet olmak üzere toplam 15 adet tablet ve 5 adet küçük tablet elde edilmiştir.

Ayrıca, yapay vollastonitin katkısını ortaya çıkarmak üzere pişme sıcaklığı denemeleri de yapılmıştır.

#### **4.10.Pişme Sıcaklığının Belirlenmesi**

Vollastonitsiz karışım (NO), doğal vollastonitli karışım (DW), öğütülmemiş karışım (HW) ve öğütülmüş karışımlardan (ÖW 1000 ve ÖW 1100) hazırlanan tabletlere kodlar verilerek havada kuru tartımları yapıp boyutları ölçülmüştür. Daha sonra malzemeler pişirmek için Protherm marka HLF50 model kül fırınında 1000, 1100 ve 1200 °C'de 20' süreyle pişirilmiştir. Pişirilme sonrası ağırlıkları ve boyutları tekrar ölçülerek pişme küçülmeleri hesaplanmıştır.

Elde edilen örnek tabletlere verilen kodlar ile her bir orandan 3 adet tablet elde edilmiş olup; DW-0/1 (115), DW-5/1 (118), DW-10/1 (121), DW15/1 (124) ve DW/20/1 (127) örneklerinde olduğu gibi 1 ile kodlanan tabletler 1000° C de pişirilmiştir. Pişme öncesi ve sonrası kütleleri ve boyutları ölçülerek kütle kayıpları ve boyut değişimleri hesaplanmıştır.

Benzer şekilde, 1100 ve 1200° C de pişirilen tabletlere de aynı işlemler uygulanmıştır.

Daha sonra öğütülmüş CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan karışımların 30' sır hazırlamada kullanılan değirmen yardımıyla öğütülüp 1000° C'de (090) ve 1100°C'de 30' (167) kavrulmasıyla elde edilen öğütülmüş vollastonit (ÖW 1000 ve ÖW 1100) örnekleri ile yer karosu massesi %0, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında karıştırılarak seramik çamuru elde edilmiştir. Sonrasında DW-HW örneklerine benzer şekilde tabletler elde edilmiştir. Değişik sıcaklıklarda

20' pişirilip (1000, 1100 ve 1200 °C'de) pişme küçülmeleri, su emme testleri ve ağırlık kayıpları hesaplanmıştır.

#### **4.11.Sır Denemeleri**

Seramikte "sır" olarak adlandırılan madde, seramik çamurunu ince bir tabaka şeklinde kaplayarak onun üzerinden eriyen cam veya camsı bir oluşumdur. Seramik sıırı olarak adlandırdığımız bu camların erime noktaları daima üzerine çekildiğı çamurdan daha düşüktür. Seramik sırlarında aranan en büyük özellik, üzerine çekildiğı çamur ile normal koşullarda fiziksel ve kimyasal bağlar kurmasıdır. Bu bağların çeşitli nedenler ile iyi veya zayıf olmaları sonucu, sıırın başarısı da belirlenmiş olmaktadır. Hatasız bir sır tabakası seramik çamurunun üzerinde genellikle çatlamadan ve kavlamadan kalmalıdır. Sırlanarak kullanılan seramik ürünlerde sıırın çeşitli görevlerinden en önemlileri şunlardır:

- a) Üzerine çekildiğı çamuru sıvılardan ve gazlardan koruyup yalıtırmak
- b) Çamura etki eden çeşitli mekanik güçlere çamurun karşı koyma gücünü arttırmak
- c) Çamur üzerinde parlak ve kaygan bir yüzey oluşturmak
- d) Renkli pişme gösteren çamurların üzerinde örtücü bir tabaka oluşturmak
- e) Seramik yüzeyine renk ve doku özellikleri getirerek estetik değerini arttırmak
- f) Sır altına uygulanan dekorasyonu koruyup, dış etkenlerden yalıtırmak

Sır, belli bir silikat karışımının, bu karışımın gerektiğı sıcaklıkta eritilmesi sonucu elde edilmektedir. Pişme sırasında sıırın erimesi tek bir noktada olmayıp, sıırı oluşturan silikat karışımının sinterleşmeye bağılı olarak, kimyasal bir reaksiyon boyunca yavaş yavaş olmaktadır. Artan sıcaklık ile birlikte sinterleşme giderek cama dönüşmekte ve bunun sonucunda sır artık akışkan olmaktadır.

Pişme denemeleri bittikten sonra elde edilen malzemeler üzerinde sır denemeleri yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Sır denemesi için bütün tabletlerin bir yüzleri sırlanarak 1200 °C sabit sıcaklıkta bekletilmeden yapılmıştır ve örneklerdeki değişimler gözlemlenmiştir [77].

#### **4.12.Yer Karolarına Uygulanan Testler**

Bu doğrultuda üretilen yapay vollastonit katkılı seramik yer karosu çamuruna uygulanan testler şunlardır:

- 1.Tını/Sır ile bünyenin uyumu testi
- 2.Renk
- 3.Asitlere dayanımı
- 4.Pişme küçülmesi
- 5.Su emme testi
- 6.Otoklav testi
- 7.Isıl genleşme katsayısı tayini (dilatometre ile)
- 8.SEM ve XRD analizi

#### **4.12.1 Tını/Sır İle Bünyenin Uyumu Testi**

Vollastonit mineralinin seramik kompozisyonlara girişi boyutsal düzenlilik ve sır-gövde uyumuna yardım sağlamaktadır.

Pişme denemeleri bittikten sonra elde edilen malzemeler üzerinde sır denemeleri yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Sır denemesi için bütün tabletlerin bir yüzleri sırlanarak 1200 °C’de 1 saat süre ile bekletilmiş ve şu sonuçlara varılmıştır:

- 1- Sır ile bünyenin uyumu iyi (çatlama veya kavlama görülmedi)
- 2- Sırın yatışması iyi
- 3- Boncuklanma görülmedi ve yüzeye yapışması iyi
- 4- Kalın ve ince yerlerde çatlamaya rastlanmadı
- 5- Beyazlık iyi
- 6- 1200 °C’de pişen tabletlerin tını sesleri oldukça ince ve porselenliğe oldukça yakın olduğu
- 7- Farklı derecelerde pişen bütün malzemeler 1200 °C değişen malzemelerle aynı özellikte olup camsı yapıya sahiptir.
- 8- Kimyasal dayanım testi (hidroklorik asit ile) yapılan malzemelerin asitlere karşı dayanımlarının oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

#### **4.12.2.Renk**

Bilyalı değirmen kullanılarak hazırlanan çamurlardan 50 mm x 50 mm x 10 mm boyutlarında ham karo tabletleri oluşturulmuştur. Bu tabletler 1000, 1100 ve 1200°C /20 dk fırın rejiminde, laboratuvar ölçekli kül fırınında pişirilmiştir. Fırınlanan seramik yer karolarının içerdiği kimyasal bileşime bağlı olarak pembe, bordo ve yeşil

renkler gözlenmiştir. Pişmiş bünyelerin beyazlığı temel olarak hammadde kompozisyonuna bağlıdır. Kompozisyonda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{TiO}_2$  gibi renklendirici oksitlerin yer alması pişme sonrasında bünyelerin beyazlık ( $L^*$ ) değerlerini düşürür, kırmızılık ( $a^*$ ) değerlerini artırır.  $\text{FeO}$ ' in pişme sürecinde camı faz içerisine girmesi bünyelerin  $L^*$  değerlerini önemli ölçüde düşürmektedir.

Daha önce yapılan çalışmalarda, pişirme sıcaklıklarının artması sonucu vitrifikasyon artmış ve kompozisyonu oluşturan hammaddelerde bulunan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{TiO}_2$  gibi rengi etkileyen oksitlerin etkileri yükselmiştir. Buna bağlı olarak bünyelerin  $L^*$  değerleri düşmüştür.

#### 4.12.3. Asitlere Dayanımı

Deney örnekleri sırlı yüzeyleri üzerine cam beher yerleştirilmiş ve beherlerin üstündeki delikten % 18'lik hidroklorik asit (HCl) doldurularak sırlın aside dayanımı, %18'lik NaOH çözeltisi kullanılarak sırlın baza dayanım testi yapılmıştır. Hazırlanan deney düzeni her gün bir defa olmak üzere numuneler ve üzerine yerleştirilmiş asit ve bazlı çözeltilerle dolu beherler dikkatli olarak ve hafifçe çalkalanarak 4 gün beklenmiş ve beherlerdeki çözeltiler dökülmüştür. Beherlere yeniden %18'lik HCl ve %18'lik NaOH çözeltisi konularak aynı ortamda ve aynı şekilde 3 gün daha beklenmiştir. Böylece toplam 7 gün sürdürülen deneyler sonunda asit ve baz çözeltileri dökülmüştür.

Örneklerin sırlı yüzeyleri metil alkol ile yıkanıp temizlenerek incelenmiştir. Sırda ve asit-baz çözeltisinde herhangi bir değişiklik meydana gelip gelmediğine ve özellikle sırlı yüzeyin renk ve parlaklık yönünden bir değişime uğrayıp uğramadığına bakılmıştır. Elde edilen bütün tabletler 1000, 1100 ve 1200°C'de pişirilmiştir. Bu seramik ürünlere ait asit ve baza dayanım test sonuçları Çizelge 4.11.- 4.15.'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Vollastonit katkısız seramik çamurunun 1000, 1100 ve 1200°C’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait asit ve baza dayanım test sonuçları

| Numune Adı    | ASİDE<br>DAYANIM | BAZA<br>DAYANIM |
|---------------|------------------|-----------------|
| NO - 0/1(115) | B                | B               |
| NO - 0/2(116) | B                | A               |
| NO - 0/3(117) | A                | A               |

Çizelge 4.12. Karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında doğal vollastonit bulunan seramik çamurunun 1000, 1100 ve 1200°C’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait asit ve baza dayanım test sonuçları

| Numune Adı     | ASİDE<br>DAYANIM | BAZA<br>DAYANIM |
|----------------|------------------|-----------------|
| DW - 5/1(118)  | B                | A               |
| DW - 5/2(119)  | A                | A               |
| DW - 5/3(120)  | A                | A               |
| DW - 10/1(121) | A                | A               |
| DW - 10/2(122) | A                | A               |
| DW - 10/3(123) | A                | A               |
| DW - 15/1(124) | A                | A               |
| DW - 15/2(125) | A                | A               |
| DW - 15/3(126) | A                | A               |
| DW - 20/1(127) | A                | A               |
| DW - 20/2(128) | A                | A               |
| DW - 20/3(129) | A                | A               |

Çizelge 4.13. Karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında 1150°C’de 30’ kavru lan öğütölmemiş CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 bulunan seramik çamurunun 1000, 1100 ve 1200°C’de pişirilme siyle elde edilen seramik ürüne ait asit ve baza dayanım test sonuçları

| Numune Adı     | ASİDE<br>DAYANIM | BAZA<br>DAYANIM |
|----------------|------------------|-----------------|
| HW - 5/1(130)  | C                | C               |
| HW - 5/2(131)  | B                | A               |
| HW - 5/3(132)  | B                | B               |
| HW - 10/1(133) | C                | B               |
| HW - 10/2(134) | B                | A               |
| HW - 10/3(135) | A                | A               |
| HW - 15/1(136) | C                | B               |
| HW - 15/2(137) | B                | A               |
| HW - 15/3(138) | A                | A               |
| HW - 20/1(139) | B                | B               |
| HW - 20/2(140) | A                | B               |
| HW - 20/3(141) | A                | A               |

Çizelge 4.14. Karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (142, 145, 148, 151), 1100 (143, 146, 149, 152) ve 1200 °C (144, 147, 150, 153)'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait asit ve baza dayanım test sonuçları

| Numune Adı        | ASİDE<br>DAYANIM | BAZA<br>DAYANIM |
|-------------------|------------------|-----------------|
| ÖW1000 - 5/1(142) | A                | B               |
| ÖW1000 - 5/2(143) | A                | B               |
| ÖW1000 - 5/3(144) | A                | A               |
| ÖW1000 -10/1(145) | A                | B               |
| ÖW1000 -10/2(146) | A                | A               |
| ÖW1000 -10/3(147) | A                | A               |
| ÖW1000 -15/1(148) | A                | B               |
| ÖW1000 -15/2(149) | A                | A               |
| ÖW1000 -15/3(150) | A                | A               |
| ÖW1000 -20/1(151) | A                | A               |
| ÖW1000 -20/2(152) | A                | A               |
| ÖW1000 -20/3(153) | A                | A               |

Çizelge 4.15. Karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1100°C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (154, 157, 160, 163), 1100 (155, 158, 161, 164) ve 1200 °C (156, 159, 162, 165)'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait asit ve baza dayanım test sonuçları

| Numune Adı        | ASİDE<br>DAYANIM | BAZA<br>DAYANIM |
|-------------------|------------------|-----------------|
| ÖW1100 - 5/1(154) | A                | B               |
| ÖW1100 - 5/2(155) | A                | A               |
| ÖW1100 - 5/3(156) | A                | A               |
| ÖW1100 -10/1(157) | A                | B               |
| ÖW1100 -10/2(158) | A                | A               |
| ÖW1100 -10/3(159) | A                | A               |
| ÖW1100 -15/1(160) | A                | A               |
| ÖW1100 -15/2(161) | A                | A               |
| ÖW1100 -15/3(162) | A                | A               |
| ÖW1100 -20/1(163) | A                | A               |
| ÖW1100 -20/2(164) | A                | A               |
| ÖW1100 -20/3(165) | A                | A               |

TSEN 107 standartlarına göre;

A: Problemsiz ürün

B: Ürünün görüntüsünde belirgin değişiklikler var.

C: Orijinal yüzeyde kısmen ve tamamen bozunma var

#### 4.12.4.Pişme Küçülmesi

Pişme küçülmesi ve su emme değerleri sabit üretim koşulları altında seramik üretimi için kontrol parametrelerini oluşturmaktadır. Çekme kontrolü nihai ürünün boyut kontrolünde kullanılan en yaygın yöntemdir. Nihai ürünlerin su emme ve teknik özellikleri çekme davranışları ile ilişkilendirilebilmektedir.

Sinterleme sırasında ürünlerin başarılı bir şekilde pişirilmesi ürünün su emme ve çekme değerlerinin kontrol edilmesiyle sağlanmaktadır. Pişirme sırasında oluşan

camsı faz miktarı ve pişirme rejimi (sıcaklık ve süre) bünyelerin çekme davranışlarını etkilemektedir. Oluşan sıvı faz bünye içindeki katı partiküllerin etrafını sarar ve kapiler etki ile birlikte bünye içindeki boşlukları doldurur. Bunun sonucunda bünjede çekme ve yoğunlaşma olmaktadır.

Elde edilen sonuçlara göre Çizelge 4.16.- 4.20.'de görüldüğü gibi tane boyutu inceldikçe oluşturulan tabletlerin pişme sonrası küçülme değerleri artmış, su emme değerleri düşmüştür.

Çizelge 4.16.Vollastonit katkısız seramik çamurunun 1000 (115), 1100 (116) ve 1200 (117) °C’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Pişme küçülmesi test sonuçları

| Numune Adı    | KB    | PB    | (KB-PB/KP) | %Pişme küçülmesi |
|---------------|-------|-------|------------|------------------|
| NO - 0/1(115) | 49,93 | 49,59 | 0,0068     | 0,68             |
| NO - 0/2(116) | 50,05 | 47,63 | 0,0483     | 4,83             |
| NO - 0/3(117) | 50,71 | 46,59 | 0,0812     | 8,12             |

Çizelge 4.17. Karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında doğal vollastonit bulunan seramik çamurunun 1000, 1100 ve 1200°C’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Pişme küçülmesi test sonuçları

| Numune Adı     | KB    | PB    | (KB-PB/KP) | %Pişme küçülmesi |
|----------------|-------|-------|------------|------------------|
| DW - 5/1(118)  | 49,09 | 48,46 | 0,0130     | 1,30             |
| DW - 5/2(119)  | 49,46 | 47,82 | 0,0342     | 3,42             |
| DW - 5/3(120)  | 49,92 | 47,12 | 0,0594     | 5,94             |
| DW - 10/1(121) | 49,26 | 48,95 | 0,0063     | 0,63             |
| DW - 10/2(122) | 49,73 | 48,42 | 0,0270     | 2,70             |
| DW - 10/3(123) | 48,8  | 45,23 | 0,0789     | 7,89             |
| DW - 15/1(124) | 50,66 | 49,74 | 0,0184     | 1,84             |
| DW - 15/2(125) | 50,23 | 49,56 | 0,0135     | 1,35             |
| DW - 15/3(126) | 49,24 | 46,32 | 0,0630     | 6,30             |
| DW - 20/1(127) | 50,73 | 50,62 | 0,0021     | 0,21             |
| DW - 20/2(128) | 49,38 | 48,81 | 0,0116     | 1,16             |
| DW - 20/3(129) | 49,13 | 47,15 | 0,0419     | 4,19             |

Çizelge 4.18. Karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında 1150°C’de 30’ kavru lan öğütölmemiş CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 bulunan seramik çamurunun 1000, 1100 ve 1200°C’de pişirilme siyle elde edilen seramik ürüne ait % Pişme küçölmesi test sonuçları

| Numune Adı     | KB    | PB    | (KB-PB/KP) | %Pişme küçölmesi |
|----------------|-------|-------|------------|------------------|
| HW - 5/1(130)  | 46,1  | 44,88 | 0,0271     | 2,71             |
| HW - 5/2(131)  | 46,28 | 41,22 | 0,1227     | 12,27            |
| HW - 5/3(132)  | 44,95 | 36,69 | 0,2251     | 22,51            |
| HW - 10/1(133) | 45,84 | 45,79 | 0,0010     | 0,10             |
| HW - 10/2(134) | 45,28 | 43,57 | 0,0392     | 3,92             |
| HW - 10/3(135) | 47,09 | 39,06 | 0,2055     | 20,55            |
| HW - 15/1(136) | 44,79 | 43,7  | 0,0249     | 2,49             |
| HW - 15/2(137) | 45,13 | 44    | 0,0256     | 2,56             |
| HW - 15/3(138) | 45,34 | 37,26 | 0,2168     | 21,68            |
| HW - 20/1(139) | 47,19 | 44,72 | 0,0552     | 5,52             |
| HW - 20/2(140) | 45,52 | 44,57 | 0,0213     | 2,13             |
| HW - 20/3(141) | 44,88 | 38,02 | 0,1804     | 18,04            |

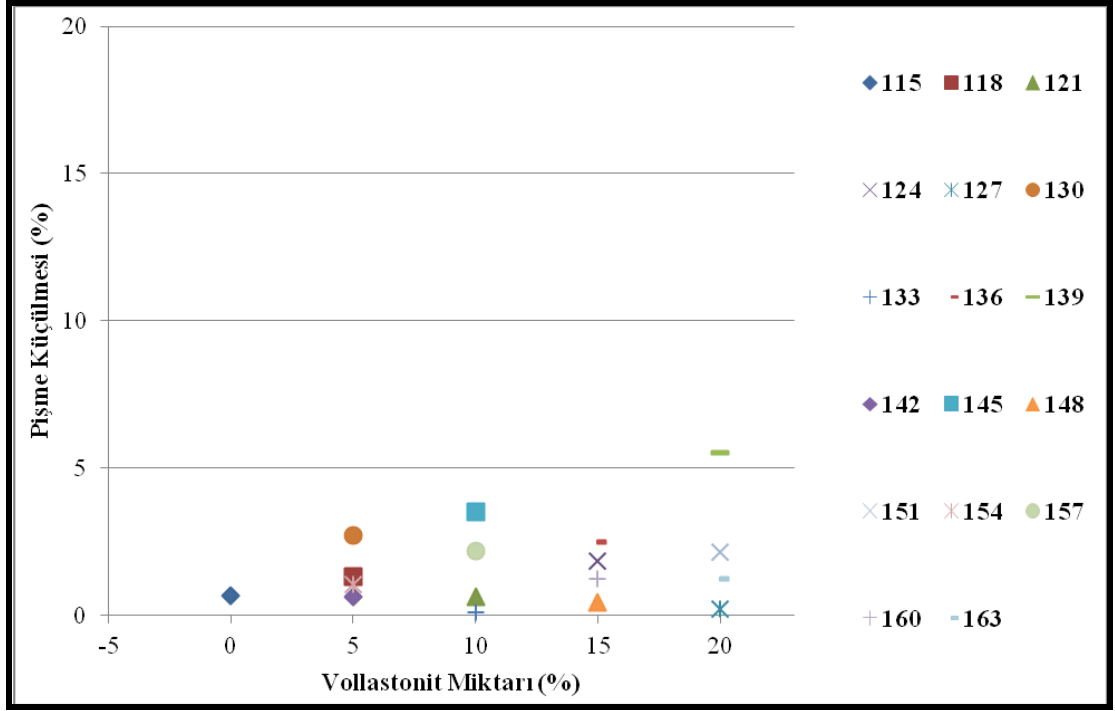
Çizelge 4.19. Karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30’ öğütölmüş ve 1000°C’de 30’ kavru lmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (142, 145, 148, 151), 1100 (143, 146, 149, 152) ve 1200 °C (144, 147, 150, 153)’de pişirilme siyle elde edilen seramik ürüne ait % Pişme küçölmesi test sonuçları

| Numune Adı         | KB    | PB    | (KB-PB/KP) | %Pişme küçölmesi |
|--------------------|-------|-------|------------|------------------|
| ÖW1000 - 5/1(142)  | 49,97 | 49,66 | 0,0062     | 0,62             |
| ÖW1000 - 5/2(143)  | 48,28 | 45,71 | 0,0562     | 5,62             |
| ÖW1000 - 5/3(144)  | 50,27 | 42,72 | 0,1767     | 17,67            |
| ÖW1000 - 10/1(145) | 49,62 | 47,94 | 0,0350     | 3,50             |
| ÖW1000 - 10/2(146) | 49,27 | 48,17 | 0,0228     | 2,28             |
| ÖW1000 - 10/3(147) | 50,6  | 32,91 | 0,5375     | 53,75            |
| ÖW1000 -15/1(148)  | 47,01 | 46,8  | 0,0044     | 0,44             |
| ÖW1000 -15/2(149)  | 50,17 | 49,81 | 0,0072     | 0,72             |
| ÖW1000 -15/3(150)  | 50,28 | 42,86 | 0,1731     | 17,31            |
| ÖW1000 - 20/1(151) | 47,75 | 46,74 | 0,0216     | 2,16             |
| ÖW1000 - 20/2(152) | 48,56 | 47,67 | 0,0186     | 1,86             |
| ÖW1000 - 20/3(153) | 45,85 | 37,41 | 0,2256     | 22,56            |

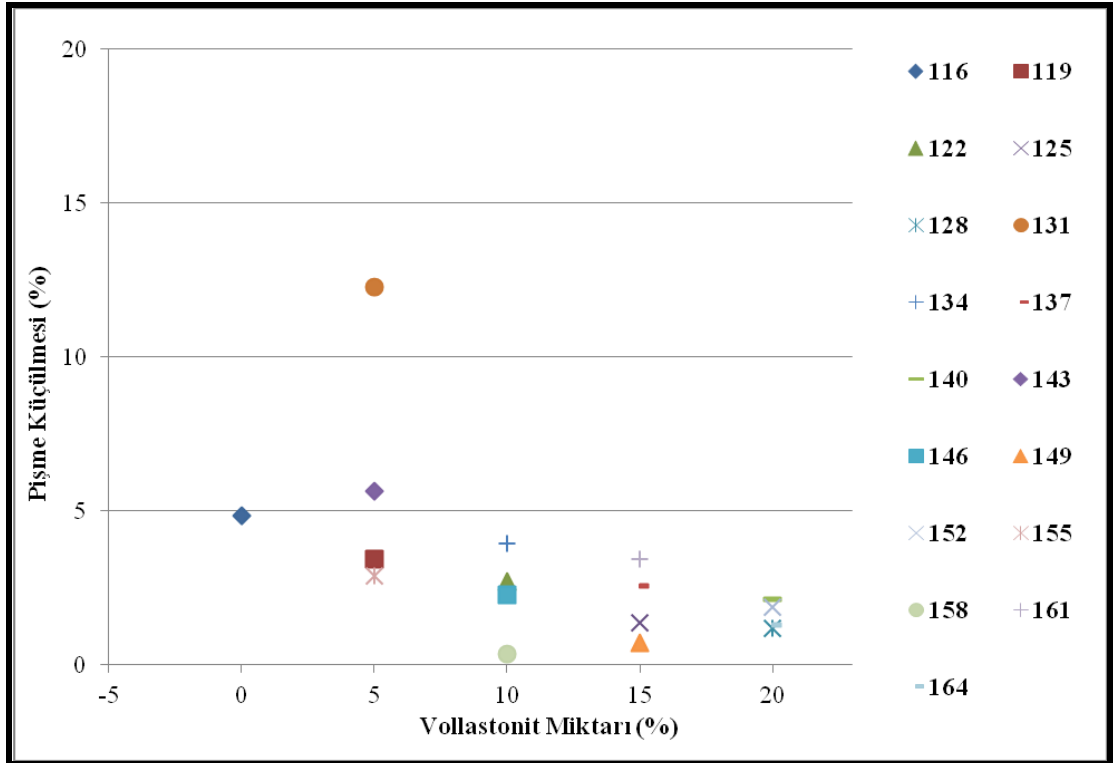
Çizelge 4.20. Karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1100°C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (154, 157, 160,163), 1100 (155, 158, 161, 164) ve 1200 °C (156, 159, 162, 165)'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait asit ve baza dayanım test sonuçları

| Numune Adı         | KB    | PB    | (KB-PB/KP) | %Pişme küçülmesi |
|--------------------|-------|-------|------------|------------------|
| ÖW1100 - 5/1(154)  | 47,21 | 46,72 | 0,0104     | 1,04             |
| ÖW1100 - 5/2(155)  | 46,96 | 45,64 | 0,0289     | 2,89             |
| ÖW1100 - 5/3(156)  | 47,68 | 42,88 | 0,1119     | 11,19            |
| ÖW1100 - 10/1(157) | 47,11 | 46,11 | 0,0216     | 2,16             |
| ÖW1100 - 10/2(158) | 47,1  | 46,93 | 0,0036     | 0,36             |
| ÖW1100 - 10/3(159) | 47,56 | 42,02 | 0,1318     | 13,18            |
| ÖW1100 - 15/1(160) | 48,04 | 47,45 | 0,0124     | 1,24             |
| ÖW1100 - 15/2(161) | 47,55 | 45,97 | 0,0343     | 3,43             |
| ÖW1100 - 15/3(162) | 47,56 | 40,33 | 0,1792     | 17,92            |
| ÖW1100 - 20/1(163) | 47,72 | 47,13 | 0,0125     | 1,25             |
| ÖW1100 - 20/2(164) | 48,28 | 47,67 | 0,0127     | 1,27             |
| ÖW1100 - 20/3(165) | 49,01 | 41,13 | 0,1915     | 19,15            |

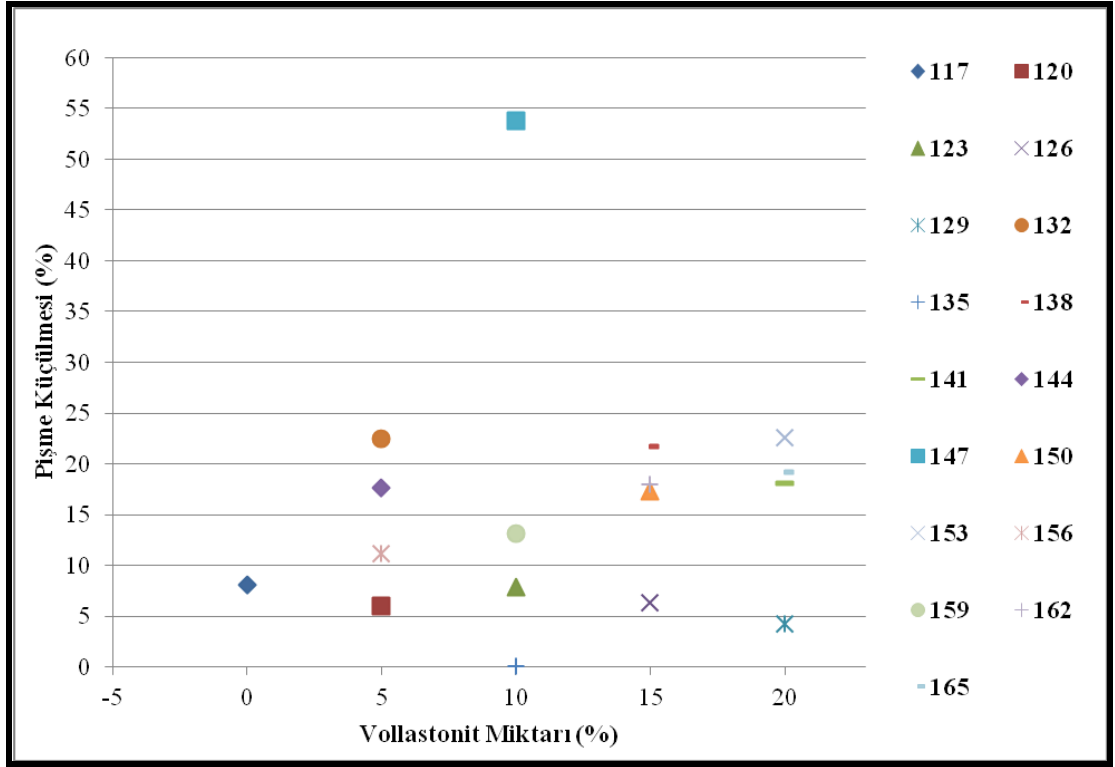
1000°C'de pişirilen seramik tabletlerin vollastonit miktarına (%) bağlı (%) pişme küçülmesi değerleri Şekil 4.83.'de, 1100°C'de pişirilen seramik tabletlerin vollastonit miktarına (%) bağlı (%) pişme küçülmesi değerleri Şekil 4.84.'de ve 1200°C'de pişirilen seramik tabletlerin vollastonit miktarına (%) bağlı (%) pişme küçülmesi değerleri Şekil 4.85.'de verilmiştir.



Şekil 4.83. 1000°C’de pişirilen seramik tabletlerin vollaştonit miktarına (%) bağlı (%) pişme küçülmesi değerleri



Şekil 4.84. 1100°C’de pişirilen seramik tabletlerin vollaştonit miktarına (%) bağlı (%) pişme küçülmesi değerleri



Şekil 4.85. 1200°C’de pişirilen seramik tabletlerin vollaştonit miktarına (%) bağlı (%) pişme küçülmesi değerleri

Çizelge 4.21.’de Vollaştonit katkısız seramik çamurunun 1000 (115), 1100 (116) ve 1200 (117) °C’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Kütle kaybı test sonuçları, Çizelge 4.22.’de Karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında doğal vollaştonit bulunan seramik çamurunun 1000 (118, 121, 124, 127), 1100 (119, 122, 125, 128) ve 1200 (120, 123, 126, 129 )°C’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Kütle kaybı test sonuçları, Çizelge 4.23.’de karışımda ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 oranında 1150°C’de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  bulunan seramik çamurunun 1000 (130, 133, 136, 139), 1100 (131, 134, 137, 140) ve 1200 (132, 135, 138, 141)°C’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % kütle kaybı test sonuçları, Çizelge 4.24.’de karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C’de 30' kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (142, 145, 148, 151), 1100 (143, 146, 149, 152) ve 1200 °C (144, 147, 150, 153)’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % kütle kaybı test sonuçları, Çizelge 4.25.’de ise karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1100°C’de 30' kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (154, 157, 160, 163),

1100 (155, 158, 161, 164) ve 1200 °C (156, 159, 162, 165)'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % kütle kaybı test sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.21. Vollastonit katkısız seramik çamurunun 1000 (115), 1100 (116) ve 1200 (117) °C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Kütle kaybı test sonuçları

| Numune Adı | F.Ö.Numune<br>Ağırlığı (g) | F.S. Numune<br>Ağırlığı (g) | Kayıp (g) | Kayıp (%) |
|------------|----------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|
| NO - 0/1   | 31,8988                    | 29,983                      | 1,9158    | 6,00      |
| NO - 0/2   | 30,0233                    | 28,1403                     | 1,883     | 6,27      |
| NO - 0/3   | 31,1999                    | 29,2172                     | 1,9827    | 6,07      |

Çizelge 4.22. Karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında doğal vollastonit bulunan seramik çamurunun 1000 (118, 121, 124, 127), 1100 (119, 122, 125, 128) ve 1200 (120, 123, 126, 129) °C'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Kütle kaybı test sonuçları

| Numune Adı | F.Ö.Numune<br>Ağırlığı (g) | F.S. Numune<br>Ağırlığı (g) | Kayıp (g) | Kayıp (%) |
|------------|----------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|
| DW - 5/1   | 31,2395                    | 29,3425                     | 1,897     | 6,07      |
| DW - 5/2   | 30,0852                    | 28,243                      | 1,8422    | 6,12      |
| DW - 5/3   | 29,5065                    | 27,4017                     | 2,1048    | 7,13      |
| DW - 10/1  | 28,8409                    | 27,1492                     | 1,6917    | 5,86      |
| DW - 10/2  | 30,6796                    | 28,8503                     | 1,8293    | 5,96      |
| DW - 10/3  | 29,4361                    | 27,6913                     | 1,7448    | 5,92      |
| DW - 15/1  | 34,3534                    | 32,4607                     | 1,8927    | 5,50      |
| DW - 15/2  | 31,5753                    | 29,8104                     | 1,7649    | 5,58      |
| DW - 15/3  | 32,255                     | 30,5025                     | 1,7525    | 5,43      |
| DW - 20/1  | 30,9684                    | 29,322                      | 1,6464    | 5,31      |
| DW - 20/2  | 23,6916                    | 22,3989                     | 1,2927    | 5,45      |
| DW - 20/3  | 26,7379                    | 25,3087                     | 1,4292    | 5,34      |

Çizelge 4.23. Karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında 1150°C’de 30' kavrulan öğütülmemiş CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 bulunan seramik çamurunun 1000 (130, 133, 136, 139), 1100 (131, 134, 137, 140) ve 1200 (132, 135, 138, 141)°C’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Kütle kaybı test

| Numune Adı | F.Ö.Numune<br>Ağırlığı (g) | F.S. Numune<br>Ağırlığı (g) | Kayıp (g) | Kayıp (%) |
|------------|----------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|
| HW - 5/1   | 12,7907                    | 11,845                      | 0,9457    | 7,39      |
| HW - 5/2   | 13,1029                    | 12,1258                     | 0,9771    | 7,45      |
| HW - 5/3   | 13,8728                    | 12,7845                     | 1,0883    | 7,84      |
| HW - 10/1  | 15,0778                    | 13,6807                     | 1,3971    | 9,26      |
| HW - 10/2  | 14,1157                    | 13,0343                     | 1,0814    | 7,66      |
| HW - 10/3  | 12,9478                    | 11,9632                     | 0,9846    | 7,60      |
| HW - 15/1  | 14,8752                    | 13,7061                     | 1,1691    | 7,85      |
| HW - 15/2  | 14,5915                    | 13,4278                     | 1,1637    | 7,97      |
| HW - 15/3  | 12,1009                    | 11,0654                     | 1,0355    | 8,55      |
| HW - 20/1  | 14,2889                    | 13,1423                     | 1,1466    | 8,02      |
| HW - 20/2  | 12,6479                    | 11,6085                     | 1,0394    | 8,21      |
| HW - 20/3  | 15,3547                    | 14,0745                     | 1,2802    | 8,33      |

Çizelge 4.24. Karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C’de 30' kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (142, 145, 148, 151), 1100 (143, 146, 149, 152) ve 1200 °C (144, 147, 150, 153)’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Kütle kaybı test sonuçlar

| Numune Adı    | F.Ö.Numune<br>Ağırlığı (g) | F.S. Numune<br>Ağırlığı (g) | Kayıp (g) | Kayıp (%) |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|
| ÖW1000 - 5/1  | 19,8742                    | 18,4924                     | 1,3818    | 6,95      |
| ÖW1000 - 5/2  | 16,3618                    | 15,1971                     | 1,1647    | 7,11      |
| ÖW1000 - 5/3  | 17,5555                    | 16,1941                     | 1,3614    | 7,75      |
| ÖW1000 - 10/1 | 17,8512                    | 16,6457                     | 1,2055    | 6,75      |
| ÖW1000 - 10/2 | 16,1144                    | 14,972                      | 1,1424    | 7,08      |
| ÖW1000 - 10/3 | 17,3411                    | 16,0542                     | 1,2869    | 7,42      |
| ÖW1000 -15/1  | 13,0397                    | 12,1488                     | 0,8909    | 6,83      |
| ÖW1000 -15/2  | 19,52                      | 18,1719                     | 1,3481    | 6,90      |
| ÖW1000 -15/3  | 18,0818                    | 15,8873                     | 2,1945    | 12,13     |

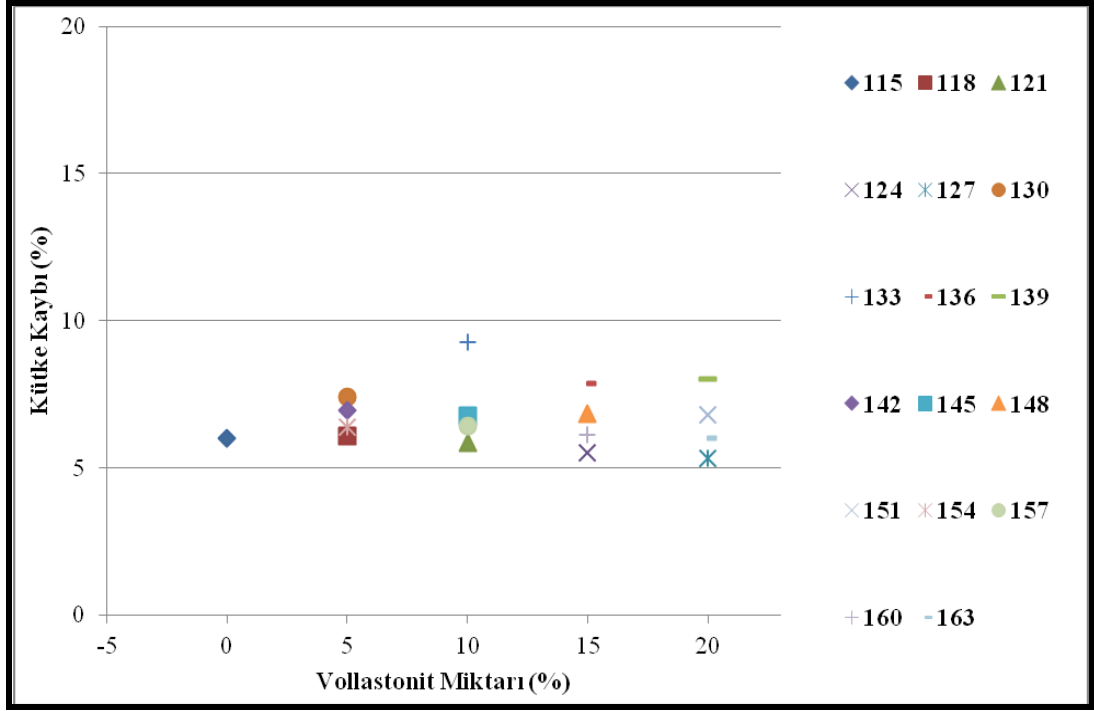
Çizelge 4.24.(devamı)

|                      |         |         |        |       |
|----------------------|---------|---------|--------|-------|
| <b>ÖW1000 - 20/1</b> | 17,5237 | 16,3292 | 1,1945 | 6,81  |
| <b>ÖW1000 - 20/2</b> | 17,309  | 16,0628 | 1,2462 | 7,19  |
| <b>ÖW1000 - 20/3</b> | 14,1801 | 12,3984 | 1,7817 | 12,56 |

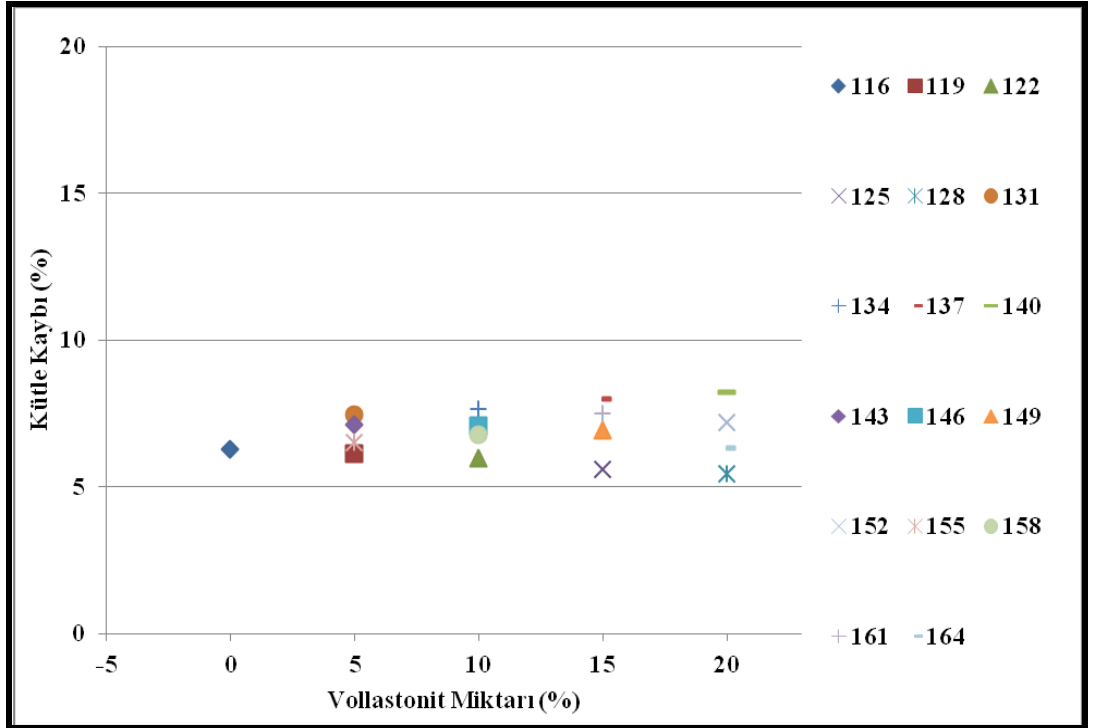
Çizelge 4.25. Karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1100°C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (154, 157, 160,163), 1100 (155, 158, 161, 164) ve 1200 °C (156, 159, 162, 165)'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Kütle kaybı test sonuçları

| <b>Numune Adı</b>    | <b>F.Ö.Numune Ağırlığı (g)</b> | <b>F.S. Numune Ağırlığı (g)</b> | <b>Kayıp (g)</b> | <b>Kayıp (%)</b> |
|----------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------|------------------|
| <b>ÖW1100 - 5/1</b>  | 16,6242                        | 15,5656                         | 1,0586           | 6,36             |
| <b>ÖW1100 - 5/2</b>  | 15,995                         | 14,9529                         | 1,0421           | 6,51             |
| <b>ÖW1100 - 5/3</b>  | 16,6622                        | 15,2098                         | 1,4524           | 8,71             |
| <b>ÖW1100 - 10/1</b> | 15,0777                        | 14,1085                         | 0,9692           | 6,42             |
| <b>ÖW1100 - 10/2</b> | 17,9867                        | 16,7656                         | 1,2211           | 6,78             |
| <b>ÖW1100 - 10/3</b> | 15,7097                        | 14,4093                         | 1,3004           | 8,27             |
| <b>ÖW1100 - 15/1</b> | 17,8777                        | 16,7832                         | 1,0945           | 6,12             |
| <b>ÖW1100 - 15/2</b> | 16,2217                        | 15,0071                         | 1,2146           | 7,48             |
| <b>ÖW1100 - 15/3</b> | 16,3369                        | 14,2969                         | 2,04             | 12,48            |
| <b>ÖW1100 - 20/1</b> | 18,4535                        | 17,3446                         | 1,1089           | 6,00             |
| <b>ÖW1100 - 20/2</b> | 17,7933                        | 16,669                          | 1,1243           | 6,31             |
| <b>ÖW1100 - 20/3</b> | 18,2944                        | 16,0856                         | 2,2088           | 12,07            |

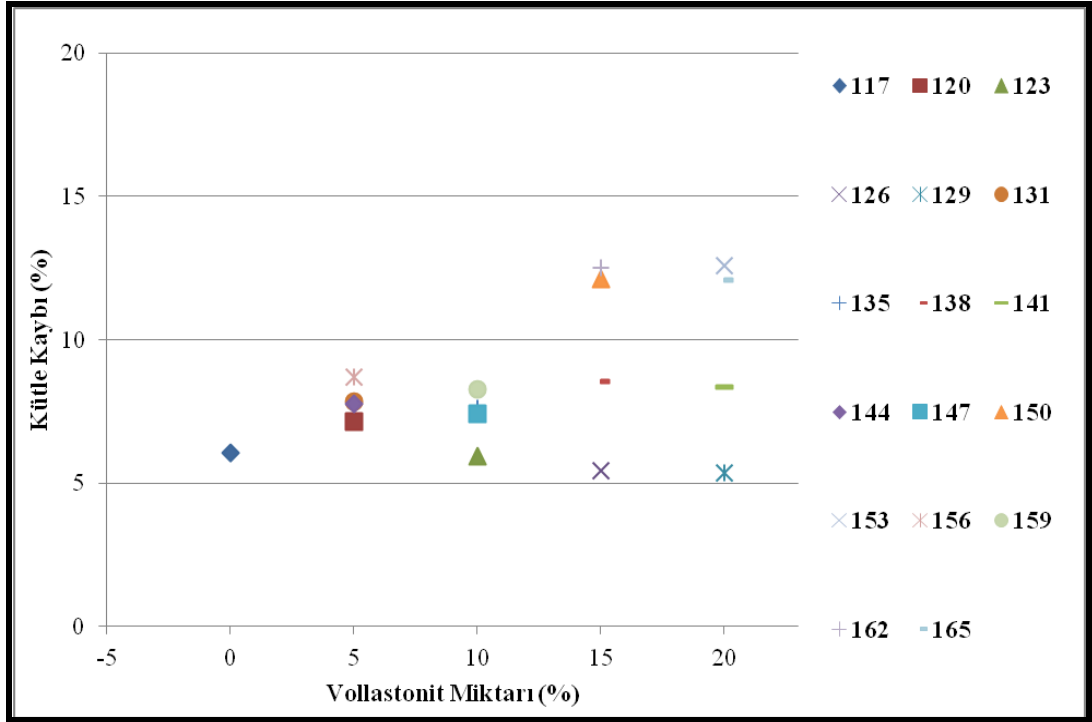
1000, 1100 ve 1200°C'de pişirilen seramik tabletlerin vollastonit miktarına (%) bağlı (%) kütle kaybı değerleri Şekil 4.86., 4.87. ve 4.88.'de verilmiştir.



Şekil 4.86. 1000°C'de pişirilen seramik tabletlerin vollaştonit miktarına (%) bağlı (%) kütle kaybı değerleri



Şekil 4.87. 1100°C'de pişirilen seramik tabletlerin vollaştonit miktarına (%) bağlı (%) kütle kaybı değerleri



Şekil 4.88. 1200°C’de pişirilen seramik tabletlerin vollaştonit miktarına (%) bağlı (%) kütle kaybı değerleri

#### 4.12.5.Su Emme Testi

Seramik çamurlarından elde edilen bütün tabletler 1000, 1100 ve 1200°C’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürünlere ait % Su Emme test sonuçları Çizelge 4.26.- 4.30.’da verilmiştir.

Çizelge 4.26. Vollaştonit katkısız seramik çamurunun 1000 (115), 1100 (116) ve 1200 (117) °C’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Su Emme test sonuçları

| Numune Adı | MD      | MK      | MD-MK/MK | %Su Emme |
|------------|---------|---------|----------|----------|
| NO - 0/1   | 35,9772 | 31,8988 | 0,1278   | 12,78    |
| NO - 0/2   | 30,6382 | 30,0233 | 0,0204   | 2,04     |
| NO - 0/3   | 6,1807  | 6,1723  | 0,0013   | 0,13     |

Çizelge 4.27. Karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında doğal vollastonit bulunan seramik çamurunun 1000 (118, 121, 124, 127), 1100 (119, 122, 125, 128) ve 1200 (120, 123, 126, 129)°C’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Su Emme test sonuçları

| Numune Adı | MD      | MK      | MD-MK/MK | %Su Emme |
|------------|---------|---------|----------|----------|
| DW - 5/1   | 34,9142 | 31,2395 | 0,1176   | 11,76    |
| DW - 5/2   | 31,2516 | 30,0852 | 0,0387   | 3,87     |
| DW - 5/3   | 4,9924  | 4,9899  | 0,0005   | 0,05     |
| DW - 10/1  | 32,7153 | 28,8409 | 0,1343   | 13,43    |
| DW - 10/2  | 33,276  | 30,6796 | 0,0846   | 8,46     |
| DW - 10/3  | 3,8383  | 3,6617  | 0,0482   | 4,82     |
| DW - 15/1  | 39,241  | 34,3534 | 0,1422   | 14,22    |
| DW - 15/2  | 34,5164 | 31,5753 | 0,0931   | 9,31     |
| DW - 15/3  | 5,4368  | 5,0814  | 0,0699   | 6,99     |
| DW - 20/1  | 36,0786 | 30,9684 | 0,1650   | 16,50    |
| DW - 20/2  | 27,1167 | 23,6916 | 0,1445   | 14,45    |
| DW - 20/3  | 5,0173  | 4,8713  | 0,0299   | 2,99     |

Çizelge 4.28. Karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında 1150°C’de 30’ kavru lan öğütülmemiş CaO/SiO<sub>2</sub>=1/1,1 bulunan seramik çamurunun 1000 (130, 133, 136, 139), 1100 (131, 134, 137, 140) ve 1200 (132, 135, 138, 141) °C’de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Su Emme test sonuçları

| Numune Adı | MD      | MK      | MD-MK/MK | %Su Emme |
|------------|---------|---------|----------|----------|
| HW - 5/1   | 17,1952 | 12,7907 | 0,3443   | 34,43    |
| HW - 5/2   | 15,7606 | 13,1029 | 0,2028   | 20,28    |
| HW - 5/3   | 16,4674 | 13,8728 | 0,1870   | 18,70    |
| HW - 10/1  | 20,1556 | 15,0778 | 0,3367   | 33,67    |
| HW - 10/2  | 18,2    | 14,1157 | 0,2893   | 28,93    |
| HW - 10/3  | 16,5841 | 12,9778 | 0,2778   | 27,78    |
| HW - 15/1  | 20,7547 | 14,8752 | 0,3952   | 39,52    |
| HW - 15/2  | 19,0723 | 14,5915 | 0,3070   | 30,70    |
| HW - 15/3  | 15,4623 | 12,1009 | 0,2777   | 27,77    |
| HW - 20/1  | 19,4348 | 14,2889 | 0,3601   | 36,01    |
| HW - 20/2  | 16,612  | 12,6479 | 0,3134   | 31,34    |
| HW - 20/3  | 19,5146 | 15,3547 | 0,2709   | 27,09    |

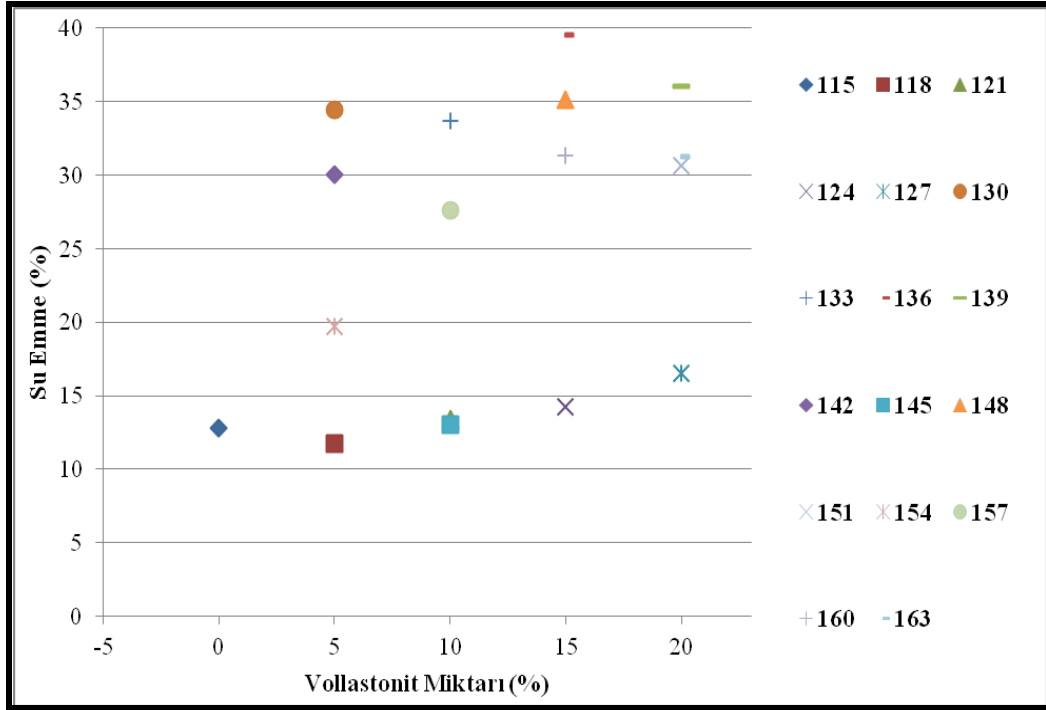
Çizelge 4.29. Karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000°C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (142, 145, 148, 151), 1100 (143, 146, 149, 152) ve 1200 °C (144, 147, 150, 153)'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Su Emme test sonuçları

| Numune Adı    | MD      | MK      | MD-MK/MK | %Su Emme |
|---------------|---------|---------|----------|----------|
| ÖW1000 - 5/1  | 25,8502 | 19,8742 | 0,3006   | 30,06    |
| ÖW1000 - 5/2  | 19,9858 | 16,3618 | 0,2214   | 22,14    |
| ÖW1000 - 5/3  | 20,8962 | 17,5555 | 0,1902   | 19,02    |
| ÖW1000 - 10/1 | 20,1721 | 17,8512 | 0,1300   | 13,00    |
| ÖW1000 - 10/2 | 20,2212 | 16,1144 | 0,2548   | 25,48    |
| ÖW1000 - 10/3 | 19,3645 | 17,3411 | 0,1166   | 11,66    |
| ÖW1000 -15/1  | 17,6221 | 13,0397 | 0,3514   | 35,14    |
| ÖW1000 -15/2  | 25,1902 | 19,52   | 0,2904   | 29,04    |
| ÖW1000 -15/3  | 21,2131 | 18,0818 | 0,1731   | 17,31    |
| ÖW1000 - 20/1 | 22,8909 | 17,5237 | 0,3062   | 30,62    |
| ÖW1000 - 20/2 | 22,1505 | 17,309  | 0,2797   | 27,97    |
| ÖW1000 - 20/3 | 17,0458 | 14,1801 | 0,2020   | 20,20    |

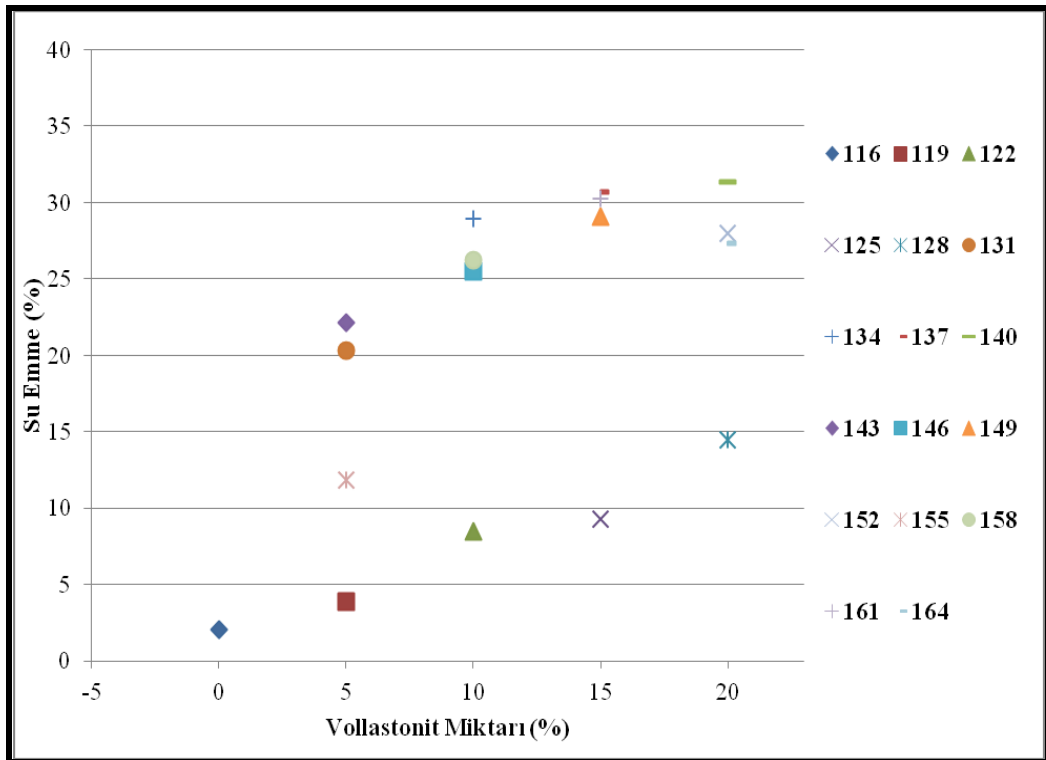
Çizelge 4.30. Karışımda ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 oranında CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 ve bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1100°C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan seramik çamurunun 1000 (154, 157, 160,163), 1100 (155, 158, 161, 164) ve 1200 °C (156, 159, 162, 165)'de pişirilmesiyle elde edilen seramik ürüne ait % Su Emme test sonuçları

| Numune Adı   | MD      | MK      | MD-MK/MK | %Su Emme |
|--------------|---------|---------|----------|----------|
| ÖW1100 - 5/1 | 19,9042 | 16,6242 | 0,1973   | 19,73    |
| ÖW1100 - 5/2 | 17,8912 | 15,995  | 0,1185   | 11,85    |
| ÖW1100 - 5/3 | 18,4587 | 16,6622 | 0,1078   | 10,78    |
| ÖW1100-10/1  | 19,2417 | 15,0777 | 0,2761   | 27,61    |
| ÖW1100-10/2  | 22,7027 | 17,9867 | 0,2621   | 26,21    |
| ÖW1100-10/3  | 18,9874 | 15,7097 | 0,2086   | 20,86    |
| ÖW1100-15/1  | 23,4834 | 17,8777 | 0,3135   | 31,35    |
| ÖW1100-15/2  | 21,1289 | 16,2217 | 0,3025   | 30,25    |
| ÖW1100-15/3  | 20,8675 | 16,3369 | 0,2773   | 27,73    |
| ÖW1100-20/1  | 24,2206 | 18,4535 | 0,3125   | 31,25    |
| ÖW1100-20/2  | 22,6588 | 17,7933 | 0,2734   | 27,34    |
| ÖW1100-20/3  | 22,9127 | 18,2944 | 0,2524   | 25,24    |

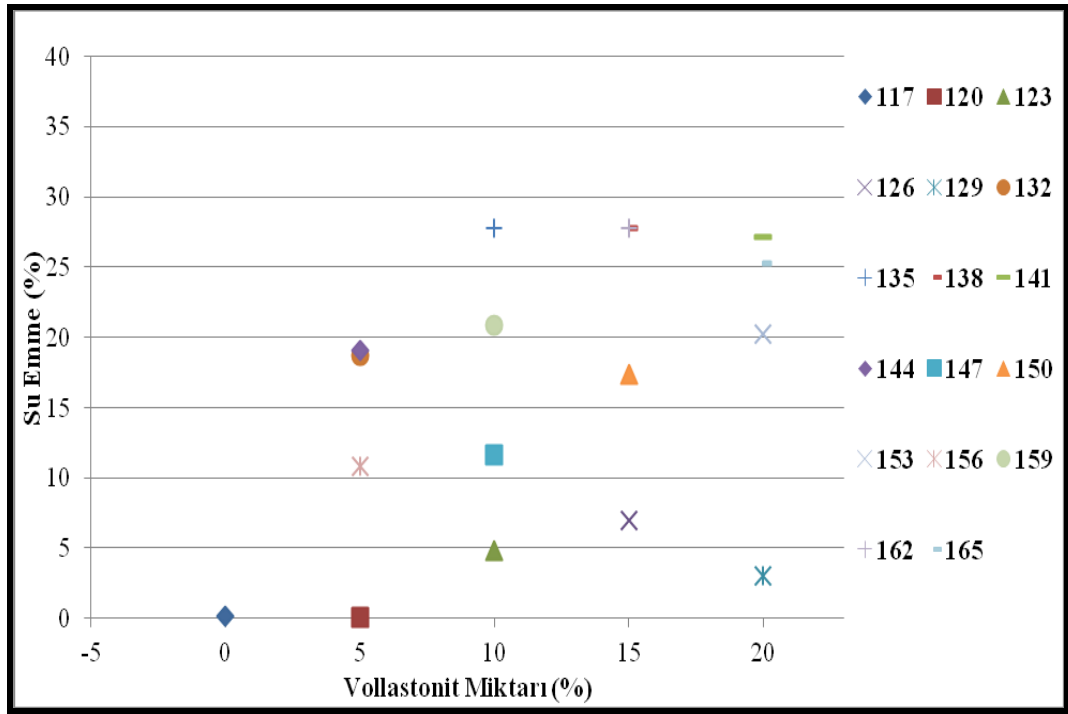
Elde edilen bu sonuçların grafiksel gösterimleri ise Şekil 4.89., 4.90. ve 4.91.'de verilmiştir.



Şekil 4.89. 1000°C'de pişirilen seramik tabletlerin wollastonit miktarına (%) bağlı su emme değerleri



Şekil 4.90. 1100°C'de pişirilen seramik tabletlerin wollastonit miktarına (%) bağlı su emme değerleri



Şekil 4.91. 1200°C’de pişirilen seramik tabletlerin vollaştonit miktarına (%) bağlı (%) su emme değerleri

#### 4.12.6.Otoklav Testi

Örneklerin bazıları EN 14411 standardının gerektirdiği tüm testlerin uygulanmasına izin vermemekle birlikte, en kritik iki test; ürün sınıfını belirleyen su emme testi ve bünye-sır uyumunu denetleyen otoklav testi her deneme grubunun alt ve üst sınırlarını temsil eden örneklere uygulanabilmektedir.

Sonuçlar Çizelge 4.31.’de verilmiştir.

Çizelge 4.31. Su emme testi ve bünye-sır uyumunu denetleyen otoklav testi değerleri

|                           | <b>Su Emme (%)</b> | <b>Otoklav (5 atm 2 h)</b> |
|---------------------------|--------------------|----------------------------|
| <b>NO-03 (117)</b>        | 0                  | Hasarsız                   |
| <b>ÖW 1000 / 5 (144)</b>  | 0                  | Derin sır çatlağı          |
| <b>ÖW 1000 / 15 (150)</b> | 1,11               | Sır çatlağı                |
| <b>ÖW 1100 / 5 (156)</b>  | 0                  | Hasarsız                   |
| <b>ÖW 1100 / 15 (162)</b> | 0                  | Derin sır çatlakları       |
| <b>HW / 5 (132)</b>       | 0                  | Derin sır çatlağı          |
| <b>HW / 20 (141)</b>      | 0,15               | Derin sır çatlağı          |
| <b>DW / 5(120)</b>        | 0                  | Hasarsız                   |
| <b>DW / 20(129)</b>       | 0                  | Hasarsız                   |

Ebat, deformasyon, su emme ve otoklav sonuçları birlikte değerlendirildiğinde en olumlu neticelerin DW (120 ve 129) grubundan alındığı sonucuna varılmıştır. Ancak NO-03 (117 kodlu numune) kodlu numunenin de su emmesinin % 0 bulunmuş olması, DW ilavesinin bir iyileşme getirmesinden ziyade ÖW 1100/5 (156) örneğinin NO-03 (117) numunesine eşdeğer özellik göstermekte olup, HW ilavelerinin olumsuz etkilerine işaret etmiştir.

Çalışmayı ilginç kılan öncelikle vollastonit katkıları ve yer karosu massenin döküm yöntemiyle şekillendirilmesi sayesinde, fabrika şartlarına kıyasla yaklaşık 100 °C daha düşük sıcaklıkta sıfır su emmeye ulaşılmıştır.

Bu deneysel çalışmalar sonucunda üretilen yapay vollastonitin seramik bünyesine katkı maddesi olarak eklenerek kullanımı araştırılmıştır. Böylece; doğal vollastonit ve üretilen yapay vollastonit ve diğer kalsiyum silikatların kullanımının karşılaştırılması yapılabilmektedir. Her öğütülmüş karışımdan kalsinasyonla üretilen vollastonitin seramik üründe kullanılabilirliği incelenmiştir.

#### 4.12.7. Isıl Genleşme Katsayısı Tayini

Seramik tabletlere uygulanan dilatometre analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Termal Analiz Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Dilatometre analizi için hazırlanan tabletlerin 10 tanesinin Setaram marka dilotometre cihazında ölçümü yapılabilmektedir. Diğer 5 adet numune dağıldığı için deneyler yapılamamıştır. Analizi yapılan numuneler Çizelge 4.32.'de verilmiştir.

Bunlardan ÖW 1100-5 (Karışımda ağırlıkça %5 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1100 °C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun) (155, 156, 157) pişmemiş halleridir.

HW-15 (Karışımda ağırlıkça %15 oranında 1150°C'de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan malzeme bulunan çamurun) (136, 137, 138) pişmemiş halleri, ÖW1100/20 (Karışımda ağırlıkça %20 oranında  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1100 °C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun) (163, 164, 165) pişmemiş halleridir.

ÖW1100/10 (Karışımda ağırlıkça %10 oranında Mermer-Kuvars Karışımı  $\text{mol/mol}=1/1,1$ ) olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1100 °C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurun) (157, 158, 159) pişmemiş halleri ve HW-10 (Karışımda ağırlıkça %10 oranında 1150°C'de 30' kavrulan öğütülmemiş  $\text{CaO/SiO}_2=1/1,1$  olan malzeme bulunan çamurun) (133, 134, 135) pişmemiş halleridir.

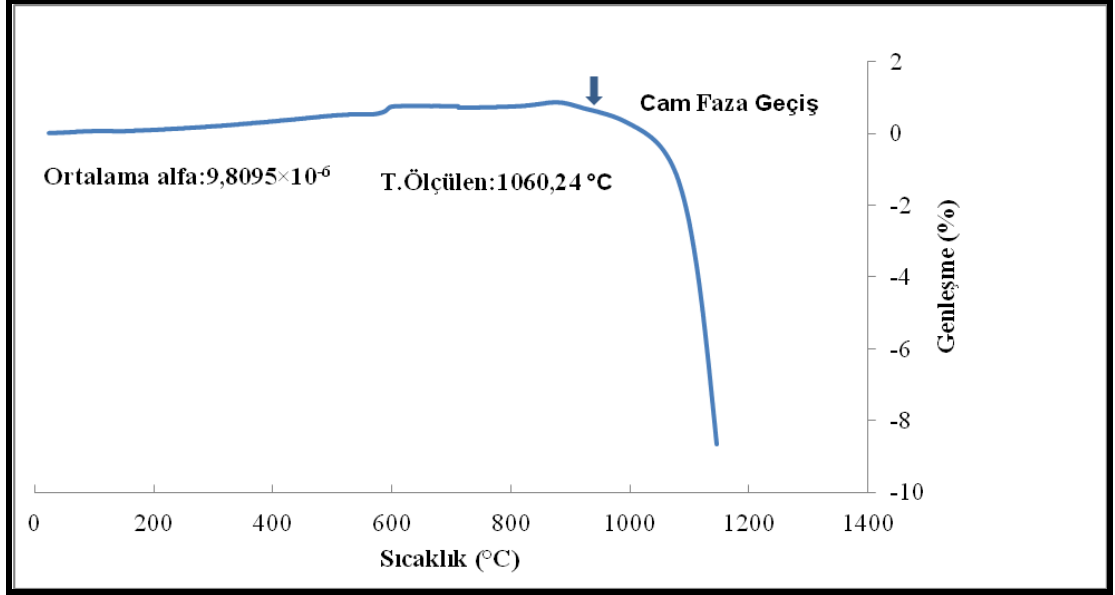
Çizelge 4.32. Isıl genleşme katsayısı tayini (dilatometre ile) yapılan örneklere ait özellikler

| Numune Adı<br>(Kodu) |     | Açıklama                                                                                                                                                                                                             | Analiz Durumu |
|----------------------|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| NO-0                 | 206 | Vollastonit katkısız seramik çamurundan elde edilen tablet                                                                                                                                                           | ✓             |
| DW-5                 | 207 | Karışım da ağırlıkça %5 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamur                                                                                                                                                     | ✓             |
| DW-10                | 212 | Karışım da ağırlıkça %10 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamur dan elde edilen seramik tablet                                                                                                                     | ✓             |
| DW-15                | 213 | Karışım da ağırlıkça %15 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamur dan elde edilen seramik tablet                                                                                                                     | ✓             |
| DW-20                | 214 | Karışım da ağırlıkça %20 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamur dan elde edilen seramik tablet                                                                                                                     | ✓             |
| HW-5                 | 208 | Karışım da ağırlıkça %5 oranında 1150 °C’de 30’ kavrulan öğütülmemiş CaO/SiO <sub>2</sub> =1/1,1 bulunan çamurundan elde edilen tablet                                                                               | ✓             |
| HW-10                | 220 | Karışım da ağırlıkça %10 oranında 1150 °C’de 30’ kavrulan öğütülmemiş CaO/SiO <sub>2</sub> =1/1,1 bulunan çamurundan elde edilen tablet                                                                              | x             |
| HW-15                | 217 | Karışım da ağırlıkça %15 oranında 1150 °C’de 30’ kavrulan öğütülmemiş CaO/SiO <sub>2</sub> =1/1,1 bulunan çamurundan elde edilen tablet                                                                              | x             |
| HW-20                | 215 | Karışım da ağırlıkça %20 oranında 1150 °C’de 30’ kavrulan öğütülmemiş CaO/SiO <sub>2</sub> =1/1,1 bulunan çamur dan elde edilen seramik tablet                                                                       | ✓             |
| ÖW 1000-5            | 209 | Karışım da ağırlıkça %5 oranında CaO/SiO <sub>2</sub> =1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30’ öğütülmüş ve 1000 °C’de 30’ kavrulmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen tablet  | ✓             |
| ÖW 1000-10           | 210 | Karışım da ağırlıkça %10 oranında CaO/SiO <sub>2</sub> =1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30’ öğütülmüş ve 1000 °C’de 30’ kavrulmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen tablet | ✓             |
| ÖW 1000-20           | 211 | Karışım da ağırlıkça %20 oranında CaO/SiO <sub>2</sub> =1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30’ öğütülmüş ve 1000 °C’de 30’ kavrulmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen tablet | ✓             |
| ÖW 1100-5            | 216 | Karışım da ağırlıkça %5 oranında CaO/SiO <sub>2</sub> =1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30’ öğütülmüş ve 1100 °C’de 30’ kavrulmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen tablet  | x             |
| ÖW 1100-10           | 219 | Karışım da ağırlıkça %10 oranında CaO/SiO <sub>2</sub> =1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30’ öğütülmüş ve 1100 °C’de 30’ kavrulmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen tablet | x             |
| ÖW 1100-20           | 218 | Karışım da ağırlıkça %20 oranında CaO/SiO <sub>2</sub> =1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30’ öğütülmüş ve 1100 °C’de 30’ kavrulmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen tablet | x             |

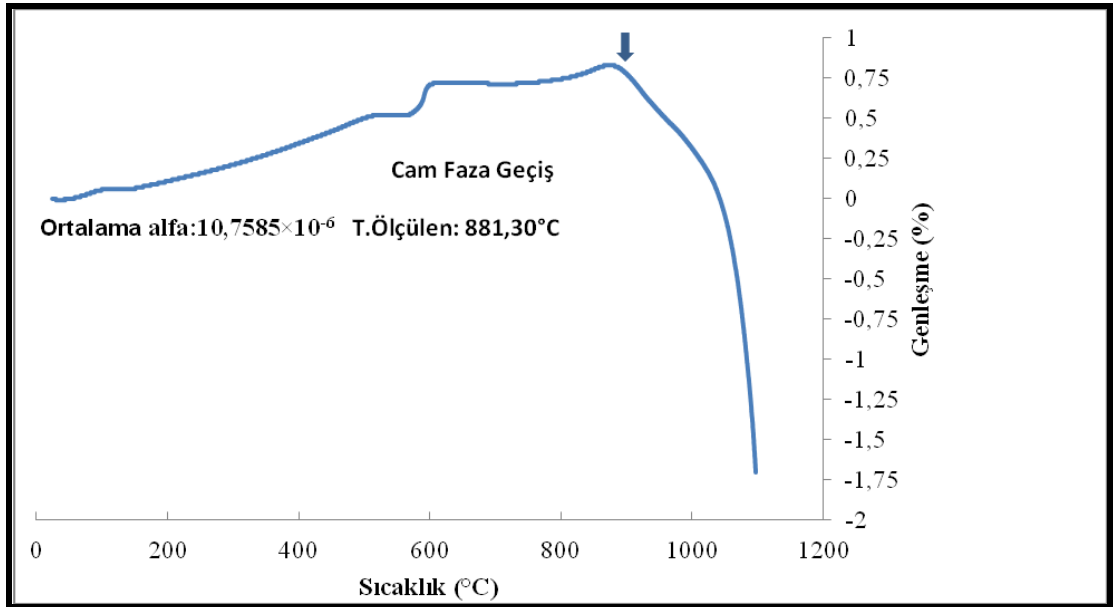
✓ Analiz Edilen Numune

x Analiz Edilemeyen Numune

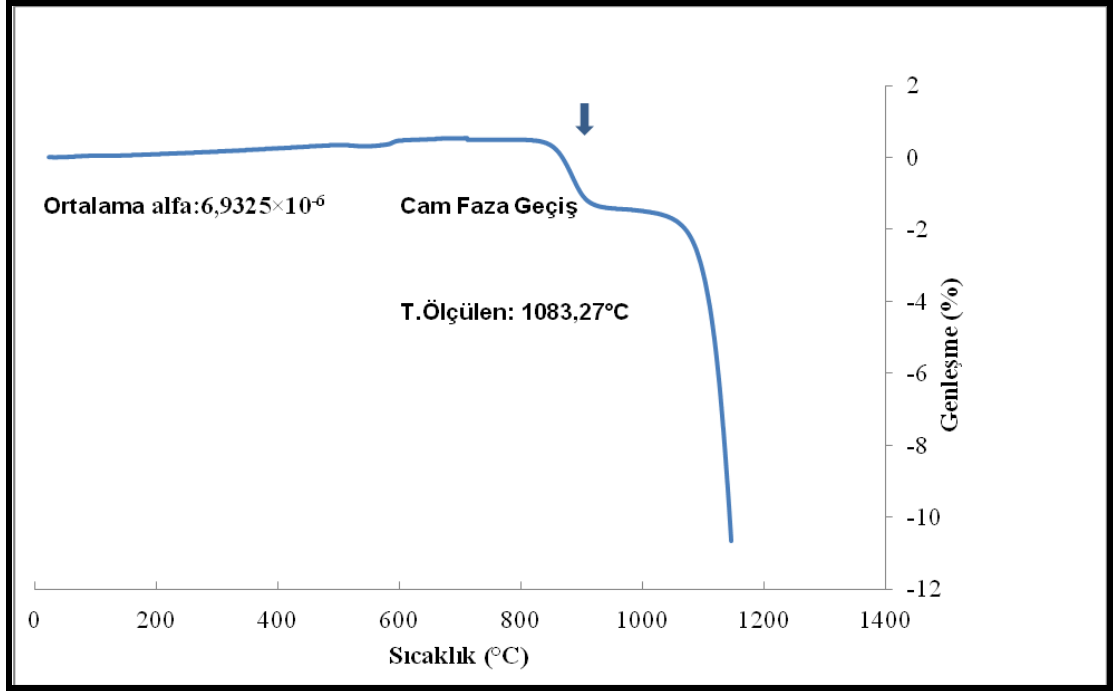
Dilatometre analizinden elde edilen veriler Şekil 4.92.- 4.101.'de verilmiştir. Ok ile gösterilen noktalar sinterleme sıcaklığını vermektedir.



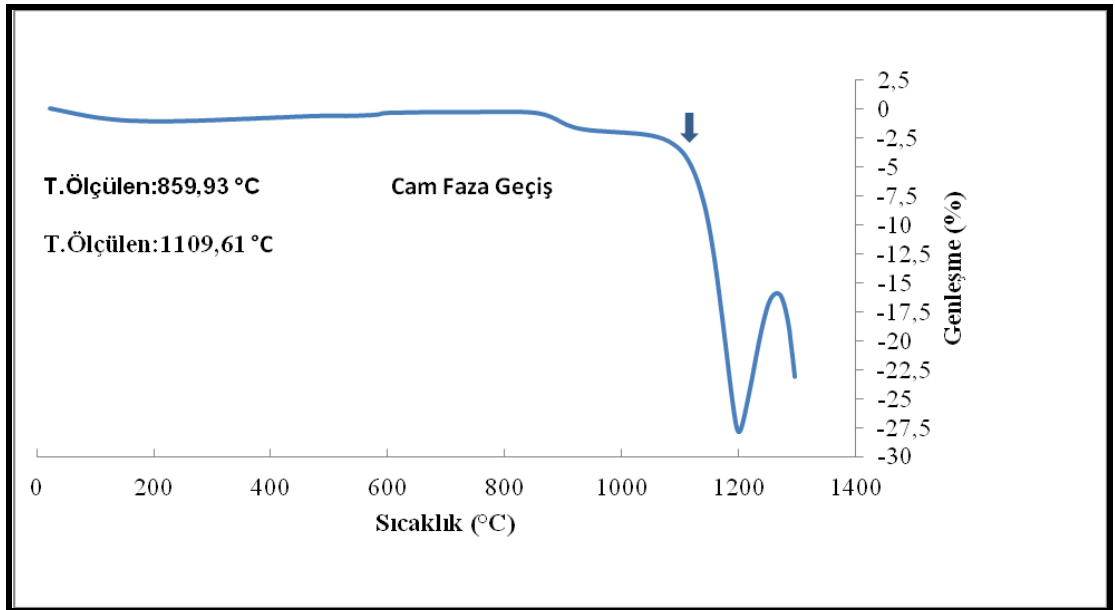
Şekil 4.92.NO-0 nolu (206) (Vollastonit katkısız) numunenin dilatometre analiz sonuçları



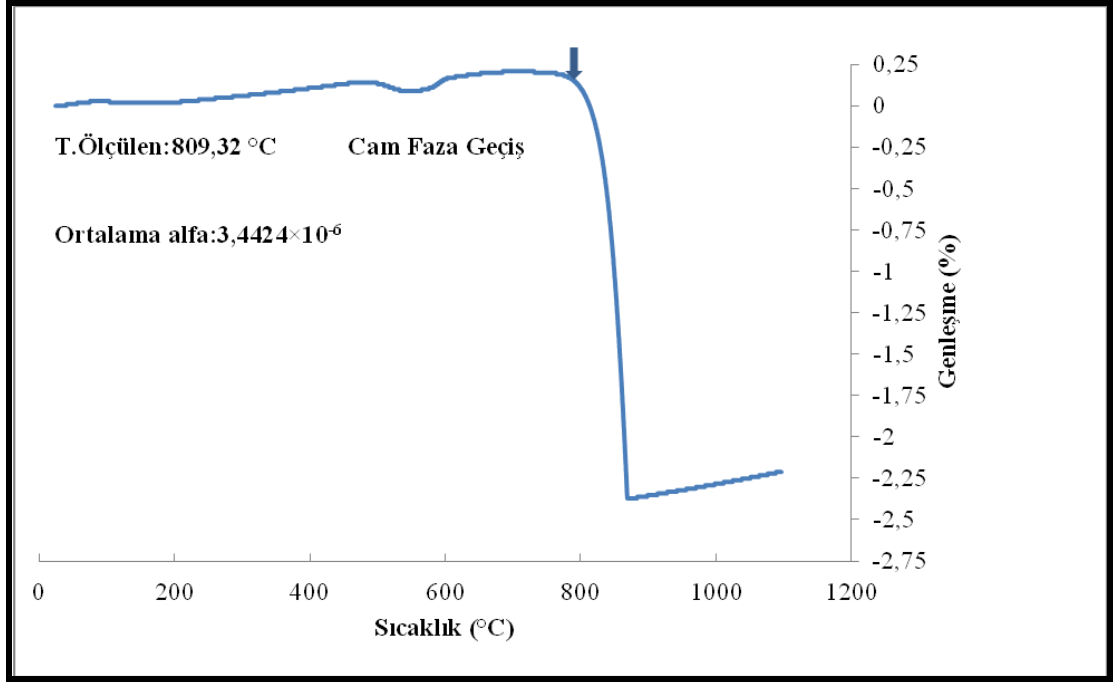
Şekil 4.93.DW-5 (207) (Karışımda ağırlıkça %5 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamur) nolu numunenin dilatometre analiz sonuçları



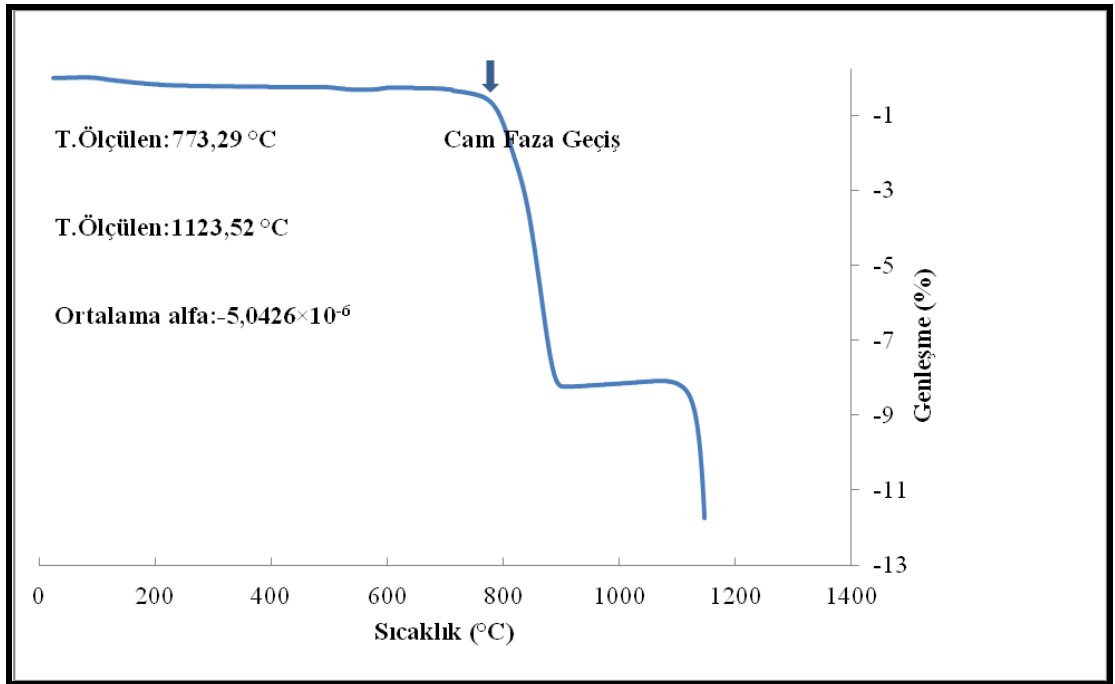
Şekil 4.94. Karışımda ağırlıkça %5 oranında 1150 °C’de 30’ kavru lan öğütülmemiş CaO/SiO<sub>2</sub> oranı=1/1,1 bulunan çamurdan elde edilen seramik tablete ait HW-5 (208) dilatometre analiz sonuçları



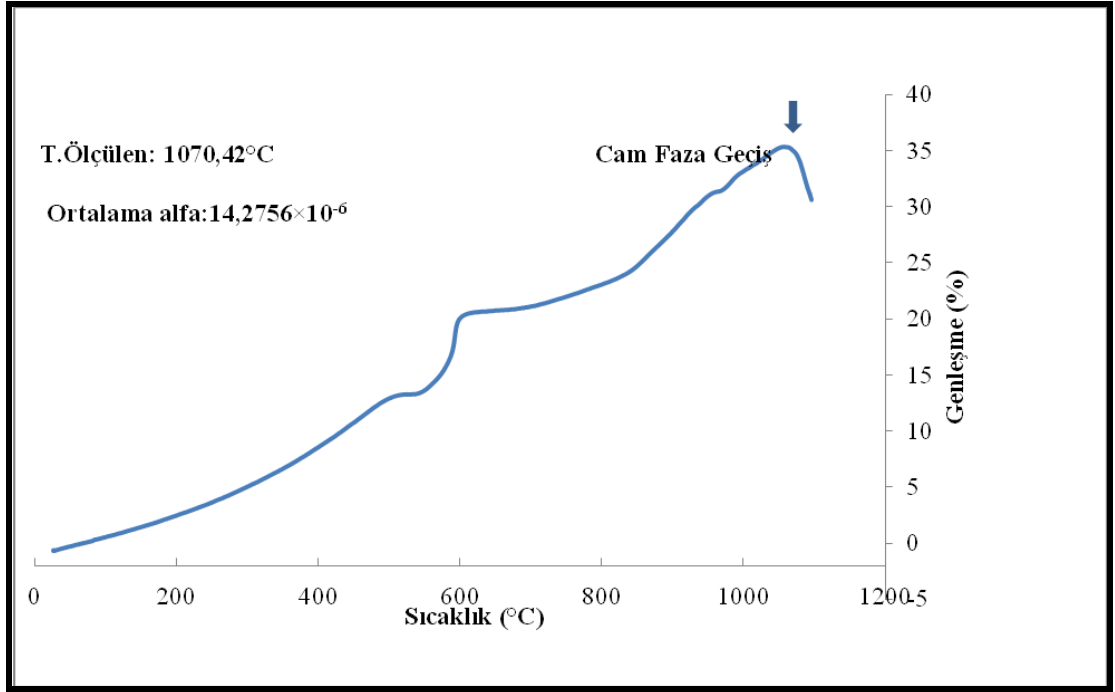
Şekil 4.95. Karışımda ağırlıkça %5 oranında CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30’ öğütülmüş ve 1000 °C’de 30’ kavru lmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen seramik tablete ait OW1000-5 (209 nolu numune) dilatometre analiz sonuçları



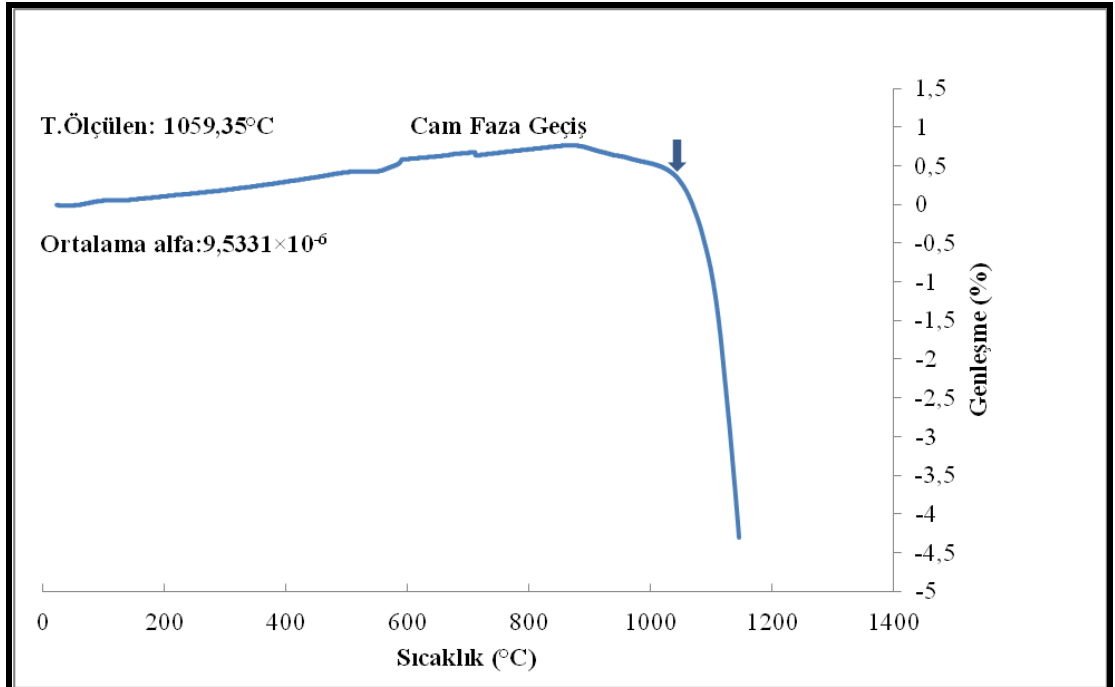
Şekil 4.96. Karışımında ağırlıkça %10 oranında CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000 °C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen seramik tablete ait ÖW1000-10 (210 nolu numune) dilatometre analiz sonuçları



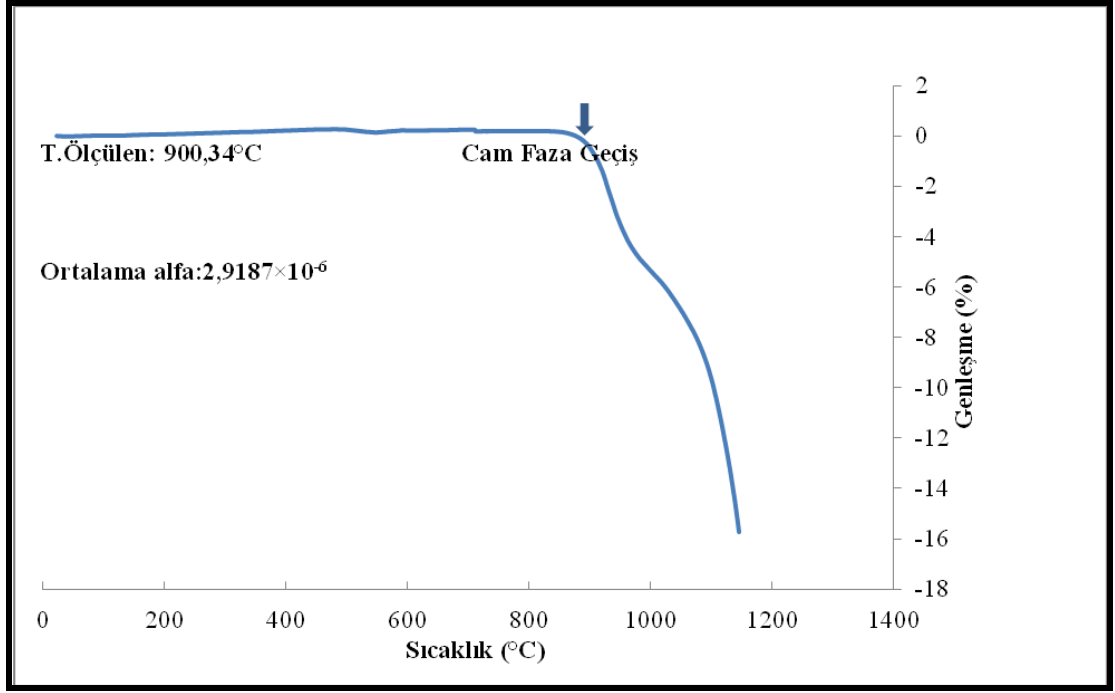
Şekil 4.97. Karışımında ağırlıkça %20 oranında CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 olan ve Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme ortamında 30' öğütülmüş ve 1000 °C'de 30' kavrulmuş malzeme bulunan çamurundan elde edilen seramik tablete ait ÖW1000-20 (211 nolu numune) dilatometre analiz sonuçları



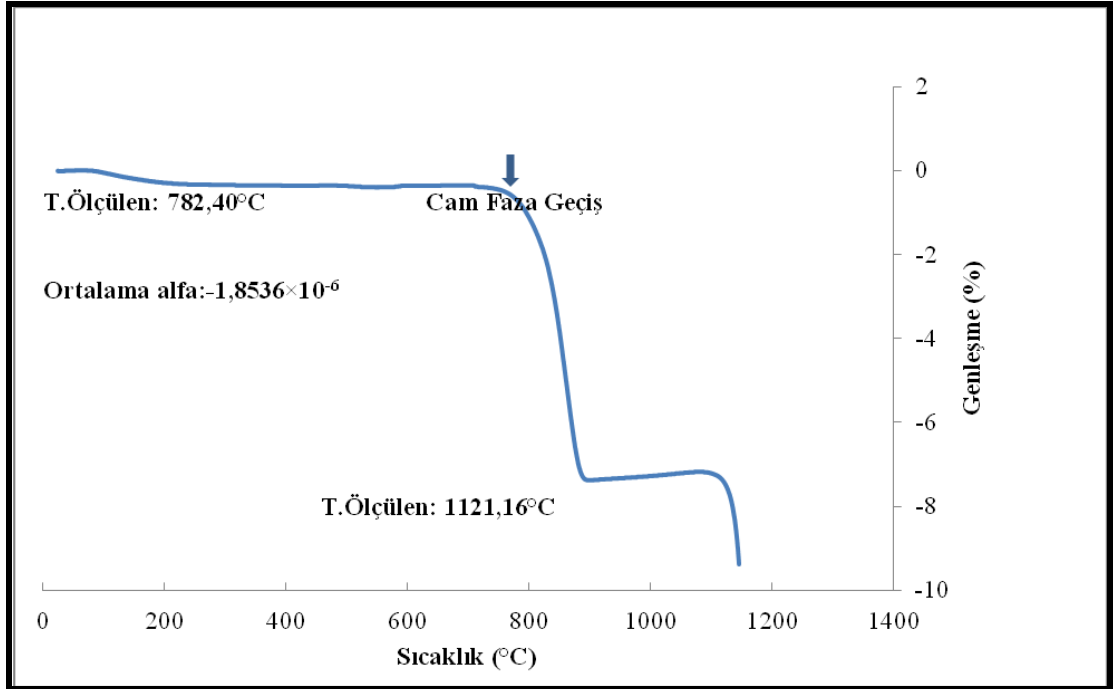
Şekil 4.98. DW-10 (212) (Karışımında ağırlıkça %10 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamur) nolu numuneden elde edilen seramik tablete ait dilatometre analiz sonuçları



Şekil 4.99. DW-15 (213) (Karışımında ağırlıkça %15 oranında Doğal Vollastonit bulunan çamur) nolu numuneden elde edilen seramik tablete ait dilatometre analiz sonuçları



Şekil 4.100. DW-20 (214) (Karışımında ağırlıkça %20 oranında Doğal Vollaştonit bulunan çamur) nolu numuneden elde edilen seramik tablete ait dilatometre analiz sonuçları



Şekil 4.101. Karışımında ağırlıkça %20 oranında 1150°C'de 30' kavrulan öğütülmemiş CaO/SiO<sub>2</sub> oranı =1/1,1 bulunan çamurdan elde edilen seramik tablete ait HW-20 (215) dilatometre analizi sonuçları

Bünyelerin göstermiş oldukları çekme davranışları Çizelge 4.16.-4.20.'de verilen pişme küçülmesi davranışlarını desteklemektedir. İnce öğütme ve iyi karıştırma camsı fazın oluşum sıcaklığını düşürmektedir.

Yapılan dilatometre analizlerine bakıldığında tane değeri incelenmiş ve hangi malzemenin tane değeri daha büyükse, o malzemenin gösterdiği genleşmenin o kadar büyük olduğu anlaşılmıştır. En üst cam faza geçiş sıcaklığı 700 °C olmakla birlikte; ÖW1000-5 numaralı numunenin sıcaklığa en dayanıklı numune olduğu sonucuna varılmaktadır. ÖW1000-5 (Şekil 4.95) (209 nolu numune) numaralı numunenin Seramik sanayinde sırlı granit üretimi için kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır. Diğer malzemeler ise çift pişirimli duvar karolarında kullanılabilirliği sonucuna varılmış olup elde edilme şartları araştırılabilir.

Özellikle 1000 °C üstü sıcaklıklara dayanıklı olması sebebiyle oldukça dayanıklı sırlı granit üretimi için göz önünde tutulabilir. Ancak engop<sup>2</sup> ile sırnın genleşme katsayıları incelenmelidir. Çünkü önemli olan aynı genleşme katsayısına sahip olmalarıdır. Aksi takdirde engop ve sırnın genleşme katsayısı masseden küçük olursa soğuma sırasında kavlamalar görülecektir. Eğer massenin genleşme katsayısı büyükse bu defada masse çeker ve kılcal çatlamlar olması muhtemeldir. Bu gibi çalışmalar daha sonraki dönemlerde denenebilir.

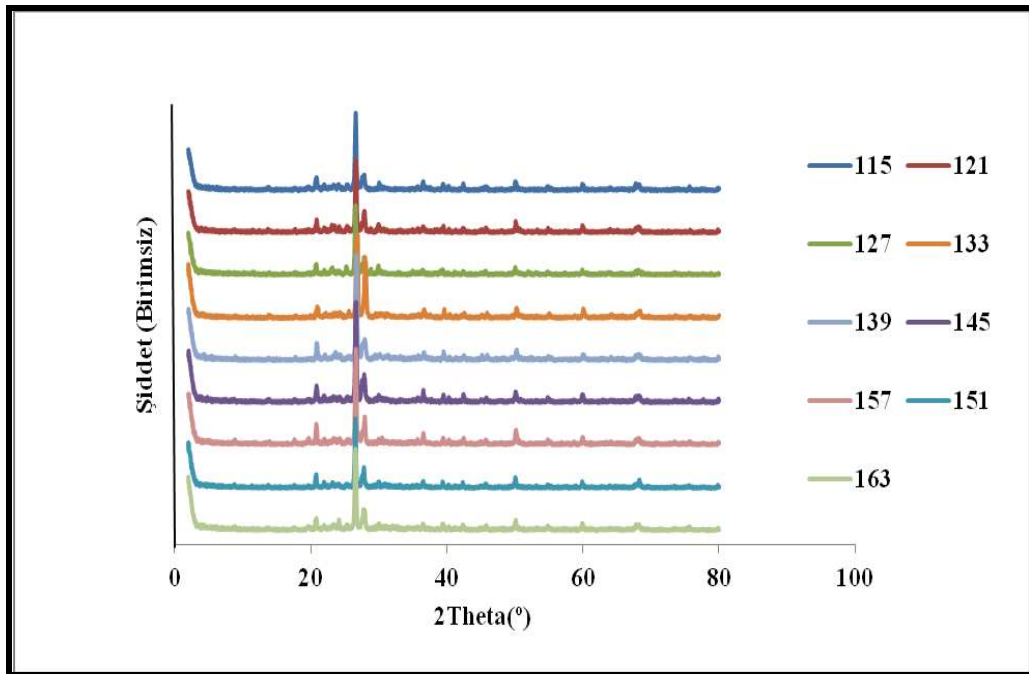
Literatürde yer alan çalışmalarda benzer davranışlar gözlemlenmiştir [80, 81]. Genleşme eğrilerinin türevleri bünyelerin sinterleme hızları hakkında bilgi vermektedir. Standart bünyeye oranla daha ince tane boyutuna sahip bünyeler (kombine sistemle oluşturulan) daha düşük sıcaklıklarda en yüksek yoğunlaşma hızına ulaşmışlardır. Tane boyutunun azalması sonucunda bünyelerin sinterleme hızları artmış ve daha fazla küçülme gerçekleşmiştir. Bunun yanı sıra özellikle 209 nolu bünye ince tane boyut dağılımının etkisiyle diğer bünyelere oranla daha önce yoğunlaşmaya başlamıştır. Sinterleme sırasında oluşan sıvı fazın miktarı ve kompozisyonu öğütme derecesine ve hammaddelerin kimyasal kompozisyonlarına bağlıdır. İnce öğütme ve iyi karıştırma camsı fazın oluşum sıcaklığını düşürmektedir [82].

---

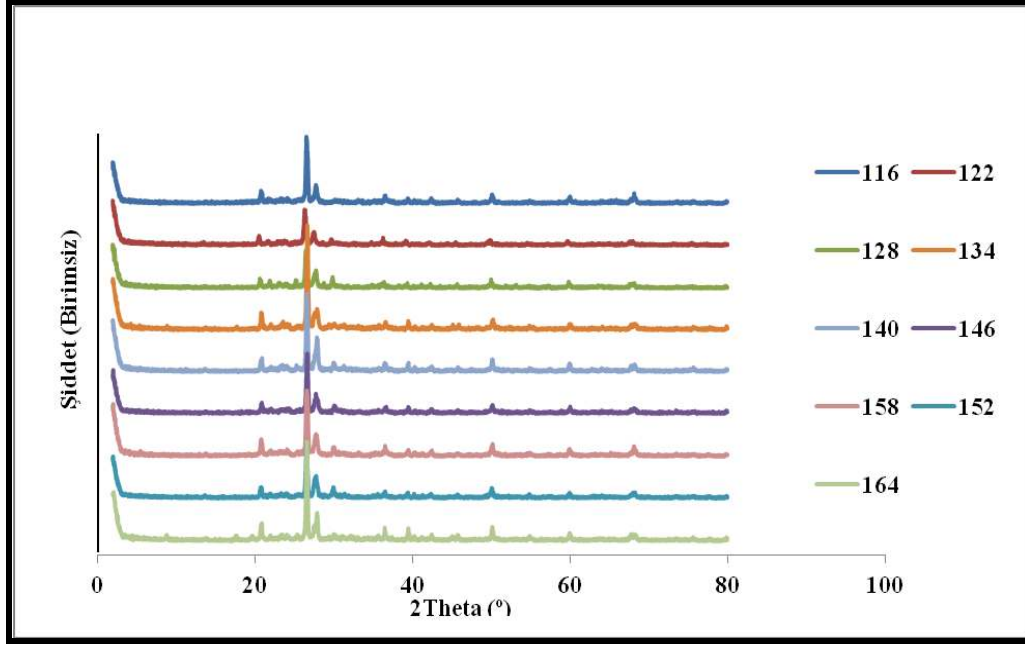
<sup>2</sup> Engop; bünye ile sır arasında ürünü arzu edilen renk ve uygun yoğunlukta kaplayarak bünyenin rengini örtmek, pişme ve kuru küçülmenin beraberinde getirdiği büzülmeye esnasında ürüne yapışmak, sır ile bünye arasında ısısal genleşme uyumsuzluğunu en aza indirmek ve su emmeyi azaltmak amacıyla kullanılır.

#### 4.12.8.SEM ve XRD Analizi

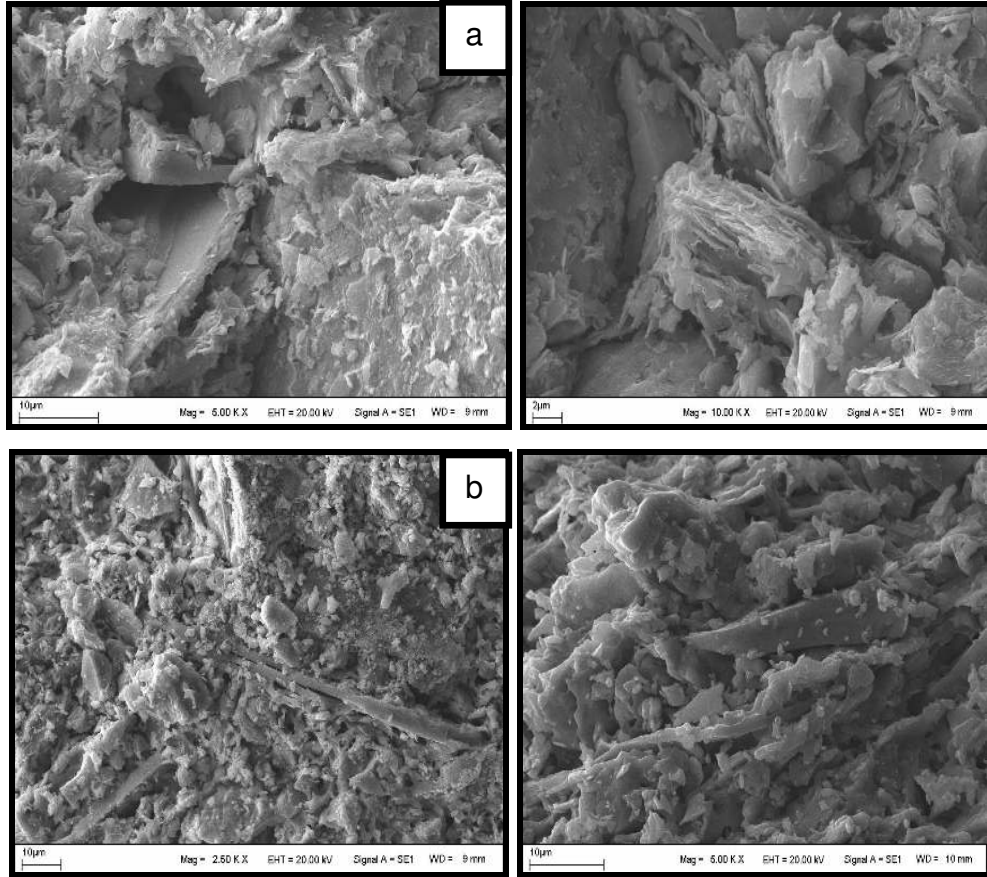
1000°C’de pişirilen seramik tabletlerin Şekil 4.102.’de ve 1100°C’de pişirilen seramik tabletlerin XRD desenlerinin Şekil 4.103.’de karşılaştırılması yapılmıştır. 1200 °C’de pişirilen seramik tabletlerde camsı faza geçişler olduğundan verim alınamamış ve XRD analizleri yapılamamıştır. Daha sonra ise Şekil 4.104.’deki a)NO-01Kodlu vollastonitsiz seramik numunesinin (1000°C’de pişirilen) (115) ve (b) NO-02 Kodlu vollastonitsiz seramik numunesinin (1100°C’de pişirilen) (116)SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekil 4.105.’de ise DW10-1 (121 kodlu numune) kodlu %10 oranında 1000 °C’de pişirilen doğal vollastonitli seramik tabletlerin SEM fotoğraflarında ise vollastonit kristalleri belirgin bir şekilde gözlenmiştir.



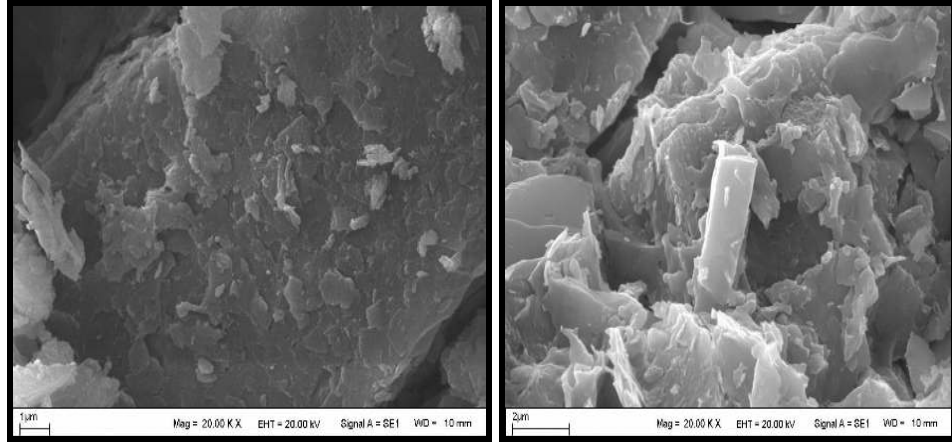
Şekil 4.102. 1000°C’de pişirilen seramik tabletlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.103. 1100°C’de pişirilen seramik tabletlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması

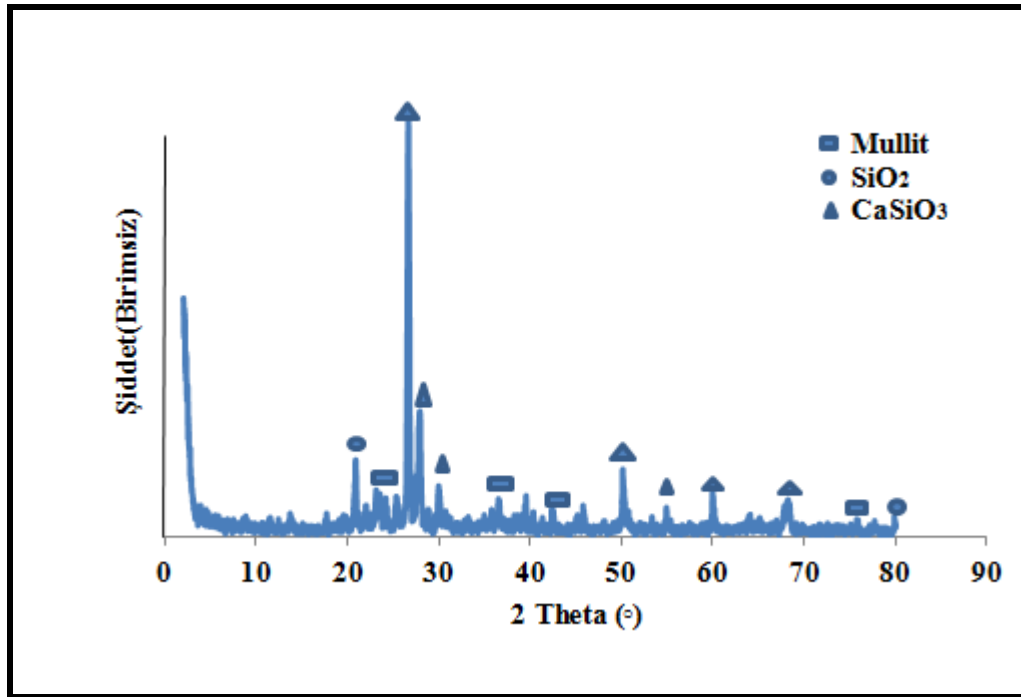


Şekil 4.104. a)NO-01 Kodlu vollastonitsiz seramik numunesinin (1000°C’de pişirilen) (115) ve (b) NO-02 Kodlu vollastonitsiz seramik numunesinin (1100°C’de pişirilen) (116) SEM görüntüleri



Şekil 4.105. DW10-1 (121 kodlu numune) kodlu %10 oranında 1000 °C’de pişirilen doğal vollastonitli seramik tabletlerin SEM görüntüleri

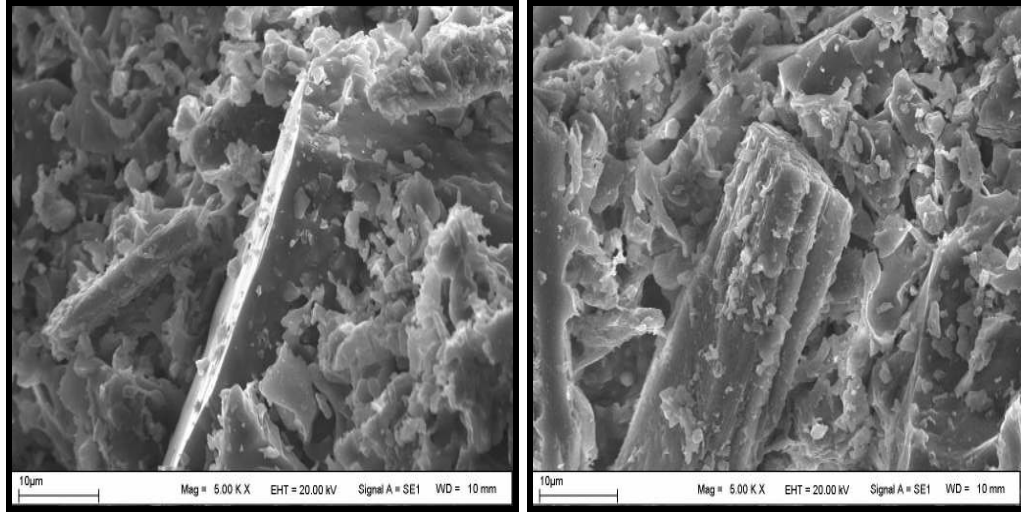
Şekil 4.106.’da ise DW10-1 (121) kodlu %10 oranında 1000 °C’de pişirilen doğal vollastonitli seramik tabletlerinin XRD deseninde kuvars ve vollastonitin yanında yeryer mullit kristallerine de rastlanmıştır.



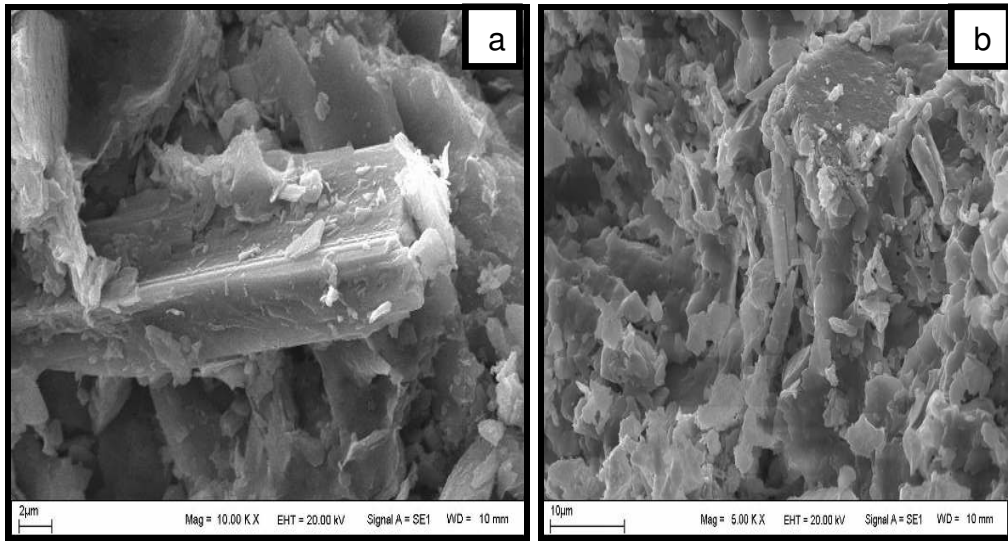
Şekil 4.106. DW10-1 (121) kodlu %10 oranında 1000 °C’de pişirilen doğal vollastonitli seramik tabletlerinin XRD deseni

Şekil 4.107. ve Şekil 4.108.’de verilen DW10-2 (122) kodlu %10 oranında 1100 °C’de vepişirilen doğal vollastonitli seramik tabletlerin SEM görüntüleri ve (a)DW20-1 (127) kodlu %20 oranında 1000 °C’de pişirilen doğal vollastonitli seramik tabletinin, (b) DW20-2 (128) kodlu %20 oranında 1100 °C’de pişirilen doğal

vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri incelendiğinde mullit ve vollastonit kristallerinin belirginleştiği görülmektedir.



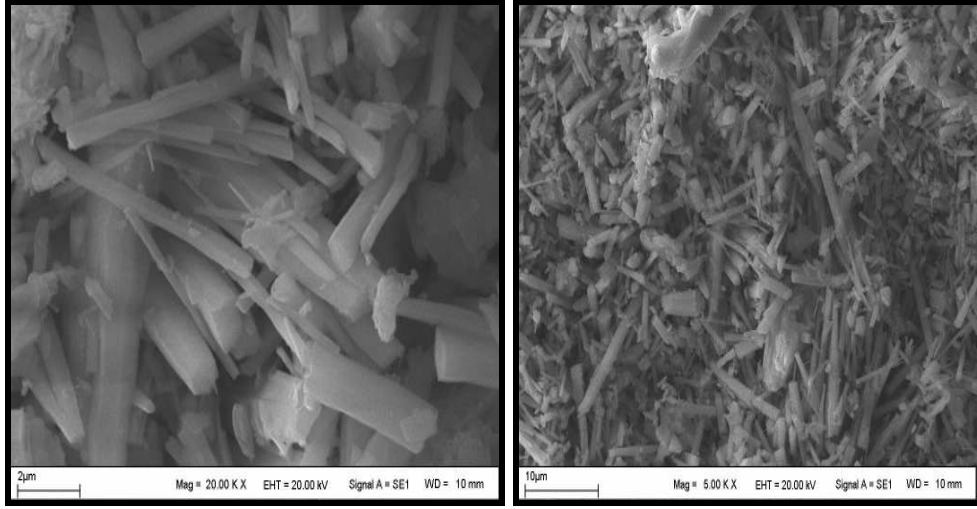
Şekil 4.107. DW10-2 (122) kodlu %10 oranında 1100 °C'de pişirilen doğal vollastonitli seramik tabletlerin SEM görüntüleri



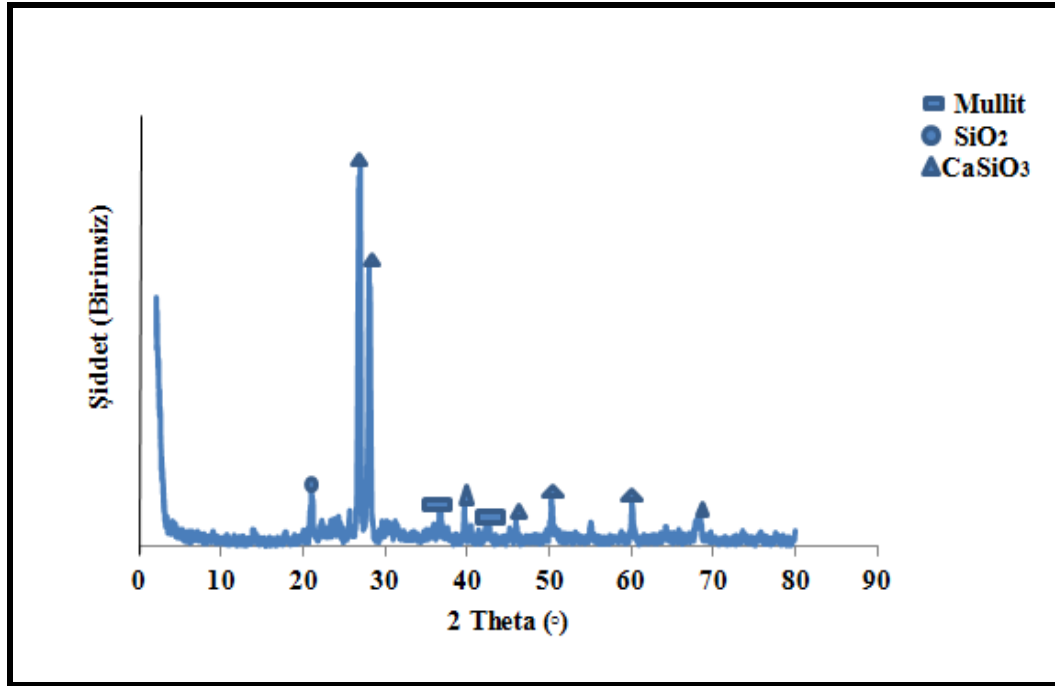
Şekil 4.108. (a) DW20-1 (127) kodlu %20 oranında 1000°C'de pişirilen doğal vollastonitli seramik tabletinin ve (b) DW20-2 (128) kodlu %20 oranında 1100 °C'de pişirilen doğal vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri

Daha sonra öğütülmemiş HW (133) örneği ile yer karosu massesi DW örneklerine benzer şekilde tabletler elde edildi ve Şekil 4.109.'da verilen HW 10-1 (133) kodlu %10 oranında 1000 °C pişirilen ham vollastonitli seramik tabletlerin SEM görüntüleri, Şekil 4.110.'da HW 10-1(133) kodlu %10 oranında 1000 °C pişirilen ham vollastonitli seramik tabletlerinin XRD deseni, Şekil 4.111.'de HW 10-2 (134) kodlu %10 oranında 1100 °C pişirilen ham vollastonitli seramik tabletlerinin SEM

görüntüleri ve son olarak Şekil 4.112.'de (a)HW 20-1 (139) kodlu %20 oranında 1000°C de pişirilen ham vollastonitli seramik tabletinin ve (b) HW 20-2 (140) kodlu %20 oranında 1100 °C pişirilen ham vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri elde edilmiştir. Şekil 4.109. ve 4.111'de verilen SEM görüntüleri ve XRD desenleri karşılaştırıldığında 1000°C'de pişirilen tabletlerin HW (133kodlu numunenin) XRD analizini destekler nitelikte vollastonit ve mullit kristallerinin varlığı saptanmıştır.

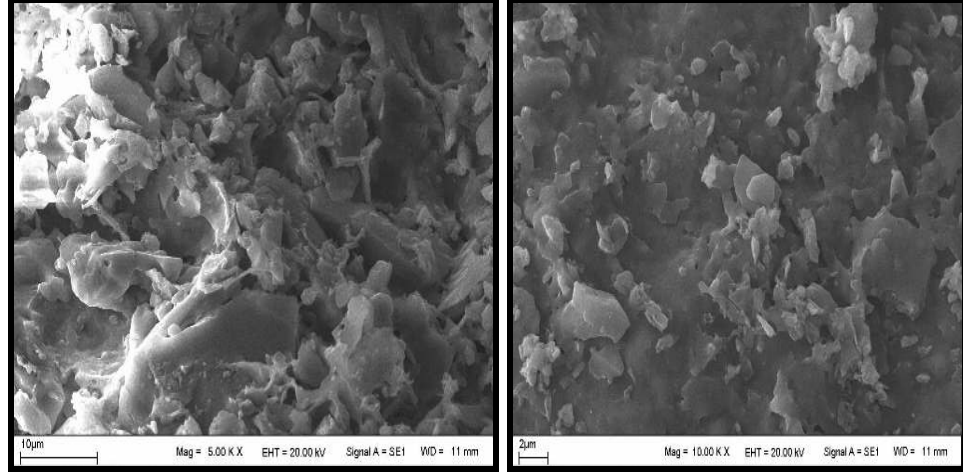


Şekil 4.109. HW 10-1 (133) kodlu %10 oranında 1000 °C'de pişirilen ham vollastonitli seramik tabletlerin SEM görüntüleri

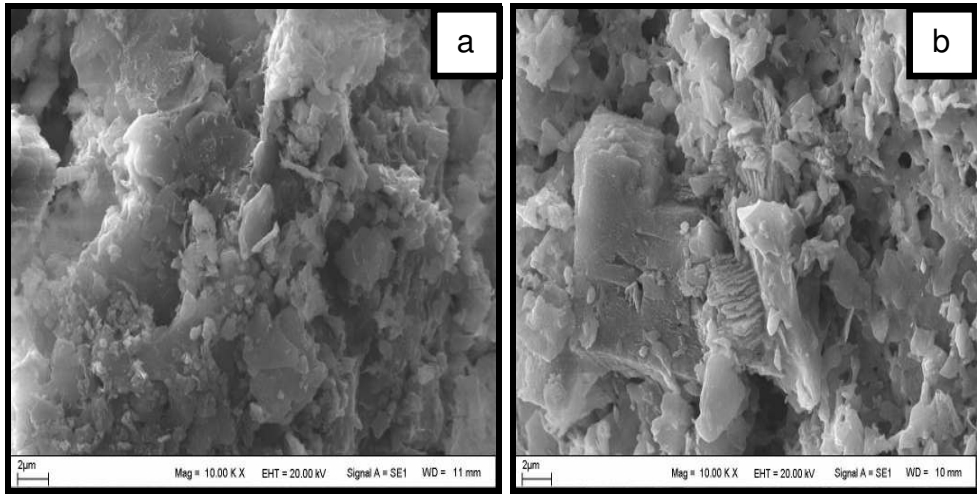


Şekil 4.110. HW 10-1 (133) kodlu %10 oranında 1000 °C'de pişirilen ham vollastonitli seramik tabletlerinin XRD deseni

Benzer şekilde Şekil 4.111.'de HW 10-2 (134) kodlu %10 oranında 1100 °C pişirilen ham vollastonitli seramik tabletlerine ait SEM görüntüleri ve Şekil 4.112.'de (a) HW 20-1 (139) kodlu %20 oranında 1000 °C'de pişirilen ham vollastonitli seramik tabletinin ve (b) HW 20-2 (140) kodlu %20 oranında 1100°C'de pişirilen ham vollastonitli seramik tabletine ait SEM görüntüleri verilmiştir.



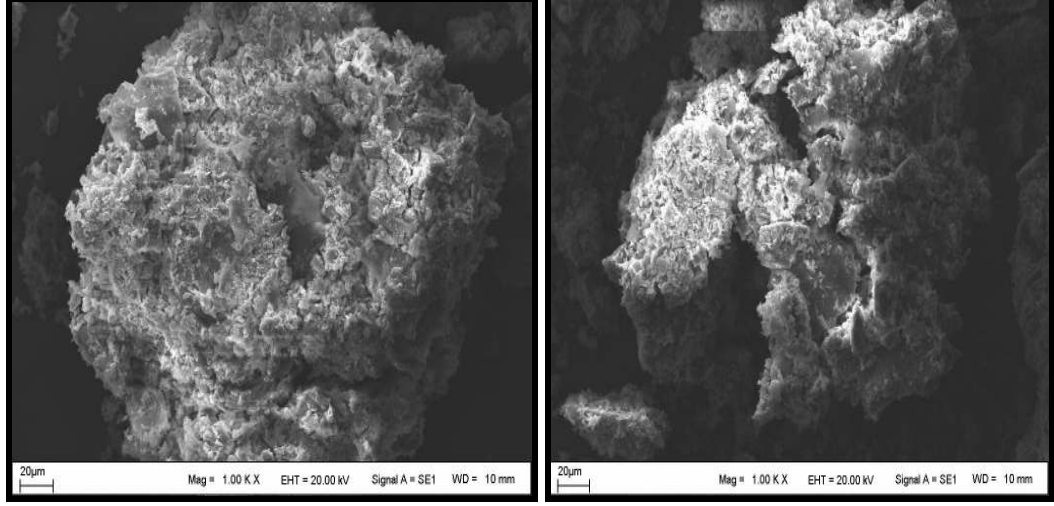
Şekil 4.111. HW 10-2 (134) kodlu %10 oranında 1100 °C'de pişirilen ham vollastonitli seramik tabletlerinin SEM görüntüleri



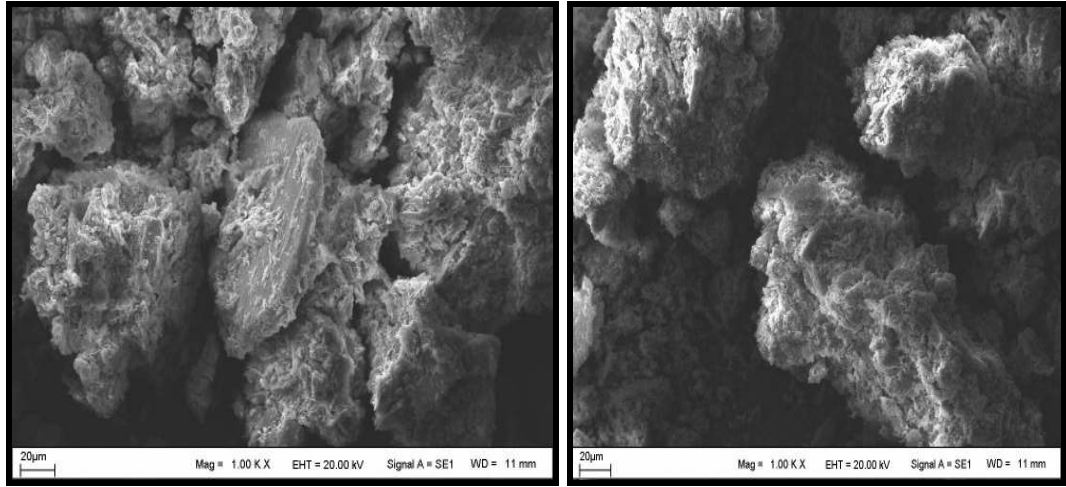
Şekil 4.112. (a)HW 20-1 (139) kodlu %20 oranında 1000 °C'de pişirilen ham vollastonitli seramik tabletinin ve (b) HW 20-2(140) kodlu %20 oranında 1100 °C pişirilen ham vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri

Daha sonra öğütülmüş CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1/1,1 olan Bilya/Karışım ağırlıkça oranı 20 olan karışımların 30' süreyle sır hazırlamada kullanılan değirmen yardımıyla öğütülmüş 1000° C'de ve 1100°C'de 30' süreyle kavrulmasıyla elde edilen öğütülmüş vollastonit (ÖW 1000 ve ÖW 1100) örnekleri ile yer karosu massesi % 5, 10, 15 ve 20 oranlarında seramik çamuru elde edilerek DW-HW örneklerine benzer

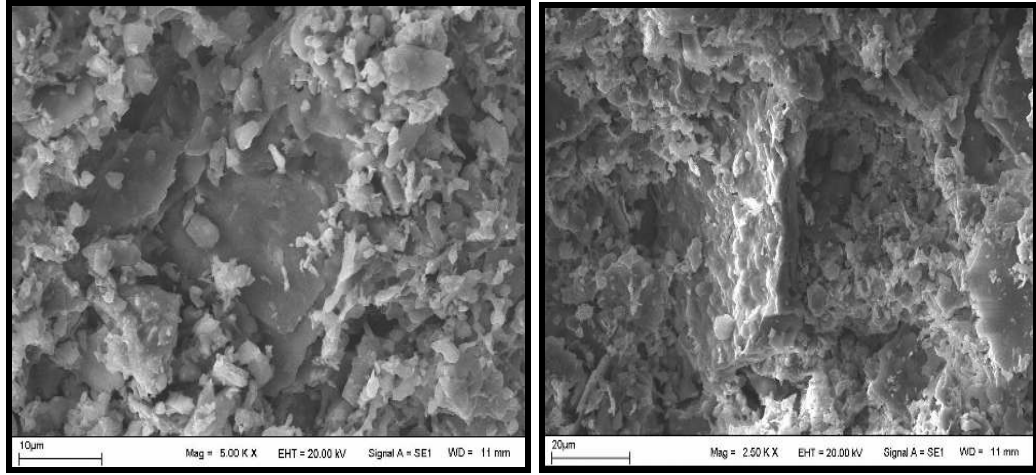
şekilde tabletler elde edilmiştir. Değişik sıcaklıklarda 20' süre ile pişirilip (1000, 1100 ve 1200 °C'de) SEM analizleri yapılmıştır ve Şekil 4.113.- 4.125.'de verilmiştir.



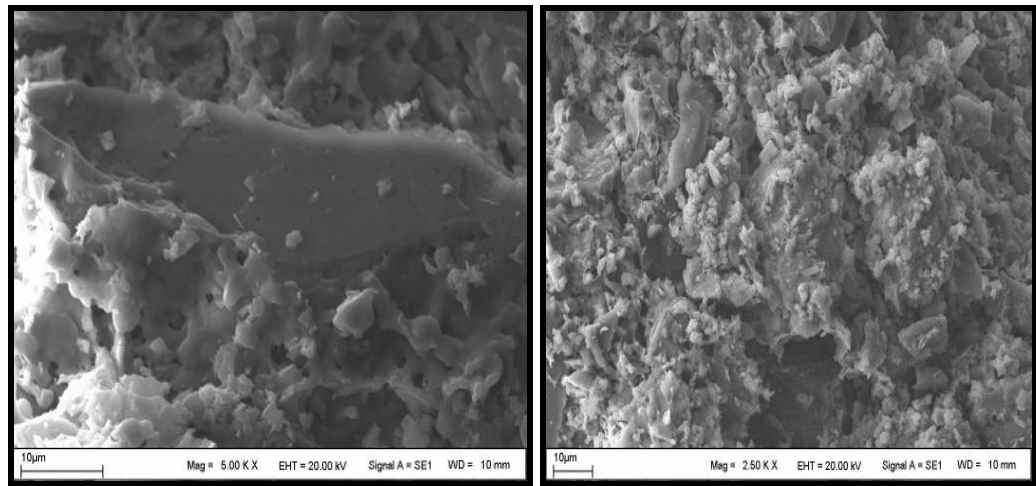
Şekil 4.113. ÖW-10-1 (145) kodlu %10 oranında 1000 °C'de pişirilen öğütülmüş vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri



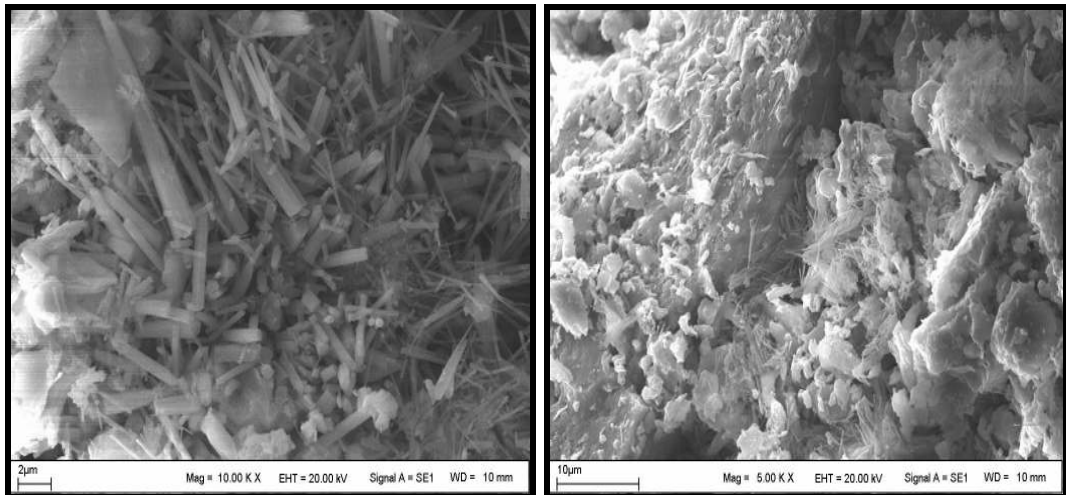
Şekil 4.114. ÖW-10-1 (157) kodlu %10 oranında 1100 °C'de pişirilen öğütülmüş vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri



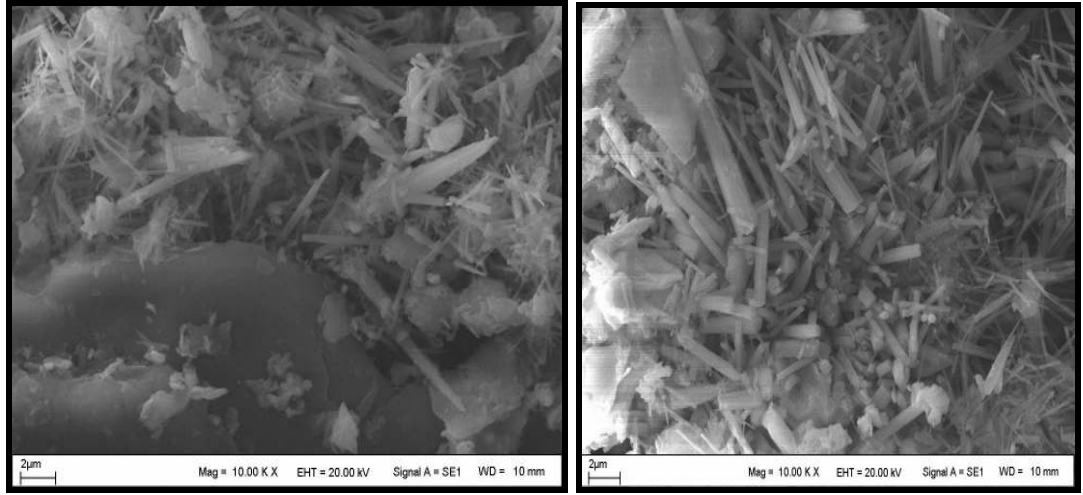
Şekil 4.115. ÖW-10-2 (146) kodlu %10 oranında 1000 °C’de pişirilen öğütülmüş vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri



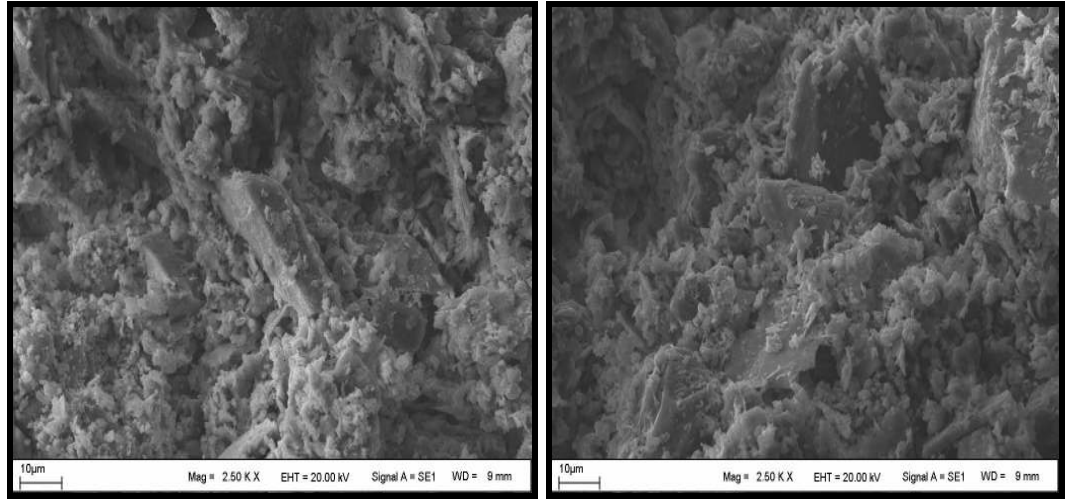
Şekil 4.116. ÖW-10-2 (158) kodlu %10 oranında 1100 °C’de pişirilen öğütülmüş vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri



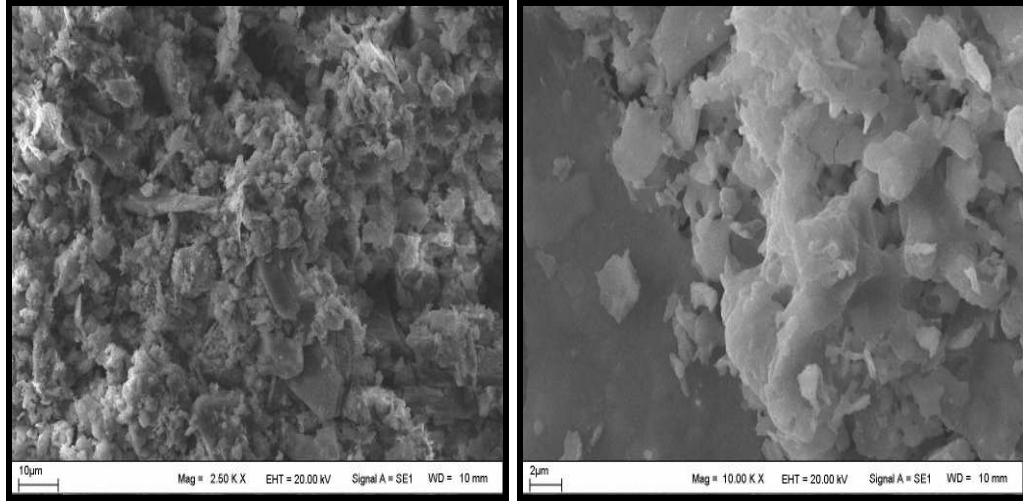
Şekil 4.117. ÖW-20-1 (151) kodlu %20 oranında 1000 °C’de pişirilen öğütülmüş vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri



Şekil 4.118. ÖW-20-1 (163) kodlu %20 oranında 1100 °C’de pişirilen öğütülmüş vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri



Şekil 4.119. ÖW-20-2 (152) kodlu %20 oranında 1000 °C’de pişirilen öğütülmüş vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri



Şekil 4.120. ÖW-20-2 (164) kodlu %20 oranında 1100 °C’de pişirilen öğütülmüş vollastonitli seramik tabletinin SEM görüntüleri

Elde edilen SEM görüntüleri ve XRD sonuçlarında (Şekil 4.109 ve 4.117’de) kılcal yapıdaki mullit minerallerine ve vollastonit minerallerine yer yer rastlanmıştır.

Özellikle alümina ve silika içeren tüm seramik ürünlerde mullit mineralleri olduğu gibi yapılan EDAX analizlerinde de Al varlığına rastlanmakla beraber Al’un sadece aşırı öğütmenin etkisi ile değirmenden veya bilyalardan geldiği düşünülmektedir.

Bu durumda elde edilen XRD’ler de rastlanan Mullit (  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ) mineralleri refrakter ve porselen ürünlerde özellikle istenilen bir fazdır. Mullitin yer karolarında kullanım alanına sahip olmasının nedeni yüksek erime noktası, yüksek kimyasal dayanım, düşük termal genleşme katsayısı, düşük dielektrik sabiti, yüksek bükülme dayanımı, yüksek sürünme dayanımı ve yüksek sıcaklıklardan oda sıcaklığına inildiğinde gösterdiği iyi termal şok direnci ve korozyona karşı dayanımı gibi sahip olduğu üstün fiziksel özellikler olup, seramik malzemede pişme sonrası direnci arttırmaktadır.

Vollastonit kullanıldığında seramik ürünün gerek plastik halde, gerekse kurutulmuş halde iken dayanımı çok yüksek olup, vollastonit ayrıca kurumayı hızlandırıp, nemlilik genişlemelerini asgariye indirmiştir. Çamurdaki miktarı arttıkça fırınlama sürecinde kısılma söz konusu olduğundan yakıtta da tasarruf sağlanmış olunacaktır.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, mermer sanayi atık çamurlarından elde edilen tozlarla kuvars tozunun uzun süreler birlikte öğütülmesiyle ortaya çıkabilecek mekanik aktivasyon durumunun, bu malzemelerin birlikte kavrulmasıyla üretilebilen vollastonitin ( $\text{CaSiO}_3$ ) oluşum sıcaklığı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çalışmada ayrıca, aşırı öğütülmüş karışımların kavrulmasıyla üretilen yapay vollastonitin seramik malzemelerde kullanılabilir de incelenmiştir. Mermer toz atıklarının farklı malzemeler üretiminde kullanılması konusunda bugüne kadar yapılan çalışmalara bir katkı sağlamak üzere yapay vollastonit katkılı yer karosu örnekleri üretilmiş ve örneklerle çeşitli seramik testleri uygulanmıştır. Böylece, bu çalışmada, mermer atık çamurlarının ülke ekonomisine katkı sağlaması amacıyla pratikte uygulanabilir bir değerlendirme olanağı sorgulanmıştır. Yapay vollastonit üretimi için, çeşitli oranlarda karıştırılmış mermer tozu ve kuvars tozu, jet değirmende 30, 60, 120, 180, 240 ve 300 dakika gibi değişik sürelerde öğütülmüştür. Elde edilen tozların fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal özellikleri XRD, SEM, TGA gibi analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Öğütülmüş karışımlar  $1000^\circ$ ,  $1100^\circ$ ,  $1150^\circ$  ve  $1200^\circ\text{C}$ 'de, 30, 60, 120, 180, 240 ve 300 dakika süreyle kavrulmuştur. Elde edilen kavrulmuş tozlar da çeşitli analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarla elde edilen bulgulara dayanarak aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

1.  $\text{CaO/SiO}_2$  mol/mol oranı 1/1,1 olacak şekilde hazırlanan mermer tozu-kuvars tozu karışımı bilya/karışım ağırlıkça oranı 20 olan öğütme koşullarında 30 dakika öğütüldüğünde ve öğütülen bu karışım kavrulduğunda,  $1000^\circ\text{C}$ 'de elde edilen üründe (090 nolu malzeme), aynı oranlarda malzemeler içeren öğütülmemiş karışımın kavrulmasıyla elde edilen üründe ise ancak  $1200^\circ\text{C}$  da ortaya çıkan, vollastonit izine rastlanmıştır. Böylece öğütülmüş karışım kullanılarak daha düşük sıcaklıklarda vollastonit üretilebileceği sonucuna varılmıştır.
2. Yukarıdaki çalışmalarla üretilen yapay vollastonitin seramik bünyesine eklenerek kullanımı araştırılmış ve böylece doğal vollastonit ve üretilen yapay vollastonit karşılaştırılması yapılmıştır. Doğal ve yapay vollastonit ağırlıkça % 0-20 arasında değişen oranlarda seramik standart reçetesine eklenmiş ve seramik bünyeler alçı kalıplar yardımıyla şekillendirilip,  $1000^\circ$ ,

1100° ve 1200°C sıcaklıklarda pişirilmiştir. Elde edilen seramik malzemelere çeşitli seramik testlerinin uygulanması sonucunda; mekanik aktivasyona uğramış karışımlarla elde edilen vollastonitin seramik malzemede camsı fazın oluşum sıcaklığını düşürdüğü belirlenmiştir.

3. Dilatometre analizleriyle elde edilen bulgulara göre, en üst cam faza geçiş sıcaklığı 700°C olmakla birlikte; öğütülmüş karışımın kavrulmasıyla elde edilen vollastonitin ağırlıkça %5 olarak bulunduğu seramik ürünün (ÖW1000-5; 209 nolu numune) sıcaklığa en dayanıklı malzeme olduğu belirlenmiştir. Buna göre, üretilen vollastonitin örneğin, çift pişirimli duvar karolarında ya da özellikle 1000°C üstü sıcaklıklara dayanıklı olması sebebiyle sırlı granit üretimi için kullanılabileceği düşünülmektedir.
4. Daha düşük sıcaklıklarda üretilen vollastonitin daha düşük sıcaklıklarda camlaşmaya izin vermesi sayesinde, endüstriyel boyutta üretilen yer karosu graniti için üretim sırasındaki enerji maliyetinin düşük olacağı anlaşılmıştır. Başka bir deyişle, frit fırınında kullanılan doğalgaz tüketimi 1200°C’de pişirim için  $\sim 3 \text{ TL/m}^2$  iken; üretilen vollastonitin seramik bünyelerde kullanılmasıyla elde edilen yer karosu granitinde 1000°C’de pişirim için bu değer  $\sim 2,5 \text{ TL/m}^2$  olmaktadır. Yani, aynı kalitede ürünü daha düşük sıcaklıklarda üretmek, doğal bir sonuç olarak, enerji tasarrufu sağlamıştır.

Yukarıdaki deneysel sonuçlara ek olarak aşağıdaki öneriler de yapılmıştır:

5. Daha düşük sıcaklıklarda vollastonit üretimi için gerekli mekanik aktivasyon için harcanan enerji ile düşük sıcaklıklarda üretim yapılarak sağlanan enerji tasarrufunun karşılaştırılması bir başka çalışmanın konusu olarak önerilebilir.
6. Hammaddelerinin birlikte aşırı öğütülmesiyle sağlanan mekanik aktivasyon sonucu daha düşük sıcaklıklarda üretilen vollastonitin seramik dışında, örneğin izolasyon ya da aşındırma malzemesi olarak başka alanlarda kullanılabilirliği de başka bir çalışmanın konusu olarak önerilebilir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1]Wills, B.A., *Mineral Processing Technology*, Sixth Edition, Pergamon International Library, England, Chapter 7; 1997, s.142-176.
- [2]Kaytaz, Y., *Cevher Hazırlama*, İTÜ Maden Fakültesi Cevher Hazırlama ABD, Teknik Üniversite Matbaası, Gümüşsuyu, İstanbul, 1990, s.124.
- [3]Ateşok, G., Mütevellioğlu, N.A., Dinçer, H. Ve Boylu, F., *Bazı Dağıtıcı Kimyasalların Kömürlerin Öğütülebilirliğine Etkisi*, Madencilik, 44, (2), (2005) 25-35.
- [4]Liddell, K. S., *Machines for fine Milling to Improve the Recovery of Gold from Calcines and Pyrite*, Proceeding of the International Conference on Gold, Extractive Metallurgy of Gold, 2, 1986, 405- 417.
- [5] Baláz P., “*Extractive Metallurgy of Activated Minerals*”, Elsevier, Science B.V., 2000, Amsterdam.
- [6]Wang, Y., Forssberg, E., *Enhancement of energy efficiency for mechanical production of fine and ultra-fine particles in comminution*, China Particuology, 5, 2007, 193-201 .
- [7]Baláz, P., Achimovičová, M., “*Mechano-Chemical Leaching in Hydrometallurgy of Complex Sulphide*”, Hydrometallurgy, (84), 2006, 60-68.
- [8]Baláz, P., “*Mechanical Activation in Hydrometallurgy*”, Int. J. Miner. Process., 72, (2003), 341-354.
- [9]Ostwald, W., *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, 1. Auflage, 2. Band, 1887, Leipzig (ŞENER, M.,*Mekanik aktivasyonun jipsin ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ısı davranışına etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2012).
- [10]Smekal, A.G., *Zum mechanischen und chemischen Verhalten von Calcitpaltflächen*, Naturwissenschaften 39, 1952, 428- 429 (ŞENER, M.,*Mekanik aktivasyonun jipsin ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ısı davranışına etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2012).

- [11]Galwey, A.K., *Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations*, A literature appraisal, *Thermochimica Acta*, 413, 2004, 139-183.
- [12]Juhasz, A.Z., *Mechanochemical activation of silicate minerals by dry fine grinding*, *Aufbereitungs-Technik* 10, 1974, 558-562.
- [13]McCormick, P.G. Froes, F.H., “*The Fundamentals of Mechanochemical Processing*”, *JOM* (11), 1998, sayfa no 61-65.
- [14]Tkáčová, K., “*Mechanical Activation of Minerals*”, Elsevier, 1989, Amsterdam.
- [15]Baláž, P., “*Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*”, Springer-Verlag, 2008, Berlin.
- [16]Boldyrev, V.V., “*Ten years after the first international conference on mechanochemistry and mechanical alloying; where we are now?*”, *J. Mater. Sci.*, 39, (2004), 4985-4986.
- [17]Becker, M. ve Schwedes, J., *Comminution of ceramics in stirred media mills and wear of grinding beads*, *Powder Technology*, 105, 1999, 374-381.
- [18]Fadhel, H.B., Frances, C. ve Mamourian, A., *Investigations on ultra-fine grinding of titanium dioxide in a stirred media mill*, *Powder Technology*, 105, 1999, 362-373.
- [19]Yıldız, K., Alp, A., *Metalurjik proseslerde mekanik aktivasyon*, *Metal Dünyası*, Sayı:146, 2005, s.119-121.
- [20]Microgrinding Systems, Inc., The VKE mill energy comparative efficiency tests, Technical report, Little Rock, USA, (2007). [www.microgrind.com](http://www.microgrind.com) (Erişim tarihi: 14 Şubat, 2011).
- [21]Fokina, E.L., Budim, N.I., Kochnev, V.G., Chernik, G.G., *Planetary mills of per continuous action*, *J. Mater. Sci.*, 39, 2004, 5217-5221.
- [22]Mio, H., Kano, J., Saito, F., Kaneko, K., “*Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling*”, *Mater. Sci. Eng.*, A332, 2002, 75-80.

- [23]Mio, H., Kano, J., Saito, F., “*Scale-up method of planetary ball mill*”, Chem. Eng. Sci., 59, 2004, 5909-5916.
- [24]Gock, E., Vogt V., Florescu, R., “*Prototype of a new centrifugal tube mill for ultrafine grinding*”, Aufbereitungs-Technik, 42, 2001, 459-468.
- [25]Gock, E., Kurrer, K. E., “*Increased efficiency of the vibratory milling process with the eccentric vibratory mill*”, Aufbereitungs-Technik, 39, 1998, 103-111.
- [26]Gock, E., Kurrer, K.E., “*Eccentric vibratory mills - theory and practice*”, Powder Technol., 105, 1999, 302-310.
- [27]Kwade, A., Bernotat, S., “*Present and future trends in dry fine grinding*”, Industrial Minerals, Jan., 2002, 69-71.
- [28]Alp, A., Yıldız, K., Taşkın, E., Cebeci, A., Aydın, S., “*Diasporitik boksitlerden alumina üretiminde mekanik aktivasyonun etkisinin araştırılması*”, TÜBİTAK MAG Projesi, No: 106M121, 2008, s:129.
- [29]Thaler, H., *Ultrafine jet mill grinding-New developments*, Industrial Minerals, Feb., 2000, 39-45.
- [30]Palaniandy S., Azizli K. A. M., Hussin H., Hashim S. F. S., “*Mechanochemistry of silica on jet milling*”, J. Mater. Process Technol., 2008, 205, 119-127.
- [31] Boldyrev V.V., “*Mechanochemistry of inorganic solids*”, Proc. Indian Nat. Sci 52, 1986, 400-417.
- [32]Tromans, D., Meech, J.A., *Enhanced Dissolution of Minerals: Microtopography and Mechanical Activation, Minerals Engineering*, Vol.12, No.6, 1999, 609-625.
- [33]Tromans, D., Meech, J.A., *Enhanced Dissolution of Minerals: Stored Energy, Amorphism and Mechanical Activation, Minerals Engineering*, Vol.14, No.11, 2001, 1359-1377.

- [34]Erkuş, S., “*Asidik Ortamda Alunitten Alumina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi*”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 2006.
- [35]Welham N.J., “*Activation of the carbothermic reduction of manganese ore*”, Int. J. Miner. Process., 67, 2002, 187-198.
- [36]Welham N.J., “*Formation of micronised WC from scheelite (CaWO<sub>4</sub>)*”. Mater. Sci. Eng., A248, 1998, 230-237.
- [37]Welham N.J., “*Mechanical enhancement of the carbothermic formation of TiB<sub>2</sub>*”, Metall. Trans., A31, 2000, 283-289.
- [38]Baláz P., Ebert I., “*Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite*”, Hydrometallurgy, 27, 1991, 141-150.
- [39]Pourghahramani P., Forssberg E., “*Effects of mechanical activation on the reduction behavior of hematite concentrate*”, Int. J. Miner. Process., 82, 2007, 96-105.
- [40]Erdemoğlu M., Gock E., “*Effect of mechanical activation on the carbothermic reduction of celestite*”, Proceedings of the XIII Balkan Mineral Processing Congress, 14-17 June 2009, Bucharest, Romania.
- [41]Erdemoğlu M., “*Carbothermic reduction of mechanically activated celestite*”, Int. J. Miner. Process. 92, 2009, 144–152.
- [42]Küçük, F., *Mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyon kinetiğinin termogravimetri ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2006.
- [43]Erdemoğlu, M., Ding, Y., Ghadiri, M., *Intensive milling of siderite*, 12. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, 2010, Nevşehir, Türkiye.
- [44]Khaki, J.V., Aboutalebi, M.R., Raygan, S., *The effect of mechanical milling on the carbothermic reduction of hematite*, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 25, (2004), 29-47.

- [45]Taşkın, E., Yıldız, K., Alp, A., *Mekanik active edilmiş alkali katkılı boksit cevherinin karakterizasyonu*, 4.Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı, 2005, Sakarya.
- [46]Taşkın, E., Yıldız,K., Alp,A., *Alkali katkılı boksitten alumina ekstraksiyonunun mekanik aktivasyonun etkisi*, 12. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongre ve Fuarı, 2005, İstanbul.
- [47]Taşkın, E., *Boksitten alumina ekstraksiyonuna mekanik aktivasyonunun etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2005.
- [48]Sing, T., Sharma P,N., Khandelval M.,K., *Effect of Ph on the physico-mechanical properties of marble*, Bull Eng Geol Env, 2007, 66: 81-87.
- [49]Onargan, T., Köse, H., *Mermer*, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Yayınları, No:220, İzmir, 1997, 209 s.
- [50]Temur, S., *Endüstriyel Hammaddeler*, Konya, 1998.
- [51]Yıldız, Ö., Eşikaya, Ş., *Afyon Mermeri Toz Atıklarının Değerlendirilmesi*, Türkiye I. Mermer Sempozyumu, 45-52.
- [52]Demir, İ., *Mermer Tozu ve Atıklarının Kullanım Alanları*, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, 2001.
- [53]Evcin, A., *Sol-Jel Prosesleri ders notları*, Afyon Kocatepe Üniversitesi, 2007.
- [54]Andrews, R., W., *Wollastonit, Institute of geological sciences*, Mineral Resources, London, 1970.
- [55]Güler, C., *Wollastonit Yataklarının Jeolojisi, Madenciliği ve Dünya Üretimi*, Jeoloji Mühendisliği, 1991, s.39, 55-62.
- [56]DPT, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, *Toprak Sanayi Hammaddeleri 1*, (Seramik Killeri-Kaolen-Feldspat-Pirofillit-Wollastonit-Talk), *Çalışma Grubu Raporu*, 2001, Ankara

- [57]DPT, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, *Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri, Çalışma Grubu Raporu, Cilt-I*, Kaolin, Seramik Killeri, Feldspat, Wollastonit, Pirofillit, 1995, Ankara.
- [58]Şentürk,A., Gündüz,L., Tosun, Y.İ., Sarıışık, A., *Mermer Teknolojisi*,S.D.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Isparta, 1996.
- [59]Haner, A., *Talk ve Wollastonit İlavelerinin Duvar Karosu Bünyelerine Etkilerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, 2009.
- [60]*Industrial Minerals*, Ocak 1986.
- [61] <http://www.themoneyconverter.com> (Erişim Tarihi: 11 Mart, 2013).
- [62]Paganelli, M., “Using the optical dilatometer,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 81, 2002, 25-30.
- [63]Paganelli, M., “Optical non contact dilatometer,” *Ceramic World Review*, 38, 2003, 234-239.
- [64]Bulun, G., *3d-Geçiş Metali Ni katkılı  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve 4f-Lântalit Gd katkılı,  $Zn_{1-x}Gd_xO$  bileşiklerinin yapısal ve manyetik özellikleri*, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2010.
- [65]W.M.N. Nour, A.A. Mostafa, D.M. Ibrahim, *Recycled wastes as precursor for synthesizing wollastonite*, , National Research Center, Ceramics International, 34 (2008), 101–105, Science Direct.
- [66]Sasikumar C., Rao D.S., Srikanth S., Ravikumar B., Mukhopadhyay N.K., Mehrotra S.P., “Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa, India”, *Hydrometallurgy*, 75 (2004), 189 – 204.
- [67]Cebeci A., “Muğla Diasporitinin Termal Özelliğine Mekanik Aktivasyonun Etkisi”, SAÜ, Sakarya, 2007.

- [68]Zhang Y., Zheng S., Du H., Xu H., Zhang Yi, “*Effect of mechanical activation on alkali leaching of chromite ore*”, Trans. Nonferrous Met. Soc., China 20, (2010), 888-891.
- [69]Oyman, R.E., *Uygulamalı seramik teknolojisi*, Çeviren: Özkan, İ., Cilt 2, SACMI, İstanbul.
- [70]Pourghahramani, P., *Effects of grinding variables on structural changes and energy conversion during mechanical activation using line profil analysis*, Licentiate Thesis, Lulea University of Technology, Dept. Of Chemical Eng. And Geosciences, Division of Mineral Processing, İsveç, 2006.
- [71]Pourghahramani, P., Forssberg, E., *Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening*, Int. J. Mineral Processing, 79(2), 2006, 106–119.
- [72]Ercenk, G., *Mekanik olarak aktive edilen alunitin sülfürik asit çözeltisinde liç kinetiği*, Sakarya Üniversitesi, 2008.
- [73]Boynton, R.S., *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*, John Wiley and Sons., Inc., Second Edition, New York, 1980, pp. 7-190.
- [74]Alex T.C., Kumar R., Roy S.K., Mehrotra S.P., “*Anomalous reduction in surface area during mechanical activation of boehmite synthesized by thermal decomposition of gibbsite*”, Powder Technology, 208 (2011), 128-136.
- [75]Zhao Z., Zhang Y., Chen X., Chen A., Huo G., “*Effect of mechanical activation on the leaching kinetics of pyrrhotite*”, Hydrometallurgy, 99 (2009), 105-108.
- [76]Tang A., Su L., Li C., Wie W., “*Effect of mechanical activation on acid-leaching of kaolin residue*”, Applied Clay Science, 48 (2010), 296-299.
- [77]Çetin, S., *Bazalt Tüfû Kullanılarak Yapılan Fritlerin Endüstriyel ve Sanatsal Sırlarda Kullanımı, Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2005.

- [78]Küçük, A. S., Porselen Karo Üretiminde Öğütme Verimliliği ve Üretim Süreçlerine Etkileri, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 2009.
- [79]Evcin, A., *Seramik Mamül Standartları*, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon, 2004.
- [80]Salem, A., Jazayeri, S. H., Rastelli, E. ve Timellini, G., “*Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite*”, J. Mat. Process. Tech., 209, 2009, 1240–1246.
- [81]Orts, M.J., Escardino, A., Amoros, J.L. ve Negre, F., “*Microstructural changes during the firing of stoneware floor tile*,” Appl. Clay Sci., 8, 1998, 193–205.
- [82]Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R., *Introduction to Ceramics*, Wiley Series of Science and Technology of Materials, 1975.

## **7.EKLER**

**EK 1.** Bilecik Bien Seramik tarafından temin edilen yer karosunun massesinin hammaddelerinin fırın ürününe ait özellikler

**EK 2.** Bilecik Bien Seramik tarafından temin edilen yer karosu ve duvar karosu masse, engop ve sıra ait kimyasal analiz değerleri

**EK 3.** Bilecik Bien Seramik tarafından temin edilen yer karosu massesine ait hammaddelerin kimyasal analiz değerleri

**EK 4.** 092 numaralı numunenin EDAX analiz sonuçları

**EK 5.** 093 numaralı numunenin EDAX analiz sonuçları

**EK 6.** 095 numaralı numunenin EDAX analiz sonuçları

**EK 7.** 094 numaralı numunenin EDAX analiz sonuçları

**EK 8.** 091 numaralı numunenin EDAX analiz sonuçları

**EK 9.** 090 numaralı numunenin EDAX analiz sonuçları

| HAMMADDE     | YER KAROSU FIRINI |              |               |               |               |               |               |               |       |       |
|--------------|-------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------|-------|
|              | K.MUKAVEMET       | PİŞMİŞ EBAT  | % KÜÇÜLME     | %SU EMME      | P.MUKAVEMET   | DEFORMASYON   | B.CORE        | 01.09.211     |       |       |
|              | 01.09.2011        | 01.09.211    | 01.09.211     | 01.09.211     | 01.09.2011    | 01.09.2011    | 01.09.2011    | L             | a     | b     |
|              | 1190°C-36dk.      | 1190°C-36dk. | 1190°C-36 dk. | 1190°C-36 dk. | 1190°C-36 dk. | 1190°C-36 dk. | 1190°C-36 dk. | 1190°C-36 dk. |       |       |
| MK-341       | 28,2              | 99,1-49,6    | 7,2           | 3,5           | 292,9         | (-)           | ÇOK VAR       | 58,84         | 9,25  | 17,69 |
| A 96/6       | 46,3              | 98,4-49,6    | 7,8           | 1,9           | 453,6         | (-)           | ÇOK VAR       | 67,61         | 8,97  | 23,66 |
| T142/1       | 29,2              | 98,4-49,1    | 7,8           | 3,2           | 482,7         | YOK           | VAR           | 61,91         | 10,5  | 22,35 |
| 3'LÜ KARIŞIM | 22,6              | 99,0-49,6    | 7,3           | 2,1           | 395,3         | (-)           | VAR           | 61,66         | 9,47  | 20,15 |
| KİL2/8       | 18,4              | 100,1-50,0   | 6,5           | 5,5           | 422,6         | (+)           | VAR           | 56,53         | 13,05 | 19,85 |
| K105         | 23,5              | 99,6-49,7    | 7             | 3,1           | 440,9         | YOK           | VAR           | 68,72         | 7,91  | 21,24 |
| 2/8+K105     | 27,2              | 99,2-49,5    | 7,1           | 4,9           | 417           | YOK           | VAR           | 65,5          | 8,87  | 18,48 |
| İNİSAR KİLİ  | 34,5              | 102,2-51,0   | 4,3           | 10,4          | 295,3         | (+)           | VAR           | 68,86         | 6,62  | 13,84 |
| DBK-1        | 39,1              | 98,8-49,4    | 7,5           | 2,2           | 410,3         | (+)           | AZ VAR        | 79,01         | 3,65  | 14,22 |
| M.Ç TÜF      | 8,1               | 106,0-53,0   | 0,6           | 23,2          | 77,6          | YOK           | YOK           | 64,9          | 16,37 | 24,33 |
| PEGMATİT     | 15,3              | 103,5-51,5   | 3             | 11,7          | 130,4         | YOK           | YOK           | 62,16         | 8,91  | 12,4  |
| MG KİLİ      | 15,2              | 81,4-40,5    | 23,7          | 14,4          | 80,9          | (+)           | YOK           | 91,52         | 0,64  | 10,25 |
| D-232-F      | 25,4              | 102,3-51,2   | 4,2           | 14,49,9       | 295,1         | YOK           | YOK           | 66,63         | 9,87  | 21,8  |

**EK 1.** Bilecik Bien Seramik tarafından temin edilen yer karosunun massesinin hammaddelerinin fırın ürününe ait özellikler

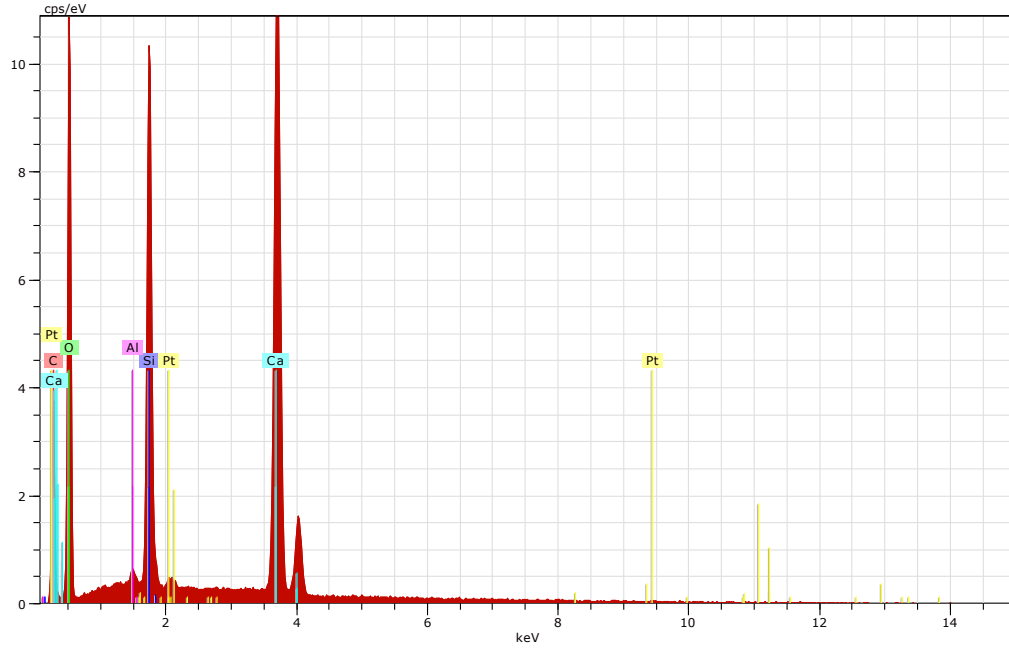
| REÇETE               | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO  | BaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | ZrO <sub>2</sub> | ZnO  | SO <sub>3</sub> | KK    | TOPLAM | EMPRÜTE                            |
|----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------|-----------------|-------|--------|------------------------------------|
| <b>DUVAR MASSE</b>   | 60,96            | 14,8                           | 3,12                           | 0,72             | 7,09  | 0,49 | –    | 0,65              | 2,04             | –                             | –                | –    | 0,08            | 10,05 | 100    | –                                  |
| <b>DUVAR ENGOP</b>   | 61,5             | 9,87                           | 0,31                           | 0,13             | 7,99  | 3,09 | –    | 1,96              | 0,55             | 0,13                          | 11,12            | 0,66 | –               | 2,26  | 99,57  | HfO <sub>2</sub> /RbO <sub>2</sub> |
| <b>DUVAR TRS SIR</b> | 57,77            | 11,05                          | 1,52                           |                  | 13,49 | 1,02 | 1,41 | –                 | 5,7              | 0,16                          | 0,75             | 5,22 | –               | 1,57  | 99,66  | SrO/PbO                            |
| <b>YER MASSE</b>     | 60,2             | 17,69                          | 2,62                           | 0,62             | 0,56  | 1,48 | –    | 7,64              | 2,71             | 0,09                          | –                | –    | 0,12            | 5,59  | 99,32  | Cl                                 |
| <b>YER ENGOP</b>     | 56,86            | 17,81                          | 0,44                           | 0,48             | 1,89  | 0,38 | –    | 5,18              | 1,07             | 0,29                          | 11,17            | –    | –               | 3,99  | 99,56  | HfO <sub>2</sub> /RbO <sub>2</sub> |
| <b>YER MAT SIR</b>   | 41,59            | 17,77                          | 0,33                           | 0,11             | 12,44 | 3,26 | 1,52 | 3,27              | 0,83             | 0,28                          | 5,8              | 1,03 | –               | 11,64 | 99,87  | HfO <sub>2</sub>                   |
| <b>GRANİT MASSE</b>  | 65,16            | 18,11                          | 1,73                           | 0,67             | 0,58  | 1,54 | –    | 3,95              | 3,43             | 0,13                          | –                | –    | –               | 4,7   | 100    | –                                  |

**EK 2.** Bilecik Bien Seramik tarafından temin edilen yer karosu ve duvar karosu masse, engop ve sıra ait kimyasal analiz değerleri

| HAMMADDE                | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO   | BaO | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | ZrO <sub>2</sub> | ZnO | SO <sub>3</sub> | KK    | TOPLAM | EMPRÜTE |
|-------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-------|-----|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-----|-----------------|-------|--------|---------|
| 2/8 KİL                 | 58,61            | 22,6                           | 6,22                           | 1,25             | 0,45  | 0,69  |     | 0,16              | 2,29             |                               |                  |     | 0,1             | 7,63  | 100    |         |
| K-105 KİL               | 57,89            | 25,38                          | 3,57                           | 1,22             | 0,51  | 0,72  |     | 0,19              | 2,46             |                               |                  |     | 0,09            | 7,99  | 100,02 |         |
| T-142/1 KİL             | 58,43            | 24,81                          | 3,62                           | 1,23             | 0,27  | 0,74  |     | 0,16              | 2,68             | 0,07                          |                  |     | 0,13            | 7,84  | 99,98  |         |
| MK-341 KİL              | 58,02            | 23,16                          | 4,11                           | 1,03             | 1,34  | 1,06  |     | 0,28              | 1,81             |                               |                  |     | 0,23            | 8,96  | 100    |         |
| A96/6 KİL               | 59,81            | 22,16                          | 4,98                           | 1,61             | 0,53  | 0,7   |     | 0,2               | 1,17             |                               |                  |     | 0,39            | 8,45  | 100    |         |
| İNİSAR KİL              | 64,44            | 18,42                          | 4,56                           | 1,03             | 0,31  | 0,65  |     | 0,42              | 2,22             |                               |                  |     | 0,17            | 7,77  | 99,99  | MnO     |
| MG KİLİ                 | 6,03             | 1,07                           | 0,57                           | 0,06             | 1,67  | 44,33 |     | 0,08              | 0,11             |                               |                  |     | 0,17            | 45,92 | 100,01 |         |
| DBK-1 KİL               | 59,58            | 26,46                          | 1,19                           | 1,43             | 0,35  | 0,64  |     | 0,51              | 2,86             |                               |                  |     |                 | 6,97  | 99,99  |         |
| YENİKÖY KAOLEN          | 82,36            | 8,62                           | 2,59                           | 0,41             | 0,77  | 0,26  |     | 0,25              | 0,49             | 0,39                          |                  |     |                 | 3,86  | 100    |         |
| PEGMATİT                | 73,26            | 15,14                          | 1,24                           | 0,45             | 0,55  | 0,31  |     | 2,4               | 3,43             | 0,04                          |                  |     |                 | 3,18  | 100    |         |
| ÖZKAYA FELDSPAT         | 24,61            | 14,14                          | 1,14                           | 0,17             | 0,17  | 0,17  |     | 3,07              | 5,21             | 0,23                          |                  |     |                 | 1,1   | 100,01 |         |
| KIZILDAMAR<br>FELDİSPAT | 70,74            | 17,07                          | 1,27                           | 0,19             | 0,32  | 0,27  |     | 7,53              | 1,22             | 0,04                          |                  |     |                 | 1,36  | 100,01 |         |
| GRANİT ALBİT            | 67,83            | 18,38                          | 0,16                           | 0,25             | 0,41  | 0,09  |     | 7,27              | 5,02             | 0,26                          |                  |     |                 | 0,33  | 100    |         |
| SİLİS KUMU              | 87,63            | 5,33                           | 1,04                           | 0,14             | 0,52  | 0,09  |     | 1,36              | 2,3              |                               |                  |     |                 | 1,46  | 99,87  | Cl      |
| MERMER                  | 0,96             |                                | 0,21                           |                  | 55,55 | 0,05  |     | 0,14              | 0,02             | 0,09                          |                  |     |                 | 42,99 | 100,01 |         |

**EK 3.**Bilecik Bien Seramik tarafından temin edilen yer karosu massesine ait hammaddelerin kimyasal analiz değerleri

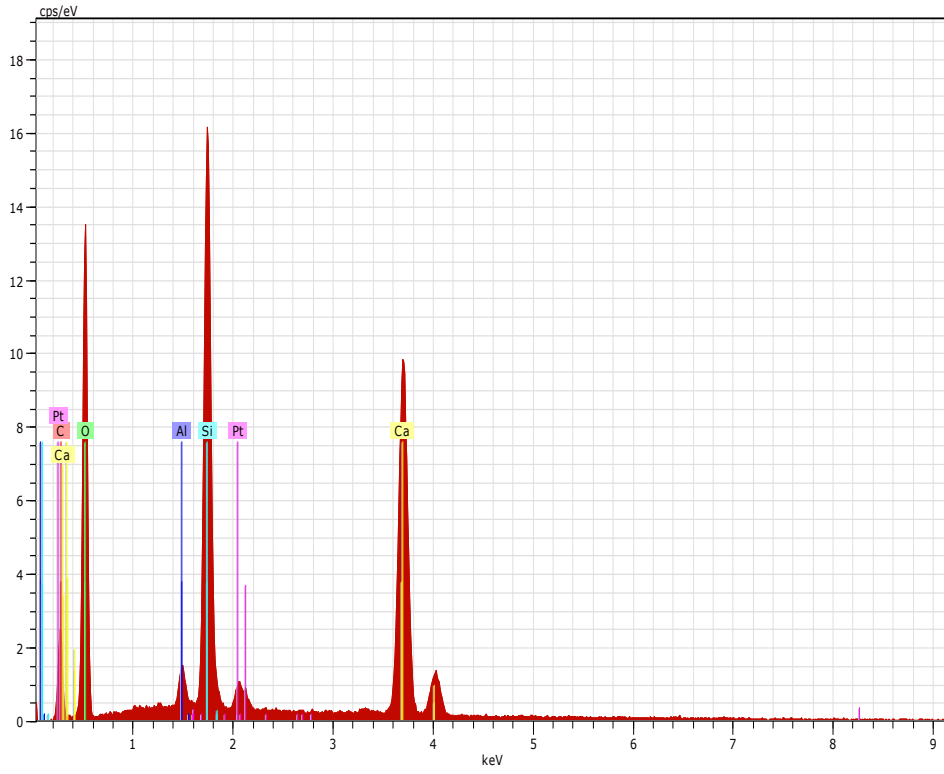
1. Numune : 20-2s



| Element | Series   | unn. C<br>[wt.%] | norm. C<br>[wt.%] | Atom. C<br>[at.%] | Error (1 Sigma)<br>[wt.%] |
|---------|----------|------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|
| Carbon  | K-series | 12.65            | 12.92             | 20.96             | 1.87                      |
| Oxygen  | K-series | 46.14            | 47.12             | 57.37             | 5.76                      |
| Silicon | K-series | 11.24            | 11.48             | 7.96              | 0.50                      |

## EK 5. 093 numaralı numunenin EDAX analiz sonuçları

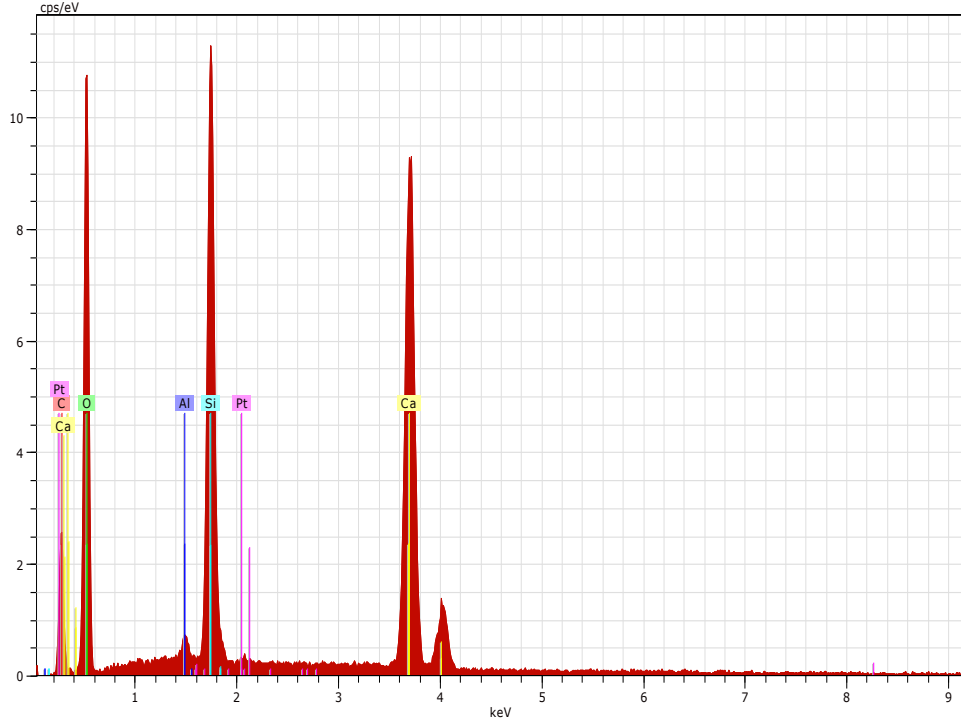
### 2. Numune : 20-3s



| Element   | Series   | unn. C | norm. C | Atom. C | Error (1 Sigma) |
|-----------|----------|--------|---------|---------|-----------------|
|           |          | [wt.%] | [wt.%]  | [at.%]  | [wt.%]          |
| -----     |          |        |         |         |                 |
| Carbon    | K-series | 10.15  | 9.81    | 16.33   | 1.75            |
| Oxygen    | K-series | 49.83  | 48.14   | 60.17   | 6.37            |
| Aluminium | K-series | 1.00   | 0.97    | 0.72    | 0.08            |
| Silicon   | K-series | 15.60  | 15.07   | 10.73   | 0.68            |

## EK 6. 095 numaralı numunenin EDAX analiz sonuçları

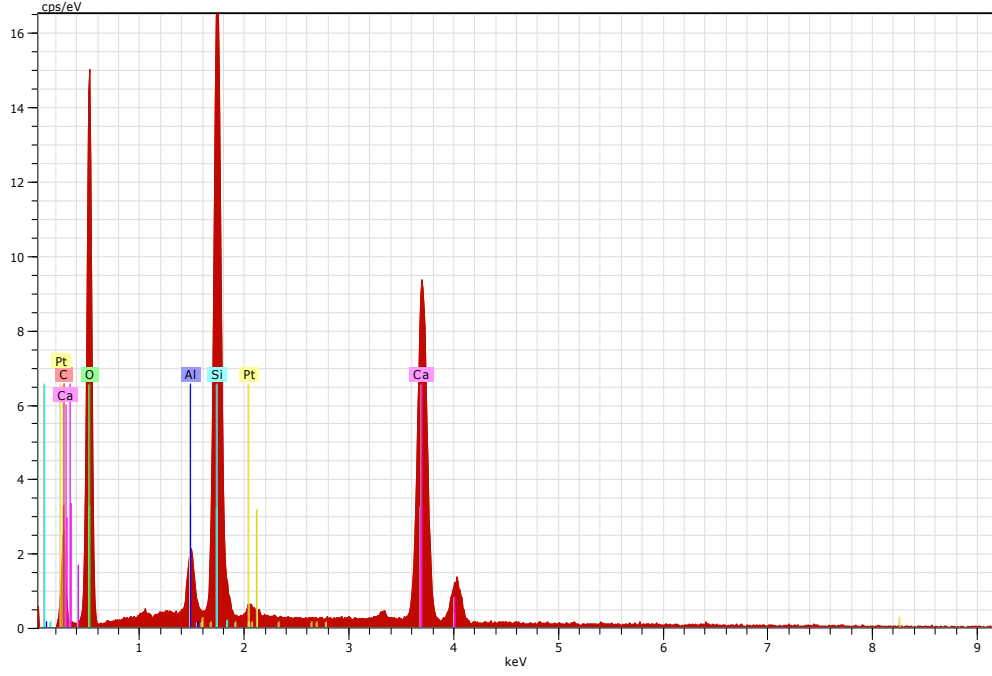
### 3. Numune : 20-5s



| Element   | Series   | unn. C<br>[wt.%] | norm. C<br>[wt.%] | Atom. C<br>[at.%] | Error (1 Sigma)<br>[wt.%] |
|-----------|----------|------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|
| Carbon    | K-series | 11.40            | 11.02             | 17.89             | 1.94                      |
| Oxygen    | K-series | 50.70            | 49.02             | 59.74             | 6.63                      |
| Aluminium | K-series | 0.54             | 0.52              | 0.38              | 0.06                      |

## EK 7. 094 numaralı numunenin EDAX analiz sonuçları

### 4. Numune : 20-4s

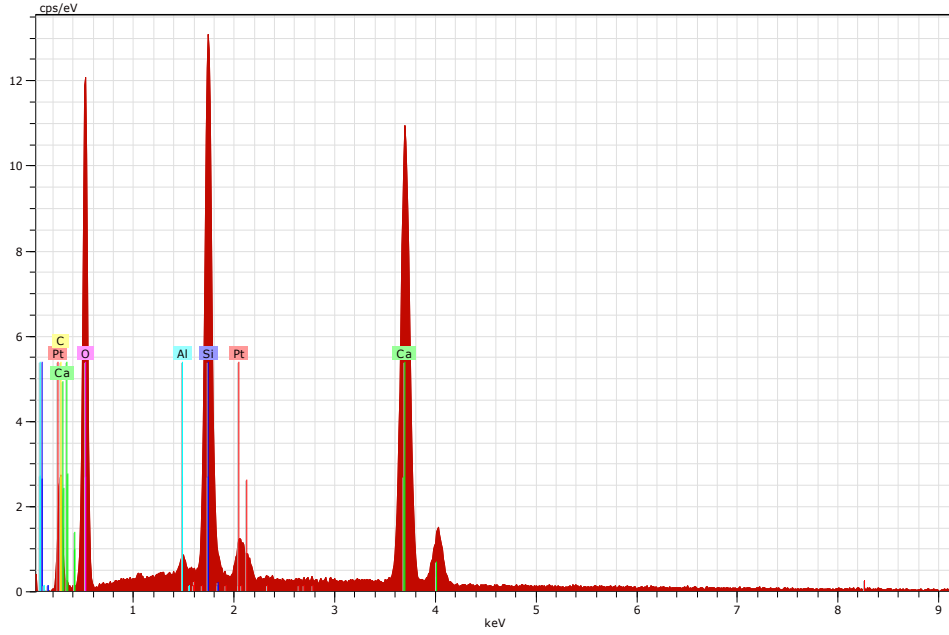


| Element   | Series   | unn. C | norm. C | Atom. C | Error (1 Sigma) |
|-----------|----------|--------|---------|---------|-----------------|
|           |          | [wt.%] | [wt.%]  | [at.%]  | [wt.%]          |
| -----     |          |        |         |         |                 |
| Carbon    | K-series | 9.90   | 9.64    | 15.73   | 1.71            |
| Oxygen    | K-series | 51.17  | 49.81   | 61.02   | 6.47            |
| Aluminium | K-series | 1.65   | 1.60    | 1.16    | 0.11            |

EK 8. 091 numaralı numunenin EDAX analiz sonuçları



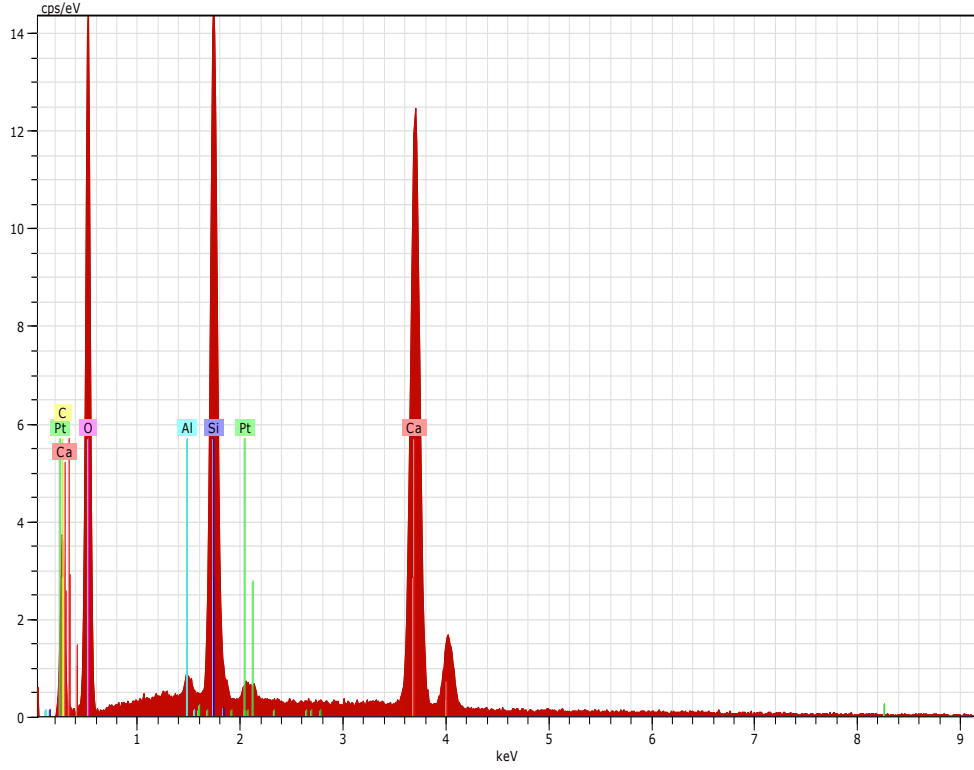
5. Numune : 20-1s



| Element   | Series   | unn. C | norm. C | Atom. C | Error (1 Sigma) |
|-----------|----------|--------|---------|---------|-----------------|
|           |          | [wt.%] | [wt.%]  | [at.%]  | [wt.%]          |
| -----     |          |        |         |         |                 |
| Platinum  | M-series | 3.16   | 3.19    | 0.33    | 0.16            |
| Calcium   | K-series | 25.19  | 25.44   | 12.80   | 0.79            |
| Silicon   | K-series | 13.17  | 13.30   | 9.55    | 0.58            |
| Aluminium | K-series | 0.39   | 0.39    | 0.29    | 0.05            |

## EK 9. 090 numaralı numunenin EDAX analiz sonuçları

### 6. Numune : 20-30dk



| Element  | Series   | unn. C | norm. C | Atom. C | Error (1 Sigma) |
|----------|----------|--------|---------|---------|-----------------|
|          |          | [wt.%] | [wt.%]  | [at.%]  | [wt.%]          |
| -----    |          |        |         |         |                 |
| Calcium  | K-series | 24.57  | 24.63   | 12.01   | 0.77            |
| Platinum | M-series | 1.18   | 1.18    | 0.12    | 0.09            |
| Silicon  | K-series | 13.70  | 13.73   | 9.56    | 0.60            |

## ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Meryem GÖKTAŞ,

Doğum Yeri ve Tarihi: Malatya/Doğanşehir, 24.05.1982

Adres: Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bozüyük Meslek Yüksek Okulu,  
Doğal Yapı Taşları Bölümü, 11300, Bozüyük/Bilecik

E-Posta: meryem.goktas@bilecik.edu.tr

Lisans: 2003 yılında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği bölümünü bitirdi.

Yüksek Lisans: 2003 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Cevher Hazırlama Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başlayıp 2007 yılında tamamladı.

Mesleki Deneyim ve Ödüller: 2008 yılında İnönü Üniversitesi Malatya Meslek Yüksek Okulu Maden Programı'nda derslere girmek üzere görevlendirildi. 2008-2010 yılları arasında özel sektörde Maden Mühendisi olarak çalıştı. 2010 yılı Eylül ayında Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bozüyük Meslek Yüksek Okulu Doğal Yapı Taşları Programı'nda Öğretim Görevlisi olarak çalışmaya başladı ve hala aynı kurumda çalışmaya devam etmektedir.

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR:

- **Göktaş M.**, Erdemoğlu M., 2012. Mermer sanayi atık çamurlarından yapay kalsiyum silikat üretimi, 1.Ulusal Geri Kazanım Kongre ve Sergisi, 02-04 Mayıs, 2012 Uşak Üniversitesi, Uşak.
- **Göktaş M.**, Şener M., Erdemoğlu M., 2013. Yapay vollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) üretiminin mekanik aktivasyonu, Türkiye 23. Uluslararası Madencilik Kongre ve Sergisi, 16-19 Nisan, 2013 Kemer/Antalya.