

B₂O₃ KATKISININ SENTETİK VOLASTONİT
ÜRETİMİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muradiye AĞAOĞLU

Danışman
Doç. Dr. Ali KARTAL

SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

EYLÜL 2006

T.C.
AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

B₂O₃ KATKISININ SENTETİK VOLASTONİT
ÜRETİMİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Muradiye AĞAOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman
Doç. Dr. Ali KARTAL

AFYONKARAHİSAR
2006

Muradiye AĞAOĞLU' nun yüksek lisans olarak hazırladığı “B₂O₃ KATKISININ SENTETİK VOLASTONİT ÜRETİMİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı bu çalışma, lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

... / ... /

Jüri Üyesi :
(Başkan)

Jüri Üyesi :
(Danışman)

Jüri Üyesi :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nunGün
vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

B₂O₃ KATKISININ SENTETİK VOLASTONİT ÜRETİMİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Muradiye AĞAOĞLU

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali KARTAL

Yapılan tez çalışmasında; sentetik volastonit üretiminde Afyon yöresi Diatomit'i ve mermer atıklarına bor (Boraks, Borikasit) katkısının etkileri ve üretim koşulları olarak, sinterleme yöntemiyle sentetik volastonit üretimi ve hidrotermal yolla otoklav koşullarında sentetik volastonit üretimi üzerine çalışılmıştır.

Deneysel çalışmalar üç aşamadan oluşmaktadır.

1. Aşama; sinterleme yoluyla %1-2-3 (Boraks, Borikasit) katkılı ve katkısız numuneler hazırlanıp 900-1000-1100 °C' de 2 saat sinterlenerek sentetik volastonit oluşumu gerçekleştirme.

2. Aşama; hidrotermal yolla otoklav koşullarında sentetik volastonit üretimi; Diatomit ve mermer atıklarının bileşimindeki CaCO₃ kalsinasyonla CaO ve Hidratasyon ile CaO → Ca(OH)₂'e dönüşümü gerçekleştirildikten sonra %1-2 (Boraks ve Borikasit) ve katkısız numuneler hazırlanıp otoklav koşullarında muamele edilerek 900-1000 °C' de 30 dakika sinterlenmesiyle sentetik volastonit oluşumu gerçekleştirme.

3. Aşama; katı hal sinterleme ve otoklav koşullarda elde edilen sentetik volastonit numunelerinin Umpaş Seramik fabrikası yer karosu sır kompozisyonunda denenmesi ve analiz sonuçlarının irdelenmesi.

Sonuç olarak katı hal sinterlenmesi yöntemiyle üretilen sentetik volastonit ile otoklav koşullarda üretilen sentetik volastonit analiz sonuçları ticari sentetik volastonit ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen analiz sonuçları ışığında ülkemizde bulunan doğal kaynaklardan hem katı hal sinterleme yöntemi hem de otoklav koşullarda sentetik volastonit üretimi gerçekleştirilebildiği tespit edilmiştir. Katı hal sinterleme yöntemi daha başarılı sonuçlar vermiştir. Bor katkısının sentetik volastonit üretimi üzerine çok fazla etkisinin olmadığı yapılan analizle sonucunda gözlemlenmiştir.

Elde edilen sentetik volastonit numuneleri Umpaş Seramik Fabrikası yer karosu sır kompozisyonunda denenmiştir. Yapılan alışma sonucunda sırlı numuneleri harkort, lekelenme, aşınma testleri sonuçlarına göre katı hal sinterlenmesi yöntemi ile %1 borikasit katkılı sentetik volastonit numunesinin sonuçları ile ticari sentetik volastonit katkılı sır numunesinin sonuçları yakın değerler vermiştir. Otoklav koşullarda üretilen sentetik volastonit ile hazırlanan sırlı numuneler ise kötü yüzey görünümüne sahip olmuş ve buna bağlı olarak ta olumsuz analiz sonuçları vermişlerdir.

2006- 73 sayfa

Anahtar Kelimeler: Sentetik Volastonit, Diatomit, Boraks, Borikasit, Kalsinasyon, Otoklav

ABSTRACT

RESEARCHING THE EFFECTS OF B₂O₃ ADDITION ON SYNTHETIC VOLLASTONITE PRODUCTION

Muradiye AĞAOĞLU

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Ceramic Engineering

Süpervisor: Doç.Dr Ali KARTAL

In this thesis study, it's researched that producing synthetic vollastonite with Afyon region diatomit and the effects of boron (borax, boricacid) addition in marble wastes and (as producing conditions) synthetic vollastonit production by sintering method and producing synthetic vollastonit at autoclave conditions by hydrothermal way.

Empirical study consists of two stages:

Stage 1; Preparing %1-2-3(borax, boricacid) mixed and unmixed specimens by sintering method and then producing synthetic vollastonit by sintering at 900-1000-1100 C

Stage 2; Preparing %1-2 mixed and unmixed specimens by hydrothermal way at autoclave conditions and producing synthetic vollastonit by sintering at 900-1000 C after the transformation of CaO \longrightarrow Ca(OH)₂ and maintaining at autoclave conditions

Stage 3: Testing the vollastonit samples (that was obtained by solid case sintering at autoclave conditions) in Umpaş Seramik floor tile glaze compositions and examining the analysis results

Consequently; analysis results of the wollastonit obtained by solid case sintering and synthetic wollastonit produced at autoclave conditions were compared with commercial wollastonit. According to the analysis results it was obtained that synthetic wollastonit production can be achieved by solid case sintering and also at autoclave conditions from our natural sources. It was observed that there's no significant effect of boron addition on synthetic wollastonit production.

Obtained wollastonit samples were tested in Umpaş Seramik Factory floor tile glaze composition. It was obtained that with solid case sintering method %1 boric acid added synthetic wollastonit sample results and commercial synthetic wollastonit results are closer at the end of the blot, abrasion and harkort, sollied, corrosion tests that done with glazed samples.

Glazed samples that was prepared with synthetic wollastonit that was produced at autoclave conditions had worse surface view and as a result of this they gave negative analysis results.

2006, 73 page

Key Words: Synthetic Wollastonit, Diatomit, Borax, Boricacid Calcination, Autoclave

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. VOLASTONİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	2
2.1 Tanım ve Sınıflandırma.....	2
2.2 Volastonitin Özellikleri.....	4
2.2.1 Volastonitin Kullanım Özellikleri.....	4
2.2.2 Kimyasal Özellikleri.....	5
2.2.3 Fiziksel Özellikleri.....	5
2.2.4 Mineralojik Özellikleri.....	6
2.3 Kullanım Alanları.....	6
2.3.1 Seramik Sanayii.....	6
2.3.2 Boya Sanayii.....	7
2.3.3 Plastik Sanayii.....	7
2.3.4 Aşındırıcı Olarak.....	7
2.3.5 Mineral Yünü Eldesinde.....	7
2.3.6 Kaplama ve Tarım İşlerinde.....	8
2.3.7 Cam Sanayii.....	8
2.3.8 Diğer Kullanım Alanları.....	8
3. DÜNYADA MEVCUT DURUM.....	9
3.1 Rezervler.....	9
3.2 Üretim.....	10
3.2.1 Üretim Teknolojisi.....	10
3.2.2 Sektörde Üretim Yapan Kuruluşlar.....	11
3.2.3 Dünyada Volastonit Üretimi.....	12
3.3 Tüketim.....	14
3.4 Çevre Sorunları.....	14
4. TÜRKİYEDE MEVCUT DURUM.....	15
4.1 Volastonitin Türkiye de Bulunma Şekilleri.....	15
4.2 Rezervler.....	15
4.3 Üretim.....	16
4.3.1 Üretim Yöntemi ve Teknolojisi.....	16
4.3.2 Sektörde Üretim Yapan önemli Kuruluşlar.....	16
4.4 Tüketim.....	16
4.5 Çevre Sorunları.....	16

5. SENTETİK VOLASTONİT ÜRETİMİ.....	17
5.1 Sentetik Volastonit Üretim Yöntemleri.....	18
6. SIR.....	26
6.1. Sırın Tanımı.....	28
6.2 Sır Hammaddeleri ve Sır Yapısına Etkileri.....	28
6.2.1 Kuvars.....	28
6.2.2 Kaolen	28
6.2.3 Feldispat	29
6.2.4 Alümina.....	29
6.2.5 Kalsit.....	29
6.2.6 Magnezit.....	30
6.2.7 Dolomit.....	30
6.2.8 Zirkon.....	30
6.2.9 Çinko Oksit.....	30
6.2.10 Borik Asit.....	31
6.2.11 Sır Yapısına Giren Diğer Hammaddeler.....	31
6.3 Firit	32
6.4 Sır Hazırlama ve Uygulama.....	33
7. MATERYAL VE METOT.....	34
7.1 Deney Programı.....	34
7.2 Deney Akım Şeması.....	35
7.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler.....	39
7.3.1 Diatomit.....	39
7.3.2 Mermer Atığı.....	39
7.3.3 Boraks ve Borikasit.....	39
7.3.4 Sır hazırlamada Kullanılan Hammaddeler.....	40
7.4 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar.....	41
7.4.1 Değirmen.....	41
7.4.2 Hidrolik Pres.....	41
7.4.3 Etüv.....	41
7.4.4 Fırınlr.....	41
7.4.5 Otoklav.....	42
7.4.6 X Işını Kırınım (XRD) Cihazı.....	42
7.5 Deney Numunelerinin Hazırlanması.....	43
7.5.1 Bileşim Hazırlama.....	43
7.5.1.1 Sinterleme Yöntemi için Bileşim Hazırlama.....	43
7.5.1.2 Hidrotermal Yöntem için Bileşim Hazırlama.....	44
7.5.1.3 Sırlı Numunelerin Hazırlanması için Bileşim Hazırlama	45
7.5.2 Şekillendirme.....	46
7.5.3 Sinterleme.....	46

7.6 Deneý Numunelerine Uygulanan Testler	46
7.6.1 X Işınları Kırınım Analizi.....	46
7.6.3 Su Emme Analizi.....	47
7.6.4 Ateş Zayıatı Analizi.....	48
7.6.4 Renk Analizi.....	48
7.6.5 Süspansiyon Halindeki Sıra Uygulanan Testler.....	48
7.6.5.a Litre Ağırlığı Testi.....	48
7.6.5.b Akışkanlık Testi.....	48
7.6.6 Pişmiş Sırlı Numunelere Uygulanan Testler.....	49
7.6.6.a Harkort Testi.....	49
7.6.6.b Aşınma Dayanımı Testi.....	50
7.6.6.c Lekelenme Dayanımı Testi.....	51
8. BULGULAR.....	52
8.1 XRD Sonuçları.....	52
8.2 Ateş Zayıatları Sonuçları.....	62
8.3 Su Emme Analiz Sonuçları.....	63
8.4 Renk Analizi Sonuçları.....	63
8.5 Süspansiyon Halindeki Sıra Uygulanan Test Sonuçları.....	64
8.5.a Litre Ağırlığı Testi Sonuçları.....	64
8.5.b Akışkanlık Testi Sonuçları.....	64
8.6 Pişmiş Sırlı Numunelere Uygulanan Test Sonuçları.....	64
8.6.a Harkort Test Sonuçları.....	64
8.6.b Aşınma Dayanımı Testi Sonuçları.....	65
8.6.c Lekelenme Dayanımı Testi Sonuçları.....	66
9. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	67
8.1 Sonuçlar.....	67
8.2 Öneriler.....	69
KAYNAKLAR.....	71
TEŞEKKÜR.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 5.1 CaO-SiO ₂ İkili Faz Diyagramı.....	19
Şekil 5.2 Mineralleştirici İlaveli Sentetik Volastonit XRD Analiz Görüntüleri.....	21
Şekil 5.3 SM Kodlu Numune ve Doğal Volastonitin XRD Görüntüleri.....	22
Şekil 5.4 İbanez ve Sandova'ın Yaptığı Çalışmanın SEM Görüntüleri.....	25
Şekil 8.1 900 °C de DM , %2 boraks, %2 Borikasit Katkılı numunelerin XRD Analiz Sonuçları.....	52
Şekil 8.2 1100 °C de DM kodlu Numunenin XRD Görüntüsü.....	53
Şekil 8.3 1100 °C de %2 Boraks Katkılı numunenin XRD Analiz Görüntüsü.....	54
Şekil 8.4 1100 °C de %2 Borikasit Katkılı numunenin XRD Analiz Görüntüsü.....	54
Şekil 8.5 DM Kodlu Numunenin Otoklav Öncesi XRD Analiz Sonuçları.....	56
Şekil 8.6 DM Kodlu Numunenin Otoklav sonrası XRD Analiz Sonuçları.....	56
Şekil 8.7 900°C de Sinterlenen Otoklav DM Kodlu Numunenin XRD Analiz Sonuçları.....	57
Şekil 8.8 900°C de Sinterlenen Otoklav %2 Boraks Katkılı Numunenin XRD Analiz Sonuçları.....	58
Şekil 8.9 900°C de Sinterlenen Otoklav %2 Borik asit Katkılı Numunenin XRD Analiz Sonuçları.....	58
Şekil 8.10 1000°C de Sinterlenen Otoklav DM Kodlu Numunenin XRD Analiz Sonuçları.....	59
Şekil 8.11 1000°C de Sinterlenen Otoklav %2 Boraks Katkılı Numunenin XRD Analiz Sonuçları.....	60
Şekil 8.12 1000°C de Sinterlenen Otoklav %2 Borikasit Katkılı Numunenin XRD Analiz Sonuçları.....	60
Şekil 8.13 Ticari Sentetik Volastonit XRD Analiz Sonuçları.....	61
Şekil 8.14 Harkort Testinde Volastonit Katkılarına Göre Çatlak Oluşum Sıcaklığı Değişim Grafiği.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Çeşitli Volastonit Cevherlerinin Kimyasal Analizleri.....	2
Çizelge 2.2 Saf Volastonitin Fiziksel Özellikleri.....	5
Çizelge 2.3 Kullanım Özelliklerine Göre Volastonitin Mineralojik Özellikleri.....	9
Çizelge 3.1 Önemli Volastonit Üreticilerinin Kullanım Alanlarına Göre Volastonit Üretim Tipleri.....	11
Çizelge 3.2 Dünya Volastonit Üretimi.....	12
Çizelge 4.1 Türkiye’de Volastonit Yataklarını Rezerv Durumları.....	15
Çizelge 7.1 Sentetik Volastonit Üretimde Kullanılan Hammadde Kimyasal Analizleri.....	39
Çizelge 7.2 Sır Kompozisyonu İçin Kullanılan Hammadde Kimyasal Analizleri.....	40
Çizelge 7.3 Sentetik Volastonit Üretimi İçin Hazırlanan Reçeteler.....	43
Çizelge 7.4 Otoklav Koşullarında Sentetik Volastonit Üretimi İçin Hazırlanan Reçeteler.....	44
Çizelge 7.5 Çalışılan Sır Reçeteleri.....	45
Çizelge 7.6 Devir Sayısına Bağlı Olarak Aşınma Sınıfı ve Kullanım Yerleri.....	50
Çizelge 7.7 Lekelenme Deneyine Göre Sınıflandırma.....	51
Çizelge 8.1 Ateş Zayıyatı Sonuçları.....	62
Çizelge 8.2 Su Emme Analiz Sonuçları.....	63
Çizelge 8.3 Renk Analiz Sonuçları.....	63
Çizelge 8.4 Sır Süspansiyonlarının Akış Süreleri.....	64
Çizelge 8.5 Harkort Testine Göre Numunelerde Çatlamanın Meydana Geldiği Sıcaklıklar.....	65
Çizelge 8.6 Aşınma Dayanımı Test Sonucuna Göre Numunelerin Kalite Sınıfı.....	65
Çizelge 8.7 Lekelenme Testi Sonuçlarına göre Numunelerin Sınıflandırılması.....	66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
kg	Kilogram
g	Gram
μm	Mikro metre
kgf	Kilo gram kuvvet
T	Ton
l	litre
y	Yıl
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama

Kısaltmalar	Açıklamalar
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
XRD	X Işını Difraktometresi
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
Ltd.	Limited
DTA	Dilatometrik Termal Analiz
Tic.	Ticaret
A.Ş	Anonim Şirketi
Dak.	Dakika

1. GİRİŞ

Seramik Sanayii, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de hızla büyüyen ve gelişen bir sektördür. Ülkemizde 1960'lı yıllarda sıhhi tesisat, yer ve duvar karosu üretimine başlayan sektör günümüzde izolator, refrakter ve diğer ileri teknoloji seramikleri üretir ve ihraç eder duruma gelmiştir.

Bu hızlı ilerleme seramik hammaddeleri araştırılması, bulunması, üretilmesi üzerine de etkili olmuştur. Seramik sektöründe kullanılan birçok hammadde doğal olmasına rağmen sentetik hammadde olarak da üretimde kullanılmaktadır.

Volastonit, seramik sektöründe; ürün mukavemetini arttırması, tek pişirim karolarda pişirim süresini önemli oranlarda azalmasına imkan vermesi ve ayrıca endüstriyel kullanımda; çok uzun bir tarihçesi olmamasına rağmen günümüzde fren pedallarından, bowling toplarına, boyamada, ısı izolasyonundan koruyucu endüstriyel kaplamalara kadar geniş bir uygulama alanına sahip bir malzemedir. Fakat tabiatta temiz olarak pek bulunmayışı ve yüksek fiyatından dolayı sentetik olarak elde edilmektedir. (DPT, 2001)

Volastonit sentetik olarak, kuvars ve CaCO_3 ' ün belirli oranlarda ve sıcaklıklarda reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Ülkemizde seramik sanayinde kullanılan volastonit dışarıdan ithal edilmektedir.

Bu çalışma kapsamında, değişik kompozisyonlarla ülkemizde bulunan doğal hammaddelerden yararlanılarak ve bu hammaddelere mineralleştirici olarak bor (Boraks, Borikasit) katkı malzemesi ilavesi ile sentetik volastonit üretim çalışması yapılmıştır. Üretim tekniği olarak da normal sinterleme yoluyla sentetik volastonit üretimi ve hidrotermal yolla otoklav koşullarda sentetik volastonit üretimi gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntemle de oluşturulan sentetik volastonitlerin analiz sonuçları ışığında, ticari sentetik bir volastonit analiz sonuçlarıyla karşılaştırılmalı incelemeler yapılmış elde edilen bulgular deneysel çalışmalar sonuçlarında verilmiştir.

Her iki yöntemle de üretilen sentetik volastonit numuneleri sır bileşiminde denenmiştir. Üretilen sentetik volastonit numunelerinin sır bileşiminde kullanılabilir olup olmadıkları analizler ve testler ışığında karşılaştırılmalı incelenerek karar verilmiştir.

2. VOLASTONİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1 Tanım ve Sınıflandırma

Volastonit'in endüstriyel bir mineral olarak tanımlanması yakın zamanlarda olmuştur. Endüstriyel bir mineral olan volastonit, doğal kalsiyum metasilikat olarak tanımlanır (CaSiO_3).

Araştırmalarda kaydedilen hızlı ilerleme, mineral için pek çok endüstriyel kullanım alanı ve geleneksel minerallerin yerine kullanıldığında, volastonittin pek çok avantaja sahip olduğunu kanıtlanmıştır. İmalat esnasında karışım içindeki volastonittin birleştirici rolü, Amerikan seramik endüstrisinde geniş uygulama alanları yaratmıştır.

Volastonittin teorik bileşimi % 48,5 CaO ve % 51,7 SiO_2 'den oluşur. Fakat doğada kalsiyumun yerine demir, manganez ya da magnezyum ile bulunuşu da olabilir. Ticari anlamda değerlendirilebilen volastonittin belli yörelerden alınan numuneleri üzerinde yapılan kimyasal analizleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir. Saf halde beyaz lifsi görünümde olan mineral, impurüteler (çeşitli safsızlıklar) nedeni ile gri ya da kahverengi renk kazanabilir.

Çizelge 2.1 Çeşitli Volastonit Cevherlerinin Kimyasal Analizleri (DPT, 2001)

Oksit	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	50,90	50,90	47,12	50,72	50,58	50,49	51,55	52,06	43,50	44,92
CaO	46,82	46,90	41,72	47,64	44,70	43,01	47,13	40,49	47,67	47,06
MgO	0,85	0,10	2,72	0,16	0,78	4,59	0,10	0,60	1,00	0,52
Fe_2O_3	0,64	0,55	1,60	1,08	3,32	1,28	0,63	0,05	0,16	1,18
Al_2O_3	0,78	0,25	nd	-	-	-	0,08	0,51	0,50	0,84
MnO	0,20	0,10	nd	nd	nd	nd	0,02	0,01	nd	nd
TiO_2	0,08	0,05	nd	nd	nd	nd	0,02	0,01	nd	nd
CuO	0,05	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Na_2O	0,08	-	trace	nd	nd	nd	0,16	0,05	nd	nd
K_2O	nd	nd	trace	nd	nd	nd	0,05	0,05	nd	nd
LiO_2	nd	nd	trace	nd	nd	nd	0,04	0,01	nd	nd

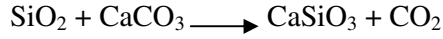
Ateş Zayıtı	nd	0,80	nd	0,48	0,97	0,97	0,42	6,16	6,60	6,01
Toplam	100,40	99,75	93,16	100,08	100,35	99,97	100,20	99,97	99,43	99,43

nd = Belirlenmemiş trace = eser * R2O3 kaydedilmiştir.

- 1.2. Essex County, N.Y. Ticari volastonit
3. Kern County, California, Ticari volastonit
- 4,5,6. Dirbat Well, Sudan, Saf volastonit kayacı
7. Lappeenranta, S.E. Finlandiya, Saf volastonit kayacı
8. Lappeenranta, S.E. Finlandiya, Ticari volastonit
- 9,10. Lappeenranta, S.E. Finlandiya, Ticari volastonit

Jeolojik olarak; skarn zanlarında kontakt 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 yada magmadan, silikat ve kireçtaşından kalsitin gelişi ile gerçekleşir.



Kuvars ve kalsit, düşük sıcaklıkta (450-600 °C) volastonitti oluşturur. Volastonit formasyonu ile, CO₂ yayılımından dolayı basınç yükselir, böylece reaksiyonun devam edebilmesi için yüksek sıcaklık ihtiyacı daha da artar. Bu sırada, CO₂ gazinin 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. Tersine reaksiyon ve kalsit oluşumu gerçekleşir.

Volastonittin oluşum itibari ile kristal sistemleri farklılık gösteren iki adet polimorfundan da bahsedilmelidir. Özellikle ABD'de çimento sanayii ve seramik sanayiindeki uygulamalarda bu durum göz önüne alınarak değerlendirme yapılmaktadır.

Kalsiyum metasilikatın mevcut iki polimorfu; düşük sıcaklık oluşumlu volastonit ve yüksek sıcaklık oluşumlu pseudovolastonit (bourgeoisite)'dir. Kabul edilen mineralojik esaslara göre, düşük sıcaklık oluşumlu volastonit α -volastonit, yüksek sıcaklık oluşumlu olanı ise β - volastonit olarak adlandırılır.

Çimento endüstrisinde ise tam tersine bir adlandırma yapılır; buna göre yüksek sıcaklık oluşumlu olana α -CaSiO₃, düşük sıcaklık oluşumlu volastonit ise β - CaSiO₃ adı verilir. Böylece α - ve β - simgelerinin kullanımı bir belirsizliğe yada karmaşaya yol açtığı için bundan kaçınılmasında fayda vardır. Düşük sıcaklık polimorf oluşumlarının birbiriyle yakından ilgili iki tipi vardır. Bunlar mineralojik olarak, triklinik kristal sistemli olup monoklinik kristal sistemli olanı da parawollastonit olarak bilinmektedir.

Monoklinik sistemde oluşan parawollastonitsin volastonitte dönüşümü mümkündür. volastonit oluşumları, çoğunlukla triklinik sistemlidir. Wonte Somma, Vesuvius, Crestmore, California ve Csiklova-Romanya'da parawollastonit oluşumları tanımlanmıştır. İki volastonit tipi de bazen benzer koşullar altında kristalleşerek bir arada oluşum gösterirler.

İri yapraklı kütleler halinde oluşan volastonit ara sıra iyi bir kristal yapı gösterir. Genellikle iğne uçlu gibi sivri görümlü yada küçük parçacıklar içinde lifli bir yapıda gözlenir,(DPT,2001).

2.2 Volastonittin Özellikleri

2.2.1 Volastonittin Kullanım Özellikleri

Volastonit seramik endüstrisinde, yapıların hızlı pişirmeye uyumlu hale gelmesi sebebiyle önemli bir ürün olarak kullanılmaktadır. Seramik bünyelerde, volastonit kullanımı önemli bir enerji tasarrufuna yol açmaktadır. Geleneksel yöntemlerle birkaç saatte üretilebilen ürünlerin pişme süreleri volastonit sayesinde daha düşük sürelerde üretilebilmektedir,(Kara,2001).

2.2.2 Kimyasal Özellikleri

Volastonitin sudaki çözünürlüğü azdır. Saf Volastonitin suda ki eriyebilirliği 0,0095gr/100ml dir. Asitlerle tepkime verir. Saf volastonit HCl ile tamamen çözünebilir. Volastonitle çözünürlüğü bilinen diğer asitler; Sülfürik asit, fosforik asit, sitrik asit, laktik ve formik asittir, (www.nycominerals.inc).

2.2.3 Fiziksel Özellikleri

Volastonitin fiziksel özellikleri Çizelge2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Saf Volastonitin Fiziksel Özellikleri (DPT,2001)

Sertlik (mohs skalasına göre)	4,5-5
Özgül ağırlık	2.8-3,09gr/cm ³
Molekül ağırlığı	116gr
Erime noktası	1540 ⁰ C
Isısal genleşme katsayısı	6.5x10 ⁻⁶ C ⁻¹
Nem içeriği	Maksimum %4
Kırılma indeksi	$\alpha= 1,616-1,640$ $\beta= 1,628-1,650$ $\gamma=1,631-1,653$
Kristal sistemi	Monoklinik yada triklinik
Olağan bulunuş şekli	İğne yada bıçak şekilli kristal agregalardan oluşan kitleler
Polimorflar	Volastonit (triklinik)- düşük sıcaklık oluşumlu Para volastonit (Monoklinik)- düşük sıcaklık oluşumlu Pseudo volastonit (triklinik)- yüksek sıcaklık oluşumlu Pseudo ortorombik yada Pseudo-hegzagonal- yüksek sıcaklık oluşumlu
Parlaklık	Camsı, şeffaf, yarı şeffaf
Renk	Beyaz, bazen krem ve gri

2.2.4 Mineralojik özellikleri

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

Volastonitin bazı kristalleri kısa dalga ve uzun dalga ultraviyole ışınlar altında floresan özellik verir ve san-turuncudan pembe-portakala kadar renk değiştirirler. Fosforesan özellik veren numunelerde vardır, 1120°C de volastonit, genleşme katsayısı artarak ve renk değiştirerek pseudovolastonite dönüşür. Bu dönüşümde saf iken beyaz olan volastonit krem yada kırmızı veya kahverenginin değişik tonlarında renkler alır. Bu renk değişimi, demir ve stronsiyumun varlığını işaret edebilir, (Can,1991).

2.3 Kullanım Alanları

2.3.1 Seramik Sanayii

Volastonitin ana kullanım alanı seramik sanayiidir. Seramik malzemeler üretimde feldspat, kalsit, kuvars, dolomit, talk gibi hammaddeler yerine veya seramik mamulün belirli özelliklerinin düzenlenebilmesinde Volastonit kullanılmaktadır. Bu sanayide volastonit sıhhi tesisat ve çinilerde çatlamayı, sıkıştırmayı, kırılmayı ve mamuller üzerindeki isi genleşmesini önlemesi bakımından aranan bir katkı maddesidir, (DPT,2001).

Seramik çamur ve sırlarında kullanıla bilen volastonit, çamurda eritici özellik göstererek, onun pişme sıcaklığını düşürür. Karbonat içeren minerallere karşın volastonit, pişirilme sırasında gaz çıkartmadığından, tek pişirim çamurlarında düşük sıcaklıklarda başarı ile kullanılır. Aynı zamanda volastonit çamurları sıcaklık değişikliklerine karşı dirençlidirler, (Arcasoy,1983).

Volastonit başka madenlerin yerini alıcı olarak diğer malzemelere oranla daha büyük bir potansiyele sahiptir. Volastonit kullanıldığında seramik ürünün gerek plastik halde, gerekse kurutulmuş halde iken dayanımı çok yüksektir. Volastonit

ayrıca kurumayı hızlandırır, nemlilik genişlemelerini asgariye indirir. Hamurdaki miktarı arttıkça fırınlama sürecinde kılma söz konusu olduğundan yakıtta da tasarruf sağlar, (DPT,2001).

2.3.2 Boya Sanayii

Volastonit, boya endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanılır. Amerika'da seramik sanayiden sonra en çok bu alanda tüketilmektedir. Bu endüstri dalında genellikle binaların kaplama boyasında; astar, emisyon boya ile yağlı ve sulu boyalarda da kullanılmaktadır. Bu sanayide kullanılması rengi, çubuksu özelliği ve düşük yağ absorpsiyonu gibi özelliklerindedir. Çok parlak beyazlığı dolayısıyla beyaz ve renkli boyaların elde edilmesinde kullanılır. Volastonit boya, asidik ortamlar için uygun değildir. Volastonit katkı boya düzgün bir yüzey sağlar ve küflenmeye karşı dayanıklıdır.

2.3.3 Plastik Sanayii

Volastonit, plastik ve kauçuk sanayinde yarı mukavim katkı maddesidir. Sentetik volastonit bu alanda daha çok kullanılır. Fakat doğal volastonit genellikle sakız, lastik, suni kösele (poliüretan) ve ayrıca siyah olmayan değişik lastiklerin (kauçukların) elde edilmesinde kullanılır. Volastonit katkı plastikler daha az absorpsiyonu, daha düşük dielektrik katsayısı ve daha düşük viskozite gösterir. Volastonit isi ile sertleşen, nemsiz emici, astara ve yine isi ile yumuşayan kalıba şekil vermeyi şiddetlendirici özelliği nedeniyle plastikte kullanılmaktadır.

2.3.4 Aşındırıcı Olarak

Volastonit, aşındırıcı özelliği olan seramikler ve disk şeklindeki bileme taslarının imalinde, çabuk aşınıp tükenmeyi engellemek için kullanılır. Böyle bir karışımda dayanım artar, fakat yoğunluk değişmez. En yüksek dayanım böyle bir karışımın 1200 °C sıcaklığa tabi tutulup soğutulması ile elde edilir.

2.3.5 Mineral Yünü Eldesinde

Volastonit mineral yünü eldesinde de kullanılır. Bu kullanım için hammadde öğütülür, sonra macun haline gelene kadar suda karıştırılarak 1500 °C'deki

fırlara gönderilir. Bu fırnlarda viskoz kütleler yerine gayet ince fiberler elde edilir. Bu fiberler bir başka bölümde tabakalanır, sarılır, ambalajlanır ve ses ve isi izolasyonların da çok geniş bir uygulama alanı bulur. Bu lifli yapısı ve asbestin yarattığı sağlık sorunları nedeniyle, asbestli ve lifli talkı ikame etmek üzere kullanılır. Fakat lif boyu ve esnek olmayışı yüzünden bu görevi tam bir asbest gibi üstlenemez. Ancak lifli yapısı dolgu maddesi olarak çok uygundur. Bu uygulamasıyla da asbesti ve talkı ikame eder. Ayrıca volastonit asbesti portland çimentosu için avantaj sağlar.

2.3.6 Kaplama ve Tarım İşlerinde

Volastonit ayrıca kaplama ve kağıt endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanılır. Sentetik kalsiyum silikat, toprak düzenleyici ve verim arttırıcı olarak kireçtaşı yerine tarımda kullanılmaktadır. Bu nedenle Volastonitte aynı amaçla tüketilebileceği düşünülebilir.

2.3.7 Cam Sanayi

Volastonit mineral özelliği nedeniyle cam sanayinde, parlaklığı ve sağlamlığı ile naylon sanayiinde kalıplama işlerinde kullanılabilir. Kuzey Amerika'da cam yapımında kireçtaşı ve kum yerine volastonit kullanma çalışmaları yapılmaktadır. 1936'da özellikle kırılmaz ve ateşe dayanıklı cam türlerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

2.3.8 Diğer Kullanım Alanları

Volastonit ayrıca yer ve duvar karolarında, elektrik izolatörleri ile abrasif disk imalinde, ateşe dayanıklı (refrakter) mamul üretiminde, yapışkanlarda, sulayıcılarda kullanılır.Çizelge2.3'de Volastonitin kullanımında aranan özellikler verilmiştir.

Çizelge2.3 Kullanım Özelliklerine Göre Volastonitin Mineralojik Özellikleri(DPT,2001)

Kullanım Yeri	İstenilen Özellik
Seramik kalitesi	Minimum %90 volastonit, maksimum %4 ateş kaybı,maksimum %0,3 Fe ₂ O ₃
Seramik ve sır kalitesi	Minimum %95 volastonit, minimum %90 parlaklık
Boya yapımı	Minimum %90 volastonit, %90'ın üzerinde parlaklık
Plastik ve dolgu kalitesi	Minimum %95 volastonit, minimum %90 parlaklık
Metalürjik kalite	Minimum %80 volastonit, %1 Al ₂ O ₃
Mineral yünü kalitesi	Minimum 20:1 aspect oranı

3.DÜNYADA MEVCUT DURUM

3.1 Rezervler

Dünyanın önemli volastonit yatakları ABD, Rusya, Finlandiya, Romanya, İsveç, Meksika, Yugoslavya, Japonya, Avustralya, Hindistan ve Kanada'da bulunmaktadır.

ABD'nin New York eyaletindeki Fox Knoll yatağı dünyanın en büyük volastonit yatağıdır. % 55-65 volastonit içeren bu kayaç saf volastonitten saf granada kadar değişmektedir. Görünür rezervi 7 milyon tondur. Kaliforniya eyaletinde de çeşitli yataklar bulunmaktadır.

Meksika'nın Zaca Tekas eyaletinde Lablanka yöresinde granat ile birlikteki volastonit yatağının 30 milyon ton görünür, 40 milyon ton muhtemel ve 53 milyon ton da mümkün rezervi vardır. Morelas'da 200.000 ton rezervli başka yataklar bulunmaktadır. Ayrıca Chiapas'da da bazı oluşumlar bilinmektedir.

Finlandiya'da Lappeeranda Rapakivi granitinin sardığı Aveen kireçtaşları içinde büyük volastonit yatakları mevcuttur.

Çin'in Yunnan bölgesinde 50 milyon tonluk bir rezerv vardır. Bunun % 70'den fazlası kaliteli kabul edilebilir.

Rusya'da Özbekistan ve Kazakistan'da 50'den fazla volastonit zuhuru bilinmektedir. Bunların bir kısmı ekonomik büyüklüktedir. Sibiryada Yakutya bölgesinde de yüksek tenörlü (% 70-80) volastonit yatakları bilinmektedir.

G.Afrika'da metamorfik kayalar içinde tahmini 70.000 tonluk bir volastonit rezervi vardır. Japonya'da granit kontaktı içinde 120.000 tonluk bir volastonit rezervi saptanmıştır. Hindistan'ın Rajasthan eyaletindeki Belkapahar yatağı 1969'da keşfedilmiş olup, görünür rezervi 50 milyon ton, muhtemel rezervi ise 200 milyon tondur.

Kanada'da Fintry'de bulunan volastonit yatakları Mesozoik granitinin Paleozoik çökeltileri kestiği kontakt boyunca oluşmuştur. Volastonit tenörü % 22-52 olup diopsit-granat ve klinopiroksenler ile birlikte bulunmaktadır. Toronto ve Ottawa arasında yer alan Delora wollastonit zuhuru aşağıda belirtilen dört zonda etüd edilmektedir.

1.zon : Kuzeydeki zon 600.000 ton ve % 38'lik toz volastonit üretebilecek zondur.

2.zon : Testlerde asikuler olduğu açıklanmış olup, 800.000 ton % 29 volastonit ve % 55-60 kalsit içeren bir zondur.

3. ve 4. zonlar : 500.000 ton % 28-36 volastonit içeren bir zondur.

Yunanistan'ın 300.000 ton rezerve sahip olan Kimmeria yatağı % 66-70 wollastonit ve % 10 kalsit içermektedir. Yeni Zellanda'nın Tabaka Hill yöresinde 500.000 tonluk bir rezervi vardır. Namibya, Usahos yöresinde 40.000 tonluk bir rezerve sahiptir, (maden.org.tr).

3.2 Üretim

3.2.1 Üretim Teknolojisi

Dünyada cevherleşme ve oluşum sürecine göre değişken yöntemler uygulanmaktadır. Volastonit konusunda genel olarak açık işletmecilik

yapılmaktadır. Üretilen cevher triye edilmekte, kırılarak uygun tane iriliğine getirilip manyetik seperasyon ve flotasyon gibi cevher zenginleştirme işlemlerine tabi tutulmaktadır. Kurutulmuş ince öğütme işleminden geçirilen numune % 51-53 SiO₂, % 43-45 CaO, % 0.5 Al₂O₃, % 0.2 Fe₂O₃, % 0.3 MgO içeren -50+200 mesh boyutunda konsantre cevher olarak paketlenir.

3.2.2 Sektörde Üretim Yapan Kuruluşlar

ABD’de NYCO ve R.J Vaderbild, Hindistan’da Wolken Ltd., Finlandiya’da Partek, Meksika’da Generals de Minerals SA.

Bu sektörler üretimin önemli bir bölümünü sağlamaktadırlar. Ayrıca Özbekistan ve Çin’de yer almaktadır. Çizelge 3.1’de volastonit üreticilerin kullanım alanına göre volastonit üretim tipleri yer almaktadır.

Çizelge 3.1 Önemli Volastonit Üreticilerin Kullanım Alanlarına Göre Volastonit Üretim Tipleri(DPT,2006)

Volastonit tipi	Şirket adı	Asbest ikamesi	Perform dolgusu	Genel dolgu	Boya	Seramik	Erikten olarak
Asiküler	NYCO	X	X		O		
İğne şekilli	WOLKEM	X	X		O		
Mikronize	NYCO		X	X	X		
İğne şekilli	PARTEK		X	X	X		
	NYCO			X	X	X	O
	PARTEK			X	X	X	X
Toz	VANDERBİLT			X	X	X	X
	ÇİN			X	X	X	
	SENTETİK			X	X	X	X

X: asıl kullanım alanı

O: tali kullanım alanı

3.2.3 Dünyada Volastonit Üretimi

Dünyanın volastonit üreten başlıca ülkeleri ve üretici kuruluşlarına ilişkin öz bilgiler aşağıda sunulmuştur. Çizelge 3.2'de dünyada volastonit üreten önemli ülkelerin yıllara göre dağılımı verilmektedir.

Çizelge3.2 Dünya Volastonit Üretimi (x 10³) (DPT,2001)

Ülke	1992	1993	1994	1995	1996	1997
A.B.D	120	120	130	130	150	150
Çin ^x	100	120	120	120	200	200
Hindistan ^x	58	81	68	90	90	80
Finlandiya	28	27	28	30	22	21
Meksika	27	36	29	20	28	21
Toplam	333	384	375	390	490	472

x : tahmini

ABD : Dünyanın ve Amerika'nın en büyük volastonit üreticisi New York Willsboro'daki NYCO' dur. Şirket Levis'deki Seventy Mountain açık işletmesinde volastonit üretmektedir. 1989 yılı boyunca NYCO'nun ürettiği nihai volastonit 70.000 tondur. NYCO'nun rezervlerinde graniti volastonitten ayırmak için yüksek güçlü manyetik ayırma gerekmektedir.

Volastonit yanında ayrıca talk, mika ve kil işletmekte olan NYCO, bünyesine 1989'da ayrıca 20.000 t/yıl'lık değişik mineraller işleme olanağı eklemiştir. Şirketin Willsboro volastonit tesislerini 1991 - 1992 yılları boyunca büyütmesi beklenmektedir. Dünya pazarlarında kendine uygun bir yer edinebilmek için üretimini iyi kalite ve değişik kimyasal özellikli Volastonit konusunda odaklaştıran NYCO ürünleri 100.325 ve 400 mesh'lidir.

Bir diğer Amerika' lı üretici şirket olan R.T. Vanderbilt Co. Ltd., Harrisville'de düşük demirli, az kalsit ve prehnit ve çok az da diospit içeren volastonit üretmektedir. Üretimde öğütme ve harmanlama esastır. Şirketin 40.000 T/y'lik üretimi seramikler için 200 mesh'lik, plastikler ve boyalar için 325 mesh'lidir.

Vanderbilt ayrıca, Hollanda'daki Ankersmit Holding BV'ye 200 ve 325 mesh'e öğütölmek üzere ham malzeme de satmaktadır.

FINLANDİYA : Finlandiya Avrupa'daki en önemli volastonit üreticisi ölkedir. Ülkenin büyük üreticisi Partex, Avrupa pazarındaki egemenliğini sürdürürken ABD ve Hindistan üreticileri ile de yarışmaktadır. Partek, Lappeenranta'daki zengin oluşumlardan Volastonit üretmektedir. 40.000 T/y'lik bir kapasiteye sahip olan şirket % 18-20 volastonit içeren cevherlerine, kalsiti yüzdürüp volastoniti çökeltten bir köpük flotasyonu tekniğı uygulamakta basarilidir. Partek'in uygulamasında volastonit konsantresi manyetik ayırmaya bağılıdır ve demirli empretürlerin ayrılmasını, sıkıştırma, vakumlu filtrasyon ve öğütme ile yüksek kaliteli demir ürünlerinin eldesi izler. Şirket 70,200,325,400,625 mesh'lik toz ve 10,20,40,63'luk iğne yapısında volastonit üretmektedir. Ürünler seramik piyasası başta olmak üzere, plastik ve boya sanayiine hizmet eder.

HİNDİSTAN : Hindistan'daki tek volastonit üreticisi Wolken PVT'dir. Şirket Belkapahar'daki madeninden volastonit ve kalsit üretmektedir. Üretilen volastonitin bir kısmı toz, diğere bir kısmı parça seklindedir. Toz tipi ürün (300,200,100,60 mesh) Kemolit adi ile satılmaktadır. Wolkem ürünleri seramik sırlarında, sıhhi tesisatta, çatı kaplamalarında, mineral refrakterlerde ve plastiklerde hizmet verecek özelliktedir.

MEKSİKA : Meksika'da volastonit üretimi ile uğrasan üç firma vardır. Volastonita De Meksiko S.A. yakın zamana kadar ülkenin önemli üreticisi idi. Ancak 1989 yılında şirket Arcillas Industriaces De Duranga S.A.'ya satılmış olup, üretim faaliyeti yoktur. İkinci volastonit üreticisi olan Minerales Y Maquilas Del Norte S.S. (M.M.N.) Zacatecas bölgesinde, La Blanca'daki madeni çalıştırmaktadır. Nihai volastonit üretimi 900 T/y'dir. MMN, 1990 yılı sonunda kapasitesini arttırmak için büyük bir primer kırıcı tesis etmiştir. Meksika'daki diğere bir üretici olan General De Minerales, Lamosa grubunun bir yan kuruluşu olup 1990 yılında tahminen 6.000 tonluk bir üretim yapmıştır.

KANADA : Kanada'da Toronto ve Ottawa arasındaki Delora yatağındaki volastonit varlığını işlemek üzere Cominco Ltd. (% 51) ve Platinova Resources Ltd. (% 49) şirketleri bir ortaklık kurmuşlar, pilot tesislerindeki testlerini

tamamlamışlardır. Delora mineralizasyonu kalsit-volastonit ve diopsitten oluşmuştur. Önce flotasyon ile volastonit ve diopsit kalsitten, sonra da manyetik ayırma ile volastonit diopsitten ayrılarak, böylece konsantre volastonit kazanılacaktır. Ortaklığın üreteceği volastonit özellikle seramiklerde ve metalürjide kullanılabilir gibidir.

SİLİ : Ülke yüksek kaliteli volastonit içeren tek yatak Valparaiso'dadır. Toplam üretimi 500 T/y olup iç pazara seramik, boya ve dolgu işleri için arz edilmektedir.

YUGOSLAVYA : Government Research Organisation (GRO) volastonit konusunda araştırmalar yapmaktadır. Şirket laboratuvar ölçeğinde flotasyon ve elektromekanik ayırma ile % 90'lik volastonit konsantresi elde etmektedir. Bu konsantre % 1'den az CaCO₃ ve max % 0.5 Fe₂O₃ içermektedir.

NAMİBIA : Ülkede Usakas'daki madende 1984 ortalarına kadar, çok saf, beyaz volastonit üreten Martu-Robson Ltd. yılda 4.800 ton üretim yapmakta iken bugün üretimini durdurmuştur.

YUNANİSTAN : Ülkede, Kimmeria'daki volastonitler için Metallic-Industrials Minerals Mevior S.A. 500 T/y kapasiteli bir pilot tesis kurmuştur. Yataktaki 300.000 tonluk cevher % 60-70 volastonit yanında kalsit de içermektedir, (DPT,2006).

3.3 Tüketim

Yıllık tüketim miktarı 1.300.000tondur. bu değer sentetik volastonite aittir.

3.4 Çevre Sorunları

Volastonit ocaklarındaki ve zenginleştirme çalışmalarındaki en büyük sorun lifsi yapıdan dolayı, silikozis ve asbestozis gibi solunum yolu ve sindirim hastalıklarına neden olmasıdır. Ocak işletmeciliğinde tozsuzlaştırma işlemlerinin iyi yapılması, posaların yeraltı suyunu etkilemeyecek şekilde depolanması gerekmektedir. Öğütme ve zenginleştirme çalışmalarında da tozsuzlaştırma ve su kaynaklarının etkilenmemesi sağlanmalıdır.

4. TÜRKİYEDE MEVCUT DURUM

4.1 Volastonittin Türkiye de Bulunma Şekilleri

Türkiye'de; Bursa, Çanakkale, Balıkesir'de volastonit oluşumları bilinmektedir. Bunlar kireçtaşı, mermer ve granit kontaktlarında düzensiz yataklar şeklinde oluşmuştur.

4.2 Rezervler

MTA Genel Müdürlüğü kayıtlarına geçmiş bulunan Türkiye'de bilinen volastonit yatakları ve rezerv durumlar kimyasal analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

Çizelge 4.1 Türkiye'de Volastonit Yataklarının Rezerv Durumları (DPT,2001)

Yeri	Tenör	Oluşum Şekli	Rezerv
Bursa(İnegöl)	%48 SiO ₂	Mermer-Granit	1.073.000ton (Seramik Kalitesinde)
Tahta Köprü	%48 CaO	Konaktında	
Çanakkale (Bayramiç)	%48 SiO ₂	Mermer-Granit	5000 ton
Karaköy	%48 CaO	Konaktında	(Seramik Kalitesinde)
Çanakkale (Çan)	%44,5 SiO ₂	Mermer-Granit	Belirsiz
Etili	%39,5 CaO	Konaktında	
Çanakkale (Yenice)	%45 SiO ₂	Granit-Mermer	5000 ton
Kireçlitepe	%45-32 CaO	Konaktında	
Balıkesir (Kepsut)	%59 Tüvenan	Granit- Kireçtaşı	500.000 ton
Serçeören	Volastonit içerikli	Konaktında	

4.3 Üretim

4.3.1 Üretim Yöntemi ve Teknolojisi

Su anda Türkiye'de, Çanakkale Seramik fabrikalarına ait Çanakkale-Bayramiç volastonit ocağı ile İnegöl civarında Olcay Göksu'ya ait volastonit ocağında ekonomik rezervler bulunmaktadır. Düzensiz kafalar halinde bulunan cevher, tespit edilen kafaların üretimle takibi şeklinde üretilmektedir. Açık işletmecilik yöntemleri uygulanmaktadır. Patlatılarak üretilen cevher, triyajla kalitelerine göre ayrılmaktadır.

Çanakkale Seramik fabrikaları bünyesinde 2 kalite volastonit üretimi yapılmaktadır. 1.Kalite cevherlerde Fe_2O_3 max % 1,5, CaO min % 45, SiO_2 min % 45'dir. 2.Kalite cevherlerde ise Fe_2O_3 max % 3, CaO min % 40, SiO_2 min % 40 civarındadır.

4.3.2 Sektörde Üretim Yapan Önemli Kuruluşlar

Sektörde Bayramiç-Karaköy volastonit ocağını çalıştıran Kale Madencilik Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.S. tek üretici kuruluştur.

4.3.3 Tüketim

Türkiye'de şu anda fayans ve sır imalatında az miktarlarda kullanılmaktadır. Diğer endüstri dalları ile birlikte yaklaşık 2.000 ton/yıl tüketim yapılmaktadır.

4.5 Çevre Sorunları

Açık işletme olarak çalışan volastonit ocaklarında tahrip olan alanın tekrar kazanılması mümkündür. Ocak posalarının yeraltı suyunu etkilemeyecek şekilde biriktirilmesi gerekmektedir. Ocak çalışmalarında ve öğütme-zenginleştirme tesislerinde en önemli problem meslek hastalığına yol açan tozdur. Bu nedenle mümkün olduğunca, sulu sistemlerle çalışılması ve tozsuzlaştırma faaliyetlerinin yapılması gerekmektedir, (DPT,2001).

5. SENTETİK VOLASTONİT ÜRETİMİ

Volastonit, sentetik olarak da üretilir. Yıllardır ABD, Danimarka, İtalya, Almanya ve Rusya sentetik meta silikatlar üretmektedirler. Sentetikler çoğu zaman sulu olup susuz tiplerinin hiçbiri doğal volastonitin kristal yapısında değildir.

Danimarka'da sentetik kalsiyum meta silikatlar ülkede çok bulunan tebeşir ve kumdan elde edilir ve synopal ticari adını alırlar. Tebeşir ve kum, eritken rolü gören az miktarda dolomit ile çamur halde karışır. Bu çamur 1560 °C'de kavrulur. Katılaştıkça elenir ve ikinci bir fırında 1250 °C sıcaklıkta tekrar kavrulur. Nihai ürün hemen hemen köseli, beyaz renkli ve opak olup % 50 kadar volastonitten ibarettir. Ayrıca yanında $Ca_2Al_2SiO_7$ (gehlenit) ve $MgCa_2SiO_7$ (akarmanit) de vardır. Sentetik üretilen "synopal" mozaik yapımına, yer ve çatı kaplamalarındaki kullanıma uygundur.

İtalya'da sentetik volastonit "wollanita" diye bilinir ve silis, kum, tebeşir ve dolomitten Danimarka'dakine benzeyen bir teknikle üretilir. Wollanita yol malzemesi, aşındırıcı olarak ve seramiklerde kullanılır.

Almanya'nın Rheinische Kalksteinwerke GmBh (RKW) şirketi, Wulfrath'da uzun yıllardır kireçtaşı ve kireç üretmekte olup 1970'lerde deneysel olarak sentetik volastonit üretimine başlamıştır. Kalsiyum karbonat, kalsiyum silikat ve sönmemiş kireç gibi malzemeler kuvars ile karıştırılır. Bu homojen karışım 1450 °C'nin üzerinde kavrulur ve sonra öğütülür. Ürünler içerdikleri Fe_2O_3 yüzdelere göre değişik alanlarda kullanılır.

Belçika'da Eternit Group'un bir teknik kolu olan Redco SA., sulu kalsiyum silikat senteziyle, kristal yapısı volastonite çok benzeyen xonolite minerallerini oluşturdu. Ülkede üretilen sentetik volastonit "promaxon" ticari adı ile bilinmektedir.

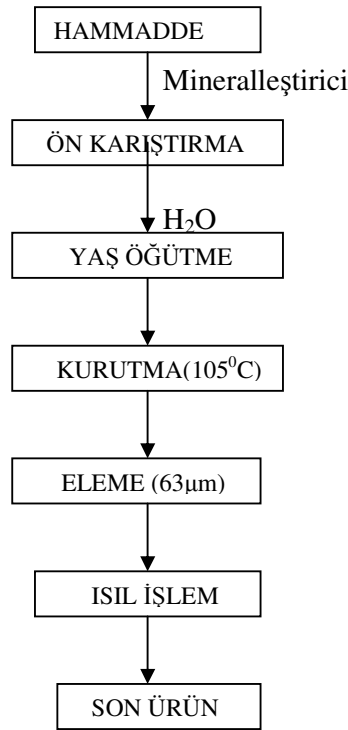
Sentetik volastonitler $CaSiO_3$ - $FeSiO_3$ sisteminde bir kati solüsyon meydana getirirler. Bu kombinasyonda bazen silis yerine utan geçebilir. Bu takdirde volastonitin pseudowollastonite dönüşüm ısısı artar. volastonitin seramikte kullanılabilmesi için fırınlama sırasında hacim değişikliği olacağından titan elementinin karışımda olması istenir, (DPT,2001).

5.1 Sentetik Volastonit Üretim Yöntemleri

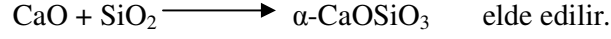
Sentetik volastonit üretim yöntemleri üç başlıkta incelenebilmektedir. Bunlar;

- 1- Katı hal reaksiyonu yolu ile
- 2- Kalsiyumhidrosilikat yolu ile
- 3- Sinterleme yolu ile

Katı Hal Reaksiyonu: Katı hal reaksiyonu; ergimiş toz dışındaki katı hal bileşenleri arasındaki reaksiyondur. Üretim esnasında izlenecek akış şeması aşağıdaki gibidir.



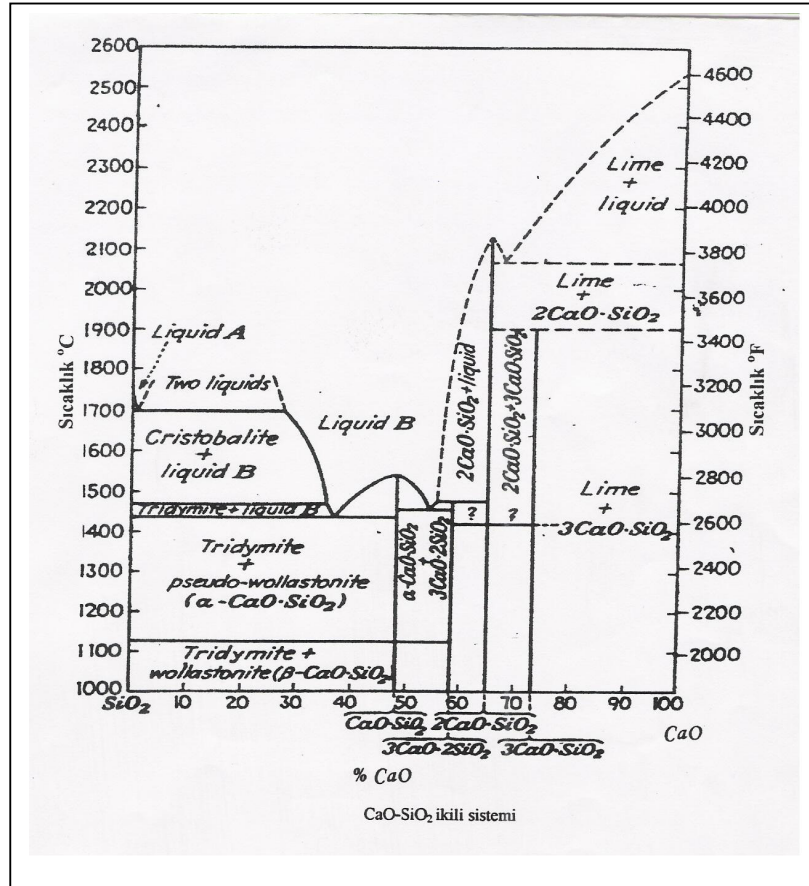
Volastonitin katı hal reaksiyonu ile en uygun üretimi ilk bileşenler olan özel yüzeylere sahip CaO ve SiO₂ nin kullanımıyla elde edilmektedir. Kuvarın partikül durumundan öğütülmüş hale dönüşmesi için gerekli olan enerji tüketimi fazladır. Buda üretim maliyetini yükseltmektedir. Bu yöntemle kuvar 1:1 oranında CaO ile karıştırılır, su ilave edilerek bilyeli değirmenlerde öğütülür. Sonunda 1240⁰C de 2saat kalsine edilir. 20-1240⁰C arasındaki ısıtma periyodu 6 saattir. Bu reaksiyon sonunda



1930'lu yıllarda Hedwall ve Jander katı hal reaksiyonunun uzun zaman aldığını ve reaksiyonun hızının büyük ölçüde temel bileşenlerin spesifik yüzey alanına bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. Temel bileşenlerin $2\text{m}^2/\text{g}$ daha aşağıda öğütülmesi gerekmektedir. Buda maliyeti artırmaktadır.

Doğal kaynaklardan elde edilmiş değişik oranlardaki CaO/SiO_2 karışımlarına teorik CaO/SiO_2 oranına getirmek için CaO ve MgO ca zengin ilaveler (kalsit, dolomit, magnezit) yapılabilir. Karışım oranları ikili faz diyagramları (şekil 5.1 ikili faz diyagramı) hakkında detaylı bilgiye dayanılarak seçilebilir.

Şekil 5.1 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ İkili Faz Diyagramı



Mineralleştirici ilaveler az miktarda kullanıldıkları halde mineral üretiminde önemli rol oynarlar. Kara (Kara,2001) yaptığı çalışmada kalsit ve kuvars karışımlarından sentetik volastonit üretimi üzerine çalışmıştır. Deneysel çalışmalarında mineralleştiricilerin (CaMgCO_3 , NaCl , Na_2SO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3) volastonit oluşumu üzerindeki etkilerini araştırmış ve en uygun mineralleştirici oranını, kalsinasyon sıcaklığının ve tane boyutunun belirlenmesi üzerine çalışma yapmıştır.

Yaptığı çalışmada öncelikle uygun mineralleştiriciyi saptamak üzere olmuştur. Bunun için %2 ilaveli Na_2SO_3 ve CaMgCO_3 ve mineralleştiricisiz numuneleri öğütme,(2 saat) kurutma ve kalsinasyona (1100°C) tabi tutmuş ve sonra XRD sonuçlarına göre en iyi mineralleştirici olarak Na_2O 'nun seçilmesine karar vermiştir. En uygun mineralleştirici tespitinden sonra uygun mineralleştirici kaynağını tespit etmek için NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 katkılı numuneler hazırlayıp yine aynı şartlarda muamele edip XRD sonuçlarına göre en iyi mineralleştirici kaynağı olarak Na_2CO_3 tespit etmiştir.

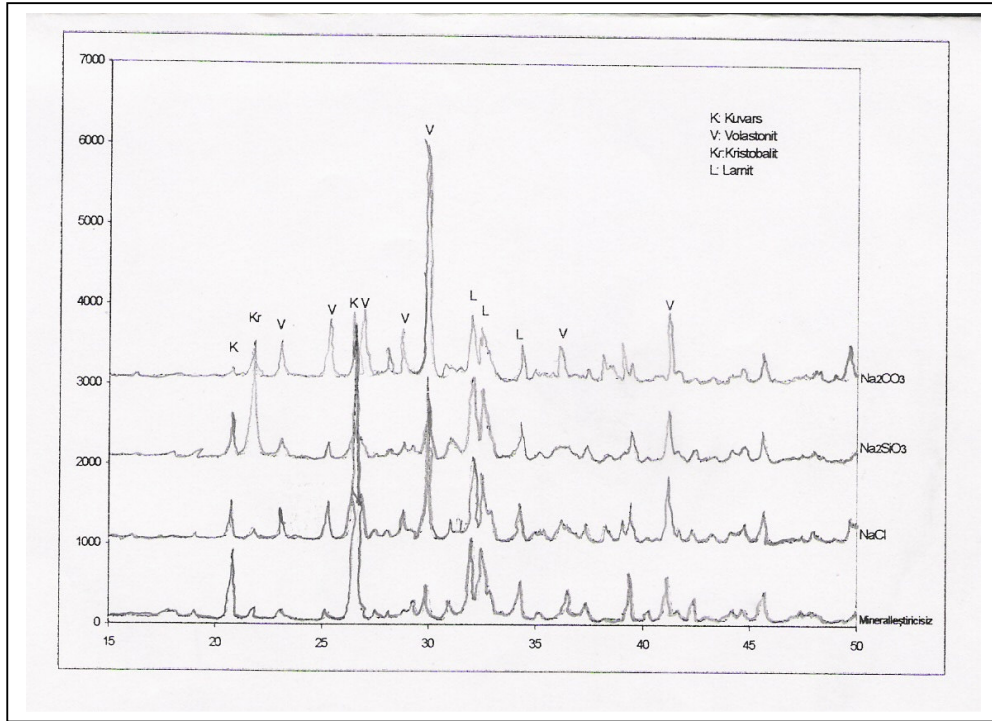
Kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi için yaptığı çalışma da ise $1000-1300^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiş Na_2CO_3 katkılı numuneleri kullanmıştır elde ettiği XRD sonuçlarına göre reaksiyona girmeyen kuvars miktarı kalsinasyon sıcaklığı 1000°C den 1150°C ye doğru yükseldikçe azalmakta ve kalsinasyon sıcaklığı 1150°C den arttığında ise kuvars miktarı yine arttığını gözlemlemiştir.

Bir diğer yaptığı çalışma ise öğütme süresinin yani tane boyutunun volastonit oluşumuna etkisidir. Bunun için Na_2CO_3 ilavesiyle hazırladığı karışımları sırt değirmeninde 1-2-3 saat sürelerle öğütmüştür. Kurutma işleminden sonra hazırladığı numuneleri 1150°C de kalsinasyona tabi tutmuştur. yaptığı XRD analiz sonuçlarına göre en yüksek volastonit oluşumu 3 saatlik öğütme sonucu elde edilen $5,5\mu$ ortalama tanecik boyutuna sahip numunede gözlemlemiştir.

Mineralleştirici olarak birde Lityum iyonunun etkisini araştırmış ve elde ettiği verilere göre %2'lik LiCO_3 katkısının tam volastonit oluşumunu sağladığını gözlemlemiştir.

Genel olarak elde ettiği sonuçlar ise mineralleştiricinin sentetik volastonit üretiminde önemli rolü olduğu ve az miktarda katılmasına rağmen sonucu olumlu yönde etkilemekte olduğunu, Na_2CO_3 ve LiCO_3 sentetik volastonit üretiminde uygun mineralleştiriciler olduğunu, Na_2CO_3 ile elde edilen numunelerde bir miktar larnit ve kuvarsa rastlamış, LiCO_3 mineralleştirici olarak kullanıldığında tam volastonit oluştuğunu gözlemlemiştir fakat LiCO_3 un pahalı bir hammadde olması ve temel bileşenlerin (CaCO_3 - SiO_2) yüksek saflıkta ve iyi ve iyi öğütülmüş halde olmaları üretim maliyetlerini yükseltmekte olduğunu, kalsinasyon süresinin araştırılması LiCO_3 yerine kullanılabilir mineralleştiriciler konusunda ilave çalışmalar yapılması ve Na_2CO_3 - LiCO_3 kombinasyonları ve bunun yanı sıra lityum içeren minerallerin mineralleştirici olarak etkisinin araştırılması konusunda neticeye varmıştır. Şekil 5,2 de Mineralleştirici yardımıyla üretilen Volastonit XRD görüntüleri verilmektedir, (Kara,2001).

Şekil 5.2 Mineralleştirici İlaveli Sentetik Volastonit XRD Analiz Görüntüleri.

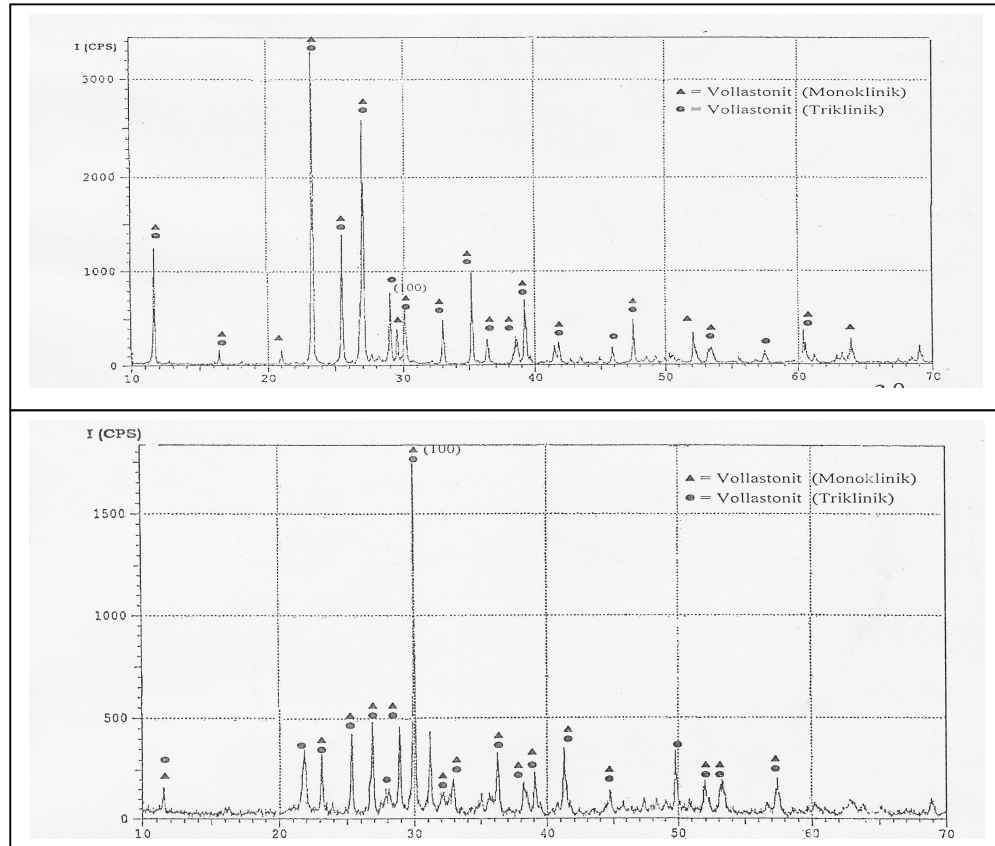


Akpınar (Akpınar, 2002) yaptığı çalışmada sentetik volastonit üretilen ürettiği sentetik volastoniti ticari sır yapımında kullanılabilirliğini doğal volastonitle karşılaştırmalı olarak araştırmıştır. Yaptığı çalışmada Diatomit, mermer atıkları,

Antalya Ferrokom silika fümü, kalsit ve sodyum feldspat kullanmıştır. CaO/SiO₂ mol oranları 1:1 olacak şekilde hazırladığı SM, DK, DM kodlu karışımlar ve ayrıca %10-20 oranında sodyum feldspat ilavesi ile DM10, DM20, DK10, DK,20 kodlu karışımlar hazırlamıştır. Hazırladığı karışımları presleme tekniği ile şekillendirip tüm numuneler 1100⁰C de laboratuar tip fırında 2saat sinterleyip XRD sonuçlarını ticari kullanıla bilir bir volastonitle karşılaştırmıştır.

Elde ettiği XRD sonuçlarına göre SM kodlu numune ve doğal volastonit numunelerinin her ikisinde de 2 teta 30⁰ de triklinik ve Monoklinik formda CaSiO₃ fazının 100'lük piklerini tespit etmiştir. Doğal volastonitin pik büyüklükleri SM kodlu numuneye nazaran daha büyük olduğunu gözlemlemiştir. Şekil 5.3' de görülmektedir.

Şekil 5.3 SM kodlu Numunenin ve Doğal Volastonitin XRD Görüntüleri



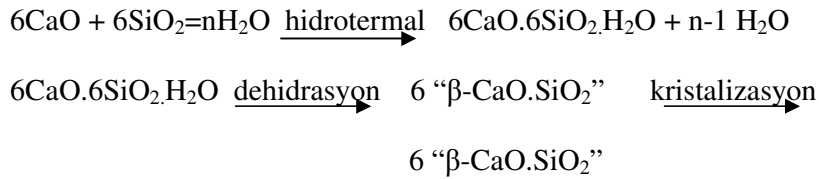
Genel olarak elde ettiği sonuçlar ise sentetik olarak SM kodlu numuneden elde edilen volastonit doğal volastonit değerlerine yakın olduğudur. Sentetik volastonitin gerek ham halde karakterizasyonu gerekse sır bileşimine sokulduktan sonraki karakterizasyonu değerlendirildiğinde volastonitin kimyasal olarak sentezlenebilirliğinin yanında fiziksel açıdan doğal volastonit ile aynı özellikleri sağlamada biraz yetersiz kaldığı yargısına ulaşmıştır, (Akpınar,2001).

Kalsiyumhidrosilikat yolu ile : Karşılaştırma yapmak için Kalsiyumhidrosilikat yöntemi ile volastonit üretimi araştırılmıştır. Volastonit içindeki tetrahedro SiO₄ üçü bir zincir yapıya sahiptir. Bu zincirler arasındaki bağların uzaklığı 7,3 Å dur. Kalsiyumhidrosilikatlar da üç zincirli bir yapıya sahiptir.

Bunlar da;

Nekoite	Ca ₃ (Si ₆ O ₁₅)8H ₂ O
Okenite	Ca ₃ (Si ₆ O ₁₅)6H ₂ O
Xonotlite	Ca ₆ (Si ₆ O ₁₇)(OH) ₂
Foshchagite	Ca ₄ (SiO ₃) ₃ (OH) ₂
Hilhebrandite	Ca ₂ (SiO ₃)(OH) ₂
Tobermonite	Ca ₅ (Si ₆ O ₁₈ H ₂)4H ₂ O

Kalsiyumhidrosilikat yoluyla yapılan üretim şematik olarak aşağıdaki gibi belirtilebilir, (Kara, 2001).



Sentetik volastonit

İbanez ve Sandavol yaptıkları çalışmada Kalsiyumhidrosilikat sentezini otoklav ve atmosfer basıncı altında hidrotermal yöntemle başarı ile gerçekleştirmişlerdir. Volastonit hidrosilikatların 1000 °C gibi düşük sıcaklıklarda ısı işleme tabi

tutulmasıyla sentezlemişlerdir. Hidrotermal metotlarda basınç altında su ve katılar arasındaki reaksiyonu hızlandırmak amacıyla suyun normal kaynama sıcaklığının biraz üzerindeki sıcaklıklar kullanılmaktadır. Hidrotermal metot basınç altında ve normal kaynama sıcaklığının üzerinde sıcaklığa sahip suyu katılar arasındaki reaksiyonu hızlandırmak için kullanır.

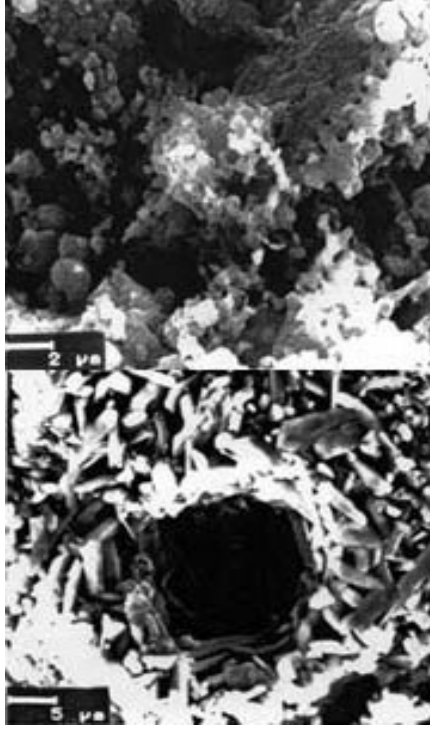
İbanez ve Sandavol otoklav yöntemi ile Kalsiyumhidrosilikat sentezi doğal ve işlenmiş İspanyol Diatomitleri ve ticari bir kuvars silika jel, kalk kompozisyonlarını $\text{SiO}_2 / \text{CaO}$ oranlarını 1:1 olacak şekilde ayrı ayrı karışımlar hazırlamışlardır. İlk aşamada diatomitin ve kalk içerisindeki CaCO_3 ü Ca(OH)_2 ye dönüştürülmesi için bu iki hammadde ayrı ayrı $950\text{ }^\circ\text{C}$ deki iki saat kalsine edildikten sonra de iyonize su ile bekletmişlerdir ve oluşturulan ürün kurtulmuştur. Kalsiyum hidroksite dönüştürülen kompozisyonlar deney numuneleri için karışımlar hazırlanmış izopropil alkol içerisinde homojenisasyonu ve 63 mikrometre elek bakiyesi % 3 oluncaya kadar öğütülmesinden sonra otoklav koşullarda 2,5,8,10,15,20 kgf / cm^2 basınçlar altında 1-12 saat numuneler muamele edilmiş ve daha sonra kurutulan tozlar $1000\text{ }^\circ\text{C}$ de 30 dakika ısı işleme tabi tutmuşlar nihai ürünlere XRD, SEM ve DTA analizlerini yapmışlardır.

XRD analiz sonuçlarına göre, silika jel bazlı kompozisyonun doğal Diatomit kompozisyon ile benzer bir davranış gösterdiği, kuvars bazlı kompozisyonun diğerlerine göre en az reaktif olduğu sonuçlarına varmışlardır.

10 atm basınçta 2 saat otoklavlanmış bütün numunelerin DTA analizlerinde, 100-300 $^\circ\text{C}$ aralığında suyun uzaklaşması ile endotermik bir pik 550 $^\circ\text{C}$ civarında CO_2 uzaklaşmasına ilişkin bir endotermik pik ve 780-880 $^\circ\text{C}$ aralığında volastonit kristalisasyonu ile ekzotermik bir pik elde etmişlerdir ancak kuvars bazlı kompozisyonlarda, kristalin kuvarsın düşük reaktivitesinden dolayı 780-880 $^\circ\text{C}$ aralığında oldukça zayıf bir pik elde etmişler bunun sonucunda Diatomit ve silika jel bazlı kompozisyonların benzer bir davranış gösterdiği ve kuvars bazlı kompozisyonun diğerlerine göre daha az reaktif olduğu sonucuna varmışlardır.

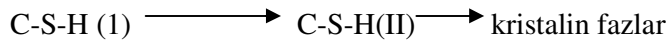
SEM analizi, doğal ve işlenmiş Diatomit bazlı kompozisyonların mikro yapılarının karşılaştırılmasında doğal volastonit kristalleri, işlenmiş Diatomit bazlı

kompozisyonlarda ise C-S-H(1) ve tebermorit fazını karakteristiği olan lifsi bir mikro yapı görüntüsü ile küçük volastonit kristalleri görüntüsü elde etmişlerdir. Şekil 5.4 İbanez ve Sandova'ın Yaptığı Çalışmanın SEM Görüntüleri



Otoklavda 10 atm, 4 saat bekleme ve 1000°C de 30 dak. Sinterlenmiş numune görüntüleri

İbanez ve Sandavol yaptıkları bu çalışmaların sonucunda yapıdaki hidrasyon gelişimini şu şekilde ifade ediyorlar; Otoklavda prosesin başlangıcında kalsiyum hidroksitin bir kısmı çözülmektedir. Proses sıcaklığının artması ile kalsiyum hidroksitin sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Solüsyon doymuş hale gelmekte ve kalsiyum hidroksitin bir kısmı silika partikülleri üzerinde çökelmektedir. Diğer taraftan sıcaklığın artması ile silikanın çözünürlüğü artmaktadır ancak belirli bir süre sonra kalsiyumhidroksitin çözünürlüğü silikadan daha fazla olmaktadır. Çözünen silika ile kalsiyumhidroksitin ileriki reaksiyonunda CaO/SiO_2 mol oranı düşmektedir bu durum C-S-H (I) fazının artışına neden olur ve sonuçta daha fazla kristalin fazlar olan tebermorit, xonotlite veya gyrolit fazlarına dönüşür. Böylelikle Kalsiyumhidrosilikat oluşumu aşağıdaki gibi bir hal alır, (İbanez,Sandavol-1998).



Sinterleme Yoluyla : Bu yöntemde CaO/SiO_2 1:1 oranında karıştırılır. Karışım su ilave edilerek bilyeli değirmende öğütülür .Volastonitin ergime noktasının altında bir sıcaklığa ısıtılır bu nokta da hammaddede bulunan empüritelere dolay kısmi ergime oluşur ve soğuma esnasında volastonit kristalleri oluşur, (Kara,2001).

6. SIR

6.1. Sırın Tanımı

Öğütülmüş uygun bileşimli seramik hammaddelerden elde edilen ve seramik bünye üzerinde pişme neticesinde cam yapıya benzer bir yapı oluşturan bileşenlere ve bu tabakaya sır denir. (Kartal, 1998)

Sır, bünyeye parlak ve düzgün bir yüzey sağlar. Geçirgenlik meydana getirdiği gibi mekanik dayanıklılık, elektriksel yalıtıcılık oluşturur. Asitlere bazlara karşı dayanıklı olup, çarpma ve darbelere karşı bünyeye mukavemet kazandırır. Hijyenik olarak mikro organizma oluşumunu önler, kirlenmeleri önler. Estetik olarak da ürünlerin yüzeylerinde mat, parlak ve renklenebilirliği için dekoratif görünüm sağlar.(Arcasoy, 1983)

6.2 Sır Hammaddeleri ve Sır Yapısına Etkileri

6.2.1 Kuvars

Cam yapıyı oluşturabilen temel hammaddelerdir. Bileşime SiO_2 getirmek için kullanılırlar. Saf kuvarsın erime sıcaklığı 1720°C dolaylarındadır. Sırın pişme sıcaklığını belirler. Erime sıcaklığının yüksek oluşu ve ısıl genişlemesinin hemen hemen sıfır olması ile karakterize edilir ve bu karakteristik özellikleri tek başına bu hammaddeden sır yapımını engellemektedir. Sırda kolay eriyebilmesi ve diğer oksitlerle kolay reaksiyona girebilmesi için, kullanılan kuvarsın tane boyutu mümkün olduğunca ince olmalıdır.

6.2.2 Kaolen

Sır bileşimine SiO_2 ile birlikte Al_2O_3 getirirler. Sır hazırlanırken süspansiyonun reolojik özelliklerini olumlu etkilerler. Kuru tanelerin bağlanmasına yardımcı olurlar. Yüzdürücü olarak kullanılırlar. Killer yapılarında demir gibi renk verici oksitler ihtiva ettikleri için düşük sıcaklıklarda pişirilen sırlarda kullanılmaz ya da az oranda kullanılırlar.

6.2.3 Feldispat

Feldispat ve feldspat türevi hammaddeler tek başına cam oluşturabilecek bileşimlere sahiptirler. Anortit, 1550⁰C gibi yüksek bir erime sıcaklığına sahip olmasından dolayı sır yapımında kullanılmaz. Buna karşı sodyum ve potasyum feldispatlar sır yapımında kullanılan hammaddelerin başında gelirler. Albit 1120⁰C'de erir. Ortoklaz 1150⁰C' de parçalanır inkongurent bir erime davranışı gösterir. Parçalanma neticesinde bileşimde ki SiO₂' nin bir kısmı erir, kristal faz leusit (K₂O.Al₂O₃.SiO₂) ortaya çıkar ve tamamen erime 1510⁰C de olur. Bu özellik ortoklazın geniş bir erime intervaline sahip olmasını sağlar. Potasyum feldispat genelde firit yapımında ve 1200⁰C' nin üzerinde pişirilmesi gereken, porselen, sıhhi tesisat, izolatör gibi seramik masse ve sırlarında tercih edilir. Erime ve cam oluşturma davranışları bir çok hammaddeye göre çok iyi olan bu hammaddelerin kullanım miktarını yukarıya doğru sınırlayan etken bilhassa alkali metal oksitlerin yüksek ısıl genleşme katsayılarıdır.

6.2.4 Alümina

Al₂O₃ genelde gerek eriyen sırn akma ve kristallenme davranışlarını hedefli bir şekilde kontrol altında tutmada etkili olması gerekse sır tabakasının teknik özelliklerini olumlu etkilemesi nedeniyle her sırn vazgeçilmez bileşenidir. Yüksek viskozitesi sayesinde dik yüzeylerdeki sırn pişirim esnasında hareketini engeller ve soğutma esnasında çekirdek büyümesine direnç göstererek devitrifikasyonu engeller. Saf halde erime sıcaklığı 2050⁰C' dir. Reçeteye Al₂O₃ getirmek için alümina kullanımı yüksek erime sıcaklığından dolayı pek tercih edilmez, en önemli kullanımı yer karosu sırlarıdır. Orada da Al₂O₃ erimez, sert kristal özelliği ile sırn aşınmaya karşı dayanımını çok önemli oranda artırır.

6.2.5 Kalsit

Sır bileşimine CaO girmesini sağlayan CaCO₃ tabiatta kalsit veya aragonit kristalleri şeklinde bulunur. Kireçtaşı, tebeşir gibi kayalar bu kristal ihtiva ederler. CaCO₃ suda çözülmez 850⁰C dolaylarında parçalanır. Ağırlığının %44'ü CO₂ olarak açığa çıkar. Parçalanma sıcaklığı, ortamda yabancı oksitler bulunursa farklılıklar gösterir. Bilhassa SiO₂ parçalanmanın 500-600⁰C dolaylarında

olmasına neden olur. CaO 1100 °C nin üzerinde çok iyi bir eritkendir, düşük sıcaklıklarda küçük miktarlarda erimeyi kolaylaştırır yüksek miktarlarda zorlaştırır. Silikatlarla düşük sıcaklıklarda eriyen ötektik bileşimler oluşturur. Bileşimde yüksek miktarda CaO yer alması kristalleşme neticesinde matlaşmaya sebep olur.

6.2.6 Magnezit

Sadece MgO taşıyıcısı olan hammadde magnezittir. Isıtılınca 550°C de parçalanmaya başlar. Yapısındaki CO₂ yi 750-900 °C de atar. MgO sır tabakasının mekanik mukavemetini ve elastikliğini artırır. 1100 °C den sonra eriticilik özellik gösterir. Isıl genişmesi düşüktür. Ergimiş sırn yüzey gerilimini, dolayısıyla viskozitesini artırır. Bileşimde fazla bulunması sırn mat ve kristalli bir görünüm almasına yol açar.

6.2.7 Dolomit

Sır bileşimini aynı anda CaO ve MgO getiren hammaddedir dolomit tabiatta bol miktarda yer almaktadır. Dolomit hem düşük hem de yüksek sıcaklık sırlarında kullanılırken magnezit sadece yüksek sıcaklıklarda pişirilen sırlarda kullanılır.

6.2.8 Zirkon

ZrSiO₄ kimyasal formülüne sahip olan zirkonun erime sıcaklığı çok yüksektir, sır içerisinde yüksek sıcaklıkta erir fakat soğutulurken tekrar kristalleşir. Kristalleşme özelliği çok yüksektir ve yüksek kırılma indisi nedeniyle sırn örtücülüğünü artırır. Yüksek sertliğinde dolayı sırn çizilmelerine karşı direncini artırır.

6.2.9 Çinko Oksit

Toprak alkali metal oksitler gibi sırn mekanik ve elastik özelliklerini iyileştirir. Isıl genişleme katsayısını düşürür, kimyasal dayanımını iyileştirir ve parlak bir görünüm kazandırır. Yüksek miktarlarında kullanımı matlaşmaya neden olur. Orta ve yüksek sıcaklıklarda eriticilik etkisi yüksektir.

6.2.10 Borik Asit

$B_2O_3 \cdot 3H_2O$ kimyasal formülüne sahip borik asit düşük sıcaklıklarda eriyebilen ve bileşimdeki diğer oksitleri etkileyerek eritebilen bir oksittir. Tek başına suda ve asitlerde kolay çözünür. Düşük sıcaklık sınırlarında mutlaka kullanıldığı için firitleştirilerek kullanılır. B_2O_3 rahat eriyen ve eriticilik özelliği iyi olup ısıl genişlemeyi düşüren bir oksittir. Asitlere karşı dayanıklılığı artırır, viskoziteyi azaltılarak sırnın yayılmasını sağlar ve yüzeye parlaklık kazandırır.

6.2.11 Sır Yapısına Giren Diğer Hammaddeler

- PbO içeren hammaddeler; kurşun bileşikleri toksik özellik gösterir bu yüzden firitleştirilerek kullanılırlar. Buna rağmen gıda maddeleri ile ilişkisi olabilecek maddelerin sınırlarında PbO kullanılmaz. Düşük erime sıcaklığı, yüksek parlaklık ve düşük viskozite gibi özellikleri bu oksidin bazı firitletirmelerin vazgeçilmez bileşeni olmasını sağlıyor kurşun oksit kaynağı olarak sülyen kullanılır.
- BaO içeren hammaddeler; erime sıcaklığının düşürülmesi ısıl genişleme katsayısının azaltılmasını, mekanik özelliklerin ve elastikliğin iyileştirilmesi baryum oksit tarafından sağlanır. Eriticilik özelliği çok iyidir mat sır yapımında kullanılır. Toksik özellik gösterdiği için kullanımı sınırlıdır baryum oksit kaynağı olarak baryum karbonat ($BaCO_3$) en önemli hammaddedir.
- Li_2O içeren hammaddeler; Alkali metaller içerisinde eriticilik özelliği en iyi olan oksittir. Tabiatında az olmasından dolayı pahalıdır. Sırnın viskozitesini düşürür hammadde olarak lityum mineralleri veya lityum karbonat Li_2CO_3 kullanılır.
- SnO_2 , TiO_2 gibi oksitleri içeren hammaddeler; tek başına yüksek erime sıcaklığına sahip olan bu oksitler sır bileşiminde kristal olarak yer almaları nedeniyle sırnın örtücülük özelliğini artırır. Isıl işlem sırasında SnO_2 hiç erimez. TiO_2 tamamen erir fakat soğuma esnasında tekrar kristalleşir.(Kartal, 1998)

6.3 Firit

Öğütölüp toz haline getirilmiş seramik hammaddelerin bir reçeteye göre tartılıp karıştırıldıktan sonra eritilmesi ve eriğın hızlı bir şekilde soğutulması neticesinde ortaya çıkan cam yapılı ara mamule firit denir. 1200 °C gibi düşük sıcaklıkların altında pişirilen mamullerin sırlarında önemli oranda firit bulunur. Sıcaklık düştükçe bileşimdeki firit oranı yükselir. Fayans sırlarında %90'ın üzerinde firit kullanılır ve bir miktar ince taneli temiz kil yüzdürücü olarak ilave edilir. Porselen gibi yüksek sıcaklıklarda pişirilen mamullerin sır bileşimlerinde firitin yer almasına gerek yoktur.

Kaolen, kuvars, feldispat, kalsit, magnezit ve dolomit gibi hammddelerin uygun oranlarda karıştırılması ile bu sıcaklıklarda aranan özelliklere sahip olan sır tabakalarının elde edilmesi hiçbir sorun oluşturmamaktadır. Buna karşın düşük sıcaklıklarda aran özelliklerde sır tabakası elde edebilmek için hem erime sıcaklıkları hem de eriticilik özellikleri yüksek bor ve kurşun bileşiklerinin kullanılması kaçınılmazdır. Bu hammaddeler ham olarak kullanılmaları halinde bir takım sorunlar oluşturdıkları için ancak firitleştirilerek kullanılabilirler.

Kurşun bileşikleri oldukça toksik özellik gösterirler. Silikatlarla eritilerek bağlanmaları durumunda çözünmez hale geldikleri için bu sorun ortadan kalkar.

Bor bileşiklerinin hepsi yüksek oranda kristal suyu ihtiva ederler. sır yapımında temizlik bakımından en uygun olan borik asit ve boraks ayrıca suda çözünme özelliği gösterirler. Ülkemizde cevher olarak üretilen kolemanit ve üleksit sırda ham olarak kullanılmaları durumunda akışkanlığı kötüleştirir ve ihtiva ettikleri kristal suyunun pişirim esnasında ani atılması tabakada bozulmalara ve çatlamalara neden olmaktadır. Dolayısıyla bu hammaddelerle de düzgün bir sır tabakası elde etmek ancak firitleştirilerek kullanmak suretiyle mümkündür.

Ham bir sıra göre firit daha çabuk ve biraz daha düşük sıcaklıklarda erir. Çünkü gerek gaz çıkışı yapan reaksiyonlar gerekse komponentlerin kendi

aralarında ki reaksiyonları firitleştirme prosesi esnasında gerçekleşir. Bilhassa hızlı pişirim açısından firit kullanımı kısa sürelerde düzgün yüzey oluşumu bakımından avantaj sağlamaktadır. (Kartal,1998)

6.4 Sır Hazırlama ve Uygulama

Hazırlanması istenen sır, reçetede di hammadde oranlarına göre tartılır. Tartılan hammaddeler su ve yardımcı katkılarla birlikte bilyeli öğütücülere doldurulur. Pişme sıcaklığına bağlı olarak bileşim sadece hammaddelerden veya firt ve hammadde karışımında veya tamamen firitten oluşturur. Bir sırn erime davranışları bileşimin ve pişme sıcaklığının yanı sıra önemli oranlarda tane büyüklüğü dağılımına da bağlıdır. Tane büyüklüğü dağılımı hem yüzey oluşumunu hem de mikro yapıyı ve kabarcık dağılımını direk etkiler. Tane büyüklüğü 10 μ m' nin altına düşürülmesi durumunda reolojik özellikler önemli oranda olumsuz etkilenir. Sırın akışkanlığı kötüleşir, kuruma çatlakları oluşur ve bu durum pişme esnasında sır toplanmasına neden olur.

Öğütmenin yeterli derecede olup olmadığı 45 μ m elek bakiye kontrolü yapılarak tespit edilir. Yeteri kadar öğündüğüne karar verilen sır değirmenden alınarak bir elek ve bir magnetten geçirilerek sır tanklarına aktarılır ve çökmeyi engellemek amacı ile sürekli karıştırılır.

Sırlanacak mamulün durumuna ve sırlama tekniğine bağlı olarak sırn litre ağırlığı ve akışkanlığı ayarlanır. Bisküvi halindeki mamuller örneğin porselen düşük litre ağırlıklarında 1500 gr/lt sırlanırken yer karosu ve duvar karosu gibi tek pişirim mamuller yüksek litre ağırlıklarında 1600-1700gr/lt sırlanır.

Hatasız bir sırlama yapabilmenin ön koşullarından bir tanesi de iyi bir akışkanlıktır. Bunun için gerektiğinde elektrolit ilavesi yapılır. İlave edilen elektrolit miktarının en iyi akışkanlığı sağlayan optimal miktarı geçmemesine dikkat edilmesi gerekir. Aksi taktir de akışkanlık kötüleşir. Diğer taraftan akışkanlığa bakılırken numunelerin sıcaklığının hep aynı olmasına dikkat edilmesi gerekir. Sır yüzeyini etkilen bir diğer faktör ise belirli bir yüzeye atılan sır miktarıdır. Tartım yapılarak her zaman aynı büyüklükteki yüzeye aynı miktarda sır atılması kontrol altında tutulur. (Kartal, 1998)

7. MATERYAL VE METOT

7.1 Deney Programı

Yapılan bu çalışmada Afyon yöresi hammaddeleri ve atık malzemesi olan mermer atıkları kullanılarak sentetik volastonit üretimi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır ve ayrıca karışımlara bor katkıları ilave edilerek sentetik volastonit oluşumu üzerine etkileri araştırılmıştır.

Deneysel çalışma iki aşama şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu aşamalarda sentetik volastonit üretim teknikleri üzerine olmuştur.

Çalışmaya ilk olarak sentetik volastonit üretimi için Diatomit, mermer atıkları ve katkı malzemesi olarak boraks ve borik asit hammaddeleri kullanılarak CaO/SiO_2 mol oranı 1:1 olacak şekilde karışımlar elde edilmiştir. Hazırlanan numuneler sentetik volastonit üretimi için uygun görülen 2 yöntemle normal sinterleme ve hidrotermal otoklav koşullarda işleme tabi tutuldu.

Sinterleme yönteminde katkısız, %1 - 2 -3 (boraks ve borikasit) katkılı numuneleri hidrolik preste şekillendirilerek 900-1000-1100 °C lerde kuyu tip fırında iki saat süre ile sinterlendi. Elde edilen numunelere XRD analizleri yapıldı.

Hidrotermal otoklav koşullarda numune hazırlanması için öncelikle Diatomit ve mermer atığı ayrı ayrı 950 °C de 2 saat süre ile kalsine edildi. Kalsinasyon sonunda numuneler iyonize (saf su) su içerisinde bir gün bekletildi böylelikle Diatomit ve mermer atıkları içerisinde bulunan kalsiyum oksidin kalsiyum hidroksite dönüşümü gerçekleştirildi. Bu işlem sonunda numuneler kurutulup %1-%2 oranlarında (boraks borik asit) katkılı ve katkısız olarak hazırlanıp AKG gaz beton fabrikasında bulunan işletme otoklavlarında muamele edildi. Otoklav sonucunda numuneler laboratuvar fırınında 900 ve 1000 °C de 30 dakika boyunca sinterlendi. Numunelere XRD analizi yapıldı.

Her iki yöntemle de elde edilen sentetik volastonit analiz sonuçları ticari seramik sektöründe kullanılan sentetik volastonit analiz sonuçları ile karşılaştırmalı incelendi.

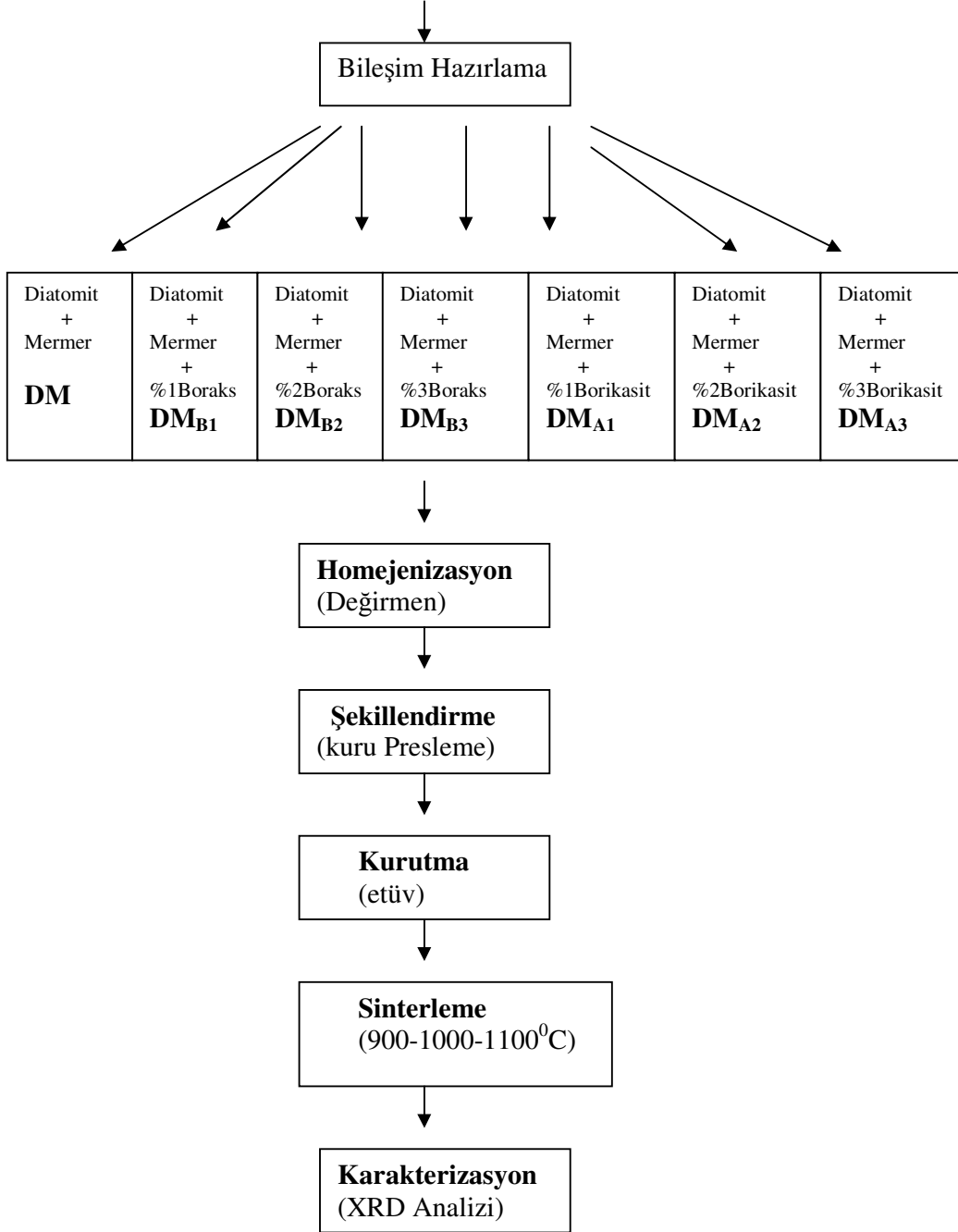
Elde edilen sentetik volastonit numuneleri, Umpaş Seramik Fabrikası yer karosu sır kompozisyonunda bileşime %5 oranında katılarak denendi.

Bu alışmada %1Boraks ve %1 Borikasit katkılı 1100 °C'de katı hal sinterleme yöntemiyle elde edilen sentetik volastonit numuneleri ile %2 Boraks, %2 Borikasit ve DM kodlu otoklav numunelerinin 1000 °C 30 dak. sinterlenen kalsiyum hidrosilikat yöntemiyle (otoklav koşullarda) üretilen sentetik volastonit numuneleri kullanıldı. Umpaş Seramik Fabrikası yer karosu sıırı ile bu sıırdaki volastonit oranında hazırlanan volastonit numuneleri ile hazırlanan sıırlar işleme tabi tutulmuştur. Karolar hazırlanan sır kompozisyonları ile püskürtme yöntemi kullanılarak sıırlandı. Etüvde kurutulan karolar işletme fırınında işletme üretim koşullarında pişirildi. Pişmiş sıırlı numunelere harkort, aşınma dayanımı, lekelenme ve yüzey durumu gözle bakılarak değerlendirildi.

7.2 Deney Akım Şeması

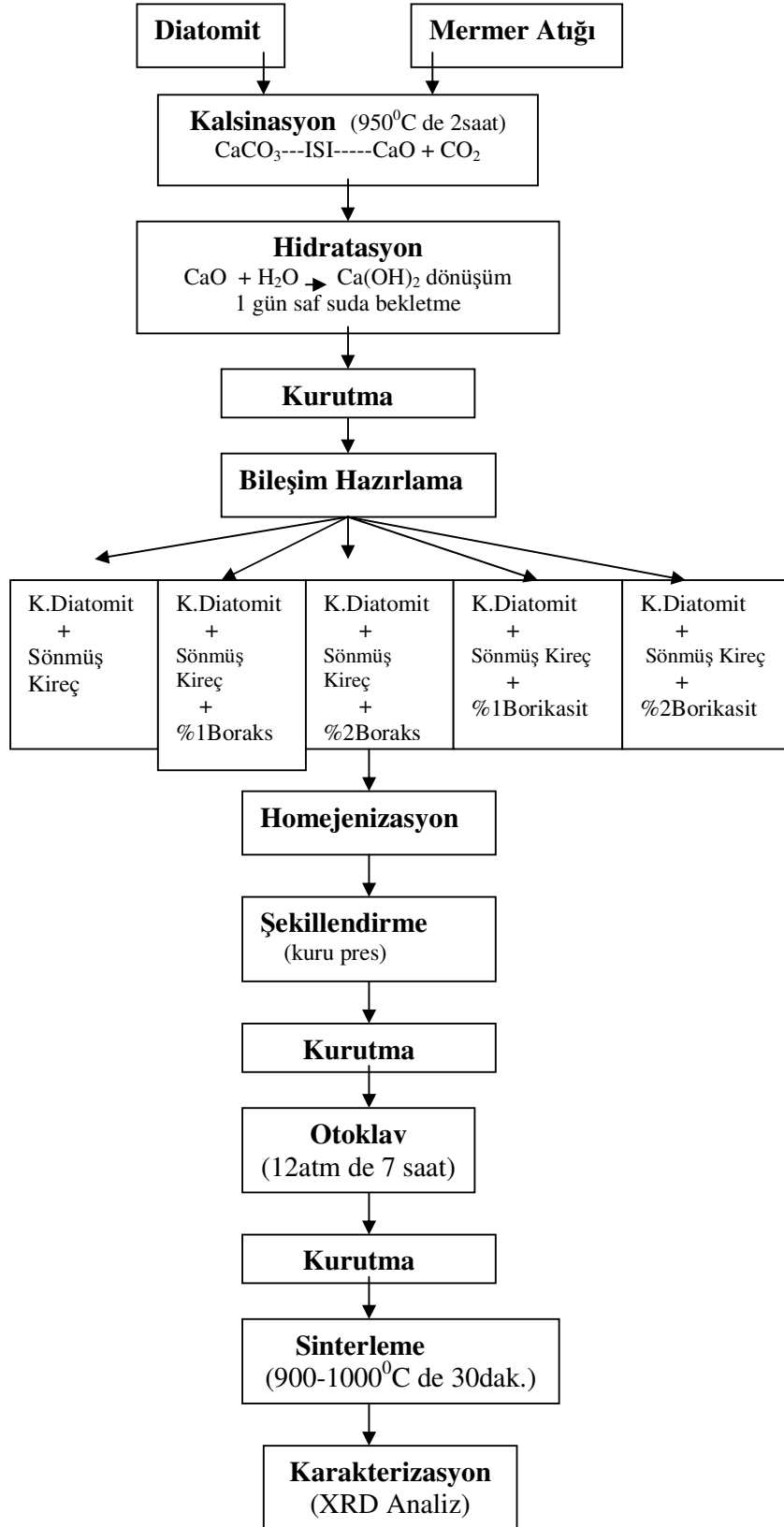
1. Çalışma

Sentetik Volastonit Üretimi İçin Kullanılan Hammaddeler
(Diatomit, Mermer Atığı, Boraks, Borikasit)



2. Çalışma

Otoklav Koşullarda Sentetik Volastonit Üretimi İçin Kullanılan Hammaddeler
(Diatomit, Mermer Atığı, Boraks, Borikasit)

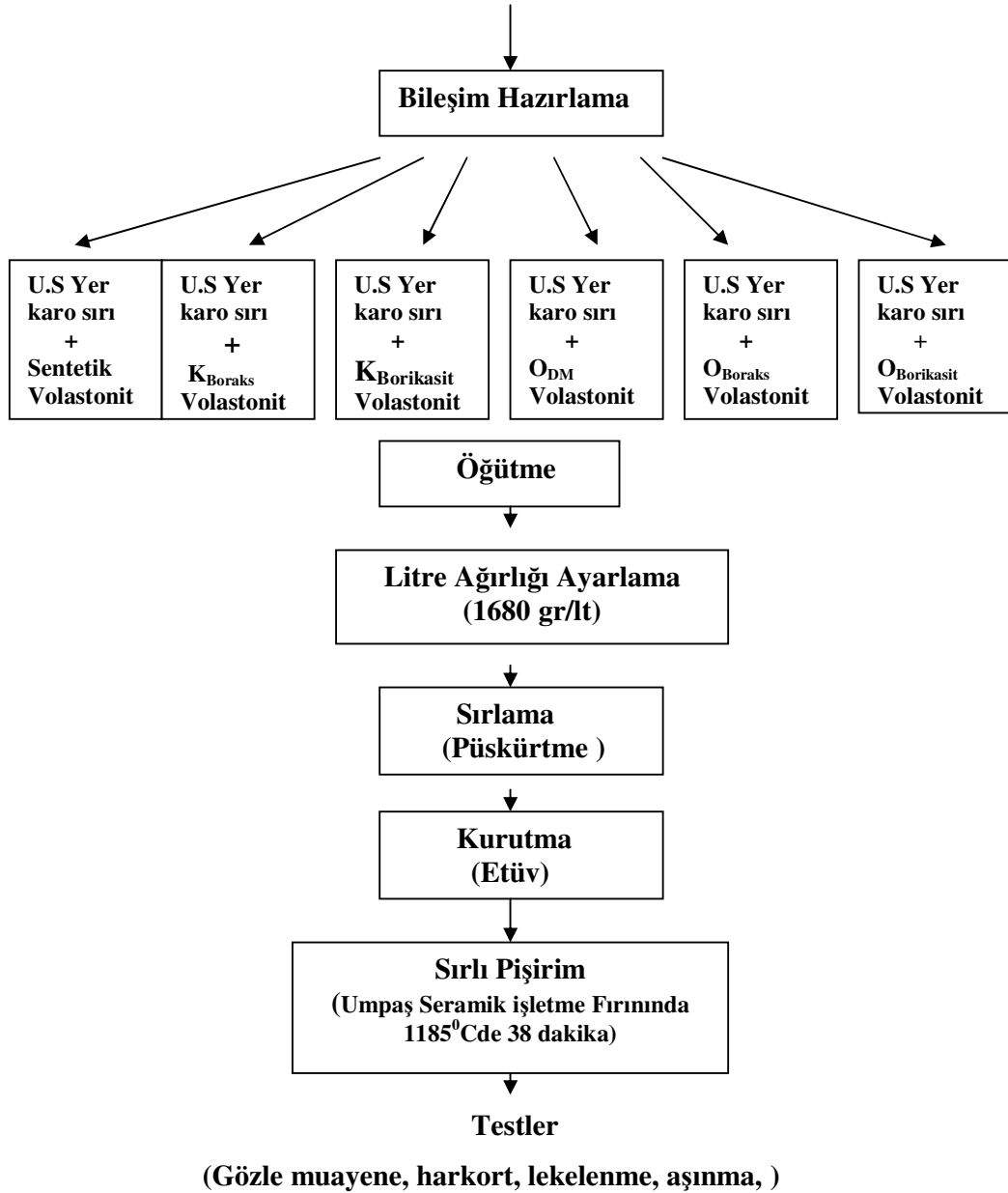


3. Çalışma

Üretilen sentetik volastonit numunelerinin sır kompozisyonunda denenmesi.

Sır Hazırlamada Kullanılan Hammaddeler

(%1boraks [**K_{Boraks} Volastonit**], %1 borikasit [**K_{Borikasit} Volastonit**] katkı katı hal sinterleme 1100 °C de üretilen sentetik volastonit numuneleri ve %2 boraks [**O_{Boraks} Volastonit**] %2 borikasit [**O_{Borikasit} Volastonit**] ve DM kodlu [**O_{DM} Volastonit**] otoklav koşullarda 1000°C de üretilen sentetik volastonit numuneleri katkı malzemesi olarak Umpaş Seramik Fabrikası yer karo sırası [**U.S Yer Karo Sırası**] baz alınarak karışımli sır kompozisyonları hazırlandı)



7.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler

7.3.1. Diatomit

Çalışmada kullanılan Diatomit Afyonkarahisar yöresi diatomitidir. Toz halde alınmış ve çalışmada kullanılmıştır. Fakat hazırlanan bileşimler homejenizasyon işlemi esnasında jet değirmenlerde kısada olsa öğütme yapılmıştır. Kullanılan bu diatomitin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 7.1. de verildiği gibidir.

Çizelge 7.1. Sentetik Volastonit Üretiminde Kullanılan Hammadde Kimyasal Analizleri

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	K.K
Diatomit	74,17	8,09	2,09	0,55	1,94	0,77	0,67	0,17	0,002	11,4
Mermer atığı	0,24	-	49,53	2,21	0,02	-	-	-	-	48

7.3.2 Mermer Atığı

Çalışmada kullanılan mermer atığı Afyonkarahisar yöresi önemli işletmelerinden olan Reis Mermer fabrikasının beyaz mermer atığıdır. Bu mermer atığının kimyasal analizi tablo 6.1 de verildiği gibidir. Fabrikadan alınan mermer atığına fazladan herhangi bir muamele yapılmamıştır. Mermer kesme ünitesinin sonundan alınmış ve topaklaşan mermer atıkları AKÜ Mühendislik atölyesinde bulunan jet değirmende bir müddet ezilmiş ve çalışmada kullanılmıştır.

7.3.3 Boraks ve Borikasit

Çalışmada kullanılan boraks ve borikasit AKÜ Mühendislik Fakültesi laboratuvarlarında ETİ Holdinge ait ürünlerdir.

7.3.4 Sır hazırlamada Kullanılan Hammaddeler

- **Firit** : Çalışma da kullanılan firit Umpaş Seramik Fabrikasında bulunan opak firittir.
- **Na-Feldispat**: Çalışmada kullanılan sodyum feldispat Umpaş Seramik Fabrikasında bulunan ürün kodu 535 olan albittir.
- **Dolomit**: Çalışmada kullanılan dolomit Umpaş Seramik Fabrikasında bulunan dolomittir.
- **Kuvars**: Çalışmada kullanılan kuvars Umpaş Seramik Fabrikasında bulunan sırlık 544 kodlu kuvarstır.
- **Alümina**: Çalışmada kullanılan alümina Umpaş Seramik Fabrikasında bulunan sırlık 536 kodlu alüminadır.
- **Zirkon**: Çalışmada kullanılan zirkon Umpaş Seramik Fabrikasında bulunan zirkondur.
- **Çinko Oksit**: Çalışmada kullanılan çinko oksit Umpaş Seramik Fabrikasında bulunan sırlık 542 kodlu çinko oksittir.
- **Kaolen**: Çalışmada kullanılan kaolen Umpaş Seramik Fabrikasın da bulunan 545 kodlu Bulgar kaolenidir.
- **Ticari Sentetik Volastonit**: Çalışmada kullanılan volastonit Umpaş Seramik Fabrikasında bulunan sırlık 539 kodlu volastonittir.

Çizelge 7.2 Sır Kompozisyonu İçin Kullanılan Hammadde Kimyasal Analizleri

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	ZrO ₂	K.K.
Kuvars	98,00	1,00	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-	-	0,20
Kaolen	52,00	34,00	0,74	0,26	0,02	0,46	0,70	0,87	-	-	11,00
Zirkon	30,12	0,21	0,21	0,31	0,26	0,21	0,03	0,62	-	67,51	0,52
Na-feldspat	68,50	17,00	0,08	0,15	1,75	0,15	-	0,40	-	-	0,25
Dolomit	0,12	0,06	-	0,02	33,71	19,34	-	-	-	-	0,50
Çinko oksit	-	-	-	-	-	-	-	-	99,87	-	0,01
Alümina	0,15	98,00	0,10	-	0,40	0,12	0,40	0,40	-	-	0,25
Volastonit	51,90	0,30	0,20	1,50	45,50	0,80	0,05	0,05	-	-	-

7.4 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

7.4.1 Değirmen

Çalışma kapsamında, malzeme karışımlarının homojenizasyonunu sağlamak amacı ile AKÜ Seramik Mühendisliği Atölyesindeki alümina bilyeli jet porselen değirmen kullanılmıştır. Sır hazırlama aşamasında Umpaş Seramik Fabrikası laboratuvarında ki jet değirmenler kullanılmıştır.

7.4.2 Hidrolik Pres

Çalışma kapsamında sentetik volastonit üretimi için hazırlanan karışımların şekillendirilmesi aşamasından AKÜ Seramik Mühendisliği Atölyesindeki tek eksenli hidrolik pres kullanılmıştır.

7.4.3 Etüv

Çalışma kapsamında sentetik volastonit üretimi için hazırlanan numunelerin kurutulması için AKÜ Seramik Mühendisliği Atölyesindeki büyük boy tip etüv kullanılmıştır. Sırlı numuneleri kurutmada Umpaş Seramik Fabrikası laboratuvar etüvü kullanılmıştır.

7.4.4 Fırımlar

Çalışma kapsamında sentetik volastonit üretiminde AKÜ seramik Mühendisliği Atölyesindeki maksimum kullanım sıcaklığı 1300 °C olan elektrikle ısıtılan elektrikli kuyu fırını ve AKÜ Seramik Mühendisliği Laboratuvarındaki elektrikli laboratuvar fırını kullanılmıştır. Sırlı numunelerin pişirilmesinde Umpaş Seramik Fabrikası yer karosu pişirimi işletme fırınları kullanıldı.

7.4.5 Otoklav

Çalışma kapsamında hidrotermal otoklav koşullarda sentetik volastonit üretimi için İzmir AKG Gaz Beton Fabrikası işletme bünyesinde bulunan vakum kuru buhar tekniği ile çalışan işletme tip otoklav kullanılmıştır. Kalsinasyon süresi denemesi için Hitit Seramik Fabrikası Laboratuarında bulunan laboratuar tip otoklav cihazı kullanılmıştır.

7.4.6 X Işını Kırınım (XRD) Cihazı

Çalışmada Diatomit, Mermer atığı ve katkı malzemesi olarak Borikasit boraks karışımı numunelerin XRD testleri AKÜ TUAM bünyesinde yer alan XRD analiz cihazında ve İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan Philips V... Marka XRD analiz Cihazında yapılmıştır.

7.5 Deney Numunelerinin Hazırlanması

7.5.1 Bileşim Hazırlama

7.5.1.1 Sinterleme Yoluyla Sentetik Volastonit Üretimi İçin Bileşim Hazırlama

Sentetik volastonit üretimi için Afyon Yöresi Diatomit, Reis Mermer Fabrikası mermer atığı ve katkı malzemesi olarak AKÜ Mühendislik Laboratuvarından temin edilen boraks, Borikasıit kullanılarak çizelge 6.2 de sunulduğu şekilde CaO/SiO₂ mol oranları 1:1 olacak şekilde kullanılacak hammaddelerin %miktarları verilmiştir.

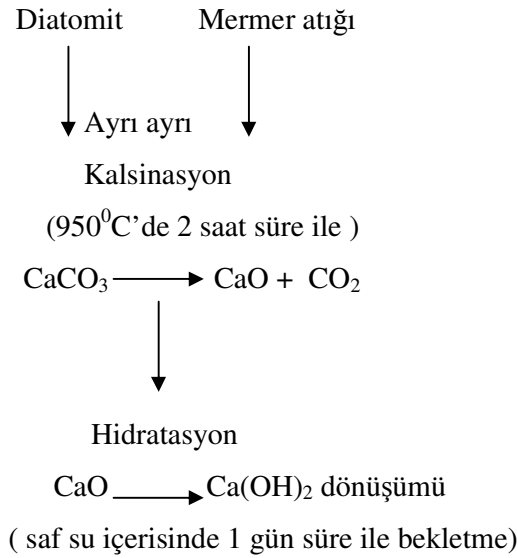
Çizelge 7.3 Sentetik Volastonit Üretimi için Hazırlanan Reçeteler

Numune Kodu	Diatomit %	Mermer atığı %	Borikasıit %	Boraks %
DM	42,325	57,675	-	-
DM _{A1}	41,90	57,1	1	-
DM _{A2}	41,47	56,53	2	-
DM _{A3}	41,055	55,945	3	-
DM _{B1}	41,90	57,1	-	1
DM _{B2}	41,47	56,53	-	2
DM _{B3}	41,055	55,945	-	3

7.5.1.2 Otoklav Koşullarda Sentetik Volastonit Üretimi için Bileşim Hazırlama

Otoklav koşullarda sentetik volastonit üretimi için yine aynı hammaddeler kullanılmıştır. Diatomit ve mermer atığı içerisindeki kalsiyum karbonatın kalsiyum hidroksite dönüştürülmesi için bu iki numune ayrı ayrı kalsinasyon yapıp kalsinasyon sonrası saf su içerisinde hidrasyona uğratılıp deney numunesi bileşimine bu şekilde ilave edilmişlerdir. Bu işlemler literatür araştırması sonunda ulaşılan bilgiler ve önceden yapılan kalsinasyon süresi deneme çalışmaları ışığında (bu çalışmada Diatomit ve mermer atıkları ayrı ayrı 950⁰C'de 1 saat 1.5 saat ve 2 saat kalsinasyon yapıp1 gün süre ile saf suda bekletilmişler ve

kurutulup toz haline getirilen malzemeler, bu kalsinasyon sürelerindeki Diatomit ve mermer atığı karışımları volastonit oluşumu gerçekleştirecek oranlarda karıştırılıp Hitit Seramik Fabrikası Laboratuvarlarında ki otoklavda yaklaşık 5atm basınçta 2 saat boyunca muamele edilmişlerdir. Otoklav sonrası 1000⁰C de 30 dak. Sinterlenen numunelere XRD analizi yapılmış ve XRD analiz sonuçlarına ve literatür çalışma sonuçlarına bakılarak en uygun kalsinasyon süresinin 2 saat olarak yapılması uygun görülmüştür.) Kalsine Diatomit ve sönmüş kireç oluşturulma çalışması aşağıdaki işlem sırasına göre yapılmıştır.



Bu işlemler sonucunda üretilen kalsine Diatomit ve sönmüş kireç bileşime katılmıştır. Çizelge 6.3 de sunulduğu gibi karışımlar hazırlanmıştır.

Çizelge 7.4 Otoklav Koşullarında Sentetik Volastonit Üretimi İçin Hazırlanan Reçeteler

Numune Kodu	K.Diatomit %	Sönmüş Kireç %	Borikası %	Boraks %
Otkv.DM	49,09	50,91	-	-
Otklv.DM _{A1}	49,09	50,91	1	-
Otklv.DM _{A2}	49,09	50,91	2	-
Otklv.DM _{B1}	49,09	50,91	-	1
Otklv.DM _{B2}	49,09	50,91	-	2

7.5.1.3 Sırlı Numunelerin Hazırlanması için Bileşim hazırlama

Yapılan çalışmalar neticesinde üretilen sentetik volastonit numunelerinin sırlı kompozisyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması ve ticari sentetik volastonit ile sırlı bünyesindeki etkilerinin karşılaştırılması incelenmesi amacıyla bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan sırlı bileşimi Umpaş Seramik Fabrikası yer karosu üretiminde kullanılan sırlı reçetesidir. Bu sırlı bileşiminin reçetesi Çizelge 7.5 de verilmiştir. Çalışmada katı hal sinterleme yöntemi ile %1 boraks (K_{Boraks} Volastonit) ve %1 Borik asit ($K_{\text{Borikasit}}$ Volastonit) katkılı 1100°C de 2 saat sinterlenen sentetik volastonit numuneleri ile otoklav koşullarda DM kodlu (O_{DM} Volastonit), %2 Boraks (O_{Boraks} Volastonit) ve %2 Borik asit ($O_{\text{Borik Asit}}$ Volastonit) katkılı 1000°C 'de 30 dak. sinterlenerek üretilen sentetik volastonit numuneleri kullanılmıştır.

Çizelge 7.5 Çalışılan Sırlı Reçeteleri

Hammadde	Reçete 1	Reçete 2	Reçete 3	Reçete 4	Reçete 5	Reçete 6
Firit	25	25	25	25	25	25
Kalsit	18	18	18	18	18	18
Kuvars	10	10	10	10	10	10
Na-feldspat	10	10	10	10	10	10
Kaolen	9	9	9	9	9	9
Çinko	1	1	1	1	1	1
Kil	2	2	2	2	2	2
Zirkon	10	10	10	10	10	10
Al₂O₃	10	10	10	10	10	10
Volastonit	5	-	-	-	-	-
K_{Boraks} Volastonit	-	5	-	-	-	-
K_{Borikasit} Volastonit	-	-	5	-	-	-
O_{DM} Volastonit	-	-	-	5	-	-
O_{Boraks} Volastonit	-	-	-	-	5	-
O_{Borikasit} Volastonit	-	-	-	-	-	5
CMC	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
STPP	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

7.5.2 Şekillendirme

Sinterleme yöntemiyle sentetik volastonit üretimi için hazırlanan bileşimler homojenizasyonu sağlamak amacı ile kuru olarak bilyeli porselen değirmenlerde bir müddet karıştırılmışlardır. Yaklaşık % 5-7 oranlarında nemlendirilip kuru presleme yöntemi ile AKÜ Seramik Mühendisliği Atölyesindeki tek kollu hidrolik preste şekillendirilmişlerdir. Presleme işleminde 40kg/cm^2 'lik basınç uygulanmıştır.

Otoklav koşullarda sentetik volastonit üretimi için aynı çalışma tekrar edilmiştir. Karışımların homojenizasyonu sağlanıp aynı oranlarda nemlendirilip kuru presleme tekniği ile preslenmişlerdir.

Otoklav Koşul: Şekillendirilen numuneler kurutulduktan sonra İzmir AKG Gaz Beton Fabrikasında ki işletme otoklav cihazlarında 11 bar basınç, 7 saat bekleme süresi ve otoklav içi sıcaklık yaklaşık olarak $180\text{-}200^{\circ}\text{C}$ de muamele edilmişlerdir.

Sırlı numunelerin hazırlanmasında Umpaş Seramik Fabrikası ar-ge laboratuvarında sır jet değirmenleri içerisinde %50 su içerecek şekilde hazırlanan sır reçeteleri 100 er gr olarak yaklaşık 12-13 dak. öğütüldü. 150mikronluk elekten geçirildikten sonra Litre ağırlıkları 1680gr/lt olacak şekilde ayarlandı. Hazırlanan sır kompozisyonları, seramik karolar üzerine püskürtme yöntemi kullanılarak sırlama işlemi yapıldı.

7.5.3 Sinterleme

Sinterleme yöntemiyle sentetik volastonit üretimi için hazırlanan numuneler, etüvde kurutulduktan sonra kuyu tipi AKÜ Seramik Mühendisliği Atölyesindeki Fırınlarda $900\text{-}1000\text{-}1100^{\circ}\text{C}$ 'lerde 2 saat bekleme süresi ile sinterlenmişlerdir.

Otoklav koşullarda hazırlanmış numuneler AKÜ Seramik Mühendisliği Laboratuvarında bulunan laboratuvar tip fırında $900\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ 'de 30 dak. Bekleme süresi ile pişirilmiştir.

Sırlı numuneler Umpaş Seramik Fabrikası yer karosu pişirim fırınlarında 1185≈1190⁰C’de 38 dak. süre ile pişirilmişlerdir.

7.6 Deney Numunelerine Uygulanan Testler

7.6.1 X Işınları Kırınım Analizi

Sentetik volastonit üretimi için hazırlanan numunelerden sentezleme reaksiyonunun gerçekleşip gerçekleşmediğini tespit etmek amacı ile numunelere XRD analizi yapılmış ve ticari sentetik volastonitin analiz sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

7.6.2 Su Emme Analizi

Su emme değerinin tespit edilmesinde şu yöntem uygulanır; istenilen numuneler deney koşullarında hazırlanır pişmiş numunelerin kuru tartımları alınır. Numuneler bol su içerisinde 4 saat boyunca kaynatılır 24 saat boyunca bu su içerisinde bekletilirler, sudan çıkarılan numunelerin yüzeylerindeki parlaklık gidecek şekilde bir bez yardımıyla silinir ve hemen tartılırlar bu tartım sonuçları da kaydedilir. Yaş tartımlarından kuru tartımları çıkarılır ve bu sonuç kuru tartıma bölünüp 100 ile çarpılırsa yüzde su emme oranı tespit edilmiş olunur. Pişirilme sıcaklığı su emme değerini etkiler. Su emme malzemenin pişirim esnasında oluşan açık porlarına aldığı su ile ilgilidir, (Kartal 2003).

$$\%SU\ EMME = \frac{Yaş\ Tartım - Kuru\ Tartım}{Kuru\ Tartım} \times 100$$

7.6.3 Ateş Zayıtı Tespiti

Sıcaklığa bağılı olarak ağırlık kaybı. Bunun nedeni numunenin kristal suyunu kaybetmesi, Hammaddede bileşiklerin parçalanması ve bunun sonucu gaz çıkışı ve varsa bileşimdeki organik bileşiklerin yanması. Numunelerin kuru tartımları alınır ve pişirilmesi gereken sıcaklıklarda pişirilirlir. Pişirim işlemi sonucunda numunelerin tekrar tartımları alınır. Kuru tartımlarından pişmiş tartımları çıkartılır, aradaki fark ateş zayıtı olarak kaydedilir. % olarak tespiti ise bu farkın kuru tartıma bölünüp 100 ile çarpılması ile bulunur, (Kartal 2003).

$$\% \text{Ateş Zayıtı} = \frac{\text{Kuru Tartım} - \text{Pişmiş Tartım}}{\text{Kuru Tartım}} \times 100$$

7.6.4 Renk Analizi

Hammaddelerin pişirildikten sonra aldıkları renklerin, gözle muayene edilmesiyle yapılan bir analiz şeklidir. Burada amaç hammaddelerin pişirim işleminden sonra nasıl bir renk görünümüne sahip olacaklarının önceden belirleme çalışmasıdır. Farklı hammaddelerden belirli oranlarda karıştırılarak başka bir hammadde sentezleme çalışması yapmaktayız. Bu sentetik üretilmeye çalışılan hammaddenin nasıl bir renk görünümünde olacağını tespitini yapmak için üretilen numuneleri çıplak gözle muayene edilerek renkleri tespit edilmiş ve kaydedilmiştir. (Evcin, 2003)

7.6.5 Süspansiyon Halindeki Sıra Uygulanan Testler

7.6.5.a Litre Ağırlığı Testi

Litre ağırlı testi hazırlanan tüm sır bileşimlerine uygulanmıştır. Litre ağırlığı piknometre ile tespit edilir. Hacmi bilinen bir hazne süspansiyonla doldurularak ağırlığı ölçülür ve yoğunluk hesaplanarak bulunur. Hesaplama dikkat edilmesi gereken husus ağırlığın gram, hacmin litre cinsinden ifade edilmesidir. Yoğunluk formülü aşağıdaki gibidir. (Kartal, 2003)

$$\rho = m / v \quad (\text{gr/lit})$$

$$\rho : \text{Süspansiyonun yoğunluğu} \quad (\text{gr/lit})$$

$$m: \text{Süspansiyonun ağırlığı} \quad (\text{gr})$$

$$v: \text{Süspansiyonun hacmi} \quad (\text{lit})$$

7.6.5.b Akışkanlık Testi

Akışkanlık testi hazırlanan bütün sır bileşimlerine uygulanmıştır. Akışkanlık tespiti akış vizkozimetresi ile yapılır. Yapılan işlem alt tarafı konik ve çapı belli olan bir çıkış ağzına sahip hacmi bilinen haznenin içine doldurulan süspansiyonun boşalabilmesi için gereken sürenin tespit edilmesinden ibarettir. Akışkanlığa bakarken süspansiyonun sıcaklığının hep aynı olmasına dikkat edilmesi gerekir.(Kartal, 2003)

7.6.6 Pişmiş Sırlı Numunelere Uygulanan Testler

7.6.6.a Harkort Testi

İlk kez Harkort tarafından uygulanan bu deney basit olarak, sıcak bir seramik ürününün suya bırakılarak şoklanması şeklinde tanımlanır. Seramik parça 100 °C den başlayarak ısıtılır ve her 20 °C veya 10 °C sıcaklık, artırımında 20 °C sıcaklıktaki suya bırakılarak şoklanır. Bu işlem sırlı yüzeyde çatlak oluşana dek sıcaklık arttırılarak sürdürülür. Harkort deneyinde parçalar genellikle, sıcaklığı ayarlanabilir bir kurutma dolabında ısıtılırlar. Isıtılan parçaların içine batırıldığı suyun sürekli ısınacağı göz önüne alınarak su sıcaklığının 20 °C de tutulması gerekir. Parçaların üzerinde oluşabilecek çatlakların kolay görülebilmesini sağlamak amacı ile parçanın sırlı yüzeyine renkli sıvılar (mürekkep) sürülebilir. (Arcasoy,1983)

Bu deney Umpaş Seramik yer karosu sır kompozisyonu ile K_{boraks} volastonit, $K_{borikasit}$ volastonit, O_{boraks} volastonit, $O_{borikasit}$ volastonit ve O_{DM} voastonit katkılı sır numunelerinden hazırlanmış karolara uygulanmıştır. Numuneler 100 °C lik sıcaklıktaki etüve yerleştirdikten sonra etü içerisindeki sıcaklığın homojen olması için yaklaşık 30 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiştirler. Bu sürenin sonunda numuneler etüvden alınarak oda sıcaklığındaki su banyosu içerisine fayansların sırlı yüzeyleri suya paralel bir şekilde batırılarak şoklama yapılmıştır. Şoklama sonrasında numuneler sudan çıkartılıp kuru bir bez yardımıyla kurularak çatlamanın olup olmadığını tespit etmek amacı ile numunelerin sırlı yüzeylerine mürekkep damlatılmıştır. Mürekkep tüm yüzeye yayıldıktan sonra numuneler suyla yıkanılarak temizlenmiştir. Temizleme işlemi sonrasında sağlam numuneler için etüv sıcaklığı

her defasında 10 ar $^{\circ}\text{C}$ arttırılarak deneye devam edilmiştir. Her numune için çatlamanın meydana geldiği sıcaklık tespit edilerek harkort deneyi tamamlanmıştır.

7.6.6.b Aşınma Dayanımı Testi

Yüzey aşınmasına dayanımın tespiti prensip olarak karo yüzeyinin bir kısmının bir süre dönen bir aşındırıcının etkisine maruz bırakıldıktan sonra etkisi dışında kalan kısmına göre oluşan renk farkının tespit edilmesi ile gerçekleşmesidir. PEI yöntemine göre aşınma dayanımı karo yüzeyi silindir şekilde bir haznenin tabanını oluşturacak şekilde haznenin içine 1,2,3 ve 5 mm çapında değişik oranlarda çelik bilye ve FEPA tane büyüklüğü 80 olan eritilmiş 3 gram beyaz Al_2O_3 aşındırıcı malzeme olarak ve 20 mm litre destile edilmiş su konularak ağız kapatılır deney esnasında haznenin üzerinde bulunduğu zemin eksantrik bir şekilde döndürülür ve öngörülen devir sayısı tamamlandığında kendiliğinden otomatik olarak durur aşındırılan numuneler su ile yıkanılarak kurutulduktan sonra 300 lx gücündeki bir lamba aydınlatması etkisinde 2 metre mesafeden bakılarak aşındırılmamış kısım ile karşılaştırmak sureti ile aralarında fark olup olmadığı tespit edilir. Kolayca görülebilen görüntü farkı oluşmasına neden olan en düşük devir sayısı değerlendirilmede ölçüt olarak kabul edilir. (Evcin, 2003) TS-EN 154 e göre PEI metoduyla devir sayısına bağlı olarak aşınma sınıfı ve kullanım yerine göre sınıflandırma Çizelge 7.6 da verilmiştir.(TS-EN 122)

Çizelge 7.6 Devir Sayısına Bağlı Olarak Aşınma Sınıfı ve Kullanım Yerleri

Aşınma kademesi	Aşınma sınıfı	Kullanım alanı
150	1	Yumuşak tabanlı terliklerle dolaşılan çizici kirler olmayan zeminler (banyo, yatak odası vs...)
300, 450 veya 600	2	Yumuşak tabanlı ve normal ayakkabı ile dolaşılan az miktarda çizici kirler bulunan zeminler (mutfak, oturma odası vs...)
750, 900 veya 1500	3	Normal ayakkabı ile dolaşılan üzerinde bir miktar trafik ve çizici kirler bulunabilen zeminler(antre, koridor ve teraslar)
> 1500	4	Üzerinde önemli ölçüde trafik ve çizici kirler bulunan, ağır şarttaki zeminler (bürolar, mağaza, lokanta ve sergi salonları)

Bu deney Umpaş Seramik yer karosu sır kompozisyonu ile K_{boraks} volastonit, $K_{\text{borikasit}}$ volastonit, O_{boraks} volastonit, $O_{\text{borikasit}}$ volastonit ve O_{DM} voastonit katkılı sır numunelerinden hazırlanmış karolara uygulanmıştır. Aşınma testi PEI yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu test TS EN 154 nolu standartta belirtildiği gibi yapılmıştır.

7.6.6.c Lekelenme Dayanımı Testi

Sır yüzey dokusunu daha iyi değerlendirebilmek amacı ile numune yüzeylerine lekelenendirici çözeltilerden damlatılır ve kurulandıktan sonra gözle görülebilen değişiklikler incelenir. Lekelenme testi için kullanılan lekelenendiriciler metilen mavisi çözeltisi (10gr/litre) potasyum permanganat çözeltisi (10gr/litre). TS EN 122 ye göre lekelenendirici çözeltilerden deney numunesinin yeni temizlenmiş bir kısmına 3-4 damla damlatılır çözelti yaklaşık 30 mm çaplı bir konveks saat camı yardımıyla dairesel bir alana yayılır. 24 saat bekletildikten sonra, akan su altında durularak nemli bir bez ile kurulanır. Şayet leke kalırsa standart leke çözeltisi ile iyice temizlenir. Lekelenendirici çözeltiler ile yapılan işlem sonucunda sırlar çizelge 7.7 da verilen 3 sınıfa ayrılırlar. (Evcin, 2003)

Çizelge 7.7 Lekelenme Deneyine Göre Sınıflandırma

Deney çözeltisi	Gözlem	Sınıf
Metilen mavisi	Leke su ile çıktı	1
	Leke temizleme çözeltisi ile çıktı	2
Potasyum permanganat	Leke çıkmadı	3

Bu deney Umpaş Seramik yer karosu sır kompozisyonu ile K_{boraks} volastonit, $K_{\text{borikasit}}$ volastonit, O_{boraks} volastonit, $O_{\text{borikasit}}$ volastonit ve O_{DM} voastonit katkılı sır numunelerinden hazırlanmış karolara uygulanmıştır. Bu testin uygulanışı TS EN 122 nolu standartta belirtildiği gibi yapılmıştır.(TS-EN 122)

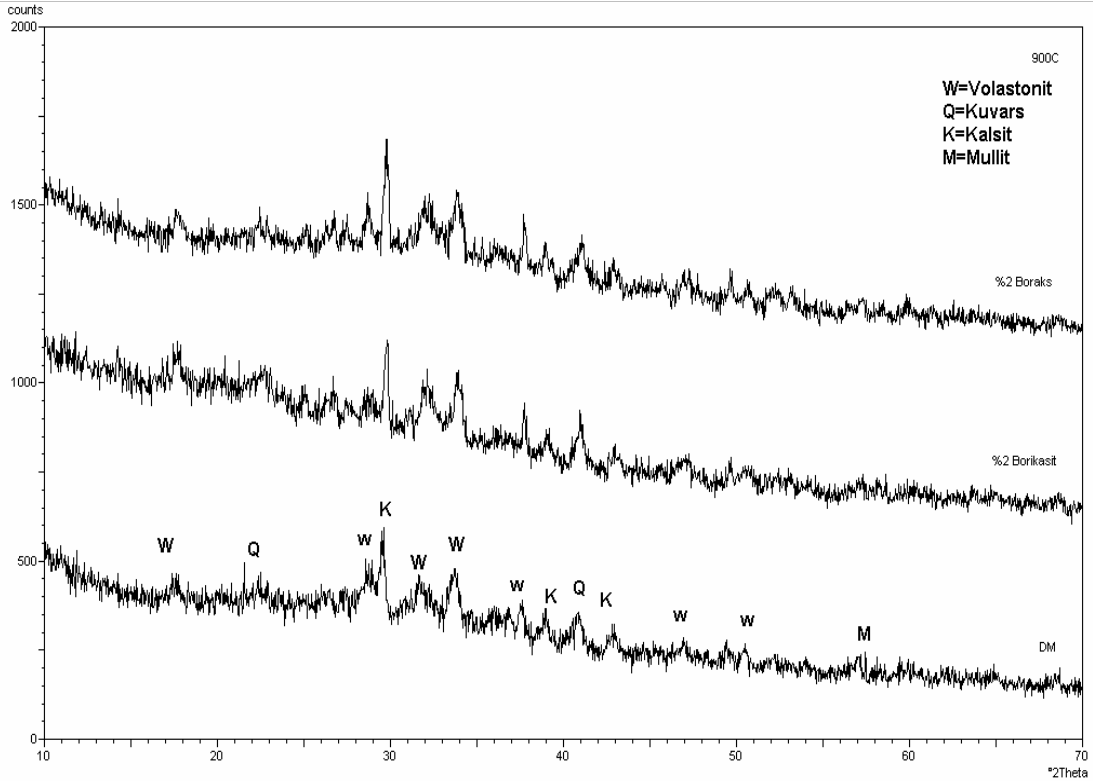
8. BULGULAR

8.1 XRD Sonuçları

8.1. a. Sinterleme Tekniği İle Sentetik Volastonit Üretim Çalışmaları XRD Sonuçları;

Sinterleme yöntemiyle elde edilen sentetik volastonit üretiminde 900-1100 °C de sinterlenen DM, DM_{A2}, DM_{B2} kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları şekil 8.1-8.2-8.3-8.4 de verildiği gibidir.

Şekil 8.1 900 °C de DM , %2 boraks, %2 Borikasit Katkılı numunelerin XRD analiz sonuçları

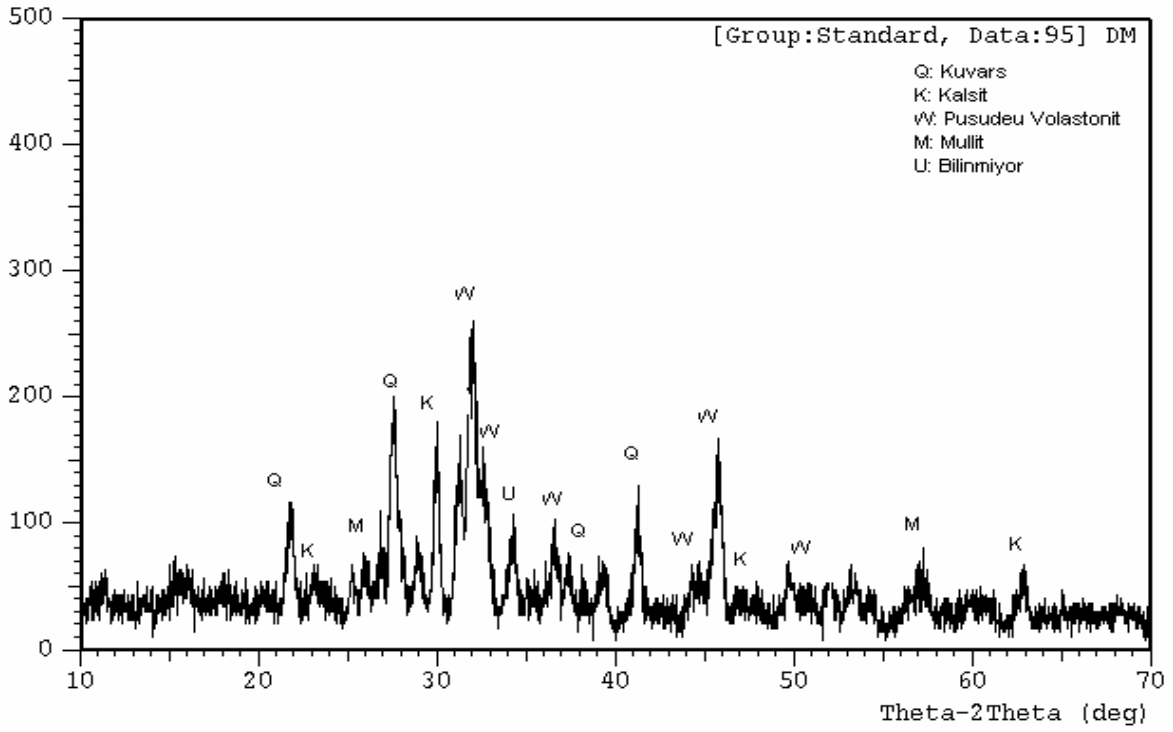


XRD sonuçlarında yapıda düşük pik veren psudeu volastonit oluşumuna, kuvars, kalsit ve çok düşük mullit ile dolomit piklerine rastlanmıştır. Katalizör yada mineralleştirici olarak kullanılan bor katkısının 900 °C de etkileri pek gözlenmemektedir. Katkının boraks yada borikasit arasında bir fark görüntülerde yoktur. Sentetik volastonit üretimi için 900 °C sıcaklık çok düşük kalmıştır. Volastonit oluşumu için yeterli bir sıcaklık olmadığı ve reaksiyonların tam olarak

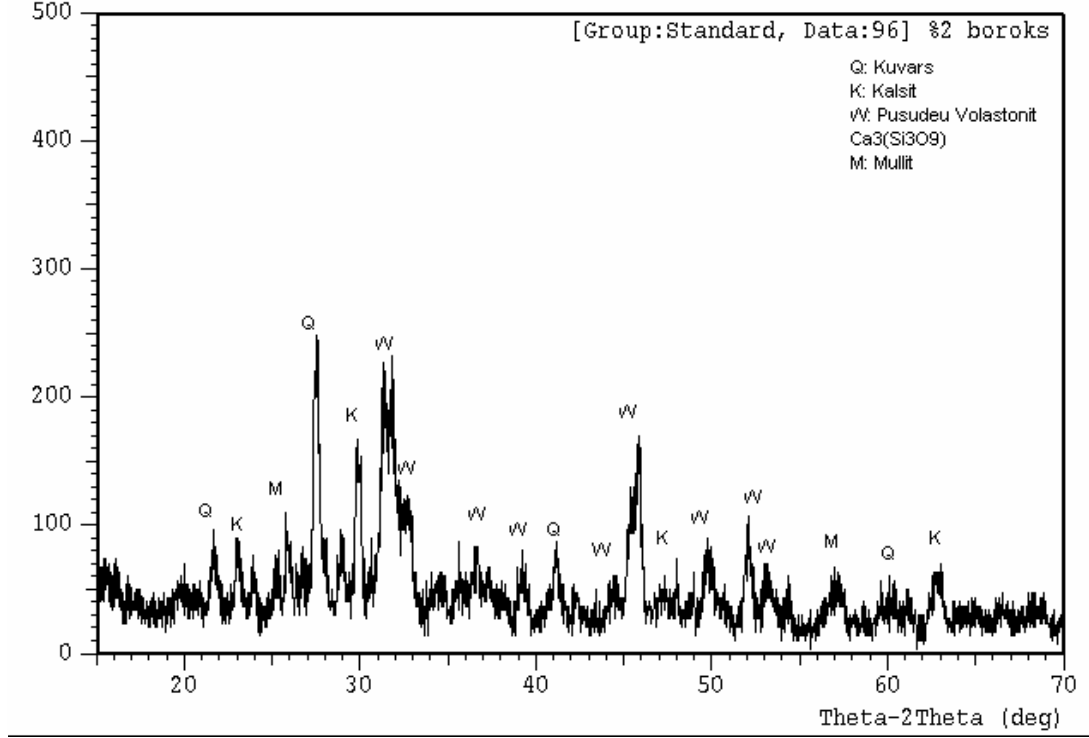
gerçekleşmediği, yapının XRD sonuçlarında da görüldüğü üzere keskin pik oluşumlarına rastlanmamaktadır.

Sinterleme yöntemi ile elde edilen sentetik volastonit üretiminde 1100 °C de DM, %2 boraks, %2 borikasit katkıli numunelerin XRD analiz sonuçları şekil 7.2-7.3-7.4 de görüldüğü gibidir.

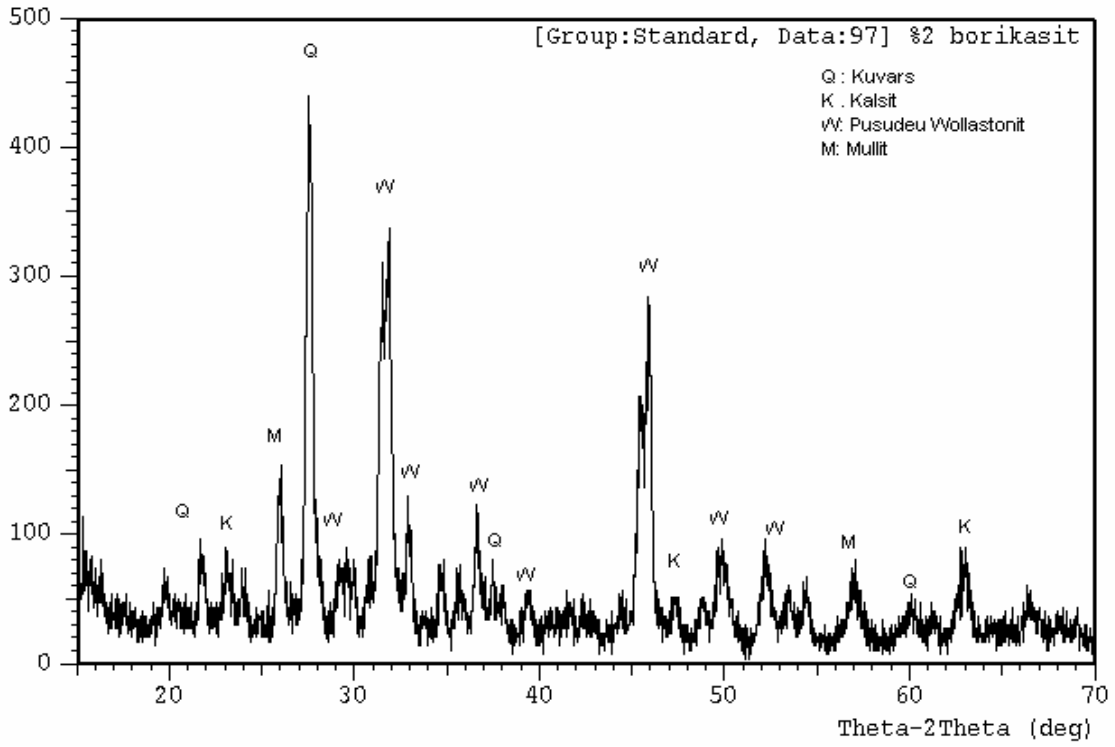
Sekil 8.2 1100 °C de DM kodlu Numunenin XRD Görüntüsü



Şekil 8.3 1100⁰C de %2 Boraks Katkılı numunenin XRD Analiz Görüntüsü



Şekil 8.4 1100⁰C de %2 Borikasıit Katkılı numunenin XRD Analiz Görüntüsü



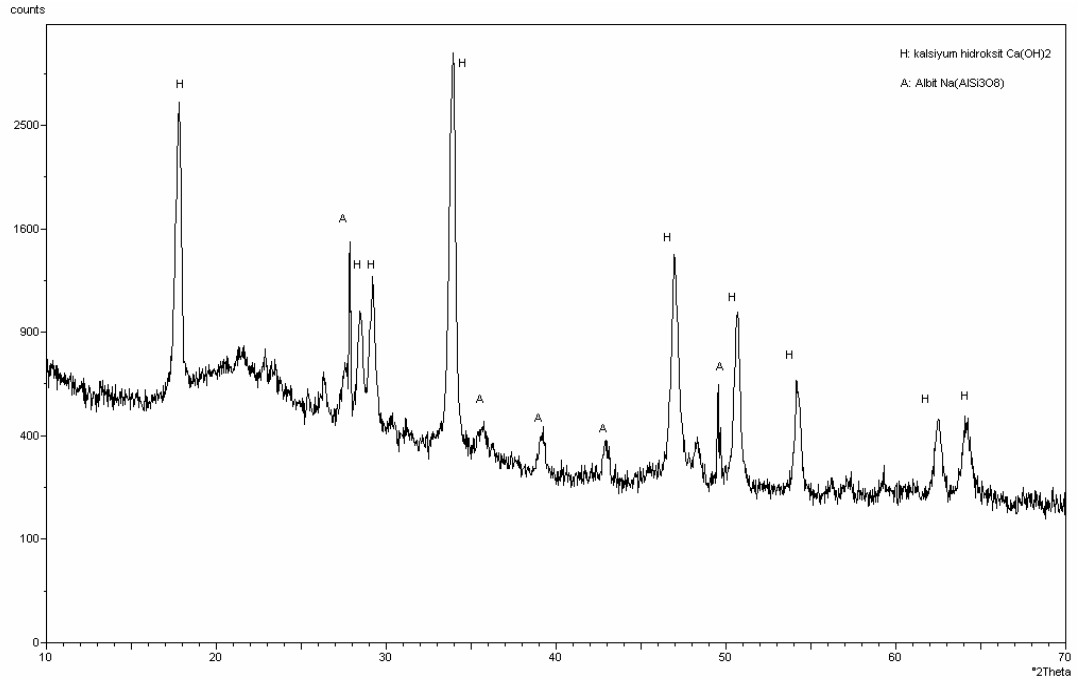
1100⁰C de Sinterlenen DM, %2 boraks, %2 Borikasit katkılı numunelerin XRD analiz sonuçlarında şiddetli volastonit pikleri görülmekte bunun yanında kalsit, kuvars ve mullit piklerine de rastlanmaktadır.

Bor katkısının kullanımının sentetik volastonit üretiminde etkisi 1100⁰C de biraz hissedilmiştir. DM kodlu numune ile %2 boraks katkılı numunenin XRD sonuçları karşılaştırıldığında, % 2 boraks katkılı numunenin kuvars ana pikinde artışlar gözlenmekte ve volastonit piklerinde çok az artış ve belirginleşme gözlenmiştir. DM ile %2 borikasit katkılı numune XRD sonuçları karşılaştırıldığında ise tüm pik şiddetlerinde artış gözlenmekte. Kuvars ana pikinde artış ama diğer kuvars piklerinde azalma gözlenmekte ve Borikasit katkısında kalsit piklerinde oldukça küçülmeler gözlenmekte ve buna bağlı olarak volastonit piklerinde belirginleşme artmaktadır. Bunun yanında %2 borikasit katkılı numunede müllit pikinde büyüme gözlenmektedir.

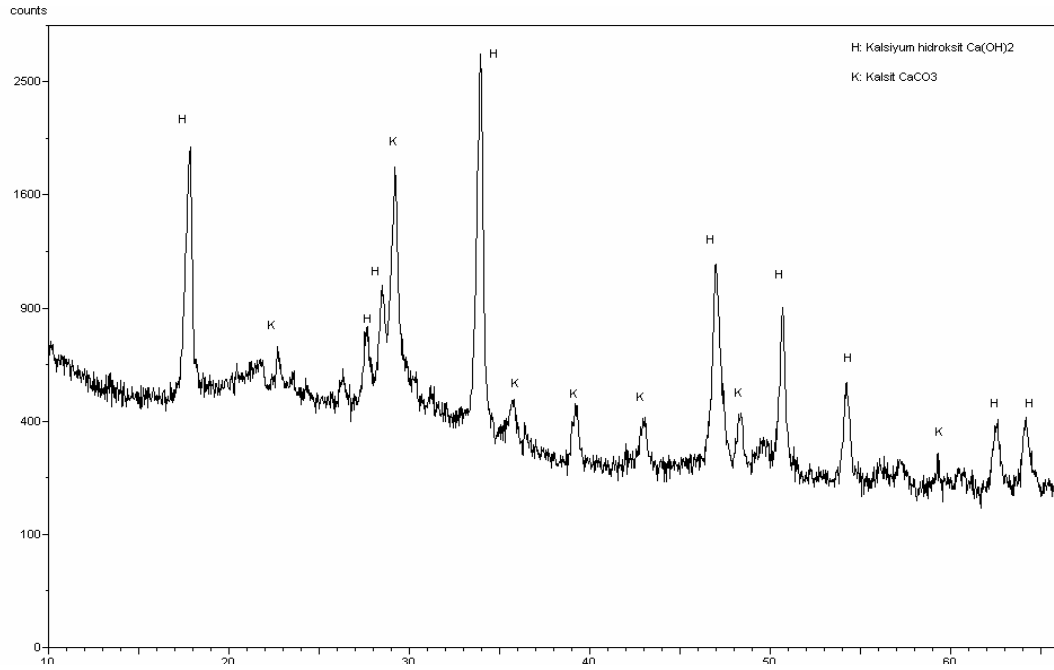
8.1.b Otoklav Koşullarda Sentetik Volastonit Üretiminde Deney Numunelerinin XRD analiz Sonuçları

Bu çalışmada yapılan işlemler sırasına göre numunelerin XRD sonuçları verilecektir. Buna göre Diatomit ve mermer atıklarının kalsinasyonu ve hidratasyonu sonucu elde edilen kalsine Diatomit ve sönmüş kireç malzemelerinin volastonit oluşumunu gerçekleştirecek oranda karıştırılıp bileşim hazırlanması ve kuru presleme sonucu otoklava numune hazırlama işlemi yapılmıştır. Bu numunenin otoklava girmeden önceki ve otoklav sonrası XRD görüntüleri şekil 8.5 ve 8.6 da verilmektedir.

Şekil 8.5 DM Kodlu Numunenin Otoklav Öncesi XRD Analiz Sonuçları



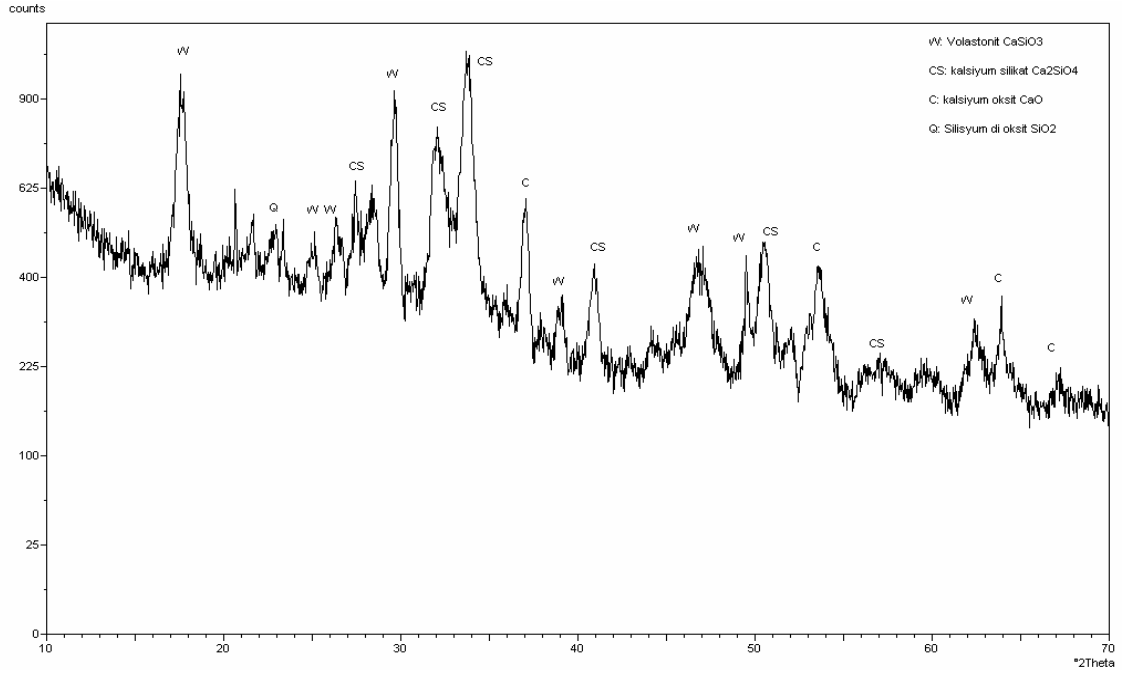
Şekil 8.6 DM Kodlu Numunenin Otoklav Sonrası XRD Analiz Sonuçları



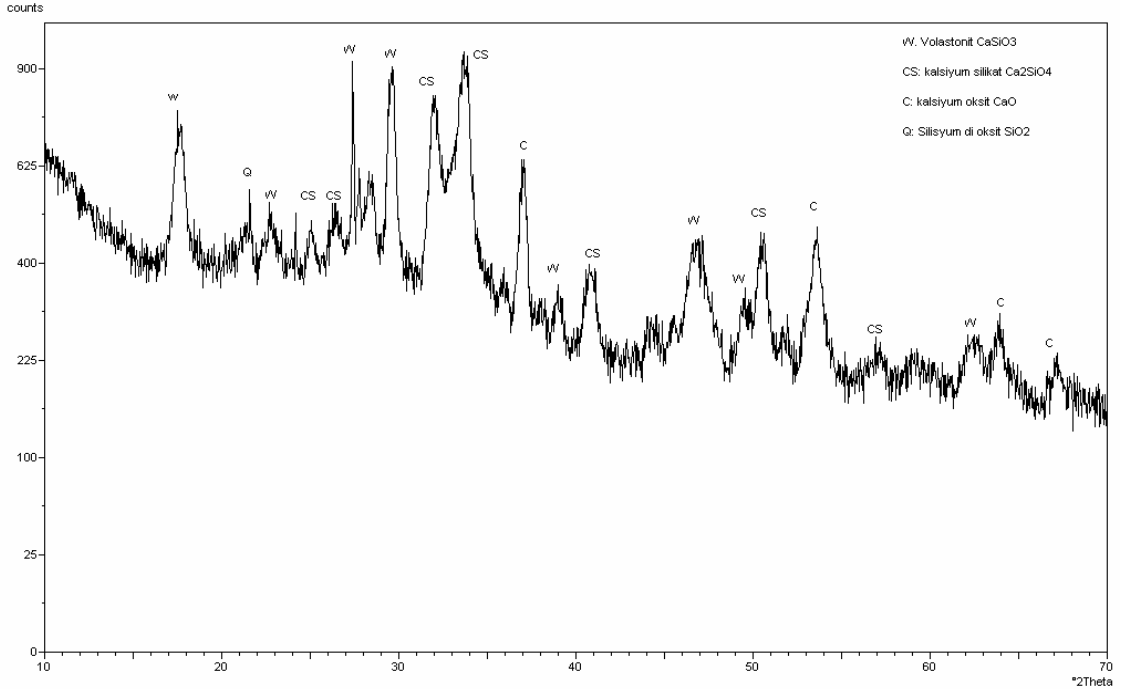
Otoklav öncesi ve otoklav sonrası XRD görüntülerine bakıldığında her iki numunede de kalsiyum hidroksit bulunmaktadır. Otoklav öncesi numunede albit pikleri bulunurken otoklav sonrası numunede bu albit piklerinin yok olduğu gözlemlenmektedir. Otoklav sonrası numunede küçük şiddetli kalsit piklerine de rastlanmaktadır. Yoğun olarak ve yüksek şiddetli kalsiyum hidroksit pikleri bulunmaktadır.

Otoklav koşullarında sentetik volastonit üretiminde 900⁰C de sinterleme DM, %2 boraks, %2 borikasit katkılı numunelerinin XRD analiz Sonuçları şekil 8.7,8,9 da verildiği gibidir.

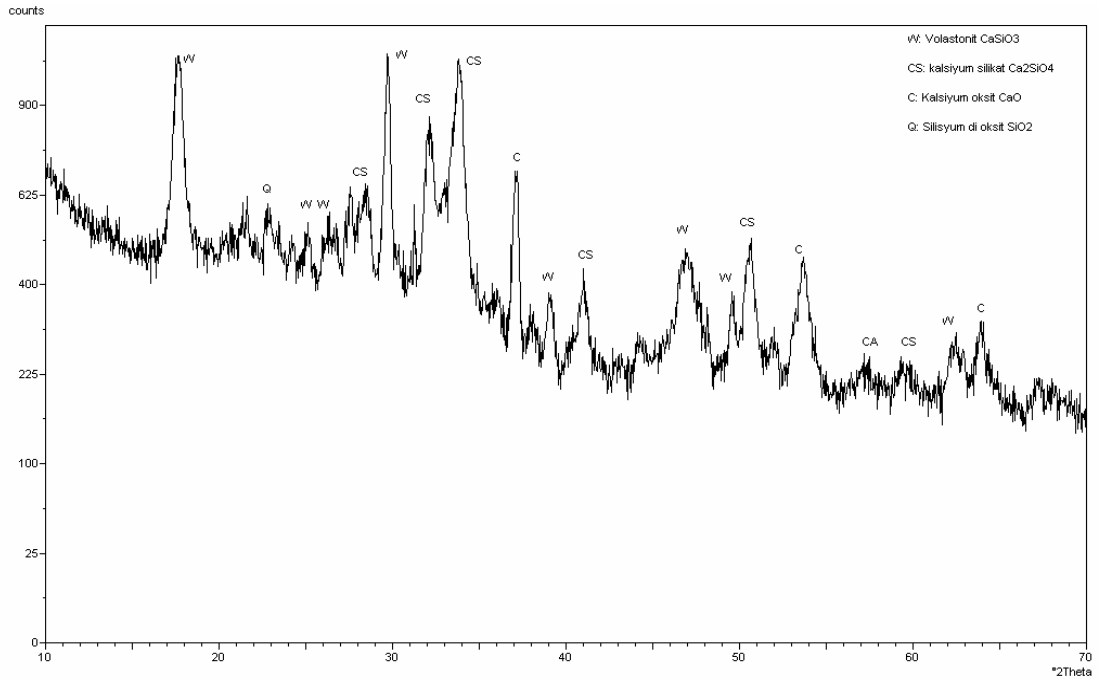
Şekil 8.7 900⁰C de Sinterlenen Otoklav DM Kodlu Numunenin XRD Analiz Sonuçları



Şekil 8.8 900⁰C de Sinterlenen Otoklav %2 Boraks Katkılı Numunenin XRD Analiz Sonuçları



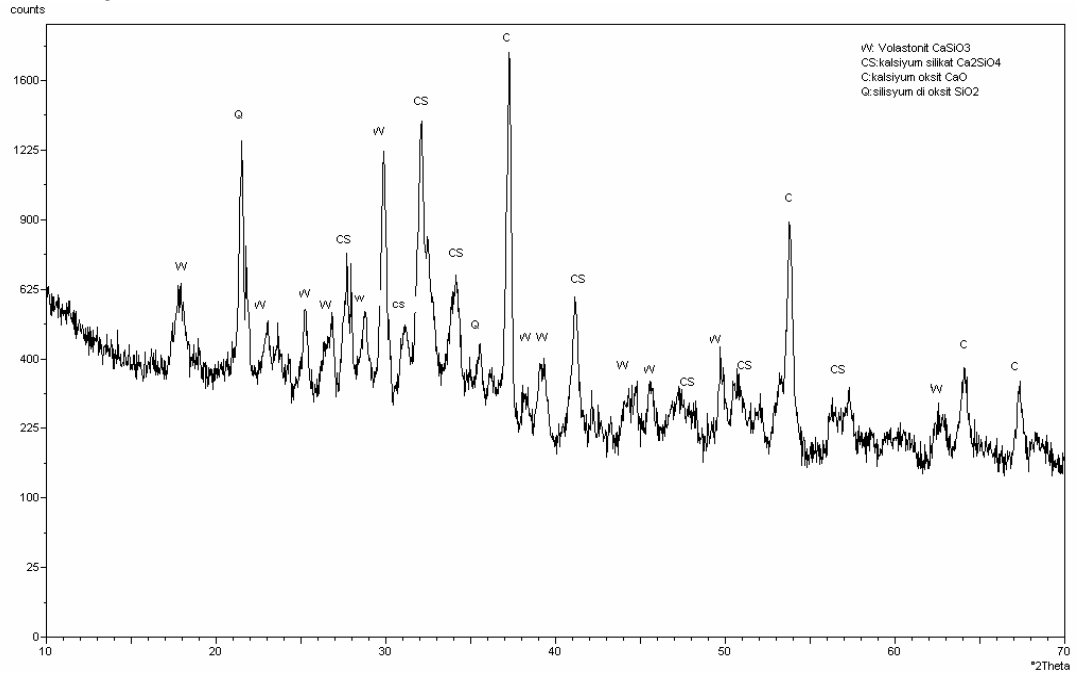
Şekil 8.9 900⁰C de Sinterlenen Otoklav %2 Borik asit Katkılı Numunenin XRD Analiz Sonuçları



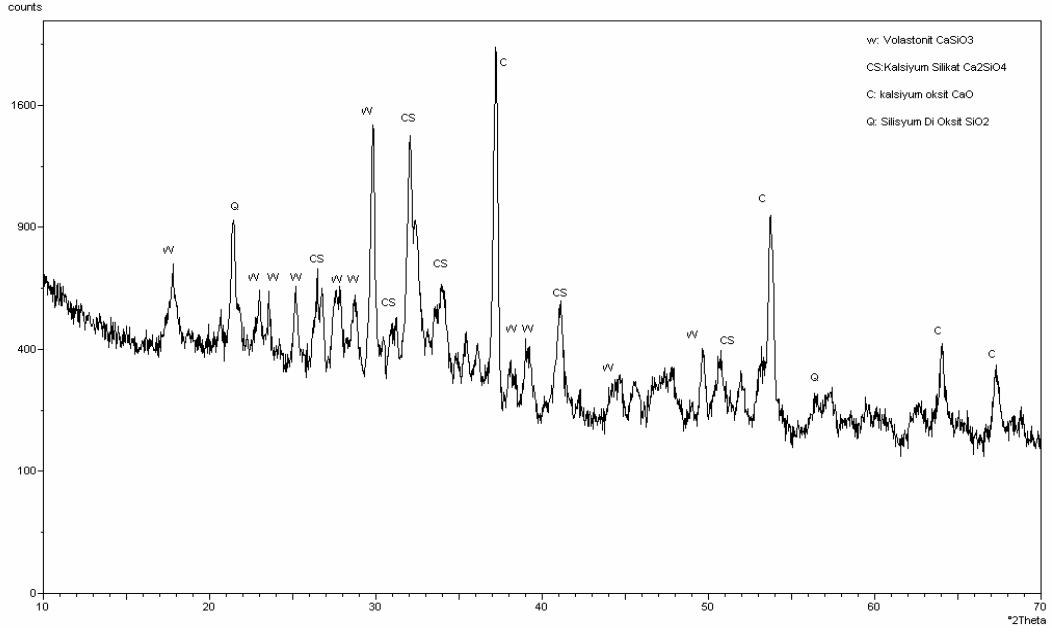
900 °C de 30 dakika sinterlenen otoklav numunelerinin XRD incelendiğinde belirgin volastonit ve kalsiyum silikat pikleri bulunmakta bunun yanı sıra kalsiyum oksit pikleri ikinci sırayı olmakta düşük şiddetli kuvars piklerine rastlanmakta. DM kodlu numuneye göre %2 boraks, %2 borikasit katkılı numuneler karşılaştırıldığında kalsiyum silikat fazının pik şiddetinde azalma buna nazaran volastonit faz pik şiddetinde çok azda olsa artma gözlemlenmekte. %2 boraks ve %2 borik asit katkılı numuneler arasında ise %2 borik asit katkılı numunede volastonit pik şiddeti çok az da olsa büyük olduğu gözlenmektedir. Bunun haricinde çok önemli farklılıklar gözlenmemektedir.

Otoklav koşullarında sentetik volastonit üretiminde 1000°C de 30 dak. Sinterlenen DM, %2 boraks ile %2 borikasit katkılı numunelerinin XRD analiz sonuçları şekil 8.10,11,12 de verildiği gibidir.

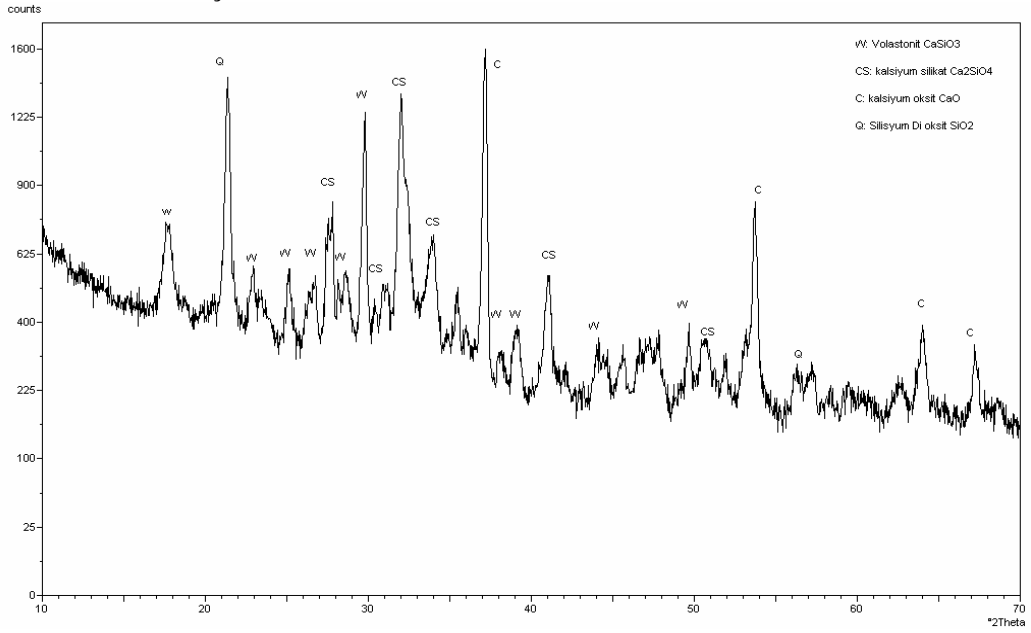
Şekil 8.10 1000°C de Sinterlenen Otoklav DM Kodlu Numunenin XRD Analiz Sonuçları



Şekil 8.11 1000⁰C de Sinterlenen Otoklav %2 Boraks Katkılı Numunenin XRD Analiz Sonuçları



Şekil 8.12 1000⁰C de Sinterlenen Otoklav %2 Borikasit Katkılı Numunenin XRD Analiz Sonuçları



1000⁰C de 30 dak. Sinterlenen numunelerin XRD sonuçların da yoğun volastonit faz pikleri gözlenmekte fakat bunun yanında şiddetli kalsiyum silikat ve kalsiyum oksit faz pikleri de görülmekte. Yapıda ayrıca düşük kuvars faz pikleri de gözlenmekte.

DM kodlu numune ile %2 Boraks ve %2 Borik asit katkıli numuneler karşılaştırıldığında çok önemli farklılıklar gözlenmemektedir. Volastonit pik boyunda çok az artışla beraber kalsiyum silikat pik boyunda çok az düşüşler hissedilmektedir.

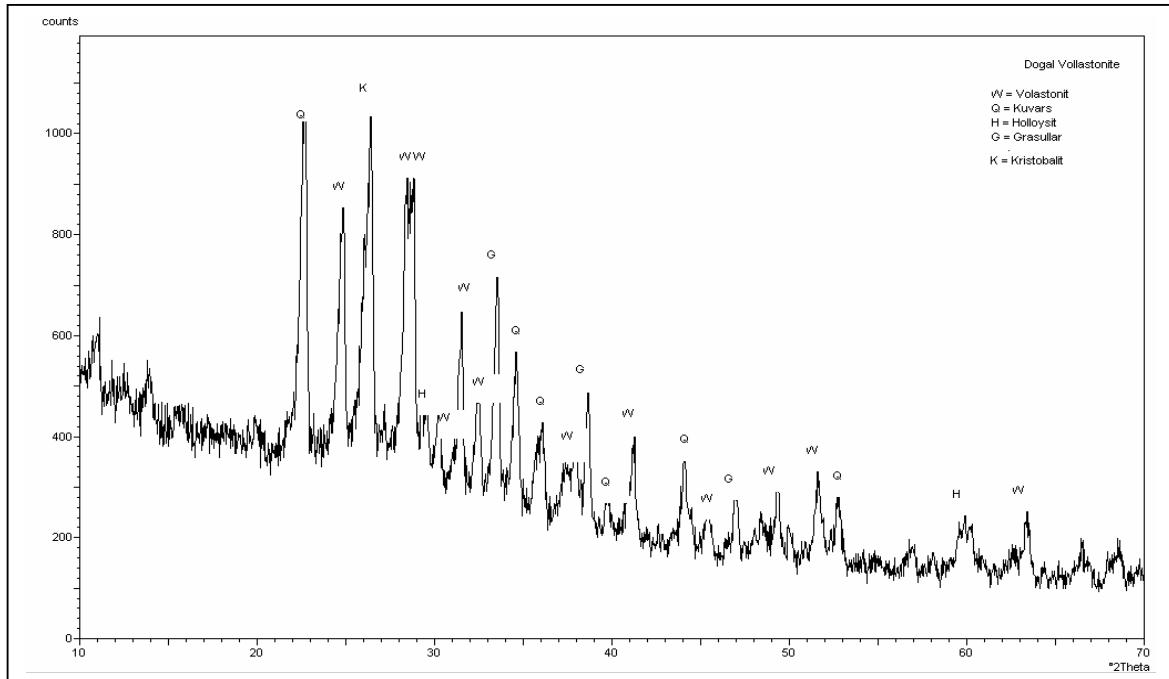
%2 Boraks ile %2 Borik asit katkıli numuneler karşılaştırıldığında ise %2 Boraks katkıli numunede kuvars pik boyunda önemli oranda düşüş görülmekte ve volastonit faz pik boyunda çok az artış, kalsiyum silikat faz pik boyunda çok az azalış gözlemlenmektedir.

900⁰C ve 1000 ⁰C de pişirilen otoklav numunelerinin XRD analiz sonuçları karşılaştırıldığında ise 900⁰C de oluşmaya başlayan fazların pik boyları 1000⁰C de yüksek oranda artmış ve belirginleşmiştir. Otoklav numunelerinin pişirim sıcaklığı olarak kullanılan 900⁰C nin çok düşük bir sıcaklık olduğu ama fazların bu sıcaklıkta bile belirgin bir şekilde oluştuğu görülmektedir.

Genel olarak 900-1000⁰C de ki numunelerin XRD sonuçlarına bakıldığında belirgin şiddette pikler gözlenmemektedir. Fakat volastonit pikine nazaran kalsiyum silikat (Larnit)faz piki daha şiddetli ve yoğun olarak oluştuğu görülmektedir.

Umpaş Seramik Fabrikası laboratuvarlarından temin edilen şermet Firmasına ait sentetik volastonit örneğinin XRD analiz Görüntüleri şekil 8.13 de verildiği gibidir.

şekil 8.13 Ticari Sentetik Volastonit XRD Analiz Sonuçları



Ticari sentetik volastonit numunesinin XRD analiz görüntüsünde volastonit, kristobalit, kuvars, halloysit, grassular yapılarına rastlanmıştır.

Sentetik olarak üretmeye çalıştığımız numunelerin XRD analiz sonuçları ile ticari sentetik volastonit analiz sonuçlarını karşılaştırdığımızda katı-hal sinterlemesi yöntemi ile ürettiğimiz DM, %2 boraks, %2 borikasit katkılı numunelerin XRD patentlerinde volastonit piklerine yoğun bir şekilde rastlanmış ve ayrıca yapıda kuvars piklerin de bulunmaktadır. Sentetik volastonite en yakın sonuçları 1100°C de 2 saat sinterleme tekniği ile elde ettiğimiz numunelerde gözlemlenmiştir.

Bor katkısının sentetik volastonit üretimi üzerine etkisine bakıldığında ise çok farklılık gösteren sonuçlar elde edilmemiş fakat %2 borikasit katkısının % boraks katkısına göre daha iyi bir sonuç verdiği gözlemlenmiştir.

Otoklav koşullarda üretilen sentetik volastonit numunelerinde ise %2 boraks katkılı numunelerin %2 borik asit numunelere göre daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.

8.2 Ateş Zayırları Sonuçları

Sentetik volastonit üretimi için uygulanan her iki yöntemde hazırlanan numunelerin sinterleme yöntemi 900-1000-1100°C ve otoklav yöntemi 900-1000°C de pişen numunelerin A.Z sonuçları çizelge 8.1 de verildiği gibidir.

Çizelge 8.1 Ateş Zayırları Sonuçları

Numuneler	Sinterleme Yöntemi A.Z Sonuçları %			Otoklav Yöntemi A.Z Sonuçları %	
	900°C	1000°C	1100°C	900°C	1000°C
DM	25,81	27,02	27,48	17,63	17,35
DM _{A1}	28,11	27,06	27,90	17,02	17,33
DM _{A2}	27,97	27,34	26,99	17,01	17,15
DM _{B1}	26,02	30,47	28,45	18,73	18,84
DM _{B2}	27,70	27,47	26,91	19,28	19,04

Bu analiz ile sentetik volastonit üretimi esnasında ısı işlem sonunda yapıda gerçekleşen ağırlık kaybını göstermektedir.

8.3 Su Emme Analiz Sonucu

Sentetik volastonit üretimi için hazırlanan ve sinterleme yöntemiyle 900-1100 °C de pişen numunelerin su emme analiz sonuçları çizelge 8.2 de verildiği gibidir.

Çizelge 8.2 Su Emme Analiz Sonuçları

Numuneler	900 ⁰ C % Su Emme	1100 ⁰ C % Su Emme
DM	33.9	32.27
DM _{A1}	31.07	29.42
DM _{A2}	29.16	27.19
DM _{B1}	27.06	28.70
DM _{B2}	26.7	26.17

8.4 Renk Analizi Sonuçları

Katı hal sinterleme yöntemi ve otoklav koşullarda üretilen sentetik volastonit numunelerinin renkleri ticari sentetik volastonitle karşılaştırılmalı incelenmiştir. Sonuçlar çizelge 8.3 da verildiği gibidir.

Çizelge 8.3 Renk Analiz Sonuçları

Numuneler	Sentetik volastonit	Katı Hal Sinterleme Yöntemi			Otoklav Yöntemi	
		900 ⁰ C	1000 ⁰ C	1100 ⁰ C	900 ⁰ C	1000 ⁰ C
Renk	Beyaz	Koyu krem	Koyu krem	Koyu krem	Açık krem	Açık krem

Ticari sentetik volastonit beyaza yakın hatta beyaz bir renktedir. Çalışmamızda, katı hal sinterleme yöntemiyle üretilen sentetik volastonit numunelerinin rengi koyu krem iken otoklav koşulda üretilen sentetik volastonit numunelerinin rengi daha açık kremdir. Katı hal sinterleme yöntemi ile üretmeye çalıştığımız sentetik volastonit numunelerinde kullanılan hammaddelerin kirlilik oranlarının yüksek olmasından dolayı daha koyu renk vermişlerdir. Otoklav koşullarda üretilen sentetik volastonit numunelerinde ise üretim koşulu gereği hammaddeler kalsinasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Hammaddelerin yapılarındaki safsızlıklar (kirlilikler) bu kalsinasyon işleminde uzaklaştırılmıştır. Otoklav koşullarda daha hijyenik koşullar sağlanmıştır.

8.5 Süspansiyon Halindeki Sıra Uygulanan Test Sonuçları

8.5.a Litre Ağırlığı Testi Sonuçları

Hazırlanan tüm sır kompozisyonlarının litre ağırlıkları Umpaş Seramik Fabrikası yer karosu sırası litre ağırlığı olan 1680gr/lt olacak şekilde ayarlanmıştır.

8.5.b Akışkanlık Testi Sonuçları

Bütün sır kompozisyonlarının akışkanlık testi, alt delik çapı 4mm ve hacmi 100ml olan Ford-Cup cihazında yapılmıştır. Sır kompozisyonlarının akma süreleri hedeflenen litre ağırlığına ulaşıldıktan sonra tespit edilmiştir. Tespit edilen bu değerler çizelge 8.4 da verildiği gibidir.

Çizelge 8.4 Sır Süspansiyonlarının Akış Süreleri

Sır süspansiyonları	Reçete 1	Reçete 2	Reçete 3	Reçete 4	Reçete 5	Reçete 6
Akış süreleri	20sn	24sn	34sn	Akış yok	Akış yok	Akış yok

Otoklav koşullarda üretilen sentetik volastonit numunelerinden hazırlanan sır süspansiyonlarında daha değirmen içindeyken akmazlık başlamıştır. Bunun nedeni ise yapıda yüksek oranda CaO ve kalsiyum silikat fazlarıdır bu fazlar Hidratasyon özelliği olan fazlardır. Su miktarı ve elektrolit miktarı artırılarak akışkanlık sağlanmaya çalışılmıştır.

8.6 Pişmiş Sırlı Numunelere Uygulanan Test Sonuçları

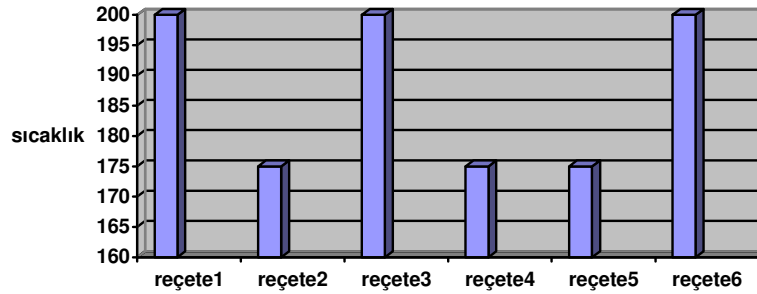
8.6.a Harkort Test Sonuçları

Çizelge 8.5 de harkort testine tabi tutulan numunelerde çatlama sıcaklıklarının meydana geldiği sıcaklıklar verilmiş ve şekil 8.14 da harkort testi sonuçlarının değişim grafiği verilmektedir.

Çizelge 8.5 Harkort Testine Göre Numunelerde Çatlamanın Meydana Geldiği Sıcaklıklar

Piştirmiş numuneler	Reçete 1	Reçete 2	Reçete 3	Reçete 4	Reçete 5	Reçete 6
Çatlama sıcaklıkları	200	175	200	175	175	200

Şekil 8.14 Harkort Testinde Volastonit Katkılarına Göre Çatlak Oluşum Sıcaklığı Değişim Grafiği



Harkort test sonuçları irdelendiğinde Umpaş Seramik Fabrikası yer koro sırlı çatlama sıcaklığı 200⁰C dir. Katı hal sinterleme ve otoklav koşullarda ürettiğimiz sentetik volastonit katkılı sırların harkort sonuçları ticari sentetik volastonit katkılı sırlı numuneye yakın çıkmıştır. Buradan katı hal sinterleme ve otoklav koşullarda ürettiğimiz sentetik volastonit katkılı sırlı numunelerin ısı şoku dayanımı gayet iyi olduğu anlaşılmaktadır.

8.6.b Aşınma Dayanımı Testi Sonuçları

Aşınma testine tabi tutulan numunelerin sınıflandırılması PEI yönteminde olduğu gibi kalite sınıfına göre yapılmıştır. Çizelge 8.6 da verildiği gibi sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 8.6 Aşınma Dayanımı Test Sonucuna Göre Numunelerin Kalite Sınıfı

Numuneler	Reçete 1	Reçete 2	Reçete 3	Reçete 4	Reçete 5	Reçete 6
Kalite sınıfı	4	4	4	4	4	4

Tüm sırlı numunelerimizin aşınma değerleri PEI kalite sınıfına göre eşit çıkmıştır.

8.6.c Lekelenme Dayanımı Testi Sonuçları

Çizelge 8.7 numunelerin lekelenme testi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 8.7 Lekelenme Testi Sonuçlarına göre Numunelerin Sınıflandırılması

Numuneler	Reçete 1	Reçete 2	Reçete 3	Reçete 4	Reçete 5	Reçete 6
Kalite sınıfı	2	2	2	3	3	3

Katı hal sinterlemesiyle üretilen sentetik volastonit katkıli numunelerin sonuçları ise ticari kullanılan sentetik volastonit numuneler ile aynıdır. Bu numunelerin yüzeyinde lekelenendirici çözeltilerle herhangi bir etkileşimin meydana gelmediği tespit edilmiştir. Katı hal sinterleme yöntemi ile üretilen sentetik volastonit katkısının eriticilik özelliği göz önünde tutularak daha pürüzsüz ve gözeneksiz bir sır tabakası oluşumunu sağladığı neticesine varılabilir. Çizelgede de görüldüğü gibi lekelenme testinde otoklav koşullarda üretilen sentetik volastonit katkıli sır numunelerde yüzey bozukluğundan dolayı daha fazla lekelenme gözlenmektedir. Bu lekeler temizlenememiştir.

9. TARTIŞMA VE SONUÇ

9.1 Sonuçlar

Çalışmada elde edilen sonuçlara göre sentetik volastonit üretiminde tamamen doğal hammaddeler kullanılarak (Afyon yöresi silis oranı yüksek Diatomit ve mermer atıkları) katı hal sinterleme yöntemi ile 1100  C de 2 saat sinterleme süresi ile sentetik volastonit retilenmiştir.

Katı hal sinterlemesi yöntemi ile sentetik volastonit üretimi üzerine bor katkısının çok büyük etkileri gözlenmemiştir. Çalışmada % 2 lik boraks ve borik asit katkılı numunelerin sonuçlarında da gözlendiği gibi volastonit oluşumunda farklılık yoktur ama boraks ile borik asit arasında bir kıyaslama yapılırsa borik asidin verdiği sonuçlar daha iyidir borik asit katkılı numunede kalsit (CaCO₃) oranı yok denecek kadar azdır.

Katı hal sinterlemesi yöntemi ile üretilen volastonit numunelerinde yapılan su emme analizi sonucunda su emme oranlarının yüksek olması yapıda açık porların (gözeneklerin) yoğun olduğunu göstermekte ve buna bağlı olarak ta malzemenin mukavemeti üzerinde olumsuz bir etki yapmaktadır. Bir malzeme içerinde por oranı arttıkça mukavemetinin düştüğü bilinmektedir.

Otoklav koşullarda sentetik volastonit üretiminde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda;

Otoklav içerisinde numunenin muamelesinden önce Diatomit ve mermer atıklarının bileşiminde yer alan CaCO₃'ın kalsinasyonla CaO ve hidrasyon ile Ca(OH)₂ dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Kalsine Diatomit ve sönmüş kireç karışımı volastonit bileşimini oluşturacak şekilde CaO/SiO₂ 1:1 oranında karışımlar hazırlanıp otoklavda (7 saat 11 bar) muamele edilmiştir. Bu numuneler 900  C ve 1000 C de 30 dakika sinterlenmiştir. XRD analiz sonuçları incelendiğinde volastonit üretimi gerçekleştirilmiş fakat yapıda yoğun olarak kalsiyum silikat ve kalsiyum oksit fazlarının da oluştuğu grlmştir. Otoklav koşullarda sentetik volastonit üretimi için düşük bir sıcaklık olduğu XRD analiz sonucunda da grlmştir. 1000 C de sinterlenen numunelere göre volastonit fazının azlığı ve oluşan volastonit fazının pik şiddetinin düşüklüğü bunu

doğrulmaktadır. 1000⁰C de 30 dakika sinterleme süresi ile üretilen sentetik volastonit numunesinde ise yapının yoğun olarak volastonite dönüşmediği XRD analiz sonucun da görülmüştür.

Otoklav yöntemi ile sentetik volastonit üretiminde bor katkısının etkilerine pek rastlanmamıştır.

Elde edilen sentetik volastonit numuneleri sır kompozisyonunda da denenmiştir. Katı hal sinterleme yöntemi ile üretilen sentetik volastonit numunelerinden hazırlanan sırlı örnekler ticari sentetik volastonit sırlı örneklerine yakın sonuçlar vermiştir. Otoklav koşullarda üretilen sentetik volastonit numunelerinden üretilen sırlı örneklerde daha süspansiyon halindeyken olumsuzluklar başlamıştır akışkanlığı olumsuz etkilemişlerdir. Otoklav koşullarda üretilen sentetik volastonit numunesinin yapısında yüksek oranda kalsiyum silikat ve kalsiyum oksit fazlarının bulunması sır bileşimine olumsuz etki yapmıştır. Kalsiyum silikat klinker fazı olan larnit (Ca₂SiO₄) fazıdır. Ve yoğun olarak yapıda bulunmaktadır su ile karıştırıldığında bağlayıcılık özelliği olduğu için sır bünyesine girdiği anda sır bünyesindeki su ile reaksiyona girerek akışkanlığı olumsuz yönde etkilemiştir. Sırlı numunelerde ise çok kötü yüzey oluşturmuşlardır. Buna bağlı olarak da olumsuz analiz sonuçları vermişlerdir.

Katı hal sinterleme yöntemi ile %1 borik asit katkılı 1100 ⁰C de 2 saat sinterlenerek üretilen sentetik volastonit katkılı sır numunelerinin fiziksel özellikleri göz önünde bulundurularak sır bünyesinde kullanılabilir özellikte olduğu gözlemlenmiştir.

9.2 Öneriler

Sentetik volastonit üretimi çalışmasında tamamen doğal hammaddeler kullanılmıştır. Diatomit Afyon yöresi silis oranı yüksek bir diatomittir. Mermer atıkları ise mermer kesim ünitesinin sonunda oluşan atıklardır. Her iki hammaddede ince tane boyutlu olarak temin edilmişlerdir ve çalışmada bu şekilde kullanılmışlardır. Katı hal sinterlemesi yöntemi ile sentetik volastonit çalışmasında hammaddelerden elde edilen sentezleme sonuçları iyidir ve sentetik volastonit üretiminde bu hammaddelerin kullanılması uygundur.

Sentetik volastonit üretiminde iki yöntem uygulanmıştır. Bunlar katı hal sinterlemesi ve kalsiyumhidrosilikat (otoklav koşul) yöntemleridir. Katı hal sinterleme yöntemi ile 1100⁰C de 2saat sinterleme süresinde kolaylıkla yoğun bir şekilde volastonit sentezlenebilmiştir.

Kalsiyumhidrosilikat yönteminde ise çok net sonuçlar elde edilememiş olmasıyla birlikte bu yöntem için uygulanan gerek kalsinasyon işlemi, otoklav muamelesi ve gerekse volastonit sentezi için tekrar bir ısıl işlem gerektirmesi açısından bakıldığında çok maliyetli ve uzun süre alan bir sentezleme yöntemidir. Sentetik volastonit üretiminde katı-hal sinterlemesi yöntemine nazaran uygun bir üretim yöntemi değildir.

Hem katı-hal sinterleme yönteminde hem de kalsiyumhidrosilikat yönteminde mineralleştirici olarak bor katkısı (boraks ve borikasit) kullanılmıştır. Her iki yöntem sonuçlarında da sentetik volastonit üretimi üzerine bor katkısının çok büyük ve önemli etkileri tespit edilememiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda sentetik volastonit üretiminde mineralleştirici olarak bor katkısı önemli bir etken olmadığı gözlemlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda sentetik volastonit üretiminde tane boyut dağılımı göz önünde tutulmamıştır bununla ilgili bir çalışma yapılması uygundur.

Her iki yöntemle de elde edilen sentetik volastonit numuneleri sır kompozisyonunda denenmiş ve en iyi sonuçları katı hal sinterleme yöntemi ile üretilen sentetik volastonit katkılı sırlı numunelerde gözlemlenmiştir. Katı hal sinterleme yöntemi ile üretilen sentetik volastonit numunelerinin sır bünyesinde de kullanılabilir olduğu yapılan çalışma ve analizler ışığında görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Kara A. 2001 “CaCO₃-SiO₂ Karışımlarından Sentetik Volastonit Üretimi”
Yüksek Lisans Tezi Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Seramik
Mühendisliği Ana Bilim Dalı Eskişehir
- Akpınar S. 2002 “ Sentetik Volastonit ve Sır Yapımında Kullanılabilirliğinin
Araştırılması” Yüksek Lisans Tezi Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen
Bilimleri Enstitüsü Afyonkarahisar
- Can G. 1991 “Volastonit Yataklarının Jeolojisi Madenciliği ve Dünya Üretimi”
MTA Genel Müdürlüğü Fizibilite Etütleri Dairesi Ankara
- Ibanez A. And Sandoval F. 1998 “Producing Synthetic Wollastonite by
Autoclaving” Institute for Ceramics and Glass Madrid, Spain
- Arcasoy A. 1983 “Seramik Teknolojisi” Marmara Üniversitesi Güzel sanatlar
Fakültesi Seramik Ana Sanat Dalı Yayınları Yayın No: 457 20 p İstanbul
- Kartal A. 1998 “Sır Sırlama Tekniği” Banaz
- Evcin Atilla Seramik Test Metotları Ders Notları Afyon Kocatepe Üniveritesi
Seramik Mühendisliği Bölümü 2003 Afyon
- TS- EN 122- EN 154
- DPT , 2001 “Endüstriyel Hammaddeleri (Seramik killeri, Kaolen, Feldspat,
Profillit, Volastonit, Talk) Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik
Özel İhtisas Komisyonu Raporu 2611 ÖİK622 sayfa153 Ankara
- Kartal Ali Seramik Süreçleri Laboratuvarı Ders Notları Afyon Kocatepe
Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü 2003 Afyon
- <http://www.maden.org.tr> 12. 02. 2005
<http://www.nycominerals.inc> 03. 10. 2005

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam da konu seçimimde büyük yardımları ve destekleri olan sayın danışman hocam Doç. Dr. Ali Kartal'a .

Laboratuar çalışmalarında bana yardımlarını esirgemeyen tekniker Hikmet Aktaş'a ve Ali Güzelel'e teşekkürü bir borç bilirim

AKG Gaz Beton Fabrikası üretim müdürü sayın Uğur Çelikkayalı ve Laboratuar Sorumlusu Kimya Müh. Şeyda hanıma ve kazan ve otoklav işletmesi sorumlusu Zeynel Taka'ya yardımları için teşekkür ederim.

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi Araştırma Görevlisi Evrim Yakut'a Analiz çalışmalarında Gösterdiği anlayış ve titiz çalışma için teşekkür ederim

Sevgili Annem Kadriye Ağaoğlu ve kardeşlerim (Uğur Ağaoğlu ve Sebahat Ağaoğlu) sabırla benim çalışmalarına yapmış oldukları maddi ve manevi desteklerden dolayı teşekkür ederim.

Nişanlım Av. Ali Karakulak'a tez çalışmam boyunca destekleri ve çabalarından dolayı çok teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

Muradiye Ağaoğlu 26 ocak 1980 de Uşak'ta doğdu. İlk eğitimine Uşak Hasan Hilmi İlk okulunda 1986 yılında başlayıp 1991 yılında tamamladı. Orta eğitimine Uşak Haliz Ziya Uşaklıgil Orta okulunda 1991 yılında başlayıp 1994 yılında Balıkesir Cumhuriyet Lisesinde tamamlayıp lise eğitimin ilk iki senesini bu okulda okudu. Lise eğitimini 1997 yılında Ankara Gülveren Lisesinde tamamladı. Önlisans eğitimine Afyon Kocatepe Üniversitesi Banaz Meslek Yüksek Okulunda 1998 yılında başlayıp 2000 yılında mezun oldu. Lisans eğitimine Dikey geçiş yaparak 2001 yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği bölümünde başlayıp 2004 yılında Fakülte birincisi olarak mezun oldu. Yüksek lisans eğitimine Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim dalında 2004 yılında başladı ve hala eğitimine devam etmektedir.