



Yüksek gerilim porselen izolatör sırlarında mermer atık tozunun alternatif hammadde olarak kullanımı

Using marble waste dust as an alternative raw material in glazes for high voltage porcelain insulators

Aliosman Tiryaki¹ , Müge Tarhan^{2,*} 

^{1,2} Uşak Üniversitesi, GSF, Seramik Bölümü, Ankara İzmir Yolu 8. km Bir Eylül Kampüsü, 64200, Uşak, Türkiye

¹ Ankara Seramik A.Ş. Ar-Ge Merkezi, 1. O.S.B. Osmanlı Caddesi No:15, 06930 Sincan, Ankara, Türkiye

Öz

Günümüzde artan enerji tüketimi ve yeni yerleşim ya da sanayi bölgelerinin kurulması yeni enerji hatlarına ve izolatörlere olan ihtiyacı da arttırmaktadır. İzolatör çeşitlerinden biri olan porselen izolatörler hala alanında en çok tercih edilen izolatör tipi olarak kabul edilmektedir. İzolatörlerin yüzeylerinde izolatör bünyesini korumak, ürün mukavemetini arttırmak ve gerekli elektriksel özellikleri sağlamak için sır tabakası bulunmaktadır. Porselen izolatör sırlarında kuvars, feldspat, kil, kaolen, kalsit, dolomit ve renklendirici oksit ya da pigment kullanılmaktadır. Porselen izolatör üretimindeki artış dolayısıyla sır tüketimini de arttırmaktadır. Artan maliyetler ve kaynakların tükenmesi sektörü alternatif ham madde kaynakları arayışına yöneltmiştir. Ayrıca miktarsal olarak hızla artan atık miktarı dünyamızın geleceği için tehdit oluşturmaktadır ve çevre kirliliğinin başlıca nedenlerinden biridir. Yapılan bu çalışmada yüksek gerilim porselen izolatörlerinde kullanılan sır reçetesinde yer alan kalsit ve dolomit yerine mermer atığı kullanılarak yeni sır reçeteleri oluşturulmuştur. Oluşturulan reçetelerin uygulandığı porselen izolatör bünyelerin fiziksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca sır reçetelerinin reolojik özellikleri, ısıl davranışları ve faz analizleri incelenmiştir. Sonuçlara göre mermer atık tozunun kullanımı ile standart sıra benzer teknik özellikler elde edilmiş, yaklaşık % 7 oranında mermer atığının izolatör sırlarında kullanılabileceği belirlenmiştir. Mermer atık tozlarının yüksek gerilim porselen izolatör sırlarında değerlendirilmesi; çevresel, mekanik, kimyasal ve ekonomik olarak fayda sağlayacaktır.

Anahtar kelimeler: Mermer atık tozu, Mermer atığı, Porselen izolatör, Yüksek gerilim izolatör, Sır

1 Giriş

Mermer ve doğal taşların yapı sektöründe ve mekân iç tasarımlarında kaplama malzemesi olarak kullanımı dünya genelinde artmaktadır. Bu artışın sonucunda, mermer sektörüne olan talep ve fabrika sayısında da bir artış gerçekleşmektedir [1-3]. Ülkemiz dünya mermer kaynaklarının %40'ına sahip olmakla birlikte bulunduğu coğrafi konumundan dolayı oldukça zengin bir mermer

Abstract

Today, increasing energy consumption and the establishment of new settlements or industrial zones also increase the need for new energy lines and insulators. Porcelain insulators, one of the types of insulator materials, are still considered the most preferred insulator type in the field. These insulators have a glaze layer on their surfaces to protect the insulator structure, increase product strength and provide the necessary electrical properties. Quartz, feldspar, clay, kaolin, calcite, dolomite and coloring oxide or pigment are used in porcelain insulator glazes. The increase in porcelain insulator production also increases glaze consumption. Increasing costs and resource depletion have led the sector to seek alternative raw material sources. In addition, the rapidly increasing amount of waste poses a threat to the future of our world and is one of the main causes of environmental pollution. In this study, new glaze recipes were created by using marble waste instead of calcite and dolomite in the glaze recipe used in high voltage porcelain insulators. The physical and optical properties of the porcelain insulator bodies to which the created recipes were applied were examined. In addition, the rheological properties, thermal behaviors and phase analyses of the glaze recipes were examined. According to the results, technical properties similar to the standard glaze were obtained with the use of marble waste dust, and it was determined that approximately 7% of marble waste could be used in insulator glazes. As a result of the study, the evaluation of marble waste in high voltage porcelain insulator glazes is beneficial in environmental, mechanical, chemical and economic terms.

Keywords: Marble waste dust, Marble waste, Porcelain insulator, High voltage insulator, Glaze

çeşitliliğine de sahiptir. Dünya mermer rezervinde lider olan Türkiye, bu rezervi etkili bir biçimde değerlendirememektedir. Üreticilerin mermer üretim kapasitesine bağlı olarak, mermer çamuru, mermer parçaları ve mermer kesim tozu gibi farklı mermer atıkları oluşmaktadır. Mermer üretimi ve işlenmesi sırasında üretimin %50-70'i atık olarak ayrılmaktadır. Mermer atık tozu mermer üretimi sırasında ve ocaklarda kullanılan kesim

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: muge.tarhan@usak.edu.tr (M. Tarhan)

Geliş / Received: 23.10.2024 Kabul / Accepted: 28.11.2024 Yayınlanma / Published: xx.xx.20xx

doi: 10.28948/ngumuh.1571659

aletlerinin kesim sürecinde oluşur. Bu tür atıklar çevreye dağıldığında inert olarak sınıflandırılrsa da, son derece ince taneleri, toprağın geçirgenliği ve yağmur suyu filtrasyon süreçleri nedeniyle metamorfizma sonucunda ciddi zararlar verebilmektedir. Bu nedenle, mermer atık tozunun geri dönüştürülmesi ve yeniden kullanılması, doğal çevre üzerindeki zararlı etkilerin ortadan kaldırılmasına yardımcı olarak doğanın korunmasına katkıda bulunabilir. Ayrıca, mermer atıklarının üretimde kullanılması ülke ekonomisine de katkı sağlayacaktır. [4]. Atıl durumdaki malzemelerin üretime kazandırılması, doğal kaynakları koruyup aynı zamanda çevreyi ve doğal dengeyi zarara uğratmadan üretim yapılmasına olanak sağlar. Kullanım alanı belirlendikten sonra atıl hammaddelerin tekrar üretime kazandırılması, ürün çeşitliliğine, maliyetin düşmesine, endüstriye yeni kaynakların kazandırılmasına, diğer kaynakların korunmasına, enerji ve doğal dengenin korunmasına katkı sağlamaktadır [5-6].

Esas olarak mermer atıkları CaCO_3 , CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O_3 ve Na_2O içermektedir. Mermer tozu, ince taneli parçacıkların yüksek konsantrasyonu ve düşük metal oksit seviyeleri nedeniyle çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir. Bu ince öğütülmüş kalsiyum karbonat parçacıkları, kolayca toplanabilir ve çeşitli endüstriyel uygulamalar için pazarlanabilir. Literatürde, mermer atığının çeşitli alanlarda kullanımıyla ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar, mermer atığının birçok uygulamaya entegre edilebileceğini ve hammadde olarak kullanılabilirliğini göstermektedir. Mermer atığının, kil ürünleri, beton, harçlar, çimento ve boyalar gibi geniş bir inşaat malzemesi yelpazesinin üretiminde kullanımı, giderek artan bir ilgi görmektedir [7-20]. Ancak, endüstriyel seramik ürünleri, endüstriyel seramik bünye ve sırları ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır. Ramos vd. [19] mermer atığını kırmızı pişirilmiş duvar karoları üretiminde hammadde olarak kullanma olasılığını araştırmıştır. Çalışmada, doğal kalsitli malzeme yerine mermer atığı maksimum ağırlıkça %15 oranında kullanılmıştır. Mermer atığının kullanılmasının, daha düşük pişirme sıcaklıklarında bile üstün teknik özelliklere sahip kırmızı pişirilmiş duvar karoları üretimini sağladığı belirlenmiştir [19]. Acchar [7], mermer ve granit atıklarının, özelliklerini koruyarak kil ürünlerinde kullanılma olasılığı üzerine bir çalışma yapmıştır. Bu atıkların, kil malzemelerinin %50'sine kadar alternatif bir hammadde olarak hizmet etme potansiyeline sahip olduğu belirtilmiştir. Bu atıkların kullanılmasıyla, geleneksel kil ürünlerine kıyasla teknik özelliklerin iyileştirilmesi mümkün olmuştur [7]. Yeşilay vd. [16] mermer atığını kullanarak sanatsal nesnelere için transparan sırların geliştirilmesini incelemiştir. Yaptıkları çalışmada mermer atıkları hammadde olarak transparan sırların bileşiminde %40'a kadar farklı oranlarda kullanılmıştır. Çalışmada, kullanılan atık miktarına bağlı olarak farklı renkler ve yüzey dokuları elde edilmiştir. Mermer atığının kullanımının, yüksek kalsit içeriği nedeniyle opaklığı artırdığı tespit edilmiştir [16]. Buyuksagis vd. [13] farklı miktarlarda mermer atık katkılarının derz harcındaki kullanılabilirliğini incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre, derz harcındaki bağlayıcının mermer atığı ile değiştirilmesi, fiziksel ve mekanik

özelliklerin düşmesine neden olmuştur. Ancak, su emme artışına karşın önlemler alındığında, seramik derz harçlarında %10'a kadar mermer atığının kullanılabilirliği tespit edilmiştir.

Elektroporselen sırları diğer porselen sırları gibi karmaşık yapıya sahip yapılarıdır. Elektroporselen sırlarının görevleri arasında üründe mukavemet artışını sağlaması ve elektrik akımının yüzeyden hareketini sağlayacak yüzey oluşturmaktır. Bunu yanında izolatöre renk vermek ve kir tutmasını azaltacak yüzey oluşturmada da elektroporselen sırlarının sağladığı faydalar arasındadır. Genel olarak kahverengi renkte olan izolatörler kullanılan yerlerin ve firmaların tercihlerine göre beyaz ve gri renklerde de kullanılmaktadır. Sulu öğütme yöntemi ile hazırlanan izolatör sırlarında kil, kaolen, potasyum feldispat, sodyum feldispat, kuvars, kalsit, dolomit ve çeşitli renk pigmentlerde kullanılmaktadır. Uygun tane boyutuna öğütülen ham maddeler eleklerden geçirilerek sırlama prosesine hazır hale getirilir [21].

Elektroporselen üretiminde üç farklı sırlama yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar daldırma, akıtma ve püskürtmedir. Daldırma yöntemi seri üretime daha uygun olduğu ve elektroporselen ürününün geometrisine daha uygun olduğu için esas kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde ürünün sır içinde kalma süresi, sır yoğunluğu ve sır viskozitesi ürünün sır kalitesini etkileyen parametrelerdir. Diğer önemli husus ise ürünün geometrisinden kaynaklı olarak çukur bölgelerde sıranın birikmemesi ve sır kalınlığının farklı olmaması için iyice süzdürülmelidir. Akıtma yöntemi ise daha çok büyük hacimli ürünlerde tercih edilmektedir. Bu yöntemde sır farklı tiplerde çıkış ağızları ile malzemenin üzerine sır akıtılarak uygulanır. Bu yöntem de sır çıkışının ve malzeme üzerine uygulanan sırların akışının homojenliği ile sır yoğunluğu sırlama işleminin performansını etkileyen etkenlerdir. Diğer bir yöntem ise püskürtmedir. Bu yöntemde pistole ya da sırlama robotları kullanılmaktadır. Yüzeğe uygulanan sır miktarının eşit olması karmaşık geometriye sahip ürünlerde zor olsa da izolatör üretiminde kullanılan yöntemlerdendir [21].

Bu çalışmanın amacı, mermer üretim tesislerinde oluşan mermer atık tozunun yüksek gerilim porselen izolatör sırlarında kalsit ve dolomit yerine bir alternatif olarak kullanılmasını araştırarak doğal kaynakların korunmasını sağlamak ve bilinçsiz tüketimi en aza indirmektir.

2 Materyal ve metod

2.1 Kullanılan hammaddeler

Sır reçetelerinde kullanılan sodyum feldispat, potasyum feldispat, dolomit, manyezit, kalsit, kuvars, kil ve kaolen hammaddeleri Ankara Seramik A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Sır reçetelerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Tablo 1'de verilmiştir. Reçetelerde renklendirici olarak demir (Fe) (%27- %33), krom (Cr) (%25-%30) ve mangan (Mn) (%22 - %28) içerikli kahverengi pigment kullanılmıştır. Mat sır kompozisyonunda kalsit ve dolomit yerine mermer atığı kullanılmasının etkileri sabit Seger oranında geliştirilen reçetelerle incelenmiştir. Bu nedenle standart sıranın Seger oranı sabit tutularak mermer atığı ile geliştirilen tüm sırlar

Tablo 1. Sır reçetelerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimleri (% ağı.)

Hammaddeler	A.Z.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
K- feldispat	0.32	69.59	16.53	0.14	0.04	0.37	0.06	2.36	10.53
Na-feldispat	0.23	70.18	18.13	0.05	0.18	0.54	0.13	10.28	0.17
Kuvars	0.15	99.19	0.34	0.02	-	0.02	0.04	0.19	0.04
Kalsit	43.56	0.88	0.7	-	-	55.16	0.2	-	-
Dolomit	47.34	0.34	0.16	0.04	-	32.16	19.57	0.04	0.05
Kil	7.0	61.00	25.0	1.5	1.7	0.4	0.6	0.5	2.3
Kaolen	12.33	51.49	34.16	0.78	0.49	0.11	0.01	0.05	0.2
Mermer atık	42.3	0.83	0.2	0.04	0.01	56.01	0.53	-	0.02
Manyezit	47.45	4.18	0.21	0.65	-	2.74	44.66	-	-

standart sırla aynı Seger değerlerine sahip olacak şekilde hazırlanmıştır. Standart sıranın Seger değerleri **Tablo 2**'de verilmiştir. Bu reçete kompozisyonlarında alkali oksit, toprak alkali oksit oranları ile SiO₂ ve Al₂O₃ oksitleri için sabit Seger oranlarında çalışılırken reçete kompozisyonlarına artan oranlarda mermer atığı girilmiştir.

Tablo 2: Standart sır ile geliştirilen sırların Seger değerleri

Seger formülü (mol)	
ZnO	0.000
CaO	0.382
MgO	0.208
K ₂ O	0.158
Na ₂ O	0.252
Al ₂ O ₃	0.614
Fe ₂ O ₃	0.007
B ₂ O ₃	0.000
SiO ₂	4.720
TiO ₂	0.015
ZrO ₂	0.000

Kimyasal analizler incelendiğinde atık numunesinin kalsite çok yakın bir kimyasal analize sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte dolomit hammaddesinin de önemli oranda kalsiyum oksit içerdiği görülmektedir. Bu nedenle geliştirilen reçetelerde kalsiyum oksit kaynağı olarak kullanılan kalsit ve dolomit yerine %56.01 oranında kalsiyum oksit içeren mermer atığı kullanılmıştır. Dolomit yüksek miktarda kalsiyum oksitin yanı sıra magnezyum oksit de içerdiği kimyasal analizlerden görülmektedir. Bu nedenle dolomit yerine atık kullanılan sır kompozisyonlarında Seger oranlarının standart sır Seger oranlarında kalması için sır reçetelerine manyezit hammaddesi de ilave edilmiştir (**Tablo 2** ve **Tablo 4**).

Standart sır reçetesinde kullanılan kalsit ve dolomit hammaddeleri ile bu hammaddelere alternatif olarak kullanımı araştırılan mermer atık tozu ile birlikte manyezit

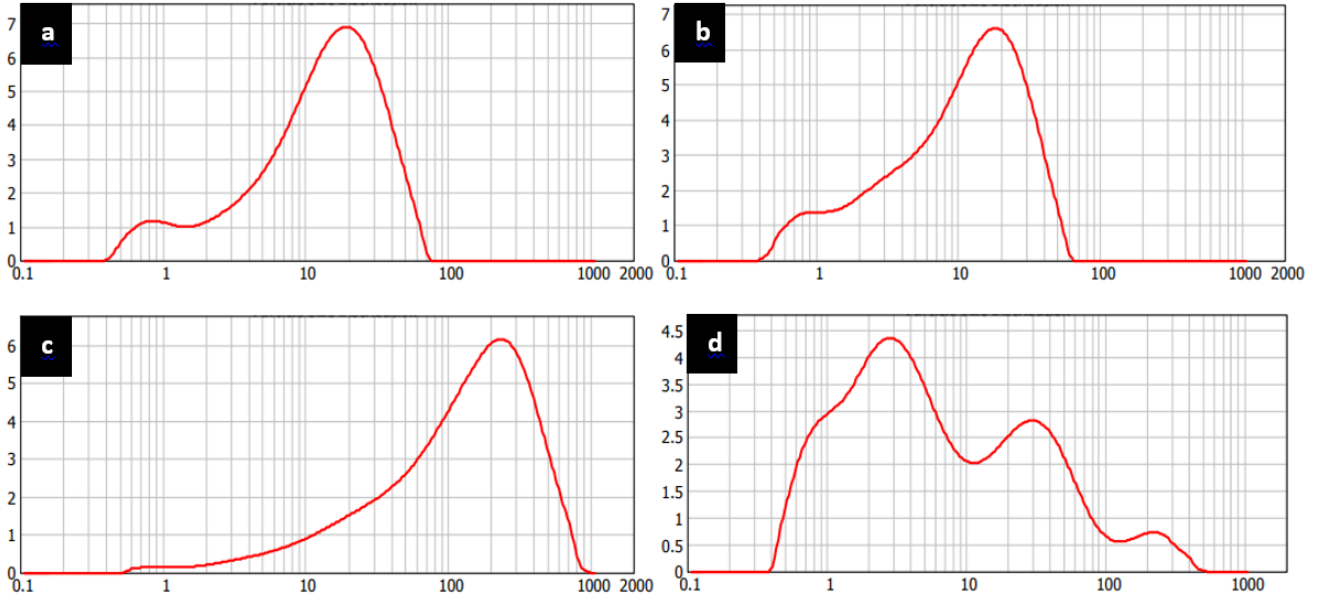
hammadelerine ait D10-D50 ve D90 tane boyut değerleri ve tane boyut grafikleri sırasıyla **Tablo 3** ve **Şekil 1**'de verilmiştir. Kalsit ve dolomit hammaddelerinin ortalama tane boyutları birbirine yakın olmakla birlikte tane boyut dağılımları geniş bir aralıkta homojen bir dağılım göstermiştir. Mermer atık tozu ise homojen bir tane boyut dağılımına sahip olmakla birlikte ortalama tane boyutu kalsit ve dolomite göre belirgin şekilde çok daha yüksektir (**Tablo 3**). Manyezit hammaddesinin ortalama tane boyutu ise kalsit ve dolomite daha yakın olmakla birlikte iki tepeli bir tane boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 3: Hammaddelerin D10-D50 ve D90 tane boyut değerleri

Hammaddede/ μ	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
Kalsit	2.13	14.15	37.49
Dolomit	1.65	11.78	32.18
Mermer atık tozu	16.73	143.78	424.21
Manyezit	0.94	4.80	55.91

2.2 Deneysel çalışmalar ve bünye geliştirme çalışmaları

Oluşturulan sır reçetelerinin hazırlanması, tartım ve öğütme işlemleri Ankara Seramik A.Ş. laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan reçeteler 500 gr kapasiteli alümina laboratuvar değirmeninde, 300 ml su ile 45 μ elek analizi elek bakiyesi %0.3 olana kadar öğütülmüştür. Sırların öğütme sonrası yoğunluk ve vizkosite değerleri sırasıyla piknometre ve 4mm çaplı Ford kap ile ölçülmüştür. Sırların yoğunluk değerleri 1415-1430g/lt aralığında, viskozite değerleri ise 15-16.5 saniye arasında ölçülmüştür. Sırlar 125 mikronluk bir elekten elenerek daldırma yöntemi ile elektroporslen plakalar üzerine uygulanmış ve Ankara Seramik A.Ş. şirketi endüstriyel pişirim fırınında tepe noktası 1215 °C olan 36 saatlik fırın programında pişirilmiştir.



Şekil 1. Reçetelerde kullanılan hammaddelerin tane boyut analizleri a) Kalsit, b) Dolomit, c) Mermer atık tozu, d) Manyezit

Tablo 4. Standart ve mermer atığı ile geliştirilen sır reçeteleri (%)

Hammaddeler	STD	MA1	MA2	MA3	MA4	MA5
K-feldispat	29	29	29.1	29.1	29.1	29.1
Na-feldispat	27	27	27.1	27.1	27.1	27.1
Kuvars	16	16	16.07	16	15.9	15.86
Kalsit	3	-	3	3	3	-
Dolomit	9	9	5	2	-	-
Kil	11	11.1	11.1	11	11	11.08
Kaolen	5	5	5	5	5	5
Mermer atık	-	2.97	2.26	3.9	5	7.96
Manyezit	-	-	1.74	3.03	3.9	3.87
Kahverengi pigment	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5

Farklı oranlarda mermer atığı kullanılarak hazırlanan sırlardan belirlenen sırlar için sinterlenme davranışlarının (sinterleme, yumuşama ve erime noktası) değerlendirilmesi Misura ODHT HSM 1600/80 ısıtma mikroskobu (Misura 3.32 ODHT-HSM 1600/80) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sırlardaki kristal fazların tanımlanması, Rigaku MiniFlex X-ışını kırınımı ile $2\theta = 10^\circ-70^\circ$ aralığında $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında 40 kV ve 30 mA'da monokromatik Cu-K α radyasyonu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen sırların yüksek sıcaklıkta göstermiş olduğu akma davranışları 45° lik alçı plaka yardımıyla ölçülmüştür. Hazırlanan sır numuneleri kurutulularak plastik hale getirilip eşit miktarlarda sır akış piramitlerine yerleştirilmiştir. Hazırlanan sır akış piramitleri işletme fırınında, işletme rejiminde pişirilmiştir ve sır akma boyları belirlenmiştir. Sırların renk değerleri (L^* , a, b) spektrofotometre (Minolta Konica) kullanılarak belirlenmiştir. Sırların sertliği Mohs ölçeği standartlarına (alçıtaşı, kalsit, florit, apatit, ortoklaz, kuvars, topaz ve korindon) göre sertlik kalemi ile

ölçülmüştür. Hazırlanan sırların bünye pişmiş mukavemeti üzerindeki etkisini görmek için porselen izolatör reçetesinden hazırlanan 30 mm çapında ve 100 mm uzunluğundaki mukavemet çubukları ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirilmiştir. Daha sonra bu mukavemet çubukları daldırma yöntemi ile sırlanmıştır. Sırlı numunelerin pişme sonrası mukavemet değerleri ZwickRoell Z020 üç nokta eğme yöntemiyle ölçülmüştür.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Reolojik özellikler

Porselen izolatör sırında mermer atık ilavesinin akışkanlık özellikleri incelenmiş ve Tablo 5'te verilmiştir. Standart porselen izolatör sırları ile aynı Seger oranlarında ve artan mermer atık ilavesi ile geliştirilen sırlar için standart sır ile benzer yoğunluk değerlerinde benzer viskozite değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar porselen izolatör sır reçetesinde kalsit ve dolomit yerine mermer atığı kullanılmasının sırların reolojik özelliklerinde belirgin bir farklılık yaratmadığını göstermektedir. Seramik sırlarının akışkanlık özellikleri, seramik ürünlerin yüzey kaplamasında büyük bir öneme sahiptir. Bu akışkanlık, sırların pişirme sırasında nasıl yayılacağını ve yüzeyde nasıl düzgün bir tabaka oluşturacağını belirler. İyi akışkanlığa sahip bir sır, seramik yüzeyine homojen bir şekilde yayılır. Bu, sırların kalınlığının eşit olmasını sağlar ve yüzeyde lekelerin, kabarcıkların veya boşlukların oluşma olasılığını azaltır. Sırların akışkanlık özellikleri, sırlama sürecindeki hataları minimize ederek sırların istenilen kalınlık, parlaklık, doku ve renkte elde edilmesine olanak sağlar [22]. Bu açıdan değerlendirme yapıldığında, porselen izolatör sırında mermer atık tozunun kullanımının ürünlerin kalitesini ve estetik görünümünü artırmada kritik bir rolü olan sırların akışkanlık özelliklerini değiştirmediklerinden endüstriyel uygulamalar açısından problem teşkil etmeyeceği öngörülmektedir.

Tablo 5. Sırların reolojik özellikleri

	STD	MA1	MA2	MA3	MA4	MA5
Yoğunluk (g/lt)	1415	1426	1419	1420	1425	1422
Viskozite (sn.)	15.88	16.09	16	15	15.25	16.18

3.2 Fiziksel ve optik özellikler

Oluşturulan reçetelerle sırlanan elektroporselen çubuklara ait mukavemet sonuçları **Tablo 6**'da yer almaktadır. Tablodaki mukavemet değerleri incelendiğinde standart reçete ile sırlanan mukavemet değerine en yakın değeri MA3 reçetesi ile elde edilmiştir. Genel mukavemet değerleri açıdan değerlendirdiğinde deneme sırları ile elde edilen mukavemet değerlerinin standart reçeteden çok farklı olmadığı ve deneme sırlarının mukavemet açısından sorun oluşturmayacağı öngörülmüştür.

Yapılan çalışmalarda oluşturulan renk değerleri incelenmesinde Lab modeli kullanılmıştır. Bu model de L(beyazlık) parlaklığı ifade eder. 0 (siyah) ile 100 (beyaz) arasında bir değerdir. a değeri ise yeşil kırmızı eksenini temsil eder. Pozitif değerler olmasa kırmızıya, negatif değerler olmasa ise yeşile doğru renk kayması olduğunu temsil eder. Tabloda yer alan b değeri de mavi-sarı eksenini belirtmektedir. Aynı a değerinde olduğu gibi pozitif ve negatif değerler alır. Pozitif değerler sarıya, negatif değerler ise maviye doğru renk kayması olduğunu göstermektedir. Hazırlanan deneme reçeteleri incelendiğinde sır reçetesinde kullanılan mermer atık tozu oranındaki artışla birlikte standart reçeteye göre sırların beyazlık değerinde bir artış olduğu, bunun yanı sıra kırmızılık ve sarılık değerlerinde de belirgin artış olduğu görülmektedir. Seramik sırlarında renk oluşumu, birçok faktörün etkileşimiyle gerçekleşir. Renk, sırların bileşimi, uygulama yöntemi, pişirme koşulları ve dış faktörler gibi parametrelerden etkilenir [23]. Yapılan çalışmada hazırlanan sırlar aynı uygulama yöntemi ve pişirim koşullarında hazırlandığından sırların bileşimi ve pişirim sürecinde gelişen fazlar açısından renk oluşumunu değerlendirmek daha doğru bir yaklaşım olacaktır. **Şekil 4**'te verilen faz analizinde sır reçetesinde mermer atık tozu kullanımı ile birlikte özellikle kahverengimsi siyah renk tonu sağlayan magnezyakromit faz miktarının azaldığı görülmektedir. Bu reçetelerde artan mermer atığı kullanımı ile artan beyazlık ve kırmızılık değerini açıklamaktadır. Bunun yanı sıra seramik sırlarında kullanılan hammaddelerin saflığı renk oluşumu üzerinde önemli bir etkiye sahipken kirli veya impürite içeren hammaddeler istenmeyen renk değişimlerine yol açabilir. Çalışmada standart sır reçetesi Seger oranı sabit tutularak sır reçeteleri geliştirilmiştir. Bu nedenle kalsit ve dolomit yerine mermer atık tozu artan oranlarda reçeteye ilave edilirken manyezit hammaddesi de artan oranlarda Seger oranının sabit tutmak için sır reçetelerine ilave edilmiştir. **Tablo 1**'de verilen hammaddelere ait kimyasal analizler değerlendirildiğinde mermer atık tozunun oldukça düşük oranda Fe₂O₃ ve TiO₂ içerdiği ancak manyezitin kısmi olarak yerine kullanılan kalsit ve dolomite göre çok daha yüksek oranda Fe₂O₃ içerdiği görülmektedir. Seramik hammaddelerinde bulunan Fe₂O₃ renk verici özellikte olup, buldukları miktara göre turuncudan kırmızı kahveye

doğru bir renklenme meydana getirmektedir [24]. Bu da artan mermer atık tozu ile geliştirilen sır reçetelerindeki artan kırmızılık değerlerini doğrulamaktadır.

Tablo 6. Sırların fiziksel ve optik özellikleri

	STD	MA1	MA2	MA3	MA4	MA5	
Sırlı Mukavemet Değerleri (kg/cm ²)	1095.4	1123.8	1049.1	1090.5	1041.0	1100.4	
L	27.26	29.315	28.87	28.87	28.47	30,385	
Renk Değerleri	a	2.99	4.045	4.025	4.195	4.625	4,705
b	2.64	3.47	3.495	3.275	3.725	5,12	
Sertlik Değerleri	8	8	8	8	8	8	

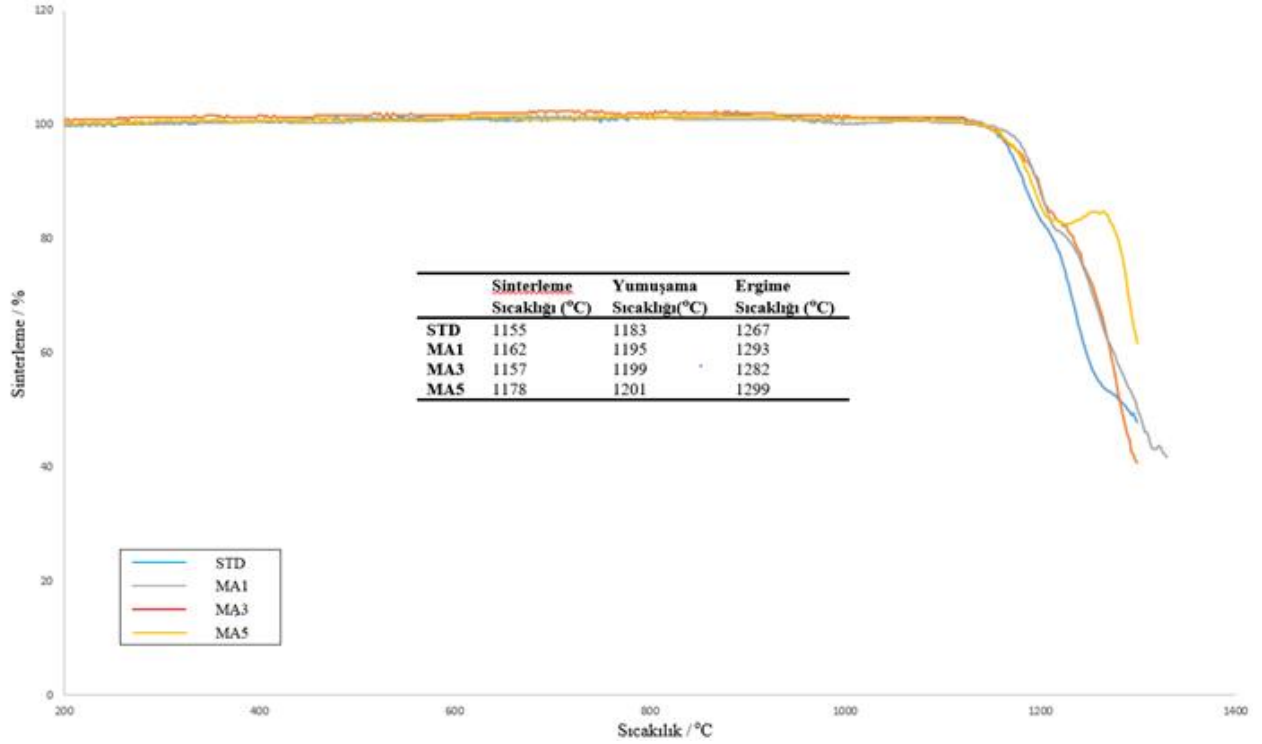
3.3 Isıl davranışın incelenmesi

Sırların 1215°C'de yüksek sıcaklıkta gösterdikleri akma davranışları **Şekil 2**'de görülmektedir. Farklı oranlarda mermer atık ilavesi ile geliştirilen sırların genel olarak standart sır ile benzer akma davranışı gösterdiği görülmektedir. Geliştirilen sırlar içerisinde en yüksek oranda (% 7.96) mermer atık tozu ile hazırlanan MA5 sırlarının akma boyunun diğer sırlara göre daha düşük olduğu görülmektedir. Standart reçetede kalsit ve dolomitin tamamen reçeteden çıkartılması ve alternatif olarak mermer atık tozunun kullanılması sırların akma boyunda azalmaya neden olmuştur.



Şekil 2. Sırların akma boyuları

Belirli sır reçeteleri için yapılan ısı mikroskobu analiz sonuçları ve sırlar için belirlenen karakteristik sıcaklık değerleri **Şekil 3**'te verilmiştir. Isı mikroskobu sonuçlarının analizi, mermer atığı ile geliştirilen tüm sır bileşimlerinde standart sıra benzer ısı özelliklerinin elde edildiğini ortaya koymaktadır. Ancak ısı davranışlardaki gözle görülür fark, sır reçetesinde mermer atıklarının kullanılmasıyla bağlantılı olarak sinterleme, yumuşama ve ergime sıcaklık değerlerinde gözlenen artıştır. Sır bileşiminde kalsit ve dolomitin mermer atığı ile değiştirilmesi, aynı zamanda reçetelere ilave edilen manyezit geliştirilen sırlarda yumuşama ve ergime sıcaklıklarında artışa neden olmuştur.



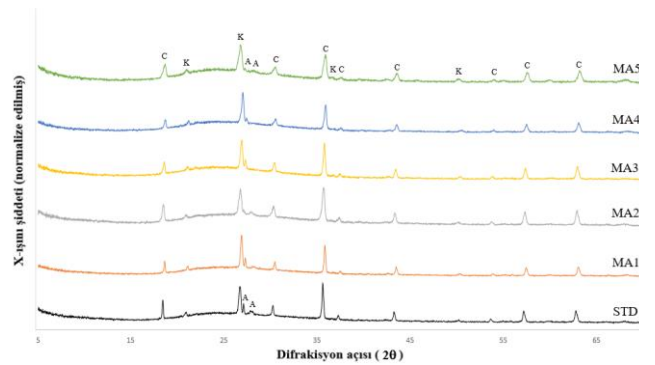
Şekil 3. Standart, MA1, MA3 ve MA5 sırlarına ait ısı mikroskobu analizi sonuçları

Seramik bünyelerde partiküllerin yüksek yüzey enerjisini azaltma yönünde gerçekleşen atomsal hareketlenme sonucunda sinterleme gerçekleşir. Yüzey enerjisi tane boyutuyla ters orantılı olup daha yüksek yüzey enerjisine sahip küçük taneler büyük tanelere göre çok daha hızlı sinterlenmektedir. [25-28]. Bundan dolayı mermer atık tozunun kalsit ve dolomite göre oldukça yüksek olan tane boyutunun geliştirilen sırların ergime davranışını geciktirerek bu sıcaklık artışına neden olduğu düşünülmektedir. Özellikle reçetelerde mermer atık tozu miktarındaki artışla ergime davranışındaki bu değişim daha belirgin şekilde göze çarpmaktadır. Mermer atık tozunun en yüksek oranda kullanıldığı MA5 sırlarının en yüksek yumuşama ve ergime sıcaklıkları değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum MA5 sırlarının akma davranışını da doğrulamaktadır.

3.4 Faz analizi

Standart porselen izolatör sırları ile mermer atık tozu kullanılarak geliştirilen sırlara ait XRD analiz sonuçları Şekil 4'te verilmiştir. Tüm sırların kompozisyonlarında kuvars ve magnezyum kromit fazları ana fazlar olarak benzer şekilde tespit edilmiştir. Kuvars fazı sırların mikroyapısında kalıntı bir faz olarak bulunurken magnezyakromit sırların kompozisyonunda kullanılan renklendirici pigmentin etkisiyle oluşmuştur. Sırlarda gelişen fazlar arasında en belirgin fark anortit ve magnezyakromit fazlarında gözlenmektedir. Standart sırların mikroyapısında anortit fazı belirgin şekilde tespit edilirken sırların kompozisyonlarında kalsit ve dolomit yerine mermer atık tozunun kullanımı ve oranındaki artışla birlikte anortit fazının azaldığı görülmektedir. Kalsit ve dolomitin yerine tamamen mermer

atık tozunun kullanıldığı ve atık oranı en yüksek olan MA5 reçetesinde anortit fazı en düşük oranda tespit edilmiştir. CaO içeren sırlar genellikle kuvars ve anortit, vollastonit gibi Ca-silikat fazlarını içermektedir [29]. Aynı pişirim rejimi ve sırların bileşimi için tane boyutunun azalmasıyla birlikte sırların mikroyapısında kristalleşme artar [30]. Mermer atık tozunun kalsit ve dolomite göre çok daha yüksek olan tane boyutuna bağlı olarak artan oranlarda kullanılan mermer atık tozu sırların mikroyapısında anortit faz gelişimini sınırlandırmıştır. Bununla birlikte magnezyakromit fazına ait pik şiddetleri kıyaslandığında mermer atık tozunun artan oranlarda kullanılmasıyla pik şiddetlerinin yine azaldığı görülmektedir. Mermer atık tozunun magnezyakromit faz gelişimini de azalttığı sonucuna varılabilir.



Şekil 4. Standart sırlar ve mermer atık tozu ile geliştirilen sırlara ait XRD analizleri (K: Kuvars, C: Magnezyakromit, A: Anortit)

4 Sonuçlar

Porselen izolatör sırlarında kalsit ve dolomit yerine mermer tozu atığının kullanımı, hem çevresel hem de teknik açıdan önemli avantajlar sunmaktadır. Özellikle ülkemizin mermer üretiminin miktarı düşünüldüğünde bu sektörden çıkan atıkların değerlendirilmesi ülkemizin atık politikası için de son derece önemlidir. Teknik olarak değerlendirildiğinde ise mermer atığı esas olarak kalsiyum karbonat ve diğer mineral bileşenler içerdiğinden dolayı son derece kıymetli bir nitelik taşımaktadır. Sahip olduğu bu bileşenlerden dolayı çeşitli endüstriyel alanlarda değerlendirilmeye çalışılmaktadır. Öte yandan elektroporselen sektöründe de tüm seramik sektöründe olduğu gibi artan maliyetler, azalan ham madde kaynakları sektörü alternatif ham madde arayışına yöneltmiştir. Bu açıdan değerlendirildiğinde bu çalışma kapsamında yapılan mermer tozunun elektroporselen sırlarında değerlendirilmesi son derece önemlidir.

Bu çalışma kapsamında standart elektroporselen sırası ile aynı Seger oranına sahip alternatif ham maddeler kullanılarak elektroporselen reçeteleri oluşturulmuştur. Oluşturulan reçetelerin standart sır reçetesi ile reolojik olarak benzer olduğu, benzer yoğunluk değerlerinde benzer akma değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Reolojik özelliklere benzer şekilde oluşturulan sır reçeteleri standart sır reçetesine yakın mekanik özellikler göstermiştir. Mukavemet değerleri yakın sonuçlar göstermesi gibi sertlik değerleri de standart sır ile aynı değerdedir. Optik açıdan değerlendirildiğinde ise sır reçetesinde kalsit ve dolomit yerine mermer tozu ve manyezit kullanılması standart elektroporselen sıra kıyasla sır renginde beyazlık, sarılık ve kırmızılık değerlerinde artışa neden olduğu gözlemlenmiştir. Oluşturulan reçetelerin ısıl özellikleri değerlendirildiğinde standart reçetelerde yer alan kalsit ve dolomit yerine mermer tozu ve manyezit kullanılması sırlarda yumuşama ve ergime sıcaklıklarında artışa neden olmuştur. Mermer tozunun tane boyutunun yüksek olması bu artışa neden olmuştur. Akma boyu davranışları değerlendirildiğinde mermer tozunun en fazla olduğu MA5 reçetesinin akma boyunun en kısa olması da tane boyutundan kaynaklı olarak ergime davranışının geciktirdiği sonucunu doğrulamaktadır. Standart sırda ve oluşturulan sır reçetelerinin faz analizleri değerlendirildiğinde kuvars ve magnezyum kromit fazlar ana fazlar olarak benzer şekilde tespit edilmiştir. Faz analizlerinde tespit edilen bir diğer sonuç ise anortit fazındaki değişikliktir. Standart reçetede yer alan kalsit ve dolomit yerine mermer tozunun kullanılması ve oranın artması anortit fazının oluşumunu azaltmıştır. Anortit fazındaki azalmanın sebebinin de mermer tozunun anortit fazının oluşunu azalttığı sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, mermer atık tozunun kullanımı ile standart sıra benzer teknik özellikler elde edilmiş, yaklaşık % 7 oranında mermer atığının izolatör sırlarında kullanılabileceği belirlenmiştir. Porselen izolatör sırlarında mermer atığının kullanımı, çevresel, mekanik, kimyasal, ekonomik ve performans açısından birçok fayda sunarak hem sürdürülebilirliği artırır hem de ürün kalitesini geliştirir. Bu alanda daha fazla araştırma ve geliştirme çalışmaları,

mermer atığının potansiyelinin daha iyi değerlendirilmesine olanak sağlayabilir.

Teşekkür

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde büyük katkı sağlayan Ankara Seramik Porselen A.Ş. Ar-Ge Merkezi'ne teşekkür ederiz. Merkez, sunduğu değerli kaynaklar ve teknik destek ile araştırmamızın kalitesini artırmış, ilerlemesine önemli ölçüde katkıda bulunmuştur.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %6

Kaynaklar

- [1] K. Raju and S. Ravindhar, Detailed review on natural stone materials in architecture. *Materialstoday: Proceedings*. 45(7), 6341-6347, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.842>
- [2] M.B. Baker, The Application of Marble and Granite as Building Materials in Jordan. *Jordan Journal of Civil Engineering*. 11,234-238, 2017.
- [3] S. Simsek, Mermer atıklarının yapı malzemesi üretiminde kullanım olanakları üzerine bir araştırma. Yüksek Lisans Tezi. Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2019.
- [4] M.C. Limbachiya and J.J. Roberts, 2004. *Construction Demolition Waste*, Thomas Telford Publishing, USA, 2004.
- [5] R.R. Menezes, L.N.L. Santana, G.A. Neves and H.C. Ferreira, Recycling of Mine Wastes as Ceramic RawMaterials: An Alternative to Avoid Environmental, in: *Contamination Environmental Contamination*, 1st edition, InTech, pp. 199-220, 2012.
- [6] J. Xu, M. Yasinzai and B. Lev., *Proceedings of the Sixth International Conference on Management Science and Engineering Management: Focused on Electrical and Information Technology, Part IV: Industrial Engineering*, Springer Science & Business Media, 398, 2012.
- [7] W. Acchar, F.A. Vieira and D. Hotza, Effect of marble and granite sludge in clay materials. *Materials Science and Engineering: A*. 419 (1-2), 306-309, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.021>
- [8] M.A. Montero, M.M. Jordán, M.B. Almendro-Candel, T. Sanfeliu and M.S. Hernández-Crespo, The use of a calcium carbonate residue from the stone industry in manufacturing of ceramic tile bodies. *Appl. Clay Sci*. 43(2), 186-189, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.08.003>
- [9] M.B. Rajgor, N.C. Patel and J. Pitroda, A study on marble waste management: opportunities and challenges in current age for making value added bricks. *Proceedings of National Conference CRDCE13, Vasad.1-9*, 2013.
- [10] P.M. Velasco, M.P.M. Ortíz, M.A.M. Giró and L.M. Velasco, Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review.

- Constr Build Mater. 63, 97-107, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.045>
- [11] B. Ercikdi, G. Külekci and T. Yılmaz, Utilization of granulated marble wastes and waste bricks as mineral admixture in cemented paste backfill of sulphide-rich tailings. *Construction and Building Materials*. 93, 573-583, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06.042>
- [12] W. Shah, M. Nafees and M. Iqbal, Evaluation of marble slurry waste for preparation of commercial grade cement. *Journal of Engineering and Applied Science*. 34(1), 1-8, 2015.
- [13] İ. Büyüksağış, S. Çetintaş ve T. Uygunoğlu, A. Işıtır, Çimento esaslı seramik derz dolgu harcında atık mermer tozlarının kullanımı. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*. 3(1), 66-74, 2016. <https://doi.org/10.31202/ecjse.67166>
- [14] S.D. Kore and A. Vyas, Impact of Marble Waste as Coarse Aggregate on properties of lean cement concrete. *Case Studies in Construction Materials*. 4, 85-92, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2016.01.002>
- [15] G. Marras, A. R. Bortolussi, Peretti and N. Careddu, Characterization methodology for re-using marble slurry in industrial applications. *Energy Procedia*. 125, 656-665, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.08.277>
- [16] S. Yeşilay, M. Çakı ve R. Ceylantekin, Recycling of Afyon-Iscehisar marble waste in transparent stoneware glaze recipes. *J Aust Ceram Soc*. 53, 475-484, 2017. <https://doi.org/10.1007/s41779-017-0057-3>
- [17] S. Yeşilay, Manufacturing of Matte Glaze Compositions by Marble Waste Addition. *The Journal of Engineering and Architecture Faculty of Eskisehir Osmangazi University*. 26(3), 123-131, 2018. <https://doi.org/10.31796/ogummf.412312>
- [18] S.K. Nayak, A. Satapathy and S. Mantry, Use of waste marble and granite dust in structural applications: A review. *Journal of Building Engineering*, 46,103742, 2022. doi: 10.1016/j.job.2021.103742.
- [19] Ramos JCR, Passalini PGS and Holanda JNF (2023) Utilization of marble waste as a sustainable replacement for calcareous in the manufacture of red-firing wall tiles. *Constr Build Mater*. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131115>
- [20] J. Ahmad and Z. Zhou, Development of high strength self compacting concrete with waste glass and waste marble. *Constr BuildMater*. 408,133760, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133760>
- [21] J.S.T. Looms, *Insulators for High Voltages* The Institution of Engineering and Technology, London, United Kingdom,1990.
- [22] J. S. Reed, *Principles of Ceramics Processing*, John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- [23] M. Tarhan, B. Tarhan, Development of waterproof engobe layer for ceramic wall tiles. *J Therm Anal Calorim* 140, 555-565, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08893-3>
- [24] M. Tarhan ve B. Tarhan, Sırlı Porselen Karo Üretimi için Alternatif Hammadde Olarak Eşme/Uşak Feldispatı, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 19(2), 429-438, 2019.
- [25] R.M. German, P. Suri and S.J. Park, Review liquid phase sintering, *J. Mater. Sci*, 44, 1-39,2009
- [26] B. Tarhan ve M. Tarhan, Utilization of perlite as an alternative raw material in the production of ceramic sanitaryware. *J Therm Anal Calorim*. 147, 3509-3518, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10784-5>
- [27] A. Tiryaki, C. A. Avcı, C. Karakaya, B. Tarhan, Farklı Tane Boyutlarındaki Kuvarsın Elektroporselen Bünyeye Etkisinin İncelenmesi. *International Journal of Engineering Research and Development*, 14(2), 784-793, 2022. <https://doi.org/10.29137/umagd.1110342>
- [28] B. Tarhan ve M. Tarhan, Çanakkale bölgesi alkali kaynağının seramik sağlık gereçleri bünyesi ısıl ve mikroyapı özellikleri üzerine etkisi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 10(2), 675-687,2019. <https://doi.org/10.24012/dumf.504331>
- [29] S. Yeşilay, M. Çakı, ve A. Çakır Arianpour, Kalsiyum Oksitin (CaO) Çatlaklı Sır Bileşimlerindeki Etkilerinin Araştırılması, *GMBD*, 4(1), 25-38, 2018.
- [30] B. Yıldız, Effect of particle size distribution on the properties of celsian based glazes. *J Aust Ceram Soc*, 2024. <https://doi.org/10.1007/s41779-024-01058-y>

