

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ERGİTİCİ OLARAK KULLANILAN FARKLI ALKALİ KAYNAKLARININ
SERAMİK DUVAR KAROSU BÜNYESİNDEKİ TEKNOLOJİK
ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merih Anıl EMİR

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2020

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ERGİTİCİ OLARAK KULLANILAN FARKLI ALKALİ KAYNAKLARININ
SERAMİK DUVAR KAROSU BÜNYESİNDEKİ TEKNOLOJİK
ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Merih Anıl EMİR
(506161216)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN

HAZİRAN 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506161216 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Merih Anıl EMİR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ERGİTİCİ OLARAK KULLANILAN FARKLI ALKALİ KAYNAKLARININ SERAMİK DUVAR KAROSU BÜNYESİNDEKİ TEKNOLOJİK ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Murat BAYDOĞAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Hakan YILMAZER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 13 Mayıs 2020
Savunma Tarihi : 30 Haziran 2020





Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca tez danışmanlığımı yapan; araştırmacı bir mühendis olmamda büyük katkıları olan, etkin, analitik düşünen ve inisiyatif alabilen birey olmamı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN'a,

Tezin oluşumunda, deney planlamalarındaki büyük katkılarıyla ve özellikle geleneksel seramik konularında kattığı değerler için Kaleseramik Ar-Ge direktörü Dr. Kağan KAYACI'ya,

Tez çalışması boyunca tüm sabrıyla, verdiği tavsiyelerle ve katkılarıyla bana yol gösteren Kaleseramik Ar-Ge Jeoloji Yük. Müh. Aykut KESKİN'e,

Deneysel çalışmalar esnasındaki yardımlarından dolayı Kaleseramik Ar-Ge Hammadde Teknisyeni Mehmet YILMAZ'a,

Sağladığı tüm olanaklar için Kaleseramik Ailesine,

Yüksek Lisans süresince maddi, manevi her türlü desteği veren canım annem Cansever EMİR ve rahmetli babam Nedim EMİR'e,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2020

Merih Anıl EMİR
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. SERAMİK MALZEMELER	5
2.1 Seramik Malzemelerin Sınıflandırılması	5
2.1.1 Seramik duvar karoları	5
2.2 Seramik Hammaddeleri	6
2.2.1 Kil-Kaolen grubu hammadeler	6
2.2.2 Kuvars grubu hammadeler	7
2.2.3 Feldspatlar	8
2.2.4 Karbonatlar	9
2.3 Çalışmada Kullanılan Ergitici Hammaddeler	10
2.3.1 Pegmatitik kayalar	11
2.3.2 Granitik kayalar	11
2.3.3 Volkanik kayalar	12
2.3.4 Perlit kayalarından kazanılan alkaliler	12
3. ENDÜSTRİYEL SERAMİK ÜRETİMİ	13
3.1 Kırma ve Öğütme	14
3.2 Mase Hazırlık	15
3.3 Sır Hazırlık	17
3.4 Presleme	17
3.5 Kurutma	18
3.6 Engop Uygulaması	19
3.7 Sırlama	20
3.8 Desenleme	21
3.9 Pişirme	22
3.10 Kalite Ayırımı	24
3.11 Paketleme ve Sevkiyat	25
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
4.1 Reçete ve Reolojik Özelliklerin Belirlenmesi	27
4.1.1 Öğütme işlemi	28
4.1.2 Kaba kum ölçümü	28
4.1.3 Viskozite ve yoğunluk ölçümü	29
4.1.4 Kurutma işlemi	29

4.1.5 Granülasyon işlemi.....	30
4.1.6 Presleme işlemi	30
4.2 Pişme Sonrası Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi ve Prensipler	31
4.2.1 Pişirme ve parametrelerinin belirlenmesi	31
4.2.2 Pişme küçülmesinin hesaplanması	31
4.2.3 Su emme ve porozite özelliklerinin belirlenmesi	32
4.2.4 Renk (L, a, b) değerlerinin belirlenmesi.....	32
4.2.5 Mukavemet değerlerinin hesaplanması	33
4.3 Pişmiş Numunelere Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları.....	34
4.3.1 SEM analizleri	34
4.3.2 Ergitici hammaddelerin ısı mikroskobu analizleri	34
4.3.3 XRD analizleri.....	35
4.3.4 Dilatometre analizleri.....	35
4.3.5 Rutubet genişmesi analizleri.....	36
4.3.6 XRF analizleri	36
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	39
5.1 Deneysel Akış Şemaları.....	39
5.2 Malzemeler	40
5.2.1 Kullanılan ergitici hammaddelerin karakterizasyonu	40
5.2.2 Pegmatitik hammadde ilaveli reçete	44
5.2.3 Granitik hammadde ilaveli reçete	47
5.2.4 Volkanik hammadde ilaveli reçete.....	50
5.2.5 Perlit hammadde ilaveli reçete	53
6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	57
6.1 Su Emme, Porozite, Pişme Küçülmesi ve Mukavemet Özellikleri	57
6.2 Kullanılan Ergiticilerin L, a, b Renk Değerlerine Etkisi	60
6.3 Ergiticilerin Bünyelerde Sinterleme Davranışları Üzerindeki Etkileri.....	61
6.4 Ergiticilerin Rutubet Genleşmesi Özelliklerine Etkileri	62
6.5 Oluşturulan Bünyelerin XRD Faz Analizleri.....	63
6.6 Oluşturulan Bünyelerin Mikroyapısal İncelemeleri.....	66
7. GENEL SONUÇLAR.....	69
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	77

KISALTMALAR

E	: % Su Emme
EDX	: Enerji Dağıtıcı X-Işını
ISO	: Uluslararası Standartlar Organizasyonu
KD	: Kırılma Dayanımı
KM	: Kırılma Modülü
KY	: Kırılma Yüğü
TSEN	: Türk Standartları Avrupa Normu
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
XRF	: X-Işını Floresansı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu



SEMBOLLER

°C : Santigrat Derece

µm : Mikrometre





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Seramik malzemelerin sınıflandırılması.....	5
Çizelge 2.2: Killerin sınıflandırılması	7
Çizelge 2.3: Çalışmada kullanılan feldspat kaynakları ve dünya rezerv bilgileri	10
Çizelge 4.1 :Hazırlanan reçetelerin ağırlıkça % hammadde içerikleri	27
Çizelge 5.1: Kullanılan ergitici ham maddelerin fiziksel özellikleri.....	41
Çizelge 5.2: Perlit hammadesi XRD kantitatif ve XRF analizleri.....	42
Çizelge 5.3: Granit hammadesi XRD kantitatif ve XRF analizleri.....	43
Çizelge 5.4: Volkanik hammaddenin XRD kantitatif ve XRF analizleri.....	43
Çizelge 5.5: Pegmatitik hammaddenin XRD kantitatif ve XRF analizleri.....	44
Çizelge 5.6: Pegmatit ilaveli bünyelerde ergitici bileşiklerin molce %'leri.....	45
Çizelge 5.7: Pegmatit ilaveli bünyelerdeki bileşiklerin kütlece %'leri.....	45
Çizelge 5.8: Pegmatit ilaveli reçetelerin fiziksel ve reolojik özellikleri.....	46
Çizelge 5.9: Pegmatit ilaveli bünyelerin mukavemet değerleri.....	46
Çizelge 5.10: Pegmatit ilaveli bünyelerin ısı özellikleri.....	47
Çizelge 5.11: Granit ilaveli bünyelerde ergitici bileşiklerin molce %'leri.....	47
Çizelge 5.12: Granit ilaveli bünyelerdeki bileşiklerin kütlece %'leri.....	48
Çizelge 5.13: Granit ilaveli reçetelerin fiziksel ve reolojik özellikleri.....	48
Çizelge 5.14: Granit ilaveli bünyelerin mukavemet değerleri.....	49
Çizelge 5.15: Granit ilaveli bünyelerin ısı özellikleri.....	49
Çizelge 5.16: Volkanik hammaddeli bünyelerde ergitici bileşiklerin molce %'leri.....	50
Çizelge 5.17: Volkanik hammaddeli bünyelerdeki bileşiklerin kütlece %'leri.....	50
Çizelge 5.18: Volkanik hammaddeli reçetelerin fiziksel ve reolojik özellikleri.....	51
Çizelge 5.19: Volkanik hammadde ilaveli bünyelerin mukavemet değerleri.....	51
Çizelge 5.20: Volkanik hammadde ilaveli bünyelerin ısı özellikleri.....	52
Çizelge 5.21: Perlit ilaveli bünyelerde ergitici bileşiklerin molce %'leri.....	52
Çizelge 5.22: Perlit ilaveli bünyelerdeki bileşiklerin kütlece %'leri.....	53
Çizelge 5.23: Perlit ilaveli reçetelerin fiziksel ve reolojik özellikleri.....	54
Çizelge 5.24: Perlit ilaveli bünyelerin mukavemet değerleri.....	55
Çizelge 5.25: Perlit ilaveli bünyelerin ısı özellikleri.....	55



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Feldspat gruplarının sınıflandırılması.	8
Şekil 2.2: Pegmatitik kayaç görüntüsü.	11
Şekil 2.3: Kuvars feldspat arasında gelişen granitik kayaç mikroskop görüntüsü. ..	11
Şekil 2.4: Çanak kale yöresinden elde edilen volkanik kayaç görüntüsü.	12
Şekil 2.5: Perlit kayacı görüntüsü.	12
Şekil 3.1: Endüstriyel seramik üretimi temel akış şeması	14
Şekil 3.2: Hammadde karışımının sağlandığı diskontinü değirmen.	15
Şekil 3.3: Yabancı maddelerin giderilmesinde kullanılan titreşimli elek.	16
Şekil 3.4: Pres silolarına gönderilmek üzere hazırlanan granül masseler.	17
Şekil 3.5: Preslenen karonun pres çıkışı görüntüsü.	18
Şekil 3.6: Presleme esnasında granüllerde gerçekleşen şekil değişimleri.	18
Şekil 3.7: Kurutma çıkışı sırlama bantlarına aktarılan karolar.	19
Şekil 3.8: Kampana yöntemiyle engoplama uygulaması.	19
Şekil 3.9: Alt engop uygulaması.	20
Şekil 3.10: Püskürtme yöntemiyle sırlama uygulaması.	20
Şekil 3.11: Rotocolor temel çalışma prensibi.	21
Şekil 3.12: Rotocolor cihazı.	21
Şekil 3.13: Dijital baskı makinesi.	22
Şekil 3.14: Pişirime işleminin yapıldığı endüstriyel fırın.	22
Şekil 3.15: Pişirme sırasında bünyede oluşan reaksiyonlar ve fırın sıcaklık eğrisi. ...	23
Şekil 3.16: Üretim çıkışı renk kontrollerinin yapıldığı kalite kontrol panosu.	24
Şekil 3.17: Boyut ve düzlemden sapma değerlerinin ölçüldüğü planner cihazı.	24
Şekil 3.18: Otomatik palletizer cihazı	25
Şekil 3.19: Şirinkleme ünitesi.	25
Şekil 3.20: Sevkiyata hazır nihai ürünler.	25
Şekil 4.1: Kullanılan bazı hammaddeler ve reçetelerin ilave edildiği porselen kap.	28
Şekil 4.2: İstenen tane boyutunu sağlayan laboratuvar tipi jet değirmen.	28
Şekil 4.3: Lambalı kurutucu, 150 µm ve 63 µm'lık elekler.	29
Şekil 4.4: Yoğunluk ölçümünde kullanılan piknometre ve ford cup.	29
Şekil 4.5: Kullanılan laboratuvar tipi etüv ve etüvde kurutulan çamur.	30
Şekil 4.6: Agat havanda öğütme cihazı.	30
Şekil 4.7: Kullanılan laboratuvar tipi presleme cihazı ve preslenen tabletler.	31
Şekil 4.8: Pişmemiş yuvarlak, dikdörtgen tablet ve pişmiş dikdörtgen tablet.	31
Şekil 4.9: Su emme vakum methodunda kullanılan Gabrielli marka vakum cihazı.	32
Şekil 4.10: CIA Lab renk sistemi ve renk tayininin yapıldığı Minolta marka cihaz.	33
Şekil 4.11: Flexi marka mukavemet cihazı.	33
Şekil 4.12: Zeiss Supra 50 VP marka SEM mikroskobu.	34
Şekil 4.13: Misura Hsm ODHT 1400.80 model ısı mikroskobu.	35
Şekil 4.14: PANalytical X'Pert Pro MPD XRD cihazı.	35
Şekil 4.15: Netzch 402 CD marka dilatometre cihazı.	35
Şekil 4.16: Rutubet genleşmesi ölçüm methodu	36

Şekil 4.17: XRF ölçümü için kullanılan Panalytical Axios marka cihaz.....	37
Şekil 5.1: Deneysel akış şeması.....	39
Şekil 5.2: Kullanılan ergitici hammaddelerinin sinterlenme davranışları.	40
Şekil 5.3: Pişmiş ve ham perlit ergitici kaynağı XRD analizleri.	41
Şekil 5.4: Pişmiş ve ham granit ergitici kaynağı XRD analizleri.	42
Şekil 5.5: Pişmiş ve ham volkanik ergitici kaynağı XRD analizleri.	43
Şekil 5.6: Pişmiş ve ham pegmatit ergitici kaynağı XRD analizleri.	44
Şekil 6.1: Oluşturulan bünyelerin % görünen porozite değerleri.	57
Şekil 6.2: Oluşturulan bünyelerin % su emme değerleri.	58
Şekil 6.3: Oluşturulan bünyelerin pişmiş mukavemet değerleri.....	59
Şekil 6.4: Oluşturulan bünyelerin % pişme küçülmesi değerleri.....	60
Şekil 6.5: Oluşturulan bünyelerin L, a, b renk değerleri.....	61
Şekil 6.6: %40 oranında kullanılan ergiticilerin optik dilatometre analizi.	62
Şekil 6.7: Oluşturulan bünyelerin rutubet genleşmesi değerleri.....	63
Şekil 6.8: Pegmatit ilaveli pişmiş bünyelerin XRD analizleri.	64
Şekil 6.9: Granit ilaveli pişmiş bünyelerin XRD analizleri.	64
Şekil 6.10: Perlit ilaveli pişmiş bünyelerin XRD analizleri.....	65
Şekil 6.11: Volkanik hammadde ilaveli pişmiş bünyelerin XRD analizleri.....	65
Şekil 6.12: Standart bünyenin 10µm SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	66
Şekil 6.13: %40 Volkanik ve perlit ilaveli bünyenin 10µm SEM ve EDX analizi. .	67
Şekil 6.13: %40 Granit ve pegmatit ilaveli bünyenin 10µm SEM ve EDX analizi..	67

ERGİTİCİ OLARAK KULLANILAN FARKLI ALKALİ KAYNAKLARININ SERAMİK DUVAR KAROSU BÜNYESİNDEKİ TEKNOLOJİK ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Seramik karolar seramik malzemeden çeşitli ebatlarda levhalar halinde üretilen, zemin ve duvar kaplama malzemeleridir. Seramik karolar uluslararası ISO 14411 üretim yöntemi ve nihai ürünün su emme değerlerine göre bir çok grupta sınıflandırılmaktadır. Güncel ISO standartlarına göre seramik duvar karoları GRUP B III Su Emme Değeri >10 olarak nitelendirilir. Teknik özellikleri açısından seramik duvar karoları genellikle $13-18$ arasında su emme değerine sahip, eğme mukavemeti $200-250 \text{ kg/cm}^2$ olan hammadde özellikleri açısından fırın çıkışında boyut küçülmeleri <1 'den az olan ve ticari kullanım alanına göre sınıflandırılan seramik kaplama malzemeleridir. Seramik sektöründe hammadde rezervlerinin belirli bölgelerde bulunmasından dolayı hammadde nakliyesi ürünlerin nihai oluşumunda maliyete etki eden en önemli etkenlerden bir tanesidir. Dolayısıyla hammadde seçiminde mevcut üretimin yapıldığı bölgelerden edinilecek hammaddeler maliyet anlamında da önemli oranda faydalar sağlayacaktır.

Özellikle duvar karosu reçetelerinde kullanılan mikronize mermer (CaCO_3) $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de dekompozisyonu ile CaO ve CO_2 'ye ayrışır. karbonatların dekompozisyonu sonucu bünyede porozite de artış gözlenir. Bununla birlikte ergime sıcaklıklarından dolayı duvar karosu reçetelerinde kullanılır. Ancak poroziteyi artırıcı etki gösterdiklerinden dolayı reçetelerde kullanımı sınırlıdır.

>10 >GRUP B III Su Emme Değeri >10 aralığında olmalarından dolayı seramik yer karoları ve porselen karolara nazaran oldukça poroz bir yapıya sahiptir. Poroz yapısından dolayı nem alma kapasiteleri yüksektir. Bunun yanı sıra tek pişirim sıcaklıkları $1100-1150^\circ\text{C}$ aralığındadır ve düşük üretim maliyetleri sebebiyle günümüzde kullanıcıların beğenisine sunulmaya devam etmektedir.

Endüstriyel seramik üretiminde duvar karolarının en büyük problemi ise poröz bir yapıya sahip olmasından kaynaklı bünyenin nem alması sonucu oluşan düzlemden sapma hatalarıdır. Bununla birlikte zamanla oluşan boyut artışları ve bünye sır uyumsuzluklarından dolayı çatlaklar oluşabilir. Dolayısıyla seramik duvar karosu üretiminde teknolojik özellikler çok iyi irdelenmelidir. Seramik duvar karoları temel olarak yapısında kil, kaolen, feldspat ve kalsit barındırır.

Ergitici olarak kullanılan feldspatların seramik bünyedeki görevi; ürünlerin sinterleşme sıcaklığını belirleyerek sıvı faza geçmesini sağlar ve aynı zamanda oluşturulan bünyelerin ergime sıcaklıklarını düşürürler. Doğada feldspat rezervlerinin çok fazla olmasına rağmen az sayıda oluşum ve seramik sektörüne uygun feldspatların az bulunması bu sebeple de maliyetlerinin fazla olması, reçetelerde feldspat kullanımını sınırlandırmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; seramik bünyede ergitici olarak kullanılan ve Çanakkale yöresinden edinilen alternatif alkali içerikli ergiticilerin seramik duvar karosu bünyesindeki teknolojik özelliklere etkisini incelemek için yapılmıştır.

Çalışmada standart reçeteye birlikte 4 farklı ergitici kaynağı, oluşturulan reçetelere belirlenen oranlarla ilave edilerek toplamda 17 farklı reçete oluşturulmuştur. Hazırlanan reçeteler duvar karosu koşullarına göre kabakum değeri %2-2,5 aralığına gelene kadar jet tipi değirmenlerde öğütülerek kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutulan masseler öğütme işleminden sonra %6 nem verilerek presleme makinasında 325 kg/cm² basınç ile basılmıştır. Oluşturulan 5x10 cm boyutlarında dikdörtgen ve 5cm çapında yuvarlak tabletler duvar karosu endüstriyel fırınlarında 43 dk. boyunca 1143°C'de pişirilmiştir.

Pişirilen tabletlerin su emme, görünür porozite, pişme küçülmesi, kuru mukavemet, yaş mukavemet, çamur akması, % elek üstü bakiyesi gibi reolojik özelliklerinin yanı sıra XRD ve XRF analizleri, SEM-EDX analizleri, renk değerleri (L, a, b), rutubet genleşmesi, dilatometre, optik dilatometre testleri yapılarak bünyelerin seramik teknolojik özellikleri Kaleseramik Ar-Ge laboratuvarlarında incelenmiş ve bu bünyelerin kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre ergitici olarak kullanılan volkanik, granit, pegmatit, perlit hammaddeleri bünyelere %10, %20, %30, %40 oranlarında ilave edilerek üretilebilmiştir. Volkanik, granit, pegmatit, perlit hammaddelerinin XRF analizi incelediğinde Na₂O oranının %2,85-12,08 aralığında; K₂O oranının ise %2,92-5,82 aralığında değiştiği görülmüştür. Su emme, porozite değerleri perlit ilavesiyle azalırken; granit, volkanik ve pegmatit ilavesiyle arttığı görülmüştür. Rutubet genleşmesi değerlerinde granit ve pegmatit hammadde oranı arttıkça azalırken; volkanik ve perlit oranı arttıkça artmaya başladığı görülmüştür. Mukavemet değerlerinde perlit oranı arttıkça arttığı; volkanik, granit ve pegmatit oranı arttıkça azalma eğilimi görülmüştür.

Perlit hammaddesinin diğer hammaddelere göre ters yönde etki göstermesi; camı faz yapısına sahip olması ve ergime sıcaklığının diğer hammaddelere göre düşük olmasından dolayı olduğu belirlenmiştir. Mikroyapısal incelemelerde standart bünyede kalıntı kuvars ve anortit yapıları, perlitli bünyede kalıntı albit ve camı fazlar, volkanik hamma deli bünyede kalıntı sanidin ve albit fazları, pegmatit ilaveli bünyede ise kuvars ve kalıntı albit fazları görülmüştür.

Tespit edilen fazlar XRD analizleriyle karşılaştırıldığında sonuçların birbiriyle örtüştüğü tespit edilmiştir. %40 ergitici ilaveli bünyelerin sinterleşme sıcaklığı en düşük perlit (966 °C), en yüksek ise volkanik hammaddeli reçetede olduğu görülmüştür (988°C). Flex noktalarındaki genleşme değerleri ve pişme küçülmesi değerlerinin birbirini doğruladığı görülmüştür.

Perlit ilaveli reçetede ise L* renk değerinde azalma, a* ve b* renk değerlerinde ise artış olduğu görülmüştür. Renk değerlerindeki koyulaşmanın en önemli sebebi Fe₂O₃ ve TiO₂ değerlerinin yüksekliğidir. Camı fazların rutubet genleşmesinin arttırıcı etki gösterdiği gözlemlenmiştir. Perlitin pişme küçülmesini ve rutubet genleşmesini arttırıcı etki gösterdiği ve *L değerini (beyazlık) düşürücü etki göstermesinden dolayı kullanımı %10'a kadar önerilmektedir.

Teknolojik özellikleri irdelenen bünyelerin sonuçlarına göre bünyelerde kullanılan ergitici hammaddelerin seramik duvar kerosu üretiminde kullanılabildiği ve bu sonuçların TS EN 14411 standartlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür.





INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF DIFFERENT ALKALI RESOURCES USED AS FLUX ON THE TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF CERAMIC WALL TILE BODIES

SUMMARY

Ceramic tiles are floor and wall covering materials produced from ceramic material in slabs of various sizes. Ceramic tiles are classified in different groups according to ISO 14411 standards which include their production method and water absorption values of final product. According to current ISO Standards, ceramic wall tiles described as GROUP B III water absorption value $20 > E > 10$. Regarding technical properties, generally ceramic wall tiles have about 13-18% water absorption value, 200-250 kg/cm² bending strength, after out of kiln less than 1% body shrinkage and described as their usage area. As per these, ceramic tiles classified as wall tile. Since raw material reserves are located in certain regions in the ceramic industry, raw material transportation is one of the most important factor that affecting the cost of final product. Therefore, the raw materials to be obtained from the regions where the production is made will provide significant benefits in terms of cost.

Micronized marble (CaCO₃), especially used in wall tile recipes, decomposes at 900 °C to CaO and CO₂. As a result of decomposition of carbonates, an increase in porosity is observed in the body. In addition, it is used in wall tile recipes due to melting temperatures. However, their use in prescriptions is limited because they have a porosity increasing effect.

Since they are in the range of 20% > GROUP B III Water Absorption > 10%, it has a highly porous structure compared to ceramic floor tiles and porcelain tiles. Due to the porous structure, their dehumidification capacities are high. In addition, single firing temperatures are in the range of 1100-1150 °C and they still continue to be offered to users due to their low production costs.

Regarding industrial ceramic wall tile production, one of the important problem is surface flatness of the body. Due to porous structure of body, the body can be exposed to moisture so that cause surface flatness problem. In addition that cracks may occur due to size increases over time and glaze-body mismatches. In this sense technological properties should be studied very well in production of ceramic wall tiles. Ceramic wall tiles mainly contain clay, kaolin, feldspar and calcite in it's structure.

The role of feldspars used as melter in ceramic structure; by determining the sintering temperature of the products and they provide the products to pass into the liquid phase and decrease the melting temperatures of the formed bodies. Despite the high amount of feldspar reserves in nature, few formations and low availability of feldspars suitable for the ceramics industry that cause having high costs of them. Therefore, the high cost limits the use of feldspars in prescriptions.

The aim of this study; It was made to examine the effect of alternative alkali raw materials, which are used as feldspar where obtained from Çanakkale region, on the technological properties of ceramic wall tiles.

In this study, 4 different feldspar sources were added to the prescriptions with the standard prescription which has not feldspar with the specified rates, and a total of 17 different prescription were composed. According to the wall tile conditions, the prepared prescriptions were subjected to the drying process by grinding them in jet-type mills until the value of grain sizes in the range of 2-2.5%. The dried grains were pressed 325 kg/cm² in the pressing machine with given 6% moisture after grinding. Pressed 5x10 cm sized rectangular and 5cm diameter round tablets were sintered in wall tile industrial furnaces throughout 43 minutes at 1143°C temperature.

The rheological properties of the sintered tablets such as water absorption, porosity, fired shrinkage, dry strength, fired strength, slip flow rate, % sieve balance were determined. In addition to this, XRD and XRF analyzes, SEM-EDX analyzes, color values (L , a , b), moisture expansion, dilatometer, optical dilatometer tests were carried out and the ceramic technological properties of the bodies were examined in Kaleseramik R&D laboratories and their usability was also investigated under laboratories conditions.

According to test results, Volcanic, granite, pegmatite, perlite raw materials used as melters can be produced by adding 10%, 20%, 30% and 40% to the structures. When XRF analysis of volcanic, granite, pegmatite and perlite raw materials are examined, Na₂O ratio is in the range of 2.85-12.08%; The K₂O ratio was found to vary between 2.92-5.82%. While water absorption decreases with the addition of perlite porosity values; It has been observed to increase with the addition of granite, volcanic and pegmatite raw materials. While moisture expansion values decrease as the ratio of granite and pegmatite raw materials increases; It has been observed that as the volcanic and perlite ratio increases, it starts to increase. The strength values increase as the perlite rate increases; as the volcanic, granite and pegmatite raw material ratio increased, a decreasing trend was observed.

Perlite raw material showing opposite effect compared to other raw materials; It is determined that it has glassy phase structure and its melting temperature is low compared to other raw materials. In microstructural SEM-EDX analyzes, having quartz and anortite structures in the standard body; residual albite and glassy phases in the perlite added bodies; residual sanidine and albite phases in the volcanic raw material added bodies; quartz and residual albite phases in the pegmatite added bodies were found and they matched with XRD the results.

The sintering temperature of the 40% melter additives was found to be the lowest perlite (966 ° C) and the highest was on the recipe with volcanic raw materials (988 ° C). It was seen that the expansion values and firing shrinkage values at Flex points confirm each other. In the recipe with perlite addition, it was observed that there was a decrease in L * color value and an increase in a * and b * color values. The most important reason for the darkening of the color values is the high Fe₂O₃ and TiO₂ contents. It has been observed that the moisture expansion of the glassy phases shows an inscreasing effect. It is recommended to use up to 10%, as perlite has an effect of increasing sintering shrinkage and moisture expansion and decreasing the * L value (whiteness).

According to the results of the bodies whose technological properties are examined, it was seen that the melter raw materials used in the bodies can be used in the production of ceramic wall tiles and these results are in compliance with TS EN 14411 standards.





1. GİRİŞ

Tarih boyunca insanların bir çok alanda kullandığı ve günümüze kadar ulaşan seramik malzemeler her zaman temiz, çevre dostu ve sanatın bir parçası olmuştur . Yunanca’da boynuz sözcüğünün karşılığı olan ‘keramos’ yerini seramik kaplara bıraktıktan sonra da, seramik kaplar bu isimle anılmaya başlandı. Seramik üreten çömlekçilere ‘kerameus’, bu çömlekçilerin bulunduğu bölgeye ise ‘keramikos’ adı verildi. Anadolu’da ise ilk seramiğin M.Ö 6000 yıllarında üretildiği ve Çatalhöyük’teki kazılarda elde edilen seramik kalıntıları günümüze kadar ulaşmıştır. Türkiye’de ise ilk olarak 1957 yılında Çanakkale Seramik ile birlikte endüstriyel seramik, bugün bir çok alanda hizmet vermektedir [1]. Seramik malzemeler tanım olarak bir veya birden fazla metalin, ametallerle birleşmesinin ardından şekillendirilen belirli sıcaklıklarda sinterlenen inorganik bileşikler olarak tanımlanabilir. Seramik karolar ise seramik malzemeden çeşitli ebatlarda levhalar halinde üretilen, zemin ve duvar kaplama malzemeleridir. Seramik karolar uluslararası ISO 14411 üretim yöntemi ve nihai ürünün su emme değerlerine göre bir çok grupta sınıflandırılmaktadır. Güncel ISO standartlarına göre seramik duvar karoları GRUP B III Su Emme Değeri > %10 olarak nitelendirilir. Teknik özellikleri açısından seramik duvar karoları genellikle %13-18 arasında poroziteye sahip (su emme olarak da ifade edilir) eğme mukavemeti 200-250 kg/cm² olan hammaddede özellikleri açısından fırın çıkışında boyut küçülmeleri <%1’den az olan ve ticari kullanım alanına göre sınıflandırılan seramik kaplama malzemeleridir. Endüstriyel seramik üretiminde kullanılan hammaddeler kil-kaolen grubu hammaddeler, kuvars grubu hammaddeler ve feldspat grubu hammaddeler olmak üzere 3 grupta sınıflandırılabilir. Kil-kaolen grubu hammaddeler feldspatik kayaçların tabiat şartlarında kimyasal ve fiziksel faktörlerin bozulmasından meydana gelmiştir. Kaolenler genellikle primer yataklarda bulunduğundan dolayı kimyasal olarak daha saf ve beyaz renklidirler. Kil yatakları ise genellikle kaolinitlerin çökmesi sonucu sekonder yataklarda oluşurlar. Safsızlık içerdiklerinden dolayı pişme sonrası renkleri koyulaşır.

Killer-kaolenlere genel anlamda seramik malzemelere plastik özellik katan malzemelerdir. Kuvars grubu hammaddelerin kimyasal formülü SiO_2 'dir . Yer kabuğunun yaklaşık %25'ini oluşturur. Seramik bünyesini oluştururken Kil-Kaolen gibi plastisiteye destekleyici hammaddelerin yanısıra yüksek sıcaklıklara dayanıklı yapıda olmayı sağlayan kuvars hammadesine de ihtiyaç vardır. Kuvars bünyenin pişme küçülmesinin azalmasına yardımcı olarak plastikliğin düzenlenmesini yardımcı olur. Feldspat grubu hammaddeler doğada alkali silikatları halinde bulunurlar. K, Na ve Ca mevcudiyetine göre sınıflandırılırlar. Potasyum feldspatlar Türkiye'de genellikle pegmatit yataklarında açılmıştır ancak tüm ocaklarda saf feldspat bulmak mümkün değildir. Genellikle muskovit, biotit, kuvars ve turmalin mineralleri ile birlikte bulunurlar. Bu sebeple bu hammaddeler zenginleştirme işlemine de tabi tutulurlar. Sodyum Feldspat grubu hammaddeler ise genellikle metamorfik kayalar ve gnayslarda bulunurlar. Potasyum feldspatlara göre farklılığı katıldığı bünyenin genişleme sıcaklığını düşürmeleridir [2].

Feldspatlar, yeryüzündeki kayaları oluşturan mineral grubunun en önemlilerinden biridir ve yer kabuğunun %60'nı oluştururlar. Feldspatlar tabiatta saf halde bulunmazlar. Diğer minerallerle bir arada bulunarak seramik sanayi için gerekli olan alkalili hammadde kaynaklarını oluştururlar. Seramik ve cam sektörü için feldspatların ve alkalili hammaddelerin ergime derecelerinin büyük önemi olup karo bünyelerinde diğer birlikte buldukları hammaddeleri de etkileyerek pişme ve ergime derecesinin düşmesini sağlamaktadırlar [3,4]. Tüm sektörlerde olduğu gibi seramik sektöründe de satış ve ihracat oranındaki artışların azaldığı bugünlerde üretim kapasitesi ve üretim kalitesi noktalarına odaklanmakla birlikte uluslararası rekabette de varolabilmek için maliyetlerin düşürülmesi, enerji verimliliğinin artırılması ve çevreye duyarlı üretim teknolojilerinin kullanılması gibi konularda çalışmalar sürdürülmektedir. Seramik üretiminde mineral zenginleştirme, kurutma, pişirme gibi proseslerin bulunması ; kuvars, feldspat, kaolen gibi endüstriyel hammadde kullanımına dayalı bir sanayi kolu olması sebebiyle üretim esnasında büyük enerjiler tüketilmektedir. Diğer sektörlerle oranla çok yüksek olan bu enerji tüketiminde nakliye ve üretim maliyetleri göz önüne alındığında enerji maliyetinin üretilen malın maliyeti içindeki payın %35-40'a yaklaştığı bilinmektedir. Bu noktada maliyet düşürücü çalışmaların yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Üretim maliyetleri yanında nakliye maliyetlerinin de yüksek olması nihai maliyet üzerinde önemli etki oluşturmaktadır.

Öte yandan seramik üretim fabrikalarına uzak bölgelerden tedarik edilen hammaddelerin taşıma maliyetleri de nakliyede harcanan enerji açısından ekstra maliyet getirmektedir.

Teknik anlamda GRUP B III Su Emme Değeri $> \%10$ olan duvar karolarının seramik yer karoları ve porselen karolara nazaran oldukça poröz bir yapıya sahip olmalarından kaynaklı bünyelerine nem alma kapasiteleri yüksektir. Havadaki nemin duvar karo bünyesine nüfus etmesi sonucu seramiklerde zamanla boyut artışları olur bunun sebebi ise su-seramik arasındaki moleküler çekim kuvvetinin su-su arasındaki çekim kuvvetinden fazla olmasından dolayıdır. Bu etkide seramik karo bünyelerinde rutubet genişmesi etkisi olarak tanımlanır. Bunun sonucunda seramik duvar karo endüstrisinin en büyük problemlerinden biri olan bünyenin nem alması sonucu düzlemlen sapma hataları, oluşan boyut artışları ve bünye sır uyumsuzluklarından dolayı da çatlaklar oluşur [5].

Yapılan çalışmada Çanakkale-Çan ve Biga yörelerinden alınan alternatif 4 farklı alkalili ergitici kaynakları belirli oranlarda reçetelere katılarak hazırlanan seramik 5x10 cm boyutundaki dikdörtgen tabletler ve 5 cm çapındaki yuvarlak tabletlerin su emme, görünür porozite, pişme küçülmesi, kuru mukavemet, yağ mukavemet, çamur akması, % elek üstü bakiyesi gibi reolojik özelliklerinin yanı sıra XRD ve XRF analizleri, SEM-EDX analizleri, renk değerleri (L, a, b), mukavemet değerleri, rutubet genişmesi, dilatometre ve optik dilatometre testleri yapılarak bünyelerin seramik teknolojik özellikleri incelenmiş ve bu bünyelerin kullanılabilirliği araştırılmıştır.



2. SERAMİK MALZEMELER

2.1 Seramik Malzemelerin Sınıflandırılması

Seramik karolar, üretim yöntemi ve nihai ürünün su emme özelliklerine göre gruplara ayrılmaktadırlar. Ancak günümüzde geleneksel seramik üretim teknolojisinde kuru presleme yöntemi çoğunlukla tercih edilmektedir.

Çizelge 2.1: Seramik Malzemelerin sınıflandırılması (E: Su emme özelliği)[6].

Şekillendirme	Grup I $E \leq \%3$	Grup II $\%3 < E \leq \%10$	Grup III $\%20 > E > \%10$
A Çekme (Ekstrüzyon)	Grup AI _a $E \leq \%0,5$ Grup AI _b $\%0,5 < E \leq \%3$	Grup AII	Grup AIII
B Kuru Presleme	Grup BI _a $E \leq \%0,5$ Grup BI _b $\%0,5 < E \leq \%3$	Grup BII	Grup BIII

2.1.1 Seramik duvar karoları

Grup BIII^b olarak nitelendirilen ve kuru presleme yöntemiyle üretilen seramik duvar karo bünyeleri genellikle reaktif ve inert olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadırlar [7]. Seramik karolarda istenilen mekanik özellikler ve plastisite, reaktif malzeme olarak kullanılan kil ve kaolen tarafından sağlanır. Seramik duvar karosu bünyelerinin refrakter özellik kazanmasında rol oynayan inert malzemeler ise genellikle kuvars, pegmatitler ve feldspatlardır. Bu hammaddeler pişme küçülme oranının azalmasına

ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının düzenlenmesine yardımcı olarak müllit yapasının oluşmasını sağlarlar. Ergitici olarak kullanılan feldspatların dışında; talk, wolastonit, kalsit ve dolomit gibi bileşenler alkali feldspatlarla birlikte bünyenin ergime sıcaklığını belirler [8].

2.2 Seramik Hammaddeleri

Seramik hammaddeleri özlü ve özsüz olmak üzere 2 grupta incelenir. Kil ve Kaolen gibi su ile birlikte şekillendirilebilen ve kuruyunca şekillerini kaybetmeyen hammaddeler özlü hammaddeler grubundadırlar. Su ile şekil verilemeyen kuvars, feldspatlar ve karbonatlar özsüz hammaddeler grubunu oluştururlar.

2.2.1 Kil-Kaolen grubu hammaddeler

Killer birincil ve ikincil killer olmak üzere 2 grupta sınıflandırılır. Oluşumu açısından birincil killer ana kayaçla aynı bölgede oluşurken, ikincil killer ana kayaçtan su ile taşınarak oluşan killerdir. Kaolenler primer yataklarında bulduklarından dolayı kimyasal yönden saftırlar. Doğal ve pişme renkleri ise beyazdır. Taşınma esnasında kaolinitlerin çökmesi ile kil yatakları oluşur. Taşınma esnasında farklı hammaddelerin de karışmasıyla sekonder killerin renkleri birincil killere göre daha koyudur.

Genel anlamda killer, kaolenlere göre daha plastik özelliğe sahipken, kaolenlerin pişme sıcaklığı arttırıldığında pişme renklerinin beyazlığı artar ve bünyede büyüme olur. Killerde ise küçülme gözlemlenir [2].

Türkiye'deki kaolen yataklarının büyük bölümü Marmara bölgesi, Eskişehir ve Uşak bölgelerindedir. 10.000.000 tondan fazla rezerv bulunmakla beraber bu miktarın %50'sinden fazlası seramik sektöründe kullanılabilir kalitededir ancak ülkemizdeki kaolenler sert olduklarından dolayı Avrupa'daki killer gibi suda çözünemedikleri için öğütme prosesinden geçmektedirler [9].

Son dönemde artan müşteri beklentileri doğrultusunda seramik bünyelerin rengi de müşteriler tarafından büyük önem taşımaktadır. Bu noktada seramik sektöründe de kullanılan Ukrayna killeri hem beyazlığı hem de yüksek bağlayıcı özellikleriyle en çok tercih edilen killerden birisidir. Ancak bu killerin hammadde ve taşıma maliyetleri diğer killere nazaran yüksek olduğu için reçetelerde kullanımını sınırlandırmaktadır.

Çizelge 2.2: Killerin sınıflandırılması [10].

Tabaka	Grup	Cins
2 Tabakalı	Kaolinit grubu a) eş boyutlu b) bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit, Dikit, Halloysit
3 Tabakalı	Smektit grubu İllit grubu Vermikülit grubu	Montmorillonit Bediellit, İllit, Vermikülit
4 Tabakalı	Klorit grubu	Klorit
Zincir yapılılar	Sepiyolit grubu	Sepiyolit, Atapulgit, Paligorskit

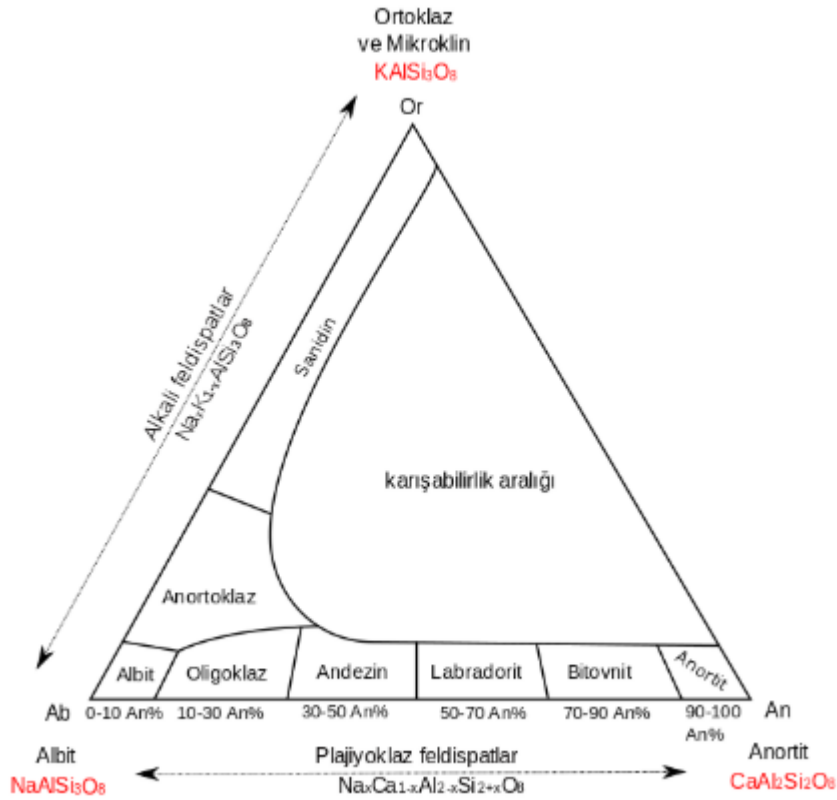
2.2.2 Kuvars grubu hammaddeler

Kimyasal formülü SiO_2 olan kuvars hammaddesi doğada amorf ve kristal halde bulunur. SiO_2 ; kuvars, kristobalit, tridimit formunda bulunabilir. Kum içerikleri %95-100 arasındadır. Seramik bünyeyi yüksek sıcaklıklarda dayanımlı hale getirir ve bünyenin mekanik özelliklerine olumlu yönde tesir eder. Doğadaki tek tersinir mineral olan kuvars ısınırken gerçekleştirdiği kristal dönüşümlerini soğuma sırasında tekrar gerçekleştirir bu anlamda soğuma süresinin istenen seviyede olmadığı durumlarda hacim farklılıkları oluşabilmektedir. Bu hacim farklılıklarından dolayı bünyede çatlaklara yol açabilir. Silika bünyenin termal özelliklerini belirlemede önemli rol oynar. Bu sebepten dolayı silikanın her bir formu farklı genleşme etkisine sahiptir. 537°C 'de, kuvars α 'dan kuvars β 'ya dönüşürken genellikle küçük flakslardan oluşan kristobalit α 'dan kristobolit β 'ya dönüşüm $220-280^\circ\text{C}$ 'de ve tridimit α 'dan tridimit β 'ya dönüşüm 117°C 'de tersinir olarak gerçekleşir [11].

Dünyada önde gelen kuvars üreticileri, İspanya, İtalya, Belçika ve Şili'dir. Türkiye'deki kuvars kaynakları ise yaklaşık 5.000.000 ton rezerv bulunmaktadır. Türkiye'de bulunan önemli kuvars rezerverleri Biga, Çine, İzmir ve Kütahya bölgelerinde yer almaktadır [12].

2.2.3 Feldspatlar

Endüstriyel seramik üretiminde genellikle 4 farklı feldspatik mineral kullanılmaktadır. Bu mineraller ; potasyum içeriği açısından zengin ortoklaz ($K_2O, Al_2O_3, 6SiO_2$), sodyum içeriği açısından zengin albit ($Na_2, Al_2O_3, 6SiO_2$) , kalsiyum içeriği açısından zengin anortit ($CaO, Al_2O_3, 6SiO_2$) ve lityum içeriği açısından zengin petalit ($Li_2O, Al_2O_3, 6SiO_2$) minerallerinden oluşur.



Şekil 2.1: Feldspat gruplarının sınıflandırılması [13].

Genellikle flaks olarak kullanılan ortoklaz ve albit 990-1050° C'de silika ile ötektik oluşturur. Anortit ise daha çok kireç taşı olarak kullanılır. Petalit ise diğer minerallere nazaran negatif genleşme katsayısına sahiptir. Potasyum feldspatlar seramiklerle girdikleri reaksiyon sonucu yüksek viskoziteye sahip, sıcaklık artışında viskozite özelliği az etkilenen akışkan bir yapı oluştururlar. Bu durum ısı işlem esnasında

bünyenin aşırı deformasyona uğramamasını sağlamaktadır. Seramik üretiminde kullanılan doğal feldspatlar mineral kayaçlarından elde edilir. Bu sebepten dolayı ticari potasyum ürünleri albit ağırlığının %2-2,5'i arasındadır. Anortit ve ortoklaz ise sodyum feldspatların ağırlıkça %0,5-3,2'i arasında değişmektedir. Bu mineraller feldspatik kumları oluştururlar. Bu doğal ürünler ısıtılıp karıştırıldıklarında sanidin feldspatı oluşur. Sanidin feldspatları sodyum/potasyum oranına bağlı olarak 700-1000°C'de oluşur. 1200°C'nin üstünde feldspat tanelerini oluşturan mullit katı olarak bulunabilir. Son zamanlarda porselen ve çini üreticilerinin kullandığı feldspatların yerini nefelinli siyenitler almıştır. Kimyasal formülü $(\text{NaK})_2\text{OAl}_2\text{O}_3\text{2SiO}_2$ olan nefelinli siyenit; nefelit ($\text{K}_2\text{O},3\text{Na}_2\text{O}_4\text{Al}_2\text{O}_3,9\text{SiO}_2$) potasyum ve sodyum feldspatların karışımından oluşmaktadır. Çok güçlü bir feldspat olan nefelinli siyenitler sinterleme sıcaklığını düşürerek camsı fazdaki alkali içeriğinin artmasını sağlar [11].

2.2.4 Karbonatlar

Karbonatlar tek ve çift pişirimli duvar karosu bünyelerinin üretiminde önemli hammaddelerden biridir. Reçetede bulunan karbonatlar bünyedeki diğer özellikleri belirleyen hammaddelerle reaksiyona girerek istenen fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerin elde edilmesini sağlarlar. Bünyedeki açık porozite ve bu açık porozite durumuyla oluşan bünyedeki su emme özelliğinin artması karbonatların dekompozisyonu sonucu oluşur. Reaksiyonlar sonucu oluşan oksitler ve gehlenit, anortit, wolastonit gibi yeni fazlar bünyenin termal ve rutubet genleşmelerine önemli etkide bulunurlar [14].

Dolomit, mermer ve manyezit duvar karosu üretiminde endüstride kullanılan önemli bileşenlerdir. Bileşimi CaCO_3 olan mermer 900° C civarında dekompoze olarak CaO ve CO_2 'ye ayrışır. Hızlı pişirimlerde ayrışma sıcaklığı 1000° C'ye çıkabilmektedir. Düşük ergime sıcaklıklarından dolayı duvar karosu ve sır reçetelerinde kullanılır

Kimyasal formülü $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ olan dolomit ısıtılınca ilk olarak 800°C'de MgCO_3 , 900°C civarında ise CaCO_3 ayrışarak CO_2 bünyeden ayılır ve geriye MgO ve CaO kalır. Duvar karosu bünyesine giren manyezitteki karbonat 900°C'de CO_2 'ye parçalanarak uzaklaşır. Bu yüzden özellikle tek pişiriminde 900°C'deki gaz çıkışı göz önünde bulundurulur [3].

2.3 Çalışmada Kullanılan Ergitici Hammaddeler

Çalışmada kullanılan ergitici kaynaklarının özellikleri ve dünya rezervleri Çizelge 2.3’de belirtilmiştir.

Çizelge 2.3: Çalışmada kullanılan feldspat kaynakları ve dünya rezerv bilgileri [15].

Alkali ergitici kaynağı	Açıklama	Önemli Rezervler
Granitik Kayaç	Kaba taneli plütonik kayalardır.Feldspat ve silika bakımından zengindirler. (kuvars>%20)	ABD, Fransa, Polonya
Pegmatit	Dayklar, mercekler ve damarlar halinde bulunan feldspat olarak zengin magmatik kristalleşme sonucu son evrelerde oluşan çok iri kristalli bir damar kayacıdır	Arjantin, Amerika, Finlandiya
Volkanik kayalar	Volkanik kayalar riyoalit riyoasit, dasit içeren püskürük kayalardan oluşur.	Almanya, İtalya, Meksika
Perlit	Pelit minerolojik karakter olarak % 90-97’si cam, % 3-10’u feldspat ve biyotit gibi kristalleşmiş mineralleri bünyesinde barındıran kayalardır.	Ermenistan, Yunanistan Türkiye, Amerika

2.3.1 Pegmatitik kayaçlar

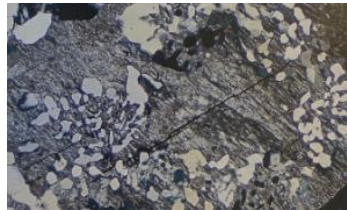
Dayklar, merccekler ve damarlar halinde bulunan feldspat olarak zengin magmatik kristalleşme sonucu son evrelerde oluşan çok iri kristalli bir damar kayacıdır. Genellikle değişik kalınlıkta düzgün olmayan kütleler halinde granitik bileşimde plütonik kütlelerin kenar bölgelerinde ve çevre kayaçlarda bulunurlar . İçerik bakımından kuvars ve feldspat'ın yanısıra Nb, Ta, Th ve Ti gibi elementler bakımından zengindir [16].



Şekil 2.2: Pegmatitik kayaç görüntüsü [17].

2.3.2 Granitik kayaçlar

Granitik kayaçlar uçucu bileşen bakımından zengin magmalardan oluşan alkali kayaçlardır. Bu kayaçlar , alkali feldspat ve kuvars içeren , feldspat içinde plajikoklaz içeren kayaçlardır [18]. Granitik kayaçlar uçucu bileşen bakımından zengin magmalardan oluşan alkali kayaçlardır. Bu kayaçlar , alkali feldspat ve kuvars içeren, feldspat içinde de %10-60 plajikoklaz içeren kayaçlardır. Bu miktar %0-10 arasında olduğu kayaçlar alkali feldspat granit olarak tanımlanır. Granitik kayaçların içindeki kuvars miktarı ise %20-60 arasında değişebilmektedir. Açık renkli olan granitler genelde pembe, beyaz ve gri renge sahiptirler. Açık renkli olan granitik kayaçlara lökogradit , koyu renklilere ise melogradit denir. Granitler genel olarak yarı özşekilli taneseli veya özşekilsiz taneseli dokudaki kristal kayaçlardır. Granitik kayaçlar alkali feldspat olarak genellikle ortoklaz minerali görülür bunun dışında mikrolin, ortoklazpertit gibi mineraller de bulundurulabilir [19].



Şekil 2.3: Kuvars, feldspat arasında gelişen granitik kayaç mikroskop görüntüsü [16].

2.3.3 Volkanik kayaçlar

Volkanik kayaçlar silikat ergiyiklerinden oluşan magmanın yeryüzüne çıkıp taşlaşması sonucu oluşan ekstrüzyon kayalarıdır. Seramikte kullanılan volkanik kayaçlar kuvars miktarının %20'nin üzerinde bulunduğu kayaçlardır. Bütün feldspatlara göre %90-100 miktarında alkali feldspat içeriğine sahiptir. Renk olarak genellikle beyaza yakın ancak kahverengi ve yeşilimsi renkte de bulunabilirler. Genellikle volkancamından oluşan bununla beraber kristalit ve embriyonik kristaller kabul edilen küçük tanecikler içeren hamur içinde bulunurlar. Bu kristalitler volkancamı içinde tamamen dağılmış durumda bulunurlar ve birbirleriyle birleşmeleri sonucu ince-uzun bir yapıda bulunurlar [16].



Şekil 2.4: Çanakkale yöresinden elde edilen volkanik kayaç görüntüsü.

2.3.4 Perlit kayaçlarından kazanılan alkaliler

Bu kayaçlar magmanın kristalleşmesine olanak vermeyen , magmanın hızlı bir şekilde soğuması sonucu oluşan kayaçlardır. Volkan camı olarak kullanılan perlit kaynağı gri-mavimsi ve sedef parlaklığı gösteren birkaç mm ve cm arasında değişen , büyük-küçük yuvarlak taneler halinde parçalanmasına yol açan konsantrik ve ışınsal sistemler ve %2-4 arasında su içerirler. Isıtıldıklarında bünyelerindeki suyu kaybederek hacimlerini yaklaşık 20 kat arttırırlar [16].



Şekil 2.5: Perlit kayacı görüntüsü [20].

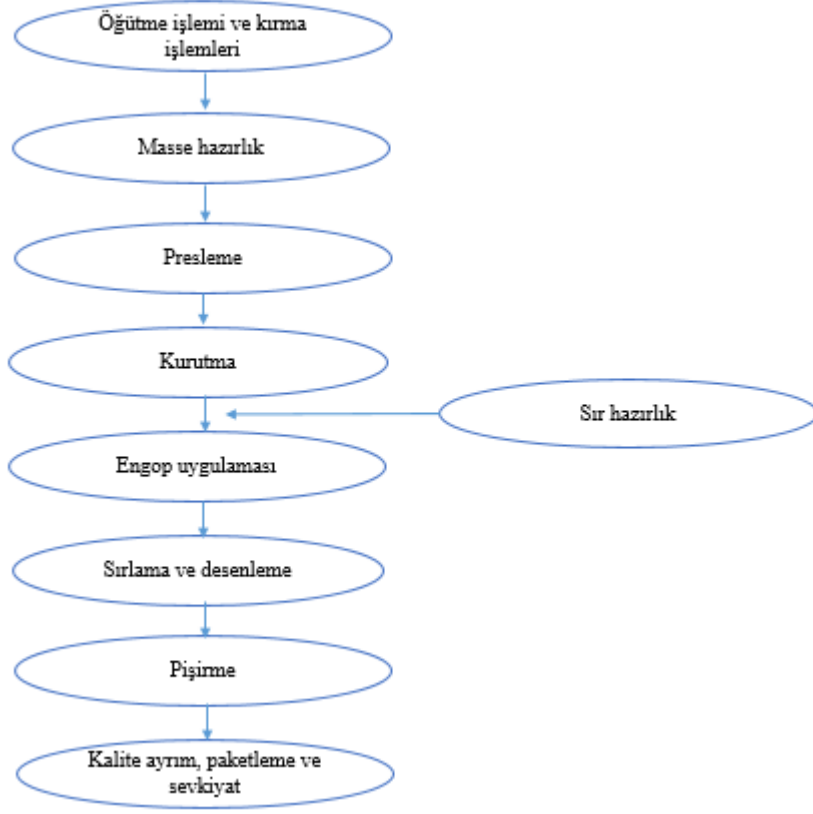
3. ENDÜSTRİYEL SERAMİK ÜRETİMİ

Ekstrüzyon ve kuru presleme yöntemiyle üretilen seramik karolar son yıllarda çoğu işletmede kuru presleme yöntemiyle üretilmektedir. GRUP B III Su Emme Değeri > %10 olarak nitelendirilen duvar karoları tek pişirim ya da çift pişirim yöntemiyle 1100-1150°C sıcaklıkta 35-45 °C dk. sürede pişirilmektedir [21].

Pişirme yöntemi olarak çift pişirim veya tek pişirim yöntemiyle üretilen seramik duvar karolarında çift pişirim yöntemi temel olarak 2 aşamadan oluşmaktadır. 1. aşama bisküvi (bünye)'nin oluşturulma aşamasını içerirken, 2. aşama temel olarak sıranın pişirilmesini kapsar. Çift pişirim sürecinin uzun ve maliyetli olmasından dolayı 1960'lı yıllarda hayata geçen ve 1975'de hemen hemen tüm seramik üreticilerinin kullanmaya başladığı tek pişirim yöntemiyle seramik karolar 40-50 dk. aralığında üretilmeye başlandı. Bu yöntemle birlikte iş gücünü azaltan, daha esnek ve elastik sistemler sağlayan, daha hızlı üretim, enerji kaybını ve maliyetleri azaltan bir yöntem tüm seramik sektöründe kullanılmaktadır [22].

Seramik duvar karosu üretiminde kil, kaolen, feldspat, kuvarsın dışında duvar karosu bünyesinde %10-15 civarında kalsit kullanılmaktadır. Kil ve kaolen bünyenin plastikliğine yardımcı olarak kuru mukavemetin istenen seviyede olmasını sağlar. Alümina silikatlar ise kalsitin dekompozisyonu sonucu anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) yapısını oluşturur [23,24].

Ergitici olarak kullanılan feldspatlar çok düşük oranlarda kullanıldığı için yer karosu ve teknik granit üretimlerinden farklı olarak duvar karosu üretimlerde sinterlenme gerçekleşmez dolayısıyla pişirim sonrası karbonatların dekompozisyonu sonucu %10-20 aralığında su emme değerine sahip poröz bir yapı oluşmaktadır [25]. Bu açıdan poröz bir yapıda olan duvar karosu üretimi yapılırken ürünün teknolojik özellikleri çok iyi irdelenmelidir.



Şekil 3.1: Endüstriyel seramik üretimi temel akış şeması.

3.1 Kırma ve Öğütme

Endüstriyel seramik üretiminde hammaddelerin belirlenen reçetelerde hazırlanması için kil, kaolen, feldspat, kuvars, pegmatit, mermer gibi hammaddeler zenginleştirme işlemine tabi tutulurlar.

Kil ve kaolen homojenleştirilerek istenilen karışım , hidrosiklon prosesi ile fiziksel yöntemlerle zengileştirilir. Stok sahasında 10 mm'nin altına indirilen kil ve kaolen çamur yoğunluğu 1,2-1,25 gr/cm³e ulaşınca pompalar yardımıyla pres tanklarına alınır. 8-10 ton kapasiteli filtre preste 16 bar basınç ile dehidrasyonu sağlanır. Kurutucuda yaklaşık 250 °C'de 20 dakika boyunca kalan hammadde %8-13 oranında rutubet ile çıkartıldıktan sonra ürün tane boyutu 5-32 µm aralığında istenen boyutta ayarlanır.

Kalsitin öğütme sistemi pendulum değirmenlerde yapılır. Bu değirmenlerin kapasitesi 15 ton/saat'tir. Pendulum değirmeninde sarkaç hareketi yapan 5 top kendi eksenini

etrafında döner. Ürünlerin tane boyut dağılımı değirmen ile birlikte çalışan Double Whizzer havalı sınıflandırıcı yardımı ile 32-500 µm aralığında ayarlanabilir.

Kuvars ve feldspat mineralleri için birbirinden ayrı 3,1 m çapında 5 m boyunda iki adet hardinge konik değirmen aracılığıyla öğütme yapılır. Değirmene besleme, değirmen içi ses düzeyine duyarlı düzenekle sürekli olarak otomatik yapılır. Değirmenden çıkan öğütülmüş malzeme emici fanlar ile havalı sınıflandırıcıya gönderilir. Kapasitesi 5ton/saat'tir. Tane boyutu dağılımı bu değirmenlerde de Double Whizzer havalı sınıflandırıcı yardımı ile 32-500 µm aralığında ayarlanabilir. Demir içeren minerallerin ayıklanması 24.000 gauss alan şiddetindeki elektromanyetik seperatörler yardımı ile gerçekleşir. Kuvars ve feldspat hammaddelerini kırma, yıkama, sınıflandırma işlemlerinde yıkama ile demir oksit içeren mineraller temizlenmekte ve hammaddeden kaynaklı organik maddeler uzaklaştırılmaktadır.

3.2 Masse Hazırlık

Hammaddeler kırma ve öğütme aşamalarından geçtikten sonra ARGE'ye gönderilen numunelere yapılan fiziksel ve kimyasal testler sonucu hammadenin uygunluğu belirlenir. Duvar karosu hammadde hazırlık bölümünde kullanılan değirmen hammaddeleri; kaolen, feldspat, kalsit ve blunger hammaddesi olarak kil kullanılır. Kullanılan reçeteye göre değişmekle birlikte %60-65 oranında değirmen hammaddeleri %35-40 civarında da blunger hammaddesi kullanılır. 10 ton kuru kapasiteli olan diskontinü değirmenler 3,15 m çapında ve 4,6 m uzunluğundadır. Blungerlerin kapasitesi 25 ton iken sprej dreylar 40 ton/saat kapasitelidir. Öğütücü olarak 3 çeşit flint taşı kullanılır. 2-4 cm 7200 kg, 4-6 cm 12000 kg ve 6-8 cm boyutlarında toplamda 21 ton flint taşı kullanılmaktadır. Flint taşlarının belirli bir kullanım ömrü olduğu için değirmenlere günde ortalama 50 kg flint taşı eklenmektedir [2].



Şekil 3.2: Hammadde karışımının sağlandığı diskontinü değirmen.

Hammaddeler 30 ton kapasiteli silolara bantlar aracılığıyla taşınırken hammadde içinde istenmeyen metalleri uzaklaştırmak için manyetik seperatörlerden geçirilir. Değirmene aktarılacak hammadde silolardan çekilerek tartım bandında tartıldıktan sonra 10 ton kapasiteli besleme silolarına aktarılır. Buradaki silolara elektrolit olarak 5 kg Sodyum tripoli fosfat, 25 kg cam suyu ilave edilerek istenen kabakum ve yoğunluk değerine ulaşıncaya kadar öğütülür. Öğütme işlemi 13 devir/dakika, 6-8 saat aralığında değişmektedir.



Şekil 3.3: Yabancı maddelerin giderilmesinde kullanılan titreşimli elek.

Blungerlar için gelen hammaddeler için ise 25 ton kuru kapasiteli silolara kil ilave edilir. Elektrolit olarak 30 kg Sodyum Tripoli Fosfat ve 250 kg cam suyu ayrı olarak blungerlara ilave edilir. Yaklaşık olarak 3-3,5 saatte elenen killer aktarma havuzuna alınır. Buradaki çamur bu sefer titreşimli 150 µm elekten geçerek yeni kil havuzuna aktarılır. Reçeteye göre değişen yaklaşık olarak %35 oranında blunger çamuru % 65 oranında değirmen çamuru otomatik tartı kumandalı dalgıç pompalar ile karışım havuzuna aktarılır burada da manyetik seperatörden geçen karışım tekrar titreşimli elekten geçirilerek sprey dryer havuzuna aktarılır. Hazırlanan karışım sprey enjektördeki nozüller yardımı ile spreyin tavanına püskürtülür. Bu esnada Enerji tesisinden gelen ve brülörler yardımıyla ısıtılan 500-600 °C sıcak hava spreye aktarılır. Sıcak havayla temas eden çamur karışımı bünyesinde suyu atarak sprey dryerin tabanında toplanan granül masse bantlar aracılığıyla silolara taşınır. Kurutularak bünyesindeki nem oranı %6,5 oranına düşürülen granül masse sprey dryer stok silolara alınarak preslere gönderilmek üzere bekletilir [2].



Şekil 3.4: Pres silolarına gönderilmek üzere hazırlanan granül masseler.

3.3 Sır Hazırlık

Seramiğin dış yüzeyini oluşturan sır tanım olarak öğütülmüş kuvars, felspat, mermer, dolomit, frit, kil, zirkon oksit, korund, kaolen gibi seramik hammaddelerinden elde edilen ve pişme sonrası seramik karo yüzeyinde camsı bir görüntü oluşturan tabakadır. Endüstriyel seramik üretiminde sırlamanın 2 farklı amacı vardır. İlki gözenekli ve mikro seviyede pürüzlü bir yapıya sahip olan seramik bünyeyi gözeneksiz düz ve camsı bir yüzeye kaplamak ve hijyenik ve temizlenebilir bir yüzey oluşturmak, ikincisi ise estetik görüntü ve yüzey dekorlama imkanını arttırmaktır. Endüstriyel sırlar genellikle seramik bünyelerde kalınlığı 100-200 µm aralığında değişen yüzeye parlaklık veren bir tabakadır.

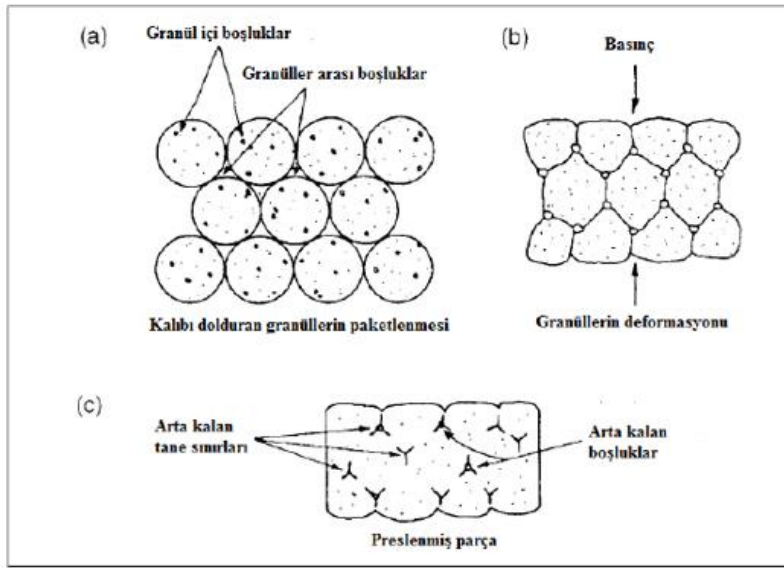
3.4 Presleme

Sprey dryer silolarından bantlar aracılığıyla iletilen granül masse elekten ve manyetik seperatörlerden geçerek boşaltım yapılan ana banda dökülür. Ana bandın önünde bulunan sıyırıcı bıçak boşalan silonun önüne inerek masseyi sıyırır ve siloya boşaltım sağlar. Pres silosundan masse pres sürgüsüne aktarılır ve bu sürgünün ileri hareketiyle kalıp doldurularak sürgünün geriye doğru hareketiyle massenin düz ve tam dolu olması sağlanır. Kalıp içinde kalan havayı atmak için yeterli süre tanınmaz ise havalı karo problemi oluşabilir ve kalıpta homojen dolum sağlanmaz ise pişirim sonrası kenar düzgünlüğü problemleri oluşabilir. Granül masse düzleştikten sonra transversin bulunduğu bölüm aşağı iner ve alt kalıp sabit olacak şekilde masseye basınç uygulanır. Massenin içindeki havayı almak adına 2 adımlı basınç uygulanır. İlk adımda massenin içindeki havanın dışarı alınması için ilk basınç verilir. Alınan hava sonrası 325 kg/cm²

değerinde ikinci basınç verilerek masse forma girer. Pres sonrası kenarlarda oluşan çapklanmalar ve tozlar fırça yardımıyla temizlenerek karolar kurutucuya gönderilir [2].



Şekil 3.5: Preslenen karonun pres çıkışı görüntüsü.



Şekil 3.6: Presleme esnasında granüllerde gerçekleşen şekil değişimleri [26].

3.5 Kurutma

Pres sonrası yaklaşık %6,5 civarında rutubete sahip karolar; Hareketli röleler ile dikey olan kurutucunun rafına girerek kurutucunun içinde 1 tam tur attıktan sonra bir üst rafa presten gelen yeni karoların itirme gücüyle bir üst rafa taşınır. Kuruma sonrası %0,5 rutubetli hale gelen karoların kurutucu içindeki tur süresi ; kurutucu kapasitesi ve karo

ebatı, sepet-raf sayısı ve presin dakikadaki vuruş sayısına göre değişiklik gösterebilir. Yaklaşık olarak 45-60 dk arası süren kurutma süresi brülörler yardımıyla 90-120 °C kurutucu içi sıcaklığı sağlar. Kurutucuda çevrimini tamamlayan karoların çıkış sıcaklığı ise 90 °C'dir [2].



. Şekil 3.7: Kurutma çıkışı sırlama bantlarına aktarılan karolar.

3.6 Engop Uygulaması

Kurutma sonrası mukavemeti artan karolar, sırlama ve diğer aplikasyonların uygulanması için sırlama bantlarına aktarılır. Sır altı engobu kurutmadan çıkan karolara ilk işlem olarak belirli bir frekansla dönen diskler aracılığıyla uygulandıktan sonra sırlama işlemine geçilir. Engop yoğunluğu 1350-1550 gr/lt aralığında değişebilir. Bu uygulamanın amacı, masse renginin kapatılarak, sırlama için daha uygun pürüzsüz bir yüzey elde edilmesi, sır bünye uyumsuzluklarını engelleyerek bu iki yapı arasında köprü görevi sağlar. Yine karo içindeki organik maddelerin yanması sonucu oluşan tortuların yüzeye çıkmasını engelleyerek astar ve filtre görevi görür.



Şekil 3.8: Kampana yöntemiyle engoplama aplikasyonu.

Karo altı engoplama ise karoların engoplu rolelerin üzerinden geçerek alt yüzeyin engoplanması sağlanır. Alt engop uygulamasının amacı massenin fırın rollerine yapışmasını engellemektir.



Şekil 3.9: Alt engop uygulaması.

3.7 Sırlama

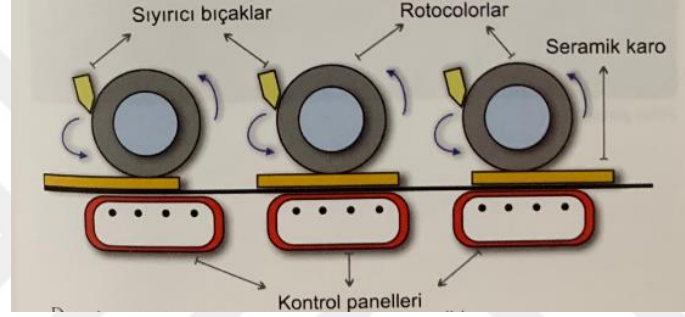
Sırlama kabininin çalışma şartları sır gramajı, sır yoğunluğu ve disk dönüş frekansına bağlı olarak değişebilmektedir. Sırlama tekniği olarak genellikle kampana yöntemi kullanılırken bazı işletmeler püskürtme yöntemiyle sırlamayı da kullanmaktadır. Sırlama yüzeyde istenilen fiziksel özelliklerin sağlanması amacıyla yapılmaktadır. Yüzeyin aşınmaya karşı dayanımı arttırarak, camsılık, sertlik, parlaklık, matlık ve kimyasal etkilere karşı dayanıklılık kazandıran bir uygulamadır. Çalışma prensibi engoplama işlemiyle aynıdır. Uygulanacak sır 1300-1750 gr/lt yoğunluğunda istenilen renkte karonun yüzeyine uygulanır.



Şekil 3.10: Püskürtme yöntemiyle sırlama uygulaması.

3.8 Desenleme

Endüstriyel seramiğin ilk desenli karo üretiminde elek baskı uygulamasıyla başlarken bu uygulamadan sonra geliştirilen rotocolor karo üretimine hız ve pratiklik sağlarken boya sarfiyatını da azaltmıştır. Rotocolor uygulamasının elek baskıdan farkı karo yüzeyinde silindir yardımıyla döner baskı bırakmasıdır. Elek baskıda ise desen aparatı yardımıyla bastırılarak verilmekteydi. Rotocolor'da kullanılan pasta (boya); pasta reçetesinde bulunan bazlar, boyalar ve yağlar karo yüzeyindeki deseni oluşturur. Fırın atmosferinde pastadaki yağlar ısının etkisiyle uçar ve rotocolor'dan geçen karolar üretime göre koruyucu ve normal bir sırdan geçerek fırına aktarılacak üzere transfer arabalarına alınır.



Şekil 3.11: Rotocolor temel çalışma prensibi.



Şekil 3.12: Rotocolor cihazı.

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte rotocolorların yerini günümüzde dijital baskı makineleri almaya başlamıştır. Bu makinelerin çalışma prensibi klasik yazıcıların çalışmasına benzer olup istenen tane boyutundaki pigment karışımı dijital boyaların

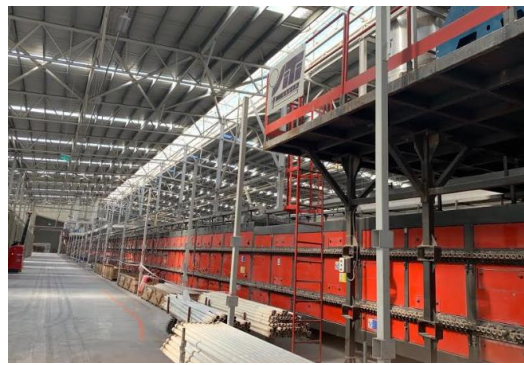
mevcut belirlenen deseni karo yüzeyine temas etmeden püskürtme yöntemiyle uygulanan bir baskı yöntemidir.



Şekil 3.13: Dijital baskı makinesi.

3.9 Pişirme

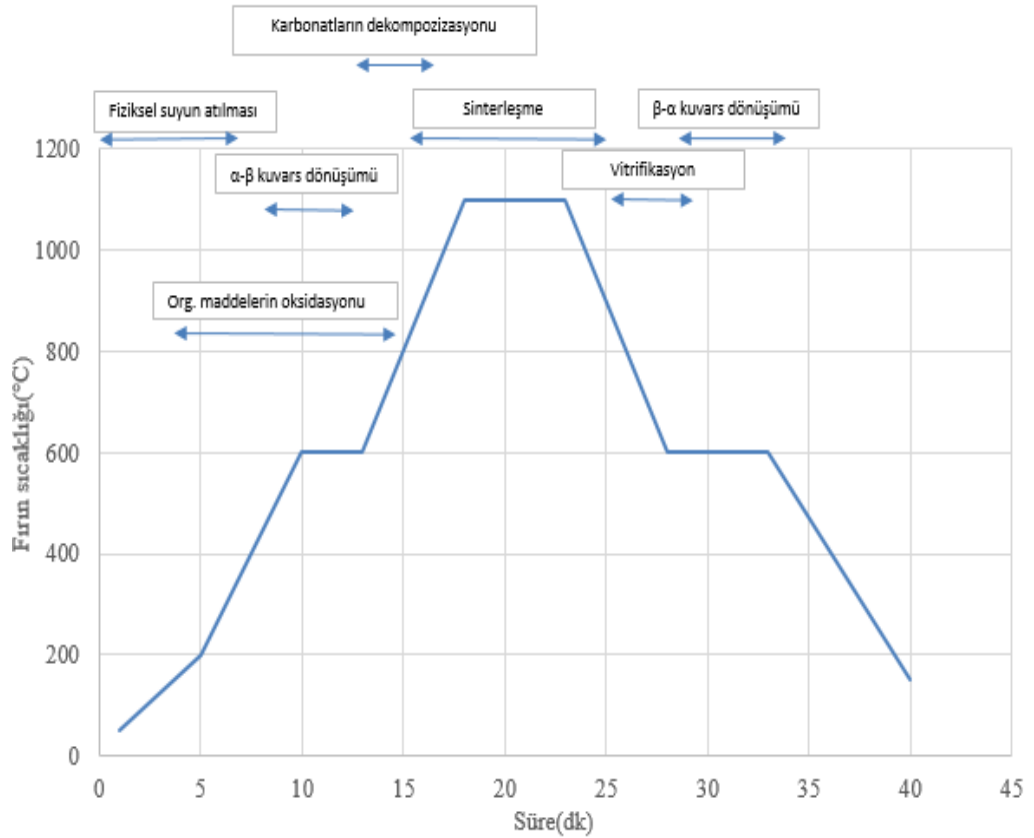
Sırlama ve desenlemeden çıkan karoların pişme işlemi duvar karolarında 1150 °C yaklaşık 40 dakikada gerçekleşmektedir. İşletmeden işletmeye geçmekte olan fırın boyları ortalama olarak 90 metredir. Fırında roleler üzerinde hareket eden karoların ortalama hızı 2,25 m/dk'dır. Fırın sıcaklıklarının kontrolü termokupllar ile yapılarak pişirilen karolar fırında ısıtma bölgesi, ateş bölgesi, soğutma bölgerinden geçerek oluşumunu tamamlarlar.



Şekil 3.14: Pişirimin işleminin yapıldığı endüstriyel fırın .

Isıtma bölgesinde fırının ilk sıcaklığı 200 °C'dir. Karo sıcaklığı 150-200 °C'ye ulaştığında bünyesinde yaklaşık % 0,5 civarında olan nemi atar. 350-400 °C'de bünyedeki organikler yanarak bu reaksiyon karbonun yanma sıcaklığı olan 750-800

°C'ye kadar devam eder. Sinterleşme gerçekleşmeden önce bünyedeki bütün organik gazların çıkışının tamamlanması gerekmektedir. Bünyeden gazların atılmaması durumunda black core denilen siyah göbek şeklinde hatalar, iğne deliği şeklinde sır delikleri vb. yüzey hataları oluşabilir. Massenin yapısında bulunan minerallerdeki su 400 °C'den sonra uzaklaşarak 573 °C'de β-kuvars'dan α-kuvars dönüşümü gerçekleşir. 750 °C'den sonra sır erimesi başlar ve maksimum sıcaklık olan 1150 °C'ye kadar devam eder. Sinterleme 900 °C'de başlayarak ateşleme bölgesinde tamamlanır. Sıvı faz 1000 °C civarında oluşur ancak karonun bütününde sıvı fazın yoğun oluşundan kaynaklı bir değişiklik yaratmaz. Karo bünyesindeki demir oksitler 1000-1100 °C civarında indirgenerek renksiz demir oksit formuna dönüşür. Renkli demir oksitler indirgenemez ise sır yüzeyinde siyah ve kırmızı lekeler oluşur. Feldspatların ergimesi ise 1100 °C'de başlar ve kil, kaolen ve kuvars tanecikleri arasındaki boşluklara girerek tepe sıcaklığı olan 1150 °C tepe sıcaklığına ulaşılır. Bu sıcaklıktan sonra kademeli olarak soğuma işlemi başlayarak camsı bir yapı elde edilir.



Şekil 3.15 : Pişme sırasında bünyede oluşan reaksiyonlar ve fırın sıcaklık eğrisi [27].

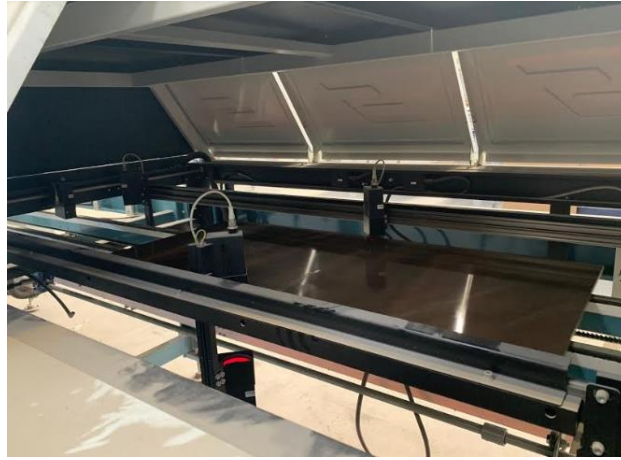
3.10 Kalite Ayrım

Pişen karolar bant üzerinde kalite ayırım bölümüne gelir ve kalite operatörü tarafından TS EN 14411 standartlarına göre yüzey kalitesi olarak 1. kalite olmayan karolar işaretlenir [28]. İşaretsiz karo optik okuyucu tarafından algılanarak kırılmak üzere üretim dışı hattına aktarılır. İşaretlenmeyen karolar ise 1. kalite hattında devam ederek otomatik planer cihazlarında otomatik olarak boyutları ölçülür. Fırın her bir bölgesi aynı sıcaklıkta olmadığı için yan yana rolelerde ilerleyen karolarda sıcaklık farkından kaynaklı yüzeyde renk farklılıkları ve ebatlarda farklı oranlarda küçülmeler gerçekleşir.



Şekil 3.16: Üretim çıkışı renk kontrollerinin yapıldığı kalite kontrol panosu.

Ebat farklılıkları ve yüzey renklerine göre karolar stacker’da otomatik olarak ayrılmaktadır. Stackerlarda belli sayıda biriktirilen karoların kutu ambalajlama işlemine geçilir. Günümüzde otomatik paletleme makinesi yardımıyla karolar kalite ve ebadına göre sınıflandırılarak ahşap palet üzerinde dizilir.



Şekil 3.17: Boyut ve düzlemden sapma değerlerinin ölçüldüğü planer cihazı.

3.11 Paketleme ve Sevkiyat

Kalite ayırımı sonucu ahşap paletler üzerinde karolar şirinkleme hattına forklift yardımıyla taşınarak ambalajlanmış karoların bütün halinde kalması için polyester iplerle bağlanır. Kutular bütün olarak bağlandıktan sonra tüm palet yabancı maddeler ve ıslaklıktan korunması amacıyla naylon ile kaplanarak şirinkleme işlemi yapılır. Şirinklemesi yapılan karolar adreslenerek sevk edilmeye hazır hale gelir.



Şekil 3.18: Otomatik palletizer cihazı.



Şekil 3.19: Şirinkleme ünitesi.



Şekil 3.20: Sevkiyata hazır nihai ürünler.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde deneysel çalışmalarda belirlenen reçetelerin laboratuvar şartları altında üretimi ve teknolojik özelliklerin tayininin yapıldığı cihazlar hakkında bilgi verilecektir.

4.1 Reçete ve Reolojik Özelliklerin Belirlenmesi

Çizelge 4.1’de belirlenen reçete oranlarına göre hazırlanan reçetelere %1 oranında Na_2SiO_3 (cam suyu) ilave edilmiştir. Cam suyunun reçeteye ilave edilmesinin sebebi; bünyenin pH ‘ını arttırarak süspansiyon bir yapı elde edilmesini sağlaması ve çökmeyi engellemesidir. Ayrıca elektrolit olarak %0,15 oranında NaTPP ve %0,23 oranında sıvı NaTPP eklenmiştir. NaTPP’nin görevi moleküller arası etkileşimi ve akışkanlığı sağlamaktır. Ek olarak sulu öğütme yapıldığı için 250 g su da karışıma ilave edilmiştir. Hazırlanan nihai karışım Ceramic Instruments marka porselen kaplarda Al_2O_3 bilyalar yardımıyla öğütme işlemine hazır hale gelmiştir.

Çizelge 4.1: Hazırlanan reçetelerin ağırlıkça % hammadde içerikleri.

Hammadde	Standart	Ergitici%10	Ergitici%20	Ergitici%30	Ergitici%40
Kaolen	40	35	30	25	20
Mikronize Mermer	15	15	15	15	15
Kil	45	40	35	30	25
Ergitici Kaynağı	0	10	20	30	40



Şekil 4.1: Kullanılan bazı hammaddeler ve reçetelerin ilave edildiği porselen kap.

4.1.1 Öğütme işlemi

Belirlenen duvar karosu reçeteleri homojen tane boyutu elde edilebilmesi için laboratuvar tipi jet değirmenlerde duvar karosu reçeteleri %2-2,5 oranında kaba kum değeri elde edilinceye kadar öğütülmüştür. Öğütme işlemi ergitici içeriğine bağlı olarak yaklaşık 15-25 dk. aralığında yapılmıştır.



Şekil 4.2: İstenen tane boyutunu sağlayan laboratuvar tipi jet değirmen.

4.1.2 Kaba kum ölçümü

Seramik sektöründe % kaba kum değeri hazırlanan nihai karışımda 1 lt kuru maddedeki elek üstünde kalan miktarı ifade etmektedir Kaba kum oranı öğütülen seramik massede elek bakiye elek üstü ne kadar kuru madde olduğunu hesaplamak için yapılmaktadır. Duvar karosunda 150 µm ve 63 µm elekler kullanılır. Öğütülen çamurdan alınan 25 g karışım üstte 150 µm altta 63 µm olmak üzere su yardımıyla 25 g çamur elekten geçirilmiştir. Geçirilen çamur 63 µm üstteki kalıntılar piset yardımıyla kaba alınmış ve lambalı kurutucuda kurutulmuştur. Kurutulan numune tartıldıktan sonra tartım değeri aşağıda belirtilen formüle göre hesaplanarak kaba kum değeri tayin edilmiştir.

$$\frac{\text{Elek üstünde kalan miktar}}{\text{1 litredeki Kuru madde miktarı}} \times 100 = \% \text{ Kaba kum}$$



Şekil 4.3: Lambalı kurutucu, 150 µm ve 63 µm' luk elekler.

4.1.3 Viskozite ve çamur yoğunluğu ölçümü

İstenilen kaba kum değeri elde edildikten sonra çamurun viskozite (akmazlık) değeri; 100 cc'lik piknometre kabına doldurulan çamur, ford viskozite kabına aktarılarak çamurun akma süresi baz alınarak kronometre yardımıyla ölçülmüştür. Elde edilen çamurun yoğunluğu 100 cc'lik piknometrenin darası hesaplanmıştır. Elde edilen dara değeri 10 ile çarpılarak hesaplanmıştır. Duvar karosu bünyelerinde istenen yoğunluk değeri ise 1640-1680 gr/lt aralığında olduğundan çamur yoğunlukları bu aralıklarda elde edilmiştir.



Şekil 4.4: Yoğunluk ölçümünde kullanılan piknometre ve ford cup.

4.1.4 Kurutma işlemi

İstenen kabakum, viskozite ve yoğunluk değerindeki çamur tepsiye dökülerek 2 saat boyunca bünyesindeki suyun uzaklaştırılması için laboratuvar tipi etüvde 110 °C'de kurutulmuştur.



Şekil 4.5: Kullanılan laboratuvar tipi etüv ve etüvde kurutulmuş çamur.

4.1.5 Granülasyon işlemi

Etüvde kurutulmuş çamur, granül yapı elde edilmesi için Retsch marka agat havanda öğütme cihazında öğütülmüştür. Elde edilen granül 1 mm'lik elekten elendikten sonra bünyeye ham mukavemet ve preslenebilirliğin sağlanabilmesi için %6 oranında homojen olacak şekilde rutubet verilmiştir. %6 Nem oranına sahip granül tozları tekrardan 500 µm'lik elekten geçirilerek prese hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.6: Agat havanda öğütme cihazı.

4.1.6 Presleme işlemi

Prese hazır hale gelen nemlendirilmiş granül tozları duvar karosu standartları dahilinde 325 kg/cm² basınç ile sıkıştırılarak, 5x10 cm boyutunda dikdörtgen ve 5 cm çapındaki yuvarlak ham tabletler üretilmiştir.

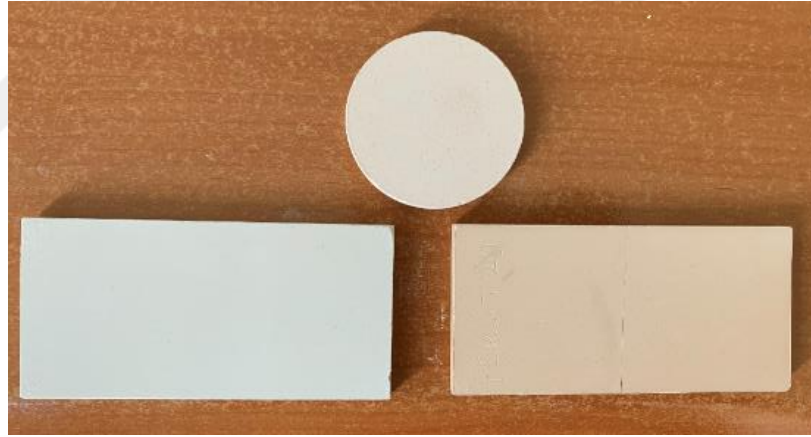


Şekil 4.7: Kullanılan laboratuvar tipi presleme cihazı ve preslenen tabletler.

4.2 Pişme Sonrası Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi ve Prensipler

4.2.1 Pişirme ve parametrelerinin belirlenmesi

Kaleseramik endüstriyel duvar karosu fırınlarında pişirilen ham tabletler 1145°C’de duvar karosu tek pişirim koşulları şartı altında 43 dk. süre boyunca pişirilmiştir.



Şekil 4.8: Pişmemiş yuvarlak, dikdörtgen tablet ve pişmiş dikdörtgen tablet.

4.2.2 Pişme küçülmesinin hesaplanması

Elde edilen pişmiş 5cm boyutundaki yuvarlak tabletlerin pişme küçülme oranı ham boy ve pişmiş boy kumpas yardımıyla ölçülerek aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\frac{\text{Ham tablet çap} - \text{Pişmiş tablet çapı}}{\text{Ham tablet çapı}} \times 100 = \% \text{ Pişme küçülmesi}$$

4.2.3 Su emme ve porozite özelliklerinin belirlenmesi

Su emme değerleri TS EN 10545-3 standartları dahilinde vakum yöntemiyle ölçülmektedir. Gabrielli marka vakum cihazı kullanılan bu yöntemde tabletler dik bir şekilde ve birbirine değmeyecek bir biçimde vakum hücre sine yerleştirilir. Basınç 9-11 kPa olacak şekilde 30 dk. boyunca vakumda bekletilir. Tabletleri 5 cm yüksekliğinde kaplayacak şekilde su ilavesi yapılır. Vakum boşaltılarak tabletler su içinde 15 dk. boyunca bekletilir. Güderi ıslatılıp elle sıkarak hazırlanır. Güderi düz bir yüzeye yerleştirilerek rölyefli yüzeyler varsa güderi ile tamponlanır. Bu işlem den sonra karo beklemeden tartılarak su emme ve görünür porozite değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır [29].

$$\frac{\text{Vakum sonrası tablet kütlesi} - \text{Kuru tablet kütlesi}}{\text{Kuru tablet kütlesi}} \times 100 = \% \text{ Su emme}$$



Şekil 4.9: Su emme vakum methodunda kullanılan Gabrielli marka vakum cihazı.

$$\frac{M_{2(b,v)} - M_1}{V} \times 100 = \text{Görünür porozite (P)}$$

V= (vakum altında su emdirilmiş karo kütlesi - vakum altında su emdirilmiş karo kütlesinin su içindeki kütlesi)

M_{2b} = kaynayan su içinde su emdirilmiş karo kütlesi

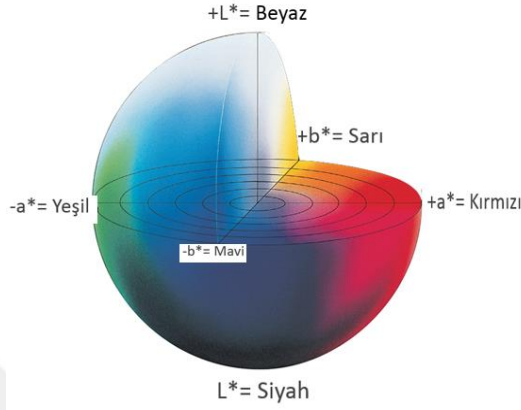
M_{2v} = vakum altında su emdirilmiş karo kütlesi

M_1 = kuru karo kütlesi

4.2.4 Renk L, a, b değerlerinin belirlenmesi

Elde edilen nihahi tabletlerin L, a, b değerleri Uluslararası CIALab renk sistemi kullanılarak Konica Minolta marka cihazla ölçülmüştür.

Cihazda ölçülen L değeri siyahtan(0) beyaza(100) olan renk tonunu, b değeri maviden(-) sarıya(+) renk tonunu, a değeri ise maviden(-) sarıya(+) ürünlerin renk tonunu belirlemektedir.



Şekil 4.10: CIA Lab renk sistemi ve renk tayininin yapıldığı minolta marka cihaz.

4.2.5 Mukavemet değerlerinin hesaplanması

Elde edilen nihai bünyelerin TS EN ISO 10545-4 standardına göre kırılma yükü , kırılma dayanımı , kırılma modülü değerleri Flexi marka 3 mesnetli mukavemet cihazı yardımıyla hesaplanmıştır. Tabletten mesnet çubuklarından L mesafesi kadar dışarı çıkıntı yapacak şekilde mesnet çubuklarına arasına yerleştirilir. Merkezi mesnet çubuğu diğer iki mesnet çubuğuna eşit uzaklıkta yerleştirilir. Saniyede 0,8-1,2 N/mm²'lik gerilme artış oranı elde edilecek şekilde düzgün bir yük uygulanır. Kırılma anında cihazda okunan kırılma yükü(F) kaydedilir. Oluşturulan nihai tabletlerin Kırılma Dayanımı ve Kırılma Modülü (1) ve (2) no'lu eşitliklere göre hesaplanmıştır [30].



Şekil 4.11: Flexi marka mukavemet cihazı.

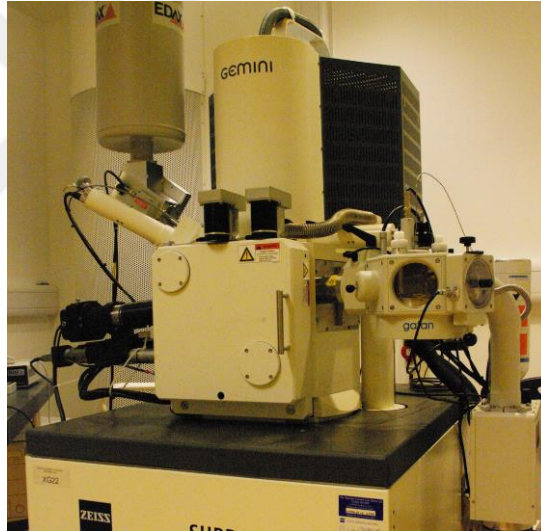
$$\frac{\text{Kırılma yükü} \times \text{Mesnet çubukları arası mesafe}}{\text{Tabletin genişliği}} = \text{Kırılma Dayanımı(1)}$$

$$\frac{3 \times \text{Kırılma dayanımı}}{2 \times \text{Kırılmış kenar boyunca ölçülen en küçük kalınlığın karesi}} = \text{Kırılma Modülü(2)}$$

4.3 Pişmiş Numunelere Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları

4.3.1 SEM analizleri

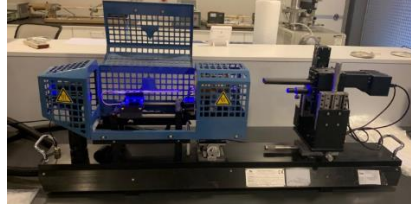
Mikroyapı analizlerinin yapılabilmesi için standart numune ve 4 farklı alkalili ergiticiye ait reçetelerden 1'er adet tabletin analizi ESTÜ Seramik Araştırma Merkezi laboratuvarında yapılmıştır. Analizler kullanılan Zeiss Supra 50 VP marka SEM mikroskobu karoların kesit yüzeyi parlatılarak ve kırık yüzey yağlanarak ikincil elektron görüntüleri alınmıştır. İletkenliğin sağlanabilmesi için Sputter Coater marka kaplama cihazında altın kaplama işlemi yapılmıştır.



Şekil 4.12: Zeiss Supra 50 VP marka SEM mikroskobu.

4.3.2 Ergitici hammaddelerin ısı mikroskobu analizleri

Çalışmada kullanılan ergitici hammaddelerin sinterleme davranışları 10 °C /dk ısıtma hızı ile 1200 °C'ye kadar ısıtılarak Misura Hsm ODHT 140.80 model ısı mikroskobu yardımıyla incelenmiştir



Şekil 4.13: Misura Hsm ODHT 1400.80 model ısı mikroskobu.

4.3.3 XRD analizleri

Elde edilen bünyelerin mineralojik XRD analizleri PANalytical X'Pert Pro MPD diffractometre cihazıyla $\text{CuK}\alpha$ 1.5406 $^{\circ}$ A radyasyonu ve X' Celerator dedektör kullanılarak yapılmıştır. Değerlendirmeler 0.02 $^{\circ}$ adımlama ve 3-70 $^{\circ}$ 2 θ arasında taranan X-ışını difraksiyonları High Score Plus (v.4.6) programının pik tanımlayıcısıyla otomatik ara-eşleştir özellikleri kullanılarak belirlenmiştir. Minerallerin miktarsal oranları (kantitatif XRD analizi) Rietveld metodu kullanılarak hesaplanmaktadır. Uygulanan metot ile, yüksek çözünürlüklü Pixel tabanlı dedektörden alınan difraktogramlar üzerinde, kristal yapı dosyalarını içeren veri tabanları kullanılarak gerekli pik düzeltmeleri (Rietveld Refinement) yapılmakta ve standart sapma oranları ile birlikte minerallerin % oranları verilmektedir.



Şekil 4.14: PANalytical X'Pert Pro MPD XRD cihazı.

4.3.4 Dilatometre analizleri

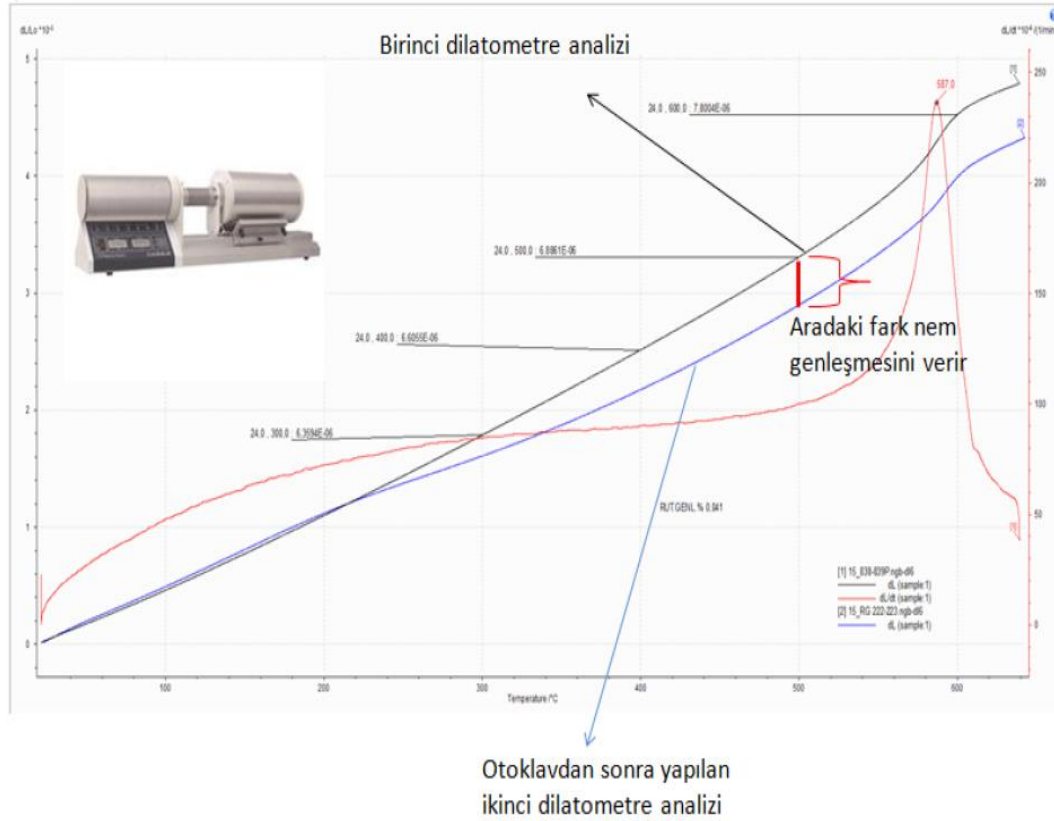
Hazırlanan bünyelerin ısı genleşme katsayılarının belirlenmesi Netzch 402 EP marka dilatometre cihazıyla yapılmıştır.



Şekil 4.15: Netzch 402 CD marka dilatometre cihazı.

4.3.5 Rutubet genişmesi analizleri

Hazırlanan bünyelerin rutubet genişmesinin belirlenmesi iki aşama olarak yapılmıştır. İlk aşama olarak tabletlerin dilatometre cihazı ile ısı genişme katsayıları belirlendikten sonra ikinci aşamada tabletler otoklava alınarak 6 atü 3,5 saat boyunca basınca tabi tutulmuştur. Otoklav testi sonrası ve öncesi yapılan dilatometre testlerinde iki eğri arasında kalan fark ölçülerek rutubet genişmesi değerleri belirlenmiştir [31].



Şekil 4.16: Rutubet genişmesi ölçüm methodu [32].

4.3.6 XRF analizleri

Kullanılan farklı ergitici kaynaklarının XRF kimyasal analizleri X-ışını floresans spektrometresinde Panalytical Axios marka cihaz yardımıyla yapılmıştır.



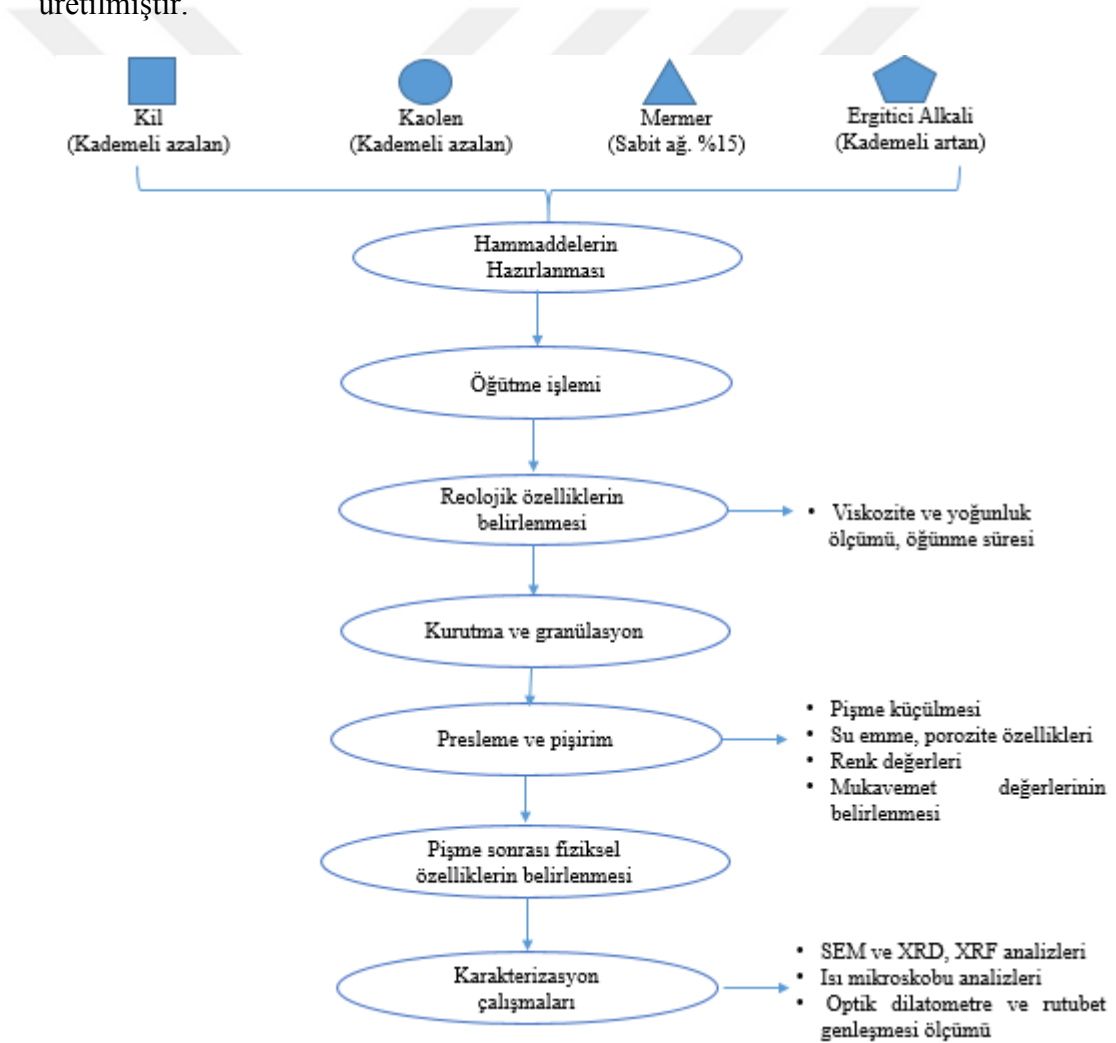
Şekil 4.17: XRF ölçümü için kullanılan Panalytical Axios marka cihaz.



5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 Deneysel Akım Şemaları

Duvar karosu reçetesine göre belirlenen oranlarda hazırlanan hammaddeler; kil ve kaolen oranları %5 azaltılarak, ergitici kaynağı ise %10 arttırılarak her bir ergitici kaynağı için 4 farklı reçete, toplamda standart reçeteyle birlikte 17 farklı reçete seramik teknolojik özelliklerinin incelenmesi için Kaleseramik Ar-Ge laboratuvarında üretilmiştir.



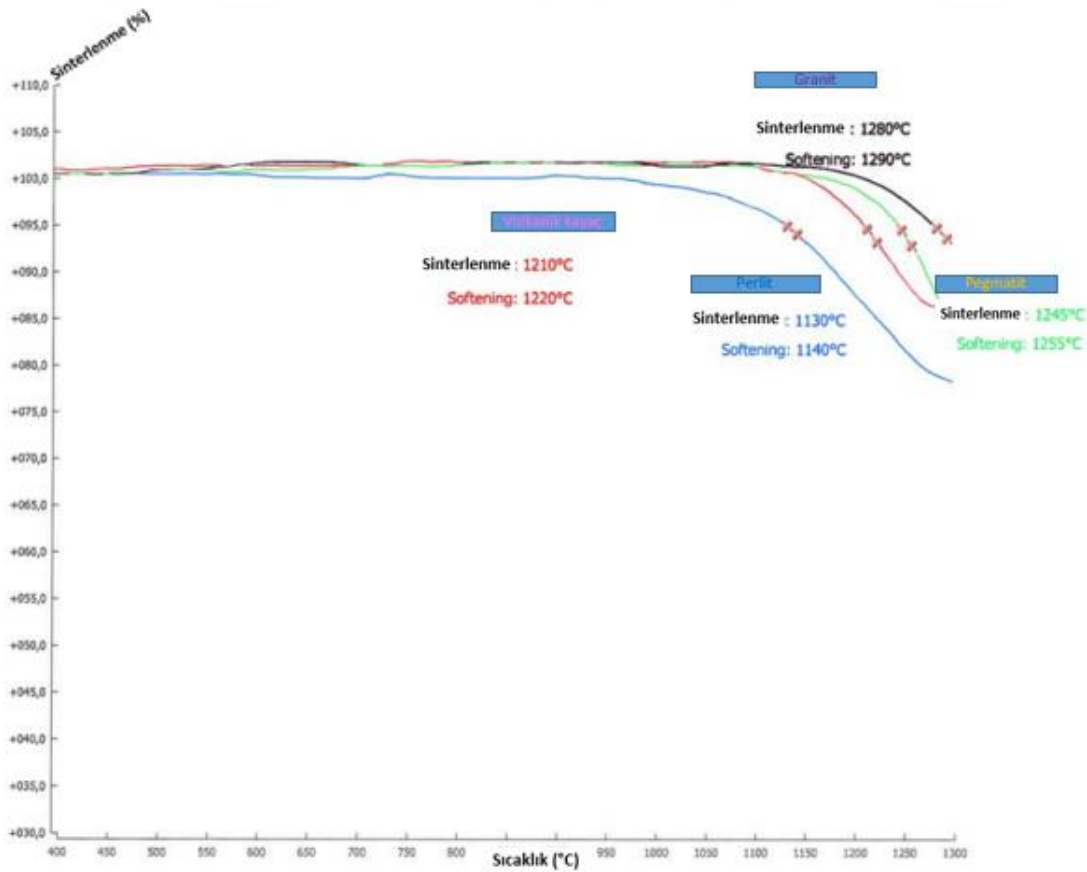
Şekil 5.1: Deneysel akış şeması.

5.2 Malzemeler

Belirlenen reçeteler için 5x10cm dikdörtgen ve 5cm çapındaki yuvarlak tabletler Ar-Ge laboratuvarlarında test edilmek üzere hazırlanmıştır.

5.2.1 Kullanılan ergitici hammaddelerin karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan ergitici hammaddeler 5x10cm dikdörtgen tablet ve 5cm çapındaki yuvarlak tabletler laboratuvar şartlarında üretilerek bünyelerin pişme küçülmesi, su emme, renk L, a, b renk özellikleri, sinterlenme davranışları ve XRD analizleri belirlenmiş ve bu bünyelerin reçetelerde kullanılabilirliği araştırılmıştır.



Şekil 5.2 : Kullanılan ergitici hammaddelerinin sinterlenme davranışları.

Şekil 5.2'de gösterilen ergitici hammaddelerin ısı mikroskobu analizinde en düşük sinterleşme sıcaklığına sahip perlitin 1130°C'de sinterleşmeye başladığı ve 1140°C'de yumuşama sıcaklığı olan sıvı faza geçiş sıcaklığına ulaştığı görülmektedir. Bu ergiticiyi takiben volkanik kayaç ve pegmatit kayacı gelirken en yüksek

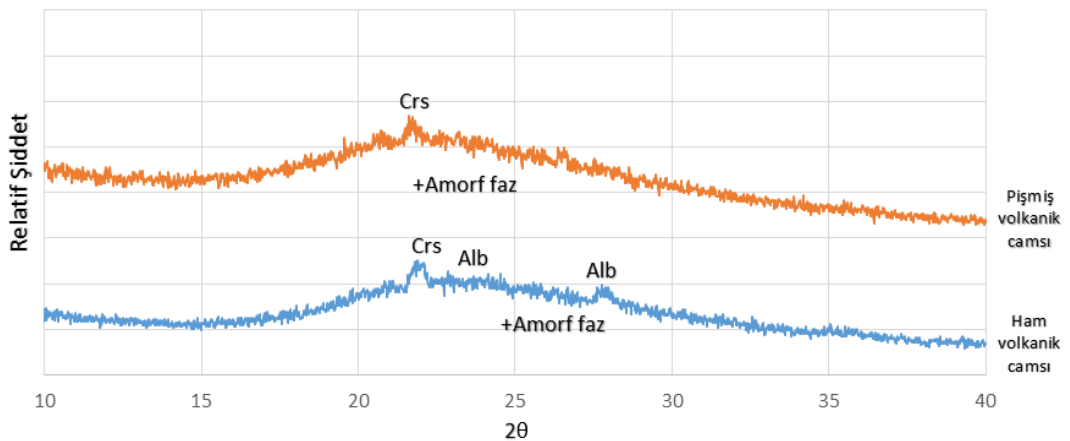
sinterleşme sıcaklığına sahip granitik kayacın sinterleşmesi 1280°C’de başlayıp 1290°C’de yumuşama sıcaklığına ulaştığı görülmüştür.

Çizelge 5.1: Kullanılan ergitici hammaddelerin fiziksel özellikleri.

Hammadde	Maksimum Sinterleme Sıc.(°C)	Pişirim Süresi (dk)	Pişme Küçülmesi (%)	Su Emme (%)	Renk		
					L	a	b
Volkanik	1145	45	0,56	21,02	82,53	4,22	9,07
Perlit	1145	45	11,85	2,87	68,33	5,74	11,39
Granit	1145	45	-0,17	20,23	86,22	5,12	5,26
Pegmatit	1145	45	-0,08	24,90	95,90	1,26	4,47

Laboratuvar şartları altında üretilen tabletlerin Çizelge 5.1’de belirlenen özelliklerine göre perlitin yaklaşık %11,85 oranında küçüldüğü, granitik kayacın ise %0,17 oranında büyüdüğü görülmüştür. % Su emme değerlerinde perlitin diğer kayalardan farklı olarak %2,87 oranında su emme değeri dikkat çekmektedir. Renk değerlerinde ise perlitin L beyazlık değerinin 68,33 olduğu ve diğer ergitici kaynaklara göre daha az beyazlık değerine sahip olduğu gözükmektedir.

Perlitin pişmiş ve ham tabletleri Şekil 5.3’deki karşılaştırmalı XRD analizinde Amorf fazlı kristobalit ve albit minerallerinin pik yaptığı tespit edilmiştir. Yine aynı hammaddenin Çizelge 5.2’de XRD kantitatif analizlerinde %50 kristobalit ve %50 albit minerali olduğu belirlenmiştir.

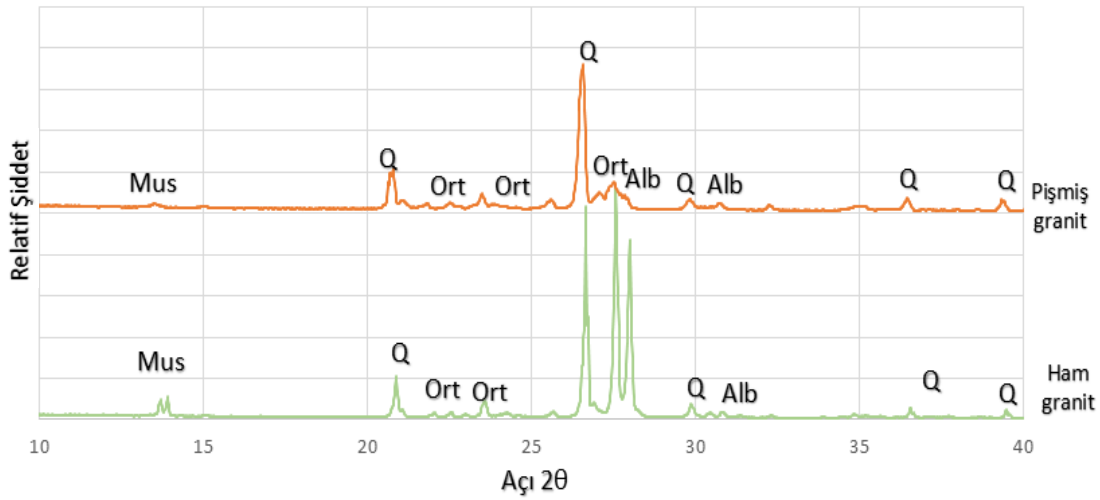


Şekil 5.3: Pişmiş ve ham perlit ergitici kaynağı XRD analizleri (Crs: Kristobalit, Alb: Albit).

Çizelge 5.2: Perlit hammadesi XRD kantitatif ve % XRF analizleri.

Perlit Hammadesi									
K.Z	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Toplam
1,13	73,64	15,05	0,50	0,58	0,32	0,02	2,87	5,80	100
%50 Kristobalit SiO ₂					%50 Albit NaAlSi ₃ O ₈				

Granitik ergitici hammadenin pişmiş ve ham tabletlerinin Şekil 5.4'te karşılaştırmalı XRD analizinde kuvars, ortoklaz, albit, muskovitin minerallerinin pik yaptığı tespit edilmiştir.



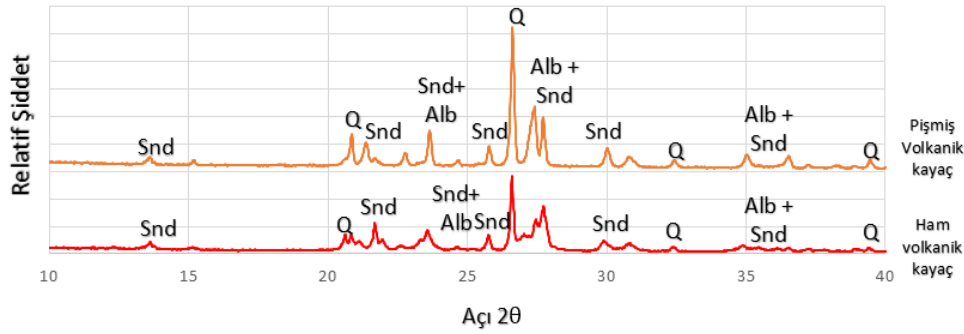
Şekil 5.4: Pişmiş ve ham granit granitik ergitici kaynağı XRD analizleri (Q:Kuvars Ort: Ortoklaz, Alb: Albit, Mus: Muskovit)

Çizelge 5.3'te verilen XRF kantitatif analizinde %38 ortoklaz, %25 kuvars, %31 albit, %2 oranında muskovit içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Na₂O oranının ağırlıkça %3,04 oranında olduğu, K₂O oranının ise ağırlıkça 5,03 oranında olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.3: Granit hammaddesi XRD kantitatif ve % XRF analizleri.

Granit Hammaddesi									
K.Z	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Toplam
0,66	76,33	13,89	0,15	0,41	0,41	0,10	3,04	5,03	100
Albit % 31	Kuvars % 25	Ortoklaz % 38	Muskovit % 2	Diğer %4					
(NaAlSi ₃ O ₈)	(SiO ₂)	(KAlSi ₃ O ₈)	(KAl ₂ (FOH) ₂)						

Volkanik ergitici hammaddenin pişmiş ve ham tabletlerinin Şekil 5.5'te karşılaştırmalı XRD analizinde sanidin, albit, kuvars minerallerinin pik yaptığı görülmüştür.



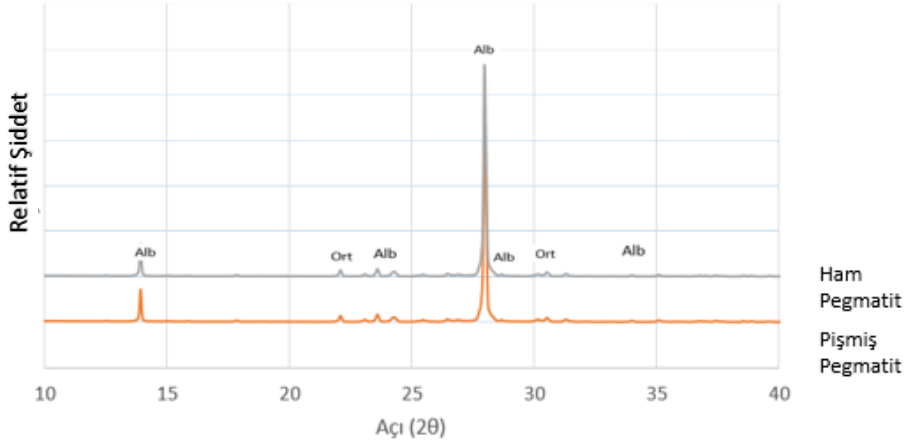
Şekil 5.5: Pişmiş ve ham volkanik hammaddesi XRD analizleri (Snd: Sanidin).

Çizelge 5.4'te XRD kantitatif analizinde %34 albit, %27 kuvars, %40 sanidin, %5 muskovit olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.4: Volkanik hammadde XRD kantitatif ve % XRF analizleri.

Volkanik hammadde									
K.Z	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Toplam
1,15	76,62	12,05	0,50	0,56	0,34	0,02	2,85	5,82	100
Albit % 34	Kuvars % 27	Sanidin % 40	Muskovit % 5	Diğer %4					
(NaAlSi ₃ O ₈)	(SiO ₂)	(Na(K)AlSi ₃ O ₈)	(KAl ₂ (FOH) ₂)						

Pegmatit ergitici hammaddenin pişmiş ve ham tabletlerinin Şekil 5.6’te karşılaştırmalı XRD analizinde albit, ortoklaz minerallerine ait pikler belirlenmiştir.



Şekil 5.6: Pişmiş ve ham pegmatit ergitici kaynağı XRD analizleri (Ort: Ortoklaz Q: Kuvars, Alb: Albit).

Çizelge 5.5’te XRD kantitatif analizinde %76 albit, %22 ortoklaz olduğu düşünülmektedir. XRF analizlerinde ise %12,08 Na₂O içeriği hammaddenin sodyum feldspat grubunda değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Çizelge 5.5: Pegmatit hammaddesinin XRD kantitatif ve % XRF analizleri.

Pegmatit Hammadesi									
K.Z	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Toplam
0,2	66,69	17,22	0,21	0,06	0,38	0,11	12,08	2,92	100
	Albit % 76			Ortoklaz %22			Diğer %2		
	(NaAlSi ₃ O ₈)			(KAlSi ₃ O ₈)					

5.2.2 Pegmatitik hammadde ilaveli reçeteler

Hazırlanan standart ve pegmatitik kayaç ilaveli reçetelerin seger formülasyonuna göre metal oksitlerin kütlece %’leri Çizelge 5.7’da , ergitici olarak etki gösteren metal I oksit ve metal II oksitlerin molce yüzdeleri Çizelge 5.6’da hesaplanmıştır.

Çizelge 5.6: Pegmatit ilaveli bünyelerde ergitici bileşiklerin molce %'leri (RO: Metal oksit R₂O: Metal II oksit).

RO-R ₂ O	Standart	Peg % 10	Peg % 20	Peg % 30	Peg % 40
CaO	0,866	0,805	0,753	0,707	0,666
MgO	0,058	0,051	0,045	0,040	0,036
Na ₂ O	0,005	0,084	0,152	0,211	0,264
K ₂ O	0,071	0,060	0,050	0,042	0,034
Toplam	1	1	1	1	1

Çizelge 5.7: Pegmatit ilaveli bünyelerdeki bileşiklerin kütlece %'leri.

Metal Oksit	Standart	Peg % 10	Peg % 20	Peg % 30	Peg % 40
SiO ₂	63,74	63,97	64,20	64,42	64,64
Al ₂ O ₃	21,56	20,78	20,02	19,27	18,53
TiO ₂	0,96	0,87	0,78	0,69	0,60
Fe ₂ O ₃	1,99	1,76	1,54	1,32	1,11
CaO	9,77	9,72	9,67	9,62	9,58
MgO	0,47	0,44	0,42	0,39	0,37
Na ₂ O	0,06	1,12	2,16	3,18	4,19
K ₂ O	1,35	1,22	1,08	0,95	0,83

Belirlenen reçetelere göre hazırlanan standart ve pegmatitik hammadde ilaveli reçetelerin fiziksel ve reolojik özellikleri Çizelge 5.8'deki gibi belirtilmiştir.

Çizelge 5.8: Pegmatit ilaveli reçetelerin fiziksel ve reolojik özellikleri (Peg: Pegmatit, Std: Standart).

Reçete özellikleri	Std	Peg%10	Peg%20	Peg%30	Peg%40
Viskozite (T°C)	17	18	17	17	16
Çamur yoğunluğu gr/lt	1655	1673	1662	1680	1674
Kaba kum 63µm (%)	2,42	2,38	2,28	2,24	2,37
Öğütme süresi (sn)	19	20	21	24	23
Bisküvi boyu(mm)	49,94	50,24	50,39	50,48	50,57
% Pişme küçülmesi	0,5	-0,1	-0,4	-0,58	-0,76
Görünen Gözeneklilik(P)	32,41	33,05	34,03	34,6	36,26
% Su emme	17,89	18,5	19,22	19,72	21,24
L	82,69	83,76	84,17	84,95	85,01
a	4,03	3,75	3,79	3,6	3,64
b	15,21	15,24	15,02	14,04	13,77

Standart ve pegmatit ilaveli bünyelerin mukavemet değerleri Çizelge 5.9'da belirtilmiştir.

Çizelge 5.9: Pegmatit ilaveli bünyelerin mukavemet değerleri (K.Y: Kırılma Yüğü, K.D: Kırılma Dayanımı, K.M: Kırılma Modülü, Peg: Pegmatit, Std: Standart).

	Std	Peg%10	Peg%20	Peg%30	Peg%40
K.Y Ham (N)	4,40	4,50	4	3,0	1,30
K.Y Pişmiş(N)	36,80	31,7	24,70	19,1	14,60
K.D Ham (N)	7,04	7,2	6,40	4,8	2,0
K.D Pişmiş(N)	58,8	50,7	39,50	30,55	23,30
K.M Ham (N/mm ²)	0,29	0,29	0,26	0,19	0,08
K.M Pişmiş (N/mm ²)	2,5	2,0	1,6	1,2	0,8

Standart ve Pegmatit ilaveli bünyelerin ısı özellikleri Çizelge 5.10'da belirtilmiştir.

Çizelge 5.10: Pegmatit ilaveli bünyelerin ısı özellikleri.

Termal özellik	Std	Peg%10	Peg%20	Peg%30	Peg%40
400 °C'deki Termal genişleme katsayısı ($10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	67,85	69,07	66,91	66,04	70,85
500 °C'deki Termal genişleme katsayısı ($10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	71,03	71,42	70,05	68,86	73,65
600 °C'deki Termal genişleme katsayısı ($10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	80,50	78,57	79,36	76,89	82,04
% Rutubet genişmesi	0,0215	0,0282	0,0195	0,0178	0,0140

5.2.3 Granitik hammadde ilaveli reçete

Hazırlanan standart ve granitik kayaç ilaveli reçetelerin seger formülasyonuna göre metal oksitlerin kütlece %'leri Çizelge 5.12'de, ergitici olarak etki gösteren metal I oksit ve metal II oksitlerin molce yüzdeleri Çizelge 5.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.11: Granit ilaveli bünyelerde ergitici bileşiklerin molce %'leri (RO: Metal I oksit R₂O: Metal II oksit).

RO-R ₂ O	Standart	Granit %10	Granit %20	Granit %30	Granit %40
CaO	0,866	0,831	0,798	0,768	0,741
MgO	0,058	0,052	0,047	0,042	0,037
Na ₂ O	0,005	0,027	0,048	0,067	0,084
K ₂ O	0,071	0,090	0,107	0,123	0,137
Toplam	1	1	1	1	1

Çizelge 5.12: Granit ilaveli bünyelerdeki bileşiklerin kütlece %'leri.

Metal Oksit	Standart	Granit %10	Granit %20	Granit %30	Granit %40
SiO ₂	63,74	64,58	65,41	66,62	67,02
Al ₂ O ₃	21,56	20,36	19,18	18,02	16,88
TiO ₂	0,96	0,87	0,78	0,69	0,60
Fe ₂ O ₃	1,99	1,81	1,62	1,44	1,27
CaO	9,77	9,73	9,69	9,66	9,62
MgO	0,47	0,44	0,41	0,38	0,35
Na ₂ O	0,06	0,35	0,64	0,92	1,21
K ₂ O	1,35	1,77	2,19	2,60	3,00

Çizelge 5.13: Granit ilaveli reçetelerin fiziksel ve reolojik özellikleri (Gr: Granit, Std: Standart).

Reçete özellikleri	Std	Gr%10	Gr%20	Gr%30	Gr%40
Viskozite (T°C)	17	17	17	17	16
Çamur yoğunluğu gr/lt	1655	1648	1657	1675	1677
Kaba kum 63µm (%)	2,42	2,3	2,1	2,31	2,37
Öğütme süresi (sn)	19	20	22	21	24
Bisküvi boyu(mm)	49,94	50,33	50,4	50,5	50,56
% Pişme küçülmesi	0,5	-0,28	-0,42	-0,62	-0,74
Görünen Gözeneklilik(P)	32,41	35,93	36,02	36,42	36,8
% Su emme	17,89	20,81	20,6	20,69	21,84
L	82,69	84,93	85,21	85,57	85,86
a	4,03	3,09	3,12	3,05	3,15
b	15,21	12,89	12,6	12,47	11,56

Çizelge 5.14: Granit ilaveli bünyelerin mukavemet değerleri(K.Y: Kırılma Yüğü, K.D: Kırılma Dayanımı, K.M: Kırılma Modülü, Gr:Granit, Std: Standart).

	Std	Gr %10	Gr %20	Gr %30	Gr %40
K.Y Ham (N)	4,40	3,60	2,93	2,81	0,9
K.Y Pişmiş(N)	36,80	26,0	23,2	20,5	17,07
K.D Ham (N)	7,04	5,7	4,66	5,6	1,44
K.D Pişmiş(N)	58,8	41,6	37,1	32,80	27,31
K.M Ham (N/mm ²)	0,29	0,24	0,17	0,22	0,06
K.M Pişmiş (N/mm ²)	2,5	1,60	1,5	1,3	1,12

Standart ve granit ilaveli bünyelerin ısı özellikleri Çizelge 5.15’de belirtilmiştir.

Çizelge 5.15: Granit ilaveli reçetelerin ısı özellikleri.

Termal özellik	Std	Gr %10	Gr %20	Gr %30	Gr %40
400 °C’deki Termal genişleme katsayısı (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	67,85	70,95	71,61	69,22	73,58
500 °C’deki Termal genişleme katsayısı (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	71,03	74,15	75,01	72,73	77,42
600 °C’deki Termal genişleme katsayısı (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	80,50	83,67	85,66	82,67	91,00
% Rutubet genişmesi	0,0215	0,0245	0,024	0,0076	0,0065

5.2.4 Volkanik hammadde ilaveli reçete

Volkanik kayaç ilaveli reçetelerin seger formülasyonuna göre metal oksitlerin kütlece %'leri Çizelge 5.17'de, ve metal I oksit ve metal II oksitlerin molce yüzdeleri

Çizelge 5.16: Volkanik hammadeli bünyelerde ergitici bileşiklerin molce %'leri.

RO-R ₂ O	Standart	V %10	V %20	V %30	V %40
CaO	0,866	0,825	0,788	0,754	0,723
MgO	0,058	0,050	0,043	0,037	0,031
K ₂ O	0,071	0,95	0,116	0,135	0,153
Toplam	1	1	1	1	1

Çizelge 5.17: Volkanik hammaddeli bünyelerdeki bileşiklerin kütlece %'leri.

Metal Oksit	Standart	V %10	V %20	V %30	V %40
SiO ₂	63,74	64,25	65,75	65,24	65,72
Al ₂ O ₃	21,56	20,55	19,55	18,57	17,61
TiO ₂	0,96	0,89	0,81	0,74	0,67
Fe ₂ O ₃	1,99	1,83	1,67	1,52	1,37
CaO	9,77	9,70	9,64	9,57	9,51
MgO	0,47	0,43	0,38	0,34	0,30
Na ₂ O	0,06	0,39	0,71	1,03	1,35
K ₂ O	1,35	1,87	2,38	2,88	3,37

Belirlenen reçetelere göre hazırlanan standart ve granit hammadde ilaveli reçetelerin fiziksel ve reolojik özellikleri Çizelge 5.18'deki gibi belirtilmiştir.

Çizelge 5.18: Volkanik hammaddeli reçetelerin fiziksel ve reolojik özellikleri (V: Volkanik, Std: Standart).

Reçete özellikleri	Std	V%10	V%20	V%30	V%40
Viskozite (T°C)	17	17	18	17	17
Çamur yoğunluğu gr/lt	1655	1661	1652	1663	1664
Kaba kum 63µm (%)	2,42	2,09	1,97	1,72	2,1
Öğütme süresi (sn)	19	18	19	18	19
Bisküvi boyu(mm)	49,94	50,19	50,32	50,45	50,52
% Pişme küçülmesi	0,5	0	-0,26	-0,52	-0,66
Görünen Gözeneklilik(P)	32,41	34,88	34,81	35,75	35,91
% Su emme	17,89	19,49	19,99	20,04	20,96
L	82,69	84,34	84,22	83,52	83,1
a	4,03	3,62	3,93	4,41	4,71
b	15,21	13,75	13,23	13,24	12,93

Çizelge 5.19: Volkanik hammadde ilaveli bünyelerin mukavemet değerleri(K.Y: Kırılma Yüğü, K.D: Kırılma Dayanımı, K.M: Kırılma Modülü, V:Volkanik, Std: Standart).

Mukavemet	Std	V %10	V %20	V %30	V %40
K.Y Ham Mukavemet(N)	4,40	4,2	3,6	3,41	2,6
K.Y Pişmiş(N)	36,80	32,40	31,9	29,9	23,4
K.D Ham (N)	7,04	6,7	5,7	5,4	4,1
K.D Pişmiş(N)	58,8	51,8	51,0	47,8	37,4
K.M Ham (N/mm ²)	0,29	0,27	0,23	0,22	0,10
K.M Pişmiş (N/mm ²)	2,5	2,1	2,1	1,9	1,5

Standart ve volkanik hammadde ilaveli bünyelerin ısı özellikleri Çizelge 5.20'de belirtilmiştir.

Çizelge 5.20: Volkanik hammadde ilaveli bünyelerin ısı özellikleri.

Termal özellik	Std	V % 10	V % 20	V % 30	V % 40
400 °C'deki Termal genişleme katsayısı ($10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	67,85	68,99	69,92	70,72	72,42
500 °C'deki Termal genişleme katsayısı ($10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	71,03	72,36	72,83	73,78	75,39
600 °C'deki Termal genişleme katsayısı ($10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	80,50	81,46	82,04	82,13	84,84
% Rutubet genişmesi	0,0215	0,0215	0,0275	0,0285	0,0291

5.2.5 Perlit hammadde ilaveli reçete

Hazırlanan standart ve perlit ilaveli reçetelerin seger formülasyonuna göre metal oksitlerin kütlece %'leri Çizelge 5.22'de, ergitici olarak etki gösteren metal I oksit ve metal II oksitlerin molce yüzdeleri Çizelge 5.21'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.21: Perlit ilaveli bünyelerdeki ergitici bileşiklerin molce %'leri (RO: Metal oksit R₂O: Metal II oksit).

RO-R ₂ O	Standart	Perlit % 10	Perlit % 20	Perlit % 30	Perlit % 40
CaO	0,866	0,830	0,797	0,767	0,739
MgO	0,058	0,053	0,049	0,045	0,042
Na ₂ O	0,005	0,026	0,045	0,063	0,079
K ₂ O	0,071	0,91	0,109	0,125	0,140
Toplam	1	1	1	1	1

Çizelge 5.22: Perlit ilaveli bünyelerdeki bileşiklerin kütlece %'leri.

Metal Oksit	Standart	Perlit % 10	Perlit % 20	Perlit % 30	Perlit % 40
SiO ₂	63,74	64,33	64,91	65,48	66,05
Al ₂ O ₃	21,56	20,45	19,35	18,25	17,17
TiO ₂	0,96	0,87	0,78	0,69	0,60
Fe ₂ O ₃	1,99	1,86	1,73	1,61	1,48
CaO	9,77	9,79	9,82	9,84	9,86
MgO	0,47	0,45	0,43	0,42	0,40
Na ₂ O	0,06	0,34	0,62	0,89	1,17
K ₂ O	1,35	1,80	2,25	2,69	3,13

Belirlenen reçetelere göre hazırlanan standart ve perlit ilaveli reçetelerin fiziksel ve reolojik özellikleri Çizelge 5.23'deki gibi belirtilmiştir.

Çizelge 5.23: Perlit ilaveli reçetelerin fiziksel ve reolojik özellikleri (V: Volkanik, Std: Standart).

Reçete özellikleri	Std	Perlit% 10	Perlit% 20	Perlit% 30	Perlit% 40
Viskozite (T°C)	17	17	17	16	16
Çamur yoğunluğu gr/lt	1655	1654	1652	1644	1645
Kaba kum 63µm (%)	2,42	2,05	2,11	2,19	2,06
Öğütme süresi (sn)	19	27	21	32	31
Bisküvi boyu(mm)	49,94	49,85	49,72	49,49	49,2
% Pişme küçülmesi	0,5	0,68	0,94	1,39	1,97
Görünen Gözeneklilik(P)	32,41	32,64	31,43	30,93	28,97
% Su emme	17,89	18,25	17,51	17,33	16,04
L	82,69	81,57	80,07	79,81	78,77
a	4,03	4,99	5,61	5,7	5,97
b	15,21	17,68,	18,97	18,98	19,12

Çizelge 5.24: Perlit ilaveli bünyelerin mukavemet değerleri(K.Y: Kırılma Yüğü, K.D: Kırılma Dayanımı, Kırılma Modülü: K.M, Gr:Granit, Std: Standart).

Mukavemet	Std	Perlit %10	Perlit %20	Perlit %30	Perlit %40
K.Y Ham (N)	4,40	3,02	2,26	2,1	1,74
K.Y Pişmiş(N)	36,80	36,31	38,03	38,13	38,79
K.D Ham (N)	7,04	4,83	3,62	3,36	2,78
K.D Pişmiş(N)	58,8	58,10	60,85	61,01	62,06
K.M Ham (N/mm ²)	0,29	0,21	0,17	0,1	0,2
K.M Pişmiş(N/mm ²)	2,5	2,36	2,5	2,48	2,62

Standart ve perlit ilaveli bünyelerin ısı özellikleri Çizelge 5.25’de belirtilmiştir.

Çizelge 5.25: Perlit ilaveli bünyelerin ısı özellikleri.

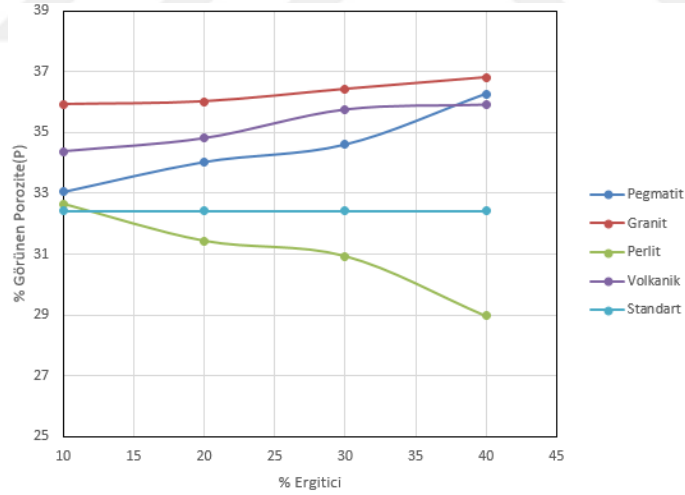
Termal özellik	Std	Perlit %10	Perlit %20	Perlit %30	Perlit %40
400 °C’deki Termal genişleme katsayısı (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	67,85	65,91	62,81	62,53	62,61
500 °C’deki Termal genişleme katsayısı (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	71,03	68,76	65,29	64,52	64,29
600 °C’deki Termal genişleme katsayısı (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	80,50	77,68	71,11	69,80	68,41
% Rutubet genişmesi	0,0215	0,0110	0,0115	0,0135	0,0151



6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1 Oluşturulan Reçetelerin Porozite, Su Emme, Mukavemet ve Pişme Küçülmesi Özellikleri

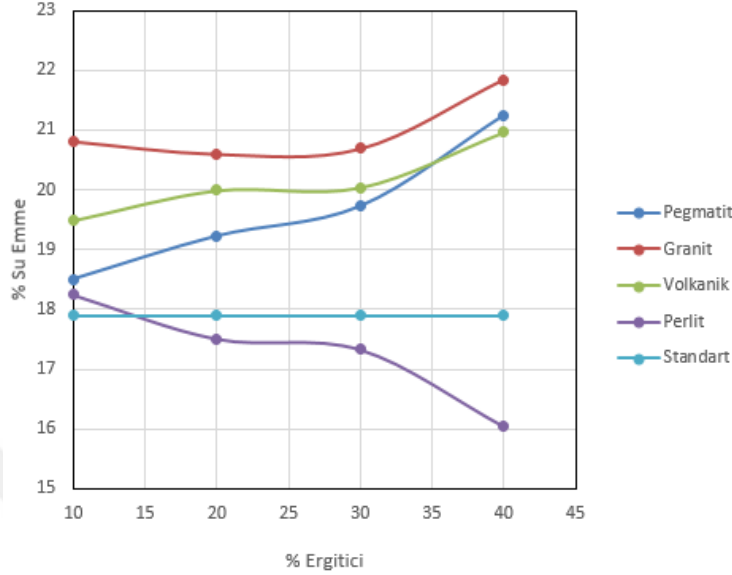
Şekil 6.1’de gösterilen % görünen porozite değerleri; pegmatit, granit ve volkanik ergitici kaynağı kullanılan bünyelerde ergitici oranı arttıkça % görünen porozite değerinde artış görülmektedir ancak perlit ergitici kullanılan bünyede kullanılan perlit oranı arttıkça görünen porozitenin azaldığı görülmüştür. Perlit bünyesindeki porozite miktarının azalma eğiliminde olması sebebi pişirme esnasında oluşan camsı fazın bünye içerisindeki boşlukları kapiler etkiyle doldurarak bünyenin yoğunluğunun artmasıyla açıklanabilir.[33-35]



Şekil 6.1: Oluşturulan bünyelerin % görünen porozite değerleri.

Şekil 6.2’de gösterilen % su emme değerlerinde ise görünen porozite değerleriyle paralel olarak pegmatit, granit ve volkanik ergitici miktarının artmasıyla su emme değerlerinde artış görüldüğü; perlit kullanılan bünyelerde ise perlit kullanımının artmasıyla su emme değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin poroz bir

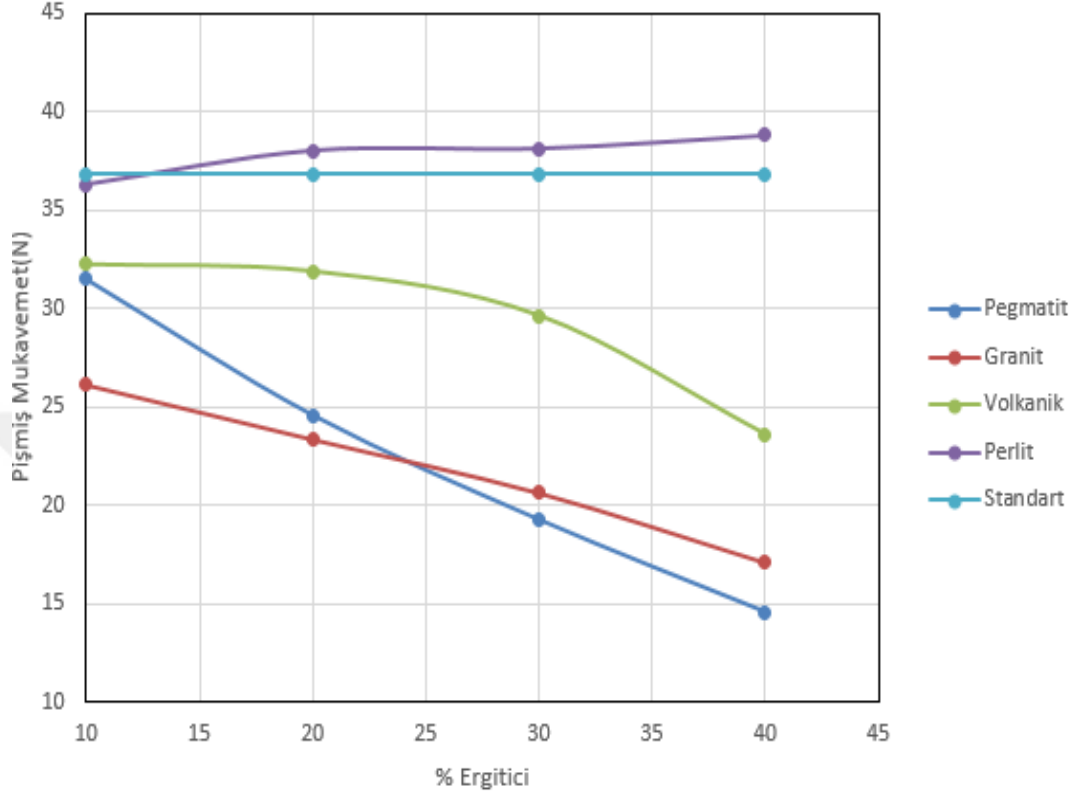
yapıya sahip olan duvar karosu bünyelerinin porozite miktarı arttıkça buna bağlı olarak bünyelerine aldığı su miktarının da artmasıyla açıklanabilir.



Şekil 6.2: Oluşturulan bünyelerin % su emme değerleri.

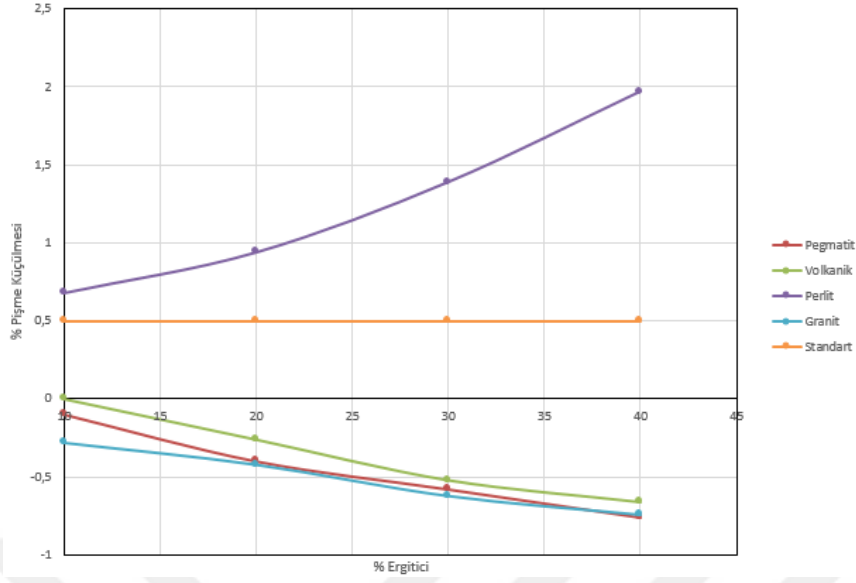
Şekil 6.3’de gösterilen Pişmiş mukavemet değerlerinde ise görünen porozite değerleri ve su emme değerlerinin karşılığı olarak pegmatit, granit ve volkanik ergitici miktarının artmasıyla mukavemet değerlerinde azalma görüldüğü; perlit kullanılan bünyelerde ise; artan perlit kullanımıyla mukavemet değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise poroz ve yüksek su emme oranına sahip olan duvar karosu bünyelerinin porozite miktarı ve su emme oranı artmasıyla birlikte bünyelerde tam olarak sinterleşmenin de gerçekleşmemesinden (bünyenin tam olarak oluşumunu gerçekleştirememesinden) ötürü mukavemeti düşük bir yapı oluşur. Kristalen dokudaki pegmatit, granit ve volkanik ergiticilerin reçetede duvar karosu pişirim şartlarında herhangi bir reaksiyona girmeden çıkması su emme ve porozite değerlerinin artışına ve mukavemetin düşmesine neden olmuştur. Camsı dokuya sahip perlitin düşük sinterlenme sıcaklığına sahip olduğundan dolayı duvar karosu pişme sıcaklıklarında kompozisyonda camsı faz oluşturmuş bu nedenle bünyelerin porozitesi ve su emme değerlerini düşürerek , mukavemet değerinin artmasına sebep olmuştur. Perlit içeriği arttıkça mukavemet değerinin artmasının bir diğer sebebi ise kullanılan diğer ergiticilere göre birbirinden bağımsız küresel porların daha fazla bulunmasından kaynaklıdır. Bununla birlikte bünyedeki camsı fazın etkisiyle viskozitede düşüşle

birlikte bünyedeki mukavemet artmıştır. Bu bağlamda elde edilen mukavemet sonuçlarının literatür çalışmalarıyla da benzerlik gösterdiği görülmektedir [36-38]



Şekil 6.3: Oluşturulan bünyelerin pişmiş mukavemet değerleri.

Şekil 6.4'te belirtilen bünyelerin % pişme küçülme değerleri incelendiğinde perlitli reçetelerin artan perlit oranına bağlı olarak pişme küçülmesinin arttığı ancak granit, volkanik ve pegmatitli reçetelerde ise bünyelerde pişme sonrası küçülmediği aksine büyüme gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebi 1130 °C sinterlenme sıcaklığına sahip perlitin fırın tepe sıcaklığı 1145 °C'ye ulaştığında sinterlemesini gerçekleştirmesi yani oluşumunun büyük bir kısmını tamamlamasından dolayıdır. Bunun da bir sonucu olarak bünyedeki poroz yapının azalmasından kaynaklı bünyelerde pişme sonrası küçülmenin gerçekleşmesidir. Granit, volkanik ve pegmatitli reçetelerde ham maddelerin ergime sıcaklıklarının 1200-1300 °C aralığında olmasından kaynaklı bu bünyelerde tam sinterleşme gerçekleşmemiştir. Dolayısıyla bünyelerin artan ergitici oranıyla birlikte porozite ve su emme değerleri buna bağlı olarak artış göstermiştir. Poroz yapının artmasından dolayı da bünyelerin pişme küçülmesinin aksine bünyelerin büyüdüğü gözlemlenmiştir.



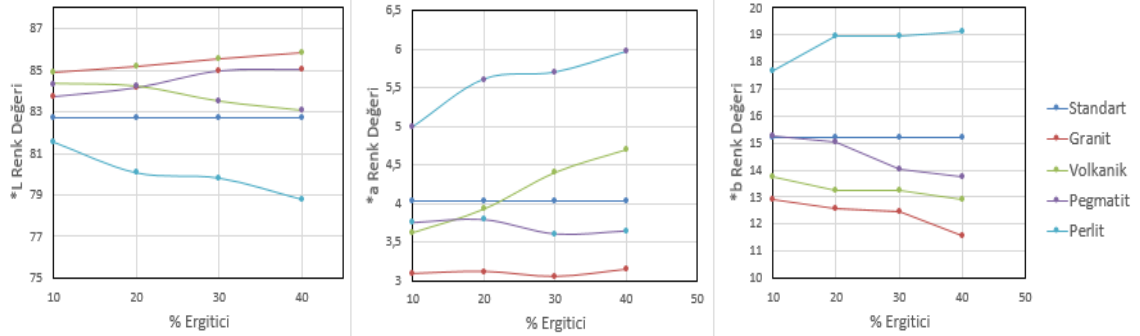
Şekil 6.4: Oluşturulan bünyelerin % pişme küçülmesi değerleri.

6.2 Kullanılan Ergiticilerin L, a, b Renk Değerlerine Etkisi

Oluşturulan bünyelerin renk L, a, b değerleri incelendiğinde; Şekil 6.5’de belirtilen L renk değerinin % ergitici oranı arttıkça özellikle perlit ergiticisinde önemli ölçüde L değerinde görece azalış bir diğer ifadeyle beyazlık değerinin azalma yönünde ilerlediği görülmüştür. Bunun sebebi; daha önce ölçümlenen perlit hammadesinin L değerinin 68,33 olmasından kaynaklı reçetelerde kullanılan perlit miktarın artmasına bağlı olarak L değerini azaltıcı yönde etkilediği görülmüştür. a Renk değerleri incelendiğinde volkanik kayaç ve perlit ergitici ilaveli reçetelerde kullanılan ergitici oranının artmasına bağlı olarak a değerinin arttığı yani bünyelerin kırmızı renge yaklaştığı görülmüştür. Diğer yandan granit ve pegmatit ilaveli ergitici oranı arttıkça a değerinin hemen hemen aynı seviyelerde kaldığı görülmüştür. b Renk değerleri incelendiğinde perlit ergitici oranı arttıkça b değerinde artış olduğu yani bünyede sarı renk oranının arttığı gözlemlenmiştir. Ancak granit, volkanik ve pegmatitli ergitici oranı arttıkça perlitin aksine b renk değerinin azaldığı yani bünyelerin mavi renk oranının arttığı görülmüştür.

Sonuç olarak reçetelerde kullanılan ergitici hammadde kaynaklarının L, a, b değerleri ve artan ergitici oranıyla birlikte reçeteden azaltılan kil ve kaolen L, a, b değerlerinin görece yakın olmasından dolayı granit, pegmatit ve volkanik ergitici ilaveli bünyelerin

L, a, b değerinin standart bünyeye göre çok fazla değişmediği, perlit ilaveli reçetede ise bu renk değerleri arasındaki farklılıktan dolayı L renk değerinde azalma, a ve b renk değerlerinde ise artış olduğu düşünülmektedir.



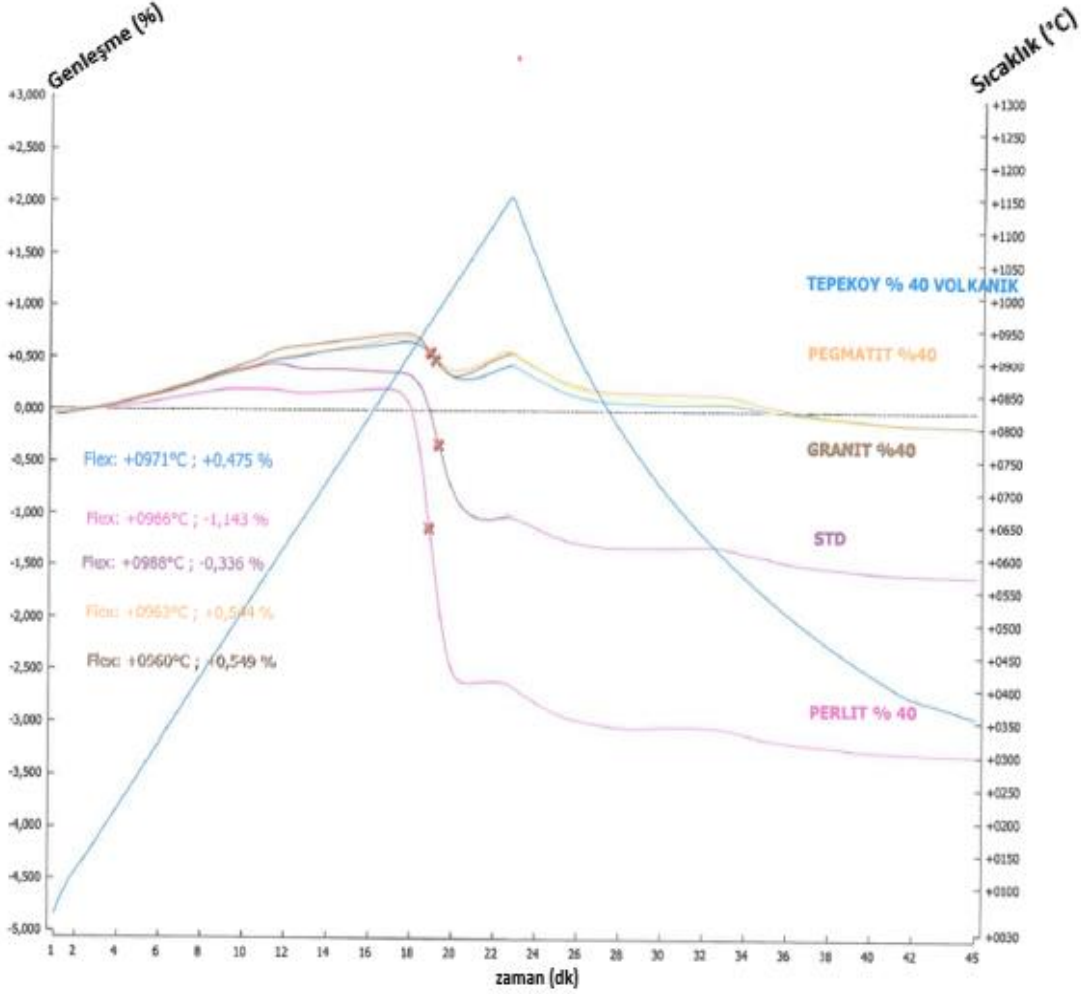
Şekil 6.5: Oluşturulan bünyelerin L, a, b renk değerleri.

6.3 Kullanılan Ergiticilerin Sinterleme Davranışları Üzerindeki Etkisi

Oluşturulan %40 ilaveli ergiticilere standart bünye karşılaştırmalı temassız (non-contact) optik dilatometre analizi uygulanmıştır. Temel olarak optik dilatometrenin amacı oluşturulan bünyelerin en hızlı sinterleşme sıcaklıkları olan flex noktaları ve bu bünyelerin bu noktadaki pişme küçülmeleri hakkında bilgi vermektedir. Şekil 6.5’de belirtilen standart bünyede sinterleşmenin gerçekleştiği en hızlı sıcaklığın 988 °C ve pişme küçülmesinin -0,336 % olduğu görülmüştür. Bununla birlikte % 40 perlit, granit, volkanik ve pegmatit ilaveli bünyelerin sinterleşmelerinin en hızlı gerçekleştiği sıcaklıklar olan flex noktalarının sırasıyla 966 °C, 960 °C, 971 °C, 963 °C’de gerçekleştiği görülmüştür. Sinterleşme sıcaklığında en fazla düşüşün (28°C) granit ilaveli bünyede gerçekleştiği görülmektedir. Flex noktalarında kullanılan ergiticilerin pişme küçülmeleri incelendiğinde %40 perlit, granit, volkanik ve pegmatit ilaveli bünyelerin sırasıyla -1,43%, +0,549%, +0,475%, +0,544% olduğu görülmüştür. Buna göre granit, volkanik ve pegmatitli bünyelerde sinterleşmeyle birlikte bünyelerin büyüme eğiliminde olduğu; standar ve perlit ilaveli bünyede ise bünyelerin küçülme eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. Perlitli bünyenin standart bünyeye göre genişleme miktarının daha düşük olmasının sebebi; flex noktasında ergiyip camı faz oluşturmasından kaynaklıdır. Granit, volkanik ve pegmatit ilaveli ergiticilerde ise bünyelerde bu hammaddelerin varlığından dolayı flex noktalarında reaksiyona girmemeleri bünyelerin hacimce genişmesine sebep olmuştur. Bununla birlikte elde

edilen sonuçlar flex noktaları incelendiğinde standart bünyeye göre flex noktalarının düştüğü sodyum feldspatların, potasyum feldspatlara göre sinterleşme sıcaklığını daha fazla düşürdüğü literatür çalışmalarıyla birlikte desteklenmiştir [39].

Numunelerin genişleme değerleri pişme küçülme değerleriyle mukayese edildiğinde ise verilerin birbirini doğrular nitelikte olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.6: %40 oranında kullanılan ergiticilerin temassız(non-contact) optik dilatometre analizi.

6.4 Ergiticilerin Rutubet Genleşmesi Özelliklerine Etkileri

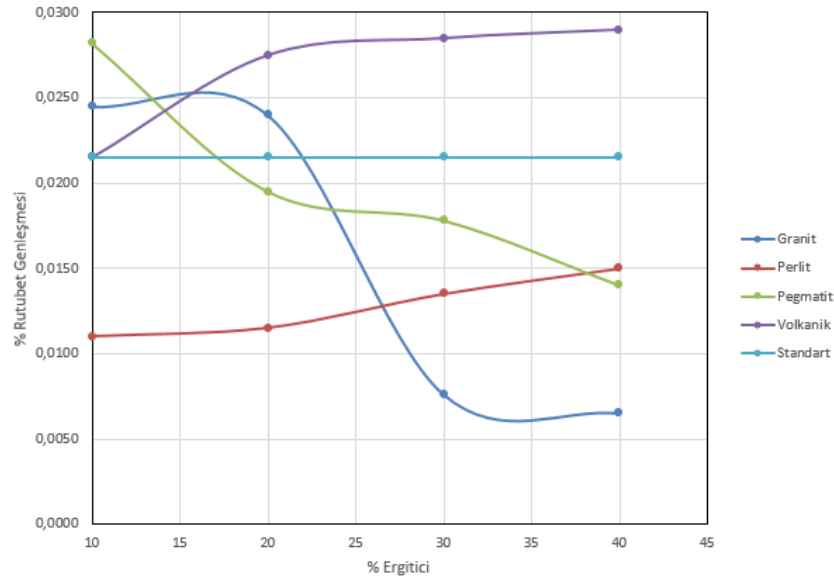
TS EN 10545-10'a göre duvar karosu bünyesinde rutubet genişmesi değerinin % 0,060'ın altında olması önerilmektedir [40]. Bu kritik değerın üstünde olması durumunda bünyenin nem alması sonucu düzlemden sapma, çatlama, karolarda uygulama sorunu gibi problemler oluşabilmektedir. Dolayısıyla duvar karosu

üretiminde rutubet genişmesi değerinin bu kritik değerin altında olmasına dikkat edilmelidir. Literatürde yapılan çalışmalarda rutubet genişmesini arttırıcı etki gösteren durumlar incelediğinde temel olarak ;

- Diğer fazlarla reaksiyona girmemiş CaO'in hacimsel genişmesiyle,
- Amorf camsı fazların suyla reaksiyona girmesi,
- Kalıntı Al₂O₃'ün nem ile teması,

sonucu rutubet genişmesini arttığı görülmüştür [41,42].

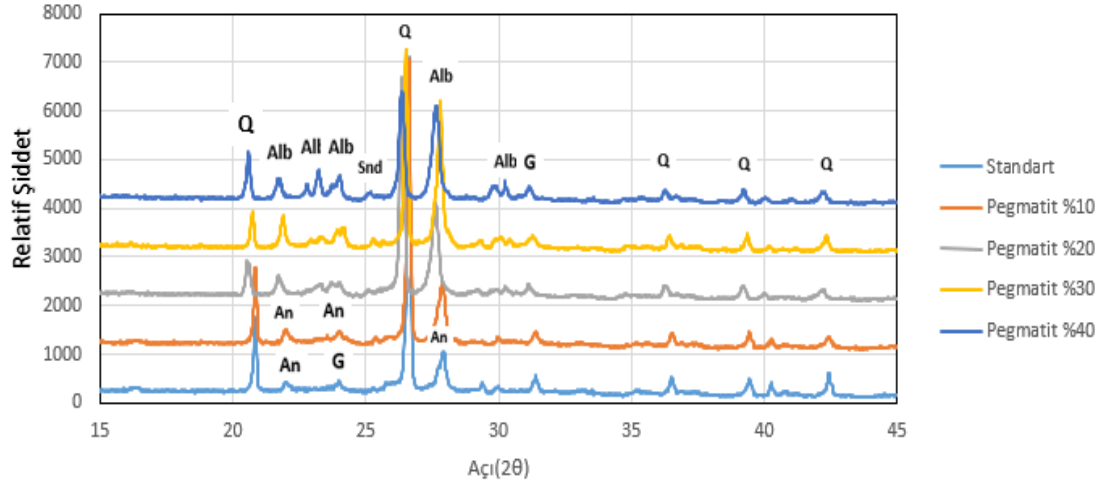
Şekil 6.7'de kullanılan ergitici kaynaklarının rutubet genişmesi üzerine etkileri incelendiğinde; perlit ergitici kaynağı miktarının bünyedeki miktarı arttıkça rutubet genişmesine az da olsa arttırıcı yönde etkilediği görülmüştür. Volkanik ergitici kullanılan bünyelerde ergitici oranı arttığında ise rutubet genişmesinin arttığı görülmüştür. Granit ve pegmatit ilaveli bünyelerde ise diğer ergiticilerden farklı olarak kullanılan ergitici miktarı arttıkça rutubet genişmesinin olumlu yönde azaldığı gözlemlenmiştir. % Ergitici miktarının artmasına bağlı olarak rutubet genişmesini arttırıcı yönde etki gösteren perlit ve volkanik ergitici ilaveli reçetelerde bu artışın sebebinin amorf camsı fazların suyla reaksiyona girmesi sonucunda oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 6.7: Oluşturulan bünyelerin % rutubet genişmesi değerleri.

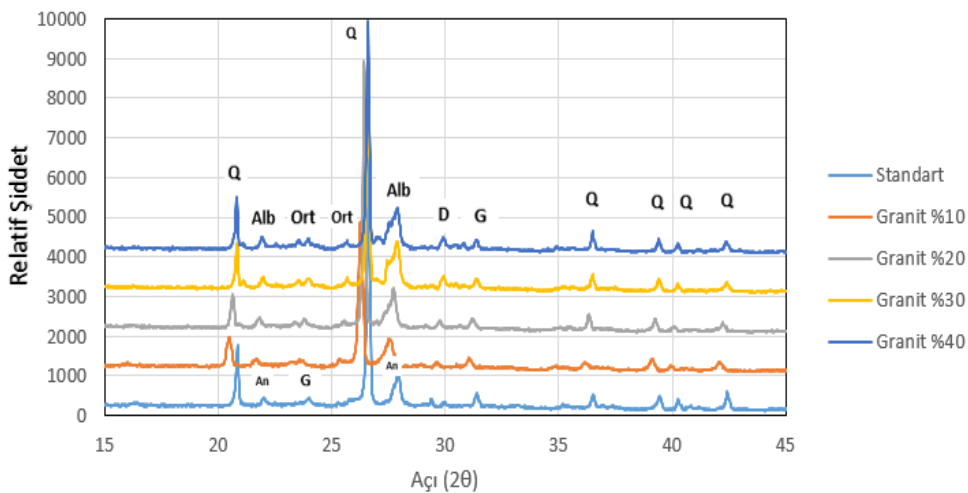
6.5 Oluşturulan Bünyelerin XRD Faz Analizleri

Şekil 6.8’de gösterilen standart ve pegmatit ilaveli bünyelerin XRD deseni incelediğinde; standart bünyede kuvars, anortit ve gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) fazları gözlemlenmiştir. Pegmatit ergitici oranının artmasıyla birlikte artan sodyum feldspat oranıyla birlikte kalıntı albit ve sanidin (KAlSi_3O_8) ve kuvars yapılarının varlığı gözlemlenmiştir.



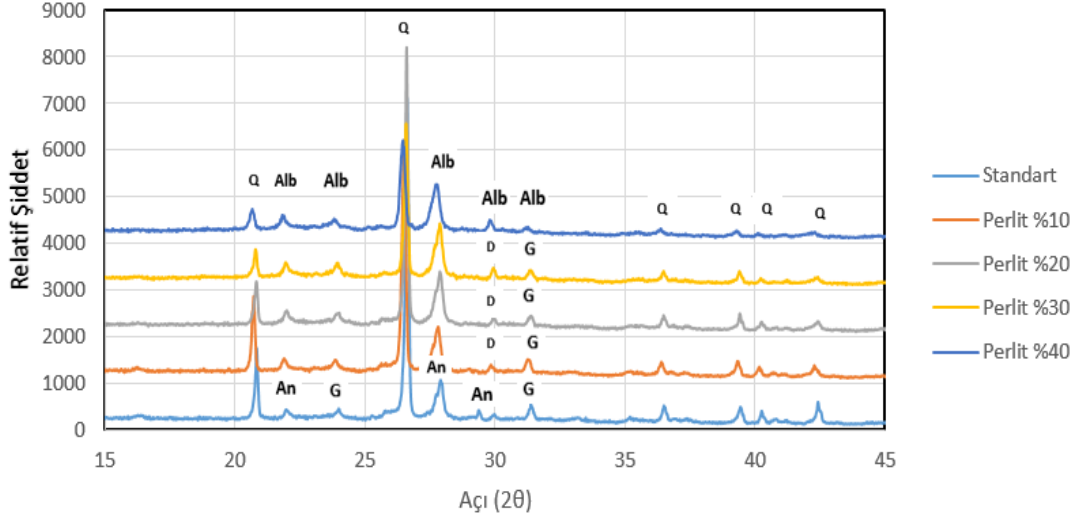
Şekil 6.8: Pegmatit ilaveli pişmiş bünyelerin XRD analizleri (Q: Kuvars, Alb: Albit, G: Gehlenit, An: Anortit, Snd: Sanidin).

Şekil 6.9’de gösterilen standart ve granit ergitici ilaveli bünyelerin XRD deseni incelediğinde; granit ergitici oranının artmasıyla birlikte granit ilaveli bünyelerde kalıntı albit, kalıntı ortoklaz ve kuvars fazlarının pik yaptığı görülmektedir.



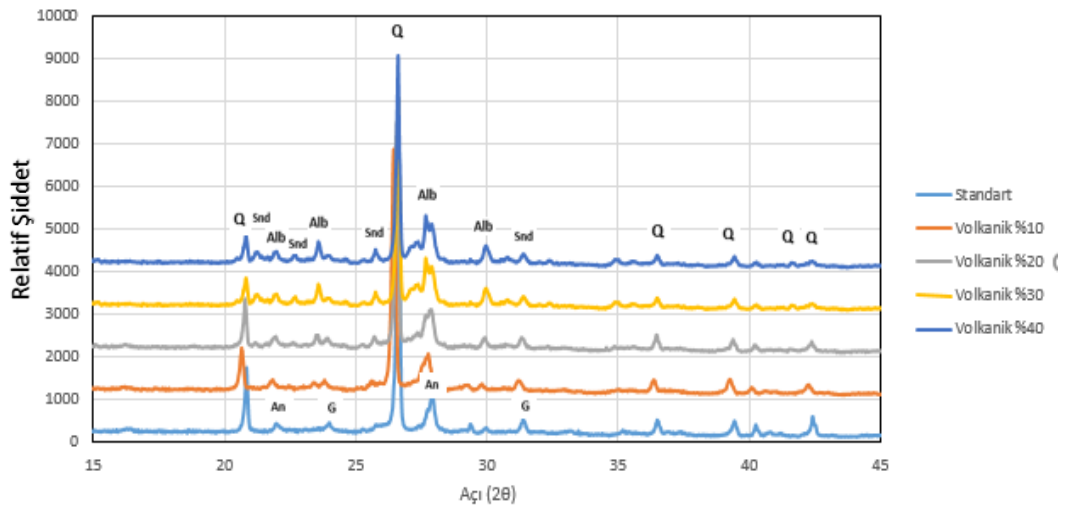
Şekil 6.9: Granit ilaveli pişmiş bünyelerin XRD analizleri (Q: Kuvars, Alb: Albit, G: Gehlenit, An: Anortit, Snd: Sanidin, Ort: Ortoklaz, D: Diopsit).

Şekil 6.10’de gösterilen standart ve perlit ergitici ilaveli bünyelerin XRD deseni incelediğinde; % 40 perlit ilaveli bünyede kalıntı albit ve kuvars fazı gözlemlenmiştir. Bünyedeki perlit kaynağı camsı(amorf) özellik gösterdiğinden dolayı bu ergitici oranının artmasıyla birlikte piklerdeki boyların kısaldığı ve genişliklerin arttığı gözlemlenmiştir. %10, %20 ve %30 perlit kayacı ilaveli bünyelerde farklı olarak diopsit ($MgCaSi_2O_6$) fazının da pik yaptığı görülmüştür.



Şekil 6.10: Perlit ilaveli pişmiş bünyelerin XRD analizleri (Q: Kuvars, Alb: Albit, G: Gehlenit, An: Anortit, D: Diopsit).

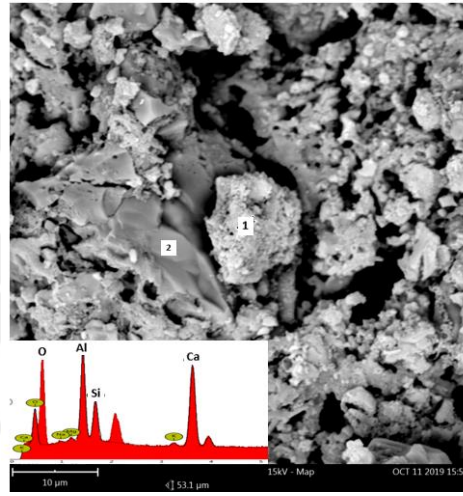
Şekil 6.11’de gösterilen standart ve volkanik ergitici ilaveli bünyelerin XRD deseni incelediğinde; volkanik ergitici oranının artmasıyla birlikte kalıntı albit, kalıntı sanidin fazlarının görüldüğü ve bu bölgelerde pik genişliklerin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.11: Volkanik hammadde ilaveli pişmiş bünyelerin XRD analizleri (Q: Kuvars, Alb: Albit, G: Gehlenit, An: Anortit, Snd: Sanidin)

6.6 Oluşturulan Bünyelerin Mikroyapısal İncelemeleri

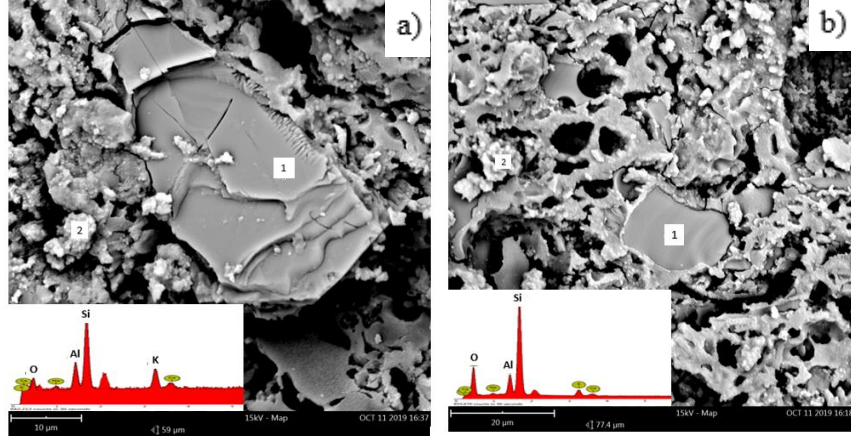
Oluşturulan standart ve %40 ergitici ilaveli bünyelerin mikroyapılarının gözlemlenebilmesi için yapılan kimyasal dağlama işleminden sonra kırık yüzeylerden 10 µm ve 20 µm büyütmedeki ikincil elektron görüntüleri ve EDX analizleri alınmıştır. Görüntülerde siyah bölgelerin bünyedeki porları temsil ettiği, Şekil 6.12’de 10 µm büyütmedeki SEM görüntüsü incelenen standart bünyede; 1 no.’lu faza yapılan EDX analizine göre yapının Ca, Al, Si, O içerdiği görülmüştür. Yapılan EDX analizine göre 1 no.’lu fazında anortit yapısı belirgin bir şekilde görülmektedir. 2 no.’lu fazda ise kuvars yapısı gözlenmiştir.



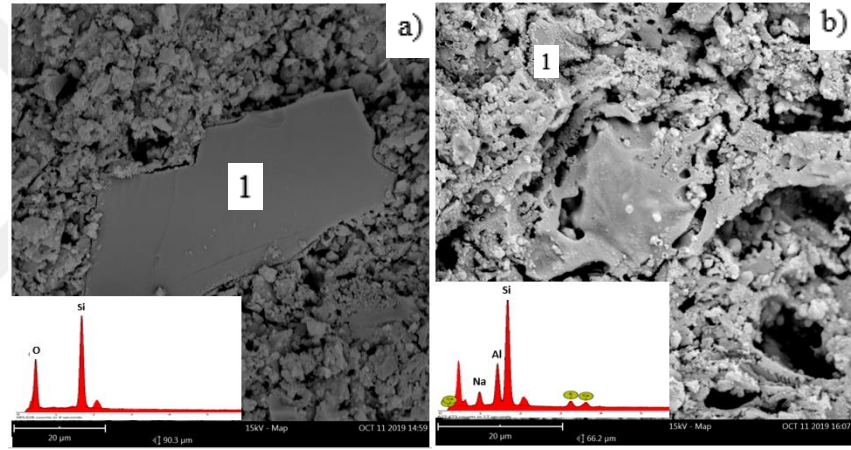
Şekil 6.12: Standart bünyenin 10 µm SEM görüntüsü ve EDX analizi.

Şekil 6.13a’da 20 µm büyütmedeki SEM görüntüsü incelenen % 40 volkanik ilaveli bünyede 1 no.’lu faza yapılan EDX analizine göre yapının Si, Al, O, K içerdiği bu doğrultu kalıntı sanidin fazı gözlenmiştir. 2 no.’lu fazda ise anortiti yapısı görülmektedir. Buna ek olarak ilgili SEM görüntüsüne göre diğer anortit yapılarının bünyedeki oluşumları da göze çarpmaktadır. Şekil 6.13b’de ise 20 µm büyütmedeki SEM görüntüsü incelenen %40 perlit ilaveli bünyede 1 no.’lu faza yapılan EDX analizinde yapının Si, Al, O içerdiği ve dolayısıyla kalıntı perlit oluşumu gözlenmiştir. 2 no.’lu fazda ise anortit yapısı gözlenmiştir. Şekil 6.14a’da incelenen %40 granit ilaveli bünyede 1 no.’lu faza yapılan EDX analizinde Si, O içeriklerinden dolayı yapının kuvars olduğu görülmektedir. Bünyenin SEM görüntüsü genel olarak incelendiğinde anortit ve kuvars fazlarının varlığı göze çarpmaktadır. Şekil 6.14b’de incelenen %40 pegmatit ilaveli bünyede 1 no.’lu faza yapılan EDX analizinde ise

yapının Si, Al, O, Na içerdiği bu doğrultuda bünyenin albit yapısının oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 6.13: %40 Volkanik ve perlit ilaveli bünyenin 10µm SEM ve EDX analizi a) %40 volkanik içerikli, b) %40 perlit içerikli.



Şekil 6.14: % 40 Granit ve pegmatit ilaveli bünyenin 20µm SEM ve EDX analizi a) %40 granit, b) %40 pegmatit içerikli.

Elde edilen SEM görüntüleri ve EDX analizlerine göre; oluşan fazların, yapılan XRD sonuçlarıyla paralel ve birbirlerini destekler nitelikte olduğu tespit edilmiştir. Ek olarak sonuçların doğruluğunun sağlanması adına çalışmada elde edilen SEM görüntüleri yapılan literatür çalışmalarıyla kıyaslandığında görüntülerin birbirini desteklediği görülmüştür [43].



7. GENEL SONUÇLAR

- Ergitici olarak kullanılan volkanik, granit, pegmatit, perlit hammaddeleri bünyelere %10, %20, %30, %40 oranlarında ilave edilerek hazırlanan tabletler kuru presleme yöntemiyle üretildikten sonra yapılan fiziksel, reolojik, mikroskobik ve mikroyapısal incelemelere göre aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.
- Ergitici olarak kullanılan alkalili hammaddelerin XRF analizi incelendiğinde Na_2O oranının %2,85-12,08 aralığında; K_2O oranının ise %2,92-5,82 aralığında değiştiği görülmüştür.
- Ergitici hammaddelere ve oluşturulan bünyelere uygulanan XRD analizlerine göre bünyelerdeki albit, anortit, kuvars, sanidin, ortoklazdan, gehlenit, diopsit ve camsı fazların varlığı gözlemlenmiştir.
- Ergitici ilaveli bünyelerin % görünen porozite değerleri standart bünye ile mukayese edildiğinde perlit oranı arttıkça % görünen porozite oranı azalırken; granit, volkanik ve pegmatit oranı arttıkça görünen porozite oranı artmıştır. Porozitede bu değişimin sebebi; kristalen dokudaki pegmatit, granit ve volkanik ergiticilerin reçetede duvar karosu pişirim şartlarında herhangi bir reaksiyona girmeden çıkmasından kaynaklı porozite değerlerinin artmasına neden olmuştur.
- Poroz bir yapıya sahip olan duvar karosu bünyelerinin porozite miktarı arttıkça buna bağlı olarak bünyelerine aldığı su miktarı da artmaktadır. Bu doğrultuda elde edilen % su emme değerleri de % görünen porozite sonuçlarına paralel olarak pegmatit, granit ve volkanik ilaveli bünyelerde artma eğiliminde ; perlit ilaveli bünyelerde ise azalma eğilimi göstermiştir.
- Mukavemet değerleri incelendiğinde su emme ve porozite değerlerine ters orantılı olarak perlit oranı arttıkça mukavemetin arttığı; granit, volkanik ve pegmatit oranı arttıkça ise azaldığı görülmüştür. Görünen porozitenin

artmasıyla bünyeler mukavemet özellikleri azalan yönde ilerlerler. Camı faz yapısına sahip olan perlit içeriği arttıkça mukavemet değerinin artmasının sebebi diğer ergiticilere göre birbirinden bağımsız küresel porlarından daha fazla bulunmasından kaynaklıdır. Bununla birlikte bünyedeki camı fazın etkisiyle viskozitede düşüşle birlikte bünyedeki mukavemet artmıştır. Bu bağlamda elde edilen mukavemet sonuçlarının literatür çalışmalarıyla benzerlik gösterdiği görülmektedir.

- % 40 perlit, granit, volkanik ve pegmatit ilaveli bünyelerin sinterleşmelerinin en hızlı gerçekleştiği sıcaklıklar olan flex noktalarının sırasıyla 966 °C, 960 °C, 971 °C, 963 °C’de gerçekleştiği görülmüştür. Sinterleşme sıcaklığında en fazla düşüşün (28°C) granit ilaveli bünyede gerçekleştiği görülmektedir. Flex noktalarında kullanılan ergiticilerin pişme küçülmeleri incelendiğinde %40 perlit, granit, volkanik ve pegmatit ilaveli bünyelerin sırasıyla -1,43%, +0,549%, +0,475%, +0,544% olduğu görülmüştür elde edilen sonuçlar aynı şekilde bünyelere yapılan pişme küçülmesi testleriyle paralel sonuçlar vermiştir.
- Granit, volkanik ve pegmatit ilaveli reçetelerde artan ergitici oranıyla birlikte reçeteden azaltılan kil ve kaolen L, a, b değerlerinin görece yakın olmasından dolayı bu bünyelerin L, a, b değerinin standart bünyeye göre çok fazla değişmediği, perlit ilaveli reçetede ise bu renk değerleri arasındaki farklılıktan dolayı L renk değerinde azalma, a ve b renk değerlerinde ise artış olduğu görülmüştür. Renk değerlerindeki koyulaşmanın en önemli sebebi Fe₂O₃ ve TiO₂ değerlerinin yüksekliğidir.
- Volkanik ergitici kullanılan bünyelerde ergitici oranı arttığında ise rutubet genişmesinin arttığı görülmüştür. Granit ve pegmatit ilaveli bünyelerde ise diğer ergiticilerden farklı olarak kullanılan ergitici miktarı arttıkça rutubet genişmesinin olumlu yönde azaldığı gözlemlenmiştir. Rutubet genişmesinin artmasının sebebi diğer fazlarla reaksiyona amorf camı fazların suyla reaksiyona girmesi sonucu olduğu düşünülmektedir.
- Standart ve pegmatit ilaveli bünyelerin XRD deseni incelediğinde; standart bünyede kuvars, anortit ve gehlenit (Ca₂Al₂SiO₇) fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Pegmatit ergitici oranının artmasıyla birlikte kalıntı albit ve sanidin (KAlSi₃O₈) yapılarının oluşumu, % 40 granit ilaveli bünyede kalıntı

albit, ortoklaz ve kuvars fazlarının pik yaptığı görülmektedir. % 40 perlit ilaveli bünyede kalıntı albit ve kuvars fazı gözlemlenmiştir. Bünyedeki perlit kaynağı camsı(amorf) özellik gösterdiğinden dolayı bu ergitici oranının artmasıyla birlikte piklerdeki boyların kısaldığı ve genişliklerin arttığı gözlemlenmiştir. volkanik ergitici ilaveli bünyede ise kalıntı albit, sanidin fazlarının aldığı ve bu bölgelerde pik genişliklerin arttığı gözlemlenmiştir.

- Yapılan mikroyapısal incelemelerde standart bünyede kalıntı anortit ve kuvars yapılarının varlığı göze çarpmaktadır. %40 volkanik ergitici ilaveli bünyenin SEM analizinde kalıntı sanidin ve kalıntı albit yapıları gözlenmiştir. %40 perlit ilaveli bünyede albit ve camsı fazların oluşumu görülmüştür. %40 granit ilaveli bünyede ise kuvars yapısının oluşumu görülmüştür. %40 pegmatit ilaveli bünyede; kalıntı albit ve kuvars fazlarının varlığı dikkat çekmektedir. Bünyelere yapılan mikroyapısal incelemeler ve XRD desenleri mukayese edildiğinde sonuçların birbirini desteklediği görülmüştür.
- Teknolojik özellikleri irdelenen bünyelerin sonuçlarına göre bünyelerde kullanılan ergitici hammaddelerin seramik duvar karosu üretiminde kullanılabilirdiği ve bu sonuçların TS EN 14411 standartlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür.



KAYNAKLAR

- [1] **Arcasoy, A.**,(1983). Seramik Teknolojisi. *Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Yayın No: 2: 2-3*
- [2] **Sevinç, M., Öksüz, C.**, (2014). Seramik Karo Uygulama Teknikleri 01. *Dr.(h.c) İBRAHİM BODUR KALESERAMİK EĞİTİM, SAĞLIK VE SOSYAL YARDIM VAKFI YAYIN NO: 4. 16-37*
- [3] **Kayacı, K.**, (2007). Karaköy Yöresi Mikrogranitin Jeolojisi ve Seramik Bünyelerdeki Kullanım Olanaklarının Araştırılması. *Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul.20*
- [4] **Dondi, M.**, (1994) Compositional parameters to evaluate feldspathic fluxes for ceramic tiles. *Tile & BrickInternational, 10. 77-84.*
- [5] **Plešingerová, B., Klapáč, M., ve Kovalčíková, M.**, (2002). Moisture expansion of porous biscuit bodies-reason of glaze cracking. *Ceramics - Silikaty.159-165*
- [6] **Sacmi.**, (2002). Applied Ceramic Technology, Volume 1, Editrice La Mondragora S.R.L., Imola, Italy, 318,11-24.
- [7] **Ibañez, A., Sandoval, F.**, (2002). Am. Ceram. Soc. Bull. 81. 53-55
- [8] **Vieira, C.M.F., Silva, P.R.N., Capitaneo, J.L., Monteriro, S.N.**, (2005). Rev. Mat. 10 526-536.
- [9] **Kırıkoğlu, M.S.**, (1990).Endüstriyel Hammaddeler.*İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları.*
- [10] **Sanchez, E., Garcia, J., Sanz, V., & Ochandio, E.**, (1990). Raw Material Selection Criteria for the Manufacturing of Ceramic Paving and Tiling. *Ceramics, 1.*
- [11] **Boch, P., Niepce, J. C.**, (2010). Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications. 102-103
- [12] **Temur, S.**,(1994). Endüstriyel Hammaddeler Kitabı, Konya.
- [13] **McLaughlin, D. E.**, (2008). The Formation History of Globular Clusters. 139
- [14] **Küçüker, A., Kayacı, K., Kara, A.**, (2008). Effect of Calcite Addition on Sintering Behaviour of a Model Ceramic Wall Tile Body
- [15] **Dondi, M.**, (2018). Feldspathic fluxes for ceramics: Sources, production trends and technological value. *Resources, Conservation and Recycling, 133(January),191 205.https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.02.027.*
- [16] **Erkan, Y.**, (2006). Magmatik Petrografi. *TMMOB - Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları:93*

- [17] **Pegmatit kayacı görüntüsü.** Erişim: 25.03.2020, www.sandatlas.org/pegmatite
- [18] **Rogers, W.Z.,** (2003). Feldspar& Nepheline Syenite,Ceramic Engineering Science Processing, 24
- [19] **Klein, G.,** (1998). Application of feldspar rawmaterials in the silicate industry, *Interceram*, 50. 8-11
- [20] **Perlit kayacı görüntüsü** Erişim: 25.03.2020 <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/feldispat>
- [21] **Amorós J.L., Orts M.J., Mestre S., Garcia-Ten J., Feliu C.,** (2010). Porous single-fired wall tile bodies: Influence of quartz particle size on tile properties. *Journal of the European Ceramic Society*, (30), 17–28
- [22] **Biffi, G.,** (2003). Book for the production of ceramic tiles. *Faenza (Gruppo Editoriale)*
- [23] **de Gennaro, R., Dondi, M., Cappelletti, P., Cerri, G., de' Gennaro, M., Guarini, G., Langella, A., Parlato, L., & Zanelli, C.** (2007). Zeolite-feldspar epiclastic rocks as flux in ceramic tile manufacturing. *Microporous and Mesoporous Materials*. 273-278.
- [24] **Ergul, S., Sappa, G., Magaldi, D., Piscella, P., Pelino, M.,** (2011) Microstructural and phase transformations during sintering of a phillipsite rich zeolitic tuff. *Ceramics International*, 37. 1843-1850.
- [25] **Escardino A., García-Ten J., Feliu C., Moreno A.,** (1996). (2010). Calcium carbonate thermal decomposition in white-body wall tile during firing. I. Kinetic study. *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 1989–2001
- [26] **Somiya, S.,** (2003). Handbook of Advanced Ceramic. Volume 1, *Elsevier Inc.*
- [27] **Sacmi Experimental Centre,** (1987). From technology through machinery to kilns for Sacmi tile : technological notes on the manufacture of ceramic tiles
- [28] **TS EN 144111/ Grup BIII (2006) ,** Kuru Preslenmiş Seramik Karolar
- [29] **TSE İnşaat Hazırlık Grubu,** (2000).TS EN ISO 10545-3
- [30] **TSE İnşaat Hazırlık Grubu,** (2014).TS EN ISO 10545-4
- [31] **Vokac, M., Klouzkova, A., Hanykyr,V., Bouska, P.,** (2009). Dilatometric analysis of ceramic roof tiles for determining irreversible moisture expansion. *Ceramics – Silikaty*.
- [32] **Tarhan, M., Tarhan, B.,** (2018) Perlit Kullanımının Seramik Duvar Karosu Teknik Özelliklerine Etkisi. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*
- [33] **Martin-Marquez, J., Ma. Rincon, J. Ma., Romero, M.,** (2008) Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. *Ceram. Int.*, 1867–1873.
- [34] **Sallam, E. M. H., Chaklader, A. C. D.,** (1985) Sintering characteristics of porcelain. *Ceram. Int.*, 11, 151–161

- [35] **Lu,P., Xu, X., Yi, W., German, R. M.,** (2001) Porosity effect on densification and shape distortion in liquid phase sintering. *Materials Science and Engineering*, 318, 111–121,
- [36] **Mukhopadhyay, T.K., Ghosh, S., Ghatak, S. ve Maiti, H. S.,** (2006) Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain. *Ceram. Int.*, 32, 871–876,
- [37] **Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L. ve Rambaldi, E.,** (2007) New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 1875–1881,
- [38] **Esposito, L., Salem, A., Tucci, A., Gualtieri, A. ve Jazayeri, S. H.,** (2005). The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles. *Ceram. Int.*, 31, 233–240,.
- [39] **Ryan, W.,** (1978). Properties of Raw Materials 2nd Edition. *Principal Lecturer Department of Ceramic Technology North Staffordshire Polytechnic*
- [40] **TSE İnşaat Hazırlık Grubu,** (2014). TS EN ISO 10545-10
- [41] **Akyar, Y.E., Kayac, K., Genç, Ş.C.,** (2018). Alkali Feldspar Granite From the Sarıhacılı (Yozgat) Region : Use in Wall Tile Ceramic Bodies and Effect on Moisture Expansion Value 1–12.
- [42] **Plesingerova, B., Klapac, M., Kovalcikova, M.,** (2002). Plesingerova B., Klapac M., Kovalcikova M., Moisture expansion of porous biscuit bodies - reason of glaze cracking. *Ceramics-Silikaty* 46 (4) 159-165.
- [43] **Küçükler, A.,** (2009). Porselen Karo Üretiminde Öğütme Verimliliği ve Üretim Süreçlerine Etkisileri. *Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı* 22:160–163.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Merih Anıl EMİR
Doğum Tarihi ve Yeri : 26.11.1992 – ZONGULDAK
E-posta : m.anilemir@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2020, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programı

