

**TC**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PORSELEN KARO VE ANORTİT MİNERALİ**  
**İLE GELİŞTİRİLEN KOMPOZİSYONA**  
**MAGNEZYUMLU KİL VE/VEYA HANDİT**  
**İLAVESİNİN TEKNOLOJİK ÖZELLİKLER**  
**ÜZERİNE ETKİSİ**

**M.SELÇUK KOCABAŞ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI**  
**DOÇ.DR.AHMET ÇAPOĞLU**

**GEBZE**  
**2007**

## ÖZET

**TEZİN BAŞLIĞI:** Porselen Karo ve Anortit Minerali ile Geliştirilen Kompozisyona Magnezyumlu Kil ve/veya Handit Minerali İlavesinin Teknolojik Özellikler Üzerine Etkisi

**YAZAR ADI:** M. Selçuk KOCABAŞ

Porselen karo son yıllarda çok popüler olan ve kullanımını gittikçe artan bir seramik üründür. Aynı zamanda yüksek derecede vitrifiye olmuş ürünlerdir. Bünye kompozisyonu genel olarak kaolinitik kil, feldspat ve kuvars-feldispatik kumlardan oluşur. Son on yılda porselen karo üretim hızının diğer seramik ürünlerden daha fazla artması ürünün estetik özelliklerinin yanı sıra teknik özelliklerinin artırılması yönündeki çalışmaları teşvik etmiştir.

Bu çalışmada endüstriyel porselen karo kompozisyonuna magnezyumlu kil ve handit minerali ayrıca doğal anortit minerali kullanılarak hazırlanan kompozisyona magnezyumlu kil ilavesinin porselen karo bünyelerinde etkisini incelemek için numuneler üç ayrı endüstriyel pişirim şartlarında sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin yoğunluk kazanımı, mukavemet, küçülme, su emme ve renk üzerindeki davranışları araştırılmıştır.

Porselen karo kompozisyonuna maksimum % 3 magnezyumlu kil ve handit ilavesi bünyenin teknolojik özellikleri üzerinde optimum sonuçlar ortaya çıkarmıştır. Benzer şekilde doğal anortit minerali ile geliştirilen kompozisyona maksimum % 3-4 magnezyumlu kil ilavesi 1185 °C ve 1205 °C sinterleme sıcaklığı arasında optimuma yakın sonuçlar ortaya çıkarmıştır.

## SUMMARY

**TITLE OF THESIS:** Effect of Addition of Mg-Clay/Huntite Mineral into the Composition Developed with Anortite and Porcelain Tile Composition on the Technological Properties

**AUTHOR NAME:** M.Selçuk KOCABAŞ

Porcelain tile is recently popular and commonly used ceramic product. Moreover, it is highly vitrified. The body composition generally consist of kaolinitic clay, feldspath and quartz- feldspatic sand. Since there is a bigger increase in porcelain tile production than others in the last decade, the studies on improving the technical and also aesthetical properties is stimulated.

In this study, to investigate the effect on the porcelain tile production of mg-clay and huntite addition into the industrial porcelain tile composition also mg-clay into composition which is prepared by using natural anorthite mineral, the samples are sintered in three different industrial firing conditions. Finally, flextural strenght, bulk density, firing shrinkage, water absorpsion and color analysis of the sintered samples were examined.

It was found that the addition of (max) % 3 mg-clay and huntite into the porcelain tile composition provides optimum result on the technological properties of the body. Also, the addition of % 3-4 mg-clay into the composition developed with natural anortite mineral results similarly between 1185-1205 °C sintering temperature range.

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bilgisinden istifade ettiğim hem konu seçiminde hem de tez çalışmalarımın yönlendirilmesinde desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLUNA teşekkür ederim.

Türk seramik sektörünün duayeni, sanayici ve işadamı Kale Grubu Şirketleri Kurucu ve Murahhas Aza'sı Sayın Dr. Hc. İbrahim BODUR bey'e teşekkür ederim.

Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik Sanayi A.Ş. Genel Müdürü Sayın Remzi GULA'ya, Yer Karosu Grup Müdürü Sayın Bedri KILIÇ'a, Sayın Ali KÜÇÜK, Sayın A. Kadir ŞEN'e ve Sayın Uğur TAŞKIRAN'a ayrıca laboratuarda çalışan teknisyen arkadaşlara teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim süresince benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Er Şirketler Topluluğuna ve Sayın Metin ERGENÇ'e teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında yanımda olan ve beni sürekli destekleyen aileme teşekkürü borç bilirim.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Genel Bilgiler	1
1.2 Literatür Taraması	2
1.3 Proje Amacı	8
2. ÜRETİM TEKNOLOJİSİ	9
2.1 Genel Bilgiler	9
2.2 Teknik Özellikler	9
2.3 Üretim Prosesi	12
2.3.1 Kompozisyonda Kullanılan Hammaddeler	12
2.3.1.1 Kil Grubu Hammaddeler	13
2.3.1.2 Kuvars Grubu Hammaddeler	14
2.3.1.3 Feldspat Grubu Hammaddeler	15
2.3.2 Masse Hazırlanması	16
2.3.3 Şekillendirme	19
2.3.4 Kurutma	20
2.3.5 Pişirme	22
2.3.6 Kalite Ayırma	24

2.3.7 Parlatma	24
2.3.8 Kareleme ve Pahlama	25
2.4 Porselen Karoların Avantajları	26
2.5 Teknik Bakış	26
2.6 Estetik Bakış	27
3. MATERYAL VE METOD	29
3.1 Giriş	29
3.2 Reçete Hazırlanması	29
3.3 Hammaddeler	30
3.3.1 Killer	30
3.3.2 Feldspat	33
3.3.3 Kaolen	35
3.3.4 Magnezyumlu Kil	38
3.3.5 Handit	38
3.3.6 Anortit Minerali	39
3.4 Öğütme	39
3.5 Granül Hazırlama	40
3.6 Disk ve Plaka Numunelerin Hazırlanması	40
3.7 Numunelerin Sinterlenmesi	40
3.8 Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu	41
3.8.1 Yoğunluk	41
3.8.2 Su Emme	41
3.8.3 Pişme Küçülmesi	42
3.8.4 X-Işınları Difraktometresi (XRD)	42
3.8.5 Eğme Mukavemeti	44

3.8.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	45
3.8.7 Renk Analizi	45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	46
4.1 Giriş	46
4.2 Sinterlenmiş Numunelerin Sonuçları	46
4.2.1 Endüstriyel Bünyeye Magnezyumlu Kil İlavesinin Sonuçları	46
4.2.2 Endüstriyel Bünyeye Handit İlavesinin Sonuçları	58
4.2.3 Doğal Anortit Minerali ile Geliştirilen Bünyeye Magnezyumlu Kil İlavesinin Sonuçları	69
5. İRDELEME	80
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	85

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	Derece Santigrat
°	Derece
%	Yüzde
MPa	Mega Paskal
L*	CIELAB uzay sisteminde beyazlık değeri
a*	CIELAB uzay sisteminde kırmızılık ve yeşillik değeri
b*	CIELAB uzay sisteminde sarılık ve mavilik değeri
<	Küçüktür
>	Büyüktür
mm	Milimetre
m	Metre
ISO	İnternational Standarts Organization
keV	Kilo elektron volt
gr	Gram
kg	Kilo Gram
dak	Dakika
cm <sup>3</sup>	Santimetre Küp
max	Maksimum
min	Minumum
µm	Mikron Metre
ρ	Yoğunluk
m	Kütle
r	Çap

h	Kalınlık
CIE	Commisison Internationale de l'Eclairage
J.C.P.D.S	Joint Community for Powder Diffraction Standarts
$\lambda$	X ışınlarının dalga boyu
n	Yansıma Derecesi
d	Kristaldeki Latis Düzlemleri Arasındaki Boşluk
$\theta$	Kırınım Açısı
S	Eğme Mukavemeti
P	Uygulanan kırılma kuvveti
L	Mesnetler arası mesafe
b	Plakanın genişliği
h	Plakanın kalınlığı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1. Slip Hazırlama Değirmeni	17
2.2. Püskürtmeli Kurutucu	18
2.3. Püskürtmeli Kurutucu Çıkışı	19
2.4. Hidrolik Pres	20
2.5. Dikey Kurutucu	21
2.6. Hızlı Pişirim Fırını	22
2.7. Elmas Takozlar	24
2.8. Genel Porselen Karo Üretim Şeması	28
3.1. Ukrayna kilinin X-Işınları Difraksiyonu	31
3.2. Ukrayna Kiline ait DTA/TG Eğrisi	32
3.3. Ukrayna Kiline ait Isıl Genleşme Grafiği	32
3.4. Feldspatın X-Işını Difraksiyonu	34
3.5. Feldspata ait Isıl Genleşme Grafiği	34
3.6. Feldspata ait DTA/TG Eğrisi	35
3.7. Kaolene ait X-Işını Difraksiyonu	36
3.8. Kaolene ait DTA/TG Eğrisi	37
3.9. Kaolene ait Isıl Genleşme Grafiği	37
3.10. X-Işınları Difraktometresi	43
3.11. Mukavemet Cihazı	44
4.1. Endüstriyel bünyeye magnezyumlu kil ilavesi ile yoğunluk değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	47

4.2. Endüstriyel bünyeye magnezyumlu kil ilave oranının yoğunluk kazanım üzerine etkisi.	48
4.3. % 3 Magnezyum kili ilaveli bünyelerin değişik sıcaklıklardaki porozite dağılımını gösteren SEM görüntüsü	49
4.4. Farklı oranlarda magnezyumlu kil içeren endüstriyel bün yelerin mukavemet değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	50
4.5. Endüstriyel bünyeye magnezyumlu kil katkı oranının mukavemet üzerine etkisi.	51
4.6. Farklı oranlarda magnezyumlu kil içeren endüstriyel bünye lerin pişme küçülmesi değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	52
4.7. Endüstriyel bünyeye magnezyumlu kil katkı oranının pişme küçülmesi üzerine etkisi.	52
4.8. Farklı oranlarda magnezyumlu kil içeren endüstriyel bünyelerin su emme değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	53
4.9. Endüstriyel bünyeye magnezyumlu kil katkı oranının su emme üzerine etkisi.	54
4.10. Farklı oranlarda magnezyumlu kil içeren endüstriyel bünye lerin beyazlık değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	55
4.11. Endüstriyel bünyeye magnezyumlu kil katkı oranının bünyenin beyazlık değeri üzerine etkisi.	55

- 4.12. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş endüstriyel bünyeye % 0-5 magnezyumlu kil ilavesi ile hazırlanan numunelerin X ışını kırınımı analizi 57
- 4.13. Endüstriyel bünyeye handit minerali ilavesi ile yoğunluk değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi. 59
- 4.14. Endüstriyel bünyeye handit minerali ilave oranının değişik sinterleme sıcaklıklarında yoğunluk kazanım üzerine etkisi. 59
- 4.15. % 3 Handit ilaveli bünyelerin değişik sıcaklıklardaki porozite dağılımını gösteren SEM görüntüsü 60
- 4.16. Farklı oranlarda handit minerali içeren endüstriyel bünyelerin mukavemet değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi. 61
- 4.17. Endüstriyel bünyeye handit mineral katkı oranının mukavemet üzerine etkisi. 62
- 4.18. Farklı oranlarda handit minerali içeren endüstriyel bünyelerin pişme küçülmesi değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi. 63
- 4.19. Endüstriyel bünyeye handit mineral katkı oranının pişme küçülmesi üzerine etkisi. 63
- 4.20. Endüstriyel bünyeye handit ilavesi ile su emme değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi 64
- 4.21. Endüstriyel bünyeye handit minerali katkı oranının su emme üzerine etkisi. 65

- 4.22. Farklı oranlarda handit minerali içeren endüstriyel bünyelerin beyazlık değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi. 66
- 4.23. Endüstriyel bünyeye handit minerali katkı oranının bünyenin beyazlık değeri üzerine etkisi. 66
- 4.24. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş endüstriyel bünyeye % 0-5 handit ilavesi ile hazırlanan numunelerin X ışınları kırınımı analizi 68
- 4.25. Doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye magnezyumlu kil ilavesinin yoğunluk üzerine etkisinin sıcaklığa bağlı değişimi 69
- 4.26. Doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye magnezyumlu kil katkısının ilave edilen yüzdeye bağlı olarak yoğunlukla değişimi 70
- 4.27. Doğal anortit minerali ile hazırlanan reçeteye % 3 Magnezyu kil bünyelerin değişik sıcaklıklardaki porozite dağılımını gösteren SEM görüntüsü 71
- 4.28. Farklı oranlarda magnezyumlu kil içeren doğal anortit mineralli bünyelerin mukavemet değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi. 72
- 4.29. Doğal anortit minerali ile geliştirilen bünyeye ilave edilen magnezyumlu kil oranına bağlı olarak mukavemet değerinin değişimi 73
- 4.30. Farklı oranlarda magnezyumlu kil içeren doğal anortit mineralli bünyelerin pişme küçülmesi değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi. 74
- 4.31. Doğal anortit minerali ile geliştirilen bünyeye magnezyumlu kil ilave oranına bağlı olarak pişme küçülmesinin değişimi 74

- 4.32. Doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye magnezyumlu kil ilavesinin su emme üzerine etkisinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi. 75
- 4.33. Doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye ilave edilen magnezyumlu kil oranına bağlı olarak su emme değerinin değişimi. 76
- 4.34. Doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye magnezyumlu ilavesine bağlı olarak beyazlık değerinin pişme sıcaklığına göre değişimi. 77
- 4.35. Doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye ilave edilen magnezyumlu kil oranına bağlı olarak beyazlık değerinin değişimi. 77
- 4.36. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş doğal anortit minerali kullanılarak hazırlanan reçeye % 0-5 magnezyumlu kil ilavesi ile hazırlanan numunelerin X ışınları kırınımı 79

## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo</b>	<b>Sayfa</b>
2.1. Düşük su emmeli porselen karoların fiziksel özellikleri	10
2.2. Kuru Preslenmiş düşük su emmeli porselen karoların özellikleri	11
2.3. Genel bir porselen karo kompozisyonu	12
2.4. Bünye hammaddelerinin kimyasal analizi	12
3.1. Endüstriyel porselen karo bileşimi	29
3.2. Doğal anortit minerali ile geliştirilen reçete bileşimi	30
3.3. Ukrayna kiline ait kimyasal analiz	31
3.4. Feldspatın kimyasal ve faz analizi	33
3.5. Kaolen'in kimyasal ve faz analizi	36
3.6. Magnezyumlu kil'e ait kimyasal analiz	38
3.7. Handit'e ait kimyasal analiz	38
3.8. Anortit mineraline ait kimyasal analiz	39
4.1. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş % 0-5 magnezyum kili ilaveli bünyelerin mikroyapılarında gelişen fazlar	56
4.2. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş % 0-5 handit ilaveli bünyelerin mikroyapılarında gelişen fazlar	67
4.3. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş doğal anortit minerali kullanılarak oluşturulan bünyeye % 0-5 magnezyumlu kil ilavesi ile hazırlanan numunelerin mikroyapılarındaki fazlar	78

# 1. GİRİŞ

## 1. 1. Genel Bilgiler

Porselen karo son yıllarda çok popüler olan ve kullanımı gittikçe artan bir seramik üründür. Son on yılda, porselen karo üretiminin büyüme hızı diğer seramik ürünlerden daha fazla arttı; artan estetik görünüşü ile birlikte mükemmel teknik özellikleri karo pazarında porselen karoya önemli bir rol sağladı. Aşınmaya karşı iyi direncine ilaveten, porselen karo kimyasallara karşı koyabilme kabiliyeti, son derece düşük su emme değeri, donma ve eğme testlerindeki mükemmel davranışı gibi pek çok özelliğine sahiptir.

Porselen karolar, cam-seramik fritler ve pigmentleride kapsayan kaolinitik kil, feldspat ve kuvars-feldispatik kumlardan oluşur. Bu sınıf karolar yaş öğütme, kuru presleme, hızlı kurutma ve maksimum 1190 – 1230 °C pişirim sıcaklığında pişirilmeye elde edilir.

Porselen karo yüksek olarak vitrifiye olmuş malzemelerdir. Buradaki vitrifikasyon kelimesi pişme üzerinde düşük porozite (<% 0,5) ve yüksek cam (>% 40) içeriği sağlayan ergimenin yüksek derecesini ifade eder. Porselen granit bünyenin ana faz kompozisyonu kuvars taneleri ve kapalı düzensiz şekilli porozitelerle birlikte heterojen camsı faz ve iğne şekilli mullit kristallerinden oluşur. ( Romero ve ark; 2005 )

Porselen karo bünyesi kompozisyonlarında kullanılan hammaddeler her birinin kendi spesifik fonksiyonu olan çeşitli mineral gruplarına bölünebilir. Plastiklik sağlayan killi hammaddeler ergitici mineralleri içeren plastik olmayan tamamlayıcı maddelerdir.

Kilsi mineraller illitik, kaolinitik veya montmorillonitik kökenlidir. Bunlar parçacık boyut dağılımı ve minerolojik bir fonksiyonu olarak plastik karakteristiğe sahiptirler.

Ergitici mineraller, feldspatlar ve feldspatitler, talk ve pegmatitleri içerir. Kuvars ve kuvarsitlerin ise yapısal bir fonksiyonu vardır.

Porselen karolar kil, kuvars ve feldspat'tan oluşur ve cam ve kristalin fazların karışımının oluşturmak için ısı işleme tabi tutulur. Pişirim esnasında oluşan reaksiyonların çoğu termodinamik dengeye varmayan prosesler tarafından yönetilir çünkü endüstriyel pişirim prosesi 1 saat gibi kısa sürede gerçekleştirilir. Son ürünün sinterleme esnasında tam olarak dönüştürülmemiş olan kuvars ve feldspat kristallerini içermesi yaygındır. (Leonelli ve ark; 2001)

Üç bileşenli porselen bünyeler için üçlü kompozisyon(kuvars, feldspat ve kaolin) sisteminin olduğu seramik çamurlar formüle edilir. Kristal ve camsı fazların oluşturduğu mikroyapı yüksek mekanik ve fiziksel özelliklere sahiptir. Porselen granit karo bünyelerin gerilimlere karşı dayanımı yüksektir.

## **1. 2. Literatür Taraması**

Porselen karolarla ilgili eskiye nazaran pek çok çalışma yapılmaya başlanmıştır. Gerek yüksek teknik özellikleri ve gerekse çok iyi estetik görünüşünden dolayı dünyadaki karo üreticilerinin üretimlerini bu yöne yönlentmeleri bu alandaki çalışmaların artmasını tetiklemiştir. Bu alandaki çalışmaların ekseriyeti üretim teknolojilerinin geliştirilmesi ve yeni hammaddeler kullanılarak maliyetin düşürülmesi yönündedir.

Dondi ve ark; (2001) porselen karo bünyelerin teknolojik davranışları üzerinde, sinterlemeyi artırıcı olarak, magnezyum silikatların etkisini incelemiştir. Üç farklı hammadde kompozisyonu hazırlamışlardır. Bunlar ; klasik endüstriyel bünye, ergitici olarak sodyum feldspat içeren bünye ve magnezyum kaynağı olarak feldspatın kısmen yerine talk ve klorit içeren iki alternatif kompozisyon oluşturulmuştur. Pişmiş standart bünye ile magnezyum katkılı bünye karşılaştırılmış ve sinterleme sonrası magnezyumlu bünyenin sinterleme süresince daha yüksek reaktivite

gösterdiği görülmüştür. Bu sonuçların yüksek sıcaklıklarda oluşan sıvı fazın düşük viskozite ve yüksek magnezyum değeri ile elde edildiği belirtilmiştir.

Chandra ve ark; (2005) termik santrallerde kömürün yakılmasından elde edilen uçucu kül bazlı seramik karolara talk ilavesi ile elde edilen kompozisyonun sinterlenme karakteristiğini incelemiştir. Termik santrallerden iki yıl boyunca uçucu kül örnekleri konileme ve yerleştirme metoduyla hazırlandı. Örneğin parça boyut analizi elek analiz metoduyla yapıldı. Hindistandan getirilen talk minerali küçük parçalara ayrılarak toz haline getirildi. Alkalin fosfatik bağlayıcı (SHMP) çalışmalarda kullanıldı. Uçucu kül fazla olan karışımlarda, iğne şekilli mullit ve rombohedral alüminyum fosfat fazların varlığı sinterlenen karo bünyelere mukavemet sağlamıştır. Talk ilavesiyle sillimanit konsantrasyonundaki düşüş ve sodyum magnezyum fosfat kristallerinin konsantrasyonundaki artış bünyenin mukavemetindeki artışa yol açmıştır. Talk miktarının artmasıyla, su emme değeri talk karışımında % 60 olduğu zaman, minimuma düşer ki bu değerden sonra tekrar artmaya başlamıştır. Örneklerin görünür yoğunluğunun kompozisyonda artan talk miktarı ile arttığı ve buna uçucu kül ile karşılaştırıldığında talkın daha yüksek yoğunluğu ve daha fazla yoğunlaşmasının sebep olduğunu bulmuşlardır.

Mukhopadhyay ve ark; (2005) normal porselen kompozisyonunda ( % 50 kil, % 25 feldspat ve % 25 kuvars ) kuvars yerine profilit ilavesi ile kompozisyondaki her bileşenin bünyenin teknolojik özellikleri (küçülme, yoğunluk, porozite, mukavemet, termal genleşme ve faz gelişimi ) ni pişme sıcaklığı ile bağlantılı olarak incelemiştir. Hazırlanan karışımlar 16 saat öğütüldükten sonra 53 mikron boyutuna getirilmiştir. Örnekler laboratuvar fırında 1150 – 1300 °C sinterleme sıcaklıklarında sinterlenerek numuneler hazırlanmıştır. % 15'e kadar profilit ilavesinin standart bünye ile karşılaştırıldığında pişme küçülmesini % 6 azalttığı ve mukavemeti % 29 arttırdığı görülmüştür. Profilit ilavesi ile mukavemetteki artış birbiri ile kenetlenerek yapı içinde bir ağ oluşturan ikincil mullitin artan miktarı ve azalan kuvars içeriği ile yapıdaki streslerin uzaklaştırılmasından dolayı

olduğu sonucuna varılmıştır. Profilitin kuvarsa nazaran eriyik içinde daha iyi çözündüğü görülmüştür. Optimum % 15 ' e kadar profilitin porselen kompozisyonunda kuvars yerine kullanılabilirliği ortaya konmuştur.

Raimondo ve ark; ( 2005 ) TV/PC katodik tüp ve ekran camlarının ( % 5 ve 15 ) ergiticilerin ( özellikle sodyum feldspat ) kısmen yerine tipik bir porselen granit bünyeye ilavesiyle bünyenin sinterlenme davranışı ve teknolojik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Günümüzde bilgisayar ve televizyon tüketiminin artması bu ürünlerin atıklarının teknik ve ekonomik olarak geri dönüştürülmesini gerektirir. Bunun için hazırlanan iki farklı bünye kompozisyonuna % 5 ve % 15 oranında geri dönüştürülen atık ilave edilmiş ve 1180 – 1220 °C sıcaklık pişirinde sinterlenmiştir. Atık içeren bünyelerin sinterlenme davranışı yanı sıra sinterleme esnasında oluşan sıvı fazın faz kompozisyonu, mikroyapısı ve fiziko-kimyasal özelliklerini incelemiştir. Hazırlanan kompozisyonlarda camın varlığı endüstriyel bünye ile benzer teknik ve mekanik özellikler sağlar. Özellikle katodik tüp camı bünyede % 5 olduğu zaman maksimum yoğunlaşma sıcaklığının ve aktivasyon enerjisinin düşmesine sebep olur. Bunun sonucunda geri dönüştürülen cam türlerinin her ikisinin de bünyenin fiziksel ve teknik özelliklerini pozitif yönde etkilediğini ortaya koymuşlardır.

Kumar ve ark; (2004) uçucu baca küllerinin (% 5-15) porselen bünyeye ilavesi ve bu katkının bünyenin fiziko – kimyasal özellikleri üzerinde etkisini incelemişlerdir. Her karışımdan 5 kg hazırlamışlardır ve 1150 – 1300 °C pişirim sıcaklıklarında sinterlenmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda kuvars yerine baca külünün etkisi küçülme, yoğunluk, porozite ve eğme mukavemetinin ölçülmesiyle araştırılmıştır. Sinterlenen bünyelerde mullit ve kuvars içeriğinin sayısal tahmini XRD ile yapılmış ve bünyelerin mikroyapıları elektron mikroskobu ( SEM ) ile incelenmiştir. Ortaya çıkan sonuçlar uçucu baca külü içeren bünyelerin bütün pişirim sıcaklığı aralığında (1150-1300 °C) daha yüksek yoğunluk (max 2,46 g/cm<sup>3</sup>) elde ettiğini ve geleneksel porselen kompozisyonundan daha erken olgunlaştığını göstermiştir. % 15 uçucu baca külü içeren bünyenin maksimum eğme mukavemetini (70,5 Mpa) 1300 °C

de elde ettiğini oysa ki standart porselen bünyenin bu sıcaklıktaki eğme mukavemetinin (61,1 Mpa) olduğu bulunmuştur. XRD incelemeleri uçucu baca külü içeren bünyelerde daha yüksek mullitleşmeyi açığa çıkarır. SEM incelemeleri (1300 °C de) camsı ana yapı içine gömülü olan ikincil mullit ve kuvarsın varlığını gösterir. Ana yapı içindeki ince boyutlu iğnemsî mullit tanelerinin daha uniform dağılması ve birbirleriyle daha iyi kenetlenmeleri elde edilen yüksek mukavemeti gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

Venugopal ve ark; (2002) geleneksel beyaz ürün bünye kompozisyonunun mikroyapı ve termo – mekanik özellikleri üzerinde kuvarsın yerine silika füme (SF) katkısının etkilerini araştırmışlardır. Silika füme büyük hacimli faz fazından toplanan ve yüksek sıcaklıklarda oluşan anhidroz amorfsu silikadır ve mikron altı tane boyutu ile karakterize edilir. 1,5 cm çapında 15 cm uzunluğunda silindirik şekilli çubuklar vakum ekstrüzyondan çıkarıldı ve 1100 – 1300 °C sıcaklık aralığında sinterlendi. Sinterlenen örneklerin küçülme, su emme, mukavemet, yoğunluk ve porozite gibi pişmiş özellikleri belirlendi. Ana kristalin fazlar XRD ve mikroyapı analizi SEM ile yapıldı. Mekanik mukavemetteki görülebilir artış (10.0 + 0.5 %) 50 C olgunlaşma sıcaklığının düşmesi ile bünye kompozisyonundaki kuvars yerine % 10 silika füme katkısı ile gözlemlendi. Oysa ki % 25 silika füme katkısı olgunlaşma sıcaklığını 100°C düşürmüştür. Mukavemetteki artış kompozisyondaki serbest kuvars içeriğinin azalmasının yanı sıra malzemenin gerçek porozitesindeki azalmaya istinat edilebilir. 1250 °C de olgunlaşan standart bünye ile karşılaştırıldığında 1150 °C de olgunlaşan % 25 silika füme katkılı bünyenin 600 °C de % 34 ısıl genişmesinin düştüğü ölçülmüştür. Bu sonuçlardan beyaz ürün kompozisyonunda kuvars yerine silika füme ilavesinin vitrifikasyon sıcaklığını düşürdüğü böylece yakıt tüketimini azaltabileceği ve üretim maliyetinin düşürülebileceğini ortaya koymuşlardır.

F. Matteuchi ve ark; (2002) son birkaç yılda artan atık camları değerlendirme çabalarından dolayı porselen bünyelerde soda-kireç camının ham madde olarak kullanılabilmesini araştırmışlardır. Seramik karo

üretimindeki atık cam geri kazanımının kullanılabilirliği karo üretim prosesinin laboratuvar simülasyonu ve pişmiş ve pişmemiş ürünün teknik karakterizasyonu ile değerlendirilmiştir. Float ve konteynır camından elde edilen iki atık porselen granit bünyeye % 5 ve 10 oranında feldspat yerine ilave edildi. Bünyeler laboratuvar şartlarında yaş öğütülüp granül toz haline getirilmiştir. Laboratuvar tipi preste şekillendirildikten sonra 1120 – 1200 °C pişirim sıcaklığında sinterlenmiştir. İlave edilen bünyelerin teknik, mekanik ve tribolojik özellikleri atık içermeyen bünye ile karşılaştırılmıştır. Kompozisyonda soda – kireç camının etkisini geniş bir şekilde araştırmak için bünyelerin sinterlenme davranışına önem verilmiştir. Soda – kireç camının yarı mamül ürün üzerinde hiçbir etkisi olmamasına rağmen pişme davranışını, artan küçülme ve kapalı porozitede, azalan açık porozite ve yoğunlukta ve mekanik ve tribolojik performansın düşmesinde etkili olmuştur. Atık cam sinterleme esnasında sinterleme kinetiğini artıran daha bol miktarda ve daha az viskoz sıvı faz oluşturarak mullitin kısmen çözünmesini ve kuvarsın daha etkili ergimesini sağlamıştır. Sonuç olarak porselen granit bünyelerde soda – kireç camının (% 5 ve daha az) tolere edilebilir modifikasyonlarla küçük miktarda kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır.

Tucci ve ark; (2005) porselen karo bünyesinde, ergitici ajan olarak, nefelinli-syenitin kullanıma olasılığını araştırmışlardır. Standart olarak seçilen porselen karo bünyesine % 5, 10 ve 15.6 oranlarında feldspat yerine nefelinli-syenit ilave edildi. Numuneler klasik karo prosesine göre laboratuvar şartlarında hazırlandı ve sinterleme davranışını görmek için farklı sıcaklıklarda pişirildi. Sinterlenen örnekleri karakterize etmek için su emme ve toplam porozite, mikroyapı incelemesi için SEM, yüzey sertliği için Vickers sertlik testi, mukavemet için üç nokta eğme deneyi, minerolojik kompozisyon Rietweld metodu ile belirlendi. Bünyede % 5 nefelinli-syenit kullanımı en iyi sonuçları vermiştir. Sonuç olarak, nefelinli-syenitin varlığının uluslararası standartların gerektirdiği su emme değerine varmak için gerekli sinterleme zamanını düşürerek sinterleme davranışını olumlu yönde

etkilediğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca mikroyapı daha homojen ve mekanik özellikler artmıştır.

Ferreira ve ark; (2004) porselen karo bünyelerinde ham madde olarak granit atıklarının ilavesinin potansiyel yararını araştırmışlardır. Granit endüstrisinin son yıllarda artmasından dolayı parlatma taşlarından gelen kesici çelik bıçaklar, aşındırıcı metalik uç ve sert malzemelerin aşınma kalıntısı ile kesilen granit taşlarının kalıntılarının karışımı olan granit atığın hem çevresel hemde ekonomik bakımdan geri dönüşüme tabi tutulması önem arz etmektedir. Granit atık tozların karışımıyla hazırlanan 14 farklı kompozisyon laboratuvar şartlarında karıştırılıp, granül haline getirildikten sonra preslenip laboratuvar tipi fırında farklı sıcaklıklarda (1140, 1180 ve 1200 °C) sinterlendi. Ayrıca granit atık tozların şekillenebilirlik kabiliyetini öğrenebilmek için endüstriyel ekstrüzyon makinasından çıkan numunelere plastiklik testi (Pfefferkorn) yapıp endüstriyel fırında (1185 °C) pişirildi. Sinterlenen numunelerin bulk yoğunluğuna Arşimet metodu, parça boyut dağılımına light scattering (Coulter LS 230), kristal fazlara XRD (X-Ray Diffraction), kimyasal kompozisyona XRF (X-Ray Fluorescence), sıcaklık karşısındaki ısıl davranışlarına DTA, TG ve Dilatometre ve mikroyapı SEM ile karakterize edildi. Proses esnasındaki faz dönüşümünü anlamak için çubuklar soğuk suya hızla daldırılıp (Quenching) çıkarıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda granit atığın uygun miktarda bünyeye ilavesi süper özellikler ortaya çıkarabilir; özellikle su emme (% 0,07) ve eğme mukavemeti (>50 Mpa). Granit atık ilavesinin proses hattı boyunca maliyetli modifikasyonlara gerek duymadan üretimin bütün aşamaları boyunca yoğunluk, küçülme ve plastiklik üzerinde ihmal edilemez bir etki yaptığını bulmuşlardır.

Leonelli ve ark; (2000) düşük maliyetli hammadde kullanımının porselen karoların mekanik mukavemetini arttırıp arttırmayacağı ve buna bağlı olarak porselen granit karoların faz gelişimi ve mikroyapı karmaşıklığını incelemişlerdir. İki endüstriyel formülasyon, biri yüksek aşınma direncine sahip ve diğeri yüksek kopma modülü (MOR)'ne sahip olan, sıcaklık ile faz

gelişimi incelenmiştir. Örnekler artan mekanik özelliklerin gelişimine etki eden kırılma mekanizmasının oluşumu ve onların mikroyapısal özellikleri hakkında bilgi elde etmek için araştırılmıştır. Kuvars, mullit ve kyanit'in başlangıç kompozisyonuna ayrı ayrı ilave edildiği üç yeni formülasyon hazırlanmış ve bunların sinterlenme karakteristikleri incelenmiştir. Sonuç olarak eğme mukavemeti ve aşınma direnci söz konusu olduğunda mullit ve kyanit ilaveli formülasyonların mekanik özellikler üzerinde farkedilir bir artış gösterdiğini bulmuşlardır.

### **1. 3. Proje Amacı**

Kaplama malzemeleri sektöründeki son 10 yıldaki artış ve bu ürün grubundaki porselen karoların pazarda gittikçe artan talebi üreticilerin bu ürünün teknik özelliklerinin daha iyi olmasına ve estetik görünüşüne önem vermeye teşvik etmiştir. Bu sayede porselen karo üzerinde yapılan çalışmalar devam etmektedir.

Bu projenin amacı; endüstriyel porselen bünyeye magnezyumlu kil ve handit ilavesi ayrıca doğal anortit minerali ile geliştirilen bünyeye magnezyumlu kil katkısının bünyenin teknik özellikleri ( küçülme, su emme, yoğunluk, mukavemet ve renk değerleri ) üzerindeki etkisi araştırılacaktır.

Deneyisel çalışmalarda, endüstriyel porselen granit karo bünyesine değişen oranlarda (% 0-5) magnezyumlu kil ve handit minerali ilave edilecek ayrıca doğal anortit minerali ile oluşturulan porselen granit karo bünyesine değişen oranlarda (% 0-5) magnezyumlu kil ilave edilecektir. Öğütme ve akabinde kuru granül eldesinden sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenerek elde edilen pişmiş bünyeler üzerinden pişme küçülmesi, su emme, pişmiş yoğunluk, eğme mukavemeti ve beyazlık ölçümleri gerçekleştirilecektir. Ayrıca bünyelerin mikroyapıları x- ışınları ve taramalı elektron mikroskobu ile incelenerek özellik yapı ilişkisi kurulmaya çalışılacaktır.

## 2. ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

### 2. 1. Genel Bilgiler

Porselen karolar son derece sert, yüksek yoğunluklu ve su emmesi % 0,5 yada daha az 1200-1230 °C sıcaklık aralığında hızlı pişirilebilir elde edilen vitrifiye olmuş ürünler olarak tanımlanır.

Seramik karo endüstrisindeki porselen karolar pazarda önemli bir yer elde etmişlerdir. Porselen karolar ergiticilerin (talk, sodyum, potasyum feldspat, borat ve nefelinli siyenit) büyük miktarda kullanılmasından elde edilir. Kullanılan hammaddelerin yüksek fiyatı nihai ürünün maliyetine daha da dikkat edilmesini gerektirir. Karo üreticileri üretim teknolojilerini daha ucuz alternatif ham madde çalışmalarını yapmaya yöneltmişlerdir.

Bu bölümde porselen karo ile ilgili genel bilgiler verilip bu ürünlerin teknolojik özellikleri, üretim aşamaları ve bu ürünlere teknik ve estetik bakışı hakkında bilgiler verilecektir.

### 2. 2. Teknik Özellikler

Porselen karo kompakt ve iyi vitrifiye olmuş bir üründür. Buradaki vitrifikasyon terimi camlaşma ifadesi taşır. Yani sinterlenme sırasında yoğunluk kazanımında etkin olan viskoz sinterleme mekanizmasıdır. Bünyedeki camsı fazın miktarı özellikler açısından önemlidir. Camsı fazın miktarı, pişmiş ürünlerdeki açık porozitenin neredeyse "0" düzeyine ulaşmasını sağlayacak kadar olmalıdır.

Mevcut ürünler arasında porselen karolar en düşük su emme değerine sahip, bünyedeki sıvı fazın etkisiyle porozite değeri çok düşük olan,

sinterleme esnasında yoğunluk kazanımı yüksek olan, kırılmaya, aşınmaya, donmaya ve lekelenmeye karşı direnci yüksek olan bir üründür.

ISO standartlarına göre porselen karolar su emme değeri % 0,5'in altında yani grup B1a'nın altındadır.

Avrupa standartlarına (CEN – EN 87) göre, porselen karolar B1 grubunun altında yer alırlar ve bu standarda göre; % 0,5 su emme değerinden daha düşük neredeyse bütünüyle vitriye olmuş bir bünye tanımlanmaktadır. Tablo 2.1 ve 2.2'de endüstriyel porselen karo ürünlerine uygulanan testler ve gereksinimler listelenmiştir.

Tablo 2.1. Düşük su emmeli porselen karoların fiziksel özellikleri

Özellikler	Gereksinimler	Deney Yöntemi
<b>Su Emme</b>	< % 0,5	ISO 10545-3
<b>Kırılma Muk (N)</b>	700 > x >1300	ISO 10545-4
<b>Kırılma Modülü (N/mm<sup>2</sup>)</b>	Min 35	ISO 10545-4
<b>Aşınma Direnci (mm<sup>3</sup>)</b>	Max 175	ISO 10545-6
<b>Termal Genleşme</b>	100 C de max 9x10	ISO 10545-8
<b>Termal Şok Dayanımı</b>	Patlama, çatlama ve hasar görülmemeli	ISO 10545-9
<b>Donmaya Dayanım</b>	Patlama, çatlama ve hasar görülmemeli	ISO 10545-12
<b>Sürtünme Katsayısı</b>	Gerektiğinde	ASTM C 1028
<b>Rutubet Genleşmesi</b>	Max % 0,06	ISO 10545-10
<b>Renk Farklılıkları</b>	Max $\Delta E$ 0,75	ISO 10545-16
<b>Çarpma Dayanımı</b>	Patlama, çatlama ve hasar görülmemeli	ISO 10545-5
<b>Kimyasal Maddelere Dayanıklılık</b>		
Düşük derişimli asit ve bazlara dayanıklılık	Sınıflar imalatçı tarafından beyan edilir	ISO 10545-13
Yüksek derişimli asit ve bazlara dayanıklılık	Deney yöntemi mevcuttur	ISO 10545-13
<b>Lekelenmeye Dayanıklılık</b>		
a) Sırlı Karolar	En fazla sınıf 3	ISO 10545-14
b) Sırsız Karolar	Deney yöntemi mevcuttur	ISO 10545-14

Tablo 2.2 Kuru preslenmiş düşük su emmeli karoların özellikleri

Boyut ve Yüzey Kalitesi	Mamul Yüzey Alanı (S)				Deney Yöntemi
	S <90	90<S<190	190<S<410	410<S	
<b>Uzunluk ve Genişlik</b>					
Her bir karonun (2 veya 4 kenar) ortalama boyutunun çalışma (W) boyutunda sapması %	1,20%	1,00%	0,75%	0,60%	ISO 10545-2
Her bir karonun ortalama boyutunun 10 deney numunesinin boyutlarının ortalamasından (20 veya 40 kenar) sapması %	0,75%	0,50%	0,50%	0,50%	ISO 10545-2
<b>Kalınlık</b>					
a) Kalınlık imalatçı tarafında belirtilmelidir.					
b) Her bir karo kalınlık ortalamasının çalışma boyutu kalınlığından sapması %	10%	10%	5%	5%	ISO 10545-2
<b>Yanal yüzeylerin düzgünlüğü</b>					
İlgili çalışma boyutuna göre düzgünlükten en fazla sapma %	0,75%	0,50%	0,50%	0,50%	ISO 10545-2
<b>Gönyeden Sapma</b>					
İlgili çalışma boyutuna göre gönyeden en fazla sapma %	1%	0,60%	0,60%	0,60%	ISO 10545-2
<b>Yüzey düzgünlüğü</b>					
a)Çalışma boyutundan hesaplanan köşegene göre merkez eğriliği	1%	0,50%	0,50%	0,50%	ISO 10545-2
b) İlgili kenarın çalışma boyutuna göre kenar eğriliği	1%	0,50%	0,50%	0,50%	ISO 10545-2
c) Çalışma boyutundan hesaplanan köşegene göre yüzey çarpıklığı	1%	0,50%	0,50%	0,50%	ISO 10545-2
<b>Yüzey Kalitesi</b>	Karoların en fazla % 95 inde, görünümü bozacak gözle görülür kusurlar olmamalıdır				ISO 10545-2

## 2. 3. Üretim Prosesi

### 2. 3. 1. Kompozisyonda Kullanılan Ham maddeler

Porselen karo kompozisyonunda kullanılan ham maddeler yer karosunda kullanılanlarla aynıdır. Fakat safsızlıklar porselen karo bünyelerde pişmeden sonra bünye rengi üzerinde olumsuz etkiler yaptığı için daha temiz ham maddeler kullanılmaktadır.

Tablo 2.3 Genel bir porselen karo kompozisyonu

Ham maddeler	%
Plastik kil	18-22
Kaolen (China clay)	30-35
Feldspat	40-45

Porselen karo kompozisyonlarında kullanılan ham maddelerin her birinin bünyenin teknik özellikleri ve sinterleme davranışı üzerinde etkisi vardır.

Tablo 2.4 Bünye Ham maddelerinin kimyasal analizi

	K.Z.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
KAOLEN	8,41	65,33	24,60	0,39	0,19	0,47	0,18	0,10	0,33
PLASTİK KİL	7,77	59,04	27,66	1,33	0,87	0,30	0,48	0,47	2,08
FELDSPAT	0,33	68,16	19,82	0,07	0,06	1,32	0,15	9,73	0,35

Killer tabakalı yapıda olması sebebiyle bünyeye plastiklik, şekillenebilirlik ve mukavemet kazandırır. Killer illitik, kaolinitik veya montmorillonit kökenlidir.

Kaolenler ise killerle benzer yapıdadır ancak daha beyaz, daha iri tanelidir. Killere nazaran ateşe dayanımı yüksektir.

Kuvars seramik bünyeyi yüksek sıcaklıkta ayakta tutan iskeleti oluşturur. Plastikliği düzenlemeye yardımcı olduğu gibi deformasyonsuz gaz çıkışını sağlar. Kuvarsın pişme esnasında dönüşümleri vardır ve bu dönüşümler hacim genişlemesinden dolayı pişirim sırasındaki soğutmada büyük önem taşır.

Feldspat bünyenin sinterleşmesini sağlamak amacıyla kullanılır. Pişme sırasında ergiyen feldspat erimeyen maddeler arasındaki boşlukları doldurur ve diğer tanelerin yüzeylerini ıslatarak ergimelerini hızlandırır ve bünyenin ergime sıcaklığını düşürür.

### **2. 3. 1. 1. Kil Grubu Ham maddeler**

Kaolinit Grubu: Ana mineral olarak kaolinit içerirler. Kimyasal formül;  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  şeklindedir. Bir tetrahedral ve bir oktahedral birimin birleşmesinden oluşmuş iki tabakalı bir yapıdadır. Teorik yüzde bileşimi  $SiO_2$  %46.54,  $Al_2O_3$  %39.5 ve  $H_2O$  ise %13.96 dır. Saf kaolinit kristalleri  $1750^\circ C$ ' de içerir. Doğada saf halde pek fazla bulunmaz. Genellikle bu yataklar demir oksit, silisyum oksit, kalsiyum karbonat ve silikat türünden mika gibi yabancı maddeler içerir. Kaolinit grubuna giren diğer kil mineralleri; dikit , nakrit, anoksit, halloysit ve beidelittir.

Montmorillonit Grubu :  $(Mg_2Al_10Si_{24}O_{60}(OH)_{12})$  Bu gruba giren kil minerallerinin genel yapıları kaolinit gibi alüminyum silikat olmalarına rağmen çok farklı bir görünüme sahiptirler. Yapılarında Mg, Ca, Fe ve Zn gibi elementler taşırlar. Çok plastik olmalarına karşın taşıdıkları safsızlıklar nedeniyle seramik sektöründe çok fazla tercih edilmezler. Bu gruba giren mineraller beidelit ve nontronittir. Seramik sanayiinde kullanılan talk  $(3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O)$  ve pirofillit  $(Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O)$  gibi maddeler bu gruba dahildir. Beidelit yüksek oranda  $Al_2O_3$  ve MgO, nantroit ise  $Fe_2O_3$  içerir.

İllit Grubu : Yapı olarak genellikle mika minerallerinin yapısına benzerler. İllit minerali biotitin alterasyonu sonucu oluşmuştur. İllit grubu killer montmorillonit grubu killerden farklı olarak potasyum içerirler. İllitlerde  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  oranı 2 – 4 arasındadır. Muskovitin kimyasal bileşimi;  $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  şeklindedir. İllit ise tamamen aynı olmamakla birlikte benzerdir. Yüksek plastik özelliğinden dolayı seramik sektöründe tercih edilirler. İllit grubu minerallerin en önemlilerinden biri VERMİKULİT ' tir.

### 2. 3. 1. 2. Kuvars Grubu Ham maddeler

Kuvarsın kimyasal formülü ( $\text{SiO}_2$ ) dir. Yerkabuğunun % 25 ini oluşturur. Amorf veya kristali şeklinde bulunur.

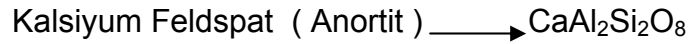
Kuvars	→	Tridimit	→	870 °C
Kuvars	→	Kuvars $\beta$	→	573 °C
Tridimit	→	Kristobalit	→	1400 °C
Tridimit	→	$\beta_1$ $\beta_2$	→	117 °C / 163 °C
Kristobalit	→	$\beta$	→	220 °C / 270 °C

Kuvars; doğadaki tek tersinir mineraldir. Yani ısınırken gerçekleştirdiği tüm kristal dönüşümlerini soğuma esnasında tekrar gerçekleştirir. Eğer soğutma için yeterli süre sağlanmaz ise farklı hacim değişimlerinden dolayı karoda çatlamalara sebep olabilir.

Bir seramik bünyenin kil, kaolen gibi plastik ve dolgu niteliği olan hammaddeler yanında kuvars gibi plastik olmayan ve yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutabilen bir hammaddeye de ihtiyacı vardır. Kuvars bünyenin pişme küçülmesini azaltır, plastikliğini düzenlemeye yardımcı olur ve pişme sırasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir. Seramikte kullanılacak olan kuvarsın  $\text{SiO}_2$  oranı min. % 97 olmalıdır.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve yan kayaç parçaları % 0.15 ' i geçmemelidir.

### 2. 3. 1. 3. Feldspat Grubu Ham maddeler

Feldspat mineralleri, çok iyi ergiticilik sağlama nedeniyle seramik sektöründe çok önemli bir yere sahiptirler. Feldspatlar doğada alkali silikatları halinde bulunurlar. Nadiren saf halde görülürler. K, Na ve Ca 'la birlikte bulunuşuna göre ayrı ayrı adlandırılır.



Potasyum Feldspat: Türkiye'deki potasyum feldspat ocakları, genellikle pegmatit yataklarında açılmıştır. Fakat tüm ocaklarda saf feldspat bulmak mümkün değildir. Genellikle muskovit, biotit, kuvars ve turmalin mineralleri ile birlikte bulunmaktadır. Bu nedenle mutlaka zenginleştirme işlemine tabi tutulurlar. Potasyum feldspatların azlığı nedeni ile kullanımı hızla artmaktadır. K – feldspat, Na- feldspata göre daha düşük sıcaklıklarda camlaşma özelliği gösterir.

Türkiye'de potasyum feldspat ocakları Kütahya-Simav, Manisa\_Gördes-Demirci-Tahtaköprü, Aydın-Çine dolaylarında bulunmaktadır.

Sodyum Feldspat: Türkiye'deki sodyum feldspat yatakları genellikle metamorfik kayalar ve gnayslarda bulunmaktadır. Sodyum feldspatlar mika, titan ve kuvars mineralleri ile birlikte bulunuşuna göre kalitelerine ayrılırlar. Potasyum feldspatlara göre farklılığı, katıldığı bünyenin genleşme sıcaklığını düşürmeleridir.

Türkiye'deki en önemli albit yatakları Aydın-Çine ve Söke, Muğla-Milas ve Yatağan yöresinde çıkarılmaktadır.

Feldspatlar seramik bünyelerde eritici (flux) olarak kullanılırlar. Sırlanma süreci içinde kuvarsla birlikte camsı bir oluşum sağlayarak ürünün dayanımını ve hijyenikliğini artırır. Seramik karolarda feldspat ilavesi bünyenin termal genişleme katsayısını düşürür.

### **2. 3. 2. Masse Hazırlanması**

Masse hazırlık aşaması uygun hammaddenin beşigere beslenmesi ile başlar ve öğütme, eleme ve spray dryerdan geçerek granül haline gelir. Beşigere beslenen hammaddeler buradan hammadde silolarına aktarılır ve reçete dahilinde iki silo arasına yerleştirilmiş otomatik tartımdan geçerek karışım silolarına gelir. Böylece değirmene besleme yapılmak istendiğinde gerekli karışım doğrudan değirmenlere beslenmektedir.

Hammaddenin içinde bulunan kirliliklerden kurtulmak için bant üzerinde magnetikler mevcuttur. Buradan ham maddeler gerekli tane boyutuna getirilmek için değirmende uygun elektrolit ve bağlayıcılar kullanılarak öğütülür.

Bilyalı değirmenler (Şekil 2.1) taneleri arzu edilen parça boyutuna getirmek için kullanılan işlemlerden biridir. Bilyalı değirmenler öğütücü ortam ve kendi eksenini etrafında yatay olarak dönen silindirik değirmenlerden oluşur. Değirmene beslenen ham maddeler öğütücü ortam ve değirmenin duvarları arasında hareket eder ve daha küçük partiküllere ayrılır. Değirmenlerin iç yüzeyleri silex olarak adlandırılan seramikler ile kaplıdır ve öğütücü ortam olarak 40, 30 ve 25mm'lik alümina bilyalar kullanılmaktadır. Farklı boyutlardaki bilya kullanımı daha verimli bir öğütme sağlamak içindir.



Şekil 2. 1 Slip hazırlama değirmeni

Granit çamuru daha düşük kaba kum değeri ile üretildiğinden flint taşından daha sert ve dayanıklı bir öğütücü olan alümüne bilya kullanılır. Değirmerlerde hammaddelerin öğütülmesiyle elde edilen çamur önce 900 µmlik sonra 1600 µm eleklerden geçirilerek havuzlara alınır ve burada içerideki pervaneler yardımıyla sürekli karıştırılarak çökmesi engellenir.

Üretilen baz çamurları doğrudan spray edilebildiği gibi renkli çamur haline getirildikten sonra da kurutulabilir. Bunun için küçük değirmerlerde baz + boya + su + cam suyu + STPF karışımı hazırlanıp yaklaşık 2 saatlik süre ile çevrilir. Boyanın baz ve suyla çevrilmesinin nedeni boyanın erimesini ve homojen olarak çamurun içine yayılmasını sağlamaktır.

Elde edilen boyalı çamura akma zamanı ve yoğunluk testlerinin yapılmasının ardından elenir ve boyalı çamur havuzlarına alınır. Daha sonra havuzlarda bulunan baz çamuru ile karıştırılarak renkli çamur elde edilmiş olur.

Renklendirilmiş çamur karışım havuzlarından spraylere kurutulmak üzere gönderilir. Değirmerler akma zamanı, kaba kum, renk ve yoğunluk testleri yapılmasının ardından boşaltılır.

Granit massesinde renk ve tane boyutu ön plana çıkar. Granit yüzeyi sırlanmadığı için bünye tamamıyla görünür ve tane boyutları arasında fark gözle görülebilir, aynı şekilde ürünler arası renk farkı hemen fark edilir.

Hammadde ve boya girdilerinde elde olmayan değişimler ilaveler ile elimine edilir, massenin tane boyu ise çamurun fiziksel özellikleri (yoğunluk, akma zamanı, tane boyu) ve spray parametreleri (nozül çapı, adedi, pompa basıncı) ile kontrol edilir.

Bütün kontrollerden geçen çamur kurutulup granül haline getirilmek üzere spraylere (Şekil 2.2 ve 2.3) pompalar yardımıyla gönderilir. Püskürtmeli kurutucu üniform, serbest akan toz elde etmek için seramik prosesinde kullanılır. Uygun viskozite ve % 60 – 70 katı içeriği ile çamur havuzlarındaki slip pompalar ile püskürtmeli kurutucuya beslenir. Slip sıcak gaz akımı ile temas ederek suyunu kaybeder.

Gazlar konvansiyonel hava – doğal gaz brülörlerinden gelir yada kojenerasyon türbününden gazlar açığa çıkar. Sprayden çıkan masse elenerek bantlar aracılığı ile silolara aktarılır. Massenin istenen nem aralığı %6–6,5 arasındadır.



Şekil 2. 2 Püskürtmeli Kurutucu

Ayrıca elek analizi yapılarak massenin tane boyu gözlenmiş olur. Kullanılan elek açıklıkları 500, 250, 200, 150 ve 75  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Her bir elek bakiyesinin değeri belli değerler arasında olsa da en çok dikkat edilen 500  $\mu\text{m}$  üstü ve 150  $\mu\text{m}$  altıdır. Çünkü çok iri taneler ile küçük taneler yüzeyde hemen fark edilmekte ve karışım hatası denilen hataya sebep olmaktadır.



Şekil 2. 3 Püskürtmeli Kurutucu Çıkışı

### 2. 3. 3. Şekillendirme

Hidrolik preslerle (Şekil 2.4) kuru presleme en yaygın karo şekillendirme metodudur. Şekillendirme kalıp içinde granüllerin mekanik olarak sıkıştırılması ile meydana gelir ve düzgün geometrili seramik üretmek için en verimli şekillendirme metodlarından biridir.

Şekillendirme karo yüzeyinde sertlik ve mukavemet verme işlemidir. Pişirildikten sonra ise ebat ve küçülmeyi limit içinde tutar ve porozite oranını düşürür. Uygulanan presleme basıncı ,burada karo yüzeyine gelen spesifik

basınç değeri olarak bahsedilir ve genellikle  $350 - 450 \text{ kg/cm}^2$ 'dir. Basınç uygulanmasındaki net değerin tanımlanabilmesi için karo kalınlığı önemle dikkate alınmalıdır. Çünkü pişirme işlerindeki preslenmiş karoda organik materyallerin yanması ve dönüşümüne izin verilebilmeli ve gaz çıkışı homojen olarak sağlanmalıdır.

Spesifik pres basıncı, su emme ve küçülme değerlerini pişmiş üründe etkileyen bir faktördür.



Şekil 2.4 Hidrolik pres

Preslenmiş karodaki bulk yoğunluk, düşük küçülme ve düşük su emme değerleri ile ilişkilendirilir ve bu durum spesifik basınç değerinin yüksek olması ile sağlanabilir.

### 2. 3. 4. Kurutma

Şekillendirmeden sonra karo bünyesi nem içeriğini ( $0,2 - 0,5 \%$ ) düşürmek için kurutulur. Genelde seramik endüstrisinde kullanılan kurutucularda (Şekil 2.5), ısı transferi sıcak gazlardan karo yüzeyine konveksiyonla yada bu gazlardan ve kurutucu duvarlarından karo yüzeyine radyasyon ile iletilir.

Seramik bünyenin kuruması esnasında kullanılan hava sıcak ve kuru olmalıdır. Bu sayede sadece bünyeden suyu uzaklaştırma görevini değil ayrıca suyu buharlaştırmak için gereken ısı şeklinde enerjiyi de sağlar.

Porselen karo üretimlerinde elek yada roto baskı teknikleri ile dekorlama yapılması gerektiğinden sırlama bandı boyunca belirli bir kurutucu sonrası mukavemetine taşınma ile çatlak oluşması için yaklaşık 25-30 kg/cm<sup>2</sup>lik kuru



Şekil 2.5 Dikey kurutucu

mukavemet değerine ihtiyaç duyulur. Kurutma sıcaklığı 110 – 120 °C arasında ve süresi yaklaşık bir saattir. Kurutma sonrası rutubet max- %0,5 civarında tutulabilmelidir. % 1 in altında bir nem değeriyle mengilden çıkan karonun minimum mukavemet değeri 12 kg/cm<sup>2</sup> olmalıdır. Pres sonrası bu değer ise 5,5 kg/cm<sup>2</sup> civarındadır.

Karo altı engop uygulamasının ardından, arabalı sistem olması sebebiyle ürünler arabalara yüklenir ve fırınlara transfer edilir.

### 2. 3. 5. Pişirme

Porselen karo bünyelerin pişirilmesinden kasıt bünyenin vitrifikasyonudur. Pişirim sıcaklığı ve zamanı kompozisyona ve ebata bağlı olarak değişir.

Günümüz teknolojisinde porselen karo bünyeler hızlı pişirim fırınlarında (Şekil 2.6) pişirilir. Hızlı pişirim fırınları üç aşamalıdır: ısıtma bölgesi, ateş bölgesi ve soğutma bölgesinden oluşur.



Şekil 2.6 Hızlı Pişirim Fırını

Isıtma bölgesi;

Bu bölgedeki sıcaklık fırının ateş bölgesinden emilen sıcak hava ile elde edilmektedir. Fırın içindeki karo bünyesindeki fiziksel suyu atar. Bu mengil çıkışındaki nemdir ve fazla olması halinde karonun patlamasına yol açar. 350 °C den sonra organikler yanmaya başlar ve 750 °C den sonra ise karbon yanmaya başlar ve gaz çıkışı olur. Bu gaz çıkışının sinterleşme gerçekleşmeden önce tamamlanmalıdır.

Bu bölümdeki diğer önemli ayrıntı, 573 °C de gerçekleşen kuvars dönüşümüdür. Bu reaksiyon hacim değişimine sebep olduğu gibi tersinir bir reaksiyondur ve soğutma bölgesinde yeniden ortaya çıkar.

Ateş bölgesi;

Fırın içindeki max sıcaklığa ulaşılan ve pişmenin gerçekleştiği bu bölümde bünye sinterleşirler. 1100 °C civarında feldsfatlar eriyerek kuvarsın oluşturduğu iskeleti doldurur ve taneleri ıslatarak sinterleştirmeyi hızlandırır. Soğuduğunda ise camsı bir yapı kazandırır.

Tepe noktasında (1200 °C) masse küçülmeye başlar. Pişme sonrası karoda % 6,5–7,5 küçülme meydana gelir. Aynı zamanda küçülme değerleri, pres basıncı değerinin değiştirilmesiyle de ayarlanabilir. Su emme değeri de küçülmeyle ters orantılıdır. Su emmesi düşük olan karonun ebatı büyüktür, çünkü sıkı bir yapıya sahip olduğundan bünye çok fazla küçülmemiştir.

Soğutma bölgesi;

Pişen karo daha sonra soğutma bölgesine geçer ve bu fırının çıkışına kadar olan bölümdür. Sıcaklığın buradan sonra artması engellenir. 600 °C civarına kadar hızlıca soğutulan bu bölümde içerideki sıcak hava emiş ile alınır. 573 °C de tersinir reaksiyonun gerçekleşmesinden dolayı karoların bu bölümden yavaşça geçmesi gereklidir. Hacim değişimi meydana geldiğinden reaksiyon için yeterince zaman verilmediğinde soğutma çatlağı meydana gelmektedir.

Herhangi bir reaksiyon gerçekleşmediği için daha düşük sıcaklıklarda karoların üzerine doğrudan soğuk hava üflenerek fırın çıkışı karo sıcaklığının 70–80 °C civarında olması sağlanır.

### 2.3.6. Kalite Ayırma

Kalite ayırma son ürünün Pazar ve standartların belirlediği kıstaslar ölçüsünde kontrol açısından önemlidir.

Kalite ayırma ile ayırımı ve doğrulaması yapılan ürünler üreticinin dış imajını belirlediği için çok iyi kontrol edilmelidir.

### 2.3.7. Parlatma

Parlatma işlemi karo yüzeyinden 0,8-1 mm kalınlığında bir tabakanın SiC esaslı aşındırıcılar (Şekil 2.7) ve su yardımıyla alınması ve yüzeyin parlak hale getirilmesidir.

Parlatmanın üç aşamada gerçekleştiği söylenebilir. Önce multielmasların bulunduğu tamburlar dönerek yüzeye kanal açarlar. Birbirini takip eden elmaslar bu kanalların arasında yeni kanallar açarak yüzeyi düzleştirmeye çalışırlar.



Şekil 2.7 Elmas takozlar

Ardından yüzey, silindir üzerine konmuş 6 adet elmas takoz tarafından aşındırılır. Burada da amaç açılan kanalların tamamen düzleştirilmesi ve kanalların inceltilmesidir. Silindire yerleştiren kafaların içinde SiC tanecikleri vardır ve  $\text{cm}^2$  ye düşen tanecik artıkça daha ince parlatma sağlanmaktadır.

Ancak 800 lük aşındırıcıdan geçene dek ürünün yüzeyinde herhangi bir parlama söz konusu değildir. Parlatma kısmında yüzeyde aşındırma olmaz veya çok az miktarda olmaktadır.

Aşınma sırasında ortaya büyük bir ısı çıktığından su kullanılır. Ayrıca elmas aşındırıcı ile karo arasında bir tabaka oluşturarak uygulanan basınç elimine edilir, kırılmalar ortadan kaldırılır.

Parlatmanın düzgün yapılabilmesi için karonun deformasyonsuz olması gereklidir. Aksi takdirde belli bir karo ebatına ayarlanmış makine daha kalın bir karo geldiğinde fazla basınçtan dolayı karoyu kırar. Karonun kendi içindeki deformasyon yüzünden ise karonun bazı yerlerine temas edip bazı yerlere edemez, bu yüzden ürünün her yerinde aynı parlatma olamaz. Kullanılan suyun temizliği de önem taşır. Parlatmada kullanılan su arıtmadan geldiği için içinde kirlilikler olabilmektedir ve bu küçük taneler elmas ile karonun arasına girdiğinde basınç etkisiyle karoyu çizer ve pürüzsüz bir yüzey elde etmek güçleşir.

### **2. 3. 8. Kareleme ve Pahlama**

Parlatılan karo bu sırada kenarlarda oluşmuş küçük kırık veya çatlakların giderilmesi ve ebat düzgünlüğünün sağlanması için karelenir.

Karelemenin ardından kenarların keskinliğinin yumuşatılması ve estetik bir görünüm için  $45^0$  lik eğimli kenar taşıyıcılar tarafından pahlanır.

## 2. 4. Porselen Karoların Avantajları

Porselen karolar rengini ve kendine has görüntüsünü kaybetmeden hem ticari hemde insanların yoğun olarak bulunduğu bölgelerde kolayca dayanabilir. Çoğu dekoratif ve fonksiyonel amaçlar için kullanılır. Porselen karoların avantajları şöyle sıralanabilir:

- Porselen karo diğer seramik ürünlerden hem daha sert hemde daha yoğundur.
- Porselen karolar dona dayanıklıdır.
- Porselen karo lekelenmeye, çizilmeye ve neme karşı dirençlidir.
- Porselen karo güçlü ve uzun ömürlüdür.
- Porselen karo yüksek kırılma mukavemetine sahiptir.
- Porselen karo düşük su emmeye sahiptir. Bu yüzden daha az lekelenme oluşur ve temizlenmesi daha kolaydır.

## 2. 5. Teknik Bakış

Teknik bakış açısından porselen karolara bakıldığında, genelde porselen karo üretim prosesi (Şekil 2.8) çok fazlı bir seramik malzemenin uzun bir pişme prosesinden sonra bile katı kristal parçacıklar ile etrafını çevreleyen cam faz arasındaki boşlukları doldurmanın imkansızlığından dolayı mikroporoziteye sahip olduğuna dikkat edilmelidir.

Genelde açık porozite değerleri çok düşüktür ve bu yüzden karo yüzeyi lekelenmeye direnç gösterme eğilimindedir. Dahili kapalı porozitenin, boyutları 1'den 10 mikrona kadar olan gözeneklerle % 6 olduğu tahmin edilir.

Bu porozite yüzeydeki malzemenin 0,5 ile 1 mm civarında ortadan kaldırıldığı parlatma esnasında bir miktar azalır. Çalışma parametrelerine yapılan uygun düzeltmeler karo yoğunluğunda önemli bir artış sağlayabilir. Örneğin :

- Öğütme prosesi yoluyla kontrol edilerek ham maddelerin spesifik yüzey alanlarının artırılması

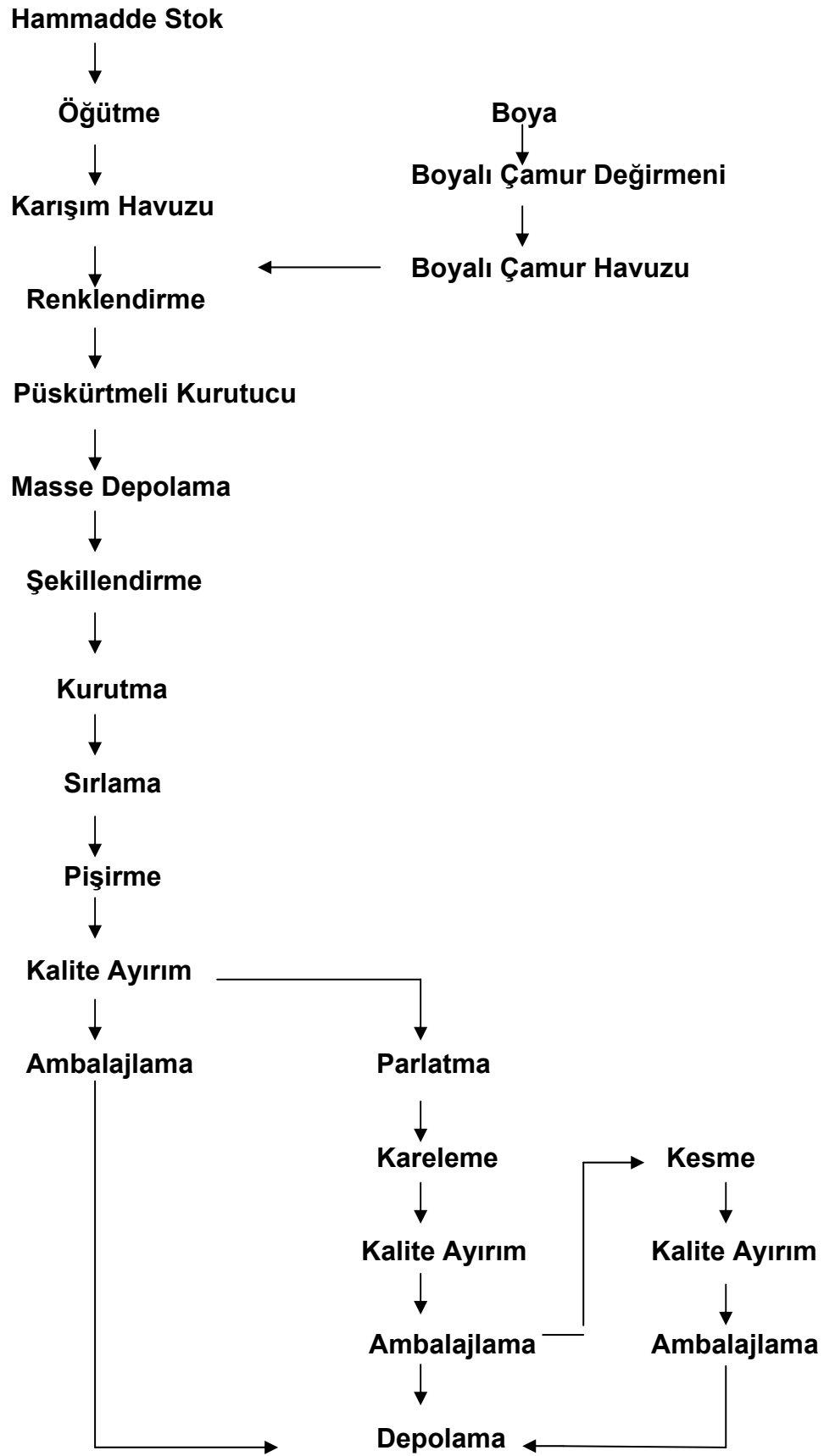
- Daha büyük presleme basıncıyla tozun sıkıştırılmasının artırılması

- Bünyelerin kimyasal fiziksel dengesi ve piropplastik eğilimleri ile uyumlu daha reaktif ergiticilerin kullanılması

Bu ve diğer çözümlerin uygulanmasıyla üreticiler sürekli olarak porselen karo kalitesini yükseltmeyi başarmaktadırlar.

## **2. 6. Estetik Bakış**

Şimdiki eğilimlerin ışığında, porselen karo estetiği ürünün başarısında anahtar bir faktör olan dekoratif efektlerin genişlemesiyle kaçınılmaz olarak gelişmeye devam edecektir. Bu estetik sınıflandırmada anahtar rolü oynayan yeni ürünler büyük granüllü karolar, çözünebilir tuzla dekore edilmiş karolar, damarlı karolar ve fırçalam gibi diğer teknikler ile çözünebilir tuz efekti ile üretilen rustik ürünlerdir. Bazı ürün tipleriyle, parlatma işlemi mermer ve doğal granit çok benzeyen yüzeyler sunar.



Şekil 2. 8 Genel porselen karo üretim şeması

## 3. MATERYAL VE METOD

### 3. 1. Giriş

Porselen karolar kil, kuvars ve feldispatın karışımıyla formüle edilmiş son derece sert, homojen, sırsız kaolen bazlı seramik bünyelerin hızlı pişirimiyle elde edilen ve büyük miktarda kompozisyonda tam vitrifikasyonu sağlamak için ergitici içeren bir üründür.

Bu çalışmada porselen karoların teknik özelliklerinin iyileştirilmesi için endüstriyel bünyeye magnezyumlu kil ve handit minerali ayrıca doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye magnezyumlu kil ilave edilerek bunların porselen karo bünyeler üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Bu bölümde kompozisyonlarda kullanılan ham maddelerden, onlara uygulanan proses aşamalarından, porselen karo bünye elde edilişi ve pişmiş bünyelerin karakterizasyonu hakkında bilgi verilecektir.

### 3. 2. Reçete Hazırlanması

Bu çalışmada biri endüstriyel porselen karo reçetesi diğeri doğal anortit minerali ile geliştirilen porselen karo reçetesi seçilmiştir. Endüstriyel reçetede kullanılan ham maddeler Tablo 3. 1 de verilmiştir.

Tablo 3.1 Endüstriyel porselen karo bileşimi

Hammadde	%
Magnezyumlu Kil/Handit	0-5
Ukrayna kili	15-25
Feldspat	30-45
Kaolen	25-40

Bu reçeteye magnezyumlu kil ve handit minerali ayrı ayrı değişen oranlarda ilave edilerek bünyeler hazırlanmıştır.

Tablo 3.2 de doğal anortit minerali ile geliştirilen reçetede kullanılan ham maddeler verilmiştir. Bu reçeteye değişen oranlarda magnezyumlu kil katılarak bünyeler hazırlanmıştır.

Tablo 3. 2 Doğal anortit minerali ile geliştirilen reçete bileşimi

<b>Hammadde</b>	<b>%</b>
Magnezyumlu Kil	0-5
Ukrayna kili	20-25
Feldspat	15-25
Kaolen	30-35
Anortit	15-30

Bu çalışmada biri diğerinin alternatifi olabilecek iki ayrı kompozisyon hazırlanmış ve daha temiz ham maddeler kullanılarak bünyenin teknik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir.

### **3. 3. Hammaddeler**

#### **3. 3. 1. Killer**

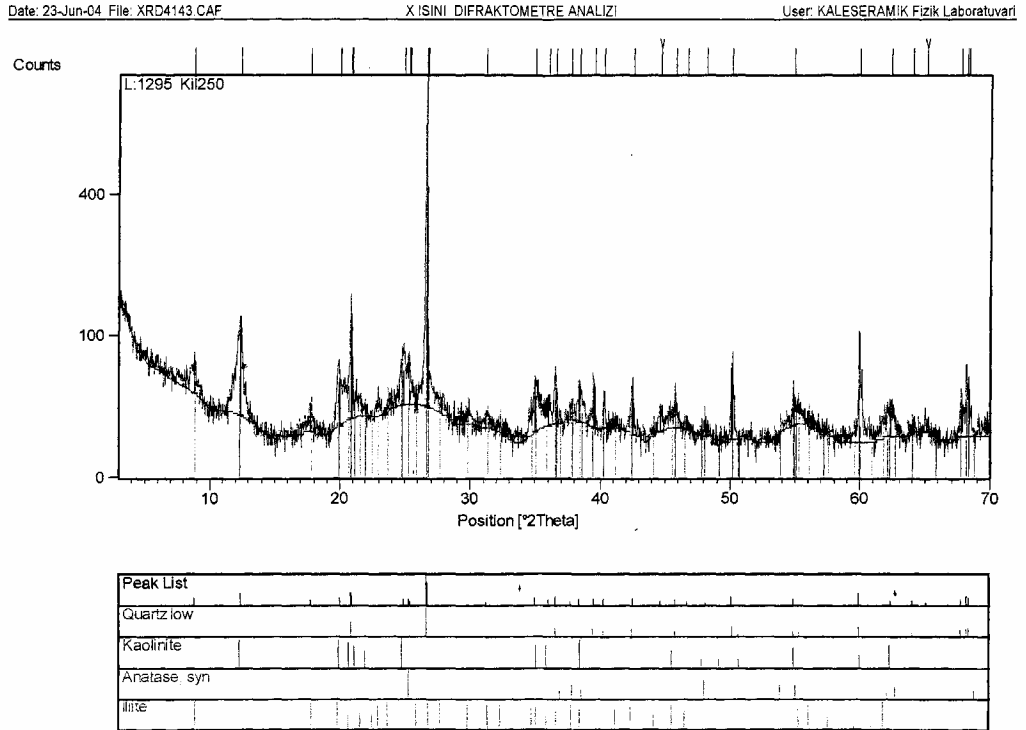
Killer alumina silikat kayaların ayrışması ve sedimentasyonu ile oluşur. Kil minerali ince partiküllere kolayca dağılabilen tabaka yapılı hidroalumina silikattır. Killer tabakalı yapıda olduklarından kolay öğünür ve su ile karıştırıldığında plastiklik özelliği kazanarak kolayca şekillendirilebilir.

Bu çalışmada kullanılan Kale maden tarafından sağlanan Ukrayna kilidir ve Tablo 3.3 Ukrayna kiline ait kimyasal analizi gösterir. Şekil 3.1 kile

ait x-ışınları difraksiyonunu gösterir, Şekil 3.2 ve 3.3 termal özellikleri hakkında bilgi sağlar.

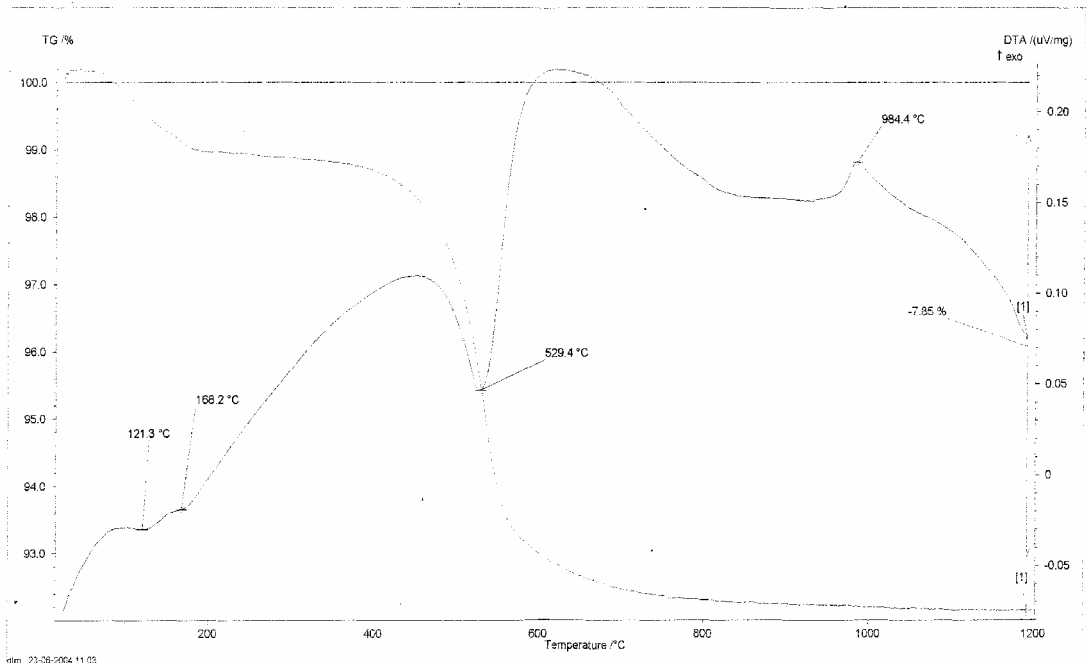
Tablo 3.3 Ukrayna kiline ait kimyasal analiz

Madde	Oran (%)
K.K	7,76
SiO <sub>2</sub>	58,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,63
TiO <sub>2</sub>	1,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,85
CaO	0,32
MgO	0,5
Na <sub>2</sub> O	0,46
K <sub>2</sub> O	1,97



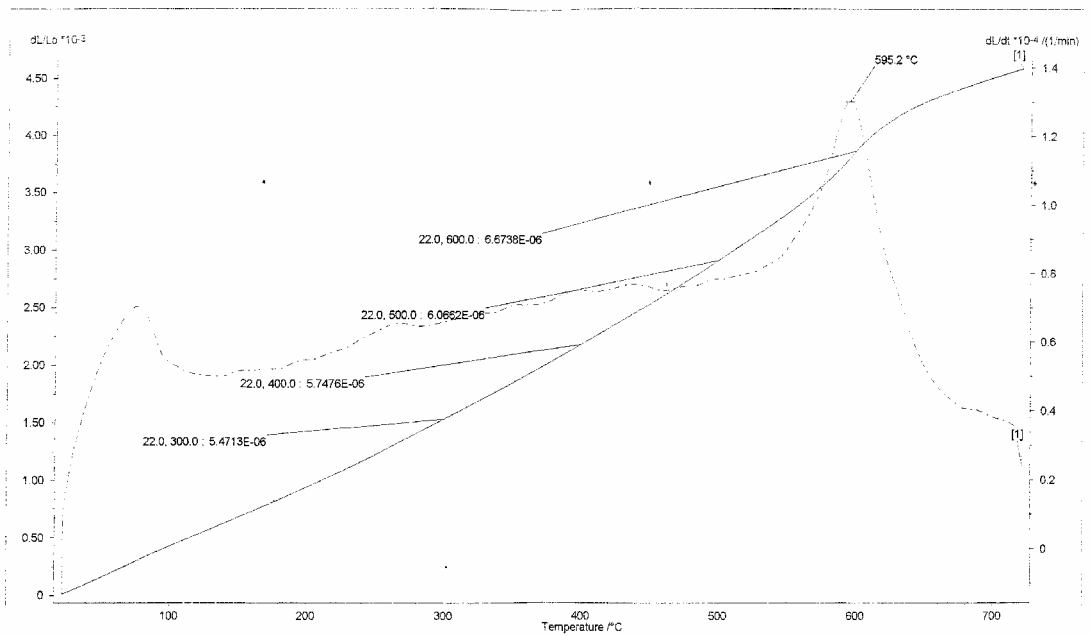
Şekil 3.1. Ukrayna kilinin x-ışınları difraksiyonu

NETZSCH- Gererebau GmbH Thermal Analysis



Şekil 3.2. Ukrayna kiline ait DTA/TG eğrisi

NETZSCH- Gererebau GmbH Thermal Analysis



Şekil 3.3. Ukrayna kiline ait ısı genleşme grafiği

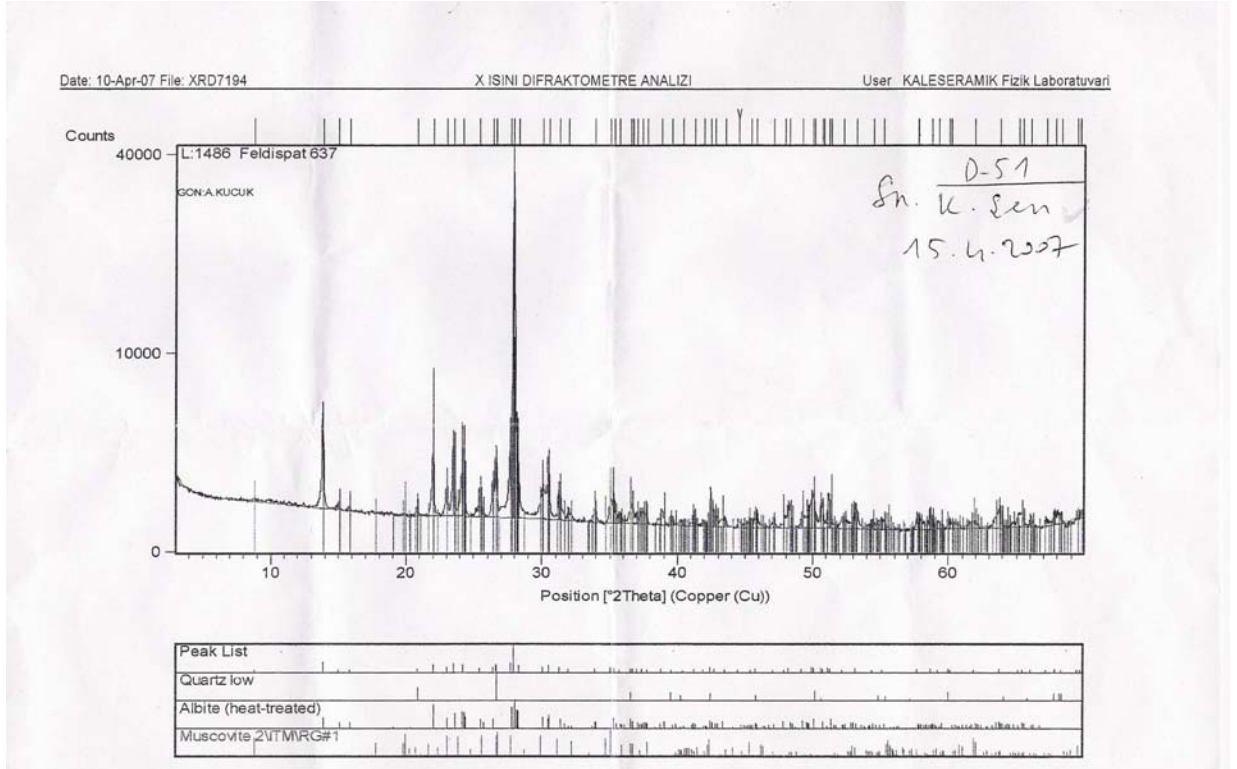
### 3. 3. 2. Feldspat

Feldspatlar benzer kimyasal formüle sahip olan bir grup mineraldir. Bunlar; potasyum feldspat ( $KAlSi_3O_8$ ), sodyum feldspat ( $NaAlSi_3O_8$ ) ve anortit olarak bilinir( $CaAl_2Si_2O_8$ ). Atomların düzenlenişi biraz farklıdır. Sodyum ve potasyum feldspatta zincir üç silikon ve alüminyum atomu içerirken kalsiyum feldspatta iki silikon ve iki alüminyum atomu içerir. Feldspatlar seramik reçetesine flaks olarak, (bünye pişirildiğinde sıvı oluşumunu sağlayacak) sıcaklığın düşürülmesi amacı ile katılırlar. Yüksek alkali içeriği bu hammaddelere düşük erime sıcaklığı sağlar.

Bu çalışmada Aydın, Çine'den gelen flote feldspat kullanılmış ve Tablo 3.4 de bu feldspata ilişkin kimyasal ve faz analizi verilmiştir. Şekil 3.4 feldspata ait x-ışını kırınımını, Şekil 3.5 ve 3.6 feldspata ait termal özellikleri hakkında bilgi sağlar.

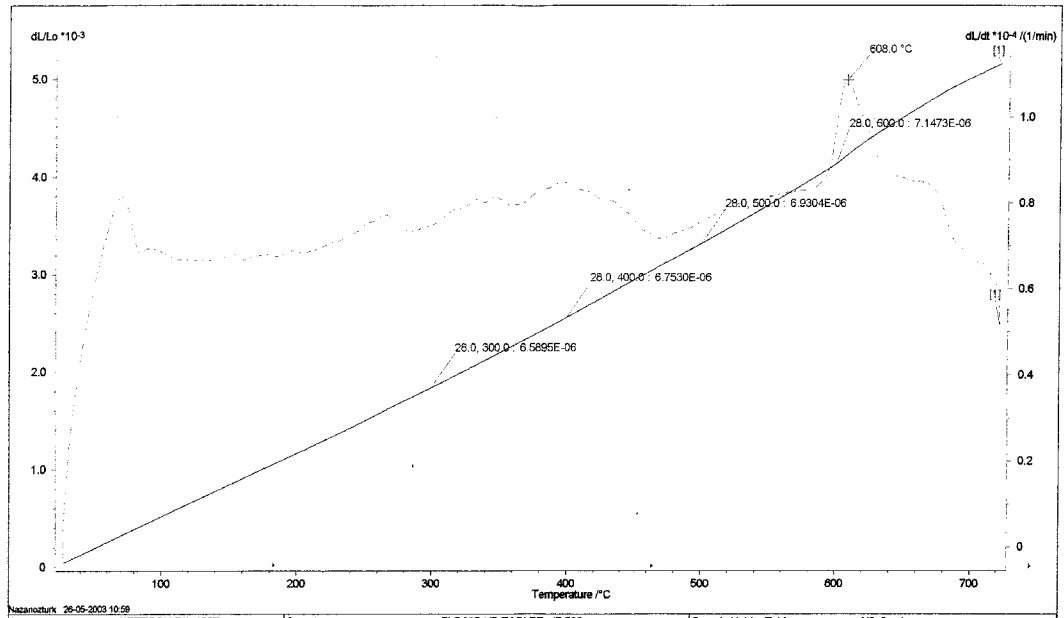
Tablo 3.4. Feldspatın kimyasal ve faz analizi

Madde	Oran (%)	Faz Analizi	Oran (%)
KK	0,26		
SiO <sub>2</sub>	69,42	Kuvars	13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,25	Albit	82
TiO <sub>2</sub>	0,06	Mikrolin	5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06		
CaO	0,76		
MgO	0,04		
Na <sub>2</sub> O	9,81		
K <sub>2</sub> O	0,16		



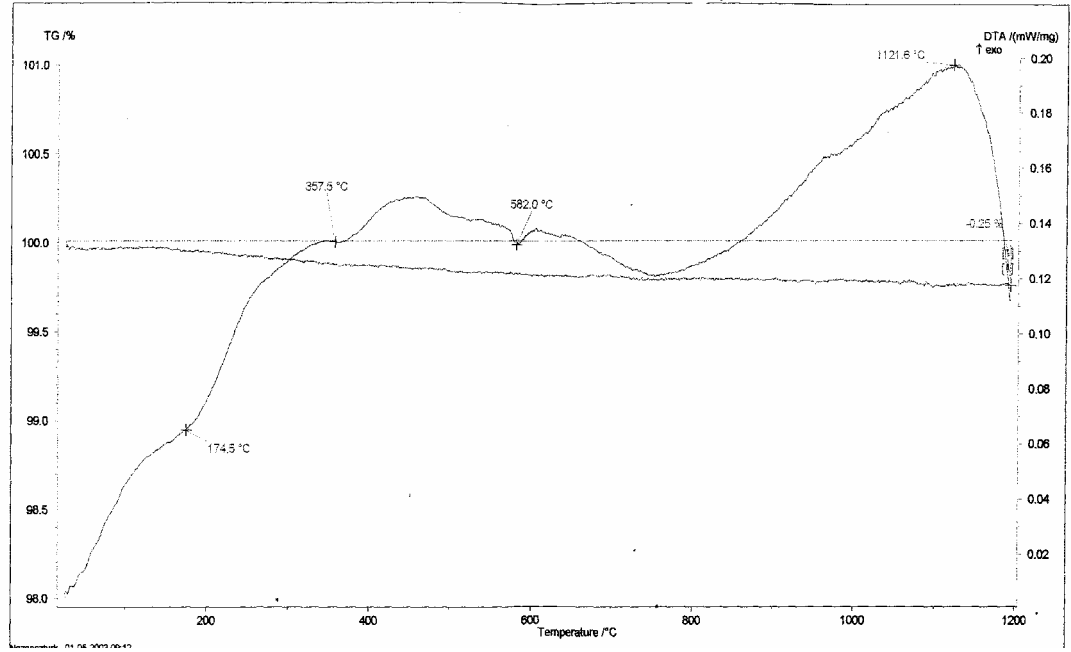
Şekil 3.4. Feldispatın x-ışını difraksiyonu

NETZSCH-Geratebau GmbH Thermal Analysis



Şekil 3.5. Feldispatı aıt ısıł genleşme grafiği

NETZSCH-Geratebau GmbH Thermal Analysis



Şekil 3.6. Feldspata ait DTA/TG eğrisi

### 3. 3. 3. Kaolen

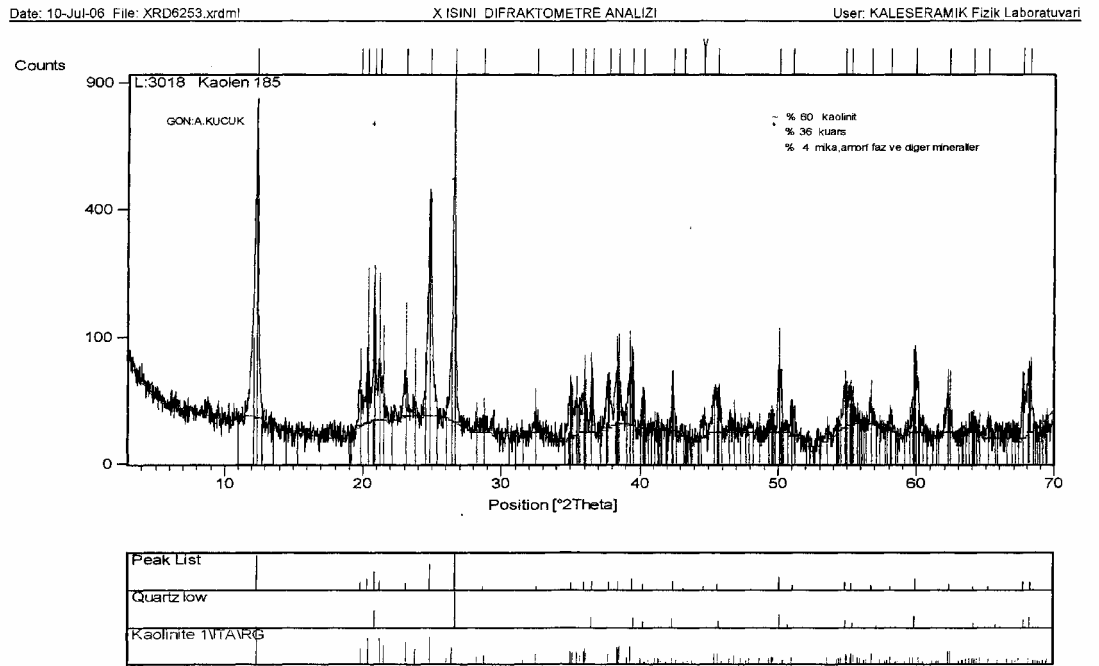
Kaolen hammaddesini oluşturan en önemli mineral kaolinit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) olup alüminyum hidro silikat bileşimli bir kil mineralidir. Literatürde kaolen ve kil aynı anlamı verecek şekilde kullanılmaktadır.

Kaolen beyaz, plastik, yumuşak kil türü olup çok küçük tane boyutu (2 mikron) ile temsil edilir. Kaolenin yoğunluğu  $2,62 \text{ gr/cm}^3$  ve Mohs sertliği 1,5-2 arasındadır.

Bu çalışmada Kalemaden tarafından Duman kaolen ocağından çıkarılan kaolen kullanılmıştır. Tablo 3.5 Kaolene ait kimyasal ve faz analizi değerlerini gösterir. Şekil 3.7 kaolene ait x-ışını difraksiyonunu, Şekil 3.8 ve 3.9 kaolene ait termal özellikler hakkında bilgi sağlar.

Tablo 3.5. Kaolenin kimyasal ve faz analizi

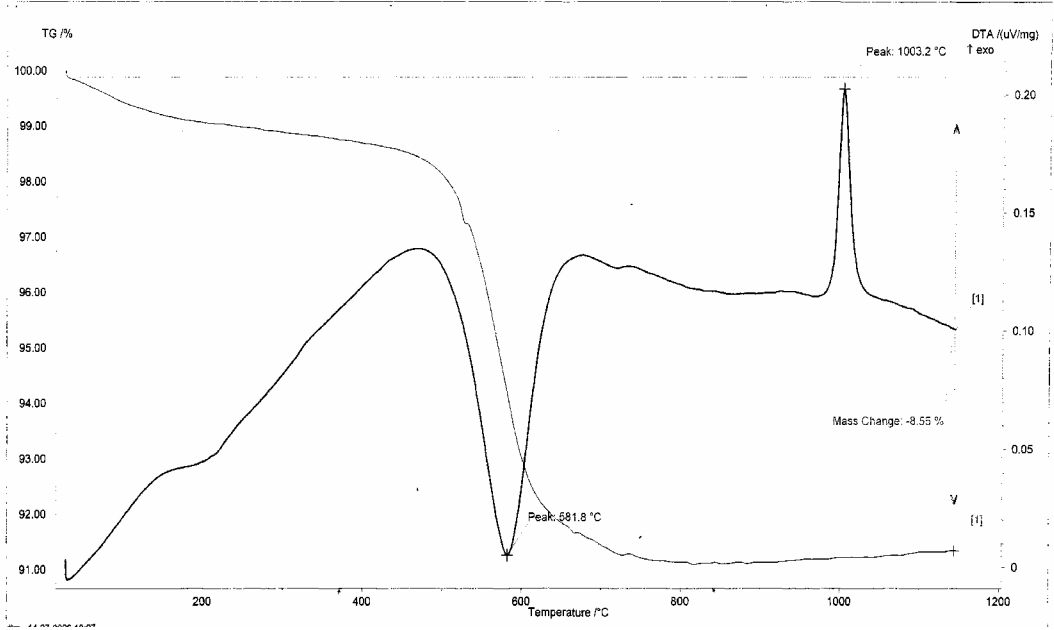
Madde	Oran (%)	Faz Analizi	Oran (%)
KK	8,62	Kaolinit	60
SiO <sub>2</sub>	65,07	Kuvars	36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,48	Mika	+
TiO <sub>2</sub>	0,63	Kalsit	+
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21	Diğer Mineraller	4
CaO	0,6		
MgO	0,09		
Na <sub>2</sub> O	0,07		
K <sub>2</sub> O	0,37		
SO <sub>4</sub>	0,09		



Şekil 3.7. Kaolene ait x-ışını difraksiyonu

FRM.GEN.FLB.003.00

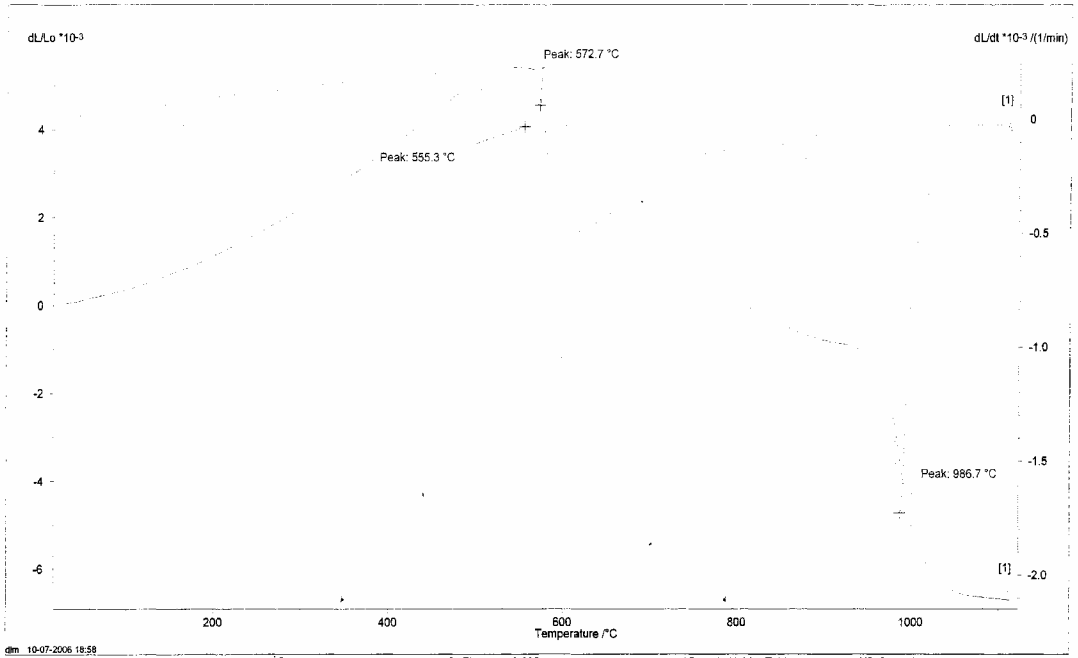
KS LABORATUVAR- NETZSCH STA ve DLM ANALIZ GRAFIGI



Şekil 3.8. Kaolene ait DTA/TG eğrisi

FRM.GEN.FLB.003.00

KS LABORATUVAR- NETZSCH STA ve DLM ANALIZ GRAFIGI



Şekil 3.9. Kaolene ait ısı genleşme grafiği

### 3. 3. 4. Magnezyumlu Kil

Yüksek oranda magnezyum içeriğine sahip olan magnezyum hidroksi karbonat minerali kompozisyonlarda sinterlemeyi arttırıcı olarak kullanılmıştır. Kullanılan mineralin MgO oranı % 40 civarındadır. Magnezyumlu kile ait kimyasal analiz bilgileri Tablo 3. 6'da verilir.

Tablo 3. 6. Magnezyumlu kile ait kimyasal analiz

Madde	Oran (%)
KK	45,96
SiO <sub>2</sub>	5,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,24
TiO <sub>2</sub>	0,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4
CaO	5,36
MgO	39,75
Na <sub>2</sub> O	0,08
K <sub>2</sub> O	0,05

### 3. 3. 5. Handit minerali ( Huntite )

Kompozisyon bakımından magnezyumlu kile çok benzer olan handit mineralinin kimyasal formülü ' $\text{CaMg}_3[\text{CO}_3]_4$ ' olup bünyede sinterlemeyi arttırıcı eleman olarak kullanılır. Genel olarak hidrate magnezya olarak bilinir. Tablo 3.7 handit'e ait kompozisyonu gösterir.

Tablo 3. 7. Handit'e ait kimyasal analiz

Madde	Oran (%)
KK	48,02
SiO <sub>2</sub>	3,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,31
TiO <sub>2</sub>	0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14
CaO	13,78
MgO	33,74
Na <sub>2</sub> O	0,37
K <sub>2</sub> O	0,03

### 3. 3. 6. Anortit Minerali

Anortit minerali ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) plajoklas serisinin nadir bulunan ve son üyesidir. Tanım olarak anortit kristal yapıda sodyum/kalsiyum pozisyonunda % 90'dan daha az kalsiyum ve % 10'dan daha fazla sodyum içermemelidir. Tablo 3.8 anortit mineraline ait kimyasal kompozisyonu gösterir.

Tablo 3. 8. Anortit mineraline ait kimyasal analiz

Madde	Oran (%)
KK	0,85
$\text{SiO}_2$	62,37
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22,51
$\text{TiO}_2$	0,29
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,15
CaO	6,97
MgO	0,11
$\text{Na}_2\text{O}$	5,92
$\text{K}_2\text{O}$	0,52

### 3. 4. Öğütme

Öğütme işlemi hammaddelerin istenen tane boyutuna getirilmek için uygulanan bir prosestir. Reçeteye göre istenen oranlar hesaplanıp 500 gr üzerinden uygun miktarda sodyumtripolifosfat ve elektrolit ilavesiyle küçük porselen değirmende bir saat süre ile çevrilmiştir. Değirmenlerde öğütme yapmak için 10-20 mm çaplı alümina bilya kullanılmıştır. Değirmenin yaklaşık 1/3 ü bilya ile doldurulmuştur.

Öğütme işlemi tamamlandıktan sonra karışımın uygun tane boyutuna gelip gelmediğini anlamak için karışımdan bir miktar alınıp 45 mikron elek üzerinde kalan miktardan kaba kum değerine bakılmıştır. Ayrıca yoğunluğunu ölçmek için yoğunluk kabı ile yoğunluğuna ve akışkanlığını ölçmek için Haake markalı viskozite ölçer ile viskozitesine bakılmıştır.

Bu değerlerin uygunluğundan sonra karışım kurutulmak üzere yaklaşık 105°C deki etüvde tutulmuştur.

### **3. 5. Granül Hazırlama**

Etüvde yaklaşık 4-5 saat kurutulan karışım Restch marka porselen öğütücü ile öğütülmüş ve iri tanelerin karışmasını engellemek için 1 mm'lik elekten geçirilmiştir. Elek üzerinde kalanlar tekrar öğütülmüş ve elenmiştir. Kuru tozları endüstriyel şartların gerektirdiği % 5-6 rutubet değeri pulverize su ile sağlanmıştır. Topaklanmaların önlenmesi için 1 mm'lik elek açıklığına sahip elekten elenerek granül haline getirilmiştir.

Elektronik rutubet ölçüm cihazıyla rutubet kontrolü yapılmış ve granül torbalara koyulup uygun homojenite için çalkalanmıştır.

### **3. 6. Disk ve Plaka Numunelerin Hazırlanması**

Uygun rutubeti verilmiş granül tozları 50 mm çapında Nasseti markalı laboratuvar preste 44 bar'da disk şeklinde numuneler elde edilmiştir. Mukavemet davranışı içinde 7 mm x 75 mm x 4 mm boyutlarına sahip dikdörtgen plakalar Carver marka preste manual olarak 114 bar'da preslenerek şekillendirilmiştir.

Disk şeklindeki numuneler sinterlendikten sonra su emme, küçülme vs gibi özelliklerine, plaka şeklindeki numuneler sinterlendikten sonra ise eğilme mukavemeti değerlerine bakılmıştır.

### **3. 7. Numunelerin Sinterlenmesi**

Disk ve plaka şeklinde hazırlanan numunelerin farklı ısı rejimlerindeki teknolojik davranışlarını görebilmek için üç ayrı sinterleme sıcaklığında

pişirilmişlerdir. Sinterlenme Çanakkale Seramik Fabrikalarının endüstriyel pişirim fırınlarında gerçekleştirilmiştir. Bunlar ;

- Duvar Karosu pişirim fırını : 1145°C
- Yer Karosu pişirim fırını : 1185°C
- Granit pişirim fırını : 1205°C

### 3. 8. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu

#### 3. 8. 1. Yoğunluk

Üç ayrı pişirim sıcaklığında sinterlenen disk şeklindeki numunelerin 0,02 mm hassasiyetli kumpas ile boyutları ve elektronik hassas terazi ile ağırlıkları ölçülmüştür. Aşağıdaki formülden yoğunlukları ölçülmüştür.

$$d = m/V = m/(\pi \cdot r^2) \cdot h \quad (3.1)$$

$\rho$  = yoğunluk (gr/cm<sup>3</sup>)

m = diskin ağırlığı (gr)

r = diskin yarı çapı (cm)

h = diskin kalınlığı (cm)

#### 3. 8. 2. Su Emme

Su emme ağırlıkça yüzdedeki artış olarak ifade edilir. Su emmeyi etkileyen faktörler plastik tipi, kullanılan katkıları, sıcaklık ve sıcak suya maruz kalma uzunluğudur.

Sinterlenen disk şeklindeki numuneler kaynar su içerisine atılıp yaklaşık 2 saat kaynar suda kaldıktan sonra çıkartılıp kuru bir bezle silinerek soğumaya bırakılmıştır. Suyu atılmadan önce ölçülen ağırlıkları ve kaynar

sudan çıkarıldıktan sonra ölçülen değerleri Eşitlik 3.2 de verilen formülde yerine konulmasıyla bulunmuştur.

$$\% \text{ Su Emme} = [ (\text{Yaş ağırlık} - \text{Kuru ağırlık}) / \text{Kuru ağırlık} ] \times 100 \quad (3.2)$$

### 3. 8. 3. Pişme Küçülmesi

Küçülme sinterlenmiş numunenin çapındaki azalma olarak ifade edilir. Bünye pişirilirken partiküller birlikte paketlenmeye başlar. Bir noktada kırılmaya ve birbirleri ile reaksiyona girmeye başlar. Ergiticiler ergimeye ve boşluklar arasını doldurmaya başlar. Pişirim esnasındaki küçülme miktarı tam olgunlaşma prosesinin gerçekleşme derecesininin bir göstergesidir.

Numunelerin sinterleme öncesi çapları ve sinterlemeden sonraki çapları kumpas ile ölçülmüştür. Bu değerler Eşitlik 3.3 de yerine koyularak pişme küçülmesi esaplanmıştır.

$$\% \text{ Pişme Küçülme} = \frac{(\text{Pişme öncesi çap} - \text{Pişme sonrası çap})}{\text{Pişme öncesi çap}} \times 100$$

(3.3)

### 3. 8. 4. X – Işınları Difraktometresi ( XRD )

X-ışınları kırınımı bilinmeyen kristalin malzemeleri belirlemek ve karakterize etmek için kullanılan faydalı bir tekniktir. Bu teknik faz, kristal oryantasyonu, ortalama tane boyutu, kristallilik ve kristal kusurları gibi yapısal parametreler hakkında bilgi sağlar. Kristalin tozlar için, x-ışını kırınımı faz kompozisyonu analizi için temel metottur. Kristaller tarafından x-ışınları kırınımı Eşitlik 3.4 deki Bragg yasası ile olur.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3.4)$$

d = kristaldeki latis düzlemleri arasındaki boşluk

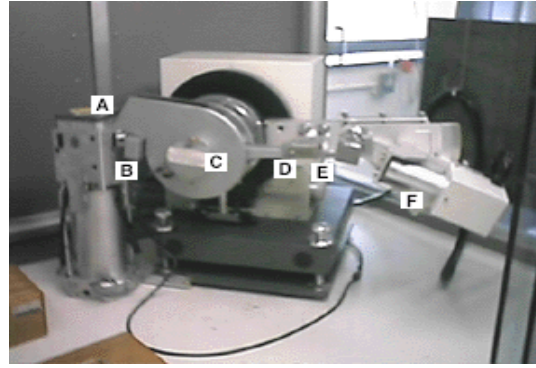
$\theta$  = kırınım açısı

$n$  = yansıma derecesi

$\lambda$  = x-ışınlarının dalga boyu

Bilinmeyen fazların belirlenmesi düzlemler arası mesafe ( $d$ ) ve pik şiddetlerinin belirlenmesi ve referans malzemelerle bu değerlerin karşılaştırılmasıyla elde edilir.

Monokromatik x- ışınları bilinmeyen malzemelerin düzlemler arası mesafelerini belirlemek için kullanılır. X ışınları 35 keV bir elektron ışın demeti bakır bir hedefe çarptığı zaman üretilir.



Şekil 3.10. X-ışınları difraktometresi

X- ışınları şekil 3.1 (A) daki bir shutter vasıtası ile yayılır, odaklayıcı bir slit (B) ile devam eder ve sonra örneğe (C) çarpar. Ortaya çıkan ışın demeti iki veya daha fazla slit (D ve F) ile devam eder ve son olarak detektöre (F) çarpar.

Sinterlenen numunelerin faz analizleri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği laboratuvarlarındaki Rigaku DMAX 2000 difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. Numuneler özel bir havanda kırma öğütme işlemi ile toz haline getirilerek mikroskop camına sıkıştırılmış ve numune tutucuya düşmeyecek şekilde yerleştirilmiştir. Numuneler dakikada 2 derece tarama hızı ve 0,01 tarama kademesinde 10 ila 70°

arasında taramaya tabi tutulmuşlardır. Bir bakır k-alfa x-ışını kaynağından üretilen x-ışını demeti numune tarafından kırınıma uğratılmıştır.

Farklı açı ve şiddetlerde açığa çıkan piklere karşılık gelen kristal kafesi düzlemler arası mesafe değeri söz konusu kristale ait standart (J.C.P.D.S. Joint Community for Powder Diffraction Standards) değerler ile karşılaştırılarak mikroyapıda gelişmiş mevcut kristal fazların belirlenmesi sağlanmıştır.

### 3. 8. 5. Eğme Mukavemeti

Seramik karoların eğme mukavemet testi üç nokta eğme testi ile yapılır. Farklı sıcaklıklarda pişirilen 51 adet dikdörtgen şeklindeki (5x10 cm) plakalar Çanakkale Seramik Fabrikaları Kalite Kontrol laboratuvarlarında bulunan Şekil 3.2 de gösterilen Ceramic Instrumental test cihazında üç nokta eğme deneyi ile test edilmiştir. Ölçüm esnasında mesnetler arası mesafe 50 mm ve uygulanan yük ise 1 mm/dak olarak alınmıştır.



Şekil 3.11. Mukavemet Cihazı

Dikdörtgen plakaların genişliği ve kalınlığı kumpas ile ölçüldükten sonra test cihazında uygulanan yük vasıtasıyla kırılan numunelerin verileri Eşitlik (3.5) yerine konarak mukavemet değeri hesaplanmıştır.

$$S = \frac{3PL}{2 b d^2} \quad (3.5)$$

S = Eğme Mukavemeti ( Mpa)

P = Uygulanan kırılma kuvveti (kg)

L = Mesnetler arası mesafe (mm)

b = Plakanın genişliği (mm)

d = Plakanın kalınlığı (mm)

### 3. 8. 6. Taramalı Elektron Mikroskobu ( SEM )

Sinterlenen numuneler mikroyapı görüntüsü alınabilmesi için numune hazırlama prosesinden geçirilmiştir. Disk numuneler 1-2 cm olacak şekilde elmas kesicilerde kesilmiştir. Daha sonra numuneler epoksi reçine kalıplara alınmıştır. Numuneler SiC zımpara kağıtları ile değişik gritlerden ( 180, 220, 320, 400, 500, 600, 800, 1000 ve 1200 ) aşındırma işlemine tabi tutularak yüzeyin açığa çıkması sağlanmıştır. Sonra elmas pasta ile yüzeyin tamamen parlatılması sağlanmıştır. Numunelerin fazlarının tam olarak görülebilmesi için HF asit içerisinde dağlanma yapılmıştır. Numuneler yüzey iletkenliğini sağlamak amacıyla altın ile kaplanmıştır. Mikroyapı analizi Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

### 3. 8. 7. Renk Ölçümü

Herhangi bir ürünün rengi ( CIELAB ) L, a ve b değerlerinin ölçülmesi ile bulunur. Burada L, beyazlık değeri, +a, kırmızılık, -a, yeşillik, +b, sarılık, -b, mavilik değeridir. Sinterlenen numunelerin renk ölçümü Çanakkale Seramik Fabrikaları Ar-Ge Laboratuarlarında bulunan X-Rite cihazı ile yapılmıştır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4. 1. Giriş

Mevcut çalışmada, endüstriyel porselen karo kompozisyonuna magnezyumlu kil ve handit ayrıca doğal anortit minerali kullanımı ile geliştirilen porselen karo kompozisyonuna magnezyumlu kil ilave edilmesi ile laboratuvar şartlarında hazırlanan ve endüstriyel pişirim fırınlarında pişirilen numunelere üçüncü bölümde anlatılan karakterizasyon testleri uygulanmıştır. Endüstriyel reçeteye ilave edilen magnezyumlu kil ve handit minerali oranları birbiri ile karşılaştırılmış ve bünyeye ilave edilebilecek optimum miktar belirlenmeye çalışılmıştır. Anortit minerali kullanımı ile geliştirilen reçetenin endüstriyel reçeteye alternatif olup olamayacağı araştırılmıştır.

Bu bölümde, geliştirilen reçetelerden elde edilen numunelere uygulanan karakterizasyon testlerinin sonuçları ve bu sonuçlar hakkındaki yorumlar verilecektir.

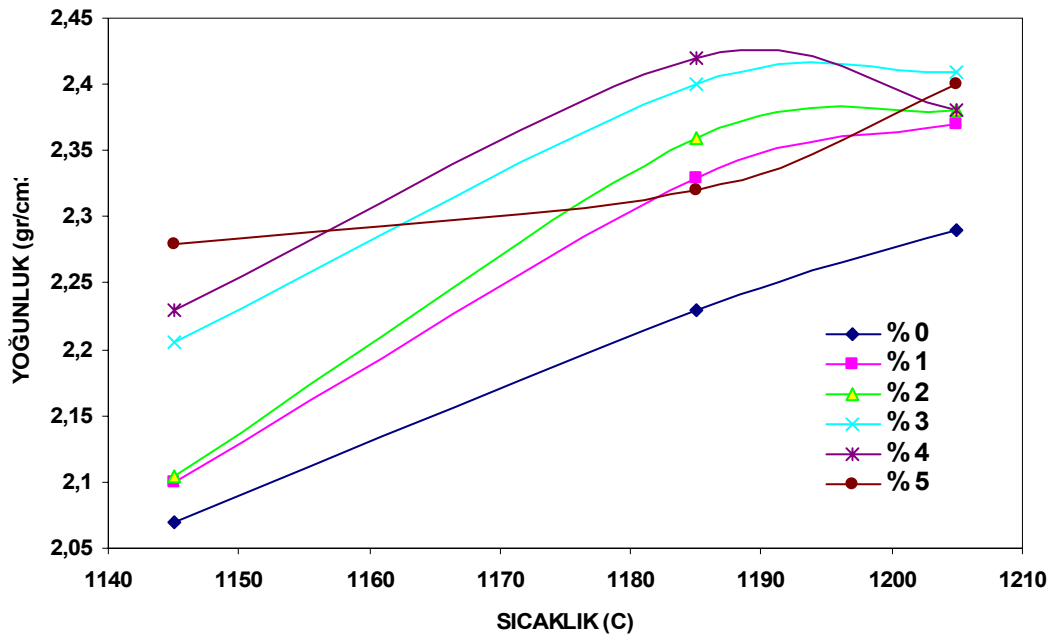
### 4. 2. Sinterlenmiş Numunelerin Sonuçları

#### 4. 2. 1. Endüstriyel Bünyeye Magnezyumlu Kil İlavesinin Sonuçları

Numunelerin sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk kazanım oranları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir. Yoğunluk değişimi bünyeye ilave edilen magnezyumlu kilin oran ve bünyenin sinterlenme sıcaklığı ile değişim gösterir. Ayrıca sinterlenen ürünlerin mikro yapılarındaki gelişen fazların tipi ve miktarı da yoğunluk değişimine etki eden temel nedenlerden biridir.

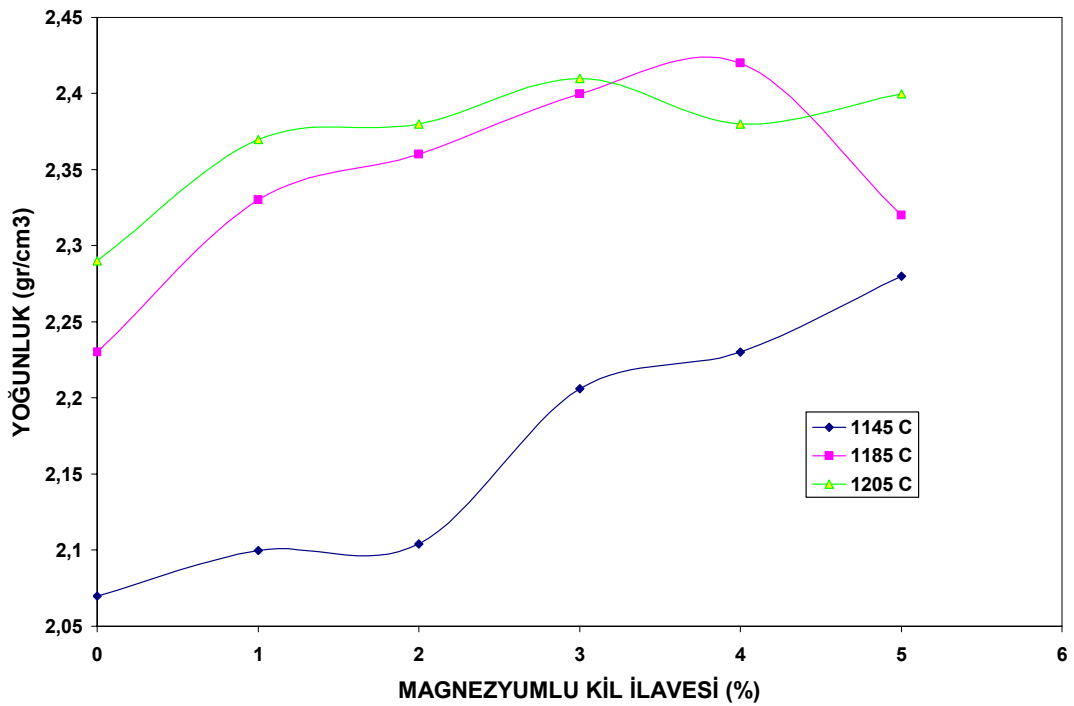
Endüstriyel bünyeye % 0–5 arası magnezyumlu kil ilavesi ile elde edilen numunelerin yoğunluk değerleri Şekil 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir.

Kompozisyona ilave edilen magnezyumlu kilin numunelerin sıcaklığa bağlı olarak yoğunluğundaki değişim üzerine etkisini gösteren grafik Şekil 4.1'de verilir. Numuneler üç farklı endüstriyel pişirim fırınında pişirilmiştir. Pişirim sıcaklığı 1145°C olduğunda % 5 magnezyumlu kil ilaveli kompozisyon en yüksek yoğunluğa ulaşmıştır. Sıcaklık artışı ile birlikte numunelerin yoğunluğu artış göstermiştir. Sıcaklık 1185°C olduğunda % 4 magnezyumlu kil ilaveli kompozisyon en yüksek değere ulaşmıştır. Magnezyumlu kilin ilave edilen miktarının yoğunluk kazanımı üzerine etkisi Şekil 4.2'de net bir şekilde görülmektedir. Bu sıcaklıkta % 5 magnezyumlu kil içeren bünyenin yoğunluk değerlerinin diğer ilave oranlarından düşük olması bünyede artan camsı fazın artması ile ilişkilendirilebilir. İlave edilen numunelerin yoğunluğundaki bu doğrusal artış magnezyumlu kilin artan sıcaklığa bağlı olarak ergitici özelliğinden (oluşan camsı fazın viskozitesinin düşürülmesi etkisi) dolaydır. Sıcaklık 1205°C olduğunda % 3 magnezyumlu kil ilaveli kompozisyon en yüksek yoğunluk değerine ulaşmıştır. Bu sıcaklıkta % 3'ten fazla magnezyumlu kil ilaveli kompozisyonun yoğunluk değerinin azalması sıcaklık etkisine bağlı olarak bünyede por hacminin genişlemesi (bloating) olarak ifade edilebilir.



Şekil 4.1. Endüstriyel bünyeye magnezyumlu kil ilavesi ile yoğunluk değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

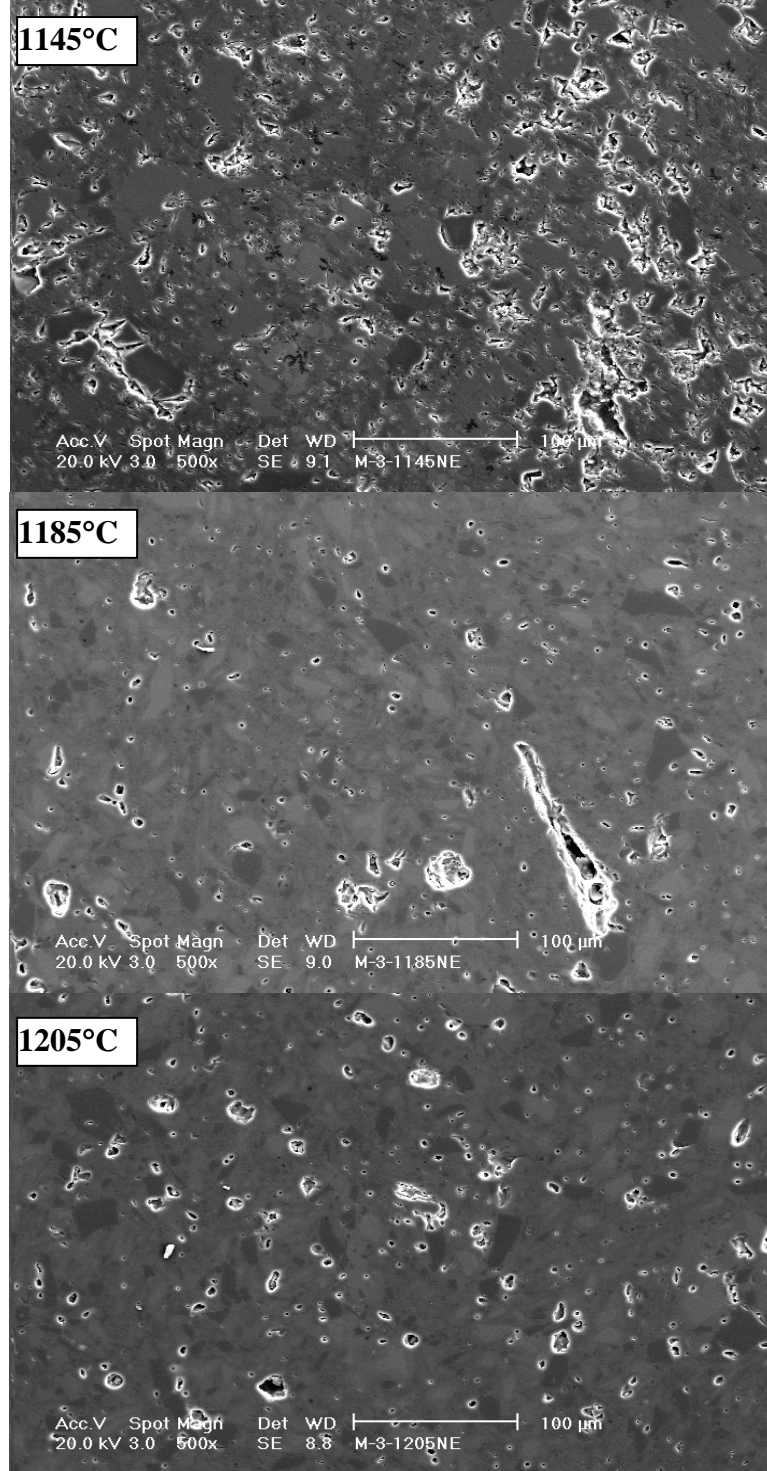
Şekil 4.2 endüstriyel reçeteye değişik oranlarda magnezyumlu kil ilavesi ile hazırlanan numunelerin yoğunluk değerleri üzerine olan etkisini farklı sıcaklıklarda ilave edilen yüzdeye bağlı olarak gösterir. Bünyeye ilave edilen magnezyumlu kilin düşük sinterleme sıcaklığında (1145°C) yoğunluk kazanımı üzerindeki etkisi Şekil 4. 2'de açıkça görülmüştür. 1145°C deki değerler sinterleme sıcaklığının tam yoğunlaşma sağlamasına izin vermediği için düşüktür. 1185°C de magnezyumlu kilin % 4 ilavesine kadar artış gösterir ve sonra camı faz oranının artması ve buna bağlı olarak bloating (por hacminin genişlemesi) etkisinden dolayı yoğunluk değerinde azalma görülmüştür. 1205°C de % 3'e kadar artmış sonra bünyedeki porozite gelişiminden dolayı azalma göstermiştir.



Şekil 4.2. Endüstriyel bünyeye magnezyumlu kil ilave oranının yoğunluk kazanım üzerine etkisi.

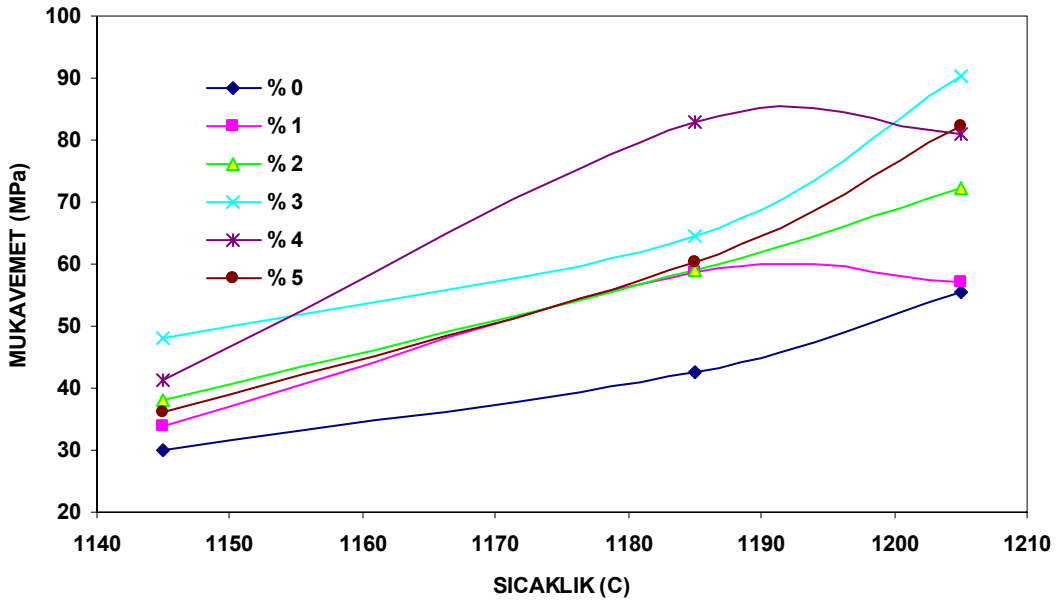
Endüstriyel bünyeye % 3 magnezyumlu kil ilavesi ile hazırlanan numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlendikten sonraki porozite dağılımını gösteren mikroyapı görüntüleri Şekil 4.3 de gösterilmiştir. Numunelerin SEM görüntülerinin Şekil 4.1 ve 4.2 de verilen yoğunluk kazanımı davranışı ile uyumlu olduğu görülür. Sinterleme sıcaklığı arttıkça mikroyapıdaki porozite

miktarının azaldığı görülür. 1205°C deki sinterleme sıcaklığında porozitenin miktarının azaldığı ve mikroyapı içerisinde homojen dağılım gösterdiği SEM görüntüsünden görülmüştür.



Şekil 4.3. % 3 Magnezyum kili ilaveli bünyelerin değişik sıcaklıklardaki porozite dağılımını gösteren SEM görüntüsü

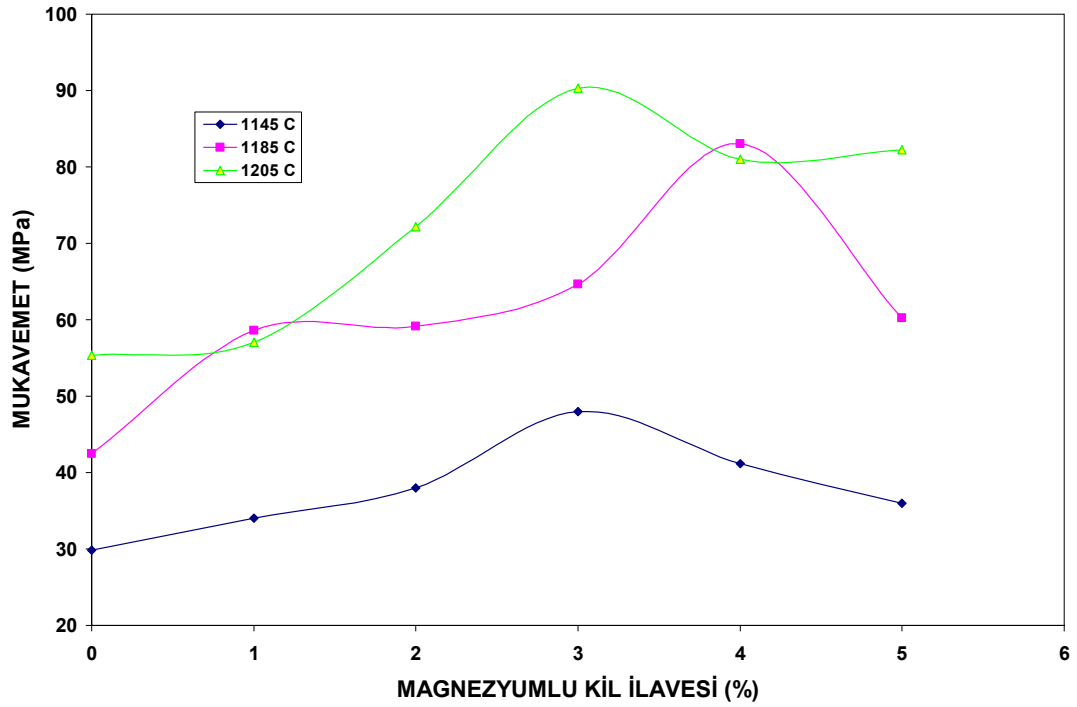
Endüstriyel bünyeye % 0–5 magnezyumlu kil ilavesi ile elde edilen numunelerin mukavemet değerleri Şekil 4.4 ve 4.5’de verilir. Kompozisyona ilave edilen magnezyumlu kilin sıcaklığa bağlı olarak numunelerin mukavemet değerlerindeki değişim Şekil 4.4’de verilir. Sıcaklık artışına bağlı olarak endüstriyel bünyeye magnezyum kili ilavesi % 3’e kadar mukavemeti arttırmıştır. % 3 ilavenin % 5 ilaveden daha yüksek değerler aldığı görülür. Sinterleme esnasında belli oranda magnezyumlu kil ilavesinin camsı fazın oluşumunu kolaylaştırdığı ve dolayısıyla yoğunluk kazanımını arttırarak mukavemetin düşmesine neden olan porların yok edilmesine olanak sağladığından mukavemeti arttırdığı düşünülebilir.



Şekil 4.4. Farklı oranlarda magnezyumlu kil içeren endüstriyel bünyelerin mukavemet değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

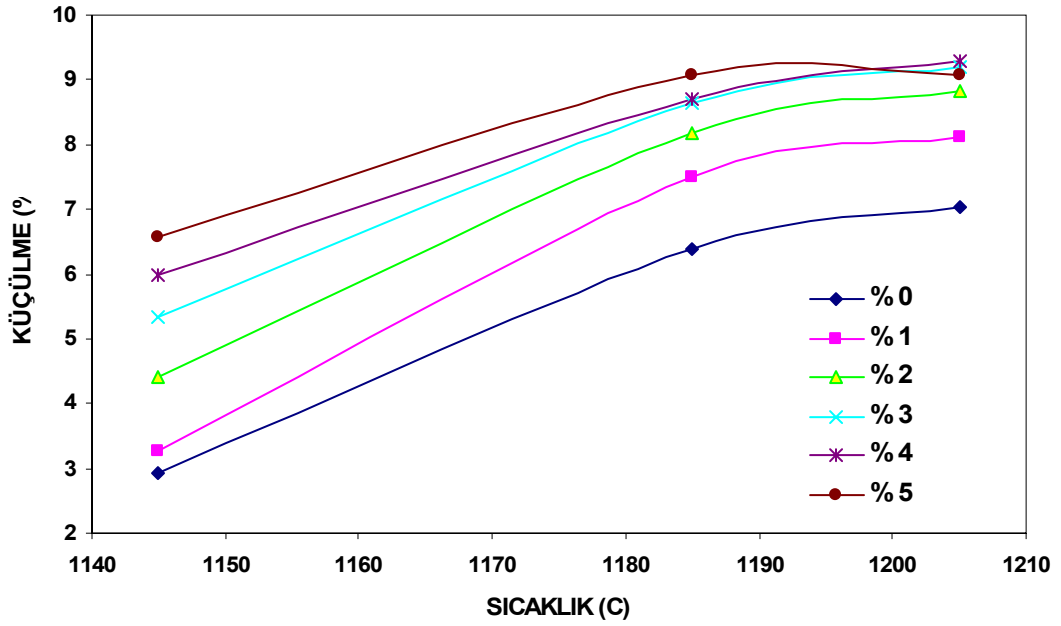
Şekil 4.5 endüstriyel reçeteye magnezyumlu kil ilavesi ile hazırlanan numunelerin farklı sıcaklıklarda ilave edilen yüzdeye bağlı olarak mukavemet değeri üzerindeki etkisini gösterir. Genel olarak magnezyumlu kil ilavesi ile oluşan bünyelerin mukavemet değişim davranışı yoğunluk kazanım davranışına paralellik göstermektedir. Sıcaklık arttıkça mukavemet belli bir orana kadar artar, maksimuma varır ve sonra azalmaya başlar. 1145

ve 1205°C deki sıcaklıklarda bünyeye % 3 ilave mukavemet değerini en yüksek yapmış (48 ve 90 MPa) ve bu değerden sonra düşmeye başlamıştır. 1185°C’de % 4 ilave en yüksek mukavemet değerini (83 MPa) verir. Genelde farklı sinterleme sıcaklıklarında porselen karo bünyelerinde mukavemet önce artar sonra maksimuma varır ve bu değerden sonra düşmeye başlar. Bünyelerde sistem tam doygunluğa sıvı fazın optimum miktara kadar artması ile ulaşır. Daha ileri pişirim üzerine kapalı porların miktarında artış meydana gelir ve bu porlar içerisinde tutulan gazların etkisinden dolayı porozite gelişimi başlar ve buna bağlı olarak mukavemet düşmeye başlar.

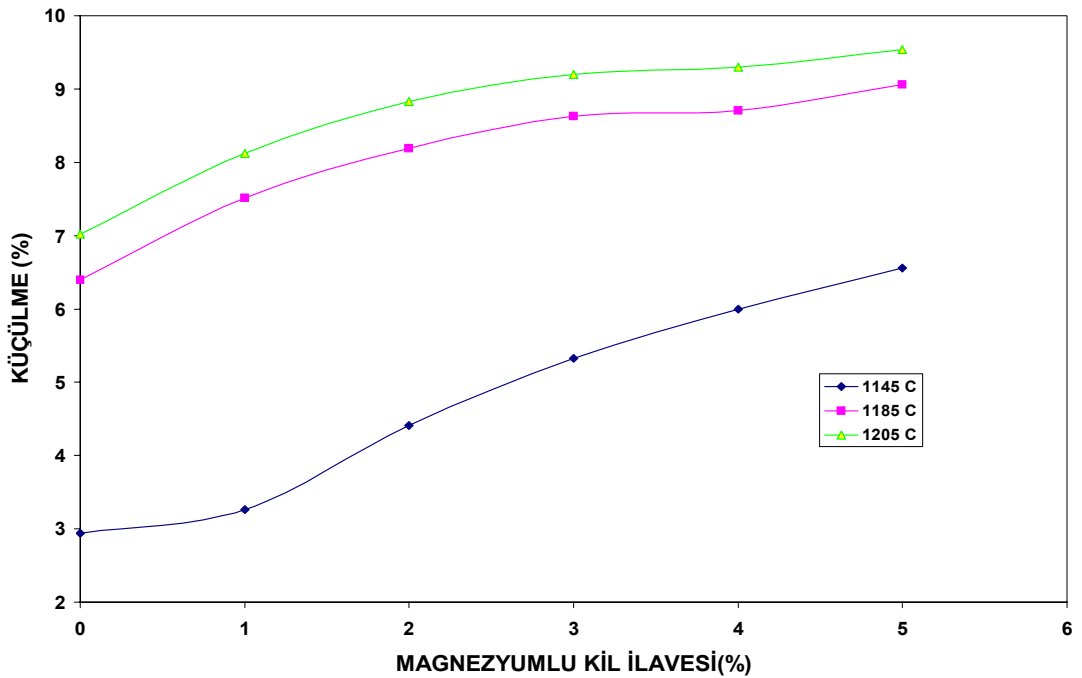


Şekil 4.5. Endüstriyel bünyeye magnezyumlu kil katkı oranının mukavemet üzerine etkisi.

Endüstriyel bünyeye % 0–5 magnezyumlu kil ilavesine bağlı olarak numunelerin pişme küçülmesi davranışları Şekil 4.6 ve 4.7’de verilmiştir. Kompozisyona ilave edilen magnezyumlu kilin sıcaklığa bağlı olarak numunelerin küçülme değerlerindeki değişim Şekil 4.6’de verilir. Endüstriyel reçeteye ilave edilen magnezyumlu kil miktarı ve sinterleme sıcaklığı arttıkça pişme küçülmesi artmıştır.



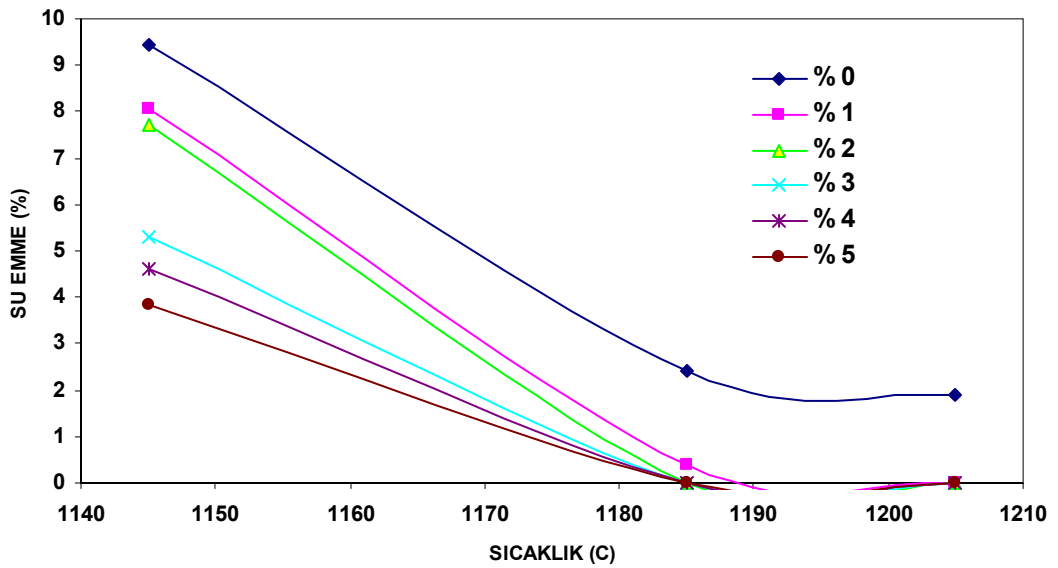
Şekil 4.6. Farklı oranlarda magnezyumlu kil içeren endüstriyel bünyelerin pişme küçülmesi değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.7. Endüstriyel bünyeye magnezyumlu kil katkı oranının pişme küçülmesi üzerine etkisi.

Şekil 4.7 endüstriyel reçeteye magnezyumlu kil ilavesi ile hazırlanan numunelerin farklı sıcaklıklarda ilave edilen yüzdeye bağlı olarak küçülme üzerindeki etkisini gösterir. En yüksek küçülme değerleri 1205°C’de elde edilir. Bünyelerdeki magnezyum kili miktarının yüksek olması daha yüksek reaktiviteyi ve yoğunlaşma hızını açıklayabilir. Tucci ve arkadaşları (2007) yüksek sıcaklıkta düşük viskoziteye sahip sıvı fazın partiküller arasındaki boşlukları daha iyi doldurabildiğini ve daha küçük boyutlu porlar oluşturabildiğini rapor etmişlerdir.

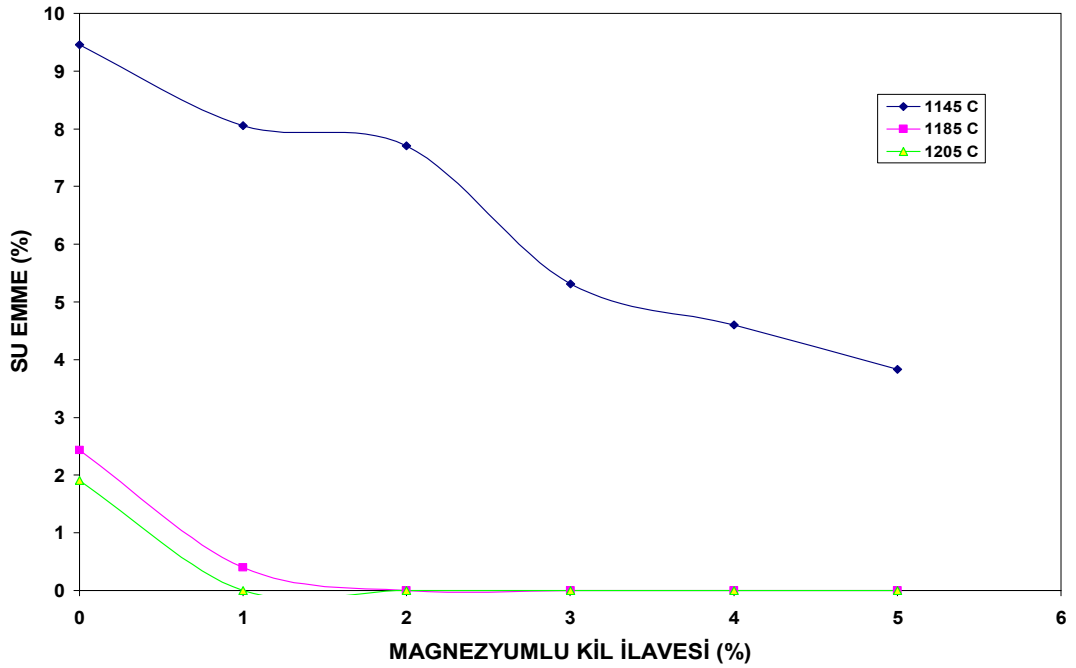
Endüstriyel bünyeye % 0–5 magnezyumlu kil ilavesi ile elde edilen numunelerin su emme davranışı grafik olarak Şekil 4.8 ve 4.9’da verilmiştir. Kompozisyona ilave edilen magnezyumlu kil miktarı ve sıcaklık artışına bağlı olarak numunelerin su emme değerlerindeki değişim Şekil 4.8’de verilir.



Şekil 4.8. Farklı oranlarda magnezyumlu kil içeren endüstriyel bünyelerin su emme değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

1145°C’deki pişirim sonucu bünyenin çok fazla yoğunlaşmamasına bağlı olarak su emme değerleri yüksek olmuştur. İlave edilen magnezyumlu kil miktarı arttıkça su emme değeri de azalma göstermiştir. Pişirim sıcaklığı arttıkça su emme değeri büyük oranda azalma göstermiştir. Buna oluşan sıvı fazın gözenekleri doldurması ve açık poroziteyi ortadan kaldırması

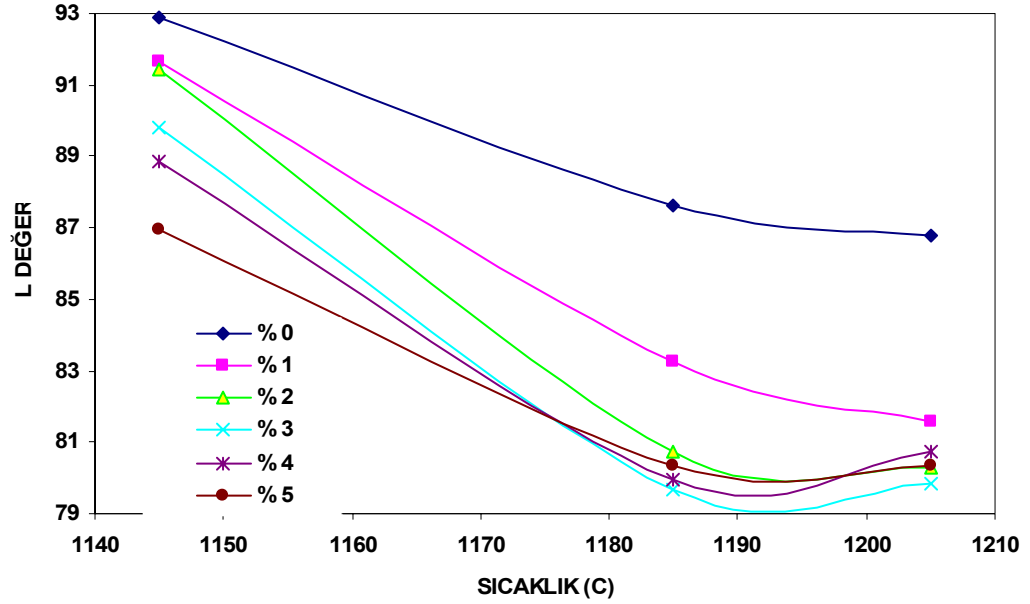
neden olmuştur. 1205°C’de açık gözeneklerin kapanmasından dolayı su emme % 0’a yaklaşmıştır. Şekil 4.9. endüstriyel reçeteye magnezyumlu kil ilavesinin farklı sıcaklıklarda su emme üzerindeki etkisini gösterir. Hem düşük sıcaklıkta ve hem de yüksek sıcaklıklarda magnezyumlu kilin artan oranının su emme miktarını düşürmesi açıkça görülmüştür. Bu etki magnezyumlu kilin 1185-1205°C arası sıcaklıklarda yüksek yoğunlaşma potansiyelini ve oluşan sıvı fazın bünyedeki açık porları kolayca elimine etmesinden kaynaklanır.



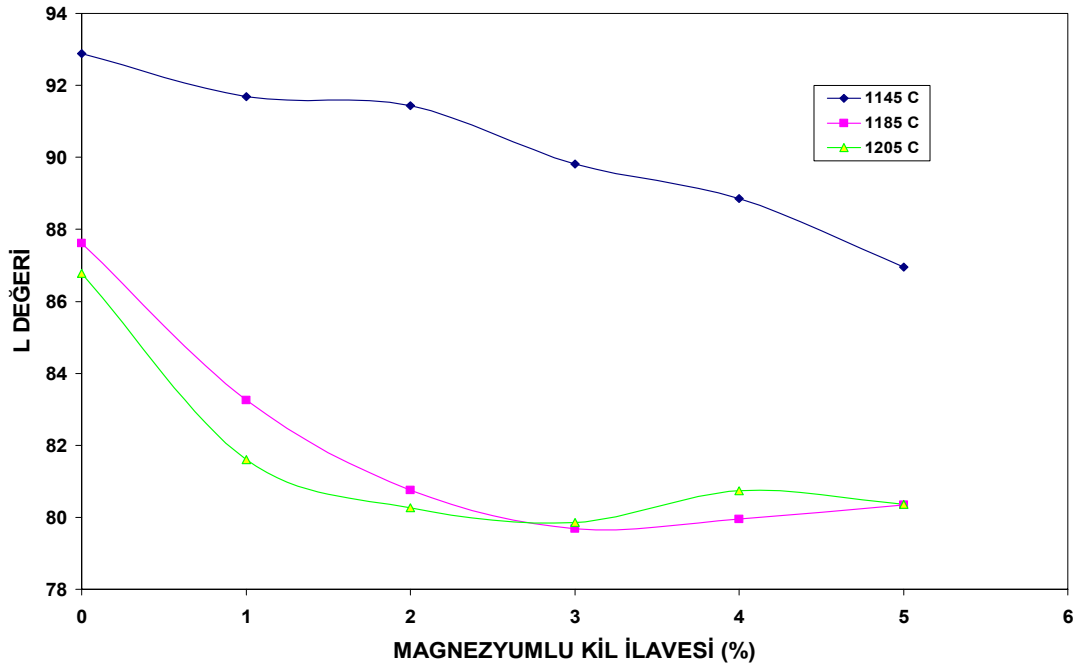
Şekil 4.9. Endüstriyel bünyeye magnezyumlu kil katkı oranının su emme üzerine etkisi.

Endüstriyel bünyeye % 0–5 magnezyumlu kil ilavesi ile elde edilen numunelerin beyazlık değerleri Şekil 4.10 ve 4.11’de verilmiştir. Değişik oranlarda magnezyumlu kil içeren bünyelerden hazırlanan numunelerin beyazlık değerlerindeki değişimi sıcaklığa bağlı olarak Şekil 4.10’da verilmiştir. Reçeteye ilave edilen magnezyumlu kil miktarı arttıkça her üç sıcaklıkta da beyazlık değeri düşmüştür. Şekil 4.11 endüstriyel reçeteye magnezyumlu kil ilavesi oranının beyazlık değeri üzerindeki etkisini gösterir. Sıcaklık arttıkça beyazlığın düştüğü görülmüştür. 1145 °C’de ilave edilen

oran arttıkça beyazlık düşer. 1185 ve 1205°C de % 3 ilave ile beyazlık değerleri (79,85 ve 79,68) çok yakındır.



Şekil 4.10. Farklı oranlarda magnezyumlu kil içeren endüstriyel bünyelerin beyazlık değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.11. Endüstriyel bünyeye magnezyumlu kil katkı oranının bünyenin beyazlık değeri üzerine etkisi.

Belli bir orana kadar beyazlığın düşmesi magnezyumlu kil miktarı arttıkça artan impürite miktarı ve mikroyapıda gelişen camsı faz miktarı ile ilişkilendirilebilir. Sıcaklık arttıkça beyazlığın düşmesine ise bünye içerisindeki porlarda tutulan çözünebilir gazların etkisi neden olabilir. Sıcaklık arttıkça porlar içerisinde tutulan gazların çözünme etkisinin artması bünyenin rengini etkileyen farklı değerlikli iyonlar oluşturabilmesinden dolayı renk üzerinde olumsuz etkiler yaratabilir.

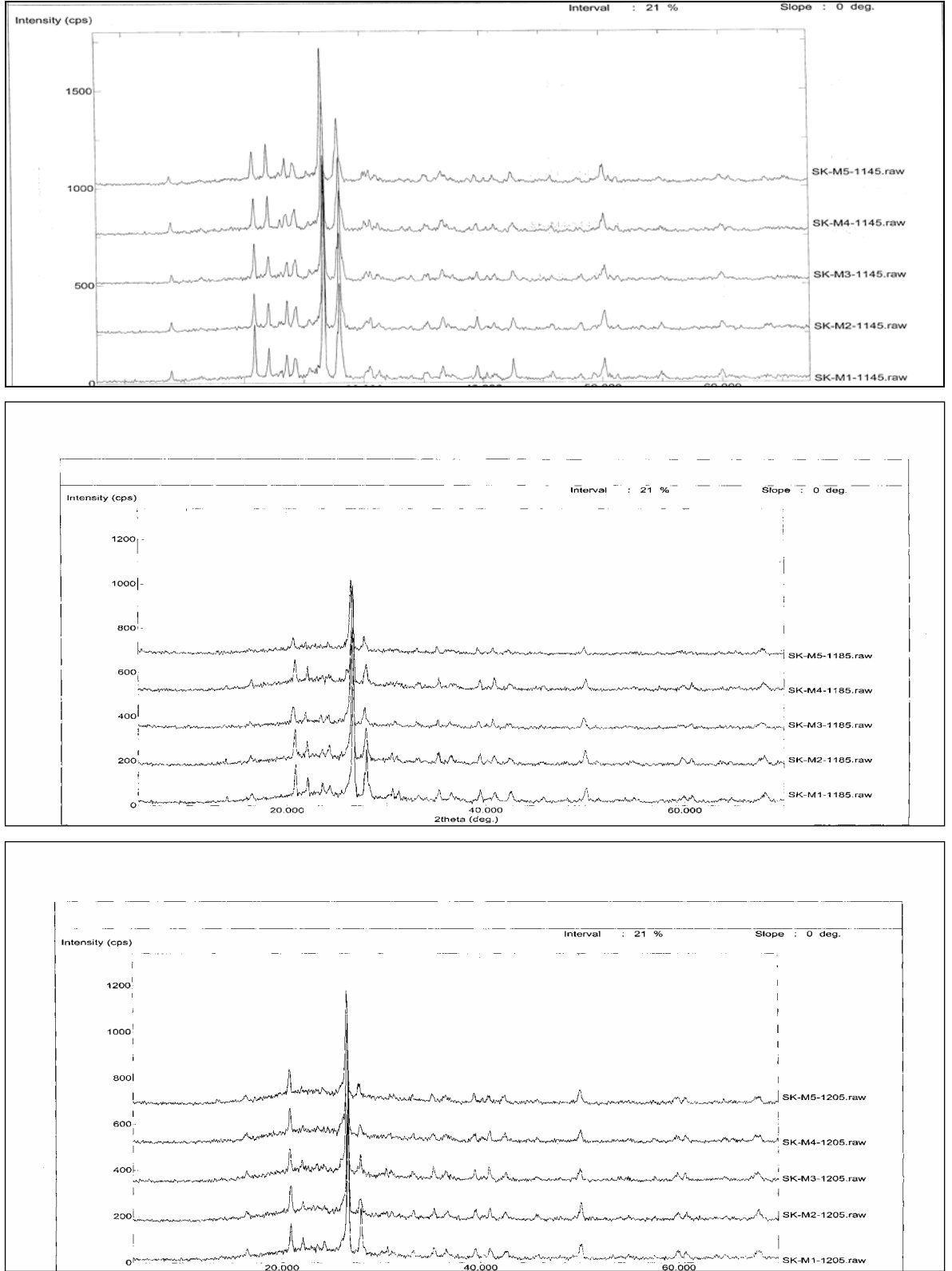
Mikroyapıda sinterleme sıcaklığına bağlı olarak hangi fazların geliştiği Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablodan mikroyapıda mullit fazı gelişiminin 1185 ve 1205°C deki sinterleme sıcaklıklarında olduğu görülmüştür.

Tablo 4. 1. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş % 0-5 magnezyum kili ilaveli bünyelerin mikroyapılarında gelişen fazlar

<b>Kompozisyon</b>	<b>Sıcaklık</b>	<b>Mevcut Fazlar</b>
% 0-5 magnezyumlu kil ilavesi	1145°C	Kuvars, Albit, Kristobalit
	1185°C	Kuvars, Albit, Kristobalit, Mullit
	1205°C	Kuvars, Albit, Kristobalit, Mullit

Endüstriyel bünyeye %0-5 magnezyumlu kil ilavesinin mikroyapıdaki fazlar üzerine etkisi XRD metodu ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.12'de verilmiştir.

XRD analiz sonuçları (Şekil 4.12) mikroyapıda quartz, mullite, albit ve cristobalit fazların olduğunu ve sıcaklığın artmasına bağlı olarak bu fazlara ait piklerin şiddetinin azalmasından dolayı camsı fazın arttığı ve albit miktarının azaldığı şeklinde yorumlanmaktadır.



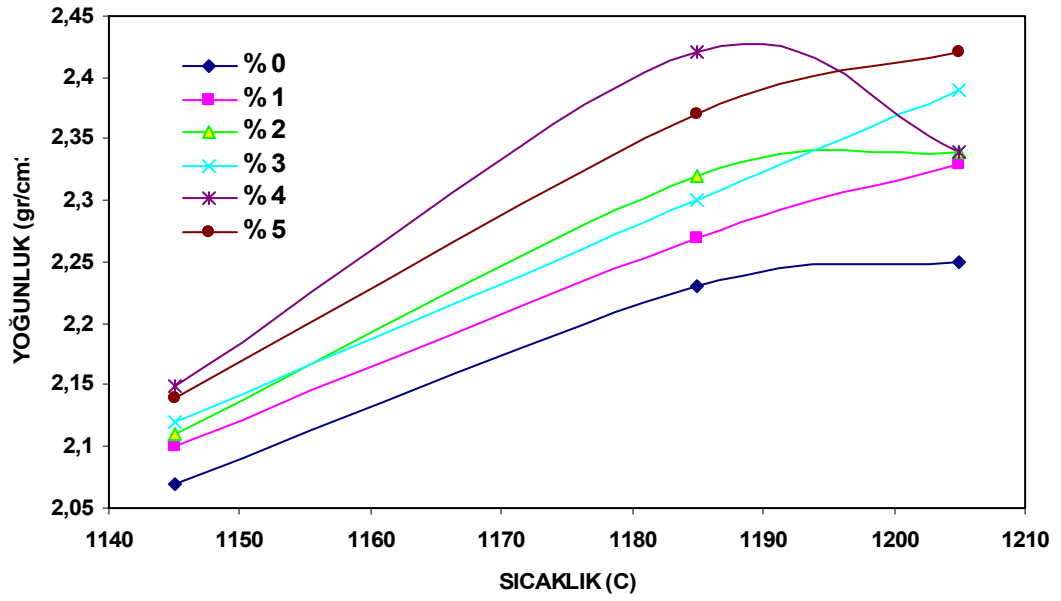
Şekil 4. 12. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş endüstriyel bünyeye % 0-5 magnezyumlu kil ilavesi ile hazırlanan numunelerin X ışınları kırınımı analizi

## 4. 2. 2. Endüstriyel Bünyeye Handit İlavesinin Sonuçları

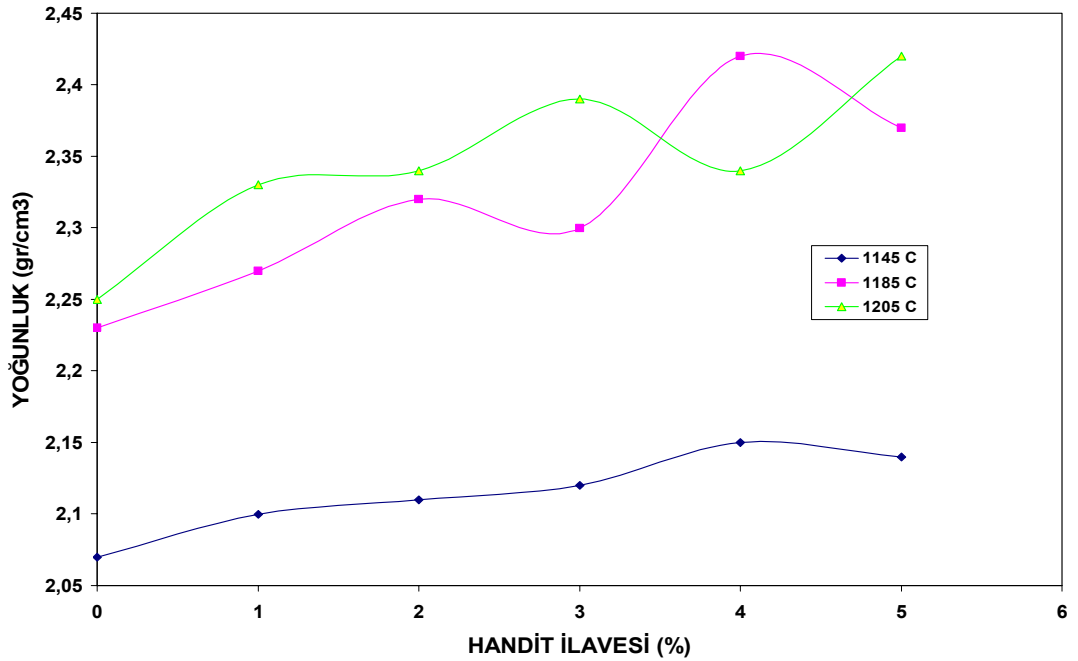
Endüstriyel porselen karo reçetesine % 0–5 oranında handit ilavesi ile numuneler hazırlanmıştır. Üç farklı endüstriyel pişirim sıcaklığında pişirilen numunelere ait davranışları gösteren grafikler aşağıda verilmiştir.

Endüstriyel bünyeye % 0–5 arası handit minerali ilavesi ile elde edilen numunelerin yoğunluk değerleri Şekil 4.13 ve 4.14’de gösterilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak numunelerin yoğunluğundaki değişim Şekil 4.13’de verilmiştir. 1145°C’de % 4 handit ilavesinin en yüksek yoğunluğu sağladığı ve artan sıcaklığa bağlı olarak numunelerin yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. 1185°C’de % 4 handit ilavesi yine en yüksek yoğunluğun elde edilmesini sağlamıştır. 1205°C de (diğer iki sıcaklığın tersine) % 4 handit ilaveli kompozisyonun yoğunluğu ‘overfiring’ etkisinden dolayı azalma göstermiştir. % 3 handit ilavesinin her üç sıcaklıkta da artış sağladığı görülmüştür. Bünyede kullanılabilir oranının yoğunluk için optimum % 3 olduğu görülür.

Şekil 4.14. endüstriyel porselen karo reçetesine handit ilave oranına bağlı olarak yoğunluk değerindeki değişimi gösterir. İlave edilen yüzdeye bağlı olarak yoğunluk değerleri 1145°C’de artış göstermiştir. 1185°C’de en yüksek yoğunluk değerinin % 4 handit ilavesi (2,42 gr/cm<sup>3</sup>) ile elde edildiği sonra yoğunluğun düştüğü görülmüştür. 1205°C’de en yüksek yoğunluk değerinin % 3 ilave (2,39 gr/cm<sup>3</sup>) ile elde edildiği ve sonra azaldığı görülmüştür. % 4’den sonraki artışın normal olmadığı ve deneysel bir hata olarak belirtilebilir. Yoğunluk değerinin yüksek sıcaklıklarda (1185 ve 1205°C) önce artıp, maksimuma varıp ve sonra azalma göstermesi ilave edilen orana bağlı olarak bünyedeki camsı fazın artan handit ilavesi ile arttığı ve bünyedeki kapalı porların “bloating” etkisi ile büyümesi neden olmuş olabilir.

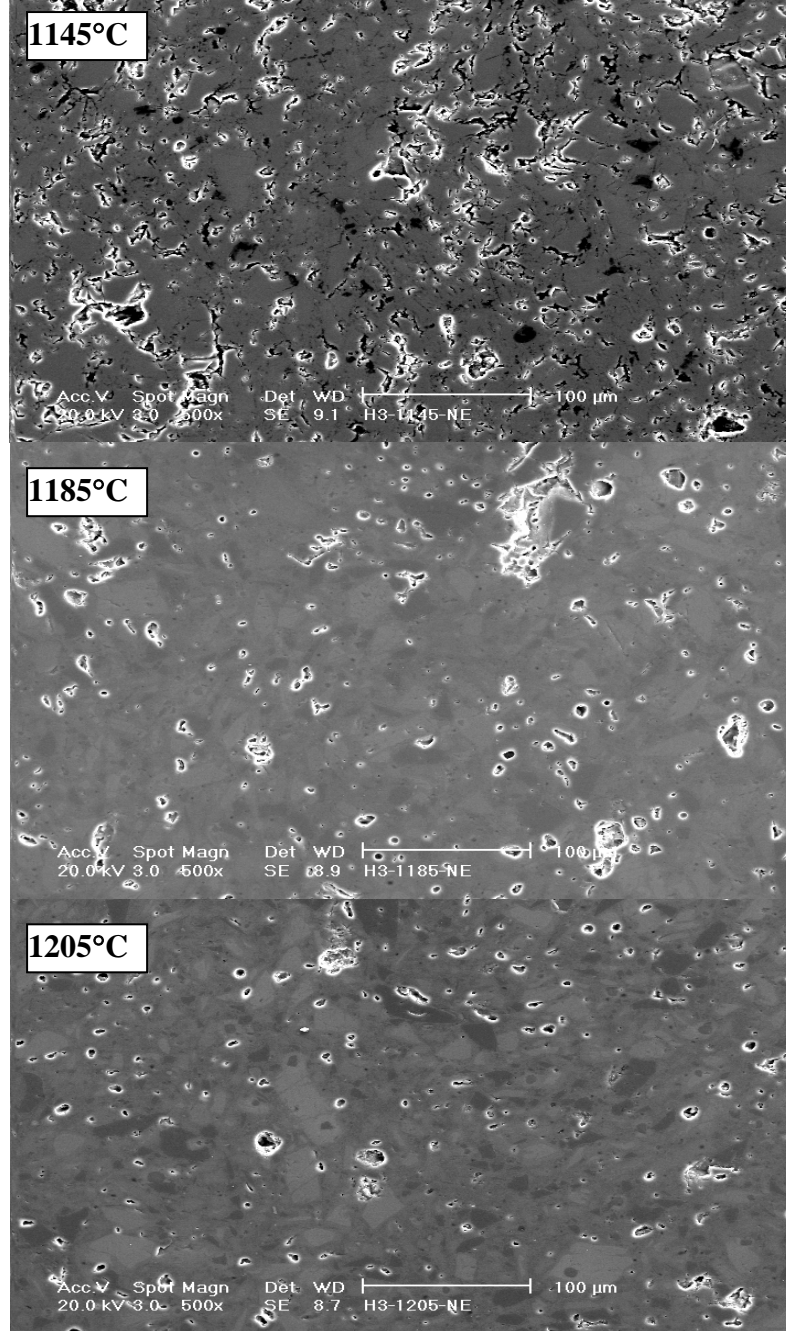


Şekil 4.13. Endüstriyel bünyeye handit minerali ilavesi ile yoğunluk değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.14. Endüstriyel bünyeye handit minerali ilave oranının değişik sinterleme sıcaklıklarında yoğunluk kazanım üzerine etkisi.

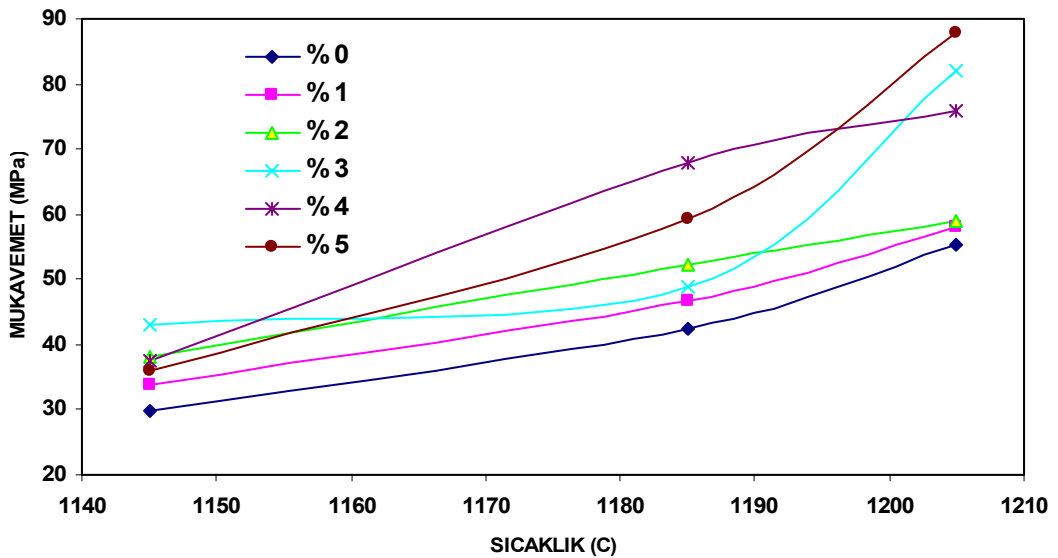
Endüstriyel bünyeye % 3 handit ilavesi ile hazırlanan numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlendikten sonraki porozite dağılımını gösteren mikroyapı görüntüleri Şekil 4.15' de gösterilmiştir.



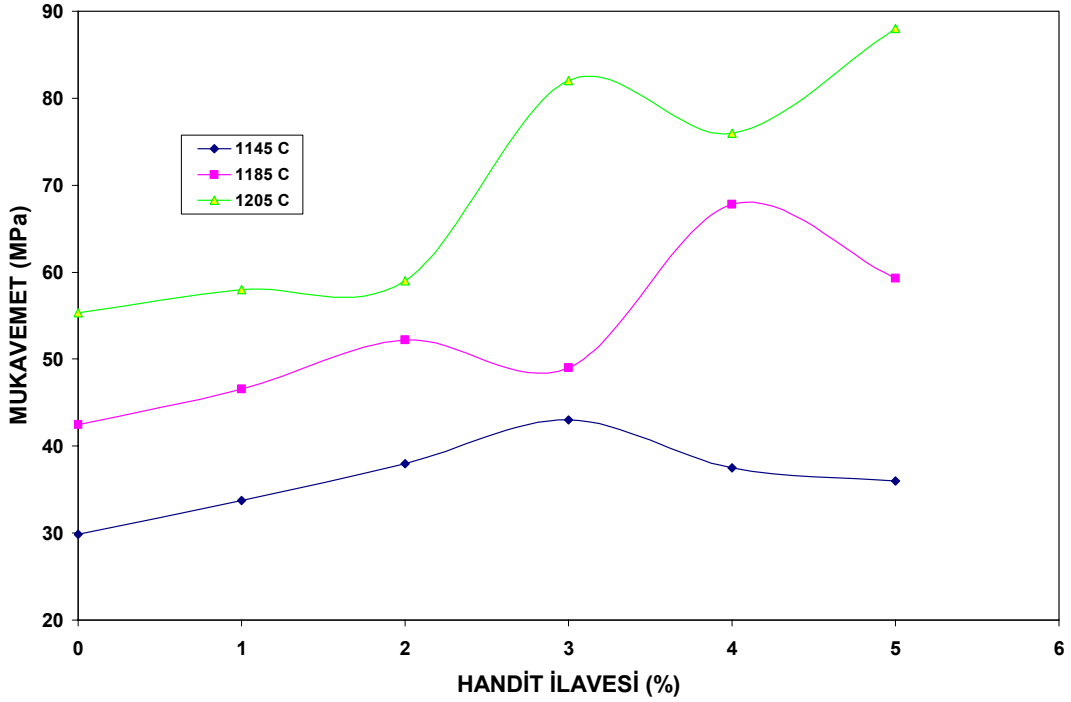
Şekil 4.15. % 3 Handit ilaveli bünyelerin değişik sıcaklıklardaki porozite dağılımını gösteren SEM görüntüsü

En uygun oran olarak seçilen % 3 handit ilaveli bünyenin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapıdaki porozite miktarının azaldığı görülmüştür. Sıcaklık arttıkça por boyutu ve miktarı düşmüştür.

Endüstriyel bünyeye % 0–5 arası handit minerali ilavesi ile elde edilen numunelerin mukavemet değerleri Şekil 4.16 ve 4.17’de gösterilmiştir. Değişik oranlarda handit minerali içeren numunelerin mukavemet değerlerindeki sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.16’da verilmiştir. 1145°C’de bünyeye % 3 handit ilavesi en yüksek mukavemet değeri 43 MPa, iken 1205°C’de ise 82 MPa’ya ulaşmıştır. Bu değerler magnezyum kili katkılı bünyelerin mukavemet değerinden küçüktür. 1205°C’de en yüksek mukavemet değerini (88 MPa) % 5 handit minerali katkılı bünye sağlamıştır. Şekil 4.17. endüstriyel reçeteye handit ilave oranının farklı sinterleme sıcaklıklarında mukavemet değeri üzerine etkisini gösterir. 1145°C pişirimde, mukavemet değeri % 3 handit ilavesinde (43 MPa) maksimuma varır, sonra azalır. 1185°C pişirimde, mukavemet değeri % 4 handit içeriğinde (67 MPa) maksimuma varır ve sonra azalma gösterir. Benzer şekilde 1205°C’de mukavemet değeri % 3 handit ilavesinde (82 MPa) maksimuma varıp sonra azalmıştır.

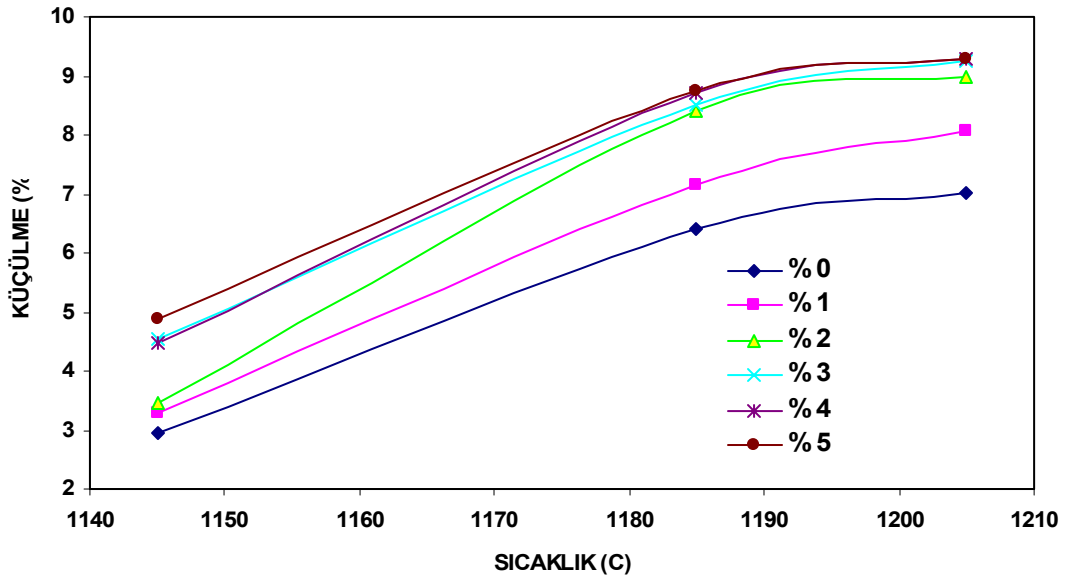


Şekil 4.16. Farklı oranlarda handit minerali içeren endüstriyel bünyelerin mukavemet değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

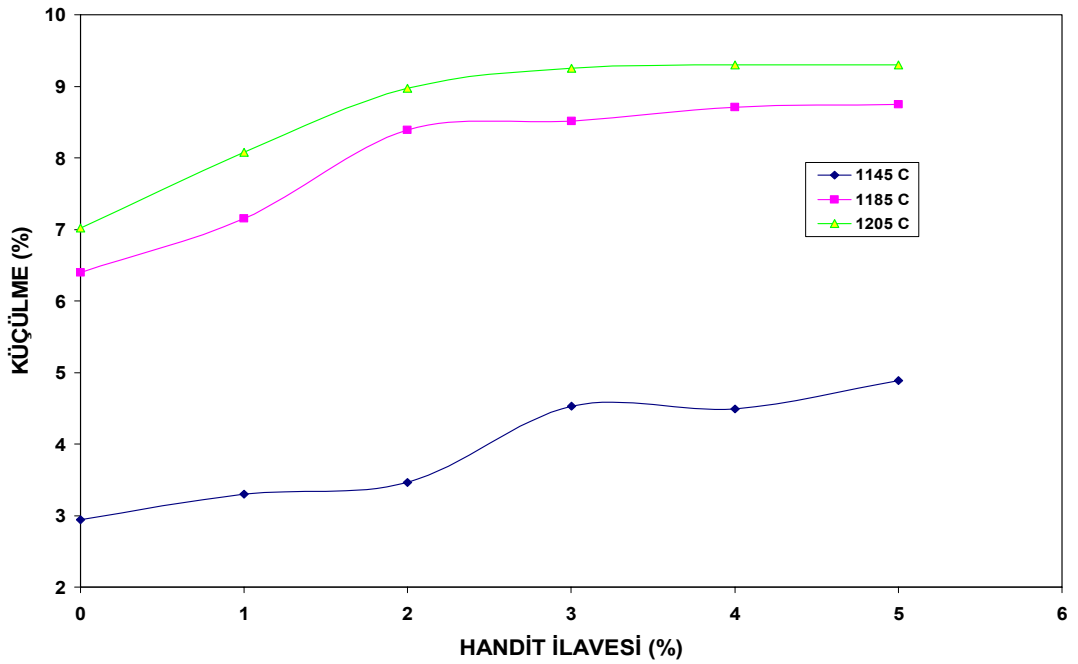


Şekil 4.17. Endüstriyel bünyeye handit mineral katkı oranının mukavemet üzerine etkisi.

Endüstriyel bünyeye % 0–5 arası handit ilavesi ile elde edilen numunelerin pişme küçülmesi değerleri Şekil 4.18 ve 4.19’da gösterilmiştir. Değişik oranlarda handit minerali içeren numunelerin pişme küçülmesindeki sıcaklığa bağlı değişim Şekil 4.18’de verilmiştir. Sıcaklık artışı ile pişme küçülmesinin arttığı görülmüştür. 1185°C’deki en yüksek küçülme değeri (% 8,75), aynı oranda magnezyum kil ilaveli bünyeninkinden daha düşüktür. Bu sonuç; bu sıcaklıkta magnezyum kilinin, handit mineraline göre daha iyi yoğunlaşma sağladığının bir göstergesidir. 1205°C’deki en yüksek pişme küçülme değeri (% 9,3) magnezyum kil katkılı bünye ile aynı değerdedir. Şekil 4.19. endüstriyel reçeteye farklı miktarlarda handit mineral ilavesinin farklı sıcaklıklardaki pişme küçülme değeri üzerindeki etkisini gösterir. Üç pişirir sıcaklığında da ilave edilen orana bağlı olarak numunelerin pişme küçülmesi artmıştır. 1145 °C’de en yüksek küçülme değeri % 4,89, iken 1185°C’de % 8,75 ve 1205°C de % 9,3 olduğu görülmüştür. Bünyeye handit ilavesi sinterleme sırasında sıvı faz oluşumunu hızlandırdığı ve pişme küçülmesini arttırdığı yargısına varılabilir.

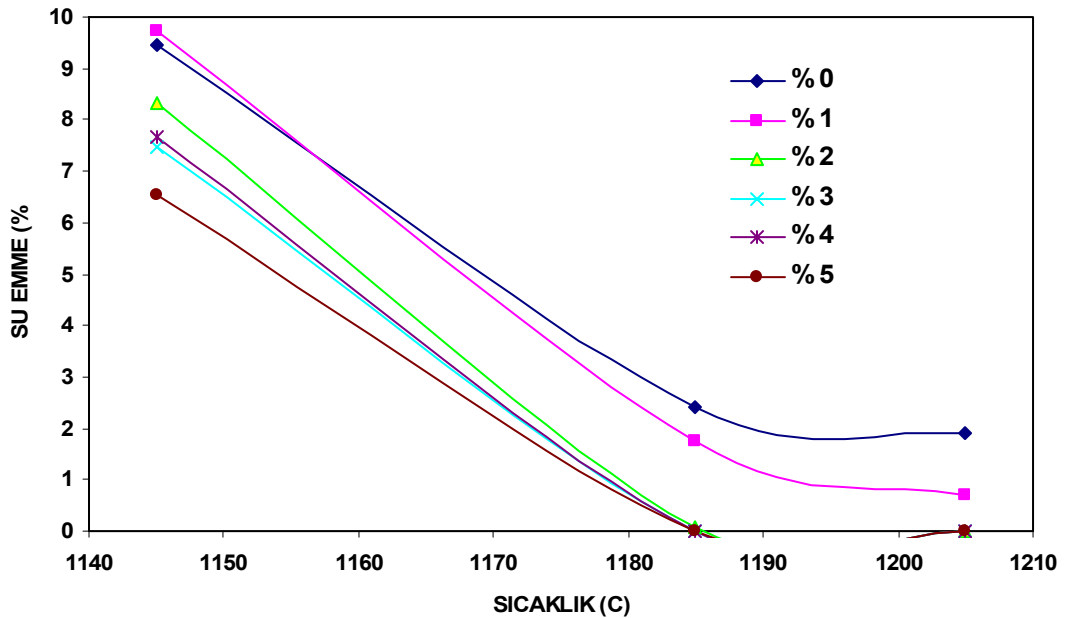


Şekil 4.18. Farklı oranlarda handit minerali içeren endüstriyel bünyelerin pişme küçülmesi değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

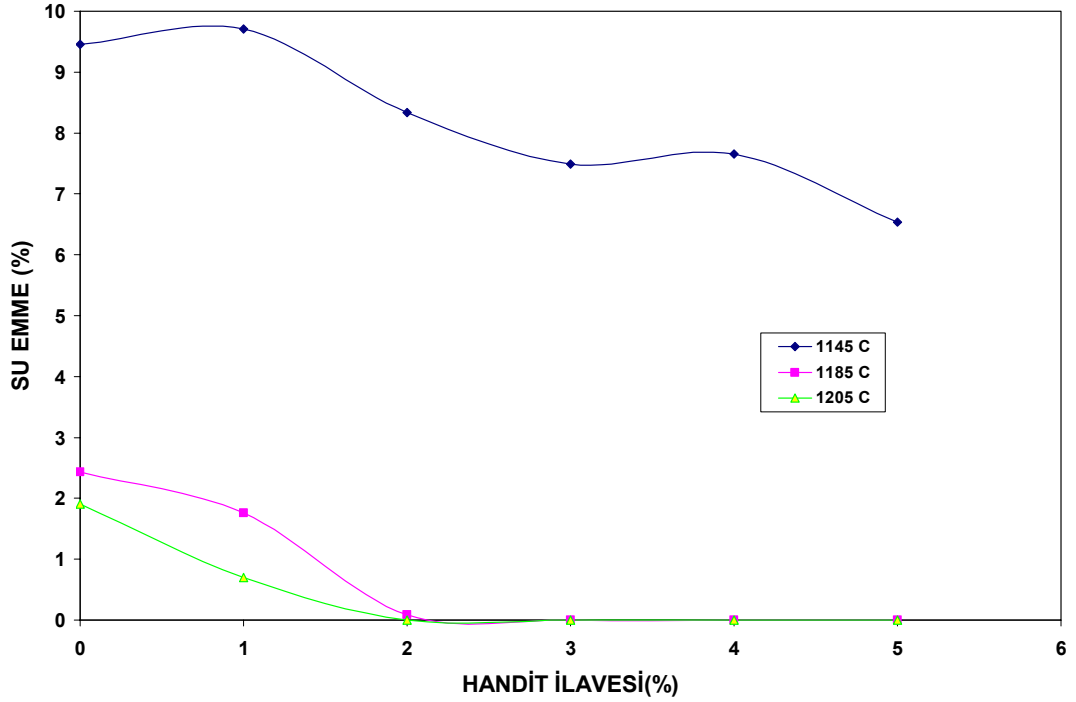


Şekil 4.19. Endüstriyel bünyeye handit mineral katkı oranının pişme küçülmesi üzerine etkisi.

Endüstriyel bünyeye % 0–5 arası ilave edilen handit mineralinin sıcaklığa bağlı olarak numunelerin su emme değerlerindeki değişim Şekil 4.20’de verilmiştir. Sıcaklık arttıkça su emme değerinin düştüğü görülmüştür. Su emme değeri üzerinde hem sıcaklığın hem de ilave edilen handit oranının etkisi açıkça görülmüştür. Şekil 4.21. endüstriyel reçeteye farklı oranlarda handit ilavesi ile hazırlanan numunelerin farklı sıcaklıklardaki su emme değeri değişimini gösterir. Düşük pişirim sıcaklığında (1145°C) bünyeye handit ilavesi magnezyumlu kil katkılı bünyelerde olduğu gibi yeterli vitrifikasyonu sağlayamadığı için atmosfere açık porlar kapanmamış dolayısı ile su emme değeri yüksek çıkmıştır. Pişirim sıcaklığı artırıldığında (1185°C) % 1 handit ilavesinden sonra su emme değerinin % 0’a düştüğü görülür ve sıcaklık daha da artırıldığında (1205°C) benzer su emme değerleri elde edilmiştir. Standardın gerektirdiği su emme değerini (< 0,5 %) hem 1185°C hem de 1205°C deki % 2’den fazla handit ilavesinden sonraki bünyelerin sağladığı görülmüştür. Mikroyapıdaki açık porların oluşan düşük viskoziteli sıvı faz ile giderilmesi su emmenin düşmesine neden olmuştur.

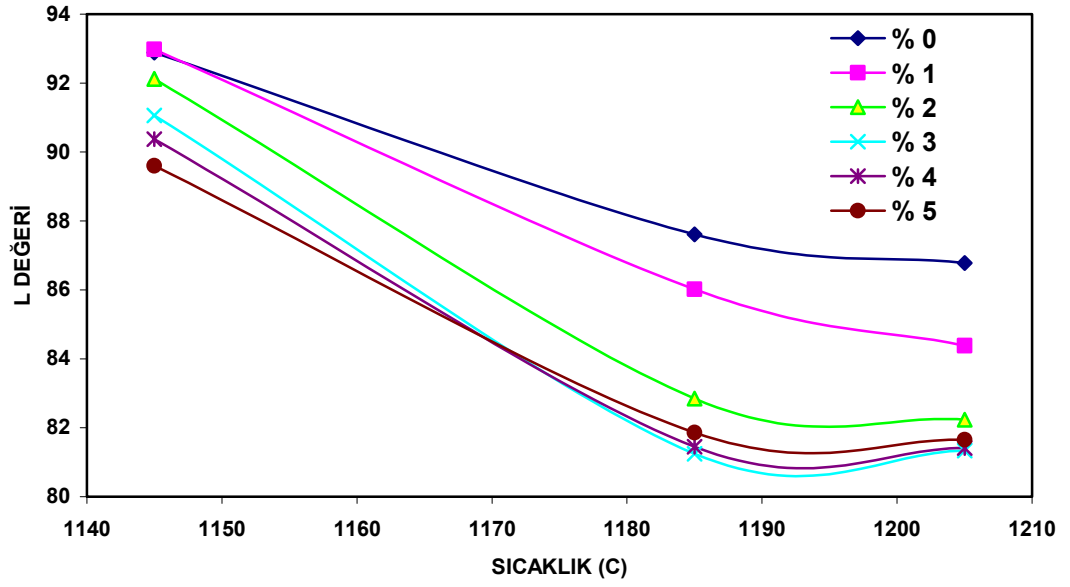


Şekil 4.20. Endüstriyel bünyeye handit ilavesi ile su emme değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi

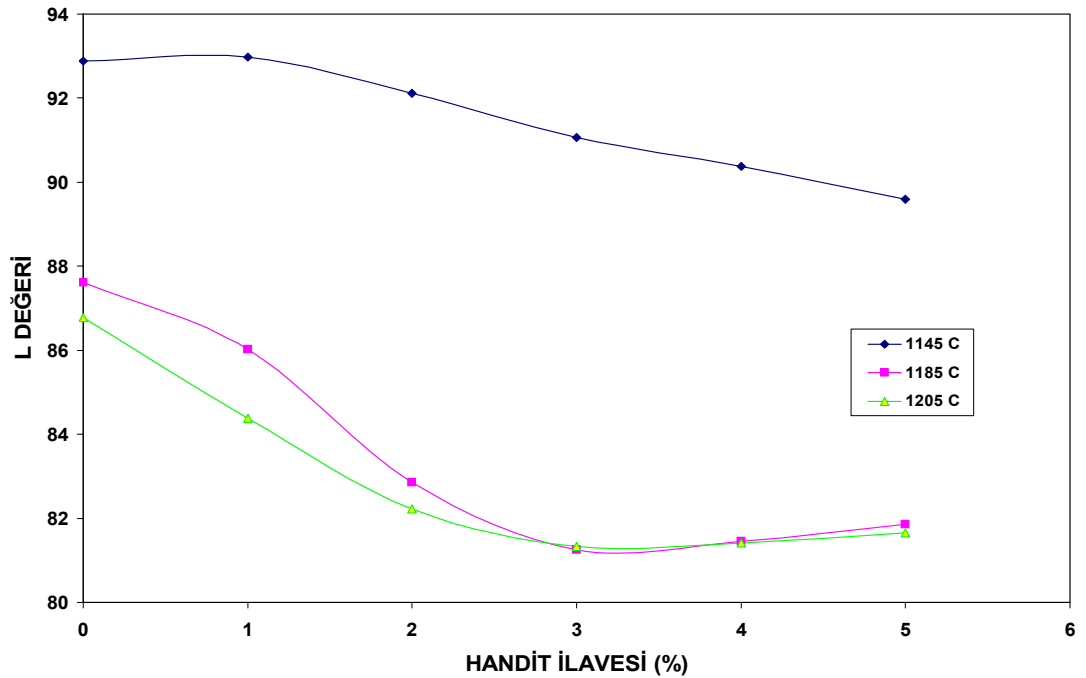


Şekil 4.21. Endüstriyel bünyeye handit minerali katkı oranının su emme üzerine etkisi.

Endüstriyel bünyeye % 0–5 arası ilave edilen handit mineralinin numunelerin beyazlık değerlerindeki değişim üzerine etkisi sıcaklığa bağlı olarak Şekil 4.22’de verilmiştir. İlave edilen oran arttıkça beyazlık değeri düşmüştür. 1145°C de % 1 handit ilavesinde beyazlık değeri 92.88, aynı oran 1185°C de 86.02 ve 1205°C de 84.38’dir. Handit ilavesi ile üretilen numunelerin beyazlık değeri magnezyumlu kil ilavesi ile üretilen numunelerin beyazlık değerinden her oranda daha yüksektir. Bu handitin magnezuya ya göre düşük miktarda camsı faz oluşturmasına ve daha düşük oranda safsızlık içermesine bağlanabilir. Şekil 4.23. endüstriyel reçeteye farklı oranlarda handit ilavesi ile hazırlanan numunelerin değişik pişme sıcaklıklarındaki beyazlık değeri üzerindeki etkisini gösterir. Sıcaklık arttıkça beyazlık değerinin düştüğü görülür. Hem 1185°C hem de 1205°C de beyazlık değerinin % 3 handit ilavesine kadar düştüğü ve sonraki artan ilavelerde sabit kaldığı görülür. Ayrıca sıcaklığın yanı sıra handit mineralindeki safsızlık miktarında bünyenin beyazlık değerinin düşmesinde önemli rol oynar.



Şekil 4.22. Farklı oranlarda handit minerali içeren endüstriyel bünyelerin beyazlık değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



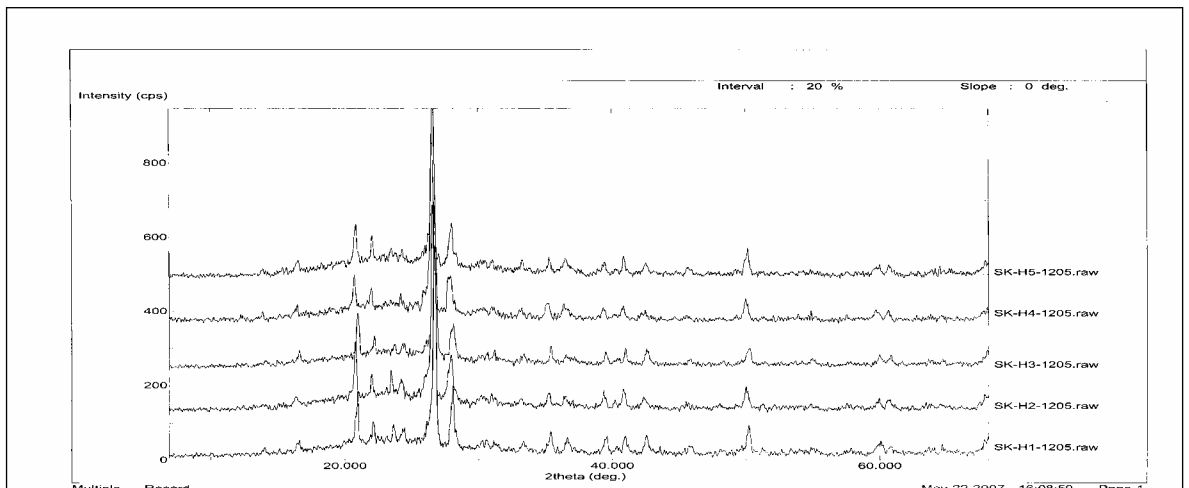
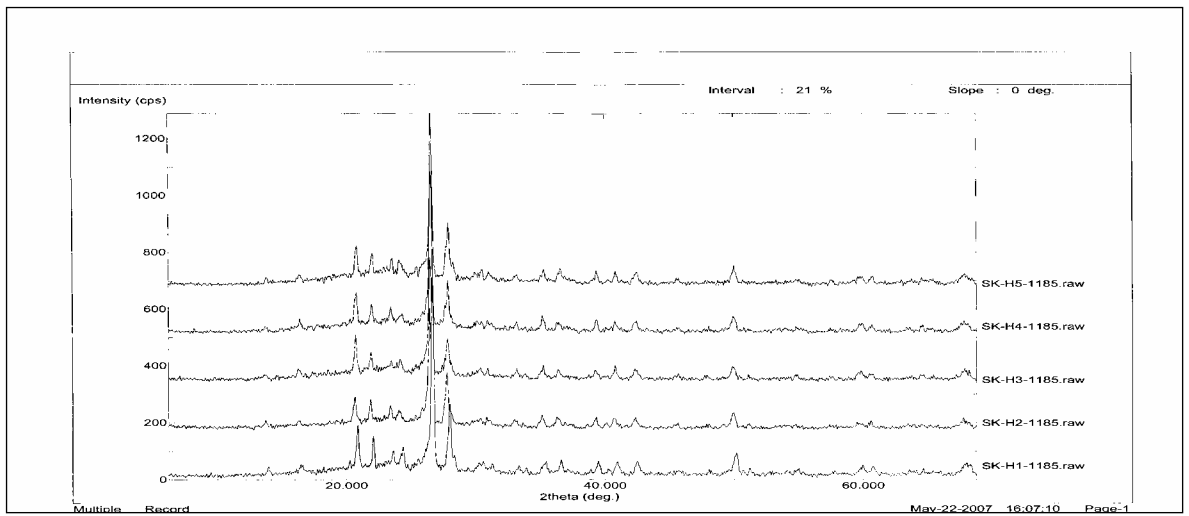
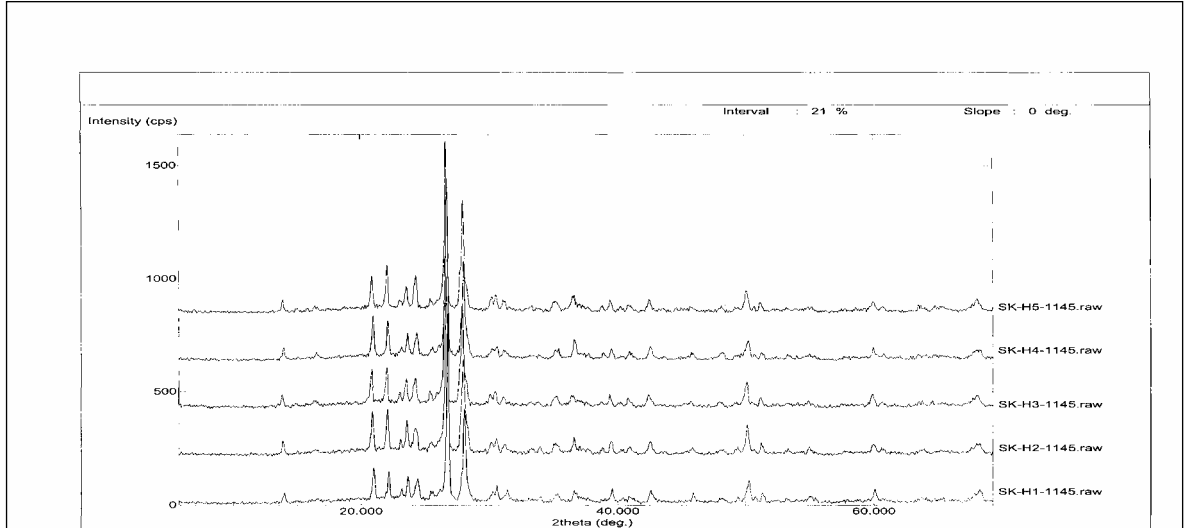
Şekil 4.23. Endüstriyel bünyeye handit minerali katkı oranının bünyenin beyazlık değeri üzerine etkisi.

Tablo 4.2'de endüstriyel bünyeye % 0-5 handit ilavesi ile hazırlanan numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterleme sonucu mikroyapılarında gelişen fazlar verilmiştir. Grafiklerden mullit oluşumunun 1145°C'den sonra gerçekleştiği anlaşılmıştır.

Tablo 4. 2. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş % 0-5 handit ilaveli bünyelerin mikroyapılarında gelişen fazlar

<b>Kompozisyon</b>	<b>Sıcaklık</b>	<b>Mevcut Fazlar</b>
% 0-5 handit ilavesi	1145°C	Kuvars, Albit, Kristobalit
	1185°C	Kuvars, Albit, Kristobalit, Mullit
	1205°C	Kuvars, Albit, Kristobalit, Mullit

Endüstriyel bünyeye %0-5 handit ilavesinin mikroyapıda gelişen kristal fazlar üzerine etkisi XRD metodu ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4. 24.'de verilmiştir. Endüstriyel bünyeye magnezyumlu kil ilaveli bünyelerden elde edilen sonuçlarla benzer olan XRD analiz sonuçları (Şekil 4.24) mikroyapıda quartz, mullite, albit ve cristobalit fazların olduğunu ve sinterleme sıcaklığının artmasına bağlı olarak bu fazlara ait piklerin şiddetinin azalmasından dolayı camsı fazın arttığı ve albit miktarının azaldığı görülmüştür.

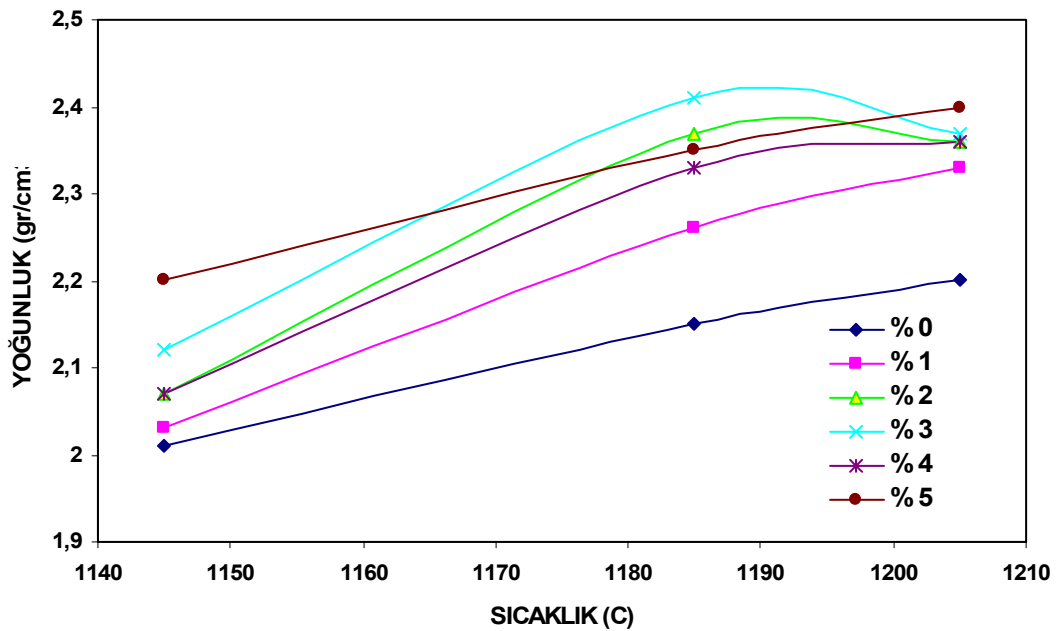


Şekil 4. 24. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş endüstriyel bünyeye % 0-5 handit ilavesi ile hazırlanan numunelerin X ışınları kırınımı analizi

### 4. 2. 3. Doğal Anortit Minerali ile Geliştirilen Reçeteye Magnezyumlu Kil Katkısının Sonuçları

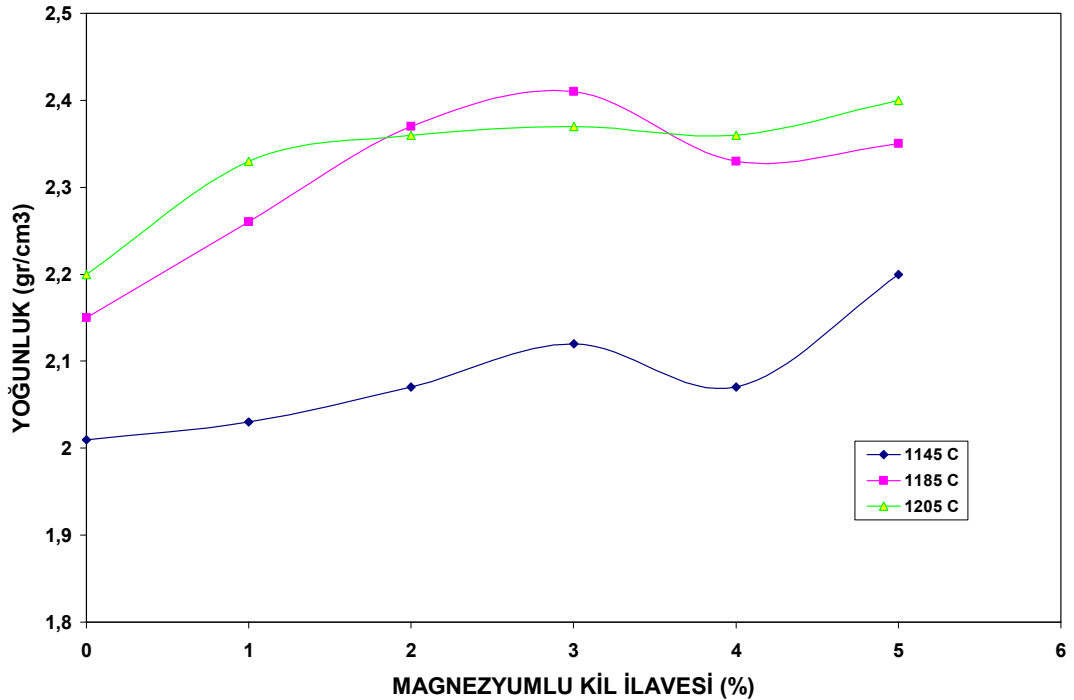
Bu çalışmada doğal anortit minerali ile geliştirilen reçetenin, endüstriyel porselen karo reçetesine alternatif olup olamayacağı araştırılmıştır. Bu amaçla doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye % 0–5 oranında magnezyumlu kil ilavesinin bünyelerin teknolojik özellikleri üzerindeki etkileri aşağıda verilmiştir.

Doğal anortit minerali ile geliştirilen bünyeye % 0–5 arası ilave edilen magnezyumlu kil mineralinin numunelerin yoğunluğundaki değişim üzerine etkisi sıcaklığa bağlı olarak Şekil 4.25’de verilmiştir. Doğal anortit minerali kullanılarak geliştirilen bünyeye magnezyumlu kil ilavesi sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunluğu arttırmıştır. Bazı ilave oranlarında sinterleme gerçekleştirildiğinde yoğunluk değerinin düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni bünyedeki porozite gelişiminin artmaya başlamasıdır.



Şekil 4.25. Doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye magnezyumlu kil ilavesinin yoğunluk üzerine etkisinin sıcaklığa bağlı değişimi

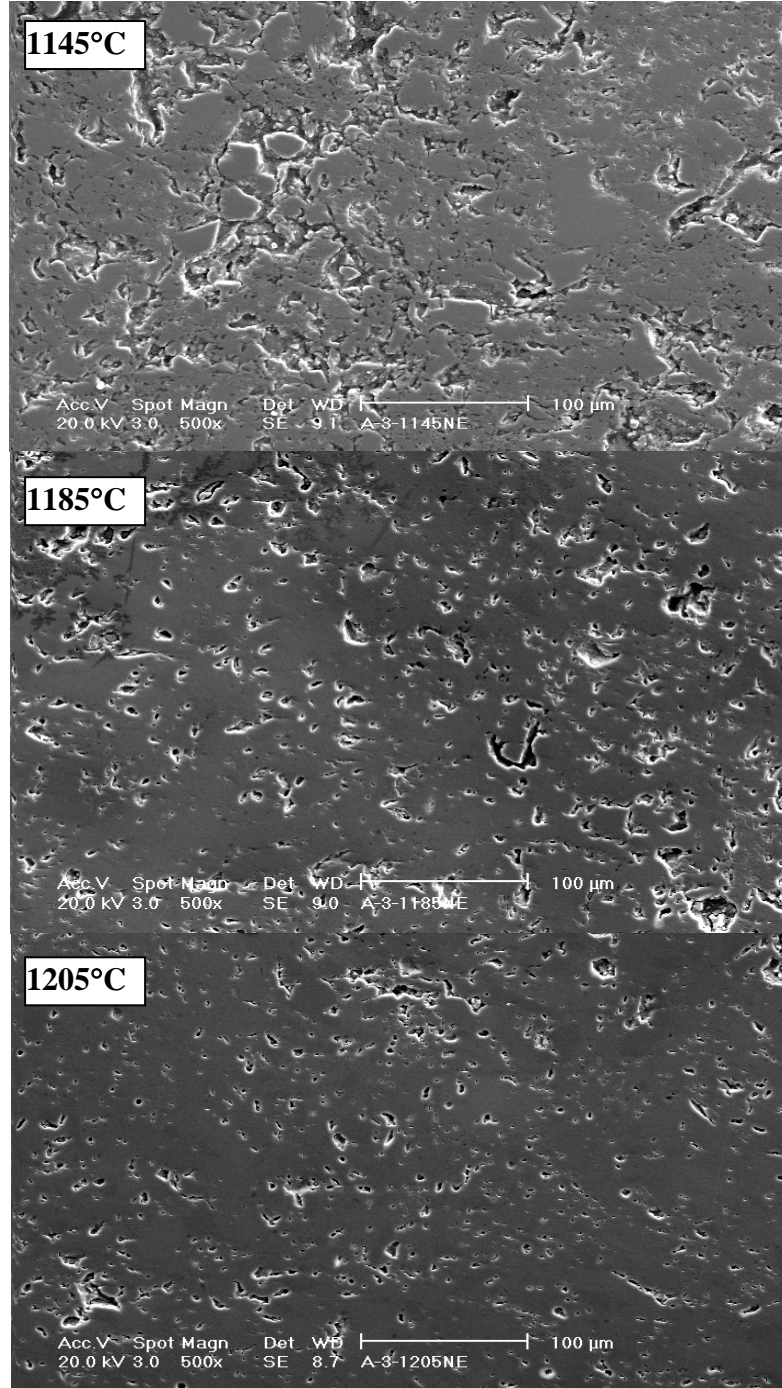
Şekil 4.26 doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye magnezyumlu kil katkı oranının yoğunluk üzerine etkisini gösterir. Düşük pişirim sıcaklığında (1145°C) yoğunluğun magnezyum kil ilavesine bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça (1185 °C) yoğunluğun % 3 magnezyumlu kil ilavesine kadar arttığı ve sonra kil miktarı artsa da azaldığı görülür. Sinterleme sıcaklığı daha da arttıkça (1205°C) yoğunluk yine % 3 magnezyumlu kil ilavesine kadar artar ve sonra küçük miktar bir azalma gösterir. Diğer endüstriyel bünye sonuçlarında da gözleendiği gibi, yoğunluğun belli bir orana kadar (% 3 ilave oranına) arttığı ve sonra “bloating” etkisinden dolayı azaldığı görülür. Ece ve Nakagawa (2002) yüksek sıcaklıklarda ‘bloating’ den dolayı porozite gelişiminin arttığını ve yoğunluğun hızla düştüğünü rapor etmişlerdir.



Şekil 4.26. Doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye ilave edilen magnezyumlu kil oranına bağlı olarak yoğunluk değerlerindeki değişim.

Doğal anortit minerali ile hazırlanan bünyeye % 3 magnezyumlu kil ilavesi ile hazırlanan numunelerin farklı sıcaklıklardaki SEM görüntüleri, bünyede kullanılabilir en optimum değer olan % 3 ilaveli bünyenin yoğunluk kazanımı davranışını desteklediği Şekil 4.27'deki mikroyapı fotoğraflarında gösterilmiştir. Artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak miktarı artan ve

viskozitesi düşen sıvı fazın oluşumu bünyede oluşan gözenekleri elimine etmiştir.

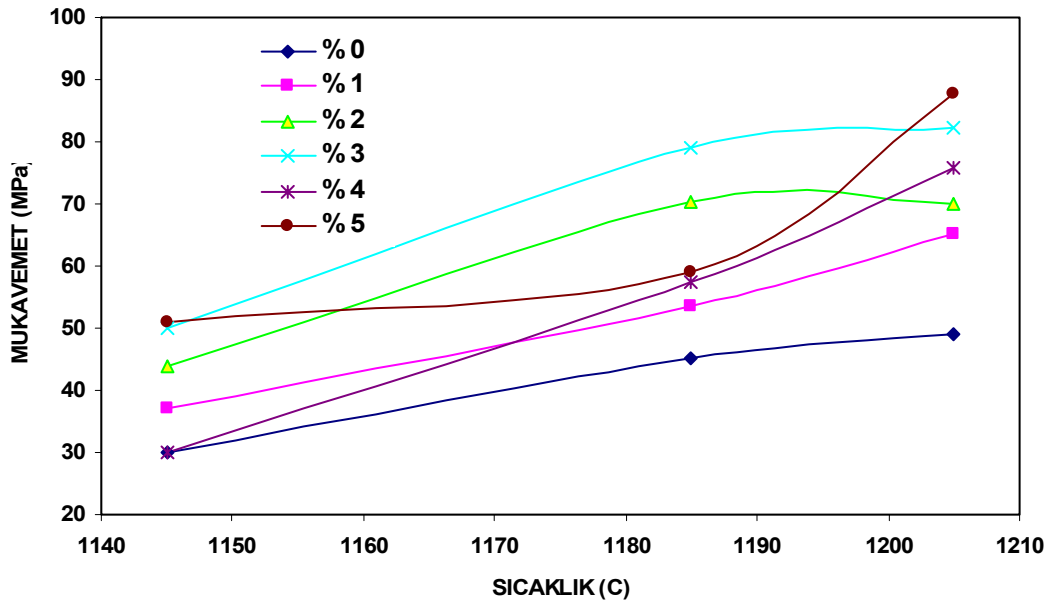


Şekil 4.27. Doğal anortit minerali ile hazırlanan reçeteye % 3 Magnezyum kili ilaveli bünyelerin değişik sıcaklıklardaki porozite dağılımını gösteren SEM görüntüsü.

Doğal anortit minerali ile geliştirilen bünyeye % 0–5 arası magnezyumlu kil ilavesi ile elde edilen numunelerin mukavemet değerleri Şekil 4.28 ve 4.29'da grafik olarak gösterilmiştir.

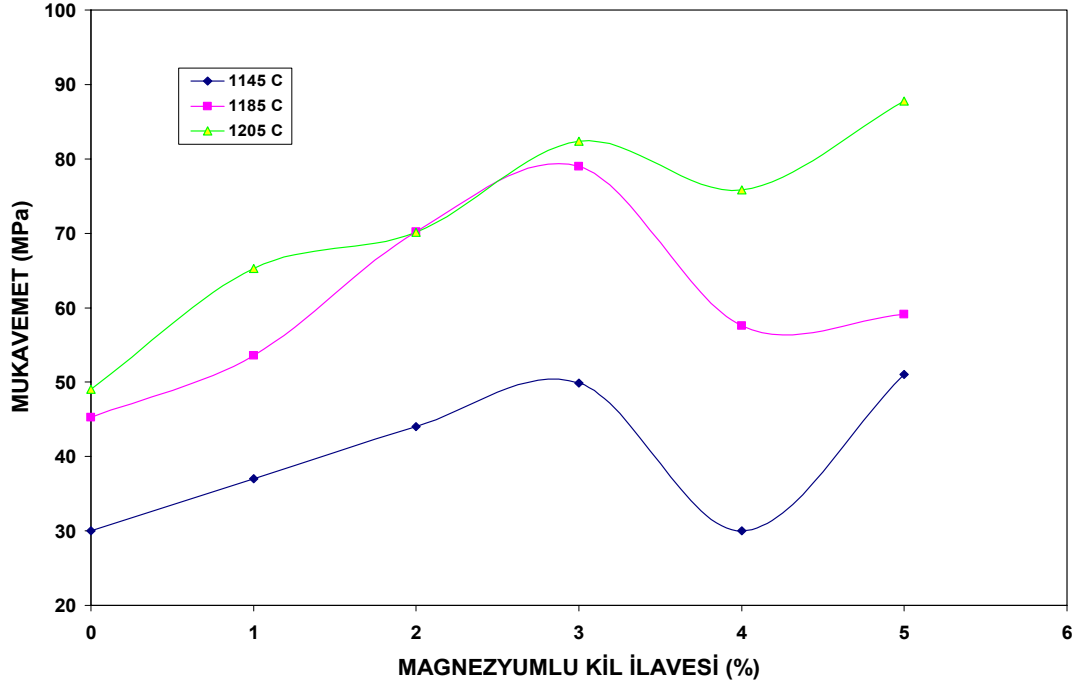
Farklı oranlardaki magnezyumlu kil minerali içeren numunelerin mukavemet değerlerindeki değişim sıcaklığa bağlı olarak Şekil 4.28'de verilmiştir. Sıcaklık arttırıldığında (1185°C olduğunda) mukavemetin belli bir orana kadar arttığı ve sonra azaldığı görülür. Daha ileri sıcaklıklarda da (1205 °C olduğunda) mukavemetin benzer davranış gösterdiği görülür.

Şekil 4.29 doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye magnezyumlu kil katkı oranına bağlı olarak mukavemet değerinin değişimini gösterir. Her üç pişirim sıcaklığında da mukavemetin % 3 magnezyumlu kil ilavesine kadar attığı ve sonra azalıp tekrar arttığı görülür. 1145°C'de % 3 ilaveli bünyenin mukavemeti 50 MPa, 1185 °C de 78,98 MPa ve 1205 °C de 82,37 MPa olduğu görülmüştür. Üç sıcaklıkta da mukavemetin belli bir değerden sonra azalması bünyedeki artan magnezyumlu kil miktarına bağlı olarak camsı faz miktarının artması neden olabilir.



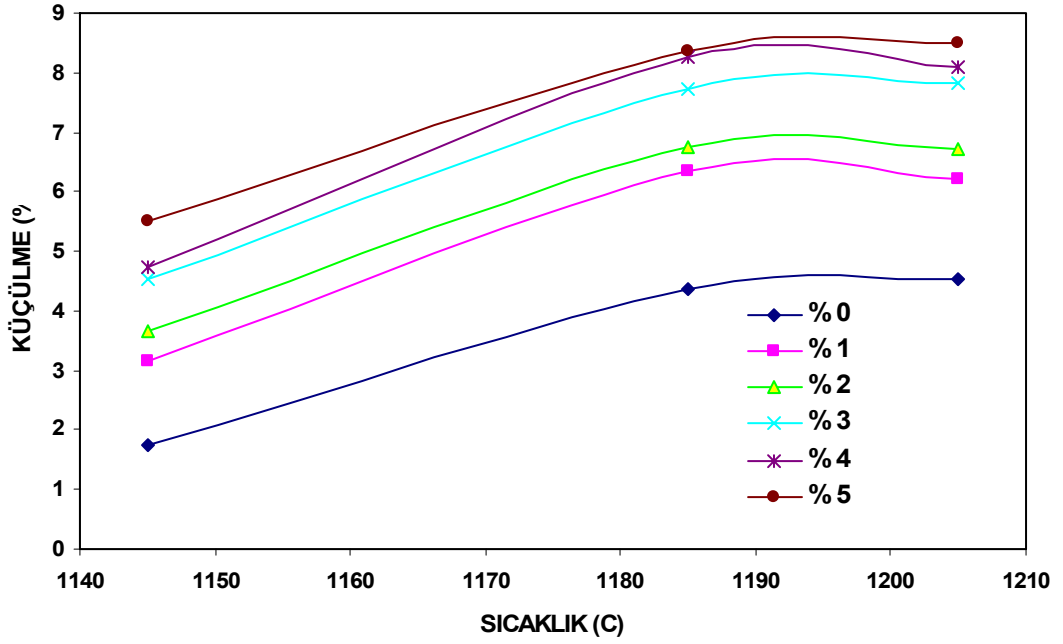
Şekil 4.28. Farklı oranlarda magnezyumlu kil içeren doğal anortit mineralli bünyelerin mukavemet değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Porselen karolarda mukavemet düşmesine artan sıcaklığa bağlı olarak bünyede gelişen kapalı por hacminin genişlemesi (bloating) neden olmuş olabilir.

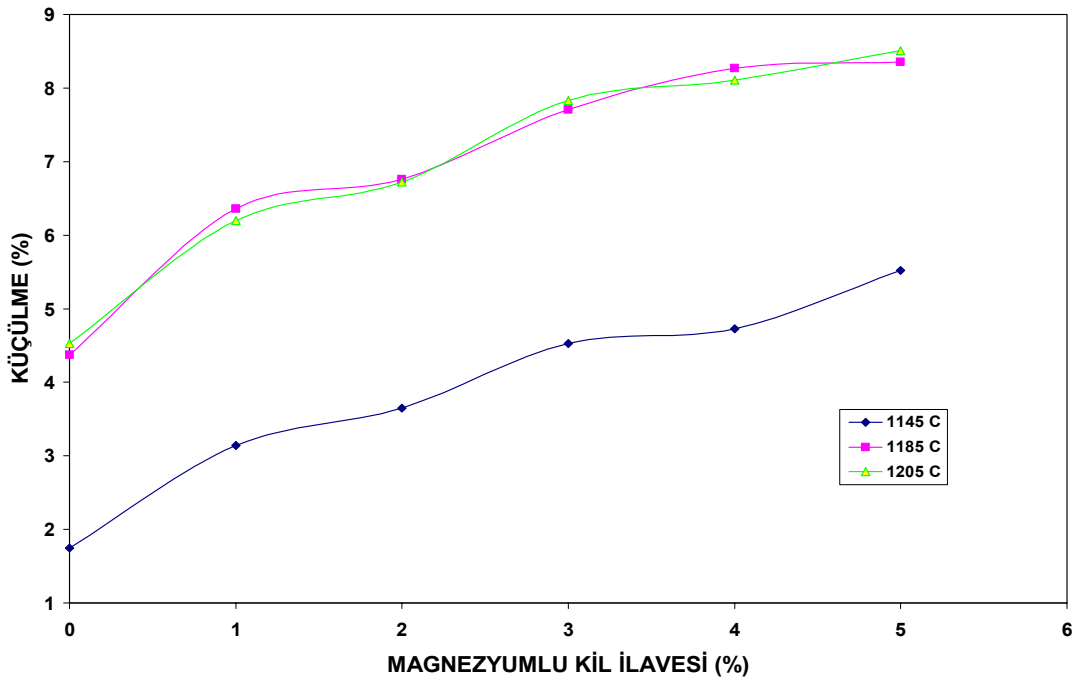


Şekil 4.29. Doğal anortit minerali ile geliştirilen bünyeye ilave edilen magnezyumlu kil oranına bağlı olarak mukavemet değerinin değişimi

Doğal anortit minerali ile geliştirilen bünyeye % 0–5 arası magnezyumlu kil ilavesi ile elde edilen numunelerin küçülme değerleri Şekil 4.30 ve 4.31’de gösterilmiştir. Kompozisyona ilave edilen magnezyumlu kil mineralinin numunelerin pişme küçülmeleri üzerindeki etkisi sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Şekil 4.30’da verilmiştir. Doğal anortit minerali ile geliştirilen bünyeye ilave edilen magnezyumlu kil miktarı arttıkça pişme küçülme miktarı artmıştır. Şekil 4.31 doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye magnezyumlu kil katkı oranının pişme küçülmesi üzerine etkisini gösterir. 1145°C’de bünyeye ilave edilen magnezyumlu kil oranı arttıkça pişme küçülmesinin arttığı görülmüştür. Pişirim sıcaklığı arttığında da (1185°C ve 1205°C) küçülme artmıştır. Endüstriyel bünye ile karşılaştırıldığında anortit bazlı bünyenin küçülme değeri daha düşüktür. Nedeni; endüstriyel bünye ile karşılaştırıldığında; anortit bazlı bünyenin vitrifikasyon başlangıç sıcaklığının daha yüksek ve yoğunlaşma hızının daha düşük olması ile açıklanabilir.



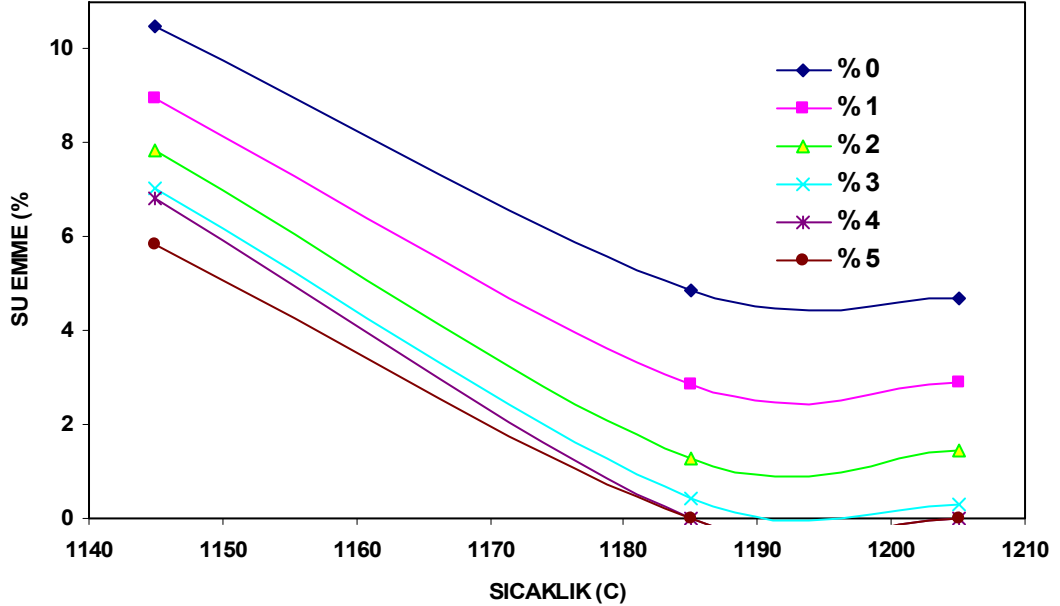
Şekil 4.30. Farklı oranlarda magnezyumlu kil içeren doğal anortit mineralli bünyelerin pişme küçülmesi değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.31. Doğal anortit minerali ile geliştirilen bünnyeye magnezyumlu kil ilave oranına bağlı olarak pişme küçülmesinin değişimi

Doğal anortit minerali ile geliştirilen bünyeye % 0–5 arası magnezyumlu kil ilavesi ile elde edilen numunelerin su emme değerleri Şekil 4.32 ve 4.33'de gösterilmiştir. Kompozisyona ilave edilen magnezyumlu kil mineralinin numunelerin su emme değerlerindeki değişimi üzerine etkisi sıcaklığa bağlı olarak Şekil 4.32'de verilmiştir.

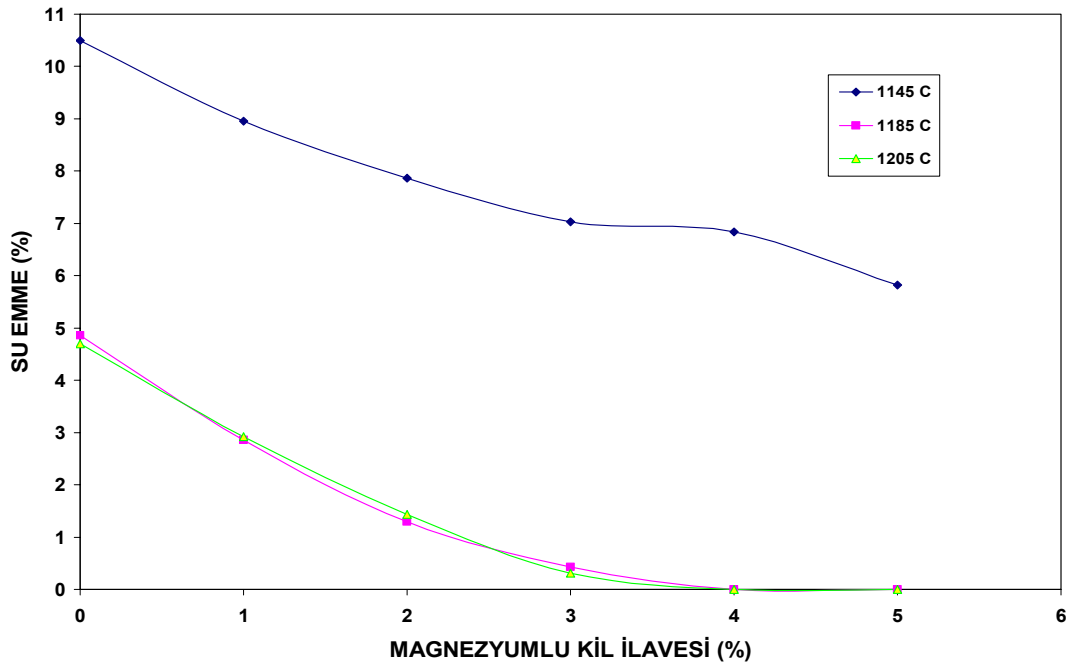
Hem 1185 hem de 1205°C'deki bünyeye % 2'den fazla magnezyumlu kil eklendiğinde porselen karo standardının gerektirdiği su emme değeri (<%0,5) sağlanmış olur. Bünyeye en az % 3 magnezya ilavesi su emme değerini %0,3-0,43 değerine düşürür ki bu değer endüstriyel bünyeye aynı oranda katılan magnezyumlu kil ve handitin sağladığı su emme değerinden (% 0) daha büyüktür. İlave edilen miktar ve pişirim sıcaklığı arttıkça su emme değeri azalmıştır. Bunun nedeni pişirim sıcaklığının artmasına bağlı olarak magnezyumlu kilin bünyedeki yoğunlaşma reaktivitesini artırması ve bunun neticesinde porları elimine etmesi gösterilebilir.



Şekil 4.32. Doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye magnezyumlu kil ilavesinin su emme üzerine etkisinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

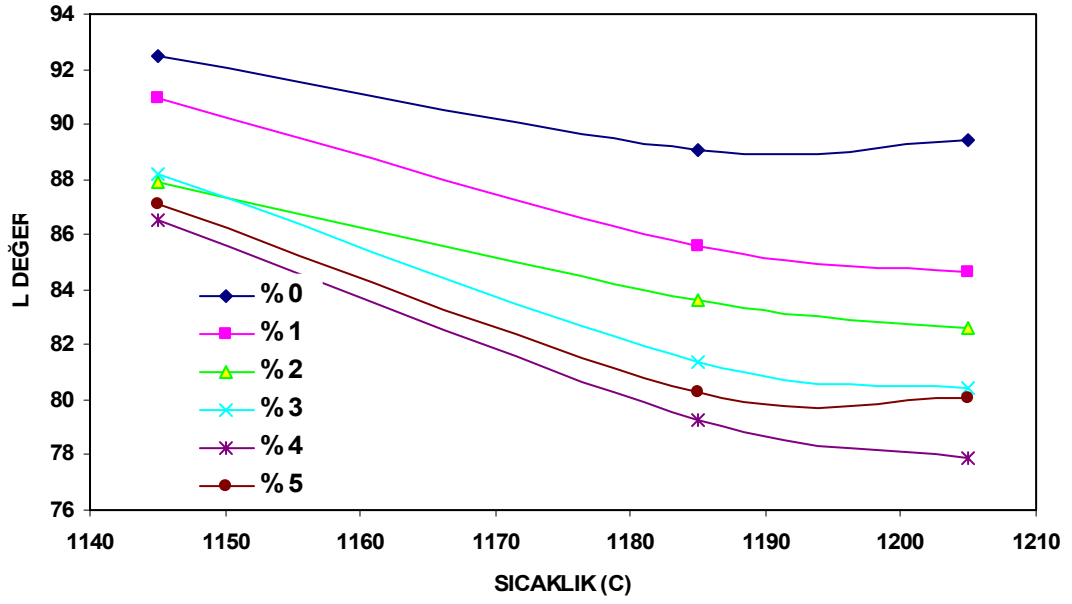
Şekil 4.33 doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye magnezyumlu kil katkı oranının su emme üzerine etkisini gösterir.

Hem ilave edilen orana hem de artan sıcaklığa bağlı olarak su emmenin azaldığı görülmüştür. Düşük sıcaklıkta (1145°C) magnezyumlu kilin su emme üzerinde düşürücü etkisi görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda (1185 ve 1205°C) su emme değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bünyeye % 3 magnezyumlu kil ilavesi su emme değerini 1185°C de 0,43 ve 1205°C'de 0,31 yapmıştır. % 3'den sonraki ilaveler su emme değerini 0'a getirir. Bu değerlerin endüstriyel bünyeye ilave edilenlerle karşılaştırıldığında yüksek olduğu görülmüştür.

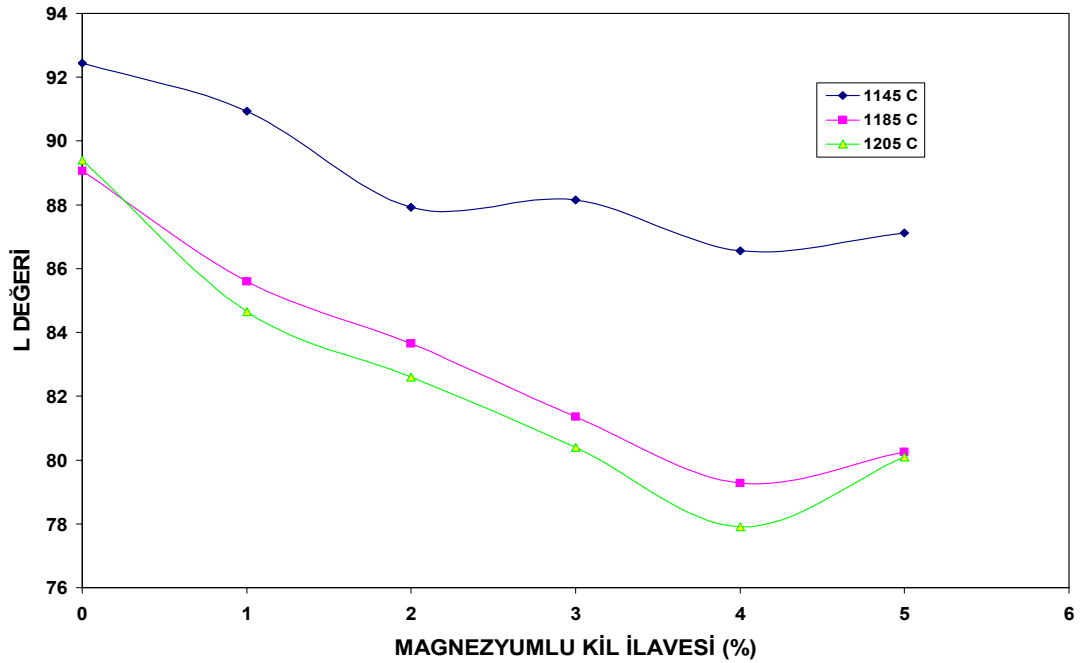


Şekil 4.33. Doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye ilave edilen magnezyumlu kil oranına bağlı olarak su emme değerinin değişimi.

Doğal anortit minerali ile geliştirilen bünyeye % 0–5 arası magnezyumlu kil ilavesi ile elde edilen numunelerin beyazlık değerleri Şekil 4.34 ve 4.35'de gösterilmiştir. Kompozisyona ilave edilen magnezyumlu kil mineralinin numunelerin beyazlık değerlerindeki sıcaklığa bağlı olarak değişim Şekil 4.34'de verilmiştir.



Şekil 4.34. Doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye magnezyumlu kil ilavesine bağlı olarak beyazlık değerinin pişme sıcaklığına göre değişimi.



Şekil 4.35. Doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye ilave edilen magnezyumlu kil oranına bağlı olarak beyazlık değerinin değişimi.

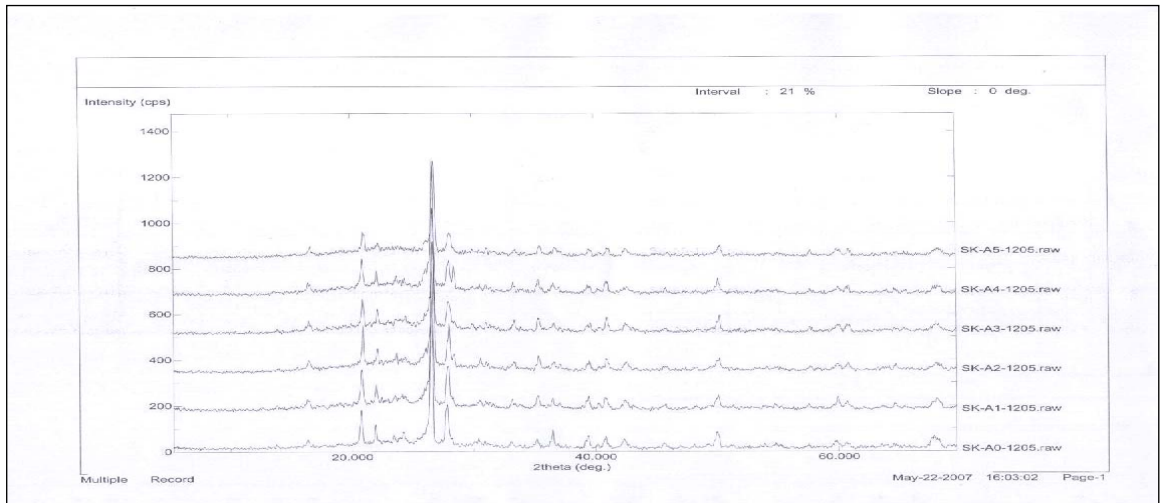
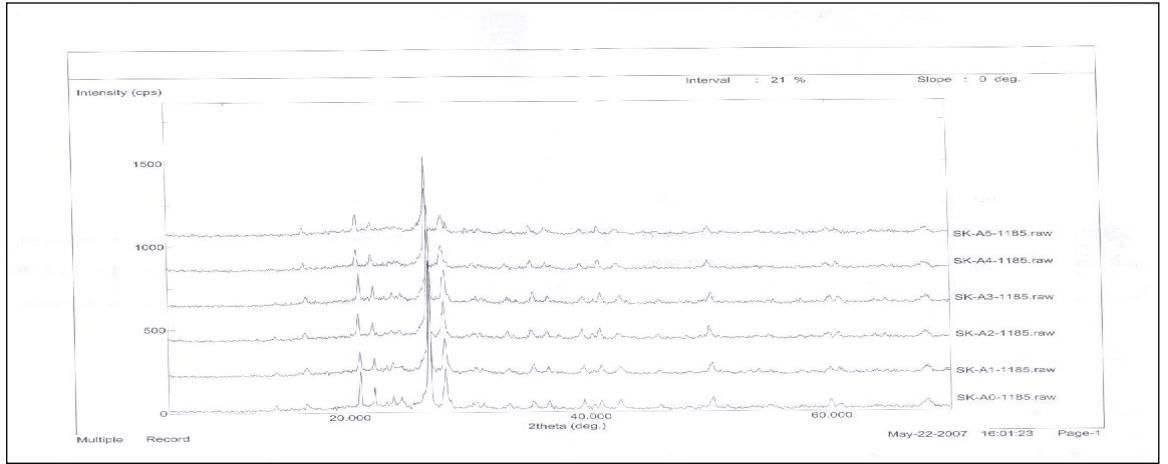
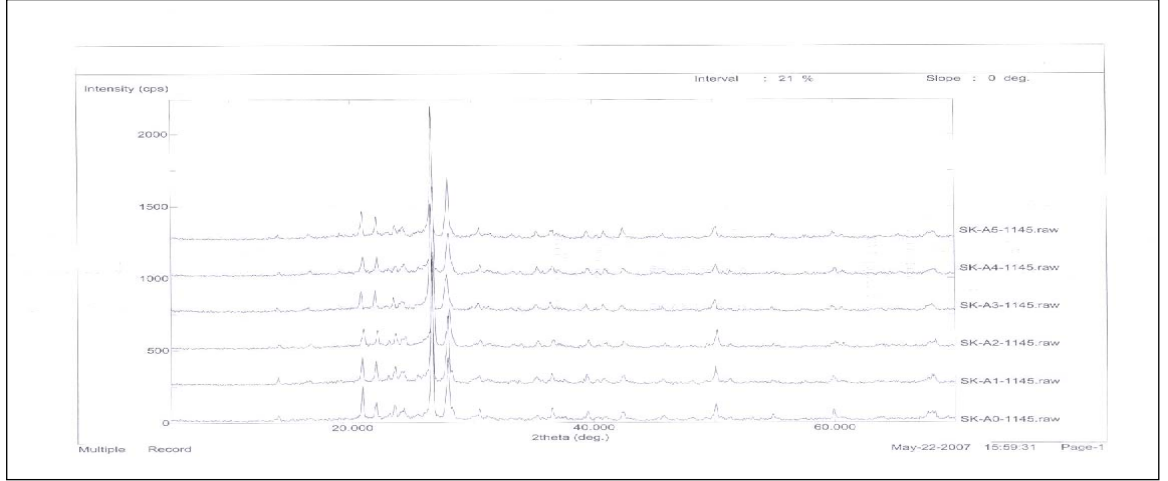
Üç sıcaklıkta da geliştirilen reçeteye artan oranlarda magnezyumlu kil ilavesi beyazlık değerini düşürmüştür. Pişirim sıcaklığının artması beyazlığın düşmesine neden olmuştur. Her üç sıcaklıkta da elde edilen bünyelerin beyazlık değeri endüstriyel reçeteye ilave edilen magnezyumlu kil ve handit'ten daha yüksektir. Şekil 4.35 doğal anortit minerali ile geliştirilen reçeteye magnezyumlu kil katkı oranına bağlı olarak beyazlık değerinin değişimini gösterir. Hem sıcaklık arttıkça hem de ilave edilen yüzdeye bağlı olarak beyazlığın görece düştüğü görülmüştür.

Tablo 4.3'de doğal anortit minerali kullanılarak hazırlanan bünyeye % 0-5 magnezyumlu kil ilavesi ile hazırlanan numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterleme sonucu mikroyapılarında gelişen fazlar verilmiştir.

Tablo 4. 3. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş doğal anortit minerali kullanılarak oluşturulan bünyeye % 0-5 magnezyumlu kil ilavesi ile hazırlanan numunelerin mikroyapılarındaki fazlar

<b>Kompozisyon</b>	<b>Sıcaklık</b>	<b>Mevcut Fazlar</b>
Doğal anortit minerali reçeteye % 0-5 magnezyumlu kil ilavesi	1145°C	Kuvars, Albit, Kristobalit
	1185°C	Kuvars, Albit, Kristobalit, Mullit
	1205°C	Kuvars, Albit, Kristobalit, Mullit

Doğal anortit minerali kullanılarak hazırlanan reçeteye % 0-5 magnezyumlu kil ilavesinin mikroyapıda gelişen fazlar üzerine etkisi XRD metodu ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.36'da verilmiştir. XRD sonuçlarından mikroyapıda quartz, mullite, albit ve cristobalit fazlarının olduğu görülmüştür. Artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mullit fazının geliştiği, albit miktarının azaldığı ve camsı faz miktarının arttığı grafikten yorumlanmıştır.



Şekil 4. 36 Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş doğal anortit minerali kullanılarak reçeye % 0-5 magnezyumlu kil ilavesi ile hazırlanan numunelerin X ışınları kırınım grafikleri.

## 5. İRDELEME

1- Endüstriyel porselen karo bünyesine magnezyumlu kil (% 0-5) ilavesi bünyenin yoğunluk kazanımını 1185°C'de % 4 ilave oranına ve 1205°C'de % 3 ilave oranına kadar arttırmıştır. Endüstriyel porselen karo bünyesine handit ilavesi bünyenin yoğunluk kazanımını 1185°C'de % 4 ve 1205°C'de % 3 ilave oranına kadar arttırmıştır. Doğal anortit minerali ile geliştirilen bünyeye magnezyumlu kil ilavesi bünyenin yoğunluk kazanımını hem 1185°C hem de 1205°C'de % 3 ilave oranına kadar arttırmıştır. Bu ilaveden sonra bünyede camsı faz oranının artması ve 'bloating' etkisinden dolayı yoğunluk kazanımı azalma göstermiştir.

2- Endüstriyel porselen karo bünyesine magnezyumlu kil ilavesi bünyenin mukavemet değerini 1185°C % 4 ve 1205°C'de % 3 ilave oranına kadar arttırmıştır. Endüstriyel porselen karo bünyesine handit ilavesi bünyenin mukavemet değerini 1185°C % 4 ve 1205 °C'de % 3 ilave oranına kadar arttırmıştır. Doğal anortit minerali ile geliştirilen bünyeye magnezyumlu kil ilavesi bünyenin mukavemet değerini hem 1185°C hem de 1205°C'de % 3 ilaveye kadar arttırmıştır. Bu değerden sonra yoğunluk düşüşündeki neden (yüksek sıcaklıklarda camsı fazın ve porozite gelişiminin artması) mukavemetin düşmesine neden olmuştur.

3- Endüstriyel porselen karo bünyesine magnezyumlu kil ilavesi bünyenin küçülme oranını her üç pişirme sıcaklıklarında da arttırmıştır. Bünyeye % 3 magnezyumlu kil ilavesi küçülme oranını 1185°C'de 8,63 ve 1205°C'de 9,2 yapmıştır. Endüstriyel porselen karo bünyesine handit ilavesi bünyenin küçülme oranını üç sıcaklıkta da arttırmıştır. Bünyeye % 3 handit ilavesi küçülme oranını 1185°C'de 8,51 ve 1205°C'de 9,25 yapmıştır. Doğal anortit minerali ile geliştirilen bünyeye magnezyumlu kil ilavesi bünyenin küçülme oranını üç sıcaklıkta da arttırmıştır. Bünyeye % 3 ilave hem 1185°C hem de 1205°C'de yaklaşık % 8 gibi küçülme sağlamıştır. Endüstriyel bünyeye % 3 handit ve magnezyumlu kil ilavesi porselen karo bünyenin pişme küçülmesini çok arttırdığı ve % 3'ten daha az kullanılması gerektiği

fakat anortit bazlı bünyeye % 3 ilavenin pişme küçülme değerini optimum yaptığı sonucu ortaya çıkmıştır. Düşük viskoziteli sıvı fazın partiküller arasındaki boşlukları doldurması ve poroziteyi elimine etmesi küçülme oranını arttırmıştır.

**4-** Endüstriyel porselen karo bünyesine magnezyumlu kil ve handit ilavesi ayrıca doğal anortit bazlı bünyeye magnezyumlu kil ilavesi bünyelerin su emme oranını üç sıcaklıkta da düşürmüştür. Endüstriyel bünyeye % 1 ilaveden sonraki magnezyumlu kil ilaveleri hem 1185°C hem de 1205°C'de porselen karo su emme şartını (<0,5) sağlamıştır. Endüstriyel porselen karo bünyesine % 2 ilaveden sonraki handit ilavesi hem 1185°C hem de 1205°C'de porselen karo su emme şartını (<0,5) sağlamıştır. Doğal anortit minerali ile geliştirilen bünyeye % 3 ilaveden sonraki magnezyumlu kil ilavesi hem 1185°C hem de 1205°C'de porselen karo su emme şartını (<0,5) sağlamıştır. Endüstriyel bünyede % 1 ve sonraki magnezyumlu kil ilaveli ve % 2 ve sonraki handit ilaveli bünyelerin su emme davranışları açısından kompozisyonda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Doğal anortit minerali ile geliştirilen bünyede % 3 ve sonraki ilavelerin kullanılabileceği sonucu ortaya çıkmıştır. Magnezyumlu kilin yoğunlaşmayı sağlayıcı etkisinin handit'ten daha yüksek olduğu söylenebilir.

**5-** Endüstriyel porselen karo bünyesine magnezyumlu kil ilavesi bünyenin beyazlık değerini % 3 ilaveye (L=80) kadar düşürmüştür. Bünyede kullanılan magnezyumlu kil içindeki impürite ve artan pişme sıcaklığı beyazlığı düşürmüştür. Endüstriyel porselen karo bünyesine handit ilavesi bünyenin beyazlık değerini % 3 ilaveye (L=81) kadar düşürmüştür. Handitli bünyenin beyazlık değeri magnezyumlu kil katkılı bünyeden daha yüksektir. Handitteki impürite magnezyumlu kildeki impüriteden daha düşüktür. Doğal anortit minerali ile geliştirilen bünyeye magnezyumlu kil ilavesi bünyenin beyazlık değerini % 3 ilave edildiğinde L=81 ve 80'e kadar düşürmüştür. Her iki sıcaklıkta da (1185 °C ve 1205°C) beyazlık değeri açısından endüstriyel bünyeye % 3 magnezyumlu kil ve handit ilavesi benzer beyazlık değeri göstermiştir. Doğal anortit minerali kullanılarak hazırlanan bünyeye % 3

magnezyumlu kil ilavesinin beyazlık değerinin de endüstriyel bünyeye alternatif olabileceği ortaya çıkmıştır.

**6-** Üç farklı sinterleme sıcaklığında endüstriyel bünyeye % 3 magnezyumlu kil ve handit ayrıca doğal anortit minerali kullanılarak hazırlanan bünyeye % 3 magnezyum kili ilaveli numunelerden elde edilen SEM görüntüleri sıcaklık arttıkça mikroyapıdaki porozitenin oluşan sıvı fazın etkisi ile azaldığını, porların ana faz içinde homojen dağılıma sahip olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda oluşan mullitlerin mukavemet ve yoğunluk artışına sebep olduğu görölmüştür.

**7-** Üç farklı sinterleme sıcaklığında endüstriyel bünyeye % 0-5 magnezyum kili ve handit ayrıca doğal anortit minerali kullanılarak hazırlanan bünyeye % 0-5 magnezyum kili ilaveli numunelerden elde edilen XRD grafikleri, sinterleme sıcaklığı arttıkça mikroyapıda stres oluşumuna yol ačan kristobalitin azaldığını ve mukavemet kazanımına neden olan mullit fazının geliştiğini göstermiştir.

## KAYNAKLAR

Chandra, N., Agnihotri, N., Bhasin, S., Khan, A. F., “ Effect of Addition of Talc on The Sintering Characteristics of Fly Ash Based Ceramic Tiles “ , Journal of European Ceramic Society, pp : 81 – 88, 2005.

Dondi, M., Biasini, V., Raimondo, M., Argnani, A., Di Primo, S., Guarini, G., “ The Influence of Magnesium Silicates on Technological Behaviour of Porcelain Stoneware Tiles “ , Key Engineering Materials, pp : 1795 – 1798, 2001.

Ece, O.I., Nakagawa, Z., “Bending Strenght of Porcelains”, Ceramics International 28, pp :131 – 140, 2002

Esposito, L., Salem, A., Tucci, A., Gualtieri, A., Jazayeri, S. H., “The Use of Nepheline – Syenite in a Body Mix for Porcelain Stoneware Tiles”, Ceramics International 31, pp : 233 – 240, 2005.

Kingery, W. D, Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., “ Introduction of Ceramics “ , 2nd. Edition, 1976.

Kumar, D., Dana, K., Das, S., “Effect of Substitution of Fly Ash for Quartz in Triaxial Kaolin – Quartz – Feldspar System”, Journal of European Ceramic Society 24, pp : 3169 – 3175, 2004.

Küçük, A., “Seramik Kaplama Malzemelerinde Üretim Süreçleri”, Seramik Semineri (TMMOB)-78, pp: 270, 2003

LB Officine Meccaniche S.p.A, “La Pietra Ceramica”

Leonelli, C., Bondioli, F., Veronesi, P., Romagnoli, M., “Enhancing The Mechanical Properties of Porcelain Stoneware Tiles : A Microstructural Approach”, Journal of European Ceramic Society 21, pp : 785 – 793, 2001.

Matteucci, F., Dondi, M., Guarini, G., "Effect of Soda – Lime Glass on Sintering and Technological Properties of Porcelain Stoneware Tiles", *Ceramics International* 28, pp : 873 – 880, 2002.

Mukhopadhyay, T. K., Ghosh, S., Ghatak, S., Maiti, H. S., " Effect of Pyrophyllite on Vitrification and on Physical Properties of Triaxial Porcelain ", *Ceramics International*, 2005.

Raimondo, M., Zanelli, C., Matteucci, F., Labrincha, J. A., " Effect of Waste Glass ( TV / PC Cathodic Tube and Screen ) on Technological Properties and Sintering Behaviour of Porcelain Stoneware Tiles" , *Ceramics International*, 2006.

Romero, M., Martin, J., Rincon, J. Ma., " Mullite Formation Kinetic from a Porcelain Stoneware Body for Tiles Production ", *Journal of European Ceramic Society*, 2005.

Torres, P., Fernandes, H. R., Agathopoulos, S., Tulyaganov, D. U., Ferreira, J. M. F., "Incorporation of Granite Cutting Sludge in Industrial Porcelain Tile Formulations", *Journal of European Ceramic Society* 24, pp : 3177 – 3185, 2004.

Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L., Rambaldi, E., "New Body Mixes for Porcelain Stoneware Tiles Improved Mechanical Characteristics", *Journal of European Ceramic Society* 27, pp : 1875 – 1881, 2007

Venugopal, R., Prasad, C. S., Maiti, K. N., "Effect of Silica Fume Addition on The Properties of Whiteware Compositions", *Ceramics International* 28, pp : 9 – 15, 2006.

## ÖZGEÇMİŞ

M. Selçuk KOCABAŞ, 1981 yılında Afyon – Emirdağ ilçesinde doğdu. 2004 yılında Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlayan KOCABAŞ halen Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik Sanayi A.Ş.'de mühendis olarak çalışmaktadır.