

126005

**ASİT BORİK İLAVESİNİN PORSELEN KARO
ÜZERİNE OLAN ETKİLERİ**

Figen AYDIN-EĞRİ
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Temmuz - 2003

Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphane

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Figen Aydın-Eğri'nin Asit Borik İlavesinin Porselen Karo Üzerine Olan Etkileri başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi **17.09.2003** tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç.Dr.Ferhat KARA	
Üye	: Y.Doç.Dr.Gürsoy ARSLAN	
Üye	: Y.Doç.Dr.Alpagut KARA	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **17.09.2003**... tarih ve **30/4**.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü/Müdürü
Prof. Dr. ORHAN ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
M ü d ü r ü

Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphane

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BORİK ASİT İLAVESİNİN PORSELEN KARO ÜZERİNE OLAN ETKİLERİ

FİGEN AYDIN-EĞRİ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ferhat KARA
2003 , 55 sayfa

Porselen karo çamuruna, asit borik (H_3BO_3) ilavesi ile kurutma sonrası karonun kuru mukavemetinin artırılması amaçlanmıştır. Laboratuvar şartlarında yapılan denemelerde % 0,3 asit borik ilavesi olumlu sonuç elde edilmiş olup aynı oran üzerinden işletme denemeleri yapılmış ve fiziksel özellikler incelenmiştir.

İşletme denemeleri sonucunda % 0,3 asit borik ilavesinin kuru mukavemeti ~ % 30 artırdığı tespit edilmiştir.

Asit borik ilavelerinin çamur reolojisine olan etkisi de incelenmiştir. Yapılan denemelerde kullanılan asit borik oranı arttıkça çamurun akış zamanı ve tiksotropisinde artış görülmüştür. Ancak kuru mukavemeti artırmak için kullanılan borik asit oranı % 0,3 de Na-Silikat ile akışta problem yoktur. Ancak borik asit oranı artırıldığında yapılan testler göstermiştir ki Na-tripolifosfat (STPP) ile çamurun akışını ayarlamak mümkündür.

Anahtar Kelimeler : Porselen karo, asit borik, kuru mukavemet

ABSTRACT

Master of Science Thesis

THE EFFECTS OF THE ADDITION OF BORIC ACID ON THE PORCELAIN TILE

FİGEN AYDIN-EĞRİ

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramics Engineering Program**

**Supervisor: Doç.Dr.Ferhat KARA
2003, 55 pages**

The purpose of this study is to increase the dry strength of the porcelain tiles by adding boric acid (H_3BO_3) as an auxiliary material into the body. On the trials that are conducted in the laboratory conditions, a significant increase in the dry strength of the porcelain tiles was observed with the addition of 0,3 % of boric acid into the porcelain tile body. To determine the effects of boric acid to the physical properties of porcelain tile before and after firing in industrial conditions, the same amount of boric acid was used in the body. As a result of these trials it was determined that the addition of 0,3 % of boric acid had increased the dry strength of tiles by 30 % more than original dry strength (i.e. without adding boric acid).

On these studies, the rheology of the body was also investigated. As the amount of boric acid in the body increases, the viscosity and the thixotropy of the slip increase. The addition of 0,3 % of boric acid is sufficient to increase the dry strength with optimum slip viscosity. If high amount of boric acid will be used for getting higher dry strength, it is necessary to study on the slip rheology with some different defloculants like STPP to adjust optimum viscosity of the porcelain slip.

Keywords: Porcelain tile, boric acid, dry strength

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve tez çalışmalarım süresince yardımlarından dolayı danışman hocam Doç.Dr.Ferhat KARA'ya, deneysel çalışmalarımdeki yardımlarından dolayı Toprak Seramik Eskişehir Karo Fabrikası laboratuvar çalışanlarına, teşvik ve desteklerinden dolayı eşim Seyit EĞRİ'ye ve aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. PORSELEN KARO	2
2.1. Giriş.....	2
2.2. Neden Porselen Karo	3
2.3. Teknik Özellikler	3
2.4. Kullanılan Hammaddeler	4
2.4.1. Killer	6
2.4.2. Feldspatlar	7
2.4.3. Kuvars	9
2.5. Porselen Karo Üretimi	10
2.5.1. Hammadde ve Çamur Hazırlama	10
2.5.2. Şekillendirme	11
2.5.3. Pişirim	13
2.5.4. Yüzey Parlatma	13
2.6. Porselen karonun Dezavantajları	13
2.6.1. Renk Tonu	13
2.6.2. Boyut	13
2.6.3. Yüzey Lekelenmesi	15

2.7. Porselen Karonun Avantajları	15
2.7.1.Eğilme Mukavemeti	16
2.7.2.Kimyasallara Karşı Direnç	16
2.7.3. Su emme	16
2.7.4. Aşınmaya Karşı Direnç	16
2.7.5. Kayma Direnci	17
3. KARO MUKAVEMETİNİN ARTIRILMASI İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	18
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
4.1. Kullanılan Malzemeler	21
4.2. Kullanılan Cihazlar.....	21
4.3. Deneysel Aşamalar.....	22
4.3.1. Laboratuar Çalışmaları.....	22
4.3.2. İşletme Denemeleri	22
4.3.1. Reçete Denemeleri	23
4.4. Uygulanan Testler	23
4.4.1. Mukavemet Testi.....	24
4.4.2. Su Emme Testi.....	24
4.4.3. Civa ile yağ yoğunluk ölçümü	27
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	28
5.1. Laboratuar Deneme Sonuçları.....	28
5.1.1. Reoloji Çalışma Sonuçları.....	28
5.1.2. Kuru Mukavemet Sonuçları	31
5.2. İşletme Deneme Sonuçları.....	33

5.3. Reçete Deneme Sonuçları.....	38
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR.....	40
EK1.BOR HAKKINDA GENEL BİLGİ	42
Bor Nedir?	42
Dünyada ve Türkiye’de Bor Kaynakları	43
Kullanım Yerleri	46
EK2.PORSELEN KARO ÜRETİM GENEL	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.2. Porselen karo üretim akış şeması.....	12
3.1. Melas kullanımının kuru mukavemete etkisi	19
3.2. Melas kullanımının pişmiş mukavemete etkisi	20
5.1. Asit borik ilavesinin porselen karo çamur akışkanlığına etkisi	28
5.2. Asit borik ilaveli çamurlarda STPP ilavesi ile akma zamanı değişimi.....	29
5.3. Asit borik ilaveli çamurlarda Reotan L ilavesi ile akma zamanı değişimi	30
5.4. Asit borik ilaveli çamurlarda Na-silikat ilavesi ile akma zamanı değişimi	30
5.5. Asit borik ilavesinin Porselen karo kuru mukavemetine etkisi	31
5.6. Asit borik ilavesinin Porselen karo kuru mukavemetine etkisi	32
5.7. Pres basıncına bağlı olarak kuru mukavemet değişimleri	33
5.8. Pres basıncına bağlı olarak kuru mukavemet değişimleri	34
5.9. Yaş karo yoğunluğunun pres basıncı ile değişimi	35
5.10. Pişmiş karo yoğunluğunun pres basıncı ile değişimi	35
5.11. Sıcaklık ile su emme ve yoğunluk değişimi.....	37
5.12. Sıcaklık ile yoğunluk değişimi.....	38

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	Porselen karo teknik özellikleri	4
3.1.	B ₂ O ₃ ilavesinin mukavemete etkisi	18
3.2.	Farklı bünyeler için pişmiş özellikler	18
5.1.	Pres basıncının pişmiş karo mukavemetine etkisi	36
5.2.	Kil oranı azaltılmış reçete özellikleri	38
Ek1.1.	Bor madeni rezervleri	44
Ek1.2.	Türkiye’de bor madeni ocakları	44
Ek1.3.	Bor minarelleri	45
Ek1.4.	Rafine bor ürünleri	46
Ek1.5.	Bor kullanım yerleri	48
Ek2.1.	İtalya porselen karo üretim ve satışları	49
Ek2.2.	İtalya sırsız ve sırlı porselen karo üretim miktarları	50
Ek2.3.	Büyük üretici ülkelerin karo üretim miktarları	51
Ek2.4.	Dünya karo tüketim yerleri	52
Ek2.5.	Büyük karo tüketici ülkeler	53
Ek2.6.	Dünya karo ihracatı	54
Ek2.7.	İhracat yapan ülkeler	55

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AB : Asit Borik

Ø : Çap (mm)

STPP : Sodyum tripolifosfat

1. GİRİŞ

Porselen karo üretimi, toplam karo üretimi içerisinde ki oranını her geçen yıl katlayarak artırmaktadır. İlk üretimin başladığı 1980'li yıllarda estetik özelliklerden ziyade teknik özellikler ön planda idi. Ancak her geçen yıl porselen karoda da gerek estetiğin gerekliliği, gerekse makine, sır ve frit üreticilerinin gerçekte sınırsız olan bir ürünü dekorlu yapma çabaları sonucunda sırlı porselen karo üretim oranı artmaya başlamıştır. Örneğin İtalya'da 1997 yılında toplam porselen karo üretiminin % 19'u sırlı iken bu oran 2001 yılında % 52'lere ulaşmıştır. Porselen karonun gelişiminde, yeni malzeme araştırmaları ve üretim proseslerinin iyileştirmesi gibi önemli yatırımlar yapılmaktadır. Porselen karo sürekli yenilenen teknoloji ile üretim proseslerine göre yönlendirilmekte ve bunun sonucu olarak devamlı bir gelişim göstermektedir. Bu da porselen karoyu doğal taş, granit ve mermer gibi estetik bir görünüme sahip, üstün teknik özellikli ve her zaman farklı olmayı başaran bir ürün yapmaktadır.

Porselen karo üretiminde, istenilen teknik özellikleri sağlaması amacı ile bünye kompozisyonunda kullanılan plastik olmayan hammaddelerin oranının yüksek olması karonun ham ve kuru mukavemetini olumsuz yönde etkilemektedir. Sınırsız karo üretiminde, preslenen karolara sırlama bantlarında herhangi bir uygulama yapılmadığından kuru mukavemetin düşük olması üretim kayıplarına sebep olmamaktadır. Ancak sırlı ürünlerde durum farklıdır. Sırlama bantlarında yapılan uygulama sayısı müşteri beklentilerine göre artmaktadır. Her bir uygulama karonun mukavemetini düşürerek bir sonraki uygulamaya daha düşük mukavemetle girmesine ve bu da karonun bantta yürürken kırılarak, çatlayarak zayıfına sebep olmaktadır. Sonuçta üretim kayıpları olmakta ve ürün maliyeti artmaktadır.

Bu çalışmada porselen karo mukavemetini artırmak için hemen hemen her seramik fabrikasında frit üretiminde kullanılmak üzere mevcut olan asit borik (H_3BO_3) ile laboratuvar ve işletme ölçekli denemeler yapılmıştır.

2. PORSELEN KARO

2.1. Giriş

Karo üretiminde, porselen karo her geçen gün daha hızlı büyüyerek yaygınlaşmaktadır. Porselen karo çok az mikro gözenekli, aşınma ve mekanik dayanımı yüksek, yüzey sertliği yer karolarına göre daha yüksek ve kimyasal maddelere karşı dirençlidir.

Porselen karo yeni bir ürün değildir. Geleneksel teknolojilerden gelerek onların geliştirilmiş daha modernize edilerek büyük boyutlarda hızlı pişirilmiş halidir. Ürün yapısı gereği gerçek tanımlama "STONEWARE" dir. Yani kompakt bir yapı olduğunu ki bu yapı bir veya bir çok cam fazdan oluşmuştur. Ürünün geliş yerini (orijinalini) hatırlatmak bakımından diğer bir tanımlama ise "PORSELEN" dir [1].

Yer ve duvar karolarından farklı olarak porselen karolarda seramik bünye istenilen ürün hedefi doğrultusunda özel boyalarla boyanır ve tek renk veya farklı renkler karışım yapılarak preslenir. Porselen karolar üretim tekniğine göre sırlı ve sırsız olmak üzere ikiye ayrılır. Sırsız porselen karolar da kendi aralarında aynı teknik ve estetik yapıdan oluşanlar veya farklı estetik ve teknik yapı katmanlarının preslenmesi ile oluşanlar olmak üzere iki alt gruba ayrılır.

Porselen karo üretiminde dünya lideri İtalya'dır. İtalya'da 1980'de üretimin başlamasından itibaren hem porselen karo üretimi, hem de toplam karo üretimi içerisindeki oranı hızlı artmıştır. 1982 yılında 5,5 milyon metrekare olan porselen karo üretiminin, toplam karo üretimi içerisindeki oranı % 1,5 iken 2001 yılında porselen karo oranı % 48,4 ile 308 milyon metrekareye ulaşmıştır [2]. Ek 2'de detaylı olarak verilmiştir.

Porselen karo üretimi bütün dünyada seramik karo endüstrisinin gelişimine paralel olarak son beş yılda önemli ölçüde artmıştır. Özellikle makina üreticilerinin, sır ve frit üreticilerinin gerçekte sırsız olan bir ürünün dekorasyonunu geliştirme çabaları bu artışa sebep olmuştur.

2.2. Neden Porselen Karo

İçerdiği bazı önemli faktörlere bağlı olarak üretimde porselen karonun tercih edilmesinin temel sebepleri diğerlerinden farklıdır.

- Pazar gereksinimi
- Üretim maliyetleri
- Gerçek fiyatları

Pazar: İspanya ve İtalya'nın yaptıkları gelişmelerle Pazar üzerinde her zaman etkili oldukları dikkatlerden kaçmamalıdır. Almanya, Fransa, İngiltere ve Amerika müşterilerin yüksek kaliteyi tercih ettiği oldukça önemli pazarlardır.

Ürünün Geldiği Nokta: Geçen 10 yıl içerisinde üreticiler, aracı üretim şirketleri ve tasarımcı mühendislik şirketleri, sade renkli, mermer yüzeyli, gösterişsiz ve 90'ların başlarındaki gibi fazla uzun ömürlü olması beklenmeyen bir ürün şeklinde çalıştılar.

Bugün porselen karo, alınan yol ve ürün çeşitliliği açısından çok genişlemiştir ve doğal taş, granit ve mermere estetik olarak müthiş benzerlerini gördüğümüz Cersai fuarında birkaç yıl içerisinde doğal taşlara çok daha yakın ürünler sergilenmesi beklenmektedir.

Ürün İmajı : Şu anki Pazar ve daha çok karo distribütörleri porseleni diğer seramik ürünlere kıyasla en kaliteli ürün olarak görüyorlar.

Dolayısıyla, ürünün son yıllardaki büyüüşü ve kullanımında ki artışlar şeklindeki görüşleriyle, müşterilerini bu yönde etkilemekte [3].

2.3. Teknik Özellikler

- Yüksek mukavemet
- Düşük su emme
- Kimyasallara karşı direnç
- Aşınma direnci

özellikle altı çizilecek teknik üstünlüklerdir.

Çizelge 2.1’de Porselen karo teknik özellikleri ile ilgili standart değerleri ve test standartları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Porselen karo teknik özellikleri.

TEKNİK ÖZELLİKLER	TEST STANDARDI	STANDART DEĞERLER	ENDÜSTRİDE KULLANILAN DEĞERLER
ISI ŞOK DİRENCİ	EN ISO 10545-9	Gereklidir	Gereklidir
KALINLIK	EN ISO 10545-2	± 5 %	± 3 %
GÖNYEDEN SAPMA	EN ISO 10545-2	± 0,5 %	± 0,4 %
KENAR DÜZGÜNLÜĞÜ	EN ISO 10545-2	± 0,5 %	± 0,4 %
YÜZEY DÜZGÜNLÜĞÜ	EN ISO 10545-2	± 0,5 %	± 0,4 %
SU EMME	EN ISO 10545-3	≤ 0,5 %	< 0,08 %
EĞİLME DAYANIMI	EN ISO 10545-4	≥ 27 N/ mm ²	≥ 45 N/ mm ²
DERİN AŞINMA	EN ISO 10545-6	≤ 205 mm ³	≤ 147 mm ³
DONA DAYANIM	EN ISO 10545-12	Gereklidir	Gereklidir
YÜZEY SERTLİĞİ (MOHS)	EN 101	≥ 6	≥ 6
ISIL GENLEŞME KATSAYISI	EN ISO 10545-8	≤ 9x10 ⁻⁶ K ⁻¹	≤ 7x10 ⁻⁶ K ⁻¹

2.4. Kullanılan Hammaddeler

Porselen karo gibi yüksek performansa sahip bir ürünün üretimi için kaliteli hammaddelere ve son teknoloji üretim proseslerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Porselen bünyelerde kullanılan hammaddeler kil, kaolen, kuvars ve flaks özelliği olan sert malzemelerdir. Bunlar feldspatlar, pegmatit ve kuvarstır. İllitik – kaolenitik kil minerali içeren hammaddelerin plastik özelliği de çok

yüksektir. Bu hammaddelerin plastikliği minerolojik yapı ve tane boyut dağılımına bağlıdır.

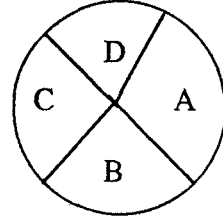
Kullanılan hammaddelerin ortak özelliği düşük oranda Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi renk veren oksitleri içermeleridir. Bunun sebebi ise renk oynamalarını elimine etmektir. Bünye kompozisyonunda ki hammadde oranları, hammadde özelliklerine ve son üründe istenen teknik özelliklere bağlı olarak belirlenir. Kil, plastik özelliği ile preslenmeyi kolaylaştırıcı ve kurutma sonrası dayanımı artırıcıdır. Bu da özellikle sırlı porselen karo üretiminde sırlama bant zayıtının azaltılması için zorunluluktur. Kaolen, sistemin alüminyum sağlayıcısıdır. Feldspatlar ve hatta çok az oranda talk, flaks görevi yapar. Kuvars ise cam faz viskozitesinin dengelemesine yardımcı olur ve fazın ana matriksini oluşturur.

Aşağıda geleneksel ve hızlı pişirme porselen karo kompozisyon örnekleri verilmiştir [1].

Porselen karo klasik kompozisyon geleneksel pişirim şartları

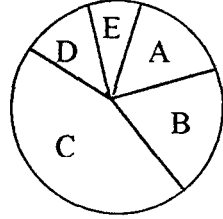
(30-50 saat 1200-1250°C)

A-Kaolen	% 35-45
B- Kil	% 12-18
C-Feldspat	% 27-32
D-Kuvarz	% 12-18



Hızlı pişirim kompozisyonu (1200-1230°C ve 60-70 dakika)

A- Kaolen	% 12-18
B- Kil	% 27-32
C- Feldspat	% 42-48
D- Kuvarz	% 5-10
E- Talk	% 0-3



Son üründe geleneksel (yavaş) pişirim ve hızlı pişirim kompozisyonları karşılaştırıldığında pişirme sonrası yapı farklılığı olduğu görülecektir. Yavaş pişirimde malzeme büyük miktarda mullit faz içerir. Bunun sebebi de hızlı pişirime göre daha yüksek derecede vitrifikasyona sahip olmasıdır [1].

Piştirme sürecinde, kuvars kısmen sıvı faz içerisinde çözünür ve yeni bir faz olan mulliti oluşturur. Hızlı pişirmeden dolayı ≥ 75 % kuvars çözünmeden kalır. Mullit oranı, kompozisyondaki kaolen oranına bağlıdır [4].

2.4.1. Killer

Kil, çok ince taneli bir kayattır. Kilin esas maddesi sulu alüminyum silikat, türüne göre Mg ve Fe gibi diğer elementleri de içerirler. İnce taneler 2,5 mikron olduğunda gözle veya normal mikroskopla ayıklanmaları hemen hemen mümkün değildir.

Killerin ergime noktası 1150 °C'den 1785 °C'ye kadar olan sınırlar arasındadır. Kil minerallerinin özgül ağırlıkları: Kaolen 2.6 ile 2.68, halloysit 2.0 ile 2.2, illit 2.76 ile 3 şeklindedir.

Kil minerallerinin spesifik yüzeyleri şöyledir:

Kaolen.....	15 m ² / gr
Halloysit.....	43 m ² / gr
İllit.....	100 m ² / gr
Montmorillonit.....	800 m ² / gr

En önemli kil minerali kaolinittir ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$).

Yaş mukavemet, kation değişiminden etkilenen bir özelliktir. Plastikliğin tersine, yaş mukavemet flokule bir kationun (Ca^{2+} veya Mg^{2+}) deflokule bir kation (Na^+ veya K^+) ile yer değiştirdiği zaman azalır. Çünkü paketleme yoğunluğu da azaltılmış olur. Plastikliği etkileyen diğer faktörler aynı şekilde yaş mukavemeti etkiler. Böylece maksimum ince tane boyutu plastiklik kadar yaş mukavemeti de artırır [5].

Porselen karoda genellikle kaolinitik-illitik killer kullanılır. Plastikliği sağlamak için az miktarda bentonit kullanılır. Seramikte kullanılan killerde su emme, pişme rengi, kuruma ve pişme sonrası küçülme miktarı, camlaşma sıcaklığı aralığı, kuru mukavemet gibi özellikler aranır. Bu özellikler kilin kimyasal bileşimine ve tane boyutuna bağlı olarak değişir [6].

Killerin ekonomik işlerde kullanırken ölçülen ve araştırılan en önemli özellikleri şunlardır.

1. Doğal renk
2. Plastiklik, yapışkanlık, şekillendirme özellikleri
3. Döküme elverişliliği
4. Pişme rengi
5. İçinde karbonat olup olmadığı
6. Suda eriyen tuzların olup olmadığı
7. Tane boyut dağılımı
8. Pişme küçülme
9. Su emme
10. Mukavemet
11. Kimyasal analiz

2.4.2. Feldspatlar

Feldspatlar, SiO_4 , dört köşeli iskeletlerindeki dört oksijenin paylaşılması ile oluşmuş, üç boyutlu kafes yapısı gösteren silikatlardır ve % 60 oranında dağılım frekansı ile magmatik kayaların içinde en fazla rastlanan mineral grubunu oluştururlar. Bu minerallerde silisin dörtte biri veya yarısı yerine alüminyum gelmiş olup, elektriksel denge bileşiğe sodyum, potasyum veya kalsiyum ilavesiyle sağlanmıştır. Dolayısı ile bileşimleri, ortoklas-albit-anortit arasında içerdikleri katyonun cinsine göre değişen iki katı eriyik serisini meydana getirir [6].

Yeryüzünü oluşturan minerallerden en önemlilerinden biri olan feldspatlar, bir mineral grubunun genel adıdır. Feldspatlar, izomorf karışımları ve oluşum özellikleri bakımından 2 gruba ayrılırlar.

- 1- Alkali Feldspatlar-Ortoklas, Sanidin, Mikrolin, Anortiz, Albit
- 2- Kalko-sodik feldspatlar (plajioklaslar)

Potasyum Feldspatlar:

Bu mineraller arasında kristolografik yapı değişiklikleri vardır. Büyük çaplı bir kation olan K^+ un bulunduğu veya çok bulunduğu yapılar monoklinik, Na^- bakımından zengin olanlar triklinikdir.

Alkali feldspatlarda K ile Na- feldspatlar arasında katı çözelti oluşum alanları çok dar olup, K yerini belirli ölçülerde ve bazı fiziki şartlarda Na alabilir. Tabiatta K-Feldspatlar çoğunlukla Na-feldspatlarla birlikte ve daha tali olarak da Ca-feldspatlarla birlikte bulunur. Bu grup içerisinde gerek oluşum gerekse seramik sektörü için en önemli olanı ortoklastır.

Plajioklaslar

- Sodyumlu Feldspatlar ($NaAlSi_3O_8$): Sodyumlu feldspatlardan, plajioklas grubunun kalsiyum içermeyen üyesi albit olup, formülü $NaAlSi_3O_8$ 'dir. Doğada albit, K-feldspat ile katı çözelti oluşturmayıp ancak bir miktar K-feldspat ile birlikte bulunur. Albitlerin seramik ve cam hammaddesi yönünden önemi çok fazladır.

- Kalsiyumlu feldspatlar($CaAl_2Si_2O_8$)

Kesin rakamlar bulunmamakla birlikte çok az miktarlarda da olsa içlerinde diğer feldspat kristallerinin izomorf halde bulunmaları erime derecelerini değiştirmektedir.

1- Potasyum Feldspat : 1200-1250 °C

2- Sodyum Feldspat : 1150-1225 °C

3- Kalsiyum Feldspat : 1500-1550 °C

Feldspatlar, seramik endüstrisinde eritici olması nedeniyle kullanılırlar. Feldspat bünyesindeki alkaliler, erime sıcaklığını düşürerek flaks görevi yaparlar. Alümina ise duyarlılık temin eder ve çarpma, bükülme ve termal şoklara karşı mukavemet kazandırır [7].

Yeterince yüksek sıcaklıkta kendi başlarına veya diğer komponentler ile özellikle silis ile cam yapıyı oluştururlar. Pişirim sıcaklığını düşürerek enerji maliyetini de azaltırlar [5].

2.4.3. Kuvars

Kuvarsın bileşimi SiO_2 : Si % 46.75, O_2 % 53.25 oranlarındadır. Bütün mineraller içinde kuvars en fazla saf kimyasal bileşim ve sabit fiziksel özellikler gösteren mineraldir. Bununla beraber spektrografik analizler en mükemmel kristallerde bile eser derecede lityum, sodyum, potasyum, alüminyum, iki değerli demir, iki değerli manganez ve titan içerdiğini göstermiştir. Çok hassas ölçümler bu küçük impuritelere silisin fiziksel özelliklerinde bazı değişikliklere neden olduğu saptanmıştır.

Kuvarsın kristal yüzeyleri cam parıltılı, kırılan yüzeyleri ise yağ parıltılıdır. Saydam olduğu gibi bulanık ve saydam olmayanlarda bulunur. Renksiz, beyaz, kırmızı, pembe, kahverengi, mavi, mor, siyahımsı ve daha başka renk ve nüanslarda bulunur. Sertliği 7, özgül ağırlığı 2,65'dir [6].

Saf kuvars ısıtmaya başlandığında kristal yapısında değişiklikler olur. Kuvarsın oda sıcaklığında kararlı şekli β -kuvarstır. β -kuvars 573°C de α -kuvarsa dönüşür. Bu reaksiyon tersinerdir ve hacimce % 2'lik bir büyüme gösterir. Isıtmaya devam edilip 870°C 'ye gelindiğinde α -kuvars, α -tridimite dönüşür ve hacimce % 12'lik bir artış gösterir. Sıcaklık 1400°C 'ye geldiğinde α -tridimit α -kristobalite dönüşür ve hacimce % 4 artış meydana gelir. 1713°C 'de ise kristobalit eriyerek kuvars camı haline gelir. Kuvarsın bütün bu dönüşümleri tersinerdir.

Kuvarsın bu dönüşümleri seramik pişiriminde çok önemlidir. Dönüşüm sıcaklıklarında hacimsel değişiklikler olacağından bu sıcaklıklardan ürünün yavaş geçmesi gereklidir. Aksi halde üründe çatlama meydana gelir.

Seramik alanında silika bünyedeki temel bileşenlerdendir. Bünyede iskelet görevi görür ve bünyeye beyazlık verir.

2.5. Porselen Karo Üretim Prosesi

Porselen karo üretim süreci ile seramik karo üretimi arasındaki en önemli fark, çamurun sırlar gibi temiz hammaddelerle hazırlanması, granül hale getirilirken renklendirilmesi ve elde edilen granüllerin belirli oranlarda karıştırılarak, şekillendirildikten sonra pişirilmesidir. Pişirilen ürünlere isteğe bağlı olarak daha sonra parlatma işlemi yapılır. Sırlı porselen karoda ise çamur isteğe bağlı olarak renklendirilir. Daha sonra sırlar ve desen uygulaması yapılarak pişirilir. Üretim akım şeması Şekil 2.2. de verilmiştir.

2.5.1. Hammadde ve Çamur Hazırlama

Porselen karoda kullanılan hammaddeler, seramik karo üretiminde kullanılan hammaddelere oranla çok daha temiz ve tane boyutları ise daha incedir. Sırsız ürünlere ürün rengi, ayrı bir sırlama işlemi yapılmadığından dolayı bünyenin pişme rengidir.

Ürün standartlarını sağlayacak hammaddeler reçetedeği orana göre karıştırıldıktan sonra değirmene su ve elektrolit ile beraber beslenir. Öğütme işlemi tamamlanan çamur stok havuzlarına alınır. Renklendirme işlemi fabrikanın kurulu sistemine bağlı olarak spreyli kurutucuya çamur pompalanırken boya dozajlaması ile veya tanklarda yapılır. Bu aşamada kontrol edilen en önemli parametreler elek bakiye, litre ağırlığı, akma zamanı; ve kurutma sonrası renk ve granül dağılımıdır. Ürün yoğunluğunu doğrudan etkileyen tane boyutu en önemli parametredir. Hızlı pişirmede vitrifikasyonu sağlamak için çamur tane boyutunun 45 µ üstü max. % 3.0 olması gerekmektedir. Özellikle renklendirme işlemi yapılan granüle tekrar renk ayarı yapılması mümkün değildir.

Çamur, spreyli kurutucunun mikron ölçekli deliklerinden püskürtülerek sıcak hava ile teması sağlanır. Böylece çamur, % 5-6 nem oranına sahip olacak şekilde granül hale getirilir. Şekillendirme esnasında maksimum kompaktlığı sağlamak için iyi bir sıkıştırma yapmak gereklidir. Bu sebeple pres basıncının, reçetedeği kil oranının ve masse nem oranının fonksiyonu çok önemlidir.

Elde edilen granüller konveyör bantlarla silolara taşınır. Bu süreçte granüllerin tane dağılımı ve rutubeti sürekli kontrol edilmelidir. Çünkü porselen

karo, diğerkarolara oranla daha yüksek basınçla preslenir ve son üründe porozite istenmez. Bu sebeplerden dolayı granül dağılımlarının optimum düzeyde elde edilmesi ve bu dağılımların pres silolarına kadar korunmaları üretim sürecinin önemli aşamalarından birisidir.

Özellikle küçük taneler stok silolarında beklerken ve şekillendirme aşamasında, düzensiz dağılım gösterirler. Bu düzensiz granüller karo yüzeyinde farklı bölgelerde yoğunlaşarak homojen renkli görünümü bozarlar ve renk tonu oluşmasına sebep olurlar. Bu problemi ortadan kaldırmak için granül elek dağılımı 150 µ altı maksimum % 5 olmalıdır [8].

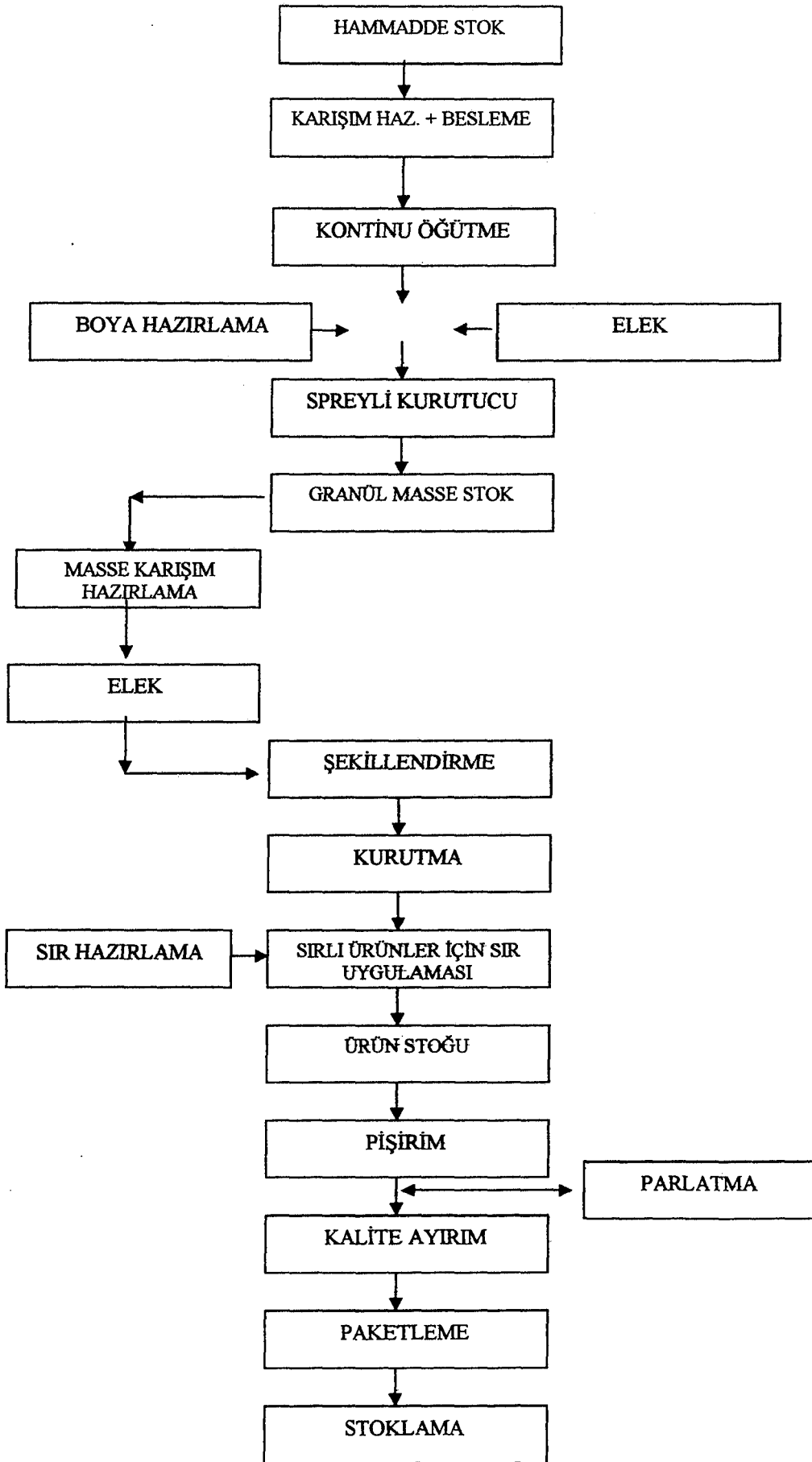
2.5.2. Şekillendirme

Sırsız ürünler için hazırlanan renkli granüller çelik silolarda depolanır. Bu silolardan istenilen karışım oranlarına uygun olarak bilgisayarlı tartım üniteleri ile tartım yapılarak mikserde karıştırılarak homojenizasyon sağlanır. Karıştırma işlemi tamamlanan granüller pres silolarına beslenir. Seramik karolara göre daha yüksek basınçta preslenerek yatay veya dikey kurutucularda kurutularak pişirim için vagonlara alınırlar. Endüstride porselen karolar için şekillendirme yapılırken min.450 kg/cm² spesifik basınç uygulanmaktadır.

Sırlı ürünlerde ise kurutma sonrası sır ve desen uygulaması yapıldıktan sonra pişirim yapılır. Son yıllarda sırlı üretimle ilgili olarak yeni teknolojiler geliştirilmiştir. Bunlardan en önemlisi ikiz pres (twin pres) tir. Granül halindeki masse ilk preste düşük basınçla şekillendirildikten sonra baskı ve sır uygulamaları yapıldıktan sonra ikinci preste yüksek basınçta ve röliefli kalıplarla preslenmektedir. Böylece doğal taş görüntüsüne sahip ürünler elde edilmektedir. Ayrıca preste kuru sır ve frit uygulamaları da diğeryeniliklerdir.

2.5.3. Pişirim

Yarı mamuller otomatik transfer sistemi ile fırın girişine getirilerek fırına beslenirler. Diğerseramik karo üretimlerinde olduğu gibi porselen karo üretiminde de pişirim sıcaklık, basınç ve hız ayarları kontrol edilebilen rulolu



Şekil 2.2.Porselen karo üretim akış şeması

fırlarda yapılmaktadır. Porselen karo pişirim sıcaklığı 1200-1250 °C arasında değişmektedir. Yeterli vitrifikasyon sağlanması amacı ile yavaş bir fırın rejimi uygulanmaktadır. Pişirim süresi ürünün boyut ve kalınlığına bağlı olarak 50-70 dakika arasındadır. Pişirim sonrası sırlı ve sırsız mat karoların üretimi tamamlanmış olur.

Parlak ürünler için üretim prosesi devam etmektedir.

2.5.4. Yüzey Parlatma

Yüzey parlatma işlemi aşındırıcı taşlar ve su ile karo parlaklığının artırılma işlemidir. Öncelikle karolar kalınlık ve deformasyon hatalarını kabaca gidermek için elmas kesici tamburlardan geçirilir. Daha sonra iri taneliden ince taneliye doğru sıralanmış ve üzerinde aşındırıcı malzeme bulunan döner kafaların altından konveyör bant ile belirli bir hızda taşınırken aşındırılarak parlatılırlar.

Aşındırma ve parlatma işlemi sırasında gerek malzemenin ısınıp bozunmaması gerekse tozmayı önlemek amacı ile su kullanılır. Dolayısı ile oluşan kirli suyun arıtılması için işletmenin iyi bir arıtma tesisine sahip olması gerekmektedir. arıtılan su parlatma prosesinde tekrar kullanılmaktadır.

2. 6. Porselen Karonun Dezavantajları

2.6.1. Renk Tonu

Porselen karo üretiminin en büyük problemi, karolar arasındaki renk ve ton farklılığıdır. Bu hata, seramik karo üretiminde olduğu gibi hammadde özellikleri, boya, tartım ve pişirim hatalarından kaynaklandığı gibi problemin asıl önemli kaynağı, karışım yapılmış granüllerin şekillendirme işlemi yapılıncaya kadar homojenliğinin bozulmasıdır.

Renkli bir çamurda rengin değişmesinin iki önemli kaynağı, reçetedeki hammaddeler ve boyadır. Renksiz porselen karo çamuru porselen çamuruna benzediği için kullanılan hammaddeleri ve reçetenin pişme renkleri sıkı bir şekilde takip edilmelidir. Pişme rengini değiştirecek hammaddelerdeki oksitlerin (TiO_2 , Fe_2O vb.) belirli sınırlar içinde tutulması için homojen hammadde temini gerekmektedir. Renklendirilmiş çamur reçetesindeki oynamalar da renk tonu

hatalarına sebebiyet vermektedirler. Bu yüzden satın alınan boyaların ve hazırlanan renkli reçetelerin, pişme renginin kontrolü yapılmalı ve belirlenen renk standartlarına uygunluğu kontrol edilmelidir.

Ayrıca tüm kontroller yapılarak uygunluğu saptanan renkli granüller gerçekleştirilen granül üretiminin belirli tane boyutu sınırlarında sürdürülmesi gerekmektedir. Farklı renklerdeki granüllerden oluşan karışımda renk ve ton özellikle küçük boyutlu tanecikler tarafından etkilenmektedir. Bu problem püskürtmeli kurutucuda, stok silolarında veya tartım bantlarında oluşan titreşimler sonucu tane boyutunun küçülmesinden kaynaklanmaktadır. Püskürtmeli kurutucularda belirli tane boyutu sınırlarında üretilen granüllerin elek üstü yüzde dağılımları ile, silolarda ve tartım ünitelerindeki granüllerin iri ve ince tane elek üstü yüzde dağılımlarında büyük farklılıklar gözlenmektedir. Silolardan granüller, önce ince tane miktarı artmış olarak, silonun boşalmasına doğru da iri tane miktarı artmış olarak kalıba dolmaktadır. Granül elek dağılımında, iri ve küçük tanelerin oluşturduğu 500 μ üstü ile 150 μ altındaki %5'den daha fazla oynamalar karolar arasında renk, ton ve tanecik farkı görünümünü beraberinde getirmektedir.

Presleme esnasında granüller, son derece şiddetli titreşimlere maruz kalmaktadırlar. Dolayısıyla tanelerin ayrışması burada daha büyük boyutlarda olmaktadır. Özellikle pres sürgü ızgara aralarında bu titreşimler maksimum seviyeye ulaşmakta ve sürgü ızgara geometrik şekline göre ayrışan granüller, aynen karo yüzeyinde görülmektedir. Bu problemin giderilmesi için amaca uygun değişik pres sürgü ve kalıp tipleri devamlı geliştirilmektedir.

2.6.2. Boyut

Porselen karo üretiminde hataların yoğun olarak kaynaklandığı proses şekillendirme prosesidir. Özellikle pişirim sonucunda ürün boyutlarının belirli sınırlar içerisinde tutulması için presleme işleminin son derece dikkatle yapılması ve parametrelerin sıkı gözden geçirilmesi gerekmektedir. Boyut probleminin en büyük kaynağı, pres gözleri arasında ya da aynı karo üzerinde oluşan farklı sıkıştırma oranlarıdır. Aynı problem sırlı seramik karo üretiminde de gerçekleşmesine rağmen, porselen karo bünyesinde daha fazla vitrifikasyon meydana geldiğinden, çok daha büyük boyut sapmaları oluşmaktadır. Farklı

bölgesel sıkışmaların başlıca nedeni; pres kalıp kalınlıklarındaki ölçü farklılıkları ve pres granül sürgüsünün pres kalıp gözlerini çeşitli sebeplerden dolayı homojen olarak dolduramamasıdır. Bu problemin giderilmesi izostatik preslerin kullanılması ile çözüm bulabilmektedir. İzostatik kalıplarda basınç, hem aynı kalıpta hem de farklı kalıplar arasında homojen olarak yayılmaktadır. Çünkü kalıplar arasındaki geçişlerde, basınç uygulanan yağ serbestçe dolaşmaktadır.

2.6.3. Yüzey Lekelenmesi

Sırlı seramik ve porselen karolarda, karo yüzeyi cam gibi sıfır poroziteye sahip gözeneksiz sır ile kaplı olduğundan kaliteyi etkileyecek ölçüde kirlilik probleminde rastlanmamaktadır. Ancak sırsız porselen karoların yüzeyi tam anlamıyla erimiş cam gibi sıfır poroziteli olmadığından, çok küçük miktarda da olsa gözenek bulunabilmektedir. Özellikle parlatılmış ürünlerde yüzeyin aşındırılmasından dolayı bu gözenekler daha da ortaya çıkmaktadır. Özellikle beyaza yakın açık renkli yüzeylerde, döşemede kullanılan renkli boya ve derz malzemelerinin veya kullanım sırasında dökülen renkli sıvıların (çay, kahve vb.) yüzeyde uzun süre kalıp kurumasiyla oluşan lekelerin çıkarılması çoğu zaman sorun olabilmektedir. Bu problem, doğal granit ve mermerlerde daha büyük boyutlardadır.

Bu sebeplerden dolayı sırlı seramik üretiminde büyük şekillendirme kolaylığı sağlayan plastik kaplı üst yüzey kalıbı, porselen karo şekillendirmesinde plastik kalıbın karo yüzeyindeki tanecikleri iyi sıkıştırılamamasından dolayı kullanılması mümkün değildir. Çünkü iyi sıkıştırılmamış taneciklerin oluşturduğu pürüzlü yüzeyler, kir ve leke tutucu özellik göstermektedir. Bu problemin çözümü, şekillendirme zorluklarına yol açmasına rağmen metal yüzeyli kalıp kullanma zorunluluğudur.

2.7. Porselen Karonun Avantajları

Günümüzde iç ve dış mekanların döşemesinde çeşitli döşeme malzemeleri kullanılmaktadır. Bu malzemelerden en önemlileri; yer ve duvar seramikleri, porselen karolar, doğal granitler, mermer, ahşap parke ve pvc tipi (marley) malzemelerdir. Bu malzemelerden porselen karolar mermer, yer ve duvar

seramikleri ve doğal granitlerle karşılaştırılması gerekmektedir. Bu karşılaştırmayı en iyi şekilde yapabilmek için fiziksel özelliklerin ortaya konularak değerlendirme yapılması gerekmektedir. Bilindiği gibi bu tür malzemelerde eğilme mukavemeti, malzeme boyutlarındaki dağılım, yüzey düzgünlüğü, asit ve bazlara karşı dayanım gibi özellikler değerlendirilmektedir.

2.7.1. Eğilme mukavemeti

Sırlı seramik yer karolarında standart mukavemet değeri 270 kg/cm^2 olarak tespit edilmesine rağmen porselen karoların mukavemetleri $450-500 \text{ kg/cm}^2$ dir. Mukavemet yönünden doğal mermer ve granitler ise içerdiği karbonatlı bileşikler yüzünden çok düşük değerlere sahiptirler. Günümüzde tüm seramik karo üretim prosesleri arasında en yüksek yük taşıma kapasitesine sahip olan proses, eğilme mukavemetinin yüksek oluşu bakımından porselen karo üretim prosesidir.

2.7.2. Kimyasallara Karşı Direnç

Porselen karonun porozitesi yok denecek kadar az olması ve su emme değerlerinin $\% 0,5$ 'ten küçük olması nedeniyle bünyesine sıvıları emmesi mümkün olmamaktadır. Bundan dolayı porselen karolar leke tutmazlar. Asit ve bazlara karşı duyarsızdırlar. Dolayısıyla evlerde kullanılan çamaşır suyu, her türlü asidik ve bazik karakterli temizlik malzemesi porselen karolar üzerine rahatça uygulanabilir. Bu özelliği sayesinde porselen seramikler, özellikle doğal granitler ve mermerler karşısında önemli bir avantaj sağlamaktadırlar. Porselen karoları etkileyen tek malzeme; cam asidi olarak da bilinen hidroflorik asittir. Diğer tarafta doğal granit ve mermerler, seramik karolar asitler ve bazlardan kesinlikle etkilenirler.

2.7.3. Su Emme

Porselen karoların su emme miktarı yüksek basınç, yüksek fırın sıcaklığı ve yeterli vitrifikasyon sağlanması için daha yavaş pişirmeden dolayı $\% 0,05$ düzeyindedir. Yer seramiklerinin su emme miktarları, kullanılan hammadde

kalitesine ve proses koşullarına bağı olarak % 2.0-3.0 aralığındadır. Dolayısı ile bu malzemeler donmaya karşı çok emniyetli değillerdir. Porselen karolar, dona karşı olan bu dirençleri sebebiyle diğer seramiklerden farklı olarak dış cephe kaplaması olarak da kullanılırlar.

2.7.4. Aşınmaya Karşı Direnç

Porselen karolar, seramik karo yüzeylerden, mermerlerden ve doğal granitlerden çok daha yoğun ve sert bir malzeme olduğundan aşınmaya karşı da tüm bu malzemelere oranla çok daha dayanıklıdır. Bu nedenle döşedikleri yerlerde yüzey çizilmesi, bölgesel matlaşma gibi olaylar diğer seramiklere oranla daha uzun sürelerde oluşur veya hiç oluşmaz. Bu yüzden okul, hastane, fabrika gibi trafiği yoğun alanlarda kullanılacak en uygun malzemelerdir.

2.7.5. Kayma Direnci

Mat porselen karolar kayma tehlikesine karşı en uygun döşeme malzemeleridir. Ayrıca bazı porselen karo ürünler kayma dayanımı özelliklerinden dolayı havuz kenarı kaplaması olarak kullanılmaktadır. Parlak porselen karolar ise düz ve cam kadar parlak olmalarına karşın sırlı seramikler kadar kayma tehlikesi taşırlar. Ancak parlak porselen karolar kayma tehlikesi sebebi ile ıslak zeminlerde kullanımı önerilmemektedir.

3. KARO MUKAVEMETİNİN ARTTIRILMASI İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Karo üretiminde kuru mukavemet üretim kalitesi açısından çok önemlidir. Yaş mukavemet presleme sonrası, kuru mukavemet ise kurutma sonrası ölçülen değerdir. Özellikle sırlı ürünlerde karo üzerine yapılan uygulama sayısı arttıkça karonun mukavemeti azalmaktadır. Çünkü sır uygulaması sonrası su, karo bünyesine nüfuz ederek karonun direncini düşürmektedir. Böylece sırlama esnasında ham üründe çatlaklar, kırılmalar ve dökülmeler meydana gelmektedir. Karo mukavemetini artırmakla ilgili olarak bazı çalışmalar yapılmıştır. Bunlar:

Cook [9] tarafından yapılan çalışmada porselen karo bünyesine borlu frit ve bor ilavesi yapılarak yaş, kuru dayanım değişimleri ve ilave sonrasında bünyenin pişme davranışı incelenmiştir.

Çizelge 3.1. B₂O₃ ilavesinin mukavemete etkisi [9]

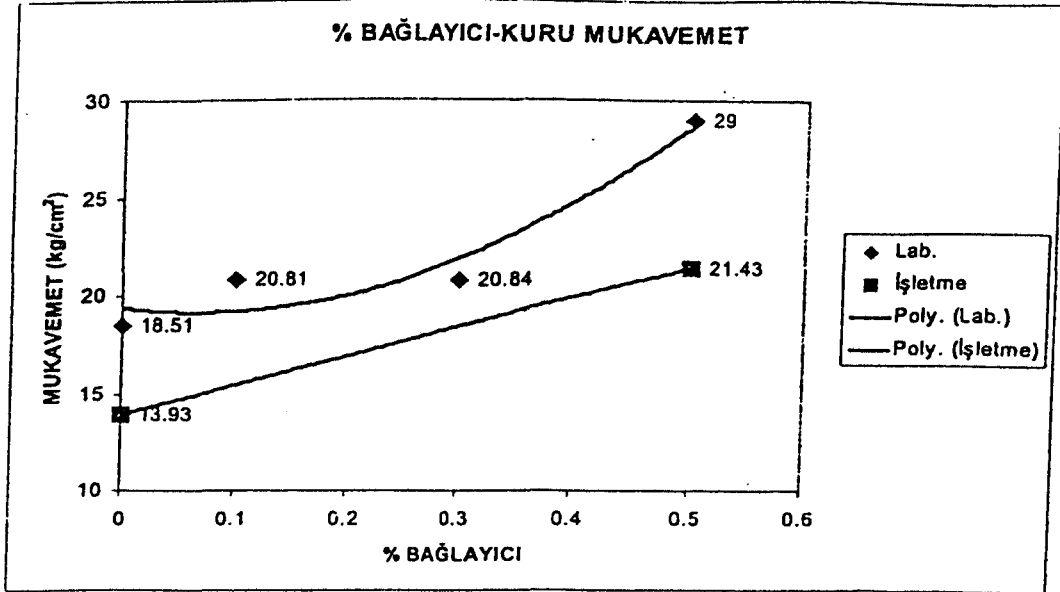
<u>Bünye -</u>	<u>% B₂O₃</u>		<u>Mukavemet (MPa)</u>
Standart	0	Yaş	0,7
Borik Asit	0,5	Yaş	0,8
Frit	0,5	Yaş	0,8
Standart	0	Kuru	1,9
Borik Asit	0,5	Kuru	3,9
Borik Asit	1,0	Kuru	3,4
Frit	0,5	Kuru	1,4

Çizelge 3.2. Farklı bünyeler için pişmiş özellikler

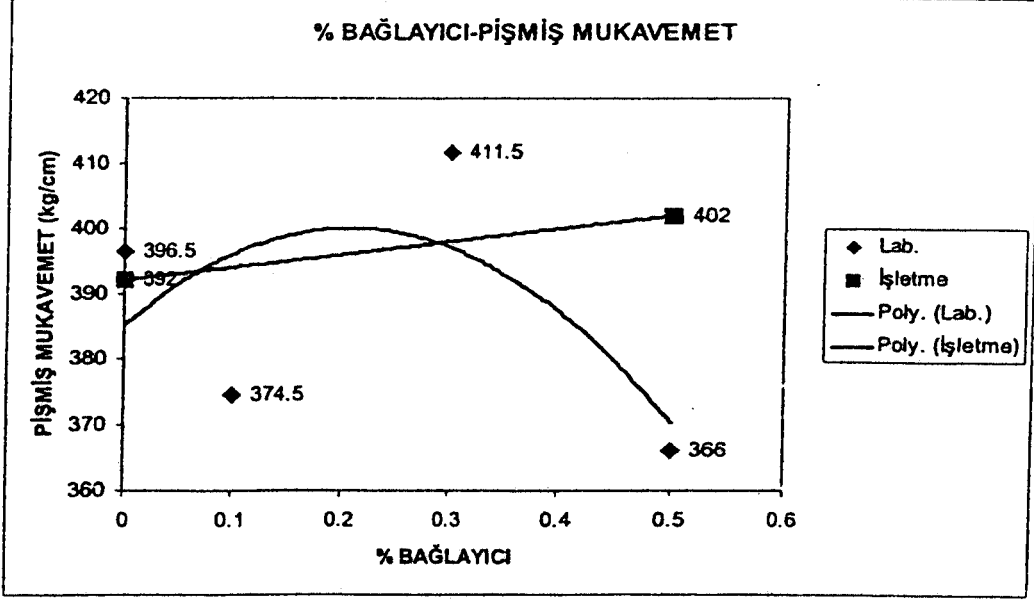
<u>Özellik</u>	<u>Standart</u>	<u>%1 Asit borik</u>	<u>%1 Asit borik</u>
Fırın süresi (dk)	60	60	54
Sıcaklık (°C)	1200	1180	1200
Yoğunluk (g/cm ³)	2,40	2,39	2,39
Renk değişimi	-	yok	çok az açık

Çalışma sonucunda asit borik ilavesi ile pişirim sıcaklığı ve/veya süresi azaltılmıştır. Kuru mukavemette ise %100'e varan artışlar görülmüştür.

Diğer bir çalışma ise Tübitak Seramik Araştırma Merkezi 1999 yılı Ar-Ge Projeleri [10] kapsamında karo mukavemetini arttırmak amacı ile Na-lignosülfonat ve melas (polisakarid bazlı -şeker üretimi yan ürünü) ile yapılmış olup, bu çalışmalarda % 0,2 Na-lignosülfonat ilavesi ile % 40'lara varan kuru mukavemet artışları tespit edilmiştir. % 0,5 melas ilavesi ile ise % 50 kuru mukavemet artışı tespit edilmiştir. Ancak melas ilaveli bünyelerde black core problemi tespit edilmiştir. Melas ilavesinin kuru ve pişmiş karo mukavemetine olan etkisi Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil.3.1.Melas kullanımının kuru mukavemete etkisi



Şekil 3.2. Melas kullanımının pişmiş mukavemete etkisi

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Laboratuar çalışmaları Toprak Seramik Eskişehir Karo Fabrikası Laboratuarlarında ve işletme denemeleri ise üretim hattında yapılmıştır.

4.1. Kullanılan Malzemeler

- Asit Borik (Etibank)
- Porselen karo üretim çamuru
- Na-silikat
- Sodyum poliakrilat (Reotan L, Z&S)
- Na-tripolifosfat kullanılmıştır.

4.2. Kullanılan Cihazlar

Terazi : Tartımlar için Vibra marka terazi kullanılmıştır.

Açıcı : Motovario marka hızlı açıcı kullanılmıştır.

Etüv : Elektro-mag etüv

Çeneli Kırıcı : Baysan marka laboratuar çeneli kırıcısı kullanılmıştır.

Rutubet Ölçme Cihazı : Scaltec marka rutubet ölçme cihazı

Pres : Laboratuar aşamasında Ar-Ge Gabrielli deneme presi şekillendirme amacı ile kullanılmıştır. İşletme denemesi PH 2890 Sacmi preste şekillendirilmiştir.

Lehman : Akma zamanı tespitinde kullanılmıştır.

Kumpas : Mitutoyo markalı kumpas

Komparatör : Ceramic Instruments markalı komparatör

Mukavemet Cihazı : Yaş ve kuru eğilme mukavemeti ölçümleri için Ceramic Instruments Mod 3-E Scala 0+60 kg pişmiş mukavemet ölçümü için Ceramic Instruments Mod 3-E Scala 0+400 kg üç noktalı mukavemet cihazı kullanılmıştır.

Fırın : Laboratuar ve işletme denemeleri porselen karo fabrikası Sacmi roller fırınında pişirilmiştir. Sıcaklık denemeleri için laboratuar fırını kullanılmıştır (Nabertherm-LS 12/13).

4.3. Deneysel Aşamalar

4.3.1. Laboratuvar Çalışmaları

Bu çalışmada mevcut porselen karo işletme çamuru kullanılmıştır. İşletme havuzlarından alınan çamurun litre ağırlığı, elek bakiyesi (+63 μ) ve akma zamanı

(lehman 4 mm Ø) kontrolleri yapıldıktan sonra kuru madde miktarı hesaplanmıştır. Vibra marka terazide kuru madde miktarı 5 kg olacak şekilde 7,3 kg çamur tartılarak kovaya alınmıştır. İlk denemede çamura ilave edilecek asit borik tartımları yapılmıştır. Bunlar Asit borik oranına bağlı olarak sırası ile:

% 0,2 için 1,0 gr, % 0,4 için 2,0 gr, % 0,6 için 3,0gr, % 0,8 için 4,0 gr ve % 1,0 için 5,0 gr'dır. Bütün numuneler ayrı ayrı 200 cc suda çözülerek 5'er kg olarak hazırlanan 5 ayrı çamura yavaş yavaş ilave edilmiştir. Çamurlar açıcıda çamur 10 dakika karıştırıldıktan sonra 150 °C'lik etüvde kurutulmak üzere tepsilere boşaltılmıştır. Kurutulan çamur çeneli kırıcıda kırılıp 0,800 mm elekten elenerek granül masse haline getirilmiştir. Daha sonra rutubetlendirme sehpasına yayılan masse, su püskürtülerek % 5-6 rutubet oranına getirilinceye kadar rutubetlendirilmiştir. Rutubetlendirilen masse tekrar 0,800 mm'lik elekten elenmiştir. Elenmiş olan masse laboratuvar presinde 400 kg/cm² basınç ile 10x20 cm pres kalıp boyutunda preslenmiştir. Preslenen ürünlerden yaş boyut, mukavemet ve pres ekspansiyonu ölçümleri alınmıştır. Ham özellik kontrolünden sonra preslenen numunelerin diğerleri etüvde sıfır rutubete kadar kurutulmuştur. Kurutulan numunelerden boyut, kuru mukavemet ve kuru küçülme ölçümleri alınmıştır. Bu işlemden sonra preslenmiş numuneler 1210 °C, 50 dakikalık porselen karo roller fırınında pişirilmiştir. Pişirilen numunelere su emme, mukavemet testleri yapılmıştır.

Yukarıda deney süreci verilen asit borik ilaveli denemeler laboratuvar şartlarında tekrar % 0,2, % 0,3, % 0,4, % 0.5 ve % 0,6 oranlarında denenmiştir. Laboratuvarda yapılan deneysel çalışmalar sonrasında referans bünyenin kuru mukavemeti ile yapılan denemelerin karşılaştırması sonucunda elde edilen en iyi sonuca göre işletme denemeleri başlatılmıştır. Bu oran reolojiyi en az etkileyen orandır.

Ayrıca laboratuvar çalışmaları esnasında asit borik ilavesinin çamur reolojisine olan etkisini incelemek amacı ile Na-Silikat, Na-tripolifosfat ve poliakrilat tipi akışkanlaştırıcı ile optimum akma zamanı kontrolleri yapılmıştır.

4.3.2. İşletme Denemeleri

İşletme denemeleri % 0,2 ve % 0,3 oranlarında yapılmıştır. 10 tonluk işletme diskontinü değirmeninde hazırlanan çamura öğütme süresinin son 1 saatinde asit borik ilavesi yapılmıştır. Spreyli kurutucuda kurutulan çamur 420 kg/cm², 450 kg/cm² ve 477 kg/cm² basınçlarda işletme presi Sacmi PH 2890'de yapılmıştır. Yaş, kuru ve pişmiş mukavemet ve diğer kontrol edilen özellikleri için laboratuvar denemelerinde kullanılan cihazlar kullanılmıştır. Ayrıca sırlama yapılarak asit borik ilavesinin sırlı yüzeyde olumsuz etki yapıp yapmadığı kontrol edilmiştir. İşletme denemelerinde, laboratuvar denemelerinden farklı olarak civa yoğunluk testi ile ham karolarda porozite ve pişmiş üründe yoğunluk testi yapılmıştır.

Ayrıca 450 kg/cm² pres basıncı ile işletme de şekillendirilen numuneler 1180 °C , 1190 °C, 1200 °C ve 1210 °C de laboratuvar fırınında (Nabertherm-LS 12/13) pişirilerek su emme, görünen gözeneklilik ve bağıl yoğunluk değerlerinin pişirim sıcaklığı ile değişimi tespit edilmiştir.

4.3.3. Reçete Denemeleri

Klasik bir porselen karo bünye reçetesinde plastik kil oranı % 30-35'tir. Kaolinitik-ilitik minerolojik yapıya sahip olan bu killer yüksek kuru mukavemetlerinden dolayı tercih edilmektedir. Bu killer yurt dışında sağlanmaktadır. Reçete oranına göre değişmekle beraber masse maliyetini önemli ölçüde artırmaktadır. Bu çalışmada asit borik ilavesi ile kuru dayanımın artırılması ve bu kapsamda bünyedeki kil oranının düşürülerek maliyetin düşürülmesi incelenmiştir. Reçetedeki kil oranı % 5 ve % 10 oranında azaltılarak laboratuvar da deneme yapılmıştır.

4.4. Uygulanan Testler

4.4.1. Eğilme Dayanımı (Mukavemet) Testi:

TS-EN 10545-4 test metoduna göre ölçüm yapılmıştır [11]. Numune, cihazın iki mesneti üzerine kenarlarda 1'er cm boşluk kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu iki mesneti ortalayacak şekilde üçüncü mesnet numune üzerine yük uygulamış ve uygulanan yük cihazdan okunmuştur. Hesaplama aşağıdaki gibi yapılmıştır.

$$M = \frac{3 P.L}{2 b^2.d}$$

L : Mesnet aralığı (cm)

d : Numunenin kırıldığı yerdeki genişlik (cm)

b : Numunenin kırıldığı yerdeki ortalama kalınlık (cm)

M : Eğilme dayanımı (kg/cm²)

P : Numune kırıldığı anda okunan yük değeri (kg)

4.4.2. Su Emme, Görünen Gözeneklilik, Görünen Bağlı Yoğunluk Ve Hacim Kütlesi Testi

TS-EN 10545-3 test metodu kullanılmıştır [12]. Numunelerin açık gözeneklerine su girmesi için, kaynatma ve vakum altında suya daldırma gibi iki metot vardır. Kaynatma ile kolaylıkla su doldurulabilen açık gözeneklere su girer, vakum metodu ile ise hemen hemen bütün açık gözenekler doldurulur.

Kaynatma metodu karoların sınıflandırılması ve ürün özelliklerinin tayini için kullanılmalıdır. Vakum metodu görünen gözeneklilik, görünen bağlı yoğunluk ve diğer su emme tayinleri (sınıflandırma haricindeki) için kullanılmalıdır.

$$\text{Su emme} = \frac{m_{2(b,v)} - m_1}{m_1} \times 100 \quad (\%)$$

m_1 : kuru karo kütlesi

m_2 : ıslak karo kütlesi

Görünen Gözeneklilik

Dış hacim V_1 aşağıdaki formül kullanılarak santimetre küp şeklinde ifade edilir.

$$V = m_{2v} - m_3$$

Açık gözeneklerin hacmi V_0 ve numunenin su emmeyen kısmının hacmi V_1 aşağıda verilen formül kullanılarak santimetre küp şeklinde ifade edilir.

$$V_0 = m_{2v} - m_1$$

$$V_1 = m_1 - m_3$$

Görünen gözeneklilik P , test numunesinin açık gözeneklerinin hacminin dış hacmine oranının yüzdesi olarak ifade edilir. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$P = \frac{m_{2(b,v)} - m_1}{V} \times 100 \quad (\%)$$

Görünen Bağlı Yoğunluk

Görünen bağlı yoğunluk, T , test numunesinin su almayan kısmının yoğunluğu olup aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$T = \frac{m_1}{m_1 - m_3} \times 100$$

Hacim Kütlesi

Hacim kütlesi, B_1 bir numunenin santimetre küpünün gram ağırlığı şeklinde ifade edilir ve numunenin kuru kütlesinin gözenekler dahil dış hacmine bölünmesi ile aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$B = \frac{m_1}{V}$$

4.4.3. Civa ile yağ yoğunluk ölçümü

Civa beher içerisine doldurulduktan sonra terazi üzerine yerleştirilir ve terazi sıfırlanır.

Karonun dört köşesinden ve ortasından alınarak hazırlanan parçalar ağırlıkları tartılır. (m_p : Her bir parça ağırlığı)

Her bir parçanın tartım işlemi bitirildikten sonra cihazın çatal ucu civa içerisine daldırılır (Kısa olan uç civa yüzeyine hafif temas edecek şekilde) ve terazi sıfırlanır.

Ağırlıkları tartılmış olan parçalar çatal uç vasıtasıyla civa içerisine tam batacak şekilde daldırılır. Kısa ucun civa yüzeyine hafif temas edecek şekilde durmasına dikkat edilmelidir.

Yukarıda belirtildiği şekilde her bir parçanın civa içerisine daldırılmış olarak ağırlıkları tartılır. (m_{civa} : Parçanın civa içerisine daldırılması ile elde edilen ağırlık.)

$$\frac{m_{civa}}{13.54} = V_p \text{ işlemi yapılarak parçaların hacmi hesaplanır.}$$

bulunan değer aşağıdaki formülde yerine konularak karoların yoğunluğu bulunur.

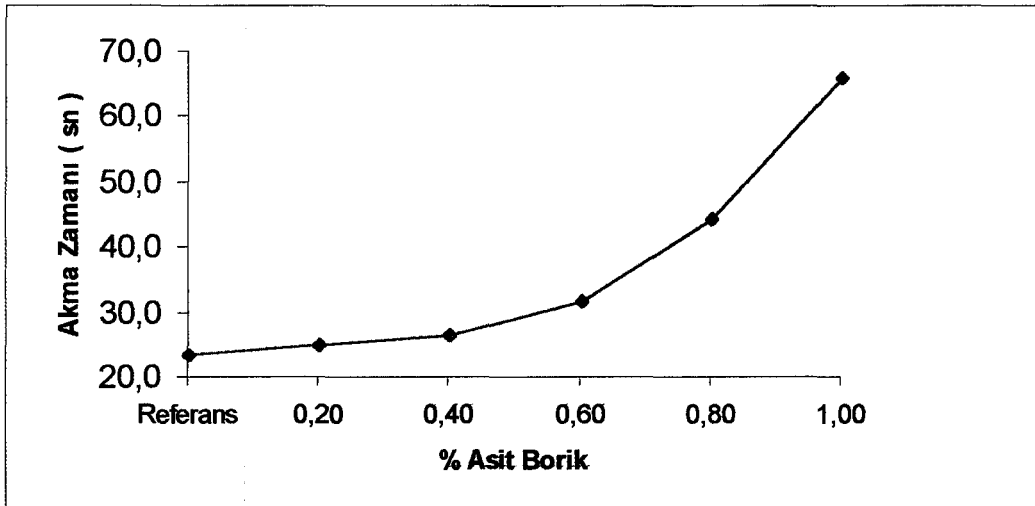
$$dp = m_p / V_p$$

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Laboratuvar Deneme Sonuçları

5.1.1. Reoloji Çalışmaları

Laboratuvar şartlarında ağırlıkça % 0,2, % 0,4, % 0,6, % 0,8 ve % 1,0 asit borik ilavesi ile hazırlanan beş farklı porselen karo çamurunun reolojik özellikleri incelenmiştir. Şekil 5.1’de görüldüğü gibi artan asit borik ilavesi ile çamur vizkozitesi ve tiksotropisi artmaktadır. Çamurun viskoz ve tiksotropik oluşu üretim sürecinde enerji maliyeti ve kapasite açısından olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Viskozite ve tiksotropi kaynaklı problemleri azaltmak için çamur yoğunluğunun düşürülmesi gerekmektedir. Yoğunluğu düşük, yani kuru madde miktarı az ve su oranı yüksek çamurun spreyli kurutucuda kurutulması için daha fazla enerjiye ihtiyaç vardır. Birim zamanda elde edilen masse miktarı düşük olacaktır.

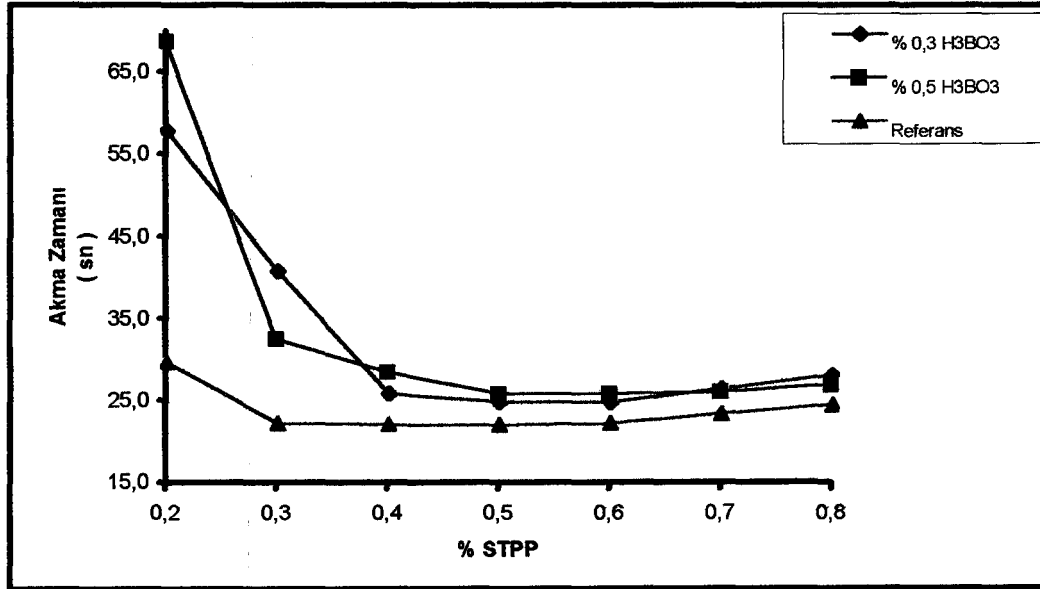


Şekil 5.1. Asit borik ilavesinin porselen karo çamurunun akışkanlığına etkisi

Şekil 5.1’de asit borik ilavesinin % 0,4 Na-Silikat içeren referans çamurun akışkanlığına olan etkisi görülmektedir. % 0,4 ‘e kadar olan asit borik ilavesinin çamurun akma zamanına olan etkisi üretimi etkileyecek kadar yüksek değildir. Ancak % 0,4 üzeri asit borik ilavelerinde akma zamanındaki artışlar fazladır.

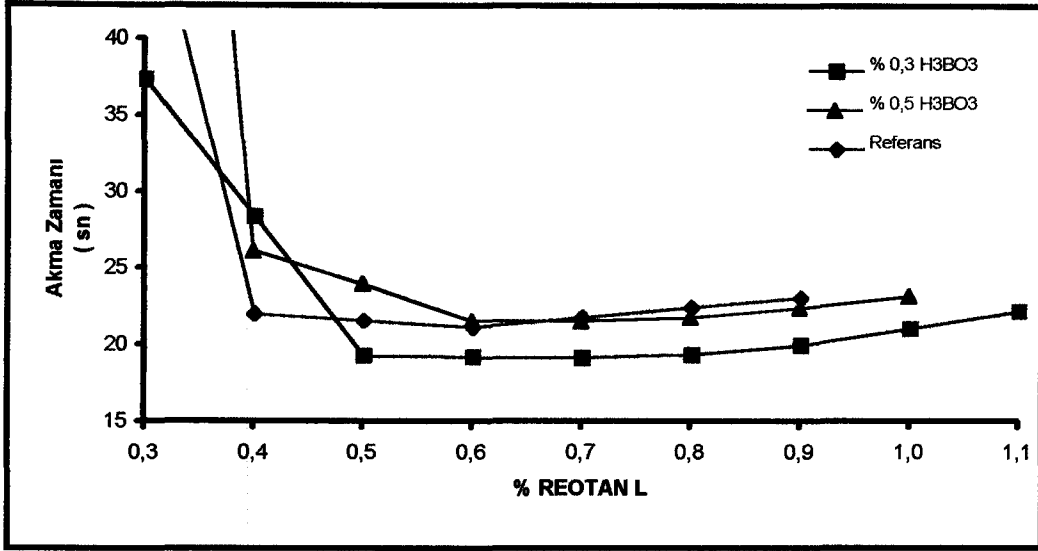
Dolayısı ile farklı elektrolitlerle reoloji çalışmaları gerektirmektedir. Bu amaçla çamurun reolojik davranışlarını görmek için % 0,3 ve % 0,5 asit borik ilaveli çamurlarda Na-tripolifosfat, poliakrilat bazlı akışkalaştırıcı (Reotan L) ve Na-Silikat ile denemeler yapılmıştır.

Şekil 5.2'de ise % 0,5 STTP ilaveli ve % 0,3 ve %0,5 asit borik içeren çamurlarda düşük akma zamanları elde edilmiştir. Bu akma zamanları referans çamurun akma zamanına yakın gerçekleşmiştir.



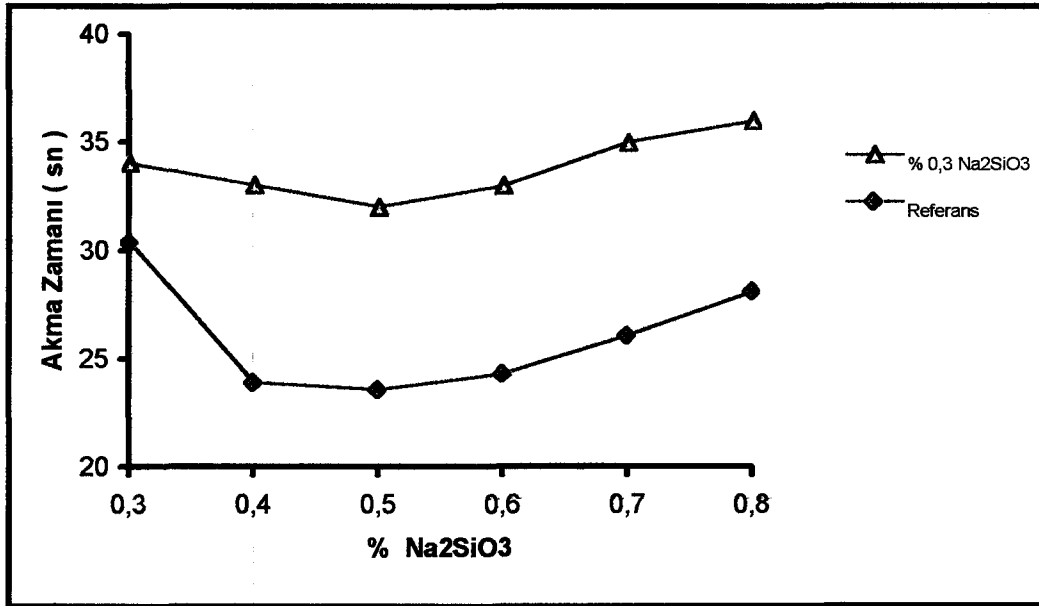
Şekil 5.2. Asit Borik Katkılı Çamurlarda STTP ilavesi ile Akma Zamanı Değişimi

Şekil 5.3'de ise % 0,6 Reotan L ilavesi ile üretime uygun akma zamanı elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5. 3. Asit borik katkılı çamurlarda Reotan L ilavesi ile akma zamanı değişimi

Şekil 5.4’de ise Na-Silikat ile yapılan denemeler görülmektedir. % 0,5 asit borik ilavesinde akış sağlanamamıştır. % 0,3 asit borik ilavelide akma zamanı referanstan yüksek olmasına rağmen % 0,5 Na-Silikat oranında yeterli akış sağlanmıştır.

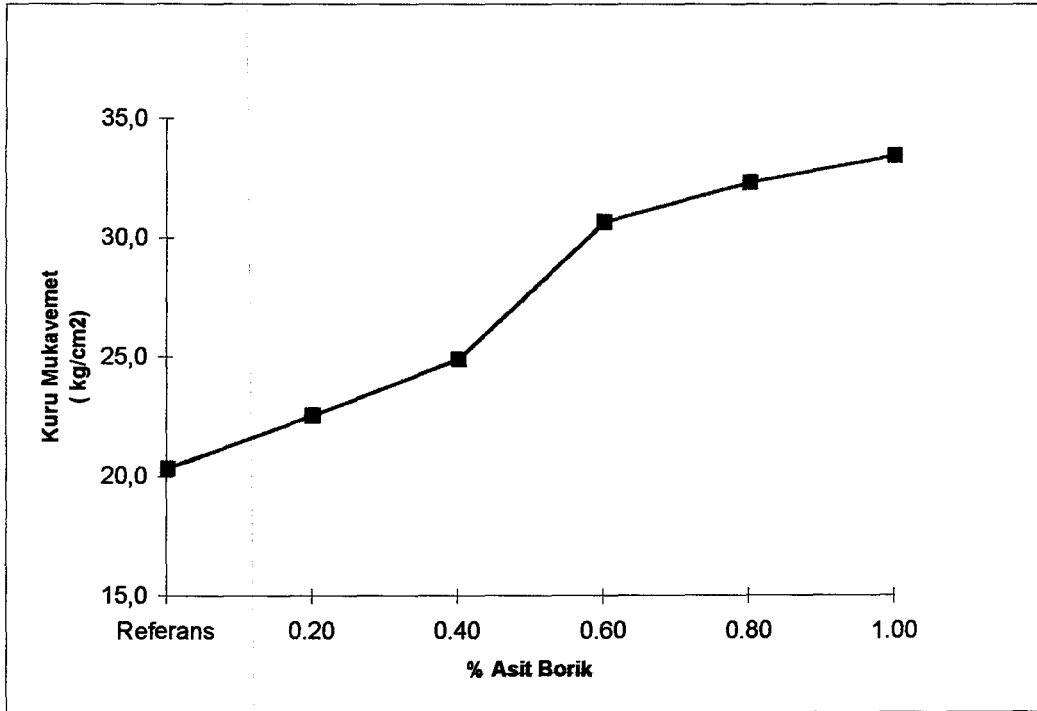


Şekil 5. 4. Asit borik katkılı çamurlarda Na- Silikat ilavesi ile akma zamanı değişimi

Bu çok önemlidir. Çünkü Na-silikat temini diğer elektrolitlere göre kolay ve ucuz bir malzemedir. Bu aşamada reoloji çalışmalarına devam edilmemiştir. 2'li ve 3'lü kombinasyonlu deflokulant ile akış zamanını ayarlamak için denemeler yapılmasına gerek görülmemiştir. Yapılacak olan kuru mukavemet sonuçlarından elde edilecek en optimum asit borik oranında reoloji çalışması yapılacaktır.

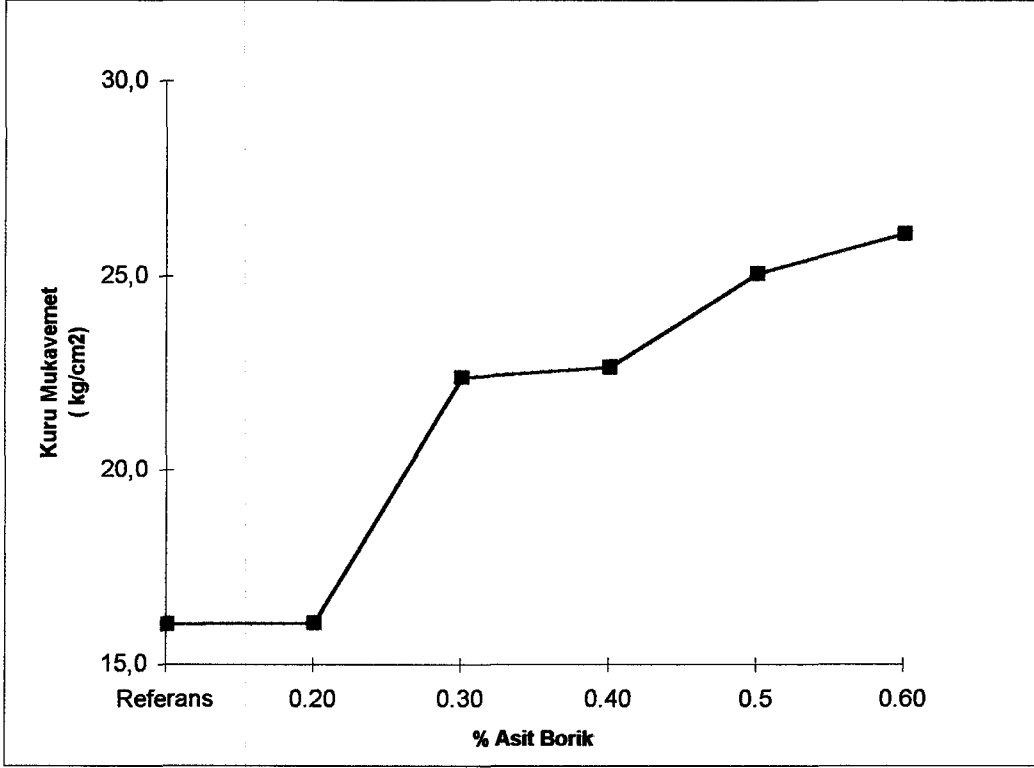
5.1.2. Kuru Mukavemet Sonuçları

Değişik oranlarda asit borik ilavesi ile hazırlanan çamurlar granül haline getirilerek kuru mukavemetleri incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda Şekil 5.5'de görüldüğü gibi ilk laboratuvar denemesinde % 0,2 asit borik oranında referansa göre % 13 ; % 0,4 asit borik ilavelide % 23 ; % 0,6 asit borik ilavelide % 51; % 0,8 ve % 1,0 asit borik ilavelerinde ise % 60'a varan kuru mukavemet artışı tespit edilmiştir.



Şekil 5.5. Asit borik ilavesi ile porselen karonun kuru mukavemet değişimi (Laboratuvar Denemesi-1)

Laboratuar denemelerini doğrulamak amacı ile ikinci laboratuar denemesi yapılmıştır. % 0,2 ile % 0,6 asit borik ilaveli denemeler yapılmıştır. Yüksek oranda (% 0,4'ten fazla) asit borik ilavesi reolojiyi olumsuz etkilediğinden ilave edilen oranlar düşük tutulmuştur. Bu deneme sonuçları Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 5. 6. Asit borik ilavesinin porselen karonun kuru mukavemetine etkisi (Laboratuar denemesi-2)

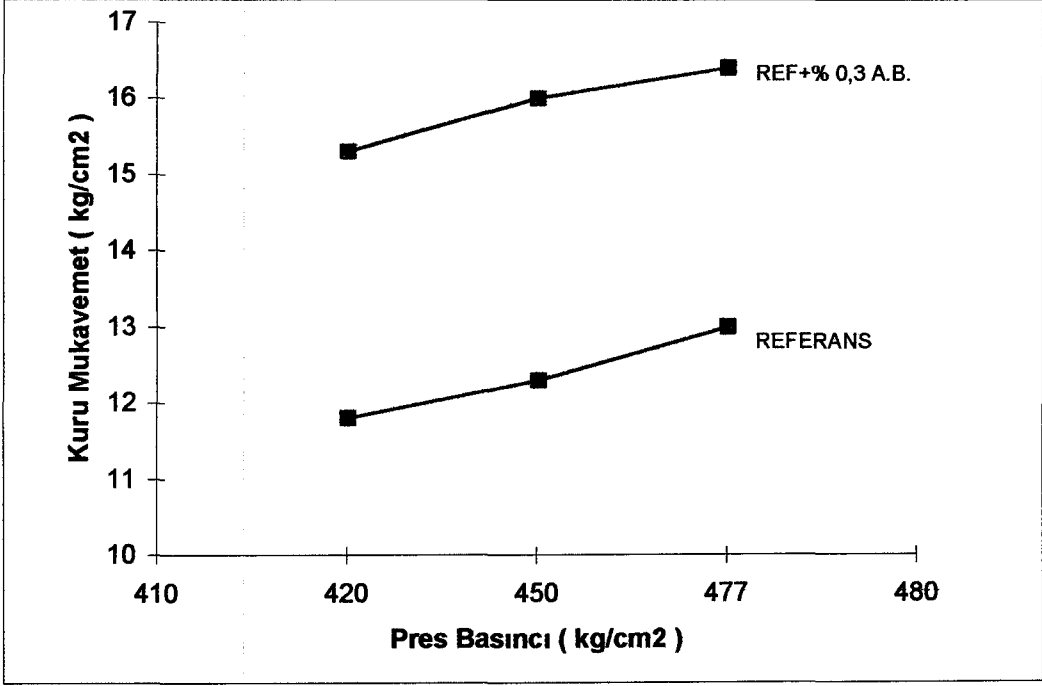
% 0,2 asit borik 'de referans ile aynı kuru mukavemet değeri ölçülmüştür. % 0,3 ve % 0,4 asit borik ilavesinde % 40 ; % 0,5 ve % 0,6 'da ise % 60'lara varan kuru mukavemet artışı tespit edilmiştir.

Her iki deneme sonuçları değerlendirildiğinde reoloji açısından da avantajlı olan % 0,3 asit borik ilaveli denemenin en iyi kuru mukavemet artış oranına sahip olduğu görülmektedir.

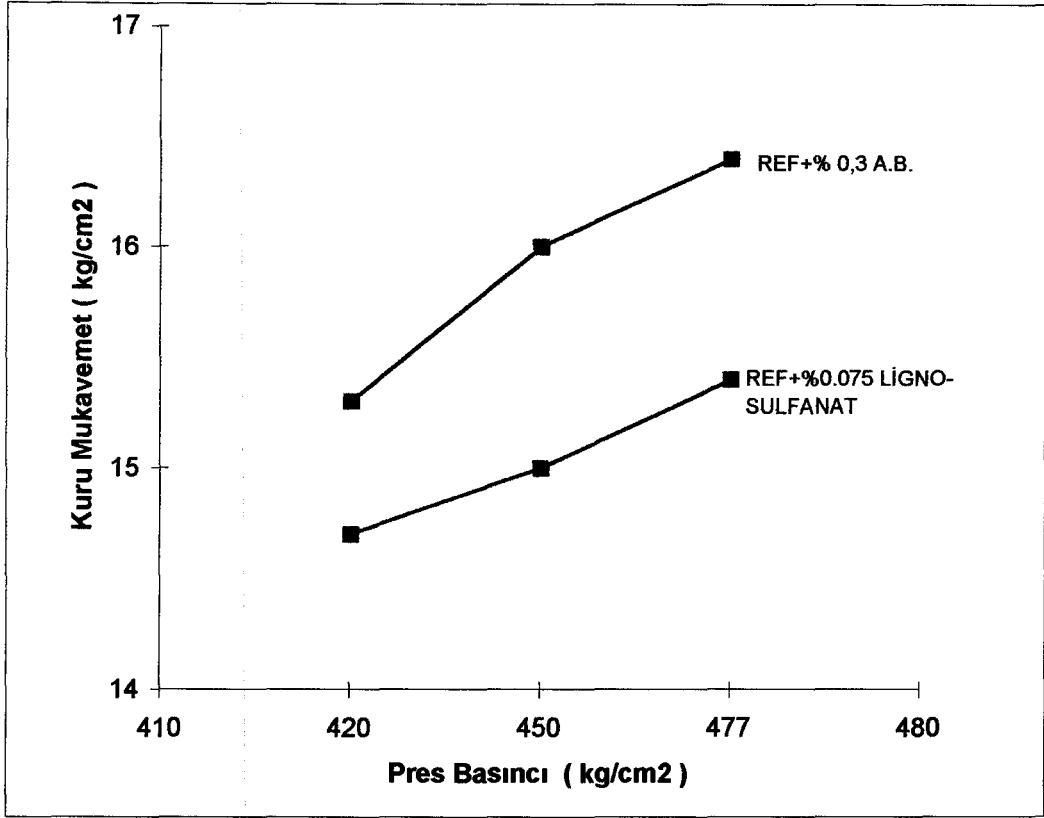
Laboratuar denemelerinden sonra ikinci aşama olan işletme denemeleri % 0,3 asit borik ilaveli olarak yapılmıştır.

5.1. İşletme Deneme Sonuçları

İşletme şartlarında hazırlanan % 0,3 AB ilaveli masse'ye PH 2890 Sacmi preste 420 kg/cm², 450 kg/cm² ve 477 kg/cm² basınç uygulanarak alınan denemelere ait kuru mukavemet ve referansa göre kuru mukavemet artış oranı Şekil 5.7'de verilmiştir. Yapılan denemeler göstermiştir ki pres basıncı artışı ile kuru mukavemet artışı çok yüksek olmamakla birlikte doğru orantılı olarak artmıştır.



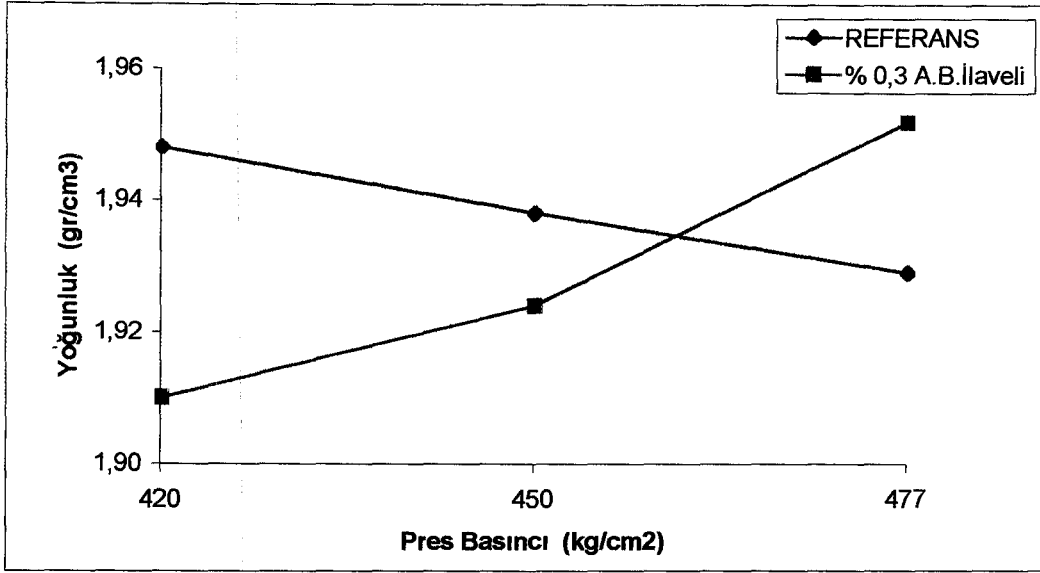
Şekil 5.7. Pres basıncına bağlı olarak kuru mukavemet değişimleri
(İşletme Denemesi - 1)



Şekil 5.8. Pres basıncına bağlı olarak asit borik ve lignosulfonat ilaveli bünyenin kuru mukavemet değişimleri (İşletme denemesi - 2)

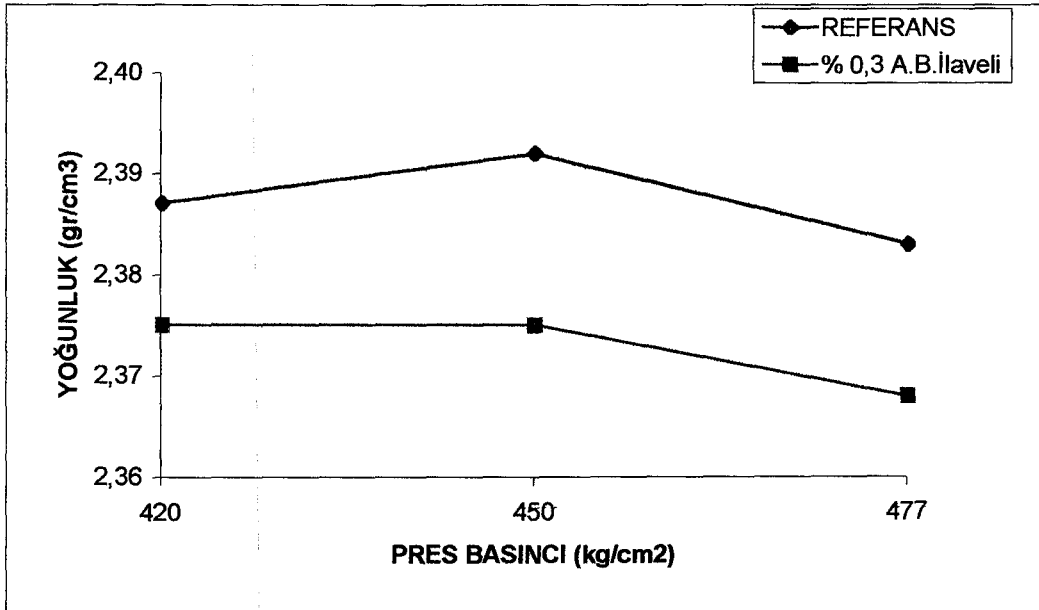
Şekil 5.8’de ise % 0,075 lignosülfonat ilaveli bünye ve % 0,3 AB ilaveli bünyenin pres basıncı ile değişimi gösterilmiştir. Her iki katkı ile yapılan denemede pres basıncı artışı ile kuru mukavemet artışı görülmektedir. Ancak bu artışlar çok büyük değerler değildir.Çünkü üretim aşamasında aynı presin farklı gözleri arasında böyle farklılıklar görülmektedir.

Şekil 5.9’da pres basıncı ile yaş karo yoğunluğunun değişimi grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.9. Yaş karo yoğunluğunun pres basıncı ile değişimi

Deneme sonuçlarına göre civa yoğunluğu testi ile ölçülen değerlerde % 0,3 AB ilaveli bünyede pres basıncı artışı ile yoğunlukta da artış olduğu görülmektedir. AB ilavesinin bünyede yapışkanlaştırıcı etkisi ve bunun getirdiği kolay paketlenmeden dolayı yoğunlukta artış olduğu söylenebilir. Basınç artışı ile referans bünyede tam tersi bir düşüş söz konusudur. Deneme sonucu her ne kadar düşüş olduğunu gösterse de pres basıncı artışı ile daha iyi sıkıştırma sağlanacağından referans yoğunluğundaki azalma teorik olarak doğru değildir. Bu azalma fazla sıkıştırma sonrası pres ekspansiyonun artmasından kaynaklanabilir.



Şekil 5.10. Pişmiş karo yoğunluğunun pres basıncı ile değişimi

Şekil 5.10'da 1205 °C 55 dakikada pişmiş karo yoğunluğunun değişimi Archimedes metodu ile ölçülerek sonuçlar grafik olarak verilmiştir.

Şekil 5.10'de görüldüğü gibi % 0,3 AB ilaveli bünye yoğunluğu pres basıncı 420 kg/cm²'den 450 kg/cm²'ye çıkarıldığında yoğunluk değeri değişmemiştir. Ancak 477 kg/cm²'de yoğunluk 2,375 g/cm³'den 2,368 g/cm³'e düşmüştür. Referans yoğunlukları denemeden daha yüksek, 420 kg/cm²'de 2,386 g/cm³ olup 450 kg/cm²'de artış göstermektedir. 477 kg/cm²'de ise 420 kg/cm²'de ki yoğunluk değerine yakın bir değer ölçülmüştür.

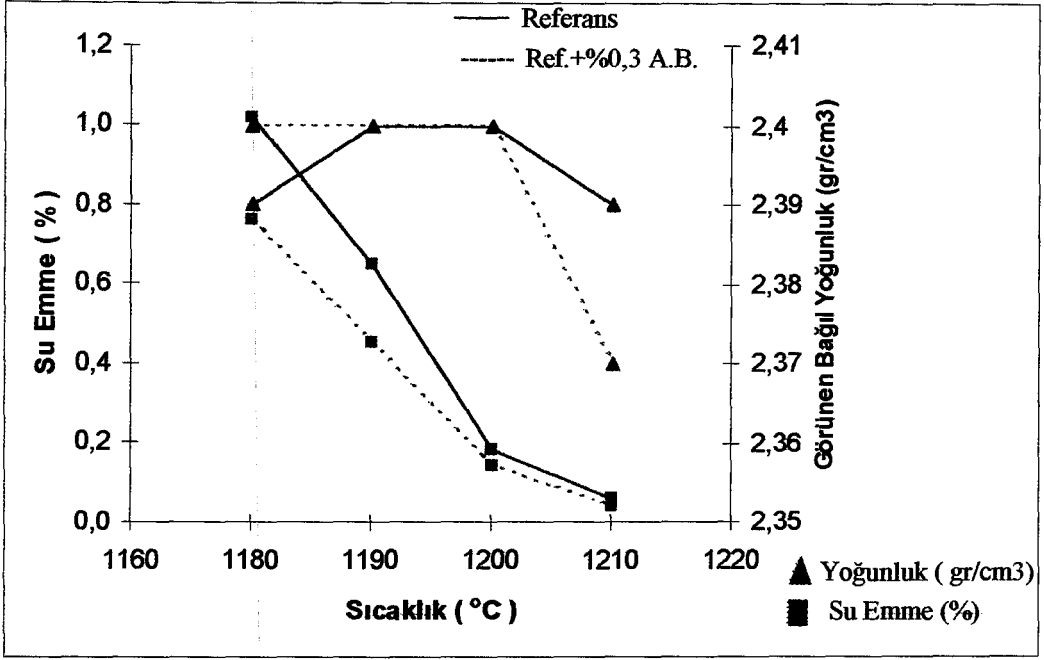
Çizelge 5.1. Pişmiş bünye mukavemetlerinin pres basıncı ile değişimi

	420 kg/cm ²		450 kg/cm ²		477 kg/cm ²	
	Ref.	Deneme	Ref.	Deneme	Ref.	Deneme
Pişmiş Mukavemet (kg/cm ²)	515	522	531	508	513	492

Çizelge 5.1'de görüldüğü üzere 450 kg/cm²'de deneme (% 0,3 AB) yoğunluğu sabit kalmasına rağmen pişmiş mukavemet 420 kg/cm²'ye göre düşmüştür ve 477 kg/cm²'de de bu düşüş devam etmektedir. Referansta ise 450 kg/cm²'deki yoğunluk artışını doğrulayan 531 kg/cm² değerine ulaşan mukavemet değeri ölçülmüştür. Yine yoğunluk değerini doğrulayan bir mukavemet düşüşü 477 kg/cm² basınçta ölçülmüştür.

Yoğunluğun, sıkıştırma artmasına rağmen düşmesi bünyenin aşırı sinterlenmiş olduğunu göstermektedir. Bu da % 0,3 AB ilavesinin az da olsa vitrifikasyonu kolaylaştırdığını düşündürmektedir.

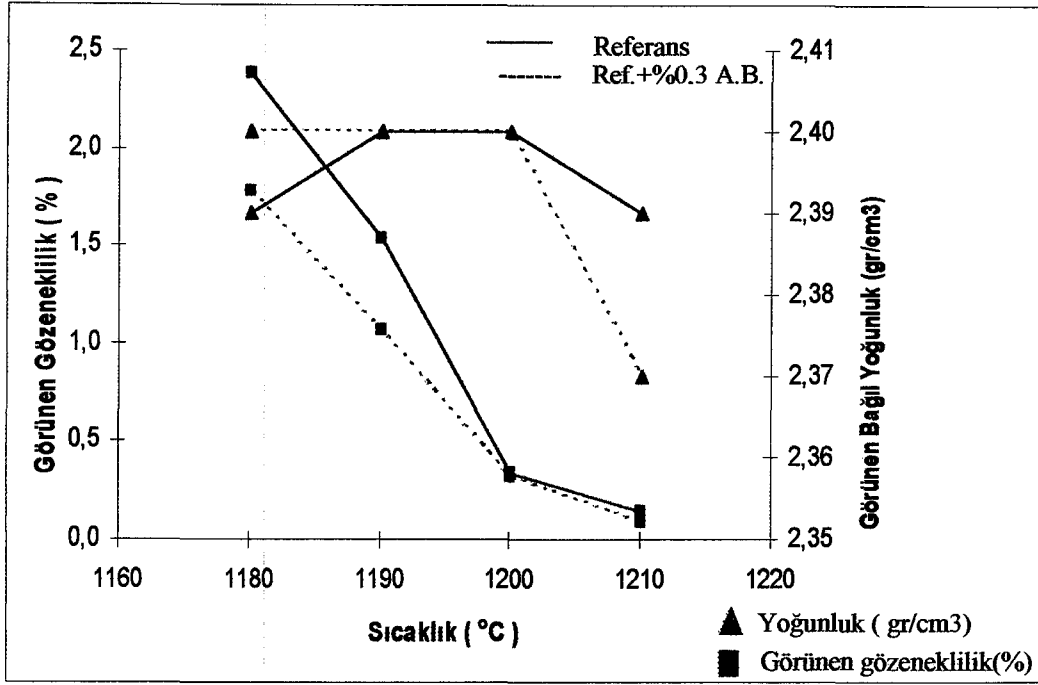
450 kg/cm²'de preslenen numuneler 1180 °C, 1190 °C, 1200 °C ve 1210°C'de pişirilen numunelerin su emme, bağıl yoğunluk ve gözeneklilik değerleri TS EN ISO 10545-3'e göre ölçülmüştür. Sıcaklığın, bağıl yoğunluk ve su emmeye olan etkisi Şekil 5.11'de gösterilmiştir.



Şekil 5.11. Sıcaklık ile su emme ve yoğunluk değişimi

Bağıl yoğunluk, sıcaklık değişimine bağlı olarak değişmez iken su emme değerlerinde bir miktar azalma görülmüştür. % 0,3 AB ilavesinin pişirim sıcaklığını düşürmek için yeterli olmadığı görülmüştür. Daha yüksek oranda kullanılması durumunda vitrifikasyon sıcaklığının düşmesi beklenmektedir. Cook [9]'un çalışmasında % 1 AB ilavesinin pişirim süresi ve sıcaklığın düşürülmesi yönünde olumlu etkileri olduğu görülmektedir.

Şekil 5.12'de görüldüğü üzere 1180 °C-1200 °C arasında AB katkılı denemede görünen gözeneklilik daha düşük 1200 °C ve 1210 °C'de bu fark azalarak aynı seviyelere gelmiştir. Porselen karo normal şartlarda 1200 ve 1210°C de pişirildiği düşünülürse % 0,3 AB oranı bünye gözenekliliğine etkisi olmamıştır.



Şekil 5.12.Sıcaklık ile yoğunluk değişimi

5.3.3. Reçete Deneme Sonuçları

Reçetede kil azaltılırken kaolen miktarı artırılmıştır. Bu sebeple pişme küçülme ve su emme değerleri değerlendirilmeye alınmamıştır.

Çizelge 5.2. Kil oranı azaltılmış reçete özellikleri

	% 5 Kil Oranı Düşük (ref.+%0,3 AB)	% 10 Kil Oranı Düşük (ref.+%0,3 AB)	Referans
Kuru mukavemet (kg/cm ²)	19,4	15,5	19,6
Pişme küçülme (%)	6,4	7,4	6,2
Su emme (%)	0,12	0,06	0,13

Çizelge 5.2'de görüldüğü üzere % 5 kil oranının azaltılarak % 0,3 AB ilave edilen çamurdan elde edilen bünye kuru mukavemet katkısız referans ile çok yakın değere sahiptir. Fakat % 10 oranında kil azaltılan reçeteye % 0,3 AB ilavesine rağmen kuru mukavemet düşüşü tespit edilmiştir.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan laboratuvar ve işletme denemelerinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

Farklı oranlarda porselen karo çamuruna ilave edilen asit borik, bünyenin kuru mukavemetini artırmıştır. Ancak % 0,4 ve daha yüksek oranlarda asit borik ilavesi çamurun akıcılığını azaltmaktadır. Bu nedenle yüksek oranlarda kullanımı işletme şartlarını zorlayacaktır.

Laboratuvar ve işletme şartlarında % 0,3 asit borik ilavesi ile yapılan denemelerde referans bünyeye göre kuru mukavemette % 30 artış görülmüştür. Aynı zamanda % 0,075 Na-lignosulfonat içeren bünye ile % 0,3 AB içeren bünye kuru mukavemet açısından karşılaştırıldığında iki bünye arasında önemli fark bir yoktur. Bu kapsamda maliyet ve temin edilebilirlik açısından değerlendirme yapılmalıdır.

Bünye kompozisyonlarında kuru mukavemet artışı sağlamak amacı ile kullanılan ithal plastik killerin miktarının Asit Borik ilavesi ile azaltılabileceği görülmüştür. Ancak bu çalışmanın daha detaylı irdelenmesi gereklidir.

% 0,3 gibi düşük bir oranda asit borik ilavesinin bünyenin pişirim sıcaklığını ve süresini azaltma yönünde az da olsa olumlu etkisi görüldü. Yüksek oranlarda kullanılması durumunda porselen karo pişirim sıcaklığı ve süresini azaltacaktır. Konu ile ilgili denemeler yapılarak uygulama maliyet açısından incelenebilir.

Yüksek oranda asit borik ilavesi çamur akışkanlığını olumsuz etkilemektedir. Bununla ilgili olarak Na-silikat + STPP ve diğer deflokulantlarla çalışma yapılarak akışkanlık ayarlanabilir.

Aynı denemeler monoporosa bünye kuru mukavemetini artırmak amacı ile de denenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] BIFFI G. “*Fine Porcelain Stoneware Tiles*” Faenza, 17-25, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A (1994)
- [2] SEZZI G. “*Porcelain Tile at a Crossroads*” Ceramic World Review, 47, 61 (2002)
- [3] SAVORANI G. ve BIFFI G. “*The Production Of Porcelain Storeware Economic & Marketing Considerations*” International Ceramics Journal, 52-55 (June 2002)
- [4] SANCHEZ E., ORTS M.J., GARCIA-TEN J.ve CANTAVELLA V. “*Porcelain Tile Composition Effects On Phase Formation And End Products*” American Ceramic Society Bulletin, 80, 43-47 (2001)
- [5] RADO P., “*An Introduction To The Technology Of Pottery*” 2nd Edition Pergamon Pres, 10-29 (1988)
- [6] SARIİZ K. ve NUHOĞLU İ. “*Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği*” Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 124-211-230 (1992)
- [7] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik OIK Raporu , Endüstriyel Hammaddeler, <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencilik/sanayiha/oik622.pdf>
- [8] AKKURT İ. “*Granit Seramik Üretimi*” III.Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Türk Seramik Derneği, 141-142, İstanbul (1996)
- [9] COOK S. “*Borate Fluxes In Ceramic Bodies*” Ceram.Engineering Science Proceeding, [2], 23 (2002)
- [10] DOĞAN A. “*Karoların Kuru Mukavemetini Artırıcı Yöntemler*” Tübitak Seramik Araştırma Merkezi Ar-Ge Projeleri Nihai Raporları, Eskişehir (1999)
- [11] Türk Standartlar Enstitüsü İnşaat Hazırlık Grubu Teknik Kurul Kararı, TS EN ISO 10545-4, Seramik Karolarda Eğilme Dayanımı ve Kırılma Dayanımı Tayini (Nisan 2000)
- [12] Türk Standartlar Enstitüsü İnşaat Hazırlık Grubu Teknik Kurul Kararı, TS EN ISO 10545-3, Seramik Karolarda Su emme, Görünür gözeneklilik, Görünen Bağlı Yoğunluk ve Hacim kütlelerinin hesaplanması (Nisan 2000)

- [13] BAYER G. "*Bor Madeni ve Türkiye için Önemi*"
<http://www.foreigntrade.gov.tr>
- [14] [http:// www.boraxtr.com](http://www.boraxtr.com)
- [15] SMITH R.A. "*Basic Geology And Chemistry Of Borate*" Ceramic Engineering and Science Proceedings, **22**, 61-75 (2001)
- [16] SEZZI G. "*Borates And Ceramic Glazes*", Ceramic World Review, **40**, 76-78 (2001)
- [17] SEZZI G. "*World Production And Consumption Of Ceramic Tiles*" Ceramic World Review, **43**, 50-66 (2001)

E K.1. BOR HAKKINDA GENEL BİLGİ

BOR NEDİR?

Bor, periyodik tabloda B simgesiyle gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81, yoğunluğu 2,84 gr/cm³, ergime noktası 2200 °C ve kaynama noktası 2250 °C olan, siyah renkte, metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Genellikle doğada tek başına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur. Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali vardır. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle pek çok değişik bor-oksijen bileşimi bulunmaktadır. Bor-oksijen bileşimlerinin genel adı borattır.

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin kullanılmasına imkan sağlamaktadır. Endüstriyel açıdan önemli bor bileşikleri arasında boraks (tinkal, sodyum kökenli bor bileşikleri), kolemanit (kalsiyum kökenli bor bileşikleri), üleksit (sodyum-kalsiyum kökenli bor bileşikleri) ana gruplaması altında kernit, probertit, szyabelit, datolit, sasolit, tüvenan, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit, sodyum per borat, susuz borik asit, hidroborasit sayılabilir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki B₂O₃ (bor oksit) ile ölçülmekte, yüksek oranda B₂O₃ bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir. Bor madenleri, topraktan çıkarıldıktan (tüvenan cevher) sonra kırma, eleme, yıkama ve öğütme işlemlerini müteakip, ilgili sanayilerin kullanımına hazır hale getirilmektedir.

DÜNYADA VE TÜRKİYE'DE BOR KAYNAKLARI VE TİCARETİ

Türkiye bor kaynaklarında dünyanın en büyük rezerv ülkesidir. Dünya toplam rezervinin 65-70%'i Türkiye'de bulunmaktadır. Türkiye'deki bor rezervlerinin yerlerini ve miktarlarını belirleyen kapsamlı bir araştırmanın henüz yapılmadığı göz önünde bulundurulduğunda, Türkiye'nin aslında dünya rezervlerinin daha da büyük bir kısmını elinde tutuyor olabileceği düşünülmektedir. Yeni arama çalışmalarının yapılmasıyla Türkiye bor rezervlerinin iki katına bile çıkabileceği iddia edilmektedir. Türkiye'den sonra ikinci kaynak ülke ABD olup, dünya rezervlerinin %13-24'ü arasında bir payı olduğu bilinmektedir. Ancak ABD, boru uzun süredir endüstrinin çeşitli alanlarında kullanmakta olduğundan, yakın gelecekte bor rezervlerinin tükenmesi tehlikesi ile karşı karşıyadır. Bu sebeple ABD, kalan bor madenlerinin bir kısmını "stratejik rezerv" ilan ederek çıkarılmasını durdurmuştur. Türkiye'deki bor madenlerinin kalitesi ABD'ndekinden yüksektir. ABD Türkiye'den yılda 350-400.000 ton ham ve rafine bor ithal etmektedir. Dünya bor rezervlerinin kalan kısmı Arjantin, Bolivya, Şili, Çin, İran, Kazakistan, Peru ve Rusya'da bulunmaktadır.

Dünyada işletilen toplam 488 milyon tonluk rezervin 320 milyon tonu Türkiye'dedir. Dünyada işletilen ve tahmin edilen bor madeni rezervlerinin B_2O_3 miktarlarına göre dağılım yüzdeleri Çizelge Ek 1.1'de verilmiştir:

Çizelge Ek 1.1. Bor madeni rezervleri [13]

Ülke	İşletilen Rezerv Miktarı (ton)	İşletilen Rezerv (%)	Bilinen Rezerv Miktarı (ton)	Bilinen Rezerv (%)
Türkiye	320.000.000	66	803.000.000	63
ABD	60.000.000	12	209.000.000	16
Kazakistan	54.000.000	11	136.000.000	11
Çin	27.000.000	6	36.000.000	3
Güney Amerika	27.000.000	6	91.000.000	7
Toplam	488.000.000	100	1.275.000.000	100

Türkiye'de bugüne kadar işletilmiş bor madeni ocakları ve buldukları yöreler Çizelge Ek1.2 de gösterilmiştir.

Çizelge.Ek 1.2 .Türkiye’de Bor Madeni Ocakları

Şehir	İlçe-Yöre	Maden Adı	Maden Cinsi
Balıkesir	Susurluk, Bigadiç, Sındırgı, Küçükler	Aziye, Sultançayırı, Tulu, Salmanlı, Ankara, Acep, Domuz, Kireçlik, Kurtpınar, Faraş, Günevi, Beğendikler, Yeniköy	Kolemanit ve Üleksit
Kütahya	Emet	Hisarcık, Harmanköy, Espey, Killik	Kolemanit
Bursa	Kestelek	Kestelek	Kolemanit
Eskişehir	Kırka	Göçenoluk, Harmankaya,	Tinkal

Türkiye'de işletilen bor madenleri tinkal, kolemanit ve üleksittir. Bor madenleri içindeki B_2O_3 oranına göre değerlendirilir. İçinde daha fazla B_2O_3 içeren bor madeni az olanına göre daha değerlidir.

Çizelge Ek 1.3 .Bor Mineralleri

Mineral	Formülü	% B_2O_3	Bulunduğu Yer
Tinkal	$Na_2B_4O_7(10 H_2O)$	32,0	Türkiye, ABD
Kernit	$Na_2B_4O_7 (5 H_2O)$	51,0	Türkiye, ABD, Arjantin
Kolemanit	$2CaO.3B_2O_3.5 H_2O$	50,8	Türkiye, ABD
Üleksit	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3. 16 H_2O$	43,0	Türkiye, ABD, Arjantin
Propertit	$NaCaB_5O_9 (5 H_2O)$	49,6	Türkiye, ABD
Szaybelit	$MgBO_2 (OH)$	41,4	Kazakistan
Hidroborasit	$CaMgBO_{11} (6 H_2O)$	50,5	Türkiye

Bor ürünleri, boraks (dekahidrat, pentahidrat, susuz boraks), borik asit, sodyum perborat (monohidrat, tetrahidrat)'tan oluşur. Her üç bor ürününün üretiminde hammadde olarak tinkal kullanılabilir. Ancak Türkiye ve Avrupa'da borik asit üretiminde kolemanit ve üleksit kullanılıyor. Sodyum perborat ise hem tinkalden hem de borakstan üretiliyor [14].

Çizelge Ek 1.4 . Rafine Bor ürünleri [15]

Ürün adı	Formülü	% B ₂ O ₃
Bor Oksit		
Borik Asit	B(OH) ₃	56,3
Borik Asit,susuz	B ₂ O ₃	100,0
Sodyum Boratlar		
Boraks dekahidrat	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	36,5
Boraks Pentahidrat	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	48,8
Borax, susuz	Na ₂ O.2B ₂ O ₃	69,2

KULLANIM YERLERİ

Cam Sanayi

Isıya karşı dayanıklılık, yüzey sertliği ve dayanıklılık gibi özelliklerin istendiği özel camların üretiminde borik asit ve boraks kullanılmaktadır. Pencere camı, şişe camı sanayilerde ender olarak kullanılır.

Seramik Sanayi

Bor oksitler suda çözünür olduklarından frit içerisinde kullanılarak çözünmez duruma getirilirler. Çözündüklerinde sıvı viskozitesi gibi yaş proses özelliklerini etkilediklerinden direkt sıvı içerisinde kullanımları yoktur.

Fritlerde kullanılan B₂O₃ bor oksit kaynağı çeşitlidir. Bunlar mineral halinde üleksit, kolemanit olabildiği gibi işlenmiş olan sulu veya susuz boratlar ki bunlar çoğunlukla boraks ve borik asittir. Her bir bor oksit kaynağı, istenilen özelliklere cevap verebildiği şartlar göz önünde bulundurularak tercih yapılır. İşlenmiş bor oksitler proses açısından daha avantajlı olmakla birlikte maliyet açısından dezavantajlıdır.

Bor oksitler, sıvı yapısının oluşmasında önemli rol oynar. Flaks gibi davranarak fritlerin akışkanlıklarını artırır, yüzey gerilimini ve ısıl genleşme

katsayısının düşürürler. Sıra parlaklık verirler. Sırın mekanik dayanımını ve çizilme direncini artırır. Kimyasallara karşı direnç sağlar [16].

Temizlik Ürünleri Sanayi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle, % 10 boraks ve toz deterjanlara da beyazlatıcı etkisini arttırmak için % 10-20 arasında sodyum perborat katılır.

Yanmayı önleyici maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelerin, ateşe karşı dayanıklılığını sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler.

Tarım

Bitki örtüsünün geliştirilmesi için gübre sanayiinde, borik asit ve boraksın bileşiminden elde edilen oktaborat yapımında, veya istenmeyen otların temizlenmesi için tarım ilacı yapımında kullanılır.

Metalurji Sanayi

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde kullanılmaktadır. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlara ve fluoborik asitler ise, kalay, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak, Çeliğin sertliğinin artırılmasında ise ferrobor kullanılır.

Ahşap sanayi

Ahşap malzemelerin kullanım sürelerinin uzatılması için, borik asit ve borakstan elde edilen % 30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş ahşap malzemeler yavaş yavaş kurutulduğunda, bozulmadan ve çürümeden uzun süre kullanılabilir.

Çizelge.Ek 1.5. Bor kullanım yerleri [15]

Kullanım Yeri	%
Cam Yalıtım fiberleri (20) Tekstil fiberleri(11) Borsilikat (10) Fritler ve Seramik(9)	50
Temizlik Ürünleri	18
Tarım	2
Yangın Önleyiciler	2
Korozyon Önleyiciler	1
Toplam	100

EK 2. PORSELEN KARO

Çizelge Ek 2.1. İtalya porselen karo üretim ve satışları [2]

Yıl	İç Satış Milyon m ²	Dış satım Milyon m ²	Toplam satış Milyon m ²	Üretim Milyon m ²	% Toplam Üretim
1980	3.7	0.5	4.2	4.1	1.3
1982	4.0	0.7	4.7	5.5	1.5
1984	5.8	3.0	8.8	8.9	2.7
1985	5.7	4.0	9.7	10.5	3.1
1986	7.5	5.1	12.6	13.3	3.9
1987	9.2	7.8	17.0	18.1	4.8
1988	11.4	10.7	22.1	23.7	5.8
1989	11.5	15.8	31.3	33.0	7.5
1990	18.7	16.9	35.6	40.7	8.4
1991	21.5	20.8	42.3	42.3	9.8
1992	22.2	24.6	46.8	47.0	10.8
1993	21.4	30.0	52.4	55.6	12.1
1994	22.7	37.9	62.3	64.4	12.6
1995	26.8	49.0	78.0	82.7	14.7
1996	31.2	56.5	89.2	95.1	17.1
1997	38.6	80.9	119.5	127.3	22.2
1998	54.2	109.6	163.8	176.8	30.0
1999	69.5	135.9	205.4	218.5	36.0
2000	88.7	168.5	257.2	268.5	42.5
2001	101.7	188.4	290.1	308.7	48.4

Çizelge Ek 2.2. İtalya sırsız ve sırlı porselen karo üretim dağılımı [2]

	1997	1998	1999	2000	2001	2001/1997 % Artış
Toplam Sırsız Porselen Karo (Milyon m²)	102.6	120.8	127.8	143.3	147.6	+43.9
Toplam Sırsız Porselen Karo, %	80.5	68.3	58.5	53.4	47.8	
Toplam Sırlı Porselen Karo (Milyon m²)	24.8	56.1	90.7	125.2	161.1	+ 549.6
Toplam Sırlı Porselen Karo, %	19.5	31.7	41.5	46.6	52.2	
Toplam Porselen Karo (Milyon m²)	127.4	176.8	218.5	268.5	308.7	+ 142.3

Çizelge Ek 2.3. Büyük üretici ülkelerin karo üretim miktarları [17]

SIRALAMA	ÜLKE	1997 (Milyon m ²)	1998 (Milyon m ²)	1999 (Milyon m ²)	2000 (Milyon m ²)	% DÜNYA ÜRETİMİ 2000
1	ÇİN	1.842	1.594	1.600	1.600	31.6
2	İTALYA	572	589	606	632	31.6
3	İSPANYA	485	465	602	621	12.3
4	BREZİLYA	383	401	428	453	8.9
5	ENDONEZ.	63	60	130	200	3.9
6	TÜRKİYE	148	154	150	175	3.5
7	MEKSIKA	100	123	130	130	2.6
8	HINDISTAN	62	70	85	97	1.9
9	İRAN	49	54	60	71	1.4
10	USA	59	59	63	68	1.3
11	TAYVAN	54	99	88	68	1.3
12	PORTEKİZ	55	60	60	64	1.3
13	ALMANYA	58	64	64	62	1.2
14	MALEZYA	52	42	45	58	1.1
15	TAYLAND	60	48	70	56	1.1
16	VIETNAM	n.a.	18	29	55	1.1
17	JAPONYA	73	60	54	54	1.1
18	KUZ. KORE	46	48	39	52	1.0
19	MISIR	n.a.	38	42	50	1.0
20	FRANSA	51	54	50	49	1.0
21	POLONYA	28	29	30	40	0.8
22	BAE	n.a.	20	30	40	0.8
23	ÇEK CUMH.	n.a.	26	27	30	0.6
24	FAS	n.a.	n.a.	23	30	0.6
25	ARJANTİN	36	30	29	27	0.5
26	COLOMBIYA	25	26	25	26	0.5
27	RUSYA	20	22	23	25	0.5
28	FILİPİNLER	n.a.	n.a.	22	25	0.5
29	VENEZUELA	29	30	18	18	0.4
30	HOLLANDA	n.a.	n.a.	12	16	0.3
TOPLAM		4.410	4.410	4.633	4.89	96.5
TOPLAM DÜNYA ÜRETİMİ		4.682	4.592	4.823	5.071	

Dünya karo üretiminin % 96.5'ni 30 büyük karo üretici ülke sahiptir.

Çizelge Ek 2.4. Dünya Karo tüketim yerleri [17]

TÜKETİM YERLERİ	TÜKETİM 2000 Milyon m²	% DÜNYA TÜKETİMİ Milyon m²
AVRUPA BİRLİĞİ	1.064	23.2
İSPANYA	290	6.3
ALMANYA	184	4.0
İTALYA	200	4.4
DİĞER AVRUPA (Türkiye dahil)	318	6.9
KUZEY AMERİKA (Meksika dahil)	343	7.5
ORTA-KUZEY AMERİKA	559	12.2
BREZİLYA	393	8.6
ASYA	2.115	46.1
ÇİN	1.300	28.3
AFRİKA	158	3.4
OKYANUSYA	30	0.7
TOPLAM	4.587	100.0

Çizelge Ek 2.5. Büyük karo tüketicisi ülkeler [17]

SIRA	ÜLKE	TÜKETİM 1997 (Milyon m ²)	TÜKETİM 1998 (Milyon m ²)	TÜKETİM 1999 (Milyon m ²)	TÜKETİM 2000 (Milyon m ²)	% DÜNYA TÜKETİM
1	ÇİN	1.400	1.400	1.300	1.300	28.3
2	BREZİLYA	340	359	383	393	8.6
3	İSPANYA	218	250	273	290	6.3
4	USA	157	177	207	220	4.8
5	İTALYA	180	182	192	200	4.4
6	ALMANYA	193	196	192	184	4.0
7	ENDONEZYA	60	36	95	164	3.6
8	FRANSA	100	108	114	122	2.7
9	TÜRKİYE	111	101	100	114	2.5
10	MEKSİKA	69	80	87	100	2.2
11	HİNDİSTAN	56	60	85	97	2.1
12	TAYVAN	48	100	86	70	1.5
13	PORTEKİZ	49	54	56	68	1.5
14	POLONYA	57	56	57	67	1.5
15	İRAN	42	47	54	65	1.4
16	JAPONYA	75	67	56	57	1.2
17	VIETNAM	n.a.	18	29	55	1.2
18	UK	38	46	46	53	1.2
19	K.KORE	40	42	44	49	1.1
20	TAYLAND	60	40	50	45	1.0
21	MISIR	n.a.	33	35	43	0.9
22	MALEZYA	33	27	31	42	0.9
23	S.ARABİSTAN	22	30	35	40	0.9
24	YUNANİSTAN	33	37	38	35	0.8
25	RUSYA	56	49	30	33	0.7
26	FAS	22	24	26	30	0.7
27	AVUSTRALYA	21	22	25	30	0.7
28	HOLLANDA	25	27	28	29	0.6
29	İSRAİL	23	24	26	29	0.6
30	FİLİPİNLER	21	21	23	28	0.6
31	BAE	n.a.	15	20	28	0.6
32	ARJANTİN	40	27	25	26	0.6
33	BELÇİKA+LUX	26	27	25	26	0.6
34	VENEZUELLA	27	28	24	25	0.5
TOPLAM		3.691	3.810	3.897	4.156	90.6
TOPLAM DÜNYA ÜRETİMİ		4.025	4.164	4.226	4.587	

Çizelge Ek 2.6. Dünya karo ihracatı [17]

İHRACAT YAPAN	İHRACAT 2000 (Milyon m²)	% DÜNYA TÜKETİMİ
AVRUPA BİRLİĞİ	830	18.1
ITALYA	436	9.5
İSPANYA	312	6.8
DİĞER AVRUPA (Türkiye dahil)	87	1.9
KUZEY AMERİKA (Meksika dahil)	37	0.8
ORTA-GÜNEY AMERİKA	55	1.2
ASYA	110	2.4
AFRİKA	10	0.2
OKYANUSYA		
TOPLAM	1.129	24.6

Çizelge Ek 2.7. İhracat yapan ülkeler [17]

SIRALAMA	ÜLKE	İHRACAT 1997 (Milyon m ²)	İHRACAT 1998 (Milyon m ²)	İHRACAT 1999 (Milyon m ²)	İHRACAT 2000 (Milyon m ²)	% DÜNYA TÜKETİMİ 2000
1	İTALYA	389	406	417	436	9.6
2	İSPANYA	241	261	270	312	6.8
3	TÜRKİYE	40	42	50	53	1.1
4	BREZİLYA	29	35	43	48	1.0
5	MEKSİKA	24	33	34	33	0.7
6	FRANSA	24	28	25	24	0.5
7	ALMANYA	17	19	21	20	0.4
8	ENDONEZYA	4.7	16	17	20	0.4
9	BAE	n.a.	n.a.	15	20	0.4
10	ÇİN	n.a.	19	19	19	0.4
11	PORTEKİZ	20	19	19	19	0.4
12	MALEZYA	13	14	14	16	0.3
13	ÇEK CUMH.	n.a.	13	14	16	0.3
14	TAYLAND	9	8	11	12	0.3
TOPLAM		811	913	978	1.046	22.8
TOPLAM DÜNYA ÜRETİMİ		864	1.008	1.057	1.129	24.6

- 14 büyük karo ihracatı yapan ülke, dünya karo tüketiminin % 22.8'ini karşılamaktadır.
- İtalya ve İspanya dünya karo ihracatının % 66.3'üne ve dünya tüketiminin de % 16.4'üne sahiptir.