

**KALSİYUM İÇERİKLİ  
FELDİSPATLARIN PORSELEN  
BÜNYELERDE KULLANILABİLİRLİĞİ**

Erdem NİZAMOĞULLARI  
Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı  
Eylül – 2007

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Erdem NİZAMOĞULLARI'nın "Kalsiyum İçerikli Feldispatların Porselen Bünyelerde Kullanılabilirliği" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi. 07.Ağustos.2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.**

	<b>Adı-Soyadı</b>	<b>İmza</b>
<b>Üye (Tez Danışmanı)</b>	<b>: Prof. Dr. FERHAT KARA</b>	.....
<b>Üye</b>	<b>: Doç. Dr. ALPAGUT KARA</b>	.....
<b>Üye</b>	<b>: Doç. Dr. ADNAN ÖZCAN</b>	.....

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

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KALSIYUM İÇERİKLİ FELDSPATLARIN PORSELEN BÜNYELERDE KULANILABİLİRLİĞİ

Erdem NİZAMOĞULLARI

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA  
2007, 78 sayfa

Porselen karolar konusundaki talep ve rekabet hızla artmaya devam etmektedir. Rekabet nedeniyle, daha kaliteli ürünlerin daha düşük maliyetle üretilmesi hedeflenmektedir. Bu nedenle son yıllarda alternatif hammaddelerin porselen karo bünyelerde kullanımı önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir.

Bu çalışmada porselen karo bünyelerde kullanılan farklı ergicilerin sinterlenme davranışına etkisi araştırılmıştır. Sinterleşmeyi kolaylaştırması nedeniyle magnezyum içeren bir bileşik olan huntit bünye reçetesinde kullanılmış ve sinterlenmiş ürüne etkileri incelenmiştir.

Nazilli-Bozdağ bölgesinde bulunan Kalsiyum içerikli bir plajiyoklas porselen karo bünyesinde kısmen flote albit yerine ergitici olarak kullanılmıştır. Bu plajiyoklasın kullanımı ile bünye reçetesindeki flote albit oranı düşürülmüş, beyazlık değerinde herhangi bir problem ile karşılaşmadan bünyenin maliyeti düşürülmüştür. Anortit içeren bünyelerin standart porselen bünyelere göre pişme küçülmelerinin daha düşük olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Plajiyoklas, , Anortit, Porselen Karo, Huntit

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **USAGE OF CALCIUM CONTAINING FELDSPARS IN PORCELAIN BODIES**

**Erdem NİZAMOĞULLARI**

**Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Ferhat KARA  
2007, 78 pages**

As the demand and the competition in the porcelain tiles industry keeps growing rapidly, products with better quality at a lower cost becomes a necessity. Therefore, use of alternative raw materials for the porcelain tile bodies has been an important research subject.

In this study, the effect of different types of fluxes on the sintering behaviour of porcelain tile bodies is investigated. Due to its strong fluxing power, huntite, which is a magnesium containing compound is used in the body recipe and its effect on sintered product is studied.

A calcium containing plagioclase from Nazilli-Bozdağ region is used as a flux for the porcelain body recipe for partial replacement of floated albite. By the use of this plagioclase the ratio of the floated albite in the body recipe is lowered, resulting in lower material the cost of the body without facing any problems with the colour values. The anorthite containing bodies are observed to have a lower firing shrinkage than the standart porcelain bodies.

**Keywords:** Plagioclase, Anorthite, Porcelain tile, Huntite

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında bilgisi ve deneyimiyle sonsuz yardımlarını gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Ferhat KARA'ya;

Çalıştığım sürede bana bu fırsatı tanıyan çok değerli Kale Grubu Şirketleri Kurucu Murahhas Aza ve Yönetim Kurulları Başkanımız Sn. Dr. İbrahim Bodur'a;

Yönetim Kurulu Başkan Yardımcımız Sn. İlhami Tezcan'a;

Yönetim Kurulu Üyesi ve Genel Müdürümüz Sn. Mustafa Bal'a;

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmamda desteğini ve yardımını hiçbir zaman esirgemeyen Sn. Hürriyet Demirhan ve Yasemin Erçetin Akyar' a;

Deneysel çalışmalar için fabrika imkanlarından yararlanmamı sağlayan Kalemaden End. Hamm. A.Ş.' nde ve Çanakkale Seramik Kalebodur A.Ş' nde çalışan tüm ilgili personele;

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimlerim süresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım tüm Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölüm hocalarına ve Seramik Araştırma Merkezi Personeline;

Gösterdikleri sonsuz manevi destekle beni bu günlere getiren, maddi ve manevi hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan sevgili aileme;

Daima yanımda olan, beni her konuda yüreklendiren ve destekleyen tüm dostlarıma;

Hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, büyük bir sabır ve özveri ile moral kaynağım olan Ebru' ya;

Tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Erdem NİZAMOĞULLARI

Eylül 2007

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. PORSELEN KAROLAR</b> .....	<b>2</b>
2.1. Porselen Karo Formülasyonları .....	3
2.2. Porselen Karo Hazırlanması.....	7
2.2.1. Tartma, derecelendirme ve öğütme.....	9
2.2.2. Atomizasyon ve toz depolama.....	9
2.2.3. Presleme .....	9
2.2.4. Porselen karo dekorlama sistemleri .....	9
<b>3. PORSELEN KAROLARDA KULLANILAN HAMMADDELER</b> .....	<b>10</b>
3.1. Plastik Bileşenler (plastik killer ve kaolen) .....	10
3.2. İskelet Oluşturucular .....	11
3.3. Ergiticiler.....	12
3.3.1. Feldispatlar .....	12
3.3.1.1. Ortoklaslar.....	13
3.3.1.2. Plajiyoklaslar.....	13
3.3.2. Nefelinli Siyenitler .....	17
3.4. Beyazlaştırıcılar.....	18
3.5. Diğer Hammaddeler .....	19
3.5.1. Talk .....	19
3.5.2. Huntit .....	20

3.5.3. Altere manyezit .....	22
3.5.3. Deflokülantlar .....	23
3.6. Porselen Karo Bünye Hammaddeleri Konusunda Yapılan Son Çalışmalar .....	23
<b>4. ÇALIŞMANIN AMACI .....</b>	<b>29</b>
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>30</b>
5.1. Kullanılan Cihazlar .....	30
5.2. Bünye Hazırlama İşlemleri .....	30
5.2.1. Karıştırma ve öğütme .....	30
5.2.2. Kurutma .....	31
5.2.3. Rutubet verme .....	31
5.2.4. Şekillendirme .....	31
5.2.5. Sinterleme .....	32
5.3. Sinterleme Davranışı ve Malzeme Karakterizasyonu .....	32
5.3.1. Pişme küçülmesi oranının tespiti .....	32
5.3.2. Su emme oranının tespiti.....	33
5.3.3. DTA çalışmaları .....	33
5.3.4. Dilatometre analizi .....	33
5.3.5. Isı mikroskobu çalışmaları .....	34
5.3.6. XRD ve XRF çalışmaları .....	34
5.3.7. Renk ölçümü .....	34
5.4. Camsı Faz Seger Formülü Hesaplama Çalışmaları.....	35
<b>6. TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....</b>	<b>36</b>
6.1. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu .....	36
6.1.1. Plajiyoklasın karakterizasyonu .....	37
6.1.2. Huntitin karakterizasyonu .....	41
6.2. Başlangıç Kompozisyonunun Seçimi .....	44
6.3. Bünye Geliştirme Çalışmaları .....	45

6.3.1. Cam faz Seger formülünde alkali oksit oranının azaltılması çalışmaları .....	50
6.3.2. Plajiyoklasın bünye reçetesine girilmesi çalışmaları .....	55
6.3.3. Plajiyoklas ile birlikte yerli kil ve kaolen kullanımı .....	60
6.4. Plajiyoklas İçeren Bünyelerin Referans Bünye ile Karşılaştırılması .....	62
<b>7. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....</b>	<b>74</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>76</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
2.1. Yavaş (1) ve hızlı (2) pişirim için bünye kompozisyonları.....	6
2.2. Çeşitli porselen karo bünyelerinin üçlü bünye diyagramları .....	7
2.3. Porselen karo üretim şeması.....	8
3.1. A-huntit; B-hidro manyezit; C-hidrokalzit, manyezit; D-stiştir; E-piroaurit; F-brunerit minerallerine ait DTA eğrileri.....	22
6.1. Albit ve plajiyoklasın karşılaştırmalı XRD analiz sonuçları.....	39
6.2. Hızlı pişirim fırınında 1200 °C, 1250 °C ve 1300 °C sıcaklıklarda 48 dakika süreyle 3 farklı sıcaklıkta pişen plajiyoklasın içerdiği fazların x-ışınları difraksiyon paterni.....	39
6.3. Hızlı pişirim fırınında 1200 °C, 1250 °C ve 1300 °C sıcaklıklarda 48 dakika süre 3 farklı sıcaklıkta pişen plajiyoklasın 13-35 ° arasındaki detaylı XRD analizi .....	40
6.4. Plajiyoklasın ısı mikroskobu analizi .....	41
6.5. Feldispat 637 ısı mikroskobu analizi.....	41
6.6. Huntitin XRD grafiği .....	42
6.7. Huntitin DTA ve TGA analizi.....	42
6.8. Na <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> -2MgO.SiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> sistemine ait faz diyagramı .....	46
6.9. Potasyum feldispat-Sodyum feldispat sistemine ait faz diyagramı.....	50
6.10. 1200 °C'de sinterlenmiş KMP01, KMP19 ve KMP22 bünyelerinin XRD analiz sonuçlarının 14 ° ile ° arasındaki detaylı gösterimi.....	63
6.11. 1200 °C'de sinterlenmiş KMP01, KMP19 ve KMP22 bünyelerinin XRD analiz sonuçlarının 14 ° ile 39 ° arasındaki detaylı gösterimi.....	64
6.12. 1200 °C'de sinterlenmiş KMP01 bünyesinin dilatometre analizi .....	67
6.13. 1200 °C'de sinterlenmiş KMP19 bünyesinin dilatometre analizi .....	67
6.14. 1200 °C'de sinterlenmiş KMP22 bünyesinin dilatometre analizi .....	68
6.15. KMP01 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı .....	69
6.16. KMP19 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı .....	69

6.17.	KMP22 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı .....	70
6.18.	KMP01 bünyesinin 1210 ve 1220 °C tepe sıcaklığında 10 dakika bekletilmesi suretiyle sinterlenme davranışının incelenmesi .....	71
6.19.	KMP19 bünyesinin 1215 ve 1225 °C tepe sıcaklığında 10 dakika bekletilmesi suretiyle sinterlenme davranışının incelenmesi .....	71
6.1.	KMP22 bünyesinin 1230 ve 1240 °C tepe sıcaklığında 10 dakika bekletilmesi suretiyle sinterlenme davranışının incelenmesi .....	72

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa No

2.1.	TS EN 87 standardına göre seramik karoların su emme değerlerine göre sınıflandırılması.....	4
2.2.	Porselen karoların TS EN 176 standardına göre karşılaması gereken teknik karakteristikleri ve standart üretilen değerlerin karşılaştırılması .....	4
2.3.	Porselen karoların mineralojik kompozisyonu (% ağırlık) .....	5
2.4.	Porselen karoların kimyasal kompozisyonu (% ağırlık) .....	5
2.5.	Çeşitli porselen granit bünyelerin kimyasal kompozisyonları .....	7
2.6.	Çeşitli seramik karo bünyelerin tane boyutlarının karşılaştırılması.....	8
3.1.	Plajiyoklasların oluşturduğu izomorf seri .....	14
3.2.	Bazı saf feldispat minerallerinin kimyasal bileşimi .....	14
3.3.	Feldispat minerallerinin fiziksel özellikleri.....	15
3.4.	Talk hakkında genel bilgi.....	20
3.5.	Eskişehir kili kimyasal analiz sonuçları .....	22
3.6.	Eskişehir kili fiziksel analizi sonuçları.....	23
6.1.	Bünye reçetelerinde kullanılan hammaddelerin fiziksel özellikleri.....	36
6.2.	Bünye reçetelerinde kullanılan hammaddelerin XRF yöntemi ile elde edilmiş kimyasal oksit yüzdeleri .....	37
6.3.	Kullanılan plajiyoklasın rasyonel analizi .....	37
6.4.	Plajiyoklasın su emme ve renk ölçümü testleri.....	38
6.5.	Referans bünye KMP01 cam fazında yer alan oksit oranları.....	44
6.6.	Referans bünye KMP01'e ait su emme, pişme küçülmesi ve kromatik koordinatları.....	45
6.7.	Bünye reçetelerinde kullanılan hammadde oranları.....	47
6.8.	Bünyelerin camsı fazları içerisindeki oksit bileşimleri .....	48
6.9.	KMP02 ve KMP03 reçetelerinin Seger formülleri .....	49
6.10.	KMP02 ve KMP03 reçeteleri sinterlenmiş ürün fiziksel özellikleri ....	49
6.11.	KMP04-KMP08 reçetelerinin Seger formülleri.....	51
6.12.	KMP04-KMP08 reçeteleri sinterlenmiş ürün fiziksel özellikleri .....	52

6.13.	KMP09, KMP10 ve KMP11 reçeteleri cam fazlarının Sejer formülleri.....	54
6.14.	KMP09 ve KMP10 reçeteleri sinterlenmiş ürün fiziksel özellikleri....	54
6.15.	KMP12-KMP14 reçeteleri cam fazlarının Sejer formülleri.....	56
6.16.	KMP12-KMP14 reçeteleri sinterlenmiş ürün fiziksel özellikleri .....	56
6.17.	KMP15-KMP18 reçeteleri cam fazlarının Sejer formülleri.....	57
6.18.	KMP15-KMP18 reçeteleri sinterlenmiş ürün fiziksel özellikleri .....	58
6.19.	KMP19 ve KMP20 reçeteleri sinterlenmiş ürün fiziksel özellikleri....	60
6.20.	KMP21 bünye reçetesinde kullanılan hamadde oranları .....	61
6.21.	KMP21 reçetesi sinterlenmiş ürün fiziksel özellikleri.....	61
6.22.	KMP21 bünye reçetesinde kullanılan hamadde oranları .....	62
6.23.	KMP21 reçetesi sinterlenmiş ürün fiziksel özellikleri.....	62
6.24.	KMP01, KMP19 ve KMP22 bünye reçetelerinde kullanılan hammadde oranları.....	63
6.25.	KMP01, KMP19 ve KMP22 bünyelerinin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması .....	65

## 1. GİRİŞ

Porselen karolar su emmesi oldukça düşük, üzerinde herhangi bir örtücü tabaka olmayan, mukavemetleri yüksek ve üstün estetik özelliklere sahip olması beklenen bünyelerdir. Porselen karolarda kullanılacak hammaddeler ürünün bu özelliklerini koruyabilecek seviyede olmak zorundadır [1].

Porselen karolarda, diğer kaplama malzemelerinden farklı olarak boya bünyeye karıştırılarak renklenme elde edilmektedir ve bu bünyelerin üzerinde herhangi bir kaplayıcı tabaka bulunmamaktadır. Bu nedenle renk efektlerini iyi ayarlayabilmek ve boya maliyetlerini düşürmek için beyaz pişen bünyeler istendiğinden hammadde saflığı önem taşımaktadır. Diğer seramik karolara oranla hammaddeler daha temiz olmalıdır.  $Fe_2O_3$  ve  $TiO_2$  gibi, renk verici oksitler bünye renginin beyazlığını düşürdüğü için istenmemektedir.  $Fe_2O_3$  ve  $TiO_2$ 'nin varlığına göre yeşilden griye doğru bünye renginde renklenme meydana gelmektedir. Kaliteli üretim yapabilmek için kaliteli hammadde seçimi önem teşkil etmektedir.

Ancak düşük safsızlık içeren temiz hammaddelerin fiyatları genellikle diğer hammaddelere göre pahalıdır. Bu durum, rekabetin çok fazla olduğu bu sektördeki firmalar için temiz hammadde kullanımını sınırlamaktadır.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda pişmiş karo bünyede müllit kristal fazı yerine anortit ve diopsit gibi farklı kristal sistemleri bünye kompozisyonlarında wollastonit, kalsit gibi çeşitli kalsiyumlu bileşikler ve talk, manyezit gibi magnezyumlu bileşiklerin ham veya frit halinde kullanılmasıyla oluşturulmuş, demir oksit safsızlıklarının bu kristal sistemleri içinde hapsolmesi ve bünye beyazlığının korunması sağlanmıştır [2-4].

Feldispatlar porselen karo bünye kompozisyonlarının %40-50 lik kısmını oluşturan önemli bir hammadde grubudur. Pişmiş ürünün rengine ve ergime davranışına etkileri büyüktür. Beyazlığı yüksek porselen karoların üretiminde normal feldispata göre daha temiz olan flote edilmiş feldispatlar (özellikle albitler) kullanılmaktadır. Bu çalışmada flote albite göre daha ucuz olan plajiyoklasın pişmiş bünye beyazlığında bir düşüş olmadan kullanılmasını sağlayacak yönde farklı bünye kompozisyonları geliştirilmiştir.

## 2. PORSELEN KAROLAR

Porselen eski çağlardan beri dekoratif amaçlı kullanılan bir üründür. 14. ve 15. yüzyıllarda Çin'de Ming Hanedanlığında geniş bir şekilde kullanılmıştır [1]. Porselen karolar özellikle son yıllarda doğal taşlara alternatif olarak kullanılmaktadır.

1980 yılında ilk olarak İtalya'da çift pişirim teknolojisiyle üretilmeye başlanan porselen karolar (granit karolar); çok iyi teknik karakteristik özelliklere, yüksek kırılma mukavemetleri ve gerçekten azaltılmış (genelde  $< \%0,1$ ) su emme değerlerine sahiptirler.

Seramik karo üretim endüstrisinde porselen karolar, günden güne artan önemli bir üretim payı elde etmişlerdir. Çok düşük pazar payı ve kullanılabilirlik değerlerinden günümüzde çeşitlendirilmiş ve artan kullanım olanakları ile hızla yayılarak pazarda önemli bir yer teşkil etmişlerdir [5]. Porselen karo üretiminde İtalya ve İspanya lider konumdaki üreticilerdir. Üretim teknolojisi ve dekorasyon sistemlerini genellikle bu iki ülke yönlendirmektedir.

Bu ürünler, eskiden sadece yüksek teknik özellikleri ile değerlendirilirken, günümüzde üstün estetik özellikleri ile de seramik kaplama sektöründe aranan malzemeler durumundadırlar. Bu ürünlere seramik bakış açısı ile yaklaşırsa, porselen karolar yeni bünyeler değildir. Bu ürünlerin üretim teknolojileri çok öncelerden beri bilinmekte ve hızlı pişirim teknolojisi uzun süredir üretimde kullanılmaktadır, ancak üretim teknolojisi her geçen gün basitleşmekte ve gelişmektedir. Ayrıca üretim ve pişirim hızını arttırmak için çalışmalar hızla devam etmektedir. Günümüz porselen karo üretimindeki gelişmeler içinde; uygun ve yenilikçi kimyasal-mineralojik kompozisyonlar, farklı kristal sistemi oluşturma çalışmaları [2-4], modern hızlı üretim teknolojileri, yeni dekorlama teknikleri ve çok değişik ve büyük ebatlı ürünlerin üretimi gösterilebilir [5].

Son yıllarda, porselen karo sektörü seramik karo endüstrisi içinde en hızlı büyüyen sınıftır. Porselen karoların, seramik karo pazarındaki payı  $\% 33'$  dür. İtalya'da 2000 yılında  $268,5 \text{ Mm}^2$  ve 2001'de  $308,7 \text{ Mm}^2$  üretim gerçekleştirilmiştir [6]. Porselen karo üretimi açısından dünya pazarının büyük bir kısmını elinde tutan İtalya'da porselen karo üretimi her geçen yıl artmıştır ve

günümüzde İtalya’da kaplama malzemelerinin hemen hepsini porselen karolar oluşturmaktadır.

Porselen karolar genellikle yapay granitler olarak adlandırılır. Bunlar genellikle % 0,5’ten düşük, bir çok durumda % 0,1’den düşük su emme, mükemmel aşınma direnci ve yüksek kırılma mukavemetleri nedeniyle bir ileri teknoloji ürünüdür. Porselen karolar aynı zamanda kolay temizlenebilme ve kaygan olmayan yüzeylere sahip olmalarından dolayı da hem ticari yerlerde, hem de evlerde rahatlıkla kullanılabilir [3]. Porselen karolar günümüzde kuru olarak preslenen, genellikle 1200-1230 °C’de hızlı pişirim teknolojisi ile 40-60 dakika süre ile sırlı veya sırsız olarak pişirilen ve çeşitli boya ile renklendirilen ürünlerdir [5,7].

Avrupa standartlarına (CEN – EN 87) göre, porselen karolar B1 grubu (standart yer karosu)’nun altında yer alırlar, vitriye olmuş malzeme miktarı (%) porozite ile ifade edilir ve % 3’ten düşüktür. Bu da % su emme değeri ile ilişkilendirilmiştir. Fakat standarda göre; % 0,5 su emme değerinden daha düşük neredeyse bütünüyle vitriye olmuş bir bünye tanımlanmaktadır [4].

Gerçekte endüstriyel üretimlerde porselen karoların standart porozite değeri genelde % 0,1’in altındadır. Standartlar oluşturulurken bu üretim değerleri biliniyor olmasına rağmen % porozite değeri daha düşük tutulmaktadır. Şu anda bir çok üretici standart şartlarda üretim yapmaktadır [7].

Bir çok farklı seramik kaplama malzemesi içinde; porselen granit karolar en iyi aşınma dayanımına sahiptirler. Bu özellikleri yüksek camsı fazdan dolayı oluşan yüksek yüzey sertlikleri ve düşük poroziteleri ile ilişkilendirilebilir. Bununla beraber çok yüksek dona dayanım değerine sahiptirler. Kırılma dayanımları, mukavemetleri, kimyasal dayanımları ve benzer teknik özellikleri de diğer kaplama malzemelerine göre çok yukarıdadır [6].

## **2.1. Porselen Karo Formülasyonları**

Çizelge 2.1.’de seramik karoların su emme değerlerine göre sınıflandırılması yapılmaktadır.

**Çizelge 2.1.** TS EN 87 standardına göre seramik karoların su emme değerlerine göre sınıflandırılması

		Su emme E (%)			
		I E<3	IIA 3<E≤6	IIb 6<E≤10	II E>10
B Preslenmiş Karo	BI		BIIa	BIIb	BI
	Sırsız	<1,5			
	Sırsız ve aşırı sinterlenmiş	<0,5			

TS EN 87 standardının BI grubuna dahil olan porselen karoların TS EN 176 standardına göre karşılaması gereken değerler ve piyasada üretilen ürünlerin özelliklerinin karşılaştırması Çizelge 2.2.'de görülmektedir [8].

**Çizelge 2.2.** Porselen karoların TS EN 176 standardına göre karşılaması gereken teknik karakteristikleri ve standart üretilen değerlerin karşılaştırılması [1]

İlgili Standart	FİZİKSEL PARAMETRELER TS EN 176 BI GRUBU	Standart Değerleri	Genel Üretim Değerleri
TS EN ISO 10545-3	Su emme (Kütlece %)	≤ %0,5	<0,1
TS EN ISO 10545-4	Eğilmede çekme gerilmesi	≥ 27 N/mm <sup>2</sup>	≥ 50 N/mm <sup>2</sup>
TS EN ISO 10545-6	Aşınma Direnci (Aşınma miktarı mm <sup>3</sup> )	<205	<130
TS EN ISO 10545-8	Oda sıcaklığından 100°C'ye doğrusal ısıl genleşme katsayısı	≤ % 9x10 <sup>-6</sup>	% 7x10 <sup>-6</sup>
TS EN ISO 10545-11	Sırlı karolarda çatlama mukavemeti	Gereklidir	Gereklidir
TS EN ISO 10545-12	Dona dayanım	Gereklidir	Gereklidir
TS EN ISO 10545-13	Sırsız karoların kimyasallara dayanıklılığı	Gereklidir	Gereklidir
TS EN 101	Yüzey sertliği (Mohs skalası)	≥ 5	7/8



Çizelge 2.3.'de tipik bir porselen karo mineralojik formülü verilirken Çizelge 2.4.'de farklı porselen karolara ait kimyasal bileşimler görülmektedir.

**Çizelge 2.3.** Porselen karoların mineralojik kompozisyonu (% ağırlık)

Kaolen	Plastik kil	Feldispat	Kuvars	Talk
15	29,5	45	7,5	3

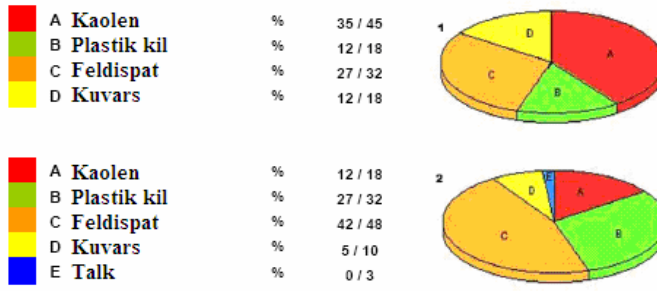
Son yıllarda benimsenen bünye kompozisyonları, modern rulolu fırın teknolojileri, modern hidrolik presler ile kullanılan yüksek presleme basınçları ve hassas pres ebat toleransları ile bu ürünler gelişen teknolojik özellikleri, üretim kontrolü ve artan verimlilikleri ile hızlı pişirim teknolojisine hazır hale getirilmiştir. Bu nedenle, Şekil 2.1.'de bu iki durum karşılaştırılmaktadır.

Şekil 2.1. (1)'de kimyasal stoneware klasik kompozisyonu geleneksel üretim durumunda, pişme derecesi yaklaşık 120-1230 °C ve pişme süresi 40-50 saattir. Şekil 2.1. (2)'de günümüz kompozisyonları ve hızlı pişirim teknolojisine uyarlanmış halleriyle yer almaktadır. Pişme derecesi 1200-1230 °C ve pişme süresi 30-70 dakikadır ve çok büyük farklar ortaya çıktığı görülmektedir.

Her iki üretim yöntemi ile elde edilen pişmiş ürün ve kristal yapıları aynıdır. Fakat, yavaş pişirim sürecinde oluşan yüksek orandaki mullit kristal yapısı ve açık porların neredeyse hiç olmayışı pişmiş karoya çok yüksek lekelenme dayanımı ve kimyasal direnç kazandırmıştır [8].

**Çizelge 2.4.** Porselen karoların kimyasal kompozisyonu (% ağırlık)

Bileşenler	Bünye	Süper beyaz
SiO <sub>2</sub>	67-71	64-68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18-21	18-21
K <sub>2</sub> O	1,7-1,8	1,4-3,9
Na <sub>2</sub> O	4,0-4,5	3,5-3,9
CaO + MgO	0,8-0,9	0,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	0,8-0,9	0,6-1,0
ZrO <sub>2</sub>	-	3,1-4,4
Ateş Kaybı	3,4-4,2	3,4



Şekil 2.1. Yavaş (1) ve hızlı (2) pişirim için bünye kompozisyonları [9]

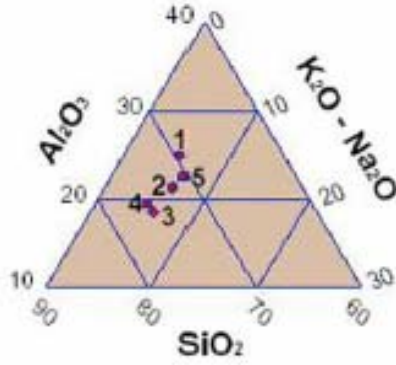
Neredeyse “0” porozite ve uzun pişirim süresi ile ortaya çıkan müllit kristalleri, sinterlemeye yardımcı olmalarının yanında malzemenin sertliğini arttırlar. Şekil 2.1.’de gösterilen porselen granit karo kompozisyonunda, genelde bilinen adıyla basit bünye, çözülebilir tuzlarla dekorlanan porselen granit karo üretiminde uygun ve kullanılabilir derecede gerekli süper beyaz bünye ihtiyacını giderir. Bunun yanında renklendiriciler ile pişmiş ve parlatılmış üründe çok daha güzel, canlı renkler oluştururlar ve bu durum parlatılmış ürüne derinlik hissi verir. Büyük granüller ile üretilen makro granit ürünlerde çok daha iyi görüntü kalitesi elde edilebilir.

Bunlarla birlikte, bir başka yöntemde de yukarıda değinilen hammaddelerin kullanımıyla elde edilen beyazlık değerlerinden daha yüksek değerlere gereksinim duyulan süper beyaz bünyelerde, temel bünyeye ilave edilen yardımcı hammaddelerle istenilen değerler elde edilir. Bu hammaddeler; zirkon silikat, susuz alümina, çinko oksit vb. olup genelde refrakterik karakterlidirler ve bunlar kompozisyonda kısmen kuvars kristalleri ile yer değiştirirler. Bu hammaddeler genellikle  $Fe_2O_3$  ve  $TiO_2$  safsızlıkları düşük oranda olan hammaddeler olup genellikle pahalı malzemelerdir. Değişken oranlarda bünye reçetesinde kullanılarak pişmiş ürünün beyazlığını arttırlar.

Bu açıklamalar ışığında Çizelge 2.5. ve Şekil 2.2.’de gösterilen temel bünye, süper beyaz bünye ve seramik stoneware bünyelerin kimyasal analizleri ile  $SiO_2-Al_2O_3-(K_2O/Na_2O)$  üçlü bünye diyagramları görülmektedir [9].

**Çizelge 2.5.** Çeşitli porselen granit bünyelerin kimyasal kompozisyonları [10]

Bünye bileşenleri	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	65	67	71	68	64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	21	18	18	21
K <sub>2</sub> O	1,5	1,7	1,8	1,4	2,9
Na <sub>2</sub> O	3	4,5	4	3,5	3,9
CaO + MgO	0,1	0,8	0,9	0,7	0,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	0,3	0,8	0,9	0,6	1
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	4,4	3,1
Ateş zayıtı	6,1	4,2	3,4	3,4	3,4



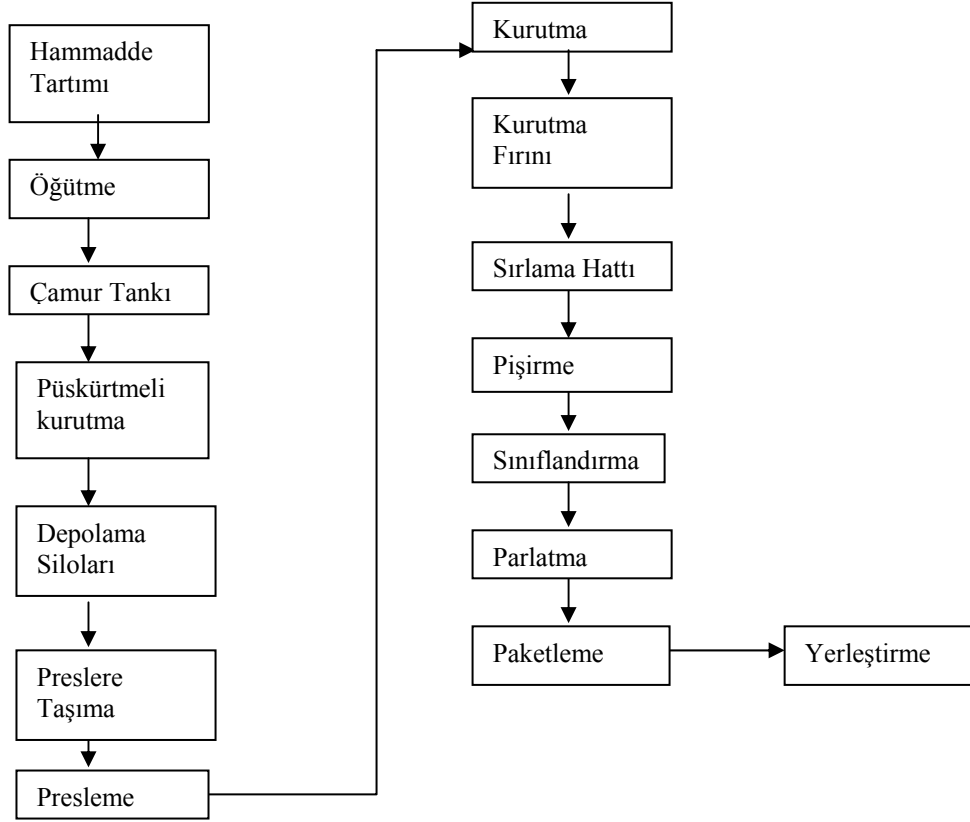
**Şekil 2.2.** Çeşitli porselen karo bünyelerin üçlü bünye diyagramları [9]

## 2.2. Porselen Karo Hazırlanması

Günümüzde market içinde satışı sunulan porselen karolar; doğal, parlatılmış ve sırlanmış olmak üzere üç ana gruba ayrılmıştır. Genellikle, bu ürünlerde beyaz pişen killer (minimum miktarda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine sahip) tercih edilmektedir. Bir porselen karo üretimi şematik olarak Şekil 2.3.'de verilmektedir.

Şekil 2.3.'de gösterildiği gibi pratik olarak porselen karolar yaş yöntemler kullanılarak hazırlanır.

Porselen karoların hazırlanışında diğer seramik karo hazırlanışlarından farklı olarak daha küçük ve homojen tane boyutu kullanılır. Bunun karşılaştırılması Çizelge 2.6.'da verilmektedir.



**Şekil 2.3.** Porselen karo üretim şeması [10]

İkinci bir farklı nokta ise presleme basıncıdır. Beyaz bünyeli bir yer karosu için presleme basıncı ortalama  $300 \text{ kg/cm}^2$  iken aynı boyuttaki bir porselen karo için bu basınç ortalama  $400 \text{ kg/cm}^2$  dolaylarındadır. Bu durumda,  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de pişen su absorplaması % 0,1'den küçük ve mekaniksel direnci  $500 \text{ kg/cm}^2$ 'ye yakın bu ürünlere “teknik porselen karolar” diyebiliriz [1].

**Çizelge 2.6.** Çeşitli seramik karo bünyelerin tane boyutlarının karşılaştırılması [11]

Öğütülmüş tane boyutu	Porselen karo	Sırlı porselen karo	Beyaz-bünyeli yer karosu	Beyaz-bünyeli duvar karosu
<63 mm	99	98	95	91
<45 mm	96	90	-	-
<20 mm	85	75	-	-
< 10 mm	70	63	-	-
<5 mm	40	50	-	-
<2 mm	38	36	26	21

### **2.2.1. Tartma, derecelendirme ve öğütme**

Hiç şüphesiz, prosesin bu kısmı son ürünün kalitesini belirlemektedir. Hammaddeler silolardan taşınarak öğütülüp tane boyutları düşürülür ve homojenize edilir. Porselen karoların ortalama öğütme süreleri beyaz-bünyeli yer karolarından ortalama % 40-45 daha uzundur. Bu süre 7-8 saatten 11-12 saate kadar çıkabilir.

Öğütme sonuçlandıktan sonra çamur, homojenizasyon için tanklara alınır. Bu çamur genellikle % 35 su içerir ve yoğunluğu  $1685-1693 \text{ kg/m}^3$ 'dür (beyaz-bünye çamurun yoğunluğu  $1630-1640 \text{ kg/m}^3$ 'dür) [1].

### **2.2.2. Atomlaştırma ve toz depolama**

Çamur 20 bar basınçla atomlaştırıcı çemberine verilir ve % 5,5-6 neme sahip granüller elde edilir. Bu granüller presleme için uygundur (depolama silolarında nem kaybı olma olasılığı her zaman gözönünde bulundurulmalıdır) [1].

### **2.2.3. Presleme**

Tüm seramik bünye hazırlamaları için bu aşama son fazı oluşturmaktadır. Presleme için hidrostatik pres kalıpları kullanılabildiği gibi, çift-yükleme teknikleri de kullanılmaktadır [1].

### **2.2.4. Porselen karo dekorlama sistemleri**

Günümüzde porselen karolar için çok çeşitli dekorlama sistemleri kullanılmaktadır. Bu sistemler presleme yöntemi ile dekorlama ve sırlama olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Bunların dışında gelişen teknoloji ile birlikte sürekli yeni dekorlama sistemleri geliştirilmektedir [1].

### 3. PORSELEN KAROLARDA KULLANILAN HAMMADDELER

Hammaddeler, porselen karoların bünye kompozisyonlarını oluşturmak için kullanılırlar. Bünye kompozisyonunu oluşturmak için farklı mineral gruplarına ait, farklı özelliklerde hammaddeler kullanılabilir. Her bir hammadde grubunun bünyeye kattığı farklı özellikler vardır [5].

#### 3.1. Plastik Bileşenler (Plastik Killer ve Kaolen)

Bu bileşenler; pişirme çevrimi içinde su absorplama ve pişme küçülmesi karakteristikleri göstermektedirler.

Killerin bünye içindeki esas görevi bünyeye mukavemet kazandırmaktır. Plastikliği nedeniyle bağlayıcı özelliktedirler. Kuru mukavemeti artırırlar. Çeşitli özellikleri gözönünde bulundurularak bünye içerisinde tek değil birkaç cins kil birden kullanılır. Böylece bir kilin istenmeyen özellikleri diğeri tarafından önlenecek bünyeye olan etkisi azaltılmış olacaktır [11]. Plastik bileşenler pişirme çevrimi sırasında bünyenin küçülmesinden sorumludurlar. Bunlar karbonat içermediklerinden dolayı son ürünün düşük derecede su absorplamasını sağlamaktadır. Ayrıca, karo bünyesine içerdikleri demir ve/veya titanyumdan dolayı renk verirler [1].

Kaolen esas olarak saf kaolinit veya çeşitli kil minerallerinden oluşan, doğal veya zenginleştirildikten sonra kullanılabilen, beyaz veya beyaza yakın renkte, bozunmadan ısıtılabilen ve seramik eşya yapımında, kağıt, kauçuk, boya endüstrilerinde kullanım alanı bulan bir kil türüdür.

Kaolenler birincil yapıdadırlar. Yapısında yabancı maddeler az olduğundan doğal görünüşleri gibi pişirme renkleri de beyazdır. Kaolen kristalleri kil kristallerinden daha büyüktür. Bu nedenle killer daha plastiktirler ve kuru mukavemetleri daha fazladır.

Kaolenlerin kristal büyüklüğü ve saflığı ateşe dayanım kabiliyetini artırır. Bu nedenle killer daha çabuk sinterleşir. Kaolenlerin ise ateş kaybı daha düşüktür ve pişme küçülmeleri daha azdır.

Kaolenin bünyedeki görevi kil ile aynıdır. Ancak killere göre daha beyaz olduklarından katıldıkları oranda bünyenin beyazlığını artırır. Bünyedeki miktarları yükseldikçe mukavemet artar. Aynı zamanda sinterleme sıcaklıkları kilden daha yüksek olduğundan pişme derecesini yükseltirler [11].

### 3.2. İskelet Oluşturucular

Porselen karo sektöründe iskelet yapıcı olarak kullanılan en yaygın malzeme kuvarstır.

Yeryüzünün bilinen kısmının % 25'ini oluştururlar. Oksijenden sonra dünyada en çok rastlanan silisyum oksitinin bir bileşimidir. Kimyasal formülü  $\text{SiO}_2$  olup, mol kütlesi 60'dır. Sertlik derecesi mohs' a göre 7'dir.

Doğada kristal olarak dağ kristali, ametist, kuvarsit, kuvars ve kristal kuvars kumu olarak, amorf olarak ise flint, siliks taşları ve kizelgur şekillerinde bulunur.

Kuvars kristali granit, gnays gibi ana kayaçların içinde bulunabildiği gibi, bazen de tek başına, tanecik yapısında olarak damarlar şeklinde diğer mineraller ile karışmış olarak da bulunur.

Ana kayaçlar içindeki kuvars tek başına dış etkenlerden etkilenmediği halde, ana kayanın doğa etkileri ile bozunması sonucu, açıkta kalan kuvars sularla yıkanıp sürüklenerek, başka bölgelerde tek başına çökebilir. Bu çökme işlemi çoğunlukla ham kaolen ile birlikte olur ve bu olay da kaolenin içindeki "serbest kuvarsi" oluşturur.

Bir seramik bünyenin, kil gibi plastik ve dolgu niteliği olan hammaddeler yanında kuvars gibi plastik olmayan ve yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutacak bir hammaddeye de gereksinimi vardır. Kuvars, bünyenin kuruma küçülmesini düşürür, plastikliği düzenlemeye yardımcı olur ve pişme sırasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir.

Seramik endüstrisinde kuvarsin kristal dönüşümleri sırasındaki genişmesi pratikte yarattığı sorunlar açısından çok önemlidir.

Kuvars eridiği ortamlarda genişleme katsayısını düşürür. Tam olarak erimemesi durumunda, aksine genişleme katsayısını yükseltir. Erimemiş kuvarsin

genleşme katsayısı, erimişe göre 150 kat büyüktür. Kuruma ve pişme küçülmesini azaltır. Seramik yapılarda iskelet görevi görür. Asitlere dayanımı artırır. Kuvarsın kristal yapısı tetrahedral düzendedir. Tetrahedralar düzenli dizilirse silis minerali oluşur. Silis mineralinin katı halde üç mineral yapısı vardır. Bunlar kuvars, tridimit ve kristobalittir.

Bünyeye ilave edilen kuvars miktarı arttıkça sertlik artar. Bünyede kullanılacak kuvars miktarı feldispatlar, killer ve kaolenler ile karşılanır. Eğer bu hammaddelerden gelen kuvars yeterli olmazsa ucuz olması nedeniyle kuvars kumu kullanılır. Kullanılan kuvarsın tane boyutu ne kadar düşük olursa diğer bileşenlerle reaksiyona girmesi o kadar kolay olur [12]. Kuvars, diğer bünye bileşenleri tarafından pişme sırasında kısmen ergitilir ve  $Al_2O_3$  ile birlikte müllit fazının oluşmasını sağlar. Kullanılan kuvarsın tane boyutu yüksek olursa kuvars diğer bileşenlerle etkileşime giremez ve bünyede serbest silis olarak kalır. Bu istenmeyen bir durumdur. Serbest silis olarak bünyede kalan kuvars yüksek genleşme katsayısından dolayı ürünün ısı şok direncini düşürür.

### **3.3. Ergiticiler**

Bunlar ürün içerisindeki camsı fazı arttırmaları. Ürünün pişme sıcaklığını ve porozitesini (su absorplamanın azalması) düşürürler. Ayrıca plastikliği düşürerek pişmemiş bünyenin mekaniksel direncini arttırmaları.

Diğer bir özellikleri de pişme sırasında küçülmeyi arttırmalarıdır. Parçanın boyutsal kararlılığına katkıda da bulunurlar [1].

#### **3.3.1. Feldispatlar**

Yeryüzünü oluşturan minerallerden en önemlilerinden biri olan feldispatlar, bir mineral grubunun genel adıdır. Feldispatlar potasyumlu, sodyumlu ve kalsiyumlu yani alkalili ve toprak alkalili susuz alüminyum silikatlarıdır. Dünyada ve Türkiye’de yaygın olarak bulunurlar. Ancak seramik sektörünün temel hammaddelerinden biri olduklarından, buldukları her rezervin işe yararlılık yönünden cins ve oluşum itibarıyla değerlendirilmesi gerekir.



Feldispatlar, ana bileşimleri yönünden, potasyumlu ve sodyumlu (alkali) feldispatlar yani ortoklaslar ile, sodyumlu ve kalsiyumlu feldispatlar yani plajiyoklaslar olarak iki gruba ayrılırlar [13].

### 3.3.1.1. Ortoklaslar

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

Alkali feldispatlarda K ile Na feldispatlar arasında katı çözelti oluşum alanları çok dar olup,  $K^+$  yerini belirli ölçülerde ve bazı fiziki şartlarda  $Na^+$  alabilir. Doğada K-feldispatlar çoğunlukla Na-feldispatlarla birlikte ve daha az olarak da Ca-feldispatlarla birlikte bulunur. Bu grup içerisinde gerek oluşum gerekse seramik sektörü için en önemli olanı ortoklastır [8].

Ortoklaslar pembe, bazen kırmızı ve beyaz renklidir. Sertlikleri 6; yoğunlukları ise  $2,55-2,76 \text{ g/cm}^3$ 'dür [13].

Aşağıda potasyumlu ve sodyumlu alkali feldispatların (ortoklaslar) kimyasal formülleri yer almaktadır.

Ortoklas	: $KAlSi_3O_8$
Sanidin	: $KAlSi_3O_8$
Mikroklin	: $KAlSi_3O_8$
Anortoz	: $NaAlSi_3O_8$
Albit	: $NaAlSi_3O_8$

### 3.3.1.2. Plajiyoklaslar

**Sodyumlu Feldispatlar:** Albit sodyumlu feldispatlardan plajiyoklas grubunun kalsiyum içermeyen üyesi olup, formülü  $NaAlSi_3O_8$ 'dir. Doğada albit, K-feldispat ile katı çözelti oluşturamaz ancak bir miktar K-feldispat ile birlikte bulunur. Albitlerin seramik ve cam hammaddesi yönünden önemi çok fazladır.

**Kalsiyumlu feldispatlar:** Kalsiyumlu feldispatların Na ve Ca miktarlarına göre oluşturdukları izomorfik seri Çizelge 3.1.' de gösterilmektedir.

**Çizelge 3.1.** Plajiyoklasların oluşturduğu izomorf seri [8]

		% Anortit
Albit	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0-10
Oligoklas		10-30
Andezin		30-50
Labrador		50-70
Bitovnit		70-90
Anortit	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	90-100

Feldispatlar, Ca ve Na içeriklerine göre izomorf bir seri oluştururlar. Feldispatlar doğada çok yaygın bulunmalarına rağmen az sayıdaki oluşumları cam ve seramik endüstrisine uygun özellikte hammaddelerdir. Bunun nedeni, feldispat, özellikle K-feldispat oluşumlarının büyük çoğunluğunun ince taneli kayaçların bileşeni olarak bulunması ve demir içeren mineraller tarafından kirletilmiş olmasıdır.

Seramik ve cam sektörü için feldispatların tane boyutu ve erime derecelerinin büyük önemi vardır. Literatürde kesin rakamlar bulunmakla birlikte, çok az miktarlarda da olsa içlerinde diğer feldispat kristallerinin izomorfik halde bulunmaları erime derecelerini değiştirmektedir.

Potasyum Feldispat : 1200-1250 °C

Sodyum Feldispat : 1150-1225 °C

Kalsiyum Feldispat : 1500-1550 °C

Saf feldispatların kimyasal analizleri ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.2. ve Çizelge 3.3.'de sunulmaktadır.

**Çizelge 3.2.** Bazı saf feldispat minerallerinin kimyasal bileşimi

	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Albit	11,8	-	-	19,4	68,8
Ortoklas	-	16,9	-	18,4	69,7
Anortit	-	-	20,1	28,6	43,3

Ticari feldispatlar; potasyum feldispat ve albit, birkaç cins feldispat mineralini içinde bulundurur. Bu nedenlerle teorik formüllere ulaşmak mümkün

**Çizelge 3.3.** Feldispat minerallerinin fiziksel özellikleri [8]

Adı	Formülü	Renk parlaklık	D	H	Sistem habitüsü
ALBİT Latince "Albus" "beyaz" sözcüğünden türemiştir.	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Renksiz, beyaz, akçıl; saydam, yarısaydam; camsı, inci	2,6 2,62	6 6,5	Triklinik, yassı, masif, taneli
ANORTİT Grekçe "Eğik" sözcüğünden türemiştir.	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Renksiz, beyaz, akçıl, pembemsi; kırmızı; saydam; yarısaydam; camsı	2,74 2,76	6 6,5	Monoklinik, kısa prizmatik bloksu
MİKROKLİN Grekçe "Mikro" "küçük" "Klein" "eğik" sözcüğünden türemiştir.	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	Beyaz, akçıl, gri, pembemsi; saydam; yarısaydam; camsı	2,56	6 6,5	Triklinik, kısa prizmatik masif taneli bloksu
ORTOZ Grekçe "Orta" "dik" "klasis" kırıklı, dilinimlerin dik olmasından ötürü	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	Renksiz beyaz, gri, sarı, kırmızimsı, yeşilimsi, saydam, yarısaydam, camsı, inci	2,55	6 6,5	Monoklinik, kısa prizmatik, bloksu, masif taneli

değildir. Ayrıca içlerinde bulunan ve bu sektörde hiç istenmeyen mika, turmalin, granat vb. mineraller kaliteyi etkileyen en önemli unsurlar olup, ekonomik bir şekilde flotasyon ve manyetik ayırmayla bunları azaltmak mümkündür.

Feldispatik mineraller, yüzyıllardan beri seramik endüstrisinde reçete formülasyonlarında önemli rol oynamışlardır. Seramiklerin yakın gelecekte de, feldispat ve nefelinli siyenit için son kullanım alanı olarak en önemli hammaddelerden biri olma özelliğini devam ettireceğine hiç şüphe yoktur.

Feldispatlar seramik reçetesine bünye pişirildiğinde sıvı faz oluşumunu sağlamak ve sinterleme sıcaklığını düşürmek amacıyla katılır. Alkali içerikleri, feldispatlara nispeten düşük erime sıcaklığı kazandırır. Böylece kil, feldispat ve kuvarstan oluşan tipik seramik reçetesinde feldispat yumuşar, camsı veya sıvı hale geçer, buna karşılık kil ve kuvars katı halde ısıtılır ve gözenekler arasında dereceli olarak dağıtıldıkça, yüzey gerilimi taneleri birbirine çeker. Belirli bir minerolojik bileşime sahip her seramik çamuru, bu mukavemet kazanma ve yoğunlaşma işlemlerinin gerçekleştiği sabit bir pişme sıcaklığına sahiptir ve bu sıcaklık genellikle 1100-1300 °C'lar arasında bulunur.

Eritici (flaks), pişirme sırasında seramik bünyenin camlaşma derecesini kontrol eder ve ürün fırından istenen camlaşma derecesinde çıkar. Farklı seramik bünyeler değişik camlaşma derecesi gerektirdiğinden belirli bünyelerde kullanılacak flaks miktarı da değişkendir. Feldispat teknik porselende reçete bileşiminin %17-30'unu oluşturur. Sodyum ve potasyum feldispat, ya da nefelinli siyenit gibi flakslardan hangisinin ne miktarda kullanılacağına, çok sayıda teknik kriter etki eder ve bu kriterler belirli bir flaksın ilavesiyle kazanılacak özellikleri de kapsar. Bunlara örnek olarak, son üründe aranan beyazlık derecesi, kopma mukavemeti, sır tutma veya reddetme ve üretiminin geleneksel alışkanlığı gösterilebilir.

Ergiticilik özelliğine etki eden faktörler arasında; silika içeriği, bünye bileşimi ve daha önemli olarak toplam alkali içeriği ile Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O ve Li<sub>2</sub>O gibi alkali oksitlerin oranları sayılabilir. Alkali içeriği yükseldikçe, ergitici özellik de artar ve buna bağlı olarak erime sıcaklığı düşer.

Bir seramik üreticisinin flaks türü seçiminde etkili olan faktörler, alkali içeriği, maliyet, pazarlara yakınlık ve demir safsızlığının varlığıdır [8].

Seramik bünyede feldispat oranının artması, kaolenin erime noktasını düşürür. Bünyede kuvarsın olumsuz etkilerini (genleşme katsayısını arttırmak) azaltmak için ilave edilir. Dolayısıyla çatlamalara engel olur. 1200 °C'ye kadar bünyenin mukavemetini düşürür. 1200°C'den itibaren eriyerek bünyenin mukavemetini arttırır ve su emmeyi düşürür.

Potasyum feldispatın erime aralığı sodyum feldispata göre daha geniştir. Bu yüzden özellikle geçmiş yıllarda seramik üretiminde potasyum feldispatlar daha değerli olmuştur ve sodyum feldispata göre daha fazla kullanılmıştır. Fırın içerisindeki sıcaklık dağılımının homojen olmaması durumunda yumuşama sıcaklığı ile erime sıcaklığı birbirine yakın olan çamurlar pişerken fırındaki sıcaklık farkı nedeniyle karonun bir tarafı yumuşayıp erirken diğer tarafı daha sonra erir, böylece deformasyon oluşur. Fakat yumuşama ve erime sıcaklığı aralığı geniş olunca yumuşama her tarafta eşit olacağından deformasyon olmaz [12]. Ancak son yıllarda üretim teknolojisinin gelişmesi ile birlikte sıcaklığın daha iyi kontrol edilebildiği homojen sıcaklık dağılımına sahip fırınlar kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca dünyadaki en büyük ve en kaliteli sodyum feldispat rezervlerinin Türkiye'de bulunması nedeniyle bu ürünün fiyatı potasyum feldispata göre ucuzdur. Tüm bu gelişmeler sonucunda günümüzde porselen karo kompozisyonlarında potasyum feldispatın yerine sodyum feldispatın kullanımı artmıştır.

### **3.3.2. Nefelinli Siyenitler**

Nefelin, formülü  $\text{NaAlSiO}_4$  olan bir sodyum alümina silikattır. Doğada kristal halde tek başına bulunması zordur. Genellikle renksiz katı karışımlar halinde bulunur ve bir miktar silika içeren alkalili volkanik kayaların bir çeşididir.

Seramik endüstrisinde sır ve fritler için bir ergitici olarak sıklıkla kullanılır. Bunun yanında vitrifiye bünyelerde düşük oranlarda kullanıldığında güçlü bir ergitici görevi görür. Vitrifiye stoneware bünyelerde nefelin siyenit düşük oranlarda kullanıldığında (% 3-5) sinterleşme sıcaklığını düşürür ve poroziteyi azaltır. Nefelin siyenitin ergimesi kontrol altında tutulmalıdır. Alkali

içermesi nedeniyle, pişirim sıcaklığının düşürülmesi istenen durumlarda poroziteyi azaltır ve vitrifikasyonu hızlandırır [14].

Nefelinli siyenitler serbest silis içermemesi, yüksek alümina ve alkali içermesi nedeniyle ideal ergiticilerdir ancak özellikle Türkiye’de rezervlerinin porselen karo üretiminde kullanılmak için yetersiz olması ve fiyatının albit gibi Türkiye’de bol miktarda bulunan ucuz bir feldispata göre pahalı olması bu hammaddenin porselen karo sektöründe kullanımını sınırlamaktadır.

### 3.4. Beyazlaştırıcılar

Beyazlaştırma amacıyla bünyede alümina, zirkon bileşikleri veya çeşitli fritler kullanılabilir.

Zirkon içeren kompozisyonlar ile daha yüksek beyazlık değerleri elde etmek mümkündür. Ayrıca küçülmeyi azaltmalarından dolayı maksimum pişme sıcaklığında ürüne boyut kararlılığı kazandırır ve deformasyonu önlerler. Pişirme sırasında ergitici elemanların ve plastik bileşenlerin erimesiyle kısmi olarak çözünürler ve böylece ürünün mekanik özelliklerini artırırlar [1].

Beyazlığı arttırmak amacıyla pişme sırasında bünyede diopsit veya anortit fazlarının oluşumunu sağlayacak çeşitli fritler kullanılır. Bu uygulamalarda temel olarak pişmiş üründe oluşan müllit kristalleri yerine diopsit veya anortit kristallerinin oluşması istenir. Çeşitli fritler yardımıyla bu fazların oluşumunun hızlanması sağlanır. Yüksek kırınım indisine sahip diopsit kristalleri sayesinde opaklaştırılmış, beyazlığı yüksek porselen karolar elde edilir. Diopsit ve anortit esaslı bünyelerin beyazlığının yüksek olmasının bir diğer nedeni de bu kristallerin,  $Fe^{+3}$  iyonunun  $Mg^{+2}$  veya  $Ca^{+2}$  ile yer değiştirme reaksiyonuna girerek kristal yapısına alması dolayısıyla,  $Fe^{+2}$  renk vermeyen formuna dönüştürmesidir [4].

Porselen karo bünye kompozisyonlarında alümina kullanımı ile mekanik mukavemet arttırılmaktadır. Bunun nedeni alüminanın pişmiş bünyedeki müllit fazının miktarını arttırmasıdır. Bünyede kullanılan kuvarsın bir kısmı alümina ile değiştirilerek pişmiş ürünün mukavemeti arttırılabilir. Ayrıca Taşkıran ve arkadaşları wollastonit kullanarak hazırladıkları anortit esaslı porselen karo

bünyesinde yüksek saflıkta alümina kullanarak bünye beyazlığının artmasına katkı sağlamışlardır [2].

### **3.5. Diğer Hammaddeler**

Porselen karolarda kullanılan önemli bir hammadde grubunu manyezitli bileşikler oluşturur. Özellikle son yıllarda, manyezitli bileşikler sinterleşme sıcaklığını düşürmeye yardımcı olmaları ve sinterleşme hızını arttırmaları nedeniyle porselen karo sektöründe çeşitli bileşikler halinde kullanılmaktadır. Porselen karolarda kullanılan önemli manyezitli bileşikler arasında aşağıdaki hammaddeler yer alır.

#### **3.5.1. Talk**

Talk, sulu bir magnezyum silikat olup, teorik formülü  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dur. İdeal bileşiminde %63,5  $\text{SiO}_2$ , %31,7  $\text{MgO}$  ve %4,8  $\text{H}_2\text{O}$  içerir. Beyaz, yeşilimsi şeffaf renklerde, kaygan, masif görünümlü ve yumuşaktır. Sertliği Mohs cetveline göre 1-1,5 arasında değişir. Yoğunluğu  $2,6-2,8 \text{ gr/cm}^3$  arasındadır. Kristal şekli monoklinikdir. Yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında sertleşir ve katılaştır. Asitlerle bozulmaz. Talkın ticari olanları genellikle teorik saflıktan oldukça farklılıklar gösterir. Bu tür ürünler, saf talk minerali olduğu gibi talk ve talkın parajenezinde bulunan dolomit, kalsit, kuvars, diyopsit, serpantin, magnetit ve mika gibi minerallerin değişik oranlarda karışımı halinde olabilirler.

Talkın fiziksel özellikleri Çizelge 3.4.'de gösterilmektedir. Ekonomik öneme sahip olan talk yatakları dolomitik kayaçların bölgesel veya kontak metamorfizmaya uğramasıyla veya magmatik kayaçların serpantinleşmesi ile oluşabilir. Talk oluşumu için en uygun alanlar magmatik kayaçlar ile sedimanter kayaç kontaktları, fay ve makaslama zonlarıdır. Metamorfik şistler içinde yer alan talk-şistler de önemli olabilir.

Seramik sanayiinde talkın ısıl genişleme özelliğinin çok az olması nedeniyle vitrifiye ürünlerinde, taş sofra eşyalarında ve elektrik sobalarının plakalarında kullanılmasını sağlamıştır. Seramik sanayiinde kullanılacak talkta

fiziksel ve kimyasal yapı bakımından homojenlik istenir. Ayrıca, tane iriliği ve dağılımı ile pişirme rengi de önemlidir. Bileşiminde mangan ve demir istenmeyen safsızlıklardır [8].

Talk seramik endüstrisinde özellikle son yıllarda porselen karo sektöründe ergitici olarak %3-5 arasındaki oranlarda kullanılmaktadır. Ancak talk kullanımı sırasında dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır. Sertliğinin yüksek olması nedeniyle talk, öğütülmesi zor bir malzemedir. Bu nedenle öğütülürken diğer bünye bileşenlerine göre geç öğünüp öğütme sonrasında değirmenden boşaltma işlemi sırasında eleklerin üstünde kalabilir. Bu durumda nihai üründe talk, istenilen oranda kalmamış olur ve istenilen etki elde edilemez. Bu durumu engellemek için talk değirmene diğer bileşenlerden önce beslenip bir ön öğütme işleminden geçirilebilir. Ayrıca talkın yüksek oranda kullanımı deformasyonun artmasına neden olur [15]. Bu nedenle bünyede talk kullanım oranının çok yüksek olmaması istenir.

**Çizelge 3.4.** Talk hakkında genel bilgi [8]

Kimyasal Formülü	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
İçeriği	Mol kütlesi 379,27 g/mol
	50,62 % O
	0,53 % H
	29,62 % Si
	19,23 % Mg
Çevre	Alüminyum magnezyum silikat olmayan hidrotermal alterasyon
Yerellik	Dünya geneli
Orijinal isim	Kermit
Eş anlamı	Manezitik talk Sabun taşı

### 3.5.2. Huntit

Çok fazla tanınmayan bir karbonatlı mineral olan huntit [ $Mg_3Ca(CO_3)_4$ ] ilk olarak 1943 yılında keşfedilmiştir. Huntit, dolomit ve manezit içeren kayaların yüzey bozuşması ve değişimi sonucu oluşmuştur. Dana sınıflandırması'na göre, huntit, susuz bir karbonat minerali olup,  $A_2^+B_2^{++}(CO_3)_4$  formülüne sahiptir. Bu



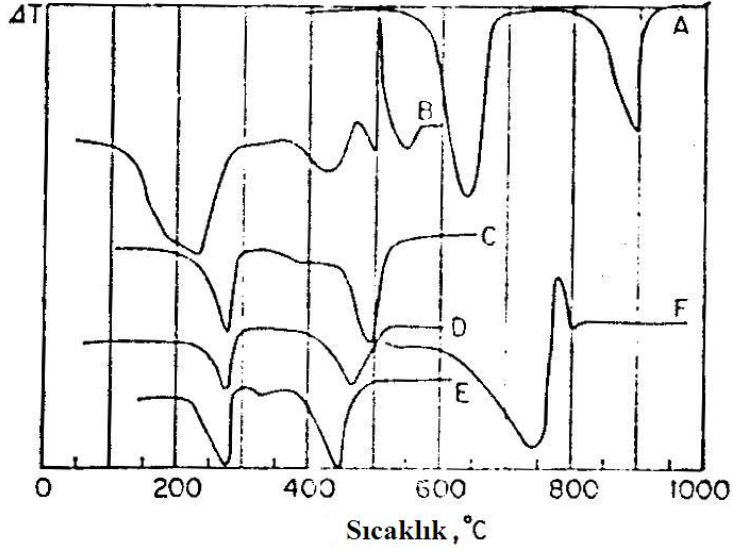
formülde A,  $Mg^{+2}$  iyonu, B ise  $Ca^{+2}$  iyonunu göstermektedir. Huntit dilinim göstermeyen, mat beyaz renkli ve  $2,969 \text{ g/cm}^3$  yoğunluğa sahip bir mineraldir. Sertliği Mohs sertlik sınıflandırması'na göre 1-2 arasındadır.

Fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak huntit; kağıt kaplama, boya emülsiyonlarında, alev geciktirici hammadde üretiminde, seramik sektöründe ve polimerlerin dayanımını artırıcı katkı maddesi üretiminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

Huntit kararlı olmayan karbonatlı bir mineral olduğu için, doğada manyezit ve dolomite oranla daha az miktarda bulunmaktadır. Çünkü huntit, manyezit ve dolomit arasında kalan bir geçiş minerali olup genellikle dolomit, manyezit veya hidro-manyezitle beraber bulunmaktadır [16]. Birlikte bulunan bu minerallerden bazıları suda çözünen katyonlar içerir.

Son yıllarda huntitin porselen karo sektöründe feldispatlar ile birlikte kullanıldığında sinterleşme hızını arttırıcı etkisi üzerine araştırmalar yapılmıştır [17]. Hidro-manyezitle beraber bulunan huntitin bir kısmı suda çözünmektedir. Ayrıca huntit, tane boyutu küçük olan, öğünmesi kolay bir malzemedir. Tane boyutunun düşük olmasının etkisiyle diğer bünye bileşenleri ile etkileşime girmesi ve diğer bileşenlerini eritmesi kolaylaşır. Diğer yandan huntitin düşük tane boyutuna sahip olması ve suda çözünmesi reolojiyi olumsuz yönde etkiler ve çamurun vizkozitesini arttırır. Bu da öğütme sonrasında değirmenden havuza çamur boşaltma sırasında çamurun elekten geçmesini zorlaştırır ve çamur boşaltma süresini arttırır. Ayrıca huntit de talka benzer biçimde, yüksek oranlarda kullanıldığında deformasyonu ve pişme küçülmesini arttırır. Tüm bu sebeplerden ötürü bünyede kullanılan huntitin oranının düşük tutulması istenir.

Şekil 3.1.'de magnezyumlu bileşiklere ait DTA eğrileri verilmiştir [18]. Eğrilerde görüldüğü gibi huntit,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  ve  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de iki endotermik pike sahiptir. Bunlardan ilki magnezyum karbonatın bozunması, ikincisi ise kalsiyum karbonatın bozunmasıdır. Ayrıca B eğrisinde yer alan ve bir sulu magnezyum karbonat ( $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ ) olan lansfordit mineralinde  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  civarında geniş bir endotermik pik ve  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  civarında endotermik bir piki takip eden  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  civarında bir ekzotermik pik olduğu görülmektedir. Bu pikler minerallerin tanımlanmasında kullanılmaktadır.



**Şekil 3.1.** A-huntit; B-hidro manyezit; C-hidrokalsit, manyezit; D-stiştit; E-piroaurit; F-brunerit minerallerine ait DTA eğrileri [18]

### 3.5.3. Altere manyezit

Altere manyezitler porselen karolarda sinterleşme hızını arttırmak amacıyla kullanılır. Türkiye’de bulunan ve porselen karo sektöründe kullanılan en önemli altere manyezit kaynaklarından biri Eskişehir kilidir. Eskişehir kilinin bu adla anılmasının önemli bir nedeni tane boyutunun küçük olmasıdır.

Eskişehir kili  $MgCO_3$  esaslı bir hammadde olup ocaktan çıkışında üç kalite olarak satışa sunulmaktadır. Birinci kalite tüvenan Eskişehir kiline ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.5.’de ve fiziksel analiz sonuçları Çizelge 3.6.’da verilmektedir. Eskişehir kilinin kimyasal analiz sonuçlarından hesaplanan rasyonel analizinde % 5,49 kaolinit, % 8,21 kuvars, % 0,93 albit, % 2,07 ortoklas, % 82,23 dolomit ve % 1,06 diğer mineraller bulunmaktadır [19].

**Çizelge 3.5.** Eskişehir kili kimyasal analizi sonuçları [19]

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	K. Z.	TOPLAM
12,75	2,73	0,15	1,43	1,79	39,19	0,11	0,35	41,38	99,88

**Çizelge 3.6.** Eskişehir kili fiziksel analizi sonuçları [19]

Özellik	Miktar
0,0063 mm E.B. (%)	2,06
Rutubet (%)	2,5
Ham dayanım (kgf/cm <sup>2</sup> )	6,77
Kuru küçülme (%)	0,4
Kuru dayanım (%)	31,5
Pişme küçülmesi (%)	19,64
Pişmiş dayanım (kgf/cm <sup>2</sup> )	128,2
Su emme (%)	17,48
Pres genleşmesi (%)	0,26
Fırın sıcaklığı (°C)	1146-1148
Pişme süresi (dk)	45
Isıl genleşme	83,03

#### **3.5.4. Deflokülanlar**

Bu hammaddelerin dışında yer alan su ve deflokülanlar porselen bünye çamuru hazırlama sırasında bünyenin reolojisini ayarlama amacıyla kullanılırlar [1]. Porselen karo bünyelerde kullanılan deflokülanlar arasında NaSiO<sub>3</sub>, STPF (sodyum tripolifosfat) ve çeşitli organik deflokülanlar bulunur.

### **3.6. Porselen Karo Bünye Hammaddeleri Konusunda Yapılan Son Çalışmalar**

Porselen granit karo bünyelerin üretilebilirlikleri ile ilgili olarak günümüze dek yeterli sayıda makale ve yayın yapılmamıştır. Bu durumun temel sebebi porselen granit bünyeli ürünlerin ticari anlamda kaplama malzemeleri üretim grubu içinde yüksek fiyat segmentini oluşturması ve üreticilerin genelde pazar hakimiyetini ya da pazar paylarını arttırmak adına bilimsel anlamda gerçekleştirdikleri veya destekledikleri çalışmaları ortaya koymamaları ile özetlenebilir. Son yıllarda artan rekabet ve teknoloji ile gelişen üretilebilirlik koşulları altında, araştırma ve geliştirme çalışmaları ile farklı konularda (genellikle porselen karoların üretim proses koşullarının iyileştirilmesi, maliyet

sağlayıcı iyileştirmeler ve yeni teknolojik yaklaşımlar olarak sıralanabilir) artan bir hızla daha fazla bilimsel yayınlar ortaya konmuştur. Günümüzde ise kaplama malzemeleri sektöründe yapılan bilimsel çalışmaların büyük bölümü porselen karo yeni üretim teknolojileri, maliyet azaltıcı faaliyetler ve yeni bünye çalışmaları yönündedir.

Sanchez ve arkadaşları [2001] yapmış oldukları çalışmalarında günümüz porselen granit karo üretimi için gerekli olan yüksek pişirim derecesine sahip fırın teknolojisi ihtiyaçlarının üreticiye getirdiği ek kurulum maliyetleri ve üretim sırasında kullanılan yakıtlara bağlı yüksek enerji giderlerini de ele alarak porselen karo pişirim sıcaklıklarının düşürülmesi ile standart ürün gereksinimlerinin karşılanabilirliğini incelemiştir. Seçmiş oldukları standart kullanımda üretimleri yapılan porselen karo kompozisyonlarına uygun oranlarda wollastonit mineralinin eklentisi ile hazırladıkları yeni bünyeleri yaklaşık olarak 35-45 °C'lik sinterleme sıcaklığı azaltılması ile ürün standartlarına uygun olarak üretebilirliğini ortaya koymuşlardır. Wollastonit mineralinin bünyeye eklentisi üzerine yapılan gözlemlerle, wollastonitin neden olduğu diğer bünyesel özellikleri sinterlenmiş bünyede; % su emme ve % içsel kapalı por oranlarındaki azalmalar olarak belirtmişlerdir.

Hernandez ve Rincon [2001], Avrupa' da çok sayıda var olan katı çöp ve atık yakma tesislerinde yanmadan sonra açığa çıkan uçucu ince boyutlu baca külleri ile katı atık sıkma tesislerinden edilen filtre presleme artıklarının kullanımlarının porselen granit karo üretimine uygunluğunu araştırmışlardır. Yakma tesisleri ve katı atık sıkma ile edilen artık ürünler; Al, Ca, Si'un yanında zararlı organik ve ağır metaller içermektedir. Organik katı atıklar filtre tipi presler elekleri ile tutulurlar ve toksin madde içerirler. Çevre ve insan sağlığı bakımından zararlı niteliklere sahip kül ve katı atıkların klasik porselen karo üretiminde kullanılan kil, kuvars ve feldispatın hızlı tek pişirimlerinde ergitici olarak kullanılmış olmaları ile zararlı çevresel atıklar ekonomik olarak değerlendirilmiştir. Katı atıkların % 5-15 arasında değişen oranlarda feldispat minerali yerine kullanılması ile son üründe olması istenilen % su emme ve küçülme değerleri elde edilmiş ve porselen karo bünyeleri içinde bu katı atıklara ekonomik olarak değer kazandırılabilceği ortaya konmuştur.

Dondi ve arkadaşları [2001] porselen granit karo bünyelerine magnezyum silikat eklentisi ile elde edilen yeni bünyenin sinterleşme davranışlarını ve elde ettikleri bünyelerin klasik porselen karo üretimine kıyasla getirebileceği teknolojik avantajları araştırmışlardır. Çalışmalarında kullanılmak üzere üç farklı kompozisyon hazırlamışlardır. İncelenen bu kompozisyonlar; klasik porselen karosu bünye kompozisyonu, bünye içeriğinde sistem ergiticisi olarak kullanılan yoğun feldispatlı bünye kompozisyonu ve iki farklı magnezyum silikat kaynaklı, birbirlerine alternatif talk ve klorit içerikli bünye kompozisyonlarıdır. Kullanılan talk ve klorit oranı bünyedeki feldispat oranı azaltılarak dengelenmiş yani feldispat miktarı azaltılmak suretiyle alternatif iki hammadde bünye kompozisyonuna eklenerek incelenmiştir. Teknolojik olarak standart bünye ile magnezyum eklentili bünyeler karşılaştırılmış ve sinterleme sonrası magnezyum silikat içerikli bünyelerin standart bünyeye oranla daha açık pişirim renklerine sahip oldukları ve sinterlenme süresince yüksek reaktivite değerlerini sağladıkları vurgulanmıştır. Elde edilen bu sonuçların kullanılan yüksek oranlı magnezyum silikat ile (% 10-15) sıvı fazın yüksek sıcaklık viskozite değerlerinin düşük olması nedeniyle oluştuğu belirtilmiştir [5].

Tai, Kimura ve Jinnai [2002] yapmış oldukları deneysel çalışmalarla; plastiklik özelliği bulunmayan hammaddelerin kullanımları ile anortit kristali içeren bünyelerin geliştirdikleri yeni yaklaşımla ek bağlayıcılara gereksinim duyulmadan kuvars, feldispat ve alüminalı çimento içeren kompozisyonlar ile oluşturulabileceğini ortaya koymuşlardır. Şekillendirdikleri deney numunelerinin yaş mukavemetleri alümina çimentosunun feldispatlar ile meydana getirdiği hidrasyon reaksiyonları sonucunda oluşan sertleşmeden dolayı yüksektir. Yaş bünyede feldispat,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_7$ ,  $\alpha$ -kuvars ve az miktarda da  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  yapıları sinterlenmiş bünye kompozisyonunda  $\alpha$ -Kuvars, anortit, cam faz ve az oranda da  $\alpha$ -alümina fazlarını oluşturmuştur. Kristobalit fazının oluşumu % 60 ve daha yüksek oranlı kuvars içeren bünyelerde gözlenmiştir. Feldispatın % 30 kompozisyon karışım değeri için 1300 °C'de 80 MPa eğilme dayanımı elde edilmiş ve alternatif olabilecek bir bünye kompozisyonu ortaya konmuştur [3].

Taşkıran ve arkadaşları [2005] wollastonit, kuvars, Ukrayna kili, alümina ve talk kullanarak laboratuvar şartlarında yeni bir stoneware porselen karo reçetesi hazırlamışlar ve hazırladıkları bünyeleri 1150 ile 1300 °C arasında değişen sıcaklıklarda 3 saat süreyle pişirmişlerdir. Yapılan çalışmada bünyenin 1200 °C'de maksimum küçülmeye sahip olduğu ve su emme değerinin neredeyse % 0 olduğu gözlenmiştir. Numuneler 1225 °C'de sinterlendiğinde küçük porların da kapandığı ve maksimum yığınsal yoğunluğun elde edildiği belirtilmiştir. Yapılan XRD analizleri sonucunda sinterleme sıcaklığı 1150 °C'den 1250 °C'ye 25 °C'lik artışlarla yükseltildiğinde anortit fazının miktarının arttığı, kristobalit ve korund fazı miktarlarının azaldığı ifade edilmiştir. Çalışmanın sonucunda pişmiş mukavemeti ve beyazlığı standart porselen karoya göre oldukça yüksek, ana faz olarak anortit içeren yeni bir porselen karo bünyesi geliştirilmiştir [2].

Özcan [2002] stoneware bünye ve sırlarda kullanılan alternatif kaynaklarla ilgili yaptığı çalışmasında Eskişehir kili ve pomzayı bünye kompozisyonlarında kullanmıştır. Eskişehir kili bünyede % 5 oranında kullanılmış, 1210 °C'de bünye tamamen sinterleşmiş fakat deformasyon oranı istenilenden fazla olduğu için daha fazla deneme yapılmamıştır. Pomza ile yapılan denemelerde ise % su emme oranı standart numuneye göre düşmüş, pişme küçülmesi ve deformasyon oranlarında artış görülmüştür. Bu sonuçların, pomza ilavesinin bünyedeki sıvı faz oranını arttırmamasından kaynaklandığı düşünülmüştür [19].

Çapoğlu ve Messer [2004] düşük kil içerikli yarı saydam beyaz eşya kompozisyonlarında kullanılmak üzere anortit bazlı yeni bir şamot geliştirmek için çalışmışlardır. Araştırmacılar çalışmalarında kireç taşı, alüminyum hidroksit, kuvars, magnezyum karbonat hidroksit pentahidrat kullanarak farklı şamot kompozisyonları oluşturmuş ve 1320 ile 1420 °C arasında değişen sinterleme sıcaklıklarında bu kompozisyonların mikroyapı, küçülme ve yığınsal hacim özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda; % 76 anortit, % 8 müllit ve % 16 camsı faz içeren bir şamotun döner fırınlarda hazırlanabileceği ve bu şamot ile hazırlanan beyaz eşyaların kemik porselene benzer renk davranışı gösterdiği ve sahip olduğu düşük genleşme katsayısı nedeniyle yüksek silika içerikli sırların kullanımına olanak sağladığı belirtilmiştir [20].

Aras ve Demirhan [2006] yaptıkları çalışmada huntit, talk ve sepiyolitli-dolomit toprak alkali ergiticileri içeren seramik bünye kompozisyonları hazırlamış ve bu bünyeleri 900 ile 1350 °C arasında değişen farklı sıcaklıklarda pişirmişlerdir. Çalışma sonucunda huntit ve hidromanyezit içeren bünyelerin 1200-1250 °C arasındaki sıcaklıklarda pişme küçülmelerinin hızla arttığı ve su emmelerinin hızla azaldığı, 1350 °C'de huntitli bünyelerde diopsit, hidromanyezitli bünyelerde anortit fazının oluştuğu kaydedilmiştir [17].

Mukhopadhyay ve arkadaşları [2003] talkın stoneware bünyelerde kullanımı ile ilgili yaptığı çalışmasında ergitici içeren  $Mg^{+2}$  iyonlarının olgunlaşma sıcaklığı ile su emmeyi düşürdüğü, mukavemeti ise arttırdığını ancak pişme aralığını daralttığını belirtmişlerdir. Çalışmada feldispat-kuvars-kil içeren üçlü bir sistemde kırmızı pişen illitik bir kilin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışma kapsamında bir stoneware bünye reçetesi belirlenmiş ve reçeteye bu % 2 ile % 5 arasında değişen oranlarda talk ilave edilmiştir. Bu bünyeler 1050 ile 1250 °C arasında yedi farklı sıcaklıkta pişirilmiştir. Pişmiş bünyelerin pişme küçülmesi, mukavemet, su emme, yığinsal yoğunluk, kapalı su emme miktarı, genleşme katsayıları ve oluşan fazlar incelenmiştir. Çalışma sonucunda talk katkısı ile vitrifikasyon sıcaklıklarında en az 50 °C'lik düşme gözlenmiştir. %3 talk katkısı ile mukavemet değerlerinde belirgin bir artış, su emme ve ısıl genleşme katsayılarında düşüş olmuştur. %3'den fazla talk ilavesinde bu etki tersine dönmüştür ve ısıl genleşme katsayısı camsı faz miktarının artmasından dolayı artmıştır. Müllit fazı oranında herhangi bir değişiklik görülmemiştir. Ancak artık kuvars miktarı azalmıştır [15].

Kara ve Çavaç [2002] daha az saf olan hammaddeleri (özellikle daha fazla demir oksit içeren killer) porselen karo bünyelerde renkte herhangi bir kötüleşme olmadan kullanabilmek için bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada diopsit fazının latis içerisinde demiri çözme özelliğini kullanabilmek için bünyede diopsit fazı oluşturacak bir frit ile reçete hazırlanmıştır. Fritten oluşan diopsit kristalleri daha sonra kuvars, MgO ve CaO'in oluşturacağı diopsit kristalleri için çekirdekleştirici görevi görmüştür. Çalışma sonucunda geleneksel porselen karoya göre beyazlığı ve mukavemeti yüksek bir bünye elde edilmiştir. Beyazlığın yüksek olmasının nedeni demir iyonlarının diopsit latisinde +2 değerlikli magnezyum iyonlarıyla

yer değiştirmesi ve +2 değerlikli demir iyonların renklenmeye yol açmamasına bağlanmıştır [4].

Porselen granit stoneware bünyeler üzerine yapılan çalışmalar artan bir hızla bir çok üretici firma ve araştırma enstitülerinde devam etmektedir. Özetlenen çalışmalardan da görülebileceği gibi geliştirilen porselen karo bünyelerinde elde edilen yüksek dayanım ve kullanım özelliklerini arttırıcı bir çok çalışma sürmektedir.



#### 4. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmada, günümüzde porselen karo reçetelerinde ergitici olarak kullanılan farklı alkali ve toprak alkali oksitleri içeren hammaddelerin sinterlenmiş bünye özelliklerine etkileri araştırılması amaçlanmıştır. Çalışmada bünyede yer alan camsı fazın Seger formülünde  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  oranları azaltılarak  $\text{MgO}$  ve  $\text{CaO}$  oranları artırılmış ve bu değişikliklerin pişmiş bünye özelliklerine etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda Seger formülleri yardımıyla farklı alkali ve toprak alkali oksit oranlarına sahip bünye reçeteleri hazırlanmış ve özellikle Nazilli-Bozdoğan bölgesinde bulunan ve % 6,5  $\text{CaO}$  içeren bir plajiyoklasın porselen karo bünye reçetesinde kullanımı araştırılmış ve kullanımının getirdiği avantaj ve dezavantajlar incelenmiştir. Yüksek maliyetli flote feldispat yerine maliyeti daha düşük olan bu plajiyoklas bünye reçetelerinde kullanılarak düşük maliyetli alternatif porselen karo reçeteleri geliştirmek hedeflenmiştir.

Ayrıca son yıllarda porselen karo bünye reçetelerinde sıklıkla kullanılmakta olan  $\text{MgO}$  bileşikleri araştırılmış ve  $\text{MgO}$  içeren bir bileşik olan huntitin ( $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$ ) ergitici olarak bünyede kullanımının sağlanması amaçlanmıştır.

## **5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **5.1. Kullanılan Cihazlar**

Hammadde tartımında Ohaus Adventurer ARA 520 tek kefeli terazi, öğütme işlemlerinde 500 g kuru madde kapasiteli laboratuvar tipi alümina bilyalı porselen değirmen kullanılmıştır. Hazırlanan çamurlar Memmert UM 800 etüvde kurutularak tokmakla ezilerek toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen çamurlar sprey ile elde su püskürtülerek %5 oranında nemlendirilmiştir. Çamurların reolojik davranışları Brookfield viskozimetresi ile incelenmiştir. Numuneler maksimum sıcaklığı 1300 °C olan Nabertherm Ceramotherm LS 12/13 laboratuvar tipi programlanabilir hızlı pişirim fırınında sinterlenmiştir. Kullanılan plajiyoklasın ısıl davranışlarının incelenmesinde Leica marka 1750 °C sıcaklığa çıkabilen ısı mikroskobu, Netsch 402 EP dilatometre ve Netsch 409 DTA – TGA (diferansiyel termal analiz – termogravimetrik analiz) cihazı ve Nabertherm LH 15/13 gradyent fırın kullanılmıştır. Malzemelerin tane boyut dağılımları Coulter Multisizer-Multisizer II cihazı ve elek setleri ve Kaleteknik BGRC 500/3/F AA titreşimli elek ile ölçülmüştür. Panalytical-X’Pert Pro MPD X-ışınları difraktometre cihazı ile faz analizi yapılmıştır. Ürünlerin renk değerleri Minolta CR 300 renk ölçüm cihazı ile, ham ve pişmiş ürünlerin mukavemet değerleri sırasıyla Netsch 552-/Mekanik ve Gabrielli CRAB424 cihazları ile, % pişme küçülmesi ölçümleri Mitutoyo CD-15CP elektronik kumpas ile ve su emme değerleri ise su emme kabı kullanılarak ölçülmüştür.

### **5.2. Bünye Hazırlama İşlemleri**

#### **5.2.1. Karıştırma ve öğütme**

Homojen yapıda bir seramik toz karışımının elde edilmesi için porselen granit bünyesini oluşturan hammaddeler uygun miktarlarda tartılarak öğütücü bilyalı değirmende sulu ortamda karıştırılmıştır. Karıştırma/Öğütme işlemleri için kullanılan bilyalar 10-20 mm çapında yüksek yoğunluklu sinterlenmiş alümina

bilyalar olup 1 kg'lık toz karışımı için yaklaşık 1,2 kg saf su ve 1,2 kg bilya kullanılmıştır.

Hammaddelerin rutubet oranları hesaplandıktan sonra reçetede kullanılması gereken hammadde miktarları hesaplanıp tartımları yapılarak hazırlanan porselen karo kompozisyonları, % 66 katı oranında, çamur bileşimine göre minimum viskozite değerinin elde edildiği sodyum silikat (% 0,5-% 0,8) oranı ile 45 µm'lik elek bakiyesi ölçülerek elek bakiyesi en fazla % 1,5 olana kadar öğütülmüştür.

### **5.2.2. Kurutma**

Kurutma işlemi 110 °C'ye ayarlanmış etüvde hazırlanan kompozisyonların 24 saat süre ile bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

### **5.2.3. Rutubet verme**

Uygulanan kurutma işlemi ile elde edilmiş bünyeyi oluşturan seramik tozları, tokmak ile olası topaklanmaların açılması için tekrar bir kuru öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Endüstriyel uygulamalarda püskürtmeli kurutucu ile oluşturulan ve uygun kuru presleme yapılabirliği için ihtiyaç duyulan yaklaşık % 5,5 granül rutubet değerinin ve uygun granül şeklinin sağlanabilmesi için kuru öğütme işlemli seramik tozlara pulvarize su uygulanmış, 1 mm açıklıklı çelik elek yardımıyla elenerek uygun granül şekli kazandırılmıştır. Memmert marka elektronik rutubet ölçüm cihazı ile rutubet kontrolleri yapılmış ve uygun rutubet değerinde torbalara alınıp karıştırılarak rutubet homojenitesi sağlanmıştır.

### **5.2.4. Şekillendirme**

Nemlendirilen tozlar nemin homojen olarak dağılımı için iki gün poşetlerde bekletilmiştir. Değişik şartlarda elde edilen bünyelerin sinterleme davranışı, hazırlanan pelet numuneler ve eğilme mukavemet davranışı da dikkörtgen kesitli çubuk numuneler üzerinden çalışılmıştır. Presleme basıncı

olarak endüstriyel uygulamalarda ulaşılabilir pratik değer olan yaklaşık 30 MPa basınç uygulanmıştır. 25'er g tartılan granüller 50 mm çapında silindirik diskler şeklinde preslenmiştir.

### **5.2.5. Sinterleme**

Preslenen ve daha sonra etüvde kurutulan numuneler hem endüstriyel şartlara uygun olarak hızlı pişirim fırınlarında hem de endüstriyel fırınlarda sinterlenmiştir. Hızlı pişirim fırınında, numuneler 1180-1230 °C aralığında 10 °C'lik aralıklar ile farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Numuneler sinterleme sırasında herhangi bir şekil bozulmasını engellemek amacıyla refrakter plakalar üzerinde sinterlenmiştir.

### **5.3. Sinterleme Davranışı ve Malzeme Karakterizasyonu**

Sinterleme çalışmasında her bir sinterleme sıcaklığı için 3'er adet pelet numunesi hazırlanmıştır. Pelet şekilli numuneler üzerinden % şişme küçülmesi ve % su emme oranları tespit edildikten sonra aynı numuneler beyazlık ölçümü ve mikro yapıdaki fazların tespiti için kullanılmıştır.

#### **5.3.1. Pişme küçülmesi oranının tespiti**

Farklı şartlarda hazırlanmış bünyelerin sinterleme sırasında gösterecekleri boyut değişimi; pelet numunelerin sinterleme öncesi ve sonrasında çaplarının ölçülmesi ve bu değerlerin Eşitlik 3.2'de verilen formülde yerine koyarak hesaplanması ile tespit edilmiştir.

$$\% \text{ Pişme küçülmesi} = \frac{\text{Sinterleme öncesi çap} - \text{Sinterleme sonrası çap}}{\text{Sinterleme öncesi çap}} \times 100 \quad (5.1)$$

Peletlerin sinterleme öncesi çapları şekillendirme için kullanılan kalıbın iç çapı olarak kabul edilmiştir. Sinterlenmiş peletlerin çap değerleri her bir pelet için birbirinden farklı dört noktanın değeri alınarak ortalama çap değeri hesaplanmıştır.

### 5.3.2. Su emme oranının tespiti

Sinterlenmiş peletlerin açık porozite içerip içermediği su emme testi ile tespit edilir. Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi porselen granit karoların su emme değerinin %0,5'in altında olması gerekir. Bu çalışmada geliştirilen anortit bazlı yeni porselen granit karo bünyesinin su emme özelliğinin ortaya çıkarılması için sinterlenmiş peletler üzerinden su emme testi gerçekleştirilmiştir. Su emme değerleri standart test (EN 99) gereğince sinterlenmiş numunelerin kuru ağırlıkları ölçülüp, kaynar su içerisinde 2 saat kaynatılıp, kendi halinde 24 saat süresince soğutmaya bırakıldıktan sonra yaş ağırlıklarının tespit edilmesi ve yaş ve kuru ağırlık değerlerinin aşağıdaki Eşitlik 3.3'de verilen formülde yerine konulması ile su emme değerleri tespit edilmiştir.

$$\% \text{ Su emme} = \frac{\text{Yaş ağırlık} - \text{Kuru ağırlık}}{\text{Kuru ağırlık}} \times 100 \quad (5.2)$$

### 5.3.3. DTA çalışmaları

Deneylerde kullanılan huntitte meydana gelen reaksiyonların tespiti için 10 °C/dak ısıtma hızı kullanılarak 20 °C ile 1200 °C arasında numunenin DTA/TG analizi yapılmıştır.

### 5.3.4. Dilatometre analizi

Sinterlenmiş uygun sonuçlar elde edilen porselen karo bünyelerin lineer ısıl genleşme katsayılarının tespitinde dilatometre kullanılmıştır. Numunelerin

genleşme katsayıları 5 °C/dak ısıtma hızıyla 20 °C ile 1000 °C arasında ölçülmüştür.

### **5.3.5. Isı mikroskobu çalışmaları**

Deneyleerde kullanılan plajiyoklasın erime davranışının belirlenmesi için 10 °C/dak ısıtma hızında 20-1450 °C arasında numuneler incelenmiştir.

### **5.3.6. XRD ve XRF çalışmaları**

Kullanılan hammaddelerin ve pişmiş bünyelerin kimyasal analizi tüp potansiyeli 40 kV ve akımı 40 mA olan ARL 9400 Sequential XRF spektrometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan plajiyoklasın ve hazırlanan porselen karolarda sinterleme sonucu oluşan fazların analizi tüp potansiyeli 40kV akımı ve 43 mA (Cu LFF) ile oluşturulan X-ışını difraksiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler 0,053 tarama hızı ile 3-70° ve 2θ aralıkta tarama işlemine tabi tutulmuşlardır.

### **5.3.7. Renk ölçümü**

Işık, gözle görünür bir elektromanyetik ışın demetidir ve beyaz ışık dalga boyu 400 nm'deki mor ışıktan 700 nm'deki kırmızı ışığa kadar tüm dalga boylarına sahiptir. Renkler görülebilir ışık yansımalarının bir ürünüdür. Gözleyen renkleri algılaması, ışık kaynağına ve ışığın nesne üzerinden kırınımına uğrayarak oluşan geri yansımaya bağlıdır. Bir başka ifade şekli ile renklerin sayısal ölçümünde standartlar gereklidir ve bu standartlarda gözleyen ile aydınlatma kaynağının tanımlanmasına ihtiyaç duyulur. CIE, Commission Internationale de l'Eclairage 1931 yılında üç temel renk olan kırmızı, mavi ve yeşil renkler için aydınlanma ve gözleyenin algılamasına bağlı eğrisel renk standartları oluşturmuştur.

Bir ürününün rengi o ürünün a\* ve b\* olarak adlandırılan iki kromaforik (renksellik) koordinatının ve parlaklık faktörünün, L\*, belirlenmesiyle

tanımlanabilir.  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , sistemi Uluslararası Komisyonun (CIE, Commission Internationale de l'Eclairage, 1976) belirlediği bir çok renk sistemlerinden biridir. Bu çalışma için  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , sistemi seçilmiştir, çünkü Billmeyer ve Saltzman'a, (1966) göre bu sistem insan gözü tarafından algılanan rengi en iyi şekilde ölçer [13]. Pişmiş hammaddelerin ve bünyelerin renk değerleri, a ve b kromaforun koordinatları ve beyazlık değeri  $L^*$  nin belirlenmesi yöntemiyle ölçülmüştür.

#### **5.4. Camsı Faz Seger Formülü Hesaplama Çalışmaları**

Deneysel çalışmalarda hazırlanan porselen karo bünye reçetelerinde yer alan fazların oranları % 60 camsı faz, % 25 serbest kuvars ve % 15 müllit [21] olarak kabul edilmiştir. Hammaddelerin kimyasal analizleri kullanılarak, reçetede yer alan hammaddelerin oranlarına göre bünyenin kimyasal analizi hesaplanmıştır. % 25 serbest kuvars ve % 15 müllit fazlarına karşılık gelen alümina ve silisyum oksit miktarları ( $Al_2O_3$ : % 10,77  $SiO_2$ : % 29,23), hesaplanan kimyasal analizde yer alan  $Al_2O_3$  ve  $SiO_2$  değerlerinden çıkartılmıştır. Bu işlemden sonra kalan oksit miktarları 100/60 ile çarpılarak camsı fazın kimyasal analizi elde edilmiştir. Hesaplamalar Microsoft Office Excel programında hazırlanan bir formül yardımıyla yapılmıştır.

Çalışmada bünye hazırlama işlemini yönlendirmek için bu yöntemin kullanılmasının nedeni, özellikle ergitici oksitler ile ilgili yapılan değişikliklerde, birbirinin yerine kullanılacak oksitlerin atom sayılarının birebir değiştirilmek istenmesidir. Reçete hesaplamalarında hammadde oranlarında % ağırlık cinsinden değişiklik yapıldığı zaman atomlar birebir değişmemektedir. Ancak Seger formülleri kullanılarak reçete hesaplamaları yapıldığında özellikle ergitici oranları mol bazında ve dolayısıyla atom bazında birebir değiştirilebilmektedir.

## 6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

### 6.1. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu

Bu çalışmada, beyazlığı yüksek porselen karo ürünler, farklı alkali ve toprak alkali oksit oranlarına sahip bünye reçeteleri kullanarak standart üretim şartlarında geliştirilmeye çalışılmıştır. Çalışmada Kalemaden End. Hamm. San. ve Tic. A.Ş. envanterinde bulunan; Kil 250 (Ukrayna Kili), Kaolen 185 (Ukrayna Kaoleni), Feldispat 637 (Aydın-Çine), Feldispat 667 (Hindistan), Huntit (Denizli-Acıpayam), Kil 225 (İstanbul-Şile), Kaolen 113 (Balıkesir-Düvertepe) ve Plajiyoklas (Nazilli-Bozdoğan-Altındağ) hammaddeleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda bünye reçetelerinde kullanılan hammaddelerin fiziksel analizleri Çizelge 6.1.'de ve kimyasal analizleri Çizelge 6.2.'de görülmektedir.

**Çizelge 6.1.** Bünye reçetelerinde kullanılan hammaddelerin fiziksel özellikleri

	Feldispat 637	Feldispat 667	Huntit	Kil 250	Kil 225	Kaolen 113	Kaolen 185
Ham rutubet (%)	-	-	-	19,76	15,20	10,34	14,77
Yoğunluk (g/L)	-	-	-	1506	1540	1687	1581
Viskozite (cps)	-	-	-	160	185	180	500
Kuru mukavemet (Kgf/cm <sup>3</sup> )	-	-	-	89,92	83,97	-	-
Pişmiş renk L (1200 °C)	94,85	90,56	97,41	80,21	63,97	89,49	94,85
Pişmiş renk a (1200 °C)	0,71	3,42	0,53	1,7	11,19	3,2	1,08
Pişmiş renk b (1200 °C)	3,18	4,13	2,41	14,66	25,49	4,67	2,98
% Su emme (1200 °C)	-	-	-	0,95	2,15	-	1,28
% Pişme Küçülmesi (1200 °C)	-	-	-	8,10	9,60	9,40	2,20



**Çizelge 6.2.** Bünye reçetelerinde kullanılan hammaddelerin XRF yöntemi ile elde edilmiş kimyasal oksit yüzdeleri

Hammaddeler	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	K.K.
Feldispat 637 (Albit)	67,66	19,92	0,05	0,08	1,18	0,01	9,71	0,59	0,50
Feldispat 667 (Ortoklas)	66,74	17,64	0,04	0,05	0,11	0,18	2,85	11,46	0,55
Plajiyoklas	62,80	23,36	0,16	0,18	6,29	0,01	5,64	0,52	1,03
Huntit	3,58	0,23	0,01	0,19	8,60	36,74	0,12	0,01	50,50
Kil 250	57,18	28,84	1,33	1,01	0,23	0,37	0,29	2,81	7,55
Kaolen 185	65,07	23,97	0,48	0,25	0,50	0,08	0,38	0,43	8,90
Kil 225	8,72	58,55	25,76	1,10	3,06	0,18	0,39	0,01	2,43
Kaolen 113	8,91	67,78	22,31	0,40	0,72	0,30	0,01	0,01	0,26

### 6.1.1. Plajiyoklasın karakterizasyonu

Çizelge 6.1.'de kimyasal analizi verilen plajiyoklasın kimyasal analizinden hesaplanan rasyonel analizi Çizelge 6.3.'de, 1129 °C ile 1302 °C arasındaki sıcaklıklardaki pişme davranışı ise Çizelge 6.4.'de görülmektedir.

**Çizelge 6.3.** Kullanılan plajiyoklasın rasyonel analizi

Mineral Cinsi	% Oranı
Albit	47,80
Ortoklas	3,08
Anortit	31,29
Kaolen	6,75
Kuvars	11,08

Çizelge 6.3.'de görüldüğü gibi kullanılan plajiyoklas rasyonel analize göre yaklaşık % 50 albit ve % 30 anortit içermektedir. Çizelge 3.1.'de verilen plajiyoklasların oluşturduğu izomorf seriye göre bu malzeme andezin sınıfına dahil bir plajiyoklastır.

Kullanılan plajiyoklas ve albitin ham olarak yapılan XRD analizi şekil 6.1.'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere albitin XRD grafiğinde albit,

kuvars ve muskovit fazları bulunurken, plajiyoklasın grafiğinde albit ((Na,Ca)Al(Si,Al)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), zoisit, muskovit ve kuvars fazları bulunmaktadır. Zoisit, oluşumu bakımından feldispatlarla birlikte bulunan bir kalsiyum-alümino silikat mineralidir. Epidot grubuna dahil bir mineraldir. Zoisit kristal yapısında Ca<sup>+2</sup> iyonları dış atomlar şeklinde yer almaktadır. Zoisit yapısındaki Ca<sup>+2</sup> iyonlarının bir kısmının albit yapısındaki Na<sup>+</sup> iyonlarının yerine geçerek bu plajiyoklasın oluştuğu düşünülmektedir.

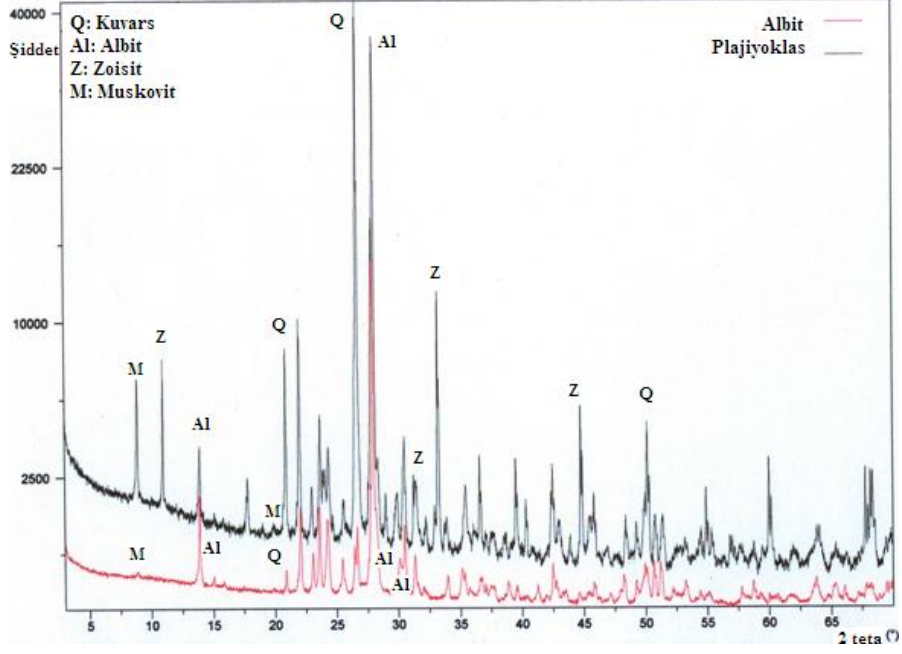
**Çizelge 6.4.** Plajiyoklasın su emme ve renk ölçümü testleri

Sıcaklık (°C)	% Su Emme	Kromatik koordinatlar		
		L	a	b
1129	Pişmemiş	95,98	0,22	4,64
1146	Pişmemiş	95,89	0,19	4,79
1162	Pişmemiş	95,88	0,13	4,91
1178	Pişmemiş	95,67	0,12	5,03
1193	24,95	95,62	0,12	5,06
1208	24,35	95,28	0,18	5,01
1223	23,35	95,08	0,21	4,94
1237	22,55	94,63	0,23	5,17
1251	20,90	94,27	0,15	4,79
1265	19,45	94,54	-0,03	4,19
1279	17,20	94,62	-0,15	3,93
1292	13,65	94,05	-0,26	4,10
1294	9,35	93,18	-0,42	4,39
1297	2,60	90,98	-0,42	5,00
1300	0,35	89,17	-0,46	5,39
1302	0,30	89,00	-0,48	5,35

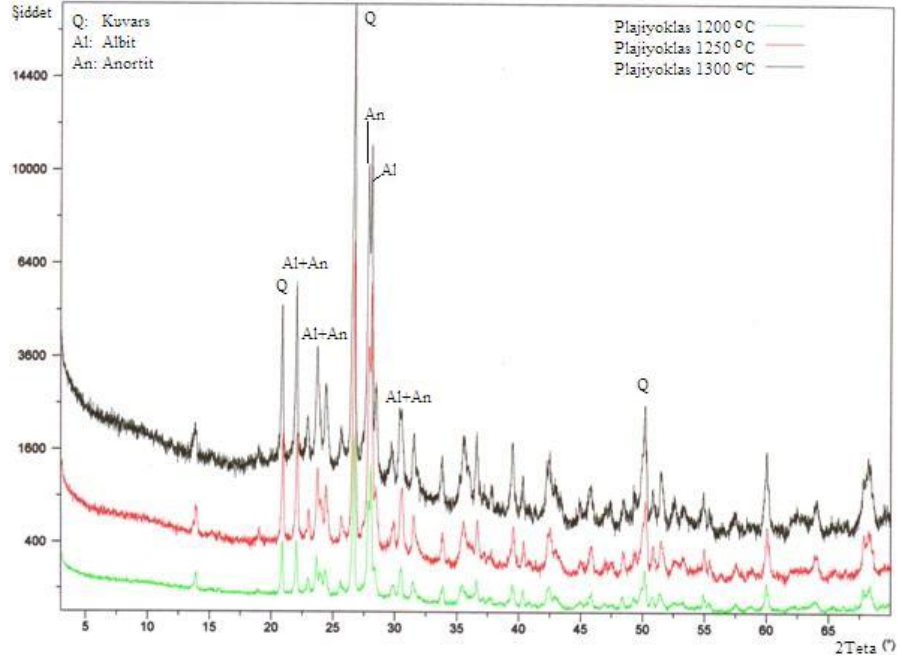
Hızlı pişirim fırınında 1200 °C, 1250 °C ve 1300 °C sıcaklıklarda 48 dakika süre 3 farklı sıcaklıkta pişen bu plajiyoklasın içerdiği fazların x-ışınları difraksiyon paterni Şekil 6.2.'de ve Şekil 6.3.'de görülmektedir. Yapılan XRD analizi sonucunda numunelerde kuvars ve kalsiyum düzenli albit (Albite, calcian ordered) ve anortit fazları tespit edilmiştir.

Şekil 6.3.'de albit ve anortit fazları ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. şekillerden de anlaşılacağı üzere kullanılan plajiyoklas bu sıcaklıklar arasında kararlı bir yapıya sahiptir ve herhangi bir faz dönüşümü olmadığı gözlenmektedir. Kantitatif analiz için kullanılan X'Pert Highscore Plus programında en yüksek anortit oranı 1300 °C'de görülmüştür. Malzemenin kararlı yapısından dolayı

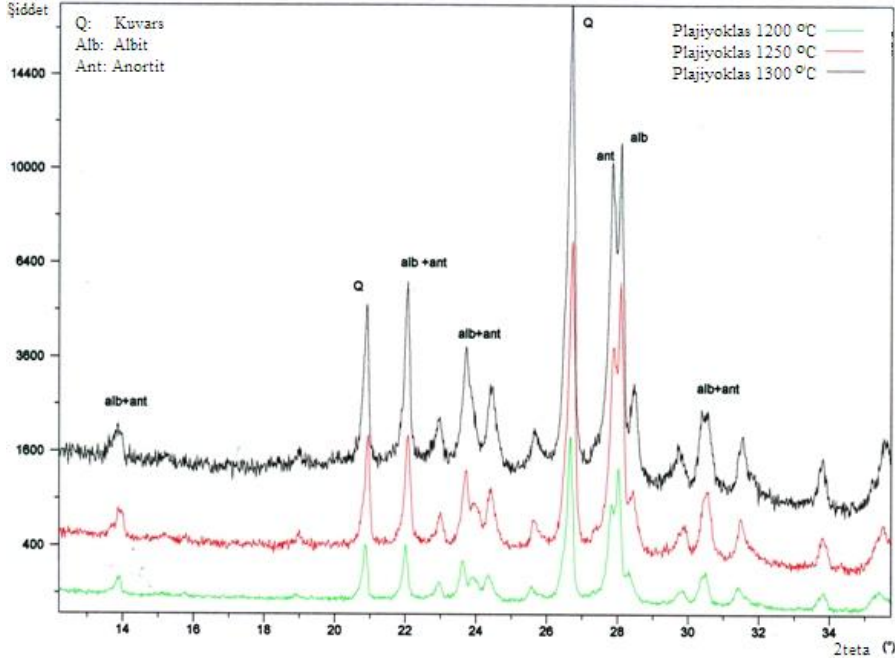
1300 °C'de pişirilen numunenin soğuma sonrasındaki kristalleşme oranının daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 6.1. Albit ve plajiyoklasın karşılaştırmalı XRD analiz sonuçları

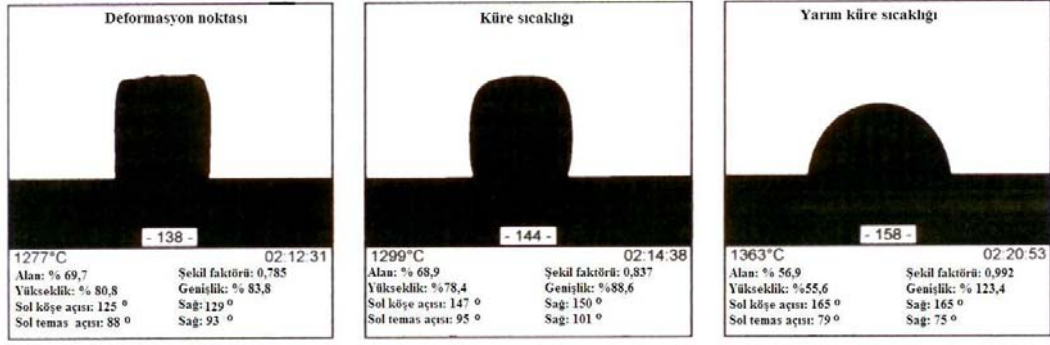


Şekil 6.2. Hızlı pişirim fırınında 1200 °C, 1250 °C ve 1300 °C sıcaklıklarda 48 dakika süreyle 3 farklı sıcaklıkta pişen plajiyoklasın içerdiği fazların x-ışınları difraksiyon paterni



**Şekil 6.3.** Hızlı pişirim fırınında 1200 °C, 1250 °C ve 1300 °C sıcaklıklarda 48 dakika süre 3 farklı sıcaklıkta pişen plajiyoklasın 13-35 ° arasındaki detaylı XRD analizi

Plajiyoklasın erime davranışını incelemek ve kullanılan albit ile ısıl davranışları açısından farklarını ortaya koyabilmek amacıyla plajiyoklas ve Feldispat 637'nin ısı mikroskobu analizi yapılmıştır. Albitin ısı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.4.'de, plajiyoklasın analiz sonucu ise Şekil 6.5.'de görülmektedir. Şekillerden de görülebileceği gibi Feldispat 637'nin deformasyon sıcaklığı 1277 °C, küre sıcaklığı 1299 °C ve yarım küre sıcaklığı 1363 °C olarak ölçülmüştür. Plajiyoklasın ise deformasyon sıcaklığı 1339 °C ve küre sıcaklığı 1412 °C'dir ve malzemenin yarım küre sıcaklığı çalışılan sıcaklıktan yüksek olduğu için bu nokta ölçülemediği görülmüştür. Feldispat 637 ve plajiyoklasın ait değerler karşılaştırıldığında plajiyoklasın deformasyon ve küre sıcaklıklarının Feldispat 637'nin değerlerine göre çok daha yüksek olduğu ve dolayısıyla plajiyoklasın daha refrakter bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Plajiyoklasın albite göre daha refrakter bir yapıda olmasının nedeni içerdiği anortitin yüksek sıcaklıkta ergimesidir. XRD grafiklerinde tüm piklerin işaretlenmediği ve fazların şiddetli piklerinin grafik üzerinde işaretlendiğine dikkat edilmelidir.



Şekil 6.4. Plajiyoklasın ısı mikroskobu analizi



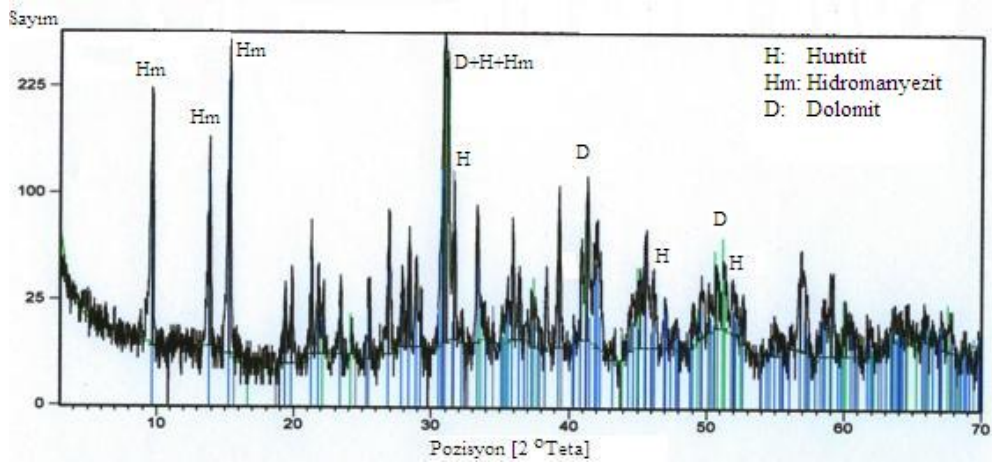
Şekil 6.5. Feldspat 637 ısı mikroskobu analizi

### 6.1.2. Huntitin karakterizasyonu

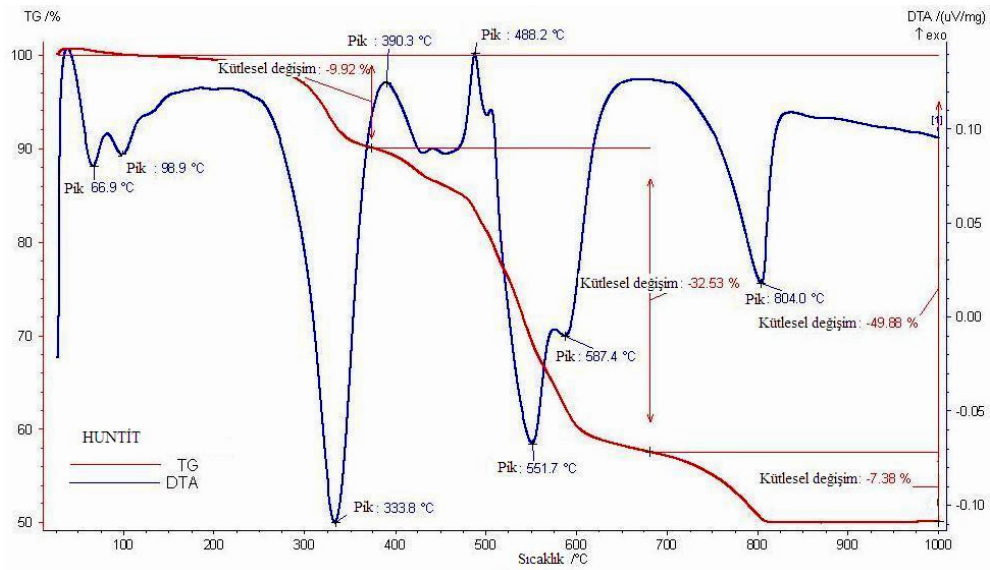
Öncelikle huntitin içerdiği fazları görebilmek amacıyla huntitin ham olarak XRD analizi yapılmıştır. Huntitin XRD grafiği Şekil 6.6.'da gösterilmektedir. Kullanılan malzemenin huntit, hidromanyezit ve dolomit fazlarını içerdiği şekildeki XRD grafiğinden görülmektedir.

Kullanılan huntitin, 10 °C/dak ısıtma hızı kullanılarak 20 °C ile 1200 °C arasında yapılan DTA ve TGA analizi Şekil 6.7.'de yer almaktadır. Grafik incelendiği zaman DTA eğrisinde 333,8 °C'deki ısı alan pik ile birlikte TGA eğrisinde aynı sıcaklıkta % 9,92'lik bir kütle kaybı olduğu görülmektedir. Huntitin faz analizine tekrar göz atıldığında bu pikin ve kütle kaybının malzemenin yapısındaki hidromanyezitten ( $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ ) kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sıcaklıkta bünyeden kristal suyun uzaklaştığı düşünülebilir. Ayrıca daha önce Şekil 3.1.'de yer alan DTA grafiğinde hidromanyezitin 400 °C ile 500 °C

arasındaki eğrileri ile Şekil 6.6.'deki 400 °C ile 500 °C arasındaki eğriler büyük benzerlik göstermektedir. Böylece Şekil 6.7.'de 488,2 °C'deki ekzotermik pikin de hidromanyezite ait olduğu söylenebilir. Bu sıcaklıkta kütle kaybı olmadığı dikkat çekmektedir. Bu nedenle bu sıcaklıkta bir faz dönüşümü olduğu düşünülmektedir. 333,8 °C'deki ısı alan pik ile birlikte TGA eğrisinde aynı sıcaklıkta % 9,92'lik kütle kaybının hidromanyezitte bulunan H<sub>2</sub>O'nun ayrışmasından kaynaklandığı düşünülerek, hidromanyezitin formülünden bu malzemenin içerisinde yaklaşık % 20 hidromanyezit olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 6.6. Huntitin XRD grafiği



Şekil 6.7. Huntitin DTA ve TGA analizi

DTA eğrisinde 551,7 °C ve 587,4 °C’de iki adet endotermik pik olduğu görülmektedir. Bu pikler ile birlikte aynı sıcaklıklarda TGA eğrisinde % 32,53’lük ağırlık kaybı dikkat çekmektedir. Bu sıcaklıklarda malzemede bulunan huntit, hidromanyezit ve dolomitin  $MgCO_3$ ’ı bozunarak malzemedan  $CO_2$  çıkışı olmaktadır. Malzemede % 19,18 hidromanyezit olduğu önceki aşamada hesaplanmıştır. Dolayısıyla malzemede hidromanyezitte bulunan  $MgCO_3$ ’tan ayrılan  $CO_2$  oranı % 4,85’dir. Bu oran % 32,53’den çıkartıldığında huntit ve dolomitin içerisindeki  $MgCO_3$ ’tan ayrılan  $CO_2$  oranı elde edilir. Bu oran % 27,68’dir. Gerekli hesaplamalar yapıldığında malzemenin içerisinde yer alan huntit ve dolomitte % 52,84  $MgCO_3$  olduğu anlaşılmaktadır. DTA eğrisindeki 551,7 °C’deki pikin huntit + dolomitteki  $MgCO_3$ ’ün ayrışmasından ve 587,4 °C’deki pikin hidromanyezitteki  $MgCO_3$ ’ün ayrışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Son olarak DTA eğrisinde 804 °C’de bir endotermik DTA piki ve aynı sıcaklıkta TGA eğrisinde % 7,38’lik bir kütle kaybı olduğu görülmektedir. Bu değişimler malzemede yer alan huntit ve dolomitin  $CaCO_3$ ’ının bozunmasından kaynaklanmaktadır. Bu sıcaklıkta  $CaCO_3$  bozunarak  $CO_2$  açığa çıkmaktadır.  $CaCO_3$ ’dan % 7,38  $CO_2$  çıkışı olması için malzemede % 16,77  $CaCO_3$  olması gerekmektedir.

Bu hesaplamalar sonucunda bu malzemenin içerisinde yaklaşık % 20 hidromanyezit ve % 80 huntit + dolomit bulunduğu anlaşılmaktadır. Huntitin kimyasal formülünde ( $3MgCO_3.CaCO_3$ ) 3 mol  $MgCO_3$ ’e karşılık 1 mol  $CaCO_3$  yer almaktadır. Huntitin kimyasal formülü de göz önüne alınarak TGA sonuçları değerlendirildiğinde malzemenin içindeki dolomit oranının düşük olduğu ve huntit oranının % 80’e yakın olduğu anlaşılmaktadır. TGA eğrisindeki toplam kütle kaybı % 49,83 olarak ölçülmüştür. Bu oran Çizelge 6.2.’de yer alan huntitin kimyasal analiz sonucundaki % 50,50’lik ateş zayıtı oranı ile örtüşmektedir. Huntitin kimyasal analizi ve DTA-TGA analizi birlikte değerlendirildiğinde malzemenin içinde yaklaşık olarak % 20 hidromanyezit, % 76 huntit ve % 4 kuvars minerali bulunduğu hesaplamalar sonucunda ortaya çıkmaktadır.

## 6.2. Başlangıç Kompozisyonunun Seçimi

Porselen karo sektöründe beyaz bünye elde etmek için genellikle kullanılan ve pişmiş beyazlıkları yüksek olan Ukrayna kili, Ukrayna kaoleni ve flote edilmiş albit hammaddeleri kullanılarak çalışmaları yönlendirmesi amacıyla bir beyaz porselen karo bünye reçetesi oluşturulmuştur. Geleneksel porselen karo sektöründe üretim yapan firmaların kullandığı hammadde oranlarına uygun olarak % 40 Kil 250 (Ukrayna kili), % 20 Kaolen 185 (Ukrayna Kaoleni) ve % 40 Feldispat 637 (flote albit) kullanılarak bir başlangıç bünyesi hazırlanmıştır. Bu bünyenin Bölüm 5.4.'de anlatılan yöntem kullanılarak hesaplanan cam faz oksit bileşimi Çizelge 6.5.'de, ve bünyenin çeşitli fiziksel analiz sonuçları da Çizelge 6.6.'da yer almaktadır.

**Çizelge 6.5.** Referans bünye KMP01 cam fazında yer alan oksit oranları

Bünye bileşenleri	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
% Oranı	7,26	2,57	0,30	1,18	25,32	63,37

Bu bünyenin cam fazının Seger formülü aşağıdaki gibidir. Seger formülünde görülen düşük miktarlardaki K<sub>2</sub>O, MgO ve CaO hammaddelerin içerisinde bulunan safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Bu bünyede K<sub>2</sub>O, MgO ve CaO kaynağı olarak herhangi bir hammadde kullanılmamıştır.

KMP01	0,68 Na <sub>2</sub> O					
	0,16 K <sub>2</sub> O	1,43 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6,10 SiO <sub>2</sub>		
	0,04 MgO					
	0,12 CaO					

Çizelge 6.6.'de görüldüğü gibi, 1200 °C' de pişen bu bünyenin % su emme ve % pişme küçülmesi değerleri porselen karo üretim şartlarına uygun değerlerdedir. Ayrıca beyazlık değeri de (L) porselen karolar için yüksek sayılabilecek bir değer olan 80, 81 olarak ölçülmüştür.



**Çizelge 6.6.** Referans bünye KMP01'e ait su emme, pişme küçülmesi ve kromatik koordinatları

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	% Pişme küçülmesi	% Su emme	Kromatik koordinatlar		
			L	a	b
1180	6,43	2,05	83,57	2,01	12,05
1190	6,90	1,07	82,68	1,79	11,99
1200	7,50	0,22	80,81	1,38	12,16
1210	7,61	0,22	80,05	1,36	12,44

Bu sonuçlar doğrultusunda % 40 Kil 250 (Ukrayna kili), % 20 Kaolen 185 (Ukrayna Kaoleni) ve % 40 Feldispat 637 (flote albit) içeren bu bünye referans olarak kabul edilmiş ve bünyeye KMP01 (Kalemaden Porselen Karo 01) kodu verilmiştir.

### 6.3. Bünye Geliştirme Çalışmaları

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda bünye geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Çalışmanın ilk aşamalarında KMP01 bünyesi içindeki camsı fazın Seger formülünde  $Al_2O_3$  ve  $SiO_2$  oranları değiştirilmeden ergitici oksit oranları değiştirilmiş ve bu değişimlerin sinterlenmiş ürün özelliklerine etkileri incelenmiştir. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında bazı durumlarda Seger formülünde  $Al_2O_3$  ve  $SiO_2$  oranlarını azaltma gereği duyulmuştur. Geliştirilen bünye reçeteleri Çizelge 6.7.'de, bu reçetelerin camsı faz içerisindeki oksit yüzdeleri Çizelge 6.8.'de verilmektedir.

Çizelgelerden de görüleceği gibi bünye reçetelerinin değişimiyle cam faz içinde yer alan  $Al_2O_3$  ve  $SiO_2$  oranları kütsel olarak çok fazla değişmeden belli sınırlar içerisinde gidip gelmekte, asıl değişim ergitici oksitlerin oranlarında olmaktadır. Cavalcante ve arkadaşları [21] camsı fazın özelliklerinin ergitici oksit oranlarına uygun olarak değiştiğini yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir.

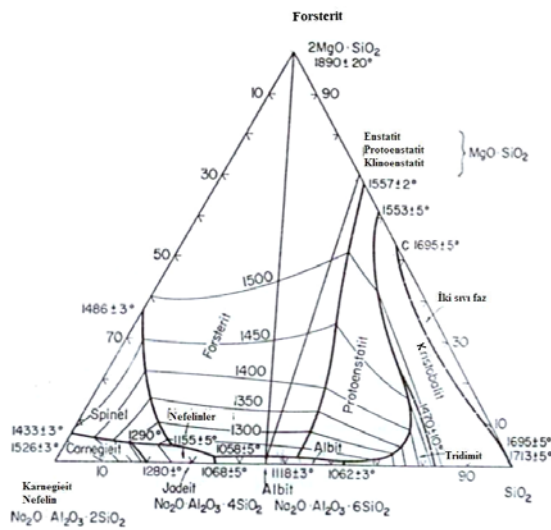
Geliştirilen reçetelerin seger formülleri ve fiziksel analiz sonuçları ilerleyen bölümlerde ayrıntılı bir biçimde verilmektedir.

KMP01 referans bünyesinin cam fazının segerindeki alkali oksit oranı toplamı 0,84' dür. KMP01 bünyesinin cam fazında bulunan  $K_2O$ , kil

minerallerinden ve diğer bileşenlerden gelmektedir. Bir sonraki aşamada alkali oksit toplamı ve diğer oranlar fazla değiştirilmeden Na<sub>2</sub>O oranı azaltılıp K<sub>2</sub>O oranı arttırılacak şekilde iki reçete geliştirilmiştir. K<sub>2</sub>O oranını arttırmak amacıyla bünyeye bir ortoklas olan Feldispat 667 ilave edilmiştir. Bu reçeteler KMP02 ve KMP03 olarak adlandırılmıştır.

Başlangıçta sadece albit (Feldispat 637) içeren referans bünyede albit yerine bir miktar ortoklas (Feldispat 667) girilerek Çizelge 6.5.'da görülen KMP02 reçetesi oluşturulmuştur. KMP02 reçetesinin cam fazında Na<sub>2</sub>O oranı K<sub>2</sub>O oranına eşitken, KMP03 reçetesinde albit tamamen reçeteden çıkartılıp Na<sub>2</sub>O oranı minimuma indirilmiş ve reçetede yerine ortoklas girilip K<sub>2</sub>O oranı, alümina ve silika oranlarını değiştirmeden mümkün olan en yüksek değere getirilmiştir. Ayrıca reçete geliştirme çalışmaları sırasında çeşitli faz diyagramlarından yararlanılmıştır.

Şekil 6.8.'de verilen Na<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>-2MgO.SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminin faz diyagramında [23] yaklaşık olarak % 50 Na<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub> ve % 50 SiO<sub>2</sub> içeren camsı fazın içerisinde düşük bir miktar MgO'in bulunmasının cam faz oluşum sıcaklığını düşürdüğü görülmektedir. Bu da hazırlanacak reçetelerde düşük miktarlarda MgO bulunmasının sinterleşmeyi kolaylaştıracağı anlamına gelmektedir. Geliştirilen reçetelere sinterleme hızının arttırılması amacıyla MgO içeren bir bileşik olan huntit düşük oranlarda ilave edilmiştir.



Şekil 6.8. Na<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>-2MgO.SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sistemine ait faz diyagramı [23]

**Çizelge 6.7.** Bünye reçetelerinde kullanılan hammadde oranları

Reçete kodu	Feldispat 637	Feldispat 667	Plajiyoklas	Huntit	Kaolen 185	Kil 250	Kuvars
KMP01	40	-	-	-	20	40	-
KMP02	18	19	-	0,5	12,5	50	-
KMP03	-	33,5	-	0,5	16	50	-
KMP04	20	-	-	2	20	58	-
KMP05	16,7	-	-	3,3	22	58	-
KMP06	10	-	-	4	35	51	-
KMP07	3,3	-	-	4,5	48,6	43,6	-
KMP08	-	-	-	5,6	60	34,4	-
KMP09	10	10,2	-	2,2	20	57,6	-
KMP10	-	20	-	2,4	20	57,6	-
KMP11	0,35	-	-	5,39	57,39	33,04	3,83
KMP12	-	-	31	3,2	25	35,8	5
KMP13	3,2	-	4,7	6,8	56,2	29,1	-
KMP14	-	-	43	1,2	18	32,8	5
KMP15	5	-	43	2	18	32	-
KMP16	-	-	43	3	18	36	-
KMP17	8	-	43	2	15	32	-
KMP18	33	-	19	3	15	30	-
KMP19	5	-	42,5	2,5	18	32	-
KMP20	5	-	42	3	18	32	-

**Çizelge 6.8.** Bünyelerin camsı fazları içerisindeki oksit bileşimleri

Reçete kodu	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
KMP01	7,26	2,57	0,30	1,18	25,32	63,37
KMP02	6,70	4,45	0,74	0,81	25,67	61,62
KMP03	2,08	9,54	0,79	0,49	25,48	61,59
KMP04	4,02	3,36	1,77	1,18	28,81	60,87
KMP05	3,43	3,37	2,68	1,34	28,91	60,23
KMP06	2,35	3,07	3,15	1,41	28,90	61,13
KMP07	1,20	2,74	3,49	1,45	28,90	62,23
KMP08	0,63	2,32	4,23	1,63	28,17	63,01
KMP09	2,76	5,38	1,94	1,01	28,28	60,62
KMP10	1,49	7,34	2,11	0,85	27,86	60,35
KMP11	0,67	2,22	4,05	1,57	26,12	65,37
KMP12	3,54	2,31	2,42	4,41	24,80	62,52
KMP13	1,67	2,09	5,02	2,40	26,73	62,10
KMP14	4,61	2,17	1,03	5,29	24,42	62,48
KMP15	5,49	2,20	1,56	5,53	25,96	59,26
KMP16	4,69	2,37	2,26	5,65	26,66	58,37
KMP17	5,97	2,20	1,55	5,56	25,62	59,10
KMP18	7,89	2,14	2,20	3,55	23,57	60,65
KMP19	5,46	2,20	1,89	5,57	25,87	59,02
KMP20	5,42	2,20	2,26	5,61	25,78	58,77

KMP02 ve KMP03 reçetelerine ağırlıkça % 0,5 huntit ilave edilmiştir. Bu iki reçetenin Seger formülleri Çizelge 6.9.'da ve fiziksel analiz sonuçları da Çizelge 6.10.'da yer almaktadır.

Çizelge 6.10.'da görüldüğü gibi KMP03, KMP02 reçetesine göre daha yüksek bir sıcaklıkta sinterleşmektedir. Pişme küçülmesi ve beyazlık değerleri açısından önemli bir fark görülmemektedir.

**Çizelge 6.9.** KMP02 ve KMP03 reçetelerinin Seger formülleri

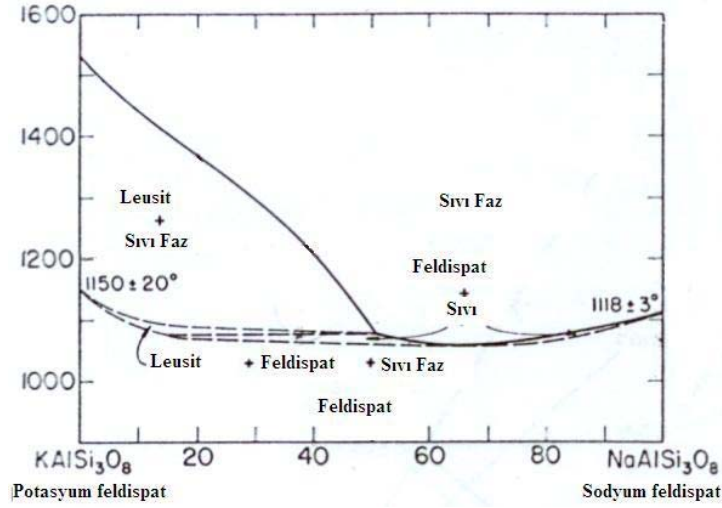
KMP02	0,41 Na <sub>2</sub> O 0,40 K <sub>2</sub> O 0,11 MgO 0,08 CaO	1,43 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,83 SiO <sub>2</sub>
KMP03	0,21 Na <sub>2</sub> O 0,62 K <sub>2</sub> O 0,12 MgO 0,05 CaO	1,52 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,26 SiO <sub>2</sub>

**Çizelge 6.10.** KMP02 ve KMP03 reçeteleri sinterlenmiş ürün fiziksel özellikleri

	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	% Pişme küçülmesi	% Su emme	Kromatik koordinatlar		
				L	a	b
KMP02	1180	7,44	0,13	75,27	3,02	13,64
	1190	7,48	0,09	76,35	3,06	13,59
	1200	7,48	0,00	74,43	1,82	12,94
	1210	7,48	0,04	74,32	2,62	13,84
KMP03	1180	7,05	1,32	80,05	3,63	13,02
	1190	7,34	0,63	80,10	3,58	12,80
	1200	7,24	0,18	76,09	2,24	12,10
	1210	7,42	0,18	76,19	2,51	12,72

Şekil 6.9.'da sodyum feldispat-potasyum feldispat sisteminin faz diyagramı görülmektedir [23]. Faz diyagramı incelendiğinde, sodyum feldispat ve potasyum feldispat sistemde beraber bulduklarında cam faz oluşumu

kolaylaşmaktadır. KMP02 bünyesinin referans ve KMP03 bünyelerine göre daha kolay sinterleşmesinin nedeni KMP02 bünyesinin birbirine yakın mol oranlarında  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$ 'i cam fazında birlikte bulundurmasıdır.



Şekil 6.9. Potasyum feldispat-Sodyum feldispat sistemine ait faz diyagramı [23]

KMP02 ve KMP03 reçetelerinde sinterleşmiş bünyelerin beyazlıklarının referans KMP01 bünyesine göre düşük olduğu görülmektedir. KMP01 bünyesinde feldispat kaynağı olarak albit kullanılırken KMP02'de albit ile ortoklas birlikte kullanılmış ve KMP03'de yalnızca ortoklas kullanılmıştır. Bünye kompozisyonlarında kullanılan flote albitin, ortoklasa göre pişme renginin daha beyaz olması KMP01 bünyesinin KMP02 ve KMP03'den daha beyaz pişmesine neden olmuştur.

### 6.3.1. Cam faz Seger formülünde alkali oksit oranının azaltılması çalışmaları

Bu aşamada, cam faz içerisindeki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  oranlarını değiştirmeden alkali oksit miktarını azaltıp toprak alkali oksit miktarını arttıracak yönde KMP04, KMP05, KMP06, KMP 07 ve KMP08 reçeteleri geliştirilmiştir. Geliştirilen reçetelerde kullanılan hammadde oranları Çizelge 6.7.'de verilmiştir. Bu reçetelerin cam fazlarının Seger formülleri Çizelge 6.11.'de yer almaktadır.

Çizelge 6.11.'de görüldüğü gibi KMP04, KMP05, KMP06, KMP07 ve KMP08 reçetelerinin Seger formüllerindeki alkali oksit/toprak alkali oksit oranları sırasıyla 0,6/0,4; 0,5/0,5; 0,4/0,6; 0,3/0,7 ve 0,2/0,8 olacak şekilde değiştirilmiştir. Çalışmanın bu aşamasında toprak alkali oksit oranı artırılırken, özellikle MgO oranı arttırılmış ve CaO oranının olabildiğince düşük tutulmasına dikkat edilmiştir. Alkali oksit oranları incelendiğinde MgO oranının arttırıldığı reçetelerde Na<sub>2</sub>O oranının düştüğü, K<sub>2</sub>O oranının ise değişmeden kaldığı görülmektedir. Bu reçetelerin cam fazında bulunan K<sub>2</sub>O kil grubu hammaddelerinden gelen safsızlık halindeki K<sub>2</sub>O'tir ve 0,15-0,20 gibi bir oranda sabit olduğu görülmektedir. Bu reçetelerin geliştirilmesindeki amaç MgO oranının artmasının pişmiş bünyenin davranışlarına etkisini görebilmektir. Yapılan değişimlerin bünyelerin sinterlenme davranışlarına etkileri Çizelge 6.12.'de görülmektedir.

**Çizelge 6.11.** KMP04-KMP08 reçetelerinin seger formülleri

KMP04	0,39 Na <sub>2</sub> O 0,22 K <sub>2</sub> O 0,27 MgO 0,13 CaO	1,70 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,12 SiO <sub>2</sub>
KMP05	0,31 Na <sub>2</sub> O 0,20 K <sub>2</sub> O 0,37 MgO 0,13 CaO	1,55 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,49 SiO <sub>2</sub>
KMP06	0,22 Na <sub>2</sub> O 0,19 K <sub>2</sub> O 0,45 MgO 0,14 CaO	1,63 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,84 SiO <sub>2</sub>
KMP07	0,12 Na <sub>2</sub> O 0,18 K <sub>2</sub> O 0,54 MgO 0,16 CaO	1,75 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,42 SiO <sub>2</sub>
KMP08	0,06 Na <sub>2</sub> O 0,15 K <sub>2</sub> O 0,62 MgO 0,17 CaO	1,62 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,18 SiO <sub>2</sub>

**Çizelge 6.12.** KMP04-KMP08 reçeteleri sinterlenmiş ürün fiziksel özellikleri

	Sinterleme sıcaklığı (°C)	% Pişme küçülmesi	% Su Emme	Kromatik koordinatlar		
				L	a	b
KMP04	1180	8,26	0,69	80,20	1,49	12,71
	1190	8,30	0,45	79,85	1,37	12,61
	1200	8,34	0,00	78,62	0,73	11,96
	1210	8,14	0,00	78,83	1,23	12,76
KMP05	1180	8,44	1,25	80,16	1,07	12,51
	1190	8,68	0,04	79,24	0,73	12,52
	1200	8,78	0,00	78,56	0,38	11,48
	1210	8,00	0,00	78,84	0,54	12,38
KMP06	1180	8,54	1,03	81,34	0,84	11,18
	1190	8,64	0,42	81,23	0,74	11,21
	1200	8,58	0,13	79,90	0,34	10,67
	1210	8,64	0,09	80,27	0,42	11,04
KMP07	1180	7,94	3,36	87,09	1,19	10,53
	1190	8,00	3,78	84,37	0,68	10,57
	1200	8,86	2,16	82,58	0,28	9,71
	1210	8,80	1,50	81,70	0,33	9,97
KMP08	1180	8,08	5,23	87,67	0,83	9,82
	1190	8,60	3,84	86,38	0,61	9,90
	1200	9,10	1,74	83,31	0,24	8,66
	1210	9,14	1,71	84,22	0,34	8,99



Çizelge 6.12.'de görüldüğü üzere MgO oranının arttırılması ile % çekme oranları artmıştır. Magnezyum bileşiklerinin bünye reçetesine ilave edilmesinin çekme oranını arttırdığı ve sinterleme aralığını daralttığı daha önce Mukhopadhyay ve arkadaşları [19] tarafından yapılan çalışmalardan da bilinmektedir. 0,6/0,4 ve 0,5/0,5 alkali oksit/toprak alkali oksit oranlarına sahip KMP04 ve KMP05 bünyelerinin 1200 °C' de sinterleştiği ve 1210 °C'de % çekme oranının azaldığı gözlenmiştir. Kapalı porların içindeki azot, karbon monoksit ve karbon dioksit gibi gazlar vizkoz sıvıda çözünür değildir ve sıcaklık yükseldiği zaman porların küçülmesini engellerler. Bünyede açık por kalmadığı zaman safsızlıklardan gelen bu gazlar bünyeyi terk edemezler ve şişme denilen olay gerçekleşir. Böylece bünyenin çekme oranı azalabilir [22]. KMP04 ve KMP05 bünyelerinin 1210 °C'de % çekme oranının azalmasının nedeni bünyede şişme olmasıdır.

Daha düşük alkali oksit/toprak alkali oksit oranlarına sahip KMP07 ve KMP08 bünyelerinin çalışılan sıcaklıklarda sinterleşmediği ancak buna rağmen % çekme oranlarının artma eğiliminin devam ettiği belirlenmiştir. Refrakter yapıdaki MgO'in çok yüksek miktarda kullanılmasının bünyeyi refrakterleştirilmesi sonucunda KMP07 ve KMP08 bünyeleri sinterleşmemiştir.

0,6/0,4 ve 0,5/0,5 alkali oksit/toprak alkali oksit oranlarına sahip KMP04 ve KMP05 bünyelerinin 1200 °C' de sinterleşmesi üzerine cam faz içerisindeki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> oranlarını değiştirmeden alkali oksit/toprak alkali oksit oranı 0,6/0,4'de sabit tutulacak şekilde ergitici oranları üzerinde değişiklikler yapılarak KMP09 ve KMP10 reçeteleri geliştirilmiştir. Bu değişimler Çizelge 6.13.'de görülmektedir.

Çizelge 6.7.'de yer alan KMP04 reçetesinde, albitin yerine yarı yarıya ortoklas girilerek KMP09 reçetesi geliştirilmiştir. Aynı şekilde bünye kompozisyonunda albitin yerine tamamen ortoklas girerek KMP10 reçetesi geliştirilmiştir. Bu şekilde Çizelge 6.13.'de görüldüğü gibi diğer oranlar sabit tutulmak kaydıyla Na<sub>2</sub>O oranları azaltılıp K<sub>2</sub>O oranları arttırılmıştır. Bir önceki aşamada KMP08 reçetesinde elde edilen yüksek % pişme küçülmesi değerinin azaltılması amacıyla KMP11 reçetesi geliştirilmiştir.

**Çizelge 6.13.** KMP09, KMP10 ve KMP11 reçeteleri cam fazlarının Seger formülleri

KMP09	0,26 Na <sub>2</sub> O 0,34 K <sub>2</sub> O 0,29 MgO 0,11 CaO	1,65 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,00 SiO <sub>2</sub>
KMP10	0,14 Na <sub>2</sub> O 0,46 K <sub>2</sub> O 0,31 MgO 0,09 CaO	1,61 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,92 SiO <sub>2</sub>
KMP11	0,07 Na <sub>2</sub> O 0,14 K <sub>2</sub> O 0,62 MgO 0,17 CaO	1,56 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,66 SiO <sub>2</sub>

KMP11 reçetesinde alkali oksit/toprak alkali oksit oranı 0,2/0,8 olacak şekilde SiO<sub>2</sub> oranı arttırılmıştır. Bu değişimlerin bünyelerin sinterlenme davranışlarına etkileri Çizelge 6.14.'de görülmektedir.

**Çizelge 6.14.** KMP09 ve KMP10 reçeteleri sinterlenmiş ürün fiziksel özellikleri

	Sinterleme sıcaklığı (°C)	% Pişme küçülmesi	% Su emme	Kromatik koordinatlar		
				L	a	b
KMP09	1180	7,34	0,23	79,53	2,49	12,64
	1190	7,84	0,09	77,95	1,65	12,89
	1200	7,88	0,09	77,31	0,87	12,00
	1210	7,98	0,00	77,33	1,38	12,80
KMP10	1180	7,90	0,33	78,45	3,08	12,73
	1190	8,04	0,23	77,50	2,19	12,75
	1200	8,18	0,04	76,12	1,43	11,94
	1210	8,40	0,00	76,43	1,55	12,59
KMP11	1180	8,12	6,02	87,26	0,91	10,02
	1190	8,36	4,04	86,86	0,74	9,67
	1200	8,90	2,32	86,24	0,23	9,50
	1210	8,98	1,89	85,78	0,25	9,47

Sinterleme işlemi sonucunda KMP09'un daha beyaz piştiği, % pişme küçülmesi değerlerinin daha düşük olduğu ve iki reçetenin de çalışılan

sıcaklıklarda tamamen sinterleştiği görülmüştür. KMP04, KMP09 ve KMP10 reçeteleri beyazlık açısından karşılaştırıldığında en yüksek beyazlığa KMP04 reçetesinin sahip olduğu ve reçetedeki ortoklas oranı arttırıldıkça beyazlık değerinin bir miktar düştüğü bu aşamada da görülmektedir.

Ayrıca Çizelge 6.14.'de görüldüğü gibi KMP11 reçetesinin cam fazında SiO<sub>2</sub> oranını arttırmak % pişme küçülmesinde beklenen etkiyi vermemiştir. Kuvars oranı arttırılmasında rağmen bünyenin % pişme küçülmesi yüksektir ve bünye, cam fazın içerdiği yüksek SiO<sub>2</sub> oranı nedeniyle sinterleşmemiştir.

### 6.3.2. Plajiyoklasın bünye reçetesine girilmesi çalışmaları

Plajiyoklası porselen karo bünye reçetesinde kullanmak amacıyla yeni reçeteler geliştirilmiştir. Geliştirilen reçetelerin cam faz Seger formülleri Çizelge 6.15.'de yer almaktadır. KMP12 reçetesinde 0,37/0,63 alkali oksit/toprak alkali oksit oranında CaO miktarı arttırılmış ve KMP07 reçetesinde sinterlenmede yaşanan problemleri engellemek amacıyla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> oranları düşürülmüştür. KMP13 reçetesinde KMP11 reçetesine benzer alkali oksit/toprak alkali oksit oranlarında çalışılarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> oranları düşürülüp KMP08 reçetesinde yaşanan sinterlenme problemini ortadan kaldırmak hedeflenmiştir. KMP14 reçetesinde 0,45/0,55 alkali oksit/toprak alkali oksit oranında CaO miktarı arttırılmış ve sinterlenmenin gerçekleşebilmesi için Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> oranları düşürülmüştür. Bu reçetelerin 1200 °C' de pişirilmesi ile elde edilen ürünlerin fiziksel özellikleri Çizelge 6.16.'da yer almaktadır.

KMP12 reçetesinin KMP07 reçetesi ile karşılaştırılması gerekmektedir. KMP12 reçetesinde CaO miktarı arttırılıp bünyeye plajiyoklasın girmesi sağlanmış ve SiO<sub>2</sub> oranı düşürülerek artan CaO oranına rağmen KMP07' ye göre daha kolay sinterleşen bir bünye elde edilmiştir. Ayrıca % pişme küçülmesi değerlerinin azalması ve beyazlığın nispeten düşük su emme değerine rağmen azalmaması dikkat çekici ve olumlu bir sonuçtur. Ancak 1200 °C' de elde edilen % 1,49'lük su emme değeri halen yüksektir. 0,37/0,63 alkali oksit/toprak alkali oksit oranında plajiyoklası kullanarak 1200 °C'de sinterleşen bir bünye geliştirmenin zor olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle çalışmanın ilerleyen

aşamalarında daha yüksek alkali oksit oranları ve daha düşük  $Al_2O_3$  ve  $SiO_2$  oranlarıyla plajiyoklasın reçeteye dahil edilmesi yönünde çalışmalar yapılmıştır.

**Çizelge 6.15.** KMP12-KMP14 reçeteleri cam fazlarının Seger formülleri

KMP12	0,26 $Na_2O$ 0,11 $K_2O$ 0,27 $MgO$ 0,36 $CaO$	1,10 $Al_2O_3$	4,72 $SiO_2$
KMP13	0,12 $Na_2O$ 0,10 $K_2O$ 0,58 $MgO$ 0,20 $CaO$	1,21 $Al_2O_3$	4,76 $SiO_2$
KMP14	0,34 $Na_2O$ 0,11 $K_2O$ 0,12 $MgO$ 0,43 $CaO$	1,10 $Al_2O_3$	4,78 $SiO_2$

**Çizelge 6.16.** KMP12-KMP14 reçeteleri sinterlenmiş ürün fiziksel özellikleri

	Sinterleme sıcaklığı (°C)	% Pişme küçülmesi	% Su emme	Kromatik koordinatlar		
				L	a	b
KMP12	1200	7,25	1,49	84,12	0,18	10,88
KMP13	1200	8,15	0,61	83,77	0,07	8,34
KMP14	1200	5,40	4,09	86,29	1,24	12,25

KMP13 reçetesi, KMP08 ve KMP11 reçetelerine göre daha düşük alümina ve kuvars oranına sahip olması nedeniyle 1200 °C’de daha düşük % su emmeye sahiptir. Ancak yine de istenilen değerlere ulaşamamıştır ve yukarıda belirtildiği üzere daha düşük toprak alkali, alümina ve kuvars oranlarında çalışmak gerekliliği ortaya çıkmıştır.

KMP14 reçetesinde ise düşük  $Al_2O_3$  ve  $SiO_2$  oranlarına rağmen sinterleşme sağlanamamıştır. Bunun nedeni,  $CaO$  oranının çok fazla artırılması ve bünyenin refrakter bir yapı kazanması olarak görülebilir.

KMP12, KMP13 ve KMP14 bünyelerinin 1200 °C’de sinterleşmemesi üzerine diğer sıcaklıklarda pişirilmelerine gerek duyulmamıştır. Sinterlemeyi sağlamak amacıyla, cam fazlarının seger formüllerinde düşük  $Al_2O_3$  ve düşük

SiO<sub>2</sub> oranlarına sahip KMP15, KMP16, KMP17 ve KMP18 bünyeleri geliştirilmiştir. Bu reçetelerin cam fazlarının seger formülleri Çizelge 6.17.'de gösterilmektedir. Bu reçetelerin cam fazları ergitici olarak yüksek oranda Na<sub>2</sub>O ve CaO içermektedir. KMP15, KMP16 ve KMP17 reçeteleri KMP14'e benzer alkali oksit/toprak alkali oksit oranına sahip bir bünyelerdir ve ergitici oksitlerin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub>'e oranı arttırılmıştır. KMP18 bünyesi ise diğer üç bünyenin cam fazındaki alkali oksit oranından daha yüksek bir alkali oksit oranına sahiptir.

**Çizelge 6.17.** KMP15-KMP18 reçeteleri cam fazlarının Seger formülleri

KMP15	0,35 Na <sub>2</sub> O 0,09 K <sub>2</sub> O 0,16 MgO 0,40 CaO	1,02 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,96 SiO <sub>2</sub>
KMP16	0,29 Na <sub>2</sub> O 0,10 K <sub>2</sub> O 0,22 MgO 0,39 CaO	1,01 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,77 SiO <sub>2</sub>
KMP17	0,37 Na <sub>2</sub> O 0,09 K <sub>2</sub> O 0,15 MgO 0,39 CaO	0,97 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,82 SiO <sub>2</sub>
KMP18	0,47 Na <sub>2</sub> O 0,09 K <sub>2</sub> O 0,20 MgO 0,24 CaO	0,86 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,77 SiO <sub>2</sub>

KMP15-KMP18 arasındaki reçetelerin 1180-1210 °C arasında 10 °C'lik artışlarla dört farklı sıcaklıkta pişirilmesiyle elde edilen ürünlerinin fiziksel özellikleri Çizelge 6.18.'de gösterilmektedir. Çizelgede görüldüğü gibi KMP15 ve KMP17 bünyeleri ile 1210 °C'de, KMP16 ile 1200 °C'de ve KMP18 ile 1190 °C'de % 0,50 ya da daha düşük su emme değerlerine ulaşılmıştır. Bu da, belirtilen sıcaklıklarda bu bünyelerin porselen karo % su emme üretim standart değerlerini karşıladığını göstermektedir. Bünyenin pişmiş renkleri incelendiğinde KMP18 bünyesi dışında kalan üç bünyenin beyazlık (L) değerinin 80'in üzerinde olduğu görülmektedir.

**Çizelge 6.18.** KMP15-KMP18 reçeteleri sinterlenmiş ürün fiziksel özellikleri

	Sinterleme sıcaklığı (°C)	% Pişme küçülmesi	% Su emme	Kromatik koordinatlar		
				L	a	b
KMP15	1180	4,33	5,05	85,21	1,32	12,39
	1190	5,59	2,46	83,30	0,39	12,30
	1200	5,93	0,54	82,60	0,58	11,24
	1210	5,98	0,50	82,16	0,87	12,12
KMP16	1180	5,74	2,62	83,20	1,19	12,30
	1190	5,65	2,66	82,31	0,89	12,15
	1200	6,18	0,45	80,47	0,49	11,43
	1210	6,10	0,45	80,40	0,50	11,81
KMP17	1180	5,03	2,79	84,45	1,04	12,55
	1190	5,53	1,72	83,47	0,87	12,57
	1200	5,92	0,77	81,65	0,61	11,57
	1210	6,14	0,00	80,70	0,67	12,11
KMP18	1180	6,78	0,63	79,71	1,09	12,12
	1190	7,10	0,09	78,35	0,81	12,18
	1200	7,14	0,04	78,20	0,65	11,65
	1210	7,14	0,04	77,95	0,60	12,05

Bu üç bünye kromatik koordinatlar açısından referans KMP01 bünyesine alternatif olabileceği görülmektedir. Ayrıca bu dört bünyenin hepsi referans bünyeye göre daha düşük % pişme küçülmesi değerlerine sahiptir. Bu dört bünye arasında KMP18 bünyesi en yüksek % pişme küçülmesine ve en düşük pişme beyazlığına sahiptir. Bu bünyenin Çizelge 6.7.'de verilen reçetesi incelendiğinde diğer üç bünyeye göre daha düşük plajiyoklas ve daha yüksek oranda albit içerdiği dikkat çekmektedir. Buradan da bünyede albit yerine plajiyoklas kullanılması ile daha düşük % pişme küçülmesi ve daha yüksek pişmiş beyazlık elde edilmesinin mümkün olduğu sonucu çıkmaktadır.

KMP15-KMP18 arasındaki bünyeler istenilen % su emme değerlerine sahip olmasına rağmen Bölüm 2.'de de belirtildiği gibi sektörde üretim yapan firmalar genellikle daha düşük % su emme değerleri ile çalışmaktadır. Bu nedenle bir sonraki aşamada KMP17 reçetesi üzerinde değişiklikler yapılarak KMP19 ve KMP20 kodlu iki yeni reçete geliştirilmiştir. Bu reçetelerin geliştirilmesindeki amaç, sadece küçük değişiklikler yaparak bünyelerin sinterleşme hızını arttırmaktır. Bu nedenle KMP19 ve KMP20 bünyeleri geliştirilirken Bölüm 5.4.'de anlatılan seger formülü hesaplama yöntemi kullanılmamış, onun yerine reçetede yer alan hammaddelerin ağırlık yüzdeleri üzerinde değişiklikler yapılmıştır. Bu iki bünyenin reçeteleri Çizelge 6.7.'de gösterilmiştir. KMP19 bünyesinde huntit oranı ağırlıkça % yarım puan artırılıp % 2,5 yapılmış, plajiyoklas oranı ağırlıkça % yarım puan düşürülerek % 42,5 olmuştur. KMP20 bünyesinde ise huntit oranı % 3'e artırılıp plajiyoklas oranı % 42'ye düşürülerek sinterleşme sıcaklığının düşürülmesi amaçlanmıştır.

Bu bünyelerin fiziksel özellikleri Çizelge 6.19.'da gösterilmektedir. Görüldüğü gibi her iki bünye 1200 °C'de pişirildiğine KMP17 bünyesine göre daha düşük su emme değerine sahip olmaktadır. Bu iki bünyenin pişme beyazlığı incelendiğinde KMP19 bünyesinin 1200 °C'deki beyazlığı 80'in üzerindedir. Ayrıca her iki bünyenin % pişme küçülmesi değerleri istenilen düzeydedir.

**Çizelge 6.19.** KMP19 ve KMP20 reçeteleri sinterlenmiş ürün fiziksel özellikleri

	Sinterleme sıcaklığı (°C)	% Pişme küçülmesi	% Su emme	Kromatik koordinatlar		
				L	a	b
KMP19	1180	5,80	2,12	83,73	1,98	12,78
	1190	6,38	0,78	80,85	0,92	12,55
	1200	6,60	0,24	80,25	0,60	12,08
	1210	6,72	0,18	80,03	0,46	11,94
KMP20	1180	6,05	1,88	82,57	1,82	12,74
	1190	6,62	0,56	80,32	0,65	12,56
	1200	6,97	0,22	79,93	0,48	12,07
	1210	7,02	0,15	79,76	0,51	12,14

### 6.3.3. Plajiyoklas ile birlikte yerli kil ve kaolen kullanımı

Bu sonuçlar doğrultusunda özellikle KMP17 ve KMP19 bünyelerinin KMP01 referans bünyesine alternatif olabileceği düşünülmüştür. Porselen karo sektöründe üretim yapan firmaların farklı çalışma şartlarına sahip olduğu bilinmektedir. Yapılan çalışmalarda diğer bünyelerin de özellikleri dikkatlice incelenip işletme şartlarına uygunluğu kontrol edilip porselen karo sektöründe kullanımı sağlanabilir.

Yapılan çalışmalarda sonuçlar incelendiğinde porselen karo bünyelerde ergitici olarak albit yerine plajiyoklas kullanımı ile aynı pişirim şartlarında benzer sinterleme davranışını gösteren ve daha düşük % pişme küçülmesi değerlerine sahip olan bünyeler geliştirmek mümkündür. Bu durum sırlı ve sırsız porselen karo bünyelerde Ukrayna killeri ve kaolenine göre daha yüksek pişme küçülmesi değerlerine sahip yerli kil ve kaolenlerin bu bünyelerde kullanılabilmesine imkan sağlayabilir. Bu konuyu araştırmak amacıyla geliştirilen KMP19 bünyesindeki Ukrayna kili ve kaoleni reçeteden çıkartılarak yerlerine İstanbul bölgesinden bir yerli kil olan Kil 225 ve Balıkesir bölgesinden bir kaolen olan Kaolen 113 konularak KMP21 bünyesi geliştirilmiştir. KMP21 reçetesin geliştirilirken KMP19 reçetesindeki kil ve kaolen oranları değiştirilmemiştir. Bu bünye 1200 °C’de pişirildiğinde sinterleşmemiştir. Bunun üzerine bünye sinterleşene



kadar 10 °C'lik sıcaklık artışları ile 1210 °C, 1220 °C ve 1230 °C'de pişirilmiştir. 1230 °C'de istenilen sinterleşme davranışı elde edilmiştir. KMP21 bünyesinin reçetesi Çizelge 6.20.'de, sinterlenmiş fiziksel özellikleri Çizelge 6.21.'de gösterilmektedir.

**Çizelge 6.20.** KMP21 bünye reçetesinde kullanılan hamadde oranları

Reçete kodu	Feldispat 637	Feldispat 667	Plajiyoklas	Huntit	Kaolen 113	Kil 225
KMP21	-	-	43	3	18	36

**Çizelge 6.21.** KMP21 reçetesi sinterlenmiş ürün fiziksel özellikleri

	Sinterleme sıcaklığı (°C)	% Pişme küçülmesi	% Su emme	Kromatik koordinatlar		
				L	a	b
KMP21	1200	5,60	5,10	71,47	2,45	17,90
	1210	6,38	3,78	69,85	1,92	15,55
	1220	6,60	1,24	67,25	1,10	14,08
	1230	7,75	0,00	66,01	0,50	12,89

Çizelge 6.21.'de görüldüğü gibi bünye 1230 °C'de sinterleşmektedir. % pişme küçülmesi değerleri incelendiğinde 1230 °C'de pişen bünyenin pişme değerinin % 7,75 olduğu görülmektedir. Bu değer standart sırlı ve sırsız porselen karo üretimi için kabul edilebilir bir değerdir. Ancak bu bünyenin sinterleşme sıcaklığının yüksek olduğu düşünülmüş ve sinterleşme sıcaklığını düşürmek amacıyla KMP21 reçetesinde huntit oranı ağırlıkça % 0,5 artırılıp plajiyoklas oranı ağırlıkça % 0,5 azaltılarak diğer hammadde oranlarının değiştirilmediği KMP22 bünyesi hazırlanmıştır. Bu bünyede kullanılan hammadde oranları Çizelge 6.22.'de gösterilmektedir. Bu bünye 1200 °C'de pişirilmiştir ve fiziksel özellikleri incelenmiştir. KMP22 bünyesinin fiziksel özellikleri Çizelge 6.23.'de yer almaktadır.

**Çizelge 6.22.** KMP21 bünye reçetesinde kullanılan hamadde oranları

Reçete kodu	Feldispat 637	Feldispat 667	Plajiyoklas	Huntit	Kaolen 113	Kil 225
KMP22	-	-	42,5	3,5	18	36

**Çizelge 6.23.** KMP21 reçetesi sinterlenmiş ürün fiziksel özellikleri

	Sinterleme sıcaklığı (°C)	% Pişme küçülmesi	% Su emme	Kromatik koordinatlar		
				L	a	b
KMP22	1200	7,65	0,10	63,42	0,76	12,74

KMP22 bünyesinin fiziksel özellikleri incelendiğinde bünyenin 1200 °C’de istenilen % su emme değerine ulaştığı, % pişme küçülmesinin porselen karo üretim standartlarına uygun olduğu ancak pişmiş ürünün renk değerlerinin KMP01 referans bünyeye göre düşük olduğu görülmektedir. Buradan çalışmada kullanılan yerli kil ve kaolenin porselen karo bünyelerde kullanılması ile 80 değeri gibi yüksek pişme beyazlıkları elde etmenin zor olduğu ve dolayısıyla bu hammaddeler ile beyaz porselen karo bünyeler hazırlanamayacağı düşünülmektedir. Ancak bu bünye, üzerinde örtücü bir tabaka olan, dolayısıyla bünye renginin beyaz porselen karolardan daha düşük pişme beyazlığına sahip olabileceği sırlı porselen karolarda kullanılabilir.

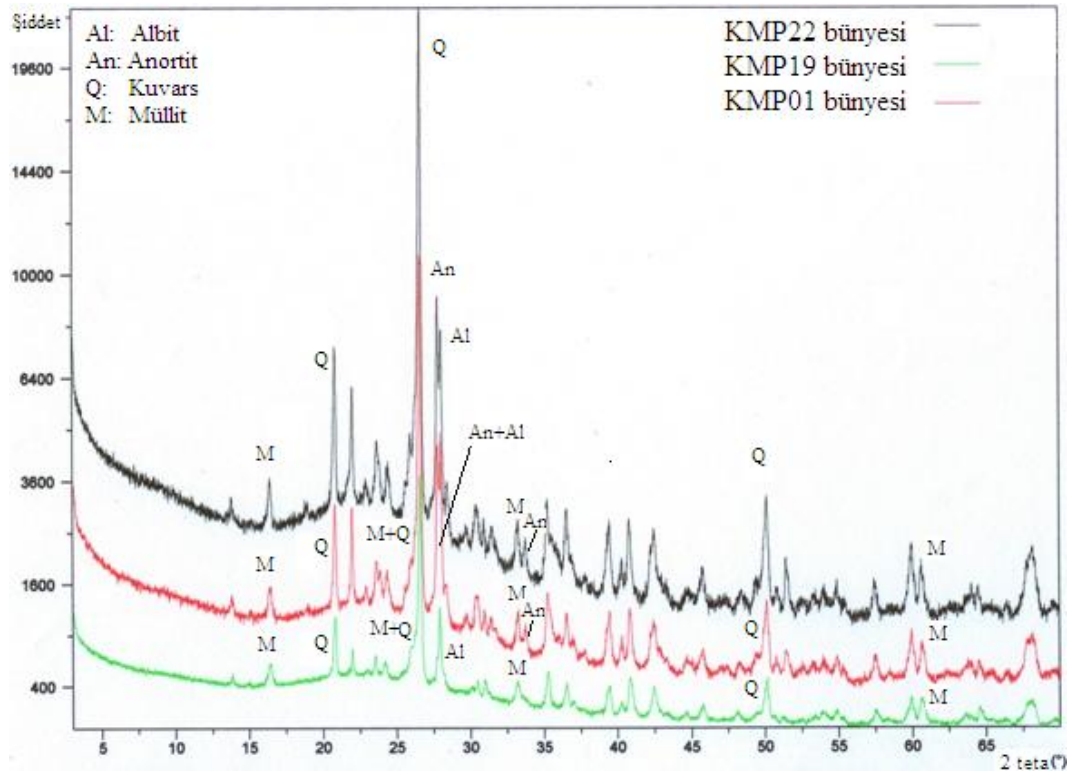
#### **6.4. Plajiyoklas İçeren Bünyelerin Referans Bünye ile Karşılaştırılması**

Bu bölümde bünye geliştirme çalışmalarının ilk aşamasında beyaz porselen karo üreten firmalar tarafından kullanılan genel malzemeler ile üretilen KMP01 referans bünyesi ile ergitici olarak albit yerine plajiyoklas ile hazırlanan, yüksek beyazlığa sahip KMP19 bünyesi ve yerli kil ve kaolen kullanılarak sırlı granit üretimi için hazırlanan KMP22 bünyesinin çeşitli özellikleri karşılaştırılmaktadır. Bu bünyelerin ağırlıkça içerdiği % hammadde oranları Çizelge 6.24.’de verilmiştir.

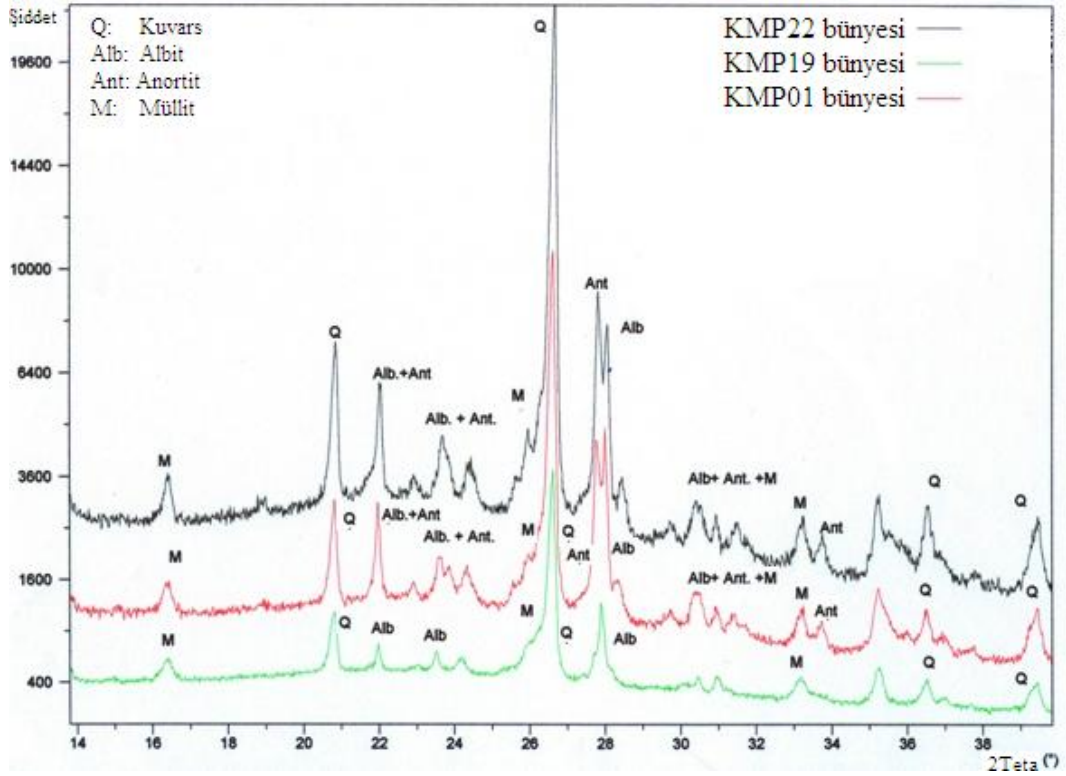
**Çizelge 6.24.** KMP01, KMP19 ve KMP22 bünye reçetelerinde kullanılan hammadde oranları

	KMP01	KMP19	KMP22
Feldispat 637	40	5	-
Feldispat 667	-	-	-
Plajiyoklas	-	42,5	42,5
Huntit	-	2,5	3,5
Kil 225	-	-	36
Kil 250	40	32	-
Kaolen 113	-	-	18
Kaolen 185	20	18	-

Bu aşamada öncelikle 1200 °C’de sinterlenen bu bünyelerin içerdiği fazları görebilmek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Yapılan analizlerin sonuçları Şekil 6.10.’da ve Şekil 6.11.’de karşılaştırılmıştır.



**Şekil 6.10.** 1200 °C’de sinterlenmiş KMP01, KMP19 ve KMP22 bünyelerinin XRD analiz sonuçlarının 14° ile 65° arasındaki detaylı gösterimi



**Şekil 6.11.** 1200 °C’de sinterlenmiş KMP01, KMP19 ve KMP22 bünyelerinin XRD analiz sonuçlarının 14° ile 39° arasındaki detaylı gösterimi

Bu üç bünyenin faz analizi incelendiğinde, KMP01 bünyesi albit, kuvars ve müllit içerirken KMP19 ve KMP22 bünyeleri kuvars, müllit ve KMP01’den farklı olarak anortit fazları içermektedir. KMP19 ve KMP22 bünyelerinin anortit fazı içermesinin nedeni reçetelerinde plajiyoklas kullanılmasıdır. Bilindiği gibi plajiyoklas hem sodyum feldispat hem de kalsiyum feldispat içeren bir mineraldir. Plajiyoklasın içerdiği kalsiyum feldispat sinterlenmiş bünyede anortit fazının görülmesine neden olmaktadır. Sinterleme işlemi sırasında camsı faza geçen albit ve anortitin bir kısmı soğuma sırasında tekrar kristalleşmiştir. Bu nedenle bu bünyelerin XRD analiz sonuçlarında albit ve anortit fazları görülmektedir. Bu üç bünyenin fiziksel özellikleri Çizelge 6.25.’de karşılaştırılmıştır.

Bu üç bünyenin fiziksel analiz sonuçlarından görüldüğü gibi bünyelerin öğünme sürelerinde önemli bir fark yoktur. Bünyeler aynı sürelerde öğütüldüklerinde benzer elek bakiyelerine sahip olmaktadır. Bu sonuçlar

doğrultusunda plajiyoklasın bünye reçetesinde kullanılması sonucunda öğütme süresini arttıracak herhangi bir olumsuzluk görülmemektedir.

**Çizelge 6.25.** KMP01, KMP19 ve KMP22 bünyelerinin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması

	KMP01	KMP19	KMP22
Kuru mukavemet (kgf/cm <sup>3</sup> )	13	12,5	6,5
Öğütme süresi (dak.)	103	100	98
45µ elek bakiyesi (%)	1,25	1,28	1,20
Sinterleme sıcaklığı (°C)	1200	1200	1200
% Pişme küçülmesi	7,50	6,60	7,65
% Su emme	0,22	0,24	0,10
Pişmiş renk L	80,81	80,25	63,42
Pişmiş renk a	1,38	0,60	0,76
Pişmiş renk b	12,16	12,08	12,74
Pişmiş mukavemet (kgf/cm <sup>3</sup> )	199	216	215

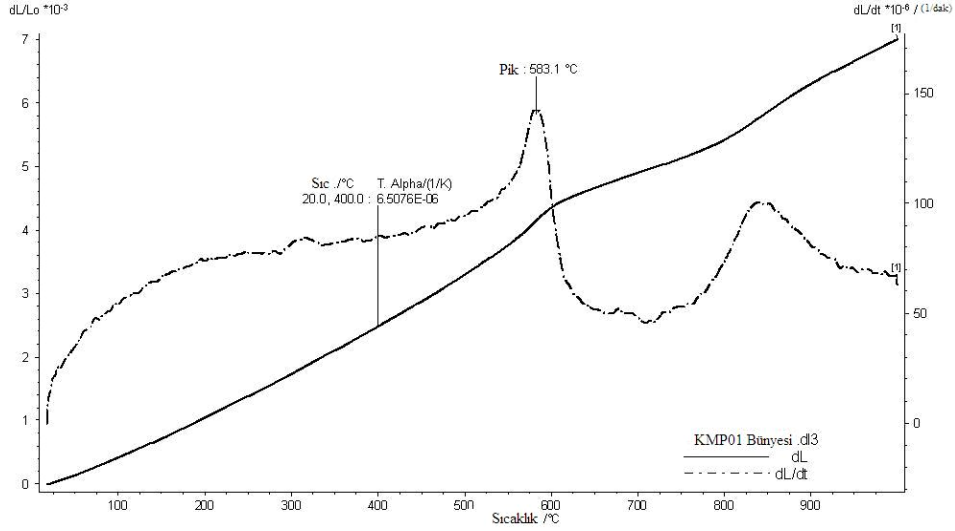
Bu bünyelerin 1200 °C’de sinterlenmesi sonucunda plajiyoklas içeren bünyelerin albit içeren KMP01 bünyesine göre daha düşük pişme küçülmesi oranına, daha düşük kırmızılık değerine (a), benzer beyazlık değeri (L) ve su emme oranına sahip olduğu görülmektedir. Sonuçlar, plajiyoklas içeren bünyelerin albit içeren bünye ile aynı sıcaklıklarda sinterleştiğini göstermektedir. Plajiyoklas, huntit, Ukrayna kili ve kaoleni içeren KMP19 bünyesi ile çok düşük oranda flote albit içeren bünye arasında, beyazlık değerinde herhangi bir fark olmadan, daha düşük kırmızılık ve % pişme küçülmesine sahip bünyeler hazırlanabileceği görülmüştür. Daha önce hazırlanan bünyeler de göz önüne alınarak, daha düşük % pişme küçülmesi istenmeyen durumlar için farklı bünye kompozisyonları denenerek flote edilmiş albit kullanılmadan farklı kompozisyonlar hazırlanabilir. Bunun yanında pahalı hammaddeler olan Ukrayna kili ve kaoleni yerine yerli kil ve kaolen içeren, kabul edilebilir % pişme küçülmesi değerlerine sahip sırlı porselen karo bünyeleri geliştirmenin plajiyoklas kullanılarak mümkün olduğu görülmüştür.

Bu üç bünyenin kuru ve pişmiş mukavemet değerleri endüstriyel üretimden elde edilen mukavemet değerlerine göre düşüktür. Bu farklılıkların numune hazırlama yöntemleri ve numune hazırlama ve ölçüm yapmada kullanılan

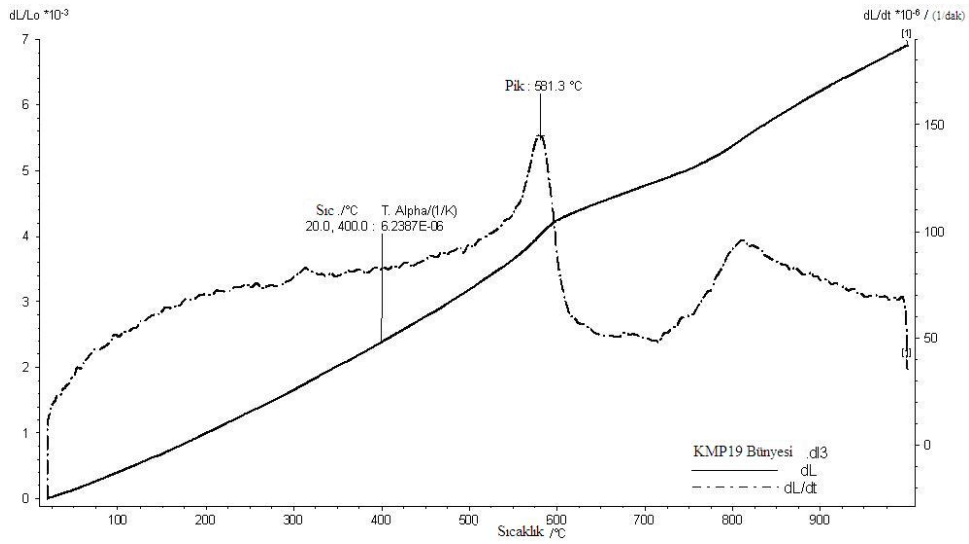
cihazların farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Üretimde kullanılan presler ile laboratuvarında kullanılan presler birbirinden farklıdır. Ayrıca üretimden alınan numuneler genellikle 33 cm \* 33 cm veya 40 cm \* 40 cm ebatlarına sahip iken bu çalışmada hazırlanan numuneler 5 cm \* 10 cm ebatlarına sahiptir. Bu nedenle bu sonuçların üretim değerleri ile karşılaştırılmaması, sadece kendi aralarında karşılaştırılması gerekmektedir. Bünyelerin pişmiş mukavemetleri incelendiğinde plajiyoklas içeren bünyelerin daha yüksek pişme mukavemetlerine sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni sinterlenmiş üründe plajiyoklas sayesinde anortit fazının oluşmasıdır. Sinterleşme sırasında oluşan iğnemsî yapıdaki anortit kristalleri bir ağ yapısı oluşturarak ürünün mukavemetini arttırmaktadır. Aynı zamanda sinterlenmiş üründe cam faz ile kuvars tanelerinin arasındaki doğrusal genişleme katsayısı farkının basma gerilmelerini arttırması sonucunda çatlak ilerleme hızını azalttığı ve dolayısıyla sinterlenmiş ürün mukavemetini arttırdığı bilinmektedir. Bünyede iğnemsî yapıda anortit kristallerinin bulunması benzer biçimde çatlak ilerleme hızını azaltarak pişme mukavemetinin artmasını sağlamaktadır. Kuru mukavemet değerleri karşılaştırıldığında KMP01 ve KMP19 bünyelerinin benzer değerlere sahip olduğu, KMP22 bünyesinin ise bu iki bünyeye göre düşük kuru mukavemete sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda Ukrayna kili ve kaoleni kullanılan bünyelerde albit yerine plajiyoklasın kullanımı ile kuru mukavemet değerinde önemli bir değişim olmamakta, ancak bünyede Ukrayna kili ve kaoleni yerine yerli kil ve kaolen kullanılıncaya kadar kuru mukavemet azalmaktadır. Bunun nedeni yerli killerin kuru mukavemetinin Ukrayna kiline göre düşük olmasıdır. Sırlı porselen karo üretiminde kullanılmak üzere geliştirilecek reçetelerde yerli kil, Ukrayna kili ile kombine edildiğinde daha yüksek mukavemet değerleri elde edilebilir.

1200 °C'de sinterlenen KMP01, KMP19 ve KMP22 bünyelerinin doğrusal genişleme katsayıları dilatometre cihazı ile ölçülmüştür. Bu üç bünyenin 20 °C ile 400 °C arasındaki doğrusal genişleme katsayıları (alfa) karşılaştırıldığında bu değer KMP01 bünyesi için  $6,51 \cdot 10^{-6}/K$ , KMP19 bünyesi için  $6,24 \cdot 10^{-6}/K$  ve KMP22 bünyesi için  $6,10 \cdot 10^{-6}/K$  olarak ölçülmüştür. Görüldüğü gibi reçetesinde plajiyoklas içeren bünyeler albit içeren KMP01 bünyesine göre daha düşük

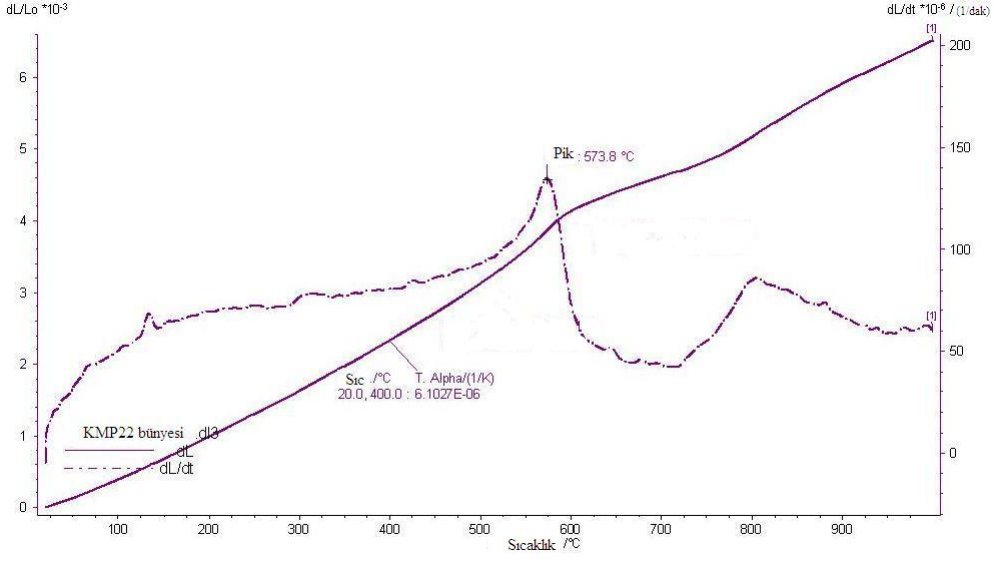
doğrusal genişleme katsayısına sahiptir. Bunun nedeni sinterlenmiş üründe KMP19 ve KMP22 bünyelerinin iğnemi yapıda olan ve doğrusal genişleme katsayısı düşük olan anortit fazını içermesidir. Bu bünyelerin dilatometre eğrileri Şekil 6.12., Şekil 6.13. ve Şekil 6.14.'de gösterilmektedir.



**Şekil 6.12.** 1200 °C'de sinterlenmiş KMP01 bünyesinin dilatometre analizi



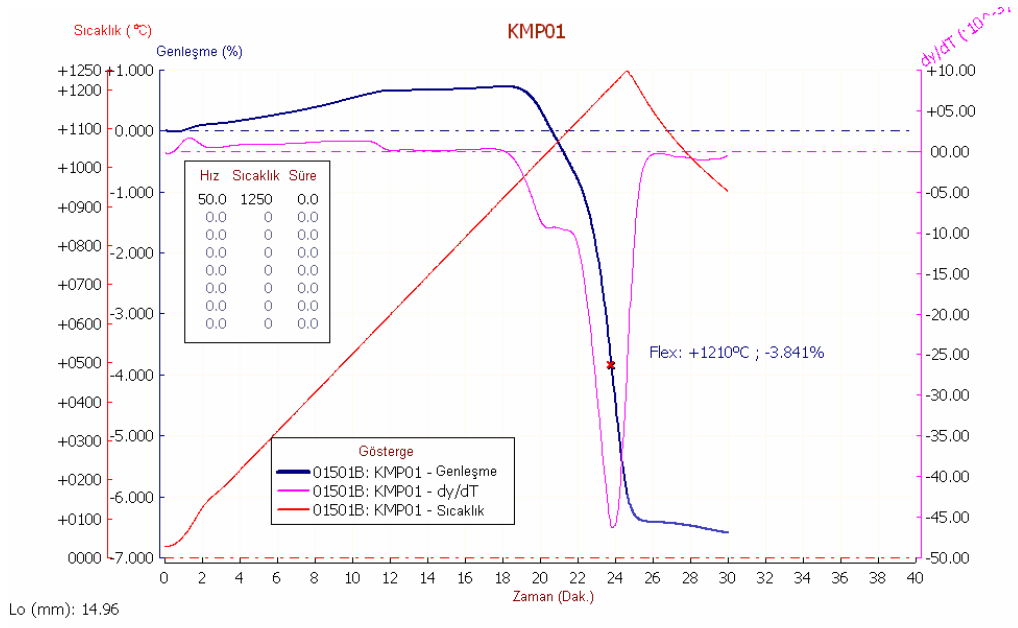
**Şekil 6.13.** 1200 °C'de sinterlenmiş KMP19 bünyesinin dilatometre analizi



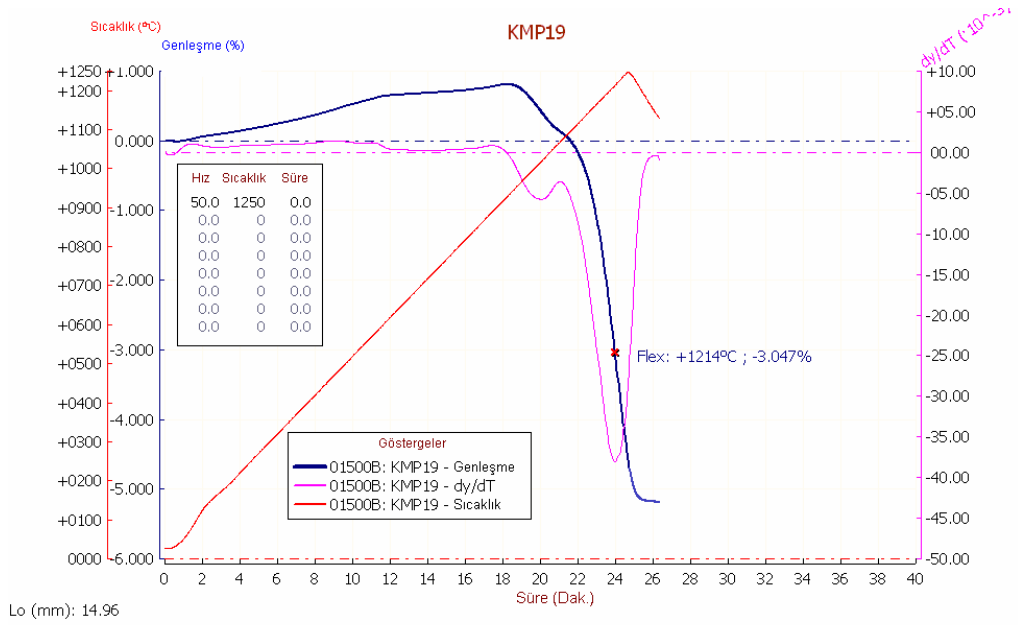
**Şekil 6.14.** 1200 °C’de sinterlenmiş KMP22 bünyesinin dilatometre analizi

Geliştirilen bünyelerin sinterlenme davranışları Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka ve model optik dilatometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. % 5-5,5 oranında nemlendirilerek hazırlanan granüller 15\*5 mm boyutunda standart kalıpta 400 kg/cm<sup>2</sup> basınçta preslenmiştir. Porselen karo üretiminde ortalama ısıtma hızı olan 50°C/dk ile 1250 °C’ye kadar sürekli bir pişme periyodu uygulanarak bünyelerin sinterleşme hızının maksimum olduğu tepe sıcaklığı tespit edilmiştir. KMP01, KMP19 ve KMP22 bünyeleri için tespit edilen tepe sıcaklıkları grafikleri sırasıyla Şekil 6.15., Şekil 6.16. ve Şekil 6.17.’de belirtilmiştir. Şekillerde bünyelerin zamana ve sıcaklığa bağlı boyutsal değişim ve türevi görülmektedir. Genleşme eğrisi üzerinde “flex” noktası olarak tanımlanan nokta sinterleşme hızının maksimum olduğu sıcaklık değerini göstermektedir. Sıcaklığa bağlı olarak çizilen grafiklerde genleşme eğrisi türevinin pik yaptığı noktaya karşılık gelen sıcaklık değeridir. Şekillerden görüldüğü gibi KMP01 bünyesi için tepe sıcaklığı 1210 °C, KMP19 bünyesi için 1214 °C ve KMP22 bünyesi için 1230 °C olarak tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi özellikle KMP01 ve KMP19 bünyelerinin tepe sıcaklıkları yakın değerlere sahiptir. Bu iki bünye birbirine yakın sıcaklıklarda sinterlenmektedir. KMP22 bünyesinin tepe sıcaklığı ise KMP01 ve KMP19 bünyelerine göre yüksektir. Ergitici oranının artırılması ile bu sıcaklığın düşürülebileceği düşünülmektedir.

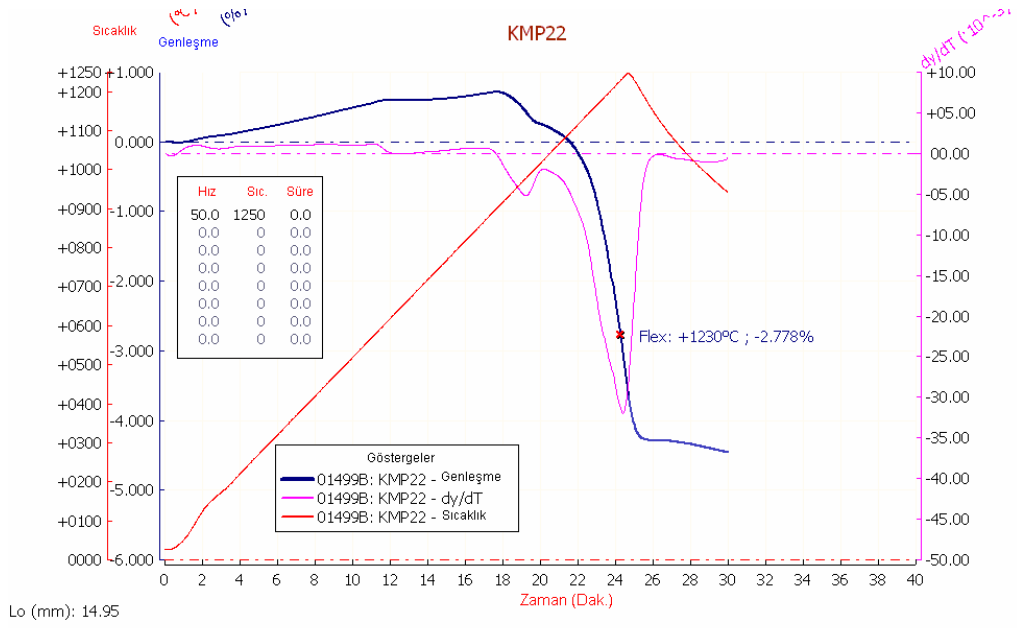




**Şekil 6.15.** KMP01 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı

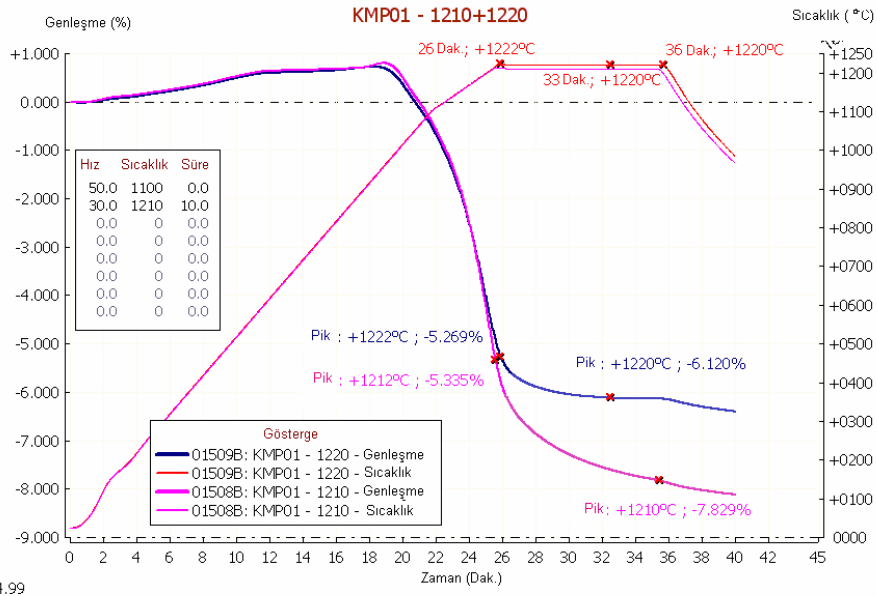


**Şekil 6.16.** KMP19 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı

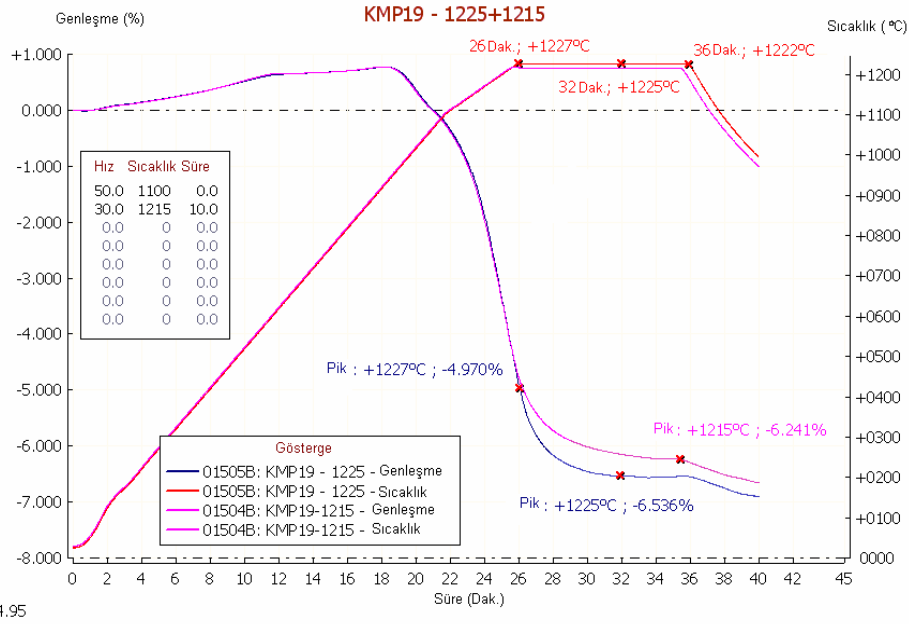


**Şekil 6.17.** KMP22 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı

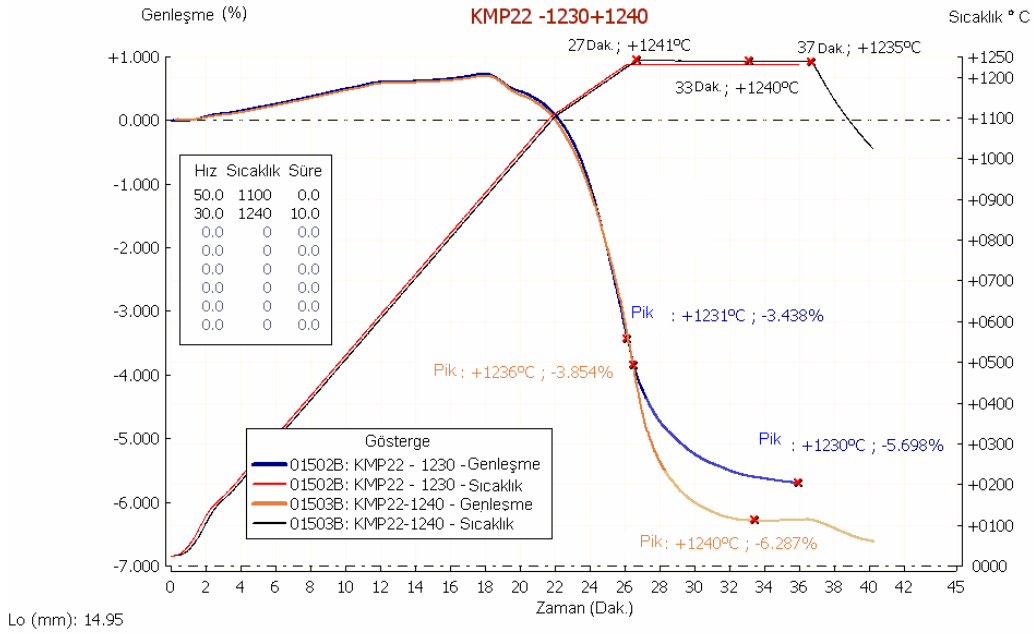
Tespit edilen tepe sıcaklıkları ve bu sıcaklıkların  $10^{\circ}\text{C}$  altı ve üstü sıcaklıklarda endüstriyel fırın rejimi uygulanarak sinterleşme davranışları incelenmiş ve bünyelerin pişme aralıkları belirlenmiştir. Yapılan ölçümlerde endüstride uygulanan ısıtma hızları kullanılmıştır. KMP01 bünyesinin 1210 ve  $1220^{\circ}\text{C}$  tepe sıcaklığında 10 dakika bekletilmesi suretiyle sinterlenme davranışının incelendiği grafik Şekil 6.18.'de, KMP19 bünyesinin 1215 ve  $1225^{\circ}\text{C}$  tepe sıcaklığında 10 dakika bekletilmesi suretiyle sinterlenme davranışının incelendiği grafik Şekil 6.19.'da ve KMP22 bünyesinin  $1230$  ve  $1240^{\circ}\text{C}$  tepe sıcaklığında 10 dakika bekletilmesi suretiyle sinterlenme davranışının incelenmesi ile elde edilen grafik Şekil 6.20.'de görülmektedir.



**Şekil 6.18.** KMP01 bünyesinin 1210 ve 1220 °C tepe sıcaklığında 10 dakika bekletilmesi suretiyle sinterlenme davranışının incelenmesi



**Şekil 6.19.** KMP19 bünyesinin 1215 ve 1225 °C tepe sıcaklığında 10 dakika bekletilmesi suretiyle sinterlenme davranışının incelenmesi



**Şekil 6.20.** KMP22 bünyesinin 1230 ve 1240 °C tepe sıcaklığında 10 dakika bekletilmesi suretiyle sinterlenme davranışının incelenmesi

KMP01 bünyesinin 1210 °C ve 1220 °C sıcaklıklarda yapılan sinterlenme davranışı incelemelerinde 1210 °C’de bünyenin deformasyona uğramadan hala çekme göstermesi nedeniyle optimum uygulanması gereken tepe sıcaklığı 1220 °C’dir. Şekil 6.18. üzerinde genleşme eğrisi türevinin sıfır olduğu nokta sinterleşmenin tamamlandığı noktadır ve bu noktaya karşılık gelen zamanda tepe sıcaklığında bekleme süresidir. Bünye için 1220 °C’de bekleme süresi şekilde de gösterildiği gibi 7 dak. olarak tespit edilmiştir.

KMP19 bünyesinin 1215 °C ve 1225 °C sıcaklıklarda yapılan incelemelerde çekme değerlerinin birbirine çok yakın olup, bünyenin bu sıcaklıklarda 10 dk gibi bir zaman aralığında kararlı olduğunu söylemek mümkündür. 1215 °C’de bünyenin deformasyona uğramadan hala çekme göstermesi nedeniyle optimum uygulanması gereken tepe sıcaklığı 1225 °C’dir. Şekil 6.19. üzerinde genleşme eğrisi türevinin sıfır olduğu nokta sinterleşmenin tamamlandığı noktadır ve bu noktaya karşılık gelen zamanda tepe sıcaklığında bekleme süresidir. Bünye için 1225 °C’de bekleme süresi şekilde de gösterildiği gibi 6 dak. olarak tespit edilmiştir. Bu bilgiler ışığında reçetenin vitrifikasyon aralığının geniş olduğunu söylemek mümkündür.

KMP19 bünyesinin 1230 °C ve 1240 °C sıcaklıklarda yapılan incelemelerde çekme değerlerinin birbirine çok yakın olup, bünyenin bu sıcaklıklarda 10 dk gibi bir zaman aralığında kararlı olduğunu söylemek mümkündür. 1230 °C’de bünyenin deformasyona uğramadan hala çekme göstermesi nedeniyle optimum uygulanması gereken tepe sıcaklığı 1240 °C’dir. Şekil 6.20. üzerinde genleşme eğrisi türevinin sıfır olduğu nokta sinterleşmenin tamamlandığı noktadır ve bu noktaya karşılık gelen zamanda tepe sıcaklığında bekleme süresidir. Bünye için 1240 °C’de bekleme süresi şekilde de gösterildiği gibi 6 dak. olarak tespit edilmiştir. Bu bilgiler ışığında reçetenin vitrifikasyon reçetenin pişme sıcaklığı oldukça yüksek olmasına rağmen aralığının geniş olduğunu söylemek mümkündür.

## 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Flote feldispatın, porselen karo ürünlerin pişme rengi ve sinterlenmesi üzerinde önemli bir etkisinin olduğu yapılan çalışmalar sonucunda görülmüştür.

Porselen karo bünye reçetelerinde ergitici olarak flote albit yerine plajiyoklas kullanımı sağlanarak yeni bünye reçeteleri geliştirilebilir.

Plajiyoklasın bünye reçetesinde yer alması ile sinterlenmiş üründe albit fazı ile birlikte anortit fazının da oluştuğu gözlenmiştir.

Flote albit yerine plajiyoklas kullanımı ile sinterlenmiş üründe daha düşük % pişme küçülmesine, benzer beyazlık ve düşük kırmızılık değerine sahip ürünler üretilebilir. Plajiyoklasın flote albite göre daha yüksek  $Fe_2O_3$  içermesine rağmen plajiyoklas içeren bünyelerin flote edilmiş albit içeren bünyelerle benzer beyazlık değerlerine ve düşük kırmızılık değerlerine sahip olmasının nedeni demir iyonlarının anortit yapısında +2 değerlikli kalsiyum iyonlarıyla yer değiştirmesi ve +2 değerlikli demir iyonların renklenmeye yol açmamasına bağlanmıştır.

Plajiyoklas kullanımı ile düşük % pişme küçülmesi değerlerinin elde edilmesinin nedeninin iğnemi yapıdaki anortit fazının oluşması olduğu düşünülmektedir. Bilindiği gibi bir porselen karo ürünün % pişme küçülmesi oranının yüksek olması, üründe deformasyon görülme ihtimalini arttırmaktadır. Ürün ne kadar çok küçülürse düzenli küçülme şansı o kadar düşük olacak ve deformasyon oranı artacaktır. % Pişme küçülmesi değerlerinin düşürülmesi ile nihai üründe deformasyon miktarının azalması sağlanabilir.

Plajiyoklas içeren bünyeler albit içeren bünyelere göre daha düşük doğrusal genleşme sayısına sahip olmaktadır. Plajiyoklas içeren bünyeler kullanılarak düşük doğrusal genleşme katsayısına sahip porselen karo bünyeleri elde etmek mümkündür.

Flotasyon işlemi hammaddelerin içindeki  $Fe_2O_3$  ve  $TiO_2$  safsızlıklarını azaltmak amacıyla kimyasal malzemeler kullanılarak yapılan bir işlemdir. Dolayısıyla flotasyon, hammadde üretim maliyetini arttıran bir işlemdir. Flote albit yerine plajiyoklas kullanımı sayesinde teknik özelliklerde bir problem ile karşılaşmadan daha düşük maliyete sahip porselen karo reçeteleri geliştirmek mümkündür.

Böylece kimyasal bir işlemde geçirilerek elde edilen flote albit yerine herhangi bir kimyasal işlem görmeyen plajiyoklas kullanımı ile porselen karo üretiminin çevresel etkisi azaltılabilir.

Manezyum oksit içeren bir bileşen olan huntitin reçetede % 2 ile 4 arasında değişen düşük oranlarda kullanımı ile sinterleşme hızının arttığı, sinterleşme sıcaklığının düştüğü, sinterleme aralığının daraldığı ve reçete içinde % kullanım oranı arttıkça % pişme küçülmelerinin arttığı görülmüştür.

Sonuç olarak plajiyoklasın beyaz porselen karo bünyelerde pişmiş ürün beyazlığında herhangi bir olumsuzluk ile karşılaşmadan flote albit yerine kullanılabilmesi anlaşılmıştır.

Huntitin düşük oranlarda porselen karo bünye reçetelerinde kullanılmasıyla bünyelerin sinterleşme hızının arttırılabileceği yapılan bu çalışmada görülmüştür.

Ayrıca sırlı porselen karo bünyelerde plajiyoklas kullanılarak yerli kil ve kaolenlerin de bu bünyelerde yer alması sağlanır. Yerli killer Ukrayna kili ile birlikte sırlı porselen karo bünyelerde kullanıldığında kabul edilebilir beyazlık değerleri ve % pişme küçülmesi oranlarına sahip yeni reçeteler geliştirilebilir. Böylece sırlı porselen karo sektöründe yerli hammadde kullanımı arttırılarak üretim maliyetleri düşürülebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] VOLTOLINI, G., DÍAZ, I., MUÑOZ, L.S., CARDA, J.B., *Introduction to Porcelain Tile Technology*, Química Inorgánica y Orgánica, Univesitat Jaume I, Castellón, 2003.  
<http://www.tai-ipeg.com/english/articulos/tec-grespocel/tec-gresporcel.html>
- [2] TAŞKIRAN, U., DEMİRKOL, N., ÇAPOĞLU, A., “A New Porcelainized Stoneware Material Based on Anorthite”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 293–300, 2005.
- [3] TAI, W., KIMURA, K., JINNAI, K., “A New Approach to Anorthite Porcelain Bodies Using Nonplastic Raw Materials”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 463–470, 2002.
- [4] KARA, F., ÇAVAÇ, M., “Diopside Based White Porcelain Tiles”, *Qualicer 2002, Vol. III, Proceedings of the 7th World Congress on Ceramic Tile Quality*, Castellon, Spain, 161-164, 2002.
- [5] TAŞKIRAN, U., *Yüksek Bünye Beyazlık Değerine Sahip Yeni Geliştirilen Porselen Granit Karo Bünyelerinin Üretilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Kocaeli, 2003.
- [6] SEZZI, G., “Porcelain Tile at a Crossroads”, *Ceramic World Review*, **12**, 60-68, 2002.
- [7] ÇAVAÇ, M., *Diopsit Esaslı Porselen Seramikler*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, Şubat 2003.
- [8] ÇELİK, M., *Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri I Çalışma Raporu*, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, No: 2611, Ankara, 2001.
- [9] BIFFI, G., *Fine Porcelain Stoneware Tiles*, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.P.A., Ravenna, İtalya, 22-30, 1994.



- [10] ALPTEKİN, K., *Cam-Seramik Sırlarının Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ağustos 2003.
- [11] ÇELİK, M., *Endüstriyel Hammaddeler*, Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayını, Afyon, 1998.
- [12] GENÇ, S., *Düşük Sıcaklıkta Pekişebilen Su Emmesi Düşük Feldispatlı Çini Yapımı ve Üzerlerine Ham Sırların Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, 1990.
- [13] ÖNEM, Y., *Sanayi Madenleri*, Kozan Ofset, Ankara, 62-69, 2000.
- [14] BIFFI, G., *Book for the Production of Ceramic Tiles*, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.P.A., Ravenna, İtalya, 116-118, 2003.
- [15] MUKHOPADHYAY, T.K., DAS, M., GHOSH, S., CHAKRABARTI, S., GHATAK, S., “Microstructure and Thermo Mechanical Properties of a Talc Doped Stoneware Composition Containing Illitic Clay”, *Ceram. Int.*, **29**, 587-597, 2003.
- [16] KANGAL, M.O., *Anyonik Toplayıcılar Varlığında Huntitin Flotasyon Davranışı*, İTÜ Dergisi, İstanbul, 87-98, Haziran 2005.
- [17] ARAS, A., DEMİRHAN, H., *Toprak Alkali Ergiticilerin Seramik Bünyelerde Davranışı: Handit, Talk ve Sepiyolitli-Dolomit'in Pişmiş Bünye Mineralojisi ve Fiziksel Özellikler Üzerine Etkisi ve Manyezit, Kalsit, Dolomit ve Birbirleri ile Karşılaştırılması*, VI. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, 16-25, 30 Ekim-1 Kasım 2006.
- [18] WEBB, T.L., KRUGER, J.E., *Differential Thermal Analysis* (Ed: MacKenzie, R.C.), Academic Press, New York, A.B.D., 303-341, 1970.
- [19] ÖZCAN, Ö., *Stoneware Bünye ve Sır Kompozisyonlarında Alternatif Hammadde Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ekim 2002.
- [20] ÇAPOĞLU, A., MESSER, P.F., “Design and Development of a Chamotte for Use in a Low-Clay Translucent Whiteware”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 2067–2072, 2004.

- [21] TENORIO CAVALCANTE, P.M., DONDI, M., “The Influence of Microstructure on the Performance of White Porcelain Stoneware”, *Ceram. Int.*, **30**, 953-963, 2004.
- [22] TAŞKIRAN, M.U., DEMİRKOL, N., CAPOĞLU, A., “Influence of Mixing/Milling on Sintering and Technological Properties of Anorthite Based Porcelainised Stoneware”, *Ceram. Int.*, **32**, 325-330, 2006.
- [23] LEVIN, E.M., ROBBINS, C.R., McMURDIE, H.F., RESER, M. E., *Phase Diagrams for Ceramists*, Am. Ceram. Soc. Inc., Columbus, A.B.D., 265-285, 1985