

Üleksit ve Manyezit Karışım Kompozisyonunun Porselen Karo Sinterlemesi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Neslihan BAŞARAN, Neslihan TAMSÜ SELLİ

Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 41400 Gebze, Kocaeli, Türkiye

Sorumlu Yazar / Corresponding Author

Neslihan Tamsü Sellı
ntamsu@gtu.edu.tr

Makale Bilgisi / Article Info

Sunulma / Received : 12.04.2021

Düzeltilme / Revised : 10.06.2021

Kabul / Accepted : 10.06.2021

Anahtar Kelimeler

Porselen Karo

Üleksit

Manyezit

Sinterleme

Düşük sıcaklık

Keywords

Porcelain Tile

Ulexite

Magnesite

Sintering

Low temperature

Özet

Bu çalışma, üleksit ve manyezit mineral karışımını farklı oranlarda porselen karo bünyesine katarak, düşük sinterleme sıcaklığına sahip karolar elde etmeyi amaçlamaktadır. Pişirme aşamasında yüksek enerji tüketimine sebep olan seramik karo üretim sürecinde, sinterleme sıcaklığının düşmesi önemli bir enerji tasarrufu sağlamaktadır. Aynı zamanda karbon emisyonunu da azaltarak çevre dostu karolar üretmek mümkündür. Bu amaç doğrultusunda, standart porselen karo (STD-PK) bünyesine ağ. %1, 2, 3, 4 ve 5 oranlarında üleksit ve manyezit karışımının katılmasıyla beş farklı karo kompozisyonu elde edilmiştir. Katkıların standart karonun sinterleme davranışına olan etkisi optik dilatometre cihazı kullanılarak incelenmiştir. Numunelerin yoğunlaşma davranışı incelenerek, su emme, pişme çekmesi, viskozite ve değerleri hesaplanmış, renk ölçümleri yapılmıştır. Faz bileşimi ve mikroyapı analizleri, X-ışını kırınımı (XRD) cihazı ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Artan üleksit ve manyezit oranı ile birlikte, numunelerin mekanik ve fiziksel özellikleri etkilenmeden sinterleme sıcaklığı 1155°C'ye kadar düşmüştür.

Investigation of the Effect of Ulexite and Magnesite Mixture Composition on Porcelain Tile Sintering

Abstract

This study aims to obtain tiles with low sintering temperature by adding a mixture of ulexite and magnesite minerals in different proportions to porcelain tiles. In the ceramic tile production process, which causes high energy consumption during the firing stage, the decrease in the sintering temperature provides significant energy savings. At the same time, it is possible to produce eco-friendly tiles by reducing CO₂ emission. For this purpose, five different tile compositions were obtained by adding a mixture of 1, 2, 3, 4, 5 wt.% ulexite and magnesite to the body of standard porcelain tiles (STD-PK). The effect of additives on the sintering behavior of the standard tile was investigated using an optical dilatometer device. Densification behavior, water absorption, firing shrinkage, viscosity and strength values of the samples were calculated and color measurements were made. The phase composition and microstructure were investigated by using techniques such as X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). With the increasing ratio of ulexite and magnesite, the sintering temperature decreased to 1155°C without affecting the mechanical and physical properties of the samples.

1. GİRİŞ

Seramik karo üretim süreci, esas olarak pişirme aşamasında büyük miktarlarda enerji tüketir. Pişirme işlemi, dünya çapında en yaygın kullanılan karo pişirme tesisleri olan ve tipik olarak düşük enerji verimliliği (genellikle %5 ila 20) sergileyen, doğal gazla çalışan fırınlarda yapılır. Dünya seramik karo üretimi 2017 yılında yaklaşık 13.500 milyon metrekare olmuştur ve ana karo üretim alanları sırasıyla yaklaşık 2000 ve 9400 milyon metrekare olan Avrupa ve Asya'dadır. 2011 yılında fırın başına standart ortalama enerji tüketimi göz önüne alındığında, seramik karo pişiriminde yıllık dünya enerji tüketimi, esas olarak doğal gaz tüketimi yoluyla, 1.82×10^5 GWh olarak tahmin edilebilir.¹ Seramik karo üretim süreci tipik olarak beş aşamadan oluşur. İlk aşama hammaddenin ve katkı maddelerinin bilyeli kırılması ve öğütülmesidir, çıkış ürününe seramik çamuru denir. İkinci aşama püskürtmeli kurutmadır, bu aşamada çamur, püskürtmeli kurutucuya beslenir ve kurutulup granül haline getirilir. Üçüncü aşama, tozun preslenerek orijinal karo haline getirildiği presleme ve şekillendirilmedir. Dördüncü aşama fırınlamadır (ürün sırlı ise, pişirmeden önce sırlama gereklidir). Son aşama ise, gerekli görüldüğünde yapılan parlatma gibi yüzey işlemleridir.²

Yoğun-enerji kullanımı olan seramik karo üretimi, ürünlerin ısı işleme tabi tutulduğu birkaç aşamayı içerdiğinden CO₂ emisyonları oluşum kaynaklarından biridir. 1993 yılından bu yana dünyanın en büyük seramik karo üreticisi olan Çin'de, 50 milyar m² seramik karo üretimi nedeniyle seramik karo üretiminden kaynaklanan CO₂ emisyonu 100 milyon metrik tona ulaşmıştır. Peng ve ark.nın yaptığı çalışmada, CO₂ emisyonunun çoğunlukla iki işlemden kaynaklandığını ve bu işlemlerden %57'sinin pişirme işlemi sırasında olduğunu bildirmişlerdir.² Kısacası, seramik karo sektörü yüksek enerji tüketimi ile çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu nedenle, enerji tasarrufu ve emisyon azaltımı, seramik karo endüstrisi için üzerinde odaklanılması gereken önemli sorunlardır.³ Özellikle karoların pişirim sıcaklığını düşürme, günümüzde üzerinde durulan önemli konulardan biridir. Bunun için alternatif hammadde kullanımları oldukça yaygındır. Bunlardan biri de üleksittir.

Üleksit (NaCaB₅O₉·8H₂O—sodyum kalsiyum pentaborat oktahidrat), ticari olarak önemli kalsiyum içeren hidratlı borat mineralidir.⁴ Türkiye, dünya bor rezervlerinin %70'ini oluşturan yaklaşık 800 milyon ton bor rezervine sahip olup borat minerali çıkarılan ilçelerden olan Bigadiç borat yatakları, dünyanın en büyük üleksit yatakları arasında yer almaktadır.⁵ Boratlar düşük sinterleme sıcaklığında bünyenin vitrifikasyonuna yardımcı olurlar. Kurama ve ark. duvar karosu bünyesi üretmek için bor atığıyla yaptıkları çalışmada, bu atık malzemenin sinterleme esnasında, vitrifikasyonu destekleyerek pişirme sıcaklığını düşürüp enerji tasarrufuna olumlu etkileri olduğunu vurgulamışlardır.⁶ Cengiz ve ark. tarafından yapılan çalışmada, borik asit, vitrifikasyon sıcaklığını düşürerek porselen karolarda pişirme süresini %10-20 oranında düşürdüğünü bildirilmişlerdir.⁷ Zanelli ve ark. borlu karışımların seramik karolara eklenmesiyle ilgili yaptığı çalışmada sinterleme sıcaklığının %10 atıkla 980°C'ye düşürülebileceğini belirtmişlerdir.⁸

Borlu bileşimlerden başka, sinterleme sıcaklığı ve süresini değiştiren başka bir bileşim de magnezyum oksit içeren hammaddelerdir. E. Rambaldi ve ark., porselen karolar üzerine yaptıkları çalışmada düşük

miktar manyezit ve kalsit eklenmesinin seramik bünyede pişirme işlemi üzerinde olumlu etkileri olduğunu ve oluşturulan yeni malzemenin mekanik özelliklerini aynı şekilde koruyarak maksimum sinterleme sıcaklığında anlamlı bir düşüş gösterdiğini bildirmişlerdir.⁹ Magnezyum oksit ve kalsit oranının yer karolarında sinterleme sıcaklığını düşürdüğü ve pyroplastik deformasyona etki ettiği de yine başka çalışmalarda vurgulanmıştır.¹⁰

Literatür çalışmasından da anlaşılacağı üzere, tek başlarına borlu bileşimler ve magnezyum oksit içeren hammaddelerin sinterleme sıcaklığını düşürme konusunda etkileri söz konusudur. Bu çalışmada ise, bunlardan farklı olarak üleksit ve manyezitin birlikte kullanımının porselen karo sinterleme sıcaklığı üzerine olan etkisini belirlemek amaçlanmıştır. Özellikle yüksek sıcaklıkta pişirimle gerçekleşen yüksek enerji tüketimine bir çözüm olması amacıyla düşük sıcaklıkta porselen karo pişimine olan etkileri değerlendirilmiştir.

2. YÖNTEM

Mevcut çalışmada Tablo 1'de kimyasal analizi verilen porselen karo kompozisyonu dikkate alınarak, standart (STD-PK) porselen karo reçetesi hazırlanmıştır. STD-PK kodlu standart bünye kompozisyonu verilen kimyasal analiz doğrultusunda, kil, kuvars, sodyum ve potasyum feldispat bileşenleri kullanılarak 200 gr üzerinden tartılmıştır. Hazırlanan karışım, bilyalı jet değirmende 16 dakika süre ile öğütülmüştür. 180 mikronluk elekten elenmiştir. Elek altında kalan çamur 100°C'lik etüvde kurutulmuştur. Kuruyan çamur, ağırlıkça %5 oranında nemlendirilerek granül haline getirilmiştir. Toz, Nannetti Marka Laboratuvar presinde 44 bar basınçta 50 mm çapında, tablet halinde preslenmiştir.

Tablo 1. Standart porselen karo kompozisyonunun (STD-PK) kimyasal analizi (K.K.: Kızdırma Kaybı).

Oksitler	Ağırlıkça (%)
SiO ₂	62.60
Al ₂ O ₃	18.20
Fe ₂ O ₃	0.50
TiO ₂	0.59
CaO	1.20
MgO	2.55
Na ₂ O	2.37
K ₂ O	3.20
ZrO ₂	0.20
K.K.*	8.59

Üleksit (Refsan) ve manyezit (Esan) ilaveli hazırlanan kompozisyonlar ise, standart porselen karo çamuruna Tablo 2'de belirtilen oranlarda üleksit ve manyezit katkılı karışımın ilavesi ile oluşturulmuştur. Bu karışımda, manyezit ön bir öğütme işleminden geçirilmiştir. %60 katı oranında hazırlanarak jet bilyeli değirmende 16 dakika süre ile öğütülmüş ve 180µm'luk elekten elenmiştir. Elek altında kalan çamur 100°C'lik etüvde kurutulmuştur. Kurutulan manyezit ve üleksit hammaddeleri, standart porselen karo kompozisyonuna ilave edilmiştir. Hazırlanan karışım bilyalı jet değirmende 16 dakika süre ile öğütülmüştür. Öğütme sonrası elde edilen çamur, 150µm'lik elekten elenmiş ve 100°C'lik etüvde kurutulmuştur. Kuruyan çamurlar ağırlıkça %5 oranında nemlendirilmişlerdir. Tozlar, Nannetti Marka

Laboratuvar presinde 44 bar basınçta 50 mm çapında, tablet halinde preslenmiştir.

Tablo 2. Hazırlanan kompozisyonlar ve detayları.

Hammadde İlaveleri	Kompozisyonlar				
	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5
Üleksit (Ağırlıkça %)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Manyezit (Ağırlıkça %)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5

Reçetelerdeki üleksit ve manyezit ilavelerinin numunelerin sinterleme davranışlarına olan etkisi, optik dilatometre cihazı (Misura Marka-ODHT) kullanılarak ölçülmüştür. Numunelerin sinterleme davranışları hızlı pişirim ısıtma programı kullanılarak incelenmiştir. Sinterlemenin en fazla olduğu nokta ve çekme eğrisinin maksimum pike ulaştığı noktada numunelerin sinterleme sıcaklıkları bulunmuştur. Sinterleme sıcaklıklarına göre numuneler, Sacmi marka rulolu fırında toplam süre 36 dakika olacak şekilde pişirilmiştir. Pişirilen numunelerin renk parametreleri (L*, a*, b*) spektrometre (Minolta CR, 300 Colormeter Marka) cihazı yardımıyla ölçülmüştür. Spektrometre cihazı CIELab yöntemiyle çalışmaktadır. L* (parlaklık) 100 değerinden (beyaz) 0 değerine (siyah), a* (kırmızı-yeşil) ve b* (sarı-mavi) arasında ölçülerek, ayrıntılanmaktadır.

Sinterlenen numunelerin su emme değerleri, pişime çekmesi değerleri aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanmıştır:

$$\%Su\ Emme = \frac{w_y - w_k}{w_k} \times 100 \quad (1)$$

Burada; w_y yaş numunenin ağırlığı, w_k kuru numunenin ağırlığıdır. Sinterlenen numunelerin pişme küçülmeleri Eşitlik 2'de verilen formüle göre hesaplanmıştır. Her bir kompozisyondan 3 adet hazırlanarak ortalamaları alınmıştır.

$$\%Pişme\ Çekmesi = \frac{l_i - l_s}{l_i} \times 100 \quad (2)$$

Burada, l_i pişmenin numunenin boyu, l_s ise pişmiş numunenin boyudur. Sinterlenmiş numunelerin 3 noktalı eğme ölçümleri Instron 5569 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Rigaku DMAX/2200 marka X-Ray difraktometresinde (XRD) dalga boyu $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ olan $\text{CuK}\alpha$ ışınımı kullanılarak, tarama açısı (2θ) $0-70^\circ$ arasında, tarama hızı ise, $2^\circ/\text{dak}$ olacak şekilde sinterlenen numunelerin faz analizleri gerçekleştirilmiştir.

Kompozisyonların camsı faz viskoziteleri (η) fleksimetre cihazı (Misura, ODLT Flex 1400-30) kullanılarak ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla ölçülmüştür.

$$\eta = (5gl^4pb/32sb^2) \quad (3)$$

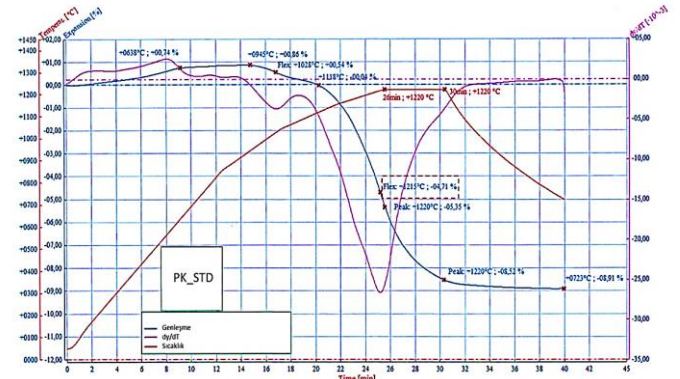
Burada; s toplam deformasyon miktarı, b, numune kalınlığı, l destekler arası mesafe, pb numune yığın yoğunluğu ve g yerçekimi ivmesidir. Çubuk şekilli numuneler (80mm x 7mm x 7mm) hazırlanarak, $25^\circ\text{C}/\text{dak}$ ile maksimum sıcaklıkta 5 dakika süre ile bekleyerek ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Mikroyapısal analizler EVO-50 (Carl-Zeiss, Almanya) marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Kimyasal dağılama oda sıcaklığında 20 sn süre ile 10% luk hidroflorik asit (HF) çözeltisine daldırılarak, kristal fazları incelemek üzere yapılmıştır. Kalitatif EDS analizi (Oxford Inst. 5108), mikro yapısal analizlerle eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

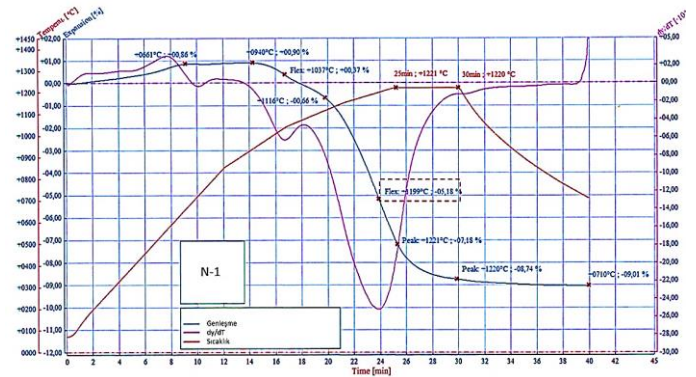
3.1. Numunelerin Sinterleme Sıcaklıklarının Belirlenmesi

Şekil 1'de standart porselen karo bünyesinin zamana bağlı sinterleme eğrisi verilmiştir. Hızlı pişirim fırın rejimi belirlenerek 1220°C 'de tepe sıcaklığına çıkmıştır. Sinterleme eğrisinin türevinden sinterleme hızının maksimuma vardığı sıcaklık noktası (fleks noktası) belirlenmiştir. Eğriye bakıldığında, uygulanan fırın rejiminde sinterleme hızının maksimum olduğu nokta 1215°C olduğu görülmektedir.



Şekil 1. Standart (STD-PK) porselen karoya ait optik dilatometre analizi sonucu.

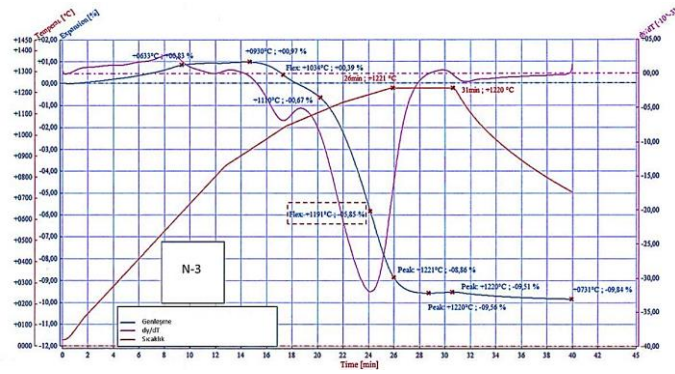
N-1 kodlu numunenin zamana bağlı sinterleme eğrisi Şekil 2'de verilmiştir. Eğriye bakıldığında numunenin sinterleme hızının maksimum olduğu nokta (fleks noktası) 1199°C 'dir. Numunenin yaklaşık 940°C 'de küçülmeye başladığı ve yaklaşık 1037°C 'den sonra küçülme hızının arttığı görülmektedir.



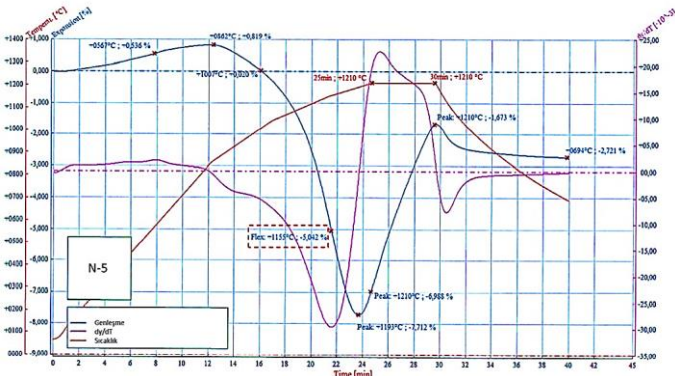
Şekil 2. N-1 kodlu numuneye ait optik dilatometre analizi sonucu.

N-3 bünyesinin zamana bağlı sinterleme eğrisi Şekil 3'te yer almaktadır. Maksimum sinterlemenin 1191°C olduğu görülmektedir. Numunenin yaklaşık 930°C 'de küçülmeye başladığı ve yaklaşık 1100°C 'den sonra küçülme hızının arttığı saptanmıştır.

N-5 bünyesinin zamana bağlı olarak sinterleme eğrisi Şekil 4'te sunulmuştur. Burada da sinterleme hızının en yüksek olduğu nokta 1155°C olarak görülmektedir. Numunenin yaklaşık olarak 862°C 'de küçülmeye başladığı ve yaklaşık 1007°C 'den sonra küçülme hızının arttığı görülmektedir.



Şekil 3. N-3 kodlu numune için optik dilatometre analizi sonucu.



Şekil 4. N-5 kodlu numune için optik dilatometre analizi sonucu.

Özellikle numunelerde optik dilatometre analizlerinden reçetelerdeki üleksit ve öğütülmüş manyezit ilavesi arttıkça malzemelerin sinterleme sıcaklığında genel olarak bir azalma görülmüştür. Bu azalmanın camı faz viskozitesi ile ilişkisini irdeleyebilmek adına numunelerin camı faz viskoziteleri de ölçülmüştür. Tüm numunelerin fleks noktaları ve hesaplanan camı faz viskoziteleri Tablo 3'te verilmiştir. Numunelerin su emme, pişme küçülmesi, renk ve mukavemet değerleri, fleks noktalarında kompozisyonların hızlı pişirim eğrisinde rulolu fırında pişirilmesi sonrası elde edilen değerlerdir. Ağırlıkça %1 oranında üleksit ve öğütülmüş manyezit eklenen N-1 kompozisyonunda fleks noktası 1199°C, %2 oranında bu karışımın eklendiği N-2 kompozisyonunda bu değer 1195°C, %3 oranında bu karışımın eklendiği N-3 kompozisyonunda ise bu değer 1191°C'dir. Standart porselen karo karışımına ağırlıkça %4 oranında üleksit ve manyezitin ilavesi sinterleme sıcaklığını 1189°C'ye düşürmüştür. %4'lük ilaveden sonra bu karışımın %5 oranında ağırlıkça ilavesi ile sinterleme sıcaklığında keskin bir düşüş gerçekleşmiş ve 1155°C'ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Çalışılan kompozisyonların camı faz viskozite değerlerine bakıldığında ise, standart porselen karonun en yüksek viskozite değerine sahip olduğu görülmektedir. Özellikle üleksit ve manyezit karışım oranının artmasıyla viskozite değerlerinde genel olarak bir düşüş eğilimi dikkat çekmektedir. Üleksit ve manyezit karışımı içermeyen standart porselen karo numunesinin viskozite değeri 9.29 Poise iken, ağırlıkça %5 üleksit ve manyezit karışımı içeren N-5 kompozisyonunun viskozite değeri 7.55 Poise değerine düştüğü görülmektedir.

Bileşimdeki üleksit ve öğütülmüş manyezit oranının artırılmasıyla sinterleme hızının arttığı görülmektedir. Literatüre baktığımızda, magnezyum silikatın da benzer etkisi olduğu Dondi ve ark.¹¹,

tarafından porselen karolar üzerine yapılan bir çalışmada görülmektedir Magnezyum oksit bileşiminin porselen karo bünyesini hızlandırdığı ve sinterleme aralığını daralttığını belirtmişlerdir. Mukhopadhyay ve ark.¹², tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, talkın ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) porselenlerin sinterlenmesi üzerine etkisini incelemişlerdir. Özellikle talk ve feldispat bileşimlerinin arttığı bileşimlerde porselenlerin vitrifikasyon sıcaklıklarının düştüğünü gözlemlemişlerdir. Talk ilavesiyle, bünyeye katılan magnezyum oksit bileşiminin daha düşük viskoziteli camı faz oluşumu sağlayarak, sinterleme sıcaklığını düşürdüğü ve sinterleme aralığını daralttığını belirtmişlerdir. Üleksit ve kolemanit atıklarının porselen karolarda değerlendirildiği başka bir çalışmada ise¹³, atıklardan gelen B_2O_3 bileşiminin porselen karo bünyesi üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Özellikle üleksit atıklarının bünye sinterleme sıcaklığını 1233°C'den 1195°C'ye kadar düşürdüğü belirtilmiştir.

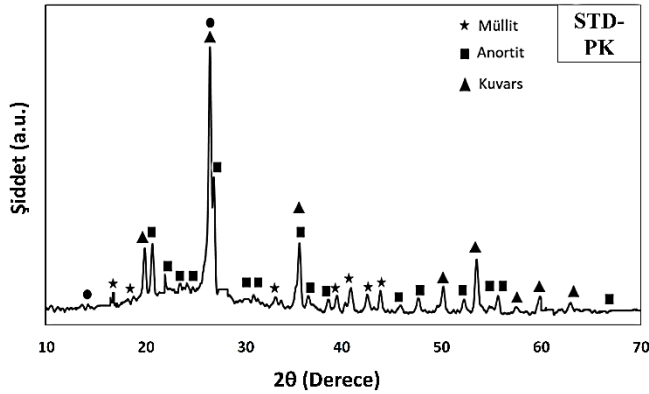
Tablo 3. Hazırlanan kompozisyonların fleks sıcaklıkları, camı faz viskoziteleri ve teknolojik özellikleri.

Kompozisyonlar	STD-PKN-1	N-2	N-3	N-4	N-5	
Camsı Faz Viskozitesi (1160°C)	9.29	8.95	8.90	8.72	8.65	7.55
Log η (Poise)						
Fleks Noktası (°C)	1215	1199	1195	1191	1189	1155
Su Emme (Ağırlıkça %)	0.5	0.3	0.32	0.35	0.42	0.48
Pişme Küçülmesi (%)	7.08	6.50	6.80	7.05	7.65	7.85
L*	78.43	77.57	78.75	77.16	79.88	79.83
a*	3.5	2.77	3.51	3.19	3.05	3.20
b*	9.72	10.49	9.55	9.49	9.37	9.78
Mukavemet Değeri (N/mm²)	40.10	40.02	39.80	39.70	39.40	38.90
	±2.0	±2.0	±2.0	±2.0	±2.0	±2.0

Mevcut çalışmada ise, hem üleksit hammaddesi hem de manyezitin sinterleme üzerindeki etkisi, karışım kompozisyonları oluşturularak incelenmiş ve Tablo 3'de de görüldüğü üzere, porselen karo sinterleme sıcaklığı 1155°C'ye kadar düşürülmüştür. En fazla sinterleme sıcaklığının düşmesini sağlayan kompozisyon (N-5) kompozisyonudur. Bu kompozisyonun su emme değeri %0.5'in altında olduğu için ISO-10545 standart değerlerini sağlamaktadır. Özellikle camı faz viskozitesinin üleksit ve manyezit karışım miktarı ile azalmasıyla, numunelerin pişme küçülme değerlerinde de değişim gözlenmiştir. Artan üleksit ve manyezit karışım oranı ile pişme küçülme değerlerinde de bir artış tespit edilmiştir. Standart porselen karonun pişme küçülme değeri %7.08±0.2 iken, N-5 kompozisyonunun pişme küçülme değeri %7.85±0.2'dir. Standart porselen karonun sinterleme sonrası pişmiş mukavemet değeri 40.10±2.0 MPa değerindeyken, N-5 kompozisyonun mukavemet değeri 38.90±2.0 MPa değerindedir. Özellikle sinterleme sıcaklığındaki düşüş, N-5 kompozisyonun mukavemet değerinde bir miktar azalmaya neden olmuştur. Ancak, ISO-10545 standartına göre, 35 MPa değeri porselen karolar için kritik değer olarak kabul edildiğinden, kompozisyon standart değeri karşılamaktadır. N-5 kompozisyonun renk değerlerinin (L*, a* ve b* değerleri) standart porselen karoya oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu yüzden ilave edilen karışım, nihai ürün renginde bir sorun yaratmamıştır.

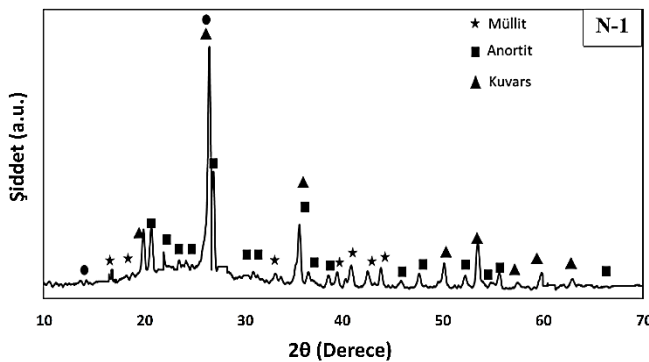
3.2. Faz Analizleri

Standart porselen karonun (STD-PK) fleks noktası (1215°C) baz alınarak uygulanan hızlı pişirim eğrisi ile sinterlenen numunelerin X-ışını analizleri Şekil 5’de görülmektedir. Yapılan analiz sonucunda standart porselen karonun yapısında, müllit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, JCPDS # 079-1454), anortit ($CaAl_2Si_2O_8$, JCPDS # 41-1481) ve kuvars (SiO_2 , JCPDS # 46-1045) fazlarının varlığı tespit edilmiş olup, literatür incelendiğinde özellikle bu sıcaklıklarda sinterlenen porselen karo bünyelerinde benzer fazların oluştuğu görülmektedir.¹⁴ Çalışmada, farklı birçok kompozisyon oluşturulmuştur. Ancak, başlangıç kompozisyonu (N-1) ve son kompozisyon (N-5) dikkate alınarak faz değerlendirmeleri sunulmuştur.



Şekil 5. Standart (STD-PK) porselen karo numunesine ait XRD deseni.

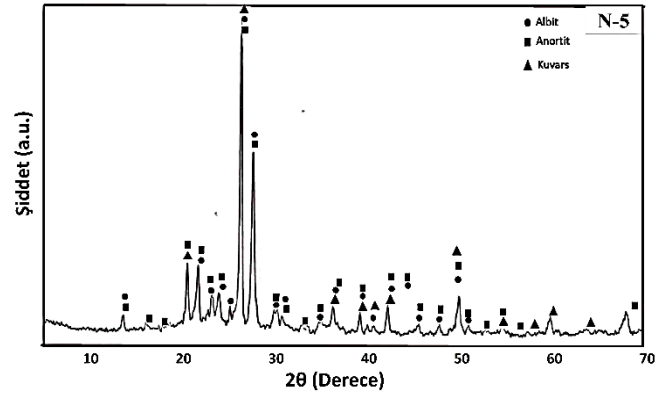
Standart porselen karo bünye kompozisyonuna ağırlıkça %1 oranında manyezit ve üleksit karışımının ilavesiyle elde edilen N-1 kompozisyonunun fleks noktasında (1199°C) hızlı pişirim programıyla pişirilmesi sonucu elde edilen XRD deseni Şekil 6’da sunulmuştur. Yapılan analiz sonucunda, bu kompozisyonun yapısında da benzer fazlar elde edilmiştir. Müllit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), anortit ($CaAl_2Si_2O_8$) ve kuvars (SiO_2) fazları yer almaktadır.



Şekil 6. N-1 numunesine ait XRD deseni.

Standart porselen karoya manyezit ve üleksit karışım oranını ağırlıkça %5 oranında artışı ile elde edilen manyezit ve üleksit karışımının ilavesiyle elde edilen N-5 kompozisyonunun fleks noktasında (1155°C) hızlı pişirim programıyla pişirilmesi sonucu elde edilen XRD deseni Şekil 7’de sunulmuştur. %5 oranında bu karışımın ilavesi ile pişirim sıcaklığı oldukça düşmüştür. Yapılan analiz sonucunda bu sıcaklıkta pişirilen numunenin sahip olduğu fazlar albit ($NaAlSi_3O_8$, JCPDS # 41-1480), anortit ($CaAl_2Si_2O_8$) ve kuvarstır (SiO_2). Porselen karoların

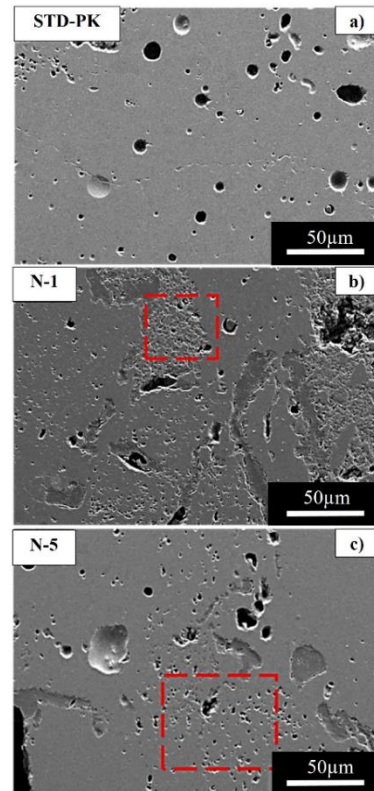
sinterleme sıcaklığının düşüşü ile müllit fazı oluşmamıştır. Daha düşük sıcaklıklarda oluşan anortit ve albit fazları yer almıştır.^{15,16}



Şekil 7. N-5 numunesine ait XRD deseni.

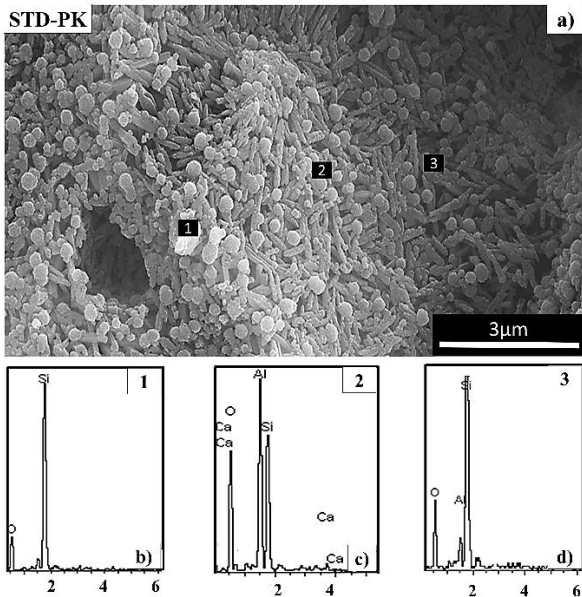
3.3. Mikroyapı Analizleri

Standart porselen karo (STD-PK), N-1 ve N-5 kompozisyonlarından hazırlanan numunelerin, zımparalama, parlatma sonrası SEM görüntüleri Şekil 8’de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde por boyutlarında genel olarak (Şekil 8 (b) ve (c)) bir küçülme söz konusudur (kırmızı çerçeve ile işaretlenmiştir). Özellikle, N-5 kompozisyonunda (Şekil 8(c)) birbirlerinden bağımsız oldukça küçük boyutlu (1-10µm arasında değişen) porlar dikkat çekmektedir. Bunun nedeni, kompozisyonlardaki manyezit ve üleksitin miktarının artışıyla, camsi faz viskozitesinin düşmesi ve sıcaklık etkisiyle, camsi fazda daha küçük boyutlu kabarcıklar oluşturmasıdır.



Şekil 8. (STD-PK), (N-1) ve (N-5) kodlu numunelere ait mikroyapı görüntüleri.

Yapılan SEM analizi ile incelenen mikroyapılarda kristallerin bileşiminin belirlenmesi adına kimyasal olarak dağlanan numunelere noktasal EDS analizleri yapılmıştır. Standart porselen karonun kimyasal olarak dağlanmış mikroyapısı Şekil 9 (a)'da görülmektedir. Genel olarak mikroyapıda yuvarlak, çubuksu ve köşeli taneler görülmektedir. Köşeli tanelerden yapılan EDS analizinde (1. Bölge), sadece silisyum piki (Si) görülmektedir (Şekil 9 (b)), bu da bu tanelerin kuvars taneleri olduğunu göstermektedir. Yuvarlak tanelere (2. Bölge) yapılan EDS analizinde, kalsiyum (Ca), alüminyum (Al) ve silisyum (Si) pikleri görülmektedir. Bu kristaller de anortit kristalleridir. Çubuksu tanelerin bulunduğu 3. bölgeden yapılan EDS analizinde ise, alüminyum (Al) ve silisyum (Si) pikleri elde edilmiştir. Bu da müllit kristallerinin varlığını göstermektedir.

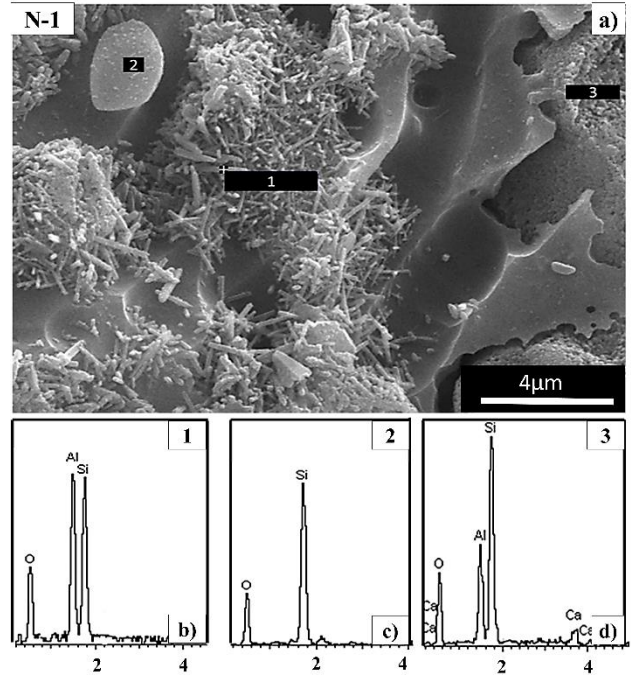


Şekil 9. Kimyasal olarak dağlanmış standart porselen karo (STD-PK) numunesine ait a) mikroyapı görüntüsü b)1. Bölge, c) 2. Bölge ve d) 3. Bölgelere ait EDS analizleri spektrumları.

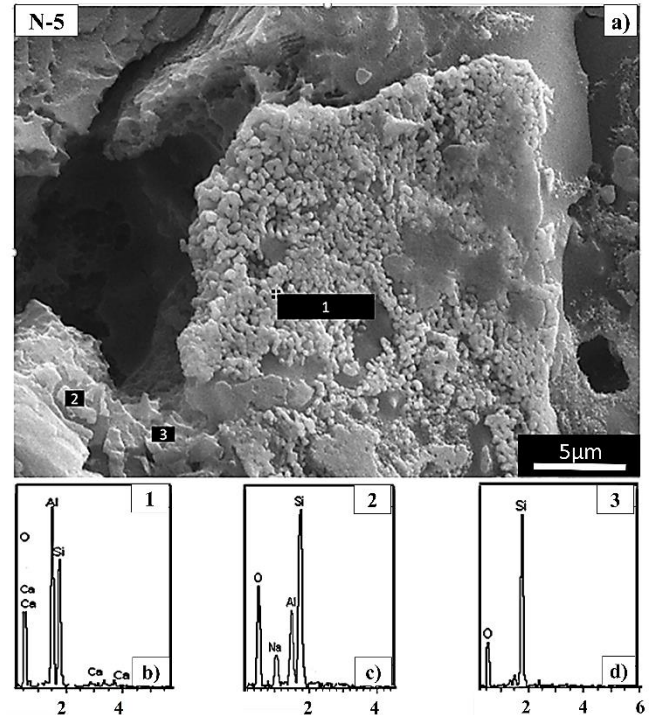
N-1 kodlu kompozisyonun fleks noktasında (1199°C) sinterlenmesi sonrası, kimyasal olarak dağlandıktan sonraki mikroyapısı Şekil 10 (a)'da yer almaktadır. Çubuksu tanelerin olduğu 1. Bölgeden alınan EDS spektrumunda alüminyum (Al) ve silisyum (Si) pikleri baskındır ve bu da N-1 kompozisyonunda da müllit oluştuğunu göstermektedir. 2. bölgeden, köşeli tane üzerinden alınan EDS spektrumunda da sadece silisyum (Si) piki görülmüştür. Bu da, bu kompozisyonda da yine kuvars tanelerinin oluştuğunu göstermektedir. 3. bölgeden, yuvarlak tanelerin olduğu bölgeden alınan EDS spektrumunda, kalsiyum (Ca), alüminyum (Al) ve silisyum (Si) pikleri etkindir. Bu da anortit kristallerinin oluşumunu göstermektedir. Üleksit ve manyezit karışımının %1 oranında ilavesi, N-1 kompozisyonunun pişirim sıcaklığını 1215°C'den 1199°C'ye düşürmüş, ancak mikroyapıda oluşan kristaller açısından bir farklılık yaratmamıştır.

Üleksit ve manyezitin ağırlıkça %5 oranında standart porselen karoya katılmasıyla elde edilen N-5 kompozisyonun fleks noktasında (1155°C) de pişirilmesi ve daha sonra kimyasal dağlanması sonucunda elde edilen mikroyapı görüntüsü Şekil 11 (a)'da verilmiştir. Yuvarlak tanelerin kümelendiği 1. bölgeden alınan yapılan EDS analizinde, kalsiyum (Ca), alüminyum (Al) ve silisyum (Si) pikleri elde edilmiştir.

Bu da anortit kristallerinin oluşumunu göstermektedir. Sodyum (Na), alüminyum (Al) ve silisyumun (Si) yüksek içeriğine bağlı olarak, 2 bölgesi albit oluşumlarını göstermektedir. Özellikle üleksit miktarındaki artış sinterleme sıcaklığına da bağlı olarak albit oluşumuna neden olmuştur. 3. bölgeden alınan analiz sonucunda göre yapıda yine kuvars oluşumu gözlenmiştir. 1155 °C'de numune sinterlendiğinden, yüksek sıcaklıklarda oluşan müllit fazı oluşumuna rastlanmamıştır.



Şekil 10. Kimyasal olarak dağlanmış (N-1) numunesine ait a) mikroyapı görüntüsü b)1. Bölge, c) 2. Bölge ve d) 3. Bölgelere ait EDS analizleri spektrumları.



Şekil 11. Kimyasal olarak dağlanmış (N-5) numunesine ait a) mikroyapı görüntüsü b)1. Bölge, c) 2. Bölge ve d) 3. Bölgelere ait EDS analizleri spektrumları.



4. SONUÇLAR

Mevcut çalışmada, hem üleksit hammaddesi hem de manyezitin sinterleme üzerindeki etkisi, karışım kompozisyonları oluşturularak incelenmiş ve Tablo 3’de de görüldüğü üzere, porselen karo sinterleme sıcaklığı 1155°C’ye kadar düşürülmüştür. En fazla sinterleme sıcaklığının düşmesini sağlayan kompozisyon (N-5) kompozisyonudur. Özellikle camsı faz viskozitesinin üleksit ve manyezit karışım miktarı ile azalması dikkat çekicidir. Artan üleksit ve manyezit oranı ile sinterleme sıcaklıkları düşmüş ve bu sıcaklıklarda pişirilen numunelerde oluşan fazlar da kompozisyonlara göre farklılaşmıştır. Özellikle (N-5) kompozisyonunda anortit, albit ve kuvars fazları oluşmuş, yapılan mikroyapı analizlerinde de bu kristaller saptanmıştır. Yine bu kompozisyonun belirlenen teknik özellikleri porselen karo teknik kriterlerini sağlamaktadır. Dolayısıyla, düşük sıcaklıkta sinterlemeyi sağlayan alternatif bir kompozisyon oluşturulmuştur.

- Sinterleme sıcaklığı 1215°C olan standart porselen karo bünyesine %5 oranında üleksit ve manyezit karışımının eklenmesiyle elde edilen (N-5) kompozisyonunda sinterleme sıcaklığı 1155°C’ye düşmüştür.
- Artan üleksit ve manyezit oranı ile camsı faz viskozitesi düşmüş ve oluşan fazlar da kompozisyonlara ve sinterleme sıcaklıklarına göre farklılaşmıştır.
- Sinterleme sıcaklığı düşerken porselenlerin mekanik ve fiziksel özellikleri etkilenmemiş ve porselen karo teknik kriterlerini sağlamaya devam etmiştir.

Kaynakça

- [1] S. Ferrer, A. Mezquita, V.M. Aguilera, E. Monfort, "Beyond the energy balance: Exergy analysis of an industrial roller kiln firing porcelain tiles." *Applied Thermal Engineering*, **150**, 1002–1015 (2019).
- [2] J. Peng, Y. Zhao, L. Jiao, W. Zheng, L. Zeng, "CO₂ emission calculation and reduction options in ceramic tile manufacture-the foshan case." *Energy Procedia*, **16**, 467–476 (2012).
- [3] S. Ke, X. Cheng, Y. Wang, Q. Wang, Z. Pan, "Effect of microstructure on cutting processability of porcelain tile subjected to different firing cycles." *Ceramics International*, **39** (7), 7943–7949 (2013).
- [4] M.F. Eskibalci, S.G. Ozkan, "An investigation of effect of microwave energy on electrostatic separation of colemanite and ulexite." *Minerals Engineering*, **31**, 90–97 (2012).
- [5] İ. Özkan, "Utilization of Bigadiç boron works waste clay in wall tile production." *Acta Physica Polonica A*, **132** 427–429 (2017).
- [6] S. Kurama, A. Kara, H. Kurama, "The effect of boron waste in phase and microstructural development of a terracotta body during firing." *Journal of European Ceramic Society*, **26** (4), 755–760 (2006)..039.
- [7] Ö. Cengiz, A. Kara, "Tek pişirim duvar karosu bünyelerinde borik asit ilavesinin sinterleme davranışına etkileri." *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilim Dergisi*, **9** (3), 29–35 (2009).
- [8] C. Zanelli, E. Domínguez, C. Iglesias, S. Conte, C. Molinari, R. Soldati, G. Guarini, M. Dondi, "Recycling of residual boron muds into ceramic tiles." *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **58** (5), 199–210 (2019).
- [9] E. Rambaldi, L. Esposito, A. Tucci, G. Timellini, "Recycling of polishing porcelain stoneware residues in ceramic tiles." *Journal of European Ceramic Society*, **27** (12), 3509–3515 (2007).
- [10] N. Tamsü Sellı, "Effect of (MgO/CaO) molar ratio on glassy phase viscosity and pyroplastic deformation in floor tiles." *Journal of Ceramic Processing Research*, **21** (6), 632–639 (2020).
- [11] M. Dondi, V. Biasini, G. Guarini, M. Raimondo, A. Argani, S. Primio, "The influence of magnesium silicates on technological behaviour of porcelain stoneware tiles." *Key Engineering Materials*, **206–213**, 1795–1798 (2002).
- [12] T. Mukhopadhyay, M. Das, S. Ghosh, S. Chakrabarti, S. Ghatak, "Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay." *Ceramics International*, **29**, 587–597 (2003).
- [13] M. Dondi, V. Biasini, G.G., M. Raimondo, A. A., D. S., "Effect of talc and chlorite on sintering and technological behaviour of porcelain stoneware tiles." *Silicates Industriels*, Ind. **68** (5-6), 67–73 (2003).
- [14] A. Tucci, L. Esposito, E. Rastelli, C. Palmonari, E. Rambaldi, "Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix." *Journal of European Ceramic Society*, **24** (1), 83–92 (2004).
- [15] E. Kabakci, A. Capoglu, "Microstructural and technological investigation of bone China reformulated with nepheline syenite and quartz addition." *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **17** (3), 1128–1140 (2020).
- [16] B. Tarhan, M. Tarhan, T. Aydin, "Reusing sanitaryware waste products in glazed porcelain tile production", *Ceramics International*, **43** (1), 3107–3112 (2017).