

Sırlı Porselen Karo Üretiminde Alternatif Hammadde Olarak Nefelinli Siyenitin Kullanılması

Mahmut Aydın¹, İskender Işık¹, Cumhuri Eren Işık², Fuat Çelik¹

¹Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kütahya

²Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, El Sanatları Bölümü, Kütahya

Sorumlu Yazar / Corresponding Author

Mahmut Aydın
aydinmahmut@hotmail.com

Makale Bilgisi / Article Info

Sumulma / Received : 16/03/2022

Düzeltilme / Revised : 22/05/2022

Kabul / Accepted : 28/06/2022

Anahtar Kelimeler

Albit
Nefelinli Siyenit
Sırlı Porselen Karo

Keywords

Albite
Nepheline Syenite
Glazed Porcelain Tile

ORCID

Mahmut Aydın
<https://orcid.org/0000-0002-7523-3074>
İskender Işık
<https://orcid.org/0000-0002-9523-2837>
Cumhuri Eren Işık
<https://orcid.org/0000-0002-1129-2497>
Fuat Çelik
<https://orcid.org/0000-0002-8892-080X>

Özet

Sırlı porselen karo üretimi yapan ülkemizdeki seramik fabrikalarının büyük bir çoğunluğu sırlı porselen karo bünyesinde ergitici özelliğe sahip hammadde olarak Aydın/Çine Bölgesi albiti kullanmaktadır. Bu çalışmada; Aydın/Çine Bölgesi albiti yerine Kırşehir/Tatarilyasyayla Bölgesi nefelinli siyeniti kullanılarak nefelinli siyenitin sırlı porselen karo bünyesinde kullanımı araştırılmış ve oluşturulan yeni sırlı porselen karo bünyesi ile standart sırlı porselen karo bünyesinin teknik özellikleri incelenip karşılaştırılmıştır. Oluşturulan yeni sırlı porselen karo bünyesi ve standart sırlı porselen karo bünyesi Seranit firmasına ait endüstriyel rulolu fırında 1186°C'de 50 dakikada pişirilmiştir. Pişirilen bünyelerin su emmesi, pişme küçülmesi, pişmiş mukavemeti ve renk değerleri ölçülmüştür. Daha sonra pişirilen bünyelerin mikroyapı özellikleri taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiş ve faz analizleri XRD ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; oluşturulan yeni sırlı porselen karo bünyesinin su emme ve pişmiş mukavemet değerleri işletme standartları içinde standart sırlı porselen karo bünyesine göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Bunun yanı sıra oluşturulan yeni sırlı porselen karo bünyesinin beyazlık değerinde kabul edilebilir miktarda düşüş gözlemlenmiştir. Sonuç olarak; sırlı porselen karo bünyelerinde bünye bileşimini en uygun hale getirilerek albit yerine nefelinli siyenitin kullanılabilirliğinin uygun olacağı tespit edilmiştir.

The Use of Nepheline Syenite As An Alternative Raw Material For The Production Of Glazed Porcelain Tiles

Abstract

The vast majority of the ceramic factories producing glazed porcelain tiles in our country use albite from Çine region in Aydın as raw material, which has melting features within the glazed porcelain tile. In this study, the use of nepheline syenite within the glazed porcelain tile was investigated using nepheline syenite from Tatarilyasyayla region in Kırşehir instead of using albite from Çine region in Aydın and the technical properties of the newly created glazed porcelain tile body and the standard glazed porcelain tile body were examined and compared to each other. The newly created glazed porcelain tile body and the standard glazed porcelain tile body were fired in an industrial roller kiln by the brand Seranit at 1186°C for 50 minutes. The water absorption, firing shrinkage, baked strength and colour values of the fired bodies were measured. Afterwards, the microstructural properties of the fired bodies were examined by scanning electron microscope and the phase analyses were done with XRD. According to the results obtained, the water absorption and the baked resistance values of the newly created glazed porcelain tile body provided better results than the standard glazed porcelain tile within the scope of operating standards. Furthermore, an acceptable amount of decrease was observed in the whiteness value of the newly created glazed porcelain tile body. As a result, it has been ascertained that the use of nepheline syenite instead of albite by optimising the body composition in glazed porcelain tile bodies will be suitable.

1. GİRİŞ

Nefelin siyenit kayaçlarında başlıca nefelin minerali bulunur ve nefelin minerali dışında plajiyoklaz, K-feldispat, biyotit ve hornblend mineralleri bulunmaktadır. Nefelin; kuvars minerali ile bir arada bulunmayan ve silisçe doymun olmayan sodyum potasyum alüminyum silikat mineralidir. Nefelin siyenitin seramik ve cam sektörlerinde ergime işlemini kolaylaştırması, yüksek alkali ve alüminyum içeriği ve seramik bünyeye mukavemet kazandırması kullanımının avantajlı yönleridir. ^{1,2} Seramik kaplama malzemeleri porselen karo, yer karosu ve duvar karosu olmak üzere üç temel gruba ayrılır. Porselen karo türü olan olan sırlı porselen karo düşük su emme (< 0,5) ve yüksek mekanik özelliklerinin yanı sıra üstün estetik özelliklere sahip bir seramik kaplama malzemesidir. ^{3,4,5} Sırlı porselen karo üretiminde kullanılan hammaddeler özlü hammaddeler (kil grubu) ve özsüz hammaddeler (feldispat ve kuvars grubu) olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Sırlı porselen bünyeleri %30-40 oranında kil (plastiklik sağlayan hammadde), %40-50 oranında feldispat (ergiticilik sağlayan hammadde) ve %10-15 oranında kuvars (iskelet görevi üstlenen hammadde) ihtiva eder. ^{6,7,8}

Günümüzde sırlı porselen karo üretimi yapan fabrikalar üretim maliyetlerini azaltmak için daha ucuz alternatif hammadde kaynaklarının kullanılması, üretim maliyetleri arasında çok önemli yer tutan ve dışa bağımlı olduğumuz enerji maliyetlerinin azaltmak için pişme süresinin ve/veya pişme sıcaklığının düşürülmesinin yanı sıra üretim esnasında meydana gelebilecek hataların önlenmesine yönelik çalışmalar yapmaktadır. ⁹

Bu çalışmada; Seranit firmasına ait standart sırlı porselen karo bünyesinde bulunan albit yerine (Aydın/Çine Bölgesi Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş. firmasından temin ediliyor) nefelinli siyenit (Kırşehir/Tatarilyasyayla Bölgesi Nefelin A.Ş. firmasından temin edildi) eklenerek oluşturulan yeni sırlı porselen karo bünyesinin standart sırlı porselen karo bünyesiyle birlikte fiziksel özellikleri, renk değerleri, mikroyapı özellikleri ve faz analizleri karşılıklı inceleyip nefelinli siyenitin sırlı porselen karo bünyesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Bu çalışmanın amacı; sırlı porselen karo bünyesinde kullanılan albit yerine alternatif hammadde olarak nefelinli siyenit kullanıp, her iki bünyeyi karşılaştırmalı olarak karakterize edip nefelinli siyenitin sırlı porselen karo bünyesinde kullanılıp kullanılmayacağını incelemektir.

2. YÖNTEM

2.1. Kullanılan Hammaddeler

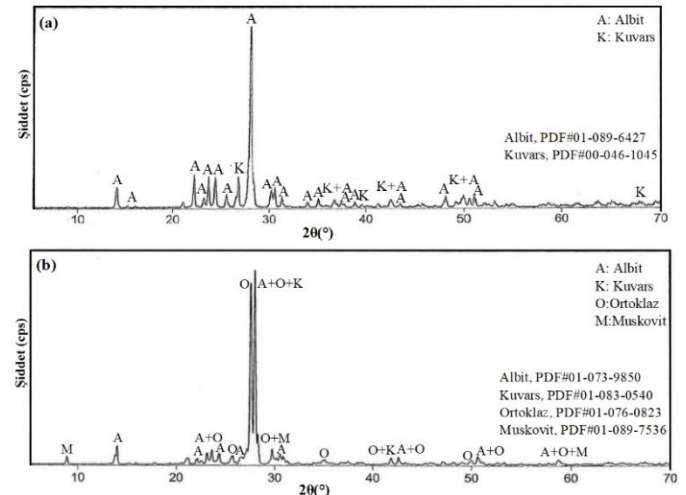
Sırlı porselen karo bünye reçete çalışmasında; iki farklı tip kil, albit, pegmatit ve nefelinli siyenit kullanılmıştır. Bu hammaddelerin kimyasal kompozisyonları Tablo 1'de verilmiştir. Reçetelerde kullanılan hammaddelerden albit Kaltun Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den, nefelinli siyenit Nefelin A.Ş.'den temin edilmiştir.

Albit ve nefelinli siyenite ait XRD analizleri Şekil 1'de verilmiştir. Her iki feldispat türünde albit ve kuvars fazları tespit edilmiştir. Albit fazına ait pikler incelendiğinde, nefelinli siyenitin daha yüksek miktarda albit

fazına sahip olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra nefelinli siyenit daha düşük oranda kuvars fazına sahiptir. Tablo 1'de verilen albit ve nefelinli siyenite ait kimyasal analizler incelendiğinde, nefelinli siyenitin daha düşük oranda SiO₂ içerdiği görülmektedir.

Tablo 1. Hammaddelerin XRF ile tayin edilmiş kimyasal kompozisyonları (ağırlıkça %).

Hammaddeler	Kil-1	Kil-2	Pegmatit	Albit	Nefelinli Siyenit
SiO ₂	19,61	66,77	71,22	71,8	61,32
Al ₂ O ₃	4,2	18,47	15,87	16,39	20,57
Na ₂ O	0,21	0,29	3,23	8,75	6,83
K ₂ O	0,49	3,15	3,37	0,34	7,08
MgO	30,7	0,42	0,35	0,52	0,14
CaO	5,74	0,28	0,49	0,59	1,7
P ₂ O ₅	0,06	0,05	0,14	0,27	0,04
TiO ₂	0,2	0,64	0,39	0,47	-
Fe ₂ O ₃	1,73	3,55	2,23	0,39	0,87
SO ₃	0,29	0,1	-	-	0,05
A.Z.	36,72	6,13	2,71	0,48	1,32



Şekil 1. Albit (a) ve nefelinli siyenite (b) ait XRD analizleri.

Ergime ve pişme dereceleri hakkında bilgi veren albit ve nefelinli siyenite ait bünye pişirimleri Şekil 2'de verilmiştir. Bünye pişirimleri protherm marka laboratuvar tipi fırında 1250 °C'de 30 dk sinterlenecek şekilde yapılmıştır. Tablo 1'de hammaddelerin XRF ile tayin edilmiş kimyasal kompozisyonları incelendiğinde nefelinli siyenit albite göre yaklaşık 21 kat daha fazla K₂O içermekte olduğu görülmektedir. Şekil 2'de de görüldüğü gibi bu içerikten dolayı nefelinli siyenit albite göre daha fazla ergime göstermektedir. Tablo 1'de verilen albit ve nefelinli siyenite ait kimyasal analizler incelendiğinde, nefelinli siyenitin albite göre yaklaşık 2 kattan daha fazla Fe₂O₃ içerdiği görülmektedir. Nefelinli siyenitin pişme renginin yeşil-gri yönde olmasının başlıca nedeninin bu olduğu düşünülmektedir.

2.2. Bünye Geliştirme Çalışmaları

Seranit firmasındaki standart sırlı porselen karo reçetesinde; iki farklı tip kil, albit ve pegmatit bulunmaktadır. Bu çalışmada, standart sırlı porselen karo reçetesinde bulunan albit yerine nefelinli siyenit

eklenerek yeni bünye reçetesi oluşturulmuştur ve Tablo 2’de verilmiştir. Oluşturulan yeni bünyenin boyutunu ayarlayabilmek için reçetede ki kil ve pegmatit oranları değiştirilmiştir. 500 gr kuru hammadde karışımı, 250 gr su, alümina bilya ve %0,6 sodyum silikat (ağırlıkça) ilavesi ile birlikte 25 dk laboratuvar tipi bilyalı değirmende 63 µm elek üstü bakiyesi %3,5-4,0 gelene kadar öğütülmüştür. Elde edilen çamurların yoğunluk (g/lt) ve elek bakiye (+63 µm) değerleri ölçülerek laboratuvar tipi etüvde 100±5 °C’de 5 saat kurutulmuştur. Daha sonra kurutulmuş çamurlar havanda dövülerek toz haline getirilmiştir. Tozlar ağırlıkça %5-6 nem içerecek şekilde granül hale getirildikten sonra tek eksenli laboratuvar tipi preste 360 kg/cm² basınçla 100 mm x 200 mm ebatlarında şekillendirilmiştir. Şekillendirilmiş standart ve oluşturulan yeni bünye laboratuvar tipi etüvde 100±5 °C’de 3 saat bekletilip Seranit firmasına ait endüstriyel rulolu fırında 1186 °C sıcaklıkta 50 dakikada pişirilmiştir.



Şekil 2. Albit (a) ve nefelinli siyenite (b) ait bünyelerin 1250 °C’de 30 dk’da pişen görünüşleri.

Tablo 2. Standart ve oluşturulan yeni bünye reçetesi (ağırlıkça %).

Hammaddeler	Standart Reçete	Oluşturulan Yeni Reçete
Kil-1	0,8	0,5
Kil-2	37	29,5
Pegmatit	38	45
Albit	24,2	-
Nefelinli Siyenit	-	25

2.3. Karakterizasyon

Pişirilen bünyelerin pişme küçülmesi, pişmiş dayanımı ve su emme testleri yapılmıştır. Bünyelerin pişmiş boyut testi verniyerli kumpas kullanılarak, pişmiş dayanım testi Ceramic Instruments marka MOR/5-TS model eğilme dayanım ölçüm cihazı kullanılarak ve su emme testi ise Ceramic Instruments marka VSVD/60 model su emme cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Pişirilen bünyelerin L*, a*, b* renk ölçüm değerleri Konica Minolta marka Spectrophotometer CM-26dG model renk ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Pişirim sonrasında oluşan kristal faz analizleri XRD cihazıyla tespit edilmiştir. Pişirilen bünyelerin mikroyapı görüntüleri ise SEM cihazıyla çekilmiştir. Çalışma esnasında yapılan XRD ve SEM testleri Seramik Araştırma Merkezinde yapılmıştır.

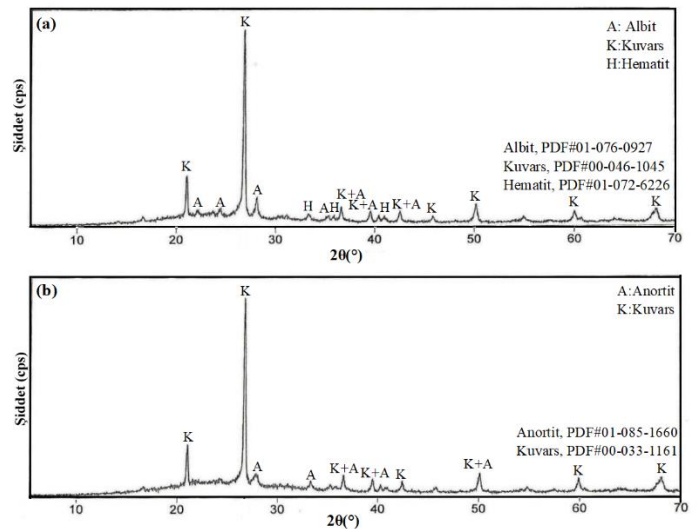
3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Standart ve oluşturulan yeni bünyenin fiziksel ve optik özellikleri Tablo 3’te verilmiştir. Albit yerine nefelinli siyenit kullanılarak oluşturulan yeni bünyenin pişme küçülmesi ve pişmiş mukavemet değerinde artma ve su emme değerinde ise azalma tespit edilmiştir. Bu durum, nefelinli siyenit kullanımı ile birlikte sinterleme hızının artmasıyla azalan por boyutu ve miktarı ile açıklanabilir. Bünyelerin renk ölçüm değerleri incelendiğinde, albit yerine nefelinli siyenit kullanılması sonucunda oluşturulan yeni bünyenin beyazlık değerinde bir miktar düşüş gözlenmekle birlikte, standart bünyeye uygun olarak kabul edilebilir beyazlık değeri elde edildiği tespit edilmiştir.

Tablo 3. Standart (STD) ve oluşturulan yeni bünyenin fiziksel ve optik özellikleri.

	STD Bünye	Oluşturulan Yeni Bünye
Pişme Küçülmesi (%)	5,97	6,16
Su Emme (%)	0,47	0,17
Pişmiş Mukavemet (kg/cm ²)	408,41	484,31
L	50,48	48,49
a	6,39	6,38
b	9,99	9,11

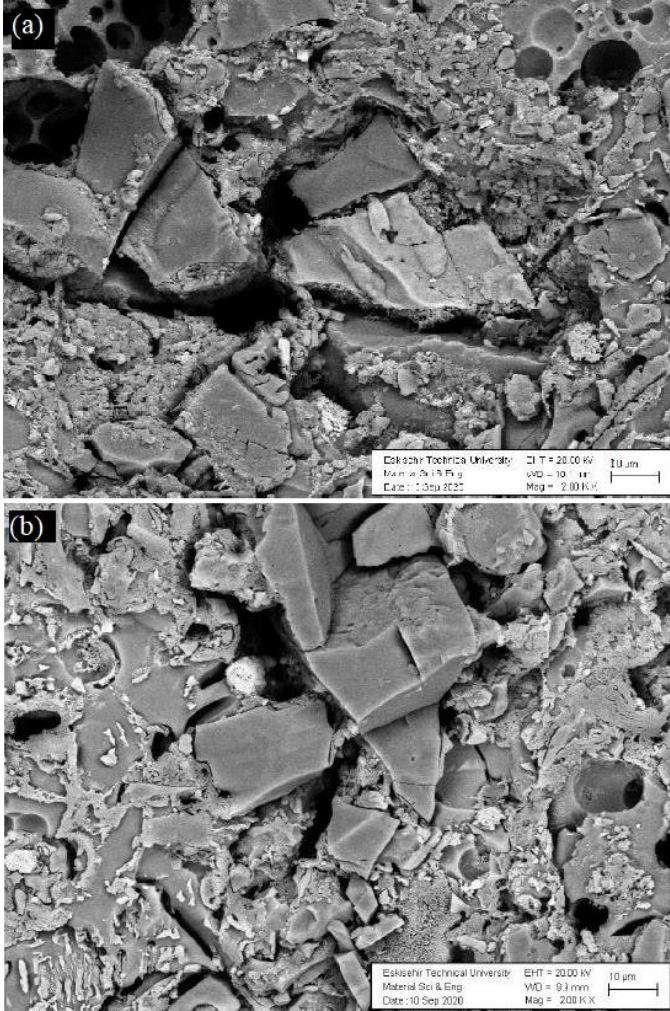
Pişirilen standart bünyenin ve oluşturulan yeni bünyenin XRD analizi Şekil 3’te verilmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre; her iki bünyede kuvars fazı tespit edilmiştir ve kuvars fazına ait pikler incelendiğinde, standart bünyenin daha fazla miktarda kuvars fazına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca standart bünyede hematit fazı tespit edilmiştir. Tablo 1’de verilen killerin kimyasal analizleri incelendiğinde, killerin Fe₂O₃ içeriğinin yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 3. Pişmiş albitli standart bünyenin (a) ve oluşturulan nefelinli siyenitli yeni bünyenin (b) XRD analizleri

Pişirilen bünyelerin por miktarını su emme değerleri ile kıyaslamak için pişirilen bünyelerin SEM cihazında 2000 kat büyütülerek görüntüleri çekilmiştir. Pişirilen standart bünyenin ve oluşturulan yeni bünyenin

SEM ile çekilmiş mikroyapı görüntüsü Şekil 4'te verilmiştir. SEM analizleri incelendiğinde, standart bünyenin oluşturulan yeni bünyeye göre sinterlemesinin daha az ve por miktarının daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum, Tablo 3'teki su emme testi sonucunu desteklemektedir.



Şekil 4. Standart bünyenin (a) ve oluşturulan yeni bünyenin (b) SEM ile çekilmiş mikroyapı görüntüleri. Oluşturulan yeni bünyenin gözenek miktarının standart bünyeye göre nisbeten azaldığı görülmektedir.

4. SONUÇ

Sırlı porselen karo bünyesinde albit yerine alternatif hammadde olarak nefelinli siyenit kullanılması; 1) çoğu fiziksel özellikleri daha iyi bir bünye oluşturmakta, 2) üretimin pişme süresini ve/veya pişme sıcaklığını düşürerek enerji maliyetlerini azaltmakta ve 3) birim zamanda daha fazla karo üretimi sağlayarak üretim maliyetini düşürmektedir.

Teşekkür

Bu çalışmada desteklerinden dolayı Seranit Granit San. ve Tic. A. Ş.'ye teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] N. Kunduraci, T. Aydın, A. Akbay, "The effect of nepheline syenite addition on the sintering behaviour of sanitaryware bodies", *Journal of the Australian Ceramic Society*, **52** (2), 82-86 (2016).
- [2] V.T. McLemore, "Nepheline Syenite", *Industrial Minerals & Rocks* (7th Edition), Published by Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, (editor: J.E. Kogel, N.C. Trivedi, J.M. Barker, S.T. Krukowski), Inc., Colorado, 653-670 (2006).
- [3] J. Martin-Marquez, J. Ma.Rincon, ve M. Romeo, "Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles", *Ceramics International*, **34** (8) 1867-1873 (2008).
- [4] C. Zanelli, G. Baldi, M. Dondi, G. Ercolani, G. Guarini, ve M. Raimondo, "Glass-ceramic frits for porcelain stoneware bodies: Effects on sintering, phase composition and technological properties", *Ceramics International*, **34** (3) 455-465 (2008).
- [5] M. Tarhan, "Sırlı Porselen Karo Üretimi İçin Alternatif Hammadde Olarak Eşme/Uşak Feldispatı", *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **19**, 429-438 (2019).
- [6] S. Villegas-Palacio, ve D. R. Dinger, "PSD effects on firing properties of porcelains I-II", *American Ceramic Society Bulletin*, **75** (7) 71-83 (1996).
- [7] W. M. Carty, ve U. Senapati, "Porcelain-raw materials, processing, phase evolution and mechanical behaviour", *Journal of the American Ceramic Society*, **81** (1) 3-20 (1998).
- [8] M. Tarhan, "Porselen Karo Bünyelerinde Sinterleme Hızı-Kompozisyon İlişkileri", *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir (2010).
- [9] B. Z. Öztürk, "Porselen Karoların Üretim Koşullarının ve Teknik Özelliklerinin Geliştirilmesi", *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir (2012).