



## Afyon Kilinin Porselen Karo Bünyelerinde Kullanımının Araştırılması

### Investigation Of The Usage Of Afyon Clay In Porcelain Tile Bodies

Müge Tarhan<sup>1</sup> , Baran Tarhan<sup>1</sup> 

Uşak Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Bölümü, Ankara İzmir Yolu 8. km Bir Eylül Kampüsü, 64200 Uşak, TÜRKİYE

Başvuru/Received: 10/07/2018

Kabul/Accepted: 05/12/2018

Son Versiyon/Final Version: 31/01/2018

#### Öz

Seramik karo üretiminde kullanılan ana hammaddeler kil, kaolen, feldspat ve kuvarstır. Ülkemizde İstanbul, Şile ve Bilecik bölgelerinde kil yatakları bulunmasına rağmen porselen karolar gibi yüksek kalitede ürün üreten firmalar bu killerin yüksek oranda demir içermesinden dolayı Ukrayna'dan kil ithal etmektedirler. Ukrayna kili beyaz pişen ve plastikliği yüksek bir kil olduğu için tercih edilmektedir. Çalışmada, standart bir porselen karo reçetesinde bulunan Ukrayna kilinin azaltılarak yerine Afyon kili ilavesinin porselen karo teknik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla standart porselen karo bünye kompozisyonunda Ukrayna kili oranı kademeli olarak azaltılarak % 7-10 oranlarında Afyon kili bünyeye ilave edilerek reçeteler oluşturulmuş ve geleneksel seramik karo üretim süreçleri ile hazırlanmıştır. Bünyeler endüstriyel rulolu fırınlarda 1200°C'de 55 dakikada pişirilmiştir. Geliştirilen bünyelerin fiziksel özellikleri test edilmiş, sinterleme davranışları optik dilatometre, ısıl genleşme katsayısı dilatometre cihazı ile incelenmiştir. Bünyelerin mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş, faz analizleri XRD ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, porselen karo bünyelerinde Ukrayna kil oranının azalması ve Afyon kili ilavesiyle bünye su emme ve pişme küçülmelerinin arttığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte Afyon kili kullanımıyla birlikte bünyenin ısıl genleşme katsayısı artmaktadır. Sonuç olarak, porselen karo bünyelerinde diğer hammadde oranlarında da bazı değişikliklerin yapılmasıyla Afyon kili kullanımının % 7 oranına kadar uygun olduğu belirlenmiştir.

#### Anahtar Kelimeler

"Porselen karo, Afyon kili, Ukrayna kili"

#### Abstract

The main raw materials used in the production of ceramic tiles are clay, kaolin, feldspar and quartz. Despite the presence of clay deposits in the regions of Istanbul, Sile and Bilecik in our country, companies producing high quality products such as porcelain tiles are importing clay from Ukraine. The Ukraine clay is preferred because of its whiteness and high plasticity. In this study, the effects of reducing the amount of Ukraine clay in a standard porcelain tile composition and replacing it with Afyon clay were investigated. For this purpose, the Ukraine clay content was gradually reduced and 7 to 10 % of the Afyon clay were added to the standard porcelain tile body composition and prepared with traditional ceramic tile production processes. The representative bodies are fired in industrial roller kilns at 1200°C - 55 min. Physical properties of the bodies were tested, sintering behaviors were investigated by optical dilatometer and thermal expansion coefficient values were determined by dilatometer. The microstructure and the phase evolution of the bodies were investigated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction (XRD). According to the results, it was found that decrease of Ukraine clay and the addition of Afyon clay increases the water absorption and firing shrinkage values of bodies. In addition to that, the thermal expansion coefficients of the bodies are also increasing with using of Afyon clay. As a result, it has been determined that it's possible to use Afyon clay up 7% ratio in porcelain tile body compositions with also some changes in other raw material proportions.

#### Key Words

"Porcelain tile, Afyon clay, Ukrainian Clay"

## 1. GİRİŞ

Porselen karolar, düşük su emmeye sahip (<%0,5), sırlı veya sırsız olarak yüzey dekorlaması sağlanarak üretilebildiği gibi beyaz veya başlangıç kompozisyonlarına renk pigmentleri ilavesi ile renkli olarak da üretilebilen seramik karolar olarak tanımlanabilir. Porselen karolar mükemmel mekanik, kimyasal ve donatı dayanım özellikleri olan düşük poroziteli kaplama malzemeleridir (Biffi 1999, Sanchez ve ark. 2001). Porselen karo bünyeleri temel olarak %30-40 kil karışımı, %40-50 alkali feldispatlar ve %10-15 oranında kuvarstan oluşmaktadır. Yer karosundan farklı olarak, sırsız olarak da üretilebilen porselen karo bünyelerinde estetik gereksinimlerden dolayı pişme renginin mümkün olduğunca beyaz olması istenir. Ayrıca renk pigment ilaveleri ile renklendirilerek de üretilen porselen karolarda renk etkilerini iyi ayarlayabilmek veya kullanılan boya maliyetlerini düşürmek için beyaz pişen bünyeler istendiğinden hammadde saflığı büyük önem taşımaktadır. Porselen karo bünyeleri renk olarak temelde standart ve süper beyaz olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Standart beyazlıkta olanların L değerleri 70-80 arasında değişirken süper beyaz olanları L değerleri 80-90 arasında değişmektedir. Süper beyaz porselen karolarda zirkon, alümina gibi kırınım indisi yüksek ilavelerle beyazlık artmaktadır. Ancak beyazlıkla beraber üretim maliyetleri de oldukça artmaktadır (Biffi 1999). Porselen karo bünyelerinde istenilen beyazlık genellikle hammaddelerde bulunan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> oranına bağlıdır. Kullanılan hammaddelerden özellikle killerden gelen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> miktarlarının fazla olması ürünün pişme renginin koyu olmasına neden olmaktadır (Worrall 1982, Vari 2000, Sanchez ve ark. 2001). Ülkemizdeki kil kaynaklarının yüksek oranda demir içermesinden dolayı porselen karoda kullanılan killer Ukrayna'dan ithal edilmektedir.

Ülkemizde kil yatakları genellikle İstanbul, Şile ve Bilecik bölgesinde bulunmaktadır. Bu bölgelerin dışında Afyon bölgesinde de jeolojik özellikleri nedeniyle seramik sektörüne yönelik çok sayıda endüstriyel hammadde yatağı bulunmaktadır. Uşak, Kütahya, Bilecik, Eskişehir ve İzmir gibi Türkiye seramik sektörünün en önemli bölgelerine yakın olması ve seramik üretim teknolojisindeki son gelişmeler nedeniyle Afyonkarahisar ilindeki bu hammadde yataklarının bir bölümü işletilirken, önemli bir bölümüyle ilgili olarak da üretim planlamaları yapılmaktadır (Yıldız ve ark. 2014).

Bu çalışmada Afyon kilinin porselen karo bünye kompozisyonlarında kullanılabilirliği ve bünye teknik özellikleri üzerine olan etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bunun yanı sıra porselen karo bünyesinde Afyon kili kullanımı ile birlikte Ukrayna kili kullanım oranlarının azaltılabileceği araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda standart porselen karo bünye kompozisyonunda Ukrayna kili oranı kademeli olarak azaltılmış ve Afyon kili % 7, 8, 10 oranlarında ilave edilerek geliştirilen bünyelerin teknik özellikler üzerine olan etkileri tespit edilmiştir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Kullanılan Hammaddeler

Standart porselen karo bünyesinde kullanılmakta olan hammaddeler ve Afyon bölgesinden temin edilen Afyon kiline ait oksit bileşimleri Çizelge 1'de, kil ve kaolenlerin pişme küçülme (%), su emme (%) ve renk değerleri Çizelge 2'deki fiziksel özellikler tablosunda verilmektedir.

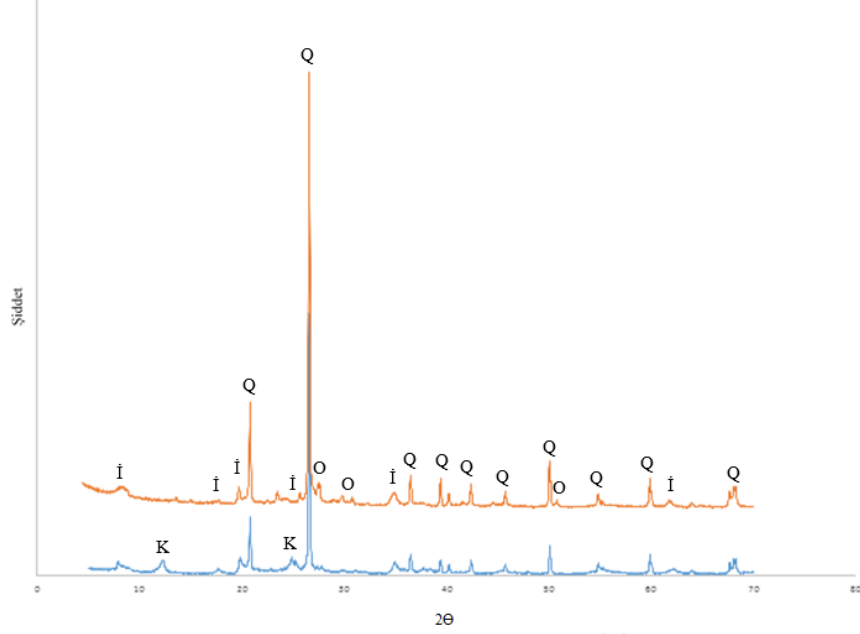
**Çizelge 1.** Standart bünye reçetesinde kullanılan hammaddelerin ve Afyon Kilinin XRF ile tayin edilmiş kimyasal bileşimleri (% ağı.)

Hammaddeler	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	A.Z.
Ukrayna Kili	60,77	26,03	0,95	1,5	0,33	0,53	0,46	2,05	7,24
Ukrayna Kaoleni	66,60	23,22	0,19	0,41	0,35	0,40	0,11	0,34	7,91
Balıkesir Kaoleni	66,04	23,48	0,35	0,69	0,19	0,03	0,03	0,20	8,54
Eskişehir Kili	8,78	1,83	0,41	0,24	1,26	40,89	0,22	0,13	46,03
Sodyum Feldispat	67,91	19,58	0,11	0,05	0,85	0,10	10,53	0,25	0,23
Afyon Kili	75,66	16,00	0,78	0,01	0,08	0,11	0,35	5,05	2,12

**Çizelge 2.** Kil ve kaolenlerin fiziksel özellikleri (% ağı.)

	Ukrayna Kili	Ukrayna Kaoleni	Balıkesir Kaoleni	Afyon Kili
Kuru Mukavemet (kg/cm <sup>2</sup> )	45	-	-	37
Pişme Küçülmesi (%)	9,15	1,57	0,94	5,83
Su Emme (%)	0,13	20,07	19,24	5,58
L*	78,43	93,89	91,21	73,08
a*	0,74	1,29	2,16	6,07
b*	13,07	3,52	3,9	17,49
Isıl Genleşme Katsayısı (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> ) (20-400°C)	62,92	60,72	66,91	78,12

Ukrayna kili ve Afyon kiline ait XRD analizleri Şekil 1’de verilmiştir. Her iki kilde de kuvars ve illit fazları tespit edilmiştir. Kil mineralleri içinde doğada en yaygın olanı illittir. Kil minerallerinden illitler, potasyum iyonlarının birim tabakaları arasında köprü vazifesi görmesi ve bunları bağlamalarından dolayı genişlemezler. Killerin içerisinde illit fazının varlığı kil mukavemetini arttırmaktadır (Anonim (2000a)). Çizelge 2’de verilen killerin kuru mukavemet değerleri incelendiğinde; faz analizini doğrular şekilde Afyon kilinin Ukrayna kiline yakın bir kuru mukavemet değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu fazların dışında Ukrayna kilinde kaolin fazı, Afyon kilinde ise Ortoklas fazı tespit edilmiştir.



Şekil 1. Ukrayna kili ve Afyon kiline ait XRD analizleri (Q: Quartz, İ: İllite, O: Orthoclase, K: kaolin)

## 2.2. Bünye Geliştirme Çalışmaları

Standart porselen karo bünyesi Ukrayna kili ve kaoleni ile Balıkesir kaoleni, Eskişehir kili ve sodyum feldispattan oluşmaktadır. Yapılan çalışmada Afyon bölgesinden temin edilen Afyon kili, Ukrayna kil oranı kademeli azaltılırken bünyeye % 7,8,10 oranlarında ilave edilmiştir. Standart bünye ile birlikte geliştirilen bünye reçeteleri Çizelge 3’te verilmiştir. Porselen karo bünyesinden beklenen renk, su emme ve pişme küçülmesi gibi fiziksel özelliklerin ayarlanabilmesi için aynı zamanda reçete kompozisyonlarında kaolen oranlarında da değişiklikler yapılmıştır. Porselen karo bünyelerinde killer pişme küçülmesini azaltırken, bünyenin kuru mukavemet değerini arttırmaktadır. AK1 kodlu bünye reçetesinde kaolen oranı standart reçete ile aynı oranda tutulurken, geliştirilen diğer reçetelerde kuru mukavemet ve pişme küçülme değerlerini kontrol altında tutabilmek adına kaolen oranı düşürülerek toplam kil oranı artırılmıştır.

Çizelge 3. Porselen karo bünye reçete kompozisyonları (% ağı.)

	Std	AK1	AK2	AK3	AK4	AK5
Ukrayna Kili	22	12	15	15	17	18
Ukrayna Kaoleni	10	13,5	10	12	10	12
Balıkesir Kaoleni	17	13,5	14	12	14	12
Eskişehir Kili	1	1	1	1	1	1
Sodyum Feldispat	50	50	50	50	50	50
Afyon Kili	-	10	10	10	8	7

Reçete oranlarına göre hammaddeler rutubet değerleri de hesaplanarak tartılmış, su ve elektrolit ilavesi ile bilyalı değirmenlerde yaklaşık 1700 g/lt yoğunlukta, 45 µm elek üstü bakiyesi % 2-2,5 gelene kadar öğütülmüştür. Bünye kompozisyonlarında elektrolit olarak % 0,45 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ve % 0,16 NaTPP kullanılmıştır. Hazırlanan bünye çamurlarının yoğunluk (g/lt), viskozite (akma sn) ve elek bakiye (+45 µm) değerleri ölçülmüştür. Elde edilen bünye çamurları laboratuvar tipi etüvde 110°C sıcaklıkta kurutulmuş ve granül eldesi için havanda öğütülmüştür. 500 µm’lik eleklerden elendikten sonra %5-6 rutubete sahip olacak şekilde nemlendirilmiş ve rutubetin homojen şekilde dağılması için bir gün süre ile bekletilmiştir. Hazırlanan granüller laboratuvar tipi pres ile 400 kg/cm<sup>2</sup> basınçla 50x100 mm boyutlarında şekillendirilerek numuneler hazırlanmış, etüvde 1 saat bekletilerek kurumaları sağlanmıştır. Hazırlanan numunelerin pişirimleri Kaleseramik Çanakale Kalebodur Seramik Fabrikası’nda porselen karo pişirim koşullarına göre 1200°C’de 55 dak. lık pişirim süresinde gerçekleştirilmiştir.

## 2.3. Karakterizasyon

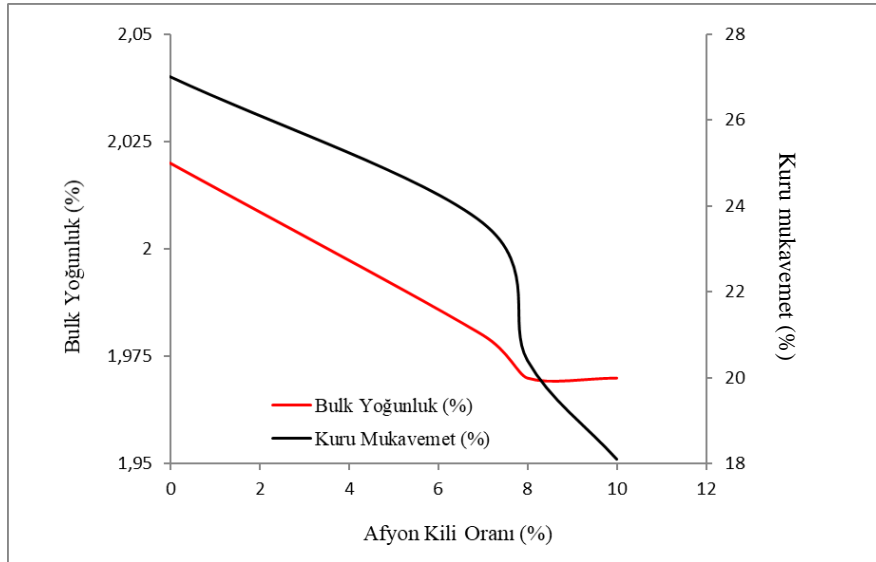
Hazırlanan numunelerin fiziksel özellikleri (% su emme, kuru mukavemet, % pişme küçülmesi) TS EN 14411 (Grup BIa, E< %0,5) standart test serisine göre değerlendirilmeye alınmıştır. Hazırlanan numunelerin test sonuçları için ortalama değer alabilmek amacıyla her bir test için üçer adet numune hazırlanmıştır. Numunelerin renk ölçümü (L\*, a\*, b\* renk değerleri) Minolta Konica model renk ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Fiziksel test sonuçları değerlendirilerek standarda uygun olduğu belirlenen

bünyelerin sinterleme davranışları Misura ODHT HSM 1600/80 (Expert System Solutions, İtalya) marka ve modeldeki optik dilatometre ile incelenmiştir. Bünyelerin ısı genleşme katsayıları Netzch 402 EP model ve marka dilatometre cihazı ile belirlenmiştir. Geliştirilen bünyelerin pişirimleri sonrasında bünyelerde oluşan kristal fazların analizinde X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi kullanılmıştır. XRD ölçümleri X' Pert Pro MPD 30 mA, 40 kV 0,02 Step Size ile 10-70° 2θ arası taranarak tespit edilmiştir. Mikroyapı analizleri Zeiss Supra 50 VP marka taramalı elektron mikroskopunda(SEM) gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı analizlerinde karolar kesit yüzeylerinden parlatılarak geri yansıyan elektron görüntüleri alınmıştır. Ayrıca numunelerin kırık yüzeyleri dağlanarak yine taramalı elektron mikroskobu ile ikincil elektron görüntüleri alınmıştır. Bütün numuneler yüzey iletkenliği sağlamak amacıyla Sputter Coater marka kaplama cihazında altın-paladyum kaplama işlemine tabi tutulmuştur. İlave olarak numunelerin EDX ile kalitatif kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Fiziksel ve Optik Özellikler

Porselen karo bünyesinde Ukrayna kilinin azaltılması ve yapılan Afyon kili ilavesine bağlı olarak değişen bulk yoğunluk ve kuru mukavemet değerleri Şekil 2'de verilmiştir. Geliştirilen bünyelerin bulk yoğunluk ve kuru mukavemet değerleri Ukrayna kilinin azalması ve Afyon kili miktarına bağlı olarak azalmaktadır. Ukrayna killeri yüksek plastiklik özelliği ile preslemeyi kolaylaştırır ve daha sıkı bir paketlenme sağlayarak bünyenin bulk yoğunluk değerini arttırmaktadır. Presleme aşamasında sağlanan iyi paketlenme ile birlikte kilin yüksek plastisite değeri bünyelerin kuru mukavemet değerini de arttırmaktadır (Worrall (1982), Vari (2000)). Bu nedenle geliştirilen reçetelerde Ukrayna kil oranının azaltılması ve yerine daha düşük plastiklikte kullanılan Afyon kil oranının artması ile birlikte bulk yoğunluk ve kuru mukavemet değerleri benzer şekilde azalmıştır. Özellikle 60x60, 60x90 ve 60x120 gibi büyük ve dikdörtgen ebatta yapılan porselen karo üretimlerinde bünye kuru mukavemet değeri ürünlerin pişirim öncesinde uygulanan aplikasyonlara (sırlama, dijital baskı vb.) kırılma ya da çatlama dayanımı açısından son derece önemlidir. Bundan dolayı porselen karo üretiminde bünye kuru mukavemet değerinin min. 20 kg/cm<sup>2</sup> olması istenir (Anonim (2002b)). Geliştirilen reçetelerde Afyon kilinin artması ile birlikte kuru mukavemet değerinin düştüğü görülmektedir. Ancak reçetelerde yaklaşık % 8 e kadar Afyon kili kullanımı üretimler için istenilen kuru mukavemet değerini sağlamaktadır.



Şekil 2. Afyon Kili ilavesine bağlı olarak % bulk yoğunluk ve % kuru mukavemet küçülmesi değerlerinin değişimi

Bünyelere ait fiziksel ve ısı özellikler Çizelge 4'te verilmiştir. Afyon kilinin Ukrayna kiline göre su emme değeri daha yüksektir (Çizelge 2). Benzer şekilde reçetelerde Ukrayna kilinin azalması ve Afyon kilindeki artışla birlikte bünyelerin su emme değerlerinde de artış tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra reçetelerde Afyon kili kullanımı ile presleme karakteristiklerinin zayıflaması ve bunun sonucu olarak bulk yoğunluğun da düşmesi ile birlikte bünyelerin pişme küçülme değerlerinin de arttığı belirlenmiştir. Özellikle aynı kaolen oranına sahip Std ve AK1 reçetelerinin fiziksel özellikleri değerlendirildiğinde, reçetede daha plastik olan Ukrayna kilindeki azalma ve Afyon kilindeki artışla birlikte su emme ve pişme küçülme değerlerinin belirgin şekilde arttığı görülmektedir. AK2-AK5 reçetelerinde kaolen oranındaki azalma ve kil oranındaki artışla birlikte ise su emme ve pişme küçülme değerleri azalmıştır. Porselen karo bünyelerinde killer pişme küçülmesini kontrol eder, bünye kompozisyonlarında kullanılan killerin plastikliğinin artması ve kil oranındaki artışla birlikte bünyelerin pişme küçülme değerleri azalmakta ve su emme değerleri düşmektedir (Worrall (1982), Vari (2000), Anonim (2002a)).

Geliştirilen bünyelerin renk değerleri incelendiğinde, reçetelerde Ukrayna kilinin azalması ve yerine Afyon kili kullanımı ile bünyelerin beyazlık değerlerinde bir miktar düşüş gözlenmekle birlikte, standart bünyeye uygun olarak kabul edilebilir beyazlık değerlerinin elde edildiği tespit edilmiştir.

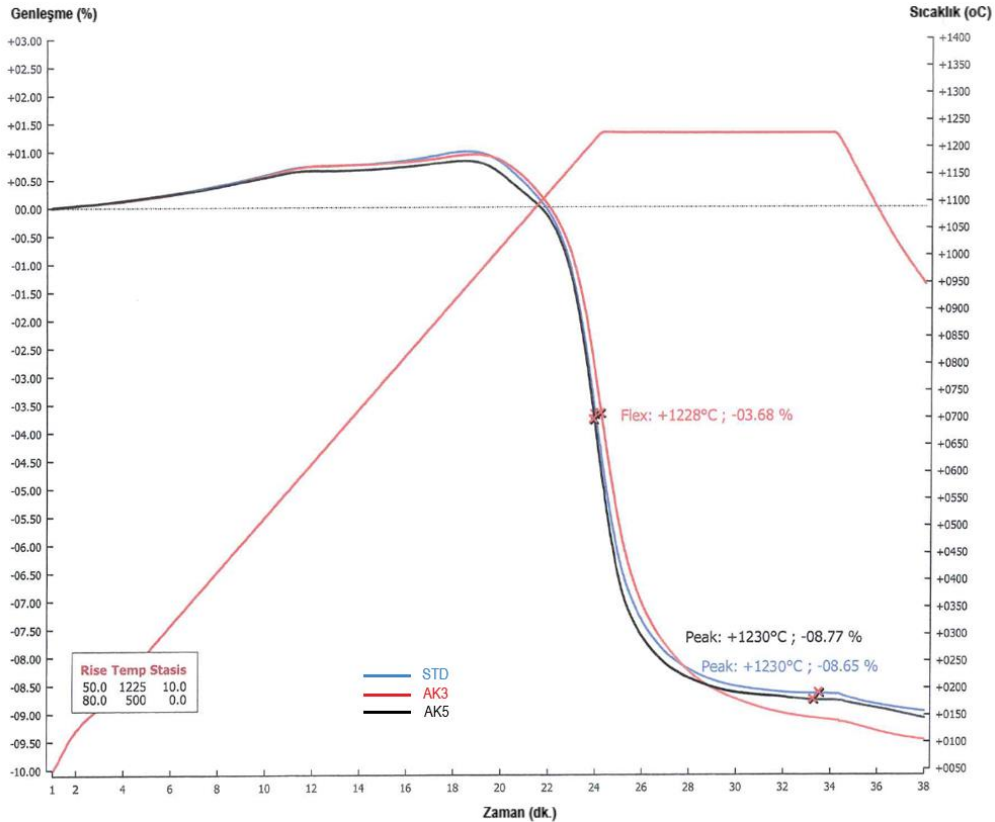
Çizelge 4. Çalşılan bünyelerin fiziksel ve ısı özellikleri

	Std	AK1	AK2	AK3	AK4	AK5
<b>Pişme Küçülmesi (%)</b>	8,18	8,44	8,34	8,34	8,28	8,22
<b>Su Emme (%)</b>	0,00	0,46	0,21	0,19	0,09	0,05
<b>L*</b>	76,68	77,02	76,11	76,52	76,43	76,48
<b>a*</b>	2,0	1,9	1,7	1,66	1,85	1,98
<b>b*</b>	11,05	10,81	10,92	10,73	10,74	10,87
<b>Isıl Genleşme Katsayısı (<math>10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}</math>) (20-400°C)</b>	76,4	79,2	78,5	78,2	77,8	77,3

Isıl genleşme katsayısı sonuçlarında Afyon kili miktarına bağlı olarak bünyelerin ısı genleşme katsayılarının belirgin şekilde arttığı görülmektedir. Afyon kili diğer kil ve kaolenlere göre daha yüksek oranda  $\text{SiO}_2$  içermektedir ve daha fazla miktarda kuvars fazına sahiptir (Çizelge 1 ve Şekil 1). Bundan dolayı Çizelge 2’de verilen kil ve kaolenlerin ısı genleşme katsayıları incelendiğinde en yüksek ısı genleşmeye sahip hammaddenin Afyon kili olduğu görülmektedir. Geliştirilen bünyelerde; toplam kil oranının standart bünye ile aynı olduğu ve Afyon kilinin en yüksek oranda kullanıldığı AK1 reçetesinde ısı genleşme değeri en yüksektir. Reçetelerde kil oranının artması ve Afyon kil oranındaki düşüşle birlikte bünye ısı genleşme katsayısı değeri düşmektedir.

### 3.2. Pişirim Davranışı

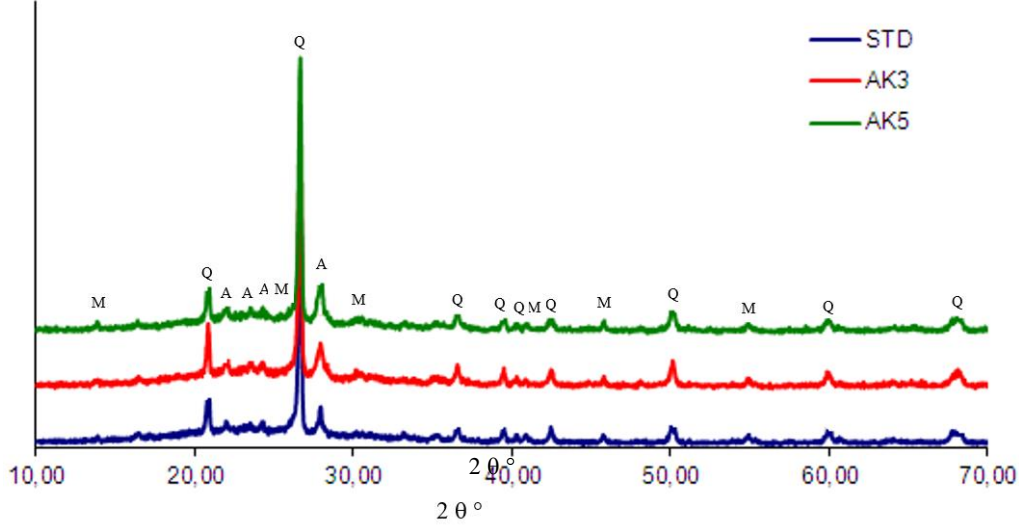
Afyon kil ilavesinin bünye sinterlenme davranışı üzerine olan etkisini belirlemek için standart, % 10 Afyon kili içeren AK3 ve % 7 Afyon kili içeren AK5 kodlu bünyelerin sinterlenme davranışları incelenmiştir. Bünyelerin sinterlenme davranışlarının incelenmesinde öncelikle bünyeler için sinterlemenin en hızlı olduğu sıcaklık değerleri tespit edilmiştir. Her üç bünye için de sinterlenme davranışının en hızlı olduğu sıcaklık değeri  $1228^{\circ}\text{C}$  olarak belirlenmiştir. Şekil 3’te ise belirlenen bu sıcaklık değerinde 10 dk bekletilmek suretiyle bünyelerin sinterlenme davranışı incelenmiştir. Eğriler, zamana karşılık artan sıcaklık ve bünyenin küçülme davranışı ile sinterleme oranını göstermektedir. Standart ve AK5 kodlu bünye  $1230^{\circ}\text{C}$ ’de defromasyona uğramadan küçülme göstermiş ve uygulanan bekleme süresinde lineer küçülmesi durmuştur. Bu nedenle standart ve AK5 kodlu bünyeler için optimum sinterlenme sıcaklığı  $1230^{\circ}\text{C}$  olarak belirlenmiştir. AK3 kodlu bünye ise  $1230^{\circ}\text{C}$ ’de uygulanan bekleme süresince halen çekme göstermeye devam etmektedir. Bünyenin uygulanan bu sıcaklık ve bekleme süresinde lineer küçülmeye devam etmesi bünyenin daha yüksek bir sinterlenme sıcaklığına ihtiyacı olduğunu göstermektedir. Bu nedenle AK3 kodlu bünye için uygun sinterleme sıcaklığının standart ve AK5 kodlu bünyeye göre daha yüksek olduğu söylenilebilir. Bu açıdan değerlendirildiğinde porselen karo bünye kompozisyonunda Ukrayna kili yerine yapılan Afyon kili ilavesinin bünyenin sinterlenme sıcaklığını arttırdığını ancak uygun reçete optimizasyonu ile standart bünye ile benzer sinterlenme sıcaklıklarının elde edilebileceği tespit edilmiştir. Ayrıca optk dilatometre analiz sonuçlarına göre Afyon kil ilavesi ile birlikte küçülme değeri bir miktar artmakta olup, bu da pişirme küçülmesi test sonuçlarını doğrular niteliktedir.



Şekil 3. Standart, AK3 ve AK5 kodlu porselen karo bünyelerine ait dilatometre eğrileri.

### 3.3. Faz Analizi

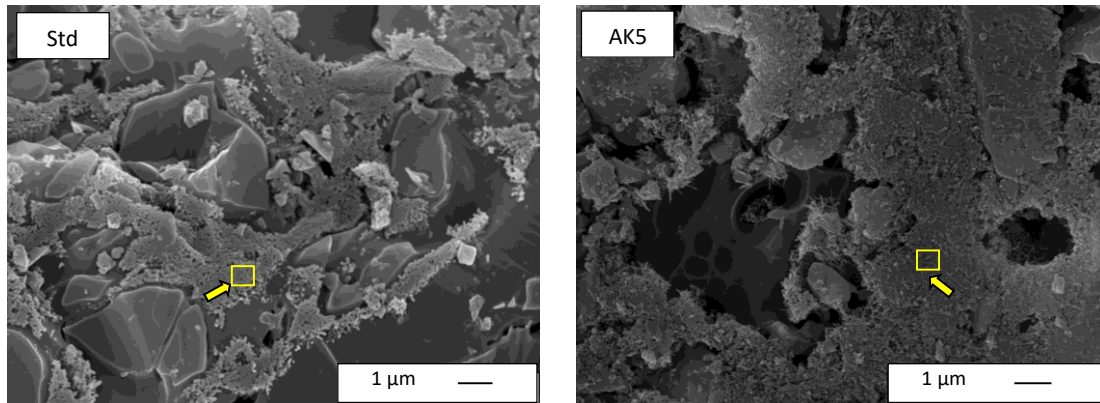
Porselen karo bünyelerinde genellikle kil, kaolen, feldispat ve kuvars gibi hammaddeler kullanılır. Standart bünye ile geliştirilen bünyelere ait XRD grafiği Şekil 4'te verilmiştir. Yapılan XRD analizi sonuçlarına göre tüm bünyelerde bulunan fazlar kuvars, müllit ve albit olarak belirlenmiştir. Artık bir faz olan kuvars ana faz olarak yapıda bulunurken müllit fazı sinterleme sırasında başlangıç kompozisyonunda bulunan kil minerallerinden gelişir. Porselen karo bünyelerinin hızlı pişirim döngülerinde pişirilmelerinden dolayı albit fazının bir kısmı da pişirim sonrasında ergimemiş olarak yapıda kalır. Yüksek oranda (% 10) Afyon kili kullanılarak geliştirilen özellikle AK3 bünyesinde farklı olarak sinterleme sonrasında ergimeden kalan kuvars fazına ait pik şiddetinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Reçetelerde kullanılan hammaddelerin kimyasal ve XRD analizlerine (Çizelge 1 – Şekil 1) göre Afyon kili Ukrayna kiline göre daha yüksek oranda serbest kuvars ihtiva etmektedir ve bu nedenle sinterleme sonrasında bünyede bulunan kuvars fazının standart bünyeye göre daha fazla olduğu söylenilebilir.



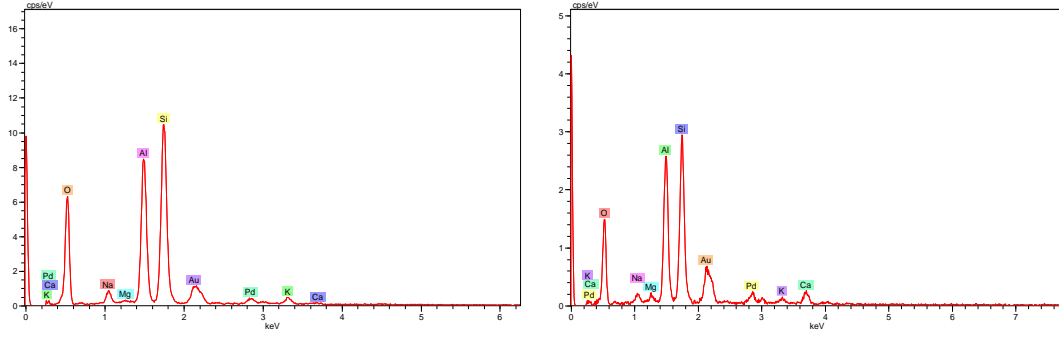
Şekil 4. Standart, AK3 ve AK5 bünyelerine ait XRD analizleri (A: Albit, Q: Kuvars, M: Müllit)

### 3.4. Mikroyapı Analizi

Standart bünye ile teknik özellikleri standart bünyeye en yakın Afyon kili ilaveli AK5 kodlu bünyenin dağlanmış kırık yüzeylerinden elde edilen ikincil elektron görüntüleri ve eş eksensli kristallere yapılan EDX analizleri Şekil 5'te verilmiştir. Her iki bünyenin de mikroyapısı birbirine benzer şekilde, genel bir porselen karo bünyesinde bulunan camsı faz, düzensiz şekilli kuvars taneleri, eş eksensli müllit kristalleri ve porları içermektedir. Bünyelerin mikroyapısında bulunan eş eksensli kristallerin yapılan EDX analizi sonucunda  $Al_2O_3$  ve  $SiO_2$  bakımından zengin müllit kristalleri olduğu belirlenmiştir. Müllitin kimyasal formülü ( $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) göz önünde bulundurulduğunda eş eksensli kristallerin EDX verilerindeki  $Al_2O_3$  yüzdesinin daha yüksek olması beklenmektedir. Ancak yapılan EDX analizinde; analizin yapılacağı bölge olarak kristal faz bölgesi seçilmesine rağmen gönderilen karakteristik X ışınları daha geniş bir alandan ve daha derinlerden de veri almaktadır. Literatürde yapılan çeşitli çalışmalarda benzer şekildeki eş eksensli kristallerin müllit ( $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) kompozisyonuna yakın olduğu ifade edilmiştir (Manfredini ve ark. (1995), Carty ve Senapati (1998), Iqbal ve ark. (2000), Carbajal ve ark. (2007)) İşaret edilen noktalara yapılan EDX analiz sonuçlarına göre söz konusu bölgede oluşan kristaller alüminyum, oksijen ve silika içermekte olup; mevcut literatürle paralellik arz etmektedir.



Şekil 5. Std ve AK5 bünyelerine ait temsili SEM görüntüleri ve eş eksensli kristallerden alınan EDX analizleri.



Şekil 5 (devam). Std ve AK5 bünyelerine ait temsili SEM görüntüleri ve eş eksenli kristallerden alınan EDX analizleri.

#### 4. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada porselen karo bünyelerinde ithal olarak kullanılan Ukrayna kili yerine Afyon kilinin kullanılabilirliği ve bünye teknik özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Porselen karo bünyelerinde Ukrayna kil oranı düşürülerek yapılan Afyon kili ilavesi genel olarak bünye presleme özelliklerini olumsuz yönde etkileyerek, bulk yoğunluk ve kuru mukavemet değerlerini düşürmektedir. Bununla paralel olarak pişme küçülme ve su emme değerlerinde de artışa neden olmaktadır. Bunun yanı sıra bünyeye yapılan Afyon kil ilavesi bünye ısıl genleşme değerini artırmaktadır. Porselen karo bünyelerinin ısıl genleşme değeri sırlı olarak da pişirilen bu ürünlerin fırın çıkışı deformasyon davranışını belirlediğinden kontrol altında tutulması gereken en önemli parametrelerden biridir. Geliştirilen reçetelerde kullanılan Afyon kil oranının azaltılmasıyla ve yapılan reçete optimizasyonları ile bünye ısıl genleşme değerinin düşürülebildiği tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada, genel olarak bünye reçetesinde yapılacak optimizasyonlarla, kaolen oranının düşürülerek kil oranının artırılması ile, standart bünye özelliklerine uygun teknik özelliklerde, üretilebilir porselen karo reçetelerinin geliştirilmesinin mümkün olduğu tespit edilmiştir. Tüm bu fiziksel ve mikroyapısal özellikler göz önünde bulundurulduğunda porselen karo bünye kompozisyonlarında Ukrayna kil oranının azaltılarak Afyon kilinin kontrollü olarak % 7 oranına kadar kullanımının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışmada desteklerinden dolayı Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik San. A.Ş.'ye teşekkür ederiz.

#### KAYNAKLAR

- Anonim (2002a), Applied ceramic technology, Volume I, SACMI IMOLA s.c. a r.l., Italy.
- Anonim (2002b), Applied ceramic technology, Volume II, SACMI IMOLA s.c. a r.l., Italy.
- Biffi, G. (1999), Porcelain stoneware - production manual and methods of use, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., Faenza.
- Biffi, G. (1999), Porcelain stoneware - production manual and methods of use, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., Faenza.
- Carbajal, L., Rubio-Marcos, F., Bengochea, M.A., Fernandez, J.F. (2007), Properties related phase evolution in porcelain ceramics, Journal of the European Ceramic Society, Volume 27, Issues 13-15, 4065-4069.
- Carty, W.M. ve Senapati, U. (1998), Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behaviour, J. Am. Ceram. Soc., 81(1), 3-20.
- Iqbal, Y., Messer, P.F., Lee, W.E. (2000), Microstructural evolution in triaxial porcelain, J. Am. Ceram. Soc. 83 (12), 3121-3127.
- TS EN 14411/Grup BIa (2006), Su Emmesi E< %0,5 olan Kuru Preslenmiş Seramik Karolar.
- Manfredini, T., Pellacani, G.C., Romagnoli, M. (1995), Porcelainized stoneware tile, Am. Ceram. Soc. Bull., 74,76-79
- Sanchez, E., Orts, M.J., Garcia-Ten, K., Cantavella, V. (2001), Porcelain tile composition effect on phase formation and end product, Am. Ceram. Soc. Bull. 80 (6), 43-49.
- Vari, A. (2000), Raw material preparation and forming of ceramic tiles, S.A.L.A., Modena, Italy.
- Worrall, W. E. (1982), Ceramic raw materials.
- Yıldız, A., Bağcı, M., Dumlupınar, İ., Başaran, C. (2014), Afyonkarahisar İlinin Seramik Sektörü Hammadde Potansiyeli, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi (14), 553-564.