

ALTERNATİF BİR ERGİTİCİ OLARAK İNCE MİKROGRANİT MALZEMESİNİN PORSELEN KARO ÜRETİMİNDE KULLANIMI

Kağan KAYACI¹, Ş. Can GENÇ², Muharrem UZUN¹

¹ Termal Seramik Sanayi ve Tic. A.Ş., 11600, Bilecik/Türkiye

² İstanbul Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği, Bölümü, 34469, Maslak, İstanbul/Türkiye

ÖZET

Bu çalışma porselen karo kompozisyonunda ince boyutlu mikrogranit hammaddesi kullanımının etkilerini araştırmak amacıyla yapılmıştır. Porselen karolar düşük su emmeli, yüksek mekanik mukavemet gösteren, az leke tutan, sırlı ve sırsız olarak iç ve dış mekanlarda kullanılan ürünlerdir. İstenen bu özelliklerin sağlanabilmesi için son zamanlarda ekonomik nedenlerden dolayı geleneksel hammaddelerin yanında alternatif hammadde kaynakların kullanılması da gündemdedir. Bu çalışmada ilk olarak mikrogranit malzemesi farklı tane boyutlarına getirilerek inceltmiş ve bu malzemenin fiziksel ve termal özellikleri incelenmiştir. Daha sonra standart bir kompozisyonda ergitici olarak kullanılan sodyum feldspat yerine reçeteye ince mikrogranit malzemesi % 8 ile %20 arasında değişen oranlarda katılmıştır. Farklı oranlardaki bu katkıların son ürüne olan etkisini görmek amacıyla elde edilen nihai ürünlere su emme, pişme küçülmesi, mukavemet ve renk “L a b” testleri uygulanmıştır. Ayrıca, mikroyapıyı incelemek amacıyla da XRD ve SEM çalışmaları yapılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda ince mikrogranit malzemesinin kompozisyona ilavesinin camsı fazın viskozitesini düşürdüğü, sinterleme sıcaklığı ve maksimum sıcaklıkta bekleme süresini azalttığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikrogranit, Porselen Karo, Mikroyapı

THE USE OF FINE MICROGRANITIC MATERIAL AS A ALTERNATIVE FLUXING AGENT IN PORCELAIN TILE PRODUCTION

ABSTRACT

In this study, microgranite samples were collected from a large ceramic production region in Karaköy located in the Southeast part of Bilecik province in Turkey (NW Turkey). Due to its high alkaline ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \approx 8.0-8.5$) and low Fe_2O_3 , TiO_2 content, it is likely to consider microgranite as a fluxing agent for porcelain tile bodies. In the first part of the experimental study, both as-received and 270 min. attrition milled microgranite samples were added into the glazed porcelain body in the following proportions 8%, 12%, 16%, 20% meanwhile albite was removed from the Standard body formulation. Following the wet ball milling of standard body and studied porcelain bodies, some test samples were prepared according to Standard test procedure. The prepared samples were then taken to fast firing process in roller kilns under industrial conditions of 1200 °C and 49 min. Prior to firing process slip properties of density (g/l), flow rate (s) and sieve residue (+63 μ) were measured. Following this, the properties of fired body samples such as bulk density, shrinkage (%), water absorption (%), dry and fired strength and colour measurements expressed as L, a and b were measured as well. When compared with Standard body, the results showed that the increase in microgranite amount decreased the water absorption and increased shrinkage and fired strength. Non-contact dilatometric analysis and X-ray diffraction (XRD) analysis were performed to determine the thermal expansion behaviours of the bodies, thermal behaviours of the bodies and the phases, respectively. Scanning electron microscope (SEM) was further employed to observe the microstructure of the fired microgranite

samples with respect to firing temperature. Moreover after firing process under industrial conditions quartz, plagioclase and mullite phases were detected in the bodies as the main phases. Based on these analyses and observations made during this study, it has been concluded that very fine grained microgranite material can be used in glazed porcelain tile bodies as a very good fluxing agent which leads to the suggestion that the removal of albite taken from Çine-Aydın region from the body recipe can be taken into consideration.

Keywords: Microgranite, Porcelain Tile, Microstructure

1. GİRİŞ

Porselen seramik karolar, düşük porozite, yüksek mekanik özellik, yüksek dona dayanım ve kimyasal dayanım gibi mükemmel teknik özelliklere sahip malzemelerdir. Son yıllarda bu teknik özelliklerinden dolayı ve bunun yanında estetik özelliklerinin geliştirilmesiyle, dünya çapında porselen karo üretimi artmıştır. Porselen karonun yükselişi, 1990'lı yıllarda başlamıştır. Türkiye, bu açıdan bakıldığında diğer dünya üreticilerine göre hammadde açısından porselen karo üretiminde daha avantajlı durumdadır. Bunun sebebi; dünya feldspat rezervinin yaklaşık %50'sinin Türkiye'de bulunmasıdır. Şu anda Türkiye'de yapılmakta olan üretim yatırımlarının birçoğu porselen karo üretimi üzerine olmaktadır (Zanelli v.d. [1]; Fiori [2]).

Son yıllarda porselen karo üreticileri üstün teknik özellikli karolar yapabilmek için yeni malzemeler ile üretimini devamlı olarak yenilemektedirler. Porselen karoların üretiminde yüksek miktarlarda Na-K.Feldspat (Dondi [3]), nefelin siyenit (Esposito v.d. [4]), talk (Grosjean [5]; Dondi v.d. [6]), bor ürünleri (Moreno v.d. [7]), wollastonit (Manfredini v.d. [8]) ve cam-seramik fritler (Moreno v.d. [9]; Baldi v.d. [10]) gibi alternatif ergitici malzemeler kullanılmaktadır.

Feldspatlar, yeryüzündeki kayaları oluşturan mineral grubunun en önemlilerinden biridir ve yer kabuğunun %60'ını oluştururlar. Feldspatlar tabiatta saf halde bulunmazlar. Diğer minerallerle bir arada bulunarak seramik sanayi için gerekli olan alkalili hammadde kaynaklarını oluştururlar. Seramik ve cam sektörü için feldspatların ve alkalili hammaddelerin ergime derecelerinin büyük önemi olup karo bünyelerinde diğer birlikte buldukları hammaddeleri de etkileyerek pişme ve ergime derecesinin düşmesini sağlamaktadırlar (Kayacı [11]; Dondi [3]).

Granitler asidik-felsik (%65'ten fazla SiO₂ içeren magma) kompozisyonda derinlik kayalarıdır. Granitler renkleri çok değişken olmasına rağmen kimyasal ve mineralojik bileşimlerine göre genellikle beyaz, bej, pembe, koyu gri ve siyah renk tonlarında bulunabilmektedir. Mikrogranitler başlıca alkali feldspat, plajyoklas, kuvars ve mika minerallerinden oluşmaktadır. Ayrıca çok düşük miktarlarda amfibol grubu gibi koyu mineraller de içerebilmektedir (Rogers [12]).

İnceleme alanını oluşturan mikrogranitler Karaköy (Bilecik) mevki civarında yer almaktadır. İnceleme alanında bulunan mikrogranitler porselen karo bünyelerde farklı oranlarda kullanılarak pişirim prosesinde sinterlemeyi olumlu etkileyeceği düşüncesi ile araştırmaya konu edilmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

Porselen bünye formülasyonlarında kullanılan kil İstanbul-Şile, feldspat Aydın-Çine, pegmatit Bilecik-Söğüt ve araştırmamıza konu olan mikrogranit Bilecik-Karaköy bölgesinden temin edilmiştir. Kullanılan tüm hammaddelerin kimyasal özellikleri Çizelge 1'de gösterilmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde Bilecik-Karaköy mikrogranit malzemesi laboratuvar tipi jet değirmende 20 dakika öğütmeye tabi tutulmuş, daha sonra hazırlanan çamur 270 dakika atritör değirmende öğütülerek

ortalama tane boyu 2,5 μm 'ye indirilmiştir. Bu çamur daha sonra etüvde 110 °C'de kurutularak bünye formülasyonlarında kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde hazırlanan farklı porselen bünyelere öğütülmüş mikrogranit malzemesi %4, %8, %12 ve %16 katılmış ve 63 μm üzeri istenilen noktaya gelinceye kadar sulu öğütmeye tabi tutulmuştur. Daha sonra çamur, etüvde yaklaşık 110 °C'de kurutulmuş ve kurutulmuş toz 1 mm'lik elekten elenerek %5-6 oranında rutubetlendirilmiştir. Dikdörtgen şekilli (110 x 55 x 9 mm) numuneler

Çizelge 1. Hammaddelerin kimyasal analizleri*

* Kimyasal Analizler Matel A.Ş.'de XRF cihazı ile yapılmıştır.

Hammadde Raw Materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	K.K L.O.I.	Toplam Total
Pegmatit	74.67	15.23	0.53	0.04	0.48	0.25	4.75	3.35	0.70	100
Albit	69.52	18.68	0.13	0.34	0.71	0.13	9.85	0.39	0.25	100
Kil	56.70	26.70	2.39	1.50	0.35	0.63	0.52	1.96	9.25	100
Mikrogranit	72.50	15.95	0.88	0.04	0.68	0.35	6.98	1.37	1.25	100

laboratuvar tipi preste 350 kg/cm² spesifik basınç kullanılarak şekillendirilmişlerdir. Sonunda numuneler işletmede rulolu hızlı pişirim fırınlarında 1200 °C/49 dak.' da pişirilmiştir. Pişirilen porselen karoların bünyelerine ait formülasyonlar Çizelge 2'de verilmiştir. Bünyelerin densifikasyon davranışları bulk yoğunluk (gr/cm³), su emme (%) ve pişme küçülmesi (%) ile açıklanmıştır. Endüstri fırınında pişirilen numunelerin pişmiş mukavemetleri üç nokta eğme test cihazı ile yapılmıştır (Gabbrielli SRL, Italy). Aynı zamanda pişmiş bünyelerin renk (L, a ve b) ölçümleri de Minolta 3600d cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Ham ve pişmiş bünyelerde oluşan kristal fazları belirlemek amacıyla XRD (Rigaku, Rint 200, Japan) ve sinterleme davranışlarının belirlenmesi amacıyla temassız dilatometre (MISURA, Expert System Solutions, Italy) analizleri yapılmıştır. Bunun yanında tüm bünyelerin mikroyapısal karakterizasyonları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. (SEM-Camscan S4 Series, UK).

Çizelge 2. Bünye formülasyonları

Hammadde Raw Materials	SGR STD.	SGR D1	SGR D2	SGR D3	SGR D4	SGR D5
Albit	30	-	-	-	-	-
Pegmatit	28	28	50	46	42	38
Kil	42	42	42	42	42	42
Mikrogranit		30	-	-	-	-
Mikrogranit (270 dak. Öğüt.) (270 min. milled)			8	12	16	20

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

3.1. Mikrogranitin Özellikleri

Mikrogranit'in kimyasal analizi Çizelge 1'de verilmiştir. Analiz incelendiğinde malzemenin toplam alkali oranının %8 civarında olduğu Fe₂O₃ ve TiO₂ toplamının ise %1.0'dan az olduğu görülmektedir. Malzeme bu özellikleriyle alkalili bir hammadde olduğunu göstermektedir. Ayrıca mikrogranitin XRD analizi de yapılmış ve kuvars (SiO₂), albit (Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂), sanidin ((K,Na)(AlSiO₈)), muskovit ((KAl₂(Si₃Al) O₁₀(OH,F)₂) ve kaolinit (Al₂Si₂O₅(OH)₄) ana fazlarından oluştuğu belirlenmiştir.

3.2. Bünyelerin Reolojik Davranışları

Atritör değirmende 270 dak. öğütülerek toz haline getirilmiş mikrogranit malzemesi porselen karo bünyesinde albit yerine farklı oranlarda kullanılmıştır (Çizelge 2). Geliştirilen bünye kompozisyonlarının çamur ve fiziksel özellikleri Çizelge 3’de gösterilmiştir.

Çizelge 3. Bünye kompozisyonlarının çamur özellikleri

Çamur Özellikleri Slurry Properties	SGR STD.	SGR D1	SGR D2	SGR D3	SGR D4	SGR D5
Litre Ağırlığı (gr/Lt) Litre Weight	1655	1650	1658	1650	1648	1660
Akma Z. (sn.) 4 mm ford cup Flow Time (sec.)	11	12	11	11	10	12
Elek Bakiye 45 µ. üzeri (%) Sieve Residue	1.6	1.7	1.6	1.7	1.7	1.6
Kuru Mukavemet (N/mm ²) Dry Strength	2.28	3.35	3.42	3.69	3.85	4.08

Sonuçlar incelendiğinde %35 su %65 katı olacak şekilde hazırlanmış çamurların 45 µm üzeri %1.6 civarında akma zamanlarında herhangi bir değişiklik olmamıştır. Standart porselen karo bünyesinin kuru mukavemet değeri mikrogranit malzemesinin artışına bağlı olarak 2.28 N/mm²’den 4.08 N/mm²’ye ulaşmıştır.

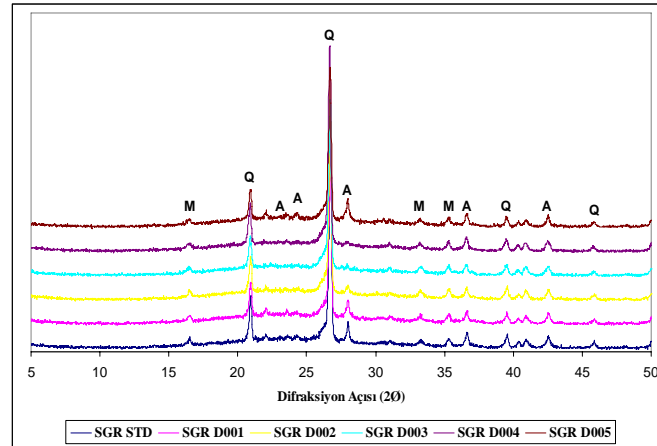
3.3. Bünyelerin Sinterleme Davranışları

Standart ve geliştirilen porselen karo bünyeleri şekillendirildikten sonra işletmede hızlı pişirim rulolu fırında 1200 °C-49 dak. pişirilmiştir. Pişirilen bünyelerin çekme, su emme, eğilme mukavemeti (N/mm²), bulk yoğunluk (gr/cm³) ve renk L, a, b değerleri belirlenmiştir (Çizelge 4). Sonuçlar incelendiğinde artan % çekme ve eğilme mukavemetine karşılık azalan % su emme kendini göstermiştir. Bünyelerin bulk yoğunluk değerlerinde herhangi bir değişiklik görülmemiştir. % su emmenin aşırı azalması ve % çekme’nin 7.18’lere ulaşması ve pişmiş mukavemetin 44.23’lere çıkması aşırı sinterleşmenin bir sonucudur. İnce mikrogranit malzemesi sinterleşmeyi hızlandırmış, poroziteyi düşürmüştür ve mukavemeti arttırmıştır.

Çizelge 5. Bünye kompozisyonlarının pişme özellikleri

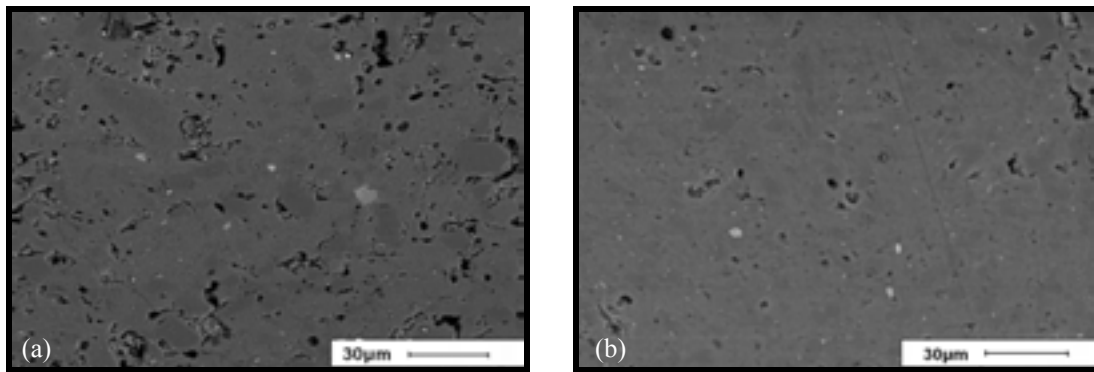
Fiziksel Özellikler Physical Properties	SGR STD.	SGR D1	SGR D2	SGR D3	SGR D4	SGR D5
Çekme (%) Lineer Shrinkage	6.64	6.72	6.77	6.95	7.09	7.18
Su Emme (%) Water Absorption	0.44	0.49	0.45	0.26	0.20	0.16
Pişmiş Muk. (N/mm ²) Fired Strength	40.88	41.28	41.62	42.61	43.28	44.23
Bulk Yoğ. (gr/cm ³) Bulk Density	2.30	2.36	2.34	2.34	2.35	2.36
L	60.60	62.34	60.43	57.80	56.32	55.00
a	2.91	4.02	3.77	4.12	4.36	4.88
b	12.27	13.74	12.16	11.89	12.56	11.02

Tüm bünyelerin XRD analizleri “Rigaku, Rint 2000, Japan” marka XRD cihazında yapılmıştır. Sırlı granit koşullarında 1200°C, 49 dakikada pişirilmiş test numunelerinin XRD analizleri yapıldığında aşağıdaki fazlar saptanmıştır (Şekil 1). Sırlı granit porselen bünyelerin pişmiş faz gelişimi detaylı incelendiğinde; bünyelerde kuvars, plajiyoklas ve müllit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) fazlarına rastlanılmıştır. Standart ile 270 dak. öğütülmüş mikro granit ilaveli bünyeler mukayese edildiğinde fazla miktarda ilave edilen mikrogranitli bünyelerin kuvars pikinin altında kalan alanın azaldığı gözlenmektedir. Bunun sebebi olarak da, sistemde ergime ile birlikte miktarı artan camsı faz gösterilebilir.



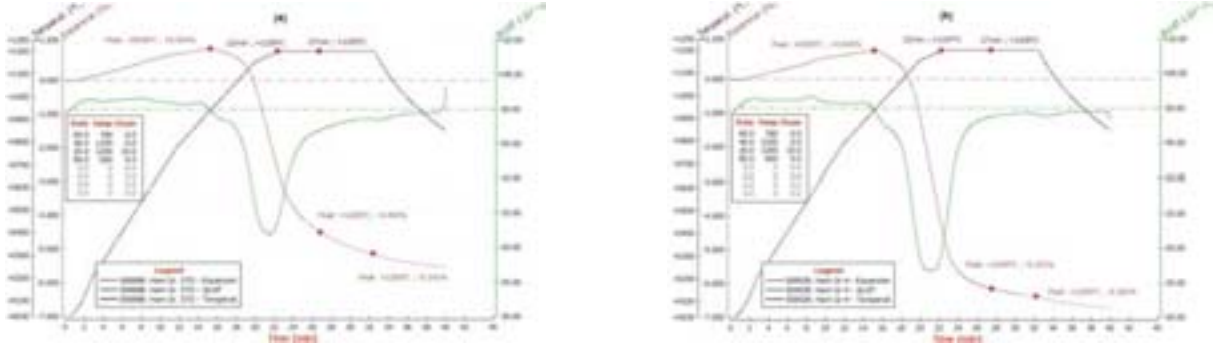
Şekil 1. Sırlı granit standart ile deneme bünyelerin pişmiş XRD analiz grafikleri (M: Müllit, Q: Kuvars, A: Plajiyoklas (Albit, Anortit))

Tüm sırlı granit porselen karo bünyelerin taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapısal analizleri yapılmıştır.



Şekil 2. (a) Standart bünye, (b) SGRD 005 geri saçınımlı elektron görüntüleri (BSI)

Şekil 2’ de SGRD 005 bünyenin standart sırlı granit bünye ile karşılaştırmalı geri saçınımlı elektron görüntüleri verilmiştir. Şekil 2’ deki bünye fotoğraflarına baktığımızda ergimeden kalmış kuvars fazlarını görmekteyiz. Ancak bu fazlar incelendiğinde mikrogranit oranı bünye içerisinde arttıkça, özellikle kenarlarının yuvarlaklaştığını görmekteyiz. Buna ilave olarak camsı fazdaki artış ve porların küçülerek küreselleşmiş olması da aşırı sinterleşmenin bir sonucudur. Kullanılan 270 dakika öğütülmüş mikrogranit malzemesi bünyelere ekstra bir ergiticilik katmıştır.



Şekil 3. (a) Standart bünye, (b) SGRD 005 bünyesi temassız dilatometre grafikleri

Şekil 3a ve 3b’de laboratuvar şartlarında hazırlanan standart ve SGRD005 nolu reçetelerin farklı sıcaklıklardaki sinterleme davranışı görülmektedir. Şekillerde bünyelerin zamana ve sıcaklığa bağlı boyutsal değişim ve türevi görülmektedir. Bünyelerden SGRD005 bünyesinin 1200’de 10 dakika bekletilme süresinde daha fazla % çekme göstermesi ince mikrogranit malzemesinin kullanılmasının bir sonucudur. Aynı zamanda sinterleme hızının daha fazla olduğunun ve sinterleme aralığının daha geniş olduğunun bir göstergesidir.

4. GENEL SONUÇ

Mikrogranit malzemesi toplam alkali oranı %8’ler civarında olan ergitici bir malzemedir ve sırlı granit porselen bünyede etkili bir ergitici olarak rahatlıkla kullanılabilir özellikte durmaktadır. Ancak bu tip bir malzeme atritör değirmende 270 dakika öğütülüp ortalama tane boyu 2,9 μm ’ye indirildiğinde etkili bir ergitici malzeme karakteri kazanmaktadır. Öyle ki bu malzemeyi %8 oranında kullanıp, bünye içerisinde kullanılan %30’luk albit (%9.85 Na_2O içeriğine sahip) gibi ergitici bir malzemenin görevi rahatlıkla yaptırılabilir. Aynı zamanda malzemenin yüksek ergiticilik etkisi sırlı granit porselen bünyenin pişme özelliklerini de olumlu yönde etkilemiş, kuru ve pişmiş mukavemetleri arttırmış, su emmeyi azaltmıştır.

5. KAYNAKLAR

1. Zanelli, C., Raimado, M., Dondi, M., Guarini, G. and Teneri Cavalcante, P.M., Sintering Mechanisms of Porcelain Stoneware Tiles, *Qualicer 2004*, Pages 247-259, 2004.
2. Fiori, M., *Turkey continues its rapid growth*, Ceramic World Review, 63, Pages 140-142, 2005.
3. Dondi, M., *Compositional parameters to evaluate feldspathic fluxes for ceramic tiles*, Tile & Brick International, 10, Pages 77-84, 1994.
4. Esposito, L., Salem, A., Tucci, A., Gualtieri, A. ve Jazayeri, S.H., *The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles*, Ceramics International, 31, Pages 233-240, 2005.
5. Grosjean, P., *CV3 piedra and ssb 60: two white and extra white talcs to reduce firing cost of porcelain stoneware tiles*, International Ceramic Journal, April, Pages 63-66, 2001.
6. Dondi, M., Biasini, V., Guarini, G., Raimondo, M., Argnani, A., ve Di Primio, S., *The influence of magnesium silicates on technological behaviour of porcelain stoneware tiles*, Key Engineering Materials, 206-213, Pages 1795-1798, 2002.
7. Moreno, A., Garcia-Ten, J., Bou, E., Gozalbo, A., Simon, J., Cook, S. ve Galindo, M., *Using boron as an auxiliary flux in porcelain tile compositions*, In proceedings of 4th World Congress on Ceramic Tile Quality-QUALICER, Pages 77-91, 2000a.
8. Manfredini, T., Romagnoli, M. ve Hanuskova, M. *Wollastonite as sintering aid for porcelain tile bodies*, International Ceramic Journal, 16, Pages 61-67, 2000.

9. Moreno, A., Garcia-Ten, J., Sanz, V., Gozalbo, A., Cabedo, J., Berge, R., Colom, J. ve Carmena, S., *Feasibility of using frits as raw materials in porcelain tile compositions*, In proceedings of 4th World Congress on Ceramic Tile Quality-QUALICER, Pages 237-251, 2000b.
10. Baldi, G., Generali, E., Rovatti, L. ve Settembre B.D. *Synthetic raw materials for bodies with a high whiteness index*, Ceramic World Review, 11, Pages 72-80, 2001.
11. Kayacı, K., *Karaköy (Bilecik) Yöresi Mikrogranitinin Jeolojisi ve Seramik Bünyelerde Kullanım Olanaklarının Araştırılması*, İstanbul Teknik Üniv., Fen Bil. Ens., Doktora Tezi, İstanbul, 223 s., 2008.
12. Rogers, W.Z., *Feldspar & Nepheline Syenite*, Ceramic Engineering Science Processing, 24, Pages 272-283, 2003.

