

## FORSTERİT MİNERALİNİN SERAMİK ÜRÜNLERDE 1150°C'DE MİKROYAPI VE YÜZEY SERTLİĞİNE ETKİLERİ\*

Arş. Gör. Nergis KILINÇ

Çukurova Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi  
Seramik Bölümü, Balcalı-ADANA

### ÖZET

Bu çalışmada kil, kaolen ve dolomit hammaddelerinin farklı oranlardaki karışımları fırınlanarak, elde edilen seramik ürünlerin mikroyapı ve yüzey sertliği özellikleri incelenmiştir.

Çalışmada %40 kil, %35 kaolen, %25 dolomit ve %40 kil, %15 kaolen, %45 dolomit hammaddeleri kullanarak iki farklı karışım hazırlanmıştır. El presi ile yeterli sayıda şekillendirilen deney tabletleri 3°C/dk fırın programı ile 1150°C'ye kadar fırınlanmış ve reaksiyonların tamamlanarak mikroyapının gelişebilmesi için bu sıcaklıkta 3 saat bekletilmiştir.

Deney tabletlerine x-ışını kırınımı analizleri yapılmış ve mikroyapıları, taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir. Mikroyapıda seramik ürünlerin yüzey sertliği özelliğini iyileştirdiği düşünülen forsterit yüksek sıcaklık minerallerine rastlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Mikroyapı, Dolomit, Forsterit, Yüksek Sıcaklık Mineralleri, Yüzey Sertliği.

### ABSTRACT

In this study, raw materials clay, kaolinite and dolomite are fired with different proportion and properties of microstructure and surface hardness are examined.

40% clay, 35% kaolinite, 25% dolomite as well as 40%caly, 15% kaolinite, 45% dolomite were prepared two different mixture. The experimental bars prepared enough amount by hand press which has been fired at temperature of 1150°C with 3°C/m furnacing programme and waited 3 hours because of reactions that development of microstructure.

Each bars are grinded for x-ray diffraction analysis and microstructures are examined on scanning electron microscope. In microstructure, Forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ) minerals are developed which have been improved surface hardness properties of ceramic materials.

---

\* Ç.Ü. Güzel Sanatlar Fakültesi'nde Yrd.Doç.Dr. Necdet SAKARYA danışmanlığında Yüksek Lisans Tezi'nin bir bölümüdür.

**Key Words:** Microstructure, Dolomite, Forsterite, High Temperature Minerals, Surface Hardness.

## 1. Giriş

Malzemelerin yapısı ve özellikleri arasındaki ilişkinin anlaşılması, yeni malzemeler geliştirmenin temelini oluşturmaktadır. Malzemelerin atomik yapıları, bağ yapıları ve oluşan yeni fazların büyük bir seçicilikle kullanılarak, mikroyapıların kontrol edilmesiyle pek çok seramik malzeme geliştirilmektedir.

Bu çalışmada günümüzde kullanılan seramik hammaddelerinden kil, kaolen ve dolomitin farklı oranlardaki karışımlarının 1150°C'de fırınlanmasıyla elde edilen ürünlerin mikroyapı ve yüzey sertliği özellikleri incelenmiştir.

Dolomit, Ca/Mg oranının dar sınırlar içerisinde değiştiği bir mineraldir. Genellikle kalsiyum karbonat ve %26-46 kadar magnezyum karbonat içerir (Boynton, 1980). Kısaca  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  formülü ile ifade edilir. Eğer Ca/Mg=1 olursa, bu dolomitin kireçtaşının bozunması ile oluştuğu söylenebilir (Meriçboyu, 1992).

Dolomit kristallerinde kalsiyum ve magnezyum karbonatların doğadaki yaklaşık 1:1 oranları bulunmaktadır. Bu oran değişken olmakla birlikte genellikle kalsiyum karbonat ağırlıkta bulunan bir mineraldir.  $\text{CaCO}_3$ . $\text{MgCO}_3$  bileşimindeki dolomitte %30,4 CaO, %21,7 MgO ve %47,9  $\text{CO}_2$  bulunmaktadır (Kraus, Hunt, Ramsdell, 1959).

Dolomit ısı etkisiyle hızla kalsine olmakta ve ayrışma sıcaklığı ortamdaki karbon dioksitin derişimi ile kısmi basıncına bağlı olarak değişmektedir. Saf kalsiyum karbonatın (%100) karbon dioksit atmosferinde ve atmosferik basınçtaki (101,3 kPa) ayrışma sıcaklığı 898°C olarak saptanmıştır.

Dolomitlerde  $\text{MgCO}_3/\text{CaCO}_3$  oranı değiştiği için ayrışma sıcaklığı da buna bağlı olarak değişmektedir. Dolomitteki magnezyum karbonatın ayrışma sıcaklığı, saf magnezyum karbonatın ayrışma sıcaklığından daha yüksektir. Meriçboyu (1992), dolomitin 510°C'de bozunmaya başladığını, ancak 590°C'ye kadar ayrışan madde miktarının ihmal edilebilecek kadar az olduğunu ve bu sıcaklığın üzerinde ayrışmanın hızlandığını söylemektedir.

Kaolinit minerali genellikle plastik seramik hammaddelerinin asıl mineralidir. Su içeren bir alüminyum silikat olan kaolinit, mineralojik olarak  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$  grubundan oluşur,  $\text{Si}_2\text{O}_5$  grubu tipik olup yaprak veya kat dokulu silikatlerin belirtisidir (Arcasoy, 1985). Feldispatik kayalar kimyasal etkenlerle ayrışarak kaoliniti oluştururlar. Bu yüzden kil ve kaolenlerin içerisinde her zaman bozunmamış feldispat ve kuvars bulunur.

Sel suları toprağı yıkayarak içerisindeki kaoliniti derelere, nehirlere, göllere ve denizlere sürüklerler. Bu taşınma sırasında çökeltmeler oluşur. Çökelen bu kaolinitler kil yataklarını meydana getirirler. Bu tür yataklara sekonder yataklar denir. Killer kaolenlerden daha ince taneli olduklarından daha plastiktirler (Tanışan ve Mete, 1988).

Jeoloji ve toprak biliminde parçacık boyutu 2 µm' den daha küçük olan malzemeler kil olarak tanımlanmıştır. Kil, su ile karıştırıldığında elle şekillendirilebilecek ölçüde plastiklik gösteren, kurutulduğunda ya da fırımlandığında sertleşebilen, kolayca dağılmayan amorf yapıya dönüşen katı bir maddedir.

Çalışmada kil, kaolen ve dolomit hammaddelerinin kullanılmasıyla elde edilen deney tabletlerinin mikroyapıları elektron mikroskobu ile incelenmiş, MgO ve SiO<sub>2</sub>'nin uygun sıcaklıkta ve sürede Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> şeklinde kristallenerek forsterit yüksek sıcaklık mineralini oluşturduğu saptanmıştır.

Daha önce yapılan çalışmalarda Kapur ve ark. (1995) volkanik materyallerde yüksek düzeyde magnezyum içeren bazaltik tüflerin kullanıldığı seramik ürünlerde yaptıkları taramalı elektron çalışmalarıyla forsterit yüksek sıcaklık mineralini görüntülemişlerdir.

Sakarya (1999), yapmış olduğu x-ışını kırınımı analizleri ve taramalı elektron mikroskobu çalışmalarıyla yüksek düzeyde magnezyum içerikli smektitik killerin kullanılması ile elde edilen 10. yy. Samsat seramiklerinde forsterit minerallerinin oluştuğunu görüntülemiş, bu mineralin seramik ürünlerin mekanik dayanımlarını arttırdığını saptamışlardır.

Günümüz seramik endüstrisindeki son teknolojik gelişmeler, bu sektörde tüketilen malzemelerin ekonomik olması, cinsi ve kalitesinin yanısıra uygun fırınlama programlarının geliştirilerek, mikroyapılarının kontrol edilmesiyle seramik ürünlerin sanatsal, teknolojik ve mühendislik niteliklerinin geliştirilmesi zorunluluğunu da beraberinde getirmiştir.

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. Hammaddeler

Çalışmada kullanılan ve kalsiyum/magnezyum içeren dolomit, Adana Sun Karo AŞ.'den; alüminyum ve silisyum içeren kil ve kaolen hammaddeleri ise Kalemaden Endüstriyel Hammaddeler AŞ. Çanakkale'den sağlanmıştır.

Deneyde kullanılacak hammadde karışımları Tablo 1'de görülmektedir.

Tablo 2.1 Hammadde Karışımları

HAMMADDE	KARIŞIM KODLARI	
	A	B
KİL	40	40
KAOLEN	35	15
DOLOMIT	25	45

## 2.2. Kimyasal Bileşim

Hammaddelerin kimyasal bileşimlerinin saptanması için XRF ve standart yaş metod kullanılmıştır. Dolomit, kil ve kaolen hammaddelerinin kimyasal bileşimleri Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır.

## 2.3. Şekillendirme

Deney örnekleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Seramik Süreçler Laboratuvarı'nda el presi ile şekillendirilmiştir. Örnek karışımlar şekillendirilmeden önce en az %4 nem içerecek şekilde su ile granül hale getirilmiştir ve el presinde yaklaşık 35 kg/cm<sup>3</sup>'lük bir kuvvet altında, 1,8 cm çaplı ve yaklaşık 0,4 cm yükseklikte tek eksenli olarak preslenerek, testler için yeterli sayıda deney örneği üretilmiştir.

## 2.4. Fırınlama

Deney örnekleri laboratuvar ölçekli Nabertherm, HT08/17 model fırında fırınlanmıştır. Hazırlanan örneklerin her biri 1150°C'de 3°C/dk. hızla fırınlanmış, en yüksek sıcaklıkta 3 saat bekletildikten sonra 5°C/dk. hızla soğutulmuştur.

## 2.5. Pişme Küçülmeleri ve %Su Emme Değerleri

1150°C'de fırınlanan deney örneklerinin kuru uzunlukları ve pişmiş uzunlukları ölçülerek % pişme küçülme değerleri aşağıdaki formül üzerinde hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi: } \frac{\text{Kuru Uzunluk-Pişmiş Uzunluk}}{\text{Plastik Uzunluk}} \times 100$$

Su emme hesaplanmasında DIN 51056 da belirtilmiş olan yöntem esasları kullanılmıştır. Fırınlama işlemi gerçekleştirilen örneklerin nemini uzaklaştırmak amacıyla 105°C sıcaklıktaki etüvde kurutularak elektronik terazide kuru ağırlıkları tartılmıştır. Deney örnekleri bir beher içerisinde 4 saat kaynatılarak suyun soğuması beklenmiştir. Örneklerin yaş tartımlarından önce yüzeylerindeki ince su filmi ıslak bir bezle alınmıştır ve sonra su absorbe etmiş haldeki ağırlıkları tartılmış, % su emme değerleri aşağıdaki formül üzerinde hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Su Emme: } \frac{(\text{Yaş Pişmiş Ağırlık} - \text{Kuru Pişmiş Ağırlık})}{\text{Kuru Pişmiş Ağırlık}} \times 100$$

## 2.6. Sertlik

Deney tabletlerinin sertlikleri, Shimadzu Microhardness Tester HMV-2000 L Vickers Sertlik ölçüm cihazında kare piramit uç kullanılarak ölçülmüş ve deneyle ilgili sonuçlar Tablo 3.2.'de gösterilmiştir.

## 2.7. X-Işınlari Kırınımı (XRD)

Kil, kaolen ve dolomit hammaddelerinin farklı oranlardaki karışımlarının 1150°C'de fırınlanmasıyla mineral fazlarının saptanması ve oluşan ortam koşullarına çözüm getirilebilmesi amacıyla X-ışınları kırınımı ile bu örneklerin toz kırınım analizleri yapılmıştır. XRD çekimleri Cu-K<sub>α</sub> tüpü ve nikel filtresi kullanılarak Philips marka difraktometre ile Çukurova Üniversitesi Toprak Bölümü'nde yapılmıştır.

## 2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Mikroskopik incelemeler için reçine kalıba alınan deney tabletlerinin yüzeyleri SiC zımpara kağıtları ve 6-3 µm'luk elmas tozu ile parlatılmıştır. Hazırlanan tabletlerin altına kaplandıktan sonra Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü'nde, Cam Scan Series Four model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapıları incelenmiş ve EDX ile kimyasal analizleri yapılmıştır.

## 3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

### 3.1. Kimyasal Bileşim

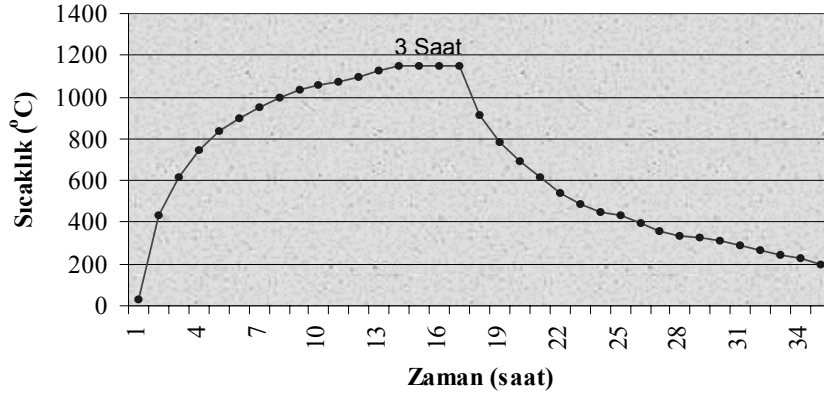
Deneyde kullanılan kil-kaolen-dolomit hammaddelerine yapılan kimyasal analizler sonucu Tablo 3.1.'deki değerler saptanmıştır.

Tablo 3.1. Hammaddelerin Kimyasal Analiz Değerleri.

HAMMADDE ADI	% KİMYASAL BİLEŞİM								
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</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	A.Z
Kaolen	16,30	74,75	0,36	0,59	0,32	0,30	0,01	0,23	7,55
Kil	24,52	61,66	1,17	1,83	0,07	0,38	E	2,51	7,48
Dolomit	0,06	0,30	-	0,039	31,88	20,72	-	-	47,00

### 3.2. Fırınlama Yöntemi

1150°C'de fırınlanan deney tabletlerinin Şekil 3.1.'de fırın grafiği görülmektedir. Tabletler bu sıcaklıkta 3 saat bekletilerek yavaş soğutulmuştur. Bekletmedeki amaç, bünye reaksiyonlarının gelişimi ve oluşması beklenen bazı yüksek sıcaklık minerallerinin gelişmesini sağlamaktır.



Şekil 3.1. Deney tabletlerinin fırın grafiği.

### 3.3. Pişme Küçülmeleri, Su Emme ve Sertlik Değerleri

1150°C sıcaklıkta fırınlanan %40 Kil, %35 Kaolen ve %25 Dolomit içeren A kodlu deney tableti ve %40 Kil, %15 Kaolen ve %45 Dolomit içeren B kodlu deney tabletinin % su emme, % pişme küçülme ve vickers sertlik değerleri Tablo 3.2.'deki gibidir.

Deney tabletlerinin bileşimlerinde dolomit, kaolen ve killerin artan veya azalan miktarları % su emme, % pişme küçülme ve vickers sertlik değerlerinin değişmesine neden olmuştur.

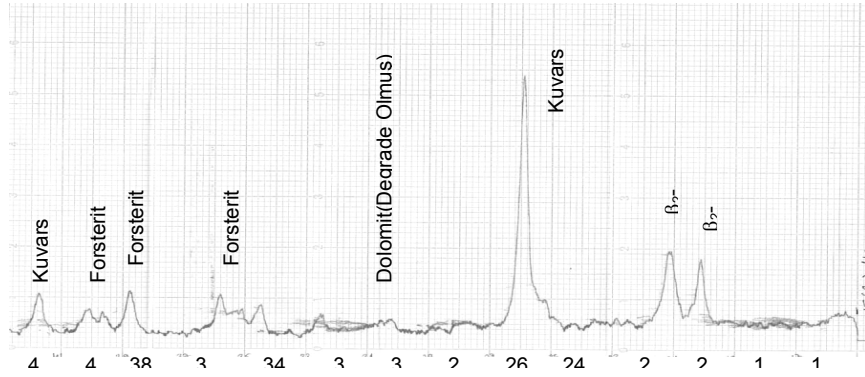
Tablo 3.2. Deney Tabletlerinin % Su Emme, % Pişme Küçülme ve Sertlik Değerleri.

	% SU EMME (1150°C)		% PIŞME KÜÇÜLMESİ (1150°C)		VICKERS SERTLİK DEĞERLERİ (Kg/mm <sup>2</sup> )	
	A	B	A	B	A	B
A	12,95		A	5	A	943
B	13,95		B	13,89	B	658

Bünyede dolomit oranlarının artması ile %su emme değerleri artmış, % pişme küçülme değerleri azalmış; kil ve kaolen oranındaki artış ile de %su emme değerleri miktarı azalmış, pişme küçülme değerleri de artmıştır.

#### 3.4. X-Işınlari Kırınımı (XRD)

%40 Kil, %35 Kaolen, %25 Dolomit içeren A kodlu tabletin, 1150°C’de fırınlanması ve bu sıcaklıkta 3 saat bekletilmesi sonucu yapılan X-ışınları analizlerinde  $\beta_2$ -tridimit, kuvars ( $\text{SiO}_2$ ), forsterit yüksek sıcaklık minerali ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) ve bozunmuş dolomit saptanmıştır (Şekil 3.2).

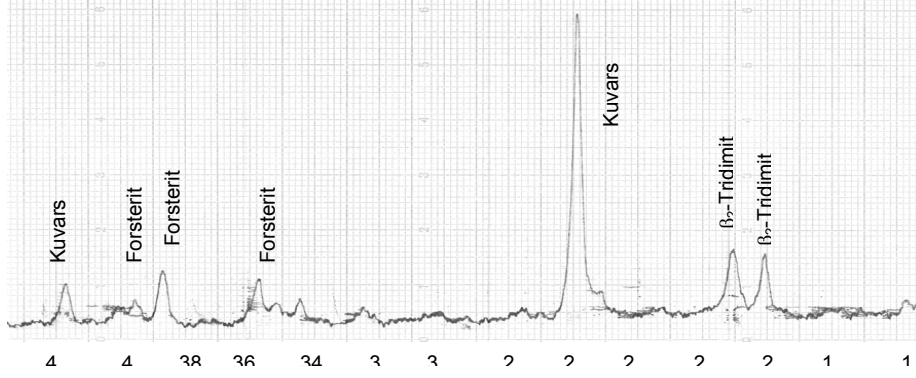


Şekil 3.2. A kodlu deney tabletinin x-ışınları analizi.

Örnekte baskın mineral iyi kristalli kuvars minerali olup, bunu daha düşük kristalli  $\beta_2$ -tridimit ve forsterit mineralleri izler.

%40 Kil, %15 Kaolen, %45 Dolomit içeren B kodlu tabletin, 1150°C’de fırınlanması ve bu sıcaklıkta 3 saat bekletilmesi sonucu yapılan X-ışınları analizlerinde  $\beta_2$ -tridimit, kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) ve forsterit saptanmıştır (Şekil 3.3).

Şekil 3.3. B kodlu deney tabletinin x-ışınları analizi.



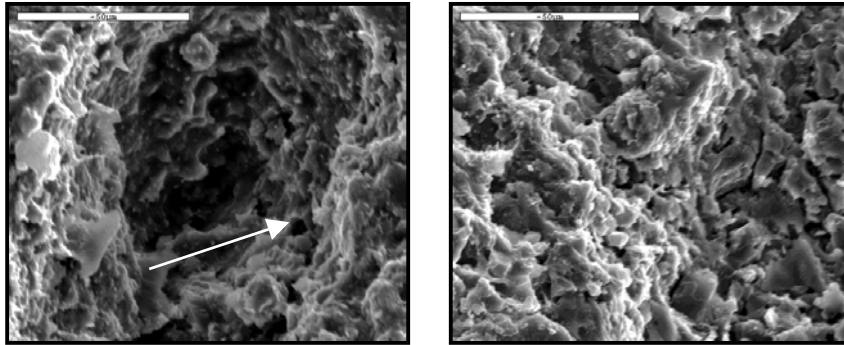
Örnekte iyi kristalli kuvars baskın mineraldir. Bunu daha az kristalize olmuş  $\beta_2$ -tridimit ve forsterit yüksek sıcaklık minerali izlemektedir.

### 3.5. Mikroyapı İncelemeleri

#### 3.5.1. A Kodlu Deney Tabletinde SEM

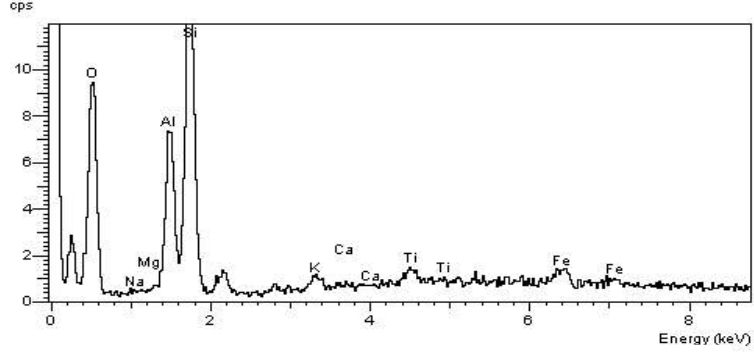
%40 Kil, %35 Kaolen ve %25 Dolomit içeriğine sahip 1150°C'de 3 saat bekletilerek fırınlanmış A kodlu deney tabletinde yapılan taramalı elektron mikroskop (SEM) çalışmalarında aşağıda görülen resimler elde edilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Bu örnekte sıcaklığın etkisi ile camlaşma oranı artmış, gözenek etrafında ve içlerinde gerilim kütanları oluşmuş, yapıda lokal vitrifikasyonlar gerçekleşmiştir (Şekil 3.4).





Şekil 3.4. A kodlu deney tabletinde gözenek içi gerilim kütanları (1060X) ve homojen dağılmış gözenekler(1100X).

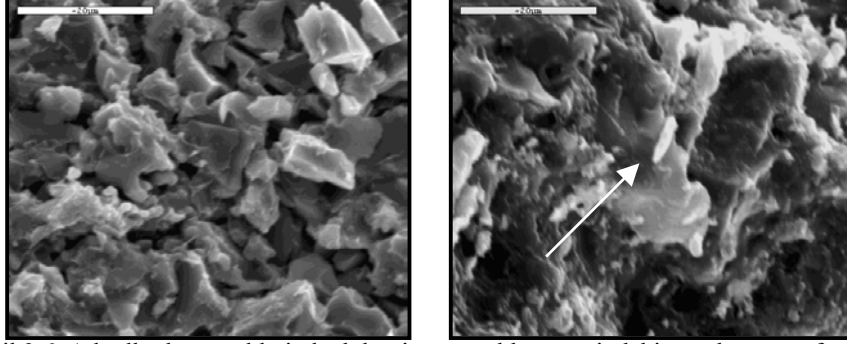


Şekil 3.5. A kodlu deney tabletinde EDX analizi (1060X).

Tablo 3.3. A Kodlu Deney Tabletinde EDX ile Kimyasal Analiz (1060X).

OKSİT	% BİLEŞİM
SiO <sub>2</sub>	61.46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.44
Na <sub>2</sub> O	2.02
MgO	0.56
K <sub>2</sub> O	1.97
CaO	0.45
TiO <sub>2</sub>	3.37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.74

Bu örnekte gözeneklilik homojen dağılım göstermiş, parçacık ve gözeneklilik iyi boylanmış. Mikro gözenekliliğin iyi gelişmesi, örneğin yüzey sertliği değerinin artmasına neden olmuştur.



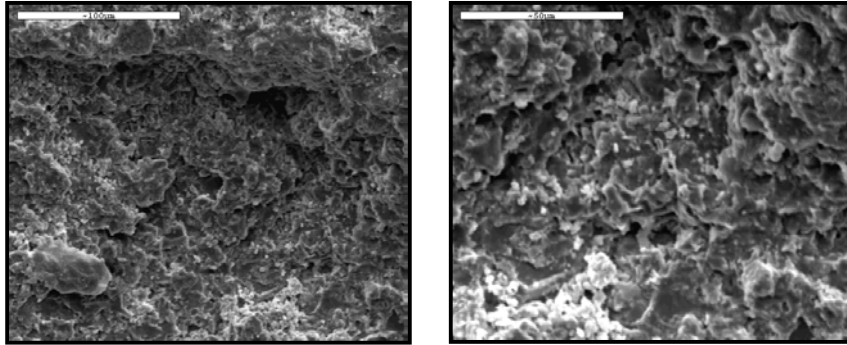
Şekil 3.6. A kodlu deney tabletinde dolomit parçacıkları üzerindeki camlaşma ve forsterit minerali (2100X).

Sıcaklığa bağlı olarak dolomit parçacıklarının yüzeylerinde camlaşma ve vitrifikasyon düzeyinin arttığı saptanmış ve mikroyapıda forsterit minerallerine rastlanmıştır (Şekil 3.6).

Seramik ürünlerde kuvars ve dolomit gibi özgül hammaddelerin parçacık biçimleri ve boyutları kırma ve öğütme işlemlerinden sonra incelendiğinde, bu özelliklerin ürünlerin mekanik dayanımlarının ve gözeneklilik boyut ve dağılımlarının anlaşılması bakımından oldukça önemli olduğu saptanmıştır.

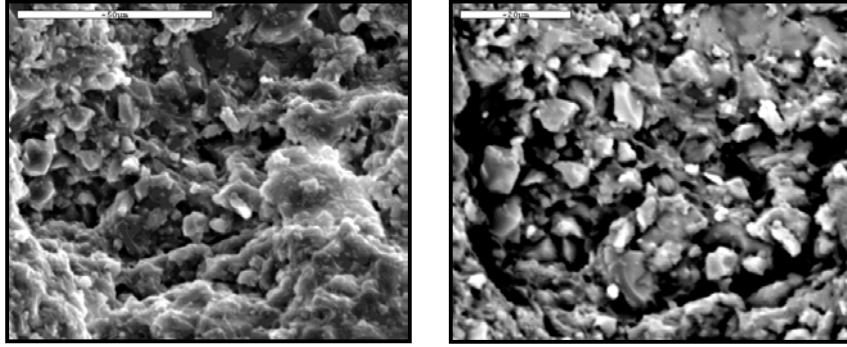
### 3.5.2. B Kodlu Deney Tabletinde SEM

%40 Kil, %15 Kaolen ve %45 Dolomit içeriğine sahip 1150°C’de 3 saat bekletilerek Fırınlanmış B kodlu deney tabletinde yapılan taramalı elektron mikroskop çalışmalarında elde edilen bulgular değerlendirilmiştir.

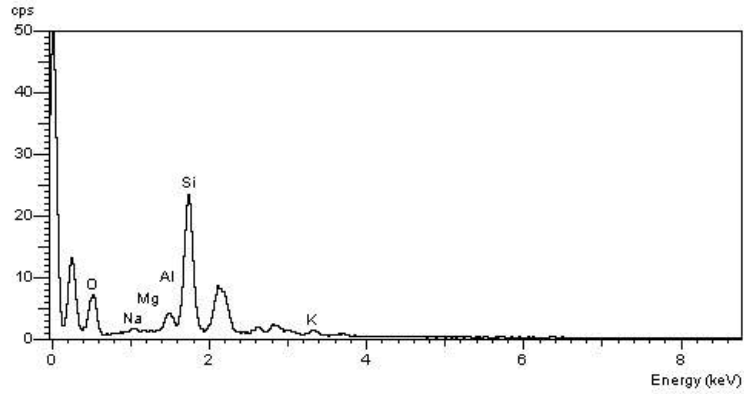


Şekil 3.7. B kodlu deney tabletinde camlaşma(1000X) ve dolomit etrafındaki gerilim/kil kütanları (500X).

Dolomit düzeyi Şekil 3.8’de de görüldüğü gibi yüksek değerdedir. Karışımdaki dolomit içeriği killenler gibi gerilim kütanlarına neden olmuştur. Sıcaklığın etkisiyle dolomitin yapısındaki karbondioksiti ( $\text{CO}_2$ ) ve suyunu kaybetmesiyle büyük olasılıkla killenler arasında gerilim kütanları oluşmuştur. Buna karşın yer yer dolomitte kütanlar ile birlikte teksele yapı saptanmıştır.



Şekil 3.8. B kodlu deney tabletinde dolomit kırıntıları ve dolomit etrafındaki kil kütanları (1200X).



Şekil 3.9. B kodlu deney tabletinde EDX (1200X).

Tablo 3.4. B Kodlu Deney Tabletinde EDX ile Kimyasal Analiz (1200X).

OKSİT	% BİLEŞEN
SiO <sub>2</sub>	84.52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.74
K <sub>2</sub> O	2.73
Na <sub>2</sub> O	1.78
CaO	1.24

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada kil, kaolen ve dolomit hammaddelerinin farklı oranlardaki karışımları 1150°C'de fırınlanarak, elde edilen seramik ürünlerin mikroyapı ve yüzey sertliği özellikleri incelenmiş ve çalışmanın sonucunda aşağıdaki saptamalar yapılmıştır:

Çalışmada dolomit düzeyi yüksek olan deney tabletinin en fazla su emme (%13,87) ve en az pışme küçülme (%3,89) değerlerine sahip olduğu saptanmıştır. Kil ve kaolen düzeyi yüksek olan deney tabletinin yüzey sertliğinin yüksek (943kg/mm<sup>2</sup>) değerlerde olduğu saptanmıştır.

MgO ve SiO<sub>2</sub>'nin uygun sıcaklıkta ve sürede Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> şeklinde kristallenerek forsterit yüksek sıcaklık mineralini oluşturduğu saptanmıştır.

1150°C'de 3 saat bekletme nedeniyle bölgesel kil agregasyonunun da etkisiyle kil kütanları oluşmuş, bu kütanların 3 saat sonunda üst düzeyde vitrifiye olması sonucunda örneklerin sertlik kazandığı saptanmıştır. Anadokuda bölgesel vitrifikasyonlar gerçekleşmiştir.

Örneklerin son sıcaklıkta bekletilme sürelerinin arttırılması ve soğuma sürelerinin daha uzun tutulması ile, kristal kafesteki ağlar daha düzenli oluşacak, yapıda oluşacak küçük boyutlu minerallerin geliştirilerek daha da büyüyebileceği, kontrollü kristaller oluşturulabileceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- ARCASOY, A., 1985. "Seramik Teknolojisi", Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anasanat Dalı Yayınları No:2
- BOYNTON, R.S., 1980. "Chemistry and Technology of Lime and Limestone", John Wiley and Sons, Inc., Second Edition, Newyork.
- KAPUR, S., Sakarya, N., Karaman, C., FitzPatrick, E.A., and Pagliali, M., 1995. "Micromorphology of Basaltic Ceramics", British Ceramic Transactions, Vol. 94, No. 8.
- KRAUS, E.H., Hunt, W.F. and Ramsdell L.S., 1959. "Mineralogy an Introduction to The Study of Minerals and Crystals", Mc Graw-Hill Book Company.
- MERİÇBOYU, A.E., 1992. "Sorbent Kalsinasyon ve Sülfatasyon Kinetiğinin İncelenmesi", İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- SAKARYA, B., 1999. "Selçuklu ve Osmanlı Çinilerinin Mineralojik ve Mikromorfolojik Farklılıklarının Arkeometrik Yönden İrdelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- TANIŞAN, H.H, Mete Z., 1985. "Seramik Teknolojisi ve Uygulaması", Birlik Matbaası, Söğüt, İzmir, C: 1.