

# Fabrication of Glazed Porcelain Using Glass Industry by Product Sodium Feldspar

Bertan Büyükçingil<sup>a</sup>, Volkan Eskizeybek<sup>b,1</sup>

<sup>a</sup> Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği ABD, Çanakkale, 17020, Türkiye

<sup>b</sup> Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Çanakkale, 17020, Türkiye

## Abstract

Sodium feldspar ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) (SF) is one of the most important melting materials used in glass fabrication due to its low iron ratios. On the other hand, SF mineral used by glass industry is subjected to classification process in terms of quality before use which are divided into two grades as A and B. The A quality products are preferred in glass production, while B quality product is considered as waste due to its inadequate physical and chemical properties. To produce glazed porcelain with the high sintering quality, SF minerals are introduced wt.30-55% into the matrix by the ceramics industry. However, SF minerals used in the glazed porcelain fabrication are only supplied from a few mineral resources in certain regions Turkey. Due to the increasing demands of SF with the increasing production rates, the ceramic industry looks for other SF sources to produce glazed porcelain with lower costs without compromising on quality. The aim of this study is to utilize the waste SF by-products to produce glazed porcelain tiles and to reduce production costs without sacrificing its quality.

**Keywords:** "Sodium feldspar, Glazed porcelain, water absorption, Recycling of waste minerals"

## 1. Giriş

Burada çalışmanızı tanıtm. Paragraf için ilk satır girintisi 0.5 cm olmalıdır. Bölüm başlıkları numaralar ile belirtilmiş olup yazı tipi Times New Roman olmalıdır. Ayrıca kalın yazılmalı ve yazı boyutu 12 punto olmalıdır. Alt başlıklar ise yine aynı yazı tipinde olmalıdır ayrıca kalın yazılmalı ve yazı boyutu 10 punto olmalıdır. Bunlarla birlikte metnin yazı tipi Times New Roman olmalı ve iki yana yaslı olacak şekilde 10 punto kalınlığında yazılmalıdır. Diğer özellikler için aşağıdaki talimatları takip ediniz.

Geleneksel seramikler kil, silis ve feldspat olmak üzere üç ana hammaddeden oluşmaktadır. Kilin ana maddesi alüminyum silikattır ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Kuvars veya silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ) sahip olduğu yüksek erime noktası sayesinde geleneksel seramiklerin ateşe direncini sağlamaktadır.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  veya  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  bileşiminde olan sodyum feldspat (SF) veya potasyum feldspat (PF) ise düşük bir erime sıcaklığına sahiptir. Feldspat bileşikleri seramik karışım ile birlikte pişirildiğinde camlaşarak hammaddeleri birbirine bağlamaktadır [1]. Pişme sırasında matrikste bulunan feldspat bileşiği  $1100^\circ\text{C}$ 'den itibaren erimeye başlar ve camsı fazı oluşturur. Camlaşan feldspat, kil, kaolen ve kuvars taneciklerinin etrafını çevreler, hammaddelerin aralarındaki boşluklarda erir ve kendi erirken diğer hammaddeleri de eritmeye de başlamaktadır. Sıcaklık arttıkça feldspat tamamen erimeye başlamakta ve pişme ile oluşan cam faz arttıkça su emme özelliği de azalarak ve sinterleşme artmaktadır. [2].

Sırlı porselen ürünler seramik sektöründe düşük su emme kabiliyeti sayesinde yüksek katma değere sahiptir. Feldspat kullanımı seramik ve sırlı porselen üretiminde rol almaktadır. Özellikle Sırlı porselen karoların üretiminde matriks içerisinde sinterleme kalitesini iyileştirmek için ağırlıkça %30-55 oranında SF mineralleri ilave edilmektedir. Feldspat tüketiminin artması ve üretim şartlarının zorlaşması, maliyetlerin artması fiyatları arttıran etkenlerdendir. Çizelge 1'de 2014-2017 yılları arasındaki temel feldspat mineralinin çıkarma maliyetleri verilmiştir. Çizelgeden açıkça görülebileceği feldspat minerali çıkarma maliyeti üç yıl içinde yaklaşık olarak 10 kat artmıştır [3].

<sup>1</sup> Corresponding author. Tel.: +90 286 2180018-2911

E-mail address: veskizeybek@comu.edu.tr

Çizelge 1. Feldspat çıkarma maliyetinin 2014-2017 yılları arasındaki değişim [3]

Maliyet Kalemi	Değişim %
İşçilik	% 144
Akaryakıt	% 28
Elektrik	% 7
Ocak Ruhsat Giderleri	% 40
Orman İzinleri	% 612
Çevre Giderleri	% 128

Seramik sektöründe kullanılan SF mineralleri ülkemizde yalnızca belirli bölgelerdeki maden kaynaklarından temin edilmektedir. Bu maden kaynakları sektörün artan ihtiyaçlarına cevap vermekte zorlanmakta ve seramik sektörü kaliteden ödün vermeden üretim maliyetlerini aşağı çekecek SF mineral kaynaklarının sırlı porselen üretimine kullanılmasına yönelmektedir. Porto ve arkadaşları [4], beyaz porselen üretiminde atık camların kısmi olarak, feldspatların yerine kullanımını araştırmıştır. Bu çalışmanın sonucunda düz cam atıkların kısmi olarak feldspat kaynaklarının yerine kullanılabilceğini ve düşük gözeneklilik değerleri elde edilebileceği belirtmişlerdir. Roy [5], yerel feldspatların matriks ve sırda kullanımını incelemiştir. Özellikle feldspat türevlerinin sinterleşmeyi etkilemesiyle doğru orantılı olarak fırında pişirim sıcaklığının etkilerinden ve öneminden de bahsedilmiştir. İlaveten Selli ve arkadaşları [6], alternatif hammadde olarak pegmatitin, sodyum feldspat ve potasyum feldspat kaynağı olarak sırlı porselen karo ve yer karosu masse (matriks) içinde kullanılmasını araştırmış ve olumlu sonuçlar kaydetmiştir. Dong ve arkadaşları [7], bu çalışma ışığında matriks içerisinde Na ve K feldspatların ayrı ayrı veya birlikte sırlı porselen çalışmalarında kullanımının olumlu sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Esposito ve arkadaşları [8], atık camların belirli bir oranda reçeteye ilave edilerek düşük sıcaklıkta sinterleşmesi sağlanarak, enerji tasarrufuna neden olabileceği gibi, ayrıca pahalı olan feldspat tarzı ergitici hammaddelerin belirli oranlarının yerine atık malzeme kullanılarak, uygun fiyatlı atık malzeme kullanımı hedeflenmiştir. Bu çalışma sonucunda atık malzemelerin kullanılabilirliği durumunda uygun fiyata temin edilebileceği belirlenmiştir.

Ülkemizde sanayi sektöründe birçok hammadde kullanılmaktadır, bazı hammaddelerin ise özelliklerinin artırılması için belirli işlemlerden geçirilip kullanılması gerekmektedir. Bu işlemlerin sonucunda istenmeyen yan ürünler (atık ürünler) oluşmaktadır. Oluşan bu ürünler hem milli bir israf hem de stoklama ve çevre problemi oluşturan, mali değeri olmayan, stok maliyetini arttıran atıklar haline gelmektedir. Bu çalışmada cam sanayii tarafından yan ürün olarak nitelendirilen SF bileşiklerinin sırlı porselen üretiminde kullanımı incelenmiştir. Ana hammadde olarak kullanılan sodyum feldspatların, manyetik ayırıcıdan geçirilmiş iki farklı B kalite yan ürünlerin (atıkların) seramik sektöründe, sırlı porselen üretiminde mevcut bileşimde ağırlıkça %30 oranında kullanılan feldspatların yerine yan ürün olan iki farklı feldspatın kullanımı araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışma kapsamında uygulanan yöntemler iki ana aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada farklı parametrelerde ve özelliklerde SF kullanılarak sırlı porselen üretimi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada yan ürün SF mineralleri kullanılarak üretilen sırlı porselenlerin mekanik, kimyasal ve termal özelliklere olan etkisinin sayısal olarak incelenmesi ve karşılaştırılmasıdır.

### 2.1. Porselen Reçetelerinin Hazırlanması ve Üretimi

Reçetelerin hazırlanmasında hali hazırda sırlı porselen üretiminde kullanılan iki farklı feldspat bileşiği (Standart 1 ve Standart 2) bünyeye ilave edilerek standart reçeteler üretilmiştir. Cam sektörü tarafından yan ürün olarak ayrılan iki farklı bileşime sahip feldspat türü (Yan ürün 1 ve Yan ürün 2) kullanılarak iki farklı deneme reçetesi hazırlanmıştır. Standart ve deneme reçetelerine ait hammaddeler rutubetini almak için etüvde kurutulmuştur. Sonrasında aynı anda dört adet 1000 mm laboratuvar değirmeninde eşit su oranı ve eşit sürede karıştırılarak (2 no'lu formülasyon tane boyutundan dolayı daha az çevrilmiştir) ve sıvı çamur haline getirilmiştir. Sıvı çamur halindeki Elek bakiyeleri, yoğunlukları ve viskoziteleri kıyaslanarak çamurlar hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan çamurlar 200°C kurutucu etüvde kurutulup toz haline getirilmiştir. Granüller laboratuvar presinde preslenerek önce ham mukavemet dayanımları ölçülmüştür, sonra da 1195°C sıcaklığında olan 220 cm eninde 88 m uzunluğundaki fırında 38 dk. sürede tüm ürünler aynı anda pişirilmiştir, böylece denemeler arasındaki ısı farkından dolayı çıkacak hatalar ortadan kaldırılmıştır. Reçetenin kimyasal analizinde bulunan magnezyum oksit oranı düşürülerek pişme küçülmesinin fazla olması engellenmiştir. Deneme reçetelerin ebatlarının birbirine yakın olması, ısı mikroskobunda sinterlemenin belirlenmesi ve su emiliminin kıyaslanabilmesi için önemlidir. Ayrıca üretimdeki presleme kalıplarının ebatları standarttır. İstenen ebatta seramik yapabilmek için pişme küçülmesinin ve su emmesinin (sinterleşmesinin) aynı anda uygun olması gerekmektedir. Pişirilen numunelerin pişmiş mukavemetleri, kaynatma metodu ile su emme değerleri, ateş zayıatları, ebatları, X-Rite il pro cihazı ile L-

a-b pişme renk değerleri, ısı mikroskobu ile erime davranışlarını, X-Işınları kırınım analizleri ile faz farklılıklarını, dilatometre ile genleşme katsayıları ve sem ile görüntüleri kıyaslanmıştır.

## 2.2. Reçetelerin Karakterizasyonu

Hammadde tartımında tek kefeli terazi, öğütme işlemlerinde 500gr kuru madde kapasiteli laboratuvar tipi alümina bilyalı porselen değirmen kullanılmıştır. Hazırlanan çamurlar etüvde kurutularak, tokmakla ezilerek toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen çamurlar elde su püskürtülerek %5 oranında nemlendirilmiştir. Çamurların reolojik davranışları ford cup ve piknometre ile incelenmiştir. Numuneler Sacmi marka 80 m uzunluğundaki üretim tipi fırında 1195°C'de pişirilmiştir. Ergime davranışlarını incelemek için ısı mikroskobu kullanılmıştır. Malzemelerin genleşme katsayılarının tespiti için dilatometre kullanılmıştır. Renk ölçümleri için X-ride renk cihazı kullanılmıştır. Feldspatların tane boyutlarını ölçmek için kuru elek analiz seti kullanılmıştır. Ateş zayıyatını hesaplamak için tek kefeli terazi kullanılmıştır. Pişme küçülmesini hesaplamak için kumpas kullanılmıştır. Kimyasal analiz için X-Işınları Flüoresansı (XRF) kullanılmıştır. Minerolojik analiz için X-Işınları Kırınım Yöntemi (XRD) kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey görüntüsü incelenmiştir. Üç nokta Mukavemet cihazı ile ham ve pişmiş mukavemet dayanımları ölçülmüştür. Su emme cihazı ile formüllerin gözeneklilik oranı ölçülmüştür.

## 2.3. Bünye Hazırlama İşlemleri

Homojen yapıda bir seramik toz karışımının elde edilmesi için sırlı porselen bünyesi oluşturan hammaddeler uygun miktarda tartılarak öğütücü bilyalı değirmende sulu ortamda karıştırılmıştır. Karıştırma / Öğütme işlemleri için kullanılan bilyalar 10-20 mm çapında yüksek yoğunluklu sinterleşmiş alümina bilyalar olup kuru malzeme üzerinden %35 miktarında su ilave edilmiştir. Ayrıca %1,2 oranında sodyum silikat ilavesi yapılmıştır. 63 mikronluk elek bakiyesi ölçülerek tüm denemeler %4,5 elek üstü kuru malzeme kalacak şekilde ayarlanmıştır. Kurutma işlemi 200°C'ye ayarlanmış etüvde, hazırlanan formülasyonlar 4 saat bekletilmesi ile gerçekleşmiştir. Uygulanan kurutma işlemi ile elde edilmiş matriks SP formülasyon tozları, tokmak ile olası topaklanmaların açılması için tekrar kuru bir öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Endüstriyel uygulamalarda sprey dryer ile oluşturulan ve uygun kuru presleme yapılabilmesi için ihtiyaç duyulan yaklaşık %5 granül rutubet değerinin ve uygun granül şeklinin sağlanabilmesi için kuru öğütme işlemleri seramik tozlara püskürtülerek su uygulanıp, granül şekli verilmiştir. Rutubet cihazı ile rutubet kontrolü yapıp, homojen bir karışım olması için her bir formülasyon ayrı ayrı karıştırılmıştır.

Nemlendirilen formülasyonlar homojen olarak rutubet dağılımı için 24 saat bekletilmiştir. Daha sonrasında laboratuvar presinde 190 bar basınçta 4 formülasyon şekillendirilmiştir. Preslenen numuneler etüvde kurutularak ve 1195°C'deki röllere fırında 38 dakikada pişirilmiştir.

## 3. Sonuçlar

### 3.1. Yan Ürün Feldspat Bileşimi

Yapılan çalışmalarda karşılaştırma için standart matriks reçetesi olarak iki farklı standart feldspat reçetesi kullanılmıştır. Ayrıca standart reçeteler ile bu reçetelerin yerlerini alabilecek yan ürün feldspatlar içeren iki farklı reçete ile kıyaslanmıştır. Çizelge 3.1.' de reçetelerde kullanılan feldspat bileşiklerinin XRF analiz sonuçları verilmektedir. XRF sonuçlarına göre, yan ürün feldspatlar toplam bünyede yaklaşık olarak %10 daha az SiO<sub>2</sub> içermektedir ki buda genleşme katsayısını düşürmede olumlu sonuç vermiştir. Bununla birlikte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>O bileşiklerinin yan ürün feldspat bünyelerinde standart feldspatlara göre oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir ki Na<sub>2</sub>O nun yüksek olması ergime davranışını arttırıp sinterleşme sıcaklığını düşürmeye Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile birlikte yardımcı olmuştur. Reçetelerde SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranındaki azalma ile beraber Na<sub>2</sub>O / K<sub>2</sub>O'daki azalma bünyelerde mukavemet değerlerinde artış ve bununla beraber de yüksek sıcaklıklarda deformasyon eğilimlerinde azalma sağladığı tespit edilmiştir. [9].

Çizelge 3.1 Kullanılan feldspatların XRF Analizi

	Standart 1.Feldspat%	Standart 2.Feldspat%	Yan Ürün 1.Feldsat%	Yan Ürün 2. Feldspat%
SiO <sub>2</sub> (ağ. %)				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ağ. %)	76,39	76,43	66,70	63,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ağ. %)	13,30	13,21	19,26	19,75
TiO <sub>2</sub> (ağ. %)	0,63	0,78	0,51	1,28
CaO (ağ. %)	0,15	0,16	0,51	1,07
MgO (ağ. %)	0,52	0,59	0,96	0,92
Na <sub>2</sub> O (ağ. %)	0,34	0,34	0,63	2,26
K <sub>2</sub> O (ağ. %)	2,41	2,23	9,29	7,55
A.Z (ağ. %)	5,02	4,86	0,87	2,33
	1,21	1,32	1,17	1,50
Toplam	99,97	99,92	99,90	99,96

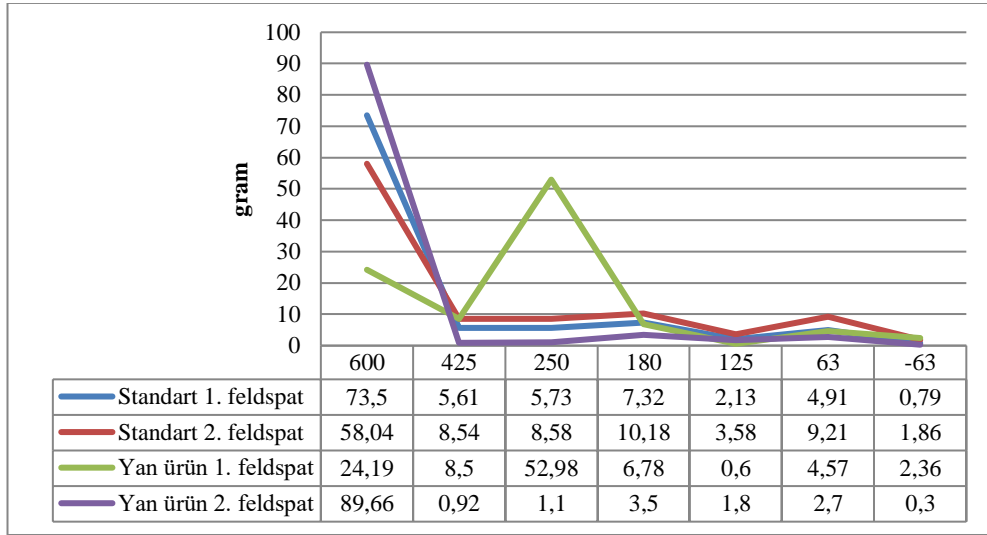
Çizelge 3.2'de sırlı porselen üretiminde kullanılan standart ve yan ürün feldspatlar kullanılarak oluşturulan dört farklı reçetenin XRF analiz sonuçları verilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre standart feldspat kullanılan formülasyonlara göre (1. formülasyon ve 2.formülasyon) yan ürün feldspat kullanılan reçetelerde (3.formülasyon ve 4.formülasyon) potasyum feldspat oranı düşmüş, sodyum feldspat oranı artmıştır. Bu sonuca göre artan potasyum miktarına bağlı olarak pişirme esnasında feldspat ergime miktarı artacaktır. Ayrıca, silisyum oksit oranı azalmış, alüminyum oksit oranları artmıştır. Böylece üretilecek karolarda pişirme esnasındaki ortaya çıkan deformasyon azalacaktır. Titanyum oksit, kalsiyum oksit ve magnezyum oksit oranları ise artmıştır. Dolayısı ile standart reçetede ergimeyi/sinterleşmeyi destekleyen magnezyumlu kil oranı, atık yan üründe ilaveten bulunan kalsiyum oksit ve magnezyum oksitten dolayı: magnezyumlu kil çıkarılarak denemeler yapılmıştır. Alkalilerin seramik metaryal üzerine etkilerinden biri de refrakterliği ve pişme derecesini düşürmesidir. Sinterleşme derecesini düşürerek daha düşük derecelerde sinterleşmesini sağlar. Feldspatlar seramik endüstrisinde flux madde olarak bünyelerin eriyen akışkanlarıdır. [10].

Çizelge 3.2 Kullanılan formülasyonların XRF kıyaslamaları

	1.Formülasyon	2.Formülasyon	3. Formülasyon	4. Formülasyon
SiO <sub>2</sub> (ağ. %)	71,62	68,44	66,87	65,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ağ. %)	15,84	18,43	18,29	19,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ağ. %)	1,64	1,52	2,21	1,98
TiO <sub>2</sub> (ağ. %)	0,75	0,88	1,18	1,19
CaO (ağ. %)	0,35	0,47	0,47	0,47
MgO (ağ. %)	0,63	0,54	0,92	0,96
Na <sub>2</sub> O (ağ. %)	1,43	3,46	3,04	3,11
K <sub>2</sub> O (ağ. %)	3,97	2,65	3,07	3,20
A.Z (ağ. %)	3,77	3,61	3,95	4,0

### 3.2. Yan Ürün Feldspatların Tane Boyutu Analizi

Reçetelerin tane boyutu analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 3.1'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Yan ürün-1 tane boyutu olarak diğer feldspatlardan daha ince tanelidir. Standart feldspatlar ve Yan ürün-2. feldspat ortalama tane boyutu 600 µ miktarı ağırlıkça %58-89 aralığında iken, Yan ürün-1feldspat ortalama tane boyutu 250 µ ağırlıkça %53 civarındadır. Bu sonuçlara göre matriks içerisinde öğünme süresinde zaman tasarrufu ve ince taneli feldspatların yüzey alanının daha geniş olmasından dolayı sinterleşmede ergime avantajı sağlayacaktır. Çamur reçetelerinde, tane boyutundan dolayı ince taneli malzemeler aynı elek bakiyede daha çabuk öğünürler. Dolayısıyla, standart ve yan ürün olan malzemelerin elek analizleri yapılarak tane boyutları incelendiğinde reçete içerisindeki %30 oranında olan ince taneli yapıları sayesinde yan ürün feldspatların öğünme süreleri kısaltılarak enerjiden tasarruf edilmiştir. Standart feldspatlarla çevrilen 20 tonluk değirmenler 8 saatte öğünürken YÜF-1 ile çevrilen değirmenlerde aynı elek bakiyede 7 saatte öğünerek, değirmen başına 1 saat tasarruf yapılmıştır. 12 adet değirmen bir günde çevrildiğinde günde toplam 12 saatlik bir enerji tasarrufu ile %14 lük bir tasarruf elde edilmiştir.



Şekil 3.1 Feldspatların tane boyutu kıyaslamaları

### 3.3. Kullanılan Formüllerin Karakterizasyonu

Çizelge 3.3'te kullanılan formülasyonlar bileşik içeriği açısından kıyaslanmıştır. Standart formülasyonda bulunan iki çeşit standart feldspat yerine 2. formülasyonda iki feldspat toplamı kadar YÜF-1 den girilmiş, 3. formülasyonda standartların yerine YÜF-2 feldspat girilmiş, 4. formülasyonda ise 2 çeşit standart feldspatların yerine 2 çeşit yan ürün feldspat girilip deneme matrikslerin formülasyonları oluşturulmuştur. Yan ürün feldspatlarda bileşik içeriğinden dolayı ergime çok olduğundan, formülasyonlardan ergitici olarak kullanılan magnezyumlu kil çıkarılmıştır. Standart formülasyon ağırlıkça %15'er olmak üzere iki çeşit standart feldspat bileşimi içermekte ve toplam feldspat oranı ağırlıkça %30'dur. Ayrıca standart formülasyon ergime dengesi sağlanması için ağırlıkça %1 magnezyum kili kullanılmıştır. Deneme formülasyonlarında ise iki farklı yan ürün feldspat bileşimi kullanılmış (YÜF-1 ve YÜF-2), yan ürün feldspatlar ağırlıkça farklı oranlarda deneme formülasyonlarında kullanılmıştır. 2. deneme formülasyonunda ağırlıkça %30 YÜF-1, 3. deneme formülasyonunda ağırlıkça %30 YÜF-2 kullanılırken, 4. deneme formülasyonunda ise eşit oranlarda olmak üzere ağırlıkça %15 YÜF-1 ve YÜF-2 bünyeye ilave edilmiştir. Ayrıca deneme formülasyonlarında magnezyumlu kil kullanılmamıştır.

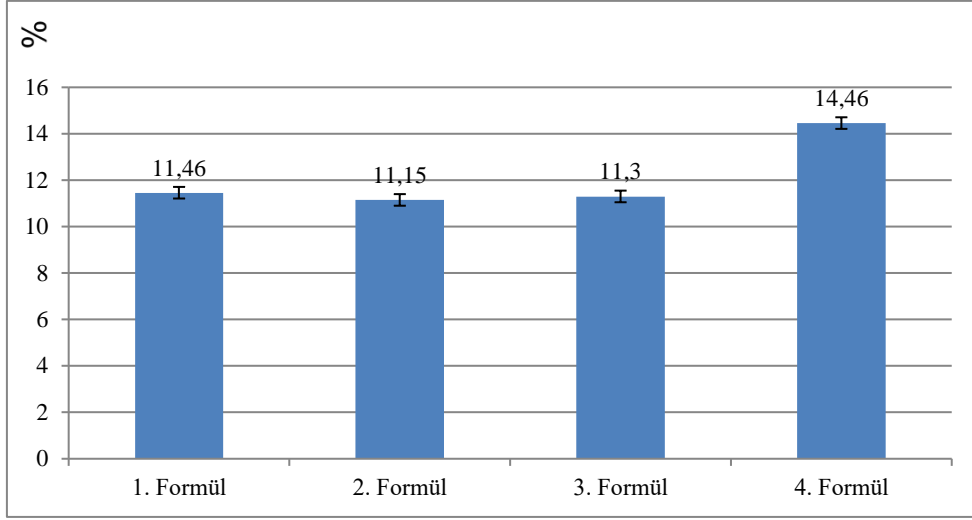
Çizelge 3.3. Formülasyonların kıyaslamaları

	1. Standart% Formülasyon	2. Deneme% Formülasyon	3. Deneme% Formülasyon	4. Deneme% Formülasyon
Kaolen (ağ. %)	25,00	25,00	25,00	25,00
STF-1 (ağ. %)	15,00	0,00	0,00	0,00
STF-2 (ağ. %)	15,00	0,00	0,00	0,00
Silis Kumu (ağ. %)	5,00	5,00	5,00	5,00
Bentonit(ağ. %)	1,00	1,00	1,00	1,00
İstanbul Kili (ağ. %)	40,00	40,00	40,00	40,00
MGK (ağ. %)	1,00	0,00	0,00	0,00
YÜF-1 (ağ. %)	0,00	30,00	0,00	15,00
YÜF-2 (ağ. %)	0,00	0,00	30,00	15,00

### 3.4. Pişme Küçülmesi

Sinterleşme esnasında reçetelerdeki küçülme miktarlarını belirlenmesi özellikle kalıp tasarımı açısından önem taşımaktadır. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi 4. formül hariç diğer formüllerin pişme küçülmeleri birbirlerine oldukça yakın değerler ölçülmüştür. Ancak, 4. formülde YÜF-1 ve YÜF-2 varlığında pişme küçülmesi artarak %14,46 olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla, yan ürün feldspat bileşikleri bünyeye ayrı ayrı ilave edildiğinde standart formülasyona benzer pişme küçülmeleri sergilerken, birlikte kullanıldıklarında daha büyük pişme küçülme eğilimleri sergilemektedir. Pişme küçülmesindeki artış yan ürün feldspatların sırlı porselen üretiminde kullanılan standart feldspatlara göre SiO<sub>2</sub> oranının daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. [11]. Çizelge 3.1. Camısı tabakanın artması, ergime ve dolayısı ile küçülme eğilimi artmaktadır. Şekil.3.10. 'daki su emmenin düşmesi ile camısı tabakanın arttığı gözlemlenmiştir. 2, 3 ve 4. formülasyonlardaki küçülme eğilimi ve camısı tabakanın fazla olacağı Çizelge 3.1.'deki kimyasal analizlerden anlaşılıp deneme formülasyonlardan MGK çıkarılarak standart 1. formülasyonun pişme küçülmesine yakın değer elde edilmeye çalışılmıştır. Buna rağmen ergime ve camlaşma fazla olup standart reçeteden daha camısı

ve su emmesi düşük matriks elde edilmiştir. Silika mineralinin artması killerle birleşince porozitenin yükselmesine sebep olur. Dolayısıyla SiO<sub>2</sub> azaldıkça porozitenin düşmesine ve ergiyerek camsı tabakanın artmasını etkilemiştir. [10].



Şekil 3.2. Formüllerin pişme küçülmesi kıyaslamaları

### 3.5. Reolojik Analizleri

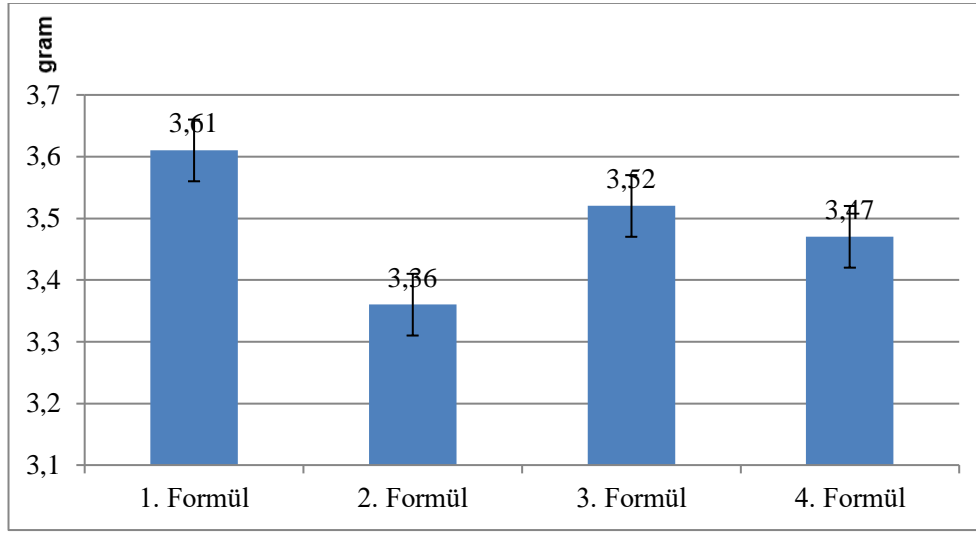
Yoğunluğun düşmesi matriks çamurunun içerisindeki su miktarını arttıracığı için spreylemede doğal gaz tüketimini arttırırken, püskürtmeli kurutucunun üretim kapasitesini de düşürmektedir. Çizelge 3.4'deki formülasyonların reolojik özellikleri birbirlerine çok yakındır. Dolayısıyla deneme formülasyonları standart formülasyon ile benzer reolojik davranışlar sergilediği için üretim esnasında püskürtmeli kurutucuya pompa ile basılırken standart formülasyonda kullanılan parametreler aynen kullanılmıştır.

Çizelge 3.4. Formülasyonların reolojik özellikleri

	1. Formül	2. Formül	3. Formül	4. Formül
Yoğunluk (g/lt)	1700	1700	1700	1700
Viskozite (sn)	28	28	27	28
Elek bakiye (g)	4,5	4,5	4,5	4,5

### 3.6. Ateş Zayıyatı Analizleri

Şekil 3.3'te formüllerin ateş zayıyatları kıyaslanmıştır. Matriks formülasyonlarındaki %30 oranındaki feldspat türevleri yan ürün feldspatlar ile değiştirilip ağırlıkça oranının sabit bırakılması ve %70 oranındaki kil, kaolen, kuvars gibi diğer hammaddelerin değiştirilmemesinden dolayı ateş zayıyatları birbirine yakın çıkmıştır. Ateş zayıyatlarında çok önemli bir kütle kaybı tespit edilmemiştir.

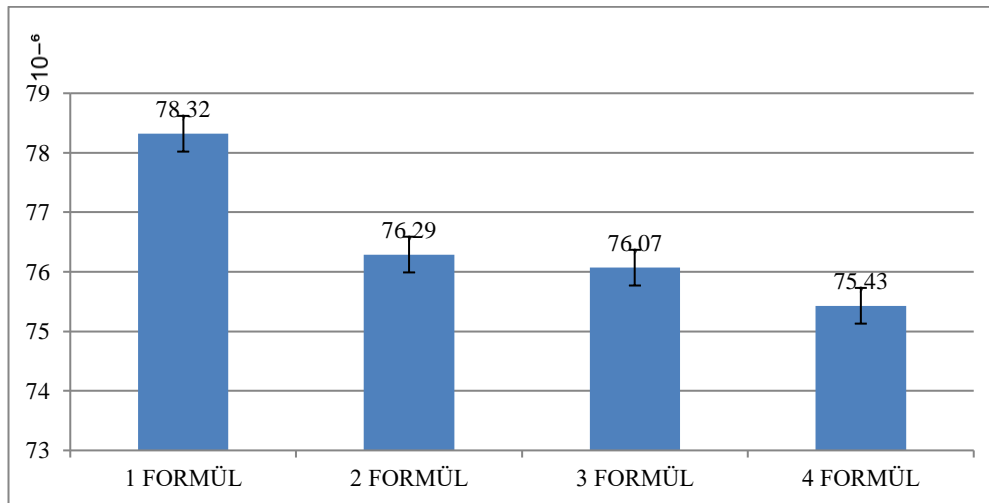


Şekil 3.3. Formüllerin ateş zayıyatı kıyaslamaları

### 3.7. Dilatometre Analizleri

Şekil 3.4’de kullanılan formüllerin dilatometre analiz sonuçları verilmiştir. 1. Formül olan standart formülde genleşme katsayısı yüksek iken, diğer formüllerde genleşme katsayısı düşmüştür. Matriks formüllerinde genleşme katsayısının düşük olması istenen bir durumdur, çünkü düşük genleşme katsayısı olan matrikslere uygun sır geliştirmek daha kolaydır. [12].

Seramik mamullerde, özellikle yapılmadıkça, mamulün üzerinden sır tabakasının ayrılması (kavlama) ya da sırların çatlaması gibi uyumsuzluklar olmamalıdır. Burada çamur ve sıranın ayrı ayrı hazırlanışlarında belirlenen genleşme katsayıları en önemli rolü oynamaktadır. Pişirilmiş mamul soğuma sırasında bir küçülmeye uğramaktadır. Bu süreçte sır çamurdan fazla küçülüyorsa çatlama, çamur sırdan fazla küçülüyorsa kavlama gibi durumlar ortaya çıkmaktadır. Bu küçülmeler, hazırlanan bileşimlerin genleşme katsayılarına bağlı olduğundan, hazırlanırken sırların çamur üzerinde hem kavlamadan, hem de çatlamadan oturması sağlanmalıdır. Bu da sır bileşimlerinin genleşme katsayılarının çamurun genleşme kat sayısından kavlamaya izin vermeyecek kadar küçük tutulması ile mümkün olmaktadır. Sırların genleşmelerinin, çamurun genleşmesinden, kavlamaya izin vermeyecek kadar küçük olması halinde, henüz kavlamayan çatlaksız bir sır elde edilebilir [13]. Genleşme katsayısını en çok etkileyen faktör kimyasal analizde bulunan % ağırlıkça  $\text{SiO}_2$  oranıdır. Standart feldspata göre YÜF-1 ve YÜF-2’de yaklaşık olarak %10 oranında silisyum oksidin düşük olması, standart olan 1. formülasyona göre 2. ve 3. formülasyonlarda genleşme katsayısını yaklaşık  $2 \times 10^{-6}$  oranında, 4. formülasyonda ise yaklaşık  $3 \times 10^{-6}$  oranında önemli miktarlarda azalma gözlemlenmiştir.

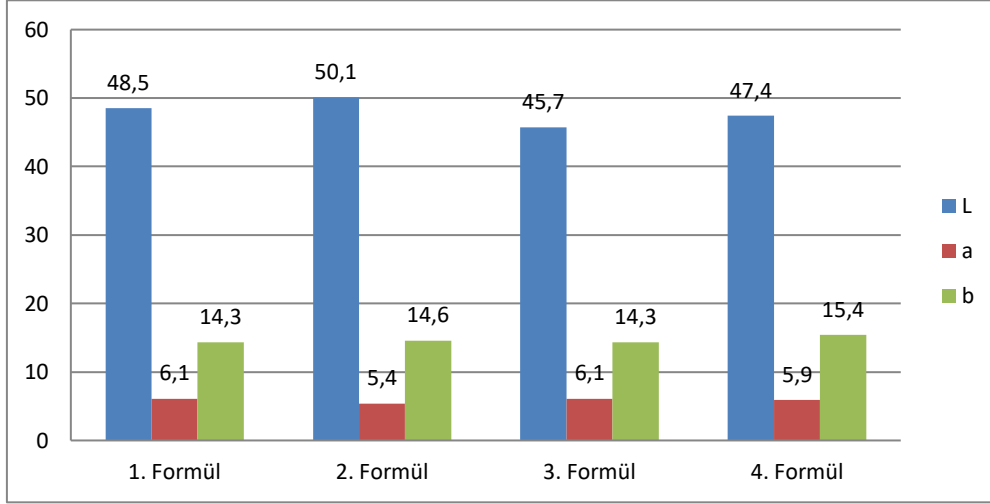


Şekil 3.4. Formüllerin  $\alpha_{400}$  dilatometre kıyaslamaları

### 3.8. Renk Analizleri

Şekil 3.5’de verilen renk analizlerine göre formüllerin L değerinde standart olan 1. Formüle göre; 2 formülde L değeri artmış 3. ve 4. Formülde ise düşmüştür. Bu değişimin sebebi yan ürün feldspatların kullanımı ile birlikte artan ergime oranıdır. Ergime

davranışı arttıkça renkte ergimeden dolayı grilik artar ve L değeri azalır; a ve b değerinde çok önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. [14].

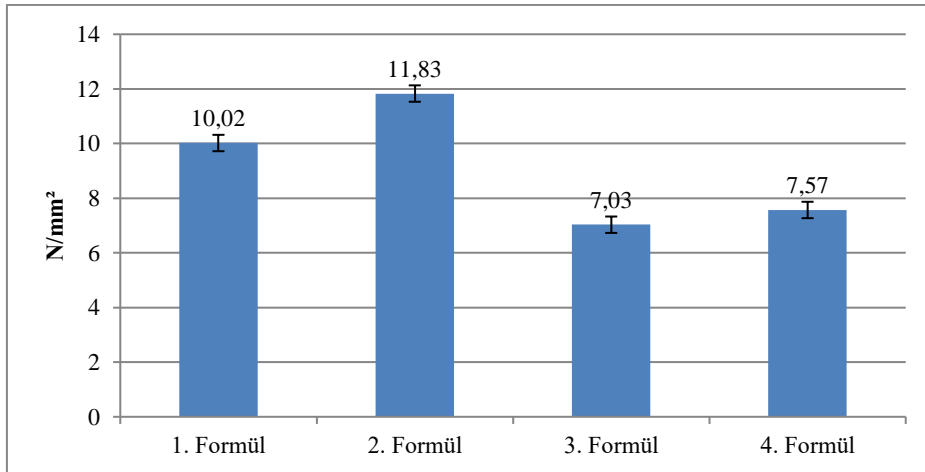


Şekil 3.5 Formüllerin L-a-b renk kıyaslamaları

### 3.9. Ham ve Pişmiş Mukavemet

Yan ürün feldspat kullanılan formülasyonların ham ve pişmiş mukavemetleri hesaplanmış ve standart formülasyon ile kıyaslanmıştır. Şekil 3.6'da sunulan verilere göre standart formülün ham mukavemeti 10 MPa olarak ölçülmüş, 2. formülde mukavemet artarken 3. ve 4. Formüllerde ham mukavemet yaklaşık 7 MPa 'ya kadar düşmüştür. Bu iki formülde de bünyede ortak olarak bulunan YÜF-2'nin dayanımdaki azalmanın kaynağı olduğu belirlenmiştir. Nitekim, 3. formülasyonda YÜF-2 miktarı ağırlıkça %30 iken 4. formülasyonda bu oranın %15'e düşmesi ile ham dayanımda az da olsa bir artış gözlenmiştir. YÜF-2 nin bünyeye katıldığı formülasyonlarda standart formülasyon ham mukavemetine göre yaklaşık %35 azalma ölçülmüştür. Bu YÜF-2 nin minorolojik özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

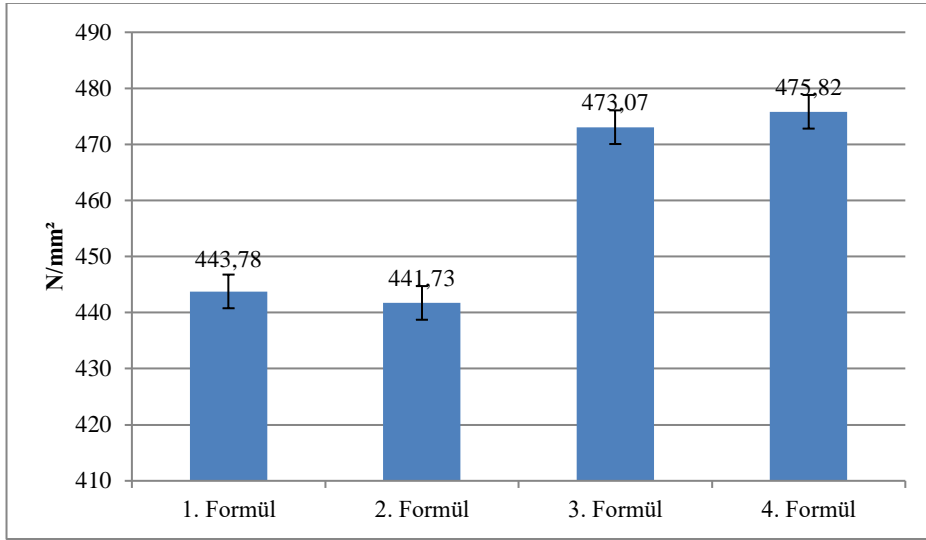
Yağlı killerin kuru mukavemeti yağsız killerden fazladır. Bentonit gibi bazı katkı maddeleri kuru mukavemeti artırabilir. [10]. Lakin bu çalışmada kil çeşiti ve kil oranı hiç değiştirilmemiştir, sadece feldspat türleri değiştirilmiştir. Bununla birlikte feldspat türlerinde bulunan bentonit tarzı mineraller 2. Formülde kullanılan YÜF-1 de standart feldspatlara ve YÜF-2'ye göre daha fazla oranda bulunarak mukavemet artışını etkilemiş olabilir.



Şekil 3.6. Formüllerin ham mukavemet değerleri

Şekil 3.7'de kullanılan formüllerin pişmiş mukavemetleri verilmiştir. Formüllerin pişmiş mukavemetlerinin tamamı sırlı porselen pişmiş mukavemet testlerine uygundur. 1. ve 2. Formüllerin mukavemetleri birbirlerine yakın iken 3. ve 4. Formülasyonların mukavemetleri daha yüksek çıkmıştır. Yan ürünlerin kullanıldığı formülasyonlarda MgO ve CaO oranının yüksek olmasından dolayı ergime artmış ve yeni bir arafaz oluşturarak anafazlar arasındaki yük aktarımı iyileşmiştir [11].

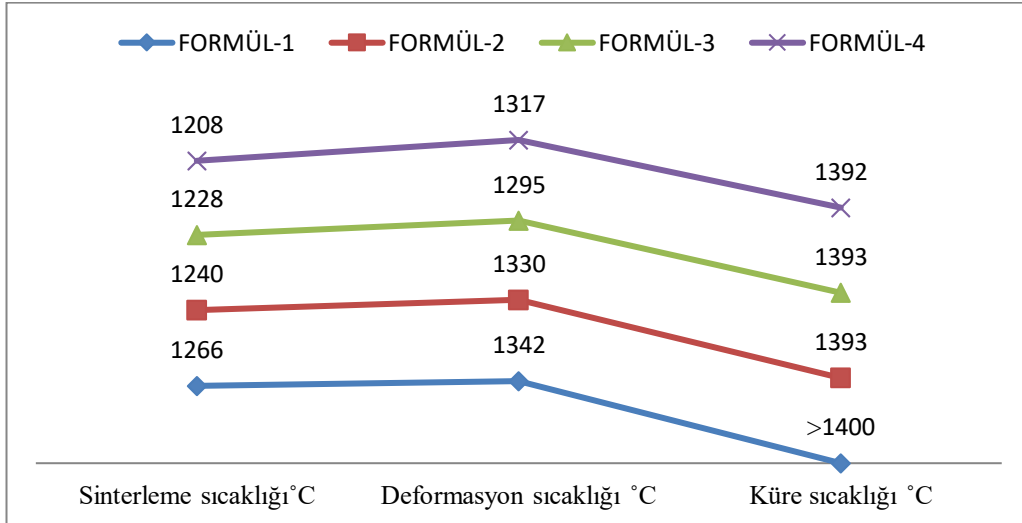




Şekil 3.7. Formüllerin pişmiş mukavemet değerleri

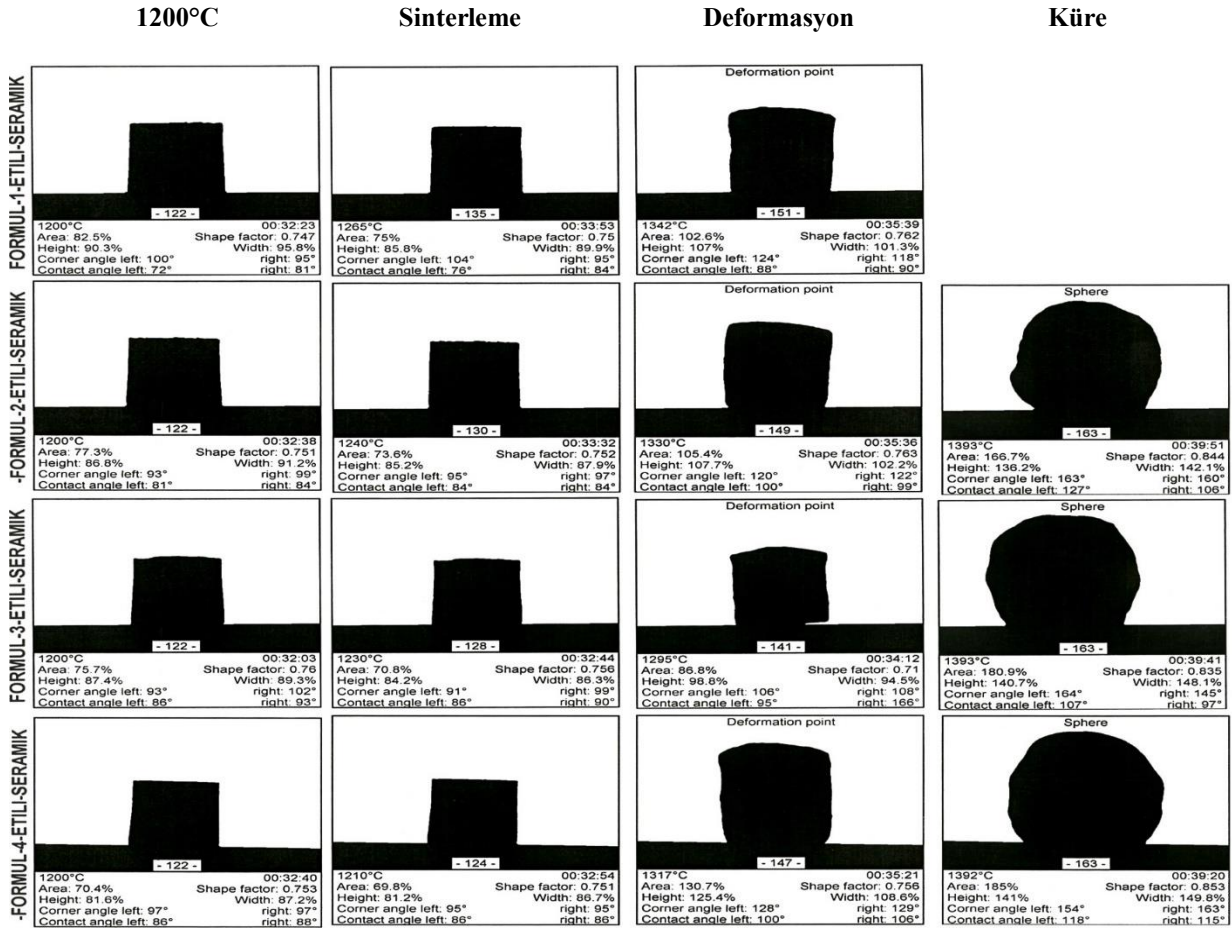
### 3.10. Isı Mikroskobu Analizleri

Formüllere ait ısı mikroskobu analizleri Şekil 3.8’de verilmiştir. Genel olarak, standart formüle göre deneme formüllerinin sinterleşme ve deformasyon sıcaklıkları düşmüştür. Bunun sebebi YÜF-1 ve YÜF-2 deki ergitici metal oksitlerin fazla olmasından kaynaklanmıştır. Bununla birlikte küre sıcaklığı ise aynı kalmıştır. Matris pişirim sıcaklığımız olan 1196°C’de standart 1. formülasyona göre 2,3 ve 4. formülasyonlarda ergime ve sinterleşme artmış ve su emme düşmüştür. Bünyeler saf maddeler değildir, ısıtılınca önce sinterleme formuna sonra deformasyon formuna ve akabinde kıvamlı bir hal alarak küre formuna geçerler. Bu toplam sürece erime intervalı denir. Erime intervalı dar olan kil ve bünyelerle çalışmak mahsurludur, bu tarz bünyelerde ısı farkı az olduğundan dolayı deformasyon fazla olur. [9]. Şekildeki verilere göre intervalı en dar olan Standart olan 1. formülasyondur.



Şekil 3.8. Formüllerin ısı mikroskobu değerleri

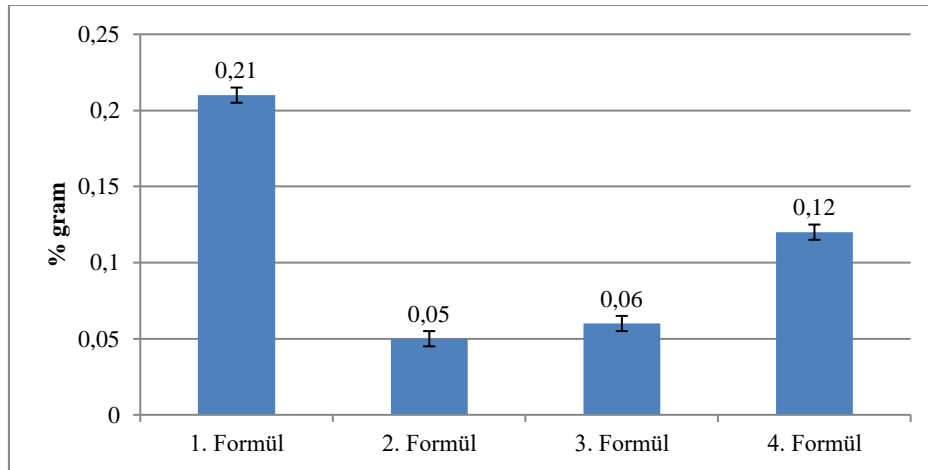
Şekil 3.9’da formüllere ait ısı mikroskobu görüntüleri verilmiştir. 1200°C’de kaydedilen en sol sütunlardaki 122 numaralı fotoğraflarda 4 adet formülasyonun ısı mikroskopları kıyaslamaları vardır. Ergime etkisi şekil bozukluğundan açıkça görülmektedir. Standart formülasyona göre en yakın ergimeye sahip olan 2.formül olup ergime standart formüle göre biraz fazladır ve bu sebeple su emme değerini düşürmüştür. Çalışılan sırlı porselen numunelerimiz 1196°C’de pişirildiği için özellikle 1200°C civarındaki ısı mikroskop görüntüleri kıyaslanmıştır. 1330-1390°C gibi daha yüksek sıcaklıklarda pişirim yapmış olsaydık 2,3 ve 4. formüllerde aşırı ergimeden dolayı deformasyon problemi yaşanacak ve matriste şekil bozukluğuna sebep olacaktır. Ergime ve su emme ters orantılıdır, ergime arttıkça su emme düşecektir.



Şekil 3.9. Formüllerin ısı mikroskobu sinterleşme mikroyapı görüntüleri

### 3.11. Su Emme Analizleri

Su emme analizleri sırlı porselen kalitesinin belirlenmesinde kritik analizlerin başında gelmektedir. Sırlı porselenlerde minimum miktarda su emme olması istenmektedir. [11]. Şekil 3.10'da standart 1. formüle göre; 2, 3 ve 4. formüllerde ergime fazla olduğundan dolayı su emme değerleri düşmektedir. Yan ürün feldspatların tamamında ergime fazla olduğundan dolayı gözeneklilik azalmış ve sonuç olarak su emme miktarları da azalmıştır. 2.ve 3. formülasyonlarda su emme değerleri azalmışken 4. formülasyonda 2. ve 3. formülasyondaki feldspatlar %50 oranında karıştırılarak kullanılmasına rağmen su emme değeri 2. ve 3. formülasyona göre daha yüksektir. Bunun sebebi şekil 3.8.'de gözüktüğü gibi 4. formülasyonun sinterleşme sıcaklığının diğer formülasyonlara göre daha düşük olması sebebi ile 4. formülasyonun fazla ergimesi ile açık/kapalı por dengesinin değişimi olabilir. Buna rağmen Standart 1.formülasyona göre 4.formülasyonun su emmesi yine de daha düşüktür. 2. formülasyonda ise en düşük su emme değeri elde edilmiştir.

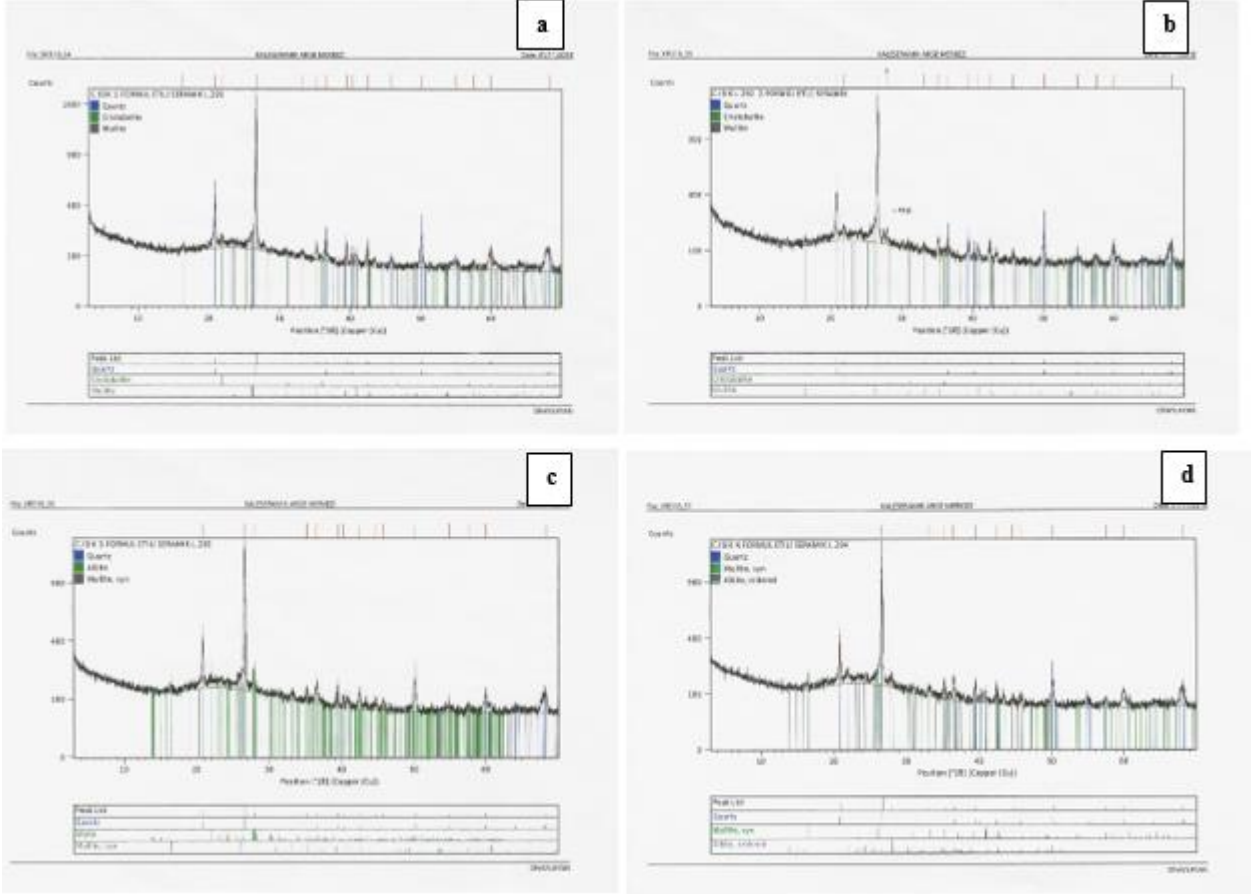


Şekil 3.10. Formüllerin su emme sonuçları

### 3.12. XRD Analizleri

Mullit fazı sırlı porselende vazgeçilmez temel fazdır. Yapılan araştırmalar matriksdeki feldspat oranının mullit oluşumunda belirleyici olmadığını göstermiştir. Mullit oluşumu, kilin bozunması ile, ilk olarak kil taneciğinin dış yüzeyinden başlamaktadır. Sıcaklık ve pişirme süresinin artmasıyla mullit içeriği de artar. Yapılan denemelerde fırın sıcaklığını ve süresini, hatta kil oranları sabit tutulduğundan dolayı tüm formülasyonlarda mullit faz oluşmuştur.

Şekil 3.11’de standart olan 1. formülasyonda ve deneme olan 2. formülasyonlarda kistoabit fazın oluşum sebebi: (kristobalit fazın kuvars dönüşüm sıcaklığı olan 1470<sup>0</sup>C de oluşması gerekir, fakat pişirim sıcaklığımız olan 1196<sup>0</sup>C de bu fazın oluşmaması gerekirdi.) kilin bozunması ile başlamaktadır, kilin ısı ile oluşan tepkimelerinin özellikle mullit oluşumunun aşamalarında silis açığa çıkar, açığa çıkan silis ile birlikte, formülasyonda bulunan kuvarsın camsı fazda çözünmesi ile camsı faz silis içeriği açısından zenginleşir ve soğutma sürecinde geri kristallenme ile kristobalit çekirdeklenmesiyle bu faz oluşur. Bu çekirdeklenme 3. ve 4. formülasyonlarda oluşmamıştır.



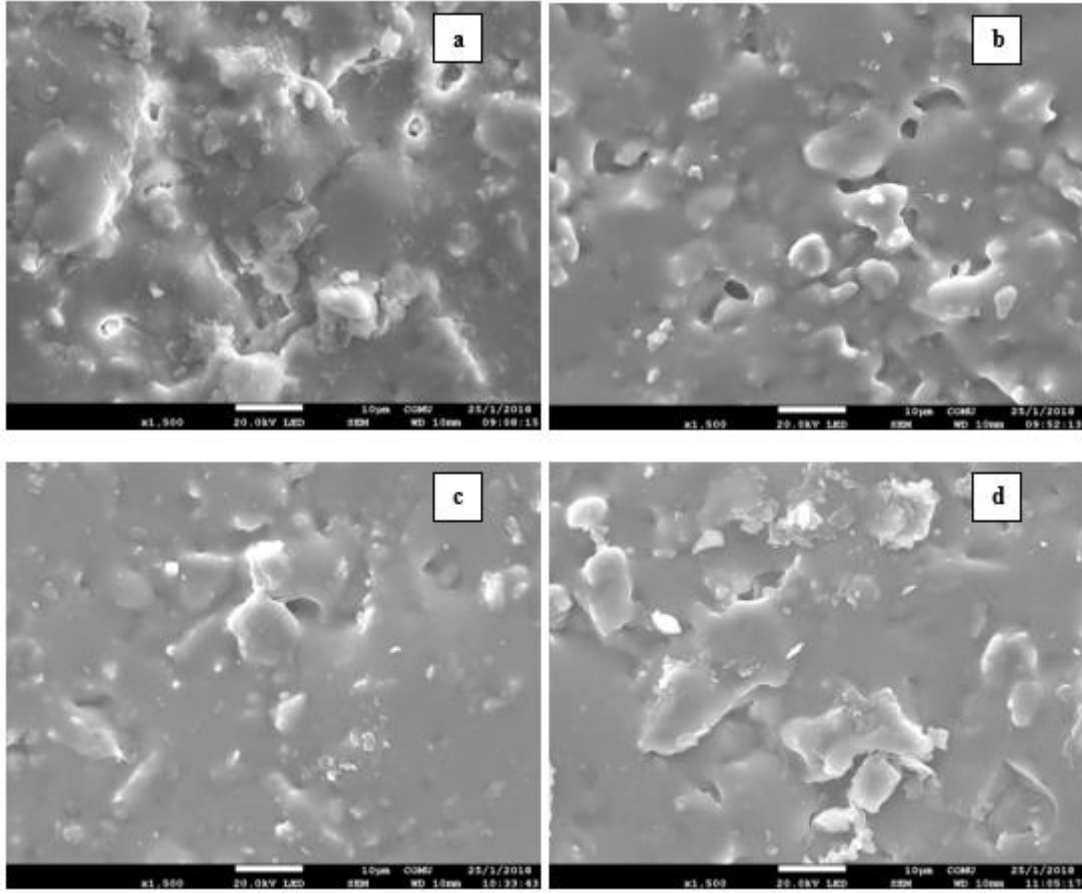
Şekil 3.11. Formüllerin XRD spektrumları a) 1. Formülasyon, b) 2. Formülasyon, c) 3. Formülasyon, d) 4. Formülasyon

### 3.13. SEM Analizleri

SEM görüntülerinde Şekil 3.12a’daki 1.formülasyon standart olan formülasyonda ergime davranışı fazla gözükmemekle birlikte bir miktar ergime ve bu ergimeye bağlı olarak sıkı bir paketlenme gözükmemektedir. Yüzey alanının pürüzlü olması bunun etkisindedir. Ayrıca, gözenekliliğin azalması sinterleşme esnasında camsı faz oluşumunun göstergesidir [15].

Standart 1. Formülasyona göre Şekil 3.12b, Şekil 3.12c ve Şekil 3.13c’de görülen 2.-3. ve 4. formülasyonlarda ise ergime davranışı daha fazla olmakla beraber, ergime etkisiyle daha düzgün bir yüzey alanına ve daha sıkı bir paketlenmeye rastlanmıştır. Artan rekabet şartlarında: uygun fiyatlı ve su emmeyi düşüren feldspat kaynakları bulmak neredeyse imkansız hale gelmiştir.

Ukrayna’dan su emme etkisi düşük olan matriks içerisinde %40 ihtiva eden kil ithal etmektense, son yıllarda yerel İstanbul kili kullanımı maliyet açısından tercih edilmektedir. İstanbul killerinin su emmeleri ithal kile göre daha fazla olduğundan dolayı ergitici olan ve %30 ihtiva eden feldspat grubunun daha çok ergiyerek su emme değerini azaltan feldspat kaynaklarına ihtiyaç duyulmuştur.



Şekil 3.12. Formülasyonlara ait SEM analizleri a) 1. Formülasyon, b) 2 .Formülasyon, c) 3 .Formülasyon, d) 4. Formülasyon

## 4. Maliyet Analizleri

### 4.1. Feldspat Tasarrufu

Seramik üretiminde yüksek oranlarda çeşitli feldspat türevleri kullanılmaktadır. Artan rekabet şartlarında maliyet ve yüksek kalite ile üretim yapmak artık günümüzün vazgeçilemez bir unsuru haline gelmiştir. Bu sebep ile reçete içerisinde kullanılan feldspatların birim maliyetinde düşüş sağlanmıştır. Atık olan malzemelerin %50 daha düşük maliyet ile temin edilmesi hedeflenmektedir. Ayrıca orta ölçekli tek bir fabrikada bile aylık 2.500 ton, yıllık 30.000 ton gibi bir rakamla öz kaynaklarımızı kullanmayıp, yan ürünleri kullanarak çevresel sorumluluk bilinci ile hareket edilmiştir. Atıl durumda olan B kalite feldspatların ekonomiye kazandırılması ve sırlı porselen ürünlerin teknik özelliklerinden olan su emme değerinden, pişmiş ve ham mukavemetinden ve nihai ürün özelliklerinden taviz vermeden yan ürünler kullanılmıştır. 2016 Türk Yapı Sektörü Raporu üzerinden rakamlarla ifade edecek olursak Türkiye’de  $320 \times 10^6$  m<sup>2</sup>/yıl (320 milyon m<sup>2</sup>) dünyada ise  $12.355 \times 10^6$  m<sup>2</sup>/yıl seramik üretimi gerçekleşmiştir. [16]. Bu üretimlerin minimum %50 oranında sırlı porselen üretimi gerçekleşmiş olsa ve %30 oranında atık feldspat kullanıldığını düşünsük; ülkemizde 1.020.000 ton/yıl, dünyada ise 37.065.000 ton/yıl atık feldspat kullanılabilir. Atık feldspatın minimum 10tl/ton fiyatı daha ekonomiktir, küçük ölçekli bir fabrikada 300.000 TL/yıl, Türkiye’deki tüm fabrikaların toplamında 10.200.000 TL/yıl, dünyada ise 370.650.000 TL/yıl tasarruf sağlanmış olur.

### 4.2. Yakıt Ve Egzoz Emisyonundan Tasarruf

Yan ürün olan sodyum feldspat atıklarının tane boyutlarının öğütme prosesine uygun olmasından dolayı, doğadan çıkan feldspatlar gibi kırılmasına ihtiyaç yoktur. Dolayısıyla doğadan çıkan feldspatların kırılma tesisine giderken kullanılan iş makinelerinin mazotlarından tasarruf edilecek olup, egzozlarından çıkacak olan zararlı gazların atmosfere salınması engellenmiştir.

### 4.3. Enerji Tasarrufu

Tüm bu çalışmaların ışığında, teknik özelliklerden taviz verilmeden yeni bir matris oluşturulup, reçetede %30 olan iki tip standart feldspat yerine daha uygun fiyatlı yan ürün olan feldspat kullanılarak birim maliyette fiyat düşüşü sağlanacaktır. Standart ve yan ürün olan malzemelerin elek analizleri yapılarak tane boyutları incelendiğinde reçete içerisindeki %30 oranında olan ince taneli yan ürün feldspatdan dolayı öğünme süreleri kısaltılarak enerjiden tasarruf edilmiştir. (Çamur reçetelerinde önemli olan elek bakiyedir, tane boyutundan dolayı ince taneli malzemeler aynı elek bakiyede daha çabuk öğünürler) standart feldspatlarla çevrilen 20 tonluk değirmenler 8 saatte öğünürken YÜF ile çevrilen değirmenlerde aynı elek bakiyede 7 saatte öğünerek, değirmen başına 1 saat tasarruf yapılmıştır. 12 adet değirmen bir günde çevrildiğinde günde toplam 12 saatlik bir enerji tasarrufu elde edilmiştir.

## 5. Genel Sonuç

Formülasyonlardan 1. Standart formülasyona en yakın özellikte olan; tane boyutundan dolayı öğünmede enerji tasarrufu sağlayan, daha fazla sinterleşip ergiyerek su emmeyi düşüren, uygun ham ve pişmiş mukavemette olan 2. formülasyondur. 3. ve 4. formülasyonların ham mukavemetleri çok düşük olduğundan dolayı üretimde kırılma ve çatlama problemlerine yol açacaktır.

2. formülasyondaki YÜF-1 kullanılarak daha düşük maliyette matris reçete oluşmasını sağlayan, değirmenlerde enerji tasarrufu sağlayan, atık YÜF-1 malzemeyi değerlendirerek milli israfı önlemeyi sağlayan, doğadan daha az hammadde çıkararak çevre bilincinin oluşmasını sağlayan, mevcut feldspat kaynaklarının yerine, YÜF-1 kullanımı ekonomiye katkı sağlayacak alternatif kaynak olarak gözükmektedir.

## Referanslar

- [1] Smith, W. F., 2005. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- [2] Güner, Y. 1987. Seramik, Gençlik Kitabevi, İstanbul.
- [3] Matel A.Ş. ‘‘ Artan Feldspatlar Maliyetleri’’ Kişisel email 10, 2017.
- [4] Porto V.S., Cavalcanti M.S.L ., Cruz T.B ., da Silva Moaris C.R ., de Lima Santana S.L.N., 2012. Use of Waste Flat Glass in The Formulatin of Masses For White Porcelain in Partial Replacement of Feldspar. Materials Science Forum 727-728; 1514-1518
- [5] Roy R., 2013. Custer Feldspar . Ceramics Monthly (Kasım): 12-15.
- [6] Selli N.T., 2014. Alternatif Hammadde Olarak Pegmatitin Sırlı Porselen Karo ve Yer Karosu Massesinde Kullanılması. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi 14: 549-552.
- [7] Dong W ., Bao Q ., Zhou J-E ., Zhao T ., Liu K ., Hu Z ., 2017. Preparation of Porcelain Building Tiles Using ‘K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O’ Feldspar Flux as a Modifier Agent of Low-Temperature Firing. Journal of The Ceramic Society of Japan 125: 690-694.
- [8] Espozito L ., Rambaldi E ., Tucci A ., 2008. Recyl of Waste Glass into Glass-Ceramic Stoneware. Journal of American Society 91, (7): 2156-2162
- [9] Aydın, T., Kara A., Süper Beyaz Porselen Karo Bünyelerin Sinterleme Davranışlarının İncelenmesi. ‘‘Uluslararası 8. Eskişehir Pişmiş Toprak Sempozyumu.’’ 09, 2014 pp. 9-26
- [10] Sayar, İ. 2017 . Seramik, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [11] Raimando M., Zanelli C., Matteucci F., Guarini G., Dondi M., Labriacha J.A., 2007. Effect of Waste Glass (TV/PC Cathodic Tube and Screen) on Technological Properties and Sintering Behaviour of Porcelain Stoneware Tiles. Ceramics International 33: 615–623.
- [12] Matteucci F., Dondi M., Guarini G., 2002. Effect of Soda-Lime Glass on Sintering and Technological Properties of Porcelain Stoneware Tiles. Ceramics International 28:873-880.
- [13] Wyszomirski P., Gacki F., Szydlak T., 2012. Turkish Feldspar Raw Meterials in Polish Production of Ceramic Tiles. Mineral Resources Managment; The Journal of Polish Academy of Sciences, Volume28, Issue1

[14] Büyükçingil, B. ‘‘Cam Sektöründe Kullanılan Sodyum Feldspat Yan Ürünlerin Sırlı Porselen Üretiminde Kullanılması’’ Y.L Tezi Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, 2018.

[15] Karamanov A., Pelino M., Salvo M., Metekovits I., 2003. Sintered Glass-Ceramics from Incinerator Fly Ashes. Part II. The Influence of the Particle Size and Heat-Treatment on the Properties. Journal of the European Ceramic Society 23: 1609–1615

[16] Türk Yapı Sektörü 2016 Raporu, 2016, <http://www.yapi.com.tr/TurkYapiSektoruRaporu2016/files/assets/basic-html/index.html#215>

\*\* Bu çalışma, 05-08 Temmuz 2018 tarihlerinde Nevşehir’de düzenlenen *II. International Scientific and Vocational Studies Congress – Engineering And Natural Sciences* adlı sempozyumda sözlü bildiri olarak sunulmuştur.