



Çanakkale bölgesi alkali kaynağının seramik sağlık gereçleri bünyesi ısıl ve mikroyapı özellikleri üzerine etkisi

Baran TARHAN*

Uşak Üniversitesi, Seramik Bölümü, Uşak

sbtarhan@gmail.com ORCID: 0000-0003-0440-4646, Tel: (+90 276)2212121-2927

Müge TARHAN

Uşak Üniversitesi, Seramik Bölümü, Uşak

muge.tarhan@usak.edu.tr ORCID: 0000-0001-6985-3085

Geliş: 28.12.2018, Kabul Tarihi: 04.02.2019

Öz

Seramik Sağlık Gereçleri üretiminde kullanılan hammaddelerinin büyük bir kısmı yurt dışından temin edilmektedir buda seramik sağlık gereçleri üretim maliyetlerini yükseltmektedir. Yerel hammadde kaynaklarının değerlendirilmesi ve üretimde kullanılması, maliyetlerin azaltılması ve bölgesel kaynakların ekonomiye kazandırılması açısından önemlidir. Seramik sağlık gereçleri ürünlerinde yüksek miktarda alkali içeriği yüksek feldispat grubu hammaddeler kullanılmaktadır. Vitrifiye bünyelerde ana olarak albit kullanılmakla beraber ortoklas da albit ile beraber kullanılabilir. Bu alkali kaynakları genellikle Çine/Aydın bölgesinden temin edilmektedir. Bu çalışmada Kaleseramik seramik sağlık gereçleri bünyesinde kullanılan Çine/Aydın bölgesi sodyum feldispat kaynakları yerine Çan/Çanakkale bölgesi alkali kaynakları kullanım olanakları araştırılmıştır. Sodyum feldispat alternatif olarak kullanılan bölgesel alkali kaynağının özellikle vitrifiye bünyenin ısıl özellikleri ve mikroyapı gelişimi üzerine olan etkileri belirlenmiştir. Yerel alkali kaynağının kullanılmasıyla geliştirilen bünye kompozisyonlarının tüm teknik özellikleri analiz edilmiştir (% su emme, pişme küçülmesi, deformasyon değeri). Bünyelerin ısıl genleşme katsayısı değeri dilatometre cihazı belirlenmiştir. Bünyelerde gelişen fazların analizi XRD cihazı ile belirlenirken, mikroyapı gelişimleri taramalı elek tron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, sodyum feldispat yerine kullanılan yerel alkali kaynağı bünyelerin sinterlenmesini zorlaştırırken bünyelerin deformasyonunu ise azaltmaktadır. Ayrıca bünyelerde yerel alkali kaynağı kullanımı ile birlikte bünye ısıl genleşme katsayısının düştüğü tespit edilmiştir. Bünyelerde yerel alkali kullanım oranının artması mikroyapıda gelişen fazları değiştirmezken, kalıntı kuvars miktarını arttırmaktadır. Sonuç olarak, vitrifiye bünyelerde uygun bünye kompozisyon tasarımıyla yerel alkali kaynağının kullanımının teknik özellikleri olumsuz yönde etkilemeden mümkün olabileceği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Seramik sağlık gereçleri, vitrifiye, yerel alkali kaynağı, sodyum feldispat

* Yazışmaların yapılacağı yazar

DOI: 10.24012/dumf.504331

Giriş

Seramik sağlık gereçleri banyo, tuvalet, mutfak gibi alanlarda kullanılan lavabo, eviye, klozet, rezervuar, bide helataşı, pisuar, duş teknesi vb. sırlı-sırsız ve beyaz-renkli olarak da üretilebilen ürünlerin genel adıdır. Kil, kaolen, kuvars ve feldspat gibi inorganik maddelerin belirli oranlarda karıştırılarak çamur haline getirilmesi ve daha sonra bu çamurun uygun yöntemlerle şekillendirilip 1200-1250°C'de pişirilmesi suretiyle elde edilen ürünlerdir (Kafalı, 2005).

Seramik sağlık gereçleri UNI-EN standartlarına göre iki farklı kompozisyonda üretilmektedir. Bunlardan birincisi vitrifiye bünyeler diğeri ise fireclay olarak adlandırılır. Vitrifiye ürünlerinin su emme değerleri %0,5'in altındadır. Bu bünyeler, kil, kaolen, kuvars ve feldispattan oluşur. Kil bünyelere döküm sonrası plastikliği verir ve ürünlerin işlenmesine yardım eder. Bununla beraber kuruma aşamasındaki mukavemeti sağlar. Kuvars ise küçülmeyi kontrol etmekle beraber bünyenin pişme sırasındaki kararlılığını kontrol eder. Ergitici olarak kullanılan feldispatlar sıvı fazın oluşmasını sağlayarak düşük sıcaklıklarda yoğunlaşmayı ya da vitrifikasyonu sağlarlar. Kaolen döküm sırasında çamurun döküm kalınlığını kontrol eder (Porte vd., 2004).

Seramik sağlık gereçleri üretimi, teknolojideki yeni gelişmelerle birlikte büyük sıçramalar göstermektedir. 2014 yılında dünyadaki toplam seramik sağlık gereçleri üretimi 349,3 milyon parçadır. Dünyadaki seramik sağlık gereçleri üretimi 2004-2014 yılları arasında %61,3 oranında büyümüştür. Ülkemizde de seramik sağlık gereçleri alanında üretim ve kapasitelerde önemli artışlar gözlenmekte ve dünya pazarındaki payımız artmaktadır. 2014 yılında yaklaşık 20 milyon parça seramik sağlık gereçleri üretimi Türkiye'de yapılmıştır. Aynı dönemdeki Türkiye'deki sağlık gereçleri üretim artışı %45 olarak belirlenmiştir (Kafalı, 2005, Mecs-Acimac, 2016).

Yüksek iş gücü gerektiren bir sektör olan seramik sağlık gereçleri üretiminde işçilik, enerji ve hammadde maliyetlerinin yüksekliği sektörde

alternatif hammadde arayışlarını ve teknolojiyi geliştirme çalışmalarını hızlandırmaktadır. Seramik sağlık gereçleri ile ilgili sınırlı sayıda literatür bilgisi olmakla birlikte hammadde kaynakları ve alternatif hammaddelerin kullanımı üzerine çeşitli çalışmalar mevcuttur. Dondi (2018) yaptığı çalışmada seramik sektörü için ergitici kaynaklarını, üretim trendlerini ve teknolojik değerlerini incelemiştir. Yapılan çalışmada özellikle seramik üretiminde alternatif ergiticilerin kullanılması konusunda öneriler sunulmuştur. Bunlar arasında düşük ergiticiliğe sahip alkali kaynakları ve atıkların seramik bünyelerde kullanılmasının alkali kaynaklarının korunması açısından önemi vurgulanmıştır. Albitlerin (sodyum feldispat) ve nefelin siyenit kaynaklarının seramik karo ve sağlık gereçleri üretimi için kilit rol oynadığı belirtilmiştir. Mevcut tüketimle 20-30 yıl içinde bu kaynakların hızlı bir şekilde tüketileceği öngörülmüştür (Dondi, 2018).

Kunduracı vd. (2016), Kunduracı ve Aydın (2015) ve Aydın ve ark.(2018) yaptığı çalışmalarda vitrifiye ürünleri için albit alternatifini nefelin siyenitin seramik sağlık gereçleri bünyesi üzerine olan etkisini incelemiştir. Çalışmada albit yerine %40 oranında nefelin siyenit kullanılmasıyla sinteleme sıcaklığının düşürüldüğü, standart bünyeye göre pişirim süresinin azaldığı ve mekanik özelliklerin iyileştiği, piroplastik deformasyonun azaltıldığı belirlenmiştir. Tunçel ve Özel (2012) yaptığı çalışmada farklı Na₂O/K₂O oranlarında yüksek sıcaklık viskozite değişimini incelemiştir. Bu oranın yaklaşık 4 olması durumunda piroplastik deformasyonun en az olduğu belirlenmiştir. Yine K₂O oranının artmasının yüksek viskoziteye sahip amorf fazın oluşmasına yardım ettiği, bu yüksek viskoziteli fazın müllit oluşumunu arttırdığı belirtilmiştir. Tarhan vd. (2017) yaptığı çalışmada seramik sağlık gereçleri kırıklarının porselen karo bünyelerinde albit yerine kullanılması araştırılmıştır. Seramik sağlık gereçleri pişmiş atıklarının kullanılmasıyla termal genleşme katsayısını düşüştüğü belirlenmiştir. Tarhan (2019) yaptığı çalışmada duvar karosu atıklarının seramik sağlık gereçleri bünyesinde kullanımı

araştırılmış ve duvar karosu atığının teknik parametreleri iyileştirdiği belirlenmiştir.

Aydın (2018) yaptığı çalışmada yüksek fırın cürufunun seramik sağlık gereçleri üzerine etkisini incelemiştir. Araştırama sonucunda yüksek fırın cürufu kullanılmasıyla kalınlık alam artmış, çamur yoğunluğu düşmüştür. Pişme deformasyonunun ise arttığı belirlenmiştir.

Bu çalışmada Çan/Çanakkale bölgesinde bulunan alkali kaynağının albite alternatif olarak vitrifiye bünyelerde kullanılabilirliği ve bünyenin ısıl özellikleri ve mikroyapı gelişimi üzerine olan etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda vitrifiye bünye kompozisyonunda bulunan albit yerine farklı oranlarda bölgesel alkali kaynağı ilave edilerek bünyenin fiziksel, ısıl, mineralojik ve mikroyapı özellikleri üzerine olan etkileri araştırılmıştır.

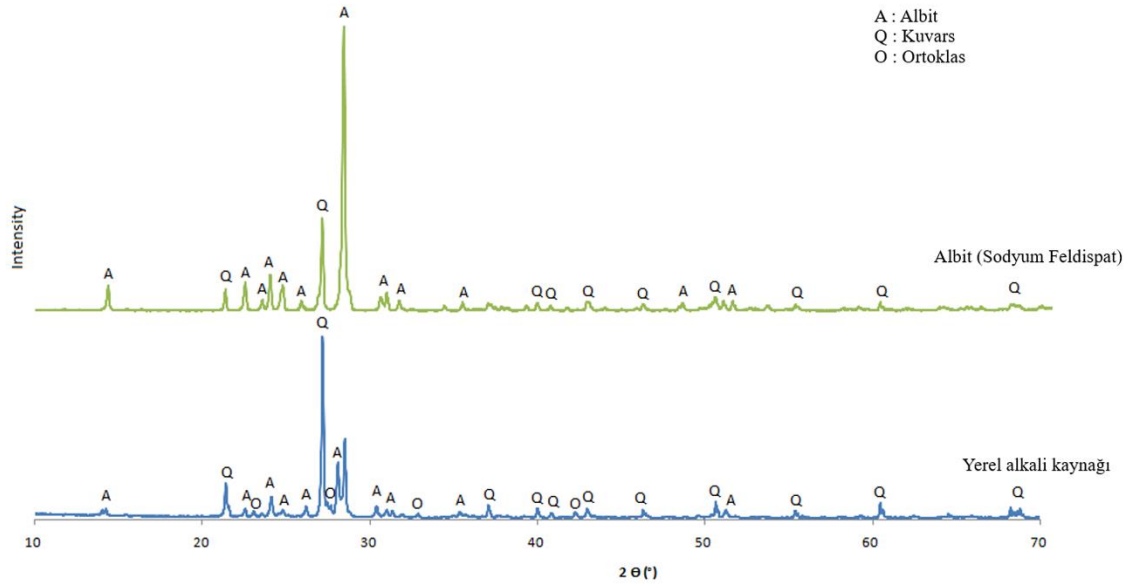
Materyal ve Yöntem

Kullanılan hammaddeler

Bünye geliştirme çalışmalarında kil, kaolen, kuvars, sodyum feldispat ve bölgesel yerel alkali kaynağı kullanılmış ve bu hammaddelere ait oksit bileşimleri Tablo 1’de verilmiştir. Reçetelerde kullanılan hammaddelerden Kaolen 1 Kaolin Endüstriyel Mineraller San. ve Tic. A.Ş.-Bulgaristan, Kil 2 ve Kaolen 2 hammaddesi Sibelco-Birleşik Krallık, Kil 1 hammaddesi Matel Endüstriyel Hammaddeler A.Ş. Türkiye, sodyum feldspat, kuvars ve yerel alkali kaynağı Kalemaden A.Ş-Türkiye’den temin edilmiştir. Sodyum feldspat ve yerel alkali kaynağına ait XRD grafikleri Şekil 1’de verilmiştir. Her iki alkali kaynağında albit ve kuvars fazları tespit edilirken, yerel alkali kaynağında farklı olarak ortoklas fazı tespit edilmiştir. Ayrıca yerel alkali kaynağı sodyum feldispata göre daha fazla miktarda kuvars fazı ihtiva etmektedir.

Tablo 1. Hammaddelerin XRF ile tayin edilmiş kimyasal bileşimleri (% ağı)

	A.Z	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Kil 1	9,24	56,53	27,09	1,26	2,24	0,38	0,68	0,1	2,34
Kil 2	10,09	57,55	27,12	0,94	1,44	0,13	0,3	0,23	2,06
Kil 3	9,27	60,21	25,96	1,18	0,88	0,22	0,31	0,24	1,59
Kaolen 1	11,94	51,38	34,15	0,36	0,95	0,15	0,16	0,09	0,73
Kaolen 2	11,53	48,68	35,68	0,09	0,82	0,03	0,34	0,03	2,65
Kuvars	0,21	98,15	1,09	0,02	0,03	0,01	0,05	0,34	0,12
Sodyum Feldispat (Albit)	0,32	72,32	16,8	0,36	0,05	0,67	0,26	8,95	0,27
Yerel Alkali Kaynağı	0,4	77,86	12,96	0,22	0,25	0,68	0,12	2,45	5,2



Şekil 1. Sodyum feldispat ve yerel alkali kaynağına ait XRD analizleri

Bünye geliştirme çalışmaları

Standart vitrifiye bünye reçetesi 3 çeşit kil, 2 çeşit kaolen, kuvars ve Na-feldispat hammaddelerinden oluşmaktadır. Geliştirilen

vitrifiye bünyelerde; yerel alkali kaynağı standart reçetede sodyum feldispat yerine farklı oranlarda kullanılmış ve tüm reçetelerin oksit oranları Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Standart ve geliştirilen bünyelere ait oksit kompozisyonları (%)

	A.Z	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Standart	5,81	67,24	21,11	0,57	0,82	0,37	0,31	2,58	1,11
VA100	5,83	68,74	20,08	0,54	0,874	0,38	0,27	0,82	2,44
VA50	5,82	67,99	20,59	0,55	0,847	0,38	0,29	1,70	1,77
VA16	5,70	67,16	21,10	0,55	0,840	0,38	0,30	1,94	1,73

Bünye geliştirme çalışmalarında tüm hammaddeler 63 mikron altında alınmıştır ya da öğütülerek 63 mikronun altına düşürülerek kullanılmıştır. Oluşturulan bünye reçetelerinde hammaddelerin nem değerleri de göz önünde bulundurularak reçetede kullanım oranları hesaplanmış, su ve elektrolit ilaveleri ile birlikte bilyalı değirmenlerde 63 µm elek üstü bakiyesi % 3’e gelene kadar öğütülmüştür. Vitrifiye çamurların katı konsantrasyonları %72, yoğunluk değeri yaklaşık 1800 g/lit olacak şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan çamurların reolojik değerleri Gallenkamp viskozimetresi ile ölçülmüştür. Çamur viskoziteleri 320–330° (V₀), 300–310° 1. dakika viskoziteleri (V₁) ve 241-

253° 6. dakika viskoziteleri (V₆) olacak şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan çamurlar 1 gün dinlendirildikten sonra 190 × 25 × 15 mm döküm boşluğuna sahip alçı kalıplarda şekillendirilmiştir. Numuneler oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra 110°C’lik etüvde 1 gün boyunca kurutulmuşlardır. Numune pişirimleri Kaleseramik Seramik Sağlık Gereçleri Fabrikası’nda bulunan tünel fırında maksimum sıcaklık 1220°C’de 14 saat (soğuk-soğuk) pişirilmiştir.

Karakterizasyon

Numunelerin fiziksel özellikleri TS EN 997 standardı göz önüne alınarak ölçülmüş ve

değerlendirilmiştir. Test sonuçları 5 ölçümün ortalama değerleri alınarak yapılmış ve standart sapma $\pm 1.5\%$ olacak şekilde değerlendirilmiştir. Hammaddelerin kimyasal analizleri X- ışını floresans spektrometresi (Panalytical Axios XRF, Kaleseramik Ar-Ge Merkezi, Türkiye) kullanılarak belirlenmiştir. Sert hammaddelerin tane boyut analizleri (kuvars, sodyum feldispat ve yerel alkali kaynağı) lazer tane boyut ölçüm metodu kullanılarak Malvern, Hydro 2000G (Kaleseramik Ar-Ge Merkezi, Türkiye) marka-model cihazla gerçekleştirilmiştir. Kil ve kaolen hammaddelerinin tane boyut analizleri ise sedimentasyon yöntemi ile SediGraph 5100 (Anadolu Üniversitesi, Türkiye) marka-model cihazla gerçekleştirilmiştir. Numunelerin su emme değerleri TS EN 997 standardına göre yapılmıştır. Kuru ve pişmiş eğilme mukavemeti testleri 3 noktalı eğme testi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bünyelerin ısıl genleşme katsayısı değerleri dilatometre cihazı (Netzch 402 EP, Kaleseramik Ar-Ge Merkezi, Türkiye) ile ölçülmüştür. X- ışınları difraktometresi (XRD- X'pert Pro MPD, Kaleseramik Ar-Ge Merkezi, Türkiye) kullanılarak pişmiş bünyelerin faz analizleri yapılmıştır. XRD analizleri $\text{CuK}\alpha$, 40 kV ve 30 mA şartlarında 10° - 70° aralığında, tarama hızı $2^\circ/\text{dak}$. olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bunlara ek olarak bünyelerin mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskopunda (SEM, Carl-ZeissEvo 50 EP, Anadolu Üniversitesi, Türkiye) yapılmıştır. SEM analizleri parlatılmış yüzeyler 5% HF solüsyonunda 2 dakika dağlanmış ve distile suda yıkanmıştır. Yıkamadan sonra kurutulan numuneler Au ve Pd ile kaplanmıştır.

Bulgular ve Tartışma

Bünye çamurlarının teknik özellikleri

Geliştirilen vitrifiye bünyelere ait kimyasal kompozisyonlar Tablo 2'de verilmiştir. Standart vitrifiye bünyesinde kullanılan sodyum feldispat $8,95\%$ Na_2O ve $0,27\%$ K_2O içerirken, yerel alkali kaynağının K_2O oranı $5,2\%$ ve Na_2O oranı

$2,45\%$ 'dir (Tablo 1). Bundan dolayı bünye kompozisyonlarında yerel alkali kaynağının artmasıyla K_2O miktarı artmakta, Na_2O miktarı azalmaktadır. Toplam SiO_2 miktarı ise; yerel alkali kaynağındaki SiO_2 miktarının sodyum feldspata göre daha fazla olması nedeniyle bünye kompozisyonlarında yerel alkali kaynağının artmasıyla birlikte artmaktadır. Ayrıca yerel alkali kaynağı sodyum feldspata göre daha düşük oranda alkali oksit içermektedir. Bu nedenle bünye kompozisyonlarında sodyum feldispat yerine yerel alkali kaynağının kullanılması toplam alkali oksit miktarını da azaltmıştır. Bünye kompozisyonunda toplam alkali oksit miktarını değiştirmeden sadece Na_2O ve K_2O miktarının bünye teknik özellikleri üzerine etkisini belirlemek için VA16 reçete kompozisyonu hazırlanmıştır. VA16 kodlu bünye kompozisyonunda sodyum feldispat ve yerel alkali kaynağı birbirine yakın oranlarda, hammaddelerin öğütmesi sırasında karışımın homojenliği ve bu homojenliğin sürdürülebilir olması için firma şartları da göz önüne alınarak kullanılmıştır.

Geliştirilen vitrifiye bünye çamurlarının teknik özellikleri Tablo 3'te verilmiştir. Bünye çamurlarında elektrolit olarak sodyum silikat kullanılmış ve çamurların viskozite değerleri birbirlerine yakın olarak ayarlanmıştır. Çamur viskoziteleri işletme çalışma şartlarına uygun olarak 320 - 330° (V_0), 300 - 310° 1. dakika viskoziteleri (V_1) ve 241 - 253° 6. dakika viskoziteleri (V_6) olacak şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan kompozisyonlarda kullanılan elektrolit miktarları birbirlerine yakındır. Vitrifiye bünye çamuru için kalınlık alma işletme standardı değeri $7,5$ - $8,5$ mm aralığındadır. Bütün kompozisyonların kalınlık alma değerleri $8,0$ mm/90dakika civarındadır ve standart işletme çamuru ile benzer değerlidir. En düşük kalınlık alma değeri VA50 reçetesinde elde edilmiştir ancak bu değer de işletme çalışma standartları içindedir.

Tablo 3. Vitrifiye bünye çamurlarının teknik özellikleri

	Standart	VA100	VA50	VA16
Yoğunluk (g/lt)	1798	1799	1798	1793
Viskozite (Gallenkamp G°)	321	330	326	329
1. dak. Viskozite (Gallenkamp G°)	300	311	310	304
6. dak. Viskozite (Gallenkamp G°)	241	253	244	252
Elektrolit (%)	0,29	0,31	0,3	0,28
Kalınlık Alma (mm-60 dak.)	8,1	7,8	7,7	8,0

Hazırlanan çamur kompozisyonlarında 3 farklı kil ve 2 farklı kaolen kullanılmıştır. Kullanılan kil hammaddeleri seramik bünyeye plastiklik vermek için kullanılmaktadır. Bünyenin plastik olması döküm sonrası gerçekleştirilen rötuş işlemini mümkün kılmaktadır. Bu yüzden farklı plastikteki killer kullanılarak kompozisyon hazırlanmaktadır. Kaolin ise temelde çamur dökümü sırasında kalınlık alma özelliğini kontrol etmektedir. Farklı kalınlık alma özelliklerine sahip kaolenler kullanılarak bünyenin kalınlık alma özellikleri kontrol edilmektedir. Sodyum feldspat pişme sırasında ergitici olarak görev yapmaktadır. Seramik sağlık gereçleri bünyelerinde genellikle albit ergitici olarak kullanılmaktadır. Potasyum feldspat da sistemde ergitici olarak görev yapar ve piroplastik deformasyonu azalttığına dair literatürde çalışmalar vardır (Becker vd., 1999, Tarhan, 2010, Tunçel ve Özel, 2012). Kuvars bünyede temel iskelet görevini görürken aynı zamanda küçülme ve deformasyonu da kontrol eder (Tarhan, 2010). Yapılan çalışmada, geliştirilen vitrifiye bünye kompozisyonlarında sodium feldspat yerine yerel alkali kaynağı kullanımı çalışıldığından bünye çamurlarının kalınlık alma değerlerinde belirgin farklılıklar gözlenmemiş, bu değer birbirlerine yakın olarak elde edilmiştir.

Fiziksel Özellikler

Bünyelere ait fiziksel özellikler Tablo 4'te verilmiştir. Bünyelerde sodyum feldspat oranının azalması ve yerel alkali kaynağı miktarındaki artışla birlikte bünyelerin su emme değerlerinde artış gözlenirken pişme küçülme değerlerinde ise azalma tespit edilmiştir. Bu da geliştirilen bünyelerin standart bünyeye göre

daha az sinterlendiğini göstermektedir. Bünyelerde sodyum feldspat yerine yerel alkali kaynağı kullanılması kompozisyonlarda Na₂O oranını azaltıp K₂O oranını arttırırken, toplam alkali oksit miktarını da azaltmaktadır. Bünyelerde özellikle toplam alkali oksit miktarındaki azalma bünye su emme değerlerini arttırmıştır.

Seramik bünyeler için uygun pişirim sıcaklığı içerdiği feldspat türü ve oranına göre farklılık göstermektedir. Amorf fazın oluşması seramik sağlık gereçlerinin sinterlenmesi, yoğunluğunun artması, porlarının kapanması için gereklidir. Sinterleme sürecinde amorf fazın oluşum sıcaklığı ve viskozitesi de kullanılan feldspatın türüne ve toplam alkali oranına bağlıdır. Bünyelerde toplam alkali içeriğinin artması ile birlikte ergitici özellik de artmaktadır (Becker vd., 1999, Tarhan, 2010). Tek başına refrakter bir malzeme olan potasyum feldspat silikayla uygun miktarlarda kullanıldığında amorf fazın gelişimine yardımcı olur (Viola ve Kovic, 1994). Potasyum feldspat anormal bir ergime davranışı gösterirken, sodyum feldspat normal bir ergime davranışı gösterir. Potasyum feldspat ve sodyum feldspatın oluşturdukları peritektik ve ötektik sıcaklıklar sırasıyla 990°C ve 1050°C'dir (Becker vd., 1999). K-feldspat ile daha düşük sıcaklıklarda peritektik oluşmasına rağmen Na-feldspat içeren kompozisyonlarda daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek yoğunluklara ulaşılır. Bunun temel nedeni oluşan ergimiş amorf fazın viskozitesinin K-feldspat içeren kompozisyonlarda Na-feldspat içeren kompozisyonlara göre daha yüksek olmasıdır (Viola ve Kovic, 1994, Tarhan, 2010). Toplam

alkali oranının standart vitrifiye bünyeye benzer olarak oluşturulduğu VA16 kodlu bünyenin su emme ve pişme küçülme değeri ise standart vitrifiye bünyeye benzer olarak elde edilmiştir. Bu da bünyelerin sinterlenme davranışında toplam alkali miktarının $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranına göre çok daha etkili olduğunu göstermektedir.

Yerel alkali kaynağı ilavesiyle geliştirilen bünyelerin kuru mukavemet değerleri standart bünye kuru mukavemetine benzer olarak elde edilmiştir. Pişmiş mukavemet değerleri ise, VA100 ve VA 50 kodlu bünyeleri için, işletme standartları dahilinde olmasına rağmen standart vitrifiye bünyeye göre daha düşüktür. Bu bünyelerin su emme değerlerinin de standart bünyeye göre yüksek olması bünyelerin daha az

sinterlendiğini ve mikroyapılarında daha fazla porozite olduğunu göstermektedir. Standart vitrifiye bünye ile benzer su emme değerinin elde edildiği VA16 kodlu bünyenin kuru mukavemet değeri de standart bünyeye yakın olarak elde edilmiştir.

Seramik bünyelerin kırılma mukavemetini etkileyen önemli parametrelerden biri mikroyapılarında bulunan porozitedir. Seramik bünyelerin kırılma mukavemeti porozitenin düşmesi ve yoğunluğun artmasıyla birlikte artmaktadır. Bünyelerde maksimum kırılma mukavemeti ancak tüm porların elimine edilmesiyle sağlanabilir. (Leonelli vd., 2001, Das ve Dana, 2003, Stathis vd., 2004, Gil vd., 2006, Sivaldo vd., 2008).

Tablo 4. Vitrifiye bünyelerin fiziksel özellikleri

	Standart	VA100	VA50	VA16
Pişme Küçülme (%)	10,53	10,22	10,35	10,61
Su Emme (%)	0,03	0,7	0,25	0,02
Kuru Mukavemet (kg/cm^2)	27,9	27,8	26,3	26,8
Pişme Mukavemeti (kg/cm^2)	659,7	542,6	606,6	627,3
Pişme Deformasyonu (mm)	30	21	25	29
Bünye Renk Değerleri				
L	72,4	72,1	72,3	71,93
a	0,21	0,35	0,26	0,21
b	9,38	9,26	9,31	9,67

Geliştirilen vitrifiye bünyelerin deformasyon değerleri incelendiğinde; sodyum feldispat yerine yerel alkali kaynağının kullanıldığı VA100 ve VA50 kodlu bünyelerin standart bünyeye göre çok daha düşük deformasyon değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu bünyeler standart reçete ile karşılaştırıldığında alkali oranlarında Na_2O oranının önemli ölçüde azaldığı ve K_2O oranının da yükseldiği görülmektedir (Tablo 2). Yerel alkali kaynağında K_2O ve Na_2O olması bünye deformasyon değerini azaltmıştır. Seramik bünyelerinin sinterlenme özelliklerini belirleyen en etkin parametre amorf faz miktarından çok amorf fazın viskozitesidir. K-feldispat içeren

kompozisyonlarda camsı fazın viskozitesi Na-feldispat içeren kompozisyonlara göre çok daha yüksektir. Bu nedenle porselen bünyelerde K-feldispat sinterleme sırasındaki deformasyonun azaltılması açısından Na-feldispata göre büyük avantaj sağlamaktadır (Swapan ve Kausik, 2003, Tarhan 2010). Bu nedenle yapılan çalışmada geliştirilen bünyelerin deformasyon değerlerinin standart bünyeye göre daha düşük elde edilmesi Na_2O oranının azalması ve K_2O oranının artmasıyla ilişkilendirilebilir. Bunun yanı sıra VA100 ve VA50 kodlu bünyelerde sinterlenmenin standart reçeteye göre daha az olmasının da deformasyonun düşmesinde etkili olduğu düşünülmektedir.

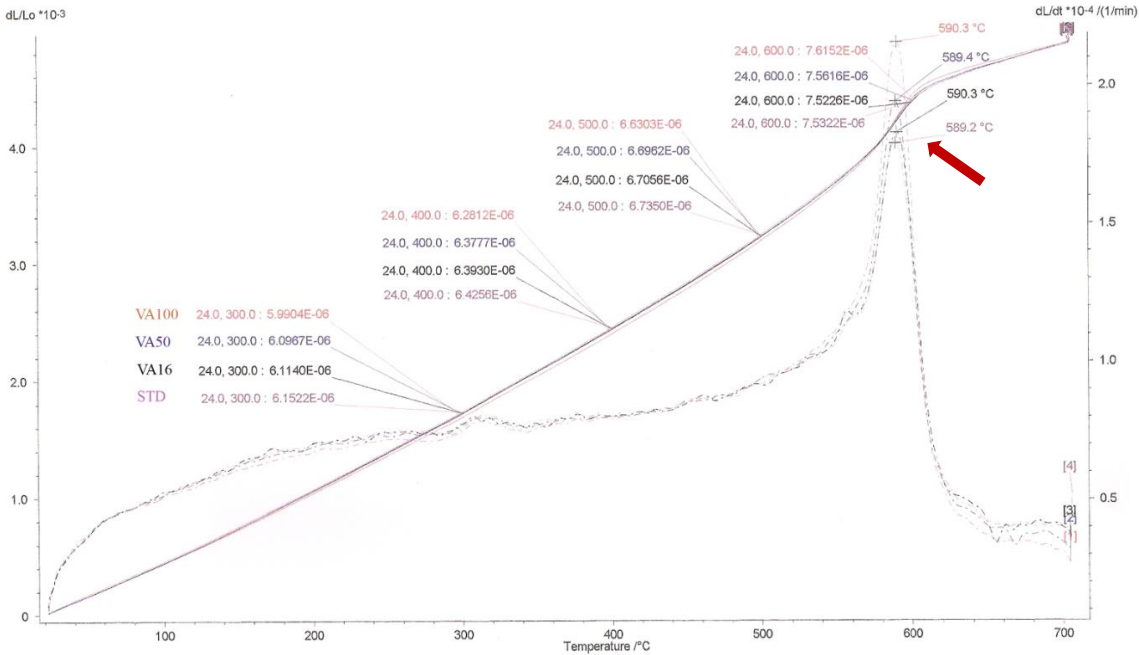
Toplam alkali oranının standart bünye ile aynı olduğu ve standart bünye ile benzer sinterleme davranış özellikleri sergileyen VA16 kodlu bünyenin ise deformasyon değeri standart bünyeye göre daha düşük olmakla birlikte VA100 ve VA50 kodlu bünyeler kadar büyük bir düşüş göstermemektedir. Bu da bünyelerin deformasyon değerlerinde Na_2O ve K_2O oranlarının yanı sıra bünyenin sinterlenme derecesinin de önemli olduğunu göstermektedir.

Bünyelerde sodyum feldispat yerine yerel alkali kaynağı kullanımının bünye renk değerleri üzerine herhangi bir etkisi olmamıştır (Tablo 4).

Isıl Özellikler

Standart vitrifiye bünye ile yerel alkali kaynağı kullanılarak geliştirilen bünyelere ait dilatometre grafikleri ve farklı sıcaklıklardaki ısıl genleşme değerleri Şekil 2’de verilmiştir. Seramik sağlık gereçleri üretiminde yapılan standart kontrollerde bünye ve sırlar için 400°C deki ısıl genleşme katsayısı değeri kullanılmaktadır.

Analiz sonuçları bu sıcaklık değerine göre değerlendirildiğinde geliştirilen reçetelerde sodyum feldispat yerine yerel alkali kullanımı ile birlikte bünyelerin ısıl genleşme katsayısı değerinin düştüğü belirlenmiştir. Bünyelerde yerel alkali kaynağı oranı arttıkça ısıl genleşme katsayısı değeri ($20\text{-}400^\circ\text{C}$) düşmektedir. Seramik bünyelerin ısıl genleşme katsayısı yapıda bulunan kristal cinsine ve miktarına bağlı olmakla birlikte amorf fazın kompozisyonu ile de direkt ilişkilidir. Amorf fazdaki ısıl genleşme katsayısını yükselten en önemli oksit Na_2O ’dur. Camsı faz içindeki sodyum oksit oranının düşmesi ısıl genleşme katsayısını düşürmektedir (Eppler ve Eppler, 2000). Yerel alkali kaynağının albit yerine kompozisyonlara girilmesiyle toplam sodyum oksit miktarı düşmektedir. Bu da ısıl genleşme katsayısını düşürmektedir. VA100 reçetesi en düşük alkali miktarına ve Na_2O miktarına sahiptir. Toplam alkali miktarının artırıldığı (Na_2O ve K_2O) VA16 kompozisyonunda ısıl genleşme katsayısı hemen standart bünye ile aynıdır.



Şekil 2. Vitrifiye bünyelerin ısıl genleşme katsayılarını gösteren dilatometre analiz grafikleri

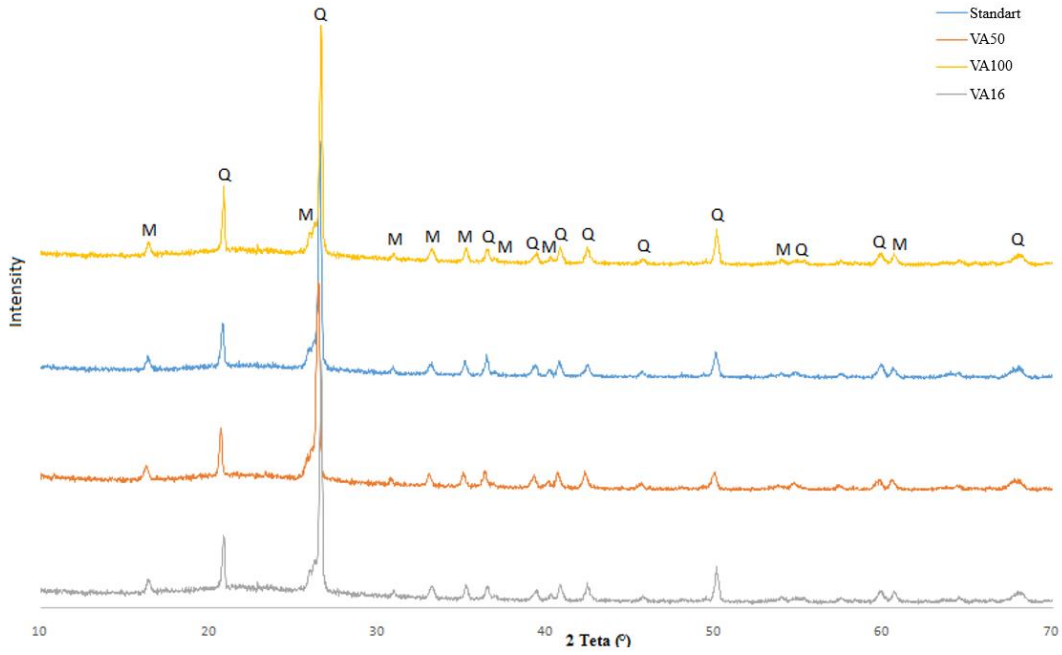
Seramik bünyelerde ısıl genleşme katsayısı sinterleme süreci sonrasında bünye üzerinde en büyük etkisi olan kristallerden biri mikroyapılarında ergimeden kalan kalıntı

kuvarstır. Bünyelerde kalıntı kuvarsın artmasıyla birlikte bünyelerin ısı genleşme katsayısı da artmaktadır. Çünkü kristal yapıdaki kuvarsın ısı genleşme katsayısı amorf yapıdaki kuvarstan oldukça yüksektir. Bundan dolayı seramik bünyelerde kullanılan hammaddelerin ihtiva ettiği kuvars miktarı çok büyük önem taşımaktadır (Kingery vd., 1976, Eppler ve Eppler, 2000). Geliştirilen bünyeler bu açıdan değerlendirildiğinde; ısı genleşme katsayısı değerlerinin yerel alkali kaynağı kullanımı ile birlikte artması beklenir. Çünkü yerel alkali kaynağını sodyum feldispata göre daha yüksek oranda kuvars içermektedir. Ancak amorf faz yapısındaki alkali oksit miktarının ve özellikle Na₂O oranının azalmasının 400°C deki ısı genleşme katsayısı üzerinde daha fazla etkili olduğu görülmüştür. Bünyelerin 600 °C deki ısı genleşme katsayısı değerleri incelendiğinde ise bünyelerde yerel alkali kaynağı kullanılmasıyla ısı genleşme katsayısı değerinin arttığı görülmektedir. Seramik bünyelerde 573 °C de α-kuvarsın β-kuvarsa olan dönüşümü gerçekleşir. Bu sıcaklıktaki ısı genleşme katsayısı değerinde bünyede bulunan kalıntı kuvars etkilidir (Kingery vd., 1976). Şekil 1 üzerinde kırmızı ok ile gösterilen alanda geliştirilen bünyelerin yerel alkali kaynağı kullanımı ile yapılarında daha fazla kalıntı kuvars içerdiğini göstermektedir.

XRD Analizi

Vitrifiye seramik bünye kompozisyonlarında kil, kaolen, sodyum feldispat ve kuvars gibi

hammadeler kullanılmaktadır. Standart vitrifiye bünye ile geliştirilen bünyelere ait XRD grafiği Şekil 3’de verilmiştir. Pişirilmiş ürünlere yapılan X-ışınları difraktometresi analizlerine göre bütün kompozisyonlarda ana faz olarak kuvars ve müllit fazları vardır. Analiz sonuçlarına göre bünyelerin hepsinde önemli miktarda kalıntı kuvars görülmektedir. Bünyelerde yerel alkali kaynağının artmasıyla birlikte kuvars fazında belirgin bir artış görülmüştür. Özellikle yerel alkali kaynağının en yüksek olduğu VA100 bünyesinin standartla kıyaslamalı XRD si incelendiğinde kuvars fazının pik şiddetindeki artış net olarak görülmektedir. Bünyelerde kullanılan sodyum feldispat ve yerel alkali kaynağının kimyasal ve XRD analizlerine (Tablo 1 – Şekil 1) göre yerel alkali kaynağı sodyum feldispata göre daha yüksek oranda kuvars fazı içermektedir. Bu nedenle yerel alkali kaynağının kullanıldığı bünyelerde sinterleme sonrasında bünyede bulunan kuvars fazının standart bünyeye göre daha fazla olduğu söylenilebilir. Müllit fazı pişirim sürecinde bünyelerin başlangıç kompozisyonunda bulunan kil ve kaolen minerallerinden gelişmektedir. Öncelikle birincil müllit kristalleri iyi kristallenmiş kaolinden müllit çekirdeklerinin birikmesiyle oluşur. 1200°C’nin üzerinde ikincil müllit kristalleri kalan düzensiz kaolinitten oluşarak eriyik içinde çözünüp tekrar prizmatik kristaller olarak büyür (Reed 1995, Villegas-Palacio ve Dinger, 1996, Carty ve Senapati, 1998).

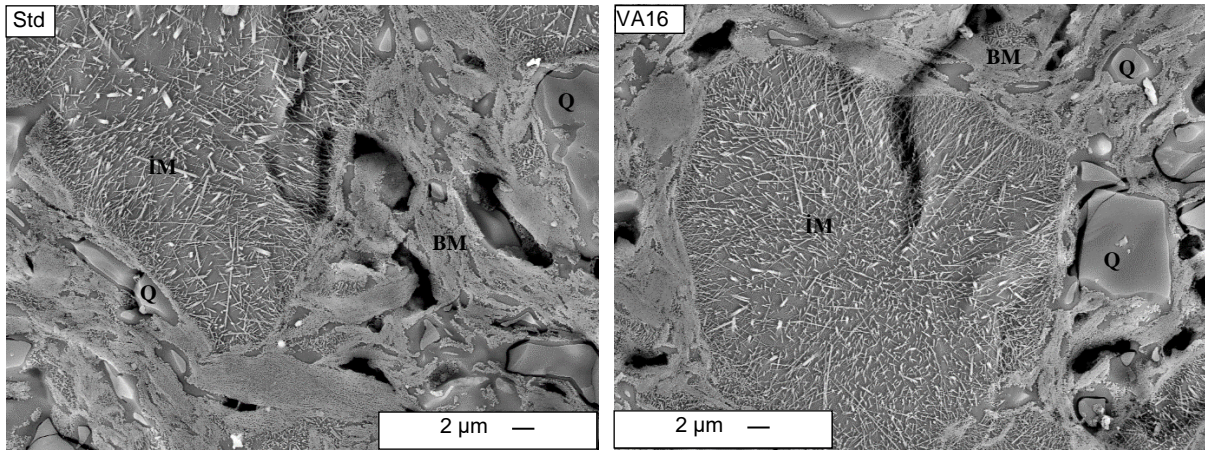


Şekil 3. Vitrikiye bünyelerine ait XRD analizleri (Q: Kuvars, M: Müllit)

Mikroyapı Analizi

Standart vitrikiye bünye ile teknik özellikleri standart bünnyeye en yakın olan VA16 kodlu bünnyenin dağlanmış kırık yüzeylerinden elde edilen ikincil elektron görüntüleri Şekil 4'de verilmiştir. Standart bünne ve VA16 kodlu bünnyenin mikroyapılarının birbirine benzer şekilde ince taneli birincil ve ikinci iğnesel müllit

kristalleri, düzensiz şekilli kalıntı kuvars kristalleri, camsı faz ve porları içerdiği görülmektedir. Kuvars kalıntı bir faz olarak bünne mikroyapılarında bulunurken, eş eksenli birincil ve iğnesel müllit kristalleri sinterleme sürecinde bünne kompozisyonlarında bulunan kil ve kaolen minerallerinden gelişir (Carty ve Senapati, 1998).



Şekil 4. Standart ve VA16 vitrikiye bünyelerine ait SEM görüntüleri (Q: Kuvars, BM: Birincil müllit, İM: ikincil müllit)

Genel Sonuçlar

Bu çalışmada seramik sağlık gereçleri bünyelerinde standart olarak kullanılmakta olan sodyum feldispat yerine Çan/Çanakkale bölgesi yerel alkali kaynağının kullanılabilirliği ve vitrifiye bünyenin ısı ve mikroyapı özellikleri üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Vitrifiye bünyelerinde sodyum feldispat yerine yerel alkali kaynağının kullanılması bünyelerdeki toplam alkali oranını düşürdüğü için genel olarak bünyelerin sinterlenmesini zorlaştırmaktadır. Buna paralel olarak bünyelerin su emme değerinde artış gözlenmiştir. Bunun yanı sıra bünyeye yapılan yerel alkali kaynağı ilavesi bünye kompozisyonunda K₂O artışına neden olarak vitrifiye ürünlerin üretimi için önemli bir parametre olan bünye deformasyon değerini düşürmektedir.

Sırlı olarak üretilen seramik sağlık gereçleri ürünlerinin fırın çıkışı yüzey ve deformasyon özellikleri bünye ve sırn ısı genleşme değerleri ile kontrol edilmektedir. Geliştirilen bünyelerde yerel alkali kaynağının artmasıyla bünye ısı değerinin düştüğü tespit edilmiştir. Bu da ürünlerde çatlak ve deformasyon riskini azaltacaktır.

Yapılan çalışmada, vitrifiye bünyelerde yerel alkali kaynağının kullanılması ve bünye kompozisyonunda yapılacak optimizasyonla, standart bünye özelliklerine ve işletme standartlarına uygun teknik özelliklerde, üretilebilir seramik sağlık gereçleri bünyesi geliştirilmiştir. Tüm bu ısı ve mikroyapısal özellikler göz önünde bulundurulduğunda seramik sağlık gereçleri bünyelerinde sodyum feldispat oranının azaltılarak yerel alkali kaynağı kullanımının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

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

Kaynaklar

Becker, C. R., Carty, W.M. ve Schillinger, E., (1999). The effect of sodium/potassium ratio on melting

- in triaxial porcelains, *Ceramic Engineering Science Proceedings*, 20 [2].
- Carty, W.M. ve Senapati, U. (1998), Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behaviour, *Journal of American Ceramic Society*, 81(1), 3-20.
- Das, S.,Kr. ve Dana, K. (2003), Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar containing porcelain bodies, *Thermochimica Acta*, 406,199-206.
- Dondi M., (2018). Feldspathic Fluxes for Ceramics: Sources, Production Trends and Technological Value, Resources, *Conservation & Recycling*, 133 191–205.
- Eppler, R. A. ve Eppler, D. R. (2000), Glazes and glass coatings, *The American Ceramic Society*, Westerville, Ohio.
- Gil, C., Peiro, M.C., Gomez, J.J., Chiva, L., Cersueleo, E. ve Carda, J.B. (2006), Study of porosity in porcelain tile bodies, *Qualicer 2006*, Castellon, Spain, Pos 43-48.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R. (1976), Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons., Inc., Canada.
- Kunduraci, N., Aydın, T. ve Akbay, A., (2016). The Effect of Nepheline Syenite Addition on the Sintering Behaviour of Sanitaryware Bodies, *Journal of The Australian Ceramic Society*, Volume 52 [2], 82 – 86.
- Kunduraci, N. ve Aydın, T., (2015). The Effect of Nepheline Syenite Addition on Sanitaryware Body, *International Journal of Engineering Research and Development*, Vol.7, No.2.
- Leonelli, C., Bondioli, F., Veronesi, P., Romagnoli, M., Manfredini, T., Pellacani, G.C. ve Cannillo, V. (2001), Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: as a microstructural approach, *Journal of European Ceramic Society*, 21, 785-793.
- Mecs-Acimac research department, (2016). *World Sanitaryware Production and Exports Tile International*, (1) 68-75.
- Porte, F., Brydson, R., Rand, B. ve Riley, F.L., (2004). Creep viscosity of vitreous China, *Journal of American Ceramic Society*. doi:10.1111/j.1551-2916.2004.00923.x.
- Reed, J. S. (1995), Principles of Ceramics Processing, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Sanchez, E., Orts, M.J., Garcia-Ten, K. ve Cantavella, V., (2001). Porcelain tile composition effect on phase formation and end product, *American Ceramic Society Bulletin*, 80 (6), 43-49.

- Sivaldo, L.C., Hotza, D. ve Segadaes, A.M. (2008), Predicting porosity content in triaxial porcelain bodies as a function of raw materials contents, *Journal of Material Science*, 43, 696-701.
- Stathis, G., Ekonomakou, A., Stournaras, C.J. ve Ftikosa, C. (2004), Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain, *Journal of European Ceramic Society*, 24, 2357-2366
- Swapan, D. ve Kausik, D., (2003). Differences in densification behaviour of K and Na-feldspar-containing porcelain bodies, *Thermochimica Acta*, 406 (1-2), 199.
- Tarhan, M., (2010). Porselen Karo Bünyelerinde Sinterleme Hızı-Kompozisyon İlişkileri, *Doktora tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Tarhan, B., Tarhan, M. ve Aydın, T., (2017). Reusing sanitaryware waste products in glazed porcelain tile production, *Ceramic International*, 43 doi:10.1016/j.ceramint.2016.11.123
- Tarhan, B.,(2019). Usage of fired wall tile wastes into fireclay sanitaryware products *J Aust Ceram Soc* <https://doi.org/10.1007/s41779-018-0285-1>
- Tuna A., Nazım K., Atamer A. (2018) The Effect of Nepheline Syenite Addition on Pyroplastic Deformation of Sanitarywares, *Science of Sintering*, 50 (2018) 85-94, : <https://doi.org/10.2298/SOS1801085A>
- Tuna A.,(2018) Investigation of The Effects of Blast Furnace Slag on Ceramic Sanitaryware Bodies *International Journal of Engineering Research and Development*, <https://doi.org/10.29137/umagd.416913>
- Tunçel, D.Y. ve Özel, E., (2012). Evaluation of pyroplastic deformation in sanitaryware porcelain bodies, *Ceramic International*, 38 doi:10.1016/j.ceramint.2011.09.019.
- Villegas-Palacio, S. ve Dinger, D.R. (1996), PSD effects on firing properties of porcelains I-II, *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 75, n. 7, 71-83.
- Viola, C., ve Kovic, B.T., (1994). Vitrified stoneware or porcelain? Development and improvements in the ceramic technology of the high sintering floor tiles, *Fine porcelain stoneware tiles technology, production, marketing*,
-
- Kafalı, M.A. (2005), Sektörel Araştırmalar-Seramik Sağlık Gereçleri. http://www.kalkinma.com.tr/data/file/raporlar/ESA/SA/2005-SA/SA-05-08-25_Seramik_Saglik_Gerecleri_Sektoru.pdf

The effect of alkaline source of Canakkale region on thermal and microstructural properties of ceramic sanitaryware body

Extended abstract

Sanitaryware products, some of which are toilets, washbasins, pedestals, bidet, urinals, Sinks and bath tubs. are made up of ceramic ware that used in bathrooms and kitchens. Most of the raw materials used in the production of ceramic sanitary wares are supplied from European countries, thus increasing the costs of ceramic sanitary ware production. It is important to use local raw material resources in production, to reduce the costs and to bring local resources into the economy.

Feldspar group raw materials (sodium feldspars) with high alkaline content are mostly used. in ceramic sanitary ware products. These alkaline sources are generally supplied from Çine/Aydın region in Turkey. In this study, the possibilities of using alkaline sources of Çan/Çanakkale region were investigated instead of sodium feldspar sources used in Kaleseramik ceramic sanitaryware factory. The effects of the local alkaline source used as an alternative to sodium feldspar, especially on the thermal properties and microstructure of the sanitary ware body were examined.

All technical characteristics of the sanitaryware body compositions developed by the use of the local alkaline source were analyzed (% water absorption, firing shrinkage, deformation value). The thermal expansion coefficient value of the bodies was determined by the dilatometer. The phases analysis of the fired bodies were analyzed by using XRD and the microstructure developments were examined by scanning screen electron microscope (SEM).

The use of local alkaline source instead of sodium feldspar in vitrified bodies decreases the total alkaline content and makes the sintering of the bodies more difficult. Therefore, the water absorption value of the bodies increased. Besides, the addition of the local alkaline source to the body causes the K_2O increase in the body composition and decreases the deformation value, which is an important parameter for the production of vitrified products.

The surface and deformation properties of the glazed sanitaryware products are controlled with the

thermal expansion values of the body and the glaze. It has been determined that the thermal expansion coefficient value of the body decreased when the amount of local alkaline source increased. This will reduce the risk of cracks and deformation in the products.

In the study, the use of local alkaline source in vitrified bodies and the optimization of the composition of the body, the technical characteristics of the standard structure and operating standards have been developed. Considering all these thermal and microstructural properties, it was concluded that the use of local alkaline source is appropriate by decreasing sodium feldspar ratio in ceramic sanitaryware.

Keywords: *Sanitaryware, vitreous china, local alkaline source, sodium feldspar*