

# KAOLEN TÜRÜNÜN SAĞLIK GEREÇLERİ PORSELEN BÜNYESİNİN PİROPLASTİK DEFORMASYONU ÜZERİNE ETKİSİ

Derya Yeşim HOPA<sup>1</sup>, Emel ÖZEL<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 03200, Afyonkarahisar

<sup>2</sup>Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 26480, Eskişehir

[dyhopa@aku.edu.tr](mailto:dyhopa@aku.edu.tr), [ezel@anadolu.edu.tr](mailto:ezel@anadolu.edu.tr)

(Geliş/Received: 04.06.2015; Kabul/Accepted: 20.10.2015)

## ÖZET

Seramik sağlık gereçleri yüksek sıcaklık pişirimiyle üretilen camsı porselenler olduklarından, piropplastik deformasyon bu ürünlerde sıklıkla karşılaşılan bir problemdir ve söz konusu bu problem mikroyapıdaki kristal ve camsı faz miktarının kontrolüyle azaltılabilmektedir. Kaolenler, porselen içerisinde en ince tane boyutlu hammaddeler olduklarından, kristal oluşumu için sadece reaktif bileşenler olmakla kalmayıp aynı zamanda mikroyapının homojenliğinde büyük rol oynamaktadırlar. Bu çalışmada, standart reçetede yer alan kaolen türü ve miktarının sağlık gereçleri porselen bünyesinin piropplastik deformasyon ve diğer fiziksel ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Reçetelerde kaolen miktarları değiştirilirken hem ağırlıkça yaklaşım hem de Seger yaklaşımı kullanılmıştır. Mol içeriklerinde hassas bir düzenlemeye olanak tanıyan Seger yaklaşımıyla ağırlıkça yaklaşıma göre daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Seger yaklaşımı kullanılarak geliştirilen D1 reçetesi, standart reçeteye kıyasla %12 oranında daha fazla kalınlık alma, 10°C düşük sinterlenme sıcaklığı ve %8 oranında düşük deformasyona sahip olarak üretilmiştir. Böylece, sağlık gereçleri bünyesinde kaolen türü ve miktarlarının modifiye edilerek bünyenin piropplastik deformasyon özelliğinin ve fiziksel özelliklerin kontrol edilebileceği ortaya çıkartılmıştır. Ayrıca, bu çalışma, seramik sektöründe bünye çalışmalarında ürün özelliklerini kontrol altına almada geleneksel hale gelmiş olan ağırlıkça yaklaşıma alternatif olarak Seger yaklaşımının kullanılabilirliğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Sağlık gereçleri porseleni, kaolen, piropplastik deformasyon

## EFFECT OF KAOLIN TYPE ON PYROPLASTIC DEFORMATION OF SANITARYWARE PORCELAIN BODY

### ABSTRACT

Pyroplastic deformation is one of the major problems of sanitaryware production, because of high temperature firing and high amount of glassy phase and this problem can be reduced by controlling of amount of glassy and crystalline phases in the microstructure. As kaolins are the finest raw materials, they are not only the major source of reactive ingredients for crystal formation but also they play a great role in homogeneity of microstructure. In this work, the effect of kaolin type and amount on the pyroplastic deformation and other physical and mechanical properties of sanitaryware porcelain body were evaluated. Both weight percent and Seger formulation approaches were used to change the amounts of kaoline of new compositions. With Seger approach which allows controlling molar ratios of oxides, more successful results were obtained according to weight percent approach. The recipe D1 was produced by using Seger formulation approach with better physical properties than standard body. D1 has 12% higher casting rate, 10°C lower sintering temperature and 8% lower pyroplastic deformation value than standard body. Thus, it was found out that pyroplastic deformation and physical properties of bodies can be controlled by modification of kaolin type and amount in sanitaryware body by Seger formulation. In addition, this study shows that Seger formulation can be used an alternative method to control of the product properties in ceramic industry rather than traditional weight percent approach.

**Keywords:** Sanitaryware porcelain, kaoline, pyroplastic deformation

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Seramik sağlık gereçleri banyo, mutfak, tuvalet gibi yaşam alanlarında kullanılan lavabo, eviye, klozet, rezervuar, bide, pisuar, duş teknesi vb. sırlı-sırsız, beyaz-renkli ürünlerin genel adıdır. Seramik sağlık gereçleri hijyen sağlaması ve dayanıklı olması nedeniyle seramikten üretilen, pişirim sonrasında yüksek oranda camsı faz içeren, sert ve gözeneksiz malzemelerdir [1]. Sağlık gereçleri porseleninin TS EN 997 standardına göre % 0,5'den düşük su emmeye ve sektördeki firma bilgilerine göre ortalama 400 kg/cm<sup>2</sup>' den büyük mukavemete sahip olması istenmektedir. İstenilen bu yapının elde edilebilmesi için 1200°C'nin üzerinde yüksek sıcaklık pişirimine gereksinim duyulmaktadır. Yüksek sıcaklık pişirimi, kalıcı şekil bozukluğuna sebep olan piroplastik deformasyonu (yüksek sıcaklık deformasyonu) beraberinde getirmektedir. Yüksek sıcaklık pişirimi normalden daha büyük boyutlu, düz ve keskin hatlara sahip olan ürünlerde daha fazla deformasyona neden olmakta; ürüne istenilen estetik form verilememektedir. Yüksek sıcaklık deformasyonu bir başka deyişle piroplastik deformasyon düzeltilmesi mümkün olmayan; bu nedenle ciddi mali kayıplara yol açan ve özgün tasarımların önünde engel teşkil eden bir olumsuzluktur. Seramik malzemelerin piroplastik deformasyonu, sinterleme sırasında meydana gelen viskoz akışın bir sonucudur. Dinamik yük altında, seramiklerin sinterleme sırasındaki reolojik davranışı viskoelastik model ile yorumlanmasına rağmen; piroplastik deformasyon, belirli bir zaman aralığında malzemenin gerçekleştirdiği viskoz akıştan kaynaklanmaktadır ve malzemenin sinterleme sırasında maruz kaldığı gerilim ile ilişkilidir [2]. Seramik malzeme üzerindeki gerilimi etkileyen en önemli faktör ürün boyutlarıdır. Büyük boyutlu ürünlerde artan gerilime bağlı olarak deformasyon miktarı artmaktadır. Numune boyutu büyüdükçe ürün üzerindeki gerilim bir başka ifadeyle maruz kaldığı yük seviyesi arttığından deformasyon artmaktadır [3]. Pişirim sırasındaki deformasyon davranışı kimyasal kompozisyon, hammaddelerin tane boyutu, yaş yoğunluk, ısıtma hızı ve hammaddelerin reaksiyonları gibi birçok ek faktörün bir fonksiyonudur [4]. Seramik sağlık gereçleri bünyelerinin piroplastik deformasyon davranışını etkileyen en önemli faktörlerden biri hammaddelerin tane boyutudur. Piroplastik deformasyon, bünyenin sinterlenme özellikleriyle direkt olarak ilişkilidir. Bu nedenle tane boyutunun sinterleme üzerindeki etkisine bağlı olarak deformasyon ve diğer fiziksel özellikler üzerine etkilerinin incelendiği bir çalışma yapılmıştır [5]. Söz konusu çalışmada, standart seramik sağlık gereci bünyesinde özlü hammadde içeriğinin (kil ve kaolenler) tane boyutu sabit tutularak kuvars ve feldispatlardan oluşan özsüz hammadde içeriğinin tane boyutu değiştirilmiştir. Reçetede yer alan kuvars ve feldispatların ince öğütülmesiyle; yüzde sıfır su emme değerine ulaşılarak sinterleme sıcaklığı 30 °C

düşürülmüştür. Sinterleme sıcaklığının düşmesine bağlı olarak deformasyon değeri de azalmıştır. Böylece ince öğütmeye bağlı olarak hammaddelerin daha etkin karıştırılmasıyla çok daha homojen bir mikroyapı elde edilebilmektedir [5]. Pişirim sonrası homojen bir porselen mikroyapısı, kristal fazların camsı faz içerisinde sürekli olarak dağılımına olanak sağlayarak bünyenin deformasyon direncini artırmaktadır. Sağlık gereci porselen bünyesinde, ikincil müllit kristallerinin bünyenin mekanik özellikleri üzerindeki güçlendirici etkisinin başlıca sebepleri iğnemi yapıda olması ve camsı faz içerisinde gelişimleri sırasında genleşen bir davranış sergilemeleridir [6]. Bu doğrultuda, seramik sağlık gereçlerinin piroplastik deformasyonunu düşürmeye yönelik yapılan bir çalışmamızda deformasyon ve su emme özellikleri üzerinde reçete Seger oranları; SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O' nun önemli etkiye sahip olduğu; bu oranların doğru kombinasyonunun bünye özellikleri üzerinde etkin olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda standart reçetenin deformasyonuna oranla (45 mm) % 44 daha düşük deformasyona sahip K6 kodlu reçetesi geliştirilmiştir. Standart bünye ile kıyaslandığında düşük deformasyona sahip K6 bünyesinde feldispatik bölgelerde ikincil müllit miktarının yüksek olması ve kristallenmenin tüm mikroyapıda sürekli bir şekilde gerçekleşmesi piroplastik deformasyonu azaltmaktadır [7]. Piroplastik deformasyonun azalmasında önemli rol oynayan müllit kristalleri, pişirim sırasında ilk önce kaolen kalıntılarında birincil müllit olarak çekirdeklenmektedir. Bu birincil müllit kristalleri daha yüksek sıcaklıklarda feldispatik bölgelerden alkali difüzyonu sonucunda oluşan iğnemi ikincil müllit kristalleri için kristallenmenin gerçekleştirdiği başlangıç çekirdeklerini oluşturmaktadır [2]. Dolayısıyla kaolenler, feldispat ve kuvars gibi diğer hammaddeler ile kıyaslandığında kristal faz oluşumunda kritik bir role sahiptir. Bu kapsamda bilgimiz dahilinde kaolen tipinin sağlık gereçlerinde piroplastik deformasyonu nasıl etkilediğine yönelik detaylı çalışmalar bulunmamaktadır. Bu nedenle, çalışmada sağlık gereçleri porselen reçetesinde ana bileşen olan kaolen türünün ve reçete oranlarının piroplastik deformasyona olan etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda kaolen türünün kristal faz oluşumundaki rolü ve buna bağlı olarak gelişen piroplastik deformasyona ve diğer fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Kaolen türünün plastik deformasyon üzerine etkileri araştırılırken aynı zamanda standart bünyedeki deformasyon miktarının azaltılması da hedeflenmiştir. Seramik sektöründe bünye kompozisyonları geliştirilirken geleneksel olarak bünyede yer alacak hammaddeler ağırlıkça yaklaşım kullanılarak reçeteye ilave edilmekte veya reçeteden çıkartılmaktadır. Buna karşın sır kompozisyonlarının geliştirilmesinde ise oksit bileşenlerin mol içeriklerinin düzenlenmesine dayanan Seger yaklaşımı kullanılmaktadır. Bu çalışmada geleneksel yöntemlerden farklı olarak sır

geliştirmede kullanılan Seger yaklaşımının seramik bünye geliştirmede kullanılabilirliği araştırılmış, reçete hazırlamada, kaolen miktarı değiştirilirken hem ağırlıkça yaklaşım hem de Seger yaklaşımı kullanılarak her iki yöntemin etkinliği karşılaştırılmıştır. Çalışma hedefleri doğrultusunda daha önce geliştirilen ve piropplastik deformasyonu azaltılmış olan K6 bünyesi [7] standart bünye olarak alınmış ve bu standart bünyede farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip 2 farklı kaolen kullanılmıştır. Hazırlanan bünyelerin pişirim sonrasındaki kristal faz içerikleri belirlenmiş ve kristal faz türü ve miktarının piropplastik deformasyon üzerindeki etkileri incelenmiştir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL STUDY)

### 2.1 Kaolenlerin Fiziksel ve Minerolojik Özelliklerinin Belirlenmesi (Determination of Physical and Mineralogical Properties of Kaolins)

Çalışmada kullanılan sağlık gereçleri bünyesi için hazırlanan standart reçete kuvars, sodyum feldispat, 3 çeşit kil ve 2 çeşit kaolenden oluşmaktadır ve reçetede yer alan hammadde içeriği Tablo 1’de sunulmaktadır. Standart bünyenin içerdiği tüm hammaddelerin kimyasal analizleri x-ışını floresans spektrometresi (XRF, Rigaku) ile gerçekleştirilmiş ve Tablo 2’de sunulmuştur.

**Tablo 1.** Standart bünyenin hammadde bileşimi (Raw material composition of standart body)

Hammadde	Miktar (%)
Kil-1	3
Kil-2	5
Kil-3	3
Kaolen-1	46
Kaolen-2	2
Sodyum Feldispat	23
Kuvars Kumu	18

Reçetede yer alan kil ve kaolenlerin sedimentasyon cihazı (Micromeritics, Sedigraph 3) kullanılarak belirlenen tane boyut dağılımı analizleri Tablo 3’de sunulmuştur.

**Tablo 2.** Hammaddelerin XRF ile belirlenen kimyasal analiz sonuçları (Chemical analysis of raw materials determined by XRF)

Hammadde	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	A.T.
Kil-1	65,80	27,99	1,24	0,16	0,35	0,39	2,50	1,53	10,6
Kil-2	60,96	32,32	2,45	0,30	0,60	0,22	1,81	1,30	11,30
Kil-3	61,86	30,96	1,92	0,45	0,54	0,15	2,59	1,48	10,60
Kaolen-1	48,13	35,74	0,84	0,07	0,26	0,10	2,98	0,00	11,25
Kaolen-2	49,81	35,13	0,90	0,14	0,16	0,00	0,76	0,30	12,60
Sodyum Feldispat	68,90	17,80	0,10	0,61	0,06	11,45	0,25	0,26	1,43
Kuvars	90,74	5,80	0,25	0,04	0,04	0,11	0,37	0,19	3,06

**Tablo 3.** Kil, kaolen, kuvars and feldispat karışımının ortalama tane boyut dağılımları (Particle size distribution of clay, kaolin, quarts and feldspar)

Hammadde	Tane Boyut Dağılımı		
	d <sub>(10)</sub>	d <sub>(50)</sub>	d <sub>(90)</sub>
Kaolen-1	0,21	1,55	7,16
Kaolen-2	0,18	0,92	5,34
Kil-1	0,18	0,38	7,87
Kil-2	0,18	1,75	13,22
Kil-3	0,18	2,40	19,57
Kuvars-Feldispat Karışımı	2,12	19,97	71,40

Kaolenlerin x-ışını difraktometresi (XRD, Rigaku Rint 2000) ile içerdiği fazlar belirlendikten sonra MAUD (Material Analysis Using Diffraction) yöntemi ile miktarsal faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Kaolenlerin kaolinit, illit ve kuvars fazı içerikleri Tablo 4’ de sunulmuştur.

**Tablo 4.** Kaolenlerin MAUD yöntemi ile belirlenen mineralojik içerikleri (% ağırlıkça) (Mineralogical composition of kaoline determined by MAUD)

Kaolenler	Kaolinit (%)	İllit (%)	Kuvars (%)
Kaolen-1	74,77±0,8	18,25±0,2	6,97±0,1
Kaolen-2	68,52±0,7	29,99±0,3	1,48±0,08

İki tür kaolenin tane boyut dağılımı ve mineralojik özellikleri oldukça farklılık göstermektedir. Bu nedenle, kaolenlerin su emme, deformasyon ve pişme küçülmesi ve kalınlık alma özelliklerini belirlemek üzere, her biri ağırlıkça %50 oranında sert hammaddeler (kuvars ve feldispat) ile karıştırılarak bir çamur elde edilmiş ve bu çamur alçı kalıplarda şekillendirilmiştir. Çanak biçimindeki kalıplarda bir saat boyunca bekletilme sonrasında alınan kalınlık miktarı ölçülmüştür. Şekillendirildikten sonra laboratuvar ortamında 24 saat kurutulan numuneler etüve alınmıştır. 24 saat boyunca etüvde 100°C’de kurutulan numuneler, laboratuvar tipi fırında (Reta marka) 10°C/dk ısıtma hızı ile 1000°C’ye 5°C/dk ısıtma hızı ile 1250°C’ye ve 1250°C’de 40 dk bekleme süresi ile pişirilmiştir. 1250°C’de pişirilerek pişme küçülmesi ve su emme özellikleri belirlenmiştir.

## 2.2 Çamur Hazırlama (Slip Preparation)

Kuvars ve feldispat karışımı, bilyalı değirmende 25 dk yaş öğütmeye tabi tutulduktan sonra öğütülen kuvars-feldispat karışımı üzerine kil ve kaolenler ilave edilerek laboratuvar tipi mikserde 2 saat boyunca karıştırılarak homojen bir çamur elde edilmiştir. Hazırlanan çamurlar 24 saat dinlendirildikten sonra alçı kalıplarda dolu döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Çamurun ortalama tane boyutu  $d_{50}$  değeri 12,5  $\mu\text{m}$  olarak sabit tutulmuştur. Çamurların viskozitesi, Fordcup viskozimetresi kullanılarak akma süresi (s) olarak değerlendirilmiştir. Çalışılan tüm bünyelerin litre ağırlığı 1795 g/l, akış hızı 48 s ve tiksotropi değerleri %56 olarak sabit tutulmuştur.

## 2.3. Karakterizasyon (Characterization)

Bünyelerin deformasyon davranışı fleksimetre (Misura, ODLT Flex 1400-30) ile belirlenmiştir. Hazırlanan çamurlar fleksimetre analizi için uygun boyutlarda ( $87 \times 7 \times 7 \text{ mm}^3$ ) şekillendirilerek pişirim sonrası karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fleksimetre cihazında  $6^\circ\text{C}/\text{dk}$  ile  $650^\circ\text{C}$ 'ye,  $4^\circ\text{C}/\text{dk}$  ile  $1000^\circ\text{C}$ 'ye ve  $3^\circ\text{C}/\text{dk}$  ile tepe sıcaklığa çıkılan ve 35 dk bekleme süresi olan ısı rejim uygulanmıştır. Fleksimetre verileri kullanılarak numunelerin piroplastik indeksleri (PI) Eşitlik 1 yardımıyla hesaplanmıştır. Eşitlikte yer alan s değeri maksimum deformasyonu, b değeri numune kalınlığını ve l değeri ise destekler arası mesafeyi ifade etmektedir [9].

$$PI = \frac{sb^2}{l^4} \quad (1)$$

Çalışmada incelenen bünyeler için fleksimetre verileri ve Arşimet prensibi ile belirlenen yığın yoğunluk değerleri kullanılarak pişirim tepe sıcaklığındaki viskozite değerleri ( $E_p$ ) Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$E_p = \frac{5\rho g L^4}{32\delta_{max} h^2} \quad (2)$$

Eşitlikte yer alan  $\rho$ , bünyenin yığın yoğunluğu, g yer çekimi ivmesi, L destekler arası mesafe,  $\delta_{max}$  numunenin orta kısmındaki deformasyon miktarı ve h numune kalınlığıdır [10]. Bünyelerin kalınlık alma ölçümü, pişmiş numunelerin su emme tainleri, pişirim sonrasındaki küçülme miktarları ve piroplastik deformasyonun belirlenmesinde uygulanan metodlar daha önce yayınlanan çalışmalarda detaylı olarak tanımlanmaktadır [5, 7]. Pişirim sonrası numuneler kesilerek kesitleri parlatılmış, kimyasal olarak dağlanmış ve mikroyapı özellikleri taramalı elektron mikroskopunda (SEM, Evo VP) incelenmiştir. Pişmiş bünyelerin içerdiği fazlar XRD ile belirlenmiştir. Pişirim sonrasında bünyeler halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiştir ve elde edilen tozlar

63  $\mu\text{m}$  altına elenmiştir. Tozların  $5-70^\circ$  aralığında ve  $2^\circ\text{C}/\text{dk}$  hızında XRD analizi ile içerdiği fazlar belirlenmiştir. Pişirim sonrasında oluşan fazların miktarsal analizleri MAUD yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

### 3.1 Kaolenlerin Karakterizasyonu (Characterization of Kaolins)

Sağlık gereçleri standart reçetesi oluşturulmadan önce, reçetede kullanılan kaolenlerin  $1250^\circ\text{C}$ 'de pişirimi sonrası deformasyon, su emme, pişme küçülme özellikleri tespit edilmiştir. Kaolenlerin karakterizasyon sonuçları Tablo 5' de yer almaktadır.

**Tablo 5.** Kaolenlerin karakterizasyon sonuçları (Characterization results of kaoline)

Kaolen	Deformasyon (mm)	Su emme (%)	Pişmiş küçülme (%)	Kalınlık alma (mm)
Kaolen-1	32	0,9	11,6	12
Kaolen-2	58	0	12,7	14

Kaolen-2' nin yüksek alkali oksit içeriğinden dolayı daha fazla pişme küçülmesi göstererek daha fazla camlaştığı ve % 0 su emme değerine ulaştığı görülmektedir. Piroplastik deformasyon değerinin (58) ise kaolen-1' e göre oldukça yüksek olması da dikkat çekicidir. Buna karşın, kaolen-2' nin kalınlık almasının daha yüksek olduğu görülmektedir. Genel olarak killerde tane boyutu plastiklik özelliği ile ters orantılıdır [8]. Tane boyutu azaldıkça plastiklik artar, ancak kalınlık alma verimi azalır. Bu nedenle, daha iri taneli olan kaolen-2' nin plastiklik özelliği kaolen-1' e göre daha düşük olacağından kalınlık alma verimi daha yüksektir. Sonuçlar değerlendirildiğinde standart reçetede kaolen-2 oranının artırılmasıyla deformasyon özelliğini olumsuz etkilememek koşuluyla bünyenin kalınlık alma özelliğinin geliştirilebileceği kanısına varılmıştır.

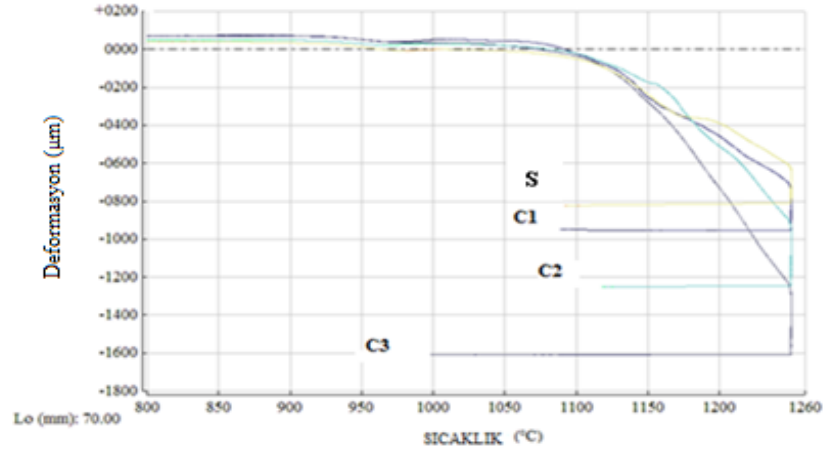
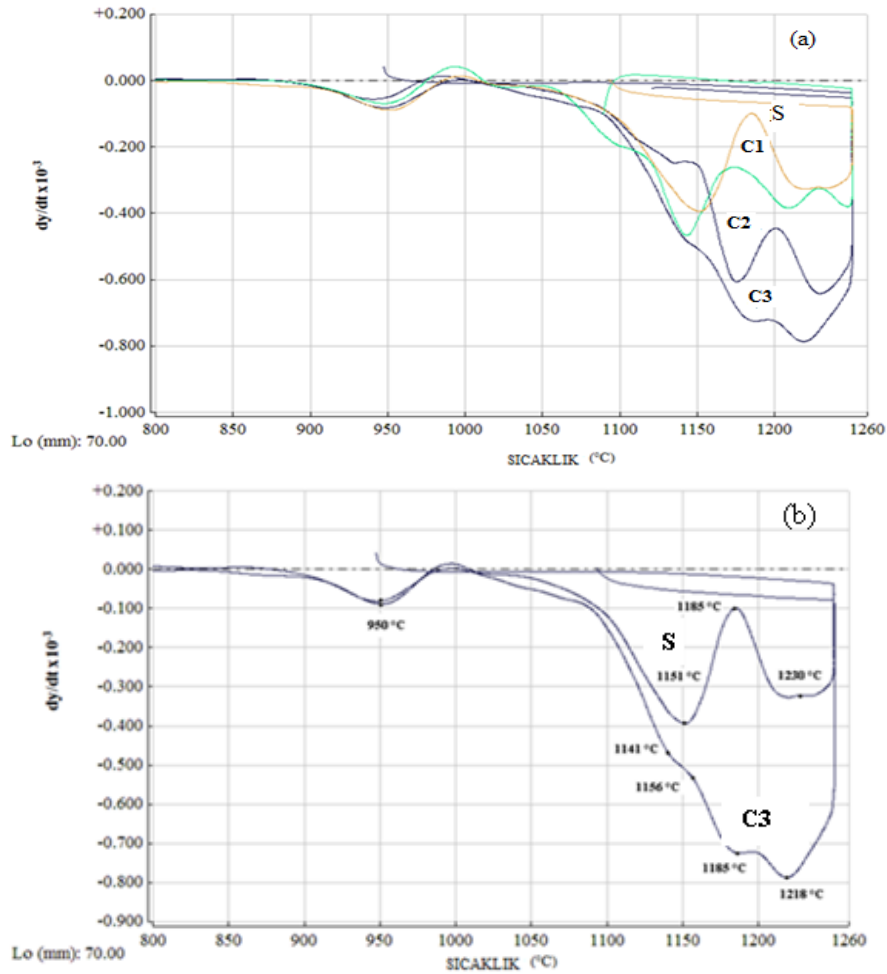
### 3.2 Ağırlıkça Yaklaşımla Bünye Formülasyonunun Belirlenmesi (Body Formulation by Weight Percent Approach)

Standart bünyesinin içerdiği kaolen-1 ve kaolen-2 oranları değiştirilirken öncelikle ağırlıkça yaklaşım kullanılmıştır. Özellikle, kaolen-2 miktarı artırılırken, standart reçetesinin deformasyon, su emme ve küçülme özelliklerinin olumsuz yönde etkilenmemesine dikkat edilmiştir. Bu amaçla farklı kaolen-1 ve kaolen-2 kombinasyonlarından oluşan C1, C2 ve C3 reçeteleri geliştirilmiştir. C1, C2 ve C3 reçetelerinde kil, Na-feldispat ve kuvars miktarları sabit tutularak kaolen-2 miktarı sırasıyla %12, 24 ve 36 oranlarında artırılmıştır. Artırılan kaolen-2 miktarına karşılık kaolen-1 azaltılmış ve kaolen miktarı toplamda % 48 olarak sabit tutulmuştur (Tablo 6).

**Tablo 6.** Hazırlanan sağlık gereçleri bünye reçeteleri (Prepared recipes of sanitary ware)

Reçeteler	Hammaddeler (ağ.)				
	Kaolen-1	Kaolen-2	Killer	Na-Feldispat	Kuvars
Standart	46	2	11	23	18
C1	36	12	11	23	18
C2	24	24	11	23	18
C3	12	36	11	23	18

Hazırlanan sağlık gereçleri bünyelerinin deformasyon davranışını belirlemek üzere fleksimetre analiz gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 1'de sunulmuştur. Hazırlanan bünyelerin tümünde 1080°C'nin üzerinde deformasyonun başladığı gözlenmektedir. Bünye içerisinde kaolen-2 içeriği arttıkça deformasyon miktarı ve hızı da artmaktadır. Şekil 2'de tüm bünyelerin deformasyon hızları

**Şekil 1.** Bünyelerin fleksimetre ile belirlenen deformasyon davranışları (Deformation behaviour of bodies determined by fleximeter)**Şekil 2.** a) Tüm bünyelerin deformasyon hızı ve b) detaylı standart ve C3 bünyesinin deformasyon hızı (a) Deformation rate of all bodies and b) deformation rate of standart and C3 bodies in detail))

**Tablo 7.** Bünyelerin fiziksel özellikleri (Physical properties of bodies)

Reçeteler	Kalınlık alma (Pişme öncesi) (mm)	PI * 10 <sup>6</sup> (mm <sup>-1</sup> )	1250°C' deki bünye viskozitesi (log η (Poise))	Deformasyon (mm)	Su emme (%)	Pişmiş yığın yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Pişme küçülmesi (%)
Standart	6,27	1,52±0,07	8,35±0,02	26	0,40±0,04	2,43 ±0,01	10,40±0,35
C1	6,95	1,94±0,08	8,13±0,02	29	0,00±0,01	2,46 ±0,01	11,20±0,66
C2	7,58	2,44±0,12	8,04±0,01	35	0,00±0,01	2,47 ±0,01	11,26±0,42
C3	10,65	3,18±0,14	7,98±0,01	43	0,04±0,01	2,49 ±0,01	11,80±0,56

sunulmuştur. Şekil 2'de görüldüğü üzere 950°C'de deformasyon hızı kilin metakaoline ve amorf silikaya ayrışmasıyla artmaktadır. Metakaolin dönüşümü 1000°C'ye kadar devam etmekte ve 1100 °C' nin üzerinde müllit kristalleri oluşmaktadır [11]. Daha sonra 1100°C nin üzerinde feldispatların ergimesiyle tekrar artmaktadır [7]. Fleksimetre analizi sonucunda Eşitlik 1 ile hesaplanan piroplastik indeks (PI) ve Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanan bünye viskozitesi Tablo 7'de sunulmuştur.

Ayrıca, bu tabloda özel şekilli büyük deformasyon numunesine ait deformasyon tayini, su emme, küçülme testlerinin sonuçları, yığın yoğunluk değerleri ve çamur kalınlık alma değerleri de sunulmuştur. Bünyede artan kaolen-2 miktarına bağlı olarak, kalınlık alma miktarı artmaktadır. Bu durum endüstriyel üretim dikkate alındığında döküm süresinin kısalması ve üretim verimliliğinin artması açısından önem taşımaktadır. Ancak artan kaolen-2 ilavesiyle birlikte, deformasyon eğiliminin arttığı (PI:3,18) ve bünye viskozitesinin (7,98 P) azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte su emme miktarında düşme (0,04) ve küçülme miktarında artışlar (%11,8) görülmektedir. Bu durum, bünyede kaolen-2 artışının daha etkin bir sinterleme sağlayarak su emmeyi düşürdüğünü göstermektedir. Reçetedeği değişimlerin mikroyapıyı oluşturan fazların miktarlarını değiştireceği düşünülerek MAUD yöntemi ile miktaral faz analizi yapılmıştır. Bünyelerin faz içerikleri Tablo 8'de görülmektedir.

**Tablo 8.** 1250°C'de pişirilen bünyelerin MAUD yöntemi ile belirlenen faz içerikleri (% ağırlıkça) (Phases analysis of fired bodies at 1250 °C by MAUD)

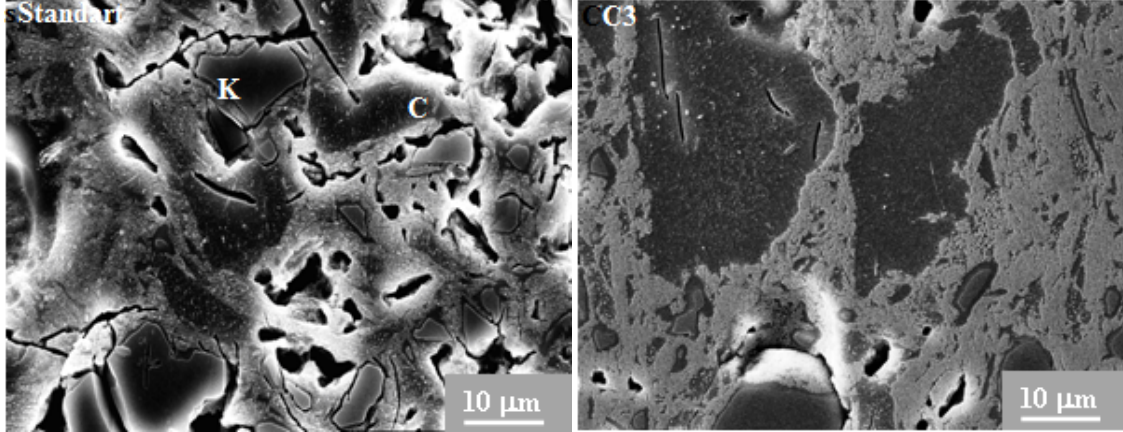
Bünyeler	Camsı faz (% ağı.)	Müllit (% ağı.)	Kalıntı Kuvars (% ağı.)
Standart	48±0,7	28±0,5	24±0,3
C1	50±0,7	26±0,4	24±0,5
C2	52±0,7	25±0,4	23±0,4
C3	52±0,6	25±0,3	23±0,2

Kaolen-2 miktarı en yüksek olan C3 reçetesinin camsı faz miktarlarında artış olduğu görülmektedir. Bu durum, kaolen-2 miktarındaki artış ile birlikte su emme miktarında gözlenen azalmayı açıklamaktadır.

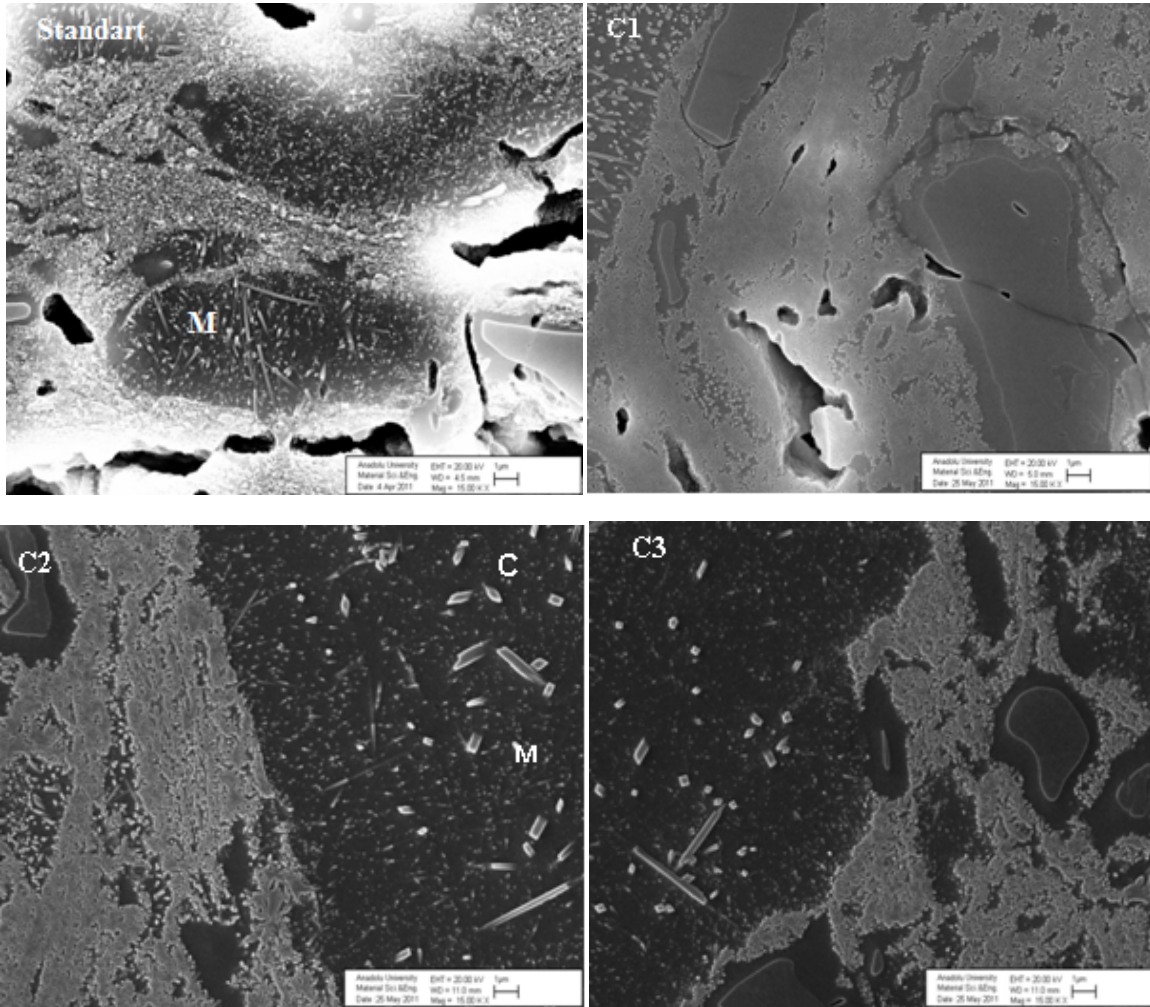
Killerde ergitici parametresi olarak bilinen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CaO+MgO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O toplamı su emme ve küçülme özellikleriyle ilişkilidir [12, 13]. Alkali toplamı arttıkça kilin küçülmesi artar ve su emmesi azalır. Belirtilen ergitici parametresi, kaolen-1 için 2,11 iken kaolen-2 için 4,45 seviyesinde olduğundan bünyede kaolen-2 miktarının artışı su emmede azalmaya ve pişme küçülmesinde artışa sebep olmaktadır. Mineralojik faz içerikleri killerin bünye içerisindeki etkilerini belirleyen bir diğer faktördür. Kil içerisinde kaolinit artışı müllit oluşumunu artırırken, illit miktarındaki artış camsı faz oluşumunu artırarak daha etkin sinterlenmeyi sağlamaktadır [14]. Buna göre yüksek illit içerikli olan kaolen-2' nin bulunduğu C2 ve C3 bünyelerinde yüksek miktarda camsı faz oluşmuştur. Öte yandan, kaolen-1' de yer alan daha yüksek kaolinit içeriğinden dolayı standart ve C1 bünyelerinde müllit miktarı yüksektir. Pişirim sonrasında faz içerikleri aynı olan C2 ve C3 bünyelerinin deformasyon miktarlarının farklı olması bir diğer önemli sonuçtur. Bu iki bünyenin kristal ve camsı faz miktarları eşit olmasına rağmen, C3 bünyesinin deformasyonu C2' den daha yüksektir. Bu durum, bünyelerin camsı faz miktarından bağımsız olarak camsı faz kompozisyonunun farklı olmasından kaynaklanmaktadır. C3 bünyesi içerisinde yer alan ve ergitici parametresi yüksek olan kaolen-2 miktarı daha fazla olduğundan; C3 bünyesinin camsı fazı C2' nin camsı fazına oranla daha fazla alkali ve toprak alkali iyonu bulundurmaktadır ve C3 bünyesinin viskozitesini düşürücü bir etki yaratmaktadır. Bu durum aynı zamanda her iki bünye için gözlenen viskozite değişimini de açıklamaktadır. C3 bünye viskozitesi düşük olduğu için, C2 bünyesine göre daha fazla deformasyona uğramaktadır (Tablo 7).Camsı faz kompozisyonu, sadece camsı fazın viskozitesini etkilemekle kalmayıp tüm bünyenin viskozitesini ve neticede bünyenin piroplastik deformasyonu etkilemektedir. C3 reçetesinin bünye viskozitesi değeri (10<sup>7,98</sup> P), standart reçeteden (10<sup>8,35</sup> P) daha düşük ve deformasyon eğilimi daha fazladır. Bu durum, C3 reçetesine yüksek kaolen-2 ilavesine bağlı olarak alkali içeriğinin artmasıyla ilişkilendirilebilir. Killerde ergitici parametresi olarak bilinen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CaO+MgO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O toplamının kaolen-2 için 4,45 seviyesinde olmasından dolayı

bünyede kaolen-2 miktarının artışı yoğun bir alkali etkisi yaratmaktadır. Bünyelerin 1250°C'de pişirildikten sonra mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3'de standart ve C3 bünyelerinin genel yapısını göstermek amacıyla düşük büyütmede çekilen SEM fotoğrafları, Şekil 4'de ise tüm bünyelerin daha yüksek büyütmelerde çekilen SEM fotoğrafları görülmektedir. Bünyelerin SEM

görüntülerinde kalıntı kuvars tanelerinin (K) yanı sıra camsı faz bölgeleri (C) görülmektedir. Genel olarak C3 bünyesinin standart bünyeye göre daha fazla camsı faz içerdiği oldukça açıktır. Şekil 4'de daha yüksek büyütmelerde alınan SEM görüntüleri incelendiğinde kuvars taneleri ve camsı faz bölgelerinin yanı sıra iğnemi müllit kristalleri (M) de görülmektedir. Standart bünyede müllit kristallerinin daha yoğun



Şekil 3. Standart ve C3 bünyelerinin düşük büyütmede çekilen SEM fotoğrafları (SEM images of standart and C3 bodies in low magnification)



Şekil 4. Bünyelerin SEM görüntüleri (SEM images of all bodies in high magnification)

**Tablo 9.** Bünye reçetelerinin Seger değerleri (Seger formulation of bodies)

	Standart	D1	D2	C1	C2	C3
SiO <sub>2</sub>	18,36	18,33	18,35	17,46	16,49	15,61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,42	4,42	4,39	4,21	3,99	3,79
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,16	4,15	4,18	4,14	4,13	4,12
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,78	22,75	22,75	21,67	20,48	19,40
Na <sub>2</sub> O	0,70	0,66	0,59	0,67	0,63	0,60
K <sub>2</sub> O	0,14	0,18	0,24	0,17	0,20	0,23
Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	4,90	3,57	2,41	3,87	3,10	2,59

olduğu tespit edilmiştir. Kaolen -2 içeriğinin artmasıyla bünyelerde müllit fazının azaldığı ve camsı bölgelerin daha fazla yer aldığı belirlenmiştir. Bu görüntüler XRD analizi ile yapılan faz analizlerini desteklemektedir.

### 3.3 Seger Yaklaşımıyla Bünye Formülasyonunun Belirlenmesi (Body Formulation By Seger Approach)

Standart reçetesinin içerdiği iki farklı tip kaolenin miktarları arasındaki oranın değişimiyle kaolen-2 artışına bağlı olarak kalınlık almanın arttığı, su emme özelliklerinin olumlu yönde iyileştiği tespit edilmesine rağmen karşın kaolen-2 miktarının artışına bağlı olarak alkalilerden dolayı olumsuz yönde bünye viskozitesinin azalması ve buna bağlı olarak deformasyon artışı gözlenmiştir. Bu nedenle sisteme kaolen-2 ilavesi yoluyla eklenen alkali miktarını kontrol etmek amacıyla daha farklı bir yöntem izlenmesine karar verilmiştir. Bu doğrultuda Standart reçeteye kaolen-2 ilavesinin Seger formülasyonu yaklaşımıyla ilave edilmesi durumunda sistemin alkali içeriğinin kontrol altına alınabileceği ön görülmüştür. Bu nedenle, standart reçeteden Seger yaklaşımı kullanılarak iki yeni reçete oluşturulmuş ve D1 ve D2 olarak kodlanmıştır. Reçetelerin Seger değerleri önceki kompozisyonlar olan C1, C2 ve C3' ün Seger değerleriyle karşılaştırmalı olarak Tablo 9'da sunulmuştur. Reçetelerin (D1 ve D2) hammadde içerikleri Tablo 10'da verilmiştir.

**Tablo 10.** D1 ve D2 bünyelerinin hammadde içerikleri (ağ. %) (raw materials composition of D1 and D2 bodies)

Reçeteler	Hammaddeler (ağ.%)				
	Killer	Kaolen-1	Kaolen-2	Na-Feldispat	Kuvars
Standart	11	46	2	23	18
D1	8,5	36	14,5	21,5	19,5
D2	10	22	28	19	21

Tablo 9'da sunulan verilerden görüldüğü üzere SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve bu oksitlerin toplamı olan SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerleri, standart bünyeye kaolen-2 ilavesinin kütlece yapıldığı durumda (C1, C2 ve C3) sabit

tutulamazken Seger formülasyonu ile D1 ve D2 bünyelerinde bu değerlerin sabit kalması sağlanmıştır. Bir başka deyişle, D1 ve D2 kompozisyonları sırasıyla ağırlıkça %14,5 ve %28 oranlarında olmak üzere farklı kaolen-2 (Tablo 10) içeriğine sahip olmalarına rağmen SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarları eşittir. 1250°C'de püsim sonrasında D1 ve D2 reçetelerinin deformasyon değerlerinin C1 ve C2' ye oranla daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Tablo 11). D1 reçetesi C1'e göre daha fazla kaolen-2 içeriyor olmasına rağmen deformasyon değeri C1'den daha düşüktür. Bu durum sisteme yapılan kaolen ilavesi yoluyla değişen alkali bileşiminin yanı sıra diğer oksitlerin miktarlarının da deformasyon üzerinde etkili olduğunu açıkça göstermektedir. Camsı fazdaki SiO<sub>2</sub> seviyesinin yükselmesiyle birlikte camsı faz viskozitesinde önemli bir artış meydana gelir [15]. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cam yapısını modifiye edici bir oksittir. Alüminyum-oksijen tetrahedrası 4 adet köprüleyici oksijenden dolayı -1 negatif yüke sahiptir. Bu nedenle bir adet katyonun tetrahedral yapıya girerek bölgesel nötr yük dengesini sağlamasına ihtiyaç duyulmaktadır. Alüminyum oksit tetrahedral başına 1,5 adet oksijen sağlar; bu nedenle tam kenetlenmiş bir yapı için gerekli olan tetrahedra başına 2 oksijen gereksinimi sistemdeki mevcut alkali oksitler tarafından sağlanır. R<sub>2</sub>O bileşenlerinin oksijeni alüminyum-oksijen tetrahedrasının oluşumu için harcadığından, köprü yıkıcı işlevlerini yerine getiremezler. Böylelikle sisteme eklenen her bir alüminyum iyonu, yapıdan köprü yıkıcı oksijenleri uzaklaştırıcı olarak görev yapar [16]. Bu açıdan bakıldığında, camsı fazdaki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemdeki köprü yıkıcı oksijenlerin işlevlerini engelleyici rol oynamakta; camsı fazın sürekliliğine olumlu yönde katkı sağlamaktadır. Bu nedenle Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' nın camsı faz viskozitesini artırdığı düşünülebilir. Dolayısıyla C1 ve C2 reçetelerinde sistemde kaolen-2 miktarı artırılırken bu oksitlerin toplamının (SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) azaltılması camsı fazın viskozitesini de azaltmıştır. Buna karşın D1 ve D2 reçetelerinde sisteme kaolen-2 ilave edilirken SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarları sabit tutularak böylece sistemin piropplastik deformasyon miktarının artması önlenmiştir. Bu nedenle bu reçetelerin piropplastik deformasyon değerleri C1 ve C2 reçetelerinden daha düşüktür. D1 ve D2 reçetelerin



düşük piroplastik deformasyona sahip olması müllit içeriğine bağlı olarak da değerlendirilmiştir. Tablo 12'de Seger yaklaşımıyla hazırlanan D1 ve D2 reçetelerinin müllit miktarlarının C1 ve C2' ye göre daha yüksek olduğu ve C3 ile aynı olduğu görülmektedir. Müllit kristallerinin temel reaktantları olan SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarları D1 ve D2 reçetelerinde C1 ve C2'den daha yüksek olması müllit kristallerinin miktarı arttırmış ve buna bağlı olarak daha düşük piroplastik deformasyon gözlenmiştir. 1250°C'de pişirildiğinde piroplastik deformasyon değeri 27 mm gibi düşük bir değerde olan D1 reçetesi su emme değeri %0 olduğu için bünyenin deformasyon davranışını daha da azaltmak üzere D1 bünyesi 1240°C'de pişirilmiştir. Böylece su emme değeri %0,2 olan, sağlık gereçleri standartlarına (TS-EN 997) uygun ve aynı zamanda daha düşük deformasyona (24 mm) sahip bünye elde edilmiştir. Ayrıca D1 reçetesinin kalınlık alma özelliği iyileştirilmiştir.

**Tablo 11.** D1 ve D2 bünyelerinin karakterizasyon sonuçları (Characterisation results of D1 and D2 bodies)

	K6	D1	D2
Kalınlık alma (mm)	6,27	7,05	7,62
Deformasyon (mm)	26	27	28
Su emme (%)	0,26±0,04	0,00±0,01	0,00±0,01
Pişme küçülmesi (%)	10,40±0,35	10,42±0,26	10,42±0,43

**Tablo 12.** 1250°C'de pişirilen bünyelerin MAUD yöntemi ile belirlenen faz içerikleri (Phases analysis of fired bodies at 1250 °C by MAUD)

(% ağırlıkça) Bünyeler	Camsı faz (%ağ.)	Müllit (%ağ.)	Kalıntı Kuvars (%ağ.)
K6	48±0,7	28±0,3	24±0,4
D1	50±0,6	26±0,2	24±0,2
D2	52±0,5	25±0,4	23±0,3

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışma sonucunda, kaolen hammaddesinin piroplastik deformasyon üzerindeki etkisi, camsı faz kompozisyonu ve miktarına bağlı olarak incelenmiştir. Reçetede toplam kaolen içeriği değiştirilmeden kaolen türü ve miktarları modifiye edilerek standart bünyenin kalınlık alma özelliği ve dolayısıyla endüstriyel olarak üretim verimi iyileştirilmiştir. Sisteme eklenen Kaolen-2 miktarının artışına bağlı olarak, toplam alkali oksit içeriğinin yüksek olmasından dolayı standart reçeteye göre camsı faz miktarı artmaktadır. Bir diğer dikkat çekici sonuç ise C2 ve C3 bünyelerinde kristal faz ve camsı faz miktarları eşit olmasına rağmen piroplastik deformasyonlarının oldukça farklı olmasıdır. Bu durum, piroplastik deformasyon üzerinde camsı faz kompozisyonunun da etkili olduğunu kanıtlamaktadır. Seger yaklaşımıyla sistemi oluşturan oksitler molce

kontrol edilebildiğinden, bu yaklaşımla sağlık gereçleri bünyesinde kaolen türü ve miktarlarının modifiye edilmesiyle bünyenin fiziksel özelliklerin de kontrol edilebileceği ortaya çıkartılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, Seger yaklaşımıyla toplam kaolen miktarı değiştirilmeden iki farklı tür kaolenin miktarları arasındaki oranın değiştirilmesiyle standart bünyeye göre kalınlık alma özelliği daha iyi, piroplastik deformasyon direnci daha yüksek, su emme değeri %0,2 olan sağlık gereci bünyesinin başarıyla oluşturulabileceğini göstermiştir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Fortuna, D., **Sanitaryware**, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.P.A., 55-61, 2000.
- Andreev, D. V., Zakharov, A., I, "Comprehensive method of studying and predicting the deformation of ceramic products during sintering", **Refractories and Industrial Ceramics**, 54, 5, 2014.
- Tunçel, D.Y., **Seramik sağlık gereçleri bünyelerinin piroplastik deformasyonunun azaltılması**, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, 2012.
- Miura, M., Shimadzu, T., Shin, H., Ishida, E.H., "Evaluation of softening deformation behaviour in porcelain bodies during firing", **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, 20, 2, 1999.
- Özel, E., Tunçel, D.Y., Kara, M. K., "Sert hammadde tane boyutunun sağlık gereçleri porseleninin fiziksel özelliklerine etkisi", **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, Cilt 26, No 2, 299-306, 2011.
- Reyes Lopez, S. Y., Rodriguez, J. S., "Microstructural characterization of sanitaryware by infrared and raman spectroscopy, the role of vitreous matrix on properties", **Journal of Ceramic Processing Research**, Cilt 16, No 1, 162-168, 2015.
- Tunçel, D. Y., Özel E., "Evaluation of pyroplastic deformation in sanitaryware porcelain bodies", **Ceramics International**, 38, 1399-1407, 2012.
- Galos, K. "Influence of mineralogical composition of applied ball clays on properties of porcelain tiles", **Ceramics International**, 37, 851-861, 2011.
- Bernardin, A. M. ve Darlei Souza de Medeiros, Riella, H.G., "Pyroplasticity in porcelain tiles", **Materials Science and Engineering**, A 427, 316-319, 2006.
- Raimondo M., Zanelli C., Guarini G., Dondi M., Fabbri R., Cortesi T., "Process of pyroplastic shaping for special-purpose porcelain stoneware tiles", **Ceramics International**, 35, 1975-1984, 2009.
- J. Martin-Marquez, J.Ma. Rincon, M. Romero, Mullite development on firing in porcelain

- stoneware bodies, **Journal of the European Ceramic Society**, 30, 1599–1607, 2010.
12. Bakr, I.M., “Densification behaviour, phase transformations, microstructure and mechanical properties of fired Egyptian kaolins”, **Applied Clay Science**, 52, 333-337, 2011.
  13. Dondi, M., Iglesias, C., Dominguez, E., Guarini, G., Raimando, M., “The effect of kaolin properties on their behaviour in ceramic processing as illustrated by a range of kaolins from the Santa Cruz and Chubut Provinces, Patagoni (Argentina)”, **Applied Clay Science**, 40, 143-158, 2008.
  14. De Noni, Jr., A., Hotza, D., Soler, VC., Vilches E.S., ”Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelaintile”, **Journal of European Ceramic Society**, 20, 2629-2637, 2008.
  15. Rambaldi, E., Carty, W.M., Tucci, A., Esposito, L., “Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of porcelain stoneware tile body”, **Ceramics International**, 33, 727-733,2007.
  16. Shelby, J.E. , **Introduction to Glass Science and Technology**, 2nd Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2005.