



Yer Karosu Uygulamaları İçin Konya Bölgesinden (Türkiye) Temin Edilen Kil Minerallerinin Zenginleştirilmesi ve Karakterizasyonuna Genel Bir Bakış

An Overview of Enrichment and Characterization of Clay Minerals Obtained From Konya Region (Türkiye) For Applications in Floor Tile

Emre AKDOĞAN¹ , Yunus BÜYÜKTEPE² , Nihan ERCİOĞLU AKDOĞAN^{3,*} 

¹ Kimya Bölümü, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, **Orcid:** 0000-0003-1505-9323

² Kimya Bölümü, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, **Orcid:** 0000-0003-0495-7873

³ Seranit Seramik Fabrikası, ARGE Merkezi, Eskişehir, Türkiye, **Orcid:** 0000-0002-1528-9914

Araştırma Makalesi

Gönderilme Tarihi : 10/04/2023

Kabul Tarihi : 22/06/2023

Anahtar Kelimeler

Kil
Seramik
Sürdürülebilirlik
Zenginleştirme

Research Paper

Received Date : 10/04/2023

Accepted Date : 22/06/2023

Keywords

Ceramic
Clay
Enrichment
Sustainability

Özet

Doğada bulunan kil minerallerinin, fizikokimyasal özelliklerinin tespit edilmesinden sonra saflaştırılarak ve işlenerek kullanım alanları geliştirilebilmektedir. Kil minerallerinin türü, kimyasal bileşimi ve oranı bir kilin kalitesini belirlemektedir. Bu sebeple, killerin yapılarında bulunan safsızlıklardan dolayı bir zenginleştirme işlemi ile temizlenmesi gerekmektedir. Buradan yola çıkarak bu çalışmada, ülkemizde farklı kalitelerde bulunan bu doğal kaynakların daha iyi değerlendirilmesi ve ülke ekonomisine daha çok katkısı olacak şekilde kullanılması amaçlanmıştır. Temin edilen kil numunelerine uygun saflaştırma prosesleri uygulanmıştır. Zenginleştirilen killerin harmanlama işlemi sonrasında seramik üretimde kullanılan angop reçetesinde alternatif hammadde olarak kullanımının uygunluğu araştırılmıştır. Saflaştırılan kil numunelerinin X-Işını Kırınım yöntemi ile hammadde içeriğindeki elementlerin kantitatif analizi yapılarak kimyasal içerikleri tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, pişirim sonrası angop içerisinde oluşan fazların tespiti için X-Işınları Diffraktometresi kullanılarak malzemelerin kristalografik özellikleri incelenmiştir. Optik dilatometre cihazı ile killerin termal davranışları incelenmiştir. Zenginleştirilmiş killerin kullanıldığı angop reçetelerinin ısı genleşme analizi ile boyutsal değişimlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçümü gerçekleştirilmiştir. Seramik endüstrisinde, angop reçetesi içerisinde alternatif hammadde olarak kullanımı uygun bulunmuştur.

Abstract

Natural clay minerals usage areas can be developed by purifying and processing. The quality of clay is determined by its type, chemical composition, and minerals ratio. Therefore, the impurities in clays need to be removed from the clays via enrichment processes. In this study, we aimed at making better use of these natural resources, possessing different qualities in our country, and using them in a way that will contribute more to the country's economy. Appropriate purification processes were applied to the clay samples to enrich. The suitability of the enriched clays as alternative raw materials in the engobe recipe for ceramic production after the blending process was investigated. The chemical contents of the enriched clay samples were characterized using X-Ray Diffraction method. In addition, the crystallographic properties of the materials were investigated by using X-Ray Diffractometry to detect the phases formed in engobe recipes after firing. The thermal behavior of the clays was investigated using an optical dilatometer. The thermal expansion analysis of engobe recipes using the enriched clays and the measurement of dimensional changes as a function of temperature were carried out. The enriched clays are considered highly promising materials for use in engobe recipes in the ceramic industry.

1. Giriş

Angop, kil temelli olup sır ile bünye arasına uygulanarak, uygulama şekline göre seramik ürünün yüzeyinin rengini değiştiren, ürüne bazı dekoratif değerler

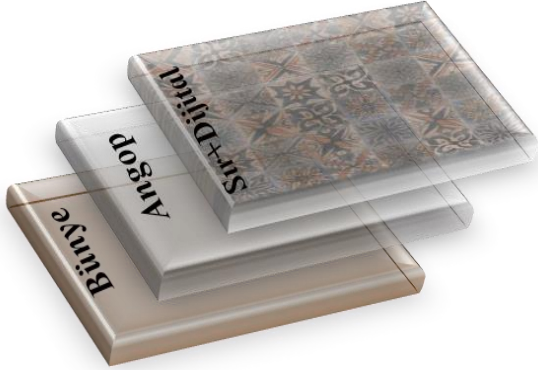
katan bir kil tabakası olarak tanımlanan seramik çamurudur [1, 2]. Şekil 1'de seramiğin tabakalı yapısı gösterilmiştir.

Ürünün nihai rengini belirleyen en önemli faktörlerden biridir [2, 3]. Sır ile bünye arasına uygulanan angobun, en temel faydalarından biri de su geçirgenliğini azaltmaktır. Ayrıca birçok seramik hatasının önüne geçmek için de kullanılmaktadır. Bünye renginin kapatılmasında önemli

* Sorumlu Yazar (Corresponding Author): nihanercioglu@gmail.com



bir görev üstlenir [2]. Isıl genleşme katsayısının ayarlanmasında kullanılarak, sır ile bünye arasında genleşmeden dolayı oluşacak deformasyonların önlenmesini sağlar [4, 5, 6].



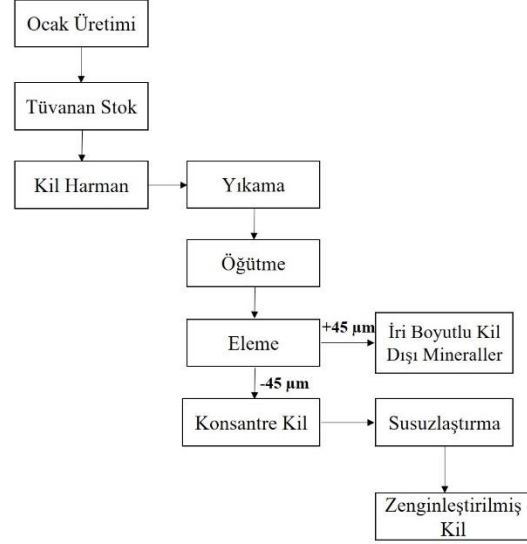
Şekil 1. Seramik karonun tabakalı yapısı

Angop hazırlanmasında, farklı yapılardaki kil ve kaolinler, feldspat, frit, nefelin, kuvars gibi çeşitli malzemeler kullanılmaktadır [1, 7, 8]. Angopların bileşimindeki en yüksek oranı kil oluşturur ve bunların kimyasal ve mineralojik yapısı büyük önem arz etmektedir [8]. Kil mineralleri temelinde alüminyum hidrosilikat yapılarıdır [9, 10].

Bazı kil minerallerinde alüminyum bileşeninin yerini tamamen veya kısmen demir (Fe) veya magnezyum (Mg) alır [11, 12]. Alkali mineraller veya alkali metaller kil minerallerinin temel bileşenleri olarak yapıda bulunurlar. Bazı killeri tek bir kil mineralinden ibaretken, çoğu birkaç mineralin karışımı halinde bulunmaktadır [11, 13, 14]. Killer içinde kil minerallerine ilâveten kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineralleri «kil olmayan malzeme» bulundurabilirler. Birçok kil minerali de yapısı içinde organik maddeleri ve suda çözünebilir tuzları ihtiva ederler [15, 16, 9]. Dünyada üretilen farklı özellikteki kil minerallerinin %70 ile %75'i seramik endüstrisinde farklı alanlarda kullanılmaktadır [17, 18]. Seramikte kullanılan killeri çoğunlukla kaolin esaslı alümina oranları yüksek killeri olup; su emme, pişme rengi, kuruma ve pişmede büzülme miktarı, camlaşma sıcaklığı değerleri, basınç dayanımları gibi özellikleri tane boyutlarına göre değişmektedir [17, 18]. Maden ocaklarında üretilen killeri, istenilen tane boyutunda ve homojenlikte elde edilmiş olsalar bile, genellikle bünyelerinde birtakım safsızlıkları bulundurmaktadırlar. Bunların yanı sıra, kil içerisinde istenilenden fazla miktarlarda kuvars ve feldspat minerallerinin yanı sıra mika, titan, demir oksit ve suda çözünen sülfatlı istenmeyen minerallerde yapı içerisinde bulunabilmektedir [21, 22, 23, 24]. Bu sebeple, istenmeyen safsızlıkların yapıda bulunması veya istenilenden daha fazla oranda bulunmasından kaynaklı olarak killeri

zenginleştirilmesi teknolojik bir zorunluluk haline gelmiştir [19, 20].

Killerin zenginleştirilmesi işlemi Şekil 2'de gösterilen kademelerden oluşmaktadır.



Şekil 2. Killerin zenginleştirilmesi işleminin iş akış şeması

Zenginleştirme aşamalarındaki basamaklar şu kademelerden oluşmaktadır [21, 22, 23]:

- Ön zenginleştirme; renklendirme yapan metal oksitli damarları gözle ayırt ederek ve manyetik parçaları mıknatıs yardımı uzaklaştırılmasının sağlanması,
- Boyut küçültme; ocaktan alınan killeri 3 ila 5 cm iriliğe indirilmesi amacıyla boyut küçültme işlemlerinin yapılması,
- Harmanlama; ocaktan üretilen ve değişik damarlardan alınan killeri birlikte harmanlanarak homojenleştirilmesi,
- Zenginleştirme; istenilen irilikte ve harmanlanmış killeri su ile yıkılarak mekanik dağıtma ile açılması işlemlerini kapsamaktadır.

Ülkemizdeki işletilebilir kil rezervleri 40 milyon tondan fazla olup üretim kapasiteleri 900.000 ton/yıl olmasına rağmen ülkemizdeki kil potansiyeli bazı endüstriyel kullanımlar için kaliteli kil üretimini karşılayamamaktadır [19]. Bu sebeple gerekli miktar, ithalat yolu ile karşılanmaya çalışılmaktadır. Buradan yola çıkılarak bu çalışmada, düşük maliyetli killeri zenginleştirilmesi ile ürüne katma değer kazandırılması amaçlanmıştır. Elde edilen zenginleştirilmiş killeri; alternatif hammadde olarak, ithal edilen angop kili yerine yer karosu angop reçetesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bunun yanı sıra, geliştirilen angop yüzeylerin renk, geçirgenlik ve yapı-özellik davranışı incelenmiş olup aynı zamanda bu özellikleri etkileyen parametreler açıklanmıştır.

2. Malzeme ve Yöntem

Konya'da bulunan Tokluoğlu Madencilik firmasından, saflaştırılmak üzere iki adet kumlu kil (K173 ve K251) ve kuvarsit numuneleri tedarik edilmiştir. Standart yer karosu angop reçetesinde kullanılan kil (MT500), Almanya'da bulunan Stephan Schmidt gruppe firmasından tedarik edilmektedir. Geliştirilen angop reçetelerinin reolojik özelliklerinin kontrol altında tutulmasını sağlayan reolojik ajanlardan sodyum tripolifosfat (STTP) Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş. firmasından, karboksimetil selüloz (CMC) Lamberti Kimya San. ve Tic. Firmasından satın alma yolu ile tedarik edilmiştir. Angop hazırlama aşamasında değirmenlerin içerisine ilave edilen su; seramik firmasının atık su arıtma tesisinden sağlanmıştır.

2.1. Killerin Zenginleştirilmesi

Killerin zenginleştirilmesi işlemi için kumlu yapıdaki kil numuneleriyle kuvarsit harmanlanarak reçeteler oluşturulmuştur. Hazırlanan reçeteler Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1. Kil reçeteleri

Kil Reçeteleri	K173	K251	Kuvarsit
ECR311	60	20	20
ECR983	45	40	15
ECR441	40	40	10
ECR271	20	70	10

Killerin zenginleştirilmesi genellikle kilin su ile yıkanması ve mekaniksel olarak dağıtılarak boyutsal sınıflandırılması temelinde gerçekleştirilmektedir. Bu kapsamda, kil ve kuvarsit numunelerinden oluşturulan reçeteler, her biri alümina bilyeli 5 kg'lık değirmenlerin içerisine alınarak zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için toplam kil kütlelerine göre %55 su ile 300 rpm'de karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Değirmen öğütme süresini optimize etmek için; 1,5 saat, 3,5 saat ve 7 saat öğütme sürelerinde denemeler yapılmıştır. Reçeteler öğütüldükten sonra, ikinci aşama olarak sıvısı ve katısı birlikte bulunan çamur karışımları 45 µm (No. 325) Retsch markalı, eleklerden geçirilerek iri boyutlu kuvars taşı ve organik maddelerden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elekten geçen küçük boyutlu kil tanecikleri çöktürülmüş ve suda çözünen safsızlıklardan ayrılarak killerin zenginleştirilmesi işlemi gerçekleştirilmiştir.

2.2. Tane Boyut Dağılımı

X-ışınları Sedigrafı Yöntemiyle tabakalı yapıya sahip zenginleştirilmiş killerin tane boyut dağılımları analiz edilmiştir. Ölçümlerde, Micromeritics marka SediGraph III Plus model cihaz kullanılmıştır. Bu yöntemle, dar ve yatay bir X-ışını tabancası kullanarak, sıvı içerisindeki partiküllerinin bağıl kütle konsantrasyonunu X-ışınının şiddetini ölçerek belirlenmiştir. Homojen dağıtılmış katı ve sıvı karışımı ölçüm hücresine konularak katı partiküllerin bir miktar X-ışını enerjisini absorplaması sağlanmıştır. X-ışını tarama yaparken karıştırma işlemi durdurularak tanelerin çökmesine izin verilmiştir. Bu sayede tanelerin çökme hızı, viskozitesi ve yoğunluğu bilinen bir ortamda Stokes kanununa uyarlanarak tane partikül boyutları belirlenmiştir. Sedigrafı ile numunelerin, 0.1-300 mikrometre arası tane boyutları ölçülmüştür. Ölçüm sonucunda, d(0,1), d(0,50) ve d(0,9) değerleri ile kümülatif kütle yüzde değerleri tespit edilebilmiş ve tane boyut dağılımı grafiği elde edilmiştir.

2.3. Kimyasal ve Minerolojik Analiz

X-ışını Kırınım (XRF) analizi Rigaku marka ZSX Primus model XRF cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bor-uranyum aralığındaki elementlerin analizleri, zenginleştirilmiş kil numunelerinin matrisine bağlı olarak; ppt% konsantrasyon mertebesinde, tahribatsız ve hızlı bir şekilde ölçülmüştür. Kaba tane boyutlu numuneler tungsten halkalı öğütücü yardımı ile ~63µm altına gelecek şekilde öğütülmüştür. Öğütme sonrası numuneler ~105±5°C etüvde 4 saat kurutulmak üzere bekletilmiştir. Kurutulmuş numunelerin ~1000°C'de kızdırma kaybına bakılmıştır.

X-ışınları Difraksiyonu (XRD) yöntemi ile zenginleştirilmiş kil numunelerinin yapıları incelenmiş ve içeriğindeki fazlar tespit edilmiştir. Numuneler uygun metoda göre hazırlanıp Rigaku marka Miniflex 600 model XRD cihazı kullanılarak standart tarama aralığında ($2\theta=5^\circ-70^\circ$) ölçümü yapılmıştır.

2.4. Isı Mikroskobu ile Ergime Davranışı Tayini

Zenginleştirilmiş killerin ısı mikroskobu ile ergime davranışları analiz edilmiştir. Ergime davranışları Misura ODHT HSM 1600-80 marka ısı mikroskobuyla belirlenmiştir. Numunelerin ergime davranışının ölçümleri sonrasında, ergime davranışı ve karakteristik sıcaklık noktaları (sinterleme, yumuşama, tam küre, yarı küre ve akma sıcaklığı) tespit edilmiştir. Toz numune doğrudan numune hazırlama aparatıyla yaklaşık 2x3 mm (çap x

yükseklik) ebatlarında şekillendirilerek silindirik hale getirilmiştir. Şekillendirilen numuneler alümina altlık üzerinde cihaza yerleştirilerek analizleri yapılmıştır.

2.5. Yer Karosu Angop Uygulaması

Standart angop kili yerine kil reçeteleri ilave edilerek hazırlanan angoplar 30x30 cm² ham yer karosu üzerine 30-35 gram olacak şekilde uygulanmıştır. Sır/angop çekme aleti vasıtası ile angobun karo yüzeyine uygulanması işlemi gerçekleştirilmiştir. Uygulama yapılan numuneler etüvde tamamen kuruyana kadar bekletilmiştir. Kuruyan ham karo, yer karosu fırın rejiminde (1205°C-52dk) pişirilmiştir.

2.6. Isıl Genleşme Katsayısı Tayini

Zenginleştirilmiş kil numuneleriyle geliştirilen angop reçetelerinin ısıl genleşme ölçümleri Netzsch marka 402PC model dilatometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Dilatometre ölçümünde, malzemenin ısı karşısında gösterdiği boyut değişimi hesaplanmıştır. Pişmiş numuneler, ~25 ila 50 mm uzunluğunda ve ~5 mm genişliğinde, ~5 mm kalınlığında ölçüm boyutuna getirilmiştir. ~105°C±5 sıcaklığında etüvde numuneler tamamen kuru oluncaya kadar tutulmuştur (iki tartım arasındaki fark ~%0,1 oluncaya kadar etüvde bekletilmiştir). Numuneler oda sıcaklığında bekletilerek kararlı hale gelmesi sağlanmıştır. Numuneler için ısıtma hızı 10°C/dk ile 700°C'ye kadar olan standart bir pişme periyodu uygulanmıştır. Termal genleşme değerleri doğrusal genleşme katsayısı (α) cinsinden verilmiş olup ~50°C ila 650°C arasında 50°C'de bir boyutsal değişim verileri hesaplanmıştır.

2.7. Küçük Renk Farklılıkları ve Geçirgenlik Analizi

Angop numunelerinin renk farklılıkları TS EN ISO 10545-16 standardına göre ölçülmüştür. Bu metot, angop numunesinin hem kendi rengini hem de diğer numunelerin birbirine göre küçük renk farklılıklarını tayin etmek için kullanılmıştır. Ölçülecek numune (referans) yüzeyi seçilir, test edilecek yere renk ölçüm cihazı koyulur. Yüzeyin ışık almaması sağlanır. Numune yüzeyinden iki ölçüm yapılarak kaydedilir. CIE tarafından kabul görmüş en yaygın ölçüm yöntemi L*a*b* değerlerinin tespitidir. L; yüzeyin beyazlık (-L) ve koyuluk (+L) değerini, a; kırmızılık (+a) ve yeşillik (-a) değerini ve b ise; sarılık (+b) ve mavilik (-b) değerlerinin ölçülmesini sağlamıştır.

Angopların geçirgenlik testleri için yüzeyin üzerinde herhangi bir kısım işaretlenerek L, a, b değerleri ölçülür.

Ölçüm sonrası angoplular on beş dakika boyunca suyun içerisinde bekletilerek su emmesi sağlanır. Sürenin sonunda, işaretli nokta üzerinden tekrar renk ölçümü yapılarak aradaki fark hesaplanır. Bu farkın fabrika standartlarına göre 2,5 değerinin altında olması beklenir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Tane Boyut Dağılımı Analizi

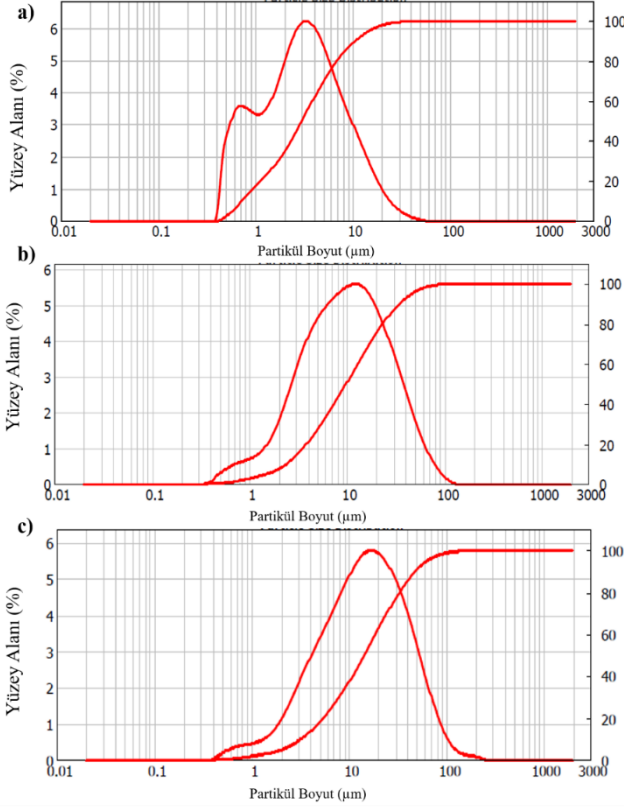
Farklı öğütme sürelerinde hazırlanan numunelerin tane boyut dağılımları incelenmiştir. Öncelikle en uzun öğütme süresi olan 7 saat boyunca öğütme işlemine tabi tutulan zenginleştirilmiş kil numunelerinin lazer yöntemi ile elde edilen tane boyut analizi sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Zenginleştirilen killerin tane boyut dağılımları

	d(0,1) μm	d(0,5) μm	d(0,9) μm
ECR311	0,7	3	11,2
ECR983	0,7	3	10,6
ECR441	0,7	3	11,1

Tüm numunelerin tane boyut dağılımları incelendiğinde, tüm numunelerin tane boyut dağılımlarının %10'unun 0,7 μm 'nin altındayken, %50'sinin de 3 μm 'nin altında olduğu belirlenmiştir. Zenginleştirilmiş kil numunelerinin tane boyut dağılımlarının d(0,9) verileri karşılaştırıldığında ise en yüksek tane boyutuna sahip numunenin ECR271 kodlu kil reçetesi olduğu tespit edilmiştir. ECR271 kodlu numunenin tane boyut dağılımlarının %90'ının 12 μm altında olduğu görülmüştür. En düşük d(0,9) tane boyut dağılımına sahip numunenin ise ECR983 kodlu zenginleştirilmiş kil reçetesinin numunesi olduğu görülmüştür. Tüm kil numuneleri benzer tane boyut dağılıma sahip olup standart sapmaları $\pm 0,5 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır. 7 saat öğütme sonrası elde edilen çamur kurutulularak granül haline getirilmiştir. Granüler kil reçeteleri, 10x20 mm² ebatlarında preslenerek sinterleme sonrası deformasyon hareketini incelemek için yer karosu fırın rejiminde pişirilmiştir. Pişirim sonucunda numunelerin deformasyonu (konkav-konveks yönelmesi) incelenmiştir. Diğer numunelere kıyasla, ECR983 kodlu numunenin daha düz (yönelmesiz) çıktığı belirlenmiştir. Konkav ve konveks deformasyon hareketi yapmaması angop reçetesinde kullanımını mümkün kılmıştır. Bu sebeple, ECR983 kodlu denemenin 7 saat öğütme süresi haricinde 3,5 ve 1,5 saat süresince öğütüldükten sonra da tane boyut dağılımları incelenmiştir. Şekil 3'de R983 kodlu reçete için farklı öğütme sürelerinde tane boyut dağılımları gösterilmiştir. Öğütme süresinin azalması ile birlikte tane boyutları artış görülmüştür. Şekil 3.a'da 7 saat öğütülen R983 kodlu kil reçetesinin sonucu gösterilmektedir. Şekil 3.b'de sunulan

3,5 saatlik öğütme süresindeki R983 reçetesinin $d(0,1)$ değerinin $2,4 \mu\text{m}$, $d(0,5)$ değerinin $9,8 \mu\text{m}$ ve $d(0,9)$ değerinin $34,5 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Öğütme süresi 1,5 saat olan R983 reçetesinin ise $d(0,1)$, $d(0,5)$ ve $d(0,90)$ değerlerinin, sırasıyla $3,2 \mu\text{m}$, $14,3 \mu\text{m}$ ve $48,1 \mu\text{m}$ olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.c).



Şekil 3. Farklı öğütme sürelerinde ECR983 kodlu numunenin tane boyut dağılımları a) 7 saat öğütme süresi b) 3,5 saat öğütme süresi c) 1,5 saat öğütme süresi

3.2. Kimyasal Analiz

Tane boyut dağılımları analiz edilen çamurlar kurutulduktan sonra XRF analizleri karşılaştırılarak öğütme süresi tespit edilmiştir. Zenginleştirilmiş kil numunelerinin yarı kantitatif kimyasal analizi yapılarak standart yer karosu angop reçetesinde kullanılan MT500 killinin bileşenleri ile karşılaştırılmıştır. En fazla öğütme süresi olan 7 saat öğünmüş numunelerin değerleri Tablo 3'de verilmiştir. Zenginleştirilmiş kil numunelerinin kimyasal analiz sonuçları benzer özellik göstermektedir. Tüm kil numunelerinin alümina silikat esaslı yapılar oldukları tespit edilmiştir. Bunların yanı sıra; tüm kil numunelerinin, alkali mineraller veya alkali metaller esaslı bileşenleri dikkat çekmektedir. Tablo 3'de görüldüğü gibi Na_2O , K_2O , MgO gibi alkalilerin yapıda bulunduğu belirlenmiştir. MT500 kili hariç diğer numunelerin ateş zayıatları 6-7 arasında ölçülürken, MT500 kilinin ateş

zayıatı 11,61 olarak tespit edilmiştir. Diğer önemli fark ise, zenginleştirilmiş kil numunelerinde K_2O oranı $\sim 2,66 \pm 0,1$ iken, MT500 numunesinde bu oran 1,9 olarak kaydedilmiştir. Zenginleştirilmiş killerde K_2O oranının %40 daha fazla olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca, Fe_2O_3 oranları kıyaslandığında en düşük zenginleştirilmiş kil numunesinin ECR983 kodlu numune olduğu görülmektedir. Zenginleştirilmiş kil numunelerinin SiO_2 ve Al_2O_3 değerleri standart olarak kullanılan kil numunesinin değerlerine göre farklılık göstermektedir. SiO_2 miktarının düşürülmesi ve Al_2O_3 miktarının yükseltilmesi killerin saflaştırılması için ana hedefdir. İstenilen değerlerin öğütme süresinin değiştirilmesi ile uygun aralıklara getirilmesi gerekmektedir. Al_2O_3 oranları kıyaslandığında, en yüksek değere sahip numunenin ECR983 kodlu numune olduğu ve SiO_2 miktarının diğer zenginleştirilmiş kil numunelerinden az olduğu tespit edilmiştir. ECR983, ECR441 ve ECR271 kodlu numunelerde SO_3 bileşeninin uzaklaştırıldığı belirlenmiştir.

Tablo 3. 7 Saatlik Öğütme İle Zenginleştirilmiş Kil Reçetelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları

	R311	ECR983	ECR441	ECR271	MT500
SiO_2	63,63	63,89	64,98	66,48	60,83
Al_2O_3	21,9	22,95	20,93	20,49	21,64
K_2O	2,75	2,62	2,74	2,52	1,9
Fe_2O_3	1,41	1,3	1,48	1,72	1,01
TiO_2	1,11	0,94	1,08	1,02	1,48
Na_2O	0,93	0,69	0,81	0,56	0,66
MgO	0,52	0,49	0,43	0,54	0,51
CaO	0,3	0,25	0,29	0,35	0,28
P_2O_5	0,24	0,15	0,19	0,22	-
SO_3	0,08	-	-	-	0,09
A.Z	7,13	6,71	7,07	6,1	11,61

ECR983 kodlu numunenin kimyasal analiz sonuçları, öğütme süresinin optimize edilmesi için farklı öğütme sürelerinde (7, 3,5 ve 1,5 saat) öğütülmesi sonrasında XRF analizi gerçekleştirilmiştir. Tablo 4'de ise elde edilen sonuçlar paylaşılmıştır. SiO_2 ve Al_2O_3 değerleri karşılaştırıldığında, en düşük SiO_2 değerine 7 saatlik bir öğütmenin sonunda ulaşılrken, 3,5 saatlik öğütme sonrasında ise en yüksek Al_2O_3 değerine ulaşılmıştır. Bunun yanı sıra, kil minerali yapısındaki organik maddeler ve safsızlıklar çok küçük miktarlarda olsalar bile kilin mekanik özellikleri ve kararlılıkları üzerinde büyük etki yaratabildiğinden yapıdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu sebeple TiO_2 , SO_3 , MgO , CaO bileşenlerinin oranlarında da azalma olması beklenmiştir. Bu bileşenlerinde yapıda en az bulunduğu numune 7 saatlik öğütme süresine sahip olan numunenin olduğu tespit

edilmiştir. Ateş zaiyatları, 7 ve 3,5 saatlik öğünme süresine sahip numunelerde benzer değerlerde gözlenirken 1,5 saat öğünme süresinde ateş zaiyatının azaldığı tespit edilmiştir. Bunun sebebi, 1,5 saat öğünmüş numunenin granüllerinin daha iri olması ve sinterleme aşamasında daha küçük tane boyutuna sahip numunelere göre daha az ergime fazına geçmesidir.

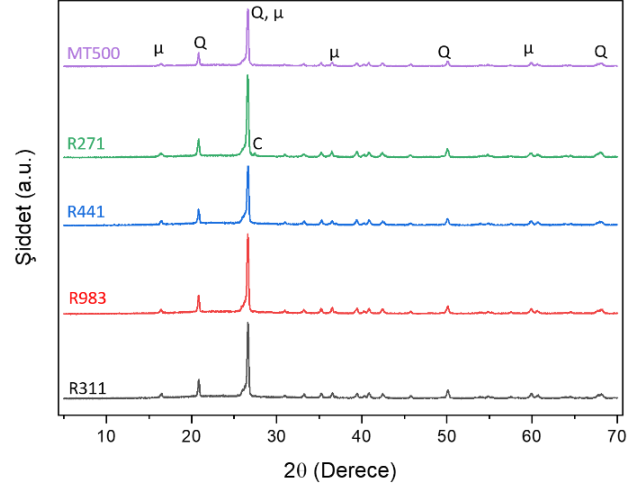
Tablo 4. ECR983 Kodlu Zenginleştirilmiş Kil Numunesinin Farklı Öğütme Sürelerindeki Kimyasal Analiz Sonuçları

Öğütme Süresi	7 Saat	3,5 Saat	1,5 Saat
Na ₂ O	0,69	0,68	0,41
MgO	0,49	0,58	0,50
Al ₂ O ₃	22,95	22,5	19,0
SiO ₂	63,89	63,23	68,98
P ₂ O ₅	0,15	0,19	0,22
SO ₃	-	-	0,02
K ₂ O	2,62	3,27	2,99
CaO	0,25	0,29	0,28
TiO ₂	0,94	1,08	0,95
Fe ₂ O ₃	1,30	1,45	1,42
A.Z.	6,71	6,74	5,17

3.3. Mineralojik Analiz

Zenginleştirilmiş kil numunelerinin, pişirim sonrasında oluşacak kristal yapılarının tespiti için XRD analizi yapılmıştır. Numunelerden elde edilen faz analizlerinin sonuçları Şekil 4'te gösterilmiştir. Bu analizler sonucunda tüm numunelerde baskın faz olarak, kuvars ve müllit fazlarının meydana geldiği görülmüştür. Yapılarda meydana gelen kuvars fazın oluşumunun iki nedenden dolayı ortaya çıktığı tespit edilmiştir. İlki XRF sonuçlarında tespit edildiği gibi ergitici hammaddelerin bulunması diğeri ise yapıdaki ince kuvars [10]. Kuvarın en yüksek pik şiddetine ulaştığı numunenin ECR311 numunesi olduğu belirlenmiştir. Zenginleştirmek için ECR311 kilinin içerisine ilave edilen kuvarsit, diğer killere ilave edilenlere kıyasla daha fazladır. Bunun yanı sıra, kimyasal analiz sonuçlarında da görüldüğü gibi ergiticilerin oranı en fazla olan zenginleştirilmiş kil numunesidir. Bu sebeple, ECR311 numunesinin içerisinde oluşan camsı faz yoğunluğu diğer zenginleştirilmiş kil numunelerinden fazladır. Bunun yanı sıra, yapı içerisinde en düşük kuvars pik şiddetine sahip olan zenginleştirilmiş kil numunesi ECR441'dir. Tüm numunelerde görülen ve sinterleme aşamasında düşük sıcaklıkta oluşan müllit kristalleri, iyi kristalleşmiş kaolinit yapısından müllit çekirdeklerinin birikmesiyle meydana gelmişlerdir. Müllit fazı yapılaraya yüksek mekanik dayanım ve düşük ısıl genleşme özelliklerini kazandırmıştır. Tüm numunelere

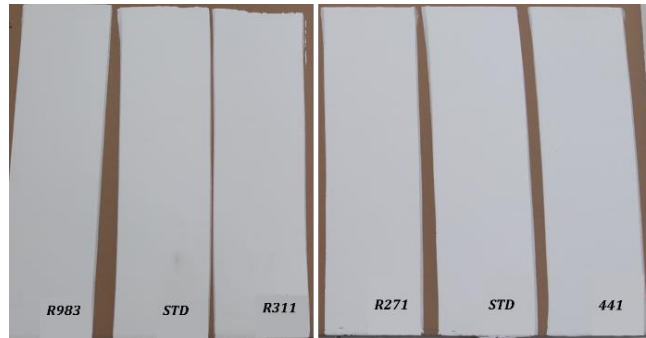
kıyasla R271 kodlu numunede $2\theta=26^\circ$ 'da karbon pikine rastlanmıştır. Yapıda karbon bulunması pişirim sonrasında siyah çekirdek (black core) oluşumuna neden olabileceği için istenmeyen bir durumdur.



Şekil 4. Zenginleştirilmiş kil numunelerinin XRD grafikleri

3.4. Yer Karosu Angop Reçetesinin Uygulanması

Yer karosunun angop reçetesinde %5 oranında standart kil malzemesi bulunmaktadır. Zenginleştirilen killer, reçete çalışmalarında standart kil numunesine muadil olarak aynı oranda ilave edilmiştir. Hazırlanan angop numuneleri ham 30x30 cm2 ebatlarında yer karosu üzerine, angop çekme aleti vasıtası ile uygulanmıştır. Angoplar yüzey üzerine uygulandıktan sonra yer karosu fırın rejiminde (1205°C-52dk) pişirilmiştir. Denemelerin pişirim sonrası dijital fotoğrafları Şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5. Yer karolarının pişirim sonrası yüzey görüntüleri

Pişirim sonrası yüzeylerin renk değerlerinin tespiti ve geçirgenlik testleri yapılarak kaydedilmiştir. Tablo 5'de renk değerleri ve geçirgenlik ölçüm sonuçları verilmiştir. Renk ölçüm sonuçları incelendiğinde, benzer beyazlık değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Kırmızılık ve

yeşillik ölçümlerini gösteren 'a' değeri; standart angobun en yüksek ölçülmüştür. Bu da diğer angoplara göre yüzeyin daha kırmızı olduğunu ifade etmektedir. Sarılık/mavilik renk sonucu olan 'b' değeri en yüksek olan ölçüm R983 kodlu numunesine aittir. Bu değer diğer numunelere kıyasla daha sarı bir yüzey elde edildiğini göstermiştir. Sarılık ve yeşillik değeri dijital baskı sonrasında renk alımları için önemlidir [3]. Bu sebeple sarı yönde yüzey elde edilmesi avantaj sağlamıştır. ΔE sonuçları standart numuneye en yakın olan numuneler R311 ve R983 kodlu angop reçeteleridir.

Tablo 5. Angop Numunelerinin Yüzey Renk Ve Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları

	L	a	b	ΔE	Geçirgenlik
STD	91,21	0,24	4,46	-	2,48
R311	90,69	0,18	4,46	0,52	2,14
R983	90,88	0,11	4,91	0,57	2,33
R441	90,33	0,08	4,34	0,90	1,83
R271	90,14	0,04	4,43	1,08	1,75

3.5. Isı Mikroskobu ile Ergime Davranışı

Yer karosu angop numunesi ile zenginleştirilmiş kil numunelerinin ergime davranışları analiz edilmiştir. Sinterleme, yumuşama, tam küre, yarı küre ve akma sıcaklıkları tespit edilmiş olup ölçüm sonuçları Tablo 6'da verilmiştir. Numuneler sinterleme sıcaklığına geldiğinde sıcaklık değerleri artmış ve viskoz akış aktivasyon bariyeri aşılmıştır. Bu aşamada, numunelerin boyutu azalmış, ancak gerçek şekilde değişme olmamıştır.

Numunelerin sinterlenmesi tamamlanıncaya kadar, yüzey geriliminin etkisiyle cam taneleri birbirine yaklaşarak deforme olmuşlardır. Numunelerin belirgin bir akışkan camsı faza sahip olana kadar boyutunun değişmediği sıcaklık aralığı tespit edilerek bu sıcaklığa sinterleme sıcaklığı denilmiştir [10]. Sinterleme sıcaklık değerleri karşılaştırıldığında, R271 kodlu numunenin en yüksek sinterleme sıcaklığına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu reçetenin pişirimi için daha yüksek sıcaklıklar gerekeceği için üretimde kullanılması uygun bulunmamıştır. En düşük sinterleme sıcaklığına sahip numunenin R441 kodlu numune olduğu belirlenmiş olup diğer zenginleştirilmiş kil numuneleri ile geliştirilen reçetelerin sıcaklıkları da standart ile benzer değerlerde ölçülmüştür. Standart angop reçetesinin sinterleme sıcaklığının çok üzerinde olması beklenmemektedir. Pişirim esnasında yüzey hatalarının meydana gelmemesi ve su emme değerinin değişmemesi için benzer değer aralıklarında olması istenmektedir [2, 5]. Yumuşama sıcaklıkları R983 ve R441 no'lu numunelerde tespit edilememiş olup standart angop, R311 ve R271 kodlu

numuneler için sırasıyla; 1298°C, 1480°C ve 1490°C olarak ölçülmüştür. Tam küre sıcaklıkları hiçbir numunede tespit edilmemiştir. Yarı küre sıcaklığı ve akma sıcaklığı standart angop için 1378°C ve 1400°C olarak belirlenmiştir.

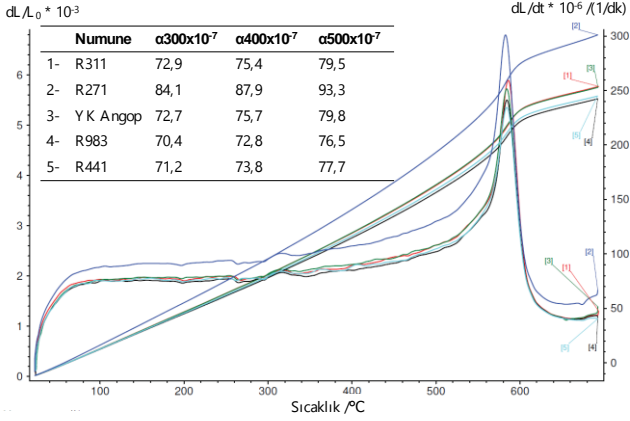
Tablo 6. Zenginleştirilmiş Kil Numunelerinin Ergime Davranışları

	YKA	R311	R983	R441	R271
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	1138	1146	1158	1132	1176
Yumuşama Sıcaklığı (°C)	1298	1480	-	-	1490
Tam Küre Sıcaklığı (°C)	-	-	-	-	-
Yarı Küre Sıcaklığı (°C)	1378	-	-	-	-
Akma Sıcaklığı (°C)	1400	-	-	-	-

3.6. Isıl Genleşme Katsayısı Tayini

Gevrek özellikteki seramik malzemeler, ısı karşısında tekdüze olmayan boyutsal değişimler sonucu deformasyon özelliği gösterirler. Eğer bünye ve angop arasındaki genleşme farkı çok yüksek ise karolar kırılabilir veya sırtı yırtılabilir [6, 30]. Bu sebeple geliştirilecek olan angobun bünye ile dengede ısı genleşme katsayısına sahip olması gerekmektedir. Numunelerin ısı karşısında gösterdiği boyut değişimleri (dL/L0) tespit edilmiş olup termal genleşme değerleri, doğrusal genleşme katsayısı (α) cinsinden hesaplanmıştır.

Hesaplanan değerler Şekil 6'da sunulmuştur. ECR271 kodlu angop numunesinin ısıl genleşme değeri 84-93 arasında olup diğer numunelere ve yer karosu angoba göre yüksektir. ECR271 kodlu numune hariç diğer zenginleştirilmiş kil numuneleri ilave edilerek geliştirilen angoplar, yer karosu angop ile benzer ısıl genleşme değerine sahip olup 70-79 değer aralıklarında ölçülmüştür.



Şekil 6. Isıl genişleme katsayılarının karşılaştırılması

4. Sonuçlar

Ticari olarak kullanılan killerin yerine zenginleştirilmiş killerin kullanılarak angop reçetelerinde kullanılması, projenin yenilikçi yönünü oluşturmuştur. Araştırmanın hem daha önce endüstriyel olarak denenmemiş olması hem de safsızlık içermeyen killerin maliyetlerindeki artış göz önüne alındığında kil rezervlerindeki azalmanın önüne geçilmesi açısından ekonomik olarak avantaj sağlayacağı düşünülmektedir. Ögütme süreleri optimize edilmiş olup 7 saat süresince öğütülen ECR983 kodlu numunenin SO_3 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 bileşenlerinin yapıdan yüksek oranda uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, Al_2O_3 oranı standart kil numunesine kıyasla ~%6,1 oranında artmıştır. ECR983 reçetesi ile geliştirilmiş, R983 angop numunesinin renk, geçirgenlik ve genişleme özelliklerinin üretim şartlarında uygulanabilir olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, zenginleştirilen killerin seramik endüstrisi için ucuz ve umut verici alternatif hammaddeler olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Teşekkür

2209-B üniversite öğrencileri sanayiye yönelik araştırma projeleri destekleme programı kapsamında TÜBİTAK tarafından 1139B412200338'nolu proje olarak desteklenmiştir.

Proje çalışmaları süresince finansal destek sağlayarak çalışmanın ortaya çıkmasını sağlayan Sinpaş Holding yönetim kuruluna ve Seranit Seramik Fabrikası yönetim kuruluna teşekkür ve saygılarımızı sunarız.

Etik Standartlar Beyanı

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar, bu makalede bildirilen çalışmayı etkilemiş gibi görünebilecek, bilinen rakip mali çıkarları veya kişisel ilişkileri olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkı Beyanı

Emre AKDOĞAN: Metodoloji (Fikrin oluşması), tasarımın yapılması, makalenin kontrol edilmesi

Yunus BÜYÜKTEPE: Veri düzenlemesi, elde edilen sonuçların değerlendirilmesi, makalenin kontrol edilmesi

Nihan ERCİOĞLU AKDOĞAN: Gerekli literatür taraması ve sonuçların değerlendirilmesi, Kullanılan malzeme ve ekipmanların temini, tasarımın yapılması, görselleştirme

Kaynaklar

- [1] El-Didamony, H., El-Fadaly, E., Amer, A. A., Abazeed, I. H. (2020). Synthesis and characterization of low cost nanosilica from sodium silicate solution and their applications in ceramic engobes. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 59(1), 31-43. DOI: 10.1016/j.bsecv.2019.06.004
- [2] Dal Bó, M., Bernardin, A. M., Hotza, D. (2014). Formulation of ceramic engobes with recycled glass using mixture design. *Journal of cleaner production*, 69, 243-249. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.01.088
- [3] Ercioğlu-Akdoğan, N., Ubay, E. (2022). Development of Metallic-Speck Textured Artistic Ceramic Glazes: Investigation of Surface Abrasion Properties. *International Journal of Natural and Applied Sciences*, 8(4), 722-735. DOI: 10.28979/jarnas.1134869
- [4] Tarhan, M., Tarhan, B. (2020). Development of waterproof engobe layer for ceramic wall tiles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Cilt. 140(2), 555-565. DOI: 10.1007/s10973-019-08893-3
- [5] Kashim, I.B., Jegede, F. I., Adelabu, O.S. (2020). Developing a Ceramic Base Engobe from locally available raw materials in Nigeria. *Ceramics Art and Perception*, 116, 146-149. DOI: 10.3316/informit.581367354853550
- [6] Ercioğlu-Akdoğan, N. (2022). Valorization of Ahlat Stone Wastes in the Production of Ceramic Tiles: Physical-Mechanical Properties. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 81(4), 141-148, DOI: 10.1080/0371750X.2022.2133013
- [7] Chin, C.L., Ahmad, Z.A. (2020). Optimization of ceramic tile properties from three Malaysian clays via

- statistical mixture design, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 45(1), 275-290. 2020. DOI: 10.1007/s13369-019-04150-9
- [8] Izzo, F., Ciotola, A., Guarino, V., Verde, M., De Bonis, A., Germinario, C., Morra, V. (2023). Focusing on red and black engobes in Roman pottery from Cumae (southern Italy): Pompeian Red Ware and Graue Platten ceramic productions. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 47, 103778. DOI: 10.1016/j.jasrep.2022.103778
- [9] Mukasa-Tebandeke, I. Z., Ssebuwufu, P. J. M., Nyanzi, S. A., Schumann, A., Nyakairu, G. W. A., Ntale, M. (2015). The elemental, mineralogical, IR, DTA and XRD analyses characterized clays and clay minerals of Central and Eastern Uganda. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 5, 67-86. DOI: 10.4236/ampc.2015.52010.
- [10] Ercioglu, N., Ubay E. (2021). An environmentally friendly process for preparing commercial ceramic foam composites based on frit/glass wastes. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8(3), 850-861. DOI: 10.1111/ijac.13683.
- [11] Valanciene, V., Siauciunas, R., Baltusnikaite, J. (2010). The influence of mineralogical composition on the colour of clay body. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(7), 1609-1617. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.017.
- [12] Dondi, M., Raimondo, M., Zanelli, C. (2014). Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. *Applied Clay Science*, 96, 91-109. DOI: 10.1016/j.clay.2014.01.013.
- [13] He, J., Garzanti, E., Dinis, P., Yang, S., Wang, H. (2020). Provenance versus weathering control on sediment composition in tropical monsoonal climate (South China)-1 Geochemistry and clay mineralogy. *Chemical Geology*, 558, s. 119860. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2020.119860.
- [14] Gkay, D. H., Rex, R. W. (1966). Formation damage in sandstones caused by clay dispersion and migration, *Clays and Clay Minerals* (355-366), Surrey: Pergamon Berkeley, California. DOI: 10.1016/B978-0-08-011908-3.50033-5
- [15] Becker, E., Jiusti, J., Minatto, F. D., Delavi, D. G. G., Montedo, O. R. K., Noni, A. D. (2017). Use of mechanically-activated kaolin to replace ball clay in engobe for a ceramic tile. *Cerâmica*, 63(367), 295-302. DOI: 10.1590/0366-69132017633672077.
- [16] Fiori, C., Fabbri, B., Donati, G., Venturi, I. (1989). Mineralogical composition of the clay bodies used in the Italian tile industry. *Applied Clay Science*, 4(5-6), 461-473. DOI: 10.1016/0169-1317(89)90023-9.
- [17] Bain, J. A., Highley, D. E. (1979). Regional appraisal of clay resources-a challenge to the clay mineralogist, *Developments in Sedimentology* (437-446), Surrey: Elsevier. DOI: 10.1016/S0070-4571(08)70741-6.
- [18] Murray, H. H. (1999). *Applied clay mineralogy today and tomorrow*, Clay minerals (39-49), Surrey: Cambridge University Press. DOI: 10.1180/000985599546055.
- [19] Ross, G. J. (1978). Relationships of specific surface area and clay content to shrink-swell potential of soils having different clay mineralogical compositions. *Canadian Journal of Soil Science*, 58(2), 159-166. DOI: 10.4141/cjss78-020.
- [20] Ahmed, M. M., Abadir, M. F., Yousef, A., El-Naggar, K. A. M. (2021). The use of aluminum slag waste in the preparation of roof tiles. *Materials Research Express*, 8(12), 125501. DOI: 10.1088/2053-1591/ac3bf7.
- [21] Nandi, V. S., Raupp-Pereira, F., Montedo, O. R. K., Oliveira, A. P. N. (2015). The use of ceramic sludge and recycled glass to obtain engobes for manufacturing ceramic tiles. *Journal of Cleaner Production*, 86, 461-470. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.08.091.
- [22] Martínez-García, C., Eliche-Quesada, D., Pérez-Villarejo, L., Iglesias-Godino, F. J., Corpas-Iglesias, F. A. (2012). Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry. *Journal of environmental management*, 95, S343-S348. DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.06.016.
- [23] Sanfeliu, T., Jordán, M. M. (2009). Geological and environmental management of ceramic clay quarries: a review. *Environmental geology*, 57, 1613-1618. DOI: 10.1007/s00254-008-1436-4.
- [24] Lei, L., Palacios, M., Plank, J., Jeknavorian, A. A. (2021). Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. *Cement and Concrete Research*, 149, 106564. DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106564.
- [25] Malayoğlu, U., Akar, A. (2006). Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranan Kriterlerin İrdelenmesi. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye, 21-22 Nisan, 125-132.
- [26] Erdemoğlu M., Birinci M. ve Uysal T. (2018). Kil minerallerinden alümina üretimi: güncel değerlendirmeler, *Politeknik Dergisi*, 21(2), 387-396. DOI: 10.2339/politeknik.386907

- [27] Kalpaklı, Y., Topal, A., Balkan A. (2022). Killer, Modifikasyon Yöntemleri ve Asit Aktivasyonu. Ankara: İksad Yayıncılık.
- [28] Moon, C.F. (1972). The microstructure of clay sediments. *Earth-Science Reviews*, 8(3), 303-321. DOI: 10.1016/0012-8252(72)90112-2.
- [29] Pavlova, I. A., Sapozhnikova, M., Farafontova, E. P. (2021). The use of overburden clay in ceramic production, *Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena*, 316, (1044-1049). DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.316.1044.
- [30] Ercioğlu-Akdoğan, N., Ubay, E. (2022). Evaluation of Sugar Industry Waste in Production of Suitable for Double-Fired Wall Tile. *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5(2), 66-74. DOI: 10.53410/koufbd.1132963.