

Alternatif bir ergitici olarak mikrogranitin sırlı porselen karo bünyelerde kullanım olanaklarının araştırılması

Kağan KAYACI*, **Mustafa ERDOĞAN**

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Seramik karolar, içinde yaşadığımız konutlarda yer ve duvar yüzeylerinde kaplama malzemesi olarak kullanılan inorganik malzeme içerikli ürünlerdir. Seramik karolar gelişen teknoloji ile sırlı-sırsız, duvar-yer-granit (porselen), iç-dış mekan olmak üzere çeşitli sınıflarda üretilmektedir. Bu çalışmada Bilecik-Karaköy civarındaki mikrogranitin atritör değirmende farklı sürelerde öğütülmüş halinin sırlı porselen bünyelere katılarak kullanım olanakları araştırılmıştır. Bilindiği üzere mikrogranitler ana olarak alkali feldspat, plajioklas ve kuvars minerallerinden oluşmaktadır. Holokristalen dokuda, orta kaba taneli, açık bej, gri ve beyaz renk tonlarında bulunabilen derinlik kayalarındırlar. İlk olarak mikrogranit hammaddesi laboratuvar tipi jet değirmende 20 dak. öğütülmüş, daha sonra bu çamur laboratuvar tipi atritör değirmende 270 dak. öğütülerek etüvde kurutulularak toz haline getirilmiştir. 270 dak. öğütülerek hazırlanmış malzeme standart sırlı granit porselen bünye içerisine %8, %12, %16 ve %20 katılarak bünyelerin endüstriyel rulolu fırınlarda 1200°C-49 dak. pişirimleri yapılmıştır. Pişirim sonrası bünyelerin, bulk yoğunluk, pişme küçülmesi (%), su emme (%), pişmiş mukavemet (N/mm^2) ve Renk L, a ve b değerleri belirlenmiş standart bünye ile mukayeseleri yapılmıştır. Bünyelerin termal davranışları DTA-TG (Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetri) analizi, Faz analizleri ise XRD (X-ray Difraktometre) ile belirlenmiştir. Tüm bünyelerin mikroyapısal incelemeleri SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile yapılmıştır. Sonuç olarak çok ince öğütülerek bünyelerde kullanılan mikrogranit malzemesinin çok iyi bir ergitici malzeme olduğu ve bünye içerisinde kullanılan diğer ergitici malzemelerin oranını %60'lara yakın azalttığı ortaya çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mikrogranit, atritör değirmen, feldspat, pişirim, elektron mikroskobu.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Kağan KAYACI. kkayaci72@gmail.com; Tel: (532) 702 41 12.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Karaköy (Bilecik) yöresi mikrogranitinin jeolojisi ve seramik bünyelerde kullanım olanaklarının araştırılması" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 23.11.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 30.01.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.01.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

The study on the possible use of microgranite in glazed porcelain tile bodies as an alternative fluxing agent

Extended Abstract

The ceramic tile industry is being progressively moving its worldwide production toward new material with improved aesthetic and technical properties, e.g. glazed porcelain tiles that are able to successfully compete with ornamental stones and other building products. Porcelain tiles thanks to their superior properties such as whiteness, mechanical and frost resistance, low water absorption etc. attracted the attention of ceramic tile producers, causing the researches in this area to start in 80's. Today the porcelain tiles are divided into three main groups; natural, polished and glazed porcelain tiles. Porcelain tiles usually possess water absorption of less than 0.5% but in many cases it is less than 0.01%, excellent wear resistance and high breaking strength which make them high-tech products. Moreover easily cleanable and anti-slip surfaces widen their applications both in business and home residences. They can be produced in either way; glazed or unglazed, coloured with traditional stains and fired at 1200-1220 °C for 40-80 min. Porcelain tile is a highly vitrified ceramic material produced from a body formulated by mixtures of clay, quartz and sodium-potassium feldspar in which vitrification indicates a high degree of melting on firing which confers low porosity and high glass content. Feldspar minerals are essential components in igneous, metamorphic and sedimentary rocks, amongst the numerous rocks in which they are present. Feldspar minerals are essential components in igneous rocks as granite, which contains up to 50% or 70% of alkaline feldspar. Granite, however is rarely used for its feldspathic content. Rather a whole range of rocks geologically connected to granite is preferred.

In this study, microgranite samples were collected from a large ceramic production region in Karaköy located in the Southeast part of Bilecik province in Turkey (NW Turkey). Due to its high alkaline ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \approx 8.0-8.5$) and low Fe_2O_3 , TiO_2 content, it is likely to consider microgranite as a fluxing agent for porcelain tile bodies. The XRD pattern taken from the as-received microgranite raw material revealed the fact that the samples consisted of quartz (SiO_2), albite, sanidine, muscovite and kaolinite minerals, which was supported from mineralogical point of

view by DTA-TG analysis's results as well. In the first part of the experimental study, both as-received and 270 min. attrition milled microgranite samples were added into the glazed porcelain body in the following proportions 8%, 12%, 16%, 20% meanwhile albite was removed from the standard body formulation. Following the wet ball milling of standard body and studied porcelain bodies, some test samples were prepared according to standard test procedure. The prepared samples were then taken to fast firing process in roller kilns under industrial conditions of 1200 °C and 49 min. Prior to firing process slip properties of density (g/l), flow rate (s) and sieve residue ($+63\mu$) were measured. Following this, the properties of fired body samples such as bulk density, shrinkage (%), water absorption (%), dry and fired strength and colour measurements expressed as L, a and b were measured as well. When compared with standard body, the results showed that the increase in microgranite amount decreased the water absorption and increased shrinkage and fired strength. Non-contact dilatometric analysis, Differential thermal analysis-thermogravimetric analysis (DTA-TGA) and X-ray diffraction (XRD) analysis were performed to determine the thermal expansion behaviours of the bodies, thermal behaviours of the bodies and the phases, respectively. Scanning electron microscope (SEM) in combination with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was further employed to observe the microstructure of the fired microgranite samples with respect to firing temperature. Moreover after firing process under industrial conditions quartz, plagioclase and mullite phases were detected in the bodies as the main phases. These observations were supported by DTA-TGA analyses as well. The inspection result of SEM image of the etched microgranite samples revealed that the sharp corners of the quartz grains were rounded by surface tension forces and the start of their partial solution into the glassy matrix has been observed. Based on these analyses and observations made during this study, it has been concluded that very fine grained microgranite material can be used in glazed porcelain tile bodies as a very good fluxing agent which leads to the suggestion that the removal of albite taken from Çine-Aydın region from the body recipe can be taken into consideration.

Keywords: Microgranite, attrition mill, feldspar, firing, electron microscope.

Giriş

Porselen karolar beyazlıkları, mekanik dayanımları, düşük su emmeleri, donma dirençleri vb. üstün özelliklerinden dolayı seramik karo üreticilerinin dikkatini çekmiş ve 1980 yılında porselen karo üretimi ile ilgili çalışmalar başlamıştır. Günümüzde pazar içinde porselen karolar doğal, parlatılmış ve sırlanmış olmak üzere üç ana gruba ayrılmıştır. (Manfredini vd., 1995; Burzacchini, 2000). Porselen karolar genellikle %0.5'ten küçük, bir çok durumda %0.01'den düşük su emme, mükemmel aşınma direnci ve yüksek kırılma mukavemetleri nedeniyle bir ileri teknoloji ürünüdür. Porselen karolar aynı zamanda kolay temizlenebilme özelliğine ve kaygan olmayan yüzeylere sahip olmasından dolayı da hem ticari yerlerde, hem de evlerde rahatlıkla kullanılabilir. Bu karolar sırlı ya da sırsız olarak, 1200-1220°C'de 40-80 dakikada üretilen, geleneksel boyalarla ve demirli bileşiklerle renklendirilen ürünlerdir (Sacmi, 2002).

Son yıllarda porselen karo üreticileri üstün teknik özellikli karolar yapabilmek için yeni malzemeler ile üretimini devamlı olarak yenilemektedirler. Porselen karoların üretiminde yüksek miktarlarda Na-K.Feldspat (Dondi, 1994), nefelin siyenit (Esposito vd., 2005), talk (Grosjean, 2001; Dondi vd., 2002), bor ürünleri (Moreno vd., 2000a), wollastonit (Manfredini vd., 2000) ve cam-seramik fritler (Moreno vd., 2000b; Baldi vd., 2001) gibi alternatif ergitici malzemeler kullanılmaktadır.

Feldspatlar, yeryüzündeki kayaları oluşturan mineral grubunun en önemlilerinden biridir ve yer kabuğunun %60'ını oluştururlar. Feldspatlar tabiatta saf halde bulunmazlar. Diğer minerallerle bir arada bulunarak seramik sanayi için gerekli olan alkalili hammadde kaynaklarını oluştururlar. Seramik ve cam sektörü için feldspatların ve alkalili hammaddelerin ergime derecelerinin büyük önemi olup karo bünyelerinde diğer birlikte buldukları hammaddeleri de etkileyerek pişme ve ergime derecesinin düşmesini sağlamaktadırlar (Kırkoğlu, 1994; Dondi, 1994).

Türkiye'de özellikle porselen karo üreten tesisler Bilecik, Kütahya, İzmir ve Çanakkale civa-

rında bulunmaktadır. Hemen hemen tüm fabrikaların sodyum ve potasyum feldspat ihtiyaçları Aydın-Çine yöresinden sağlanmakta ve nakliye bedelleri hammadde bedellerinin oldukça üstüne çıkabilmektedir. Bu sebeple son yıllarda alternatif feldspat kaynaklarının kullanılabilirlikleri üzerine ülkemizde de birçok araştırma yapılmıştır (Tanışan, 1993; Çelik vd., 1999; Öteyaka vd., 2000; Kayacı ve Hökelek, 1997; Kayacı vd., 2004; Bozkurt vd., 2004; Kayacı vd., 2006; Bozkurt vd., 2006)

Granitler asidik-felsik kompozisyonda derinlik kayalarındırlar. Granitler renkleri çok değişken olmasına rağmen kimyasal ve mineralojik bileşimlerine göre genellikle beyaz, bej, pembe, koyu gri ve siyah renk tonlarında bulunabilmektedir. Kuvars ve feldspatlar gibi bol miktarda felsik mineral granitler genellikle beyaz ve kahve-sarı renk tonlarında bulunurlar. Granitler holokristalen dokuda, orta kaba taneli ve ortalama yoğunlukları 2.50-2.80 gr/cm³ arasında değişen kayalardır (Klein, 2001). Mikrogranitler ana olarak alkali feldspat, plajioklas, kuvars ve mika minerallerinden oluşmaktadır. Ayrıca çok düşük miktarlarda amfibol grubu gibi koyu mineraller'de içerebilmektedir (Rogers, 2003).

İnceleme alanını oluşturan mikrogranitler Karaköy (Bilecik) mevkiisi civarında yer almaktadır. İnceleme alanında bulunan mikrogranitler porselen karo bünyelerde farklı oranlarda kullanılarak pişirim prosesinde sinterlemeyi olumlu etkileyeceği düşüncesi ile araştırmaya konu edilmiştir.

Malzeme ve yöntem

Porselen bünye formülasyonlarında kullanılan kil İstanbul-Şile, feldspat Aydın-Çine, pegmatit Bilecik-Söğüt ve araştırmamıza konu olan mikrogranit Bilecik-Karaköy bölgesinden temin edilmiştir. Kullanılan tüm hammaddelerin kimyasal, fiziksel ve pişme özellikleri standart test prosedürlerine uygun olarak hazırlanmış ve tüm sonuçlar Tablo 1-2'de gösterilmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde Bilecik-Karaköy mikrogranit malzemesi laboratuvar tipi jet değirmende 20 dakika öğütmeye tabi tutulmuş, daha sonra hazırlanan çamur 270 dakika atritör de-

ğirmende öğütülerek ortalama tane boyu 2.5 µm'ye indirilmiştir. Bu çamur daha sonra etüvde 110 °C'de kurutularak bünye formülasyonlarında kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Bünyelerin densifikasyon davranışları bulk yoğunluk (gr/cm³), su emme (%) ve pişme küçülmesi (%) ile açıklanmıştır. Endüstri fırınında pişirilen numunelerin pişmiş mukavemetleri üç eksenli basınç ölçme cihazı ile yapılmıştır (Gabbrielli SRL, Italy). Aynı zamanda pişmiş bünyelerin renk L, a ve b ölçümleri de Minolta 3600d cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Ham ve pişmiş bünyelerde oluşan kristal fazları belirlemek amacıyla XRD (Rigaku, Rint 200, Japan) ve DTA-TG (Netzsch STA-490C) analizleri de yapılmıştır. Bunun yanında tüm bünyelerin mikroyapısal karakterizasyonları tarama-

lı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmış bazı bölgelerden de EDX yapılarak veriler desteklenmiştir (SEM-Camsan S4 Series, UK).

Çalışmanın ikinci bölümünde hazırlanan farklı porselen bünyelere öğütülmüş mikrogranit malzemesi %4, %8, %12 ve %16 katılmış ve 63 µm üzeri istenilen noktaya gelinceye kadar sulu öğütmeye tabi tutulmuştur. Daha sonra çamur, etüvde yaklaşık 110°C'de kurutulmuş ve kurutulmuş toz 1 mm'lik elekten elenerek %5-6 rutubetlendirilmiştir. Dikdörtgen şekilli (110 x 55 x 9) numuneler laboratuvar tipi preste 400 kg/cm² spesifik yüksek bir sıkışma basıncıyla şekillendirilmiştir. Sonunda numuneler işletmede rulolu hızlı pişirim fırınlarında 1200 °C/49 dak.'larda pişirilmiştir. Pişirilen porselen karoların bünyelerine ait formülasyonlar Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 1. Hammaddelerin kimyasal analizleri*

HAMMADDE ADI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	K.K	TOPLAM
PEGMATİT	74.67	15.23	0.53	0.04	0.48	0.25	4.75	3.35	0.70	100
ALBİT	69.52	18.68	0.13	0.34	0.71	0.13	9.85	0.39	0.25	100
KİL	56.70	26.70	2.39	1.50	0.35	0.63	0.52	1.96	9.25	100
MİKROGRANİT	72.50	15.95	0.88	0.04	0.68	0.35	6.98	1.37	1.25	100

* Kimyasal Analizler Matel A.Ş.'de XRF cihazı ile yapılmıştır.

Tablo 2. Hammaddelerin fiziksel ve pişme özellikleri

HAMMADDE ADI	LİTRE AĞIRLIĞI (gr/lt)	VİSKOZİTE (sn)	ELEK BAK. (% 63µm üzeri)	KURU MUKAVEMET (N/mm ²)	ÇEKME (%)	SU EMME (%)	KIZD. KAYBI (%)	L	a	b
PEGMATİT	1510	11	4.1	1.4	2.5	8.0	1.5	75.00	3.46	8
ALBİT	1512	10	4.05	2.2	2	11.2	1.36	83.83	1.05	11
KİL	1515	12	0.5	4.5	7.6	2.5	8.3	75.74	2.00	19.08
MİKROGRANİT	1520	12	4.0	3.2	4.0	4.5	2.5	61.00	6.84	11.5

Tablo 3. Bünye formülasyonları

Hammadde Adı	SGR STD.	SGR D1	SGR D2	SGR D3	SGR D4	SGR D5
Albit	30	-	-	-	-	-
Pegmatit	28	28	50	46	42	38
Kil	42	42	42	42	42	42
Mikrogranit		30	-	-	-	-
Mikrogranit (270 dak. Ögüt.)			8	12	16	20

Deneysel sonuçlar ve değerlendirme

Mikrogranit özellikleri

Mikrogranit'in kimyasal analizi Tablo 1'de verilmiştir. Analiz incelendiğinde malzemenin toplam alkali oranının % 8 civarında olduğu Fe_2O_3 ve TiO_2 toplamının ise % 1.0'dan az olduğu görülmektedir. Malzeme bu özellikleriyle alkalili bir hammadde olduğunu göstermektedir. Ayrıca malzemenin XRD analizi de yapılmış tüm sonuçlar Şekil 1'de gösterilmiştir. Sonuçlar detaylı incelendiğinde mikrogranit malzemenin kuvars (SiO_2), albit ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), sanidin ($(K,Na)(AlSiO_8)$), muskovit ($(KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$) ve kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) ana fazlarından oluştuğu belirlenmiştir. Malzemeye ait DTA-TG analizi Şekil 2'de verilmiştir. Burada 572 °C'de gözlenen endotermik pik, kuvars dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Numunede kademeli olarak ağırlık kayıpları görülmektedir. Toplam ağırlık kaybı %1.32 olarak belirlenmiştir. Bu ağırlık kayıplarının numune içerisindeki mika türü bileşiklerin kristal suyunu kaybetmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bünyelerin reolojik davranışları

Atritör değirmende 270 dak. öğütülerek toz haline getirilmiş mikrogranit malzemesi porselen karo bünyesinde albit yerine farklı oranlarda kullanılmıştır (Tablo 3). Geliştirilen bünyelerin çamur ve fiziksel özellikleri Tablo 4'de gösterilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde %35 su %65 katı olacak şekilde hazırlanmış çamurların 45 µm üzeri %1.6 civarında akma zamanlarında herhangi bir değişiklik olmamıştır. Tüm malzemeler etüvde 110 °C'de kurutulmuş %5-6 rutubet olacak şe-

kilde 100 mm x 50 mm x 9 mm ebatlarında 350 kg/cm²'de şekillendirilmiştir. Standart porselen karo bünyesinin kuru mukavemet değeri mikrogranit malzemesinin artışına bağlı olarak 2.28 N/mm²'den 4.08 N/mm²'ye ulaşmıştır.

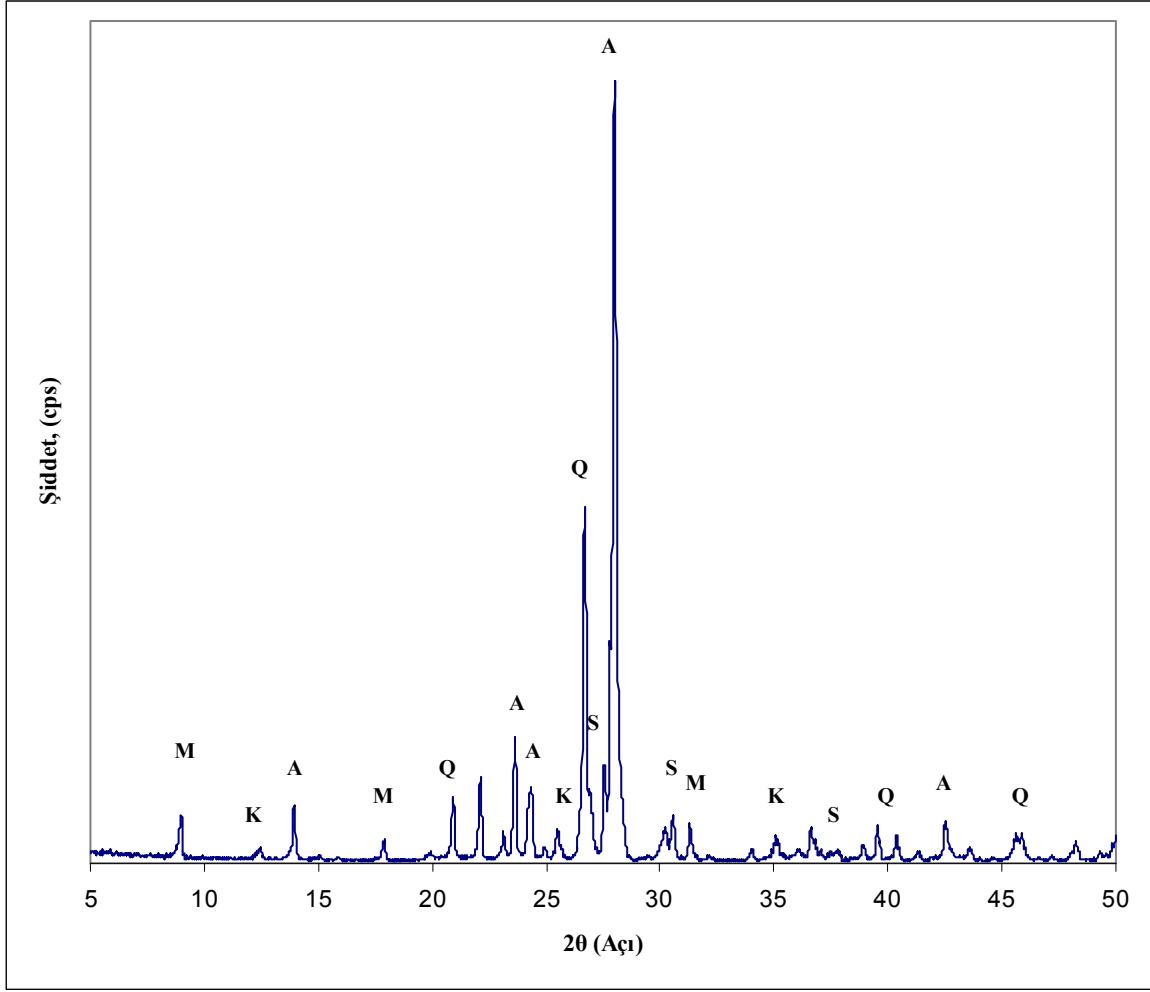
Tablo 4. Bünyelerin çamur özellikleri

Çamur Özellikleri	SGR STD.	SGR D1	SGR D2	SGR D3	SGR D4	SGR D5
Yoğunluk (gr/lit)	1655	1650	1658	1650	1648	1660
Akma Z. (sn.)						
4 mm ford cup	11	12	11	11	10	12
Elek Bakiye 45 mik. üzeri (%)	1.6	1.7	1.6	1.7	1.7	1.6
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	2.28	3.35	3.42	3.69	3.85	4.08

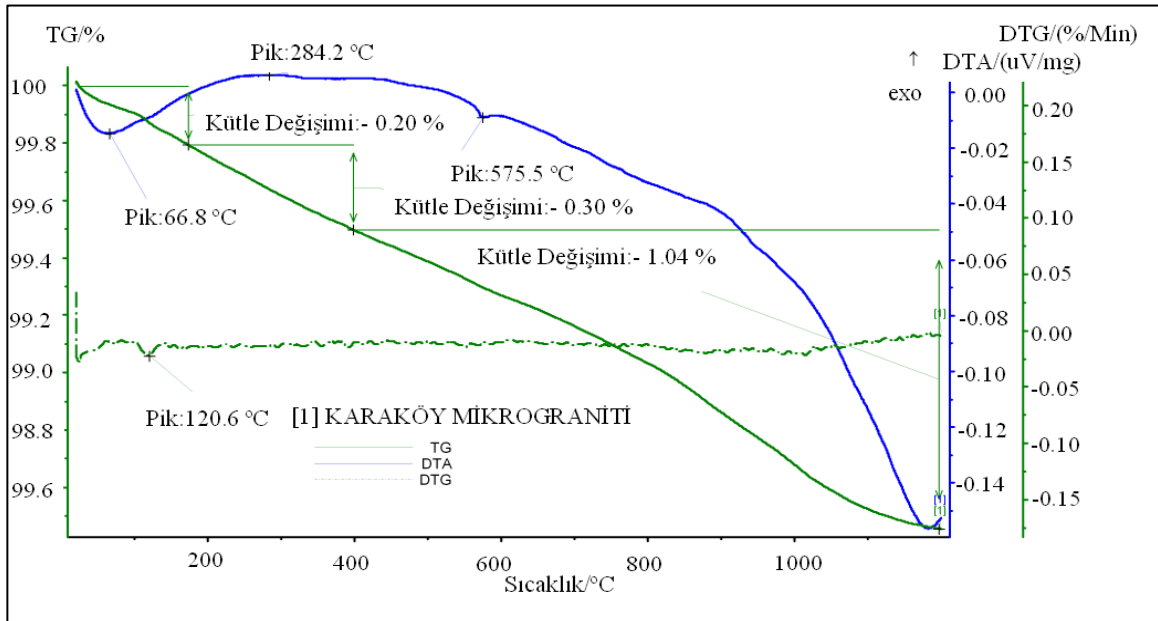
Bünyelerin pişme davranışları

Standart ve geliştirilen porselen karo bünyeleri şekillendirildikten sonra işletmede hızlı pişirim rulolu fırında 1200 °C-49 dak. pişirilmiştir. Pişirilen bünyelerin % çekme, % su emme, eğilme mukavemeti (N/mm²), bulk yoğunluk (gr/cm³) ve Renk L, a, b değerleri belirlenmiştir (Tablo 5). Sonuçlar incelendiğinde artan % çekme ve eğilme mukavemetine karşılık azalan % su emme kendini göstermiştir. Bünyelerin bulk yoğunluk değerlerinde herhangi bir değişiklik görülmemiştir. % su emmenin aşırı azalması ve % çekme'nin 7.18'lere ulaşması ve pişmiş mukavemetin 44.23'lere çıkması aşırı sinterleşmenin bir sonucudur. İnce mikrogranit malzemesi sinterleşmeyi hızlandırmış, poroziteyi düşürmüş ve mukavemeti arttırmıştır.

Tüm bünyelerin XRD analizleri "Ragaku, Rint 2000, Japan" marka XRD cihazında yapılmıştır. Sırlı granit koşullarında 1200°C-49 dakikada pişirilmiş test numunelerinin XRD analizleri yapıldığında aşağıdaki fazlar saptanmıştır (Şekil 3). Sırlı granit porselen bünyelerin pişmiş faz gelişimi detaylı incelendiğinde; bünyelerde kuvars, plajiolklas ve müllit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) fazlarına rastlanılmıştır. Standart ile 270 dak. öğütül-



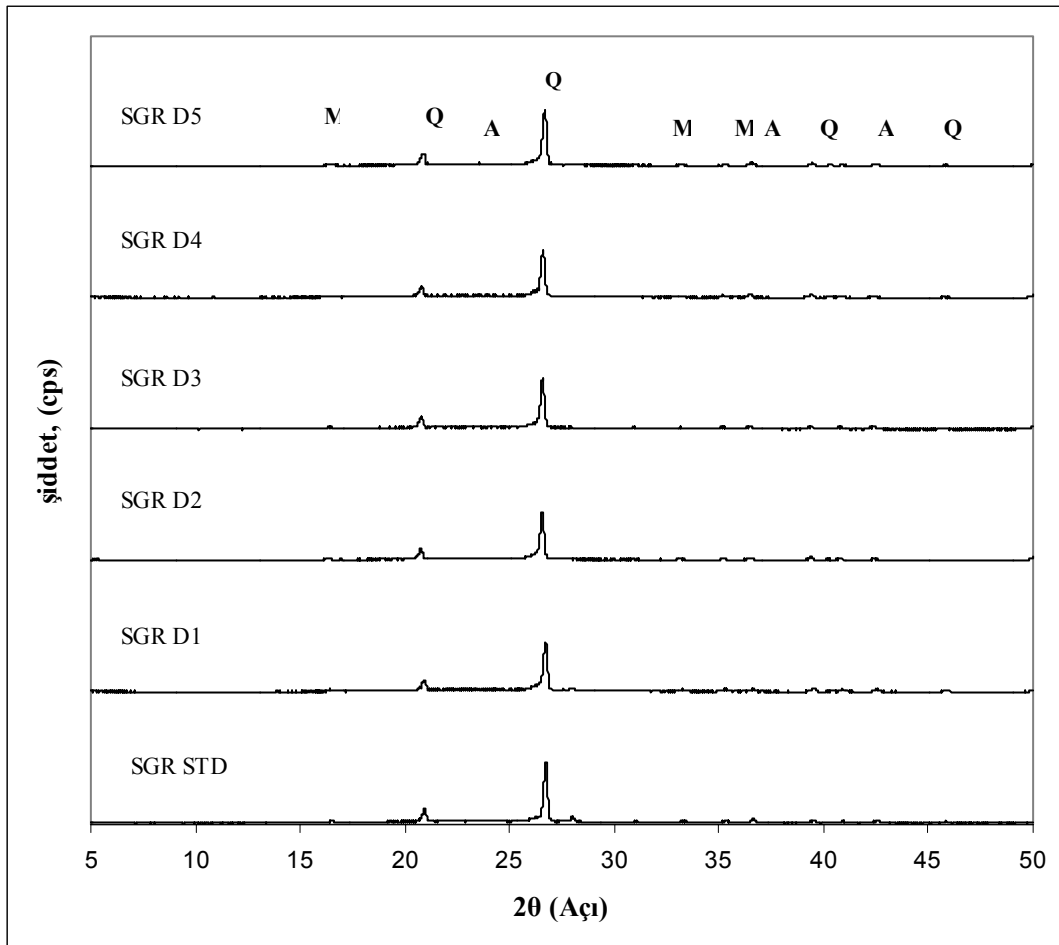
Şekil 1. Mikrogranitin XRD analizi (Q: kuvars, A: Albit, S: Sanidin, K: Kaolinit, M: Muskovit)



Şekil 2. Mikrogranitin DTA-TG analizi

Tablo 5. Bünyelerin pişme özellikleri

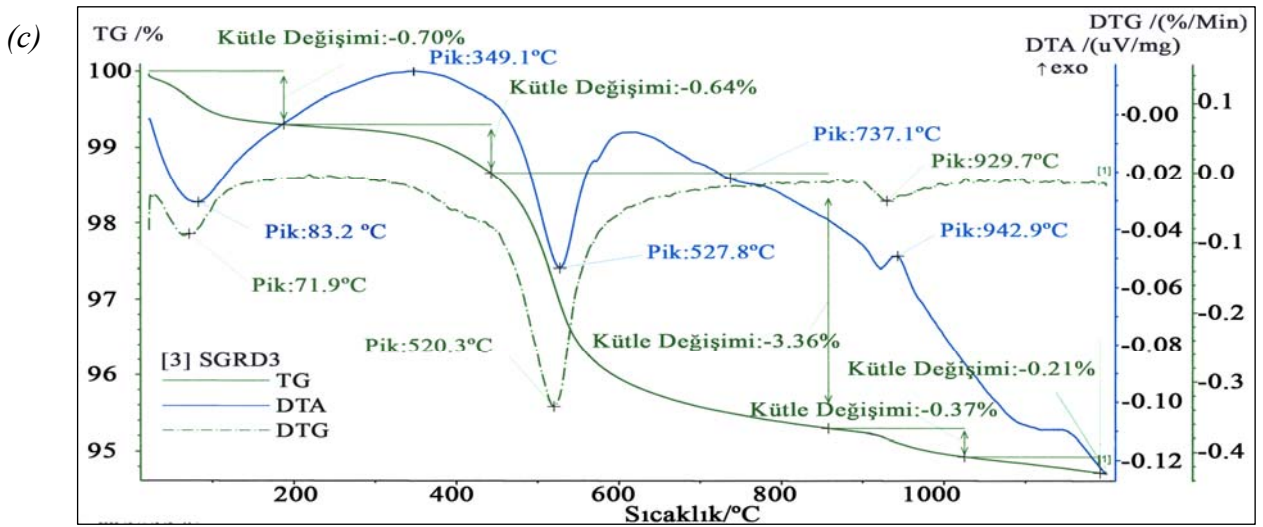
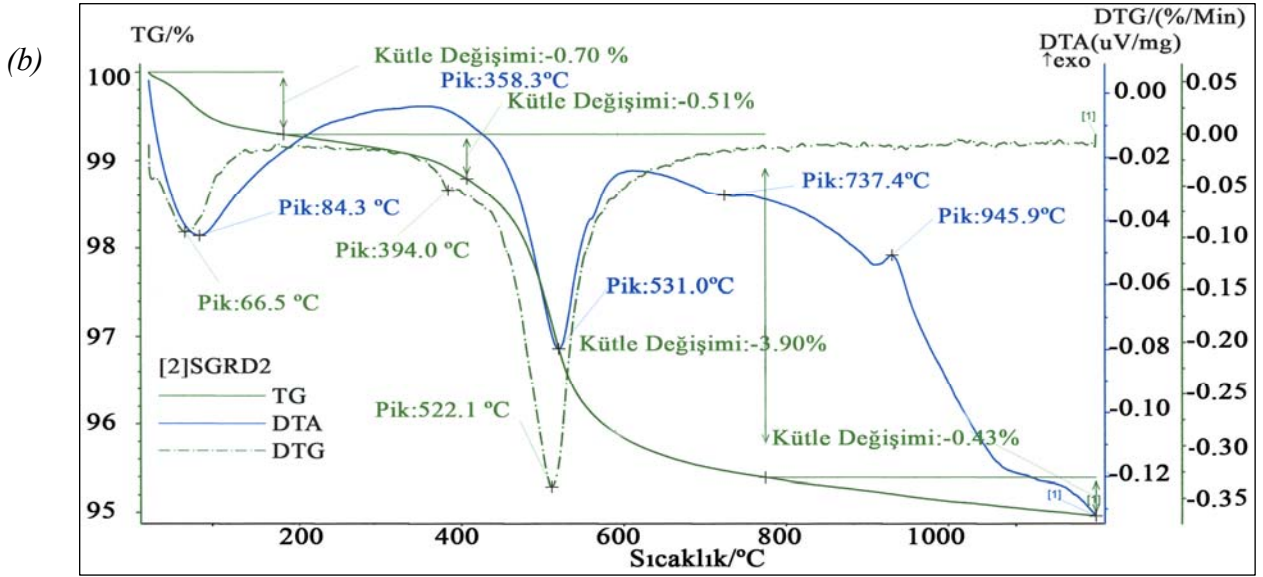
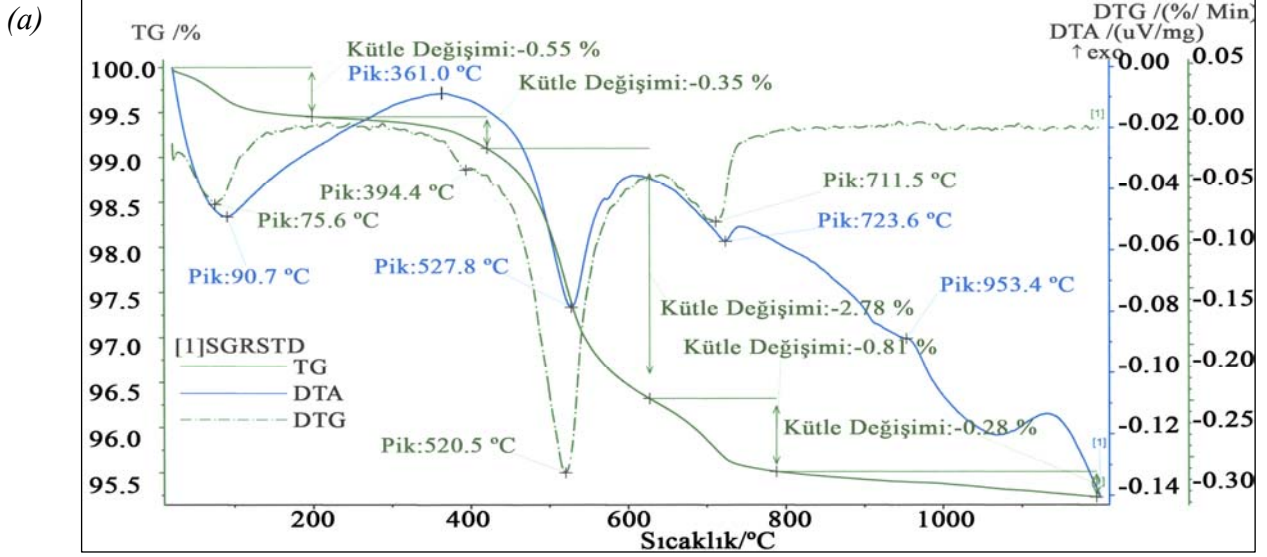
Fiziksel Özellik	SGR STD.	SGR D1	SGR D2	SGR D3	SGR D4	SGR D5
Çekme (%)	6.64	6.72	6.77	6.95	7.09	7.18
Su Emme (%)	0.44	0.49	0.45	0.26	0.20	0.16
Pişmiş Muk. (N/mm ²)	40.88	41.28	41.62	42.61	43.28	44.23
Bulk Yoğ. (gr/cm ³)	2.30	2.36	2.34	2.34	2.35	2.36
L	60.60	62.34	60.43	57.80	56.32	55.00
a	2.91	4.02	3.77	4.12	4.36	4.88
b	12.27	13.74	12.16	11.89	12.56	11.02



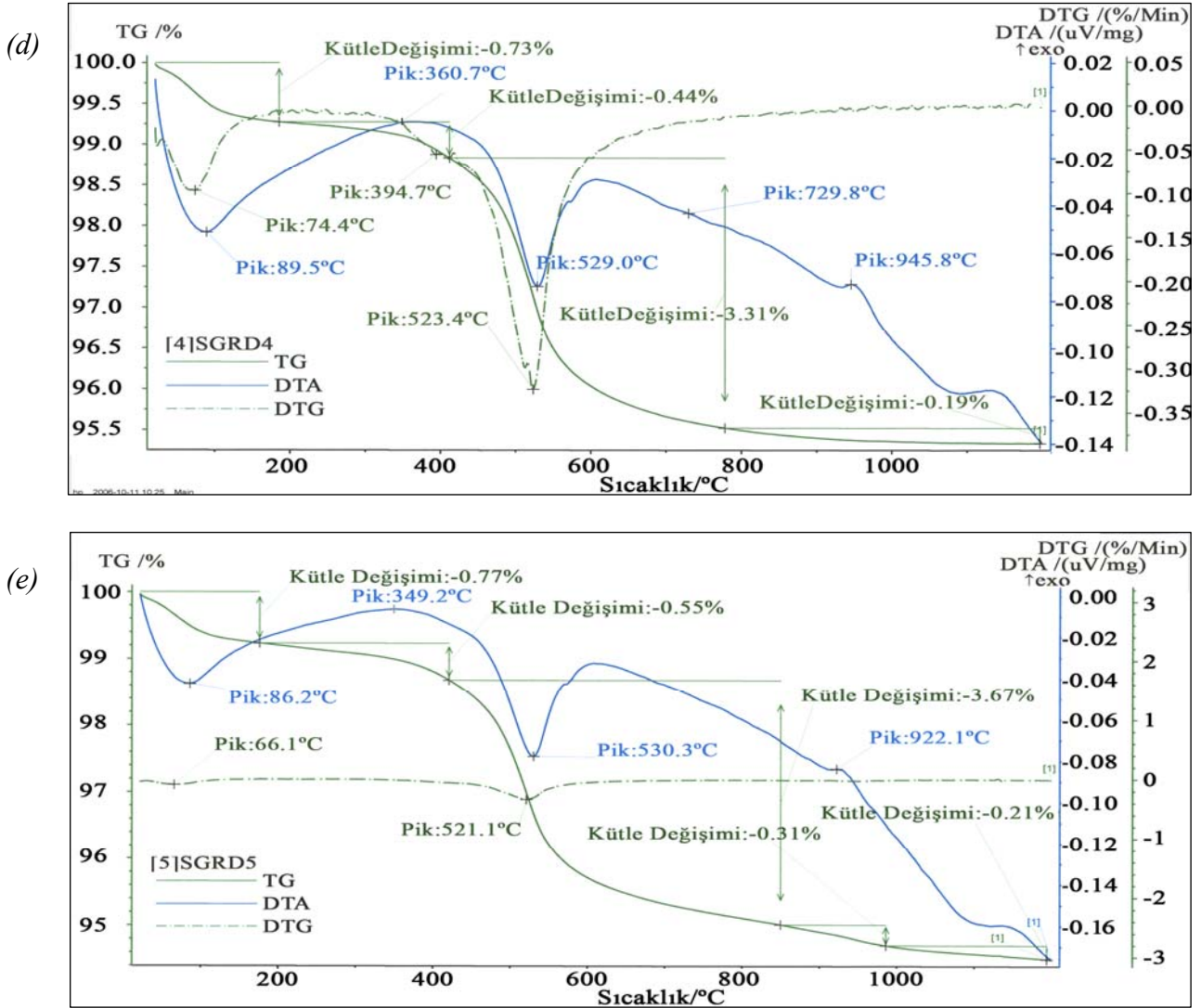
Şekil 3. Sırlı granit standart ile deneme bünyelerinin pişmiş XRD analiz grafikleri (M: Müllit, Q: Kuvars, A: Plajjoklas (Albit, Anortit))

müş mikro granit ilaveli bünyeler mukayese edildiğinde fazla miktarda ilave edilen mikrogranitli bünyelerin kuvars pikinin altında kalan alanın azaldığı gözlenmektedir. Bunun sebebi olarak da, sistemde ergime ile birlikte miktarı artan camsı faz gösterilebilir.

Çalışmada kullanılan tüm bünyelere DTA-TG analizi yapılmış ve sonuçlar aşağıdaki gibi irdelemiştir (Şekil 4). Standart sırlı granit bünyesi yaklaşık 90 °C'lerde fiziksel suyunu kaybetmektedir. Mevcut nem miktarına bağlı olarak kaybedilen % su miktarı 25-200 °C sıcaklık ara-



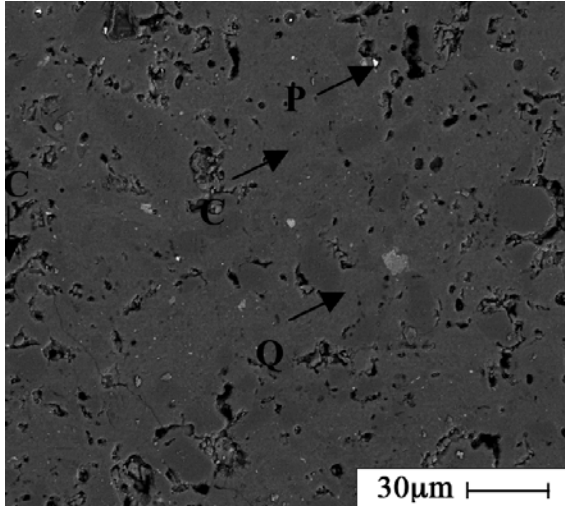
Şekil 4. Bünyelerin DTA-TG analizleri (a): STD Bünye, (b): SGRD2, (c): SGRD3, (d): SGRD4, (e): SGRD5



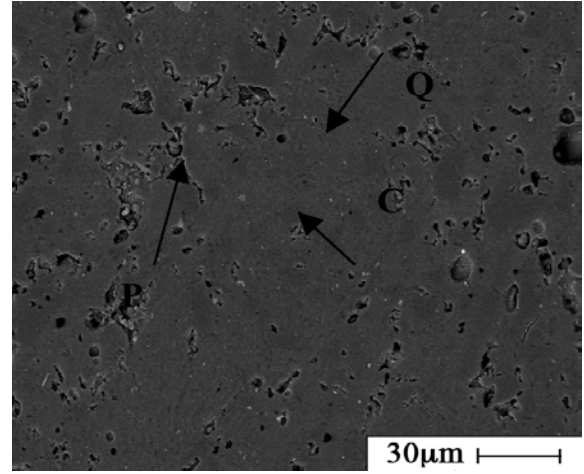
Şekil 4 (devam). Bünyelerin DTA-TG analizleri (a): STD Bünye, (b): SGRD2, (c): SGRD3, (d): SGRD4, (e): SGRD5

lığında %0.5 olarak tespit edilmiştir. DTG ve DTA eğrilerinde sırasıyla yaklaşık 521 ve 528°C sıcaklıkta görülen pikler ve ardı ardına TG eğrisinde aynı sıcaklıkta gözlenen ağırlık kayıpları numunedeki kil ve kaolenerin sırasıyla kristal suyunu kaybetmelerinden kaynaklanmaktadır. Kristal su kaybı 400 °C'de başlayıp 600 °C'ye kadar devam etmekte olup bu sıcaklık aralığında kaybedilen ağırlık kayıpları %2.8 olarak tespit edilmiştir. Kristal su kaybı nedeniyle meydana gelen ağırlık kaybı DTA eğrisinde bu sıcaklık aralığında endotermik pik olarak gözlenmektedir. TG eğrisinde 600 °C'den sonra farklı bir kademe şeklinde gözlenen ve 800 °C'ye kadar devam eden yaklaşık %0.81 ağırlık kaybı ise karbonatların bozunmasından oluş-

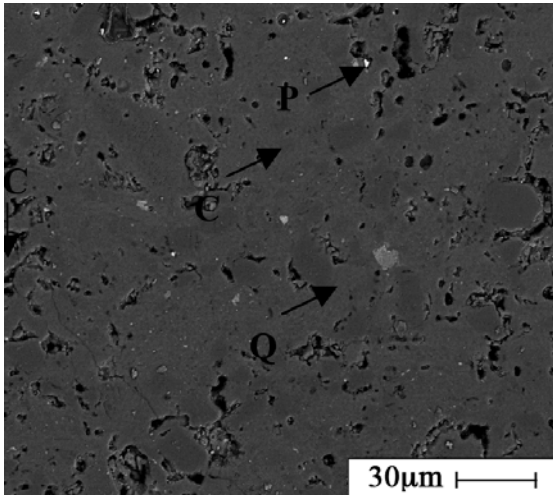
maktadır. 946 °C'de DTA grafiğinde gözlenen ekzotermik pikin nedeni Al-Si-Spinel arafazı oluşumudur. SGRD2 bünyesi ise yaklaşık 83 °C'de fiziksel suyunu kaybetmektedir. Kaybedilen su miktarı 25-200 °C sıcaklık aralığında %0.7 olarak tespit edilmiştir. Kil ve kaolenden kaynaklanan 400-600 °C'deki kristal su kaybı ve suyun dehidrasyonu sonucu DTA eğrisinde de 531°C'de endotermik bir reaksiyon gözlenmektedir. Devam eden ağırlık kayıpları ise karbonatların aşırı derecede yanmasından kaynaklanmaktadır. SGRD3 bünyesi ise yaklaşık 84 °C'de fiziksel suyunu kaybetmektedir. Kaybedilen su miktarı 25-200 °C sıcaklık aralığında %0.7 olarak tespit edilmiştir. Kil ve kaolenden kaynaklanan 400-600 °C'deki kristal su kaybı ve



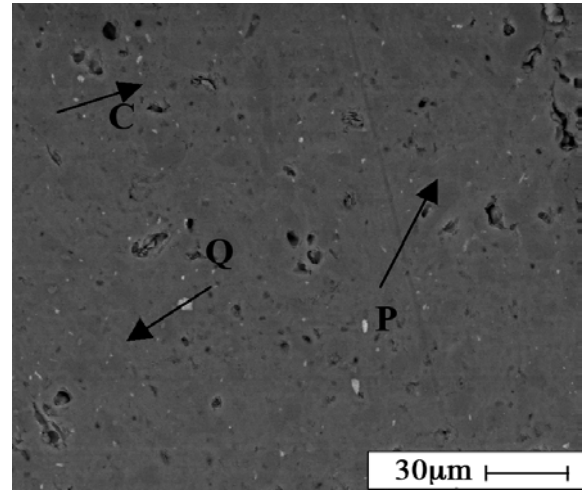
(a)



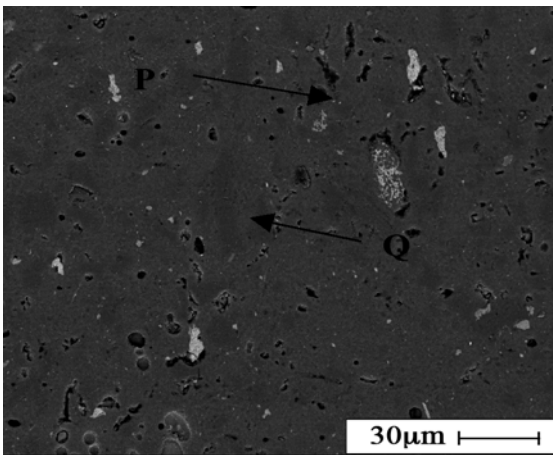
(d)



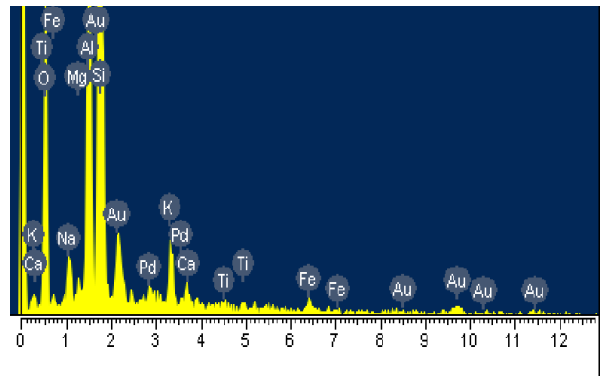
(b)



(e)



(c)



Şekil 5. Bünyelerin geri saçınımlı elektron görüntüleri (a): STD Bünnye, (b): SGRD2, (c): SGRD3, (d): SGRD4, (e): SGRD5 ve açık gri alanın EDX analizi (P: Por, Q: kuvars, C: Cam)

suyun dehidrasyonu sonucu DTA eğrisinde de 528 °C’de endotermik bir reaksiyon gözlenmektedir. 800 °C’den sonra gerçekleşen %0.49 ağırlık kaybının ise karbonatların yanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. SGRD4 ve SGRD5 bünyeleri ise sırasıyla yaklaşık 90 ve 86 °C’de fiziksel suyunu kaybetmektedir. Kaybedilen su miktarı 25-200 °C sıcaklık aralığında SGRD4 bünyesi için %0.73, SGRD5 bünyesi için ise yaklaşık %0.77 olarak tespit edilmiştir. Kil ve kaolenden kaynaklanan ve suyun dehidrasyonu sonucu DTA grafiğinde de 530 °C’de endotermik bir reaksiyon gözlenmektedir. Devam eden ağırlık kayıpları ise karbonatların aşırı derecede yanmasından kaynaklanmaktadır. 800 °C’den sonra gerçekleşen, SGRD4 bünyesi için %0.19 ve SGRD5 bünyesi için toplam %0.52 oranındaki ağırlık kayıplarının ise aynı şekilde karbonat bileşiklerinin aşırı derece yanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tüm sırlı granit porselen karo bünyelerin taramalı elektron mikroskopu ile mikroyapısal analizleri yapılmıştır. Şekil 5’de tüm bünyelerin standart sırlı granit bünye ile karşılaştırmalı geri saçınımlı elektron görüntüleri verilmiştir. Şekil 5’deki bünye fotoğraflarına baktığımızda ergimeden kalmış kuvars fazlarını görmekteyiz. Ancak bu fazları dikkatlice incelediğimizde mikrogranit bünye içerisinde arttıkça, özellikle kenarlarının yuvarlaklaştığını görmekteyiz. Buna ilave olarak camsı fazdaki artış ve porların küçülerek küreselleşmiş olması da aşırı sinterleşmenin bir sonucudur. Ayrıca SGRD5 kodlu bünyeye temsili EDX analizi yapılmıştır. Kullanılan 270 dakika öğütülmüş mikrogranit malzemesi bünyelere ekstra bir ergiticilik kazandırmıştır. Bu malzeme sinterleşme mekanizmasını hızlandırmıştır.

Genel sonuç

Mikrogranit malzemesi toplam alkali oranı % 8’ler civarında olan ergitici bir malzemedir ve sırlı granit porselen bünyede etkili bir ergitici olarak rahatlıkla kullanılabilir özellikte durmaktadır. Ancak bu tip bir malzeme atritör değirmende 270 dakika öğütülüp ortalama tane boyu 2.9 µm’ye indirilirse o zaman çok etkili bir ergitici malzeme karakteri kazanmaktadır. Öyle ki bu malzemeyi %8 oranında kullanıp, bünye içerisinde kullanılan %30’luk albit gibi ergitici bir

malzemenin görevi rahatlıkla yaptırılabilir. Aynı zamanda malzemenin kattığı extra ergiticilik sırlı granit porselen bünyenin pişme özelliklerini de çok olumlu yönde etkilemiş, kuru ve pişmiş mukavemetleri arttırmış, % su emmeyi çok azaltmıştır.

Kaynaklar

- Baldi, G., Generali, E., Rovatti, L. ve Settembre B.D. (2001). Synthetic raw materials for bodies with a high whiteness index, *Ceramic World Review*, **11**, 72-80.
- Bozkurt, V., Uçbaş, Y., Koca, S. ve İpek, H., (2004). Yeni bir feldspat kaynağı: Trakit, *V. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 318-322, İzmir.
- Bozkurt, V., Kara, F., Uçbaş, Y., Kayacı, K. ve Çifçi, M., (2006). Possible use of trachyte as a flux in floor tile production, *Industrial Ceramics*, **26**, 87-94.
- Burzacchini, P., (2000). Porcelain tile, its history and development, *Ceramic World Review*, **10**, 96-103.
- Çelik, M.S., Eren, R.H., Uztok, G., Gürcüoğlu, C. ve Doğan, M.Z., (1999). Beneficiation of nepheline syenite by magnetic separation and flotation techniques, *Proceeding of the VIII. Balkan Mineral Processing Conference*, (1), 105-110, Belgrade.
- Dondi, M., (1994). Compositional parameters to evaluate feldspathic fluxes for ceramic tiles, *Tile & Brick International*, **10**, 77-84.
- Dondi, M., Biasini, V., Guarini, G., Raimondo, M., Argani, A., ve Di Primio, S., (2002). The influence of magnesium silicates on technological behaviour of porcelain stoneware tiles, *Key Engineering Materials*, **206-213**, 1795-1798.
- Esposito, L., Salem, A., Tucci, A., Gualtieri, A. ve Jazayeri, S.H., (2005). The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles, *Ceramics International*, **31**, 233-240.
- Grosjean, P., (2001). CV3 piedra and ssb 60: two white and extra white tales to reduce firing cost of porcelain stoneware tiles, *International Ceramic Journal*, April, 63-66.
- Kayacı, K. ve Hökelek, A.A., (1997). Kocalar Köyü (Çanakkale) riyolitik tufünün incelenmesi ve seramik sektöründe kullanım olanaklarının araştırılması, *VIII. Ulusal Kil Sempozyumu*, 377-384, Kütahya.
- Kayacı, K., Kaşıkçı, H., Çifçi, M. ve Aylakçı, B., (2004). Söğüt (Bilecik) civarındaki alkalili ham-

- maddelerin yer-duvar karosu masse hammaddesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması, *V. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 37-41, İzmir.
- Kayacı, K., Kayacı, B., Kaya, G., Çifçi, M., Uzun, M. ve Küçüker, A.S., (2006). Bilecik-Söğüt yöresi feldspatik kumun duvar karosu bünyelerinde kullanım olanaklarının araştırılması, *VI. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi*, 149-154, Sakarya.
- Klein, G., (2001). Application of feldspar raw materials in the silicate industry, *Interceam*, **50**, 8-11.
- Kırkoğlu, M.S., (1994). Turkey's Raw Material Deposits for Ceramic Wall and Floor Tiles, *Tile & Brick International*, **10**, 169-173.
- Manfredini, E.F., Pellacini, G.C. ve Romaglioni, M., (1995). Porcelainized stoneware tiles, *American Ceramic Society Bulletin*, 76-79.
- Manfredini, T., Romagnoli, M. ve Hanuskova, M. (2000). Wollastonite as sintering aid for porcelain tile bodies, *International Ceramic Journal*, **16**, 61-67.
- Moreno, A., Garcia-Ten, J., Bou, E., Gozalbo, A., Simon, J., Cook, S. ve Galindo, M., (2000a). Using boron as an auxiliary flux in porcelain tile compositions, *In proceedings of 4th World Congress on Ceramic Tile Quality-QUALICER*, 77-91, Castellion, Spain.
- Moreno, A., Garcia-Ten, J., Sanz, V., Gozalbo, A., Cabedo, J., Berge, R., Colom, J. ve Carmena, S., (2000b). Feasibility of using frits as raw materials in porcelain tile compositions, *In proceedings of 4th World Congress on Ceramic Tile Quality-QUALICER*, 237-251, Castellion, Spain.
- Öteyaka, B., Uçbaş, Y., Bilir, K., Gürsoy, H., Bozkurt, R. ve Çifçi, M. (2000). Recovery of feldspar from altered granites, *VIII. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu*, 323-326, Antalya.
- Rogers, W.Z., (2003). Feldspar & Nepheline Syenite, *Ceramic Engineering Science Processing*, **24**, 272-283.
- Sacmi, (2002). *Applied Ceramic Technology*, volume 1-2, Editrice La Mondragora S.R.L., Imola, Italy.
- Tanişan, H.H., (1993). Yer ve Duvar Karosu üretiminde yeni alkali kaynakları, *Seramik Sırları Sementeri Bildiriler Kitapçığı*, Türk Seramik Derneği Yayınları, No 7, 35-41.