

Sırlı Porselen Karo Üretimi için Alternatif Hammadde Olarak Eşme/Uşak Feldspatı

Müge Tarhan^{1*}, Baran Tarhan¹

¹Uşak Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Bölümü, Uşak.

*Sorumlu Yazar e-posta: muge.tarhan@usak.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-6985-3085>
sbtarhan@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-0440-4646>

Geliş Tarihi: 06.02.2019; Kabul Tarihi: 08.08.2019

Öz

Seramik porselen karo üretiminde genellikle feldspat türevli (sodyum-potasyum) ergiticiler kullanılmaktadır. Ülkemizde hemen hemen bütün seramik fabrikaları Çine/Aydın Bölgesi sodyum feldspat (albit) kaynaklarını kullanmaktadır. Seramik hammaddelerinin taşınmasında karayolu taşımacılığına bağımlı kalınması ve bundan dolayı taşıma maliyetlerinin yüksekliği sektörün ulusal ve uluslararası rekabet gücünü olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden yerel hammaddelerin kullanılması şirketlere avantaj sağlamaktadır. Bu çalışmada Eşme/Uşak bölgesi alkali kaynaklarının Çine/Aydın Bölgesi sodyum feldspat kaynakları yerine kullanımı araştırılmış ve sırlı porselen karo bünyeleri teknik özellikleri üzerine olan etkileri belirlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda; Uşak Seramik standart sırlı porselen karo bünye kompozisyonunda Çine/aydın bölgesinden temin edilen sodyum feldspat oranı kademeli olarak azaltılarak reçeteden tamamen çıkarılmış ve yerine Eşme feldspat ilave edilerek bünye reçeteleri oluşturulmuştur. Geliştirilen bünyeler Uşak Seramik endüstriyel rulolu fırınlarında 1210°C'de 51 dakikada pişirilmiştir. Geliştirilen bünyelerin fiziksel ve optik özellikleri incelenmiş standart bünye ile karşılaştırılmaları yapılmıştır. Bünyelerin ısı genleşme katsayıları dilatometre cihazı ile belirlenmiş, mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Sonuçlara göre, sırlı porselen karo bünyelerinde Eşme feldspat kullanımı bünyelerin sinterlenmesini arttırmaktadır. Bünyelerde Çine bölgesi sodyum feldspat kaynağı yerine Eşme feldspatının kullanımı bünyelerin su emmesini azaltırken pişme küçülmesini arttırmıştır. Bununla birlikte bünye renk değerleri de koyulaşmış, bünyelerin L değeri düşmüştür. Ayrıca Eşme feldspat kullanımıyla birlikte bünyelerin ısı genleşme katsayısı azalmaktadır. Sonuç olarak porselen karo bünyelerinde pişirim koşullarının değiştirilmesi (pişirim süre/sıcaklık düşürülmesi) ve/veya bünye kompozisyonunda bazı optimizasyonların yapılmasıyla Çine bölgesi feldspatlarının yerine Eşme feldspatının kullanımının uygun olacağı belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler

Eşme feldspatı;
Sodyum feldspat;
Porselen karo;
Sinterleme;

Utilization Eşme/Usak Feldspar as an Alternative Raw Material for Manufacturing Glazed Porcelain Tiles

Abstract

In the production of ceramic porcelain tiles, feldspars are used as fluxing agents. Almost all ceramic factories in Turkey use the sources of sodium feldspar in Cine/Aydın Region. The use of road transport for the transport of raw materials and hence the high transportation costs negatively affect the competitiveness of the ceramic sector. Therefore, the use of local raw materials is advantageous for ceramic companies. In this study, the usage of Eşme/Usak feldspar instead of sodium feldspar sources of Cine region was investigated and its effects on the technical properties of glazed porcelain tile bodies were determined. For this purpose; sodium feldspar was gradually removed and Eşme feldspar were added to the standard glazed porcelain tile composition of Usak Ceramic. The developed bodies were fired in Usak Ceramic industrial roller kilns at 1210° C for 51 minutes. All technical properties of the developed bodies were investigated and compared with the standard body. According to the results, the usage of Eşme feldspar instead of sodium feldspar in porcelain tile compositions increases the

Keywords

Eşme feldspar;
Sodium feldspar;
Porcelain tile;
Sintering;

sintering behaviour of the bodies. The use of Eşme feldspar decreased the water absorption of the bodies and increased firing shrinkage. In addition, the color of the bodies became darker and L value of the bodies decreased. The thermal expansion coefficient of the bodies reduced with the use of Eşme feldspar. As a result, it was determined that the use of Eşme feldspar would be suitable for glazed porcelain tiles by adjusting the body composition or the firing conditions.

1. Giriş

Seramik kaplama malzemeleri duvar karosu, yer karosu ve porselen karo olmak üzere üç ürün sınıfına ayrılmaktadır. Porselen karolar düşük su emme (ISO 13006 standardına göre % 0,5 ten düşük) ve üstün teknik özelliklere (yüksek kırılma mukavemeti, yüksek dona dayanım, yüksek aşınma dayanımı ve yüksek kimyasal dayanım v.b. gibi) sahip, genellikle yer ve duvar gibi açık alanların kaplamasında kullanılan kaplama malzemeleri olarak tanımlanmaktadır (Martin-Marquez *et al.* 2008, Zanelli *et al.* 2008).

Porselen karo bünye kompozisyonları için kullanılan seramik hammaddeler; özlü hammaddeler (kil ve kaolen grubu) ve özsüz hammaddeler (kuvars ve feldspat grubu) olmak üzere iki grup altında toplanır. Killer, bünyeye plastiklik kazandırmak, yaş ve kuru mukavemet sağlamak amacıyla kullanılırlar. Ergitici olarak kullanılan feldspatlar düşük sıcaklıklarda reaksiyon oluşturarak sinterleme sıcaklıklarını düşürürler. Porselen karo bünyelerinin kimyasal kompozisyonları, ergiticilerin tipine (sodyum veya potasyum) ve oranına bağlı olarak çeşitlilik gösterir. Kullanılan en genel feldspat sodyum feldspattır (Na-feldspat - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). Sodyum feldspat %9-11 oranında Na_2O içeren bir ergitici (Villegas-Palacio and Dinger, 1996, Carty and Senapati 1998, Tarhan 2010).

Seramik kaplama malzemeleri sektöründe kullanılan hammaddelerin birçoğu üretim birimlerinin olduğu yerlerde bulunmamaktadır ve bu hammaddelerin fabrikalara taşınması gerekmektedir. Ülkemizde hammaddelerin taşınmasında karayolu taşımacılığına bağımlı kalındığından dolayı taşıma maliyetlerinin yüksektir. Bu nedenle seramik üreticilerinin bölgesel hammadde kaynaklarını kullanabilmeleri

üretim maliyetlerini azaltma açısından büyük önem taşımaktadır (Int Kyn. 1, Int. Kyn. 2).

Ülkemizde porselen karo üretimi yapan hemen hemen tüm seramik fabrikaları sodyum feldspatı Çine/Aydın Bölgesi'nden temin etmektedir. (Int Kyn. 2). Bu bölgenin dışında Eşme / Uşak bölgesinde de endüstriyel feldspat hammadde kaynağı bulunmaktadır. Bu feldspat sahasının jeolojik etüdü yapılmış olup, sondaj çalışmaları tamamlanmıştır (Int Kyn. 3). Uşak bölgesinde önemli seramik karo üreticileri olmakla birlikte Uşak seramik kaplama malzemeleri sektörünün en önemli bölgelerine (Kütahya, Bilecik ve Eskişehir) de yakın bir konumdadır. Bu nedenlerden ötürü bu feldspatın bu bölgelerde bulunan fabrikalarda ulaşım kolaylığı sağlaması bakımından kullanımı önemli olacaktır. Seramik fabrikalarının kendilerine yakın olan bölgesel hammadde kaynağı kullanmalarının taşıma maliyetlerini düşürmesinin yanı sıra karbon emisyonları açısından da değerlendirildiğinde daha az kamyon taşımacılığı olacağından daha az karbon emisyonu doğaya salınacaktır (Int Kyn. 2). Dolayısıyla daha çevreci ürünlerin üretilmesi sağlanmış olacaktır. Bu doğrultudan hareketle, bu çalışmada porselen karo bünyelerinde Aydın/Çine feldspatı yerine Uşak/Eşme feldspatının kullanımı ve bünye teknik özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Çalışmada; Uşak Seramik firmasının standart porselen karo bünye reçetesinde Çine/Aydın bölgesinden temin edilen sodyum feldspat kademeli olarak azaltılmış ve yerine Eşme/Uşak feldspatı ilave edilmiştir. Bu şekilde geliştirilen porselen karo bünyelerinin teknik özellikleri incelenerek bölgesel Eşme feldspatının porselen karo bünyelerinde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Kullanılan hammaddeler

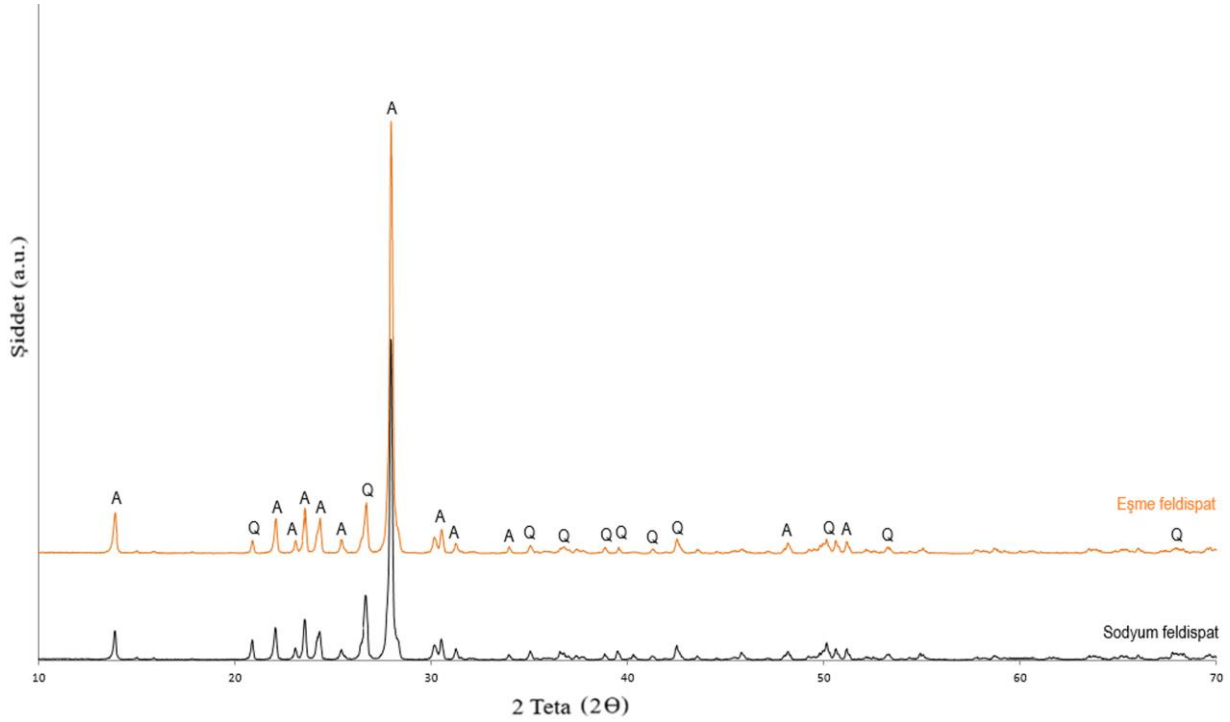
Porselen bünye reçete çalışmalarında 3 farklı tip kil, kaolen, sodyum feldspat ve Eşme feldspat

kullanılmıştır. Bu hammaddelerin kimyasal bileşimleri Çizelge 1’de verilmiştir. Reçetelerde kullanılan hammaddelerden sodyum feldspat Camiş Madencilik A.Ş.’den, Eşme feldspat Eda Madencilik A.Ş.’den temin edilmiştir. Sodyum feldspat ve Eşme feldspata ait XRD grafikleri Şekil 1’de verilmiştir. Her iki alkali

kaynağında albit ve kuvars fazları tespit edilmiştir. Albit fazına ait pikler incelendiğinde, Eşme feldspatın sodyum feldspata göre daha fazla miktarda albit fazı içerdiği görülmektedir. Bunun yanı sıra Eşme feldspat sodyum feldspata göre daha düşük oranda kuvars fazına sahiptir.

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

Hammaddeler	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	A.Z.
Kil A	62,24	22,64	2,81	1,22	0,22	0,44	1,28	2,14	7,01
Kil B	60,95	23,85	2,97	1,12	0,40	0,80	0,82	2,24	6,85
Kil C	63,07	24,76	1,35	1,04	0,39	0,57	1,11	4,51	3,2
Kaolen	71,89	18,66	1,50	0,51	0,39	1,17	0,06	1,12	4,70
Sodyum Feldspat	68,01	19,20	0,37	0,27	0,61	0,77	9,31	0,86	0,60
Eşme Feldspat	66,03	19,50	0,94	0,64	0,56	0,92	10,30	0,61	0,50



Şekil 1. Sodyum feldspat ve Eşme feldspata ait XRD analizleri (A: Albit, Q: Kuvars)

Ergime dereceleri ve pişme renkleri hakkında bilgi veren sodyum feldspat ve Eşme feldspata ait numune pişirimleri Şekil 2’de verilmiştir. Her iki alkali kaynağının benzer ancak Eşme feldspatın biraz daha fazla ergime (yayımla) özelliği gösterdiği görülmektedir. Bunun yanı sıra Eşme feldspatın pişme renginin bünnye reçetesinde kullanılmakta olan standart sodyum feldspata göre çok daha koyu

olduğu tespit edilmiştir. Seramik bünnye hammaddelerinde bulunan Fe₂O₃ ve TiO₂ gibi oksitler renk verici özellikte olup, buldukları miktara göre yeşilden griye doğru bir renklenme meydana getirmektedir (Rado 1969, Bonnet and Gaillard 2007, Cengiz 2011). Çizelge 1’de verilen sodyum feldspat ve Eşme feldspata ait kimyasal analizler değerlendirildiğinde Eşme feldspatın daha

yüksek oranda Fe_2O_3 ve TiO_2 içerdiği görülmektedir. Bu da Eşme feldspatının pişme renginin koyu olmasını doğrulamaktadır.



Şekil 2. Sodyum feldspat ve Eşme feldspatına ait numune pişirimleri.

2.2 Bünye geliştirme çalışmaları

Uşak Seramik bünyesinde kullanılmakta olan standart porselen karo reçetesi üç farklı tip kil, kaolen ve feldspattan oluşmaktadır. Bu çalışmada porselen karo bünye reçetesinde kullanılmakta olan sodyum feldspat kademeli olarak azaltılarak yerine

aynı oranlarda (% 10,20,30,40 oranlarında) Eşme feldspatı reçeteye ilave edilmiştir. Oluşturulan bünye reçeteleri Çizelge 2’de verilmiştir.

Oluşturulan reçete oranlarına göre hammaddeler rutubet değerleri de hesaplanarak tartılmıştır. Hammadde karışımları su ve % 0,8 sodyum silikat ilavesi ile birlikte laboratuvar tipi bilyalı değirmenlerde 45 μ m elek üstü bakiyesi % 2-2,5 gelene kadar öğütülmüştür. Elde edilen çamurların yoğunluk (g/lt) ve elek bakiye (+45 μ m) değerleri ölçülerek laboratuvar tipi etüvde 110°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Presleme işlemi için kuruyan çamurlar havanda öğütülerek toz granül haline getirilmiş ve %5-6 oranında neme sahip olacak şekilde nemlendirilmiştir. Homojen bir nem dağılımının elde edilmesi için hazırlanan granüller bir gün süre ile bekletilmiştir. Hazırlanan granüller 50x50 mm boyutlarında 400 kg/cm² basınçla preslenerek şekillendirilmiş ve etüvde 110°C’de 1 saat bekletilerek kurutulmuştur. Hazırlanan numuneler Uşak Seramik Fabrikası’nda 1210°C’de 51 dak. ılık pişirim süresinde sinterlenmiştir.

Çizelge 2. Standart ve geliştirilen bünye reçeteleri (%)

Hammaddeler	STD	E1	E2	E3	E4
Kil A	17	17	17	17	17
Kil B	8	8	8	8	8
Kil C	18	18	18	18	18
Kaolen	17	17	17	17	17
Sodyum feldspat	40	30	20	10	-
Eşme Feldspat	-	10	20	30	40

2.3 Karakterizasyon

Numunelerin fiziksel özellikleri (% su emme, % pişme küçülmesi, % pişmiş mukavemet) TS EN 14411 (Grup BIa, E< %0,5) standardı göz önüne alınarak ölçülmüş ve değerlendirilmiştir. Test sonuçları 5 ölçümün ortalama değerleri alınarak yapılmış ve standart sapma $\pm 1.5\%$ olacak şekilde değerlendirilmiştir.

Hammaddelerin kimyasal analizleri X- ışını floresans spektrometresi (Rigaku NEX OC+ EZ) kullanılarak belirlenmiştir. Sodyum feldspat ve Eşme feldspat hammaddelerinin faz analizleri X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi kullanılarak yapılmıştır. XRD

ölçümleri X’ Pert Pro MPD 30 mA, 40 kV 0,02 Step Size ile 10- 70° 2 θ arası taranarak tespit edilmiştir. Örneklerin su emme değerleri ISO 10545-3 vakumlu su emme test standardına göre yapılmıştır. Pişmiş eğilme mukavemeti testleri 3 noktalı eğme testi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin L*, a, b renk değerleri ölçümü Minolta Konica model renk ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bünyelerin ısıl genleşme katsayısı değerleri dilatometre cihazı (Netzch 402 PC) ile ölçülmüştür. Bünyelerin mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskopunda (Zeiss Supra 50 VP) yapılmıştır. Mikroyapı analizlerinde numunelerin parlatılmış yüzeyleri

dağlanarak ikincil elektron görüntüleri alınmıştır. Dağlama işlemi için yüzeyler %5 HF solüsyonunda 2 dakika bekletilmiş ve distile suda yıkanmıştır. Yıkamadan sonra kurutulmuş numuneler Au ve Pd ile kaplanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Fiziksel ve Optik Özellikler

Standart bünye ile geliştirilen bünyelere ait fiziksel özellikler Çizelge 3'te verilmiştir. Standart porselen karo bünyesinde sodyum feldspat oranının azaltılması ve yerine Eşme feldspat kullanımı ile birlikte bünyelerin su emme değerlerinde belirgin şekilde düşüş gözlenmiştir. Buna paralel olarak pişme küçülme değerlerinde de yine belirgin bir artış elde edilmiştir. Bu da Eşme feldspat kullanımı ile geliştirilen bünyelerin standart bünyeye göre daha fazla sinterlendiğini göstermektedir.

Porselen karo bünyelerinde sinterlemeyi etkileyen ana parametre bünyenin içerdiği alkali oksit (Na_2O , K_2O) miktarıdır. Bünyelerde kullanılan alkali kaynağı arttıkça veya kullanılan alkali kaynağının içerdiği

alkali oksit miktarı arttıkça bünyelerin sinterlenmesi hızlanmaktadır (Becker *et al.* 2000, Sanchez *et al.*, 2001, Tarhan 2010, Tarhan *et al.* 2017). Buna ek olarak bünyelerin ihtiva ettiği serbest demir oksit (Fe_2O_3) sinterlemede rol oynamaktadır. Demir oksit, ötektik sıcaklıkları düşürerek ergitme özelliklerini önemli derecede olumlu yönde etkilemektedir (Vieira and Monteiro 2007, Cengiz 2011). Eşme feldspat ve sodyum feldspat bu açıdan değerlendirildiğinde; Eşme feldspat daha yüksek oranda Na_2O içermekle birlikte ikisinin de benzer oranlarda toplam alkali oksit miktarına sahip olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra Eşme feldspat sodyum feldspata göre önemli oranda daha yüksek Fe_2O_3 içermektedir. Bu nedenle Eşme feldspatın kullanılması ile geliştirilen bünyelerde toplam alkali oranı değişmezken, Na_2O oranındaki az miktarda olan artış ve özellikle Fe_2O_3 oranındaki artışla birlikte bünyelerin su emme değerleri belirgin şekilde düşmüş, sinterlenme arttığı bununla orantılı olarak için pişme küçülme değerleri de artmıştır.

Çizelge 3. Porselen karo bünyelerinin fiziksel özellikleri

	STD	E1	E2	E3	E4
Pişme Küçülmesi (%)	6,54	6,75	6,77	6,83	7,20
Su Emme (%)	0,67	0,59	0,20	0,24	0,09
Pişme Mukavemeti (kg/cm^2)	419,1	433,0	415,7	424,2	436,2
L*	65,23	64,42	63,78	63,88	63,72
a*	2,89	2,78	2,78	2,64	2,54
b*	9,20	8,81	9,7	8,88	8,17
Isıl Genleşme Katsayısı ($10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) (20-400°C)	78,65	78,09	77,95	77,42	77,03

Bünyelerde Eşme feldspatın kullanımı ile birlikte pişme mukavemet değerlerinde de bir artış tespit edilmiştir. Bu Eşme feldspatın kullanımı ile birlikte sinterlemenin artması ve bununla birlikte azalan por boyut ve miktarı ile açıklanabilir. Seramik bünyelerde mikroyapıda kalan porlar bünyelerde çatlak başlangıcını kolaylaştırarak seramik bünyelerin kırılma özelliklerini değiştirirler. Porozite seramik bünyelerin mukavemetine etki eden en önemli parametrelerden biridir. Sinterleme

sırasında camsı fazın oluşmasıyla porlar boyut sıralarına göre elimine edilirler. Porselen bünyelerin mukavemeti porozitenin düşmesi ve yoğunluğun artmasıyla artmaktadır (Leonelli ve ark. 2001, Das ve Dana 2003, Stathis ve ark. 2004, Gil ve ark. 2006, Sivaldo ve ark. 2008).

Bünyelerin renk ölçümleri değerlendirildiğinde, Eşme feldspatın kullanımı ile birlikte bünye renklerinin belirgin şekilde koyulaştığı ve beyazlık (L^*) değerinin önemli ölçüde düştüğü tespit

edilmiştir. Bunun nedeni Eşme feldspatın standart sodyum feldspata göre daha yüksek oranda Fe_2O_3 içermesi (Çizelge 1) ve buna paralel olarak bünyelerde artan Fe_2O_3 oranıdır. Daha önce de açıklandığı gibi, seramik bünye hammaddelerinde bulunan Fe_2O_3 renk verici özellikte olup, buldukları miktara göre bünye rengini koyulaştırmaktadır (Rado 1969, Bonnet and Gaillard 2007, Cengiz 2011).

Eşme feldspatın kullanılmasıyla geliştirilen bünyelerin ısıl genleşme katsayısı standart bünyeye göre düşüş göstermektedir. Porselen bünyelerin sinterlenmesi sırasında kuvarsin önemli bir kısmı hızlı pişirim döngüsünden dolayı çözünmeden kalırken, bir kısım kuvars gelişen camsı faz içerisinde çözünür. Seramik bünyelerde kristal yapıdaki kuvarsin ısıl genleşme katsayısı amorf yapıdaki kuvarstan oldukça yüksektir. Bu nedenle kristal yapıdaki kuvars bünyenin ısıl genleşme katsayısını yükseltmektedir (Eppler and Eppler 2000, Kingery *et al.* 1976, Tarhan 2019). Eşme feldspat standart sodyum feldspata göre daha az SiO_2 ve kuvars fazı içermektedir (Çizelge 1, Şekil 1). Geliştirilen bünyelerde sodyum feldspat oranının azalması ve Eşme feldspat kullanımının artmasıyla birlikte bünyelerin ısıl genleşme katsayısı düşmekte, standart sodyum feldspat yerine tamamen Eşme feldspatın kullanıldığı E4 bünyesinin en düşük ısıl genleşme katsayısı değerine sahip olduğu görülmektedir.

Bünye kompozisyonlarında Çine/Aydın bölgesinden temin edilen feldspat yerine Eşme/Uşak feldspatının kullanılmasıyla gerçekleşen reçete maliyet düşüşleri Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelgeden görüldüğü gibi bünye kompozisyonunda Eşme feldspatının kullanımı reçete maliyetini önemli ölçüde düşürmektedir. Kullanım oranına bağlı olarak sırlı porselen karo reçete maliyeti % 9 ile % 37 arasında azalmaktadır.

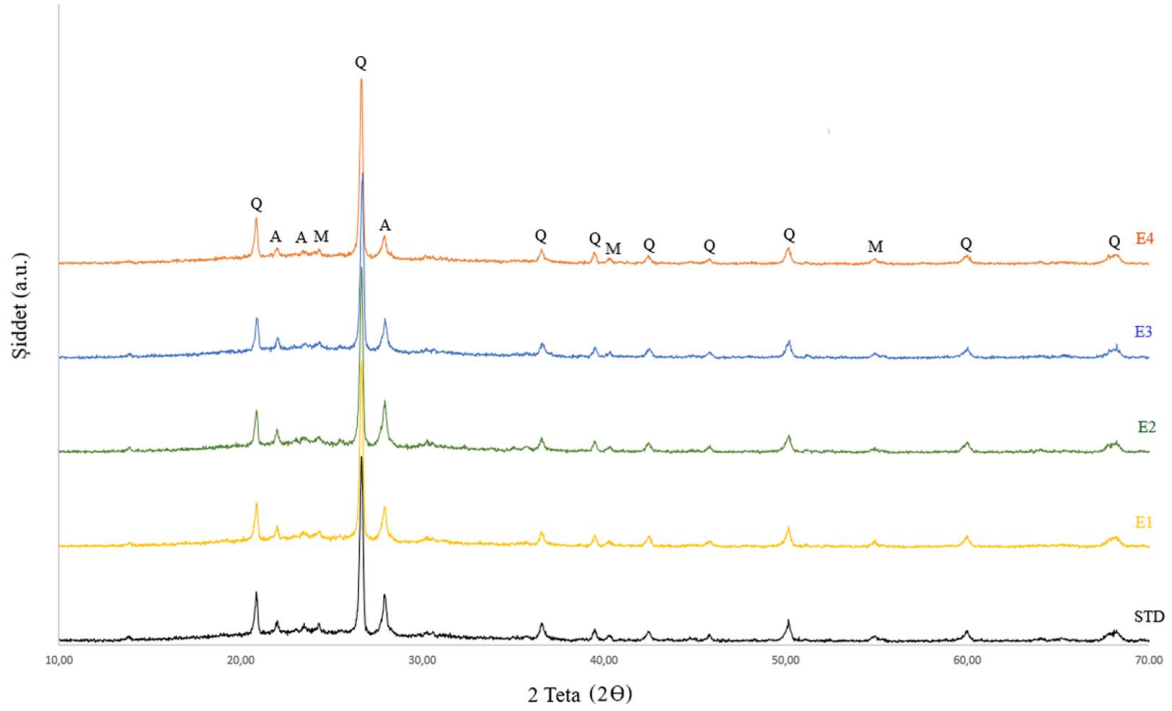
Çizelge 4. Geliştirilen reçetelerin standart bünyeye göre maliyet düşüş oranları

	E1	E2	E3	E4
% maliyet düşüşü	9,2	18,4	27,6	36,8

3.2 Mikroyapı Analizi

Standart bünye ile geliştirilen sırlı porselen karo bünyelerine ait XRD analiz sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. XRD analizi sonuçlarına göre tüm bünyelerde bulunan fazlar albit, kuvars ve müllit olarak belirlenmiştir.

Albit fazı kalıntı bir faz olarak yapıda bulunmaktadır. Sırlı porselen karo bünyelerinin hızlı pişirim döngülerinde pişirilmelerinden dolayı albit fazının bir kısmı pişirim sonrasında ergimemiş olarak yapıda kalmaktadır (Esposito *et al.* 2005, Kucuker 2009, Tarhan 2010, Xian *et al.* 2015). Bünyelerde Eşme feldspat kaynağının artmasıyla birlikte albit fazında bir azalma görülmüştür. Özellikle sodyum feldspat yerine tamamen Eşme feldspatın kullanıldığı E4 bünyesinin standartla kıyaslamalı XRD si incelendiğinde kaynağının albit fazının pik şiddetindeki belirgin azalma net olarak görülmektedir. Eşme feldspatın kullanılması bünyelerin sinterlenmesini arttırmıştır. Sinterlemenin artması bu bünyelerde daha fazla albit fazının ergimesine neden olarak kalıntı albit faz miktarını azaltmıştır.



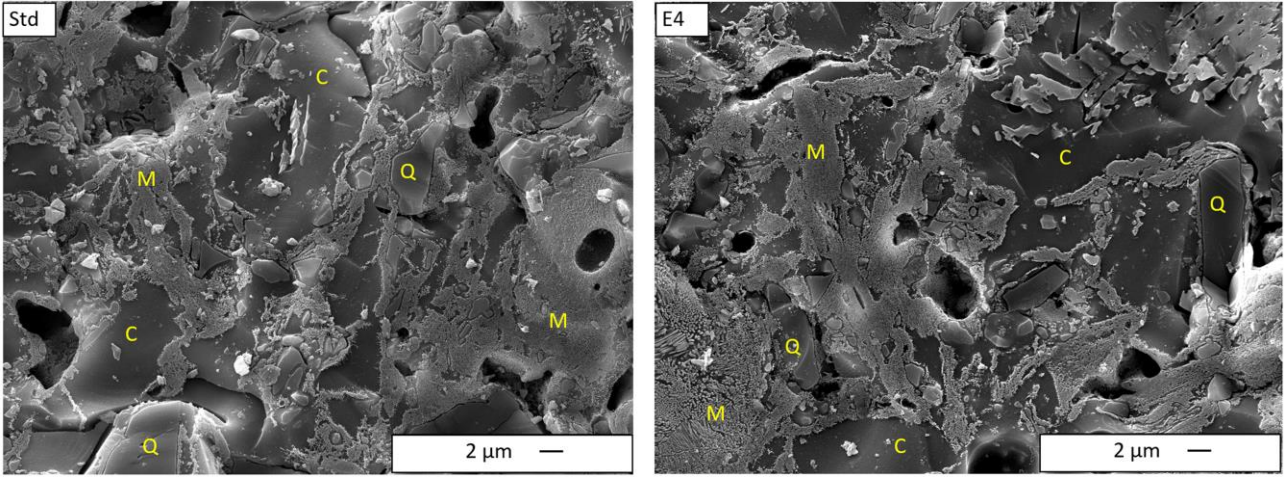
Şekil 3. Standart bünye ve geliştirilen bünyelere ait XRD analizleri.

Analiz sonuçlarına göre bünyelerin hepsinde önemli miktarda kalıntı kuvars görülmektedir. Eşme feldspatın kullanıldığı bünyelerde sinterleme sonrasında ergimeden kalan kuvars fazına ait pik şiddetinin, özellikle E4 bünyesinde, azaldığı görülmektedir. Bünyelerde kullanılan sodyum feldspat ve Eşme feldspatın kimyasal ve XRD analizlerine (Çizelge 1, Şekil 1) göre Eşme feldspat sodyum feldspata göre daha düşük oranda kuvars fazı içermektedir. Bu nedenle Eşme feldspatın kullanıldığı bünyelerde sinterleme sonrasında bünyede bulunan kuvars fazının standart bünyeye göre daha az olduğu söylenilebilir.

Bünyelerde gelişen müllit faz miktarlarında ise belirgin bir fark gözlenmemiştir. Porselen karo bünye kompozisyonlarında amorf faz oluşum sınırı müllit faz bölgesinde yer alır, bu nedenle yapıdaki alüminanın fazlası amorf yapıdan müllit olarak kristallenir. Bu bünyelerde birincil ve ikincil olmak üzere iki tip müllit gelişir. Öncelikle birincil müllit kristalleri iyi kristallenmiş kaolinden müllit

çekirdeklerinin birikmesiyle oluşur. 1200°C'de eriyik silika çözünmesinin sonlanmasıyla doymuş hale gelir. 1200°C'nin üzerinde ikincil müllit kristalleri kalan düzensiz kaolinitten oluşarak eriyik içinde çözünüp tekrar prizmatik kristaller olarak büyür. Ancak porselen karo bünyelerinde daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmadığından ikincil müllit kristalleri pek gözlenmez (Manfredini *et al.* 1995, Iqbal *et al.* 2000, Carbajal *et al.* 2007).

Standart sırlı porselen karo bünyesi ve sodyum feldspat yerine tamamen Eşme feldspatın kullanıldığı E4 bünyesine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron görüntüleri Şekil 4'te verilmiştir. Standart bünye ve E4 bünyesinin mikroyapılarında, yapılan XRD analizlerini de doğrular şekilde, düzensiz şekilli kuvars kristalleri, eş eksenli müllit kristalleri ve camsı faz tespit edilmiştir.



Şekil 4. Standart ve E4 bünyelerine ait SEM görüntüleri (Q: Kuvars, M: Müllit, C: Camsı faz)

4. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, Uşak bölgesi alkali kaynağı olan Eşme feldspatın sırlı porselen karo bünyelerinin fiziksel, optik ve mikroyapı özellikleri üzerine olan etkileri incelenmiş, porselen karo bünye kompozisyonlarında kullanılmakta olan standart sodyum feldspat yerine kullanım olanakları araştırılmıştır. Porselen karo bünyelerinde sodyum feldspat yerine Eşme feldspatın kullanımı özellikle içerdiği yüksek Fe_2O_3 nedeni ile bünyelerin sinterlenmesini artırmakta, bünyenin su emmesini düşürürken pişme küçülmesini ise artırmaktadır. Bünyelerde sinterlemenin artması bünyelerin mekanik özelliklerini de olumlu yönde etkilemiş, porozitenin azalmasına neden olarak bünyelerin pişmiş mukavemet değerlerini artırmıştır. Bunun yanı sıra Eşme feldspat kullanımı ile bünye kompozisyonlarında artan Fe_2O_3 oranı bünye beyazlık değerinde de belirgin bir düşüşe neden olarak bünye rengini koyulaştırmaktadır. Sonuçlar değerlendirildiğinde; Eşme feldspat kullanımı sinterlemeyi hızlandırdığından, bünye renginin önemli olmadığı (kriter olarak belirlenmediği) sırlı porselen karo ürünlerde pişirim sıcaklıklarının düşürülmesi ve/veya pişirim sürelerinin kısaltılması mümkün olabilecektir. Bu da enerjinin yoğun olarak kullanıldığı seramik sektöründe enerji tasarrufunun sağlanması gibi avantajları beraberinde getirecektir.

Geliştirilen bünyelerde Eşme feldspatın kullanımı ile birlikte bünye ısıl genleşme değerinin düştüğü tespit edilmiştir. Sırlı porselen karo üretimlerinde ürünlerin fırın çıkışı deformasyon değerleri bünye ve sırlın ısıl genleşme katsayısı değerleri ve birbirleri ile olan uyumları ile kontrol altında tutulmaktadır. Porselen bünyenin ısıl genleşme katsayısının düşmesi üreticilerin beklentisi olan ürünlerin fırın çıkışı konveks deformasyon değerlerinde azalmaya neden olacaktır. Bununla birlikte çatlak ve deformasyon riskini de azaltacaktır.

Sonuç olarak elde edilen tüm teknik özellikler değerlendirildiğinde, sırlı porselen karo bünyelerinde sodyum feldspat oranının azaltılarak yerine Eşme feldspatın kullanımının bünye kompozisyonunda ve/veya işletme şartlarında yapılacak optimizasyonlarla mümkün olacağı sonucuna varılmıştır. Bünyelerde Eşme feldspatının kullanımının artırılması için reçete kompozisyonlarında ergitici hammadde oranının azaltılarak beyazlık değeri yüksek olan kaolenlerin kullanım oranlarının artırılması yönünde reçeteler geliştirilebilir. Ayrıca pişirim sıcaklıklarının düşürülmesi ve/veya pişirim sürelerinin azaltılması yönünde çalışmalar yapılabilir. Bunların yanı sıra, Eşme/Uşak Feldspatının sırlı ve teknik porselen bünyelerde kullanılabilmesi için hammaddedeki Fe_2O_3 miktarının azaltılarak madenin üretilmesi yönünde çalışmalar yapılabilir.

Teşekkür

Bu çalışmada desteklerinden dolayı Uşak Seramik San. A.Ş.'ye teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

- Becker, C.R., Misture, S.T. and Carty, W.M., 2000. The role of flux choice in triaxial whiteware bodies, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **21**, 15-29.
- Bonnet J.P. and Gaillard J.M., Ceramic Materials, Processes, Properties and Applications, Philippe Boch and Jean-Claude Niepce, ISTE Ltd., 96.
- Carbajal, L., Rubio-Marcos, F., Bengochea, M.A., Fernandez, J.F., 2007. Properties related phase evolution in porcelain ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 4065-4069.
- Carty, W.M. and Senapati, U., 1998. Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behaviour, *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, 3-20.
- Cengiz Ö., 2011. Monoporosa (monoporosa) duvar karolarının pişirim koşullarının geliştirilmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 165.
- Das, S.Kr. and Dana, K., 2003. Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar containing porcelain bodies, *Thermochimica Acta*, **406**, 199-206
- Eppler, R. A. and Eppler, D. R., 2000. Glazes and glass coatings, *American Ceramic Society*, Westerville, Ohio.
- Esposito L., Salem A., Tucci A., Gualtieri A., Jazayeri and S.H., 2005. The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles, *Ceramic International*, **31**, 233-240.
- Gil, C., Peiro, M.C., Gomez, J.J., Chiva, L., Cersueleo, E. and Carda, J.B., 2006. Study of porosity in porcelain tile bodies, *Qualicer*, Castellon, Spain, Pos 43-48.
- Iqbal, Y., Messer, P.F., Lee, W.E. (2000), Microstructural evolution in triaxial porcelain, *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, 3121-3127.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R., 1976. Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons., Inc., Canada.
- Kucuker A.S., 2009. Porselen karo üretiminde öğütme verimliliği ve üretim süreçlerine etkileri, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 183.
- Leonelli, C., Bondioli, F., Veronesi, P., Romagnoli, M., Manfredini, T., Pellacani, G.C. ve Cannillo, V., 2001. Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: as a microstructural approach, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 785-793.
- Manfredini, T., Pellacani, G.C. and Romagnoli, M., 1995. Porcelainized stoneware tile, *American Ceramic Society Bulletin*, **74**, 76-79.
- Martin-Marquez, J., Ma. Rincon, J. Ma. and Romero, M., 2008. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. *Ceramic International*, **34**, 1867-1873.
- Rado P., An Introduction to the Technology of Pottery, Second edition, Pergamon Press, The Worcester Royal Porcelain Company Ltd., 99.
- Sanchez, E., Orts, M.J., Garcia-Ten, K. and Cantavella, V., 2001. Porcelain tile composition effect on phase formation and end product, *American Ceramic Society Bulletin*, **80**, 43-49.
- Sivaldo, L.C., Hotza, D. and Segadaes, A.M., 2008. Predicting porosity content in triaxial porcelain bodies as a function of raw materials contents, *Journal of Material Science*, **43**, 696-701.
- Stathis, G., Ekonomakou, A., Stournaras, C.J. and Ftikosa, C., 2004. Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 2357-2366
- Tarhan, M., 2010. Porselen karo bünyelerinde sinterleme hızı-kompozisyon ilişkileri. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 230.
- Tarhan B., 2019. Usage of fired wall tile wastes into fireclay sanitaryware products, *Journal of the Australian Ceramic Society*, **1-10**, <https://doi.org/10.1007/s41779-018-0285-1>
- Tarhan B., Tarhan M. and Aydın T., 2017. Reusing sanitaryware waste products in glazed porcelain tile production, *Ceramics International*, **43**, 3107-3112.
- Vieira, C.M.F. and Monteiro, S.N., 2007. Evaluation of a plastic clay from the state of Rio de Janeiro as a component of porcelain tile body. *Revista Materia*, **12**, 1-7.
- Villegas-Palacio, S. and Dinger, D.R., 1996. PSD effects on firing properties of porcelains I-II, *American Ceramic Society Bulletin*, **75**, n. 7, 71-83.
- Xian Z., Zeng L., Cheng X. and Wang H., 2015. Effect of polishing waste additive on microstructure and foaming property of porcelain tile and kinetics of

sinter-crystallization, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **122**, 997-1004.

Zanelli, C., Baldi, G., Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G. and Raimondo, M., 2008. Glass–ceramic frits for porcelain stoneware bodies: Effects on sintering, phase composition and technological properties. *Ceramic International*, **34**, 455–465.

İnternet kaynakları

- 1- <http://www.serfed.com/upload/ihracat-rakamlari/SERAM%C4%B0K%20SEKT%C3%96R%C3%9C%20MAKRO%20PAZAR%20ARA%C5%9ETIRMASI%20RAPORU-2017-03.pdf>, (19.12.2018)
- 2- http://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2018/10/10_SeramikCalismaGurubu.pdf, (19.12.2018)
- 3- <http://www.akfeldmaden.com/tr-syf-Ruhsatlarimiz-det-Usak---Esm---Gonculer.html>, (03.12.2018)