

TEK PIŞIRIM DUVAR KAROSU BÜNYELERİNDE BORİK ASİT İLAVESİNİN SİNERLEME DAVRANIŞINA ETKİLERİ

Özgür Cengiz¹, Alpagut Kara^{2,3}

¹Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir/Türkiye

²Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir/Türkiye

³Seramik Araştırma Merkezi, Eskişehir/Türkiye

ÖZET

Bu çalışmada, endüstriyel tek pişirime göre üretilen duvar karosu bünyelerinde borik asidin (H_3BO_3) düşük miktarlarda kullanılması ile pişirim hızının artırılması ve/veya tepe sıcaklığının düşürülmesi amaçlanmıştır. Başlangıç reçetesine ağırlıkça maksimum % 3 olacak şekilde farklı oranlarda ilave edilen borik asit ile elde edilen reçetelere ait temsili karolar endüstriyel hızlı pişirim koşullarında pişirilmiştir. Bünyelerin sinterleme davranışları çift kameralı temassız bir optik dilatometre (ODHT) ile incelenmiştir. Geliştirilen bünyelerin pişme küçülmesi, su emme (%) ve kromatik koordinatları ölçülmüş, fiziksel ve mekanik özelliklerinin standart değerlere (TS EN 14411) uygun olduğu tespit edilmiştir. Pişmiş bünyelerin faz analizleri XRD ile belirlenmiştir. Ayrıca, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapıları da incelenmiştir. Sonuç olarak, borik asidin duvar karosu reçetelerinde düşük oranlarda nihai ürün performansını olumsuz yönde etkilemeden belirlenen amaç doğrultusunda kullanım potansiyeli olduğu ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Duvar Karosu, Hızlı Pişirim, Borik Asit, Mikroyapı.

EFFECTS OF BORIC ACID ADDITION ON SINTERING BEHAVIOUR OF SINGLE-FIRED WALL TILE BODIES

ABSTRACT

The aim of this study was to incorporate boric acid (H_3BO_3) in small amounts into single-fired wall tile bodies in order to achieve faster firing regimes and/or reduced peak firing temperatures. Several body formulations containing different amounts of boric acid (max 3 wt.%) were prepared and fired under industrial firing conditions. The sintering behaviours of the representative bodies were evaluated using a double beam non-contact optical dilatometer (ODHT). The linear firing shrinkage, water absorption, breaking strength and chromatic coordinates were measured and found to be in accordance with the standards (TS EN 14411). The phase analyses of the fired bodies was achieved using XRD. Microstructural studies were also carried out by SEM. The results showed that small amounts of boric acid (0.5-1 wt.%) addition to wall tile formulations has a potential for speeding up the firing process.

Keywords: Wall Tile, Fast Firing, Boric Acid, Microstructure.

1. GİRİŞ

Borik asit (H_3BO_3), seramik sektöründe yaygın olarak kullanılan ergitici özellikte inorganik bir bağlayıcıdır [1]. Seramik bünyelerde borik asit ilavesinin, sinterleme esnasında camsı faz oluşumunda ve camsı fazın viskozitesinin düşmesi üzerinde etkin olduğu bilinmektedir [2]. Duvar karolarında, borat ve benzeri bor içeren çeşitli hammaddeler ile daha hızlı sinterleme sağlanabileceği belirtilmektedir [3]. Yapılan çalışmalarda borat ve benzeri bor içeren çeşitli hammadde ilavelerinin yer

karolarında porozite miktarını azalttığı görülmektedir [4]. Porselen karolarda da benzer şekilde vitrifikasyon sıcaklığını düşürerek pişme süresini %10-20 oranında düşürdüğü ve kompozisyona bağlı olarak sinterlemeyi kolaylaştırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca, borik asit ve benzeri ilavelerin çamur hazırlama aşamasında viskoziteyi artırarak neden olduğu reolojik problemlerin sodyum silikat ve sodyum tripolifosfat gibi elektrolitler ile çözülebildiği mevcut literatürde ifade edilmektedir [4,5].

Duvar karoları, yüksek poroziteye ve su emmeye sahip kil bazlı seramik iç kaplama malzemeleridir. Endüstriyel tek pişirimli duvar karosu (monoporosa) ürünlerin pişirimi, 1135-1155°C sıcaklıkta gerçekleşen ve 35-55 dakikayı kapsayan bir süreçtir. Bu sürecin kısaltılması ve/veya tepe sıcaklığının düşürülmesi ile üretimde önemli bir paya sahip enerji tüketiminin düşürüleceği açıktır. Böylelikle ürün standartlarına uygun ve aynı zamanda da düşük maliyetli

ürünlerin üretilmesi ile seramik karo sektörünün hem ulusal, hem de uluslararası rekabet gücünün artırılması öngörülmektedir. Bu çalışmanın amacı, duvar karosu bünyelerine borik asit ilavesinin sinterleme hızı ve/veya sıcaklığına ve dolayısıyla nihai ürünün teknolojik özelliklerine etkilerini belirlemektir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Hammaddeler

Çalışmada kullanılan killer, kaolen, kuvars ve kalsit Ege Seramik A.Ş (İzmir)'den temin edilmiştir. Deneme çalışmaları piyasada ticari adıyla asit borik (H_3BO_3) olarak bilinen ve ağırlıkça %56,25 bor oksit (B_2O_3) ihtiva eden hammadde ile gerçekleştirilmiştir. Killer Manisa ve İstanbul bölgesinden, kuvars İstanbul civarından ve kalsit ise İzmir'de yerel bir mermer fabrikasından temin edilmiştir. Hammaddelere ait oksit bileşimleri Çizelge 1'de verilmektedir.

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

Hammaddeler / Raw Materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	A.Z / L.O.I*
Kil / Clay 1	59.17	23.70	3.46	1.14	0.18	0.68	0.17	2.60	8.71
Kil / Clay 2	59.47	22.29	4.25	1.25	0.23	0.65	0.15	2.54	8.93
Kil / Clay 3	63.71	14.84	6.28	0.74	2.17	1.66	0.76	2.62	6.90
Kaolen / Kaolin	68.24	20.73	1.85	0.41	0.09	0.03	-	0.10	8.21
Kuvars / Quartz	97.46	1.31	0.08	-	0.04	0.03	0.45	0.33	0.23
Kalsit / Calcite	2.87	1.01	0.21	-	52.97	0.42	-	0.08	42.13

*Ateş Zayıyatı / Loss on Ignition

2.2. Reçete Geliştirme Çalışmaları ve Deneysel Teknikler

Endüstriyel üretimde uygulanan kıstaslara göre düzenlenen ve %61 oranında kil içeren referans (Std) bir duvar karosu reçetesi belirlenmiştir. Standart reçeteye ağırlıkça %0,5 ile 3 arasında değişen oranlarda borik asit ilave edilerek dört adet model reçete hazırlanmıştır. Bu reçeteler, borik asit ilave oranlarına bağlı olarak sırasıyla A05, A1, A2 ve A3 olarak adlandırılmışlardır (Çizelge 2).

Çizelge 2. Reçete kompozisyonları (% ağı.)

	Std.	A05	A1	A2	A3
Killer / Clays	61	60.87	60.75	60.5	60.25
Kaolen / Kaolin	24	23.87	23.75	23.5	23.25
Kuvars/ Quartz	6	5.87	5.75	5.5	5.25
Kalsit / Calcite	9	8.87	8.75	8.5	8.25
H ₃ BO ₃	-	0.5	1	2	3

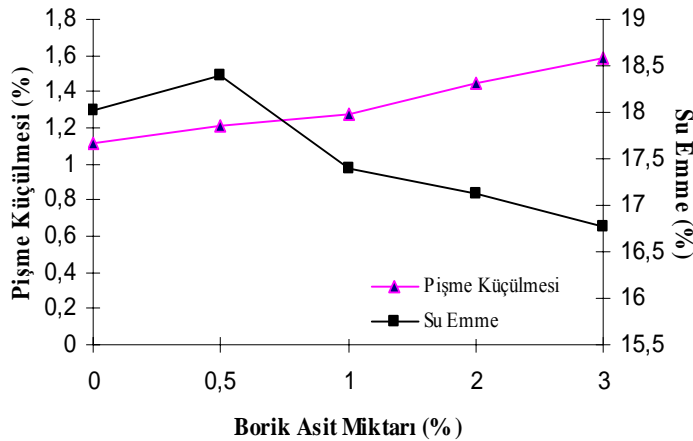
Belirlenen reçeteler dahilinde bünyeler, laboratuvar tipi değirmende 66:34 katı:sıvı oranını sağlayacak şekilde su ve elektrolit ilavesi ile öğütülerek hazırlanmıştır. Daha sonra suda açılan borik asit, hazırlanan bünye kompozisyonlarına ilave edilmiştir. Laboratuvar tipi etüvde 120°C'de kurutulan çamurlar daha sonra %5-6 oranında nemlendirilerek homojenliğin sağlanması amacıyla bir gün süre ile bekletilmişlerdir. Elde edilen granüller laboratuvar tipi pres ile 270 kg/cm² basınç ile (50 mm x 100 mm x 7 mm) boyutlarında şekillendirilerek temsili numuneler hazırlanmış, etüvde 1 saat bekletilerek kurumaları sağlanmıştır. Endüstriyel tek pişirim koşullarına göre 1145°C'de, toplam 35 dak. (soğuktan soğuğa) işletme tipi rulolu bir fırında sırsız pişirim gerçekleştirilmiştir.

Deneme numunelerine standartlar dahilinde fiziksel ve mekanik testler uygulanmış, ortalama değerleri alabilmek amacıyla her bir test için ikişer adet numune hazırlanmıştır. Reçetelerin sinterleme davranışları, endüstriyel pişirim rejimi uygulanabilen Misura 3.32 ODHT 1600/80 (Expert System Solutions, İtalya) marka ve modelde çift kameralı temassız bir optik dilatometre ile incelenmiştir. Pişmiş üründe oluşan fazların tespiti Rigaku Rint 2000 (Japonya) marka bir XRD ile yapılmıştır. Hazırlanan nihai ürünler, TS EN 14411 (Grup BIII, E >%10) standart test serisine göre değerlendirilmeye alınmıştır. Numunelerin renk değerleri bir renk ölçüm cihazı (Minolta CR 300) ile ölçülmüş, mukavemet değerleri Gabrielle CRAB24 marka bir mukavemet cihazı ile tespit edilmiştir. Ayrıca, mikroyapısal incelemeler için numunelerin dağlanmış kırık yüzeylerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss Supratam 50 VP) ile ikincil elektron görüntüleri alınmış ve EDX ile kalitatif kimyasal analizler gerçekleştirilmiştir.

3. SONUÇLAR

3.1. Fiziksel Özellikler

Duvar karoları su emmesi yüksek bünyelerdir. İlave edilen borik asit miktarına bağlı olarak su emme değerlerinde bir azalma gözlenmiştir. Su emme değerinin azalmasına bağlı olarak pişme küçülmesinde rutin bir artış meydana gelmiştir (Şekil 1). Su emmenin en düşük olduğu % 3 borik asit katkılı bünyenin küçülme değeri beklendiği gibi yüksek çıkmıştır. Nihai ürünlerin su emme ve pişme küçülmesi değerlerinin standartlara uygun olduğu tespit edilmiştir [6].



Şekil 1. Borik asit ilavesine bağlı olarak % su emme ve % pişme küçülmesi değerlerinin değişimi.

3.2. Optik Özellikler

Çalışılan bünyelere ait kromatik koordinat ölçüm sonuçları Çizelge 3'te verildiği gibidir. Sonuçlardan görüleceği üzere, L^* değeri borik asit ilaveli bünyelerde ilave miktarına bağlı olarak azalma

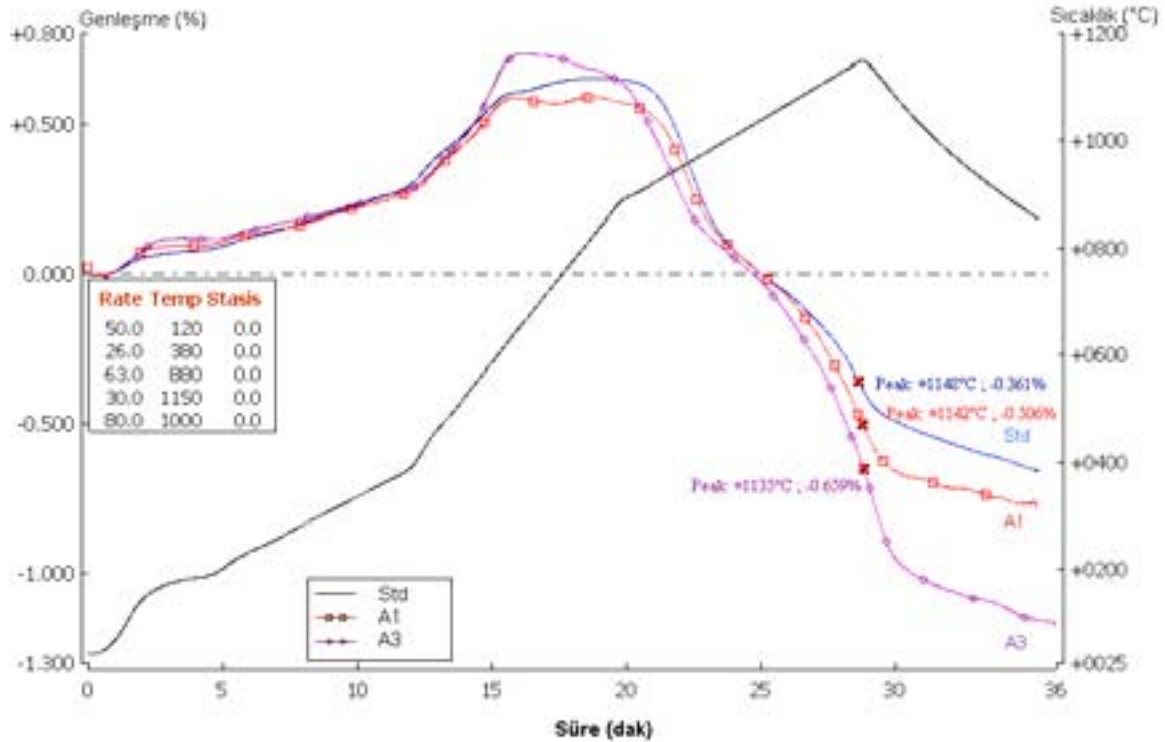
yönündedir. Bu durum, borik asit miktarının artması ile bünye vitrifikasyonunun da artması ile açıklanabilir [7].

Çizelge 3. Çalışılan bünyelere ait kromatik koordinat değerleri
Bünyeler

	Std.	A05	A1	A2	A3
L^*	72.5	61.7	61.6	63.5	64.3
a^*	10	9.8	9.8	10.4	9.7
b^*	20.5	15.6	15.5	16.7	16.3

3.3. Hızlı Pişirim Davranışı

Şekil 2’de standart ve borik asit ilaveli bünyelere ait hızlı pişirim davranış eğrileri verilmiştir. Eğriler, zamana karşılık artan sıcaklık ve sinterleme oranını göstermektedir. İncelenen bünyelerden en yüksek miktarda borik asit içeren bünye olan A3 kodlu bünye seçilerek, A1 ve Std kodlu bünyeler ile karşılaştırılmış ve bu sayede sinterleme davranışları arasındaki farkı daha belirgin biçimde ortaya koymak mümkün olmuştur.



Şekil 2. Standart ve borik asit ilaveli duvar karosu bünyelerine ait dilatometre eğrileri (pişirim:1150°C, 35 dak.)

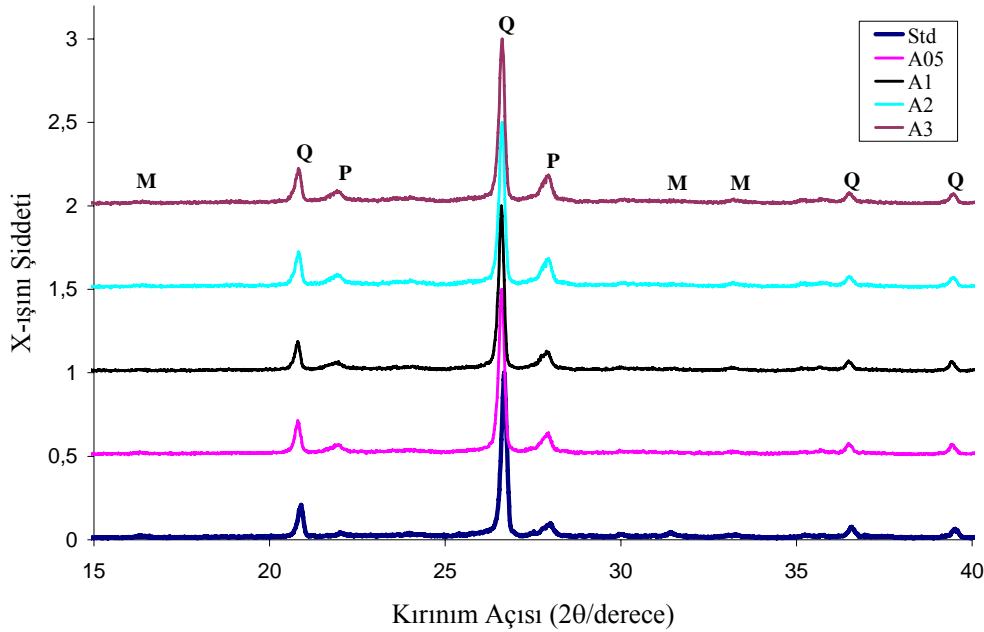
Temassız optik dilatometre cihazı ile elde edilen bu eğrilerden sinterlemenin en hızlı meydana geldiği sıcaklık değerlerinin standart bünye için 1148°C, A1 kodlu bünye için 1142°C ve A3 kodlu bünye için 1135°C olduğu belirlenmiştir. %1 borik asit ilave edilen bünyenin tepe sıcaklığının standart bünye pik sıcaklık değerinden 6°C daha düşük olduğu, %3 borik asit ilave edilen bünyenin ise pik sıcaklık değerinin standart değerden 13°C daha düşük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, en hızlı sinterlemenin A3 kodlu bünye ile gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Ayrıca, grafikten anlaşılacağı üzere küçülme miktarı diğer bünyelere oranla daha yüksek olup, pişme küçülmesi test sonuçlarını doğrular niteliktedir.

Seramik karolarda pişme küçülmesi değeri oldukça önem arz eder. Bu çalışmada standart bünyeye göre daha fazla olduğu gözlenen pişme küçülmesi değerlerinin, bünyeye ilave edilen borik asidin mevcut camı fazın miktarını arttırması ve/veya viskozitesini düşürmesi dolayısıyla olduğu düşünülmektedir [8,9].

3.4. Faz Analizi

Pişmiş duvar karosu bünyelerdeki kristalin fazların tespiti için XRD cihazı ile elde edilen analizler Şekil 3'te verilmiştir. Duvar karosu üretimlerinde pişirim süresinin kısa olması ve tepe sıcaklıklarının düşük olması sebebiyle sistemde bol miktarda kalıntı kuvars görülmektedir. Bunun yanında, plajiolklas (albit, anortit) ve az miktarda müllit fazı tespit edilmiştir [8].

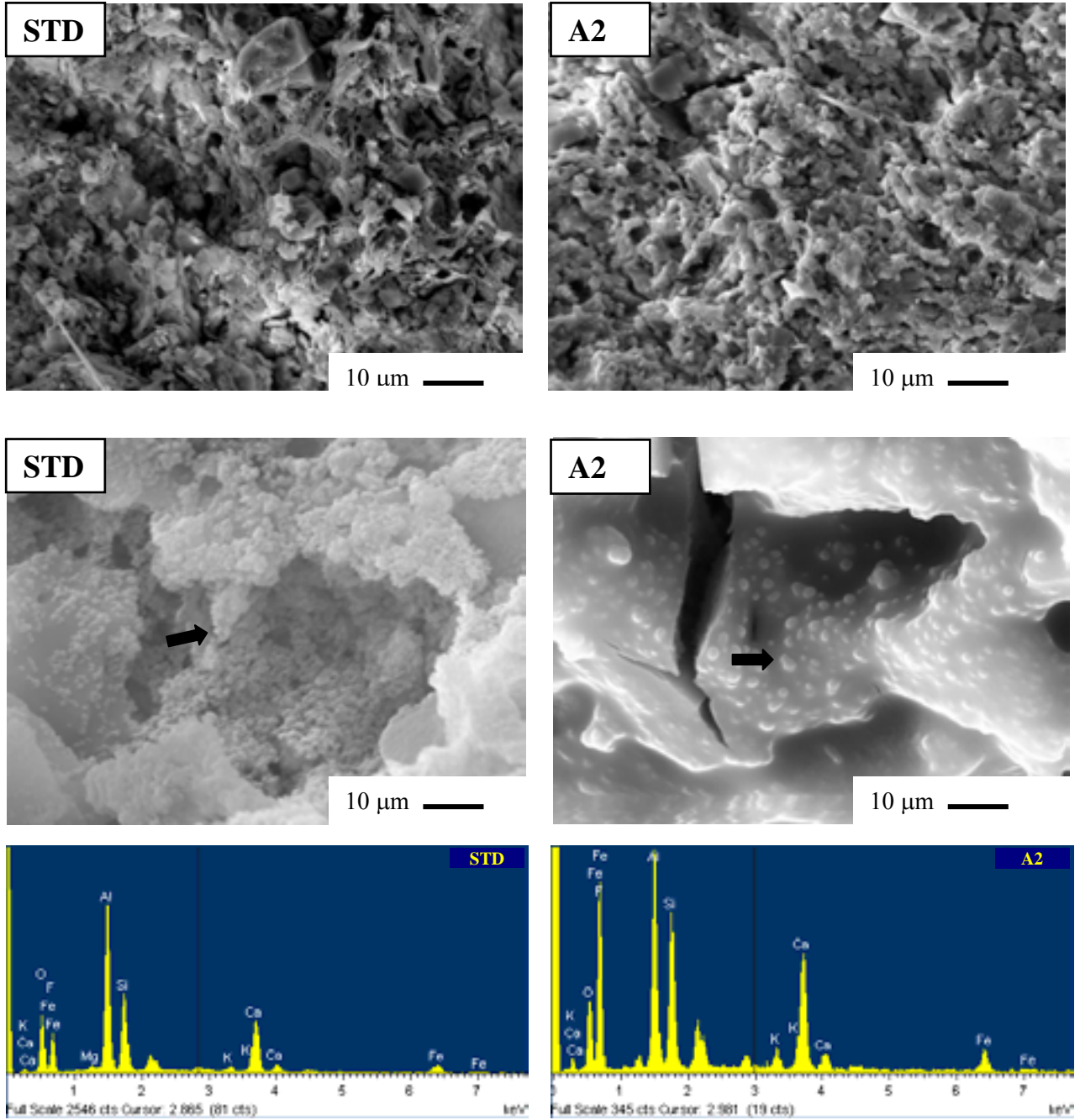
Geleneksel duvar karosu üretimlerinde genellikle kalsiyum karbonat ihtiva eden mermer tozu, talk, dolomit gibi hammaddeler kullanılır. Kalsiyum karbonat, sıvı faz oluşumunu tetikleyen reaksiyonları düzenlemektedir. 800-900°C arasında kalsiyum karbonat bozunması ile kalsiyum oksit meydana gelir. Kalsiyum karbonat sistemdeki amorf fazla reaksiyona girmektedir (metakaolinit). Sonuç olarak, gehlenit ve anortit gibi kristal fazlar oluşmaktadır [9]. Şekil 3'ten borik asit ilavesinin oluşan plajiolklas (albit, anortit) fazının miktarını bir miktar arttırdığı görülmektedir.



Şekil 3. Standart ve deneme bünyelere ait kıyaslamalı temsili XRD analizleri (P: Plajiolklas (Albit, Anortit), Q: Kuvars, M: Müllit)

3.5. Mikroyapısal ve Mikrokimyasal Analiz

Standart ve borik asit katkılı bünyelerin dağlanmış kırık yüzeylerinden elde edilen ikincil elektron görüntüleri ve EDX analizleri Şekil 4'te verilmektedir. %2 borik asit katkılı bünyenin standart bünyeye kıyasla daha fazla sinterlendiği ve her iki bünyede de küresel şekilli kristallerin mevcudiyeti tespit edilmiştir. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda küresel şekilli kristallerin anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) kompozisyonuna yakın olduğu ifade edilmiştir [9]. İşaret edilen noktalara yapılan EDX analiz sonuçlarına göre söz konusu bölgede oluşan kristaller kalsiyum, alüminyum, oksijen ve silika içermekte olup; mevcut literatürle paralellik arz etmektedir.



Şekil 4. Std ve A2 kodlu bünyelere ait temsili SEM görüntüleri ve küresel şekilli kristallerden alınan EDX analizleri.

4. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada çeşitli tek pişirim monoporosa duvar karosu bünyelerine değişen oranlarda borik asit ilave edilerek bünyelerin sinterleme davranışlarının hızlandırılması ve/veya tepe sıcaklıklarının düşürülmesi amaçlanmıştır. Sonuç olarak, borik asit ilavesinin sinterleme hızında etkili olduğu ve kontrollü ve uygun pişirim rejimleri dahilinde %0,5-2 arasında değişen oranlarda borik asit kullanımının uygun olduğu belirlenmiş ve nihai ürün özelliklerinin TS EN 14411 standartlarına uygun olduğu tespit edilmiştir. Bundan sonraki aşamada endüstriyel koşullarda hızlı pişirim rejiminin düzenlenerek nihai ürün performansının değerlendirilmesi düşünülmektedir.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı teknik ve finansal olarak destekleyen Ege Seramik A.Ş.(İzmir)'ye teşekkür ederiz.

6. KAYNAKLAR

1. Lyday, P.A., *Boron*, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, Bölüm 13.1-13.8, 1999.
2. Cook, S.G., *Borate Fluxes in Ceramic Bodies*, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 23 (2), 47-55, 2002.
3. Rio Tinto Borax internet sitesi, <http://www.borax.com>
4. Yet, G., Kara, A., *Bor Türevlerinin Yer Karosu Çamur Reolojisi ve Sinterleme Davranışı Üzerine Etkileri*, IV. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri, 505-520, 26-28 Kasım 2007.
5. Çiğdemir, G., Kara, A., Kara, F., *Porselen Karo Bünyelerine Borik Asit İlavesinin Etkileri*, I.Ulusal Bor Çalıştayı, 19-24, 28-29 Nisan 2005.
6. TS EN 14411/Grup BIII, *Su Emmesi E> %10 olan Kuru Preslenmiş Seramik Karolar*, Mart, 2006.
7. Vilches E.S., *Technical Considerations on Porcelain Tile Products and Their Manufacturing Process*, Qualicer, Volume 1, 57-83, 2002.
8. Kurama, S., Kara, A., Kurama, H., *Investigation of Borax Waste Behaviour in Wall Tile Production*, Journal of European Ceramic Society, Volume 27, 1715-1720, 2007.
9. Kara, A., Özer, F., Kayacı K., Özer, P., *Development of a Multipurpose Tile Body: Phase and Microstructural Development*, Journal of European Ceramic Society, Volume 26, 3769-3782, 2006.

