

Makalenin Geliş Tarihi : 22.09.2010
Makalenin Kabul Tarihi : 16.03.2011

PETALİT VE NEFELİNLİ SİYANİTİN PORSELEN KARO LEKELENME DİRENCİNE ETKİSİ

Emel ÖZEL¹, Asuman BAYAZIT²

ÖZET : Parlatılmış porselen karolarda lekelenme direnci bünyenin yoğunluk ve mikroyapı özellikleriyle kontrol edilebilmektedir. Petalit ve nefelinli siyanit ilavesiyle camsı fazın modifiye edilerek sonuçta por dağılımı homojen ve mikroyapı özellikleri daha iyi olan seramik bünyelerin üretilebildiği bilinmektedir. Bu nedenle mevcut porselen karoların lekelenme direncini arttırmak amacıyla, porselen karo bünyesine Na-feldispat yerine ergitici olarak petalit ve nefelinli siyanit ilavesi yapılmış ve bu hammaddelerin lekelenme direncine olan etkileri araştırılmıştır. Bünyelerin lekelenme direncinin yanı sıra yoğunlaşma davranışı, su emme, yığinsal yoğunluk gibi özellikleri de belirlenmiştir. Sonuçlar, petalitin ve nefelinli siyanitin sinterleme davranışını pozitif yönde etkilediğini ve standartla kıyaslandığında bünyelerin daha yüksek lekelenme direncine sahip olduğunu göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELER : Pişirim, Petalit, Nefelinli Siyanit, Geleneksel Seramikler, Lekelenme Direnci.

EFFECT OF PETALITE AND NEPHELINE SYENITE ON STAIN RESISTANCE OF PORCELAIN TILE

ABSTRACT : Stain resistance in polished porcelain tile can be controlled by densification behaviour and microstructural properties of bodies. It is well known that both petalite and nepheline syenite modify the glassy phase in ceramic body and yields the homogeneous pore distribution in microstructure. Therefore, Na-feldspar in body formulation was replaced with the same amounts of petalite and nepheline syenite to improve stain resistance of porcelain tiles and the effect of these raw materials on the stain resistance were investigated. The stain resistance with densification behaviour, water absorption, linear shrinkage and bulk density of the samples were determined. The results show that the presence of petalite and nepheline-syenite positively influences the sintering behaviour, increases shrinkage, decreases open porosity and improves the stain resistance with respect to standard bodies.

KEYWORDS : Firing, Petalite, Nepheline Syenite, Traditional Ceramics, Stain resistance.

¹ Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fak., Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, İki Eylül Kamp., 26555 ESKİŞEHİR.

I. GİRİŞ

Porselen karolar, kil, feldispat ve kuvars bileşiminden oluşmaktadır ve kimyasal kompozisyonu ergiticinin bileşimine (sodyum (Na) ya da potasyum (K) feldispat), miktarına, sinterleşmeyi kolaylaştırıcılara (dolomit, talk, vollastonit vb.) veya cam-seramik fritlerine bağlı olarak değişim göstermektedir [1, 2]. Porselen karolar yüksek oranda vitrifiye faz içeren, düşük poroziteli, yoğun ve ISO13006 standartlarına göre maksimum %0,5 su emme değerine sahip ürünlerdir [3]. Düşük porozite, ürünün mekanik ve kimyasal özelliklerinin mükemmel olmasını sağlar, donma direncini artırır ve sonuç olarak çevre koşullarına açık uygulamalarda ve soğuk iklimlerde kullanılma potansiyeli yaratır [4].

Sırsız porselen karo ürünlerin yüzeyleri, estetik ve performans özelliklerin geliştirilmesi amacıyla parlatma işlemine tabi tutulur. Yüzey parlatma, pişirim sonrası yüksek parlaklık elde etmek amacıyla yapılır. Ancak yüzey parlatma işleminin ardından geri dönüşümü olmayan yüzey hasarları, kapalı porozitelerin ortaya çıkması nedeniyle lekelenmenin artması ve temizlenebilirlik özelliğinin azalması gibi olumsuzluklarla sıkça karşılaşılmaktadır [5-7]. Buna rağmen, parlatılmış karoların lekelenme direnci, sinterleme davranışını modifiye edilerek mikroyapının homojenleştirilmesiyle kontrol edilebilmektedir [6].

Porselen karoların sinterlenme davranışı, camsı fazın türü ve miktarından etkilenmektedir. Buna ek olarak camsı fazın vizkozitesi, yoğunlaşma hızını, por boyut dağılımı ve şeklini etkilemektedir [6, 2]. Pişirim sırasında oluşan camsı faz, nefelinli siyanit [6], spodumen [8] ya da atık cam [1, 9, 10] gibi çeşitli ergiticiler ilave edilerek modifiye edilebilmektedir.

Nefelinli siyanit sağlık gereçlerinde ergitici olarak kullanılır ve ağırlıkça %55 albit, %25 K-feldispat ve % 20 nefelinden oluşur [3]. Saf Na-feldispatla kıyaslandığında, nefelinli siyanit daha düşük ergime noktasına sahiptir (1223°C) ve K_2O+N_2O içeriği daha yüksektir [11]. Nefelinli siyanit ilave edilen bünyelerde sinterlenme davranışı-mikroyapı özellikleri ve mukavemet arasındaki ilişki çeşitli literatür çalışmalarında kapsamlı olarak ele alınmıştır. Esposito vd. [6]'in çalışmalarında porselen karoya feldispat yerine ağırlıkça %5, 10 ve 16,5 oranında nefelinli siyanit ilavesi yapılmış ve %5 ilaveli bünyede çok daha uygun fiziksel ve mekaniksel özelliklerin elde edildiği, su emmenin azaldığı ve sinterlenme süresinin kısaldığı

vurgulanmıştır. Salem vd. [3] tarafından yapılan çalışmalarda ise ağırlıkça %10 nefelinli siyanit ilave edilen bünyelerde su emmenin 0 olduğu ve maksimum sinterlenmenin gerçekleştiği belirtilmiştir. Ancak literatürde nefelinli siyanitin porselen karo bünyesinde kullanıldığında parlatılmış porselen karonun lekelenme davranışını nasıl etkilediğine dair çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle bu çalışmanın amaçlarından birisi mevcut parlatılmış porselen karoların lekelenme direncini arttırmak üzere, Na-feldispat yerine nefelinli siyanit kullanılmasının porselen karonun lekelenme davranışına olan etkisinin belirlenmesidir. Bu amaç doğrultusunda endüstriyel olarak kullanılan porselen karo bünyesinde feldispat miktarı azaltılarak ağırlıkça %10 oranında nefelinli siyanit ilavesi yapılmıştır. Ağırlıkça %10 nefelinli siyanit miktarı, su emme ve fiziksel özellikler açısından değerlendirilerek literatürde önerilen miktara uygun olarak seçilmiştir.

Öte yandan, lityum içeren spodümen, petalit vb. bileşiklerinin seramik bünyelerde camsı fazı modifiye etme, sinterleme sıcaklığını ve süresini düşürme, yüksek sıcaklık deformasyonunu azaltma gibi önemli özellikler kazandırdığı da bilinmektedir [12]. Petalit lityum içerikli hammadde kaynağından birisidir ve $LiAlSi_4O_{10}$ bileşimine sahiptir ve teorik olarak ağırlıkça % 2,27 - 4,88 oranında lityum oksit (Li_2O) içeriğine sahiptir. Sofra eşyası porselen ürünlerinde istenilen özelliklerin sağlanabilmesi için Li_2O içeriğinin sınırlı miktarlarda olması gerekliliği vurgulanmaktadır ve bünyede ağırlıkça % 1,5'in altında Li_2O içeriği önerilmektedir [13]. Camsı fazı modifiye etmesi, sinterlenmeyi hızlandırması ve mikroyapıyı kontrol etmesinden dolayı petalitin porselen karonun lekelenme özelliğini de etkileyebileceği düşünülmüştür. Bu nedenle çalışmanın diğer kısmında ise, Na-feldispat yerine ergitici olarak Li_2O içeriğine sahip petalit kullanılmış ve bu hammaddenin porselen karo bünyelerinde lekelenme davranışına olan etkileri araştırılmıştır. Na-feldispat yerine petalit ilavesi yapılırken toplam bünye kompozisyonunda Li_2O içeriğinin düşük olması gerekliliği göz önünde bulundurularak ağırlıkça %3 petalit ilavesi yapılmıştır.

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

II.1. Hammadde

Bu çalışmada standart olarak endüstriyel porselen karo bünyesi seçilmiş ve STD olarak kodlanmıştır. STD bünye, kil, kaolin, kuvars ve Na-feldispatın yanı sıra K-feldispat ve düşük miktarda magnezit içermektedir. Yeni bünyeler tasarlanırken ağırlıkça % 3 petalit (S-3P) ve %10 nefelinli siyanit (S-10N) aynı miktarda Na-feldispatla yer değiştirilmiştir. Hazırlanan yeni kompozisyonlar Çizelge 1’de sunulmuştur. Hammaddelerin kimyasal kompozisyonları X-ışını floresans spektrometresi (XRF, Rigaku ZSX, Primus) ile belirlenmiştir ve Çizelge 2’de verilmiştir. Petalit ve nefelinli siyanit içerisinde bulunan fazlar X-ışınları difraktometresi (XRD, Rigaku Dmax IIIC) ile CuK α ışınmasıyla tespit edilmiştir.

Çizelge 1. Porselen karo bünye kompozisyonları (ağırlıkça %)

Ham madde	STD	S-3P	S-10N
Kil	25-30	25-30	25-30
Kuvars	12-14	12-14	12-14
Kaolen	12-15	12-15	12-15
Na- Feldispat	37-41	35-39	32-34
K-Feldispat	7-10	7-10	7-10
Petalit	-	3	-
Nefelinli-siyanit	-	-	10
Magnezit	0,5-0,8	0,5-0,8	0,5-0,8
Na ₂ SiO ₄	0,63	0,63	0,63

Çizelge 2. Hammaddelerin kimyasal kompozisyonları

Hammadde	NaO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Li ₂ O
Kil	0,5	0,5	24,4	62,6	0,1	0,1	2,3	0,3	1,3	1,0	-
Kaolen	0,1	-	15,4	77,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,6	-
Kuvars	0,1	-	0,6	99,1	<0,1	-	<0,1	0,1	-	0,1	-
Na- Feldispat	10,1	0,1	19,1	67,7	-	-	0,3	0,8	<0,1	0,1	-
K- Feldispat	3,0	<0,1	16,3	70,2	<0,1	-	8,8	0,2	<0,1	0,1	-
Magnezit	0,1	43,4	0,6	3,7	-	<0,1	-	3,3	-	0,2	-
Nefelinli siyanit	11,79	0,06	23,57	58,77	0,02	-	5,24	0,4	-	0,16	-
Petalit	<0,2	<0,1	16,54	78,56	-	-	<0,1	<0,1	-	<0,1	4,5

II.2. Porselen Karo Üretimi ve Karakterizasyonu

Hammaddeler porselen değirmenlerde alümina bilye ve su ile birlikte 30 dk öğütülmüştür. Çamur akışkanlığını sağlamak üzere elektrolit olarak sodyum silikat (Na₂SiO₄) kullanılmıştır. Çamur hazırlama aşamasında, çamurların ağırlık/hacim oranları ve akma süreleri kontrol edilmiştir. Daha sonra elde edilen çamur etüvde 100±5°C'de kurutulmuştur. Tozlar ağırlıkça %5-6 oranında nem içerecek şekilde granül hale getirilerek tek yönlü pres ile 120 bar'da 50x100x5 mm ebatlarında şekillendirilmiştir. Numunelerin yığınsal yoğunluk, kuru küçülme ve TS EN ISO 10545-4 standartlarına göre 3-noktalı eğme testi yapılmıştır.

Şekillendirilmiş numuneler, Nannetti-ER30 marka rulo fırında 1210 ve 1220 C de 45 dk sürede pişirilmiştir. Pişmiş numunelerin, açık porozite, pişme küçülmesi, su emme ve mukavemet özellikleri belirlenmiştir. Pişmiş numunelerin yoğunluklarını belirlemede Archimedes methodu kullanılmıştır. Ayrıca porselen karoların sinterlenme davranışı Misure 3,32-ODHT-HSM 1600/80 marka optik dilatometre cihazıyla incelenmiştir. 50 C/dk'lık sıcaklık artışıyla 1100 C ye çıkılmış ve devamında 5°C/dk ile 1220 C'ye ulaşılmıştır.

Sinterlenmiş numunelerin mekaniksel testleri, Instron (2 kN yük hücreli) cihazıyla 0,5 mm/dk hızla gerçekleştirilmiştir. 5 numune üzerinden yapılan ölçümlerin aritmetik ortalaması alınmıştır. Ayrıca bünyelerin elastik modülleri de belirlenmiştir.

Petalit ve nefelinli siyanit ilavesinin pişmiş bünye rengine etkisini belirlemek üzere Minolta 3600d spektrofotometresi kullanılmış ve renkler, $L^*a^*b^*$ (L^* : açıklık; -a:yeşil, +a:kırmızı; -b:mavi, +b:sarı) olarak ifade edilmiştir. Standart bünye ve numuneler arasındaki toplam renk farklılığı (E^*) Eşitlik 2.1'de verilmiştir:

$$E^* = (L^* + a^* + b^*)^{1/2} \quad (1)$$

L^* , a^* ve b^* , standart bünye ile yeni tasarlanmış bünyelerin $L^*a^*b^*$ parametreleri arasındaki farktır.

Yeni kompozisyonların leke tutma özelliklerini belirlemek üzere karo numuneleri 15x15 mm ebatlarında kesilerek laboratuvar ortamında otomatik parlatma cihazıyla (Strues–Tegra Force–5) parlatılmıştır. Yüzeyi parlatılmış numunelerin mikroyapı incelemesi taramalı elektron mikroskobu SEM, Zeiss EVO 50 EP ile gerçekleştirilmiştir. Parlatılmış numunelere TS EN ISO 10545-14 standardına göre leke direnci ve temizlenebilirlik testi uygulanmıştır. Testlerde yeşil leke, iyot ve zeytin yağı kullanılmıştır.

Leke miktarı belirtilen basamaklara göre sınıflandırılmıştır:

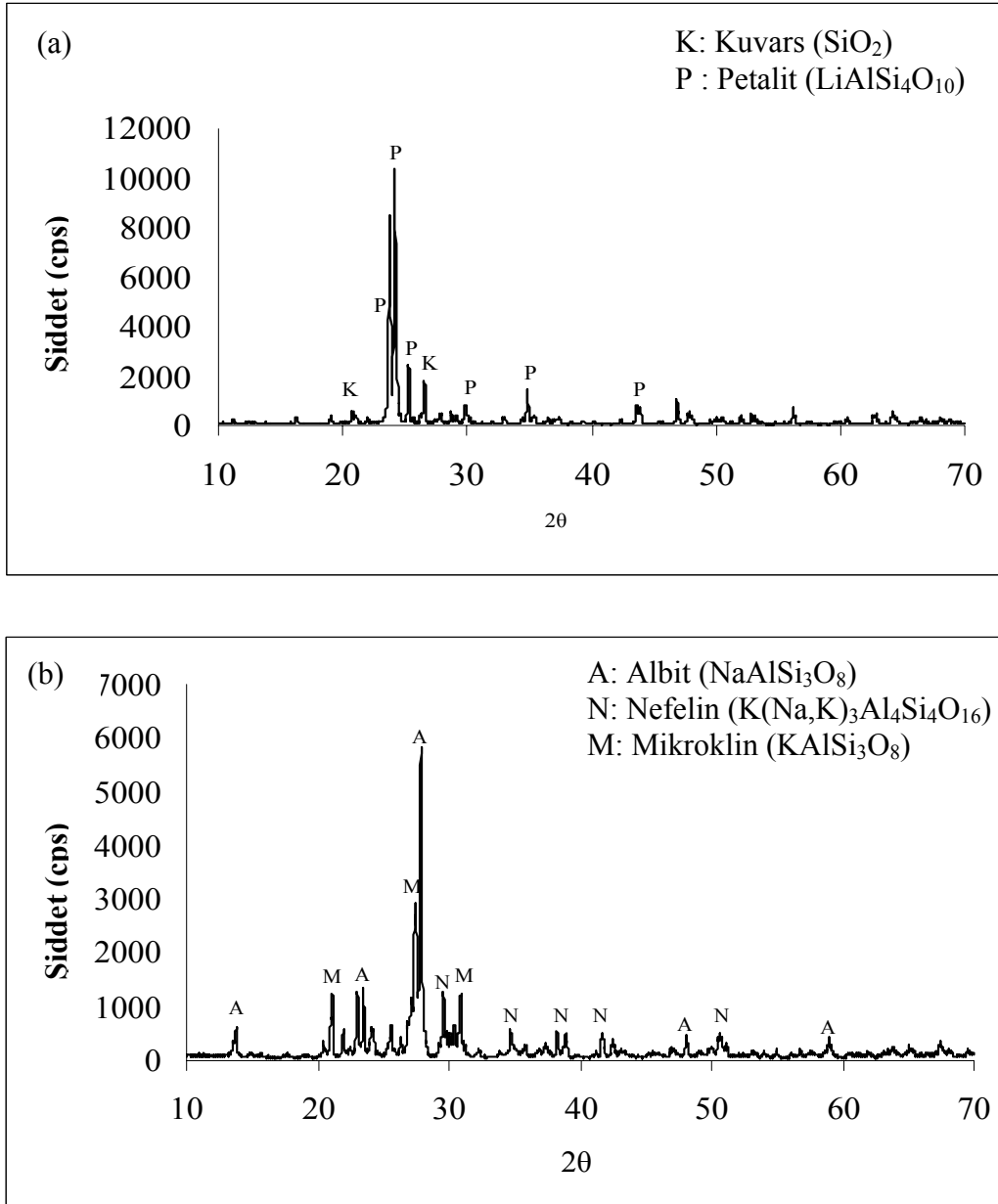
- A: sıcak su ile yıkama (55 ± 5)°C, 5 dk.
- B: hafif temizleme maddesiyle yıkama, nötr deterjan (pH: 6,5-7,5)
- C: güçlü temizleme maddesiyle temizleme, alkali deterjan (pH: 9-10) ve fırçalama.
- D: HCl asit çözeltisinde bir gün boyunca bekletme (hacimce %3 HCl).

III. SONUÇLAR

III.1. Fiziksel ve Mikroyapı Özellikleri

Petalit ve nefelinli siyanit hammaddelerinin içerdiği kristalin fazlar XRD ile belirlenmiştir. Hammaddelerin XRD paternleri Şekil 1'de görülmektedir. Petalit hammaddesi

yüksek oranda petalit mineralinin ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) yanı sıra düşük miktarda kuvars (SiO_2) fazı içermektedir. Nefelinli siyanit hammaddesi ise albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), nefelin ($\text{K}(\text{Na},\text{K})_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$) ve mikroklin (KAlSi_3O_8) fazlarından oluşmaktadır.



Şekil 1. a) Petalit ve b) nefelinli siyanitin XDR paterni.

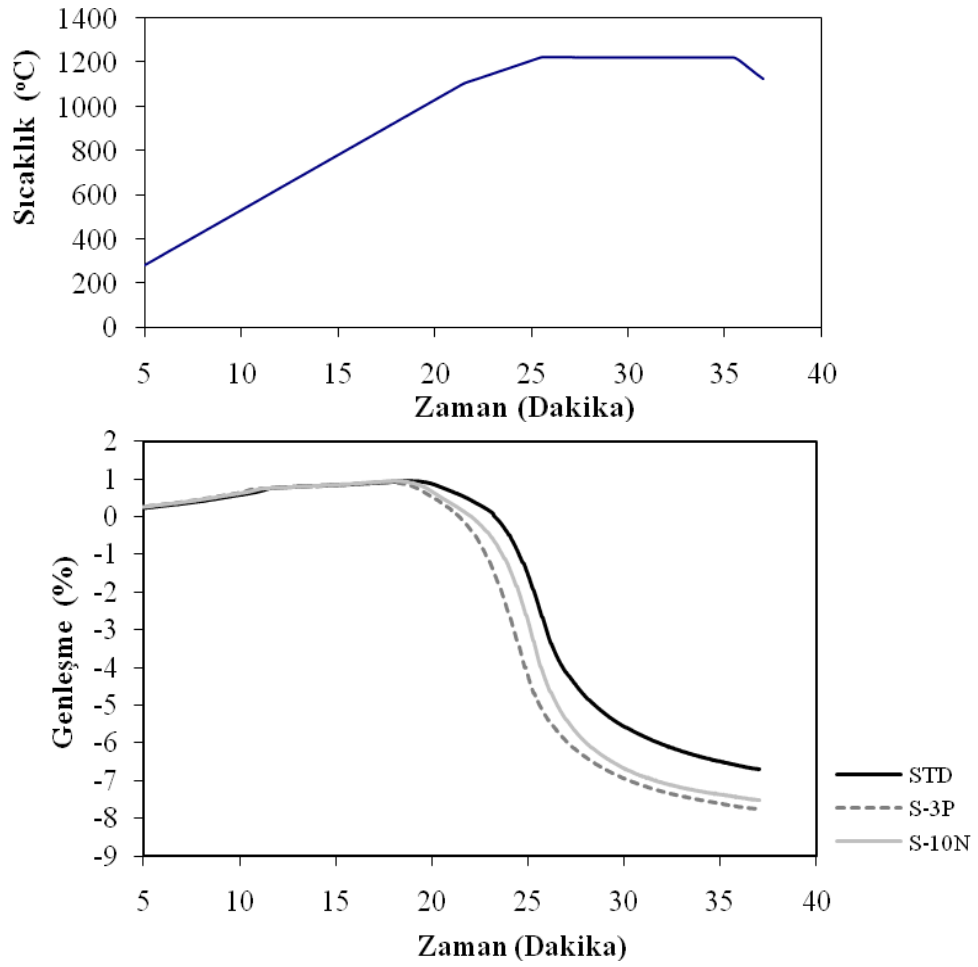
Petalit ve nefelinli siyanit ilave edilerek hazırlanan yeni kompozisyonlara ait çamurların fiziksel özellikleri, endüstriyel koşullara uygun olacak şekilde ayarlanmıştır. Çizelge 3’de görüldüğü üzere petalit ve nefelinli siyanit ilavesi, STD’ya göre çamurun akma süresinde ve şekillendirilmiş yaş numunelerin mukavemetlerinde önemli bir değişime neden olmamıştır.

Çizelge 3. Pişirim öncesi numune özellikleri

Özellikler	STD	S-3P	S-10N
Çamur			
Ağırlık/hacim (g/cm ³)	1,70	1,69	1,69
Akış süresi (s)	19,0	20,2	20,7
Kuru karo			
Yaş mukavemet (g/cm ³)	2,0	2,0	2,0

STD, S-3P ve S-10N kodlu numuneler 1210 ve 1220°C’de pişirilmiştir. 1210°C’de pişirilen numunelerin yeterince yoğunlaşmadığı düşünülerek sadece 1220°C’de pişirilen numunelerin özellikleri tartışılmıştır. Hem petalit hem de nefelinli siyanit ilaveli bünyelerde STD bünyeye oranla su emme ve açık porozite değerleri azalmıştır. Uluslararası standartlara (ISO 13006) göre porselen karoların %0,5’den daha düşük su emme değerine sahip olması gerekir. Tüm numunelerde standartlara uygun su emme değerine ulaşılamamıştır. Ancak, petalit ilave edildiğinde %1,8, nefelinli siyanit ilave edildiğinde ise su emme değeri 1220°C’de %1,1 değerine düşmüştür. STD bünye ile kıyaslandığında petalit (S-3P) ilavesiyle açık porozite %6,7 den %4,1 değerine, nefelinli siyanit (S-10N) ilavesiyle %4,1’e azalmıştır. Petalit ve nefelinli siyanit ilavelerinin porselen karoların yoğunlaşmasına katkı sağladığı açıkça görülmüştür.

STD bünyesinin yoğunlaşması 1050 C’de başlamakta ve maksimum %6,5 oranında küçülme gözlenmektedir (Şekil 2). Bünyeye petalit ve nefelinli siyanit ilave edildiğinde ise sinterlenme 950°C’de başlamış, daha hızlı tamamlanmış ve toplam küçülme S-10N için %7 ve S-3P için %7,5 oranına yükselmiştir. Bu sonuçlar su emme değerlerindeki gözlenen azalmayı da destekleyicidir.



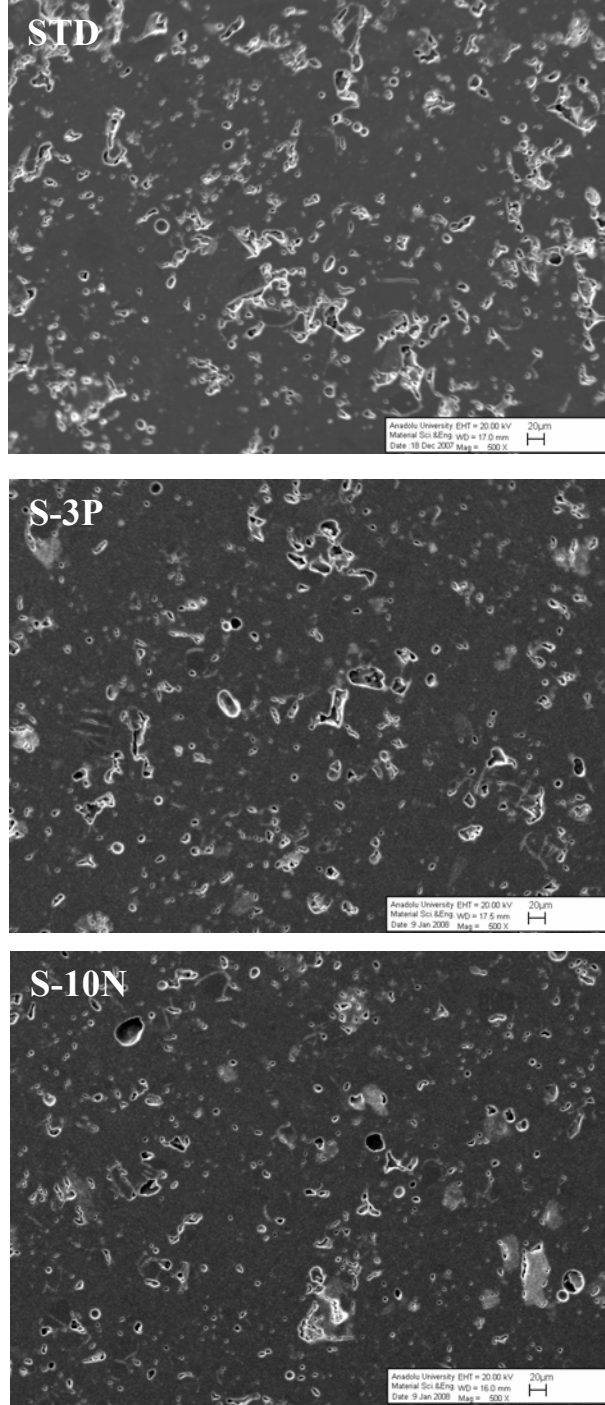
Şekil 2. STD, S-3P ve S-10N bünyelerinin sıcaklık ve zamana bağlı boyutsal değişimi.

Çizelge 4’de pişmiş bünyelerin eğilme mukavemetleri ve elastik modülleri sunulmuştur. Genel olarak nefelinli siyanit ilavesi, 1220 C’de standart kompozisyon (39,7 MPa) ile kıyaslandığında eğilme mukavemetini (>50 MPa) pozitif olarak etkilemiştir. Benzer şekilde %3 oranında petalit ilavesiyle elde edilen eğilme mukavemet değerleri STD’a oranla daha yüksektir (>40 MPa).

Çizelge 4. Pişmiş numune özellikleri

Özellikler	Sıcaklık(°C)	STD	S-3P	S-10N
Pişme Küçülmesi (%)	1210	5,6	6,4	6,9
	1220	7,6	7,3	7,5
Su Emme (wt.%)	1210	5,4	3,4	3,4
	1220	3,0	1,8	1,1
Açık Porozite (vol.%)	1210	11,7	7,6	7,7
	1220	6,7	4,1	2,5
Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	1210	2,29 0,05	2,30 0,05	2,30 0,05
	1220	2,32 0,05	2,30 0,05	2,30 0,05
Eğilme Mukavemeti (MPa)	1210	31,00 21	32,1 21	39,70 21
	1220	39,70 21	41,1 21	53,30 21
Elastik Modül (Gpa)	1210	27,2 14	29,85 14	38,38 14
	1220	29,4 14	31,65 14	40,19 14

Şekil 3’de, 1220°C’de pişirilen STD, S-3P ve S-10N numunelerinin SEM ile çekilmiş mikroyapı görüntüleri verilmiştir. STD numune, küçük boyutlu, düzensiz şekilli ve birbirine yapışık porlar içermektedir (Şekil 3a). Bu durum sinterlenmenin tamamlanmadığını göstermektedir. STD bünyeye petalit ilave edildiğinde ise camsı fazın arttığı, porların daha bireysel şekilde dağıldığı ve küresel şekilli hale geldiği görülmüştür (Şekil 3b). Benzer şekilde nefelinli siyanit ilaveli bünyede daha küçük boyutlu ve küresel porların yaygın olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3c).



Şekil 3. 1220 C'de pişirilen STD, S-3P ve S-10N numunelerinin SEM'de çekilmiş geriyansıyan elektron görüntüleri.

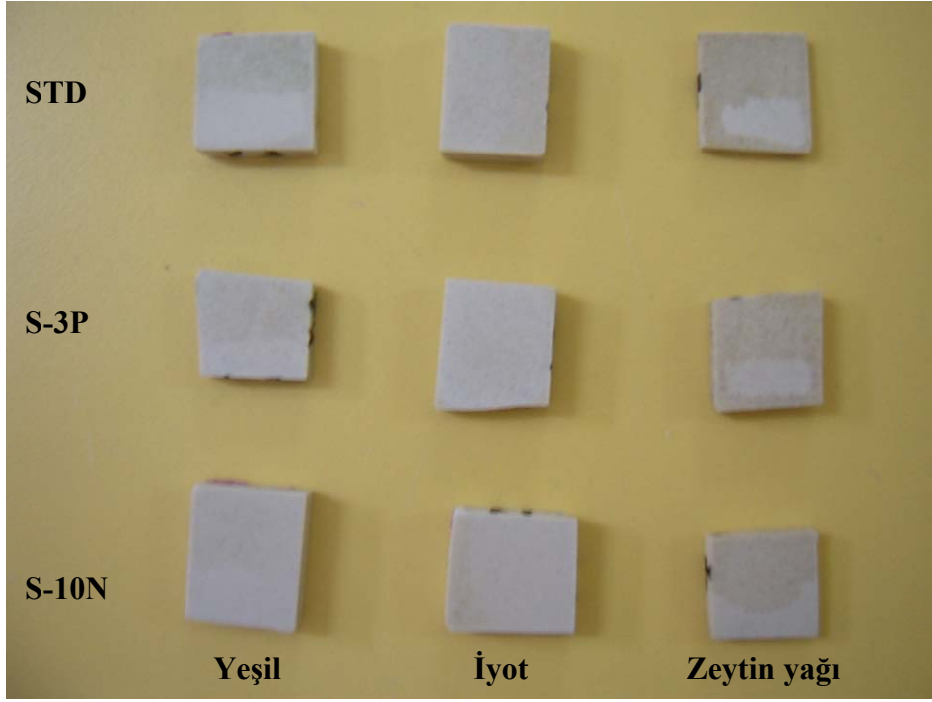
III.2. Renk Özellikleri ve Lekelenme Direnci

Porselen karoların pişme rengi petalit ve nefelinli siyanit ilavesiyle değişmiş ve daha koyu bünye rengi elde edilmiştir (Çizelge 5). Nefelinli siyanit ilavesiyle toplam $E^*=2,8$ olan ve gözle rahatlıkla ayırt edilebilen bir renk farklılığı meydana gelmiştir. Renk değişiminde hammaddelerde yer alan oksit ve miktarlarının ve bünyenin yoğunlaşmasının etkili olduğu düşünülmektedir.

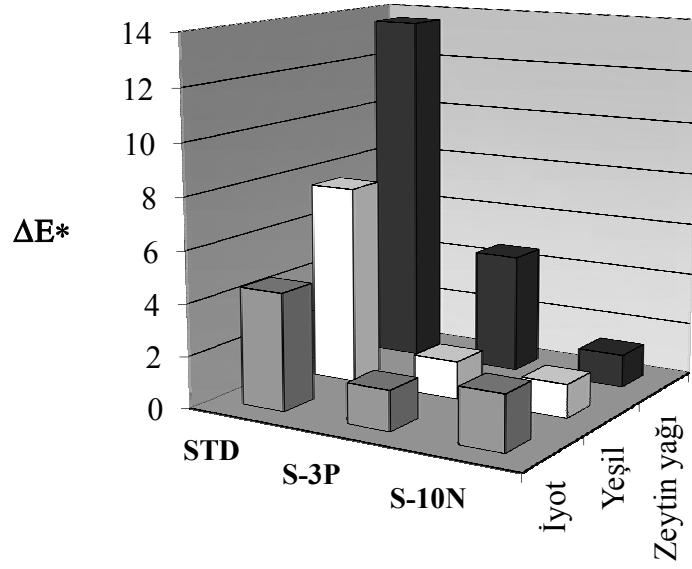
Çizelge 5. 1220 °C'de pişirilen numunelerin renk özellikleri

Numune	L*	a*	b*	ΔE^*
STD	81,2	2,3	8,8	-
S-3P	80,4	2,0	8,5	0,8
S-10N	78,4	2,0	8,4	2,8

Petalit ve nefelinli siyanit ilavesinin porselen karonun lekelenme direncine olan etkilerini belirlemek üzere STD bünye, S-3P ve S-10N numunelerinin parlatılmış yüzeylerine leke testleri uygulanmıştır. Yeşil, iyot ve zeytin yağı lekelerin her biri için oluşturulan lekeler, A, B ve C basamaklarında uygulanan prosedüre göre yüzeyden uzaklaştırılamamıştır. Bu nedenle tüm numuneler D aşamasında yer alan HCl asit çözeltisiyle yıkanmıştır. Şekil 4'de lekelenirilmiş ve HCl asit çözeltisiyle yıkanmış numuneler görülmektedir. Lekesiz STD numunesi ile lekelenirilmiş standart, petalit ve nefelinli siyanit ilaveli numunelerin yüzeyleri arasındaki renk farklılığı ΔE^* olarak ifade edilmiştir (Şekil 5). Düşük ΔE^* renk farklılığı numunelerin lekelenme direncinin yüksek ve kolay temizlenebilir olduğunu göstermektedir. STD bünye tüm leke çeşitlerinde yüksek renk farklılığına ($\Delta E^* \geq 4$) sahiptir ve bu numunede lekelenmenin fazla olduğu dikkat çekicidir. Öte yandan, petalit ve nefelinli siyanit içeren bünyeler nötral ve alkali deterjanlarla tamamen temizlenemese de özellikle nefelinli siyanit içeren numuneler standart bünyeye göre daha az leke tutmuştur.



Şekil 4. HCl asit çözeltisi ile temizlenmiş numuneler.



IV. TARTIŞMA

Pişirim sırasında oluşan camsı fazın miktarı ve vizkozitesi alkali oksit bileşimine ve oranlarına göre değişmektedir ve bu da seramik bünyelerin sinterlenme davranışını etkilemektedir [5,8]. Cam ve seramiklerde, nefelinli siyanitin, feldispat gibi sisteme alkali sağladığı, bünyenin ergime noktasını düşürdüğü, camsı fazın vizkozitesini azaltarak yoğunlaşmayı kolaylaştırdığı ve ergimeyi hızlandırarak yakıt tüketimini azalttığı bilinmektedir [3].

Nefelinli siyanit ilavesi porselen karoda sinterleme başlangıç sıcaklığını düşürmüş ve sinterlenme daha kısa sürede tamamlanmıştır. STD porselen karo bünyesine Na-feldispat yerine petalit ve nefelinli siyanit ilave edilmesi bünye içerisindeki alkali oksit miktarının değişmesine neden olmuş ve bu durumda camsı fazın kompozisyonunu etkilemiştir. Özellikle nefelinli siyanit ilave edildiğinde az oranda Na_2O miktarında ve yüksek oranda K_2O içeriğinde artış olmuştur. Camsı fazda $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ oranı vizkoziteyi etkileyen önemli bir parametredir. Ayrıca, K_2O , Na_2O ile kıyaslandığında camsı fazın daha düşük vizkoziteli olmasına yol açmaktadır [3]. STD bünyeye göre nefelinli siyanit ilavesiyle artan $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ oranı camsı fazın kompozisyonunu etkileyerek sıvı camsı fazın vizkozitesini azaltmış ve viskoz akışla porların daha fazla dolmasına neden olarak yoğunlaşmayı arttırmıştır. Bu nedenle su emme değerinde önemli derecede azalma görülmüştür.

Petalit ilave edilen bünyenin yoğunlaşmasında Li_2O 'in varlığı önemli rol oynamıştır. Petalit ilavesiyle Na_2O miktarında azalma olmasına rağmen sisteme Li_2O girmiştir. Lityum iyonu küçük atom yarıçapına sahiptir ve sofr eşyası porselen bünyesinde metakaolin partiküllerinin içine kolaylıkla difüz olarak yüksek yüzey alanına ve por-hacim dağılımına neden olmaktadır. Ötektik sıcaklığını düşürerek daha fazla camsı fazın oluşmasına yol açmaktadır [12]. Bu nedenle S-3P numunesinde petalitten gelen % 0,14 oranındaki Li_2O 'in diğer alkali oksitlerle birlikte, STD bünye ile kıyaslandığında sinterlenmeyi hızlandırarak daha kısa sürede yoğunlaşmaya yol açtığı sonucuna varılmıştır.

Pişme küçülmesinde en önemli parametreler hammaddenin kimyasal ve minerolojik kompozisyonu, formülasyondaki miktarı, tane boyutu, pişirim sıcaklığı ve süresidir [13]. Porselen karolarda küçülme üretim süreci için önemlidir. Çünkü ürün boyutunu kontrol için

kullanılır. Pişme küçülmesinin kontrolü aynı zamanda su emme ve teknik özelliklerin de kontrolünü sağlar. Na-feldispat yerine petalit ve nefelinli siyanit ilavesinin yapılması, mikroyapı ve mekanik özellikleri olumlu yönde değiştirmiştir. Petalit ve nefelinli siyanit içeren bünyeler daha fazla küçülme göstermiş, porların kapanmasına bağlı olarak su emme değeri azalmıştır. Camsı fazı yüksek, düşük su emmeli, por boyutu ve dağılımı homojen olan daha yoğun bünyelerin oluşumu mekaniksel özelliklerin iyileşmesine de yol açmıştır.

Sırlı porselen karoların geliştirilmesiyle parlatılmış sırsız porselen karoların üretiminde son yıllarda hızla azalma görülse de pek çok çalışmada parlatma süreci üzerinde yoğunlaşmaktadır. Parlatılmış ürünün parlaklık ve lekelenme direnci gibi yüzey özellikleri parlatma işleminden sonra açığa çıkan yüzey porlarıyla alakalıdır. Por boyutu ve geometrisi yüzey temizlenmesini etkiler [14]. Düzensiz şekilli ve birbirleriyle bağlantılı porların temizlenmesi, küresel ve dağılmış olan porlara göre çok daha zordur [7]. Standart bünye dahil olmak üzere petalit ve nefelinli siyanit ilave edilen parlatılmış numunelerde nötr ve alkali deterjanla temizlenememiştir. Ancak petalit ve nefelinli siyanit ilaveli bünyeler daha az lekelenme özelliği göstermiştir. Bu durum bünyelerin mikroyapı özelliklerindeki değişim ile açıklanabilir. STD bünyesindeki yüksek oranda görülen lekelenme, yüksek su emme değerine ve SEM incelemelerinde tespit edilen düzensiz şekilli porlara sahip olmasından kaynaklanmıştır. Petalit ve nefelinli siyanit ilavesi bünyelerin mikroyapılarında porların daha fazla küreselleşmesine ve boyutlarının azalmasına yol açmıştır ve lekelenme direnci artmıştır. Özellikle nefelinli siyanit ilavesiyle daha fazla düzgün şekilli ve bireysel porların oluşması lekelenmenin azaltılmasında önemli rol oynamıştır.

V. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, ergitici olarak petalit ve nefelinli siyanit ilavesinin mevcut endüstriyel porselen karo bünyesinin lekelenme direncine ve diğer fiziksel özelliklerine olan etkisi araştırılmıştır. Petalit ve nefelinli siyanit ilavesi porselen karoların sinterlenme davranışını etkileyerek fiziksel ve mikroyapı özelliklerini değiştirmiştir. Standart bünye ile kıyaslandığında, daha yoğun, homojen mikroyapıya sahip, düşük su emme ve yüksek mukavemet özelliklerine sahip bünyeler geliştirilmiştir. Ayrıca, mikroyapıdaki olumlu gelişmeler parlatılmış porselen karoların

lekelenme direncinin artmasına katkı sağlamıştır. Alternatif olarak ilave edilen her iki hammadde içerisinde nefelinli siyanit daha etkili olmuştur. Düşük su emme, yüksek mukavemet ve yüksek lekelenme direncine sahip porselen karo bünyesi geliştirilmiştir.

VI. TEŞEKKÜR

Bu çalışma Devlet Planlama Teşkilatı tarafından (Proje No: 2004K120270) Endüstriyel Doktora programı çerçevesinde desteklenmiştir.

VII. KAYNAKÇA

- [1] F. Matteucci, M. Dondi ve G. Guarini, “Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles”, *Ceramics International*, Vol. 28, pp. 873–880, 2002.
- [2] C. Zanelli, G. Baldi, M. Dondi, G. Ercolani, G. Guarini ve M. Raimondo, “Glass-ceramic frits for porcelain stoneware bodies: Effects on sintering, phase composition and technological properties”, *Ceramic International*, Vol. 34, pp. 455-465, 2008.
- [3] A. Salem, S.H. Jazayeri, E. Rastelli ve G. Timellini, “Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite”, *J. Materials Processing Technology*, Vol. 209, pp.1240-1246, 2009.
- [4] E. Sanchez, J.Garcia-Ten, V. Sanz ve A. Moreno, “Porcelain tile: almost 30 years of steady scientific-technological evolution”, *Ceramics International*, Vol. 36 (3), pp. 831-845, 2010.
- [5] P.M. Cavalcante, M. Dondi, G. Ercolani, G. Guarini, C. Melandri, M. Raimondo, ve E. Rocha e Almendra, “The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware”, *Ceramic International*, Vol. 30, pp. 953-963, 2004.
- [6] L. Esposito, A.Salem, A.Tucci, A.Gualtieri ve S.H. Jazayeri, “The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles”, *Ceramic International*, Vol. 31, pp. 233-240, 2005.
- [7] M. Dondi, G. Ercolani, G. Guarini, C. Melandri, R.A.M. Raimondo ve P.M. T. Cavalcante, “The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, pp. 357-365, 2005.

- [8] A. Tucci, L. Esposito, L. Malmusi ve E. Rambaldi, "New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics", *Journal of the Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 1875-1881, 2007.
- [9] A. Tucci, L. Esposito, E. Rastelli, C. Palmonari ve E. Rambaldi, "Use of soda-lime- scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 83-92, 2004.
- [10] M. Raimondo, C. Zanelli, F. Matteucci, G. Guarini, M. Dondi ve J.A. Labrincha, "Effect of waste glass (TV/PC cathodic tube and screen) on technological properties and sintering behaviour of porcelain stoneware tiles", *Ceramic International*, Vol. 33, pp. 615-623, 2007.
- [11] J.F. Schairer, "The alkali-feldspar join in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$ ", *J. Geol.*, Vol. 58, pp. 512-517, 1950.
- [12] P. Dağ, "Sağlık gereçlerinde kompozisyon değişimlerinin sinterleme üzerine etkileri", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, 2009.
- [13] D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, H.R. Fernandes ve J.M.F. Ferreira, "Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, pp. 1131-1139, 2006.
- [14] V. Beltran, C., Ferrer, V. Bagan, E. Sanchez, J. Garcia, ve S. Mestre, "Influence of pressing powder characteristics and firing temperature on the porous microstructure and stain resistance of porcelain tile", *Ceram. Acta*, Vol. 8, No. 4-5, pp. 37-51, 1996.