

Na₂CO₃ İlavesinin Gözenekli Seramik Malzemenin Termal Difüzyon Özelliklerine Etkisi

Derya KIRSEVER¹ ve H. Özkan TOPLAN¹

¹ Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya.

e-posta: dkirsever@sakarya.edu.tr, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6729-511X>
toplano@sakarya.edu.tr, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-3928-2733>

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 12.09.2019

Öz

Anahtar kelimeler

Porselen parlatma atığı; Gözenekli seramik; Termal difüzyon

Bu çalışmada, geleneksel porselen karoların üretiminde parlatma prosesi esnasında açığa çıkan porselen parlatma atıklarının, köpürtücü ajan olarak Na₂CO₃ ilavesi ile gözenekli seramik malzeme olarak yeniden dönüşüm olasılığı araştırılmıştır. Farklı miktarlarda Na₂CO₃ ilavesi ve porselen parlatma atığı kullanılarak hazırlanan bileşimler, 1000, 1050 ve 1100°C sıcaklıklarda 1 saat süre boyunca sinterlenmiştir. Hazırlanan karışımların ve sinterlenen numunelerin, X ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve termal difüzyon analizleri yapılmıştır. Aynı zamanda, numunelerin % ağırlık kaybı, % pişme küçülmesi ve % hacimsel küçülme gibi sinterleme davranışları değerlendirilmiştir.

The Effect of Na₂CO₃ Addition on Thermal Diffusivity Properties of Porous Ceramic Material

Abstract

Keywords

Porcelain polishing waste; Porous ceramic; Thermal diffusivity

In this study, the possibility of recycling of porcelain polishing residues, coming from the industrial polishing process of porcelain stoneware tiles, by the addition of Na₂CO₃ as a foaming agent was researched to produce as porous ceramic material. Compositions of polishing porcelain stoneware waste and Na₂CO₃ were prepared at different amounts and sintered at 1000, 1050, 1100° C for 1 hour. Green powders and sintered samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) and thermal diffusivity measurements. The sintering behaviors of samples like % weight loss, % linear shrinkage and % volume shrinkage were evaluated.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Porselen karolar, yüksek yoğunlukta (2380-2450 kg/m³), düşük su emme özelliğine (<0.5%) ve sınırlı poroziteye sahip kompakt seramik ürünlerdir. Bu karakteristik özelliklerinin sağladığı mükemmel mekanik ve kimyasal özellikleri sayesinde iç ve dış yer döşemelerinde kullanılmaktadır (Garcia- Tena *et al.* 2012 ve Özkan 2017). Bu ürünlere, daha parlak ve pürüzsüz bir yüzey sağlamak ve estetik

özelliklerini iyileştirmek için parlatma prosesi uygulanmaktadır (Dondi *et al.* 2005 ve Sanchez *et al.* 2010). Fakat, parlatma prosesi esnasında, çamur formunda oluşan porselen parlatma atığının bertaraf edilmesi önemli bir çevresel probleme yol açmaktadır. Bu atık çamur, su ve silisyum karbür (SiC) zımparalardan gelen çok ince birikintiler içermektedir (Rambaldi *et al.* 2007 ve Garcia-Tena *et al.* 2012).

Garcia ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, porselen parlatma atığı içeren seramik bünyelerde atıktan gelen SiC varlığının seramiğin yoğunlaşmasını engellediğini rapor etmişlerdir. SiC tozu, 1000 °C'nin üzerindeki

sıcaklıklarda SiO₂ ve CO/CO₂ gazı formunda bozunarak, yapıda gözenek oluşumuna yol açmaktadır. Ayrıca, Bernardin ve arkadaşları, porselen parlatma prosesi esnasında açığa çıkan SiC esaslı seramik atıkları kullanarak poroz seramik üretimini araştırmışlardır (Bernardin *et al.* 2006.)

Bu çalışmada, porselen parlatma atıkları ana hammadde olarak kullanılarak gözenekli seramik üretimi amaçlanmıştır. Aynı zamanda, farklı oranlarda gözenek düzenleyici ajan olarak kullanılan Na₂CO₃ tozu ve porselen parlatma atığının gözenekli seramik malzemelerin mikroyapısı, gözeneklerin büyümesi ve termal difüzyon özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Porselen parlatma atığı (Duratiles, Türkiye) ve Na₂CO₃ (saflik 99.9 %, Emir Kimya) ana hammadde olarak kullanılmıştır. Porselen parlatma atığının kimyasal kompozisyonu, Çizelge 1'de gösterilmektedir. Çizelge 2'de ise hazırlanan 3 farklı bileşime ait hammaddelerin ağırlıkça yüzdeleri ve numune kodlamaları verilmiştir. Hazırlanan bileşimler, 3 mm çapındaki zirkonya bilyalar yardımıyla polietilen kaplarda ve su ortamında 2 saat boyunca bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Bileşimler, etüvde 100 °C'de 24 saat kurutulduktan sonra 60 MPa basınç ile kuru presleme ile şekillendirilmiştir. Daha sonra numuneler, 1000, 1050 ve 1100 °C'de 1 saat boyunca sinterlenmiştir. Numunelerde sinterleme sonrası oluşan fazların incelenmesi için Rigaku marka D/MAX-2200/PC model cihazda CuK α radyasyonu

Çizelge 1. Porselen parlatma atığının kimyasal kompozisyonu.

ince	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	SO ₄	Ateş Zayıtı
PPR	64,63	18,28	0,61	1,61	1,0	4,94	3,4	1,95	0,46	2,94

kullanılmıştır. Ayrıca, numunelerin kırık yüzeylerinden alınan mikroyapı görüntüleri için Jeol 6060 LV taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır. Aynı zamanda, numunelerde meydana gelen % ağırlık kaybı, % pişme küçülmesi ve % hacimsel küçülme miktarları, Arşimed metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 2. Hazırlanan bileşimler ve numunelerin kodlamaları.

Kodlama	% ağı.		
	N0	N1	N2
PPR	100	97.5	95
Na ₂ CO ₃	0	2,5	5

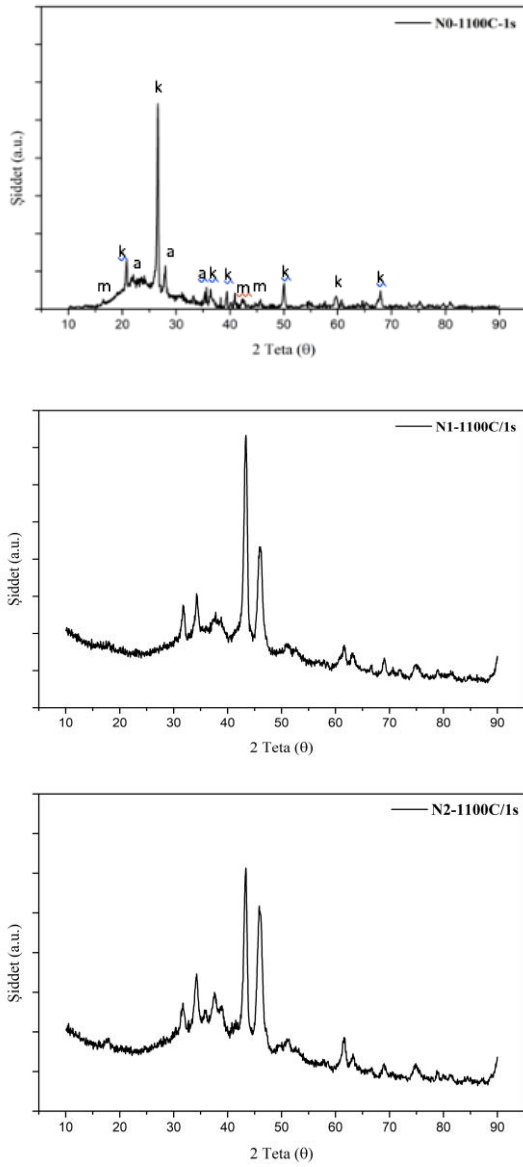
Numunelerin termal difüzyon verileri, oda sıcaklığından 300 °C'ye kadar Netsch LFA447 modeli cihaz yardımıyla flaş yöntemiyle ölçülmüştür.

3. Bulgular

1000, 1050 ve 1100 °C sinterleme sıcaklığında 60 dakika boyunca sinterlenmiş N0, N1 ve N2 kodlu numunelerde bulunan fazların XRD analizi, Şekil 1'de gösterilmektedir. Buna göre, tüm numunelerde mevcut fazların kuvars, müllit ve albit olduğu, bunun yanı sıra camsı fazın da olduğu görülmektedir. Artan Na₂CO₃ ilavesi ile birlikte kuvars, albit ve camsı fazın şiddeti artmaktadır. Amorf camsı faz oluşumunun artması ve kuvars fazının camsı fazın içerisinde çözünmeye başlaması nedeniyle, XRD analizi sonuçlarında, kuvars fazının şiddeti azalmaktadır (Mısra *et al.* 2013).

1000, 1050 ve 1100 °C'de 60 dakika boyunca sinterlenmiş N0, N1 ve N2 kodlu numunelere ait mikroyapı analiz görüntüleri, Şekil 2'de gösterilmektedir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, artan sinterleme sıcaklığı ve Na₂CO₃ ilavesi ile birlikte porozite miktarı

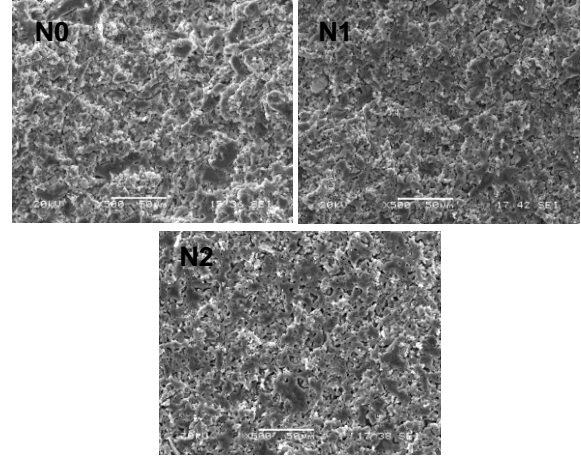
artmaktadır.



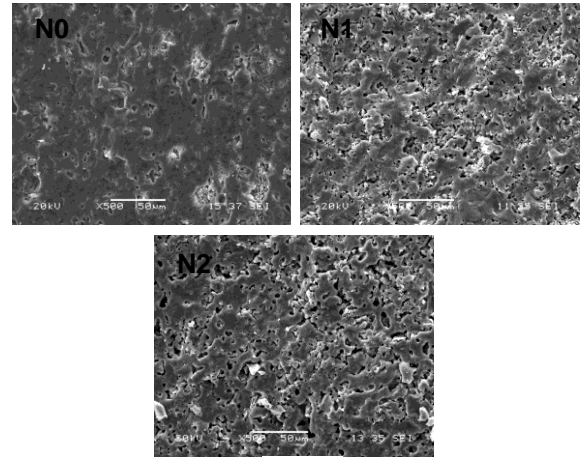
Şekil 1. 1100⁰C’de 1 saat sinterlenen N0, N1 ve N2 numunelerine ait XRD grafikleri (a: albit, k: kuvars, m: müllit).

1000 °C’de sinterlenen numunelerde porozite miktarı daha azdır. 1050 °C’de ise Na₂CO₃ ilavesi ile birlikte mikroyapıda ince porların oluşmaya başladığı ve porozitenin de arttığı görülmektedir. Aynı zamanda, 1050⁰C’de ise artan Na₂CO₃ ilavesiyle birlikte mikroyapıda ince porların oluşmaya başladığı ve porozitenin de arttığı görülmektedir. 1100⁰C’de makroporlar oluşmakla birlikte artan Na₂CO₃ ilavesi ile birlikte porozite miktarı artmaktadır.

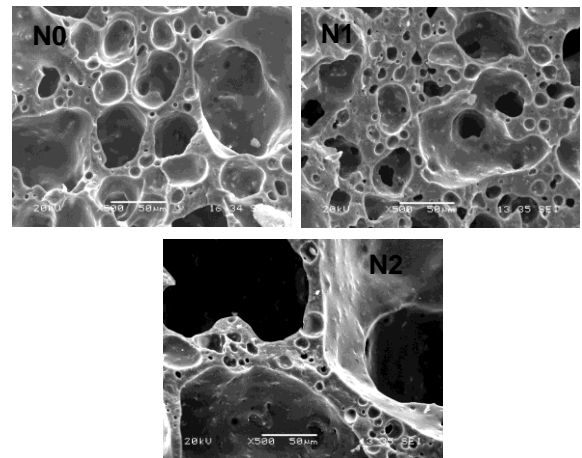
Gaz çıkışından kaynaklanan por yapısı kapalı, birbiriyle bağlantılı ve küresel morfolojiye sahiptir. Ayrıca, üzerinde küçük porların olduğu gözenek duvarının boyutu yaklaşık 30 µm civarındadır. Bu durum, çoklu porozitenin, por kabalaşması denilen, büyük porları oluşturma eğilimini desteklemektedir (Wang *et al.* 2018).



(a)



(b)



Şekil 2. (a) 1000, (b) (c) e (c) 1100 °C’de 1 saat sinterlenen N0, N1 ve N2 numunelerine ait SEM görüntüleri.

Şekil 3’de N0, N1 ve N2 numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı % ağırlık kaybı, % pişme küçülmesi ve % hacimsel küçülme grafikleri gösterilmektedir. Ağırlık kaybı eğrileri incelendiğinde, SiC’nin parçalanma reaksiyonu sonucu CO₂ gazı çıkışı nedeniyle ve artan Na₂CO₃ ilavesiyle birlikte ağırlık kaybı miktarında artış görülmektedir. Sinterleme süresinin değişimi ile ağırlık kaybında çok büyük bir farklılık gözlenmemiştir.

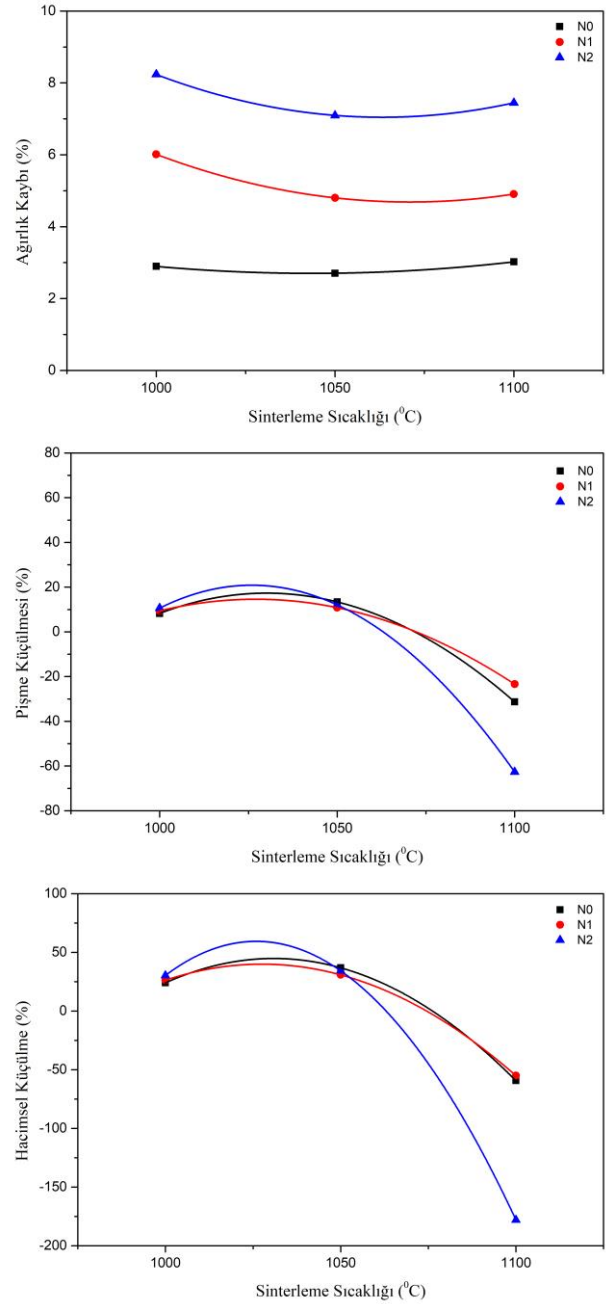
Pişme küçülmesi eğrileri incelendiğinde, maksimum pişme küçülmesi değerlerinin, 1050 °C’de sinterlenen N0 bileşiminde % 13.3, N1 bileşiminde % 10.8, N2 bileşiminde % 12 olduğu görülmektedir. Artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte pişme küçülmesi artarken, 1100 °C’den sonra SiC’ün parçalanmasıyla birlikte numunelerde pişme büyümesi meydana gelmektedir. 1000 ve 1050 °C’de gerçekleşen maksimum pişme küçülmesi, artan Na₂CO₃ ilavesiyle birlikte önemsenmeyecek kadar az iken, 1100 °C’de meydana gelen maksimum pişme büyümesi, % 62,6 olup ağı. % 5 Na₂CO₃ içeren N2 numunesine aittir.

1000 ve 1050 °C’de sinterlenen numunelerde pişme küçülmesinin meydana gelmesi, aynı zamanda sinterlemenin gerçekleşmesinin bir göstergesidir. 1100 °C’de sinterlenen numunelerde pişme büyümesinin gözlenmesinin nedeni ise, porselen parlatma atıklarında bulunan ve porselen karoların parlatma aşamasında, aşındırma disklerinden gelen SiC partikülleridir. 1000 °C’nin üzerinde parlatma aşındırıcılarında bulunan SiC, oksijen varlığı ile bozunarak, silika ve karbondioksit gazı meydana getirmektedir (Bernardin *et al.* 2006).

Hacimsel küçülme eğrilerine bakıldığında ise, 1000 ve 1050 °C’de sinterlenen numunelerde hacimsel küçülme meydana gelirken, 1100 °C sinterlenen numunelerde hacimsel büyüme meydana gelmektedir. 1000 ve 1050 °C’de gerçekleşen maksimum hacimsel küçülmesi, 1050 °C’de sinterlenen N0 bileşiminde % 36.8 N1 bileşiminde % 30.8, N2 bileşiminde % 34.3 olarak gözlenmektedir.

1000 ve 1050 °C’de gerçekleşen maksimum hacimsel küçülmesi, artan Na₂CO₃ ilavesiyle birlikte önemsenmeyecek kadar az iken, 1100 °C’de

meydana gelen maksimum hacimsel büyümesi, % 178 olup ağı. % 5 Na₂CO₃ içeren N2 numunesine aittir.



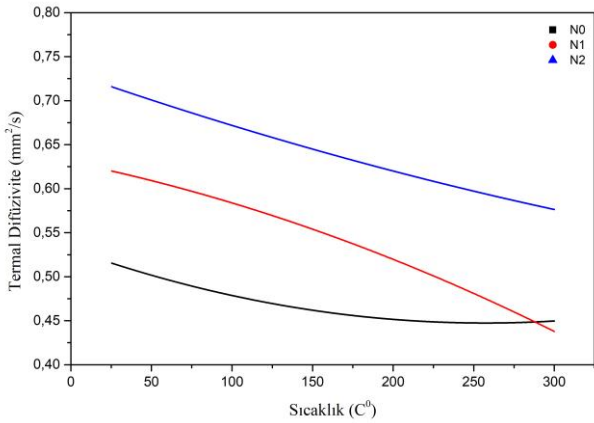
Şekil 3. N0, N1 ve N2 bileşimlerine ait % ağırlık kaybı, % pişme küçülmesi ve % hacimsel küçülme grafikleri.

Pişme küçülmesi ve hacimsel küçülme ifadeleri birbiriyle ilişkili kavramlardır. Dolayısıyla, 1000 ve 1050 °C’de sinterlenen numunelerde hacimsel küçülmenin meydana gelmesi, bünyede sinterlenmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, 1100 °C’de porselen parlatma atığında,

parlatma prosesi esnasında aşınma diskinden gelen SiC'ün bozunmasıyla oluşan poroziteyle birlikte artan köpüklenme ile birlikte hacimsel büyüme görülmüştür ve numunelerde boyutsal deformasyonlar gözlenmiştir.

1100 °C sinterleme sıcaklığında 60 dakika boyunca sinterlenen N0, N1 ve N2 numunelerinin oda sıcaklığından 300 °C'ye kadar ölçülen termal difüzyivite değerlerinin değişimi, Şekil 4'de gösterilmektedir. Artan ortam sıcaklığı ile birlikte termal difüzyivite değerleri azalmaktadır. Aynı zamanda, artan Na₂CO₃ ilavesiyle ile birlikte termal difüzyivite değerlerinde artış meydana gelmektedir. Buna göre, N0, N1 ve N2 numuneleri için, oda sıcaklığında sırasıyla, 0.524 , 0.660 ve 0.710 W/m²*K iken 300 °C'ye doğru artan sıcaklıkta azalma göstererek sırasıyla, 0.449, 0.447, ve 0.603 W/m²*K değerlerine ulaşmıştır.

Dolayısıyla, artan Na₂CO₃ ilavesiyle ile birlikte termal difüzyivite değerinin artması, yoğunluk ve porozite ile ilişkilidir. SiC partiküllerinin ve Na₂CO₃'nin bozunmaya başlamasıyla birlikte gözeneklerde hapsolan CO/CO₂ gazının dışarı tahliye olmasıyla, porozite miktarı artar, yoğunluk düşer ve dolayısıyla, termal difüzyivite değeri azalır. Bu durum numunelerin mikroyapı görüntüleri ve pişme büyümesi değerleri ile ilişkilidir.



Şekil 4. 1100°C'de 60 dakika sinterlenen N0, N1 ve N2 numunelerine ait termal difüzyivite eğrileri.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, porselen parlatma atıklarının yeniden değerlendirilmesi hedeflenerek gözenekli

seramik üretimi amaçlanmıştır. Aynı zamanda, farklı oranlarda gözenek düzenleyici ajan olarak kullanılan Na₂CO₃ tozu kullanılmıştır. Buna göre, artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte pişme küçülmesinin arttığı 1100 °C'den sonra SiC ve Na₂CO₃ parçalanmasıyla birlikte numunelerde pişme büyümesi meydana gelerek maksimum pişme büyümesi ağ. % 5 Na₂CO₃ içeren N2 numunesinde görülmüştür. Numunelerin hacimsel küçülmesi de benzer davranış göstermiştir. Bu durum numunelerin mikroyapı görüntüleri ile de ilişkilidir. Diğer yandan, malzeme boyunca ısının yayılma hızı olan termal difüzyivite değerleri ise, artan ortam sıcaklığı ile birlikte tüm numunelerde azalmaktadır. Buna göre, oda sıcaklığında en düşük termal difüzyivite değerleri, N0 bileşimi için 0.524, en yüksek termal difüzyivite değeri ise N2 bileşimi için 0.710 W/m²*K olarak ölçülmüştür.

5. Kaynaklar

- Bernardin, A.M., Silva, M.J. and Riella, H.G., 2006. Characterization of cellular ceramics made by porcelain tile residues. *Materials Science and Engineering: A*, **437**, 222-225.
- Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., Rocha A. E. and Tenorio Cavalcante, P. M., 2005. The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, **25**, 357-365.
- García-Tena, J., Saburit, A., Bernardo, E. and Colombo, P., 2012. Development of lightweight porcelain stoneware tiles using foaming agents. *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 745-752.
- Misra S. N., Machhoya B. B., Savsani, R. M., 2013. Thermo physical characteristics of vitrified tile polishing waste for use in traditional ceramics-an initiative of cgcri, Naroda centre. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, **22**, 118-133.
- Özkan, İ., 2017. Utilization of Bigadiç boron works waste clay in wall tile production. *Acta Physica Polonica A*, **132**, 427-429.
- Rambaldi, E., Esposito, L., Tucci, A. and Timeline, G., 2007. Recycling of polishing porcelain stoneware residues in ceramic tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 3509-3515.

Sánchez, E. Garcí'a-Ten, J., Sanz V. and Moreno, A., 2010. Porcelain tile: almost 30 years of steady scientific-technological evolution. *Ceramic International*, **36**, 831-845.

Wang H., Chen Z., Liu L., Ji R., Wang, X., 2018. Synthesis of a foam ceramic based on ceramic tile polishing waste using SiC as foaming agent, *Ceramics International*, **44**, 10078-10086.