

## Çanakkale Bölgesi (Türkiye) Reolojik Problemlili Killerin Porselen Karo Bünyelerinde Kullanım Olanaklarının Araştırılması

Kağan KAYACI<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik Sanayi A.Ş., KS. Ar-Ge Merkezi, Çan-Çanakkale

e-posta: kagankayaci@kale.com.tr. ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-9665-8338>

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 25.09.2019

### Öz

Bu çalışmada, reolojik problemleri bulunan Denizkent (Biga, Çanakkale) bölgesinde bulunan bentonitik killerin ve Çanakkale bölgesinde bulunan halloysitlerin kuru hazırlama yöntemi kullanılarak porselen karo bünyelerinde kullanım olanakları araştırılmıştır. İlk olarak kil ve halloysitlerin kimyasal-mineralojik ve teknik özellikleri belirlenerek karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Daha sonra bu hammaddelerin standart porselen karo bünyesinde % 10, 20, 30 ve 40 oranlarında standart kil-kaolen hammaddesi yerine kullanılarak optimum kullanım olanakları saptanmaya çalışılmıştır. Geliştirilen bünyeler üzerinde küçülme (%), su emme (%), bulk yoğunluk (gr/cm<sup>3</sup>), kuru mukavemet (N/mm<sup>2</sup>), pişmiş mukavemet (N/mm<sup>2</sup>) ve Renk L, a, b deneyleri yapılmış olup örneklerin XRD ile mineralojik ve faz analizleri yapılmıştır. Yapılan denemelerin sonucunda reolojik problemlili kil ve halloysitlerin kuru hazırlama sistemleri kullanılarak porselen karo bünyelerinde kullanılabilirliği ortaya çıkarılmıştır.

### Anahtar kelimeler

Kil; Halloysit; Reoloji;  
Kuru Hazırlama.

## Investigation Of The Use Of Rheological Problemed Clays Of Canakkale Region (TURKEY) In Porcelain Tile Bodies

### Abstract

In this study, the use of bentonitic clays in Denizkent (Biga, Çanakkale) region and halloysite in Çanakkale region with rheological problems were investigated by using dry preparation method in porcelain tile bodies. Firstly, chemical-mineralogical and technological properties of clay and halloysite were determined and characterization studies were performed. Then, it was tried to determine the optimum usage possibilities by using these raw materials instead of the standard clay-kaolin raw material at the rates of 10, 20, 30 and 40% in the standard porcelain tile structure. Shrinkage (%), water absorption (%), bulk density (gr/cm<sup>3</sup>), dry strength (N/mm<sup>2</sup>), baked strength (N/mm<sup>2</sup>) and Color L, a, b tests were performed on the developed structures. Mineralogical and phase analyzes were performed with XRD. As a result of the experiments, it was found out that clay and halloysite with rheological problems can be used in porcelain tiles using dry preparation systems.

### Keywords

Clay; Halloysite;  
Rheology; Dry  
Preparation.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Türkiye seramik kaplama malzemeleri sektörü 315 milyon m<sup>2</sup> üretim kapasitesi (450 milyon m<sup>2</sup> toplam kapasite) ve 100milyon m<sup>2</sup>'yi aşan ihracat

kapasitesi ile Avrupa'nın 3. büyük, dünyanın ise 9. büyük üreticisi konumundadır (Beraldi 2018). Bu anlamda ülkemize istihdam ve döviz girdisi sağlayarak ülke ekonomisinde etkin ve önemli yeri

olan ve her geçen gün hızla gelişme gösteren sektörlerimizden biridir. Son yıllarda dünyadaki seramik karo üretimindeki teknik gelişmelere bağlı olarak porselen karo (granit) bünyelerinin üretimi sahip oldukları yüksek performans özellikleri ile birlikte estetik görünülerinden dolayı büyük bir artış göstermiştir.

Porselen karo ağırlıklı olarak kil ve feldispat, kısmi olarak da kuvars hammaddelerinin uygun oranlarda karışımlarından üretilmektedir. Düşük su emme ve yüksek vitrifiye yapısı ile porselen karo bünyeleri yüksek sıcaklıklarda (1200-1220°C) ve uzun sürelerde (50-60 dk.) elde edilmektedir (Sanchez at al., 2019). Seramik karo üretim sürecinde toplam üretim maliyetinin % 30-35'ini oluşturan ve en önemli girdilerden biri olan enerji maliyetlerinin düşürülmesi ve CO<sub>2</sub> emisyonu (son üründe yaklaşık 0,2 kg CO<sub>2</sub>/kg veya 3kg CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>) yüksek olan bir proses olması sebebi ile çevre dostu üretim teknolojilerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Seramik kaplama malzemeleri üretiminde yaygın olarak kullanılan hammadde hazırlama yöntemi sulu sistem (sulu öğütme/püskürtmeli kurutucu) olup, yüksek miktarda enerji tüketimi ve başta su olmak üzere doğal kaynakların kullanımını gerektiren bir üretim yöntemidir. 1m<sup>2</sup> üretim için ortalama su tüketimi 20 litre, enerji tüketimi ise yaklaşık 32 kWh'dir. Sektördeki teknolojik gelişmeler paralelinde uzun yıllardır üretim maliyetlerinin düşürülmesi ve alternatif hammadde kaynaklarının daha verimli ve etkin kullanımı amacıyla sulu sisteme alternatif olarak kuru hazırlama sistemleri gündemdedir ve bu alanda önemli bazı araştırmalar yapılmıştır (Paula, 2002; Tarhan, 2007).

Seramik karo üretiminde toplam enerji tüketimi maliyetlerinin proses bileşenleri üzerine dağılımı incelendiğinde yaş yöntemle granülleştirme, püskürtmeli kurutucu ve pişirim süreçlerinin enerjinin en çok tüketildiği süreçler olduğu dikkati çekmektedir. Türk seramik kaplama malzemeleri sektörünün uluslararası ölçekte belli bir rekabet gücüne ulaşabilmesi için, dünya standartlarını yakalayan kaliteli ürünlerin daha düşük maliyette üretilmeleri gerekmektedir. Bu düşünceden hareketle porselen karo gibi pişirim sıcaklıkları yüksek, uzun pişirim süreleri ve daha kaliteli

hammadde gereksinimi olan ürünlerin pişirim sıcaklık ve/veya sürelerinin düşürülmesi, alternatif hammaddelerin kullanılabilirliği ve kuru granülasyon teknolojisi seramik sektörü için enerji maliyetleri ve verimlilik açısından stratejik bir öneme sahiptir.

Bununla birlikte, seramik ürünlerin üretiminde yerli hammaddelerin kullanımı ve buna bağlı olarak maliyetin azaltılması, üretimde optimizasyon her geçen gün önem kazanmaktadır. Bu nedenle de ülkemiz hammaddelerinin en verimli şekilde değerlendirilmesi ve kullanılabilirliği ekonomik açıdan önemli hale gelmektedir. Mevcut sulu öğütme ve püskürtmeli kurutucu prosesi önce çamur hazırlayarak su tüketen, daha sonra bu suyu kurutucu ile uzaklaştırmak için enerji harcayan ve yalnızca reolojik açıdan uygun hammaddelerin kullanımına imkan sağlayan bir sistemdir. Üretim sürecinde maliyet artırıcı aşamalardan biriside öğütme sürecidir. Öğütme işleminde verimliliğin sağlanmasını sınırlayan en önemli etkenlerden olan hammaddelerin reolojik özellikleri öğütme şartlarını önemli derecede etkiler. Bu nedenle üretimde en önemli girdi olan hammaddelerin özellikleri ve reçetede oynadıkları roller çok önemlidir. Porselen karo bünyeleri temel olarak % 30-40 ve seramik sağlık gereçleri ise % 45-55 kil karışımından oluşmaktadır. Bu anlamda killer hem teknolojik hem de miktar açısından oldukça önemli bir yere sahiptir. Son 30 yılda ülkemizin her yerinde yürütülen aramalara rağmen, kalite ve rezerv anlamında henüz Şile bölgesinden sağlanan killerin uygun bir alternatifi bulunamamıştır. Şile'deki mevcut seramik kil sahasının etkin şekilde kullanılamaması durumunda seramik sanayinin ihracatta rekabet gücünü kaybedeceği ve iç piyasada da fiyatların yükselmesiyle sonuçlanacağı düşünülmektedir. Hem enerji tüketimi hem de sınırlı hammadde kaynakları nedeni ile seramik karo üretiminde kuru öğütme/granülasyon teknolojilerinin ve alternatif hammaddelerin araştırılmasına yönelik ar-ge destekli çalışmalar başlatılmıştır.

Araştırma kapsamında, Kil hammadde kaynaklarına alternatif olabilecek Çanakkale Bölgesi Halloysit ve Denizkent Kil kaynaklarının Porselen Bünye kompozisyonlarında kullanım olanakları

araştırılmıştır. Reoloji problemlili, normal koşullar altında yaş hazırlama sistemlerinde kullanım olanağı bulunmayan bu tür malzemelerin kuru hazırlama sistemiyle kompozisyonlarda yüksek oranlarda kullanım olanakları değerlendirilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Porselen bünye formülasyonlarında kullanılan kil ve kaolen Ukrayna'dan, feldspat Aydın-Çine ve araştırmamıza konu olan Halloysit – Çanakkale, Kil Denizkent-Bandırma bölgesinden temin edilmiştir. Kullanılan Halloysit ve Denizkent Kilinin kimyasal ve mineralojik analizleri Çizelge 1 ve 2'de gösterilmiştir.

Farklı porselen bünye kompozisyonları hammadde yüzde oranlarına göre lab. tipi jet değirmenlere girilmiş ve 63 mikron üzeri % 3.0-3.6 olacak şekilde kuru olarak öğütülmüşlerdir. Daha sonra bu tozlar etüvde 110 C'de kurutulmuş ve kurutulmuş toz 1 mm'lik elekten elenerek % 5-6 rutubetlendirilmiştir. Yuvarlak şekilli ( 50 mm çaplı) numuneler laboratuvar tipi preste 400 kg/cm<sup>2</sup> spesifik yüksek bir sıkıştırma basıncıyla şekillendirilmişlerdir. Sonunda numuneler Kaleseramik porselen karo rulolu işletme fırınında 1200 C/ 50 dak.'larda pişirilmiştir. Pişirilen porselen karo bünyelerine ait formülasyonlar Çizelge 3'de verilmiştir.

**Çizelge 1.** Alternatif Halloysit, Denizkent Kili, Ukrayna kil ve kaoleninin Kimyasal Analizi

Oksitler	Halloysit	Denizkent Kili	Ukrayna Kaoleni	Ukrayna Kili
LOI	13.15	27.16	7.69	7.51
SiO <sub>2</sub>	47.24	29.82	67.89	61.53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.37	7.84	22.68	25.69
TiO <sub>2</sub>	0.53	0.42	0.52	1.43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.65	2.76	0.22	0.83

**Çizelge 3.** Bünye Formülasyonları

Hammadde Adı	Std	H-01	H-02	H-03	H-04	D-01	D-02	D-03	D-04	HD-01	HD-02
Na-Feldspat 636	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Ukrayna Kaoleni	20	20	20	20		20	20	20		20	
Ukrayna Kili kil	30	20	10		30	20	10		30		30
Denizkent Kili		10	20	30	20					15	10
Çanakkale-Halloysit kil						10	20	30	20	15	10

CaO	0.33	20.98	0.26	0.27
MgO	0.64	8.01	0.10	0.45
Na <sub>2</sub> O	0.25	0.22	0.14	0.33
K <sub>2</sub> O	1.24	1.89	0.39	1.79
Total	99.40	88.66	99.89	99.83

Hammadde ve Pişmiş bünyelerde oluşan kristal fazları belirlemek amacıyla XRD (Rigaku, Rint 200, Japan) analizleri yapılmıştır. Bunun yanında geliştirilen bünyelerin standart porselen bünye ile mukayeseli mikroyapısal analizleri Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak (SEM) yapılmıştır. Porselen karo bünyelerinin % çekme, % su emme, bulk yoğunluk ve mukavemet testleri ISO-EN 10545-3'e göre yapılmıştır. Renk L a b değerleri Minolta marka 3600 d Colorimeter cihazıyla ölçülmüştür.

Kuars, montmorillonit, kalsit ve dolomit minerallerinden oluşmaktadır (Çizelge 2).

**Çizelge 2.** Halloysit ve Denizkent Kilinin Mineralojik Analizi.

Mineralojik Analiz	Halloysit	Denizkent Kil
	Kaolinit	Kalsit
	Halloysit	Dolomit
	Kuars	Kuars
	Hematit	illit
	Limonit	Montmorillonit

Denizkent Kili ve Halloysit killerinin reolojik özelliklerini incelediğimizde; düşük çamur yoğunluklarında ve yüksek elektrolit oranlarında dahi su ile karıştırıldıklarında akmaya karşı çok dirençli olduklarını görmekteyiz. Bu halleri ile yaş bünye hazırlama metodları ile porselen bünye kompozisyonların'da kullanımları imkan dahilinde değildir (Çizelge 4).

**Toplam** 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100

**Çizelge 4.** Denizkent Kili ve Halloysitin Çamur Özellikleri.

Numune Adı		Denizkent Kili	Halloysit
ELEKTROLİT	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,48	0,50
	NaTPP	0,16	0,20
REOLOJİK ÖZELLİK.	Çamur Litre Ağırlığı	gr/lt. 1300	1334
	Viskozite/ T °C	sn yok	yok
	Kaba Kum (63 µ)	% 1,85	1,82
	Öğünme Süresi 300 gr	% 7	25

içerdiğini görmekteyiz. Denizkent kili ise; Kaolinit, dolomit, kuvars, illit ve montmorillonit minerallerini içermektedir.

### 3.2. Kompozisyonların Teknoloji Özellikleri

Standart ve geliştirilen porselen karo bünyeleri şekillendirildikten sonra işletmede hızlı pişirim rulolu fırında 1200 °C – 50 dak. pişirilmiştir. Pişirilen Bünyelerin % çekme, % su emme, eğilme mukavemeti (N/mm<sup>2</sup>), bulk yoğunluk (gr/cm<sup>3</sup>) ve Renk L a b değerleri belirlenmiştir (Çizelge 5). Sonuçlar irdelendiğinde artan Denizkent kiline bağlı olarak Ukrayna kili azaltılmış, % su emme ve küçülme değerleri artmıştır. Bu artışın nedeni sinterleşmenin artışı ile açıklanabilir. Sadece % 10 Denizkent kilinin kullanıldığı D01 reçetesi standart bünye ile yakın teknik özellikler göstermiştir. Denizkent ve Halloysit içerisinde bulunan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , TiO<sub>2</sub> oranlarının Ukrayna kili ve kaolenine oranla (Çizelge 1) daha yüksek olması bünyelerin renklerinde L değerlerinin düşmesine sebep olmuştur (Çizelge 5). En büyük düşüşler Denizkent ve Halloysitin maksimum kullanıldığı bünyelerde görülmektedir (Örneğin D-04, HD-2 nolu reçeteler).

## 3. Bulgular

### 3.1. Hammaddelerin Özellikleri

Halloysit ve Denizkent Kilinin Kimyasal Analizleri Çizelge 1’de verilmiştir. Analizler incelendiğinde Özellikle Halloysit kilinin Alumina oranının % 30’un üzerinde olduğu, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> toplamının % 5 civarında olduğu görülmektedir. Denizkent kili ise düşük alümina içeriği ( % 8’in altında) ve yüksek CaO + MgO içeriği ile karbonatlı kil özelliğindedir. Bu killer mineralojik olarak incelendiklerinde Halloysit kilinin yüksek oranda Halloysit, Kaolinit, kuvars ve Demir mineralleri (Hematit, Limonit vb.)

**Çizelge 5.** Geliştirilen Bünyelerin Teknik Özellikleri

NUMUNE ADI	HAM BOYUT	BOYUT	% KÜÇÜLME	% SU EMME	CİVA YOĞUNLUĞU (gr/cm <sup>3</sup> )	KURU MUKAVEMET (N/mm <sup>2</sup> )	PIŞMIŞ MUKAVEMET (N/mm <sup>2</sup> )	RENK		
								L	a	b
STD.	50,19	46,77	7,81	0,32	2,371	3,97	62,29	84,79	0,83	10,09
D - 01	50,19	46,01	8,13	0,17	2,384	4,15	72,53	69,8	3,3	8,07
D - 02	50,19	46,03	8,29	1,24	2,368	3,43	58,18	67,21	4,7	9,73
D - 03	50,19	46,75	6,85	2,81	2,282	3,38	46,07	65,22	6,14	10,55
D - 04	50,19	45,61	9,13	0,02	2,417	4,64	87,11	59,27	4,08	9,33
H - 01	50,19	47,15	6,06	3,08	2,249	4,23	52,04	81,21	-0,04	13,28
H - 02	50,19	48,25	3,87	8,53	2,056	4,01	43,41	78,18	0,22	16,27
H - 03	50,19	Deforme	-	-	-	-	-	-	-	-
H - 04	50,19	47,46	5,44	6,17	2,280	4,38	48,72	76,6	0,49	19,11
HD - 01	50,19	47,82	4,72	8,67	2,031	3,49	42,23	68,96	1,54	15,32

HD - 02	50,19	46,4	7,55	0,03	2,310	5,04	67,28	63,72	1,15	12,78
---------	-------	------	------	------	-------	------	-------	-------	------	-------

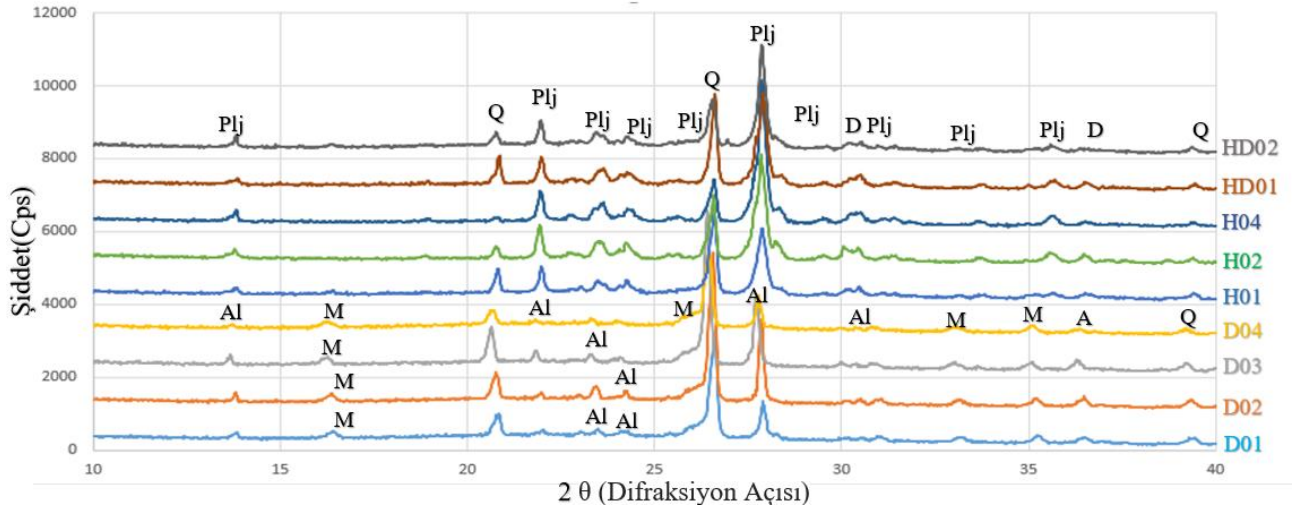
Halloysit kilinin arttırılıp Ukrayna kili ve kaoleninin azaltıldığı bünye reçetelerinde % küçülme azalmış ve % su emme değerleri artmıştır. Hatta H-03 reçetesi aşırı sinterleştiği için % küçülme ve su emme değerleri ölçülememiş numune deforme olmuştur.

Kompozisyon olarak en uygun sonuçlar HD-02 reçetesinden alınmıştır. En yüksek pişmiş mukavemet, en yüksek bulk yoğunluk değerleri Denizkent kili ve Halloysitin % 10 reçetelerde Ukrayna kaoleninin yerine kullanıldığında alınmıştır. Bu optimum noktada bünye en iyi teknik özellikleri

sergilemiştir. Bunun sebebi de bünyede oluşan kristal fazların varlığı ile açıklanabilir.

### 3.3. Bünyelerin Faz Analizleri

Tüm bünyelerin XRD analizleri “ Rigaku, Rint 2000, Japan” marka XRD cihazında yapılmıştır. Granit koşullarında pişirilmiş (1200 °C – 50 dak.) test numunelerinin XRD analizleri yapıldığında Şekil 1’de görülen fazlar saptanmıştır. Bünyelerin pişmiş faz gelişimi detaylı incelendiğinde kuvars, plajyoklas ve müllit fazlarına rastlanılmıştır(Şekil 1).



Şekil 1. Geliştirilen bünyelerin mukayeseli XRD analizleri ( Al: Albit, Q: Kuvars, M: Mullit, Plj: Plajiyoklas, D: Diopsit)

## 4. Tartışma ve Sonuçlar

Sonuçlar incelendiğinde; Denizkent Kili ve Halloysit malzemeleri porselen karo bünyelerinde maksimum % 10 civarında Kaolen yerine rahatlıkla kullanılabilir durmaktadır. Pişirim sonrası Tüm Teknik özelliklerde standart porselen bünyeye göre daha iyi sonuçlar alınmıştır. Kuru mukavemet değerleri 5,04 N/mm<sup>2</sup>, pişmiş mukavemet değerleri 67.28 N/mm<sup>2</sup>, % küçülme 7.55 ve % su emme değerleri 0.03 değerlerine ulaşmıştır. Tüm bu sonuçlar Pişme sonrası faz analizleri ile’ de desteklenmektedir. Mullit , plajyoklas kristallerinin yanı sıra diyopsit kristalleride pişmiş HD-02 bünyelerinde saptanmıştır.

## 5. Kaynaklar

Beraldi, L., 2018. World production and consumption of ceramic tiles. *Ceramic World Review* . **129**, 58-70.

Sanchez, E., Sanz, V., Canas, E., Sales, J., Kayacı, K., Taskiran, M.U., Anıl, Ü.E., Türk, Ş., 2019. Revisiting pyroplastic deformation. Application for porcelain stoneware tile bodies. *J. Eur. Ceram. Soc.* **Vol. [39]**, 601-609.

Paula, M., and Albers, A.P., 2002. The effects of borates on the vitrification behaviour of a porcelain body. *Qualicer, Spain*, 133-137.

Tarhan, B., 2007, “Kuru Öğütme Sistemi Kullanılarak Duvar Karosu Bünyesi Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.