

Kil Tabanlı Seramik Üretiminde Mineralojinin Yeri ve Önemi

A. Aras

M. T.A MAT Dairesi Mineraloji Koordinatörlüğü, Ankara

ÖZET: Kil tabanlı seramik üretiminde mineralojik bileşimin önemini ve yerini, üretilmiş örnek bir kil tabanlı seramik bünyeden ölçülebilen özelliklerle açıklamak bu çalışmanın amacıdır. Bu tür bir bünyenin üretiminde kullanılan üç temel hammadden; killer, kuvars ve feldispatların "mineral türü ve bağlı miktarları" (mineralojik bileşim) massenin hazırlanması, biçimlendirilmesi ve pişirilmesi gibi aşamalarda üretilen son ürünlerin bütün fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemektedir. Bu temel hammaddelerden olan killerin plastik özelliği "biçimlendirmeyi", feldispatların erime sıcaklığını düşürmeleri "sinterleşmeyi" sağlar iken dolgu hammaddeleri olan kuvars kumu, kalsit ve dolomit ise "iskelet ve gözenekliliğin" oluşmasını sağlamaktadır. Seramik üretme süreçleri; homojen hammaddenin temini, uygun oranlarda karışımı (reçete) ve hazırlanan karışımın (massenin) biçimlendirilip pişirilmesinden (bünye) ibarettir. Pişmiş bünyeden ölçülen yoğunluk gözeneklilik, dayanım, renk, pişme ve kuruma çekmesi gibi temel fiziksel özelliklerin mineralojik bileşim ve kendi aralarındaki bağıntılar ölçülen ve hesaplanan değerler ile gösterilmiştir. Bir kaolinitik(HB), bir illitik(KW) kil (kuvars bu kil içinde) ve feldispatların karıştırılarak(HB4, HB3+KW, HB2+KW2, KW+KW3, KW4) pişirilmesinden elde edilen seramik bünyelerde; il lit zengin bünyede görünür yoğunluklar azalırken maksimum değer HB2+KW2 bünyede ölçülmüştür kaolinit zengin bünyelerde gerçek yoğunluk ve iskelet yoğunluklar arasındaki fark artmıştır. Yoğunluk farklarından giderek hesaplanan açık gözeneklilik illit zengin bünyelerde artmış, ancak maksimum HB2+KW2 karışım bünyesinde gözlenmiştir, kaolinit zengin bünyelerde ise kapalı gözeneklilik artmıştır. Ölçülen ve hesaplanan bu değişimler bünye içinde tane boyutu ve dağılımı, topaklanma ve kuvarsin polimorf değişimleri ile açıklanabilir. Bünyelerde açık gözeneklilik hem çok ince tane boyulu kaolinitin topaklanmasından ve kuvarsin polimorf değişimi sonucunda kuvars taneleri içinde, matrix ile sınırlarında ve matrix içinde de olan mikroçatlaklardan oluşmaktadır. Kaolinit zengin bünyelerin kuvars içeriği ancak kapalı gözeneklilik boyutunda bir gözenekliliğin oluşmasına neden olmaktadır. Kaolinit zengin bünyelerde, yüksek elastik modüllerin ölçümünde, gözeneklilik yapısı yanında maksimum müllit oluşumuda etkili olmuştur.

ABSTRACT: The aim of this study is to explain the "role of mineralogical content" by measured properties of raw materials and fired bodies in ceramic production. The mineral species and relative quantity of clays, feldspar and quartz which are the three basic raw materials used in clay based ceramic production are determinative in physical and chemical properties of the end products of three steps. First basic raw materials is clays, and their plastic properties clays provide shaping, second basic raw materials is feldspar and it decreases melting temperature and provides sintering third basic raw materials is quartz. Quartz and the other filler such as calcite and dolomite provide skeletal cage and porosity. Production processes consist of supplying of homogeneous raw materials, mixing of these raw materials and firing. The relationship between the basic physical properties measured from firing bodies and original mineralogical content of bodies is presented and explained in this study. The ceramic bodies, which are produced from mixtures (HB4, HB3+KW, HB2+KW2, HB+KW3, KW4) kaolinitic (HB) and an illitic(KW) clay are fired and their main physical properties are measured. As the illitic clay content increases, apparent density also increases in fired bodies, but the maximum values is measured in intermediate HB2+KW2 bodies, on the other hand

the difference between real and skeletal densities increases with increasing kaolinite content .All these change is explained by grain size, and grain size distribution and aggregation of kaolinite and inversion-conversion change of quartz minerals in green and fired body. Open porosity originated from fracture through the quartz grains, fracture at the grain -matrix interface and fracture extending into the glassy phase. Higher values of closed porosity are observed in kaolinite rich body as result of the low quartz content and high amount of glassy phase and bubbling and blistering within it.

1. GİRİŞ

"Seramik" insanlığın ürettiği en eski yapay malzeme olan "yapay taş" dır. Eski yunanlılar göre toprak su ateş ve havadan oluşmuş ve bu malzemeye yunanca pişmiş madde anlamına gelen "keramos" kelimesinden türemiş "seramik" denmiştir. Temel olarak seramik üretim süreçlerini minerallerin su, ateş ve hava ile olan etkileşimleri ve davranışları belirlemektedir. Eski çağlardan günümüze kadar bu tür malzemenin üretiminde büyük gelişmeler olmuştur ve bugün seramik hammaddesi olarak doğal minerallerin dışında çok çeşitli ametaller kullanılmaktadır Bu çalışmanın konusu ise sadece doğal hammaddelerden üretilen ve biçimlendirme kolaylığı sağlayan killerin içinde bulunduğu kil tabanlı seramik üretimi ve bu üretimde mineralojinin yendir. İlk önce üretilen ve tarih çağları boyunca devam eden bu tür seramik üretimi, endüstri devriminden sonra diğer hammaddeler kullanılarak çok çeşitli kullanım özellikleri olan seramik üretimine evrilerek gelişmiştir. Kil tabanlı seramiklerin üretim süreçlerinde kullanılan doğal hammaddenin aranarak bulunmasından ve temininden son ürünün elde edilmesine kadar her aşamada hammaddelerin mineralojik özellikleri belirleyicidir. Diğer yandan, doğal hammaddelerden üretilen kil tabanlı bünyelerin ısı ile oluşturulan son ürünlerinin, yani pişmiş bünyelerin mikroyapıları; kayaçların özellikle hızlı soğumuş volkanik kayaçların mikroyapılarına çok benzemektedir. Kil tabanlı seramikler amorf camsı bir matrix içinde dağılmış, çok az bir kısmı erimiş, iskeleti oluşturan kuvars ve yüksek sıcaklık fazları olarak oluşmuş ikincil mineraller ve gözeneklilikten oluşan bünyelerdir. Bu nedenle bu bünyelerin mikroyapıları hepsi birer seramik ürün sayılabilecek kayaçları inceleyen petrografi ve mineraloji bilimi yöntemleri ile incelenmekte ve belirlenmektedir özet olarak:

- > Hammaddenin temini (üretimin en önemli gereksinimi), (mineraloji minerallerin oluşum koşullarını da ortaya koyduğu için aramanın ve işletme yöntemlerinin belirlenmesinde en önemli unsurdur)
- > Hammadde (mineral özelliklerinin) karakteristiklerinin belirlenmesi,
- > Üretim süreci ve kontrolü (yaş-kuru öğütme, granülleşme, biçimlendirme, pişme) (mineral karışımlarının su ve ısı işlemleriyle etkileşimini mineral özellikleri belirlemektedir),
- > Son ürün; pişmiş bünye mikroyapısının bir sonucu olarak ortaya çıkan fiziksel özelliklerin incelendiği ve geliştirildiği AR-GE çalışmalarında mineraloji temeli oluşturmaktadır.

2. DENEYSEL VE BULGULAR

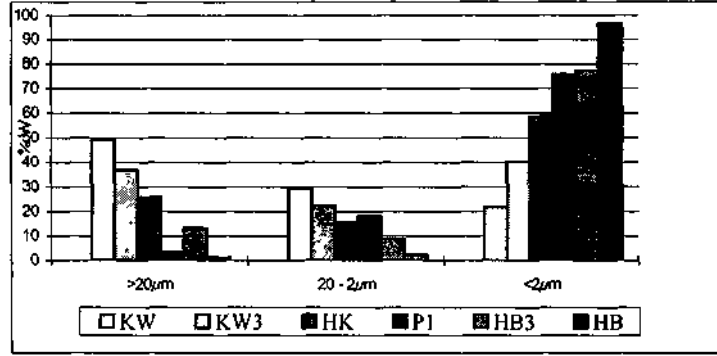
Kaolinitik ve illitik bir kilden hazırlanan bünyelerde:

- Mineralojik Bileşim (Mineral türü ve bağlı miktarı),
 - Kimyasal Bileşim (Alkali element, Safsızlıklar, Organik madde, miktarları),
 - Fiziksel Bileşim (Tane boyu, dağılımı ve şekli),
- aşağıda Çizelge 1,2 ve Şekil 1 de verilmiştir.

Masse hazırlama: Kaolinit(HB) ve illit(KW) zengin iki kil hammaddesinden HB4, HB3+KW, HB2+KW2, HB+KW3, KW4 oranlarında karıştırılarak hazırlanan karışımlara ayrıca %20 oranında feldispat karıştırılmıştır. Pl bünyesi ise doğal bir illit ve kaolinit karışımından üretilmiştir. Hazırlanan bu bünyelerin mineralojik ve kimyasal ve fiziksel bileşimleri aşağıdaki gibidir.

Çizelge 1. Hazırlanan masselerin kimyasal bileşimleri

Samp Ident	SiO ₂	Al ₂ O ₃	T FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	L. O. I	Total
HB(HB4)	45.60	37.76	1,66	0,01	0,49	0,56	0,18	0,91	2,48	0,04	12,59	99,28
HB3(HB3+HB)	52,40	32,35	1,45	0,01	0,46	0,50	0,28	1,3	2,10	0,04	10,3	99,26
HK(HB2+KW2)	59,30	26,30	1,26	0,01	0,40	0,40	0,40	2,02	1,72	0,05	7,95	99,25
KW3(KW3+HB)	66,20	21,49	1,06	0,01	0,40	0,38	0,50	2,53	1,34	0,05	5,90	99,54
KW(KW4)	73,07	16,12	0,87	0,01	0,43	0,33	0,62	3,61	0,97	0,06	3,66	99,22
PI	56,8	28,8	0,93	0,01	0,61	0,28	0,13	3,58	1,1	0,04	7,96	99,26



Şekil -1 Hazırlanan masselerin tane boyu dağılımları

Çizelge -2 Hazırlanan pişmemiş ve pişmiş bünyelerin mineralojik bileşimleri

Örnek Kod	Kaolinit	İlht	K felds	Ca-Na Felds	Quartz	Fe-Ti Min	Mullite	Crist	Cam
HB	72	13	1		8	2	20(15)	50(15)	20(60)
HB3	58	17		2	18	1	17(10)	15(10)	50(62)
HK	40	20		4	31	1	14(10)	5(-)	49(61)
KW3	24	22		6	42		10(10)		48
KW	7	24		8	55		5(5)		40
PI	41	32	2	1	20	1	25(20)		54

Yukarıda kimyasal, fiziksel ve mineralojik bileşimleri verilen pişmiş bünyelerden ölçülen;

- Yoğunluk
- Gözeneklilik

-Pişme çekmesi

-Elastik modülü

gibi özellikler aşağıda Çizelge 3'de yer almaktadır.

Çizelge 3. Pişmiş bünye fiziksel özellikleri.

Numune kodu	Pişme Sic. °C	Pişme Çekm	Gör Yoğ..	Ger Yoğ.	İşk Yoğ	Açık Göz.	Toplam Göz	Kapalı Göz	El as Mod
HB(4)	1200	12,60	2,45	2,67	2,55	3,92	8,24	4,32	83,10
HB(3)+KW(1)	1200	8,20	2,25	2,66	2,54	11,42	15,41	4,00	43,20
HB(2)+KW(2)	1200	6,30	2,20	2,64	2,53	13,04	16,67	3,62	35,30
HB(1)+KW(3)	1200	5,40	2,21	2,59	2,53	12,65	14,67	2,02	36,50
KW(4)	1200	5,40	2,22	2,56	2,48	10,48	13,28	2,80	39,90

Yukarıda ölçülen görünür, iskelet ve gerçek yoğunluklar dan açık, kapalı ve toplam gözeneklilikler hesaplanmıştır (Aras 2001).

3. SONUÇ

Mineral hammaddelerin mineralojik bileşimleri buna bağlı kimyasal bileşimleri, tane boyu dağılımlarının hazırlama süreçlerinde ve ısıtma işlemdeki işlevi, pişmiş bir örnek bünyeden ölçülen fiziksel özellikler ile ortaya konmuştur. Örnek bünyenin kil mineralleri bileşimi illit ve kaolinit olması nedeni ile kuruma ve pişme sürecinde smektitik killerde kristal suya bağlı sorunlar yaşanmazken, pişmiş bünyede illitik killerin ve feldispat minerallerinin içerdiği alkaliler bünyede oluşan mullit, kristobalit ve cam oluşumlarını etkilemiştir (Aras, 1997-1). Killerin kristal yapılarında ve diğer minerallerde bulunan yapısal su seramik üretme süreçlerinde özellikle bünye hazırlamada önemli olmaktadır (Aras, 2002). Diğer yandan mineralojik bileşim ve buna bağlı olarak karışımların tane boyu dağılımı ise pişmemiş ve pişmiş bünye yoğunlukları üzerinde etkili olmuştur (Aras, 2001). Killerin demir içeriğinin pişme rengine olan etkisi ise demirin bulunuş şekline ve dağılımına bağlıdır, örnek bünyede oluşan pembe rengin illitik kilin kristal yapısında yer alan demirden kaynaklanmıştır (Aras, 1999). Pişme ve kuru çekmeler, preslenme basıncından etkilense de, esas olarak tane boyu dağılımları ve mineralojik bileşim ve buna bağlı alkali element miktarları ile bağlantılı olduğu gözlenmiştir (max pişme çekmesi, tane boyutu ve kuvars içeriği minimum olan HB de gözlenmiştir) (ancak %50 HB+%50 KW bünyede küçük tane boyu kuru karışımların hazırlanmasında ters işlemiş topaklanma nedeni ile max açık porozite bu bünyede gözlenmiştir) (Aras 2001). Açık gözenekliliği kuvars taneleri ve cam arasında termal

genişleme katsayıları farklılığından dolayı genellikle kuvars taneleri-matrix sınırlarında matrix içinde ve kuvars taneleri içinde oluşan mikroçatlaklar oluşturmaktadır (Aras, 1997-2). Örnek bünyede su emme ve dayanım pişme gözenekliliği ile bağlantılıdır. Gözeneklilik, ilk gözeneklilik, preslenme basıncı ve pişme rejimi gibi direk mineralojik olmayan etkenler yanında bir evvelki cümlede olduğu gibi esas olarak alkali element miktarı ve tane boyu gibi direk mineralojik bileşimin belirlediği özelliklerdir (KW yüksek kuvars içeriği ile max mikro çatlaklar ile max açık gözenekliliğe sahip iken, HB daha çok mikron mertebesinde max kapalı gözenekliliğe sahip). Dayanımın ise bünyede, kristalen ve camı faz miktarı yanında en önemli parametre olan gözenekliliğin boyutu ve dağılımı ile direk bağlantılı olduğu gözlenmiştir (HB minimum açık gözeneklilik yanında maksimum mullit içeriği ile maksimum eğilme dayanımına sahip) (Aras, 2002). Bütün bu bağlantılar ve ilgili son ürünün özelliklerini temel olarak hammaddelerin en önemli mineralojik özellikleri olan mineral türü ve tane boyu dağılımının belirlediğini göstermektedir. Sonuç olarak vurgulanması gereken mineral özelliklerini mineralleri oluşturan elementlerin ne ve ne kadar olduklarından daha çok, kristal yapılarının yani uzaysal konum (kafes) ve bağlarının yani türünün ve dağılımının belirlediğidir. Bu nedenle ne tüm bünye kimyasal analiz sonuçlarının ne de bu sonuçlardan hesaplanan rasyonel analizlerin, bünyedeki ısıtma işlemler sonucu oluşan fizikokimyasal süreçlerin yorumlanmasında **mineralojik bileşim** kadar etken değildir. Element olarak her ikisinde saf silisyum olan amorf silika ve kuvars bir seramik bünyede

çok farklı davranışlara sahiptir (Aras, 2002). Bu davranış silisin mineral türü yanında bünye içinde dağılım tane boyu da etkilemektedir.

Sonuç olarak vurgulanması gereken bünye içinde mineral özelliklerini ve davranışlarını, onu oluşturan elementlerin ne ve ne kadar olduklarından daha fazla, kristal yapılarının yani elementlerin uzaysal konum, bağlarının ve kristal boyutunun dağılımının belirlediğidir. Bu nedenle ne reçetenin toplam kimyasal sonuçlarının ne de bu sonuçlardan hesaplanan rasyonel analizlerin, bünyedeki ısı işlemler sonucu oluşan fizikokimyasal süreçlerin yorumlanmasında "orijinal mineralojik bileşim" kadar değeri yoktur. Kil tabanlı seramiklerin maksimum pişme sıcaklıkları toplam "kimyasal bileşimi nihai dengeye ulaştıracak" sıcaklıkların altındadır, özellikle iri taneli mineraller ve kuvars "inert" olarak kalmaktadır ve reaksiyonlar mineral sınırlarında olmaktadır.

KAYNAKLAR

- Aras.A., 1997-1. *Mitçe ve kaolince zengin Westerwald Killerinin sinterleşme davranışları vefeldispat etkisinin incelenmesi*. 8. Kil Kongresi Bildiriler kitabı 24-27 Eylül Kütahya Sayfa 181-186
- Aras, A., 1997-2. *Kaolinit-illit -kuvars bünye mikroyapılarının taramalı mikroskopta incelenmesi*, 13 Uluslararası Elektron Mikroskopi Kongresi Bildiriler kitabı 1-4 Eylül METU, Ankara, sayfa 535-543
- Aras, A. 1999. *Kaolinit -İllit -Kuvars bünyelerde pişme renkleri*, 5. Kil Kongresi Bildiriler Kitabı 15-18 Eylül İstanbul, Sayfa 197-201
- Aras, A., 2001. *Kaolinit-illit-kuvars seramik bünyelerde ölçülen yoğunluk, elastik modül ve hesaplanan gözeneklilik parametreleri arasındaki ilişkiler*. 10 Kil Kongresi Bildiriler kitabı, Konya 19 -22, Eylül Sayfa 469-474
- Aras, A. 2002. *The usage of zeolitic tuff in ceramic bodies*. Third Mediterranean clay meeting Jerusalem, Israel Applied Clay Science (in printing)
- Aras, A., 2002. *The change of phase composition in kaolinite- and Mite- rich clay based ceramic bodies*. Third Mediterranean clay meeting Jerusalem, Israel Applied Clay science (in printing)