

Kalesinterflex® Üretimi Teknolojik Çalışması Technological Study of Kalesinterflex® Manufacture

Arman Solaş
A. Aydın Göktaş

Kaleseramik Çanakale Kalebodur Seramik Sanayi A. Ş. Çanakale

ÖZET

Kalesinterflex®, 1 m x 3 m ebadında, 3 mm kalınlığında, doğal hammaddeler kullanılarak kendi özel teknolojisiyle üretilen, ince ve esnek porselen levha olarak tanımlanabilir. Üretim prosesi ve üstün fiziksel/mekaniksel özellikleri bakımından geleneksel seramik karo konseptine göre farklılıklar göstermektedir. Bu teknolojik çalışmanın amacı en iyi ürün özelliklerini elde edebilmek için geliştirilen bünyelerin analiz ve karakterizasyonlarının yapılmasıdır. Bu çalışmada ürün özelliklerinin sadece bünye formülasyonuna ve oluşan reaksiyonlara değil, aynı zamanda çamurun özelliklerine, granül karakteristiklerine ve proses şartlarına da bağlı olduğu belirlenmiştir. Püskürtmeli kurutucu ile elde edilen granüllerin tane boyut dağılımı ve rutubetinin önemi presleme ve son ürünün özelliklerine etkisi açısından açıklanmıştır. Öğütme süreci şartlarının ürünün fiziksel özelliklerine ve faz oluşumuna etkisi, optik dilatometre eşliğindeki x ışınları kırınım (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Porselen karo, Üretim Süreçleri, Karakterizasyon, Kalesinterflex®.

1. GİRİŞ

Porselen karolar üstün özellikleri sayesinde yapı sektöründe yaygın olarak kullanılan ürünlerdir. Bu yüzden porselen karolar mekanik, fonksiyonellik ve estetik görünüm gibi özellikler bakımından kullanım koşullarının gerekliliklerini yerine getirmelidirler. Porselen karoların kullanım alanlarının bu denli geniş olması, bina yüklerinin azaltılması gibi faydaları da beraberinde getirdiğinden yeni teknolojilerin geliştirilmesini sağlamaktadır^[1, 2].

Yüzeylerin görünüş ve diğer özelliklerini iyileştirmek adına piyasada ahşap, plastik, metal gibi pek çok lamine edilmiş ürün bulunmaktadır. Bu malzemelerin lekeler, kimyasallara, asit ve alkalilere, ateşe, güneş ışığına dayanıklı olması söz konusu olduğunda seramiklerin kullanılması en iyi alternatif gibi görünmektedir. Kalesinterflex®'in geliştirilmesi de bu özellikleri sağlayan büyük ebatlı ve çok ince seramik

ABSTRACT

Kalesinterflex® is called as a thin and flexible porcelain slab which has 3 mm thickness and size of 1 m x 3 m, manufactured by its specialized technology using natural raw materials. It is a unique product which is different from traditional ceramic tile concept because of its manufacturing process and superior physical/mechanical properties. The aim of this technological study is to analyze and characterize the developed bodies to find out the right process condition in order to obtain the best final product in terms of technological characteristics. It has been given that the characteristics of the final product depend not only on the body formulation and particular reactions that occur, but also on the milling conditions of the batches and the characteristics of spray dried granules and process conditions. The importance of the particle size distribution and the humidity of the spray dried granules have been described regarding the homogeneity, compaction and final product properties. The effect of milling condition on the physical properties and phase reaction has been given by XRD and SEM analysis with the guidance of optical dilatometer.

Keywords: Porcelain tile, Production processes, Characterization, Kalesinterflex®

1. INTRODUCTION

Porcelain tiles are widely used in building industry due to their excellent properties. For this reason, these products have to overcome the service conditions in terms of mechanical, functional and aesthetical view properties. The widespread usage of these products causes new technological development necessities as reducing the weight of the buildings^[1, 2].

In order to improve the appearance and other characteristics of the surfaces, many laminated materials especially wood, metal, plastic are widely used in industry. To improve the properties of such

plaka üretebilme isteğiyle doğmuştur. Porselen karo kalitesinin seçilmesinin nedeni de yüksek mukavemet, yoğunluk ve elastisite modülü ile mevcut ve geniş kapsamlı dekorasyon imkanlarıdır^[3].

Amaç en büyük ebatlı ve en ince seramik malzemeyi üretebilmek olduğundan böyle bir ürünü geleneksel porselen karo üretim teknolojileri ile üretebilmek oldukça zordur. Bu yüzden, 1000x3000x3 mm ebatlarındaki Kalesinterflex®'in üretimine dönük özel teknikler geliştirilmiştir. Prosesin en zor yönü geniş yüzey alanına yüksek presleme basıncının uygulanabilmesidir. 3m² alana 400 bar basınç uygulayabilmek için malzemeye 12000 tonluk net basınç uygulanmalıdır. Bu işlem için 15000 ton gücündeki "compatter" isimdeki sistem kullanılmaktadır. Sistem, presleme sonrası genişmeden kaynaklanan çatlaklar oluşmaması için herhangi bir kalıp kullanmamaktadır ve tasarımın anahtarı besleme sistemidir. Granüller, taşıyıcı bant ile beslenmektedir ve bu bant ile birlikte üst kısmı sabit, alt kısmı hareketli olan prese girmektedir. Başta presleme olmak üzere birçok açıdan farklılıklar gösteren üretim süreçlerinde yaşanan problemler neticesinde doğru şartları bulabilmek adına teknolojik çalışma yapılması gereği duyulmuştur.

2. DENEYSEL YÖNTEM

2.1. Malzemeler

Deneyler boyunca birçok kompozisyon geliştirilmesine rağmen bu çalışmada karşılaştırmak üzere Tablo 1'de kimyasal analizleri verilen iki kompozisyon seçilmiştir. Bunlardan biri standart (STD) kompozisyon, diğeri de türetilen son kompozisyon (A).

Kompozisyon / Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	A. K.
STD	71,0	18,0	0,6	0,6	0,4	0,2	4,5	1,2	3,5
A	67,0	21,5	0,5	0,6	0,3	0,2	4,0	2,0	3,9

Tablo 1. STD ve A kompozisyonlarının kimyasal analizleri

Table 1. Chemical compositions of STD and A

Bu kompozisyonlar kil, kaolen, kuvars, sodyum ve potasyum feldispat karışımlarından formüle edilerek endüstriyel şartlarda granül haline getirilmişlerdir. İki kompozisyon arasındaki önemli fark feldispat oranlarındaki değişikliğe bağlı olan alkali miktarlarından kaynaklanmaktadır. Sodyum feldispat ve kaolen miktarları azaltılarak potasyum feldispat oranı artırılmıştır. Feldispatlar gibi ergitici malzemeler söz konusu olduğunda camsı fazın oluşma sıcaklığı ve oluşan fazın viskozitesi gibi parametreler seçim yapmada önemli rol oynamaktadır. Sodyum feldispatlar düşük ergime sıcaklığına aynı zamanda düşük camsı faz viskozitesine sahipken, potasyum feldispatlar yüksek viskozitede daha kıvamlı olduklarından sinterleme sırasında yapışma ve deformasyonu önleyici etkileri vardır^[4]. Kalesinterflex® ürünü de kritik boyutlarda bir ürün olduğu için deformasyon oldukça önemli bir parametre haline gelmektedir.

materials like resistance to stains, chemicals, acids, alkalis, fire, sunlight; heat and sound insulation, using ceramics appeared to be the best alternative. The development was based on the desire for a large sized ceramic slab with a very low thickness and outstanding technical values. The porcelain tile quality was selected by virtue of its outstanding bending strength, high modulus of elasticity, good densification and the unlimited scope for decoration with readily available products^[3].

Because the objective is to produce the thinnest and largest sized material, the production of porcelain tile with the traditional methods seemed to be very difficult. Therefore, the product Kalesinterflex®, which is a thin and flexible porcelain slab with dimensions of 1000x3000x3mm, has to be manufactured by its specialized technology. The most difficult aspect is to apply the extremely high pressing force over the large surface area in which to generate the specific pressure of 400 bars for pressing 3 m², net pressure of 12000 tons must be applied to the material. For this reason, the "compatter" with a nominal force of 15000 tons is used for pressing. The system does not use a mould in order to avoid sudden pressing expansion in the body after removing from the mould and the key of the design is the filling system. The powder is fed by a belt conveyor, on which it is compacted with the lower plate against the upper rigid plate. But some problems are encountered during this manufacturing process. The necessity of a technological study to overcome these problems is required in order to find out the right process conditions.

2. EXPERIMENTAL METHODS

2.1. Materials

Many compositions were studied during these experiments but two types of compositions, whose chemical analyses are given in Table 1, are selected to be discussed during this article. The standart body called as STD and derived one as composition A.

These compositions are typically industrial spray dried powders, formulated from a mixture of clay, kaolin, quartz, sodium and potassium feldspar. The main difference between two compositions is the alkali content caused by the difference of feldspar ratio. Potassium feldspar ratio is increased by decreasing the sodium feldspar and kaolin

Ürünün kolay kesilebilme özelliği de önemli parametrelerden biridir. 1x3 m² ebadında üretimi yapılan plakaların müşterilerin isteklerine göre cam kesme makineleriyle farklı ebatlara kesilebilmeleri söz konusudur. Potasyum oksidin, camsı fazı kontrol ederek kırılma direncine karşı iyi sonuçlar verdiği ve ürüne kolay kesilebilme özelliği kazandırdığı düşünülmektedir. Ayrıca, yapılan çalışmalarda öğütme prosesinin son ürüne etkilerini görmek için her kompozisyon 63 µm üzerinde düşük kabakum (~% 0,2) ve yüksek kabakum (~% 0,5) değerleri ile çalışılmıştır.

2.2. Deneyler

Kalesinterflex® üretiminde, tane ve granül boyut dağılımı, granül akış karakteristikleri, çatlak oluşumu ve ilerlemesi gibi bazı süreç parametreleri önem kazanmaktadır. Dolayısıyla, çamur hazırlama, granülleştirme, presleme ve sinterleme proseslerine bazı modifikasyonlar yapılarak geleneksel porselen karo üretiminden biraz farklılaşması gerekmektedir. Örneğin, ürünün "compatter" teknolojisi ile yapışma olmadan preslenebilmesi için geleneksel olarak % 5,5-6,5 olan granül rutubeti % 3,5-4,5 aralığında olması anlaşılmıştır. Diğer taraftan sinterleme için başlarda doğal gaz ile denemeler yapılmasına rağmen, fırın içerisinde homojen olmayan ısı transferi neticesinde deformasyon problemi ile karşılaşıldığından elektrikli fırın kullanılmasına karar verilmiştir.

Her proses adımından çıkan ürüne aşağıdaki analizler uygulanmıştır:

- Tane boyut dağılımı analizleri Mastersizer cihazı ile 0,01 µm-1000 µm aralığında gerçekleştirilmiştir ayrıca, granüllerin boyut dağılımı için kuru elek analizi yapılmıştır.
- Presleme işlemi 350 bar basınçta % 3,5-4,5 granül rutubeti aralığında gerçekleştirilmiştir.
- Sinterleme 1210, 1215, 1220, 1225 ve 1230°C maksimum ortam sıcaklıklarında başlangıç ve bitiş olmak üzere 45-60 dakika aralığında endüstriyel elektrikli fırında gerçekleştirilmiştir.
- Sinterleme sıcaklıkları, Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 optik dilatometre ile 50°C/dk ısıtma hızında tespit edilmiştir.
- Su emme testi ISO 10545-3 standardına uygun olarak yapılmıştır.
- Mukavemet değerleri ISO 10545-4 standardına uygun olarak üç noktalı eğme testi ile gerçekleştirilmiştir.
- Ürünlerin mineralojik yapıları hakkında bilgi sahibi olmak için Panalytical(Philips) X'pert PRO MPD cihazı ile XRD analizleri yapılmıştır.
- Mikroyapıları incelemek için parlatılmış yüzeylerden ZEISS SUPRA 5VP taramalı elektron mikroskobu ile görüntü alınmıştır.

3. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Kalesinterflex® üretim teknolojisinde tane boyut dağılımının prosesi etkileyen en önemli faktör olduğu, yüzey alanı arttığında sinterlemenin

content. In speaking of fluxing materials, mainly feldspars, understanding of their mineralogical nature is once again important as the formation temperature of the vitreous phase and the viscosity of the formed glass correlate closely with the type of feldspar: sodium feldspars have low melting points and low molten material viscosity too, while potassium feldspars have high viscosity, which can help in the event of deformation and sticking problems during firing. The product Kalesinterflex® has very critical dimensions (i.e.1000x3000x3mm.) so, the deformation should be eliminated. Potassium feldspar is believed to reduce fired deformation because of it's higher viscosities at high temperatures compared to sodium feldspar^[4]. Cutting behaviour is also an important parameter of the products since the ceramic slabs manufactured in 1000x3000x3mm dimensions need to be cut with glass cutting machines into customer's ambition. K₂O is believed to enhance this behaviour with balancing the glassy phase content in terms of brittleness. Finally, these compositions are prepared in two subclasses, low residue (~ 0.2 %) and high residue (~ 0.5 %) on 63 µm sieve, on their own in order to understand the effect of milling condition on the properties of final products.

2.2. Experiments

Kalesinterflex® production underlines some special process parameters like particle size distribution, humidity, flow characteristics, crack initiation and propagation. This needs some modifications to the process steps of raw material batching, spray drying, pressing and firing which differs from traditional porcelain tile manufacturing. For example, to overcome the stacking problem during compaction with the "Compatter" technology, it was understood that the granule humidity should be kept between 3,5 - 4,5%, where traditionally this value is around 5,5 - 6,5%. In early stages of the firing operation natural gas was used but, because of the large sized product and the inhomogeneity heat transfer inside the kiln caused by the burners, contributed deformation. So, electrical kiln was decided to be used to overcome this problem.

The following tests are performed to the products of each processing step;

- Particle size analyses were made with Malvern Instruments (Mastersizer) in the range of 0.01 and 1000 µm to supply complete information on the particle-size distribution of the particles. Additionally dry sieving is used with the aim to find out the different particle-size distribution ranges of the granules.
- The pressing operation was carried out using Compatter press with 350 bars. To overcome the stacking problem of the powder to the belts, powder moisture was kept between 3,5 - 4,5 %.

daha etkili olduğu, düşük kabakum ile çalışılan kompozisyonlardan anlaşılmıştır.

Granüllerin etkili ve homojen bir şekilde banda akabilmeleri için granüllerin tane boyut dağılımlarının ve morfolojilerinin sürekli olarak kontrol altında tutulması gerekmektedir. Granül akışını kontrol eden parametreler arasında granül tane boyut dağılımı, özgül ağırlık, granül şekli sayılabilir. Bunların yanında akışı etkileyen en önemli faktörlerden birinin de granül rutubeti olduğu Tablo 2'de görülebilir.

Granül rutubeti (%) / Powder moisture (%)	3,5	5,0	6,0
Hacimce akışkanlık (cm ³ /sn) / Fluidity relative to volume (cm ³ /sec.)	16,4	15,5	14,8
Kütlice akışkanlık (g/sn) / Fluidity relative to mass (g/cm ³)	17,1	16,6	15,3
Görünür yoğunluk (g/cm ³) / Apparent density (g/cm ³)	1,06	1,04	1,03

Tablo 2. Farklı rutubetteki granüllerin akışkanlık değerleri

Table 2. Flowability values for spray dried powders of different residual moisture content

Tablo 3, Tablo 4 ve Şekil 1'de mastersizer ile elde edilen tane boyut dağılımları ve granüllerin kuru elek analizleri görülmektedir. (D: Tane Boyutu, STD: standart bileşim, A: A kompozisyonu) Yapılan çalışmalarda farklı tane ve granül boyut dağılımına sahip ürünlerin farklı preslenebilme ve pişme küçülmesi değerlerine sahip oldukları görülmüştür (Tablo 5).

Granül dağılım eğrileri diğer geleneksel seramiklerde olduğu gibi tipik iki pikli karakterdedir ancak istenen besleme etkinliği ve presleme için granüllerin çoğunun 125 ile 300 µm aralığında olması önem arz etmektedir. Püskürtmeli kurutucuda elde edilen granüller içinde "ortalama" büyüklükte olanların "büyük" veya "ince" tanelilere oranla daha iyi akış özellikleri gösterdikleri anlaşılmıştır.

Aynı kabakum değerindeki farklı kompozisyonların sinterleme sıcaklıkları hakkında bilgi sahibi olmak için Şekil 2'de görülen optik dilatometre analizi

	STD	A
D(v,0.1) µm	1,1	1,3
D(v,0.5) µm	6,9	7,7
D(v,0.9) µm	32,1	35,0

Tablo 3. Mastersizer ile elde edilen tane boyut dağılımı analizi
v3. Particle size distribution data obtained from Mastersizer.

	STD	A
600 µm	0,8	0,5
425 µm	13,9	4,9
300 µm	36,7	27,6
250 µm	16,3	23,2
125 µm	28,3	35,2
75 µm	2,5	4,6
75 µm altı	1,3	3,3

Tablo 4. Granüllerin kuru elek analizi sonuçları
Table 4. Particle size distribution data obtained from dry sieving

- The firing operation was carried out in industrial, electrical, continuous, fast firing, single-layer kiln at maximum ambient temperatures of 1210, 1215, 1220, 1225 and 1230°C. The firing cycle was kept between 45-60 minutes cold to cold.
- Maximum sintering temperatures of the compositions are determined by the help of Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 Optical Dilatometer. Here, the heating rate was 50°C/min which is almost typical with traditional kilns.

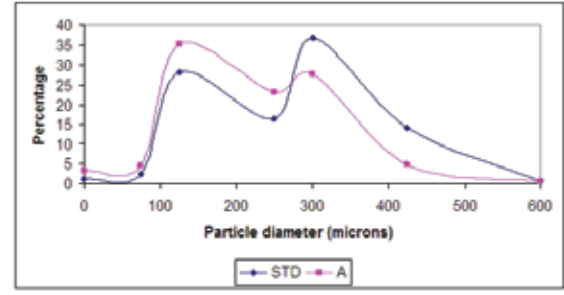
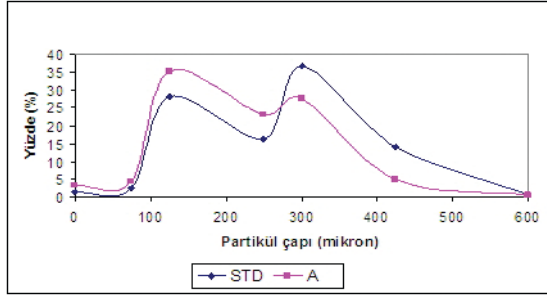
- Water absorption values are determined according to ISO 10545-3.
- The modulus of rupture was determined by three point bending test according to the ISO 10545-4 standard.
- XRD analysis was performed with Panalytical(Philips) X'Pert PRO MPD X-Ray Diffractometer in order to have knowledge about mineralogical composition of the products.
- The microstructure was characterised on polished surfaces by ZEISS SUPRA 5VP Scanning Electron Microscopy.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In this specialized technology it was found that the key factor of the process was the particle size distribution. In this regard, it is seen from the low residue ones that results are greatly influenced by the contact surface area of the particles.

To obtain the granules with good flow characteristics, homogeneity and regularity of filling the belt, particle size distribution and morphologies of the spray drier powder has to be kept under control. Conceptually, measurement of powder flowability involves various factors such as particle size distribution, specific weight, shape, mutual adhesions and degree of packing. It has been observed that the most important factor influencing powder flowability is the moisture content of spray dried powder (Table 2).

In regard to the control of the particle size distribution of the spray dried granules, it is found that slabs of the same type made by powder with different particle size distribution, present different compaction and linear shrinkage. The particle size distribution results of the granules obtained from Mastersizer and dry sieving are listed below.

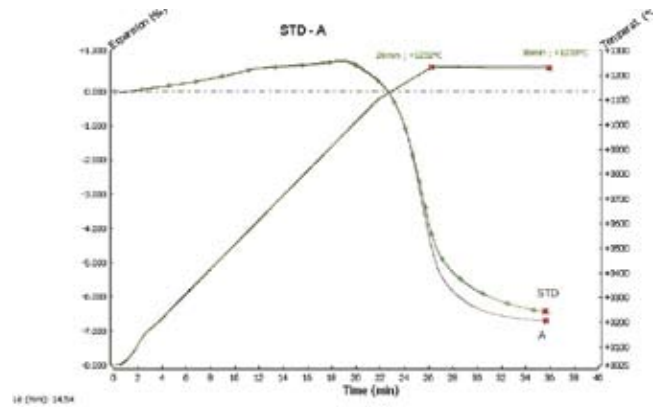


Şekil 1. Granüllerin tane boyut dağılım eğrileri

Fig.1. Spray dried powder distribution curve

yapılmıştır. Burada, sinterleme başlangıç noktaları aynı olmasına rağmen aynı süre ve sıcaklıkta A kompozisyonunun sinterleme sonrası daha yoğun yapıya sahip olduğu görülebilir. Tablo 6'da, maksimum sıcaklıkta (1230°C) 10 dakikalık bekleme sonrasında A kompozisyonunun, en yüksek sinterlenme küçülmesinden dolayı teorik olarak sıfır su emme değerine ulaştığı görülmektedir. Bu nedenle, seçilen maksimum sıcaklık değerlerinde üretim denemeleri yapılmasına karar verilmiştir.

The particle size distribution curve shows typical two peak character as in the traditional ones but important parameter here is to keep most of the particles between 125 and 300 μm in order to get the desired filling and compaction by the "Compatter" technology. Because it was understood that a mix consisting of a preponderance of "medium" particles flow better than other mixes classified as "coarse" or "fine". In the name of having information about the



Şekil 2. Kompozisyonların optik dilatometre analizleri

Fig.2. Optical dilatometer result of compositions

Sinterleme Sıcaklığı Firing Temperature	STD (düşük kabakum) STD (low residue)	STD (yüksek kabakum) STD (high residue)	A (düşük kabakum) A (low residue)	A (yüksek kabakum) A (high residue)
1210°C	9,13	8,78	8,98	8,80
1215°C	9,22	8,86	9,24	8,98
1220°C	9,22	8,92	9,31	9,02
1225°C	9,28	9,01	9,37	9,07
1230°C	9,35	9,05	9,41	9,13

Tablo 5. Kompozisyonların farklı sıcaklıklardaki pişme küçülmeleri (%)

Table 5. Shrinkage values of the bodies fired at different temperatures expressed as percentage

Sinterleme Sıcaklığı Firing Temperature	STD (düşük kabakum) STD (low residue)	STD (yüksek kabakum) STD (high residue)	A (düşük kabakum) A (low residue)	A (yüksek kabakum) A (high residue)
1210 °C	0,37	0,51	0,37	0,45
1215 °C	0,25	0,31	0,19	0,33
1220 °C	0,15	0,19	0,13	0,17
1225 °C	0,09	0,11	0,04	0,07
1230 °C	0,05	0,09	0,00	0,03

Tablo 6. Kompozisyonların farklı sıcaklıklardaki su emme değerleri (%)

Table 6. Water absorption values of the bodies fired at different temperatures expressed as percentage

Tablo 5 ve 6'da görüldüğü gibi maksimum pişme küçülmesi ve minimum su emme değerleri, iki kompozisyonun düşük kabakum ile çalışılanlarında elde edilmiştir. Bu durum da öğütmenin sadece

sintering temperatures of the compositions of the same residue, optical dilatometer was used. Here, although starting point of sintering was common for two compositions, we can see the higher degree of densification of composition A at the same temperature. It can be observed

		STD(y.k.) STD(h.r.)		STD(d.k.) STD(l.r.)		A(y.k.) A(h.r.)		A(d.k.) A(l.r.)			
		1225	1215	1220	1225	1220	1225	1215	1220	1225	1230
Kuvars	Quartz	25	25,5	24	23	23	22	22	21	20	19,5
Cam	Glass	63	61	62	63	62	63,5	63	64	65,5	66
Müllit	Mullite	8	8,5	10	11	11	11,5	11	12	12,5	12,5
Albit	Albite	2,5	3,5	3	2	2,5	2	2,5	1,5	1	1
Kristobalit	Cristobalite	1	1	0,5	0,5	1	0,5	1	1	0,5	0,5

Tablo 7. Sinterlenmiş bünyelerin mineralojik kompozisyonları
Table 7. Mineralogical compositions of the fired bodies.

(y.k.): yüksek kabakum (high coarse sand), (d.k.): düşük kabakum (low coarse sand)
(h.r.): high residue, (l.r.): low residue

başlangıç prosesi olmadığını, istenilen özellikleri elde etmek adına önemli bir parametre olduğunu ve artan yüzey alanıyla difüzyon reaksiyonlarının da hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Tablo 7'de yorum yapılmak üzere seçilen kompozisyonların mineralojik analizleri ve kütle bazında kantitatif yüzdeleri görülmektedir (Rietveld yöntemiyle hesaplanmıştır). Hammaddeler arasındaki reaksiyonları anlayabilmek, yüksek sıcaklıkta yalnız başlarına ve karşılıklı etkileşimleri hakkında bilgi sahibi olmayı gerektirmektedir^[5]. Geleneksel porselen karoların mikroyapıları çok ince taneli matris içine gömülü, yüksek saflıkta silika camı ile çevrelenmiş iri kuvars ve müllit tanelerinden oluşmaktadır^[6]. Müllit miktarı ve şekli, sıcaklık ve kompozisyonun bir işlevi olarak, içinde çökelp büyüdükleri camsı fazın akışkanlığı ile kontrol edilmektedir^[6]. Müllit fazının miktarı ve gelişimi sinterleme mekanizmasını etkilemektedir ancak, müllit oluşumu hammadde tipiyle de ilgilidir^[7].

Müllit miktarı, porselen karolarda başlangıç hammaddelerinin özellikleri, hızlı pişirim çevrimleri ve porselen karolardaki düşük sinterleme sıcaklığı yüzünden, genel olarak % 8 gibi düşük bir değere sahiptir^[8]. Tablo 7'de görüldüğü gibi % 12 civarında müllit oranı elde edilmesinin nedeni olarak normal porselen karo üretiminden daha yüksek sinterleme sıcaklığı uygulanması gösterilebilir. Kompozisyonların kendi aralarındaki müllit miktarlarının farklı olmasının nedeni olarak da kimyasal kompozisyonlarının farklı olması ve A kompozisyonundaki daha yüksek Al₂O₃ miktarı gösterilebilir. Müllit oranı, her farklı harman için, sinterleme sıcaklığının artmasıyla düşük de olsa artış göstermektedir. Bu durum Al ve Si iyonlarının difüzyon hızının artmasına bağlıdır.

Tüm numunelerdeki kristobalit kalıntıları dikkat çekmektedir. Bunun nedeni olarak çok kısa süre de olsa işletme şartlarında küçük lokal tridimitàkristobalit dönüşümlerin olması ve yeterli yavaşlıkta soğuma süreci gerçekleşmediğinden kristobalit oluştuğu gösterilebilir. Bu noktadan hareketle tüm kompozisyonlar için başlangıç hammaddelerinin aynı karakteristikte olduğu düşünülünce kuvarsın camsı faz içinde çözünmesinin maksimum sinterleme sıcaklığı sürecinde oluştuğu sonucuna varılmıştır. Pişmiş bir bünyedeki ana kristal faz olan kuvars % 30 civarında bulunabilir, [8] ancak bu çalışmada bu değer % 20 olarak bulunmuştur.

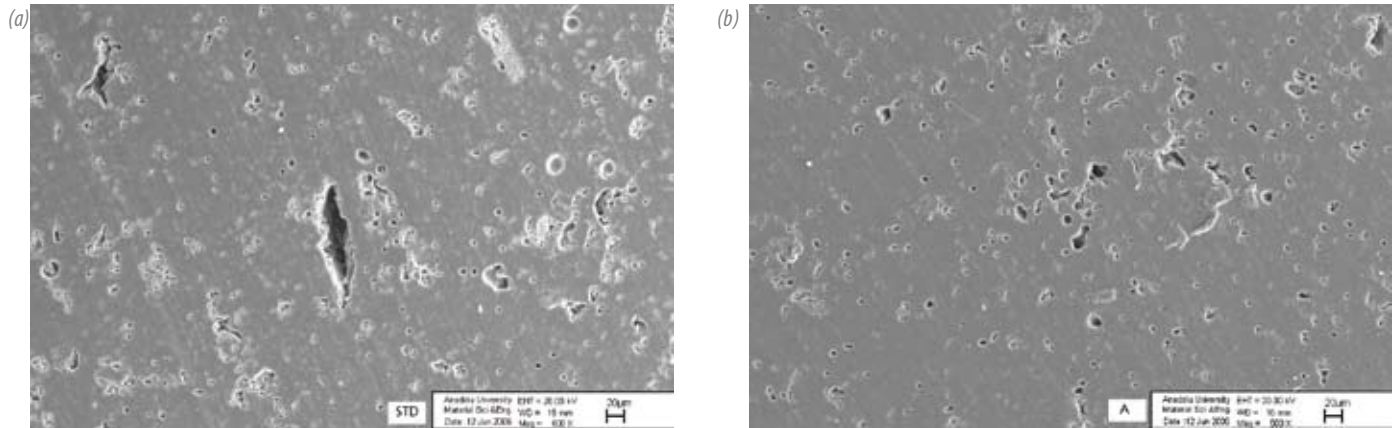
that after ten minutes of holding time at maximum temperature, because of maximum shrinkage, composition A reaches theoretical 0% water absorption value. For this reason, it was decided to examine industrial production trials at these maximum temperatures.

As seen from the Tables 5 and 6, maximum shrinkage and minimum water absorption values are obtained from low residue ones of the compositions A and STD. Hence grinding is not just a simple, preliminary affair. It is a complex process that aims to produce a material of a desired average particle diameter and particle size distribution appropriate for a specific final product. Table 7 indicates the mineralogical compositions and quantitative analyses (calculated with Rietveld method) of the fired bodies selected for discussion and comments. The understanding of raw material attitude requires knowledge of the mineral behaviour individually and also their mutual interactions at high temperatures^[5]. The general microstructural features of commercial porcelains are coarse quartz grains surrounded by solution rims of almost pure silica glass embedded in a much finer matrix system and mullite^[6]. The size and shape of mullite is controlled by the fluidity of the liquid matrix that they precipitate and grow, which itself is a function of temperature and composition^[6]. The quantity and development of mullite phase influence the sintering mechanisms, but mullite formation depends on the raw material type and is modified by the firing process^[7].

Although mullite is typically found in low quantities (up to ~8 %) because of the starting composition characteristics, fast firing cycle and low firing temperature used in porcelain tile manufacture^[8], we obtained values around 12 % when the high firing temperature was taken into consideration. The reasons of different mullite content between the compositions are the different chemical compositions and higher amount of Al₂O₃ in composition A. It can be observed that, mullite content slightly increases when maximum sintering temperature increases which can be explained as the increase of diffusion rate of Al and Si ions. Traces of cristobalite were found in the samples which are thought to be caused from small and

STD kompozisyona karşı A kompozisyonunun ve düşük kabakum ile çalışılan kompozisyonlarda gözlenen faz oluşumları temelde elde edilmek istenen sonuçları özetlemektedir. Başlangıç reçeteleri değiştirilerek sistemde kalan kuvars ve reaksiyona girmeyen albit oranı azaltılmış olup, cam faz ve müllit miktarı iyileştirilmiştir. Ayrıca, düşük kabakum ile çalışılan kompozisyonlar istenilen özellikler bakımından daha iyi sonuçlar vermiştir.

Şekil 3.a-b'de görülen SEM görüntüleri, A kompozisyonu ile çalışıldığında optik dilatometre, XRD ve diğer fiziksel analizleri doğrular niteliktedir.



Şekil 3 a-b. STD ve A kompozisyonlarının aynı büyütmadaki SEM görüntüleri
Fig.3 a-b. Microstructures of the compositions obtained by SEM at the same magnitude

Burada aynı şartlarda hazırlanan kompozisyonların mikroyapısal farklılıkları açıkça görülebilmektedir. Şekil 3b'de daha az boşluklu ve daha saydam bir yüzey elde edilmiş olup sinterlemenin yoğunlaştırıcı etkisi fark edilmektedir.

Üretim koşullarını doğrulamak ve malzemelerin ne kadar yük taşıyabildiklerini görmek adına Tablo 8'de kırılma mukavemetleri verilmiştir. Burada düşük kabakum ile çalışılan numunelerde daha iyi sinterlenmeden kaynaklanan daha yüksek mukavemet değerleri elde edilmiştir.

Malzemelerin özellikle elastisite modülü gibi mukavemet parametreleri yük taşıma, deformasyon, sallanım özellikleri bakımından bina yapımında oldukça önemli parametrelerdir. Yukarıda belirtilen yükler söz konusu olduğunda, diğer tüm parametreler eşit kabul edilirse düşük elastisite modülüne sahip malzemeler yük altında deforme olacağından malzeme seçimi yapılırken dikkat edilmesi gereken önemli bir özellik haline gelecektir.

Kalesinterflex® ürününün özellikle dış cephe kaplaması olarak kullanılması gibi bazı

local tridymiteàcristobalite transformations which remains because of fast cooling. So, because the starting particle size of raw materials was constant in every composition, the rate of dissolution of quartz into the glassy phase was influenced by maximum sintering temperature. The major crystalline phase is quartz, which can amount up to 30 % in the fired body⁽⁸⁾ but, values around 20 % are achieved in this study.

The phase evolution of composition A versus STD and low-high residues of each composition basically summarizes what we tried to do. As seen in Table 7, by changing the starting raw material batch, residual quartz and unreacted albite amount were decreased, glassy phase and mullite quantity were enhanced. Also in subclasses, low residual ones of compositions had better desired properties.

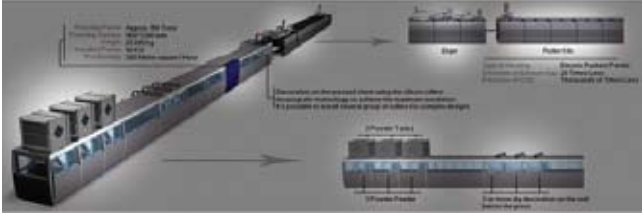
Figure 3a-b confirms the optical dilatometer and other test results like XRD and physical tests about enhancing the properties when composition A is used. Here, we can see the microstructural difference between the compositions prepared at the same conditions in terms of compaction and closed porosity. In Figure 3b, more clear with less porosity microstructure is achieved.

Modulus of rupture is carried out to determine the correctness of the production process in relation to the desired degree of compactness and consistency and to determine whether or not the material is capable of supporting the static and dynamic loads. It is seen that low residue ones of the compositions have higher strength (Table 8) due to better densification.

Sinterleme Sıcaklığı Firing Temperature	STD (düşük kabakum) STD (low residue)	STD (yüksek kabakum) STD (high residue)	A (düşük kabakum) A (low residue)	A (yüksek kabakum) A (high residue)
1210 °C	44,2	43,4	45,2	44,6
1215 °C	47,7	46,2	48,5	46,8
1220 °C	48,6	47,1	51,4	48,5
1225 °C	51,3	49,3	55,2	52,4
1230 °C	53,2	50,4	59,5	55,7

Tablo 8. Numunelerin ortalama kırılma mukavemetleri (MPa) Table 8. The average modulus of rupture values of the specimens in MPa.

uygulamalarda cam elyaf ile güçlendirilerek kompozit malzeme haline getirilmesi söz konusudur. Farklı cam elyaf türleri ve epoksi, polyester gibi yapıştırıcılarla yapılan bu çalışmalarda mukavemet, elastiklik, çarpma dayanımı gibi alanlarda kayda değer sonuçlar elde edilmiş olup bu çalışmalara ilgili detaylı bilgi gelecekteki bildiri ve yayınlarda verilecektir. Konuyla ilgili ilave fotolar Ek'te verilmektedir.



Ek Kalesinterflex üretim süreci ile ilgili fotoğraf / Attachment Kalesinterflex production process

4. SONUÇ

Yapılan deneyler reçetede K_2O miktarının artmasıyla ilgili teorik bilgilerin hayata geçirilmesini sağlamıştır. Bu sayede daha geniş ve güvenli sinterleme aralığı elde edilerek çatlaksız ve deformasyonsuz seramik plakalar üretilebilmiştir.

Granüllerin etkili akışı ve homojen bir presleme için hammaddelerin öğütülmesi, granüllerin boyut dağılımı ve rutubeti gibi parametrelerin sürekli kontrol altında tutulması gerekliliği görülmüştür. A kompozisyonunun $1230\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar sorunsuz bir şekilde sinterlenebildiği ve bu ürünlerin kolayca kesilebildiği yapılan çalışmalar neticesinde saptanmıştır. Bu kompozisyon için endüstriyel olarak $1225\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmenin uygun olacağına karar verilmiştir.

Teknik Düzeltme: Prof. Dr. Z. Engin Erkmen

KAYNAKLAR / REFERENCES

1. Dondi M., Ercolani G., Melandri C., Mingazzini C., Marsigli M., The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties. *Interceram*, 1999, 48(2), 75-83.
2. Dondi M., Ercolani G., Guarini G., Melandri C., Raimonda M., Rocha e Almendra E., Tenorio Cavalcante P.M., The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 357-365.
3. System S.p.A., Manufacturing large-format ceramic sheets. *Tile & Brick International*, 2001, 17(5), 330-333.
4. Villegas-Palacio S., Dinger D.R., Particle size distribution on firing properties of porcelains I-II, *American Ceramic Society Bulletin*, 1996, 75(7), 71-84.
5. Castelein O., Guinebretiere R., Bonnet J.P., Blanchart P., Shape, size and composition of mullite nanocrystals from a rapidly sintered kaolin, *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21, 2369-2376.
6. Lee W.E., Iqbal Y., Influence of mixing on mullite formation in porcelain, *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21, 2583-2586.
7. Zanelli C., Raimondo M., Dondi M., Guarini G., Tenorio Cavalcante P.M., Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles, *Qualicer*, 2004, 247-259.
8. Sanchez E., Ibanez M.J., Garcia-Ten J., Quereda M.F., Hutchings I.M., Xu Y.M., Porcelain tile microstructure: Implications for polished tile properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005

The mechanical characteristics of the products, and in particular the modulus of elasticity of the constituent materials, are important because they determine the behaviour of the structure under real load bearing conditions, taking into consideration the possibility of deformations caused, for example, by vibrations or applied loads. When all other conditions are equal, the material which is characterized by the lowest values of modulus of elasticity tend to undergo deformations due to the types of stress previously mentioned and this must be taken into consideration during the selection of the different materials.



The product Kalesinterflex® is thought to be used as a composite material by reinforcing with glass fiber in some applications. Different types of glass fibers and adhesives like epoxy and polyester are being tried and satisfactory results are obtained about strength, elasticity and impact resistance. Detailed information about these composite studies will be given in coming papers. Additional photos are given in the attachment.

4. CONCLUSION

These experiments supported the theoretical knowledge that with increasing K_2O percentage in the recipe, we obtained larger firing interval with reliable and safer firing conditions, which allows the easy management and modification of firing curve without causing any crack and deformation problem in the ceramic slabs.

Milling condition of the raw materials, particle size distribution and humidity of the spray dried granules were found the most important parameters in terms of smooth flowing of granules onto the belt and homogeneous pressing behaviour after modifications that are discussed above. These parameters should be kept under control for the success of the process and production

Composition A seemed to be selected primarily in terms of cutting process and can be fired up to high temperatures of $1230\text{ }^\circ\text{C}$ without any problems. For this composition, a working temperature of $1225\text{ }^\circ\text{C}$ is thought to be very suitable according to the firing conditions and experimental results.

Contributing Editor:
Prof. Dr. Z. Engin Erkmen