

T.C

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ

GÜZEL SANATLAR ENSTİTÜSÜ

SERAMİK VE CAM TASARIMI ANASANAT DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇBS- 01 KODLU ALKALİ- BORLU FRİT KATKILI; 950- 1100°C ARALIĞINDA
GELİŞEN SİR ARAŞTIRMALARI VE UYGULAMALAR**

Hazırlayan

KADRIYE GAYİN

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi PINAR ÇALIŞKAN GÜNEŞ

İZMİR/ 2019

YEMİN METNİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “ **ÇBS- 01 Kodlu Alkali- Borlu Frit Katkılı; 950- 1100°C Aralığında Gelişen Sır Araştırmaları ve Uygulamalar**” adlı çalışmamın, tarafımdan, bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın yazıldığını ve yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, bunlara atıf yapılarak yararlanılmış olduğunu belirtir ve bunu onurumla doğrularım.

TARİH

01.07/2019

Kadriye GAYİN**İMZA**

TUTANAK

Dokuz Eylül Üniversitesi Güzel Sanatlar Enstitüsü' nün 04./ 07./ 2019 tarih ve 16...sayılı toplantısında oluşturulan jüri, Lisansüstü Öğretim Yönetmeliği' nin maddesine göre Seramik ve Cam Tasarımı Ana Sanat Dalı öğrencisi Kadriye Gayin' in ÇBS- 01 Kodlu Alkali- Borlu Frit Katkılı; 950- 1100° C Aralığında Gelişen Sır Araştırmaları ve Uygulamalar konulu tezi incelenmiş ve aday 22./ 07./ 2019 tarihinde, saat 14.00..’ da/ de jüri önünde tez savunmasına alınmıştır.

Adayın kişisel çalışmaya dayanan tezini savunmasından sonra ...60..... dakikalık süre içinde gerek tez konusu gerekse tezin dayanağı olan anasanat dallarından jüri üyelerinin sorduğu sorulara verdiği cevaplar değerlendirilerek tezin ...başarılı..... olduğuna oy ...birbir... ile karar verilmiştir.

BAŞKAN

Dr. Öğr. Üyesi Pınar Gölçek Güneş

ÜYE

Prof. Hatil YOLERİ



ÜYE

Prof. Kaan GANDURAN



ÖZET

Frit, sırn bileşimini oluşturan hammaddelerin ısı bir işleme tabi tutulması ile oluşan camsı yapıdır. Fritler, ham sırlara oranla sırların bileşimine bağlı olarak erime sıcaklıklarının düşmesini sağlarlar. Dolayısıyla fritleştirme için harcanan enerji pişirme aşamasında kazanılmış olur. Sırçalaştırılan sırların pişme intervallerinin geniş olması birçok pişirim hatalarının ortadan kalkmasını sağlamaktadır. Sır bileşimi fritleştirildiğinde daha homojen bir yapıya sahip olur. Bu özelliği ile güvenli bir şekilde kullanılabilir. Çamur içinde, mutfak eşyaları, sıhhi tesisat gibi kullanım eşyalarının sırlanmasında sır bileşeninin bir kısmını fritler oluşturmaktadır. Fritler içeriklerine göre kurşunlu, kurşunsuz, borlu ve borsuz frit olmak üzere çeşitlendirilebilmektedir.

Tezin Birinci Bölümü' n de sırn tanımı, sınıflandırılması ve sır bileşimini oluşturan oksitler hakkında kaynaklar doğrultusunda bilgi verilmiştir. İkinci Bölüm' de fritli sırlar hakkında bilgi aktarılmıştır. Üçüncü Bölüm de ise ÇBS- 01 kodlu alkali-borlu fritin 950- 1100° C arasında sır bünyesinde ana hammadde olarak kullanımı araştırılmış, frit ağırlıklı reçeteler oluşturularak düşük maliyetli sırlar üretilmeye çalışılmıştır.

Tez çalışmasına, ticari olarak üretilen frite çeşitli hammaddeler ilave edilerek farklı sır reçeteleri oluşturulmuştur. Bu yeni sır reçeteleri beyaz, kırmızı ve şamotlu bünye üzerine uygulanmıştır. Elde edilen ideal sır reçeteleri renk veren oksitler ile renklendirilerek 950°C, 1025°C ve 1100°C sıcaklıklardaki pişirime tabi tutulmuşlardır. Bu sıcaklıklarda renk veren oksitlerin etkileri gözlenmiştir.

Ticari bir frit kullanılarak sağlığa zararsız ve maliyeti düşük olan yeni sır reçeteleri geliştirilmiştir. Bu sır reçetelerinin düşük dereceli sıcaklıklarda farklı seramik bünyelere uygulanabildiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Sır, Frit, Seramik.

ABSTRACT

Frit is a glassy structure formed by heat treatment of the raw materials forming the glaze composition. Frits provide lower melting temperatures depending on the composition of glazes compared to raw glazes. Therefore, the energy spent for the fritted is gained during the firing phase. The firing intervals of the fritted glazes are very wide, thus eliminating many firing errors. The glaze composition has a more homogeneous structure when fritted. With this feature can be used safely. In the mud, frits form a part of the glaze component in the glazing of utensils such as tableware and sanitary ware. Frits can be diversified according to their contents as leaded, lead-free, boron and stocked fritite.

In the first part of the thesis, information is given about the definition, classification and oxides of the glaze composition. In the second part, information about fritted glazes is given. In the third part, the usage of ÇBS-01 coded alkali-boron frit as the main raw material in the glaze structure between 950 and 1100 ° C was investigated and frit-weighted prescriptions were created and low-cost glazes were tried to be produced.

In this study, Various glaze recipes were created by adding various raw materials to the commercially produced frit. These new glaze recipes were applied on white, red and chamotte bodies. The obtained ideal glaze recipes were colored with oxides giving color and were fired at 950 ° C, 1025 ° C and 1100 ° C. The effects of oxides giving color at these temperatures were observed.

Using a commercial frit, new glaze recipes that are harmless to health and cost-effective have been developed. It was observed that these glaze recipes can be applied to different ceramic bodies at low temperatures.

Key Words: Glaze, Frit, Ceramic

ÖNSÖZ

“ÇBS- 01 Kodlu Alkali- Borlu Frit Katkılı; 950- 1100°C Aralığında Gelişen Sır Araştırmaları ve Uygulamalar” başlıklı tezin hazırlanmasında desteğini esirgemeyen ve kendi yoğunluğu içerisinde zamanını ayıran danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Pınar Çalışkan Güneş’ e çok teşekkür ederim.

Laboratuvar ve atölye çalışmalarımda sağlamış olduğu imkânlardan dolayı başta Seramik ve Cam Tasarımı Bölüm Başkanı Prof. Halil Yoleri’ ye ve değerli katkılarından ötürü tüm bölüm hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

ÇBS- 01 kodlu alkali- borlu frit üreten Ercan Cam Mozaik Ltd. Şti. sağladığı katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan aileme, desteğini bir an olsun esirgemeyen Serkan Taymur’ a sonsuz teşekkürler..

Kadriye GAYİN

İÇİNDEKİLER

YEMİN METNİ.....	ii
TUTANAK.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
FOTOĞRAF LİSTESİ.....	xii
TABLO LİSTESİ.....	xiii
GİRİŞ.....	1
1. BÖLÜM.....	3
1. SIRIN TANIMI, SINIFLANDIRILMASI VE SIR BİLEŞİMİ OLUŞTURAN OKSİTLER.....	3
1.1. Sırın Tanımı.....	4
1.2.Sırların Sınıflandırılması.....	4
1.2.1. Üretim Türlerine Göre Sırlar.....	5
1.2.1.1. Ham Sırlar.....	5
1.2.1.2. Fritli Sırlar.....	5

1.3.Sır Bileşimini Oluşturan Oksitler ve Özellikleri.....	6
1.3.1. Kurşun Oksit.....	6
1.3.2. Potasyum ve Sodyum Oksit.....	7
1.3.3. Kalsiyum Oksit.....	7
1.3.4. Çinko Oksit.....	7
1.3.5. Magnezyum Oksit.....	8
1.3.6. Baryum Oksit.....	8
1.3.7. Lityum Oksit.....	9
1.3.8. Silisyum Oksit.....	9
1.3.9. Alüminyum Oksit.....	9
1.3.10. Bor Oksit.....	10
2. BÖLÜM.....	13
2. FRİTLİ SIRLAR.....	14
2. 1. Fritin Tanımı.....	14
2.2. Fritin Yapısı.....	14
2. 3. Fritin Kullanım Amacı.....	15
2.4. Frit Üretimi.....	17
2.4.1. Frit Üretiminde Kullanılan Temel Hammaddeler.....	19
2.4.1.1. Çözünürlük.....	19
2.4.2. Frit Üretiminde Kullanılan Oksitlerin İşlevleri.....	21

2.4.3. Üretim Sırası.....	22
2.4.3.1. Harman Karışımı.....	23
2.4.3.1. Harman Karışımının Homojenliği	25
2.4.3.2. Karışmama ya da Ayırışma	25
2.4. 3.2. Frit Eritme Aşaması.....	26
2.5. Frit Fırınları.....	29
2.6. Fritin Reaksiyonları.....	31
2.7. Frit Kalite Testi.....	33
2.8. Sır Olarak Frit Kullanımı.....	34
2.9. Seger Formülü.....	34
2.9.1. Bilinen Bir Sırın Fritleştirilmesi.....	34
2.9.2. Bilişimleri Bilinen Fritlerden Sır Reçetelerinin Hesaplanması.....	36
2.10. Çözünen Sırların Zararları.....	38
2.11. Fritli Sırların Renklendirilmesi.....	39
2.11.1. Bakır Oksit.....	40
2.11.2. Kobalt Oksit.....	40
2.11.3. Krom Oksit.....	41
2.11.4. Mangan Oksit.....	42
2.11.5. Nikel Oksit.....	43
2.11.6. Demir Oksit.....	43

2.11.7. Kalay Dioksit.....	43
2.11.8. Zirkon Dioksit.....	44
3. BÖLÜM.....	45
3. ÇBS- 01 KODLU ALKALİ- BORLU FRİT KATKILI; 950- 1100°C ARALIĞINDA GELİŞEN SIR ARAŞTIRMALARI VE UYGULAMALAR.....	46
3.1. 950°C Sıcaklıkta ÇBS- 01 Kodlu Alkali- Borlu Frit ile Sır Denemeler.....	47
3.2. 950°C Sıcaklıkta ÇBS- 01 Kodlu Alkali- Borlu Frit ile Temel Sır Araştırmaları.....	49
3.3. 950 ° C Sıcaklıkta Sır Reçetelerinin Denemeleri.....	53
3.4. 1025°C Sıcaklıkta Sır Reçetelerinin Denemeleri.....	59
3.5. 1100° C Sıcaklıkta Sır Reçetelerinin Denemeleri.....	65
3.6. Renkli Sırlar.....	73
SONUÇ.....	78
KAYNAKÇA.....	81
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 1:** Çözünübilirlik ve Na_2O - CaO - B_2O_3 - SiO_2 kompozisyonu (Parmelee, 1973: 332)..... **20**
- Şekil 2:** Frit hazırlama fırınları şema olarak a. Kutu fırınlar b. Aralıklı fırınları c. Sürekli fırınlar (Karaca, 2014; 42).....**30**



FOTOĞRAF LİSTESİ

- Fotoğraf 1** (Kadriye Gayin): Serbest Şekillendirme, Beyaz Çamur, 26x 15.5x 3 cm, 2019 (950° C Sıcaklıkta 73 no' lu Reçete).....**76**
- Fotoğraf 2** (Kadriye Gayin): Serbest Şekillendirme, Beyaz Çamur, 27x 11.2x 3 cm, 2019 (950° C Sıcaklıkta 73 no' lu Reçete)**76**
- Fotoğraf 3** (Kadriye Gayin): Serbest Şekillendirme, Beyaz Çamur, 30x 19.7x 3.7 cm, 2019 (950° C Sıcaklıkta 23 no' lu Reçete)**77**
- Fotoğraf 4** (Kadriye Gayin): Serbest Şekillendirme, Beyaz Çamur, 28.7x 18.3x 3.5 cm, 2019 (950° C Sıcaklıkta % 100 ÇBS-01).....**77**

TABLO LİSTESİ

Tablo 1: Sır yapımı için kullanılan hammadde ve oksitler (Çetin, 2005: 6)	10
Tablo 2: Oksitlerin Sır Oluşumundaki Etkileri (Karaca, 2014: 20).....	15
Tablo 3: Frit Üretim Akış Şeması (Karaca, 2014: 4).....	18
Tablo 4: Seger Formülünün Reçetesi (Arcasoy, 1983: 185).....	35
Tablo 5: Seger Formülüne Göre Sırın Reçetesi (Arcasoy, 1983: 189).....	39
Tablo 6: Alkali- Borlu Frit ile Sır Denemeleri (Fotoğraf: Kadriye Gayin).....	47
Tablo 7: Alkali- Borlu Frit ile Sır Denemeleri (Fotoğraf: Kadriye Gayin).....	48
Tablo 8: Temel Sır Araştırmaları (Fotoğraf: Kadriye Gayin).....	49
Tablo 9: Temel Sır Araştırmaları (Fotoğraf: Kadriye Gayin).....	50
Tablo 10: Temel Sır Araştırmaları (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	51
Tablo 11: Temel Sır Araştırmaları (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	52
Tablo 12: 23 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	53
Tablo 13 : 23 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	54
Tablo 14: 49 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin).....	55
Tablo 15: 49 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	56
Tablo 16: 73 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	57
Tablo 17: 73 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	58
Tablo 18: 16 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	59
Tablo 19: 16 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	60

Tablo 20: 24 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	61
Tablo 21: 24 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	62
Tablo 22: 44 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	63
Tablo 23: 44 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	64
Tablo 24: 42 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	65
Tablo 25: 42 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin).....	66
Tablo 26: 31 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	67
Tablo 27: 31 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin).....	68
Tablo 28: 44 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	69
Tablo 29: 44 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	70
Tablo 30: 57 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin).....	71
Tablo 31: 57 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)	72

GİRİŞ

Sır, çeşitli hammadde ve kimyasalların belli bir formül çerçevesinde tartılarak oluşturulan harmanın karıştırılıp seramik mamülün üzerine uygulanması sonucunda belli sıcaklıklarda eriyen camsı bir yapıdır.

Hammaddeler sır haline getirilinceye kadar birçok aşamadan geçirilirler. Öncelikle küçük partiküller haline getirilir, sonra kaba ve ince öğütme yapılır. Belirli bir tane iriliğine gelen hammaddeler çeşitli oranlarda karıştırılarak pişmiş ürünler üzerine uygulanır. Belirli bir sıcaklığa kadar pişirilen parçalar artık sırlı mamül olarak tanımlanırlar.

Sır; renk farklılığı gösteren seramik bünyelerin üzerini kaplayarak istenilmeyen çamur rengini yok ettiği gibi mamül üzerindeki hataları kapatır ve ürüne estetik ve dekoratif bir görünüm sağlar. Aynı zamanda sır parlak, kaygan ve temizlenebilir bir yüzey oluşturmak, sır altına uygulanan dekorları koruyup dış etkilere karşı yalıtım, sıvıların ve gazların geçirgenliğini önlemek, çamura etki eden asitler, bazlar, çarpma ve darbeler gibi çeşitli mekanik güçlere karşı bünyenin mukavemetini arttırmak amacıyla kullanılmaktadır.

Frit önceden düşük sıcaklıklarda eritilmiş bir sırdır. Herhangi bir katkı hammaddesi olmadan tek başına sır olarak kullanılabilir. Fritleştirme işlemi, basitçe ham alkali bileşiklerin çözünmeyen bir forma dönüştürülmesi ve kurşun veya diğer zehirli bileşiklerin zehirli olmayan bir forma dönüştürülmesi amacıyla uygulanan bir yöntemdir. İşlem, çözülebilir veya zehirli bileşiklerin silisyum aracılığıyla camsı bir yapıya dönüşmesi, eriyen karışımın su içinde hızlı bir şekilde soğutularak değirmenlerde öğütülmesi esasına dayanmaktadır. Daha sonra öğütülen frit, sır içinde bileşen olarak formüle dahil edilir.

Son yıllarda Dünya da hammadde kaynakların hızla tükenmesi ve maliyetlerin artmasından dolayı fritlerin ve sır reçetelerinin geliştirilmeleri yönünde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Seramik sektöründeki hızlı pişirim teknolojisine bağlı olarak firmalar maliyeti ucuz olan fritleri ya kendileri üretmekte ya da aracı bir firma

tarafından temin etmektedir. Fritler, geleneksel sırlarla karşılaştırıldıklarında bünyenin iyi bir şekilde sırı absorbe etmesi, düşük ısıl genleşme sayısı, kimyasallara ve aşınmaya karşı yüksek dayanım gibi özellikler açısından alternatif sır oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, Türkiye’ de bir firma tarafından ticari olarak üretilen alkali-borlu fritin, farklı seramik bünye üzerinde uygulanarak reaksiyonları incelenmiştir. Bu frite katkı hammaddesi ilave edilerek düşük dereceli seramik sır reçetelerin geliştirilmesi araştırılmıştır. Düşük maliyetli, artistik veya endüstriyel seramik ürünlerinde kullanılabilecek sırların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Geliştirilen fritli sır reçetelerin beyaz, kırmızı ve şamotlu bünye üzerinde denemeleri yapılmıştır. Olumlu olan sır reçeteleri renk veren oksitler ile renklendirilerek 950°C, 1025°C ve 1100° C sıcaklıklarda seramik fırınlarında pişirilmiştir. Oksitlerin tepkimeleri gözlemlenerek renkli sır reçeteleri oluşturmak istenmiştir.

1.BÖLÜM

SIRIN TANIMI, SINIFLANDIRILMASI VE SIR BİLEŞİMİ OLUŞTURAN OKSİTLER

1.BÖLÜM

SIRIN TANIMI, SINIFLANDIRILMASI VE SIR BİLEŞİMİ OLUŞTURAN OKSİTLER

1.1 SIRIN TANIMI

Seramik bünyenin üzerini ince bir film tabaka şeklinde kaplayıp üzerinde eriyen cam veya camsı yapıdır. Seramik sıırı olarak adlandırılan bu camsı yapının ergime noktası üzerine çekilen bünyeden daha düşüktür (Arcasoy, 1983: 162).

Aynı zamanda sır, bünye ile normal koşullarda fiziksel ve kimyasal bağlar kurmaktadır. Bu bağların birçok sebeplerden dolayı iyi ya da kötü olmaları, sıının başarılı olup olmadığını belirlemektedir. İyi bir sır, seramik çamuru üzerinde çatlamamalı ve kavlamamalıdır.

Sıının, esas yapısını silisyum dioksit (SiO_2) oluşturmaktadır. Sır, belirli bir oranda silisyum dioksit ile diğer metal veya metal olmayan oksit bileşiklerinden oluşturulan harmanın uygun sıcaklıkta eritilmesi sonucunda elde edilir. Sır pişiriminde gerçekleşen reaksiyonlar, sıırı oluşturan silisyum karışımının erime noktasına bağlı olarak yavaş bir şekilde gerçekleşir. Sıcaklığın artması ile zinterleşme¹ giderek camsı yapıyı oluşturur ve böylece sır akışkanlık kazanır.

Silisyum karışımının katı halden sıvı hale dönüşmesi sıcaklığın artırılması ile oluşabiliyorsa, bu oluşumun tersi de mümkündür. Yani sır sıvı halden katı hale soğutma işlemi ile geçebilir (Arcasoy, 1983: 163).

1.2 SIRLARIN SINIFLANDIRILMASI

Sırlar, optik özelliklerine göre; mat, saydam ve kristalli sırlar, sır bileşimlerine göre; kurşunlu ve kurşunsuz sırlar, oluşum sıcaklıklarına göre; 900- 1050°C, 1000- 1150°C, 1200- 1300°C, akışkanlıklarına göre; az ve çok akışkan ve üretim türüne göre;

¹ Pekişme (Arcasoy,1983; 13).

ham ve fritli sırlar olmak üzere pek çok şekilde sınıflandırılmaktadır (Arcasoy, 1983; Güner, 2002).

1.2.1 Üretim Türlerine Göre Sırlar

1.2.1.1 Ham Sırlar

Ham sırlar, frit kullanılmadan genel olarak endüstriyel uygulamalarda 1150°C ya da daha yüksek sıcaklıklarda kullanılmaktadır (Taylor ve Bull, 1986: 101). Sert porselen, vitreous china, sağlık gereçlerinde, stoneware, elektrik porseleninde ve düşük yüzey gerilimine sahip çeşitli sırların üretiminde kullanılmaktadır.

Ham sırlarda; feldispat veya nefelin siyenit gibi ergitici maddelerin yanı sıra genel bileşenler olarak kil, dolomit, kuvars, kalsiyum karbonat, çinko oksit ve zirkon silikat gibi hammaddeler de kullanılmaktadır. Petalit, genleşme katsayısı düşük olduğundan ergitici özellik göstermektedir.

1.2.1.2 Fritli Sırlar

Fritli sırlar, yüksek ve düşük sıcaklıklarda oluşan sırlardır. Fritlerin 1150° C sıcaklığın altında pişirilmesine rağmen (B_2O_3 ve PbO gibi) uçucu içeriklerin kaybı oldukça çoktur ve bir takım sorunlara sebep olur (Taylor ve Bull, 1986: 102). Fritli sırlar, katkı hammaddeler de içerebilirler; bunlardan en sık kullanılanı kildir. Fritlere ilave edilen kil, fritin uygulama sırasında taneciklerin uzun sürede havada kalmasını ve uygulama kolaylıkları sağlamaktadır.

Sofra eşyasında ve karo üretiminde kullanılan çoğu sır fritleştirilerek kullanılmaktadır. Bunun nedeni bünye üzerindeki sırların olgunlaşmasında daha hızlı ve sağlıklı bir sonuç almaktır. Seramik üretiminde hızlı pişirim tekniklerinin kullanılması fritli sırların daha çok tercih edilmesine sebep olmuştur.

Düşük derecelerde çözünebilen erimiş bir sır; genellikle % 80 kurşunlu frit, %10 borlu frit, % 5.7 kaolin ve % 4.3 kuvars oranlarından oluşmaktadır (Kenneth, 1971: 69).

Kurşun fritli sırlar; parlaktır, yüksek derecede çatlamaya dayanıklıdır ve zehirli değildir. Kurşunlu bor silikatlı sırlar; düşük kristalleşme özelliğine ve geniş pişirim aralığına sahiptir. Bu sırlar, sırlı bünyelerin pişme sıcaklığını düşürürler ve ayrıca sıraltı renklerin gelişmesine yardımcı olurlar. Kurşunlu eriticiler, renk veren oksitlerin sır içerisinde kolay bir şekilde dağılmasını, homojen olmasını ve bünyeye iyi tutunmasını sağlamaktadır.

Kurşunlu sırlar için önemli bir faktör; kurşunun çözünme tehlikesidir. İyi bir şekilde hazırlanan fritlerin kullanımında bile yüksek oranda eriyebilen kurşunlu fritler ve tepkimeye yardımcı olan maddelerinde dahil edilmesi ile çözünebilen kurşun elde etmek mümkündür.

Fritleştirmenin faydalı etkilerini zayıflatan etkenlerden biri; kurşun çözünürlüğünü arttırmaya meyilli olanlar arasında bor, potasyum, lityum ve sodyum oksit bulunmaktadır. Kurşun çözünürlüğünü azaltan alüminyum oksit, kuvars, çinko oksit, baryum oksit, titan dioksit ve zirkon dioksittir. Magnezyum oksit ise nötrdür.

Kurşunlu sırlar genellikle 1150° C derece altında pişirilir (Kenneth, 1971: 70). Çünkü fritli sırlarda bile kurşun, sırn bozulmasına yol açarak buharlaşabilmektedir.

1.3 Sır Bileşimini Oluşturan Oksitler ve Özellikleri

Sır bileşimini oluşturan oksitlerin her biri sıra ayrı özellikler kazandırır. Bu oksitlerden bazıları eritici görevinde, bazıları cam oluşturunca bazıları ise sır ve bünye arasındaki dengeyi sağlamada kullanılan oksitlerdir. Katkı oranlarına göre bazen dereceyi düşürürken bazen de derecenin yükselmesine neden olabilmektedir.

1.3.1 Kurşun Oksit (PbO)

Sırlarda kullanılan ergitici oksitlerden biridir. Ergime noktası düşüktür (880°C) ve renk veren maddeler için iyi bir çözücüdür (Arcasoy, 1983: 166). Zehirli olduğundan sofrta eşyalarında ve sağlık gereçlerinde kullanılmaz. Bu nedenle fritleştirilerek kullanılabilir. Sırlara mürdesenk, kurşun karbonat, üstübeç, sülyen hammaddelerinden sokulabilir.

1.3.2 Potasyum ve Sodyum Oksit (K_2O ve Na_2O)

Sırlarda ergitici oksit olarak kullanılırlar ve alkali oksitlerdendir. Genleşme katsayıları yüksek olduğundan sırlarda çatlama gibi hatalara neden olurlar. Renk veren oksitler için iyi bir çözücü özelliğe sahiptir. Alkali sırların yumuşama noktasındaki sıcaklık ile ergimenin olduğu sıcaklık aralığı (erime intervali) dardır. Renksiz, ucuz ve zehirsizdir.

“Alkali sırlarda düşük viskoziteli akışkan sırlardır. Alkali sırların düşük olan viskozitesini yükseltmek için alümina, çinko oksit, baryum oksit gibi maddeler sıra katılabilir” (Arcasoy, 1983: 168).

Sıra potasyum karbonat, potasyum nitrat (adi güherçile), ortoklas (potasyum feldspat), kristal soda, kristal boraks, sodyum nitrat (şili güherçilesi), albit (sodyum feldspat) gibi hammaddelerden katılabilir.

1.3.3 Kalsiyum Oksit (CaO)

Her sır içeriğinde bulunan önemli elementlerden biridir. Sır ile bünye arasında ara tabaka görevi görmektedir. Bundan dolayı sır çatlağını önlemede yardımcı olur. Bor oksitli sırlarda örtücülüğü artırır. Sırda, $1100^{\circ}C$ ’ nin altında kalsiyum oksit oranı 0, 25 mol üzerine çıkarsa sıranın matlaşmasına neden olur (Arcasoy, 1983: 168). Yüksek derecelerde iyi bir eriticidir. Sırda mermer, tebeşir, dolomit, wollastonit gibi hammaddelerinden kullanılabilir.

1.3.4 Çinko Oksit (ZnO)

$1100^{\circ}C$ ’ nin altında, 0.05- 0. 20 mol arasında kullanıldığında sırdaki parlaklığın artmasında önemli bir rol oynamaktadır. 0.30 mol ve üzeri olduğunda parlaklık yerini matlığa bırakır ve erimeyi geciktirir (Arcasoy, 1983: 168). Düşük genleşme katsayısına sahip olduğu için sır çatlağını önler. Ayrıca kristal sırların oluşturulmasında kullanılmaktadır.

Borlu sirlarda, “bor tülü” oluşumunda etkin rol oynar. Alkali ve kurşun oksit ile kısmen yer değiştirdiğinde sırım kimyasal etkilere karşı direnci artar. Artistik sirlardan olan deri kraklesi sirların elde edilmesinde kullanılabilir. Sıra çinko oksit, çinko karbonat, çinko borat gibi hammaddelerden katılmaktadır.

1.3.5 Magnezyum Oksit (MgO)

Sirlarda, 1100° C’ nin altında 0. 10 mol katkısı ile parlaklığı arttırmaktadır (Arcasoy, 1983: 169). Kullanım miktarının artması sırım matlaşmasına neden olur. Düşük genleşme katsayısına sahip olduğundan sır çatlağını önler. Büyük yüzey geriliminden dolayı artistik sirlardan toplanmalı sirlar elde edilebilir. Hava koşullarına, asit ve bazlara karşı dayanıklı sirların elde edilmesinde kullanılmaktadır. Bu nedenle dış cephe seramiklerinde çokça kullanılır. Sırda magnezyum oksit, magnezit, dolomit, talk gibi hammaddelerden kullanılabilir.

1.3.6 Baryum Oksit (BaO)

Düşük oranlarda kullanılan baryum oksit, sirlara parlaklık verirken bu oranın giderek artması sırım matlaşmasına neden olur. Zehirli bir hammadde olmasından dolayı kullanımına dikkat edilmelidir. Bu özelliğinden dolayı fritleştirilerek kullanılmaktadır. Sirları sertleştirmesine rağmen kimyasal dayanımı zayıftır. Alkalice zengin sirların matlaştırılması için kullanıldığında sır yüzeyinde kabarcıklar oluşturur. Bu özelliği yok edebilmek için sirlara katılmadan önce kalsine² edilebilir. Sırdaki baryum ihtiyacı baryum karbonat, baryum silikat gibi hammaddelerden sağlanabilir.

0, 2 moleküler eşdeğerden fazla baryum oksit içeriği çoğu sirlarda matlık oluşturur (Rhodes, 1986: 125). Baryum matı sirlara özellikle yumuşak ve donuk bir görünüm verir. Baryum, yüksek oranda bor oksit içeren sirlar da matlığa yol açmaz. Bunun nedeni bor oksit baryum ile ötektik bir durum gerçekleştirdiği için sıvı bir cam oluşturur.

² Isıl işlem.

1.3.7 Lityum Oksit (Li_2O)

Alkali oksitlerden olup erime noktası 1700°C üzerindedir. Buna rağmen sırlar için önemli bir ergitici oksittir (Arcasoy,1983: 170). Genleşme katsayısı sodyum ve potasyum oksitlerine göre daha düşüktür. Bu oksit ile parlak sırlar oluşturulabilir. Hava koşullarına ve asitlere karşı direnci daha yüksektir. Sırda yüksek oranda kullanılması sonucunda büyük kristaller oluşur. Sırdaki hammadde ihtiyacı lityum karbonat, lityum silikat, lityum alüminat, spodumen (lityum feldispat) gibi elementlerden karşılanabilir.

1.3.8 Silisyum Dioksit (SiO_2)

Tüm sırlarda kullanılan tek oksittir. Cam yapıcı bir özelliğe sahip olmasına rağmen bu işlevini bazik oksitler ile belirli oranlarda kaynaştığı zaman gösterir. Düşük genleşme katsayısına sahip olduğundan sır çatlağını önler.

Kuvars oranı arttıkça sırn erime sıcaklığı ve refrakter özelliği artar, termal genleşme katsayısını düşürür, akışkanlığı azaltır, sertliği ve dayanımını artırır. Sırn kimyasal maddelere karşı dirençli olmasını sağlar. Ayrıca bu etkiler sır içerisinde bulunan diğer hammaddelerin yapısına ve miktarına bağlı olarak değişebilir. Sır için kuvars, kuvars kumu, feldispat ve kaolin (saf) gibi hammaddelerden yararlanılmaktadır.

1.3.9 Alüminyum Oksit (Al_2O_3)

Sırların iskelet yapısını oluşturan oksittir. Sırlara kil, kaolin, pegmatit, nefelin siyenit, feldispatlardan sokulur. Tek başına erime noktası 2050°C ' dir (Arcasoy, 1983: 170). Alüminyum oksit oranı arttıkça sırn erime sıcaklığı da artar. Hem asitlerle hem de bazlarla tepkimeye girebilir. Sıcaklık mukavemetinin ve mekanik direncinin artmasında önemli bir rol oynar. Sırdaki ısı genleşmeyi azaltır ve sıra sertlik kazandırır.

Kuvars ile uygun şartlarda birleştğinde sırn matlaşmasını, sırda bor tülü oluşumunu ve kristal ayrışmaları önler. Sıra geniş bir erime intervali verir.

Alüminyum oksit, sıra kil veya kaolinden sokulduğunda sıranın ham ya da bisküvi pişirimi yapılmış mamülün üzerinde iyi bir şekilde tutunmasını sağlamaktadır. Sırların çökmesini önleyerek onların süspansiyonda (askı da) kalmasında yardımcı olur. Sırların viskozitesini yükseltir.

Kil ilavesi, sırların daha refrakter olmasını sağlayarak istenilen sıcaklıkta pişirilmesine yardımcı olur. Ancak sırlarında matlaşmasına neden olur. Benzer şekilde, parlak bir sıra kalsiyum karbonat ilavesi de mat bir yüzeyin oluşmasına yol açar.

1.3.10 Bor Oksit (B_2O_3)

Cam oluşturuvcu oksitlerden biridir. Sırın ergime derecesinin düşürülmesinde etkilidir. Sırda gereğinden fazla bulunması “bor tülü” denilen beyaz örtücülüğün ortaya çıkmasına neden olur. Bor oksit içeren sırlar çizilmeye karşı dayanıklıdır, parlaktır ve erime intervalı geniştir.

Sıra kalsiyum borat, kristal boraks, borik asit, çinko borat, pandermite, kolemanit, üleksit gibi hammaddelerinden sokulabilir.

Tablo 1: Sır yapımı için kullanılan hammadde ve oksitler³ (Çetin, 2005: 6).

Hammadde	Kimyasal bileşimi	Bazık	Amfoter	Asit	Suda Çözünme
Kaolin	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	-	Al_2O_3	-	Çözünmez
Alüminyum oksit	Al_2O_3	-	Al_2O_3	-	Çözünmez
K- Feldspat	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	K_2O	-	-	Çözünmez

³ Suda çözünen malzemeler, sadece firit ergitmede kullanılır.

Potasyum Nitrat	KNO_3	K_2O	-	-	Çözünür
Mermer	CaCO_3	CaO	-	-	Çözünmez
Dolomit	$\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$	CaO/ MgO	-	-	Çözünmez
Üleksit	$\text{NaCa.B}_5\text{O}_9.6\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CaO/Na}_2\text{O}$	-	$5\text{B}_2\text{O}_3$	Çözünmez
Kolemanit	$2\text{CaO}.3\text{B}_2\text{O}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3$	2CaO	-	$3\text{B}_2\text{O}_3$	Çözünmez
Na-Feldspat	$\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$	-	Al_2O_3	6SiO_2	Çözünmez
Kalsine soda	NaCO_3	Na_2O	-	-	Çözünür
Kristal soda	$\text{NaCO}_3.10\text{H}_2\text{O}$	Na_2O	-	-	Çözünür
Kalsine boraks	$\text{Na}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3$	Na_2O	-	$2\text{B}_2\text{O}_3$	Çözünür
Kristal boraks	$\text{Na}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3.10\text{H}_2\text{O}$	Na_2O	-	$2\text{B}_2\text{O}_3$	Çözünür
Kurşun karbonat	PbCO_3	PbO	-	-	Çözünür
Sülyen	Pb_3O_4	PbO	-	-	Çözünmez
Baryum karbonat	BaCO_3	BaO	-	-	Çözünmez
Mg oksit	MgO	MgO	-	-	Çözünmez

Magnezit	MgCO ₃	MgO	-	-	Çözünmez
Çinko oksit	ZnO	ZnO	-	-	Çözünmez
Çinko karbonat	ZnCO ₃	ZnO	-	-	Çözünmez
Kuvars	SiO ₂	-	-	SiO ₂	Çözünmez
Rutil	TiO ₂	-	-	TiO ₂	Çözünmez

2. BÖLÜM

FRİTLİ SIRLAR

2. BÖLÜM

FRİTLİ SIRLAR

2.1 FRİTİN TANIMI

Frit, sırda kullanılmak üzere ufalanıp öğütülerek toz haline getirilen seramik hammaddelerinin bir reçeteye göre karışımların yüksek ısıda potalarda eritilmesi ve bu sıvının hızlı bir şekilde soğutulması ile oluşan camsı bir yapıdır. Fritler, 1150° C altında pişme özelliğine sahip olması bakımından endüstriyel sırlar için vazgeçilmez unsurlardır. Earthenware⁴, bone china⁵, feldispatik china ve sofr eşyası gibi iki pişirim⁶ gerektiren ürünlerin sırlarında büyük miktarda fritli bileşenler kullanılmaktadır. Çoğu karo sırlarında ve 1150°C üzerindeki sıcaklıklarda bile sırn olgunlaşmasını sağlamak için fritten yararlanılmaktadır (Taylor ve Bull, 1986: 50).

Çoğu sır, ilk pişirimden sonra seramik kabında pürüzsüz yüzey görünümü elde etmek ve sıra bir takım dayanım özellikleri kazandırmak için fritin kullanılmasını zorunlu kılar. Bu tür sırlarda istenilen yüzey özelliklerine sır içerisinde çözünmeyen mineral ya da daha fazla miktarda ergitici hammaddelerin katkısı ile ulaşılmaktadır.

2.2 FRİTİN YAPISI

Fritler, gazlı fırında veya elektrikli bir eritme ünitesinde muhtelif maddelerden oluşturulan karışımın yüksek bir sıcaklıkta ısıtılması sonucunda elde edilen camlardır. Bu bileşenler inorganik hammaddelerden oluşur. Birkaç istisna dışında bunların kristalli bileşenleri kombinasyon halinde sırn camsı yapısını oluşturan asidik veya bazik oksitlere parçalanırlar. Silisyum dioksit, fritli sırlarda en çok kullanılan asidik bileşendir. Ayrıca asidik grubunda yer alan bor oksitte, camsı yapının oluşumunda kullanılan bir diğer önemli oksittir.

Frit eritme işleminde; sodyum oksit, potasyum oksit ve diğer alkali metaller yaygın olarak kullanılan ergiticilerdir. Kalsiyum ve magnezyum oksit gibi toprak alkali

⁴ Toprak Kap- düşük sıcaklıklarda pişen kaplardır.

⁵ Kemik külü, feldispatik malzeme ve kaolinden oluşan bir porselen türüdür.

⁶ Bisküvi ve sır pişirimi.

metaller ise ağ değiştiricilerdir. Baryum oksit, çinko oksit, stronsyum oksit bileşenleri; kalsiyum ve magnezyum oksidin yerine tamamen ya da kısmen kullanılabilir. Bunlar sırda erimeye, fiziksel ve kimyasal dayanıma yardımcı olmaktadır. Bazik oksitler amfoter grubunda yer alan alüminyum oksit, asidik grubunda yer alan silisyum dioksit ve bor oksit ile H. A. Seger tarafından önerilen özel formülle bir araya getirilerek frit ve sır bileşimlerini meydana getirirler.

Kurşun oksitte, bazik oksitlerin oluřturduęu grupta yer alır. Bazik oksitlerin frit oluşumunda ergitici özellik gösteren diğer oksitler:

Li_2O - Na_2O - K_2O - BaO - CaO - SrO - MgO - ZnO şeklinde sıralanmaktadır (Taylor ve Bull, 1986: 51).

Tablo 2: Oksitlerin Sır Oluşumundaki Etkileri (Karaca, 2014; 20)

Camlaştırıcı maddeler	SiO_2	B_2O_3				
Ergiticiler	Na_2O	K_2O	PbO	B_2O_3	Li_2O	
Dengeleyiciler	CaO	BaO	MgO	PbO	Al_2O_3	ZnO
Opaklaştırıcılar	ZrO_2	SnO_2	TiO_2			
Kristalleřtiriciler	ZnO	CaO	BaO	MgO	TiO_2	

2. 3 FRİTİN KULLANIM AMACI

Frit, bir sır bileşenini oluşturduğu gibi aşındırıcılarda özel bir bağlayıcı malzemesi, dekorlamada yardımcı ergitici, elektronik parçalar için bir kaplama malzemesi, seramik/ metal ve cam ürünlerde yapıştırıcı (bağlayıcı) olarak pek çok amaç doğrultusunda kullanılmaktadır.

Sodyum, potasyum, bor oksit gibi çözünen hammaddeleri çözünmez hale getirmek için kararlı bir durum oluşturmak açısından diğer oksitlerle birlikte eritilir ya da fritleştirilir. Buna bağlı olarak çözünemeyen hammadde başka bir sır içeriği gibi kullanılabilir.

Frit, sır karışımının ana ögesini oluşturmaktadır. Eşdeğeri olarak kullanılan hammadde miktarından daha az yer kaplar. Aynı zamanda ayrışmanın ve reaksiyonların olduğu ısı işlemler tamamlanmış olduğundan kimyasal açıdan daha az aktiftir. Böylece fritin kullanılması ile bünyede ve sır altı renklerinde ortaya çıkan sorunlar en aza indirilmiş olur. Fritleştirilmiş bir sır diğer sırlara göre daha ince uygulanır. Böylelikle sır bünyeye daha iyi tutunmaktadır.

Hammaddeleri fritleştirmenin bir başka nedeni kurşun oksidin zehirli olmasıdır. Kurşun oksit diğer oksitlerle fritleştirildiğinde zehirsiz olur ve mümkün olduğunca ham olarak kullanılmasından ziyade kurşunlu fritin kullanılması uygundur.

Baryum bileşikleri gibi düşük sıcaklıkta reaksiyona giren maddeler frit bileşeni olduklarında akıcılığı kuvvetlendirirler (Parmelee ve Harman 1973; Taylor ve Bull 1986; Eppler ve Eppler 1998).

Fritleştirmenin bir diğer sebebi bor türevleri ve alkali tuzlar gibi bazı suda çözünen maddeleri çözünmez yapmaktır. Bunlar aksi halde ham halde kullanılmaları durumunda öğütme aşamasında çözünürler.

Demir ve metal içerikler gibi yabancı maddelerin çok düşük oranlarda olması bile bir takım hatalara neden olabilir. Ancak fritleştirme işlemi bu yabancı maddelerin erimiş kütle içerisinde eşit olarak dağılmasını ve bileşime dahil edilmesini sağlar. Böylece demir ve bakır lekelenmesi gibi kusurların ortadan kaldırılmasında yardımcı olur.

Maddeler yoğunluk, şekil, boyut veya sertlik gibi birçok özellikleri açısından farklılık oluşturacağından karışımın ayrışmasına neden olabilir. Fakat fritleştirme ile hem karışımda hem de nihai üründe homojenlik sağlanabilir. Ayrıca, fritleştirilmiş

sırlarda renkler daha parlaktır ve pürüzsüzdür (Parmelee ve Harman 1973; Taylor ve Bull 1986; Eppler ve Eppler 1998).

2.4. FRİT ÜRETİMİ

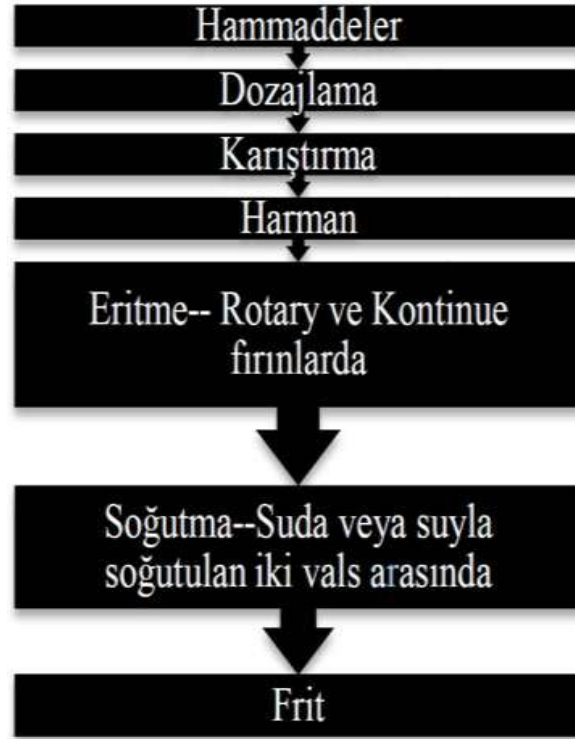
Frit üretimi, bir sır reçetesini oluşturan hammaddelerin doğru bir şekilde tartılması sonucunda oluşturulan karışımların homojen bir cam oluşturmak için fırında ısıtılması ve eriyen karışımın su içerisine konarak ya da su soğutmalı brülörlerden geçilerek “kristal” ya da pul şekline dönüştürülmesi işlemidir.

Frit üretiminde yüksek saflıkta hammadde kullanılmasına gerek yoktur. Ancak yabancı maddeler için önemli olduğundan fritli sır harmanında kullanılabilir. Örneğin; tamamen rafine edilmiş olan sodyum boratlar bulunmaktadır. Ancak bunlar safsızlık olarak kuvars içerirler. Normalde kuvars için, kuvars kumu içeren hammadde seviyesinin düşürülmesi ya da bir başka silisyum içeren hammadde oranının uygun bir şekilde ayarlanması ile yapılabilir.

Hammaddelerdeki renk veren kromoforlar⁷ istenmez. Çoğu mineraller çok az da olsa demir oksit içerirler. Bu nedenle frit hammaddelerinde bulunan demir okside dikkat edilmelidir. Bir çok frit harmanında büyük miktarlarda bulunan kuvars kumu, fritli transparan sırlarda istenmeyen sarı rengin oluşmasına neden olur. Fakat demir oksit oranı düşük miktarlarda olan kuvars içeriğine ihtiyaç vardır. Ancak çok az oranlarda titanyum dioksit ve kurşun oksit bulunması ile demir oksit içeren hammaddeler frit ve sırlarda önemli bir renklendirici görevi görebilirler.

Fritleştirme işleminden sonra, aynı kimyasal bileşene sahip bir cam birçok hammadde de bulunabilir. Ekonomik nedenlerden dolayı ürün özelliklerine göre en düşük üretim maliyeti olan hammaddelerin kullanılması önemli bir husustur.

⁷ Bazı organik maddelerin rengini oluşturan ve aromatik bileşiklerin yapısında bulunduğu zaman molekülün görünür bölgede absorpsiyon bandına sahip olmasına sebep olan ve maddenin renkli olmasını sağlayan kimyasal grup (TDK: BİLİM VE SANAT TERİMLERİ SÖZLÜĞÜ, Kimya Terimleri Sözlüğü (II) – 2007).

Tablo 3: Frit Üretim Akış Şeması (Karaca, 2014; 41)

Fritleştirme işleminde kullanılan birçok hammadde için birden fazla oksit kaynağı vardır. Örneğin; silisyum dioksit kaynağı için kuvars kumu, feldispat, kaolin gibi hammaddeler kullanılabilir. Frit içerisinde yer alan bor oksit ve sodyum oksit, borik asit ve sodyum karbonat ya da borik asit ve sodyum nitrat karışımı ile sağlanabilir. Maliyet açısından düşünüldüğünde tek bir hammadde kullanarak örneğin; sodyum borat ile frit harmanı oluşturulabilir. Benzer şekilde bir bileşime alüminyum oksit sokmak için kaolin ya da feldispat kullanımında rengin saflığı önemli olmadığı sürece daha pahalı olan alümina veya alümina hidratin kullanılmasına gerek yoktur.

Yabancı maddelerden arındırılmış nihai bir ürün isteniliyorsa daha pahalı oksit kaynakları kullanılabilir. Her ne kadar sodyum ve potasyum nitratlar pahalı sodyum ve potasyum oksit kaynakları olsalar da, harmanda bu nitratların az miktarda kullanılması (%1- 2) sonucunda daha temiz renkli fritler elde edilebilir (Taylor ve Bull, 1986: 52). Nitratların bu şekilde kullanılması ile berrak beyaz boraks fritleri üretilebilir. Fakat yeşilimsi renk elde etmek istenmiyorsa nitratların kullanılmasına gerek yoktur. Harman

karıştırma özellikleri gibi etkenler ve frit eritme fırını içindeki reaksiyon hızı da pahalı olan hammaddelerin kullanılmasına neden olur.

2.4.1. Frit Üretiminde Kullanılan Temel Hammaddeler

Kuvars kumu, sodyum borat, borik asit, mermer, sodyum ve potasyum feldispat, kaolin, kurşun oksit, zirkon oksit, çinko oksit, alkali metal karbonatlar ve nitratlar ticari olarak frit üretiminde kullanılan temel hammaddelerdir.

Daha az kullanılan hammaddeler; lityum karbonat, magnezyum içerikli hammaddeler, stronsyum ve baryum karbonat, alüminyum oksit ve alümina hidrattır. Frit bileşenine hem magnezyum hem de kalsiyum oksit ilave etmek istendiğinde magnezyum ve kalsiyum karbonat içeriğine sahip olan dolomit minerali ucuz bir hammadde kaynağı olarak kullanılmaktadır.

2.4.1.1. Çözünürlük

Suda önemli bir çözünürlüğe sahip olan tüm hammaddeler frit içine sokulabilir. Bunlar genellikle karbonatlar, nitratlar, soda ve potasyum kloridler ve borik asitten oluşmaktadır. Bunun yanı sıra nadiren de olsa lityum bileşikleri suda çözündüklerinden fritleştirilerek kullanılabilirler. Tüm bu elementler ve borik asit güçlü bir eriticidir ve sırların fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Kalsiyum karbonat suda çözünebilir bir özelliğe sahip olmasına rağmen magnezyum oksit ve karbonat daha önemlidir.

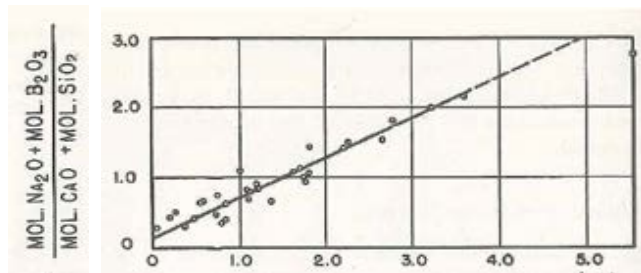
Kuvars ve alkali hammaddelerin reaksiyonu sonucu oluşan yeni bir bileşik hemen çözünebilir. Bu nedenle alkalilere ek olarak, kendi başlarına çözünmeyen bir veya birden fazla toprak alkali içeriği bulunması şarttır. Bu toprak alkaliler; kalsiyum, magnezyum, stronsyum ve baryum oksittir. Kurşun oksit, diğer alkalilerle ya da çinko oksit gibi toprak alkalilerle birlikte kullanılabilir.

Kurşun oksidin dışında alüminyum oksitte refrakterliği ve viskoziteyi arttırdığı için 0.1 ya da 0.2 moleküler eşdeğerliğini aşmadığı sürece diğer alkaliler ile kullanılabilir (Parmelee, 1973: 331).

Düşük çözünürlüğü sağlamak amacıyla fritteki alkalilerin toplam moleküler miktarı, toprak alkalilerin toplamının %50' sini aşmamalıdır (Parmelee, 1973: 331). Diğer elementlere göre toprak alkalilerin moleküler oranı sırası oluşturan tüm maddelerin oranından daha büyük olmamalıdır. Aksi takdirde çözünmeyen bileşen olarak sodyum veya potasyum feldispat gibi alkali bir hammadde ilave edilmelidir.

Sırda boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) olarak genellikle borat kullanılmaktadır. Bu nedenle sırda olduğu gibi frit içerisinde de bor oksit ile soda oranı aynı olması gerekir. Aksi takdirde; bu oksitlerin diğer çözünemeyen bileşimleri sır harmanında kullanılmalıdır.

Kuvars fritin vazgeçilmez asit maddesidir. Ayrıca bor oksit ve birkaç diğer oksitler de kullanılabilir. Silisyum suda çözünmezliğe neden olur. Fakat akışkanlığı sağlayan bir hammaddedir. Düşük erime noktası için silisyumun moleküler eşdeğeri 1- 1.5 oranı altına düşmemeli ve bazlar ile 1: 3 oranını aşmamalıdır. Bor oksidin varlığı ile eriticilik ve akışkanlık önemli bir ölçüde artar. Diğer gereksinimlerin karşılanması için bor oksidin 0.8 molekül eşdeğerliliğini aşmaması gerekir. Suda çözünürlüğü düşük miktarda tutmak için bor oksidin oranı silisyum dioksit oranının 1:2' den daha fazla olmamalıdır (Parmelee, 1973: 332).



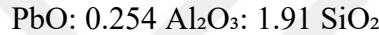
Çözünürlük- Ağırlık Kaybı %

Şekil 1: Çözünebilirlik ve Na_2O - CaO - B_2O_3 - SiO_2 kompozisyonu (Parmelee, 1973: 332)

Kurşun oksit içerikli fritlerin asit çözünürlüğü, sır içinde yer alan alkalilerin ve bor oksit miktarının artışı ile artar. Sodyum oksit içeriği, çözünürlüğü potasyum oksitten daha az etkiler. Hem alüminyum oksit hem de kuvars çözünürlüğü azaltma

eğilimindedir. Çinko, baryum ve kalsiyum oksitler verilen düzen ile artarak kurşun çözünürlüğünü azaltmada daha etkilidirler. Ancak hiç biri silisyum ve alüminyum oksit kadar etkili değildir.

Fritler üzerine araştırma yapan biriside Currier' dir. Currier, fritlerin kurşun çözünürlüğünü belirlemek için bir metot geliştirmiştir. % 60- 65' i kurşun, % 30- 35' i kuvars, ve % 0.12 – 8.25' i alüminyum oksitten oluşan fritler üretmiştir. Hazırladığı karışımı 40° C' de % 0.50' lik bir hidroklorik asit çözeltisi ile süzmüştür. Aşağıda gösterildiği gibi çıkarılan kurşun oksit ile fritin alüminyum oksit içeriği arasında basit bir ilişki kurulmuştur (Parmelee, 1973; 335).



2.4.2. Frit Üretiminde Kullanılan Oksitlerin İşlevleri

Bor oksit hariç, fritli sırlarda kullanılan oksitlerin işlevleri fritsiz sırlardaki gibidir. Kolemanit, kalsiyum borat gibi suda çözünmeyen bor minerallerin yapısında bor oksit bulunmaktadır. Ancak bir sır harmanının tümü ya da bir kısmı fritleştirilirken diğer suda çözünen hammaddeler kullanıldığında bor oksite ilave edilebilir. Bor oksit ile kurşun oksit; ergitme, diğer oksitler üzerindeki güçlü çözücü etkisi, optik ve mekanik özellikleri açısından yarışır. Aynı zamanda bu oksitler ile düşük dereceli sıcaklıklarda sır hazırlamak mümkündür (Parmelee, 1973: 343). Yüksek dereceli sıcaklıklar için hazırlanan sırlarda da az miktarlarda kullanılabilir.

Bor, bir cam oluşturunucudur ve genel olarak silisyum dioksit gibi kimyasal davranış göstermektedir. Seger; bor oksidin, kuvars ile büyük ölçüde yer değiştirdiğinde eriticiliği ve örtücülüğü arttırdığını görmüştür. Birkaç yıl sonra, Purdy ve Fox sırda yer alan bor oksit ve alüminyum oksit arasında benzer bir ilişki olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu durum, araştırmacı Binns ve özellikle Singer tarafından da desteklenmiştir (Parmelee, 1973: 343).

Alüminyum oksit içeren mat sırların olgunlaşma sıcaklığını düşürmesine rağmen bor oksidin bulunması sır dokusunun karakteristiğini değiştirmez.

Hem alüminyum hem de bor oksit, bakır içeren alkali sırların turkuaz mavisi rengini aynı şekilde değiştirerek kirli yeşilimsi maviye dönüştürür.

Kobalt-mavi sırların rengi, kobalt oksidin yarısı alüminyum oksit ile yer değiştirmesi sonucunda yoğunlaştırılır. Ancak bor oksidin bulunması rengin daha etkili olmasını sağlar.

Araştırmacı Purdy ve Fox, belirli bir toprak alkali (RO) grubu kullanarak, alüminyum ve bor oksit arasındaki etki ile çatlama ve kristalleşme özellikleri açısından bir benzerlik gözlemlemiştir. Stull ve Radcliffe, deneylerinde yalnızca bir toprak alkali bileşimi kullanmışlar, sırların saydam, yanardöner ve çatlama eğilimlerinin, katı bir çözelti içinde mevcut olması veya birleşmemesi; kaynaştırıcı olan bor oksidin mevcudiyetine bağlı olabileceği konusunda bir yargıya ulaşmışlardır (Parmelee, 1973: 344).

Purdy ve Fox, alüminyum oksidin 0.25 mol altında kullanılması sonucunda viskoziteyi ve erime derecesini yükselttiğini gözlemlemiştir. Aynı zamanda alüminyum oksit oranının 0.20 mol veya daha fazla olması ile parlaklık oluşmaktadır. Alüminyum oksit içeriği, çatlama karakterini ve miktarını belirlemede, oluşan hataları azaltmada önemli bir etkiye sahiptir (Parmelee, 1973: 345).

Sır harmanlarındaki alüminyum oksidin silisyuma oranı 1: 7' den 1:19' a kadar değişmektedir ve en sık kullanılan oran 1:10' dur. Oksijen oranı, sır kompozisyonlarının davranışının kritik analizinde önemli bir yere sahiptir (Parmelee, 1973: 345).

2.4.3. Üretim Sırası

Hammadde üretim işleminin ilk aşaması, genellikle her bir bileşenin gerekli miktarları haznede dolduruluncaya kadar bir konveyör sistemi⁸ vasıtasıyla ana hammaddelerin depolama silolarından bir tartı silosuna⁹ beslenir ve harmanı oluşturmak

⁸ Her hangi bir malzemenin bir uçtan diğer uca aktarılmasını sağlayan devamlı aktarma mekanizmasıdır (<http://www.kangurumuhendislik.com.tr/hakkimizda/20-konveyor-nedir-ne-icin-kullanilir.html>).

⁹ Ürünlerin korunduğu, saklandığı veya depolandığı, genellikle silindir biçiminde ambar (<http://sozluk.gov.tr/>).

için her bir maddeden istenilen miktar kadar alınır. Hata riskini azaltmak için frit işleminden önce tartım ve sonraki işlemler bilgisayarlı sistemler aracılığı ile yürütülür ve tüm hammaddeler uygun silolarda depolanır.

Harman tartıldıktan sonraki en önemli aşama harmanın karıştırılma işlemidir. Tartımı oluşturan kuru tozlar homojen bir şekilde karıştırılır. Fritleştirme işlemi yapılmadan önce kuru bileşenlerin homojen olarak harmanlanması karıştırma işleminin asıl amacını oluşturur. İkinci karışım ise pişirim sırasında yani fritleştirme aşamasında gerçekleşir.

2.4.3.1. Harman Karışımı

Fritleştirme bölümlerinde kullanılan hammaddelerin homojen bir şekilde harmanlanmasını zorlaştıran partikül büyüklüğü dağılımı, yoğunluğu, şekli ve yüzey özelliklerinde büyük farklılıklar olabilir. Karışımı oluşturan tüm hammaddelerin miktarları doğru oranlarda olmalıdır. Hammadde eksikliği ya da yanlış yapılan tartımlar harman karışımını kötü yönde etkileyebilir. İyi harmanlanmayan karışımlar veya daha sonra harmanın ayrışması, eritilmiş fritin kalitesini olumsuz bir şekilde etkiler.

Karışımında önemli faktörlerden biri partikül boyutudur. Partikül boyutunu değerlendirirken, partiküller belirli bir geometrik şekle sahipmiş gibi düşünülmektedir. Ancak farklı şekil ve boyuta sahip olan kimyasal bileşenlerin ve mineral granüllerin ufalanarak ve öğütülerek üretilmesi önemlidir. Eğer iki hammaddenin partikül boyutları farklı ise karıştırma işlemi süresince ayrışma olması muhtemeldir.

Karışımındaki önemli hususlardan birisi de kütle yoğunluğudur. Kütle yoğunluğu, litre başına kilogram cinsinden ifade edilen toz haline getirilmiş maddenin birim hacmi başına ağırlığıdır. Bu sabit değildir fakat havalandırma derecesi ve titreşim tarafından uyarılan mekanik yoğunluk derecesi ile değişebilir.

Bir karıştırıcıdaki partiküllerin hareketinde farklılıklara neden olan maddelerin özgül ağırlıklarında değişim olmadığı gibi partikül ağırlıklarında da bir değişim olmaz

(bu yüzden partikül kinetik enerji seviyesine ulaşır). Ancak yüksek özgül ağırlığa sahip olan küçük boyutlu partiküller, karıştırma işlemi boyunca düşük özgül ağırlığa sahip büyük boyutlu partiküllerden daha iyi hareket edebilirler.

Karışımı oluşturan maddelerin partikül şekli karışımın verimliliğini etkiler. Karıştırma havuzunda her geometrik şekil istenilen granül boyuta getirilebilir. Frit maddeleri ya düzensiz biçimde kırılmış, toplanmış ya da kristal ana hatlara sahiptir ve her şekil karışım havuzunda kendi karakteristik davranışını göstermektedir.

Karışımında ince olan maddeler hızlı bir şekilde bir araya gelebilirler. Ancak diğer maddeler elektrostatik yükleri tutabilir ve bazı partiküller aşırı derecede kalın bir yüzey oluşturabilir. Buna bağlı olarak bu özelliklerden her hangi biri düzgün karışmayı engelleyebilir. Higroskopik malzemelerin karıştırılması, ortam koşulları ve nem ilavesi ile değişebilir.

Karışımındaki en önemli nokta karışımın akış özellikleridir. Maddenin hem vizkozitesi hem de tiksotropisi ölçülebilen özelliklere sahiptir. Yüksek tiksotropi özelliğine sahip olan maddenin akışkanlığı düşük (yavaş) olur. Akışkanlık, hem nem miktarından hem de kalın ve ince granül boyutlarından etkilenebilir.

Bazı hammaddeler karışım esnasında kolayca ufalanabilir. Sodyum karbonat gibi kolayca ufalanabilen hammaddelerin işlenmesi sırasında, parçacıklar, daha küçük granül hale getirilebilir.

Bazı hammaddeler bağımsız bir partikül yapısına sahip olmamasına rağmen kümeler oluşturabilirler. Bu kümeler seyrek bir şekilde oluşabilir. Harman içerisinde karıştırıcı ile oluşturulan enerji topağın parçalanmasını ve partikül dağılımını etkilemektedir.

Hammaddeler kuru katı görünümünde olmasına rağmen içerisinde çok az miktarda da nem bulundurlar. Bu, tozun tamamen dağılmasını sağlayan ve ayrışma riskini azaltan avantajlı bir durumdur. Kırmızı kurşun oksidin, karışırken granül halindeki tozun tamamen dağılmasını sağlamak için ilave edilen cam suyu ya da sıvı

oranı büyük önem taşır. Maalesef bazı hammaddelerin nem oranı değişkendir ve doğru bir reçete elde edebilmek için sürekli değerlendirmeler yapılmalıdır.

2. 4.3.1.1. Harman Karışımının Homojenliği

Karıştırmanın sonucunda, bileşendeki bir tanecik her zaman farklı türde bir taneciğin yanında olabilir. Buna ek olarak fritin de homojen bir şekilde hızlı eriyebilmesi için her bir tanecik başka bir türden olan taneciğe bitişik olmalıdır. Ancak rastgele bir birleşim olması rastgele bir karışım olmasını sağlar. Bu da fritleştirme işlemi için oldukça önem taşır.

Toz halindeki harman karışımının değişmezliğinin ve bütünlüğünün kontrol edilmesi için sayısal birçok analiz yapılabilir. Bu analizler ile numuneden az miktarda spatula da kalması, ürünün yeterli olup olmayacağı ya da yapının değişip değişmeyeceği tespit edilebilir. Hangi değerlendirme testi yapılırsa yapılsın numune prosedürü önemlidir. Temsili numunelerin karışımdan alma yönteminde numunelerin sayısı, büyüklüğü ve yeri dikkate alınmalıdır.

2. 4.3.1.2. Karışmama ya da Ayrışma

Karışma süresince fiziksel özellikleri farklı olan hammaddelerin toz halde iken homojen bir şekilde karışması imkânsızdır. Özgül ağırlıktaki aşırı farklılıklar, partikül şekli, tane büyüklüğü nedeni ile karıştırma sırasında ayrışma olmaktadır. Kinetik enerjideki farklılıklardan dolayı daha ağır ve küçük partiküller ya da yuvarlak düz taneciklerden daha hafif olanlar büyük ya da düzensiz taneciklere göre dibe çökme eğilimindedirler. En büyük enerjiye sahip olan partiküller daha uzağa ve karışımın kenarlarına doğru hareket ederler. Bu yüzden, karışım haline getirilmiş maddelerin homojen bir şekilde karışmasını sağlamak için karıştırmadan önce kırılması ya da parçalanması gerekir.

Transfer, harmanın karıştırıldıktan sonraki homojenleştirme işleminin bir parçası olarak düşünülmez ve taşıma sırasında da karıştırılmalıdır. Bu işlemin etkisi harmanın fırına konulduğu noktadan sonra ölçülebilir. Ne yazık ki, transfer sistemleri

genellikle titreşimlidir ve önlemler alınmadıkça ayrılma gerçekleşir. Herhangi bir titreşim ile daha büyük, yoğun tanecikler harmanın içerisinde bulunurlar. Küçük tanecikler ise büyük taneciklerin arasında kalırlar. Farklı kompozisyon alanları, bir tanecik boyutunda yoğunluğun olduğu yerlerde gelişirler. Bir hazneye boşaltılan karıştırılmış harmanda, çeper etrafına toplanan iri taneli tanecikler karışımdan ayrışacaktır. Bu durum fırının boşaltılması aşamasında önem kazanmaktadır. Çünkü haznenin zemininden önce karışımın ortasındaki ince maddeler ayrılır. Bu yüzden transfer sisteminde; uzun damlalar, uzun kayış traversleri, titreşimli besleyiciler veya minimum seviyeye düşürülmüş aktarma istasyonları gibi özellikler olmalıdır. Bu durumda, karıştırıcı fırına yakın mesafede yerleştirilmelidir.

Ayrışma, harmana su ilave edilmesi ile azaltırken topaklaşmasını önlemek için su miktarının optimum oranda olması gerekir. Yine de, toplanma bir avantaj sağlayabilir. Alkali içermeyen kurşun silikatlı frit harmanından farklı olarak düşük erime noktasına sahip borlu fritler gibi yüksek alkali harmanlar su ilavesine çabuk cevap verirler. Ağırlık cinsinden, eklenen su miktarı % 5'e kadar değişmektedir (Taylor ve Bull, 1986: 56).

2. 4. 3.2. Frit Eritme Aşaması

Karıştırma işleminden sonra çok çeşitli maddelerin bulunduğu harman, eritme fırınına beslenir.

Hammaddeler pota içerisinde pişirilerek ya da eski yöntem kullanılarak bisküvi pişirimi yapılmış kalın bir kap içinde eritilebilir. Laboratuvarlarda özel olarak üretilen pota fırınlarında da eritme işlemi yapılabilmektedir.

Frit üretimi ilk bakışta harmanın fırına verilerek eritilmesi ve fırından alınması gibi basit bir işlem gibi görülse de, üretimi etkileyen pek çok parametreler içerir. Fırın tasarımı, refrakter, ısı transferi ve erime kimyası gibi konuların iyi anlaşılabilmesi halinde fırın verimliliğinde düşüş gözlemlenebilir.

Frit fırınında meydana gelen reaksiyonların önemi, frit tipinin ve eritilmekte olan kompozisyon oluşumunun karakteristiğidir. İstenilen sırn önerilen son kullanımı, frit reçetesi için seçilen hammaddelerin kalitesini belirlemektedir. Camlaştırıcı olan çoğu fritler; silika, bor oksit ve bazı özel fritler de fosfor oksitleri içerirler. Bu maddeler ısı ile reaksiyona girerek, modifiye edici, ergiticiler ve dengeleyici oksitler ile reaksiyona sokulur ve nihai erimiş fritin özelliklerini belirlemede söz sahibi olurlar.

Camsı frit oluşumundaki aşamalar diferansiyel termal ve ağırlık analizleri ile izlenebilir. Fırın içerisindeki harman içeriğinin sıcaklığı arttıkça hammaddelerdeki nem buharlaşır. Daha fazla ısı girişi ile malzemeler, kristalleşme suyunu ve kimyasal olarak bağlı suyu, karbon dioksit, oksijen, kükürt dioksit ve kükürt trioksit parçalanmaya başlar. Çinko ve kurşun oksit gibi bazı içerikler, erimeye başlamadan önce katı durumdayken reaksiyon göstermeye başlarlar. Harmandaki ilk endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar için kanıt diferansiyel termal analiz ile bulunabilir. Çoğu harman reaksiyonları endotermiktir. Toz içerikli maddeler tarafından ısının sürekli olarak emilmesi, bazı bileşenler arasında, sıvı ötektik karışımları ortaya çıkarabilir. Bu nedenle daha yaygın erime başlar. Sodyum karbonatın erime noktası 850° C olmasına rağmen, kurşunsuz frit oluşumu sırasında, 775°C' de eriyen sodyum karbonat ile kalsiyum karbonat arasında ötektik bir karışım oluşur. Sodyum borat 742° C' de erir (Taylor ve Bull, 1986: 59).

Ayrışmalar ilerledikçe reaksiyon gazları hızlı bir şekilde yayılır ve bu büyük gaz hacmi ile birlikte yüksek evrim hızı, başlangıçtaki erimiş kütleyi harekete geçirir. Böylece daha fazla cam oluşturuucu reaksiyonları ve kabarcıkların temizlenmesini sağlar. Sıcaklık yaklaşık 1000° C' ye yükseldiğinde erime reaksiyonları gerçekleşir (Taylor ve Bull, 1986: 59). Son olarak erime işlemi sonrası, kalan refrakter tanelerin tepkimeye girip girmediği, çözünüp çözünmedikleri kontrol edilir. Bu son aşamalar boyunca, sıcaklık artış hızı yavaşlarken heterojen eriyiğin viskozitesi değişir ve camsı yapıdan gaz salınımı devam eder.

Tüm kristalli malzemeler frit içine dâhil edildiğinde, erime sırasında kabarcıklar halinde gaz çıkışına sebebiyet verebilirler. Bazı sır kompozisyonları için,

tutulan tüm gaz kabarcıklarının frit eritme sırasında çıkarılması şart değildir. Ancak sorundan kaçınmak için frit fırınında mümkün olduğu kadar çok kabarcık çıkarılmalıdır. Bunu geliştirmek için harcanan zaman değişir.

Frit harmanının etkin bir şekilde erimesi için pek çok faktör vardır.

Bunlardan en önemlisi fırın sıcaklığıdır. Ticari frit için çözünmemiş maddeden arınma süresi sıcaklıktaki artış ile azalır. Eritme sıcaklığındaki bir düşüşün telafisi, fritin fırında kalma süresini artırarak yapılabilir.

Bir diğer önemli husus frit bileşenin partikül boyutudur. Sabit bir erime sıcaklığına sahip olduğu düşünüldüğünde, herhangi bir özel frit bileşimi için erime hızı, bileşenlerin tane büyüklüğüne göre değiştirilebilir. Bileşenlerin tane büyüklüğü ne kadar küçük olursa, friti oluşturan reaksiyonlar o kadar hızlı olacaktır.

Kil mineralleri, kalay oksit veya titanyum gibi ultra ince taneli malzemeler çok küçük belirgin partikül çaplarına sahiptir. Ancak kolayca seyrek bir şekilde bağlanmış granüller halinde toplanırlar. Elde edilen gözenekli kümelenme (toplanma), ısı geçişine karşı direnç gösterir ve daha az yoğundur. Aynı zamanda eriyiklerin yüzeyinde yüzer ve çözeltiye direnç gösterir. Camlaşmanın oluşmasını sağlayan reaksiyonlardan gelişen karbondioksit, harmanın kalan taneleri etrafındaki kanallardan kaçır. Ancak camsı sıvılar oluştuğunda, bu yollar kapatılır. İnce öğütülmüş malzemeler, silika ve sodyum karbonat arasındaki ayrışma reaksiyonunu baskılayarak daha hızlı bir şekilde kapatılan dar yollar oluşturabilir. Alternatif olarak frit reçetesindeki ergitici bileşenler çok ince ise refrakter taneler aktif bir tabaka ile eşit şekilde kaplanır. Reaksiyonların erken başlamasına neden olur.

Frit harmanının etkin bir şekilde erimesi frit bileşimine bağlı olarak değişir. Cam oluşumu sırasında, karbondioksit, su buharı ve kükürt dioksit gibi gazların çıkışında fritteki çözünürlük frit bileşenine göre değişkenlik gösterir. Fritin alkali içeriği arttıkça içindeki su buharının çözünürlüğü de artar. Bu nedenle, erime sıcaklığını arttırmak yerine alkali içeriğini arttırmak daha doğrudur.

Erimeyi etkileyen faktörlerden bir tanesi de hammaddelerin ayrışmasıdır. Sürekli karıştırma işleminin yapılmaması, fırın yükleme akışının düzensiz olması ve erimenin homojen olmaması harmanı oluşturan elementlerin ayrışmasına neden olur. Bu ayrışma cam fritin oluşumunu engelleyecektir.

2.5. FRİT FIRINLARI

Frit fırınının tasarımı ne olursa olsun, erimiş fritin aşındırıcı etkilerine dayanacak şekilde seçilmiş olan refrakter tuğlalarla kaplanmaktadır. Kullanılan refrakterler, her zaman yüksek silisyum dioksit içeriğine sahiptir. Böylece korozyon ve erozyondan kaynaklanan kirlenme, nihai fritin bileşimini önemli ölçüde değiştirmez. Erimiş fritin hareketine sürekli maruz kalma, en iyi refrakterlerin bile erozyona uğramasına neden olur. Bu nedenle zaman zaman değiştirilmeleri gerekir. Refrakterlerin ömrü fırın tipine, kullanılan refrakterlerin ve fritin kimyasal yapısına bağlıdır.

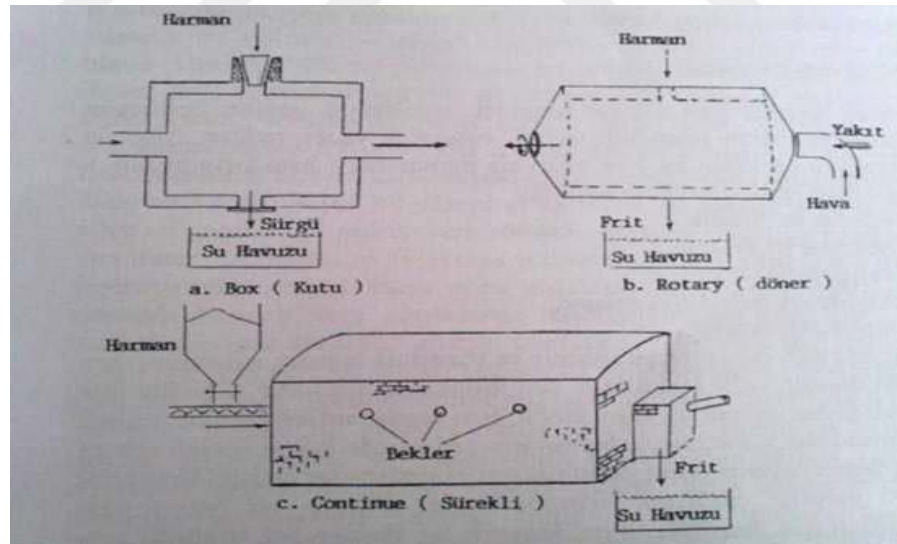
İlk frit fırınları doğrudan kömür ile ısıtılan, alevlerin ateşleme odasından eritme odasına geçtiği refrakterli odalardan oluşmaktadır. Erime tamamlanıncaya kadar ısı, toz haline gelmiş harman içerisinde dolaşmaktadır. Günümüzdeki eş değeri uzun süreli çalışmalar için uygun olan sürekli fırınlardır. Fritleştirmek için sürekli karıştırılan maddeler gaz ya da yağ ile ısıtılan kutu şeklindeki fırının bir ucundan beslenmektedir. Erimiş bir frit elde edebilmek için fırının ısı girişi dengelenmektedir.

Gazlı fırınlar için, son zamanlarda yapılan bir yenilik, gaz/ hava karışımının oksijen bakımından zenginleşmesi olmuştur. Bu teknik ile yakıt maliyetlerinde tasarruf sağlanır, çünkü seyreltici azot gazı seviyesi azaltılır ve sonuç olarak basit bir gaz/ hava karışımında olacağından daha yüksek sıcaklıklar elde edilebilir.

Hammadde bileşiminin özelliklerine ve uygulanan fırının yapısına ve çalışma koşullarına bağlı olarak, harmanın fırında kalış süresi 1 ile 20 saat arasındadır. Gazla çalışan döner fırınlarda kurşunsuz sır fritleri için 4 saatlik bir kalış süresi vardır. Frit işlemi için gaz ya da elektrik ile çalışan periyodik veya sürekli çalışan fırınlar kullanılmaktadır (Taylor ve Bull, 1986: 57).

Dönen fırınlar da, frit üretiminde kullanılan bir başka fırın türüdür. Bu tür fırınlar yatay olarak konumlanmış, refrakter ile kaplanmış ve gerektiği şekilde dönmesi için dişli çelik bir silindirden oluşmaktadır. Harman, fırına merkezi olarak yerleştirilmiş bir delikten beslenir ve erime döngüsü sırasında kapatılır.

Periyodik çalışan fırınlarda toz haline getirilmiş harman içerikleri havuzdan alınır. Bu aşama sırasında ısıtma kaynağı, kuru harman fırına girdiğinde türbülansı azaltmak için rölantide¹⁰ olmaktadır. Bu durumda sıcaklık yaklaşık 900° C' dir. Fakat erimeyi tamamlamak için yaklaşık 1350° C sıcaklığa hızlı bir şekilde yükselmektedir (Taylor ve Bull, 1986; 57). Sonrasında, fırından alınan erimiş frit numunesi cam oluşum reaksiyonların tamamlandığını göstermektedir. Erimiş camsı tabakanın, granül hale gelmesi veya pul şeklinde oluşması için suya sokulması ya da su soğutmalı çelik merdaneler arasından geçirilmesi gerekmektedir. Alternatif olarak, su verme işlemi, erimiş frite hava ve su verilerek de yapılabilir. Fırın sıcaklığı 900° C' ye düşer ve döngü yeni bir harmanın yüklenmesi ile tekrarlanır (Taylor ve Bull, 1986; 57).



Şekil 2: Frit hazırlama fırınları şema olarak a. Kutu fırınlar b. Periyodik Çalışan Fırınlar c. Sürekli Çalışan Fırınlar (Karaca, 2014: 42)

¹⁰ Türk Dil Kurumu: Motorun en az yakıtla çalışma ayarı (<http://sozluk.gov.tr/>).

Kurşunsuz transparan, kurşunsuz opak ve kurşunlu fritler ayrı ayrı fırınlarda fritleştirilmektedir. Her biri kirlenmeyi önlemek için ayrı bir frit türü olarak üretilmektedir. Üretim programında birbirini takip eden benzer bileşimlerin karışımlarının düzenlenmesi ile çapraz kirlenmeler de minimum seviyeye düşürülür. Bu düzenlenemediğinde, yeni bir dizinin ilk yüklemeyi "temizleyici" olarak düşünmek normaldir. Fritleştirme işleminden sonra bu temizleyici yük sır üretiminde kullanılmaz. Fakat benzer frit üretiminde temizleyici malzeme olarak kullanılır.

Sürekli çalıştırılan fırınlar, yaklaşık 1350°C sıcaklıkta tutulan bir eritme bölüme beslenen sabit bir toz halinde harman içeriğine sahiptir (Taylor ve Bull, 1986: 58). Toz halindeki harmanın fırına beslenme hızı, tamamen reaksiyona giren camsı frit malzemenin soğutma makinesine girme hızı ile eşleştirilmektedir. Hiçbir zaman fırın içerisindeki sıcaklık, harman işleminde olduğu gibi değildir.

2.6. FRİTİN REAKSİYONLARI

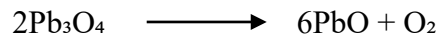
Frit bileşenlerinde cam oluşumunu sağlamak için ısıtma işlemi sırasında kimyasal bozunma, elementlerin diğer maddeler ile difüzyonu ve çözünme olmak üzere üç farklı olay meydana gelir.

1. Frit bileşenleri arasında ana kimyasal katı hal reaksiyonlarının sonunda silikat oluşumunu tamamlar. Harman; kırmızı kurşun, sodyum karbonat, mermer veya kum gibi hiçbir orijinal bileşenler içermez. Gaz halindeki bileşenlerin çoğu, bu aşama sonunda uzaklaştırılmıştır. Sıcaklık aralığı 800-900° C' dir (Kenneth, 1971: 67).
2. Cam oluşumu sonucunda kütlenin tamamı saydam hale gelir. Harmanda hiç reaksiyona girmemiş partiküller de bulunur ve çok sayıda hava kabarcıkları içermektedir.
3. Gaz giderme. Cam yapımında önemli olmasına rağmen fritli sırlardan tamamen gazların giderilmesi her zaman önemli olmayabilir. Müteakiben öğütme ve pişirme işlemleri, gaz tahliyesini istenen dereceye kadar

tamamlayacaktır. Ancak seramik üzerindeki sıradan sırlar da bile çeşitli miktarlarda gaz baloncukları bulunabilir.

Partikül büyüklüğü dağılımı, nemin varlığı ve dağılımı gibi fiziksel durumlar reaksiyonlar için önem taşıyan özelliklerdir. İnce partiküller öbikleşenlerden daha hızlı bir şekilde reaksiyona girerler. Harmana eklenen kuvars çeşitli şekillerde bulunabilir ve ısıtma sırasında kristal değişim reaksiyon hızını etkileyebilir. Kalsiyum karbonat yaygın bir frit içeriğidir. Partikül büyüklüğü ayrışma hızını ve dolayısıyla mevcut silisyum ile reaksiyona girme hızını büyük ölçüde belirlemektedir. Bu nedenle, 610° C' de 60 saat boyunca 0-0,6 mm' den daha az olan partiküllere sahip bir frite eklenen kalsiyum karbonat, ağırlığının % 36' sını (karbon dioksit) kaybederken, aynı koşullar altında 0-0,9 mm olan tanecikler ile aynı kireçtaşı ağırlığının sadece % 22' sini kaybetmektedir. Diğer frit bileşenleri optimum ayrılma sıcaklıklarına sahiptir. Magnezyum karbonat, en hızlı şekilde ayrışmaktadır, örneğin; 620° C, dolomit için ise 700° C' dir (Kenneth, 1971: 68).

Kırmızı kurşun, Pb₃O₄, ısıtma sırasında aşağıdaki reaksiyona göre ayrışmaktadır:



596° C' de bu ayrışma buhar basıncı 760 mm Hg' dir (1 atm). Kurşun oksit 880°C' de erimeye başlar ve 250° C dolaylarında metale kolayca indirgenir. Oksijenin kırmızı kurşundan çıkmasına rağmen, frit fırınındaki atmosfer azalırsa, kurşun oksidin indirgenmesini önlemek için miktar yetersizdir. Bu yüzden nitratlar halinde oksitleyici maddeler genellikle kurşun içeren fritlere eklenirler. Feldispatlar ve nefelin siyenit, alüminyum, potasyum, sodyumun oksit kaynakları geniş ölçüde kullanılırlar. Farklı türler farklı erime noktalarına sahiptirler. Albit (sodyum feldispat) 1100° C' de, ortoklas (potasyum feldispat) 1170° C' de ve anorthit (kalsiyum feldispat) 1550° C' de erir (Kenneth, 1971: 68).

Borik asit çok düşük (200°C) sıcaklıklarda su kaybeder, fakat kalan suyun buharlaştırılması çok zordur ve 900°C ' de bile frit uygulamalarında bor oksidin bir kısmının suya karışıp uçtuğu tespit edilmiştir (Kenneth, 1971: 68).

Teoride olası fritlerin sayısı sınırsızdır, ancak seramik uygulamaları bu çeşitlilik ve sayı üzerinde kısıtlama getirmektedir. Temel olarak harmanın kolay erimesi, geniş sıcaklık aralığı, kimyasal direnç veya dayanıklılık ve ekonomik olarak uygun hammaddelerin kullanımı için eşdeğer reçetelerin oluşturulmasına ve bazı bileşimlerin, sır teknolojisinin belirli alanlarında “standart” olarak kullanılmasına neden olurlar.

Temel olarak dört frit türü vardır:

1. Transparan borsilikat (kurşunsuz)
2. Opak borsilikat (kurşunsuz)
3. Kurşunlu bisilikat
4. Kurşunlu borsilikat

2.7. FRİT KALİTE TESTİ

Bir frit bileşimi eritilip soğutulmadan önce, ürünün homojenliği ve çözünmemiş malzemelerin kalıntılarından arınması için frit soğuduktan sonra karışımdan alınan frit ipliği¹¹ incelenir ve kontrol edilir. Sürekli çalışan bir frit fırınının besleme hızı, çalışma sıcaklığı gibi çalışma koşulları istenen kaliteye ulaşıncaya kadar kontrol edilmelidir.

Sırlarda harmanın büyük bir çoğunluğunu frit oluşturduğundan sır hazırlamadan önce frit kalitesinin belirlenmesi gerekir. Hatta bazı uygulamalarda her harman için kimyasal analiz yapılmaktadır. Bununla birlikte, her yeni frit harmanı füzyon ve akış özelliklerine göre kabul edilmiş bir standartta karşılaştırılır. Bunun dışında ısıl genleşme, çözünürlük (özellikle kurşun çözünürlüğü), özgül ağırlık, renk testleri yapılmaktadır.

¹¹ Firit ipliği: Cam elyaf (<https://www.nkfu.com/cam-elyafi-nedir-ozellikleri-nelerdir/>).

2. 8. SIR OLARAK FRİT KULLANIMI

Fritler; herhangi bir katkı hammaddesi olmadan bir sır olarak tek başına kullanılabilir. Eğer frite kil eklenmezse uygulama esnasında hammaddeyi suda süspansiyon halinde tutmak zor olabilir. Çoğu ticari frit sır pişirim sıcaklığı 980° C' nin üzerine çıktığında çok sıvı ve akışkan olabilirler (Rhodes, 1986: 121). Ancak düşük derece çalışmak için biraz kil, kuvars, kalsiyum karbonat, feldispat ilavesi ile bir sır yapılabilir. İstenilen sıcaklığa ve akışkanlığa ulaşana kadar frite kuvars ve kil % 5 oranlarında arttırılarak devam edilir (Rhodes, 1986: 121).

Az oranlarda kil, kuvars, kalsiyum karbonat ile iki ticari fritin birlikte kullanılması da bir başka yaklaşımdır. Böyle çift fritli sırlar karmaşık bir formül oluştururlar. Pek çok oksidin varlığından dolayı da uzun bir pişirim aralığına sahip olurlar. Bu yüzden uzun sürede erime noktasına ulaşır.

Araştırmacı Petrik' in, iki fritin kullanımı hakkında tavsiyesi vardır. Biri; alkali veya bor oksit içermeyen tümü kurşun oksitten oluşan bir frit, diğeri ise; kurşunun yer almadığı alkali- borlu sırlardır. Böylece, sır harmanından elde edilen kurşun çözeltisi büyük ölçüde azaltılacaktır (Parmelee, 1973: 334-335).

2.9. SEGER FORMÜLÜ

2.9.1. Bilinen Bir Sırın Fritleştirilmesi

Fritli bileşimler, genellikle ergitici olan kurşun, potasyum, sodyum, bor oksit gibi oksitler ile camı stabil ve çözünmez yapmak üzere tasarlanmıştır. Bu şekilde özel olarak tasarlanmış ve iyi sonuçlar alınmış sırlar sırcalaştırılabilir¹². Kurşun içeren fritler, oksitleyici atmosferde eritilmediklerinde fritte kullanılan sülyen, metalik kurşun olarak indirgenmektedir. Bu durumu önlemek için kurşunlu fritlerin hazırlanması aşamasında diğer maddelerin bol oksijenli bileşiklerden alınması önemlidir. Bu nedenle bir alkali olan potasyum oksit, tamamen feldispattan alınmayıp kısmen potasyum nitrattan alınabilir.

¹² Sırça: Firit

Değirmen katkılı olarak fritleştirilecek olan seger formülü:

0.05 Na₂O

0.25 K₂O

0.20 PbO

0.09 Al₂O₃

2.3 SiO₂

0.20 CaO

0.15 MgO

0.05 ZnO

Tablo 4: Seger Formülünün Reçetesi (Arcasoy, 1983: 185)

				Na ₂ O	K ₂ O	PbO	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₃
Kalsine soda	:	0,05x106	=	5,30	0,05	—	—	—	—	—	—
Potasyum nitrat	:	0,20x202	=	40,40	—	0,20	—	—	—	—	—
Potasyum feldspat	:	0,05x556	=	27,80	—	0,05	—	—	—	0,05	0,30
Sülyen	:	0,20x228,3	=	45,66	—	—	0,20	—	—	—	—
Mermer	:	0,20x100	=	20,00	—	—	—	0,20	—	—	—
Magnezit	:	0,15x 84	=	12,60	—	—	—	0,15	—	—	—
Çinko oksit	:	0,05x 81	=	4,05	—	—	—	—	0,05	—	—
Kaolin	:	0,04x258	=	10,32	—	—	—	—	—	0,04	0,08
Kvartz	:	1,82x 60	=	115,20	—	—	—	—	—	—	1,92
				281,33	0,05	0,25	0,20	0,20	0,15	0,05	2,30

Toplam 281, 33 ağırlık oranında bulunan bu reçetede fritleştirme işlemi sırasında bazı kayıplar olacaktır. Örneğin; kalsine soda, mermer ve magnezitten karbondioksit; potasyum nitrattan azot oksitleri; kurşundan oksijen ve kaolinden kimyasal su ayrılacaktır.

Böylece geriye kalan fritin ağırlığı reçetede hesaplanan ağırlıktan daha az olacaktır. “Sırçadan sıcaklık reaksiyonu sonucu uçarak uzaklaşan tüm maddelerin toplamı “ sırça kaybı” olarak tanımlanır” (Arcasoy, 1986: 185).

Bazı formüllerin içeriğinde bulunan alkalilerin, çözünen hammaddeler olmadan da elde edilebileceği görülmektedir. Silika ve alümina, toprak alkali gruplarına göre düşük miktarda bulunur. Bu durum doğal olarak düşük bir erime noktası sağlar.

Kurşun oksidin 0.05 molü bir numaralı, 0.30 molünü de üç numaralı fritten; sodyum oksidin 0.15 molü iki numaralı fritten alınır ve diğer oksitler için de bu işlemin yapılmasına devam edilir:

0.5 PbO 303 mol ağırlığındaki bir numaralı fritte bulunursa

$$\frac{0.05 \text{ PbO}}{0.5} \times x$$

$$x: \frac{0.05 \times 303}{0.5} = 30.3 \text{ bir numaralı frit}$$

0.5

30.3 birim alınan bir numaralı fritten 0.05 mol kurşun oksidin yanı sıra diğer oksitlerde sıra şu şekilde girer:

$$\text{Na}_2\text{O} = \frac{0.05 \times 0.5}{0.5}: 0.5$$

$$\text{SiO}_2 = \frac{0.05 \times 1.5}{0.5}: 0.15$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 = \frac{0.05 \times 1.0}{0.5}: 0.1$$

İki numaralı fritten sıra girecek olan diğer tüm oksitlerde hesaplanmalıdır. Bunun için önce fritten kaç birim alınması gerektiği hesaplanmalıdır:

0.4 Na₂O 217 Mol Ağırlığındaki iki numaralı fritte bulunursa

$$\frac{0.15 \text{ Na}_2\text{O}}{0.4} \times x$$

$$x = \frac{0.15 \times 217}{0.4}: 81.37 \text{ iki numaralı frit}$$

$$\text{K}_2\text{O} = \frac{0.15 \times 0.3}{0.4}: 0.11$$

$$\text{CaO} = \frac{0.15 \times 0.3}{0.4} : 0.11$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{0.15 \times 0.03}{0.4} : 0.01$$

$$\text{SiO}_2 = \frac{0.15 \times 2.40}{0.4} : 0.90$$

Bulunan bu değerleri bir arada görmek amacıyla bir çizelge oluşturulabilir:

Tablo 5: Seger Formülüne Göre Sırın Reçetesi (Arcasoy, 1983: 189)

			K ₂ O	Na ₂ O	CaO	ZnO	PbO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
1. Numaralı sırça	= 30,30		—	0,05	—	—	0,05	—	0,15	0,10
2. Numaralı sırça	= 81,37		0,11	0,15	0,11	—	—	0,01	0,90	—
3. Numaralı sırça	0,30x283 = 84,90		—	—	—	—	0,30	—	0,30	—
K Feldapat	0,04x556 = 22,24		0,04	—	—	—	—	0,04	0,24	—
Mermer	0,09x100 = 9,00		—	—	0,09	—	—	—	—	—
Çinko oksit	0,10x 81 = 8,10		—	—	—	0,10	—	—	—	—
Kaolin	0,13x258 = 33,54		—	—	—	—	—	0,13	0,26	—
	269,45		0,15	0,20	0,20	0,10	0,35	0,18	1,85	0,10

Böylece fritlerden yararlanılarak, Seger formülüne göre istenilen sır reçetesi hesaplanabilir (Arcasoy, 1983: 184- 189).

2.10. ÇÖZÜNEN SIRLARIN ZARARLARI

Frit yapımı özel ekipman gerektirdiğinden zaman alan bir süreçtir. Çömlekçiler sır yaparken özellikle düşük dereceli sıcaklıkları tercih ettiklerinden çözünebilen hammaddeleri kullanmayı isterler. Çözünebilen hammaddeler gerekli önlemler alındıktan sonra kullanılabilir. Sırlardaki çözünen hammaddelerin kullanımında yaşanan zorluklar şunlardır:

- 1- Potasyum ve sodyum gibi bazı çözünen hammaddeler yakıcıdır ve kullanım sırasında önlem için eldiven kullanılmazsa cilt yaralanabilir.

- 2- Bir sırda çözünen hammaddeler bulunuyorsa sır suda çözünmeyen hammaddeler ile karıştırılır. Sır, depolandığında çökeltilmemeli ve suyu dökülmemelidir.
- 3- Bünye sırlanırken suyu emer. Sırın içerisinde çözünen madde varsa bünyenin gövdesine suyla beraber onları da nüfuz eder, yüzeydeki sır belli bir miktar malzemedan yoksun bırakılır. Böylece kil bileşimini ve ateş içindeki davranışını değiştirir.
- 4- Parça sırlama sonrasında kurduğunda, çözünen hammaddenin yoğun olduğu birikimler oluşur. Çözünen hammaddenin yoğunluğu farklı erimelere neden olur.
- 5- Çözünen sırlar bir süre saklandığında içerisindeki sert kristaller yoğunlaşarak dibe çöker, topaklanma ve kabuklanma oluşur. Akışkanlık kazanması için tekrar öğütülür ya da karıştırılır.
- 6- Çözünen maddelerin saklanması zordur. Bazıları higroskopiktir, yani atmosferden nemi alırlar ve malzemenin kolay karışmasını ve öğütülmesini zorlaştırarak sertleşir ve toplanırlar.

Hammaddeler ve sırlar hava almayan kavanoz ve kaplarda saklanmalıdır. Kurutma kontrollü yapılmalıdır. Yakıcı ve zehirli olan hammaddelerden korunmak için eldiven ve maske kullanılmalıdır. Fakat özel durumlar hariç iyi bir frit geliştirilebilir.

Fritli hammadde kullanmanın bir avantajı da; sır yapımını ve uygulama tekniklerini basitleştirmenin yanı sıra pişen ve hammaddenin erime özelliğini kolaylaştırmasıdır. Fritli sırlar da kaynama ve gaz çıkışı olayları çok fazla yaşanmaz. Sonuç olarak toplanma ve iğne deliği gibi hatalar daha az olur. Kurşun fritli sırlar, kurşunlu ham sırlar gibi redüksiyona maruz kalmazlar ve gazlı fırınlarda daha güvenli bir şekilde kullanılabilirler.

2.11. FRİTLİ SIRLARIN RENKLENDİRİLMESİ

Renkli frit sırların üretimi, diğer tiplerdeki sırlara oranla çok daha geniş bir kapsama alanına sahiptir; daha fazla çeşit ve miktardaki baz seçimi, geniş sıcaklık

aralığı, bor oksidin etkisi, gerekirse kurşunun çıkarılması, istenirse daha fazla alkalilerin kullanılması gerekebilir.

Her durumda, elde edilen sonuçlar bu faktörlerin etkisine bağlı olacaktır. Eğer kurşun oksit bazların önemli bir elementi ise farklı oksitler ile elde edilen renkler, ham kurşunlu sırlardaki ile aynı olacaktır. Fakat bazı durumlarda bor oksidin etkisi değişebilir.

2.11.1. Bakır Oksit (CuO)

Sırların renklendirilmesinde hem bakır oksit hem de bakır karbonattan yararlanılır. Bakır oksidin tek başına ergime derecesi 1478° C iken, bakır karbonat 500° C' de erir (Taçyıldız, 2018: 32).

Bakır oksit, sır içerisinde çözünebilen bir özelliğe sahiptir. Güçlü bir ergiticidir, sırlara akışkanlık kazandırır ve parlak yüzeyler oluşturur.

Sıra, % 1 oranında katıldığında açık tonlar oluştururken % 2- 3 oranlarında renk gittikçe daha belirginleşir ve % 5' ten fazla olduğunda renk koyulaşır ve metalik görünümler elde edilebilir (Rhodes, 1986: 130).

Alkali oksitler bakımından güçlü olan sırlarda turkuaz ve mavi renkleri verebilir. Ayrıca alkali oranı fazla olan sırlarda çatlak oluşmasına neden olur. Bakır mavisi sırlar ile ister transparan ister opak yüzeyler elde edilebilir. Alkali sırlarda artan mol oranlarında kullanılan kalsiyum oksit, magnezyum oksit, baryum oksit katkısı ile yeşil ve tonları elde edilebilir.

Parlak bir sırnın, % 8- 25 oranlarında doyurulması sonucu siyah metalik sırlar elde edilebilir (Arcasoy, 1983: 190).

2.11.2. Kobalt Oksit (CoO)

Kobalt oksit, sırlarda kararlı ve güvenilir bir yapıya sahip renk veren oksittir. Çeşitli pişirim sıcaklıklarında neredeyse her sırda mavinin tonları aynıdır. Kobalt karbonat ya da siyah kobalt oksidin kullanılması ile açık mor renkler oluşturulabilir.

Bu oksidin ergime derecesi 1805° C olmasına rağmen sır içerisinde kolay bir şekilde çözünebilen renklendiricidir (Taçyıldız, 2018: 32). Sırda, iyi öğütülmezse çözünmesi güçleşeceğinden kobalt oksit yerine kobalt karbonat kullanılarak çözünme olayını kolaylaştırır.

Güçlü bir renklendirici olduğundan sır içerisinde “% 1’in 1/ 4’ü (% 0, 025)” kadar ilave edilmesi ile orta tonlarda bir mavi oluşabilir. Yüzde birin yarısı kadar ilave edilmesi ile daha güçlü mavi renk ve yüzde bir oranında katılması ile çok koyu mavi renk oluşabilir. Yüzde birden fazla olması sonucunda mavi siyah ya da siyah renkler elde edilebilir (Rhodes, 1986: 131).

Alkali sırlarda kobalt oksit ile oldukça parlak renkler oluşabilir. Sırlarda fazla oranlarda magnezyum oksit yer aldığında “0,2 ya da daha fazla mol oranlarında” kobalt oksidin katkısı ile mor- mavi renk elde edilebilir (Rhodes, 1986: 131). Çinko oksit bulunan sırlarda da parlak mavi ve tonları oluşabilir.

920° C ve daha üst seviyelerde pişirilen sırlarda magnezyum oksit ve kobalt oksidin birleşimi ile pembe, mor ve kırmızı lekeli renkler oluşabilir. Dar sıcaklık aralığında ve atmosfer değişiminde meydana geldiğinden dolayı bu tür sır renkleri kontrol etmek zordur (Rhodes, 1986: 131).

Kobalt okside; demir, mangan, nikel oksit ve rutil ilavesi ile maviden siyaha kadar değişen renk elde edilebilir. Titan dioksit katkılı sırlarda gri- maviden yeşile kadar renkler oluşturulabilir.

Borlu sırlarda kobalt oksit, sır akmasına ve formun keskin köşelerinde renk farklılığının oluşmasına neden olabilir. Sırların çatlamaya karşı direncini artırır.

2.11.3. Krom Oksit (Cr₂O₃)

Ergime derecesi 2265° C olmasına rağmen güçlü bir renk veren oksittir (Taçyıldız, 2018: 33). Sırın türüne ve pişirim sıcaklığına bağlı olarak kırmızı, sarı, pembe, kahverengi ve yeşil renklerin oluşması açısından çok yönlü bir renklendiricidir. Çinko oksit olmayan ve çok fazla kurşun içermeyen sırlarda yeşil renk verebilir.

Yüzde bir ile iki oranında olan krom oksit yüzeyde kristal görünümün oluşmasına yol açar. Ayrıca sırn türüne göre yüzde ikinin üzerinde kullanıldığında sırn opaklaşmasına neden olur (Rhodes,1986:131).

Alkali- borlu sırlarda benekli yeşil renk ve tonları oluşabilir. Alkali olan sırlarda sarı- yeşil renk ve tonları elde edilebilir. Titan oksit ile katkı oranlarına bağlı olarak sırlarda pembe ya da kahverengi- kırmızı renklerden yeşil- siyah renge kadar değişen renkler elde edilebilir. Artan oranlarla sıra matlık verebilir.

Çinko ve krom oksit içeren sırların rengi kahverengi ve tonlarıdır. Çinko oksidin bulunduğu sırlarda yüzde iki- üç oranında krom oksidin olması ile renk daha güçlü bir görünüm kazanır (Rhodes,1986:131).

Dezavantajı olarak zehirli bir özelliğe sahip olduğundan kullanırken dikkatli olunmalıdır.

2.11.4. Mangan Oksit (MnO)

Sırlarda yaygın olarak kullanılan bir oksittir. Ergime derecesi 1650° C olmasına rağmen bakır ve kobalt gibi oksitlere göre zayıf bir renklendiricidir (Taçyıldız, 2018: 35). Kahverengi, mor ve siyaha kadar değişen renkleri elde etmek için mangan oksit, mangan dioksit ve mangan karbonat bileşikleri kullanılır.

Borlu sırlarda % 2- 5 oranlarında kahverengi- mor; alkali sırlarda ise mor renk ve tonları elde edilebilir (Arcasoy, 1983: 194). Sırda alkali miktarı artması ile mor renk daha belirgin bir görünüm kazanabilir.

Mat ve opak sırlarda kullanılan oranlara göre açık bej renginden kahverengiye kadar renk skalası oluşabilir. Sırın mangan bileşiği ile doyurulması sonucunda metalik parlak yüzey elde edilebilir. Mangan oksit ile az miktarlarda demir oksit katkısı güzel kahverengi ve tonlarının elde edilmesini sağlarken kobalt oksit ilavesi ile menekşe rengi oluşabilir.

Titanyum katkılı sırlarda renk griye giderken sırdaki alüminyum oranının artması ile renk kahverengi ve tonlarına dönüşür.

2.11.5. Nikel Oksit (NiO)

Sırlara nikel oksit ya da nikel karbonat olarak katılırlar. Ergime derecesi 1990°C olup yüksek dereceli sırlarda kolay bir şekilde çözünür (Taçyıldız, 2018: 36). Güçlü bir renklendirici olan nikel oksit, sır bileşimine göre pembe, yeşil, gri, mavi ve tonlarını oluşturabilir.

Büyük bir yüzey gerilim özelliğine sahip olması nedeni ile katkı oranı arttıkça sıranın matlaşmasına ve toplanmasına yol açar. Sırda çinko oksidin bulunması ile bu durum daha da artar. Kristalleşmeye eğilimi olduğundan diğer renk veren oksitler birlikte kullanılması durumunda birçok renkli sırlar elde edilebilir.

2.11.6. Demir Oksit (FeO)

Sırlarda yaygın bir şekilde kullanılan renklendirici oksittir. Sırlarda ergitici bir özelliğe sahiptir ve az miktarlarda kullanıldığında bile akışkanlık sağlar. Önemli miktarda sır katılması sonucunda kristalleşmeye neden olur.

Oksidasyonlu pişirim atmosferinde, kullanılan oranlara göre; sarı, kahverengi, kırmızı kahverengi, şarap kırmızısı gibi renkler oluşabilir. Demir oksit ile doyurulmuş sırda pürüzlü mat bir yüzey görünümü oluşur. Sırda alümina miktarı arttıkça kahverengi, kalsiyum oksit ve baryum oksit katkısı ile sarımsı kahverengi oluşabilir.

Titanyum dioksit katkısı ile koyu kahverengi, kalay dioksit katkısı ile de kırmızı kahverengi elde edilebilir. Çinkolu sırlarda mat ve donuk bir görünüm oluşabilir. Alkali- borlu sırlarda kırmızı ve tonları elde edilebilir. Alkali sırlarda sarı, taba rengi ve kahverengi renkler oluşabilir.

2.11.7. Kalay Dioksit (SnO₂)

Ergime derecesi 1150° C' dir (Taçyıldız, 2018: 27). Transparan olan sırı, beyaz örtücü yapmak için sır bileşimine göre yüzde beş ile on katkı oranında kalay oksit

kullanılır. Renkli opak sır elde etmek için renk veren oksitler ile karıştırılarak farklı renklerde opak sırlar elde edilebilir (Arcasoy, 1983, 196).

2.11.8. Zirkon Dioksit (ZrO_2)

Tek başına ergime derecesi $2700^{\circ}C$ olup endüstride yaygın olarak kullanılan opaklaştırıcı bir oksittir (Taçyıldız, 2018: 27). Sert bir yapıya sahip olduğundan sırn çatlamaya karşı dayanımını artırır.

Yüksek dereceli mat opak sırların elde edilmesinde zirkon oksit, düşük dereceli mat opak sırlar elde etmek için zirkon silikat kullanılır. Camlaştırıcı özelliğinden dolayı opak parlak sırlarda kullanılır.

3. BÖLÜM

**ÇBS- 01 KODLU ALKALİ- BORLU FRİT KATKILI; 950- 1100°C
ARALIĞINDA GELİŞEN SIR ARAŞTIRMALARI VE
UYGULAMALAR**

3.BÖLÜM

ÇBS- 01 KODLU ALKALİ- BORLU FRİT KATKILI; 950- 1100°C ARALIĞINDA GELİŞEN SİR ARAŞTIRMALARI VE UYGULAMALAR

950°C sıcaklıkta, ÇBS- 01 kodlu alkali- borlu frit sırım ana bileşeni olarak kullanılmıştır. Bu frite potasyum feldispat, sodyum feldispat, çinko oksit, dolomit ,kuvars gibi birçok katkı hammaddesi ilave edilerek ile beyaz, kırmızı ve şamotlu bünye üzerinde transparan sır denemeleri yapılmıştır. Ayrıca renk veren oksitler ile renklendirilerek fritin reaksiyonu gözlenmiştir.

ÇBS- 01 kodlu alkali- borlu frite hammadde katkısı yapılarak 74 adet temel sır reçetesi hazırlanmıştır. Bu sır harmanın çoğunu frit oluşturmaktadır. Hazırlanan fritli sırlar 6 x 5 cm ölçülerindeki deneme plakalarına uygulanarak 950°C- 1025°C ve 1100°C sıcaklıklarda pişirilmiştir. Hazırlanan sır deneme plakaları fırına 45 derece açıyla yerleştirilmiştir. Olumlu olan sır harmanına renk veren oksit ilavesi yapılarak ile geniş bir renk skalası oluşturulmaya çalışılmıştır. 74 adet temel sır reçetesinden 10 tanesi renk veren oksitler ile renklendirilerek farklı sıcaklıklarda pişirilmiştir.

950°C sıcaklıklarda elde edilen 23, 49 ve 73 no' lu deneyler; 1025° C' de elde edilen 16, 24, 44 no' lu denemeler; 1100°C ' de elde edilen 42, 31, 44, 57 no' lu sır reçeteleri renklendirilerek çalışılmıştır.

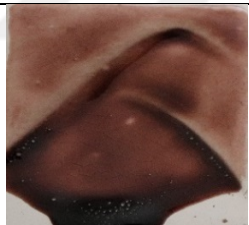
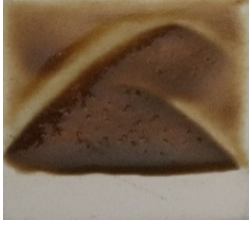
3.1 950°C Sıcaklıkta ÇBS- 01 Kodlu Alkali- Borlu Frit ile Renkli Sır Denemeleri

% 100 ÇBS- 01

Tablo 6: Alkali- Borlu Frit ile Sır Denemeleri (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

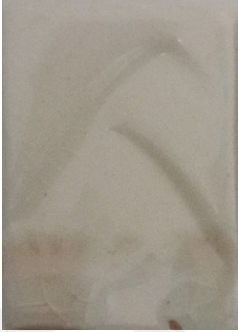
OKSİT KATKISI %	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
-			
2 Bakır 0,2 Kobalt			
1 Krom			
2 Mangan 0, 2 Kobalt			

Tablo 7: Alkali- Borlu Frit ile Sır Denemeleri (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

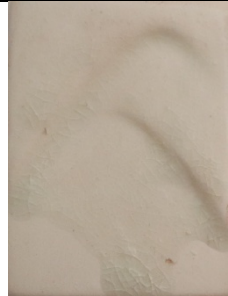
OKSİT KATKISI %	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
1 Krom 1,5 Nikel Oksit			
6 Demir			
2 Mangan			
1 Nikel Karbonat 2 Bakır			
4 Nikel Karbonat			

3.2 950°C Sıcaklıkta ÇBS- 01 Kodlu Alkali- Borlu Frit ile Temel Sır Araştırmaları

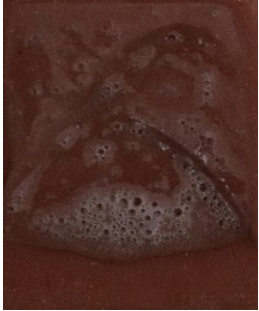
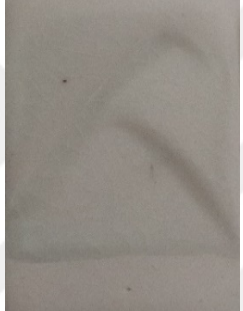
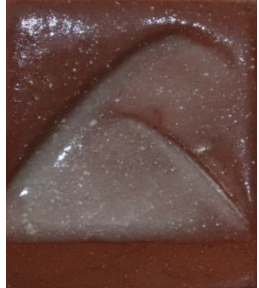
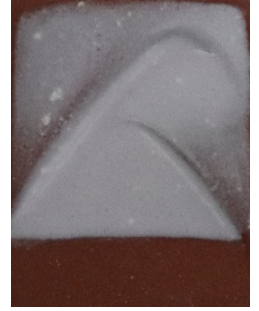
Tablo 8: Temel Sır Araştırmaları (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

% HARMAN	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
<u>5 no' lu Reçete</u>			
85 Çbs- 01 15 Rutil			
<u>7 no' lu Reçete</u>			
100 ÇBS- 01 + 8 Kalay Dioksit			
<u>15 no' lu Reçete</u>			
75 ÇBS- 01 10 Mermer 5 Kuvars 10 Albit			

Tablo 9: Temel Sır Araştırmaları (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

% HARMAN	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
<u>18 no' lu Reçete</u> 65 ÇBS- 01 15 Ortoklas 10 Kuvars 5 Bentonit + 10 Zirkon Dioksit			
<u>19 no' lu Reçete</u> 75 ÇBS- 01 25 Çinko			
<u>20 no' lu Reçete</u> 65 ÇBS- 01 25 Çinko Oksit 10 Zirkon Dioksit			
<u>21 no' lu Reçete</u> 75 ÇBS- 01 17 Çinko Oksit 8 Mermer			

Tablo 10: Temel Sır Araştırmaları (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

% HARMAN	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
<u>22 no' lu Reçete</u> 80 ÇBS- 01 5 Kuvars 5 Zirkon Dioksit 10 Mermer			
<u>32 no' lu Reçete</u> 65 ÇBS- 01 25 Vollastonit 10 Ortoklas			
<u>33 no' lu Reçete</u> 70 ÇBS- 01 20 Kaolin 10 Vollastonit			
<u>40 no' lu Reçete</u> 80 ÇBS- 01 20 Kaolin + 10 Kalay Dioksit			

Tablo 11: Temel Sır Araştırmaları (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

% HARMAN	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
<u>41 no' lu Reçete</u> 85 ÇBS- 01 15 Rus Kili			
<u>43 no' lu Reçete</u> 42 ÇBS- 01 46 Çinko Oksit 12 Titan Dioksit			
<u>54 no' lu Reçete</u> 47 ÇBS- 01 10 Zirkon Dioksit 13 Potas 11 Çinko Oksit 10 Üleksit 4 Kuvars			
<u>55 no' lu Reçete</u> 92 ÇBS-01 8 Borik Asit			

3.3. 950°C Sıcaklıkta Sır Reçetelerinin Denemeleri

23 No' lu Reçete

% 65 Çbs- 01

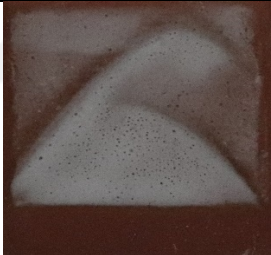
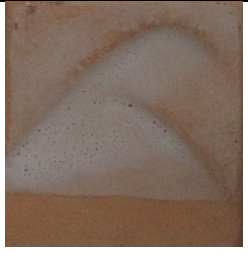
% 5 Kuvars

% 15 Zirkon Dioksit

% 15 Çinko Oksit

100

Tablo 12: 23 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
-			
1 Krom			
3 Demir			

Tablo 13: 23 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
1 Mangan			
3 Demir 1 Mangan			
4 Nikel Karbonat			
2 Demir 0,3Kobalt			
2 Demir 2 Krom			

49 No' lu Reçete

% 60 ÇBS- 01

% 10 Zirkon Dioksit

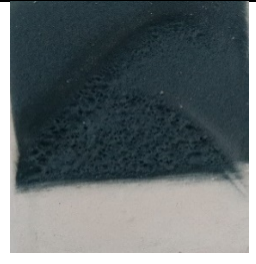
% 10 Talk

% 10 Kaolin

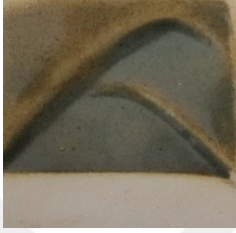
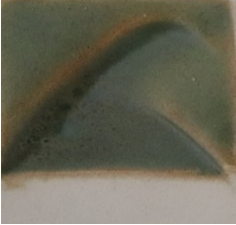
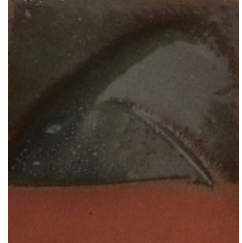
% 10 Kuvars

100 + % 7 Titan Dioksit

Tablo 14: 49 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
-			
0.9 Mangan			
1 Kobalt			

Tablo 15: 49 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
2 Bakır 2 Demir 0, 4 Kobalt			
3 Mangan			
2 Bakır 2 Mangan			
3 Demir 1 Bakır 1 Mangan			
3 Krom 2 Bakır 1Demir			

73 No' lu Reçete

% 70 Çbs- 01

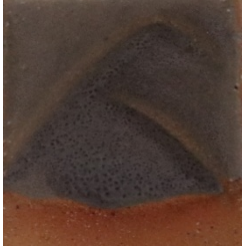
% 30 Zirkon Dioksit

100

Tablo 16: 73 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
-			
3 Demir 0.2 Kobalt			
4 Krom			
12 Demir			

Tablo 17: 73 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
2 Krom 2 Mangan			
0.2 Kobalt			
3 Bakır			
1 Krom			
1 Mangan 0.3 kobalt			

3.4. 1025°C Sıcaklıkta Sır Reçetelerinin Denemeleri

16 No' lu Reçete

% 65 Çbs- 01

% 5 Kaolin

% 10 Kuvars

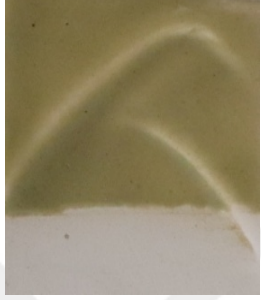
% 20 Zirkon Dioksit

100

Tablo 18: 16 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
0.3 Kobalt 1 Mangan			
1 Bakır 1 Mangan 0.3 Kobalt			
1 Mangan			
2 Demir 1 Mangan 0.3 Kobalt			

Tablo 19: 16 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
5 Nikel Karbonat			
3 Bakır			
2 Krom			
10 Demir			

24 No' lu Reçete

% 75 Çbs- 01

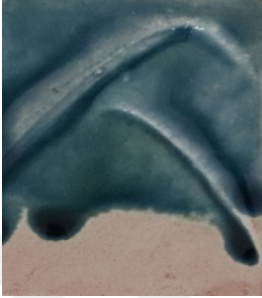
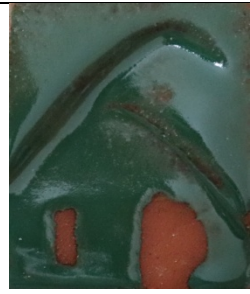
% 25 Mermer

100

Tablo 20: 24 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
-			
3 Demir 2 Mangan			
7 Nikel Karbonat			

Tablo 21: 24 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
2 Bakır 0.6 Kobalt 1 Demir			
0.3 Kobalt			
12 Bakır			
6 Mangan			

44 No' lu Reçete

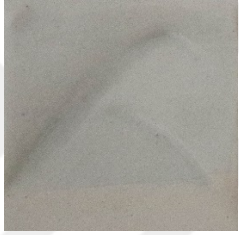
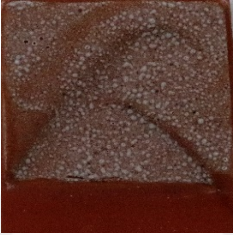
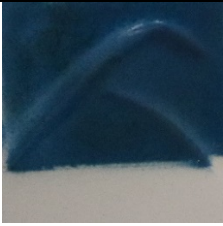
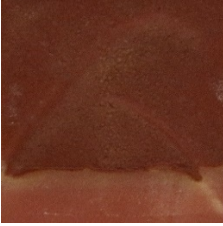
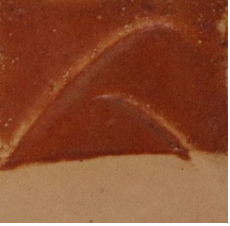
% 55 Çbs-01

% 33 Çinko Oksit

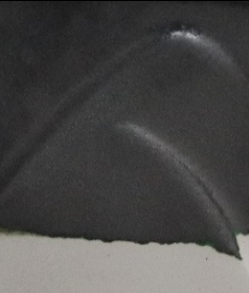
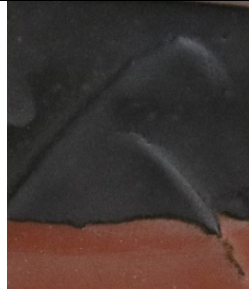
% 12 Talk

100

Tablo 22: 44 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
-			
2 Demir 2 Bakır 1 Mangan			
3 bakır 0.5 kobalt			
4 Demir			

Tablo 23: 44 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	KIRMIZI	ŞAMOT
9 Mangan			
1 Mangan			
26 Bakır			
13 Demir			

3.5. 1100°C Sıcaklıkta Sır Reçetelerinin Denemeleri

42 No' lu Reçete

% 60 Çbs- 01

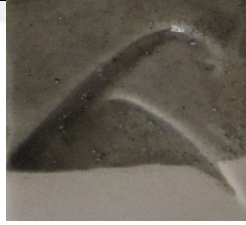
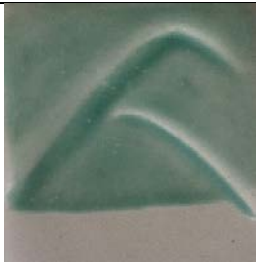
% 25 Kaolin

% 5 Çinko Oksit

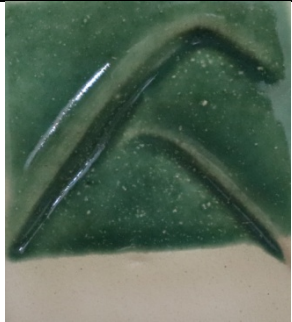
% 10 Zirkon Dioksit

100 + % 12 Talk

Tablo 24: 42 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	OKSİT KATKISI %	BEYAZ
-		1 Demir 1 Mangan 0.3 Kobalt	
1 Demir 6 Nikel Karbonat		1.5 Bakır	
2 Mangan		3 Bakır 7 Nikel Karbonat 1 Demir	

Tablo 25: 42 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	OKSİT KATKISI %	BEYAZ
3 Demir		2 Demir 0.9 Kobalt	
3 Demir 4 Mangan		3 Krom	
10 Nikel		16 Demir	
7 Mangan		4 Bakır	

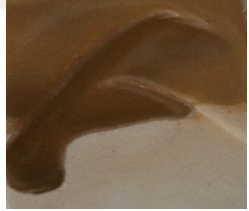
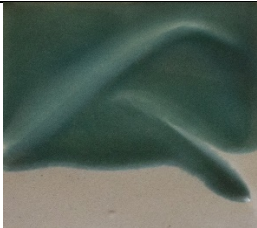
31 No' lu Reçete

% 80 Çbs- 01

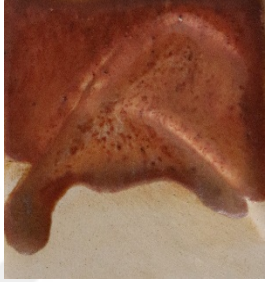
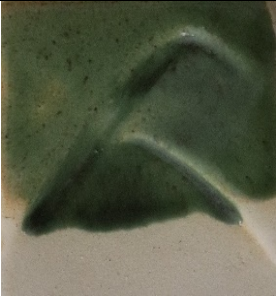
% 20 Ortoklas

100 + % 10 Titan Dioksit

Tablo 26: 31 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI	BEYAZ	OKSİT KATKISI	BEYAZ
%		%	
10 Titan		4 Krom 1 Bakır 0.4 Kobalt	
1 Demir 3 Bakır 1 Mangan		1 Siyah Pigment	
2 Demir 1 Mangan 0.3 Kobalt		1 Demir	
3 Bakır 0.5 Kobalt		3 Krom	

Tablo 27: 31 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	OKSİT KATKISI %	BEYAZ
2 Demir 6 Mangan		6 Demir	
5 Nikel Karbonat		5 Krom 0.3 Kobalt	
6 Bakır 1 Demir		6 Mangan 2 Demir 1 Bakır	
12 Demir		0.5 Kobalt	

44 No' lu Reçete

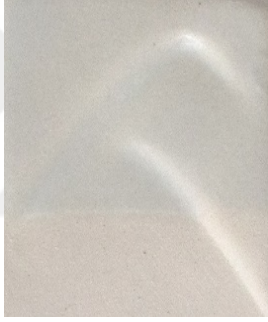
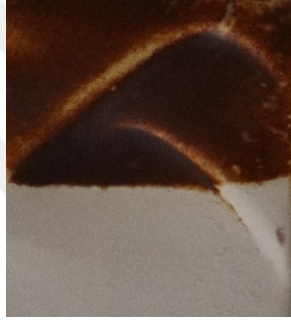
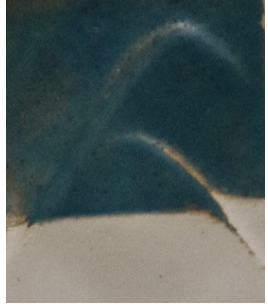
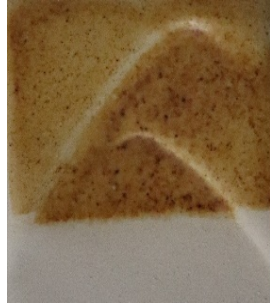
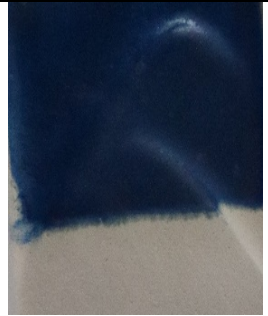
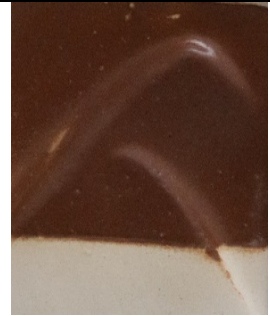
% 55 Çbs- 01

% 33 Çinko Oksit

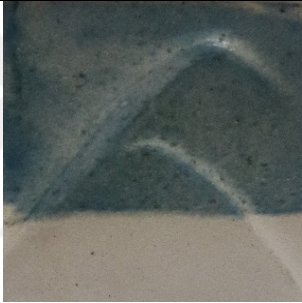
% 12 Talk _____

100

Tablo 28: 44 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	OKSİT KATKISI %	BEYAZ
-		10 Demir	
5 Nikel Karbonat		3 Demir	
3 Bakır 1 Kobalt		2 Demir 7 Krom	

Tablo 29: 44 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	OKSİT KATKISI %	BEYAZ
1 Demir 3 Mangan		1 Demir 1 Kobalt 6 Krom	
1 Bakır 1 Mangan 0.2 Kobalt		1 Krom	
7 Bakır		7 Siyah Pigment	
1 Demir 4 Bakır 3 Krom		1 Kobalt 7 Krom	

57 No' lu Reçete

% 64, 55 Çbs- 01

% 6, 39 Dolomit

% 15, 31 Potasyum Feldspat

% 13, 75 Kuvars

100 + % 14 ZrO₂

Tablo 30: 57 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	OKSİT KATKISI %	BEYAZ
-		25 Demir	
13 Mangan		10 Demir	
6 Nikel Karbonat		6 Bakır 0.3 Kobalt 1 Mangan	

Tablo 31: 57 No' lu Reçete (Fotoğraf: Kadriye Gayin)

OKSİT KATKISI %	BEYAZ	OKSİT KATKISI I %	BEYAZ
4 Krom		2 Demir 7 Krom	
2 Demir 4 Mangan, 0.3 Kobalt		0.3 Kobalt	
6 Bakır 0.3 Kobalt 1 Mangan		2 Demir 7 Krom	
2 Demir 2 Krom 1 Mangan		2 Mangan	

3.6. RENKLİ SIRLAR

Beyaz: 950°C- 1025°C- 1100°C sıcaklıklarda, alkali- borlu frit içerisine zirkon dioksit, çinko oksit, talk gibi katkıları ilave edilerek beyaz renk elde edilmiştir. Ayrıca bu katkılar ile sır hem opaklaştırılmış hem de bazılarında matlık oluşturulmuştur.

Kahverengi: Alkali- borlu sirlarda mangan oksit ile kahverengi renk elde edilmiştir. Mangan okside krom oksit ilave edilmesi ile kahverengi renk oluşmuştur. Mangan oksit ile % 3- %5- % 12 oranlarında demir oksit katkısı farklı tonlarda kahverengi rengin oluşmasını sağlamıştır. Dolomit ve ortoklasın (potasyum feldispat) yer aldığı sirlarda % 25 demir oksit katkısı ile kırmızı kahverengi renk elde edilmiştir.

Çinko oksit ile kahverengimsi – sarıdan koyu kahverengiye kadar değişen renk geçişleri oluşturulmuştur. Nikel karbonat ile tüm sirlarda açık kahverengi renk elde edilmiştir. Demir ve krom oksit katkılı sirlarda ve kalsiyum oksit içerikli sirlarda demir ve mangan oksit katkısı ile kahverengi oluşmuştur.

Ortoklas ve titan dioksit katkılı sirlara az miktarda siyah pigment ilave edilmesi ile kahverengi ve tonları elde edilmiştir.

Taba Renk: Çinko oksit içerikli sirlara demir ve mangan katkısı ile taba renk elde edilmiştir. Talk ve titan dioksit içeren sirlarda az miktarlarda mangan oksidin bulunması ile taba renk ve tonları oluşmuştur.

Sırda dolomit ve ortoklasın varlığı ile demir oksit ilave edilmesi neticesinde benekli taba renk elde edilmiştir.

Mavi: Kobalt bileşikleri, tüm pişirim aralıkları ve çeşitli sır bileşenleri için mavi rengin kaynağını oluşturmuştur. Mavinin tonları, bazların seçimi, kullanılan kobalt bileşiklerinin miktarları ve yanlılıkla veya kasıtlı olarak kullanılabilen bazı diğer elementlerin varlığı ile değiştirilebilir. Kobalt mavileri, mangan oksit içeriğine ek olarak az miktarda nikel oksit bulunur, yüksek oranda çinko içeriği ile mor renkleri ve daha az oranlar da ise mavi ve tonları elde edilmiştir.

1100° C sıcaklıklarda, kobalt oksidin yanı sıra demir oksidin kullanılması ile artistik sır olarak benekli mavi renk ve tonları elde edilmiştir.

Mavi yeşil renk (turkuaz) kurşunsuz sırlarda alümina katkısı olmadan elde edilir.% 5- 10 arasında bakır oksit kullanılır.

Mor: 1025° C sıcaklıklarda, çinko oksit içeren sırlarda az miktarlarda mangan oksit katkısı ile mor renkler oluşmuştur. Alkali- borlu sırlarda zirkon dioksidin bulunması ile de mor renk elde edilmiştir. Mangan oksidin yanı sıra az miktarlarda kobalt oksitte kullanılması ile mor renk belirgin bir görünüm kazanmıştır.

1100 °C sıcaklıklarda gelişen dolomit ve potasyum feldispatın yer aldığı sırlarda demir, mangan, kobalt oksidin birlikte kullanılması ile mor renkler elde edilmiştir.

Sarı: Kalsiyum ve çinko oksit içeriğine sahip sırlarda sarı renk oluşmuştur. Titan dioksit sır içerisinde kullanılan miktarına göre sarı renk ve tonlarını vermiştir.

Çinko oksit içerikli olan sırlarda az miktarlarda demir oksidin kullanılması ile kirli sarı (sarımsı) renkler elde edilmiştir. Nikel karbonatın varlığı ile de yer yer sarı ve yeşil renkler oluşmuştur. Çinko oksitli sırlarda demir oksidin ve nikel karbonatın birlikte kullanılması ile de sarı renk elde edilmiştir. Bol miktarda zirkon dioksit bulunan sırlarda krom oksidin bulunması ile sarı renk ve tonları görülmüştür.

Turuncu: Demir ve mangan oksidin varlığı ile alkali- borlu frit ile yüksek oranda çinko içeren sır kompozisyonunda kahverengi- turuncu renk elde edilmiştir. Çinko oksit ve talk içerikli sırlarda orta ve yüksek miktarlar da kullanılan demir oksit katkısı ile turuncu renk daha belirgin hale gelmiştir.

Kırmızı: Alkali- borlu ve zirkon dioksit katkılı sırlarda % 12 oranında demir oksit kullanılması ile kırmızı renk ve tonları elde edilmiştir.

Çinko oksit ve zirkon dioksit içeren sırlarda az miktarlarda krom oksit ve demir oksit kullanılması sonucunda kızıl kırmızı renk elde edilmiştir. Nispeten yüksek oranda

kalsiyum oksit ve düşük miktarda alüminyum oksit renkte lekelere, kalsiyum oksit oranının yüksek olması sırda beyazlanmalara ya da kirlenmelere neden olmuştur. Sırda kalsiyum oksit miktarı arttıkça renk daha koyu kırmızıya dönüşmüştür. Silisyum oranı arttıkça sırlarda mor ya da kan kırmızısı renklerin oluştuğu görülmüştür.

Kaolinin katkı oranlarına göre renk pembeden yeşile kadar değişmektedir. Az miktarda mangan ilavesi ile pembe ve tonları elde edilmiştir. 1100° C sıcaklıklarda, sır içeriğinde kaolin, çinko, zirkon içerikli sırlarda mangan katkısı ile pembe renk oluşmuştur.

Yeşil: Alkali sırlarda bakır oksit kullanımı ile yeşilimsi mavi ya da turkuaz renk elde edilmiştir. Krom oksit, güçlü bir renk verici oksittir ve iyi bir çözücüdür. Bu çözücü özelliğinden dolayı örtücü sırlar oluşurken bakır oksit katkısı ile transparan sırlar elde edilmiştir. Çinko oksit içerikli sırlarda yüksek miktarlarda kobalt ve krom oksidin varlığı sıra petrol yeşili rengini vermiştir. Düşük derecelerde az miktarlarda kullanılan mangan, demir ve bakır oksitlerin birlikte kullanılması ile yeşil renk daha belirgin bir hal almıştır.

Talk ve titan dioksit içerikli sırlarda aynı oranlarda mangan ve bakır oksidin varlığı ile de güzel görünümlü yeşil renk elde edilmiştir. Bakır ve demir oksidin yanı sıra kobalt oksidin ilave edilmesi ile de yeşil renkler oluşmuştur.

Alkali- borlu sırlarda zirkon dioksidin yer alması ve renklendirici olarak az miktarlarda krom oksit katkısı ile sağlam ve güçlü yeşil renk elde edilmiştir. Kaolin ve kuvars katkılı sırlarda % 3- 9 bakır oksidin yer alması ile turkuazdan yeşile kadar renk skalası oluşturmuştur.

1025° C sıcaklıklarda bol miktarda kalsiyum oksit bulunan sırlarda yüksek oranda nikel karbonat ilavesi ile yeşil renkler elde edilmiştir.



Fotoğraf 1 (Kadriye Gayin): Serbest Şekillendirme, Beyaz Çamur, 26x 15.5x 3 cm, 2019 (950° C 73 no' lu Reçete)



Fotoğraf 2 (Kadriye Gayin): Serbest Şekillendirme, Beyaz Çamur, 27x 11.2x 3 cm, 2019 (950° C 73 no' lu Reçete)



Fotoğraf 3 (Kadriye Gayin): Serbest Şekillendirme, Beyaz Çamur, 30x 19.7x 3.7 cm, 2019 (950° C 23 no' lu Reçete)



Fotoğraf 4 (Kadriye Gayin): Serbest Şekillendirme, Beyaz Çamur, 28.7x 18.3x 3.5 cm, 2019 (950° C- 100 Çbs- 01)

SONUÇ

ÇBS- 01 kodlu alkali- borlu frite çinko oksit, potasyum ve sodyum feldispat, zirkon dioksit, talk, mermer gibi birçok hammadde ilave edilerek ya da edilmeden farklı yüzey özelliklerine sahip sırlar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre;

950°C sıcaklıkta, % 100 olarak hazırlanan ÇBS- 01 kodlu alkali- borlu frit transparandır ve akıcı değildir. Ancak krakle oluşumu gözlenmiştir ve renk veren oksitlerin katkı oranlarına göre sırlarda akışkanlık özelliğinde artış görülmüştür.

Genellikle titan ve zirkon dioksit, kalsiyum ve çinko oksit, dolomit, kuvars, talk gibi katkıların kullanılması sırnın opaklaşmasına ve beyazlaşmasına neden olmuştur. Buna bağlı olarak bazı sırlarda; hammaddelerin katkı oranlarına göre akıcılık azdır ya da hiç akışkanlık kazanmamıştır. Sırda krakle oluşumu görülmemiştir ve sır matlaşmıştır. Rutil, rus kili ve borik oksit katkısı ile sır daha akıcı özellik göstermiştir.

950°C sıcaklıklarda:

23 no' lu reçete; demir, mangan, nikel karbonat katkı oranlarına göre örtücü ve akıcı özellik göstermiştir. Bu reçetede genel olarak kahverengi renk elde edilmiştir ve yeşil, mavi renklerde oluşmuştur. Sır hatası olarak bilinen çatlama olayı gözlenmemiştir.

49 no' lu reçete; renk veren oksitlerin ilave edilen miktarına göre genel olarak yeşil renk oluşmuştur. Kahverengi ve mavi renklerde görülmüştür. Titan ve zirkon dioksit içeriği sıra opak özellik kazandırmış ve akışkanlık göstermemiştir.

73 no' lu reçetede; mavi, turkuaz, yeşil ve mora kadar geniş bir renk skalası elde edilmiştir. Örtücüdür ve akışkan değildir.

1025° C sıcaklıklarda:

16 no' lu reçetede; pembeden mora, turkuazdan yeşile, sarıdan kahverengiye kadar değişen renkler oluşturulmuştur. Sır parlaktır, zirkon dioksit ile sırda opaklık sağlanmış ve akışkanlık görülmemiştir.

24 no' lu reçetede; kırmızı bünyede bor tülü oluşumu görülürken beyaz ve şamotlu bünyede böyle bir durum gözlenmemiştir. Demir ve mangan oksidin birlikte kullanımı ile kahverengi elde edilmiştir. Nikel karbonat katkısı ile mat sarımsı yeşil renk oluşmuştur. Bakır, kobalt ve demir oksit birlikte kullanılarak mavi renk elde edilmiştir. Az oranda mangan oksit ilavesi ile pembe renk oluşturulmuştur. Renk verici oksitlerin bazıları sıra opaklık kazandırmış bazıları da sıra transparan bir görünüm vermiştir. Bazı sırların akışkan olduğu gözlenmiştir.

44 no' lu reçetede; yeşil, mavi, turuncu, kahverengi ve siyah renkler elde edilmiştir. Çinko oksit katkısı ile matlık ve opaklık sağlanmış ve akışkanlık gözlenmemiştir.

1100° C sıcaklıklarda:

31 no' lu reçetede; sarıdan kahverengiye, turkuaz maviye kadar renk yelpazesi oluşmuştur. Titan katkısı ile sıra örtücülük kazandırmıştır. Çok parlak değildir ve sırlarda akışkanlık görülmemiştir.

42 no' lu reçetede; griden koyu maviye, sarıdan turuncuya kadar değişen renkler elde edilmiştir. Sır opaktır ve akışkan değildir.

44 no' lu reçetede; sarıdan kahverengiye, maviden petrol yeşiline kadar değişen renkler görülmüştür. Sır içeriğinde çinko oksit ve talk bulunduğundan sırlar opaktır ve akışkan değildir. 1025° C' deki sonuçlarda herhangi bir farklılık gözlenmemiştir.

57 no' lu reçetede; dolomit ve potasyum feldispat içeriği ile sır opaktır ve akıcı değildir. Mor, mavi ve açık kahverengiden koyu kahverengiye kadar değişen parlak sırlar elde edilmiştir.

Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde seramik hammadde üreticileri tarafından üretilen uygun maliyetli fritlerden yola çıkılarak birçok renkte ve özellikte sırlar oluşturulabileceği görülmüştür. Ülkemizde birden fazla seramik hammadde üreten firma bulunmaktadır. Hammaddelerin pahalı olmasından dolayı bu firmaların ürettiği

transparan ya da opak sırlar ile farklı yüzey özelliklerine sahip bir çok sır elde edilebilir. Günümüzde firmalar ile kolay erişim sağlanabildiğinden minimum maliyet mal ederek kendi sırimızı üretebilir ve geniş bir sır reçete yelpazesi elde edebiliriz.



KAYNAKÇA

- Kitaplar

ARCASOY, Ateş (1983). Seramik Teknolojisi, İstanbul: Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Yayınları No: 2.

BEHRENS, Richard (1976). *Ceramic Glazemaking: Experimental Formulation and Glaze Recipes*, U.S. A: Professional Publications (Publishers of ceramic montly).

BLOOMFIELD, Linda (2012). *Colour in Glazes*, London: An İmprint Bloomsbury Publishing Ple.

BURLESON, Mark (2001). *The Ceramic Glaze Handbook: Materials, Techniques, Formulas*, NewYork: A Division of Sterling Publishing Co. Inc.

CHAPPELL, James (1991). *The Potter' s Complete Book of Clay and Glazes*, NewYork: Watson- Gupill Publications.

COOPER, Emmanuel (2004). *Seramik Sır Reçeteleri*, çev. Zeliha Mete, İzmir: Karakalem Kitabevi Yayınları.

DALY, Greg (1995). *Glazes and Glazing Techniques: A Glaze Journey*, Australia: Kangaroo Press.

EPPLER, Richard A.ve EPPLER Douglas R. (2000). *Glazes and Glass Coatings*, Hong Kong: The American Ceramic Society.

JONES, Bill (2013). *Cone 5- 6 Glazes: Materials and Recipes*, Ohio: The American Ceramic Society.

MEMMOTT, Harry (1986). *An Artist' s Guide To The Use Of Ceramic Oxides With Examples Of Their Use İn Glaze*, Australia: Deakin University Press.

PARMELEE, Cullen W. (1973). *Ceramic Glazes*, U. S. A.: Cahnern Books Division of Cahnern Publishing Company, Inc.

PEKKAN, K.- KARASU, B. ve ÖNAL, H.Ş. (2007). *Zirkonsuz Opak Firit Ve Firit Bazlı Hızlı Tek Pişirim Duvar Karosu Sırı Üretimi ve Karakterizasyonu*, IV. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri SERES 2007 Bildirileri Kitabı, 808- 814.

RHODES, Daniel (1973). *Clay and Glazes For The Potter (Revised Edition)*, Pennsylvania: Chilton Book Company.

SACMİ I (2002). *Applied Ceramic Technology*, Part 2, Italy: Imola

SÜMER, Güner (2002). *Seramik Sırları*, Eskişehir: Ak Ofset- Matbaacılar Sitesi.

SÜMER, Güner (2005). *Seramik Hammaddeleri*, Eskişehir.

TAÇYILDIZ, Ensar (2018). *Seramik Sırının Sırı*, İstanbul: Hayalperest Yayınevi.

TAYLOR, J. R. and BULL, A. C. (1986). *Ceramics Glaze Technology*, Oxford: Pergamon Press.

TURNER, Anderson (2004). *Glazes, Materials, Recipes and Techniques: A Collection of Articles from Ceramic Montly*, U.S. A: The American Ceramic Society.

SHAW, Kenneth (1971). *Ceramic Glazes*, Applied Science, London: Elsevier Publications.

SİNGER, Felix ve GERMAN, W. L. (1973). *Ceramic Glazes*, London: Borax Consolidated Limited.

- Makaleler

LEŚNIAK, Magdalena- GAJEK, Marcin- PARTYKA, Janusz- SİTARZ, Maciej (2017). *Structure and Thermal Properties Of The Fritted Glazes In SiO₂- Al₂O₃- CaO- MgO- Na₂O- K₂O- ZnO System*, J. Therm. Calorim, 21 February 2017, 130: 165- 176, doi: 10. 1007, Hungary.

PEKKAN, K. ve KARASU, B. (2009). *Production of Opaque Frits With Low ZrO_2 and ZnO Contents and Their Industrial Uses For Fast Ringle Wall Tile Glazes*, J. Mater. Sci, 6 March 2009, 44:2533- 2540, doi: 10. 1007.

- **Basılmamış Kaynaklar (Tezler)**

ÇELEBİ, Tevfik Burak (2008). *Geleneksel Türk Seramiğinde Sırça Kullanımının Araştırılması, Düşük Dereceli Sırça Denemeleri ve Örnek Üretimleri*, Yüksek Lisans Tezi, dan. Atilla C. Kılıç, Dokuz Eylül Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Türk El Sanatları Ana Sanat Dalı, İzmir.

ÇETİN, Suna (2005). *Bazalt Tüfü Kullanılarak Yapılan Firitlerin Endüstriyel ve Sanatsal Sırlarda Kullanımı, Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, dan. Yrd. Doç. Dr. Necdet Sakarya, Çukurova Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Seramik Anasanat Dalı, Adana.

GÖNÜL, Arzu (2005). *ZrO_2 - CaO - MgO - SiO_2 (ZrCMS) Firit Esashi, Yüksek Aşınma Dayanımlı Yer Karosu Sırlarının Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, dan. Doç. Dr. Bekir Karasu, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

KARACA, Hakan (2014). *Kalsiyum ve Magnezyum Oksit Bileşimli Bir Frit Kompozisyonu Geliştirmek ve Kristalizasyon Davranışını İncelemek*, Yüksek Lisans Tezi, dan: Prof. Dr. Ali Aydın Göktaş, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.

PEKKAN, Keriman (2009). *Zirkonsuz Opak Firit Üretimi Ve Hızlı Pişirim Duvar Karosu Sırlarının Geliştirilmesi*, dan. Prof. Dr. Bekir Karasu, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

TUSUN, Erdal (2011). *Pomzanın Sır Bünyesinde ($1200^{\circ}C$) Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, dan. Doç. Dr. Münevver Çakı, Afyon Kocatepe Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Seramik Ana Sanat Dalı, Afyonkarahisar.

- **İnternet Kaynakları**

<https://eksisozluk.com/fraksiyon--45866> - 24.06.2019- 12: 50

TDK: BİLİM VE SANAT TERİMLERİ SÖZLÜĞÜ, Kimya Terimleri Sözlüğü
(II) – 2007 24. 06. 2919- 13: 00

<http://www.kangurumuhendislik.com.tr/hakkimizda/20-konveyor-nedir-ne-icin-kullanilir.html> 25.06. 2019- 23: 32

<http://sozluk.gov.tr/> 25.06.2019- 23: 40

<https://www.nkfu.com/cam-elyafi-nedir-ozellikleri-nelerdir/> -30.06.2019-
16:28



ÖZGEÇMİŞ

KADRIYE GAYİN

(Araştırma Görevlisi)

Doğum Yeri ve Yılı: Bozüyük/BİLECİK- 25.05.10987

Email

,

kadriyegayin@gmail.com

Eğitim:

Yüksek Lisans: Dokuz Eylül Üniversitesi/ Seramik ve Cam Tasarımı

Lisans: Antalya Akdeniz Üniversitesi/ Seramik- 2012

Meslek Yüksekokul: İstanbul Yıldız Teknik Üniversitesi Yıldız Meslek Yüksekokul/ Seramik- 2007

Lise: Bozüyük Anadolu Seramik Meslek Lisesi- 2005

Görevler:

Dokuz Eylül Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik ve Cam Tasarımı Bölümü- 2017

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Bölümü/ 2015- 2017

Staj:

Akdeniz Üniversitesi GSF Seramik Bölümü: Serigrafi - 2011

İstanbul Eczacıbaşı Esan: Laboratuvar- Hammadde Analizi- 2011

Bilecik/ Pazaryeri Toprak Sanat: Üretim- Oryantasyon- 2009

Bilecik Porland Porselen: Üretim - Yarı Yaş Şekillendirme, Döküm Yöntemi ile Şekillendirme, Dekor- 2006

Bilecik/ Bozüyük Eczacıbaşı Karo Seramik: Sırlama- Dekor 2004- 2005.

Ödüller:

2017 Ekim- “Şahinler Makine Özel Ödülü”- Seramik Sanatı Eğitimi ve Değişimi Derneği.

Uluslararası Sergiler:

2018 Aralık- Kuzey Kıbrıs Seramikçiler Derneği, IX. Sanat Etkinliği “Mediterra” Sergisi/ Kıbrıs.

2018 Haziran- “29. Uluslararası Bandırma Kuş Cenneti Kültür ve Turizm Festivali”- Karma Sergi/ Bandırma- Balıkesir

2018 Mart- “6. Uluslararası Katılımlı Genç Seramikçiler Karo Yarışması”- Uşak Üniversitesi Güzel sanatlar Fakültesi- Yarışmalı Sergi/ Uşak.

2018 Şubat- “Wall of Ceramic Tiles- The World in Vilnius 2017”- Yarışmalı Sergi/ Litvanya

2018 Şubat- “International Traditional Macsabal (bowl) Competition”- Yarışmalı Sergi/ Ankara.

2012 Mart- “3. Uluslararası Katılımlı Genç Seramikçiler Karo Yarışması” Uşak Üniversitesi Güzel sanatlar Fakültesi (Yarışmalı Sergi).

2011 Kasım- “Portakal Çiçeği Uluslararası Plastik Sanatlar Kolonisi Anı Heykelciliği”- Yarışmalı Sergi/ Ankara.

Ulusal Sergiler:

2018 Mart- “Karma Seramik ve Cam Sergisi”, OMÜ Güzel Sanatlar Fakültesi Sanat Galerisi- OMÜ Güzel Sanatlar Kampüsü/ Samsun

2018 Aralık- Mimas Sanatevi ve Atölye- Disiplinler Arası Karma Sergi- İzmir.

2016 Nisan- Öğretim Elemanları Sergisi- Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi- Van

2010 Nisan- Fakültesi “ 10 Yılı Kapsayan Mezun Öğrenciler Karma Sergisi” Akdeniz Üniversitesi Güzel Sanatlar- Antalya.

2010 Aralık- “Temel Sanat Eğitimi Sergisi” Akdeniz Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi- Antalya.

Görev Aldığı Etkinlikler:

2018 Aralık - “Çağdaş Seramik Sanatçıları Sergisi”- Düzenleme- İzmir.

2018 Haziran- “Yaşayan Şehirler- Şehir Ödülleri Türkiye 2018”- İzmir.

2018 Nisan- “Geleneksel Çömlekçiler ve Seramikçiler Çalıştayı”- Menemen/ İzmir.

2017 Ekim- “4. Seramik Sanatı Eğitimi ve Değişimi Konferansı”- Düzenleme- İzmir.

2017 Ekim- “Seramik Biblo Yarışması”- Düzenleme- İzmir.

2017 Ekim- “Adı Mavi” Seramik Sergisi- Düzenleme- İzmir.

2017 Nisan- “Menemen Çömlekçiliği Formlarına Ar-Ge Sır Araştırması”- İzmir.

2010 Nisan- 10. Yıl Etkinlikleri Kapsamında “Mask Tasarımı”- Akdeniz Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi- Antalya.

2011 Kasım- “Elizabeth LE RETIF- Seramik Çalıştayı”- Akdeniz Üniversitesi
Güzel Sanatlar Fakültesi- Antalya.

