

**DİJİTAL BASKILI YER KAROLARI İÇİN TRANSPARAN SİR
GELİŞTİRİLMESİ**

Farasat MAMMADOV

Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bilim Dalı

Danışman: Prof. Alpagut KARA

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Eylül 2022

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Farasat MAMMADOV'un DİJİTAL BASKILI YER KAROLARI İÇİN TRANSPARAN SIR GELİŞTİRİLMESİ başlıklı çalışması 05/09/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvan Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye	: Prof. Dr. Alpagut KARA	
Üye	: Prof. Dr. Ali İSSİ	
Üye	: Doç. Dr. Erhan AYAS	

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

05/09/2022

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans ęrencisi Farasat MAMMADOV, DİJİTAL BASKILI YER KAROLARI İÇİN TRANSPARAN SIR GELİşTİRİLMESİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Daniřmanı

Prof. Alpagut KARA

ÖZET

DİJİTAL BASKILI YER KAROLARI İÇİN TRANSPARAN SIR GELİŞTİRİLMESİ

Farasat MAMMADOV

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eylül 2022

Danışman: Prof. Alpagut KARA

Karolara yapılan dijital baskı teknolojisinin gelişmesi ile son yıllarda özellikle doğal taş desenli, sırlı yer ve karo üretimi tüm dünyada hızla artmaktadır. Bu artış ile birlikte karoların daha güzel ve ilgi çekici olması amacıyla seramik karo bünyesi yüzeyine derinlik sağlayan ve polisaj sonrası karo yüzeyinde camsı tabaka oluşturarak parlak görünüm kazandıran sır kullanımı da artış göstermektedir. ‘Lappato’ işlemi sonrasında sır yüzeyine kimyasal koruyucu bir tabaka uygulanarak sıran lekelenme direnci artırılmıştır. Lappato tekniğinin uygulanmaya başlaması bu teknik ile uyumlu sır ihtiyacı yaratmıştır. Bu çalışma kapsamında hızlı pişirim koşullarına ve ‘Lappato’ tekniğine uyumlu, dijital baskı ile üretilen yer karosu sırlarının geliştirip, fabrika koşullarında elde edilebilirliğinin araştırılması yapılmıştır. Farklı kompozisyonlardaki seramik sırlar, fabrika seri üretim şartlarında üretilen dijital baskılı karo bünyelere uygulanarak yüksek aşınma direncine sahip, şeffaf ve parlak görünümlü, endüstriyel şartlarda kullanılabilecek sırların üretilmesi amaçlanmıştır. İstenilen görünüm ve özelliklere sahip sır reçetesi geliştirilene kadar sır kompozisyonları geliştirilmiştir. Elde edilen ürünlere ait teknolojik, ısı, mikroyapısal, mekanik, faz analizleri akredite standartlara sahip ‘Seramik Araştırma Merkezi’ ve Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği laboratuvarlarında yapılmıştır. Elde edilen sırlı yer karoların transparan özellikleri, lekelenme dirençleri ve kimyasal dayanımları belirlenerek standart (STD) ticari sır uygulanmış numuneler ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir seri üretim için uygun bulunmuştur.

Anahtar Sözcükler: Yer Karosu, Transparan Sır, Lappato, Dijital Dekorasyon

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A TRANSPARENT GLAZE FORMULATION FOR DIGITALLY PRINTED FLOOR TILES

Farasat MAMMADOV

Department of Material Science and Engineering

Program in Material Science and Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, September 2022

Supervisor: Prof. Dr. Alpogut KARA

With the development of digital printing technology on tiles, especially natural stone patterned, glazed floor and tile production has been increasing rapidly all over the world in recent years. With this increase, the use of glaze, which provides depth to the surface of the ceramic tile body and creates a glossy appearance by creating a glassy layer on the surface of the tile after polishing, also increases in order to make the tiles more beautiful and interesting. After the 'lappato' process, a chemical protective layer is applied to the glaze surface to increase the staining resistance of the glaze. The application of the Lappato technique created a need for glaze compatible with this technique. In this study, it was investigated that the glazes of floor tiles produced by digital printing, which are compatible with fast firing conditions and the 'Lappato' technique, can be developed and obtained in factory conditions. It is aimed to produce glazes with high abrasion resistance, transparent and bright appearance, which can be used in industrial conditions, by applying ceramic glazes in different compositions to digitally printed tile bodies produced under factory mass production conditions. Glaze compositions were developed until the glaze recipe with the desired appearance and properties was developed. Technological, thermal, microstructural, mechanical, phase analyzes of the obtained products were carried out in the 'Ceramics Research Center' and Eskişehir Technical University Materials Science and Engineering laboratories, which have accredited standards. The transparent properties, staining resistance and chemical resistance of the glazed floor tiles were determined and the standard (STD) were evaluated comparatively with samples with trade secret applied and found suitable for mass production.

Keywords: Floor Tiles, Transparent Glaze, Lappato, Digital Decoration.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında bilgi ve tecrübesiyle bana sürekli yardımcı olan ve yol gösteren, danışmanım olmasından dolayı şanslı hissettiğim kıymetli hocam Prof. Dr. Alpagut KARA' ya

Bana gerekli bütün teknik imkanları sağladıkları için tüm Termal Seramik Tic. A.Ş. yönetim ve çalışan ekibine

Son olarak tüm eğitim ve öğretim hayatım boyunca bana sonsuz güven ve destek verip bu günlere gelmemi sağlayan çok değerli aileme teşekkürü borç bilirim.

Farasat MAMMADOV

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programıyla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Farasat MAMMADOV

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
DANIŞMAN ONAYI	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
GÖRSELLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Yer Karosu Üretimi	2
1.1.1. Teknik özellikler	3
1.1.2. Karo hammaddeleri	4
1.1.3. Üretim teknolojisi	5
1.1.3.1. Öğütme	7
1.1.3.2. Harmanlama	7
1.1.3.3. Püskürtmeli kurutucu	7
1.1.3.4. Presleme	8
1.1.3.5. Kurutma	8
1.1.3.6. Engop uygulama.....	9
1.1.3.7. Dijital baskı ile dekorlama.....	9
1.1.3.8. Sırlama	10
1.1.3.9. Hızlı pişirim.....	10
1.1.3.10. ‘Parlatma’ ve ‘Lappato’	11

1.2. Firit ve Firit Üretimi	12
1.3. Sır	14
1.4. Cam ve Cam Oluşum Mekanizmaları	14
2. BÖLÜM İKİ- DENEYSEL ÇALIŞMALAR	17
2.1. Üretim İçin Gerekli Firitin Seçimi ve Üretimi	17
2.2. Yer Karosu İçin Sır Reçetelerinin Geliştirilmesi	19
2.3. Karakterizasyon	23
2.3.1. X-Işınları Saçınımı (XRD) ile kalitatif analiz	24
2.3.2. Isı mikroskobu analizi	24
2.3.3. Isıl genleşme analizi	24
2.4. Teknolojik Testler	24
2.4.1. Mohs sertlik deneyi	24
2.4.2. Isıl şok direnci	25
2.4.3. Lekelenme direnci	26
2.4.4. Kimyasallara dayanım testi	26
2.4.5. Aşınma analizi	26
2.4.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	27
3. BÖLÜM ÜÇ – SONUÇLAR VE TARTIŞMA	28
4. BÖLÜM DÖRT – GENEL SONUÇ VE ÖNERİLER	39
KAYNAKÇA	41
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLER DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1. 2020 yılı için dünya karo üretim miktarı tablosu.....	3
Tablo 1.2. ISO 13006'ya göre karoların sınıflandırılması.....	4
Tablo 1.3. Ergimiş kütlelerin ana bileşenleri.....	15
Tablo 2.1. T2 Seger oranı.....	18
Tablo 2.2. T2 Firit kompozisyonu.....	18
Tablo 2.3. Yapılan reçetelerin % bileşenleri (1-14).....	20
Tablo 2.4. Yapılan reçetelerin % bileşenleri (14-25).....	20
Tablo 2.5. D1 ve D5 Seger formülasyonları.....	21
Tablo 2.6. D6 ve D9 Seger formülasyonları.....	22
Tablo 2.7. D15 ve D18 Seger formülasyonları.....	22
Tablo 3.1. C1 ve G2 ısı mikroskobu sonuç karşılaştırması.....	28
Tablo 3.2. G2 ve T2 XRF analiz sonucu.....	30
Tablo 3.3. Numunelere uygulanan testlerin sonuçları	33

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Hızlı pişirim döngüleri için muhtemel karo kompozisyonu ($\pm\%2$).....	5
Şekil 1.2. Üretici firmada karo üretim şeması	6
Şekil 1.3. Pres baskı zamanı granüllerin şekil değişiminin şematik gösterimi.....	8
Şekil 1.4. Karo için hızlı pişirim programı	11
Şekil 1.5. Firit üretim şeması.....	13
Şekil 1.6. Silika yapısı	15
Şekil 2.1. Mohs sertlik skalası	25
Şekil 3.1. G2 ısı mikroskobu sonuçları	29
Şekil 3.2. D5 ısı mikroskobu sonucu.....	31
Şekil 3.3. D5 ve Standart sırlı ısı mikroskobu kıyaslamalı sonuçlar	32
Şekil 3.4. D5 reçetesine ait temsili XRD analizi	32
Şekil 3.5. Standart sırlı karonun sırlı kesitinden elde edilmiş SEM (geri saçınımlı elektron görüntüsü 1	34
Şekil 3.6. D5 sırlı karonun sırlı kesitinden elde edilmiş SEM (geri saçınımlı elektron görüntüsü 1	34
Şekil 3.7. Standart sırlı karonun sırlı kesitinden elde edilmiş SEM (geri saçınımlı elektron görüntüsü 2	35
Şekil 3.8. D5 sırlı karonun sırlı kesitinden elde edilmiş SEM (geri saçınımlı elektron görüntüsü 2	35
Şekil 3.9. Standart sırlı karonun sırlı yüzeyinden elde edilmiş SEM (geri saçınımlı elektron) görüntüsü 1	36
Şekil 3.10. D5 sırlı karonun sırlı yüzeyden elde edilmiş SEM (geri saçınımlı elektron) görüntüsü 1	36
Şekil 3.11. Standart sırlı karonun sırlı yüzeyinden elde edilmiş SEM (geri saçınımlı elektron) görüntüsü 2	37
Şekil 3.12. D5 sırlı karonun sırlı yüzeyden elde edilmiş SEM (geri saçınımlı elektron) görüntüsü 2	37

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 1.1. Dijital baskı çıkışı.....	9
Görsel 1.2. Aşındırıcı	12
Görsel 2.1. Karo Üzerine Kaplama	20



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Santigrat derece
mm	: Milimetre
cm	Santimetre
gr	: Gram
µm	: Mikrometre
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X Işınları Saçılımı



1. GİRİŞ

Seramik malzemeler çok eski zamanlardan beri insan ihtiyaçlarını karşılaması ve yaşamını kolaylaştırması için gerekli eşyaların üretiminde kullanılmıştır. Seramiklerin en büyük tercih sebepleri; mekanik sertliğinin ve kimyasal dayanımının yüksek olmasının yanı sıra üretim yöntemlerin kolay olmasıdır [1].

Seramiklerin gösterdiği karakteristik özellikler, malzemeyi oluşturan atomlar arası kimyasal bağlara ve yapının kristal faz içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Tokluk ve süneklilik değerleri çok düşük olan seramikler bu nedenle sert ve kırılmandır. Isı ve elektrik iletkenliklerinin ise çok düşük olmasının sebebi; yapılarının kovalent bağda olmamasıdır. Atomlar arası bağ kuvvetlerinin ise çok yüksek olması bu malzemelere yüksek kimyasal, fiziksel kararlılık ve aynı zamanda yüksek ergime direnci verir [2, http-1].

Karolara uygulanan dijital baskı teknolojisinin gelişmesi ile son yıllarda özellikle doğal taş desenli, sırlı karo üretimi tüm dünyada hızla artmaktadır. Bu artış ile birlikte karoların daha güzel ve ilgi çekici olması amacıyla porselen bünye yüzeyine derinlik sağlayan ve polisaj sonrası karo yüzeyinde camsı tabaka oluşturarak parlak görünüm kazandıran sır kullanımı da artış göstermektedir.

Yer karosu üretiminde bünyede temel olarak kil (%30-40), alkali feldspatlar (%40-50) ve kuvars (%10-15) kullanılarak üretilmelidir. Feldspat içeriğinin yüksek olması düşük su emme değeri ($<0,5$), yüksek aşınma ve çizilme direncine sebebiyet verir. Bu özelliklerinden dolayı sırlı porselenlerin dış mekanlarda kullanımı giderek arttığı için, üretim miktarı artmaktadır [3].

Sırlar seramik bünye üzerine uygulandıktan sonra ergitilerek mekanik, kimyasal dayanım ve estetiklik kazandırmak için bünyeye uygulanan oksit karışımlarıdır. Hammaddelerin belirli oranlarda karıştırılarak öğütülüp, malzeme üzerine uygulandıktan sonra pişirilmesi ile elde edilir [4].

‘Lappato’ uygulanmış yer karoları pazarda oldukça sık karşılaşılan ürünler arasında yer almaktadır. Bu tür ürünler kısa vadede estetik açıdan istenilen talebi karşılasa da yüzeydeki kimyasalların özelliğini kaybetmesi ve yüzeyden uzaklaşması ile uzun vadede lekelere ve kimyasallara karşı zayıf dayanımlarından dolayı teknik açıdan dezavantajlı bir durum sergilemektedir.[5].

Temelde parlatma işlemi fırından çıkan karoların parlatma hattında yüzeyinden mekanik aşındırma yaparak parlatılması işlemidir. ‘Lappato’ işlemi ise yüzeyin daha ince

aşındırıcılar ile aşındırılarak parlatılması işlemidir. Bu işlemlerin arasındaki önemli farklar; aşındırıcı boyutlarının farklı olması, 'Lappato' işleminde aşındırma işleminin 3, parlatma işleminde ise 2 aşamada olması ve 'Lappato' işleminin son aşamasında ürün yüzeyine kimyasal uygulanmasıdır. Parlatma işlemi karo yüzeyine uygulandığında ürünlerdeki kapalı porları (gözenekleri) açık hale getirerek yüzeyin dış etkilere daha hassas bir yapıya sahip olmasına neden olmaktadır. [6].

Koruyucu tabakanın karolara uygulanması karonun estetik görünümünü etkilemekle birlikte yüzey mikroyapısı ve pürüzlülük parametrelerinin değişikliğe uğradığı tespit edilmiştir. Bu değişiklikler kaymaya karşı direnç ve lekelenmeye dayanıklılık gibi teknik özellikleri negatif yönde etkilememekle birlikte kimyasal dayanımı da artırdığı araştırmalar ile tespit edilmiştir [7].

1.1Yer Karosu Üretimi

Karolar ilk üretim yıllarında sırsız veya parlatılmış halde üretilmekteydi. Son 30 yılda karo sektöründe hem üretim hem yüzey özelliklerinin zenginleştirilmesi hem de mekanik özelliklerin iyileştirilmesi açısından kritik değişiklikler olmuştur. Son 20 yılda bu sırsız veya parlatılmış ürünlerin yerini yüzey çeşitliliği daha fazla olan dijital baskılı sırlı karolar almaktadır [8].

Porselenlerde dekorasyon tekniklerinin gelişmesi ve dekor çeşitlerinin artmasının yanı sıra üretim teknolojisinin de gelişmesi bu süreci oldukça hızlandırmaktadır. Geçmişte karolar özelliklerine ve niteliklerine göre tercih edilirken günümüzde esas tercih sebebi estetik görünümleridir [9].

Üretim tarihi yeni olmamakla birlikte kökenleri eski üretim yöntemlerine bağlı olan bu karoların gelişimi, basınçla şekillendirme, dekorlama yöntemleri ve hızlı pişirim gibi modern teknolojilerdeki inovasyonlar ile birlikte geliştirilmiştir. 1980'li yılların başında 2 milyon m² karo üretimi yapıldığı belirlenmiştir. 2000 yılında bu rakamın 300 milyon m² ye ulaştığı belirlenmiş, bu üretimin %40 İtalyan üreticiler tarafından sağlandığı raporlanmıştır.

2020 yılı için üretim raporlarına bakıldığında karo üretim kapasitesi dünya genelinde 16,093 milyon m² olduğu görülmüştür. Asya'daki üretim küresel üretimin %74'üne denk gelecek şekilde 11,9 milyon m²'ye ulaşmıştır. Avrupa kıtası ise üretimin %11,6'sını karşılamaktadır. Üretimdeki bu artışın sebebi tüm dünyada karolara karşı ilginin arttığının göstergesi olmuştur. [10,19].

Tablo 1.1. 2020 yılı için dünya karo üretim miktarı [19]

En Çok Üretim Yapan İlk 10 Ülke							
Ülkeler	2016 (milyon m ²)	2017 (milyon m ²)	2018 (milyon m ²)	2019 (milyon m ²)	2020 (milyon m ²)	Dünya üretiminde payı(%)	19/20 yılları arasında değişim (%)
1. ÇİN	10.265	10.146	9.011	8.225	8.474	52,7%	3%
2. HİNDİSTAN	655	1.080	1.145	1.266	1.320	8,2%	4,30%
3. BREZİLYA	871	867	872	909	840	5,2%	-7,60%
4. VİYETNAM	485	560	602	560	534	3,3%	-4,60%
5. İSPANYA	492	530	530	510	488	3,0%	-4,30%
6. İRAN	340	373	383	398	449	2,8%	12,80%
7. TÜRKİYE	330	355	335	296	370	2,3%	25,00%
8. İTALYA	416	422	416	401	344	2,1%	-14,20%
9. ENDONEZYA	360	307	383	347	304	1,9%	-12,40%
10. MISIR	250	300	300	300	285	1,8%	-5,00%
TOPLAM	14.764	14.940	13.977	13.212	13.408	83,3%	1,50%
DÜNYA TOPLAMI	17.110	17.414	16.557	15.827	16.093	100%	1.7%

Araştırmalarda görüldüğü gibi seramik sektöründeki büyük talep, üretim yöntemlerinin geliştirilerek karoların kullanım alanlarını artırmakta ve üretim hacmini giderek yükseltmektedir [10].

1.1.1 Teknik özellikler

Porselen sözü ince taneli, yüksek saflıkta ve katma değeri yüksek seramikleri tanımlamak için kullanılır. Tezimizde camsız faz içerisindeki kompakt kütleli kristal fazlara sahip, yüksek saflıkla üretilmiş bünnyeleri adlandırmak için kullanılacaktır. Tablo 1.2 de ISO 13006'ya göre karoların sınıflandırılması gösteriliyor [10].

%0,5'den düşük su emme değerlerine sahip, üzerinde denemeler yaptığımız karo ürünler, vitrifiye sınıfının da içinde bulunduğu BIa sınıfındadır (Tablo 1.2).

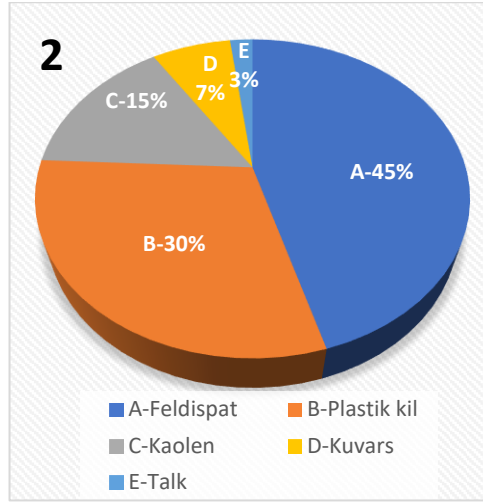
Endüstriyel alanda %0,1'in altındaki su emme değerlerine sahip ürünler üretimi mümkündür. Bu ürünler yüksek aşınma dirençlerine sahiptirler, insan ve araç trafiğinin yoğun olduğu yerlerde kolaylıkla kullanılabilirler.

Tablo 1.2 ISO 13006'ya göre karoların sınıflandırılması [10]

Şekillendirme	Su emme							
	Grup I $\leq \%3$	Eski EN	Grup IIA %3- %6	Eski EN	Grup IIB %6- %10	Eski EN	Grup III	Eski EN
Ekstrüzyon	Grup AI	EN 121	Grup AIIa ₁	EN 186/1	Grup AIIb ₁	EN 187/1	Grup AIII	EN 188
			Grup AIIa ₂	EN 186/2	Grup AIIb ₂	EN 187/2		
Kuru Presleme	Grup BIa $\leq \%0,5$	EN 176	Grup BIIa	EN177	Grup BIIb	EN178	Grup BIII	EN 159
	Grup BIb %0,5-%3							

1.1.2 Karo hammaddeleri

Karo üretiminde hammadde seçilirken farklı mineral grupları kullanılmaktadır. Bu grupların kendilerine has özellikleri vardır. Bünyesinde kil barındıran hammaddeler plastiklik sağlarken, silisçe bol olanlar sertliği, diğerleri ise ergiticilik ve yapısal diğer özellikleri etkilemektedir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Hızlı pişirim döngüleri için muhtemel karo kompozisyonu (± 2)

Hammaddeler alınırken analiz sonuçlarına bakılarak en saf mineraller seçilmeli, renklendiricilik özellikleri olan oksit konsantrasyonu minimum olması istenmektedir (örnek olarak Fe_2O_3 ve TiO_2 gösterilebilir). Bu oksitlerin konsantrasyonu bünye rengini istenmeyecek yönde etkileyebilir. Bünyenin bileşen oranlarını etkileyen 3 parametre vardır. Killerin mineralojik yapısı, tane boyut dağılımı ve ergitici minerallerin reaktivitesi.

Presleme esnasında yaş karonun ihtiyaç duyduğu plastiklik özelliğini plastik kil sağlamaktadır. Kaolen ise fırınlanma öncesinde karoya mekanik dayanım sağlar, aynı zamanda bünyenin alümina içeriğini artırarak bünyeye sertlik kazandırır. Feldspatlar (veya düşük oranda talk) pişirim koşullarının standart olduğu durumlarda (1200°C - 1230°C), ergitici olarak davranmaktadır. Kuvars fırınlama esnasında viskozite ayarına ve camsı akışa yardım eder, fırınlama sonrasında ise bünyenin iskelet yapısını oluşturarak yapıya dayanım kazandır ve parlaklık verir [10].

1.1.2 Üretim teknolojisi

Üretilmiş ürünün özellikleri hammaddelerin kimyasal ve mineralojik özelliklerinin yanı sıra üretim süresince kullanılmakta olan yenilikçi teknolojilere de bağlıdır.

Üretim için belirlenen 3 parametre vardır ki üretim süresince bu parametrelerin bir bütün olarak hesaplanması gerekir.

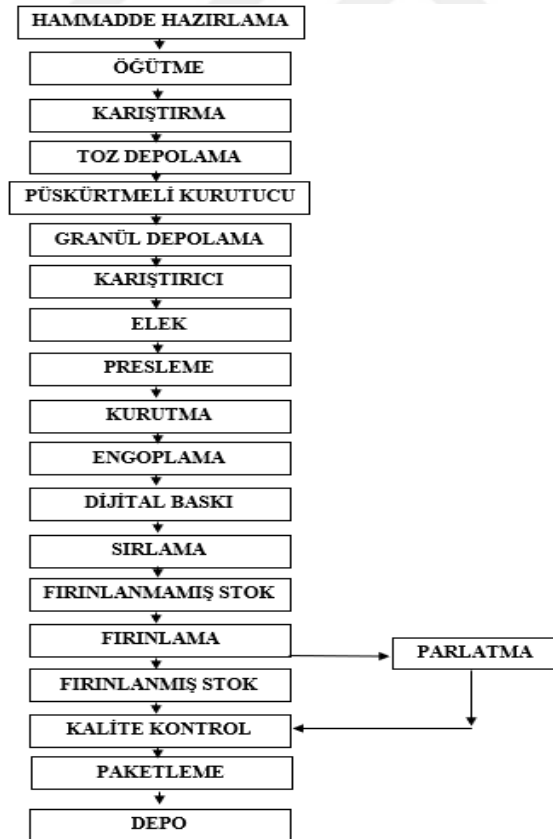
A. Öğünme derecesi: Vitrifikasyon ve sertleşmeye yardım etmesi için fırınlama esnasında öğütülmüş çamurun bakiyesi 220 mesh'lik elekte %0,5-1 aralığında,

tanelerin ortalama çapı ise 15-20 mikron aralığında olmalıdır. Seramik bünyede özgül yüzey alanını artırarak fırınlama reaktivitesinin artmasını sağlamak için gösterilen değerler idealdir.

B. Fırın öncesi yoğunluk: Bünyenin fırınlama zamanı ortaya çıkacak gaz çıkışı ile uyumlu olacak en yüksek yoğunluk değerine sahip olması istenir. Üretim zamanı standart kalıplarda uygulanan basınç (60x120x1 cm) (450-550 kg/cm²) karoya 2,20-2,80 g/cm³ yoğunluk değerini verir.

C. Hızlı pişirim rejimi: Öğütme ve preslemenin etkilerinin görüldüğü son aşamadır. Buradaki en önemli parametre sıcaklık ve döngü süresidir. Bu parametrelerin porozite oranına göre hassas hesaplanmaları gerekir.

Bu parametrelerin bir ve daha fazla değişimlerinin etkisi veya parametrelerin etkileşimleri, sonuçlar açısından çok çeşitlilik gösterebilir [10].



Şekil 1.2 Üretici firmada karo üretim şeması [10]

Üretim teknolojisinin gelişmesi ile birlikte farklı üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Çalışmanın yapıldığı üretici firmadaki üretim şeması Şekil 1.2’de gösterilmiştir.

1.1.1.1 Öğütme

Mineraller doğadan çıkarıldıkları gibi kullanılmazlar, mutlaka boyutlarının küçültülmesi gerekir. Bu amaçla hammaddelere öğütme işlemi gerçekleştirilir. Öğütmenin temel minimum enerji ile maksimum boyut dağılımını elde etmektir [1,2].

Öğütme sonrasında yüksek yüzey alanına sahip olan tozların, yani tane boyutu düşük tozlar yüksek reaksiyon kabiliyetine sahiptirler [3]

Öğütme değirmenlerinin çıkışına eklenen bir elek yardımı ile öğünmeyen iri taneler üretim hattından alınarak tekrar öğütme işlemine tabi tutulur.

1.1.1.2 Harmanlama

Harmanlama şeklinin temelde bağlı olduğu 2 parametre vardır. Bunlar;

- a. Sürekli (devamlı)
- b. Yüklemeli (sürekli olmayan)

Yüklemeli sistemlerde harmanlama işlemi mekanik manivela sistemi ile veya bireysel tartım ürünleri ile yapılmaktadır.

Sürekli öğütmelerde ise genelde bilgisayar kontrollü devamlı tartım sistemleri kullanılmaktadır. Harmanlanmış karışım belirli oranlardaki eklenmiş hammaddeler ile birlikte sulu süspansiyonda karıştırılıp üretimin sürekliliği sağlanır.

1.1.1.3 Püskürtmeli kurutucu

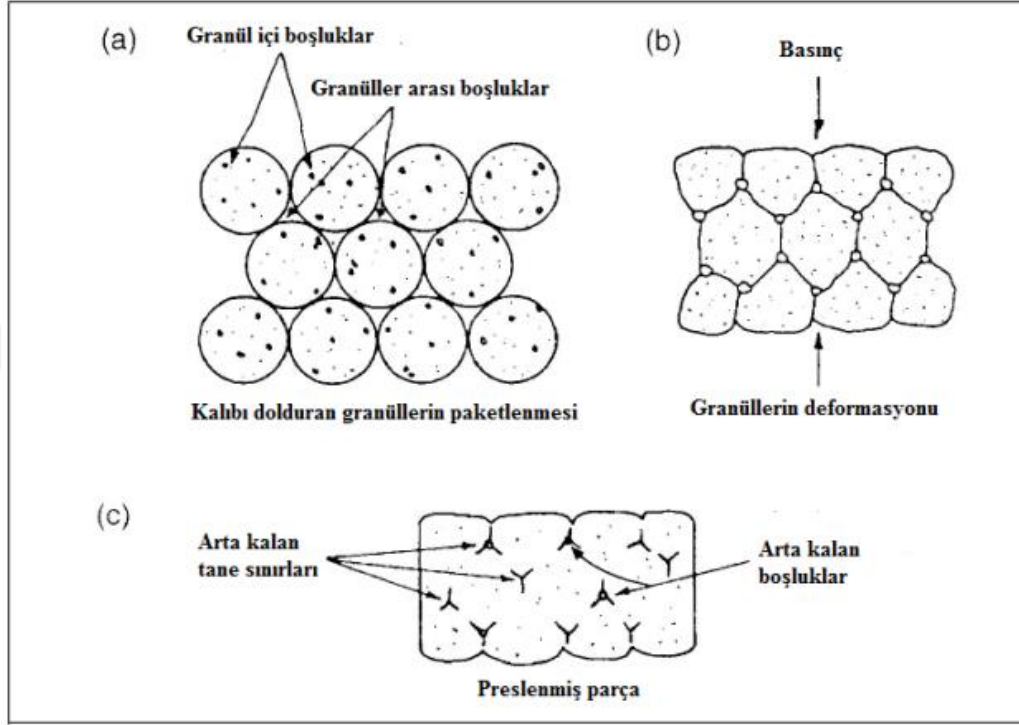
Püskürtmeli kurutma işlemi sulu çamuru istenilen özelliklerde granül haline getirmek ve buradan da preslere besleyebilmek için kullanılan en yaygın yöntemdir.

Bu kurutma işlemi ile sulu süspansiyon tankın alt tarafından sıcaklığın yüksek olduğu üst tarafa püskürtülür. Bu püskürtme ile sulu süspansiyon aşırı ısı ile temas ederek yoğunlukça yuvarlak tanecikler şekilde nemlerinden arınırlar. Elde edilen çamurda yaklaşık %5-6 oranında nem bulunur ki buda pres basımı için ideal değerlerdir.

Karolarda homojen yapıyı elde etmek için pres kalıbına beslenecek granüllerin akışkan olması çok önemlidir. Bu granüllerin akışını doğrudan etkileyen faktörler granül şekli, nem miktarı, yoğunluğu ve tane boyut dağılımıdır.

1.1.1.4 Presleme

Bu aşamada kalıba dolarak preslenmiş granüller şekil değiştirerek deforme olurlar. Granüllerin kalıpta yüksek basınç nedeniyle sıkışarak daha az boşluk içerir ve bünyeyi oluştururlar (şekil 1.3) [4].



Şekil 1.3. Pres baskı zamanı granüllerin şekil değişiminin şematik gösterimi. a) Kalıbı dolduran granül paketlenmesi, b) Basınç ile granüllerin deformasyonu, c) Preslenmiş bünye [4]

Karoya uygulanan presleme basıncı (spesifik basınç) 450-550 kg/cm² civarındadır. Bu basınç değerini hesaplarken karo kalınlığı dikkate almak önemlidir. Çünkü karonun pişirim sırasında organiklerin yanarak veya dönüştürerek gaz çıkışını sağlaması gerekmektedir. Karonun boyutlarının artması ile oluşan kitlesel yoğunluk değişimlerini telafi etmek için daha yüksek presleme basınçları gerekir [11].

1.1.1.5 Kurutma

Karoların kurutulması proses itibari ile zorlu değildir yalnız kurutma sıcaklıklarının hassas ayarlanması gerekir. Presleme sonrasında karo bünyesinde olan nem miktarını azaltmak (%0,2 – 0,5) için yapılan işlemdir.

Farklı kurutucu tipleri olmakla yanaşı farklı kurutma sıcaklıkları da mevcuttur. Kurutma sıcaklığı 110°C – 160°C aralığında olur. Kurutma sonrasında, dekorlama,

sırlama uygulaması sırasında karoların çatlamaması ve kırılmaması için yaklaşık 25 – 30 kg/cm²'lik kuru mukavemet değerine sahip olması gerekir.

Kurutucular kurutma süresi kurutucu boyutuna, kurutma sıcaklığına ve numune ebatlarına bağlı olarak genellikle 15 – 30 dakika aralığında olur.

1.1.1.6 Engop uygulama

Karo yüzeyine uygulanan ilk aplikasyon olmakla yanaşı sır ve bünye arasındaki termal genleşme uyumunu sağlar. Yapıya uygulanmasının temel amaçları; yapı yüzeyindeki küçük boşlukları kapatmak, baskı öncesi yüzey topografisini düzeltmek ve baskının daha güzel, seçilebilir olmasını sağlamaktır.

Uygulamamız süresince engop bünye üzerine püskürtme yöntemi ile uygulanmaktadır.

1.1.1.7 Dijital baskı ile dekorlama

Bu çalışma süresince üzerinde denemelerin yapıldığı tüm karolar dijital baskı makineleri ile dekorlanmıştır. Bu dekorlama işlemi geleneksel dekorlama yöntemlerine kıyasla, günümüz teknolojisince üretim gereksinimlerini karşılamakta, üretim hızını iyi yönde etkilemektedir. Dijital baskı kullanımının en büyük avantajlarından bir diğeri ise istenilen özellikteki görseli kolaylıkla karo üzerine uygulayabilmesidir (Görsel 1.1).

Denemelerimiz koyu renkli dekoratif ürünlerden olan “U” kodlu baskılı ürünler üzerinde yapılmıştır (Görsel 1.1).



Görsel 1.1. *Dijital baskı çıkışı*

1.1.1.8 Sırlama

Dekorlama işlemi sonrasında malzeme üzerine daha önceden belirli kompozisyonda tartılarak öğütülmüş sır uygulanır. Bu uygulama esnasında önemli olan faktörler; sırlamanın hangi yöntemle yapıldığı, sırn viskozitesi, gövde sıcaklığı gibi örneklendirilebilir.

Fabrikada karoları sırlamak için akıtma yöntemi kullanılır. Bu yönteme aynı zamanda perdeleme de deniyor. Akışkan sırn 90 cm genişlikteki kesitten kesintisiz olarak akması sağlanır, akış devam ederken bant üzerinde hareket eden karoların hızlıca bu akışın altından geçerek yüzeyi sır ile kaplanır.

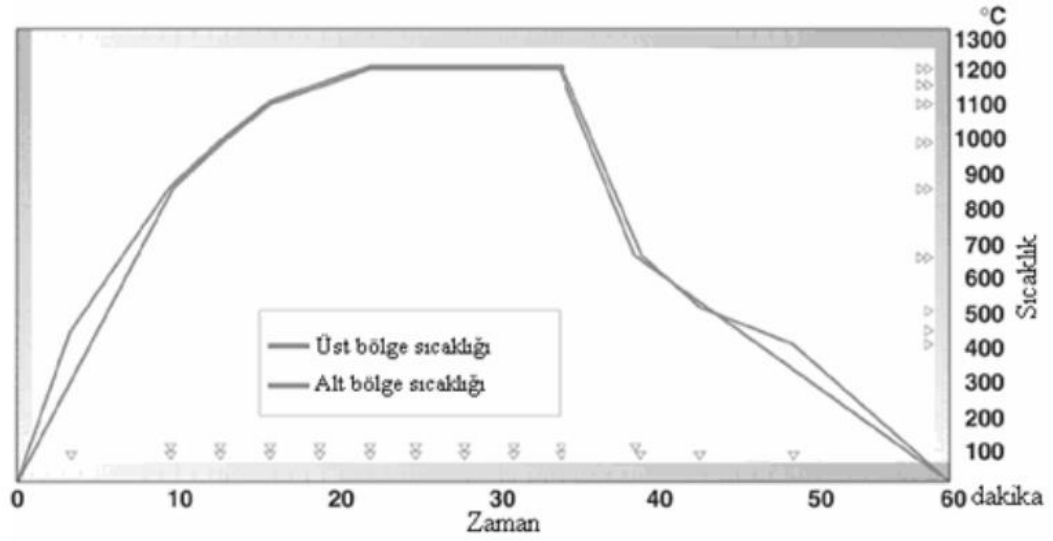
Bu çalışmada uygulanan sır ‘Lappato’ tekniği ile uyumlu olup geleneksel uygulama yöntemi ile uygulanmıştır.

1.1.1.9 Hızlı pişirim

Yapının şeklini koruması ve vitrifikasyonunu sağlamak için yapılan işleme fırınlama denir. Fırınlamada dikkat edilmesi gereken faktörler; yapı bileşenlerinin reaktivitesi, çamurun öğütülme derecesi, şekillendirme basıncı ve fırın programıdır [11].

Karolar için fırınlama süreleri ürün boyutlarına göre değişiklik gösterirken, küçük ve ince karolar için (20x20x0.7 cm) 45 dakika, büyük karolar için (60x120x1 cm) 90 dakikalara kadar çıkmaktadır. Bu süreler fırının çalışma şekline ve türüne göre değişkenlik gösterebilir. Üretici firmanın gelişmiş teknolojiye sahip ‘KEDA’ markasının doğal gazla çalışan rulolu fırınlarını kullanmaktadır. Bu fırında karoların pişirimi 60 – 65 dakikada tamamlanmaktadır. Fırınlama işlemi soğuktan-soğuğa yapılmaktadır.

Karo boyutlarına göre pişirim sıcaklıkları 1200°C ile 1240°C arasında değişiklik göstermektedir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Karo için hızlı pişirim programı

1.1.3.10 'Parlatma' ve 'Lappato'

Parlatma karo yüzeyine fırınlamadan hemen sonra yapılmaktadır. Ürün fırın çıkışından sonra soğutulur ve karo yüzeylerinin pürüzsüzleştirilmesi ve parlatılması için yapılan işlemdir. İşlem zamanı hat üzerinde ilerleyen karoların yüzeylerine dönerek aşındırma işlemi uygulanır. Bu işlem 2 aşamada gerçekleştirilir ve her aşamada kullanılan aşındırıcı boyutları farklıdır. Soğutucu olarak su kullanılmaktadır.

'Lappato' işleminin parlatma işleminden en önemli farkı aşındırma işleminin 3 aşamada olması ve aşındırıcı boyutlarının parlatmaya göre çok küçük olmasıdır. Aynı zamanda bu işlem sırasında karo yüzeyine kimyasal sıvı (wax) uygulanarak karonun yüzey pürüzsüzlüğü ve kimyasal direnci artırılmaktadır. Bu işlem zamanı ilk iki aşamada soğutucu olarak su kullanılsa da son aşamada kimyasal uygulanarak aşındırma yapılır. Birinci aşamada aşındırıcı boyutları 300-500 iken ikinci aşamada 800-1000-1200 dür. Aşındırıcılar kullanılarak yüzeydeki pürüzler giderilir. Nano aşındırma olarak bilinen son aşamada kullan aşındırıcı boyutları ise 2000-3000-3500-5000 dür. Bu aşındırıcıların yanında karo yüzeyine uygulanan kimyasal ile, aşınmış yüzeydeki kraterler kapatılarak lekelenmeye ve kimyasallara karşı direnç artışı sağlanır. Görsel 1.2'de aşındırıcının karo üzerindeki aşındırma prosesi ve kimyasal uygulama nozulları görülmektedir.



Görsel 1.2. *Aşındırıcı*

1.1 Firit ve Firit Üretimi

Endüstriyel üretim şartlarında camsı eriyik yapının aniden soğutulması ile elde edilen yapıyı ifade etmek için firit terimi kullanılır. Seramik teknolojisinde önemli ve geleneksel tekniktir. Firitleşme, bu işlemi zorunlu tutan nedenlerden dolayı günümüze kadar geliştirilmiş ve yaygın olarak kullanılma alanına sahip olmaktadır. Eriyik cama dönüştürme olarak bilinen firitleştiriminin temel amaçları;

- a. Suda çözülen malzemeleri, suda çözülmez bileşiklere dönüştürmek,
- b. Zehirli olan bileşikleri, diğer bileşiklerle bağlayarak zehirsiz yapmak,
- c. Sırın pişirim sıcaklığını düşürmek,
- d. Karbonat yanmaları ile bünyede oluşacak gaz çıkışını minimize etmek
- e. Renk verici oksitlerin sır içerisinde homojen dağılmasını sağlayarak boyama gücünü artırmaktır (Kula, 2003)..

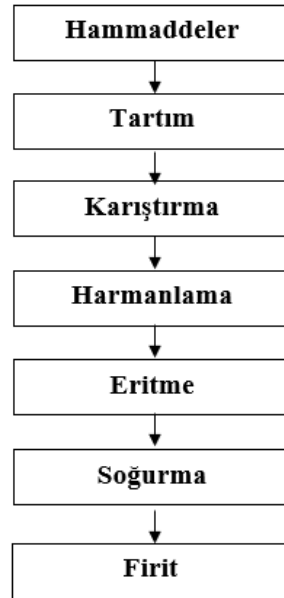
Başlıca firit hammaddeleri;

- Kuvars ve kumlar
- Sodyum feldispatlar
- Potasyum feldispatlar

- Kaolin
- Dolomit
- Çinko oksit
- Barium karbonat
- Kalsiyum karbonat
- Potasyum nitrat
- Potasyum karbonat
- Magnezyum karbonat

Firitin üretimi için belirlenen kompozisyonlardaki öğütülmüş hammaddeler karıştırılarak yığın haline getirilir. Bu karışım yığın olarak adlandırılır. Yığın içerisinde hammaddelerin homojen karıştırılması önemlidir. Çünkü bu işlem, oluşan firitin özelliklerini doğrudan etkileyecektir. Yığın içerisindeki hammaddelerin tane boyutları bir birine yakın, nem oranları ise kontrol altında olmalıdır.

Yığının karıştırılma işlemi mekanik karıştırıcı ile yapılır. Karıştırılmış yığın potalara eklenir ve fırına koyulur. Belirlenmiş sıcaklıklara yükselen fırındaki yığın ergiyik hale geçer geçmez su dolu kovaya boşaltılarak aniden soğuması salanır. Ergiyik halindeki viskoz akışkan sıvı ufak sert cam parçalarına dönüşür (Şekil 1.5) (Kula, 2003).



Şekil 1.5. Firit üretim şeması

1.2 Sır

Seramiklerin yüzeylerine uygulanan sır fırınlama sonrası bünye yüzeyini ince camsı tabakalar ile kaplanmaktadır. Bu kaplamalar, firitler ve diğer hammaddeler ile birlikte karıştırılarak sulu süspansiyon haline getirilip kuru seramik bünyelerin yüzeylerine uygulanır ve fırınlanarak elde edilirler.

‘Lappato’ tekniği ile uyumlu olması istenen sırlar sırların pişirim şartlarında fırınlama zamanı bünyeden gaz (CO_2) çıkışını engellemek için yüksek derecelerde ergime sıcaklığına sahip olmalıdırlar ($1020^\circ\text{C} - 1050^\circ\text{C}$). Bununla birlikte beyazlık değeri yüksek olmalı ve kullanım ömrünün uzun olması beklenmektedir [15].

1.3 Cam ve Cam Oluşum Mekanizmaları

İnsanlık tarihinin büyük bir kısmında kullanılan camların büyük kısmı silika esaslı olmuştur. Yalnız günümüzde sınırsız sayıda silika içermeyen camlar oluşturmak mümkün. Camın tanımı yapılırken kimyasal yapısına bakılmaz: Cam erimiş durumdan katı hale soğurken, termodinamik olarak kararsız, kırılğan, yüksek viskoziteye sahip ve periyodik atom düzenleri olmayan, cam dönüşüm davranışı sergileyen amorf bir katıdır. Cam dönüşüm bölgesi olarak adlandırılan bölge, bir sıcaklık aralığında meydana gelir. Yapının amorf kalabilmesi için bu bölge hızlı geçilmelidir [15-17].

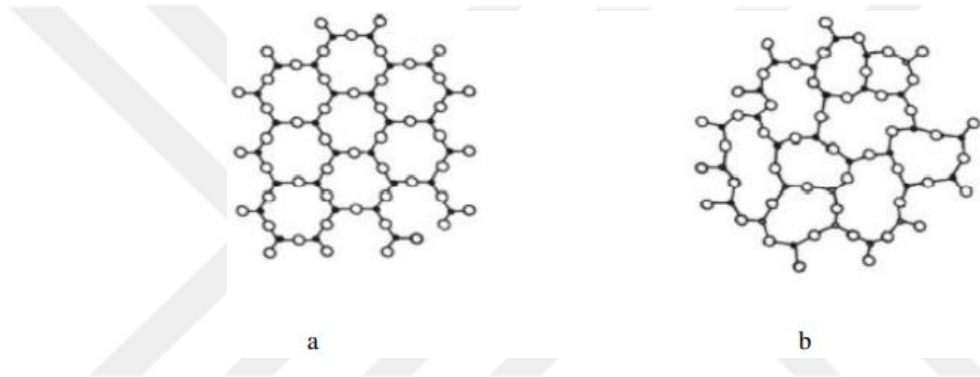
Tüm camsı bünyeler, farklı bileşiklerin ergimesinden oluşurlar. Bu bileşiklere örnek; (Tablo 1.3)

- Camlaştırmacılar
- Ergiticiler
- Kararlı kılıcılar
- Opaklaştırmacılar
- De-vitrifiyeleştiriciler gösterilebilir.

Camların en temel fiziksel özelliği, kristal yapılı katı gövdeli bileşikler olduğundan, anizotropik olması beklenirken izotropik olmasıdır. Zacharisen ve Warren tarafından yapılan çalışmalarda silisyumdaki tetrahedral koordinasyonunun cam oluştuğunu kanıtlamıştır. Kristallerde çok düzenli ve simetrik olan bu tetrahedraller, cam yapısında düzensiz ve asimetriktir (Şekil 1.6).

Tablo 1.3. Ergimiş kütlelerin ana bileşenleri [15]

ERGİMİŞ KÜTLELERİN ANA BİLEŞENLERİ						
Camlaştırıcılar	SiO ₂	B ₂ O ₃				
Ergiticiler	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	B ₂ O ₃	Li ₂ O	
Kararlı kılıcılar	CaO	BaO	MgO	PbO	Al ₂ O ₃	ZnO
Opaklaştırıcılar	ZrO ₂	SnO ₂	TiO ₂			
De-vitrifiyeleştiriciler	ZnO	CaO	BaO	MgO	TiO ₂	



Şekil 1.6. Silika yapısı a) Kristal silika b) Ergimiş silika [16]

Camlar genel olarak düzensiz ve boşluklu yapılardan oluştuğu için diğer bileşen elementlerin iyonları silisyum ve oksijen tarafından oluşan boşlukları doldurulurlar. Camın yapısındaki düzensiz bağlar nedeniyle onları kırmak için gereken enerji kristallerdeki bağları kırmak için gereken enerjiden farklıdır.

Sıcaklık artışı sonucu latislerdeki bağlar aşamalı olarak bozulur. Farklı sıcaklıklar için, anlık sıcaklığa uygun belirli bir cam yapısı vardır. Devamında sıcaklığın kademeli düşmesi sırasında cam, bağlarını tekrar kurar ve sahip olduğu enerji seviyesine göre hal alma eğilimine girer. Hızlı geçiş sıcaklıklarında çok hızlı viskozite artışı meydana gelir. Geçiş noktalarında camın iç ve dış yapısında sıcaklık farkının olması bunun nedenlerinden birisidir. Bu nedenlerle yapısal kararsızlık artar ve bu yapısal kararsızlık uzun zaman aralığında genişleme eğilimli olur.

Oksit halinde bulunan katyonların bazıları ısıtılması ile camsı yapı elde edilebiliyor. Latis oluşturan bu katyonlar: Si⁺⁴ ve B⁺³ dür. Bu katyonlar cam oluştururken sahip oldukları katyon sayısı kadar bağ yapar. Bu yüzden Si⁺⁴, köşelerinde silisyum olan

tetrahedronlardan, B^{+3} ise uçlarında bor olan eşkenar üçgen şeklinde latis oluştururlar [17].

Diğer iyonlar ise polihedronların arasındaki ara boşluklara bağlanır ve bağları koparır. Bu durumda camın viskozitesinde azalma meydana gelir. Tetrahedronlar arasındaki bağların kopması yapıda camsı faz oluşumunu engeller ve devitrifiye camın oluşumunu artırır.

Kararlı kılıcı katyonlar latis düzenleyiciler olarak bilinirler. Alkali katyonların iyonik potansiyelleri düşük olduğundan dolayı latislerle zayıf bağlar yapar ve kolaylıkla kopabilirler. Bu, camın değişimine sebep ola bilir. Toprak alkali katyonların iyonik potansiyelleri ise daha yüksektir ve bu nedenle latise bağlandıktan sonra latis yapısını güçlendirir. Bu yüzden sabitleştirici olarak bilinirler [18].

Bu açıdan, şöyle bir genelleme yapılabilir: Yüksek koordinasyon sayısına sahip katyonlar, latis oluşturucu olarak davranırlar. ($Si^{+4}B^{+3}$), düşük değerlerdeki ise latis geliştirici olarak davranırlar (Pb^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Li^{+} , Na^{+} , K^{+}) ve son olarak ara değerlerde olanlar iki fonksiyonu da gösterebilirler (Fe^{+3} , Be^{+3} , Mg^{+3} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2}) [10].

2. BÖLÜM İKİ- DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın amacı, ticari olarak faaliyet gösteren seramik karo üretici bir firmanın sırlı yer karolarının, hızlı tek pişirimi ile üretiminde kullanmakta olduğu ‘Standart Lappato’ (STD) kod adlı sırina alternatif, düşük maliyetli, estetik açıdan fabrikanın istediği değerlere ve endüstriyel üretim koşullarına sahip, ‘Lappato’ tekniği le uyumlu, şeffaf sırlar geliştirmektir.

Bu kapsamında, gerektiği kadar firitin üniversite laboratuvar şartlarında üretiminin, pota boyutlarının küçük olmasından dolayı, aşırı zor ve uzun bir süreç gerektiğini dikkate alarak fabrikanın da iş birliği yaptığı firit üretici firmadan yakın genleşme değerlerine sahip 2 farklı firit temin edilmiştir. C1 ve G2 firitlerine yapılan testler sonucunda tez çalışması için en uygun olan G2 firiti seçilerek üretilebilirliğine bakılmıştır. G2 firitine yapılan XRF analizi sonucu çıkan değerler ışığında Seger hesabı yapılarak firit üretilmiş, üretim sonrasında üretilen firitte XRF analizi yapılarak firitlerin içeriği karşılaştırılmış ve değerlerin maksimum %2’lik farkla neredeyse aynı olduğu görülmüştür. Üretilen yeni firit T2 olarak adlandırılmıştır. (Şekil 3.3).

Bu çalışma 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada G2 firitine yapılan analizlerle firitin özellikleri incelenmiş, sonuçlarına bakılarak firit, laboratuvarla elde edilmeye çalışılmıştır. İkinci aşamada G2 ile sır kompozisyonları hazırlayıp denemeler yapılmış. Son aşamada ise standartlara en uygun değerlendirilen sır seçilerek analizler yapılmıştır.

2.1 Üretim İçin Gerekli Firitin Seçimi ve Üretimi

Firite yapılan tüm analizler ve firitin deneysel olarak üretilebilirliği çalışmaları Eskişehir Teknik Üniversitesi laboratuvarlarında yapılmıştır. İlk olarak G2 firit numunesi halkalı değirmende öğütülür. Öğütülen numunelere Isı Mikroskobu ve XRF analizleri yapılmıştır.

Firite yapılan Isı Mikroskobu sonucu firitin yumuşama ve ergime sıcaklıkları belirlenir, sır hazırlarken bu değerler dikkate alınarak sır reçetesi hazırlanır.

Isı Mikroskobu sonucu C1 sırnın sinterlenme sıcaklığı 918°C G2 firitinin sinterlenme sıcaklığı 948°C olarak belirlenmiştir. Sır reçetesinde kullanılan firit oranına göre bu sıcaklıklar sırnın sinterlenme derecesini etkileyecektir. ‘Lappato’ tekniği ile uyumlu olmasını istenilen sırların en büyük özelliklerinden birisi yüksek sinterlenme sıcaklıkları sayesinde bünyeden gaz çıkışını engellememektir. Bu kriterler dikkate

alındığında yüksek firit sinterlenme sıcaklığının yüksek sır sinterlenme sıcaklığı oluşturacağından denemelerde G2 firiti tercih edilmiştir.

XRF analizi sonucu G2 firitinin mineralojik içeriği ve ağırlıkça oranları belirlenir. Yeni sır reçetesi yapılırken bu mineralojik içerik dikkate alınarak reçete hazırlanmalıdır. XRF sonuçlarına bakılarak hazırlanan Seger formülü ve yeni firitinin reçetesi tabloda gösterildiği gibidir (Tablo 2.1 ve Tablo 2.2).

Tablo 2.1. T2 Seger formülü

SEGER FORMÜLÜ					
Bazik		Amfoter		Asidik	
NaO ₂	0,6222	Al ₂ O ₃	0,2914	SiO ₂	3,2019
K ₂ O	0,1170	F ₂ O ₃	0,0031	ZrO ₂	0,0433
CaO	0,5825			TiO ₂	0,0010
MgO	0,0044				
ZnO	0,2337				

Tablo 2.2. T2 Firit kompozisyonu

Hammadde	Ağırlıkça yüzdesi (%)
K-Feldspat	35-40
Kaolin	7-10
CaCO ₃	17-20
SiO ₂	28-30
ZnO	5-7

Yapılan bu reçeteyle üretilen firit T2 olarak isimlendirilmiştir. Üretimde kullanılacak bu reçete fabrika verilerinin güvenliği için yaklaşık değerlerle verilmiştir.

G2 ve T2 firitlerinin arasındaki elementer farkın az olması için, firit üretiminde kullanılan hammaddelerin elementer içeriği firit üretimi öncesinde XRF analizi ile net bir şekilde belirlenmiştir. Firit hammaddelerine yapılan XRF analizlerine dayanılarak yapılan firit reçetesi ile üretilen T2 firit içeriğinin G2 firitine daha yakın olması beklenir.

Yani firit hammaddelerine yapılan analizlerin amacı oluşacak firit içeriğini daha iyi saptayabilmektir.

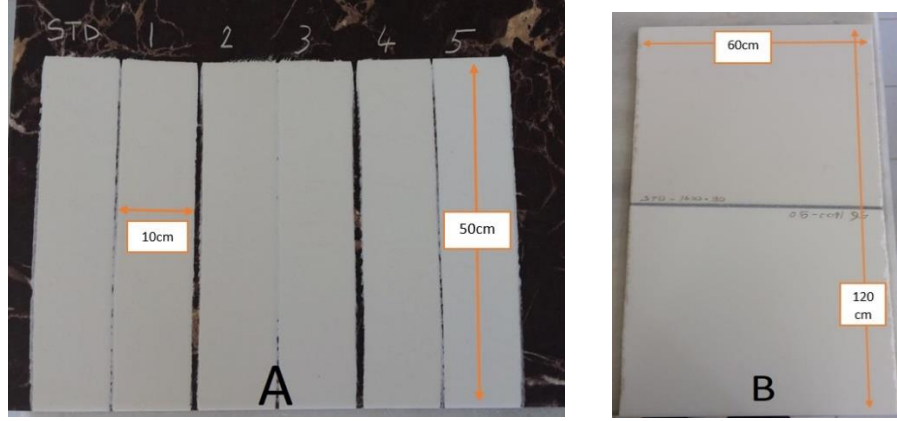
Firit ergitme işlemi PROTHERM markalı rezistanslı bir laboratuvar fırında yapılmıştır. Tablo 2.2’de gösterilen firit hammaddeleri homojen şekilde karıştırılarak 500 gr kapasiteli alümina potalara yüklenmiş ve fırına yerleştirilmiştir. Fırın toplam 4 saatte 1500°C sıcaklığa çıkmış, 1 saat 1500°C de fırında bekletildikten sonra fırından hızlıca çıkartılarak yaklaşık 20°C sıcaklıktaki su ile dolu hazneye boşaltılarak firitleşme gerçekleştirilmiştir. Her firitleşme işlemi sonucu 70 – 100 gr firit elde edilmektedir.

Elde edilen T2 firitin XRF sonuçları G2 firiti ile %2’lik farkla neredeyse aynı olmuştur. Isı Mikroskobu sonuçlarında ise yakın sıcaklıklar gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar T2 firiti ile yapılacak sır denemelerinin de G2 ile aynı sonuçlar vereceğini düşündürmüştür.

Her bir firit dökme işleminin bir gün sürdüğü ve her dökümde yaklaşık 80 gr firit elde etmemiz tez çalışmasının ilerleme hızını etkilediğinden çalışmanın devamında reçetelerde G2 firiti kullanılmıştır.

2.2 Yer Karosu İçin Sır Reçetelerinin Geliştirilmesi

Yüksek şeffaflığa sahip, endüstriyel koşullarda üretilebilen, ‘Lappato’ tekniği ile uyumlu bu sır reçetesi geliştirme çalışması yukarıda özellikleri verilen G2 kodlu firit kullanılarak yapılmıştır. Bu firit baz alınarak 25 adet sır reçetesi hazırlanıp denemeler gerçekleştirilmiştir (Tablo 2.3). 60x70x1 cm ebatlarda kesilmiş karolar üzerine 10 cm genişliğinde ragle ile sır uygulanmıştır. Fırınlama ve ‘Lappato’ işlemi sonrası görsel olarak sonuçları uygun olarak değerlendiren kompozisyonlar seçilerek 60x120x1 cm karo üzerine pistole ile tam atım yapılarak pişirilmiş ve parlatılıp değerlendirilmiştir. Yapılan her deneme gurubu ile birlikte, sonuçların standart sırlı numunelerle yapılabilmesi amacıyla denemelerin yapıldığı aynı karoya fabrikanın aktif olarak kullandığı STD kodlu sırtı da uygulanmıştır.



Görsel 2.1. Karo Üzerine Kaplama A) Şerit Çekim B) Pistole Püskürtme Kaplama

Yapılan tüm hızlı pişirim işlemleri fabrikanın aktif kullanmakta olduğu ‘‘KEDA’’ markalı rulolu fırında 1200°C de yapılmıştır.

Tablo 2.3. Yapılan reçetelerin ağırlıkça % bileşenleri (1-14)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
G2	50	55	60	65	70	50	55	65	70	55	65	65	65	70
Kaolin	25	20	15	10	5	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Vallostonit	15	15	15	15	15	25	20	10	5	15	15	15	15	15
BaCO ₃	5	5	5	5	5	5	5	5	5	10	0	5	5	0
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	10	0	0
Nefelin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tablo 2.4. Yapılan reçetelerin ağırlıkça % bileşenleri (15-25)

	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
G2	65	65	65	65	65	57	70	70	70	70	70
Kaolin	10	10	10	15	5	15	7,5	10	12,5	15	2,5
Vallostonit	15	10	5	10	10	15	15	15	12,5	10	17,5
BaCO ₃	4	4	4	4	4	5	5	2,5	2,5	2,5	5
ZnO	3	3	3	3	3	8	2,5	2,5	2,5	2,5	5
Nefelin	3	8	13	3	13	-	-	-	-	-	-

Sır denemeleri karo yüzeyine önce guruplar halinde uygulanmış devamında reçete kompozisyonlarda değişiklikler yapılarak tekli denemeler yapılmıştır. Deneme 1'den Deneme 5'e kadar olan reçeteler arasında firit oranı artırılırken kaolen miktarı indirilmiş diğer hammaddeler sabit tutulmuştur. Azalan kaolen miktarı reçetelerin Seger oranlarında, kaynağı olduğu alümina ve silika miktarlarının düşüşe karşılık gelmiştir. Firit oranının artması Seger oranlarında CaO, MgO ve BaO gibi bazik oksitlerin atmasına, yüzey şeffaflığı gibi estetik özelliklerini iyi yönde gelişmesine neden olmuştur (Tablo 2.5).

Tablo 2.5. D1 ve D5 Seger formülleri

D1					D5				
Bazik		Amfoter		Asidik	Bazik		Amfoter		Asidik
K ₂ O	0,0739	Al ₂ O ₃	0,3854	SiO ₂ 2,6618	K ₂ O	0,0737	Al ₂ O ₃	0,2138	SiO ₂ 2,3116
CaO	0,6499	Fe ₂ O ₃	0,0052	TiO ₂ 0,0029	CaO	0,6738	Fe ₂ O ₃	0,0057	TiO ₂ 0,0036
MgO	0,0499				MgO	0,0561			
BaO	0,0537				BaO	0,0465			
ZnO	0,1727			d1	ZnO	0,1497			

Burada D1- 1ci deneme reçetesi, D5- 5ci deneme reçetesidir. Bu grupta en iyi görsel olarak transparanlığı D5 reçetesi sergilemiştir.

Deneme 6'dan Deneme 9'a kadar olan reçetelerin oranlarında firit ve vallostonit değerlerinin değiştirilmesi ile oluşturulan diğer gurubun seger oranlarına bakıldığında; Vallostonit oranının azaltılması ile, hammaddesi olan silika miktarının azalması beklenirken bünyesinde silika bulunduran firit oranının artması, sırdaki silika oranı artmıştır. Sır bünyesinde firitin artması bünyedeki alümina oranını artırmıştır. Bunun nedeni firitin bünyesinde alümina bulunmasıdır (Tablo 2.6). Değiştirilen seger oranları ile firit oranının artması ve vallostonit oranının indirilmesi sır bünyesinin transparanlığını artırmış, bu gruptaki en iyi şeffaflık değeri D9 reçetesinde görülmüştür. Deneme 15 ve Deneme 17 reçeteleri ile hazırlanan son gruptaki sır bünyesine nefelin siyenit eklenerek homojen sır bünyesi oluşturulması, yüksek mukavemet değerleri kazandırılması, sırn lekelenme direncinin artırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda geliştirilen, nefelin siyenitin en az ve en çok bulunduğu reçetelerin Seger formülleri tablo 2.6'de gösterilmiştir.

Tablo 2.6. D6 ve D9 Seger oranları

D6						D9					
Bazik		Amfoter		Asidik		Bazik		Amfoter		Asidik	
K ₂ O	0,06394	Al ₂ O ₃	0,263	SiO ₂	2,2711	K ₂ O	0,0997	Al ₂ O ₃	0,3676	SiO ₂	2,94
CaO	0,6888	Fe ₂ O ₃	0,0053	TiO ₂	0,0028	CaO	0,6055	Fe ₂ O ₃	0,0006	TiO ₂	0,0046
MgO	0,0502					MgO	0,0618				
BaO	0,0467					BaO	0,0552				
ZnO	0,1502					ZnO	0,1776				

Sır reçetesine farklı oranlarda ilave edilen oranlarda nefelinin siyenitin minimum değerlerinde bile sırnın ergime sıcaklığını düşürdüğü bilinmektedir. 150°C’lerde organiklerin yanmasıyla başlayan, devamında karbonatların bozulması ile 1000°C’lere kadar devam eden gaz çıkışı düşük derecelerde ergimiş sır bünyesine nüfuz eder ve sırnın daha kabarcıklı oluşmasına neden olmuştur. Bu kabarcıklar sır yüzeyinde oluşur ise krater hataları oluşturur. Artan nefelin oranına bağlı olarak sırnın ergime sıcaklığı düşürülmüş ve sır bünyesinde oluşan kabarcıkların arttığı gözlemlenmiştir.

Yapılan tüm denemelerle, kullanılan firit oranının yüksek olmasının ürünün yüzey özellikleri açısından iyi olduğu gözlemlenmiştir. Yalnız yüksek firit oranlarının yüksek ürün maliyetlerine neden olacağı için firit oranının %70’te tutulması uygun görülmüştür (Tablo 2.3).

Tablo 2.7. D15 ve D17 Seger formülleri

D15						D17					
Bazik		Amfoter		Asidik		Bazik		Amfoter		Asidik	
K ₂ O	0,0824	Al ₂ O ₃	0,2855	SiO ₂	2,5918	K ₂ O	0,1149	Al ₂ O ₃	0,4106	SiO ₂	3,0869
CaO	0,7064	Fe ₂ O ₃	0,0059	TiO ₂	0,0037	CaO	0,5889	Fe ₂ O ₃	0,0061	TiO ₂	0,0044
MgO	0,0581					MgO	0,0603				
BaO	0,0406					BaO	0,0479				
ZnO	0,0981					ZnO	0,115				
Na ₂ O	0,0141					Na ₂ O	0,0723				

Reçete çalışmalarında en iyi transparanlık ve renk değerleri sergileyen D4, D5 ve D9 reçeteleri karo yüzeyine pistole uygulanarak fırınlama ve ‘Lappato’ işlemi sonrası STD kodlu sır uygulanmış karo ile kıyaslamalı şekilde değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme sonucu en iyi transparanlık değerinin ve yapısında en az kabarcık oluşumunun D5 reçetesinde olduğu belirlenmiştir.

D5 reçetesi ile sırlı, fırınlanmış ve ‘Lappato’ uygulanmış yer karosunun renk spektrometresindeki $+a^*$ ve $+b^*$ değerleri ölçülmüştür. Diğer yandan, bu değerler dekoratif baskıdaki renk farklılıklarından etkilendiği için tezde paylaşılmamıştır. D5 sırasında görülen bu renk değerleri fabrika toleranslarının üzerinde çıkmıştır. Bu renk değerlerinin ZnO’dan kaynaklandığı düşünülerek yapılan çalışmada D5 reçetesi üzerinde ZnO değerleri değiştirilip farklı denemeler yapılmıştır. ZnO oranlarının azaltılması, sırnın renk değerlerini fabrika standartlarına indirmiş yalnız sırnın görsel transparanlık değerini kötü yönde etkilemiştir. Denemeler sonucu bu sorunun ZnO’dan kaynaklandığı görülmüştür. Sorunun çözülmesi amacı ile sırnın uygulandığı karo görseline, dijital baskı öncesinde revizyon yapılarak dijital baskının renk değerleri değiştirilmiştir. Karo baskısındaki mavi ve kırmızı tonlarının canlılığı %15 indirilmiş, karoda istenen renk değerleri elde edilmiştir.

Elde edilen tüm sonuçlar, STD kodlu sırlı numunelerle karşılaştırılarak görsel değerlendirme yapılmış sonrasında numunelere laboratuvar şartlarında testler uygulanarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

2.3 Karakterizasyon

Çalışmalar sonucu elde edilen numunelerin mekanik özelliklerini belirlemek için tahribatlı analizler yapılmıştır. Sırda oluşabilecek fazları belirlemek için X-Işınları Saçılımı (XRD), sırlardaki ısı davranışları incelemek için ısı mikroskobu analizi, ısı şok direnci analizi, ısı genleşme analizi, yüzey sertliğini belirlemek için Mohs sertlik testi, lekelenme ve aşınma testi yapılmıştır.

Geliştirilmiş olan D5 kodlu sır reçetesinin, STD kodlu sırnın yerine kullanılması amaçlandığı için, D5 sırna yapılan tüm analizler STD sırlı numunelere de uygulanmıştır. Bunun amacı iki numune arasındaki sonuç farklarını ölçebilmektir.

2.3.1 X-Işınları Saçınımı (XRD) ile kalitatif analiz

Sırlarda oluşabilecek kristal fazları tespit etmek için XRD cihazı ile kalitatif analiz yapılmıştır. Bu analiz 0°-70° aralığında 2°/dk hız ile yapılmıştır.

2.3.2 Isı mikroskobu analizi

Seçtiğimiz firite ve geliştirilen D5 sır reçetesine yapılan ısı mikroskobu analizi Eskişehir Teknik Üniversitesi laboratuvarında yapılmıştır. Tane boyutu 90 µm'den küçük olarak öğütülen firite ve sır numunesi etüvde kurutulur. Kurutulduktan sonra numune şekillendirme cihazı ile şekillendirilir ve hazneye yerleştirilir. Isıtma hızı 10°C/dk olarak test yapılır. Test sonucunda numunenin sinterlenme, yumuşama ve ergime sıcaklıkları belirlenir.

2.3.3 Isıl Genleşme analizi

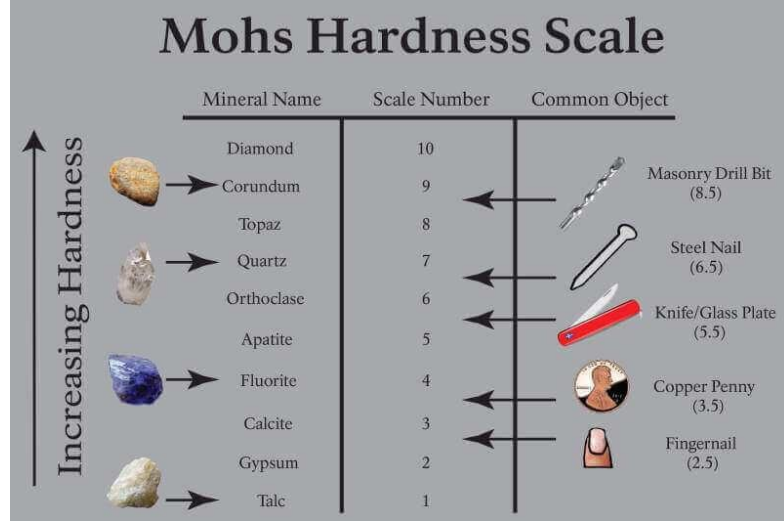
Yapılan analiz TS-EN-ISO 10545- 8 standartlarına göre yapılmıştır. Geliştirilen sır kompozisyonu etüvde kurutularak toz haline getirildikten sonra 5 cm çapında, 2 cm kalınlığında silindir şekilde preslenir ve karo üzerine koyularak tünel fırında hızlı pişirmeye tabi tutulur. Pişirim sonrası ergiyerek sertleşmiş sır 3x1x1 cm ebatlarında kesilir. Bu işlem sonrasında sıranın termal genleşmesini ölçebilmek için dilatometre adlandırılan cihaz kullanılır. Isı etkisiyle numunede boyut değişiklikleri meydana gelir. Bu analiz yönteminde sırlara oda sıcaklığından 10°C/dk artış yapılarak 650°C çıkarılmıştır.

2.4 Teknolojik Testler

Sonuçların karşılaştırılabilmesi için D5 ve STD sır ile kaplanmış numuneler pişirim ve parlatma sonrasında belirlenmiş numune boyutlarında kesilerek tahribatlı analizlere tabi tutulmuştur.

2.4.1 Mohs sertlik deneyi

Sertlik ve kırılabilirlik arasında doğru orantı vardır. Diğer bir ifadeyle sert malzemeler kuvvete maruz kaldıklarında kırılabilirler. Sertlik bir malzemenin çizilme ve batma gibi plastik deformasyonlara karşı gösterdiği dirençtir. Çizilme sertliği ise düzgün yüzeyli malzemenin sivri yüzeyli malzemeyle çizilmeye karşı gösterdiği dirençtir. Bu sertlik değerleri Mohs sertlik skalasına göre belirlenmektedir. Bu skalada malzemeler sertlik artışı sırasına göre dizilmişlerdir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Mohs sertlik skalası

Bu deney esnasında karoların sırlı yüzeyleri temizlenerek sertlikleri Mohs sertlik skalasında artan yönde olmak üzere farklı minerallerle çizilir. Sır yüzeyinin çizildiği kademe sır için maksimum değer seçilir ve sırnın sertlik değeri o kademeden bir alt değeri olur.

2.4.2 Isıl şok direnci

Bu test TS-EN-ISO 10545-9 standartlarına göre normal şartlarda kullanılan bütün yer karolarına yapılmaktadır. Test sonucunda karonun ısı değişikliklerine karşı olan direnci incelenir. Bu test kapalı haznede sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilir.

Test öncesinde numune 300 lümen ışık altında incelenir. Transparanlık ve şeffaflık olan numuneler seçilir. Test yapım şekli karolardaki su emme değerlerine bağlı olarak değişmektedir. Su emmesi %10'dan düşük su emme değerlerine sahip karolar hazneye dikey ve temas etmeyecek şekilde, su emmesi %10'dan büyük ürünler ise yatay olarak sırlı yüzeyi aşağı şekilde hazneye yerleştirilir. Karo 5 dakika süreyle 15°C (± 5°C) bekletilir sonra çıkartılarak 20 dakika 145°C 'de (± 5°C) etüvde kurulur. Bu prosedür 10 kez tekrar edilir.

Analiz sonunda karolar ışık altında gözle görülür hatalar aranır. Kılcal çatlakları tespit edebilmek için etilen mavisi çözelti kullanılır. Yukarıdaki standartlar ile D5 ve STD kodlu sırlı karoların yüzeyleri analiz edilmiştir.

2.4.3 Lekelenme direnci

Üretilen sırlı karolar TS-EN-ISO 10545-14 standartlarında oda sıcaklığında lekelenme testlerine tabi tutulmuşlardır. Bu testte 10x10 cm boyutlarında kesilen karolar üzerine lekelenendirici olarak zeytin yağı, krom oksit (Cr_2O_3) çözeltisi, iyot çözeltisi dökülerek 24 saat bekletilmiştir. Kuruyan lekelerin çıkarılması için ise 4 çözelti kullanılır. Sıcak su, bulaşık deterjanı, pH değeri 6,5-7,5 olan zayıf temizleyici madde, pH değeri 9-10 olan ticari temizleme maddesi olan hidroklorik asit çözeltisi veya potasyum hidroksit çözeltisi kullanılmaktadır. Testten en iyi beklentimiz lekenin en basit temizleme malzemesi olan su ile çıkarılmasıdır. Suyun çıkaramadığı lekeyi pH değeri yüksek olan başka malzeme ile çıkarılması denir. Bu teknikle karonun lekelenme direncini belirler.

2.4.4 Kimyasallara dayanım testi

Kesilen numunelerin kimyasal dayanıklılık testi TS-EN-ISO 10545-13 standartlarına uygun olarak oda sıcaklığında yapılmıştır.

Testlerde sitrik asit, laktik asit, düşük konsantre (%3) hidroklorik asit (HCl) ($p=1.19$ g/ml), yüksek konsantreli (%18) hidroklorik asit (HCl), düşük konsantre alkali (DKA) ve yüksek konsantre alkali (YKA) kullanılmıştır.

10x10 cm ebatlarında kesilen sırlı karoların üzerine belirttiğimiz kimyasallar uygulanarak beklemeye bırakılır. Ev kimyasalları, laktik, sitrik asit 1 gün bekletilirken hidroklorik asit 4 gün bekletilir.

Deney sonunda numunelerin yüzeyleri yıkanıp kurutulduktan sonra temizlenir sonrasında gözle değerlendirmeye tabi tutulur. Gözle muayenesi zor olan numunelere yansıma deneyi veya kurşun kalem testi yapılır. Eğer izler gözle gözükmüyorsa kimyasal uygulanan kısımlar kurşun kalemle çizilir. Eğer kurşun kalemle atılan çizgiler siliniyor ise sınıf A, silinmiyor ise sınıf B olarak belirlenir. Eğer izler gözle belli oluyor ise numuneler yansıma testine tabi tutulur. Güçlü ışık kaynağı altında incelenen numunelerin kimyasalla temas eden kısımları bulanık ise sınıf C berrak ise sınıf B olarak belirlenir. Yalnız bu deney sadece şeffaf sırlı numuneler için uygulanabilmektedir.

2.4.5 Aşınma analizi

Yer karolarına yapılan aşınma testleri TS-EN-ISO 10545-7 standartlarına göre yapıldı. Test GABBRIELLI model cihaz ile gerçekleştirilir. Bu test 10x10 cm ebatlarında kesilmiş karo numunesi üzerinde aşındırıcı olarak bilyelerin döndürülmesi şeklinde

yapılır. Test sonunda aşındırılmış ve aşındırılmamış numuneler karşılaştırılarak değerlendirme yapılır. Aşındırma işlemi için 5 mm çapında 71 gram, 3 mm çapında 42 gram, 2 mm çapında 32 gram, 1 mm çapında 11 gram çelik bilye ile birlikte 3 gram F80 olan alüminyum oksit ve 20 ml su eklenerek yapılmıştır.

Kesilmiş karo numunelerinin yüzeyleri temizlenerek cihaza yerleştirilir. Numunenin sırlı yüzeyine aşındırıcıları tutan metal hazne yerleştirilir. Metal haznenin üstünde olan hazne girişinden aşındırıcılar hazneye eklenerek aşındırıcı miktarının azalmaması için hazne girişi sıkıca kapatılır. Devir sayacı yardımı ile deneyin devir sayısı seçilir. Şeffaf ve koyu numunelerde test için devirler 100-150 rpm (devir/dakika) olarak seçilir. Koyu renkli karolarda aşınma izleri çok belli olduğundan test standartlarını düşük devirlerde tutarak analiz yapılır. Aşındırma sonrası cihazdan alınan numuneler akan su ile yıkanarak temizlenir. Kuruyan numuneleri analiz etmek için aşınmış karolar 300 lümen ışık altına koyularak görsel incelemeler yapılır ve ürün değerlendirilir. Değerlendirmeler sabit olarak karanlık odada aydınlatılmış numunelerden 2 m uzaklık ve 1,65 m yükseklikten yapılmaktadır.

2.4.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Sırlı karolara yapılan SEM analizi Eskişehir Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboratuvarındaki- Zeiss Supra 50 VP cihazı ile yapılmıştır. Bu cihaz kullanılarak yüzeyin mikroyapısal ve mikrokimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda yüzeyden ve kesitten topografik görüntüler de elde edilmiştir.

3. BÖLÜM ÜÇ – SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, firit üretici firmadan yakın genleşme değerlerine sahip 2 firit temin edilmiştir. Firitlere yapılan ısı mikroskobu ve XRF analizleri ile üretime en uygun firitin G2 firiti olduğu belirlenmiştir. Isı mikroskobu analizinin amacı firitin hızlı pişirim sürecine uygunluğunu tespit etmektir (şekil 3.1). XRF analizi ile sıranın elementer içeriği belirlenir. Bu veriler kullanılarak yeni sır için Seger formülleri hesaplanmıştır. Yapılan sır geliştirme çalışmalarında G2 firiti tercih edilmiştir.

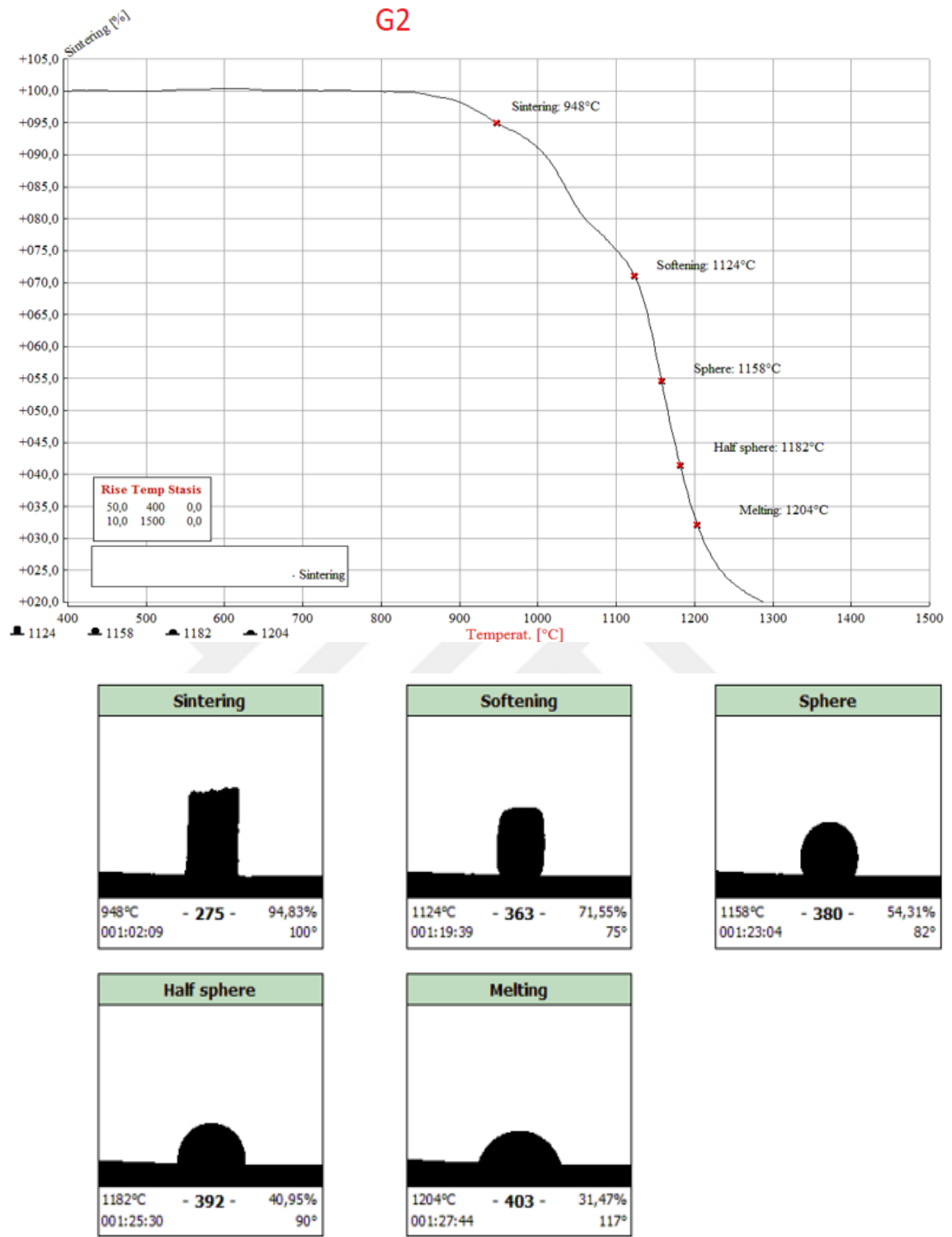
Tablo 3.1. C1 ve G2 ısı mikroskobu sonuç karşılaştırması

	C1	G2
Sinterlenme	918°C	948°C
Yumuşama	1142°C	1124°C
Küre		1158°C
Yarım küre	1202°C	1182°C
Erime	1220°C	1204°C

Analiz sonucunda G2 firitinin sinterlenme sıcaklığının 948°C ile C1 firitinin sinterleme sıcaklığından 30°C daha yüksek olduğu görülmüştür. 30°C'lik bu fark firit oranlarına bağlı olarak sır bünyesinden gaz çıkışını kolaylaştıracağı için sır reçetesine avantaj sağlamaktadır (Şekil 3.1).

Ayrıca G2 firitinin element kompozisyonunu belirlemek ve benzer özelliklerde firit üretimini sağlayabilmek için firitte XRF analizi de yapılmıştır (Şekil 3.2).

Tablo 2.1 ve Tablo 2.2’de belirtilen Seger oranları ve hammadde miktarları ile hazırlanan T2 firiti üretilmiştir. Elde edilen T2 firitine XRF analizi yapılmış ve yeni firitin elementer içeriği belirlenmiştir. Seger oranlarının daha hassas belirlenmesi için T2 firiti üretiminde kullanılan tüm hammaddelere XRF analizi yapılmış, hammaddelerin içerikleri belirlenmiştir. Bu hammaddelere yapılan XRF analizlerine dayanarak hazırlanan firit reçetesi ile üretilen T2 firitinin elementer içerik ve ergime davranışları bakımından G2 firitine daha yakın davranış elde edilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.1. G2 Isı mikroskobu sonuçları

Tablo 3.2. G2 ve T2 XRF analiz sonucu.

No.	Oksit	G2 firiti (% ağırlıkça)	T2 firiti (% ağırlıkça)
1	SiO ₂	65,2	67,6
2	CaO	12,6	12,2
3	Al ₂ O ₃	10,1	9,55
4	ZnO	6,53	6,43
5	K ₂ O	3,89	3,73
6	MgO	1,06	0,148
7	Fe ₂ O ₃	0,388	0,233
8	TiO ₂	0,168	-
9	P ₂ O ₅	0,0597	0,0528

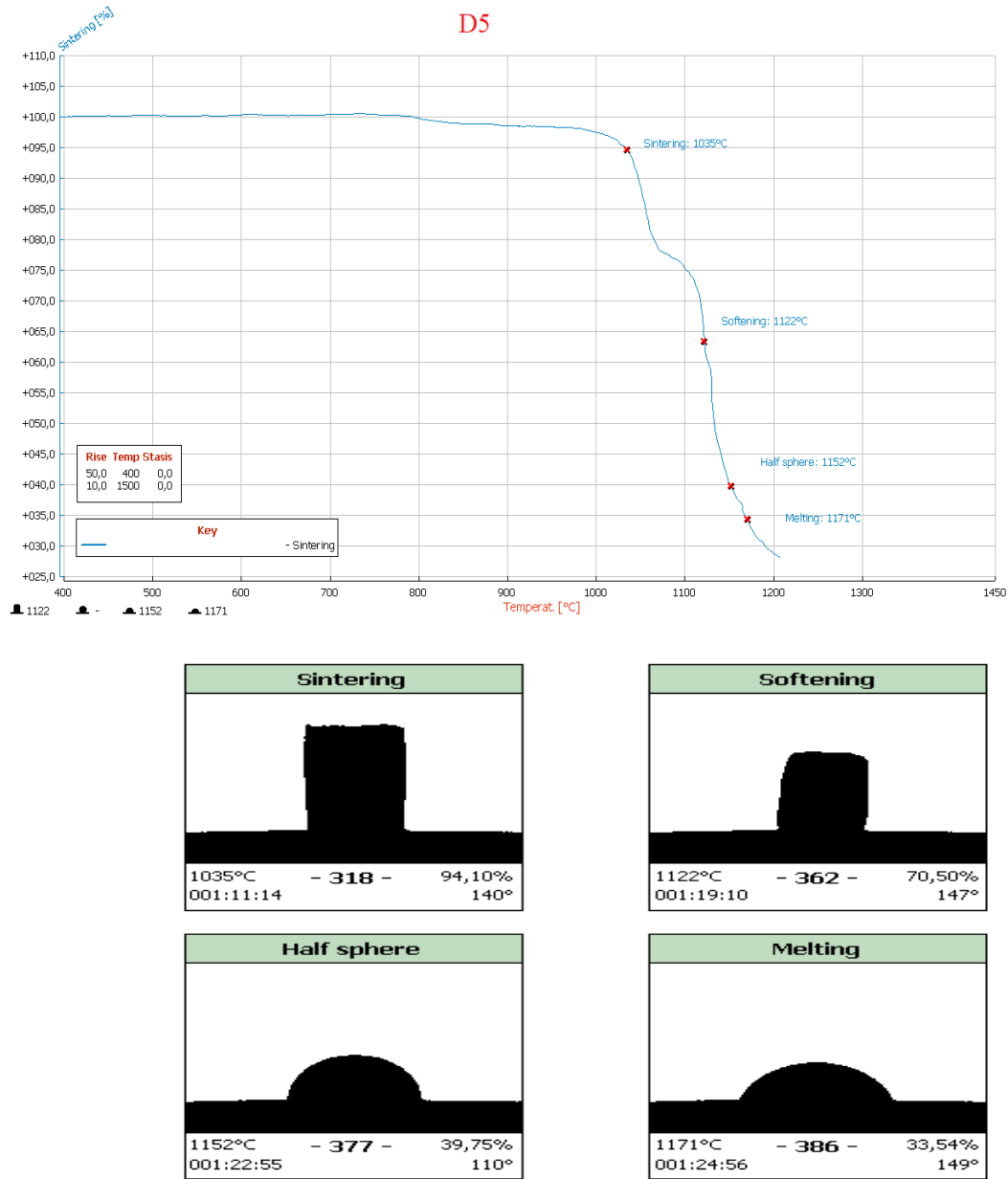
Çalışma için gerektiği kadar firitin dökülerek elde edilmesi, pota boyutlarının ve üretim sürecin kısıtlı olması faktörleri dikkate alınarak çalışma kapsamında geliştirilecek sırlarda G2 firiti kullanılmıştır. Bu firit kullanılarak yapılan reçetelerde şeffaflık ve parlaklık değerlerinin en yüksek sonuçları D5 sırında görülmüştür. Üretilen sırın hızlı pişirim şartlarında bünyeden gaz çıkışlarını engellememesi için 1000°C ve üzeri sıcaklıklarda ergiyerek seramik bünyeyi düzgün, hatasız şekilde kaplaması amaçlanmıştır. Hava kabarcıklarının sır bünyesinde kolay hareket edebilmesi için sinterlenme süresince sırın viskozite değerlerinin düşük olması hedeflenmiştir.

Seçilmiş D5 sırına yapılan ısı mikroskobu analizinde sırın sinterlenme sıcaklığı 1035°C, yumuşama sıcaklığı 1122°C, yarım küre sıcaklığı 1152°C, akma sıcaklığı 1171°C olarak bulunmuştur (Şekil 3.2).

Yüksek sertlik istenmesi durumunda cam-seramik sistemler tercih edilerek yapıda anortit ve diopsit gibi fazların oluşturulması sağlanır. Endüstriyel şartlarda sır geliştirilirken bu şartlar göz önünde bulundurulmalıdır. Yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci gibi performans özellikleri öne çıksa da bu çalışmada firma ürünlerine uyan en uygun renk, şeffaflık ve estetik özellikler sağlandıktan sonra bu kriterlerin sağlanmasını istemiştir. Bu öncelikler düşünüldüğünde belirtilen fazların oluşumu sırın optik özelliklerini değiştireceğinden sırda herhangi kristal sistem tercih edilmemektedir. XRD

analizi sonucu D5 reçeteli sır bünyesinde herhangi kristal faza rastlanılmamıştır (şekil 3.4).

Nihai denemeler sonucu geliştirilmiş D5 sıra ve kıyaslama amacı ile üretim hattından alınmış STD sırlı karoya yapılan tahribatlı analiz sonuçları incelenmiştir (Tablo 3.1). Yapılan bu testler TÜRKAK Akreditasyon belgesine sahip olan Seramik Araştırma Merkezinde ulusal ve uluslararası standartlara uygun yapılmıştır.



Şekil 3.2. D5 Isı mikroskobu sonucu

D5

Rise Temp Stack

50.0	430.0	0.0
10.0	1500.0	0.0

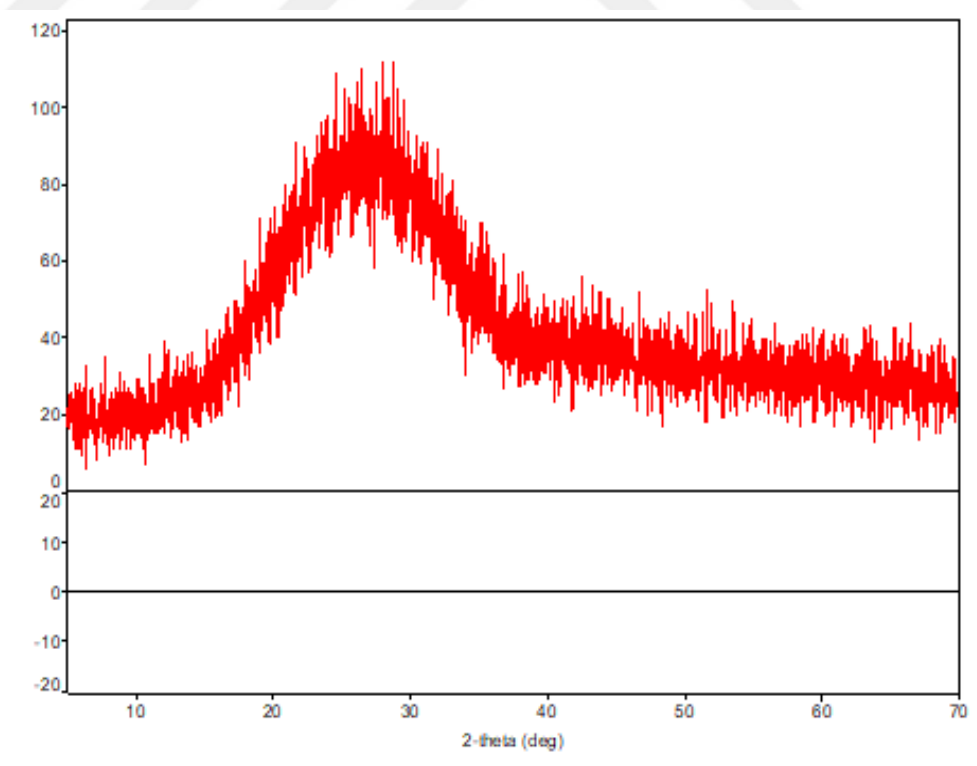
Left Plot Data (Approximate):

Temperature [°C]	Heat Flow (%)	Event
1039	~99.5	Sintering
1122	~96.5	Softening
1152	~94.0	Half sphere
1171	~93.5	Melting

Right Plot Data (Approximate):

Temperature [°C]	Heat Flow (%)	Event
980	~99.5	Sintering
1066	~97.5	Softening
1092	~96.0	Sphere
1128	~94.5	Half sphere
1160	~93.5	Melting

Şekil 3.3. D5 ve Standart sırn ısı mikroskobu kıyaslamalı sonuçlar



Şekil 3.4. D5 reçetesine ait temsili XRD analizi

Tablo 3.3. Numunelere uygulanan teknolojik testlerin sonuçları

Test	D5	STD
Aşınma	PEI IV	PEI IV
Lekelenme Direnci	Sınıf 3	Sınıf 3
Mohs Sertlik	3	3
Kimyasal Dayanım	Sınıf B	Sınıf B
Isıl Şok Dayanımı	Çatlak yok	Çatlak yok
Isıl Genleşme (650°C de)	$69,747 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	$74,003 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$

Standart ve D5 sırlı numuneler yüzeyden ve kesitten olmak üzere Taramalı Elektron Mikroskobu yardımı ile saçınımlı elektron görüntüleri elde edilmiştir. Bu görüntüler vasıtasıyla sır-engop-bünye arayüzeyi ve sır yüzeyindeki mikroyapısal oluşumlar incelenmiştir.

SEM numuneleri uygun seramografik teknikler kullanılarak hazırlanmıştır.

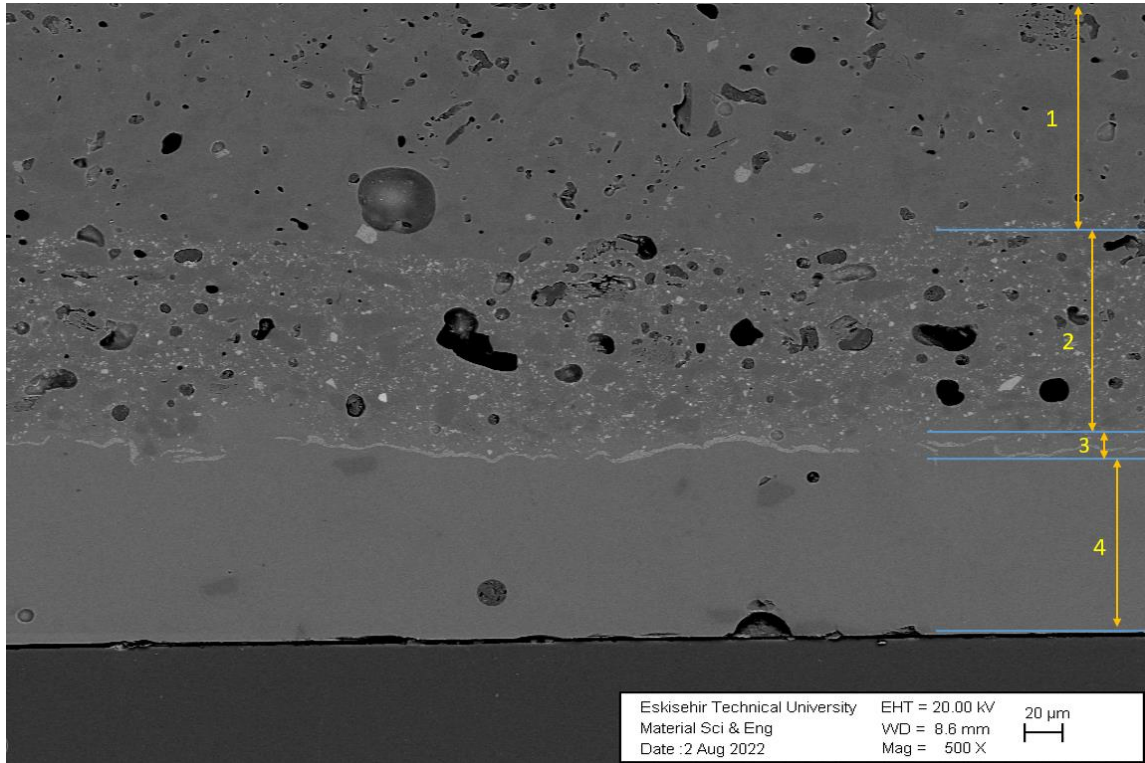
Bün-yeden organiklerin yanması sonucu oluşan gaz sır içerisinde geçerken yüzeye ulaştığında yüzey geriliminin de düşmesi ile patlar ve krater izi oluşturur. Sırın soğuması, viskozitenin artmasına ve sertleşmiş sırın yüzeyindeki krater boşluğunu doldurmayı zorlaştırır. Bunun sonucu baloncukların patladıkları yerlerde yarımküre şekilli boşluklar oluşur (Şekil 3.10).

Kesitten çekilmiş sır bün-yelerinde 500x büyütmede her iki numune için 4 katmanlı yapı görülmüştür. Bu katmanlardan; 1-Bün-y, 2-Engop, 3-Dijital dekor, 4-Sır olarak gösterilmektedir (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6)

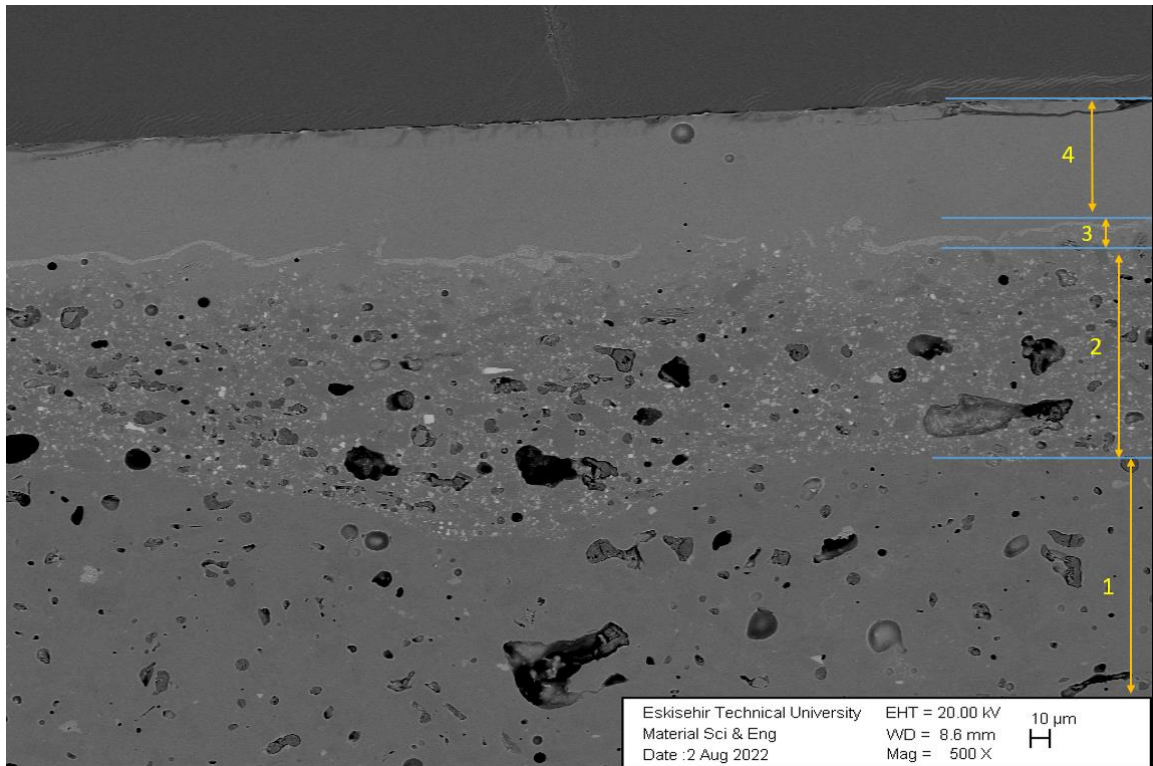
Engop ve sır yapısının kesit görüntülerini daha hassas incelenmesi için görüntüler 1000x büyütmelerde görüntülenir (Şekil 3.6).

1000x büyütmelerde incelenen STD sırlarının yapısında mikroçatlak görüntülenirken D5 sırlarında herhangi çatlak gözlenmemiştir. Belirlenmiş çatlakların 573°C’de oluşan α kuvars - β kuvars polimorfik dönüşümünden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu dönüşümlerde kuvars yapısında %5-7 oranda genleşme meydana gelir. Hızlı soğutma zamanı sırın viskozitesinin arması kuvars yapısındaki büzüşmeyi engeller. Oluşan termal genleşme farkından dolayı kuvars tanesi etrafında çatlak meydana gelir. D5

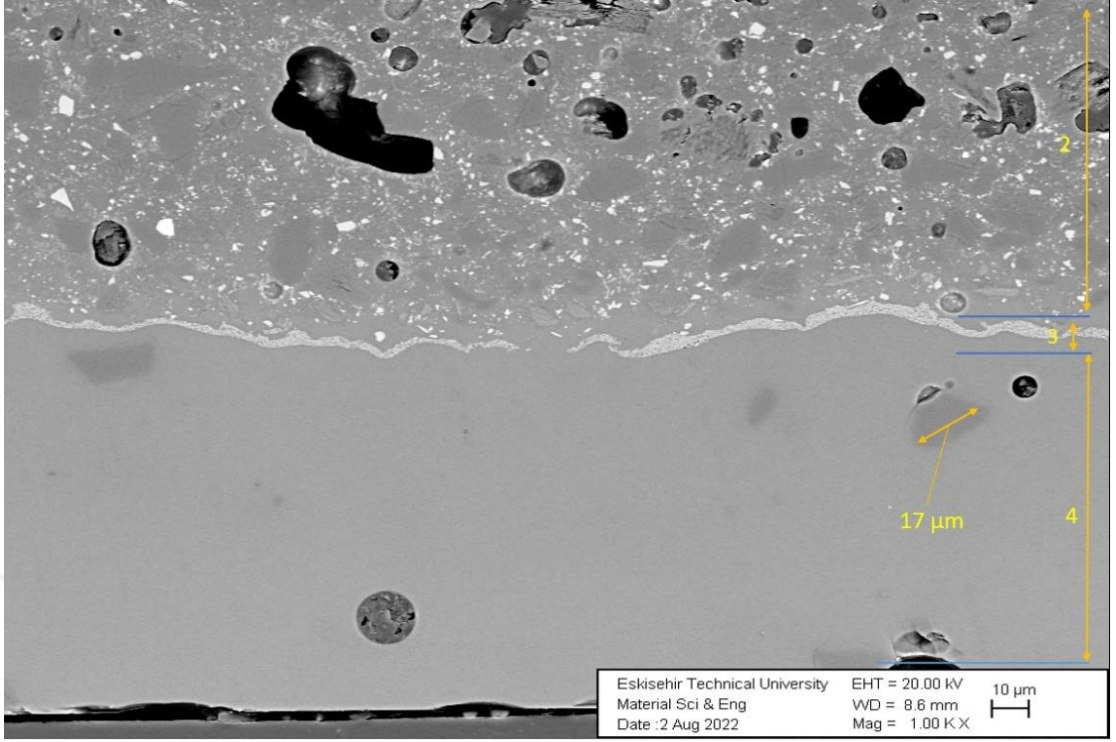
sırının ısı genleşmesinin düşük olması sayesinde yapıdaki kuvars taneleri etrafında herhangi çatlak bulunamamıştır (şekil 3.7, şekil 3.8)



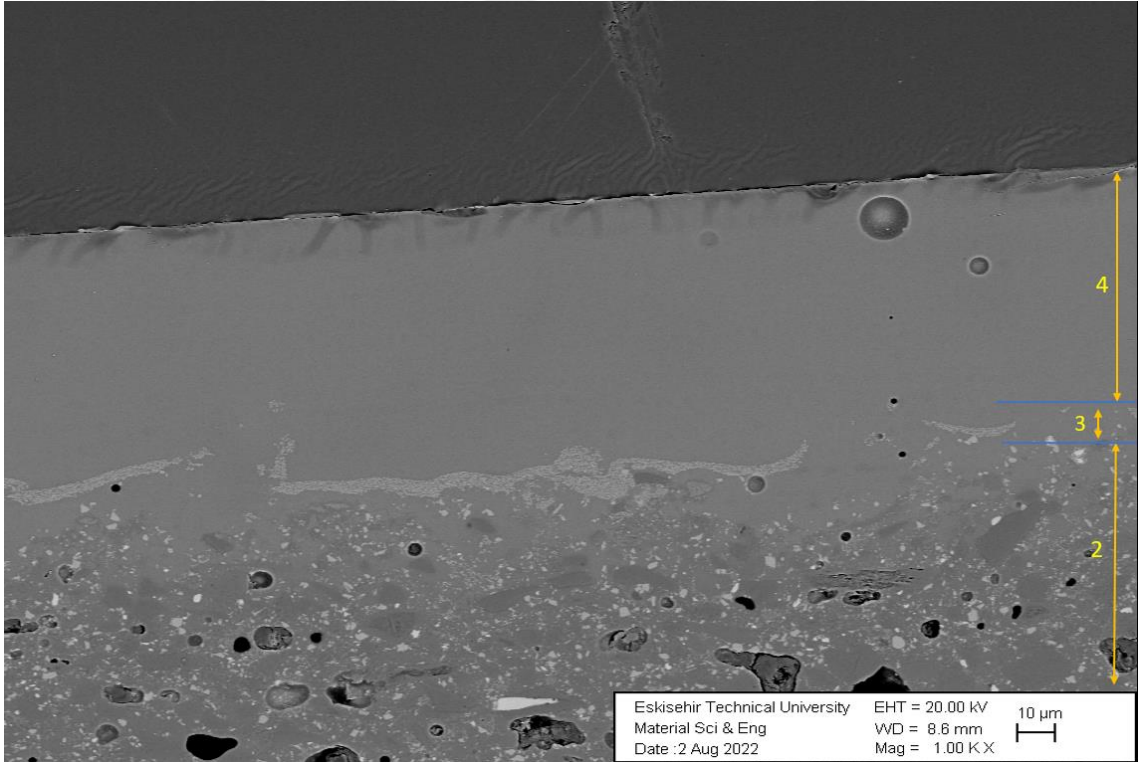
Şekil 3.5. Standart sırlı karonun sır kesitten elde edilmiş SEM (geri saçınımlı elektron) görüntüsü 1



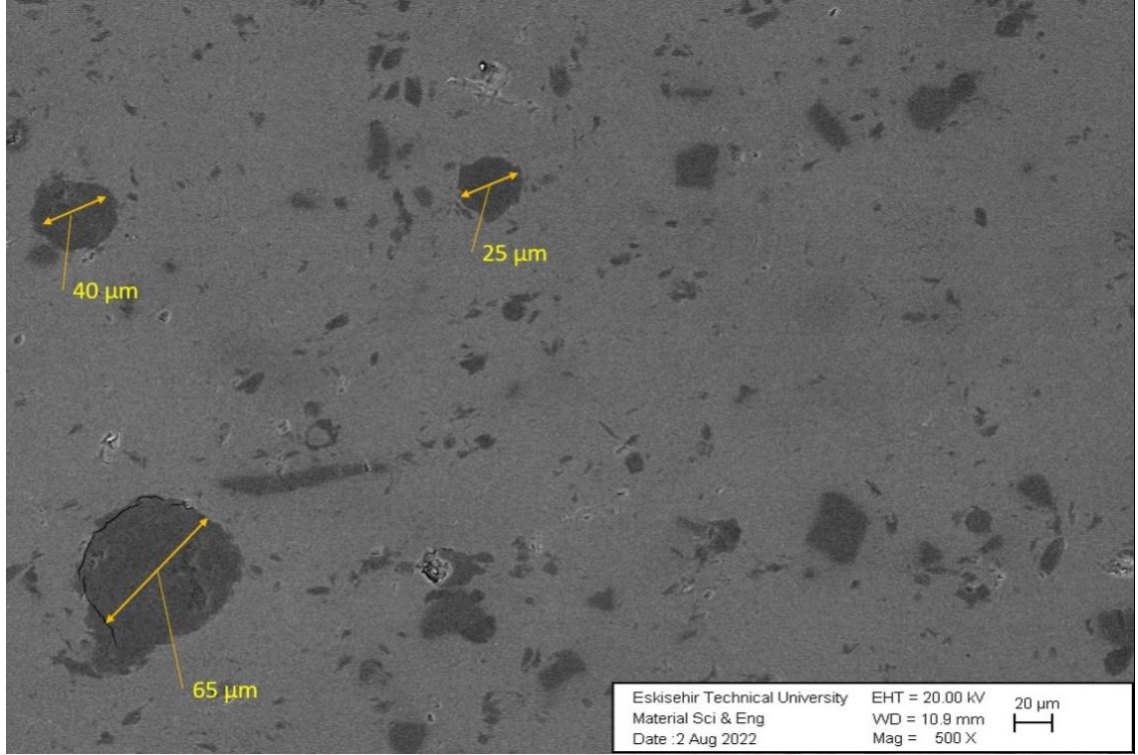
Şekil 3.6. D5 sırlı karonun sır kesitten elde edilmiş SEM (geri saçınımlı elektron) görüntüsü 1



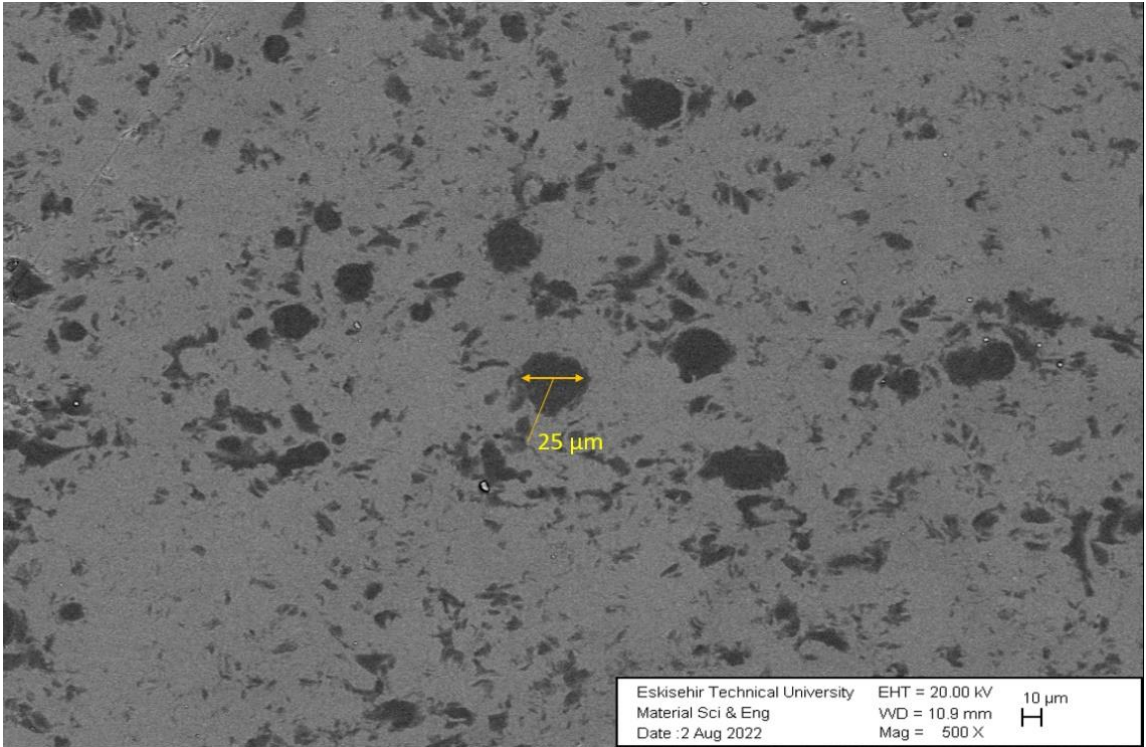
Şekil 3.7. Standart sırlı karbonun sırlı kesitten elde edilmiş SEM (geri saçınımli elektron) görüntüsü 2



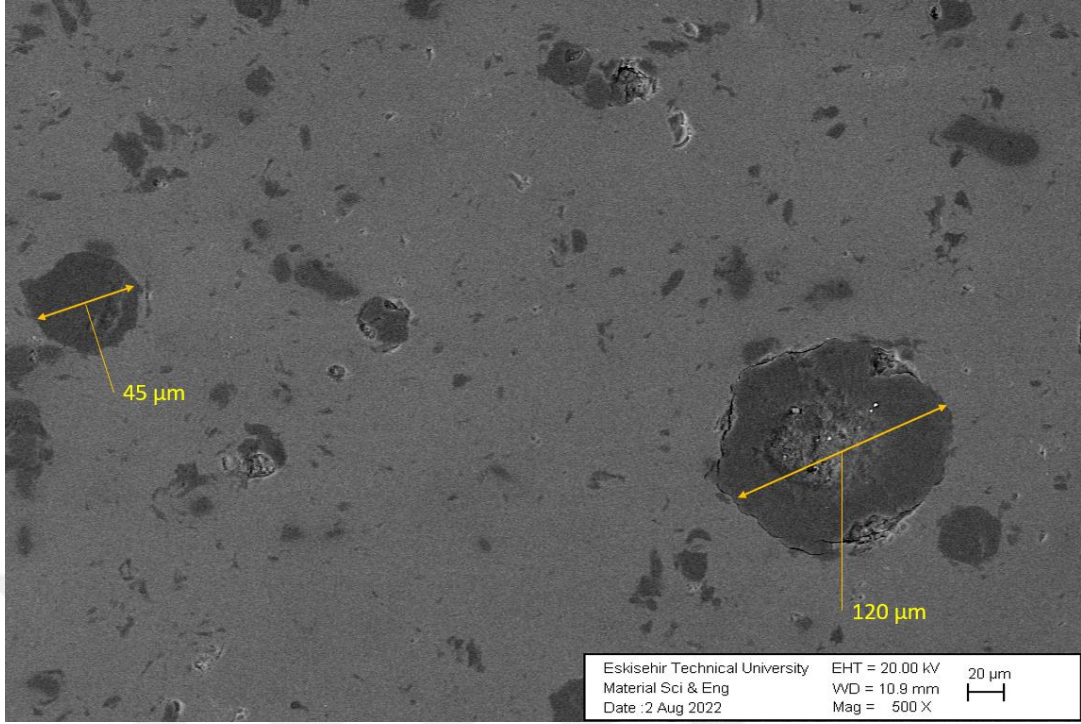
Şekil 3.8. D5 sırlı karbonun sırlı kesitten elde edilmiş SEM (geri saçınımli elektron) görüntüsü 2



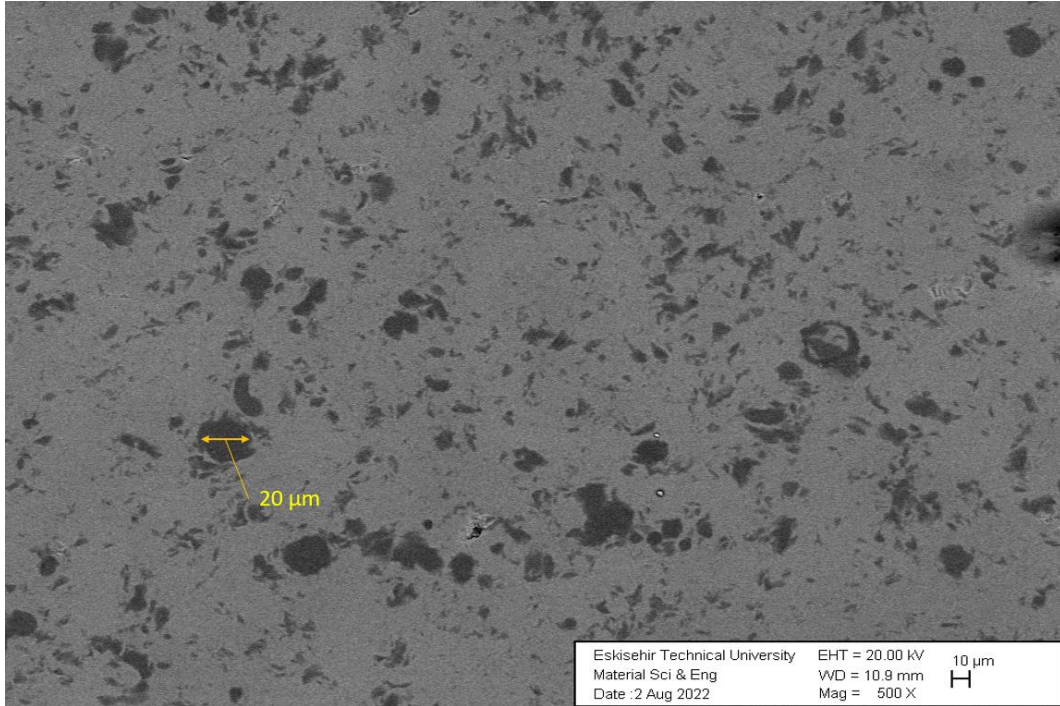
Şekil 3.9. Standart sırlı karonun sırlı yüzeyden elde edilmiş SEM (geri saçınımli elektron) görüntüsü 1



Şekil 3.10. D5 sırlı karonun sırlı yüzeyden elde edilmiş SEM (geri saçınımli elektron) görüntüsü 1



Şekil 3.11. Standart sırlı karbonun sır yüzeyden elde edilmiş SEM (geri saçınımli elektron) görüntüsü 2



Şekil 3.12. D5 sırlı karbonun sır yüzeyden elde edilmiş SEM (geri saçınımli elektron) görüntüsü 2

Şekil 3.10, 3.11, 3.12 ve 3.13’de STD ve D5 kodlu sır yüzeyinin 500x büyötmeleri gösterilmiştir. D5 kodlu sırda en büyük krater çapları 20-25 μm iken, STD kodlu sırda 65-45-120 μm olduğu belirlenmiştir. Krater çaplarındaki bu farklar incelendiğinde uygulanan kimyasalın büyük kraterlerden ayrılmaya daha meyilli olduğu görölmüştür.

Büyük kraterlerin kimyasalla kapatılması sonrasında zamanla kimyasalda oluşan genleşme ve büzüşmelerin etkisiyle kimyasal wax yapıdan ayrılır. Geride kalan boşluklara toz tanelerinin dolması veya farklı kimyasalların birikmesi sırn yüzey parlaklığını kaybetmesine, transparanlığının bozulmasına ve zamanla aşınmasına neden olmaktadır. Bu nedenle ‘Lappato’ işlemi uygulanacak sırlarda istenen özelliklerden birisi sır yüzeyinde oluşan kabarcık kraterlerinin küçük olmasıdır. D5 kodlu ürünün yüzeyi incelendiğinde krater izlerinin istendiği gibi küçük boyutlarda olduğu görülmüştür. Bu özellikler dikkate alındığında geliştirilen sırn başarılı sonuçlar gösterdiği belirlenmiştir.



4. BÖLÜM DÖRT – GENEL SONUÇ VE ÖNERİLER

Dijital baskılı yer karolarının dış mekanlarda kullanımının artması ile birlikte kullanılan sırların geliştirme çalışmaları da hız kazanmıştır. Sektörde oluşan bu ihtiyaçtan kaynaklı, estetik ve teknik açıdan karoya istenen özellikleri sağlayacak sır geliştirmesi için ilgili karo üretici firmanın desteği alınarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Yapılan tez çalışması kapsamında ‘Lappato’ tekniğine uyumlu yüksek yüzey şeffaflığına sahip, transparan sırların elde edilmesi hedeflenmiştir. Öncelikli olarak oluşturulacak sır için firit üretici firmadan tedarik edilen firitlere XRF ve ısı mikroskobu analizleri yapılarak bünye ile en uyumlu sonuçları sergileyebilecek G2 firiti seçilir. G2 firitine yapılan XRF analizi sonuçları ile Seger oranları bulunarak firit üretim çalışması yapıldı. Elde edilen yeni firit T2 olarak adlandırılmıştır. Reçete denemeleri için gerektiği kadar firit üretiminde oluşacak teknik sorunları dikkate alarak reçete denemeleri için aynı elementer içeriğe sahip G2 firiti tercih edilmiştir. Farklı firit oranları ile toplamda 25 reçete denemesi yapılmıştır. Görsel olarak şeffaflık ve parlaklık açısından iyi değerlendirilen 4 kompozisyon pistole kullanılarak dijital baskı uygulanmış karo yüzeyine püskürtülerek uygulanmış ve doğalgazlı rulolu fırın kullanılarak hızlı pişirmeye tabi tutulmuştur. Yapılmış tüm denemelere hızlı pişirim sonrası ‘Lappato’ işlemi uygulanmıştır. Tüm denemeler aynı dekoratif baskı üzerine uygulanmıştır.

Denemeler sonucu istenen transparanlık ve parlaklık değerlerin D5 kompozisyonunda sağlandığı gözlemlenmiştir. STD kodlu sır kaplı numuneyle kıyaslandığında D5 sırlı karonun renk skalasında $+a^*$, $+b^*$ değerleri gözlemlenmiştir. Uygulamalar sonucu oluşan bu renk farklılıklarının sır kompozisyonundaki ZnO’dan kaynaklandığı görülmüştür. Reçetelerde ZnO değerleri değiştirilerek ZnO-renk ilişkisi gözlemlenmiştir. Oluşan bu renk farklılığının diğer sebebi ise karo yüzeyine uygulanan dijital dekoratif baskısındaki mavi ve kırmızı renk değerlerinin yüksek olmasıdır. Dijital baskı öncesinde dekoratif görsel revize edilerek renklerdeki canlılık değerleri %15 düşürülmüş, karodan istenen canlılık sırdan sağlanmıştır.

Yapılan son çalışmada üretilen D5 kompozisyonundaki G2 firiti çıkarılıp, yerine aynı oranda laboratuvarında üretilen T2 kodlu firit eklenerek reçete hazırlanmıştır. Beyaz dekoratif karo yüzeyine uygulanan bu sıra hızlı pişirim sonrası ‘Lappato’ işlemi uygulanmıştır. Görsel olarak incelenen bu sıranın STD kodlu sır ile aynı görsel transparanlık, parlaklık değerleri sergilediği görülmüştür.

Elde edilmiş sırlara yapılan tüm testlerde, üretilen D5 kodlu sırn öncelikle estetik açıdan ticari üretici firma standartlarına uygun olduğu belirlenmiş ve bu sonuçlar SEM görüntüleri ile de kanıtlanmıştır.

Seçilmiş D5 reçetesi için maliyet hesabı yapılmış ve yurt dışından lojistik ve tedarik zorlukları ile temin edilen sır ile yakın maliyette olduğu belirlenmiştir. 2022 yılı itibari oluşan lojistik ve mali zorluklar göz önünde bulundurulduğunda D5 sırn üretici firma için fark edilir bir avantaj sağlamaktadır. Çalışmalar sonucu oluşturulan sırn öncelikle estetik açıdan firma standartlarına uygun olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın devamında geliştirilen T2 firiti kullanılarak daha özgün sırlar üretmek ve ZnO'in sır rengi üzerindeki etkileri araştırılması mümkündür. Yüksek firit oranlarının transparanlık üzerinde olumlu etkisi olduğu bilinmektedir. Bu bağlamda yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi için daha yüksek firit içeren kompozisyonlar geliştirilebilir.

KAYNAKÇA

- [1] Richerson, D. W., “Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use In Design,” New York, 1982.
- [2] Dinger, D.R. ve Funk, J.E., “Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing,” Kluwer Academic Publishers (1994).
- [3] Menezaggo and Paschoal 2002
- [4] Villegas-Palacio, S., Dinger, D. R., “PSD effects on firing properties of porcelains, I-II,” Am. Ceram. Soc. Bull., 75, 71-83 1996.
- [5] Seramik karolarda yüzey özellikleri ve temizlenebilirlik - Tok vd.
- [6] Raimondo, M., Zanelli, C., Dondi M., Guarini, G., Matteucci, F., Biasini, V., Gardini, D., “Surface properties of porcelain stoneware tiles: the influence of different protective coatings” Qualicer, 325-334, (2006).
- [7] Rambaldi, E., Lucchese, B., Engels, M., Bignozzi, M.C “Evaluation of durability and cleanability performances of protective treatments for lapped ceramic tiles - Part 2”, Applied Ceramic Tech., 625-637, (2018).
- [8] Manfredini et al. 1995, Dondi et al. 1995, Leonelli et al. 2001, Dondi et al. 1999, Bondioli et al. 2001
- [9] Somiya, S., “Handbook of Advanced Ceramic,” Volume 1, Elsevier Inc., 2003.
- [10] Palacio ve Dinger 1996, Carty ve Senapati 1998, Sacmi 2002.
- [11] Reed 1995, Biffi 1999, Anonim 2002b
- [12] Höland & Beall 2002, Lewis 1989, Strnad 1986
- [13] Rasterio, Gassman, Santos, ve Antunes. 2005
- [14] Quinterio vd. 2002, Karasu vd. 2006, Karasu & Kaya 2004
- [15] Vogel W., Glass Chemistry, 2nd Edition, Springer-Verlag, Jena. (1985).
- [16] Shelby, J. E., Introduction to Glass Science and Technology, 2nd Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge. (2005).

- [17] Elliott S. R., Physics of Amorphous Materials, John Wiley & Sons, New York. (1983)
- [18] Phillips RW. Skinner's science of dental materials. 11th ed, WB. Saunders Co., Philadelphia. (1996).
- [19] Fonce Acımac Survey Dept, "WORLD PRODUCTION AND CONSUMPTION OF CERAMIC TILES", 9th Edition (2021)

http-1: Mühendishane.com / Malzemelerin mekanik davranışları

